

半导体 CdS 荧光量子点的电离辐射制备及其研究进展

赵媛^{1,2} 宋晓芳^{1,2} 杨金玉^{1,2} 王亚洋^{1,2} 刘东亮² 饶璐² 李月生^{2,3}

¹(武汉科技大学化学与化工学院 武汉 430074)

²(湖北科技学院辐射化学与功能材料湖北省重点实验室 咸宁 437000)

³(咸宁市高新水凝胶敷料产业技术研究院 咸宁 437000)

摘要 半导体 CdS 荧光量子点 (Quantum dots, QDs) 因具有优异的光学和电学特性, 受到广泛关注和深入研究。经过多年的研究与发展, 已经积累了许多成熟的量子点制备方法。在众多的制备方法中, 电离辐射制备法是一种常温常压即可进行, 操作简单, 绿色、安全高效的制备半导体 CdS QDs 的方法。本文综述了近年来 CdS QDs 的两种常见的电离辐射制备方法: γ 射线辐射制备法和电子束辐射制备法, 这将为电离辐射技术制备其他荧光半导体量子点材料提供参考。同时, 总结了 CdS QDs 在光催化、生物医药、太阳能电池和分析检测等领域的应用, 并结合当前 CdS QDs 的研究现状, 对其未来的应用前景和发展方向进行展望。

关键词 半导体, CdS, 量子点, 电离辐射制备, 综述

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.061202

Review on the ionizing irradiation preparation of semiconductor CdS fluorescent quantum dots

ZHAO Yuan^{1,2} SONG Xiaofang^{1,2} YANG Jinyu^{1,2} WANG Yayang^{1,2}

LIU Dongliang² RAO Lu² LI Yuesheng^{2,3}

¹(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

²(Hubei Key Laboratory of Radiation Chemistry and Functional Materials, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437000, China)

³(Xianning High-tech Hydrogel Dressing Industry Technology Research Institute, Xianning 437000, China)

ABSTRACT Semiconductor CdS fluorescent quantum dots (QDs) have been widely studied for their excellent optical and electrical properties. There are many mature preparation methods of CdS QDs have been developed. Among these, the ionizing radiation preparation method is generally easy to implement under normal temperature

基金资助: 国家自然科学基金 (11405050)、湖北省优秀中青年科技创新团队 (T2020022)、湖北科技学院优秀科研团队 (2020TD01、H2019005) 和咸宁市科技研究与开发 (高新类研发重点专项) (2021GXZF021) 资助

第一作者: 赵媛, 女, 1988 年 11 月出生, 2015 年于中国地质大学 (武汉) 获硕士学位, 主要从事辐射化学与功能材料研究, 实验师

通信作者: 李月生, 教授, E-mail: frank78929@163.com

收稿日期: 初稿 2021-07-27; 修回 2021-11-02

Supported by National Natural Science Foundation of China (11405050), Hubei Provincial Colleges and Universities Outstanding Young and Middle-aged Technological Innovation Team Project (T2020022), the Science Development Foundation of Hubei University of Science & Technology (2020TD01, H2019005), and Science and Technology Research and Development of Xianning City (High-tech R&D Key Project) (2021GXZF021)

First author: ZHAO Yuan (female) was born in November 1988, and obtained her master's degree from China University of Geosciences (Wuhan) in 2015, focusing on the research of radiation chemistry and functional materials, experimentalist

Corresponding author: LI Yuesheng, Professor, E-mail: frank78929@163.com

Received 27 July 2021; accepted 02 November 2021

and pressure, it is also safe and effective, and environmentally friendly. The associated ionizing radiation preparation methods for CdS QDs, such as γ -ray radiation preparation and electron beam radiation preparation, are reviewed to provide a reference for the preparation of other fluorescent QDs. The applications of CdS QDs in the fields of photocatalysts, biomedicine, and solar cells, in addition to applications in the field of analysis, are reviewed. In light of the current research status of CdS QDs, the application prospects and development directions of CdS QDs are discussed.

KEYWORDS Semiconductor, CdS, Quantum dots, Ionizing radiation preparation, Review

CLC TL13

半导体纳米材料因其具有优异的光学和电学性能而受到科研工作者的广泛关注和深入研究^[1]。CdS量子点属于II-VI族材料，其能带隙为2.42 eV，是一种典型的半导体无机晶体，CdS量子点的纳米尺寸为2~10 nm。由于其独特的光学和电学特性，在太阳能电池、晶体管、光催化、生物成像、纳米医学、分子病理学、抗菌活性和药

物传递等领域具有广泛的应用前景^[2]。为了有效制备CdS荧光量子点（Quantum dots, QDs），科学家们做了大量的探索，许多成熟的制备方法陆续被科研工作者们发现，如生物法^[3]、溶剂热法^[4]、水热法^[5]、模板法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、微乳液法^[8]、超声合成法^[9-11]等，表1列举了CdS QDs的几种制备方法及其优点和应用领域。

表1 CdS QDs的几种制备方法和应用
Table 1 Several preparation methods and applications of CdS QDS

制备方法 Preparation methods	优点 Advantages	应用领域 Application field	文献 Ref.
生物法 Biogenic method	经济实惠, 高效, 环境友好, 生物相容性好 Affordable, efficient, environment friendly, good biocompatible	细胞成像, 抗菌, 癌细胞治疗等 Cell imaging, antibacterial, cancer cell therapy, etc	[3]
溶剂热法 Solvothermal method	尺寸易调节、光学性能优良、荧光量子产率高 Easy to adjust the size, excellent optical properties, high fluorescence quantum yield	光催化, 分析检测, 太阳能电池等 Photocatalysis, analysis and detection, solar cell, etc	[4]
水热法 Hydrothermal reaction	操作方便、设备简单、条件温和、原料价格低廉、低毒 Easy operation, simple equipment, mild conditions, low raw material price, low toxicity	细胞成像, 肿瘤细胞标记等 Cell imaging, tumor cell marker, etc	[5]
模板法 Template method	灵活性强, 可控制备 Strong flexibility and controllable preparation	太阳能电池、晶体管, 纳米医学等 Solar cells, transistors, nanomedicine, etc	[6]
溶胶-凝胶法 Sol gel method	成本低廉, 制备条件简单, 产物分散性较好 Low cost, simple preparation conditions and good dispersion of the product	光催化, 太阳能电池等 Photocatalysis, solar cells, etc	[7]
微乳液法 Micro-emulsion method	产物尺寸的可控调节, 较高的产率 Controllable adjustment of product size, higher yield	分析检测等 Analysis and detection, etc	[8]
超声合成法 Ultrasonic synthesis	条件温和, 低温, 简单易操作 Mild conditions, low temperature, simple and easy to operate	光催化, 荧光成像等 Photocatalysis, fluorescence imaging, etc	[9~ 11]

在上述制备方法中，溶剂热法和水热法是制备CdS QDs最常用的方法，近几年发展起来的电离辐射制备方法由于其能量利用率高、可利用的能区宽、电子流聚束性能好、操作简单、使用安全、无环境污染等优势，广泛应用于制备高分子材料、纳米晶金属、合金、金属氧化物、复合材

料和金属硫化物^[12-13]。电离辐射法（电子束（EB）或 γ 射线辐射）是在室温条件下制备半导体CdS QDs的一种重要方法，具有无化学污染、低毒、快速易行等优势^[14-15]。本文拟对CdS QDs的电离辐射制备方法及其应用进行综述。

1 CdS 荧光量子点的电离辐射制备

1.1 γ 射线辐射制备

γ 射线辐射法作为一种新兴的合成方法已经广泛应用于制备纳米晶金属、合金、金属氧化物、复合材料和金属硫化物^[16]。半导体量子点作为一种具有重要研究价值的纳米材料,其制备方法已趋向多样化、成熟化。制备半导体量子点最重要的就是可控调节的尺寸以及较窄的粒径分布,经过科研工作者多年的完善和改进,基本能满足功能材料的需求。制备半导体 CdS QDs 最重要的一点就是如何选择合适的硫源,早期制备纳米级的 CdS 通常选 H_2S 、 Na_2S 、 P_2S_5 和硫代乙酰胺 (TAA) 等为硫源,但是非均相制备不可避免存在颗粒不均匀现象,同时,难以控制的硫源分解速率也为制备带来了局限性。基于此, Yin 等^[16] 提出了一种室温下制备 CdS 纳米颗粒的新方法,该方法利用 $Na_2S_2O_3$ 为硫源, $Na_2S_2O_3$ 在 ^{60}Co γ 射线源的辐照下均匀地释放 S^{2-} , 与溶液中的 Cd^{2+} 发生反应形成 CdS 纳米颗粒。为防止制备的小尺寸 CdS 纳米颗粒发生团聚现象,在反应溶剂中加入了表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS), 为了提高 CdS 纳米颗粒的产率,使用了异丙醇作为自由基清除剂。这为辐射法原位制备水相 CdS 纳米颗粒提供了重要的思路。

研究发现, γ 射线的吸收剂量与 CdS 纳米颗粒的尺寸存在重要关联^[17]。基于此, Ni 等^[18] 在前人制备方法的基础上经过探索和创新,以 CS_2 为硫源,乙醇为溶剂,室温条件下采用 ^{60}Co γ 射线辐射制备了平均粒径为 2.3 nm 的 CdS 纳米粒子,其可能的形成机制为 CS_2 在辐照后产生 S^{2-} , 在乙醇溶剂中加入 Cd^{2+} 后, S^{2-} 与 Cd^{2+} 离子快速结合形成 CdS。紧接着该课题组利用 γ 射线辐照的方法相继完成了以下工作:模板法成功制备了 CdS 纳米棒^[19],微乳液法制备了稳定的介孔晶体 CdS 半导体纳米粒子^[20],以羟乙基纤维素 (HEC) 为模板,利用反相微乳液法制备了 CdS 纳米晶^[21]。这些制备方法为后期制备同类型纳米粒子提供了研究思路,具有重要的科研价值。

利用接枝膜诱导技术可形成不同形貌特征的 CdS,且接枝率越大, CdS 在膜表面分布越密集^[22]。Pan 等^[23] 将溶胶-凝胶法与 γ 射线辐射相结合,成功制备了 CdS/SiO₂ 纳米复合材料,二氧化

硅基体不仅有助于提高颗粒的分散性和稳定性,而且影响分散的 CdS 颗粒的晶体结构和带隙。在光学测量中,这些粒子会出现显著的量子限制效应。研究还发现,将 CdS 嵌入到硅基体中大大提高了颗粒的带边发射响应。

Raju 等^[24] 研究了 pH 对 CdTe@CdS 核壳结构的影响,并利用模板法与 γ 射线辐射相结合的方法,制备了大量不同形貌的 CdS 纳米粒子^[25]。最典型的的就是利用 γ 射线在蚕丝纤维表面成功合成了 CdS QDs^[26]。

1.2 电子束辐射制备

电子束辐射聚束性能好,产生的电子束相对来说比较集中,可以产生更高的剂量率。同时,电子束辐照设备操作简便,使用更为安全可靠。Chen 等^[27] 采用电子束辐射法在水溶液中制备了纳米 CdS,并研究了聚乙烯醇 (PVA) 浓度对 CdS 纳米粒子粒径的影响;2007 年 Pattabi^[28] 探究了电子束辐射对 PVA-PVP/CdS 复合材料光学性能的影响;Li 团队^[29] 采用电子束原位辐射技术,合成了水溶性 TGA-CdS 量子点和 MPA-CdS 量子点。动态光散射表征显示所制备的 CdS QDs 粒径在 4~8 nm,这种水溶性量子点的发射波长可通过不同辐射吸收剂量和不同硫源比进行有效调控。

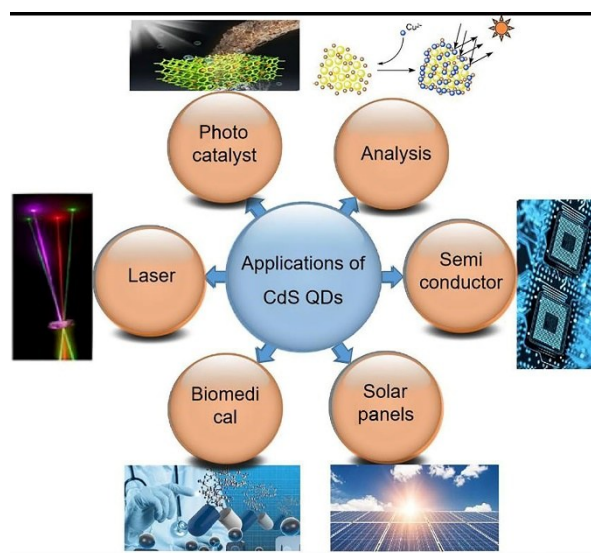


图1 CdS QDs 的应用

Fig. 1 Diverse applications of CdS QDs

Yoo 等^[30] 研究了一种简单的一步合成 CdS 纳米晶 (CdSNCs) 的方法,在不使用任何硫前驱体或稳定剂的情况下,用 10 MeV 电子束辐照 $CdCl_2$ 的巯基丙酸水溶液,该法通过固定巯基丙酸

(MPA)的浓度,改变CdCl₂的浓度来改变CdSNCs的形貌和光学性能。研究发现,过量的Cd²⁺对纳米颗粒的生长中起着非常重要的作用。科学研究就是一个不断深入的过程,Ha等^[31]在探讨上述合成方法的作用机制时,发现电子束辐射制备量子点的过程中,过量的MPA会导致表面钝化,这说明了巯基丙酸和CdCl₂的浓度在电子束辐射制备目标产物时都具有重要的作用,不局限于单一因素的影响。

单一CdS纳米颗粒的性能显然不能满足部分特殊功能材料的性能需求,掺杂这一方法能够较好地解决这一问题。为提升CdS纳米颗粒的性能,一般采取特定基团的表面功能化修饰。Bogle^[32]分别使用辐射法和化学法制备了纳米CdS,通过对比电子束辐射、 γ 射线辐射和化学制备方法,发现电子束辐射制备法具有明显的性能优势,该团队后期借助电子束辐射的方法成功制备了钴掺杂的CdS纳米杂化体系,并研究了杂化体系的磁性^[33],这一研究具有重要意义。Zhang等^[34]通过电子束辐射法成功制备了CdS纳米颗粒,并将其负载在多壁碳纳米管(MWCNTs)表面,这是一种简单而有效的负载方式,同时也为其他纳米材料的负载提供了研究思路。

前期的研究多数集中于利用电子束辐射的方法制备单一CdS纳米颗粒,或对其进行掺杂和修饰。通过科研工作者的不断探索,发现电子束辐射法可实现纳米材料的转移和自组装。Huis^[35]研究发现,负载Au的CdS纳米棒在高能电子束辐射下,由于化学和形态的同时演变,可使Au/CdS在短时间内迅速地演化为具有核壳结构的AuS/Cd纳米材料。研究证实,该转变是由纳米材料对电子束辐射的敏感性引起的,从而导致纳米构型与热处理后得到的结构会有所差异,这种对纳米晶体的物理处理,可以作为一种获取新型纳米晶体异质结构的重要方法。

2 CdS荧光量子点的应用

半导体CdS荧光量子点通常具有宽且强的吸收峰、窄而对称的发射峰、较低的光散射和较强的稳定性。基于以上优势,荧光半导体量子点主要用于光催化、生物医药、太阳能电池、生物体内成像、生物膜抑制及环境污染物分析检测等领域^[36],图1列举了半导体CdS荧光量子点的几种重要应用。

2.1 光催化领域

半导体光催化技术是治理环境污染和缓解能源短缺最有发展前景的一种技术。CdS基半导体光催化剂以其强的可见光吸收能力、适宜的能带能级和优良的电荷输运性能而受到广泛研究,具有重要的应用价值:将太阳能转化为有价值的化学燃料,如清洁的H₂和可再生的碳氢燃料^[37];通过光催化降解去除各种有害化学污染物,用于环境净化^[38]。

利用电离辐射技术可控制备纳米光催化材料具有重要的研究价值。Li等^[39]在室温下利用原位电子束辐射成功制备了TGA-CdS QDs/g-C₃N₄纳米杂化物。制备该纳米杂化体系的最优条件为:总剂量为10 kGy, pH=9。此时TGA-CdS最大吸收波长为404 nm,平均粒径为3.51 nm。该纳米复合材料在20 min内对甲基橙的降解去除率达到94.7%。研究发现,将TGA-CdS量子点引入到g-C₃N₄表面后,光生电子-空穴对的复合明显减少,光催化活性和光稳定性也得到提高。

2016年,Liu等^[40]以硫代硫酸钠为硫源,三乙醇胺和甘油分别作为胶体稳定剂和自由基清除剂,利用⁶⁰Co γ 射线辐射法一步合成CdS/RGO;该方法具有高效、可扩展、绿色、可控等优点,在锂离子电池、太阳能电池和光催化等领域具有潜在的应用前景。Zhai团队^[41]在上述合成方法上进行了优化,使用 γ 射线辐射法一步制备CdS/RGO纳米复合材料,并用于可见光驱动光催化降解有机污染物罗丹明B。制备纳米复合材料的辐射吸收剂量为300 kGy,当CdS负载量为83.4%时,该复合材料在可见光驱动下对有机染料罗丹明B的降解率达到93%。这种环境友好的一步制备法为制备其他半导体材料与RGO复合提供了思路。

氢是一种环保和高能量的物质,同时是一种极具发展前景的绿色能源,可替代化石燃料。光催化产氢是近几年研究的热点,为提高光催化剂在可见光下的产氢效率,科学家们倾注了大量的心血。Tai等^[42]利用 γ 射线辐射制备了CdS/Pt/MIL-125纳米复合材料,Pt纳米粒子和CdS纳米粒子分别分散在MIL-125的内部和表面,为之提供更多的活性位点,大大促进了光生载体的有效空间分离,提高了可见光催化活性。在可见光照射下CdS/Pt/MIL-125纳米复合材料的产氢速率可达6 783.5 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。这项研究为新型复合光催化

剂的制备提供了新的途径。

2020年, Devarayapalli等^[43]利用微波辐射合成了CdS QD/MoO₃-OV/g-C₃N₄异质结全光谱响应纳米光催化材料,并应用于太阳能光驱动的H₂O裂解制氢。该纳米结构具备良好的光催化性能,产氢率高达294.32 μmol/(g·h)。氢生成速率的提高主要归因于纳米异质结丰富的活性位点、强大的可见光捕获能力和有效的电荷复合速率,这种新的纳米异质结构设计方法可为后期开发和制备新型的、廉价的太阳能驱动光催化材料提供了思路。

2.2 生物医药领域

量子点在生物医药领域也有着广泛的应用,目前已在生物标记和生物成像、细胞毒理以及在癌细胞治疗方面有着深入的研究^[44]。Li团队^[45]利用电子束原位辐射技术制备了两种水溶性CdS量子点(TGA-CdS QDs和MPA-CdS QDs),并探究了其对小鼠胚胎成骨细胞前体MC3T3-E1细胞的细胞毒性,研究发现,短配体、小尺寸的MPA-CdS QDs对MC3T3-E1细胞具有更高的细胞毒性。推测其可能机制是表面配体与水合粒径大小的协同效应,导致细胞膜的完整性以及与细胞活力密切相关的细胞器被破坏(图2)。

Shivaji等^[3]发现低维(小于10 nm)的半导体量子点在生物医学诊断和治疗方面有着潜在的应用价值。该研究采用绿色合成法制备了粒径为25 nm的CdS量子点,实验结果表明,CdS量子点能有效抑制细菌生长,并对A549癌细胞表现出细胞毒性。为进一步探究CdS量子点在A549细胞的生物成像和细胞毒性效应中的作用,他们运用免疫荧光和流式细胞术进行分析,流式细胞仪分析发现,CdS QDs在细胞周期S期抑制了A549细胞的生长。为进一步提高量子点的生物相容性,降低其毒性,科学家利用γ射线辐射法制备了蚕丝蛋

白包覆的硒化镉量子点,并探究了其在活体细胞中的生物相容性和细胞毒性,该复合物在肿瘤成像和治疗方面具有潜在的应用价值^[46]。

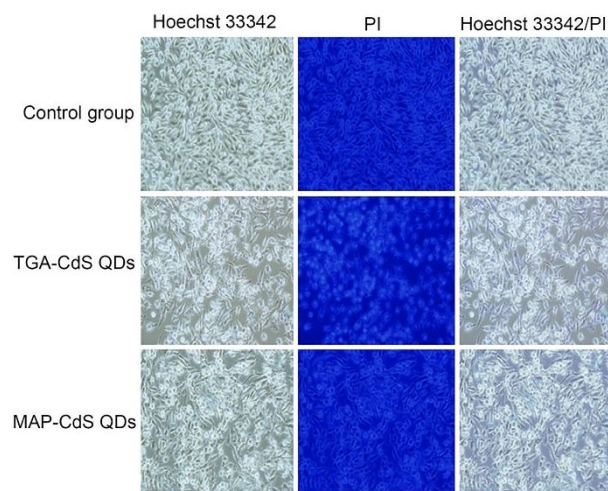


图2 Hoechst33342/PI染色法检测细胞凋亡情况^[46]
Fig.2 Apoptosis was detected by Hoechst33342/PI staining^[46]

2.3 太阳能电池领域

太阳能是一种取之不尽、用之不竭的环境友好型能源。至今,科学家们探索了许多将太阳能转化为电能的技术,其中,研究最多的是太阳能电池,因为太阳能电池能通过光电效应将阳光直接转化为电能。半导体CdS QDs具有良好的光学特性和高吸收系数,使其在太阳能电池领域得到了广泛的应用^[47-48],半导体量子点太阳能电池(QDSCs)可以说是最有研究前景的纳米结构太阳能电池之一。如何提高QDSCs的工作效率一直是科学家们探索的重点内容,为提高QDSCs的工作效率,Farahani等^[49]研究了氟化镁(MgF₂)增透层在量子点敏化QDSCs中的作用,该团队采用热蒸发法制备了20 nm的MgF₂纳米颗粒,并在氟掺杂氧化锡的(FTO)衬底的正面形成了一层薄层,并将这种衬底应用于CdS QDSCs中(图3)。

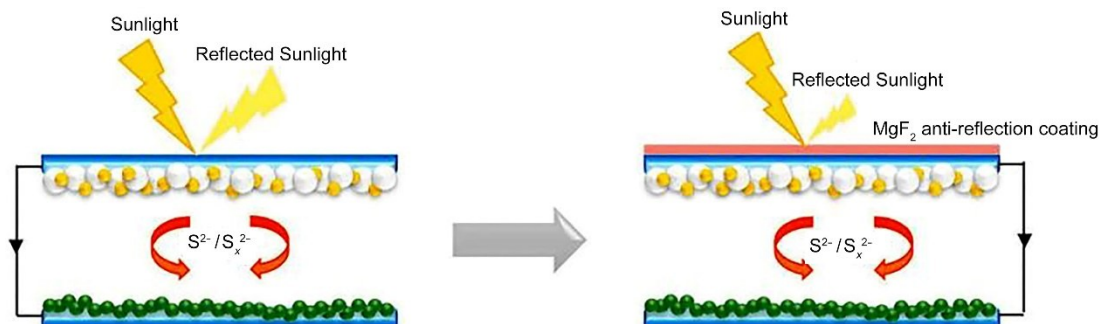


图3 抗反射层在量子点敏化太阳能电池中的应用原理图^[49]
Fig.3 Schematic of application of the anti-reflection layer in the quantum dot sensitized solar cell^[49]

与没有MgF₂增透层的材料相比, 最大功率转换效率提高了约47%, 原因是由于增透层的存在会大大减少太阳能电池表面反射的入射光。

2.4 分析检测领域

CdS QDs因具有特殊的光物理特性, 如强的荧光发射波长和耐光漂白等优势, 使其在荧光成像领域得到广泛应用。量子点荧光传感器具有直观可见、易于监测、高选择性和抗干扰能力强等优点, 是近年来的研究热点, 已经实现了从离子、分子到蛋白质、核酸的有效检测^[50]。特别是在水质检测中, CdS QDs基复合荧光探针能够实现对各种重金属离子荧光变化的灵敏响应^[51]。Zhou等^[52]设计了一种新颖的荧光探针检测模式实现对水环境中Cd²⁺的快速分析检测, Cd²⁺的加入使ZnSe QDs迅速转化为具有核-壳结构的ZnSe/CdS纳米复合体系, 可实现比率荧光检测。该探针具有较好的选择性和抗干扰能力, 检测机制基于重金属离子引起的量子点能带能量的变化, 为其他重金属离子的选择性灵敏检测提供了研究思路。

3 总结与展望

目前, 半导体CdS荧光量子点制备方法多样化, 出于对制备条件、环境因素的考虑, 通常来说, 绿色、简便的方法比传统方法更受欢迎。传统的CdS QDs制备工艺需要大量的资源、时间、精密的仪器和潜在的危险化学品。综合目前的研究发现: (1) CdS QDs电离辐射制备法以 γ 射线辐射制备为主, 后期的制备方法多数基于在前期基础上的改进、调整和优化; (2) 电子束辐射法制备CdS QDs, 由于受到设备因素的制约, 应用起来并不是特别广泛; (3) 电离辐射法制备的CdS QDs目前主要应用于光催化领域, 如光催化降解有机染料和光催化制氢等, 而在生物医药、分析检测以及太阳能电池等方面的应用则鲜见报道。

电离辐射制备法在后期的发展中将主要集中在多维纳米材料的一步法制备上, 通过掺杂和修饰克服单一量子点的缺陷, 提高材料的性能, 使其应用更为广泛。另外, 随着电离辐照技术研究的不断深入, 探索和优化制备纳米材料的技术将不断的发展, 相信会有更多的纳米材料制备出来并应用于人类的生活环境中。

参考文献

- 1 Reshma V G, Mohanan P V. Quantum dots: applications and safety consequences[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, **205**: 287-298. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.015.
- 2 Liu J, Hu R, Liu J W, *et al.* Cytotoxicity assessment of functionalized CdSe, CdTe and InP quantum dots in two human cancer cell models[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, **57**: 222-231. DOI: 10.1016/j.msec.2015.07.044.
- 3 Shivaji K, Mani S, Ponmurugan P, *et al.* Green-synthesis-derived CdS quantum dots using tea leaf extract: antimicrobial, bioimaging, and therapeutic applications in lung cancer cells[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, **1**(4): 1683-1693. DOI: 10.1021/acsanm.8b00147.
- 4 Li Y, Huang F Z, Zhang Q M, *et al.* Solvothermal synthesis of nanocrystalline cadmium sulfide[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**(23): 5933-5937. DOI: 10.1023/A: 1026714004563.
- 5 Cao Y L, Hu P F, Jia D Z. Phase-and shape-controlled hydrothermal synthesis of CdS nanoparticles, and oriented attachment growth of its hierarchical architectures[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **265**: 771-777. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.107.
- 6 Tian Y, Li L, Hao Y T, *et al.* CdS@3DOM TiO₂-ZrO₂ composites with high efficiency photocatalytic properties prepared by template method combined with *in situ* self-assembly technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(50): 27363-27378. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.201.
- 7 Hullavarad N V, Hullavarad S S. Synthesis and characterization of monodispersed CdS nanoparticles in SiO₂ fibers by Sol-gel method[J]. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2007, **5**(4): 156-163. DOI: 10.1016/j.photonics.2007.03.001.
- 8 Choubey S K, Tiwary K P. Structural, morphological and optical investigation of CdS nanoparticles synthesized by microwave assisted method[J]. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, 2016, **11**(1): 33-37.
- 9 Ghows N, Entezari M H. A novel method for the synthesis of CdS nanoparticles without surfactant[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, **18**(1): 269-275. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.06.008.
- 10 Lin Y C, Tsai D C, Chang Z C, *et al.* Ultrasonic chemical synthesis of CdS-reduced graphene oxide nanocomposites with an enhanced visible light photoactivity[J]. *Applied Surface Science*, 2018, **440**:

- 1227-1234. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.305.
- 11 Wang C L, Zhang H, Zhang J H, *et al.* Application of ultrasonic irradiation in aqueous synthesis of highly fluorescent CdTe/CdS core-shell nanocrystals[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, **111**(6): 2465-2469. DOI: 10.1021/jp066601f.
- 12 Zhao Y, Yang J Y, Li T T, *et al.* Controlled preparation of a MCC-g-AM/EDA/PA loaded Fe(III) adsorbent by the pre-radiation grafting method and its application for the adsorption removal of phosphate[J]. RSC Advances, 2021, **11**(11): 6173-6181. DOI: 10.1039/d0ra09389k.
- 13 Li Y S, Qin J T, Bao H X, *et al.* Controlled tuning of LCST based on poly (N-isopropylacrylamide)/Hydroxypropyl cellulose temperature-sensitive hydrogel by electron beam pre-radiation method[J]. Journal of Polymer Research, 2017, **25**(1): 1-12. DOI: 10.1007/s10965-017-1398-x.
- 14 Song X F, Qin J T, Li T T, *et al.* Efficient construction and enriched selective adsorption-photocatalytic activity of PVA/PANI/TiO₂ recyclable hydrogel by electron beam radiation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, **137**(13): 48516. DOI: 10.1002/app.48516.
- 15 Liu G, Li T T, Song X F, *et al.* Thermally driven characteristic and highly photocatalytic activity based on N-isopropyl acrylamide/high-substituted hydroxypropyl cellulose/g-C₃N₄ hydrogel by electron beam pre-radiation method[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020: 0892705720944214. DOI: 10.1177/0892705720944214.
- 16 Yin Y D, Xu X L, Zhang Z C. Synthesis of cadmium sulfide nanoparticles *in situ* using γ -radiation[J]. Chemical Communications, 1998(16): 1641-1642. DOI: 10.1039/a802910e.
- 17 Mostafavi M, Liu Y P, Pernot P, *et al.* Dose rate effect on size of CdS clusters induced by irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, **59**(1): 49-59. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00521-6.
- 18 Ni Y H, Ge X W, Liu H R, *et al.* γ -Irradiation preparation of CdS nano-particles and their formation mechanism in non-water system[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, **61**(1): 61-64. DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00376-5.
- 19 Ge X W, Ni Y H, Zhang Z C. A novel route to prepare cadmium sulfide nano-rods[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, **64**(3): 223-227. DOI: 10.1016/S0969-806X(01)00494-7.
- 20 Chen J, Wang X B, Zhang Z C. *In situ* fabrication of mesoporous CdS nanoparticles in microemulsion by gamma ray irradiation[J]. Materials Letters, 2008, **62**(4/5): 787-790. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.06.061.
- 21 Liu W J, He W D, Zhang Z C, *et al.* Fabrication of CdS nanorods in inverse microemulsion using HEC as a template by a convenient γ -irradiation technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, **290**(2): 592-596. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.12.097.
- 22 陈爽, 侯铮迟, 张凤英. 接枝丙烯酸聚乙烯表面诱导生成硫化镉及其形貌研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2007, **25**(1): 47-50. DOI: 10.3969/j. issn. 1000-3436.2007.01.011.
CHEN Shuang, HOU Zhengchi, ZHANG Fengying. Cadmium sulfide formation on acrylic acid-grafted polyethylene and the morphology affected by the grafting [J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2007, **25**(1): 47-50. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2007.01.011.
- 23 Pan A L, Ma J G, Yan X Z, *et al.* The formation of CdS nanocrystals in silica gels by gamma-irradiation and their optical properties[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, **16**(18): 3229-3238. DOI: 10.1088/0953-8984/16/18/023.
- 24 Raju S P, Hareesh K, Pai S C, *et al.* Preparation of fluorescent CdTe@CdS core@shell quantum dots using chemical free gamma irradiation method[J]. Journal of Luminescence, 2017, **192**: 17-24. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.06.019.
- 25 Zhao B, Wang Y L, Zhang H J, *et al.* Synthesis of CdS nanorods in soft template under gamma-irradiation[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, **9**(2): 1312-1315. DOI: 10.1166/jnn.2009.c145.
- 26 Chang S Q, Kang B, Dai Y D, *et al.* A novel route to synthesize CdS quantum dots on the surface of silk fibers via γ -radiation[J]. Materials Letters, 2008, **62**(19): 3447-3449. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.02.074.
- 27 陈永康, 周瑞敏, 张雪平, 等. 电子束辐照制备的纳米硫化镉研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2006, **24**(3): 151-154. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2006.03.006.
CHEN Yongkang, ZHOU Ruimin, ZHANG Xueping, *et al.* Size and size distribution of CdS nano-particles synthesized by EB irradiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2006, **24**(3): 151-154. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2006.03.006.
- 28 Pattabi M, Amma B S, Manzoor K, *et al.* Effect of 8 MeV

- electron irradiation on the optical properties of PVP capped CdS nanoparticles in PVA matrix[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, **91**(15/16): 1403-1407. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.04.015.
- 29 李月生, 韩炎, 刘义, 等. 一种不同发射波长的水溶性CdS量子点原位可控辐射合成方法: CN201710093613.8.[P]. 2018-07-17.
LI Yuesheng, HAN Yan, LIU Yi, *et al.* A method for in-situ controlled radiation synthesis of water-soluble CdS quantum dots with different emission wavelengths: CN201710093613.8.[P]. 2018-07-17.
 - 30 Yoo D S, Ha S Y, Kim I G, *et al.* Synthesis of CdS nanocrystals by electron beam irradiation of a Cd²⁺-mercaptopropionic acid aqueous solution[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2011, **269**(12): 1350-1354. DOI: 10.1016/j.nimb.2011.03.015.
 - 31 Ha S Y, Kim H J, Lim C. Surface passivation effect of synthetic CdS quantum dots by using 10 MeV electron beam irradiation of a Cd²⁺-mercaptopropionic acid aqueous solution[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, **9**(1): 141-147. DOI: 10.1134/s1990793115010042.
 - 32 Bogle K A, Dhole S D, Bhoraskar V N. Synthesis of CdS nanoparticles by electron irradiation technique[J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2004, **159**(3): 157-162. DOI: 10.1080/10420150410001670260.
 - 33 Bogle K A, Ghosh S, Dhole S D, *et al.* Co: CdS diluted magnetic semiconductor nanoparticles: radiation synthesis, dopant-defect complex formation, and unexpected magnetism[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(2): 440-446. DOI: 10.1021/cm702118w.
 - 34 Zhang H J, Wan X J, Guo H J, *et al.* Coating multi-walled carbon nanotubes with CdS nanoparticles through electron beam irradiation[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, **9**(3): 2088-2091. DOI: 10.1166/jnn.2009.425.
 - 35 van Huis M A, Figuerola A, Fang C M, *et al.* Chemical transformation of Au-tipped CdS nanorods into AuS/Cd core/shell particles by electron beam irradiation[J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(11): 4555-4561. DOI: 10.1021/nl2030823.
 - 36 Dabhane H, Ghotekar S, Tambade P, *et al.* A review on environmentally benevolent synthesis of CdS nanoparticle and their applications[J]. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2021, **3**: 209-219. DOI: 10.1016/j.enceco.2021.06.002.
 - 37 Yang K H, Yang Z Z, Zhang C, *et al.* Recent advances in CdS-based photocatalysts for CO₂ photocatalytic conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **418**: 129344. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129344.
 - 38 Li Y S, Qin J T, Han Y, *et al.* Controlled preparation and highly photocatalytic activity of portable MCC-g-GMA@TiO₂ photocatalyst by pre-radiation grafting-embedding method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **218**: 101-110. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.083.
 - 39 Song X F, Wang W, Yang J Y, *et al.* Novel *in situ* radiation construction of thioglycolic acid capped CdS quantum dots functionalized g-C₃N₄ nanohybrids with superior photocatalytic activity under visible light[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, **165**: 108449. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108449.
 - 40 Liu X Q, Zeng G, Jiang S B. One-step synthesis of CdS-reduced graphene oxide composites based on high-energy radiation technique[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, **119**: 24-28. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.09.007.
 - 41 Fu X Y, Zhang Y W, Cao P F, *et al.* Radiation synthesis of CdS/reduced graphene oxide nanocomposites for visible-light-driven photocatalytic degradation of organic contaminant[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, **123**: 79-86. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.02.016.
 - 42 Tai C, Liu H R, Hu Y. Fabrication of CdS/Pt/MIL-125 with effective spatial separation for improved visible-light catalytic H₂ evolution using γ -ray irradiation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**(49): 18196-18205. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06598.
 - 43 Devarayapalli K C, Lee K, Nam N D, *et al.* Microwave synthesized nano-photosensitizer of CdS QD/MoO₃-OV/g-C₃N₄ heterojunction catalyst for hydrogen evolution under full-spectrum light[J]. *Ceramics International*, 2020, **46**(18): 28467-28480. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.004.
 - 44 Frasco M F, Chaniotakis N. Bioconjugated quantum dots as fluorescent probes for bioanalytical applications[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, **396**(1): 229-240. DOI: 10.1007/s00216-009-3033-0.
 - 45 李婷婷. 光敏纳米粒子/聚合物基复合制剂的辐射构建及其生物效应[D]. 咸宁: 湖北科技学院, 2021.
LI Tingting. Radiation construction of photosensitive nanoparticles/polymer matrix composites and their

- biological effects[D]. Xianning: Hubei University of Science and Technology, 2021.
- 46 Chang S Q, Dai Y D, Kang B, *et al.* Gamma-radiation synthesis of silk fibroin coated CdSe quantum dots and their biocompatibility and photostability in living cells[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, **9** (10): 5693-5700. DOI: 10.1166/jnn.2009.1226.
- 47 Ganguly A, Nath S S. Mn-doped CdS quantum dots as sensitizers in solar cells[J]. Materials Science and Engineering: B, 2020, **255**: 114532. DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114532.
- 48 Huang P, Xu S J, Zhang M, *et al.* Carbon quantum dots improving photovoltaic performance of CdS quantum dot-sensitized solar cells[J]. Optical Materials, 2020, **110**: 110535. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110535.
- 49 Farahani F A, Poro A, Rezaee M, *et al.* Enhancement in power conversion efficiency of CdS quantum dot sensitized solar cells through a decrease in light reflection [J]. Optical Materials, 2020, **108**: 110248. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110248.
- 50 Esteve-Turrillas F A, Abad-Fuentes A. Applications of quantum dots as probes in immunosensing of small-sized analytes[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013, **41**: 12-29. DOI: 10.1016/j.bios.2012.09.025.
- 51 Algar W R, Massey M, Krull U J. The application of quantum dots, gold nanoparticles and molecular switches to optical nucleic-acid diagnostics[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2009, **28**(3): 292-306. DOI: 10.1016/j.trac.2008.11.012.
- 52 Zhou Z Q, Liao Y P, Yang J, *et al.* Rapid ratiometric detection of Cd²⁺ based on the formation of ZnSe/CdS quantum dots[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, **228**: 117795. DOI: 10.1016/j.saa.2019.117795.