

CdS 和 CdSe 新型纳米结构的高效溶剂热合成

刁建宁 郭睿倩* 彭波 韦玮 黄维*

(复旦大学先进材料研究院, 上海 200433)

摘要: 采用快速高效的溶剂热法合成了海星形 CdS 纳米结构和一维 CdSe 纳米结构。用 XRD、SEM 和 UV-Vis 等表征手段对产物进行了表征, 结果表明产物为单一的 CdS 和 CdSe 纳米结构, 且 CdS 纳米结构具有良好的分散性, 其形成极大地受到 pH 值影响, 而 CdSe 先形成层状的二维结构、再形成一维纳米结构。

关键词: 硫属化合物半导体; 溶剂热合成; 纳米结构

中图分类号: O614.24²; O613.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1766-05

A Highly Efficient Solvothermal Route towards Starfish-shaped CdS Nanostructures and CdSe Nanowires

DOU Jian-Ning GUO Rui-Qian* PENG Bo WEI Wei HUANG Wei*

(Institute of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: Starfish-shaped CdS nanostructures and CdSe nanowires were synthesized through highly efficient solvothermal route. The prepared nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The effect of pH on the morphology of nanostructures and the growth mechanism of CdSe nanowires was investigated. It can be concluded that pure CdS and CdSe nanostructures with high monodispersity can be successfully synthesized, and the pH has great effect on the formation of CdS nanostructure. Meanwhile, layered structures were considered a kind of intermediate in the growth of CdSe nanowires.

Key words: sulfide compound semiconductor; solvothermal synthesis; nanostructure

II-VI族纳米半导体材料是近年来的研究热点之一^[1-4]。其中由于CdS和CdSe在纳米尺度的光电性质、化学合成方面的典型性及在发光器件、光电池、传感器和催化等方面的广阔应用前景而更加成为研究的焦点^[5]。目前大多数研究侧重于纳米粒子的尺寸效应。实际上, 纳米无机材料的物理化学性质不仅与尺寸有关, 也与其形状有关^[5,6]。这个现象已经引起一些注意: 王中林等用热蒸发法制得CdSe纳米锯和纳米带^[7]; 李彦等以液晶和阳极氧化铝等作为模版制备了CdS纳米线^[8,9]; Pinna等用反相胶束

法制备了三角形的CdS纳米晶^[10,11]; 钱逸泰等用PVA辅助的溶剂热法制备了CdSe纳米线^[12]。在诸多各种合成方法中, 溶剂热法是一种能够得到独特形貌的纳米材料的重要技术方法。本工作采用溶剂热法合成了海星状的CdS纳米结构和CdSe纳米线, 并利用XRD、SEM、UV-Vis对其结构、形貌和光电性能进行了表征。本工作所采用的溶剂热法与一般溶剂热法相比, 所需的原料简单易得, 反应时间较短。结果表明, 通过本工作的溶剂热方法合成出了分散性好, 结构新颖的海星状CdS和CdSe纳米线。

收稿日期: 2006-03-29。收修改稿日期: 2006-06-12。

国家自然科学基金(No.90406021)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rrguo@fudan.edu.cn; wei-huang@fudan.edu.cn; chehw@nus.edu.sg

第一作者: 刁建宁, 女, 24岁, 硕士研究生; 研究方向: 有机无机纳米杂化材料。

1 实验部分

1.1 药品及设备

所用药品均购于国药集团上海化学试剂有限公司;日本理学 D/max-rB 型 X 射线多晶体衍射仪表征样品的结构及成份,以 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射为线源 ($\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$),测试范围是 $20^\circ \sim 75^\circ$,扫描速度为 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$;部分产物置于乙醇中进行超声分散,用岛津 UV-3150 型紫外分光光度计对样品的光电性质进行表征。同样将样品分散在乙醇,滴在云母片上,干燥后用岛津 SSX-550 型扫描电镜观察样品的尺寸形貌。

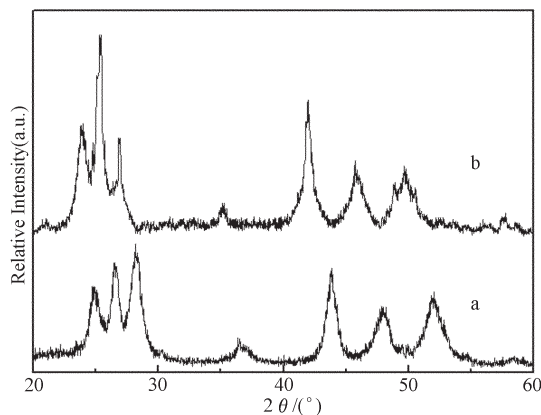
1.2 CdS 和 CdSe 纳米结构的制备

将 $2\text{ mL } 0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液和 $3\text{ mL } 0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲溶液加入到内衬聚四氟乙烯的高压反应釜中,然后加入去离子水作为反应溶剂,使反应釜的填充率达到 80%。密闭反应釜并将其放入 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中,并在该温度下保持 2 h,随后将反应釜自然冷却至室温。打开反应釜,将所得沉淀用水和乙醇交替洗涤 2~3 次。真空干燥后即得到海星状的 CdS 纳米结构。用硒粉代替硫脲作为硒源,乙二醇代替水作为溶剂,用同种方法在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h 可得到一维 CdSe 纳米结构。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为产物的 XRD 衍射图。从 XRD 图中可以看出产物是单一的纤锌矿型 CdS (JCPDS No.41-1049)和 CdSe(JCPDS No.8-549),无杂质相出现。经计算, CdS 纳米结构的晶格常数为 $a=0.412\text{ nm}$, $c=$



a: CdS nanostructure; b: CdSe nanostructure

图 1 样品 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of obtained nanostructures

0.668 nm , CdSe 纳米结构的晶格常数 $a=0.430\text{ nm}$, $c=0.701\text{ nm}$,与文献报道的理论值相符。

2.2 CdS 纳米结构的 SEM 表征

图 2 为 CdS 纳米结构在不同放大倍数下的扫描电镜照片。从 SEM 照片中可以看出 CdS 纳米结构呈海星形,并具有良好的分散性。海星形纳米结构的棒状物从粒子中心向四周生长,并逐渐变细,棒状物直径平均为 130 nm 。CdS 的这种海星状的独特形貌本身就有效地阻碍了纳米结构之间的团聚。

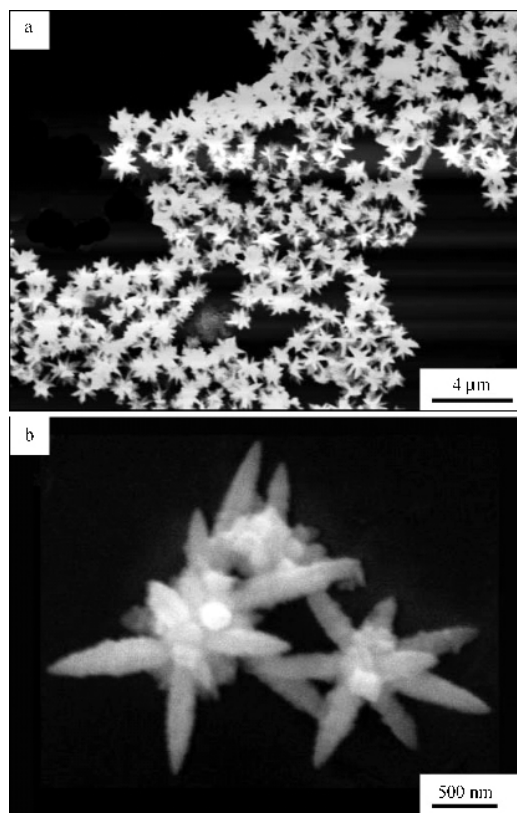
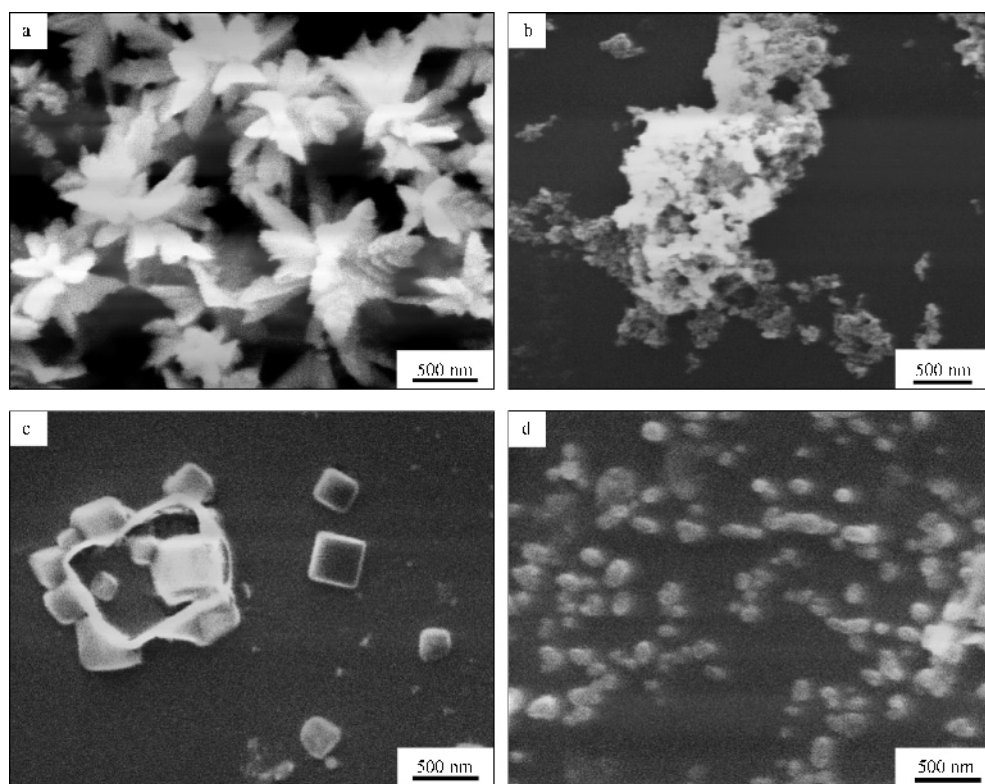


图 2 不同放大倍数下 CdS 纳米结构的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of CdS nanostructure under different magnitudes

在海星状 CdS 纳米结构的制备中,硫脲起着双重作用:既是硫元素的提供者,又起到了表面修饰剂的作用,可以防止纳米结构的团聚^[13]。另外,初始溶液的 pH 值对最终产物的形貌有着重要的影响。保持其他反应条件不变,调整初始反应溶液的 pH 值分别为 5、7、9 和 12(其中 5 接近未调时溶液的初始 pH 值),通过 SEM 观察反应产物,结果表明产物的形貌发生了较大变化,依次为枝状物、团聚体,交立方体和球形的 CdS 粒子。这可能是由于 pH 值的变化引起溶液中离子的平衡浓度发生微调,使得共沉淀过程终止于形貌演变的不同阶段。



a: pH=5; b: pH=7; c: pH=9; d: pH=12

图 3 在不同 pH 值下制备的 CdS 纳米结构的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of CdS nanostructure synthesized under different pH

2.3 CdS 纳米结构的 UV-Vis 表征

对不同 pH 值下制备的 CdS 纳米结构进行了紫外-可见吸收光谱表征,如图 4 所示。从谱图中可以看出,随着 pH 值减小,产物的带边吸收峰发生蓝移。

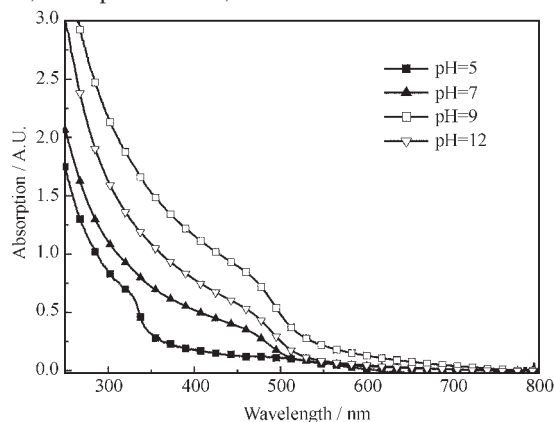


图 4 不同 pH 值下所得 CdS 纳米结构的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of CdS nanostructures synthesized under different pH

2.4 CdSe 纳米线的 SEM 表征及其形成机理讨论

目前制备 II-VI 族硫属化合物纳米材料的方法很多,但应用方面都存在局限性,因此近年来人们努

力简化硫属半导体纳米材料的合成方法,并尽量避免使用复杂化合物和有毒物质。本工作用硒粉作为硒源合成了 CdSe,与其它硒源相比,硒粉存在着储存方法简便的优点。氯化镉与硒粉都是很容易获得的原料,目前尚无用这两种原料水热合成 CdSe 纳米线的报道。

同时,溶剂热方法是利用密闭的高温高压环境使晶体进行生长,本工作利用这种条件使纳米结构快速生长,图 5 即为以该方法反应 3 h 得到的 CdSe 纳米线的扫描电镜照片。从图 5 中可以看出,样品均为细长的一维结构,具有极大的长径比。长度平均为 15 μm 左右,直径平均为 40 nm。

与海星状 CdS 纳米结构的制备过程相似,在 CdSe 纳米线的制备中,乙二醇作为溶剂,同时又对 CdSe 纳米线的形成有着重要的影响。根据李亚栋等提出的溶剂配位分子模板(SCMT)机理^[14],乙二醇与 Cd^{2+} 以及硒元素形成层状的网络结构。在水热过程中,乙二醇可能由于各种原因脱离这种层状结构,并且乙二醇的脱离更容易发生在有机体缺陷或层状结构的边缘上,从而造成 CdSe 层坍塌合并成为相应的一维 CdSe 纳米结构,过程如图 6 所示。

实验证明, 控制反应时间是研究溶剂热合成过程的重要手段之一。SEM 结果表明, 随着反应时间

的推移, CdSe 样品在扫描电镜观察下逐步由层状结构转变为一维结构(见图 7), 与上述机理相符。

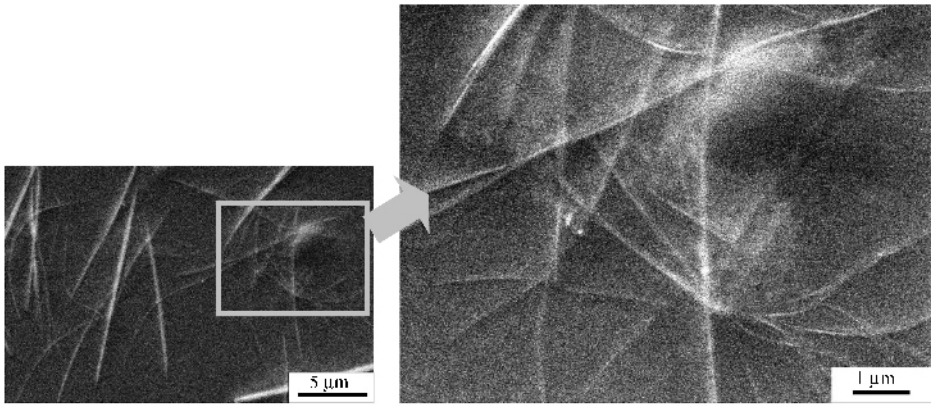


图 5 CdSe 纳米线的 SEM 照片
Fig.5 SEM images of CdSe nanowires

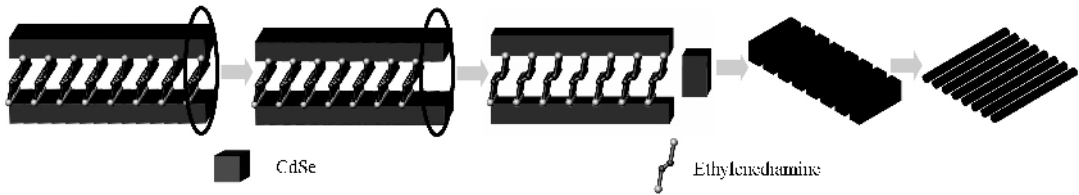
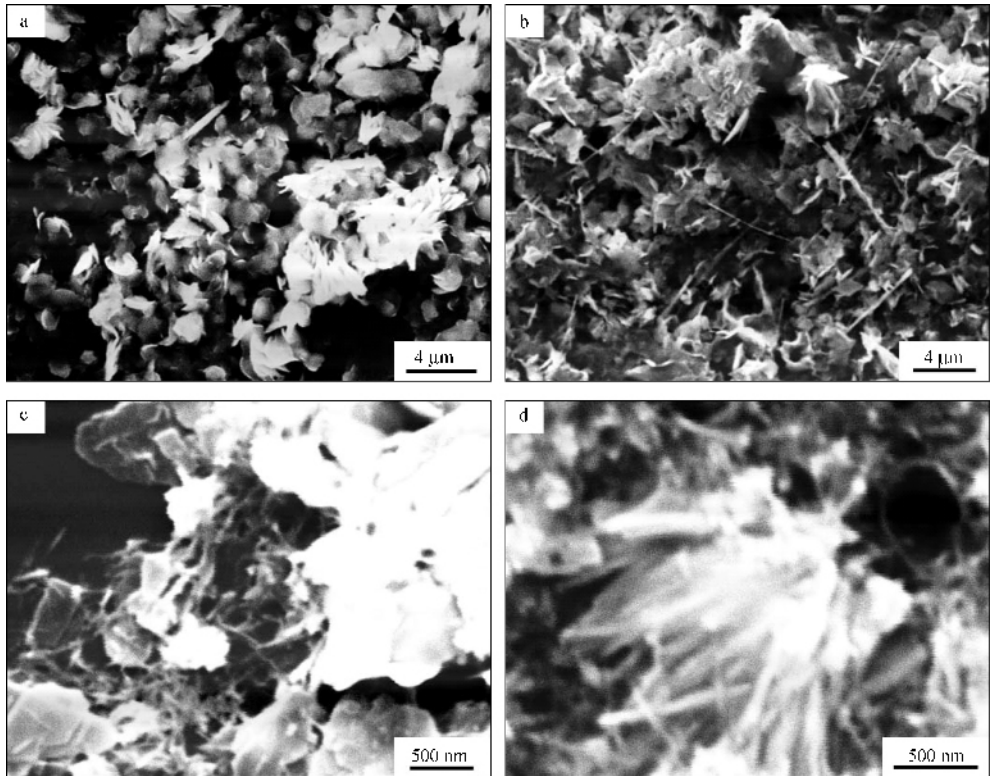


图 6 一维 CdSe 纳米结构形成过程示意图
Fig.6 Formation process of 1D CdSe nanostructure



a: 0.5 h; b: 1 h; c: 1.5 h; d: 2 h
图 7 不同反应时间得到的 CdSe 样品 SEM 图

Fig.7 SEM images of CdSe nanostructures obtained under different reaction time

3 结 论

综上所述,通过操作简单、快速高效的溶剂热法合成 II-VI 族硫属半导体纳米结构,得到了海星状 CdS 纳米结构和一维 CdSe 纳米结构。通过 XRD、SEM 和 UV-Vis 等手段,对样品的结构成分、光电性质和尺寸形貌进行了表征。结果表明所得产物为单一的纤锌矿型 CdS 和 CdSe。海星状 CdS 纳米结构的形成极大的受到初始反应溶液 pH 值的影响,随着 pH 值减小所得纳米结构依次为球形、交联立方体、团聚体和枝状物,并且紫外-可见带边吸收峰随之发生蓝移。运用溶剂配位分子模板机理分析 CdSe 纳米线的形成过程可能是先形成层状结构,然后转变为一维结构,即形成 CdSe 纳米线。对 CdSe 纳米线的形成与时间的关系的研究结果表明 CdSe 先形成二维的层状结构,随时间推移,逐步形成一维结构,与上述机理相符。

参考文献:

- [1] Tang Z Y, Kotov N A. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**(8):951~962
- [2] Hofmann D M, Barglik-Chory C, Remenyi C, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**,**5**(8):1639~1643
- [3] Kar S, Satpati B, Chaudhuri S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(41):19134~19138
- [4] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**(19):8706~8715
- [5] Mu T C, Wang B, Han B X, et al. *Colloid and Polymer Science*, **2004**,**282**(10):1179~1183
- [6] Cozzoli P D, Agostiano A, Manna L, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(6):1296~1306
- [7] Ma C, Ding Y, Wang Z L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(3):708~709
- [8] LI Yan(李彦), ZHANG Qing-Min(张庆敏), HUANG Fu-Zhi(黄福志), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(1):79~82
- [9] Li Y, Xu D, Zhang Q M, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(12):3433~3435
- [10] Pinna N, Weiss K, Pileni M P, et al. *Langmuir*, **2001**,**17**(26):7982~7987
- [11] WU Ping-Wei(吴平伟), GAO Lian(高廉). *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2003**,**18**(4):937~941
- [12] Qian Y T, Tang K B, Wang C R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(36):9227~9230
- [13] Qian Y T, Wang X, Chen X Y, et al. *Cryst. Growth & Des.*, **2005**,**5**(1):347~350
- [14] Li Y D, Deng Z X, Li L, et al. *Inorganic Chemistry*, **2003**,**42**(7):2331~2341