

溶剂热再结晶合成由纳米颗粒自组装成的一维 CdS 纳米棒*

张保花 郭福强[†] 孙毅 王俊珺 李艳青 智丽丽

(新疆昌吉学院物理系, 昌吉 831100)

(2011年11月13日收到; 2011年12月11日收到修改稿)

采用两种不同的溶剂热路径合成出了不同形貌和尺寸的 CdS 纳米晶, 一种是以无水乙二胺(en)为溶剂, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲(H_2NCSNH_2)为镉源和硫源, 在不同反应温度(160 °C—220 °C)下制备出了 CdS 纳米晶, 讨论温度对 CdS 纳米晶生长的影响; 另一种是以 en 为溶剂, 将在 160 °C 下合成的产物在 200 °C 下原位再结晶生长 2—8 h, 分析原位生长时间对 CdS 纳米晶生长的影响. 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子电镜(SEM)和透射电子电镜(TEM)等表征产物的物相、形貌和微结构, 分析可知: 两种路线合成的产物均为六方相 CdS; 当温度为 160 °C 时, 产物形貌为纳米颗粒状, 当温度高于 160 °C 时, 产物为 CdS 纳米棒状; 同时, 在 200 °C 下原位再结晶生长不同时间后发现产物形貌由纳米颗粒转变为纳米棒, 通过场发射扫描电镜(HRTEM)分析可知: 纳米棒是由零维纳米颗粒自组装而成. 最后, 讨论了影响产物 CdS 纳米晶形貌转变的因素和纳米棒的生长机理.

关键词: CdS 纳米晶, 溶剂热, 再结晶, 自组装

PACS: 81.07.-b, 81.07.Bc, 81.16.Dn

1 引言

半导体纳米粒子是指粒径在 1—100 nm 之间的半导体微粒, 由于纳米微粒具有许多优异的性质, 从而引起了人们的极大关注. 其中, II - VI 族硫属化合物半导体 CdS 纳米材料更是由于具有量子尺寸效应、表面效应、介电限域效应, 同时表现出许多新奇的光、电、磁、催化、非线性光学等性质, 因而在非线性光学材料^[1-4]、生物检测^[5-7]、发光材料^[8-10]、光催化材料^[11-12]、磁性材料^[13]等领域具有广泛的应用. 目前, 合成 CdS 纳米材料的方法很多, 例如: 胶体化学法^[14]、微乳液法^[15]、水热-溶剂热法^[16]、前驱物热解法^[17]、自组装法^[18,19]等等, 而各种形貌的 CdS 纳米晶也都有所报道, Yao 小组^[20]报道了用溶剂热的方法在乙二胺溶剂中 PVA 辅助合成了 CdS 纳米线; Zhang 等人^[21]也用乙二胺为溶剂合成了高结晶度的六方相 CdS 纳米棒, 详细讨论了 CdS 纳米棒的光学性质; Xie 等人^[22]也报道了在甲醇/水体系中合成了

树枝状 CdS 微层. 这些均说明了水热-溶剂热技术是一种合成低维硫属化合物的有效方法.

CdS 是一种重要的光电材料, 随着尺寸的减小和形貌的变化, 它将表现出不同于块材的性能. 因此, 对其形貌、尺寸和粒径分布的可控性研究是一项有意义的工作. 在本实验中, 以无水乙二胺(en)为溶剂, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲(H_2NCSNH_2)为镉源和硫源, 在不同的反应温度(160 °C—220 °C)下合成了六方相 CdS 纳米晶; 同时, 以 en 为溶剂, 将 160 °C 下合成的产物在更高温度 200 °C 下进行不同时间 2—8 h 的原位再结晶生长, 发现产物形貌由颗粒转变为纳米棒, 通过微结构分析: 纳米棒是由零维纳米颗粒自组装而成; 最后, 讨论了影响产物 CdS 纳米晶形貌转变的因素和纳米棒的生长机理.

2 实验

实验试剂氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), 硫

* 新疆维吾尔自治区高校科研计划(批准号: XJEDU2010S46)资助的课题.

[†] E-mail: flowerforever800@sohu.com

脲 ($\text{H}_2\text{NCSH}_2\text{N}$), 无水乙二胺 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 均为分析纯 (A.R) 试剂, 实验用水为去离子水. 首先将 5 mmol 的 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 8 mmol 硫脲置于容量为 50 ml 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中, 再加入无水乙二胺至总容量的 80%, 使固体充分溶解. 然后, 将高压反应釜密封, 置于恒温干燥箱中反应. 反应结束后自然冷却至室温, 固液分离, 沉积物分别用去离子水、无水乙醇反复抽滤清洗, 得到的黄色固体产物在 60°C 烘箱中干燥 4 h 后制得样品.

多晶粉末样品的衍射数据是在日本 Mac Science 18 kW 转靶 X 射线衍射仪上收集的, 采用石墨单色器, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40 kV, 200 mA, 步进扫描速率为 $0.02^\circ/\text{s}$, 并用 Scherrer 公式计算了纳米粉晶的平均晶粒尺寸; 利用 Philips XL-30 扫描电子显微镜 (SEM) 和日本 Hitachi-600 透射扫描电镜 (TEM) 观察颗粒的表面形貌.

3 结果与讨论

3.1 不同温度下合成产物的 XRD 图谱分析

图 1 为 5 mmol $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 8 mmol 硫脲以 en 为溶剂在 160°C — 220°C 下反应 12 h 后合成产物的 XRD 图谱. 从图中可以看出合成的产物均为六方相, 与标准卡 JCPDS No.65-3414 峰位相一

致, 而且没有任何杂质峰存在, 说明了产物具有较高的纯度. 当反应温度为 160°C 和 180°C 时, 衍射峰存在明显的宽化, 用 Scherrer ($D = 0.89\lambda/B \cos \theta$) 公式可估算出 CdS 纳米晶的平均粒径的大小约为 15 nm, (002) 晶面的衍射峰明显比 (100), (101) 晶面的衍射峰强; 当反应温度逐渐增加, 各衍射峰强均增强, 宽化的衍射峰明显尖锐化, 晶粒结晶性增加, 晶形更加完好. 同时, (100), (101) 晶层的生长快于 (002) 晶层的生长, (102), (200) 和 (201) 晶层的衍射峰锐化, 且特征峰位置规律性地向高角产生位移, 说明晶体粒度增大, 晶面间距缩小. 综合以上分析可知, 温度的提高有助于产物晶粒的长大, 提高产物的结晶性, 并且产物有一定的择优生长.

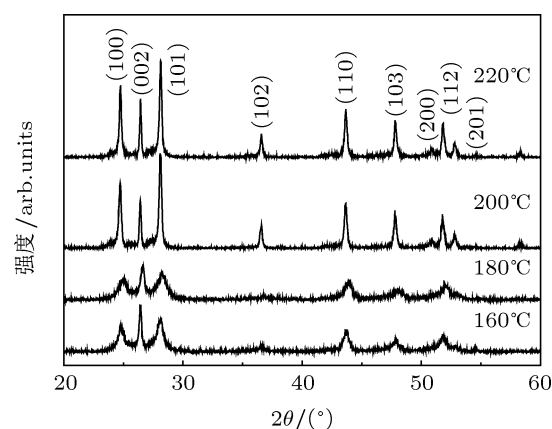


图 1 以 en 为溶剂, 不同温度下反应 12h 合成的 CdS 微晶的 XRD 图谱, 温度分别为 160°C , 180°C , 200°C 和 220°C

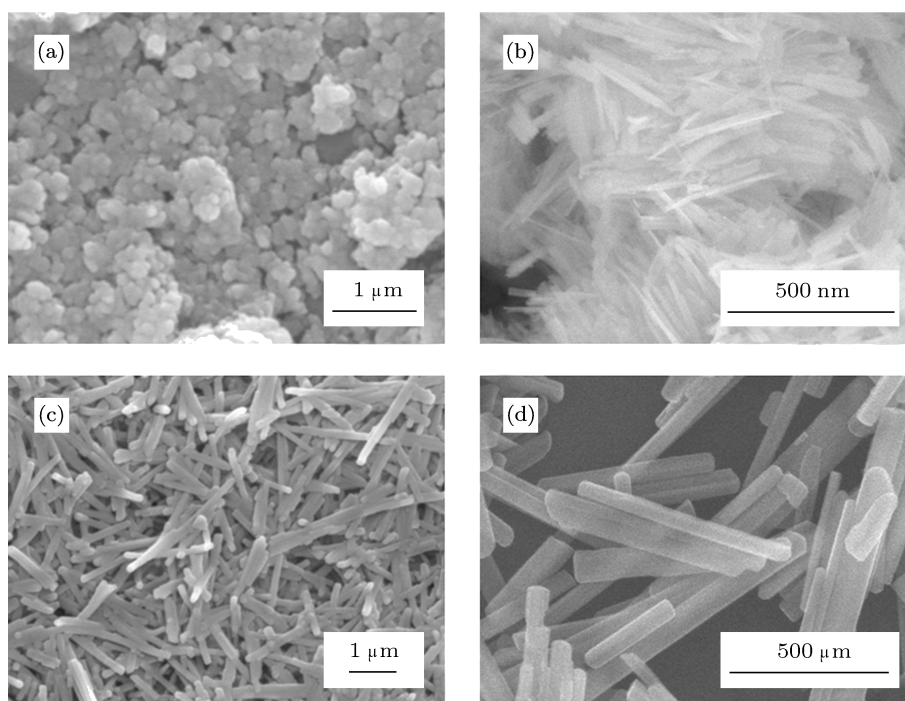


图 2 以 en 为溶剂, 不同温度下反应 12h 合成的 CdS 微晶的 SEM 图像, 温度分别为 (a) 160°C ; (b) 180°C ; (c) 200°C ; (d) 220°C

3.2 不同温度下合成产物的 SEM 图像分析

图 2 是 5 mmol $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 8 mmol 的硫脲 ($\text{H}_2\text{NCSH}_2\text{N}$) 以 en 为溶剂在不同反应温度下反应 12 h 后合成的 CdS 微晶的 SEM 图像. 从图 2(a) 中观察到, 当反应温度为 160 °C 时, 合成的产物是由大量的纳米晶粒团聚组成, 团聚尺寸约为 80 nm. 组成岛状团聚的纳米颗粒分散后的粒径约为十几纳米, 见 (图 6(a)); 反应温度增加到 180 °C 时, 产物形貌出现了变化, 由纳米团聚颗粒转变到微小的纳米棒 (图 2(b)), 纳米棒的平均直径约为 120 nm, 平均长度为 900 nm, 其纵横比约为 7.4, 当反应体系的温度继续增加, 产物为均匀的纳米棒 (图 2(c), (d)), 相应的纵横比有所提高, 分别为 19 和 33, 如图 3 表中所示. 从图 3 中可以清晰看到, 反应温度的提高有助于产物一维的生长.

图 4 是以 en 为溶剂, 将 160 °C 下反应得到的 CdS 纳米颗粒在 200 °C 下原位再结晶生长 2—8 h 后的 SEM 图像, 从图中可以看出再结晶后的产物形貌均为结晶性良好的纳米棒. 从图 4(a) 观察到产物由团聚颗粒转变为细小的纳米棒, 其纵横比约为 13.8, 猜测 CdS 纳米棒可能是由团聚的纳米颗粒

自组装而成; 原位再结晶生长 4 h, 6 h, 8 h (图 4(b), (c), (d)) 后, 产物形貌仍为纳米棒, 但是纳米棒的粒径及长度都有所增加, 纵横比依次为 17.4, 18.1 和 20.8. 通过分析可知: 溶剂热原位再结晶后的纳米棒直径和生长速率与直接在 200 °C 溶剂热反应 2 h 合成的纳米棒相比, 直径较小且生长速率较慢, 如图 5 所示. 由此可见, 反应温度在产物形貌变化中起着关键性的因素, 同时采用溶剂热再结晶技术, 可以合成出不同尺寸和形貌的 CdS 纳米棒.

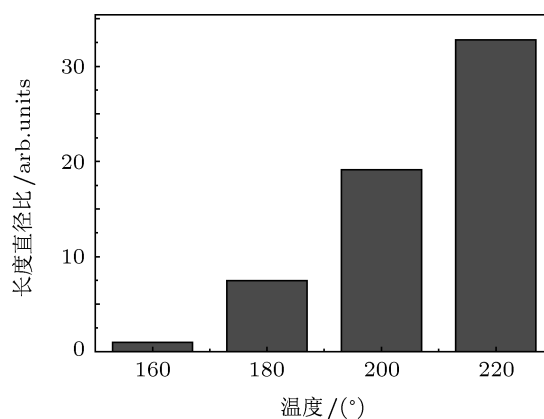


图 3 不同反应温度下所得 CdS 纳米棒的长度/直径比变化图

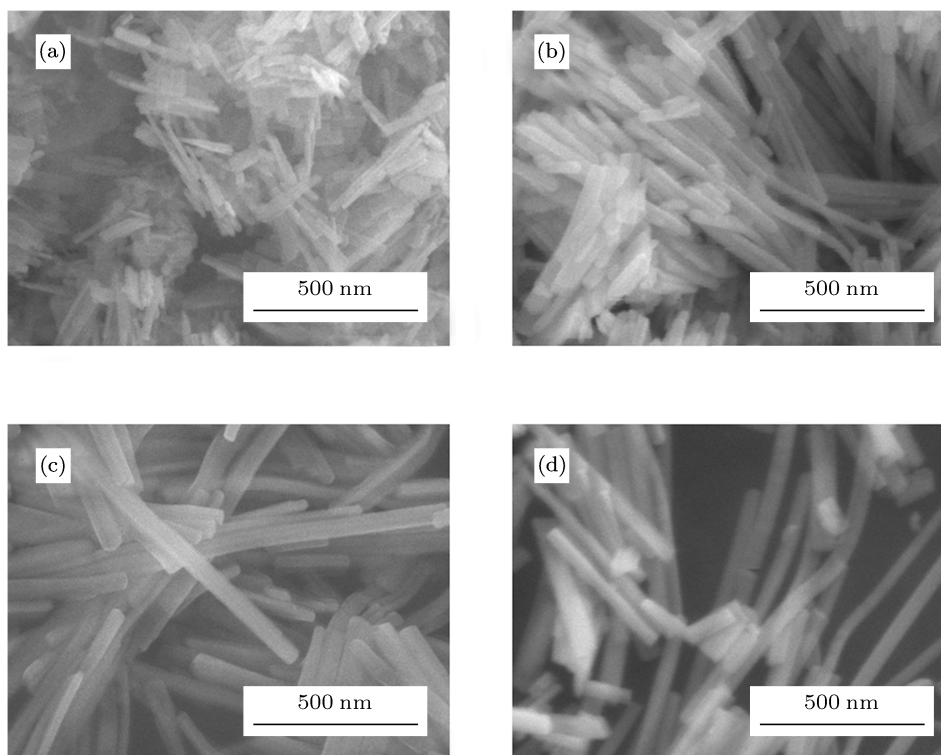


图 4 160 °C 下反应 12 h 后所得产物在 200 °C 经过溶剂热原位再结晶 (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 6 h; (d) 8 h 产物的 SEM 图像

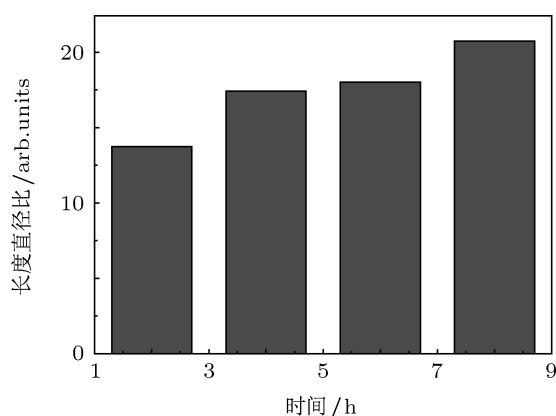


图 5 溶剂热原位再结晶生长不同时间下 CdS 纳米棒的长度/直径比变化图

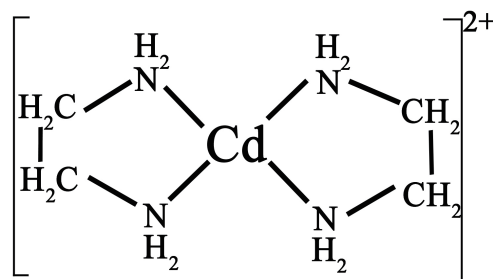
3.3 产物的微结构分析

图 6(a), (b) 是 160 °C 下合成的 CdS 纳米颗粒的 TEM 和 HRTEM 图像; 图 6(c), (d) 为 200 °C 下合成的单根 CdS 纳米棒的 TEM、HRTEM 图像; 图 6(e), (f) 为纳米颗粒原位再结晶后的 CdS 纳米棒的 TEM、HRTEM 图像. 从图 6(a), (b) 中可以看出, CdS 纳米颗粒出现大量的团聚, 分散后颗粒平均粒径约十几纳米, 形貌不规则, 存在突出的边角, 是结晶性较好的单晶, 对应的六方相 CdS(0002) 晶层的晶面间距为 0.334 nm, 据相关文献报道: 团聚的纳米颗粒形成的过程可能是 Oriented attachment(OA) 生长机理^[23] (OA 晶体生长机理主要讨论形貌不规则、粒径较小的纳米颗粒的形成过程). 从图 6(c) 中可以看出, CdS 纳米棒有着非常均匀的径向宽度 (约 35 nm); 从左上角的选区电子衍射 (ED) 图可知, 合成的 CdS 纳米棒是六方纤锌矿结构的单晶, 计算晶胞参数 $a = 0.428$ nm 和 $c = 0.697$ nm; 图 6(d) 是 CdS 纳米棒的 HRTEM 图像, 进一步证明了纳米棒是结晶良好的单晶, 晶体的 (0002) 晶面的晶面间距约为 0.335 nm, 纳米棒的生长沿 C 轴的 [0001] 方向, 与 Xie 等^[24] 报道的结果相一致. 图 6(e) 中的纳米棒与表面光滑的纳米棒 (图 6(c)) 微结构截然不同, 溶剂热原位再结晶后的 CdS 纳米棒的表面附着着大量的 CdS 纳米颗粒, 并且纳米颗粒排布的不是很紧密, 从 HRTEM 图像图 6(f) 中发现, 纳米棒内部的结晶生长沿 C 轴的 [0001] 方向, 对应于 (0001) 晶面的间距为 0.66 nm, 而表面附着的纳米颗粒的晶向杂乱无章, 晶面间距约为 0.25 nm, 最外层出现了多晶层, 以上分析进一步证明了 CdS 纳米棒是由团聚的 CdS 纳米颗粒自组

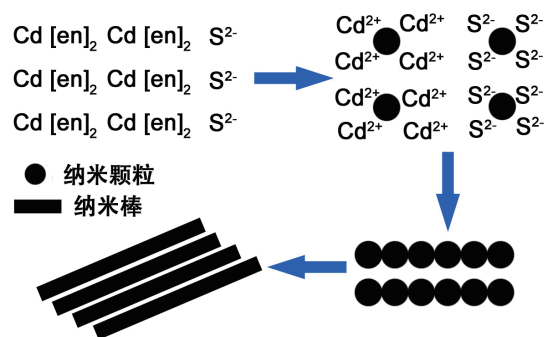
装而成.

3.4 产物形貌形成的机理讨论

初始反应体系由于温度较低, 硫脲不能充分水解, S^{2-} 离子的浓度较低, en 作为双齿基配体与 Cd^{2+} 容易形成稳定的复合体 (稳定常数 $\log\beta = 10.09$)^[25].



当反应体系温度慢慢升高, 硫脲释放 S^{2-} 的速度加快, S^{2-} 离子的浓度迅速增大, 而 Cd^{2+} 的复合体的稳定性降低, 在一定的温度下, en 分子就慢慢的从复合体中逸出^[26], 形成 Cd^{2+} , 快速与 S^{2-} 结合, 形成 CdS 晶胚 (晶核), 随着反应时间的延长, 晶胚 (晶核) 慢慢生长为晶粒, 当温度继续升高, 合成的 CdS 纳米晶粒就会发生团聚自组装成均匀的 CdS 纳米棒. CdS 纳米棒由纳米颗粒自组装的形成过程主要包括三个过程: (1) 晶胚 (晶核) 的形成过程; (2) 晶胚生长成零维纳米颗粒; (3) 零维颗粒自组装成纳米棒, 示意图如下所示:



经过查文献可知, 李亚栋等人^[23] 选择 $CdCl_2$ 和单质 S 为镉源和硫源在乙二胺溶剂中, 当反应温度低于 120 °C 时, 成功的合成了有机 - 无机层状结构化合物 $CdS \cdot (0.5en)$, 在产物的 XRD 图谱中存在明显化合物 $CdS \cdot (0.5en)$ 的强衍射峰, 峰位在 $2\theta = 10.66^\circ$, 产物形貌为片状结构, 当温度慢慢

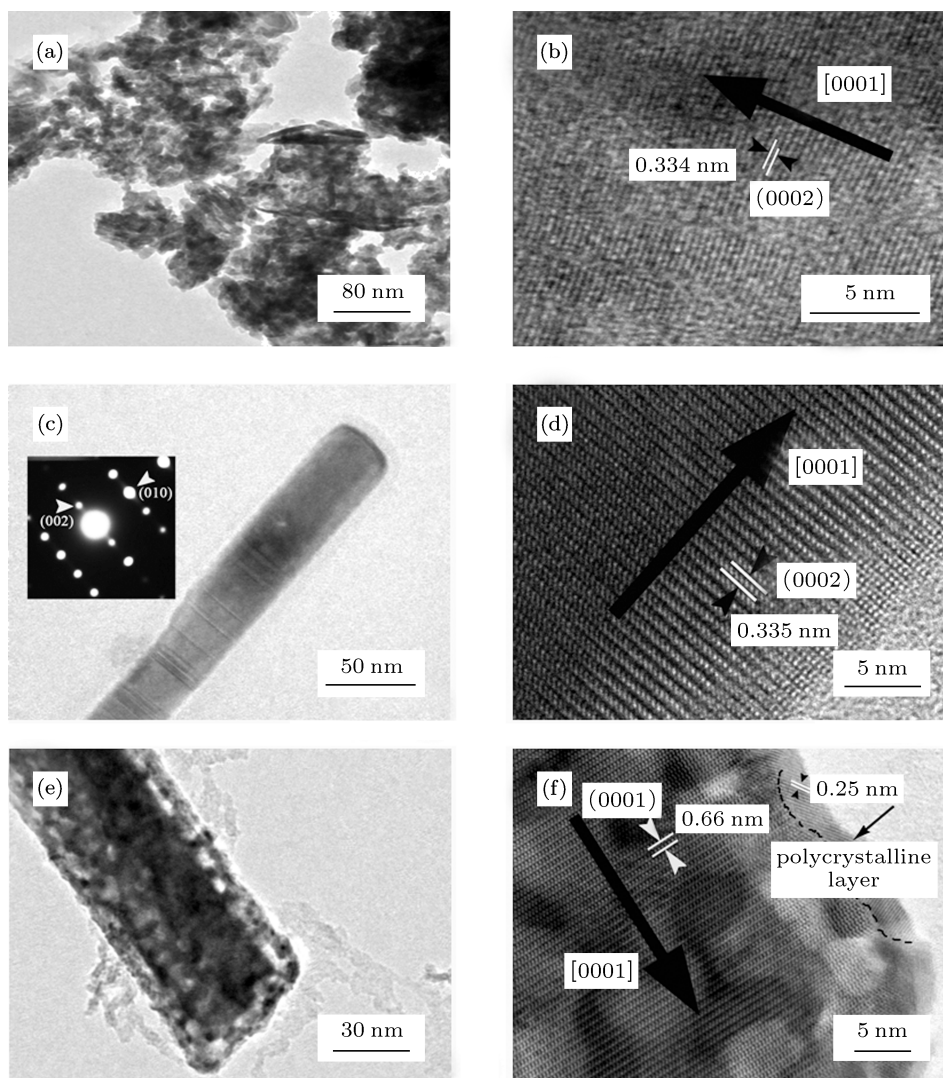
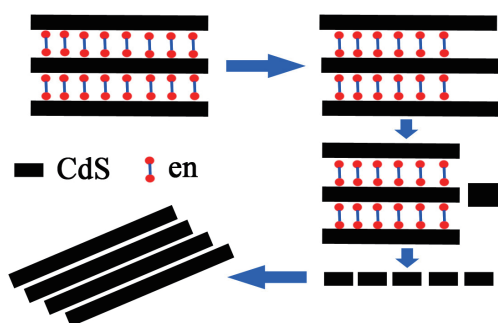


图 6 不同条件下合成的产物的 TEM、HRTEM 及 ED: (a), (b) 160 °C 下合成的纳米颗粒; (c), (d) 200 °C 下合成的纳米棒; (e), (f) 再结晶后的 CdS 纳米棒

的升高, en 分子从层状结构中逸出, 形成线性形貌 CdS, 这种形貌被认为是 CdS 纳米棒之间紧密结合形成的纳米棒阵列. 可见, CdS 纳米棒的形成是从片状的 CdS·(0.5en) 转变而来的. CdS 纳米棒的形成机理如下图:



而在我们的工作中, 以无水乙二醇胺为溶剂, 选用硫脲 (H_2NCSH_2N) 为硫源, 在 160 °C 下合成粒径约几十纳米的 CdS 纳米颗粒团聚体, 从 XRD 图谱中没有观察到化合物 CdS·(0.5en) 的强衍射峰 ($2\theta = 10.66^\circ$), 可见, 我们成功合成了纯的六方相 CdS, 可以认为在某一个温度下, en 已经从中逃逸出来了. 当体系在 160 °C 下反应 12h 后产物经过溶剂热 (en)200 °C 再结晶原位生长 2—8 h 后, 合成了均匀的 CdS 纳米棒, 这与李亚栋等人^[23]对 CdS 纳米棒的形成过程的报道有所区别, CdS 纳米棒不是由 CdS·(0.5en) 片状结构转变过来的, 而是由团聚的纳米颗粒自组装而成的纳米棒. 该过程很可能是以前研究者没有注意到的, 对于理解 en 环境中 CdS 纳米棒的形成是很有益的. 通过实验对比可以看出, 选择不同的硫源, 合成的目标产物形貌的形成

机理也有所区别. 通过对溶剂热再结晶纳米颗粒合成的 CdS 纳米棒的 TEM 及 HRTEM 分析可知, CdS 纳米棒是由大量的 CdS 纳米颗粒自组装而成.

4 结论

采用传统的溶剂热方法, 以 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲 (H_2NCSNH_2) 为镉源和硫源, 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ — $220\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 后成功合成了 CdS 纳米晶, XRD 图

谱分析表明了产物均是六方相 CdS, SEM, TEM 和 HRTEM 展示了产物形貌: 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的 CdS 纳米晶为颗粒状, 当温度高于 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产物为纳米棒状; 实验采用溶剂热再结晶原位生长技术, 将合成的 CdS 纳米颗粒再结晶 2—8 h 后, 发现产物由颗粒状转变为纳米棒状, 通过产物的微结构分析: 一维 CdS 纳米棒是由 CdS 纳米颗粒自组装而成.

- [1] Krauss T D, Wise F W 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1739
- [2] Venkatram N, Rao D N 2005 *Opt. Express* **13** 867
- [3] He J, Ji W, Ma G H, Tang S H, Elim H I, Sun W X, Zhang Z H, Chin W S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6381
- [4] Ullrich B, Schroeder R, Graupner W, Sakai S 2001 *Opt. Express* **9** 116
- [5] Jie G F, Liu B, Pan H C, Zhu J J, Chen H Y 2007 *Anal. Chem.* **79** 5574
- [6] Wang J, Liu G D, Jan M R, Zhu Q Y 2003 *Electrochem. Commun.* **5** 1000
- [7] Zhang J, Song S P, Zhang L Y, Wang L H, Wu H P, Pan D, Fan C H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 8575
- [8] Zhao J L, Bardecker J A, Munro A M, Liu M S, Niu Y H, Ding I K, Luo J D, Chen B Q, Jen A K Y, Ginger D S 2006 *Nano Lett.* **6** 463
- [9] Schlamp M C, Peng X G, Alivisatos A P 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5837
- [10] Wang F F, Wang C, Cheng K, Zou B S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3103
- [11] Jing D W, Guo L J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 11139
- [12] Yan H J, Yang J H, Ma G J, Wu G P, Zong X, Lei Z B, Shi J Y, Li C 2009 *J. Catal.* **266** 165
- [13] Pan H, Feng Y P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125211
- [14] Saunders A E, Popov I, Banin U 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 25421
- [15] Khiew P S, Radiman S, Huang N M, Ahmad M S 2003 *J. Cryst. Growth* **254** 235
- [16] Jang J S, A Joshi U, Lee J S 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13280
- [17] Naira P S, Radhakrishnana T, Revaprasadua N, A. Kolawolea G, O'Brien P 2003 *Polyhedron*. **22** 3129
- [18] Li W, Xu L, Sun P, Zhao W M, Huang X F, Xu J, Chen K J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4242 (in Chinese) [李卫, 徐岭, 孙萍, 赵伟明, 黄信凡, 徐骏, 陈坤基 2007 物理学报 **56** 4242]
- [19] Fu X L, Peng Z J, Tang W H, Guo X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4460
- [20] Yao J X, Zhao G L, Wang D, Han G R 2005 *Mater. Lett.* **59** 3652
- [21] Wei F, Li G C, Zhang Z K 2005 *J. Nanopart. Res.* **7** 685
- [22] Chen M, Xie Y, Chen H Y, Qiao Z P, Zhu Y J, Qian Y T 2000 *J. Colloid Interface Sci.* **229** 217
- [23] Deng Z X, Li L B, Li Y D 2003 *Inor. Chem.* **42** 2331
- [24] Li B, Xie Y, Huang J, Liu Y, Qian Y T 1999 *Ultrason. Sonochem.* **6** 217
- [25] Li Y D, Liao H W, Ding Y, Qian Y T, Yang L, Zhou G 1998 *Chem. Mater.* **10** 2301
- [26] Yao L Z 1995 *The Fundamentals of Crystal Growth* (Hefei: China Science and Technology University Press) (in Chinese) [姚连增 1995 《晶体生长基础》(合肥: 中国科学技术大学出版社)] 第 27 页

Solvothermal recrystallized synthesis of one-dimensional CdS nanorods self-assembled from nanoparticles*

Zhang Bao-Hua Guo Fu-Qiang[†] Sun Yi Wang Jun-Jun Li Yan-Qing Zhi Li-Li

(Department of Physics, Changji College, Changji 831100, China)

(Received 13 November 2011; revised manuscript received 11 December 2011)

Abstract

Two different solvothermal synthesis routines are used to fabricate CdS nanocrystals with different morphologies and sizes. Anhydrous ethylenediamine (en) is chosen as solvent, CdCl₂ · 2.5H₂O and thiourea (H₂NCSH₂N) as the cadmium source and sulfur source respectively in the first method. CdS Nanocrystals are prepared at different reaction temperatures (160 °C–220 °C) and the influence of the reaction temperature on the growth of CdS nanocrystals is discussed. In the other routine, anhydrous ethylenediamine (en) is also chosen as solvent. The synthesized products at 160 °C are recrystallized under 200 °C for 2–8 h. The influence of the recrystallisation time on the growth of CdS Nanocrystal is discussed. The in-situ analysis of effect of the growth time on the growth of CdS nanocrystals is performed. The phase, morphology and crystallographic structure of CdS nanocrystals are investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) respectively. The results show that both products exhibit pure hexagonal structures, the morphology of the product is nanoparticles at the temperatures below 160 °C, when the temperature is raised to higher than 160 °C, the products are CdS nanorods. Meanwhile, the morphologies of the recrystallisation products under 200 °C for different times are found to convert from nanoparticles into nanorods gradually. The nanorods are composed of zero-dimensional particles through self-assembly process which could be demonstrated by field emission scanning electron microscopy (HRTEM) analysis. Finally, the factors that influence the morphology changes of CdS nanocrystals and the mechanism of the growth of nanorods are discussed.

Keywords: CdS nanocrystals, solvothermal, recrystallization, self-assembly

PACS: 81.07.–b, 81.07.Bc, 81.16.Dn

* Project supported by the Foundation of the Scientific Research Program of the Higher Education Institution of XinJiang Uyghur Aptonom Rayoni (Grant No. XJEDU2010S46).

[†] E-mail: flowerforever800@sohu.com