

文章编号: 1000-324X(2003)04-0937-05

气 - 液反应反胶束法制备 CdS 纳米颗粒

吴平伟^{1,2}, 高 濂¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266003)

摘 要: 用 H_2S 气体分别与反胶束中的 $CdCl_2$ 水溶液和由 EDTA 络合的 $CdCl_2$ 水溶液反应, 制备了单分散程度较高的 CdS 纳米颗粒, 在产物中还发现有少量三角形颗粒, 并对其形成机理进行了初步探讨.

关 键 词: 反胶束; CdS ; 纳米颗粒; 三角形

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

反胶束很早就被用来作为“纳米反应器”制备颗粒. 由于随表面活性剂浓度与水含量比例的变化, 反胶束可以表现出多种形状, 如球状, 棒状, 层状等, 因此人们提出了利用反胶束的形状来控制产物形状的设想, 并在实验上得到了一些验证^[1~3]; 甚至不需其他处理就可以形成单分散的颗粒并自组装成有序的安排^[4].

由于 CdS 纳米球、棒(丝)在纳米技术如单电子器件中具有广泛的、潜在的应用前景, 寻找一种有效的、可控形貌的制备 CdS 纳米球、棒(丝)的方法对纳米技术的发展有很深刻的意义. 本文研究了用 H_2S 气体分别和反胶束中的 $CdCl_2$ 水溶液和由 EDTA 络合的 $CdCl_2$ 水溶液反应, 制备了单分散程度较高的 CdS 纳米颗粒, 在产物中还发现有少量三角形颗粒, 并对其形成机理进行了初步探讨.

2 实验部分

分别配制 0.2mol/L 的 NaAOT 异辛烷溶液, 0.1mol/L 的 $CdCl_2$ 水溶液和 0.05mol/L 的由 EDTA 络合的 $CdCl_2$ 水溶液, 记作: $[CdEDTA]$.

在六个锥形瓶中分别加 5mL 0.2mol/L 的 NaAOT 异辛烷溶液, 在 1、2、3 号瓶中分别加入 0.1、0.2 和 0.3mL 0.1mol/L 的 $CdCl_2$ 水溶液, 在 4、5、6 号瓶中分别加入 0.1、0.2 和 0.3mL 0.05mol/L 的 $[CdEDTA]$ 水溶液. 将所有的锥形瓶都放在超声波发生器中超声数分钟得到澄清的反胶束溶液后放入密闭反应器中. 在 H_2S 气体发生器中加入 0.1mol/L 的 Na_2S 水溶液 5mL, 加入足量盐酸后也放入反应器中, 密闭后放置 12h. 反胶束出现 CdS 的特征黄色.

收稿日期: 2002-05-16, 收到修改稿日期: 2002-08-19

作者简介: 吴平伟 (1974-), 男, 博士. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangaoc@online.sh.cn

将数滴含有 CdS 的反胶束溶液滴到覆有碳膜的透射电镜 (TEM) 铜网上, 浸入异辛烷中洗去表面活性剂后在 JEM-200CX 型透射电镜上进行透射电镜观察.

3 结果和讨论

图 1~3 给出的是反胶束中不同反应物含量下得到的纳米颗粒. 从中可以看出, 对相同的反应物体系, 随着反胶束中反应物含量的增多, 得到的颗粒尺寸变化并不十分明显. 这可以用反应时间的足够长来解释. Cason^[5] 等人在研究反胶束中铜纳米颗粒生长的溶剂效应时发现, 反胶束中的水含量确实对铜颗粒的生长速率有很大影响: 在低水含量, 水分子被“束缚”在表面活性剂的极性头上, 形成了一个紧张的界面; 而水含量增大时, 胶束中的水将更为自由, 增大了胶束的尺寸, 这样就形成了流动性更强的界面, 从而增大了有效碰撞的数目, 导致颗粒的团聚. 因此, 在低水含量的反应速率要明显低于高水含量, 也即在短的时间内反应, 低水含量的反胶束中将得到尺寸更小的颗粒. 但当反应时间足够长时, 不论在多大的水含量都得到具有相同平均尺寸的金属颗粒. 对 CdS 和 ZnS 的研究也有相同的结果.

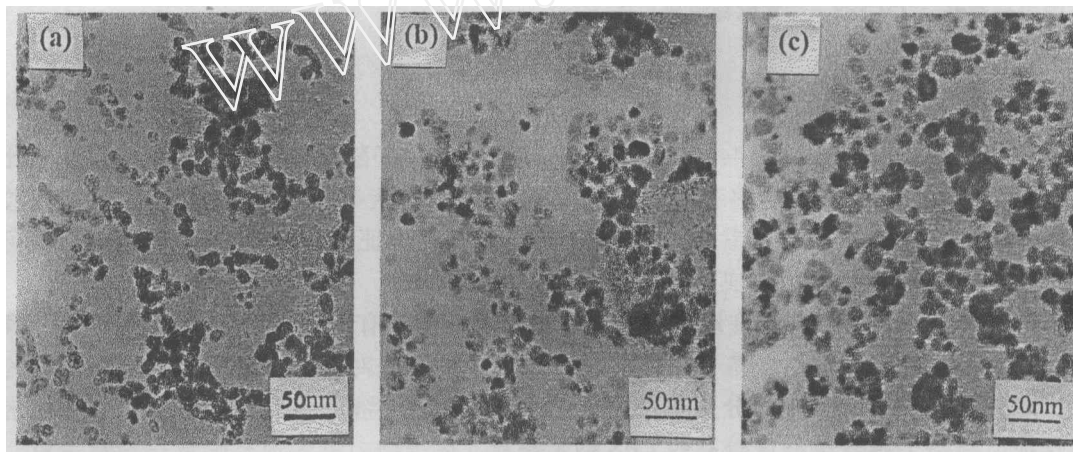


图 1 反胶束中 CdCl_2 水含量为 (a) 0.1mL, (b) 0.2mL, (c) 0.3mL 时所得 CdS 纳米颗粒的 TEM 照片
Fig. 1 TEM photographs of CdS nanoparticles obtained with (a) 0.1mL, (b) 0.2mL, (c) 0.3mL CdCl_2 solution

反应物含量相同时, 在 $[\text{CdEDTA}]$ 水溶液体系中得到的颗粒尺寸要略大于在 CdCl_2 水溶液体系中得到的颗粒. 在用 CdCl_2 作为反应物时, CdCl_2 先要和 NaAOT 反应生成 $\text{Cd}(\text{AOT})_2$, 释放出 Na^+ 和 Cl^- 离子. 从 CdCl_2 的用量可以计算出生成的 $\text{Cd}(\text{AOT})_2$ 和所用的 NaAOT 的摩尔比大约是 0.01~0.03. 这样, 不溶于水的功能化表面活性剂 $\text{Cd}(\text{AOT})_2$ 分子将分散在大量的 NaAOT 分子中而存在于反胶束的油-水界面. 当硫化氢气体分子扩散到反胶束中和 $\text{Cd}(\text{AOT})_2$ 分子进行反应时, 反应将在油-水界面上表面活性剂形成的膜上进行, 由于油-水界面上 NaAOT 分子的隔离作用, 形成的 CdS 颗粒将不容易长大. 而在用 $[\text{CdEDTA}]$ 作为反应物时, $[\text{CdEDTA}]$ 分子将分散在水溶液中, 而不是在 NaAOT 分子中分散. 当硫化氢气体分子扩散到反胶束中和 $[\text{CdEDTA}]$ 分子进行反应时, 反应将在反胶束形成的水池中进行, 限制其晶核的长大是由于反胶束的限制作用而不是油-水界面上 NaAOT 分子的隔离作用. 而且, 硫化氢气体的缓慢扩散也有利于晶核的生长.

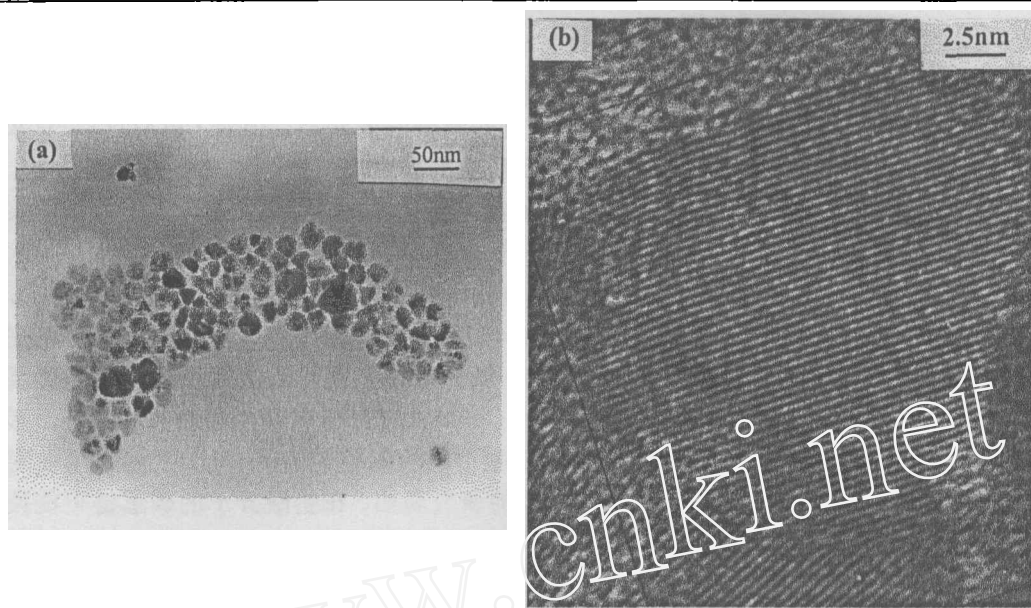


图 2 反胶束中 [CdEDTA] 水溶液含量为 0.1mL 时所得 CdS 纳米颗粒的 (a)TEM, (b) HRTEM 照片
Fig. 2 (a) TEM, (b) HRTEM images of CdS nanoparticles obtained with 0.1mL [CdEDTA] solution

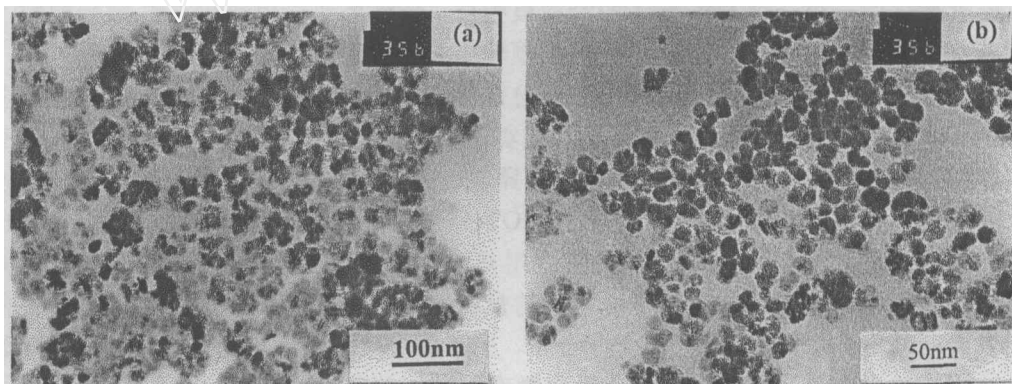


图 3 反胶束中 [CdEDTA] 水溶液含量为 (a)0.2mL, (b)0.3mL 时所得 CdS 纳米颗粒的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of CdS nanoparticles obtained with (a) 0.2mL, (b) 0.3mL [CdEDTA] solution

在由 0.1mL 0.05mol/L 的 [CdEDTA] 水溶液分散在表面活性剂溶液中形成的反胶束中进行反应时, 生成物不是预期得到球形或棒状纳米颗粒, 而是在大量的不规则形状颗粒中有少量的三角形 CdS 纳米晶. 图 2(b) 是三角形 CdS 纳米晶的高分辨透射电镜照片, 其晶面间距为 3.41Å, 对应于 (111) 晶面.

Pinna^[6] 等人在用功能化表面活性剂 Cd(AOT)₂ 形成的反胶束与 H₂S 和 N₂ 混合气体反应制备 CdS 纳米颗粒时, 生成物中也有少量的三角形 CdS 纳米颗粒形成. 对三角形 CdS 纳米颗粒的详细研究表明它们是平面的三角形而不是金字塔形. Pinna 等人没有解释三角形 CdS 纳米颗粒的形成机理, 而是简单地将它归结于制备过程. Pinna 等人的实验中同样形成大量的不规则形状颗粒, 对于这些不规则的颗粒, 他们不知道是在晶体长成以后聚集形成的还是晶体生长自身形成的, 但他们倾向于认为是晶体生长过程造成的.

在 Pinna 等人的实验中, 反胶束是完全由功能化表面活性剂 Cd(AOT)₂ 形成的, 其浓度

达到了 0.05mol/L, 表示水含量的参数水与表面活性剂的摩尔比 w 高达 30. CdS 纳米颗粒是由流量为 0.05cm³/s、摩尔比为 1:3 的 H₂S 和 N₂ 混合气体与反胶束反应得到的. 对 Cd(AOT)₂-异辛烷-水系统形成的反胶束的相图没有进行过非常详细的研究, 但对 Cd(AOT)₂-异辛烷-水系统和 Cu(AOT)₂-异辛烷-水系统形成的反胶束的研究表明它们有相似的相行为^[7]. 对 0.05mol/L 的 Cu(AOT)₂-异辛烷-水系统形成的反胶束的研究表明^[8], 在 $w=30$ 时, 原来存在的双折射相完全消失, 而变成异辛烷相和一均一相共存. 由于 Cd(AOT)₂-异辛烷-水系统和 Cu(AOT)₂-异辛烷-水系统形成的反胶束的相图并不完全相同, 因此, 对 0.05mol/L 的 Cd(AOT)₂-异辛烷-水形成的反胶束系统, 在 $w=30$ 时, 原来存在的双折射相可能并不完全消失, 而是有少部分保留下来和其他两相共存. 双折射相中表面活性剂分子的排列是层状的, 因此, 在 Pinna 等人的实验中, 反胶束中的 Cd(AOT)₂ 分子将在异辛烷-水界面上形成类似于 LB 膜的平面结构. 在花生酸形成的 LB 膜下反应制备 PbS 和 PbSe^[9] 时, 均发现有大量三角形的晶体形成. 对花生酸形成的 LB 膜的研究表明, 花生酸分子的碳氢链可能按六边形晶格排列并向它们最近的分子倾斜. 对比两个实验, 可以认为, 在 Pinna 等人用反胶束和 H₂S/N₂ 混合气体反应制备 CdS 纳米颗粒时, 生成物中少量的三角形 CdS 纳米颗粒的形成和 LB 膜下三角形晶体的形成有相同的机理: 在表面活性剂的层状相部分, 由于 H₂S 气体是缓慢的扩散到反胶束中参与反应, CdS 颗粒以表面活性剂分子形成的有序结构作为模板, 在形成晶核后一个一个 CdS 分子的沿模板生长, 最终得到三角形的 CdS 纳米颗粒. 由于层状相只占小部分, 所以得到的 CdS 纳米颗粒中只有少量是三角形晶体.

但是, 实验中得到的三角形 CdS 纳米颗粒却不能用这种机理解释, 因为我们的反应条件和 Pinna 等人的反应条件有很大的不同. 在实验中, 反应物是 [CdEDTA] 水溶液, 它不能和 NaAOT 反应生成功能化表面活性剂存在于异辛烷-水界面, 而是存在于反胶束包围的水池中, 不能形成类似 LB 膜的结构. 由于 NaAOT 分子磺酸根离子对 [CdEDTA]²⁻ 离子的排斥作用, 它将更远离异辛烷-水界面. 即使在使用 CdCl₂ 作为反应物的实验中, 虽然首先反应生成功能化表面活性剂分子, 但由于反应物的量相对于表面活性剂分子是如此小, 形成的功能化表面活性剂分子将被 NaAOT 分子分散, 也不能形成三角形纳米晶. 而且, 从相图可知, 在如此低的水含量, 反胶束将是球形而没有层状相的存在. 这样, 三角形 CdS 纳米颗粒将是在水池中形成的. 这个结果是令人感到惊奇的, 因为用反胶束来控制产物的形貌的一个基本观点是: 产物的形貌和胶束的形状相关. 这在用功能化的表面活性剂制备铜纳米颗粒时已经得到了证实^[10].

因为反应物的加入对反胶束的形状有影响, 反应时的反胶束形状可能已经不是在未加反应物时确定的形状, 所以在用反胶束制备纳米颗粒时产物的形貌与模板的形状并不总是一致. 然而, 在这个实验中得到的产物的形貌与胶束的形状是完全无关的. 对此现象还很难提出合理的解释.

4 结论

报告了用 H₂S 气体分别和反胶束形成的水池中的 CdCl₂ 水溶液和由 EDTA 络合的 CdCl₂ 水溶液反应, 制备了 CdS 纳米颗粒. 反应物含量相同时, 在 [CdEDTA] 水溶液体系中得到的颗粒尺寸要略大于在 CdCl₂ 水溶液体系中得到的颗粒. 这是因为在用 CdCl₂ 作为反应物时, 反应在表面活性剂形成的膜上进行, 由于油-水界面上 NaAOT 分子的隔离作用, 形成

的 CdS 颗粒不容易长大. 而在用 [CdEDTA] 作为反应物时, 反应在反胶束形成的水池中进行, 没有 NaAOT 分子的隔离作用. 产物中少量三角形颗粒的形成机理尚不清楚, 需进一步的研究和探索.

参考文献

- [1] Pileni M P. *Supramolecular Science*, 1998, **5** (3-4): 321-329.
- [2] Chiang C L. *J. Coll. Inter. Sci.*, 2000, **230**: 60-66.
- [3] Hopwood J D, Mann S. *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 1819-1825.
- [4] Li M, Schnablegger H, Mann S. *Nature*, 1999, **402**: 393-395.
- [5] Cason J P, Miller M E, Thompson J B, et al. *J. Phys. Chem.*, B 2001, **105**: 2297-2302.
- [6] Pinna N, Weiss K, Urban J, et al. *Adv. Mater.*, 2001, **13** (4): 261-264.
- [7] Petit C, Lixon P, Pileni M P. *Langmuir*, 1991, **7**: 2620-2625.
- [8] Tanori J, Gulik-Krzywicki T, Pileni M P. *Langmuir*, 1997, **13**: 632-638.
- [9] Fendler J. H. 著. 江龙等译. 尖端材料的膜模拟, 科学出版社, 1999.
- [10] Pileni M P, Ninham B W, Gulik-Krzywicki T, et al. *Adv. Mater.*, 1999, **11** (16): 1358-1362.

Synthesis of CdS Nanoparticles in Reverse Micelles by Gas-Liquid Reaction Technique

WU Ping-Wei^{1,2}, GAO Lian¹

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Chemistry and Chemical Engineering College, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Mono-dispersive CdS nanoparticles, with some triangle CdS nano-particles, were synthesized, by the reaction of H₂S with CdCl₂ solution and [CdEDTA] solution in the reverse micelles respectively. The formation mechanism of CdS triangular nanoparticles was discussed.

Key words reverse micelles; CdS; nanoparticles; triangular