射线辐照法制备 CdS 纳米棒及性能表征

赵 兵 张海娇 王昊博 焦 正' 吴明红

(上海大学环境与化学工程学院,上海 200444)

摘要:在 pH=3 的酸性条件下,以硫酸镉和硫代乙酰胺(TAA)为反应前驱体,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)自组装形成的管状胶束(PVAC)为模板,通过 射线辐照法成功合成了 CdS纳米棒,并通过 XRD、UV-Vis、SAED、TEM 和 PL 等技术对反应中间 产物及最终产物进行了表征。研究表明,该方法在 Cd²⁺浓度为 0.015 mol·L⁻¹、辐照剂量为 15~20 kGy 时,可获得直径在 100 nm 以下,长度在 3 µm 以上的 CdS纳米棒;并且较低的辐照剂量和反应物浓度有利于获得较大长径比的 CdS纳米棒。

关键词: CdS; 纳米棒; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB); 射线 中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)03-0393-05

CdS Nanorods: Preparation by -irradiation Method and Characterization

ZHAO Bing ZHANG Hai-Jiao WANG Hao-Bo JIAO Zheng WU Ming-Hong (School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: CdS nanoarods have been synthesized by using Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) as the soft template under -irradiation through the reaction of cadmium sulphide (CdSO₄·8/3H₂O) and thiacetamide (TAA) in acidic condition for pH value of 3. The physical and chemical properties and the structure of CdS nanorods were characterized by XRD, UV-Vis, SAED, TEM and PL. The results indicate that CdS nanorods synthesized by soft template method are below 100 nm in diameter and above 3 nm in length, and low irradiative dosage and concentration of reactants can accelerate the formation of CdS nanorods with higher length-to-diameter factor about 30 1 range.

Key words: CdS; nanorods; cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB); -irradiation

一维纳米半导体材料因具独特的光电性质,在 纳米器件及光电材料的研制与应用中具有广泛的 应用前景,现已成为纳米材料研究的热门领域^[1]。其 中,作为 - 族重要的半导体材料的硫化镉,因其 在室温下带宽达 2.42 eV,吸收系数较高 (10⁴~10⁵ cm¹)的特点在电发光器件、光电池和纳米传感器等 领域引起了广泛关注^[23]。

制备 CdS纳米棒的方法目前文献报道的有:热 溶剂法^[4]、阳极氧化铝膜法^[6]、有机相反应法^[67]等。但 报导的方法普遍存在着工艺复杂,条件苛刻,成本 过高等缺点。因此,国内外的研究学者都在致力于 寻找成本低廉,工艺简单的制备路线。

近年来,源于化学仿生学的模板法,被认为是 一种重要的纳米材料组装方法,已成为控制纳米材 料形貌的有效手段^[89]。本工作采用软模板的方法, 在⁶⁰Co产生的 射线作为辐射源的条件下,以硫酸 镉和硫代乙酰胺(TAA)为反应前驱体,采用十六烷 基三甲基溴化铵(CTAB)自组装形成的管状胶束为 模板合成硫化镉纳米棒。研究表明,该方法在辐射 合成过程中一步合成,前期准备工作相对简单,工

收稿日期: 2007-10-29。收修改稿日期: 2008-01-14。

上海市教委重点学科(No.T0105), 上海市教委重点项目(No.07ZZ11), 上海市高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金和上海大学创新基 金资助项目。

^{*}通讯联系人。E-mail:zjiao@shu.edu.cn

第一作者:赵 兵,男,36岁,副研究员;研究方向:纳米材料及电化学功能材料的研究。

艺要求较低,在常温常压下就可进行,并且能够生 产大量的硫化镉纳米棒。

1 实验部分

1.1 试 剂

硫酸镉(CdSO₄ · 8/3H₂O),硫代乙酰胺(C₂H₅NS,简称 TAA),异丙醇(IPA),冰乙酸(CH₃COOH)和十六烷 基三甲基溴化铵(CTAB)均为分析纯,上海化学试剂 公司;实验所使用的水均为蒸馏水。

1.2 CdS纳米棒的合成

硫酸镉 (CdSO4·8/3H2O)和硫代乙酰胺(C2H5NS) 按照物质的量12的比例混合,将反应混合物溶于 含适量冰醋酸的 25 mL 去离子水中 (pH=3),制得 Cd²⁺浓度为 0.025 mol·L⁻¹的溶液。在溶液中加入 7.5 mL 异丙醇作为羟基清除剂, 然后加入 0.236 5 g CTAB,保持溶液中 CTAB 浓度为 0.02 mol L⁻¹,并将 溶液置于超声振荡器中振荡 5 min. 使得溶液混合 均匀。将反应溶液至于大试管中密封并在[®]Co辐射 源中进行射线辐照,辐照剂量 20 kGy,辐照时间为 25 h。然后将辐照后的反应溶液进行离心分离,得黄 色沉淀,将该沉淀分散于一定量的 CCI₄中,超声振 荡 15 min, 再次进行离心分离, 将所得黄色沉淀分 散于乙醇中,超声振荡 10 min。如此重复上述步骤 3 次,以除去产物中的聚乙酸乙烯脂。再将所得产物 分别用去离子水和乙醇洗涤 2~3 次,以除去其中的 CCI。最后得到黄色粉末沉淀产品。

1.3 样品的表征

XRD 分析: 采用日本 JEOL 公司 JSM-2010F 型 X 射线粉末衍射仪, Cu K 辐射(=0.154 18 nm), Ni 滤波片滤波, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围为 2 =10 ~90 °, UV-Vis 光谱分析: 采用日本 Shimadzu 公司 UV-2501 仪器进行测试,测试范围: 200~600 nm; PL 光谱分析: 采用日本 Shimadzu 公司 RF-5301 荧光分光光度计测得; TEM 分析: 采用日本日本电 子株式会社(JEOL)JSM-2010F 型透射电子显微镜对 硫化镉纳米晶的大小和形貌进行观察, 并进行元素 分析。将微量制得样品与乙醇溶剂混合在超声振荡 器中振荡 5 min, 获得良好的分散液, 然后沉积于铜 网上进行观测。

2 结果与讨论

X-射线衍射(XRD)物相分析 图 1 为以 CTAB 为软模板所得 CdS 纳米棒样

品的 X 射线衍射图, 在本实验的反应条件下, 所得 CdS纳米晶均为六方晶态 (CdS), 每一个样品的 XRD 衍射线均对应于六方晶态 CdS的 8 个 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (202) 特征衍射 峰 (PDF No.41-1049)。根据文献报道[10-12], 我们可以 确定该 CdS纳米晶为六方纤锌矿结构,其特征峰对 应于六方纤锌矿晶面间距:a=0.4141 nm 和 c=0.6720 nm。在室温下有利于生成具有闪锌矿结构的 CdS 晶 核,闪锌矿的(111)面易于纤锌矿的(001)面生长,而 CdS纤锌矿的(001)面要比闪锌矿的(111)面具有高 得多的反应活性,因此在纤锌矿(001)面上晶体生长 要比其他晶面生长快得多,大约是闪锌矿(111)面的 100 倍。由于不同晶型 CdS纳米棒的生成与模板剂 在晶体生长过程中起的作用是密切相关的,因此在 一定软模板剂如 CTAB 的引导下, CdS 纤锌矿(001) 面一经形成,就迅速地在该面上生长,最终生长成 为六方晶相的 CdS纳米棒。根据谢乐公式(Scherrer formula)计算出这组样品的平均粒径为:12.1 nm。







2.2 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)分析

室温下,将所制备的 CdS纳米颗粒分散于乙醇 中,测得样品的紫外-可见光谱如图 2 所示。由图可 知,相对于本体 CdS材料的 520 nm 的吸收峰,该样 品的吸收峰全部发生强烈的蓝移,其吸收峰位置大 约在 281 nm 左右,并且其吸收带边(。)在 315 nm 处,经计算其对应的禁带宽度为 3.94 eV,要远远大 于本体材料的 2.42 eV^[13]。这是纳米晶量子效应以及 小尺寸效应的表现^[14,15],当纳米粒子足够小时,量子 尺寸效应就十分明显,量子尺寸效应使得 CdS 纳米 材料的能隙变宽(即 Eg 增大),其相应的紫外-可见光 吸收光谱中的吸收边位置就会发生明显的蓝移现 象。由于所得 CdS纳米材料粒径分布并不均匀,因 此在 315 nm 处出现另一较弱的吸收峰, 相对于 281 nm 处的吸收峰可忽略。



2.3 荧光光谱(PL)分析

图 3 是 CdS纳米棒样品的荧光光谱图, 其激发 波长为 359 nm。由图可知, 该样品在 387, 470 和 541 nm 左右存在 3 个发光峰。其中在 387 nm 处的 强发射峰位于 CdS纳米颗粒吸收带边位置,属于本 征发光。这是因为纳米结构材料尺寸很小,导致量 子限域效应,界面的无序性使激子,特别是表面激



Fig.3 PL spectrum of CdS nanorods

子容易形成。470 和 541 nm 处的弱发射峰是由于纳 米晶表面包覆有 CTAB 或者表面存在晶格缺陷, 界 面原子总体原子数目的比例增加, 这就可能在能隙 中形成附加能级, 从而导致出现发光, 属于非本征 发光¹¹⁶。

2.4 透射电子显微镜(TEM)形貌分析

以 CTAB 软模板所得到的 CdS 纳米棒的 TEM 照片如图 4 所示。由图 4(a)和(b)可知,用 CTAB 为软 模板所得到的 CdS 纳米棒有比较大的长径比(40 1~ 80 1),并且其直径很小,大约为 10~20 nm,而且分散 良好,这是由于在该实验条件下,CTAB 在溶液中形 成了管状胶束有利于 CdS 纳米棒的形成,并且由于 该管状胶束亲水基团在外,相互之间互相排斥,因 而阻止了 CdS 纳米棒的团聚。电子衍射图表明该 CdS 纳米棒为六方晶相,这与 X 射线衍射的结果相 一致。

为进一步分析 CdS 纳米棒的晶型结构及对其 组成元素进行确定, 我们对以 CTAB 为软模板所生 成的 CdS 纳米棒进行了高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)分析, 图 4(c)和(d)为其分析结果。由该 HRTEM 图像可知, 该 CdS 纳米棒为单晶六方纤锌 矿晶型, 其晶面间距为 c=0.6720 nm, 这与前面 X 射 线衍射结果相吻合, 与文献报道相一致^[17], 也再次证 明该 CdS 纳米棒确实是沿着纤锌矿晶面(001)面生 长的, 从而再次佐证了我们的结论。

应用 X 射线能谱 (EDS) 分析样品中元素的含量,其结果见图 5。经分析,样品中 n_{ci} n_s为 8 10,在 实验误差范围以内,进一步证明所得样品确实为 CdS 纳米棒。另外,图谱中还出现了 Cu、Br 等的元 素峰,这是由于样品是放置于铜网上进行观测,并 且样品中存在残存的 CTAB 干扰造成的。



图 4 (a), (b)分别为 CdS 纳米棒的 TEM 照片及其电子衍射图;(c), (d)分别为 CdS 纳米棒的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像及其电子衍射图

Fig.4 (a) TEM micrographs of CdS nanorods at lower magnification; (b) TEM micrographs of the samples at higher magnification; inset: SAED pattern of this area; (c) HRTEM micrograph of CdS nanorods; (d) HRTEM micrograph at higher magnification for part of the nanorod; inset: SAED pattern of this area



2.5 机理探讨

为了更深入的理解 CdS 纳米棒的形成过程, 对 其机理进行了进一步的探讨, 其生成过程如图 6 所 示。当 CTAB 在水溶液的浓度超过其临界胶束浓度 (CMC)时, 一般会聚集成球状胶束, 此时溶液浓度的 升高会促使更多胶束的形成。其结果是胶束之间的 平均距离减小和分子间排斥力的增加。为了容纳更 多的 CTAB 分子, 球形胶束会向管状胶束转变,形 成大量的管状胶束^[18]。同时,在 射线辐照条件下, 在 CTAB 模板剂的溶液当中,硫代乙酰胺水溶液发 生如下反应:

 $H_2O \longrightarrow e_{aa}, H_3O^+, H^{\bullet}, H_2, \cdot OH, H_2O_2$

其中符号(---→)表示辐照的条件, e_{aq}-代表水合电子^[19]。

$$\begin{array}{l} C_2H_5NS + e_{aq}^- \longrightarrow C_2H_5N \cdot + S^-\\ S^- + e_{aq}^- \longrightarrow S^{2-}\\ Cd^{2+} + S^{2-} \longrightarrow CdS \downarrow \end{array}$$

CTAB 管状胶束就起到了微反应器的作用, Cd²⁺ 与 S² 在管内反应由于 Cd²⁺与 S² 的反应, 致使管内 Cd²⁺与 S² 的浓度降低,由于浓度差导致的扩散效应 使得外界的 Cd²⁺与 S² 离子补充进管内,使得 CdS 纳 米晶逐渐生长为 CdS 纳米棒。



图 6 CdS 纳米棒生成过程示意图

Fig.6 Shematic illustration of the process for formation of CdS nanorods

3 结 论

以硫酸镉和硫代乙酰胺(TAA)为反应前驱体, 采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)自组装形成的 管状胶束(PVAC)为模板,通过 射线辐照法合成了 CdS纳米棒。研究表明,当 CTAB 的浓度远远超过其 临界胶束浓度(CMC=9.2 ×10⁻⁴ mol·L⁻¹)时,可在溶液 中生成大量的棒状胶束,对 CdS纳米棒的生长起到 良好的模板导向作用。在溶液呈酸性的条件下,小 剂量长时间的 射线辐照可以很好地控制了硫代 乙酰胺的水解速度,使其缓慢地释放出 S^e,有利于 生成 CdS纳米晶生长为具有良好形貌的 CdS纳米 棒。在辐照剂量 20 kGy 辐,辐照时间为 25 h 的试验 条件下,可获得直径在 100 nm 以下,长度在 3 μm 以上的 CdS纳米棒。

参考文献:

- [1] Calvert P. Nature, 1996,383:300~301
- [2] Mcclean I P, Thomas C B. Semicond. Sci. Technol., 1992,7: 1394~1399
- [3] Deshmukh I P, Holikatti S G, Hankare P P. J. Phys. D, 1994, 27:1786~1789
- [4] Li Y D, Liao H W, Ding Y, et al. Inorg. Chem., 1999,38: 1382~1387
- [5] Li Y, Wan J H, Gu Z N. Mater. Sci. Eng. A, 2000,286:106~ 109

- [6] Manna L, Seher E C, Alivisatos A P. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122:12700~12706
- [7] Jun Y, Lee S M, Kang N J, et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123:5150~5151
- [8] Cao M H, Guo C X, Wang E B, et al. J. Nanosci. Nanotechnol., 2004,4:831~835
- [9] LUO Zhi-Qiang(罗志强), ZHANG Xiao-Bin(张孝彬), CHENG Ji-Peng(程继鹏), et al. Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao), 2005,63(18):1656~1660
- [10]Onca B G, Cervantes G, Moreno V, et al. Nucl. Acids Res., 1998,26:1473~1480
- [11]Marandi M, Taghavinia N, Irajizad A, et al. Nanotechnology, 2006,17:1230~1235
- [12]Peng A, Peng X G. J. Am. Chem. Soc., 2001,123:183~184

- [13]Singh R S, Sanagapalli S, Singh V P, et al. J. Nanosci. Nanotechnol., 2004,4:180~184
- [14]Yang J P, Meldrum F C, Fendler J H. J. Phys. Chem., 1995, 99:5500~5509
- [15]Yu SH, Wu Y S, Liu X M, et al. Chem. Mater., 1998,10:2309 ~2312
- [16]Zezza F, Comparelli R, Agostiano A, et al. Synth. Met., 2003, 139:597~600
- [17]Pan A L, Lin X, Zou B S, et al. Nanotechnology, 2005,16: 2404~2411
- [18]Jun Y W, Lee S M, Chen J, et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123:5150~5151
- [19]Jana A N R, Gearheart L, Murphy C J. J. Phys. Chem. B, 2001,105(19):4065~4067