

pH 值对溶剂热合成 FeS₂ 粉体的影响*

陈艳华 郑毓峰 张校刚¹ 孙言飞 董有忠(新疆大学物理系; ¹新疆大学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要 采用 FeSO₄ 与 NH₂CSNH₂ 为反应前驱物, 通过溶剂热反应合成了高纯度的 FeS₂ (pyrite) 粉体. 实验表明, 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作保护剂的乙醇水溶液中, 200 °C 下反应 36 h, 适当调节溶液的 pH 值, 即可在酸性环境 (pH=5) 和碱性环境 (pH=10) 下制得单一相的黄铁矿型 FeS₂ 粉体. 讨论了溶液 pH 值对溶剂热合成 FeS₂ 粉体物相组成、晶粒度及光学性质的影响.

关键词: FeS₂, 溶剂热, pH 值, 分散剂

中图分类号: O484, O645

硫属化合物二硫化铁(FeS₂)半导体材料由于具有合适的禁带宽度和较高的光吸收系数, 成为具有潜在应用价值的光伏转换材料, 它的制备及性能研究引起了国内外学者的广泛兴趣^[1-2]. 但是, 在 FeS₂ 的制备过程中, Fe 与 S 亦可以结晶成白铁矿(marcasite), 它属于正交晶系, 粉体的直接带隙只有 0.3 eV, 不适合作为光伏转换材料. 因此, 改变制备方法以消除产物中白铁矿作为副产物的影响, 成为人们关注的焦点.

溶剂热法是利用湿化学法直接合成单晶体的有效方法之一, 它为前驱物的反应和结晶提供了在常压条件下无法得到的特殊的物理、化学环境^[3]. 其与传统的固相反应法、sol-gel 工艺和化学共沉淀法等相比具有以下优点: (1) 反应温度低, 反应条件温和; (2) 组分可控、纯度高; (3) 不需要球磨和煅烧. 另外, 晶粒的物相、线度和形貌可通过控制反应条件(介质的 pH 值, 反应温度以及时间等)来控制, 从而使制备工艺大为简化^[4]. 该方法已广泛应用于合成多种配合物和硫属元素化合物^[5-6]. 如文献[7]选择非水溶剂(乙二醇二甲醚、苯或甲苯), 利用溶剂热合成技术在较低温度下(150 °C)合成 CdS、In₂S₃、Sb₂S₃、CoS₂、SnS₂ 微粒等. 但采用溶剂热法合成 pyrite 的报道并不多见^[8-9].

本文采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂(分散剂), 以硫脲为硫源, 成功地一步合成了单一相的

FeS₂ (pyrite) 粉体. 重点讨论了溶液 pH 值对溶剂热合成 pyrite 物相组成、晶粒度以及光学性质的影响.

1 实验

1.1 FeS₂ 粉体的制备

FeSO₄、NH₂CSNH₂、PVP (30 k)、NaOH、H₂SO₄、CS₂、无水乙醇均为分析纯试剂.

采用直径为 35 mm, 长 110 mm 的管式釜, 内加厚度 3 mm 的聚四氟乙烯内衬. 首先按反应物摩尔比为 FeSO₄:(NH₂)₂CS:PVP=1:2:1.5 量取含有硫脲的乙醇水溶液, 搅拌下滴入含有 FeSO₄ 与 PVP 的乙醇水溶液中, 同时加入一定量的高纯硫粉, 充分混合后用 pH=1 的稀硫酸和 pH=12 的氢氧化钠溶液调节混合溶液的 pH 值. 继续搅拌后, 将混合液放入高压反应釜内, 加入乙醇水溶液至容积的 95% 左右. 将反应釜密封, 通过振荡使反应介质充分混合. 200 °C 下保温 36 h 后, 将黑色沉淀过滤, 分别用无水乙醇、CS₂、稀硫酸、去离子水反复清洗, 直至滤液为无色. 最后将沉淀物脱水干燥, 经研磨制得黑色 FeS₂ 粉体.

1.2 性能表征

用日本 MAC SCIENCE 18KW 转靶 X 射线衍射仪(Cu K_α, 200 mA, 40 kV)分析样品的相结构; 用德国 Leo1430vp 型扫描电子显微镜和日本 Hitachi-600 型透射电子显微镜观察样品的表面形貌; 用

2004-09-09 收到初稿, 2004-12-06 收到修改稿. 联系人: 郑毓峰(E-mail: zyf2616@163.com; Tel: 0991-8582616; Fax: 0991-8583183).

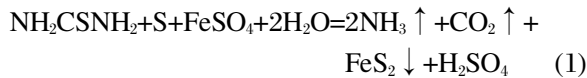
* 国家自然科学基金(50062002)资助项目

1221 型紫外-可见分光光度计测试粉体的光学性质.

2 结果与讨论

2.1 合成反应机理及物相分析

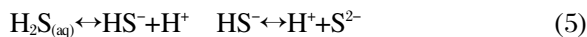
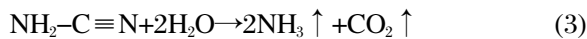
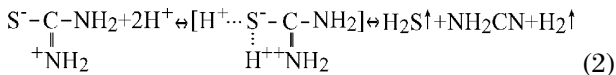
合成二硫化铁的主要反应为:



溶液的 pH 值不同将导致硫脲的分解速率不同, 在反应釜内 FeS_2 粉体的主要生长机制也不相同. 以下分别讨论酸性条件和碱性条件下的反应机制及物相结构.

2.1.1 酸性环境

实验证明^[9], 在酸性环境下反应温度升高或 pH 值降低都会导致硫脲的分解加快, 但比碱性环境下的分解要弱得多. 反应过程如下:



反应的最终产物即为 FeS_2 .

在探索性实验的基础上, 分别选择 pH 值为 4、5、6, 考察反应的进行情况, 并由此分析 pH 值对于溶剂热合成 FeS_2 的影响. 不同起始 pH 值的溶液溶剂热处理后所得粉末的 XRD 谱图如图 1 所示. 对

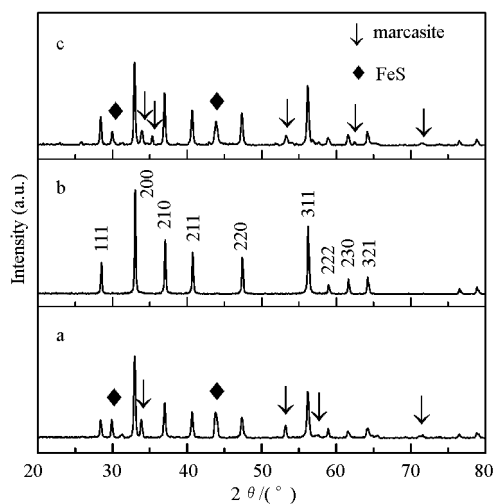


图1 酸性环境中不同pH值下 FeS_2 样品的XRD图
Fig.1 XRD patterns of FeS_2 samples synthesized at different pH conditions in acid environment
a) pH=4; b) pH=5; c) pH=6

照 ASTM42-1340 标准卡所标定的黄铁矿型 FeS_2 的数据可以看到, pH 值为 4、6 时, 样品的主晶相为 pyrite, 但均明显含有杂相, 杂相主要为白铁矿(见图中“↓”所示), 并含有微量的 FeS (见图中“◆”所示). 当 pH 值为 5 时, 所得样品各衍射峰的位置和相对强度均与 ASTM42-1340 标准卡一一对应, 且峰形尖锐清晰, 为单一相的黄铁矿型 FeS_2 . 由此可知, 酸性环境下, pH=5 为最佳溶剂热合成条件, 酸性过高或过低都不利于纯相 pyrite 的形成.

常压下, 反应中间产物 H_2S 在水溶液中的溶解度仅为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (298 K)^[11]. 由(2)、(4)、(5)、(6)式可知, 增加体系的压力, 可保持反应所需的 H_2S , 有利于 FeS_2 的合成. 对于密闭的溶剂热反应体系, 温度的改变必将导致体系压力、液相和气相体积的变化^[12]. 一般来说, 温度升高, 液相体积和气相压力增大, 则体系压力增大, H_2S 在水溶液中的溶解度增大, 分解、释放出的 S^{2-} 增多, 有利于 FeS_2 的形成. 鉴于此, 我们讨论了此条件下温度对溶剂热合成 pyrite 粉体的影响(见图 2). 由图 2 可知, 温度过低时(120 °C), 峰强较弱, 半峰宽较宽, 结晶性较差, 产物中含有微量 marcasite(见图中“↓”所示). 温度高于 160 °C 时, 产物几乎只有 pyrite. 随着反应温度升高, pyrite 衍射峰强度逐渐增强, 结晶随反应温度升高而逐渐完善. 200 °C 时, pyrite 晶体已发育完全, 结晶趋于完成. 240 °C 时, pyrite 衍射峰形基本不再发生变化, 此时温度对晶体的结晶影响不大.

分析结果表明, 在一定的溶剂热条件下, 随着

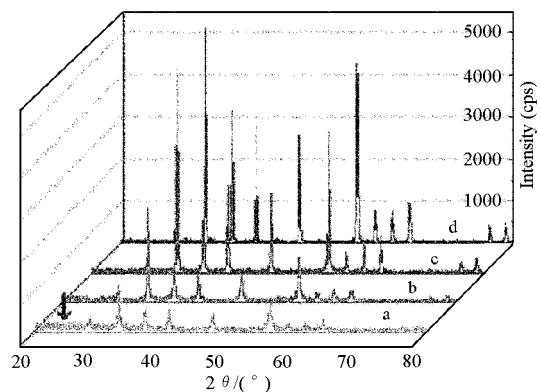


图2 pH=5时不同反应温度下经36 h溶剂热合成 FeS_2 样品的XRD图
Fig.2 XRD patterns of FeS_2 samples synthesized by solvothermal treatment for 36 h at different temperatures with pH 5
a) 120 °C; b) 160 °C; c) 200 °C; d) 240 °C

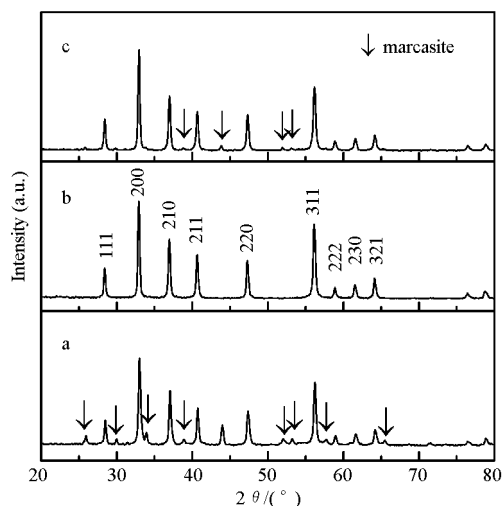
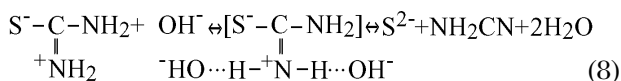


图3 碱性条件下FeS₂样品的XRD图
Fig.3 XRD patterns of FeS₂ samples synthesized at different pH conditions in alkali environment
 a) pH=9; b) pH=10; c) pH=11

温度的升高、体系压力增大,促进反应进行,增大了FeS₂晶粒完全反应的程度,有效控制了杂质的生成,使FeS₂粉体的纯度大大提高.

2.1.2 碱性环境

在碱性环境下,硫脲最终的分解产物为S²⁻及NH₃,分解过程如下^[10]:



由(8)和(10)可知,pH值增大,有利于FeS的生成,但pH值过高,Fe²⁺将按下式反应^[11]:

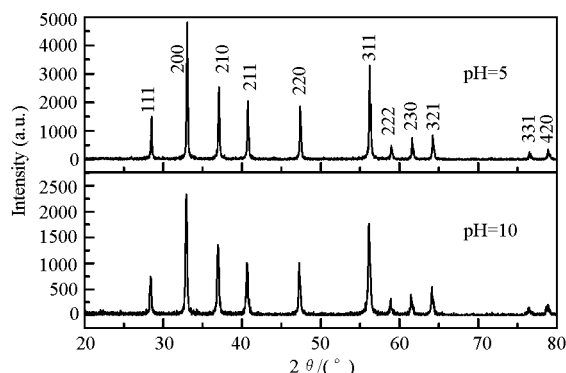
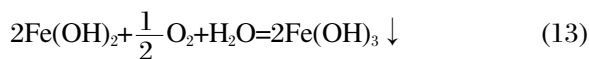


图4 酸、碱环境最佳实验条件下合成FeS₂样品的XRD对比图
Fig.4 XRD patterns of the optimal FeS₂ samples synthesized in acid and alkali environments, respectively



从而导致杂相生成,致使产物中FeS₂的含量降低,不利于纯相FeS₂的生成.因此调节溶液的pH值在最佳范围内,才适于合成纯相FeS₂.

图3为碱性条件下样品的XRD衍射谱.可以看出,pH=10时,合成的样品为纯相pyrite;碱性过高(pH=11)或过低(pH=9)时,合成样品中或多或少地含有黄铁矿的伴生相白铁矿(如图中“↓”所示).由此可知,碱性环境下,pH=10为最佳溶剂热合成条件.为了进一步讨论环境条件(碱性、酸性条件)对合成FeS₂粉体产生的影响,进行以下对比分析.

2.2 pH值对样品结晶与形貌的影响

图4为酸性环境(pH=5)和碱性环境(pH=10)中,最佳实验条件下合成样品的X射线衍射谱对比图.可见,pH=10的产物的衍射峰强度要比pH=5的产物的衍射峰强度明显小得多.但二者产物的衍射峰半峰宽都比较窄,说明两个样品结晶度都较高.

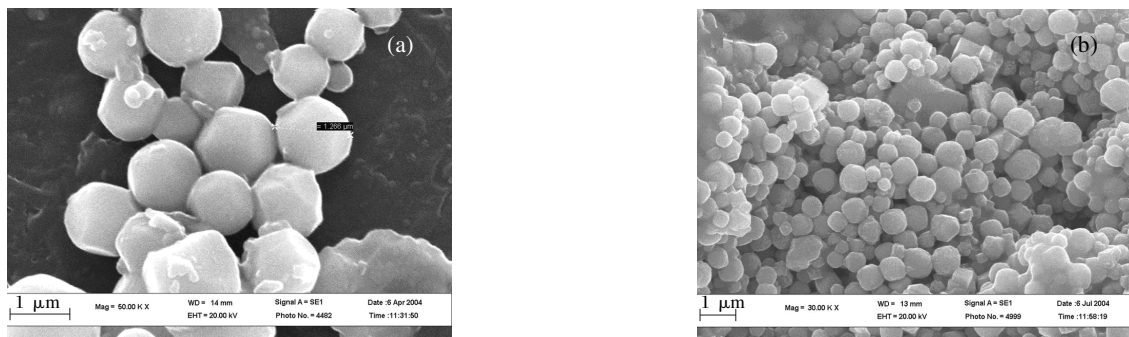


图5 酸性环境(a)和碱性环境(b)下合成FeS₂样品的SEM图
Fig.5 The SEM images of FeS₂ samples
 a) synthesized at pH=5; b) synthesized at pH=10

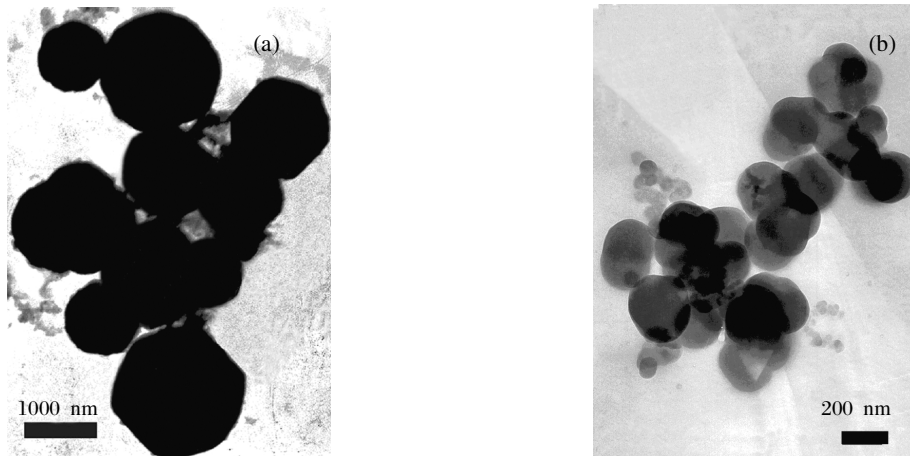


图6 酸性环境(a)和碱性环境(b)下合成 FeS_2 样品的TEM图

Fig.6 The TEM images of FeS_2 samples

a) synthesized at pH=5; b) synthesized at pH=10

相比较而言, pH=10 的样品的半峰宽相对较宽, 晶粒尺寸较小. 分析原因, 可能是溶液的 pH 值不同导致了硫脲的分解速率不同, 所以不同酸碱度下合成粉体的主要生长机制也不相同, 致使 FeS_2 粉体的形貌和晶粒度存在差异.

我们分别对酸性和碱性环境下制备样品的形貌做 SEM 测试, 如图 5(a)、5(b)所示. 可以看出 pH=5 时合成的样品分散性较好, 合成的晶粒较大, 晶体表面光滑, 晶型完善, 显示有较高的结晶质量; 晶粒形状规则, 整体上呈类球状分布. 仔细观察发现这些颗粒是具有多个光滑平面的多面体, 平均粒径约为 $1.3 \mu\text{m}$, 结合样品的典型 TEM 谱图(见图 6(a)), 可知此条件下的溶剂热产物为多面体型 FeS_2 微晶. 图 5(b)为 pH=10 时所得样品的 SEM 照片. 可以看出, 晶粒粒径相对较小, 形状较为规则, 多为球状颗粒, 平均粒径约 300 nm.

比较发现, 在酸性环境中溶剂热反应合成的是较大尺寸晶粒. 我们认为这可能与溶剂热反应过程中的二次结晶有关, 大的晶粒可能出现在二次结晶过程. 另外, 体系中 PVP 主要是通过其羰基与 Fe^{2+} 相互作用来稳定 FeS_2 粒子. 随着 pH 值降低, 羰基与 Fe^{2+} 之间的作用减小, 也会导致晶粒粒径增大^[10-13].

对于溶剂热合成粉体(微晶或纳米晶), 粉体晶粒的形成经历了“溶解-结晶”两个阶段. 影响结晶粒度的因素很多, 主要是受生长溶液过饱和度和晶体成核速率的影响. 而溶液过饱和度主要受生长溶液的性质、生长温度和压力等因素的制约. 溶液的过饱和度越高, 形成的晶核数越多, 成核速率越快; 加快成核速率、降低生长速率有利于粒径细小的晶粒

生成. 这是因为对于溶剂热反应, 体系中形成晶粒所需的各种原子数量是一定的(由前驱物投料量确定), 无论它们是以什么状态存在, 形成的晶核越多, 消耗这些原子也就越多, 从而阻止了这些晶核最终形成粒度很大的晶粒.

pH 值较低时, 硫脲的分解速率较慢, S^{2-} 浓度较低, 溶液的过饱和度较小, 成核速率较低. 一方面新的晶核形成较慢, 另一方面, 已成核的晶粒不再继续自发成核, 所以溶液中的溶质(即前驱物)就向已成核长大的晶粒上输运叠合, 二次结晶, 使晶粒长大^[14]. 随着 pH 值的升高, 硫脲的分解速率加快, S^{2-} 浓度升高, 溶液的过饱和度增大, 成核速率加快. 由于在成核过程中溶质大量消耗, 在生长过程所提供的溶质相对减少, 则使产物的晶粒粒度减少, 从而

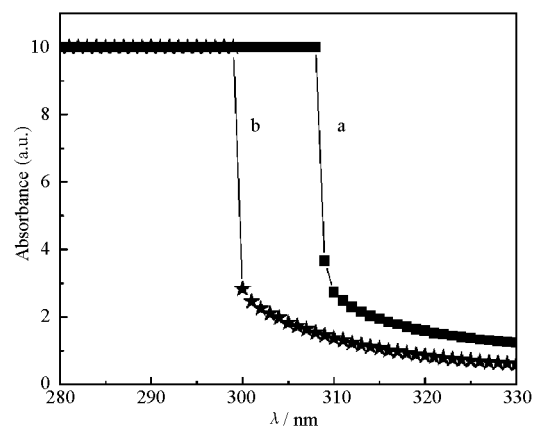


图7 酸性环境(a)和碱性环境(b)下合成 FeS_2 样品的
光吸收谱图

Fig.7 Optical absorbance spectra of FeS_2 samples

a) synthesized at pH=5; b) synthesized at pH=10

利于生成细小晶粒^[5]. 故碱性环境下合成粉体的粒度较小.

2.3 pH 值对样品光学性质的影响

分别对酸性和碱性环境下合成的样品进行光学测试, 结果见图 7. 图中 a 为酸性环境中(pH=5)合成样品的吸收线, b 为碱性条件下(pH=10)合成样品的吸收线. 根据材料的量子尺寸效应, 当颗粒粒径减小到纳米级, 随颗粒尺寸继续减小到某一数值时, 光吸收带发生蓝移^[6]. 从图 7 可以看出, 曲线 b 相对 a 发生了明显的蓝移, 反映了晶粒粒径的减小.

2.4 溶剂、保护剂(分散剂)的影响

液相中生成固相颗粒要经过成核、生长、聚结和团聚的过程. 实验表明^[7], 在反应过程中添加一定量的表面活性剂可以减少团聚的形成. 本实验采用 PVP 为分散剂. 因 PVP 不带电荷, 故其分散作用应归于位阻效应. 反应中, PVP 在颗粒表面形成了紧密保护层, 其高分子有机长链的位阻作用使原本相互亲和的纳米颗粒表面隔开, 阻止了相互间的团聚. 虽然乙醇也有一定的位阻效应, 但其分子量太小, 位阻效应不如 PVP 明显. 我们认为 PVP 一方面通过将沉淀颗粒包裹起来, 在颗粒间发挥位阻效应; 另一方面高分子分散剂 PVP 的存在也增强了粉末的抗氧化能力^[8]. 实验表明, 在相同反应条件下, PVP 不参与反应时, 只在弱酸性环境下得到纯相 pyrite; 而以 PVP 为保护剂, 即使在碱性环境, 同样能制备出纯相 pyrite. 同时, 通过调节保护剂的用量, 还可起到使晶粒细化的作用^[9].

对于同一个反应, 若选用不同的溶剂, 可能得到不同的目标产物, 或所得产物的颗粒的大小、形貌不同, 同时也能影响颗粒的分散性. 本实验选用乙醇-水作为溶剂. 反应中, 乙醇不仅作为金属硫化物纳米颗粒的分散剂, 而且还是 PVP 比较好的溶剂. 另外乙醇-水混合液的沸点约为 80 °C, 远低于反应温度, 从而起到了增加压力的作用, 有助于反应的进行.

3 结 论

采用溶剂热合成技术, 以 PVP 为保护剂(分散剂), 200 °C 时恒温 36 h, 在酸性条件(pH=5)和碱性环境(pH=10)下, 均制备出结晶良好的 pyrite 粉体. XRD 分析表明, pH=5 时合成样品的衍射峰强度明显高于 pH=10 时制备的样品的衍射峰强, 比较而言, pH=10 的样品的半峰宽相对较宽, 晶粒尺寸较

小. SEM、TEM 图谱显示, pH=5 时合成样品为多面体型微晶, 而 pH=10 时制备的样品为粒径约 300 nm 的球状颗粒. FeS₂ 粒子的量子尺寸效应对 pH 值的变化十分敏感, 光吸收谱分析表明, 随 pH 值升高 FeS₂ 的光吸收边发生明显蓝移, 这反映了晶粒粒径的减小, 造成这种现象的原因是由于硫脲在酸碱中分解速率和分解方式不同.

通过以上分析可知, 以 PVP 为保护剂(分散剂), 以硫脲为硫源, 适当调节溶液的 pH 值, 可以得到具有不同晶粒粒度的粉体. 说明在溶剂热反应条件下, pH 值是控制晶粒形貌和粒度的重要参数. 控制溶液的酸碱度, 可在一定范围内调控 FeS₂ 晶粒的粒度. 这为溶剂热合成具有一定形貌和晶粒度的 FeS₂ 粉体提供了一条新的反应路线.

References

- Ennaoui, A.; Fiechter, S.; Goslowsky, H.; Tributsch, H. *J. Electrochemical Society*, **1985**, *132*(7): 1579
- Ennaoui, A.; Fiechter, S.; Pettenkofer, C.; Alonso-Vante, N.; Bükler, K.; Bronold, M.; Höpfner, C.; Tributsch, H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1993**, *29*(4): 289
- Gao, E.Q.; Zhang, L.; Yang, M.Z.; Cai, S.M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, *17*(2): 177 [高恩勤, 张莉, 杨迈之, 蔡生民. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, *17*(2):177]
- Shi, E.W.; Xia, C.T.; Wang, B.G.; Li, W.J.; Yuan, R.L.; Zhong, W.Z. *Science in China E*, **1997**, *27* (2): 126 [施尔畏, 夏长泰, 王步国, 李文军, 元如林, 仲维卓. 中国科学 E(*Zhongguo Kexue E*), **1997**, *27*(2): 126]
- Hu, H.M.; Mo, M.S.; Yang, B.J.; Zhang, X.J.; Li, Q.W.; Yu, W.C.; Qian, Y.T. *Journal of Crystal Growth*, **2003**, *258*(1-2): 106
- Meng, Z.Y.; Peng, Y.Y.; Yu, W.C.; Qian, Y.T. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, *74*(2): 230
- Yu, S.H.; Shu, L.; Wu, Y. S.; Qian, Y.T.; Xie, Y.; Yang, L. *Mater. Res. Bull.*, **1998**, *33*(8):1207
- Qian, X.F.; Xie, Y.; Qian, Y.T. *Materials Letters*, **2001**, *48*: 109
- Soumitra, K., Subhadra, C. *Chemical Physics Letters*, **2004**, *398*: 22
- Yao, J.X.; Zhao, G.L.; Han, G.R. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, **2003**, *37*(4): 450 [姚建曦, 赵高凌, 韩高荣. 浙江大学学报(工学版)(*Zhejiang Daxue Xuebao*), **2003**, *37* (4): 450]
- Guan, C.S.; Duan, S.Z.; Wang, X.D.; Yuan, L.Y.; Sun, G.S. *Journal of University of Science and Technology*, **1996**, *18*(1): 69 [管从胜, 段淑贞, 王新东, 苑联雨, 孙根生. 北京科技大学学报(*Beijing Keji Daxue Xuebao*), **1996**, *18*(1): 69]
- Shi, E.W.; Xia, C.T.; Wang, B.G.; Zhong, W.Z. *Journal of Inorganic Materials*, **1996**, *11*(2): 193 [施尔畏, 夏长泰, 王步国, 仲维卓. 无机材料学报(*Wuji Cailiao Xuebao*), **1996**, *11*(2): 193]

- 13 Yao, H.; Takahara, S.; Mizuma, H.; Kozeki, T.; Hayashi, T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*(9): 4633
- 14 Zhong, W.Z.; Hua, S.K. *Shanghai Chemical Industry*, **1998**, *11*: 25 [仲维卓, 华素坤. *上海化工(Shanghai Huagong)*, **1998**, *11*: 25]
- 15 Zhang, Y.; Wang, Y.F.; Yan, Y.H. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2002**, *21*(3): 22 [张 勇, 王有法, 闫玉华. *硅酸盐通报(Guisuanyan Tongbao)*, **2002**, *21*(3): 22]
- 16 Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*(2): 525
- 17 Li, G.J.; Huang, X.X.; Guo, J.K.; Chen, D.M. *Journal of Functional Materials*, **2002**, *33*(4): 398 [李国军, 黄校先, 郭景坤, 陈大明. *功能材料(Gongneng Cailiao)*, **2002**, *33*(4): 398]
- 18 Bi, H.; Jiang, X.Q.; Yang, C.Z.; Hong, J.M. *Materials Letters*, **2003**, *57*(16-17): 2606
- 19 Zhang, Z.T.; Zhao, B.; Hu, L.M. *Journal of Solid State Chemistry*, **1996**, *121*(1): 105

Effect of pH Value on FeS₂ Powder Synthesized by Solvothermal Process*

CHEN, Yan-Hua ZHENG, Yu-Feng ZHANG, Xiao-Gang¹ SUN, Yan-Fei DONG, You-Zhong
(Department of Physics; College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract Synthesis of the FeS₂ (pyrite) powders *via* a solvent-thermal process is reported. Using FeSO₄ and NH₂CSNH₂ as precursors and polyvinylpyrrolidone (PVP) as a protective agent (dispersant), high purity FeS₂ powders have been synthesized by reaction in alcohol-water solution at 200 °C for 36 h. The experiment result shows that, single-phase pyrite powders can be obtained both in acid environment (pH=5) and in alkali environment (pH=10). Effects of pH value on pyrite powder structure, crystallite size and optical characterization are discussed.

Keywords: FeS₂ (pyrite), Solvothermal, pH value, Dispersant