

油-水界面反应制备不同微/纳结构的系列金属硫化物

丁筛霞 张卫新* 杨则恒

(可控化学与材料化工安徽省重点实验室,合肥工业大学化工学院,合肥 230009)

摘要: 利用二硫化碳与水不混溶的特点,设计了油相为溶有单质硫的二硫化碳溶液、水相为金属盐溶液的两相体系,在 100 °C 溶剂热条件下发生反应,制备出具有不同微/纳结构的系列金属硫化物,如 CdS、PbS 和 CuS 枝晶、ZnS 微米球和 Ag₂S 花生状纳米球结构等,证实了该合成方法具有通用性。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)等手段对产物进行成分与结构的表征,提出了油-水界面反应制备微/纳结构金属硫化物的可能机理,并用荧光分光光度计(PL)对产物的光学性质进行了研究。

关键词: 油-水界面;微/纳结构;金属硫化物;光学性质

中图分类号: O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1119-05

Preparation of Micro/nano Metal Sulfides by Reaction at Oil-water Interface

DING Shai-Xia ZHANG Wei-Xin* YANG Ze-Heng

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Anhui Key Laboratory of Controllable Chemical Reaction & Material Chemical Engineering, Hefei, Anhui 230009)

Abstract: A series of micro/nano metal sulfides such as CdS, PbS and CuS dendrites, ZnS microspheres, Ag₂S peanut-like nanospheres have been synthesized by the solvothermal reactions between metal salt aqueous solution and CS₂ solvent dissolved with sulfur at 100 °C. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and the optical properties were investigated through photoluminescence (PL) spectroscopy. The possible mechanism for preparing micro/nano metal sulfides at the oil-water interface is suggested.

Key words: oil-water interface; micro/nano structure; metal sulfides; optical property

半导体材料的尺寸和形貌的控制对于新型功能化器件的设计而言是一个巨大的挑战。因为材料的尺寸和形貌是影响其性能的关键因素,而材料性能的好坏又直接决定了其实际的应用水平。金属硫化物等三维组装的超结构材料(主要包括:多极聚集体^[1]、雪花状结构^[2]和枝晶结构^[3]等)因具有独特的大比表面积可供电荷、气体等传输而有利于进行快速电化学反应,在传感、电池和燃料电池等方面具有潜在的应用前景^[4-9],近几年来备受关注。金属硫化物三维组装结构报道的制备方法主要有:水热法^[10]、溶剂热法^[11]、超声法^[12]、微波法^[13]、表面活性剂法^[14]。

本文提出了油-水两相界面反应的方法制备系列微/纳结构金属硫化物。油-水两相体系有许多均相溶液所没有的特殊性质,这些性质已经被用在材料学^[15]、胶体科学^[16]和仿生学^[17]等领域。这些有机-无机溶液界面能够决定离子和原子经过晶体的传输行为及它们的外部环境,进而影响晶体的生长动力学^[18]。而且,由这些不互溶的液体所形成的界面(包括液滴的表面)非常有利于微米尺寸粒子的组装,粒子在界面上由于界面能减小等能量不平衡因素的影响而显得非常活跃,并迅速达到一个平衡的组装形式^[19]。因此,我们设计了油相为溶有单质硫的二硫化

收稿日期:2008-03-07。收修改稿日期:2008-05-08。

国家自然科学基金(No.20301005),合肥工业大学研究生科技创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wxzhang@hfut.edu.cn

第一作者:丁筛霞,女,29岁,博士研究生;研究方向:纳米材料与合成化学。

碳溶液、水相为金属盐水溶液的两相体系,于温度为 100 ℃溶剂热条件下,分别制得不同微/纳结构的系列金属硫化物:如 CdS、PbS 和 CuS 枝晶结构,ZnS 微米球和 Ag₂S 花生状纳米球结构等。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为国产分析纯试剂。

Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪(XRD)(Cu K α 辐射, Ni 滤波片滤波, $\lambda=0.15418$ nm, 操作电压为 40 kV, 电流为 80 mA, 扫描范围在 10°~70°, 闪烁计数测 X-射线强度); JEOL 7500B 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), 加速电压为 10 kV。为了增强导电性, 在样品表面喷了一层金膜; Hitachi H-800 型透射电子显微

镜(TEM), 加速电压为 200 kV; Hitachi F-4500 型荧光分光光度计(PL), Xe 灯提供激发光源 (Ex slit=2.5 nm, Em slit=2.5 nm)。

1.2 实验过程

将 0.2 g 单质硫粉加入到装有 5 mL CS₂ 溶液的高压釜中, 待所有的硫粉全部溶解后, 将 35 mL 0.1~0.2 mol·L⁻¹ 的金属盐水溶液也加入到高压釜中, 此时釜中形成了上层为金属盐水溶液、下层为溶解有单质硫的 CS₂ 溶液的油-水两相体系。将高压釜密封并置于烘箱中加热到 100 ℃, 在此温度下保持 12 h 后自然冷却。待冷却后将产物收集并用无水乙醇和蒸馏水分别洗涤数次, 在 60 ℃的烘箱中烘干备用。文中涉及的主要实验条件及结果见表 1。

表 1 产物的制备条件与表征结果

Table 1 Experimental conditions and characterization results of the products

Sample No.	Metal salt / g	H ₂ O / mL	Ethanol / mL	S / g	CS ₂ / mL	Composition and morphology
1	Pb(NO ₃) ₂ (1.5)	35	0	0.2	5	PbS flower-like dendrite
2	Pb(NO ₃) ₂ (1.5)	25	10	0	5	PbS leaf-like dendrite
3	CdCl ₂ ·2.5H ₂ O(1.0)	35	0	0.2	5	CdS flower-like dendrite
	CdCl ₂ ·2.5H ₂ O(1.0)	25	10	0	5	Irregular morphology
4	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O(1.2)	20	0	0.2	20	CuS flower-like dendrite
5	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O(1.2)	25	10	0	5	CuS micro/nano spheres
6	Zn(AC) ₂ ·2H ₂ O(1.1)	35	0	0.2	5	ZnS microspheres
	Zn(AC) ₂ ·2H ₂ O(1.1)	25	10	0	5	ZnS microspheres
7	Ag ₂ SO ₄ (1.0)	35	0	0.2	5	Ag ₂ S peanut-like nanospheres

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 中 a~e 分别是用油水界面反应所制得的系

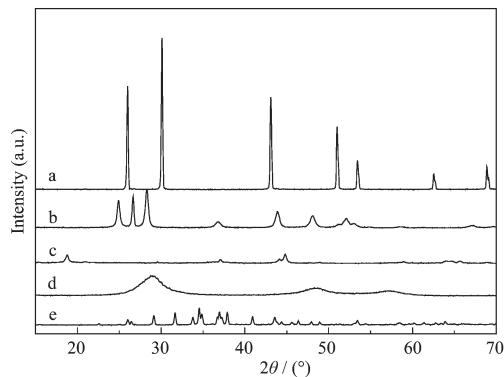


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) Sample 1(PbS), (b) Sample 3(CdS), (c) Sample 4(CuS), (d) Sample 6(ZnS), (e) Sample 7(Ag₂S)

列金属硫化物中的样品 1、3、4、6、7 的 XRD 图, 可分别指标化为立方相的 PbS(PDF NO.78-1900)、六方相的 CdS(PDF NO.80-0006)、六方相的 CuS(PDF NO.79-2321)、立方相的 ZnS(PDF NO.80-0020)、单斜相的 Ag₂S(PDF NO.14-0072)。

2.2 FE-SEM 和 TEM 分析

图 2(a-b)、d 和(e-g)分别是样品 1 的 FE-SEM、TEM 和 ED 照片, 图 2(a-b)表明样品 1 的形貌是由花状枝晶结构组成的, 这些花都有 4 个花瓣, 每个花瓣的长度大约为 1.5~5 μm, 且这些花瓣也都是由更小的结构组成的。图 2b 显示了其中一朵花的放大照片, 我们可以清楚地看到, 在上层四角花的正中间还有一朵纳米级的小四角花晶种 (如图中标示的箭头所示)。这样的结构在图 2a 中也有很多, 相似的结构也有报道, 如由三角花叠在一起的结构等^[20,13]。图 2d 为四角花的 TEM 照片, 其中多出的挨在一起的那两个花瓣应该是它下层的四角花所露出的, 就像图 2b

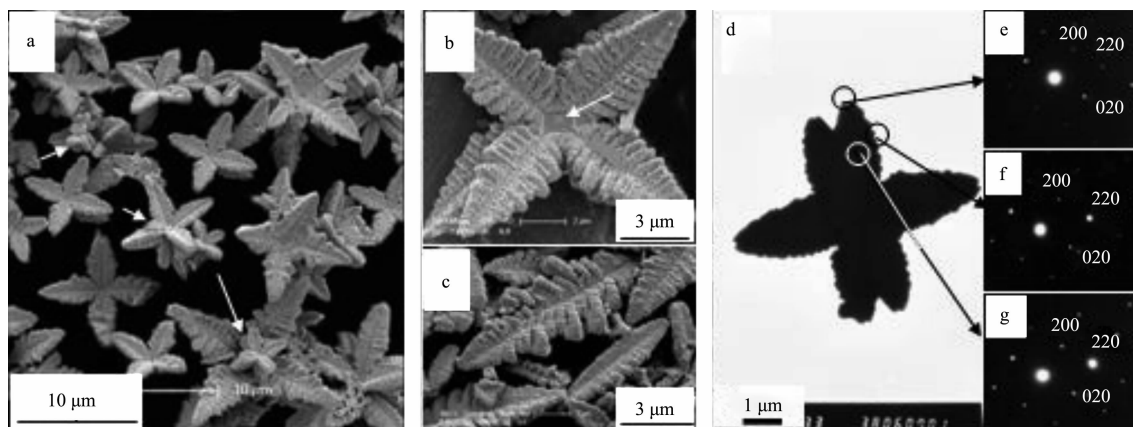


图 2 (a,b),(d)、(e~g)样品 1(PbS)的 FE-SEM、TEM、SAED 照片;(c)样品 2 (PbS)的 FE-SEM 照片

Fig.2 FE-SEM (a,b), TEM (d) and SAED (e~g) images of sample 1 (PbS); The FE-SEM image (c) of sample 2 (PbS)

那个角度拍下的照片。图 2e, f, g 是其中 1 个花瓣的顶端、边缘和中间部位的电子衍射(ED)照片,这 3 张 ED 照片都显示了同样的衍射斑点,且都可以准确指标化为立方相 PbS 的 (200)、(020)、(220)3 个晶面,也说明了图 2b 中的花是沿着[001]方向堆叠生长的。图 2c 为样品 2 的 FE-SEM 照片,是由 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 醇水溶液与 CS_2 反应所得的样品,样品几乎全都由树叶状枝晶结构组成,没有进一步组装成花状枝晶结构。这一反应中由于乙醇的存在使油水两相不再有明确的分界面,且使 CS_2 本身成为了反应所需的硫源,因而也没有形成像油-水界面反应那样所形成的四角花状枝晶。这说明油-水界面反应对于 PbS 花状枝晶结构的形成是有帮助的。

同样,由这种油-水界面反应我们还制备出了一

系列微/纳结构的金属硫化物。图 3 分别是样品 3 的 FE-SEM(a,b)照片和样品 4 的 TEM(c)照片。样品 3 是六方相的 CdS,它的形貌主要是玫瑰花状的组装结构,其叶片的尺寸大约在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,而整个玫瑰花状的组装结构的尺寸为 $5\ \mu\text{m}$ 左右。图 3c 是六方相 CuS 的 TEM 照片,其形貌由雪花状的枝晶组成,其每一片叶子的长度大约为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。图 3d 为图 3c 中一个枝晶边缘的 ED 照片,图中的衍射斑点可指标化为六方相 CuS 的(006)、(102)晶面。对于这两种物质,如果不设计油-水界面这样的反应,而只由其金属盐醇水溶液与 CS_2 反应,所得产物中 CdS 没有规则形貌,而 CuS 则为球状结构(图 3e)。图 4a~d 分别是用这种油-水界面反应制备出的 ZnS 微米球、 Ag_2S 花生状纳米球、MnS 微米级空心球与 NiS_2 微米球。这充分说明

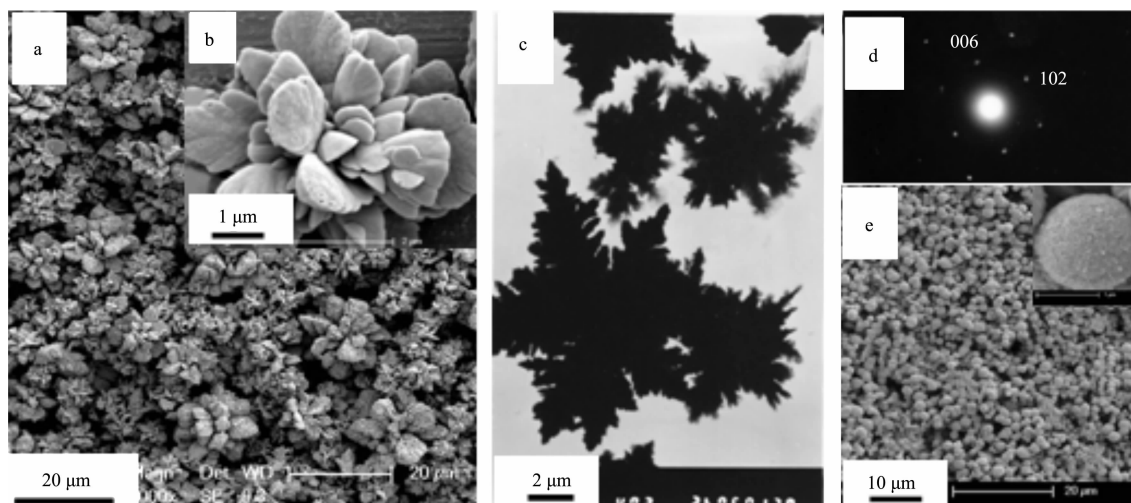


图 3 (a, b)样品 3(CdS)的 FE-SEM 照片;(c)样品 4(CuS)的 TEM 照片;(d)图 d 中枝晶边缘的 ED 照片;(e)样品 5(CuS)的 FE-SEM 照片,插图是相应的放大照片

Fig.3 FE-SEM images (a, b) of sample 3(CdS); The TEM image (c) of sample 4(CuS); The ED pattern (d) taken from the edge of the dendrite in Fig.3c; The FE-SEM image (e) of sample 5(CuS), and the inset is the high-magnification FE-SEM image

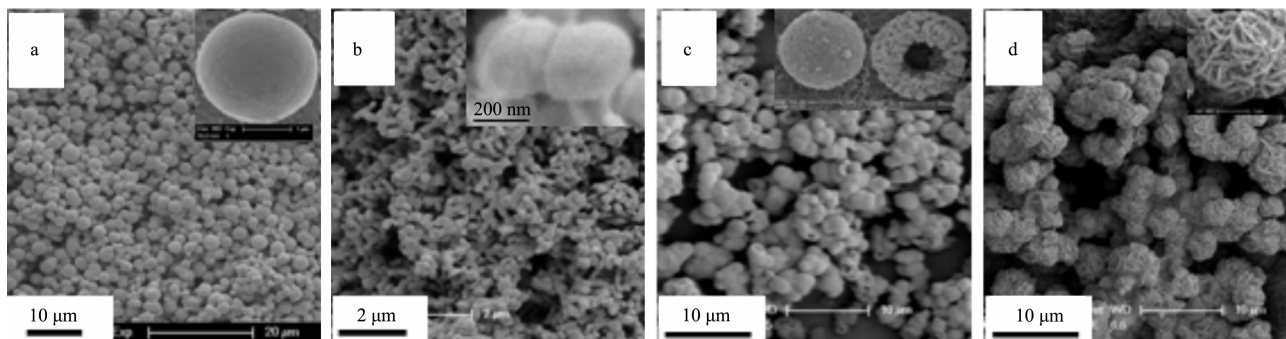


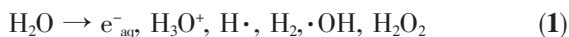
图 4 (a)样品 6 (ZnS)的 FE-SEM 照片;(b) 样品 7 (Ag₂S)的 FE-SEM 照片;(c-d)用油-水界面反应方法所制得的 MnS (c)、NiS₂ (d)样品的 FE-SEM 照片;插图是相应的放大照片。

Fig.4 FE-SEM images of (a) sample 6(ZnS), (b) sample 7(Ag₂S) and sample MnS (c), NiS₂ (d) prepared by the reaction at the oil-water interface. The insets in each image show the corresponding high-magnification FE-SEM images

了这种油-水两相界面反应,对于制备具有不同微/纳结构的金属硫化物是一个通用的方法。

2.3 机理讨论

图 5 给出了这种油-水两相界面反应的可能过程。单质硫受热时 S₈ 环打开,形成结构为两端带电子的不饱和硫原子链状自由基单体^[21],能提供空轨道。水为极性分子,受热时能够产生水合电子,这种水合电子能够在水与 CS₂ 溶液接触的界面处移向单质硫,使硫带负电荷^[22]。在极性溶剂中,金属离子和硫离子都有很强的溶剂化性质,因而更趋向于集中在油-水界面处^[23]。此时,在 CS₂ 与水溶液接触的界面处,带有负电荷的单质硫就会与金属离子发生反应形成金属硫化物。主要的反应方程式如下^[22]:



CS₂ 的沸点是 40 °C,当反应温度低于 40 °C时,

CS₂ 与水不混溶,仅存在两相接触的分界面,此时溶有单质硫的 CS₂ 溶液位于下层而溶有金属盐溶液的水溶液则位于上层。在溶剂热条件下,当温度超过 40 °C时 CS₂ 溶液开始沸腾,以分散的液滴形式与水溶液混合接触,这样接触面积增大,带有负电荷的单质硫就更易于与金属离子发生反应。所生成的金属硫化物纳米粒子在界面上,由于没有其它物质如表面活性剂的保护,就需要聚集到一起以降低表面能。另外,所生成的纳米粒子由于表面张力很大,当界面处的粒子数目越聚越多时,它们就需要通过粒子间的自组装生长达到一个稳定的状态^[24]。由这些不互溶的液体所形成的界面(包括液滴的表面)非常有利于微米尺寸粒子的组装生长^[25],且由于不同物质自身原子的空间排列影响,在所生成晶体的一些弱受限处就会产生取向外延成核生长,从而形成各种不同的微/纳组装结构^[26]。Zhang 等^[26]在油-水微乳液体系中制备出了鱼骨状 BaWO₄ 微/纳组装结构,也发现油-水界面有助于微/纳组装结构的生长。

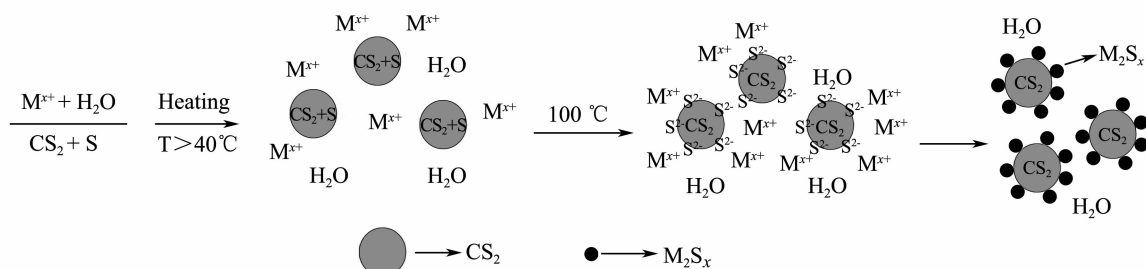


图 5 油-水界面反应制备金属硫化物的机理图解

Fig.5 Scheme of the reaction mechanism at oil-water interface for preparing micro/nano metal sulfides

2.4 光学性质

图 6 是样品 1(PbS)、3(CdS)、6(ZnS)、4(CuS)与 7 (Ag₂S)的荧光光谱图,它们的激发波长分别是 300、

235、320、370 与 320 nm,对应的发射波长约为 455.5、395、454、420 与 453 nm。这些微/纳结构的金属硫化物在短波长区内较强的发光性质使得他们在

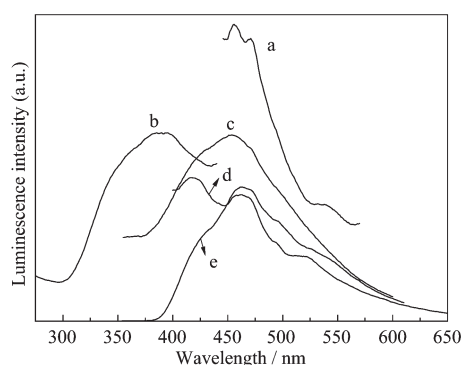


图6 样品的荧光光谱图:(a)样品1(PbS),
(b)样品3(CdS), (c)样品6(ZnS), (d)样品
4(CuS), (e)样品7(Ag₂S)

Fig.6 Photoluminescence spectra of (a)Sample 1(PbS),
(b)Sample 3(CdS), (c)Sample 6(ZnS), (d)Sample
4(CuS), (e)Sample 7(Ag₂S)

光学器件上将会有很好的潜在应用价值。其中,本文的 CdS 白菜状组装结构的发光峰位置(395 nm)比 Huang 等^[27]报导的 CdS 纳米球的发光峰位置(375 nm)红移了一些,这可能是由于本文中 CdS 组装结构的尺寸更大一些造成的。本方法所制备的 ZnS 微球的发光峰位置(453 nm)与 Peng 等^[28]报导的 ZnS 微球的粒径差不多,因此其发光峰位置也一致,但是比 Chai 等^[29]报导的 ZnS 微球的发光峰位置(508 nm)蓝移了一些,这可能是由于其粒径稍小引起的。

3 结 论

本文设计了一个通用的油-水界面反应的方法制备出了具有不同微/纳结构的系列金属硫化物。反应过程中的两相分别是:油相为溶有单质硫的二硫化碳溶液,水相为金属盐的水溶液。在 100 °C 溶剂热条件下,二硫化碳处于沸腾状态而以分散的液滴形式和水溶液充分混溶形成一个能让单质硫与金属离子充分接触并发生反应的油-水界面,由这些不互溶的液体所形成的界面(包括液滴的表面)非常有利于微米尺寸粒子的组装生长,从而形成各种不同的金属硫化物微/纳组装结构,主要包括: CdS、PbS 和 CuS 枝晶结构、ZnS 微米球和 Ag₂S 花生状纳米球结构等。

参考文献:

[1] Mokari T, Rothenberg E, Popov I, et al. *Science*, **2004**,**304**: 1787~1790

[2] Liu Q, Gao F, Komarneni S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**: 54~55
 [3] ZHANG Yun-Xia(张云霞), WU Yu-Cheng(吴玉程), XIE Ting(解挺), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**12**:1861~1864
 [4] Weissman J M, Sunkara H B, Tse A S, et al. *Science*, **1996**, **274**:959~963
 [5] Holtz J H, Holtz J S W, Munro C H, et al. *Anal. Chem.*, **1998**,**70**:780~791
 [6] Ghosh S, Inganas O. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**:1214~1218
 [7] Rolison D R, Dunn B. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:963~980
 [8] Liu Y, Zha S, Liu M. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**:256~260
 [9] Shin H C, Liu M L. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:5460~5464
 [10] Wang Q Q, Xu G, Han G R. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(8)
 [11] Zhang W Q, Yang Q, Xu L Q. et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**: 3383~3388
 [12] Zhao P T, Chen G E, Hu Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **2007**, **303**:632~637
 [13] Ni Y H, Liu H J, Wang F, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2004**, **39**(3):200~206
 [14] Zhao N N, Qi L M. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**:359~362
 [15] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. *Nature*, **2005**,**437**:121~124
 [16] Velev O D, Nagayama K. *Langmuir*, **1997**,**13**:1856~1859
 [17] Kuang D, Xu A W, Fang Y P, et al. *J. Cryst. Growth*, **2002**, **244**:379~383
 [18] Mann S, Ozin G. A. *Nature*, **1996**,**382**:313~318
 [19] (a) Dinsmore A D, Hsu M F, Nikolaides M G, et al. *Science*, **2002**,**298**:1006~1009
 (b) Zheng L Z, Li J H. *J. Phys. Chem. B.*, **2005**,**109**:1108~1112
 [20] Zhou G J, Lu M K, Xiu Z L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:6543~6548
 [21] CHANG Tai-Hua(常太华), WANG Ming-Lu(王明录), HUANG Luo-Juan(黄洛娟), et al. *Tire Industry (Luntai Gongye)*, **2003**,**23**:78~80
 [22] Hu Y, Chen J F, Chen W M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**,**14**(4):383~386
 [23] Ge J P, Chen W, Liu L P, et al. *Chem. Eur. J.* **2006**,**12**, 6552~6558
 [24] Wang X, Peng Q, Li Y D. *Acc. Chem. Res.*, **2007**,**40**,635~643
 [25] Lin Y, Skaff H, Dinsmore A D, et al. *Science*, **2003**,**299**: 226~229
 [26] Zhang X, Xie Y, Xu F, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **274**:118~121
 [27] Huang J X, Xie Y, Li B, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**,**236**:382384
 [28] Peng Q, Xu S, Zhuang Z B, et al. *Small*, **2005**,**1**(2):216~221
 [29] Chai L L, Zhu Y C, Du J, et al. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**(10): 1324~1325