

纳米级 CdS 粒子尺寸量子化的化学效应研究

陈德文 王素华

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 研究了无机半导体硫化镉超微团簇粒子界面光反应行为, 结果表明, 纳米粒子的尺寸量子化效应不仅体现在其光物理特性上, 而且也体现在其所引发的表面光催化反应行为中, 即随着粒子尺寸的变化, 被吸附于粒子界面的化合物的光反应方向和机理或反应强度也随之有所变化. 这是由于粒子的氧化还原电位也随着粒子尺寸而改变所致. 这种效应对于控制界面反应的机理及提高其选择性有重要意义.

关键词 纳米粒子 尺寸量子化效应 硫化镉 光反应 电子自旋共振

有关半导体纳米超微粒子的各种奇异特性的研究, 系当前十分活跃的前沿课题^[1~3]. 当半导体处于晶体或较大的块材状态时, 遵从固体理论, 主要是用能带理论表征其基本性质; 而处于分子状态时, 则遵从量子力学规律, 可用分子轨道理论表征其基本性质; 而介于此两者之间的所谓介观体系, 情况相当复杂. 当粒度在几十至几百纳米之间时, 系所谓的微晶状态, 开始出现表面极化效应, 在用能带理论描述的同时, 还必须加上介观理论的考虑. 随着粒度的进一步减小, 粒子所含原子的总数相应减少, 但表面原子占粒子总原子数的比例则越来越大. 当原子总数目在 $10^3 \sim 10^5$ 之间时, 其表面原子约占总原子数的 20% ~ 30% 左右, 粒度则在十至几十纳米之间, 一般称之为超微粒子. 此时粒子的尺寸量子化效应随粒度的减小, 开始明显起来, 因而对其理论描述需要固体理论加上尺寸相关效应的考虑. 当组成原子数为 $10^2 \sim 10^3$ 个时, 其表面原子数可达总数的 50% 左右, 这类粒子属于更小的超微粒子, 有人也称之为团簇粒子. 其粒度在一至几个纳米范围, 即与 DeBroglie 波长相近, 其能级分裂十分明显, 显示出尺寸量子化为主的特点. 这种粒子常称为量子态或 Q 态粒子. 对 Q 态粒子的表征, 就需要分子轨道理论结合固态理论, 并加上对尺寸量子化效应和表面效应的考虑. 因此它既与其分子态, 又与其晶体或块材的性质均有很大的差别. 这种效应导致了半导体微粒许多物理及化学性质, 特别是光学性质, 电子性质及表面价态性质发生极大变化. 其中特别引人注目的是, 随着粒子尺寸的减小, 吸收波长与荧光发射都发生蓝移^[3~5]. Brus 根据球箱势阱模型确定了吸收带隙与粒子半径间的关系方程为^[5, 6]:

$$E_{(R)}^* = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R},$$

式中 $E_{(R)}^*$ 为激发态的能量, 其大小与粒子半径有关. E_g 为半导体块材的能隙, m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量, ϵ 为介电常数; 对 CdS 而言, $m_e=0.19$, $m_h=0.8$, $\epsilon=5.7$. 第 2 项为量子限域能, 第 3 项为电子空穴对的库仑作用能. 由上式可知, 第 2 项的增大, 可使总的能隙值增大, 故可使之产生蓝移; 第 3 项的增大, 则可使带隙能减小, 故可使之产生红移. 但是尽管第 2 项和第 3 项均随粒子半径减小而增加, 但第 2 项比第 3 项增大的幅度要大得多, 因此, 粒子半径越小, 半导体的带隙能越大, 因而吸收波长越短, 而总的效果是发生蓝移. 同时氧化还原电位也发生变化, 由光激发而产生的价带空穴具有更正的电位, 导带电子具有更负的电位, 因而其氧化和还原的能力应有所增强. 因此, 探索超微粒子界面反应的特性, 显然有其重要的意义. 近年来在半导体悬浮体(其粒度在几十纳米至几百纳米)及某些胶体表面已进行了不少的光反应研究^[7-9]. 但在 10 nm 以下, 即在 Q 态粒子范围进行的光反应, 至今尚未进行系统的探索. 我们用自旋捕捉-ESR 方法研究了纳米级 CdS 胶团粒子直径的变化对表面光化学反应进程的影响, 得到一些很有意义的结果, 发现随着胶团粒子粒度的变化, 其表面上引发的光化学反应进行的过程、方向和机理均发生明显改变.

1 实验

1.1 材料和仪器

实验用甲醇, 乙醇, 苯甲醇, Na_2S 以及 CdCl_2 均为分析纯试剂, 分散剂为两次蒸馏水, 自由基捕捉剂 DMPO (5, 5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide) 为南京大学产品, 沸点 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ ($1 \sim 3$) $\times 133.322$ Pa, PBN (Phenyl-N-*tert*-Butyl Nitron) 按文献[10]合成, 经 3 次重结晶提纯后备用. 紫外光源为 GCQ-200 超高压汞灯, ESR 谱用德国 Bruker ESP-300 型波谱仪测定, HITACHI 340 型 UV-Vis 光谱仪测吸收谱, HITACHI H-800 型透射电镜测胶体粒度.

1.2 实验方法

胶体的制备 搅拌下将 1.00 mL 浓度为 0.001 mol/L 的 Na_2S 的水溶液加入到 25 mL 含 10^{-5} mol/L 六偏磷酸钠的水溶液中, 然后再加入 1.00 mL 浓度为 0.001 mol/L 的 CdCl_2 水溶液, 即可得到浅黄色透明胶体溶液. 然后陈放不同时间即可得到各种粒子直径的 CdS 胶体. 将 CdS 胶体和适量的样品混合, 再加入自由基捕捉剂, 通高纯氮除氧 10 min 后, 在氮气保护下, 光照射样品 15 min, 测定 ESR 谱, 样品管用石英扁平池; 样品中捕捉剂浓度为 0.001 mol/L.

用吸收光谱蓝移法在不同粒度下测其吸收谱, 根据 Brus 方程计算其直径. 用 EPRCAL 程序对实测 ESR 谱进行计算机模拟.

2 结果和讨论

2.1 UV-Vis 和透射电子显微镜实验结果

从图 1 可以看出, 透射电子显微镜实验值和计算值之间比较接近, 吸收峰的波长越长, 则两者相差变大, 可能是由于在进行透射电子显微镜测定前, 分散剂挥发的过程中, 较大直径的胶体颗粒发生一定程度的聚结, 从而使实测值发生改变. 同时在胶体溶液条件下, 粒度大小有一定的分布, 因此光吸收蓝移法测定结果为其平均值, 但也应是其最可几值.

2.2 对照实验

结果表明, 体系中不存在 CdS 胶体, 而其它实验条件都相同时, 没有检测到 ESR 信号.

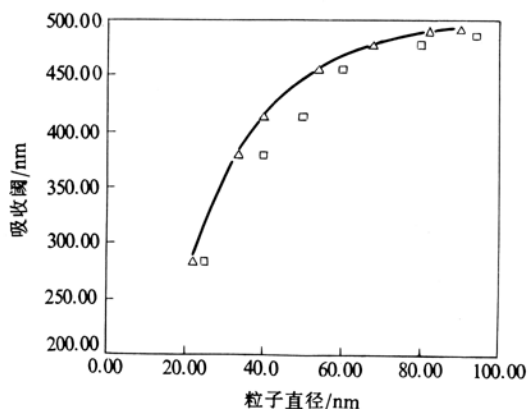


图 1 CdS 胶体粒子直径和其吸收的关系
 Δ 为根据光谱蓝移由 Brus 公式求得值, $\square$ 为透射电子显微镜观测的值

DMPO 作自由基捕捉剂, 得到如图 3A 的 ESR 信号, 它有一裂分常数为 $a_N = 15.96 \times 10^{-4} T$, $a_H = 22.74 \times 10^{-4} T$ 的较强六重峰, 这是 $[DMPO-CH_2OH]^\cdot$ 加合物的信号, 与文献[12, 13] 完全符合。此外, 体系中还有少量的 $CH_3O^\cdot$ 和 $HO^\cdot$ 基。图 3B 为 3 种自由基与 DMPO 加合物的混合模拟谱(强度比为 1:0, 0.2:0.1)。

胶粒的直径 R 在大于 6.0 nm 时, 用 DMPO 捕捉到了 $\cdot CH_2OH$, 以及少量的 $HO^\cdot$, 此时没有发现 $CH_3O^\cdot$ 自由基, 如图 4A; 在相同条件下, 捕捉剂为 PBN 时, 得到 $[CH_2OH-PBN]^\cdot$ 的信号, 见图 4B, 其裂分常数和文献[12] 接近, 为 $a_N = 15.43 \times 10^{-4} T$, $a_H = 3.66 \times 10^{-4} T$, 没有发现 $[HO-PBN]^\cdot$ 加合物的信号, 因为 PBN 较难捕捉 $HO^\cdot$ 自由基。

我们又分别以 DMPO 和 PBN 作捕捉剂, 观察了 CdS 胶体本身在光照条件下的变化情

2.3 甲醇在 CdS 胶体表面上的光化学反应

当胶体粒子的直径在 2.5 nm 以内时, 用 DMPO 作自由基捕捉剂, 得到如图 2A 的 3 (1:1:1) $\times$ 2(1:1) 六重峰, 其裂分常数 $a_N = 14.92 \times 10^{-4} T$, $a_H = 16.35 \times 10^{-4} T$, 这是氧中心自由基加合物 $[CH_3O-DMPO]^\cdot$ 的信号, 为进一步确定这是 $CH_3O^\cdot$ 自由基, 用 PBN 代替 DMPO 得到如图 2B 的等强度六条峰, $a_N = 14.68 \times 10^{-4} T$, $a_H = 2.88 \times 10^{-4} T$, 这和文献[11] 值完全一致, 是 $[CH_3O-PBN]^\cdot$ 加合物的信号, 说明在此粒子尺寸下, 体系中确实产生了 $CH_3O^\cdot$ 自由基。

当胶体粒子的直径在 2.5 ~ 4.0 nm 时, 用

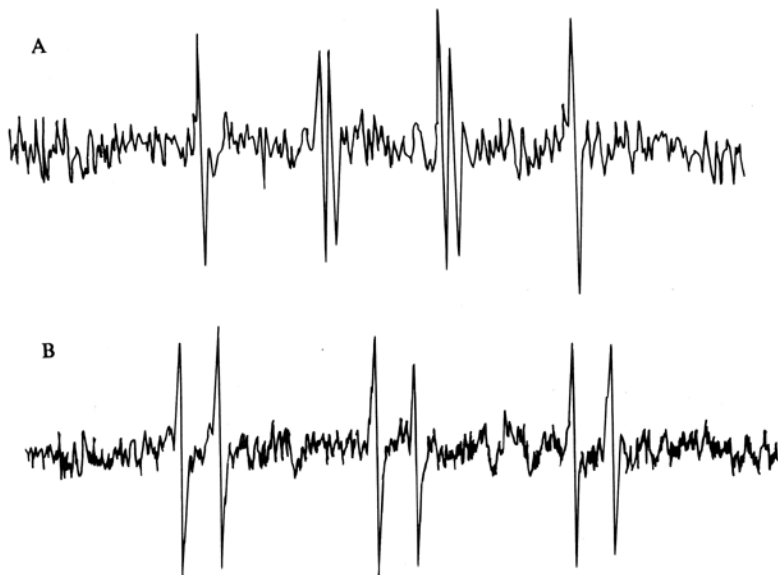


图 2 粒子直径 R 在 2.5 nm 以下, 光照射样品 10 min 后的 ESR 谱

A 为甲醇/CdS/DMPO/水体系, B 为甲醇/CdS/PBN 水体系

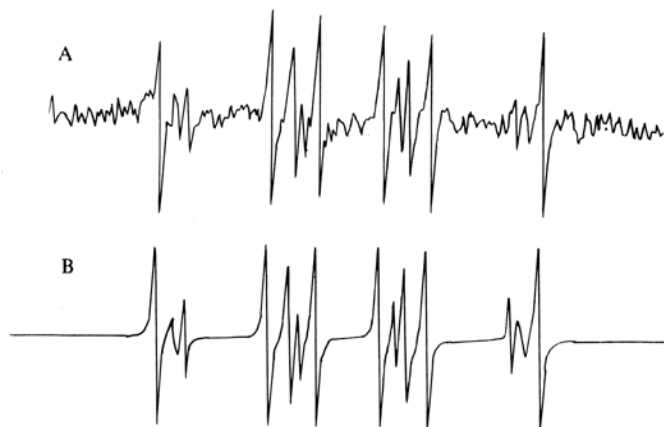


图3 CdS 粒子直径 R 为 2.5~4.0 nm 时, 甲醇/CdS/DMPO/水体系光照 10 min 的 EXR 谱
A 为实测谱, B 为模拟谱

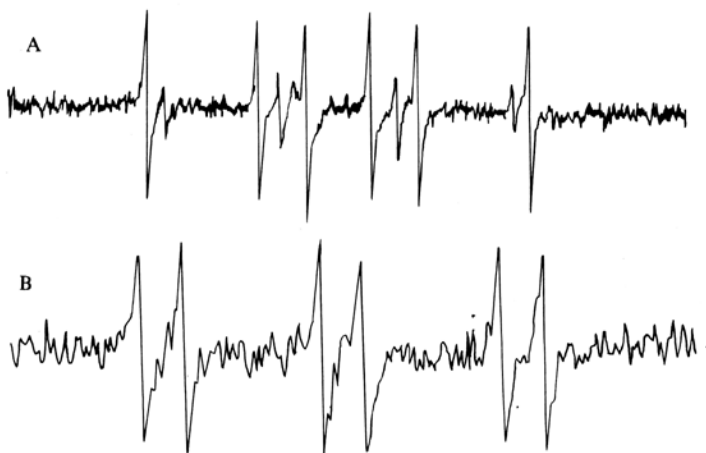


图4 直径 $R > 6.0$ nm 时, 样品光照 10 min 后的 ESR 谱
A 为甲醇/CdS/DMPO/水体系, B 为甲醇/CdS/PBN/水体系

况, 发现除了粒子尺寸在 3.0 nm 以上时用 DMPO 能捕捉到 $\text{HO}^\cdot$ 自由基外, 其它各种尺寸的胶粒都无明显的 ESR 信号。同时, 甲醇/DMPO/水, 甲醇/PBN/水体系的直接光解也没发现 ESR 信号。

从以上可知, 在 CdS 胶体粒子不同尺寸范围内, 检测到的光反应产生的中间体并不相同, 说明甲醇在其表面发生的光化学反应过程也不一样。当胶体粒子直径小于 2.5 nm 时, 只观察到甲氧基自由基 $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ 的信号, 我们认为它极可能是通过如下反应所生成的。



即硫化镉胶体粒子受光激发生成空穴——电子对, 空穴与甲醇作用生成甲氧基和氢离子。因为对直径在 2.5 nm 以下的 CdS 半导体粒子, 由 Brus 方程知其能隙已增大到 2.10 V (vs NHE), 显然其空穴的氧化能力大大增强, 因而通过反应式 (2) 生成 $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ 是完全可能的。

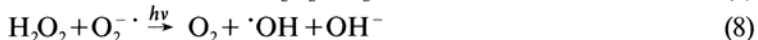
同时, 硫化镉胶粒的导带电子可以较容易地将 H^+ 还原成氢原子 H, 进而生成分子氢 H_2

逸出^[14, 15].



当硫化镉胶粒直径 R 在 2.5 ~ 4.0 nm 范围时, 可以观察到大量的羟甲基自由基 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 的信号, 同时还观察到一定量的羟基和少量的甲氧基. 之所以仍有 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 自由基的生成是由于在水溶胶条件下, 粒子尺寸不可避免地有一个分布范围, 仍有少量粒子的直径在 2.5 nm 以下, 因而导致少量 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 的生成.

这里关于羟基的来源, 有 2 种可能的途径, 第 1 种途径是经由如下反应:



即使大颗粒 CdS 粒子, 其导带电位也为 -1.10 V (vs NHE)^[9]. 而此时粒子直径在 2.5 ~ 4.0 nm 范围, 其导带电位应在 -1.5 V (vs NHE) 范围, 则导带电子还原能力更强, 而反应(5)式的还原电位仅为 -0.33 V (vs NHE)^[16], 因而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成相当容易, 经后再经反应(6)~(8)式而生成羟基. 反应(8)式即为 Haber-Weiss 反应^[17]. 在 DMPO 存在时, 本应有 $[\text{DMPO}-\text{O}_2^{\cdot-}]$ 加合物的信号检出, 但因为在溶质浓度很低的水相条件下和较高 pH (>6) 时, 加合物一般很不稳定, 易于与水作用而转化成 $\cdot\text{OH}$ 基加合物. 还应说明的是若在 pH 大于 7 时, 反应(6)式的几率将要减小.

第 2 种途径则是空穴对 OH^- 离子的氧化作用.



这一过程在中性和碱性环境下特别有利. 当粒子直径在 3 nm 左右时, 其价带边缘电位在 2.10 V (vs NHE) 左右^[9], 同时, 在 pH=8 时, $E_{\text{HO}\cdot/\text{HO}^-} = 1.83 \text{ V}$ (vs NHE)^[16], 因此, 当粒子直径在 3 nm 左右时, 由 OH^- 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基在热力学上是可能的. 当粒子直径在 4 nm 以上时, 其价带边缘要小于 1.80 V (vs NHE), 这时反应(9)式已不可能, 而是经过第一种途径生成 $\cdot\text{OH}$ 基, 因而其生成量有所减小.

至于羟甲基自由基 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 的来源则是经由以下反应所生成的.



这一反应是容易进行的. 由于羟基极其活泼, 极易夺取碳上的氢, 从而生成碳中心自由基. 从图 5 可以看出, 羟甲基自由基浓度远高于羟基, 即是由羟基夺取甲醇甲基上的氢后生成羟甲基和 H_2O 之后大量地消耗了羟基, 因而使羟基浓度降低. 同时随着粒度增大, 羟基和羟甲基强度均有所减小, 显然是由于粒子的氧化和还原能力均有所下降所致.

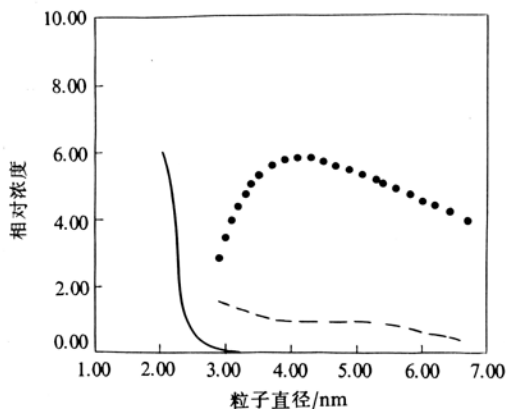


图 5 甲醇/CdS/水体系, 光反应产生的自由基中间体随着 CdS 粒子直径的变化图

— 为 $\text{CH}_3\text{H}\cdot$, *** 为 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, --- 为 $\cdot\text{OH}$

2.4 乙醇, 苯甲醇在 CdS 胶体表面上的光反应

类似实验表明, 乙醇, 苯甲醇在尺寸不同的 CdS 粒子表面上具有和甲醇极为相似的光化学行为: 当直径在 2.5 nm 以内时, 光照后生成 $RCH_2O^{\cdot}$ ($R=CH_3, Ph$) 中间体; 在 3 nm 以上时, 主要是 $R\dot{C}HOH$ 自由基 ($R=CH_3, Ph$), 此外还有少量的 $RCH_2O^{\cdot}$ ($R=CH_3, Ph$) 产生. 图 5 也可基本上表示这两种醇在 CdS 胶粒表面光反应的结果和趋势.

实验中在不同粒子尺寸范围内观察到的自由基中间体及自旋加合物的波谱参数如表 1 所示.

表 1 不同粒子直径下光照产生的自由基中间体及其自旋加合物的波谱参数

R=	R'=	[PBN-R] $^{\cdot}$		[DMPO-P] $^{\cdot}$		粒子尺寸范围
		$a_N/\times 10^{-4} T$	$a_H/\times 10^{-4} T$	$a_N/\times 10^{-4} T$	$a_H/\times 10^{-4} T$	
R'CH ₂ O $^{\cdot}$	H	14.68	2.88	14.92	16.35	<2.5 nm
	CH ₃	/	/	15.01	15.30	
	Ph	/	/	14.77	16.41	
R'CHOH	H	15.43	3.66	15.96	22.73	>2.5 nm (在 2.5~4.0 nm 之间有 少量的 RCH ₂ -O $^{\cdot}$ 产生)
	CH ₃	/	/	14.95	22.01	
	Ph	/	/	15.21	22.22	
$^{\cdot}OH$		/	/	14.42	14.42	

这里有一点还应说明, 关于反应 (5) 式中氧的来源问题. 实际上, 在常温下通氮气是远远不可能把氧除尽的, 必须在液氮温度下, 抽高真空方可接近于把氧除尽, 室温下通氮气只是为达到将体系中的氧减少到不干扰检测顺磁物种的程度即可. 大量氧会干扰测定. 实验表明, “少量”氧的存在足以使 $O_2^{\cdot-}$ 的产生达到相当强的程度.

3 结论

由上述实验结果表明, 随着半导体 CdS 微粒尺寸大小的变化, 甲醇, 乙醇, 苯甲醇在其表面上光反应产生的中间体自由基也随之发生变化, 因此说明了半导体 CdS 超微粒子尺寸的变化不仅能明显地改变它的光物理性质, 而且也能改变在其表面上的光化学反应方向和机理. 这在理论上表明了纳米级半导体胶团粒子的尺寸量子化效应不仅体现在它的光物理行为上, 而且也体现在其吸附在表面的化合物的光反应行为的改变上. 即光催化行为可由其粒度的变化进行一定的调控. 这对于控制半导体超微粒界面上光化学反应的方向和动力学过程以及提高反应的选择性具有重要意义.

参 考 文 献

- Henglein A. Mechanism of reactions on colloidal microelectrodes and size quantization effects. Topics Curr Chem, 1988, 143: 113~180
- 王广厚. 团簇物理的新进展. 物理学进展, 1994, 14(2): 121~172
- Bawndi M G, Steigerwald M L, Brus L E. The quantum mechanics of larger semiconductor cluster ('Quantum dots'). Ann Rev Phys Chem, 1990, 41: 477~491
- Weller H, Koch U, Gutierrez M *et al.* Photochemistry of colloidal metal sulfides. 7. Absorption and fluorescence of extremely small ZnS particles (The word of the neglected dimensions). Ber Bunsenges. Phys Chem, 1984, 88(7):

649 ~ 656

- 5 Brus L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The Size dependence of the lowest excited electronic state. *J Chem Phys*, 1984, 80(9): 4 403 ~ 4 409
- 6 Brus L E. Electron wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J Phys Chem*, 1986, 90(12): 2 555 ~ 2 560
- 7 Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev*, 1993, 93(1): 341 ~ 357
- 8 Fan J, Yates J T Jr. Infrared study of the oxidation of hexafluoropropene on TiO_2 . *J Phys Chem*, 1994, 98(41): 10 621 ~ 10 627
- 9 王 海, 陈德文, 王素华等. 二氧化钛胶体界面芳香化合物的光催化分解. *化学物理学报*, 1995, 8(2): 146 ~ 153
- 10 Emmons W D. The preparation and properties of oxaziranes. *J Am Chem Soc*, 1957, 79(21): 5 739 ~ 5 754
- 11 Mao S W, Kevan L. Electron paramagnetic resonance studies of spin trapping of the primary neutral radicals formed in γ -irradiated methanol. *Chem Phys Lett*, 1974, 24(4): 505 ~ 507
- 12 Kotake Y, Kuwata K, Janzen E G. Electron spin resonance spectra of diastereomeric nitroxyls produced by spin trapping hydroxyalkyl radicals. *J Phys Chem*, 1979, 83(23): 3 024 ~ 3 029
- 13 王 海, 陈德文, 张 彤等. 苯甲醇在二氧化钛超微粒表面的光诱导电子转移和光反应过程研究. *感光科学与光化学*, 1993, 11(4): 318 ~ 324
- 14 Chen L H, Gu W Z, Zhu X G *et al*. Highly efficient hydrogen and ethylene glycol photoproduction from aqueous methanol solution by ZnS and *in situ* spin trapping investigation. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1993, 74(1): 85 ~ 89
- 15 Gutierrez M, Henglein A. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 4. Cathodic dissolution of CdS and excess Cd^{2+} reaction. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1983, 87(6): 474 ~ 478
- 16 吴维昌, 冯鸿清, 吴开治. 标准电极电位数据手册. 北京: 科学出版社, 1991
- 17 Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc Roy Soc*, 1934, 147: 332 ~ 351