

• 研究简报 •

不同形貌/晶型 CdSe 纳米材料的简易合成

刘 勇^{a,b} 徐 耀^a 李军平^{a,b} 章 斌^a 吴 东^{*a} 孙予罕^a

(^a中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

(^b中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 以乙二胺(en)为溶剂, 通过调控反应物中镉源与硒源的摩尔比得到了不同形貌与晶型的 CdSe 纳米材料, 达到了同时调控形貌与晶型的目的. 当反应物中镉源与硒源摩尔比为 1:1 时, 得到的产物为 en 体系常见的六方相棒状 CdSe 纳米晶体; 当反应物中镉源与硒源摩尔比为 1:2 时, 得到的产物为立方相 CdSe 纳米颗粒. 进一步研究结果表明, 反应体系中 Se^{2-} 离子生成的多少及速度是影响反应进程得到不同产物的关键.

关键词 硒化镉; 纳米材料; 乙二胺

Facile Synthesis of CdSe Nanomaterials with Tunable Morphologies and Structures

LIU, Yong^{a,b} XU, Yao^a LI, Jun-Ping^{a,b} ZHANG, Bin^a WU, Dong^{*a} SUN, Yu-Han^a

(^a State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(^b Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract By simply changing the reactant compositions, CdSe nanomaterials with tunable morphologies and structures were synthesized through a solvothermal route using ethylenediamine as solvent. It was found that the amount and gaining rate of Se^{2-} ions determined the morphology and structure of the final product.

Keywords CdSe; nanomaterial; ethylenediamine

自上世纪九十年代以来, CdSe 纳米材料作为一种典型的 II~VI 族纳米半导体, 正因其独特的光电特性及其在生物探针、燃料电池、非线性光学等领域的应用前景引起材料学家越来越多的关注^[1~3]. 对于纳米尺度的材料来说, 由于其各种性质均与其形貌及结构息息相关^[4], 因此如何制备特殊形貌/结构的 CdSe 纳米材料一直是材料领域研究的一大热点. 迄今为止, 关于零维量子点、一维纳米棒、二维纳米片、薄膜、三维纳米颗粒及核壳结构等特殊形貌/结构的 CdSe 纳米材料的制备方法已有较多报道, 所采用的方法也多种多样, 如气相沉积法、电解法、溶剂热法、水热法等^[5~13]. 但值得注意的是, 这些制备方法大多只能得到单一形貌/晶型的产物, 而关于 CdSe 纳米材料形貌/晶型调控的报道相对较少; 如

Peng 等^[4,15]报道了 300 °C 下以甲基镉为前驱体在三辛基氧化磷溶剂中制备 CdSe 纳米棒及不同形貌的 CdSe 颗粒; Peng 等^[16]在水体系中通过分别加入 EDTA 和氨水得到了不同形貌/晶型的 CdSe 纳米材料.

本文在较低温度下(140 °C)通过简单调控反应物中镉与硒的摩尔比, 分别制备了六方相棒状 CdSe 纳米晶体与立方相 CdSe 纳米颗粒, 达到了同时调控其形貌与晶型的目的.

1 实验

1.1 试剂

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Se 粉, 乙二胺(en), 无

* E-mail: wudong@sxicc.ac.cn

Received October 29, 2004; revised May 8, 2005; accepted July 21, 2005.

国家自然科学基金(No. 20133040)资助项目.

水乙醇均为分析纯试剂,且未经任何后处理,实验用水为去离子水.

1.2 实验步骤

六方棒状 CdSe 纳米晶体的制备:将 3.08 g (0.01 mol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入容量为 250 mL,盛有 50 mL en 的烧杯,磁力搅拌 5 min,得到一澄清溶液.将溶液移入 100 mL 容量聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,加入 0.7896 g (0.01 mol) Se 粉和 20 mL 的 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 140 °C 下反应 10 h.将所得深褐色沉淀抽滤,依次用无水乙醇和去离子水洗涤后在 60 °C 下干燥 5 h.

立方 CdSe 纳米颗粒的制备:与上述六方棒状 CdSe 纳米晶体的制备方法、反应条件完全相同,仅仅将 Se 粉的加入量变为 1.5792 g (0.02 mol).

1.3 表征

结构表征在 Rigaku D/max-rA (Cu $K\alpha$, $\lambda=0.1542$ nm)型 XRD X 射线粉末衍射仪(XRD)上进行,形貌表征在 Hitachi H-600-2 (加速电压 100 kV)型透射电子显微镜(TEM)上进行.

2 结果与讨论

图 1 为两种不同晶型 CdSe 样品的 XRD 图.由图 1(a)可知,当反应物中 Cd:Se 摩尔比为 1:1 时得到的产物为六方晶系 CdSe(纤锌矿结构),晶格常数为 $a=0.4299$ nm, $c=0.701$ nm (JSPDS 8-461);由图 1(b)可知,当 Cd:Se 摩尔比为 1:2 时,得到的产物为立方晶系 CdSe(闪锌矿结构),晶格常数 $a=0.6077$ nm (JSPDS 19-191).图 1(a)和(b)中均未有其它物质的衍射峰出现,说明在此体系中仅仅通过调控反应物的比例,就可以得到不同晶型的 CdSe 产物.

图 2 给出了这两种不同晶型 CdSe 的电子显微镜照片.从图 2(a)可以看出, Cd:Se 摩尔比为 1:1 时得到的六方相 CdSe 产物由一维的纳米棒构成,棒的长度约为 100 nm,直径约为 15~20 nm.从图 2(b)可以看出, Cd:Se 摩尔比为 1:2 时得到的立方相 CdSe 产物由具有近似规则外形的纳米颗粒组成,粒径约为 100 nm.

众所周知,六方相为 CdSe 的高温稳定相,在溶剂热反应条件下一般只能得到低温稳定的立方 CdSe 产物^[17-19]. Qian 和 Li 等^[20-22]曾以 en 为模板剂制备包括 CdSe 在内的一维 II~VI 族纳米半导体材料,并提出了 SCMT (solvent coordination molecular template)机理,即 en 对最终产物的形貌及高温稳定的六方相产物的形成均起着决定性的作用:反应过程中,在较低温度下 en 分子插层在六方相层状 CdSe 结构中间,生成一结构式为 $\text{CdSe} \cdot 0.5\text{en}$ 的片状前驱体;温度升高后 en 分子

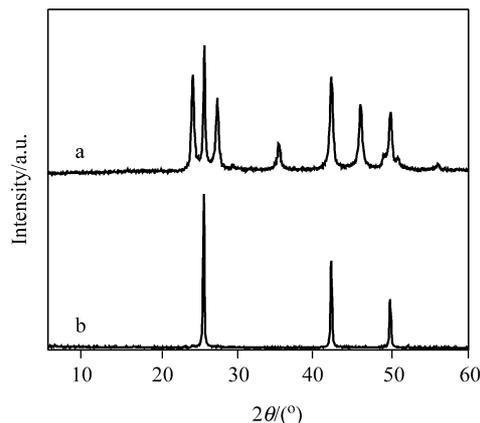


图 1 两种不同晶型 CdSe 样品的 XRD 图

(a)六方相;(b)立方相

Figure 1 XRD patterns of the as-prepared (a) wurzite CdSe and (b) zinc blend CdSe nanocrystals

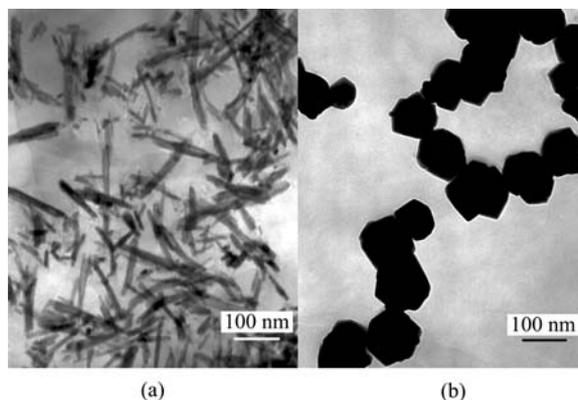


图 2 棒状六方相 CdSe 纳米晶体(a)和立方相 CdSe 纳米颗粒(b)的 TEM 照片

Figure 2 TEM images of hexagonal CdSe nanorods (a) and cubic CdSe nanoparticles (b)

逸出,片状前驱体随即发生断裂,得到最终棒状 CdSe 产物.在本体系中,当反应物分别以 Cd:Se 摩尔比为 1:1 和 1:2 在不同温度下反应时,现象如下:

当 Cd:Se 为 1:1,反应温度 80 °C 时(其它反应条件不变),得到一灰色沉淀.XRD 显示这种灰色沉淀既不是 CdSe 产物,也不是任何一种反应物,而和 Li 等^[21]报道的 $\text{CdSe} \cdot 0.5\text{en}$ 相同(图 3a).TEM 结果表明,其与报道的 $\text{CdSe} \cdot 0.5\text{en}$ 具有相同的片状形貌(图 4a).将此灰色沉淀在 120 °C 下水热后处理 5 h,亦可得到六方相的棒状 CdSe 产物(图 3b,图 4b).由此可见,在此体系中六方棒状 CdSe 纳米晶体的形成符合 SCMT 机理.

当 Cd:Se 比为 1:2,反应温度 100 °C 时,得到的产物亦为片状的 $\text{CdSe} \cdot 0.5\text{en}$ 前驱体,而将此前驱体在 120 °C 下水热处理后同样得到了六方相的棒状 CdSe 纳米晶体.为进一步探究温度对反应的影响,又在 120 °C

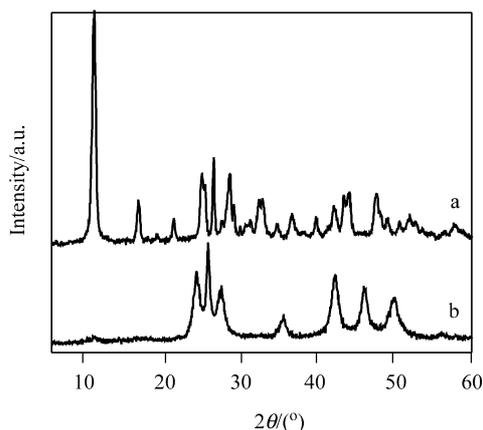


图3 80 °C下得到的前驱体(a)及其120 °C水热后处理得到的六方相 CdSe 产物(b)的 XRD 图

Figure 3 XRD patterns of (a) CdSe•0.5en obtained at 80 °C and (b) wurtzite CdSe products obtained after hydrothermal treatment of the precursor at 120 °C for 10 h

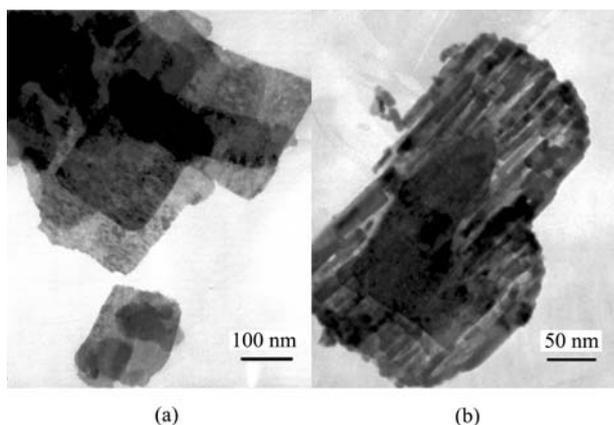


图4 80 °C下得到的前驱体(a)及其120 °C水热后处理得到的六方相 CdSe 产物(b)的 TEM 图

Figure 4 TEM images of (a) CdSe•0.5en nanosheets and (b) hexagonal CdSe products obtained after hydrothermal treatment of CdSe•0.5en.

下进行了反应并对其产物进行了 XRD 和 TEM 表征. 由图 5(a)给出的产物 XRD 峰可以看出, 此温度下得到的产物是立方相 CdSe 与前驱体 CdSe•0.5en 的混合物. 图 6(a)给出的 TEM 照片也验证了产物中 100 nm 左右大小的颗粒(立方 CdSe)与片状前驱体(CdSe•0.5en)的共存. 将此混合物再于 120 °C 下水热后处理, 得到六方相与立方相混合的 CdSe 产物(图 5b, 图 6b). 由上述现象可知, 在此体系中只有在温度高于 140 °C 时才能随 Cd : Se 配比不同得到纯的不同晶型、形貌的 CdSe 纳米材料; 在较低温度(80 °C)下 Cd : Se 配比不同时均得到片状前驱体 CdSe•0.5en, 且一旦得到此前驱体, 再进行水热后处理就只能得到六方棒状 CdSe 产物. 最终产物的晶型

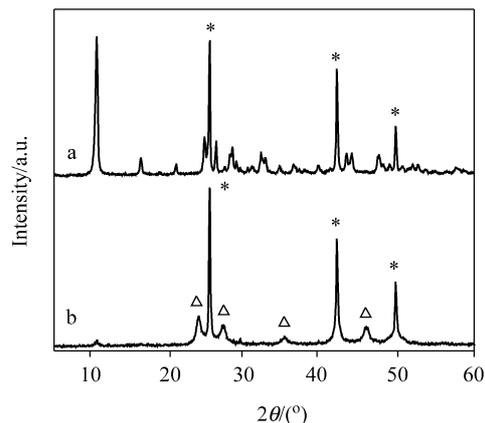


图5 120 °C下 Cd : Se 配比为 1 : 2 时得到的立方 CdSe 颗粒与 CdSe•0.5en 前驱体的混合物(a)及其水热后处理得到的立方 CdSe 颗粒与六方 CdSe 的混合物(b)的 XRD 图

Figure 5 XRD patterns of (a) mixture of cubic CdSe and CdSe•0.5en obtained at 120 °C with Cd : Se ratio 1 : 2 and (b) mixture of cubic CdSe nanoparticles and hexagonal CdSe nanorods obtained after hydrothermal treatment of mixture (a)

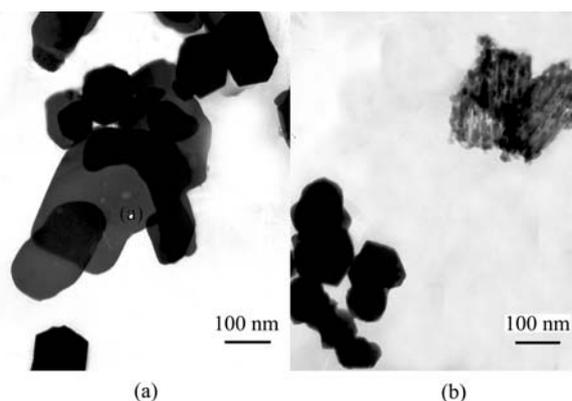


图6 120 °C下 Cd : Se 配比为 1 : 2 时得到的立方 CdSe 颗粒与 CdSe•0.5en 前驱体的混合物(a)及其水热后处理得到的立方 CdSe 颗粒与六方 CdSe 的混合物(b)的 TEM 照片

Figure 6 (a) TEM images of mixture of cubic CdSe and CdSe•0.5en obtained at 120 °C with Cd : Se ratio of 1 : 2 and (b) mixture of cubic CdSe nanoparticles and hexagonal CdSe nanorods obtained after hydrothermal treatment of mixture (a).

与反应物配比、温度的关系如图 7 所示.

综合上述实验现象可推断, 当反应物中 Cd : Se 配比为 1 : 1 时反应机理为 SCMT 机理, 而当反应物中 Cd : Se 配比为 1 : 2 时反应路线不同. 在 CdSe 及 MnO₂ 等纳米材料的制备研究中均发现在一定条件下反应物的配比可对产物结晶、成核及生长过程起到重要影响^[16,23], 因此我们认为, 在此体系中 Cd : Se 摩尔比同样对产物晶型及形貌的调控起着决定性作用. 此过程中可能包含的反应方程式如下:

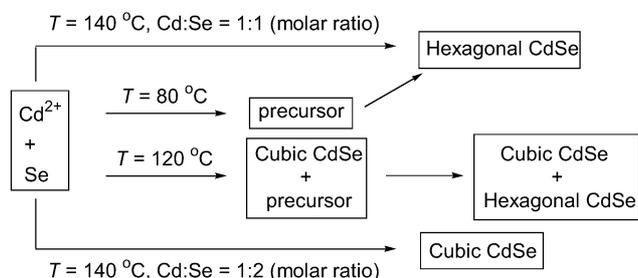
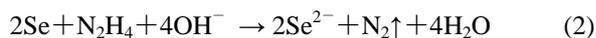


图7 反应物配比、温度与产物晶型关系示意图

Figure 7 Relationship among temperature, Cd : Se ratio, and crystal type of final product

在反应体系中, Cd^{2+} 离子可与 en 溶剂分子发生配位作用生成 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 离子, 二者之间存在平衡(反应 1)^[11]; 反应过程中随温度升高至 140 °C, Se 粉在碱性环境下被水合联氨还原为 Se^{2-} 离子(反应 2)^[11,24], 而 Se^{2-} 离子既可能与 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 配合离子反应按 SCMT 机理最终得到六方相的棒状 CdSe 产物(反应 3), 又可能与 Cd^{2+} 离子直接反应得到立方相的 CdSe 颗粒(反应 4)。我们推断, 此时由于反应物 Cd : Se 摩尔比不同导致的 Se^{2-} 离子浓度不同对接下来的反应路线起到了决定作用。当反应物中 Cd : Se 比为 1 : 1 时, 反应按照 SCMT 机理, en 分子参与了反应过程并决定了最终产物的晶型和形貌; 当反应物中 Cd : Se 比为 1 : 2 时, 由于生成了过剩的 Se^{2-} 离子而其与 Cd^{2+} 离子之间的反应明显强于 Cd^{2+} 离子与 en 分子之间的配合作用, Se^{2-} 离子阻碍了 Cd^{2+} 离子与 en 溶剂之间的作用, 使得 en 在 CdSe 形成过程中的作用受到了影响, 从而导致最终得到立方相低温稳定相产物, 形貌也变成了在碱性介质中易形成的三方六边形为主的颗粒^[25]。

80 °C 下当反应物中 Cd : Se 比为 1 : 2 时亦只能得到 $\text{CdSe} \cdot 0.5\text{en}$ 前驱体以及 120 °C 下得到立方相 CdSe 与前驱体 $\text{CdSe} \cdot 0.5\text{en}$ 的混合物, 说明温度对实现 CdSe 晶型及形貌的调控也有重要影响。其原因可归为在反应进程中阻碍 Cd^{2+} 离子与 en 溶剂之间作用的不是单质 Se, 而是 Se^{2-} 离子。当温度较低(80 °C)时, 反应(2)的速率较慢, 从而不能及时生成过量的 Se^{2-} 离子, 因而 en 分子仍然能够参与反应, 得到六方相棒状产物; 当处于中间温度(120 °C)时, en 分子与 Cd^{2+} 离子的相互作用受到了部分阻碍从而得到了两种反应路线的混合产物。

3 结论

通过简单改变反应物中镉与硒的摩尔比分别得到了六方相棒状 CdSe 纳米晶体和立方相 CdSe 纳米颗粒, 实现了对 CdSe 晶型与形貌的同时调控。经研究推断, 反应体系中 Se^{2-} 离子生成的多少及速度是影响反应进程得到不同产物的关键。

References

- Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, 295, 2425.
- Huynh, W. U.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8122.
- Huynh, W. U.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 923.
- El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 326.
- Crouch, D. J.; O'Brien, P.; Malik, M. A.; Skabara, P. J.; Wright, S. P. *Chem. Commun.* **2003**, 1454.
- Lu, S. Y.; Lin, I. H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6974.
- Li, J.-P.; Zhai, S.-R.; Liu, Y.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 2273 (in Chinese). (李军平, 翟尚儒, 刘勇, 徐耀, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2004**, 62, 2273.)
- Chunggaze, M.; McAleese, J.; O'Brien, P.; Otway, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 833.
- Wang, W. Z.; Geng, Y.; Yan, P.; Liu, F. Y.; Xie, Y.; Qian, Y. T. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 83.
- Li, Y. D.; Liao, H. W.; Ding, Y.; Fan, Y.; Zhang, Y.; Qian, Y. T. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1382.
- Chen, M.; Gao, L. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 673.
- Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11466.
- Chen, Y. F.; Ji, T. H.; Rosenzweig, Z. *Nano Lett.* **2003**, 3, 581.
- Peng, Z. A.; Peng, X. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1389.
- Peng, Z. A.; Peng, X. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3343.
- Peng, Q.; Dong, Y. J.; Deng, Z. X.; Li, Y. D. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5249.
- Li, Y. D.; Liao, H. W.; Fan, Y.; Li, L. Q.; Qian, Y. T. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 58, 87.
- Li, Y. D.; Ding, Y.; Qian, Y. T.; Zhang, Y.; Li, Y. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2844.
- Li, Y. D.; Ding, Y.; Zhang, Y.; Qian, Y. T. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, 60, 13.
- Yang, J.; Zeng, J. H.; Yu, S. H.; Yang, L.; Zhou, G. E.; Qian, Y. T. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3259.
- Deng, Z. X.; Li, L.; Li, Y. D. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2331.
- Deng, Z. X.; Wang, C.; Sun, X. M.; Li, Y. D. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 869.
- Wang, X.; Li, Y. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2880.
- Wang, J. W.; Deng, Z. X.; Li, Y. D. *Mater. Res. Bull.* **2002**, 37, 495.
- Zhong, W. Z.; Wang, B. G.; Shi, E. W.; Li, W. J.; Hua, S. K. *J. Synth. Cryst.* **1998**, 27, 1.