

多元醇法合成片状 PbE(E=S,Se,Te)纳米材料^①

冯鹏元, 李尔沙, 陈斌, 刘欣, 彭泽平

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 采用简单的多元醇法, 以葡萄糖和聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)作为辅助剂, 合成铅的硫属化合物 PbE(E=S,Se,Te)纳米片. 首先制备出形貌均一的 Pb 纳米花, 然后添加 S(Se,Te)源反应物再形成 PbE 的堆积纳米片. 发现合成的二维 PbE 堆积纳米片具有较大表面积, 厚度约为 40 nm, 且具有规则的几何外形. 通过 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和拉曼光谱(Raman spectra)对所得样品进行表征, 并对 PbE 堆积纳米片可能的形成机制做了定性的阐述.

关键词: 铅的硫属化合物; 纳米片; 多元醇; 二维材料

中图分类号: O612.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)03-0120-08

铅的硫属化合物半导体纳米材料, 由于它们独特的物理、化学及光学性质, 引起人们极大的关注, 并已广泛应用在光电探测器、太阳能电池、光电材料和光催化等方面^[1-5]. 材料的组成、结构、尺寸大小和形貌极大地影响其物理和化学性质. 因此, 研究半导体纳米晶的性质大多数是通过控制其尺寸和形貌. 在过去的这些年, 电沉积^[6]、CVD 技术、微波辅助法和液相法^[7]等都致力于合成二维材料, 在这些方法中, 液相法合成路线因其可变性和简单性而被认为是最有前途的途径之一. 一般地, 通过调节起始试剂的比率(包括前体、配体和溶剂), 以及反应温度和反应时间, 纳米材料的尺寸和形态可以被很好地控制.

SCHLIEHE C 等人用油酸作为配体辅助合成 PbS 纳米片^[8], WANG Xiaoqing 等人通过添加 PVP 用奥斯特瓦尔德成熟过程诱导 PbSe 纳米片的生长^[9], ZHU T J 等人通过溶剂热方法定向附着生长形成 PbTe 纳米片^[10], ZHANG Shudong 等人在实验中改变 1,10-菲罗啉与 NaOH 量的比值得到了一系列 Pb-Se 堆积分层结构^[11], ZHU Tiejun 等人在不同表面活性剂(CTAB,PVP 和 SDBS)以及 NaOH 作用下得到不同的 PbTe 堆积三维结构^[12].

本研究建立了一种简易的多元醇法来制备二维 PbE 纳米片, 通过“两步走”先制得 Pb, 再制得 PbE(E=S,Se,Te), 这是一种可行的方法. 在这项工作中, 获得的大量自组装的堆积纳米片, 随着反应源比例的改变, 表现出明显的 PbE 纳米颗粒堆积成规则的多边形. 基于相关的实验, 提出了第一步 Pb 纳米花以及第二步 PbE 堆积纳米片可能的形成机制. 此外, 对于反应源比例的改变和不同反应源在不存在葡萄糖的情况下对实验结果的影响都做了一定的研究.

1 实验过程

1.1 实验药品

二氧化硒(SeO_2 , $\geq 98.0\%$, 化学纯); 亚碲酸钾(K_2TeO_3 , $\geq 98.0\%$, 化学纯); 二氧化碲(TeO_2 , 4N

① 收稿日期: 2016-04-07

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21101128); 西南大学博士基金(SWU111010).

作者简介: 冯鹏元(1990-), 男, 甘肃武威人, 硕士研究生, 主要从事半导体纳米材料的可控合成及其机理研究.

通信作者: 彭泽平, 副研究员.

高纯试剂); 硫脲(H_2NCSNH_2 , $\geq 99.0\%$, 分析纯); 三水合乙酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.5\%$, 分析纯); 聚乙烯吡咯烷酮 K-30(PVP, $(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO})_n$, 进分); 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 分析纯); 一缩二乙二醇(DEG, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, $\geq 99.0\%$, 分析纯). 以上试剂均来自国药集团化学试剂有限公司(上海), 且药品在使用前没有经过进一步提纯.

1.2 合成方法

图 1 是合成过程的示意图. 典型过程是: 将 0.38 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 0.1 g PVP, 0.2 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 和 10 mL DEG 溶液依次添加到 25 mL 三颈圆底烧瓶中, 在 50 °C 下磁力搅拌 30 min, 使反应物完全被溶解, 此时溶液由无色透明变为淡黄色. 接下来升温至 240 °C, 溶液由淡黄色变为棕红色, 然后变为棕黑色, 最后变成黑色, 溶液颜色由淡黄色变为黑色大约经历了 15 min, 在此温度下反应 1 h 后, 将 1 mL SeO_2 溶液 (1 mol/L, 溶剂为 DEG) 迅速注入到溶液中, 溶液颜色依旧保持黑色不变, 在 240 °C 下持续 1 h 后停止加热使其自然冷却至室温. 将混合液以 14 800 r/min 的速率离心 3 min, 收集到的产物用无水乙醇冲洗若干次, 干燥后进一步表征. 用 H_2NCSNH_2 , K_2TeO_3 和 TeO_2 替代 SeO_2 做硫源、碲源合成 PbS 和 PbTe.

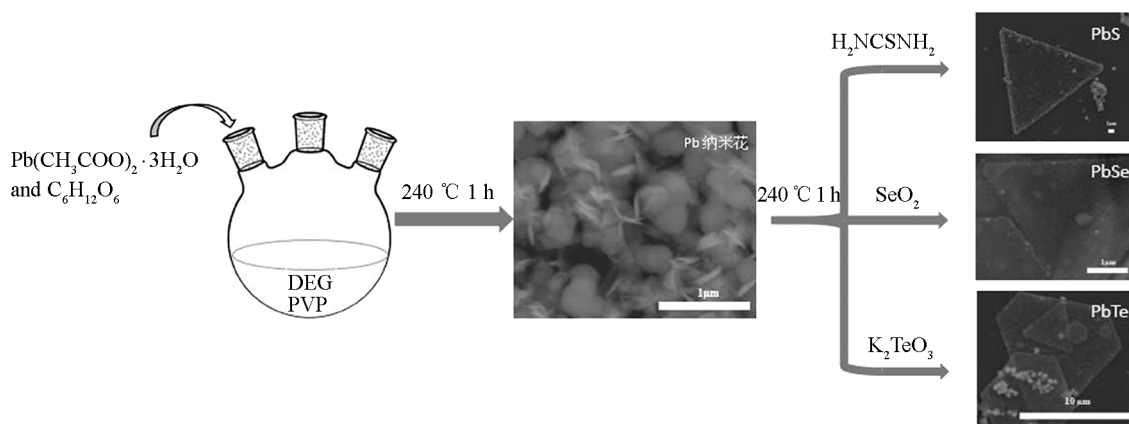


图 1 两步自组装法合成 PbE ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 纳米片示意图

1.3 表征

采用日本理学 Rigaku D/Max-B 型 X 射线粉末衍射仪对产品进行物相分析, 测试条件为: 采用 Cu 靶 ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 工作电压和电流为 40 kV 和 40 mA, 采样间隔为 0.02° , 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$, 用连续扫描方式测试. 采用日本电子株式会社 JSM-7100F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 进行形貌和尺寸分析. Horiba Jobin Yvon 公司 LabRAM ARAMIS 型拉曼光谱测试仪, 在室温空气环境中测试, 激发波长为 633 nm, 激光功率是 0.34 mW, 使用 100 倍的物镜, 采集数据积分时间为 30 s.

2 结果和讨论

2.1 结构和形貌

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 在 DEG 中具有较低的溶解度, 在配置前驱体时, 为了充分使其溶解, 加热至 50 °C 搅拌, 并且保持 30 min. 当温度升至 240 °C, 溶液沸腾, 持续 1 h 后, 得到形貌均一的铅纳米花 (图 2(a)). 将 S(Se, Te) 源 (浓度为 1 mol/L, 1 mL) 立即注入上述单一前驱体 Pb 的沸液中, 保持温度不变持续 1 h, 得到图 2(b)、(c) 和 (d) 所示的 FESEM 图像. 在 $n(\text{Pb}) : n(\text{S}/\text{Se}/\text{Te}) = 1 : 1$ 时, 合成的 PbS 和 PbTe 纳米片具有规则的形状, 但是有许多颗粒零乱地分布在片的周围. 相比而言, 片状 PbSe 没有规则的几何外形, 但明显比 PbS 和 PbTe 的致密性要高, 尺寸都在 $10\ \mu\text{m}$ 左右.

XRD 被作为一个有力的方法来确定晶体的结构和材料的相纯度. 第一步合成的 Pb 纳米花对应的衍射峰狭窄而尖锐, 表现出高结晶度, 没有其他杂峰, 是面心立方结构 (PDF # 65-2873) (图 3(a)). 图 3(b)、(c)

和(d)为第二步合成的片状 PbS, PbSe 和 PbTe 的 XRD 图谱, 其衍射峰宽相比于 Pb 的要宽, 说明晶粒变小, 可以索引到面心立方结构 PbS(PDF # 65-9496), PbSe(PDF # 65-2941) 和 PbTe(PDF # 65-0324), 是纯相的. PbS, PbSe 和 PbTe 次强峰(220)与最强峰(200)强度之比要大于标准卡片所对应的峰强度比, 尤其是 PbS, 其次强峰变为了最强峰. 这些变化表明, 葡萄糖和 PVP 的协同作用使纳米晶沿着(220)的生长速率加快.

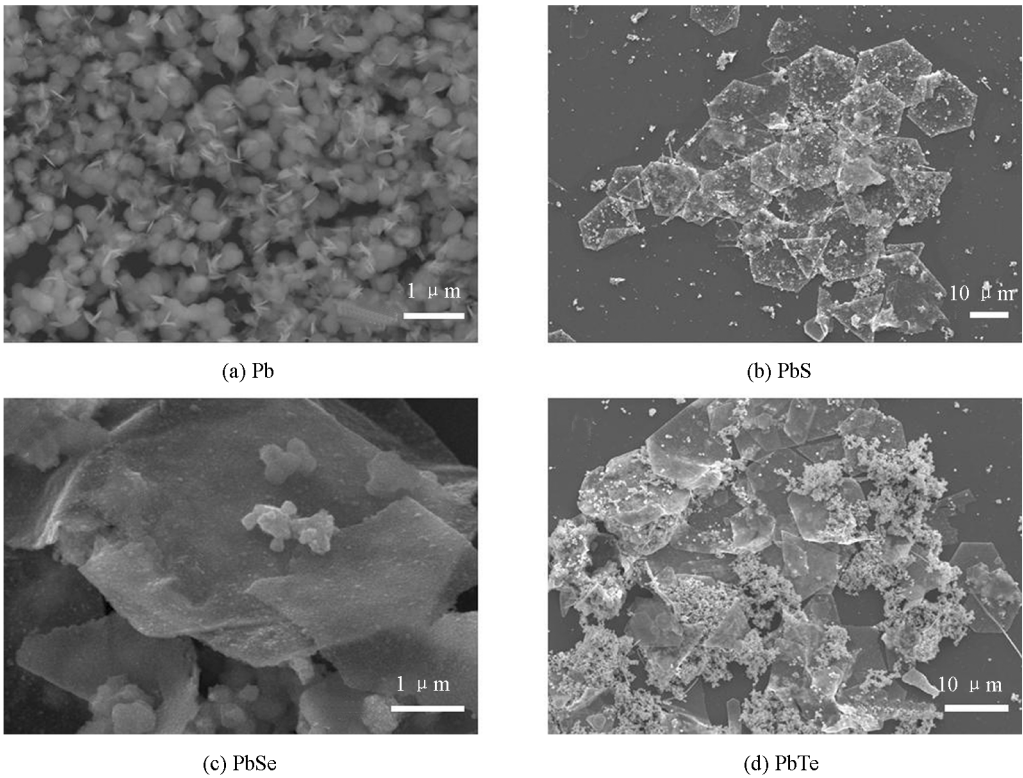


图 2 FESEM 图像

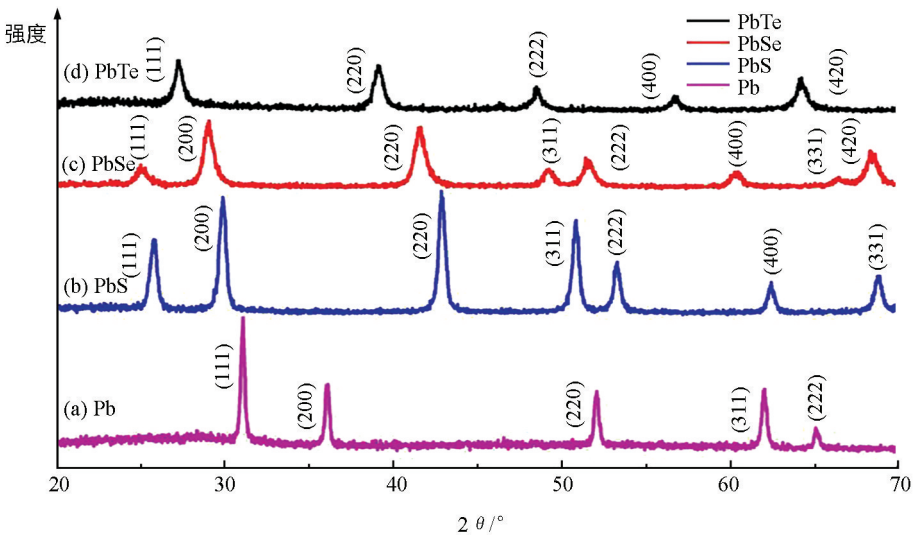


图 3 XRD 图谱

2.2 $n(\text{Pb}) : n(\text{S})$ 对形貌的影响

反应源量之比对所制备的纳米晶体的结构和形貌有至关重要的影响. 改变 $n(\text{Pb}) : n(\text{S})$, 从图 4(a) — (d)中观察到大范围的不同规则的多边形纳米片, 右上角为单个纳米片的高倍图. 从高倍 FESEM 可

以看出所制备的 PbS 纳米片是由很多细小颗粒堆积而成的, 随着 $n(\text{Pb}) : n(\text{S})$ 的不断增大, 堆积颗粒的尺寸逐渐变小, 并伴随着致密性逐渐增强. 图 4(e) 为不同 $n(\text{Pb}) : n(\text{S})$ 的 XRD 图谱, 表明产物是纯相的.

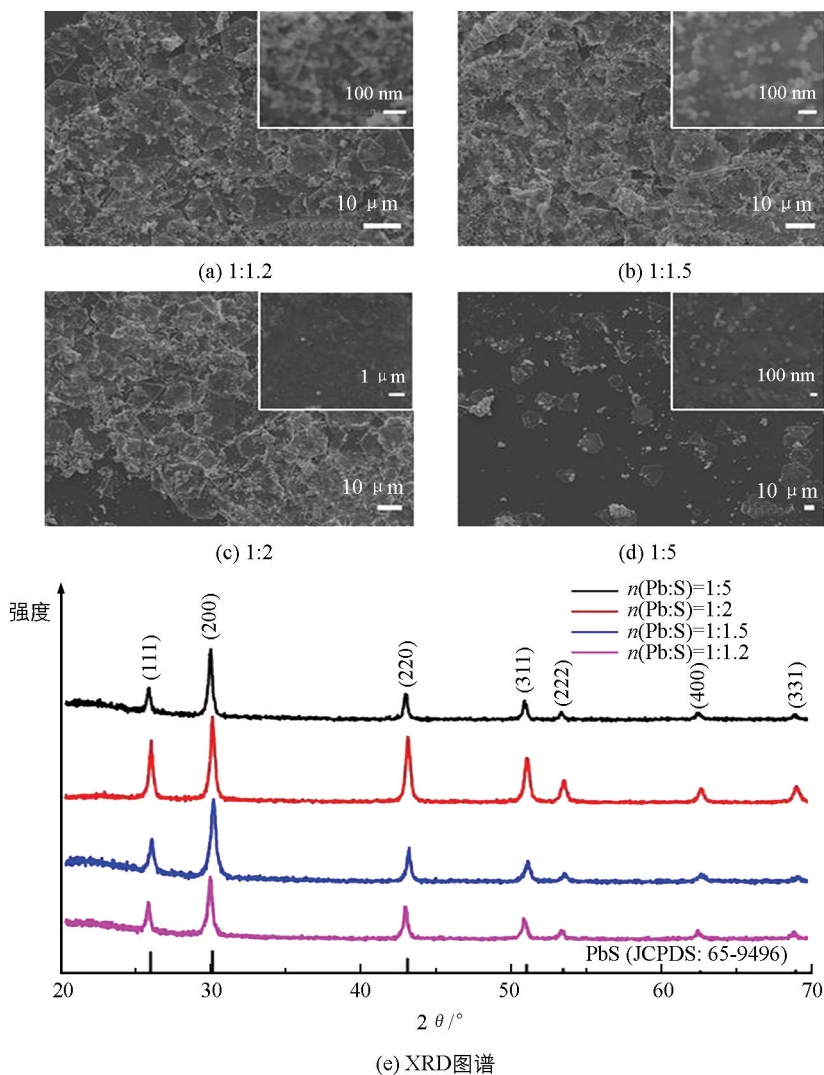


图 4 不同 $n(\text{Pb}) : n(\text{S})$ 的 FESEM 图像及 XRD 图谱

2.3 $n(\text{Pb}) : n(\text{Se})$ 比对形貌的影响

在改变 $n(\text{Pb}) : n(\text{Se})$ 时, 当 $n(\text{Pb}) : n(\text{Se}) = 1 : 1.5$ 时所合成的 PbSe 纳米片表现出规则正六边形和正三角形(图 5(a)和(e)), 边长分别约为 $7.12 \mu\text{m}$ 和 $11.80 \mu\text{m}$, 堆积成规则片状的 PbSe 颗粒平均尺径分别约为 238 nm 和 154 nm , 从图 5(b)和(f)明显观察到规则正六边形和正三角形的 PbSe 纳米片是由单分散的不规则 PbSe 颗粒堆积而成. 当 $n(\text{Pb}) : n(\text{Se}) = 1 : 1.2$ 时所合成的 PbSe 纳米片表现出规则的等角六边形和边长约为 $7.88 \mu\text{m}$ 的正六边形(图 5(i)和(k)), 而且从图 5(j)和(l)可以明显看出等角六边形和正六边形的 PbSe 纳米片是由极小颗粒堆积而成. 最后, 随着 $n(\text{Pb}) : n(\text{Se})$ 的增大, 从图 5 中明显观察到堆积成片状 PbSe 的颗粒单元尺径在增大, 致密性在减小. 而且, 在 $n(\text{Pb}) : n(\text{Se}) = 1 : 1.5$ 时, 堆积成正六边形和正三角形的颗粒单元尺径也有显著差异, 表明在同一实验中, 颗粒的大小与其堆积片的形貌有直接关系. 图 5 为不同物质的量之比下的 XRD 图谱, 衍射峰与标准峰完全匹配, 证明所得产物是纯相的.

2.4 在无葡萄糖作用下, 不同 Te 源反应所得产物的形貌

在无葡萄糖作用下, 从图 6(a)和(b)中明显可以观察到单分散的立方块颗粒, 不同 Te 源下所得

产物的形貌无明显不同, 图 6(c) 表明不同 Te 源下产物都是纯的 PbTe(PDF # 65-0324), 且具有高的结晶性. 但是, 没有聚集成规则的多边形, 说明葡萄糖对于能否堆积成片状结构具有重要作用. 可以猜想: PbTe 立方体纳米颗粒在葡萄糖分子的作用和自身相互作用下聚集成规则片状. 相应地, PbS 和 PbSe 也有类似结果.

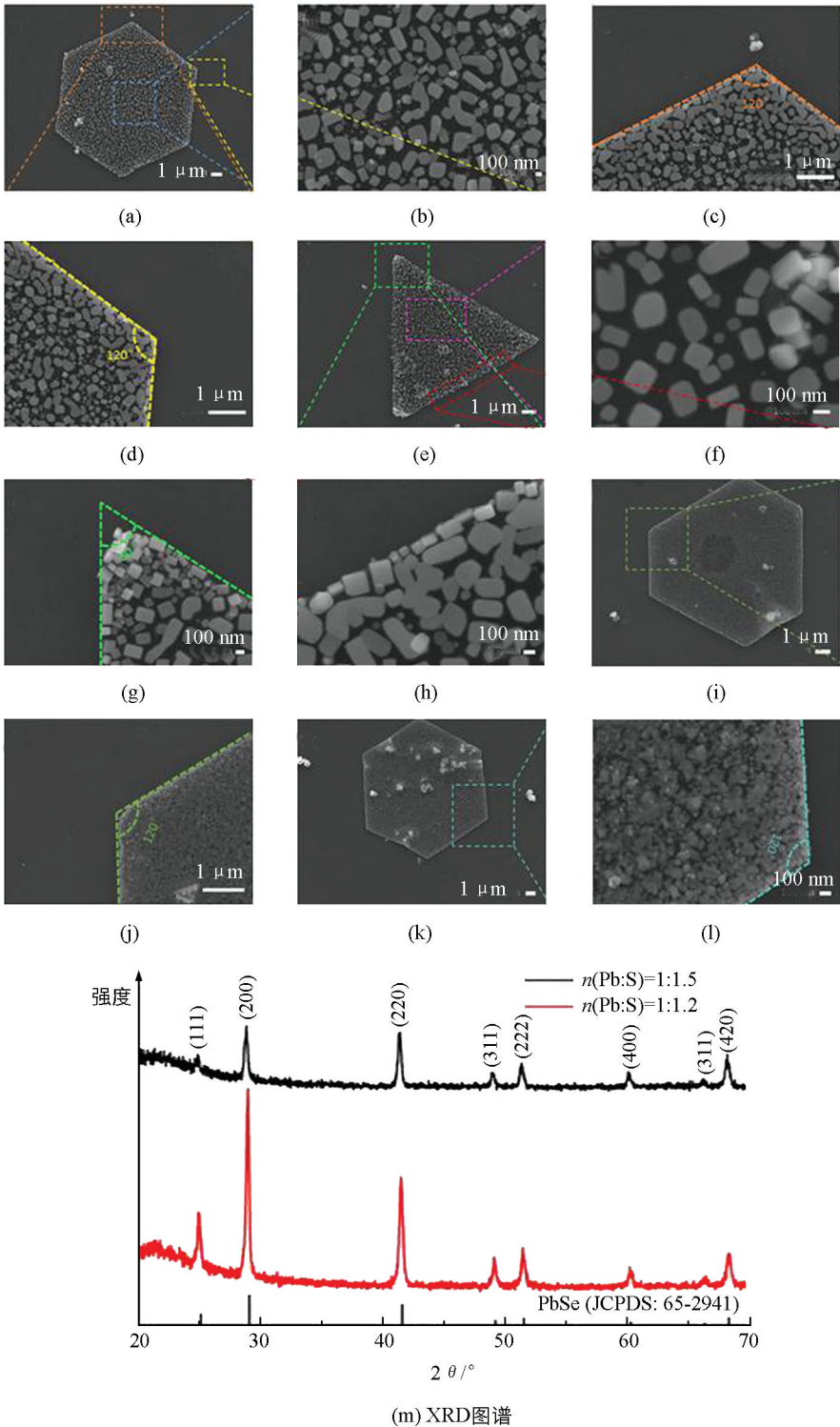


图 5 不同 $n(\text{Pb}) : n(\text{Se})$ 的 FESEM 图像及 XRD 图谱

2.5 生长机制

Pb 纳米花的形成是在不断成熟与生长的协同作用下的结果, 整个过程见图 7(I). 随着温度的升高,

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 DEG 中的溶解度增大, 此时 Pb^{2+} 离子在葡萄糖和 DEG 的作用下被还原成 Pb 原子, 进而生长为 Pb 纳米颗粒, 由于氢键和葡萄糖的静电效应^[13], 这些纳米颗粒迅速并自发地聚集成大的微球, 这个过程称为奥斯特瓦尔德熟化. 微球浸蚀在 240 °C 的热液中, 表面不断地被腐蚀, 成核与生长速率加快, 使得颗粒转移在微球的表面后, 经历生长、溶解、再结晶的过程, 最后被腐蚀的 Pb 球表面形成花瓣状的片, 历经 1 h 后形成了图 2(a)所示的纳米花. 其可能的反应过程为



在以 Pb 纳米花为模板下加入 S(Se, Te)源反应物, 形成 PbS, PbSe 和 PbTe 堆积纳米片的过程见图 7 (II), 硫族元素化合物分子在热液处理下, 将快速成核生长, 产生 Se, S 和 Te 原子, 随即附着在具有较大表面积 of Pb 纳米花上, 在持续 240 °C 的热液中, 将发生由表面能自发减少而驱动晶粒的生长, 降低 Pb 纳米花的表面能, 花瓣被逐渐分解并且与 S, Se 和 Te 原子聚合形成 PbE 纳米颗粒, 产生了稳定的纳米结构, 其可能的反应过程为:



一般地, 面心立方结构纳米晶的形状主要由沿 $\langle 100 \rangle$ 与 $\langle 111 \rangle$ 晶向上生长速率的比值来决定^[14]. 由于葡萄糖在 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面有不同的结合能, 将影响反应的进程和决定纳米晶最终的形状. 基于图 3 的分析, 纳米晶沿着 $\{220\}$ 面的生长速率被加快. 综合分析, 葡萄糖对 PbS, PbSe 和 PbTe 纳米晶沿着 $\{220\}$ 面的生长速率起促进作用, 而且影响 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面的定向生长. 最终, 在 PVP 的还原催化作用、葡萄糖的静电作用和 PbE 分子间范德瓦尔斯力的共同作用下, 极小 PbE 纳米颗粒聚集在一起形成堆积结构, 变为片状纳米晶.

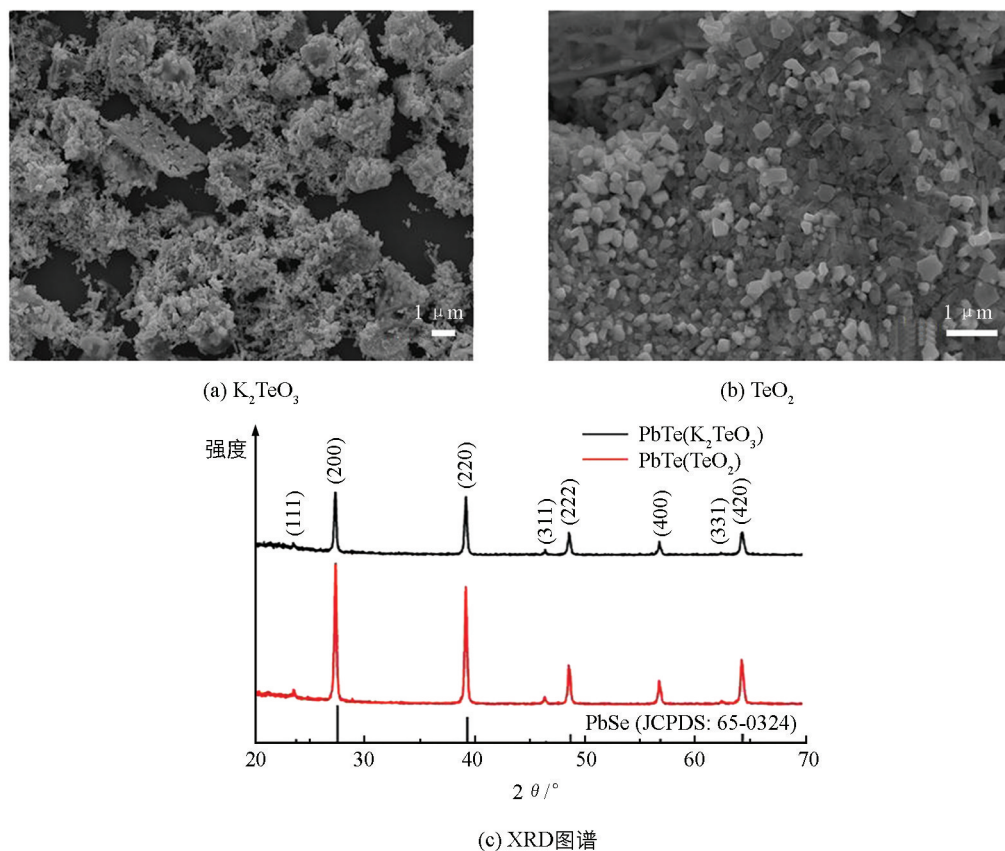


图 6 在无葡萄糖作用下, 不同 Te 源反应合成 PbTe 以及 XRD 图谱

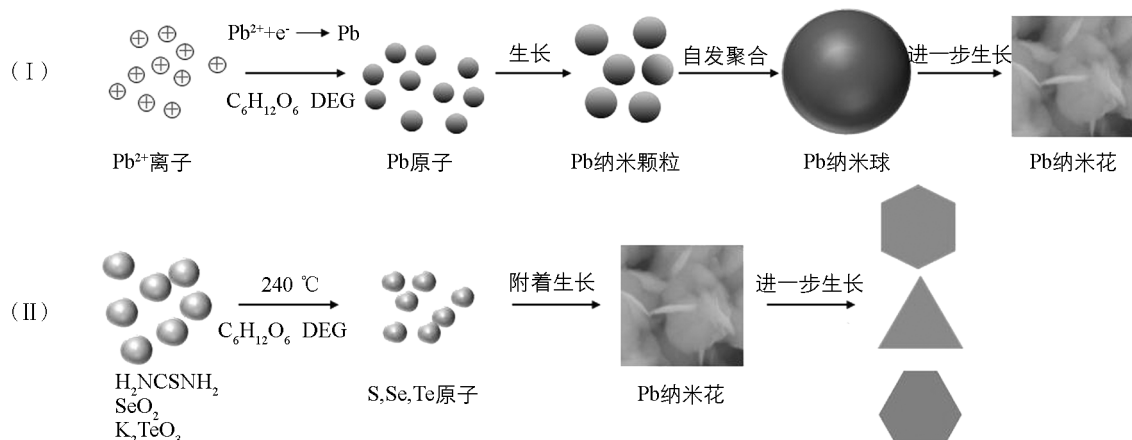


图 7 Pb 纳米花的生长机制 (I) 和 PbS, PbSe 和 PbTe 纳米片的生长机制 (II)

2.6 拉曼光谱表征

图 8 是所研究样品的拉曼光谱, 其范围为 $100 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$. 一般地, 拉曼散射的波数和强度被很多因素影响, 比如: 激光波长、样品粒径、温度和晶体结构等. 本实验采用激发波长为 633 nm , 激光功率是 0.34 mW . 从图 8 可以清楚地看到, PbS 的峰位集中在 137 cm^{-1} , 304 cm^{-1} , 432 cm^{-1} , 603 cm^{-1} 和 960 cm^{-1} , 这些峰位可以归因于铅的氧硫化物的形成, 如 Pb-O-Pb , $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 和 PbSO_4 ^[15-17]. 对于 PbSe 有 2 个明显的散射峰位: 306 cm^{-1} 和 946 cm^{-1} , 可能对应于 PbSeO_4 和 $\text{SeO}_4/\text{HSeO}_4$ 的形成^[18]. PbTe 在 136 cm^{-1} 有很强的峰, 对应于 Pb-O-Pb ^[19] 的形成, 在 685 cm^{-1} 和 751 cm^{-1} 出现的峰, 分别对应 TeO_4 和 $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ ^[20] 的形成, 有好多凸起的峰位, 可能是由于样品的存放和测试在空气环境中, 导致 TeO_2 的形成.

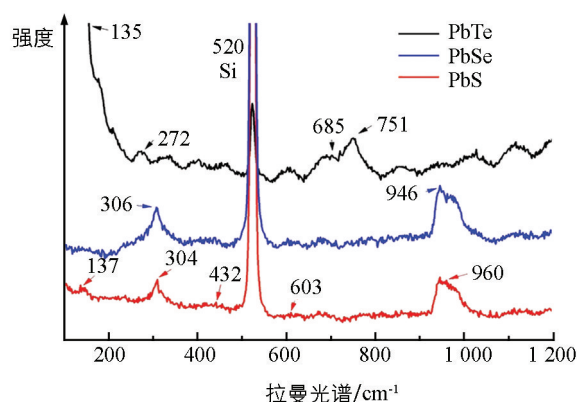


图 8 PbS, PbSe 和 PbTe 的拉曼光谱

3 结 论

规则的片状 PbS, PbSe 和 PbTe 堆积结构通过两步自组合法用多元醇被成功地合成, 合成的片状物具有较大的表面积. 根据对合成过程中产物的形态演变以及相应的 XRD 图谱的研究可知, 合适的反应温度、反应源量的比例、表面活性剂和葡萄糖都对产物的形成有直接的影响. 尤其是, 葡萄糖在 PbS, PbSe 和 PbTe 纳米晶的形成过程中, 对沿着 (220) 面的生长速率有促进作用. 最终, 在 PVP 的还原催化作用、葡萄糖的静电作用和 PbE 分子间范德瓦尔斯力的共同作用下形成片状的堆积结构.

参考文献:

- [1] HARMAN T C, TAYLOR P J, WALSH M P, et al. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices [J]. Science, 2002, 297(5590): 2229-2232.
- [2] XU Y Q, ERICA F, HOWARD S, et al. Effects of Atomic Hydrogen and Active Carbon Species in 1 mm Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Growth [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(12): 123116-1-123116-3.
- [3] STECKEL J S, COE-SULLIVAN S, BULOVIC V, et al. 1.3 μm to 1.55 μm Tunable Electroluminescence from PbSe Quantum Dots Embedded within an Organic Device [J]. Adv Mater, 2003, 15(21): 1862-1866.
- [4] DURAJSKI A P. Effect of Layer Thickness on the Superconducting Properties in Ultrathin Pb Films [J]. Superconductor Science and Technology, 2015, 28(9): 095011-1-095011-6.
- [5] WOO J Y, KO J H, SONG J H, et al. Ultrastable PbSe Nanocrystal Quantum Dots via in Situ Formation of Atomically Thin Halide Adlayers on PbSe(100) [J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(25): 8883-8886.
- [6] 杨彩凤, 秦丽溶, 赵建伟, 等. 泡沫镍负载 Cu/CuO 微纳结构的制备及其对抗坏血酸的检测研究 [J]. 西南大学学报(自

- 然科学版), 2015, 37(5): 112—117.
- [7] 潘陈玉洁, 郭秋萍, 王黎阳, 等. 氢氧化镍纳米片的制备及其超级电容性能 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2015, 40(1): 34—38.
- [8] SCHLIEHE C, JUAREZ B H, PELLETIER M, et al. Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional Oriented attachment [J]. Science, 2010, 329(5991): 550—553.
- [9] WANG Xiaoqing, XI Guangcheng, LIU Yankuan, et al. Controllable Synthesis of PbSe Nanostructures and Growth Mechanisms [J]. Crystal Growth and Design, 2008, 8(4): 1406—1411.
- [10] ZHU T J, CHEN X, MENG X Y, et al. Anisotropic Growth of Cubic PbTe Nanoparticles to Nanosheets: Controlled Synthesis and Growth Mechanisms [J]. Crystal Growth and Design, 2010, 10(8): 3727—3731.
- [11] ZHANG Shudong, WU Changzheng, WU Zhengcui, et al. Construction of PbSe Hierarchical Superstructures via an Alkaline Etching Method [J]. Crystal Growth and Design, 2008, 8(8): 2933—2937.
- [12] ZHU Tiejun, CHEN Xi, CAO Yiqi, et al. Controllable Synthesis and Shape Evolution of PbTe Three-Dimensional Hierarchical Superstructures via an Alkaline Hydrothermal Method [J]. J Phys Chem C, 2009, 113(19): 8085—8091.
- [13] JIN Rencheng, CHEN Gang, WANG Qun. PbTe Hierarchical Nanostructures: Solvothermal Synthesis, Growth Mechanism and Their Electrical Conductivities [J]. CrystEngComm, 2011, 13(6): 2106—2113.
- [14] LU Weigang, FENG Jiye, KEVIN L S. Shape Evolution and Self Assembly of Monodisperse PbTe Nanocrystals [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(38): 11798—11799.
- [15] BATONNEAU Y, BREMARD C, Laureyns J, et al. Microscopic and Imaging Raman Scattering Study of PbS and Its Photooxidation Products [J]. J Raman Spectrosc, 2000, 31(12): 1113—1119.
- [16] BLACK L, ALLEN G C, FROST P C. Quantification of Raman Spectra for the Primary Atmospheric Corrosion Products of Lead [J]. Appl Spectrosc, 1995, 49(9): 1299—1304.
- [17] SHAPTER J G, BROOKER M H, SKINNER W M. Observation of the Oxidation of Galena Using Raman Spectroscopy [J]. Int J Miner Process, 2000, 60(3): 199—211.
- [18] SCHEUERMANN W, SCHUTTE C J H. Raman and Infrared Spectra of SrSeO_4 and PbSeO_4 [J]. J Raman Spectrosc, 1973, 1(6): 619—627.
- [19] BLERMAN M J, LAU Y K, JIN S. Hyperbranched PbS and PbSe Nanowires and the Effect of Hydrogen Gas on Their Synthesis [J]. Nano Lett, 2007, 7(9): 2907—2912.
- [20] DUVERGER X, BOUAZAOUI M, TURRELL S. Raman Spectroscopic Investigations of the Effect of the Doping Metal on the Structure of Binary Tellurium-Oxide Glasses [J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 220(2/3): 169—177.

Polyol Synthesis PbE (E=S, Se, Te) Nanosheets

FENG Peng-yuan, LI Er-sha, CHEN Bin,
LIU Xin, PENG Ze-ping

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: Through a two-step polyol method, lead chalcogenides PbE (E=S, Se, Te) nanosheets were synthesized with glucose and polyvinyl pyrrolidone K30 (PVP) as auxiliary. The first stage prepared the uniform morphology of Pb nanoflowers, and the second stage further formed PbE stacked nanosheets. It found that the synthesis of two-dimensional PbE stacked nanosheet has a larger surface area, about 40nm thick, with regular geometry and shape. Finally, the prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and Raman spectroscopy (Raman spectra), the possible formation mechanism of PbE stacked nanosheets has been qualitatively explained.

Key words: lead chalcogenides; nanosheets; polyol method; two dimensional material

