

CdS 纳米粒子的水热微乳法制备

臧金鑫 赵高凌* 韩高荣

(浙江大学材料系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

关键词: CdS 纳米粒子; 微乳液; 水热法

中图分类号: O612.6; TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0917-04

Preparation of CdS Nanoparticles by Hydrothermal Method in Microemulsion

ZANG Jin-Xin ZHAO Gao-Ling* HAN Gao-Rong

(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: The CdS nanoparticles with good crystallinity were prepared by hydrothermal method in microemulsion composed of poly oxyethylene lauryl ether/water/ cyclohexane/butanol. The structure and the size of the nanoparticles were analyzed by TEM and XRD. The UV-Vis optical absorption of the samples was also investigated. The results show that hydrothermal treatment is an effective method to prepare CdS nanoparticles of hexagonal structure at low temperature. The particles were in dimensional uniformity. The diameter of the nanoparticles decreased with the increase of the molar ratio of water to surfactant. The minimum diameter of the nanoparticles prepared in this work was 10 nm. Obvious blue-shift were observed in the UV-Vis absorption.

Key words: CdS nanoparticles; microemulsion; hydrothermal method

0 引 言

CdS 是一种重要的 II-VI 族半导体, 其独特的光电化学性能引起人们的广泛关注, 而其性能与晶粒尺寸、晶体结构等密切相关, 因而 CdS 的纳米结构的研究备受关注^[1-3]。目前, 制备 CdS 纳米粒子的主要方法有溶剂热法^[4], 化学浴沉积法^[5], 微乳液法^[6]等。

微乳液是合成球形纳米粒子的良好介质, 具有实验装置简单, 操作方便, 应用领域广并且有可控制微粒的粒度等优点^[7]。但其在室温条件下合成的 CdS 粒子的结晶性较差, 严重影响其光电性能。Gan 和 Liu 等^[8]曾在 NP5-NP9/PE/SOL 微乳液中, 在室温及

水热条件下合成 ZnS:Mn 发光纳米材料, 来提高在微乳液中制备的纳米粒子在光致发光性能方面, Zhang 等^[9]同样在水热微乳体系中合成了 CdS 的纳米棒。但是, 据笔者所知, 目前未见有在水热微乳体系合成 CdS 纳米粒子的报道。本研究以月桂醇聚氧乙烯醚/水/环己烷/正丁醇四元微乳液为介质, 在水热条件下合成了 CdS 纳米粒子, 并对其结晶性能及光学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验中所有试剂均为分析纯。月桂醇聚氧乙烯醚(Sigma-Aldrich), 正丁醇、环己烷(杭州双林化学试

收稿日期: 2005-11-14。收修改稿日期: 2005-12-30。

国家自然科学基金项目(No.50372060), 863 项目(No.2004AA32G040)资助。

*通讯联系人。E-mail: glzhao@zju.edu.cn

第一作者: 臧金鑫, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 太阳能电池。

剂厂), $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (上海亨新化学试剂厂), 硫脲(宁波化学试剂厂), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (上海宣冶化工厂)。

称取 5 mmol 月桂醇聚氧乙烯醚(约 6.0 g), 水浴加热使其熔化, 分别加入 10 mL 正丁醇和 25 mL 环己烷, 另称取 2 mmol $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (约 0.62 g), 6 mmol 硫脲(约 0.44 g), 加入到上述溶液中, 强力搅拌使其溶解, 加入去离子水, 形成水与表面活性剂的物质的量的比(以下用 r 表示)的微乳液, 具体数值见表 1。然后将微乳液倒入反应釜中在 120 °C 反应 8 h。将反应产物用乙醇反复清洗, 以清除多余的表面活性剂, 将产物在 60 °C 真空干燥 12 h, 得到亮黄色的粉末状样品。各样品的样品名和制备条件列于表 1 中, 另外, 作为比较, 在同样的介质条件下, 室温下制备了 $r=20$ 的 CdS 纳米粒子, 由于硫脲要在高温下才能分解, 在室温条件下, 采用了 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为硫源。

表 1 样品的样品名及制备条件

Table 1 Preparation parameters

Sample name	r	Reaction time / h	Reaction temperature / °C
a	10	8	120
b	15	8	120
c	20	8	120
d	25	8	120
e	20	—	25

1.2 样品表征

用 D/max 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ 06 nm}$), 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 研究了 CdS 纳米粒子的晶体结构、结晶性能和生长取向。将样品用乙醇分散, 在铜网上制样, 干燥后用 JEM200CX 型透射电子显微镜(工作电压: 160 kV)研究了 CdS 纳米粒子的形貌、固体外观和结晶状况。以乙醇为参照物, 用 Perkin-Lambda-20 型紫外-可见光度计测定了样品的乙醇溶液的紫外-可见吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 水热处理对 CdS 粒子结晶性能的影响

图 1 是样品 c 和 e 的 XRD 图, 图 2 是样品 a, b, c 和样品 d 的 XRD 图。从图 1 可以看出, 与样品 e 相比, 样品 c 的衍射峰更窄更强, 说明粒子的结晶性能有很大的提高。从图 2 可以看出, 样品 a, b, c, d 的衍射峰没有明显的差别, 皆为六方相, 且结晶性都较好。从图 2 中各个衍射峰来看, 样品 a, b, c, d 均为纯的六方晶相。值得一提的是, 本研究用水热微乳体系

在 120 °C 即合成了稳定的纯六方相的 CdS, 而用水热处理 CdS 非晶时, 160 °C 才开始从无定形转化为六方晶相, 到 240 °C 才基本完全转化^[10], 另有报道, 同样在水热微乳体系中, 在 130 °C 合成了六方相的 CdS 纳米棒晶^[9]。可见, 水热微乳法是一种有效的低温合成纯六方相 CdS 低维纳米材料的方法。

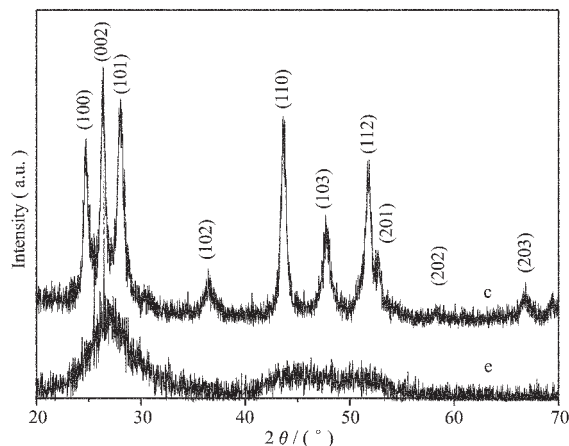


图 1 样品 c 和样品 e 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of sample c and e

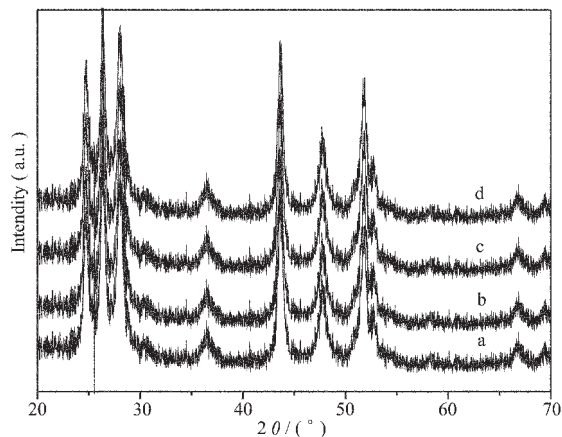


图 2 样品 a, b, c, d 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of sample a, b, c, and d

图 3 是不同 r 值的 CdS 样品的 TEM 照片。比较这些照片可以看出, 与样品 e 相比, 样品 a, b, c, d 的粒子形状较为规则, 而且随着 r 值的增加, 粒子的形状变得更为规则, 且粒子尺寸变小, 样品 d 的尺寸达到了 10 nm 以下。这是因为: 在本微乳体系中, 月桂醇聚氧乙烯醚是一种结构不对称的, 亲水基和亲油基分别位于两端的表面活性剂, 它的亲水基会相互靠拢, 包围水相, 而亲油基朝向油相溶剂, 形成微乳液, 中间的水核即反应所需的微小反应器^[11], 如图 4 所示。在本体系中, $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是溶于水的, 存在于水相中; 硫脲是溶于环己烷的, 存在于油相中。因而

在相同的量的条件下,水量大的体系中,水核中存在的 Cd^{2+} 浓度较小,从而生成的 CdS 粒子的尺寸较小。

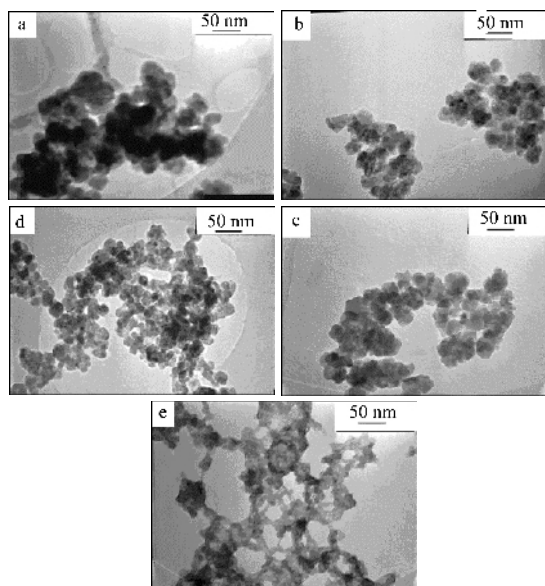


图3 样品 a,b,c,d,e 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of sample a, b, c, d and e

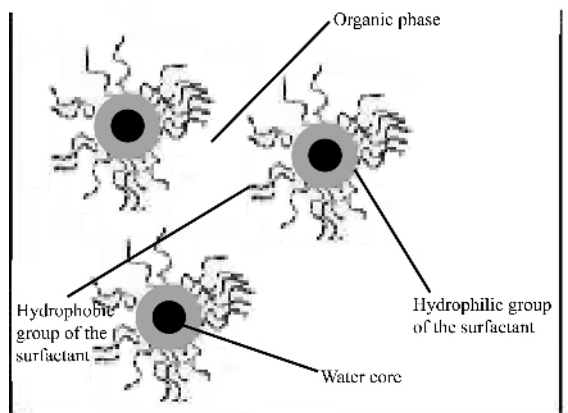


图4 反应示意图

Fig.4 Reaction schematics plan

2.2 水热处理对 CdS 光学性能的影响

图5是CdS粒子的紫外-可见吸收光谱。可以发现,与样品e相比,样品a,b,c,d的吸收峰发生了明显的蓝移,而且随着 r 值的增加,吸收边有规律的向短波方向移动,样品d的吸收边约为470 nm,相对于体材料的吸收边515 nm,蓝移量达到了45 nm。

蓝移的原因主要有两方面^[12]:一是纳米粒子的量子尺寸效应,由于颗粒尺寸下降导致能隙变宽,吸收带产生蓝移;二是基于表面效应,由于纳米粒子颗粒小,大的表面张力使晶格畸变,晶格常数变小,键长的缩短导致纳米微粒的键本征振动频率增大,使得吸收带蓝移。所以,纳米粒子的尺寸越小,蓝移就

越明显。

另外,与样品a,b,c,d相比,室温下制备的样品e的吸收峰很宽,这是因为:在室温条件下,合成的CdS纳米粒子,当镉离子溶解在油包水的液滴中时,含硫离子水相液滴与其碰撞发生反应时,产生的粒子结晶性相当低,而且由于碰撞反应的不均匀性,生成的纳米晶体的晶粒分布很宽^[13]。

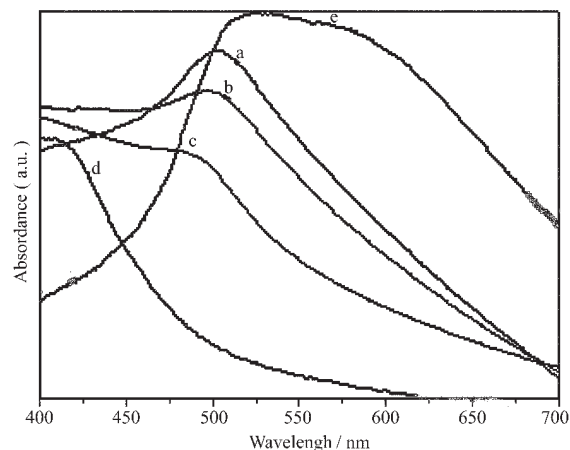


图5 CdS 粒子的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 UV-VIS Absorption Spectra of CdS nanoparticles

3 结 论

用水热微乳法,在120℃条件下,制备了粒径分布均匀的CdS纳米颗粒。研究表明,水热处理能有效的提高CdS纳米颗粒的结晶性能,制得的CdS纳米颗粒为纯的六方晶体;随着水与表面活性剂的摩尔比的增加,颗粒粒径变小,在本研究范围内,最小可达10 nm左右;随着颗粒尺寸的减小,CdS的光吸收边逐渐蓝移。

参考文献:

- [1] Wang Y, Herron N. *J. Phys. Chem.*, **1991**,**95**(2):525~532
- [2] Yang Y, Huang J, Yang B, et al. *Syn. Met.*, **1997**,**91**:347~349
- [3] Fendler J H, Meldrum F C. *Adv. Mater.*, **1995**,**7**:607~632
- [4] Yang J, Zeng J, Yu S, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:3259~3263
- [5] YAO Jian-Xi(姚建曦), ZHAO Gao-Ling(赵高凌), HAN Gao-Rong(韩高荣), *Zhejiang Daxue Xuebao(Journal of Zhejiang University)*, **2003**,**4**:450~454
- [6] Khiew P S, Huang N H, Radiman S. *Mater. Letters*, **2004**, **58**:516~521

- [7] Tojo C, Blanco M C, Ricadulla F, et al. *Langmuir*, **1997**,**13**: 1970~1977
- [8] Gan L M, Liu B. *Langmuir*, **1997**,**13**:6427~6431
- [9] ZHANG Peng(张 鹏), GAO Lian(高 濂). *Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorg. Mater.)*, **2003**,**4**:772~776
- [10] So W W, Jang J S, Rhee Y W, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2001**,**237**:136~141
- [11] Giustini M, Palazzo G, Colafemmina G, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**:3190~3198
- [12] ZHANG Li-De(张立德), MU Ji-Mei(牟季美). *Nanomaterial and Nanostructure*(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, **2001**.80
- [13] Klabunde K J, Translated by CHEN Jian-Feng(陈建峰), SHAO Lei(邵 磊), LIU Xiao-Lin(刘晓林). *Nanoscale Materials in Chemistry*(纳米材料化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.55