

研究快报

聚苯乙烯为模板制备 CdSe 纳米粒子

张俊松, 马娟, 陈秀梅, 李邕

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

[摘要] 以聚苯乙烯-苯甲酸酐为模板制备 CdSe 纳米粒子, 具有粒径分布均匀, 制备方法简单, 粒子稳定性好。

[关键词] 聚合物, CdSe, 纳米粒子

[中图分类号] O631, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)02-0061-02

近年来超微粒子材料的研究引起了人们极大的兴趣, 纳米尺寸粒子显示了许多不同于体材料的新颖的物理和化学性质, 尤其是光学和光电子学特性更为突出. CdSe 纳米晶由于具有的特殊性质得到了广泛的研究^[1,2], 文献报导过不同形貌和大小的 CdSe 纳米晶的制备方法, 如胶体法、电化学方法、溶胶-凝胶法以及表面活性剂模板法等^[3-6]. 本文报道了以聚苯乙烯-苯甲酸酐聚合物为模板的组合法将 Cd^{2+} 分散到聚合物中, 再在聚合物中引入 Se^{2-} , 从而形成 CdSe 纳米微粒, 由于聚合物的保护作用可明显提高纳米微粒的稳定性.

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 PSB 的合成

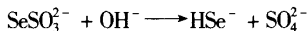
将 22.6 g 苯甲酸酐溶于甲苯中, 在氮气氛围保护下, 水浴加热, 用恒压漏斗逐滴加入苯乙烯(约 10.4 g)、偶氮双异丁基腈和甲苯的混合溶液 100 mL, 70℃下反应 30 min 后, 得聚合物 PSB, 过滤, 滤饼用石油醚和水各洗涤两次, 红外烘干.

1.1.2 NaSeSO_3 的制备

将 0.158 g Se 粉加到 20 mL 0.11 mol/L Na_2SO_3 溶液中, 于 70~80℃下搅拌 3 h, 得到 NaSeSO_3 溶液.

1.1.3 PSB-CdSe 的制备

称取 3.0 g 的 PSB、2.5 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 与 30 mL 水混合, 磁力搅拌 48 h. 过滤, 用水洗涤多次. 干燥后经 ICP 测定 Cd^{2+} 的含量为 $0.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 称取上述固体样品 2.0 g 溶于 30 mL 二甲亚砜, 用氨水调节溶液 pH 为 9~10, 搅拌滴入 12 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaSeSO}_3$, 反应 2 h 得到红棕色的分散于 PSB 中的 CdSe 悬浮液. 离心分离, 得到固体.



2 结果与讨论

2.1 XRD 谱

当颗粒尺寸减小到纳米级时, 衍射峰会展宽^[5]. 图 1 为 CdSe 纳米颗粒的衍射谱, 各衍射晶面指数标于图中, 根据 (111) 面对应的衍射峰的半高度 Debye-Scherrer 公式算出粒子的大小为 3 nm 左右, 和图 2 直接透射电子镜观察到的粒子大小相接近. 衍射峰位与立方晶型的 CdSe 的标准峰位一致.

收稿日期: 2004-01-05.

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金资助项目(BK2003102).

作者简介: 张俊松, 1972-, 南京师范大学化学与环境科学学院工程师, 主要从事纳米发光材料的研究, E-mail: zhangjunsong@njnu.edu.cn

通讯联系人: 李邕, 1946-, 南京师范大学化学与环境科学学院教授, 主要从事物理化学的教学与研究, E-mail: licun@njnu.edu.cn

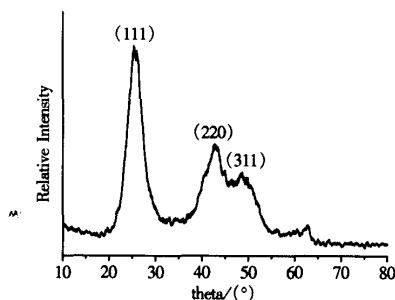


图 1 CdSe 纳米晶的 XRD 谱

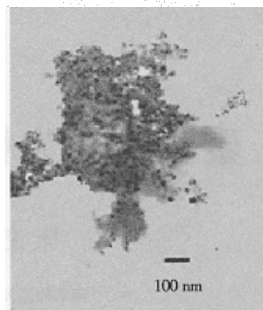


图 2 CdSe 透射电子显微镜图

2.2 UV-Vis 谱

图 3 示出 CdSe 紫外-吸收光谱, CdSe 的吸收边位于 500 nm 左右,与 CdSe 体材料的吸收边(712 nm)相比,发生了明显的蓝移.在 250 nm(4.99 eV)处有一激子吸收峰,其对应的能量大于 CdSe 晶体的带隙(1.6 eV),这是量子限制效应的表现,随着颗粒尺寸的减小,吸收谱蓝移,激子吸收跃迁的几率较大.

2.3 PL 分析

图 4 示出 CdSe 的荧光光谱,在 320 ~ 460 nm 和 560 ~ 650 nm 左右有 2 个较宽的荧光峰,分别对应于激子和缺陷发射.

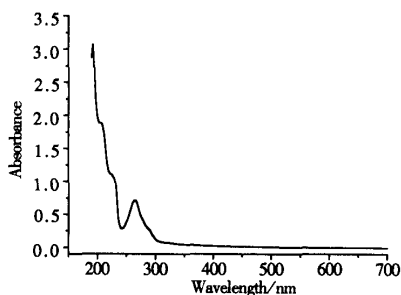
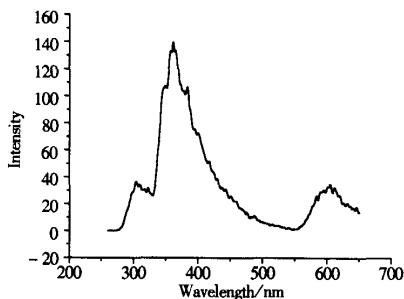


图 3 CdSe 紫外吸收光谱

图 4 发射光谱图, ($\lambda_{\text{ex}} = 246 \text{ nm}$)

3 结论

本文以聚苯乙烯为模板在二甲亚砷水溶液中合成了 CdSe 纳米粒子,XRD 的衍射峰位表明晶体为六方晶形,紫外-可见吸收光谱的蓝移显示了 CdSe 纳米粒子的量子限制效应,透射电镜显示粒子分布均匀,粒径在 3.0 nm 左右.与以三辛基氧化磷(TOPO)作为表面活性剂包裹在 CdSe 周围制备相比较具有成本低,反应条件易于控制等优点.

[参考文献]

- [1] Henglein A. Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles[J]. Chem Rev, 1989, 89: 1861—1873.
- [2] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE(E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 8706—8713.
- [3] 陈异, 高谦. 胶体法制备 CdSe 纳米晶[J]. 无机材料学报, 2002, 17(4): 1289—1291.
- [4] Xu Dongsheng, Shi Xuesong. Electrochemical Preparation of CdSe Nanowire Arrays[J]. J Phys Chem B, 2000, 104: 5061—5063.
- [5] 刘舒曼, 徐征, W ageh S, 等. CdSe 纳米晶的制备及性能表征[J]. 光电子激光, 2003, 14(1): 46—49.
- [6] Zheng Xiuwen, Xie Yi, Zhu Liying, et al. Formation of vesicle-templated CdSe hollow spheres in an ultrasound-induced anionic surfactant solution[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2002, 9(6): 311—316.

[责任编辑:孙德泉]