

# CdS 纳米微粒的聚四氟乙烯多孔膜法制备及其表面修饰

张震雷<sup>a</sup> 吴庆生<sup>a\*</sup> 亚平<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 同济大学化学系 上海 200092; <sup>b</sup> 上海大学化学系 上海)

**摘 要** 在聚四氟乙烯多孔膜模板的控制下,将 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>S 和 CdCl<sub>2</sub> 进行跨膜传输和分子组装,成功制得平均粒径为 3.2 nm 的 CdS 纳米粒。XRD 研究表明,产物为立方闪锌矿结构;荧光光谱上在 522 nm 处有较强的发射光谱。经巯基乙酸修饰的 CdS 纳米粒在红外光谱上 1 680 cm<sup>-1</sup> 处具有巯基的特征峰。

**关键词** 硫化镉, 纳米粒, 多孔膜, 表面修饰, 聚四氟乙烯

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)08-0762-04

II ~ VI 族化合物是重要的直接带型半导体材料,广泛应用于发光与显示装置、激光与红外探测器件、红外窗口与非线性光学材料、光敏传感器材料和光化学催化剂等<sup>[1]</sup> 领域,受到普遍的重视。CdS 纳米微粒还会产生特殊的现象和性质<sup>[2,3]</sup>。表面修饰的量子点或纳米微粒在免疫生物学和临床检验学等领域中具有潜在应用价值<sup>[4,5]</sup>,在荧光生物探针、DNA 测序、基因诊断等领域已经发挥了非常重要的作用<sup>[6,7]</sup>,因而成为当今功能纳米材料研究的前沿和热点。

制备纳米 CdS 的方法主要有水热-溶剂热法<sup>[8]</sup>、SBA-15 模板法<sup>[9]</sup>、电化学法<sup>[10]</sup>、X 射线辐照法<sup>[11]</sup>、仿生合成法<sup>[12~14]</sup> 等。本文首次用聚四氟乙烯多孔膜作模板成功合成出在 3 nm 左右的 CdS 纳米粒,并用易与生物分子形成氢键且易与 CdS 表面结合的巯基乙酸对其进行修饰。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O、CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O、无水乙醇、巯基乙酸(RSH),均为分析纯试剂。聚四氟乙烯(PTFE)多孔膜(孔径约 100 nm)。Hitachi H-800 型透射电子显微镜(TEM)(日本)200 kV 下观察;Philips Pw 1710 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰),λ=0.154 18 nm;Thermo Nicolet Nexus 傅立叶红外变换光谱仪(FTIR)(美国);Perkin Elmer LS-55 荧光光谱仪(美国)。

### 1.2 实验方法

将 PTFE 膜裁剪成适当大小的矩形,用去离子水反复加热清洗至 pH=7,清洗过的膜置于真空干燥箱中(70 °C, 33 kPa)干燥 20 min 后备用。

分别配制 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>S 水溶液 100 mL,0.1 mol/L 的 CdCl<sub>2</sub> 水溶液 80 mL(CdCl<sub>2</sub> 的总摩尔数为 Na<sub>2</sub>S 的 0.8 倍)。室温下将 Na<sub>2</sub>S 溶液置于 100 mL 锥形瓶中,表面封 PTFE 膜,倒置于装有 CdCl<sub>2</sub> 溶液的 250 mL 的烧杯中。静置反应并观察现象,待反应进行约 24 h 后,CdS 沉淀基本不再产生,取内层水溶液离心分离,得粗产品。用无水乙醇洗涤 2~3 遍后,即得产物 I (CdS 纳米粒子)。

将 1.53 μL RSH 滴加到产物 I 中(CdS 纳米粒子),使 n(RSH):n(CdS)=1:1。滴毕,在通 N<sub>2</sub> 气条件下搅拌反应过夜,溶液由黄色变为黄绿色,得产物 II (表面修饰的 CdS 纳米粒子)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 颗粒尺寸

图 1a 为 CdS 纳米粒的电子衍射(ED) 照片,衍射环证明生成的 CdS 纳米粒是多晶。图 1b 为 CdS 纳米粒的粒径分布图。图中可见,颗粒大小约为 3 nm,基本达到量子点尺寸。

2003-09-06 收稿, 2004-02-26 修回

国家自然科学基金和上海市科技发展基金纳米专项资助项目

通讯联系人: 吴庆生, 男, 1953 年生, 教授, 博士生导师; E-mail: qswu@mail.tongji.edu.cn; 研究方向: 纳米材料化学和生物无机化学

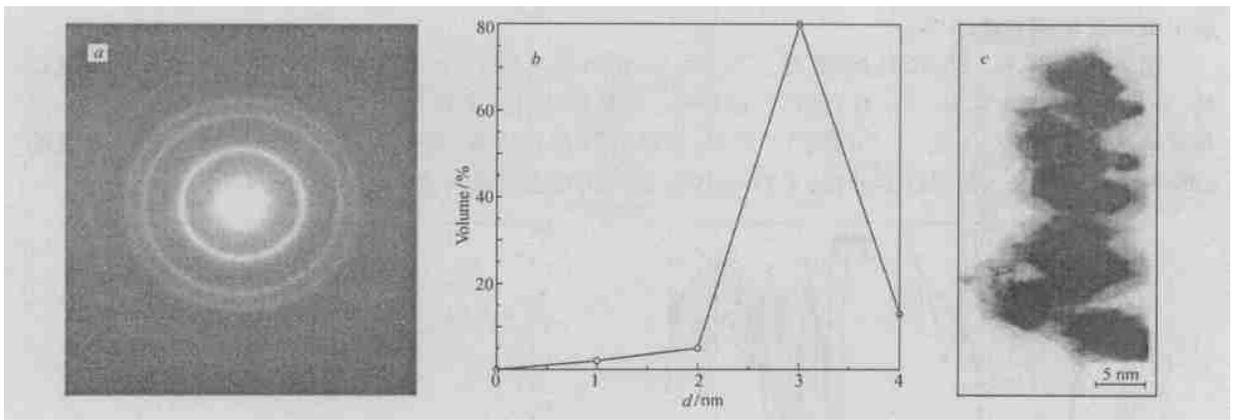


图 1 CdS 纳米粒的 ED 图(a), CdS 纳米粒的粒径分布图(b)和巯基乙酸表面修饰的 CdS 纳米粒子的 TEM 照片(c)

Fig. 1 (a)ED pattern of CdS nanoparticles (b)particle size distribution of CdS nanoparticles and (c)TEM micrograph of CdS nanoparticles modified by mercaptoacetic acid

从 X 射线粉末衍射图(图 2)分析可知,该产物纯度较高,无杂峰出现,与立方晶系硫化镉的 JCPDF 卡相一致,证明产物属于立方晶系,晶格常数  $a$  为 0.581 8 nm。由谢乐(Scherrer)公式计算得到产物的平均晶粒尺寸为 3.2 nm,与 TEM 观察基本一致。

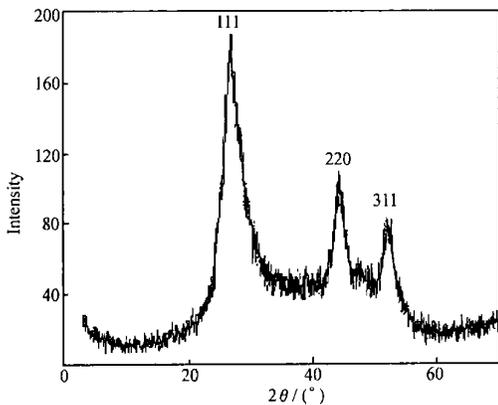


图 2 CdS 纳米粒的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of CdS nanoparticles

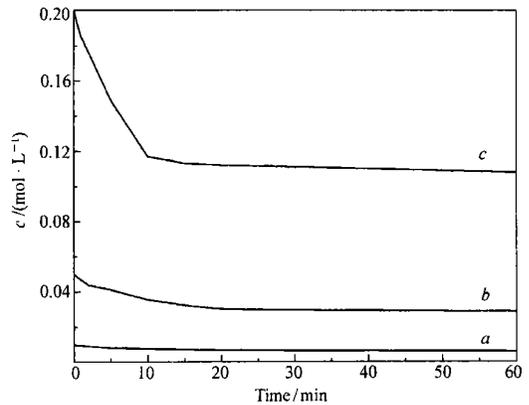


图 3  $\text{Cd}^{2+}$  浓度与反应时间的关系

Fig. 3 Dependence of  $\text{Cd}^{2+}$  ion concentration on reaction time

$c(\text{Na}_2\text{S})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : a. 0.01; b. 0.05; c. 0.20

## 2.2 合成条件

2.2.1 浓度的影响 用 0.01、0.05 和 0.20 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{CdCl}_2$  进行反应的实验结果表明,产物的粒径均在 2.5~20.6 nm 范围内波动,即浓度对产物尺寸的影响不大;产物形貌也无太大变化;在此 3 种浓度下所得产物分别为 0.85、4.33 和 2.1 g,浓度过大时,产率反而降低,说明高浓度容易造成 PTFE 膜中孔道堵塞,影响反应的进行。因此,适宜的  $\text{Na}_2\text{S}$  浓度是 0.1 mol/L。通过原子吸收检测在溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  离子的浓度(图 3)发现,在反应起始阶段,  $\text{Cd}^{2+}$  离子浓度降低得很快,反应 10 min 后,  $\text{Cd}^{2+}$  浓度缓慢减小,可能是发生了孔道堵塞。

2.2.2  $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{S}^{2-})$  的影响 制备 CdS 时通常采用  $\text{Cd}^{2+}$  过剩以制得表面富  $\text{Cd}^{2+}$  的 CdS 纳米粒子<sup>[15,16]</sup>。本文采用  $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{S}^{2-})$  为 1、1.2 和 0.8 这 3 种比率,发现  $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{S}^{2-})$  为 0.8 时,能得到均一、稳定、粒径较小且表面富  $\text{S}^{2-}$  的 CdS 量子点。表面吸附了  $\text{S}^{2-}$  离子,有利于其后的修饰。

## 2.3 修饰后的表征

图 1c 为 CdS 纳米粒经巯基乙酸表面修饰后的 TEM 照片。图中可以看出,表面包覆了一层 RSH,形成了纳米硫化镉包覆结构。

图 4 为 RSH 和 CdS/RSH 的 IR 图。图中可见, RSH 在  $2850\text{ cm}^{-1}$  附近和  $1680\text{ cm}^{-1}$  处分别出现巯基(S—H)和羧基上羰基(C=O)的特征振动峰。巯基修饰后的 CdS 纳米粒红外谱图上巯基峰消失, 这是巯基乙酸中的 S—H 被 S—Cd 取代的结果; 羰基峰保留且增强, 这是巯基乙酸已经修饰到纳米级的 CdS 表面上的特征。根据以上分析, CdS 与 RSH 之间的键合结构可表示为: R—S—Cd。

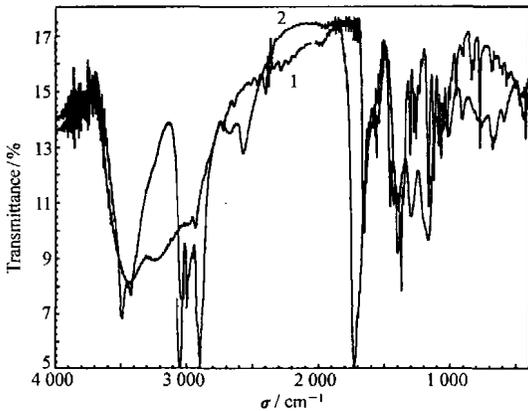


图 4 RSH 和 CdS/RSH 纳米粒的 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectra of (1) mercaptoacetic acid and (2) CdS nanoparticles modified by mercaptoacetic acid

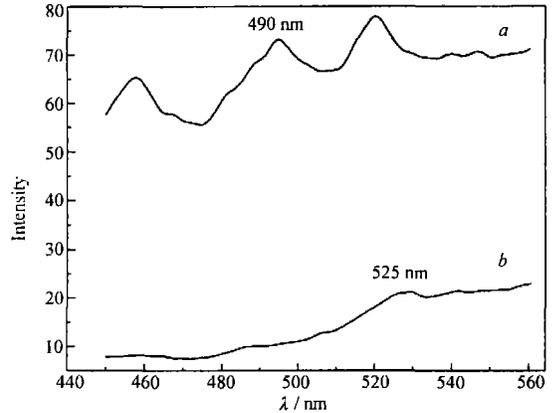


图 5 CdS 纳米粒的荧光光谱图

Fig. 5 Fluorescent spectra of (a) CdS nanoparticles and (b) that modified by mercaptoacetic acid

## 2.4 发光性能

当用  $360\text{ nm}$  作为激发波长时, CdS 纳米粒分别在  $460$ 、 $490$  和  $522\text{ nm}$  处出现 3 个较强的发射峰(图 5); 修饰后的(CdS)-SCH<sub>2</sub>COOH 纳米粒在  $460$  和  $490\text{ nm}$  处的发射峰消失, 而  $522\text{ nm}$  处的发射峰则减弱且红移到  $525\text{ nm}$  处, 这可能是由于脂肪硫醇 RSH 淬灭作用的结果。

## 2.5 合成机理探讨

在通常的 CdS 纳米晶的制备中, 粒子大小受到前驱物种类、反应物浓度和热处理温度等条件的影响。而在 PTFE 体系中合成纳米晶时, 粒子形成过程所需的物质传递仅能通过小通道(channel)进行。因此, CdS 纳米晶的形成速度受控于溶剂在 PTFE 通道中的扩散速度。在  $\text{S}^{2-}$  过量的条件下,  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  在孔道中相遇生成 CdS 粒子并吸附有  $\text{S}^{2-}$ , 使得生成的 CdS 纳米晶带负电荷, 静电排斥作用和膜的孔径的限制作用, 使得 CdS 纳米晶很难进一步长大。同时, 膜表面的孔可以形成数众多的晶核生长点, 使得反应物以高度分散状态供给, 阻止了反应物局部过饱和, 从而使微粒的成核及长大过程能均衡进行。另外, 生成的纳米晶可在膜表面保持稳定状态, 减少接触的几率, 有效地避免了颗粒间的团聚。

聚四氟乙烯膜机械性能好, 不容易破裂; 化学性质稳定, 不容易和反应物发生反应, 生成的产物单一, 纯度较高, 故适合作为模板。当采用其它多孔膜材料, 例如胶棉人工活性膜为模板, 得到的是硫化镉准纳米圆球<sup>[17]</sup>, 产物平均粒径约  $170\text{ nm}$ , 达不到量子点尺寸。

巯基乙酸(HSCH<sub>2</sub>COOH)分子中具有两亲基团, 在极性溶剂水中易形成羧基(亲水基)向外的棒状胶束。可以推测 RSH 与 CdS 表面的  $\text{S}^{2-}$  键合, 其亲水的极性基伸向水相, 形成了 RSH 胶束, 把 CdS 量子点隔离在一个小空间内, 避免了它们之间的缔合, 形成了热力学上的稳定体系。

## 参 考 文 献

- 1 ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). Nanomaterials and Nanostructure(纳米材料和纳米结构)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001
- 2 Tito T, Paul O, Nigel L P. *Chem Mater*[J], 2001, **13**: 3 843
- 3 Wang Y, Harron N J. *J Phys Chem*[J], 1991, **95**: 525
- 4 Taton T A, Mirkin C A. *Science*[J], 2000, **288**: 1 808
- 5 Zancher D, Micheel C M, Alivisatos A P, et al. *Nano Lett*[J], 2001, **1**: 32
- 6 Nie S, Chan W C W. *Science*[J], 1998, **281**: 2 016

- 7 Bruchex M Jr, Moronne M, Gim P. *Science*[ J ], 1998, **281**: 2 013
- 8 Li Y D, Wang Z Y, Ding Y. *Inorg Chem*[ J ], 1999, **38**: 4 737
- 9 Gao F, Lu Q Y, Zhao D Y. *Chem Phys Lett*[ J ], 2002, **360**: 585
- 10 Pardo-Yissar V, Katz E, Wasserman J, et al. *J Am Chem Soc*[ J ], 2003, **125**(3): 622
- 11 Dollefeld H, McGinley C, Almousalami S, et al. *J Chem Phys*[ J ], 2002, **117**(19): 8 953
- 12 WU Q S, Zheng N W, Li Y D, et al. *J Membr Sci*[ J ], 2000, **172**: 199
- 13 Li Z, Du Y M. *Mater Lett*[ J ], 2003, **57**(16/ 17): 2 480
- 14 WU Qing-Sheng(吴庆生), ZHENG Neng-Wu(郑能武), DING Ya-Ping(丁亚平), et al. *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[ J ], 2000, **21**(10): 1 471
- 15 CHEN Hong-Ming(陈红明), HUANG Xin-Fan(黄信凡), HUANG Hong-Bin(黄宏彬), et al. *Chin J Nanjing Univ*(南京大学学报)[ J ], 1998, **34**(1): 35
- 16 ZHANG Yu(张宇), ZHANG Jun-Xiang(张俊祥), FU De-Gang(付德刚), et al. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报)[ J ], 1999, **15**(5): 595
- 17 WU Qing-Sheng(吴庆生), LIU Jin-Ku(刘金库), DING Ya-Ping(丁亚平), et al. *Acta Chim Sin*(化学学报)[ J ], 2003, **61**(11): 1 824

## Preparation of CdS Nanoparticles via Porous PTFE Membrane and Their Surface Modification

ZHANG Zhen-Lei<sup>a</sup>, WU Qing-Sheng<sup>a\*</sup>, DING Ya-Ping<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092;

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai )

**Abstract** The CdS particles of average size of 3.2 nm were produced from 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>S and CdCl<sub>2</sub> solutions via transmembrane transportation and molecular assembly under inducement of polytetrafluoroethylene (PTFE) porous membrane. XRD results indicated that the products are of cubic zinc blende structure. The particles exhibit a strong emission peak at 522 nm in the photoluminescence (PL) spectrum. The surface of CdS nanoparticles have been modified with HSCH<sub>2</sub>COOH, and there is a characteristic peak of the group —C=O at 1 680 cm<sup>-1</sup> in the FTIR spectrum of the modified crystals.

**Keywords** CdS, nanoparticle, polytetrafluoroethylene, porous membrane, surface modification