

研究简报

微波辐照方式对 CdS 和 Bi₂S₃ 纳米粒子结晶度的影响

吴华强* 邵名望 顾家山 魏先文

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖 241000)

关键词: 微波辐照 行波型 驻波型 硫化镉 硫化铋
 分类号: O614.24*2 0612.5 0613.51

纳米材料的制备方法一直是当前研究的热点。其中微波法因具有加热速率快、反应时间短、可以提供更均匀的温度分布和增大产物的结晶度等优点而格外受到重视^[1-8]。

众所周知,微波辐照主要有行波型和驻波型两种微波辐照方式。驻波型微波辐照通常用微波炉作为反应器,微波能量分布于整个炉腔内部空间,因此其平均微波能量密度较小,驻波型微波的负载性能较差,微波的输出与吸收较难匹配,容易引起反应物过热、损坏磁控管、甚至引起反应器的爆炸;而行波型微波辐照采取波导管输出微波,微波辐照密度大,行波型微波的负载性能好,微波的输出与吸收容易匹配,可使反应能安全可靠地进行。目前,微波用于纳米材料的制备大多采用驻波型微波辐照法,而行波型微波辐照对无机纳米材料结晶度的影响尚未见报道。

硫化物纳米材料具有很多的潜在应用,如光电二极管或光电池^[9,10]、光催化剂^[11]、生物标签^[12,13]、和电化学电池^[14,15],关于这方面的工作有很多,尤其以硫化镉^[16-20]和硫化铋^[21-23]最为重要,为此本文采用硫化镉和硫化铋纳米粒子的制备为例比较行波型和驻波型微波辐照对硫化物结晶度的影响。

1 实验部分

本实验采用二种微波辐照方式:(1)行波型微波辐照法,采用改制的家用微波炉为微波源,以横截面为 86.4mm × 43.2mm 的铜波导管引出 500W(2450

MHz)微波,微波穿过反应器后用水负载加以吸收;(2)驻波型微波辐照法,由家用微波炉提供 500W(2450MHz)微波用于反应。

产物的纯度和晶体结构用日本 Rigaku D/Max-rA 型 X-射线衍射仪进行表征,扫描速度为每秒 0.05°,扫描范围为 10°~70°;产物形貌用日本 Hitachi Model H-800 型透射电子显微镜来表征,加速电压为 200kV。

2 结果与讨论

2.1 对 CdS 纳米粒子的影响

0.01mol 分析纯的 CdSO₄ 和 Na₂S 分别溶于 10mL 蒸馏水,两者边搅拌边混合,用稀硫酸调节至 pH = 3,反应物放入聚四氟乙烯反应器,分别用两种微波辐照 3min。再自然冷却至室温,所得产物用蒸馏水洗涤数次后,在 60℃ 下真空干燥 1h。

产物的 XRD 图见图 1,表明在 $2\theta = 26.5^\circ$ 、 44.0° 和 52.1° 位置有三个强峰,这是立方硫化镉在 (111)、(220) 和 (311) 方向的衍射峰,其晶胞常数的计算值为 $a = 0.582\text{nm}$,这与标准卡片的数值 $a = 0.5818\text{nm}$ (JCPDS 10-454) 相一致。

从图 1 中可以看出,由行波型微波辐射所制得的硫化镉晶体的结晶度(图 1a)要比驻波型的要好,而且其晶体也大,利用 Scherrer 公式从 CdS 的 (111) 衍射峰的半峰宽计算行波型微波辐照所制得的硫化镉纳米粒子的直径为 8.4nm,而驻波型的则为 6.3nm。

收稿日期:2002-08-24。收修改稿日期:2002-10-23。

国家自然科学基金资助项目(No. 29773001),安徽省教育厅资助项目(No. 2002kj115)。

* 通讯联系人。E-mail: wuhuaq@yahoo.com.cn

第一作者:吴华强,男,48岁,副教授;研究方向:无机纳米材料和电化学。

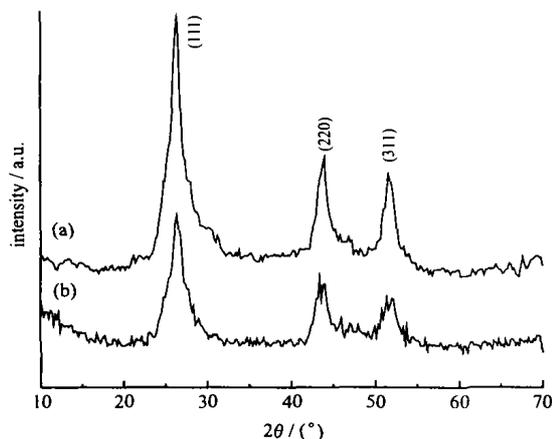


图 1 硫化镉纳米粒子的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of CdS nanoparticles

(a) traveling microwave irradiation
(b) stationary microwave irradiation

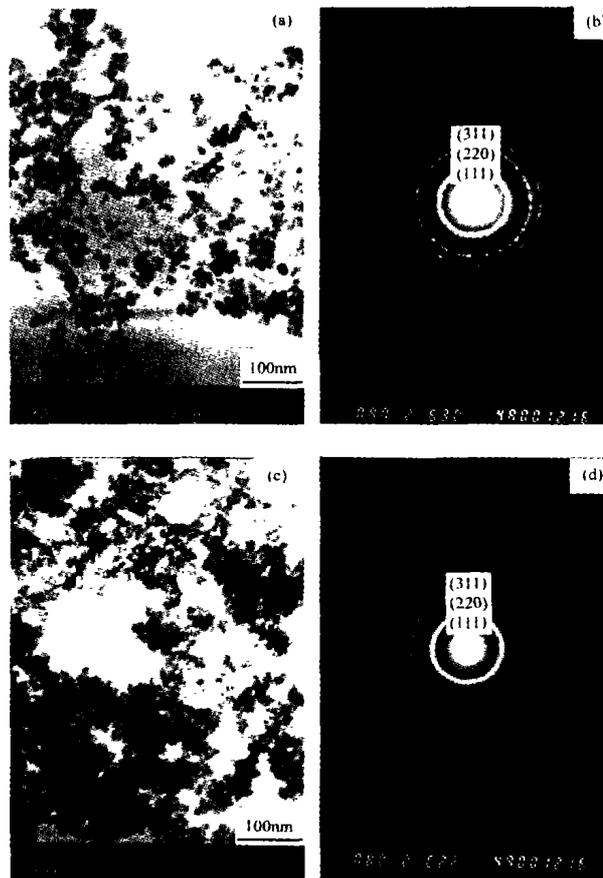


图 2 硫化镉纳米粒子的 TEM 和 ED 图

Fig. 2 TEM images and ED patterns of CdS nanoparticles
(a) TEM image from traveling microwave irradiation
(b) ED pattern from traveling microwave irradiation
(c) TEM image from stationary microwave irradiation
(d) ED pattern from stationary microwave irradiation

图 2a 为行波型微波辐照所得产物的 TEM 图。图 3 为行波型微波辐照所得硫化镉纳米粒子粒径分布图, 可以看出 CdS 粒子分布较窄, 经计算平均直径为 8.7nm, 这一结果与 XRD 的相一致; 图 2b 为该产物的 ED 图, 图中的三种衍射环分别为 (111)、(220) 和 (311) 衍射面。

图 2c 和图 2d 分别为驻波型微波辐照所得产物的 TEM 图和 ED 图。TEM 图表明所得粒子的尺寸要小一些, 且存在有团聚现象; ED 图由三个弱的衍射环组成, 表明产物的结晶度较低。

2.2 对 Bi₂S₃ 纳米棒的影响

0.01mol 分析纯的 BiCl₃ (先加入 0.005mol EDTA 以避免 BiCl₃ 的水解) 和 0.015mol Na₂S 分别溶于 10mL 蒸馏水, 两者边搅拌边混合, 反应物放入聚四氟乙烯反应器, 分别用两种微波辐照 6min。再自然冷却至室温, 所得产物用蒸馏水洗涤数次后, 在 60℃ 下真空干燥 1h。

产物的 XRD 见图 4。所有强峰都能指标为正交的硫化铋衍射峰, 经计算晶胞常数为: $a = 1.1143$ nm、 $b = 1.1309$ nm 和 $c = 0.3991$ nm, 这与标准卡片上的数值 $a = 1.149$ nm、 $b = 1.1304$ nm 和 $c = 0.3981$ nm (JCPDS 17-320) 相一致。从图中可以看出用行波型微波辐照制备的硫化铋 (图 4a) 具有更好的结晶度。

图 5a 为行波型微波辐照所得硫化铋纳米棒的 TEM 图, 其直径范围为 10 ~ 70nm, 长为 120 ~ 600 nm, 其 ED 图 (图 5b) 已被指标化, 表明几乎为单晶,

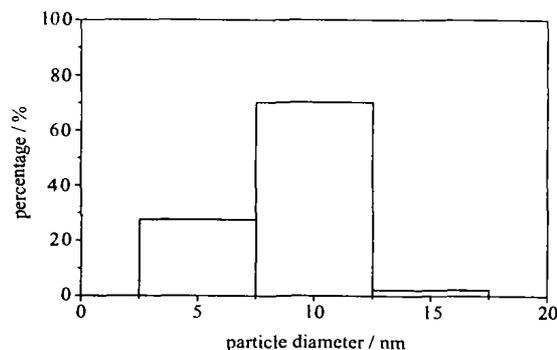


图 3 行波型微波辐照所得硫化镉纳米粒子粒径分布图
Fig. 3 Distribution of CdS nanoparticles size obtained from traveling microwave irradiation

不存在无定形区。

图 5c 和图 5d 分别为由驻波型微波辐照所得硫化铋的 TEM 和 ED 图, 其产物的粒子尺寸较小, 直

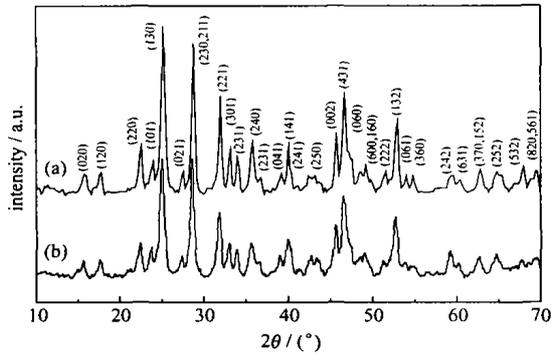


图 4 硫化铋纳米棒的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of Bi₂S₃ nanorods

(a) traveling microwave irradiation

(b) stationary microwave irradiation

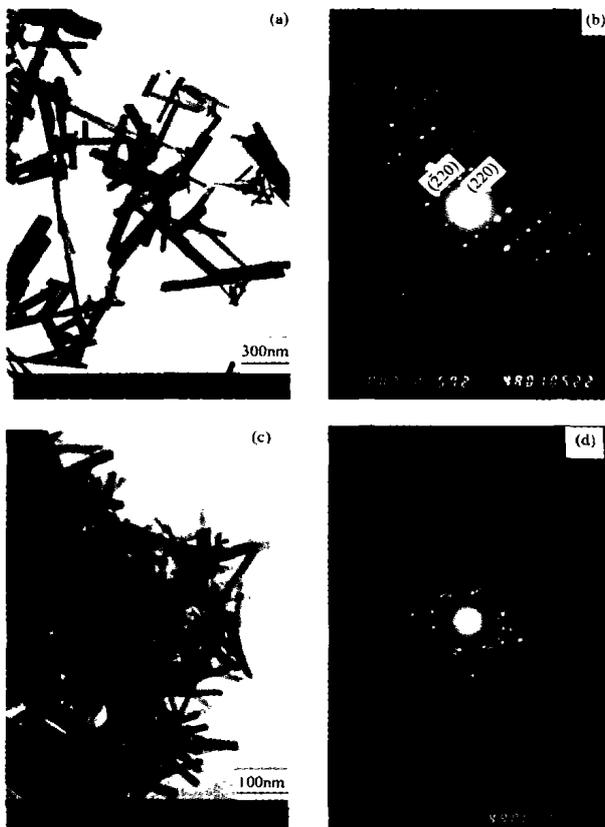


图 5 硫化铋纳米棒的 TEM 和 ED 图

Fig. 5 TEM images and ED patterns of Bi₂S₃ nanorods

(a) TEM image from traveling microwave irradiation

(b) ED pattern from traveling microwave irradiation

(c) TEM image from stationary microwave irradiation

(d) ED pattern from stationary microwave irradiation

径范围为 10 ~ 50nm, 长为 120 ~ 400nm, 产物存在有团聚现象; ED 图表明产物为多晶, 图中有四个强的衍射环, 分别为 (130)、(230, 211)、(221) 和 (431) 衍

射方向, 另外还有五个弱的衍射环, 分别为 (020)、(120)、(240)、(141) 和 (132) 衍射方向。

由于驻波型微波辐照大多需要较大的金属腔 (约 325mm × 325mm × 210mm) 作为加热炉腔, 从而导致其微波辐照密度的大幅度下降, 另外由于微波在空腔内经多次反射而形成了多模式的驻波场分布, 这样空腔内在不同位置 and 不同时间, 甚至同一位置不同时间, 受到大小不同的电场强度的作用^[24], 这对制备均分散的纳米材料是不利的; 行波型微波辐照所采用波导管的横截面为 86.4mm × 43.2mm, 因此其微波辐照密度要大得多, 有利于增加硫化物纳米粒子的结晶速度, 同时, 行波型微波辐照提供的微波分布是不随时间而变化, 这对晶体的定向生长有利, 从而提高硫化物纳米粒子的结晶度。行波型微波辐照制得的产物具有较大的尺寸和较好的结晶度, 这与纳米粒子尺寸越大, 结晶度越好是一致的。

3 结 论

微波法是制备纳米粒子的一种常用的方法; 但行波型微波辐照密度高加快了硫化镉纳米粒子和硫化铋纳米棒的结晶速度, 其微波分布不随时间而变的微波辐照有利于改善硫化镉纳米粒子和硫化铋纳米棒的结晶度; 由于行波型微波辐照的安全性、有效性和快速性, 这对于无机纳米材料的制备更有效。

参 考 文 献

- [1] Bondioli F., Ferrari A. M., Leonelli C., Siligardi C., Pellacani G. C. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**, **84**, 2728.
- [2] Liao X. H., Wang H., Zhu J. J., Chen H. Y. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, **36**, 2339.
- [3] Wang H., Zhang H. R., Zhu J. J. *J. Cryst. Growth*, **2001**, **233**, 829.
- [4] Grisaru H., Palchik O., Gedanken A., Palchik V., Slifkin M. A., Weiss A. N., Hacoheh Y. R. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 4814.
- [5] Murugan A. V., Sonawane R. S., Kale B. B., Apte S. K., Kulkarni A. V. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, **71**, 98.
- [6] JIN Qin-Han (金钦汉), DAI Shu-Shan (戴树珊), HUANG Ka-Ma (黄卡玛) *Microwave Chemistry (微波化学)*, Beijing: Science Press, **1999**, p69.
- [7] Mohmel S., Kurzawski I., Uecker D., Muller D., Gessner W. *Cryst. Res. Technol.*, **2002**, **37**, 359.
- [8] Lee J. H., Kim C. K., Katoh S., Murakami R. *J. Alloy*.

- Compd.*, **2001**, **325**, 276.
- [9] Farrugia L. J., Lawlor F. J., Norman N. C. *Polyhedron*, **1995**, **14**, 311.
- [10] Dabbousi B. O., Bawendi M. G., Onitsuka O., Rubner M. F. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **66**, 1316.
- [11] Gratzel C. K., Gratzel M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**, 7741.
- [12] Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P. *Science*, **1998**, **281**, 2013.
- [13] Chan W. C. W., Nie S. *Science*, **1998**, **281**, 2016.
- [14] Doung Hong D., Ramsden J., Gratzel M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**, 2977.
- [15] Hagfeldt A., Gratzel M. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, 49.
- [16] Xie Y., Yang P., Lu J., Qian Y. T., Zhang S. Y. *Chem. Commun.*, **1999**, **19**, 1969.
- [17] Zhan J. H., Yang X. G. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**, 1348.
- [18] Yang J., Zhan J. H., Yu S. H. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**, 3259.
- [19] Zhao H. Y., Douglas E. P., Harrison B. S., Schanze K. S. *Langmuir*, **2001**, **17**, 8428.
- [20] Chen X., Jin J., Yang W. S., Zheng D. F., Yang B. Q., Jiang L., Xu L., Li T. L. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **2001**, **371**, 49.
- [21] Zhang W. X., Yang Z. H., Huang X. M., Zhang S. Y., Yu W. C., Qian Y. T., Jia Y. B., Zhou G. L., Chen L. *Solid State Commun.*, **2001**, **119**, 143.
- [22] Monteiro O. C., Nogueira H. I. S., Trindade T., Motevalli M. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 2103.
- [23] Peng X. G., Meng G. W., Zhang J., Zhao L. X., Wang X. F., Wang Y. W., Zhang L. D. *Phys. D-Appl. Phys.*, **2001**, **34**, 3224.
- [24] SHAO Ming-Wang(邵名望), ZHANG Wen-Min(张文敏) *Microwave Chemistry and Engineering(微波化学与工程)*, Hefei: Anhui University Press, **1999**, p129.

Effect of Microwave Irradiation Models on the Crystallinities of CdS Nanoparticles and Bi₂S₃ Nanorods

WU Hua-Qiang* SHAO Ming-Wang GU Jia-Shan WEI Xian-Wen
(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

The effect of traveling microwave irradiation on the crystallinities of CdS nanoparticles and Bi₂S₃ nanorods was studied. Results showed that as compared with stationary microwave irradiation the crystallinities and the crystal growth of sulfide nanoparticles were improved. Traveling microwave irradiation can supply narrower frequency distribution and stronger power density of irradiation, CdS nanoparticles and Bi₂S₃ nanorods obtained are better in crystallinities and larger in size than under stationary microwave irradiation.

Keywords: microwave irradiation traveling microwave irradiation stationary microwave irradiation
CdS Bi₂S₃