

纳米硫化铜近红外吸收材料

徐磊¹ 夏海平¹ 胡敏杰²

(¹ 宁波大学光电子功能材料重点实验室, 浙江 宁波 315211)
² 宁波工程学院化学工程系, 浙江 宁波 315016)

摘要 采用新型超声喷雾法技术,把摩尔分数都为 0.5%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2S 水溶液分别作为初始反应溶液,调节溶液体系的 pH 值在 6~8,把经过超声雾化后的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液逐步加入到处于强力搅拌的 Na_2S 水溶液中,经陈化过滤后获得纳米半导体硫化铜(Cu_xS , $1 \leq x \leq 2$)粉体。分析了不同热处理温度与原料配比对获得的硫化铜纳米颗粒化学成分的影响,用 X 射线粉末衍射仪表征了纳米硫化铜粒子的晶相与化学组成,并采用扫描电镜观察了相应化学组成的粒子晶相形貌,测定了不同化学组分纳米硫化铜粒子从可见到近红外胶体状的吸收和透射光谱。研究表明不同化学组成的纳米硫化铜对近红外光都具有显著的吸收效应,这是由于电子在硫化铜半导体纳米粒子能带中的跃迁所致,同时这些半导体粒子对可见光具有很高透过性,但其可见光透射率随着纳米粒子从 Cu_2S 趋向 CuS 而略有下降。

关键词 材料;纳米硫化铜;超声喷雾法;能带跃迁;近红外吸收;太阳能热屏蔽

中图分类号 TB321 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0116001

Nano-Copper Sulfide for Absorbing Near Infrared Light

Xu Lei¹ Xia Haiping¹ Hu Minjie²

(¹ Key Laboratory of Photo-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)
(² Department of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo, Zhejiang 315016, China)

Abstract The nano copper sulfide is prepared by ultrasonic atomization with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2S solutions of 0.5% (mole fraction) as raw materials. The pH value of the solution is adjusted to 6~8. The atomized $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ is gradually added into the solution of Na_2S which is strongly stirred. The nano-semiconductor copper sulfides (Cu_xS , $1 \leq x \leq 2$) are obtained after aging and filtering. The influence of heated temperatures and ratio of raw materials on chemical composition of copper sulfide are analysed. The phase of copper sulfide and the chemical composition are investigated by X-ray powder diffraction (XRD). The morphological image of the copper sulfide is observed by scanning electron microscope (SEM). The absorptivity and transmittance of copper sulfide in state of sol from ultraviolet to near infrared wavelength are recorded. The results indicate that the copper sulfides are of high absorbance for near infrared light, which are attributed to the electronic transitions in the energy bands. They also have high transmittance for visible light. The transmittance declines slightly along with Cu_2S approaching to CuS .

Key words materials; nano-copper sulfide; ultrasonic atomization; energy band transition; near infrared absorption; solar heat shielding

OCIS codes 160.4236; 350.3850; 260.2160; 300.6340; 350.6050

1 引言

随着汽车工业、建筑业与运输业的高速发展高

效、经济的透明太阳能热隔离材料和器件的需求大大增加。普通玻璃对太阳光不能选择性透过,因而

收稿日期: 2012-08-15; 收到修改稿日期: 2012-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(50972061, 51272109)、浙江省自然科学基金(R4100364)、宁波市自然基金(2012A610115)和宁波大学王宽诚幸福基金资助课题。

作者简介: 徐磊(1987—),男,硕士研究生,主要从事光学纳米材料方面的研究。E-mail: xxxlapple@126.com

导师简介: 夏海平(1967—),博士,研究员,主要从事光电子功能材料方面的研究。E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn (通信联系人)

在可见光透过的同时,位于近红外光区的热量也大量透过,引起室内温度升高,使空调等降温设备的负担加重,浪费能源。因此寻找一种能够降低室内温度并保持足够亮度的太阳能热隔离材料和器件始终是科研工作者的目标。

硫化铜是一种在太阳能电池^[1]、太阳能光热转换^[2]、建筑物玻璃窗的辐射选择过滤层^[3]、有机高分子材料的导电薄膜^[4]、非线性光学材料^[5]、锂电池^[6]、纳米开关^[7]和气体传感器^[8]等领域具有广泛应用的 p 型多功能半导体光电材料。到目前为止,有关上述性能已被广泛研究,但有关该纳米粒子及其复合材料的特殊红外吸收光学性能鲜有报道。

目前研究的金、氧化钨等复合纳米红外吸收材料是通过表面等离子体共振吸收效应来实现对近红外光的吸收,而该效应受纳米结构的形貌,大小以及周围介质的很大,导致近红外吸收材料的价格昂贵、工艺复杂,不利于推广^[9,10]。由于纳米硫化铜能带跃迁能产生对近红外光的特殊波段的吸收^[11,12],因此可以作为一种理想的光学吸收材料,并且其制备过程相对简单,成本低,稳定性好,以此纳米材料为基础的器件有望具有吸收近红外光的特性而应用于太阳能热屏蔽器件中。

有关纳米硫化铜的制备方法有很多,如模板法、水热法、微乳液法和超声波合成法等^[13~16]。但这些方法存在制备条件复杂、能耗高、耗时长和制备成本高等缺陷。超声喷雾技术是本实验室在传统超声化学技术基础上改进的一种制备超细纳米粉体的新方法^[17]。用此方法制备纳米硫化铜具有制备设备简单、产量大、粉末细、粒径分布范围窄、反应时间短、合成效率与结晶度高等优点。因此本文采用新型超声喷雾法,以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2S 为前驱体,来制备纳米硫化铜粉体,并通过改变反应的条件获得不同化学组成的纳米 Cu_xS ,以分散液为载体对其化学组成、晶相形貌和光学性能进行相关研究。

2 实 验

2.1 材料制备

本实验室采用新型超声喷雾法,以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2S 为前驱体,制备纳米硫化铜。称取 1 mol 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mol 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于去离子水,放于磁力搅拌机上搅拌 5~10 min,确保其充分溶解,分别配成摩尔分数为 0.5% 的溶液。随后,将上述制备的硝酸铜溶液作为母盐溶液放入超声雾化装置的喷雾容器中,控制溶液体系的 pH

值为 6~8。所述喷雾容器连接有超声喷雾头。将硫化钠溶液放入超声雾化装置的反应桶中,所述反应桶中的硫化钠溶液表面积为 15~50 cm^2 ,所述母盐溶液与所述硫化钠的体积比为 1:1;在超声功率为 50 W,频率为 50 kHz,超声喷雾头内液体流速为 150 mL/h 下,将所述母盐溶液喷雾雾化至所述反应桶内的硫化钠溶液中,并进行搅拌接触反应,搅拌接触反应的搅拌速率为 60 r/min,搅拌接触反应完毕静置陈化 4~8 h,然后将得到的沉淀物中先加入 3~5 倍沉淀体积的去离子水洗涤,过滤,再加入 3~5 倍沉淀体积的无水乙醇洗涤过滤,最后放入温度为 70 $^\circ\text{C}$ 的干燥箱进行干燥,干燥时间为 3~6 h,干燥完毕后放入球磨机球磨 1~2 h,获得硫化铜纳米粉体。用类似的制备方法,改变 Cu 和 S 的比例分别为 2:1 和 1:1 制备出不同化学组分的硫化铜,处理条件如表 1 所示。

表 1 纳米硫化铜处理条件

Table 1 Processing conditions of nano-copper sulfide

No.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{mol}$	$\text{Na}_2\text{S}/\text{mol}$	Temperature / $^\circ\text{C}$	Time /h
1	1	1	70	2
2	2	1	70	2
3	1	1	200	2

为了便于性能的测试,将制备含有该粉末分散液,首先用表面活性剂 CTAB(十六烷基溴化铵)溶于 40 $^\circ\text{C}$ ~60 $^\circ\text{C}$ 的水中,配成均一的溶液待用,将颗粒状纯度为 99.99% 的聚乙烯醇溶于 80 $^\circ\text{C}$ ~100 $^\circ\text{C}$ 的水中,搅拌 2~4 h 得到无色透明的粘稠状液体,将上述制备的纳米粉末放入含有表面活性剂 CTAB 的溶液中进行轻微搅拌,搅拌速率为 30 r/min,随后放入配好的聚乙烯醇溶液中,在 80 $^\circ\text{C}$ ~100 $^\circ\text{C}$ 温度下搅拌 6~8 h,得到半透明粘稠状的液体。

2.2 材料表征

本次实验所得到的纳米粉体 X 射线衍射 (XRD) 图由 XD-3 型多晶 X 射线衍射仪测得;粉体的形貌由日立公司 S4800 扫描电子显微镜观察;样品的吸收和透过由日立公司 U-4100 紫外/可见/近红外分光光度计测得。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是纳米硫化铜粉末在三种不同化学组成下的 XRD 图,图中 a , b 和 c 分别对应 Cu:S 的比例为 1:1, 2:1 和 1:1。将 3 条曲线数据导入 Jade 软件数据库,经过物象拟合,并比对标准卡片库,发现曲线 a 的

CuS 晶格尺寸为 $l_a=l_b=0.3794$ nm, $l_c=1.634$ nm 和 CuS 标准卡片库的 JCPDS78-0877 相匹配。同样, 得到曲线 *b* 的 Cu_2S 和曲线 *c* 的 $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ 分别对应于 JCPDS72-1071 和 JCPDS71-1383。由于曲线 *c* 的处理温度较其他两条要高, 故可以看到其晶化比 *a* 和 *b* 稍要完全, 衍射峰要锐, 粒子尺寸变大。由于材料颗粒的尺寸大小与性能有着显著的关系, 因此就需要控制纳米半导体微晶粒径和比表面积^[18], 设纳米半导体合金粉体粒径为 r , 密度为 ρ 时, 纳米半导体粉体质量 m 的总遮断面积 A 可表示为

$$A = \pi r^2 \frac{m/\rho}{4\pi r^3/3} = \frac{3}{4r} \frac{m}{\rho}. \quad (1)$$

从(1)式可以看出, 一般粒径 r 越小, 比表面积越大, 总遮断面积 A 越大。但粒径太小时, 粒子的电子密度的变化等会使其对阳光屏蔽功能降低^[19]。因此, 粒径 r 即比表面积应有最佳范围, 这样才能保证在可见光区具有高的透射率, 同时在接近可见光区的近红外区呈现较强的等离子吸收。通过 Scherrer 公式 $D_{hkl} = \lambda / (\beta \cos \theta)$ 估算三种纳米粒子的半径均大于 100 nm, 而 Scherrer 公式的应用范围一般在 5~100 nm, 故对此纳米粒子直径的估算值不能准确定位, 则需要进一

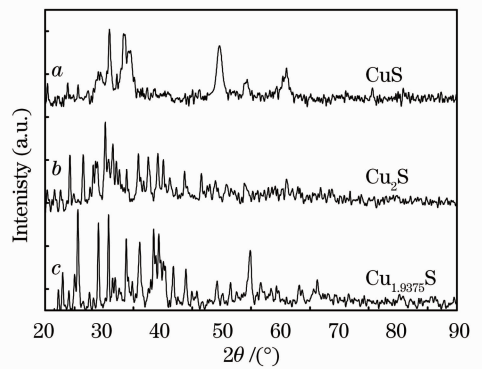


图 1 不同化学组成硫化铜的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of CuS with various chemical compositions of Cu·S

步通过下面的扫描电镜(SEM)加以分析。

3.2 SEM 分析

图 2(a)~(c)分别为 CuS , Cu_2S 和 $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ 扫描电镜照片对比图。从图中可以看出三种纳米粉体颗粒均为颗粒状, 且分散性和均匀性良好, 颗粒粒径大小为 100~200 nm, 但仍发现有部分团聚现象。同时发现三种物质的形貌并未有太大的区别, 这使得它们可以在某些光学性能上具有相同的性能, 与下面的光谱特性相对应。

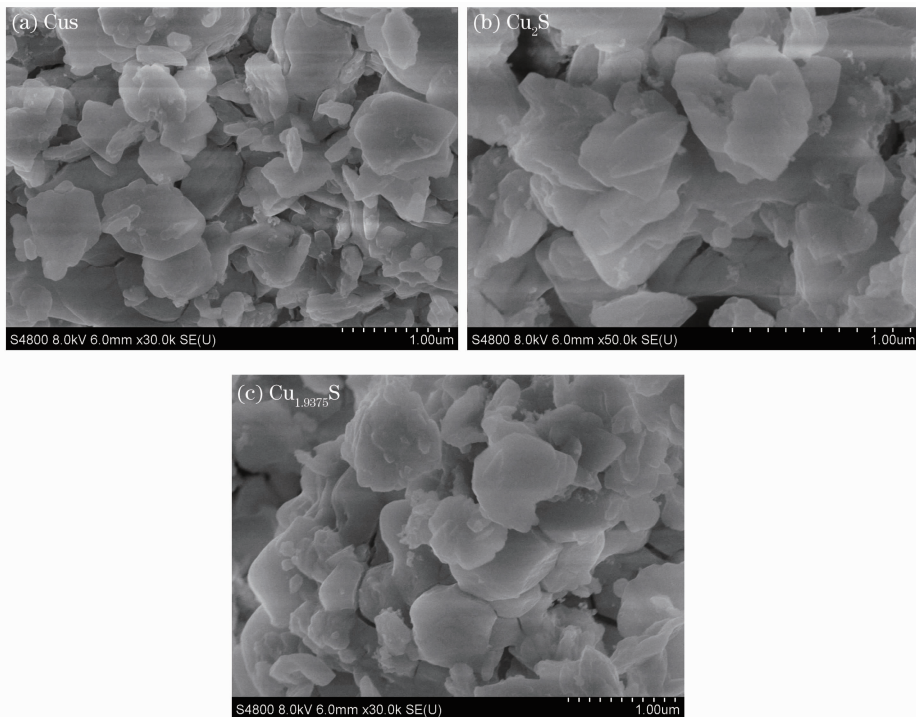


图 2 硫化铜纳米粒子扫描电镜照片
Fig. 2 SEM photographs of Cu_xS nanoparticles

3.3 吸收和透过分析

图 3 和图 4 分别为不同化学组成的硫化铜纳米

粉体的透过和吸收光谱对比图。图 3 和图 4 中 CuS , Cu_2S 和 $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ 均是和摩尔分数为 60% 的聚乙烯醇

溶液按照重量比 1:9 进行混合。图 3 的透过特性与图 4 的吸收特性基本相对应。从图 3 与图 4 可以看到不含硫化铜纳米粒子的胶状液体在可见光(380~780 nm)和近红外(780~2100 nm)都保持了较高的透射率。而含各种硫化铜纳米粒子的胶体状薄膜在可见光波段(380~780 nm)有一定吸收,但仍保持了

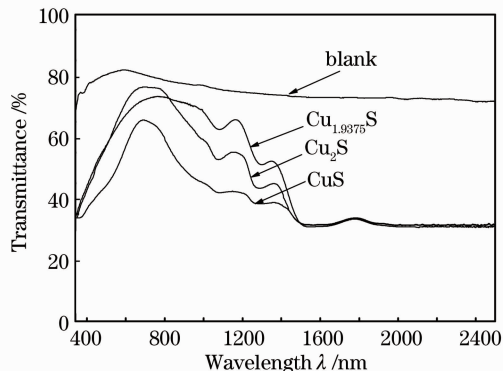


图 3 硫化铜纳米粒子的透射光谱

Fig. 3 Transmittance spectra of copper sulfide nanoparticles

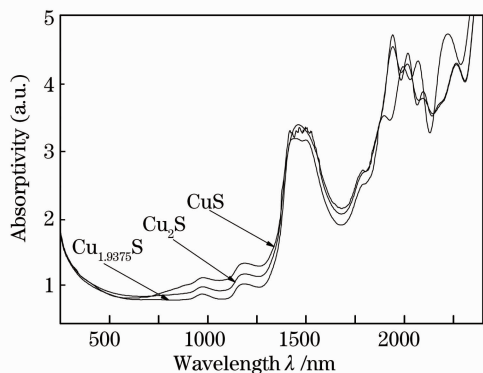


图 4 硫化铜纳米粒子的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of copper sulfide nanoparticles

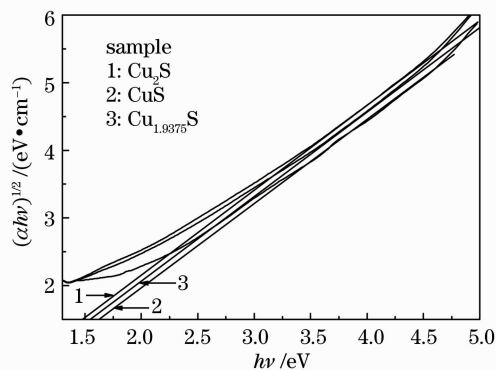


图 5 纳米硫化铜的能量带隙

Fig. 5 Energy band gap of the copper sulfide nanoparticles

较高的透射率,而在近红外波段(大于 800 nm)开始出现明显的吸收增强,其透射率大幅度下降,特别是对 1400~2500 nm 红外波段保持了很强的吸收,导致很低的透射率。从图 3 和图 4 可见,在 200~1400 nm 波段, CuS 的吸收比 Cu_2S 强,在 800~1400 nm 波段内, $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ 的吸收减弱,导致其透射率较 CuS 和 Cu_2S 相比稍有增高;在 1800~2400 nm 波段内, $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ 的吸收峰发生略微的移动,可以认为这些大概跟 $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ 内部结构和尺寸的颗粒度有关。图 5 给出了三种物质的能量带隙,可知 CuS, Cu_2S , $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ 的带隙分别为 1.62、1.48、1.52 eV,与文献[20,21]中报道基本一致。对于三种物质红外波段的吸收是硫化铜纳米粒子能带的跃迁所引起^[9,10]。随着铜含量 x 值的增加,吸收也随之增加,但其透射率却随化学计量比向硫化铜接近而稍显下降。由于硫化铜是一种半导体材料,能够对特定波长的光进行吸收,其纳米级颗粒远小于可见光波长,能对保持较高的可见光透射率;同时其纳米粒子能够产生能带跃迁,使其具有非常好的近红外光吸收特性,起到了有效阻隔热量的作用。通常作为一种理想的光隔热屏蔽材料需要具备对太阳光中可见波段高的透射率与对红外波段高的屏蔽效应。而硫化铜纳米粒子的颗粒度大小对于其可见波段的透射率具有直接的影响。本文所获得的纳米尺寸为 100~200 nm,如果改变超声功率、溶液体系的酸碱度以及添加合适的化学表面修饰剂可望获得更加细小的硫化铜纳米粒子,可进一步提高其对可见光的透射率。增加薄膜中纳米硫化铜的含量以及优化硫化铜纳米粒子中铜与硫的原子比例可提供其对红外光的吸收。

4 结 论

超声喷雾法能获得粒径 100~200 nm 的硫化铜纳米粒子(Cu_xS , $1 \leq x \leq 2$),通过对 Cu 和 S 的化学计量比、热处理温度等条件的控制,获得 CuS, Cu_2S 和 $\text{Cu}_{1.9375}\text{S}$ 三种物质。由于纳米硫化铜半导体内能带的跃迁,产生了对近红外波段光的吸收,特别是对 1400~2500 nm 波段的近红外光产生了强烈的吸收,将其红外透过降低在 30% 以下,同时保持了对可见光的高透过性。伴随着铜含量 x 的增大,吸收也随之加强。同时其透射率却随着其化学成分计量比向 CuS 的接近而略有下降。

参 考 文 献

- 1 M. T. S. Nair, P. K. Nair. Chemical bath deposition of Cu_xS thin films and their prospective large area applications [J]. *Semicond. Sci. & Technol.*, 1989, **4**(3): 191~199
- 2 P. J. Sebastian, O. Gomez-Daza, J. Campos *et al.*. The structural, transport and optical properties of screen printed Cu_xS thick film[J]. *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells.*, 1994, **32**(2): 159~168
- 3 P. K. Nair, V. M. Garcia, A. M. Fernandez *et al.*. Optimization of chemically deposited Cu_xS solar control coatings [J]. *J. Phys. D.*, 1991, **24**(3): 441~449
- 4 I. Gozdanov, C. K. Barlingay, S. K. Dey *et al.*. Experimental study of the copper thiosulfate system with respect to thin film deposition[J]. *Thin Solid Films*, 1994, **250**(1-2): 67~71
- 5 A. M. Malyarevich, K. V. Yumashev, N. Posnov *et al.*. Nonlinear optical properties of Cu_xS and CuInS_2 nanoparticles in sol-gel glasses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(1): 212~216
- 6 J. S. Chung, H. J. Sohn. Electrochemical behaviors of CuS as a cathode material for lithium secondary batteries [J]. *J. Power Sources*, 2002, **108**(1-2): 226~231
- 7 T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura *et al.*. Nanometer-scale switches using copper sulfide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(18): 3032~3034
- 8 A. Galdikas, A. Mironas, V. Strazdiene *et al.*. Room-temperature-functioning ammonia sensor based on solid-state Cu_xS films[J]. *Sens. & Actuat. B*, 2000, **67**(1-2): 76~83
- 9 Xu Lei, Xia Haiping. Tungstate oxide for absorbing near infrared light[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2012, **40**(7): 929~933
徐磊, 夏海平. 新型纳米氧化钨的近红外吸收性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, **40**(7): 929~933
- 10 Zhang Xingfang, Zhang Lamei, Fan Qunfang *et al.*. Tunable localized surface plasmon resonance of gold nanoshell particle[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(9): 0910001
张兴坊, 张腊梅, 范群芳等. 金纳米球壳结构局域表面等离子体共振调谐特性[J]. *中国激光*, 2011, **38**(9): 0910001
- 11 Y. Li, W. Lu, Q. Huang *et al.*. Copper sulfide nanoparticles for photothermal ablation of tumor cells[J]. *Nanomedicine*, 2010, **5**(8): 1161~1171
- 12 Min Zhou, Rui Zhang, Miao Huang *et al.*. A chelator-free multifunctional [^{64}Cu] CuS nanoparticle platform for simultaneous Micro-PET/CT imaging and photothermal ablation therapy[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(43): 15351~15358
- 13 Liu Jinku, Wu Qingsheng, Ding Yaping *et al.*. Active membrane templating synthesis and photonic properties of Ag_2S and CuS nanospheres[J]. *J. Functional Materials*, 2004, **35**(6): 739~741
刘金库, 吴庆生, 丁亚平等. 银、铜硫化铜纳米球的活性模板合成及其光学性能研究[J]. *功能材料*, 2004, **35**(6): 739~741
- 14 Yongcai Zhang, Xiaoya Hu, Tao Qiao. Shape controlled synthesis of CuS nanocrystallites via facile hydrothermal route [J]. *Solid State Commun.*, 2004, **132**(11): 779~782
- 15 Lei Ga, Enbo Wang, Suoyuan Lian *et al.*. Microemulsion-directed synthesis of different CuS nanocrystals[J]. *Solid State Commun.*, 2004, **130**(5): 309~312
- 16 Liu Weizhong, Liu Bo, Wei Shaohui *et al.*. Sonochemical synthesis and characterization of copper monosulfide nanoparticles [J]. *Electronic Components & Materials*, 2004, **23**(10): 4~5
吕维忠, 刘波, 韦少慧等. 纳米硫化铜的超声波化学合成及其表征[J]. *电子元件与材料*, 2004, **23**(10): 4~5
- 17 Qiu Yang, Xia Haiping. Preparation of nano-hydroxyapatite by novel ultrasonic atomization precipitation method[J]. *J. Material Engineering*, 2008, (10): 324~327
邱杨, 夏海平. 纳米羟基磷灰石的新型超声喷雾法制备技术研究[J]. *材料工程*, 2008, (10): 324~327
- 18 Yu Zhaonian. Anti-Corrosion Coating and Coating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 190~202
虞兆年. 防腐蚀涂料和涂装[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 190~202
- 19 Yao Chen, Zhao Shilin, Miu Guoyuan. Characteristics of transparent heat insulation nanocomposite coatings and its application [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2007, **37**(1): 29~32
姚晨, 赵石林, 缪国元. 纳米透明隔热涂料的特性与应用[J]. *涂料工业*, 2007, **37**(1): 29~32
- 20 X. L. Yu, C. B. Cao, H. S. Zhu *et al.*. Nanometer-sized copper sulfide hollow spheres with strong optical-limiting properties[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**(8): 1397~1401
- 21 Yang Ping, Gao Xiaohui. Calculation of forbidden band, mobility and thermal conductivity[J]. *J. Shanxi University*, 1981, (4): 40~49
杨频, 高孝恢. 半导体禁带宽度导电率和迁移率的计算[J]. *山西大学学报*, 1981, (4): 40~49

栏目编辑: 韩峰