

文章编号:1000-5471(2011)02-0068-04

多臂 CdS 纳米棒的合成、表征及修饰<sup>①</sup>

高梅, 郑鹤志, 隆异娟, 张海杰, 张凌燕, 白文君

西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

**摘要:** 以二乙基二硫代氨基甲酸镉为单一前驱体, 在油胺介质中裂解, 得到多臂状 CdS 纳米棒. 研究了前体中 Cd/S 配比和裂解时间对 CdS 纳米棒光学性能的影响. 实验结果表明, 该方法合成的 CdS 纳米棒为六方晶态结构, 直径约为 5 nm, 臂长为 36 nm 左右, 其耐光漂白性好, 在最佳条件下量子产率可达 20%. 分别用透射电镜、高分辨透射电镜、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱对样品的结构形态和光学特性进行了表征. 同时, 采用二巯基辛酸为修饰剂, 得到了性能优良的水溶性 CdS 纳米棒.

**关键词:** CdS 纳米棒; 荧光; 量子产率; 二巯基辛酸

**中图分类号:** O657

**文献标志码:** A

一维半导体纳米晶由于其独特的光电性质, 已成为当今纳米材料领域的研究热点<sup>[1]</sup>. CdS 是一种典型的 II-VI 族半导体纳米材料, 在光吸收、光催化、光电转换、非线性光学和生物荧光标记等领域有着广阔的应用前景<sup>[2-3]</sup>. 目前, 制备 CdS 纳米晶的方法有水热-溶剂热法、阳极氧化铝膜法、有机相反应法、模板法、电化学法和溶胶-凝胶法等<sup>[4-9]</sup>. 但这些方法普遍存在着工艺复杂、条件苛刻、成本过高等缺点. 因此, 探索成本低廉、工艺简单的 CdS 纳米材料的制备方法具有极其重要的意义.

近年来, 以单一前体为原料合成 CdS 纳米晶的路线备受青睐<sup>[10]</sup>, MTHETHWA T 等合成了含有杂环的二硫代氨基甲酸盐, 并在十六胺介质中裂解得到了 CdS 纳米晶体<sup>[11]</sup>, 但其方法复杂, 杂环的引入并没有提高 CdS 的荧光性能. 本文建立了一种合成 CdS 纳米棒的新方法, 以二乙基二硫代氨基甲酸钠(SDC)和硝酸镉的反应产物二乙基二硫代氨基甲酸镉(CDC)

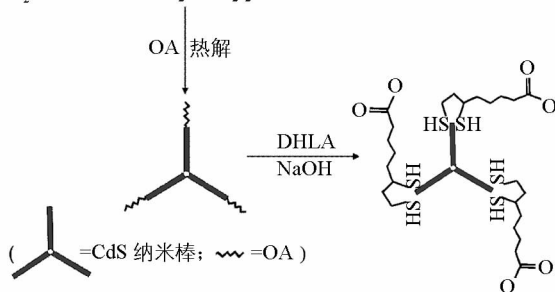
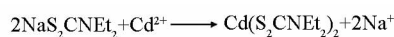


图 1 CdS 纳米棒的合成、修饰示意图

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司), UV-2450 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司),  $\Omega$  场发射型透射电子显微镜电镜(JEM 2010, JEOL, 日本), ZF-90 型暗箱式紫外透射仪(上海顾村电光仪器厂), DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), Z383K 高速台式冷冻离心机(德

① 收稿日期: 2010-09-17

基金项目: 国家重大科学研究计划资助项目(2006CB933103); 国家自然科学基金资助项目(20707017); 西南大学博士基金资助项目(SWNUB2005011).

作者简介: 高梅(1984-), 女, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事纳米材料的研究.

通信作者: 郑鹤志, 副教授, 硕士生导师.

国 HERMLE 公司)。

硝酸镉(分析纯, 上海金山亭新化工试剂厂), 二乙基二硫代氨基甲酸钠(SDC)(GR, ACROS), 油胺(OA)(70%, ALDRICH), 硼氢化钠(分析纯, 天津市环威精细化工有限公司), 硫辛酸(分析纯, 上海邦成化工有限公司)。其它试剂均为国产市售分析纯, 实验用水均为 Milli-Q-Plus 系统所制的超纯水(Millipore, 18.2 M $\Omega$ )。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 CdS 纳米棒的合成

边搅拌边将 50 mL 0.05 mol/L 的 SDC 溶液加入到 50 mL 0.025 mol/L 的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中混合反应, 将所得白色沉淀用超纯水和甲醇洗涤数次, 低温烘干, 密封干燥保存, 即得前体 CDC。称取 50 mg CDC 于梨形烧瓶中, 在 N<sub>2</sub> 保护下于 260 °C 裂解 20 min, 待白色固体变成黄绿色后, 加入 5 mL OA, 继续在 N<sub>2</sub> 保护下反应 10 min, 得黄色悬浊液, 以 4 000 r/min 的转速离心 10 min, 弃黄色沉淀。在上层清液中加入适量甲醇, 以 10 000 r/min 的转速离心 10 min, 将所得沉淀用甲醇洗涤数次, 用氮气吹干, 再把沉淀分散于氯仿中, 即得油性 CdS 纳米棒, 在 4 °C 温度下保存备用。

### 1.2.2 CdS 纳米棒的水溶性修饰

DHLA 的合成参照文献[12], 取油性 CdS 纳米棒溶液 1 mL, 与 2 mL 新制的 DHLA 溶液涡旋混合数分钟, 再加入适量 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液, 再次涡旋混合几分钟, 低速离心取水层即得水溶性 CdS 纳米棒。

### 1.2.3 CdS 纳米棒的表征

#### 1.2.3.1 荧光光谱

用 F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司)在室温下测得 CdS 纳米棒的荧光光谱。

#### 1.2.3.2 荧光量子产率(QYs)

在室温下测定 CdS 纳米棒的荧光量子产率, 以硫酸奎宁( $\Phi=0.54$ )为参比, 分别测定硫酸奎宁和 CdS 纳米棒在相同波长激发下的积分荧光强度和该波长处的吸光度值, 计算其量子产率:

$$Y_u = Y_s \frac{F_u A_s n_u^2}{F_s A_u n_s^2}$$

其中:  $Y_u, Y_s$  表示待测物与标准物的量子产率;  $F_u, F_s$  表示两者的积分荧光强度;  $A_u, A_s$  表示两者的吸光度值;  $n_s, n_u$  表示溶剂的折射率。

#### 1.2.3.3 透射电镜(TEM)图

电镜数据由日本 JEOL JEM 2010 透射电子显微镜测得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CdS 纳米棒的光谱表征

图 2 是 CdS 纳米棒的 TEM 图、高分辨透射电镜(HRTEM)图和 X 射线能谱分析图。由图 2(a)可以看出 CdS 纳米棒的平均直径约 5 nm, 臂长 36 nm 左右。由图 2(b)可知, 该 CdS 纳米棒晶面间距为  $d=0.32$  nm。应用能量散射谱(EDS)分析样品中元素的含量, 其结果见图 2(c)。样品中原子个数比为  $N(\text{Cd}) : N(\text{S}) = 51.24 : 48.76 (\approx 1 : 1)$ , 说明利用该方法合成的 CdS 纳米棒的纯度很高, 不存在多余的前驱体成份。

图 3 为 CdS 纳米棒的紫外吸收光谱图和荧光光谱图, 从图中可以看出 CdS 纳米棒的吸收波长为 430 nm, 发射波长为 484 nm。荧光发射曲线较为平滑, 发射半峰宽约为 46 nm, 说明该纳米材料的分散性较好, 粒径大小均匀。在最佳条件下, 用硫酸奎宁做参比, 测得 CdS 纳米棒的量子产率为 20%。将所制备的

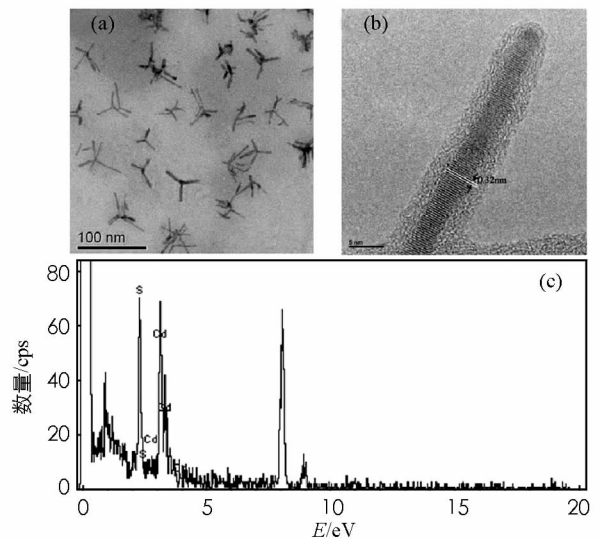


图 2 CdS 纳米棒的 TEM 图(a)、HRTEM 图; (b)和 X 射线能谱分析图(c)

CdS 纳米棒于 4 °C 的环境中避光放置一年, 荧光光谱无明显变化, 说明其化学性质很稳定.

## 2.2 Cd/S 对比对 CdS 纳米棒荧光性能的影响

保持其它实验条件不变, 在  $n(\text{SDC}) : n(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$  分别为 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 的情况下, 对所合成的 CdS 纳米棒的荧光性能进行了比较分析. 由图 4 可以看出 Cd/S 对比对 CdS 纳米棒的发射峰位没有显著影响, 当  $n(\text{SDC}) : n(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2) = 2 : 1$  时, CdS 纳米棒的量子产率最高(可达 20%), 表明此时 CdS 纳米棒的荧光性能最好. 因此, 本文选择  $n(\text{SDC}) : n(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2) = 2 : 1$  为最佳原料配比.

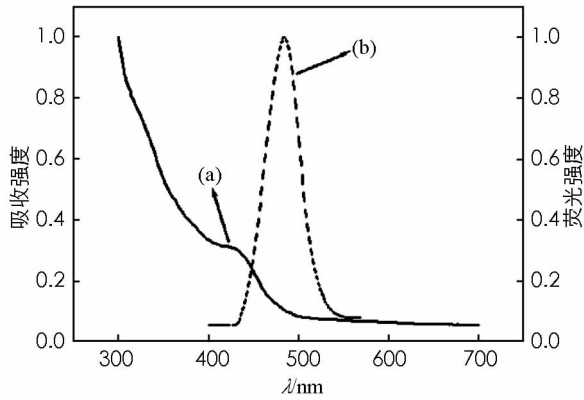
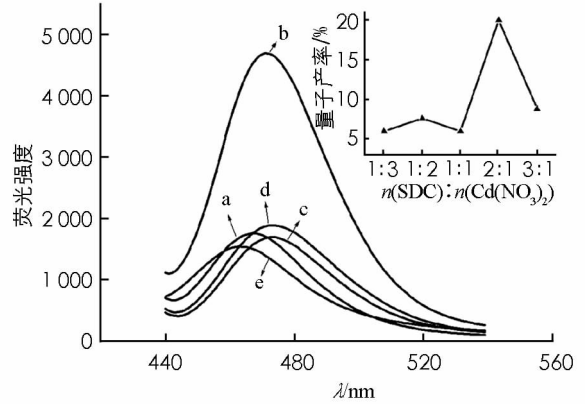


图 3 CdS 纳米棒的紫外吸收光谱图(a)和荧光光谱图(b)



$n(\text{SDC}) : n(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$ : a. 3 : 1;

b. 2 : 1; c. 1 : 1; d. 1 : 2; e. 1 : 3

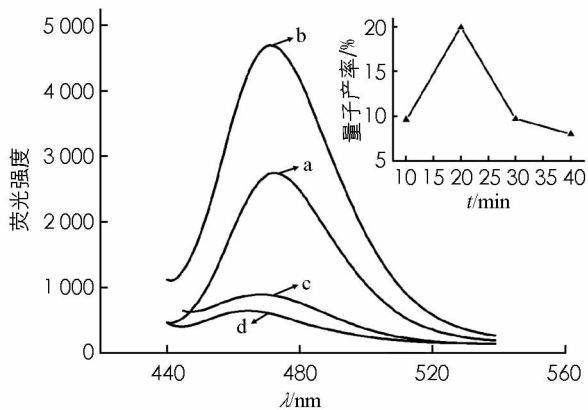
图 4 不同 Cd/S 配比下 CdS 纳米棒的荧光光谱图和量子产率图(插入图)

## 2.3 裂解时间对 CdS 纳米棒荧光性能的影响

反应时间是合成过程中一个非常重要的参数. 固定其它实验条件, 改变前体 CDC 的裂解时间, CdS 纳米棒随裂解时间的荧光光谱和荧光量子产率变化图(图 5)表明, 裂解时间对 CdS 纳米棒的发射峰位没有显著影响, 当裂解时间为 20 min 时, 量子产率最高. 因此, 本实验选择合成 CdS 纳米棒的最佳反应时间为 20 min.

## 2.4 DHLA 水溶性修饰 CdS 纳米棒

DHLA 含有两个巯基, 可以和纳米材料紧密结合. 本实验选用 DHLA 取代油溶性 CdS 纳米棒表面的疏水分子, 得到了荧光性能稳定的水溶性 CdS 纳米棒. 修饰后的 CdS 纳米棒的荧光光谱(图 6)表明, 水溶性 CdS 纳米棒发射峰位为 489 nm, 比修饰前略微红移, 荧光发射半峰宽变窄, 仅为 36 nm, 说明水溶性 CdS 纳米棒分散得更为均匀.



a. 10 min; b. 20 min; c. 30 min; d. 40 min

图 5 不同裂解时间下合成的 CdS 荧光光谱图和量子产率图(插入图)

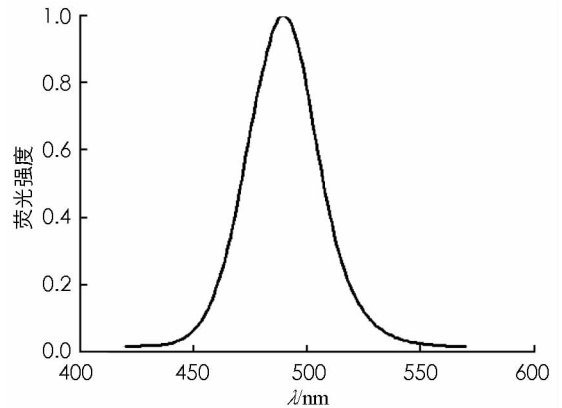


图 6 DHLA 水溶性修饰后 CdS 纳米棒荧光光谱图

## 3 结 论

本文报道了一种新的合成 CdS 纳米棒的简易方法, 通过在 OA 介质中裂解 SDC 与  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  形成的

络合物 CDC, 得到了荧光性能稳定, 量子产率为 20% 的多臂状 CdS 纳米棒. 研究了前体中 Cd/S 配比和裂解时间对 CdS 纳米棒的荧光性能的影响, 并选择 DHLA 为修饰剂, 对 CdS 纳米棒进行水溶性修饰. 该方法工艺简单、原料易得, 合成的 CdS 纳米棒荧光性能优良, 有望用类似方法制备其它的纳米晶.

#### 参考文献:

- [1] ALIVISATOS A P. Biomineralization Naturally Aligned Nanocrystals [J]. *Science*, 2000, 289(5480): 736–737.
- [2] MEREU B, SARAU G, PENTIA E, et al. Field-Effect Transistor Based on Nanometric Thin CdS Films [J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, 109(1–3): 260–263.
- [3] 黄小融, 张静全. CdCl<sub>2</sub> 处理退火 CdS 多晶薄膜的电学性质研究 [J]. *四川师范大学学报: 自然科学版*, 1999, 22(4): 419–422.
- [4] LI Fei, BI Wen-tuan, KONG Tao, et al. Effect of Sulfur Sources on the Crystal Structure, Morphology and Luminescence of CdS Nanocrystals Prepared by a Solvothermal Method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1–2): 707–710.
- [5] XU Dan, LIU Zhao-ping, LIANG Jian-Bo, et al. Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires in a Mixed Solvent of Ethylenediamine and Dodecanethiol [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(30): 14344–14349.
- [6] 刘正文, 刘绍璞, 王录飞, 等. 硫化镉量子点-硫酸依替米星体系的共振瑞利散射和共振非线性散射光谱研究及其分析应用 [J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2009, 31(5): 51–54.
- [7] YE Chang-hui, MENG Guo-wen, WANG Yin-hai, et al. On the Growth of CdS Nanowires from Evaporation of CdS Nanopowders [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(40): 10338–10341.
- [8] THONGTEM T, PHURUANGRAT A, THONGTEM S. Characterization of Nano and Micro-crystalline CdS Synthesized Using Cyclic Microwave Radiation [J]. *J Phys Chem Solid*, 2008, 69(5–6): 1346–1349.
- [9] SUN S Q, LI T. Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles and Nanorods Via Solvo-hydrothermal Route [J]. *Crystal Growth Des*, 2007, 7(11): 2367–2371.
- [10] PICKETT N L, O'BRIEN P. Syntheses of Semiconductor Nanoparticles Using Single-Molecular Precursors [J]. *Chem Rec*, 2001, 1(6): 467–479.
- [11] MTHETHWA T, PULLABHOTLA R, MDLULI P S, et al. Synthesis of Hexadecylamine Capped CdS Nanoparticles Using Heterocyclic Cadmium Dithiocarbamates as Single Source Precursors [J]. *Polyhedron*, 2009, 28: 2977–2983.
- [12] 周东波, 郝建玉, 郑鹤志, 等. ZnS-AgInS<sub>2</sub> 型量子点的水溶性修饰 [J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2010, 32(5): 66–68.

## Synthesis, Characterization and Modification of Multi-armed CdS Nanorods by a Facile Route

GAO Mei, ZHENG Hu-zhi, LONG Yi-juan,  
ZHANG Hai-jie, ZHANG Ling-yan, BAI Wen-jun

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China*

**Abstract:** The authors reported a facile approach for the synthesis of highly luminescent multi-armed CdS nanorods by thermal decomposition of cadmium diethyldithiocarbamate as single source precursors. Furthermore, the influence of various experimental variables, including reaction time, ratio of Cd to S, on the fluorescent properties of the CdS nanocrystals has been systematically investigated. The morphological characteristics and optical properties of the products have been characterized by transmission electron microscopy, fluorescence and UV-Vis spectra. The result demonstrated that the prepared CdS nanocrystals were a multi-armed nanostructure and the average size were 5 nm(diameter)×36 nm(length). Under optimal conditions, the fluorescence quantum yields of CdS nanomaterials was estimated as 20%. More importantly, adopting dihydrolipoic acid as modifying reagent, highly water-soluble CdS nanorods were obtained.

**Key words:** CdS nanorods; fluorescence; quantum yields; dihydrolipoic acid