

水油两相体系生物还原-化学沉淀耦合反应制备纳米二硫化锡

马兴泰 辛宝平* 吴 莹 陈 岗 吴 锋 陈 实*

(北京理工大学化工与环境学院北京市环境科学与工程重点实验室, 北京 100081)

摘要: 针对 Sn^{4+} 易于水解而难以在水相稳定存在的不利条件, 尝试了在水油两相体系中应用生物转化-化学沉淀耦合反应工艺制备 SnS_2 纳米材料。研究了水油两相体系制备 SnS_2 的优化条件, 并借助 XRD、SEM、EDS 表征了制备材料的结构、形貌和物相。研究表明, 生物水相 pH 值 7、水油两相反应温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 、油相 Sn^{4+} 与水相 SO_4^{2-} 之物质的量浓度比 1:2 的条件下有利于 SnS_2 的生成。制备的 SnS_2 为纳米片花瓣, 纳米片平均厚度约为 30 nm, 花状微晶直径约 1~5 μm , 纯度高, 无杂质。

关键词: SnS_2 ; 水油两相体系; 生物还原; 纳米微粒

中图分类号: O614.43·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0687-05

Preparation of Nano Sized SnS_2 by Coupling Reaction of Biological Reduction and Chemical Precipitation in Water-Oil Two-Phase System

MA Xing-Tai XIN Bao-Ping* WU Ying CHEN Gang WU Feng CHEN Shi*

(Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to avoid from the hydrolysis of Sn^{4+} in water phase in the synthesis of SnS_2 , the water-oil two-phase system was used to prepare the nano SnS_2 by the Coupling Reaction of Biological Reduction and Chemical Precipitation (CRBRCP) process. The optimum conditions for preparation of SnS_2 were studied, and the product was characterized by XRD, SEM, EDS. The results show that pH value of 7.0 for medium solution, 35 $^{\circ}\text{C}$ of culture temperature and molar ratio of 1:2 between Sn^{4+} in oil phase and SO_4^{2-} in medium were beneficial for SnS_2 preparation. The prepared SnS_2 using the water-oil two-phase system was petal shaped particles with diameter of 1~5 μm composed of nano-sheets with a thickness of about 30 nm.

Key words: SnS_2 ; nano particles; biological reduction; water-oil two-phase system

金属硫化物是无机材料家族中的重要门类, 在化学化工、国防军工、电子工业、石油工业、环境监测等领域都发挥着不可替代的作用^[1]。二硫化锡(SnS_2) 是一种 n 型半导体材料, 具有层状六方 CdI_2 晶体结构^[2], 宽带能隙约为 2.35 eV^[3]; 较宽的带隙使之具有良好的光学和电学特性^[4-6], 可用作全息记录及电转换系统材料^[7-8]、太阳能电池材料^[9]和锂离子电池的阳极材料等^[10-11]。

SnS_2 的广泛应用及其纳米材料的优良性能引

起了人们的普遍关注。近年来, 国内外研究者开发了很多纳米 SnS_2 的制备方法, 如化学气相传送法(CVT)和物理气相传送法(PVT)^[12-14], 化学气相沉积法^[15-16], 电化学沉积法^[17], 分子束取向附生法(MBE)^[18], 喷雾高温分解法^[19-20], 溶剂热法^[21], 固态反应法^[22], 机械化学法^[23], 元素直接反应法^[24]等。这些方法有的涉及高温高压的制备条件, 有的制备过程相当繁琐, 有时还要用到有毒气体 H_2S 。

生物还原-化学沉淀耦合反应工艺(CRBRCP),

收稿日期: 2010-11-15。收修改稿日期: 2011-01-10。

国家基础研究发展计划(No.2009CB220106)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xinbaoping@bit.edu.cn, csbit@bit.edu.cn

即将金属离子溶于生物培养液水相之中,生物还原产生的 S^{2-} 与金属离子发生耦合沉淀反应生成不同类型的纳米硫化物。笔者运用该工艺已在常温常压条件下成功制备了硫化锌、硫化镉和硫化铅纳米颗粒^[25-26]。 Sn^{4+} 离子在水相中极易水解的特性给 CRBRCP 工艺制备纳米 SnS_2 带来极大困难。本研究尝试在水油两相体系应用 CRBRCP 工艺制备纳米 SnS_2 获得成功。

将溶有 Sn^{4+} 的四氯化碳(油相)与溶有 SO_4^{2-} 的生物还原培养液(水相)分层置于同一反应器中,水相生物还原生成的 S^{2-} 与油相中 Sn^{4+} 在两相界面发生耦合沉淀反应,得以制备纳米 SnS_2 。本文研究确立了两相体系耦合制备纳米 SnS_2 的优化条件,表征了生成物质的结构和形貌,初步探讨了纳米 SnS_2 的生成机理。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化锡($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)、四氯化碳及其它生化试剂乳酸、酵母粉、 NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 、 KH_2PO_4 、 $CaCl_2$ 均为分析纯(购自北京化学试剂公司),所有用水均为去离子水。

1.2 实验装置

实验装置为 500 mL 具塞锥形玻璃瓶,如图 1 所示胶塞通过硬质玻璃管与一密封气球相连,以防止厌氧反应可能生成的气体造成锥形瓶破裂。

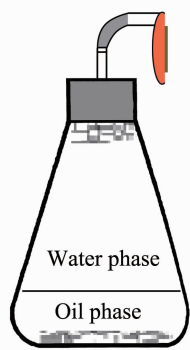


图 1 生物还原-化学沉淀耦合反应实验装置示意图

Fig.1 Set-up of coupling reaction for biological reduction and chemical precipitation

1.3 SRB 的富集和培养

硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)富集培养基组成:乳酸, 0.1 mol; Na_2SO_4 , 0.1 mol; NH_4Cl , 1 g; KH_2PO_4 , 0.5 g; $MgSO_4$, 0.5 g; $CaCl_2$, 0.1 g; 酵母粉, 0.5 g; 去离子水, 1000 mL; pH 值 7.0。取 5 g

采自北京市高碑店污水处理厂消化池厌氧污泥移入装满 SRB 富集培养液的反应装置中,置于 35 °C 恒温箱静止培养。每天手摇 3 次,每 10 d 用注射器取出 150 mL 上层液接入新鲜培养液中。随着转接次数增加,SRB 得以不断富集。经 40 d 富集培养后,每 10 d 取 50 mL 上层液接入 500 mL 新鲜培养液之中,作为 SRB 的日常保存和种子菌悬液使用。

1.4 纳米 SnS_2 的水油两相体系制备

S^{2-} 生成培养基组成:乳酸, 0.1 mol; Na_2SO_4 , 0.1 mol; NH_4Cl , 1 g; KH_2PO_4 , 0.5 g; $MgSO_4$, 0.5 g; $CaCl_2$, 0.1 g; 酵母粉, 0.5 g; 去离子水, 1000 mL; pH 值 7.0。分别配制 S^{2-} 生成培养基(水相)和溶有 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四氯化锡的四氯化碳液(油相),将 150 mL 油相和 325 mL 水相先后移入容积为 500 mL 的同一锥形瓶中,操作水相时贴壁缓慢加入以免扰动下层油相。随后向上层水相迅速接入 25 mL 已培养 10 d 的 SRB 种子培养液(浊度约为 150 NTU),盖塞密封后恒温培养。调节培养液 pH 值分别为 5.0、7.0 和 9.0,考察体系 pH 变化对 SO_4^{2-} 还原和 SnS_2 生成的影响;将水油两相体系分置于 25 °C、35 °C 和 45 °C,考察培养温度变化对 SO_4^{2-} 还原和 SnS_2 生成的影响;改变油相 Sn^{4+} 浓度分别为 0.0125、0.025 和 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,考察体系 Sn^{4+} 与 SO_4^{2-} 物质的量浓度比对 SO_4^{2-} 还原和 SnS_2 生成的影响。所有实验均做 3 次平行。

随着瓶内厌氧生物还原反应的进行,上层水相培养液中 SO_4^{2-} 残留浓度不断下降;两相界面处黄色的 SnS_2 沉淀逐渐生成并沉积于锥形瓶底部,定期取上层水样测定体系的 SO_4^{2-} 残留浓度。21 d 后耦合反应趋于完成,离心收集瓶底黄色沉淀 ($2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 20 min)。用四氯化碳和去离子水先后洗涤 5 次后,100 °C 真空干燥,收集干燥样品进行结构、组成和形貌分析。

1.5 反应过程和反应产物的测定和表征

用美国戴安公司 ICS-1500 型离子色谱仪测定培养液 SO_4^{2-} 残留浓度并计算 SO_4^{2-} 还原转化率。用 Shimadzu XD-D1 型粉末 X-射线衍射仪 ($Cu K\alpha$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 40 kV, 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$, 扫描速率 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) 进行产物的物相分析(XRD 分析)。用 X 射线能谱仪(Hitachi S-4800, 20 kV, Japan)进行产物的组分分析(EDS 分析)。用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, 20 kV, Japan)进行产物的形态形貌分析(SEM 分析)。

2 结果与讨论

2.1 水油两相体系制备 SnS_2 的优化条件研究

在 CRBRCP 的硫化物耦合制备体系中, SO_4^{2-} 一旦经生物还原生成 S^{2-} , 后者即迅速与沉淀离子发生反应形成纳米硫化物。由于硫化物沉淀的溶度积通常非常小, 可以认为所有的 S^{2-} 都转化为目标产物, 因此水相培养液中 SO_4^{2-} 的还原转化率能够反映产物收率。通过考察培养温度、培养液 pH 值以及体系 Sn^{4+} 与 SO_4^{2-} 浓度比对 SO_4^{2-} 还原转化率的影响, 确立水油两相体系制备 SnS_2 的优化条件。

两相耦合制备体系不同温度下 SO_4^{2-} 的还原转化率随培养时间的变化列于图 2。由图可见, 35°C 培养温度下 SO_4^{2-} 具有最大还原转化率, 21 day 后达 24.2%; 温度过高过低都导致 SO_4^{2-} 的转化率下降。这是由于 SRB 菌的最适生长温度为 $30\sim 37^\circ\text{C}$, 在此温度下 SRB 菌的活性最大, 故 SO_4^{2-} 的还原转化效率最高。

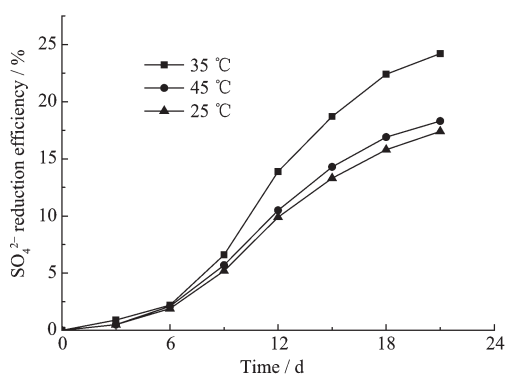


图2 两相耦合制备体系培养温度对 SO_4^{2-} 还原转化的影响

Fig.2 Influence of culture temperature on SO_4^{2-} biotransformation into S^{2-} and production of SnS_2 in water-oil CRBRCP process

与培养温度的影响模式相似, 在 $\text{pH}=7.0$ 的中性条件下 SO_4^{2-} 表现出最大的还原转化率, 过酸过碱 SO_4^{2-} 还原率都呈下降之势, 酸性条件尤甚(图 3)。从菌的生长情况来看, 过酸过碱确实导致上层培养液的浊度降低, 菌数减少。虽然 SRB 能够在 pH 值 $4.5\sim 9.5$ 范围内生存, 但其最适 pH 值为 $6.5\sim 7.5$ 。在 pH 值中性条件下, SRB 菌活性最强, SO_4^{2-} 还原率也最高。

两相耦合制备体系 Sn^{4+} 和 SO_4^{2-} 之不同物质的量浓度比条件下, SO_4^{2-} 的还原转化率随培养时间的变化列于图 4。由图可知, 油相 Sn^{4+} 浓度的增加显著

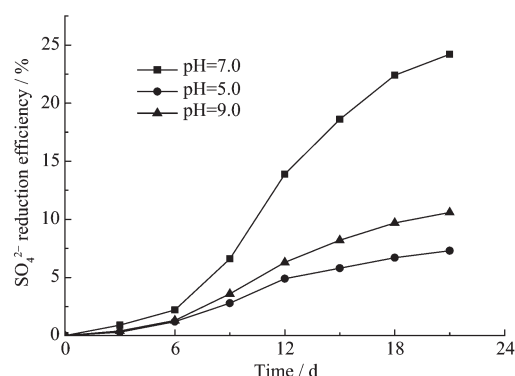


图3 两相耦合制备体系起始 pH 值对 SO_4^{2-} 还原转化的影响

Fig.3 Influence of pH value on SO_4^{2-} biotransformation into S^{2-} and production of SnS_2 in water-oil CRBRCP process

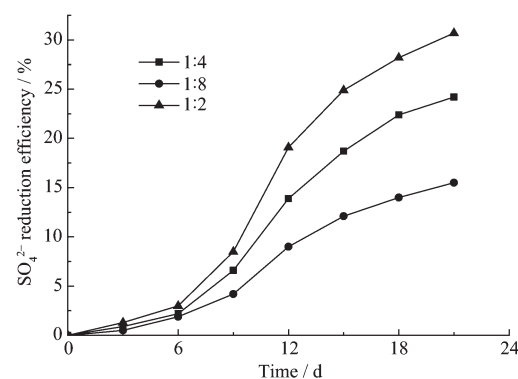


图4 两相耦合制备体系 Sn^{4+} 和 SO_4^{2-} 浓度比对 SO_4^{2-} 还原转化的影响

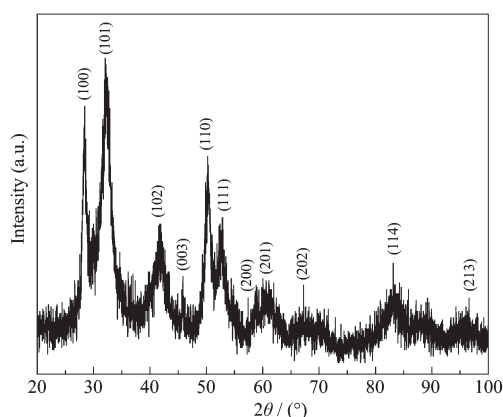
Fig.4 Influence of molar rate between Sn^{4+} and SO_4^{2-} on SO_4^{2-} biotransformation into S^{2-} and production of SnS_2 in water-oil CRBRCP process

促进了水相 SO_4^{2-} 的还原转化。当 Sn^{4+} 和 SO_4^{2-} 物质的量浓度比由 $1:8$ 提高至 $1:2$ 时, SO_4^{2-} 还原率由 24.2% 升至 30.7%。可以推断 Sn^{4+} 的浓度增加促进了 S^{2-} 的消耗和 SnS_2 的生成, 进而促进了 SO_4^{2-} 的还原转化。

2.2 两相体系生成 SnS_2 的物相、形貌和组成分析

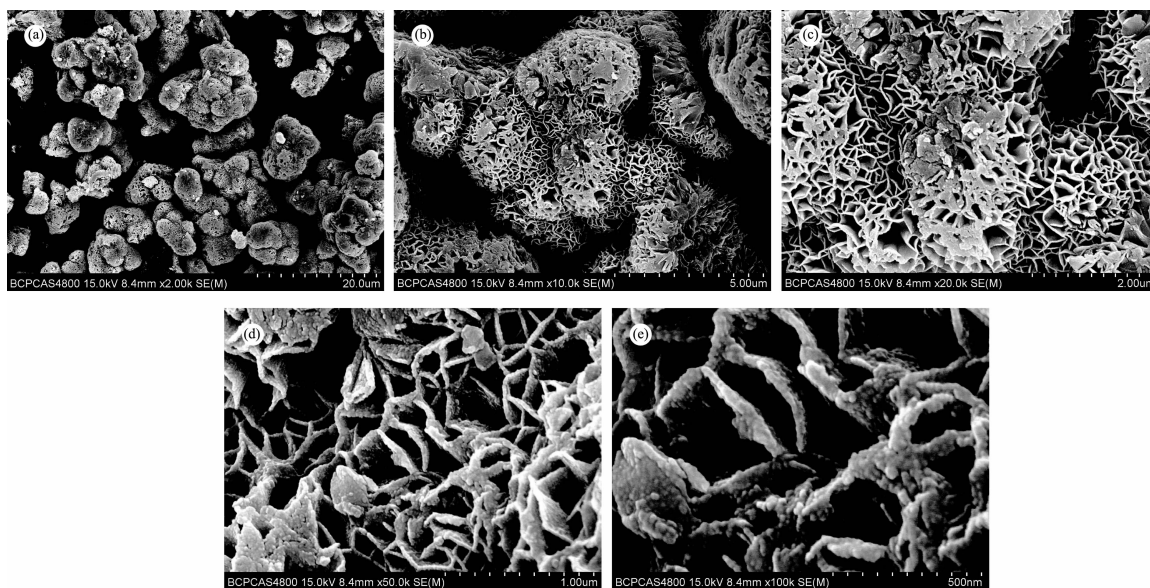
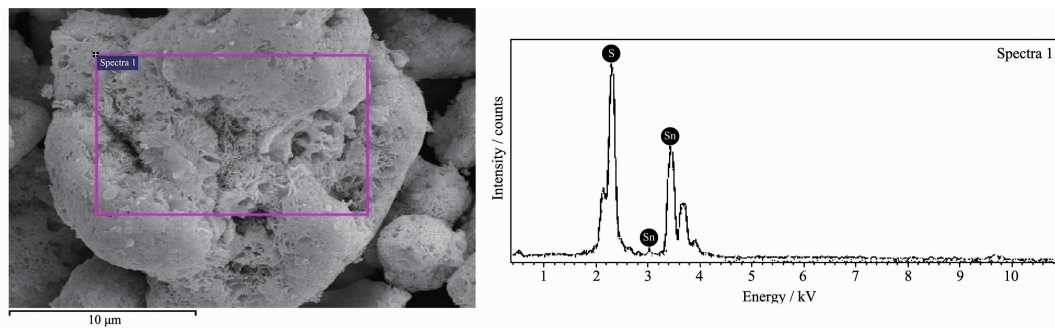
图 5 给出两相体系合成产物的 XRD 图。图中所有衍射峰与 XRD 标准 PDF 卡片(23-677)一致, 显示收获产物为纯相六方结构晶体 SnS_2 。根据晶胞参数公式计算, 晶胞参数为 $a=0.3642\text{ nm}$ 和 $c=0.5896\text{ nm}$, 与卡片给出的标准数据也基本一致。图中没有出现其他杂相峰, 表明产物不含杂质, 纯度很高。

从图 6(a)和 6(b)可以看出产物呈现花状微晶结构, 直径 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$, 花状微晶相互吸引聚集成更大直径的不规则颗粒, 花状微晶则由 SnS_2 纳米片自组装

图 5 两相体系生成 SnS_2 的 XRD 图Fig.5 XRD patterns of SnS_2 by two-phase CRBRCP process

生长而成。图 6(c)显示 SnS_2 花状微晶是由平均厚度为 30 nm 的纳米薄片组成。纳米薄片之间相互连接、缠绕和交叠,形成具有不规则孔洞的网状结构。由于具有很高的表面活性,在范德华力等作用下 SnS_2 纳米花瓣相互吸引、聚集,形成不规则颗粒。图 6(d)和 6(e)显示了 SnS_2 纳米花瓣的局部放大谱图,可以清楚地看到 SnS_2 纳米薄片是由直径更小的 SnS_2 颗粒相叠而成,而纳米薄片的厚度也相对均匀。

图 7 为收获产物的 EDS 谱图。由图可见,沉淀物质由 Sn 和 S 两种元素组成;而且 Sn 和 S 的原子数之比为 1:2,表明其化学组成为 SnS_2 ,没有杂质,纯度高。

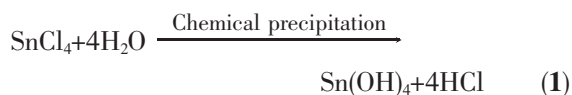
图 6 两相体系生成 SnS_2 的 SEM 图Fig.6 SEM images of SnS_2 by two-phase CRBRCP process图 7 两相体系生成 SnS_2 的 EDS 谱图Fig.7 EDS spectrum of SnS_2 by two-phase CRBRCP process

2.3 生长机理初探

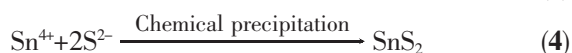
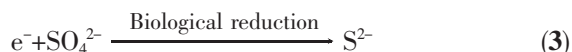
本文应用简单的水油两相耦合反应体系制得纯物相 SnS_2 ,引入油相的原因是由于 SnS_2 的前体物

质四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)在水中极易水解,导致非目标沉淀物氢氧化锡和二氧化锡的形成和培养液的酸化,并最终导致菌生长受损和 SnS_2 制备失败,水

解反应方程式如下:



水相是生物培养基,借助SRB还原作用将 SO_4^{2-} 转化为 S^{2-} ;油相的引入和四氯化锡的溶解,成功避免了四氯化锡的水相转移和水解,而且可以缓慢地释放 Sn^{4+} 并在水油两相界面与水相生成的 S^{2-} 发生耦合沉淀反应,目标产物沉积于油相底部。整个反应过程简单高效,反应方程式如下:



花状 SnS_2 的形貌控制主要取决于两个因素:一是 SnS_2 内部的晶体结构;二是所选择的外部实验条件。六方密堆积的 SnS_2 是一种层状晶体^[2],本身具有很强的形成二维结构的倾向,易于生成片状结构。合适的界面条件有利于二维层状 SnS_2 晶体的成核和取向聚集生长,四氯化碳之适宜粘度有利于获得独特的形貌结构。前人研究表明,四氯化碳体系可以对纳米晶体的成核和聚集生长进行有效的控制,从而获得形貌独特、尺寸可控的三维复合结构^[27-28]。

在水油两相耦合反应体系中,水相生成的 S^{2-} 与油相释放的 Sn^{4+} 在界面处结合形成 SnS_2 晶核。受晶体内部结构的控制,目标产物沿着晶核的二维方向扩张,不断长大形成片状纳米微晶。由于新生成的纳米薄片的表面和顶角存在大量悬键,具有很高的化学活性,故相互聚集。随着反应速率的增大,纳米薄片之间的碰撞几率增大,受水油界面特殊性能的影响,沿着特殊的晶格面取向生长,最终自组装形成三维的花状结构。

参考文献:

- [1] LUAN Rui(栾蕊), HAN En-Shan(韩恩山). *Chemical World (Huaxue Shijie)*, **2002**,**43**(2):105-108
- [2] Jiang T, Ozin G A. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**(5):1099-1108
- [3] Lokhande C D. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1990**,**23**(12):703-705
- [4] Dubrovskii G B. *Phys. Solid State*, **1998**,**40**(9):1557-1562
- [5] Dubrovskii G B, Shelykh A I. *Phys. Solid State*, **1998**,**40**(8):1295-1296
- [6] Lifshitz E, Chen Z, Bykov L. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**(1):238-242

- [7] Patil S G, Fredgold R H. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1971**,**4**:718-722
- [8] Chu D, Walser R M, Bene R W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1974**,**24**(10):479-481
- [9] Domingo G, Itoga R S, Kannewurf C R. *Phys. Rev.*, **1966**, **143**:536-541
- [10] Lefebvre-Devos I, Olinier-Fourcade J, Jumas J C, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**,**61**(4):3110-3116
- [11] Momma T, Shiraishi N, Yoshizawa A, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**97-98**:198-200
- [12] Greenway D L, Nitsche R. *J. Phys. Chem. Sol.*, **1965**,**26**(9):1445-1458
- [13] Whitehouse C R, Balchin A A. *J. Mater. Sci.*, **1979**,**14**(10):2516-2519
- [14] Nitsche R. *J. Phys. Chem. Sol.*, **1960**,**17**(1/2):163-165
- [15] Price L S, Parkin I P, Hibbert T G, et al. *Chem. Vap. Deposition*, **1998**,**4**(6):222-225
- [16] Shibata T, Miura T, Kishi T, et al. *J. Cryst. Growth*, **1990**, **106**(4):593-604
- [17] Ghazali A, Zainal Z, Hussein M Z, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**,**55**(3):237-249
- [18] Nebesny K W, Collins G E, Lee P A, et al. *Chem. Mater.*, **1991**,**3**(5):829-838
- [19] Reddy N K, Reddy K T R. *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Anaheim*, **1997**:515-518
- [20] Ortiz A, Lopez S. *Semicond. Sci. Technol.*, **1994**,**9**(11):2130-2133
- [21] Hu H M, Yang B J, Zeng J H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**,**86**(1):233-237
- [22] Parkin I P, Rowley A T. *Polyhedron*, **1993**,**12**(24):2961-2964
- [23] Balaz P, Ohtani T, Bastl Z, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **144**(1):1-7
- [24] Shaw G A, Parkin I P. *Main Group Met. Chem.*, **1996**,**19**(8):499-502
- [25] HUANG Qun(黄群), XIN Bao-Ping(辛宝平), CHEN Shi(陈实), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):880-885
- [26] XIN Bao-Ping(辛宝平), WEI Jun(魏军), GUO Lei(郭磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(5):774-780
- [27] YUAN Huan(袁寰), LIAN Yong-Fu(廉永福). *J. Jiamusi University Natural Science Ed. (Jiamusi Daxue Xuebao)*, **2007**, **25**(5):710-718
- [28] XIONG Yu-Hua(熊裕华), LI Feng-Yi(李凤仪). *J. Nanchang University Natural Science (Nanchang Daxue Xuebao)*, **2005**, **29**(1):70-73