

## 溶剂热法制备 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米材料

袁爱华<sup>\*1</sup> 汪萍<sup>1</sup> 潘励<sup>2</sup> 周虎<sup>1</sup> 马卉<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

(<sup>2</sup> 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

关键词: 溶剂热法;  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; 纳米材料

中图分类号: O611; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0559-04

### $\text{Bi}_2\text{S}_3$ Nanoflowers and Nanorods Synthesized by Solvothermal Method

YUAN Ai-Hua<sup>\*1</sup> WANG Ping<sup>1</sup> PANG Li<sup>2</sup> ZHOU Hu<sup>1</sup> MA Hui<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003)

(<sup>2</sup>School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013)

Abstract: By using  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  as single-source precursor,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoflowers and nanorods have been obtained via a solvothermal treatment. The effect of water, ethylene glycol and polyethylene glycol as reaction medium on the structure and shape of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanosized materials was investigated, and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoflowers and nanorods were characterized by SEM, TEM and XRD.

Key words: solvothermal treatment;  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; nanosized materials

## 0 引言

纳米材料具有特殊的结构和性能, 可广泛应用于化学、物理学、电子学、光学、机械和生物医学等领域<sup>[1-5]</sup>。其中一维或准一维纳米结构体系或纳米材料的研究既是研究其它低维材料的基础, 又与纳米电子器件及微型传感器密切相关, 是近年来国内外研究的前沿<sup>[6-9]</sup>。近年来, 人们虽然做了许多尝试来制备一维纳米结构材料, 但合成这类材料特别是合成半导体一维纳米材料仍然是一个巨大的挑战。随着维数的减小, 半导体材料的电子能态发生变化, 其光、电、声、磁等方面性能与常规体材料相比有着显著的不同<sup>[10-12]</sup>。

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  是一种重要的半导体材料, 受到了很大的关注。随着  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的纳米化, 不仅能引起吸收波长与

荧光发射发生蓝移, 还能产生非线性光学响应, 并增强纳米粒子的氧化还原能力, 具有更优异的光电催化活性, 在发光材料、非线性光学材料、光催化材料等方面有着广泛的应用前景<sup>[13-15]</sup>。本工作以  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  为原料, 采用溶剂热法成功地合成了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米花和纳米棒, 比较了不同溶剂对制得的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米材料形貌的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 前驱体 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ 的合成及表征

取 4.85 g (0.01 mol)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  用 25 mL 水溶解, 在搅拌下将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  的水溶液加入由 6.67 g (0.03 mol) 二乙基二硫代氨基甲酸钠( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于 60 mL 甲醇而形成的溶液, 反应得黄色沉淀, 抽滤, 所得产物分别用甲醇和水洗涤数次, 自然干

收稿日期: 2005-09-19, 收修改稿日期: 2005-12-06。

江苏省教育厅自然科学基金项目(No.04KJB150004)。

\* 通讯联系人。E-mail: aihuayuan@163.com

第一作者: 袁爱华, 女, 37岁, 副教授; 研究方向: 材料化学。

燥。产物的元素分析结果(实测值/理论值): C: 26.82 / 27.56; H: 4.13 / 4.59; N: 4.95 / 5.12; S: 24.44 / 23.39。红外(IR)光谱,特征谱带[ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1 490[ (C-N)], 983 [ (C-S)]。

### 1.2 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米材料的合成

由于在溶剂热环境下,纳米晶体的形态、大小受溶剂、金属盐阴离子、反应温度、反应物的物质的量的比等多种因素的影响,本工作采用单源前驱体溶剂热合成法制备硫化物纳米材料,使前驱体的性质、

溶剂和反应温度成为主要的影响因素。

实验分为 4 组:称取不等量的前驱体和表面活性剂,加入到容积为 20 mL 的高压釜中,再加入 15 mL 的溶剂(加到高压釜 3/4 体积处),混合均匀,将高压釜密闭,放入恒温炉中保温 6 h。保温结束后,使高压釜自然冷却到室温。用高速离心机对高压釜中混合物进行离心处理,移去上清液,将沉淀用水、乙醇反复洗 5 次后,待乙醇溶液挥发至干燥,即得黑色产物。实验分组及反应条件列于表 1。

表 1 实验分组及反应条件

Table 1 Groups of experiment and reaction conditions

	$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ / g	Surfactant (periston) / g	Solvent	Reaction temperature /
a	0.5	0.5	Ethylene glycol	150
b	0.2		Ethylene glycol	150
c	0.2		Distilled water	150
d	0.2		Polyethylene glycol	200

### 1.3 测试分析

红外光谱测试采用美国 Nicolet 公司的 FT-1703X 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片),测定范围在  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ;TG-DTA 曲线的测定采用美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2C 示差扫描量热仪,氮气气氛,气体流量  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,扫描范围:室温至  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ;元素分析采用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定;物相分析采用 D/Max-RA 型 X 射线衍射仪进行,Cu 靶,K 为辐射源, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$ ,扫描速度为  $4\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,靶电  $40\text{ kV}$ ,电流  $30\text{ mA}$ 。透射电子显微镜(TEM, JEM-200CX)观察  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米材料的形貌和大小,用无水乙醇做分散剂,超声波振荡 20 min 再测试,钨灯,加速电压  $200\text{ kV}$ 。

表明 4 种条件下所得产物均为正交相  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 。图 2 是 a 组即以乙二醇为反应介质,以聚乙烯基吡咯烷

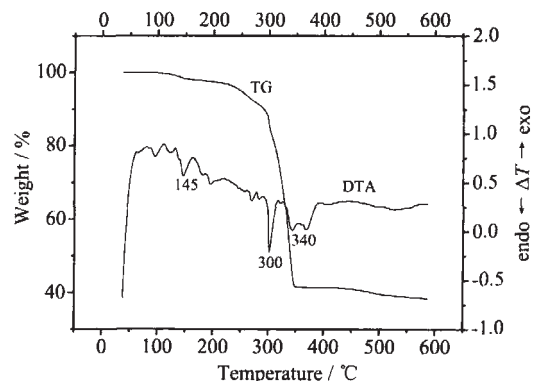


图 1  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  的 TG-DTA 曲线

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

## 2 结果与讨论

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

$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  的热分析在氮气气流中进行,升温速度  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  的热重-差热(TG-DTA)曲线如图 1 所示。 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  在约  $300\text{ }^\circ\text{C}$  和  $340\text{ }^\circ\text{C}$  出现 2 个连续的失重台阶,至  $350\text{ }^\circ\text{C}$  基本分解完全,失重率为 59%,这与分解产物为  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  所对应的理论失重(60.5%)基本一致。

### 2.2 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米材料的表征

#### 2.2.1 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米材料的 XRD 分析

将产物进行 X-射线粉末衍射(XRD)研究,结果

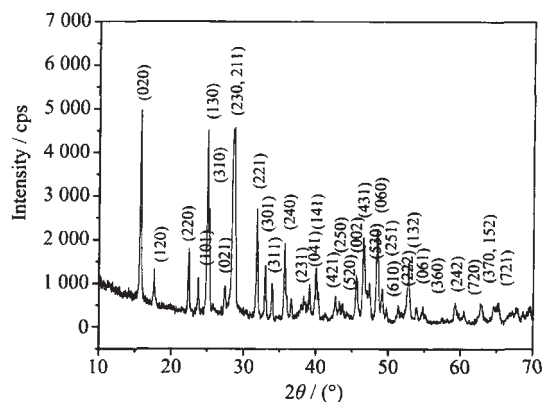


图 2  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米花的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoflowers

酮为表面活性剂所制得的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米花的 XRD 图, 所有衍射峰均能被归属为正交相 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(JCPDS: 17-320), 其晶胞参数为: a=1.1149 nm, b=1.1304 nm 和 c=0.3981 nm, 空间群为 Pbnm(62)。

2.2.2 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米材料的 SEM、TEM 和选区电子衍射分析

图 3~6 分别对应于 a、b、c、d 4 组反应所得产物的 SEM、TEM 图和选区电子衍射花样(SAED)。由图可知, 不同反应条件制得的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米材料的形态各不相同, 但均为单晶。

图 3 为 a 组产物的 SEM、TEM 图和 SAED 花样, 由图可看出, 产品 a 由中心向四周长出尖状, 呈花样, 尖状物长 50~150 nm, 宽 20~30 nm, 对应的选取电子衍射花样表明 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米花为单晶。

图 4 为 b 组产物的 SEM、TEM 图和 SAED 花

样, 由图可见, b 组产物也为纳米花, 尖端长 400~520 nm, 宽 20~40 nm。综合图 3、图 4 结果可以得出如下结论: 以乙二醇作为反应介质, 产物均为 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米花, 没添加表面活性剂的一组(b 组)尖状物长度是添加表面活性剂一组(a 组)的 3~8 倍, 且长径比增大。

图 5 为 c 组产物的 SEM、TEM 图和 SAED 花样, 由图可见, c 组产物为纳米棒, 长 600~800 nm, 端面直径 20~40 nm, c 组产物的选区电子衍射花样显示其为单晶。

图 6 为 d 组产物的 SEM、TEM 图和 SAED 花样, 由图可知, d 组产物亦为纳米棒, 长约 1.5 μm, 端面直径约 100 nm, 电子衍射花样显示 d 组产物为单晶。比较图 5 和图 6 可知, 以聚乙二醇为溶剂和以水为溶剂, 产物均为纳米棒, 但以聚乙二醇为溶剂的产物的长度和端面直径均要比以水为溶剂的产物大。

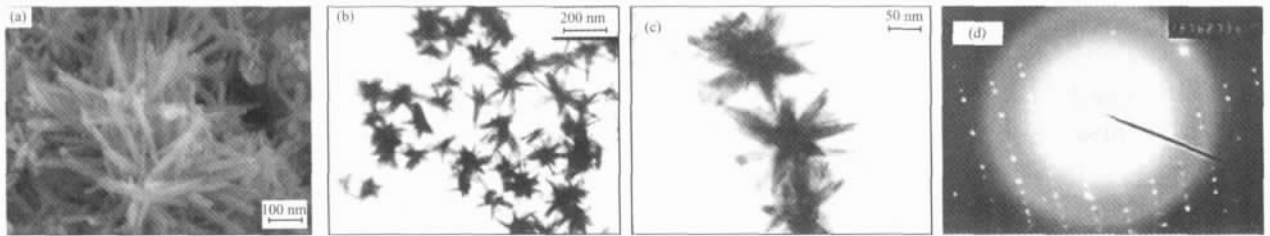


图 3 a 组产物的 SEM 图(a)、TEM 图(b 低倍图 c 高倍图)和 SAED 花样(d)

Fig.3 SEM, TEM image and SAED pattern of group a

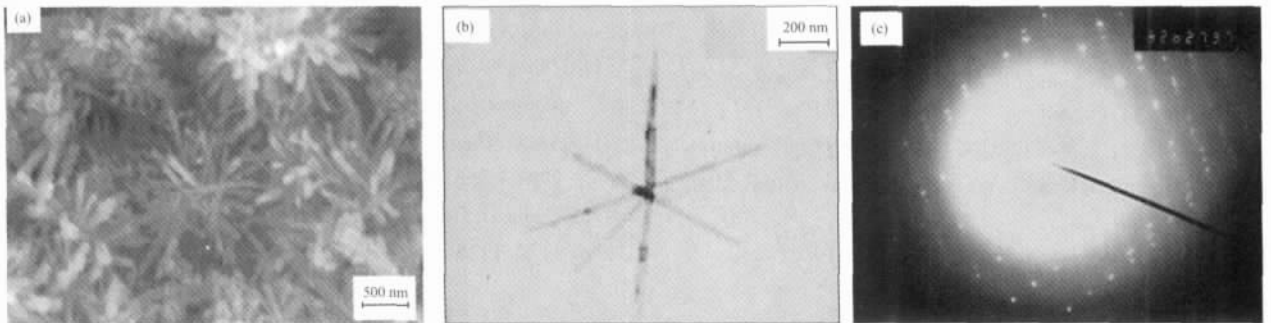


图 4 b 组产物的 SEM 图(a)、TEM 图(b)和 SAED 花样(c)

Fig.4 SEM, TEM image and SAED pattern of group b

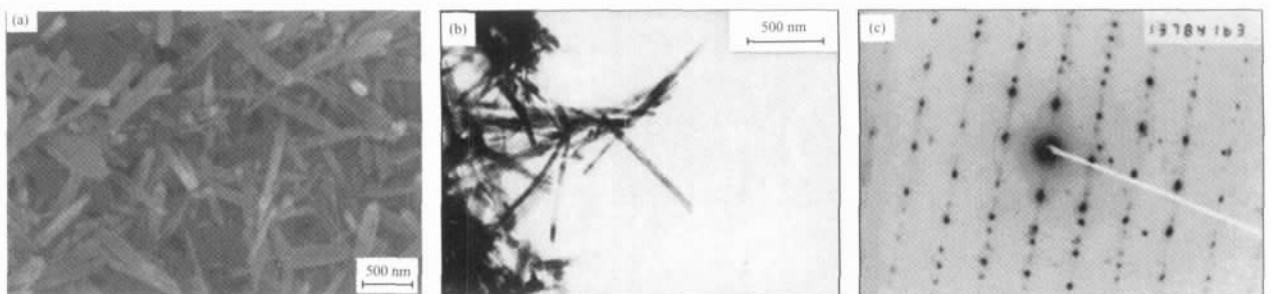


图 5 c 组产物的 SEM 图(a)、TEM 图(b)和 SAED 花样(c)

Fig.5 SEM, TEM image and SAED pattern of group c

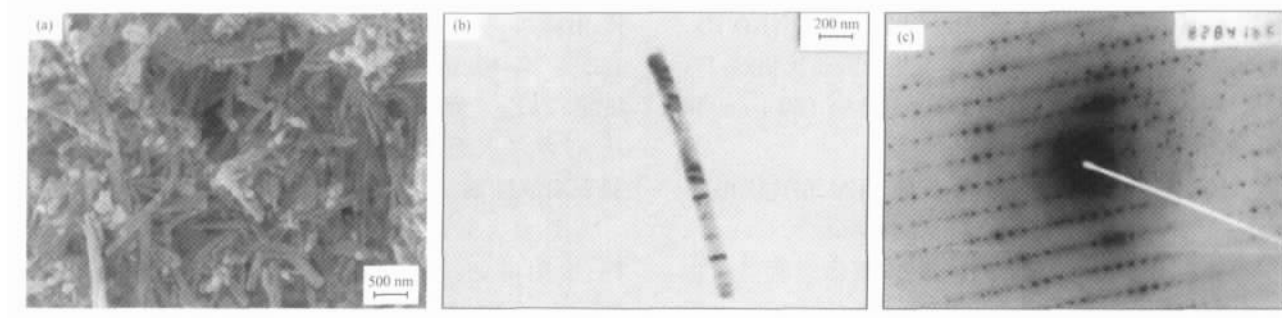


图 6 d 组分产物的 SEM 图(a)、TEM(b)和 SAED 花样(c)

Fig.6 SEM, TEM image and SAED pattern of group d

### 3 结 论

(1) 以  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  为单源前驱体, 以乙二醇作为反应介质, 用溶剂热合成法成功地制备了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米花, 添加聚乙烯基吡咯烷酮表面活性剂有利于制备小尺度的纳米花;

(2) 以  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  为单源前驱体, 以水作为反应介质, 用溶剂热合成法成功地制备了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒;

(3) 以  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$  为单源前驱体, 以聚乙二醇作为反应介质, 用溶剂热合成法同样得到了  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒, 但产物的长度和端面直径均要比以水为溶剂的产物大。

#### 参考文献:

- [1] Patzke G R, Krumeich F, Nesper R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002,41:2446~2461
- [2] Morales A M, Lieber C M. *Science*, 1998,279(9):208~211
- [3] Da L M, Patil A, Gong X Y, et al. *Chem. Phys. Chem.*, 2003,4: 1150~1169
- [4] Martin C R. *Science*, 1994,266(23):1961~1966
- [5] Banerjee S, Dan A, Chakravorty D. *Journal of Material Science*, 2002,37:4261~4271
- [6] Shen X P, Liu H J, Fan X, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2005,276:471~477
- [7] Chen C C, Yeh C C, Chen C H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001,123:2791~2798
- [8] Shen X P, Liu H J, Pan L, et al. *Chemistry Letters*, 2004,33 (9):1128~1129
- [9] Hu J T, Odom T W, Lieber C M. *Accounts of Chemical Research*, 1999,32(5):435~455
- [10] Fang Y P, Xu A W, Song R Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125:16025~16034
- [11] Liu Z P, Peng S, Xie Q, et al. *Adv. Mater.*, 2003,15(11):936~940
- [12] Yuan Z Y, Su B L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004,241:173~183
- [13] Zhang W X, Yang Z H, Huang X M, et al. *Solid State Communications*, 2001,119:143~146
- [14] Xie G, Qiao Z P, Zeng M H, et al. *Crystal growth & Design*, 2004,4(3):513~516
- [15] Zhang H, Yang D, Li S Z, et al. *Nanotechnology*, 2004,15: 1122~1125