

水热法合成 FeS_2 粉晶及其生长热动力学的研究*

段 鹤¹⁾ 郑毓峰¹⁾ 张校刚²⁾ 孙言飞¹⁾ 董有忠¹⁾

¹⁾ 新疆大学物理系, 乌鲁木齐 830046)

²⁾ 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

(2004 年 5 月 11 日收到, 2004 年 11 月 2 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶水热法合成了单相黄铁矿结构的 FeS_2 粉晶. 用 x 射线衍射、傅氏变换红外光谱等分析手段对 FeS_2 粉晶进行了表征. 以简化的数学模型及相变理论讨论了晶体生长过程. 结果表明: FeS_2 晶粒的生长过程属于相变与扩散的混合机制, 符合经时间指数修正的二次方动力学方程, 是一个生长速率随时间变化的过程. 水热晶化温度高于 453 K、反应时间超过 18 h 且有适量的硫参与反应时, 可得到单相的黄铁矿型的 FeS_2 . 该过程可分为三个阶段: 前期为白铁矿和黄铁矿的成核孕育阶段, 中期为 FeS_2 晶核以黄铁矿吞并白铁矿的相变方式逐渐长大的阶段, 后期为小晶粒融合而大晶粒继续长大的扩散生长过程.

关键词: 溶胶-凝胶水热法, FeS_2 粉晶, 晶粒生长, 热动力学

PACC: 6110, 6140

1. 引言

立方晶系的 FeS_2 作为太阳能电池吸收体材料所具有的优越性能以及在宇航飞行器光电装置中的应用前景, 已引起材料科学界的广泛关注^[1]. FeS_2 可以天然生成, 但作为一种有实用价值的材料, 则必须以人工合成方法制备^[2-4]. 水热法作为一种制备优质超细粉体的湿化学方法用于合成金属硫化物已有报道^[5,6]. 与其他湿化学方法相比, 水热法具有以下优点: 可直接得到结晶良好的粉体, 避免了高温灼热处理中可能形成的粉体硬团聚, 通过控制水热条件, 可得到不同的粉体物相和形貌, 晶粒线度可调; 工艺较简单. 目前, 关于采用水热法合成黄铁矿结构粉体的报道较少, 从已报道的相关文献^[7,8]看, 有关涉及 FeS_2 形成的热动力学机理的讨论也不多见. 本工作采用溶胶-凝胶法, 通过 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲在吡啶的水溶液中反应, 得到由大量分散于聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 胶体溶液中的非晶 FeS_2 纳米颗粒组成的胶质溶液, 然后将其作为水热反应的前体溶液, 在硫气氛中水热晶化合成了黄铁矿型 FeS_2 粉晶. 并从动力学角度探讨了水热晶化过程中晶体成核、生长和体

系自由能的变化关系, 运用相变理论考察了晶体成核与生长的动力学行为及晶化过程.

2. 实 验

将 0.5 mol/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和等质量的 PVP 溶于 40 ml 去离子水中, 于 90 °C 恒温搅拌 1 h 后加入 2.5 ml 吡啶和 3.5 g 硫脲, 混合物在空气中于 95 °C 恒温回流 2 h, 并辅以磁搅拌. 溶液颜色很快由橙黄色变为黑褐色, 但在回流过程中始终保持澄清. 将由此制得的前体溶液用水热法处理, 转移到容积为 60 ml 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢管式高压釜中, 并加入 $n(\text{S}):n(\text{Fe}^{2+}) = 3:1$ 的硫粉, 填充度为 80%. 将反应釜密闭后静置于恒温箱中进行水热反应. 然后经自然冷到室温, 试样以黑色粉状固体结晶成核析出. 固液分离后, 分别用去离子水、 CS_2 和无水乙醇反复抽滤洗涤若干次, 洗至滤液澄清无色, 然后在 60 °C 下真空脱水干燥研磨制成样品. 采用上述相同制样方法, 在保证填充度不变的情况下, 改变水热反应时间和温度, 获得系列样品.

结构分析使用日本 Max Science 18 kW 转靶 x 射线衍射 (XRD) 仪, 采用 $\text{Cu } K\alpha$ 辐射 40 kV, 150 mA 连

* 国家自然科学基金 (批准号: 50062002) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ZYF2616@163.com

续扫描.傅氏变换红外(FTIR)光谱分析使用 Bruker Equinox 55 型红外光谱仪.形貌分析使用德国 Leo1430VP 型扫描电子显微镜(SEM).

3. 结果与讨论

3.1. 水热反应条件对物相及结构的影响

前体溶液于 60 °C 干燥处理后,研磨得黄褐色粉末,其 XRD 谱如图 1 所示.在 $2\theta = 20^\circ\text{--}25^\circ$ 明显出现了聚合物非晶材料所特有的漫散区域,说明前驱物是非晶质的.

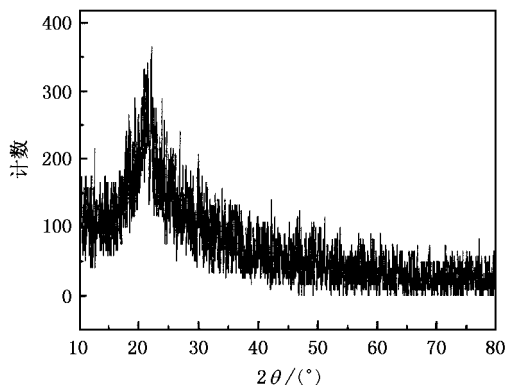


图 1 前驱物的 XRD 谱

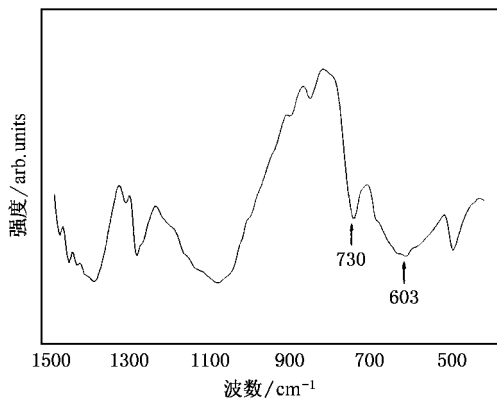


图 2 前驱物的 FTIR 光谱

前体物质的 FTIR 光谱如图 2 所示.图 2 表明:未配位的硫脲分子中 $\text{C}=\text{S}$ 振动吸收在 730 cm^{-1} ,图中此峰并没有消失,但在 603 cm^{-1} 附近出现了一个新的振动峰,表明部分 $\text{C}=\text{S}$ 键的双键特征减弱,单键特征增强及 $\text{Fe}-\text{S}$ 配位键的形成.导致 $\text{C}=\text{S}$ 双键的 π 电子云和 N 原子孤对电子顺次向 Fe^{2+} 转移,硫脲修饰后的 PVP 光谱没有发生明显的改变.

未配位的 $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动在 1470 cm^{-1} ,在该样品中被 PVP 峰覆盖无法看清.因此硫脲分子与 Fe^{2+} 的键合结构可表示为

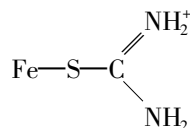


图 3 为不同温度下前体溶液经水热处理 32 h 后所得试样的 XRD 谱.当不加硫粉,使前体溶液在 373 K 时水热晶化,产物只有 FeFe_2O_4 (如图 3(a));当温度超过 423 K,主要物相是 Fe_{1-x}S ,伴生黄铁矿型(pyrite)和白铁矿型(marcasite)的 FeS_2 纳米微晶.但温度不同, FeS_2 纳米微晶的发育程度也不同.不论反应时间多长,都不能得到单相 FeS_2 晶体(如图 3(b));当加入硫粉,使前体溶液在 453 K 时水热晶化 32 h 后,黄铁矿型 FeS_2 宽化衍射峰已明显尖锐,衍射数据与 PDF 卡(No. 42-1340)数据基本相符(如图 3(c)).这说明硫原子的引入有利于 $\text{S}-\text{S}$ 配位键的形成,使得 S_2^- 与 Fe^{2+} 发生碰撞, S_2^- 扩散进入成核位置.当加热温度为 453 K 左右时,能提高反应物之间的相互扩散,从而增加成核数目,使得 FeS_2 纳米微晶的结晶程度有所提高.

不同的加热温度对 FeS_2 晶体的生长具有很大的影响.我们分别选择 455, 473 和 496 K 下进行水热硫化 40 h.反应产物的 XRD 谱如图 4 所示.从图 4 可以看出,各个试样的衍射峰明显而尖锐,峰位基本相似.随着加热温度的升高衍射峰强度有所增强,496 K 时 FeS_2 已晶化完全,晶格发育趋于完善.图 5 是在 473 K,分别水热处理 20, 37 和 48 h 后试样的 XRD 谱.由图 5 可知,随着时间的延长衍射峰强度有所增强,晶粒的晶形更加完好,晶粒尺度从 43 nm 增加到 60 nm.微晶粒大小的测定,我们利用了 Scherrer 公式,

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta,$$

式中 λ 为单色 x 射线波长, θ 为布拉格角, β 为衍射峰最大值的半高宽.在 β 值测定中,用硅粉标样扣除了仪器宽化.

3.2. 黄铁矿型 FeS_2 晶粒生长动力学的分析

图 6 给出了黄铁矿型 FeS_2 晶粒尺度随着水热晶化时间的变化规律.设 D_{t_0} 为初始时刻的晶粒直径, D_t 为 t 时刻 FeS_2 晶粒直径, t_0 为晶化速率变化的时刻.对 t_0 前后的各实验点线性拟合后,发现在同

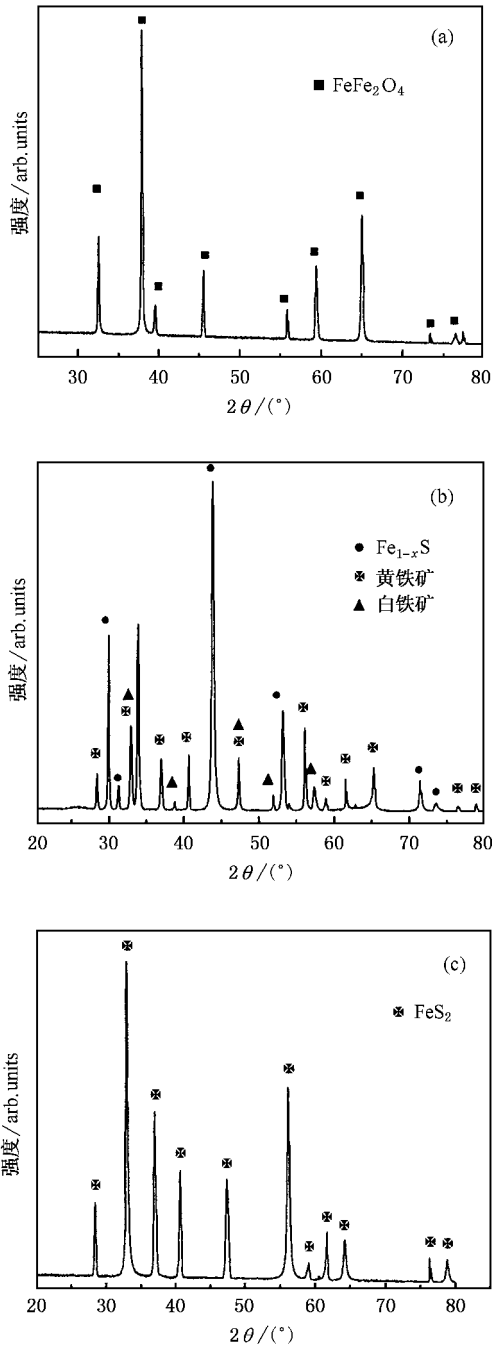


图 3 前体溶液经不同水热处理后的样品的 XRD 谱 (a) 未加入硫粉时, 373 K 水热反应 32 h 的样品; (b) 未加入硫粉时, 423 K 反应 32 h 的样品 (c) $n(S):n(Fe^{2+})=3:1$ 时, 453 K 反应 32 h 的样品

一温度下, $D_A(t)$ 在 t_0 前后的两段反应时间内均满足线性关系, 可分别表示如下:

$$D_{A1} = k_1 t + D_{A01} \quad t < t_0, \quad (1)$$

$$D_{A2} = k_2 t + D_{A02} \quad t > t_0, \quad (2)$$

式中 k_1, k_2 为比例系数. 等温水热晶化的初期晶粒

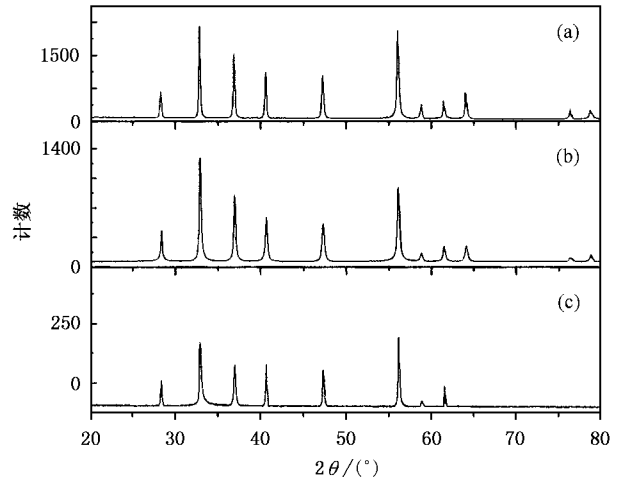


图 4 不同水热温度下水热反应 40 h 后样品的 XRD 谱 (a) 496 K, (b) 473 K, (c) 455 K

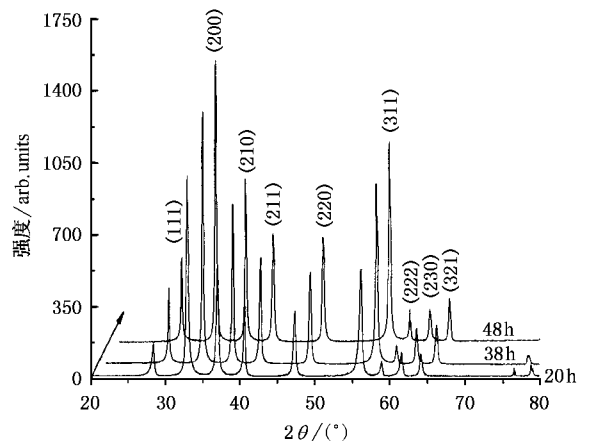


图 5 473 K 水热反应不同时间样品的 XRD 谱

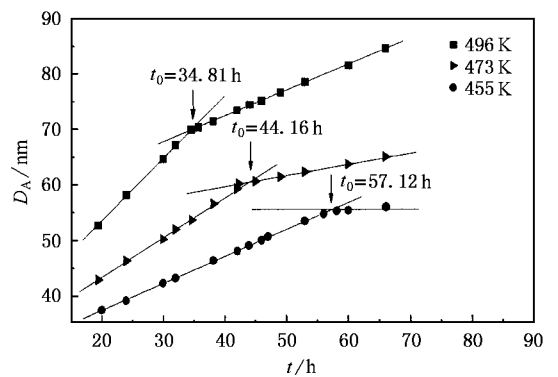


图 6 不同温度下 FeS₂ 晶粒尺度随时间的变化关系

长大较快, 此后晶化速率逐渐下降, 并且随着水热晶化温度的提高, 晶粒长大的速率显著增长. 这是由

于水热晶化初期且温度不高(低于 500 K)时,晶核只有几十纳米左右,比表面积大,表面活性很高,其平衡形状可视为三维球晶^[9]. 因此,胶体中的 FeS₂ 分子占据晶核表面平衡位置的概率较高,淀积较快. 随着水热晶化时间的延长,晶核尺度逐渐增加,并且发育成具有一定取向的晶粒,晶粒各晶面的生长速率不同,其平均速率低于初期生长速率. 因此,晶粒生长到某一尺度(对应生长时间 t_0)后,生长速率减缓.

受水热体系的温度、压力等因素的制约,晶体的生长需要不同的驱动能,即生长活化能. 水热体系可近似看作均相溶液,因此,黄铁矿型 FeS₂ 自成核的等温结晶行为符合 Johuson-Mehl-Avrami 方程^[10],晶体的生长速率 K_T 可写为

$$K_T = K_0 \exp(-E_A/RT), \quad (3)$$

式中, K_0 为常数因子, E_A 为晶体中离子的摩尔生长活化能, R 为气体常数, T 为温度. 则定义

$$\frac{dD_A}{dt} = K_T. \quad (4)$$

由(3)(4)可得

$$D_A = K_0 \exp(-E_A/RT)t + D_{A0}. \quad (5)$$

根据(5)式,将 $-\ln(D_A - D_{A0})$ 对 $1/T$ 作图(见图 7).

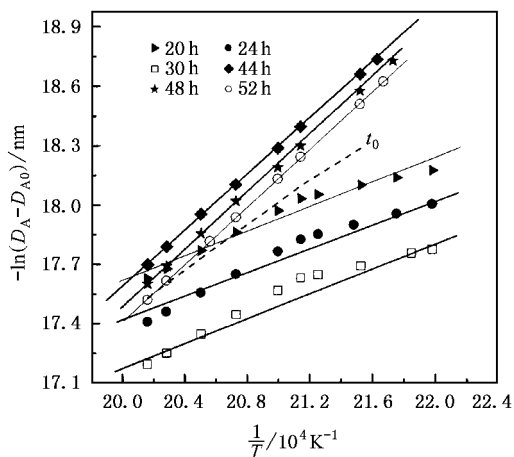


图 7 FeS₂ 晶粒表现活化能的回归

线性拟合后,发现实验点按照水热时间的变化大致以 t_0 为界, t_0 之前的实验点变化较平缓, t_0 之后变化很陡. 由各直线的斜率可求出晶体生长的摩尔生长活化能(见表 1),取平均值得到: $E_A = 34.7$ kJ/mol. 若假定晶体生长速率发生变化时刻粒径是相等的,分别将(1)(2)与(5)式相比较,可导出

$$t_0 = (D_{A01} - D_{A02}) / [K_{02} \exp(-E_{A2}/RT)]$$

$$- K_{01} \exp(-E_{A1}/RT)].$$

对于不同的温度 T ,相应的 t_0 理论值与实验值基本符合(见表 2).

表 1 黄铁矿晶粒生长的热力学参数

$t < t_0$			$t > t_0$				
T/K	455	473	491	T/K	455	473	491
$E_{A1}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.9	20.9	20.9	$E_{A2}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	48.5	48.5	48.5
D_{A01}/nm	24.7	28.2	30.6	D_{A02}/nm	50.7	50.4	53.9
$K_{01}/10^{-11}$	4.01	4.25	5.43	$K_{02}/10^{-11}$	1.08	1.24	0.17

表 2 不同温度 T 时相应的 t_0 理论值与实验值的比较

T/K	457	473	491
t_0/K (理论值)	55.13	44.92	30.37
t_0/K (实验值)	57.12	44.16	34.81

为了获得黄铁矿 FeS₂ 晶粒的生长速率,假设黄铁矿 FeS₂ 晶粒经时间修正的生长动力学方程为^[11]

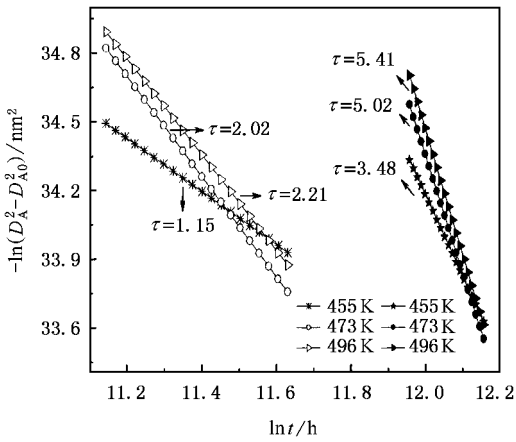
$$D_A^m - D_{A0}^m = K_T \cdot t^\tau, \quad (6)$$

式中, m 为待定指数, τ 为 Avrami 指数. 若近似认为在水热晶化过程中,晶核的平衡形状为三维球晶,即 $\tau = 3$. 比较(3)(4)(5)式,对(6)式指数回归后得到 $m \approx 2$. 则 FeS₂ 晶粒的生长速率基本满足经时间指数修正的二次方动力学方程,

$$D_A^2 - D_{A0}^2 = k_0 \cdot t^3. \quad (7)$$

通过考察 $-\ln(D_A^2 - D_{A0}^2)$ 与 $\ln t$ 的关系(如图 8 所示),可近似地关联出平均 $\tau = 3.205$,这与水热晶化初期对应的理论值接近. 说明在形核初期,黄铁矿 FeS₂ 晶核的平衡形状为三维球晶,晶粒的生长是一个成核速率随时间增加的过程^[12].

由上述讨论可见,体系温度、压力较低时,生长活化能较低的白铁矿比黄铁矿容易形核析出. 但由于黄铁矿的生长活化能比白铁矿仅高出 2.7%^[11],因此以适量的硫粉增加体系压力,反应温度高于 453 K、反应时间超过 18 h 时,黄铁矿的生长获得竞争优势,白铁矿的析出受到制约,因而得到单一黄铁矿型 FeS₂. 从相变机理分析,黄铁矿是以吞并白铁矿的方式形核、生长的. 形核发生在白铁矿的界面上,生长则向白铁矿晶粒内部延伸. 在形核初期,随着白铁矿数量的减少,黄铁矿的接触、融合概率增加,形核析出的孕育时间缩短,促进了晶格的发育,因此晶粒尺度的变化随晶化时间变化较敏感. 随着水热晶化时间的延长,黄铁矿晶核尺度远远超过形

图 8 FeS₂ 晶粒生长的时间指数

成稳定晶核所需的临界尺度^[13], 逐渐发育成具有一定取向的晶粒, 晶粒各晶面的生长速率不同, 导致其平均速率低于初期生长速率. 同时, 已形成的大晶粒晶界的扩散通道促成了小晶粒的融合, 大晶粒则通过表面扩散方式继续长大^[14].

3.3. FeS₂ 粉晶的形貌分析

图 9 是 FeS₂ 粉晶的 SEM 像. 由图 9 可见, 样品的整体形貌呈现连续团簇状, 团簇为岛状分布, 岛状团簇是由难以分散的若干球形团聚物聚积而成, 晶粒在球形团聚物表面结晶生长, 并已能看出其以立方体结晶的形貌. 这反映出 PVP 水溶液的交联包覆作用, 从而有效地防止了溶胶-凝胶过程生成的非晶 FeS₂ 在空气中的氧化.

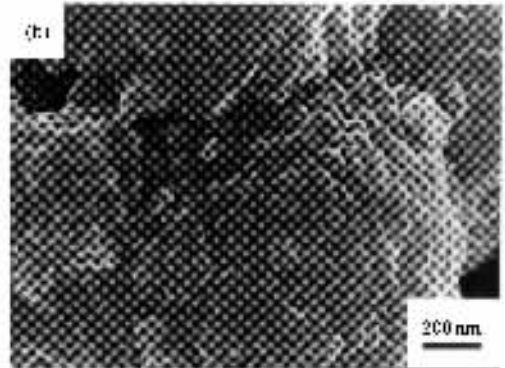
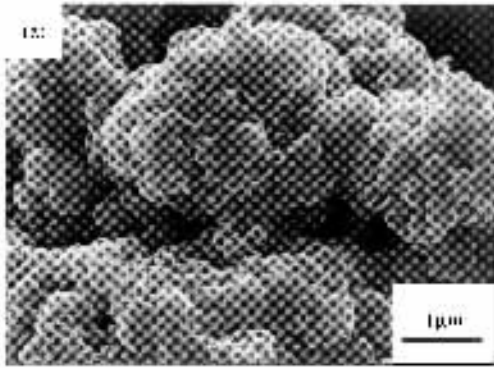


图 9 样品的 SEM 表面形貌图

4. 结 论

1) 用水热法合成了直径小于 200 nm 的黄铁矿结构的 FeS₂ 粉体, 并研究了水热条件对合成粉体的影响. 结果表明, 在制备过程中硫原子的引入有利于增加成核数目, 提高 FeS₂ 微晶的结晶度. 对于特定的水热反应体系, 随着反应温度的升高合成的 FeS₂ 粉体颗粒直径将增大, 在一定范围内, 反应时间对粉体粒径的影响呈线性.

2) 在水热晶化阶段, 反应温度低于 453 K 或反应时间少于 18 h, 均无法得到单相的 FeS₂, 而且晶化过程不完善. 晶体生长的平均摩尔活化能为 $E_A = 34.7 \text{ kJ/mol}$. 从相变机理分析可知, 黄铁矿成核、生长分为三个阶段. 第一阶段, 白铁矿型 FeS₂ 容易形

核析出, 黄铁矿型 FeS₂ 晶核则在白铁矿界面上孕育. 第二阶段, 以适量的硫粉增加体系压力, 黄铁矿的生长获得竞争优势, 白铁矿的析出受到制约. 黄铁矿的形核、生长以吞并白铁矿的方式为主, 形核发生在白铁矿的界面上, 生长则向白铁矿晶粒内部延伸. 第三阶段, 黄铁矿晶化已完成, 促成了小晶粒的融合, 微小晶粒的生长借助大晶粒晶界扩散通道向晶粒内部延伸, 大晶粒则通过表面扩散方式继续长大.

3) FeS₂ 晶粒的生长过程属于相变与扩散的混合机制. 形核初期, 黄铁矿 FeS₂ 晶粒的生长符合经时间指数修正的二次方动力学方程: $D_A^2 - D_{A0}^2 = k_0 \cdot t^3$, 是一个成核速率随时间增加的过程. 后期可能经历了一个小晶粒相互融合长大而大晶粒继续长大的过程.

- [1] Ennaoui A , Fiechter S , Pettenkofer C *et al* 1993 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **29** 289
- [2] Birkholz M , Lichtenberger D , Höpfner C *et al* 1992 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **27** 243
- [3] Fiechter S , Mai J , Ennaoui A *et al* 1986 *J. Cryst. Growth* **78** 438
- [4] Oertel J , Ellmer K , Bohne W *et al* 1999 *J. Cryst. Growth* **198** 1205
- [5] Qian X F , Zhang X M , Wang C *et al* 1998 *J. All. Comp.* **278** 110
- [6] Hong B , Jiang X Q , Yang C Z 2003 *Mater. Lett.* **57** 2606
- [7] Wang H R , Teng X Y , Shi Z Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2192 (in Chinese) [王焕荣、滕新营、石志强等 2001 物理学报 **50** 2192]
- [8] Meng F L , Li Y H , Xu Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2086 (in Chinese) [孟繁玲、李永华、徐 耀等 2002 物理学报 **51** 2086]
- [9] Sang S B , Gu Y Y , Huang K L 2001 *Func. Mater.* **32** 27 (in Chinese) [桑商斌、古映莹、黄可龙 2001 功能材料 **32** 27]
- [10] Avrami , Mehl 1940 *J. Chem. Phys.* **8** 212
- [11] Liu H Z , Hu W B , Gu M Y *et al* 2002 *Inorg. Mater.* **17** 429 (in Chinese) [刘河洲、胡文彬、顾明元等 2002 无机材料学报 **17** 429]
- [12] Guo Y C , Wang Z X 1984 *Amorphous Physics* (Beijing : University of Science and Technology Beijing Press) p108 (in Chinese) [郭贻诚、王震西 1984 非晶态物理学 (北京 : 北京科技大学出版社) 第 108 页]
- [13] Wang Y Q , Chen C Y , Chen W D *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2418 (in Chinese) [王永谦、陈长勇、陈维德等 2001 物理学报 **50** 2418]
- [14] Wang W H , Bai H Y , Wang W K 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1149 (in Chinese) [汪卫华、白海洋、王文魁 1998 物理学报 **47** 1149]

Hydrothermal synthesis of iron pyrite (FeS₂) crystal powder and thermal-kinetic study on crystal growth^{*}

Duan He¹⁾ Zheng Yu-Feng^{1)†} Zhang Xiao-Gang²⁾ Sun Yan-Fei¹⁾ Dong You-Zhong¹⁾

¹⁾ Department of Physics , Xinjiang University , Urumqi 830046 , China)

²⁾ School of Chemistry and Chemical Engineering , Xinjiang University , Urumqi 830046 , China)

(Received 11 May 2004 ; revised manuscript received 2 November 2004)

Abstract

Single-phase iron pyrite (FeS₂) crystal powder was prepared by sol-gel hydrothermal method , which was characterized via x-ray diffraction , Fourier transform infrared and scanning electron microscope . A simplified mathematic model was established to analyze the crystal growth process . Results indicate that phase transformation and diffusion mechanism control the process , which fits the second-order kinetic equation with an exponent 3.215 for time t . This is a decelerated process that can be divided into three steps : during the first period , marcasite and pyrite phases are produced , and then with inducting of sulfur into the reaction , the process is dominated by the merging of marcasite into pyrite . Ultimately , with the fuse of small grains and the growing of larger ones , single-phase iron pyrite crystals grow up through diffusion mechanism .

Keywords : sol-gel hydrothermal method , iron pyrite crystal powder , crystal growth , thermal-kinetics

PACC : 6110 , 6140

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50062002).

[†] Corresponding author. E-mail ZYF2616@163.com