

烷烃溶剂热法合成单分散硒化锌准纳米球

陈 渊^{1,2} 冯华君^{1,2} 其 鲁^{*,1,2} 张敬华²

(¹ 北京大学应用化学系, 北京 100871)

(² 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200)

关键词: 烷烃溶剂热; 金属硒化物; 单分散纳米球

中图分类号: O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1177-05

Synthesis of Monodispersed ZnSe Quasi-nanospheres by Hydrocarbon Solvothermal Method

CHEN Yuan^{1,2} FENG Hua-Jun^{1,2} QI Lu^{*,1,2} ZHANG Jing-Hua²

(¹Department of Applied Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

(²CITIC Guoan Mengguli New Energy Technology Co., Ltd., Beijing 102200)

Abstract: Monodispersed ZnSe quasi-nanospheres have been prepared by a hydrocarbon solvothermal route at 180°C using decahydronaphthalene, zinc stearate and selenium as starting materials. The as-obtained products were characterized by SEM, TEM, XRD, elemental analysis and electron-diffraction techniques. Electron microscopy reveals that ZnSe particles prepared in decahydronaphthalene are monodispersed with an average particle size of 55 nm. The possible formation mechanism was investigated by changing hydrocarbon solvent. The shape and size of ZnSe particles depend on the structure of hydrocarbon solvent.

Key Words: Hydrocarbon solvothermal; Metal selenide; Monodispersed nanospheres

硒化锌作为一种半导体材料, 具有宽的带隙(2.58 eV)、宽的透射范围(0.5~22 μm)、高的发光效率、对红外光的低的吸收系数和优良的透过性, 因此成为研制蓝色发光二极管、蓝色激光器、多色荧光粉、红外透镜、非晶硅类太阳能电池等光电材料的首选材料。元素直接反应法、溶胶凝胶法、反胶束法、微乳液法、溶剂热法、微波辅助法、超声辅助法、模版法、放射辅助法、共沉淀法、有机金属前驱体热解法^[1-4]、化学气相沉积法、溶剂热法、水热肼还原法^[5-7]、非等温热分解法^[8]等方法都用来制备硒化锌材料, 线状、棒状、带状、空心球状的硒化锌材料目前都

已被合成出来。

文献^[5,6]报道了以肼还原产生的氮气泡为晶种生长出空心的硒化锌球, 但空心的硒化锌球大小不等, 表面未被修饰的单分散硒化锌纳米球的制备至今很少报道。制备单分散颗粒通常是通过控制晶核形成过程、晶核成长过程、沉淀微粒的堆积过程来实现的, 制备单分散的纳米硒化镉微粒通常需要使用配位体、表面活性剂等来防止生成的单分散纳米颗粒团聚, 如三烷基磷、油酸等表面活性剂, 并且反应体系要求乳化和保温性能高, 如何廉价且绿色地制备表面未被修饰的单分散硒化锌纳米球仍是一个挑

收稿日期: 2008-03-14。收修改稿日期: 2008-05-14。

国家 863 计划(No.2006AA06Z381)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qilu@pku.edu.cn; Tel: +8610-62753868

第一作者: 陈 渊, 男, 34 岁, 博士后; 研究方向: 太阳能半导体材料。

战。单分散硒化锌纳米球形颗粒在太阳能电池、彩色电子纸显示器、柔性电致发光器件、生物荧光探针等方面有良好的应用前景。

采用烷烃为溶剂和氢供给体来制备硒化锌材料还未见报道。本文报道一种烷烃溶剂热法制备硒化锌颗粒,以环状烷烃十氢化萘、硬脂酸锌和硒粉为原料在 180 °C 制备出硬脂酸修饰的单分散的硒化锌纳米颗粒,开创了一条新的硒化氢产生途径,无需高速的乳化设备,就使反应溶液混合均匀,无需加表面稳定剂,有利于大规模廉价且容易地制备高质量的单分散硒化物纳米晶,并探讨了烷烃为溶剂时对产物硒化锌形貌的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硒粉(天津市科密欧化学试剂开发中心)纯度为 99.99%、十氢化萘(北京市化学试剂公司)、乙醇(北京化工厂)均为分析纯,硬脂酸锌(天津化学试剂厂)、液体石蜡(上海凌峰化学试剂有限公司)为化学纯,高纯氮气(北京龙辉京城气体有限公司)为保护气。

材料形貌表征使用日本电子 JSM-6301 扫描电子显微镜和 JEM-100CX 型透射电子显微镜;晶体结构测定使用 Rigaku, D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$)作辐射源,电流强度 30 mA,电压 50 kV,扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,闪烁(SC)探测器能量分辨率: $E=40\%$; 综合稳定性: $S=1.16\%$; 试样能谱分析结果由 JSM-6301 扫描电子显微镜附加的能谱仪 EDS(Oxford, Inca 型)给出,电子衍射图是利用 JEM-100CX 型透射电子显微镜对粉末颗粒进行电子衍射实验得到的(100 kV 加速电压)。紫外可见光谱由 Shimadzu UV-2401 给出;红外光谱由 Shimadzu FTIR-8400(KBr 压片)给出。

1.2 在石蜡油中合成硬脂酸修饰的纳米 ZnSe 微粒

将 1 g 硬脂酸锌与 0.1248 g 硒粉加入到 80 mL 的石蜡油中,在氮气保护下转入 100 mL 聚四氟乙烯罐中,内置聚四氟磁子,利用溶剂热反应釜加热装置在 180 °C 磁力搅拌反应 24 h,随后自然冷却至室温。加入乙醇沉淀出不透明的黄色固体产物,离心出产物进行洗涤,在 50 °C 干燥后表征。

1.3 在十氢化萘中合成硬脂酸修饰的单分散的纳米 ZnSe 微粒

将 1 g 硬脂酸锌与 0.1248 g 硒粉加入到 80 mL 的十氢化萘中,在氮气保护下转入 100 mL 聚四氟

乙烯罐中,内置聚四氟磁子,利用溶剂热反应釜加热装置在 180 °C 磁力搅拌反应 24 h,随后步骤同上 1.2。

2 结果与讨论

2.1 硒化锌颗粒的组成形貌结构分析

图 1 为黄色产物的 X 射线衍射图,与标准硒化锌晶体衍射图 PDF 80-0021 一致,为立方晶系。在烷烃中制备的硒化锌 X 射线衍射峰出现了明显的宽化,说明存在较小的硒化锌颗粒,180 °C 条件下在十氢化萘中生成产物的衍射峰明显宽化且较对称,说明生成颗粒的粒度尺寸可能较一致。

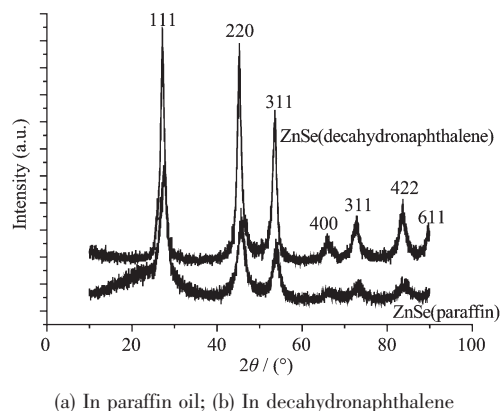


图 1 ZnSe 微粒的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnSe

在石蜡油中生成试样的能谱分析图 2(a)显示锌与硒原子比例近似为 1.11,有碳氧存在(硅为基底,不是试样成分),氢含量没有显示,锌含量稍微过量,

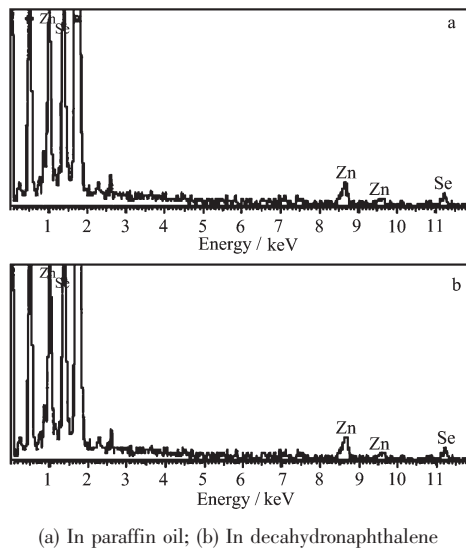


图 2 ZnSe 颗粒的能谱分析图

Fig.2 Energy loss spectrum of ZnSe particles

结果说明可能是有部分的硬脂酸锌或者硬脂酸在硒化锌颗粒表面, 硒粉有部分溶在石蜡油中。在十氢化萘中生成试样的能谱分析图 2(b) 显示锌与硒原子比例近似为 1.13, 结果说明可能是有部分的硬脂酸锌或者硬脂酸在硒化锌颗粒表面。

图 3(a) 为在石蜡油中等物质的量的比的硬脂酸锌与硒粉生成了浅黄色的固体粉末透射电镜图像, 图 3(b) 为扫描电镜图像, 这些图显示出颗粒大小不均, 尺寸变化范围在 100~950 nm, 表面存在少许小突起, 较光滑。

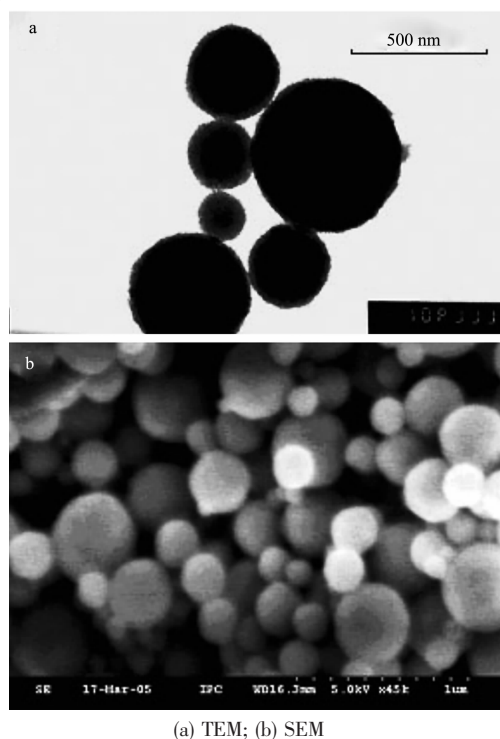
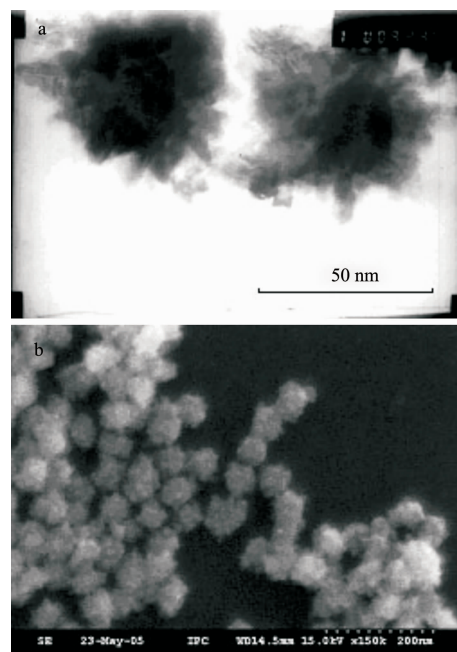


图 3 在石蜡油中制备的 ZnSe 微粒的电镜图
Fig.3 Electron microscope images of ZnSe nanoparticles prepared in paraffin oil

图 4(a) 为在十氢化萘中等物质的量的比的硬脂酸锌与硒粉生成了浅黄色的固体粉末透射电镜图像, 图 4(b) 为扫描电镜图像, 显示出颗粒大小均一, 尺寸变化范围在 50~60 nm, 表面突起较多, 同在石蜡油中制备的样品相比, 较不光滑。图 5 为制备的硒化锌颗粒的小角电子衍射图(SAED), 电子衍射影像显示出现了衍射点和不连续的环, 测试表明生成产物为多晶。

2.2 单分散球形硒化锌纳米颗粒的形成过程

制备单分散颗粒通常是通过控制晶核形成过程、晶核成长过程、沉淀微粒的堆积过程来实现的, 关键是使所有的晶核瞬间萌发、并尽可能同步地生



(a) TEM; (b) SEM

图 4 在十氢化萘中制备的 ZnSe 准纳米球微粒的电镜图
Fig.4 Electron microscope images of ZnSe quasi-nanospheres prepared in decahydronaphthalene

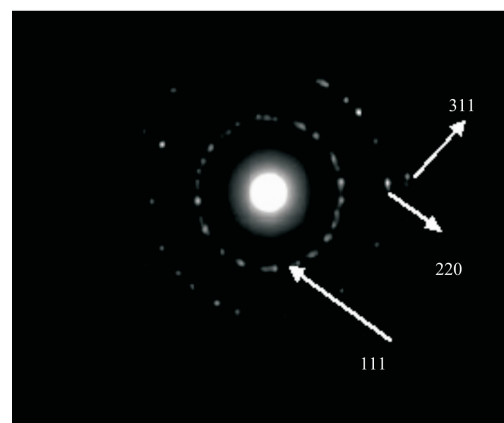


图 5 ZnSe 微粒的电子衍射图

Fig.5 Electron diffraction pattern of ZnSe particles

长成具有一定的形状和尺寸的粒子。制备单分散的纳米硒化物微粒通常需要使用有机金属化合物、配位体、表面活性剂或者聚合物来防止生成的单分散纳米颗粒团聚, 如三烷基磷、油酸等表面活性剂。李亚栋等研究组^[5-7]报道了强极性螯合作用的乙二醇为溶剂可使硒化物晶体生长具有特定方向, 会导致一维硒化物晶体生成。在文献^[9]中以肼还原产生的氮气泡为晶种能生长出空心的硒化锌球, 由于氮气泡空心球大小不等, 产生的空心球的粒度较大且不均匀。表面未被修饰的单分散硒化锌纳米球的制备至今尚未见报道, 原因可能在于没有满足生成单分

散颗粒的反应环境,如存在瞬间萌发晶核作为晶种、晶核成长过程中所需合适的反应物(有机金属化合物和产生硒化氢的前躯体化合物等)浓度等。

众所周知,硫磺粉与石蜡油在受热时能够发生脱氢反应,生成硫化氢气体,我们推测硒粉与石蜡液体在受热时也可能发生脱氢反应,生成硒化氢。当加热石蜡油和硒粉混合液时,观察到硒粉在 180 °C 时完全溶于石蜡油,混合液变得透明,并有恶臭气体产生,冷却后的混合液,硒粉又沉淀到底部。根据以上现象,判定硒粉和石蜡油在 180 °C 时可发生脱氢反应,且是一平衡反应,室温较难进行。十氢化萘难以溶解过多硒粉,反应温度低于 100 °C 时,反应物硒粉不能较好地使十氢萘中脱氢,影响产率和纯度。图 6 中(a)为试剂十氢化萘的紫外可见光吸收曲线,图 6 中(b)为十氢化萘脱氢后的多双键共轭产物的紫外可见光吸收曲线,从 207 至 286 nm 出现许多较强的吸收峰,充分表明存在较多的双键,共轭效应加强。

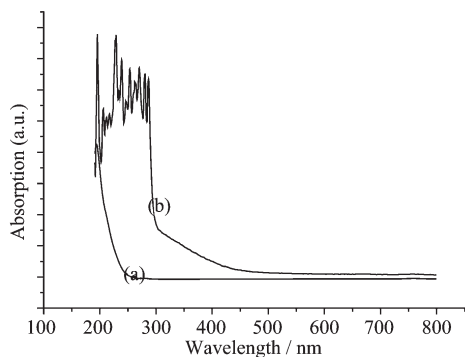


图 6 十氢化萘(a)与被脱氢的十氢化萘(b)的紫外可见光谱图

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of (a) decahydronaphthalene (b) dehydrogenated decahydronaphthalene

硬脂酸锌具有长的碳链,经过加热实验证实可溶于热的石蜡油或十氢化萘中。这些表明存在烷烃和硒粉、烷烃和硬脂酸锌互溶区,当以烷烃为溶剂配制成稀溶液时,可成为单相溶液,有可能提供制备单分散球形 ZnSe 颗粒所需的均相反应环境。

采用烷烃溶剂热法是通过烷烃脱氢步骤进行,考虑到石蜡油是多馏分组成(C_nH_{2n+2} , $10 < n < 16$)的混合物,由烷烃组成,分子链长短不一,而且存在直链或侧链等同分异构体,采用均一链长或结构较类似的烷烃作为溶剂可能会对产物形貌有影响,试用了沸点较高的十氢化萘。在石蜡油中生成的硒化锌颗粒形貌显示在扫描电镜图 3,颗粒大小不均,尺寸变

化范围在 50~950 nm,表面较光滑。图 7 为放大 60000 倍的在十氢化萘中制备的单分散准球形 ZnSe 颗粒扫描电镜图,试样颗粒尺寸均一,试样颗粒直径约为 50 至 60 nm,颗粒表面存在小突起,具有良好的单分散性。由于硬脂酸锌或者硬脂酸的分子链长为几纳米,结合能谱分析结果和透射电镜图,证实了有部分的硬脂酸锌或者硬脂酸在硒化锌颗粒表面附着。硬脂酸在反应中是产物,同时也是硒化锌纳米晶的表面稳定剂,起着限制晶体生长团聚的作用。这不同于其它方法中常需另加硬脂酸等为稳定剂,降低了单分散纳米晶生成设备和操作要求,如反应溶液要混合得高度均一,并保持反应温度无波动等。

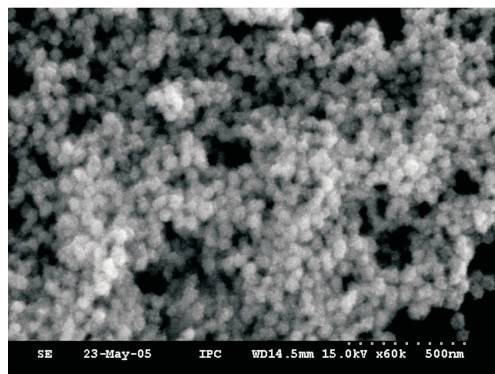
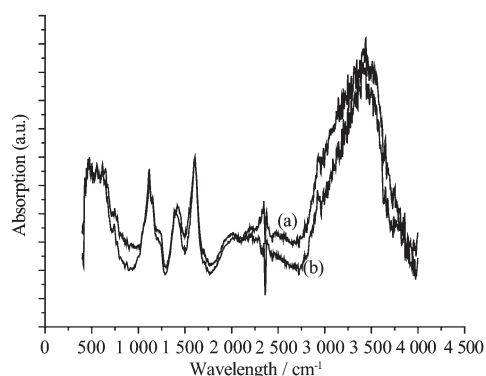


图 7 在十氢化萘中制备的单分散准球形 ZnSe 颗粒

Fig.7 Monodispersed ZnSe quasi-nanospheres prepared in decahydronaphthalene

在封闭的聚四氟乙烯罐中十氢化萘可均匀地脱氢,溶液中硒化氢分子可较均匀地产生,在整个容器中分布较均匀,保证了硒化锌晶核的形成和成长过程环境的一致性,有利于产生单分散硒化锌颗粒的产生。而石蜡油是多馏分组成(C_nH_{2n+2} , $10 < n < 16$)的混合物,石蜡油脱氢后形成不饱和烯烃,导致链弯转或断裂等,硒化氢可能产生地较不均匀,在整个容器中分布不均匀。不同长度的烷烃、烯烃等吸附在硒化锌的界面,如烯烃可能形成双键优先吸附,可能导致硒化锌界面自由能变化,硒化锌微粒界面处可能出现双尾,根据界面自由能最小化原理,减少了硬脂酸等直链分子的吸附,因而不呈单分散分布且颗粒较光滑。而十氢化萘脱氢后仍保持为环形结构框架,基本不改变硒化锌的界面吸附分子数量,有利于保持硒化锌颗粒呈单分散分布,硬脂酸锌或者硬脂酸的吸附量相对较多,在电镜下仍呈直链状,构成硒化锌颗粒上的小突起。高纯的 ZnSe 作为红外透射材料在 600~1800 cm^{-1} 波段不存在明显的吸收峰,而红外图谱(图 8)反映出有较多的红外吸收峰,1111 cm^{-1} 处为



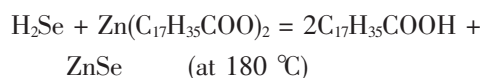
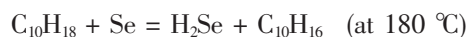
(a) In paraffin oil; (b) In decahydronaphthalene

图 8 制备出的 ZnSe 颗粒的红外光谱图

Fig.8 FTIR spectra of prepared ZnSe particles

CH₂ 的变形振动模式,而且在 1400 cm⁻¹ 和 1630 cm⁻¹ 附近有羧基COO⁻的振动吸收特征峰,羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{as(COO^-)}$ 吸收峰位于 1632 cm⁻¹,羧基的对称伸缩振动 $\nu_{s(COO^-)}$ 吸收峰位于 1408 cm⁻¹,说明存在硬脂酸根,同能谱分析结果和透射电镜图分析结果相符。

根据以上结果,在十氢化萘中制备单分散准球形 ZnSe 颗粒可能的整个反应机理如下:



本方法优点在于使用烷烃为还原剂,不仅能廉价制备单分散的 ZnSe 晶体颗粒,而且反应封闭进行,是一绿色的合成路线。

3 结 论

用烷烃溶剂热法合成单分散准球形 ZnSe 颗粒,以环状烷烃十氢化萘脱氢产生硒化氢,再与可溶于环状烷烃的硬脂酸锌发生反应,制备出 55 nm 硬脂酸修饰的单分散准球形 ZnSe 颗粒。该方法是一种简单、易规模化的、反应条件温和的合成方法。

参考文献:

- [1] Pradhan N, Battaglia D M, Peng X G, et al. *Nano Lett.*, **2007**, *7*:312~317
- [2] Cozzoli P D, Manna L, Agostiano A, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*:1296~1306
- [3] Shavel A, Gaponik N, Eychmuller A. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*:5905~5908
- [4] Panda A B, Acharya S, Eframa S, et al. *Langmuir*, **2007**, *23*: 765~770
- [5] Peng Q, Dong Y J, Li Y D. *Angew. Chem. In. Ed.*, **2003**, *42*: 3027~3030
- [6] Qian H F, Qiu X, Ren J C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*:9034~9040
- [7] Xiong S L, Shen J M, Qian Y T, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*:1787~1792
- [8] LI Huan-Yong(李焕勇), HU Rong-Zu(胡容祖), ZHANG Hong (张 红), et al. *Acta Phys.-Chim.Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**, *19*(4):315~319