

## 亚微米级 CuS 线的源模板路线合成

倪永红<sup>1</sup> 王 飞<sup>1</sup> 刘洪江<sup>1</sup> 缪 强<sup>2</sup> 徐 正<sup>\*,1</sup> 洪建明<sup>3</sup> 马 翔<sup>3</sup><sup>(1)</sup> 南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210093)<sup>(2)</sup> 南京大学化学工程系, 南京 210093)<sup>(3)</sup> 南京大学现代分析中心, 南京 210093)

本文报道了一种新颖的制备 CuS 亚微米线的方法。利用含铜元素的前驱体在固态时具有线性结构的特点, 首先用新制的 CuCl 和 4, 4'-联吡啶反应制得前驱体, 再用此前驱体作为反应物和模板, 与 Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O 混合研磨而获得 CuS 亚微米线。

关键词: CuS 亚微米线 源模板路线 固相反应 前驱体  
分类号: O614. 121

纳米结构材料因具有独特的物理和化学性能, 10 多年来, 一直吸引了人们广泛的兴趣。其中, 金属硫化物因在颜料、半导体、发光装置及超导等方面具有潜在的应用价值而引起科技工作者的极大关注<sup>[1-6]</sup>。铜的硫化物是特别有趣的一类金属硫化物, 常温时存在 5 种稳定的物相 (CuS、Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>、Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>、Cu<sub>11</sub>S<sub>6</sub> 和 Cu<sub>2</sub>S)<sup>[7]</sup>, 由于它们在太阳能转换装置上有重要应用, 长期以来, 一直是人们研究的重点对象之一<sup>[8-13]</sup>。

众所周知, 铜离子 (Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) 能和许多配体形成稳定的配合物, 这些配合物在固态时常具有一定的几何形貌。如, CuCl 在一些配体的作用下能形成一种长链结构 (图 1)<sup>[14]</sup>。若以这些配合物作为起始材料来制备纳米材料, 有可能获得具有一定形貌的纳米粒子。鉴于上述考虑, 本文设计了一个简单的固相反应路线, 用 CuCl 和 4, 4'-联吡啶形成的配合

物作前驱体, Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O 作硫源, 成功地制备了 CuS 亚微米线。由于前驱体既是铜离子源又是模板, 因此, 我们称此法为“源模板路线”。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂

所用的试剂都是分析纯。CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 上海试剂二厂; 铜粉 (含量 ≥ 98%), 南京化学试剂厂; NaOH、4, 4'-联吡啶、Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O、盐酸, 南京化学试剂一厂。

## 1.2 CuS 的合成

等物质的量的铜粉和 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 加入到 20 mL 浓度为 1 mol · L<sup>-1</sup> 的盐酸中搅拌并加热至完全转化为白色的 CuCl 沉淀, 加入稍过量的 4, 4'-联吡啶, 搅拌, 获得一种亮黄色的沉淀, 即前驱体。用适量 NaOH 中和过量的盐酸后, 陈化一段时间, 减压过滤。所得前驱体经洗涤、烘干后备用。称取适量的前驱体放入研钵中, 加入过量的 Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O 研磨几十分钟, 黑色的产物先后用 1 mol · L<sup>-1</sup> 的盐酸、蒸馏水和乙醇洗涤, 以除去杂质。最后在空气中 60℃ 下干燥。

## 1.3 表征仪器

红外光谱: VECTOR 22 型红外光谱仪。

X-射线粉末衍射: 日本 Rigaku D/max γA X-射

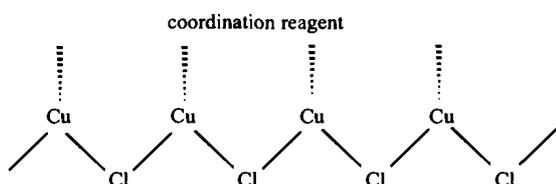


图 1 CuCl 和一些配体形成的固态配合物的线形结构

Fig. 1 Linear structure of CuCl in the presence of some coordination reagents

收稿日期: 2003-06-25。收修改稿日期: 2003-07-30。

江苏省自然科学基金资助项目 (grant No. BK2002076)。

\* 通讯联系人。E-mail: zhengxu@netra.nju.edu.cn

第一作者: 倪永红, 男, 34 岁, 博士; 研究方向: 主要从事纳米材料的制备和性能研究。

线粉末衍射仪  $\text{Cu K}\alpha$  线 ( $\lambda = 0.154178\text{nm}$ )。

透射电子显微镜 (TEM): 日本 JEOL 公司, JEM-200CX 型, 加速电压 200kV。

能量散射 X-射线能谱分析 (EDX): 日本 Hitachi, X650/EDAX, PV9100。

X-射线光电子能谱仪 (XPS): ESCA Lab MKII instrument, 用  $\text{Mg K}\alpha$  辐射线作激发源。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的表征

为了证实前驱体中含有 4, 4'-联吡啶, 我们测量了前驱体的红外光谱并与纯的 4, 4'-联吡啶的红外光谱进行了比较。如图 2 所示, 两个谱大体上是一致的, 表明 4, 4'-联吡啶确实存在于前驱体中; 一些微小的变化可能与  $\text{CuCl}$  和 4, 4'-联吡啶间的相互作用有关。图 3 给出了放置两天后的前驱体的 TEM 照片。由 TEM 照片可知前驱体呈棒状结构。

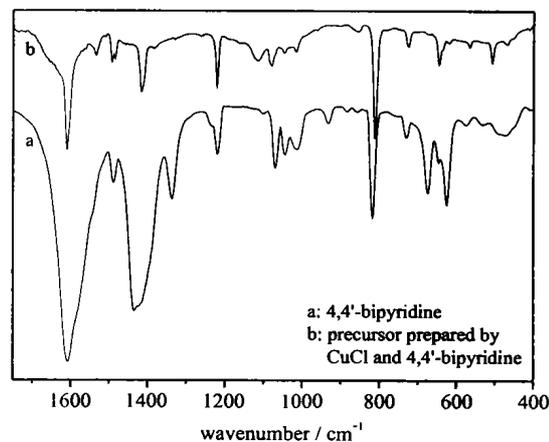


图 2 (a) 纯的 4, 4'-联吡啶和 (b) 前驱体的红外光谱  
Fig. 2 IR spectra of 4, 4'-bipyridine (a) and the precursor prepared by  $\text{CuCl}$  and 4, 4'-bipyridine (b)

### 2.2 $\text{CuS}$ 亚微米线的表征

图 4 显示了终产物的 TEM 照片。一些平均直径

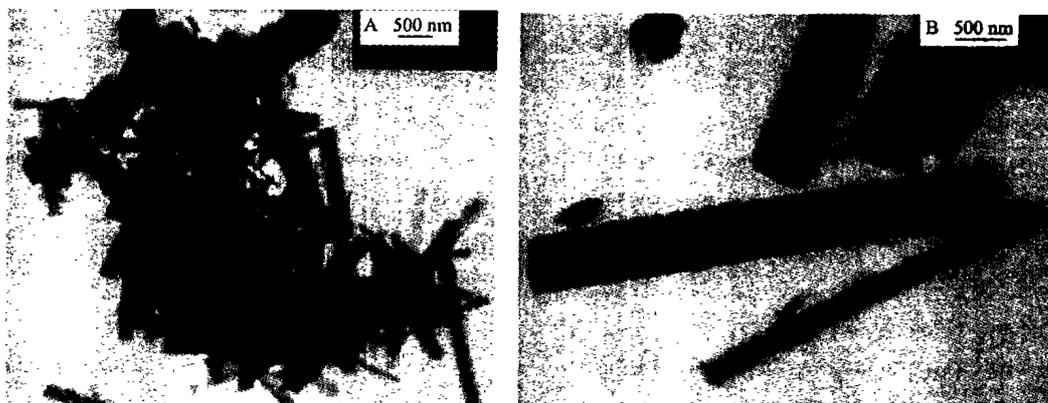


图 3 陈化 2d 后的前驱体的 TEM 照片  
Fig. 3 TEM images of the precursor aged for 2d  
A: 10000 times, B: 20000 times

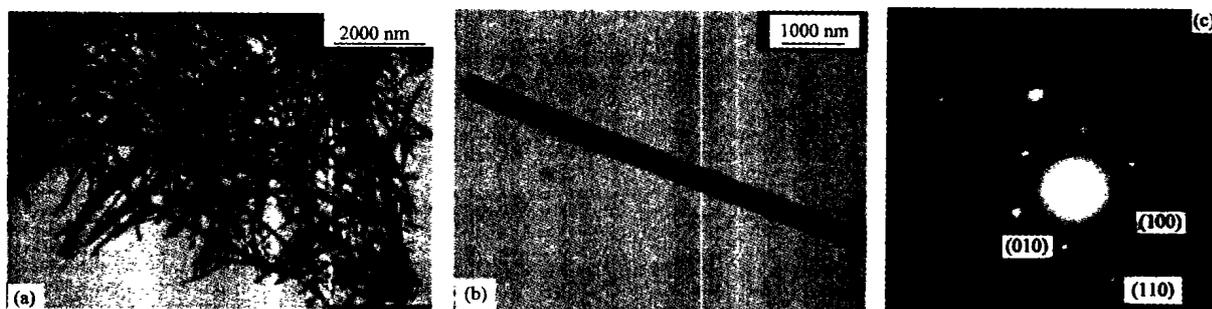


图 4 由老化 36h 后的前驱体制得的终产物的 TEM 照片  
Fig. 4 TEM images of the final product prepared via grinding the mixture of  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and the precursor with the aging time of 36h  
(a) low magnification; (b) an individual single crystal wire; (c) SAED pattern of the wire

约 200nm、长几十微米的线彼此缠绕在一起 (图 4a)。图 4b 给出了单根 CuS 线的 TEM 照片,其长度约为 13000nm、直径约为 250nm。其电子衍射显示 CuS 亚微米线是单晶结构,对衍射斑点指标化发现产物为六方相的 CuS(图 4c)。

产物的粉末 X-射线衍射 (XRD) 图 (见图 5) 进一步证实了电子衍射的结果。通过比较标准数据卡片 (No. 6-464), 所有的衍射峰都能指标化为六方相的 CuS。没有发现  $\text{Cu}_2\text{S}$  (No. 24-57; 23-961) 的衍射峰。为了进一步弄清终产物的相态和组成, 我们分别对产物进行了能量散射 X-射线 (EDX) 分析和 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析。图 6 是产物的 EDX 分析, 仅有 Cu 和 S 两种元素被检测出, 根据峰面积计

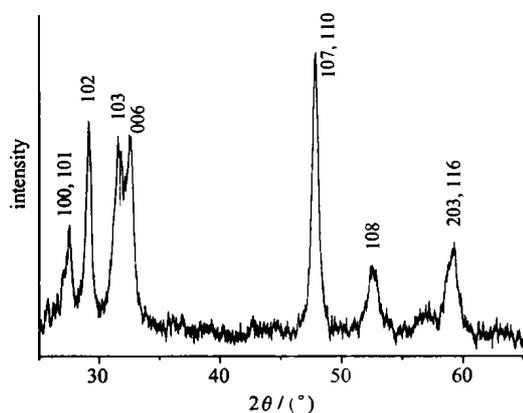


图 5 由老化 36h 后的前驱体制得的终产物的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD pattern of the final product prepared via grinding the mixture of  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and the precursor with the aging time of 36h

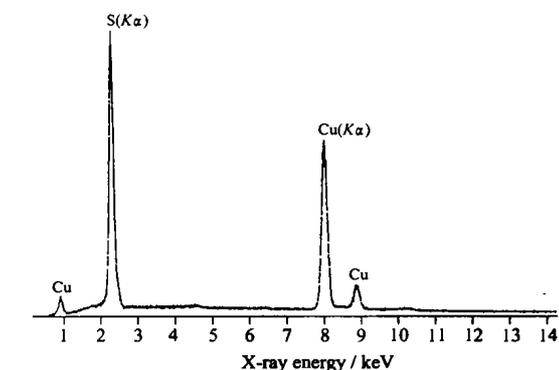
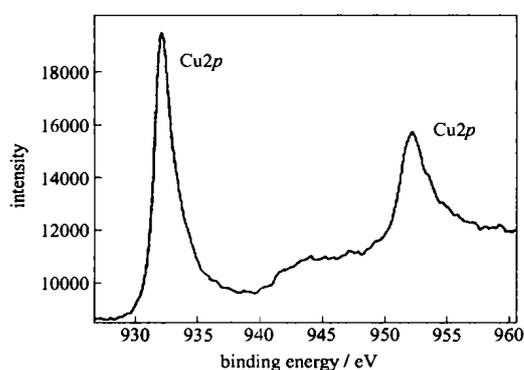


图 6 由老化 36h 后的前驱体制得的终产物的 EDX 分析  
Fig. 6 EDX analysis of the product prepared via grinding the mixture of  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and the precursor with the aging time of 36h

算的结果发现 S/Cu 的物质的量之比为 50.7:49.3, 非常接近 CuS 的化学计量比。而产物的 XPS 分析显示:  $\text{Cu}2p$  和  $\text{S}2p$  的结合能分别位于 931.4eV 和 161.9eV, 这分别对应于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  (图 7)。基于上述结果, 可以推断终产物为 CuS。

众所周知, 固体材料在研磨时能产生较高的温度和压力。由于本实验中, 所有的操作过程都是在空气中进行的, 从而导致 Cu (I) 被氧化成 Cu (II); 此外,  $\text{Na}_2\text{S}$  在研磨过程中能溶解于结晶水中, 有利于硫源扩散到前驱体的晶格中并发生反应生成 CuS 粒子; 由于反应是在前驱体晶格中发生的, 前驱体的线形结构导致了超长的 CuS 亚微米线的形成。

实验还显示, 前驱体的老化时间对终产物的形貌和尺寸也存在影响。如图 8 所示, 未经陈化处理的

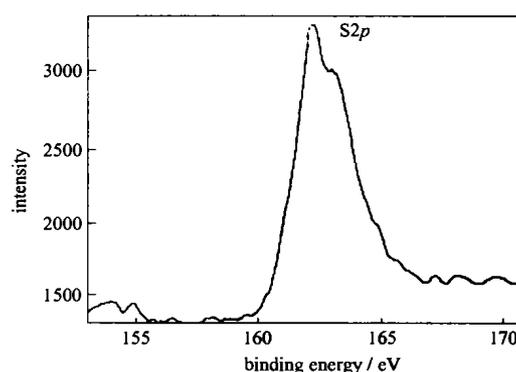


图 7 由老化 36h 后的前驱体制得的终产物的 X-射线光电子能谱图  
Fig. 7 XPS patterns of the product prepared via grinding the mixture of  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and the precursor with the aging time of 36h  
The binding energy:  $\text{S}2p$ , 161.9eV;  $\text{Cu}2p$ , 931.4eV

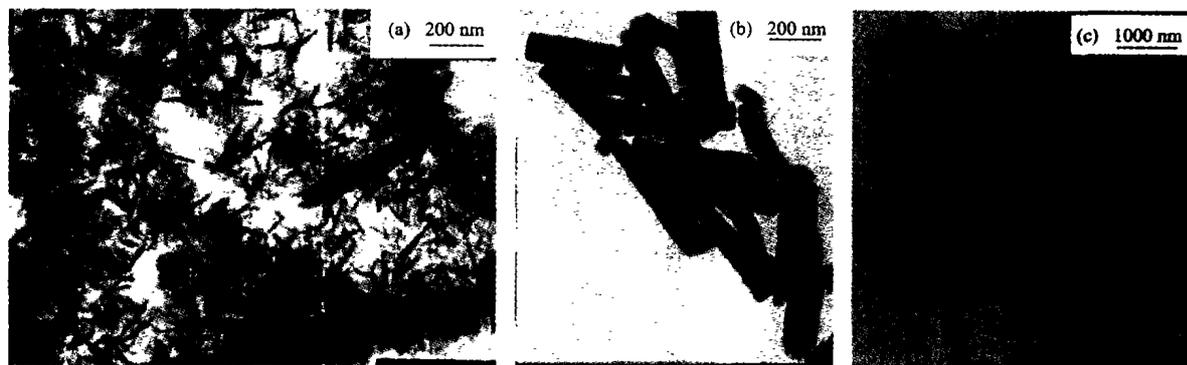


图 8 由老化不同时间后的前驱体制得的终产物 TEM 照片

Fig. 8 TEM images of the final products prepared via grinding the mixture of  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and the precursor with different aging time: (a) 0h, (b) 12h, (c) 24h

前驱体直接与  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  混合研磨时, 仅能制得短而细的棒; 前驱体经老化 12h 后, 所得棒的尺寸约为  $120\text{nm} \times 360\text{nm}$ ; 当前驱体经 24h 老化处理后, 直径约为  $180\text{nm}$ 、长约为几个微米的线被获得; 而前驱体老化 36h 后, 获得的线更长(见图 4a)。很显然, 前驱体的老化时间越长, 它的晶体结构越完美, 其线形模板作用也就越明显。

### 3 小 结

本文设计了一个简单的“源模板路线”, 用  $\text{CuCl}$  和 4, 4'-联吡啶形成的配合物作前驱体,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  作硫源, 成功地制备了  $\text{CuS}$  亚微米线。前驱体既是铜离子源又是模板。研究显示, 前驱体的老化时间对终产物的形貌和尺寸存在影响: 前驱体的老化时间越长, 它的晶体结构越完美, 所得产物的直径越大、长度越长。

### 参 考 文 献

[1] Brus L. E. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *79*, 5566.

[2] Fendler J. H. *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 877.  
 [3] Henglein A. *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1861.  
 [4] Heath J. R. *Science*, **1995**, *270*, 1315.  
 [5] Brelle M. C., Martinez C. L. T., McNulty J. C., Mehra R. K., Zhang J. Z. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 101.  
 [6] Jiang X., Xie Y., Lu J., He W., Zhu L., Qian Y. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2193.  
 [7] Lenggoro I. W., Kang Y. C., Komiya T., Okuyama K., Tohge N. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, *37*, L288.  
 [8] Nascu C., Pop I., Ionescu V., Indrea E., Bratu I. *Mater. Letts.*, **1997**, *32*, 73.  
 [9] Parkin I. P. *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, *25*, 199.  
 [10] Xie Y., Yan P., Qian Y. *Chem. Lett.*, **1999**, *7*, 655.  
 [11] Paul P. P., Rauchfuss T. B., Wilson S. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3316.  
 [12] Grijavala H., Inoue M., Buggavarapu S., Calvert P. *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1157.  
 [13] Henshaw G., Parkin I. P., Shaw G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, *2*, 231.  
 [14] Wells A. F. *Structural Inorganic Chemistry, Fifth Edition*, Clarendon Press: Oxford, **1983**, p1113.

## A Novel Source-template Route for Preparation of Copper Sulfide Submicron Wires

NI Yong-Hong<sup>1</sup> WANG Fei<sup>1</sup> LIU Hong-Jiang<sup>1</sup> MIAO Qiang<sup>2</sup> XU Zheng<sup>\*·1</sup> HONG Jian-Ming<sup>3</sup> MA Xiang<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>2</sup> Department of Chemistry Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>3</sup> Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093)

In the present paper, we describe the successful fabrication of copper sulfide submicron wires via a simple solid-phase reaction at room temperature, employing 4, 4'-bipyridine, CuCl and Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O as the starting materials. Since the precursor formed by CuCl and 4, 4'-bipyridine acted as both of the reactant and the template, we called this method as "source-template route". The synthetic process of copper sulfide submicron wires consisted of preparation of the precursor containing copper element and formation of copper sulfide submicron wires. Experimental results showed that the aging time of the precursor could influence the shape and size of the final product. The longer aging time is, the more perfect the linear structure of the precursor is and the longer the CuS submicron wires are.

**Keywords:** CuS submicron wires      source-template route      solid-phase reaction      precursor