

生物分子辅助水热法合成树枝状硫化镉

赵荣祥^{*1} 李秀萍² 徐铸德³

(¹ 辽宁石油化工大学石油化工学院, 抚顺 113001)

(² 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 抚顺 113001)

(³ 浙江大学化学系物理化学研究所, 杭州 310027)

摘要: 以 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲作先驱物, L - α -丙氨酸作为修饰剂, 水热法合成了树枝状的硫化镉。采用 XRD、SEM 等表征手段对样品的相组成、形态、结构进行了考察。实验表明, 反应时间, 硫脲和 L - α -丙氨酸对样品的形貌具有重要影响; 随着时间的延长, 硫化镉的形貌由花状逐渐变成树枝状, 用硫代乙酰胺作为硫源或不加 L - α -丙氨酸时均不能得到树枝状的硫化镉。荧光性质的研究表明, 枝状硫化镉具有良好的荧光发光特性, 探讨了枝状硫化镉可能的形成机制。

关键词: 硫化镉; 树枝状; 水热法; 形成机制

中图分类号: O614.24²; TB38

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1434-04

Biomolecule-assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchical CdS Dendrites

ZHAO Rong-Xiang^{*1} LI Xiu-Ping² XU Zhu-De³

(¹College of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun, Liaoning 113001)

(²College of Chemistry & Material Science Engineering, Liaoning University of
Petroleum & Chemical Technology, Fushun, Liaoning 113001)

(³Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Large-scale hierarchical CdS dendrites were synthesized by hydrothermal treatment of $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ using thiourea as precursor, and L - α -Aminopropionic acid as surface modifier. The phase composition, morphology, and structure of CdS were examined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The results reveal that synthesized time, thiourea and L - α -Aminopropionic acid have influence on the morphology of CdS. With time prolonged, the morphology of CdS can be changed from flower to dendrites. The CdS with dendrites were not obtained using thioacetamide as a sulfur source or without L - α -Aminopropionic acid. Moreover, the fluorescence of CdS was also investigated, the research show that CdS with dendrites have good luminescence properties. The formation mechanism of CdS with dendrites was proposed.

Key words: cadmium sulfide; dendrites; hydrothermal method; formation mechanism

0 引言

生物分子, 作为构成生命体的基本单位, 具有独特的结构和迷人的自组装特性。这些特性使其成为在分子层面上设计和合成复杂结构的模板^[1]。近年

来, 利用生物分子制备纳米材料成为研究的热点。例如, 用不同的氨基酸作为修饰剂合成碱式碳酸镧^[2], 简单的生物分子辅助水热法合成硫化锑纳米线^[3]。用氨基乙酸作为修饰剂合成了 Fe_2O_3 的纳米线^[4]。磷脂辅助合成了金纳米粒子^[5], 氨基酸控制合成梭状

收稿日期: 2008-03-24。收修改稿日期: 2008-06-25。

国家自然科学基金(No.20171039)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zylhzrx@126.com

第一作者: 赵荣祥, 男, 35 岁, 讲师; 研究方向: 纳米材料。

的碲纳米管和纳米线^[6]。以天冬氨酸作为有机模板通过诱导过程来控制碳酸钙的结晶,形貌和尺寸^[7]。如何利用生物分子特殊的结构和功能合成纳米材料对于生物学、化学、材料学来说是一个十分重要的课题。

作为重要的半导体材料,硫化镉在光催化剂、气敏传感器、激光和红外探测器、太阳能电池、发光二极管和其它光学器件等领域具有广泛应用^[8]。目前,其制备方法主要有模板法、热蒸发法、化学溶液法等。化学合成法简单、有效,是合成硫化镉纳米材料应用较多的方法。最近,制备等级结构的纳米材料正在成为研究的热点。例如,带有枝杈的 Cu_2O ^[9],四角星形的 PbWO_4 微晶^[10],三维结构的 CaMoO_4 和 Sr-MoO_4 ^[11],哈密瓜形 Fe_2O_3 超结构^[12]。钱逸泰等^[13]采用生物分子辅助水热法在乙二醇和水的二元体系中制备了球状硫化镉。韩高荣等^[14]以聚乙二醇作为修饰剂合成了树枝状 CdS 。但到目前为止,还未见以氨基酸作为添加组分,采用水热法合成枝状 CdS 纳米结构的报道。在本工作中采用 L - α -丙氨酸作为修饰剂,以硫脲作为硫源水热法制备了花状和树枝状的 CdS 。研究了 L - α -丙氨酸和硫脲对 CdS 形貌的影响,对样品的荧光性质进行了研究,并对树枝状硫化镉可能的形成机制进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验所用化学试剂均为分析纯,为国药集团上海化学试剂有限公司生产。采用 X 射线衍射仪(D8 Advance Bruker 全自动衍射仪,功率为 $40\text{ kV} \times 40\text{ mA}$,选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406\text{ nm}$,采用连续扫描方式收集衍射数据,阶宽 0.02° ,步扫时间为 0.5 s)分析产物的物相组成及结构;采用扫描电子显微镜(SEM,AMRAY 1840,加速电压 15 kV)观察产物的形貌及分散情况;室温荧光光谱(F-2500 FL)(激发光波长为 395 nm ,激发狭缝宽度: 2.5 nm ,发射狭缝宽度: 2.5 nm)考察产物的光学性质。

1.2 硫化镉的合成

0.45 g 的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80 mL 去离子水中,加入 0.46 g 硫脲搅拌直到形成透明的溶液。取 0.089 g L - α -丙氨酸加入到上述溶液中,室温下搅拌 15 min 。然后加入到 100 mL 水热釜中,密封。在 200°C 下加热 12 h ,反应结束后,分离得到产物,洗去杂质, 80°C 下干燥 6 h 。对比实验,用硫代乙酰胺代替硫脲,其加入量为 0.46 g ,其他反应条件相同。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征

图 1 为样品的 XRD 图。所有衍射峰都与标准图(PDF.No 41-4019)一致,未发现其它杂质峰。经分析,所得产物属于硫化镉的六方晶相,其晶格常数为: $a=0.4119\text{ nm}$, $c=0.6723\text{ nm}$ 。

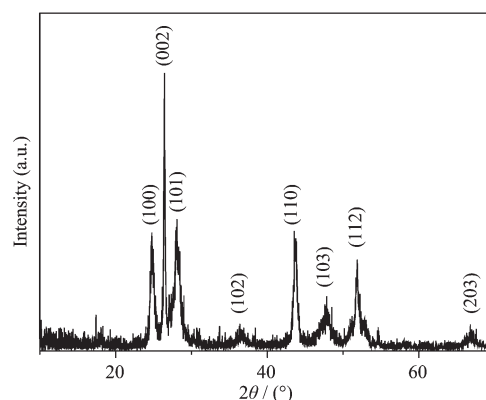
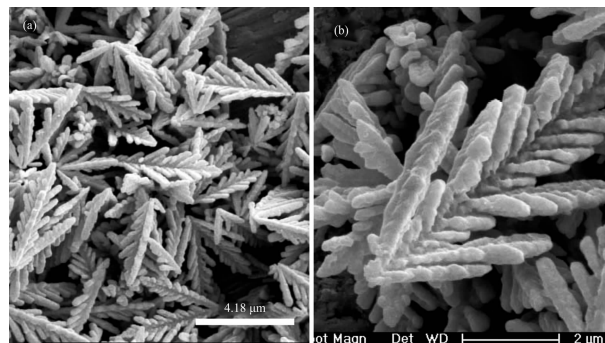


图 1 硫化镉的 XRD

Fig.1 XRD pattern of CdS

图 2 是样品的低倍 SEM 照片和个别枝状硫化镉的局部放大照片,其样品的制备条件是 0.45 g 的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.46 g 硫脲溶解于 80 mL 的去离子水中,在加入 0.089 g L - α -丙氨酸作为修饰剂的情况下, 200°C 下水热反应 12 h 。从图中可以看出,产物的形貌为树枝状,未见其它的形貌。枝状结构主干平均长度为 $4\sim6\text{ }\mu\text{m}$,从图 2(b)显示的枝状结构上可以看到整齐排列的枝杈,两排枝杈几乎成垂直分布。各个枝杈与主轴成一较小的角度顺次生长,枝杈的表面较为粗糙,呈现伸展的棒状结构,棒的长短不很一致。图 3 考察了反应时间对硫化镉形貌的影响,反应



(a) SEM image of CdS nanocrystals with dendrites structure;
(b) high-magnification SEM image of CdS nanocrystals with dendrites structure

图 2 硫化镉的 SEM

Fig.2 SEM images of CdS

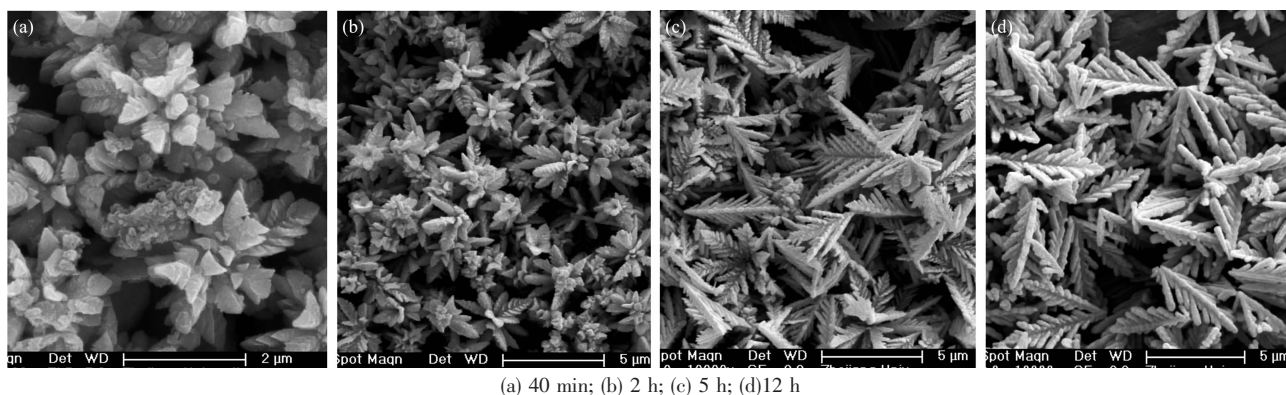


图 3 不同反应时间硫化镉形貌变化

Fig.3 Shape-evolution process under different reaction times

时间分别定为 40 min、2 h、5 h、12 h,其他反应条件不变。当反应时间为 40 min 时,发现有枝杈状形貌形成,但是其表面较为粗糙,处于无序向有序结构转变的过渡状态。反应时间为 2 h 时,硫化镉的形貌为花状结构。这种花状结构是由一些单独的叶片构成的,从图 3(b)中可以看到绝大多数叶片组成了完整的花状,少数尚未完全伸展形成花朵状。在花的叶片上可以看到有叶脉形成。图 3(c)是反应时间为 5 h 时的硫化镉形貌,可清晰看到形成了树枝状的硫化镉,表明在图 3(b)所呈现的叶片上长出了枝状结构,从图中可见存在着较多的单独分枝。可能是由于花状物的叶片分裂造成的。图 3(d)是反应时间为 12 h 时硫化镉的形貌,同反应时间为 5 h 时的形貌相比,树枝状形貌更加明显,未见到前面的花状结构。从图 3(d)可以看到这些枝状结构呈现有序分布,棒状结构的一端较尖。

图 4 显示了修饰剂和硫源对硫化镉形貌的影响,如图 4(a)所示,不加 *L*-α-丙氨酸时,样品的形貌也有类似枝状结构,但枝状结构不如图 2 所示明显

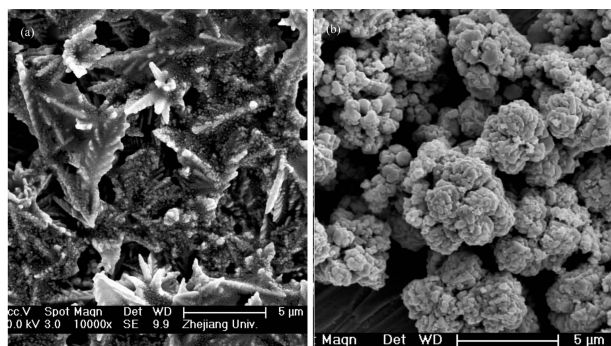
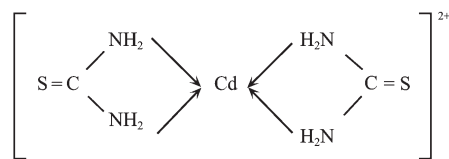
(a) without *L*-α-Aminopropionic acid; (b) with thioacetamide

图 4 修饰剂和硫源对硫化镉形貌的影响

Fig.4 Effect of surface modifier and sulfur sources on morphology of CdS

且有团聚现象发生,可见氨基酸对形成高质量的枝状硫化镉具有重要作用。而当用硫代乙酰胺代替硫脲作硫源时,产物的形貌发生了较大变化,得到了团聚在一起的粒状结构。根据文献^[14]报道,枝状结构的形成不仅与硫化镉的各向异性性质有关,还决定于硫脲与镉离子形成的特殊配位形式。硫脲与镉离子形成的配体结构如下:



由于该结构较牢固的配位作用使得硫化镉的结晶过程延长,这是形成等级结构硫化镉的原因之一。

2.2 枝状硫化镉的形成机制

目前,枝状硫化镉的生长机制还不十分清楚。一般认为,枝状结构的形成是由于溶液中的热力学平衡遭到破坏,这种不平衡的状况在加有配位剂和表面活性剂的水热过程中容易达到。因此配位软模理论 and 选择性吸附理论被广泛用来解释晶体的生长机制^[15]。本工作中,镉离子很容易和硫脲形成牢固的配位体,在水热体系中由于高温的影响,配位体缓慢地释放出镉离子和硫离子,使得反应体系中的镉离子和硫离子保持相对的稳定,这有利于硫化镉的各向异性生长。另一方面这种配位体可能定向吸附在晶核的某一晶面上,促进了硫化镉等级结构的形成。在这一进程中 *L*-α-丙氨酸可能对硫化镉的结晶过程起到了辅助的调节作用,文献^[16]认为,酸性蛋白能够显著制约晶体的生长或者改变晶体的生长习性。由于氨基酸在某一晶面上的选择性吸附显著提高了晶面的生长速度,所以在合成硫化镉时,丙氨酸的引

入导致了晶体的自组装行为并最终促进了枝状结构的形成^[17]。从反应的进程来看,枝状硫化镉的形成是硫脲和氨基酸共同作用的结果。硫脲和氨基酸在晶面上的吸附可能存在一定的竞争关系,从图3反应时间对硫化镉形貌的影响可以看出,枝状硫化镉的形成有一个渐进的过程,首先形成的是花状结构,此后随着时间的推移才形成树枝状硫化镉。我们推测,反应初期硫脲和镉离子的配位体在反应体系中占有主导地位,随着配位体的分解,氨基酸对结晶过程的影响才逐渐显现出来,并导致了树枝状硫化镉的形成。深入的生长机制还有待进一步研究。

2.3 枝状硫化镉的荧光性质

图5反映了硫化镉的荧光性质,图中a和b分别为加入L- α -丙氨酸和未加L- α -丙氨酸时得到的荧光光谱图。图5a在534、595和638 nm处存在发射峰,而图5b只在534 nm和595 nm处存在发射峰。一般认为,534 nm处的发射峰属于带隙发射,是由于电子-空穴对复合引起的,对于处于575~675 nm的发射峰文献^[18]认为是由于表面结构缺陷造成的。图5a上638 nm处的尖峰是由于加入L- α -丙氨酸硫化镉形貌改变造成的,表明枝状硫化镉具有特殊的荧光发光现象。

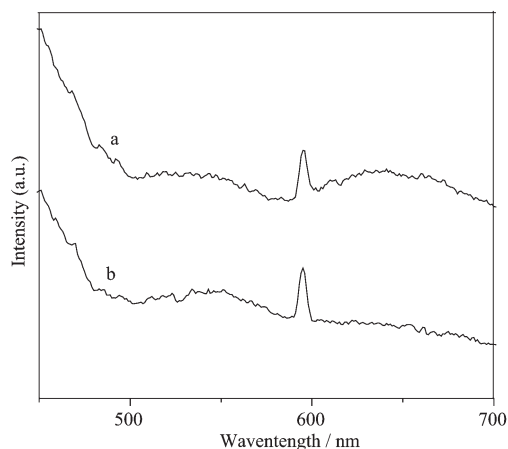


图5 硫化镉样品的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of CdS

3 结 论

采用L- α -丙氨酸作为修饰剂,以硫脲作为硫源水热法制备了花状和树枝状的CdS。研究了L- α -丙氨酸和硫脲对于CdS形貌的影响,实验表明,不使

用L- α -丙氨酸和用硫代乙酰胺作为硫源都得不到树枝状的硫化镉,硫化镉的荧光性质研究表明,枝状硫化镉具有特殊的荧光发光性质。硫脲和镉离子的特殊配位形式和L- α -氨基酸对硫化镉晶体生长的调节作用是形成枝状硫化镉的重要因素。

参考文献:

- [1] Chen X Y, Zhang Z J, Qiu Z G, et al. *Solid State Commun.*, **2006**,**140**:267~269
- [2] Zhao D L, Yang Q, Han Z H, et al. *Solid State Sci.*, **2008**, **10**(1):31~39
- [3] Chen X Y, Zhang X F, Shi Cheng W S, et al. *Solid State Commun.*, **2005**,**134**:613~615
- [4] Chen X Y, Zhang Z J, Qiu Z G, et al. *Solid State Commun.*, **2006**,**140**:267~269
- [5] He P, Zhu X Y. *Mater. Res. Bull.*, **2007**,**42**:1310~1315
- [6] He Z B, Yu S H, Zhu J P. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(11):275~2787
- [7] Tong H, Ma W T, Wang L L. *Biomaterials*, **2004**,**25**:3923~3929
- [8] Ma X C, Xu F, Liu Y K, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**,**40**: 2180~2188
- [9] (a)Siegfried M J, Choi K S. *Angew. Chem.*, **2005**,**117** (21): 3282~3287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**(21):3218~3223;
(b)Siegfried M J, Choi K S. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(19):1743~1746
- [10]Liu B, Yu S H, Li L J, et al. *Angew. Chem.*, **2004**,**116**(36): 4849~4854
- [11]Gong Q, Qian X F, Ma X D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**(8):1821~1825
- [12]Zhu L P, Xiao H M, Fu S Y. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**(2): 177~182
- [13]Xiong S L, Xi B J, Wang C M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**,**13** (11):3076~3081.
- [14]Wang Q Q, Gang X, Han G R. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6** (8):1776~1780
- [15]Chen M, Kim Y N, Li C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8** (2):629~634
- [16]Xu G F, Yao N, Aksay I A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**: 11977~11985
- [17]Yu J G, Zhao X F, Liu S F, et al. *Appl. Phys. A*, **2007**,**87**: 113~120
- [18]Thiruvengadathan R, Regev O. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:3281~3287