

低温固相反应法合成水分散性 CdS 纳米晶

张俊松 马娟 周益明 李邨*

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

关键词: 固相反应; CdS; 纳米晶

中图分类号: O611.4; O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0295-03

Solid State Synthesis of Water-Dispersive CdS Nanoparticles at Room Temperature

ZHANG Jun-Song MA Juan ZHOU Yi-Ming LI Cun*

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract: A novel solid-state method for the preparation of the CdS nanoparticles at the room temperature has been developed. The nanoparticles were characterized with FT-IR, XRD, TEM, XPS and PL techniques. The results indicated that the surfaces of the CdS nanoparticles were modified with sodium thioglycollate and thus they were water-dispersive. The mean particle size was about 3~5 nm. A blue shift has been observed in the photoluminescence emission spectrum.

Key words: solid state synthesis; CdS; nanoparticles

0 引言

无机半导体纳米材料由于量子尺寸效应及表面效应而表现出与体材料在光、电、磁和催化等方面明显的不同,成为研究的热点。目前,对于纳米微粒的制备及性质研究已有较多的文献报道^[1~5],但合成具有良好水分散性的 CdS 纳米晶的报导不多。室温固相合成法因反应条件温和,制备工艺简单、产率高,而成为合成纳米粉体的常用方法^[6]。本文以氯化镉、硫化钠、巯基乙酸为原料,在室温下采用固相反应法制备出粒径为 3~5 nm,分布均匀的 CdS 纳米晶,且由于其外表面修饰有巯基乙酸钠,能较好地解决其水溶性和生物相容性的问题。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化镉、硫化钠、巯基乙酸等均为分析纯试剂。纳米微粒的粒径采用 TEM(JEM-2000 CX 型,电压 160kV)观察,用于电镜分析的样品是把溶胶滴在涂碳铜网上,抽真空干燥制得。用日本理光公司的粉末 X 射线衍射仪(Rigaku D/max-rA, Cu K α , 扫描速度 4°·min⁻¹)测定样品的晶体结构。用 FT-IR 光谱(Nicolet Nexus-670 型)测定样品中各官能团的振动情况。X-射线光电子能谱用 VG Scientific Co. ESCALAB 型电子能谱仪测定。荧光光谱用 Perkin-Elmer Ls50B 荧光光度计测定,测试时将样品分散在二次去离子水中,体系浓度为 2×10⁻⁵ g·mL⁻¹。所有测试均在室温下完成。

收稿日期:2004-07-20。收修改稿日期:2004-10-12。

江苏省自然科学基金(No.2003103SBZB232),江苏省科学技术厅(No.BK2003102),南京师范大学校青年基金(No.2004103XQNBQ42),南京师范大学校环境友好化学重点实验室资助项目。

*通讯联系人。E-mail: licun@njnu.edu.cn

第一作者:张俊松,男,31岁,工程师,硕士研究生;研究方向:材料化学。

1.2 样品制备

将 0.05 mol 巯基乙酸和 0.048 mol 氯化镉混合置于研钵中充分研磨 30 min 后,水洗(以除去过量的巯基乙酸),过滤,得巯基乙酸镉固体,真空干燥。将上述制备的巯基乙酸镉充分研磨后,加入一定量的 Na_2S ,再研磨 30 min,得黄色固体。将黄色固体转移到水中,搅拌,得黄色溶液,抽滤(除去过量的巯基乙酸镉)。在滤液中加入丙酮,得到黄色沉淀,过滤,重复最后一步数次,得黄色固体。产品收率约为 65%。将固体重新分散在水中,勿需超声,就能很好的分散,且不发生沉降。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱

图 1 为巯基乙酸的红外光谱,从图中可以看出,在 2570 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{S-H}}$ 的特征峰, $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\nu_{\text{O-H}}$ 峰, 1710 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{C=O}}$ 峰。图 2 中 a 和 b 分别对应于巯基乙酸镉及 $(\text{CdS})-(\text{SCH}_2\text{COONa})_n$ 的红外光谱。从图 2 中 a 可看,巯基乙酸与 CdCl_2 反

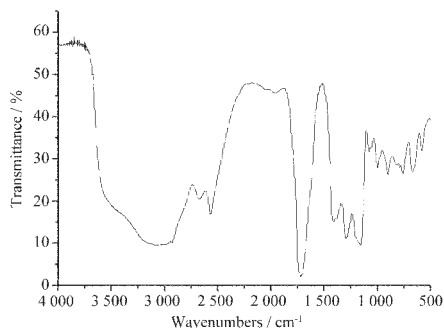


图 1 巯基乙酸的红外光谱

Fig.1 IR spectra of the mercaptoacetic acid

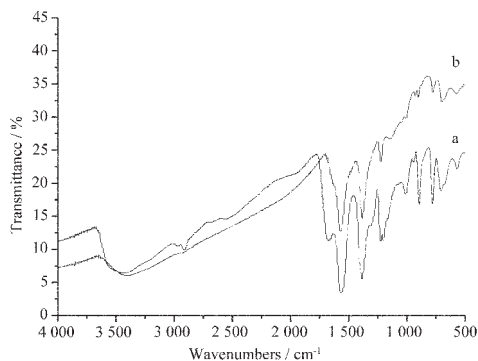


图 2 红外光谱:(a)巯基乙酸镉,(b)巯基乙酸钠修饰 CdS

Fig.2 IR spectra of the (a) cadmium thioglycollate, (b) sodium thioglycollate-modified CdS nanoparticles

应后, 2570 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{S-H}}$ 的特征峰没有消失, 1560 cm^{-1} 、 1384 cm^{-1} 处出现了对应于醋酸盐 $\nu_{\text{C=O}}$ 对称和反对称伸缩振动峰,据此推定反应生成了巯基乙酸镉。由图 2 中 b 可见, 2570 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{S-H}}$ 的特征峰消失, 1560 cm^{-1} 、 1384 cm^{-1} 处醋酸盐的特征峰无明显变化,我们推定硫化钠与巯基乙酸镉发生反应,生成 CdS 和巯基乙酸钠,巯基乙酸钠通过巯基修饰于 CdS 的表面,从而使巯基的特征峰消失。

2.2 XPS 分析

样品的 X 射线光电子能谱如图 3 所示。图 4 实线为样品中 S_{2p} 的光电子能谱。由于样品中含两种状态的硫,此处峰发生了叠加。经分峰处理得到如虚线所示的 161 eV 和 162.8 eV 两个峰,分别对应于 $\text{CdS}^{[7]}$ 和巯基乙酸钠^[8]中的 S_{2p} 。

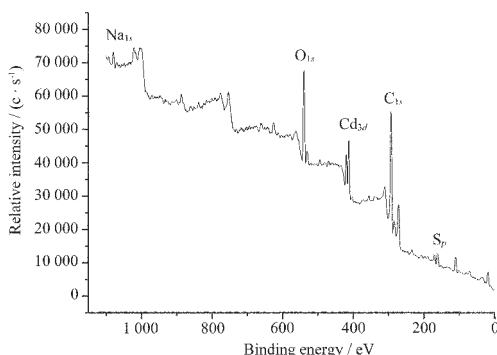


图 3 巯基乙酸钠修饰 CdS 的 XPS 图

Fig.3 XPS results of sodium thioglycollate-modified

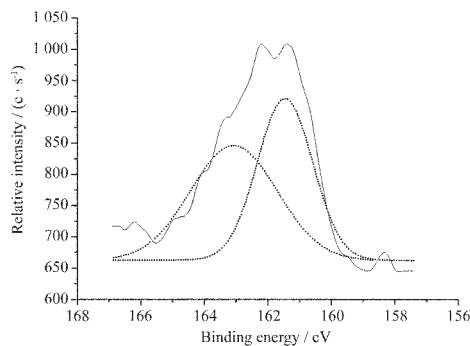


图 4 样品中 S_{2p} 的 XPS 图

Fig.4 XPS result of S_{2p} of sodium thioglycollate-modified CdS nanoparticles

2.3 XRD 分析

图 5 为样品的 XRD 图谱,与 CdS 标准图谱(JCPDC,6-314d)一致,表明为立方闪锌矿结构。根据最强衍射峰的半峰宽,运用谢乐公式计算得到样品的平均粒径为 3.5 nm 。

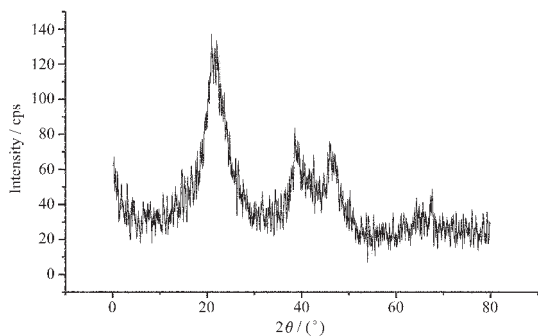


图5 巯基乙酸钠修饰 CdS 的 XRD 图

Fig.5 XRD pattern of sodium thioglycollate-modified CdS nanoparticles

2.4 纳米粒子的 TEM 分析

图6为CdS纳米晶样品的TEM照片。结果表明,所制备的CdS纳米粒子粒径均匀,平均粒径在3~5 nm,样品中粒子没有明显的团聚现象,这是由于巯基乙酸钠修饰于硫化镉表面阻止了团聚的发生。

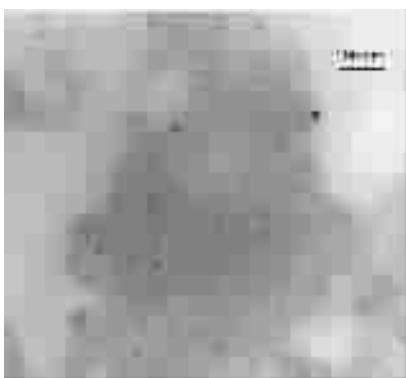


图6 巯基乙酸钠修饰 CdS 的 TEM 图

Fig.6 TEM micrograph of sodium thioglycollate-modified CdS nanoparticles

2.5 光致荧光光谱

纳米粒子荧光发射主要有激子发射和缺陷发射。激子发射一般位于吸收边附近而缺陷发射较宽且有较大的 Stokes 位移^[9,10]。图7为样品CdS的荧光发射光谱图,当激发光波长为330 nm时,在340~420 nm处有较强的发射峰,此发射应归于激子发射。这主要是由于巯基乙酸钠修饰作用,有效阻止了CdS粒子间的团聚,使CdS纳米晶的稳定性增强,量子限域能增大,在荧光光谱上表现出强烈的激子发射峰。

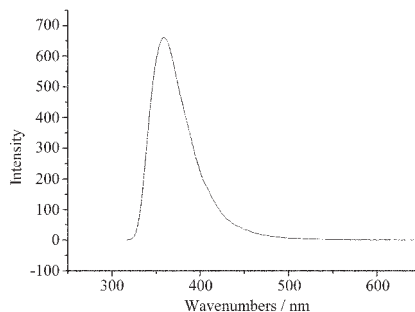


图7 巯基乙酸钠修饰 CdS 的光致光谱

Fig.7 Photoluminescence spectrum of sodium thioglycollate-modified CdS nanoparticles

3 结 论

本文以巯基乙酸、氯化镉、硫化钠为原料,采用低温固相反应法制备CdS纳米微粒,该方法制备简单,重复性好,得到的纳米粒子粒径分布均匀,大小约为3~5 nm,与TEM观察到的结果吻合。通过FT-IR、XPS测试,证明巯基乙酸钠成功修饰于CdS纳米粒子的表面。荧光发射主要为激子发射。

参考文献:

- [1] SUN Ling-Dong(孙聆东), XU Bo(徐波), FU Xue-Feng(付雪峰), et al. *Zhongguo Kexue(B)(Science in China (Series B))*, **2001**,**31**(2):146~152
- [2] Mitchell G P, Mirkin C A, Letsinger R L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**(35):8122~8123
- [3] Mattoussi H, Mauro J M, Goldman E R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(49):12142~12150
- [4] Wang W Z, Liu Z H, Zheng C L, et al. *Mater. Lett.*, **2003**, **57**:2755~2760
- [5] Lorenz J K, Ellis A B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**(42): 10970~10975
- [6] ZHOU Yi-Ming(周益明), XIN Xin-Quan(忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**(3):273~292
- [7] Nanda J, Kuruvilla B A, Samna D D. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**: 136~139
- [8] LIU Shi-Hong(刘世宏), WANG Dang-Han(王当慈), PAN Cheng-Huang(潘承璜). *X-ray Photoelectron Spectroscopy (X射线光电子能谱分析)*, Beijing: Science Press, **1988**.308
- [9] Brus L J. *Phys. Chem.*, **1986**,**90**(2):2555~2560
- [10] Misawa K, Yao H, Hayashi T. *J. Lumin.*, **1991**,**48~49**:269~272