

[研究简报]

反相微乳液法合成碘化铅纳米棒

朱启安, 张 琪, 刘桂松, 王先友, 孙旭峰, 陈万平

(湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

关键词 碘化铅; 纳米棒; W/O 微乳液

中图分类号 O614.43⁺³

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)06-1021-03

自 1991 年 Iijima^[1]发现碳纳米管以来, 在新一代量子器件和纳米结构器件需求的驱动下, 一维纳米材料的设计合成迅速成为材料科学领域中的热点和前沿^[2,3]. 碘化铅是一种具有层状结构的半导体材料, 层内具有较强的化学键, 层与层间则为较弱的范德华力, 它与高分子复合则可制备三阶非线性光学材料. 另外, 它还可以用于制作室温核辐射探测器和辐射成像器件等^[4].

一维纳米材料的制备方法有模板法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、反相微乳液法、溶剂热法和水热-微乳液法等^[5], 其中由于反相微乳液法具有设备简单、实验条件温和以及对产物的尺寸和形貌可控等优点而被广泛应用^[6,7]. 本文用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 KI 为反应物, 在水溶液/Triton X-100/正己醇/环己烷反相微乳液体系中制得了碘化铅纳米棒. 研究了 ω_0 (水与表面活性剂的摩尔比)、反应物浓度、反应温度及陈化时间等因素对产物尺寸和形貌的影响, 并用 TEM 和 XRD 等技术对产品进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 所用试剂均为分析纯试剂.

HITACHI H-800 型透射电子显微镜(日本日立); D/max-3C 型 X 射线衍射仪(日本理学), $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$; JB-3 型定时恒温磁力搅拌器(湖南湘潭科学仪器设备有限公司).

1.2 反相微乳液的配制 反相微乳液 A: 在 200 mL 的锥形瓶中加入 35.2 mL 环己烷、3.4 mL Triton X-100 和 1.0 mL $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 然后在搅拌下逐滴加入 1.2 mL 正己醇, 强烈搅拌 15 min, 得到澄清透明的反相微乳液, 其 ω_0 值为 10, P 值(助表面活性剂正己醇与表面活性剂 Triton X-100 的摩尔比)为 1.74. 保持 P 值不变, 再在其它操作条件相同时配制 ω_0 值为 5 和 15 的反相微乳液.

反相微乳液 B: 将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液改为 KI 溶液, 用与配制微乳液 A 相同的方法配制微乳液 B.

1.3 PbI_2 纳米棒的制备 将微乳液 B 加入到微乳液 A 中混匀, 轻微磁力搅拌反应 1 h, 体系变为白色或黄色浑浊($\omega_0 = 5, 10$ 时为白色, $\omega_0 = 15$ 时为黄色). 陈化 24 h, 得白色或黄色沉淀. 离心分离, 沉淀用无水乙醇超声并离心洗涤 5 次, 洗去沉淀表面吸附的表面活性剂和其它有机溶剂后得到产物.

2 结果与讨论

2.1 ω_0 的影响 由 TEM 照片(图 1)可见, 随着 ω_0 的增加, 纳米棒的尺寸随之增加, 形貌也发生相应变化: 当 $\omega_0 = 5$ 时, 纳米棒的平均直径约为 35 nm [图 1(A)], 长约为 500 nm, 且棒是由纳米粒子定向排列形成的, 粒子与粒子间有一定距离, 棒有一定缺陷; 当 $\omega_0 = 10$ 时, 棒的直径为 40 nm [图 1(B)], 长度为 650 nm, 同样棒也有一定的缺陷; 而当 $\omega_0 = 15$ 时, 棒的尺寸发生了较大的变化, 直径达 200 nm [图 1(C)], 长度达 3200 nm, 且棒较完整、致密而没有缺陷, 看不到形成棒的单个纳米粒子存在. 上述实验结果表明, 微乳液体系中所合成的纳米材料的大小和形貌与 ω_0 密切相关, ω_0 值反映了 W/O 型微乳液中反相胶束水核的大小. 杨鹏飞等^[8]、陈万平等^[9]及 May 等^[10]认为, 随着微乳液体系中水量的增加, 水核体积增大, 表面活性剂的用量相对不足, 这时以球形反胶团形态存在的水核的界面膜强

收稿日期: 2006-09-29.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50472080)和湖南省教育厅科学研究基金(批准号: 06C829)资助.

联系人简介: 朱启安(1962 年出生), 男, 副教授, 主要从事纳米材料研究. E-mail: zqqa7887550@126.com

度随之下降,水核容易变形,并由规则的球形转变成棒状.这种棒状水核作为软模板在空间上限制了纳米晶的生长,决定了纳米粒子的形貌和尺寸.当将微乳液A和微乳液B混合并搅拌时,微乳液中的棒状反胶团水核相互碰撞,导致两种水核融合并自组装成含有 Pb^{2+} 和 I^- 两种沉淀剂离子的棒状水核, PbI_2 在这种水核中成核和生长,形成多个纳米颗粒,这些纳米颗粒受到棒状水核模板的限制,从而聚集排列成棒状形貌^[11].当 $\omega_0 = 5$ 时,水核较小,得到较短的棒;随着 ω_0 值的增加,水核体积增大,水核中所能容纳的反应物量增加,因而棒的尺寸也就增加.另外,当 ω_0 值较小($\omega_0 \leq 10$)时,水核体积较小,反应物浓度又较低,生成的 PbI_2 纳米粒子数较少,由纳米粒子形成的棒便会有缺陷.

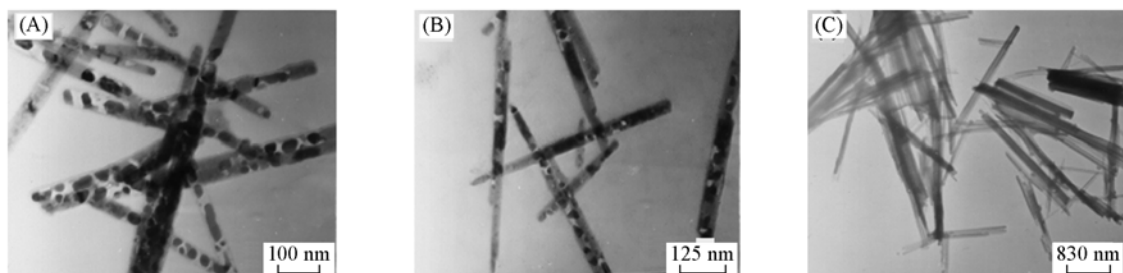


Fig. 1 TEM images of PbI_2 nanorods of different ω_0 values [(A) 100000 \times ; (B) 80000 \times ; (C) 12000 \times]

(A) $\omega_0 = 5$, (B) $\omega_0 = 10$, (C) $\omega_0 = 15$; $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.2 \text{ mol/L}$, $c(\text{I}^-) = 0.4 \text{ mol/L}$; aged for 24 h.

2.2 反应物浓度的影响 其它反应条件与图1(B)样品相同,反应物的浓度增加1倍时所得产品的TEM照片见图2(A).由图2(A)可见,棒较完整,没有缺陷,看不到形成棒的纳米粒子存在,棒的长度达到2500 nm,直径达到120 nm,比图1(B)样品的长度(650 nm)和直径(40 nm)增加了3~4倍.这是因为当 ω_0 值不变时,水核的大小不变,反应物浓度增加,在同样大小的水核中所容纳的反应物量增加,同时 PbI_2 纳米晶的生长速度加快,从而导致 PbI_2 纳米棒尺寸的增大^[12].另外,随着反应物浓度增加,水核中生成的纳米粒子数增多,因此,在水核模板中由纳米粒子形成的棒较为致密完整.

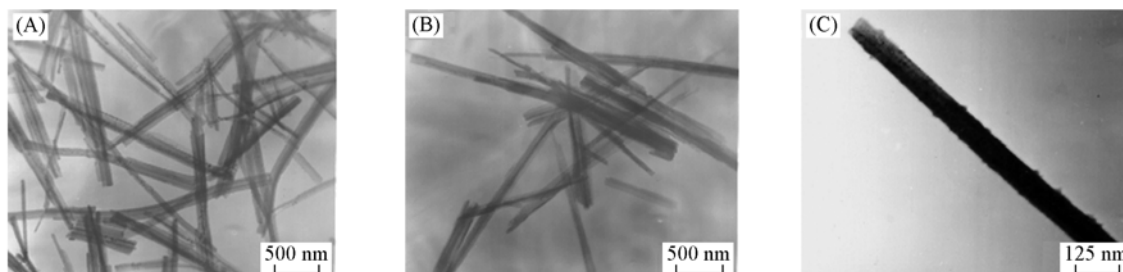


Fig. 2 TEM images of PbI_2 nanorods under different conditions [(A) 20000 \times ; (B) 20000 \times ; (C) 80000 \times]

(A) $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.4 \text{ mol/L}$, $c(\text{I}^-) = 0.8 \text{ mol/L}$; (B) aged for 72 h; (C) $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 陈化时间的影响 图2(B)为其它条件与图1(B)样品相同,陈化时间由24 h增加到72 h时所得产品的TEM照片.将图2(B)与图1(B)对比可以看出,陈化时间延长后,所得 PbI_2 纳米棒的长度由650 nm增加到3200 nm,直径则由40 nm增加到130 nm,且陈化72 h所制得的纳米棒较完整,看不到组成棒的纳米小颗粒.这是因为搅拌使某些水核破裂,导致水核合并,而经过陈化,合并水核中的粒子会发生聚结和有序排列,同时水核也会自动修复,形成较大的水核.因此,选择合适的陈化时间有利于 PbI_2 纳米棒的晶化和生长,同时通过胶团界面的相互作用还可以实现一定程度的自组装^[9].

2.4 反应温度的影响 其它反应条件与图1(B)的样品相同,反应温度由室温(约 $28 \text{ }^\circ\text{C}$)提高到 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,所得 PbI_2 纳米棒的TEM照片如图2(C)所示.由图2(C)可见,纳米棒粗细均匀,表面较平滑,没有缺陷,长约1100 nm,直径约为75 nm,比室温时所得产物[图1(B)]的长度(650 nm)和直径(40 nm)明显增加,并且结构也更完整和有序.这可能由于温度升高,导致胶团的相互碰撞与融合,相互作用的情况得以改变,从而导致产物尺寸和形貌的变化.

2.5 样品的XRD分析 将按图1(B)条件制备的样品用无水乙醇超声洗涤数次后干燥,进行XRD分

析,结果如图3所示.将图3的XRD谱图与六方晶相 PbI_2 的标准卡片(JCPDS No. 07-0235)对照可知,位于 $2\theta = 25.76^\circ$ 处的衍射峰对应 PbI_2 的(101)晶面,因而所制备的 PbI_2 纳米棒为六方晶相的层状结构.另外,在 $2\theta = 6.42^\circ$ 处出现了一个新的强衍射峰,说明用反相微乳液法制备的 PbI_2 纳米棒被吸附的表面活性剂修饰后,纳米棒与表面活性剂之间产生了化学键合作用.其它衍射峰的位置与标准卡片基本一致.王莉等^[4]采用室温固相反应合成了PEG表面修饰的 PbI_2 纳米棒,该棒的XRD谱图与六方晶相 PbI_2 的标准谱图相比,也正是由于PEG与 PbI_2 之间的化学键合作用,在 $2\theta = 6.40^\circ$ 处产生了新的衍射峰,其XRD谱图与本研究制备的 PbI_2 纳米棒的XRD谱图基本一致.另外,从图3还可以看出,XRD谱图衍射峰明显宽化,这是由于所制备的 PbI_2 纳米棒晶体发育不完整且棒的表面包裹了一层表面活性剂,晶形较差、粒径较小所致.

综上所述,采用水溶液/Triton X-100/正己醇/环己烷反相微乳液体系可制得长度约为500~3200 nm,直径约为35~200 nm的碘化铅纳米棒,并且棒的形貌和尺寸可通过改变 ω_0 值、反应物浓度、反应温度和陈化时间等因素进行调控,从而实现对碘化铅纳米材料的可控合成.

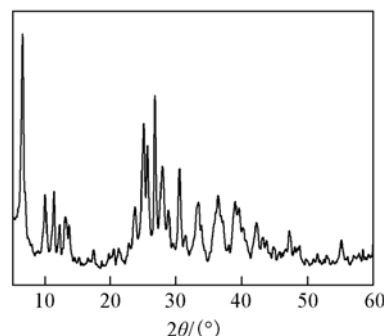


Fig. 3 XRD pattern of PbI_2 nanorods

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature[J], 1991, **354**: 56—58
- [2] Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L. Science[J], 2001, **291**: 1947—1949
- [3] Zhang Y., Suenaga K., Colliex C., *et al.* Science[J], 1998, **281**: 973—975
- [4] WANG Li(王莉), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), LIU Lang(刘浪), *et al.* Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2005, **63**(6): 503—506
- [5] YIN Yi-Dong(尹贻东), HONG Guang-Yan(洪广言). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(10): 1795—1797
- [6] Zhang D. E., Ni X. M., Zheng H. G., *et al.* Mater. Lett. [J], 2005, **59**: 2011—2014
- [7] Li Z. H., Du J. M., Han B. X., *et al.* Mater. Lett. [J], 2005, **59**: 64—68
- [8] YANG Peng-Fei(杨鹏飞), WANG Ming-Gang(王明刚), MENG Fan-Jun(孟凡军), *et al.* Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J], 2005, **21**(4): 607—611
- [9] CHEN Wan-Ping(陈万平), ZHU Qi-An(朱启安), SONG Fang-Ping(宋方平), *et al.* Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J], 2006, **22**(11): 2105—2108
- [10] May S., Ben S. A. J. Phys. Chem., B[J], 2001, **105**: 630—640
- [11] XU Wang-Hua(徐汪华), SHEN Yu-Hua(沈玉华), XIE An-Jian(谢安建), *et al.* Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J], 2006, **22**(2): 258—262
- [12] ZHU Qi-An(朱启安), SONG Fang-Ping(宋方平), CHEN Wan-Ping(陈万平), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(9): 1612—1614

Synthesis of Lead Iodide Nanorods by Inverse Microemulsion Method

ZHU Qi-An*, ZHANG Qi, LIU Gui-Song, WANG Xian-You, SUN Xu-Feng, CHEN Wan-Ping
(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract Lead iodide nanorods with a length of 500—3200 nm and a diameter of 35—130 nm were synthesized in an inverse microemulsion system consisting of water, Triton X-100, cyclohexane and *n*-hexanol. The prepared products were characterized *via* TEM and XRD. The results show that ω_0 (the molar ratio of water to surfactant), the concentration of reactants, reaction temperature and aging time all can affect the morphology and size of the lead iodide nanorods prepared. The as-prepared nanorods belong to hexagonal system.

Keywords Lead iodide; Nanorods; W/O microemulsion

(Ed.: M, G)