

水热法制备 Sb_2S_3 纳米棒有序阵列

沈小平^{*1} 赵慧¹ 刘琦² 徐正³

(¹ 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

(² 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏工业学院化工系, 常州 213164)

(³ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ 为单源前驱体, 通过改变时间、温度、表面活性剂等反应条件, 用水热法成功合成了各种尺寸的 Sb_2S_3 纳米棒及其有序阵列。X-射线衍射(XRD)、能量分散光谱(EDS)以及选区电子衍射(SAED)研究表明纳米棒由正交晶系 Sb_2S_3 单晶构成。扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)研究显示 Sb_2S_3 纳米棒排列有序, 形成密集的纳米棒阵列; 纳米棒直径和长度可分别控制在 60~300 nm 和 2~5 μm 范围内。通过大量的对比实验, 总结了各反应条件对形成 Sb_2S_3 纳米棒阵列的影响。

关键词: Sb_2S_3 ; 纳米棒; 阵列; 水热合成

中图分类号: O611; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1561-06

Hydrothermal Synthesis of Sb_2S_3 Nanorod Ordered Arrays

SHEN Xiao-Ping^{*1} ZHAO Hui¹ LIU Qi² XU Zheng³

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212003)

(²Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Province, Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213164)

(³State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Using $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ as a single-source precursor, ordered arrays of Sb_2S_3 column-like and needle-like nanorods with various sizes have been synthesized via a hydrothermal treatment by adjusting the reaction conditions such as time, temperature and surfactant. X-ray powder diffraction (XRD), energy-dispersive spectroscopy (EDS) and selected-area electron diffraction (SAED) results demonstrate that the nanorods are composed of pure orthorhombic Sb_2S_3 single-crystal. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) show that the Sb_2S_3 nanorods are highly ordered with controllable diameter and length in ranges from 60~300 nm and 2~5 μm , respectively. On the basis of the experimental results, the influences of the reaction conditions on the formation of the Sb_2S_3 nanorod arrays are discussed.

Key words: Sb_2S_3 ; nanorods; arrays; hydrothermal synthesis

近年来, 纳米棒、纳米管、纳米带等一维纳米材料的研究已经成为纳米材料科学的研究热点^[1-4]。研究这类材料不仅对于弄清材料的维度和粒径的大小对材料的物理和化学性质的影响具有重要意义, 而且这类材料优异的光、电、磁及力学性能等特性使之在化学、物理学、生物学和机械学等领域有着广阔的

应用前景。另一方面, 纳米结构有序组装体系, 即将纳米颗粒、纳米管或纳米棒等在一维、二维或三维空间组装成规则有序的纳米阵列, 正受到人们的日益重视^[4-8]。这种纳米结构组合所引起的新效应(如量子耦合效应和协同效应) 是未来纳米量子器件的设计基础。目前人们已经开发出各种纳米材料有序组装

收稿日期: 2007-05-14。收修改稿日期: 2007-06-27。

江苏大学高级人才基金(No.05JDC043)和江苏省精细石油化工重点实验室开放课题基金资助。

*通讯联系人。E-mail: xiaopingshen@163.com

第一作者: 沈小平, 男, 43岁, 博士, 教授; 研究方向: 无机功能材料。

的方法^[4-8],就一维纳米材料有序阵列的制备而言,利用纳米多孔材料(如多孔氧化铝和有机聚合物薄膜)或图案化催化剂为模板是最为有效的合成方法之一^[4-6]。但这类方法产量低、成本高、操作复杂,且不易得到纯品。因此,探索简单而高效的制备一维纳米材料有序阵列的新方法,仍然是当今合成化学和材料科学的一个艰巨挑战。

Sb_2S_3 是 V-VI 族直接带隙半导体,属正交晶系,具有良好的光电特性和极高的热电能^[9,10],广泛应用于热电冷却技术和红外区的光电子学研究^[11,12],并且在太阳能利用领域有着广阔的应用前景^[13]。目前,各种 Sb_2S_3 一维纳米材料,如纳米棒^[14]、纳米带^[15]、纳米管^[16]已被成功合成,但 Sb_2S_3 纳米棒有序阵列迄今尚未见报道。由于水热法成本低、纯度高且晶形好,已经被证明是制备纳米材料的一种有效方法^[17,18]。本工作以 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 为单源前驱体,用水热法成功合成了一系列 Sb_2S_3 纳米棒有序阵列,并系统研究了反应温度、时间及表面活性剂对形成纳米棒有序阵列的影响。

1 实验部分

1.1 前驱体 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 的合成

取 2.28 g (0.01 mol) SbCl_3 溶解于少量浓盐酸,加水搅拌均匀。另取 6.76 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于甲醇。将以上两溶液混合并搅拌,反应得黄色沉淀,抽滤,所得产物分别用水和甲醇洗涤数次,干燥后再用乙醇重结晶,得淡黄色粉末。产物熔点 136 °C。元素分析(%), $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$, 理论值: C 31.8, H 5.3, N 7.4, S 34.0; 实测值: C 31.4, H 5.3, N 7.1, S 33.8。红外(IR)光谱, $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 1491 $[(\text{C}-\text{N})]$, 1267 $[\nu(\text{C}-\text{C})]$, 983 $[\nu(\text{C}-\text{S})]$, 486 $[\nu(\text{Sb}-\text{S})]$ 。

1.2 Sb_2S_3 纳米棒阵列的制备

分别称取前驱体 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 0.28 g (0.5 mmol) 和表面活性剂(聚乙烯醇或十二烷基硫酸钠) 0.1 g, 加入到容积为 25 mL 的高压釜中,再加入蒸馏水 20 mL (加到高压釜 4/5 体积处),混合均匀。将高压釜密封,放入恒温烘箱中加热至一定温度,并在该温度下保持一定时间。待反应结束后,使高压釜自然冷却至室温。用高速离心机对高压釜中的混合物进行离心处理,移去上层清液,分别用蒸馏水和乙醇将所得产物洗涤数次,烘干后即得 Sb_2S_3 产品。

1.3 测试分析

前驱体的热分析采用德国 NETZSCH STA449C

型示差扫描量热仪;红外光谱测定采用美国 Nicolet 公司的 ATAVAR360 型傅立叶变换红外(FIR)光谱仪;元素分析采用 EA1112 型元素分析仪。产品的物相分析采用 D/MaxRA 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 石墨单色器),靶电压 40 kV,靶电流 100 mA,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。扫描电子显微分析(SEM)使用 JXA-840A 型扫描电子显微镜,加速电压 20 kV。透射电子显微分析(TEM)使用 JEM200CX 型透射电子显微镜,加速电压 200 kV。高分辨透射电子显微分析(HRTEM)使用 JEM2000EX 型高分辨透射电子显微镜,加速电压 200 kV。TEM/HRTEM 样品制备是将产品在无水乙醇中超声分散后滴加在喷有碳膜的 TEM 铜网上。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 的热分析

前驱体 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 的热分析在氮气气流中进行,升温速度 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 的 TG-DSC 曲线如图 1 所示。配合物在 260~330 °C 间出现失重,这可归因于配合物的热分解。按分解产物为 Sb_2S_3 计算,理论上残留物的质量应占 30.0%,而实测值为 30.65%,两者相当一致。DSC 曲线在 135.9 和 324.6 °C 处的 2 个吸热峰,分别对应于配合物的熔化和热分解。在更高的温度下的,由于生成物 Sb_2S_3 的挥发和分解而导致进一步失重。

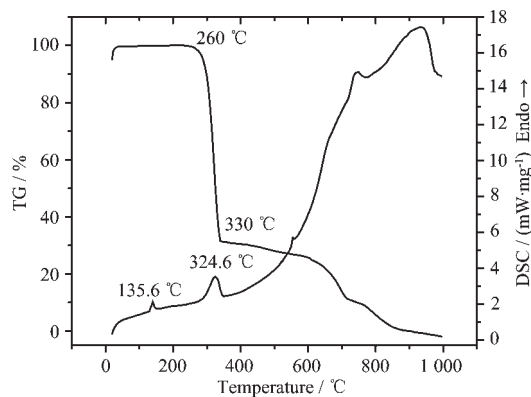


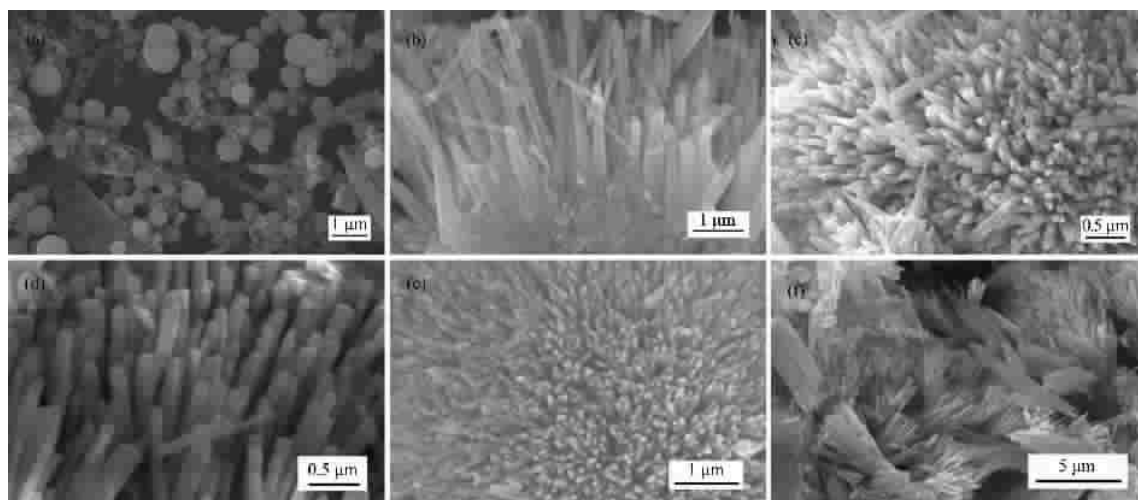
图1 前驱体 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$

2.2 Sb_2S_3 纳米棒阵列的合成和表征

2.2.1 以聚乙烯醇为表面活性剂

以 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 为单源前驱体,水为反应介质,聚乙烯醇为表面活性剂,在 130~180 °C 范围内改变反应温度(分别选取 130、140、150、160、170 和 180 °C 等 6 个反应温度),在 2~23 h 范围内改变反应时间,



(a) 2 h, (b) 5 h, (c) 8 h, (d) 12 h, (e) 18 h, (f) 23 h

图2 150 °C下不同反应时间所得产物的 SEM 图

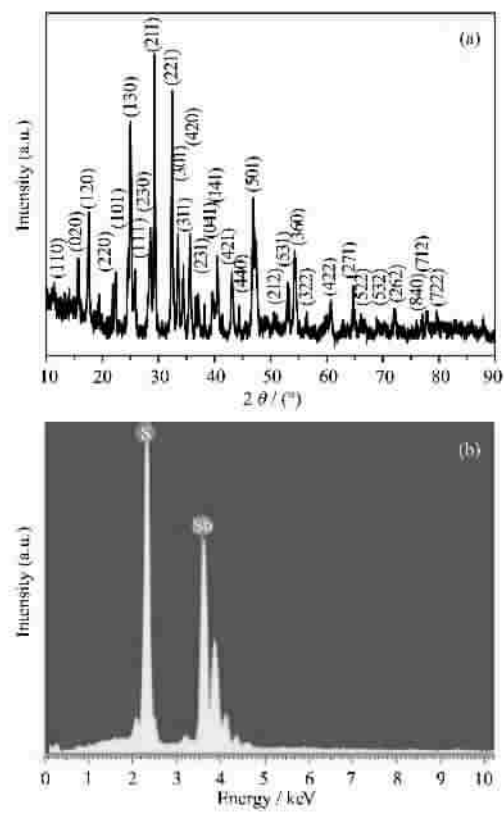
Fig.2 SEM images of the products synthesized at 150 °C with various reaction times

做了大量对比实验。图2是150 °C下不同反应时间所得产物的SEM图。由图可知,反应时间为2 h时,产物主要为球状物,尚没有纳米棒形成;反应5 h时,产物为不规则的棒状物,并出现初步的阵列;反应8 h时,产物为直径约60~120 nm的纳米棒,纳米棒平行且有序排列而形成非常密集的阵列;继续延长反应时间,纳米棒阵列基本保持不变。由此可见,反应时间对纳米棒阵列的形成有非常重要的影响,反应时间短,不利于纳米棒及其有序阵列的形成。由图2(f)可以看出,纳米棒阵列实际上是由纳米棒构成的大的束状物,束状物直径可达10 μm,而纳米棒长度约为5 μm。研究发现,制备 Sb_2S_3 纳米棒有序阵列的最佳温度是150~160 °C。当温度为140 °C时,虽然也能得到纳米棒阵列,但纳米棒的直径分布范围大,排列也不太规整;当温度为130 °C时,则不能得到 Sb_2S_3 纳米棒阵列;当温度为170 °C或180 °C时,制得的纳米棒直径明显增大,在100~300 nm之间,且不能得到阵列。另外,150 °C下反应1 h的产物主要为块状物,因此,随着反应时间的延长,纳米棒有序阵列的形成过程大致如下:

前驱体→块状→球状→纳米棒→纳米棒有序阵列。

图3(a)是所得纳米棒阵列的典型XRD图。所有衍射峰都可以归属为正交晶系 Sb_2S_3 (PDF 42-1393)。由图还可以看出,产品中不存在Sb或S单质以及它们的氧化物。图3(b)为所得纳米棒阵列的能量分散X-射线能谱(EDS)图,从能谱图可以清楚地看到,纳米棒由Sb和S两种元素组成,其原子比约为2:3,这

进一步说明所得样品是 Sb_2S_3 纳米棒。图4是150 °C下反应23 h所得产物的透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)图。由图4(a)可见,所得纳米棒很直,直径约60~100 nm,长度达数微米,整条纳米棒

图3 (a)纳米棒阵列的XRD图,
(b)纳米棒阵列的EDS谱图Fig.3 (a) XRD image of the nanorod arrays
(b) EDS spectrum of the nanorod arrays

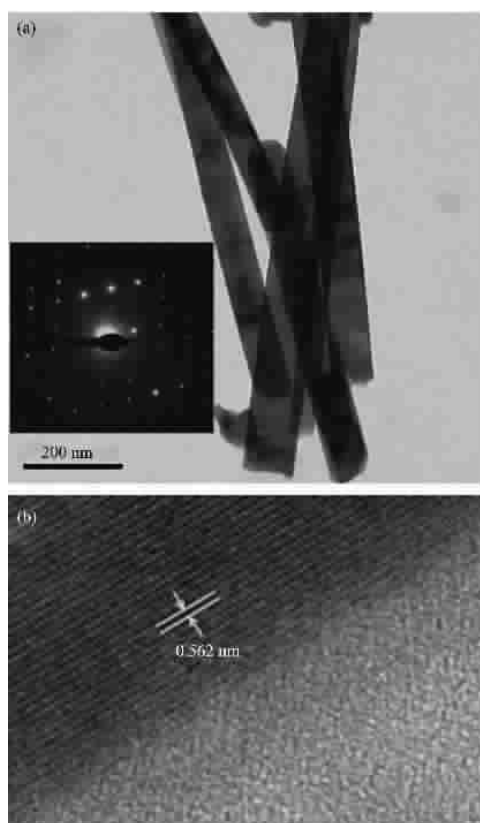
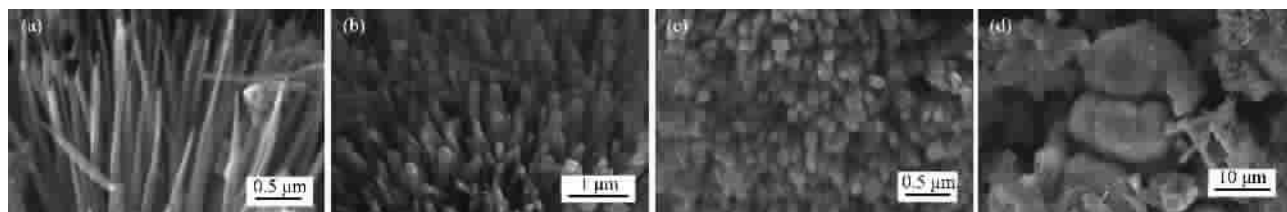


图 4 150 °C 下反应 23 h 所得产物的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.4 (a) TEM and (b) HRTEM images of the product synthesized at 150 °C for 23 h. The inset in (a) is the SAED pattern



(a) 130 °C (12 h), (b) 140 °C (10 h), (c) 160 °C (8 h), (d) 180 °C (5 h)

图 5 不同反应条件下制得的 Sb_2S_3 纳米棒有序阵列的 SEM 图

Fig.5 SEM images of Sb_2S_3 nanorod arrays synthesized at different reaction conditions

这种针状纳米棒有序阵列通常具有良好的场发射性能^[19,20],有可能用于场发射显示器的研制。由此可见,升高温度,不仅可缩短形成纳米棒有序阵列所需的时间,并且能在一定程度上减小纳米棒的直径分布范围,得到大小更加均一的纳米棒。粉末 X-ray 衍射研究表明,这些纳米棒阵列均由正交晶相 Sb_2S_3 构成(JCPDS 42-1393),图 6 是 140 °C (10 h) 所得纳米棒阵列的 XRD 图。

图 7 是 130 °C 下所得针状纳米棒的 TEM 图和

粗细均匀。选区电子衍射花样(SAED)由排列整齐的斑点组成[图 4(a)中的插图],表明纳米棒具有单晶结构。HRTEM 图[图 4(b)]显示 Sb_2S_3 纳米棒具有相当完美的晶格结构,图中面间距 $d=0.562$ nm 的晶面与正交晶相 Sb_2S_3 的(200)晶面相一致,其晶格条纹平行于纳米棒的生长方向。

2.2.2 以十二烷基磺酸钠(SDS)为表面活性剂

改用十二烷基磺酸钠为表面活性剂,在 130~180 °C 温度范围内(分别选取 130、140、160 和 180 °C 等 4 个反应温度),通过改变反应时间,做了一系列对照实验。结果发现以十二烷基磺酸钠(SDS)为表面活性剂时,在 130~180 °C 温度范围内均能制得 Sb_2S_3 纳米棒有序阵列,但所需反应时间不同,分别为:12 h(130 °C)、10 h(140 °C)、8 h(160 °C)、5 h(180 °C)。与用聚乙烯醇为表面活性剂时的情况相似,随着反应时间的延长,所得产物依次为:块状球状纳米棒纳米棒有序阵列。图 5 是各种温度下所得纳米棒阵列的 SEM 图。由图可见,温度在 160 °C 和 180 °C 时可得到非常规整的纳米棒有序阵列,纳米棒直径约 60~100 nm;由低倍图[图 5(d)]可以看到,纳米棒自组装成直径达 20 μm 的似球形聚集体。在 140 °C 时则得到直径约 60~150 nm 的纳米棒,但其排列稍欠整齐;在 130 °C 下反应 12 h,可得到新颖的针状纳米棒有序阵列,针状纳米棒底部较粗,约 100~170 nm,顶端很细仅 10~20 nm。

选区电子衍射花样。由图 7(a)可见,纳米棒具有针状结构,粗端直径约 100~150 nm,长度可达 2 μm。选区电子衍射花样[图 7(b)]由排列整齐的斑点组成,表明针状纳米棒也具有单晶结构。该衍射花样可以归属为沿 $[11\bar{1}]$ 晶带轴的正交晶相 Sb_2S_3 ,图中标出的衍射点分别对应于正交晶相 Sb_2S_3 的(101)和(110)晶格平面。

另外,我们还研究了不加任何表面活性剂和加十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)为表面活性剂时反应

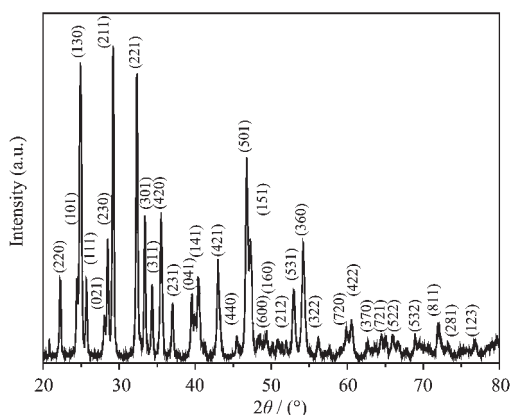


图6 140 °C(10 h)下所得纳米棒阵列的 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of the nanorod arrays synthesized at 140 °C for 10 h

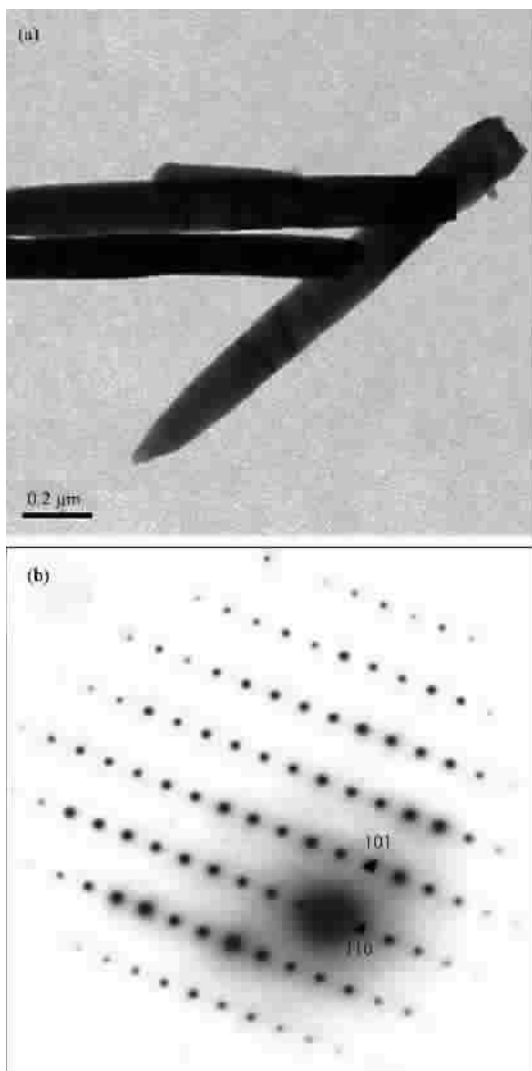


图7 针状纳米棒的 TEM 图和 SAED 花样

Fig.7 (a) TEM image and (b) SAED pattern of the needle-like nanorods

的情况,发现两者在一定条件下均能得到 Sb_2S_3 纳米棒,但未能得到纳米棒有序阵列。根据实验结果我们推测:前驱体 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ 的分子结构,特别是其中 Sb^{3+} 的特定的配位方式可能对 Sb_2S_3 纳米棒的形成具有重要作用,因为在各种条件(即不加表面活性剂,及加各种不同的表面活性剂)下,均已制得 Sb_2S_3 纳米棒。但是,纳米棒有序阵列的形成则与所加表面活性剂的种类有关。表面活性剂不仅影响有序阵列的形成,而且影响有序阵列中纳米棒的自组装方式。如上所见,以聚乙烯醇为表面活性剂时,纳米棒自组装成为稻草束状聚集体;而以十二烷基硫酸钠为表面活性剂时,纳米棒自组装成似球形聚集体;这表明有可能通过使用适当的表面活性剂来控制纳米棒的自组装方式。

3 结 论

以 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ 为单源前驱体,水为反应介质,分别以十二烷基磺酸钠和聚乙烯醇为表面活性剂,通过改变反应温度和时间,成功合成了一系列 Sb_2S_3 纳米棒有序阵列,总结如下:

(1) 表面活性剂的种类对纳米棒有序阵列的形成和自组装方式有很大影响。以聚乙烯醇为表面活性剂,在 150~160 °C 下反应可得到较好的纳米棒有序阵列;以十二烷基硫酸钠为表面活性剂,在 130~180 °C 下均可得到较好的纳米棒有序阵列。可见以十二烷基硫酸钠为表面活性剂比以聚乙烯醇为表面活性剂更有利于合成 Sb_2S_3 纳米棒有序阵列。

(2) 延长反应时间有利于纳米棒阵列的形成,在一定范围内升高温度可以缩短得到纳米棒阵列所需的时间。纳米棒阵列的形成过程大致为:前驱体块状球状纳米棒纳米棒有序阵列。

参考文献:

- [1] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**: 353~389
- [2] Jun Y W, Seo J W, Oh S J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:1766~1775
- [3] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G, et al. *Progress in Solid State Chem.*, **2003**,**31**:5~147
- [4] Dai L M, Patil A, Guo Z X, et al. *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, **4**:1150~1169
- [5] LI Feng(李 峰), HU Zheng(胡 征), JING Su(景 苏), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**:

- 315~324
- [6] BAO Jian-Chun(包建春), XU Zheng (徐 正). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**:965~975
- [7] LIU Huan(刘 欢), ZHAI Jin(翟 锦), JIANG Lei(江 雷). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**:585~597
- [8] Tang Z Y, Kotov N A. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:951~962
- [9] Hofmann W Z. *Kristallogr.*, **1933**,**86**:225~245
- [10] Rajpure K Y, Lokhande C D, Bhosale C H. *Mater. Res. Bull.*, **1999**,**34**(7):1079~1087
- [11] Savadogo O, Mandal K C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1992**,**26**:117~136
- [12] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, et al. *Science*, **1997**,**277**:1287~1289
- [13] Shiang J J, Kadavanich A V, Grubbs R K, et al. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**:17417~17422
- [14] Yang J, Zeng J H, Yu S H, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:2924~2929
- [15] Yu Y, Wang R H, Chen Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:13415~13419
- [16] Zheng X W, Xie Y, Zhu L Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:455~461
- [17] Brian L C, Vladimir L K, Charles J O. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**:3893~3946
- [18] Patzke G R, Krumeich F, Nesper R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:2446~2461
- [19] Xu C X, Sun X W. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**83**:3806~3808
- [20] Zhao Q, Xu J, Xu X Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**85**:5331~5333