

CdS微球体的水热法制备及紫外-可见光谱分析

马 华 苏德泳 许 炜 高 峰 陈 军*
(南开大学新能源材料化学研究所,天津 300071)

摘要: 本文以水热法制得了 CdS 微球体,采用 XRD、SEM、TEM 等测试手段对产物进行了表征。实验结果表明,硫源、溶剂及其浓度对产物的形貌有显著影响。在 180 °C下,以硫脲为硫源,EDTA-二钠饱和水溶液为溶剂制得的 CdS 微球体具有良好的形貌,外形规则,直径大约 2~5 μm 。紫外-可见光谱分析表明 CdS 微球体的吸收峰与体相 CdS 相比出现了蓝移。

关键词: CdS; 微球体; 水热法; 半导体

中图分类号: O614.24+2; O613.51 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)01-0083-04

CdS Microspheres: Hydrothermal Synthesis and UV-Vis Spectroscopy

MA Hua SU De-Yong XU Wei GAO Feng CHEN Jun*
(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: CdS microspheres were prepared by hydrothermal method. XRD, SEM and TEM techniques were used to characterize the as-synthesized CdS. It was found that the size and morphology of the as-synthesized samples were affected strongly by the sulfur sources, solvents as well as their concentrations. As a result, the CdS microspheres with narrow size distribution and uniform morphology are approximately 2~5 μm in diameter. The result of UV-Vis spectroscopy measurements reveals that the absorption peak of CdS microspheres is blue-shifted compared with that of bulk CdS.

Key words: CdS; microspheres; hydrothermal; semiconductor

CdS是一种重要的 II~VI族直接带隙无机半导体材料,在室温下的带隙能为 2.42 eV,具有独特的光电特性,在发光二极管、太阳能电池及其他光电元器件上都有着重要用途。由于纳米半导体材料存在着显著的量子尺寸效应、奇特的线性和非线性光学效应^[1],使得纳米尺度的 CdS 在光吸收^[2]、光电转换^[3]、光催化^[4]等领域有着巨大的应用前景。

近年来,各种形貌的 CdS 纳米材料,如纳米颗粒^[5]、纳米棒^[6,7]、纳米线^[8-10]、纳米管^[11]等均被合成出来,合成方法主要有水热及溶剂热法^[12]、化学沉淀法、电化学法、模板法、微波辐射法等,但是 CdS 纳米球和微球体^[13,14]的形貌难以控制,制备比较困难,

这方面的报道还很少。

本文以硫脲为硫源,EDTA-二钠饱和水溶液为溶剂,在 180 °C下用简单的水热法制得了具有良好形貌的 CdS 微球体,并初步研究了产物的紫外-可见吸收性能。这为 CdS 纳米球的制备和应用提供了技术基础。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, A.R.); 硫脲(NH_2CSNH_2 , A.R.); 硫化铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, A.R.); 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , A.R.); EDTA-二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, A.R.); 乙二

收稿日期:2005-07-05。收修改稿日期:2005-09-14。

教育部科学技术研究重点项目基金(No.104055)和高等学校博士学科点专项基金(No.2004164)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenabc@nankai.edu.cn

第一作者:马 华,男,23岁,硕士;研究方向:无机储能材料。

胺($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, A.R.); 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, A.R.)。

1.2 实验步骤

首先选择合适的硫源。取 4 个 25 mL 反应釜, 依次编号为 1、2、3、4, 各反应釜内加入的反应物和溶剂如表 1 所示。然后搅拌均匀, 盖严反应釜, 将其

放入程序控温炉内, 控温程序如下: 从室温 2 h 匀速升至 180 °C, 在 180 °C 下保持 48 h 后, 自然降温至室温。离心收集反应釜内胆产物, 先用蒸馏水洗涤 4 次, 然后用无水乙醇洗涤 4 次, 在 60 °C 下真空干燥 1 h 后得到黄色产物。

表 1 反应釜内的反应物及溶剂

Table 1 Reactants and solvents in Teflon-lined stainless steel autoclave

No.	Reactants	Solvents
1	2.5 mmol CdCl_2 and 3.75 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	13 mL water
2	2.5 mmol CdCl_2 and 3.75 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	13 mL 20% $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ solution
3	2.5 mmol CdCl_2 and 3.75 mmol CH_3CSNH_2	13 mL 20% $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ solution
4	2.5 mmol CdCl_2 and 3.75 mmol NH_2CSNH_2	13 mL 10% $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ solution

经过 SEM 分析发现, 以硫脲为硫源时可以得到形貌比较好的产物, 进而改变溶剂, 考察产物的形貌变化。在 25 mL 反应釜中加入 1.3 mmol CdCl_2 和等物质的量的硫脲, 量取 10 mL EDTA-二钠饱和水溶液加入到反应釜中, 搅拌均匀。按照上述步骤制备得到 CdS 微球体。

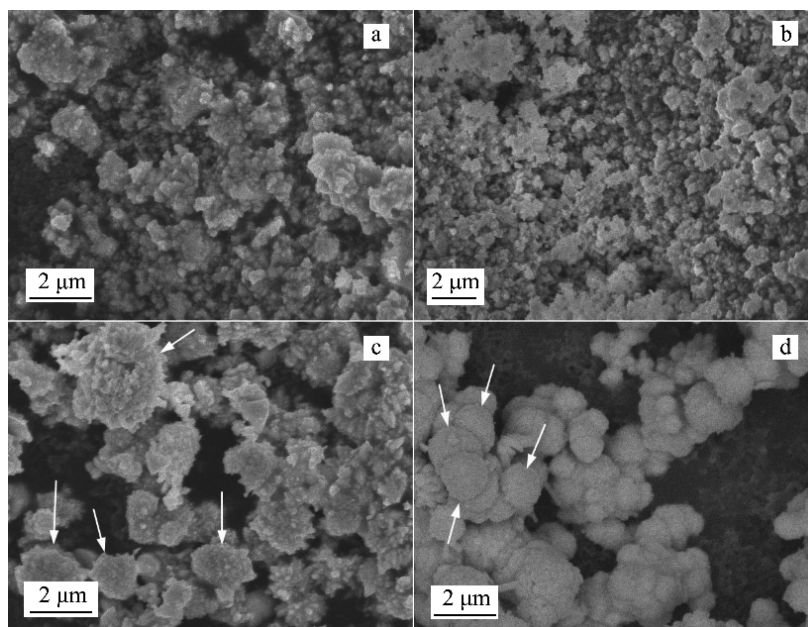
1.3 产物表征

用 Rigaku D/max-2500 型粉末 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15405$ nm, 40 kV, 200 mA) 进行物相分析, 用场发射扫描电子显微镜 (JEOL JSM-6700F 10 kV) 和透射电子显微镜 (Philips, Tecnai F20, 200 kV) 观察产物的形态和形貌^[15]。采用紫外-可见光谱仪 (JASCO V-550) 研究产物紫外-可见吸收性能。

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件下产物的形貌分析

在表 1 所示的 4 种反应条件下分别得到的产物的 SEM 图如图 1 所示。图 1(a) 表明产物是由一些颗粒组成的团聚体, 形貌不规则。因为氯化镉和硫化铵在水溶液中反应很快, 在常温下即已形成黄色沉淀, 因此水热法对其形貌影响不大。从图 1(b) 中可以看出, 产物是由大量颗粒堆积而成, 并且有团聚现象, 形貌变化不大。图 1(c) 表明, 通过改变硫源, 产物是由一些粒子堆积而成的直径 1~2 μm 左右的块体, 并有部分团聚。从图 1(d) 中可以看出, 当以硫脲为硫源时, 有球形产物生成, 直径大约 1~2 μm , 并



(a) No.1, (b) No.2, (c) No.3 and (d) No.4 of Table 1

图 1 不同条件下得到的 CdS 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of CdS obtained under different conditions

且得到少量棒状产物,可能是由于乙二胺与 Cd^{2+} 形成平面四方^[16]配合物, S^{2-} 可以从四方形的上下两面一维方向进攻中心 Cd^{2+} , 从而形成棒状产物。

2.2 产物的 XRD 分析

CdS 微球体的 XRD 衍射图如图 2 所示,在其他条件下制备得到的产物的 XRD 谱图与此图基本一致。对其进行晶面指标化,峰的位置与 JCPDS 标准卡片(No.06-0314)的衍射数据相吻合,表明产物是纯的 CdS 晶体,具有六方结构($P6_3mc(186)$)。由于晶粒较小,导致衍射峰的宽化。

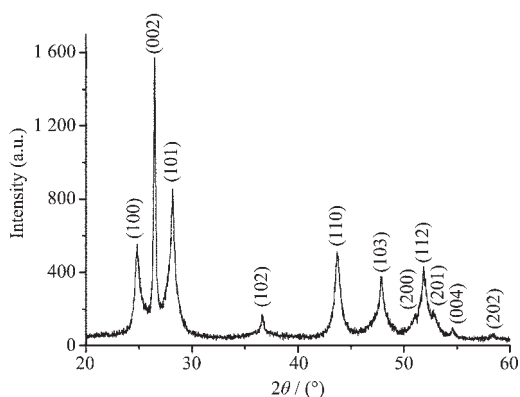


图 2 CdS 微球体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CdS microspheres

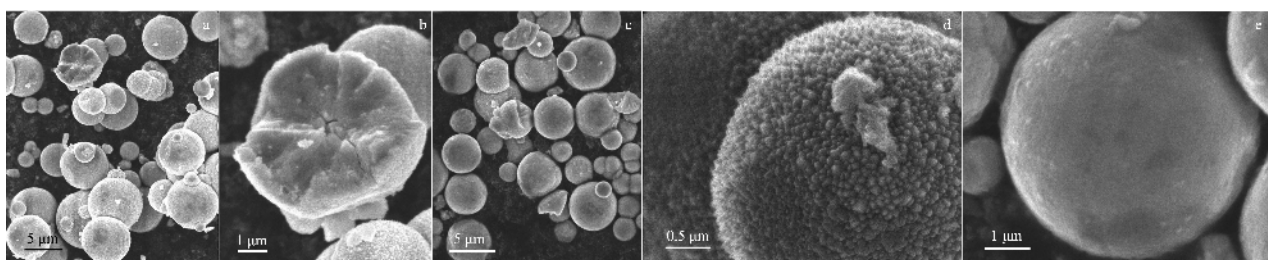


图 3 CdS 微球体的 SEM 图

Fig.3 SEM images of CdS microspheres

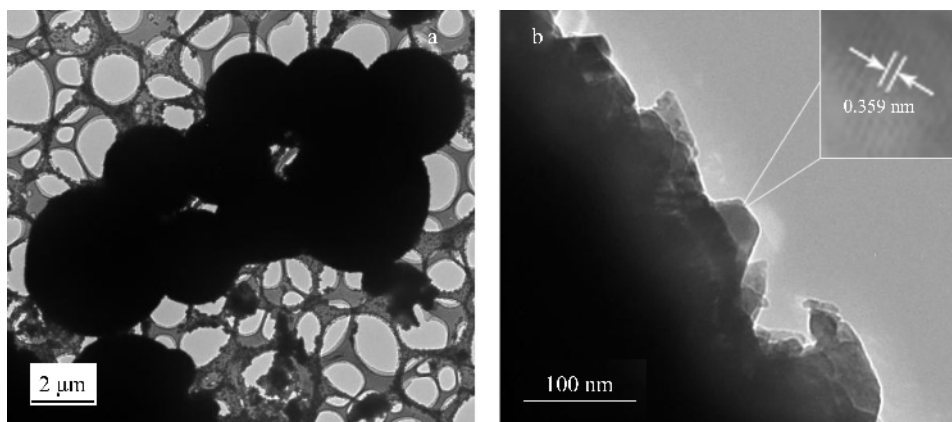


图 4 CdS 微球体的(a)低倍和(b)高倍 TEM 图

Fig.4 TEM images of CdS microspheres (a) low-magnification, (b) high-magnification

2.3 CdS 微球体的 SEM 和 TEM 分析

图 3 是 CdS 微球体的 SEM 图。从图 3(a)中可以看出所得产物为形貌规则的球体,直径大约 2~5 μm ,一些小球紧密的堆加在一起。图 3(b)是单个球体的切面图,从图中可以明显的看出产物是实心球体,并且比较致密。图 3(c)是产物经超声 30 min 后得到的 SEM 图,可以看出有的小球已经破裂,分散性较好。图 3(d)是超声处理前单个球体的 SEM 图,直径大约 3 μm ,球体表面是由大量颗粒堆积而成。图 3(e)是超声处理后单个球体的 SEM 图,与超声前相比,球体表面较为光滑且致密,可能是因为超声处理后,导致球体表面颗粒脱落,露出球体内部较为光滑的球面。

图 4 是超声处理后 CdS 微球体的 TEM 图。由图 4(a)中低放大倍数下的 TEM 图可以看出,产物呈比较规则的球体,几个小球堆加在一起,由于超声作用,有的小球已经破碎;图 4(b)是单个球体表面边缘的放大图,从中可以看到球体表面是由大量的颗粒组成。从右上角的小图中可以看出,产物有较好的结晶程度,条纹宽度约为 0.359 nm,与 CdS 的(100)晶面间距一致。

2.4 产物的紫外-可见光谱分析

所得产物的紫外-可见光谱分析如图 5 所示。图中虚线分别为表 1 中 1、3、4 号样品的紫外吸收光谱,实线为 CdS 微球体的紫外吸收光谱。从图中可以看出 1、3、4 号样品的吸收光谱在 496 nm 附近处出现一个吸收峰,而 CdS 微球体在 503 nm 处出现一个吸收峰,可能是由于球体较大,导致吸收峰向长波方向移动。与体相 CdS 相比(513 nm),微球体吸收峰位置出现了蓝移。

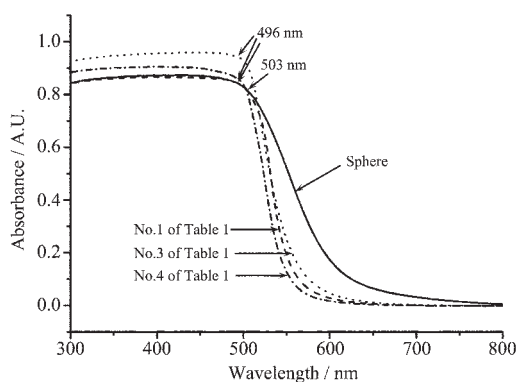


图 5 产物的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of as-synthesized CdS

3 结 论

以硫化镉、硫脲为原料和 EDTA-二钠为溶剂,在 180 °C 利用水热法制备得到了外形规则、表面光滑的 CdS 微球体,直径大约 2~5 μm。实验结果表明,不同配位剂与 Cd²⁺形成的配合物中间体的空间结构不同,以及硫源释放 S²⁻的速度不同,是导致产物形貌差异的关键因素。所得 CdS 微球体的紫外吸收峰与体相 CdS 相比出现了蓝移。

参考文献:

- [1] Gudiksen M S, Lauhon L J, Wang J F, et al. *Nature*, **2002**, **415**:617~620
- [2] Lakowicz J R, Gryczynski I, Gryczynski Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:7613~7620
- [3] Nanda J, Kuruvilla B A, Sarma D D. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**:7473~7479
- [4] Yin H B, Wada Y J, Kitamura T, et al. *Environ Sci. Technol.*, **2001**, **35**:227~231
- [5] YU Jiang-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), ZHANG Hui(张慧), et al. *Huaxue Tongbao(Chemistry Bulletin)*, **1998**, **2**:35~37
- [6] Jun Y W, Lee S M, Kang N J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:5150~5151
- [7] Deng Z X, Li L B, Li Y D. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:2331~2341
- [8] Cao H Q, Xu Y, Hong J M, et al. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**:1393~1394
- [9] YANG Yang(杨阳), CHEN Jian-Bin(陈建斌), CHEN Hui-Lan(陈慧兰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**:65~68
- [10] Xu D, Liu Z P, Liang J B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:14344~14349
- [11] Xiong Y J, Xie Y, Yang J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**:3712~3716
- [12] Yu S H, Wu Y S, Yang J, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:2309~2312
- [13] Shao M W, Li Q, Kong L F, et al. *J. Phys. Chem. Sol.*, **2003**, **64**:1147~1150
- [14] TAO Xin-Yong(陶新永), ZHANG Xiao-Bin(张孝彬), CHENG Ji-Peng(程继鹏), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**, **62**:2098~2102
- [15] MA Hua(马华), TAO Zhan-Liang(陶占良), GAO Feng(高峰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**:1187~1190
- [16] Li Y D, Liao H W, Ding Y, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:2301~2303