

微波固相反应制备 CdS 纳米粒子

曹洁明* 房宝青 刘劲松 常树全 张 防
(南京航空航天大学材料科学与技术学院纳米材料研究所 210016)

关键词: CdS 纳米粒子; 微波加热; 固相反应; PEG400

中图分类号: O614.24*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0105-04

Microwave Assisted Solid State Reaction Synthesis of CdS Nanoparticles

CAO Jie-Ming* FANG Bao-Qing LIU Jin-Song CHANG Shu-Quan ZHANG Fang

(Nanomaterials Research Institute, College of Material Science & Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: CdS nanoparticles with different sizes have been successfully synthesized by microwave-assisted solid state reaction between $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at the presence of surfactant PEG400. The process of heating has influence on the crystallinity of CdS. The products were characterized by XRD, SEM, TEM, and the formation mechanism of CdS nanoparticles has also been discussed.

Key words: CdS nanoparticles; microwave heating; solid state reaction; PEG400

硫化镉是一种重要的半导体材料,在太阳能转化、非线性光学、光电子化学电池和光催化方面具有广泛的应用^[1,2]。近十年以来,人们已经使用了许多的方法来制备纳米硫化镉^[3-7]。由于微波能同时促进吸热反应和放热反应,对化学反应具有催化作用,可降低反应的温度,从而为化学反应创造了更有利的热力学条件。本文在表面活性剂聚乙二醇 400 的存在下,通过微波固相反应制备出了粒径较为均匀的 CdS 纳米粒子。

1 实验方法

1.1 试剂及表征测试仪器

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海凌峰)、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海亭新)、聚乙二醇 400(上海浦东高南化工厂)、WP700(MS-2079T)型 LG 微波炉。

X 射线衍射谱(XRD)用 Bruker D8-ADVANCE X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$)测定;将样品用乙醇分散,在铜网上制样,干燥后用 HITACHI H-600(工作电压:75 kV)透射电子显微镜(TEM)进行形貌结构分析;扫描电子显微镜照片(SEM)在 LEO1530VP 场发射电子显微镜上摄取。

1.2 CdS 纳米粒子的制备

称取 5.36 g 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 4.90 g $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分别在玛瑙研钵中研磨 5 min,混合均匀。量取 5 mL 的聚乙二醇 400 (PEG400)加入到上述的混合体系中,研磨 30 min,将所得产物分为 2 份,分别转入聚四氟乙烯容器中微波加热 60 s(加热方式:30 s + 30 s)及 90 s(加热方式:30 s + 30 s + 30 s)。然后分别用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤 3 次,在烘箱中 60 °C 干燥 5 h。

收稿日期:2004-05-12。收修改稿日期:2004-10-10。

江苏省自然科学基金青年创新项目(No.BK2002414),留学回国人员科研启动基金资助。

*通讯联系人。E-mail:jmcao@nuaa.edu.cn

第一作者:曹洁明,男,34岁,副教授;研究方向:纳米材料。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析

图 1 是不同条件下产物的 XRD 图。通过与标准 PDF 卡对照,图 1(b)和图 1(c)中 2θ 为 26.5° 、 44.0° 、 52.0° 左右的三个较强的峰,分别对应于立方相 CdS 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面。利用 Scherrer 公式从 (111) 衍射峰计算出 (b) 和 (c) 的 CdS 平均粒径,分别为 4.9 nm 和 10.0 nm。可知,微波加热 60 s 的产物粒径较小。

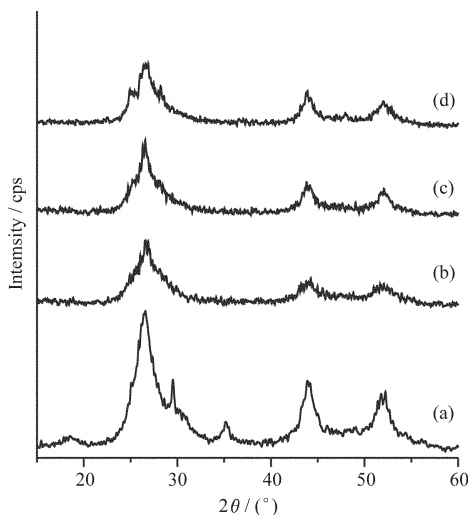


图 1 不同加热条件下产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of products prepared at different conditions

(a) without heating; microwave heating:

(b) 60 s, (c) 30 s + 30 s + 30 s, (d) 45 s + 45 s

作为比较,我们做了没有用微波加热,而是研磨后直接洗涤、干燥的实验。产物的 XRD 如图 1(a)所示,与标准 PDF 卡对照后发现,除了 CdS 的衍射峰外,图中 2θ 为 29.5° 、 30.2° 、 35.1° 处较为明显的峰对应于 $\text{Cd}_5\text{S}_3\text{O}_6$,这表明仅仅通过研磨不能得到较纯的 CdS 纳米粒子,而经过微波加热后则能获得较纯的 CdS 纳米粒子。

2.2 透射电子显微分析

微波加热时间为 60 s 的 CdS 纳米粒子的 TEM 如图 2 所示,从图中可以看出,粒子为球形,分散较均匀,粒径分布较窄。根据统计,其平均直径为 4.9 nm。

微波加热时间为 90 s 的 CdS 纳米粒子的 TEM 如图 3 所示,粒子为球形,部分团聚。根据统计,其平均直径为 8~12 nm。

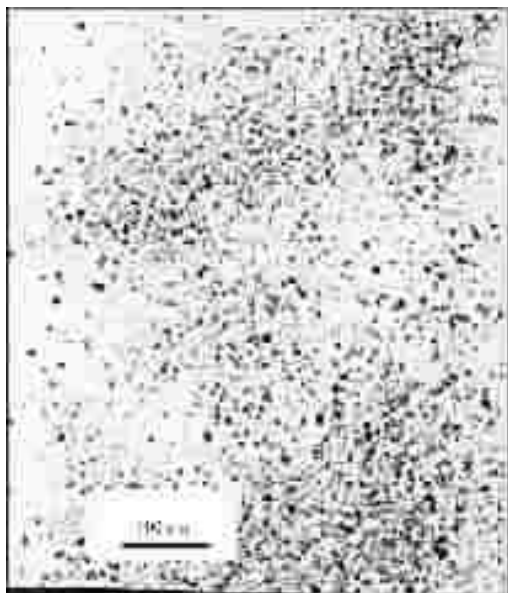


图 2 微波加热 60 s (30 s + 30 s) 产物的 TEM 图

Fig.2 TEM image of the product by microwave heating for 60 s (30 s + 30 s)

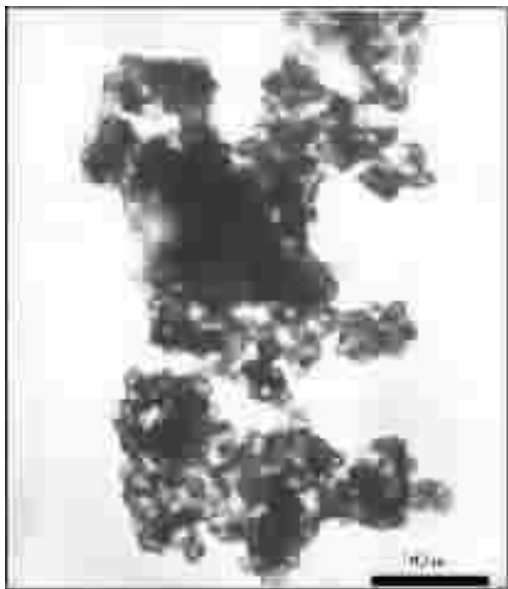


图 3 微波加热 90 s (30 s + 30 s + 30 s) 产物的 TEM 图

Fig.3 TEM image of the product by microwave heating for 90 s (30 s + 30 s + 30 s)

2.3 扫描电子显微分析

图 4 为微波加热 60 s 产物的 SEM 图。从图中可以看出,产物为较均匀的球形粒子。由于粒子直径较小,表面能较高,所以较易团聚,且球形粒子也是由更小的粒子团聚而成。

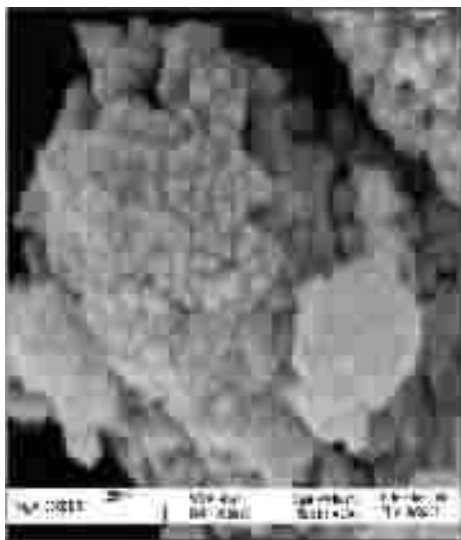


图4 微波加热 60 s(30 s+30 s)产物的 SEM 图

Fig.4 SEM image of the product by microwave heating for 60 s (30 s+30 s)

2.4 其他实验

上面的实验中,90 s 的样品是通过 30 s+30 s+30 s 的加热方式得到的。此外,我们用 45 s+45 s 的加热方式也得到了 CdS 纳米粒子,其 XRD 如图 1(d) 所示。与图 1(b)和(c)相比,在 26.5° 左右分别多了两个较为明显的峰,通过 PDF 卡对照,可知其为六方相的 CdS。根据 Scherrer 公式计算出其粒径大约为 3.5 nm。产物的 TEM 如图 5 所示,根据统计,其直径大约为 3~4 nm。

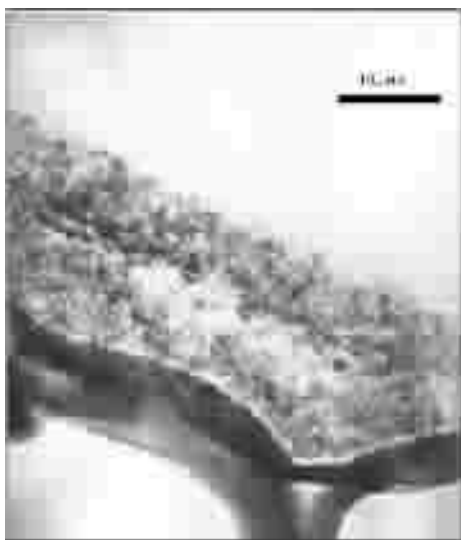


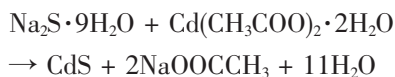
图5 微波加热 90 s(45 s+45 s)产物的 TEM 图

Fig.5 TEM image of the product by microwave heating for 90 s (45 s+45 s)

从结果的比较中可见,连续加热时间较长,对于 CdS 粒子的粒径影响不大,但导致了 CdS 由立方相变为六方相,这是由于大多数硫化物在微波频率段有较大的介电常数,具有较快的升温速率,而立方相硫化镉通过加热作用可变为六方相,所以采用微波连续加热时间较长的方式,有利于六方相硫化镉的形成。

2.5 机理初步探讨

在本文中,三种物质经混合研磨及微波加热后即得到了红棕色产物,我们认为发生了以下反应:



与液相反应不同,固相反应的发生开始于反应物分子的接触、扩散。一般来说,它要经历扩散—反应—形核—长大四个阶段^[8]。聚乙二醇 400(PEG400) 的加入,可能会包附在生成的 CdS 粒子晶核的周围,在一定程度上阻碍了晶核的生长,从而导致形成的 CdS 纳米粒子粒径较小。

同时,由于微波可直接穿透样品,且 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水在固相合成中能有效吸收微波能量,里外同时加热,瞬时可达一定温度。与传统的加热方式相比,微波加热可使晶核的形成和晶体的生长都比较均匀。此外,在液相中,成核和晶粒生长受溶液中局部温度不均匀的影响,经常导致所得晶体的粒径分布较宽。而微波加热时反应系统受热均匀,得到 CdS 纳米粒子的粒径分布较窄。

微波固相合成纳米粒子更为详尽的机理尚有待进一步探讨。

3 结 论

在表面活性剂 PEG400 存在下,通过不同时间的微波加热固相反应制备出了粒径较均匀的 CdS 纳米粒子,并通过控制微波加热过程,可以改变 CdS 的晶型,提供了一种简便有效的制备 CdS 的方法,相信这种方法可以扩展到其它硫化物或氧化物纳米粒子的制备。

参考文献:

- [1] Hu K, Brust M, Bard A. *J. Chem. Mater.*, **1998**,**10**(4):1160~1165
- [2] Weller H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**,**32**(1):41~53

- [3] Ludolph B, Malik M A, O'Brien P. *Chem. Commun.*, **1998**, (17):1849~1850
- [4] Herron N, Wang Y, Eckert H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112** (4):1322~1326
- [5] Liu Z, Wang Z, Chen W. *Solid State Commun.*, **1996**, **100** (12):841~843
- [6] Wang W Z, Liu Z H., Zheng C L. *Mater. Lett.*, **2003**, **57**(18): 2755~2760
- [7] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), ZHANG Hui (张 慧). *Huaxue Tongbao(Chinese J. Chem.)*, **1998**, **2**:35~37
- [8] ZHOU Yi-Ming (周益明), XIN Xin-Quan (忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(3):273~292
- [9] Kaito C, Saito Y, Fujita K. *J. Cryst. Growth*, **1989**, **94**(4):967~977
- [10] ZHONG Guo-Qing (钟国清), ZENG Ren-Quan (曾仁权). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(8): 849~853