

醇溶剂粘度对 N,N' -(2,4-二氯苯基) 硫脲/ CdS 纳米复合材料形貌及性能的影响

潘峰^① 林河妹 阳葵 唐渝

(暨南大学生命科学技术学院 广州市黄埔大道西 601 号 510632)

摘 要 采用液相原位沉淀法, 在不同的醇-水混合溶剂中反应合成了 N,N' -(2,4-二氯苯基) 硫脲/ CdS 纳米复合材料。通过扫描电子显微镜分析(SEM)、X 射线衍射分析(XRD)、傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)、紫外可见吸收光谱分析(UV-Vis)、荧光光谱分析(PL) 等对产物形貌及光学性能进行了表征。结果表明, 所得的 CdS 杂化材料的形貌和性能均受到醇黏度变化影响: 在黏度较小的醇中得到较长的纳米棒; 而在黏度较大醇中得到表面带有锥形毛刺的实心球。

关键词 硫化镉; 有机-无机纳米复合材料; N,N' -(2,4-二氯苯基) 硫脲

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)03-4494-05

1 引言

CdS 在光、电、磁、催化等方面都有广泛的应用前景^[1]。但单纯的 CdS 颗粒由于其表面积大、易团聚、稳定性差等因素^[2], 给 CdS 材料的实际应用带来很大困难。现普遍的 CdS 复合材料合成方法大多以精细组装的聚合物作为模板, 通过活性官能团与 CdS 杂化形成, 其形貌受聚合物结构影响较大^[3]。由此可见寻找新型的合成 CdS 复合材料路径具有重要意义。

本实验以二硫化碳、2,4-二氯苯胺和氯化镉为原料, 在水-醇($V_{\text{水}}:V_{\text{醇}}=1:1$) 中, 50℃下, 通过二硫化碳与 2,4-二氯苯胺反应产生硫脲及硫化氢, 硫化氢与 Cd^{2+} 形成的 CdS 再与硫脲原位复合成 N,N' -(2,4-二氯苯基) 硫脲/ CdS 有机-无机复合纳米材料。通过 SEM、XRD、FT-IR、UV-Vis、PL 等对产物形貌及光学性能进行了表征, 系统地讨论了不同黏度的醇类溶剂对产物形貌及性能的影响。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

FEG-SEM S4100 型粉末 X 射线衍射仪(日本 Hitachi 公司), 以 $\text{CuK}\alpha$ 作为辐射源, 衍射角 2θ 为 10° — 80° ; JSM-6380LV 扫描电子显微镜(日本 Jeol 公司), 加速电压为 15kV; EQUINOX55 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司), KBr 压片; Shimadzu UV-3600 紫外可见分光光度计(日本岛津公司); Hitachi F-4500 荧光分光光度计(日本 Hitachi 公司)。

实验所用试剂均为分析纯, 未经进一步纯化。实验用水均为二次蒸馏水。

2.2 CdS 复合纳米晶的制备

称取 9mmol 2,4-二氯苯胺, 溶于 20mL 选定醇溶剂中, 30℃下滴入 0.54mL (9mmol) CS_2 , 磁力

^① 联系人, 手机: (0) 15802014359; 传真: (020) 85225183; E-mail: panfeng123yezi@126.com

作者简介: 潘峰(1986—), 女, 山东省枣庄市人, 硕士, 主要从事新型复合材料的研究工作。

收稿日期: 2011-04-07; 接受日期: 2011-04-12

搅拌 2min 使其均匀混合,迅速滴入 0.1mol/L 氯化镉水溶液 20mL,加热到 50℃继续反应 3h 得到沉淀。反应结束后混合物室温下陈化 3d,离心 10min(4000r/min)取下层沉淀,分别用水、无水乙醇和乙酸乙酯洗涤 3 次,60℃下真空干燥 6h 制得样品。反应式如图 1。

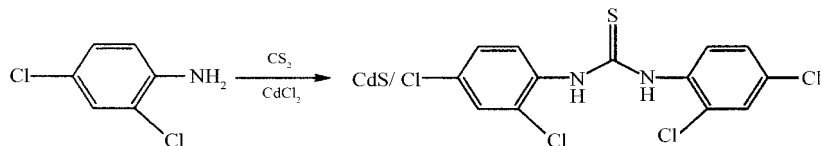


图 1 N,N' -(2,4-二氯苯基)硫脲制备过程

2.3 硫化镉及 N,N' -(2,4-二氯苯基)硫脲的制备

无机硫化镉粉末及 N,N' -(2,4-二氯苯基)硫脲的制备参照 Ramadas Janarthanan N 等工作^[4]。

3 结果与讨论

3.1 X-射线衍射(XRD)分析

图 2 中分别为不同醇与水的混合溶剂中所制得的杂化材料的 XRD 图谱。图中 a 谱线出现的衍射峰与标准卡片 JSPDS No. 41-1049 所示的六方晶型(100), (002), (101), (102), (110), (103) 和 (112) 晶面完全一致,表明在三乙醇胺与水的混合溶剂中形成了热力学稳定态的六方铅锌矿 CdS 晶体。在其他水的混合溶剂中形成的杂化材料的谱线衍射峰强度减弱,可能是由于有机物含量增加所致,但这些衍射峰的位置基本与图 1 中 a 曲线一致,说明溶剂对产物品型没有影响。

3.2 红外光谱分析

对比图 3 中 CdS 的红外光谱,不同溶剂中所得 CdS 复合物谱线在 1206cm^{-1} 附近均出现了 $\text{C}=\text{S}$ 的振动吸收,及 1500cm^{-1} 周围苯环的特征吸收,证明了复合物中硫脲的存在。在复合物中,硫脲分子 $\text{C}=\text{S}$ 在 750cm^{-1} 左右振动吸收明显减弱, 1000cm^{-1} 左右的振动吸收明显增强,表示 $\text{C}=\text{S}$ 的双键特征减弱,单键特征增强,表明其与 CdS 形成 $\text{Cd}-\text{S}$ 配位键并在 CdS 纳米粒子表面修饰^[5]。

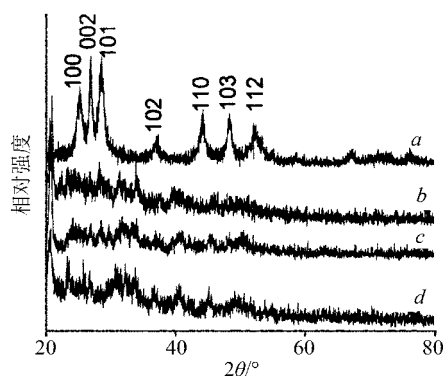


图 2 不同混合溶剂中所制备杂化材料的

XRD 图谱

a ——三乙醇胺; b ——一缩二乙醇;

c ——乙醇; d ——乙醇。

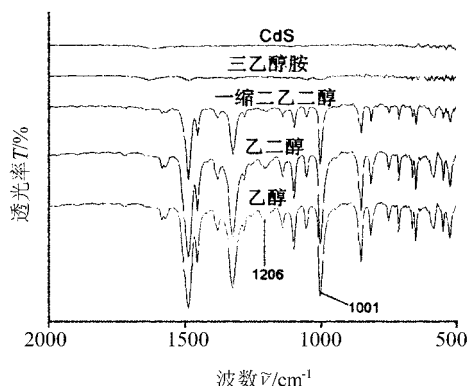


图 3 不同混合溶剂中所制备复合粒子的

红外吸收光谱

3.3 微粒形貌分析

表 1 不同混合溶剂在 50 标准大气压下的黏度值^[6]

溶剂	乙醇-水	乙二醇-水	一缩二乙二醇-水	三乙醇胺-水
黏度(mPa·S)	0.58	1.25	1.14	2.23

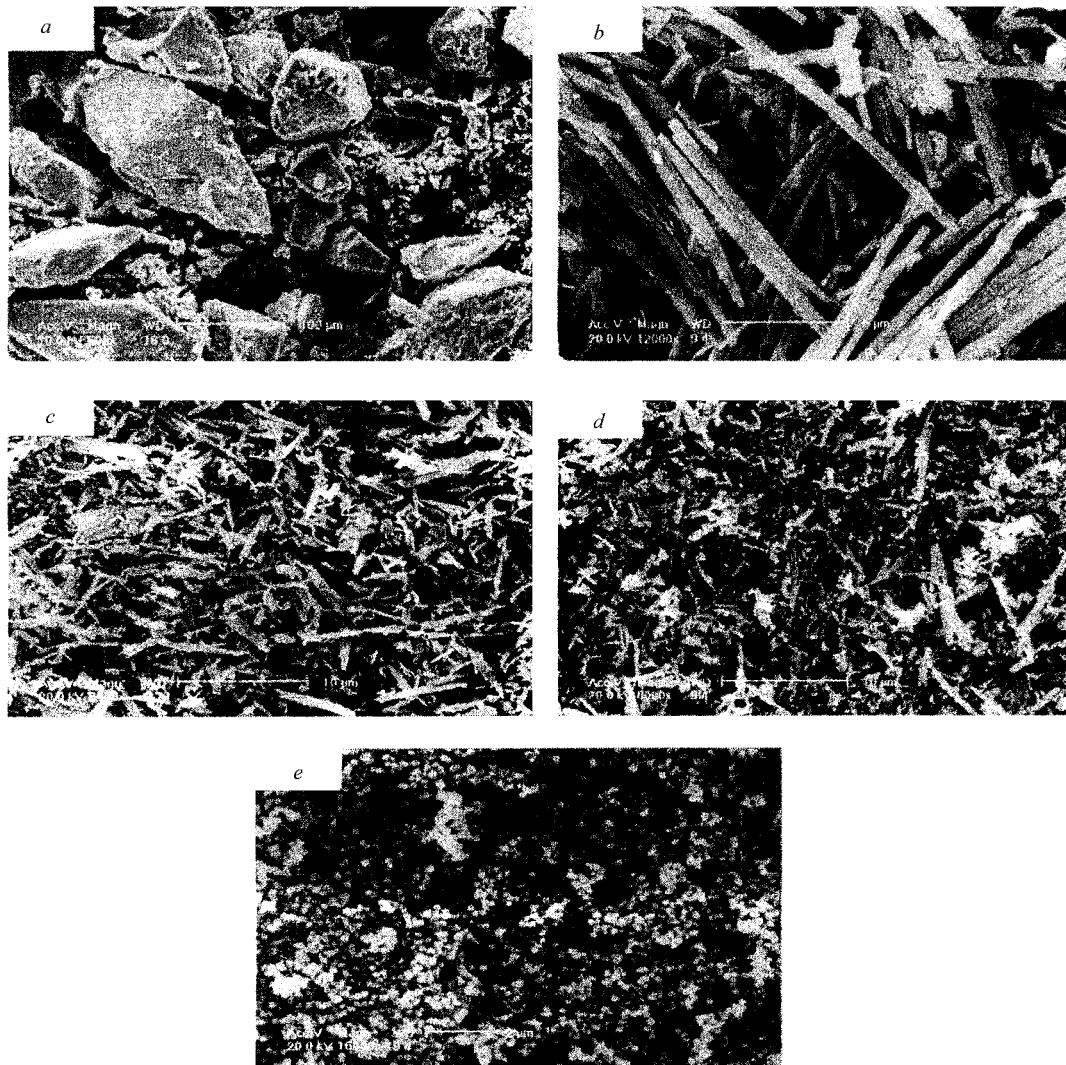


图 4 不同混合溶剂中所制备复合粒子 SEM 图

a——硫脲;*b*——乙醇-水;*c*——乙二醇-水;*d*——一缩二乙二醇-水;*e*——三乙醇胺-水。

从图 4 可以看出单纯的硫脲明显团聚,在与 CdS 复合后生长成为具有一定形貌的复合材料。如图 3b 在黏度最小的乙醇-水溶液中所得复合物粒子为宽约 500nm,长度从 2 μ m 到十几微米的棒状结构。由图 4c 和 4d 可以看出随着溶剂黏度增加,所得粒子尺寸也有变化,由于两溶液黏度相似,得到的复合物粒子形貌亦相似,都基本保持棒状结构但是尺寸缩小到宽约 100nm,长度为 0.5 μ m 到 5 μ m 之间。当溶剂更换为黏度更大且有较大位阻的三乙醇胺时所得复合物粒子已完全生长成为粒径 250nm 左右、表面布满锥形毛刺的实心纳米球。可见,随着混合溶剂粘度的增加,复合物的棒

状结构长度逐渐变短, 且开始出现聚集的状态, 且粘度相似的混合溶剂所制得的粒子形貌亦相似, 说明溶剂黏度对复合物形貌有较大影响。

3.4 紫外可见吸收及荧光光谱分析

由图 5 可以看出, 相对 CdS 块体材料 515nm 的吸收峰, 图中 N, N' -二(2, 4-二氯苯基) 硫脲/CdS 复合粒子吸收峰均发生了较明显的蓝移, 且随溶剂黏度的减小吸收峰蓝移程度越大, 表现出较强的量子尺寸效应。

由图 6 可见与单纯硫脲(图 6 虚线)的荧光发射峰相比, 经过与硫化镉复合后的硫脲(图 6 实线)在 454nm 左右的发射峰强度有明显减弱。同时与硫脲及硫化镉物理混合的荧光发射峰相比其强度明显弱于相对应的复合材料发光强度, 进一步说明硫脲分子与硫化镉粒子间存在着强烈的相互作用而非简单的物理混合。

4 结论

(1) 以二硫化碳、2, 4-二氯苯胺和氯化镉为原料, 采用液相原位沉淀法, 合成了 N, N' -二(2, 4-二氯苯基) 硫脲/CdS 有机-无机纳米复合材料。

(2) N, N' -二(2, 4-二氯苯基) 硫脲/CdS 有机-无机纳米复合材料的形貌和性能均受到醇溶剂的黏度变化影响。在黏度较小的一元醇中得到较长纳米棒, 随着醇黏度的增加棒状结构长度逐渐变短, 直到在黏度较大的三乙醇胺中得到了表面带有锥形毛刺的实心球。

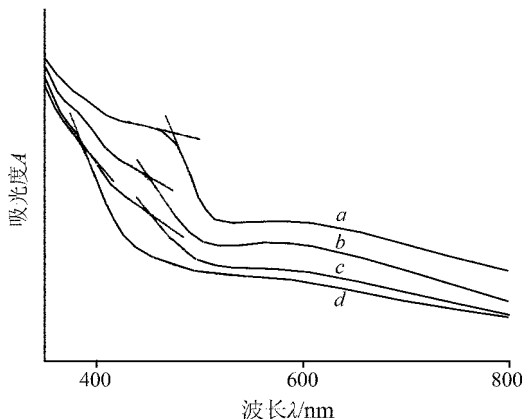


图 5 不同混合溶剂中所制备复合粒子的

紫外-可见吸收光谱

a——三乙醇胺; b——乙二醇;
c——一缩二乙二醇; d——乙醇。

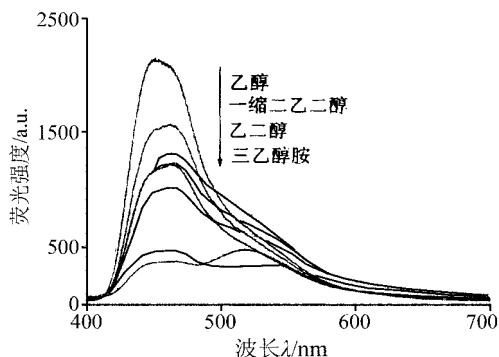


图 6 不同混合溶剂中所制备复合粒子的
荧光发光光谱(激发光波长 394nm)

参考文献

- [1] Barrelet C J, Wu Y, Bell D C *et al*. Synthesis of CdS and ZnS Nanowires Using Single-Source Molecular Precursors[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(38): 11498—11499.
- [2] 娄文静, 陈淼. 有机-无机复合 CdS 纳米晶的制备及表征[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, **23**(6): 891—894.
- [3] Liao H C, Chen S Y, Liu D M. In-Situ Growing CdS Single-Crystal Nanorods Via P3HT Polymer As a Soft Template for Enhancing Photovoltaic Performance[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(17): 6558—6563.
- [4] Ramadas K, Janarthanan N, Velmathi S. Lac Sulfur Assisted Synthesis of Symmetrical Thioureas[J]. *Synthetic Commun*, 1997, **27**(13): 2255—2260.
- [5] 黄风华, 彭亦如. 表面修饰的 CdS 纳米荧光探针的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(6): 1102—1105.
- [6] 李伯骥. 化学化工实验手册[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1996. 830—848.

Effect of Alcohol Solvent on Morphology and Properties of *N,N'*-(2, 4-Dichlorophenyl) Thiourea/ CdS Nanocomposites

PAN Feng LIN He-Mei YANG Kui TANG Yu

(College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, P. R. China)

Abstract The nanocomposites of *N,N'*-(2, 4-dichlorophenyl) thiourea/ CdS were successfully synthesized in the different mixture of water and alcohol by lipid in situ precipitation method. The morphology and optical properties of products were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectrum (PL). The morphology and properties of the CdS nanocomposites were effected by change of the alcohol viscosity. Long nanorods were obtained in low viscous alcohols, while solid spheres with surface of conical-burr were obtained in high viscous triethanolamine.

Key words CdS; Organic-Inorganic Nanocomposites; *N,N'*-(2, 4-Dichlorophenyl) Thiourea

1980多种核心
期刊从12400
多种中文期刊
中脱颖而出

北京高校图书馆刊工作研究会最新评选结果汇编
北京大学图书馆馆长朱强等主编
北京大学出版社出版

各学科5500多
位专家参加了
审查工作,评议
指标高达80种

中文核心期刊要目总览》(2008)

化学/ 晶体学类核心期刊一览表

序号	刊 名	序号	刊 名	序号	刊 名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B 辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		

欢迎有敬业精神的同志自荐为本刊编委

本刊编委产生的方式有三种: 自荐、推荐和聘请, 自荐是本刊提倡的方式。凡不计报酬、乐意献身于科技期刊出版事业、基本具有副高级以上技术职称、对本刊有所贡献的同志, 都可以自荐为本刊编委。

自荐者, 请将本人简历发至 光谱实验室编辑部电子邮箱: gpsys@periodicals.net.cn

光谱实验室编辑部