

硫化铜纳米粒子的多种制备方法

王九* 陈波水 侯滨 董浚修

(后勤工程学院油化系, 重庆 400016)

关键词: CuS 纳米粒子 硫源 金属离子螯合剂

分类号: O614.24

纳米粒子制备方法的研究在整个纳米技术领域占有十分重要的地位。目前,虽然纳米粒子的制备方法很多^[1-7],但合成工艺简单、成本低廉、易于工业化的合成技术还不多,限制了纳米材料奇特而广泛的应用前景。

纳米材料的功能不但取决于其化学组成,而且取决于纳米粒子的形态和物理组成。例如二氧化钛粒子粒径为2000nm时,对可见光的散射率最大,遮盖力最强,广泛用于高档油漆、油墨颜料,而粒径减小至10~60nm时,则具有透明性、强紫外线吸收能力,可用于高档化妆品、透明涂料等^[8]。此外,形状不同亦将影响纳米粒子的性能,如磁记录粒子 α -Fe₂O₃存在纺锤形、椭球形、针形和短柱形四种形状,其中纺锤形和针形具有优良的磁记录性能^[9]。

本文采用合成工艺简单、成本低廉、易于工业化生产的液相均沉淀法,用三种方法合成了大小不一、形状各异的CuS纳米粒子,并用透射电子显微镜及X射线粉末衍射仪对粒子进行了表征。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

乙酸铜, A. R.; 硫代乙酰胺, A. R.; 硫化铜, A. R.; EDTA, A. R.; 无水乙醇, A. R.。

JEM-2000 EX型透射电子显微镜; Philips Xpert-MPD型X射线衍射仪; Perkin Elmer 577型红外光谱仪(KBr压片)。

1.2 硫化铜纳米粒子的制备

1.2.1 硫化钠为硫源制备硫化铜纳米粒子

分别配制一定浓度的Cu(Ac)₂和Na₂S水/醇(体积比为3/1)溶液,调节Cu(Ac)₂水/醇溶液的pH=4~5。室温,将Cu(Ac)₂水/醇溶液逐滴滴入Na₂S水/醇溶液中,同时搅拌,滴加完毕后继续搅拌0.5h。反应结束后,过滤沉淀,分别用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀3次,真空干燥,得黑色硫化铜纳米粒子。

1.2.2 硫代乙酰胺为硫源制备硫化铜纳米粒子

分别配制一定浓度的Cu(Ac)₂和硫代乙酰胺水/醇(体积比为3/1)溶液,调节Cu(Ac)₂

收稿日期:2000-08-28。收修改稿日期:2000-11-07。

国家自然科学基金资助项目(No.)。

* 通讯联系人。

第一作者:王九,男,29岁,博士生;研究方向:润滑添加剂。

水/醇溶液的 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 。然后边搅拌边将硫代乙酰胺水/醇溶液升温至 75°C 左右, 逐滴滴入 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 水/醇溶液, 滴加完毕后, 继续搅拌 0.5h 。反应结束后, 按 1.2.1 所示方法处理沉淀, 得到黑色硫化铜纳米粒子。

1.2.3 EDTA 螯合铜离子制备硫化铜纳米粒子

分别配制一定浓度的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 、EDTA 和 Na_2S 水/醇(体积比为 3/1)溶液, 将 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 和 EDTA 水/醇溶液混合配成铜离子螯合剂水/醇溶液, 调节该水/醇溶液的 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 。室温, 将铜离子螯合剂水/醇溶液逐滴滴入 Na_2S 水/醇溶液, 同时不断搅拌。滴加完毕后, 继续搅拌 0.5h 。反应结束后, 按 1.2.1 所示方法处理沉淀, 得到黑色硫化铜纳米粒子。

2 结果和讨论

制备的硫化铜纳米粒子经 Philips X Pert-MPD 型 X 射线粉末衍射仪测试的结果见图 1。由图 1 可以确认所制备的物质为硫化铜, 且图 1 的衍射峰有宽化现象, 表明物质为微晶, 粒径很细。

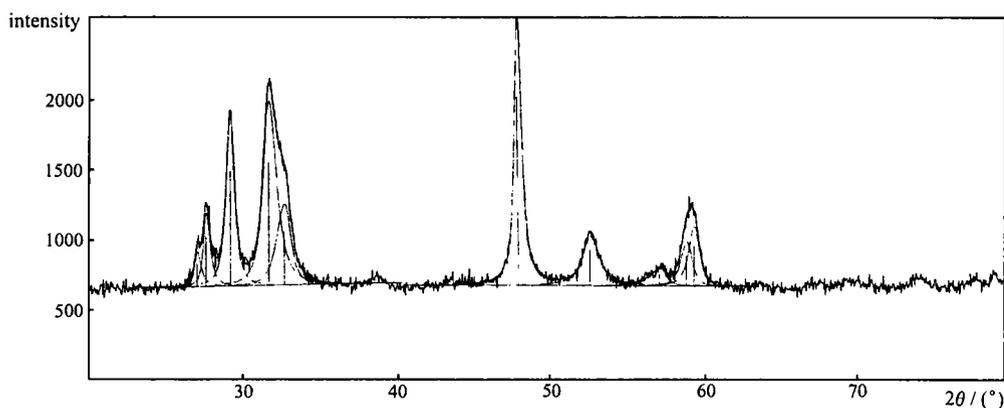


图 1 CuS 纳米粒子的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of CuS nano-particles

JEM-2000 EX 型透射电子显微镜测试 CuS 纳米粒子的大小和形貌图见图 2(a)、(b)、(c)。从图中可以看出, 在各反应物浓度及反应时间都相同的情况下, 三种制备方法所得 CuS 纳米粒子的大小和形貌都有差别。以 Na_2S 为硫源且直接与 Cu^{2+} 反应反应生成的 CuS 纳米粒子(图 2(a)) 直径最大, 约为 50nm , 微粒呈球状; 以硫代乙酰胺为硫源制得的微粒直径较小(图 2(b)), 约为 20nm , 且微粒呈不规则的棒状; 而用 EDTA 与 Cu^{2+} 形成铜离子螯合剂, 再与 Na_2S 反应生成的纳米粒子(图 2(c)) 粒径约为 20nm , 微粒呈不规则的球状。

第一种制备方法所得的硫化铜粒径最大, 我们认为这是因该溶液中硫离子浓度较大引起的。由于离子形成粒子的过程非常复杂, 一般认为经历了如下过程: 离子 - 单体(或晶胚) - 晶核 - 生长 - 粒子。当稳定的晶核形成以后, 晶核就会以如下两种方式生长: (a) 晶核与溶液中的离子或单体相结合; (b) 晶核与晶核、晶核与刚形成的粒子或粒子与粒子聚并, 从而形成大的颗粒。硫离子浓度越大, 成粒速率及晶核数量亦随之增大, 从理论上讲应生成较小的颗粒, 但由于本实验的溶剂为水/醇混合物, 硫离子浓度越大所得颗粒粒径越大, 说明在较大浓度时晶核通过水核间的聚并生长现象较浓度小时严重。

采用硫代乙酰胺为硫源或形成金属螯合物方法制备 CuS 微粒的粒径较小, 这是由于硫离

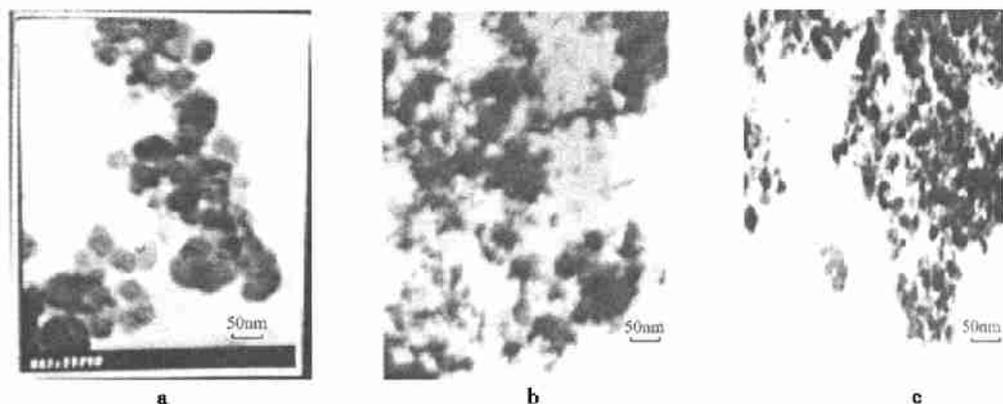


图2 CuS 纳米粒子的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of CuS nano-particles

- a: CuS was obtained by reaction of Na_2S and $\text{Cu}(\text{Ac})_2$
 b: CuS was obtained by reaction of CH_3CSNH_2 and $\text{Cu}(\text{Ac})_2$
 c: CuS was obtained by reaction of EDTA, $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ and Na_2S

子或铜离子反应时缓慢释放的原因所致。通过控制反应温度或溶液的 pH 值可控制硫代乙酰胺分解释放出 H_2S 的速度,从而达到控制硫化物的粒径大小或形貌。同样,通过控制反应温度、溶液的 pH 值或选择合适的有机配体,也可达到控制硫化物的粒径大小或形貌。

粒子形貌改变的原因可能是由于在不同制备方法的过程中初粒子的生长按不同的方向进行,从而影响了初粒子的聚集方式,导致了终粒子形状的改变。

此外,对制备的 CuS 纳米粒子用 Perkin Elmer 577 型红外光谱仪进行了红外分析,红外谱图见图 3。从红外谱图可以看出样品有两个主要振动峰,波数为 2560cm^{-1} 和 1490cm^{-1} ,分别对应于 S-H 伸缩振动和 O-H 的面内变形振动。这可能是由于 CuS 纳米粒子具有的传统材料所不具备的表面效应如极高的表面能、晶体表面存在大量悬空键等,使表面活性极高的硫原子易和水分子中的氢原子结合,形成类似 S 与 H 的化学键合,而铜原子相应地与水分子中的氧原子有类似的键合。因此,波数为 1490cm^{-1} 的 O-H 峰形尖锐。红外谱图中没有 Cu-O 的拉伸振动峰,说明样品未被氧化,稳定性好。

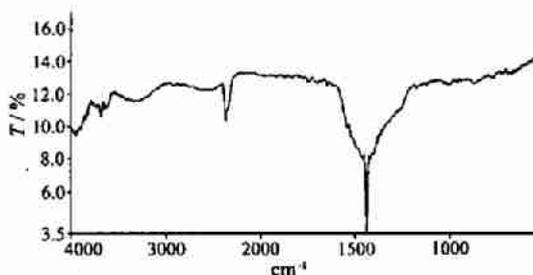


图3 CuS 纳米粒子的红外谱图

Fig. 3 IR spectrum of CuS nano-particles

3 结 论

通过选择不同的硫源或采用金属离子螯合的方法可在水/醇溶液中制备大小、形貌不一的 CuS 纳米粒子。该方法合成工艺简单、成本低廉、易于工业化生产,有较强的实用价值。

参 考 文 献

- [1] Hellstern E., Fecht H. J. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **45**, 305.
- [2] DU Wei-Fang(杜伟仿), DU Hai-Qing(杜海清) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1996**, **12**(1), 7.
- [3] Mandich M. L., Bondybey V. E. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **80**, 4245.
- [4] Grabis J., Kuzjukevics A. *J. Mater. Sci.*, **1998**, **33**, 723.
- [5] XU Ming-Xia(徐明霞), YU Kan(余侃) *Yingyong Huaxue(Chinese Appl. Chem.)*, **1998**, **15**(1), 37.
- [6] Lifshitz E., Yassen M. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 1245.
- [7] Dawson W. J. *American Ceramic Soc. Bull.*, **1988**, **67**, 1673.
- [8] LI Xue-Fu(李学富) *Huagong Xinxing Cailiao(Chinese New Type Chemical Materials)*, **1995**, **5**, 36.
- [9] Ishikawa T., Matijevic E. *Langmuir*, **1988**, **4**, 26.

Methods to Prepare Copper Sulfide Nano-Particles

WANG Jiu* CHEN Bo-Shui HOU Bing DONG Jun-Xiu

(*Oil Applied Chemistry Department, Logistical Engineering Academy, Chongqing 400016*)

In this paper, Copper sulfide of different size and shape were prepared with three methods by primary materials of Na₂S, TAA, EDTA and CuS in water/alcohol (the volume ratio is 3: 1 and pH value is 5 ~ 7) solution. The synthetic nano-particles were measured by XRD, TEM and IR. The results showed that different synthetic methods affected the size (from 20nm to 50nm or so) and shape (regular ball shape, irregular ball shape and bar shape) of CuS nano-particles. These methods were available for simple synthesis technology, less cost and easily industrial production.

Keywords: CuS nano-particles sulfur source metal ionic chelating agent