

单源前体合成水溶性的 CdS 和 ZnS 纳米晶

经 斌* 黄 怡 陈佑宁 杨瑞丽

(咸阳师范学院化学系, 咸阳 712000)

关键词: 纳米晶; 量子点; CdS; 单源前体

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0928-05

Synthesis of Water-soluble CdS and ZnS Nanocrystals by a Single Source Precursor

JING Bin* HUANG Yi CHEN You-Ning YANG Rui-Li

(Department of Chemistry, Xianyang Normal College, Xianyang, 712000)

Abstract: Water-soluble CdS nanocrystals were synthesized via hydrothermal approach by a single source precursor. The as-prepared CdS nanocrystals exhibit a strong quantum confined effect. TEM results show that the nanocrystals have a narrow size distribution. The CdS nanocrystals have a very slow nucleation and growth rate due to a very slow decomposition rate of 3-mercaptopropionic acid/cadmium complex. The CdS nanocrystal sizes can be well controlled by reaction time. The XRD result shows that the CdS nanocrystals have a hexagonal structure. The ZnS nanocrystals can also be prepared by a similar approach.

Key words: Nanocrystals; Quantum dots; CdS; single source precursor

0 引 言

量子点(Quantum Dots)一般指半径小于或接近玻尔激子半径的半导体纳米晶颗粒。和有机染料分子相比,无机半导体纳米晶的带隙宽度可通过简单地改变其物理尺寸而得到调节,从而能够实现纳米晶的不同能量发射,而且可产生色纯度较高的发射光,它们在发光二极管和生物荧光标记等应用方面是一类非常有前途的材料^[1-4]。在过去的 20 多年来,CdS 量子点是被研究得较多的一个 II-VI 族半导体纳米材料,因为 CdS 的带隙为 2.54 eV,通过改变 CdS 纳米晶的尺寸,CdS 量子点的发射可以从紫光到蓝光范围内调节,而且 CdS 纳米晶作为一个直接带隙的半导体材料,容易获得较高的光致发光效率。因此,对合成 CdS 纳米晶的方法有大量的研究,例

如均相沉淀法^[5]、反相胶束法^[6]、水热法^[7]、溶剂热法^[8]、两相法^[9]、金属有机方法^[10]以及它的改进方法^[11]等。另外,用单源前体来合成 CdS 纳米晶已经有一些文献报道,但是这些单源前体的方法大多用于合成油溶性的 CdS^[12]以及 CdSe^[13]纳米晶,而合成水溶性 CdS 纳米晶的报道则较少。一般而言,高温有机相合成的 CdS 纳米晶往往具有较高的发光效率和较好的结晶性,但是水溶性的半导体纳米晶的合成同样非常重要,因为很多的应用领域需要利用水溶性的纳米晶,例如,生物标记、催化和传感器等领域。

由于水溶性的半导体纳米晶有着重要的应用前景,因此,这些水溶性半导体纳米晶的合成吸引了众多材料科学家的注意。其中,水溶性 CdTe 纳米晶的合成是相对成功的。1993 年,Rajh 等^[14]使用硫甘油

收稿日期:2007-01-29。收修改稿日期:2007-03-30。

咸阳师范学院专项科研基金资助项目(批准号:SYK225)。

*通讯联系人。E-mail:jingbin2006@163.com

第一作者:经 斌,男,27 岁,助教;研究方向:无机材料化学。

作为保护剂,使用 CdSO_4 和 NaHTe 作为前驱体制备了较窄尺寸分布的 CdTe 纳米晶,其荧光量子产率随着纳米粒子尺寸的降低而增加,粒径尺寸为 2 nm 的荧光量子产率达到了 20%。Weller 小组^[15,16]采用类似的方法,选择 NaHTe 为原料,用碱对体系水溶液的 pH 值进行调节,并通过选择不同回流时间制备了不同尺寸的纳米晶。2003 年,杨柏等^[17]在室温下使用氯化镉和 NaHTe 作为前驱体,硫醇作为保护剂、水溶液 pH 值为 9.0 的条件下反应生成 CdTe 纳米晶,然后将这些纳米晶装入高压釜,在 160~180 °C 的温度下加热不同的时间,制得了不同尺寸的 CdTe 纳米晶,其荧光量子产率大大提高,最高值可超过 30%,而且其尺寸可通过改变加热时间而得到控制。上述文献报道的方法中,首先生成的是 CdTe 纳米晶,开始合成的 CdTe 纳米晶并没有发光,然后再经过加热回流反应, CdTe 纳米晶的发光才出现,最终的 CdTe 纳米晶都能获得一个较高的发光量子产率,有文献指出^[18], CdTe 纳米晶的发光是由于在回流过程中形成 CdTe/CdS 核壳结构纳米晶所致,而由于 CdS 壳对 CdTe 核有很强的量子限域效应,能获得较高的发光量子产率。这使我们意识到可以利用单源前体(水溶性的硫醇镉的络合物)来合成水溶性的 CdS 纳米晶。

此外,在一些合成水溶性的 CdS 纳米晶的文献报道中^[19],其前体为 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$,而硫前体为硫脲或者硫化氢,配体为一些水溶性的硫醇,如硫甘油等,在加热的条件下硫脲能释放出 H_2S ,从而合成水溶性的 CdS 纳米晶。从合成 CdTe 纳米晶的文献中^[20],我们意识到硫的前体硫脲对于合成 CdS 纳米晶不是必需的。水溶性的硫醇在碱性加热的条件下也能释放出硫负离子,这样水溶性的硫醇既能作为硫源释放出硫负离子,同时也能作为配体来包覆合成的水溶性的 CdS 纳米晶。由于在加热时,水溶性硫醇释放出硫负离子的速率非常缓慢,因此, CdS 纳米晶的成核与生长速率也非常缓慢,从而我们能通过改变反应时间来控制纳米晶的尺寸大小。同样,类似的方法也能用来合成水溶性的 ZnS 纳米晶。

1 实验部分

1.1 试剂

二氯化镉和二氯化锌(A.R.级)为北京双环化学试剂厂产品。巯基丙酸(98%)为 Sigma-Aldrich 公司产品。以上试剂使用前未经进一步提纯。

1.2 仪器

紫外-可见分光光度计为日本岛津(Shimadzu)公司生产,型号为 UV-1700; 广角 X 射线衍射(WA-XRD) 通过西门子公司生产的 D-500 X 射线衍射仪来测量,测量广角衍射的步长为 0.1° ,铜靶($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$) 为辐射源; 透射电子显微镜(TEM) 是日本产的 JEM-2010 型显微镜,加速电压为 200 kV。

1.3 镉和锌单源前体的制备

将 5.0 mmol 的二氯化镉溶于 100 mL 去离子水中,在磁力搅拌的条件下,加入 12 mmol 的巯基丙酸,加入巯基丙酸后形成白色的巯基丙酸镉络合物沉淀,然后用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液以及去离子水一边稀释一边调节溶液的 pH 值为 10 左右,最终溶液的体积为 1000 mL,镉浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。锌的前体溶液的配制与镉类似。

1.4 CdS 纳米晶的合成与纯化

将 10 mL 的镉前体溶液加入一容量为 20 mL 的不锈钢高压釜的聚四氟乙烯(Teflon)衬里内,密封好高压釜后,放入 180 °C 的烘箱中反应 0.5~3 h 不等。反应到所需的时间后,取出高压釜用自来水快速冷却。将 20 mL 的异丙醇加入到 CdS 纳米晶的母液中,使纳米晶沉淀,离心后,倒掉上层清液,然后加入一定量的水使纳米晶再次分散到水中。

1.5 纳米晶的表征

对制备的 CdS 纳米晶不作任何尺寸分级处理,将纯化后的 CdS 纳米晶的水溶液用于紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、广角 X-射线衍射(WA-XRD)以及透射电子显微镜(TEM)的测试。X-射线样品通过滴一点浓的纳米晶的水溶液到载波片上晾干即可。TEM 样品通过滴一滴极稀的纳米晶的水溶液到 37 μm (400 目)炭膜覆盖的铜网上晾干即可。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收谱监测 CdS 纳米晶的成核与生长过程

图 1 显示了用紫外-可见吸收光谱监测 CdS 纳米晶的成核与生长过程。当反应时间为 30 min 时,未观测到 CdS 纳米晶的特征吸收峰,说明反应并没有发生。而当反应时间为 50 min 时,在 398 nm 处出现了一个非常明显的 CdS 纳米晶的第一激子吸收峰,暗示这时已经形成了 CdS 纳米晶,根据 Peng 的文献计算^[21]:

$$D = -6.6521 \times 10^{-8} \lambda^3 + 1.9557 \times 10^{-4} \lambda^2 - 9.2352 \times 10^{-2} \lambda + 13.29$$

式中, $D(\text{nm})$ 代表纳米晶样品的直径, $\lambda(\text{nm})$ 代表紫外-可见吸收光谱中第一激子吸收峰的峰位, 此时 CdS 纳米晶的粒径约为 3.3 nm。随着反应时间的增加, CdS 纳米晶的第一激子吸收峰逐渐红移, 说明纳米晶的尺寸随着反应时间逐渐增大, 表现出明显的量子尺寸效应。而当反应增加到 180 min 时, 纳米晶此时的第一激子吸收峰已经变得不明显了, 其吸收带边为 520 nm, 已经接近本体 CdS 的吸收带边 (524 nm), 通过计算, 此时的 CdS 纳米晶的尺寸约为 5.7 nm。这一尺寸已经接近 CdS 的玻尔激子直径 (6.0 nm)。

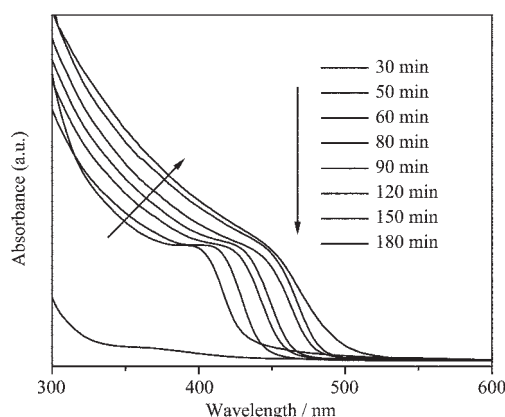
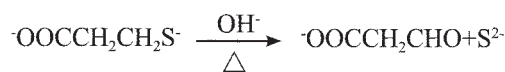


图 1 在 180 °C 下, 通过单源前体合成的水溶性的 CdS 纳米晶的紫外-可见吸收光谱图。

Fig.1 Temporal evolution of UV-Vis absorption spectra of water-soluble CdS nanocrystals synthesized by a single source precursor at 180 °C.

从图 1 中我们发现当反应时间从 50 min 到 180 min 时, 纳米晶的尺寸从 3.3 nm 增加到 5.7 nm, 说明纳米晶的生长速率非常缓慢, 这主要由巯基丙

酸在高温下分解释放出的硫负离子的速率决定的。从文献的报道来看, 巯基丙酸在高温碱性的条件下, 能释放出硫负离子, 同时生成一个醛基。示意图 1 给出了巯基丙酸在高温碱性的条件下释放出硫负离子



Scheme 1 A reported mechanism to release S^{2-} at high temperature

的可能机理^[20]。

与发光的 CdTe/CdS 核壳结构纳米晶不同, 我们并没有观测到巯基丙酸包覆的水溶性 CdS 纳米晶发光现象, 这与大多数文献报道的水溶性硫醇包覆的 CdS、CdSe 和 CdTe 纳米晶不发光是一致的。因为, 水溶性的硫醇通常造成半导体纳米晶的的荧光淬灭。为了使水溶性硫醇包覆的 CdS、CdSe 或者 CdTe 纳米晶发光, 必须在上述纳米晶的外面生长一层 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、ZnS 或 CdS 壳。

2.2 CdS 纳米晶的结构表征

除了对 CdS 纳米晶的成核与生长过程进行吸收光谱监测外, 我们还利用透射电镜对 CdS 纳米晶的生长过程进行了监测。图 2 给出了 4 个在不同反应时间下合成的 CdS 纳米晶的透射电镜照片。照片 a, b, c, d 的反应时间分别为 90, 120, 150 和 180 min。通过透射电镜照片测量其粒径分别为 4.4, 4.8, 5.2 和 5.8 nm, 说明我们可以通过反应时间来控制纳米晶的尺寸大小。这些通过透射电镜测量获得的尺寸与通过用第一激子吸收峰计算获得的尺寸非常接近的。从图 2 的透射电镜照片上, 我们发现所合成的 CdS 纳米晶发生了一些局部的团聚, 这主要是因为我们合成得到的 CdS 纳米晶被巯基丙酸包覆, 纳米晶表现出很强的亲水性, 在水中能很好的

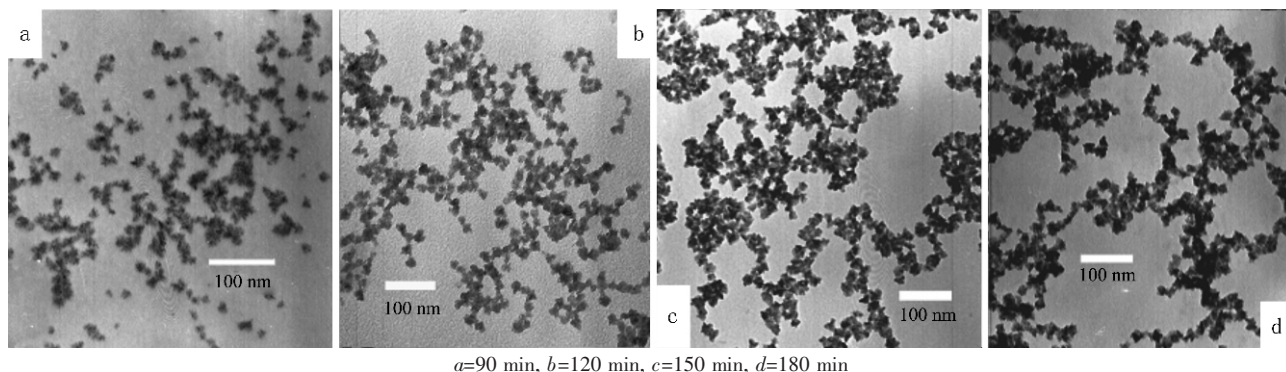
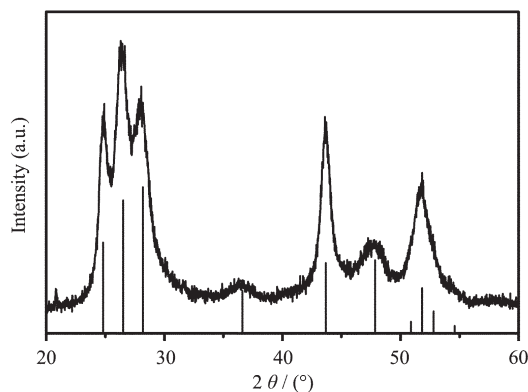


图 2 不同反应时间下的 CdS 纳米晶的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of CdS nanocrystals with different reaction times

分散,而碳膜覆盖的铜网则是疏水的,这样,当制备 CdS 纳米晶的 TEM 样品时,CdS 纳米晶的水溶液在铜网上不能很好的铺展开,纳米晶也就不能很好的在铜网上进行自组装,从而出现了一些局部堆积的现象。此外,所合成的 4 个纳米晶样品都展现了一个较窄的尺寸分布。所合成的 CdS 纳米晶在水中有着很好的稳定性和溶解性,在水中放置 3 个月而没有发生任何降解沉淀。

图 3 显示了所合成的 CdS 纳米晶的广角 X 射线衍射(WA-XRD)图。CdS 纳米晶的衍射图与标准的 CdS 六方晶型的衍射图匹配得很好(JCPDS card, File No. 41-1049)。在衍射图上,没有发现其他不纯物质的衍射峰,说明所合成的 CdS 纳米晶具有一个很纯的相结构。其中,CdS 纳米晶的衍射峰的宽度较宽,说明纳米晶的尺寸较小。一般而言,通过高温有机相的方法合成的 CdS 纳米晶通常具有六方纤锌矿结构,而通过低温水相方法合成的 CdS 纳米晶则具有立方闪锌矿结构,在本文中,由于我们采用了高温水热的方法来合成 CdS 纳米晶,其晶型为六方纤锌矿晶型。



Vertical lines indicate pure hexagonal CdS reflections

图 3 CdS 纳米晶的 X 射线衍射花样

Fig.3 XRD pattern of as-prepared CdS nanocrystals

为了证实巯基丙酸对 CdS 纳米晶的包覆,先加入异丙醇到 CdS 纳米晶的母液中,使 CdS 纳米晶沉淀,离心后,倒掉上层清液,加入少量的去离子水使纳米晶再次溶解,重复上面的纯化过程 2 次,以便完全除去游离的、未包覆的巯基丙酸。最后把纯化后的 CdS 纳米晶放入 40 °C 的烘箱中干燥,压片后进行红外吸收光谱表征。图 4 是纯化后的 CdS 纳米晶的红外吸收光谱图。从图中,在波数为 1 395、1 554 和 1 640 cm^{-1} 处,可以发现非常强的羧酸离子的红外吸收特征峰。由此可证实纯化后的 CdS 纳米晶样品中

确实存在巯基丙酸,从而使合成的 CdS 纳米晶样品能分散到水里。

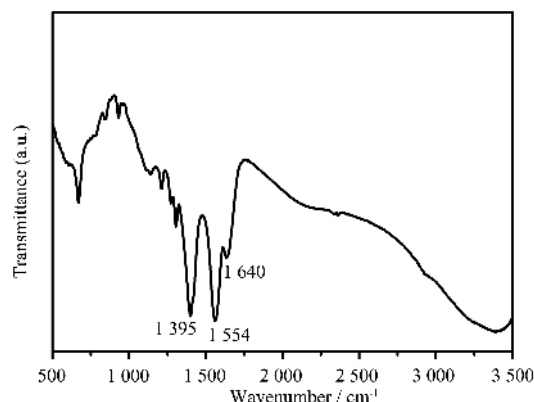


图 4 巯基丙酸包覆的 CdS 纳米晶的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectrum of 3-mercaptopropionic acid capped-CdS nanocrystals

2.3 ZnS 纳米晶的合成及电镜表征

图 5 是合成的 ZnS 纳米晶的透射电镜照片。所合成的 ZnS 纳米晶的平均粒径为 95 nm, 纳米晶有一个非常窄的尺寸分布。合成的 ZnS 纳米晶同样在水中能很好的分散并且有着非常好的稳定性。

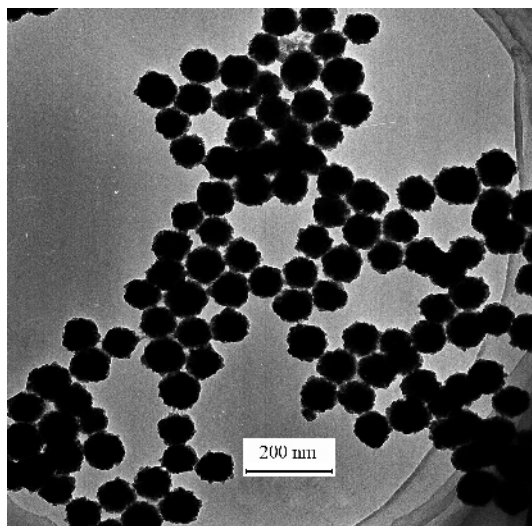


图 5 在 180 °C,通过单源前体合成的 ZnS 纳米晶的透射电镜照片

Fig.5 TEM image of ZnS nanocrystals made by a single source precursor at 180 °C

3 结 论

通过一种简单的单源前体方法,能够合成具有窄尺寸分布的 CdS 和 ZnS 纳米晶。所合成的 CdS 纳米晶表现出明显的量子尺寸效应,在水中能很好的分散,且能保持长时间的稳定。

参考文献:

- [1] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, **1994**,**370**: 354~357
- [2] Coe S, Woo W K, Bawendi M G, Bulovic V. *Nature*, **2002**,**420**: 800~803
- [3] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. *Science*, **1998**,**281**:2013~2016
- [4] Chan W C W, Nie S M. *Science*, **2000**,**281**:2016~2018
- [5] Rogach A L, Kornowski A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**: 3065~3069
- [6] Khomane R B, Manna A, Mandale A B, et al. *Langmuir*, **2002**, **18**:8237~8240
- [7] Liu Y F, Zhan J H, Ren M, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2001**,**36**: 1231~1236
- [8] Gautam U K, Seshadri R, Rao C N R. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **375**:560~564
- [9] Pan D C, Jiang S C, An L J, Jiang B Z. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**: 982~985
- [10] Murray C B, Norris D J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**: 8706~8715
- [11] Peng Z A, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:183~184
- [12] Lazell M, O'Brien P. *Chem. Commun.*, **1999**:2041~2042
- [13] Trindade T, O'Brien P. *Adv. Mater.*, **1996**,**8**:161~163
- [14] Rajh T, Micic O I, Nozik A J. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**:11999~12003
- [15] Gaponik N, Talapin D V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**: 7177~7185
- [16] Rogach A L, et al. *Ber. Bunsenges., Phys. Chem.*, **1996**,**100**: 1772~1778
- [17] Zhang H, Wang L P, Xiong H M, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**: 1712~1715
- [18] Borchert H, Talapin D V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**: 9662~9668
- [19] Vossmeier T, Katsikas L, Gienig M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**:7665~7673
- [20] Bao H B, Gong Y J, Li Z, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**: 3853~3859
- [21] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**: 2854~2860
- [22] Spahnel L, Haase M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**,**109**: 5649~5655