

# 电子束辐照制备的纳米硫化镉研究

陈永康 周瑞敏 张雪平 饶卫红 郝旭峰 周菲

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

**摘要** 在常温常压下,采用电子束辐照法在水溶液体系中合成了纳米硫化镉粒子。X射线衍射分析表明该产物为面心立方结构晶体的纳米硫化镉;透射电子显微镜分析表明该纳米粒子形貌呈球状颗粒,平均粒径为15nm;其光学性能研究表明,其紫外吸收光谱的吸收边波长为487nm;激发波长为350nm时,纳米粒子的荧光发射波长的峰值为476nm,主要为由带边发射引起的发光。用激光粒度仪研究了表面活性剂聚乙烯醇浓度对辐照制备纳米硫化镉粒径的影响,在一定范围内随着聚乙烯醇浓度的增大,纳米粒子的粒径相应减小。

**关键词** 电子束辐照,硫化镉,粒径,纳米粒子

**中图分类号** O657.32, O613.51, TF123

CdS 是典型的 II-VI 族半导体,具有优异的光电转换特性,常作为太阳能电池的窗口材料。纳米 CdS 材料既有别于体相材料又不同于单个分子的特殊性质<sup>[1]</sup>。量子尺寸效应使 CdS 的能级改变、能隙变宽,吸收和发射光谱向短波方向移动,直观上表现为颜色的变化。当 CdS 粒度为 5—6nm 时,其颜色已由体材料的黄色变为浅黄色。纳米粒子表面效应引起 CdS 纳米微粒表面原子输运和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化,对其光学、电学及非线性光学性质等具有重要影响。因而在催化、非线性光学、磁性材料等领域中有广阔的应用前景,如发光二极管、太阳能电池、传感器、光催化等<sup>[2-4]</sup>。纳米 CdS 已成为国内外学者的关注热点<sup>[5-7]</sup>。美国哈佛大学成功研制了一种可自动调控开关新型纳米激光器,由半导体 CdS 为原料制成的纳米线制成,直径仅为 80—200nm。将其安装于微芯片上,能提高计算机磁盘和光子计算机的信息存储量,加速信息技术的集成化发展。

纳米材料的制备在当前材料科学研究中占据极为重要的位置,制备出清洁、可控、高密度且粒度均匀的纳米材料是制备合成工艺研究的目标。各种制备 CdS 纳米粒子的方法相继报道,主要有:沉淀法、溶胶—凝胶法(胶体化学方法)、微乳液法、模板合成法、一步室温固相化学反应、固相热分解法、水热合成方法、 $\gamma$  射线以及微波辐射合成方法

等等<sup>[8-11]</sup>。

本实验采用电子束辐照方法,在常温常压下合成纳米 CdS 粒子,目前国内还没有相关的报道,并初步讨论了表面活性剂聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)的浓度对纳米粒子的粒径大小影响。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料和制备方法

所使用的试剂:氯化镉( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , 化学纯)、硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 化学纯)、异丙醇( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , 分析纯 Isopropyl alcohol, IPA)、PVA(化学纯,分子量 1600)、焦磷酸钠( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯)。

主要实验过程如下,首先将一定量配比的  $\text{CdCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶解于去离子水中,然后加入异丙醇作为氢氧自由基的清除剂(以提高纳米颗粒的产率)。为抑制晶核生长以及防止粒子团聚,需加入表面活性剂 PVA。对上述溶液作电子束辐照后,可得浅黄色悬浮液。用去离子水和无水乙醇将该悬浮液洗涤离心分离数次,以去除副产物,收集得到浅黄色产品,在 60℃ 真空烘箱中干燥 6h。实验配方是  $\text{CdCl}_2$ : 0.02mol/L;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : 0.016mol/L; IPA: 25mL/100mL; PVA: 0.16—3.2g/100mL。

上海市科委纳米专项基金(05nm05046)资助

第一作者:陈永康,男,1981年8月出生,2004年毕业于湖南工程学院,现为上海大学应用化学专业硕士研究生

通讯联系人:周瑞敏

收稿日期:初稿 2006-01-13, 修回 2006-02-22

## 1.2 仪器分析方法

辐照产物的物性直接用 Rigaku Dmax  $\gamma_A$  型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 测试该粉末样品; 将清洗后的辐照产物分散于去离子水中, 滴加少量焦磷酸钠作分散剂, 超声波振荡器振荡 5min, 使产物充分分散, 用 Zetasizer 3000HS 激光衍射粒径分布测试仪测试粒径分布; 将清洗后的辐照产物分散于无水乙醇中, 超声振荡 10min, 用透射电镜 (Transmission electron microscope, TEM) 表征形貌; 把辐照样品放入去离子水中, 超声振荡 5min, 用 TU-1901 型紫外分光光度计 (Ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-Vis) 及 970CRT 荧光分光光度计研究样品的光学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样物相分析

实验制得粉末的 XRD 分析结果如图 1。衍射谱的吸收主峰明显宽化, 说明粉体粒径很小, 为纳米级粒子。主要峰值对应的  $2\theta$  为 26.5、43.8、52、70.94 和 81.68。晶面依次为 (111)、(220)、(311)、(331) 和 (422)。与标准粉末衍射卡 (PDF 卡片 # 75-0581) 的峰值基本相吻合, 为面心立方晶体结构的纳米 CdS 粒子, 晶格常数  $a$  为 5.810, 运用谢乐公式<sup>[12]</sup>

$$L=0.9\lambda/B(\cos\theta)$$

式中,  $B$  为衍射峰修正系数,  $B=(\beta_s^2-\beta_r^2)^{1/2}$ ,  $\theta$  为衍射角,  $\beta_s$  和  $\beta_r$  分别为样品和参考标准的衍射峰的半高宽 (FWHM),  $\lambda=1.54178\text{\AA}$ , 为 Cu  $K\alpha$  的特征 X 射线波长。计算得出平均粒径为 11nm。

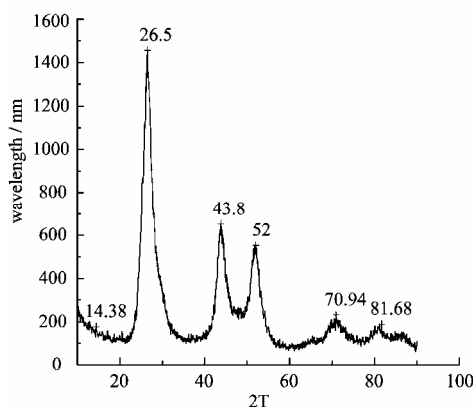


Fig.1 XRD of CdS nano-particles

### 2.2 试样形貌分析

图 2 所示的辐照产物纳米 CdS 的 TEM 图像表

明, 辐照生成的 CdS 纳米粒子为球形或接近球形, 平均粒径 15nm 左右, 与 XRD 的计算结果基本吻合。纳米颗粒具有较高的比表面能, 易发生团聚现象, 图 2 中有多处较为明显的团聚。

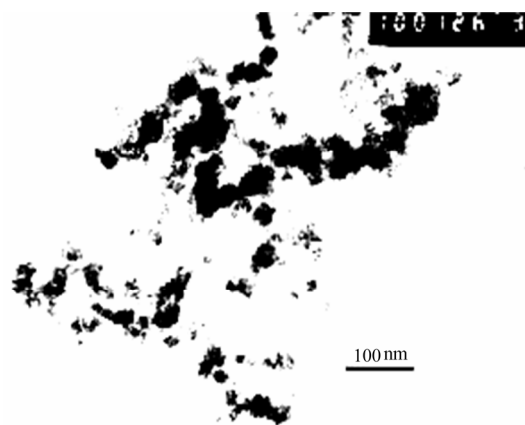


Fig.2 TEM image of CdS nano-particles

### 2.3 纳米 CdS 的光学性能测试

2.3.1 纳米 CdS 的紫外吸收光谱 CdS 纳米粒子的 UV-Vis 吸收光谱见图 3。体相 CdS 材料紫外可见吸收光谱的吸收带边是 520nm<sup>[13]</sup>, 而图 3 中 CdS 纳米颗粒的吸收带边约为 487nm, 在吸收光谱上表现为吸收带边的蓝移, 已呈现出明显的量子效应, 这可证实辐照产物为纳米 CdS 粒子。

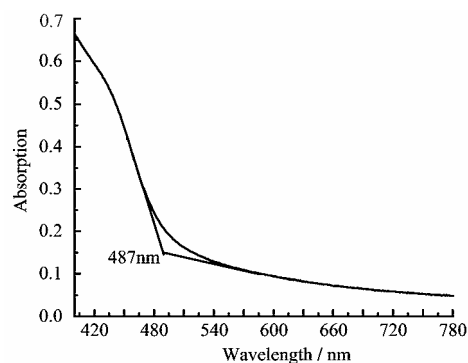


Fig.3 UV-Vis absorption spectrum of the CdS nano-particles

2.3.2 纳米 CdS 的荧光光谱 该辐照产物的荧光光谱 (见图 4) 表明, 激发波长为 350nm 时, 荧光发射峰在 476nm。该荧光光谱和紫外吸收光谱由同一样品测得。一般来说, CdS 纳米颗粒带边发射峰对应波长与紫外可见吸收边有一定的联系, 两者数值接近<sup>[14]</sup>。本文的实验结果是, 前者为 476nm, 后者为 487nm, 所以认为荧光发射是由 CdS 纳米粒子带边发射引起的; 体相的 CdS 荧光光谱的发射峰波长为 500nm 左右<sup>[15]</sup>, 即纳米 CdS 的发射峰发生了蓝移。

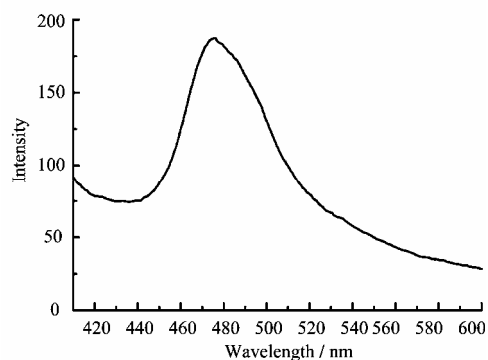


Fig.4 Fluorescence spectrum of the CdS nano-particles

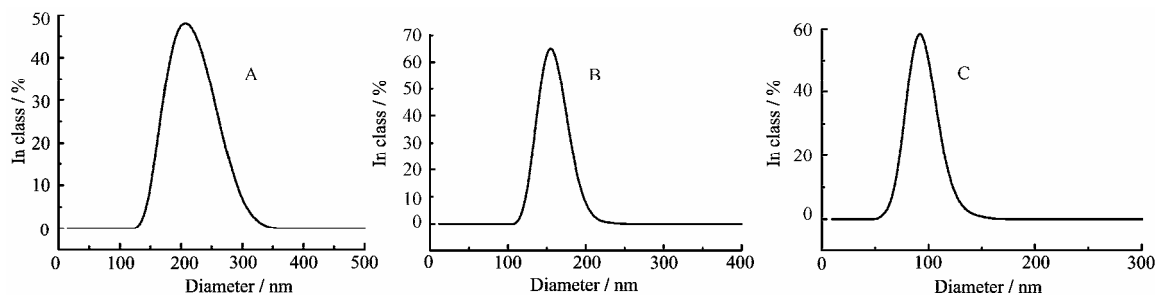


Fig.5 Distribution of CdS nano-particles (PVA Concentration: A-0.16g/100mL, B-1.6g/100mL, C- 3.2g/100mL)

PVA 浓度对辐照制备纳米 CdS 粒径的影响, 可能由以下原因造成。表面活性剂在水溶液中有两种基本的物理化学作用<sup>[16]</sup>: (1) 吸附和降低表面张力; (2) 胶团化作用。作为分散剂, 主要是利用其在固液界面上的吸附作用, 形成一层分子阻隔膜, 阻碍颗粒相互接触, 同时还可以降低表面张力, 从而减少毛细管的吸附力。加入高分子表面活性剂, 还可起到一定的空间位阻作用。实验中, 在辐照样品中添加少量分子量为 1600 的 PVA, 就能使反应体系中的粘度发生很大变化。通常粒子在溶液中发生布朗运动, 造成粒子碰撞, 产生粒子聚集, 形成较大颗粒。溶液黏度越大, 粒子布朗运动的速度越小, 粒子碰撞的几率也越小。同时, CdS 纳米粒子形成时, PVA 分子在纳米粒子表面有相互作用, 降低纳米粒子的表面能量, 减少纳米颗粒的进一步团聚。所以在一定范围内反应体系中 PVA 的添加量越多, 所制备的纳米 CdS 颗粒粒径越小。

另外我们注意到, 用激光粒度仪测定的粒径结果与 TEM 测试结果以及 XRD 经验公式计算值相比, 使用激光光散射测得的结果要大。究其原因, 可能是 CdS 纳米粒子表面吸附了 PVA 高分子而以胶团形式存在, 表面吸附有焦磷酸根离子, 在其外还吸附有阳离子。根据激光粒度仪测试原理, 就会将由很多颗粒团聚在一起的纳米团当作一个颗粒, 所以由激光粒度仪测得的粒度较大。

## 2.4 纳米 CdS 粒径控制实验

研究了表面活性剂的浓度对纳米 CdS 粒径的影响, 图 5 中 A、B、C 的 PVA 浓度分别为 0.16、1.6 和 3.2g/100mL 时的 CdS 粒径分布图(以焦磷酸钠为分散剂)。

三个样品的粒径分别为: 130—348nm、109—225nm、54—156nm, 其平均粒径分别是 206nm、154nm、90nm。可见在其它条件都相同的情况下, 在一定范围内, 辐照产生的纳米 CdS 粒径随 PVA 浓度增大而减小。

## 3 结论

在常温常压下, 使用电子束辐照可以制备纳米 CdS 材料。XRD 和 TEM 的实验结果表明, 纳米 CdS 的平均粒径一般约为 15nm 左右。当激发波长为 350nm 时, 纳米 CdS 的荧光发射峰在 476nm, 而其对应的紫外吸收边波长为 487nm, 认为荧光发射是由带边发射引起的。在一定范围内, 纳米 CdS 的粒径随着 PVA 浓度的增加, 逐渐变小。

## 参考文献

- 1 CUI H N, XI S Q. *Thin Solid Films*, 1996, **288**(1-2): 325-347
- 2 Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, 1994, **370**(6488): 354-357
- 3 Andreas K, Daniel L J. *Electroanal Chem*, 1996, **418**(1-2): 73-80
- 4 Smytyna V, Golovanov, Kaciulis S, *et al.* *Sens Actuators B*, 1995, **B, 25**(1-3): 628-635
- 5 Kumar, Sanjeev, Chandra, *et al.* *Opt Mater*, 2005, **27**(8): 1346-1349
- 6 LIU X H. *Mater Chem Phys*, 2005, **91**(1): 212-216
- 7 DUAN X F, HUANG Y, Ritesh Agarwal, *et al.* *Nature*, 2003, **421**(6920): 241-245
- 8 陶海征, 敬承斌, 赵修建, 等. *材料导报* 2003, **17**(3):

- 31-34  
TAO Haizheng, JIN Chengbin, ZHAO Xiujian, *et al.* *Material Rev*, 2003, **17**(3): 31-34
- 9 张鹏, 高濂. 无机材料学报, 2003, **18**(4): 772-776  
ZHANG Peng, GAO Lian. *J Inorg Mater*, 2003, **18**(4): 772-776
- 10 倪永红, 葛学武, 张成城, 等. 核技术, 2000, **23**(8): 577-579  
NI Yonghong, GE Xuewu, ZHANG Chengcheng, *et al.* *Nucl Tech*, 2000, **23**(8): 577-579
- 11 曹洁明, 房宝青, 刘劲松, 等. 无机化学学报, 2005, **21**(1): 105-108  
CAO Jieming, FANG Baoqing, LIU Jinsong, *et al.* *Chin J Inorg Chem*, 2005, **21**(1): 105-108
- 12 Lug H K, Alexander L. *X-ray diffraction procedures*. New York: Wiley, 1962. 125-126
- 13 曹茂盛, 黄龙男, 陈铮. 材料现代设计理论与方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002. 125-128  
CAO Maosheng, HUANG Longnan, CHEN Zheng. *The modern design theory and methods of materials*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2002. 125-128
- 14 刘健敏, 张建成, 倪棋梁, 等. 光谱实验室, 2004, **21**(6): 1066-1070  
LIU Jianmin, ZHANG Jiancheng, NI Qiliang, *et al.* *Spectroscopy Laboratory*, 2004, **21**(6): 1066-1070
- 15 王银海, 许彦旗, 蔡维理, 等. 物理化学学报, 2002, **18**(10): 943-946  
WANG Yin Hai, XU Yanqi, CAI Weili, *et al.* *Acta Phys Chim Sin*, 2002, **18**(10): 943-946
- 16 刘志强, 李小斌, 彭志宏, 等. 化学通报, 1999, **61**(7): 54-57  
LIU Zhiqiang, LI Xiaobing, PENG Zhihong, *et al.* *Chem*, 1999, **61**(7): 54-57

### Size and size distribution of CdS nano-particles synthesized by EB irradiation

CHEN Yongkang ZHOU Ruimin ZHANG Xueping RAO Weihong HAO Xufeng ZHOU Fei  
(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

**ABSTRACT** Cadmium sulfide nano-particles have been successfully prepared by electro beam irradiation in the water system. The products were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscope and fluorescence spectroscopy. The results indicated that the CdS nano-particles were of pure face-centered cubic crystal and in spherical shape of, averaged about 15nm in size. The UV absorption edge of CdS nano-particles is 487nm. When the excitation wavelength was 350nm, the peak of the emission wavelength of CdS nano-particles is at 476nm, and the fluorescence was attributed to the emission of band edge. The influence of the concentration of PVA on the size of the CdS nano-particles was studied by laser scattering particle size distribution analysis. The results showed that the size of the CdS nano-particles decreased with increasing the concentration of polyvinyl alcohol during a certain extent.

**KEYWORDS** EB-irradiation, CdS, Particle size, Nano-particles

**CLC** O657.32, O613.51, TF123