

溶剂热法合成 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 核壳结构粉体

高 洁 龙 飞* 池上森 吴 一 邹正光

(桂林理工大学, 有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘要: 本文以氯化铜、氯化铜、硫脲、亚硒酸以及硒粉为原料, 乙二醇及乙二胺为溶剂, 采用常压溶剂热法制备了硫化铜为核硒化铜为壳($\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$)的核壳结构复合粉体。主要探讨了反应温度、不同反应原料以及不同表面活性剂对产物物相以及形貌的影响。通过采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)对产物的物相、形貌以及组成进行了表征。实验结果表明: 常压溶剂热条件下可以制备得 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 复合粉体, 其最佳反应工艺参数是: 于 160 °C 下合成 In_2S_3 粉体为核, 于 100 °C 下合成包裹在 In_2S_3 表面的 CuSe 粉体从而获得 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 核壳结构复合粉。在该工艺参数下合成产物的形貌主要由圆球状颗粒组成, 粉体的粒径分布在 1~2 μm 。此外, 本文也通过添加不同种类表面活性剂对产物的形貌进行了控制。

关键词: 溶剂热法; $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$; 核壳粉体; 表面活性剂

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2012)08-1656-05

Synthesis of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ Core-Shell Powders by Solvothermal Method

GAO Jie LONG Fei* CHI Shang-Sen WU Yi ZOU Zheng-Guang

(Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: The $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ core-shell powders for solar cells were successfully synthesized using solvothermal method at normal pressure by the reaction among $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, H_2SeO_3 and Se in ethylene glycol or ethylenediamine. The influences of reaction temperature, different raw materials and kinds of surfactants on the phase and morphology of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ core-shell powders were investigated. The phase composition and morphology of the products have been well studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) techniques. The results indicated that the core-shell powder of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ could be prepared by solvothermal method, and the detailed process was as follows: Firstly, In_2S_3 core was obtained at 160 °C; then CuSe powders deposited on the In_2S_3 core when the temperature was decreased to 100 °C. The regular spherical of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ core-shell powders with the average size in the range of 1~2 μm had been obtained by solvothermal method at atmospheric pressure, which morphology mainly comprised of round pellets. Besides, the morphology of the products can be modified by surfactants.

Key words: solvothermal method; $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$; core-shell powder; surfactant

$\text{CuIn}(\text{S}/\text{Se})_2$ 直接带隙半导体材料作为薄膜太阳能电池的吸收层^[1], 吸引了众多专家和科技人员的广泛关注^[2]。 $\text{CuIn}(\text{S}/\text{Se})_2$ 简称 CI(G)S 薄膜太阳能电池, 该电池由于成本低、性能稳定^[3,4]、抗辐射能力强^[5]、转化效率高^[6]等优点而被光伏界所重视, CI(G)S 也

即成为最有前途的第三代太阳电池材料^[7]。目前, 制备 CI(G)S 薄膜的方法有很多, 主要包括有: 真空蒸镀^[8]、磁控溅射-硒化^[9]、电沉积^[10]、化学气相沉积^[11,12]、涂覆工艺^[13]等。其中, 真空蒸镀法获得的实验室转换效率最高, 但被认为因具有较强的尺寸效应而不适

收稿日期: 2012-03-02。收修改稿日期: 2012-04-09。

国家自然科学基金(No.50902024)、广西科学研究与技术开发计划(桂科攻 11107022-10)、教育部科学技术研究重点课题(211142)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: long.drf@gmail.com

规模化生产,而溅射后硒化^[14](或硫化)工艺由于涉及有毒气体 H_2Se 和复杂硒化(硫化)工艺而对设备要求较苛刻。涂覆工艺被认为是最具规模化生产优势的 CI(G)S 薄膜制备工艺,该工艺操作简单^[15],先通过湿化学合成 CI(G)S 前驱体,然后将前驱体颗粒喷涂到预先处理好的基板上,进行热处理而获得均匀致密的 CI(G)S 薄膜。目前在 CI(G)S 粉体合成方面已有较多的研究报道,特别是采用溶剂热合成 CIS 或 CI(G)S 的研究一直是该方向的热点^[16]。溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的^[17],采用溶剂热方法合成 CI(G)S 颗粒粉体的优点是廉价、方便、可以准确的控制目标粉体的结构和组成。国内外,不同的半导体纳米材料已经被广泛研究^[18,19]。迄今为止,各种形貌的 CI(G)S 纳米颗粒都被合成出来。但是,这些粉体并不总适用于 CI(G)S 薄膜的制备。这是因为一方面, CI(G)S 较高的熔点使其前驱体薄膜的热处理致密化需要较高的温度;而另一方面,过高的热处理温度并不利于薄膜与基板之间的热膨胀匹配,而且在高温下 CI(G)S 存在分解成二元相并挥发的趋势。因此,涂覆法制备 CI(G)S 薄膜的最大困难是在确保薄膜组份不发生较大变化的前提下,能够使粉体在基板上致密化成膜并与基板结合良好。目前针对烧结致密化的措施主要是通过减小 CI(G)S 粉体粒径,提高其烧结活性,降低烧结温度,但由粒径减小而带来的烧结活性提升效果并不明显。

本文采用常压溶剂热法以氯化铜、氯化铟、亚硒酸和硒粉为实验原料,水合肼为还原剂,以乙二醇为溶剂,通过在较高温度下合成 In_2S_3 ,继而在较低温度下合成 CuSe 而制备出核壳结构^[20]的 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 粉体。目的是利用二元相比较低的熔点,使前驱体在较低的温度下产生液相促进其致密化的同时由二元相合成出最终 CuInSSe 四元相。本文主要研究了反应温度、不同反应原料及不同合成方法对产物物相及其形貌的影响。最终通过优化工艺参数,采用常压溶剂热合成方法成功制备出了物相纯净,形貌较好的 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 核壳结构复合粉体,可以为涂覆法制备薄膜太阳能电池提供更好烧结活性的前驱粉体。

1 实验部分

1.1 原 料

四水氯化铟 (AR,广西诗美特陶制品有限公司),二水氯化铜(AR,广东汕头市西陇化工厂),亚硒

酸(AR,天津市光复精细化工研究所),硒粉(AR,佛山市伟俊有色金属有限公司),硫脲(AR,成都科龙化工试剂),水合肼 80%(AR,西陇化工股份有限公司),乙二醇,乙二胺,无水乙醇(AR,广东汕头市西陇化工厂)。

1.2 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 核壳结构粉体的制备

以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铟、 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铜和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硒粉为基准反应浓度,乙二醇和水合肼作为反应溶剂。具体步骤如下:将 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 分别置于装有 30 mL 乙二醇溶剂的烧杯中超声溶解,待完全溶解后转移至三颈烧瓶内,升温至 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 额定值并在该温度条件下保温 30 min,保温结束后将反应液降温至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,加入已用 30 mL 乙二醇超声溶解的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mL 水合肼超声溶解的硒粉(或 100 mL 乙二醇分散的硒粉),将反应液温度升至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min。反应结束后,自然冷却至室温,分别用蒸馏水和无水乙醇离心、洗涤、分离产物,将分离出的目标产物置于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 8 h,留待测试。

1.3 样品表征

采用荷兰 Panalytical 公司的 X-Pert PRO MRD 衍射仪(Cu 靶,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)对产物的物相进行分析;采用日本电子公司的 JSM-5610LV 扫描电子显微镜表征产物形貌;采用英国牛津 INCA IE 350 型 X 射线能谱仪分析产物的成分含量组成。

2 结果与讨论

2.1 常压溶剂热法不同参数对合成 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 粉体物相的影响

图 2 为采用常压溶剂热合成法制备的 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 核壳结构粉体的 XRD 衍射图。其中 a,b,c 分别是以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ($0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为原料,在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温 30 min 制备出 In_2S_3 ;降温后加入铜源和硒源,于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温 30 min 制备出 CuSe ,形成 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 产物的 XRD 衍射图。详细实验参数如下表 1。

从图 2 的 XRD 图中可以看出在图 b 和 c 中出现了明显的 In_2S_3 和 CuSe 特征衍射峰。而在图 2a 中可以清楚的看到产物的 XRD 结果中除存在 In_2S_3 和 CuSe 的特征峰以外,还存在有未消耗掉反应物——硒单质的衍射峰。由此可知,在乙二胺和乙二醇的混合溶剂中, Cu 盐与硒能直接反应生成 CuSe ,但这种反应并没能进行彻底,初步推断有两个原因造成

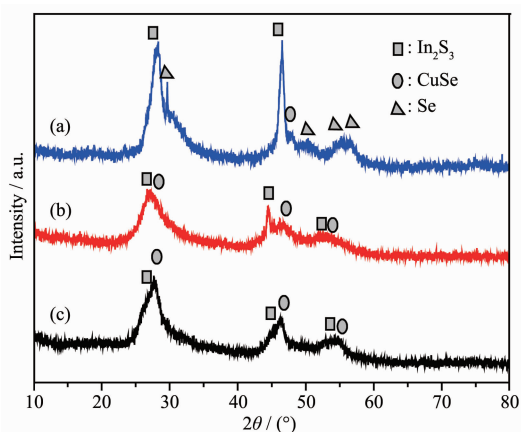


图 2 常压溶剂热法不同参数下所得产物的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of core-shell powders synthesized at different parameter by solvothermal method

表 1 反应实验参数

Table 1 Parameters of reactants concentration

No.	Se source (0.01 mol·L ⁻¹)	Solvent
a	Se	$V_{(\text{HOCH}_2)_2}:V_{\text{Et}_3\text{N}}=1:1$
b	H_2SeO_3	$V_{(\text{HOCH}_2)_2}:V_{\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}}=10:1$
c	Se	$V_{(\text{HOCH}_2)_2}:V_{\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}}=10:1$

这种结果:一是 Cu 为过渡金属,二价铜离子外层有一对孤对电子,容易接受 N 为配位原子,而乙二醇是一种结构复杂的二齿配体溶剂,乙二醇中的 N 具有很强的螯合作用,这种螯合作用一方面是与 Se 形成配体,使 Se 从固态溶解进入溶液,从而提供了硒源确保硒化物的形成;而另一方面乙二醇与 Cu 配位,形成较稳定的五元环,使 Cu 源以螯合物的形式存在于反应体系中。在 100 °C 的低温条件下,热力学方面不足以达到 Cu^{2+} 螯合物与硒完全反应所需条件,因此产物中 CuSe 的量较少;第二个原因则是硒是一种稳定性较高的单质,在乙二醇中的溶解度与其温度有关,在 100 °C 的温度条件下,硒的溶解度有限,实验中尚可以看到未溶解的硒沉淀在反应器底部,未能完全溶解到乙二醇溶剂中,导致硒量偏少,最终未与铜完全反应。

图 2b 为亚硒酸做硒源所获得产物的 XRD 衍射图。从图 2b 中可以看出 In_2S_3 和 CuSe 的特征峰比较明显,在 $2\theta=26.92^\circ$ 、 44.58° 以及 52.8° 分别出现了 In_2S_3 的特征峰;而在 $2\theta=27.6^\circ$ 、 46.1° 以及 54.7° 出现了 CuSe 二元相化合物的衍射特征峰。产物的物

相为目标产物,反应产物 XRD 图中未见硒单质和三元相的衍射峰。这说明采用亚硒酸为硒源,乙二醇和水合肼做溶剂,可以使 SeO_3^{2-} 和铜离子发生反应生成二元相硒化铜。

图 2c 为采用硒粉提供硒源在乙二醇和水合肼溶剂中合成产物的 XRD 衍射图。图中,在 $2\theta=26.92^\circ$ 、 44.51° 以及 52.78° 出现了 In_2S_3 的特征衍射峰,CuSe 二元化合物的特征峰分别出现在 $2\theta=27.52^\circ$ 和 45.6° 处,晶面指数分别为 (220)、(204) 及 (312)。与前述图 2b 对比发现: In_2S_3 二元化合物的衍射峰强度在图 2b 中强度要明显比图 2c 中的强,这可能是因为 2c 中形成的 CuSe 包裹在 In_2S_3 表面形成核壳结构, In_2S_3 被包裹在 CuSe 内部,因此在衍射图 c 中检测到的 In_2S_3 的衍射峰强度要略低;相应的 2c 图谱中 CuSe 的衍射峰值确要强于 b 的衍射峰。

2.2 常压溶剂热法对合成产物 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 粉体 SEM 形貌的影响

图 3 为溶剂热法制备 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 核壳结构粉体的 SEM 电镜照片。从图中可以看出,图 3a 产物主要是由两种形态不同的粉体组成,一种为细小颗粒的 In_2S_3 粉体 (该形貌与 160 °C 下单独合成的 In_2S_3

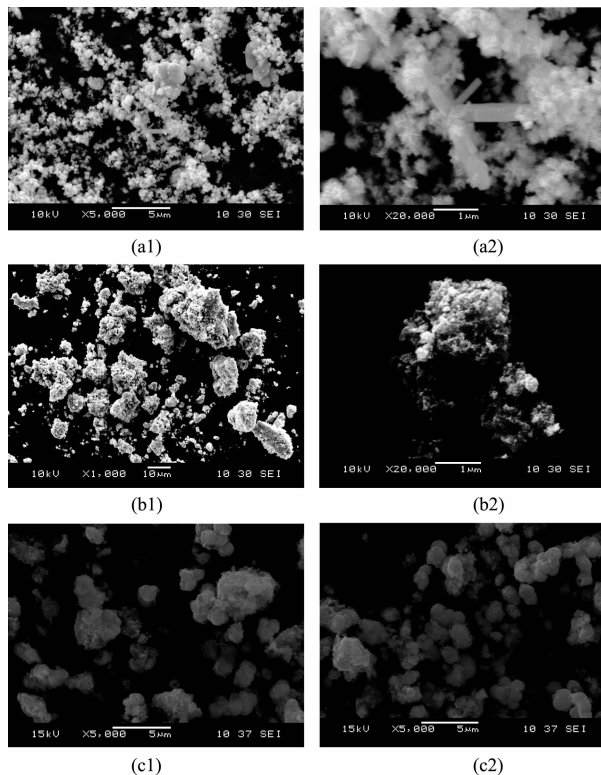


图 3 常压溶剂热法不同参数下所得产物的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of core-shell powders synthesized at different parameter by solvothermal method

形貌一致),而另一种长方体形貌的颗粒,其长度大约在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,宽度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的产物应为 CuSe 。此外,大量粒径为 $200\sim 300\ \text{nm}$ 的细小颗粒状产物为 In_2S_3 ,细小颗粒间有一定的团聚现象。这种小颗粒的 In_2S_3 是制备 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 包裹结构的前提,为后继 CuSe 的包裹提供了形核条件。

图 3b 是以亚硒酸为硒源,乙二醇和水合肼做溶剂所获得产物的 SEM 电镜照片。图中产物的形貌比较复杂,是不规则团聚状粉体,结合图 2b 的 XRD 分析结果,该产物是由 CuSe 和 In_2S_3 两相混合组成的。粉体粒径较大且分布不均匀,可能属于不同的物相。此外,产物整体结构上也未有包裹的特征,反映出产物确实不是以包裹的结构存在的,而是两相混合物。

图 3c 为采用硒粉做硒源,乙二醇和水合肼做溶剂所得产物的 SEM 电镜照片。产物的形貌趋向于球形,分布较均匀,颗粒状粉体粒径大约在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。当图片放大后产物呈颗粒状粉体结构,这种形貌即不同于 3a 中细小颗粒粉体与大颗粒混合物的斑状结构,也不同于图 3b 中不规则团聚粉体的结

构,而是呈现近球形颗粒状。结合该前驱体合成反应的先后顺序,以及图 2c 的 XRD 衍射数据分析结果,可以证明 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 形成了核壳结构。由此说明 Se 粉可以在本实验条件下与 Cu^{2+} 反应生成硒化铜并包裹在 In_2S_3 的表面形成包裹相。

2.3 表面活性剂对产物形貌的影响

为了进一步改善合成 In_2S_3 过程中产物的形貌和结构,本文以 c 样为基准条件,通过添加不同种类表面活性剂来改善产物的形貌。图 4a 为添加了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在乙二醇溶剂中, $160\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $30\ \text{min}$ 所得产物的 SEM 电镜照片。从图中可以看出,产物的形貌得到了一定的改变,主要由片状结构和附着在片状粉体上的球形颗粒粉体组成,这些圆球颗粒粉体的粒径大约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 左右,但粉体有严重的团聚现象。图 4b 为添加由阳离子表面活性剂 CTAB 和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 SDS 组成的混合表面活性剂所得产物形貌效果。产物形貌与图 4a 的 SEM 结果相似,为团聚在一起的片状粉体和颗粒状粉体,当图片放大后可以看出颗粒大小同样为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。图 4c 为添加阴离子表面活性剂 SDS 获得的产物形貌图,图中产物的形貌较其它样品有明显的改善,为单一的球状粉体,形貌单一,颗粒粒径约 $1\ \mu\text{m}$ 左右。

3 结 论

本文采用常压溶剂热法以乙二醇和乙二胺为溶剂成功制备 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 包裹结构粉体,得出如下结论:

(1) 通过采用乙二胺和乙二醇做为混合溶剂制备的 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuSe}$ 目标粉体物相中存在残余的硒单质,从 SEM 电镜照片中可以看出产物中只有少量的硒化铜,这与目标粉体的 XRD 衍射图谱相一致,由此说明在乙二胺中合成硒化铜需要提供一定的热力学条件和动力学条件使得螯合物中的 Cu^{2+} 能够与 Se^{2-} 反应。

(2) 采用亚硒酸提供硒源所制备的目标产物物相纯净,但是得到的产物形貌结构较差。采用硒粉合成的目标粉体物相也较纯净,产物的形貌基本为颗粒状粉体,分布均匀,颗粒粒径大约在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 左右。

(3) 以 c 为基准溶液分别通过添加以下表面活性剂来改善产物形貌:十六烷基三甲基溴化铵

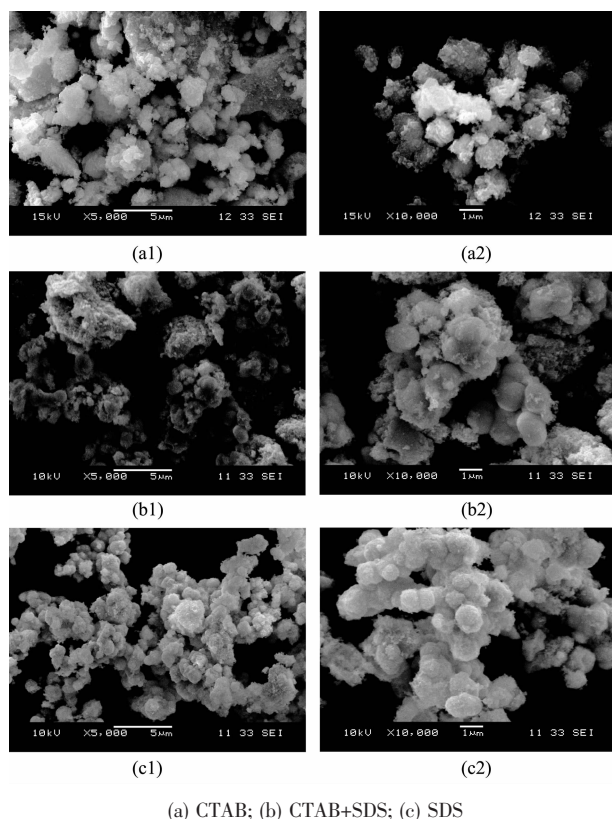


图 4 通过添加不同表面活性剂所获得产物的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of core-shell powders synthesized with adding different surfactants

(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)以及 CTAB 和 SDS 的混合表面活性剂。结果表明,添加阴离子表面活性剂 SDS 对产物的形貌起到较好的改善作用,所得产物形貌单一,由圆球状颗粒组成,颗粒粒径约在 1 μm 左右。

参考文献:

- [1] Yuan M, Mitzi D B, Gunawan O, et al. *Thin Solid Films*, **2010**,**519**:852-856
- [2] ZHANG Pei-Pei(张培培), HUANG Jian-Feng(黄剑锋), CAO Li-Yun(曹丽云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2012**,**28**(2):291-296
- [3] Noufi R, Matson R J, Powell R C, et al. *Solar Cells*, **1986**, **16**:479-493
- [4] Contreras M A, Ramanathan K, AbuShama J, et al. *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, **2005**,**13**(3):209-216
- [5] Guillen C, Herrero J J. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1991**,**23**(1):31-45
- [6] GUO Xing-Yuan(郭杏元), XU Sheng(许生), ZENG Peng-Ju(曾鹏举), et al. *Vacuum & Cryogenics*. (*Zhengkong Yu Diwen*), **2008**,**14**(3):125-133
- [7] Liu W, Mitzi D B, Yuan M, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**(3): 1010-1014
- [8] Moharram A H, Hafiz M M, Salem A. *Appl. Surface Sci.*, **2001**,**172**:61-67
- [9] Abou-Ras D, Kistorz G, Romeo A, et al. *Thin Solid Films*, **2005**,**480**:433-438
- [10] Li W Y, Cai X, Chen Q L, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:1-5
- [11] Shigemi K, MiKihiko N, Takayuki N, et al. *Thin Solid Films*, **1994**,**2**:195-198
- [12] MA Guang-Yao(马光耀), KANG Zhi-Jun(康志君), XIE Yuan-Feng(谢元锋). *Metall. Funct. Mater.*(*Jinshu Gongneng Cailiao*), **2009**,**16**(5):46-49
- [13] ZOU Zheng-Guang(邹正光), CHEN Bi-Tao(陈壁滔), LONG Fei(龙飞), et al. *J. Synth. Cryst.*(*Rengong Jingti Xuebao*), **2010**,**39**(5):1191-1195
- [14] HUANG Xiao-Ke(黄小珂), WU Xiang-Wu(伍祥武), XIE Yuan-Feng(谢元锋). *Chin. J. Rare Metals*(*Xiyou Jinshu*), **2011**,**35**(4):515-519
- [15] Long F, Wang W M, Tao H C, et al. *Mater. Lett.*, **2010**,**64**: 195-198
- [16] Wu H J, Zhu D S, Xiang L. *New Chem. Mater.*, **2005**,**33**(8): 1-4
- [17] DONG Ming(董敏), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), TAN Guo-Qiang(谈国强). *Mater. Rev.*(*Cailiao Daobao*), **2005**,**19**(4): 27-36
- [18] HAO Yan-Zhong(郝彦忠), CAI Chun-Li(蔡春立). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2005**,**21**:1395-1398
- [19] Milliron D J, Hughes S M, Cui Y, et al. *Nature*, **2004**,**430**: 190-195
- [20] Yoon S, Yoon T, Lee K S, et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2009**,**93**:783-788