

离子液介质中硫化铋单晶纳米棒制备与表征

赵荣祥 徐铸德* 李 赫 许慧丽
(浙江大学化学系物理化学研究所, 杭州 310027)

摘要: 采用硝酸铋和硫脲为先驱原料, 以离子液为反应介质, 合成了硫化铋单晶纳米棒。所得产物用 X 射线粉末衍射、X 射线能量色散谱、透射电子显微镜、高分辨电子显微镜、选区电子衍射、扫描电子显微镜、紫外-可见吸收光谱进行了表征。结果表明, 在含有乙基硫酸根离子的 1-甲基-3-乙基咪唑盐的离子液中, 160 °C 下回流反应, 可以得到结晶良好的硫化铋纳米棒, 并对其形成机理进行了探讨。

关键词: 离子液; 硫化铋; 纳米棒

中图分类号: O613.51; O614.53*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0839-05

Preparation and Characterization of Bismuth Sulfide Single Crystal Nanorods in Ionic Liquids

ZHAO Rong-Xiang XU Zhu-De* LI He XU Hui-Li
(Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Bismuth sulfide nanorods were synthesized in ionic liquid using bismuth nitrate and thiourea as precursor. The products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscope (TEM), high-resolution electron microscope (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED), scanning electron microscope (SEM). The results show that the well crystallized bismuth sulfide nanorods can be obtained at 160 °C under refluxing condition. The growth mechanism of nanorods was also discussed.

Key words: ionic liquid; bismuth sulfide; nanorod

室温离子液作为新型的有机溶剂, 具有独特的物理化学性质, 例如较好的流动性, 高的热稳定性, 低熔点, 较宽的液态温度范围, 低毒, 高离子传导性等^[1-4]。即使在较高的温度下, 离子液仍具有低挥发性, 不易造成环境污染, 是一类绿色溶剂。离子液可以较好溶解无机、有机、聚合物, 是良好的反应介质。特别是离子液中阴阳离子在很大范围内可调, 因此选择合适的离子液有可能合成出新的纳米结构, 为无机纳米材料绿色合成提供了新途径。最近, 已有很多有关离子液合成纳米材料的文献, 如: 微波辅助在离子液中合成 M_2S_3 ($M=Bi, Sb$) 纳米棒^[5], $PbCrO_4$ 和

Pb_2CrO_5 纳米棒^[6], MnO_2 纳米棒^[7]。以离子液作为模板合成 Bi_2S_3 纳米结构^[8], 多孔 Ag ^[9], 在纯离子液中合成 $CoPt$ 纳米棒^[10], 六角锥型 ZnO 纳米结构^[11]等等。以离子液作为反应介质对于合成特殊形貌和结构的无机纳米材料既是机遇又是挑战, 仍需要进行深入探索。

Bi_2S_3 是一种重要的半导体材料, 在热电, 电子和光电子器件以及红外光谱学上具有潜在应用价值。另外, 它的能带间隙是 1.2~1.7 eV, 可以与光电二极管和光电电池相匹配。最近, 人们探索用新的手段来控制硫化铋纳米结构以获得新的形貌和独特的性质。例如, 采用微波辅助在离子液中合成 M_2S_3 ($M=Bi$,

收稿日期: 2006-12-22。收修改稿日期: 2007-04-04。

国家自然科学基金(No.20171039)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: pchem@zju.edu.cn

第一作者: 赵荣祥, 男, 35 岁, 博士生; 研究方向: 纳米材料。

Sb) 纳米棒^[9]; 用水热法以谷胱甘肽^[12]和溶解酵素^[13]等生物分子作为辅助成分合成雪花状纳米结构以及纳米线; 离子液辅助模板路线合成 Bi_2S_3 纳米结构^[8]等。

上述离子液合成纳米材料多数采用水热法或微波法, 寻求更加直接便利的合成方法, 一直是纳米材料研究的努力方向之一。本工作采用直接回流法在流动性较好的离子液介质中合成 Bi_2S_3 单晶纳米棒。相对于文献^[5,8]介绍的微波辅助法, 回流法具有实验装置简单, 反应参数容易控制, 安全可靠(离子液不易燃烧且无毒), 实验方法经济便利, 易于放大的特点。实验考察了反应温度、反应物的浓度、表面活性剂和反应时间对纳米棒形貌的影响, 结果表明, 应用含有乙基硫酸根阴离子和烷基咪唑阳离子盐的离子液, 在合适的反应条件下, 直接回流反应可以得到结晶良好的硫化铋纳米棒, 并对形成机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 离子液的合成

所有试剂均为分析纯, 均购自中国医药集团化学试剂有限公司, 使用前未经进一步纯化。有文献报道^[14], 在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中合成了 Bi_2S_3 的纳米棒, 考虑到 DMF 是有毒的化学溶剂, 我们尝试用离子液作为介质合成 Bi_2S_3 纳米棒。理想的离子液体应该在高温下结构稳定且不容易分解, 黏度较小有利于反应的进行, 合成方法简单安全。我们采用含乙基硫酸根的离子的 1-乙基-3 甲基咪唑盐作为溶剂。离子液是在室温下由 1-甲基咪唑和硫酸二乙酯反应制备的, 它的结构见图 1。

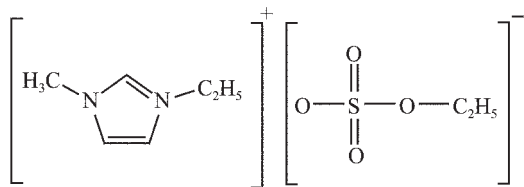


图 1 含乙基硫酸根离子的 1-乙基-3 甲基咪唑盐

Fig.1 1-methyl-3-ethylimidazolium salts containing ethyl-sulfate anions

1.2 离子液中硫化铋纳米棒的合成

先将 0.24 g 的硝酸铋和 0.13 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入到装有 25 mL 离子液的圆底烧瓶中, 80 °C 下搅拌 20 min 形成乳白色的液体。再加入 0.11 g 的硫脲, 将温度调节到 160 °C, 在此温度下回流反应 2 h, 反应过程中要保持连续的搅拌。反应结束以后冷却到室温, 离心分离并收集产物。用水

和无水乙醇洗去产物中的杂质, 60 °C 真空干燥 12 h。

1.3 样品的表征

X 射线衍射采用 D8 Advance Bruker 全自动衍射仪, 功率为 40 kV×40 mA, 选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 采用连续扫描方式收集衍射数据, 阶宽 0.02° , 步扫时间为 0.5 s; 采用带有 X 射线能量色散仪的扫描电子显微镜(SEM, AMRAY 1840, 加速电压 20 kV)和透射电子显微镜(TEM, JEM-200CX, 加速电压 160 kV)观察样品的形貌及分散情况; 用高分辨电子显微镜(HRTEM, JEM-2010, 加速电压为 200 kV)观察样品的微观结构。紫外-可见吸收光谱是在 SPECORD 200 分光光度计上记录的。

2 结果与讨论

2.1 硫化铋纳米棒的表征

图 2 显示的是在 160 °C 温度下回流反应得到的硫化铋纳米棒的 XRD 图。所有衍射峰都可以归结到正交相的 Bi_2S_3 (JCPDS:17-320), 晶胞参数为: $a = 1.1149 \text{ nm}$, $b = 1.1304 \text{ nm}$, $c = 0.3981 \text{ nm}$ 。XRD 图表明, 产物是纯净的, 没有其他的杂质。图 3 是对产品

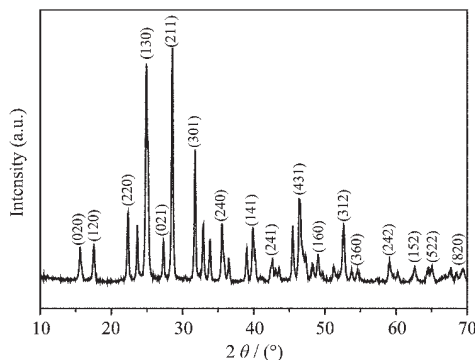


图 2 硫化铋的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of bismuth sulfide

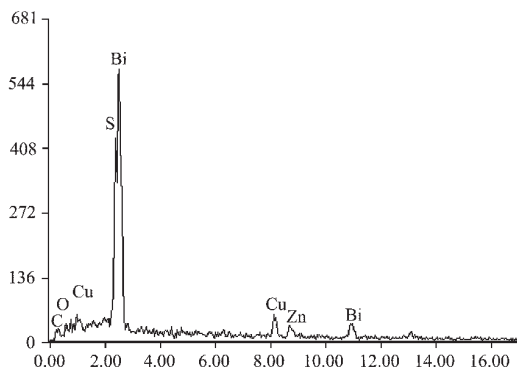


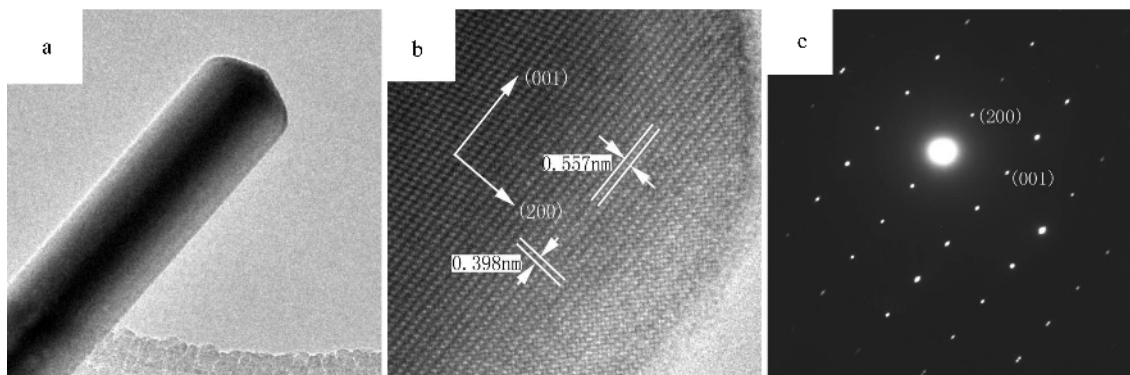
图 3 硫化铋的 EDS 图

Fig.3 EDS spectrum of bismuth sulfide

进行的能谱分析,表明产品中的含有铋和硫元素,谱仪自带分析软件给出铋元素与硫元素的原子数比约为2:3,与XRD分析结果相符。图中的锌和铜是样品台上的成分。

图4中的b和c是单根纳米棒的HRTEM和SAED,SAED图上标出的200面和001面的光斑位

置与高分辨TEM图上的标出的晶面一致。从图4b可以看出001晶面的间距是0.398 nm,200晶面的间距是0.557 nm,硫化铋纳米棒晶体的生长方向是001面生长。表明用含乙基硫酸根的离子的1-乙基-3-甲基咪唑盐作为溶剂可以生长出结晶性良好的硫化铋纳米棒。



a: TEM; b: HRTEM; c: SAED

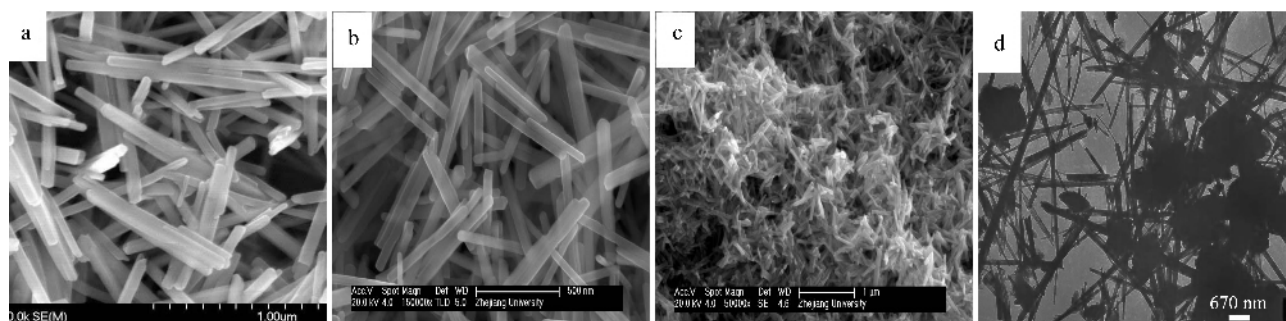
图4 单根硫化铋纳米棒

Fig.4 selected monoradiclar bismuth sulfide nanorods

2.2 反应温度、浓度及表面活性剂对硫化铋纳米棒的影响

图5a是在温度为160℃时回流2h得到的产物的TEM和SEM照片,可以看出在以离子液作为反应介质以CTAB作为表面活性剂合成了结晶良好的单晶纳米棒。棒的平均长度是1.02 μm,平均直径是64 nm。图5b是反应温度为200℃时生成的硫化铋纳米棒。棒的平均长度是504 nm,平均直径是60 nm。图5c是反应温度为200℃,而硝酸铋的加入量为0.14 g时生成的纳米棒,棒的平均长度是362 nm,平均直径是46 nm。可见当其他条件不变温

度升高时纳米棒的长度变短,而当其他条件不变浓度降低时纳米棒的长度和直径变小。离子液是一种粘稠的有机液体,随着温度的升高,铋离子和由硫脲中放出的硫离子碰撞的几率增加,这可能是造成了硫化铋纳米棒尺寸的变化。而当硫脲的加入量减小时,从硫脲中分解出的硫化氢也相应减少,反应物离子碰撞的机会下降,从而造成了纳米棒长度和直径的减小。图5d是未加CTAB的产物TEM照片,可见得到了棒状的硫化铋,但是其中夹杂较大的块状物,表明CTAB在反应中可能起到了很好的分散作用。



a: 160℃; b: 200℃; c: 200℃, 0.14 g of bismuth nitrate; d: 0 g of CTAB

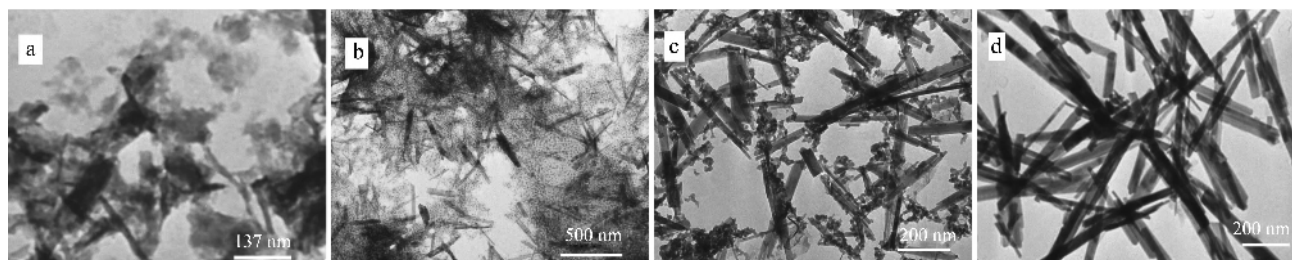
图5 硫化铋纳米棒的TEM和SEM图

Fig.5 TEM and SEM images of bismuth sulfide nanorods

2.3 反应时间对硫化铋纳米棒的影响

图6a是160℃下回流15 min后的TEM照片,此时尚未形成有序的纳米结构。图6b是25 min时

的照片,已经形成了极小的纳米粒子和较多的纳米棒,纳米棒长度较短且直径较细。图6c是160℃下恒温40 min时形成的纳米结构,可以看到纳米粒子



a: 15 min; b: 25 min; c: 40 min; d: 70 min

图 6 温度为 160 °C 条件下不同的时间所得产物的形貌变化

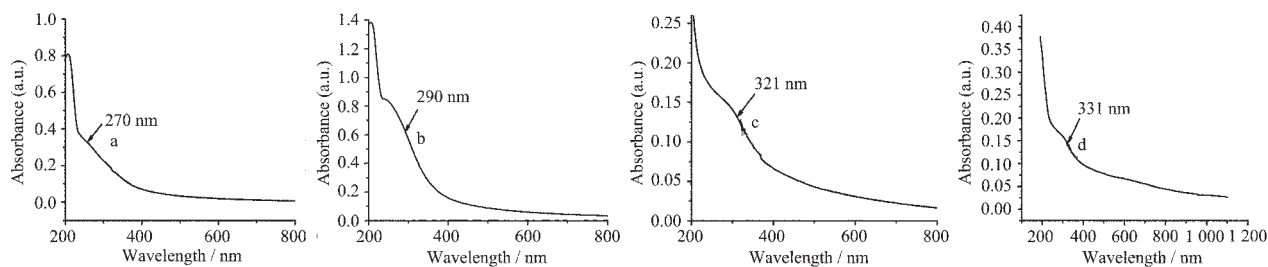
Fig.6 Morphology of bismuth sulfide at different reaction time at 160 °C

聚集成较大的颗粒并且粘附在纳米棒上, 纳米棒变得更长直径也更粗。图 6d 是恒温 70 min 时的纳米棒的 TEM 照片, 此时只看到纳米棒, 未见纳米粒子。硫脲的分解受动力学因素的影响, 即是关于时间的函数。虽然温度较高, 但在短时间内, 硫脲分解出硫化氢是逐渐完成的, 在铋离子暂时过量的情况下, 其成核也呈现出连续性。所以反应的中间阶段出现了粒子和棒共存的现象。从反应进程来看, 反应中形成的粒子自组装成规则的纳米棒, 属于导向排列生长机制^[15,16]。CTAB 和离子液对于硫化铋纳米棒的形成起了关键的作用, 文献^[14]认为 CTAB 很容易吸附晶体的表面上, 其分子上的长碳链可以起到防止团聚的发生。实验中得到了结晶良好的纳米棒与文献^[14]在 DMF 中生成须状物不同, 这可能是溶剂效应造成的。离子液作为一种特殊的有机溶剂具有许多独特

的性质, 例如粘度较大, 较高的粒子传导率, 高的热稳定性等。文献^[17]认为溶剂的物理和化学性质对反应物的溶度, 反应物在介质里的扩散有显著的影响。

2.4 纳米棒的光学性质

图 7 是硫化铋纳米的紫外-可见吸收光谱, 由于纳米棒尺寸分布不均可能导致了吸收带变宽, 吸收峰的位置不太明显, 采用求二阶导数的方法确定了吸收峰的位置。a, b, c, d 分别是 15 min, 25 min, 40 min, 70 min 时的吸收谱线, 相应的最大的吸收峰的波长分别是 270 nm, 290 nm, 321 nm, 331 nm。其吸收峰的位置发生了明显的红移, 这可能是由于量子尺寸效应造成的。结合前面不同时间的硫化铋纳米晶形态的变化我们认为正是纳米结构和尺寸的变化造成了吸收峰的红移, 在文献^[8]中也有类似的报道。



a: 15 min; b: 25 min; c: 40 min; d: 70 min

图 7 硫化铋纳米棒的紫外-可见吸收光谱

Fig.7 UV-Vis spectra of bismuth disulfide nanorod

3 结 论

采用回流法在新型离子液 (含乙基硫酸根离子的 1-乙基-3 甲基咪唑盐) 中合成了硫化铋纳米棒。结果表明温度、反应时间、反应物的浓度对纳米棒形貌有重要的影响, 探讨了纳米棒的形成机制, 在纳米棒的制备中存在纳米粒子自组装成纳米棒的过程。

参考文献:

- [1] Wasserscheid P, Keim W. *Angew. Chem.*, **2000**, **112**:3926~3945
- [2] Welton T. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**:2071~2083
- [3] Bosmann A, Francio G, Janssen M E, Solinas, et al. *Angew. Chem.*, **2001**, **113**:2769~2771
- [4] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. *Nature*, **1999**, **399**:28~29

- [5] Jiang Y, Zhu Y J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:4361~4364
- [6] Wang W W, Zhu Y J. *Crystal Growth & Design*, **2005**,**5**: 505~507
- [7] Yang L X, Zhu Y J. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:6609~6614
- [8] Jiang J, Yu S H. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:6094~6100
- [9] Yeh F H, Tai C C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:5215~5222
- [10] Wang Y, Yang H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:5316~5317
- [11] Zhou X, Zhao X X. *Chem. Commun.*, **2005**,**5**:5572~5574
- [12] Lu Q, Gao F, Komarneni S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**: 54~55
- [13] Gao F, Lu Q Y, Komarneni S. *Chem. Commun.*, **2005**,**7**:531~533
- [14] Chen R, So M H. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**:4540~4545
- [15] Liu S B, Yu H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:2788~2792
- [16] Chen X Y, Zhang Z J, Qiu Z G, et al. *Solid State Communications*, **2006**,**140**:267~269
- [17] Zhao P, Wang J, Cheng G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110** (45):22400~22406