

表面修饰纳米 CdS 制备中两个重要影响因素及结构表征

曹维良 张凯华 张敬畅*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

利用溶胶-凝胶法制备了 PVP 表面修饰的 CdS 纳米晶粒。考察了影响纳米 CdS 制备的两个重要因素 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 和 PVP, 及其作用机理。确证表面过剩 S^{2-} 和 PVP 在反应体系中的作用是在较高浓度下制备纳米 CdS 的两个重要因素, 进一步确定了 PVP 的最佳用量。通过 TEM、ED、XRD、FT-IR 等手段对合成的纳米粒子进行了结构表征, 最小粒径为 7~10nm, 闪锌矿构型, 粒子大小及形貌可通过改变 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 及反应物浓度来控制。最后给出了 CdS/PVP 纳米晶粒的结构模型。

关键词: 纳米 CdS $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ PVP

分类号: O614.24*2 O613.51

纳米 CdS 作为一种典型的光电半导体材料, 在光吸收、光致发光、光电转换、非线性光学、光催化和传感器等方面都有极好的应用前景, 寻找一种工艺简单、成熟的方法合成性能优异、可控的 CdS 纳米材料, 具有十分重要的意义。

目前, 相关研究主要集中在开发合成 CdS 纳米颗粒的新技术(如胶体化学法、反向胶束法、LB 膜法等), 研究 CdS 纳米材料在光、电方面的性能, 以及利用各种方法对 CdS 纳米颗粒表面进行修饰等。在 CdS 的合成方面, 多数方法选用的 Cd^{2+} 、 S^{2-} 的浓度均为 $0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [1,2]。本文在将 Cd^{2+} 、 S^{2-} 的浓度提高近 100 倍($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的情况下, 仍然制备出纳米级的 CdS, 主要归因于表面过剩 S^{2-} 及 PVP 在反应体系中的作用。本文深入考察了这两个影响因素及其作用机理, 并对合成的 CdS 纳米粒子进行了表征。本文提出的合成工艺简单, 为以后 CdS 的批量生产及应用提供了可行性实例。

1 实验部分

1.1 药品

硝酸镉 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 硫化钠 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), PVP(聚乙烯基吡咯烷酮 K30, 化学纯), 硫酸锌 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 稀 HNO_3 。

1.2 实验

在高速搅拌下, 向 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入 10% 的 PVP, 调节 pH 至 2.5, 置于冰水浴中 30min。同时另取 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液置于冰水浴中 30min, 然后倾入上述的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 继续搅拌 30min, 即得产物 CdS。向其中加入适量的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液作为絮凝剂, 搅拌 15min, 静置使其絮沉, 离心过滤, 用去离子水洗三次, 自然干燥, 得橘黄色干粉末样品。

表 1 是 5 组样品的制备条件, 前 3 组样品 Cd^{2+} 、 S^{2-} 离子溶液浓度均为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 不

表 1 样品的配备

Table 1 Preparations of the Samples

sample	Cd^{2+} concentration	dosage of Cd^{2+}/mL	S^{2-} concentration	dosage of S^{2-}/mL	$\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$	dosage of PVP/mL
A	$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	1	23.74
B	$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	7.66	10:7.66	23.74
C	$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	7.66	$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	7.66:10	23.74
D	$0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	7.66	$0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	7.66:10	23.74
E	$0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	7.66	$0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10	7.66:10	23.74

收稿日期: 2002-04-10。收修改稿日期: 2002-07-23。

国家自然科学基金资助项目(No. 20076004)。

* 通讯联系人。E-mail: zhang-jingchang@263.net

第一作者: 曹维良, 男, 60 岁, 教授; 研究方向: 纳米材料及纳米催化剂。

同, 分别为 1、10: 7.66 和 7.66: 10; 后 2 组样品 Cd^{2+} 、 S^{2-} 离子溶液浓度逐渐增大, 依次为 $0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 均保持与样品 C 相同。

1.3 仪器

透射电子显微镜 TEM(日立 H-800), 粉末 X-射线衍射仪 XRD(岛津 HR6000, Cu 靶, X 射线管管压 40.0kV, 管流 30mA, 扫描角度 $15^\circ \sim 70^\circ$), 傅里叶红外光谱仪 FT-IR(布鲁克 VECTOR22), 电导率仪(DDS-11C)。

2 结果与讨论

2.1 CdS 纳米粒子的结构表征

2.1.1 TEM

由 TEM 照片(见图 1)可以得到产物的粒径及形貌(见表 2)。由图 1 可以看出, 在 Cd^{2+} 、 S^{2-} 离子浓度保持 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (即 A、B、C 3 组样品)时, 晶体均为球形; 但选择不同的 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$, 对产物粒径有明显影响。 Cd^{2+} 过剩, 即 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 为 10: 7.66 时, 粒

径最大(图 1(B)); S^{2-} 过剩, 即 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 为 7.66: 10 时, 粒径最小, 为 7~10nm(图 1(C))。在 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 保持 7.66: 10(即 C、D、E 3 组样品)时, 随着 Cd^{2+} 、 S^{2-} 浓度的增加, 即由 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 依次增为 $0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 晶体的形貌由球形向棒状过渡(见图 1(C)、(D)、(E))。文献报道的 CdS 形貌多为球形^[1-3], 只有少数文献^[4,5]得到棒状的 CdS。本文仅通过改变 Cd^{2+} 、 S^{2-} 的浓度, 控制了 CdS 晶体的形貌, 对 CdS 形态学研究有重要的参考价值。

2.1.2 ED 及 XRD

半导体纳米材料的晶体结构是很重要的, 不同的晶体结构决定了其在光化学方面的不同功能及应用。本文对样品分别进行了电子衍射及 X 射线衍射的研究(见图 1(F)和图 2)。

实验中对图 1 中的 5 个样品均进行了电子衍射研究, 得到了相应的晶体衍射图形。以样品 C 的 ED 照片为例(见图 1(F)), ED 分析是在加速电压 150kV, 相机常数为 $0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下进行的。对电子

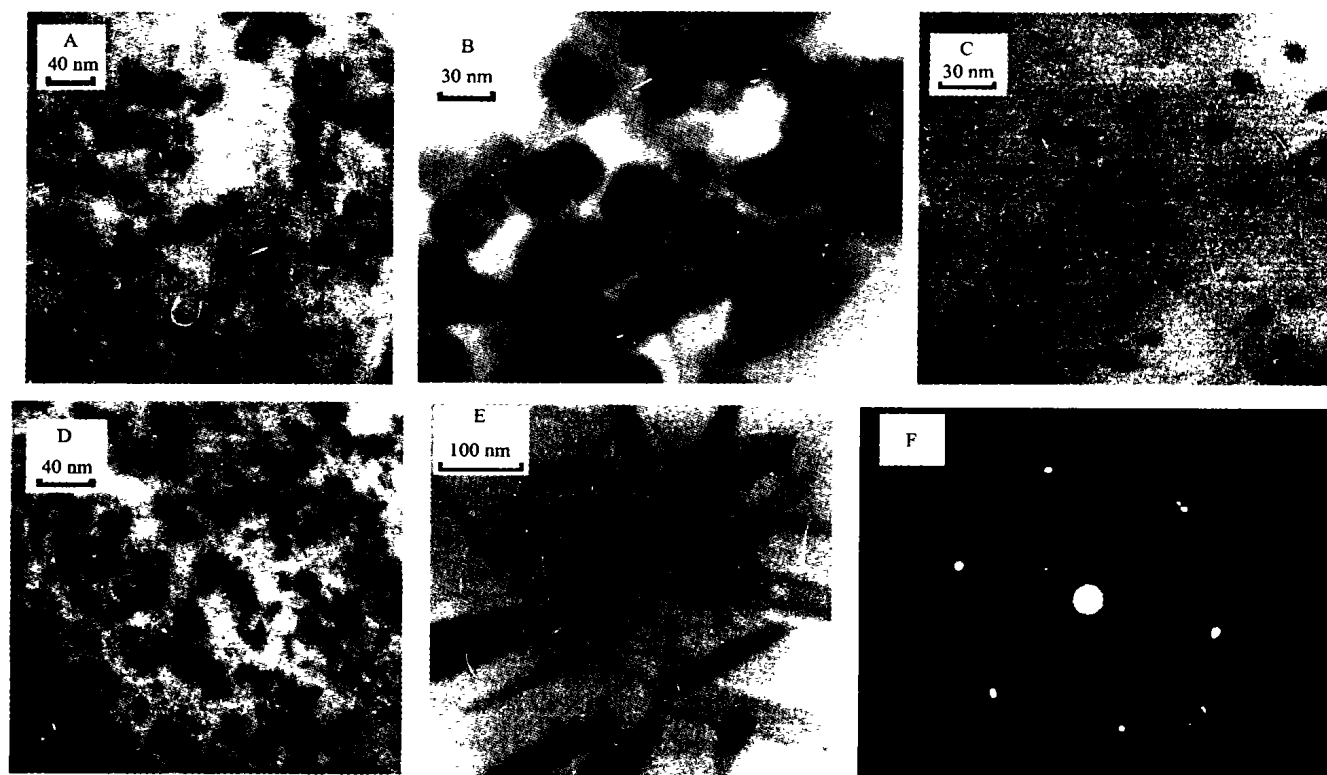


图 1 CdS 纳米粒子的电镜照片及 ED 照片

Fig. 1 TEM photos and ED image of CdS nanoparticles

A, B, C, D, E: TEM photos of samples A, B, C, D, E;

F: ED image of sample C

表 2 产品的粒径及形貌
Table 2 Dimensions and Shapes of the Products

product	A	B	C	D	E
particle size/nm	12 ~ 15	27 ~ 30	7 ~ 10	length: 15 width: 5	length: 130 width: 26
shape	sphericity	sphericity	sphericity	ellipsoid	nanorod

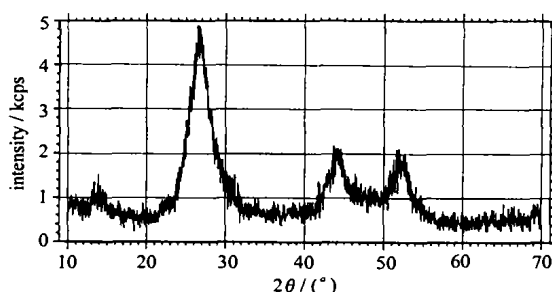


图 2 CdS 纳米粒子的粉末 X-射线衍射谱图

Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of the CdS nanoparticles

衍射图形的分析, 有卡片法和特征基本平行四边形法两种, 卡片法非常繁琐, 甚至会出现误差等种种不利情况^[6], 本文选用特征基本平行四边形法。测得 $r_1 = r_2 = r_3 = 1.233\text{nm}$, 计算得点阵常数 0.02368nm , 因此 $r_2/r_1 = r_3/r_1 = 1$, $d_{111} = L\lambda/r_1 = 1.920\text{\AA}$ 。查面心立方和六方晶系的特征基本平行四边形表, 发现与前者表中的第一行数据对应: $r_2/r_1 = r_3/r_1 = 1$, $d_{111} = a/2.828 = 5.818/2.828 = 2.057\text{\AA}$ (a 为面心立方 CdS 的晶胞参数), 由此可以确定制得的 CdS 为闪锌矿构型, 膜面为 $[111]$, 晶面指标为 (202) 和 (022) 。

对样品 C 的 XRD 测试 (见图 2) 也证明了 CdS 的晶型是闪锌矿构型, 最强的三个衍射峰相应的晶面间距依次是 $3.3722\text{\AA}$ 、 $3.0985\text{\AA}$ 、 $1.7598\text{\AA}$, 分别对应于闪锌矿 CdS 的 (111) 、 (200) 、 (311) 三个晶面的晶面间距 $3.36\text{\AA}$ 、 $2.90\text{\AA}$ 、 $1.753\text{\AA}$ 。

2.1.3 FT-IR

对 C 样品进行了红外检测 (见图 3), 2359cm^{-1} 为空气中 CO_2 的吸收峰, 3741cm^{-1} 和 3431cm^{-1} 处的吸收峰为样品中吸附 H_2O 的 O-H 键的反对称及对称伸缩振动。 2924cm^{-1} 为 PVP 中 CH_2 的 C-H 键的伸缩振动, 1425cm^{-1} 及 625cm^{-1} 为 C-H 键的面内摇摆及面外摇摆振动, 1280cm^{-1} 及 1104cm^{-1} 为 C-N 键的反对称及对称伸缩振动, 1002cm^{-1} 为 C-C 键的伸缩振动; 1644cm^{-1} 为 C=O 键的伸缩振动, 与文献报道的 PVP 的特征吸收 1667cm^{-1} (即非常强的 C=

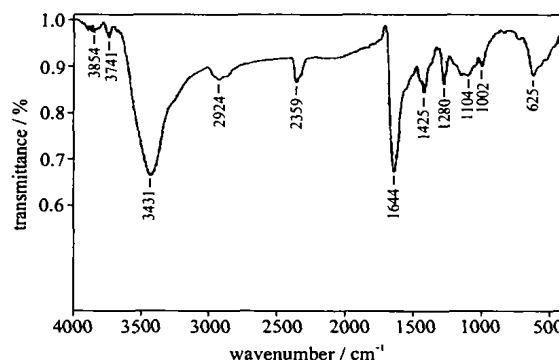
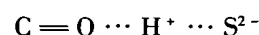


图 3 CdS/PVP 的红外吸收光谱

Fig. 3 FT-IR spectrum of the CdS/PVP nanoparticles

O 的伸缩振动吸收)^[7]相比, 向低波数发生了明显的移动, 这是因为溶液中较多的 H^+ 与酰胺结构形成氢键, 使 C=O 的 π 电子云和 O 原子的孤对电子顺次向 H^+ 转移, 导致自身的电子云密度降低造成的。由于 CdS 的吸收位于远红外区, 在谱图中反映不出此信息。

根据以上分析可知, CdS 颗粒的外表面被 PVP 所包覆, 且 CdS 与 PVP 之间的键合结构可表示为:



可做如下解释: 在刚开始的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 PVP 混合溶液中, 由于 pH 值较小, 较富裕的 H^+ 与 PVP 中 O 元素结合, 即 PVP 被质子化; 同时, 由于 S^{2-} 过剩, 过剩的 S^{2-} 吸附在 CdS 晶粒的表面, 再与质子化的 PVP 因正负电荷间的互相吸引而结合。

2.2 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 、PVP 用量对合成的影响

与多数文献相比, 本文之所以在 Cd^{2+} 、 S^{2-} 溶液浓度增大 100 倍的情况下, 仍然制备出了透明、均一、稳定的 CdS 水溶胶, 且粒径只有 7~10nm, 这主要缘于对 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 、PVP 用量的选择。

2.2.1 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 对合成的影响

从表 2 及表 3 可以看出, 不同的 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 对产物的性状影响很大。

现有文献在制备 CdS 时多保持 Cd^{2+} 过剩, 制得表面富 Cd^{2+} 的 CdS 纳米粒子^[1,2]。本文按 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 等于 1、大于 1、小于 1 三种情况 (依次为 A、B、C 3 组

表 3 产品的聚集状态
Table 3 Aggregation States of the Products

product	A	B	C	D	E
$\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$	1	10: 7. 66	7. 66: 10	7. 66: 10	7. 66: 10
aggregation state of the product	underlayer: orange tiny deposit superstratum: orange solution	underlayer: orange tiny deposit superstratum: orange solution	orange transparent sol	underlayer: yellow deposit superstratum: colorless solution	underlayer: yellow deposit superstratum: colorless solution
aggregation state after half month	underlayer: yellow deposit superstratum: buff solution	underlayer: yellow deposit superstratum: colorless solution	orange transparent sol	underlayer: yellow deposit superstratum: colorless solution	underlayer: yellow deposit superstratum: colorless solution

样品)进行讨论,发现 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 小于 1 的 C 样品,即 S^{2-} 过剩时,才能得到均一、稳定的胶体,且粒径也最小。这是本文的创新之一,原因解释如下:

物质表面对正负离子的不相等吸附可以使物质表面带电。如果物质表面与水介质接触,则带负电的可能性比带正电的大。这是由于正离子通常比负离子更容易发生水合作用,因而正离子保留在水介质体相中的可能性较大;反之,较大的、较难水合的和较易极化的负离子,特别容易被物质表面吸附^[8]。因此,在 CdS 与水形成的混合体系中,CdS 的表面更容易吸附 S^{2-} ,而不是 Cd^{2+} 。而且,CdS 的表面吸附了 S^{2-} 离子之后,使彼此之间互相排斥而不易团聚,这比选择 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 为 1 的效果也要好。

此外,选择 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 为 1 比选择 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 大于 1 的效果好(可以从粒径及分散性上看出),这是因为质子化的 PVP 直接与 CdS 中 S 元素作用,从而使 CdS 仍然被 PVP 所分散及包覆,使粒子不易长大和聚集;而 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 大于 1 时,虽然 CdS/ Cd^{2+} 的颗粒与颗粒之间互相排斥而部分限制了粒子的生长和团聚,但 CdS/ Cd^{2+} 粒子与质子化的 PVP 之间互相排斥而无法作用,再加上 Cd^{2+} 、 S^{2-} 浓度又较大,所以结果没有 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 小于 1 和 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 等于 1 时好。

2.2.2 PVP 在反应体系中的作用及 PVP 的最佳用量

PVP 在反应体系中起着举足轻重的作用,PVP 用量的选择对反应也有重要的影响。PVP 是非离子型表面活性剂,在低浓度时,它是以单个分子的状态存在的,随着浓度的增加,这些分子之间会自动缔合成胶体大小的质点,称之为胶束。开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度(CMC)。当表面活性剂的浓度达到临界胶束浓度之后,某些物理性质如电导、表面张力、渗透压等会发生突变^[8,9]。据此,在实

验温度下测试了 PVP 的浓度与电导率之间的关系,如图 4 所示,得出临界胶束浓度为: $\text{CMC} = 6.540 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。样品 C 中 PVP 的最终浓度为 $1.932 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,是临界胶束浓度的 2.95 倍,因此在实验中,PVP 形成了胶束(如图 5 中虚线圈内所示)。其憎水的非极性基互相吸引(靠 van der Waals 力,主要是色散力),埋在胶团的内部,减少了它们与水相的接触,降低了体系的能量;亲水的极性基伸向水相,形成热力学上稳定的体系(如图 5)。

PVP 胶束的形成,就好象把 CdS 微粒隔离在一个一个小空间内,从而避免它们之间的缔合;而且,大量的 PVP 胶束使介质粘度大大增加,降低了物质扩散到 CdS 质点表面的速度,从而使结晶生长速度变慢,而有充分多的时间生成更多的晶核,得到大量细小的 CdS 质点。

因此,我们提出了产品的结构模型,如图 5 所示。

另外,为了确定 PVP 的最佳用量,考察了 PVP 在反应体系中的浓度与 CMC 间的关系。以 C 样品为例,保持其它条件不变,前 3 组样品是把 10% PVP

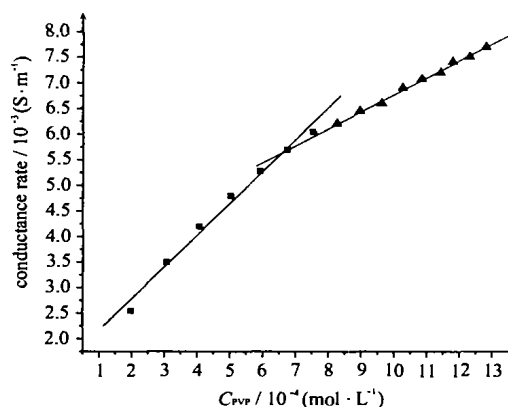


图 4 PVP 浓度与电导率的关系

Fig. 4 Relation of the concentration and the conductance rate of PVP

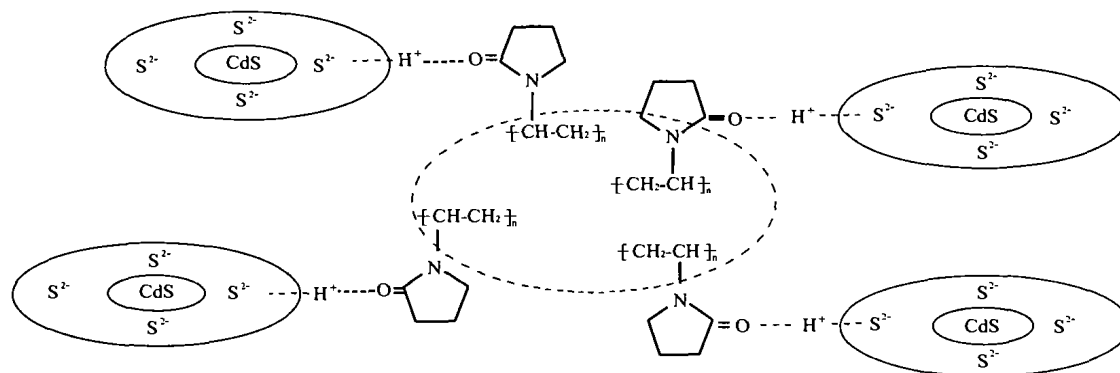


图 5 CdS 样品的结构模型

Fig. 5 Structure model of the CdS nanoparticles

表 4 PVP 的浓度与 CMC 的关系

Table 4 Relation of the Concentration of PVP and CMC

sample	1	2	3	4	5
PVP concentration	10%	10%	10%	20%	20%
the dosage of PVP/mL	11.87	5.94	2.97	9	11.33
$C_{PVP}/10^{-4}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	13.54	8.48	4.85	23.84	27.60
C_{PVP}/CMC	2.07	1.30	0.74	3.64	4.20
shape of the product	deposit	deposit	deposit	sol	sol

的加入量由 23.74mL 依次减半, 后 2 组样品改用 20% 的 PVP, 其用量分别为 9mL、11.33mL, 如表 4。它们在反应体系中的浓度也发生相应改变: 样品 3 的浓度低于临界胶束浓度, 其余 4 个样品的浓度从左到右依次是临界胶束浓度的 2.07 倍、1.30 倍、3.64 倍、4.20 倍。结果发现前 3 组样品生成了沉淀, 后两组样品是胶体。这说明本实验对 PVP 的用量是有限制的, 只有保持 PVP 在反应体系中的浓度为 CMC 的 3 倍及 3 倍以上时, 才能得到均一稳定的胶体。本文的 C 样品 C_{PVP}/CMC 为 3 左右, 是比较适宜的。

3 结 论

(1) 利用溶胶-凝胶法, 在表面过剩 S^{2-} 及 PVP 存在下, 成功地合成了 CdS 纳米粒子。最小粒径 7~10nm, 闪锌矿构型, 粒径及粒子形貌在一定范围内可控。其粒径由 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 及 Cd^{2+} 、 S^{2-} 浓度控制, 粒子形貌由 Cd^{2+} 、 S^{2-} 浓度控制。

(2) 与文献中保持 Cd^{2+} 过剩^[1,2]的方法不同, 本文通过对不同 $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ 的大小的考察, 提出了 S^{2-} 过剩的方法, 得到了均一、稳定、粒径最小的 CdS 胶体。

(3) 通过对 PVP 浓度与电导率关系的研究, 找到了实验温度下 PVP 的临界胶束浓度, 确定 PVP 在反应体系中形成了胶束, 从而正确分析了 PVP 在反应中的作用。

(4) 通过考察 PVP 在反应体系中的浓度与 CMC 间的关系, 发现当 C_{PVP}/CMC 为 3 左右时 PVP 的用量是最佳用量。

(5) 通过红外光谱和 PVP 在反应体系中的作用等的分析, 提出了 CdS/PVP 复合体系的结构模型。

参 考 文 献

- [1] CHEN Hong-Ming(陈红明), HUANG Xin-Fan(黄信凡), HUANG Hong-Bin(黄宏彬) et al *Nanjing Daxue Xuebao (Chinese Journal of Nanjing University)*, **1998**, **34**(1), 35.
- [2] ZHANG Yu(张宇), ZHANG Jun-Xiang(张俊祥), FU De-Gang(付德刚) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(5), 595.
- [3] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), ZHANG Hui(张慧) et al *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1998**, (2), 35.
- [4] Li Y. D., Liao H. W., Ding Y. et al *Chem. Mater.*, **1998**, **10**(9), 2301.

- [5] Yu S. H., Wu Y. S., Yang J. et al *Chem. Mater.*, **1998**, *10* (9), 2309.
- [6] YANG Guo-Li (杨国力), AI Bao-Rui (艾宝瑞) *Electron Diffraction Analytical Method of Unit Crystal in High Pressure - Typical and Basic Parallelogram Analytical method* (单晶高压电子衍射分析法—特征基本平行四边形分析法), Beijing: Science Press, **1979**, p22.
- [7] WANG Zheng-Xi (王正熙) *Infrared Spectrum Analysis and Identification of Polymer* (聚合物红外光谱分析和鉴定), Chengdu: Sichuan University Press, **1989**.
- [8] Dunan J. Shaw, Translated by ZHANG Zhong-Lu (张中路), ZHANG Ren-You (张仁佑) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (胶体与表面化学导论), 3rd Ed, Beijing: Chemical Industry Press, **1989**, p157.
- [9] ZHOU Zu-Kang (周祖康), GU Ti-Ren (顾惕人), MA Ji-Ming (马季铭) *Base of Colloid Chemistry* (胶体化学基础), Beijing: Beijing University Press, **1991**, p63.

Two Important Influential Factors to the Preparation and Structure Characterization of Surface-Capped CdS Nanocrystals

CAO Wei-Liang ZHANG Kai-Hua ZHANG Jing-Chang*

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

CdS nanocrystals surface-capped with PVP were synthesized by Sol-Gel method. Two important influential factors ($\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ and PVP) for the preparation of the CdS nanocrystals and their influential mechanisms were investigated. It is confirmed that the effect of superfluous S^{2-} and addition of PVP on the reaction system are two important factors in the preparation of the CdS nanocrystals in high Cd^{2+} and S^{2-} concentration solution, and the best dosage of PVP was determined. The structure was characterized by means of TEM, ED, XRD and FT-IR techniques. It is found that the size of the minimal particles are 7 ~ 10 nanometers, and the configuration is hawleyite and the size and shape can be controlled by $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ and the concentration of reactant. Finally, the structure model of CdS/PVP was suggested.

Keywords: CdS nanoparticles $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-}$ PVP