

# 聚合物 PVP 表面修饰 CdS 纳米棒的制备及其光谱特性

袁求理<sup>1</sup>, 聂秋林<sup>1,2</sup>, 陈卫祥<sup>2</sup>, 徐铸德<sup>2</sup>

1. 杭州电子工业学院理学院应用物理系, 浙江 杭州 310037

2. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027

**摘要** 用水热合成方法制备了 PVP 表面修饰 CdS 纳米棒, 用 XRD, TEM, TG-DTA, IR, UV-Vis, PL 等光谱技术进行了表征。与未修饰的 CdS 纳米棒相比, PVP 修饰后的 CdS 纳米棒具有更均匀的尺寸分布, 吸收光谱具有结构峰特征, 其荧光发射谱增强。

**关键词** 聚乙烯吡咯烷酮; 表面修饰; CdS 纳米棒

**中图分类号:** O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)06-0971-04

## 引言

半导体纳米材料因其量子限域效应和尺寸效应而具有很多独特的物理和化学性质<sup>[1-3]</sup>, 在光吸收、光致发光、光电转换、非线性光学、光催化和传感器等方面有着诱人的发展前景<sup>[4-7]</sup>, 因而近年来成为材料科学领域的一个研究热点。然而, 半导体纳米材料本身高度不稳定, 易被光解, 严重团聚以及存在大量表面缺陷等问题<sup>[8]</sup>。为此, 通常需要对半导体纳米材料进行表面修饰, 使其表面钝化, 或改善表面状态, 以期提高材料的光、电性能<sup>[9]</sup>。近年来, 这方面的研究取得了一些进展<sup>[10-14]</sup>。例如, Sapra 等报道了半胱氨酸酯包覆 CdS 纳米微粒的合成, 发现其荧光谱带发生移动<sup>[10]</sup>, Lin Guo 等合成了 PVP 修饰 ZnO 纳米粒子, 并发现经修饰后的 ZnO 纳米粒子具有突出的稳定性, 表现出不同的激发光谱特性<sup>[11]</sup>。云海银等也报道了纳米 ZnO 的表面修饰<sup>[15]</sup>。

CdS 是一种典型的光电半导体材料, 由于其一维纳米结构能组装构建许多特异功能材料, 因而近年来发展了多种一维 CdS 纳米材料的控制合成方法, 如氧化铝模板法<sup>[16]</sup>、电化学沉积法<sup>[17]</sup>以及溶剂热法<sup>[18]</sup>等, 但一维 CdS 纳米材料的表面修饰研究未见报道。本文用水热方法成功地合成了由水溶性高分子聚合物 PVP(K-30)修饰的一维 CdS 纳米棒, 并用 XRD, TEM, TG-DTA, IR, UV-Vis, PL 等光谱技术进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

CdCl<sub>2</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, 乙二醇均为分析纯试剂, PVP(K-30)为进口分装, 水为二次蒸馏水。透射电镜(JEM—200CX), 加速电压 160 kV, X 射线粉末衍射仪(X'pert MPD Philips, CuK $\alpha$ ), NETZSCHSTA 409 PG/PC 热分析仪(N<sub>2</sub>), 傅里叶红外光谱仪(FTIR, VECTOR22), 紫外-可见光谱仪(Specord 200), 荧光光谱仪(Hitachi, F-4500)。

### 1.2 PVP 修饰和未修饰 CdS 纳米棒的水热合成

将化学剂量的 CdCl<sub>2</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O 和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 放入容量为 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 加入 10 (w)乙二醇水溶液(未修饰 CdS 纳米棒的合成)或 10 (w)乙二醇和 1.0 (w) PVP 的水溶液(PVP 修饰 CdS 纳米棒的合成), 直至装满反应釜容量的 80%。反应釜在 180 °C 下恒温 48 h, 然后冷至室温。将所得黄色沉淀用无水乙醇和蒸馏水洗涤, 然后在 80 °C 下真空干燥 8 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD

图 1 为所得样品的 X 射线粉末衍射图(XRD), 由图分析可知, 样品为六方晶系 CdS(Wurtzite structure), 其晶格常数为:  $a=0.4136$  nm,  $c=0.6713$  nm(JCPDS No. 41-1049), 修饰与未修饰 CdS 纳米棒的 XRD 图一致。这表明, 聚合物 PVP 的加入并不改变 CdS 的晶型结构, PVP 存在于 CdS 纳米棒的表面。

### 2.2 TEM

图 2 为所得样品的透射电子显微镜图(TEM)。从图可以看出, 所得样品均为棒状, 但用聚合物 PVP 表面修饰的 CdS 纳米棒与未修饰的 CdS 纳米棒相比, 尺寸大小更均匀(20 nm

收稿日期: 2003-09-16, 修订日期: 2003-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(20171039, 50171063)资助项目

作者简介: 袁求理, 1962 年生, 杭州电子工业学院应用物理系副教授, 硕士

×200 nm), 反映出 PVP 对控制 CdS 纳米晶体的尺寸有着重要的作用, 在这过程中, PVP 可能影响 Ostwald 生长动力学<sup>[10]</sup>, 使得纳米晶体的生长速率随其尺寸降低, 因而得到尺寸分布均匀的产品。

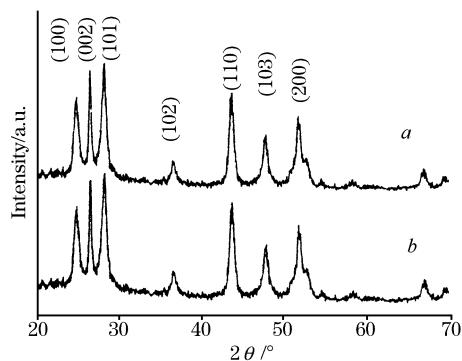


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the CdS nanorods  
a, Modified by PVP; b, Unmodified

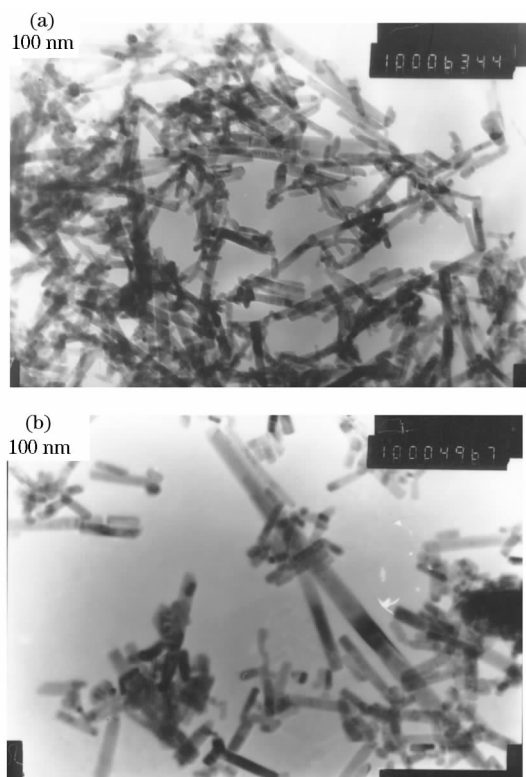


Fig. 2 TEM photographs of CdS nanorods  
a, Modified by PVP; b, Unmodified

### 2.3 TG-DTA

图 3 为 PVP 修饰 CdS 纳米棒的失重-差热分析图(TG-DTA)。样品在 200 °C 之前的失重为样品中的水分挥发所致, 在 200~600 °C 之间逐步放热并连续失重 5.5%, 此失重为失去样品中所含聚合物 PVP 所致。600 °C 以上的失重则为 CdS 分解后失去 S 所致。

### 2.4 FTIR 谱

图 4 是 PVP 修饰 CdS 纳米棒的红外光谱(FTIR)。3 741

和 3 431  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为样品中所含 PVP 吸收水的 O—H 键的反对称及对称伸缩振动, 2 359  $\text{cm}^{-1}$  处为空气中  $\text{CO}_2$  的吸收峰。2 924  $\text{cm}^{-1}$  处为 PVP 中  $\text{CH}_2$  的 C—H 键的伸缩振动, 625  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—H 键的面外摇摆振动, 1 280 处及 1 104  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 PVP 中 C—N 键的反对称及对称伸缩振动。1 644  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 PVP 中 C=O 的伸缩振动。由于 CdS 的吸收位于远红外区, 在谱图中反应不出此信息。

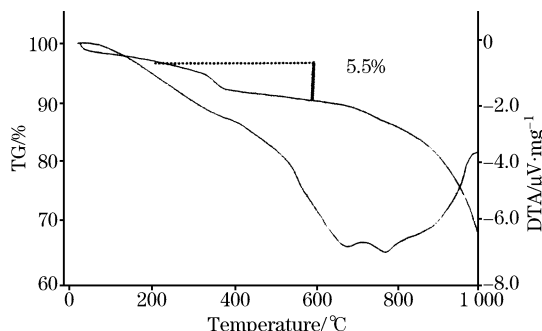


Fig. 3 TG-DTA curve of the PVP-modified CdS nanorods

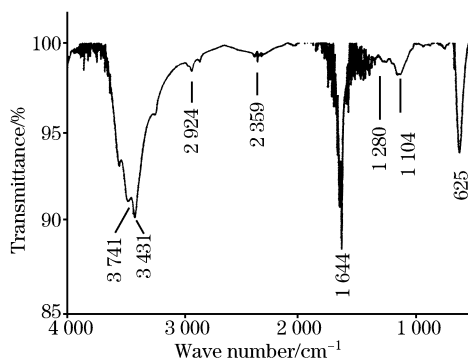


Fig. 4 FTIR spectra of the PVP-modified CdS nanorods

### 2.5 UV-Vis 谱

图 5 为 PVP 修饰 CdS 纳米棒及未修饰 CdS 纳米棒分散在乙醇中的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)。PVP 修饰的 CdS 纳米棒和未修饰 CdS 纳米棒的吸收边( $\lambda_{\text{edge}}$ )比较接近, 约为 456 nm, 但相对于体相材料( $\lambda_{\text{edge}}=512$  nm)发生了明显蓝

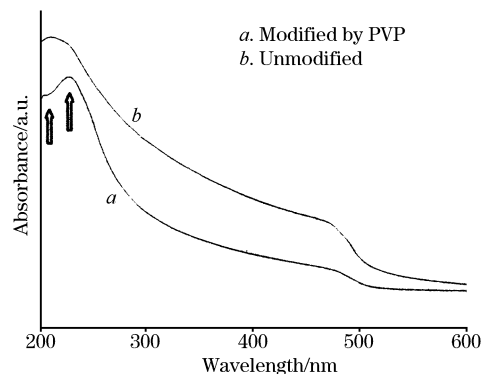


Fig. 5 Effect PVP modification on UV-Vis spectra for CdS nanorods

移, 蓝移了近 60 nm。这是由于材料尺寸变小后, 引起的量子限域效应所致。另外, PVP 修饰的 CdS 纳米棒在波长 230 和 204 nm 处出现二个分离的吸收峰, 即结构峰, 而未经修饰的 CdS 纳米棒仅在 235 nm 处出现 1 个大的吸收峰。这也说明, 与未修饰 CdS 纳米棒相比, 由 PVP 修饰的 CdS 纳米棒的尺寸变得更小, 尺寸分布也更均匀了。这一结果与 TEM 的分析一致。

## 2.6 PL spectra

图 6 为 PVP 修饰和未修饰 CdS 纳米棒的荧光光谱 (PL), 激发光源为 300 nm。从图可以看出, 两个样品在 570 nm 处都有 1 个明显的发射峰, 但相对强度不同。PVP 修饰后, CdS 纳米棒的发射峰明显增强, 这表明 PVP 包覆后 CdS 纳米棒的表面得到改善。荧光增强的原因可能是 PVP 修饰 CdS 后, 一方面阻止了 CdS 表面缺陷所引起的电子-空穴复合, 从而减少了无辐射跃迁的几率; 另一方面表面修饰阻止了 CdS 价带电子发生无辐射俄歇光电离的可能性<sup>[19-21]</sup>, 从而进一步提高了 CdS 的发光效率。此外, 由于 PVP 包覆的 CdS 纳米棒尺寸更为均匀, 因而发射峰型更窄。

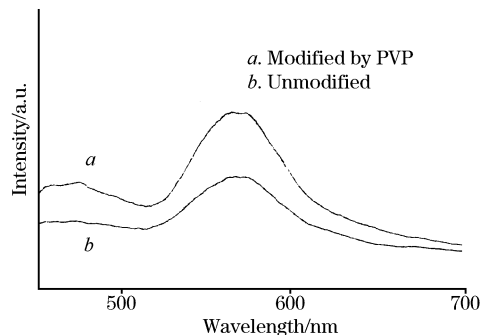


Fig. 6 Effect to PVP modification on PL spectra for CdS nanorods

## 3 结 论

以聚合物 PVP 分子作为表面修饰剂, 通过水热合成的方法制备出了尺寸大小分布均匀、性能稳定的 CdS 纳米棒。经 PVP 表面修饰后的 CdS 纳米棒的吸收光谱呈现分离的吸收峰即结构峰的特征, 同时荧光发射光谱的发射峰明显增强, 发射峰型更窄。

## 参 考 文 献

- [1] Alivisatos A P, Science, 1996, 271: 933.
- [2] Eychmüller A. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 6514.
- [3] Weller H, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 1998, 3: 194.
- [4] Schmidt G. Chem. Rev., 1992, 92: 1709.
- [5] Lewis L N, Chem. Rev., 1993, 93: 2693.
- [6] Winiarz J G, Zhang L, Lal M, Friend C S, Prasad P N. Chem. Phys., 1999, 245: 417.
- [7] Qi L, Cölfen H, Antonietti M. Nano. Lett., 2001, 1: 61.
- [8] Sapra S, Nanda J, Sarma D D, Abed F El-A1, Hodes G. Chem. Commun., 2001, 2188.
- [9] Guo Lin, Yang Shi-he, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(20): 2901.
- [10] Liu S H, Qian X F, Yin J. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64: 455.
- [11] Sooklal K, Hanus L H, Ploehn H J, Murphy C J. Adv. Mater., 1998, 10: 1083.
- [12] Kuno M, Lee J K, Dabborsi B O, Mikulec F V, Bawend M G. J. Chem. Phys., 1997, 106: 9869.
- [13] YU Hai-yin, DU Jun, GU Jia-shan, GUAN Ming-yun, WU Zheng-cui, et al(宇海银, 杜俊, 顾家山, 关明云, 吴正翠, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 177.
- [14] Cao H Q, Hu Y, Hong J M, Liu H B, Yin G, Li B L, Tie C Y, Xu Z. Adv. Mater., 2001, 13: 1393.
- [15] Routkevitch D, Bigioni T, Moskovits M, Xu J M, et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 14037.
- [16] Li Y D, Liao H W, Ding Y, Fan Y, Zhang Y, Qian Y T. Inorg. Chem., 1999, 38: 1382.
- [17] Wang Y, Herron N J. J. Phys. Chem., 1988, 92: 4988.
- [18] Kuczynski J, Thomas J K. J. Phys. Chem., 1985, 89: 720.
- [19] Paul O B, Nigel L P, Chem. Mater., 2001, 13: 3843.

## Preparation and Spectral Properties of PVP-Modified CdS Nanorods

YUAN Qiu-li<sup>1</sup>, NIE Qiu-lin<sup>1, 2</sup>, CHEN Wei-xiang<sup>2</sup>, XU Zhu-de<sup>2</sup>

1. Department of Applied Physics, School of Science and Art, Hangzhou Institute of Electronic Engineering, Hangzhou 310037, China

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

**Abstract** Polyvinylpyrrolidone(PVP)-modified CdS nanorods were prepared by a hydrothermal reaction of  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  with 10 wt% ethylenediamine aqueous solution as solvent and 1.0 wt% PVP as additives. The obtained products were characterized by means of XRD, TEM, IR, DTA-TG, UV-Vis and PL spectroscopies. The surface-modified CdS nanorods showed narrow size distribution and enhanced luminescence property compared with that of the unmodified ones. The UV-Vis spectra exhibited a structure peak. These results were attributed to the surface passivation of the CdS nanorods by the PVP molecules.

**Keywords** PVP; Surface-modification; CdS nanorods

(Received Sep. 16, 2003; accepted Dec. 28, 2003)