

室温下制备 Cu_7S_4 和 Ag_2S 的球形空心纳米粒子

王辰光 刘 润 徐铸德* 陈卫祥

(浙江大学化学系物理化学研究所, 杭州 310027)

摘要: 以 Cu_2O 和 Ag_2O 纳米粒子为前驱体, 利用 Kirkendall 效应, 在室温条件下制备出 Cu_7S_4 和 Ag_2S 的球形空心纳米粒子。用 X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)等测试手段对产物进行了表征。结果表明, 粒子的空心化程度取决于反应物的物质的量之比; 空心粒子的形貌与前驱体粒子的形貌很相似。研究了这种反应的机理, 并对这两种氧化物发生这类反应的难易程度作了理论探讨。

关键词: 空心; Kirkendall 效应; 纳米粒子; 键能

中图分类号: O614.121; O614.122; O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0803-05

Preparation of Global Hollow Nanoparticles of Cu_7S_4 and Ag_2S at Room Temperature

WANG Chen-Guang LIU Run XU Zhu-De* CHEN Wei-Xiang

(Institute of Physical Chemistry, Chemistry Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Global hollow nanoparticles of Cu_7S_4 and Ag_2S were prepared by Kirkendall effect using Cu_2O and Ag_2O nanoparticles as precursors. XRD, TEM and SEM were used to characterize the nanoparticles. The mechanism of the reaction was studied and the easiness of different oxides to react with Na_2S solution were discussed in terms of theoretical point of view. The results indicate that the reaction occurred from outer part to inner part of precursor nanoparticles. The morphology of the hollow nanoparticles was very similar to that of precursor nanoparticles.

Key words: hollow; Kirkendall effect; nanoparticles; bond energy

近年来, 具有空心结构的微米和纳米粒子越来越引起科研工作者的兴趣。这是因为它们在催化、吸附、传感器、药物输送等诸多领域具有很广泛的用途^[1-6]。目前, 最受人们关注的是空心纳米粒子的合成方法。其方法可归纳为两大类: 模板法和非模板法。模板法是指用某些微纳米粒子作模板, 让反应的产物吸附在上面, 然后通过加热灼烧或溶解的方法去除掉模板得到空心结构。目前所用的模板主要有高分子球^[1]、硅球^[7]、金属粒子^[8]、碳球^[9]、微乳液滴^[10]、有机物液膜^[11]、胶束^[12]等。非模板法不是借助于模板, 而是用已制备出来的纳米粒子作前驱体, 利

用 Kirkendall 效应制备空心结构。它与模板法的最大区别是前驱体粒子是反应物, 反应结束后就消失了, 同时形成了新的具有空心结构的纳米粒子。1947 年, Smigelskas 和 Kirkendall 等^[13]报导, 黄铜中铜和锌的界面在升高温度后发生了移动, 原因是两者具有不同的扩散速率。这种现象现在称为 Kirkendall 效应。目前, 使用这种方法合成出的空心纳米粒子有 Co_3S_4 ^[3]、 CoO ^[3]、 ZnO ^[14]、 Cu_7S_4 ^[15]等。此法的优点是操作方便, 得到的空心结构比较清晰、完整。在文献^[15]中, 作者以 Cu_2O 为前驱体, 加热后与硫脲反应, 制备出 Cu_7S_4 的空心十八面体。本工作以乙酸

收稿日期: 2007-12-25。收修改稿日期: 2008-03-21。

浙江省自然科学基金(No.Y405131)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wcg3544@sina.com; Tel: 13071896387; 0571-87952477

第一作者: 王辰光, 男, 35 岁, 讲师, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料的制备与性质研究。

铜为铜源,首先制备出球形 Cu_2O 纳米粒子,然后让其与 Na_2S 在室温条件下反应制备出球形 Cu_7S_4 纳米粒子。同时还以 Ag_2O 纳米粒子为前驱体,与硫脲反应得到粒度很细的空心 Ag_2S 纳米粒子。两种氧化物硫化反应的难易程度不同,本工作结合一些热力学数据作了理论上的探讨。

1 实验部分

1.1 Cu_2O 纳米粒子、部分空心纳米粒子和 Cu_7S_4 空心纳米粒子的制备

取 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸铜溶液,加入 0.1 g PEG(聚乙二醇, $M_w=20\ 000$)。搅拌,完全溶解后加入 3~4 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,立刻生成深蓝色的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。搅拌 5 min 后,加入 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液,体系的颜色逐渐转变成桔黄色,此过程持续时间约 20 min,与温度有关。反应温度一般在 $20\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。然后按照乙酸铜与 S^{2-} 离子的物质的量之比为 2:0.5,加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液 2.5 mL,溶液颜色很快变暗,有黑色物质生成。搅拌约 15 min 后,进行离心、分离、洗涤。此一过程完成后,再重复上述步骤,只是最后加入的 Na_2S 各不相同,分别按照乙酸铜与 S^{2-} 离子的物质的量之比为 2:1 和 2:3 加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液 5 mL 和 15 mL。最后分别进行离心、洗涤、制样、干燥。

1.2 Ag_2O 纳米粒子和 Ag_2S 空心纳米粒子的制备

称取 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)0.2 g 和 AgNO_3 0.17 g(1 mmol),放在一个 50 mL 的烧杯中,加入 20 mL 去离子水,搅拌完全溶解后,加入 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 5 mL,立刻生成黑色物质,但很快变成灰色。因为生成的 AgOH 很快分解成 Ag_2O 。搅拌 10 min 左右,按照 AgNO_3 与硫脲的物质的量之比为 2:3 的比例,加入硫脲 0.14 g(1.5 mmol)。粒子颜色逐渐变成黑色。搅拌 15 min 左右,离心、洗涤。重复上述步骤,只是用 Na_2S 溶液代替硫脲,也按照 2:3 的比例,加入 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液 5 mL。

1.3 仪器

D/max-rA 型 X-射线衍射仪(日本理学公司。 $\text{Cu K}\alpha_1, \lambda=0.154\ 06 \text{ nm}$,靶电压:40 kV,电流:40 mA,镍片滤波);JEM200CX 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司。高压 160 kV);FEI SIRTION-100 型场发射扫描电镜(加速电压 20 kV);KQ5200 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);78HW-3 型恒温磁力搅拌器(杭州仪表电机有限公司)。

2 结果与讨论

2.1 Cu_2O 和 Cu_7S_4 纳米粒子的晶形表征

图 1 是前驱体 A 和最后产物 B 的 XRD 图。与文献卡片(PDF No.78-2076)对照可确定 A 是属于立方晶系的 Cu_2O ,B 是属于斜方晶系的 Cu_7S_4 (PDF No.72-0617)。因为它们的衍射峰与文献上的几乎完全一致。在反应过程中,不同种类的原子进行重组,使得所属的晶系改变了。

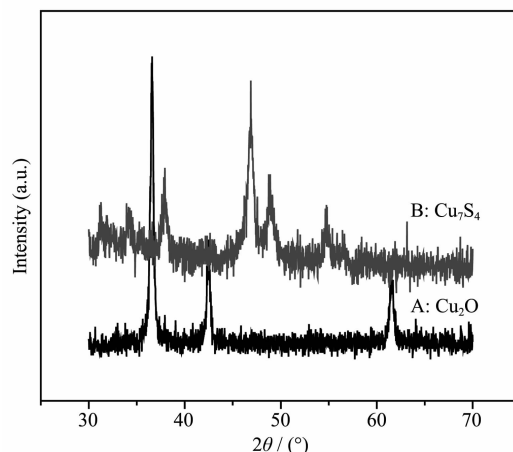
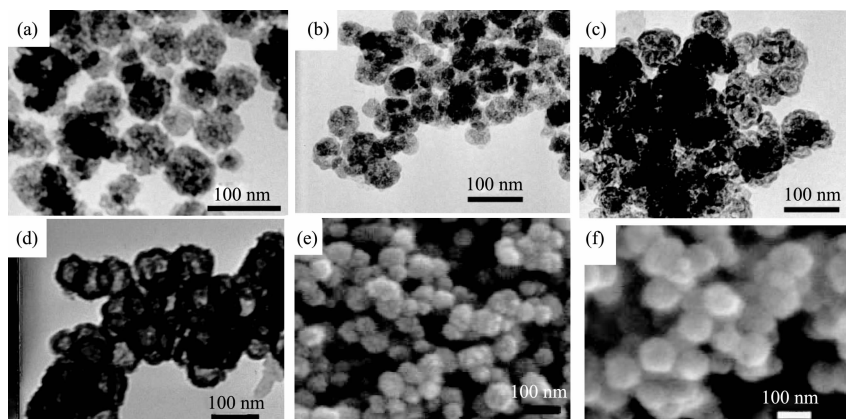


图 1 Cu_2O 和 Cu_7S_4 纳米粒子的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Cu_2O and Cu_7S_4 nanoparticles

2.2 乙酸铜与 Na_2S 不同的物质的量之比对产物空心程度的影响

图 2a 是 Cu_2O 纳米粒子的 TEM 图,2b 到 2d 是 Cu_2O 和不同物质的量的 Na_2S 反应所得产物的 TEM 图,2e 和 2f 是 Cu_2O 和空心 Cu_7S_4 纳米粒子的 SEM 照片。由各张图可知产物的大小和形貌与前驱体粒子的很相似:都是球形的。2a 是以醋酸铜为铜源制备的球形 Cu_2O 纳米粒子。2b 是 2:0.5 所得的产物,只有极少的粒子出现一小部分空心;2c 是 2:1 的产物,已出现空心,里面还有实心的部分,属于核壳结构;2d 是 2:3 的,粒子几乎完全成为空心的。从这些粒子空心程度的变化可以推测反应的机理。首先,反应是由外向内进行的。 S^{2-} 离子先与粒子最外层的 Cu_2O 微粒反应,形成一层 Cu_7S_4 的膜覆盖在上面。溶液中的 S^{2-} 离子不断扩散到这层膜上,里面的 Cu 原子由内向外向这层膜扩散。由于这层膜的阻隔, S^{2-} 离子和 Cu 原子都很难扩散到膜的另一侧,因此反应就集中在这层膜上进行。随着微粒的扩散,反应不断进行,粒子逐渐变成空心的。根据 Fick 扩散第一定律 $j = -D \frac{\partial c}{\partial z}$, (j : 扩散速率; D : 扩散系数; c : 浓



TEM: a: Cu_2O ; b: 2:0.5; c: 2:1; d: 2:3; SEM: e: Cu_2O ; f: 2:3

图2 Cu_2O 及其与不同物质的量的 Na_2S 反应所得产物的透射电镜照片(TEM, a~d)和扫描电镜照片(SEM, e, f)

Fig.2 TEM and SEM images of the nanoparticles prepared with different molar ratios between $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ and Na_2S

度; z :距离)^[16]当溶液中 S^{2-} 离子浓度较低时,扩散速率较慢,很快就达到了动态平衡,使其不能与粒子中的 Cu_2O 完全反应,结果形成部分空心。当 S^{2-} 离子浓度增加到一定数量,它的扩散速率比较快,能够不断向 Cu_2O 粒子内部扩散并使反应趋于完全,所以可形成完整的空心结构。

2.3 Ag_2S 空心纳米粒子的晶形表征

图3是 Ag_2O 与硫脲反应所得产物的XRD图。

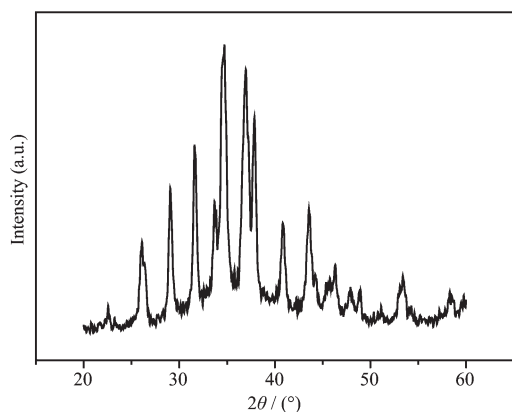


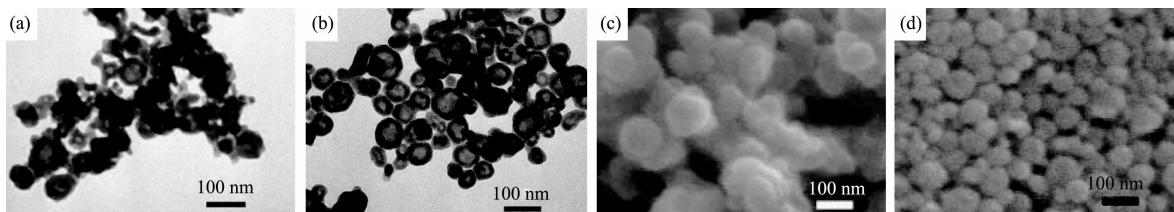
图3 Ag_2O 与硫脲反应产物 Ag_2S 的XRD图

Fig.3 XRD pattern of Ag_2S nanoparticles

与文献对照可知此空心纳米粒子是属于单斜晶系的 Ag_2S (PDF No.24-0715)。由于粒子很小(低于100 nm),使衍射峰有宽化现象,这与很多文献中记载的是符合的,也是纳米粒子的一个特性。

2.4 Ag_2O 纳米粒子分别与 Na_2S 溶液和硫脲反应的产物

图4中a是用 Na_2S 溶液与 Ag_2O 反应所得产物的TEM。空心的粒子很少,有些粒子近似球形,有些很不规则,大小也不均匀。b图是用硫脲与 Ag_2O 反应得到的产物,空心粒子占绝大部分,粒子的形状很规则,都是球形。粒子很小,大部分在50 nm以下,且大小均匀。根据溶液中晶体生长的一般规律^[17],晶体的生长速率总是随着溶液过饱和度的增加而变大,但是随着过饱和度的增大,要维持整个晶面具有相同的过饱和度是困难的,同时当过饱和度增大时,使杂质易于进入晶体,导致晶体均匀性的破坏,影响到晶体的生长形态。由此判断 Ag_2O 与 Na_2S 溶液的反应是相对很快的,短时间内生成大量的 Ag_2S 晶核,过饱和度增加,晶体的生长速率很快,不能得到形貌均一的晶体。与硫脲的反应相对



TEM: a: Ag_2S (product of the reaction between Ag_2O and Na_2S); b: Ag_2S (product of the reaction between Ag_2O and thiourea);

SEM: c: Ag_2O ; d: Ag_2S

图4 Ag_2O 与 Na_2S 溶液和硫脲反应所得产物的TEM和SEM

Fig.4 TEM and SEM images of Ag_2O and Ag_2S nanoparticles

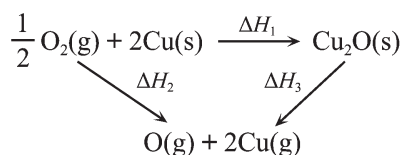
较慢。结合 Ag_2O 和 Ag_2S 的 SEM 可知,两者都是球形粒子。

3 理论探讨

Cu_2O 和 Ag_2O 是属于同一副族的金属氧化物,结构很相似^[18]。它们都能与 Na_2S 溶液和硫脲反应,但是反应的难易程度不同。 Cu_2O 与硫脲反应,需要加热到 70~80 °C,反应数个小时才行^[15]; Ag_2O 与硫脲在常温下能够顺利反应。 Cu_2O 与 Na_2S 溶液在常温下可温和反应, Ag_2O 与 Na_2S 溶液反应速度非常快。总结这些实验结果可得出结论: Ag_2O 比 Cu_2O 更容易发生这类反应生成空心纳米粒子。结构相似的物质发生同一种反应的难易程度是由各自的键能大小决定的。但是目前键能的数据比较缺乏,笔者尝试用一些热力学数据进行粗略计算。 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$: $\Delta H_f = -166.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$: $\Delta H_f = -30.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{O}(\text{g})$: $\Delta H_f = 247.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{Cu}(\text{g})$: $\Delta H_f = 341.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{Ag}(\text{g})$: $\Delta H_f = 289 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以上数据均引自文献^[19]。

根据物理化学的定义,物质的生成焓就是由最稳定单质生成它时反应的焓变。另一方面,由键能也可计算反应的焓变,即 $\Delta H_f = \varepsilon_{\text{反}} - \varepsilon_{\text{生}}$ 。

根据盖斯定律,设计下面的反应用于计算 Cu_2O 的键能。



$$\Delta H_1 = \Delta H_{f, \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} = -166.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = \varepsilon_{f, \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} - 0 = \varepsilon_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})}$$

(因为已是气态原子,所以键能为 0)

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_{f, \text{O}(\text{g})} + 2\Delta H_{f, \text{Cu}(\text{g})} - 0 = 247.52 + 2 \times 341.1 \\ &= 929.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = 1096.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

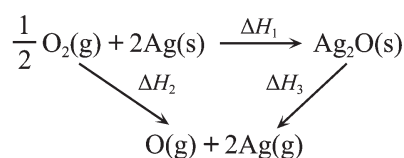
$$\varepsilon_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} = \Delta H_3 = 1096.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ 中存在 Cu-O-Cu 骨架^[18], 即 1 mol 的 Cu_2O 中存在 2 mol 的 Cu-O 键。

则每个键的键能

$$\varepsilon_{\text{平均}} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})} = 548.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理, 计算 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 中化学键的键能。



$$\Delta H_1 = \Delta H_{f, \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})} = -30.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = \varepsilon_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})} - 0 = \varepsilon_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_{f, \text{O}(\text{g})} + 2\Delta H_{f, \text{Ag}(\text{g})} - 0 = 247.52 + 2 \times 289 \\ &= 825.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = 856.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\varepsilon_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})} = \Delta H_3 = 856.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

每个 Ag-O 键的键能

$$\varepsilon_{\text{平均}} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})} = 428.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由计算结果可知, Ag_2O 中的平均键能比 Cu_2O 中的约小 28%。由此可以理解为什么 Ag_2O 比 Cu_2O 容易起反应。另外, 我们用这种方法还粗略计算了其它一些氧化物的平均键能, 如 MnO 、 ZnO 、 SnO 、 CdO 、 PbO 等, 发现它们的平均键能都比 Cu_2O 的大, 所以也可能与 Na_2S 溶液发生类似反应, 但是可能需要加热或其它一些辅助条件。

4 结 论

本文采用非模板法, 利用 Kirkendall 效应, 在室温条件下制备出两种硫化物的球形空心纳米粒子。前驱体粒子与 Na_2S 溶液的物质的量之比对产物空心化的程度有显著影响。硫化物必须达到一定值才能得到空心完全的纳米粒子。反应是从前驱体粒子的最外层开始, 与微粒的扩散速率有很大关系。过快的反应速率不能得到很好的空心粒子。两种氧化物发生这类反应的难易程度不同, 计算结果显示这取决于它们的键能。其它的结构相似的氧化物是否也能发生这类反应生成空心纳米结构有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Science*, **1998**, **282**:1111~1114
- [2] Sun Y, Xia Y. *Science*, **2002**, **298**:2176~2179
- [3] Yin Y, Rioux R M, Erdonmez C K, et al. *Science*, **2004**, **304**:711~714
- [4] Yang H G, Zeng H C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:5930~5933

- [5] Yang J, Qi L, Lu C, Ma J, Cheng H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:598~603
- [6] Chen J, Saeki F, Wiley B J, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**54**:73~75
- [7] Kim S W, Kim M, Lee W Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:7642~7643
- [8] Liang H P, Zhang H M, Hu J S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:1540~1543
- [9] Sun X, Li Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:3827~3831
- [10] Putlitz B Z, Landfester K, Fischer H, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:500~503
- [11] Duan S M, Wu Qs, Jia R P, et al. *J. Nanoparticle Research*, **2008**,**10**:525~529
- [12] Zhang D, Qi L, Ma J H. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:1499~1502
- [13] Smigelskas A D, Kirkendall E O. *Trans. AIME.*, **1947**,**171**: 130~142
- [14] Liu B, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:16744 ~ 16746
- [15] Cao H L, Qian X F, Wang C. J. *Am. Chem.Soc.*, **2005**,**127**: 16024~16025
- [16] Cussler E L, Translated by WANG Yu-Xin(王宇新), JIANG Zhong-Yi (姜忠义). *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems* (扩散 流体系统中的传质(第二版)). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.8~10
- [17] ZHANG Ke-Cong(张克从). *Crystal Growth* (晶体生长). Beijing: Science Press, **1981**.85~86
- [18] Tetsuro Seiyama(清山哲郎), Translated by HUANG Min-Ming(黄敏明). *Metal Oxides and their Catalysis*(金属氧化物及其催化作用). Hefei: University of Science and Techology of China Press, **1991**.109~110
- [19] Jiangshu Teacher's College (江苏师范学院等合编). *Physical Chemistry*(物理化学(第二版)). Beijing: Peoples Education Press, **1980**.503~517