



超声法制备硫化铅/二氧化硅核壳结构亚微米粒子

耿庆芬^{1,2} 王晓鹏^{1,2} 张 霞^{2,3} 刘 刚^{*,1}

(¹ 中科院兰州化学物理研究所环境材料与生态化学发展中心, 兰州 730000)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(³ 中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

关键词: 硫化铅纳米粒子; 超声; 二氧化硅包覆; 核壳结构

中图分类号: O644.3; O614.43*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1497-07

Preparation of Lead Sulfide/Silica Core-Shell Structure Submicron Particles by Ultrasonic Method

GENG Qing-Fen^{1,2} WANG Xiao-Peng^{1,2} ZHANG Xia^{2,3} LIU Gang^{*,1}

(¹Center for Eco-Materials and Eco-Chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(²Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(³The State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: One kind of well-defined lead sulfide nano-particles was synthesized according to the literature method and characterized by FE-SEM and XRD. Then, silica-coated lead sulfide submicron particles were prepared with the aid of sonication in a short time. TEM, XRD and XPS were used to observe and analyze the shape and structure of the as-prepared lead sulfide/silica core-shell submicron particles. The results indicate that the lead sulfide nano-crystallines are well coated by amorphous silica with adjustable thickness. After preparation of lead sulfide/silica composite particles, their fluorescence property was further studied.

Key words: lead sulfide nano-particles; ultrasonic; silica-coated; core-shell structure

0 引 言

纳米微粒具有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等导致纳米粒子的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于常规粒子,这就使得它具有广阔的应用前景。纳米结构材料的制备和性能探索吸引了物理学家、化学家、生物学家

和科技人员的广泛关注^[1-5]。PbS 是一种重要的直接带隙半导体材料,体块 PbS 的禁带宽度为 0.41 eV。由于具有相对较大的激子玻尔半径(18 nm)^[6],使得硫化铅在较大的颗粒或晶粒尺寸时即可出现量子尺寸效应。研究表明,PbS 纳米粒子具有许多特殊的性质,如具有优异的三阶非线性光学性质,可以用来做光开关器件^[7];PbS 量子点在近红外区域具有稳定高

收稿日期:2009-02-16。收修改稿日期:2009-06-30。

中国科学院“太阳能行动计划”专项资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gangliu@lzb.ac.cn

第一作者:耿庆芬,女,26岁,硕士研究生;研究方向:太阳能光热转换涂料。

效的发光特性,这一特性在通讯、热成像、生物成像和红外光学探测领域具有潜在的应用^[8]。

目前,已经合成出多种形态的 PbS 纳米晶,例如,通过单前躯体热分解制备立方形态的 PbS 微米晶和多角的 PbS 纳米晶^[9,10]。使用表面活性剂与聚合物相结合的模板合成不同形态的 PbS 纳米晶^[11,12]。采用表面活性剂与有机盐作为封端剂水热法制备 PbS 纳米/亚微米晶体^[13]。通过聚合物辅助的溶剂热方法制备 PbS 纳米线和纳米薄片^[14,15]。上述文献还对 PbS 晶体的形成机理给出了详细的解释。一般来讲,具有面心立方结构的晶体形状取决于沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向晶体的生长速率的比值 R 。当 R 值等于 1.73 时,可以形成完美的正八面体;当 R 值等于 0.58 时,可以获得完美的立方块。使用不同的表面活性剂和其它助剂来改变 R 值,可以获得不同形态的 PbS 纳米晶/微米晶。同时,反应物、反应物的物质的量比和实验条件等因素也是决定晶体形貌的关键因素。

由于硫化铅不稳定,尤其是硫化铅纳米粒子具有较高的表面能,稳定性更差,并且 Pb^{2+} 有毒,所以考虑在硫化铅纳米颗粒的表面包覆一层保护层,制备核壳结构的纳米粒子。本工作选择透明材料 SiO_2 做包覆层。在纳米颗粒表面包覆 SiO_2 壳层,文献已有很多报道。Marzán 等^[16]在金胶体表面先用氨丙基三甲氧基硅烷(APS)进行改性,增加其稳定性,再用硅酸钠处理,得到 Au/SiO_2 核壳结构,并用类似方法制备了 Ag/SiO_2 核壳结构^[17]。在此基础上,Graf 等^[18]作了某些改进:先在金胶体表面用聚乙烯吡啶(PVP)进行改性,增加稳定性;在氨水存在的条件下,水解四乙氧基硅烷(TEOS)得到 SiO_2 壳层。Yang 等^[19]则用氧化 $SiCl_4$ 的方法在 Sn 的表面制得了 SiO_2 壳层。以上制备方法操作步骤繁琐,反应时间很长(24 或 48 h 以上),使其应用受到了一定限制。

声化学处理已被证明是一种制备纳米新材料的十分有效的技术^[20]。超声的化学效应源于声空化,即液体中气泡的形成、生长和急剧崩溃。气泡的突然崩溃会产生局部热点,热点的瞬态温度约为 5000 K,压力约为 20 MPa,冷却速率为 $10^7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[21]。超声所产生的这些极端条件可以用来驱动许多化学反应,如氧化、还原、溶解和分解反应等。本工作采用超声的方法,通过 Stöber 法制备了硫化铅/二氧化硅核壳结构纳米粒子,为核壳结构纳米粒子的制备提供了一种操作简便,反应条件温和,耗时短并能方便地控制壳层厚度的方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

醋酸铅($Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$),分析纯,北京市红星化工厂;硫代乙酰胺(TAA),分析纯,国药集团试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,北京化学试剂有限公司;硫脲,分析纯,天津市化学试剂一厂;氨水(25%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四乙氧基硅烷(TEOS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_n=24,000$),分析纯,进口分装;无水乙醇,分析纯,天津试剂有限公司。

KQ-500DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),超声功率 500 W,超声频率 40 Hz;JSM-6701F 型冷场发射型扫描电镜(FE-SEM 日本 JEOL 公司),加速电压 5.0 kV,样品在乙醇中分散;JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM 日本 JEOL 公司)加速电压 200 kV,样品在乙醇中分散;PHI-25702 型多功能电子能谱仪(XPS 美国物理电子学公司);D/Max-2400 型 X 射线粉末衍射仪(XRD 日本理学公司), $Cu \text{ K}\alpha$ 发射源($\lambda=0.15406 \text{ nm}$),Ni 滤波片,靶电压 40 kV,靶电流 60 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,积分计数方式,KI 探测器。F-4500 荧光分光光度计(FL 日立公司),室温下测定,样品形态为固体粉末。

1.2 硫化铅纳米粒子的制备^[22]

将 3 mmol $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ 和 3 g CTAB 加入装有冷凝管的圆底烧瓶中,然后加入 80 mL 去离子水,充分搅拌使其溶解。在持续搅拌下加热至 40°C ,并保持此温度。将 9 mmol TAA 溶于 20 mL 去离子水中,并由恒压滴液漏斗逐滴加入上述反应液中。在滴加过程中,反应混合物的颜色由无色逐渐变成黑色,滴加完毕后,继续升温至 105°C ,回流反应 12 h。离心分离出产物,用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 60°C 真空干燥 3 h。

1.3 硫化铅/二氧化硅核壳结构纳米微粒的制备

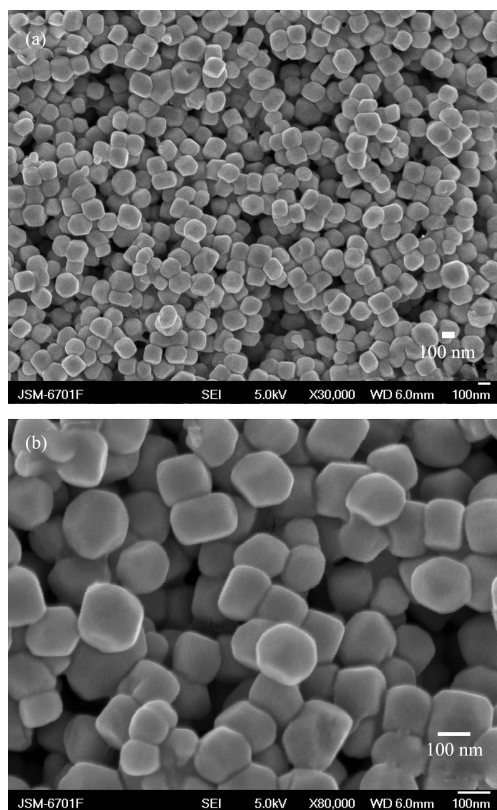
在 100 mL 锥形瓶中加入 0.1 g 纳米硫化铅(步骤 1.2 中制备)和 50 mL 无水乙醇,于超声波清洗器中超声 5 min,取出,2~3 min 后继续超声,如此操作若干次使硫化铅纳米粒子得以充分分散。向锥形瓶中加入 5 mL 氨水(25%)和 0.25 mL TEOS,继续超声反应 15 min(在超声的过程中未开启加热,起始温度为 20°C)。将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤数次(至

离心时上层清液的 pH 值约为 7), 最后用无水乙醇洗涤一次, 60 °C 真空干燥 3 h。

2 结果与讨论

2.1 硫化铅纳米粒子的表征

图 1 是参照文献方法制备的硫化铅纳米粒子的扫描电镜照片, 从图中可以看出得到的是去角立方体形硫化铅纳米粒子。纳米粒子表面光滑, 单分散性好, 未出现明显的团聚现象, 去角立方体的边长约为 70~80 nm。



(a) $\times 30\,000$ magnification; (b) $\times 80\,000$ magnification

图 1 去角立方体形硫化铅纳米粒子 FE-SEM

Fig.1 FE-SEM images of truncated PbS nanocubes

对制得的去角立方体形硫化铅纳米微粒进行 XRD 分析(图 2)。在衍射图上, 26.88°、30.08°、43.62°、50.90°、53.48°、62.42°和 68.72°处出现衍射峰, 分别对应于 PbS 立方晶系的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)和 (331)晶面。XRD 图与标准卡片 PDF NO.05-0592 一致, 表明产物为面心立方结构的硫化铅。图中可以看出衍射峰较为尖锐, 可以认为产物结晶比较完整。

在制备纳米硫化铅的过程中, 若改变表面活性剂的种类和硫源, 则会得到不同形貌的硫化铅纳米

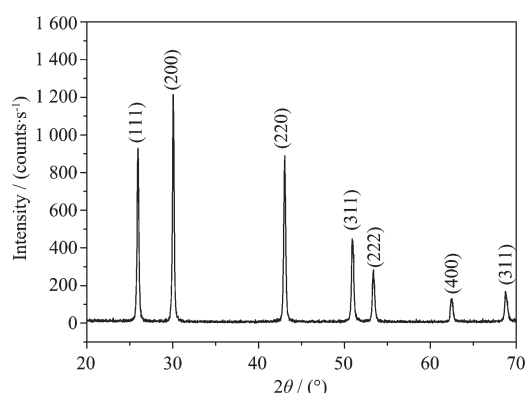


图 2 去角立方体形纳米硫化铅的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of truncated PbS nanocubes

粒子。例如, 以 3 g 聚烯吡咯烷酮(PVP, MG=24,000)为表面活性剂, 硫脲为硫源, 试剂配比和反应条件与实验步骤 1.2 相同, 会得到另一种多面体形的硫化铅纳米粒子, 如图 3 所示。关于表面活性剂和硫源等因素对硫化铅纳米粒子形貌的影响将在以后的工作中做进一步研究, 希望能得到具有独特形貌的纳米粒子。

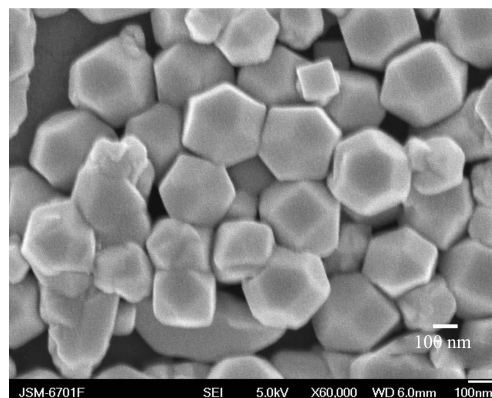
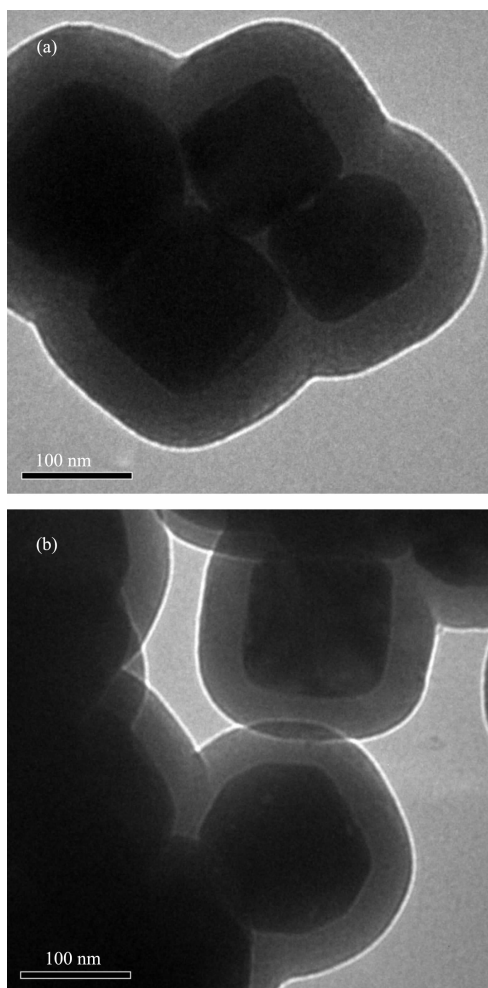


图 3 多面体形硫化铅纳米粒子 FE-SEM

Fig.3 FE-SEM image of polyhedron-shaped PbS nano-particles

2.2 硫化铅/二氧化硅核壳结构的表征

图 4 为加入 SiO₂ 的前驱体前超声分散时间为 15 min 的条件下制备的二氧化硅包覆去角立方体形纳米硫化铅形成的核壳结构的 TEM 图片。从图中可以看出, 用超声法成功得到了 PbS/SiO₂ 核壳结构粒子。图(a)为 TEOS 用量为 0.25 mL 时得到的核壳结构的 TEM 图片, 包覆层的厚度约为 55 nm; 图(b)为 TEOS 用量为 0.15 mL 时得到的核壳结构的 TEM 图片, 包覆层的厚度约为 45 nm。包覆层的厚度随着 TEOS 用量的增加而变厚。实验过程中发现, TEOS 的用量应控制在一定范围内, 用量过少会使 PbS 包



(a) 0.25 mL TEOS; (b) 0.15 mL TEOS

图 4 PbS/SiO₂ 核-壳结构 TEM(超声分散 15 min)

Fig.4 TEM images of PbS/SiO₂ Core-Shell Structure (ultrasonic dispersion time is 15 min)

覆不完全,用量过多时则会有未包覆在 PbS 上的 SiO₂ 生成。

从图 4 中可以看出制得的核壳结构的单分散性不好,出现了多个 PbS 核被 SiO₂ 壳层包在一起的现象。原因可能是加入 TEOS 前 PbS 核未被充分分散,因此,对加入 TEOS 前的超声分散时间进行优化,结果表明,超声分散 30 min 后再进行包覆(超声包覆的时间仍为 15 min),可以得到单分散性良好的核壳结构复合粒子。图 5 为所得核壳结构的 TEM(图 5a)和 FE-SEM(图 5b)图片。TEM 图片中显示了两个部分重叠在一起的粒子,但能清楚的看出他们是两个独立、完整的粒子,FE-SEM 图也较好地印证了核壳结构复合粒子的单分散性。对比图 5a 与图 4a 可以发现延长超声时间后,PbS 核的尺寸变小了,并且核的形状也由去角立方体形变为了球形,可见,超声波

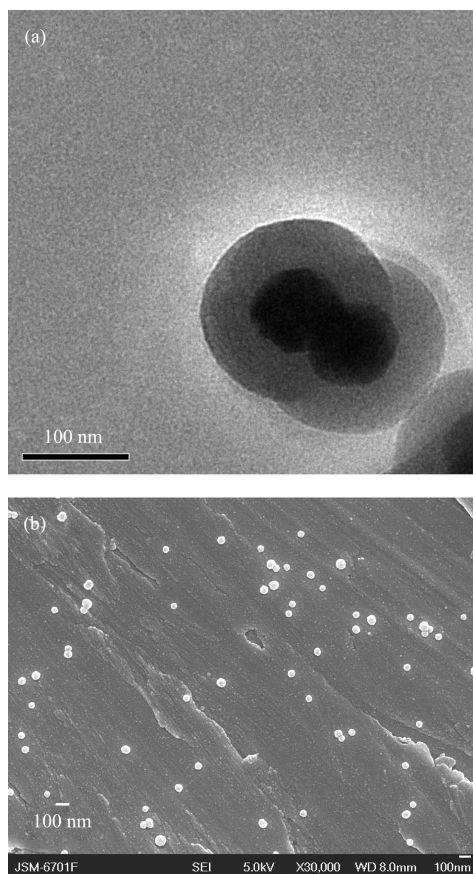
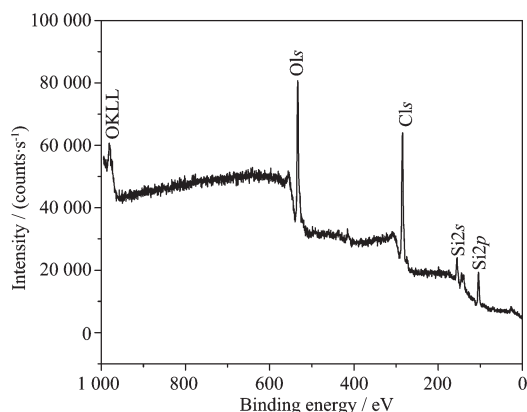


图 5 PbS/SiO₂ 核-壳结构 TEM(a)和 FE-SEM(b) (超声分散 30 min)

Fig.5 TEM(a) and FE-SEM(b) image of PbS/SiO₂ Core-Shell Structure particles(ultrasonic dispersion time is 30 min)

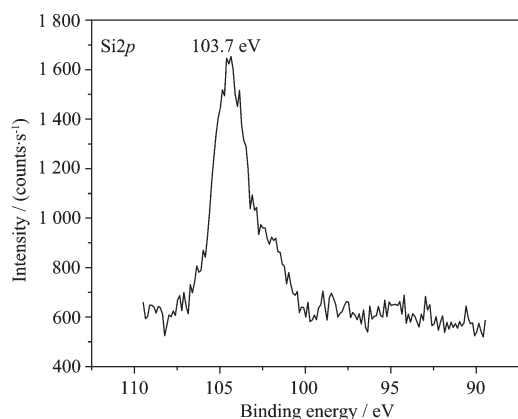
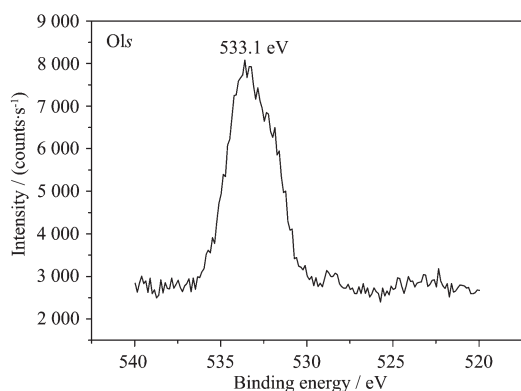
对 PbS 纳米粒子有一定的剥蚀作用。

为了进一步证明硫化铅/二氧化硅核壳结构粒子的结构和超声法对硫化铅纳米粒子的成功包覆,对该核壳结构进行了 XPS 分析(选用 TEOS 用量为 0.25 mL,超声分散时间为 15 min 条件下制备的 PbS/SiO₂ 复合粒子为分析对象,以下各分析方法同)。XPS 能测定表面层中相对含量在 0.1%以上的各个元素的种类和含量,各个元素都有自己的 XPS 特征峰,并构成各个元素固有的能谱图。XPS 的检测深度为 2~5 nm,从透射电镜图片(图 4a)可以看出,硫化铅纳米粒子外的包覆层厚度约为 55 nm,因此,理论上对样品进行 XPS 分析不应检测出 Pb 和 S 元素的特征峰。图 6 为核壳结构的 XPS 全谱图,很好地印证了这一点,图中只出现了 OKLL, O1s, Si2s, Si2p 和 C1s 峰,而没有 Pb4f_{7/2}, 4f_{5/2} 双峰和 S2p_{3/2}, 2p_{1/2} 双峰。因此可以得出结论:经超声包覆后,几乎所有的 PbS 纳米粒子都被很好地包覆,没有裸露的 PbS 粒子

图 6 PbS/SiO₂ 核壳结构亚微米粒子 XPS 全谱图Fig.6 XPS survey spectrum of PbS/SiO₂ Core-Shell structure submicron particles

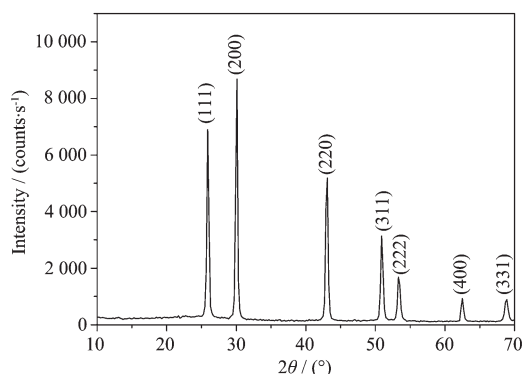
存在。

图 7, 图 8 分别为 SiO₂/PbS 中 Si2p 和 O1s 的 XPS 谱图。在 XPS 实验过程中, 样品表面因失去电

图 7 SiO₂/PbS 核壳结构亚微米粒子 Si2p 的 XPS 谱图Fig.7 Si2p XPS spectrum of the PbS/SiO₂ Core-Shell submicron structure submicron particles图 8 SiO₂/PbS 核壳结构亚微米粒子 O1s 的 XPS 图Fig.8 O1s XPS spectrum of the PbS/SiO₂ Core-Shell structure submicron particles

子而带正电荷, 为纠正静电荷对电子结合能测量带来的偏差, 选用污染碳的电子结合能(284.6 eV)进行定标。Si2p 与 O1s 的结合能分别为 103.7 eV 和 533.1 eV, 和已知文献中报道的 SiO₂ 的结合能: Si2p (103.6 eV)^[23-25], O1s(533.0 eV)^[24-26]相一致。由图 6, 7 和 8 可以确定纳米硫化铅颗粒被二氧化硅成功包覆。

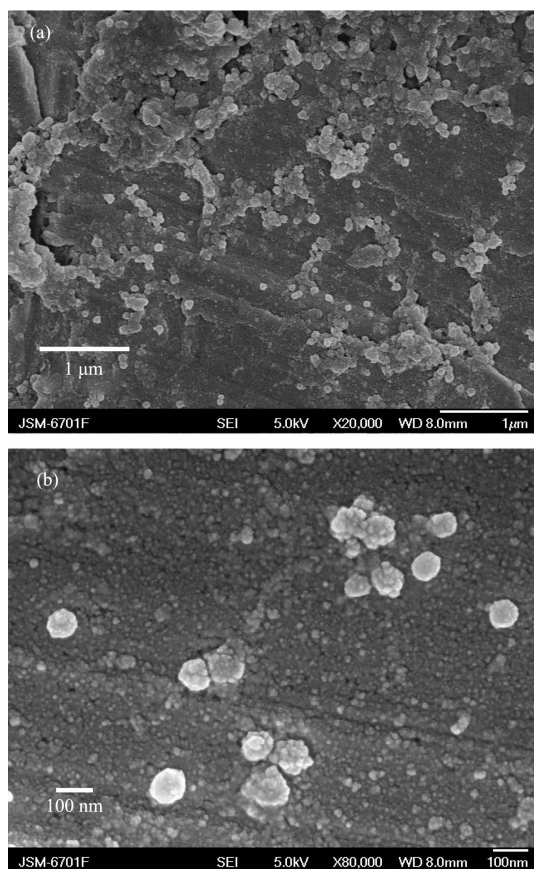
对 SiO₂/PbS 核壳结构纳米粒子进行 X 射线衍射分析。使用半峰宽和积峰宽分析处理 X 衍射峰形, 能获得样品的晶粒尺寸、晶胞参数、微应变等微结构, 并能对样品进行物相分析。图 9 为该核壳结构的 XRD 图, 图中没有 SiO₂ 的衍射峰存在; 同时, 该图在小角度范围内的基线不如图 2 平稳, 说明 SiO₂ 以无定形态包覆于去角立方体形纳米硫化铅的表

图 9 PbS/SiO₂ 核壳结构亚微米粒子的 XRD 图Fig.9 XRD pattern of PbS/SiO₂ Core-Shell Structure submicron particles

面, 形成核壳结构。

本工作在非超声条件下做了对比实验 (反应物用量同 1.3): 在 100 mL 锥形瓶中加入 0.1 g 纳米硫化铅(步骤 1.2 中制备)和 50 mL 无水乙醇, 于超声波清洗器中超声 5 min, 取出, 2~3 min 后继续超声, 如此操作若干次使总超声时间为 30 min。在搅拌条件下向锥形瓶中加入 5 mL 氨水(25%) 和 0.25 mL TEOS, 继续搅拌 15 min, 将产物离心分离, 并用蒸馏水洗涤数次(至离心时上层清液的 pH 值约为 7), 最后用无水乙醇洗涤一次, 60 °C 真空干燥 3 h。

此操作过程中出现的实验现象表明二氧化硅未能完全包覆在硫化铅纳米粒子上。比如, 产物离心后分成上下两层, 上层为白色, 下层为黑色, 可见有未包覆在硫化铅上的二氧化硅生成; 另一方面, 从产物的 FE-SEM 图片(如图 10 所示)中也可以看出有大量的不规则的二氧化硅颗粒生成。



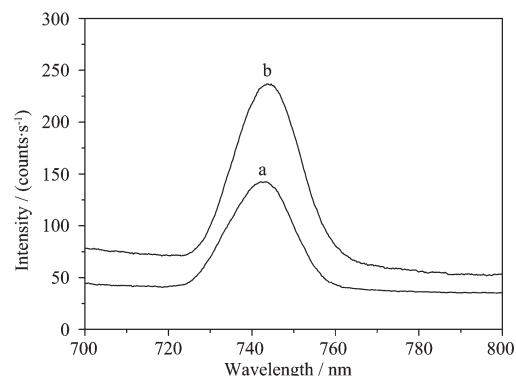
(a) $\times 20\,000$ magnification; (b) $\times 80\,000$ magnification

图 10 搅拌条件下包覆 PbS 纳米粒子所得产物 FE-SEM

Fig.10 FE-SEM images of products from coating PbS nano-particles with silica under the condition of stirring

2.3 硫化铅/二氧化硅核壳结构的荧光性能

本工作研究了硫化铅纳米粒子以及对其包覆后形成的核壳结构的荧光性能,激发波长为 498 nm。包覆 SiO_2 前,硫化铅纳米粒子在 742 nm 处有明显的荧光发射峰(如图 11a 所示),荧光相对强度为 142。包覆一层 SiO_2 (厚度约为 45 nm,即图 4b 所对应的样品)后的硫化铅纳米粒子,在 745 nm 处有一荧光发射峰(如图 11b 所示),其相对强度为 237。与包覆前相比,核壳结构的最大荧光发射峰的波长红移了 3 nm,并且荧光强度提高了将近 1 倍。其原因可能是包覆一层 SiO_2 后一方面阻止了 PbS 表面缺陷所引起的电子-空穴复合,从而减少了无辐射跃迁的几率;另一方面表面的包覆也阻止了 PbS 价带电子发生无辐射俄歇光电离的可能性,从而进一步提高了 PbS 的发光效率;同时,从发射光谱可知,最大发射峰对应于 PbS 的表面结构陷阱态发射,当表



(a) truncated PbS nanocubes; (b) PbS/ SiO_2 Core-Shell Structure

图 11 纳米 PbS 包覆 SiO_2 前后的室温荧光发射谱

Fig.11 Room-temperature photoluminescence spectra

面包覆一层 SiO_2 壳后,表面陷阱态发生了一些变化,因而发射峰位置发生了红移。

3 结 论

利用超声法在硫化铅纳米粒子表面包覆了一层 SiO_2 ,通过透射电子显微镜、X 射线衍射和能谱分析,可以确定形成了无定形 SiO_2 包覆硫化铅的核壳结构亚微米粒子。 SiO_2 壳层的厚度可以通过改变 TEOS 的浓度来控制。超声法制备核壳结构复合粒子具有操作简单,耗时短,包覆效果好等突出优点。PbS/ SiO_2 核壳结构的荧光性能使其在未来光电材料的构建中具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Nirmal M, Brus L. *Acc. Chem. Res.*, **1999**,**32**:407~414
- [2] Alivisatos A P. *Science*, **1996**,**271**:933~937
- [3] Chan W C W, Nie S. *Science*, **1998**,**281**:2016~2018
- [4] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. *Science*, **1998**,**281**:2013~2016
- [5] Dutta A K, Ho T T, Zhang L Q, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:1042~1048
- [6] Machol J L, Wise F W, Patel R C, et al. *Phys. Rev. B*, **1993**,**48**:2819~2822
- [7] Yu B L, Gu Y Z, Mo Y L, et al. *Acta Physica Sinica*, **2000**,**49**:324~327
- [8] Medonald S A, Konstantatos G, Zhang S, et al. *Nature Mater.*, **2005**,**4**:138~142
- [9] Trindade T, O'Brien P, Zhang X M, et al. *J. Mater. Chem.*, **1997**,**6**:1011~1016
- [10] Lee S M, Jun W W, Cho S N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:11244~11245
- [11] Zhao X F, Yu J G, Cheng B, et al. *Collids Surfaces A*,

- 2005,268**:78~84
- [12]Zhao X F, Yu J G, Cheng B, et al. *J. Mater. Chem. Phys.*, **2007,101**:379~382
- [13]Ding B, Shi M M, Chen H Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **2009, 311**:1533~1538
- [14]Yu D, Wang D, Meng Z, et al. *J. Mater. Chem.* **2002,12**: 403~405
- [15]Yu D, Wang D, Zhang S, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003,249**: 195~200
- [16]Liz-Marzn L M, Giersig M, Mulvaney P. *Langmuir*, **1996,12**: 4329~4335
- [17]Ung T, Liz-Marzán L M, Mulvaney P. *Langmuir*, **1998,14**: 3740~37481
- [18]Graf C, Vossen D J, Imhof A, et al. *Langmuir*, **2003,19**: 6693~6700
- [19]Yang C S, Liu Q, Kauzlarich S M. *Chem. Mater.*, **2000,12**: 983~988
- [20]Wang S F, Gu F, Lü M K, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006,289**: 621~625
- [21]Suslick K S, Choe S B, Cichowlas A A, et al. *Nature*, **1991, 353**:414~416
- [22]Zhou G J, Lü M K, Xiu Z L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006, 110**:6543~6548
- [23]Klassson M, Berndtsson A, Hedman J, et al. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1974,3**:427~434
- [24]Nefedov V I, Gati D, Dzhurinskii B F, et al. *Zh. Neorg. Khim.*, **1975,20**:2307~2314
- [25]Barr T L. *Appl. Surf. Sci.*, **1983,15**:1~35
- [26]Kerkhof F P J, Moulijn J A, Heeres A. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1978,14**:453~466