

微波溶剂热法合成纳米晶 Cu_2SnSe_4 及其结构研究

刘兴芝* 陈 林 房大维 赵昌明 李 俊 臧树良

(辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

关键词: 微波溶剂热; 纳米晶; 金属硒化物

中图分类号: O614.121; O614.43+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0945-04

Synthesis and Properties of Nanocrystal Copper Tin Selenide by Microwave Solvothermal Technique

LIU Xing-Zhi* CHEN Lin FANG Dai-Wei ZHAO Cang-Ming LI Jun ZANG Shu-Liang

(Institute of Chemistry Science & Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract: The nanocrystal Cu_2SnSe_4 was synthesized by the microwave solvothermal technique and characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that the technique is fast, simple and energy saving, and the average size of the product is 20~30 nm. Optical absorption spectrum of Cu_2SnSe_4 shows that product with a band gap of 2.36 eV is a better semiconductor.

Key words: solvothermal; nanocrystal; metal selenide

0 引 言

近十年来多元金属多硒化合物的合成是材料科学和固体化学领域中的研究热点^[1]。其合成方法有高温固相法、熔盐法和溶剂热法。固相合成反应一般是在高温(约 800 °C 以上)的条件下进行的。1987 年 Ibers^[2]等提出了反应性熔盐法(reactive molten salt method),在中温(375 °C)条件下成功地合成了多元金属硒(碲)化合物。反应性熔盐法用低熔点的碱金属聚硫族化合物 K_2Q_n ($\text{Q}=\text{Se}, \text{Te}$) 作为反应介质,使固相反应可以在中低温度下进行。随后 Ibers, Kanatzids^[3] 和 Li^[4] 等人的研究工作使这一固体合成方法得到了很大改善,用该方法合成出很多含碱金属的多元金属硫族化合物,特别是硒化物和碲化物。对于

$\text{A}_x\text{M}_y\text{Q}_z$ 体系,已经合成的化合物有 $[\text{Ga}(\text{en})_3]\text{InTe}_7$ ^[5], $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{Te}_8$, $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{SnSe}_6$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Hcn})\text{SbSe}_4$, $[\text{Sb}(\text{en})_3]\text{In}_3\text{Te}_7$, $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ^[1] 等,它们都是在高温(> 800 °C)条件下合成出来的单晶。采用微波溶剂热法低温合成至今尚未见文献报道。低温溶剂热法合成的纳米晶材料,在结构上具有低维特性^[6],表现出奇特的物理化学性能。大大丰富了多元金属硫族化合物的结构化学,而且在超导^[7]、非线性光学、高密度电池和催化^[8]材料等领域具有良好的应用前景。

本文报导了纳米晶 Cu_2SnSe_4 的微波溶剂热法合成、及其半导体性能,探讨了微波溶剂热法的合成机理。

收稿日期:2004-11-15。收修改稿日期:2004-12-31。

辽宁省教育厅科研基金资助项目(No.202102017)。

*通讯联系人。E-mail:cl7903090661@sina.com

第一作者:刘兴芝,女,57岁,教授;研究方向:稀散元素化学与纳米材料。

1 实验部分

1.1 纳米晶的合成

取 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (上海东汉化工厂, A.R.), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (沈阳市试剂一厂, A.R.), Se 粉 (天津市化学试剂批发部监制, A.R.) 和乙二胺 (沈阳市医药公司化玻站试剂分装厂, A.R.) 以 2:1:4 物质的量之比混合后, 超声波辐照 2 h, 使其混合均匀后放入反应釜中, 封釜后放入微波炉内分别以解冻 4 min 和温火 3 min 加热后, 自然冷却至室温, 所得沉淀物经去离子水和无水乙醇分别清洗 3 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 4 h, 得到黑色固体粉末。以实际所得固体粉末质量与理论计算得粉末质量相比计算其产率。

1.2 纳米晶的组成分析

称取约 0.1500 g 量试样, 加入少量浓 HNO_3 使其溶解, 离心分离除去沉淀。取上清液调 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^[9], 锡的分析采用无灰滤纸灰化沉淀法测定^[10], Cu 的分析采用 EDTA 容量法测定^[11]。

1.3 结构测试

以日本 RAX-D10 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对标题化合物进行物相分析, 石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 扫描速度为 $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 管压 30 kV, 管流 20 mA, 精确量取 Cu_2SnSe_4 纳米晶各衍射峰的半峰宽, 根据 Sherrer 公式计算粉体的平均粒径: $L = k\lambda / \beta \cos\theta$, 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。LG 微波炉。VG. ECCALab MK II 型光电子能谱仪 (XPS) 测试各元素的价态, $\text{Mg K}\alpha$ 。以日立 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察粉体的形貌及颗粒大小, 钨灯, 加速电压 200 kV。UV-Vis 吸收光谱在 SHIMADZU (岛津) UV-2550 紫外可见光谱仪上测定。

2 结果与讨论

2.1 反应条件影响

2.1.1 反应时间的影响

实验考察加热时间和标题化合物产率及粒径的关系, 如图 1 所示。固定实验条件为有机溶剂乙二胺的填充度 40% 左右, 超声波辐照时间为 2 h, 物料 2 mmol。由图可见: 随着加热时间的延长, 标题化合物粒径逐渐减小, 而产率依次增大。这是由于加热时间

延长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。通过一系列条件实验证明, 4 min 温火+3 min 解冻是本实验最佳反应时间, 此时产率为 59%, 标题化合物粒径为 26 nm。

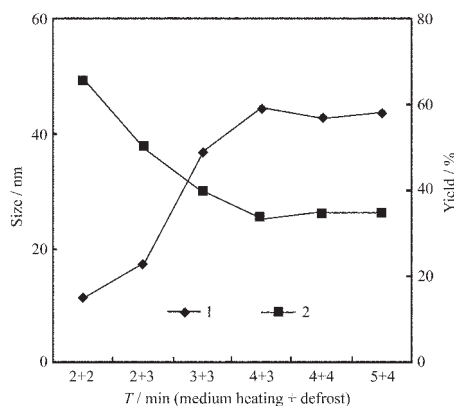


图 1 反应时间对标题化合物粒径及产率的影响

Fig.1 Effect of reaction time on size and yield

1: yield; 2: size

2.1.2 有机溶剂填充度的影响

固定反应时间为微波炉加热 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和标题化合物产率和粒径的关系, 见图 2 所示。由图可知: 随着填充度的增加, 标题化合物粒径相对变化不明显且产率减小, 当填充度为 40% 时, 标题化合物粒径为 25 nm, 产率最大为 60% 左右。这是因为乙二胺具有强极性和强螯合性及还原性, 易和 Cu^{2+} 螯合形成稳定的 $[\text{Cu}(\text{en})_n]^{2+}$ 离子, 当乙二胺过量时, 过量的乙二胺将把 Se^{2-} 还原成 Se 单质, 从而使产率降低。而乙二胺是一种强极性物质, 对微波辐射吸收较好, 使反应体系迅速加温。因此, 生成标题化合物的粒径变化不大。

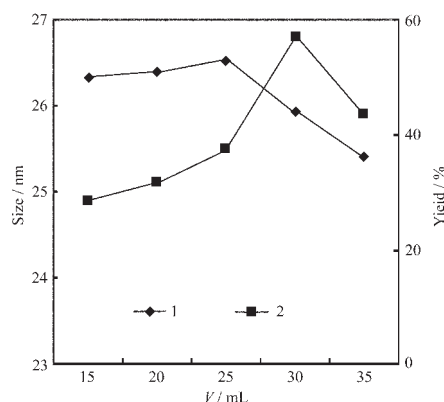


图 2 填充度对标题化合物粒径及产率的影响

Fig.2 Effect of compactness on size and yield

1: yield; 2: size

2.1.3 超声波辐照时间的影响

反应物混合时分别选取超声波辐照和不加超声波辐照加以对照。结果表明:超声波辐照下得到标题化合物的粒径较为均匀,而不加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,可以极大地提升固液体体系的化学反应。在超声波辐照下,在固体表面周围空洞的倒塌和瓦解,可以控制作用于表面液体的高速喷溅的撞击和相关的冲击波能够产生一个局部的削弱,导致固体颗粒的破碎。这些都可以极大地增加 Se 单质的表面积,促进了系统从一个自然混合的状态向均匀系统的转变。

2.2 表 征

2.2.1 组成确定

通过化学定量分析得知纳米晶是由 Cu、Sn、Se 组成的三元金属硒化物,其组成为 $\text{Cu}:\text{Sn}:\text{Se}=2.05:1:4.02$ 与理论值 $2:1:4$ 基本相符,因此确定标题化合物组成为 Cu_2SnSe_4 。

2.2.2 XRD

标题化合物的 XRD 见图 3。由图可知, 2θ 在 27.122° (111), 45.027° (222), 53.359° (311), 65.573° (400) 有衍射峰, 峰位置与峰强度与 JCPDS 卡片 (78-600) Cu_2SnSe_4 基本一致, 属面心立方晶系, 晶胞参数 $Z=1$, $a=5.169$, 晶化较为完全, 其衍射峰有明显的宽化现象, 表明粒径较小。

2.2.3 TEM

微波溶剂热法合成的标题化合物的 TEM 照片参见图 4。由图可见, 标题化合物颗粒较小, 为均匀的球状颗粒, 平均粒径为 25 nm。

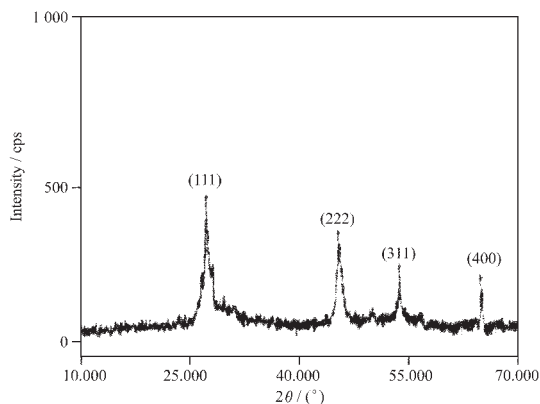


图 3 Cu_2SnSe_4 纳米晶的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of Cu_2SnSe_4 sample

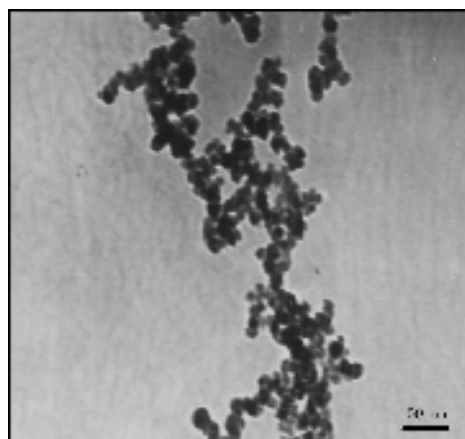


图 4 Cu_2SnSe_4 纳米晶的 TEM 图

Fig.4 TEM image of Cu_2SnSe_4 sample

2.2.4 XPS

为确定标题化合物中所含元素的价态, 研究了微波溶剂热法合成的标题化合物 XPS 图谱参见图 5。图 5 中 A 图显示了 $\text{Cu}2p(3/2)$ 的结合能为 932.5

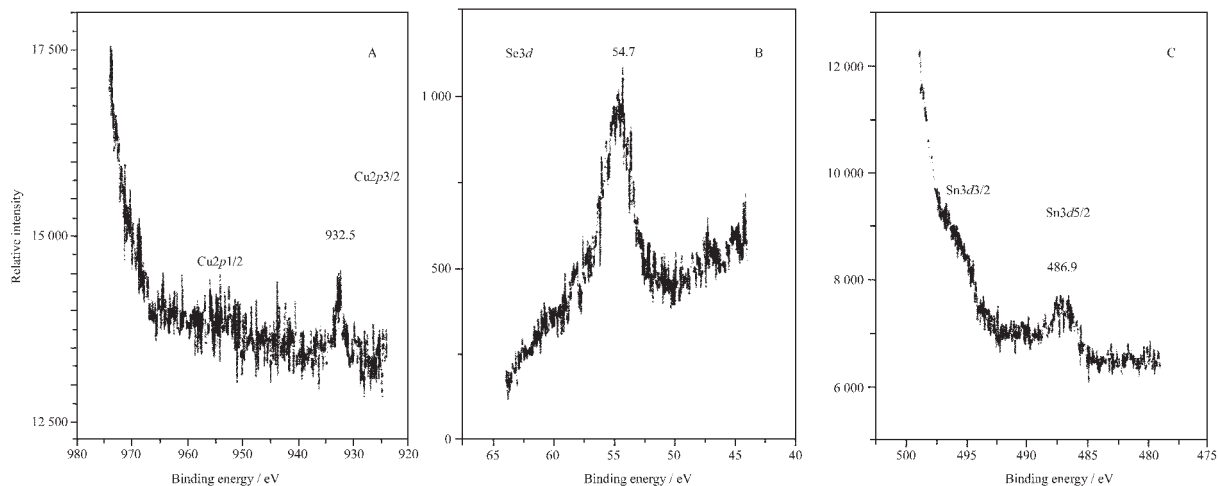


图 5 Cu_2SnSe_4 纳米晶的 XPS 图

Fig.5 XPS patterns of Cu_2SnSe_4 (A): $\text{Cu}2p$; (B): $\text{Se}3d$; (C): $\text{Sn}3d$

eV 与文献^[12]报道的 CuS(932.15 eV)的相符,可以确定化合物中存在正二价态的 Cu。图 5 中 B 图显示了 Se3d 的结合能是 54.7 eV,这和文献^[12]报道的 SnSe(54.8 eV)相符,可以确定化合物中存在负二价态的 Se。图 5 中 C 图显示了 Sn3d(5/2)的结合能是 486.9 eV,这和文献^[12]报道的 SnPh₄(486.85 eV)相符,因此可以确定化合物中存在正四价态的 Sn。综上所述,标题化合物是由 Cu、Sn、Se 三元素组成,其价态依次为正二价,正四价和负二价,即 Cu₂SnSe₄,进一步证实了该化合物组成的正确性。

2.3 禁带宽度的推算

标题化合物的紫外可见吸收光谱测定结果如图 6 所示。由图 6 可知,从 780~380 nm 的波长范围内,标题化合物的吸光度随波长的减小而不断增加。对半导体来说,其吸收阈值与禁带宽度的关系为:

$$\lambda_0 = 1240/E_0 \quad (\text{nm}) \quad (1)$$

式中 λ_0 为材料的本征吸收极限。由此得出标题化合物的吸收阈值为 525 nm。经式(1)计算,可得其禁带宽度为 2.36 eV,表明该化合物具有良好的半导体性能。

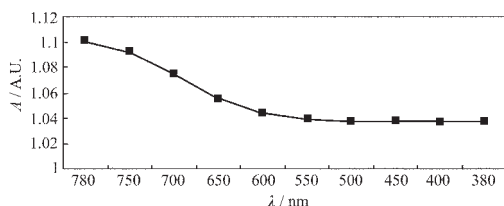


图 6 纳米晶 Cu₂SnSe₄ 的吸收光谱

Fig.6 Optical absorption spectrum of Cu₂SnSe₄

2.4 反应机理的探讨

本实验所用有机溶剂为乙二醇,由于乙二醇具有强极性螯合作用较容易地螯合铜形成稳定的 [Cu(en)_n]²⁺螯合物,有效阻碍体系中铜的硒化物的形成。当二元锡硒化物形成时,因其溶解度较小,不仅提供了单体 SnSe⁴⁻,而且有利于形成多聚体 Sn_nSe_n^{(2n-m)-},随着温度和压力的升高,使稳定的铜配合物不断分解出 Cu²⁺,与低聚体阴离子形成标题化合物 Cu₂SnSe₄,所以乙二醇是本实验选择的最佳溶剂。制备单一、均匀的纳米晶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^[13]。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和小,晶体不可能一下子生成,容易多次成核,所以生成的纳米晶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,因为有机溶剂乙二醇是强极性物质,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

首次用微波溶剂热法合成纳米级多元多硒金属化合物。该方法合成的纳米晶 Cu₂SnSe₄ 具有粒度小(平均粒径在 25 nm 左右),均匀性好,简单、方便、节能、高效等优点。因此,微波溶剂热法高科技领域内合成半导体、超导体材料的一种有效途径,很值得推广和应用。

参考文献:

- [1] Chen Ning, Zeng Jing-hui, Li Fan-qing, et al. *J. Crystal Growth*, **2002**, *235*:505~510
- [2] Sunshine S A, Kangand D, Ibers A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*:6202~6204
- [3] Kanatzidis M G. *Chem. Mater.*, **1990**, (2):353~363
- [4] Li Jing, Guo H Y. *J. Solid State Chem.*, **1995**, *117*:247~255
- [5] CHEN Zhen(陈震), LI Jing(李静), Proserpio D M, et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2000**, *58*:835~839
- [6] Disalvo F J. *Surf. Sci.*, **1976**, *58*:297~311
- [7] Harris S, Chianelli R R. *J. Catal.*, **1984**, *86*:400~412
- [8] LI Jing, GUO Hong-You. *J. Solid State Chem.*, **1995**, *117*:247~255
- [9] Analytical Chemistry Group Chemisrty Department of Hangzhou University (杭州大学化学系分析化学教研室). *Handbook of Analytical Chemistry, Vol.2*(分析化学手册(第二册)). Beijing: Chemistry Industry Press, **1982**.492
- [10] Northeastern University Teaching Group(东北工学院教研室). *Colored Metallic Mineral Analysis, Vol.2*(有色金属矿石分析(第二分册)). Beijing: Metallurgy Industry Press, **1956**.122
- [11] Maanshan Mine Academy(马鞍山矿山设计院). *Analysis of Noble Metal*(贵金属分析). Beijing: Metallurgy Industry Press, **1974**.210
- [12] LIU Shi-Hong(刘世宏), WANG Dang-Hang(王当慈), PAN Cheng-Huang(潘承璜). *X-ray photoelectron Spectroscopy Analysis*(X射线光电子能谱分析). Beijing: Sience Press, **1988**.320,327,341
- [13] JIN Qin-Han(金钦汉), et al. *Microwave Chemistry*(微波化学). Beijing: Sience Press, **1999**.110