

(Институт Химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан)

## **НАНОТРУБКИ ВИСМУТА ИЗ ДМСО И ДМФА**

### **Аннотация**

В работе исследовано влияние природы органической среды на состав продуктов диспергирования висмута, полученных в импульсной плазме, создаваемой между двумя электродами из металлического висмута, при энергии единичного импульса 0,05 Дж, силе тока 6 А, напряжении 220 В в органической среде.

**Ключевые слова:** нанотрубки, висмут, дисперсия, импульсная плазма, электрод.

**Кілт сөздөр:** нанотүтіктер, висмут, дисперсия, импульсті плазма, электрод.

**Keywords:** nanotubes, bismuth, dispersion, pulsed plasma, electrode.

После открытия углеродных нанотрубок С. Ииджимой в 1991 г. [1] начаты интенсивные работы по поиску и получению их аналогов из неорганических соединений. Впервые в 1992 г. были получены [2] многостенные нанотрубки  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  при росте пленок этих соединений на кварцевой подложке.

Обнаружено [3], что нанотрубки, изготовленные из неорганических материалов, обладают уникальными свойствами и могут применяться в ряде областей, существенно отличающихся от сферы применения углеродных наноструктур. Появились сообщения [4-5] о создании более 50 различных видов неорганических нанотрубок, в составе которых задействованы элементы всей Периодической системы.

Нанотрубки висмута и сурьмы ромбоэдрической структуры впервые были получены китайскими исследователями автоклавным методом при давлении  $>73$  атм. и температуре  $200^\circ\text{C}$  восстановлением солей данных металлов [6-7].

Внедрение в производство и различные разделы науки и техники наноструктур висмута и сурьмы сдерживается несовершенством используемых способов их синтеза. Например, гидротермальный метод синтеза наноструктур взрывоопасен и требует наличия толстостенных автоклавов из специальных видов стали. Использование растворов солей и восстановителей не позволяет получать чистые нанотрубки висмута и сурьмы. Кроме того, невозможно использование автоклавов больших размеров из-за

чрезвычайных условий протекания гидротермального процесса, т.е. нет возможности синтеза достаточных количеств нанотрубок.

Авторы [8] использовали простой химический метод синтеза для получения наночастиц висмута с размером 6 - 13 нм с использованием  $\text{BiCl}_3$  и боргидрида натрия в качестве восстановителя. N,N-диметилформамид (ДМФА) и поливинилпиролон (ПВП) были использованы в качестве растворителя и стабилизатора. Размер и дисперсность наночастиц висмута могут легко изменяться в зависимости от молярного соотношения ПВП к  $\text{BiCl}_3$  и концентрации  $\text{BiCl}_3$ .

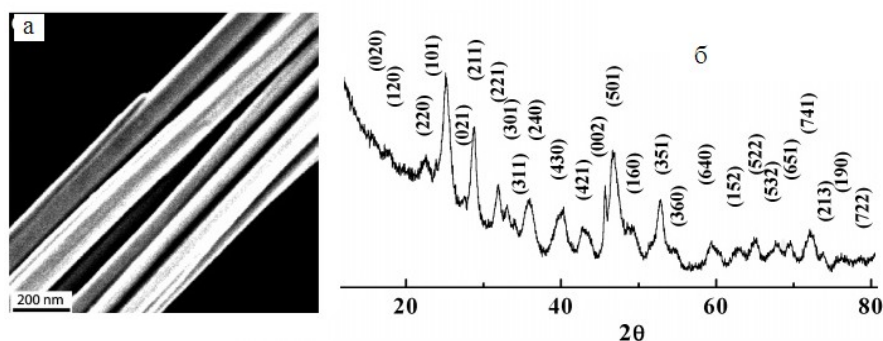


Рисунок 1 – ПЭМ снимок наностержней  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и дифрактограмма образца, полученного сольвотермальным методом [10].

Исследователями [9-11] были получены нанопроволоки и наностержни сульфида висмута сольвотермальным методом.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в (220) плоскостях в орторомбической сингонии. На рис.1 (а,б) приведены дифрактограмма и микроснимок наностержней сульфида висмута с орторомбической сингонией.

В наших исследованиях наноструктурирование висмута и сурьмы проведено при воздействии энергии импульсной плазмы, создаваемой в жидких средах.

Импульсная плазма в жидкостях (ИПЖ) - одно из наиболее эффективных и локализованных воздействий на твердое тело. Аппаратурное оформление этого способа наноструктурирования твердого тела - простое, экономичное и доступное. Кроме того, при постоянной подаче энергии возможен непрерывный процесс. Данный метод позволяет получать наноструктурные материалы с большим разнообразием состава, строения, форм и размеров [12-13].

Ранее мы сообщали [14], что при диспергировании сурьмы в ДМСО и ДМФА с использованием импульсной плазмы, образуются сферические наночастицы сурьмы и многогранники различного размера.

В данной работе приведены результаты исследования продукта диспергирования висмута в импульсной плазме в диметилсульфоксиде (ДМСО) и в N,N'-диметилформамиде (ДМФА).

На дифрактограмме (рис.2а) продукта диспергирования висмута в ДМСО (химическая формула  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) обнаружены  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в орторомбической сингонии (пространственная группа  $\text{Pbnm}$ , 62) с параметрами кристаллической решетки:

$a=11,06\text{\AA}$ ,  $b=11,37\text{\AA}$ ,  $c=4,01\text{\AA}$ , что совпадает с данными картотеки JCPDS файл № 17-320 ( $a=11,149\text{\AA}$ ,  $b=11,304\text{\AA}$ ,  $c=3,981\text{\AA}$ ), а моноклинный  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  имеет две линии, отмеченные звездочками. Электронно-микроскопические исследования, сделанные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (JEOL-200 FX), показали наличие нанотрубок сульфида висмута (рис.2б) с диаметром 20 - 25 нм и длиной 500 - 1000 нм. Выход продукта диспергирования висмута в ДМСО по результатам энергодисперсионного анализатора состоит на 92,8 % из нанотрубок  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

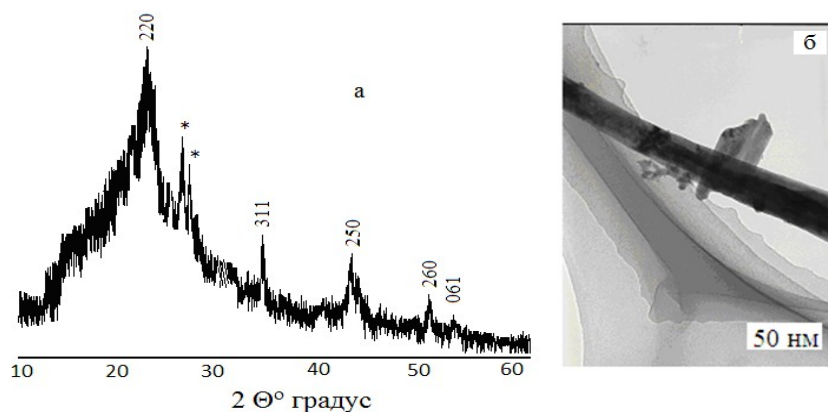


Рисунок 2 – Дифрактограмма и ПЭМ ВР снимок продукта диспергирования висмута в ДМСО

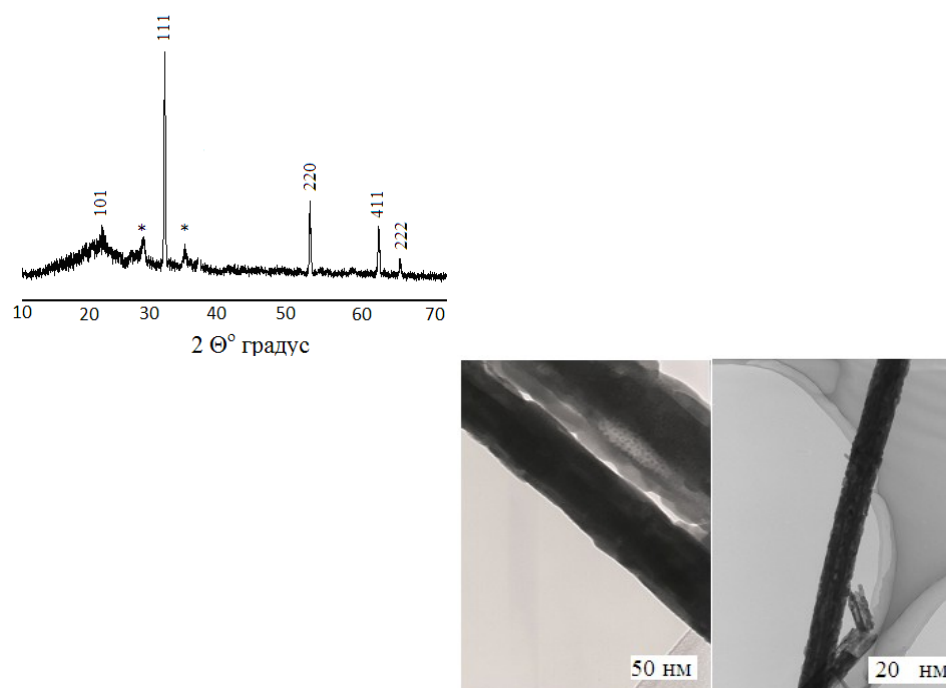


Рисунок 3 – Дифрактограмма и ПЭМ ВР изображение нанотрубок металлического висмута,

полученного диспергированием висмута в ДМФА.

На дифрактограмме продукта диспергирования висмута в ДМФА, химическая формула  $C_3H_7ON$ , обнаружена фаза (рис.3 слева) металлического висмута в моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_1/m, 11$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=6,55\text{\AA}$ ,  $b=4,18\text{\AA}$ ,  $c=4,45\text{\AA}$ , и две линии, принадлежащие  $\alpha\text{-Bi}_2O_3$  моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_{1/c}$  (14)), отмеченные звездочкой. ПЭМ ВР снимки показали наличие нанотрубок (рис.3 справа) металлического висмута моноклинной сингонии с диаметром 80 - 160 нм и длиной до 1 мкм.

Таким образом, при диспергировании висмута в импульсной плазме в  $(CH_3)_2SO$  и  $C_3H_7ON$  образуются прямые нанотрубки металлического висмута моноклинной сингонии в ДМФА и сульфида висмута орторомбической сингонии в ДМСО.

Металлический висмут имеет слоистую ромбоэдрическую (тригональную) кристаллическую структуру, очень близкую к кубической гранецентрированной с гофрированными гексагональными слоями, подобными плоским слоям в графите [15]. Слоистое строение висмута позволило нам осуществить прямой синтез нанотрубок в импульсной плазме.

В природе висмут, в основном, встречается в виде минерала висмутита ( $Bi_2S_3$ ) из-за высокого сродства этого металла к сере. Импульсная плазма приближается по своим свойствам к процессам, протекающим в природе, т.е. при диспергировании висмута в ДМСО, содержащем как серу, так и кислород, предпочтительно формирование сульфида висмута.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Iijima S.* Helical microtubules of grafitic carbon. // Nature. 1991. V. 354. № 7. P. 56 - 58.
- 2 *Tenne R., Margulis L., Genul M. et al.* Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. // Nature. 1992. V. 360. P. 444.
- 3 *Remskar M.* Inorganic Nanotubes. // Adv. Mater. 2004. V.16. № 17. P. 1497 - 1504.
- 4 *Tenne R.* // Colloids Surf. A. 2002. V. 205. P. 83.
- 5 *Ivanovskii A.L.* Non-carbon nanotubes: synthesis and simulation. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 3. P. 175.
- 6 *Yang B., Li C., Hu H. et al.* A room-temperature route to bismuth nanotube arrays. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. № 21. P. 3699 - 3702.
- 7 *Wang D., Yu D., Peng Y. et al.* Formation of antimony nanotubes via a hydrothermal reduction process. // Nanotechnology. 2003. V.14. P. 748 - 751.
- 8 *Wang Y.W., Hong B.H., Kim K.S.* Size control of semimetal bismuth nanoparticles and the UV-visible and IR absorption spectra. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 7067 - 7072.
- 9 *Sigman M.B., Korgel B.A.* Solventless synthesis of  $Bi_2S_3$  (bismuthinite) nanorods, nanowires, and nanofabric. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 7. P. 1655 - 1660.
- 10 *Lou W., Chen M., Wang X. et al.* Novel single-source precursors approach to prepare highly uniform  $Bi_2S_3$  and  $Sb_2S_3$  nanorods via a solvothermal treatment. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 872 - 878.

- 11 Ye C., Meng G., Jiang Z. et al. Rational growth of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotubes from quasi-two-dimensional precursors. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 51. P. 15180 - 15181.
- 12 Лазаренко Б.Р. Состояние развития электронной обработки материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 24 - 28.
- 13 Сулайманкулова С.К. Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. Б.: Кыргызпатент, 2002. 264 с.
- 14 Маткасымова А.А., Маметова А.С., Сатиев М.О. и др. Наночастицы сурьмы из импульсной плазмы в ДМСО и ДМФА. // *Известия НАН КР.* 2011. № 4. С. 162 - 165.
- 15 Данильчик Л.Н., Окунев А.О., Тимофеева Ю.В. и др. Изучение дефектов структуры монокристаллических сплавов Bi+Sb методом двухкристальной топографии в геометрии Брэгга. // *Электронный научный журнал «Исследовано в России».* 2005. С. 2307 - 2314. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/224>.

## REFERENCES

- 1 Hjima S. *Nature.* **1991**, 354, 7, 56 – 58 (in Eng.).
- 2 Tenne R. Margulis L. Genul M. et al. *Nature.* **1992**. V. 360. P. 444 (in Eng.).
- 3 Remskar M. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 17, 1497 – 1504 (in Eng.).
- 4 Tenne R. *Colloids Surf. A.* **2002**, 205, 83 (in Eng.).
- 5 Ivanovskii A.L. *Russ. Chem. Rev.* **2002**, 71, 3, 175 (in Eng.).
- 6 Yang B. Li C. Hu H. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 21, 3699 – 3702 (in Eng.).
- 7 Wang D. Yu D. Peng Y. et al. *Nanotechnology.* **2003**, 14, 748 – 751 (in Eng.).
- 8 Wang Y.W. Hong B.H. Kim K.S. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 7067 – 7072 (in Eng.).
- 9 Sigman M.B. Korgel B.A. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 7, 1655 – 1660 (in Eng.).
- 10 Lou W. Chen M. Wang X. et al. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 872 – 878 (in Eng.).
- 11 Ye C. Meng G. Jiang Z. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 51, 15180 – 15181 (in Eng.).
- 12 Lazarenko B.R. *M: Izd. AN SSSR*, **1963**, 24 - 28 (in Russ.).
- 13 Sulaymankulova S.K. Asanov U.A. B.: *Kyrgyzpatent*, **2002**, 264 (in Russ.).
- 14 Matkasymova A.A. Mametova A.S. Satiev M.O. et al. *Izvestiy NAN KR* **2011**, 4, 162 - 165 (in Russ.).
- 15 Danilchik L.N. Okunev A.O. Timofeeva Y.V. et al. *Electronic scientific journal "Isledovano v Rossii"*. **2005**, 2307 – 2314. Access mode: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/224> (in Russ.).

## Резюме

М.О. Сатиев

ДМСО ЖӘНЕ ДМФА-дан АЛЫНҒАН ВИСМУТТЫҢ НАНОТҮТІКТЕРІ

(Қырғыз Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Химия және химиялық технология институты, Бішкек қ., Қырғызстан)

Жұмыста органикалық ортада энергияның 0,05Дж бірлік импульсы, 6А ток күші, 220В кернеуі кезіндегі металды висмуттан жасалған екі электродтың арасында туатын импульстық плазмада алынған висмуттың дисперсиялану өнімдерінің құрамына органикалық орта табиғатының әсері зерттелген.

**Кілт сөздер:** нанотүтіктер, висмут, дисперсия, импульсті плазма, электрод.

## Summary

*M.O. Satiev*

### THE NANOTUBES OF BISMUTH FROM DMSO AND DMF

(Institute of Chemistry and Chemical Technology,  
National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan)

We investigated the influence of the organic medium on the composition of the product of dispersion, obtained by pulsed plasma in liquid, created between two electrodes of the metal bismuth in organic media. The energy of a single pulse - 0.05 J, the current intensity - 6 A, voltage - 220 V.

**Keywords:** nanotubes, bismuth, dispersion, pulsed plasma, electrode.

*Поступила 23.01.2013 г.*