

TỔNG HỢP THỦY NHIỆT VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA CÁC HẠT VI CẦU VÀ NANO HÌNH CẦU XÓP ZnS

Nguyễn Trí Tuấn¹, Nguyễn Văn Đạt², Nguyễn Thị Phương Em³ và Lê Văn Nhận⁴

ABSTRACT

ZnS nanoparticles were hydrothermally synthesized at 200 °C for 4 and 7 hours using sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) and zinc chloride as initial materials. Scanning electron microscopy (SEM) images showed the co-existence of individual ZnS nanoparticles and microspheres formed by the nanoparticles. When acrylamide was added to the hydrothermal synthesis process as a surfactant, ZnS porous nanospheres were obtained. X-ray diffraction (XRD) revealed that the average size of ZnS nanocrystallites, estimated by the Debye-Sherrer formula, was about 4 nm. Photoluminescence excited (PLE) spectra of the material exhibited two blue shifts (~ 64 nm and ~ 24 nm) compared with the Photoluminescence (PL) peak of bulk ZnS. It is known to arise due to quantum confinement effect.

Keywords: Nanoparticles; porous nanospheres; microspheres; hydrothermally synthesis

Title: Hydrothermal synthesis and study on properties of ZnS microspheres and porous nanospheres

TÓM TẮT

Các hạt nano tinh thể ZnS được tổng hợp thủy nhiệt ở 200 °C trong 4 giờ và 7 giờ, bằng cách sử dụng chất $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sodium thiosulfate) and ZnCl_2 làm vật liệu ban đầu. Ảnh hiển vi điện tử quét cho thấy sự tồn tại đồng thời các hạt nano ZnS riêng rẽ và các hạt vi hình cầu được tạo thành bởi các hạt nano. Khi chất acrylamide (chất hoạt động bề mặt) được cho thêm vào trong quá trình tổng hợp thủy nhiệt, các nano hình cầu xốp ZnS được tạo thành. Sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) đo kích thước trung bình của nano tinh thể ZnS bằng công thức Debye-Sherrer, có giá trị khoảng 4 nm. Phổ kích thích huỳnh quang (PLE: photoluminescence-excitation) của vật liệu cho thấy rằng có 2 dịch chuyển rất mạnh (~ 64 và 24 nm) về phía bước sóng ngắn (blue shift) so với đỉnh huỳnh quang (PL: Photoluminescence) của ZnS khối. Sự dịch chuyển này do ảnh hưởng của hiệu ứng giam giữ lượng tử.

Từ khóa: hạt nano, nano hình cầu xốp, vi hình cầu, tổng hợp thủy nhiệt

1 GIỚI THIỆU

ZnS là một bán dẫn II-VI quan trọng, có năng lượng vùng cấm lớn, khoảng 3.7 eV ở 300 K, nó được sử dụng làm vật liệu huỳnh quang cho ống tia cathode [1], bột phosphor cho màn hình phẳng và trong linh kiện điện huỳnh quang màng mỏng [2]. Gần đây, nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm đến vật liệu nano có hình dạng đặc biệt vì các tính chất mới được mong đợi của nó. Vật liệu nano ZnS một chiều đã được chế tạo như là que nano [3], dây nano [4-7], đai nano [8], ống nano [9], hình

¹ Bộ môn Vật lý, Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

² Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ

³ Khoa cơ bản, Trường Đại học Tiền Giang

⁴ Bộ môn Vật lý Sư phạm, Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

cầu nano [10-12]. Hình cầu nano xếp có thể ứng dụng dùng làm vật liệu như là tinh thể quang tử, bộ lọc, xúc tác,... Vì các khả năng ứng dụng của vật liệu này, nên chúng tôi đã chế tạo hạt nano hình cầu xếp ZnS bằng phương pháp thủy nhiệt ở 200 °C trong 4 giờ và 7 giờ, khi chất acrylamide (chất hoạt động bề mặt) cho thêm vào trong quá trình phản ứng.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp nano tinh thể ZnS

Trong thí nghiệm này, 4.08 g ZnCl_2 khan và 7.44 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được đổ vào Teflon của bình thủy nhiệt có thể tích 150 ml cùng với nước khử ion, chiếm tổng cộng thể tích 120 ml (80%) của Teflon. Bình thủy nhiệt được đóng kín ở nhiệt độ ở 200 °C trong 4 và 7 giờ. Sau khi thời gian phản ứng đã hết, kết quả thu được là chất lỏng trắng đục. Dung dịch này được đem quay ly tâm, lọc rửa 2 lần bằng nước khử ion và cồn tuyệt đối, sau đó đem sấy khô trong chân không ($10^{-2} \div 10^{-3}$ Torr) ở nhiệt độ 70 °C trong 15 giờ. Kết quả, sản phẩm thu được là bột nano tinh thể ZnS.

2.2 Tổng hợp nano hình cầu xếp ZnS

Tổng hợp nano hình cầu xếp ZnS, 3.6 g acrylamide sử dụng như chất hoạt động bề mặt, được thêm vào thí nghiệm trên, ở nhiệt độ 200 °C trong 4 giờ. Phương pháp tổng hợp này tương tự như phương pháp của Changlong Jiang và cộng sự [10].

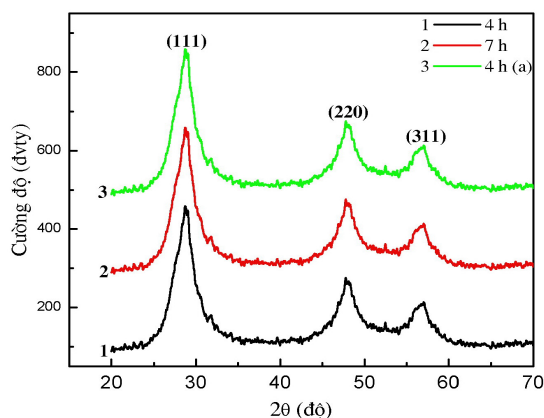
2.3 Các phương pháp khảo sát thực nghiệm

Các mẫu thu được sau khi tổng hợp được khảo sát tính chất cấu trúc bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (D8 Advance – Bruker- Đức) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Kích thước và hình thái cấu trúc của mẫu được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM) và ảnh hiển vi truyền qua (TEM) tại Viện vệ sinh Dịch tễ trung ương. Tính chất quang của vật liệu được đo bằng máy đo phổ huỳnh quang FL3-22 (Jobin Yvon-Spex, Mỹ) tại Trung tâm Khoa học Vật liệu- ĐHKH Tự nhiên Hà Nội.

3 KẾT QUẢ

3.1 Tính chất cấu trúc

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của của mẫu nano tinh thể ZnS nhận được sau quá trình tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, ở 200 °C trong 4 giờ (4 h), 7 giờ (7 h) và 4 giờ (4 h(a)) có chất hoạt động bề mặt acrylamide (a).



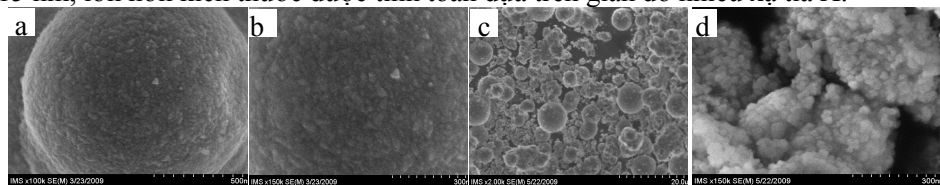
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano tinh thể ZnS tổng hợp thủy nhiệt ở 200 °C trong 7h, 4 giờ và 4 giờ có chất hoạt động bề mặt acrylamide

Có thể thấy trong hình 1, giản đồ nhiễu xạ tia X được đặc trưng bởi 3 đỉnh nhiễu xạ có cường độ yếu và độ rộng bán phổ lớn. Vị trí các đỉnh này là hoàn toàn tương ứng với nhiễu xạ trên 3 mặt (111), (220) và (311) của ZnS có cấu trúc lập phương giả kim. Kết quả này khẳng định bột nhận được từ quy trình tổng hợp của chúng tôi là ZnS. Cường độ yếu và độ rộng bán phổ lớn của các đỉnh nhiễu xạ cho thấy các tinh thể nhận được có kích thước nhỏ và độ kết tinh thấp. Dựa vào giản đồ nhiễu xạ tia X và công thức Debye-Scherrer, chúng tôi tính được kích thước tinh thể của nano ZnS của mẫu 1, 2 và 3 được biểu diễn ở bảng 1. Dựa vào bảng 1, chúng tôi thấy kích thước tinh thể của nano ZnS của mẫu 1 và 2 là thay đổi không nhiều. Đối với mẫu 3, kích thước tinh thể của nano ZnS là ~3 nm, nhỏ hơn so với hai mẫu trên.

Bảng 1: Kích thước trung bình của hạt nano tinh thể ZnS được tổng hợp thủy nhiệt ở 200 °C trong 4 giờ, 7 giờ và 4 giờ có chất hoạt động bề mặt acrylamide

Mẫu	1	2	3
Thời gian thủy nhiệt	4 giờ	7 giờ	4 giờ (a)
Kích thước tinh thể	~9 nm	~12 nm	~3 nm

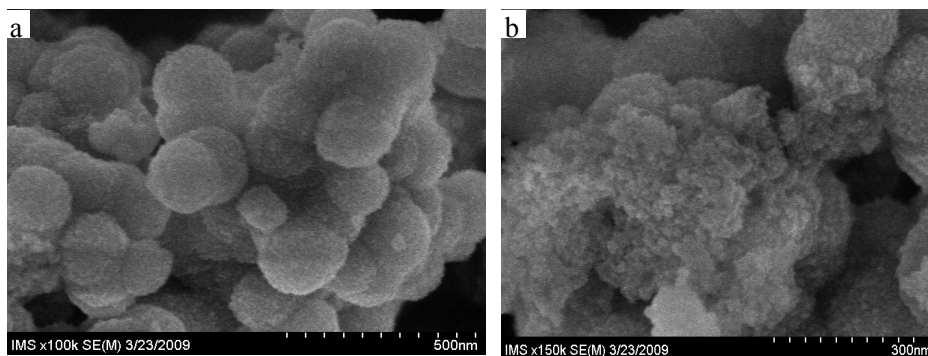
Ảnh FESEM của mẫu 1 và 2 được biểu diễn ở hình 2. Hình 2a là ảnh FESEM mẫu 1, cho thấy ảnh của một hạt vi cầu có đường kính khoảng 1μm, bề mặt của hạt vi cầu này nhám, không được nhẵn. Hình 2b là Ảnh FESEM hạt vi cầu được phóng to lên hai lần, cho thấy các hạt nano ở bề mặt của hạt vi cầu có kích thước khoảng 15 nm, lớn hơn kích thước được tính toán dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X.



Hình 2: Ảnh FESEM của hạt nano tinh thể ZnS được tổng hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 °C trong 4 giờ và 7h

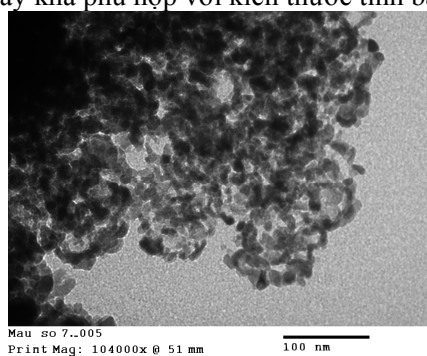
Điều này chứng tỏ các hạt tinh thể nano ZnS tạo thành các hạt vi cầu ZnS. Hình 2c là ảnh FESEM mẫu 2, cho thấy ngoài các hạt vi cầu ZnS có đường kính khoảng 1-5 μm , còn có lẫn các hạt nano có kích thước trung bình khoảng 20 nm được biểu diễn ở hình 2d. Như vậy, khi tổng hợp thủy nhiệt mẫu 2 (200 $^{\circ}\text{C}$, 7 giờ), có thời gian lớn hơn mẫu 1 (200 $^{\circ}\text{C}$, 4 giờ), thì kích thước trung bình của các hạt nano tinh thể ZnS lớn hơn và kích thước khoảng 5 nm, điều đó chứng tỏ các hạt bị kết đám khi thời gian tổng hợp thủy nhiệt lâu hơn 4 giờ.

Ảnh FESEM của mẫu 3 được biểu diễn ở hình 3. Hình 3a cho thấy ảnh các hạt nano ZnS có dạng hình cầu xốp, đường kính của các hạt nano hình cầu xốp có kích thước khoảng 130-230 nm. Nguyên nhân tạo ra hạt nano hình cầu xốp, có thể là do các bọt khí SO_2 tạo ra trong quá trình phản ứng, bay lên làm cho các hạt nano hình cầu có những lỗ nhỏ tạo nên hình cầu xốp. Hình 3b cho thấy các hạt nano ZnS có kích thước khoảng 10 nm cấu thành các hạt nano hình cầu xốp, khi tổng hợp thủy nhiệt mẫu 3 do có chất xúc tác bề mặt acrylamide thêm vào trong mẫu, ngăn không cho hạt kết tụ lớn lên được.



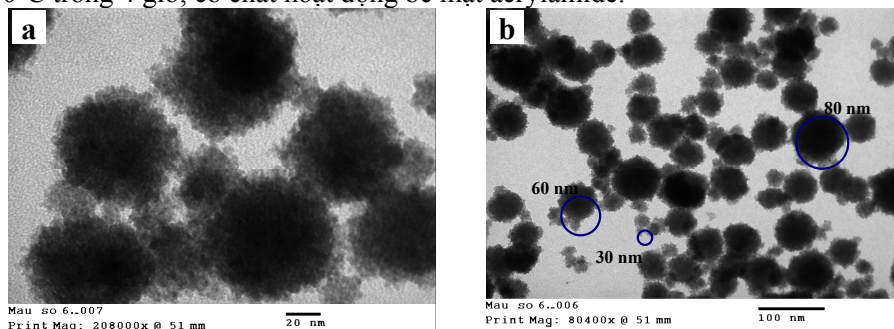
Hình 3: Ảnh FESEM của hạt nano tinh thể ZnS được tổng hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 $^{\circ}\text{C}$ trong 4 giờ có chất hoạt động bề mặt acrylamide

Để xác định kích thước và hình thái học của hạt chính xác hơn, chúng tôi chụp ảnh TEM của mẫu. Hình 4 là ảnh TEM của các hạt nano được thủy nhiệt ở 200 $^{\circ}\text{C}$ không có chất acrylamide, các hạt này có kích thước ~ 10 nm và kết đám lại với nhau. Kích thước hạt này khá phù hợp với kích thước tính bằng giản đồ tia X.



Hình 4: Ảnh TEM của hạt nano tinh thể ZnS được tổng hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 $^{\circ}\text{C}$ trong 4 giờ, không có acrylamide

Hình 5 là ảnh TEM của hạt nano tinh thể ZnS được tổng hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ 200°C trong 4 giờ, có chất hoạt động bề mặt acrylamide.

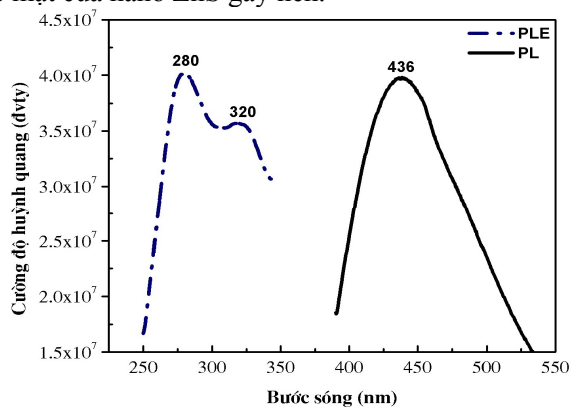


Hình 5: Ảnh TEM của hạt nano tinh thể ZnS được tổng hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 °C - 4 giờ, có chất hoạt động bề mặt acrylamide

Dựa vào hình 5a, cho thấy các hạt nano này có kích thước khá nhỏ ~2-3 nm, do chất hoạt động bề mặt đã bám vào bề mặt của các hạt nano không cho các hạt kết tụ lại với nhau. Hình 5b, cho thấy các hạt nano cấu thành các nano hình cầu xấp xỉ ZnS, có kích thước trung bình ~30-80 nm. Kích thước của các hạt nano ZnS này tương đối phù hợp với kích thước tính bằng giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh FESEM.

3.2 Tính chất huỳnh quang

Hình 6, là phổ kích thích huỳnh quang của hạt nano và hạt nano hình cầu xấp xỉ ZnS được tổng hợp thủy nhiệt ở 200 °C trong 4 giờ và 7 giờ không có chất acrylamide và 4 giờ có chất acrylamide. Vùng phổ PLE rộng từ 250-350 nm, hai đỉnh chính nhận được bao gồm hai vùng phổ đặc trưng với cực đại tương ứng ở ~280 và ~320 nm, so với phổ kích thích huỳnh quang của ZnS khối ở 344 nm [13], đã có sự dịch chuyển về phía bước sóng ngắn, có năng lượng cao (blue shift) rất mạnh ~64 nm và 24 nm tương ứng. Hiện tượng dịch chuyển này liên quan đến hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử mạnh, khi kích thước hạt giảm xuống 2-3 nm. Từ hình 6, phổ huỳnh quang của các mẫu ZnS không có và có chất hoạt động bề mặt acrylamide được tổng hợp thủy nhiệt, chúng tôi quan sát thấy vùng phát xạ rộng ~400-500 nm, có đỉnh huỳnh quang cực đại ở 436 nm. Đỉnh phát xạ này thường là do các sai hỏng và trạng thái bề mặt của nano ZnS gây nên.



Hình 6: Phổ PLE và PL của nano tinh thể ZnS được tổng hợp thủy nhiệt, với λ_{em} : 440 nm và λ_{ex} : 280 nm

Theo các công bố gần đây, đỉnh huỳnh quang màu xanh dương (blue) thường được quan sát thấy ở các mẫu nano tinh thể ZnS với dải phổ khoảng 430-464 nm [6,14]. Đây được xem như là đỉnh phát xạ liên quan đến sai hỏng của ZnS. Một số công trình giải thích nguyên nhân của phát xạ xanh dương của ZnS là do các nút khuyết S [15].

4 KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã trình bày qui trình thủy nhiệt để chế tạo các hạt nano và vi cầu ZnS ở 200 °C trong 4 giờ và 7 giờ. Đồng thời trình bày kỹ thuật chế tạo hạt nano hình cầu xếp ZnS ở 200 °C trong 4 giờ khi thêm vào chất hoạt động bề mặt acrylamide, nano hình cầu xếp ZnS được hình thành khi có bong bóng khí SO₂ trong suốt quá trình phản ứng. Tính chất quang của nano hình cầu xếp ZnS được nghiên cứu bằng phổ PLE và PL. Đỉnh phổ kích thích huỳnh quang dịch chuyển về phía bước sóng ngắn (blue shift) rất mạnh ~64 và 24 nm so với đỉnh của ZnS khối. Phương pháp này đang được áp dụng để chế tạo các hạt nano hình cầu xếp vô cơ khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Bredol, J. Merikhi, J. Mater. Sci. 33 471 (1998).
- [2] Poulomi Roy, Jyoti R. Ota, Suneel Kumar Srivastava, Thin Solid Films 515 1912–1917 (2006).
- [3] Changhao Liang, Yoshiki Shimizu, Takeshi Sasaki, Hiroyuki Umehara, and Naoto Koshizaki, J. Phys. Chem. B 108, 9728-9733. (2004).
- [4] Ming Lin, Tripathy Sudhiranjan, Chris Boothroyd, Kian Ping Loh, Chemical Physics Letters 400 175–178 (2004).
- [5] Qihua Xiong, G. Chen, J. D. Acord, X. Liu, J. J. Zengel, H. R. Gutierrez, J. M. Redwing, L. C. Lew Yan Voon, B. Lassen, and P. C. Eklund, Nano Lett, Vol. 4, No. 9, (2004).
- [6] G.H. Yue, P.X. Yan, D. Yan, X.Y. Fan, M.X. Wang, D.M. Qu, J.Z. Liu, Appl. Phys. A 84, 409-412 (2006).
- [7] Subhajit Biswas, Tandra Ghoshal, Soumitra Kar, Supriya Chakrabarti, and Subhadra Chaudhuri, Crystal Growth & Design, Vol. 8, No. 7, (2008).
- [8] Xiaodong Li, Xinnan Wang, Qihua Xiong, and Peter C. Eklund, Nano Lett., Vol. 5, No. 10, (2005)
- [9] R.T. Lv, C.B. Cao, Y.J. Guo, H.S. Zhu, J. Mater. Sci. 39 1575 (2004).
- [10] Changlong Jiang, Wangqun Zhang, Guifu Zou, Weicao Yu, Yitai Qian, Materials Chemistry and Physics 103 24-27 (2007).
- [11] Zhengshui Hu, Lanying Li, Xiaodong Zhou, Xun Fu, Guohua Gu, Journal of Colloid and Interface Science 294 328–333 (2006).
- [12] Hua-Feng Shao, Xue-Feng Qian, Zi-Kang Zhu, Journal of Solid State Chemistry 178 3522–3528 (2005).
- [13] S. Yanagida, M. Yoshiya, T. Shiragami, C. Pac, H. Mori and H. Fujita, J. Phys. Chem 94 3104-3111 (1990).
- [14] Ping Yang, Mengkai Lu, Dong Xu, Duolong Yuan, Guangjun Zhou, Journal of Luminescence, 93 101-105 (2001).
- [15] Harish Chander, Materials Science and Engineering R 49 113–155 (2005).