

文章编号: 1000-5862(2013) 01-0065-04

硫化镉空心半球的混合溶剂热合成、 表征及其光学性能

沈晓杰, 张林飞, 王 雷, 钟声亮*

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 在草酸的辅助下, 利用混合溶剂热法首次合成了 CdS 空心半球, 并用 XRD、SEM 和 TEM 对产物进行了表征. 实验结果表明: 反应时间、反应温度对产物的形貌起到一定的调控作用. 另外, 初步分析了 CdS 空心半球的形成机理, 讨论了其光学性能.

关键词: 硫化镉; 纳米结构; 空心球; 混合溶剂热

中图分类号: O 611.4

文献标志码: A

0 引言

纳米半导体具有许多常规半导体无法媲美的奇异特性和非凡的特殊功能, 在诸多领域表现出很好的应用前景. 纳米半导体粒子是属于分子和固体之间过渡区域的一种物质状态, 它表现出块体材料不具备的新颖性能, 如非线性光学、不寻常的荧光性能和新奇的光催化等性能^[1], 有着广泛的应用前景, 已引起广大研究者的广泛关注.

硫化镉作为典型的 II ~ VI 族无机半导体光电材料, 其带隙禁宽为 2.42 eV, 在场致发光器件、光敏电阻、光电池、红外窗口激光调制器和射线探测器等方面具有广泛的应用前景, 得到了普遍研究^[2]. 科研工作者通过不同的方法制备了形貌多样、尺寸不一的 CdS 纳米粒子. 目前, 制备 CdS 纳米/微米结构的方法主要有水热法/溶剂热法^[3-5]、液晶模板法^[6]、聚合物控制生长法^[7]以及电化学沉积法^[8]等. 其中, 溶剂热法是合成尺寸可控纳米材料常用的一种方法, 已有不少关于溶剂热法合成 CdS 纳米线^[9]、纳米棒^[10-11]、花状颗粒以及其它形貌的报道. 已有关于 CdS 空心球合成的报道^[12-13], 但尚未见 CdS 空心半球合成的报道.

本文采用简单的混合溶剂热法, 以硫代硫酸钠为硫源, 乙二醇为溶剂, 在没有表面活性剂存在的情

况下, 通过一步法合成了 CdS 空心半球, 对其合成机理进行了探讨, 并对其光学性能进行了研究.

1 实验

1.1 硫化镉空心半球的合成

本实验所用试剂 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、草酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、乙二醇和无水乙醇均为分析纯, 且没有进一步纯化. 在一个典型实验中, 将 0.228 g (1 mmol) $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.126 g (1 mmol) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于 45 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 向其中加入 32 mL 乙二醇和去离子水的混合溶剂(体积比为 3:5), 磁力搅拌 15 min, 然后在搅拌的同时加入 0.150 g (2 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌 15 min. 溶液出现白色混浊, 随后密封聚四氟乙烯反应釜, 于 120 °C 下反应 24 h. 反应结束后让反应釜自然冷却至室温, 离心分离, 得产物. 用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次. 然后在 80 °C 下干燥 6 h 以上, 得到硫化镉空心半球.

1.2 表征

用飞利浦公司的 X Pert Pro Super X-射线衍射仪(XRD) (铜靶, 水平单色器, 扫描范围为 5° ~ 90°) 对样品进行物相和成分分析. 样品的形貌和尺寸在 JEOL 公司 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM, 加速电压为 15 kV) 样品制备: 将样品分散在无乙醇

收稿日期: 2012-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(21201089, 21261010), 江西省教育厅科技计划课题(GJJ11382)和江西省科技支撑计划课题(2010BJB01100)资助项目.

作者简介: 钟声亮(1977-), 男, 江西赣州人, 副教授, 博士, 主要从事无机纳米材料研究.

中,超声波分散 5 min) 上进行观察. 透射电子显微镜(TEM) 照片在日本 JEOL-2010 透射电子显微镜上拍摄,加速电压为 200 kV. 用日立 HITACHI-3900 型紫外分光光度计测试产物的紫外吸收性能.

2 结果与讨论

图 1 是在不同反应温度下制备的 CdS 的 XRD 衍射图,经与 JCPDS 卡片对照,发现其与六方晶型 α -CdS (JCPDS No. 41-1049) 很好地吻合. 在 $2\theta = 26.56^\circ$ 处尖锐的峰是钒钒矿 (002) 晶面的特征峰,其两侧各出现 1 个肩峰,分别与 (100) 和 (101) 晶面对应. $2\theta = 43.78^\circ$ 和 51.96° 处的衍射峰分别对应六方晶型 α -CdS 的 (110) 和 (112) 晶面,其晶胞参数为 $a = 0.4141 \text{ nm}$, $c = 0.6720 \text{ nm}$. 然而,随着反应温度的升高,产物逐渐由六方相和四方相组成,其中六方相为主要晶相. 从图 1 中黑色谱线可清晰看出立方相 (200) 晶面,这是因为 (101) 与 (200) 两晶相能量差很小的缘故. 对应六方钒钒矿 CdS 的 (002) 面的晶格间距,表明样品沿 (002) 面优先生长. 当反应温度逐渐升高至 190°C 时, (002) 峰比 (100) 峰、(101) 峰明显增强,说明 190°C 时沿 (002) 峰有相对较高的结晶性. 由 Bragg 公式: $2d\sin\theta = n\lambda$ 可计算衍射强度最大的 (002) 面的晶格间距.

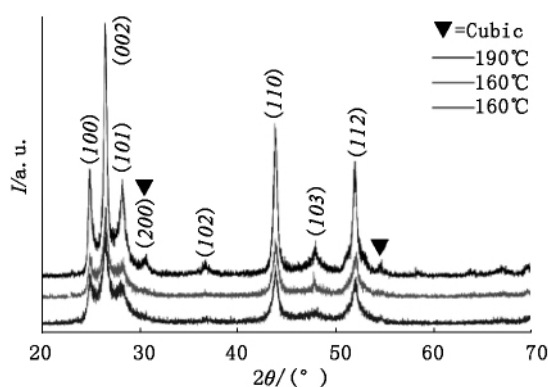


图 1 不同温度下反应 24 h 后所得样品的 XRD 图

SEM 和 TEM 测试表明, CdS 微颗粒的形貌受反应温度和时间影响较大. 图 2 是在 120°C 下反应 24 h 所得样品的 SEM 和 TEM 图. 从图 2(a) 和图 2(b) 中可以观察到大量的球形颗粒, 为半空心结构. 这些半空心球由大量的 CdS 纳米颗粒组成, 空心球外径为 $1.5 \mu\text{m}$ 左右, 内径为 $0.1 \mu\text{m}$ 左右. 图 2(c) 是样品的 TEM 图, 其边缘和中心处的衬度差异表明产物具有中空结构. 众所周知, 由于大的比表面和表面悬键的存在, 小尺寸纳米颗粒表面的吉布斯自由能通常比较大^[14]. 因此, 这些中空纳米球趋向于聚集, 从而降低其表面吉布斯自由能, 进而达到稳定状态.

图 3 是在不同温度条件下制备样品的 SEM 图. 在 80°C 时没有发现结构完好的空心球, 只有一些类似帽子形状的硫化镉颗粒, 尺寸大约为 $2 \mu\text{m}$. 当温度上升到 120°C 时, 产物主要为半空心球, 见图 2. 继续升温到 160°C , 依然可以得到类似形貌的 CdS 半空心球, 但是球的直径比之前大了很多 (见图 3(c)). 升高温度至 190°C , 球体直径基本保持不变, 但是球的表面变得更加粗糙, 且在表面上可观察到纳米多面体小颗粒 (见图 3(c)). 在反应温度上升过程中, 构成硫化镉半空心球的纳米颗粒逐渐向纳米多面体转化. 为了进一步研究硫化镉超结构的形成机理, 在其它条件不变的情况下考察了反应时间对产物形貌的影响. 图 4 是在反应温度为 120°C 经不同反应时间制备样品的 SEM 图. 反应 3 h 后, 产物为 CdS 微球, 直径在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 表面相对光滑, 如图 4(a) 所示. 延长反应时间到 6 h, 硫化镉微球表面开始出现凹陷小洞, 但是空心结构还不是很明显, 见图 4(b). 继续延长反应时间到 12 h, 出现双生球, 甚至是多生球, 空洞已生成 (见图 4(b)). 当反应时间达到 24 h 以后, 完美的空心半球已经形成, 见图 2.

基于以上分析, 本文提出了硫化镉半空心球的可能形成机理. 晶体生长通常分为 2 个步骤: 早期的成核过程和随后的晶体生长过程. 形貌特征取决于成核时的晶种初始晶相, 晶相一旦形成, 随后的晶体

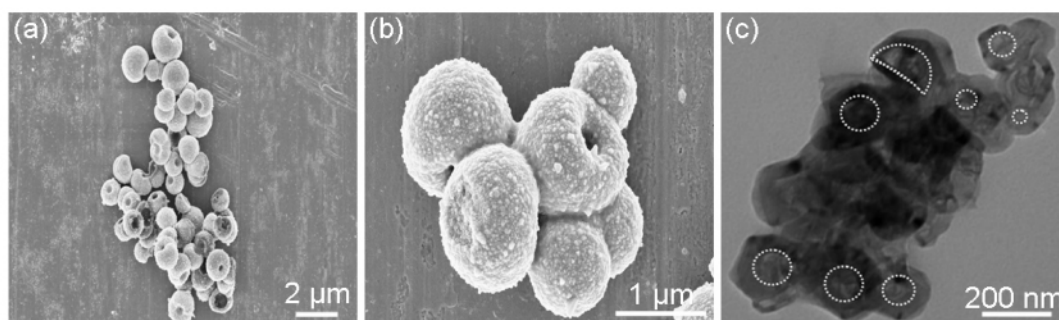
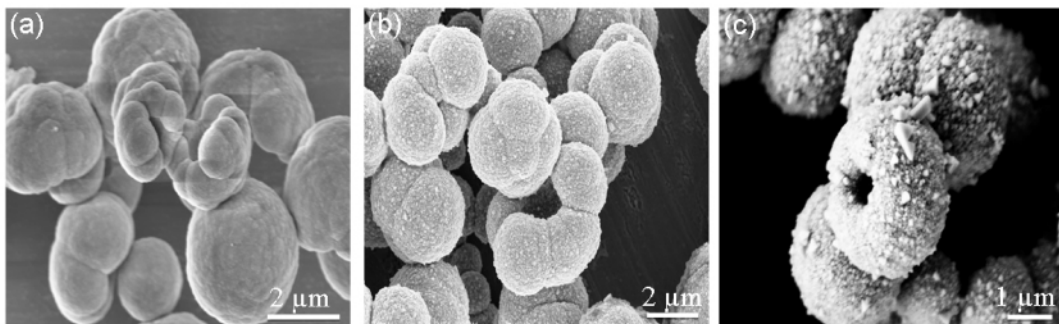
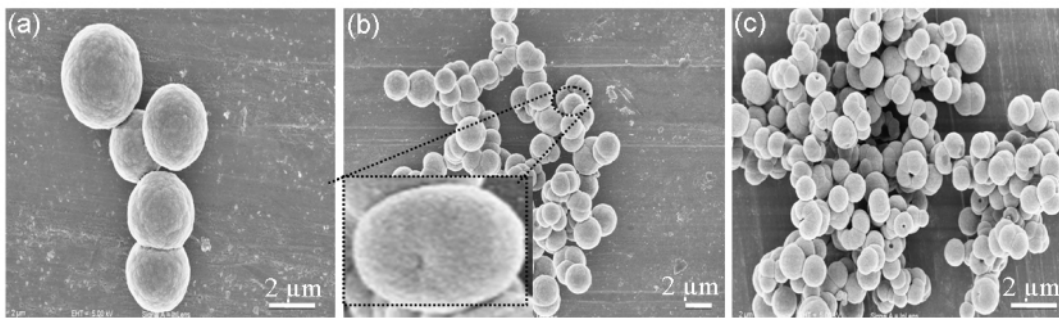


图 2 在 120°C 反应 24 h 下制备的硫化镉空心半球 SEM(a, b) 和 TEM 图(c)



(a) 80 °C (b) 160 °C (c) 190 °C.

图 3 在不同温度下反应 24 h 后所得产物的 SEM 图



(a) 3 h (b) 6 h (c) 12 h.

图 4 120 °C 下反应不同时间所制备样品的 SEM 图

生长动力学和热力学就在最终形貌形成之间达到平衡状态^[15-16]. 随着反应温度的升高, 相应化合物逐渐释放活性 Cd^{2+} 和 S^{2-} , 之后活性 Cd^{2+} 和 S^{2-} 反应形成 CdS 核, 乙二醇选择性地吸附在 CdS 核的特定表面, 随着时间的延长, CdS 纳米构筑单元逐渐形成. 随后, 草酸选择性吸附在构筑单元表面, 改变表面电荷分布, 这样有利于自组装过程的发生. 最后, 3 维 CdS 半空心微球完美形成, 其形成机理示意图如图 5 所示.

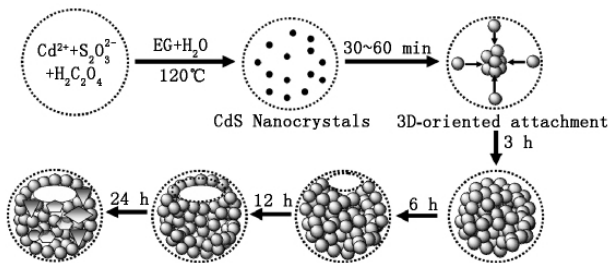


图 5 CdS 半空心球的形成机理示意图

众所周知, 块状 CdS 的禁带宽度是 2.42 eV, 光谱吸收带的主要吸收峰在 515 nm 处. 当 CdS 纳米粒子的尺寸小于 8 nm 时, 就能观察到量子尺寸效应^[17]. 在紫外吸收光谱中, 主要吸收带发生蓝移和禁带分离. 图 6 是在 120 °C、反应不同时间后所制备

的样品的紫外吸收光谱图. 从图 6 可观察到, 主要吸收峰的吸收位置在 270 nm 左右, 比块状材料吸收位置蓝移了 245 nm, 进一步说明了硫化镉半空心球是由纳米颗粒组成.

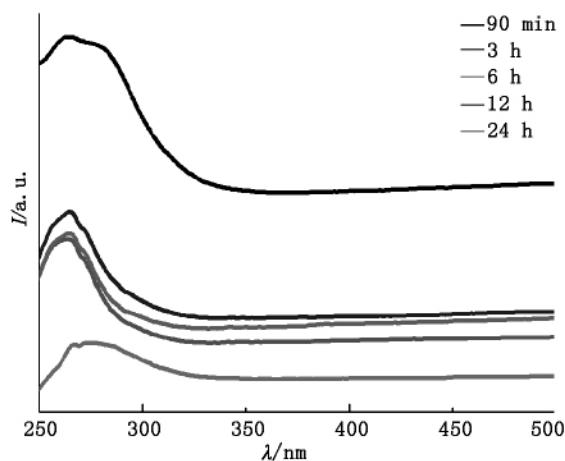


图 6 120 °C 不同反应时间所得样品的紫外吸收光谱图

3 结论

通过简单的混合溶剂热法首次合成了 CdS 空心半球. 实验结果表明, 反应温度和反应时间对产物形貌有较大影响. 所合成的空心球由大量的纳米

颗粒组成,其紫外吸收峰位置在 270 nm 左右,相比块体材料,蓝移了 245 nm.

4 参考文献

- [1] Fang Jixiang, You Hongjun, Kong Peng, et al. Dendritic silver nanostructure growth and evolution in replacement reaction [J]. *Cryst Growth Des* 2007, 7(5): 864-867.
- [2] Champ S, Dickinson J A, Fallon P S, et al. Hydrogen-bonded molecular ribbons as templates for the synthesis of modified mineral phases [J]. *Angew Chem Int Ed* 2000, 39(15): 2716-2719.
- [3] Cölfen H, Qi Limin, Mastai Y, et al. Formation of unusual 10-petal BaSO₄ structures in the presence of a polymeric additive [J]. *Cryst Growth Des* 2002, 2(3): 191-196.
- [4] Zhao Pingtang, Huang Kaixun. Preparation and characterization of netted sphere-like CdS nanostructures [J]. *Cryst Growth Des* 2008, 8(2): 717-722.
- [5] Chen Fei, Zhou Renjia, Yang Ligong, et al. Large-scale and shape-controlled syntheses of three-dimensional CdS nanocrystals with flowerlike structure [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(4): 1001-1007.
- [6] Guo Yingshu, Sun Yuanshun, Zhang Shusheng. Electrochemiluminescence induced photoelectrochemistry for sensing of the DNA based on DNA-linked CdS NPs superstructure with intercalator molecules [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 1595-1597.
- [7] Zhong Shengliang, Zhang Linfei, Huang Zhenzhong, et al. Mixed-solvothermal synthesis of CdS micro/nanostructures and their optical properties [J]. *Appl Surf Sci* 2011, 257: 2599-2603.
- [8] Manna L, Milliron D J, Meisel A, et al. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals [J]. *Nat Mater* 2003, 2(6): 382-385.
- [9] Xu Shu, Wang Hui, Zhu Junjie, et al. An in situ Template Route for fabricating metal chalcogenide hollow spherical assemblies sonochemically [J]. *Eur J Inorg Chem* 2004, 23: 4653-4659.
- [10] Zhang Jun, Sun Lingdong, Yin Jialu, et al. Control of ZnO morphology via a simple solution route [J]. *Chem Mater*, 2002, 14(10): 4172-4177.
- [11] 张保花, 郭富强. 不同镉源对溶剂热合成 CdS 纳米晶的物质结构影响研究 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2010, 34(4): 346-349.
- [12] Li Yanfen, Bao Jianchun, Han Min, et al. A simple assay to amplify the electrochemical signal by the aptamer based biosensor modified with CdS hollow nanospheres [J]. *Biosens Bioelectron* 2011, 26: 3531-3535.
- [13] Shao Mingwang, Wang Debao, Hu Bing, et al. Self-template route to CdS hollow spheres and in situ conversion to CdS/Ag₂S composite materials [J]. *J Cryst Growth* 2003, 249: 549-552.
- [14] Lee S M, Cho S N, Cheon J. Anisotropic shape control of colloidal inorganic nanocrystals [J]. *Adv Mater* 2003, 15(5): 441-444.
- [15] Dai Zhihui, Zhang Jie, Bao Jianchun, et al. Facile synthesis of high-quality nano-sized CdS hollow spheres and their application in electrogenerated chemiluminescence sensing [J]. *J Mater Chem* 2007, 17: 1087-1093.
- [16] Duan Shumin, Wu Qingsheng, Jia Runping, et al. Synthesis of CdS hollow/solid nanospheres and their chain-structures by membrane technique [J]. *J Nanopart Res* 2008, 10: 525-529.
- [17] Weller H. Colloidal semiconductor Q-particles: chemistry in the transition region between solid state and molecules [J]. *Angew Chem Int Ed* 1993, 32: 41-53.

The CdS Hollow Hemispheres: Mixed-Solvothermal Synthesis, Characterization and Optical Properties

SHEN Xiao-jie, ZHANG Lin-fei, WANG Lei, ZHONG Sheng-liang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: In this work, novel cadmium sulfide (CdS) hollow hemispheres were successfully prepared via an oxalic acid-assisted solvothermal route the first time. The as-prepared products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Results show that the morphologies of the products are dependent on the reaction time and temperature. The optical properties and possible formation process for the CdS hollow hemisphere were investigated.

Key words: CdS; nanostructure; hollow sphere; mixed solvothermal

(责任编辑: 刘显亮)