



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione della sintesi di nanopolveri di wurtzite di ZnS e produzione mediante impianto pilota

A. Montone, L. Pilloni, U. De Angelis

Ottimizzazione della sintesi di nanopolveri di wurtzite di ZnS e produzione mediante impianto pilota

A. Montone, L. Pilloni, U. De Angelis (ENEA)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici"

Work package: WP1- Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: LA1.5 Materiali piroelettrici

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto (ENEA)

Gli autori desiderano ringraziare la Dr.ssa Radenka Krsmanovic Whiffen vincitrice della borsa biennale di Horizon 2020 dell'Unione europea nell'ambito dell'accordo Marie Skłodowska-Curie N. 797951 ospite presso l'ENEA Casaccia per il suo contributo sui materiali piroelettrici.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SINTESI E PRODUZIONE DI NANOPOLVERI DI WURTZITE DI ZNS	5
2.1 OTTIMIZZAZIONE DELLA SINTESI DI NANOPOLVERI DI ZN WURTZITE	5
2.2 PRODUZIONE DI ZNS CON IMPIANTO PILOTA	12
3 CONCLUSIONI	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18

Sommario

In questo report verranno riportati i risultati ottenuti dall'ottimizzazione del processo di sintesi, con la tecnica della co-precipitazione, di nanopolveri di wurtzite ZnS. E' stata utilizzata una procedura di sintesi semplice e facilmente scalabile per la produzione di ZnS di wurtzite nanocristallina, materiale utile anche per sviluppare ceramici piroelettrici in forma bulk e con alta densità, per nuove applicazioni di recupero di energia.

E' stato utilizzato l'impianto pilota per la produzione di nanopolveri di wurtzite a basso costo e sostenibile.

La sintesi di nanopolveri di ZnS con nanoparticelle di dimensioni da 3 a 5 nm è stata ottenuta in glicole etilico in condizioni di temperatura media utilizzando $ZnCl_2$ e tiourea come sorgenti di Zn e S, rispettivamente. La nanopolvere di ZnS purificata ed essiccata è stata caratterizzata con XRD, SEM, TEM, TG e FTIR. Infine, con l'impianto pilota sono state prodotte quantità sostanziali di nanopolvere di wurtzite ZnS dell'ordine dei 100 gr in modo ecologico ed economico.

1 Introduzione

Nel primo anno di attività è stato effettuato uno studio preliminare sui materiali ceramici attivi di interesse con caratteristiche piroelettriche che ha permesso di individuare i materiali a base wurtzite, in particolare ZnS e ZnO, come materiali ceramici di partenza. I materiali a base wurtzite hanno diversi vantaggi rispetto ai ferroelettrici quali alta stabilità chimica e termica, alta conducibilità termica, basso costo, sono materiali strutturalmente semplici, non tossici ed ecologici.

Ricordiamo che w-ZnS in forma di nanocristallina è un materiale stabile a RT. Tra i piroelettrici strutturalmente più semplici, presenta i vantaggi del basso costo, della non tossicità e delle eccellenti proprietà elettro-ottiche, piezoelettriche e piroelettriche. Per quanto ne sappiamo, w-ZnS non è mai stato studiato come possibile materiale piroelettrico per la raccolta di energia nonostante sia isostrutturale rispetto allo ZnO esagonale ben sfruttato e apprezzato. Poiché w-ZnS ha buone qualità piroelettriche intrinseche e la nanostrutturazione di materiali simili, come ZnO, ha mostrato risultati promettenti nel migliorare la raccolta piroelettrica, l'obiettivo è di fabbricare ceramici w-ZnS per dispositivi piroelettrici più efficienti per la raccolta di energia.

Nel corso del progetto verrà utilizzato anche lo ZnO, più noto come materiale piroelettrico, anche in forma nanocristallina.

E' stato messo a punto il processo di sintesi di nanopolveri di ZnS wurtzite e progettato un impianto pilota per la sintesi per co-precipitazione per la produzione di sostanziali quantità di nanopolveri dell'ordine delle decine di grammi in modo economico e rapido.

In particolare sono state selezionate le condizioni di sintesi per ottenere nanoparticelle di ZnS adattabili per uno scale up [1-9]. E' stato scelto un metodo di sintesi semplice, una tecnica di co-precipitazione, che è stata adattata con successo per la produzione di ZnS di wurtzite nanocristallina. I risultati preliminari del primo anno hanno portato ad una ottimizzazione del processo di sintesi che verrà descritto nel seguito.

E' stato progettato un impianto pilota con un reattore in vetro da 5 litri che permette di raggiungere quantitativi dell'ordine delle decine di grammi, quantitativo utile per procedere alla realizzazione di manufatti ceramici. Verrà descritto nel presente report la messa a punto dell'impianto pilota ed i risultati ottenuti dall'impianto di sintesi di nanoparticelle di ZnS in fase wurtzite.

2 Sintesi e produzione di nanopolveri di wurtzite di ZnS

2.1 Ottimizzazione della sintesi di nanopolveri di Zn wurtzite

La nanopolvere di ZnS è stata fabbricata utilizzando un processo di precipitazione chimica facilmente scalabile, le condizioni di sintesi sono state descritte nel report precedente. Abbiamo modificato la ben nota reazione del cloruro di zinco (sorgente Zn^{2+}) con tiourea (sorgente S^{2-}) disciolta in glicole etilico (EG) [3] a diversi rapporti molari ($R=0,47-1,22$) in condizioni di media temperatura (140-150 °C) per produrre ZnS nanocristallino della fase esagonale (wurtzite) in una serie di esperimenti consecutivi. Le sostanze chimiche utilizzate sono: $ZnCl_2$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), tiourea (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) e glicole etilico (Sigma-Aldrich, $\geq 99,8\%$). Tipicamente, quantità note di $ZnCl_2$ anidro e tiourea (CH_4N_2S) sono state sciolte separatamente in un volume noto di EG (rapporto

solido:liquido = 1:15) e agitate a 110°C per 30 minuti. Successivamente, entrambe le miscele sono state unite e agitate (300-400 rpm) a una temperatura di 140 – 150 °C per 1-2 ore. Dopo che la reazione è stata completata, la soluzione bianca è stata raffreddata a temperatura ambiente. Le polveri ottenute sono state separate per centrifugazione, a 4000 rpm per 5 minuti, dal solvente e sono state lavate due volte con acetone e due volte con alcool etilico mediante centrifugazione. Il prodotto lavato è stato miscelato in alcool etilico e questa soluzione è stata essiccata in polvere a 70°C, in stufa per circa 1 ora.

La microstruttura delle nanopolveri di ZnS è stata caratterizzata con diffrazione a raggi X utilizzando un diffrattometro da polveri SmartLab Rigaku, dotato di una sorgente di radiazione Cu K α e un monocromatore di grafite nel fascio diffratto, a 40 kV e 30 mA. La morfologia dei campioni è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione, utilizzando un LEO 1530 (Zeiss). Il LEO1530 è un SEM a emissione di campo a catodo caldo dotato di un rivelatore di elettroni secondari ad alta risoluzione nell'obiettivo, un rivelatore di elettroni secondari convenzionale, un rivelatore di elettroni retrodiffusi Centaurus e la microanalisi XACT (OXFORD). Le immagini TEM sono state ottenute con un JEOL 2010 TEM. Le misure di TG sono state effettuate da un analizzatore termogravimetrico Mettler Toledo in atmosfera di azoto, dove il flusso di gas è stato fissato a 20 mL min⁻¹. La velocità di riscaldamento è stata fissata a 5,0°C min⁻¹ e i campioni (3-6 mg) sono stati posti in un crogiolo di allumina. Gli spettri di assorbimento UV sono stati presi utilizzando uno spettrofotometro Shimadzu UV-1800 nella gamma di lunghezze d'onda 200-850 nm. La misurazione dell'area superficiale specifica della polvere di wurtzite ZnS prodotta è stata effettuata utilizzando l'equazione di Brunauer-Emmett-Teller (BET). I campioni (circa 1 g) sono stati essiccati in un sistema sotto vuoto a 120°C durante la notte. L'azoto è stato utilizzato come gas assorbitore a 77 K (analizzatore di superficie Nova 2200; Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA). Le misurazioni della trasmittanza infrarossa della polvere prodotta sono state eseguite utilizzando uno spettrofotometro Thermo Scientific Nicolette 6700 a temperatura ambiente; il range dello spettro era 4000-400 cm⁻¹ range di lunghezza d'onda e una risoluzione di 2 cm⁻¹. L'analisi degli elementi è stata eseguita per verificare la purezza della polvere utilizzando un analizzatore elementare Carlo Erba Instruments EA 1110 CHNS-O.

Per produrre wurtzite ZnS in modo ecologico ed economico abbiamo leggermente modificato la reazione impiegando una semplice miscelazione a pressione atmosferica invece di un metodo solvotermico [5] e, inoltre, riciclando il solvente che conteneva ancora ioni Zn²⁺. Le nanoparticelle w-ZnS sono state sintetizzate mediante una reazione di coprecipitazione utilizzando soluzioni precursori a diversi rapporti Zn²⁺/S²⁻. La sintesi, inoltre, è stata progettata per riutilizzare sia il mezzo di reazione (GE) che il solvente di lavaggio.

Sono stati osservati diversi colori nella soluzione reattiva durante il processo di sintesi. La soluzione di partenza era trasparente e veniva riscaldata gradualmente. A 140°C si è sviluppata una soluzione bianco latte che si è trasformata in rosa quasi istantaneamente una volta raggiunta la temperatura di 150°C. Il colore rosa osservato a circa 150°C è probabilmente dovuto alla formazione di un complesso di zinco favorito dall'isomerizzazione della tiourea in tiocianato di ammonio [10].

La Figura 1 mostra le curve TGA del w-ZnS prodotto, la portata di N₂ è di 20 ml min⁻¹, la velocità di riscaldamento è di 5°C min⁻¹; le curve mostrano perdite di massa nell'intervallo di temperatura 200-330°C probabilmente dovute alla produzione di solfuro di carbonio (CS₂) e ammoniaca (NH₃), mentre

a $T > 500^{\circ}\text{C}$ ci aspettiamo altre specie gassose come la cianammide (H_2NCN), si formano acido cianidrico (HCN), anidride carbonica (CO_2) e solfuro di carbonile (COS), come riportato dalla letteratura [11]. La completa decomposizione dei tio e cianocomposti avviene a $T > 500^{\circ}\text{C}$, dove è stata osservata una perdita di peso compresa tra il 15% e il 31% (vedi Fig. 1).

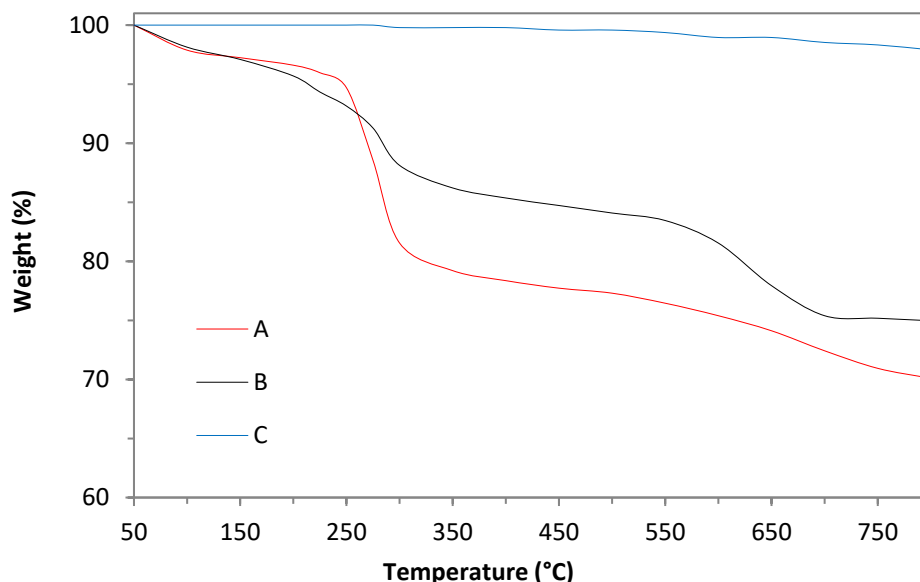


Figura 1. Curve TGA della decomposizione termica della wurtzite ZnS prodotta. Rosso(A)=lavato con acqua per 5 minuti, nero(B)=lavato con acetone ed etanolo per 5 minuti, blu(C)= polvere commerciale di ZnS.

L'analisi FTIR delle polveri w-ZnS è mostrata in Figura 2. Lo spettro ottenuto dalla polvere di ZnS di colore leggermente rosato sintetizzata a 150°C mostra a 1100-1500 nm, le bande di assorbimento caratteristiche dei composti solforati come C=S, CSNH, SO_2 , SO_2N , mentre a 2060 nm sono presenti le vibrazioni di SCN e a 1400 nm il picco NH_4 . Questi dati confermano la presenza di composti di degradazione di TU osservati dalla TGA. L'ampia banda di assorbimento a 3200 nm può essere attribuita all'OH dall' H_2O adsorbito sulla superficie della polvere, mentre le bande a 1560 nm e 1428 nm possono essere attribuite al carbossilato di zinco [12]. D'altra parte, il confronto degli spettri UV delle soluzioni di lavaggio (nanopolvere di wurtzite in mezzo di lavaggio acetone e alcool etilico) utilizzate per le nanopolveri di ZnS ottenute a 140°C e 150°C (Figura 3) ha mostrato la presenza di un picco a circa 320 nm nello spettro del solvente utilizzato per la polvere ottenuta a 150°C , probabilmente attribuibile ad un derivato della carbodiimmide che è uno dei prodotti della decomposizione della tiourea.

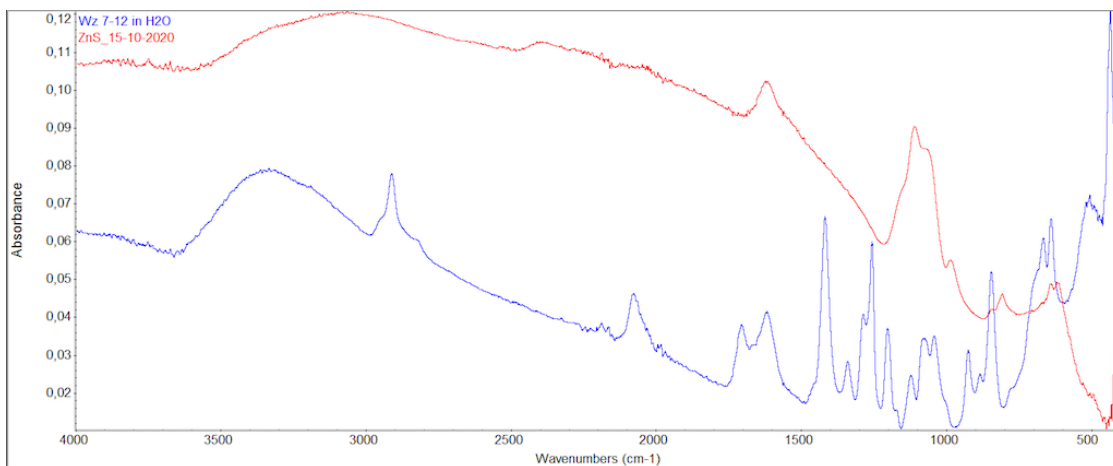


Figura 2. Spettri FTIR della soluzione lavata di w-ZnS (acetone ed etanolo) per tempi diversi: 5 minuti (blu) e 30 minuti (rosso).

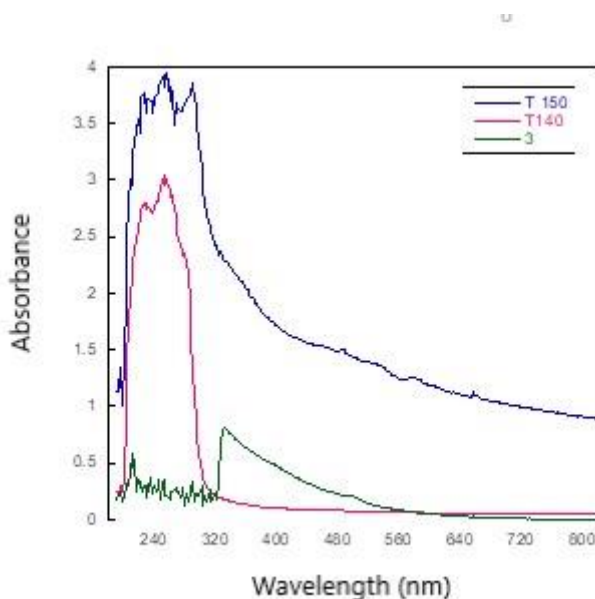


Figura 3. Spettri di assorbimento UV delle soluzioni di lavaggio in polvere w-ZnS: w-ZnS prodotto a 150°C (blu) e a 140°C (rosso), e di solvente pulito (verde).

L'effetto del rapporto molare nmZn/nMS può essere osservato in Figura 4. La quantità della produzione di nanopolveri è fortemente correlata alla concentrazione di ioni zinco; in particolare, è necessario un eccesso di ioni zinco per aumentare la produzione di nanopolveri w-ZnS.

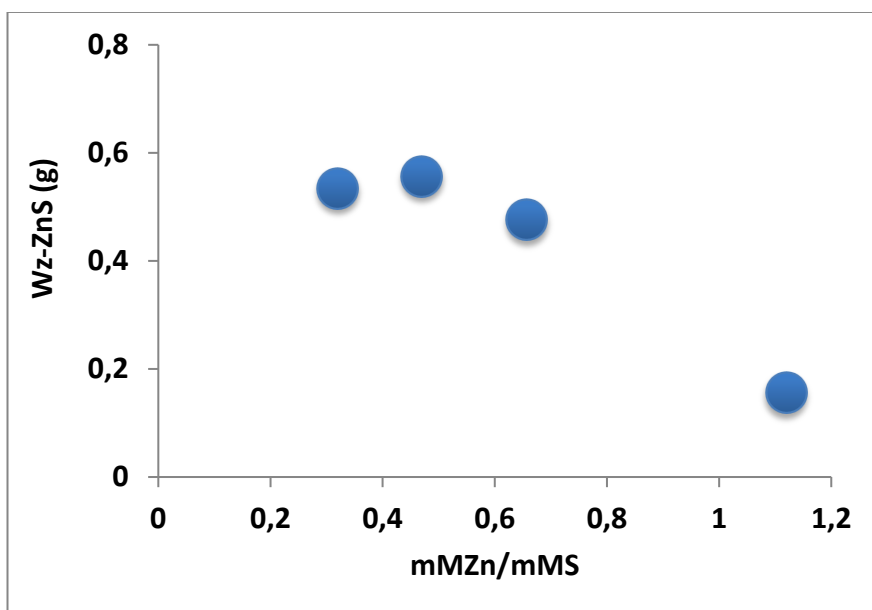


Figura 4. Produzione di w-ZnS (in grammi) in funzione del rapporto molare mMZn/mMS utilizzato nella sintesi.

La temperatura gioca un ruolo importante nella sintesi della nano w-ZnS [13], per evitare di ottenere un precipitato contenente prodotti di degradazione della tiourea molto difficili da lavare, è necessario che la reazione di sintesi avvenga a 140 °C. Abbiamo eseguito decine di esperimenti e possiamo confermare che la sintesi a 140 °C è l'unico modo per ottenere una nanopolvere bianca w-ZnS come prodotto finale che contiene solo il solvente (EG) e i reagenti (TU e ZnCl₂) come impurezze, che sono facili da rimuovere attraverso una normale procedura di lavaggio mediante centrifugazione.

È stata investigata la possibilità di massimizzare la resa di produzione di wurtzite nanocristallina ZnS. È stata utilizzata la stessa reazione del cloruro di zinco con la tiourea disciolta in glicole etilenico per produrre ZnS puro e nanocristallino di fase esagonale in una serie di esperimenti consecutivi. La quantità di solvente è stata mantenuta invariata (60 ml di glicole etilenico) riutilizzando i residui del solvente della reazione precedente e rabboccando la quantità persa. La resa in produttività è aumentata di 3,5 volte in 6 reazioni successive, da 156 mg a 549 mg per lotto con un rapporto costante $R = \text{mMZn/mMS} = 1$ (vedi Fig. 5). Il solvente nell'ultima soluzione conteneva 17 ppm di zinco e 6 ppm di zolfo. Dai risultati dei XRD in Fig. 6, possiamo vedere che il campione "standard" è più cristallino rispetto a quelli "riciclati", in quanto contengono più residui della parte organica, come confermato dalla TGA (Fig.1) e FTIR (Fig.2).

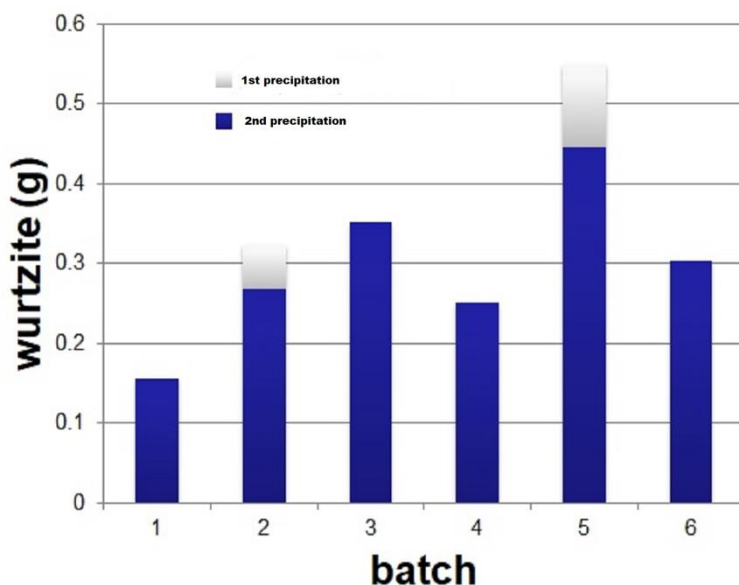


Figura 5. Risultati dell'esperimento del riciclo.

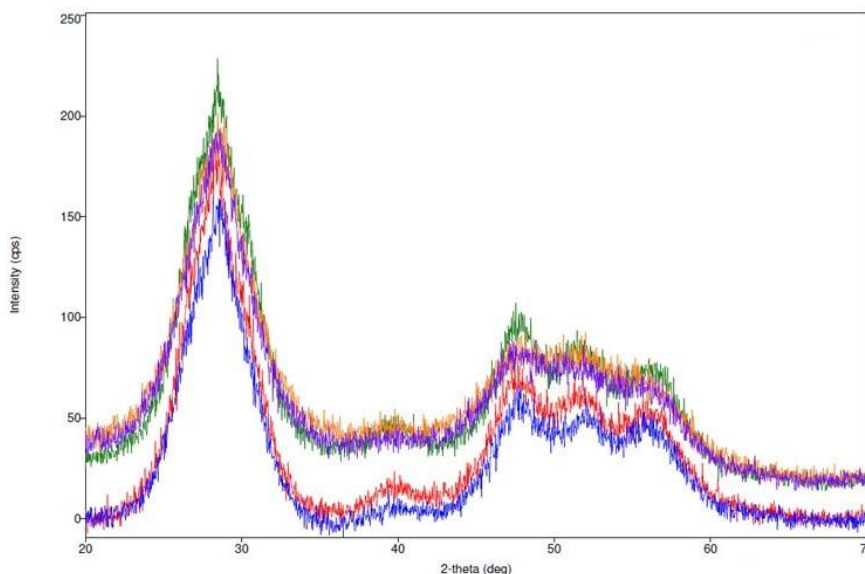


Figura 6. Diffratogramma XRD dei campioni “standard” ZnS (linee rosso e blu), e dei campioni “riciclati” –(linee verdi, arancioni e viola).

Con il metodo di sintesi sopra descritto, è stato quindi ottenuto ZnS puro e nanocristallino di fase esagonale (wurtzite) in una serie di esperimenti consecutivi.

L'analisi XRD ha confermato la struttura esagonale di ZnS (vedi Fig. 6), mentre l'osservazione SEM (Fig. 7) ha mostrato sfere ben agglomerate fatte di nanoparticelle che abbiamo potuto osservare chiaramente nell'immagine TEM (Fig. 8). Le osservazioni al SEM hanno rivelato che il campione di nanopolvere è organizzato in modo abbastanza uniforme su larga scala in sfere di dimensioni di 100-200 nm di agglomerati di nanoparticelle di pochi nanometri (vedi Fig. 7). La microstruttura a livello

locale è stata studiata utilizzando TEM. Le immagini HRTEM prese a maggiore ingrandimento mostrano che i campioni di w-ZnS sono costituiti materiali nanofasici con cristalliti di circa 3 nm. L'area superficiale specifica della nanopolvere di ZnS è stata misurata pari a 38 m²/g.

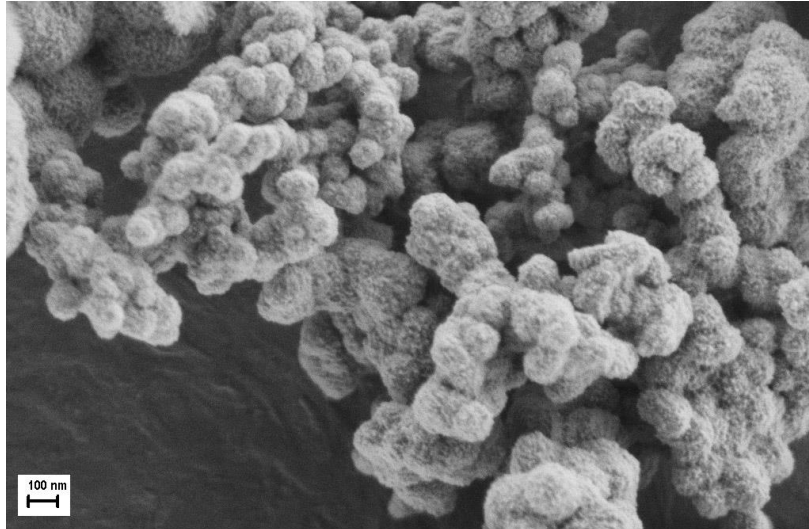


Figura 7. Immagine SEM della nanopolvere di w-ZnS

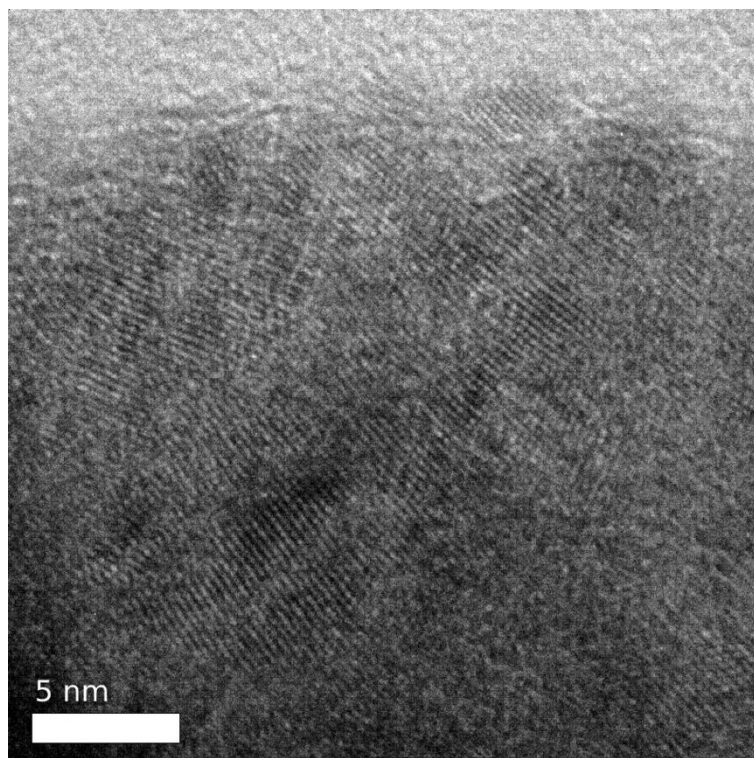


Figura 8. Immagine TEM della nanopolvere di w-ZnS

2.2 Produzione di ZnS con impianto pilota

Dopo i test di laboratorio, è stato utilizzato l'impianto pilota progettato nel primo anno, in grado di produrre notevoli quantità di nanopolvere di wurtzite ZnS in modo ecologico ed economico. Tutti i dettagli dell'impianto sono riportati nel report precedente. Nello specifico, l'impianto pilota, è costituito da un reattore in vetro incamiciato, mostrato in Figura 9, da 5 L dotato di controllo automatico di pH, temperatura e velocità di miscelazione. La temperatura è stata controllata ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) per l'intervallo di temperatura di lavoro $10\text{-}200^\circ\text{C}$ da un termostato dotato di controllo del fluido a temperatura programmabile (modello Optima TFX200 Bagno Circolante Riscaldato). Il processo chimico segue lo schema riportato nel report del primo anno.



Figura 9. Reattore in vetro dell'impianto pilota

Nel seguito vengono mostrati altri dettagli dell'impianto. Per esempio in Figura 10 è mostrato un serbatoio in vetro da 2 litri per il lavaggio del prodotto.



Figura 10. Serbatoio in vetro durante il lavaggio di ZnS

In Figura 11 è mostrata la parte superiore della centrifuga dove sono visibili le sedi per le provette.



Figura 11. Parte superiore della centrifuga NEYA 16

Con il metodo di sintesi descritto nel paragrafo precedente, l'impianto pilota è stato in grado di produrre una notevole quantità di nanopolveri in tempi relativamente brevi, per esempio su 3 lotti prodotti utilizzando lo stesso solvente, ($V_{EG}=600$ ml, $t=2$ ore, $T=140^{\circ}\text{C}$, rapporto molare $m\text{MZn}/m\text{MS} = 0,45$) sono stati ottenuti 13.732, 11.437 e 12.685 grammi di wurtzite ZnS, per un totale di 37,854 grammi per l'intero processo. La resa è aumentata utilizzando appunto il rapporto molare di 0,45 come riportato nella Figura 4. Il processo è stato ripetuto fino ad arrivare a quantitativi dell'ordine dei 100gr.

Tutte le analisi e caratterizzazioni sono state effettuate per le nanopolveri prodotte, in Figura 12, come in Figura 6, è mostrata l'analisi a Raggi X che ha confermato la struttura esagonale del ZnS ottenuto.

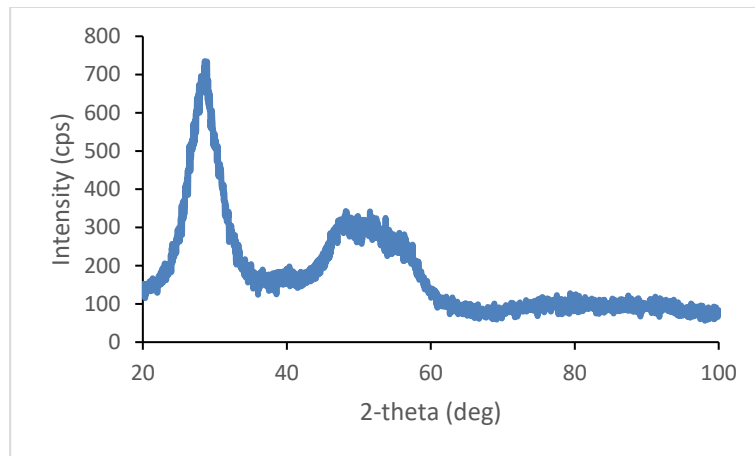


Figura 12. XRD delle nanopolveri di ZnS prodotte dall'impianto pilota

In Figura13 è mostrato il reattore di vetro dell'impianto pilota ed i contenitori in vetro contenenti il solvente riciclato (a destra nella foto) e la soluzione w-ZnS (a sinistra nella foto). L'impianto pilota è costituito da un reattore in vetro incamiciato trasparente da 5 L con agitatore meccanico, dotato di un sensore e un controller di temperatura, un controller della velocità di agitazione e un indicatore del valore di pH, nonché un bagno a ricircolo con un avanzato controller digitale della temperatura.



Figura 13. Reattore in vetro dell'impianto pilota in funzione

L'impianto pilota costruito offre diversi vantaggi, si assembla facilmente utilizzando diverse strumentazioni disponibili in commercio; la trasparenza del reattore di vetro garantisce un visibile monitoraggio del processo di sintesi; si ottiene una resa di produzione di circa il 18-20% per lotto e si arriva ad una riciclabilità del solvente al 100%.

3 Conclusioni

Per produrre wurtzite in modo ecologico ed economico, è stata utilizzata una reazione di co-precipitazione attraverso una semplice miscelazione di precursori a pressione atmosferica. Inoltre, è stata introdotta una procedura per il riciclo del solvente che contiene ancora ioni Zn^{2+} dalla reazione precedente. Come risultato di questa procedura più ecologica, che permette di produrre nanoparticelle ecocompatibili, la resa produttiva è aumentata di 3,5 volte. Dopo le prove su piccola scala, è stato utilizzato l'impianto pilota, in grado di produrre quantità sostanziali, dell'ordine del centinaio di grammi, di nanopolvere di wurtzite ZnS in modo ecologico ed economico, infatti per esempio attraverso tre lotti preparati in sequenza utilizzando lo stesso solvente, sono stati ottenuti circa 38 grammi ($V_{EG} = 600$ mL, $t = 2$ h, $T = 140$ ° C, $mM_{Zn}/mM_{MS} = 0,45$). È prevista un'ulteriore indagine sulla procedura di lavaggio della nanopolvere w-ZnS sintetizzata per ottenere un grado di purezza più elevato, ad esempio l'utilizzo di un bagno ad ultrasuoni potrebbe portare ad una maggiore rimozione delle impurità riducendo al contempo il tempo di lavaggio. Le misure termogravimetriche mostrano che le quantità rimanenti di glicole etilenico e tiourea si decompongono completamente a 250-290 ° C, quindi si potrebbe esplorare un riscaldamento istantaneo della polvere come metodo di purificazione aggiuntivo. Un aspetto cruciale che evidenzia l'importanza del riciclo all'interno del processo chimico è il recupero e il riutilizzo del solvente. La procedura utilizzata consente una significativa riduzione della quantità di solvente necessaria per il processo di produzione di nanopolveri w-ZnS, ipotizziamo e di impiegare lo stesso approccio per la sintesi di altri materiali simili come ZnO.

4 Riferimenti bibliografici

1. ZnS anisotropic nanocrystals using a one-pot low temperature synthesis, *New J. Chem.*, 2015,39, 90-93, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/nj/c4nj01482k>
2. Yuanrong Cheng, Zhe Lin, Hao Lü, Liang Zhang, Bai Yang, ZnS nanoparticles well dispersed in ethylene glycol: coordination control synthesis and application as nanocomposite optical coatings, 2014 *Nanotechnology* 25 115601, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/11/115601>
3. Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G. C. Hadjipanayis, J. Q. Xiao, Low-Temperature Synthesis of Hexagonal (Wurtzite) ZnS Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 6874. <https://doi.org/10.1021/ja048650g>
4. ZnO-Templated Synthesis of Wurtzite-Type ZnS and ZnSe Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 2, 424, <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ja808455u>
5. Subhajit Biswas and Soumitra Kar, Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: a simple solvothermal approach, 2008 *Nanotechnology* 19 045710, <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/19/04/045710>
6. Mass Production and High Photocatalytic Activity of ZnS Nanoporous Nanoparticles <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/anie.200462057>
7. F. A. La Porta, J. Andrés, M. S. Li, J. R. Sambrano, J. A. Varela, E. Longo, Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014,16, 20127-20137, <https://doi.org/10.1039/C4CP02611J>
8. Self-assembly of layered wurtzite ZnS nanorods/nanowires as highly efficient photocatalysts <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2011/jm/c1jm13259h>
9. Dan-Jie Zhou, Xin-Yuan Xie, Yan-li Zhang, Dan-Yi Guo, Yi-Jia Zhou and Jin-Feng Xie, Facile synthesis of ZnS nanorods in PEG and their spectral performance, 2016 *Mater. Res. Express* 3 105023, <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/3/10/105023/meta>
10. T. Prasada Rao and T. V. Ramakrishna. Spectrophotometric determination of zinc with thiocyanate and Rhodamine 6G, *Analyst* 1980, 105, 674-678. <https://doi.org/10.1039/AN9800500674>
11. Madarasz J.; Pokol G. Comparative evolved gas analyses on thermal degradation of thiourea by coupled TG-FTIR and TG/DTA–MS instrumentations, *J. Therm. Anal. and Calorimetry* 2007 88, 329-336. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8058-4>
12. Labiadh H, Lahbib K, Hidouri S, Touil S, Chaabane TB, Insight of ZnS nanoparticles contribution in different biological uses, *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine* (2016), doi: 10.1016/j.apjtm.2016.06.008
13. Yuanrong Cheng, Zhe Lin, Hao Lü, Liang Zhang, Bai Yang, ZnS nanoparticles well dispersed in ethylene glycol: coordination control synthesis and application as nanocomposite optical coatings <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/11/115601>