

调控离子交换法实现多种贵金属硫族化合物定制合成

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19368.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

调控离子交换法实现多种贵金属硫族化合物定制合成。

北京时间2022年7月25日，厦门大学黄小青教授与广东工业大学徐勇教授合作在Nature Synthesis上发表了一篇题为Synthesis of noble metal chalcogenides via cation exchange reactions的研究论文。

该成果通过调控离子交换法实现了多种贵金属硫族化合物定制合成。通过调控离子交换法中动力学和热力学因素，合成了形貌可调、结构可控的贵金属硫族化合物，包括零维、一维、二维和三维的铂、钯、铑、钇、金、银基贵金属硫族化合物，并结合实验和理论计算证实了动力学和热力学调控对化合物结构的重要性，为定制合成该类化合物提供了理性、简便的解决方案。

论文通讯作者是徐勇教授和黄小青教授；第一作者是冯勇刚博士和纪玉金博士。

贵金属硫族化合物因其独特的性质备受关注，被广泛应用于电子、光电、催化和传感等领域。长期以来，研究工作者在该类化合物的可控合成方面倾注了大量的心血，目前已经发展出机械剥离、化学气相沉积、分子束外延生长、湿法化学合成等方法用于合成贵金属硫族化合物。然而该类化合物的可控合成依然面临着巨大的挑战，在很大程度上限制了其实际应用。

自上世纪90年代离子交换法被报道以来，一直被广泛应用于纳米结构合成。和传统自下而上方法相比，离子交换法合成纳米结构主要是通过目标离子与模板之间发生交换而实现，因此目标产物的形貌和结构在很大程度上取决于模板。尽管离子交换法被广泛应用于合成一些非贵金属的硫族化合物，但是在贵金属硫族化合物的合成上却鲜有报道，主要原因有以下两点：1) 贵金属硫族化合物合成经历复杂的动力学和热力学过程；2) 和非贵金属元素相比，贵金属离子的还原电势较大，因此在离子交换过程中极易被离子交换过程中某些溶剂或表面配体还原形成金属纳米颗粒。本工作针对上述研究难点，重点研究了离子交换法中动力学和热力学因素，发展了一种普适的贵金属硫族化合物的可控合成方案，为拓展该类材料在能源和催化等诸多领域应用奠定了基础。

在该工作中，作者首先合成了CuTe作为模板，并使用一系列手段表征了其二维薄片结构（图1a）。以CuTe作为模板，在加入不同贵金属离子前驱体溶液后分别得到了二维Pd₂₀Te₇、PtTe₂、Rh_{1.398}Te₂、RuTe₂、AuTe₂、Ag₂Te纳米片结构（图1b-g）。从透射电镜照片看，所制备的贵金属硫族化合物均保留CuTe模板的形貌，充分证实了该方法的普适性。

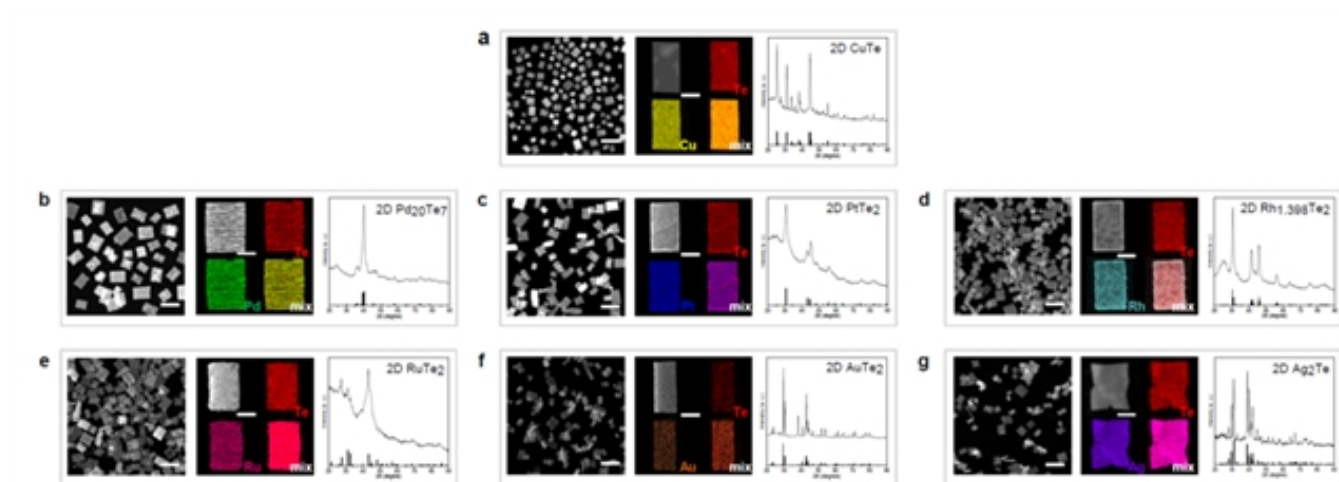


图1：以二维CuTe纳米片为模板通过离子交换法合成Pd₂₀Te₇、PtTe₂、Rh_{1.398}Te₂、RuTe₂、AuTe₂、Ag₂Te等纳米片结构。

此外，作者还发现通过改变离子交换过程中所使用的溶剂可调控目标产物的结构。以碲化钯为例，当离子交换在二甲基亚砜（DMSO）中发生时，产物为PdTe；而当使用丙酮、甲醇、乙醇、乙二醇这些溶剂时，产物为Pd₂₀Te₇（图2a）。为了进一步揭示不同溶剂中产物的结构转变，作者分别研究在不同溶剂中产物结构随着离子交换时间的演变过程。研究表明：在刚开始的5分钟内，CuTe逐渐演变成CuTe/Te/PdTe₂/PdTe，然后在10分钟后继续演变成Te/PdTe₂/PdTe，并最终在1小时后变成Pd₂₀Te₇（图2b）；而在乙二醇（EG）中，随着交换时间延长，CuTe逐渐演变成CuTe/Te/PdTe₂/PdTe（5分钟），然后形成PdTe/PdTe₂（30分钟），并最终在1小时后形成PdTe（图2c）。

图2：溶剂化效应对离子交换产物结构的影响。

为了研究离子交换过程动力学，作者进一步研究在交换产物和溶液中各离子浓度。研究表明：无论是在EG还是DMSO溶剂中， Cu^{2+} 都可以快速从CuTe模板中析出，然而溶液中 Pd^{2+} 浓度则大相径庭。具体来说，在EG中 Pd^{2+} 的浓度比含DMSO中高得多（图2c，2d），说明 Pd^{2+} 在两种溶剂中的溶剂化效应不同。上述实验结果表明：离子交换过程受到动力学和热力学双重因素影响。首先， Cu^{2+} 快速从CuTe模板中析出并与溶液中 Pd^{2+} 发生离子交换（动力学控制），在不同溶剂中，溶液中游离的 Pd^{2+} 受溶剂化效应影响，并最终决定产物的结构（热力学控制）（图3a）。上述结论进一步得到了第一性原理计算的支持。理论计算表面在EG和DMSO溶剂中， Cu^{2+} 从CuTe模板中析出的动力学能垒接近，分别为3.83 eV和3.02 eV，说明溶剂对 Cu^{2+} 析出速率影响不大（图3b）；而DMSO中S=O官能团和 Pd^{2+} 之间相互作用要远远强于EG与之间相互作用，进而影响了溶液中游离 Pd^{2+} 的浓度（图3c-e）。

图3：离子交换过程中动力学和热力学调控机理研究。

除了二维纳米片之外，作者还将该离子交换法用于其它形貌贵金属硫族化合物的合成，例如零维的纳米小球，一维纳米线和三维纳米花状结构（图4）。类似地，可通过调控溶剂的类型实现对不同维度贵金属硫族化合物结构的调控。最后作者进一步将该方法拓展至贵金属硒化物和硫化物的合成，并成功制备了Pd₁₇Se₁₅和Pd₁₆S₇纳米片的合成（图5）。上述实验结果充分证实了本文所述的离子交换法可实现不同形貌和结构的贵金属硫族化合物的定制合成。

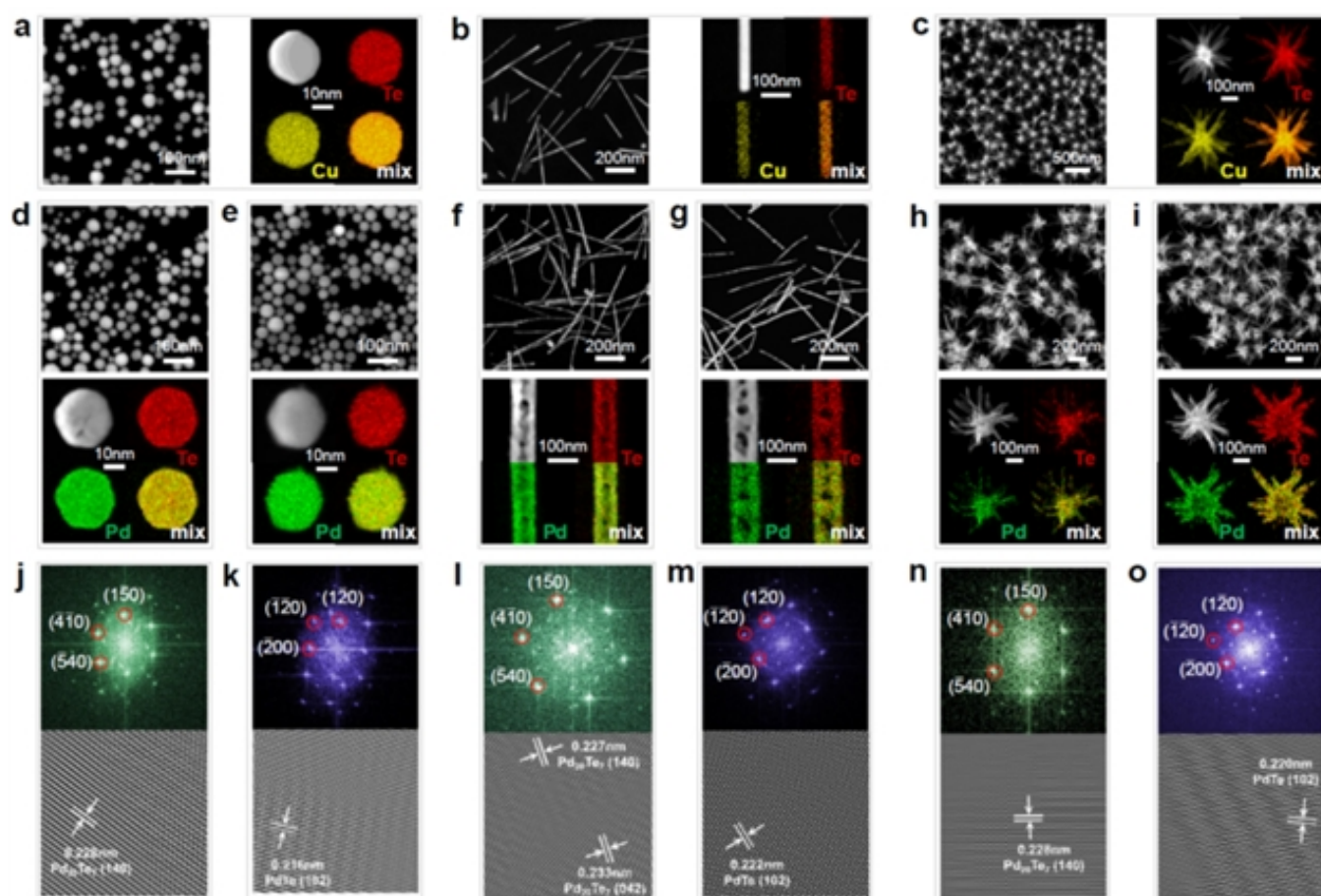


图4：离子交换法用于合成其它形貌钯基贵金属硫族化合物。

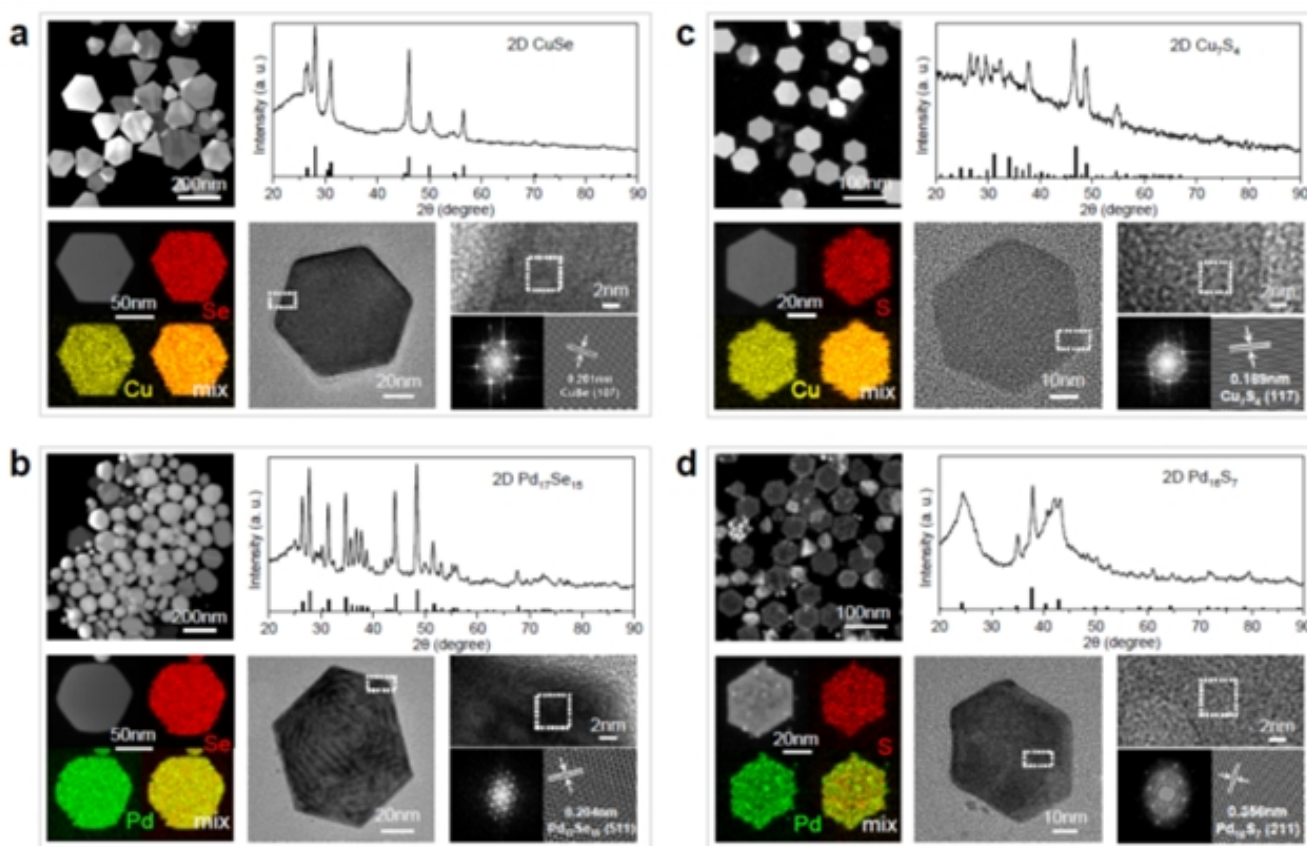


图5：离子交换法用于合成硒化钯和硫化钯二维纳米片。

最后，本工作详细阐述了离子交换法中的动力学和热力学因素对产物结构的影响，通过对动力学和热力学因素的双重调控，实现了不同形貌和结构的贵金属硫族化合物的定制合成。本工作不仅开发了贵金属硫族化合物的普适合成策略，而且为拓展该类材料在催化和能源等诸多领域的应用奠定了基础。本研究得到了科技部、基金委、广东省自然科学基金杰出青年基金、江苏省自然科学基金、厦门大学和广东工业大学等基金支持。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s44160-022-00117-1>

作者：徐勇等 来源：《自然-合成》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发