

# 纳米 $\beta$ -HgS 与 $\alpha$ -HgS 微粉的制备

任引哲 王建英 张金花 孔爱国

(山西师范大学化学与材料科学学院 山西临汾 041004)

**摘 要** 用均相沉淀法制备纳米级 $\beta$ 型 HgS(黑色, 立方晶系)微粉, 研究了介质的酸度、反应物的浓度、热处理温度及洗涤剂对 HgS(黑)粒径的影响, 探讨了制备纳米 HgS(黑)的最佳条件。在此基础上, 利用多硫化钠活化方法, 将 HgS(黑)在较温和条件下转化为纳米级的 $\alpha$ 型 HgS(红色, 六方晶系), 并探讨了  $\text{Na}_2\text{S}_x$  的  $x$  值、加热时间、以及  $\text{Na}_2\text{S}_x$  与 HgS(黑)的物质的量的比、HgS(黑)的粒径等因素对转化的影响。用 SEM 和 XRD 对其粒径大小、形貌和晶型等进行了表征。

**关键词** 均相沉淀法 纳米级微粉  $\beta$ 型 HgS(黑色, 立方晶系)  $\alpha$ 型 HgS(红色, 六方晶系)  $\text{Na}_2\text{S}_x$

## Preparation of Nano-powders of $\beta$ -HgS and $\alpha$ -HgS

Ren Yinzhe, Wang Jianying, Zhang Jinhua, Kong Aiguo

(School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004)

**Abstract** A new method for the preparation of nano-powder  $\beta$ -HgS (black, cubic crystal) by homogeneous phase precipitation method has been developed. The influence of pH values, concentration, temperatures and elution solution on the particle diameter of HgS have been studied using activated  $\text{Na}_2\text{S}_x$  to transform nano-powder  $\alpha$ -HgS (red, hexagonal) in moderate condition. The conclusion can be drawn that the value of  $x$  in  $\text{Na}_2\text{S}_x$ , the time of boiling, the ratio of  $\text{Na}_2\text{S}_x$  to HgS and the particle diameter of  $\beta$ -HgS with effect in transformation. The structure and particle diameter of  $\beta$ -HgS were investigated with SEM and XRD.

**Key word** Homogeneous phase precipitation method, Nano-powder,  $\beta$ -HgS (black, hexagonal system),  $\alpha$ -HgS (red, cubic system),  $\text{Na}_2\text{S}_x$

纳米金属硫化物往往具有特殊的性质、功能, 如量子尺寸效应带来能级改变, 能隙变宽, 使微粒的发射能增加, 光学吸收向短波移动。对它们的研究与应用, 早已引起人们的重视。近年来对 ZnS、CdS 等纳米材料的制备、晶形表征、光电性能等方面应用的报道较多<sup>[1~4]</sup>。虽然对 HgS 的性质已有深入而广泛的研究, 但是对纳米 HgS, 尤其 $\alpha$ 型 HgS 的研究相对较少。HgS 俗称朱砂、丹砂、辰砂、银朱, 有两种变体: 即 $\beta$ 型 HgS(黑色, 立方晶系)和 $\alpha$ 型 HgS(红色, 六方晶系)<sup>[5]</sup>, 是最难溶的金属硫化物。

$\alpha$ 型 HgS 的制备通常采用硫汞法。按 87% 水银和 13% 硫磺配料(重量比)将其放入反应器中, 加热熔化后, 控制温度在 600℃ 左右反应 8~10h。所得升华物冷却粉碎后, 成腥红色、微米级

任引哲 男 48 岁, 副教授, 主要从事无机化学教学及纳米材料方面的研究。E-mail:RenZhe\_sxsd@263.net  
山西省自然科学基金资助项目

2002-07-21 收稿, 2002-09-04 修回

产品<sup>[6]</sup>。由于汞和汞盐都有很大毒性,所以此法存在明显的缺点。如果用液相法生产,即用汞盐溶液和可溶性硫化物溶液混合生成 HgS 沉淀,但所得产品为黑色的 $\beta$ 型 HgS。如果要将其转化为红色的 $\alpha$ 型 HgS,一般需在密闭的条件下真空 659K 加热转化,显然也不是一种好方法。也有人在  $\text{NH}_4\text{NCS}$  存在下,将醋酸汞与硫化氢相互作用来制得红色硫化汞<sup>[7,8]</sup>,但该法在最后蒸发时容易放出剧毒气体 HCN,故一般不宜采用。本文采用均相沉淀法制备黑色的 HgS,并通过严格选择沉淀的形成条件,使其达到纳米微粉的要求。在此基础上,采用多硫化钠活化方法,进一步将其转化为纳米 HgS(红),并对转化过程中的影响因素作了探讨。与真空加热转化法相比,本法简单、条件易控,对设备要求简单,制得的 HgS(红)颗粒较细小均匀,仍在纳米级范围。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、S、 $\text{HNO}_3$ (浓)、无水乙醇等均为分析纯。所用硫代乙酰胺及多硫化钠溶液,都需要用时新鲜配制。

所得产品的形貌用 KYKY-2800 型扫描电镜(SEM)检测、XRD 谱图用 PHILIP PW1700 型 X 射线衍射仪测定。

### 1.2 实验步骤

1.2.1  $\beta$ 型 HgS(黑)的制备 分别配制一定浓度的  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液(即称量 0.5g 的  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,先溶于含 0.3mL 浓硝酸的 20mL 的蒸馏水中,再稀释至 200mL 可得 0.1mol/L 的  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液)和  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  溶液(称量 0.375g 样品溶于 50mL 蒸馏水,可得 0.1mol/L 的溶液)。量取等体积的两种溶液,在常温、搅拌器搅拌下混合。溶液慢慢由浅黄色,到棕黄色、灰黑色,最后呈黑色。继续搅拌一段时间后,在恒温水浴中静置,待沉淀与溶液完全分层后,用倾析法倒掉上层清液,水洗、醇洗沉淀 2~3 次,过滤,自然晾干,用玛瑙研钵研磨破碎,即可得到细微的黑色 HgS 粉末,然后进行检测。

1.2.2 HgS(黑)转化为 HgS(红) 取一定量的  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  配制成  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液,放入一定量的硫单质,经煮沸、反应一段时间后,生成  $\text{Na}_2\text{S}_x$ ( $x$  可变)溶液<sup>[8]</sup>。称取一定量的 HgS(黑)加入到  $\text{Na}_2\text{S}_x$  溶液中煮沸一段时间,待沉淀转为红色即可。冷却,水洗、醇洗 HgS(红)2~3 次,过滤,自然晾干,即得产品,然后进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析检测

用 KYKY-2800 型数字扫描电子显微镜观察微粉的粒径大小及形貌,得到 SEM 照片图 1(20.0K $\times$ )。从图中可以看出,两种 HgS 微粒都呈球形或类球形,黑色的 $\beta$ -型 HgS 微粒平均粒径为 60~80nm。红色的 $\alpha$ -型 HgS 微粒粒径要小一些,约为 50~70nm。图 2 为产品的 XRD 图谱,与 JCPDS 对照,同标准图谱完全相符。

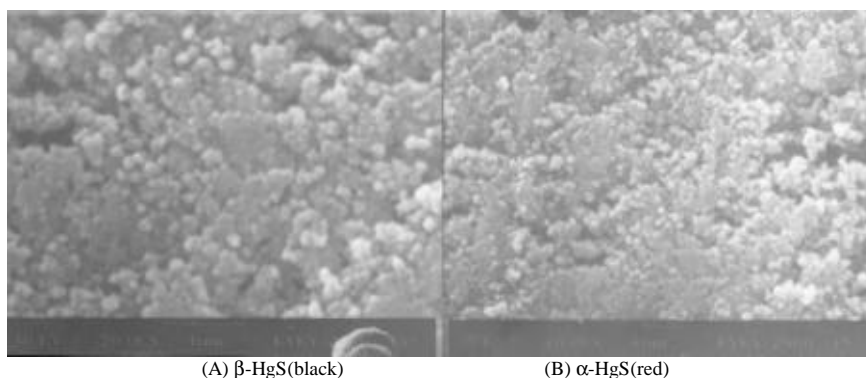
(A)  $\beta$ -HgS(black)(B)  $\alpha$ -HgS(red)

图 1 HgS 的 SEM 图片

Fig.1 SEM photograph of nano HgS

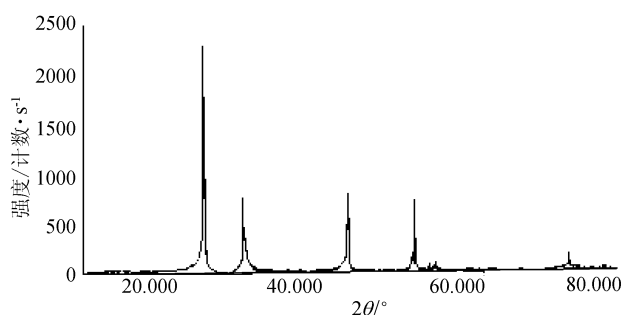
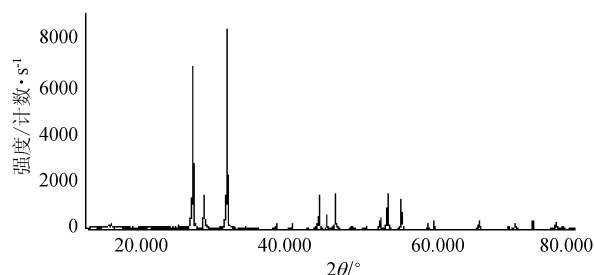
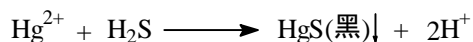
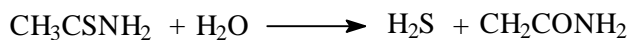
(A)  $\beta$ -HgS(black)(B)  $\alpha$ -HgS(red)

图 2 HgS 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of HgS nano-powders

## 2.2 HgS(黑)制备中影响因素的讨论

制备 HgS 的具体方法是采用均相沉淀法, 其基本反应为:



与一般制备 HgS 的主要区别是, 要使生成的沉淀颗粒细小, 粒径分布范围较窄, 达到纳米级的要求。为此, 要特别注意反应体系的酸度、反应物浓度、反应温度以及洗涤剂条件对产物的影响。实验表明, 反应体系的酸度以控制在  $\text{pH}=1\sim 2$ 、反应物浓度在  $0.01\text{mol/L}$  附近, 温

度为 50℃ 左右最佳, 所需反应时间短, 效果好; 在洗涤 HgS(黑)沉淀时, 如果先用蒸馏水洗后再用无水乙醇洗, 则颗粒的团聚现象明显消失, 得到颗粒均匀、粒径细小的黑色 HgS 沉淀, 若用甲苯处理沉淀物, 产品的分散效果更好。

## 2.3 HgS(黑)转变为 HgS(红)的影响因素

2.3.1  $\text{Na}_2\text{S}_x$  中  $x$  值对 HgS 转化的影响 在实验中, 改变  $\text{Na}_2\text{S}_x$  中的  $x$  值, 则 HgS(黑)转化为 HgS(红)效果明显不同,  $\text{Na}_2\text{S}_x$  中  $x$  值较大时其转化速度较快。在实验中,  $x=3\sim 4$  时, 转化速度已经很快, 而且,  $x>4$  时,  $\text{Na}_2\text{S}_x$  的制备较难。所以, 我们以  $x=3.5$  为最佳值。

表 1  $\text{Na}_2\text{S}_x$  中  $x$  值对 HgS 转化的影响  
Tab.1 The influence of the value of  $x$  in  $\text{Na}_2\text{S}_x$  on the transformation of HgS

$x$	2	3.26	3.5
$\text{CNa}_2\text{S}_x$ (mol/L)	0.07	0.07	0.07
$n\text{HgS}/n\text{Na}_2\text{S}_x$	3:5	3:5	3:5
现象	几乎不转化	转化	转化

2.3.2 HgS(黑)与  $\text{Na}_2\text{S}_x(x=3\sim 4)$  的物质的量的关系对 HgS 转化的影响 在  $\text{Na}_2\text{S}_x$  的  $x$  值确定后, 进行 HgS/ $\text{Na}_2\text{S}_x$  最佳物质的量比值的选择实验。取一定摩尔质量的  $\text{Na}_2\text{S}_x$  溶液, 称取不同摩尔质量的黑色 HgS, 加入到溶液中, 混和、煮沸反应。发现是只有当  $\text{Na}_2\text{S}_x$  的物质的量大于黑色 HgS 的物质的量时, HgS(黑)才能够完全转化为红色的 HgS;  $\text{Na}_2\text{S}_x$  与 HgS(黑)的物质的量相同时, 则转化的效果不好; 当  $\text{Na}_2\text{S}_x$  的物质的量小于 HgS(黑)的时, 几乎不能转化。这可能与  $\text{Na}_2\text{S}_x$  在 HgS(黑)向 HgS(红)转化过程中所起的催化作用、溶解作用有关。表 2 给出了 HgS(黑)与  $\text{Na}_2\text{S}_x$  的物质的量的关系

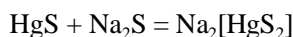
表 2 HgS(黑)与  $\text{Na}_2\text{S}_x$  的物质的量的关系对 HgS 转化的影响  
Tab.2 The influence of the ration of  $\text{Na}_2\text{S}_x$  to HgS in mole on transformation of HgS

$n(\text{HgS})/n(\text{Na}_2\text{S}_x)$	3:5	1:1	6:5
现象	HgS(黑)全部转化呈鲜红色	部分转化呈紫色或棕色	几乎不转化呈黑色

2.3.3 反应时间对转化的影响 在 HgS(黑)转化为 HgS(红)的过程中, HgS(黑)在  $\text{Na}_2\text{S}_x$  溶液中煮沸的时间至关重要。当反应时间足够长, 约为 1h, 黑色的 HgS 可以完全转化为鲜红色。如果反应时间不足时, 反应往往不完全, 得到的是棕色或紫色的 HgS(黑)与 HgS(红)的混和物。

2.3.4 HgS(黑)的粒径对转化的影响 HgS(黑)的粒径对转化后 HgS(红)的粒径的大小有明显的影。HgS(黑)粒径越大, 则所制得的 HgS(红)的粒径越大。但转化后所得 HgS(红)的粒径总小于转化前 HgS(黑)的粒径。

在  $\text{Na}_2\text{S}_x$  溶液里黑色的 HgS 之所以能转化为红色的 HgS, 尚没有资料对其进行详细的解释。笔者认为可从两方面理解: 一是难溶化合物的转化, 二是  $\text{Na}_2\text{S}_x$  的活化催化。黑色 HgS 的  $K_{sp}$  为  $1.6 \times 10^{-52}$ , 而红色 HgS  $K_{sp}$  为  $4 \times 10^{-53}$  [5], 那么, 不论是在纯水溶液中、 $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中, 还是  $\text{Na}_2\text{S}_x$  溶液中, 都应是黑色 HgS 较红色 HgS 的溶解度大一些。所以在一定的条件下, 难溶的黑色 HgS 都可以转化为更难溶的红色 HgS。转化是在不断搅拌地情况下进行的, 所以新生成沉淀的颗粒就不会太大, 往往小于原沉淀颗粒的粒径。HgS 在  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中的溶解反应为:



在普通实验里红色 HgS 难形成可能是因形成时有一较大的能垒需要克服。而在  $\text{Na}_2\text{S}_x$  中,

存在有过硫链。 $x$  值越大,  $S$  链越长, 反应中形成的活性硫原子越多, 它既可能增大  $HgS$  的溶解度, 也可能对  $HgS$  进行活化, 降低其晶型转化时所需能量, 易使  $HgS(黑)$  发生晶型转化。所以在转化时, 需要  $Na_2S_x$  要有一定的浓度, 而且  $x$  值较大时转化较为容易。当然, 其具体活化机理还有待进一步研究。

### 3 结论

以  $Hg(NO_3)_2$ ,  $CH_3CSNH_2$  为原料, 用均相沉淀法制备纳米 $\beta$ 型  $HgS(黑色, 立方晶系)$ 微粉。介质的 pH、反应物浓度、热处理温度及洗涤剂对产物的晶粒尺寸及聚结状态有明显影响。实验表明, 该实验的最佳实验条件为: pH 为 1~2, 热处理温度为 50°C 左右,  $Hg(NO_3)_2$  与  $CH_3CSNH_2$  溶液的浓度为 0.01mol/L 且等体积混和, 强烈搅拌, 恒温水浴并且用无水乙醇洗涤后, 自然晾干, 就可以制得颗粒较小、分布均匀无团聚的纳米 $\beta$ - $HgS(黑)$ 微粉, 其平均粒径为 60~80nm; 用过量的、 $x$  值较大的  $Na_2S_x$  溶液与 $\beta$ 型  $HgS(黑)$ 煮沸 1h 左右, 即可以得到粒度均匀、粒径更小的纳米级 $\alpha$ - $HgS(红)$ 微粉, 粒径为 50~70nm。

### 参考文献

- [1] 栾蕊, 韩恩山. 化学世界. 2002, 43(2): 105~108.
- [2] 李彦, 张庆敏, 黄福志 等. 无机化学学报. 2002, 18(2): 43.
- [3] 郭广生, 刘颖荣, 王志华 等. 无机化学学报. 2000, 16(3): 492~495.
- [4] 舒磊, 俞书宏, 钱逸泰. 无机化学学报. 1999, 15(1): 1~6.
- [5] 印永嘉 等. 大学化学手册. 济南:山东科学技术出版社, 1985.2: 114, 287.
- [6] 天津化工研究院等编. 无机盐工业手册(下册). 北京:化学工业出版社, 1981: 382~383.
- [7] 卡里亚金, 安格洛夫 著. 任道华 译. 纯化学物质的制备. 太原:山西科学教育出版社, 1986: 260~261.
- [8] 王文绍, 季振平 等. 无机化学丛书(第六卷)锌分族. 北京:科学出版社, 1995.