

バルク硫化カドミウムのペルオキシ二硫酸イオンによる酸化的エッチングプロセスを用いた硫化カドミウム微粒子形成の検討

有菌 秀敏¹・本田 数博²

1 平成 12 年度博士前期課程応用化学工学専攻 1 年

2 応用化学科

The examination on the Production of CdS Fine Particle using the Process of Oxidative Etching by Peroxodisulfate Ion

Hidetoshi ARIZONO・Kazuhiro HONDA

A b s t r a c t

It was examined that cadmium ion (Cd^{2+}) was formed by the dissolution with the oxidation reaction in which cadmium sulfide (CdS) fine particle in water medium used peroxodisulfate ion ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). And, Cd^{2+} ion which dissolved in the aqueous solution formed again the CdS fine particle using thioacetamide (CH_3CSNH_2) by the coexistence of sodium hexametaphosphate (NaPO_3)_{n=6} as surface chemical modifier.

It became clear that the obtained CdS fine particle had the fluorescence for the ultraviolet wavelength region near 365nm.

Key Words : Peroxodisulfate Ion ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), Cadmium Sulfide (CdS), Thioacetamide (CH_3CSNH_2), Sodium Hexametaphosphate (NaPO_3)_{n=6}, Oxidative Etching, Ostwald Ripening, Cubic CdS Fine Particle crystal

1. 緒言

現在、バルク化合物と分子の境界に位置する半導体超微粒子結晶の特異的物性に興味を持たれ、新材料開発の期待から光触媒、非線形光学材料、光電子材料、太陽電池材料、発光材料、センシングデバイス材料などへの応用研究が展開されている。特に、II-VI族半導体 (ZnS, CdS など) 結晶は、酸化物半導体 (TiO_2 , ZnO など) 結晶とともにこれまでに膨大な研究が行なわれている。調製方法もガス中蒸発、ガス中レーザーアブレーション法など真空 (気相) 中での基板への堆積膜等の形成やコロイド法、ゾル・ゲル法などに代表される湿式法など多岐にわたる¹⁾。

我々は、環境汚染問題との関連において有機溶媒を用いない水溶液中での特別な装置を必要としない安価な単分散硫化カドミウム (CdS) 超微粒子の調製方法の確立を目指している。反応前駆体であるバルク硫化カドミウムを適当な酸化剤と反応させ Cd^{2+} として溶解させ、適当な硫黄 (S) 源を共存反応させ、溶解および微結晶形成を交互に繰り返すことにより単分散な CdS コロイド粒子形成が可能か検討している。本論文において酸化剤としてペルオキシ二硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) を用い、バルク硫化カドミウムの溶解による Cd^{2+} イオンの生成およびチオアセトアミド (CH_3CSNH_2) 共存下において CdS の再形成および表面化学修飾剤としてヘキサメタリン酸ナトリ

ウム ($(\text{NaPO}_3)_{n=6}$) の共存による CdS 微粒子の形成について検討した。

酸化剤として用いたペルオキシ二硫酸イオンは、標準酸化還元電位 (E_0) 2.01V vs. NHE であり、強い二電子酸化試薬である²⁾。しかし、ペルオキシ二硫酸イオンによる酸化反応は多くの場合、常温ではほとんど反応が進行しないあるいは著しく遅い。なぜなら、最初の一電子移動の酸化還元電位が高くないためである ($E_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}) < 0.394\text{V vs. NHE}^{3)})$ 。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の強い酸化作用は一電子移動により生成する硫酸イオンラジカル ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) ($E_0(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}) > 3.194\text{V vs. NHE}^{3)})$ による。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ は極めて反応性が高く、様々な化合物を酸化させることができる。本論文においてバルク硫化カドミウム共存下においてペルオキシ二硫酸イオンによる暗条件下での 30℃、60℃、および 70℃ 水溶液中における反応について検討したので報告する。

2. 実験

硫化カドミウム (CdS) は、平均粒径 500nm の和光純薬製 (純度 < 90%) を水およびアセトンにより室温 (25℃) において 2 回ずつ洗浄し、室温下で減圧乾燥したものを用いた。ペルオキシ二硫酸イオン源として和光純薬製の 1 級ペルオキシ二硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、純度 < 95.0%) を 45℃ 以下で水溶液から 2 回再結晶し、室温下において減圧乾燥した物を用いた。チオアセトアミド (CH_3CSNH_2) は、和光純薬製の特級 (純度 < 98.0%) をそのまま用いた。オスワルト熟成を抑制する表面化学修飾剤

に和光純薬製のヘキサメタリン酸ナトリウム ($(\text{NaPO}_3)_{n=6}$) をそのまま用いた。試薬中には幾つかの重合度のメタリン酸が不純物として含まれるが今回の実験において重合度は 6 として濃度計算などを行った。反応は、恒温相中において行った。反応による pH の時間変化は、pH メーター ((株) 東亜電波工業: Model HM-7E) を用いて行った。アナログ出力電圧は自作アンプを通して A/D 変換 (分解能 10bit, サンプリング周波数 1kHz) した後にパソコンにデータを格納した。反応後の溶液の蛍光を分光蛍光光度計 ((株) 島津製作所: Model RF-5300PC P/N 206-81600) により測定し、得られた CdS の蛍光波長の短波長シフトなどの確認を行った。反応後の溶液中の CdS は遠心分離 (20000rpm) により回収し、室温下において減圧乾燥した後に X 線回折 (XRD) 計 ((株) 理学電子: RAD-II VC CuK_α 線) による回折パターンの測定から結晶についての知見を得た。

3. 結果および考察

図 1 は、恒温槽の温度が 30℃ における $10.0 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$ の CdS および $50.0 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$ の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度条件下での酸化反

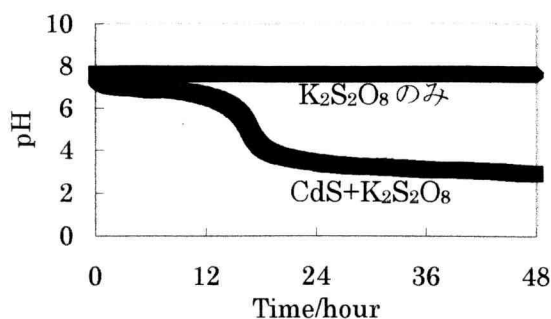


図 1 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ および CdS と $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合反応系の 30℃ における pH 時間変化

応による pH の時間変化を示している。図より、30℃において水溶液は 2 日のオーダーで緩やかに酸性化していくことを確認した。反応開始から 15 時間で水溶液は pH6 の弱酸性から pH4 の酸性へ急激な変化を示した。15 時間以降においてオレンジ色の CdS は pH の低下と共に黄色く変化していくことを肉眼で観察した。反応開始から 18 時間以降は pH は緩やかに酸性化すると同時に試料は完全に溶解した。48 時間の反応により水溶液の pH は約 3.2 となった。K₂S₂O₈ を単独に添加した試料水溶液は図.1 に示されるように pH の時間変化は認められなかった。このことより、pH 変化は、CdS と K₂S₂O₈ との間の酸化・還元反応に起因することが明らかとなった。S₂O₈²⁻イオンは金属イオンの触媒作用により室温において硫酸イオンラジカルに分解することが報告されている⁴⁾。15 時間以降に観察される pH の急激な変化は溶解した Cd²⁺イオンがペルオキシ二硫酸イオンの分解による硫酸イオンラジカル(SO₄⁻・)生成に対し自己触媒作用し Cd²⁺イオンの溶解反応に対する正のフィードバック機構を構成するためと考えられる。図 2 は、恒温槽の温度が 60℃および 70℃の 2 種類の温度における 10.0×10⁻³mol dm⁻³ の CdS および 50.0×10⁻³mol dm⁻³ の K₂S₂O₈ 濃

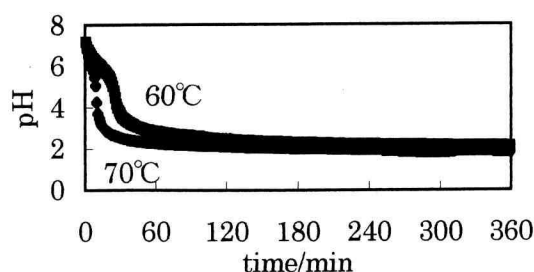
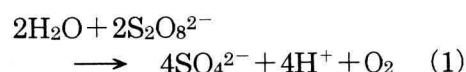


図 2. CdS, K₂S₂O₈ 反応系の 60 および 70℃における pH 時間変化

度条件下での pH の時間変化を示す。恒温槽の温度を上昇させることにより pH の時間変化は 30℃のそれよりも著しく速くなった。60℃恒温槽中での水溶液の pH の急激な酸性へのシフトは、30℃の反応開始 15 時間のそれと比較して反応開始から 20 分で起こった。60℃恒温槽中、360 分で溶液の pH は 2.3 となった。恒温槽の温度を 70℃とさらに上昇させると pH の急激な酸性へのシフトはさらに速くなり反応開始直後に起った。K₂S₂O₈ は 50℃以上の高温水溶液中において反応 (1) に示す熱分解を起



こす⁴⁾。恒温槽の温度上昇により反応は CdS と S₂O₈²⁻ との間の電子移動による SO₄⁻・の生成よりも S₂O₈²⁻ の水溶液中での加水分解反応により直接生成される SO₄⁻・による Cd²⁺イオンの溶解がより支配的になると予想される。また、Cd²⁺イオン生成による正の自己触媒効果はさらに反応を促進させると考えられる。

図 3 は、30℃恒温槽中 10.0×10⁻³mol dm⁻³ の CdS、50.0×10⁻³mol dm⁻³ の K₂S₂O₈ および 20.0×10⁻³mol dm⁻³ の (NaPO₃)_{n=6} 混合水溶液に対する 48 時間後の試料の上澄み水溶液の励起光 325nm

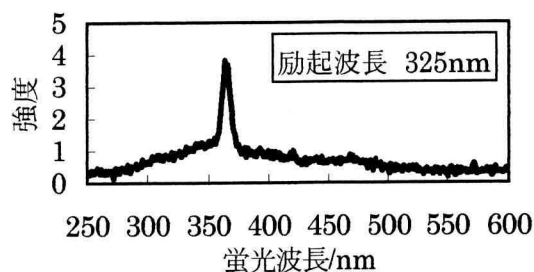


図 3. CdS, K₂S₂O₈, および (NaPO₃)_{n=6} 反応系の上澄みの蛍光スペクトル

での蛍光スペクトルの測定結果を示す。蛍光測定は励起光側および蛍光測定側の分光器のスリット幅は 1.5nm とした。蛍光の中心波長は 365nm であり半値半幅は約 10nm であった。励起光を紫外から可視波長領域まで幅広く変えて調べたところ 295nm から 330nm の励起波長でのみ中心波長 365nm の蛍光が観察された。蛍光強度は、 325nm 光励起で最も強くなり、それよりも短(長)波長側での励起では蛍光強度は減少した。また、試薬として用いたバルク CdS は 295nm から 330nm での励起により蛍光は観察されなかった。

図 4 は、 30°C 恒温槽中において $10.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の CdS、 $50.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $10.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の CH_3CSNH_2 および $20.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の $(\text{NaPO}_3)_{n=6}$ 混合水溶液を 1 週間攪拌放置した試料水溶液に対する励起波長 230nm での蛍光スペクトルの測定結果である。分

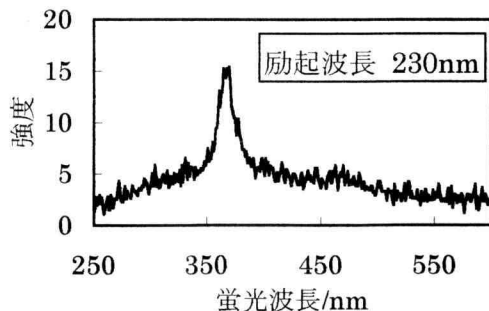


図 4. CdS, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NaPO}_3)_{n=6}$ および CH_3CSNH_2 反応系の上澄みの蛍光スペクトル

光器のスリット幅はそれぞれ 1.5nm に固定した。 230nm 光励起により 365nm を中心とする蛍光が観測され、半値半幅は約 24nm であった。蛍光は 223nm から 245nm の比較的狭い励起波長でのみ観察された。蛍光強度は、励起光の長波長側へのシフトに対応して単調に減少した。図 3 の結果と

の比較により、励起光波長が短くなったにも関わらず蛍光波長は同じであることが観測された。また、蛍光スペクトルの半値半幅は、 CH_3CSNH_2 添加系のほうが幅広くなった。また、図 3 に示した CH_3CSNH_2 非添加系試料水溶液系で確認された 295nm から 330nm 光励起による蛍光は観測されなかった。図 3 および図 4 の結果に対し水のラマン散乱光でないことは確認した。

図 5 は、 30°C 恒温槽中において $10.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の CdS、 $50.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の濃度条件下において 2 日攪拌放置した試料溶液 ((A)) および $10.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の CdS、 $50.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $20.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ の CH_2CSNH_2 の濃度条件下において 1 週間攪拌放置した試料溶液 ((B)) 中の溶液中の固体試料を遠心分離により沈殿分離

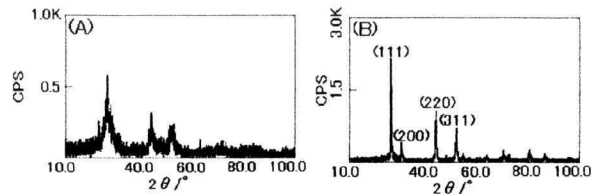


図 5. 沈殿物の XRD スペクトル

した後に室温下にて減圧乾燥した試料の XRD スペクトルの測定結果を示す。図 5 (A) および (B) に示される XRD スペクトルには違いが認められた。図 5 (A) に示される回折パターンは用いた試薬 CdS のそれであり結晶性の悪いことが示された。それに対して図 5 (B) に示される CH_2CSNH_2 共存下において得られた試料の結晶性は良いことが示された。結晶は、文献⁵⁾⁶⁾などにより立方晶系と同定された。両者の比較から試薬として用いた結晶性の悪い CdS は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ との酸化・還元反応に起因する反応により Cd^{2+} イオンを溶解し、

共存する CH_2CSNH_2 との反応により結晶性の良い CdS が再形成することを確認した。CdS は六方晶系と立方晶系の二つの安定な結晶状態をとることが可能である。CdS は水溶液中においてはより安定な六方晶系ではなく立方晶系のみが形成されることが報告されている⁵⁾⁷⁾⁸⁾。今回得られた結果はやはり立方晶系であることを確認した。

4. 結言

蛍光スペクトル測定の結果から得られた CdS 微粒子はバルク CdS の結果と比較して“より”短波長励起での“より”短波長域において蛍光を発することを明らかとした。生成した CdS のバンドギャップ幅はバルク試料と比較して大きくなったことを強く示唆するデータと考えられる。今後の課題として原子間力顕微鏡観察などから粒子サイズの直接決定が課題であり、吸収および蛍光波長の短波長シフトの原因が量子サイズ効果に起因しているか明らかとしたい。

CdS 溶解反応は、試料溶液温度を 60°C および 70°C に上げてても溶解速度は 30°C の結果と比較して単に速くなるのみであった。本反応系の律速段階は、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ イオンの $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ラジカルへの分解反応であると予測される。CdS の溶解速度の制御は恒温槽の温度制御により行えることを明らかとした。今回のバッチ反応槽中での反応をフロー反応槽中に置き換えることにより恒温槽温度および $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ および CH_2CSNH_2 を外部から反応の進行に対応させて精密に添加することにより CdS の再結晶化および溶解を繰り返すことにより水溶液中において単分散な CdS 微粒子の形成は十分可能である

と期待される。今後の課題の一つとしてヘキサメタリン酸の一部がラジカル反応に起因した重合反応を引き起こしている可能性が示唆された。他のチオール系の表面化学修飾剤等による単分散化を行い蛍光スペクトル等の測定を併せて行ってみたい。

文献

- 1) 例えば、松石清人、大成誠之助、新井敏弘、分光研究 第 46 巻 第 6 号 p 277 (1997)。
- 2) W.M.Latimer, "Oxidation Potentials", Prentice-Hall, U.S.A. (1952), Second Ed., p.345.
- 3) B.Pettinger, H. -R.Schoppel, H.Gerischer, Ber.Bunsenges.Phy.Chem., 80, 849 (1976).
- 4) D.A.House, Chem.Rev., 62, 185 (1962).
- 5) T.Vossmeyer, I. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmuler and H.Weller, J.Phys.Chem., 98, 7665 (1994).
- 6) R.J.Bandaranayake, G.W.Wen, J.Y.Lin, H.X.Jiang and C.M.Soresen, Appl.Phys.Lett., 67, 831 (1995).
- 7) C.B.Murray, D.J.Norris and M.G.Bawendi, J.Am.Chem.Soc., 115, 8706 (1993).
- 8) M.Kanemoto, K.Ishikawa, Y.Wada, T.Sakata, H.Mori and S.Yanagida, Chem.Lett., 835 (1992).