

Se 和 Se@C 纳米棒的选择合成

宋旭春^{*,1} 汪 玲² 杨 娥¹ 马 荣¹ 方 震¹

(¹ 福建师范大学化学系, 福州 350007)

(² 河南信阳师范学院化学化工学院, 信阳 464000)

摘要: 通过调节葡萄糖浓度, 采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助水热法选择合成了 Se 和 Se@C 纳米棒, 并用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)和 X 射线能谱分析(EDS)对产物进行了表征。结果表明, 产物 Se 纳米棒直径 200~300 nm, 长达数微米; Se@C 纳米棒长达数微米, 内核直径 200~300 nm, 壳厚约 30 nm。初步探讨了 Se 和 Se@C 纳米棒的生长机制。

关键词: 水热; Se; 纳米棒

中图分类号: O613.52

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1500-04

Selected-Control Synthesis of Se and Se@C nanorods

SONG Xu-Chun^{*,1} WANG Ling² YANG E¹ MA Rong¹ FANG Zhen¹

(*Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan 464000*)

Abstract: Se and Se@C nanorods were fabricated by adjusting concentration of glucose in the presence of cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) under hydrothermal conditions. The as-synthesized Se and Se@C nanorods were characterized by SEM, TEM, XRD and EDS. The results show that products are Se nanorods with diameters ranging from 200 to 300 nm, lengths of several tens microns, and Se@C nanorods with lengths of several tens microns, core about 200~300 nm in diameter, a surrounding sheath about 30 nm in thickness. The formation process of Se and Se@C nanorods was proposed.

Key words: hydrothermal; Se; nanorods

近年来,一维的半导体纳米材料,例如纳米线、纳米棒,因优异的光学性能、电学性能及力学性能等特性,以及在构建纳米器件方面展现的巨大应用潜力,引起了化学家及材料科学家们的广泛关注并已成为纳米材料研究的热点^[1-5]。

单质硒是一种重要的元素半导体,具有高的光导率、非线性光响应性能和高的化学活性等众多诱人的性能,在光电池、整流器、光敏元件和复印技术上具有广泛的应用,而且也是合成其他硒化物功能材料的首选物质^[6-9]。近年来,单质硒一维纳米材料

的潜在应用前景吸引了众多科学家浓厚的研究兴趣,许多方法被开发出来用来合成硒半导体一维纳米材料。Gates 等^[10]通过回流亚硒酸和肼的混合物使二者发生氧化还原反应得到含有非晶硒和少量三方相晶体硒的前驱物,然后将其用冰水淬冷并在黑暗中静置 10~20 d,使非晶硒全部转化为单晶硒纳米线。张旭等^[11]采用了一个新颖的酸化方法在室温下于聚丙烯酸及其钠盐形成的缓冲体系中制得单晶硒纳米线。Komarneni 等^[12]利用纤维素做还原剂,在水热条件下得到硒纳米带。目前,寻找一种更方便、简

收稿日期:2008-04-28。收修改稿日期:2008-06-07。

福建省自然科学基金(No.2006J0153, E0610006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: songxuchunfj@163.com

第一作者: 宋旭春, 男, 36 岁, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料。

洁、温和的方法制备单质硒一维纳米材料对其进一步的广泛应用具有重要的意义。另外,通过在纳米粒子表面包覆其他纳米材料可以改变作为壳/核纳米粒子的性质,如可改变表面功能,增强核的稳定性和分散性等^[13]。本工作采用简单水热方法,以葡萄糖为还原剂,在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的辅助作用下,通过调节葡萄糖浓度选择合成了 Se 和 Se@C 纳米棒,并通过 TEM、SEM、XRD 和 EDS 等手段对产物进行了表征,初步探讨了 Se 和 Se@C 纳米棒的生长机制。

1 实验部分

1.1 Se 和 Se@C 纳米棒的合成

称取 0.4 g 葡萄糖和 1 g CTAB 溶于 25 mL 去离子水中,在搅拌的情况下,滴加 Na_2SeO_3 溶液(0.1 g Na_2SeO_3 溶于 10 mL 水)。然后将上述混合物放入聚四氟乙烯衬里的水热反应釜(容积为 50 mL),加去离子水至高压釜体积积 90%,在 130 °C 下水热反应 12 h,自然冷却至室温。将反应产物(沉淀)用去离子水充分洗涤,再用乙醇洗涤,过滤,在 60 °C 下脱水干燥,得到的产物即 Se 纳米棒。

在上述过程中,改变葡萄糖的添加量为 2 g,在 150 °C 下水热反应 12 h,其余步骤同 Se 纳米棒的合成,得到的产物即为 Se@C 纳米棒。

1.2 分析与表征

利用 Thermo ARL X'TRA X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)分析,采用 Cu 阳极靶,管电压 45 kV,管电流 40 mA,步进扫描,步长 0.02°,步扫时间为 2 s。该仪器采用 Peltier 固体探测器,能量窗口范围 1.72~1.94 V,覆盖 Cu $K\alpha_1$ 波长(0.154 06 nm)范围。利用 Hitachi S-4700 场发射扫描电镜(SEM, 15 kV)和 PHILIPS CM20 透射电镜(TEM, 200 kV)观察其形貌。用扫描电镜和附带的能谱仪对产物成分进行分析。

2 结果与讨论

图 1 所示为 CTAB 辅助条件下添加 0.4 g 葡萄糖,在 130 °C 水热反应 12 h 制得的 Se 纳米棒的 XRD 图。XRD 图中,Se 纳米棒的所有衍射峰都可以标定为三方相的硒,晶胞参数为 $a=0.436\ 62\ \text{nm}$, $c=0.495\ 36\ \text{nm}$,与 PDF 卡片 06-0362 一致。

图 2 是在 130 °C 水热反应 12 h 制得的 Se 纳米棒的 SEM 照片和 EDS 谱图。图 2a 显示了 Se 纳米

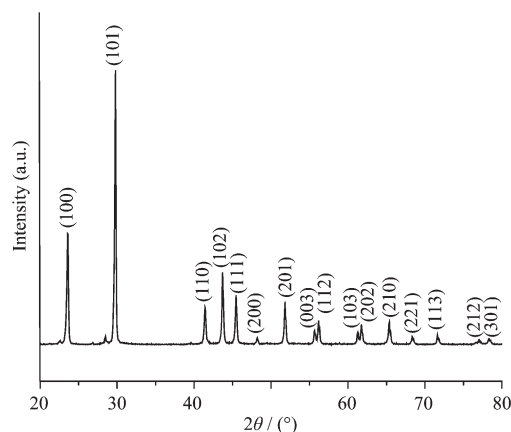


图 1 Se 纳米棒的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Se nanorods

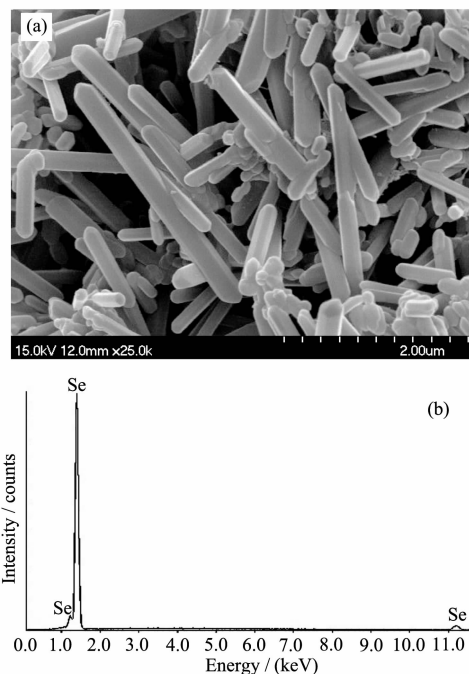


图 2 Se 纳米棒的(a)SEM 照片和(b)EDS 谱图

Fig.2 (a) SEM images and (b) EDS spectrum of Se nanorods

棒的直径在 200~300 nm,长度达数微米以上。图 2b 是采用 SEM 自带的能谱仪对 Se 纳米棒进行成分分析的 EDS 谱图。从谱图上可见,合成的 Se 纳米棒包含我们预期的化学组份 Se。EDS 谱图中没有其他元素峰存在,表面产物为纯净的 Se 纳米棒。通常水热反应温度是对产物的形貌和结构的重要影响因素之一。而实验发现,在我们的反应体系中,固定其他反应条件,改变水热温度从 110~180 °C,产物都与 130 °C 水热反应制得的 Se 纳米棒形貌和结构相类似,表明该方法制备 Se 纳米棒具有较宽的温度范

围。图 3 所示为 CTAB 辅助条件下添加 2 g 葡萄糖, 在 150 °C 水热反应 12 h 制得的 Se@C 纳米棒的 SEM 照片和 EDS 谱图。从图 3a 可以看出, Se@C 纳米棒的直径在 300~400 nm, 长度达数微米以上。图 3b 是采用 SEM 自带的能谱仪对 Se@C 纳米棒进行成分分析的 EDS 谱图。从谱图上可见, 合成的 Se@C 纳米棒包含 C 和 Se 两种化学组份。

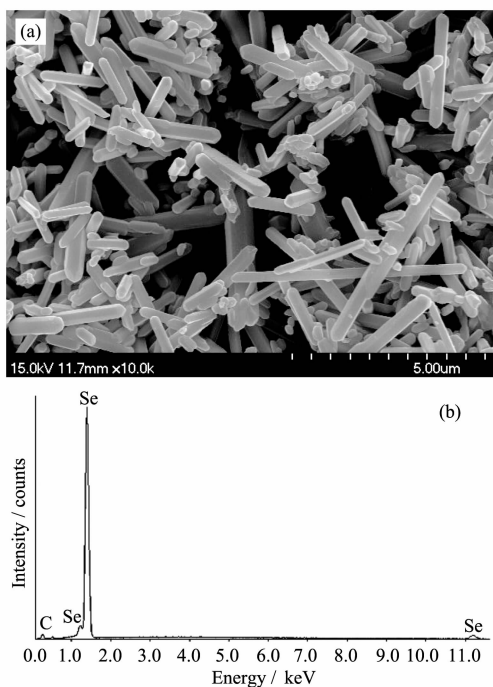


图 3 Se@C 纳米棒的(a)SEM 照片和(b)EDS 谱图

Fig.3 (a) SEM images and (b) EDS spectrum of Se@C nanorods

图 4 是 Se@C 纳米棒的 TEM 照片, 从图 4a 中很难看出产物是否具有壳核结构, 在通过透射电镜观察样品时, 一个有趣的现象引起我们注意: 当缩小透色电镜的光斑, 使电子束的能量集中, 并将电子束照射到 Se@C 纳米棒上时, 可以观察到 Se@C 纳米棒中的固态硒核在电子束照射下变成气态的硒并从壳中逸出, 图 4b 显示了 Se@C 纳米棒被电子束充分照射后的 TEM 照片, 纳米棒被电子束充分照射后, 其内部的硒核完全消失, 残存的壳形成纳米管。通过这一方法可以方便地观察到 Se@C 纳米棒外部的壳厚度大约 30 nm 左右。图 5 是 TEM 自带的能谱仪对残存的壳进行成分分析的 EDS 谱图。从谱图上可见, 残存的壳为碳壳, 谱图上 Cu 元素峰是由铜网中的铜生产的。图 6 所示为 Se@C 纳米棒的 XRD 图。从 XRD 图可见, Se@C 纳米棒的所有衍射峰与 Se 纳米棒的衍射峰都相同, 表明 Se@C 纳米棒的 Se 核为三

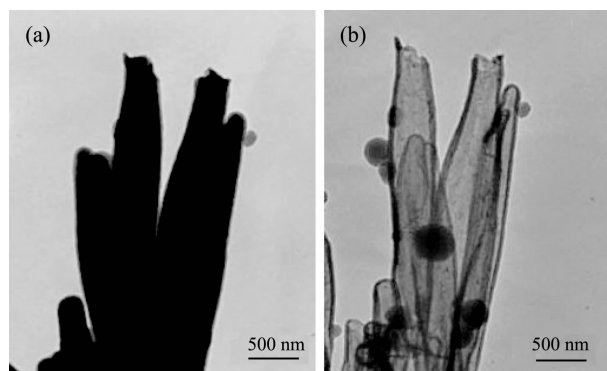


图 4 Se@C 纳米棒的(a)TEM 照片和(b)被电子束照射后的 TEM 照片

Fig.4 (a) TEM images of Se@C nanorods and (b) TEM images of the Se@C nanorods irradiated by the electron beam

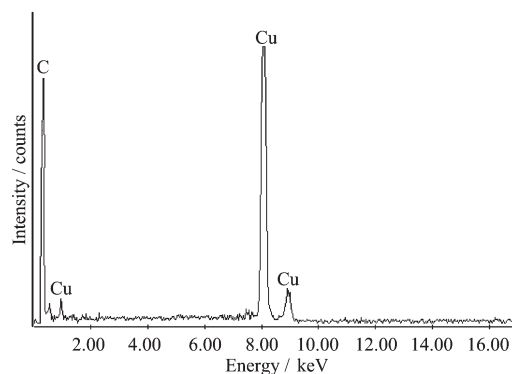


图 5 残存的碳纳米管的 EDS 谱图

Fig.5 EDS patterns of the residual carbon nanotubes

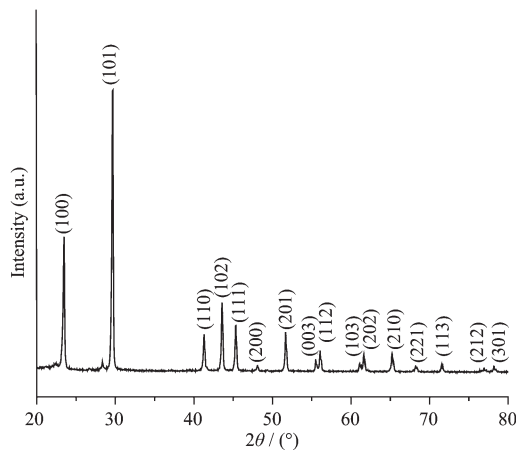


图 6 Se@C 纳米棒的 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of Se@C nanorods

方相的硒。Se@C 纳米棒的 XRD 图没有显示与碳相关的衍射峰, 表明碳壳可能以无定形相存在。由于葡萄糖的碳化需要较高的温度, 温度低于 150 °C 碳壳形成较困难, 当水热温度为 170 °C 时, 由于葡萄糖的碳化较完全, 产物中含有大量直径在 5 μm 的球形碳。

图7是在无CTAB辅助条件下添加0.4 g葡萄糖,在130℃水热反应12 h制得的产物的SEM照片。结果显示产物主要为直径1 μm 左右的球状和部分棒状的硒混和物。当在无CTAB辅助条件下增加葡萄糖的添加量为2 g时,在130℃水热反应12 h所得产物是Se@C纳米棒和纳米球的混合物。硒的晶体结构具有较高的各向异性^[14],十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是一个阳离子表面活性剂,其容易吸附在纳米晶表面,有助于强化硒晶体的各向异性,在反应体系中起到导向生长作用,促进了Se纳米棒的生成。根据上述结果,Se@C纳米棒的形成机制可能经过如下过程:首先,在体系中Se纳米棒最先形成;随着水热反应时间的持续,由于在体系中添加过量的葡萄糖,葡萄糖碳化并形成无定形碳,并且无定形碳包覆在最先形成的Se纳米棒的表面形成Se@C核壳结构。



图7 无CTAB辅助条件下制得产物的SEM照片

Fig.7 SEM image of the sample obtained without CTAB

3 结 论

在表面活性剂CTAB的辅助作用下,采用水热方法,利用一个简单的调节体系中葡萄糖浓度的办法,调控合成了Se和Se@C纳米棒。结果表明,在110~180℃,1 g CTAB辅助条件下添加0.4 g葡萄

糖,水热反应12 h可制得的Se纳米棒;当在150℃,1 g CTAB辅助条件下添加2 g葡萄糖,水热反应12 h产物为Se@C纳米棒。对比实验证明,CTAB在反应体系中起到导向生长作用,促进了Se纳米棒的生成;当在体系中添加了过量的葡萄糖时,葡萄糖碳化所形成的无定形碳包覆在最先形成的Se纳米棒的表面形成Se@C纳米棒。

参考文献:

- [1] Yu S H, Liu Y B, Mo M S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, **13**:639~647
- [2] Alivisatos A P. *Science*, **1996**, **271**:933~937
- [3] Liu B, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:4430~4431
- [4] Whang D, Jin S, Lieber C M. *Nano Lett.*, **2003**, **3**:951~954
- [5] Jyongsik J, Mincheol C. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**:1616~1620
- [6] ZHANG Sheng-Yi(张胜义), ZHANG Juan(张娟), LIU Ming-Zhu(刘明珠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**:137~140
- [7] Chen M H, Gao L. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **417**:132~136
- [8] Fan H, Wang Z H, Liu X Z, et al. *Solid State Comm.*, **2005**, **135**:319~322
- [9] CHEN Yuan-Tao(陈元涛), ZHANG Wei(张伟), GONG Rui(龚睿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**:1481~1484
- [10] Gates B, Uin Y D, Xia Y N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:12582~12583
- [11] ZHANG Xun(张旭), XIE Yi(谢毅), XU Fen(徐芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**:77~80
- [12] Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:159~163
- [13] XU Yang-Zi(徐扬子), HU He(胡鹤). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**, **22**:847~852
- [14] Mayers B T, Liu K, Sunderland D, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:3852~3858