

文章编号:1673-9981(2013)02-0072-05

反应时间对微波冷凝回流制备 PbS 纳米材料形貌的影响*

齐晓霞

中北大学理学院物理系,山西太原 030051

摘要:采用微波辐射法并借助冷凝回流装置,在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵的保护下,以二甲基亚砜为溶剂,三水合醋酸铅和硫脲分别作为铅源和硫源,成功地合成了星形结构的 PbS. 利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和 PL 荧光光谱仪,对所得 PbS 纳米产物的形貌、物相和光学性能进行分析表征. 并通过研究不同加热反应时间对产物形貌和微观结构的影响,得到了快速制备星形结构 PbS 的最佳条件. 结果表明,在反应时间为 10 min 时,可制备得到具有星形结构的 PbS 纳米材料,并具有单色发光特性. 此外,对 PbS 纳米产物的生长机理也作了进一步研究探讨.

关键词:PbS; 星形纳米结构; 微波法; 冷凝回流

中图分类号:O612.4

文献标识码:A

近年来,构筑纳米级、微米级并具有形貌及大小可控的无机材料及纳米结构功能材料有序的自我组装,已成为材料合成、器件组装的研究热点. 纳米材料的许多性质如光学、电学及磁学等,往往与其结构单元的形貌有关,为了调节纳米材料特定的物理性能,精确的形貌控制已成为晶体纳米材料合成的一个重要参数^[1]. 作为重要的 IV-VI 半导体材料, PbS 因具有能带间隙(0.41 eV)窄、激子玻尔半径(18 nm)较大及强的量子限域效应,而备受重视^[2-3]. 因此,具有优异的电学、光学性质的 PbS 纳米材料,在红外光电探测、光伏转换材料、太阳能电池、非线性光学材料、光电器件、传感与检测等一些高新技术领域中,有着广阔的应用前景^[4-9]. 随着对晶体成核及合成认识的不断深入,对不同形貌及尺寸可控的 PbS 纳米材料的制备和研究,一直是人们关心的课题.

微波法作为纳米材料的一种新的简便合成技术,具有反应速度快、相选择性及形貌可控等优点,可制备出由 PbS 纳米颗粒组装成的二维和三维多

种形貌的微纳米材料^[10]. 微波加热可使反应体系因受热快速达到过饱和状态,从而形成均匀的第一批结晶核并使晶核同步生长. Qiao 等人^[11],在 254 W 的微波辐照下得到形貌可控的 PbS 纳米晶体. 而 Ni 等人^[12],采用微波法制备出了尺寸为 1 μm 左右的星形结构的 PbS 纳米材料. Phuruangrat 等人^[13],在 600 W 微波辐照下,通过 9 次循环反应(反应 30 s 间歇 70 s,然后再循环反应),制备出了枝状结构的 PbS 纳米材料. Liao 等人^[14],将适量的 $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和硫代乙酰胺加入到甲醛中,再将混合后的溶液放在微波回流系统中加热 20 min,待冷却至室温,即得到 PbS 纳米立方晶体.

由于微波加热速度非常快且温度很难控制,反应溶液在短时间内达到沸腾,容易导致喷溅和爆炸,因此微波法需在密闭反应装置中进行. 冷凝回流不仅能使体系的温度和浓度保持恒定^[15],而且能提高反应装置的安全性和可靠性,可以更加快速、高效地制备出结晶尺寸均匀、尺寸更小的纳米材料. 本文采用微波辐射法并借助冷凝回流装置,快速制备出了

收稿日期:2013-03-27

* 基金项目:国家自然科学基金(60776062,50730009)资助课题
作者简介:齐晓霞(1980-),女,山西省定襄县人,硕士,讲师.

星形结构的 PbS 纳米材料.同时采用 XRD,SEM 和荧光光谱等测试手段,对样品的结构、形貌及性能等进行了表征.

1 实验部分

首先取 0.1585 g 的三水合醋酸铅($\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和 0.0315 g 的硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$),将它们溶入到 10 mL 的二甲基亚砜(DMSO)中,再加入 0.10 g 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),进行磁力搅拌使其均匀混合,随后将其转移至微波冷凝回流装置中,在 300 W 的微波辐照下加热,反应结束后待其自然冷却至室温,最后用乙醇和去离子水离心洗涤数次,再在恒温 60 °C 下于干燥箱里干燥 3 h,即可得到粉末样品.本研究所用的试剂均为分析纯.

用 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的晶体结构,用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线测试,其中电压为 30 kV,电流为 20 mA, $\lambda=0.15406$ nm;用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FESEM),表征表面形貌;用 F-4500 型荧光光谱仪,测试光致发光谱(PL),He-Cd 作激发光源.

研究所用的实验装置如图 1 所示.

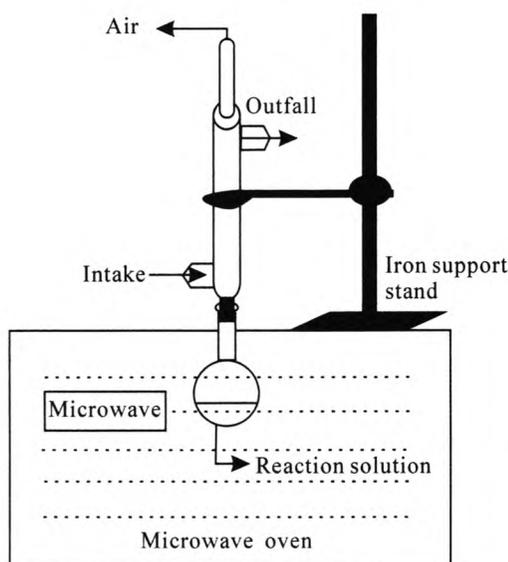


图 1 微波冷凝回流装置图

Fig. 1 Experimental setup for microwave reflux condensation

2 结果与讨论

2.1 形貌与成分

图 2 为不同反应时间所得 PbS 纳米产物的 SEM 图.从图 2 可见:当微波辐照时间为 3 min 时,所得产物虽已形成枝状,但其边缘光滑,且主干上并无分支(图 2(a));随着微波辐照的时间延长至 5 min 时,可以看到枝状产物持续地生长,部分产物出现了四角对称的十字型四臂星状体,每个主干上也包含有很多相互平行的侧枝,侧枝与其相应的主干垂直成十字型,呈现出四角对称特征(图 2(b));当反应时间延长至 10 min 时,星形纳米结构更为清晰明显,不仅在主干上呈现十字型的四臂结构,而且获得了完美的六臂星形结构(图 2(c));图 2(d)可以清楚看到,此时 PbS 纳米晶表面不再光滑,层层堆积在一起,并且六支臂不在同一平面,而是向三维空间伸展呈正交状,每支臂上都生长出 4 排相互垂直的分枝,每排错落有致的分枝由相互平行的纳米棒组成,获得了形貌最佳的星形结构.由此可知,反应时间对产物形貌有一定的影响,最佳的反应时间应为 10 min.在实验过程中还发现,随着反应时间的延长,产物在晶核周围不断地生长,纳米颗粒不断增大.这是由于其生长过程是先形成星形的骨架,然后在骨架上生长树枝,形成星形的树枝状高级结构.这说明,星型 PbS 纳米晶的形成是一个循序渐进、不断结晶生长的过程.

图 3 是反应时间为 10 min 时,得到的星形 PbS 纳米材料的 X 射线衍射图.从图 3 可见:所得产物为面心立方相岩盐结构,各强衍射峰分别对应于 PbS 面心立方晶体的(111),(200),(220),(311)和(222)晶面,其中晶面(200)的衍射峰较强,表明生成的 PbS 沿(200)方向上优先取向结晶;衍射峰的峰形尖锐,半峰宽小,表明微波法制备所得的 PbS 产物具有很高的结晶度;没有发现明显的散杂峰,说明产物的纯度很高.

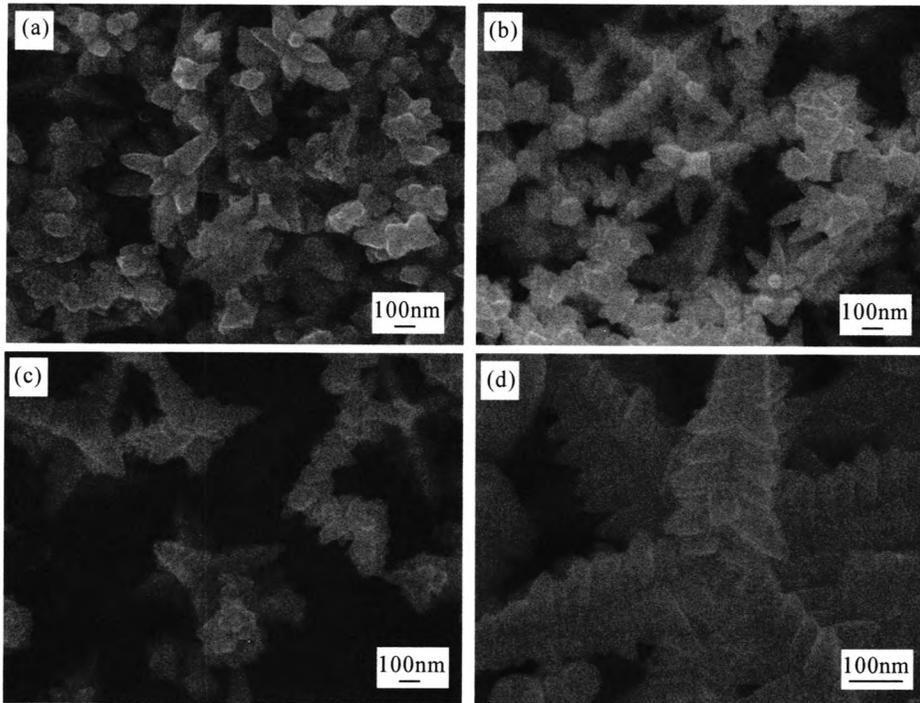


图2 不同反应时间所得 PbS 样品的 SEM 图

(a) 3 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 图(c)的高倍 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PbS samples prepared under different reaction time
(a) 3 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) the higher magnification SEM image of (c)

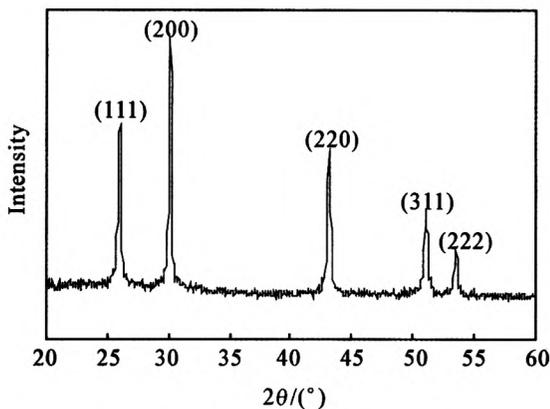


图3 微波冷凝回流法制备纳米结构 PbS 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the as-synthesized PbS nanostructures

2.2 生长机理

在制备星形 PbS 纳米材料的过程中,所用铅源为三水合醋酸铅,而硫脲不仅是硫元素的来源,而且还起到了表面修饰剂的作用,可以防止纳米颗粒的团聚^[16].在反应过程中,硫脲在一定温度下与水先反应生成 H_2S ,而后 H_2S 溶于水产生的 S^{2-} 与 Pb^{2+} 反应生成 PbS,反应方程如下:



因微波辐射加热迅速,PbS 纳米结构的形成,首先是由局部产生的高温导致生成过度饱和的 PbS 纳米晶核,而高的饱和度容易导致三维成核生长,从而形成树枝状结构. PbS 为立方岩盐晶体结构,当加入的 CTAB 分子吸附在 PbS 晶核的某一晶面上,基团在晶体生长过程中产生相互作用,而使晶体在该晶面的生长速度较慢,相比于不带电荷的 $\{100\}$ 面 (Pb 原子和 S 原子共存),它们更容易吸附在晶粒的带有电荷的 $\{111\}$ 面上 (只含有 Pb 原子或 S 原子)^[17]. 由于晶体的不同晶面具有不同的表面能,每个面的生长速率主要由其表面能决定. 一般来说,具有面心立方结构的纳米颗粒的形状取决于沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向晶体生长速率^[18]. 在反应过程中,CTAB 分子有效地吸附在 PbS 晶粒的 $\{111\}$ 面上,大大地降低了 $\{111\}$ 面的表面能,使得沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的生长速度与沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的生长速度的比值 R 变大,当 R 值较高时,形成的产物将是星状枝晶. 在 CTAB 分子的引导下,晶体先沿着 6 个 $\langle 100 \rangle$ 方向优先生长出树干. 当反应时间增加

时,PbS 晶体会沿着晶核的六支臂快速生长,但随着反应时间延长,反应物浓度开始逐步降低,星形结构的六支臂就会越长越细,在 CTAB 分子的继续引导下,PbS 在臂上局部区域成核,在垂直每支主臂的表面上再沿着另外的四个 $\langle 100 \rangle$ 方向生长,逐步长出二级枝状结构甚至呈阵列状,这种持续生长便得到一个完美的星形结构.但 PbS 星状纳米结构的具体形成机理还有待实验的进一步分析证明.

2.3 PL 光谱

图 4 为用微波法制备的 PbS 星形纳米材料的荧光光谱.从图 4 中可以看出,用波长为 433 nm 的激发光源激发 PbS 纳米材料时,发光峰位于可见光区波长为 651 nm 处,该处有一明显发射峰,属于 PbS 纳米晶的带间发射峰,对应于导带底价带顶的电子跃迁发射,激发态的电子通过无辐射跃迁弛豫到导带底,然后以辐射跃迁的形式回到价带顶^[25].其峰宽较窄,说明其单色性较好.这种发光特性使其在未来纳米光电材料的构建中,具有潜在的应用价值.

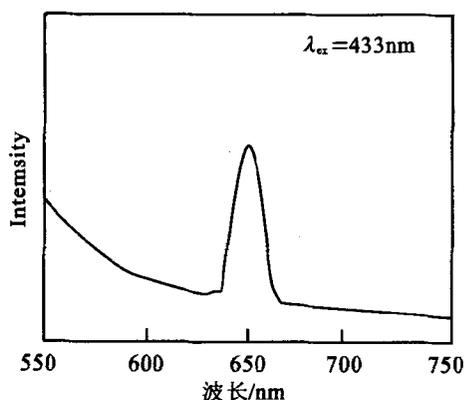


图 4 星形 PbS 纳米材料的荧光光谱

Fig. 4 Photo-luminescence spectrum of star-shaped PbS nanostructure at room temperature

3 结 论

采用微波辐射法并借助冷凝回流装置,以 $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲为原料、二甲基亚砜为溶剂,在不改变反应物的配比,将 0.1 g 的 CTAB 加入混合溶液中,使其在 300 W 的微波辐照下反应 10 min,即可得到最佳星形结构 PbS.结果表明,该方法不仅可以加速高纯度、高品质 PbS 的制备,而且能

够形成较完美的星形状结构 PbS. 荧光光谱分析所得,在可见光区波长 651nm 处出现星形结构 PbS 的发射峰,其峰宽较窄,表明其单色性较好.

参考文献:

- [1] 糜裕宏, 张孝彬, 季振国, 等. 球状、立方状及空心立方状 PbS 纳米晶的控制合成及其形成机理[J]. 无机化学学报, 2009, 25(9): 1563-1568.
- [2] KOWSHIK M, VOGEL W, URBAN J, et al. Microbial Synthesis of Semiconductor PbS nanocrystallites [J]. Adv Mater, 2002(14): 815-818.
- [3] WANG S Q, PAN A L, YIN H Y, et al. Synthesis of PbS microcrystals via a hydrothermal process[J]. Mater Lett, 2006, 60(9-10): 1242-1246.
- [4] MCDONALD S A, KONSTANTATOS G, ZHANG S G, et al. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics[J]. Nat Mater, 2005 (4): 138-143.
- [5] HUYNH W U, DITTMER J J, ALIVISATOS A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells [J]. Science, 2002, 295: 2425-2427.
- [6] SMITH A M, GAO X, NIE S. Quantum dot nanocrystals for in vivo molecular and cellular imaging[J]. Photochem Photobiol, 2004, 80: 377-385.
- [7] HINES M A, SCHOLLES G D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution[J]. Adv Mater, 2003(15): 1844-1849.
- [8] ZUO F, YAN S, ZHANG B, et al. L-cysteine-assisted synthesis of PbS nanocube-based pagoda-like hierarchical architectures[J]. Phys Chem C, 2008, 112: 2831-2835.
- [9] LIU X F, ZHANG M D. Studies on PbS and PbSe detectors for IR system[J]. Int J Infrared Milli, 2000, 21: 1697-1701.
- [10] CAO H L, GONG Q, QIAN X F, et al. Synthesis of 3-D hierarchical dendrites of lead chalcogenides in large scale via microwave-assistant method[J]. Cryst Growth Des, 2007, 7(2): 425-429.
- [11] QIAO Z P, ZHANG Y, ZHOU L T, et al. Shape control of PbS crystals under microwave irradiation[J]. Cryst Growth Des, 2007(7): 2394-2396.
- [12] NI Y H, LIU H J, WANG F, et al. PbS crystals with clover-like structure: preparation, characterization, optical properties and influencing factors[J]. Cryst Res Technol, 2004, 3(39): 200-206.
- [13] PHURUANGRAT A, THONGTEMA T, THONGTEM

- S. Preparation of ear-like, hexapod and dendritic PbS using cyclic microwave-assisted synthesis[J]. *Adv Mater*, 2009, 63: 667-669.
- [14] LIAO X H, ZHU J J, CHEN H Y. Microwave synthesis of nanocrystalline metal sulfides in formaldehyde solution [J]. *Mat Sci Eng B*, 2001, 85(1): 85-89.
- [15] NADAGOUDA M N, VARMA R S. Microwave-assisted shape-controlled bulk synthesis of Ag and Fe nanorods in poly (ethylene glycol) solutions [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(1):291-295.
- [16] 朱步瑶,石洪涛,黄建滨,等. 正负离子表面活性剂反胶团与反相微乳研究[J]. *化学学报*, 2001, 59: 913-917.
- [17] LIU B, YU S H, LI L J, et al. Nanorod-direct oriented attachment growth and promoted crystallization processes evidenced in case of $ZnWO_4$ [J]. *Phys Chem B*, 2004, 108:2788-2792.
- [18] 耿庆芬,王晓鹏,张霞,超声法制备硫化铅/二氧化硅核壳结构亚微米粒子[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(8): 1497-1503.
- [19] 徐兵,陈娟,李长生,凹陷立方体 PbS 纳米结构的溶剂热合成及其性能研究[J]. *材料导报*, 2012, 26(2): 59-62.

Effect of reaction time on the morphology of PbS nanomaterial via microwave method equipped with reflux condenser

QI Xiaoxia

Department of Physics, North University of China, Taiyuan 030051, China

Abstract: In the paper, star shaped PbS nanomaterial was rapidly synthesized in the presence of surface-activator CTAB via microwave method equipped with reflux condenser by adding DMSO as solvent. The reaction materials were $PbAc_2 \cdot 3H_2O$ as lead source and thiocarbamide as sulfur source. A series of analytical methods including X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM), and fluorescence spectrometer were used to characterize the crystalline phase, microstructure, and optical properties of as-synthesized samples. Based on experimental results and optimization of synthesis processes, the properties of products were further improved. The results indicate that the PbS nanoproductions have star shaped morphology when reaction time lasted 10 min. In addition, the formation mechanism of PbS star-shaped nanostructure is further discussed by analyzing the reaction process and the results obtained in this study.

Key words: PbS; star shaped nanostructure; microwave; reflux condense