

聚乙二醇与镉(II)离子的配位作用及其 对硫化镉结晶的影响

* 樊风秋* 胡志国 张瑞云^a 王京芳 吴承佩^a

(河南师范大学化学系, 新乡 453002; ^a 中国科学技术大学材料系, 合肥 230026)

本文用电导法、红外光谱法、X 射线衍射分析、热分析等方法研究了高分子量聚乙二醇与镉离子的相互作用, 并对其相互作用机理进行了初步探讨。采用水溶性高分子模仿生物矿化合成了硫化镉晶体, 对其结构进行了研究。

关键词: 聚乙二醇 镉(II)离子 生物矿化 硫化镉晶体

模仿生物体中功能性无机材料的合成, 即生物矿化作用, 对于制备新一代功能性无机材料和复合材料具有十分重要的意义^[1,2]。其中以合成高聚物作为骨架形成复合材料, 对于制备各种传感材料和人工合成生物陶瓷材料更具有潜在的应用价值。但迄今为止, 关于此课题的研究报道不多^[3,4,5]。本工作从水溶性高分子聚乙二醇(PEO)与镉(II)离子相互作用入手, 初步研究了 PEO 对合成硫化镉(CdS)结晶的影响。

实 验 部 分

一. 试剂

聚乙二醇, 分子量 $M_n = 20,000$, 日本进口分装, 氯化镉($CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$), 分析纯, 英国进口分装; 硫化氢, 由 FeS 和 HCl 反应经干燥制得; 水为二次蒸馏水。

二. 仪器

国产 DDS-11A 型数字电导率仪; 国产 CDR-1 型差动热分析仪; D/MAX-II B 型 X-射线粉末衍射仪; Bio-RAD 32/0 红外光谱仪, KBr 压片; Amrciy-1000B 扫描电子显微镜。

三. 实验过程

按比例称取一定量的 $CdCl_2$ 和 PEO 溶于水中, 待溶解完全后, 测定其电导率。选定 1.7 g $CdCl_2$ 和 1.85 g PEO 溶解在 20 ml 水中, 室温下成膜, 测定其红外光谱、差热分析、X-射线衍射及制备 CdS 晶体用。

CdS 晶体的制备: 将上述 PEO- $CdCl_2$ 薄膜放入容器中, 通入新制的 H_2S 气体, 保持容器中 H_2S 气体在饱和状态。七天后, 膜全部发黄, 取出, 在空气中晾干。膜的热处理在氮气中进行。

* 收稿日期: 1995-04-14。

* 通讯联系人。

第一作者: 樊风秋, 男, 30 岁, 讲师。研究方向: 仿生矿化。

结 果 与 处 理

一. Cd(II) 离子与 PEO 的配位作用

1. 电导率: 不同浓度的 CdCl_2 水溶液与加入 PEO 后的电导率列于图 1a 中。从图 1a 中发现, 当溶液中加入 PEO 时, 溶液的电导率明显降低, 说明 PEO 与 Cd^{2+} 离子之间形成了一种配位结构, 使镉离子由游离态变成了结合态, 从而引起溶液的电导率的降低。如果将 Cd^{2+} 离子和 PEO- Cd^{2+} 溶液的电导率的差值 $\Delta\sigma$ 对 Cd^{2+} 离子含量作图(图 1b), 结果发现当溶液中的 Cd^{2+} 离子与 PEO 的单体单元摩尔比超过 1 : 6 时, $\Delta\sigma$ 值几乎趋于一定值($0.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)。这证明 Cd^{2+} 离子与 PEO 中的氧原子发生了配位作用, 一个 Cd^{2+} 离子大约用去了 PEO 中 6 个单体单元。

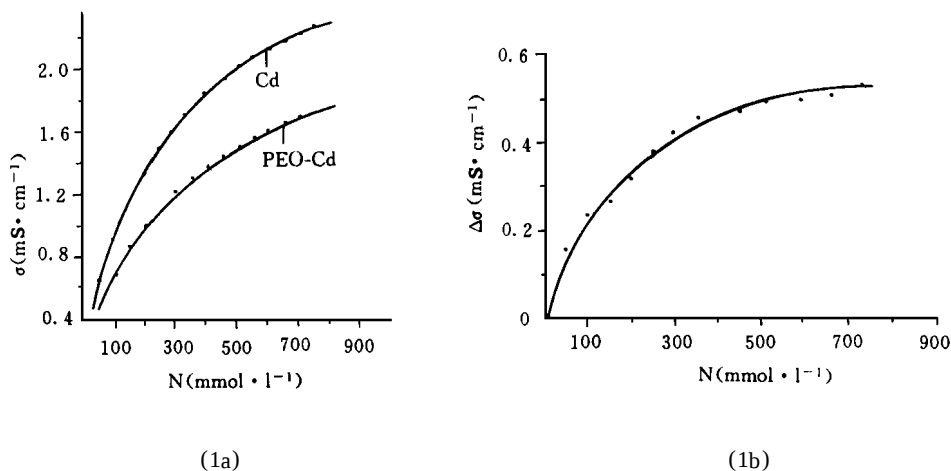


图 1 1a) Cd^{2+} 离子和 PEO- Cd^{2+} 溶液的电导率曲线;

1b) Cd^{2+} 离子与 PEO- Cd^{2+} 溶液电导率差值 $\Delta\sigma$ 曲线

Fig 1 1a) Conductivity curves for Cd^{2+} and complex of PEO with Cd^{2+}

1b) Curves for conductivity differences ($\Delta\sigma$)/ Cd^{2+} amount

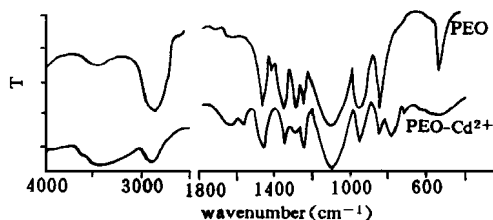


图 2 PEO 和 PEO- Cd^{2+} 的红外光谱图

Fig 2 IR spectra of PEO and PEO- Cd^{2+}

2. 红外光谱: 配合物的红外光谱图列于图 2 中。从图中可以看出, 当 PEO 中加入 CdCl_2 后, PEO 中在 1050~1150 cm^{-1} C-O-C 键伸缩振动吸收峰向低频位移了 15~30 cm^{-1} , 并在 2900 cm^{-1} 处的 C-H 不对称伸缩振动峰也发生了变化, 其强度大幅度减弱。在 840 cm^{-1} 处, Cd^{2+} 离子与 PEO 配位后分裂为二个峰, 这说明 Cd^{2+} 离子与 PEO 形成了配位结构^[6]。而在 1580 cm^{-1} 处 Cd^{2+} 离子的水合吸收峰已几乎不存在, 排除了水参与配位的可能性。840 cm^{-1} 处原吸收峰仍存在, 但强度减弱, 可以认为 PEO 中仅有部分氧参与了配位。

3. X 射线衍射: 图 3 是 PEO 和 PEO- Cd^{2+} 的 X 射线衍射图。从图中看出, 当 PEO 中加入

Cd^{2+} 离子后, PEO 的结晶峰大幅度减小, 结晶度已非常小, 而且图中也没有出现 CdCl_2 晶体的衍射峰, 说明 Cd^{2+} 离子与 PEO 发生了相互作用, 使得 PEO 的构象发生了改变, 从而使其结晶性能降低。PEO 的少量结晶有可能是由于 Cd^{2+} 离子只与聚乙二醇中部分氧配位的结果。这和红外光谱的结果相一致。

4. 差热分析: 差热分析结果表明 PEO 的熔点由原来的 336 K 升到了 421 K, 即 PEO 与 Cd^{2+} 离子配位后, 聚合物的熔点显著升高。

上述现象表明, Cd^{2+} 离子与 PEO 中的氧原子发生了配位作用, 由于高分子的链结构及构象的影响, 使得只有部分单体单元参与了配位。

二. 硫化镉晶体

当直接采用 10% 的 CdCl_2 溶液制成薄膜, 合成 CdS 晶体时, 在 H_2S 气氛中, 一小时之内薄膜已变成桔黄色。同样条件下, PEO- CdCl_2 膜需 2~3 天, 并且反应 7 天, 薄膜仍保持浅黄色, 这说明 PEO- CdCl_2 形成配合物后, 减缓了 H_2S 与 Cd^{2+} 离子的反应速度。

扫描电镜(SEM)结果表明(图 4), CdCl_2 直接反应形成针状的 CdS 晶体, 大小在几百微米(图 4a), X 射线衍射表明, 它为 α - CdS 晶体。而当有 PEO 存在时, 所得晶体全部呈无规颗粒, 大小在几个微米(图 4b), X 衍射结果表明其为 α -晶型和 β -晶型的混合物, 但主要还是 α -晶型。在 120 °C 惰性气氛中对 CdS -PEO 薄膜进行热处理 1 个小时, 得到了图 4c 所示的晶体。其

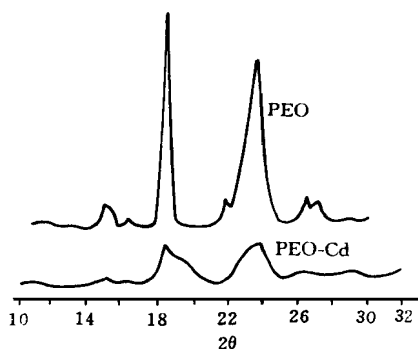


图 3 PEO 和 PEO- Cd^{2+} 的 X-射线衍射图

Fig 3 X-ray powder diffraction patterns of PEO and PEO- Cd^{2+}

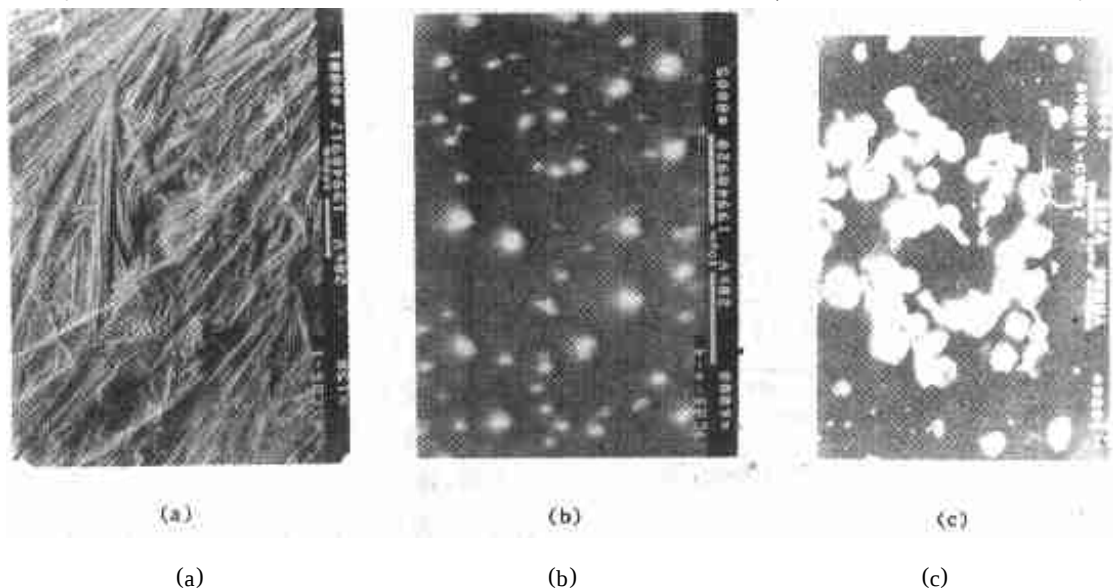


图 4 硫化镉电镜照片

Fig 4 Scanning electron micrographs of CdS

a CdS crystals formed without PEO

b CdS crystals formed in the presence of PEO

c b heated at 120 °C for 1 h

大小均匀, 在 1~ 4 个微米之间, 晶体呈近似立方体。X 射线衍射表明其为 α -CdS 和 β -CdS 的混合物。

Mann, S.^[1]认为: 无机反应物同高分子之间的相互作用力, 在成核位置上离子流入速度及高分子格子作为晶核对反应物定位作用等三个因素对生物矿物的形态大小及晶型起着决定性的作用。PEO 和许多离子存在着相互作用^[7], 而本文第一部分也证明了 PEO-CdCl₂ 之间存在着配位作用。S²⁻ 离子要想和镉离子反应, 必须发生碰撞后扩散进入成核位置, 而 PEO 的存在限制了 S²⁻ 离子的扩散速度。在 PEO-CdCl₂ 膜中, 可能由于 PEO 的结晶度非常小, 形成的 CdS 晶体成无定形态。由于上述原因决定了 CdS 晶体形态。当重新加热 PEO-CdS 膜至 PEO 熔点以上, CdS 形成了立方晶态, 可能是由于 PEO 和 CdS 小晶粒重组引起的, 这和 Patricia, A. 的结果相一致^[8]。

参 考 文 献

- [1] Mann, S., *Nature*, **332**, 119(1988).
- [2] Mann, S., *Nature*, **365**, 499(1993).
- [3] Brian, J. et al., *Advanced Materials*, 49(1993).
- [4] Pach, L. et al., *J. Mater. Res*, **5**, 2928(1990).
- [5] Dalas, E., *J. Mater. Chem.*, **1**, 473(1991).
- [6] 蔡乐真等, *无机化学学报*, **7**, 181(1991).
- [7] Iwamoto, I. et al., *J. Polym. Sci*, **6**, 1509(1968).
- [8] Patricia, A. et al., *Nature*, **349**, 315(1991).

COMPLEXES OF POLY ETHYLENEOXIDE (PEO)-CADMIUM (II) AND ITS EFFECT ON CdS CRYSTAL FORMATION

Fan Fengqiu Hu Zhiguo Zhang Ruiyun^a Wang Jingfang Wu Chengpei^a

(Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

^a Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

In this paper, the complexes of PEO-Cd(II) are studied by conductivity, IR, X-ray and thermal analysis. The mechanism of complex is discussed. The CdS crystals are synthesized by mimicking of biomaterials in a water soluble polymeric matrix. Their structures are studied.

Keywords: polyethyleneoxide cadmium (II) biomaterialization
cadmium sulphide crystal