

文章编号: 1004 - 0609(2006) 10 - 1812 - 05

三元多硒化物的微波溶剂热合成及其结构^①

刘兴芝, 赵昌明, 陈 林, 于桂英, 臧树良

(辽宁大学 化学科学与工程学院 稀散元素化学研究所, 沈阳 110036)

摘 要: 以微波溶剂热法制备纳米晶粉体 Ag_8SnSe_6 , 通过 X 射线粉末衍射、透射电子显微镜和 X 射线光电子能谱等手段表征其组成。实验考察了超声波辐照、合成时间和有机溶剂填充度等条件对其产率和粒径的影响。探讨了微波溶剂热法合成纳米晶的机理。漫反射紫外可见吸收光谱(UV-Vis)表明其禁带宽度为 2.14 eV, 具有优良的半导体性能。

关键词: 金属硒化物; 微波溶剂热合成; 纳米晶

中图分类号: O 631

文献标识码: A

Preparation of ternary selenide by microwave solvothermal technique and its structure

LIU Xing-zhi, ZHAO Chang-ming, CHEN Lin,
YU Gu-ying, ZANG Shu-liang

(Research Institute of Rare and Scattered Elements,
School of Chemistry Science and Engineering,
Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: The nanocrystalline Ag_8SnSe_6 was prepared by microwave solvothermal technique. Several techniques such as XRD, TEM and XPS were used to characterize its composition. The effect of ultrasonic radiation, reaction time and organic solvent's tamping degree on product's yield and size was investigated, the mechanism of the formation of nanocrystalline was discussed. UV-Vis analysis indicates that this compound is preferable semiconductor with a band gap of 2.14 eV.

Key words: metal selenide; microwave solvothermal synthesis; nanocrystalline

纳米结构半导体材料具有不同于体材料的一些光学、电学特性, 对光电化学能量转换过程产生重要的影响, 特别是在光电化学合成、光催化降解有机物污染物、光致变色、光信息存储、显示等应用领域有着巨大的应用潜力^[1]。多元金属硫属化合物(S、Se、Te)由于其结构与性质的多样性而成为目前无机合成化学一个十分活跃的研究领域^[2-4], 其主要合成方法有高温固相法、熔盐法及溶液法^[5]。稀散元素硒具有奇特的理化性质, 丰富了硫族化合

物理论, 在超导、非线性光学、高能量密度电池等领域具有良好的应用前景。

近年来, 大量的多元金属硒化物单晶被合成出来, 如 $[\text{Sb}(\text{en})_3]\text{In}_3\text{Te}_7$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{H en})\text{SbSe}_4$ ^[6], 但这些工作仅限于表征其结构及热稳定性, 而有关 Ag_8SnSe_6 纳米半导体材料的制备至今未见报道。本文报道了三元多硒化物的微波溶剂热合成, 表征其组成, 探讨了微波溶剂热的合成机理。

① 基金项目: 辽宁省教育厅科研基金资助项目(202102017)

收稿日期: 2005 - 12 - 14; 修订日期: 2006 - 08 - 02

通讯作者: 刘兴芝, 教授; 电话: 024 - 62207860; E-mail: lxzh311@sina.com

1 实验

1.1 Ag_8SnSe_6 的合成

将 AgNO_3 、 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Se 粉按 8:1:6 计量比与一定量的乙二醇混合, 并经超声波辐照 2 h 使其混合均匀, 然后放入反应釜中, 封釜后置于微波炉内并保持填充度 30%~40%, 分别以解冻和温火加热 3 和 4 min 后, 自然冷却至室温, 所得沉淀物经去离子水和无水乙醇清洗几次直至除净杂质, 将此沉淀物过滤后置于 60 °C 的真空干燥箱中 4 h, 得到黑灰色固体粉末。以实际所得固体粉末质量与理论计算所得粉末质量之比计算其产率。

1.2 Ag_8SnSe_6 的组成

取约 0.15 g 试样, 加入适量浓 HNO_3 使其溶解, 离心分离除去沉淀。取上清液调节 pH = 8~9, 离心分离除去沉淀。向上清液中加入尿素除去亚硝酸盐后为 Se 的待测液。Se 的分析采用氧化还原滴定法^[7], 锡的分析采用无灰滤纸灰化沉淀法^[8], 银的分析采用 EDTA 容量法^[9]。

1.3 结构表征及性能测试

以日本 RAX-D10 型 X 射线衍射仪测定 Ag_8SnSe_6 的物相, 石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15412 \text{ nm}$), 扫描速度为 $0.05^\circ/\text{s}$, 管压 30 kV, 管流 20 mA, 精确量取 Ag_8SnSe_6 晶面峰的半峰宽, 根据 Sherrer 公式计算粉体的晶粒尺寸: $L = k\lambda/\beta\cos\theta$, L 为晶粒尺寸, k 为 Sherrer 常数(对于半峰宽 $k = 0.89$), β 为衍射峰的物理宽化值。采用日立 H-800 型透射电子显微镜(TEM)观察粉体的形貌及颗粒大小; LG 微波炉做为加热装置; 采用 VG. ECCALAB K II 型光电子能谱仪(XPS)测定各元素的价态。TG-DSC 在 NETZCH STA 449C 分析仪(德国)上测试, N_2 气氛, M 流量 45 mL/min, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。UV-vis 光谱在 SHIMADZU(岛津)UV-2550 紫外可见光谱仪上测定。

2 结果和讨论

2.1 组成确定

通过化学定量分析得知 Ag_8SnSe_6 是由 Ag、Sn 和 Se 组成的三元金属硒化物, 其组成为 $x(\text{Ag}) : x(\text{Sn}) : x(\text{Se}) = 8 : 1.084 : 6.037$, 与理论值 8:1

:6 基本相符, 因此确定所合成的三元硒化物组成为 Ag_8SnSe_6 。

2.2 X 射线衍射谱与微观组织

所合成的化合物的 X 射线衍射谱见图 1。结果表明, 所有衍射峰都被确定为纯净物的晶态物相, 其主要峰 2θ 在 27.769° (222)、 35.108° (422)、 42.215° (511)、 46.110° (440) 与 JCPDS(19-1133) 卡片的 Ag_8SnSe_6 物相一致, 属面心立方晶系, 晶胞参数 $a = 11.1200 \text{ nm}$ 、 $Z = 4$, 晶化较为完全。其衍射峰有宽化现象, 表明粒径较小。 Ag_8SnSe_6 的 TEM 照片见图 2。由图可见, Ag_8SnSe_6 颗粒较小, 为均匀的球状颗粒, 平均粒径为 25 nm, 这与由 Sherrer 公式计算得到的结果基本相符。

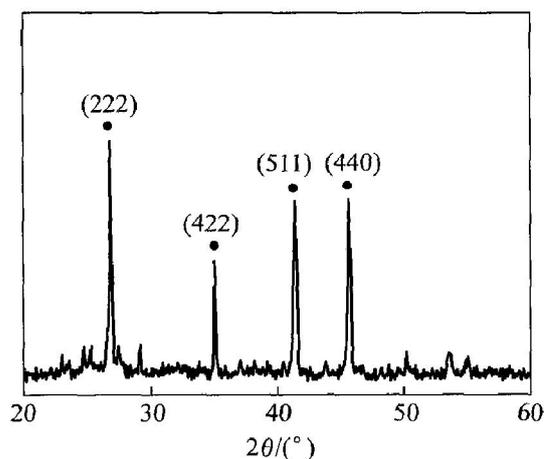


图 1 合成的 Ag_8SnSe_6 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of Ag_8SnSe_6 sample

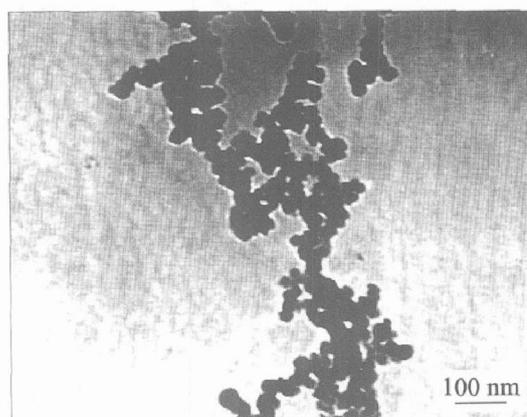


图 2 Ag_8SnSe_6 的 TEM 像

Fig. 2 TEM image of Ag_8SnSe_6 sample

2.3 Ag_8SnSe_6 的价态分析(XPS)

为确定 Ag_8SnSe_6 所含元素的价态, 对微波溶剂热法合成的 Ag_8SnSe_6 进行了 XPS 分析(图谱见图 3)。图 3(a) 显示 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 的结合能为 368.1 eV,

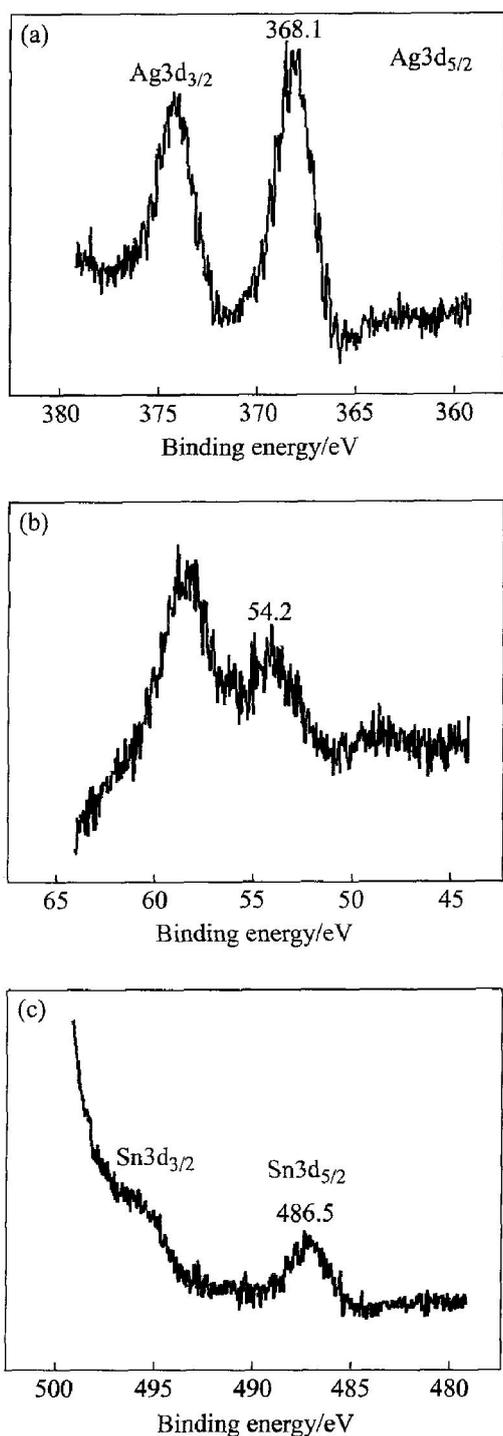


图3 Ag₈SnSe₆ 的 XPS 谱

Fig. 3 XPS patterns of Ag₈SnSe₆ sample

(a) —Ag 3d; (b) —Se 3d; (c) —Sn 3d

和文献[10]中得到的 Ag3d_{5/2} (367.95 eV) 相符, 可以确定该化合物中存在+ 1 价态的 Ag; 图 3(b) 显示 Se 3d 的结合能为 54.2 eV, 这和文献[10]报道的 SnSe (54.8 eV) 相符, 可以确定该化合物中存在 - 2 价态的 Se; 图 3(c) 显示 Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2} 结合能为 486.5 eV, 与文献[10]报道的 SnPh₄ (486.85 eV) 符合很好。除此之外, Sn3d_{5/2} 的附属峰也可以表征 Sn²⁺, 它的结合能通常是 485.7 eV, 在本图中

没有见到, 由此确定该化合物中只存在 Sn⁴⁺。综上所述, 所得化合物中各元素的价态分别是+ 1 价态的 Ag, + 4 价态的 Sn 和- 2 价态的 Se, 进一步证实了 Ag₈SnSe₆ 组成的正确。

2.4 反应条件的影响

2.4.1 超声波辐照的影响

选取有无超声波辐照情况下混合反应物并加以对照。表明超声波辐照下得到 Ag₈SnSe₆ 的粒径较为均匀, 而无超声波辐照得到的颗粒明显不够均匀且粒径较大。这是因为超声波能够产生声音空穴, 极大地提升固液体系的化学反应, 控制了作用于表面液体的高速喷溅的撞击和相关的冲击波而产生一个局部的削弱, 导致颗粒的破碎, 促进了向均匀系统的转变。此外, 本实验还比较了经超声波辐照和未经超声辐照并经微波溶剂热合成出化合物的 XRD 物相, 结果两者不一致, 表明仅通过超声辐照过程并没有生成 Ag₈SnSe₆。

2.4.2 反应时间的影响

固定实验条件溶剂乙二醇填充度 40%, 超声辐照时间为 2 h。实验考察了加热时间与 Ag₈SnSe₆ 产率及粒径的关系, 结果如图 4 所示。由图可知, 随着加热时间的延长, 粒径逐渐减小, 而产率依次增大。当加热时间为 4 min 温火+ 3 min 解冻时, 尽管再升温, 但粒径和产率变化不大。因此, 实验确定, 4 min 温火+ 3 min 解冻是本实验最佳反应时间。产生上述规律是因为延长加热时间导致温度上升到反应所需的温度而使反应物完全反应, 产率也随之增加。而温度升高必然导致压力也随之增大, 使得乙

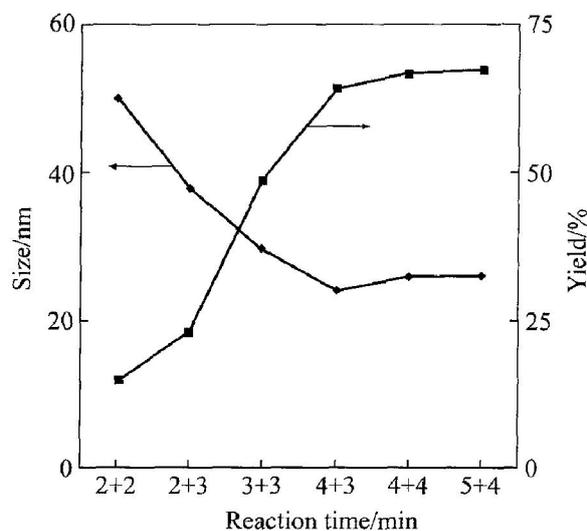


图4 反应时间对 Ag₈SnSe₆ 粒径及产率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on size and yield

二胺的配位螯合作用增大, 所以 Ag_8SnSe_6 的粒径逐渐减小。

2.4.3 有机溶剂填充度的影响

固定反应时间为微波 4 min 温火+ 3 min 解冻, 超声波辐照时间为 2 h, 考察了有机溶剂乙二胺的填充度与 Ag_8SnSe_6 产率和粒径的关系, 结果如图 5 所示。由图可知, 随着填充度的增加, Ag_8SnSe_6 粒径相对变化不明显且产率减小, 当填充度为 35% 时, Ag_8SnSe_6 粒径为 25.2 nm, 产率最大为 58%。这是因为乙二胺具有强极性和强螯合性及还原性, 易和 Ag^+ 螯合形成稳定的 $[\text{Ag}(\text{en})_n]^+$ 离子, 当乙二胺过量时, 过量的乙二胺将会抑制 $[\text{Ag}(\text{en})_n]^+$ 离子的形成, 从而使产率降低。实验确定, 有机溶剂乙二胺的填充度为 35%。

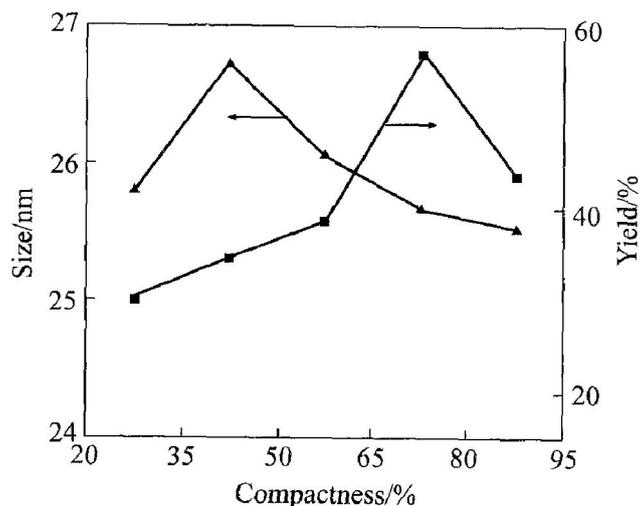


图 5 填充度对 Ag_8SnSe_6 粒径及产率的影响

Fig. 5 Effect of compactness on size and yield

2.5 禁带宽度的推算

Ag_8SnSe_6 的紫外可见吸收光谱测定结果如图 6 所示。由图 6 可知, 在 780~ 380 nm 的整个波长范围内, Ag_8SnSe_6 的吸光度随波长的减小而增加。对半导体来说, 其吸收阈值与禁带宽度的关系为^[11]

$$\lambda = 1240/E_g \quad (1)$$

式中 λ 为材料的本征吸收极限。由此得出 Ag_8SnSe_6 的吸收阈值为 580 nm。经式(1)计算, 可得其禁带宽度 E_g 为 2.14 eV。 $E_g > 2.0 \sim 6.0$ eV 的称为宽禁带半导体, 其具有禁带宽度大、击穿电场强度高、饱和电子漂移速度高、热导率大、介电常数小、抗辐射能力强以及良好的化学稳定性等特点, 因此表明该化合物具有良好的半导体性能。

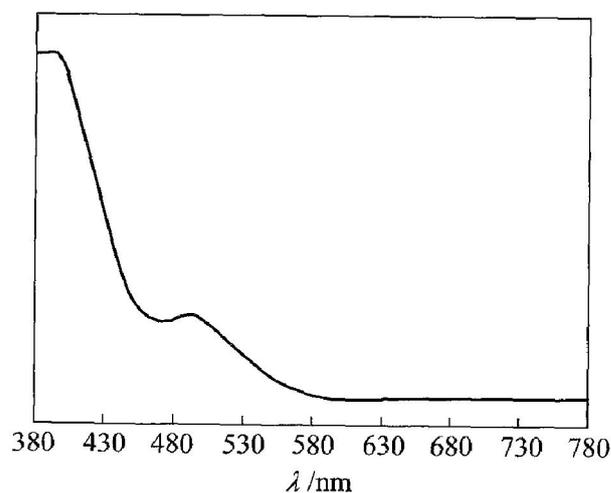


图 6 Ag_8SnSe_6 的 UV-vis 光谱

Fig. 6 UV-vis spectrum of Ag_8SnSe_6

2.6 反应机理的探讨

本实验所用有机溶剂为乙二胺, 能较容易地螯合银形成稳定的 $[\text{Ag}(\text{en})_n]^+$ 配合物, 有效阻碍体系中银的硒化物形成。当二元锡硒化物形成时, 因其溶解度较小, 有利于形成多聚体 $\text{Sn}_m\text{Se}_n^{(2n-m)-}$, 随着反应温度的升高, 使稳定的银配合物不断分解出 Ag^+ , 与低聚体阴离子形成 Ag_8SnSe_6 。此外, 实验还以苯、乙醇做为有机溶剂进行同样的实验, 结果并没有生成 Ag_8SnSe_6 , 而是生成了银的硒属化合物和硒的锡属化合物, 所以确定乙二胺是本实验的最佳溶剂。

制备单一、均匀的 Ag_8SnSe_6 颗粒的关键是设法使所有的晶核瞬间萌发、并尽可能同步地生长成具有一定形状和尺寸的粒子。否则, 会因为二次成核而导致不同粒度的晶粒的生成。因此, 第一批萌发的结晶核的大小和数量, 成为决定最终粒子尺寸的重要因素^[12]。溶剂热法选择传统的烘箱加热为传导加热方式, 时间长、反应初始速度慢, 沉淀相瞬间过饱和度小, 晶体不可能一下子生成, 容易多次成核, 所以生成的 Ag_8SnSe_6 的粒度较大而且不均匀。而微波加热是通过分子自身运动而引起的“内加热”, 不仅速度快, 而且无温度梯度和滞后效应, 使沉淀相瞬间成核。此外, 因为有机溶剂乙二胺是强极性物质, 吸收微波辐射能力强, 使整个体系能够快速升温到反应所需温度, 从而获得较均匀的晶粒。除了纳米粒径尺寸, 均匀性优于溶剂热法外, 采用微波溶剂热法的另一个优点是几乎能定量的沉淀, 大大提高了产率。

3 结论

微波溶剂热法可以成功地用于合成 Ag_8SnSe_6 , 得到的晶体晶相纯、粒度均匀, 而且实验条件温和, 操作简单, 表明这种方法是合成多元金属硒化物半导体材料的理想途径。紫外可见吸收光谱显示 Ag_8SnSe_6 具有优良的半导体性能, 其禁带宽度为 2.14 eV。

REFERENCES

- [1] 梁文平, 杨俊林, 陈拥军, 等. 新世纪物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 293.
LIANG Wen-ping, YANG Jun-lin, CHEN Yong-jun, et al. New Century Physicochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2002: 293.
- [2] LI Bin, XIE Yi, HUANG Jia-xing, et al. Solvothermal synthesis to Cu_2SnSe_4 nanocrystals at low temperature[J]. Solid State Ionics, 1999, 126: 359 - 362.
- [3] JIN Ying, TANG Ka-bin, AN Chang-hua, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of AgInSe_2 nanorods[J]. Crystal Growth, 2003, 253: 429 - 434.
- [4] LI Bin, XIE Yi, HUANG Jia-xing, et al. Synthesis and characterization of ternary chalcogenides Ag_8SnE_6 (E= S, Se)[J]. Solid State Chemistry, 2000, 149: 338 - 340.
- [5] 刘艳玲, 王平, 舒桂明, 等. 多元金属硫族化合物的合成和结构表征[J]. 材料研究学报, 1999, 13(5): 458 - 463.
LIU Yan-ling, WANG Ping, SHU Gui-ming, et al. Synthesis and structure characterization of multinary metal chalcogenides[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(5): 458 - 463.
- [6] 陈震, 陈日耀, 郑曦, 等. 金属硫族化合物 $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{H en})\text{SbSe}_4$, $[\text{Sb}(\text{en})_3]\text{In}_3\text{Te}_7$ 的溶剂热生长及晶体结构[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(11): 1785 - 1789.
CHEN Zhen, CHEN Ri-yao, ZHENG Xi, et al. Solvothermal synthesis and crystal structures of chalcogenides $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{H en})\text{SbSe}_4$ and $[\text{Sb}(\text{en})_3]\text{In}_3\text{Te}_7$ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(11): 1785 - 1789.
- [7] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第二册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 492.
Analytical Chemistry Staff Room of Chemistry Department of Hangzhou University. Analytical Chemical Handbook (Vol. 2) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 492.
- [8] 东北工学院教研室. 有色金属矿石分析(第二分册)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1956: 210.
Northeastern University Staff Room. Nonferrous Metallic Mineral Analysis (Vol. 2) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1956: 210.
- [9] 马鞍山矿山设计院. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1974: 210.
Maanshan Mine Academy. Analysis of Noble Metal [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1974: 210.
- [10] 刘世宏, 王当憨, 潘承璜. X射线光电子能谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 320, 327, 341.
LIU Shi-hong, WANG Dang-han, PAN Cheng-huang. Analysis of Photoelectron by X-ray Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 1988: 320, 327, 341.
- [11] 陈猛, 杨萍. Fe_2O_3 纳米粉的合成与表征[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2002, 23(3): 138 - 141.
CHEN Meng, YANG Ping. Synthesis and characterization of Fe_2O_3 nanometer particles [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2002, 23(3): 138 - 141.
- [12] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 110.
JIN Qin-han. Microwave Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1999: 110.

(编辑 龙怀中)