

硫化镉/二氧化硅复合材料的合成

崔铁钰^a 崔放^{a*} 李 垚^{b*}(^a哈尔滨工业大学基础与交叉科学研究院 哈尔滨 150001; ^b哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所 哈尔滨 150080)

摘 要 结合亲核取代反应与硅氧烷水解和硅羟基缩合反应,制备了羧酸镉/二氧化硅复合材料。通过硫化反应,实现了立方结构和六方结构硫化镉纳米粒子在复合材料中的原位制备。复合材料中硫化镉纳米粒子的发射峰位在 617 nm,属于红色荧光(三元色之一)。硫化镉/二氧化硅复合材料在光学器件方面具有潜在的应用前景。

关键词 二氧化硅,硫化镉,复合材料,原位,纳米粒子

中图分类号:O641

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)06-0730-03

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20506

二氧化硅由于具有强度高、耐高温、生物相容性、紫外可见光透过性好以及化学性质稳定等优势,成为各种纳米粒子理想的载体^[1-2]。近 10 年来,纳米粒子与二氧化硅复合材料的研究工作引起了人们的广泛关注,各种无机纳米粒子/二氧化硅复合材料的制备与性能研究陆续被报道^[2-7]。在众多纳米粒子中, CdS 纳米晶具有禁带范围较宽可以直接跃迁型能带结构的优势,在太阳能转化、非线性光学、光化学电池和光催化方面具有广泛的应用前景^[8-9]。对于纳米粒子/二氧化硅复合材料的制备,现有报道大多是先合成无机纳米粒子,然后对无机粒子进行表面修饰以增强与二氧化硅的相容性,最后通过二氧化硅对粒子的包覆实现复合材料的合成;或是采取掺杂共混的方式。这些方法虽然被广泛应用,但存在着步骤繁琐、纳米粒子容易团聚等问题。纳米粒子的原位生成法在防止粒子聚集方面具有显著的优势,即在基质材料中事先引入纳米粒子的前驱体(如有机金属盐),然后通过硫化的方式在材料内部原位生成纳米粒子^[9-10]。为此,我们通过合理的设计参与反应的小分子官能团,通过亲核取代反应将水解缩合基团与羧酸盐基团链接在一个烷基链上,使羧酸盐基团顺利的进入复合材料之中,并在复合材料中原位生成小尺寸、不聚集的功能性纳米粒子。

基于我们的前期工作基础^[6],通过合成的溴乙酸镉与 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)进行亲核取代反应,将乙氧基硅烷基团与羧酸镉基团链接在一个烷基链上。该新生成的分子与正硅酸乙酯(TEOS)在氨水催化下共同进行水解和缩合反应,形成 Si-O-Si 的网络;同时由于三乙氧基硅与羧酸镉基团链接在一个烷基链上,使得羧酸镉基团被包覆在 Si-O-Si 的网络中,这样就形成了羧酸镉/二氧化硅复合材料(CCSM)。直接对 CCSM 进行硫化处理可以得到立方面心结构的硫化镉/二氧化硅复合材料(C-CdS/SiO₂),而将 CCSM 煅烧后再进行硫化处理则得到是六方结构的硫化镉/二氧化硅复合材料(H-CdS/SiO₂)。

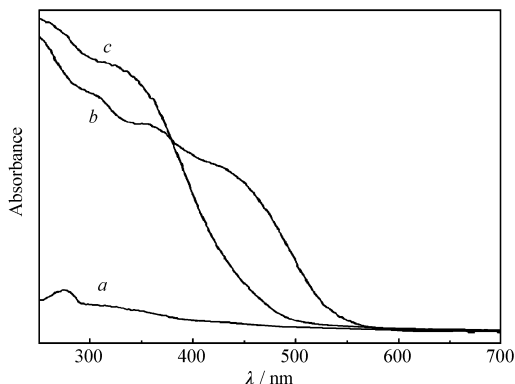


图1 漫反射紫外可见光谱

Fig. 1 Diffuse reflectance ultraviolet-visible spectra for CCSM(a), C-CdS/SiO₂(b), H-CdS/SiO₂(c)

2012-11-06 收稿,2012-12-03 修回

国家自然科学基金(51273051,21101011,21174033),中国博士后基金(20080440863,20090450978,201003417)资助项目

通讯联系人:崔放,讲师;Tel:0451-86403646;E-mail:cuifang@hit.edu.cn;研究方向:有机无机复合功能材料

共同通讯联系人:李垚,教授;Tel:0451-86418372;E-mail:liyao@hit.edu.cn;研究方向:功能复合材料

为证明在二氧化硅中原位生成了 CdS 纳米粒子,本文对硫化后的复合材料进行了表征。从图 1 可以清楚地看到,由于二氧化硅中存在 Cd 离子,没有硫化处理的 CCSM 在紫外光区有微弱的吸收;而 C-CdS/SiO₂材料和 H-CdS/SiO₂材料在可见光区均有明显的吸收,证明无论 CCSM 是否煅烧,硫化后均在二氧化硅中原位生成了 CdS 纳米粒子。

通过 XRD 测试不但可以确定 CdS 纳米粒子的生成,还能够准确地获得 CdS 纳米粒子的晶体结构。图 2 谱线 *a* 所示,CCSM 在煅烧前直接进行硫化得到的 CdS 粒子是立方面心结构,通过 XRD 谱图与标准卡片(JCPDS, No. 75-1456, $a = 0.5820\text{ nm}$)对照,谱图中 2θ 在 26.5° 、 43.9° 、 52.1° 、 70.4° 和 72.6° 处出现的衍射峰可以分别归属于(111)、(220)、(311)、(331)和(420)晶面。而图 2 谱线 *b* 显示,CCSM 在煅烧后再进行硫化得到的 CdS 粒子是六方结构,通过 XRD 谱图与标准卡片(JCPDS, No. 77-2306, $a = 0.4136\text{ nm}$, $c = 0.6713\text{ nm}$)对照,谱图中 2θ 在 24.8° 、 26.6° 、 28.2° 、 43.7° 、 47.9° 、 51.8° 、 66.8° 、 69.4° 、 70.1° 和 75.6° 处出现的衍射峰可以分别归属于(100)、(002)、(101)、(110)、(103)、(112)、(203)、(210)、(211)和(105)晶面。并且根据 Scherrer 方程 $D = k\lambda/(\beta\cos\theta)$,式中, $k = 0.89$, $\lambda = 0.1542\text{ nm}$, β 为半峰宽(计算时单位要转换成弧度制),可以计算出 C-CdS/SiO₂材料中的 CdS 粒子的平均粒径为 3.3 nm ,H-CdS/SiO₂材料中的 CdS 粒子的平均粒径为 5.0 nm 。图 2*a* 插图和图 2*b* 插图分别对应立方面心结构 CdS 粒子的(111)晶面和六方结构 CdS 粒子(101)晶面。

我们认为产生晶体结构不同的原因是,在硫化过程中 Cd²⁺ 离子在二氧化硅中所处的化学环境不同。前者,Cd²⁺ 离子在有机羧酸根的环境下转化成 CdS 纳米粒子;而后者,是以 CdO 粒子在二氧化硅中转化成 CdS 纳米粒子。

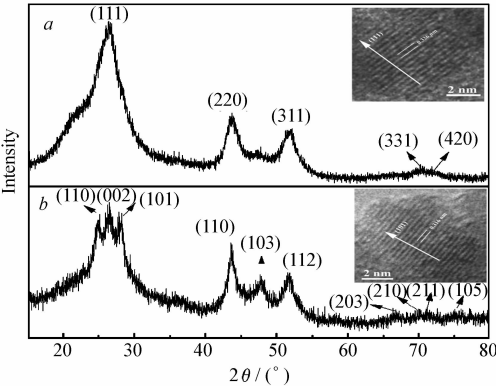


图 2 X 射线衍射谱图

Fig.2 Powder XRD spectra for C-CdS/SiO₂ (*a*), H-CdS/SiO₂ (*b*), and HRTEM images of CdS nanoparticles (insets)

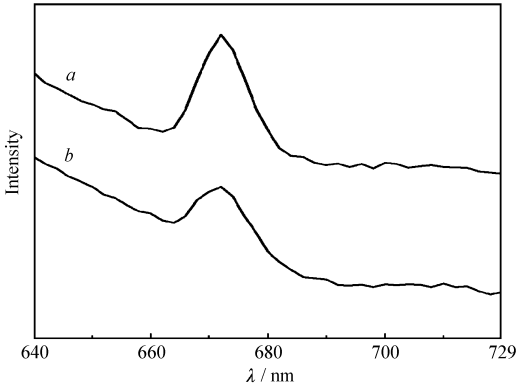


图 3 固态荧光光谱

Fig.3 Solid state photoluminescent spectra for C-CdS/SiO₂ (*a*) and H-CdS/SiO₂ (*b*)

$\lambda_{\text{ex}} = 450\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 672\text{ nm}$

在波长为 450 nm 光激发的条件下,C-CdS/SiO₂和 H-CdS/SiO₂材料的发射光谱(图 3)表明,整个复合材料中的 CdS 纳米粒子均具有较强的荧光发射(荧光峰位均在 672 nm),这个荧光发射可以归属为光生载流子在深能级表面态的复合。

羧酸镉/二氧化硅复合材料通过不同的反应过程,可以在二氧化硅基体中原位生成立方结构和六方结构的 CdS 纳米粒子。2 种复合材料的荧光均为红光(三元色之一),所以我们制备的硫化镉/二氧化硅复合材料在光学器件方面具有潜在的应用前景。

实验部分

德国 Siemens 公司 D5005 型 X 射线衍射仪,荷兰 FEI Tecnai 公司 G2 F3.0 型透射电子显微镜,日本 Shimadzu 公司 RF-5301 型荧光分光光度计,美国 Perkin 公司 Elmer Lambda 2.0 型紫外-可见光谱仪。氧化镉、溴乙酸、3-氨丙基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯、无水乙醇均为分析纯试剂,氨水浓度为 25%,实验用水为去离子水。

羧酸镉/二氧化硅复合材料(CCSM)白色粉末,合成过程以及反应浓度参照文献[6]方法。在真空状态下向 CCSM 通入 H₂S 气体并将反应体系加热至 100 ℃,加热 2 h 后得到黄色粉末(C-CdS/SiO₂)。将 CCSM 在 800 ℃条件下煅烧 2 h 后,

在真空状态下通入 H_2S 气体并将反应体系加热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 加热 2 h 后得到黄色粉末 (H-CdS/SiO_2)。

参 考 文 献

- [1] Kim J, Piao Y, Lee N, *et al.* Magnetic Nanocomposite Spheres Decorated with NiO Nanoparticles for a Magnetically Recyclable Protein Separation System[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(1):57-60.
- [2] Shao M, Ning F, Zhao J, *et al.* Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ @ Layered Double Hydroxide Core-Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(2):1071-1077.
- [3] Chen T, Chen G, Xing S, *et al.* Scalable Routes to Janus Au-SiO₂ and Ternary Ag-Au-SiO₂ Nanoparticles[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(13):3826-3828.
- [4] Han L, Wei H, Tu B, *et al.* A Facile One-pot Synthesis of Uniform Core-shell Silver Nanoparticle@ mesoporous Silica Nanospheres[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(30):8536-8538.
- [5] Vivero-Escoto J, Slowing I, Wu C, *et al.* Photoinduced Intracellular Controlled Release Drug Delivery in Human Cells by Gold-Capped Mesoporous Silica Nanosphere[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(10):3462-3463.
- [6] Wang X, Cui T, Cui F, *et al.* Facile Access to Ultrasmall Eu_2O_3 Nanoparticle Functionalized Hollow Silica Nanospheres Based on the Spontaneous Formation and Decomposition of a Cross-linked Organic/inorganic Hybrid Core[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(22):6329-6331.
- [7] LI Yingjie, HAO Xiuju, ZHANG Chunyu, *et al.* Preparation and Application of the Poly-methyl-propyl-butyl Acrylate/SiO₂/TiO₂ Organic-inorganic Hybrid Capillary Monolithic Column[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(12):1457-1461 (in Chinese).
- 李英杰, 郝秀菊, 张春雨, 等. 甲基丙基酸丁酯/SiO₂/TiO₂ 有机-无机杂化毛细管整体柱的制备及应用[J]. *应用化学*, 2010, **27**(12):1457-1461.
- [8] Yang Y, Kan C, Bi H, *et al.* Effects of Annealing on the Optical Absorption of CdS/SiO₂ Assembly[J]. *J Inorg Mater*, 2003, **18**(2):393-399.
- [9] Cui T, Zhang J, Wang J, *et al.* CdS-Nanoparticles/Polymer Composite Shells on Silica Nanospheres Grown by Atom Transfer Radical Polymerization[J]. *Adv Funct Mater*, 2005, **15**(3):481-486.
- [10] Cui T, Cui F, Zhang J, *et al.* From Monomeric Nanofibers to PbS Nanoparticles/Polymer Composite Nanofibers Through the Combined Use of γ -Irradiation and Gas/Solid Reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(19):6298-6299.

Synthesis of Cadmium Sulfide/Silica Composite Materials

CUI Tieyu^a, CUI Fang^{a*}, LI Yao^{b*}

(^a*The Academy of Fundamental and Interdisciplinary Science,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;*

^b*Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)*

Abstract The cadmium carboxylate/silica composite materials (CCSM) were prepared through the combined use of nucleophilic substitution, hydrolysis of siloxane, and condensation of silanol. The CdS nanoparticles of cubic and hexagonal structures were prepared *in situ* in CCSM by vulcanization. The emission peak of CdS nanoparticles in CCSM belongs to the red fluorescence at 672 nm (one of the three primary colors), suggesting that the CdS/silica composite materials have a potential application as optical devices.

Keywords Silica, cadmium sulfide, composite materials, *in situ*, nanoparticles