

合成聚丙烯酰胺-硫属半导体 复合纳米材料的新技术*

陈祖耀** 郝凌云 周勇 朱玉瑞

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘要: 在水溶液体系中采用同步聚合-水解技术 (Simultaneous Polymerization-Hydrolysis) 制备聚丙烯酰胺-半导体纳米复合材料。该 SPH 技术是基于丙烯酰胺单体的聚合和 MS ($M = \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}$) 纳米粒子的形成同步发生, 使生成的半导体纳米粒子可均匀分散在聚丙烯酰胺基质中。该技术还为制备其它有机聚合物-金属硫化物纳米复合物提供了一种新途径。

关键词: 同步聚合-水解技术; 硫属; 有机聚合物-金属硫化物纳米复合材料

中图分类号: TN304

文献标识码: A

1 引言

近年来无机-有机聚合物纳米复合材料的性质及其合成方法引起了人们广泛的研究兴趣^[1], 其原因在于纳米尺寸的无机半导体粒子具有很高的动力学稳定性及特殊的光学、电学、催化和机械特性^[2, 3] 并在微电子方面具有潜在的应用^[4]。同时有机聚合物则拥有很好的机械及光学性能。若将无机半导体纳米粒子有序分散于有机聚合物基质中, 则可更好地综合两者的优点, 得到高性能的复合材料。目前已有多种方法被用于多种半导体-聚合物纳米复合材料的制备。例如通过离子交换的方法制得 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{ZnS}$ 多相半导体在聚苯乙烯中的复合材料^[5]。Meissner 等采用物理包埋法将直径 $40 \mu\text{m}$ 的 CdS 单晶粒子分散在非导电性的聚乙烯薄膜中^[6], 发现该 CdS 粒子分散的半导体-聚合物组合结构具有独特的光学性能。同时将半导体 CdS 完全分散在离子型导电 Nafion 聚合膜中的复合材料也已成功制得^[7]。利用两性嵌段共聚物 (ABC) 胶束从纳米反应物制备无机物纳米晶体也是常用的方法之一^[8]。以 H_2S 为硫源可以制备嵌段共聚物体系/金属硫化物纳米复合材料^[9], 但无法避免有毒 H_2S 气体的使用。

本文报道在水溶液体系中采用同步聚合-水解技术 (Simultaneous Polymerization-Hydrolysis (SPH)) 成功制备半导体 MS ($M = \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}$) 纳米粒子均匀分散在聚丙烯酰胺基质中的聚丙烯酰胺-MS 半导体纳米复合材料。

2 实验部分

以 CdS-聚丙烯酰胺 (CdS-PAM) 纳米复合物制备为例, 将 0.01 mol CdCl_2 和 0.01 mol

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 59572031)

** 通讯联系人, Email: czy@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999-07-07; 修回日期: 1999-11-01.

NH_2CSNH_2 加入 1 L 5.0 mol/L 丙烯酰胺 (AM) 单体水溶液中, 在上述溶液中加入 0.01 g AIBN (偶氮二异丁腈) 作为 AM 单体的聚合引发剂, 将该混合溶液倒入一带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 将此高压釜置于烘箱内, 在 140 °C 下加热 12 h 后冷却至室温。产物过滤后用蒸馏水和无水乙醇洗涤, 在室温下干燥并碾磨成粉以待检测。

样品的粉末 X 射线衍射花样采用日本理工 D/MAX- γ A 射线衍射仪进行扫描。X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.151478$ nm), 扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$, 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。UV-Vis 吸收光谱则由 Shimadzu UV-200 紫外光谱仪检测得出。样品的形貌尺寸及半导体纳米粒子在 PAM 中的分布状况采用 Hitachi H-800 透射电镜在 200 kV 加速电压下进行观察。

3 结果与讨论

图 1a 为采用 SPH 技术在 140 °C 下加热 12 h 制得的 CdS-PAM 纳米复合物的 XRD 图谱, $2\theta=23^\circ$ 所对应的宽峰为聚合物 PAM 的衍射峰, 所得到的 CdS 纳米粒子为立方相, 从 CdS-PAM 纳米复合物 XRD 图谱可以看出, PAM 衍射峰的宽化掩盖了立方相 CdS 纳米粒子 (111) 晶面的衍射峰, 但立方相 CdS 的其它衍射峰可以明显观察到。同样的现象出现在 PbS-PAM 纳米复合物 XRD 图谱中 (图 1b)。

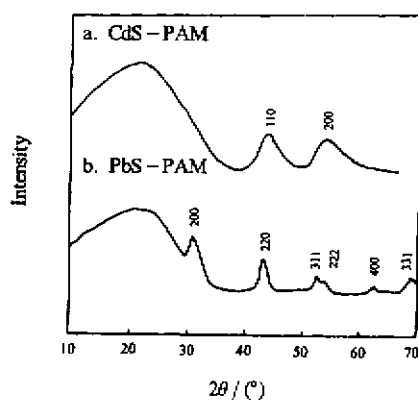


图 1 CdS-PAM 和 PbS-PAM 的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of CdS-PAM and PbS-PAM

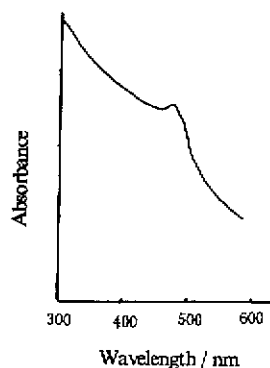


图 2 CdS-PAM 在乙醇中的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 2 The UV-vis absorption spectrum for the CdS-PAM powder dispersed in ethanol

以分散在乙醇中的纯 PAM 作参比, CdS-PAM 纳米复合物 (乙醇为分散剂) 的紫外-可见吸收光谱 (图 2) 显示, 弥散在 PAM 中的 CdS 纳米粒子在紫外-可见吸收范围内的 λ_{max} 在 476 nm 处, 相对于块体 CdS (515 nm)^[10], 发生了蓝移, 这是因为 CdS 纳米粒子的量子尺寸效应所致。

图 3 的 CdS-PAM 纳米复合物粉末的 TEM 照片中可以看出, 所形成的 CdS 纳米粒子很均匀地分散在 PAM 基质中。CdS 纳米粒子晶粒尺寸分布图 (图 4) 则表明其中 CdS 纳米粒子尺寸分布在 2 ~ 10 nm 之间, 平均粒径为 7 nm。

引发剂 AIBN 在 45 ~ 65 °C 能够分解产生自由基, 反应如式 (1) 所示, 所产生的自由基可以引发了丙烯酰胺单体的聚合。在丙烯酰胺单体聚合的同时, NH_2CSNH_2 发生水解, 释放出 S^{2-} , 使得 CdS 纳米粒子形成, 反应过程如式 (2)、(3) 所示:

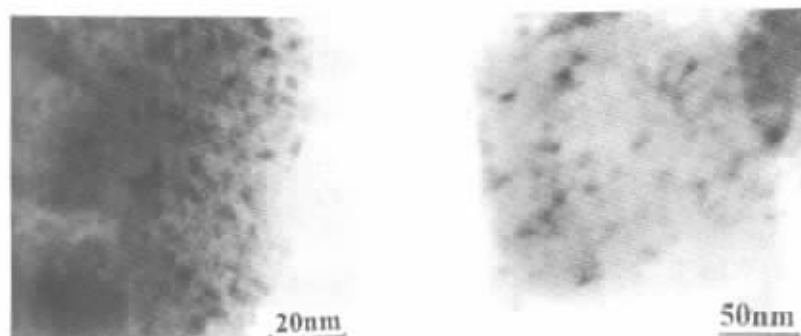
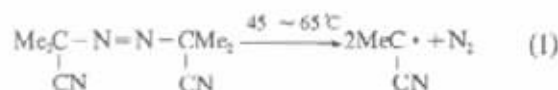


图3 CdS-PAM 和 PbS-PAM 的 TEM 照片

Fig. 3 The TEM images of CdS-PAM and PbS-PAM



因此所形成的 CdS 纳米粒子能够均匀分散在 PAM 基质中。进一步研究表明, 同样条件下在没有 AM 单体存在时制得的 CdS 纳米粒子其平均尺寸为 20 nm, 比 CdS-PAM 纳米复合物中 CdS 纳米粒子的尺寸要大, 这可能是因为在 AM 单体聚合过程中, 反应介质的粘性愈来愈大, 使得初始形成的 CdS 纳米粒子不能发生团聚。

分别以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 代替 CdCl_2 , 采用此项 SPH 技术, 我们也制备出 PbS-PAM 和 ZnS-PAM 纳米复合物, 图 3 的 PbS-PAM 纳米复合物的 TEM 相片可以看到, 10 ~ 20 nm 的 PbS 纳米粒子同样均匀地分散于 PAM 基质中, 而 ZnS-PAM 的 TEM 相片则显示 ZnS 纳米粒子尺寸为 5 ~ 15 nm。

4 结论

在水溶液体系中采用同步聚合-水解技 (SPH) 成功制备出聚丙烯酰胺-半导体 MS 纳米复合材料。此项 SPH 技术是基于在丙烯酸胺单体聚合的过程中, MS (M=Cd, Pb, Zn) 纳米粒子能同时形成, 使生成的半导体纳米粒子可均匀分散在聚丙烯酰胺基质中。进一步研究表明, 同样条件下在没有 AM 单体存在时制得的 MS 纳米粒子其平均尺寸比 MS-PAM 中 MS 纳米粒子的尺寸要大, 这可能是由于随着 AM 单体聚合过程的进行, 反应介质的粘性愈来愈大, 阻止了初始形成的 MS 纳米粒子发生团聚。

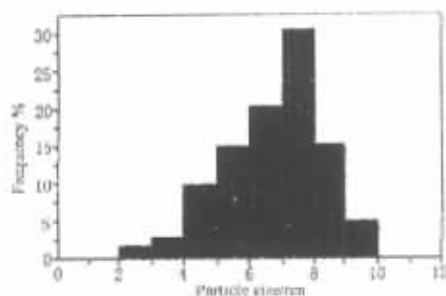


图4 CdS-PAM 中纳米 CdS 的晶粒尺寸分布图

Fig. 4 Histogram of CdS nanoparticle size in a CdS-PAM nanocomposite

参 考 文 献

- [1] Antonietti M, Goltner C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**: 910
- [2] Bigg D M. *Polym. Compos.*, 1996, **7**: 125
- [3] Chang L T, Yen C C. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **55**: 371
- [4] Schmid G. *Chem. Rev.*, 1992, **92**: 1709
- [5] Huang Jinman, Yang Yi, et al. *Polym. Bull.*, 1996, **37**: 679
- [6] Meissner D, Memming R, Kastening B. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **96**: 34
- [7] Krishnan M, White J R, Fox M A, Bard A. *Am. J. Chem. Soc.*, 1983, **105**: 337
- [8] Roescher A Möller. *Adv. Mater.*, 1995, **7**: 151
- [9] Moffitt M, Eisenberg A. *Chem. Mater.*, 1995, **7**: 1178
- [10] Gao Y M, Wu P, et al. *Mater. Res. Bull.*, 1989, **24**: 1215

A New Technique for Preparation of Polyacrylamide— Semiconducting Chalcogenides Nanocomposites*

Chen Zuyao** Hao Lingyun Zhou Yong Zhu Yurui

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Polyacrylamide(PAM)—MS (M=Cd, Pb, Zn) nanocomposites were prepared by a convenient in situ polymerization—hydrolysis technique (SPH). The so-called SPH technique is based on the mechanism of the simultaneous polymerization of organic monomer and formation of semiconductor nanoparticles. It was found that the semiconductor nanoparticles were well homogeneously dispersed in the polymer matrices. This SPH technique may provide a new method for fabrication of other metal sulfide—polymer hybrid nanocomposites.

Keywords SPH technique, NH_2CSNH_2 , Nanocomposite

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 59572031).

** To whom correspondence should be addressed.