

CTAB 辅助微波水热合成花簇状 SnS 微球

张培培 黄剑锋* 曹丽云 辛 宇

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 以氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硫代乙酰胺(TAA)为前驱物,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,采用微波水热法控制合成花簇状 SnS 微球。采用 XRD 和 FESEM 等分析手段对制备的样品进行表征。结果表明:合成的产物为正交晶系的 SnS 微晶,且结晶性良好;SnS 微晶是由长方形纳米片自组装而成的花簇状微球。通过改变 CTAB 用量,可以实现花簇状 SnS 微晶的形貌和尺寸的调控,并初步分析了其形成过程。利用紫外-可见吸收光谱分析,产物的光学带隙约为 1.51 eV;室温光致发光光谱表明,产物在 832 nm 处具有近红外发光特性。

关键词: SnS; CTAB; 微波水热; 花簇状; 光学性能

中图分类号: TQ134.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0291-06

Preparation of Flower-Like SnS Microsphere via CTAB Assisted Microwave Hydrothermal Synthesis

ZHANG Pei-Pei HUANG Jian-Feng* CAO Li-Yun XIN Yu

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry,

Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Flower-like nanosheets clusters of SnS were synthesized by the reactions of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CH_3CSNH_2 in the presence of CTAB through a microwave hydrothermal process. XRD, FE-SEM were used to characterize the phase compositions and morphologies of as-prepared products. The results indicate that the as-prepared products are orthorhombic structure, The morphology of SnS powders have flower-like nanosheets clusters structure. The amount of CTAB plays an important role in controlling the shape and size of the products. A possible formation mechanism for the SnS with flower-like nanosheets clusters was discussed. UV-Visible spectral analysis shows that the optical band gap of the as-prepared products is about 1.51 eV. Photoluminescence spectrum measured at room temperature shows near-infrared emission at 832 nm.

Key words: SnS; CTAB; microwave hydrothermal; flower-like nanosheets clusters; optical properties

近年来,由纳米颗粒以及纳米线、带、片为基本单元在一维、二维和三维组装排列形成的新型结构材料,以其优异的光、电、磁等性质得到快速发展,成为纳米材料领域的研究热点。这些新型结构材料的制备和性能研究吸引了众多专家和科技人员的广泛关注^[1-4]。由纳米颗粒组装成的新型结构拥有更多新的整合特性,而这些特性与基元纳米颗粒的尺

寸、形貌以及颗粒之间的相互作用力密切相关,因此这些材料的制备及研究变得尤为重要。

SnS 是一种重要的 IV-VI 族无毒 p 型半导体材料,光学直接带隙在 1.2~1.5 eV,与可见光光谱匹配极好,其光电转换效率可达 25%,非常适合用作太阳能电池中的光吸收层^[5]。此外,SnS 以其优良的光电特性,在光伏材料、近红外光探测器以及全息记

收稿日期:2011-09-06。收修改稿日期:2011-10-16。

国家自然科学基金(No.50942047),陕西省自然科学基金(No.2010JM6001)和陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hjfnpu@163.com, zhangpei.comp@yahoo.com.cn

录材料等一些高科技领域中有广阔的应用前景^[6-8]。目前,在不同的合成方法或模板剂的控制作用下,已经合成形貌独特的 SnS 粉体。例如,Zhu 等^[9]采用水热法在 TGA 辅助下合成 SnS 纳米花;Reddy 等^[10]用两步法通过晶种合成正交盒子形状的 SnS 粉体;Xu 等^[11]在乙醇胺体系中合成 SnS 量子点;Aso 等^[12]采用混合溶剂法在高温条件下合成针状和盘状 SnS 纳米粉体;Liu 等^[13]在 CTAB 辅助作用下在水溶液中合成 SnS 纳米线;Chen 等^[14]在微波辅助醇溶剂作用下合成 $\text{SnS}_x(x=1,2)$ 纳米片;Sohila 等^[15]通过湿化学法合成 SnS 纳米颗粒;黎阳等^[16]通过高能球磨等方法制备 SnS 颗粒;Cui 等^[17]采用水热法制备片状 SnS 纳米晶;Li 等^[18]通过超声辅助液相合成多晶 SnS 纳米粉;以上文献较多报道合形成形貌新颖独特的粉体,但是涉及纳米粉体自组装较少。微波水热法具有高反应效率,操作简单,无需惰性气体的保护,简单而且重复性高等优点,已广泛应用到纳米材料的制备中^[19-20]。鉴于微波水热一些独特的优点和表面活性剂形貌控制作用,将两者相结合在制备 SnS 粉体方面研究较少。因此,本实验尝试采用微波水热法,在表面活性剂 CTAB 辅助下,由 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3CSNH_2 合成花簇状 SnS 微球,这些微球是由纳米片自组装而成的。研究了 CTAB 的加入量对产物形貌的影响并得出了花簇状 SnS 微球的最佳 CTAB 加入量,还对此种结构的形成机理及 CTAB 的作用进行了分析和讨论。

1 实验部分

室温下,称取 1.50 g 分析纯 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 0.5 mL 浓盐酸中,加入蒸馏水配制成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液,继续加入一定量的 CTAB,置于磁力搅拌器上搅拌 15 min;然后加入 0.7 g TAA,所得浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,继续搅拌 5 min;将所得前驱物置于有效容积为 100 mL 的带特氟隆内衬的反应釜中,填充比为 45%;在 180 °C 的温度下在 MDS-8 型温压双控微波水热反应仪中反应 30 min,待反应结束后,自然冷却至室温。所制备的棕色沉淀通过过滤收集,然后采用去离子水和无水乙醇洗涤数次,随后置于电热鼓风干燥箱中在 50 °C 下干燥 2~3 h,即可得到棕色产物。

产物的物相组成采用日本 Rigaku 公司生产 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪测定。测试条件为:Cu 靶 $K\alpha$ 射线,波长 $\lambda=0.154056 \text{ nm}$,管压 40 kV,管流

40 mA。采用日本电子公司的 JSM-6390A 型扫描电子显微镜观察粉体的微观形貌和元素组分,加速电压为 20 kV。FE-SEM 照片在 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜上测得。样品的显微结构采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-3010 型透射电子显微镜进行观察。采用 Lambda 950 UV-Vis spectrometer 测试样品的吸收光谱,进而对样品的光学带隙进行分析。样品的荧光发射光谱通过 F-4600 型荧光光谱仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 产物物相分析

图 1 所示为添加 CTAB 前后,180 °C 下微波水热反应 0.5 h 合成粉体的 XRD 图,图 1(a)与(b)中产物的主要衍射峰位置在 26.080° 、 27.540° 、 30.471° 、 31.620° 、 31.980° 、 39.160° ,与 PDF 标准卡片(No.39-0354)的衍射峰(120)、(021)、(101)、(111)、(040)、(131)晶面相吻合。根据晶胞参数公式计算的晶胞参数为 $a=0.4316 \text{ nm}$ 、 $b=1.124 \text{ nm}$ 和 $c=0.3985 \text{ nm}$ 与卡片所给出的标准数据相吻合,表明得到正交晶型结构的 SnS 微晶,无明显的散杂峰存在,说明产物纯度较高。图 1(a)、(b)的 XRD 衍射峰尖锐,强度较高,说明晶粒内部的结晶性能良好。

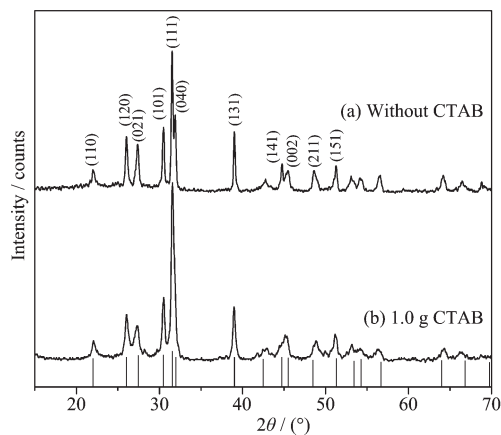


图 1 SnS 微晶的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of SnS microcrystalline

对比图 1(a)和(b)可以发现,加入 CTAB 后,除(111)晶面的衍射峰增强,其余的衍射峰均有变弱的趋势,甚至有的衍射峰有消失的迹象。这种在相对强度上的差异是和粉体的形貌与排列方式相关的,也说明 SnS 在(111)晶面的取向生长趋势增强。

图 2 是不同条件所制备的 SnS 粉体的 EDS 能谱图,图 2(a)为不添加表面活性剂所制备产物的能

谱图,图 2(b)为添加 1.0 g CTAB 所制备微晶的能谱图。从图中可以看出锡的 $L\alpha$ (3.44 keV), $L\beta_1$ (3.56 keV), $L\beta_2$ (3.91 keV)和硫的 $K\alpha_1$ (2.30 keV)峰,没有其他元素存在,证明本实验合成的 SnS 具有很高的纯度。通过能谱测得,不添加 CTAB 时,锡与硫的原子个数比为 50.35:49.65;当添加 CTAB 后,锡与硫的原子个数比为 50.18:49.82,两者相差不大,结果表明锡与硫的原子个数比非常接近 1:1。说明模板剂 CTAB 对其组分的影响不大。

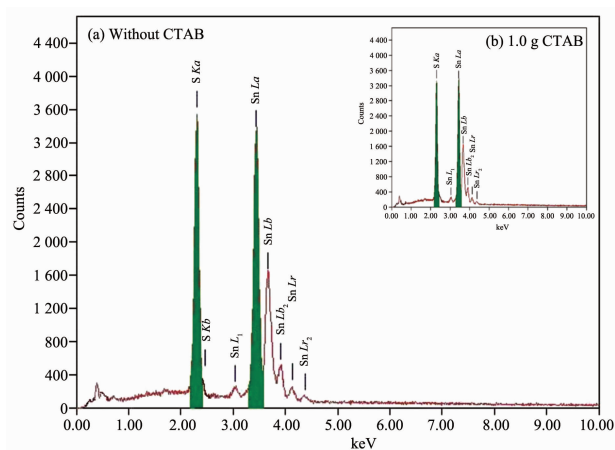


图 2 不同条件下制备 SnS 粉体的 EDS 能谱图

Fig.2 Energy dispersion spectrum (EDS) of the SnS powders

2.2 产物形貌分析

为了分析 SnS 的形貌特征,对产物进行了场发射电镜(FE-SEM)分析,结果如图 3 所示。从图中可以看出 CTAB 对 SnS 粉体的形貌影响很大,无 CTAB 加入时,SnS 粉体的形貌不均匀,主要是多边形片状结构交错堆积形成的花簇状微晶,直径在 3~8 μm ,还存在单独的片状结构(3(a));从图 3(b)中可以清晰地看出,花簇状微晶的直径大约 5 μm ,片状结构的厚度在 50~300 nm,这些纳米片在范德华力作用下,相互吸引、聚集,形成花簇状微晶。添加 1.0 g CTAB 得到 SnS 花簇状微球直径在 1~3 μm ,形貌较均匀,几乎不存在单独的片状结构(3(c))。从图 3(d)可以,SnS 微球是长方形纳米片规则地组装而成,长方形纳米片的长和宽在几百纳米,厚度在 40~80 nm。

添加 1.0 g CTAB 所得产物 SnS 粉体的结构进一步用透射电镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)进行分析,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出 SnS 花簇状微球直径在 2 μm 左右,形貌较均匀。组成花簇状结构的纳米片厚度在 40~50 nm,宽在 200 nm 左右,如图 4(b)所示。通过高分辨扫描图片和选取电子衍射花样(4(c))分析,发现纳米片的生长方向为[111]晶面方向,与 XRD 的结果相吻合。

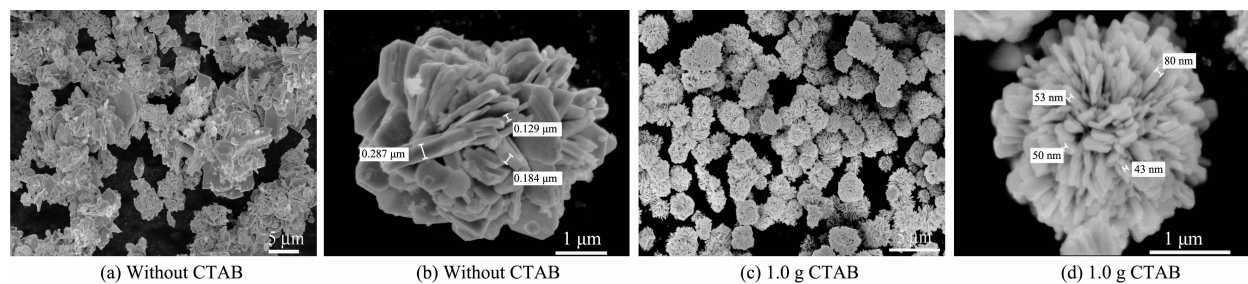


图 3 不同条件制备的 SnS 粉体的 FE-SEM 图

Fig.3 FE-SEM images of SnS powders prepared at different conditions

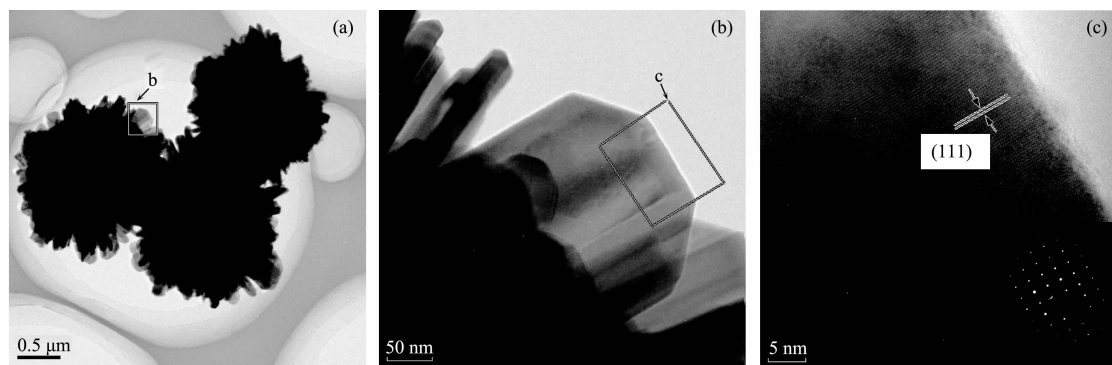


图 4 花簇状 SnS 粉体的 TEM 和 SAED 图

Fig.4 TEM and SAED images of flower-like SnS powders

为了进一步研究 CTAB 在反应体系中所起的作用,通过加入不同量的 CTAB 来研究其对花簇状 SnS 微球的形貌调控作用。图 5 为加入不同量 CTAB 所得产物的 FE-SEM 图。由图 5(a)中可以看出 CTAB 的加入量为 0.5 g 时产物主要由厚度在 40~60 nm 的纳米片组成,但是有组装成花簇状微球趋势,只存在少量的花簇状微球。从图 5(b)中可以看到 CTAB 的加入量为 0.8 g 时产物的微观形貌主要是花簇状微球组成,但是微球大小不均一,并且组成微球的纳米片长度也有很大差异,因而显得微球形

貌不均匀,存在极少量的纳米片。当 CTAB 的加入量增加到 1.5 g 时,微球的大小有明显的差异,其边界趋于圆滑,有相互连接的趋势(5(d))。可见,CTAB 的加入量直接影响花簇状微球的形成,加入量为 0.5 g 时产物主要以片状结构存在,有组装成微球的趋势;当量增加至 1.5 g 时,这些微球又相互连接,也不利于形貌均一的产物生成;由以上的结果可得,当 CTAB 的加入量为 1.0 g 时,得到的产物形貌最好,大小均一,分散性好。

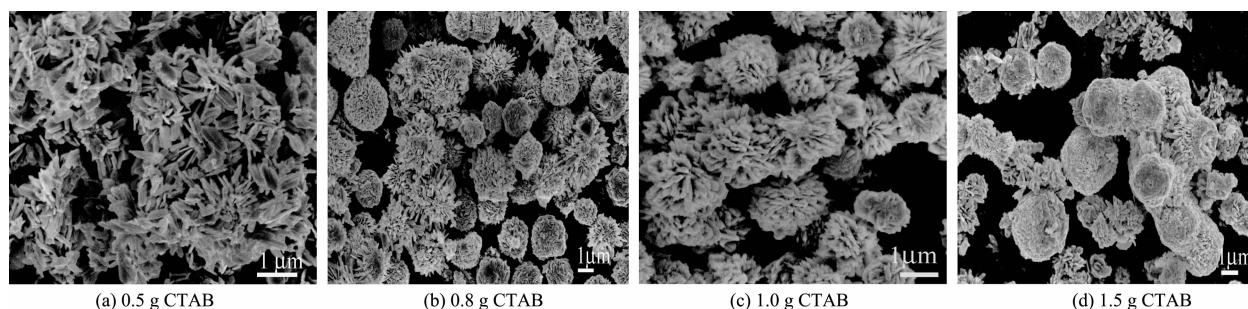


图 5 不同 CTAB 用量下产物的 FE-SEM 图

Fig.5 FE-SEM images of the products

2.3 花簇状 SnS 微球的形成机理

综合以上的结果分析,花簇状 SnS 微球的形成机理可能是:首先是 Sn^{2+} 与硫代乙酰胺以某种形式结合形成 Sn(II) 配合物前驱体,在微波水热条件下,通过短时间内水热温度和压力迅速升高, Sn(II) 配合物在高温下可分解释放出 Sn^{2+} 离子,同时 Sn^{2+} 和硫代乙酰胺水解得到的 H_2S 中的 S^{2-} 结合形成 SnS 纳米粒子,反应如下:



SnS 是正交晶系层状结构半导体,每层的 Sn 原子和 S 硫原子以较强的化学键结合,层与层之间以 van der Waals 力结合^[21],此结构易形成层状分级结构^[22]和长方体结构^[10]。在不加 CTAB 得到的产物主要有不规则片状结构组成,加入 CTAB 后,控制了纳米片状结构的生长,主要可能是在 SnS 晶核的生长过程中,CTAB 是一种阳离子表面活性剂,在水中完全离解,形成带有疏水基的阳离子 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$,它可以通过静电和位阻效应影响 Sn(II) 配合物解离和 SnS 的生长过程。 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ 易与 SnS 晶核表面的 S^{2-} 作用吸附在晶面上,并形成有序的疏水膜,正是疏水膜的存在控制了纳米片的某些晶面的生长速率,从产物 XRD 对比图和图 4 都可以看出 CTAB 促进

(111)晶面的生长,抑制了其它晶面的生长。在 CTAB 选择性吸附的作用下,形成了形状规则的长方形纳米片,纳米片的厚度、长度都明显的减小;纳米片尺寸很小,表面结合能高,因此其反应活性也很高。在高温高压下,这些活性反应体热运动明显。因此,这些反应的“高活性体”很容易相互碰撞而结合生长,但是在 CTAB 吸附的晶面生长和结合受到限制,因而只能是生长的晶面相互结合,因此只能是相似的晶面紧密排列、组装、生长,使体系的能量降低,其形成过程如图 6 所示。随着反应进行,在晶体生长到一定程度时,表面结合能降低,反应活性下降,很难再同这些“高反应活性”结合而继续生长;与此同时,前驱体的浓度降低使得溶液中“高反应活性体”浓度降低,整个晶体大小趋于稳定。最终组装长成 SnS 花簇状微球。

实验结果同时表明 CTAB 的量对花簇状微球的形成有很大的影响。不加表面活性剂 CTAB 时,SnS 粉体的形貌不规则,有聚集的微球和纳米片组成,这些纳米片在范德华力作用下,相互吸引、聚集,形成花簇状微晶,有利于降低系统的表面吉布斯自由能和增强系统的结构稳定性。当 CTAB 的加入量为 0.5 g 时,可能是 CTAB 的浓度低对产物形貌控制作用明显,虽然纳米片变小,但形状不太规

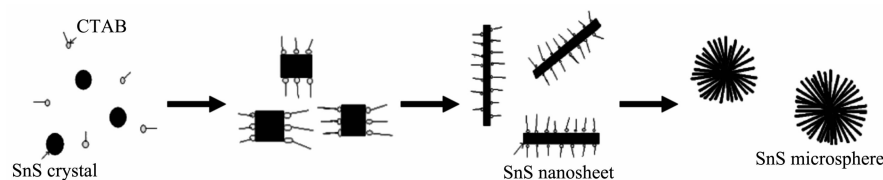


图 6 SnS 微球的形成示意图

Fig.6 A schematic description for the growth of SnS microsphere

则。这些纳米片有相互聚集的趋势,但还是有大量的纳米片单独存在。当 CTAB 的量增加到 0.8 g 时,CTAB 浓度较低,不能充分吸附在晶体表面,使 SnS 晶核表面存在不被抑制的空间,导致自组装过程出现排列不一致而导致产物形貌不完美。只有当 CTAB 的量为 1.0 g 时,得到产物的形貌较均匀,分散性最好。当 CTAB 的量增至 1.5 g 时,微球状产物有相互连接的趋势,并且微球边缘趋于圆滑,有向球形生长的趋势,这可能是由于,当溶液中的表面活性剂浓度大于其临界胶束浓度时,表面活性剂将团聚成微胶束,然后阴阳离子通过静电的相互作用,将前驱体离子吸附在微胶束的表面,继而长成微球,然而精确的生长机制还需要进一步地研究。

2.4 产物的光学性质分析

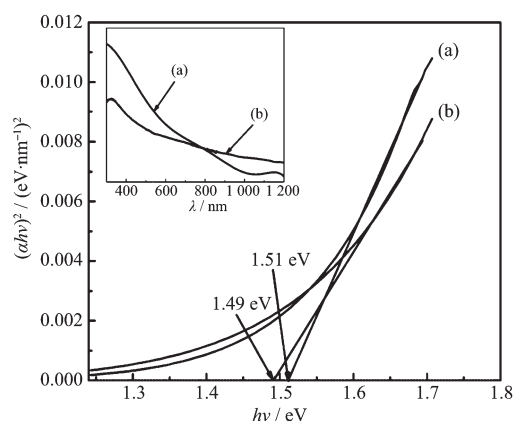
紫外-可见光谱是探测半导体能带结构的最直接简便的方法,根据紫外-可见吸收边可以推算半导体的禁带宽度。将在相同条件下制得纯相的 SnS 粉体压片,采用 Lambda 950 UV-Vis spectrometer 测试样品的吸收光谱。紫外-可见光谱中基本吸收边对应的电子从价带顶激发到导带底,通过分析吸收边可以探索其能带结构本质,得到光学禁带宽度。吸收系数 α 与入射光子的能量($h\nu$)之间存在以下关系^[23]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

其中 A 是一个常量, E_g 代表材料的带隙,指数 2 表示直接跃迁形式。

为了得到 SnS 产物的直接禁带宽度,图 7 中曲线 a、b 分别表示添加 1.0 g CTAB 和无 CTAB 加入得到 SnS 粉体的紫外可见吸收光谱图和 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的曲线,利用外推法,作曲线线性部分切线,与横坐标的交点即为 SnS 粉体的直接带隙 1.49 eV 和 1.51 eV。此结果与文献^[9]报道的水热法在 TGA 辅助下合成 SnS 纳米花的结果比较,产物的光学带隙和文献相近。

在室温条件下,测试了 SnS 粉体的光致发光性能,所用的激发光源为 Xe 灯,激发波长为 550 nm。

图 7 不同硫源合成 SnS 微晶的光学带隙的 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 图Fig.7 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ for determining optical band gap of the as-synthesized SnS crystallites (a) 1.0 g CTAB; (b) without CTAB

据文献报道,SnS 材料的光致发光,主要表现为近带边近红外发光和深能级发光^[24]。近带边发射峰是由于硫化锡近带边变化,即激子-激子碰撞过程产生的自由激子复合;深能级发射是与结构缺陷和杂质相关的,其中结构缺陷主要来自 SnS 生长过程中锡和硫化学计量比失衡。图 8 为添加 CTAB 和不添加 CTAB 制备的 SnS 微晶在室温条件下的荧光发射谱图,从图中可以看出,产物的发射峰分别位于 832

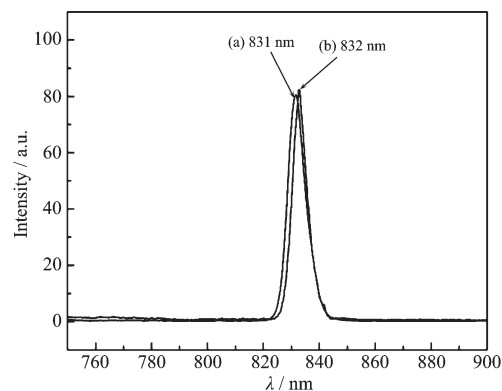


图 8 不同硫源合成 SnS 微晶的荧光发射光谱

Fig.8 Fluorescence excitation spectra of as-synthesized SnS crystallites (a) without CTAB; (b) 1.0 g CTAB

nm、831 nm(1.51 eV), 发射峰的位置和强度存在差异较小。产物的发射光谱可能是由于带边发射引起的, 它们的发射峰的位置 1.51 eV 就在吸收边 1.49 eV、1.51 eV 附近, 因而可断定为带边发射为主。

3 结 论

采用微波水热法以氯化亚锡和硫代乙酰胺(TAA)为前驱物, 在表面活性剂 CTAB 的辅助作用下组装成花簇状 SnS 微球。XRD 显示所得样品为正交晶系的 SnS 粉体。结果显示当加入适量的 CTAB 时, 可形成完美的花簇状 SnS 微球, 这些微球是由规则的长方形纳米片组装而成; 不加 CTAB 时, 产物形貌由不规则的纳米片和纳米片交错堆积形成的微球组成; CTAB 加入量过大时, 形成的微球有相互粘结的趋势。在反应体系中 CTAB 的加入量对花簇状 SnS 微球的形成起着决定性作用。光学带隙结果显示, SnS 粉体的禁带宽度在 1.51 eV, 与荧光发射光谱相吻合, 说明合成的 SnS 粉体的发射光谱主要是由吸收带边发射引起的。

参考文献:

- [1] Cooley B J, Clark T E, Liu B Z, et al. *Nano Lett.*, **2009**, *9*(9): 3142-3146
- [2] Subhendu K P, Anuja D, Apurba D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*(9):2177-2181
- [3] Masoud S N, Davood G, Fatemeh D. *J. Alloys Compd.*, **2010**, *492*:570-575
- [4] Xiao Z L, Han C Y, Kwok W K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*:2316-2317
- [5] Reddy K T, Reddy P P, Datta P K, et al. *Thin Solid Films*, **2002**, *403*:116-119
- [6] An C H, Tang K B, Jin Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**, *252*: 581-586
- [7] Ristov M, Sinadinovski G, Mitreski M, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, *69*:17-24
- [8] Patra C R, Odani A, Pol V G, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2007**, *11*:186-194
- [9] Zhu H L, Yang D R, Zhang H. *Mater. Lett.*, **2006**, *60*:2686-2689
- [10] Reddy N K, Devika M, Ahsanulhaq Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*:4769-4772
- [11] Xu Y, Al-Salim N, Bumby C W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:15990-15991
- [12] Aso K, Hayashi A, Tatsumisago M. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*(9):3900-3904
- [13] Liu Y K, Hou D D, Wang G H. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *379*:67-73
- [14] Chen D, Shen G, Tang K, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**, *260*: 469-474
- [15] Sohila S, Rajalakshmi M, Ghosh C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, *509*:5843-5847
- [16] Li Yang(黎阳), XIE Hua-Qing(谢华清), TU Jiang-Ping(涂江平). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25* (2):365-370
- [17] Cui L, Jian J K, Zheng Y F, et al. *J. Synth. Cryst.*, **2008**, *37* (1):617-621
- [18] Li H S, Lei T M, Feng Q, et al. *J. Synth. Cryst.*, **2005**, *34*(2): 319-322
- [19] Krishna M, Komarneni S. *Ceram. Int.*, **2009**, *35*:3375-3379
- [20] Komarneni S, Katsuki K. *Ceram. Int.*, **2010**, *36*:1165-1169
- [21] Zhu H L, Yang D R, Ji Y. *J. Mater. Sci.*, **2005**, *40*:591-595
- [22] Tang H, Yu J G, Zhao X F. *J. Alloys Compd.*, **2008**, *460*: 513-518
- [23] Pankove J I. *Thin Solid Films*, **1982**, *90*(2):172
- [24] Ghosh B, Das M, Banerjee P, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, *254*:6436-6440