

室温固相反应合成棒状 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 及菱形 PbI_2/TEA 杂化物

刘 浪 孙 颖 贾殿赠* 祈进会
(新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 以醋酸铅和碘化钾为原料, 通过在体系中添加乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺, 采用一步室温固相反应成功制备出羟碘铅 ($\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$) 纳米棒和菱形结构的 PbI_2/TEA (TEA 为三乙醇胺) 杂化物, 利用 XRD、IR、TG、SEM 和元素分析对其组成、结构和形貌进行了表征。实验结果表明: 乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺, 在醋酸铅与碘化钾固相反应体系中起到了双重作用。一方面充当反应原料, 形成了 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 和 PbI_2/TEA ; 另一方面充当软模板的作用, 诱导产物形成了棒状和菱形结构。

关键词: 碘化铅; 羟碘铅; 纳米棒; 室温固相反应

中图分类号: O613.44; O614.43+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0581-05

$\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ Nanorods and PbI_2/TEA Hybrid with Rhombic Structure Synthesized by Room Temperature Solid-State Reaction

LIU Lang SUN Ying JIA Dian-Zeng* QI Jin-Hui
(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: Laurionite-type $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ nanorods and rhombic PbI_2/TEA hybrid were synthesized by one-step, room temperature, solid-state reaction of lead acetate and potassium iodide in the presence of ethanolamine, diethanolamine and triethanolamine (TEA). The chemical composition, structure and morphology features of products were investigated by XRD, IR, TG, SEM and elemental analyses respectively. The experimental results indicated that ethanolamine, diethanolamine and triethanolamine (TEA) play two important roles during the formation of products. On the one hand, they act as reactants, leading to the formation of $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ and PbI_2/TEA , on the other hand, they act as soft templates, which induce products to form rods and rhombic structures.

Key words: lead iodide; laurionite-type; nanorod; room temperature solid-state reaction

随着科学技术迅速发展, 人们对于材料的性能提出了越来越多的要求, 希望能够设计出结构可控、功能可调的特殊材料。碘化铅是具有层状结构的半导体材料, 层内具有较强的化学键, 层间存在较弱的范德华力, 因此可以在层间插入不同的分子, 从而导致沿 c 轴方向的晶格膨胀, 使其原来的结构和性质发生变化^[1-3]; 也可通过掺杂不同的金属离子产生缺陷, 从而改善其光、电性能^[4-6]。碘化铅与有机阳离子可形成层状类钙钛矿有机-无机杂化材料, 并显

示特殊的光学性质和磁性等^[7-10], 在发光二极管、场效应晶体管以及太阳能电池等方面具有潜在的应用前景。碘化铅与高分子复合可制备三阶非线性材料^[11-12]。此外, 碘化铅单晶由于宽带隙, 高载流子迁移率, 可用于制作室温核辐射探测器和辐射成像器件^[13-14]。当碘化铅半导体材料进入纳米尺度范围内, 可显示出与块体材料不同的光电化学性质^[15-17]。

纳米材料的制备方法已有许多报道, 其中低热固相化学反应制备纳米材料具有适用范围广、操作

收稿日期: 2009-11-22。收修改稿日期: 2010-01-19。

国家自然科学基金资助项目(No.20762010, 20866009)、教育部重点项目(No.209138)、新疆教育厅重点项目(No.XJEDU2006104)。

*通讯联系人。E-mail: jdz0991@gmail.com

第一作者: 刘浪, 女, 36岁, 博士, 副教授; 研究方向: 功能材料化学。

方便、合成工艺简单、反应温度低、反应不需溶剂、无污染、产率高等优点,符合绿色化学的要求^[18-20]。本文以醋酸铅和碘化钾为原料通过在体系中添加乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺,采用一步室温固相反应成功制备出羟碘铅 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 纳米棒和菱形结构的 PbI_2 /三乙醇胺杂化物,利用 XRD、IR、TG、SEM 和元素分析对其结构和形貌进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸铅,碘化钾,乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺 (TEA) 均为市售分析纯试剂。

XRD 用丹东 DX-1000 型 X 射线粉末衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$, 工作电压 40 kV, 电流 150 mA, 使用水平单色器, 扫描步长为 $0.12^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围是 $5^\circ \sim 80^\circ$; 扫描电镜使用 LEO 1430VP 型扫描电子显微镜; 热分析用 NETZSCH STA 449C 热重差热分析仪测试, 在氮气气氛下升温速度为 $20^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 红外光谱用 BRUKER 的 EQUINOX 55 型傅立叶变换红外光谱仪测定; 元素分析用 FLASH EA 1112 系列 NCHS-O 元素分析仪测量。

1.2 样品制备

1.2.1 PbI_2 的室温固相合成

称取 0.01 mol 的固体醋酸铅置于玛瑙研钵中, 充分研细后, 加入 0.02 mol 已经研细的固体碘化钾, 混合研磨, 约 2 min 后体系由白色变为浅黄色, 再将其充分研磨 50 min 并放置 3 h, 以确保固相反应进行完全。用去离子水将此混合产物洗涤、抽滤、烘干, 得到浅黄色样品, 标记为 I。

1.2.2 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 和 PbI_2 /TEA 杂化物的室温固相合成

称取 0.01 mol 的固体醋酸铅 3 份置于玛瑙研钵中, 充分研细后, 分别加入 5 mL 乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺, 混匀后加入 0.02 mol 已经研细的固体 KI, 约 2 min 后变为浅黄色稀糊状, 再充分研磨 50 min 并放置 3 h, 用去离子水将浅黄色混合产物洗涤、抽滤、烘干, 得到浅黄色样品, 依次标记为 II、III、IV。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析

图 1 是醋酸铅与碘化钾固相反应体系的 XRD 图谱。由图可知, 样品 I 的 XRD 曲线上所有的衍射峰峰位与 PbI_2 的标准衍射峰 (PDF No.07-0235) 一

致, 说明醋酸铅与碘化钾直接发生固相反应可得到纯的 PbI_2 , 这与文献的报道一致^[21]。当向该反应体系中加入乙醇胺和二乙醇胺后, 产物 II 和 III 的 XRD 曲线基本相同, 两条曲线上的衍射峰的峰位与标准的 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 的衍射峰的峰位 (PDF No.22-0655) 一致, 说明在乙醇胺和二乙醇胺这两种物质作用下, 醋酸铅与碘化钾发生固相反应均生成了羟碘铅 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ ^[22]。当向醋酸铅与碘化钾固相反应体系中加入三乙醇胺后, 其产物 IV 的衍射峰与产物 I、II 和 III 的衍射峰完全不同, 表明在三乙醇胺存在下, 醋酸铅与碘化钾发生固相反应生成的产物既不是碘化铅也不是羟碘铅 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$, 而是一种新的化合物。我们曾发现在聚乙二醇表面活性剂修饰下, 醋酸铅与碘化钾发生固相反应生成了 PbI_2 /聚乙二醇无机-有机杂化物^[21]。由此我们推测在三乙醇胺存在下, 醋酸铅与碘化钾发生固相反应生成的新化合物应该是一种无机-有机杂化物 PbI_2 /TEA。

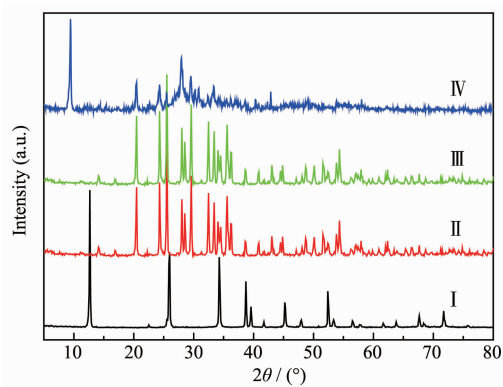


图 1 产物的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of products

为了证明产物 IV 是杂化物而不是加合物, 又进行了下面的实验。用纯的固态 PbI_2 和 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 分别和三乙醇胺直接研磨反应 2 h, 洗涤、干燥后, 测产物的 XRD, 如图 2 所示。 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 与三乙醇胺反应后, 产物的 XRD 曲线与原料 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 的 XRD 曲线相同, 表明 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 与三乙醇胺不发生反应; 而 PbI_2 与三乙醇胺反应后产物的 XRD 曲线与原料 PbI_2 的 XRD 曲线明显不同, 也与 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 的 XRD 曲线不同, 且 2θ 在 9.4° 的峰与产物 IV 的 XRD 曲线上相应位置的峰相对应, 表明 PbI_2 与三乙醇胺发生了反应, 形成了一种新的杂化物, 而且与在三乙醇胺存在下, 醋酸铅与碘化钾发生固相反应生成的杂化物具有类似的组成。

同时, 对样品 IV 作了元素分析, 其结果为 C

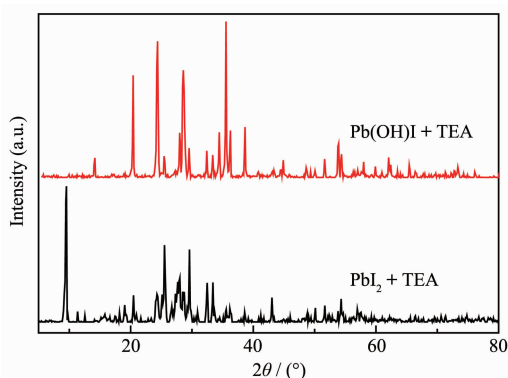


图2 PbI_2 和 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 分别与三乙醇胺直接固相反应后产物的 XRD 曲线

Fig.2 XRD pattern of products by the reaction of PbI_2 , $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ and triethanolamine, respectively

7.58%, H 1.52%, N 1.49%, 表明样品 IV 中含有有机物。由 C、H、N 的含量可知产物 IV 中 C、H、N 的个数比约为 6:15:1, 与三乙醇胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$)分子式中 CHN 的原子个数比相吻合, 进一步证明样品 IV 中含有三乙醇胺。

2.2 IR 分析

为了进一步确定产物的组成, 对样品 II、III 和 IV 进行了红外光谱测定, 如图 3 所示。二乙醇胺作修饰剂制备的固相产物 III 的 IR 图(曲线 c)与二乙醇胺(曲线 b)的 IR 图谱截然不同, 但与由乙醇胺作修饰剂制备的产物 II 的 IR 图(曲线 a)基本相同, 表明样品 II 和 III 具有相同的组成, 与前面的 XRD 分析一致。即在乙醇胺和二乙醇胺作用下, 醋酸铅与碘化钾发生固相反应生成的产物均为 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ ^[22]。另外, 在三乙醇胺的红外图谱(曲线 e)中, 3351 cm^{-1} 的强峰为 $\nu(\text{OH})$, 该峰较宽, 说明在三乙醇胺中存在

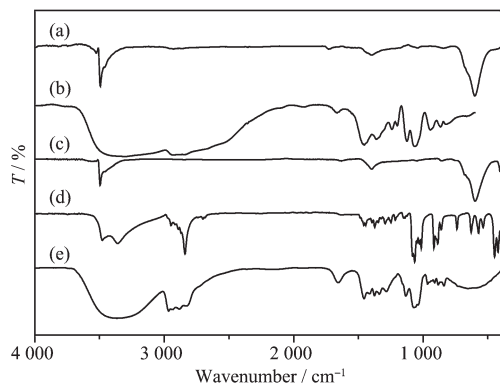


图3 IR 光谱图 (a 样品 II, b 二乙醇胺, c 样品 III, d 样品 IV, e 三乙醇胺)

Fig.3 IR spectra of sample II (a), diethanolamine (b), III (c), IV (d) and triethanolamine (e)

较强的氢键。在 $2969\sim 2861\text{ cm}^{-1}$ 的峰可以归属于 $\nu(\text{CH}_2)$, 1072 cm^{-1} 的强峰为 $\delta(\text{OH})$, 然而在产物 IV 的 IR 图谱(曲线 d)中于 $3478, 3359, 2839, 1064\text{ cm}^{-1}$ 处可明显观察到三乙醇胺中 OH, CH_2 的伸缩振动峰, 与纯的三乙醇胺相比较, 这些峰的峰位均发生了移动, 且有些峰发生了分裂或合并, 尤其在 $1100\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰与三乙醇胺中相应区域的峰极其相似, 表明产物 IV 中含有三乙醇胺, 且三乙醇胺不是以简单的物理吸附或包夹形式和碘化铅结合, 而是在它们之间发生了化学键合。

2.3 热分析

图 4 为固相反应制备的 4 个样品的 TG 曲线。 $\text{PbI}_2(\text{I})$ 的 TG 曲线表明在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 之前基本无失重, 从 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 开始慢慢分解, 于 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 分解完全。II 和 III 两条曲线分别为在乙醇胺和二乙醇胺存在下, 醋酸铅与 KI 固相反应制得的 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 的 TG 曲线。由图可知, 这两条曲线基本相似, 且起始分解温度与 PbI_2 的基本相同, 它们均为一步分解。值得注意的是, 在三乙醇胺作用下制得的固相产物 PbI_2/TEA 的热分解曲线(IV)与其他 3 个样品的 TG 曲线不同, 在测试的温度范围内有 3 个失重速率不同的阶段, 这是由于杂化的三乙醇胺和 PbI_2 发生分解所致。此物质从 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解, 起始分解温度低于 PbI_2 和 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ 的热分解温度, 但又高于三乙醇胺的闪点($185\text{ }^\circ\text{C}$)^[21], 表明三乙醇胺与碘化铅是以化学方式键合形成了一种杂化物, 而不是简单的物理吸附或包夹形式和碘化铅结合。

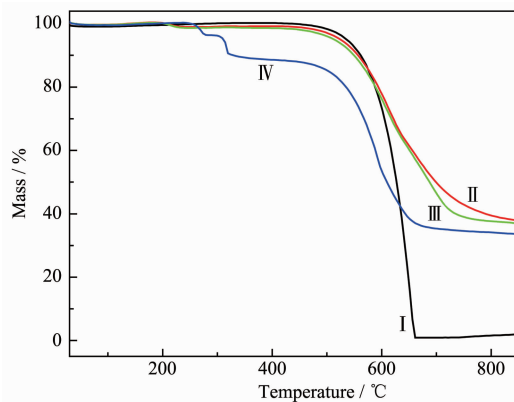


图4 4个样品的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of four samples

2.4 形貌分析

图 5 为 4 种固相产物的 SEM 照片, 其中 I 为醋酸铅与碘化钾直接发生固相化学反应得到的 PbI_2 的扫描电镜照片, II~IV 分别为在乙醇胺、二乙

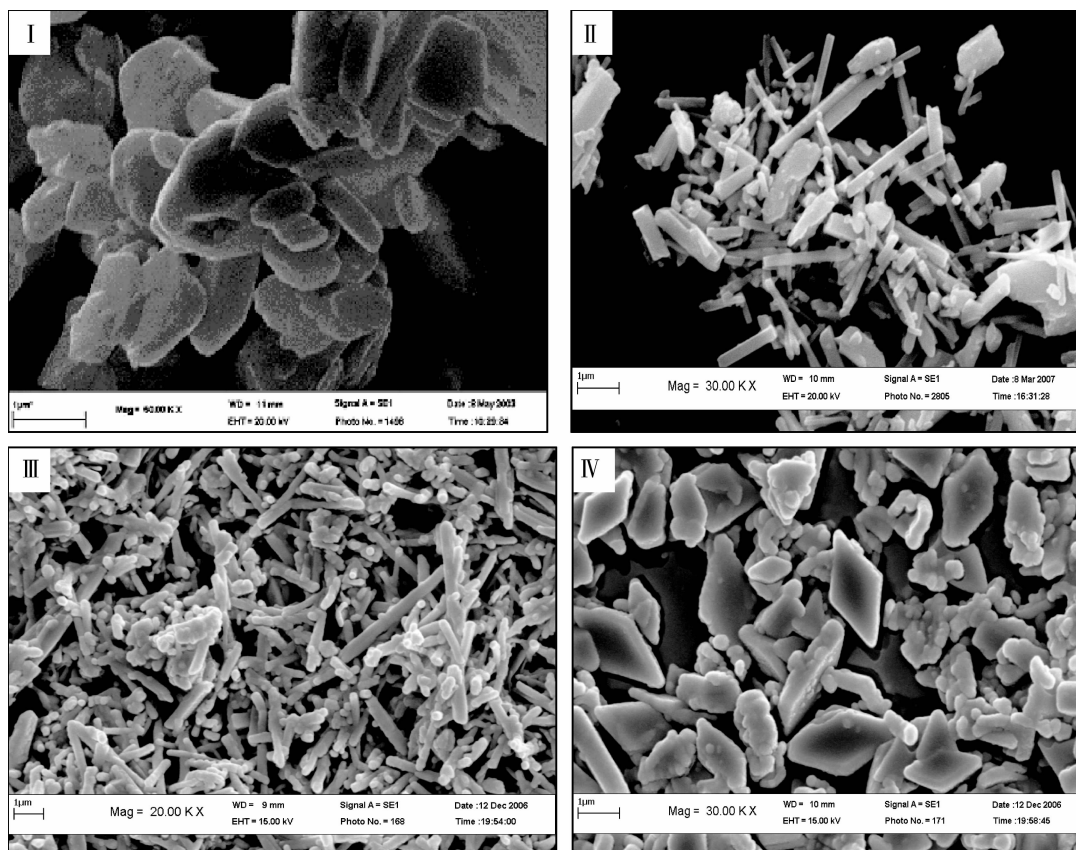


图 5 4 种产物的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of four products

醇胺、三乙醇胺存在下,醋酸铅与 KI 固相反应得到产物的扫描电镜照片。由图可知,醋酸铅与 KI 直接发生固相化学反应得到的 PbI_2 为微米级的片状块体(I)。当在醋酸铅与碘化钾固相化学反应体系中加入乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺后,其产物的形貌及粒径则不相同。在乙醇胺和二乙醇胺作用下制得的 Pb(OH)I 均呈棒状结构(II, III)。其中二乙醇胺做修饰剂制得的 Pb(OH)I 纳米棒直径约为 250~300 nm,长度达微米,粗细较均匀,比由乙醇胺做修饰剂制得的 Pb(OH)I 纳米棒(直径 100~200 nm,长度达微米)稍大,这可能是因为二乙醇胺比乙醇胺的分子链长。而在三乙醇胺作用下制得的固相产物大多呈规整的菱形结构,边长为 1.6 μm ,厚度约 400 nm。还可以看到有一些细小的粒子及不规整的菱形,其形成机理正在进一步研究之中。

综上所述,乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺,在醋酸铅与碘化钾固相化学反应体系中起到了双重作用:一方面充当反应原料,改变了产物的组成即由原来的 PbI_2 ,变成了 Pb(OH)I 和 PbI_2/TEA ;另一方面充当软模板的作用,改变了产物的形貌,即由原来

的块体变成了棒状和菱形结构。

参考文献:

- [1] Preda N, Mihut L, Baibara M, et al. *Roman. J. Phys.*, **2009**, **54**(7/8):667-675
- [2] Wang Y J, Li H H, Chen Z R, et al. *CrystEngComm*, **2008**, **10**(6):770-777
- [3] Chen X B, Li H H, Chen Z R, et al. *J. Clust. Sci.*, **2009**, **20**(3):611-620
- [4] Ponpon J P, Mousa A M, Amann M. *Phys. Stat. Sol.*, **2008**, **205**(7):1653-1656
- [5] Rybak O V, Lun Y O, Bordun I M, et al. *Inorg. Mater.*, **2005**, **41**(10):1124-1127
- [6] Bhavsar D S, Saraf K B. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **78**(3):630-636
- [7] GUO Li-Ling(郭丽玲), LIU Han-Xing(刘韩星). *J. Wuhan Univ. Tech.(Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2008**, **30**(2):1-4
- [8] Wang S M, Mitzi D B, Feild C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**(19):5297-5302
- [9] YANG Zhi-Sheng(杨志胜), YANG Li-Gong(杨立功), WU GANG(吴刚), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*,

- 2008,66**(14):1611-1614
- [10] Louvain N, Bi W H, Mercier N, et al. *Dalton Trans.*, **2007** (9):965-970
- [11] Lifshitz E, Bykov L, Yassen M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1997,273**(5/6):381-388
- [12] Ishihara T, Goto T. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1988,57**(6):2191-2200
- [13] Dmitriev Y, Bennett P R, Cirignano L J, et al. *Nucl. Instr. Meth. A*, **2009,599**(2/3):192-195
- [14] Roth S, Willig W R. *Appl. Phys. Lett.*, **1971,18**(8):328-330
- [15] Kreizman R, Hong S Y, Sloan J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009,48**(7):1230-1233
- [16] Sengupta A, Jiang B, Mandal K C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999,103**(16):3128-3137
- [17] Artemyev M V, Rakovich Yu P, Yablonski G P. *J. Crys. Growth*, **1997,171**(3/4):447-452
- [18] Cao Y L, Hu P F, Pan W Y, et al. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **2008,134**:462-466
- [19] Wang R Y, Jia D Z, Zhang L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006,16**(5):687-692
- [20] Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, et al. *Adv. Mater.*, **1999,11**(11): 941-942
- [21] WANG Li(王 莉), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), LIU Lang(刘浪), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2005,63**(6): 503-506
- [22] Lutz H D, Beckenkamp K, Peter S T. *Spectrochim. Acta*, **1995,51**(5):755-767