

ZnIn₂S₄ 的制备及其表面活性剂辅助的形貌控制生长

魏清莲¹ 穆 帅¹ 严 亚¹ 吕 瑛¹ 康诗钊² 穆 劲^{*1}

(¹华东理工大学化学系, 上海 200237)

(²上海应用技术学院化学工程系, 上海 200235)

摘要: 采用湿化学合成路线以巯基乙酸为包覆剂, 水为溶剂制备了六方相 ZnIn₂S₄。应用能谱分析(EDS)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)和紫外-可见光谱对产物的组成、结构、形貌和光学性质进行了表征。结果表明, 所得到的 ZnIn₂S₄ 具有层状形貌。这些层状物是由 ZnIn₂S₄ 纳米粒子前驱体在热处理过程中聚集生长而成的。另外, 以 ZnIn₂S₄ 纳米粒子前驱体为起始原料, 借助表面活性剂的导向作用在固/液界面成功地实现了 ZnIn₂S₄ 的形貌控制生长, 得到了具有棒状、棒簇状、管簇状形貌的 ZnIn₂S₄。根据实验结果, 初步讨论了可能的表面活性剂辅助的 ZnIn₂S₄ 形貌控制生长的机制。

关键词: ZnIn₂S₄; 湿化学合成; 巍基乙酸; 表面活性剂; 形貌控制生长

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)02-0269-05

Preparation and Surfactant-Assisted Morphology-Controllable Growth of ZnIn₂S₄

WEI Qing-Lian¹ MU Shuai¹ YAN Ya¹ LÜ Ying¹ KANG Shi-Zhao² MU Jin^{*1}

(¹Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(²Department of Chemical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235)

Abstract: The ZnIn₂S₄ ternary compound with a hexagonal structure was prepared by the wet chemistry synthesis route using mercaptoacetic acid as capping agent and water as solvent. The composition, structure, morphology and optical properties of the product were characterized by means of energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet-visible spectra (UV-Vis). The ZnIn₂S₄ obtained shows the laminar shape. In addition, the morphology-controllable growth of ZnIn₂S₄ was successfully achieved at the solid/liquid interface using ZnIn₂S₄ nanoparticles precursor as initial materials with the aid of the surfactants as orienting agents. The rod-, rod-cluster- and tubule-cluster-shaped ZnIn₂S₄ were prepared. The growth mechanism for the shape controlling of ZnIn₂S₄ was discussed.

Key words: ZnIn₂S₄; wet chemistry synthesis; mercaptoacetic acid; surfactant; morphology-controllable growth

ZnIn₂S₄ 属于 II-III-VI₄ 族半导体材料, 具有立方尖晶石和六方相两种典型的结构。近年来, ZnIn₂S₄ 因具有独特的光电性质在电子和光学器件方面得到了广泛的应用。Vigil 等^[1-2]合成了具有低电阻的 ZnIn₂S₄ 样品, 并把它们用作异质结太阳能电池的窗口材料或用来制备 Schottky 二极管; Vaipolin

等^[3]对以 ZnIn₂S₄ 单晶为原材料制备的光敏器件的性质进行了研究; Lei 等^[4]报道了 ZnIn₂S₄ 的光催化活性。

传统的 ZnIn₂S₄ 制备方法是固相法和气相法。例如, Lappe 等^[5]通过封在石英管中的 ZnS 和 In₂S₃ 粉末在 750~850 ℃温度范围内进行的固态反应制

收稿日期: 2009-08-20。收修改稿日期: 2009-10-23。

国家高技术研究与发展计划项目(No.2009AA05Z101)。

*通讯联系人。E-mail:jinmu@ecust.edu.cn; 会员登记号:S060000183M。

第一作者: 魏清莲, 女, 41岁, 博士, 研究方向: 固体无机化学。

得了 3R 型 $ZnIn_2S_4$, Georgobian 等^[6]和 Romeo 等^[7]通过化学气相沉积的方法合成了六方相的 $ZnIn_2S_4$ 。但这些方法存在高温、高压、反应时间长等问题。为了克服上述缺点,人们对 $ZnIn_2S_4$ 的低温制备方法进行了探讨,如 Sriram 等^[8]通过共沉淀法在室温下得到了 $ZnIn_2S_4$ 的前驱体,然后将前驱体经 400~500 ℃焙烧后,制得了立方尖晶石结构的 $ZnIn_2S_4$ 半导体材料。Lei 等^[9]尝试了用水热法制备 $ZnIn_2S_4$ 三元硫化物。这些研究为低温制备 $ZnIn_2S_4$ 提供了实验依据。

最近的研究表明,在纳米材料的合成过程中添加充当结构导向剂的表面活性剂可以控制晶体的各向异性生长。例如,Xia 等^[9-10]采用 PVP 辅助的多元醇回流法制备了 Ag 和 Pb 纳米线;Murphy 等^[11-12]在含有 CTAB 的水溶液中制备了 Au 和 Ag 的纳米棒和纳米线;Johnson 等^[13]借助 CTAB 制备了金纳米棒。此外,以往的研究还表明溶剂等因素对纳米材料的形貌具有很大的影响,通过调整这些反应参数可以实现纳米材料的形貌控制生长^[14-15]。

因此,本文旨在建立一条简单的,低温水溶液制备 $ZnIn_2S_4$ 三元化合物的合成路线。同时,借助表面活性剂的导向作用实现 $ZnIn_2S_4$ 的形貌调控,并对表面活性剂的调控机理进行探讨。

1 实验部分

1.1 试 剂

硝酸锌,上海亭新化工试剂厂;硝酸铟,中国医药集团上海化学试剂公司;巯基乙酸,中国医药集团上海化学试剂公司;硫化钠,上海金山兴塔美兴化工厂;硫代乙酰胺(TAA),国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

本实验所用的表面活性剂有聚乙烯吡咯烷酮(PVP),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),十六烷基氯化吡啶鎓(CPC)和十二硫醇(DDLM)。它们都是从中国医药集团上海化学试剂公司购买,均为分析纯试剂。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 层状 $ZnIn_2S_4$ 的制备

室温下,量取 200 mL 二次蒸馏水,倒入 250 mL 三口烧瓶中,然后在搅拌下依次加入硝酸铟(0.9 mL,0.2 mol·L⁻¹),硝酸锌(0.4 mL,0.2 mol·L⁻¹)和巯基乙酸(6.5 mL,0.2 mol·L⁻¹)水溶液;继续搅拌 0.5 h 后加入硫化钠(2.5 mL,0.2 mol·L⁻¹)水溶液。反应 5 h,得到淡黄色透明溶液。后经减压浓缩,丙酮提取,洗涤和干燥步骤得到淡黄色的粉末样品。为了提高产

物的结晶性,我们将得到的粉末以 10 °C·min⁻¹ 的升温速度分别在 110 和 390 ℃下热处理 3 h。

1.3 表面活性剂辅助的 $ZnIn_2S_4$ 形貌控制生长

首先将玻璃基片分别在二次水、无水乙醇和丙酮中各超声清洗 30 min,然后,用二次水反复淋洗,烘干备用。将步骤 1.2 中所得到的粉末样品未经干燥重新分散在 8 mL 的乙醇中制得前驱体分散液。取 4 mL 前驱体分散液分别与 6 mL 浓度均为 0.1 mol·L⁻¹ 的 PVP、CTAB、CPC 和 DDLM 乙醇溶液混合,然后将这些混合溶液用匀胶机均匀涂敷在干净的玻璃基片上,在马弗炉中以 10 °C·min⁻¹ 的升温速度 390 ℃下热处理 3 h,得到目标产物。

1.4 表 征

样品的形貌通过透射电镜(日本 JEOL JEM-100CX II,100 kV)和扫描电镜(日本 JEOL JSM-6360 LV)进行观测。采用美国 EDAX FALCON EDX 能谱仪对产品的组成进行分析。粉末 X 射线衍射分析在日本理学 D/Max2550 VB/PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行,采用铜靶 $K\alpha$ 射线,管电压和管电流分别为 40 kV 和 200 mA。紫外-可见吸收光谱用上海 Unico UV-2102 型紫外-可见分光光度计测量。紫外-可见漫反射光谱以 $BaSO_4$ 为参比,用日本 Shimadzu UV-2450 型紫外-可见分光光度计进行测量。

2 结果与讨论

2.1 层状 $ZnIn_2S_4$ 的制备

图 1 示出以巯基乙酸为包覆剂, Na_2S 为硫源合

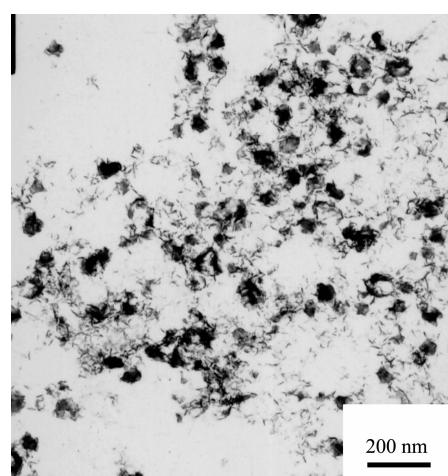


图 1 以巯基乙酸为包覆剂, Na_2S 为硫源合成的 $ZnIn_2S_4$ 纳米粒子前驱体的 TEM 照片

Fig.1 TEM image of the $ZnIn_2S_4$ nanoparticles precursor synthesized using mercaptoacetic acid as capping agent and Na_2S as sulphur source

成的产物的 TEM 照片。由图可见,所得产物的平均粒径约为 60~70 nm。

图 2a 示出经 110 ℃热处理之后产物的 SEM 照片。由图 2a 可以看到,产物是由一些尺寸不等的层状团聚体组成,说明巯基乙酸包覆的 ZnIn₂S₄纳米粒子前驱体在热过程中发生了团聚和生长,形成了

层状团聚体。

图 2b 和图 2c 示出经 390 ℃热处理后产物的 SEM 照片。由图可见,更高温度的热处理没有改变产物的层状形貌。经仔细观察一个规则的层状物(图 2c),可以发现它是由厚度约为 150 nm 的薄片组成,层与层之间的距离约为 150~300 nm。

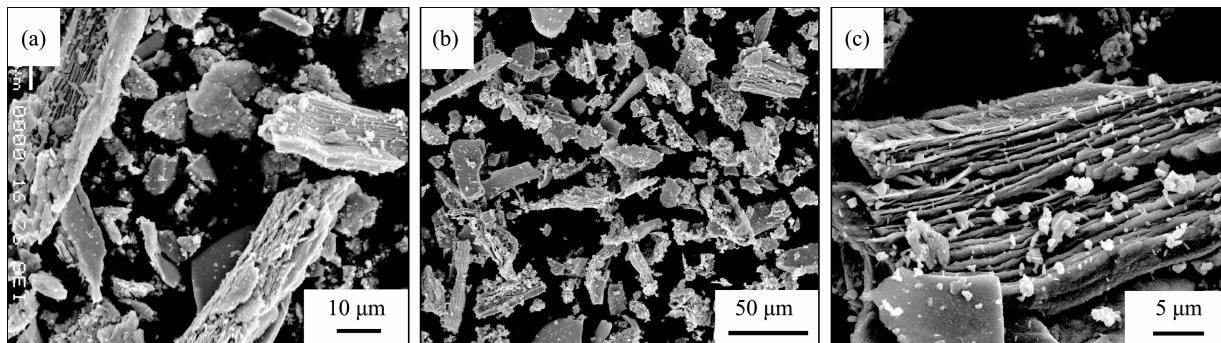


图 2 经(a) 110 ℃和(b,c) 390 ℃热处理 3 h 后 ZnIn₂S₄ 粉末的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the ZnIn₂S₄ powder annealed at 110 °C (a) and 390 °C (b, c) for 3 h

图 3 示出经 110 和 390 ℃热处理之后产物的 XRD 图。从图 3 可以看出,所有的衍射峰都可归属为六方相的 ZnIn₂S₄ (PDF No.49-1562) 的特征衍射峰。较高温度热处理之后,其衍射峰变强,表明样品的结晶性随热处理温度的升高而增强。

图 4 示出经 110 和 390 ℃热处理 3h 后 ZnIn₂S₄粉末的 EDS 图。由图可知,所得产物中含有 Zn、In、S 元素,且 Zn、In、S 的原子比约为 1:2:4,故产物是组成接近化学计量比的 ZnIn₂S₄。

综上所述,以巯基乙酸为包覆剂,硫化钠为硫源所得到产物经热处理后为具有层状形貌的六方相 ZnIn₂S₄。这些层状物是由 ZnIn₂S₄ 纳米粒子前驱体在热处理过程中聚集生长而形成的。

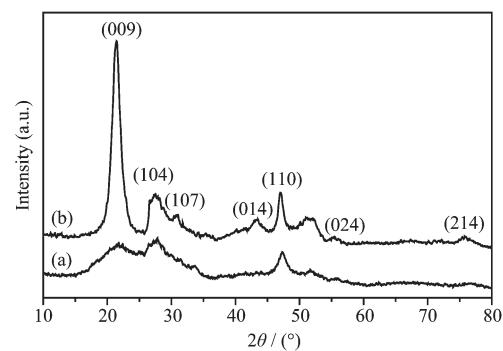


图 3 经(a) 110 ℃和(b) 390 ℃热处理 3h 后层状 ZnIn₂S₄ 粉末的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the laminar ZnIn₂S₄ powder annealed at 110 °C (a) and 390 °C (b) for 3 h

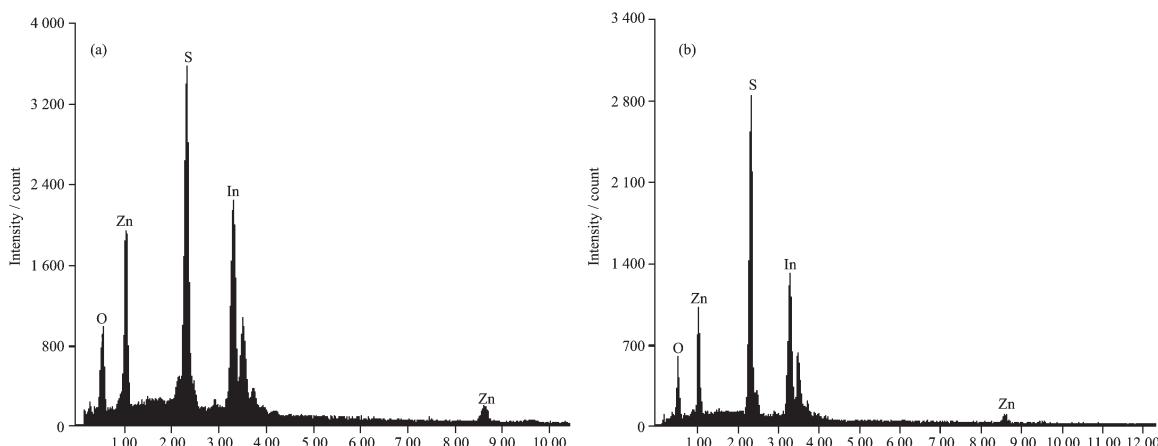


图 4 经(a) 110 ℃和(b)390 ℃热处理 3 h 后层状 ZnIn₂S₄ 粉末的 EDS 图

Fig.4 EDS patterns of the laminar ZnIn₂S₄ powder annealed at 110 °C (a) and 390 °C (b) for 3 h

图 5 示出在溶液中的 ZnIn_2S_4 纳米粒子前驱体及经热处理后层状 ZnIn_2S_4 粉末的紫外-可见光谱。从图 5a 可见, 溶液中 ZnIn_2S_4 纳米粒子前驱体的吸收带边位于 398 nm(3.12 eV)处。从图 5b 和图 5c 可以看出, 经热处理后固体样品的吸收带边红移至可见光区, 这是由于 ZnIn_2S_4 纳米粒子的团聚生长所致。

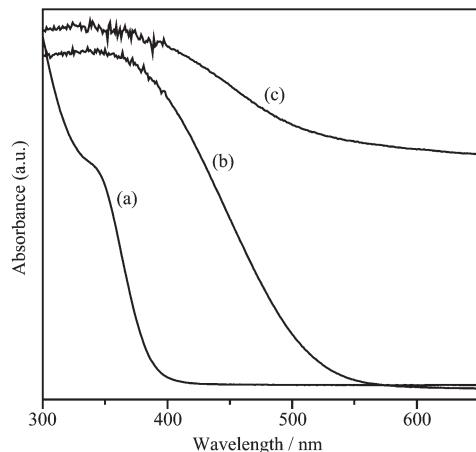


图 5 (a) 溶液中的 ZnIn_2S_4 纳米粒子前驱体的紫外-可见吸收光谱以及经(b) 110 °C 和(c) 390 °C 热处理 3 h 后层状 ZnIn_2S_4 粉末的紫外-可见漫反射光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectrum of the ZnIn_2S_4 nanoparticles precursor in solution (a), and UV-Vis diffuse reflectance spectra of the laminar ZnIn_2S_4 powder annealed at 110 °C (b) and 390 °C (c) for 3 h

2.2 表面活性剂辅助的 ZnIn_2S_4 形貌控制生长

图 6 示出在玻璃基片上由 PVP 和 DDLM 辅助生长的 ZnIn_2S_4 的 XRD 图。图中符号 H 代表六方相 ZnIn_2S_4 , 符号 C 代表立方相 ZnIn_2S_4 。由图可见, 由 DDLM 辅助生长的 ZnIn_2S_4 为六方结构 (PDF No.49-1562), 而由 PVP 辅助生长的 ZnIn_2S_4 的 XRD 图中出现了立方 ZnIn_2S_4 的衍射峰 (PDF No.48-1778), 说明在此条件下得到的 ZnIn_2S_4 由立方相和六方相组成。

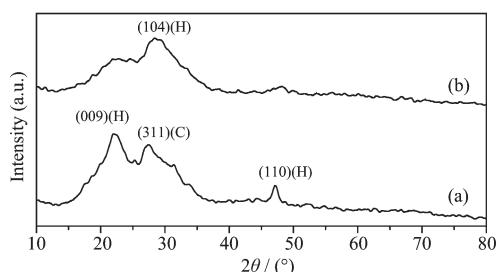


图 6 玻璃基片上(a) PVP 和(b) DDLM 辅助生长的 ZnIn_2S_4 的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the ZnIn_2S_4 grown up by the aid of PVP (a) and DDLM (b) on the glass substrates

图 7 示出在玻璃基片上由 CPC 和 CTAB 辅助生长的 ZnIn_2S_4 的 XRD 图。由图可见, 两个样品的主要衍射峰与六方 ZnIn_2S_4 的标准 XRD 图 (PDF No. 49-1562) 一致, 同时在 XRD 图中还观察到了立方相的衍射峰, 说明所得到的产物均为立方相和六方相共存的 ZnIn_2S_4 。

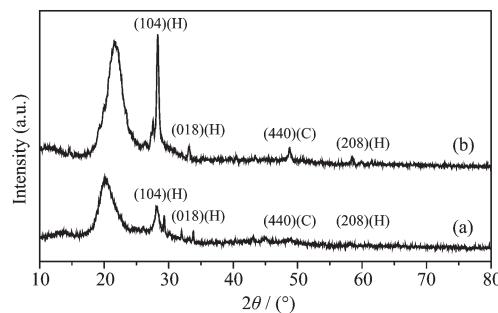


图 7 玻璃基片上(a) CPC 和(b) CTAB 辅助生长的 ZnIn_2S_4 的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of the ZnIn_2S_4 grown up by the aid of CPC (a) and CTAB (b) on the glass substrates

比较图 6 和图 7, 我们还可以观察到 CPC 和 CTAB 存在时所得到的样品的晶体结构与 PVP 和 DDLM 辅助生长的 ZnIn_2S_4 之间存在较大的差异。这可能是由于 CPC 和 CTAB 带有一定量的正电荷, 而 PVP 和 DDLM 基本上不带电荷。这可能导致它们在不同晶面上的吸附行为存在一定的差异, 诱使各晶面的生长速度有所不同。因此, 当表面活性剂辅助生长时, 各样品的优势晶面各不相同。

图 8 示出表面活性剂存在时所得 ZnIn_2S_4 的 SEM 照片。从图 8a 和图 8b 可以看出, 由 PVP 和 CTAB 辅助生长的产物都是棒状, 不同的是, 前者近似垂直于玻璃基片生长, 直径为 200~500 nm, 长度约为 1 μm ; 后者则近似平行于基片生长, 直径为 60~200 nm, 长度约为 1 μm 。由图 8c 可见, 由 CPC 辅助生长的 ZnIn_2S_4 的形貌表现为棒簇状, 其棒的直径约为 100 nm, 长度为 1~15 μm 。在 DDLM 存在的条件下 (图 8d), 所得 ZnIn_2S_4 的形状为管簇, 部分管的顶部为花状。导致形貌的差异确切原因现在还不清楚。以往的研究表明, 醇、硫醇等分子在固/液界面的作用下可以在固体表面形成形态各异的、具有高长径比的自组装体^[16-20]。我们推测可能是由以下几个因素共同作用所引起的:(1) 产物的晶相不同; (2) 表面活性剂胶束结构、形貌的不同; (3) 固/液界面效应。此外, 从图 8 还可以看出, 由这些表面活性剂辅助生长的 ZnIn_2S_4 形貌的共同特点是都具有较

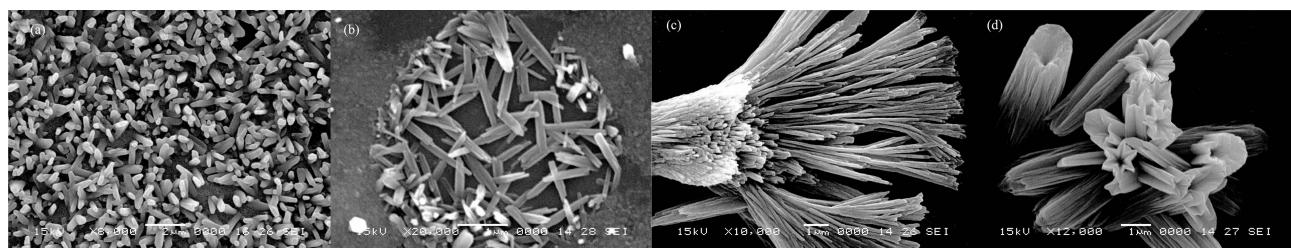


图8 在玻璃基片上不同表面活性剂控制生长的ZnIn₂S₄的SEM照片(a)PVP,(b)CTAB,(c)CPC,(d)DDLM

Fig.8 SEM images of the ZnIn₂S₄ grown up by the aid of PVP (a), CTAB (b), CPC (c) and DDLM (d) on the glass substrates

高的长径比。这可能是由于表面活性剂在固/液界面发生自组装,在固/液界面的作用下形成具有高长径比的组装体。在这些组装体诱导下,ZnIn₂S₄纳米粒子形成了具有高长径比的纳米粒子组装体。经高温热处理后,纳米粒子进一步聚集、融合形成了ZnIn₂S₄纳米棒、纳米棒簇等。有趣的是固/液界面和表面活性剂对于ZnIn₂S₄的控制生长都非常重要,二者缺一不可。我们的实验表明,当只使用表面活性剂作为模板时并不能得到图8所示形貌的ZnIn₂S₄。同样,不使用表面活性剂在固体基片上也没有观察到上述形貌。这些结果表明固体界面与表面活性剂之间可能存在某种协同作用,该协同作用是ZnIn₂S₄控制生长的关键。另外,表面活性剂分子在ZnIn₂S₄纳米粒子表面的吸附可能会导致其生长的各向异性,因此表面活性剂分子的导向作用对于高长径比ZnIn₂S₄的形成也可能具有一定作用。

参考文献:

- [1] Vigil O, Calzadilla O, Seuret D, et al. *Sol. Energy Mater.*, **1984**,**10**(2):139-143
- [2] Vigil O, Lopez S, Morris E, et al. *Solar Energy Mater.*, **1987**, **16**(4):315-318
- [3] Vaipolin A A, Nikolaev Y A, Rud V Y, et al. *Semiconductors*, **2003**,**37**(2):178-182
- [4] Lei Z, You W, Liu M, et al. *Chem. Commun.*, **2003**(17):2142-2143
- [5] Lappe F, Nitsche R, Niggli A, et al. *Z. Krist.*, **1962**,**117**:146-152
- [6] Georgobiani A N, Ilyukhina Z P, Tiginyanu I M. *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, **1982**,**16**(2):366-367
- [7] Romeo N, Dallaturca A, Braglia R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1973**,**22**(1):21-22
- [8] Sriram M A, McMichael P H, Waghray A, et al. *J. Mater. Sci.*, **1998**,**33**(17):4333-4339
- [9] Sun Y G, Xia Y N. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(11):833-837
- [10] Wang Y L, Herricks T, Xia Y N. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(8):1163-1166
- [11] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *Chem. Commun.*, **2001**(7):617-618
- [12] Murphy C J, Jana N R. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(1):80-82
- [13] Johnson C J, Dujardin E, Davis S A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**(6):1765-1770
- [14] LIU Yun(刘运), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), TAN Guo-Qiang(谈国强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:1772-1776
- [15] AN Chang-Hua(安长华), WANG Shu-Tao(王淑涛), LIU Chu-Ying(刘春英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:1143-1147
- [16] YIN Shu-Xia(殷淑霞), WANG Chen(王琛), LEI Sheng-Bin(雷圣宾), et al. *J. Chin. Electr. Microsc. Soc. (Dianzi Xianwei Xuebao)*, **2001**,**20**:124-127
- [17] Xu Q M, Wan L J, Wang C, et al. *Surf. Interf. Anal.*, **2001**, **32**:256-261
- [18] Lei S B, Wang C, Fan X L, et al. *Langmuir*, **2003**,**19**:9759-9763
- [19] YIN Xiu-Li(尹秀丽), WAN Li-Jun(万立骏), YANG Zheng-Yu(杨正宇), et al. *Chin. Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **2002**, **47**:106-108
- [20] DENG Wen-Li(邓文礼), YANG Lin-Jing(杨林静), WANG Chen(王琛), et al. *Chin. Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **1998**, **43**:449-457