

CdS 纳米管有序阵列的制备和表征

徐大鹏 徐正*

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 硫化镉 纳米管 有序阵列
分类号: O613.51 O614.24*2

一维纳米结构材料是材料科学中最重要的研究前沿之一。这是因为这类材料不仅对于搞清材料的维度和粒子的大小对材料的物理和化学性质的影响具有重要意义,而且这类材料在化学、物理学、电子学、光学和生物医学等领域有着广阔的应用前景^[1-5]。虽然已经作了许多尝试来制备一维纳米结构材料,但合成这类材料仍然是一个巨大的挑战,特别对于半导体纳米管材料来说,更是一个极待开发的领域。随着维数的减小,半导体材料的电子能态发生变化,其光、电、声、磁等方面性能与常规体材料相比有着显著不同。

CdS 是一种重要的半导体材料,受到了物理学家很大关注^[6-10]。在多孔氧化铝模板的孔道中用电化学沉积法和溶胶-凝胶法制备 CdS 纳米线已有报道^[11-13]。但有关 CdS 纳米管有序阵列的制备和性质研究还是一个尚未开发的研究领域。本文报告了一个简便的制备 CdS 纳米管有序阵列的方法并用 SEM, TEM 和 EDS 作了初步表征。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 原料

$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 六偏磷酸钠 (HMP) (C. P.), (HSCH_2OH) (C. P.), 所有试剂未经进一步提纯。

1.1.2 步骤

CdS 溶胶用类似于 Yoshio Nosaka 等人报道^[14]

收稿日期: 2002-06-14。收修改稿日期: 2002-07-08。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20073021)。

* 通讯联系人。E-mail: zhengxu@nju.edu.cn

第一作者: 徐大鹏, 男, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米科学。

的方法来合成。将氧化铝模板浸入 20mL 包含 $1.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙醇的 Na_2S 溶液约 10min, 以对氧化铝孔壁进行修饰。其中巯基乙醇作为保护剂。然后加入 20mL $4\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 , $30\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HMP 的溶液。其中 HMP 为稳定剂。反应在室温和 N_2 加压的条件下进行 3~4h。CdS 粒子沉积在氧化铝模板的孔壁上。将模板取出并在空气中干燥。模板两面经仔细抛光后置于管式炉中在氩气保护下升温至 500°C , 并保持 2h, 再在氩气氛中冷却至室温。

1.2 测试仪器

SEM 和 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy Analysis) 表征选用扫描电子显微镜 Hitachi, X650/EDAX, PV9100。TEM 表征选用透射电子显微镜 JEM-200CX, JEOL, 工作电压为 200keV。

2 结果与讨论

众所周知, 氧化铝是 Lewis 酸, 其酸中心在 Al^{3+} ^[15], 将氧化铝模板浸在 Na_2S 溶液中将导致 S^{2-} 吸附在氧化铝孔壁上, 以诱导 CdS 优先在孔壁上沉积。如将氧化铝先浸入 CdCl_2 溶液, 则 CdS 主要沉积在氧化铝表面上。巯基乙醇对 CdS 具有亲和力, 吸附在 CdS 胶粒表面, 从而防止 CdS 胶粒的团聚和长大。调节巯基乙醇与 CdCl_2 的浓度, 可以调控 CdS 纳米粒子的大小。

样品的组成由 EDS 谱测定, 从能谱图 (图 1) 可以清楚地看到 Cd, S, 和 Al 的峰。其中 Al 来自未完全除去的 Al_2O_3 模板。因为 EDS 是在扫描电镜上用

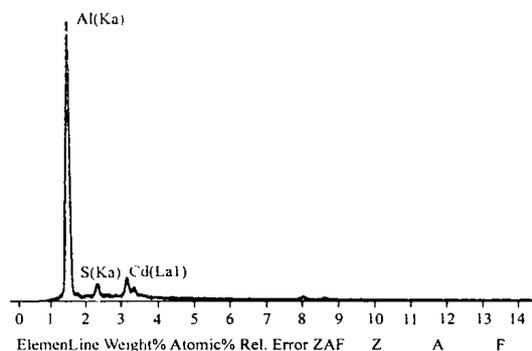


图 1 CdS 纳米管阵列的 EDS 谱

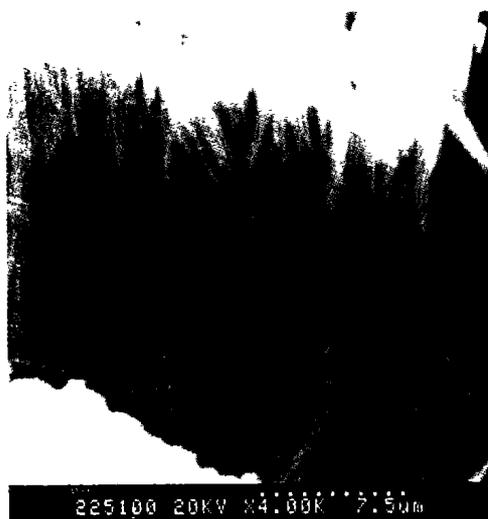
Fig. 1 EDS of CdS nanotube array

做 SEM 的同一个样品测定的。做 SEM 时, 为了保持纳米管阵列的完整和有序, 只能除去顶层的 Al_2O_3 而保留底层的 Al_2O_3 模板不受破坏。所以 EDS 谱中

Al 的峰很高。EDS 谱证明了纳米管是由 CdS 组成的。

图 2 为 CdS 纳米管阵列的 SEM 图。从图 2a 可以清楚地看到 CdS 纳米管是非常有序的, 且垂直于模板基底。其最大长度可达到 $60\mu\text{m}$, 相应于模板厚度。图 2b 是纳米管阵列的俯视图, 可以清楚地看到纳米管的管口。

图 3 为单根的 CdS 纳米管的 TEM 相片。由 TEM 照片我们可以清楚地看到 CdS 纳米管的管壁厚薄均匀, 管径大小一致。直径约为 100nm , 管壁厚度为 15nm 左右。用本方法合成的 CdS 纳米管阵列是由二端开口的纳米管所组成, 这是很重要的, 这样的纳米管有序阵列可以作为二级模板, 在 CdS 纳米管里装填金属, 半导体, 生物分子等材料, 合成具有特殊功

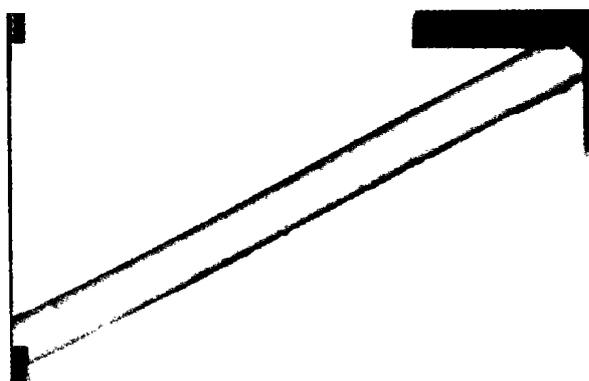


(a)

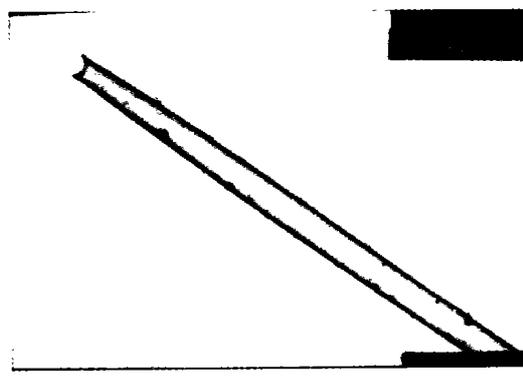


(b)

图 2 CdS 纳米管阵列 SEM 图

Fig. 2 SEM images of CdS nanotube array (magnification (a) $\times 4000$, (b) $\times 10000$)

(a)



(b)

图 3 CdS 纳米管的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of CdS nanotubes (magnification (a) $\times 50\text{K}$, (b) $\times 30\text{K}$)

能的新颖纳米复合材料。有关 CdS 纳米管阵列的性质和装填金属等纳米线的工作正在进行之中。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**, **354**, 56.
- [2] Dai H., Wong E. W., Lu Y. Z., Fan S., Lieber C. M. *Nature*, **1995**, **375**, 769.
- [3] Alivisatos A. P. *Science*, **1996**, **271**, 933.
- [4] Tans S. J., Devoret M. H., Dai H., Thess A., Smalley R. E., Geerligs L. J., Dekker C. *Nature*, **1997**, **386**, 474.
- [6] Morales A. M., Lieber C. M. *Science*, **1998**, **279**, 208.
- [7] Steigerwald M. L., Brus L. E. *Acc. Chem. Res.*, **1990**, **23**, 183.
- [8] Henglein A. *Chem. Rev.*, **1989**, **89**, 1861.
- [9] Wang Y., Herron N. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**, 525.
- [10] Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **79**, 1086.
- [11] Lianos P., Thomas J. K. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, **125**, 299.
- [12] Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M., Xu J. M. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**, 14037.
- [13] Cao H. Q., Xu Y., Hong J. M., Liu H. B., Yin G., Li B. L., Tie C. Y., Xu Z. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**, 1393.
- [14] Nosaka Y., Yamaguchi K., Miyama H., Hayashi H. *Chem. Lett.*, **1988**, 605.
- [15] Konzinger H., Ratnasamy P. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1978**, **17**(1), 31.

Synthesis and Characterization of CdS Nanotube Array

XU Da-Peng XU Zheng*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

CdS is an important semiconductor material, and has received much attention. In this paper, we reported a sol-gel method for synthesis of CdS nanotube arrays which has not been reported yet. The products were characterized by SEM, TEM and EDS. The CdS nanotube is about 60 μm in length, and about 100nm in diameter corresponding to that of the alumina template. The further research is under way.

Keywords: cadmium sulfide nanotube array