

# Aqueous Shape-Controlled Synthesis and Characterization of CdS Nanostructures\*

Pengfei Hu<sup>#</sup>, Bo Lu, Yanyan Lou, Min Shao, Yuliang Chu

Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai  
Email: <sup>#</sup>hpf-hqx@shu.edu.cn

Received: Jan. 23<sup>rd</sup>, 2013; revised: Feb. 6<sup>th</sup>, 2013; accepted: Feb. 13<sup>th</sup>, 2013

**Abstract:** Cadmium sulfide microcrystallines with tuning morphologies were prepared with cadmium acetate and thioacetamide as raw materials by aqueous process under mild temperature. The sphere-like hierarchical and rod-shaped cadmium sulfide nanostructures can be modulated by employing different surfactants. The transmission electron microscopy resolutions indicated that the nanorods actually are one-dimensional assemblies of smaller cadmium sulfide nanounits abiding the oriented assembly mechanism, but the cadmium sulfide spheres are the random aggregations of cadmium sulfide nanograins. We propose that the linear templating effect of surfactant PEG-400 contributes to the rod-like assembly of cadmium sulfide nanounits, while the spherical micelles of anion dodecylbenzenesulfonate induce the spherical aggregation of cadmium sulfide grains. The ultraviolet-visible absorption spectra show that the cadmium sulfide samples all had strong absorption in ultraviolet region with obvious blue shifts. The method provides economically feasible route for controlled synthesis of cadmium sulfide nanocrystals, and may open a new avenue to fabricate other semiconductor nanocrystals.

**Keywords:** Cadmium Sulfide; Aqueous; Microstructure; Shape-Controlled; Optical Property

## CdS 纳米结构的水相可控合成及表征\*

胡鹏飞<sup>#</sup>, 鲁波, 楼燕燕, 邵敏, 褚于良

上海大学微结构重点实验室, 上海  
Email: <sup>#</sup>hpf-hqx@shu.edu.cn

收稿日期: 2013 年 1 月 23 日; 修回日期: 2013 年 2 月 6 日; 录用日期: 2013 年 2 月 13 日

**摘要:** 以醋酸镉和硫代乙酰胺为原料, 在水溶液中于温和的温度下完成了硫化镉纳米晶的形貌可控合成。利用表面活性剂辅助调控合成了硫化镉纳米球复合结构和纳米棒状结构, 透射电镜分析表明硫化镉纳米棒实际上是由粒径更小的纳米单元按照取向生长机理沿一维方向组装而成, 而球形纳米结构是硫化镉纳米粒子的球形集合体。我们认为聚乙二醇的长链模板效应有助于于一维纳米结构的形成, 而十二烷基苯磺酸阴离子形成的球形胶束诱导了硫化镉的纳米球形团簇的形成。紫外可见吸收谱分析表明合成的硫化镉样品具有强的紫外吸收。本文的合成方法为硫化镉纳米晶材料提供了一条经济可行的合成路线, 同时也会为其他半导体纳米材料开辟一条新的制备途径。

**关键词:** 硫化镉; 水相; 微观结构; 形貌可控; 光学性能

### 1. 引言

硫化镉是一类非常重要的 II-VI 族化合物, 其纳

米结构具有优良的光学、电学等性能, 其吸引人们的地方主要是其性能随材料的形貌、尺寸的可调性<sup>[1,2]</sup>, 已被广泛用于光催化、光电转换、生物分子标识、医学诊断、太阳能电池等诸多领域<sup>[1-6]</sup>。目前已经发展了

\*基金项目: 上海大学创新基金(2011.9-2013.9)。

<sup>#</sup>通讯作者。

许多成功的合成方法，有的方法已经被商业化使用，综合这些方法，可以简单划分为以下几类：有机液相热解合成、水相沉淀合成、水热/溶剂热法、纳米结构的模板法组装、微乳液法等<sup>[3-9]</sup>。其中水相合成反应条件温和，污染小，符合绿色化学的发展理念，更适合产品化生产；而且水相合成的粒子与生物分子一般具有较好的相容性，不需要进行相转移就可用于生物分子标识，因此探索水相合成硫属金属化合物的简易、通用方法具有非常重要的意义，本文采用表面活性剂调控、在温和的反应温度下水相合成了硫化镉的不同纳米复合结构，分析探索了表活剂的作用和纳米结构的光学性能。

## 2. 实验与表征

### 2.1. 硫化镉纳米结构的制备

硫化镉纳米材料的合成采用图 1 所示装置进行，主要由三颈烧瓶、恒压漏斗、冷凝管、电动搅拌器、温控油浴锅和氮气管线组成。以十六烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙二醇-400(PEG-400)为表面活性剂水相法制备硫化镉的具体步骤如下：取一定量的 PEG-400(2 mL)、SDBS(1.0 g) 分别在三颈烧瓶中溶解于 10 mL 去离子水，滴入 3 滴油酸，然后在氮气环境下分别滴加 10 mL  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  醋酸镉溶液，搅拌，同时加热至  $80^\circ\text{C}$ 。分别取 10 mL  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫代乙酰胺水溶液加入上述混合溶液中。在氮气保护下继续搅拌反应 1 小时后冷却至室温，收集沉淀物，用去离子水和乙醇离心洗涤 4 次。 $60^\circ\text{C}$  真空干燥得样品  $S_{\text{SDBS}}$ 、 $S_{\text{PEG}}$ 。

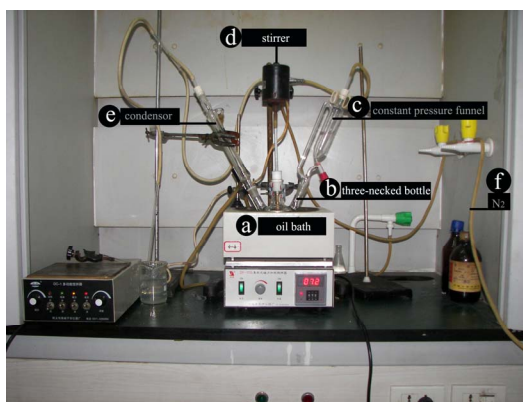


Figure 1. The device to produce CdS nanocrystals: oil bath (a); three-necked bottle (b); constant pressure funnel (c); stirrer (d); condenser pipe (e); nitrogen hoses (f)  
图1. 水相合成硫化镉纳米晶装置: (a) 温控油浴锅; (b) 三颈烧瓶; (c) 恒压漏斗; (d) 电动搅拌器; (e) 冷凝管; (f) 氮气管

### 2.2. 样品表征与测试

采用日本理学公司 Rigaku D/MAX 2500V/PC 型 X 射线衍射仪来分析 CdS 纳米材料的物相分析(Cu  $K\alpha$  靶( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ), 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫速  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ ); 使用 LEO-1430 VP 型扫描电镜(20 kV)和 JEM-2010F 型透射电子显微镜(200 kV)进行样品的微观结构和形貌研究; 采用 HITACHI U-3310 型紫外分光光度计进行紫外可见吸收数据采集。

### 3. 结果与讨论

据相关文献报导，硫化镉的两种晶相之间相互转化的转化能较小，并且二者的存在具有粒径依赖性，立方相硫化镉往往粒径较小，而纤维矿结构的硫化镉是热力学稳定相，粒径往往偏大，在常温常压下能稳定存在<sup>[10]</sup>。图 2 是样品  $S_{\text{SDBS}}$ 、 $S_{\text{PEG}}$  的 XRD 谱图，根据衍射峰的峰位对照标准卡片 JCPDS 41-1049 和 CPDS 10-0454，并结合文献[10]，可以判定两种产物均为六方相纤维矿和立方晶系闪锌矿结构混合共存的硫化镉。在后文的微结构分析过程中会看到，本文合成的硫化镉纳米结构实际上是由小的硫化镉纳米晶聚集或按一定方向取向生长而生成的复合结构，XRD 显示混合相也说明了小粒径纳米粒子的存在和它们的二次组装生长。

在表面活性剂 SDBS 存在的条件下，以醋酸镉和硫代硫酸胺反应得到的硫化镉为纳米粒子球状聚集体复合结构，图 3(a)和(b)清晰地给出了  $S_{\text{SDBS}}$  样品的

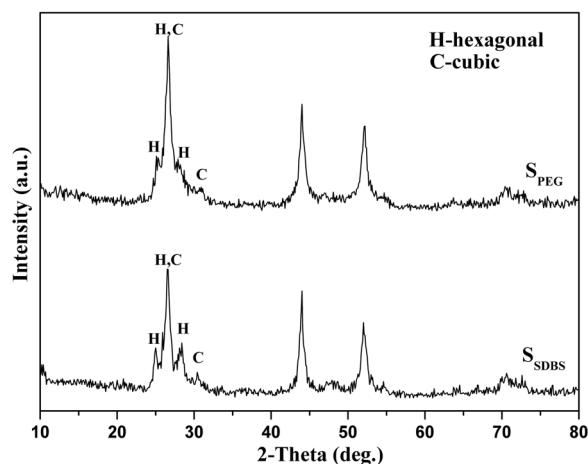


Figure 2. XRD patterns of as-obtained CdS  $S_{\text{SDBS}}$  and  $S_{\text{PEG}}$   
图2. 硫化镉样品 $S_{\text{SDBS}}$ 和 $S_{\text{PEG}}$ 的XRD谱图

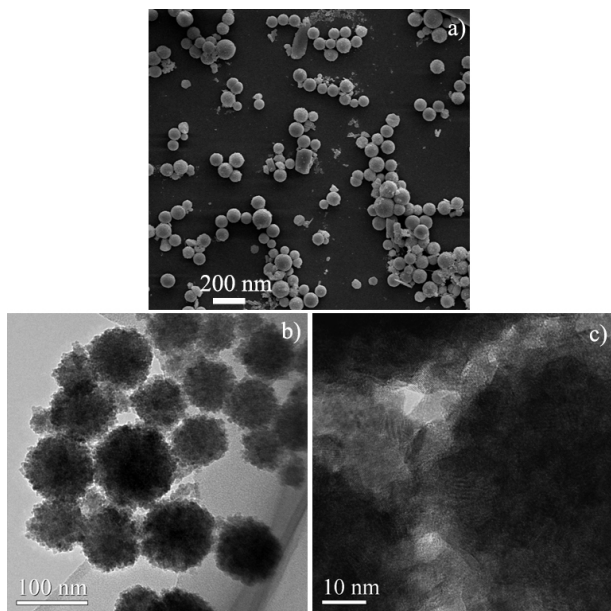


Figure 3. EM photographs of CdS spherical hierarchical structures obtained with assistance of SDBS in aqueous medium: general view with SEM (a) and TEM (b), and HRTEM images (c)  
图3. 用SDBS辅助水相反应制备的硫化镉纳米球复合结构的扫描电镜(a), 透射电镜(b), 和高分辨透射电镜(c)照片

硫化镉纳米粒子球状集合体的扫描电镜和透射电镜照片, 这些球状结构具有规则的外形, 直径大约在 70~100 nm 之间。TEM 照片可清晰看出每个纳米球体都是有许许多多更小的纳米粒子组成, 在 SEM 照片中散落的小的纳米粒子和不完整的纳米球, 可能是在制备扫描试样时超声破碎的部分硫化镉球, 仔细观察纳米球的 SEM 照片, 球表面上的许多坑及粒子突起清晰可见, 说明硫化镉纳米球是由小的 CdS 纳米粒子组成, 进一步证明了纳米球的复合结构。图 3(c)是纳米球间隙位置的高分辨透射照片, 图片展示了纳米粒子的随意聚集组合, 纳米粒子的边界不清晰, 有的已经接合生长, 粒子直径大约在 5~10 nm 之间。表面活性剂 SDBS 诱导形成硫化镉纳米球状复合结构的原因可解释为: 在水溶液中, SDBS 形成亲水基向外的球形胶束, 二价镉离子首先与其形成配合物, 反应时, 硫化镉纳米颗粒在球形胶束的模板作用下聚集得到纳米球。

图 4 为表面活性剂 PEG-400 辅助水相反应制备的硫化镉纳米结构的电镜表征照片。由低倍 TEM 照片可以看出, 在表面活性剂 PEG-400 存在的条件下, 制备出的硫化镉为棒状和小片状纳米结构, 棒状结构直径大约 5 nm 左右、长度在几十到上百纳米之间(图

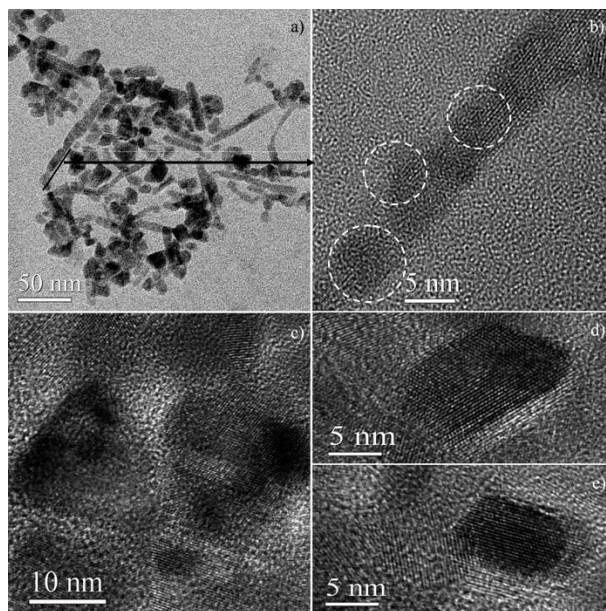


Figure 4. TEM and HRTEM images of CdS sample obtained with assistance of PEG-400 in aqueous medium: general view with TEM (a), and HRTEM images of nanorod (b), triangular (c), irregular hexagonal (d), and rectangular (e) nanoslices  
图4. 用PEG-400辅助水相反应制备的硫化镉样品的低倍透射电镜(a), 纳米棒(b), 三角形(c), 不规则六边形(d), 和矩形纳米片(e)的高分辨透射电镜照片

4(a), (b)); 高分辨图片显示硫化镉纳米棒实际上是由许多小的硫化镉纳米粒子按一定方向组装而成, 图 4(b)中的白色虚线圈标示出了组成图中纳米棒的几个纳米粒子。对于产物中的纳米片, 大多呈三角形或多边形, 图 4(c)-(e)分别展示了具有三角形、不规则六边形和矩形外形的硫化镉纳米粒子。

以 PEG-400 为表面活性剂制备纳米棒的机理可推测如下: 聚乙二醇是一种非离子表面活性剂, 其分子式为:  $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ , 呈锯齿形的长链结构, 如图:



当表面活性剂加入到反应体系后, PEG-400 中的氧原子对反应物中的二价镉离子具有一定的配位能力, 通过这种配位作用以及弱的静电作用, 使金属  $\text{Cd}^{2+}$  沿着表面活性剂分子的表面分布, 当加入硫代乙酰胺释放出硫离子后, 生成硫化镉的反应在表面活性剂长链上  $\text{Cd}^{2+}$  所在的位置上发生, 生成的硫化镉会沿着表面活性剂的分子链生长, 进而生成硫化镉纳米棒。

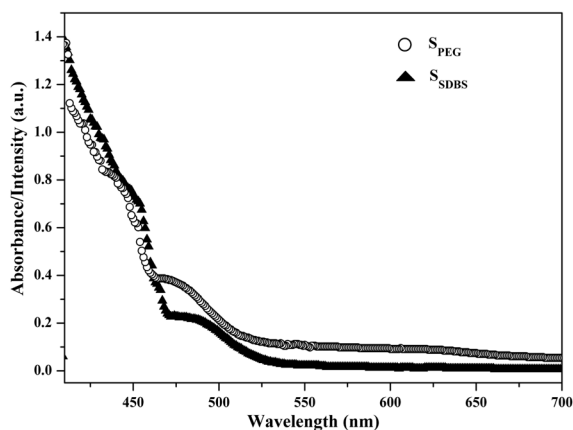


Figure 5. UV-Vis absorption spectra of  $S_{SDBS}$  and  $S_{PEG}$   
图5. 样品 $S_{SDBS}$ 和 $S_{PEG}$ 的紫外可见光吸收光谱

图5展示了样品 $S_{SDBS}$ 和 $S_{PEG}$ 的紫外可见吸收光谱图。从图中可看出二者与CdS体相材料在515 nm处的本征吸收相比均明显蓝移, $S_{SDBS}$ 的纳米球复合结构在482 nm、 $S_{PEG}$ 的纳米棒和纳米片结构在449 nm处分别出现台阶走势的丘形吸收峰,并没有出现文献[1]所述的单分散CdS量子点所呈现的尖锐吸收峰,同时在更短的波长区域,大约是450 nm ( $S_{SDBS}$ )和425 nm ( $S_{PEG}$ )各产生了一个吸收峰。紫外吸收峰的特征与合成的纳米复合结构及其构成有直接关系,可以粗略推知,粒径较小的原始构建粒子和终态组装结构造成了吸收曲线的台阶走势的丘形峰出现。

#### 4. 结论

硫化镉纳米复合结构在水溶液中于温和温度下被成功合成,可以使用不同的表面活性剂对硫化镉纳米复合结构的形貌进行调控,线形PEG-400分子可诱导纳米粒子的一维取向组装和生长形成纳米棒,而可

以形成球形胶束的SDBS对硫化镉纳米粒子组装纳米球有着很明显的模板作用,新颖的纳米复合结构决定了它们具有优良的紫外可见吸收性能。

#### 参考文献 (References)

- [1] L. M. Qi, H. Cölfen and M. Antonietti. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double-hydrophilic block copolymers. *Nano Letters*, 2001, 1(2): 61-65.
- [2] W. W. Zhao, P. P. Yu, Y. Shan, J. Wang, J. J. Xu and H. Y. Chen. Exciton-plasmon interactions between CdS quantum dots and Ag nanoparticles in photoelectrochemical system and its biosensing application. *Analytical Chemistry*, 2012, 84: 5892-5897.
- [3] S. M. Wang, P. Liu, X. X. Wang and X. Z. Fu. Homogeneously distributed CdS nanoparticles in nafion membranes: Preparation, characterization, and photocatalytic properties. *Langmuir*, 2005, 21(25): 11969-11973.
- [4] N. J. Borys, M. J. Walter, J. Huang, D. V. Talapin and J. M. Lupton. The role of particle morphology in interfacial energy transfer in CdSe/CdS heterostructure nanocrystals. *Science*, 2010, 330(6009): 1371-1374.
- [5] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich and A. P. Alivisatos. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(30): 7019-7029.
- [6] A. Datta, P. G. Chavan, F. J. Sheini, M. A. More, D. S. Joag and A. Patra. Growth, optical, and field emission properties of aligned CdS nanowires. *Crystal Growth and Design*, 2009, 9(9): 4157-4162.
- [7] A. Ghezalbash, B. Koo and B. A. Korgel. Self-assembled stripe patterns of CdS nanorods. *Nano Letters*, 2006, 6(8): 1832-1836.
- [8] T. Hirai, H. Okubo and I. Komasa. Incorporation of CdS nanoparticles formed in reverse micelles into silica matrices via a sol-gel process: preparation of nano-CdS containing silica colloids and silica glass. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(11): 2592-2596.
- [9] L. Ouyang, K. N. Maher, C. L. Yu, J. McCarty and H. K. Park. Catalyst-assisted solution-liquid-solid synthesis of CdS/CdSe nanorod heterostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(1): 133-138.
- [10] R. Banerjee, R. Jayakrishnan and P. Ayyub. Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2000, 12(50): 10647-10654.