

微波辐照元素反应合成硫化铅纳米粒子*

张 勇, 乔正平, 陈小明

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 选用不同的溶剂乙二胺、N,N'-二甲基甲酰胺、氨水作反应介质, 在微波辐照下, 元素硫和铅一步反应生成硫化铅, 通过产物的X射线粉末衍射花样, 用Scherrer公式计算出硫化铅粒子的直径分别为27, 40, 54 nm; 讨论了溶剂在反应中的重要作用。此法具有方便、省时、安全的特点。

关键词: 微波辐照; 元素反应; 硫化铅

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0050-02

PbS作为一种窄带半导体材料, 当尺寸缩小到纳米尺度时, 吸收范围会呈现明显的蓝移。同时, 纳米硫化铅具有较强的非线性光学性质, 使其在制造光电器件上有广阔的应用前景。硫化铅纳米颗粒的合成方法有很多, 从原料上大致分为两类: 一类是用铅盐(醋酸铅、高氯酸铅等)、含硫化合物(硫化氢、硫脲等)作原料, 以胶束、聚合物、分子筛或表面活性剂等为模板(或叫“纳米反应器”)进行控制合成; 另一类是用单质铅、硫作原料通过单质反应合成硫化铅纳米颗粒。Parkin等^[1]曾用金属铅与硫以液氨为介质, 反应2~12 h得到了硫化铅。但他们的实验要在内衬聚四氟乙烯的玻璃耐压容器中进行, 还需要有防爆网和安全屏保护才行, 反应设备复杂、昂贵, 操作起来比较费时、危险。

近来, 微波辐照法由于具有快速、简便和效率高的特点, 已经用于加速有机化学反应和合成无机材料^[2]。与传统的方法相比, 微波合成具有反应时间非常短、产品粒子尺寸分布窄和纯度高的优点^[3]。更为重要的是, 微波法产生的分子水平的加热效应均匀、快速。因此, 微波加热作为制备纳米尺寸无机粒子的新方法近来开始引起了化学家的注意, 并成了一个快速发展的研究领域。而且微波法可以很容易地连续合成出大批产品, 易于产业化, 为纳米材料走向实用化提供了前提^[4]。

由于微波条件下单质反应更易实现, 不需要加强热或者在液氨温度下进行, 而且具有原料简单、便宜的优点, 所以我们选用铅粉、硫粉作为原料。又由于简单的铅粉、硫粉的混合物在微波条件下会燃烧, 即便生成硫化铅, 也只会是少量的固体块

材。因此需要添加合适溶剂才可以实现纳米硫化铅的制备。这里我们选择不同溶剂乙二胺(en)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、氨水(aqueous ammonia)为反应介质。一方面, 这些溶剂作为反应的缓冲试剂, 阻止铅粉、硫粉的燃烧; 另一方面, 这三种溶剂与铅离子的配位能力不同, 可以微观控制铅离子的释放速度, 从而达到控制所合成的硫化铅颗粒尺寸的目的。

1 实验部分

硫化铅的制备: 称取2 mmol 铅粉和2 mmol 硫粉加入玻璃容器中, 分别加20 mL 乙二胺(en)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、氨水, 反应体系搅拌5 min后密封放入微波炉内(最大功率900 W)。加热5 min后取出, 待溶液温度降至室温, 倾掉上层溶液, 剩余固体粉末用蒸馏水和丙酮各洗3次, 70℃下真空干燥30 min制成样品。

所有试剂都为分析纯, 直接使用。样品的X射线粉末衍射图(XRD)在D/max-III A型X射线衍射仪上测定, 扫描速度0.05 (°)/s, 扫描范围(2 θ) 25°~60°。样品在乙醇/水的混合溶液中超声分散后在Varian CARY-100型光谱仪上测定其紫外-可见吸收光谱。

2 结果和讨论

在3种溶剂中都生成了硫化铅, 分别记为样品a, b, c。

硫化铅样品的XRD如图1所示。从图1中可以看出有未反应的铅存在, 这主要因为铅的表面

* 收稿日期: 2002-09-30

基金项目: 中山大学青年教师启动基金资助项目(429445)

作者简介: 张勇(1973年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 乔正平; E-mail: cesqzp@zsu.edu.cn

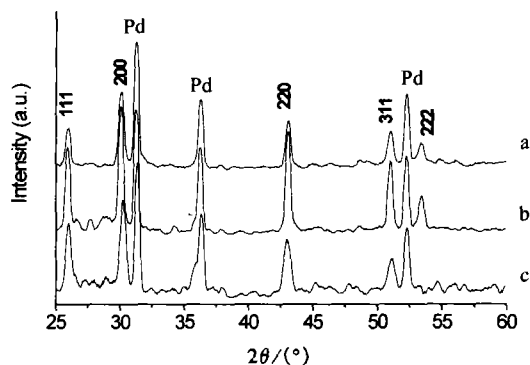


图1 不同溶剂中制得的PbS的X射线粉末衍射图

Fig.1 The XRD pattern of PbS

(a) 乙二胺; (b) N,N'-二甲基甲酰胺; (c) 氨水

容易钝化造成的,在后面部分我们还会讨论到。图中剩余的衍射峰很好地对应着PbS的衍射卡片(JCPDS卡片号:5-592)。根据谢勒公式(Scherrer formula)由衍射峰的半峰宽计算出的样品a, b, c的直径分别为27, 40, 54 nm。

硫化铅的紫外-可见吸收光谱如图2所示。样品a, b, c的吸收边分别为419, 576, 626 nm, 与PbS块材的吸收边3200 nm相比,都发生了明显的蓝移,这是由于样品的纳米尺寸引起的。

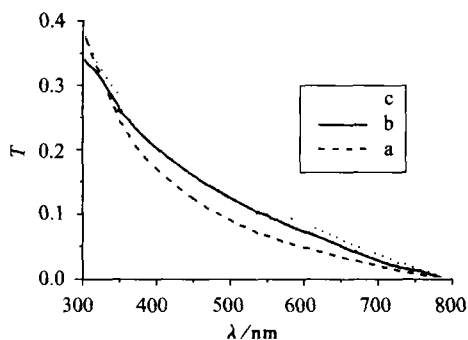


图2 不同溶剂中制得的PbS的紫外-可见吸收光谱图

Fig.2 The UV-Vis spectra of PbS

(a) 乙二胺; (b) N,N'-二甲基甲酰胺; (c) 氨水

硫族元素与金属铅在合适的溶剂中发生反应, Parkin认为,硫溶于液氨形成复杂的一系列阴离子,如 S_6^{2-} , S_4^{2-} , S_4N^{2-} , S_7N^{2-} , 这些离子中的一种能有效地氧化金属而形成二元硫化物。我们认为,硫与金属的反应要进行得完全,不但要考虑溶剂与硫之间生成的化合物,如果溶剂与金属能生成适当的中间体,如配合物之类的,则反应能进行得较完全。这在我们的相关研究中已进行了报道^[5,6]。可以推测,在溶剂乙二胺、N,N'-二甲基甲酰胺和氨水中,硫族元素与溶剂的反应起了推动力作用,由于反应生成的硫化铅较稳定、难溶解,它覆盖在铅的表面阻止了反应的进一步进行,所以产物中会检测到少量未反应的铅。微波辐照也起到了加速反应的作用,除了产生热效应,微波还有没有引起其他变化,仍在探讨中。但是高效的微波作用十分明显,不可忽视,不仅省去了大量的反应时间,而且具有放大制备规模的潜力。

参考文献:

- [1] HENSHAW G, PARKIN I P, SHAW G. Convenient, low-energy synthesis of metal sulfides and selenides, PbE, AgE, ZnE, CdE (E = S, Se) [J]. Chem Commun, 1996: 1095.
- [2] PALCHIK O, ZHU J, GEDANKEN A. Microwave assisted preparation of binary oxide nanoparticles [J]. J Mater Chem, 2000, 10: 1251.
- [3] LIAO X H, ZHU J M, ZHU J J, et al. Preparation of mono-dispersed nanocrystalline CeO_2 powders by microwave irradiation [J]. Chem Commun, 2001: 937.
- [4] TU W, LIU H. Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation [J]. Chem Mater, 2000, 12: 564.
- [5] ZHANG Y, QIAO Z P, CHEN X M. Microwave-assisted elemental direct reaction route to nanocrystalline copper chalcogenides CuSe and CuTe [J]. J Mater Chem, 2002, 12: 2747.
- [6] ZHANG Y, QIAO Z P, CHEN X M. Microwave-assisted elemental-direct-reaction route to nanocrystalline copper sulfides CuS and CuS [J]. J Solid State Chem, 2002, 167: 249.

Microwave Assisted Synthesis of PbS Nanoparticles by One-step Reaction

ZHANG Yong, QIAO Zheng-ping, CHEN Xiao-ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Lead sulfide was synthesized by one-step reaction of element sulfur and lead in different solvents under microwave irradiation. The products were characterized by XRD and UV-vis, and the diameters of the products calculated from Scherrer formula were 27, 40 and 54 nm, respectively. The novel synthesis process is convenient, time saving and safe. The role of the solvents in the reaction was also discussed.

Key words: microwave irradiation; element reaction; nano-lead sulfide