

CdS 纳米粒子制备的研究

莫笑萍 王世昌*

(天津大学化工学院化学工程研究所 天津 300072)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了 CdS 纳米粒子, 研究了其生长过程及反应条件对 CdS 纳米粒子粒径及稳定性的影响。结果表明, 反应温度升高会导致粒度均一性下降; 在一定范围内, HSCH_2COOH 用量对粒径几乎没有影响; 溶液的 pH 升高, 粒子长大, 稳定性提高。

关键词 CdS 纳米粒子 制备

Study on the Preparation of CdS Nanoparticles

Mo Xiaoping, Wang Shichang

(Chemical Engineering Research Center, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract CdS nanoparticles were prepared by sol-gel method. The growth process of CdS nanoparticles and the factors which determining the size and stability of the particles were studied. The particle size distribution is getting broad as the reaction temperature increases. The size of the nanoparticles was only slightly affected by the concentration of HSCH_2COOH in certain range. As the pH increases, the CdS nanoparticles become larger and more stable.

Key words Cadmium sulfide, Nanoparticle, Preparation

半导体纳米粒子具有许多既不同于单个原子又不同于体材料的特性, 有显著的量子效应、非线性光学行为、异常的发光性能等, 在超高速光运算、光通信及显示器等方面有着广阔的应用前景, 倍受人们的关注^[1~3]。

CdS 纳米粒子具有优异的发光、光电转化性能, 引起了广大学者的注意。近年来, 有关 CdS 纳米粒子制备及性质的研究报导很多^[4~7], 但制备出稳定、单分散的 CdS 纳米粒子, 仍是一个挑战。本文采用溶胶-凝胶法, 以 HSCH_2COOH 作为稳定剂^[8]制备了稳定、尺寸均一的 CdS 纳米粒子, 并研究了各种反应条件对粒子尺寸及稳定性的影响。

1 实验方法

实验所用试剂均为分析纯, 所用水为多效蒸馏水。将适量的 $2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的 HSCH_2COOH 水溶液加入到 $50 \text{mL } 10^{-3} \text{mol/L}$ CdCl_2 水溶液中, 溶液的 pH 用 1mol/L NaOH 进行调节。将所得的溶液在一定的温度下, 搅拌 0.5h, 再快速注入 10^{-3}mol/L Na_2S 水溶液 40mL, 继续搅拌, 反应一段时间, 得到含有稳定的 CdS 纳米粒子的溶液。

UV-Vis 吸收光谱用 HP8453E 型紫外-可见分光光度计测定, 参比液为多效蒸馏水。电子衍射图由 JEX-100CX II 型透射电子显微镜测得。

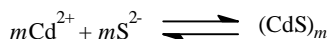
莫笑萍 女, 27 岁, 博士生, 现从事半导体纳米材料的制备及性能的研究。 *联系人

2002-02-03 收稿, 2002-05-09 修回

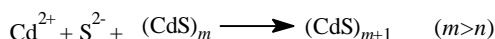
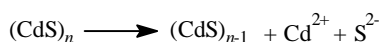
2 结果与讨论

2.1 CdS 纳米粒子的生长过程

图 1 是 CdS 纳米粒子的 UV-Vis 吸收光谱随时间的变化。由图可以看出, Na_2S 加入后, 在 324nm 处立即出现一个明显吸收峰, 随着时间的推移, 该峰渐渐消失, 在 363nm 处出现一个新的吸收峰, 且整个谱图发生了红移。根据半导体纳米粒子的量子效应及 Brus 有效质量模型^[9]知, CdS 纳米粒子的成长过程是这样的: Na_2S 溶液加入后, 立即发生如下反应



形成大量的微小晶核(吸收峰在 324nm 处)和极少量较大晶核(量少检测不出), 小晶核的溶解度比大晶核大, 所以不稳定, 随着时间的推移而溶解, 溶解出的离子重结晶于大晶核上, 即发生如下反应



故出现了大晶核长大成纳米粒子(吸收峰在 363nm 处), 小晶核溶解消失。这是一个 Ostwald 熟化过程。

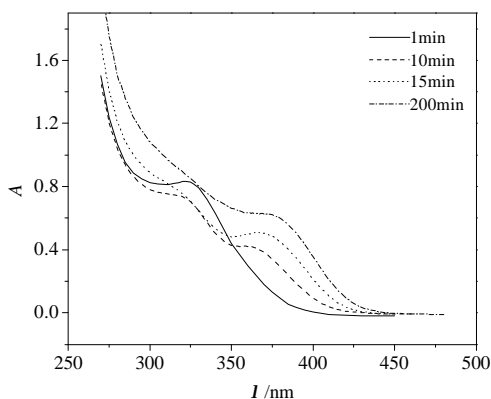


图 1 CdS 纳米粒子的 UV-Vis 吸收光谱随时间的变化

Fig.1 Time dependence of some representative UV-Vis spectra of CdS nanoparticles

2.2 温度对 CdS 纳米粒子粒度的影响

图 2 是在不同反应温度下所制备 CdS 纳米粒子的 UV-Vis 吸收光谱。从图中可以看到吸收峰 λ_{\max} 基本都位于 361nm 处, 相对于体材料的 490nm 发生了明显的蓝移。这证明了 CdS 纳米粒子的生成, 由 Brus 公式计算出其粒径为 2.7nm。由图还可看到, 随着反应温度的升高, λ_{\max} 的值保持不变(见插图 a), 这说明主体粒子的粒径没有变化。但随温度的升高, 吸收光谱的吸收边 λ_{\min} 发生红移(见插图 b), λ_{\max} 处的吸光度 A_{\max} 呈下降趋势(见插图 c), 吸收峰的尖锐程度下降, 这是由于高温下有少量较大纳米粒子生成, 而使小粒子数目减少, 粒度宽化所致。以上现象说明, 在低温下反应生成的 CdS 纳米粒子的尺寸均一性较好。由 UV-Vis 吸收光谱的吸收峰尖锐程度估算出 23.5℃ 下制备的 CdS 纳米粒子的粒度分布可达 $\pm 5\%$ ^[10]。

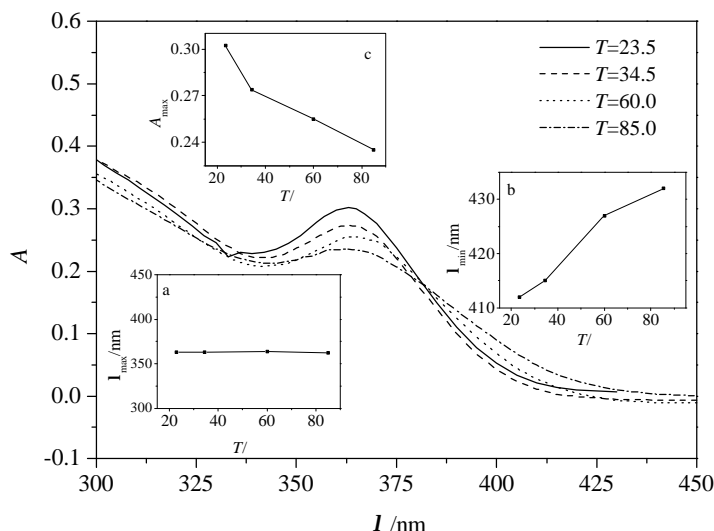
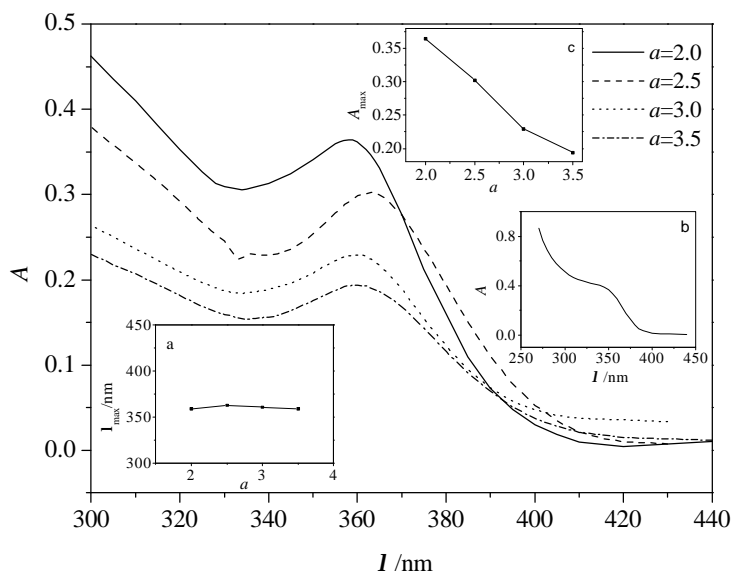


图2 不同反应温度下所得 CdS 纳米粒子的 UV-Vis 吸收光谱

Fig2 UV-Vis spectra of CdS nanoparticles prepared at different temperatures

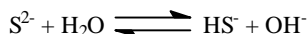
2.3 HSCH₂COOH 用量对 CdS 纳米粒子粒度的影响

HSCH₂COOH 用量对 CdS 纳米粒子吸收光谱的影响如图 3。其中 a 值为 HSCH₂COOH 与 CdS 的摩尔比。由图可以看出, a 值在 2.0~3.5 范围内变化, CdS 纳米粒子的吸收峰位置无显著变化(见插图 a), 说明纳米粒子的尺寸受 a 值的影响较小; 但当 a 值小于 2.0, 则无明显吸收峰出现, 只出现吸收肩(见插图 b), 因为在这种情况下, HSCH₂COOH 已不能完全包裹 CdS 纳米粒子, 导致粒度宽化。图中 A_{\max} 随 a 值的增加而减小(见插图 c), 是因为操作过程中, 引起了 CdS 纳米粒子浓度下降所致。

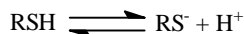
图3 HSCH₂COOH 用量对 CdS 纳米粒子吸收光谱的影响Fig.3 UV-Vis spectra of CdS nanoparticles prepared at different amounts of HSCH₂COOH

2.4 溶液 pH 对 CdS 纳米粒子粒度及稳定性的影响

图 4 是 CdS 纳米粒子的吸收峰位置随溶液 pH 的变化规律。由图可以看到, 在碱性范围内, CdS 纳米粒子的 λ_{\max} 随 pH 的增大发生红移, 反映了 CdS 纳米粒子的尺寸随溶液 pH 值的增大而增大。这是因为, 随着溶液 pH 的升高, Na_2S 的水解过程



受到抑制, 溶液中 S^{2-} 的浓度升高, 使 S^{2-} 与 Cd^{2+} 的结合机会增加, 从而导致了 CdS 纳米粒子的长大。实验还表明, 随着 pH 值的升高, 溶液中的 CdS 纳米粒子的稳定性提高。pH=9 时, 所得样品避光存放一个月后出现沉淀, 而 pH=11 时, 避光存放八个月仍无沉淀出现, UV-Vis 吸收光谱也未见明显变化。这是因 pH 值升高, 促进了电离过程



的发生, 产生了更多的 RS^- 包裹在 CdS 纳米粒子的表面, 同时由于羧酸的电离使颗粒表面为强亲水性负电界面, 有效阻止了 CdS 纳米粒子的相互积聚沉淀。

pH 的增大, 抑制了 S^{2-} 的水解, 促进 HSCH_2COOH 的电离, 即同时提高了 S^{2-} 和 $\text{COOHCH}_2\text{S}^-$ 的浓度, 而两者对纳米粒子的大小影响是相反的, 但在反应的起始阶段, 两者的浓度都较高时, S^{2-} 与 Cd^{2+} 有更强的结合力, CdS 纳米粒子不断长大, 溶液中的 S^{2-} 的量随之减少; S^{2-} 少到一定程度, $\text{COOHCH}_2\text{S}^-$ 与 Cd^{2+} 的结合占了主导(此时, CdS 纳米粒子的尺寸已基本稳定)。基于以上原因, 在纳米粒子的成长阶段, pH 的增大对 S^{2-} 水解的抑制起主导作用, 而在纳米粒子的稳定阶段, 对促进 HSCH_2COOH 的电离起主导作用, 这与实验结果一致。

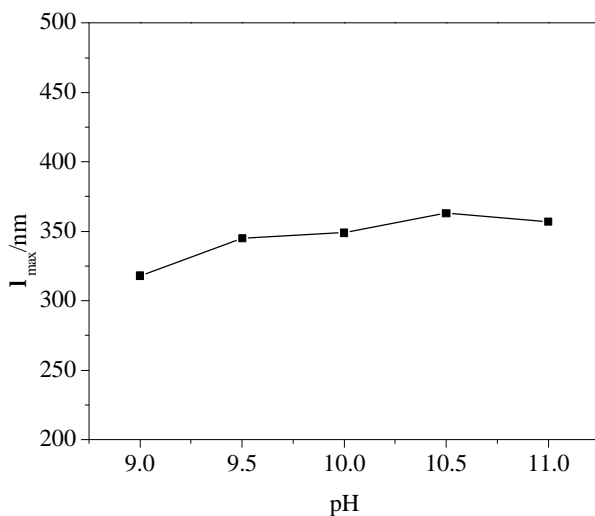


图 4 CdS 纳米粒子的吸收峰位置随溶液 pH 值的变化规律

Fig.4 Effect of pH on λ_{\max} of the UV-Vis spectra of CdS nanoparticles

图 5 为 CdS 纳米粒子的电子衍射图, 根据衍射环的半径计算得到晶粒的 d 值分别为: 0.313、0.275、0.19、0.166nm, 与 CdS 粉末标准衍射数据比较, 证明 CdS 纳米粒子为立方晶型。

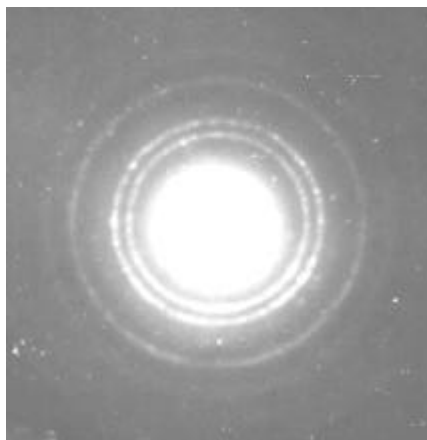


图 5 CdS 纳米粒子的电子衍射图

Fig.5 ED image of CdS nanoparticles

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了稳定均一的 CdS 纳米粒子, 其成长过程符合 Ostwald 熟化理论。低温下所得的 CdS 纳米粒子的粒径均一性好。为得到均一性好的 CdS 纳米粒子, 必须有 $a \geq 2.0$; a 值在 2.0~3.5 范围内变化并不影响 CdS 纳米粒子的大小。溶液 pH 是影响 CdS 纳米粒子尺寸的一个重要因素, 在碱性范围内, CdS 纳米粒子随溶液 pH 的升高而增大。电子衍射分析表明, 所得的 CdS 纳米粒子为立方晶格。

参考文献

- [1] Peng X, Manna L, Yang W et al. Nature, 2000, 404:59~61.
- [2] Li Y, Ding Y, Zhang Y et al. Journal of Physics and Chemistry of Solid, 1999, 60:13~15.
- [3] Chang A, Pfeiffer W F, Guillaume B et al. J. Phys. Chem., 1990, 94:4284~4289.
- [4] Zhang Y, Fu D, Wang X et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 181:145~149.
- [5] 平贵臣, 曹立新, 王丽颖 等. 化学通报, 2000, 63(2):32~36.
- [6] Matsumoto H, Sakata T, Mori H et al. J. Phys. Chem., 1996, 100:13781~13785.
- [7] Vossmyer T, Katsikas L, Weller H et al. J. Phys. Chem., 1994, 98:7665~7673.
- [8] Winkler U, Eich D, Chen Z H et al. Chem. Phys. Lett., 1999, 306:95~102.
- [9] Brus L E. J. Chem. Phys., 1984, 80(9):4403~4409.
- [10] Alivisatos A P, Harris A L, Levinos N J et al. J. Chem. Phys., 1988, 89(7):4001~4011.