

# 葡萄糖辅助热分解法制备 CdS 纳米粒子

盖红德<sup>1</sup>, 井敏<sup>2</sup>, 姜奎书<sup>1</sup>, 单汝钢<sup>1</sup>, 孟晓丽<sup>1</sup>, 孙杰<sup>1</sup>, 苏敏<sup>1</sup>, 姜雪峰<sup>1</sup>, 杨云霞<sup>1</sup>, 赵路宁<sup>1</sup>

(1. 山东省特种设备检验研究院, 山东 济南 250013;

2. 山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250101)

**摘要:**通过葡萄糖辅助热分解法制备出 CdS 纳米粒子, 对产品进行了表征。在反应过程中葡萄糖可以阻止产物团聚, 进而有效地降低产物尺寸。根据前驱体热分解过程的热重分析仪和差热分析仪测试结果, 提出了葡萄糖的形貌控制机理。最后研究了葡萄糖加入量和辅助剂种类对产物形貌的影响。

**关键词:**硫化镉; 热分解法; 纳米粒子; 葡萄糖

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0049-03

## Synthesis of cadmium sulfide nanoparticles by glucose-assisted thermal decomposition

GAI Hong-de<sup>1</sup>, JING Min<sup>2</sup>, JIANG Kui-shu<sup>1</sup>, SHAN Ru-gang<sup>1</sup>, MENG Xiao-li<sup>1</sup>,

SUN Jie<sup>1</sup>, SU Min<sup>1</sup>, JIANG Xue-feng<sup>1</sup>, YANG Yun-xia<sup>1</sup>, ZHAO Lu-ning<sup>1</sup>

(1. Shandong Special Equipment Inspection Institute, Jinan 250013, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**Abstract:** Cadmium sulfide nanoparticles are synthesized by glucose-assisted thermal decomposition, and then characterized. Glucose can prevent the aggregation of the product and reduce its particle diameter effectively. Based on the results of thermal decomposition process of precursors by TG and DSC, the morphology-controlled mechanism of glucose is suggested. The influences of glucose amount and assisting reagent type on the product's morphology are also studied.

**Key words:** cadmium sulfide; thermal decomposition; nanoparticle; glucose

半导体纳米粒子的特殊性能与其尺寸有关, 其尺寸控制成为目前研究热点。多种纳米粒子制备方法如溶胶-凝胶法<sup>[1-2]</sup>、模板法<sup>[3-4]</sup>、气相沉积法<sup>[5-6]</sup>、溶剂热法<sup>[7-8]</sup>和热分解法<sup>[9-11]</sup>等中, 热分解法是一种常用方法, 但由于其过程中温度较高、纳米粒子表面能较大等, 使制得的纳米粒子存在粒径大、分布宽、团聚严重等问题。对此研究者们采用辅助剂如 $\beta$ -环糊精、NaCl 等来解决上述问题<sup>[9-11]</sup>。近年来葡萄糖被用于制备铜、银和氧化铜等纳米材料<sup>[12-15]</sup>, 但利用葡萄糖辅助热分解法制备 CdS 纳米材料还未见报道。笔者以葡萄糖为辅助剂, 通过热分解 Cd-TGA 络合物制备了 CdS 纳米粒子, 同时研究了葡萄糖对最终产物的影响, 并对葡萄糖对产物形貌的控制机理进行了初步探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

(1) 前驱体 I 的合成: 室温时向锥形瓶中依次加入 0.228 g  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、40 mL 去离子水和

0.14 mL 巯基乙酸(TGA), 形成白色浑浊液, 磁力搅拌 30 min 后, 将其转移至蒸发皿中, 静置 24 h 后于 50°C 烘干, 得到白色的 Cd-TGA 络合物。

(2) 前驱体 II 的合成: 室温时将 0.228 g  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  和 2 g 葡萄糖溶于 40 mL 去离子水中, 之后加入 0.14 mL 巯基乙酸(TGA), 溶液出现白色浑浊, 继续搅拌 30 min 后, 将其转移至蒸发皿中, 静置 24 h 后于 50°C 烘干, 得到白色的由葡萄糖与 Cd-TGA 络合物组成的前驱体。

(3) 纳米粒子制备: 将前驱体 I 和 II 分别放入马弗炉中, 以 10°C/min 的升温速率升温至 500°C, 于该温度保温 30 min, 待样品自然降至室温后, 分别得到黄褐色纳米 CdS 样品 I 和 II。

### 1.2 样品表征

用 Rigaku D/max-rb 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 对产物进行物相分析, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 扫描范围 20° ~ 70°。样品形貌表征采用日本 JEOL JSM-6380LA 型扫描电镜 (SEM) 和日本 JEOL JEM-100CX II 型透射电镜 (TEM)。用美国 SDT Q600 型

热分析仪来研究前驱体的热物理化学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的结构和形貌分析

图1为热分解法制得的样品I和II的XRD图谱。

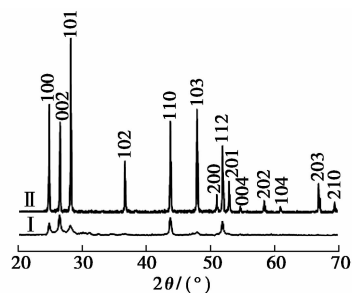


图1 样品I和II的XRD图谱

2种产物的各晶面衍射峰位置与六方纤锌矿构型CdS的JCPDS标准卡片(NO.060316)上的衍射峰位置相符。在产物I和II的XRD图谱中均没有发现其他物质的衍射峰,表明前驱体分解完全、产物纯度高。并且由图1可知,相对于样品I,样品II的衍射峰更强、更尖锐,说明相对于样品I,在葡萄糖的辅助作用下,样品II的结晶度大大改善。

图2给出了不同前驱体热分解所得产物的扫描电镜照片。

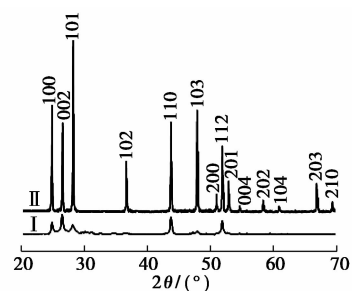


图2 样品I和样品II的SEM图片

从图2(a)中可以看出,纯Cd-TGA络合物的热分解产物(样品I)粒径分布非常广,粒径分布在400~6000 nm之间,并且粒子团聚严重、形貌多变。而图2(b)显示由葡萄糖和Cd-TGA络合物组成的前驱体的热解产物(样品II)粒径均匀,其粒径介于600~860 nm,且分散性良好,具有类似球状的均匀形貌。可见在前驱体热分解过程中葡萄糖在形貌控制方面起到了重要作用。

### 2.2 葡萄糖对产物形貌的控制机理

图3为前驱体I和II的TG-DSC曲线图,TG和DSC曲线对应良好。前驱体I在低温段存在少量

质量损失,这是样品在脱除吸附水,在180~450℃有较大的质量损失,相应的热释放峰在357.5℃,对应于Cd-TGA络合物中TGA完全热分解,生成CdS。当前驱体II受热分解时,样品中的Cd-TGA络合物首先分解,对应的热释放峰在357.2℃,这与图3(a)所示一致,又因热分析所用样品中络合物数量比较少,所以该峰相应变小;随着温度继续升高,体系中的葡萄糖开始热解,热释放峰在425.0℃。

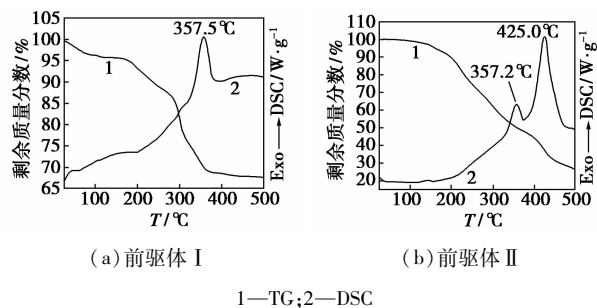


图3 前驱体I和II的TG-DSC曲线

基于前面的实验结果,笔者提出了葡萄糖对产物尺寸的控制机理。在前驱体的形成过程中,由于葡萄糖分子中含有多个羟基,可以通过范德华力和氢键等作用力有效地结合在Cd-TGA络合物的表面,最终得到被葡萄糖包覆和分散的Cd-TGA络合物(前驱体II)。在热分解过程中,Cd-TGA络合物首先于357.5℃左右大量热解生成无定形CdS,此时体系中的葡萄糖尚未分解,可有效阻止其团聚;之后葡萄糖于425.0℃发生分解与炭化反应,在CdS表面形成一层由细小炭粉组成的包覆层<sup>[16]</sup>,使得CdS粒子在高温下结晶度改善的同时不会发生团聚生长,最终炭粉完全氧化,得到粒径小、分散性好且结晶度良好的CdS纳米粒子(样品II)。如果体系中没有葡萄糖辅助剂,Cd-TGA络合物(前驱体I)热解生成的无定形CdS不断团聚,并会在高温下逐渐融合,但由于保温时间比较短,因而团聚粒子间的熔合不完全,所以最终得到尺寸很大,但结晶度不好的粒子(样品I)。

### 2.3 葡萄糖加入量对产物形貌的影响

笔者系统地观察了使用不同量葡萄糖辅助剂所得产物的形貌,图4给出了加入不同量葡萄糖所得CdS样品的透射电镜照片。加入0.5 g葡萄糖辅助剂时,相对于样品I,产物尺寸虽然有一定减少,但粒子大小不均匀。当葡萄糖辅助剂增加到1 g时,产物尺寸进一步减少至1 μm左右,均匀性也有一定的提高。将葡萄糖辅助剂的加入量提高到4 g时,产物尺寸大大减少,约为200 nm,并且粒子大小

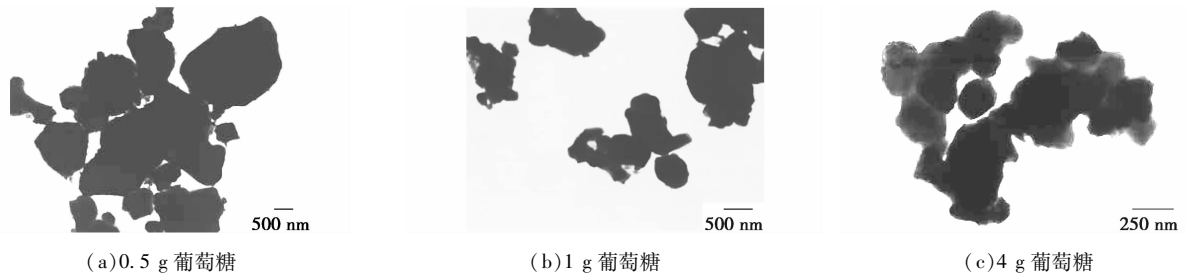
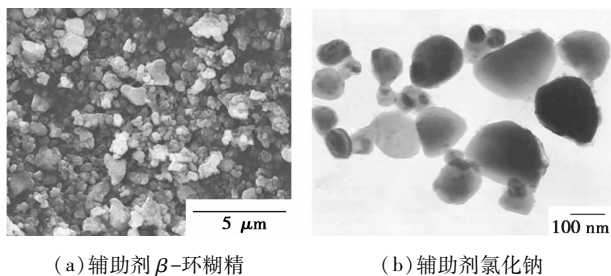


图4 加入不同量葡萄糖所制备样品的透射电镜照片

均匀。这表明可通过调节葡萄糖辅助剂的使用量来控制样品的尺寸。

#### 2.4 辅助剂种类对产物形貌的影响

分别使用 $\beta$ -环糊精和氯化钠代替葡萄糖制备 CdS 样品,其具体形貌见图5。 $\beta$ -环糊精为辅助剂时所得产物粒径介于 440 ~ 1 500 nm,相对于样品 I,产物粒径更加均匀,并且分散性良好,其作用机理应与葡萄糖辅助剂作用机理类似。以氯化钠为辅助剂所得产物主要由 CdS 纳米粒子组成,粒子的直径介于 70 ~ 250 nm,且分散性良好,但氯化钠的辅助机理不同,其主要通过氯化钠分散隔离 CdS 粒子阻止其团聚来控制产物尺寸,但是以氯化钠作为辅助剂时,前驱体热分解后所得产物需水洗以除去体系中的氯化钠,工艺较复杂。

图5 以 $\beta$ -环糊精和氯化钠为辅助剂的产物透射电镜

### 3 结语

通过热分解由葡萄糖和 Cd-TGA 络合物组成的前驱体制备出 CdS 纳米粒子,相对于纯 Cd-TGA 络合物热分解的产物,所得纳米粒子粒径均匀,分散性良好,且结晶度高,表明可通过调节葡萄糖加入量来控制产物尺寸,而 $\beta$ -环糊精和氯化钠也可改善产物尺寸。该法具有操作简单和设备要求低等特点,通过选择合适的辅助剂,可推广应用于其他纳米材料的制备。

#### 参考文献

[1] Tian D, Dubois P, Grandfils C, *et al.* A novel biodegradable and

biocompatible ceramer prepared by the sol-gel process[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9: 871 - 874.

- [2] Mansuy C, Mahiou R, Nedelec J M. A new sol-gel route to  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO) scintillator: Powders and thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 3242 - 324.
- [3] Suh J S, Lee J S. Highly ordered two-dimensional carbon nanotube arrays[J]. *Applied Physical Letters*, 1999, 75: 2047 - 2049.
- [4] Miao J Y, Cai Y, Chan Y F, *et al.* A novel carbon nanotube structure formed in ultra-long nanochannels of anodic aluminum oxide templates[J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2006, 110: 5161 - 5161.
- [5] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides [J]. *Science*, 2001, 291: 1947 - 1949.
- [6] Barrelet C J, Wu Y, Bell D C, *et al.* Synthesis of CdS and ZnS nanowires using single-source molecular precursors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 11498 - 11499.
- [7] Gai H D, Wu Y Y, Wu L L, *et al.* Solvothermal synthesis of CdS nanowires using L-cysteine as sulfur source and their characterization [J]. *Applied Physics: A. Materials Science & Processing*, 2008, 91: 69 - 72.
- [8] Xu D, Liu Z P, Liang J B, *et al.* Solvothermal synthesis of CdS nanowires in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol [J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2005, 109: 14344 - 14349.
- [9] Yang Y, Chen H L, Zhao B, *et al.* Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 263: 447 - 453.
- [10] Yang H M, Tang A D, Zhang X C, *et al.*  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized by mechanochemical processing [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50: 413 - 415.
- [11] Batabyal S K, Basu C, Sanyal G S, *et al.* Synthesis of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanorod using  $\beta$ -cyclodextrin [J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 169 - 171.
- [12] Yang J G, Zhou Y L, Takeshi O, *et al.* A new method for preparing hydrophobic nano-copper powders [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: 7638 - 7642.
- [13] He Y, Wu X F, Lu G W, *et al.* A facile route to silver nanosheets [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98: 178 - 182.
- [14] Liang Z H, Zhu Y J. Synthesis of uniformly sized  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystals with star-like and flower-like morphologies [J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 2423 - 2425.
- [15] Yu Y, Du F P, Yu J C, *et al.* One-dimensional shape-controlled preparation of porous  $\text{Cu}_2\text{O}$  nano-whiskers by using CTAB as a template [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177: 4640 - 4647. ■