

文章编号: 1000-324X(2007)03-0413-05

# 不同晶型 CdSe 纳米棒的制备及光电性能研究

郝彦忠<sup>1,2</sup>, 殷志刚<sup>2</sup>

(1. 河北科技大学 理学院, 石家庄 050018; 2. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

**摘要:** 采用水热法制备了不同晶型 CdSe 纳米棒, 并用 TEM、SEM、XRD、TGA-DTA 对其进行了表征. 结果显示反应温度为 240°C 生成纤锌矿型 CdSe 纳米棒, 反应温度为 200°C 生成闪锌矿型 CdSe 纳米棒. 并对纳米棒进行了光电性能测定, 纤锌矿型 CdSe 纳米棒膜电极的光电转换效率 (IPCE) 优于闪锌矿型 CdSe 纳米棒膜电极的 IPCE. CdSe/PMeT 复合膜电极在具有最大光电转换效率时的波长发生了红移.

**关键词:** CdSe 纳米棒; 光电化学; CdSe/PMeT 复合膜电极

**中图分类号:** TB383, TN2 **文献标识码:** A

## Preparation and Photoelectrochemical Study of CdSe Nanorods with Different Structure Phases

HAO Yan-Zhong<sup>1,2</sup>, YIN Zhi-Gang<sup>2</sup>

(1. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. College of Chemical &amp; Pharmaceutical Engineering, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** CdSe nanorods with different structure phases were prepared by a hydrothermal method, and the products were characterized with TEM, SEM, XRD, TGA-DTA. The results show that the CdSe nanorod with zinc blende structure is formed at 200°C reaction temperature. At 240°C reaction temperature, the wurtzite structure CdSe nanorod can be obtained. The IPCE of the wurtzite structure CdSe nanorod film electrode is higher than that of zinc blende structure CdSe nanorod film electrode. The wavelength with the max IPCE value for the CdSe/PMeT composite film electrode appears as red shift.

**Key words** CdSe nanorods; photoelectrochemistry; CdSe/PMeT composite film electrode

## 1 引言

纳米材料具有许多独特的性质, 已经成为目前材料研究的热点. 最近许多文献都报道了一维纳米材料的制备<sup>[1-3]</sup>. CdSe 是一种典型的光电半导体材料, 由于其纳米结构能组装构建成许多特异功能材料, 因而近年来发展了多种合成方法, 最近, 许多文献报道采用模板法<sup>[4]</sup>、溶剂热反应法<sup>[5-7]</sup>、电沉积法<sup>[8]</sup>、化合物热解法<sup>[9]</sup>等化学方法已经成功制备出 CdSe 纳米粒子. 一维纳米棒能为定向的电子输运提供自然通道, 电荷在棒状结构中的传输电阻小, 传输速度快; 而电子在纳米粒子之间的传输是从一个纳米粒子跳跃到另一个纳米粒子, 电阻大, 传输性能差. CdSe 纳米棒的棒状结构能为电

子转移提供通道, 因而可以作为光电转换材料. Huynh 等<sup>[10]</sup>最近研究了高浓度的 CdSe 纳米棒分散在 P3HT 中, 由 CdSe 和 P3HT 组装形成纳米棒—高分子混合物体系的光电池, 总的光电转换效率达到 1.7%, 取得了突破性进展. 随后人们又作了进一步研究工作<sup>[11,12]</sup>. 本工作通过水热法制备了不同晶型 CdSe 纳米棒并对不同晶型 CdSe 纳米棒光电性能进行了比较研究.

## 2 实验部分

### 2.1 CdSe 纳米棒的制备

按文献<sup>[13]</sup>制备了 CdSe 纳米棒: 称取 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 粉体 3.08g, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 粉体 0.86g,

收稿日期: 2006-06-30, 收到修改稿日期: 2006-09-15

基金项目: 国家自然科学基金 (20573031, 20203008); 河北省自然科学基金 (202351); 河北省教育厅指导性项目 (Z2005203)

作者简介: 郝彦忠 (1967-), 男, 博士, 教授. E-mail: yzhao@hebust.edu.cn

EDTA 粉体 3.72g, 8mL(质量分数 80%) 水合肼和 1mol/L NaOH 水溶液 50mL, 加入到带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中将其搅拌均匀, 将高压釜密封后置于烘箱中, 缓慢升温至 200 和 240°C 保温 12h, 反应完成后使高压釜在空气中自然冷却至室温. 将反应物用旋转离心分离机分离, 再用二次去离子水、无水乙醇分别洗涤数次、抽率, 最终产物在 80°C 条件下干燥 12h. 即得闪锌矿相和纤锌矿相 CdSe 纳米棒.

## 2.2 表征

用带有 CuK $\alpha$  辐射源的 D/max- $\gamma$ A 型 X 射线衍射仪对纳米棒进行体相分析, 确定其晶型. 用 JEOM 公司的 JEM-200CX 型透射电镜观察产物纳米粒子尺寸和形貌, 确定产物的粒径大小及分布. 用 S-4800 型扫描电镜观察产物纳米粒子在导电基底上的尺寸和形貌, 确定产物的直径大小及分布. 用美国 Digital Instruments 公司生产的 NnanoScope(R) IIIa 型 Scanning Probe Microscope 系统对制备的薄膜进行形貌表征. 用 ULVAC TGD-5000 型热重分析仪对产物进行热重差热分析 (TGA-DTA), 以了解产物的各种变化. 用恒电位仪 (Potentiostat/Galvanostat Model 263A) 测试纳米棒结构电极的光电流和光电转换效率.

## 2.3 光电化学测定

### 2.3.1 ITO/CdSe 纳米棒结构电极的制备

将铟锡氧化物导电玻璃 (ITO) 在超声器中依次用丙酮、二次去离子水、无水乙醇清洗, 吹干; 将 CdSe 纳米棒制备成 1g/L 的乙醇-纳米棒胶体, 用滚动涂膜法将所制胶体均匀涂于导电玻璃的导电面上, 在马弗炉 400°C 煅烧 30min; 将上述玻璃分成 10 块, 用银导电胶在每块导电玻璃导电面上未涂膜的部位引出一根铜导线, 并用 AB 胶将导线裸露部分及导电玻璃的边缘密封, 即得 ITO/CdSe 纳米棒薄膜电极.

### 2.3.2 ITO/CdSe/PMeT 复合膜电极的制备

制备 ITO 电极和 ITO/CdSe 后, 以它们为工作电极, 在含 0.01mol/L 氟硼酸四丁基铵和 0.1mol/L 的 3-甲基噻吩单体的乙腈溶液中, 以 Ag/AgCl 电极为参比电极, 以 Pt 电极为对电极, 在 1mA·cm<sup>-2</sup> 恒电流下电化学聚合 60s, 即制成一定膜厚 ITO/CdSe/PMeT 的复合膜电极.

### 2.3.3 光电流的测定

光电化学实验采用带石英窗口的三电极电解池, 以所制的 ITO/CdSe 纳米棒薄膜电极为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以 Pt 电极为对电极, 以 0.04mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液为底液的 0.1mol/L KSCN 溶液为支持电解液. 用恒电位仪 (Potentiostat/Galvanostat Model 263A) 在测定光电

流时进行电位控制, 用 200W 氙灯光源, 通过单色仪照在工作电极上. 光强用 LPE-1A 型激光功率/能量计标定.

## 3 结果和讨论

图 1 是在 200 和 240°C 反应温度下所得 CdSe 纳米棒的 XRD 图谱, 图中 (a) 是闪锌矿型 CdSe 纳米棒 XRD 图谱, 图中 (b) 是纤锌矿型 CdSe 纳米棒 XRD 图谱. 可以看出当反应温度升高到一定值时, 合成 CdSe 纳米棒产物发生晶型改变由闪锌矿型转变为纤锌矿型. 因此可以通过控制反应温度得到不同晶型 CdSe 纳米棒.

图 2 为不同结构晶型 CdSe 纳米棒的失重-差热分析图 (TGA-DTA), TGA 在 400°C 之前的失重为样品中表面吸附水的散失所致, 在 400°C 之后亦出现一较大增重峰, 在 600~700°C 增重达到最大值, 相应的 DTA 曲线上出现较大的放热现象, 均是由于产物在高温条件下被空气中氧气氧化发生的放热反应. 增重达到最大之后的失重是被氧化的 CdSe 发生分解反应. 因此所得 CdSe 纳米棒产物加热温度不易超过 400°C.

图 3 为所得不同晶型 CdSe 纳米棒分别在 400、500 和 600°C 煅烧样品的 XRD 图谱, 图 (b) 中 400°C 煅烧的纤锌矿型 CdSe 纳米棒未发生晶型改变. 图 (b) 中 500°C 煅烧晶型已经有所改变. CdSe 衍射特征峰逐渐减小, 已出现 CdO 的衍射峰, XRD 结果显示既有 CdSe 也有 CdO 存在, CdSe 纳米棒发生了化学反应. 在图 (b) 中 600°C 煅烧晶型已经改变, 图中 CdO 的衍射峰更为突出, 同时出现了 CdSeO<sub>3</sub> 特征衍射峰, XRD 结果显示不存在 CdSe 而是生成了 CdO 和 CdSeO<sub>3</sub>. 表明随煅烧温度升高都生成了相同产物, 但闪锌矿 CdSe 纳米棒 XRD 峰

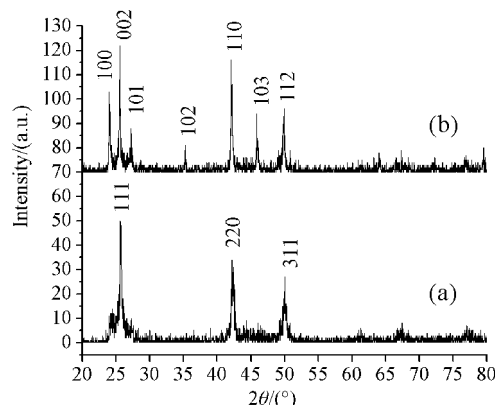


图 1 不同反应温度下所得 CdSe 纳米棒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CdSe nanorods obtained at different reaction temperatures

(a) 200°C; (b) 240°C

值明显低于纤锌矿 CdSe 纳米棒. 结合图 2 结果在 400°C 煅烧温度下对 CdSe 纳米棒进行了光电性能测试.

图 4 为不同反应温度下所得 CdSe 纳米棒的 TEM 照片. (a) 是在 200°C 反应温度下的 TEM 照片, 能够看出有棒状的 CdSe, 但纳米棒的长度分布较广, 有些可近似看成球形. (b) 是在 240°C 反应温度下的 TEM 照片, 图中棒状的 CdSe 较图 (a) 更为清晰, 分布更为均匀, 纳米棒直径约 100nm, 长度约 300nm.

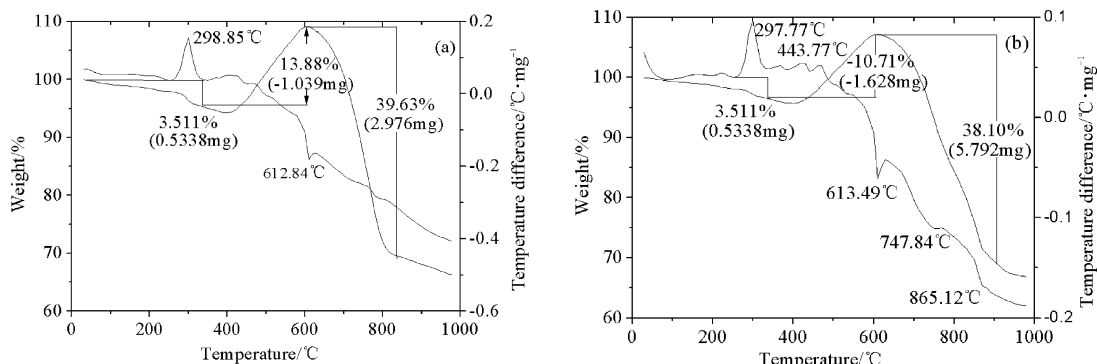


图 2 不同结构晶型 CdSe 纳米棒的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of CdSe nanorod obtained with different structure phases

(a) Zinc blende; (b) Wurtzite

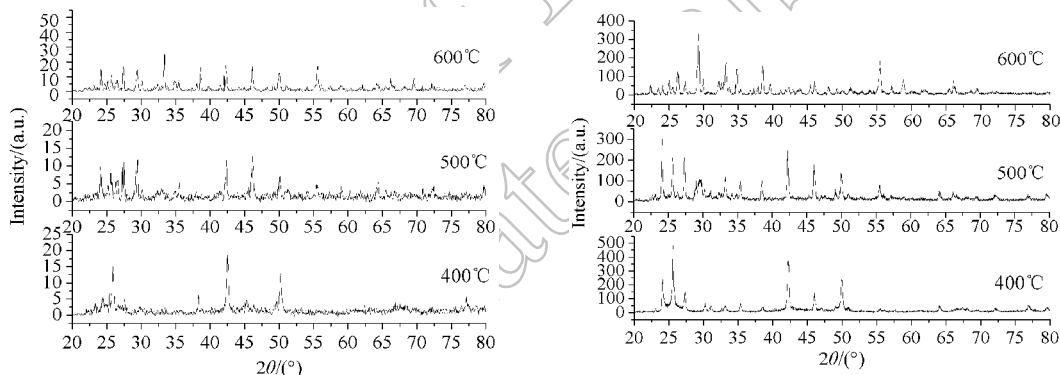


图 3 在不同煅烧温度下所得 (a) 闪锌矿 CdSe 纳米棒, (b) 纤锌矿 CdSe 纳米棒的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) zinc blende CdSe nanorods, (b) wurtzite CdSe nanorods obtained at different calcining temperatures

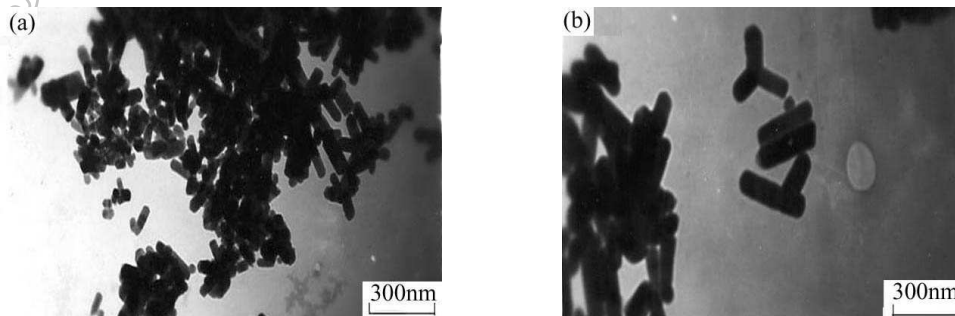


图 4 不同反应温度下所得 CdSe 纳米棒 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of CdSe nanorods obtained at different reaction temperatures

(a) 200°C; (b) 240°C

图 5 是不同反应温度下所得 CdSe 纳米棒成膜后的 SEM 照片. 从 (a) 图可以看到纳米棒近似成球型, 分布也不均匀, 从 (b) 图看到纳米棒的分布较图 (a) 均匀, 单根纳米棒直径在 100nm 左右, 棒长约 300nm. 这与图 4 结果相一致.

图 6 为不同晶型 CdSe 纳米棒膜的紫外-吸收光谱图. (a) 为闪锌矿型 CdSe 纳米棒的结果, 在 720nm 处有一起始吸收峰. (b) 为纤锌矿 CdSe 纳米棒的结果, 在 720nm 处也有一起始吸收峰, 较 (a) 明显. 由起始吸收峰可以确定 CdSe 纳米棒的禁带

宽度为 1.71eV. 由图 6 的紫外 - 吸收光谱图反映了纤锌矿 CdSe 纳米棒的光吸收性能在同样条件下要强于闪锌矿型 CdSe 纳米棒.

图 7 为不同晶型 CdSe 纳米棒膜电极光电流与电极电势曲线. 由图 7 可以看出在同一波长单色光作用下光电流随电极电势先增大, 在外加电势 0.6V 达到最大值, 随后光电流随电极电势增大逐渐减小, 在外加电势 1.1V 时光电流降为零. 出现最大光电流时的电势均为 0.6V, 纤锌矿 CdSe 纳米棒较闪锌矿 CdSe 纳米棒光电流大.

图 8 为不同晶型 CdSe 纳米棒膜电极光电流作用谱图. 由图 8(a)、8(b) 可以看出, 在电极电势 0.6V 条件下, CdSe 纳米棒膜电极在可见光区最大的 IPCE 值出现在波长为 400nm 处, 在 500nm 以后的光电转换效率几乎是一条直线. 纤锌矿型 CdSe 纳米棒最高光电转换效率 4 倍于闪锌矿 CdSe 纳米棒, 纤锌矿型 CdSe 纳米棒在 300~500nm 之间

光电转换效率整体都高于闪锌矿 CdSe 纳米棒, 因此纤锌矿 CdSe 纳米棒的光电转换性能优于闪锌矿 CdSe 纳米棒.

文献 [14-17] 相继报道了导电聚合物修饰纳米材料光电性能. 聚 3- 甲基噻吩 (PMeT) 较其他导电聚合物易于电合成、在近红外及可见光区吸收大、稳定性好且有比较适合的能级位置 [18,19]. 本工作研究了导电聚合物 PMeT 修饰 CdSe 纳米棒结构电极光电性能. 图 9 是在  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  恒电流条件下聚合 60s 后所得 CdSe/PMeT 复合膜电极光电流作用谱图. 由图 9(a)、9(b) 可看出, 在电极电势为 -0.7V 条件下, PMeT 修饰 CdSe 纳米棒膜电极在可见光区最大的 IPCE 值出现在波长为 440nm 处, 在 500nm 以后的光电转换效率几乎是一条直线. 纤锌矿型 CdSe/PMeT 复合膜电极光电转换效率整体高于闪锌矿, 纤锌矿型在光电转换方面优于闪锌矿. CdSe/PMeT 复合膜电极在具有最大光

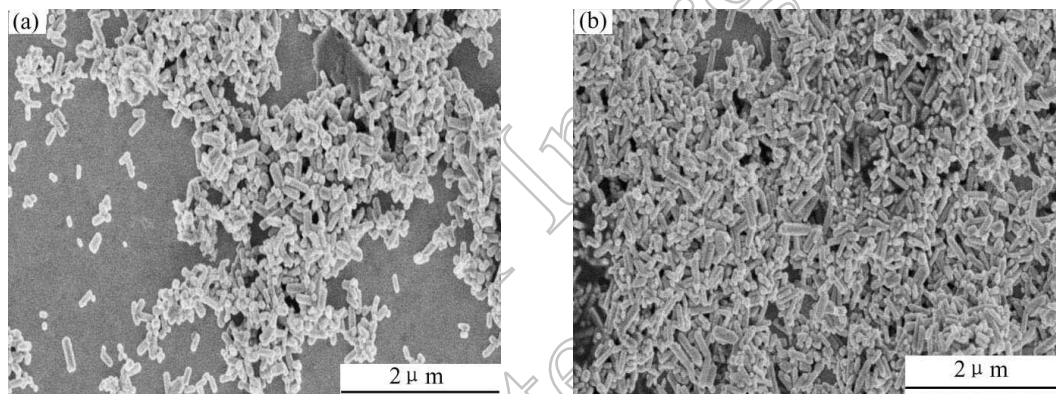


图 5 不同反应温度下所得 CdSe 纳米棒成膜后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of CdSe nanorod film obtained at different reaction temperatures

(a) 200°C; (b) 240°C

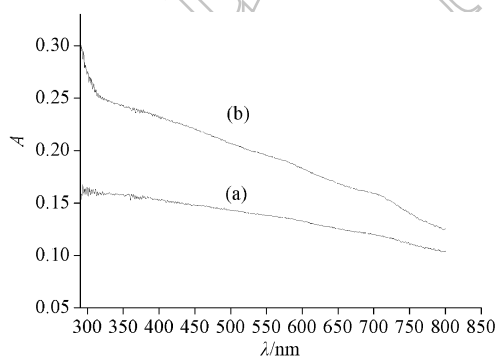


图 6 不同结构晶型 CdSe 纳米棒膜紫外 - 吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis spectra of CdSe nanorod film with different structure phases

(a) Zinc blende; (b) Wurtzite

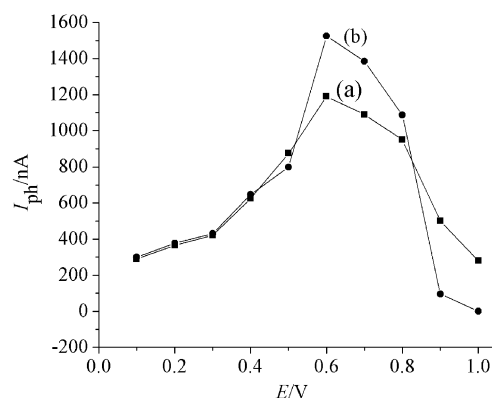


图 7 不同晶型 CdSe 纳米棒膜电极光电流与电极电势曲线

Fig. 7 Curves of photocurrent vs electrode potential of CdSe nanorod films with different structure phases

Wavelength of the light incident: 420nm; optical intensity:  $88\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . (a) Zinc blende; (b) Wurtzite

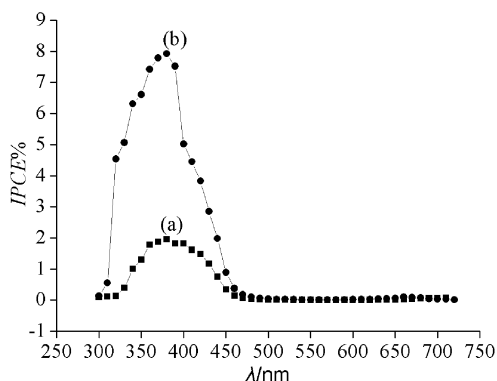


图 8 不同结构晶型 CdSe 纳米棒膜电极光电流作用图谱

Fig. 8 Photocurrent action spectra of CdSe nanorod films with different structure phases

(a) Zinc blende; (b) Wurtzite

电转换效率时的波长相对于 CdSe 纳米棒薄膜电极发生了红移. 对于导电聚合物修饰 CdSe 纳米棒还需作进一步研究.

## 4 结论

用水热法制备了不同晶型 CdSe 纳米棒. XRD 图谱表明其具有闪锌矿和纤锌矿结构; 当温度升高到 240°C 时纳米棒已由闪锌矿转变为纤锌矿. TEM 结果显示棒直径在 100nm 左右, 棒长约为 300nm; 将 CdSe 纳米棒用滚动涂膜法涂在导电玻璃的导电面上, 在 400°C 下高温煅烧自然冷却后与常温下制备的 CdSe 纳米棒薄膜电极并进行了光电化学研究; CdSe 纳米棒薄膜电极在电极电势为 0.6V, 入射光波长在 400nm 附近时有最大 IPCE 值, 达到 8%. CdSe/PMeT 复合膜电极在具有最大光电转换效率时的波长发生了红移.

## 参考文献

- [1] 聂秋林, 袁求理, 徐铸德 (NIE Qiu-Lin, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1411–1414.
- [2] 赵启涛, 侯利松, 黄瑞安, 等 (ZHAO Qi-Tao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (3): 477–480.
- [3] 曹广胜, 俞庆森, 董喜贵, 等 (CAO Guang-Sheng, *et al.*).

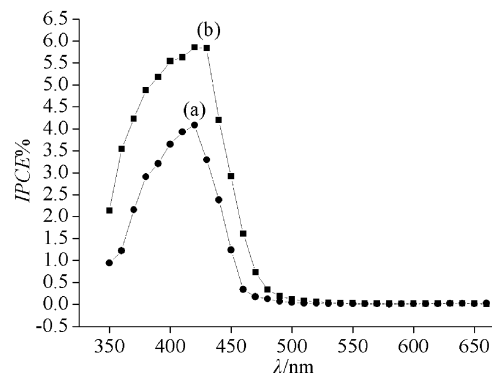


图 9 PMeT 修饰不同结构晶型 CdSe 纳米棒膜电极光电流作用图谱

Fig. 9 Photocurrent action spectra of PMeT modified CdSe nanorod films with different structure phases

(a) Zinc blende; (b) Wurtzite

无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 815–820.

- [4] 张俊松, 马娟, 陈秀梅, 等. 南京师大学报, 2004, **27** (2): 61–62.
- [5] Li Y D, Liao H W, Ding Y, *et al.* *J. Chem. Mater.*, 1998, **10** (9): 2301–2303.
- [6] Wang W Z, Geng Y, Yan P, *et al.* *Inorganic Chemistry Communications*, 2, 1999. 83–85.
- [7] Yu S H, Wu Y S, Yang J, *et al.* *J. Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2309–2312.
- [8] Xu D S, Shi X S. *J. Phys. Chem.*, 2000, **104** (21): 5061–5063.
- [9] Trindade T, O'Brien P, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1996, **6** (3): 343–346; *Adv. Mater.*, 1996, **8** (2): 161–163.
- [10] Huynh W U, Peng X G, Alivisatos A P. *Adv. Mater.*, 1999, (11): 923–927.
- [11] Huynh W U, Pittmer J J, Tricemariam D J, *et al.* *Phys. Rev.*, 2003, **67** (11): 115326–115331.
- [12] Manna L, Milliron D J, Meisel A. *Nat. Mater.*, 2003, **2**: 382–386.
- [13] Peng Q, Dong Y J, Deng Z X, *et al.* *Inorg. Chem.*, 2002, **41** (20): 5249–5254.
- [14] 李东升, 吕功煊. 高等学校化学学报, 2002, **23** (4): 685–689.
- [15] Liu J S, Tanaka T, Sivula K, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 6550–6551.
- [16] 郝彦忠, 蔡春立. 物理化学学报, 2005, **21** (12): 1395–1398.
- [17] Snaith H J, Whiting G L, Sun B, *et al.* *Nano Letters*, 2005, **5** (9): 1653–1657.
- [18] 郝彦忠, 武文俊. 化学学报, 2005, **63** (3): 215–218.
- [19] 武文俊, 郝彦忠. 感光科学与光化学, 2004, **22** (5): 378–382.