

中空结构 Cu_2S 微球的制备与表征

张霞, 张平余

(河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 河南 开封 475001)

摘要:以四水合醋酸铜为原料,采用乙二醇回流法首先制备出氧化亚铜微球,然后以氧化亚铜为模板,在室温下制备出具有中空结构的硫化亚铜微球。利用现代分析手段对产物的尺寸、形貌、晶体结构以及成分进行了表征,并探讨了中空结构 Cu_2S 微球的形成机理。

关键词: Cu_2S 微球; 中空结构; Cu_2O ; 制备; 机理

中图分类号: TB34; O611

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)09-0056-03

Synthesis and characterization of hollow Cu_2S microspheres

ZHANG Xia, ZHANG Ping-yu

(Key Laboratory of Special Functional Materials of Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract: In this paper, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is employed to prepare Cu_2O microspheres in boiling ethylene glycol solution. Based on Cu_2O , Cu_2S microspheres with hollow structure are successfully synthesized at room temperature. The structural features and morphology of the product are characterized by means of modern analytical methods. A possible formation mechanism of the hollow microspheres is also briefly discussed.

Key words: Cu_2S microspheres; hollow structure; Cu_2O ; preparation; mechanism

微纳米结构的空心球具有密度低、过滤性好以及好的光学性质等特性,可广泛应用于医学、制药学、材料科学等领域,可作为添装物、涂料、颜料、催化剂以及药物传递的载体、胶囊及支撑物,并可作为“笼”使反应在有限的空间进行^[1-2]。纳米空心材料的制备方法有很多,大致可分为模板法和非模板法。用模板法制备中空材料有一定的局限性,因为合成模板一般需要复杂的化学步骤,而且在反应后期要去除模板。因此模板法的应用受到了一定的限制。近几年来,科学家发现了基于柯肯达尔(Kirkendall)效应^[3]和奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化来合成中空纳米材料的新方法。在Kirkendall效应或Ostwald熟化作用下,纳米材料合成过程中原来的核可以自发溶解,无需进一步处理,一步即可得到中空材料,大大简化了制备和纯化过程。 Cu_2S 是一种重要的半导体材料和很好的光电材料,禁带宽度为1.2 eV,也是少数几种易于实现量子尺寸效应的半导体氧化物之一,广泛应用于生物荧光标记、荧光传感器、催化剂以及太阳能电池等领域^[4]。近年来,具有中空结构铜的硫化物的制备引起了国内外研究者的广泛关注。北京大学的Jiao S H等^[5]以 Cu_2O 为前驱体制备出表面光滑的空心 Cu_2S 四方体和多面体。张大鹏等^[6]以自制的 Cu_2O 纳米方块为前驱物,室温下通过与硫化钠溶液反应并经柠檬酸钠溶液的后处理,制备出 CuS 纳米盒子。上海交通

大学的Cao H L等^[7]通过模板牺牲法合成了具有高度对称结构的 Cu_7S_4 十八面体中空半导体材料,并通过反应参数的控制,得到了具有窗口结构的十八面体中空硫化铜多面体。笔者首先用乙二醇回流法制备出氧化亚铜微球,然后以合成的氧化亚铜为前驱体,制备出具有中空结构的 Cu_2S 微球,并推测了其形成机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

乙二醇(EG)、硫化钠、聚乙烯吡咯烷酮、四水合醋酸铜 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,均为分析纯。日本JEOL JEM 1200型扫描电子显微镜(SEM);日本JSM-6701F型场发射扫描电子显微镜(FESEM);日本JEM-2010型透射电子显微镜(TEM);日本理学D/max-RB型X射线衍射仪(XRD),采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶;PHI-5702型多功能X-射线光电子能谱仪(XPS)。

1.2 氧化亚铜前驱体的制备

取2.0 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到100 mL乙二醇溶液中,磁力搅拌下缓慢加热使之完全溶解,然后加入5.0 g聚乙烯吡咯烷酮(PVP, M. M. = 30 000)和7.0 mL水,慢慢升温,在 $(146 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下回流2 h后结束反应,自然冷却。用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤、离心分离,60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥,得到砖红色粉末。

1.3 中空结构硫化亚铜微球的制备

室温下(25℃),取 0.075 g Cu₂O 加入到 50 mL 去离子水中,超声分散 15 min 后加入 40 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 Na₂S 溶液,溶液立即由砖红色变为黑色,磁力搅拌 20 min,离心分离,用去离子水反复洗涤,真空干燥得黑色目标产物。

2 结果与讨论

2.1 前驱体氧化亚铜微球的表征

图 1 为前驱体氧化亚铜的 XRD 图。由图 1 可见,样品显示了多重衍射峰,这些强衍射峰可分别归属于 Cu₂O 的晶面衍射。衍射角(2θ)在 29.62°、36.48°、42.37°、52.54°、61.44°、73.59°、77.46° 的衍射峰可归属于 Cu₂O (110)、(111)、(200)、(211)、(220)、(311)、(222)面的晶面衍射。从(111)晶面衍射峰的位置可以计算样品的晶胞参数 $a = 4.26 \text{ \AA}$,这一结果与立方晶型 Cu₂O 的标准数据(JCPDS No. 75-1531, $a = 4.26 \text{ \AA}$)相一致,说明所合成的 Cu₂O 为立方晶型。

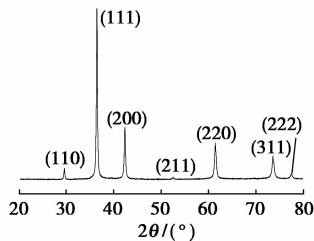


图 1 前驱体氧化亚铜的 XRD 图

为了进一步确定其成分,我们给出了前驱体的 XPS 能谱图。由图 2(a)可知,在结合能为 932.4 eV

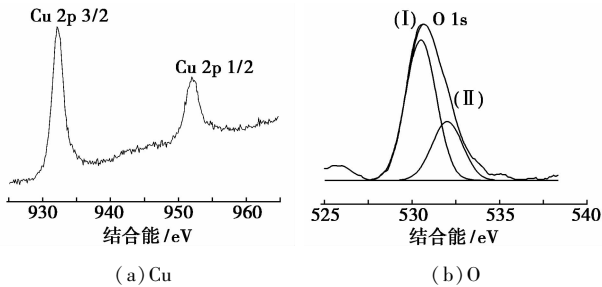


图 2 Cu₂O 粉末的 XPS 图

(Cu 2p_{3/2})和 952.4 eV (Cu 2p_{1/2})处出现的 2 个峰,与已知 Cu₂O 的 XPS 数据相符^[8]。将图 2(b)中的 O 1s 谱图进行拟合解叠处理,在 I 位置结合能为 530.3 eV 处有一个强峰,可归属 Cu₂O 中的氧^[9],在 II 位置处(531.2 eV)出现了相对较弱的峰,此峰可判断为吸附氧的峰^[10]。通过 XPS 能谱分析我们可以进一步确定所合成的产物为纯净的氧化亚铜。

图 3 给出了前驱体在不同放大倍数下的 SEM 形貌图,从图 3(a)可以看出,氧化亚铜粒径比较均匀,在 300~700 nm,呈类球形。从放大的电镜图 3(b)中可以看出,颗粒表面比较光滑,具有不规则的几何外形,为多面体结构。

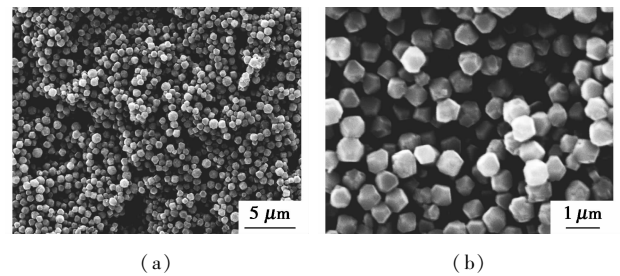


图 3 前驱体氧化亚铜的 SEM 图

2.2 中空结构 Cu₂S 微球的表征

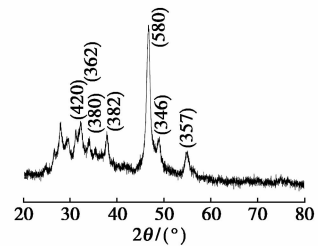


图 4 中空结构硫化亚铜微球的 XRD 图

图 4 给出了中空结构硫化亚铜微球的 XRD 图谱。所有的衍射峰可归属于斜方晶系的 Cu₂S (JCPDS No. 09-0328)。图 5 为硫化亚铜中 Cu、S 2 种元素的 XPS 图谱,在结合能为 932.5 eV (Cu 2p_{3/2})和 952.5 eV (Cu 2p_{1/2})处出现的 2 个峰和标准数据的 Cu⁺ 的结合能相同^[11],在结合能为 162.4 eV 处 S 2p 的峰位与 Cu₂S 中 S²⁻ 的峰位相同^[12]。XPS 分析可进一步表明所得的产物为 Cu₂S。

(上接第 55 页)

[3] 刘朝玮,王保国,何小荣. 质子交换膜燃料电池研究及应用现状[J]. 现代化工,2004,24(9):10-13.
 [4] 黄明宇,施祥兰,倪红军,等. 圆柱形自呼吸质子交换膜燃料电池:中国,200910032483.2[P]. 2009-11-25.
 [5] 倪红军,黄明宇,朱昱,等. 中间相碳微球凝胶注浆料流变性能

的研究[J]. 南通大学学报,2007,6(2):21-25.
 [6] 黄明宇,施祥兰,倪红军,等. 氢氧质子交换膜燃料电池用圆柱形膜电极:中国,201002032483.2[P]. 2010-02-02.
 [7] 阴强,李爱菊,等. 高性能酞醛树脂/石墨双极板导电复合材料的制备[J]. 现代化工,2007,27(S1):220-225. ■

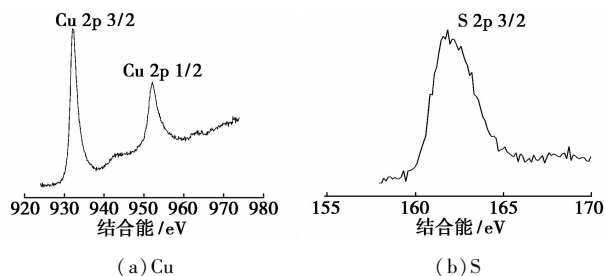


图 5 中空结构硫化亚铜微球的 XPS 图

图 6 为产物的 SEM 和 TEM 图,从 SEM 图中可以清晰地看出样品颗粒呈单分散的球形,粒子直径 300 ~ 800 nm,球的表面粗糙,仔细观察会发现,微球的表面是由无数个尺寸在几十纳米的微粒组成。从图 6(b)中可以看出,微球的边缘衬度比较深,中间部分比较浅,表明为中空结构,微球的直径在 300 ~ 600 nm,和扫描电镜照片观察的结果一致。

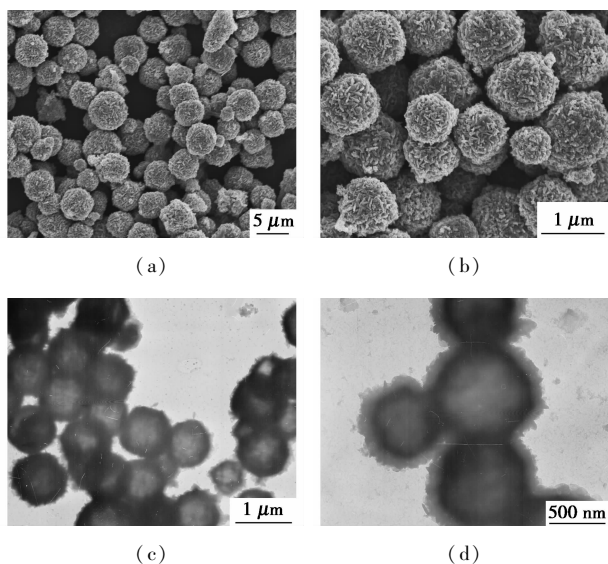


图 6 不同放大倍数下中空结构 Cu₂S 微球的场发射扫描电镜照片和透射电镜照片

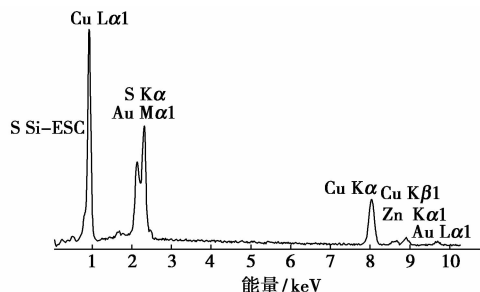


图 7 中空结构 Cu₂S 微球的 EDS 图谱

图 7 给出了 Cu₂S 的 EDS 图谱。从图 7 中可以看出仅有 Cu、S、Au 3 种元素存在,其中 Au 元素来自于做扫描电镜前所喷的金。很显然,氧化亚铜已

经在室温下完全转化为具有中空结构的硫化亚铜微球,且产物比较纯净,并没有其他无机盐杂质生成或引入。

3 机理分析

在这里,中空结构硫化亚铜微球的形成可以认为是柯肯达尔(Kirkendall)效应和弗伦克尔(Frenkel)效应共同作用引起的^[13]。柯肯达尔效应是指 2 种扩散速率不同的组分在相互扩散过程中会在分界面处形成空隙缺陷;而弗伦克尔效应表明由柯肯达尔效应所产生的空隙缺陷总是发生在扩散速率大的一边。Cu₂O 类球状多面体与 Na₂S 溶液反应时,由于 Cu₂S 非常稳定,S²⁻ 非常容易和 Cu₂O 反应,在 Cu₂O 表面形成 Cu₂S 界面层,在 Cu₂S 界面层两侧存在很大的浓度梯度,将会推动 Cu₂O 通过界面层向外扩散,而且其扩散速率大于 S²⁻ 通过界面层向内的扩散速率。同时,界面层附近的空隙缺陷将向中心内部扩散聚集,最终形成中空结构。这种观点也与已知文献报道相符^[14]。

4 结论

通过乙二醇回流法成功制备出氧化亚铜微球,在 Kirkendall 效应和 Frenkel 效应的共同作用下,通过与硫化钠溶液反应,在室温下转变为具有中空结构的硫化亚铜微球。这种硫化亚铜空心微球的外壳是由无数纳米微粒组成的,表面比较粗糙,比表面积较大,在催化方面有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Rengarajan R, Jiang P, Colvin V, *et al.* Optical properties of a photonic crystal of hollow spherical shells[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(22): 3517 - 3519.
- [2] Lee H, Yoon S W, Kim E J, *et al.* In-situ growth of copper sulfide nanocrystals on multiwalled carbon nanotubes and their application as novel solar cell and amperometric glucose sensor materials[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(3): 778 - 784.
- [3] Yin Y, Rioux R M, Erdonmez C K, *et al.* Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect[J]. *Science*, 2004, 304(5671): 711 - 714.
- [4] Du X S, Mo M S, Zheng R K, *et al.* Shape-controlled synthesis and assembly of copper sulfide nanoparticles[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(6): 2032 - 2035.
- [5] Jiao S H, Xu L F, Jiang K, *et al.* Well-defined non-spherical copper sulfide mesocages with single-crystalline shells by shape-controlled Cu₂O crystal templatin [J]. *Adv Mater*, 2006, 18(9): 1174 - 1177.

(下转第 60 页)

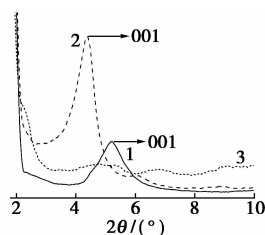
炼均匀。下片,停放数小时后,测试硫化特性,在平板硫化机上进行硫化。硫化配方:氧化锌 3.0 g、硬脂酸 1.0 g、OMMT 变量、硫磺 1.0 g、促进剂 DM 1.0 g 和 TT 0.5 g,硫化条件为 $165^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa} \times T_{90}$ 。

1.3 分析与测试

按 ISO 6502—1999 测试硫化特性;参照 GB 7763—1987 测试耐溶剂性能;参照 GB/T 528—1998 测试力学性能;用 XRD 测定蒙脱土的层间距;用 TEM 观察亚微观形态;用热重分析仪测试热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 BIIR/OMMT 纳米复合材料的亚微观结构分析



1—MMT;2—OMMT;3—BIIR/OMMT

图 1 天然蒙脱土、有机蒙脱土及 BIIR/OMMT 纳米复合材料的 XRD 对比图(3.0 phr)

图 1 为天然蒙脱土(MMT)、OMMT、BIIR/OMMT 纳米复合材料的 XRD 图谱分析。由图 1 可知,MMT 在 $2\theta = 5.66^{\circ}$ 处出现 001 衍射峰,对应的层间距 $d_{001} = 1.57\text{ nm}$,而 OMMT 的晶体结构中显示衍射角向小角方向移动,在 001 晶面的特征峰对应的层间距增加到 2.03 nm,层间距明显增大的原因是由于有机改性剂插层进入 MMT 层间,撑开了层间距,与橡胶复合时有利于橡胶分子插层进入蒙脱土层间。而 BIIR/OMMT 纳米复合材料的 XRD 图谱

显示其 001 特征峰基本消失,蒙脱土片层几乎完全剥离。这是由于蒙脱土的改性剂分子链与溴化丁基橡胶的分子链极性相近,相容性较好,在经过机械共混后,使蒙脱土的片层剥离。

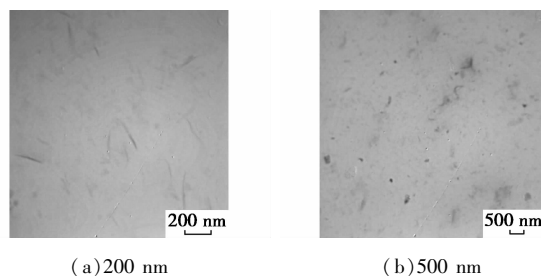


图 2 BIIR/OMMT 纳米复合材料的 TEM 照片

图 2 为有机蒙脱土与溴化丁基橡胶机械共混后所制得的纳米复合材料的 TEM 照片,其中灰色区域是溴化丁基橡胶基体,黑色线状细丝代表有机蒙脱土片层,由图 2 可以看出,有机蒙脱土片层和橡胶基体之间,界面模糊,没有明显的相分离现象,说明有机改性后的蒙脱土与橡胶有良好的相容性,蒙脱土片层以细丝状均匀地分散在橡胶基体中,综合 XRD 测试结果,可以确认制备出了分散均匀的剥离型溴化丁基橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料。

2.2 BIIR/OMMT 纳米复合材料的硫化特性

表 1 是不同 OMMT 含量的 BIIR/OMMT 纳米复合材料的硫化曲线和硫化特性。由表 1 数据可知,含有 OMMT 的纳米复合材料与纯 BIIR 胶料相比,随着 OMMT 含量的增加,焦烧时间和正硫化时间(T_{90})都呈降低趋势,最大扭矩却随 OMMT 含量的增加而增加,说明加入 OMMT 后,BIIR/OMMT 纳米复合材料的硫化速度和硫化程度都有所提高。分析认为,OMMT 对 BIIR 的硫化促进作用主要来自改性剂所含的有机物,它可以提高硫磺的反应活性^[5]。硫化胶的交联密度与硫化仪测到的最大扭矩成正比

(上接第 58 页)

[6] 张大鹏,张卫新,杨则恒. 硫化铜纳米盒子的制备及其催化应用[J]. 现代化工,2007,27(2):306-309.

[7] Cao H L, Qian X F, Wang C, *et al.* High symmetric 18-facet polyhedron nanocrystals of Cu_7S_4 with a hollow nanocage[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(46):16024-16025.

[8] Capece F M, Dicastro V, Furlani C, *et al.* "Copper chromite" catalysts: XPS structure elucidation and correlation with catalytic activity[J]. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1982, 27(2):119-128.

[9] Haber J, Machej T, Ungier L, *et al.* ESCA studies of copper oxides and copper molybdates[J]. J Solid State Chem, 1978, 25(3):207-218.

[10] McIntyre N S, Sunder S, Shoesmith D W, *et al.* Chemical information from XPS: Applications to the analysis of electrode surfaces[J]. J Vac Sci Technol, 1981, 18(3):714-721.

[11] Wagner C D. Chemical shifts of auger lines, and the auger parameter[J]. Faraday Discuss Chem Soc, 1975, 60:291-300.

[12] Nefedov V I, Salyn Y V, Solozhenkin P M, *et al.* X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals[J]. Surface and Interface Analysis, 1980, 2(5):170-172.

[13] Dubinko V I, Klepikov V F. The influence of non-equilibrium fluctuations on radiation damage and recovery of metals under irradiation[J]. J Nucl Mater, 2007, 362(2/3):146-151.

[14] Cao H L, Qian X F, Zai J T, *et al.* Conversion of Cu_2O nanocrystals into hollow Cu_{2-x}Se nanocages with the preservation of morphologies[J]. Chem Commun, 2006(43):4548-4550. ■