

SCIENTIA SINICA Chimica

中国科学 化学

第42卷 第11期 2012年11月 1501-1660 ISSN 1674-7224 CN 11-5838/O6



中国科学院主办
国家自然科学基金委员会

《中国科学》《科学通报》

荣誉总主编：周光召 总主编：朱作言

《中国科学：化学》编辑委员会

主 编：黎乐氏 北京大学化学与分子工程学院
副主编：曹 镛 华南理工大学材料科学与工程学院 陈洪渊 南京大学化学化工学院 冯守华 吉林大学化学学院
林国强 中国科学院上海有机化学研究所 田中群 厦门大学化学化工学院 薛子陵 University of Tennessee, USA
袁 权 中国科学院大连化学物理研究所

编 委：

无机化学

卜显和	南开大学化学学院	陈小明	中山大学化学与化学工程学院	高 松	北京大学化学与分子工程学院
郭子建	南京大学化学化工学院	洪茂椿	中国科学院福建物质结构研究所	李亚栋	清华大学化学系
林建华	北京大学化学与分子工程学院	任咏华	香港大学化学系	熊仁根	东南大学化学化工学院
游效曾	南京大学化学化工学院	张洪杰	中国科学院长春应用化学研究所	郑兰荪	厦门大学化学化工学院

有机化学

陈新滋	香港理工大学应用生物及化学科技学系	冯小明	四川大学化学学院	黄培强	厦门大学化学化工学院
黄 震	Georgia State University, USA	刘 钧	Johns Hopkins Medicine Institute, USA	蒲 林	University of Virginia, USA
佟振合	中国科学院理化技术研究所	童 亮	Columbia University, USA	王梅祥	中国科学院化学研究所
吴云东	香港科技大学化学系	谢作伟	香港中文大学化学系	姚祝军	中国科学院上海有机化学研究所
张礼和	北京大学医学部药学院	赵玉芬	厦门大学化学化工学院	周其林	南开大学化学学院

高分子科学

高长有	浙江大学高分子科学与工程系	刘国军	Queen's University, Canada	卢凤才	中国科学院化学研究所
潘才元	中国科学技术大学化学与材料学院	乔金梁	中国石油化工集团公司北京化工研究院	沈之荃	浙江大学高分子科学与工程系
唐本忠	香港科技大学化学系	王十庆	University of Akron, USA	王振纲	California Institute of Technology, USA
颜德岳	上海交通大学化学化工学院	杨 柏	吉林大学化学学院	杨玉良	复旦大学高分子科学系
俞陆平	University of Chicago, USA	张 希	清华大学化学系	朱晓夏	Université de Montréal, Canada

物理化学

包信和	中国科学院大连化学物理研究所	韩布兴	中国科学院化学研究所	江 龙	中国科学院化学研究所
孔 维	Oregon State University, USA	梁文平	国家自然科学基金委员会	李前树	华南师范大学化学与环境学院
连天泉	Emory University, USA	帅志刚	清华大学化学系	万立骏	中国科学院化学研究所
王中林	Georgia Institute of Technology, USA	杨东升	University of Kentucky, USA	杨伟涛	Duke University, USA
杨学明	中国科学院大连化学物理研究所	张劲松	University of California, Riverside, USA	张金中	University of California, Santa Cruz, USA
张增辉	New York University, USA	赵新生	北京大学化学与分子工程学院		

分析和环境化学

柴之芳	中国科学院高能物理研究所	陈 先	University of North Carolina-Chapel Hill, USA	陈 义	中国科学院化学研究所
江桂斌	中国科学院生态环境研究中心	焦 奎	青岛科技大学	鞠焯先	南京大学化学化工学院
聂书明	Georgia Institute of Technology and Emory University, USA	邵元华	北京大学化学与分子工程学院	杨芃原	复旦大学生物医学研究院
姚守拙	湖南大学化学化工学院	张玉奎	中国科学院大连化学物理研究所	朱 彤	北京大学环境科学与工程学院

化学工程

崔占峰	Oxford University, UK	段 雪	北京化工大学理学院	费维扬	清华大学化学工程系
何鸣元	中国石化石油化工科学研究所	孙立成	Royal Institute of Technology, Sweden	田 禾	华东理工大学化学与分子工程学院
徐春明	中国石油大学（北京）				

编辑部主任：朱晓文 责任编辑：宋冠群 许军舰 张学梅

纳米结构生长机理专刊

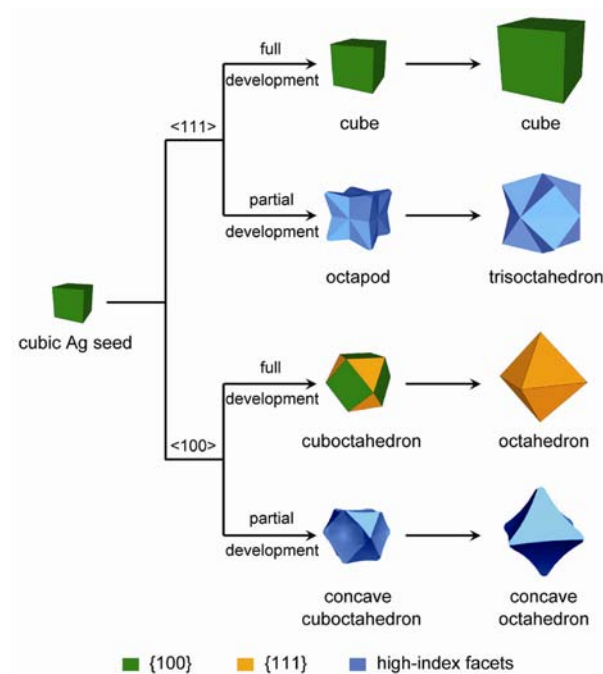
· 前言 ·

田中群, 李亚栋
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1501-1503

评述

以单晶银纳米方块为液相外延生长晶种的纳米晶形貌可控合成方法

曾杰, 夏晓虎, 张强, 王燚, 夏幼南
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1505-1512



高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的合成

张雷, 金明尚, 蒋亚琪, 江智渊, 匡勤, 谢兆雄
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1513-1524

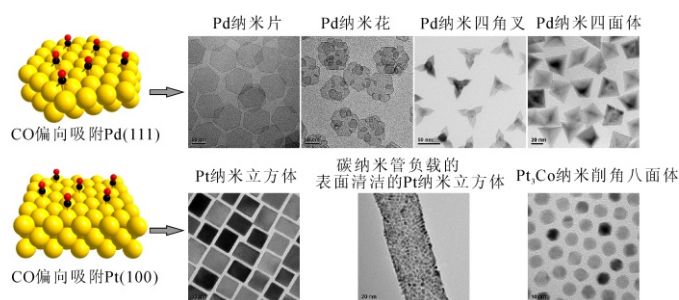
高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体

(hk0)	
(hkk)	
(hhl)	
(hkl)	

一氧化碳辅助钯、铂纳米晶的形貌控制

吴炳辉, 杨华艳, 郑南峰

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1525-1539



水相 CdTe 纳米晶的合成、生长机理和应用研究

于伟利, 张皓, 杨柏

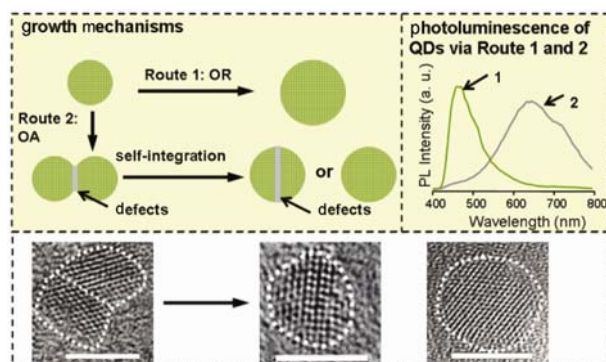
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1540-1553



纳米晶取向接合生长动力学研究及其在量子点发光性质调控中的应用

薛小刚, 黄丰, 林璋

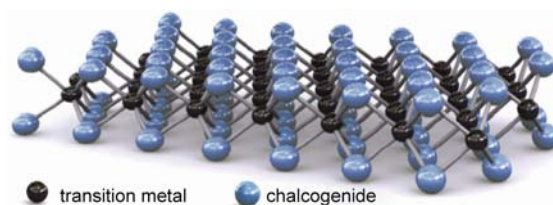
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1554-1575



准二维金属硫属化合物类石墨烯结构的化学合成与组装

冯冯, 冯骏, 吴长征, 谢毅

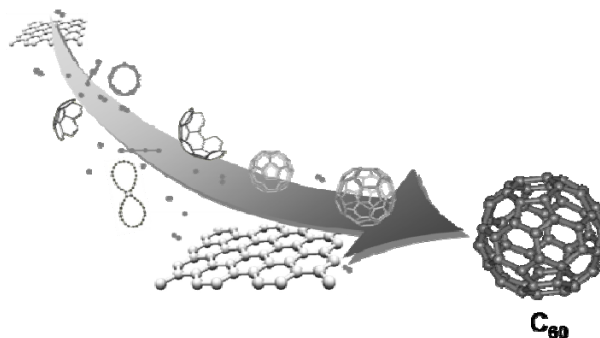
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1576-1586



富勒烯形成机理的研究进展

邓顺柳, 谢素原, 黄荣彬, 郑兰荪

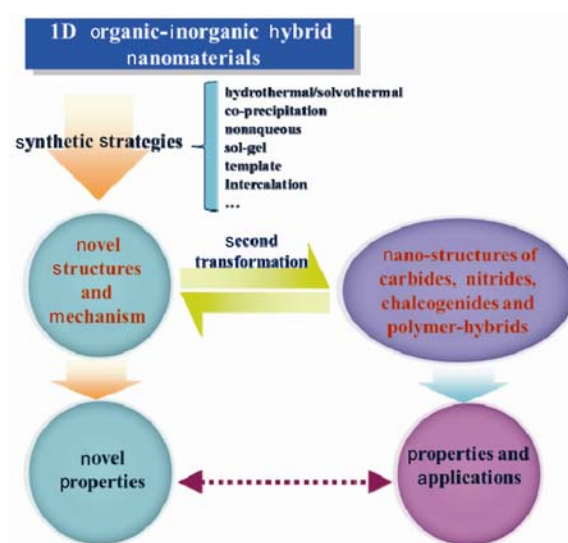
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1587-1597



有机-无机杂化一维纳米材料的合成及其二次转化

王思浓, 高庆生, 陈平, 毛建江, 武庆斌, 张亚红, 唐颐

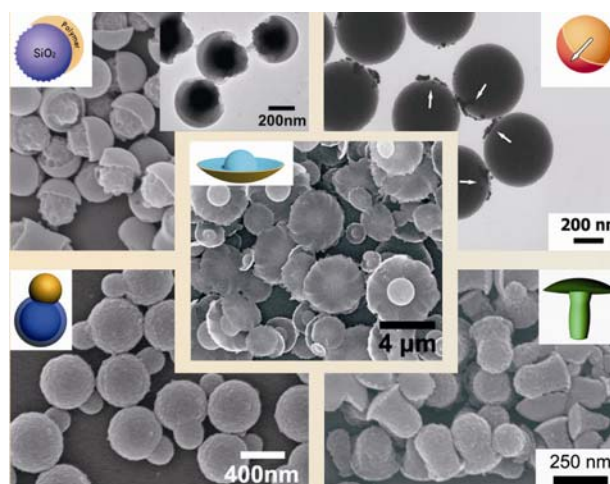
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1598-1615



Janus 材料微结构精细调控进展

张成亮, 韦玮, 梁福鑫, 杨振忠

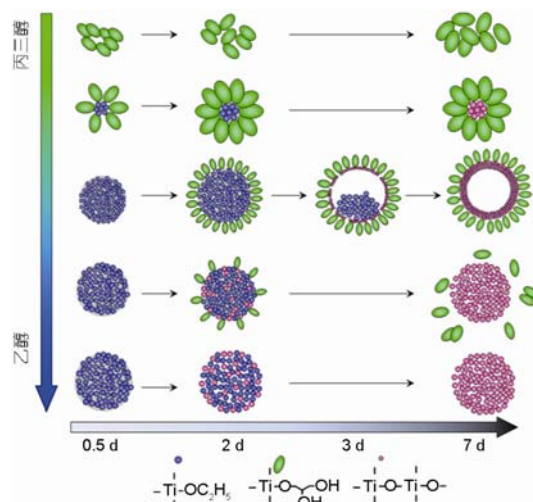
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1616-1626



论文

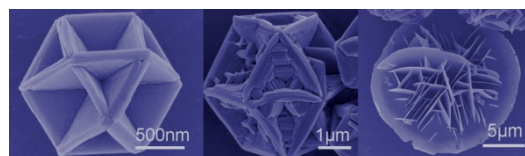
双醇诱导自组装制备多级蛋壳结构 TiO₂ 材料及其光催化性能研究

朱建, 曹艳凤, 卞振峰, 王少华, 霍宇凝,
李和兴, 卢云峰
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1627-1635



无机物离子对 CuS 微晶形态结构的有效调控

吴春艳, 姚宏斌, 高敏锐, 俞书宏
中国科学:化学, 2012, 42(11): 1636-1641



摘要

Morphology control and shape evolution in 3D hierarchical superstructures

CAO AnMin, HU JinSong & WAN LiJun

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1642

From cluster assembly to ultrathin nanocrystals and complex nanostructures

HU Shi & WANG Xun

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1643

Role of self-assembly in construction of inorganic nanostructural materials

XIONG YanSong & TANG ZhiYong

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1644

Self-assembly of conjugated polymers for anisotropic nanostructures

YU Zai, LU Kun & WEI ZhiXiang

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1645

Crystal formation and growth mechanism of inorganic nanomaterials in sonochemical syntheses

GENG Jun, JIANG LiPing & ZHU JunJie

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1646

Seed-mediated growth method for high-quality noble metal nanocrystals

NIU WenXin, ZHANG Ling & XU GuoBao

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1647

TiO₂ mesocrystals: Synthesis, formation mechanisms and applications

CAI JinGuang & QI LiMin

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1648

Bio-inspired special wetting surfaces via self-assembly

JIN Xu, YANG Shuai, LI Zhou, LIU KeSong & JIANG Lei

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1649

From titanates to TiO₂ nanostructures: Controllable synthesis, growth mechanism, and applications

XU DongSheng, LI JianMing, YU YuXiang & LI JingJian

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1650

Thermal transformation of δ -MnO₂ nanoflowers studied by *in-situ* TEM

SUN YuGang, LIU YuZi, TRUONG Tu T. & REN Yang

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1651–1653

Interaction of citrate with Pt(100) surface investigated by cyclic voltammetry towards understanding the structure-tuning effect in nanomaterials synthesis

CHEN DeHao, YE JinYu, XU ChangDeng, LI Xin, LI JunTao, ZHEN ChunHua, TIAN Na, ZHOU ZhiYou & SUN ShiGang

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1654–1655

Controlled growth of molecularly pure Au₂₅(SR)₁₈ and Au₃₈(SR)₂₄ nanoclusters from the same polydispersed crude product

QIAN HuiFeng, LIU Chao & JIN RongChao

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1656

Efficient degradation of methyl orange via multilayer films of titanium dioxide and silicotungstic acid

NIU Ping & HAO JingCheng

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1657–1658

Controllable synthesis of well-ordered TiO₂ nanotubes in a mixed organic electrolyte for high-efficiency photocatalysis

WANG Chao, CHEN Da, PING GuangXing, LIU Shu, HUANG XiaNi, HUANG YueXiang, SHU KangYing & LI JingHong

中国科学:化学, 2012, 42(11): 1659–1660



无机物离子对 CuS 微晶形态结构的有效调控

吴春艳^{①②*}, 姚宏斌^①, 高敏锐^①, 俞书宏^{①*}

① 合肥微尺度物质科学国家实验室纳米材料与化学研究部; 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

② 合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 合肥 230009

*通讯作者, E-mail: shyu@ustc.edu.cn, cywu@hfut.edu.cn

收稿日期: 2012-05-07; 接受日期: 2012-06-20; 网络版发表日期: 2012-08-24

doi: 10.1360/032012-286

摘要 以 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为铜源, 并向反应体系中引入少量 NaCl 或 NaNO_3 , 通过乙二醇溶剂中的溶剂热反应, 合成了形貌各异的 CuS 微晶. 结合 XRD 和 SEM 表征, 初步探讨了阴离子 Cl^- 、 CH_3COO^- 、 SO_4^{2-} 和阳离子 Na^+ 对 CuS 微晶生长过程的影响. 结果表明, Na^+ 对 CuS 微晶的生长过程没有显著影响, 而 Cl^- 、 CH_3COO^- 、 SO_4^{2-} 由于在 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面上选择性吸附能力的差异, 显著影响 CuS 微晶的形貌. 本研究为进一步有效调控 CuS 微晶的形貌及性能奠定了基础.

关键词
 CuS 微晶
形貌控制
晶体生长
无机离子

1 引言

无机纳米晶体的形状是由形成晶体表面的晶面确定的, 不同晶面原子的密度和对称性不同, 其电子结构、键能、表面能及化学反应活性也各异^[1, 2], 因此, 晶体的物理、化学性质与其组成结构, 包括几何形状、形貌和等级结构等有着密切的关系, 通过晶体形状的控制可以实现对材料性质的良好调控^[3, 4]. 此外, 无机纳米晶体的可控生长对基于其的纳米器件“自下而上”的制备研究也有着重要的意义.

组成晶体的各晶面表面自由能的差异和外部生长环境将决定无机物晶体的形状. 表面自由能较高的晶面生长速度较快并将逐渐减小直至消失, 最终形成由表面自由能较低的晶面组成的稳定结构^[5]. 晶体生长过程中的添加剂(有机物如双亲共聚物 DHBCs^[6], 表面活性剂 PVP^[7]、SDS^[8]等, 无机离子如 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 等^[9])由于可以选择性吸附在晶体的不同晶面, 影响晶面间相对生长速度从而改变晶体的最终形状, 因而在无机物晶体的形貌控制中有着重要的应用.

CuS 是一类重要的 p 型半导体材料, 其优异的光学、电学和其它物理化学性质使得其在催化剂^[10]、纳米开关^[11]、太阳能电池^[12]等领域有着良好的应用前景. 通过溶剂热法、化学气相沉积(CVD)、微波及超声辅助化学法等一系列制备方法, 已实现了棒状^[13]、管状^[14]、空心球^[15]、花状^[16]、海胆状和雪花状^[17]等多种形态 CuS 微晶的制备, 其中多数产物为由较薄的 CuS 纳米片在空间向各个方向生长, 相互缠绕交织形成的致密网络状结构. 我们课题组通过乙二醇溶剂中的反应成功合成了由 4 个完全相同的六方片组装而成的规则的凹陷四面体结构, 在复杂结构 CuS 微晶的生长方面迈出了重要的一步^[18], 然而其生长机理及形貌控制仍有待于进一步研究.

本文中, 我们用 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为铜源, 制备了一系列形貌各异的 CuS 微晶, 探讨了阴离子如 Cl^- 、 CH_3COO^- 、 SO_4^{2-} 对 CuS 微晶生长的影响; 并在反应系统中引入 NaCl 或 NaNO_3 , 探讨了阳离子 Na^+ 对 CuS 微晶生长的影响.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 使用前未经过纯化处理.

样品的物相分析在 Philips X'Pert Pro Super 型 X 射线粉末衍射仪上进行(XRD, X 射线源为 Cu K α 射线, $\lambda = 0.154$ nm), 利用 Hitachi X-650 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对其尺寸和形貌进行分析.

2.2 CuS 微晶的制备

本实验中, 我们在不同阴离子存在的情况下, 通过乙二醇溶剂中的溶剂热反应来合成 CuS 微晶. 典型实验过程如下: 将 0.5 mmol 铜源加入 21 mL 乙二醇中, 磁力搅拌使之全部溶解, 形成均匀的浅蓝色溶液, 然后将液体转移至容积为 28 mL 的聚四氟乙烯衬里的不锈钢水热反应釜中. 强力搅拌下, 将 1 mmol 升华硫粉末加入上述溶液中, 使其分散均匀, 随后将反应釜密封, 置于 140 $^{\circ}$ C 鼓风干燥箱中反应 24 h. 反应结束后, 将水热釜取出, 自然冷却到室温, 离心分离反应生成的黑色固体产物, 用二硫化碳和无水乙醇分别洗涤数次后于 60 $^{\circ}$ C 的烘箱中干燥 4 h, 收集最后的产物用于进一步的表征和测试.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为分别使用 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为铜源所得产物的 XRD 图谱. 图中所有产物的衍射峰均可准确标定为六方晶系 CuS (铜蓝矿, 空间群 194, $P6_3/mmc$, JCPDS No. 6-464), 没有观察到明显的其它物质的衍射峰存在, 表明使用不同铜源时所得产物均为纯相的 CuS. 仔细观察可发现, 图 1(a)和(b)中(102)晶面的相对衍射强度与标准卡片值相比略有增强, 而图 1(c)中(006)晶面的相对衍射强度为所有衍射峰中强度最强的, 表明使用不同铜源时, 产物微晶的形貌略有差异.

3.2 SEM 分析

图 2 所示为使用不同铜源所得产物的 SEM 照片. 由图可见产物形貌有着显著的差异. 以 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

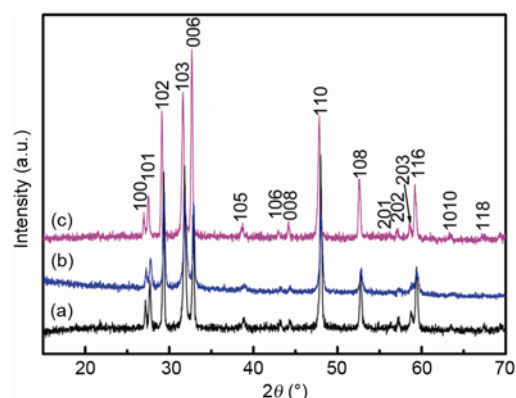


图 1 使用 0.5 mmol 不同铜源所得产物的 XRD 图谱: (a) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

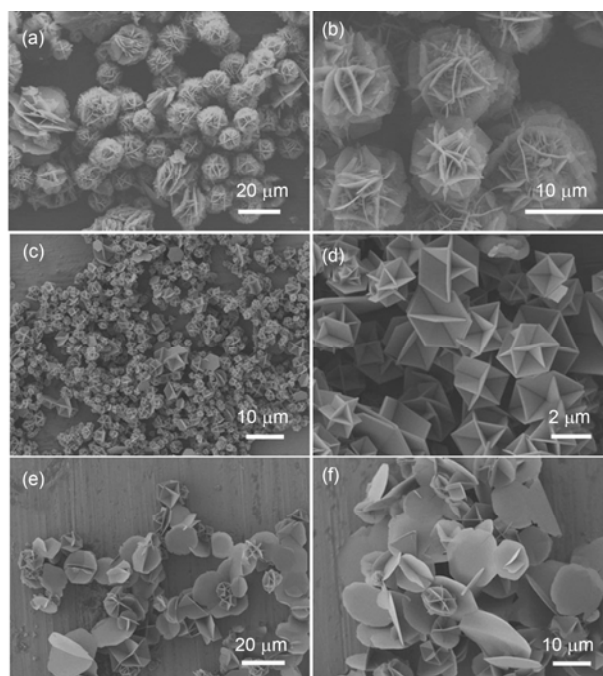


图 2 使用 0.5 mmol 不同铜源所得产物的 SEM 照片: (a, b) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (c, d) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (e, f) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

为铜源所得产物(图 2(a, b))为由极薄的纳米薄片交织组成的、直径约 10~20 μm 的花状小球, 未见明显规律性结构. 以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为铜源所得产物(图 2(c, d))与我们之前报道的以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铜源所得产物的形貌极为相似, 为由边长约 1~2 μm , 厚约 100 nm 的六方片组成的典型的凹陷十四面体结构. 以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铜源所得产物(图 2(e, f))中可见少量大小各异、不太规整的凹陷十四面体结构, 但多数为厚度约数十纳米, 直径约 10~20 μm 的较大纳米

片.

为了更细致地研究不同铜源所含阴离子对产物形貌的影响, 我们保持 Cu^{2+} 浓度不变, 使用不同比例 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的混合物为铜源, 在相同的条件下进行了 CuS 微晶的合成, 产物 SEM 照片如图 3 所示. 由图可见, 当 $c(\text{NO}_3^-):c(\text{Cl}^-) = 50$ 时, 产物形貌没有显著的改变(图 3(a, b)), 随着这一比例的降低($c(\text{NO}_3^-):c(\text{Cl}^-) = 9$), 规则的凹陷十四面体结构被破坏, 构建凹陷十四面体的六方片厚度显著增加, 凹陷处沿着与六方片平行的方向不断生长出新的纳米片, 最终将凹陷全部填满(图 3(c, d)). 而当 $c(\text{NO}_3^-):c(\text{Cl}^-)$ 降低到 0.02 时, 产物已转变为由看似无序的纳米薄片相互交织组成的花状结构(图 3(e)), 其中少量未生长完全的微晶结构显示, 花状微球仍是在一个较大的纳米薄片的基础上, 沿 3 组相互平行的方向生长一系列纳米薄片而组成的. 这些薄片继续生长, 相互交织的同时将发生弯曲以缓解生长过程中产生的张力, 最终形成看似无序的花状结构^[19].

3.3 生长机理探讨

Nagarajan 等曾以 $[\text{Cu}(\text{tu})_3]\text{Cl}$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{tu})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

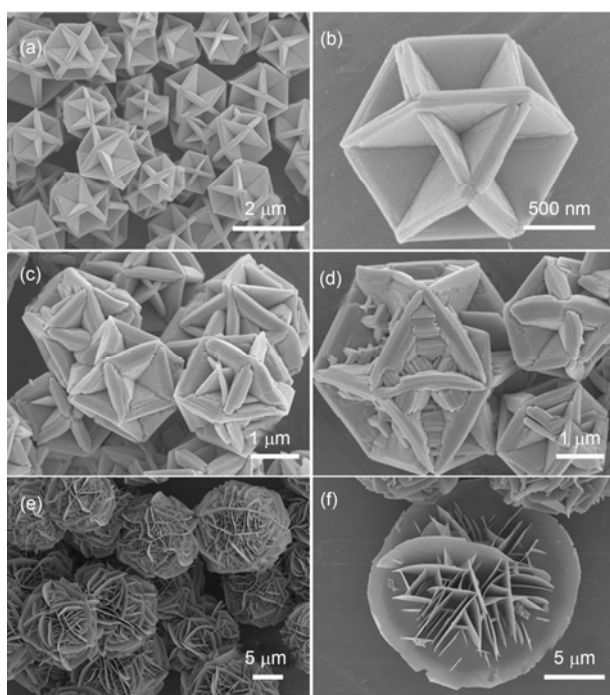


图 3 铜离子的量 $n(\text{Cu}^{2+}) = 0.5 \text{ mmol}$, 硝酸根和氯离子的浓度比 $c(\text{NO}_3^-):c(\text{Cl}^-)$ 分别为 (a, b) 50, (c, d) 9, (e, f) 0.02 时所得产物的 SEM 照片

和 $[\text{Cu}_4(\text{tu})_9](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 通过乙二醇溶剂中的分解反应, 分别得到了 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 、 CuS 与 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 的混合物和 CuS , 作者认为体系中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 到 NO_3^- 氧化能力的增强导致反应产物物相的显著变化^[20]. 本文中, 阴离子的类型对反应产物的物相没有显著影响, 但将对产物微晶的生长过程产生显著影响, 并直接导致不同形貌微晶的形成.

铜蓝矿 CuS 由于其独特的结构特征, 即由共价的 S-S 键结合而成的 $\text{CuS}_4\text{-CuS}_3\text{-CuS}_4$ 层的逐层堆积结构^[21], 易于各项异性生长形成片状结构^[22]. 而且由于其 c/a 值(4.31)远大于理想六方晶系的值($c/a > 1.633$), 导致其 $\{0001\}$ 晶面的表面自由能远低于 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{11\bar{2}0\}$ 晶面的表面自由能^[23]. 大面积的 $\{0001\}$ 晶面的暴露, 使得其他高能面逐渐消失从而降低晶体的总能量, 最终形成稳定的纳米片状结构.

前期工作表明, 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铜源时, CuS 微晶将在 $\{0001\}$ 晶面上, 沿 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向继续生长新的六方片(如图 4 所示), 直到稳定的凹陷十四面体的形成^[18]. 图 2 的 SEM 照片表明, 体系中存在的 CH_3COO^- 与 NO_3^- 影响相似, 将促进晶体沿着特定 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向生长, 降低晶体总的表面能, 形成稳定的凹陷十四面体结构; SO_4^{2-} 存在的情况下, 产物晶体多数为纳米薄片, 沿 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向的分支生长被极大地遏制了; 而 Cl^- 的存在将导致晶体沿一系列 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向生长. 因此我们认为, 阴离子在 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面选择性吸附能力的差异, 导致沿 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向相对生长速度变化, 最终形成不同形貌的 CuS 微晶.

由于六方晶系 CuS 各晶面间表面自由能的关系为 $\gamma(0001) < \gamma(10\bar{1}0) < \gamma(11\bar{2}0) < \gamma(10\bar{1}2)$ ^[24], $\{10\bar{1}2\}$

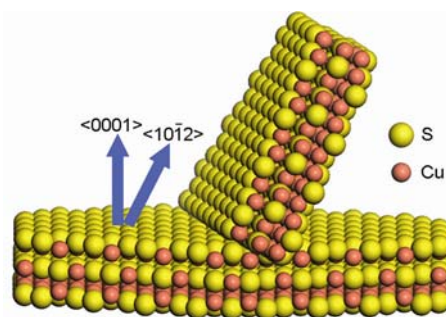


图 4 CuS 微晶在 $\{0001\}$ 面上沿 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向继续生长 CuS 六方片的模型

晶面在 CuS 微晶中由于较快的生长速度而消失. SO_4^{2-} 在 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面较弱的选择性吸附能力不会对该晶面的表面自由能产生显著影响, 因而导致产物主要由 $\{0001\}$ 晶面组成的纳米片, 这与图 1(c) 的 XRD 图谱一致; CH_3COO^- 与 NO_3^- 在 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面的吸附能力略有增强, 导致该晶面的表面自由能略有下降, 生长速度相对降低, 因而晶体生长过程沿 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向分支生长的趋势增强; 而 Cl^- 较强的吸附能力则进一步降低 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面的表面自由能, 使得产物微晶呈现一系列沿 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向生长的纳米片状结合体, 因而在图 1(a) 和 (b) 的 XRD 图谱中, (102) 晶面的衍射峰相对增强. 值得注意的是, 这一吸附能力的差异, 与阴离子半径呈反比, 但是我们认为电负性的差异直接导致不同阴离子在 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面选择性吸附能力的变化. 众所周知, Cl^- 具有较强的电负性, CH_3COO^- 与 NO_3^- 由于中心原子电子轨道的 sp^2 杂化, 基团的电负性显著降低, 而 SO_4^{2-} 中 S 原子的杂化类型为 sp^3 杂化, 基团具有更低的电负性. 随着阴离子电负性的增强, 其在 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面选择性吸附能力也不断增强, 因而我们推测 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面由于表面悬键的长度、与溶剂的相互作用等原因而呈正电性^[25].

此外, 我们在以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为铜源的反应物中加入少量 NaCl 或 NaNO_3 , 观察了阳离子 Na^+ 对反应产物形貌的影响. 由图 5 产物 SEM 照片可见, 反应体系中引入少量 NaCl 时, 反应产物的凹陷四面体结构没有显著变化, 但是构建其的六方片厚度显著增加, 凹陷处逐渐被不断生长出的新的纳米片填充; 而当反应体系中引入少量 NaNO_3 时, 反应产物为纳米薄片交织组成的花状小球, 其中隐约可见凹陷四面体的框架结构, 同样可观察到该花状结构是由一个较大的六方片上按特定方向生长一系列纳米片而形成的. 这与阴离子 Cl^- 对 CuS 微

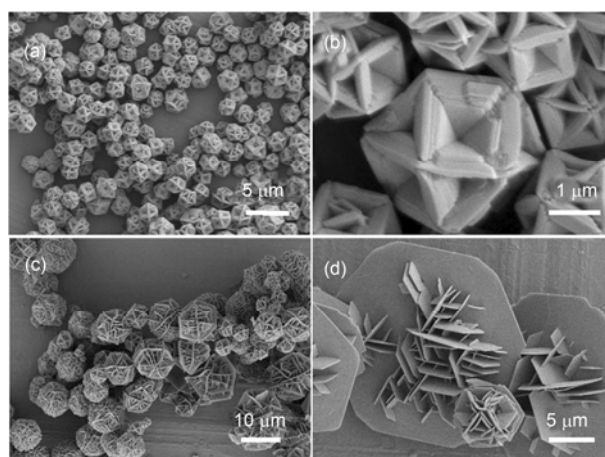


图 5 反应物分别为(a, b) 0.5 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mmol NaCl, (c, d) 0.5 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mmol NaNO_3 时所得产物的 SEM 照片

晶形貌的影响极为一致, 可见在 CuS 微晶的生长过程中, 阳离子对其影响极小, 而阴离子将产生显著影响, 进一步证实了 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面的正电性.

4 结论

以 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为铜源, 并向反应体系中引入少量 NaNO_3 或 NaCl, 通过乙二醇溶剂中的溶剂热反应, 合成了形貌各异的 CuS 微晶. 结果表明, 随着电负性的增强, 阴离子 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 在 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面上选择性吸附能力增强, CuS 微晶沿 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 方向的分支生长渐趋明显, 产物形貌也显著变化; 而阳离子 Na^+ 的引入对 CuS 微晶的形貌没有显著影响, 表明 $\{10\bar{1}2\}$ 晶面呈正电性. 实验表明, 通过无机物离子在微晶特定晶面的选择性吸附可以有效实现无机物微晶形貌及性能的调控, 为无机物晶体的液相可控生长提供了新的思路和方法.

致谢 本工作得到国家重点基础研究计划项目(2010CB934700), 国家自然科学基金(91022032, 21061160492, 50732006, J1030412, 20901021), 国际科技合作计划(2010DFA41170)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Alivisatos AP. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 1996, 271: 933–937
- 2 El-Sayed MA. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Acc Chem Res*, 2001, 34:

- 257–264
- 3 Bruchez MJr, Moronne M, Gin P, Weiss S, Alivisatos AP. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 1998, 281: 2013–2016
 - 4 Bezryadin A, Lau CN, Tinkham M. Quantum suppression of superconductivity in ultrathin nanowires. *Nature*, 2000, 404: 971–974
 - 5 Wulff G. On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces. *Z Krystallogr Mineral*, 1901, 34: 449–530
 - 6 Song RQ, Colfen H. Additive controlled crystallization. *CrystEngComm*, 2011, 13: 1249–1275
 - 7 Sun YG, Xia YN. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. *Adv Mater*, 2002, 14: 833–837
 - 8 Siegfried MJ, Choi KS. Directing the architecture of cuprous oxide crystals during electrochemical growth. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3218–3223
 - 9 Siegfried MJ, Choi KS. Elucidating the effect of additives on the growth and stability of Cu₂O surfaces via shape transformation of pre-grown crystals. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 10356–10357
 - 10 Kuchmii SY, Korzhak AV, Raevskaya AE, Kryukov AI. Catalysis of the sodium sulfide reduction of methylviologene by CuS nanoparticles. *Theor Exp Chem*, 2001, 37: 36–41
 - 11 Liu XH, Mayer MT, Wang DW. Negative differential resistance and resistive switching behaviors in Cu₂S nanowire devices. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 223103
 - 12 Tang JY, Huo ZY, Brittan S, Gao HW, Yang PD. Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells. *Nat nanotech*, 2011, 6: 568–572
 - 13 Mao GZ, Dong WF, Kurth DG. Synthesis of copper sulfide nanorod arrays on molecular templates. *Nano Lett*, 2004, 4: 249–252
 - 14 Gong JY, Yu SH, Qian HS, Luo LB, Liu XM. Acetic acid-assisted solution process for growth of complex copper sulfide microtubes constructed by hexagonal nanoflakes. *Chem Mater*, 2006, 18: 2012–2015
 - 15 Wan SM, Guo F, Shi L, Peng YY, Liu XZ, Zhang YG, Qian YT. Single-step synthesis of copper sulfide hollow spheres by a template interface reaction route. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2489–2491
 - 16 Tang KB, Chen D, Liu YF, Shen GZ, Zheng HG, Qian YT. Shape-controlled synthesis of copper sulfide nanocrystals via a soft solution route. *J Crystal Growth*, 2004, 263: 232–236
 - 17 Zhu LY, Xie Y, Zheng XW, Liu X, Zhou GE. Fabrication of novel urchin-like architecture and snowflake-like pattern CuS. *J Crystal Growth*, 2004, 260: 494–499
 - 18 Wu CY, Yu SH, Antonietti M. Complex concaved cuboctahedrons of copper sulfide crystals with highly geometrical symmetry created by a solution process. *Chem Mater*, 2006, 18: 3599–3601
 - 19 Liang W, Whangbo MH. Conductivity anisotropy and structural phase transition in covellite CuS. *Solid State Commun*, 1993, 85: 405–408
 - 20 Kumar P, Gusain M, Nagarajan R. Synthesis of Cu_{1.8}S and CuS from copper-thiourea containing precursors; anionic (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) influence on the product stoichiometry. *Inorg Chem*, 2011, 50: 3065–3070
 - 21 Peiris SM, Sweeney JS, Campbell AJ, Heinz DJ. Pressure-induced amorphization of covellite CuS. *J Chem Phys*, 1996, 104: 11–16
 - 22 Puntès VF, Krishnan KM, Alivisatos AP. Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt. *Science*, 2001, 291: 2115–2117
 - 23 Wang KJ, Li GD, Li JX, Wang Q, Chen JS. Formation of single-crystalline CuS nanoplates vertically standing on flat substrate. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7: 2265–2267
 - 24 Matysina ZA. The relative surface energy of hexagonal close-packed crystals. *Mater Chem Phys* 1999, 60: 70–78
 - 25 Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals. *J Appl Phys*, 1950, 21: 1022–1028

Effective control on the architectures of CuS microcrystals by inorganic ions

WU ChunYan^{1,2*}, YAO HongBin¹, GAO MinRui¹, YU ShuHong^{1*}

1 Division of Nanomaterials & Chemistry, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale; Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2 School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

*Corresponding authors (email: shyu@ustc.edu.cn, cywu@hfut.edu.cn)

Abstract: CuS microcrystals with unique structures can be synthesized by a solvothermal reaction in ethylene glycol by using $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as copper sources or adding NaNO_3 or NaCl into the reaction system. Effects of anions such as Cl^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} and cation Na^+ on the growth of CuS microcrystals have been discussed. It was found that Na^+ had little effect on the morphology of CuS microcrystals, but remarkable effects can be observed when Cl^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} were used due to the difference of selective adsorption on $\{10\bar{1}2\}$ crystal planes, which may provide convenient routes for effective control on the architectures of CuS microcrystals.

Keywords: CuS microcrystals, shape control, crystal growth, inorganic ions



国家自然科学基金资助

中国科学化学

SCIENTIA SINICA Chimica



中国科学院科学出版基金资助

第 42 卷 第 11 期 2012 年 11 月出版

变更声明

本刊自 2010 年起, 中文版刊名由《中国科学 B 辑: 化学》变更为《中国科学: 化学》(对应的英文名称为: *SCIENTIA SINICA Chimica*); 英文版刊名由 *Science in China Series B: Chemistry* 变更为 *SCIENCE CHINA Chemistry*.

中文版 ISSN 号由 ISSN 1006-9240 变更为 ISSN 1674-7224; CN 号由 CN 11-1788/N 变更为 CN 11-5838/O6.

英文版 ISSN 号由 ISSN 1006-9291 变更为 ISSN 1674-7291; CN 号由 CN 11-1789/N 变更为 CN 11-5839/O6.

特此声明.

地 址: 北京东黄城根北街 16 号
电 话: (010) 64016732 (编辑部)
(010) 64019709 (发行部)
(010) 64008316 (广告部)
传 真: (010) 64016350

邮政编码: 100717
电子信箱: chemistry@scichina.org (编辑部)
sales@scichina.org (发行部)
ads@scichina.org (广告部)

版权所有, 未经许可, 不得转载

主 管 中 国 科 学 院
编 辑 中 国 科 学 院
《中国科学》编辑委员会
北京(100717)东黄城根北街 16 号
主 编 黎 乐 民

出 版 《中国科学》杂志社
印刷装订 北京中科印刷有限公司
总发行处 北京报刊发行局
订 购 处 全国各邮电局
《中国科学》杂志社发行部

刊号: $\frac{\text{ISSN } 1674-7224}{\text{CN } 11-5838/O6}$ 代号: $\frac{\text{国 外 BM40B}}{\text{国内邮发 } 80-202}$

每期定价: 128.00 元 全年定价: 1536.00 元

广告经营许可证: 京东工商广字第 0429 号

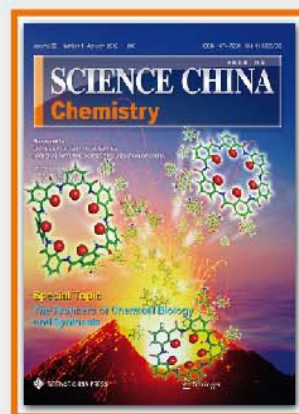


免收版面费和评审费
免收网络彩图版面费



中国科学: 化学 月刊

SCIENCE CHINA
Chemistry Monthly



刊名变更声明

自2010年起, 中文版刊名由《中国科学B辑: 化学》变更为《中国科学: 化学》(对应的英文名称为: SCIENTIA SINICA Chimica); 英文版刊名由 Science in China Series B: Chemistry 变更为 SCIENCE CHINA Chemistry。

主管: 中国科学院

主办: 中国科学院 国家自然科学基金委员会

