

水热法CdS纳米线的制备与表征

李燕玲, 黄 烨, 刘小英, 张 弘, 何聪颖, 张 粤, 田春锁, 黄国现, 刘林生*

广西师范大学电子工程学院, 广西 桂林

收稿日期: 2022年4月13日; 录用日期: 2022年5月28日; 发布日期: 2022年6月8日

摘 要

CdS具有光吸收系数大与制备工艺简单等优点, 可用于制光电探测器、太阳能电池等领域。尽管CdS纳米线的制备和应用已经在很多领域取得了进展, 而对于通过低成本方式生长高质量的晶体结构还有很大进步空间。本文通过水热法制备了质量较高的CdS纳米线, 研究以不同的硫源及反应时间制备得到了CdS纳米线, 并利用拉曼光谱、光致荧光光谱(PL)、光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)表征测试技术对所制备的CdS纳米线进行了表征, 实验结果表明, 水热过程中, 不同硫源与 Cd^{2+} 及乙二胺的作用方式不同, 所制备的CdS纳米线长度有所不同。表现为当硫源为硫粉时CdS纳米线形貌明显清晰, 长度增加。而在反应时间方面, 随着保温时间的增加纳米线有接合生长的趋势, 表现为随着反应时间增加CdS纳米线长度明显增长。

关键词

CdS, 纳米线, PL光谱, 水热法

Preparation and Characterization of CdS Nanowires by Hydrothermal Method

Yanling Li, Ye Huang, Xiaoying Liu, Hong Zhang, Congying He, Yue Zhang, Chunsuo Tian, Guoxian Huang, Linsheng Liu*

School of Electronic Engineering, Guangxi Normal University, Guilin Guangxi

Received: Apr. 13th, 2022; accepted: May 28th, 2022; published: Jun. 8th, 2022

Abstract

CdS has the advantages of large light absorption coefficient and simple preparation process, which can be used for making photodetectors, solar cells and other fields. Although the preparation and

*通讯作者。

文章引用: 李燕玲, 黄烨, 刘小英, 张弘, 何聪颖, 张粤, 田春锁, 黄国现, 刘林生. 水热法 CdS 纳米线的制备与表征[J]. 传感器技术与应用, 2022, 10(3): 350-357. DOI: 10.12677/jsta.2022.103042

application of CdS nanowires have progressed in many fields, there is still much room for progress in the growth of high-quality crystal structures by low-cost methods. In this paper, high quality CdS nanowires were prepared by hydrothermal method, and the study obtained CdS nanowires prepared with different sulfur sources and reaction time, and the prepared CdS nanowires were characterized using Raman spectroscopy, photoluminescence spectroscopy (PL), optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) characterization test techniques, and the experimental results showed that the hydrothermal process of different sulfur sources with the experimental results showed that the lengths of the prepared CdS nanowires differed between different sulfur sources and Cd^{2+} and ethylenediamine in the hydrothermal process. The length of the CdS nanowires increased when the sulfur source was sulfur powder. As for the reaction time, there was a tendency of joint growth with the increase of holding time, which showed that the length of CdS nanowires increased significantly with the increase of reaction time.

Keywords

CdS, Nanowires, PL Spectroscopy, Hydrothermal Method

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

通常方法制备的硫化镉(CdS)是一种 n 型半导体材料[1], 300 K 时体相 CdS 的带隙为 2.42 eV, 可见光可将其激发, 且光吸收系数较大。高纯的 CdS 是性能良好的半导体材料, 已经被广泛的应用于光电探测器[2]、光敏电阻[3]、光催化降解[4]、光解水产氢[5]等, 且在环境治理和能量转换等领域具有广阔的应用前景。

CdS 常用的制备方法有化学气相沉积法、水热法、模板法、导向生长法等。本文所制备的 CdS 纳米线采用的是水热法。水热合成法具有许多优点, 例如反应设备简单, 反应安全, 可对样品的形貌进行控制, 且所合成样品分散性良好, 合成温度较低, 其条件温和, 且体系稳定; 所合成的纳米材料团聚较少, 且可通过调节反应物组分、反应时间等控制其形貌; 通过水热法还可以有效地防止产物氧化; 无需进行高温煅烧, 可以有效地避免杂质混入等。

刘瑶[6]等人通过水热法制备了 CdS 纳米线, 并探究了不同水热时间、温度及硫源浓度对 CdS 纳米线尺寸的影响。研究中, 他们分别制备了反应时间 0.5 h、1.0 h、2.0 h、3.0 h 的 CdS 纳米线作为对比, 从结果可以看出随着反应时间的增长 CdS 纳米线的长度也随之增加。

JiWu [7]等人以氯化镉和氨基硫脲为反应材料, 乙二醇为溶剂, 通过溶剂热法合成了 CdS 纳米晶须, 用氨基硫脲所制得的 CdS 纳米晶须直径为 60 nm, 长达 12 μm 。研究结果表明, 与以硫粉、硫代乙酰胺及硫脲等作为硫源相比, 以氨基硫脲作为硫源, 能够合成直径均匀、长度较长、结晶性更好的 CdS 纳米晶须, 由结果可以看出氨基硫脲在 CdS 纳米晶须的制备中发挥重要作用。

聂秋林[8]等人以乙二醇、甲胺、吡啶、氨络合试剂作为反应物模板, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 为反应物, 通过水热法制备 CdS 纳米材料, 并对水热合成的 CdS 纳米晶体形貌的模板控制机制进行了探讨, 并提出了一种水热合成 CdS 纳米棒的络合物结构诱导生长机理。

本研究设立了一组对照实验, 通过改变硫源材料及反应时间, 并通过测试拉曼光谱、PL 光谱、SEM

图像、光学显微镜图像观察纳米线的生长形态, 研究改变硫源及反应时间对纳米线生长的影响, 从而探究生长高质量 CdS 纳米线的实验参数, 进而为制备 CdS 太阳能电池等光电器件打下基础。

2. 实验

2.1. 实验原理

水热法是在聚四氟乙烯内衬的高压反应釜化学反应下, 以水或者有机溶液作为溶剂, 在高温环境作用下将混合溶液加热获得高温高压环境, 溶液通过高温高压的化学反应得到我们想要的物质, 将最终得到的物质通过离心及多次清洗, 从而得到所需材料的制备方法。水热反应的基本原理是溶解-再结晶机理。首先, 反应物在溶剂中溶解, 以离子或者分子的形式进入溶剂中, 利用反应釜内高温高压的环境, 将这些离子或者分子运输到低温区, 也就是纳米晶生长区, 形成过饱和溶液从而结晶。一般情况下, 反应过程中可以加入一定量的添加剂, 从而增加溶液的溶解度并控制生成物生长过程中的择优取向[9]。

2.2. 反应装置及试剂

2.2.1. 反应装置

BA0-80A 精密鼓风干燥箱(施都凯仪器); TG16G 台式高速离心机(科析仪器); F-020S 超声波清洗机(苏州迈弘); DF-101S 集热式磁力搅拌器(上海力辰邦西)。实验装置如图 1 所示。

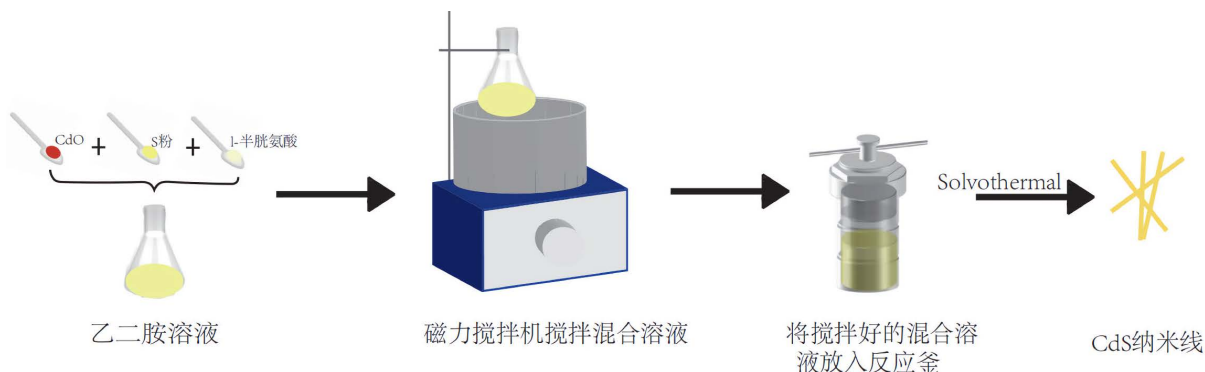


Figure 1. Schematic of the experimental setup

图 1. 实验装置图

2.2.2. 反应试剂

四水合硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR 分析纯), 硫脲($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, AR 分析纯), 乙二醇($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, AR 分析纯), 氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$, AR 分析纯), 硫(S, AR 分析纯), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR 分析纯), 氧化镉(CdO , AR 分析纯), 1-半胱氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$, AR 分析纯), 去离子水(H_2O , 18.25 MΩ)。

2.3. 实验流程

实验前将所有容器超声清洗干净, 量取 30 mL 乙二醇溶液倒入 50 mL 的烧杯中, 称取一定量的氧化镉、硫粉、1-半胱氨酸, 并将氧化镉、硫粉、1-半胱氨酸混合加入 30 mL 乙二醇溶液中, 然后将药品超声 5 分钟, 超声完成后将混合药品放在磁力搅拌器上连续剧烈搅拌 15 分钟形成均匀溶液。随后将搅拌好的溶液转移到聚四氟乙烯内衬中, 再放入不锈钢高压密封反应釜, 在 180 度下反应 48 小时。反应结束后收集产物放入离心机离心 10 分钟, 经过离心处理后的样品用去离子水和无水乙醇交替清洗若干次, 再放入烘箱中干燥 48 小时后收集样品。

3. 结果讨论与分析

3.1. 拉曼分析

图2为以硫粉为硫源反应时间为48 h所制备CdS纳米线的表面增强拉曼信号图,我们使用785 nm的inVia Quotation显微共焦激光拉曼光谱仪(Renishaw)进行测试,从拉曼图中,可以观察到,216.89 cm^{-1} 和597.15 cm^{-1} 处明显出现CdS纳米线的特征峰,分别对应硫化镉的一阶(1LO)和二阶(2LO)纵向光学声子膜,与Meiyu Zhang [10]等的研究相比,硫化镉的拉曼峰发生了明显的蓝移,这是由于声子约束效应,硫化镉纳米棒形貌和硫化镉纳米线形貌可以使拉曼峰向低波数移动。

用拉曼光谱还可以研究样品的结构性性质及其结晶度的变化。非晶态或多晶样品通常显示较宽的拉曼峰[11]。通过测试拉曼光谱可以看出样品具有较尖锐的拉曼峰,可见晶体质量较好。

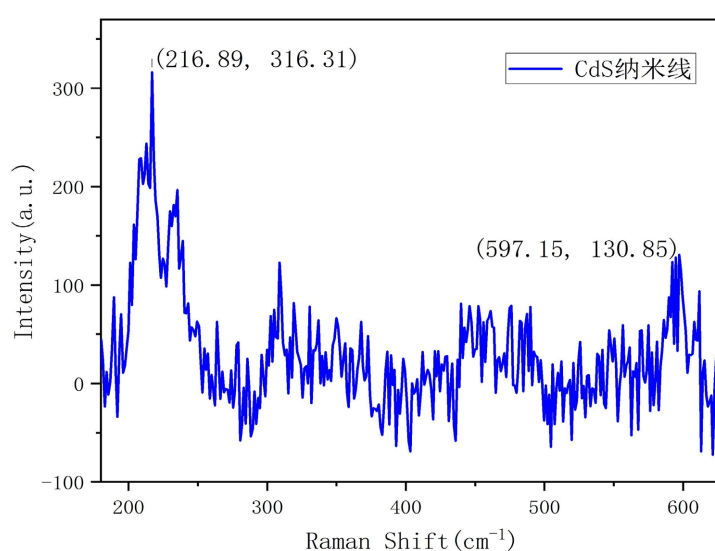


Figure 2. Raman of CdS nanowires

图2. CdS 纳米线拉曼图谱

3.2. PL 分析

图3为水热反应得到的CdS纳米线的光致荧光光谱,我们使用自己组装的微区光谱仪进行测试。由图可知,位于508.14 nm的发光峰是CdS纳米线的本征发光峰,半高宽(FWHM)为21.79 nm,相对较窄,由此可知生长出的硫化镉纳米线晶体质量较高,且缺陷较少。

3.3. 光学显微镜分析

我们使用凤凰金相光学显微镜对所制备CdS进行测试,从图4 CdS纳米线荧光显微图像及光学显微图像上看,纳米线的生长长度达到了9~30 μm ,具有较好的生长质量,长度较长,团聚现象不明显,部分纳米线生长较为分散。

3.4. 硫源的影响

水热过程中,不同硫源与 Cd^{2+} 及乙二胺的作用方式不同,硫源的类型会影响产物的物相与形貌。实验中控制镉源为CdO, Cd/S比为1:2,选择两种不同类型的硫源:硫脲(有机硫源, H_2NCSNH_2)和硫粉(单质硫源, S),在180℃下反应48 h。

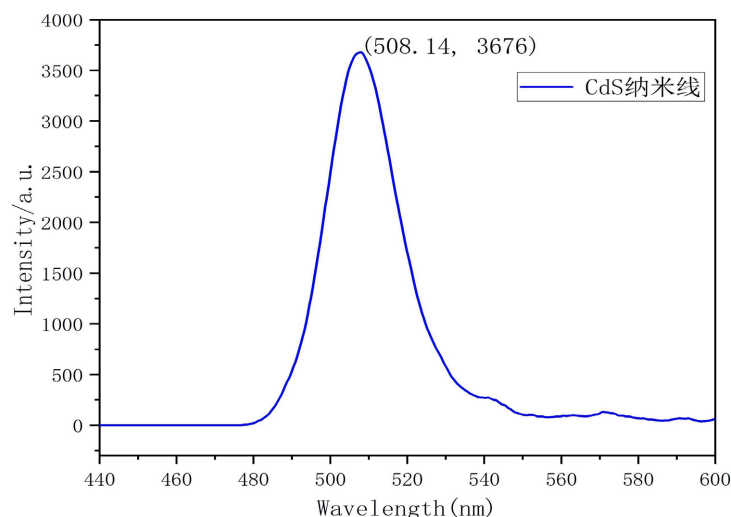


Figure 3. Photoluminescence of CdS nanowires

图 3. CdS 纳米线的光致荧光光谱

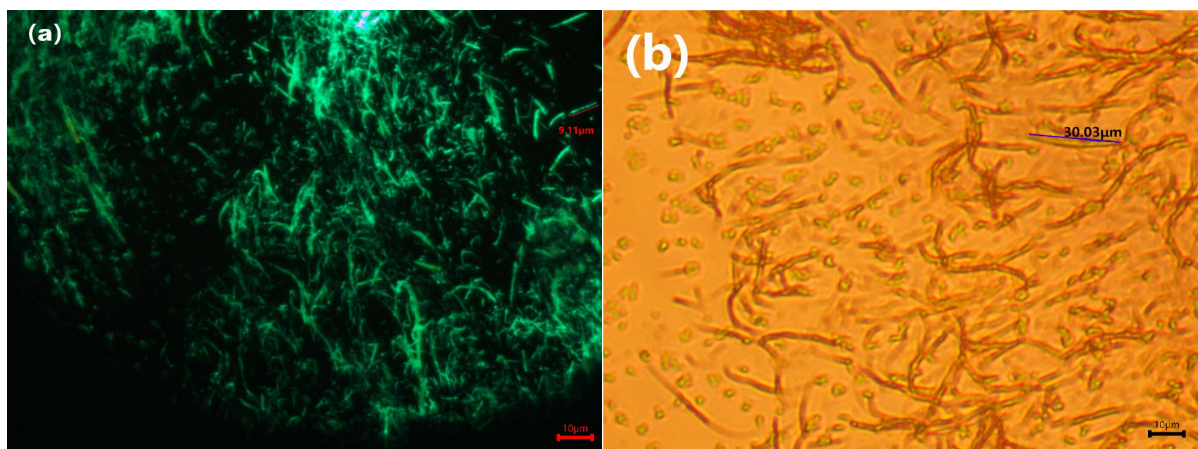


Figure 4. (a) Fluorescence microscopic image of CdS nanowires; (b) optical microscopic image of CdS nanowire

图 4. (a) CdS 纳米线荧光显微图像; (b) CdS 纳米线光学显微图像

3.4.1. 硫源对形貌的影响

图 5 为硫源为硫脲时制备 CdS 纳米线 SEM 照片。我们使用 FEI Quanta 200 场发射环境扫描电子显微镜(FEI)进行测试,从 SEM 图可以看出,硫源为硫脲时制备出的 CdS 纳米线形态不清晰,且长度较短,团聚严重,直径较大且不均匀。

3.4.2. 表征图像对比

由图 4 和图 5 对比可以看出,硫源为硫脲时,所制备 CdS 纳米线长度较短且团聚严重;硫粉为硫源时,CdS 纳米线长度较长,且分散均匀。这说明,当以 H_2NCSNH_2 为硫源时,在加热过程中, H_2NCSNH_2 会逐渐释放出 S^{2-} ,同时, H_2NCSNH_2 分子能与 Cd^{2+} 发生配合反应,生成配合物 $\text{NH}_2^+-\text{CdCS}-\text{NH}_2^+$,降低了溶剂中自由 Cd^{2+} 的浓度,使得 S^{2-} 浓度相对较高,此时溶剂中形核较多而晶粒生长较慢,因此六方相中生长速度最快的(001)面倾向于优先生长,最终生成纳米短棒;当以升华硫为硫源时, S 单质加入到乙二胺中时会形成墨绿色悬浊液,这是因为 S 原子与乙二胺发生了反应生成配合物,此时溶剂中 S^{2-} 浓度相对最低,随着水热过程进行 S^{2-} 缓慢释放,导致形核速率很低,促进了 CdS 的定向生长[12]。

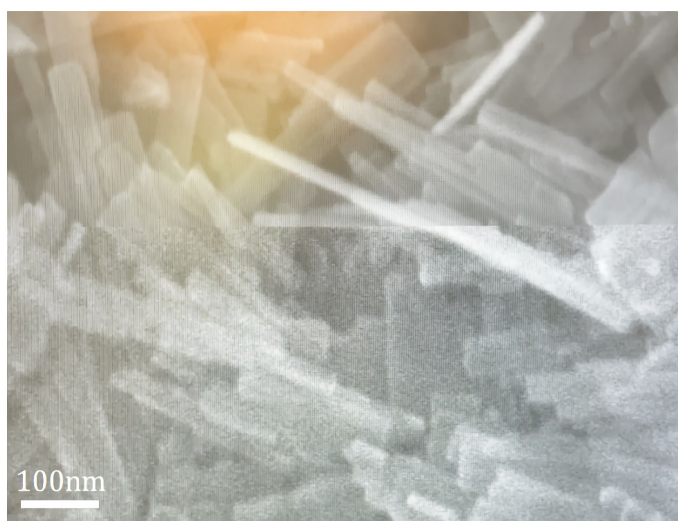


Figure 5. SEM image of CdS nanowire was prepared using thiourea as the sulfur source

图 5. 硫源为硫脲制备 CdS 纳米线 SEM 图像

3.5. 反应时间的影响

对于水热反应,晶体的形成一般经历溶解-结晶两个阶段。水热反应初期,反应物以离子(团)的形式进入反应溶剂中,进而经历结晶-成核过程形成晶粒,晶粒在生长驱动力作用下不断长大。纳米线的生长受保温时间影响,保温时间短,纳米线生长不完全;保温时间长,纳米线则有接合生长的趋势[12]。因此,为研究保温时间的影响,实验中控制镉源为 CdO,硫源为硫粉,Cd/S 摩尔比为 1:2,水热温度为 180℃,保温时间为 12 h。

图 6 为反应时间为 12 h 的 SEM 图像,从图中可以看出保温时间为 12 h 时纳米线生长不完全,长度较短且粘连在一起,但是纳米线的形态较为清晰,直径相对较小且均匀。

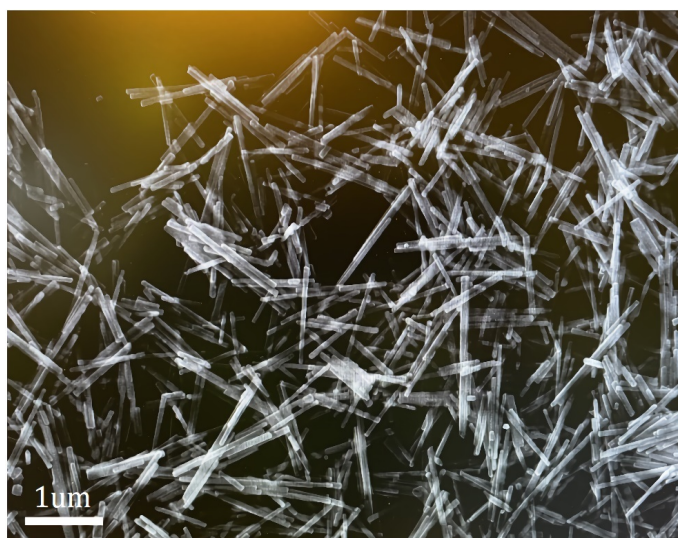


Figure 6. The reaction time was 12 h to prepare the SEM image of CdS nanowire

图 6. 反应时间为 12 h 制备 CdS 纳米线 SEM 图像

表征图像对比

由图 4 和图 6 对比可以看出,在不同的保温时间下,合成的 CdS 纳米线随着保温时间的增加,纳米线长度明显增长。根据奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening, OR)机制,由于毛细管效应[12],短纳米线周围的离子浓度高于长纳米线,由于浓度差,离子从高浓度向低浓度扩散,从而使长纳米线周围离子浓度不断升高,进而为长纳米线生长提供所需成分,这就导致了在长纳米线表面析出短纳米线和小颗粒,从而长纳米线不断长大,长度持续增加。当纳米线生长到一定的长度之后,纳米线就会发生接合生长以降低体系能量。

4. 结论

本文通过水热法制备了 CdS 纳米线,讨论了硫源及反应时间对 CdS 纳米线长度及形貌的影响,分析了硫源、反应时间相关参数对纳米线生长质量的影响。研究了硫源、保温时间对 CdS 纳米线长度和形貌的影响,初步探讨了水热法生长 CdS 纳米线的机理。研究了分别以硫脲和硫粉作为硫源时, S^{2-} 浓度对 CdS 纳米线长度和形貌的影响。实验结论如下:

1) 利用水热法制备 CdS 纳米线时,当硫源为硫粉, Cd/S 比为 1:2, 在 180℃ 下水热反应 48 h, 制得的样品 CdS 纳米线直径较小, 长度适合, 团聚情况不严重。这是由于加入不同硫源后, 硫脲与硫粉所发生的反应有所不同, 加入硫粉时反应溶液中 S^{2-} 浓度相对较低且释放缓慢, 导致形核速率较低, 从而促进 CdS 的生长。

2) 由以硫粉为硫源, 时间为变量的探究可得到随着水热时间的增加, CdS 纳米线长度也随之增长。由于毛细管效应的出现, 长纳米线长度不断增长, 而为了降低体系能量, 随着水热反应延长, 接合生长现象也会更加明显, 从而使纳米线的生长长度随着反应时间的延长而增加。为后续我们制备太阳能电池 [13] [14] [15], 核壳结构 [16] [17] [18], 异质结构 [19] [20] [21] 打下良好的基础。

基金项目

广西师范大学 2021 年自治区级大学生创新创业训练计划立项(S202110602297); 广西师范大学 2021 年自治区级大学生创新创业训练计划立项(S202110602307)。

参考文献

- [1] Arora, M.K., Sinha, A.S.K. and Upadhyay, S.N. (1998) Active Cadmium Sulfide Photocatalysts for Hydrogen Production from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 3950-3955. <https://doi.org/10.1021/ie970617y>
- [2] Yang, J.K.W., Dauler, E., Ferri, A., Pearlman, A., Verevkin, A., Gol'tsman, G., Voronov, B., Sobolewski, R., Keicher, W.E. and Berggren, K.K. (2005) Fabrication Development for Nanowire GHz-Counting-Rate Single-Photon Detectors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **15**, 626-630. <https://doi.org/10.1109/TASC.2005.849971>
- [3] Jie, J.S., Zhang, W.J., Jiang, Y., Meng, X.M., Li, Y.Q. and Lee, S.T. (2006) Photoconductive Characteristics of Single-Crystal CdS Nanoribbons. *Nano Letters*, **6**, 1887-1892. <https://doi.org/10.1021/nl060867g>
- [4] Yan, S.C., Wang, B.J., Shi, Y., Yang, F., Hu, D., Xu, X. and Wu, J.S. (2013) Hydrothermal Synthesis of CdS Nanoparticle/Functionalized Graphene Sheet Nanocomposites for Visible-Light Photocatalytic Degradation of Methyl Orange. *Applied Surface Science*, **285**, 840-845. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.138>
- [5] Yan, Z.P., Wu, H.T., Han, A., Yu, X.X. and Du, P.W. (2014) Noble Metal-Free Cobalt Oxide (CoOx) Nanoparticles Loaded on Titanium Dioxide/Cadmium Sulfide Composite for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 13353-13360. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.121>
- [6] 刘瑶, 刘新梅, 张文康, 黄春丽, 覃礼思. CdS 纳米线分级结构薄膜的制备及光催化性能[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(3): 533-544.
- [7] Wu, J., Jiang, Y., Li, Q., Liu, X.M. and Qian, Y.T. (2002) Using Thiosemicarbazide as Starting Material to Synthesize CdS Crystalline Nanowhiskers via Solvothermal Route. *Journal of Crystal Growth*, **235**, 421-424.

- [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01929-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01929-7)
- [8] 聂秋林, 袁求理, 徐铸德, 等. 水热合成 CdS 纳米晶体的形貌控制研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19(12): 1138-1142.
- [9] 申倩倩. CdS 纳米材料的可控制备及其光电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [10] Zhang, M.Y., Hu, Q.Y., Ma, K.W., Ding, Y. and Li, C. (2020) Pyroelectric Effect in CdS Nanorods Decorated with a Molecular Co-Catalyst for Hydrogen Evolution. *Nano Energy*, **73**, Article ID: 104810. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104810>
- [11] 朱静娴. 立方/六方相硫化镉纳米材料的制备及其光催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2020.
- [12] 李豫. CdS 纳米颗粒/纳米线的制备及其压电光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2019.
- [13] Lu, Z.B., Hou, G.Z., Zhu, Y., Chen, J.M., Xu, J. and Chen, K.J. (2021) High Efficiency Organic-Si Hybrid Solar Cells with a One-Dimensional CdS Interlayer. *Nanoscale*, **13**, 4206-4212. <https://doi.org/10.1039/D0NR09122G>
- [14] Li, W., Cai, Y., Wang, L.L., Pan, P.F., Li, J.Z., Bai, G. and Ren, Q.Y. (2019) Fabrication and Characteristics of N-I-P Structure Amorphous Silicon Solar Cells with CdS Quantum Dots on Nanopillar Array. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **109**, 152-155. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.01.017>
- [15] 邓云龙. 高性能 CdS/CdSe 量子点敏化太阳能电池研发及其柔性探究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2020.
- [16] 赵想春. 基于 CdS@Sb₂S₃ 核壳结构的太阳能电池制备及其光电性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [17] 贾会敏. CdS 纳米晶、TiO₂/CdS 核壳结构纳米棒薄膜电极的制备及其光电化学性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2007.
- [18] Habibi, M.H. and Rahmati, M.H. (2014) Fabrication and Characterization of ZnO@CdS Core-Shell Nanostructure Using Acetate Precursors: XRD, FESEM, DRS, FTIR Studies and Effects of Cadmium Ion Concentration on Band Gap. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **133**, 13-18. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.110>
- [19] Liu, J., Yi, F.T., Wang, B., Zhang, T.C., Wang, Y.T. and Zhou, Y. (2016) Fabrication and Photovoltaic Effect of CdS/Silicon Nanopillars Heterojunction Solar Cell. *ChemistrySelect*, **1**, 4901-4905. <https://doi.org/10.1002/slct.201601025>
- [20] 付洋. CdS/ZnO 纳米线异质结构的制备与性质研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2010.
- [21] Yan, S.C., Hu, D., Wu, J.S., Xu, X., Wang, J. and Xiao, Z.D. (2011) Solution-Based Synthesis of ZnO Nanoparticle/CdS Nanowire Heterostructure. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 239-243. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.016>