

微波水热法制备 CdS 微晶球

胡宝云, 黄剑锋, 曹丽云, 吴建鹏, 张钦峰

(教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 西安 710021)

摘要: 以氯化镉和硫代硫酸钠为起始原料, 采用微波水热法制备了具有规则结构的 CdS 微晶球。研究了水热反应温度、时间、水热反应釜填充比等工艺因素对 CdS 微晶球的结晶特性、晶粒尺寸及微观结构的影响。采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对所制备的 CdS 微晶球进行了表征。结果表明: 所制备的 CdS 微晶是直径为 50~1 000 nm 的球状结构, 无明显团聚现象; 随着水热温度的升高和反应时间的延长, CdS 微晶球的结晶程度提高, 晶粒尺寸逐渐增大; 水热反应釜填充比在 50%~80% 范围内, 水热反应釜填充比对 CdS 微晶的影响不大。

关键词: 微波水热法; 硫化镉; 微晶球

中图分类号: TQ132.4+4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2010)05-0850-04

PREPARATION OF CdS SPHERE-LIKE MICROCRYSTALS BY MICROWAVE HYDROTHERMAL PROCESS

HU Baoyun, HUANG Jianfeng, CAO Liyun, WU Jianpeng, ZHANG Qinfeng

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: CdS sphere-like microcrystals with regular shape were prepared by a novel microwave hydrothermal process using cadmium chloride and sodium thiosulfate as the starting materials. The influences of hydrothermal reaction temperature, reaction time and filling ratio of the autoclave on the phase composition, particle size and microstructure of the CdS sphere-like microcrystals were investigated. The as-prepared CdS sphere-like microcrystals were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that the as-prepared CdS microcrystals have spherical structure and a particle size range from 50 to 1 000 nm, and they have no obvious agglomeration. With the increase of hydrothermal reaction temperature and reaction time, the crystallization and grain size of CdS sphere-like microcrystals increase gradually; at the filling ratio between 50%~80% in volume in hydrothermal reaction autoclave, the filling ratio has little influence on CdS sphere-like microcrystals.

Key words: microwave hydrothermal process; cadmium sulphide; sphere-like microcrystal

硫化镉(CdS)是一种较典型的II-VI族压电半导体和半导体光敏材料, 具有较大的带隙宽度(约 2.45 eV), 也是一种良好的太阳能电池窗口材料和非线性光学材料。^[1-3] 因其具有优良的光学、电学性质, 被广泛应用于各种发光器件、光伏器件、光学探测器、光敏传感器以及光催化等领域。^[4-5] 迄今为止, 在特殊的生长条件下, 已经成功地合成了球形 CdS,^[6] 线形 CdS,^[7] 等级状 CdS,^[8] 簇形和花形

CdS 等。CdS 微晶的合成方法主要有固相合成法、微乳液法、沉淀法、水热法、前驱体法以及气相沉积法等。传统的水热合成 CdS 的方法操作条件复杂且较为苛刻, 所用原料有毒或者在合成过程中需要惰性气体保护, 需要在高温高压或者在低温下长时间反应。微波是一种特殊的加热方式, 会在空间产生电场和磁场的变化, 使分子运动加剧, 从而获得热能, 微波法作为一种均匀快速的加热方法, 使合

收稿日期: 2009-10-08。 修改稿收到日期: 2009-11-25。

基金项目: 国家自然科学基金(50942047); 教育部博士点基金(2007070-8001); 陕西科技大学科研创新团队基金(TD09-05); 陕西科技大学博士科研基金(BS08-09); 陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

第一作者: 胡宝云(1986-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 黄剑锋(1970-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2009-10-08. Approved date: 2009-11-25.

First author: HU Baoyun (1986-), female, graduate student for master degree.

E-mail: 273823984@qq.com; hubaoyun01@163.com

Correspondent author: HUANG Jianfeng (1970-), male, Ph.D., professor.

E-mail: huangjf@sust.edu.cn; hjfmpu@163.com

成纳米粒子变得高效, 简单而且重复性高。为此, 实验将微波法和水热法相结合, 使用微波水热法制备 CdS 微晶, 操作简单, 无需保护气氛, 且反应时间短, 在较低温度和较短的反应时间下制备出了具有规则球状结构的 CdS 微晶。研究了微波水热温度、微波水热反应时间以及水热反应釜填充比等因素对产物的影响。

1 实验

1.1 CdS 微晶球的制备

采用微波水热法制备 CdS 微晶球。实验所用原料为氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 均为分析纯。首先在室温下, 称取 2.01 g $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2.48 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.09 g $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 去离子水中, 并不断搅拌, 形成均匀的溶液。随后按 50%~80% 的填充比将适量的溶液放入到有效容积为 65 mL 的带特氟隆内衬的反应釜中, 然后在设定的温度(100~200 °C)下在 MDS-6 型温压双控微波水热反应器中, 按照控温模式处理一定的时间(10~120 min)。反应结束后自然冷却至室温, 取出反应釜。将所制备的柠檬黄色或浅橘红色沉淀通过离心分离, 然后采用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 随后在电热鼓风干燥箱中 45 °C 干燥 8 h 即得到产物。改变几个重要的工艺参数(反应温度、反应时间和反应釜的填充比等)以研究它们对 CdS 微晶的相组成、结晶特性及显微结构的影响。

1.2 测试与表征

采用日本理学产 D/max2200PC 型自动 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪对产物进行物相分析。利用 Scherrer 公式^[9]计算微晶晶粒尺寸。采用日本 JEOL 公司产 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察产物的显微结构。

2 结果与讨论

2.1 微波水热反应温度的影响

实验过程中的反应方程式为



图 1 是不同微波水热处理温度下所制备 CdS 样品的 XRD 谱。从图 1 可以看出: 在 100 °C 的微波水热条件下即可制备出 CdS 微晶, 但是其衍射峰微弱, 并且衍射峰较宽。说明在此温度下所制备的 CdS 粉体结晶程度较低, 由于晶粒很小, 其纳米效应使得

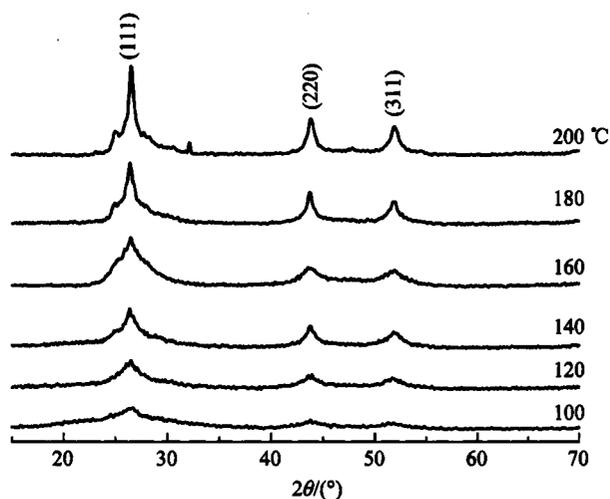


图 1 不同微波水热温度下热处理 20 min 所制备 CdS 样品的 XRD 谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of the CdS samples prepared at different microwave hydrothermal temperatures for 20 min

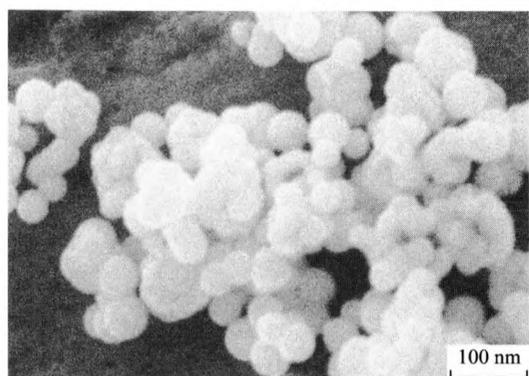
Concentration of Cd^{2+} is 0.10 mol/L and filling ration is 67% in autoclave (the same below).

衍射峰宽化。随水热温度的提高, CdS 衍射峰逐渐增强, (111), (220)和(311)等衍射峰逐渐变得明显而尖锐。这说明微波水热温度的升高有利于 CdS 微晶的进一步生长, 其结晶程度明显提高, 这也会导致其晶粒尺寸的增加。

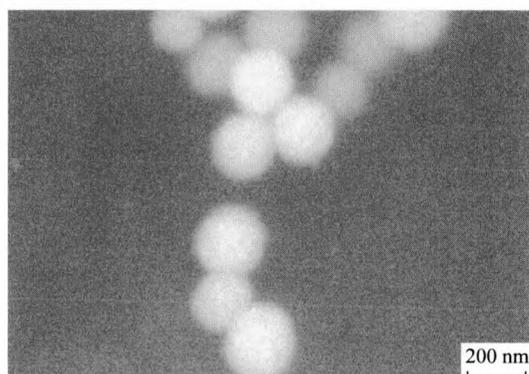
图 2 为不同水热温度下制备的 CdS 粉体的 SEM 照片。从图 2 可以看出: 制备的 CdS 粉体具有规则的球状结构。较低温度下所制备的晶粒尺寸较小, 100 °C 所制备的粉体, 结晶性较差, 颗粒大小不均匀。当反应温度为 140 °C 时, 获得了颗粒尺寸约为 200 nm 的球形 CdS 微晶, 且颗粒尺寸比较均匀。继续升高温度, 颗粒尺寸明显增加。180 °C 时, 样品直径约为 300 nm; 200 °C 时增加到 1000 nm 左右。CdS 颗粒尺寸的增长与其结晶特性密切相关。由图 1 可知, 水热反应温度提高后其衍射峰变得强而尖锐, 这正是晶体生长并导致颗粒尺寸增加所造成的。同时还说明增加水热反应温度有利于形成晶型更加完善的微晶。此外, 从图 2 还可以看出: 随着反应温度的升高, 小球聚集融合到一起逐渐长大。由此可知, 在整个制备过程中, 提高水热处理温度有利于获得结晶良好, 粒径均匀的 CdS 微晶球, 但是 CdS 微晶球的粒径也会随着温度的提高而增大。

2.2 水热反应时间的影响

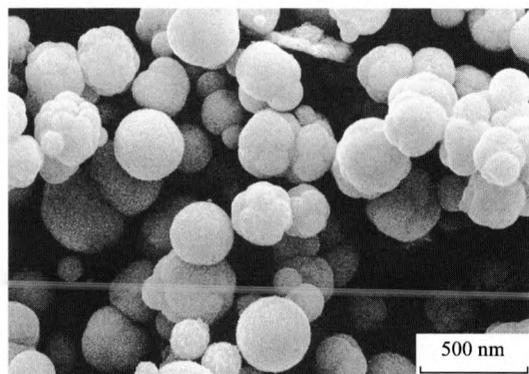
图 3 为在 140 °C 下不同微波水热反应时间条件下所制备试样的 XRD 谱。从图 3 可以看出: 在 10 min



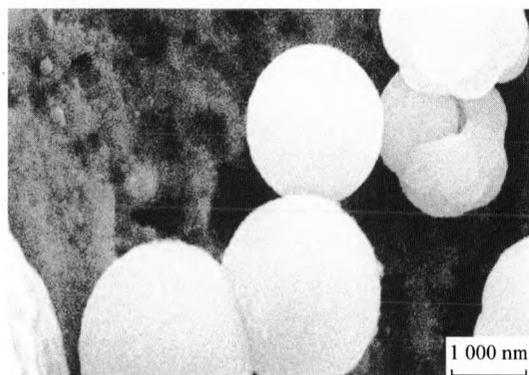
(a) 100 °C



(b) 140 °C



(c) 180 °C



(d) 200 °C

图 2 不同微波水热温度下处理 10 min 所制备的样品的 SEM 照片

Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) photographs of the samples prepared by microwave hydrothermal reaction at different temperatures for 20 min

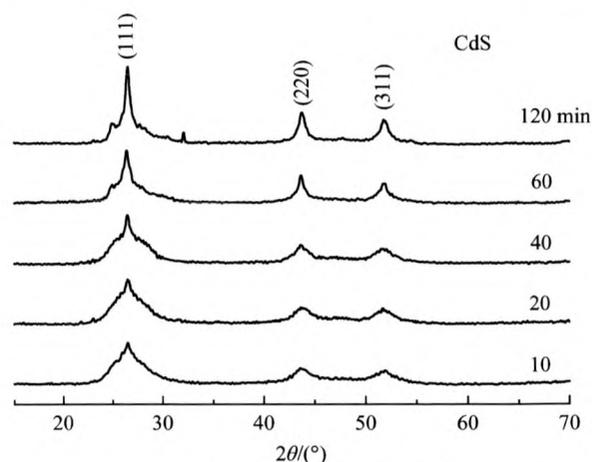


图 3 140 °C 不同微波水热反应时间制备的样品的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of the samples prepared by microwave hydrothermal reaction at 140 °C for different time

的水热反应下即可获得 CdS 微晶, 这说明微波水热反应是十分快速有效的合成 CdS 的方法。但是, 在较短时间反应下, 所制备的 CdS 微晶的衍射峰较弱, 呈宽化特征, 说明其结晶程度较差, 颗粒细小。随反应时间的延长, 其衍射峰强度逐渐增强, 在反应时间为 60 min 时, 即可以制备出结晶程度良好的 CdS 微晶。继续增加反应时间至 120 min, CdS 衍射峰进一步增强, 同时在 $2\theta = 31^\circ$ 附近出现了杂质相的衍射峰, 这是由于一部分 CdS 分解所致。这说明合成单一物相的 CdS 需要严格控制反应时间。

图 4 为由 Scherrer 公式计算所得到的 CdS 平均晶粒尺寸与反应时间的关系。从图 4 可以看出: 随反应时间的延长, CdS 微晶的晶粒尺寸总体呈增长趋势, 这也与图 3 的 XRD 谱结果相吻合。

2.3 水热反应釜填充比的影响

图 5 为不同水热反应釜填充比下所制备的 CdS

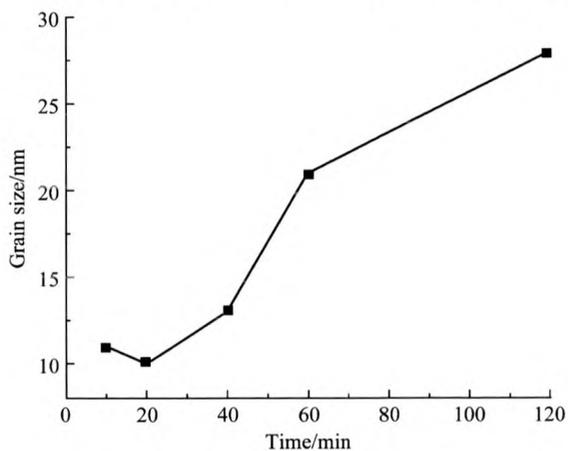


图 4 CdS 微晶平均晶粒尺寸与反应时间的关系
Fig.4 Relationship between average grain size of CdS and reaction time

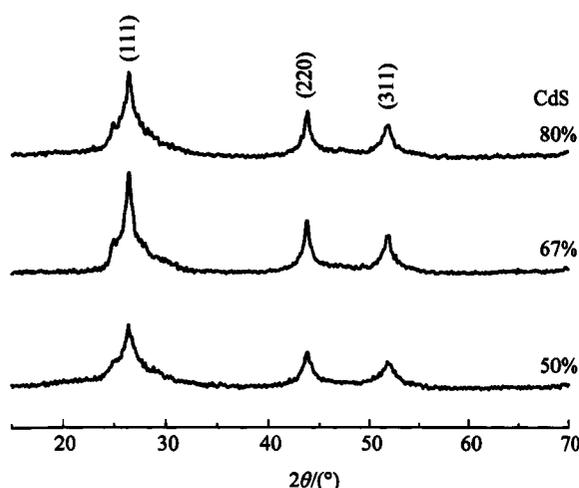


图 5 不同反应釜填充比条件下制备的 CdS 样品的 XRD 谱
Fig.5 XRD patterns of the CdS samples prepared at different autoclave filling ratios

Concentration of Cd^{2+} is 0.10 mol/L, hydrothermal temperature is 160 °C and reaction time is 20 min in autoclave (the same below).

微晶的 XRD 谱。从图 5 可以看出: 在合适的填充比(50%~80%)下可以制备出单一的 CdS 物相。当反应釜填充比为 67%时, CdS 晶相的衍射峰最强, 低于或者高于 67%时较弱。

图 6 为 CdS 平均晶粒尺寸与反应釜填充比的关系。由图 6 可以看出: 当填充比为 67%时, CdS 微晶的尺寸最大, 低于或者高于 67%时微晶尺寸较小, 但总体相差不大。这和图 5 的结果是相吻合的。这说明填充比对 CdS 微晶的结晶程度和平均晶粒尺寸有一定的影响。其他条件一定时, 适当的填充比能使反应釜产生较大的水热压力, 从而得到结晶程度较好的 CdS 微晶。这可能是由于在温度一定的情况下, 较高和较低的填充比均不能获得最大的压力,

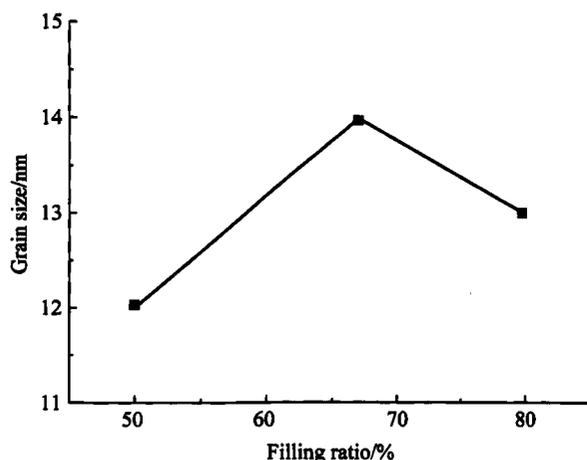


图 6 CdS 微晶平均晶粒尺寸与反应釜填充比的关系
Fig.6 Relationship between average grain size of CdS and autoclave filling ratio

只有在填充比为 67%时才可以获得较高的水热反应压力, 有利于晶粒的生长。

3 结 论

采用微波水热法可以在低温下快速地制备出具有规则结构的直径为 50~1 000 nm 的 CdS 微晶球。通过改变水热反应温度、时间和填充比可以得到结晶性能良好, 粒径均匀且尺寸较小的 CdS 微晶球。CdS 微晶的结晶程度和晶粒尺寸随反应温度和时间的延长而提高。小球通过融合生长, 反应温度由 140 °C 增加到 200 °C 时, 球形微晶的尺寸由 100 nm 增加到 1 000 nm。反应时间超过 60 min 后将会有杂质相生成。反应填充比在 50%~80% 的范围内对产物的影响不大。通过优化工艺条件得出, 制备分散均匀、结晶良好的 CdS 微晶球的较理想的条件为: 水热反应温度为 140 °C, 反应时间为 20 min, 反应釜填充比为 67%。

参考文献:

- [1] TAKAYUKI H, YOKO B, KOMASAWA I. Immobilization of CdS nanoparticles formed in reverse micelles onto aluminosilicate supports and their photocatalytic properties [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 28(2): 513-516.
- [2] 张克从, 王希敏. 非线性光学晶体材料科学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 321-324.
ZHANG Kecong, WANG Ximin. *Nonlinear Optical Crystal Materials Science (in Chinese)*. Beijing: Science Press, 2006: 321-324.
- [3] 黄扬风, 肖汉宁, 陈曙光. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 纳米棒的水热合成及光谱性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(12): 1744-1748.
HUANG Yangfeng, XIAO Hanning, CHEN Shuguang. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2008, 36(12): 1744-1748.
- [4] KLEIN D, ROTH R, LIN A, et al. A single-electron transistor made from a cadmium sulfide nanocrystal [J]. *Nature*, 1997, 389(6652): 699-701.
- [5] BRUCHEZ M, MORONNE M, GIN P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels [J]. *Science*, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [6] 张言波, 邵华峰, 钱雪峰, 等. 单分散球形硫化镉粒子的制备及其形貌控制[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(3): 575-579.
ZHANG Yanbo, SHAO Huafeng, QIAN Xuefeng, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2005, 20(3): 575-579.
- [7] 方鹏飞, 高远鹏. 等级状 CdS 树枝晶的形貌控制及生长机理[J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2008, 54(3): 313-316.
FANG Pengfei, GAO Yuanpeng. *J Wuhan Univ: Nat Sci Ed (in Chinese)*, 2008, 54(3): 313-316.
- [8] GAUTAM U K, SESHADRI R S, RAO C N R. A solvothermal route to CdS nanocrystals [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 375: 560-564.
- [9] 夏昌奎, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 微波水热法制备 ZnO 纳米晶[J]. *人工晶体学报*, 2008, 37(4): 833-838.
XIA Changkui, HUANG Jianfeng, CAO Liyun, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2008, 37(4): 833-838.