

# CdS 空心球的制备及其光催化性能

孟海丽<sup>1</sup>, 胡海华<sup>2</sup>, 沈洪磊<sup>1</sup>, 唐为华<sup>3</sup>, 崔 灿<sup>1\*</sup>

(1. 浙江理工大学光电材料与器件中心, 杭州 310018; 2. 浙江大学城市学院, 杭州 310015;  
3. 北京邮电大学信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京 100876)

**摘 要:** 以  $\text{SiO}_2$  微球为模板, 采用超声辅助法制备 CdS 空心球; 探索了氨水用量对 CdS 壳层形成的影响, 并从 CdS 壳层形成机制上解释了氨水的影响原因。利用电子能谱(EDX)、X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、荧光光谱(PL)、漫反射紫外可见光谱(DRUVS)测试手段研究了 CdS 空心球的成份、晶型、形貌及光学性能。结果表明: 当氨水添加量为 3.0 mL 时, 反应溶液中离子-离子生长机制占主导地位, 在该条件下制备了结晶良好的闪锌矿相 CdS 空心球, 微球分散性良好, 壳层致密稳定。光催化降解罗丹明 B 的结果表明, 制备的 CdS 空心球具有优良的可见光催化性能。

**关键词:** CdS; 空心球; 光催化

**中图分类号:** O612      **文献标志码:** A

## 0 引 言

CdS 是一种非常重要的半导体材料, 室温下其禁带宽度为 2.42 eV, 被广泛应用于光催化、平板显示器、太阳能电池、发光二极管、生物传感器、薄膜晶体管等领域<sup>[1-2]</sup>。为了提高 CdS 的性能, 使其更加适合于实际应用, 多种形貌的 CdS 被制备出来, 如纳米棒、空心球、纳米带、纳米线等<sup>[3]</sup>。其中, 空心球具有比表面积大、陷光能力强、利用后易于回收等优点, 与其他形貌相比, 空心球结构材料更适用于光催化污水处理技术<sup>[4]</sup>。

目前制备空心球的方法有很多, 大体可分为模板法和无模板法。其中无模板法很难控制空心球的大小与壳层厚度。因此, 模板法仍然是控制空心球的大小、晶相和壳层厚度常用的方法<sup>[5]</sup>。在液体介质中由超声波传播引起的空化作用过程中产生的高温( $\sim 5000^\circ\text{C}$ )、高压( $> 20 \text{ Mpa}$ )的环境, 为纳米材料的形成创造了良好的反应条件。该方法制备过程

非常简单, 反应条件温和, 反应时间短, 对反应体系物质没有特殊要求。据有关文献报道, 超声辅助法已经发展成为合成具有特殊性能的新型材料的一种非常有用的手段<sup>[6]</sup>。但是利用超声辅助法制备 CdS 空心球的报道却很少。笔者以  $\text{SiO}_2$  微球为模板, 采用超声辅助法制备了壳层致密稳定、直径约 440 nm 左右的闪锌矿相 CdS 空心球。并从机理上阐述了其制备过程中氨水的用量对 CdS 壳层形成的影响, 确定了最佳氨水用量。可见光光催化降解罗丹明 B 的实验结果表明, 制备的 CdS 空心球具有良好的可见光光催化活性。

## 1 实验部分

首先采用改进后的 Stöber 法制备了单分散性良好的  $\text{SiO}_2$  微球<sup>[7]</sup>; 然后采用超声辅助法以  $\text{SiO}_2$  微球为核, 制备  $\text{SiO}_2 @ \text{CdS}$  核壳微球; 最后采用水热法以 1 mol/L 的 NaOH 溶液腐蚀  $\text{SiO}_2 @ \text{CdS}$  核壳微球后形成 CdS 空心球。实验流程示意图及对

收稿日期: 2011-12-06

基金项目: 浙江省教育厅科研项目(Y201223380), 国家自然科学基金项目(60806045, 11074220), 浙江大学城市学院教师科研基金(J-12009)

作者简介: 孟海丽(1985-), 女, 河南濮阳人, 硕士研究生, 主要从事功能纳米材料的制备与表征的研究。

通信作者: 崔灿, E-mail: cancu@zstu.edu.cn

应样品实物 SEM 图如图 1 所示。

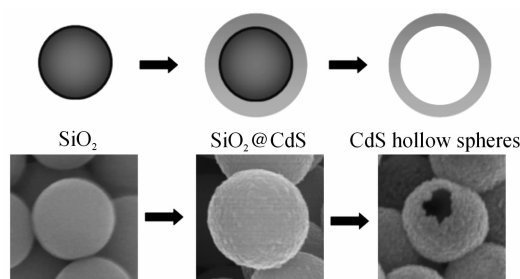


图 1 实验流程示意图及对应样品实物 SEM 图

### 1.1 主要试剂

正硅酸乙酯(99.9%,阿拉丁公司);氯化镉(99.0%,上海金山亭新化工试剂厂);硫脲(99.0%,无锡市展望化工试剂有限公司);二水合柠檬酸钠(99.9%,阿拉丁公司);氢氧化钠(96.0%,杭州高晶精细化工有限公司);罗丹明 B(AR,上海三爱思试剂有限公司)氨水(25%~28%,杭州高晶精细化工有限公司)

### 1.2 CdS 空心球的制备

**1.2.1 SiO<sub>2</sub> 微球的制备** 量取 5 mL 正硅酸乙酯和 45 mL 无水乙醇常温下搅拌均匀;量取 10 mL 去离子水、35 mL 无水乙醇和 5 mL 氨水常温下搅拌均匀;将上述两种分别配制的溶液混合,在 40℃ 下恒温搅拌反应 2.5 h 左右得 SiO<sub>2</sub> 微球溶胶,然后经无水乙醇与去离子水超声循环清洗得到直径为 400 nm 左右的 SiO<sub>2</sub> 微球。

**1.2.2 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球的制备** 将步骤 1.2.1 制备的 0.3 g SiO<sub>2</sub> 微球超声分散在 300 mL 去离子水中,加入 20 mL 的 0.1 mol/L 柠檬酸钠混合均匀后,一次性加入 15 mL 的 0.1 mol/L 氯化镉和 30 mL 的 0.1 mol/L 硫脲。配制 4 份上述混合溶液并在每份溶液中分别加入 2.5 mL, 3.0 mL, 3.5 mL, 4.0 mL 氨水。反应混合液在 65℃ 恒温超声水浴中持续反应 1.5 h 左右。反应完成后,将所得产物用去离子水超声离心循环清洗,即得分散性良好的 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球。

**1.2.3 CdS 空心球的制备** 将 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球置于盛有 1 mol/L NaOH 溶液的反应釜中,在 80℃ 下反应 4 h。经去离子水分散离心循环清洗得 CdS 空心球。

### 1.3 CdS 空心球的表征

采用日本电子公司生产的 JEM-2100 型(200 kV)透射电子显微镜、日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜以及英国牛津仪器公司生产的 INCA 型电子能谱仪表征产物的形貌和

成分;采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Discover XRD(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=15.418$  nm)表征产物的物相和晶体结构(详细参数为:40 kV 工作电压,40 mA 工作电流);采用 Perkin Elmer Lambda 900 型漫反射紫外可见分光光度计和 Hitachi F-7000 型荧光光谱分析仪表征产物的光学性能;采用美国 VARIAN ECHNOLOGIES 公司 Cary 50 型紫外可见分光光度计测罗丹明 B 溶液的吸光度。

### 1.4 光催化实验

取 50 mg CdS 空心球加入到盛有 50 mL  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 罗丹明 B 溶液的反应瓶中并用循环水冷却反应瓶,将反应瓶置于磁力搅拌器上,在黑暗状态下搅拌放置 30 min,以保证反应体系达到吸附与脱附平衡,取 3 mL 混合溶液离心测其吸光度。然后在氙灯(用滤波片滤去紫外光,  $\lambda \geq 400$  nm)照射下进行光催化降解反应,光照一定时间后(每隔 20 min),取 3 mL 混合溶液离心测其吸光度。

## 2 结果与讨论

以氯化镉和硫脲为原料制备 CdS 空心球的过程中,氨水的用量直接影响参加反应的 S<sup>2-</sup> 离子的含量。为此,研究了不同的氨水用量对 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球的影响,进而确定最佳氨水用量。样品的 SEM 图如图 2(a)~(d)所示。从图中可以看出,当氨水添加量较少时(2.5 mL 和 3.0 mL),微球表面光滑且没有游离的颗粒。随着氨水添加量的增多, CdS 纳米颗粒逐渐增大,但当氨水添加量增大为 3.5 mL 时, CdS 纳米颗粒几乎不能包覆在 SiO<sub>2</sub> 微球的表面。尤其在继续增加氨水添加量时(4.0 mL), CdS 纳米颗粒不再包覆在 SiO<sub>2</sub> 微球的表面,而是在 SiO<sub>2</sub> 微球的周围形成大量的游离颗粒。因此,通过以上对比可知,氨水添加量较少时有利于 CdS 在 SiO<sub>2</sub> 微球表面沉积。将氨水添加量为 2.5 mL 和 3.0 mL 时制备的 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球碱腐蚀去除内核 SiO<sub>2</sub> 微球,得到 CdS 空心球,其 SEM 图如图 2(e)~(f)所示。由图可知,当氨水添加量为 2.5 mL 时,形成的 CdS 壳层较薄,去除内核后壳层不稳定,容易破碎。当氨水添加量为 3.0 mL 时,碱腐蚀去除内核后,壳层致密稳定且仍然保持球形。

在超声辅助法中 CdS 的形成机制可能与化学水浴沉积法中 CdS 的形成机制类似<sup>[7]</sup>。在 CdS 形成过程中,镉源和硫源分别为氯化镉和硫脲,柠檬酸钠提供柠檬酸根离子(Citr<sup>3-</sup>)与镉离子络和(方程

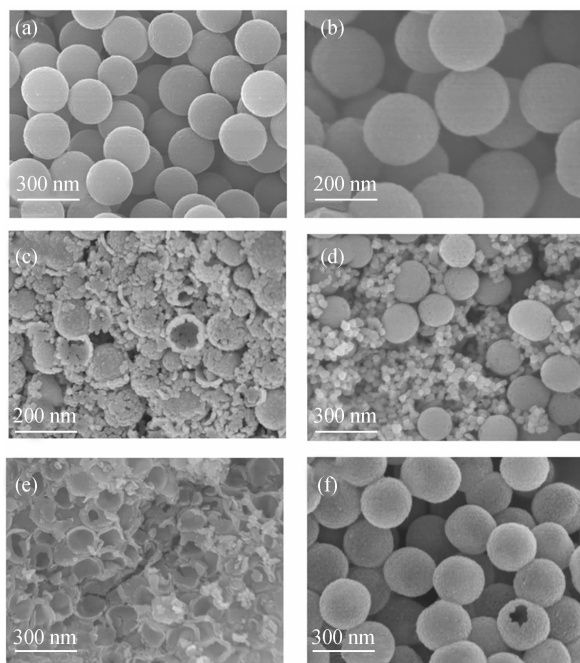


图2 不同氨水添加量制备的  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  核壳微球的 SEM 图(a—d)及 CdS 空心球的 SEM 图(e—f)  
(a)2.5 mL 氨水;(b)3.0 mL 氨水;(c)3.5 mL 氨水;(d)4.0 mL 氨水;(e)2.5 mL 氨水;(f)3.0 mL 氨水

式 1), 氨水促进硫脲缓慢释放硫离子(方程式 2~4)。其中, 在形成 CdS 壳层的过程中可能存在着两种生长机制。一种是团簇-团簇生长机制, 即硫离子与镉离子首先在溶液中形成纳米团簇(方程式 5), 然后该纳米团簇吸附在  $\text{SiO}_2$  微球的表面形成 CdS 壳层。另一种生长机制是离子-离子生长机制, 该生长机制是指镉离子首先吸附在  $\text{SiO}_2$  微球的表面, 然后硫离子与镉离子发生反应而形成的核心逐渐长大, 最终生成一定厚度的 CdS 壳层。由于直径为 400 nm 的  $\text{SiO}_2$  微球的曲率半径较小, 团簇-团簇生长机制中得到的 CdS 纳米团簇很难吸附在  $\text{SiO}_2$  微球的表面, 因而导致较多的游离颗粒沉积在  $\text{SiO}_2$  微球的周围; 但离子-离子生长机制是通过镉离子吸附在  $\text{SiO}_2$  微球的表面后再形成 CdS 纳米颗粒, 通过这种方式形成的 CdS 纳米颗粒致密稳定地包覆在  $\text{SiO}_2$  微球的表面。因此, 当氨水添加量过多时, 较多的氨水与硫脲反应, 形成较多的  $\text{S}^{2-}$  离子, 大量的  $\text{S}^{2-}$  离子与溶液中游离的  $\text{Cd}^{2+}$  离子反应, 使得该反应中团簇-团簇生长机制占主导地位, 最终导致溶液中存在较多游离的 CdS 颗粒。相反, 当氨水添加量过少时, 溶液中  $\text{S}^{2-}$  离子的含量较小, 形成的 CdS 的量少, CdS 壳层太薄, 壳层不稳定。因此, 选择最合适的氨水添加量为 3.0 mL 来制备 CdS 空心球。

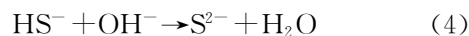
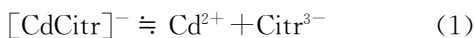


图 3(a) 为大面积观察 CdS 空心球的 SEM 图, 从断口可以看出微球为空心结构。大范围内 CdS 空心球的壳层致密稳定, 空心球的直径约为 440 nm 且分散性良好, 周围没有游离的 CdS 纳米颗粒。图 3(b) 为 CdS 空心球的 TEM 图, 通过微球边缘与中心部分的颜色有明显差异可以看出所制备的微球为空心结构且由许多纳米颗粒组成, 空心球的平均直径约为 440 nm, 壳层厚度约为 20 nm, 球与球之间没有粘连, 壳层致密稳定, 与图 3(a) 中 CdS 空心球的 SEM 图观察结果一致。对空心球做 EDX 分析如图 3(c) 所示。从图 3(c) 中可以看出 CdS 空心球含有 Cd、S、Si、O、Na 和 C6 种元素。其中 Cd 和 S 两种元素来自 CdS 空心球; Si 和 O 元素为碱腐蚀  $\text{SiO}_2$  内核后的残余; Na 元素为碱腐蚀时掺入的杂质; C 元素为测试时粘贴样品所用的导电胶, 与样品无关。CdS 空心球的 XRD 图如图 3(d) 所示。超声辅助法制备的 CdS 空心球为闪锌矿相 CdS, 与标准卡片 JCPDS card No. 65-2 887 完全对应。利用谢乐公式由 CdS 空心球的衍射峰的半高宽计算得出组成 CdS 空心球壳层中的 CdS 纳米晶的平均尺寸为 7 nm 左右<sup>[8]</sup>。

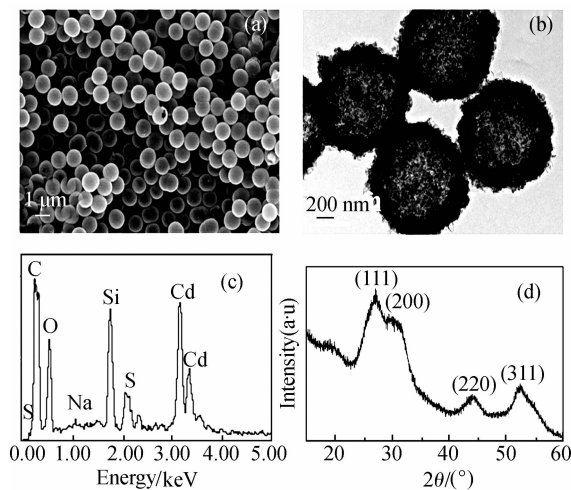


图3 CdS 空心球

(a) SEM 图;(b) TEM 图;(c) EDX 图;(d) XRD 图

由 CdS 空心球的 DRUVS 图 4(a) 可知, CdS 空心球的吸收边为 490 nm 左右, 对应于 CdS 纳米晶的第一激发态上的电子跃迁<sup>[9]</sup>。通过 Kubelka-Munk 公式计算且  $(ah\nu)^{1/2}$  对  $h\nu$  作图得到其线性关系, 将线性关系外推至  $(ah\nu)^{1/2} = 0$ , 测得 CdS 空心

球的禁带宽度  $E_g = 2.53 \text{ eV}$ <sup>[10]</sup>。CdS 空心球与其体相材料( $E_g = 2.42 \text{ eV}$ )相比吸收边蓝移,禁带宽度增大,主要是由于组成 CdS 空心球的纳米颗粒尺寸减少导致的量子效应引起的。图 4(b)为 CdS 空心球的 PL 图,从图 4(b)中可以看出 CdS 空心球分别在 485 nm 和 535 nm 左右存在两个发射峰,分别对应于 CdS 空心球的带边发射峰和电子和空穴对的浅捕获。并且在两个发射峰周围存在着一些较低的发射峰,这是由于空心球具有较大的比表面积,因此在空心球的表面存在较多的辐射中心导致的<sup>[4]</sup>。

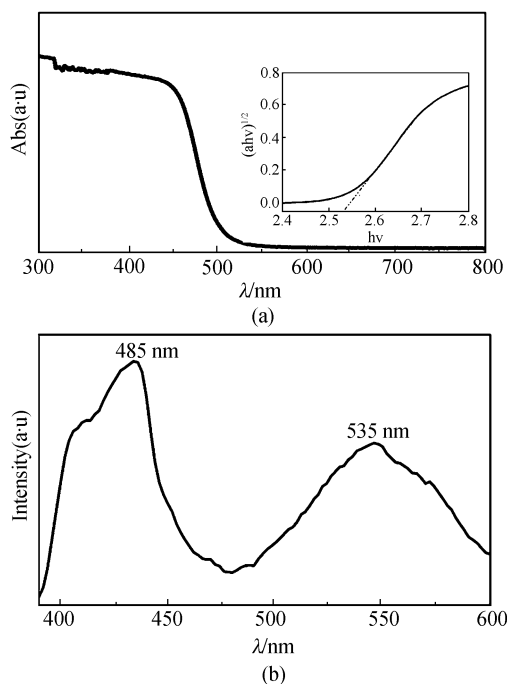


图 4 CdS 空心球的 DRUVS 图(插图为  $(ahv)^{1/2}$  对  $h\nu$  作图得到其线性关系)和 PL 图

光催化过程中罗丹明 B 的吸收光谱随光照时间的变化情况如图 5 所示。在黑暗中放置 0.5 h 之后,罗丹明 B 的吸光度略有降低,这是由 CdS 空心球的吸附作用所致。随着可见光照时间的增加,罗

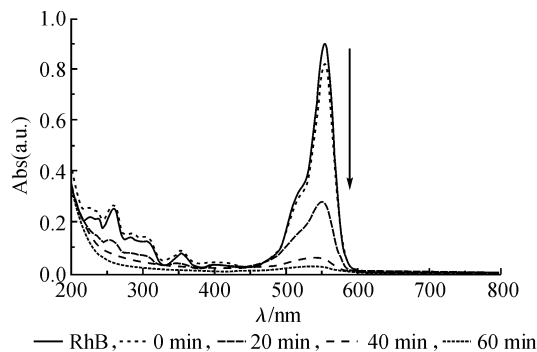


图 5 光催化过程中罗丹明 B 的吸收光谱随光照时间的变化曲线

丹明 B 在 554 nm 处的最大吸收峰迅速降低,说明随着光催化降解的进行溶液中罗丹明 B 的含量迅速降低。当光催化降解 60 min 时,罗丹明 B 的降解率接近 100%,表明制备的 CdS 空心球有优异的可见光光催化性能。

### 3 结 论

以氯化镉、硫脲、柠檬酸钠为原料,  $\text{SiO}_2$  微球为模板,采用超声辅助法制备 CdS 空心球。首先,探索了制备过程中氨水对 CdS 壳层形成的影响,并从机理上解释了氨水的影响原因,确定了合适的氨水用量。用 XRD、SEM、TEM 等测试手段对制备的 CdS 空心球进行了表征,结果显示 CdS 空心球壳层由许多纳米颗粒组成且致密稳定,空心球分散性良好,周围没有游离的颗粒。由于量子尺寸效应使 CdS 空心球的吸收边蓝移至 490 nm 左右且禁带宽度增大为 2.53 eV。光催化降解罗丹明 B 实验结果表明,在可见光下 CdS 空心球表现出良好的光催化性能,当光催化时间延续到 60 min 时,罗丹明 B 的降解率接近 100%。

### 参考文献:

- [1] Esmaili M, Habibi-Yangjeh A. Microwave-assisted preparation of CdS nanoparticles in a halide-free ionic liquid and their photocatalytic activities [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 6(32): 933-938.
- [2] Lin G F, Zheng J W, Xu R. Template-free synthesis of uniform CdS hollow nanospheres and their photocatalytic activities [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(19): 7363-7370.
- [3] Li X P, Gao Y N, Yu L, et al. Template-free synthesis of CdS hollow nanospheres based on an ionic liquid assisted hydrothermal process and their application in photocatalysis [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2010, 183: 1423-1432.
- [4] Dai Z H, Zhang J, Bao J C, et al. Facile synthesis of highquality nanosized CdS hollow spheres and their application in electrogenerated chemiluminescence sensing [J]. J Mater Chem, 2007, 17: 1087-1093.
- [5] Huang Y Y, Sun F Q, Wu T X, et al. Photochemical preparation of CdS hollow microspheres at room temperature and their use in visible-light photocatalysis [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184: 644-648.
- [6] Yu C L, Yu J C, Chan M. Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182: 1061-1069.

- [7] 谢荣国. 光子晶体用结构基元的制备、自组装与性能 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [8] Song X F, Gao L. Fabrication of hollow hybrid microspheres coated with silica/titania via sol-gel process and enhanced photocatalytic activities[J]. J Phys Chem. C, 2007, 111(23): 8180-8187.
- [9] Wu D Z, Ge X W, Zhang Z C, et al. Novel one-step route for synthesizing CdS/Polystyrene nanocomposite hollow spheres[J]. Langmuir, 2004, 20(13): 5192-5195.
- [10] Al-Ani S K J, Al-Hassang I H O, Al-Dahan Z T. The optical-properties and ac conductivity of magnesium phosphateglasses[J]. J Mater Sci, 1995, 30(14): 3720-3729.

## Synthesis and Photocatalytic Activity of CdS Hollow Nanospheres

MENG Hai-li<sup>1</sup>, HU Hai-hua<sup>2</sup>, SHEN Hong-lei<sup>1</sup>, TANG Wei-hua<sup>3</sup>, CUI Can<sup>1\*</sup>

(1. Center for Optoelectronics Materials and Devices, Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. City College, Zhejiang University, Hangzhou 310015, China; 3. State Key Laboratory of Information Photonics & Optical Communication, Beijing University Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

**Abstract:** This thesis uses ultrasound-driven method and adopts SiO<sub>2</sub> microspheres as templates to synthesize CdS hollow spheres. In addition, it investigates the mechanism and the effect of the quantity of ammonia on the formation of CdS shell. Besides, it studies the composition, crystallinity, morphology and optical properties of the CdS hollow spheres by Energy-dispersive X-ray spectra (EDX), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-vis diffuse reflectance spectrum (DRUVS) and photoluminescent spectra (PL). The experimental results show that the CdS hollow spheres are well-crystallized zinc blende when the quantity of ammonia is 3.0 mL, and an ion-ion growth mechanism primarily controls the synthesis of CdS. The final obtained CdS hollow spheres are well dispersed and their shells are dense and stable. The authors don't observe free CdS particles among the hollow spheres. The photodegradation of Rhodamine B under visible-light shows that the CdS hollow spheres have excellent photocatalytic activity.

**Key words:** CdS; hollow spheres; photocatalytic

(责任编辑: 马春晓)