

KInSe₂ 的中温固相合成及结构表征

王 平^a 黄小荣^b 刘艳玲^a 魏永革^c 李 静^b 郭洪猷^{a*}

(^a 北京化工大学应用化学系 北京 100029)

(^b Department of Chemistry, Rutgers University, Camden, NJ08102, USA)

(^c 北京大学化学系 北京 100871)

摘要 采用反应性熔盐法,以 $n(\text{K}_2\text{Se}_3):n(\text{In}):n(\text{Se}) = 1:1:5$ 的摩尔比,在 500℃ 下反应 5d,生成淡黄色柱状晶体 KInSe₂. 该晶体属于单斜晶系,空间群为 $C2/c$, 晶胞参数, $a = 1.1414(2)\text{nm}$, $b = 1.1410(2)\text{nm}$, $c = 1.5586(3)\text{nm}$, $\beta = 100.60(3)^\circ$, $Z = 16$, $R = 0.0656$. KInSe₂ 晶体具有层状结构,每层由具有二维网状结构的 $[\text{InSe}_2]^-$ 负离子和 K^+ 组成,层与层之间按 ABAB 方式堆积.

关键词 KInSe₂, 反应性熔盐法, 固相合成, 晶体结构

Solid State Synthesis at Intermediate Temperature and Structural Characterization of KInSe₂

WANG Ping^a HUANG Xiao-Ying^b LIU Yan-Ling^a WEI Yong-Ge^c
LI Jing^b GUO Hong-You^{a*}

(^a Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

(^b Department of Chemistry, Rutgers University, Camden, NJ08102, USA)

(^c Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract A ternary metal selenide KInSe₂ has been synthesized by use of the reactive molten salt method. The reactants with molar ratio of $n(\text{K}_2\text{Se}_3):n(\text{In}):n(\text{Se}) = 1:1:5$ were reacted at 500℃ for 5 days. The crystal structure of KInSe₂ was determined by X-ray structure analysis. KInSe₂ belongs to monoclinic system with space group $C2/c$. The unit cell parameters are $a = 1.1414(2)\text{nm}$, $b = 1.1410(2)\text{nm}$, $c = 1.5586(3)\text{nm}$, $V = 1.9952(6)\text{nm}^3$, $Z = 16$. KInSe₂ is a layered crystal containing 2D network of $[\text{InSe}_2]^-$ anions and K^+ cations. The layers are packed in the sequence ABAB in the crystal. There are two crystallographically independent In atoms, both of which are coordinated to four μ_2 Se atoms to form slight distorted tetrahedra. Of the five crystallographically independent Se atoms, Se(3) and Se(5) are located on 2-fold axes(4e). The K^+ ions are six-coordinated to Se.

Keywords KInSe₂, reactive molten salt method, solid state synthesis, crystal structure

* E-mail: guohy@mailserv.buct.edu.cn

收稿日期: 1999-10-12, 修回日期: 2000-02-02, 定稿日期: 2000-03-16, 国家自然科学基金(29673004), 北京分子动态及稳态结构国家重点实验室资助项目

(Received October 12, 1999. Revised February 2, 2000. Accepted March 16, 2000)

有碱金属插入的多元金属硫族化合物, $A_xM_yQ_z$ 和 $A_xM_yM'_yQ_z$ (其中 A 为碱金属, M 和 M' 为两个不同的金属, Q 为硫族元素 S, Se, Te) 的中低温固相合成及结构表征是近十年来固体化学一个十分活跃的研究领域^[1,2]. 固相合成反应一般在高温 (约 800℃ 以上) 条件下进行. 1987 年 Ibers 等^[3] 提出了反应性熔盐法 (reactive molten salt method), 在中温 (375℃) 条件下成功合成了多元金属硫族化合物 $K_4Ti_{13}S_{14}$. 反应性熔盐法用低熔点的碱金属聚硫族元素化合物 K_2Q_n 作为反应介质, 同时又是反应物, 使固相反应可在中低温下进行. 随后, Ibers, Kanatzidis^[4] 和 Li^[5] 等人的研究工作使这一固体合成方法得到了很大发展, 用该法合成了许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. 在已合成的三元化合物 $A_xM_yQ_z$ 中, M 多为过渡金属. 对于 M 为 III A 主族金属 (Al, Ga, In) 的 AMQ_2 系列, 虽已进行很多研究, 但仍有若干化合物尚未合成出来, 已合成的化合物也多是高温 (>800℃) 反应的产物^[6-10]. 本文用反应性熔盐法在中温条件下合成该系列的新成员 $KInSe_2$, 并对其晶体结构以及各成员之间的结构关系进行讨论.

1 实验与晶体结构分析

1.1 K_2Se_3 的合成^[11]

将化学比的金属 K 和 Se 粉在液氨中反应制得前驱体 (precursor) K_2Se_3 , 即合成 $KInSe_2$ 的反应性熔盐.

1.2 $KInSe_2$ 的合成

在手套箱中称量 K_2Se_3 粉 96.5mg (0.306mmol), In 粉 (99%) 35.1mg (0.306mmol), Se 粉 (99.95%) 120.9mg (1.530mmol), 摩尔比 $n(K_2Se_3) : n(In) : n(Se) = 1 : 1 : 5$. 经充分混合后, 在真空 (0.1 ~ 0.01Pa) 下将反应物熔封于直径约为 10mm, 长约为 100mm 玻璃反应管中. 将反应管放入加热炉, 经 12h 炉温从室温升至 500℃. 恒温反应 5d. 以 4℃/h 的速率降温至 400℃, 恒温 1d, 再以 4℃/h 的速率降温至 150℃. 然后自然冷却至室温. 最后将反应产物先后用 DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺, A.R.) 和无水乙醇 (A.R.) 洗涤, 并用乙醚 (A.R.) 干燥. 产物中含有许多淡黄色透明的长柱状晶体.

1.3 晶体化学组成的测定

用 EPM-810Q 电子探针显微分析仪 (Electron Probe Microanalyzer) (日本岛津) 对产物晶体进行元

素定性定量测定. 工作条件: 加速电压为 20kV, 探针电流为 10mA, 校正方法是 ZAF 法.

经 EDS 分析, 产物晶体所含元素 K, In, Se 的原子比近似为 1:1:2, 化学式应为 $KInSe_2$.

1.4 晶体结构分析

选取 0.250mm × 0.020mm × 0.020mm 的黄色透明的长柱状晶体用于结构分析. 室温 (293 ± 1) K 下, 在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上, 用 Mo K α 辐射 ($\lambda = 0.071073$ nm) 以 $\omega - 2\theta$ 方式在 $2.55^\circ \leq \theta \leq 25.94^\circ$ 范围内扫描收集衍射数据. 共收集 2007 个独立衍射数据, 其中满足 $I \geq 2\sigma(I)$ 的衍射数据 1055 个. 收集数据控制采用 CAD4/PC 程序包. 结构计算采用 SHELX-97 (Sheldrick, 1997)^[12], 在 IBM PC 586 上进行. 用直接法和差值 Fourier 合成解出全部 In, Se 和 K, 经各向异性优化和全矩阵最小二乘法优化, 最后一致性因子 $R = 0.0656$, $R_w = 0.0962$, 差值 Fourier 图的最大电子密度为 $+1498e \cdot nm^{-3}$, 最低电子密度为 $-1835e \cdot nm^{-3}$, $\Delta/\sigma = 0.000$, $S = 1.561$. $KInSe_2$ 晶体属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 晶胞参数: $a = 1.1414(2)$ nm, $b = 1.1410(2)$ nm, $c = 1.5586(3)$ nm, $\beta = 100.60(3)^\circ$, $V = 1.9952(6)$ nm³, $Z = 16$. $D_c = 4.153 g \cdot cm^{-3}$, $M_r = 311.84$, $\mu = 19.968 mm^{-1}$, $F(000) = 2176$. 晶体结构图形采用 SCHAKAL 92^[13]. $KInSe_2$ 晶体的结构数据列于表 1 和表 2.

表 1 $KInSe_2$ 晶体中原子坐标和等价各向同性温度因子 (单位: $\times 10^4 nm^2$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
In(1)	0.1005(1)	0.1884(1)	0.1560(1)	1.8(1)
In(2)	0.1477(1)	0.4368(1)	0.3438(1)	1.8(1)
Se(1)	0.2628(2)	0.3119(4)	0.2503(1)	2.4(1)
Se(2)	0.2007(2)	0.0619(2)	0.0547(2)	4.5(1)
Se(3)	0	0.0501(4)	0.2500	2.2(1)
Se(4)	-0.0493(3)	0.3126(3)	0.0534(2)	5.6(1)
Se(5)	0	0.5750(4)	0.2500	2.2(1)
K(1)	0.4671(5)	0.3133(5)	0.1134(4)	4.7(2)
K(2)	0.2826(5)	0.0615(5)	0.3825(4)	4.4(2)

2 结果和讨论

2.1 结构描述

$KInSe_2$ 为二维层型晶体 (图 1). K^+ 与二维的网架负离子 $^{2-} [InSe_2]^-$ 靠静电作用形成电中性的 $^{2-} [KInSe_2]$ 层. $^{2-} [KInSe_2]$ 层平面平行于 (001) 面, 靠

分子间力按 ABAB 方式堆积。

表 2 KInSe_2 晶体的主要键长(nm)和键角($^\circ$)

In(1)—Se(1)	0.2564(3)	In(1)—Se(2)	0.2559(3)
In(1)—Se(3)	0.2563(3)	In(1)—Se(4)	0.2547(3)
In(2)—Se(1)	0.2567(3)	In(2)—Se(2)	0.2556(3)
In(2)—Se(4)	0.2548(3)	In(2)—Se(5)	0.2561(3)
Se(1)—K(1)	0.3438(6)	Se(1)—K(2)	0.3506(7)
Se(2)—K(1)	0.3273(6)	Se(2)—K(2)	0.3314(6)
Se(3)—K(1)	0.3417(7)	Se(3)—K(2)	0.3498(7)
Se(4)—K(1)	0.3256(6)	Se(4)—K(2)	0.3311(6)
Se(5)—K(1)	0.3431(7)	Se(5)—K(2)	0.3512(6)
Se(1)—In(1)—Se(2)	107.80(10)	Se(1)—In(1)—Se(3)	111.30(11)
Se(1)—In(1)—Se(4)	112.61(13)	Se(2)—In(1)—Se(3)	107.66(12)
Se(2)—In(1)—Se(4)	104.52(9)	Se(3)—In(1)—Se(4)	112.49(10)
Se(1)—In(2)—Se(2)	107.60(10)	Se(1)—In(2)—Se(4)	112.29(14)
Se(1)—In(2)—Se(5)	111.67(10)	Se(2)—In(2)—Se(4)	104.37(9)
Se(2)—In(2)—Se(5)	108.01(12)	Se(4)—In(2)—Se(5)	112.43(10)
In(1)—Se(1)—In(2)	103.82(9)	In(1)—Se(2)—In(2)	105.16(10)
In(1)—Se(3)—In(1)	103.88(18)	In(1)—Se(4)—In(2)	103.72(10)

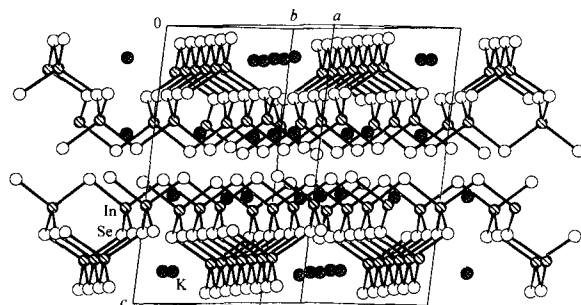


图 1 KInSe_2 的晶体结构

${}^2[\text{KInSe}_2]$ 层的结构主要取决于 ${}^2[\text{InSe}_2]^-$ 负离子的骨架(图 2). ${}^2[\text{InSe}_2]^-$ 负离子的层状骨架是由结构单元 $[\text{In}_4\text{Se}_{10}]$ 构成的. 在 $[\text{In}_4\text{Se}_{10}]$ 中, In 与 Se 以极性共价键构成 $[\text{InSe}_4]$ 四面体, 四个 $[\text{InSe}_4]$ 共顶点连接成 $[\text{In}_4\text{Se}_{10}]$, 而 $[\text{In}_4\text{Se}_{10}]$ 在整体上又呈一个大的正四面体构型. $[\text{In}_4\text{Se}_{10}]$ 正四面体之间共顶点连接, 沿平行于 (001) 的平面方向无限延伸, 构成 ${}^2[\text{InSe}_2]^-$ 层状骨架。

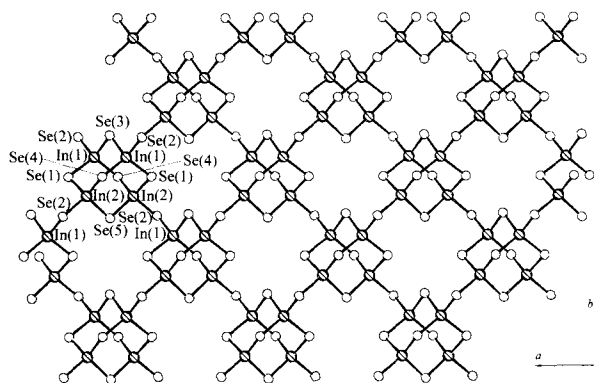


图 2 ${}^2[\text{InSe}_2]^-$ 层的结构

${}^2[\text{InSe}_2]^-$ 层也可以看作是由相互垂直的 ${}^1[\text{InSe}_4]$ 链通过 In—Se 键构成的平面网. ${}^1[\text{InSe}_4]$ 链是由 $[\text{InSe}_4]$ 四面体共顶点沿直线连接而成的. 在 ${}^2[\text{InSe}_2]^-$ 网中, 相互垂直的两条 ${}^1[\text{InSe}_4]$ 链通过 In—Se 键相互连接, 构成网节, 即结构单元 $[\text{In}_4\text{Se}_{10}]$.

在结构单元 $[\text{In}_4\text{Se}_{10}]$ 中, 起链间连接作用的 In—Se 键, 键长最长, 如 In(1)—Se(1), 为 0.2564nm; 不起链间连接作用的, 键长最短, 如 In(1)—Se(4), 为 0.2547nm; 而结构单元 $[\text{In}_4\text{Se}_{10}]$ 之间的 In—Se 键, 键长居中, 如 In(1)—Se(2) 为 0.2559nm. K^+ 与六个 Se 配位, 成不规则的配位多面体, 相邻的两个配位多面体间共棱(图 3). Se 与 K 的键长在 0.325 ~ 0.352nm 之间。

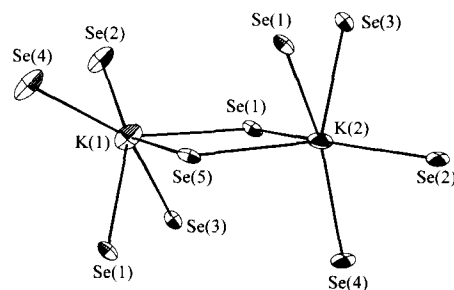


图 3 K^+ 的配位多面体

2.2 KInSe_2 晶体结构特征

KInSe_2 晶体结构的主要特征是低维性. KInSe_2 晶体是由 K^+ 和 $[\text{InSe}_2]^-$ 靠静电作用形成的中性层堆积而成的. $[\text{InSe}_2]^-$ 骨架内的 In—Q 键要比 $[\text{InSe}_2]^-$ 骨架与 K^+ 之间的静电作用强得多. 因此, 在研究 KInSe_2 晶体的结构特征时只考虑 $[\text{InSe}_2]^-$ 骨架的结构. 研究表明^[6-10], 在 $\text{A}_x\text{M}_y\text{Q}_z$ 类晶体(此处 $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)中, AMQ_2 晶体的 $[\text{MQ}_2]^-$ 骨架都具一维(1D)或二维(2D)结构, 其晶体皆为低维晶体. A 的相对含量对这类晶体的维数, 在很大程度上起着支配作用. 可以将 AMQ_2 晶体看作是 M_2Q_3 晶体中 M 被 A 取代的结果. 在 M_2Q_3 晶体中, M 与 Q 以极性共价键构成 3D 骨架^[14]. 从已合成的这类晶体可以看出, 当 M_2Q_3 晶体有 1/4, 2/5 和 7/16 的 M 被 A 取代时, 则分别生成 1D 或 2D 的 AMQ_2 , $\text{A}_4\text{M}_2\text{Q}_5$ 和 $\text{A}_7\text{M}_3\text{Q}_8$; 若有更多的 M, 如 1/2 和 5/8 的 M 被 A 取代, 则生成 0D 的 $\text{A}_6\text{M}_2\text{Q}_6$ 和 A_5MQ_4 ; 若 M 完全被 A 取代, 则 $[\text{MQ}_2]^-$ 共价键骨架消失, 生成离子型晶体 A_2Q . 因此, 在本文研究的 $\text{A}_x\text{M}_y\text{Q}_z$ 类晶体中, A 的相对含量越高, 晶体的维数

越低.

A 的相对含量对晶体维数的这种控制作用,是由于 A 只能以 A^+ 的形式存在造成的. M_2Q_3 的 3D 骨架中每有一个 M^{3+} 被 A^+ 取代,即导致三个 M—Q 键断裂,使化学键连续扩展被打断. M^{3+} 被 A^+ 取代的越多, M—Q 键被打断的越多,致使 M_2Q_3 的某晶格方向上较弱的 M—Q 键首先断裂,形成维数较低的 $[M, Q_2]^{*-}$ 负离子骨架. $A_xM_yQ_z$ 晶体中, A 的相对含量越高,每个 Q 平均形成的 M—Q 键数就越少, $[M, Q_2]^{*-}$ 骨架的维数就越低. 碱金属 A 取代共价骨架中的 M 导致晶体维数的降低,这一效应具有普遍性.

对于 A 的相对含量相同的各晶体,如 AMQ_2 , A^+ 的大小在一定范围内不会改变晶体的维数,这是插入(插层)化学的基础.

在 AMQ_2 晶体中, M 为 III A 族的 Al, Ga 和 In, 皆与 VI A 族的 S, Se, Te 形成配位四面体 $[MQ_4]$. 在 $[MQ_2]^{*-}$ 骨架中, $[MQ_4]$ 的连接方式取决于 M—Q 键的极性. M—Q 键极性越强, M 上的正电荷越多, $[MQ_4]$ 就越倾向于采取 M—M 距离较远的方式连接. 在 $AlInQ_2$ 晶体中, $[InS_4]$, $[InSe_4]$ 共顶点连结构成 2D 晶体,而 $[InTe_4]$ 则采取共棱构成 1D 晶体^[15].

References

- 1 M. G. Kanatzidis, H. C. Sutrik, *Prog. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 151.
- 2 J. A. Ibers, M. A. Pell, *Chem. Ber. / Recueil*, **1997**, 130, 1.
- 3 S. A. Sunshine, D. Kangand, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6202.
- 4 M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 353.
- 5 J. Li, H. - Y. Guo, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 117, 247.
- 6 E. R. Franke H. Schafer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1972**, 27, 1 (in German).
- 7 J. Weis, H. Schafer, G. Schon, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1976**, 31, 1336 (in German).
- 8 B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.*, **1991**, 195, 318.
- 9 B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.*, **1991**, 197, 139.
- 10 E. J. Wu, M. A. Pell, T. M. Fieberth, J. A. Ibers, *Z. Kristallogr.*, **1997**, 212, 91.
- 11 WANG De - Qiang, WANG Ping, ZHANG Li - Dan, GUO Hong - You, *Acta Chimica Sinica*, **1999**, 57, 496 (in Chinese).
- 12 G. M. Sheldrick, *SHELX - 97: Program for Structure Refinement*, University of Goettingen, Germany, **1997** (in German).
- 13 E. Keller, *SCHAKAL 92: A Computer Program for Graphical Representation of Crystallographic Models*, University of Freiburg, Germany, **1992** (in German).
- 14 H. - J. Deiseroth, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1980**, 35, 953 (in German).
- 15 Y. - C. Hung, S. - J. Hwu, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1993**, C49, 1588.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(ZHENG Guo - Cheng)