

花状 CuInS_2 微晶的溶剂热合成及表征

Solvothermal Synthesis of Flower-like Copper Indium Sulphide Microcrystalline and Its Characterization

蔡文¹, 胡杰¹, 向卫东¹, 赵寅生¹, 王晓明¹, 黄文昂^{1,2}

(1 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092;

2 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

CAI Wen¹, HU Jie¹, XIANG Wei-dong¹,

ZHAO Yin-sheng¹, WANG Xiao-ming¹, HUANG Wen-hai^{1,2}

(1 School of Material Science and Engineering, Tongji University,

Shanghai 200092, China; 2 Key Laboratory of Advanced Civil Engineering

Materials (Ministry of Education), Tongji University, Shanghai 200092, China)

摘要: 以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为铜源, InCl_3 为铟源, 硫脲(Tu)为硫源, 分别以 N, N-二甲基甲酰胺(N, N-dimethylformamide, DMF)、乙二醇、乙醇、聚乙二醇-300 为溶剂在 200℃ 下反应 12h 合成花状 CuInS_2 微晶。用 X 射线粉末衍射仪、X 射线光电子能谱、场发射扫描电子显微镜对粉体的结构、形貌、相组分进行表征。研究表明: 以 DMF、乙二醇、乙醇、聚乙二醇-300 为溶剂均能得到由厚度为 100~200nm 的纳米片组成的花状 CuInS_2 微晶。并对其形成机理进行探讨。

关键词: 溶剂热法; CuInS_2 太阳能电池材料; 花状微晶; 纳米片; 硫脲

中图分类号: O611; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0042-04

Abstract: Copper indium sulphide products were synthesized *via* a mild solvothermal approach (at 200℃ for 12h) involving $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the copper source, InCl_3 as the indium source, thiourea as the sulfur source, N, N-dimethylformamide, ethylene glycol, ethanol and polyethylene glycol-300 as the reaction medium respectively. Morphology, structure, and phase constituents of the as-prepared CuInS_2 products were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and field-emission scanning electron microscopy (FESEM). The results showed that the CuInS_2 products synthesized in dimethylformamide (DMF), ethylene glycol, ethanol and polyethylene glycol-300 respectively had flower-like morphology composed of large numbers of nanoplates and the thickness of CuInS_2 nanoplates was found to vary from 100-200nm. A possible formation mechanism was put forward and discussed based on the experimental results.

Key words: solvothermal; CuInS_2 solar cell material; microcrystalline with flower-like morphology; nanoplate; thiourea

具有特殊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近几年研究的热点之一。最近, 具有仿生形态的无机纳米晶体的制备和性能研究引起了研究者的兴趣^[1-4]。在这些无机纳米晶体中, 过渡金属硫属化合物纳米晶由于在生物标记、发光二极管以及光电转换装置等方面的应用, 得到了材料科学家的高度重视^[5]。

CuInS_2 材料的禁带宽度为 1.50eV, 接近太阳能电池所需的最佳禁带宽度值, 且对温度的变化不敏感, 因此不需要添加其他元素来调整其禁带宽度, 从而简化了太阳能电池生产过程, 提高了生产的稳定性。 CuInS_2

材料的吸收系数高达 10^5 cm^{-1} , 以其作为太阳能电池的光吸收层, 厚度仅需 1~2μm, 大大减少了原材料的损耗。据报道, 以其作为高效太阳能电池的光学吸收器, 光电转换效率已经达到 12.5%^[1-3, 6-10]。目前许多制备方法已应用到 CuInS_2 纳米材料的制备方面, 包括溅射法、电沉积法、溶剂热法等^[4, 11]。其中溶剂热工艺在合成纳米粉体中具有独特的优势。至今, 研究者们已经使用溶剂热法合成了各种形貌的 CuInS_2 纳米材料。Lu 等^[12-16] 合成了 CuInS_2 纳米颗粒; Xiao 等^[17, 18] 合成了 CuInS_2 纳米棒; Li 等^[19] 合成了 CuInS_2 纳米晶须; Shen 等^[20] 采用聚乙二醇为溶剂合成了泡

沫状 CuInS₂; Qi 等^[21-23] 合成了多孔 CuInS₂ 微球。本工作采用硫脲为硫源, 分别以 DMF, 乙二醇, 乙醇, 聚乙二醇-300 为溶剂在溶剂热条件下(200 °C, 12h) 合成了纳米片组成的花状 CuInS₂ 晶体, 并对花状 CuInS₂ 微晶形成机理进行了探讨。

1 实验

1.1 样品制备

反应试剂氯化铜[$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 氯化铟[InCl_3], 硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), N, N 二甲基甲酰胺(DMF), 乙二醇, 乙醇, 聚乙二醇-300 都为分析纯。称取 1.0 mmol 的氯化铜溶解在 40 mL DMF 中, 然后加入 1.0 mmol 的氯化铟到上述溶液中, 搅拌使之溶解。最后在不断搅拌下将 2.0 mmol 硫脲加到上述混合液中形成澄清溶液后转入容积为 50 mL 的聚四氟乙烯内衬压力釜中后密封, 在 200 °C 条件下恒温 12 h, 自然冷却至室温。将所得的产物分别用无水乙醇和去离子水洗涤数次, 将可溶性物质除去。最后把在真空干燥箱中干燥(60 °C, 3h) 得到的样品记为样品 1。在完全相同的反应条件下, 改用乙二醇, 乙醇和聚乙二醇-300 为溶剂得到的样品分别记为样品 2, 样品 3 和样品 4。

1.2 样品分析与性能测试

所有的测试均在室温下进行。将所得黑色粉末用 Bruker D8 X 射线衍射仪(铜靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 加速电压 40 kV, 扫描范围 10~70°, 扫描步长 0.02°) 和 AXIS ULTRA^{DLD} 型多功能 X 射线光电子能谱仪(加速电压 15 kV) 确定其晶型结构及物相组成; 用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(FESEM; 加速电压为 10 kV) 对所得样品的形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为使用各种溶剂在 200 °C 条件下反应 12 h 所得样品的 XRD 谱图。根据 XRD 谱图可知, 采用不同的溶剂所得到的样品均为黄铜矿结构的 CuInS₂ 晶体。所得产物的组成和所有峰的强度都与标准卡(JCPDS card, No 75-0106, $a = 0.551700 \text{ nm}$, $c = 1.106000 \text{ nm}$) 完全一致, 没有二元硫化物、氧化物的峰, 所得到的产物为结晶性较好、纯度较高的 CuInS₂ 晶体。从 XRD 谱图同时可以看出, 以 DMF 为溶剂得到的产物晶相比较明显(Sample 1), 而以乙二醇为溶剂得到的产物晶相相对较差(Sample 2), 从而说明溶剂是影响 CuInS₂ 微晶生长的一个重要因素。

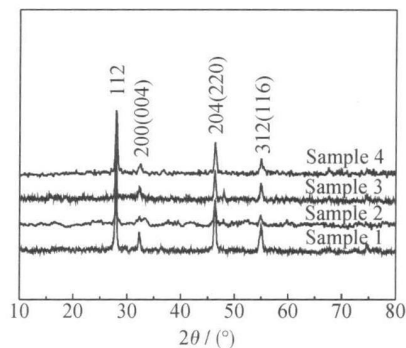


图 1 CuInS₂ 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the CuInS₂ products

2.2 SEM 分析

为了更全面地了解溶剂对产物微观结构和形貌的影响, 进行了 FESEM 测试。图 2 给出的是 CuInS₂ 样品的 FESEM 照片。可以看到, 采用 DMF、乙二醇、乙醇、聚乙二醇-300 为溶剂均能得到由纳米片组成的 CuInS₂ 花状微晶。花状微晶平均直径约 3 μm, 产率

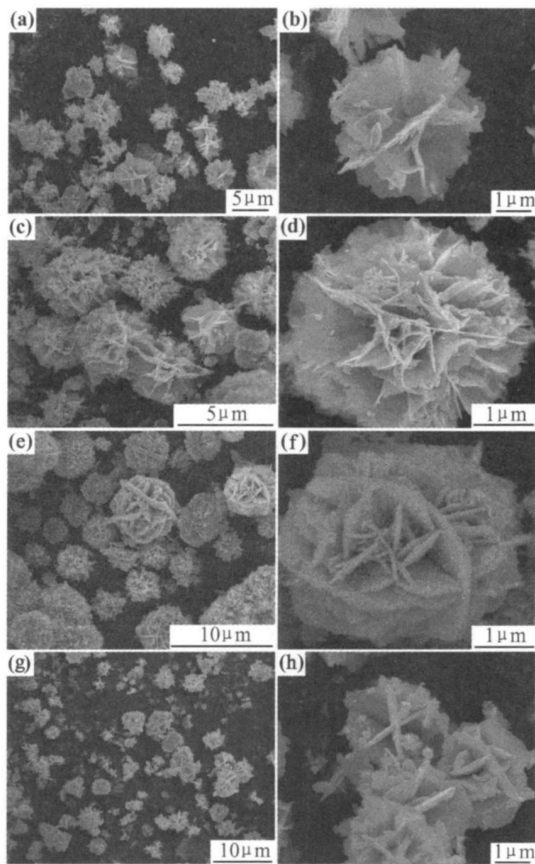


图 2 CuInS₂ 样品的低倍和高倍 FESEM 谱图

(a, b) 样品 1; (c, d) 样品 2; (e, f) 样品 3; (g, h) 样品 4

Fig. 2 Low magnification and high magnification FESEM images of the prepared CuInS₂ products (a, b) sample 1;

(c, d) sample 2; (e, f) sample 3; (g, h) sample 4

高,尺寸相对均匀。基于 FESEM 的仔细观察,可知花状微晶是由厚度为 100~200nm 的纳米片组成,其中以乙二醇为溶剂合成的产物纳米片较薄(见图 2(c),(d)),这些纳米片之间相互连接和交叠,形成具有不规则孔洞的网络状结构。

2.3 XPS 分析

为了进一步了解样品的元素成分、价态,对样品进行了 XPS 测试。图 3 为样品中元素含量的 XPS 谱图。分析表明:样品中除了 C, O, Cu, In 和 S 五种元

素外,没有其他杂质峰(见图 3(a)),这与 XRD 谱图分析一致。图 3(b)为 Cu2p 的核能谱,所测到的 Cu2p_{3/2}和 Cu2p_{1/2}结合能数值和文献[7]报道的基本一致。另外 Cu²⁺的 Cu2p_{3/2}伴峰通常在 942eV 处,但在谱图里没有出现,表明在样品里仅存在 Cu⁺,从而说明起始物质中的 Cu²⁺在反应过程中被还原。Cu2p_{3/2}, In3d5/2, S2p (Cu-S 中), S2p (In-S 中)的结合能分别在 931.8, 444.4, 161.5, 162.6eV 处(见图 3(b)~(d)),这和报道的有关 CuInS₂ 的数据一致^[7]。

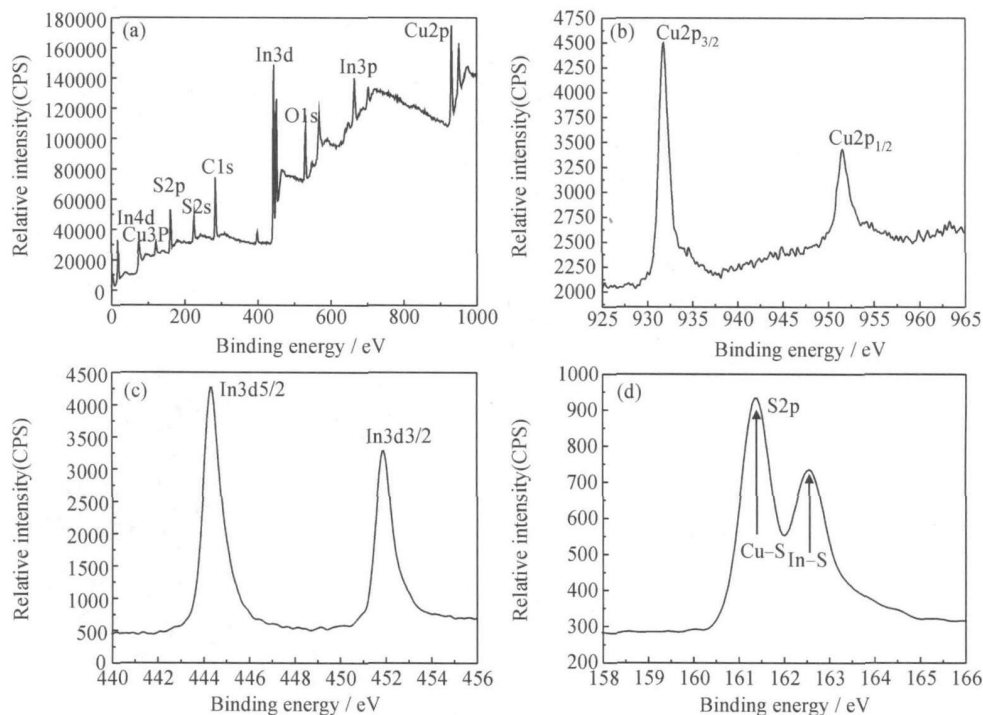


图 3 CuInS₂样品的 XPS 谱图 (a)典型的 CuInS₂ 产物 XPS 全谱; (b) Cu2p 核能谱; (c) In3d 核能谱; (d) S2p 核能谱

Fig. 3 XPS spectra of CuInS₂ product (a) typical XPS survey spectrum of the CuInS₂ product; (b) core level spectrum for Cu2p; (c) core level spectrum for In3d; (d) core level spectrum for S2p

2.4 花状 CuInS₂ 微晶生长机理分析

根据实验现象、结果和反应物及溶剂的性质推测可能的反应机理。在以 Tu 为硫源, DMF、乙二醇、乙醇、聚乙二醇 300 为溶剂的条件下, 铜离子, 钼离子和硫脲在溶剂中首先形成 Cu-Tu, In-Tu 配合物^[1,5,6], 这可从向釜中加入溶剂(DMF、乙二醇、乙醇)在磁力搅拌作用下形成了透明溶液得到证实^[20]。由于铜离子, 钼离子和硫脲结合得不很牢固, 随反应温度和压强的升高, 配合物分解出 Cu²⁺、In³⁺, 同时 Cu²⁺在 DMF、乙二醇、乙醇、聚乙二醇 300 等溶剂的还原作用下变为 Cu⁺, 这从 XPS 测试结果得到证实。与此同时硫脲水解出 S²⁻(水分来自分析纯溶剂和盐)^[20], In³⁺和 S²⁻形成配离子(InS₂)⁻, 最后 Cu⁺和(InS₂)⁻形成 CuInS₂ 晶体^[5-7]。溶剂热过程中的化学反应包括:

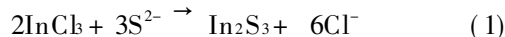


表 1 为不同溶剂的表面张力和黏度参数。可以看出, 由于乙醇和 DMF 的黏度小, 离子在溶剂中能够自由移动, CuInS₂ 晶核在溶剂中快速生成, 从而形成了大量的 CuInS₂ 纳米片, 这些纳米片相互碰撞聚集形成花状结构, 随着反应时间的延长, 花状 CuInS₂ 纳米结构长得更大, 形成 CuInS₂ 微晶^[3]。由实验可知: 尽管乙二醇和聚乙二醇 300 黏度很大, 以乙二醇和聚乙二醇 300 做溶剂仍然得到了花状 CuInS₂ 微晶, 这是因为乙二醇含有对称的两个羟基, 正是在对称的羟基作用下产生了花状 CuInS₂ 微晶。有关的机理推断还需要作进一步的研究和探讨。

表 1 不同溶剂的表面张力和黏度参数
Table 1 Surface tension and viscosity data
of different solvents

Solvent	Surface tension/ (mN•m ⁻¹)	Viscosity/ (×10 ⁻³ Pa•s)(25℃)
Ethanol	22.8 (20℃)	0.5525
Ethylene glycol	48.4 (20℃)	22.8
N,N-dimethylformamide	35.2 (25℃)	0.802

3 结论

(1) 溶剂 DMF、乙二醇、乙醇、聚乙二醇-300 均能够作为溶剂热反应的介质在 200℃反应 12h 制备花状 CuInS₂ 微晶。乙二醇中的对称羟基对形成花状 CuInS₂ 微晶起着重要作用。

(2) 在溶剂热条件下, CuInS₂ 花状微晶的生长机理包括 Cu—Tu, In—Tu 配合物的形成和 Cu²⁺ 的还原两个过程。

(3) 该方法反应条件温和, 不需要添加任何模板和表面活性剂, 操作简便, 实验重复性好, 对其他具有花状结构的无机物形貌控制生长起到一定的借鉴作用。

参考文献

[1] GORAI S, BHATTACHARYA S, LIAROKAPIS E, et al. Morphology controlled solvothermal synthesis of copper indium sulphide powder and its characterization [J]. Mater Lett, 2005, 59: 3535– 3538.

[2] DAS K, PANDA S K, GORAI S, et al. Effect of Cu/In molar ratio on the microstructural and optical properties of microcrystalline CuInS₂ prepared by solvothermal route [J]. Mater Res Bull, 2008, 43: 2742– 2750.

[3] HU H M, YANG B J, LIU X Y, et al. large-scale growth of porous CuInS₂ microspheres [J]. Inorg Chem Commun, 2004, 7: 563– 565.

[4] ZHENG L, XU Y, SONG Y, et al. Nearly monodisperse CuInS₂ hierarchical microarchitectures for photocatalytic H₂ evolution under visible light [J]. Inorg Chem, 2009, 48: 4003– 4009.

[5] PENG S J, LIANG J, ZHANG L, et al. Shape-controlled synthesis and optical characterization of chalcopyrite CuInS₂ microstructures [J]. J Cryst Growth, 2007, 305: 99– 103.

[6] GORAI S, CHAUDHURI S. Polyol-mediated synthesis of copper indium sulphide by solvothermal process [J]. Mater Chem Phys, 2005, 94: 434– 437.

[7] HAN S K, KONG M G, GUO Y, et al. Synthesis of copper indium sulfide nanoparticles by solvothermal method [J]. Mater Lett, 2009, 63: 1192– 1194.

[8] FENG J M, HAN J J, ZHAO X J. Synthesis of CuInS₂ quantum dots on porous films by solvothermal method for absorption layer of solar cells [J]. Prog Org Coat, 2009, 64: 268– 273.

[9] PENG S J, CHENG F Y, LIANG J, et al. Facile solution-controlled growth of CuInS₂ thin films on FTO and TiO₂/FTO glass substrates for photovoltaic Application [J]. J Alloys Compd,

2009, 481: 786– 791.

[10] CASTRO S L, BAILEY S G, RAFFAELLE R P, et al. Synthesis and characterization of colloidal CuInS₂ nanoparticles from a molecular single-source precursor [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 12429– 12435.

[11] PANTHANIM G, AKHAVAN V, GOODFELLOW B, et al. Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu (In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) nanocrystal “inks” for printable photovoltaics [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130 (49): 16770– 16777.

[12] LU Q Y, HU J Q, TANG K B, et al. Synthesis of nanocrystalline CuM₂S₂ (M= In or Ga) through a solvothermal process [J]. Inorg Chem, 2001, 39: 1606– 1607.

[13] HAMANAKA Y, KUZUYA T, SOFUE T, et al. Defect-induced photoluminescence and third order nonlinear optical response of chemically synthesized chalcopyrite CuInS₂ nanoparticles [J]. Chem Phys Lett, 2008, 466: 176– 180.

[14] NYARI T, BARVINSCHI P, RADU B, et al. Experimental and numerical results in hydrothermal synthesis of CuInS₂ compound semiconductor nanocrystals [J]. J Cryst Growth, 2005, 275: e2383– e2387.

[15] ZHONG H Z, ZHOU Y, YE M F, et al. Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals [J]. Chem Mater, 2008, 20: 6434– 6443.

[16] PAN D C, AN L J, SUN Z M, et al. Synthesis of CuInS ternary nanocrystals with tunable structure and composition [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 5620– 5621.

[17] XIAO J P, XIE Y, TANG R, et al. Synthesis and characterization of ternary CuInS₂ nanorods via a hydrothermal route [J]. J Solid State Chem, 2001, 161: 179– 183.

[18] JIANG Y, WU Y, MO X, et al. Elemental solvothermal reaction to produce ternary semiconductor CuInE₂ (E= S, Se) nanorods [J]. Inorg Chem, 2000, 39: 2964– 2965.

[19] LI B, XIE Y, HUANG J X, et al. Synthesis by a solvothermal route and characterization of CuInSe₂ nanowhiskers and nanoparticles [J]. Adv Mater, 1999, 11: 1456– 1458.

[20] SHEN G Z, CHEN D, TANG K B, et al. Polyol-mediated synthesis of porous nanocrystalline CuInS₂ foam [J]. J Cryst Growth, 2003, 254: 75– 79.

[21] ZHANG A Y, MA Q, LU M K, et al. Copper-indium sulfide hollow nanospheres synthesized by a facile solution-chemical method [J]. Cryst Growth Des, 2008, 8: 2402– 2405.

[22] QI Y X, TANG K B, ZENG S Y, et al. Template free one-step fabrication of porous CuInS₂ hollow microspheres [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 114: 395– 400.

[23] QI Y X, LIU Q C, TANG K B, et al. Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS₂: a new cation disordered polymorph of CuInS₂ [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 3939– 3944.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50772075)
收稿日期: 2009-08-27; 修订日期: 2010-01-19
作者简介: 蔡文(1982—), 男, 博士研究生, 从事纳米能源材料研究, 联系地址: 上海市四平路同济大学材料科学与工程学院(200092), E-mail: caiwenego@yahoo.com.cn
通讯作者: 向卫东教授, E-mail: weidongxiang@yahoo.com.cn