

TỔNG HỢP CuS CẤU TRÚC COVELIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

Nguyễn Đức Văn*, Đào Ngọc Nhiệm, Đoàn Trung Dũng và Lưu Minh Đại

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 8-10-2012

Abstract

Covellite-type CuS nanocrystals were synthesized by precipitate method from copper(II) nitrate and ammonium sulfide, followed by further thermal treatment at 105°C for 8 h in air. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy. The results showed that the single crystalline phase of covellite-type CuS was obtained with average size of nanocrystals < 70 nm. The effects of preparative parameters, namely, precipitation pH value, temperature of precipitation, molar ratio of $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ on structure and particle size of covellite-type CuS nanocrystals were also investigated and discussed.

Keywords: Copper sulfide (CuS), nanoparticles, precipitate method

1. MỞ ĐẦU

Trong thời gian gần đây việc nghiên cứu chế tạo vật liệu nano CuS đã và đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới do vật liệu này có các tính chất lý thú và có tiềm năng ứng dụng phong phú [1-8]. Vật liệu CuS được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như quang xúc tác, pin khô, vật liệu dẫn điện, vật liệu hấp thụ sóng radio, vật liệu quang học ... [1, 2]. Đặc biệt, vật liệu CuS kích thước nano với cấu trúc covelit theo Monajjemí và các cộng sự có tính dẫn điện như kim loại [1]. Cho đến nay, đã có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu nano CuS đã được sử dụng như thủy nhiệt [9], phản ứng pha rắn [10]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả khảo sát một số yếu tố để tổng hợp đơn pha CuS có kích thước nanomet với cấu trúc covelit bằng phương pháp kết tủa.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, dụng cụ

Các hóa chất dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 và NH_3 đều có độ sạch phân tích.

- Máy khuấy từ gia nhiệt ARE (Ý), tủ sấy MD-400 (Đức) và một số dụng cụ thí nghiệm thủy tinh khác.

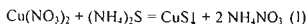
2.2. Tổng hợp vật liệu bằng phương pháp kết tủa

Đây là một trong những phương pháp đang được sử dụng rộng rãi để tổng hợp vật liệu. Phương pháp

này cho phép khuếch tán các chất tham gia phản ứng khá tốt, tăng đáng kể bề mặt tiếp xúc của các chất phản ứng do đó có thể điều chế được vật liệu mong muốn.

Phương pháp kết tủa có ưu điểm sau: cho sản phẩm tinh khiết; tính đồng nhất của sản phẩm cao. Bên cạnh đó, việc thay đổi các tính chất, hình thái của vật liệu có thể thực hiện được dễ dàng thông qua việc điều chỉnh các yếu tố ảnh hưởng như: pH, nhiệt độ, nồng độ, tốc độ khuấy phản ...

Dung dịch Cu^{2+} có nồng độ xác định được khuấy gia nhiệt trên máy khuấy từ ARE (Ý) ở nhiệt độ thích hợp. Sau đó, nhờ từ từ từng giọt dung dịch S^{2-} . Kết tủa CuS tạo thành có màu đen được đem lọc, rửa bằng nước cất nóng để loại bỏ ion NH_4^+ , NO_3^- còn dư trong mẫu.



Mẫu thu được đem sấy khô ở 105°C trong 8 giờ trong không khí rồi đem xác định thành phần pha kết tinh trên máy Siemens D-5000, hình thái học xác định trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-JED-2300.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

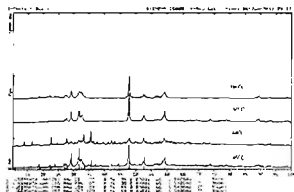
Việc ghi ảnh hình thái học của mẫu được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-JED-2300 (Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng tới sự hình thành pha khi chế tạo CuS bằng phương pháp kết tủa. Trong công trình này chúng tôi khảo sát một số các yếu tố ảnh hưởng như: nhiệt độ kết tủa, pH kết tủa, nồng độ các chất kết tủa. Các kết quả nghiên cứu được trình bày ngay sau đây.

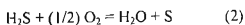
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ kết tủa đến hiệu suất hình thành pha CuS

Các mẫu được tổng hợp ở điều kiện: pH = 7; tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ là 1/3; nhiệt độ kết tủa thay đổi lần lượt là 40°C, 60°C, 80°C và 100°C. Kết tủa được đem lọc, rửa, rồi sấy khô ở 105°C trong 8 giờ. Từ giản đồ nhiễu xạ Ronghen trên hình 1 của các mẫu kết tủa ở nhiệt độ khác nhau thấy rằng chỉ khi kết tủa ở 80°C thu được đơn pha CuS với cấu trúc covellit. Với mẫu có nhiệt độ kết tủa là 40°C, pha CuS xuất

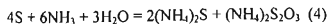
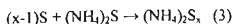


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu kết tủa ở nhiệt độ khác nhau

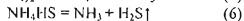
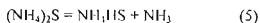
hiện cùng với pha $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Còn khi mẫu kết tủa ở 60°C, chủ yếu thu được pha $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ở nhiệt độ kết tủa là 100°C, thu được hỗn hợp hai pha CuS và $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ giống như trường hợp 40°C. Sự phụ thuộc rất mạnh của thành phần sản phẩm phản ứng vào nhiệt độ kết tủa có thể hiểu được là do có hiện tượng cạnh tranh giữa các quá trình xảy ra trong phản ứng đồng kết tủa nêu trên. Do dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ trong nước là một chất lỏng không màu có mùi amoniac và dihidro sunfua nên có hiện tượng oxy hóa dihidro sunfua để tạo thành nước và lưu huỳnh theo phương trình (2).



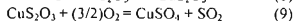
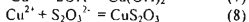
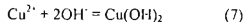
Lượng lưu huỳnh sinh ra này tác dụng với $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tạo thành polysunfua (có màu vàng) và tiosunfat theo phương trình (3) và (4).



Thêm vào đó, một phần S^{2-} bị mất đi một phần theo phương trình (5) và (6).



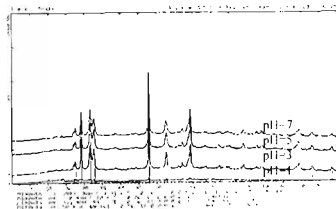
Khi số mol của S^{2-} thiếu thì số mol của Cu^{2+} dư sẽ phản ứng với OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ trong dung dịch tạo thành $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuSO_4 theo phương trình (7), (8) và (9).



Khi tiến hành kết tủa ở 80°C, người ta thu được đơn pha CuS do ở nhiệt độ này nhiệt lượng cung cấp đủ để cho các chất đầu vào được hoà trộn đồng nhất và tham gia phản ứng (1) một cách tức thời. Ở các nhiệt độ kết tủa cao hơn và thấp hơn nhiệt độ này, nhiệt lượng cung cấp tạo nên sự bất đồng nhất cũng như làm thay đổi về nồng độ các chất đầu vào. Vì vậy, nhiệt độ kết tủa được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo là 80°C.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự hình thành pha của CuS

Mẫu được tiến hành tổng hợp như phần trên nhưng với pH kết tủa thay đổi từ 1 đến 7 và kết quả đo nhiễu xạ Ronghen được ghi lại ở hình 2. Có thể



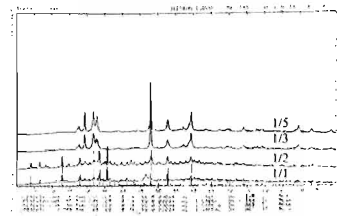
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu kết tủa ở pH khác nhau

nhận thấy rằng khi mẫu kết tủa ở các pH khảo sát đều thu được đơn pha CuS với cấu trúc covellit. Ở pH = 1 thì độ kết tinh của tinh thể CuS và hiệu suất thấp nhất (điều này là do ở pH này một lượng S^{2-} bị tác dụng với axit dư trong dung dịch). Để tránh triệt để điều này, pH = 7 sẽ được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ đến sự hình thành pha của CuS

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ đến hiệu suất hình thành pha của CuS được khảo sát với các giá trị

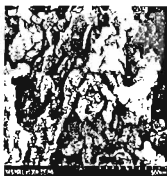
lần lượt thay đổi lần lượt là 1/1; 1/2; 1/3 và 1/5. Các điều kiện thí nghiệm tương tự như các phần trên. Giảm độ nhiễu xạ Ronghen được ghi lại ở hình 3.



Hình 3: Giảm độ nhiễu xạ Ronghen của mẫu kết tủa ở tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ khác nhau

Từ hình 3 cho thấy khi mẫu kết tủa ở tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 1/1 và 1/2 mẫu thu được ngoài pha CuS cấu trúc covelit là chính còn lẫn một lượng nhỏ pha $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ do có một phần S^{2-} tham gia vào các phản ứng theo phương trình (5) và (6) và dẫn đến sự hình thành của các tạp chất $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuSO_4 theo phương trình (7), (8) và (9).

Vì vậy, tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ là 1/3 được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 5: Ảnh SEM của mẫu CuS mẫu được tổng hợp ở điều kiện tối ưu (pH = 7; tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ là 1/3; nhiệt độ kết tủa 80°C)

Hình thái học và kích thước hạt của mẫu được tổng hợp ở điều kiện tối ưu (pH = 7; tỷ lệ mol

$\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ là 1/3; nhiệt độ kết tủa 80°C) được ghi lại nhờ sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) S-JED-2300. Kết quả trên hình 5 cho thấy mẫu CuS có kích thước đồng nhất $< 70 \text{ nm}$.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát một số yếu tố để chế tạo CuS đơn pha với cấu trúc covelit và có kích thước nanomet ($< 70 \text{ nm}$) bằng phương pháp kết tủa. Điều kiện tối ưu để chế tạo CuS đơn pha với cấu trúc covelit và có kích thước nanomet là: tỷ lệ mol $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ là 1/3, nhiệt độ kết tủa 80°C , pH = 7.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. Zare, M. Darouie, F. Mollaamin and M. Monajjemi. *An investigation on a mild hydrothermal route to CuS nano and submicro structure*, International Journal of the Physical Sciences, **6**(10), 2536-2540 (2011).
2. F. Li, T. Kong, W. Bi, D. Li, Z. Li, X. Huang. *Synthesis and optical properties of CuS nanoplate-based architectures by a solvothermal method*, Appl. Surf. Sci., **255**, 6285-6289 (2009).
3. F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, X. Huang. *Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures*, Powder Technol., **198**, 267-274 (2010).
4. J. Zou, J. Zhang, B. Zhang, P. Zhao, K. X. Huang. *Low-temperature synthesis of copper sulfide nanocrystals of novel morphologies by hydrothermal process*, Mater. Lett., **61**, 5029-5032 (2007).
5. A. Dutta, S. K. Dolui. *Preparation of colloidal dispersion of CuS nanoparticles stabilized by SDS*, Mater. Chem. Phys., **112**, 448-452 (2008).
6. G. Mao, W. Dong, D. G. Kurth, H. Mohwald. *Synthesis of Copper Sulfide Nanorod Arrays on Molecular Templates*, Nano Lett., **4**, 249-252 (2004).
7. J. Zou, J. Zhang, B. Zhang, P. Zhao, X. Xu, J. Chen, K. Huang. *Characterization of copper sulfide nanocrystal with three-dimensional flower-shape*, J. Mater. Sci., **42**, 9181-9186 (2007).
8. K. Tang, D. Chen, Y. Liu, G. Shen, H. Zheng H. Y. Qian. *Shape controlled Synthesis of copper sulfide nanocrystals via a soft solution route*, J. Cryst. Growth, **263**, 232-236 (2004).

Liên hệ: Nguyễn Đức Văn

Viện Khoa học vật liệu,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Điện thoại: 0466747816
Email: vannd@ims.vast.ac.vn