

二硫代乙二酰胺合镍在硫化镉纳米晶表面的逐层配位组装

郭琳¹ 戴洁^{*,1,2,3} 张加生¹ 曹利慧¹ 林海红¹

(¹ 苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

(² 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(³ 江苏省有机合成重点实验室, 苏州大学, 苏州 215006)

关键词: 硫化镉 表面组装 表面修饰 二硫代乙二酰胺 镍配合物
分类号: O614.24*2 O614.81*3 O649.2

纳米硫化物的表面修饰不仅广泛用于增加纳米粒子的稳定性和可分散性, 有效控制纳米粒子的大小, 而且表面化学修饰还可以使纳米硫化物在发光和非线性光学领域获得优异的性质^[1]。另一方面, 纳米硫化物的压制物或膜涂层材料还可用于各种光电器件中。此时, 金属硫化物的特性不仅取决于材料本身的特性, 还取决于纳米粒子或纳米晶之间连接点的特性。因此, 除了用常见的烷基硫、硫酚或表面活性剂修饰硫化物外, 采用有机或无机功能性化合物对纳米粒子的表面进行化学修饰, 可以期望获得化学可控的表面和新的复合材料, 这是目前纳米材料领域中一个新的课题。在过去的几十年里, 有机共轭富硫化合物如二硫醇盐和四硫富瓦烯由于它们独特的电、磁和光学特性受到了人们的广泛关注^[2]。我们一直从事这类金属配合物的合成及性质研究^[3], 并在硫化物纳米材料上成功地修饰了这类导电性富硫化合物^[4]。最近, Tieke 等人报道了将[Ni(TTO)]修饰在底物上并测量了其导电性^[5](TTO: 四硫代草酸根)。人们对二硫代乙二酰胺(鲁铋酸胺, DTO, $\text{H}_2\text{NC}(=\text{S})\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$)的研究主要开始于 20 世纪 40 年代。它最为人们所熟悉的用途是用作试剂来检测和鉴别各种金属离子。近年来, DTO 的衍生物和一些金属形成的配合物可用于无银照相胶片^[6]和生物抗菌剂^[7]。特别是 DTO 的衍生物可用作“桥联”配体制备一些新型的分子基磁性材料^[8]。它还具有独特的光电性质

^[9]。我们利用逐层组装的方法将[Ni(DTO)]逐层修饰在 CdS 纳米晶的表面, 获得了低能区光谱吸收增强的纳米硫化镉。

1 实验部分

1.1 原料及修饰

硫化镉纳米晶根据文献^[10]由溶剂热法合成(160℃, 乙二胺为溶剂, 反应 12 h)。氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、甲醇和二硫代乙二酰胺均为分析纯。

硫化镉的修饰是将一定量的纳米晶样品相继浸在 DTO($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 NiCl_2 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的甲醇溶液中, 每种溶液的浸泡时间分别为 30 min。在把 CdS 样品从一种溶液转移到另一种溶液之前, 需经去离子水彻底洗涤并过滤。多层修饰时, 重复以上操作。最后样品经真空干燥后避光保存。

1.2 仪器

Nicolet 公司 Magna 550 FT-IR 红外光谱仪, Hitachi 公司的 H-600A 透射电子显微镜, Shimadzu 公司的 UV-240 电子光谱仪, VG ESCAL-ABII 型 XPS 光电子能谱仪。

2 结果与讨论

CdS 纳米晶原料经 XRD 表征。TEM 分析显示样品为均匀的纳米棒, 其直径大约为 20~60 nm(图 1a)。CdS 在修饰一层后(分别修饰 DTO 和 Ni(II)离子

收稿日期:2003-08-25。收修改稿日期:2003-11-28。

国家自然科学基金资助项目(No.20071024,20371033)。

* 通讯联系人。E-mail:daijie@suda.edu.cn

第一作者:郭琳,女,25岁,硕士;研究方向:有机-无机富硫化合物的组装及性质研究。

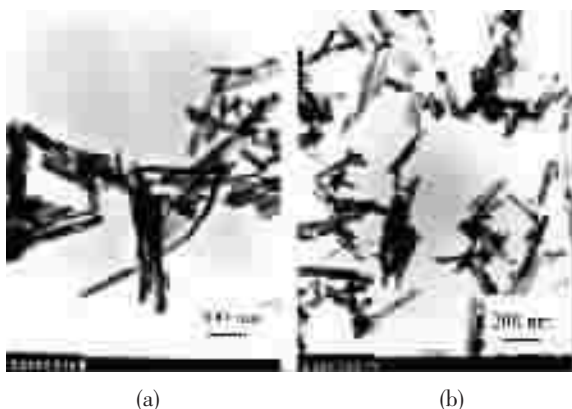


图 1 CdS 纳米晶(a)和 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 修饰的 CdS 纳米晶(b)的 TEM 照片

Fig.1 TEM pictures of the CdS nano-crystals: (a) before the modification, (b) after being modified by $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$

各 1 次),颜色由黄色转为棕黄色。随着修饰次数的增加,颜色变为绿色且不断加深。这说明 Ni 和 DTO 确实修饰到了 CdS 的表面。图 1b 为修饰硫化镉的透射电镜图。由图可见修饰后的 CdS 样品的形状与外观上和初始的 CdS 样品基本相同。由于经过多次分离洗涤,棒状颗粒有一定程度的碎裂。修饰过程中,如果样品在进行下一步浸泡之前没经彻底洗涤,那么在 TEM 照片中将会看到不纯的杂质团粒,即无定形 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 的聚合物堆积。因此电镜方法是检验表面修饰效果的有效方法。图 2 为 CdS 纳米晶、 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 配位聚合物和修饰后 CdS 纳米晶的红外光谱对比图。CdS 的 IR 谱中(图 2a)的 2 个吸收峰是纳米粉体中湿存水的伸缩和弯曲振动吸收。 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 的 IR 光谱中(图 2b),存在 1505 cm^{-1} 的强吸收峰,可以认为是 DTO 中 2 个 $\nu(\text{C-N})$ 的伸缩振动的特征峰,而在 871 cm^{-1} 处有 1 个次强峰出现,为 $\nu(\text{C-S})$ 的特征振动峰^[11]。修饰后的 CdS 纳米粒子的 IR 光谱中,DTO 中的 $\nu(\text{CN})$ 伸缩振动出现在 1513 cm^{-1} 处,另外,与 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 一致,同样在 870 cm^{-1} 处可以找到 $\nu(\text{CS})$ 的振动峰。在 $3200\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 处的肩峰为 N-H 伸缩振动吸收。这些峰的出现进一步说明聚合物 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 确实修饰到 CdS 纳米粒子的表面。

聚合 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 的结构早有报导,DTO 与 Ni(II) 离子的配位方式为平面四方形,在金属离子与配体间具有很好的共轭效应^[11]。在反应过程中 DTO 极易失去质子与 Ni(II) 配位。与合成 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 聚合物唯一不同的是,在修饰第一层 DTO 配体时,亲镉的

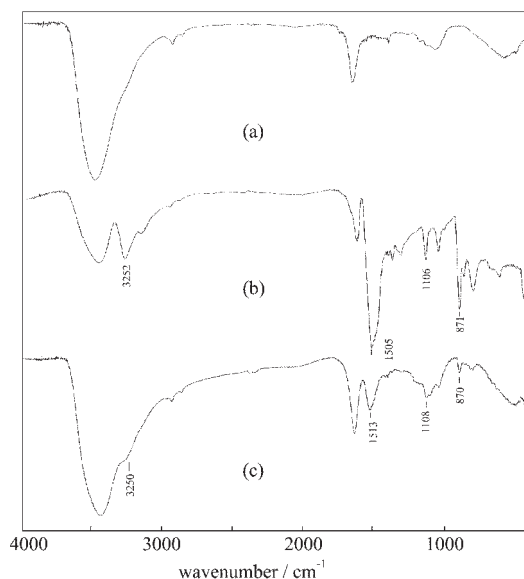


图 2 (a)修饰前 CdS 纳米晶的 IR 图谱,(b) $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 配合物的 IR 图谱,(c) $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 修饰后 CdS 纳米晶的 IR 图谱

Fig.2 IR spectra: (a) CdS before modification, (b) $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ complex, (c) CdS after being modified by $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$

$\text{S}=\text{C}-\text{C}-\text{NH}$ (或 $\text{S}-\text{C}=\text{C}-\text{S}$)基团与 CdS 表面配位不饱和的 Cd(II)离子发生键合,然后再结合 Ni(II)离子,由此随着浸泡次数增加逐层增长。因此修饰后的理想结构与文献报道的 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 的结构应该相同^[11](见图 3)。光电子能谱中无明显 Cl⁻离子特征峰出现可以说明表层物中正负电荷平衡,证实其结构的可靠性。

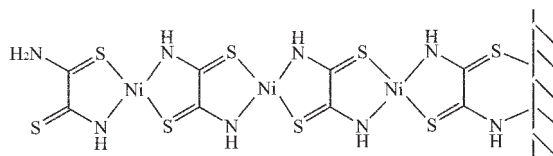
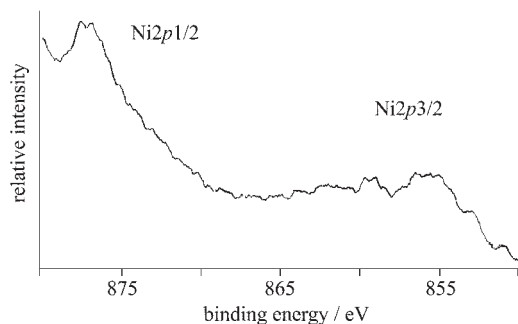


图 3 逐层组装后表面 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 的理想结构

Fig.3 Ideal structure of the layer by layer assembled $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$

经 DTO 修饰的纳米 CdS 的光电子能谱除了出现 Cd3d(409 eV)和 S2p(167 eV)的特征峰外,还出现了 C、N 和 Ni 的特征谱峰,显示了修饰的效果。图 4 为镍的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的 XPS 特征峰,分别出现在 856 eV 和 877 eV。对比 Ni 的 2p_{3/2} 的结合能(单质 Ni 为 852.3, NiS 为 855, Ni₃S₂ 为 854 eV)估计镍的价态为 II。

由于 CdS 半导体的能级间隙较宽,在材料应用中受到一定的限制,通过这种表面修饰有望改变硫化镉颗粒间的接触性能,从而改变材料的半导体

图4 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 修饰 CdS 的光电子能谱图Fig.4 XPS spectrum of the CdS sample modified with $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ in the range of 850~880 eV

性质。也可能改变硫化镉材料表面对光波的吸收性质,增宽光响应波长范围。图5为修饰和未修饰硫化镉的固体可见光谱。根据半导体硫化物的吸收光谱与光子能量的关系式^[12]:

$$\alpha \propto (E_g - h\nu)^{1/2}$$

其中 α 为吸收强度, E_g 为能级间隙。近似地用 α 对入射光能量作图可以求得 E_g 值^[13]。外推法可求得未修饰硫化镉的直接半导体能级间隙为 2.38 eV。硫化镉经 DTO 修饰后的电子吸收光谱中除了 CdS 自身的激发波段外,在低能区域很大的范围内出现了吸收。这与修饰后的颗粒随着修饰层数的

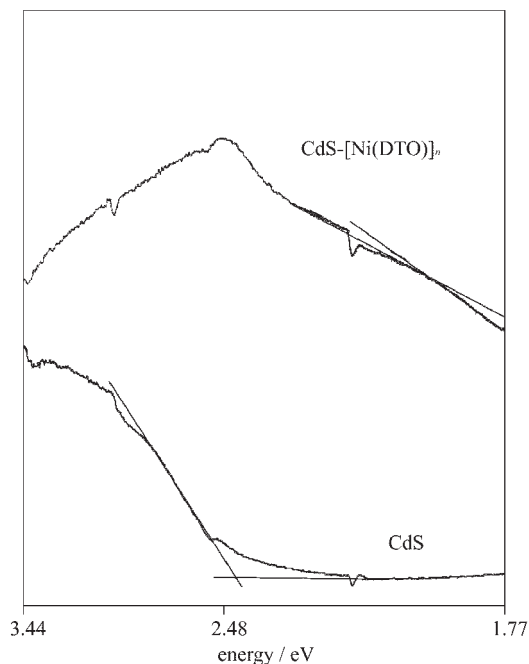


图5 修饰和未修饰 CdS 的固体电子光谱

Fig.5 Solid state electronic spectra of the CdS before and after the modification

不同而呈现由黄绿到黑绿的外观相一致。谱图中肩峰出现在 1.91 eV,外推值小于 1.77 eV。而且修饰的 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 聚合结构具有共轭性,有利于能量向 CdS 本体的转移。

综上所述,用逐层配位组装修饰的方法在硫化镉纳米晶的表面上修饰了 $[\text{Ni}(\text{DTO})]_n$ 的聚合物。该修饰方法简便、可控制修饰层数,用于壳层结构纳米颗粒的多层组装。有关这一类材料的性质和应用有待进一步探讨。

参 考 文 献

- [1] (a)Health J. R. *Science*, **1995**,**270**,1 315;
(b)Dabbousi B. O., Murray C. B., Rubner M. F., Bawendi M. G. *Chem. Mater.*, **1994**,**9**,216;
(c)Cdvin V. L., Goldstein A. N., Alivisatos A. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**,5 223;
(d)Steigerwald M. L., Brus L. E. *Acc. Chem. Res.*, **1990**,**23**, 183.
- [2] (a)Pullen A. E., Olk R. M. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**,**188**, 211;
(b)Bryce M. R. *Chem. Soc. Rev.*, **1991**,**20**,355;
(c)Chen C. T., Liao S. Y., Lin K. J., Lai L. L. *Adv. Mater.*, **1998**,**3**,334;
(d)Sahraoui B., Rivoire G., Terkia-Derdra N., Salle M., Zaremba J. *J. Opt. Soc. Am.*, **1998**,**15**,923.
- [3] (a)Dai J., Bian G. Q., Wang X., Xu Q. F., Zhou M. Y., Munakata M., Maekawa M., Tong M. H., Sun Z. R., Zeng H. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**,11 007;
(b)Bian G. Q., Dai J., Zhu Q. Y., Yang W., Yan Z M., Munakata M., Maekawa M. *Chem. Commun.*, **2002**,1 474;
- [4] (a)YANG Wei(杨巍), WANG Hong-Yue(王红月), REN Zhi-Gang(任志刚), GUO Lin(郭琳), DAI Jie(戴洁), BIAN Guo-Qing(卞国庆) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(2),133;
(b)DAI Jie(戴洁), ZHOU Min-Yan(周敏艳), BIAN Guo-Qing(卞国庆), ZHANG Zhi-Lan(张志兰) *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2000**,**17**(1),110;
(c)Guo L., Dai J., Bian G. Q., Jia D. X., Zhu Q. Y., Zhang J. S. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**,1323.
- [5] (a)Pyrasch M., Amirbeyki D., Tieke B. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**, 1 188;
(b)Pyrasch M., Amirbeyki D., Tieke B. *Colloids & Surfaces A*, **2002**,**198~200**,425.
- [6] (a)Mikhailov O. V., Budnikov G. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,

- 1989**, **62**, 4 016;
 (b)Mikhailov O. V., Polovnyak V. K. *J. Imaging Sci.*, **1991**, **35**, 258.
 [7] (a)Chohan Z. H., Rauf A. *J. Inorg. Biochem.*, **1992**, **46**, 41;
 (b)Rauf A., Chohan Z. H. *J. Chem. Soc. Pak.*, **1992**, **14**(2), 111.
 [8] (a)Journaux Y., Lloret F., Kahn O. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**, 3 048;
 (b)Antolini L., Fabretti A. C., Franchini G., Menabue L., Carlo Pellacani G., Desseyn H.O., Dommissie R., Hofmans H. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1 921;
 (c)CUI Jian-Zhong(崔建中), CHENG Peng(程 鹏) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(2), 238;
 (d)NI Xing(倪 行), BAO Jian-Chun(包建春) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1996**, **12**(2), 218.
 [9] (a)El-Shekeil A., Khalid M. A., Al-Maydama H., Al-Karbooly A. *European Polymer Journal*, **2001**, **37**(3), 575;
 (b)Nagels P., Mertens R., Desseyn H. O. *Synthetic Metals*, **2002**, **128**, 1.
 [10] (a)Yu S. H., Wu W. S., Yang J., Han Z. H., Xie Y., Qian Y. T., Liu X. M. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 2 309;
 (b)Yu S. H., Yang J., Han Z. H., Zhou Y., Yang R. Y., Qian Y. T., Zhang Y. H. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**, 1 283.
 [11]Hofmans H., Desseyn H. O., Herman M. A. *Spectrochimica Acta*, **1982**, **38A**, 1 213.
 [12]Trindade T., Brien P. O., Pickett N. L. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 3 843.
 [13]Liao J. H., Varotsis C., Kanatzidis G. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 2 453.

Coordination Assembling of Nickel(II) Dithiooxamide on the Surface of CdS Nanocrystals

GUO Lin¹ DAI Jie^{*,1,2} ZHANG Jia-Sheng¹ CAO Li-Hui¹ LIN Hai-Hong¹

(¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(³The Key Lab of Organic Synthesis of Jiangsu Province, Suzhou University, Suzhou 215006)

CdS nanocrystals, which were surface modified by poly (nickel dithiooxamide) [Ni(DTO)]_n, were prepared and characterized. TEM image showed that the shape and the outward aspect of the modified CdS sample were essentially the same as those of the original material and no impurities were found. The characteristic IR peaks at 1 513 cm⁻¹ and 870 cm⁻¹ confirmed the success in assembling [Ni(DTO)]_n on the surface of CdS. For XPS spectra, the characteristic bands of Ni2p_{3/2} and Ni2p_{1/2} appeared at 856 eV and 877 eV indicating the nickel in Ni(II) oxidation state. The solid state electronic spectra showed the improvement in surface energy gap, which was changed from 2.38 eV to below 1.91 eV.

Keywords: cadmium sulfide surface assembly surface modification dithiooxamide
nickel complex