

[研究简报]

手性模板合成 CdS纳米棒

薛鹏冲¹, 卢然¹, 金明¹, 张铁锐¹, 苏丽红², 赵英英¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130023; 2. 长春师范学院化学系, 长春 130032)

关键词 手性模板; CdS纳米棒; *N*-十二酰基丙氨酸

中图分类号 O614 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2003)07-1172-03

由于纳米材料具有量子尺寸效应及大的比表面积等性质而使其在电子学^[1]、光学^[2]、催化^[3]和陶瓷^[4]等领域显示出诱人的应用前景. 近年来纳米材料的制备及纳米技术发展迅速, 特别是具有特殊光电活性的新型无机纳米材料的制备已引起人们的普遍关注. 现在合成纳米材料的方法主要包括反相胶束法^[5]、LB膜法^[6]、嵌段共聚物法^[7]和模板合成法^[8]. 其中模板合成技术不仅可以通过设计新型的模板分子, 还可通过模板分子的不同自组装机行为来调控纳米材料的尺寸和形貌. Stupp等^[9]曾利用溶致液晶的六方中间相作为模板, 在其纳米孔隙中成功地合成了具有六方排列超晶格纳米结构的材料. 本文以双亲性丙氨酸衍生物为模板, 在不同的化学微环境下合成了结构不同的 CdS纳米棒.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 日本理学 D/max- τ B型 X射线衍射仪, Hitach Model H-8100透射电镜, BIOBADEX ALIBV RFTS 3000红外光谱仪.

所用试剂均为分析纯, 辛醇经提纯后使用, 所用水为超纯水 ($d > 18 M\Omega \cdot cm$).

1.2 *N*-十二酰基丙氨酸钾(LAK)的制备 按照文献[10]方法, 由十二酰氯在碱性水溶液中与丙氨酸反应制得, 用石油醚(60~90 $^{\circ}C$)重结晶, 得白色固体 *N*-十二酰基丙氨酸(LAA, 结构式见图1). 产率 78%, m. p. 103~105 $^{\circ}C$ (文献[11]值: 104~105 $^{\circ}C$), IR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3 316, 2 920, 1 705, 1 645.

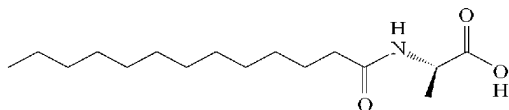


Fig. 1 Chemical structure of *N*-lauroyl alanine(LAA)

再将等摩尔的 LAA与 KOH反应, 制得白色固体 LAK.

1.3 CdS纳米棒的制备 根据文献[11]的方法, 首先制备中间相. 将一定比例的 Na_2SO_4 , H_2O , $CdCl_2$ 和硫代乙酰胺配制成混合溶液, 量取 0.25 mL上述溶液与 0.1157 g LAK及 25 μ L辛醇混合, 密封在 5 mL的离心管中加热 5 min, 于 25 $^{\circ}C$ 恒温静置 5 d, 放置期间用偏光显微镜观察中间相织构的变化. 最后用乙醇洗涤, 离心, 反复几次, 得黄色 CdS沉淀, 再将其溶于乙醇.

2 结果与讨论

由于双亲性氨基酸衍生物通过分子间非共价键作用可以构成层状和螺旋状等不同的聚集体^[12], 为了研究手性氨基酸衍生物自组装体对 CdS纳米粒子生长过程的影响, 用偏光显微镜观察中间相的变化情况, 发现中间相在 48 h内一直呈现纹织构, 为六方排列的结构; 50 h后, 中间相的部分织构开始消失, 变成各向同性; 72 h后中间相完全消失, 变成各向同性. 首先用乙醇洗涤六方排列的中间相, 得黄色 CdS. 用透射电镜观察 CdS的形貌(图2)可以看出, CdS呈棒状结构, 其直径在 50~150 nm之间, 并且该纳米棒具有更精细的六方排列孔的微结构. 从样品的小角 X射线衍射谱图可以进一步确认六方排列结构的存在, 在 $2\theta = 0.88^{\circ}$ (图3)出现一个明显的衍射峰, 说明 CdS纳米棒中确实存在近似六方排列的结构.

收稿日期: 2002-09-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20171017)资助.

联系人简介: 卢然(1969年出生), 女, 博士, 副教授, 从事有机功能材料研究. E-mail: luran@mail.jlu.edu.cn

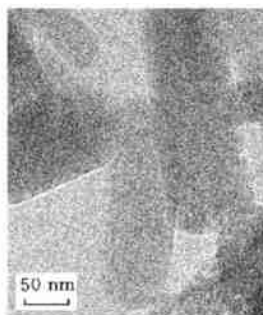
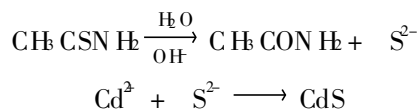


Fig. 2 TEM image of the CdS nanorod with superlattice

当中间相消失后, 进一步处理样品, 获得黄色 CdS. 从其 TEM 电镜照片 (图 4) 可以看出, CdS 仍保持纳米棒结构, 其直径也在 50~150 nm 之间, 但在纳米棒中观察不到更精细的微结构.

从偏光显微镜观察中得知, 最初中间相呈纹影结构, 为六方排列的结构^[11], 所以 CdS 在中间相的六方纳米孔隙里生长, 获得具有六方排列孔的微结构的 CdS 纳米棒. 图 5 描述了双亲性丙氨酸衍生物对 CdS 纳米棒生长的模板效应及 CdS 纳米棒的生长过程. 随着时间的延长, 释放 H₂S 和 Cd²⁺ 减少, 并生成 CdS, 过程如下:



这导致手性表面活性剂的外界微环境发生了改变, 从而使中间相的结构遭到破坏, 六方排列结构被打乱, 有的可能排列成层状或其它结构. 在这种模板环境下, CdS 继续生长时虽然保持了纳米棒的结构, 但 CdS 的生长过程中也出现了层状和无定形的微结构, 因此从图 2 中可以观察到, 有的纳米棒边缘没有出现明显六方排列孔的微结构.

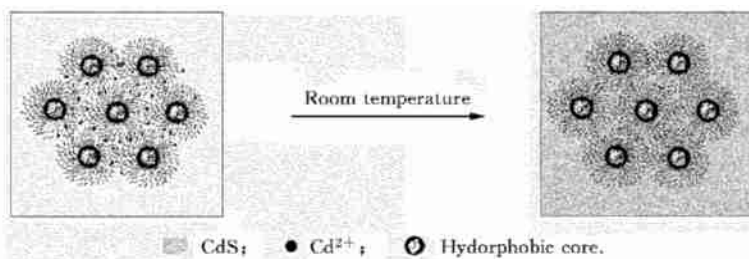


Fig. 5 Model for the process of propagation of CdS nanorod with the superlattice

在各向同性的中间相中生长的 CdS 纳米粒子由于未在六方排列的介晶相模板中生长, 所以在吸附诱导生长的情况下, 获得了无确定精细结构的纳米棒^[13]. 我们认为初期表面活性剂吸附在小 CdS 粒子上, 并且选择吸附在 CdS 的某个晶面上, 使 Cd²⁺ 进一步在其它晶面上继续沉积, 但是由于表面活性剂与 CdS 的吸附力不强, 在吸附-脱附平衡中, Cd²⁺ 也可能在吸附面上沉积, 所以 CdS 并未生长成很长的纳米线, 而是生长成长宽比不大的纳米棒. 因此, 若利用选择性高的表面活性剂作模板剂, 将会得到 CdS 纳米线或其它特殊结构的纳米粒子, 进一步的研究工作正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Hu J. J., Odom T. W., Lieber C. M. Acc. Chem. Res. [J], 1999, 32 435-445
 [2] ZHANG Tie-Rui (张铁锐), FENG Wei (冯威), LU Ran (卢然) et al. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J],

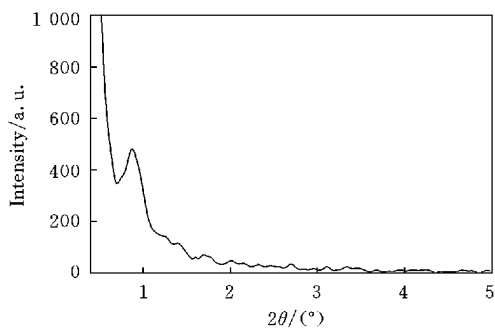


Fig. 3 Small-angle XRD result of CdS synthesized in hexagonal mesophase

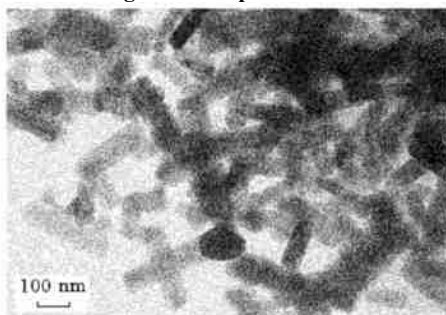


Fig. 4 TEM image of CdS nanorod without superlattice

2002, 23(2): 297- 299

- [3] Miller S. A., Kim E., Gray D. H. *et al.*. *Angew. Chem. Int. Ed. [J]*, 1999, **38**(2): 3 022- 3 026
- [4] Stupp S. I., Brun P. V.. *Science [J]*, 1997, **227** 1 242- 1 248
- [5] Simmon B. A., Li S. C., Jon V. T. *et al.*. *Nano. Lett. [J]*, 2002, **2** 263- 268
- [6] OUYANG Jian-Ming(欧阳健明), LIN Wei-Han(林伟汉), HU AN G Chun-Hui(黄春辉) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J]*, 2001, **22**(11): 1 781- 1 784
- [7] Zhao Dongyuan, Feng Jianglin, Huo Qisheng *et al.*. *Science [J]*, 1998, **279** 548- 552
- [8] Braun P. V., Osenar P., Tohver V. *et al.*. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 1999, **121**(2): 7 302- 7 309
- [9] Braun P. V., Osenar P., Stupp S. I. *Nature [J]*, 1996, **380** 325- 328
- [10] Tracey A. S., Radley K. *J. Phys. Chem. [J]*, 1984, **88**(24): 6 044- 6 048
- [11] Forrest B. J., Reeves L. W., Vist M. R. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 1981, **103** 690- 691
- [12] Zhang Yan-Jie, Jin Ming, Lu Ran *et al.*. *J. Phys. Chem. B [J]*, 2002, **106** 1 960- 1 967
- [13] Li Wei, Schnablegger H., Mann S. *Nature [J]*, 1999, **402**(25): 393- 395

Synthesis of CdS Nanorods with Chiral Template

XUE Peng-Chong¹, LU Ran^{*}, Jin Ming¹, ZHANG Tie-Rui¹, SU Li-Hong², ZHAO Ying-Ying¹

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China;

2. Department of Chemistry, Changchun Normal College, Changchun 130032, China)

Abstract In the paper, two kinds of CdS nanorods with diameter of 50- 150 nm were synthesized by using amphiphilic alanine as the templating reagent. XRD, TEM and polarized light microscopy were used to examine the course of CdS growth. The nanorod with a hexagonal pore microstructure was fabricated when the mesophase exhibited hexagonal morphology of the polarized light microscopy image. The XRD pattern of the nanorods with hexagonal pore microstructure showed a clear peak in $2\theta = 0.88^\circ$ which suggested the existence of hexagonal pore. While the mesophase disappeared and isotropic polarized light microscopy image shows that CdS would propagate into nanorod without hexagonal pore. It was deduced that nanorods with hexagonal pore grow in the hole of hexagonal liquid crystal and those CdS growth without hexagonal pore are in isotropic solution by the absorption of amphiphilic alanine. It was suggested that different nanostructures could be generated under various chemical micro-environments to reveal their special functionalities.

Keywords Chiral template; CdS nanorod; *N*-Lauroyl alanine

(Ed.: V, X)

2002年进入《SCI》CDE的中国期刊*

ACTA CHIMICA SINICA(化学学报)

ACTA MECHANICA SINICA(力学学报)

ACTA PHARMACOLOGICA SINICA(中国药理学报)

CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES-CHINESE(高等学校化学学报)

CHINESE JOURNAL OF CHEMISTRY(中国化学)

CHINESE MEDICAL JOURNAL(中华医学杂志)

CHINESE PHYSICS LETTERS(中国物理快报)

CHINESE SCIENCE BULLETIN(科学通报)

COMMUNICATIONS IN THEORETICAL PHYSICS(理论物理通讯)

SCIENCE IN CHINA SERIES A-M MATHEMATICS PHYSICS ASTRONOMY(中国科学 A-数学, 物理, 天文学)

SCIENCE IN CHINA SERIES B-CHEMISTRY(中国科学 B-化学)

SCIENCE IN CHINA SERIES C-LIFE SCIENCES(中国科学 C-生命科学)

SCIENCE IN CHINA SERIES D-EARTH SCIENCES(中国科学 D-地球科学)

SCIENCE IN CHINA SERIES E-TECHNOLOGICAL SCIENCES(中国科学 E-技术科学)

* 转载自《中国科技论文统计与分析》(中国科学技术信息研究所, 2002年12月)第104页.