

表面活性剂控制的硒纳米线的室温生长

丁 菲 于俊生*

(南京大学化学化工学院,教育部生命分析化学重点实验室,南京 210093)

摘要:以表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)为形貌导向剂,利用 Na_2Se 在室温碱性水溶液中的自发氧化,成功制备了 Se 纳米线。用 TEM、SEM、EDX、XRD、HRTEM、SEAD 等手段表征了 Se 纳米线的组成和结构。结果表明,合成的 Se 纳米线是沿六方相 Se 的 [001]轴方向生长,具有良好的晶型结构。使用 TEM 对不同时间 Se 纳米结构的生长过程的形貌进行了跟踪,探讨了 Se 纳米线的形成机理,发现其形成与生长过程符合“solid-solution-solid”机理。同时,选择了具有特异官能团(如-OH, -COOH, -CONH₂)的 3 种表面活性剂,研究它们在纳米硒的取向性生长中的导向作用,只有 SDS 能引导合成出高质量的 Se 纳米线。

关键词:单晶硒;纳米线;表面活性剂

中图分类号:O613.52

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2009)04-0708-05

Surfactant-Controlled Growth of Selenium Nanowires at Room Temperature

DING Fei YU Jun-Sheng*

(The Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, Ministry of Education of China,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The Na_2Se was oxidized to grow spontaneously into selenium nanowires in aqueous solution using sodium dodecylsulfate (SDS) as the morphology directing agent at room temperature. These selenium products were characterized by TEM, SEM, EDX, HRTEM, SEAD. The results indicate that selenium nanowires synthesized have a good crystal structure and grow along the [001] direction to form the faceted 1D structure with hexagonal cross sections. The growth evolution of Se nanowires with aging time was observed by TEM. The TEM images reveal that the formation of Se nanowires is governed by a solid-solution-solid growth mechanism. Three kinds of surfactant with different functional groups (such as -OH, -COOH, -CONH₂) were used as a ligand for the growth of Se nanocrystals in aqueous solution. It has been found that only sodium dodecylsulfate(SDS) plays an important role in directing the selenium nanocrystals to grow along designated orientation. High quality selenium nanowires can be synthesized in the presence of SDS aqueous solution at room temperature.

Key words: selenium; nanowires; surfactant

纳米结构的材料由于具有独特的光学、电学和光电功能性质,而受到广泛关注。控制纳米材料的结构和形貌生长则是纳米化学合成的重要挑战之一。Se 是一种重要的元素半导体,它具有许多优异的光电性质^[1-3]。如优异的单向导电性使其在整流器和光电电池的制造中得到广泛应用;独特的光电性能在静

电复印技术中发挥重要作用。近些年来,随着人们对单质纳米结构研究的深入,硒的量子限域效应和独特的各向异性特点逐渐引起人们的注意,成为新一代的纳米光电子器件的构筑单元,在构建纳米尺度的电学、光电器件、非线性光学材料及光催化材料方面有着良好的应用前景。因而,Se 的一维纳米结构

收稿日期:2009-01-09。收修改稿日期:2009-02-24。

国家自然科学基金项目(No.20875045),创新研究群体项目(No.20821063)和国家留学人员回国项目基金资助。

*通讯联系人。E-mail:jsyu@nju.edu.cn

第一作者:丁菲,女,25岁,硕士研究生;研究方向:分子光谱及生物分析化学。

的合成已成为研究的热点。迄今,已经提出了许多液相化学合成方法,如加热回流法^[4-6]、溶剂(水)热法^[7-9]、超声化学法^[10-12]、微波辅助合成法^[13]、光热辅助合成法^[14]、生物分子模板法^[15-18]以及其他方法^[19-21]。尽管这些合成方法很好地控制了 Se 一维纳米结构的生长,但大多数方法仍旧比较复杂,需要模板、外加晶种的辅助以及苛刻的反应条件,给大规模的合成带来了困难。因此发展绿色、高效的合成 Se 一维纳米结构的新方法具有重要的意义。

在本研究中,使用表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)作为形貌导向剂,通过 Na_2Se 在室温碱性溶液中氧化、晶化,进而成功地合成了尺寸均匀的一维 Se 纳米线。与先前报道的 Se 纳米线的制备方法相比,提出新的合成 Se 纳米线的路线无需使用昂贵的还原剂或复杂的硒前驱体,而是在自然室温条件下,利用 Na_2Se 自身的强还原性,使其自发的发生氧化还原反应,最终形成具有良好晶型的 Se 一维纳米结构。此外,在本方法中,使用价格低廉、形貌导向性良好的 SDS 表面活性剂是一个关键。同时研究了不同结构的表面活性剂对一维纳米硒生长的导向作用,只有 SDS 能引导合成出高质量的 Se 纳米线。因此,提出的 Se 一维纳米结构的合成方法是一条绿色路线,容易发展成大规模制备 Se 纳米材料的方法。

1 实验部分

1.1 试剂

单质硒粉,硼氢化钠(99%),无水乙醇,十二烷基硫酸钠(SDS,化学纯),聚丙烯酰胺(PAM,化学纯),聚乙烯醇-124(PVA,化学纯),聚丙烯酸(PAA,化学纯),氢氧化钠(96%)和硫酸。所有试剂均为分析纯或以上,使用前未做进一步处理,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 Se 纳米线的制备

(1) NaHSe 的乙醇溶液的制备参照文献并进行

了适当的修改^[22]。准确称取 8 mg Se 和 8 mg NaBH_4 加入 2 mL 无水乙醇中,用 40 °C 的水浴加热,并在氮气氛围下反应 20 min 左右后,制得无色的 NaHSe 的乙醇溶液。

(2) 在强烈搅拌下,将稀硫酸滴加到新制备的 NaHSe 的乙醇溶液中,产生 H_2Se 气体。生成的 H_2Se 气体用氮气流吹入 pH=11 溶有表面活性剂的碱性溶液中。20 min 后,制得 Na_2Se 的碱性溶液。合成体系中,Se 和表面活性剂的浓度分别为 2 和 19.2 mmol·L⁻¹。

(3) 最后,将获得的 Na_2Se 溶液在暗处、室温、空气环境下放置 10 h 后,烧杯底部出现大量棕褐色的 Se 沉淀。用蒸馏水、无水乙醇依次超声洗涤多次,离心分离,得产物。

1.3 表征

扫描电镜(SEM)使用 Philips FEI Quanta 200,操作电压为 20 kV。将 Se 晶的沉淀转移到 Si 上,室温下凉干,用于 SEM 表征;透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)和能量色散 X 射线分析(EDX)使用 JEM-200CX(Japan),操作电压 200 kV。将包含 Se 晶的悬浊液滴到有碳支持膜的同网上,室温下凉干,用于 TEM 表征;利用 Philips XPert PRO 型 X 射线衍射仪表征产物的晶体结构(Cu 靶, $\lambda=0.15418$ nm)。衍射光路防散射狭缝 1.000 00°,防反射狭缝 1.000 00°,接收狭缝 0.300 00(mm)。X'celerator 检测器使用高能阵列 X 射线检测器。

2 结果与讨论

2.1 硒纳米线的合成

在十二烷基硫酸钠(SDS)存在的碱性溶液中, Na_2Se 在室温下自发氧化,实验观察到由原来无色澄清溶液得到了棕褐色的沉淀产物。图 1 是分别用透射电镜 TEM 和扫描电镜 SEM 对这些产物进行的

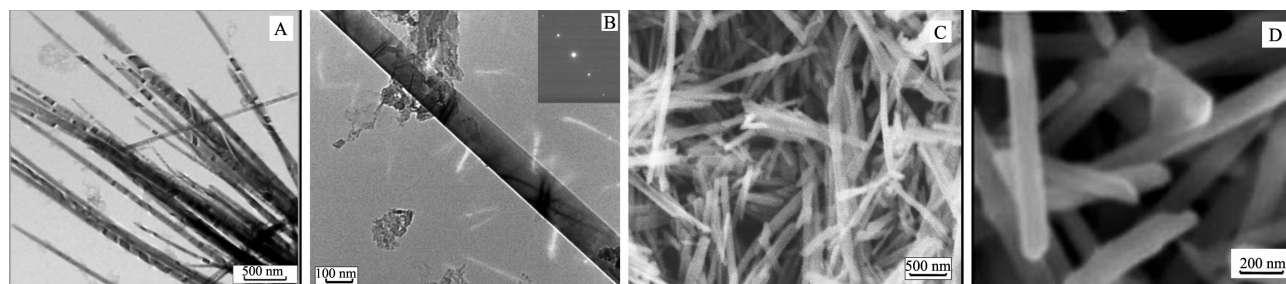


图 1 (A 和 B)SDS 存在下得到的 Se 纳米线的 TEM 照片(插图:SAED 图)(C 和 D)SDS 存在下得到的 Se 纳米线的 SEM 照片

Fig.1 (A and B) TEM images of the Se nanowires in the presence of SDS(inset: SAED pattern)

(C and D) SEM images of Se nanowires in the presence of SDS

形貌表征。在图 1A 和 1B 的 TEM 图中,显示了产物为大量尺寸均一, 结构整齐的纳米线。其直径在 100 nm 左右,长度可达到 2~6 μm 。图 1C 和 1D 是这些纳米线的 SEM 图。从图 1 中可以看出,这些 Se 的沉淀产物是具有良好的晶体结构的 Se 纳米线。

2.2 硒纳米线的组分和结构表征

进一步用能量色散 X 射线谱(EDX)对这些纳米线的组分进行了表征。在图 2 的 EDX 谱中,可以观察到,除了有少量的 Na 存在其表面外,纳米线中 Se 组分的含量高达 96%,证实了得到的这些棕褐色的沉淀的确是由高纯 Se 元素组成的纳米线,而出现的 C、O 和 Cu 的峰,是因为制备样品时将纳米线的水溶液滴在碳膜覆盖的铜网上所致。这一结果意味着,溶液中的 Se 元素几乎全部转化为 Se 纳米线,这与实验观察到的棕褐色沉淀析出后,溶液呈现澄清的现象是一致的。

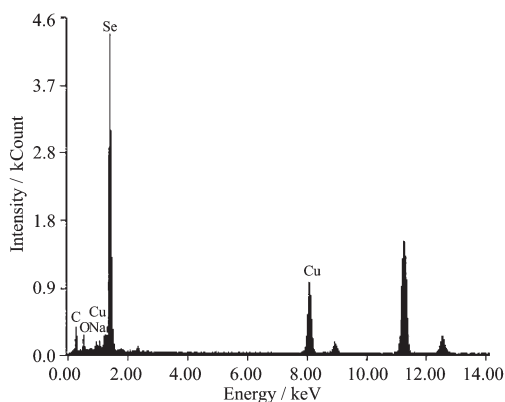


图 2 SDS 存在下得到的 Se 纳米线的 EDX 谱图

Fig.2 EDX spectrum of Se nanowires in the presence of SDS

图 3 是用 X-射线衍射分析(XRD)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)对样品晶型结构的表征。在 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 范围内,测定了样品的 X-射线粉末衍射(图 3A)。从图 3A 中可以看出,两个较强的衍射峰出现在(100)、(101)处,这一结果与文献(PDF No. 06-0362) 卡上的六方相硒的数据相一致,表明这些 Se 纳米线为纯的六方晶相,具有很好的晶型,为单晶结构。衍射谱中(100)面对应的衍射峰较强,这意味着 Se 纳米线沿六方相的[001]轴取向生长。

进一步,在 HRTEM 实验中,用高分辨率透射电子显微镜和选区电子衍射对纳米线的取向生长进行了研究。得到了相应的高分辨电镜照片(图 3B)及晶体电子衍射花样(图 4D 插图)。在高分辨相中,硒纳米线的晶格条纹平行排列,经计算晶格平面之间的

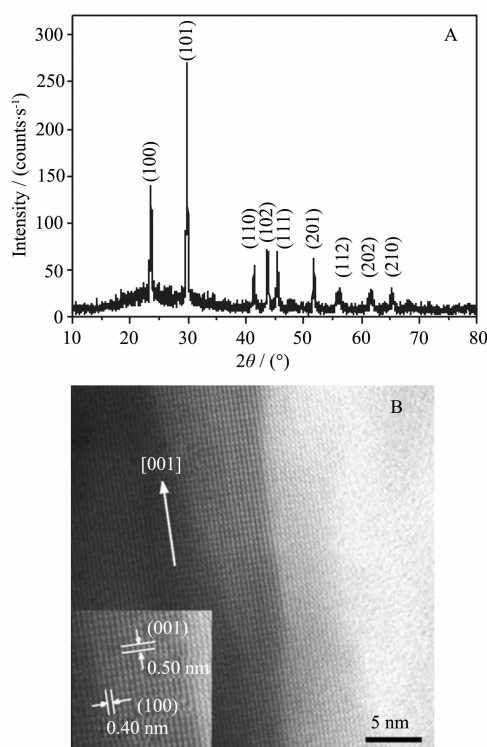


图 3 (A) SDS 存在下得到的 Se 纳米线的 XRD 图

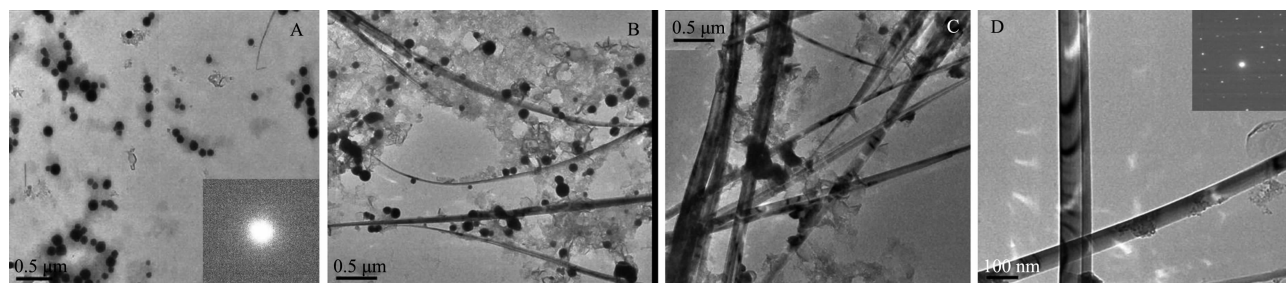
(B) Se 纳米线的 HRTEM 图像

Fig.3 (A) XRD pattern of Se nanowires in the presence of SDS. (B) HRTEM image of Se nanowires

晶面间距约为 0.50 nm, 0.40 nm, 分别对应六方相 Se 的(001)和(100)面(见图 3B 标注)。结合纳米线的选区电子衍射(SAED)(图 1B 插图)中的衍射斑点指示它们是三方 Se 晶,观察方向为六方相 Se 的[001]轴。这些实验结果表明:Se 纳米线是沿六方相 Se 的[001]轴方向生长,并具有良好的晶型结构。

2.3 Se 纳米线的生长机理探讨

在 SDS 存在的碱性溶液中, Na_2Se 在室温下自发生长,形成具有良好的晶型结构的 Se 纳米线。为了探究 Se 纳米线的生长机理,我们用 TEM 跟踪反应过程中 Se 形貌演化的进程。图 4 给出了 Se 纳米线生长过程中 4 个不同阶段,各个样品产物形貌的透射电镜的实验结果。从 $\text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se}$ 纳米线演变的生长过程中,取样时间分别为 2.5、5、7.5、10 h。在反应开始的 2.5 h 内,溶液由开始的澄清液逐渐变化为橙红色的分散液,插入的选区电子衍射(SAED)表明此时主要是由无定形 $\alpha\text{-Se}$ 球组成,平均直径在 50~100 nm(图 4A)。但是在这些硒球中,仍可隐约观察到有薄丝状的纳米结构生成(线宽 10~20 nm)。当反应进行到 5 h,分散液变的浑浊,并在烧杯的底部有



(A) 2.5 h, the inset shows electron diffraction pattern of amorphous selenium. (B) 5 h, (C) 7.5 h, (D) 10 h, the inset shows a typical electron diffraction pattern of Se nanowires

图4 不同时间分散液中产物的 TEM 图像

Fig.4 TEM images of the products taken from reaction dispersion at different times

少量棕褐色的沉淀出现。此时的 TEM 图 (图 4B) 显示, 纳米线已经生成, 线宽在 60~70 nm 之间, 同时观察到有大量硒球密集的吸附在纳米 Se 线的周围 (图 4B)。当反应进一步延长至 7.5 h, 可以观察到有更多棕褐色的沉淀出现, 这时的分散液主要是由亚微米长的纳米线组成, 吸附在上面的 Se 球逐渐溶解消失, 只有极少量的纳米粒子存在 (图 4C), 并且纳米线的直径也逐渐增加, 约为 100 nm。而反应到 10 h 以后 (图 4D), Se 球已经完全消失, 得到的是尺寸均一, 结构完整的 Se 纳米线。

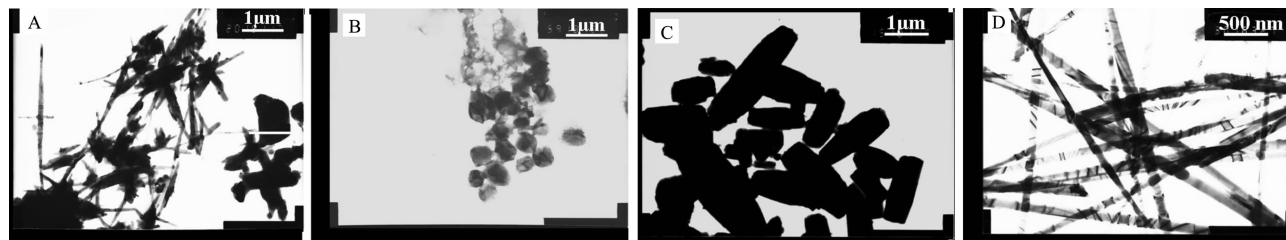
结合这一系列的 TEM-Time 演化图, Se 纳米结构的生长过程可能符合“固-液-固”(“solid-solution-solid”)机理^[23,24]。在生长的初期, 分散液中存在着大量的无定形-Se 球。随着反应时间的进行, 由于无定形 Se 具有更高的自由能 ($5\sim 10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[28], 因此这些具有高自由能的 Se 球逐渐溶解到溶液相中, 并生成自由的 Se 原子。当溶液相中的 Se 原子达到一定浓度, 开始结晶, 并向三方 Se 晶转化^[29]。而这些三方 Se 晶作为一维纳米结构生长的晶种, 会选择性地沉积到其表面, 生长过程将继续直到溶液中纳米粒子和无定形 Se 球完全耗尽, 最终导致一维纳米结构的完全形成。

2.4 表面活性剂结构对硒纳米线取向性生长的影响

根据 Se 纳米线在碱性水溶液中的自发生长机

理, 我们尝试在不存在表面活性剂的同样条件下, 观察 Na_2Se 自发氧化为 Se 的过程。结果没有发现 Se 纳米线的生成, 仅仅是一些棱块状的 Se 纳米结构形成 (未显示)。这一实验观察启发我们考虑表明活性剂在 Se 晶生长过程中的作用。为此, 除了使用 SDS [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$] 外, 我们另选择了 3 种具有不同官能团结构的表面活性剂作为对比。它们分别为聚丙烯酰胺 (PAM; $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)]_n-$)、聚丙烯醇 (PVA; $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n-$) 和聚丙烯酸 (PAA; $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n-$)。图 5 为分别在 4 种表面活性剂存在下, Na_2Se 在室温碱性溶液中自发生长形成的产物的 TEM 图。从图 5 可以发现, 在 3 种表面活性剂存在下, 并没有形成良好的 Se 纳米线结构, 3 种情况得到的产物都是无规则且分布不均的纳米形貌。如图 5A 所示的是类似枫叶状的叉枝结构; 图 5B 是不规则硒球; 图 5C 形成的仅仅是团聚的块状。当只有 SDS 存在下, 得到的产品才是均一、高产的硒纳米线 (图 5D)。

在图 5A~5D 中, 这些实验现象表明, 在本实验体系下, 具有特异官能团, 如 -OH, -COOH, -CONH₂ 等的表面活性剂的存在不能促进纳米硒的取向性生长, 而由烷基组成, 具有一定链长结构的表面活性剂 SDS 却能使纳米硒沿一维方向很好的生长。因此, 表



(A) PAM; (B) PVA; (C) PAA; (D) SDS

图5 不同表面活性剂存在下得到的纳米 Se 的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of Se NCs in the presence of different surfactant ligands

面活性剂的结构对 Se 晶的取向性生长具有选择性, SDS 是 Se 纳米线室温自发生长的良好导向试剂。

3 结 论

本研究提出了一条合成 Se 一维纳米结构的绿色路线。该方法使用十二烷基硫酸钠作为形貌导向剂,利用 Na_2Se 在室温碱性水溶液中的自发氧化,成功地合成了尺寸均一、晶体结构完整的 Se 纳米线。实验证明产物为高纯的 Se 纳米线,具有良好的晶型结构,且沿六方相 Se 的[001]轴方向取向性生长。同时结果表明,在本实验体系下,具有特异官能团(如 -OH, -COOH, -CONH₂) 的表面活性剂在纳米硒的取向性生长中不具有好的导向作用。而由烷基组成的,具有一定链状结构的表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS) 却能使纳米硒沿一维方向很好的生长。使用 TEM 跟踪了从 Na_2Se 到 Se 纳米线的生长过程,探究了 Se 一维纳米线的生长机理,发现其生长过程符合“Solid-solution-solid”机理。该合成方法简单易行,洁净高产。对发展大规模、绿色制备一维纳米材料有良好的借鉴作用。

参考文献:

- [1] Berger L I. *Semiconductor Materials*. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- [2] Peng X, Manna U, Yang W, et al. *Nature*, **2000**,**404**:59~61
- [3] Sun Y, Gates B, Mayers B, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:165~168
- [4] Mayers B, Xia Y N. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**: 279~281
- [5] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. *Science*, **2007**,**316**:732~735
- [6] Jin R, Cao Y C, Hao E, et al. *Nature*, **2003**,**425**:487~490
- [7] Pastoriza-Santos I, Liz-Marzan L M. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:903~905
- [8] Pinna N, Garnweitner G, Beato P, et al. *Small*, **2005**,**1**:112~121
- [9] Manna L, Scher E C, Alivisatos A P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:12700~12706
- [10] Chen S, Wang Z L, Ballato J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:16186~16187
- [11] Tang Z Y, Wang Y, Shanbhag S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:6730~6736
- [12] Banfield J F, Welch S A, Zhang H, et al. *Science*, **2000**, **289**:751~754
- [13] Pacholski C, Kornowski A, Weller H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:1188~1191
- [14] Cho K S, Talapin D V, Gaschler W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:7140~7147
- [15] Pradhan N, Xu H F, Peng X G. *Nano Lett.*, **2006**,**6**:720~724
- [16] Tang Z Y, Kotov N A, Giersig M. *Science*, **2002**,**297**:237~240
- [17] Tang Z Y, Wang Y, Sun S K, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**: 358~363
- [18] Zingaro R A, Cooper W C. *EDS. Selenium*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1974.
- [19] Yin Y, Lu Y, Sun Y, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:427~430
- [20] Mayers B, Jiang X, Sunderland D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:13364~13365
- [21] Zhou B, Zhu J J. *Nanotechnology*, **2006**,**17**:1763~1769
- [22] DENG Da-Wei(邓大伟), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(5):701~707
- [23] Gates B, Mayers B, Cattle B, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, **12**:219~227
- [24] Gates B, Yin Y, Xia Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:12582~12583
- [25] Xie Q, Dai Z, Huang W W, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**6**: 1514~1517