微波辅助合成硒化铑超薄纳米片

唐鸿彬,徐俊轩,宁宝贵,赵燕熹,黄 涛*
(中南民族大学化学与材料科学学院,湖北 武汉 430074)

摘要:以 $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ 和 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 为前驱体,三缩四乙二醇(TEG)为溶剂和还原剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂,采用二步微波法成功制备了形貌单一、大小较为均匀的 $RhSe_2$ 超薄纳米片,该纳米片呈皱褶状,平均粒径为 400 nm。整个反应体系中,$RhCl_3$、Na_2SeO_3、PVP 最适宜摩尔比为 1∶2∶15。利用透射电子显微镜、扫描电子显微镜、X-射线光电子能谱仪(XPS)等技术对其结构进行了表征。

关键词:硒化铑;超薄纳米片;微波;三缩四乙二醇;聚乙烯吡咯烷酮
中图分类号:TB383 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2019)10-0097-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.021

Microwave-assisted synthesis of rhodium selenide ultrathin nanosheets

*TANG Hong-bin, XU Jun-xuan, NING Bao-gui, ZHAO Yan-xi, HUANG Tao**
(College of Chemistry & Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: Uniform and well-defined ultrathin $RhSe_2$ nanosheets are prepared by means of a two-step microwave method with $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ and $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ as precursors, tetraethylene glycol (TEG) as solvent and reducing agent, and polyvinylpyrrolidone (PVP) as a stabilizer. The nanosheets show a creased shape with an average size of 400 nm. During the reaction process, Na_2SeO_3 is firstly irradiated for 15 s, and then $RhCl_3$ is irradiated for 30 s. In the whole reaction system, the optimum molar ratio of $RhCl_3$: Na_2SeO_3 : PVP is 1 : 2 : 15. The samples are characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS).

Key words: rhodium selenide; ultrathin nanosheets; microwave; tetraethylene glycol; polyvinylpyrrolidone

纳米金属硒化合物是一类重要的半导体材料,具有良好的光电性能和抗磁性质,在光学、电磁学、光电子学、非线性光学等领域具有广泛的应用前景,被广泛用作发光材料、太阳能电池材料、光电子传感器、光电转换材料、热电材料、红外光探测材料、生物标记及光催化材料等[1-2]。因此,硒化物纳米材料的合成和性质研究成为纳米材料领域的研究热点之一。纳米金属硒化合物的性质与其元素组成、表面形貌和晶体结构紧密相关。通过形貌结构的控制可有效调控金属硒化合物纳米材料的性能。虽然形貌结构各异的纳米硒化物的合成已有较多报道,但制备条件较为苛刻,不利于大批量制备和推广应用。迄今为止,人们采用不同方法合成了一系列纳米金属硒化合物,如 CdSe[4-5]、PbSe[6-7]、ZnSe[8]、FeSe[9]、CuSe[10]、HgSe[11]、Ag_2Se[12]、Bi_2Se_3[13]、SnSe[14]、$CuInSe_2$[1]等。铂族金属硒化物纳米材料的控制合成也有一些报道,如 $RuSe_2$、Ru_3Se_2、$PdSe_2$、$PtSe_2$ 纳米材料等[15-21],但硒化铑纳米材料的制备尚未见报道。近年来,二维纳米碳材料因其独特的电子和物理性质成为备受关注的研究热点。半导体的金属硒化物二维材料的制备和性能研究也引起人们广泛的研究兴趣。理论上 $PdSe_2$ 薄膜具备优良的半导体性能、较高的载流子迁移率和开关比、可调节的能隙、各向异性的输运特性以及良好的大气稳定性等,在纳米电子学和光电子学等方面有着广泛的应用潜力,但是尚无法制备得到 $PdSe_2$ 二维晶态薄膜[17-18]。最近研究报道,单层 $PtSe_2$ 薄膜中局域化电场导致电子自旋的极化(称为局域的拉什巴效应)具有广泛的应用潜力[20-21];原子尺度的 $PtSe_2$ 薄膜可用于制作光电探测器。但是高质量 $PtSe_2$ 二维晶态材料的制备仍具极大挑战。

为进一步探索铂族金属硒化物纳米材料的制

收稿日期:2018-12-27;**修回日期**:2019-08-10
基金项目:国家自然科学基金项目(21273289);中央高校基本科研业务费专项资金(ZW15039)
作者简介:唐鸿彬(1993-),男,硕士研究生,主要从事纳米材料的研究,1105539512@qq.com;黄涛(1966-),男,博士,教授,主要从事纳米材料与纳米催化的研究,通讯联系人,huangt208@163.com。

备,笔者以亚硒酸钠和三氯化铑为前驱体,三缩四乙二醇(TEG)为溶剂和还原剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂,采用二步微波法成功制备了 $RhSe_2$ 超薄纳米片,该纳米片单个颗粒呈木耳状结构。并利用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、X-射线光电子能谱仪(XPS)等技术对其结构进行了表征。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

$RhCl_3 \cdot 3H_2O$(Rh≥39.5%),昆明贵金属研究所生产;$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$、PVP、乙醇、丙酮,国药集团上海化学试剂有限公司生产;三缩四乙二醇(TEG),Acros 公司生产;所有试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。

FEI Tecnai G20 型透射电子显微镜;SU8010 型扫描电子显微镜;Bruker D8 型 X-射线粉末衍射仪;VG Multilab 2000 型 X-射线光电子能谱仪;格兰仕微波炉;Xiangyi H-1650 型台式离心机。

1.2　$RhSe_2$ 超薄纳米片的制备

称取 15.8 mg $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ 于 25 mL 圆底烧瓶中,加入 0.2 mL 蒸馏水,搅拌 2 min 至固体溶解;加入 50 mg PVP、7 mL TEG,搅拌 10 min 至固体全部溶解,得无色透明溶液。将烧瓶放入改装后的格兰仕微波炉(900 W)中,在 40% 功率下微波辐照 15 s,得到暗红色溶液。待溶液冷至室温,向其中再加入 7.9 mg $RhCl_3 \cdot 3H_2O$、2.8 mL TEG,搅拌 10 min 至固体全部溶解,得酒红色溶液;将烧瓶放入上述格兰仕微波炉中,在 80%功率下微波辐照 30 s,得棕黑色胶体溶液。整个反应体系中,$RhCl_3$、Na_2SeO_3、PVP 摩尔比为 1∶2∶15。待溶液冷却至室温,取 1 mL 反应溶液加入 6 倍以上体积的丙酮,离心,倾去上层清液,得到灰黑色沉淀;沉淀用体积比 1∶1的乙醇-丙酮混合液洗涤 4 次后,加入 0.5 mL 乙醇分散备用。

1.3　产物的表征

用毛细管取上述乙醇分散液滴在碳膜铜网上,自然晾干后进行 TEM 测试,操作电压为 200 kV。

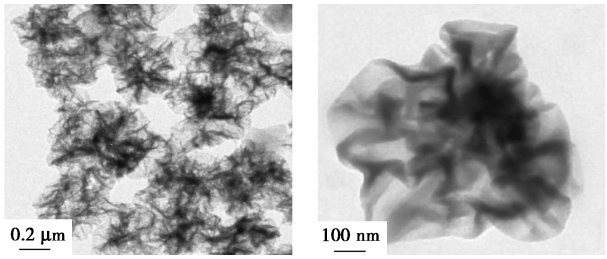
将上述沉淀用水反复洗涤 20 次后,分散于适量乙醇中,用毛细管取样滴在硅片上,自然晾干后进行 SEM 测试,操作电压为 20 kV。

将上述乙醇分散液滴涂在玻璃片上,红外灯小心烘干。反复滴涂至玻璃片上形成一层亮黑色薄膜,用于 XPS 分析。

2　结果与讨论

2.1　TEM 和 SEM 表征

在最佳实验条件下制备得到的硒化铑纳米材料的 TEM 测试结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,所制备得到的纳米颗粒为超薄片纳米结构,呈皱褶状。单个颗粒形貌单一,大小较为均匀,平均粒径约 400 nm。



(a)标尺 200 nm　　(b)标尺 100 nm

图 1　硒化铑超薄纳米片的 TEM 照片

对应产物的 SEM 测试结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,超薄片因皱褶而呈现木耳状结构特征。

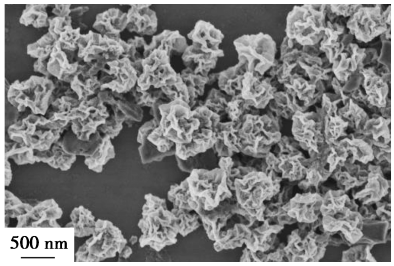


图 2　硒化铑超薄纳米片的 SEM 照片

2.2　元素组成分析

利用 EDX 对所得到的硒化铑超薄纳米片的元素组成进行分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,所制备的硒化铑纳米片由 67% Se 和 33% Rh(原子质量分数)组成,因此,推测其化学组成为 $RhSe_2$。

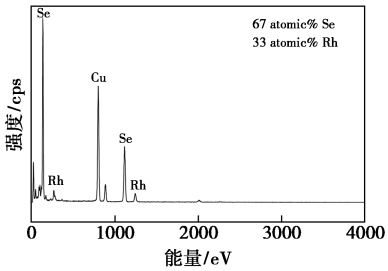
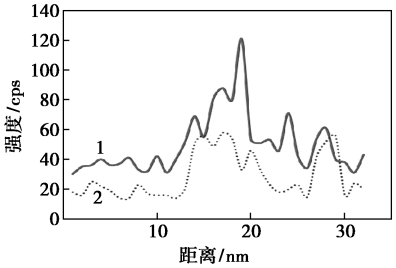


图 3　硒化铑超薄纳米片的 EDX 图谱

硒化铑超薄纳米片单个颗粒的 EDX 线扫分析结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,Se 元素质量分

数明显高于 Rh 元素,与图 3 结果一致。

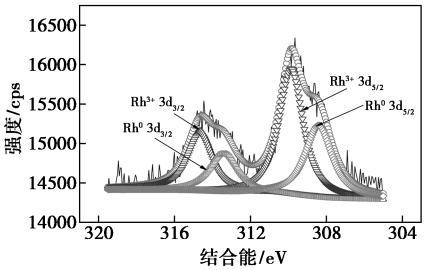


1—Se;2—Rh

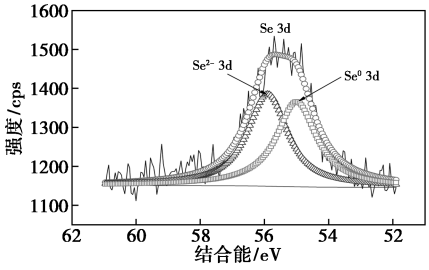
图 4　硒化铑超薄纳米片的 EDX 线扫分析结果

2.3　$RhSe_2$ 超薄纳米片的 XPS 分析

$RhSe_2$ 超薄纳米片的 XPS 谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出,Rh^{3+} $3d_{3/2}$、Rh^{3+} $3d_{5/2}$的电子结合能分别为 314.46 eV 和 309.70 eV,峰间距为 4.76 eV;分峰结果显示,产物中存在零价的 Rh,对应 Rh^{3+} $3d_{3/2}$、Rh^{3+} $3d_{5/2}$的电子结合能分别为 314.62 eV 和 309.86 eV;对应 Rh $3d_{3/2}$、Rh $3d_{5/2}$的电子结合能分别为 313.32 eV 和 308.40 eV[如图 5(a)所示]。Se 3d 的电子结合能为 55.65 eV;分峰结果显示产物中有 Se^{2-}和 Se^0,对应的电子结合能分别为 55.89 eV 和 54.99 eV[如图 5(b)所示]。XPS 结果与标准谱图基本一致。由此可见,所制备的 $RhSe_2$ 超薄纳米片主要由 Rh^{3+}和 Se^{2-}组成,同时含有部分单质 Rh 和单质 Se。



(a)Rh^{3+} 3d

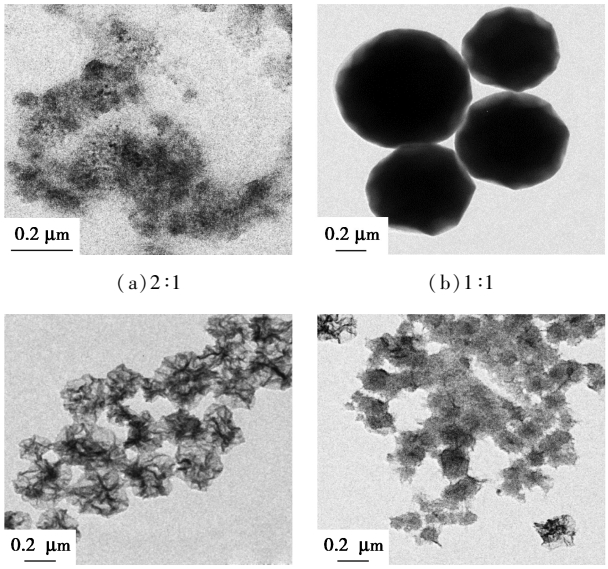


(b)Se^{2-} 3d

图 5　$RhSe_2$ 超薄纳米片的 XPS 谱图

2.4　前驱体摩尔比对 $RhSe_2$ 超薄纳米片制备的影响

前驱体 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 和 $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ 摩尔比对 $RhSe_2$ 超薄纳米片形貌的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,当 $RhCl_3$、Na_2SeO_3 摩尔比为 2∶1时,得到的是聚集在一起的小颗粒;当 $RhCl_3$、Na_2SeO_3 摩尔比为 1∶1时,得到纳米微球;当 $RhCl_3$、Na_2SeO_3 摩尔比为 1∶2时,得到形貌单一、大小较均一的超薄纳米片;而继续增多 Na_2SeO_3 的用量,$RhCl_3$、Na_2SeO_3 摩尔比达到 1∶3,则纳米片破裂并团聚。一般情况下,单质 Se 的反应活性较低。本实验中采用二步微波法,反应的第一步得到大量的单质 Se 纳米颗粒,具有较高的反应活性。在第二步反应中,在微波作用下高活性的纳米 Se 与 Rh(Ⅲ)反应形成硒化铑。当 Na_2SeO_3 偏少时,反应第一步产生的单质 Se 较少,在第二步反应中全部被消耗,以致于无法形成规则的 $RhSe_2$ 超薄纳米片;同时,在 TEG 作用下,部分 Rh(Ⅲ)被还原产生单质 Rh。而 Na_2SeO_3 过多时,反应第一步产生的单质 Se 较多,在第二步反应中与 Rh(Ⅲ)反应后,体系中仍有较多的单质 Se。可见,制备 $RhSe_2$ 超薄纳米片最适宜的 $RhCl_3$、Na_2SeO_3 摩尔比为 1∶2。



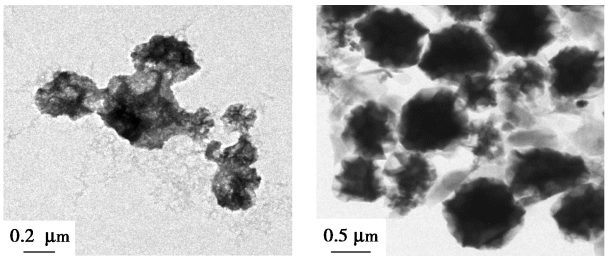
(a)2∶1　(b)1∶1　(c)1∶2　(d)1∶3

图 6　$RhCl_3$、Na_2SeO_3 摩尔比对产物形貌的影响

2.5　PVP 用量对 $RhSe_2$ 超薄纳米片的影响

保持 $RhCl_3$、Na_2SeO_3 摩尔比为 1∶2,改变 PVP 用量,得到的产物的 TEM 照片如图 7 所示。由图 7(a)可以看出,相对于上述最佳反应条件,PVP 用量减半时,可以得到部分大小不均、形状不规则纳米片;由图 7(a)可以看出,PVP 用量加倍时,则得到更加卷曲且大小不均的纳米片。可见,PVP 不仅对纳米颗粒起稳定和分散作用,同时影响纳米片的均一

性及皱褶程度。整个反应体系中,制备均一的 $RhSe_2$ 超薄纳米片最适宜的 $RhCl_3$、Na_2SeO_3、PVP 摩尔比为 1∶2∶15。



(a)PVP 减半 (b)PVP 加倍

图 7 PVP 用量对 $RhSe_2$ 超薄纳米片的影响

3 结论

以 $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ 和 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 为前驱体,TEG 为溶剂和还原剂,PVP 为稳定剂,首先 Na_2SeO_3 在 TEG 中微波辐照 15 s,然后加入 $RhCl_3$,微波辐照 30 s,成功制备了硒化铑超薄片纳米结构,硒化铑超薄片呈皱褶状,化学组成为 $RhSe_2$,单个颗粒形貌单一,大小较为均匀。二步微波反应体系中,制备 $RhSe_2$ 超薄纳米片最适宜的 $RhCl_3$、Na_2SeO_3、PVP 摩尔比为 1∶2∶15。

参考文献

[1] Lakshmikvmar S T, Rastogi A C. Selenization of Cu and In thin films for the preparation of selenide photo-absorber layers in solar cells using Se vapour source[J].Sol Energy Mater Sol Cells,1994,32(1):7-19.

[2] Seoudi R, Elokr M M, Shabaka A A, *et al*. Synthesis, characterization, and electrical properties studies of cadmium selenide nanoparticle[J].Physica B:Condensed Mauer,2008,403(1):152-158.

[3] Hu Y,Chen J F,Chen W M,*et al*.Preparation of hollow CdSe nanospheres[J].Materials Letters,2004,58(22-23):2911-2913.

[4] Arl D,Dalmasso S,Bozzolo N,*et al*.Physical and chemical analyses on single source precursor growth CdSe semiconductor nanomaterials [J].Mater Chem Phys,2010,124(1):129-133.

[5] Wen J,Ma C,Huo P,*et al*.Construction of vesicle CdSe nano-semiconductors photocatalysts with improved photocatalytic activity:Enhanced photo induced carriers separation efficiency and mechanism insight[J].J Environ Sci,2017,60:98-107.

[6] Peters J L, Bos K H W van den, Aert S V, *et al*. Ligand-induced shape transformation of PbSe nanocrystals[J].Chem Mater,2017,29(9):4122-4128.

[7] Lu W, Fang J, Ding Y, *et al*. Formation of PbSe nanocrystals: A growth toward nanocubes[J].J Phys Chem B,2005,109(41):19219-19222.

[8] Sarigiannidis C,Koutsona M,Petrou A,*et al*.Vapor-phase synthesis and surface passivation of ZnSe nanocrystals[J].J Nanopart Res,2006,8:533-542.

[9] Shi M Z, Wang N Z, Lei B, *et al*. Organic-ion-intercalated FeSe-based superconductors[J].Phys Rev Mater,2018,2(7):074801-074801.

[10] Liu Y,Zhu D,Hu Y,*et al*.Controlled synthesis of $Cu_{2-x}Se$ nanoparticles as near-infrared photothermal agents and irradiation wavelength dependence of their photothermal conversion efficiency [J].Langmuir,2018,34(46):13905-13909.

[11] Mirzai H,Nordin M N,Curry R J,*et al*.The room temperature phosphine-free synthesis of near-infrared emitting HgSe quantum dots [J].J Mater Chem C,2014,2:2107-2111.

[12] Ayaskanta S, Daniele B, Oliver W, *et al*. Solid-phase flexibility in Ag_2Se semiconductor nanocrystals[J].Nano Letters,2014,14(1):115-121.

[13] Du J,Gu Z,Yan L,*et al*.Poly (Vinylpyrollidone)- and selenocysteine-modified Bi_2Se_3 nanoparticles enhance radiotherapy efficacy in tumors and promote radioprotection in normal tissues[J].Adv Mater,2017,29(34):1701268.

[14] Li L, Chen Z, Hu Y, *et al*. Single-layer single-crystalline SnSe nanosheets[J].J Am Chem Soc,2013,135(4):1213-1216.

[15] Sheu J S,Shih Y S,Lin S S,*et al*.Growth and characterization of $RuSe_2$ single crystals[J].Mater Res Bull,1991,26(1):11-17.

[16] Camargo P H.C,Peng Z,Lu X,*et al*.Synthesis and application of $RuSe_{2+\delta}$ nanotubes as a methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J].J Mater Chem,2009,19:1024-1030.

[17] Oyedele A D,Yang S,Liang L.$PdSe_2$:Pentagonal two-dimensional layers with high air stability for electronics[J].J Am Chem Soc,2017,139(40):14090-14097.

[18] Sun J, Shi H, Siegrist T, *et al*. Electronic, transport, and optical properties of bulk and mono-layer $PdSe_2$ [J]. Appl Phys Lett,2015,107(15):153902.

[19] Wang Y, Li L, Yao W, *et al*. Monolayer $PtSe_2$, a new semiconducting transition-metal-dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of Pt[J].Nano Letters,2015,15(6):4013-4018.

[20] Li P, Li L, Zeng X C. Tuning electronic properties of $PtSe_2$ monolayer and bilayer via strain engineering[J].J Mater Chem C,2016,4:3106-3112.

[21] Guo S D.Biaxial strain tuned thermoelectric properties in monolayer $PtSe_2$[J].J Mater Chem C,2016,4(39):9366-9374.■