

文章编号:1004-4736(2008)02-0031-04

新颖形貌铜铟硫微晶的溶剂热合成及表征

张建学¹, 邹菁^{1,2*}, 周金豪¹, 张保华¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074

2. 华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074)

摘要:采用乙醇溶剂热法以柠檬酸铜、柠檬酸铜配合物为前体, 硫脲为硫源, 在 160℃ 反应 24 h, 合成了灯笼球形、中空球形等多种新颖形貌的铜铟硫纳米晶, 较系统地研究了前体与硫源的配比、反应物浓度、反应时间、温度以及不同的硫源对产物的形貌和尺寸的影响。采用 XRD、SEM、紫外-可见光谱等对产物进行了表征, 结果表明产物品化程度高且具有较强的紫外吸收。

关键词:铜铟硫; 溶剂热; 形貌

中图分类号: O 614.121; O 614.3712; O 613.51

文献标识码: A

0 引言

具有特定几何形貌的无机纳米晶体所展示的独特现象, 以及利用其作为制造纳米装置结构单元的研究是最近材料科学研究的热点; 而材料形貌和尺寸的可控合成, 为探索材料的物理化学性质提供了一个有利时机^[1]。在这些无机纳米晶体中, 过渡金属硫族纳米晶由于在生物标记^[2]、发光二极管^[3]以及光电转换装置^[4]等方面的应用, 得到了材料科学家的高度重视。

有关多元硫族化合物的合成研究是近几年来固体化学一个十分活跃的研究领域, 其中三元铜铟硫半导体在 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有很大的吸收系数^[5]。其禁带宽度为 1.43 eV, 接近太阳能电池材料的最佳禁带宽度(1.45 eV)^[6]。铜铟硫为直接带隙半导体材料, 可以作为高效太阳能电池的光学吸收器, 其光电转换效率已经能达到 12.5%^[7,8]。

铜铟硫三元半导体材料的制备方法目前主要有: 喷射热解法、化学沉积法、电沉积法、化学气相沉积法、真空蒸发法(单源、双源、三源)、有机金属气相沉积法、热解法^[9-15]等。这些方法主要用于制备薄膜, 而通过溶剂热法制备出片状交错、球花、中空球形等特殊形貌的铜铟硫晶体还未见报道。本文采用乙醇溶剂热法, 以柠檬酸铜、柠檬酸铜配合物为前体, 硫脲为硫源制备出灯笼球形、中空球形等多种新颖形貌的铜铟硫晶体, 并对其结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器: JEOL JSM-5510LV 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子生产; KYKY SBC-12 型离子溅射镀膜仪, 北京生产; XD-5A 型 X 射线衍射仪, 日本岛津生产; HP 8453 型紫外可见分光光度计, 美国生产。

主要试剂: 醋酸铜、柠檬酸、硝酸铟、硫脲、硫代乙酰氨、无水乙醇, 均为分析纯。

1.2 实验步骤

典型的合成条件是: 分别称取一定量的醋酸铜、硝酸铟、柠檬酸和硫脲, 用一定量乙醇溶解后, 将柠檬酸溶液分别加入醋酸铜溶液和硝酸铟溶液中, 然后将两溶液混合, 再将硫脲溶液加入混合溶液中。最后将混合液转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中, 填充度为 85%, 放入 160℃ 的烘箱中反应 24 h 后取出, 自然冷却, 得到的黑色沉淀经水洗、醇洗后于 60℃ 下干燥 4 h。

采用扫描电子显微镜观察产物的形貌; 用粉末 X 射线衍射仪(Cu K α , $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 30 kV, 30 mA)进行物相分析; 采用紫外-可见光谱仪研究产物紫外-可见吸收性能。

2 结果与讨论

2.1 产物的 XRD 表征

图 1 为前体与硫源配比为 1:1 下获得产物的 X 射线粉末衍射图谱, 样品 XRD 图衍射峰与

收稿日期: 2007-11-28

作者简介: 张建学(1981-), 男, 湖北红安人, 硕士研究生, 研究方向: 纳米材料制备及电化学分析。

指导老师: 邹菁, 女, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 纳米材料制备及电化学分析。* 通讯联系人

JCPDS 标准卡片 CuS (JCPDS No 06-0464), In_2S_3 (JCPDS No 65-0459) 相吻合, 峰形尖锐、对称, 表明产物是由晶化程度高的六方相硫化铜晶体和立方相硫化铟晶体组成, 而不是形成硫化铜和硫化铟固溶相。

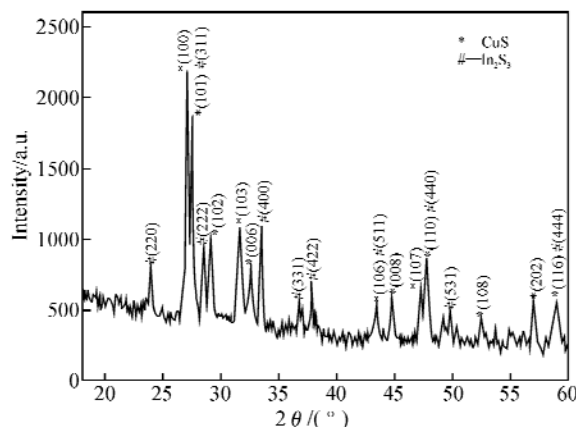


图 1 产物的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared Copper-Indium Sulfide products.

2.2 反应物对比对产物形貌的影响

反应物配比是影响产物形貌的主要因素之一, 本实验研究了前体与硫源不同配比 (分别为 1:1, 1:1.25, 1:1.5) 下产物形貌及尺寸, 图 2 为产物的 SEM 图。

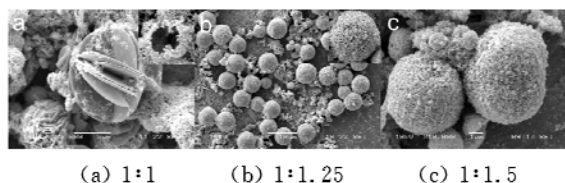


图 2 不同配比 (前体: 硫源) 条件下制备的铜铟硫晶体 SEM 图

Fig. 2 SEM images of as-prepared Copper-Indium Sulfide products at different proportion (precursor: sulfur source)

结果表明, 当配比为 1:1 时, 产物主要是灯笼球形, 微小片状晶体堆积成的球形图 2(a) 及空心球形 [图 2(a) 中插图], 片状晶体厚度大约为 80~700 nm, 其直径约为 13 μm 。由微小片状晶体堆积而成的中空球的直径约为 3 μm 。当增加硫脲用量, 产物主要是由固体颗粒和片状晶体组成的球体, 形貌均一, 球体直径在 5~7.5 μm 范围内, 比中空球直径略大 [图 2(b)]。当配比达到 1:1.5 时, 得到的产物仍为微晶固体堆积而成的球形 [图 2(c)]。证明硫脲用量过量, 溶液过饱和度增加, 晶体形成的驱动力增加, 加速晶体聚集生长成实心球, 不利于开口中空球、灯笼球等特殊形貌的形成。

2.3 反应物浓度对产物形貌的影响

在固定醋酸铜与硝酸铟配比为 1:1 的条件下, 仅改变前体浓度, 分别为 0.014 mol/L、0.020 mol/L、0.023 mol/L, 图 3 为产物的 SEM 图。

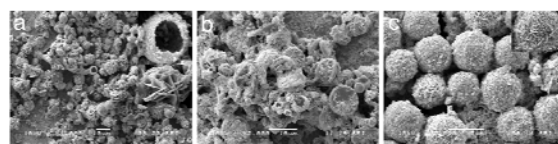


图 3 不同反应物浓度条件下制备纳米铜铟硫晶体的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of as-prepared Copper-Indium Sulfide products at different concentration

图 3(a) 主要有纳米晶组成开口空心球形及由片状晶体叠加而成的圆饼状和交错堆积形成的球花形 [图 3(a) 中插图为开口空心球形放大倍数图], 图 3(b) 产物形貌主要有灯笼球形, 空心球形及微小片状晶体堆积成的球形, 片状晶体表面光滑。当浓度为 0.023 mol/L 时, 产物主要是由纳米级片状晶体和固体颗粒堆积而成的球体 [图 3(c)], 球体直径 4.5~6.5 μm , 形貌均一。结果表明, 反应物浓度对产物的形貌影响很大, 同样说明溶液过饱和度增加, 有利于形成由微晶组成的均一球体。

2.4 反应温度对产物的影响

按照实验步骤, 仅改变反应温度, 图 4 为 140 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 所得产物的 SEM 图。

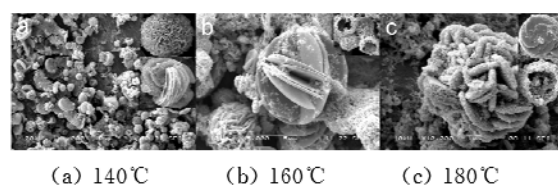


图 4 不同温度条件下制备铜铟硫晶体的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of as-prepared Copper-Indium Sulfide products at different temperatures

当温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物主要是由纳米级片状晶体以及由片状晶体组成的球体所组成。当温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物形貌主要有灯笼球形、空心球形及微小片状晶体堆积成的球形, 片状晶体表面光滑。当反应温度升高至 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物主要有片状晶体直接叠加成的圆饼, 由微晶组成的空心球体及微晶组成的球花。图 5 为产物的 X 射线衍射图, 结果表明, 温度条件的改变, 产物的晶相及组成没有发生改变, 但形貌变化较大, 说明铜铟硫晶体的形貌对温度变化很敏感。

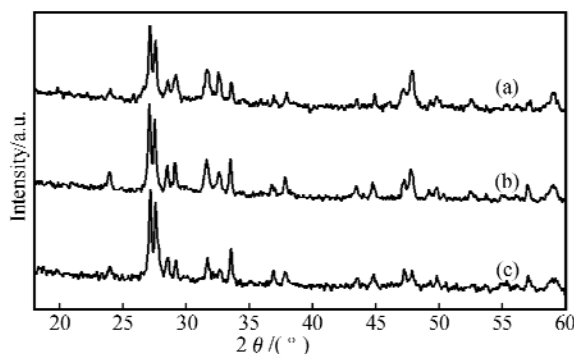


图5 不同温度条件下制备的铜铟硫晶体X射线衍射图
Fig. 5 XRD patterns of as-prepared Copper-Indium Sulfide products at different temperatures

注:(a) 140 °C, (b) 160 °C, (c) 180 °C.

2.5 不同硫源对产物的尺寸和形貌影响

按实验步骤,仅改变硫源,结果表明硫源对产物形貌及尺寸影响较大.以硫脲为硫源时,产物主要有灯笼球形、空心球形、微小片状晶体堆积成的球形及圆饼状等特殊形貌.而以硫代乙酰胺作硫源时,产物是无规则形貌的纳米颗粒.引起产物形貌和尺寸上巨大变化的原因主要是硫源物性上的区别,硫代乙酰胺能较快释放 S^{2-} ,即与金属离子能够快速结合形成纳米颗粒.而硫脲释放 S^{2-} 的速度较慢, S^{2-} 与金属离子缓慢结合有利于晶体的择优取向生长,形成特殊形貌的晶体.

2.6 反应时间对产物形貌的影响

按实验步骤进行了不同反应时间的研究.当反应时间为8 h,产物晶化时间不够,结块现象普遍,只有少量片状晶体.当反应时间为12 h时,片状晶体增多,比较分散,开始有由片状晶体组成的圆饼形和空心球形成.当反应时间为24 h时,产物是由片状晶体交错堆积及微小片状晶体堆积成的球体或空心球体组成,片状晶体表面光滑.从产物的X射线衍射图可以看出(图6),产物主要衍射晶面相同,随着时间的增长 $[400]$ 晶面择优取向生长明显增强,而晶相没有改变,说明时间对产物形貌和晶面生长趋势影响较大.

通过实验结果,推测产物的形成主要由铜铟硫脲的热分解和晶体晶化这两个过程组成. Cu^{2+} 采取 dsp^2 杂化,形成四个配位键与配体形成平面四方形的配合物, In^{3+} 与配体形成四面体配合物; Cu^{2+} 与柠檬酸络合形成 $[Cu(Cit)_2]^{2+}$, In^{3+} 则形成 $[In(Cit)_2]^{3+}$,硫脲再与之结合形成平面构型的Cu-Tu和正四面体构型的In-Tu聚集体.随着反应时间的增加,Cu-Tu、In-Tu经热分解形成CuS、 In_2S_3 晶核,在热力学因素的影响下,晶核再沿着几何构型继续生长、聚集形成片状交错堆积以及微小片堆积成的球、中空球型晶体.硫化铜晶核沿着平

面四面体构型生长成片状晶体,这些片状晶体再聚集成片状交错型微晶,我们研究过硫化铜晶体的生长过程^[16,17],溶液在合适的过饱和度及晶体生长环境条件下,硫化铜形成片状组成的球花形貌.硫化铜则在较短反应时间内形成由小颗粒组成的硫化铜实心球.在反应釜内局部区域浓度有所不同,在浓度过饱和区域,实心球内部颗粒是在过饱和度下快速形成,因此颗粒比较小且结合疏松,随着反应的进行,球体周围过饱和度降低,球体表面缓慢形成小颗粒,表面颗粒相对内部颗粒来说大一些.由于颗粒尺寸越小,其溶解度越大,在随后的晶相演化过程中,内部的小颗粒会逐渐溶解,而在球体表面较大的颗粒继续生长,形成中空球.在浓度过饱和区域相对较低的区域,由大颗粒缓慢形成球体,在随后的晶相演化中,颗粒不会溶解,仍然是实心球体.

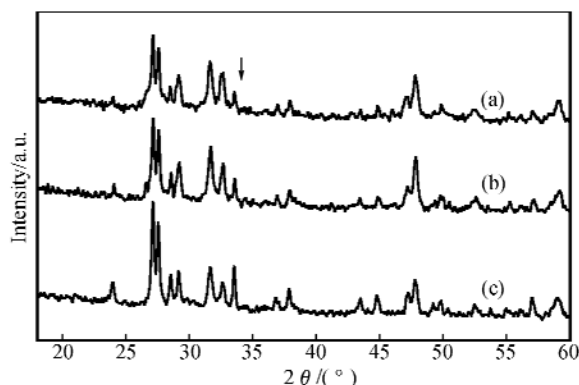
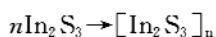
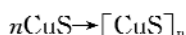
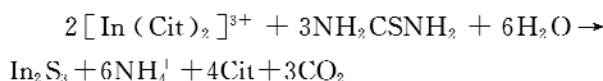
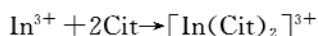
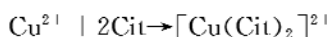


图6 不同反应时间条件下制备的铜铟硫晶体X射线衍射图

Fig. 6 XRD patterns of as-prepared Copper-Indium Sulfide products at different time

注:(a) 8 h, (b) 12 h, (c) 24 h.

反应过程如下:



2.7 产物的紫外可见光谱分析

图7为产物在190~800 nm范围内的紫外吸收图,从图7(a)中可以得出,产物在222 nm左右处有一较强的吸收峰,吸收带延至600 nm,产物紫外吸收相对体材料发生明显蓝移,具有良好的光

吸收性能;图 7(b)产物的最大紫外吸收峰被醇的紫外吸收所掩盖,但在 250~600 nm 波长范围内还是表现出较强的紫外光吸收性能。

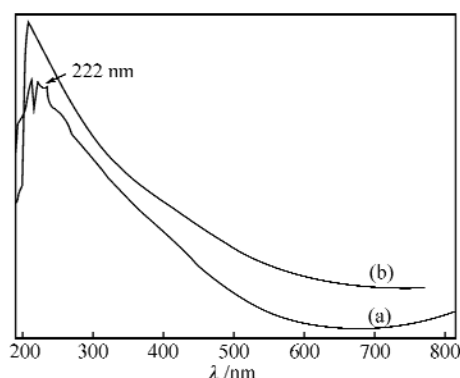


图 7 产物的紫外-可见光谱图

Fig.7 UV-vis image of as-prepared Copper-Indium Sulfide products

注:(a) water as dispersant; (b) ethanol as dispersant.

3 结 语

采用醋酸铜、硝酸铟、柠檬酸、硫脲为原料和乙醇为溶剂的溶剂热法,当前体与硫脲配比 1:1.25,在 160℃时反应 24 h 获得了均一球形的铜铟硫晶体。通过调节前体与硫源的配比、前体的浓度、反应时间、温度以及硫源种类等晶体生长因素,制备出了灯笼球形、开口空心球形、微小晶体堆积成的球形及球花形等多种非均一的特殊形貌的铜铟硫晶体,其组成微晶厚度约为 80 nm~700 nm,直径约为 13 μm,中空球直径约为 3 μm。所得产物的紫外吸收发生了明显的蓝移,有关新形貌的铜铟硫晶体均一性及在光学及催化等方面的应用还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Jun Y W, Choi J S, Chcon J W. Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45:3414.
- [2] Bruchez M P, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels [J]. *Science*, 1998, 281:2013.
- [3] Chan W C W, Nie S. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection [J]. *Science*, 1998, 281:2016.
- [4] Hu J T, Li L S, Yang W D, et al. Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods [J]. *Science*, 2001, 292:2060.
- [5] 汤会香,严 密,张 辉. 太阳能电池材料 CuInS₂ 的研究现状[J]. *材料导报*, 2002, 8:30.
- [6] Krunksa M, Bijakinaa O, Varcmaa T, et al. Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 338:125.
- [7] Klacir J, Henninger R, Topper K, et al. Proceedings of 2nd World Conference And Exhibition on PVSEC [C]. Vienna Austria: crystalline silicon cells and Technologies, 1998:537.
- [8] Binsma J J M, Giling L J, Bloem J. Phase Relations in the System Cu₂S-In₂S₃ [J]. *J Cryst Growth*, 1980, 50:429.
- [9] Tiwari A N, Pandya D K, Chopra K L. Electrical and Optical Properties of Single-phase CuInS₂ Films Prepared Using Spray Pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 1985, 130:217.
- [10] Padam G K, Rao S U M. Preparation and Characterization of Chemically Deposited CuInS₂ Thin Films [J]. *Solar Energy Materials*, 1986, 13:297.
- [11] Herrero J, Ortega G. Electrodeposition of Cu-In Alloys for Preparing CuInS₂ Thin Films [J]. *Solar Energy Materials*, 1990, 20:53.
- [12] Hwang H L, Sun C Y, Fang C S, et al. Growth and Process Identification of CuInS₂ on GaP by Chemical Vapor Deposition [J]. *J Cryst Growth*, 1981, 55:116.
- [13] Wu Y L, Lin H Y, Sun C Y, et al. Preparation and Characterization on the Growth of CuInS₂ Thin Films by Three-source Evaporation [J]. *Thin Solid Films*, 1989, 168:113.
- [14] Tuttle J R, Alkin D S, Noufi R. Characterization of Thin Film CuInSe₂ and CuGaSe₂: The Existence and Identification of Secondary Phases [J]. *Solar Cells*, 1989, 27:231.
- [15] Choi S H, Kim E G, Hyeon T. One-Pot Synthesis of Copper-Indium Sulfide Nanocrystal Heterostructures with Acorn, Bottle, and Larva Shapes [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:2520.
- [16] Zou J, Zhang J X, Zhang B H, et al. Synthesis and characterization of copper sulfide nanocrystal with three-dimensional flower-shape [J]. *J Mater Sci*, 2007, 42:9181.
- [17] Zou J, Zhang J X, Zhang B H, et al. Low-temperature synthesis of copper sulfide nano-crystals of novel morphologies by hydrothermal process [J]. *Materials Letters*, 2007, 61:5029.

(下转第 37 页)

- [3] 胡圣虹,祝培明.石墨炉原子吸收光谱法直接测定地质样品中痕量砷.岩矿分析(增刊)[J].1991,10:12.
- [4] 马春琪,迟锡增,时彦.萃取石墨炉原子吸收光谱

法测定石油中的砷.北京师范大学学报(自然科学版)[J].1995,31(2):234-237.

Determining trace arsenic in glue by graphite furnace atomic absorption spectrometry

WU Yu-e

(Center of Analysis and Test, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The method and conditions of determining trace arsenic in glue with graphite furnace atomic absorption spectrometry were explored. The best determination conditions: The medium is 4% nitric acid solution. 20 μ g nickelous nitrate is used as basal body modifier. The best cinefaction temperature is 1 000 $^{\circ}$ C. The best atomization temperature is 2 200 $^{\circ}$ C. Detection limit is 1.0×10^{-12} g. Relative standard deviation is 5.7%. Percent recovery is 97%. The method had little detection limit and good accuracy, repeatability. It is a good way of determining trace arsenic in glue.

Key words: arsenic in glue; graphite furnace atomic absorption spectrometry; determination conditions

本文编辑:陈晓革



(上接第34页)

Synthesis and characterization of novel morphology copper-indium sulfide micro-crystals by solvothermal method

ZHANG Jian-xue¹, ZOU Jing^{*1,2}, ZHOU Jin-hao¹, ZHANG Bao-hua¹

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Multifarious novel morphological patterns of Copper-Indium Sulfide micro-crystals, e. g. lantern-like spheres, hollow micro-spheres etc. have been successfully prepared with Cu-citric acid, In-citric acid precursor and thiourea as sulfur source by an ethanol solvothermal method at 160 $^{\circ}$ C for 24h. It was found that the size and morphology of the as-synthesized samples were strongly affected by the molar ratios of reactant, reactant concentration, reaction time, temperature and different sulfide source. The as-synthesized Copper-Indium Sulfide products were characterized by XRD, SEM and UV-vis. The results reveal that there is a high degree of crystallization and a strong UV absorption.

Key words: copper-indium sulfide; solvothermal; morphology

本文编辑:陈晓革