

反应溶剂对 Bi_2S_3 粉体形貌的影响

刘 运^{*1} 苗鸿雁² 谈国强² 朱刚强³

(¹ 陕西科技大学电气与信息工程学院, 西安 710021)

(² 陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

(³ 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

摘要: 利用溶剂热法在不同反应溶剂中制备了不同尺寸的 Bi_2S_3 纳米管和纳米棒。利用 XRD、SEM、TEM、选区电子衍射(SAED)和高分辨透射电镜(HRTEM)对其结构和形貌进行了表征。结果表明,所制备的产物是结晶良好的正交相 Bi_2S_3 ,反应溶剂的表面张力、粘度大小和反应溶剂中的比例影响纳米粉体的形貌和尺寸。紫外-可见光吸收光谱测量表明,由于尺寸效应所有粉体的吸收谱相对于正交相的 Bi_2S_3 块体都出现蓝移。

关键词: 硫化铋; 纳米材料; 溶剂热

中图分类号: O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1772-05

Effect of Reaction Solvents on Morphology of Bi_2S_3 Powders

LIU Yun^{*1} MIAO Hong-Yan² TAN Guo-Qiang² ZHU Gang-Qiang³

(¹College of Electric and Information Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

(²College of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

(³School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract: Different size of Bi_2S_3 nanotubes and nanorods were synthesized in different reaction solvents by solvothermal synthesis. XRD, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution TEM, selected area electron diffraction(SAED) and UV-Vis were used to characterize the final products. The results show that the surface intensity and viscosity of the reaction solvents, the ratio of the mixed reaction solvents have a great effect on the morphology and size of the final products. The UV-Vis measurement shows a blue shift relative to the bulk orthorhombic Bi_2S_3 , which might be ascribed to the quantum size effective of all the final powders.

Key words: bismuth sulfide; nano-material; solvothermal synthesis

Bi_2S_3 是一种重要的直接带隙无机半导体材料,因在室温下的带隙能为 1.33 eV 而受到了研究者的广泛关注^[1]。纳米尺度的 Bi_2S_3 不仅能使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、热电冷却技术等方面有着广泛的应用前景^[2-5]。 Bi_2S_3 晶体具有高各向异性,在溶液中 Bi_2S_3 容易形成高长

径比的一维晶体结构^[6]。近年来,研究者通过水热法、溶剂热法、模板法和气相沉积法等制备大量各种一维的 Bi_2S_3 纳米线、纳米管、纳米棒和纳米带^[7-17]。然而,由于纳米管具有特殊的结构特征,跟其它的一维纳米结构相比,已报道过的 Bi_2S_3 纳米管制备方法很少。首先, Ye 等^[8]以纳米 Bi_2S_3 粉体为原料运用气相沉积法制备了具有多层管壁的 Bi_2S_3 纳米管。然后, Jyoti 等^[9]利用胶束法在 115 °C 的低温下制备了

收稿日期: 2008-04-07。收修改稿日期: 2008-07-17。

国家自然科学基金(No.50672055)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuyun@sust.edu.cn

第一作者: 刘 运, 男, 45 岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 从事无机非金属材料的水热制备和研究。

Bi_2S_3 纳米管。此前,我们报道了利用水热法在 120 °C 的低温下制备了尺寸均匀的纳米管,并且研究了纳米管的生长机理^[18]。

本工作以硫化钠和硝酸铋为原料,尿素为矿化剂,去离子水、丙酮-去离子水、甲醇-去离子水、乙醇-去离子水、乙二醇-去离子水和丙三醇-去离子水等溶液(或混合溶液)为反应溶剂,采用溶剂热法在 120 °C 反应 12 h 制备了尺寸均匀的 Bi_2S_3 纳米管和纳米棒。利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和紫外-可见光谱等分析手段表征了 Bi_2S_3 纳米管和纳米线。研究了反应溶剂和混合溶液的比例对产物形貌的影响。结果表明,高表面张力和粘度的反应溶剂可制备出 Bi_2S_3 纳米管,反之所制备的产物为纳米棒;随着有机溶剂比例的增大,管的直径和长度也都随着增大,并有部分纳米线和不定型的小颗粒出现。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 分析纯,天津市化学试剂公司);硫化钠(Na_2S , 分析纯,天津市化学试剂公司);尿素($(\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 分析纯,天津市化学试剂公司);丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 分析纯,天津市化学试剂公司);甲醇(CH_4O , 分析纯,天津市化学试剂公司);乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 分析纯,西安市化学试剂厂);乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 分析纯,西安市化学试剂厂);丙三醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 分析纯,天津市化学试剂公司),去离子水。

1.2 实验过程

先将 1.226 g 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 分别加入 5 mL 的 5 种不同的溶液(包括:去离子水、丙酮、甲醇、乙醇、乙二醇和丙三醇)中,搅拌 5 min,得到溶液 A;1.53 g Na_2S 溶于 10 mL 的去离子水,得到溶液 B;将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液,同时不断快速搅拌,形成黑色前驱物;向前驱物中加入 0.76 g 尿素配成 30 mL(去离子水和有机溶剂的体积比为 5:1)溶液,倒入容量为 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的密闭容器中,将反应釜放置在 120 °C 的恒温箱里进行恒温加热 12 h。反应结束后,产物用去离子水 and 无水乙醇清洗数次,在 80 °C 干燥箱内干燥 6 h。

1.3 样品的表征

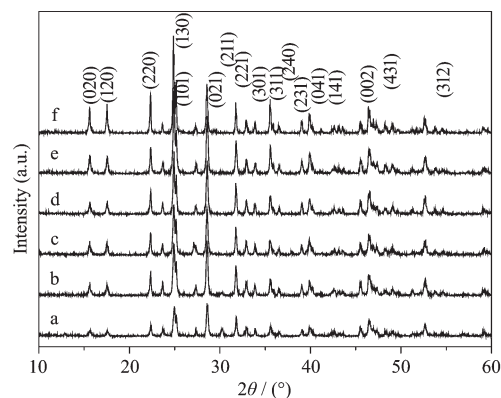
采用日本理学 D/max2550/PC 型 X 射线衍射仪对 Bi_2S_3 粉体进行物相定性和结构分析,测试条件为:铜 $K\alpha$ 辐射源($\lambda=0.15406$ nm),石墨单色器,管压

40 kV,管流 50 mA,扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,狭缝宽 10 mm,步长 0.02° ,测量范围为 $10^\circ \sim 60^\circ$;用荷兰 Quanta-200 型扫描电镜(SEM)和日本 JEM-2010 型透射电镜(TEM)观察粉体的颗粒尺寸和形貌,依照所得的 XRD 图谱可确定样品的物相,加速电压:200 kV,分辨率:晶格 0.14 nm,点分辨 0.23 nm;用美国 Perkin-Elmer Lambda 950 型紫外-可见近红外光谱仪测量粉体的吸收光谱,测量波长范围为 500~1000 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 显示的是在丙酮-去离子水、乙醇-去离子水、甲醇-去离子水、去离子水、乙二醇-去离子水和丙三醇-去离子水等溶液(或混合溶液)为反应溶剂、反应温度为 120 °C 保温 12 h 反应得到的硫化铋纳米粉体 XRD 图。图中所有衍射峰都可以归结到正交相的 Bi_2S_3 (PDF:17-0320),并由样品 e 的 XRD 计算晶胞参数为: $a=1.1150$ nm, $b=1.1306$ nm, $c=0.3981$ nm。XRD 图表明,产物是纯净的,没有其他的杂质。

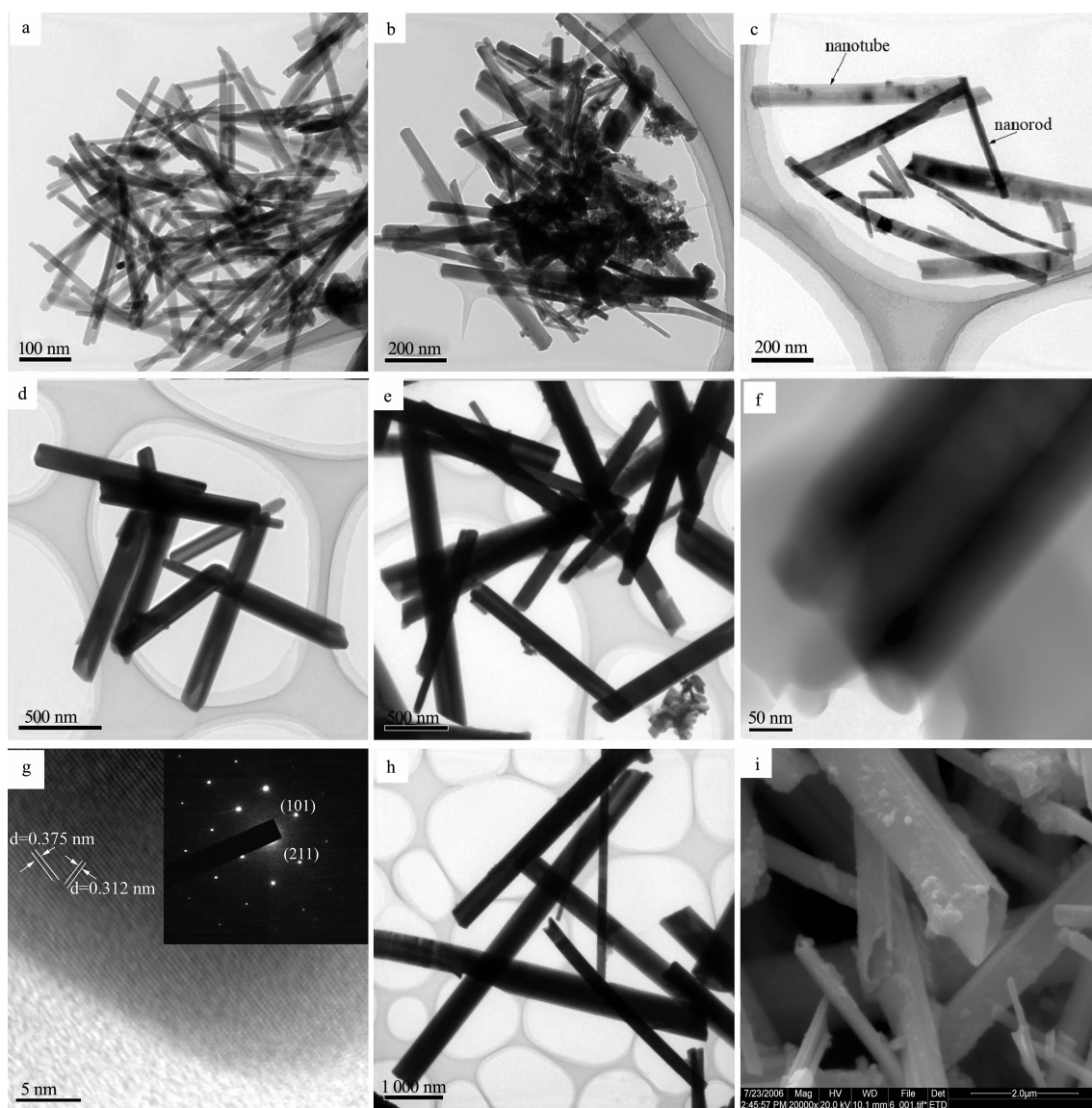


(a) acetone-water, (b) ethanol-water, (c) methanol-water, (d) water, (e) ethylene glycol-water, (f) glycerol-water

图 1 不同反应溶剂中制备的硫化铋纳米粉体 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of Bi_2S_3 powders synthesized in the mixed solvents

2.2 TEM 和 SEM 分析

图 2 是在不同反应溶剂中 120 °C 条件下反应 12 h 所制备 Bi_2S_3 纳米粉体的 TEM 照片。图 2a 是反应溶剂为丙酮-去离子水所制备 Bi_2S_3 纳米粉体的 TEM 照片。纳米棒的平均长度为 300 nm,半径为 20 nm。图 2b 是反应溶剂为乙醇-去离子水所制备的纳米粉体 TEM 照片。从图中可以看出产物由纳米棒和不规则的纳米颗粒组成,纳米棒的平均长度为 400 nm,半径为 50 nm。图 2c 是反应溶剂为甲醇-去



(a) acetone-water, (b) ethanol-water, (c) methanol-water, (d) water, (e) ethylene glycol-water; (f) high magnification TEM image of Bi_2S_3 nanotube synthesized in the mixed solvents of ethylene glycol-water; (g) HRTEM image of Bi_2S_3 nanotube synthesized in the mixed solvents of ethylene glycol-water (inset of ED pattern); (h) TEM image of Bi_2S_3 microtubes synthesized in the mixed solvents of glycerol-water; (i) SEM image of Bi_2S_3 microtubes synthesized in the mixed solvents of glycerol-water.

图 2 不同反应溶剂中制备产物的透射电镜和扫描电镜照片

Fig.2 TEM, HRTEM and SEM images of the products synthesized in the mixed solvents

离子水所制备的纳米粉体 TEM 照片。从图中可以观测到产物是由纳米棒和纳米管这两种不同形貌的纳米结构所组成。纳米管的直径远大于纳米棒的直径。图 2d 是反应介质为纯去离子水所制备 Bi_2S_3 纳米粉体的 TEM 照片。从图中可以看出,所制备的产物均为 Bi_2S_3 纳米管,这些纳米管的直径为 200 nm,长约 1 000 nm。当反应溶剂为乙二醇-去离子水时,反应所制备 Bi_2S_3 纳米管的直径和长度都有很大的变化,纳米管的长度约 2.5 μm ,直径为 200~500 nm,如图 2e。图 2f 是大倍数的 TEM 照片,纳米管的直径为

300 nm,内径为 100 nm,管壁为 100 nm。图 2g 是 Bi_2S_3 纳米管管壁上的 HRTEM 图,从图中可以清晰看到晶格的排列,并测出了 2 个方向的相邻晶格间的间距分为 0.375 和 0.312 nm,对应着 Bi_2S_3 正交相 (101)和(211)晶面的间距。图 2g 中的插图是 Bi_2S_3 纳米管的选区电子衍射花样,从图中可以看到明亮的电子衍射斑点,并且这些衍射斑点成线状排列,这说明制备的纳米管为单晶且有趋向的生长。我们从同一根纳米管的不同地方得到同样的结果,这表明该样品中的 Bi_2S_3 纳米管为单晶。而反应溶剂为丙三

醇-去离子水时,图 2h 中所制备 Bi_2S_3 纳米管的平均直径约 800 nm,长达 7 μm 。由于纳米管的管壁比较厚,因此从 TEM 图中并没有很清楚的观察到其中空的结构,而图 2i 的 SEM 图中可以很清楚的观察到顶端中空的管状结构。

考虑到所有的样品都是在相同的反应温度、反应时间和相同浓度矿化剂的条件下进行的,而唯一变化的是所用的反应溶剂不同。表 1 中列出了在实验中所用溶剂的物理和化学性质。从表中可以看出,去离子水、乙二醇和丙三醇的粘度和表面张力比丙酮、乙二醇和甲醇的大得多。这应该是导致在不同溶剂中所制备产物具有不同形貌的原因。在水热(或溶剂热)合成过程中,溶液中的 Bi_2S_3 纳米颗粒(或者微晶核)跟 Bi^{3+} 和 S^{2-} 存在一个动态的平衡过程。在这动态平衡过程中,小颗粒溶解成 Bi^{3+} 和 S^{2-} 进入溶液中,

同时 Bi^{3+} 和 S^{2-} 又粘附在大颗粒表面使其长大。因此,颗粒和溶液中总的表面能是减少的,同时也意味着表面能的大小影响 Bi_2S_3 纳米颗粒的生长。众所周知, Bi_2S_3 具有层状结构,平行于 c 轴形成无限的链条形状。 Bi_2S_3 的高各向异性很容易在溶液中形成薄的微小晶核。当反应温度较低时,溶液中的晶核生长速率大于成核速率。在低反应温度、高表面张力和高粘度的溶液中有利于纳米片的生长。虽然不能测量溶液与溶液中颗粒之间的表面能,但是可以推断出 Bi_2S_3 颗粒与去离子水、乙二醇-去离子水和丙三醇-去离子水等溶液(或混合溶液)的表面能远大于与丙酮-去离子水、乙醇-去离子水和甲醇-去离子水之间的表面能。因此,在去离子水、乙二醇-去离子水和丙三醇-去离子水中易形成纳米片,然后纳米片通过“自我卷曲”形成纳米管。

表 1 实验中所用溶剂的物理和化学性质

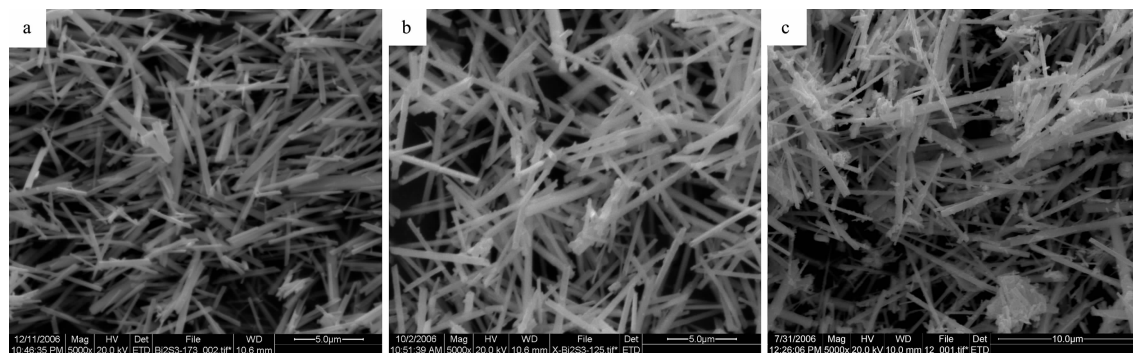
Table 1 Physical and chemical data of some organic solvents and water

Solvent	Acetone	Ethanol	Methanol	Water	Ethylene glycol	Glycerol
Molecular formula	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	CH_4O	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
Molecular weight	58.08	46.07	32.04	18.02	78.07	92.09
Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 25 $^{\circ}\text{C}$	0.785	0.7893	0.791	0.997	1.11	1.261
Viscosity / ($\text{mPa}\cdot\text{s}$), 25 $^{\circ}\text{C}$	0.316	0.5525	0.5945	0.8903	22.8	1.499
Surface tension / ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	23.7(20 $^{\circ}\text{C}$)	22.10(25 $^{\circ}\text{C}$)	45.05(25 $^{\circ}\text{C}$)	71.81(25 $^{\circ}\text{C}$)	48.4(20 $^{\circ}\text{C}$)	63.4(20 $^{\circ}\text{C}$)
T_b / $^{\circ}\text{C}$	56.12	78.32	64.7	100	198	290

随着去离子水和有机溶剂比例的变化,反应产物的形貌也发生很大的变化。图 3 是在不同比例的乙二醇-去离子水溶剂中所制备产物的 SEM 照片。图 3a 是乙二醇与去离子水的比例为 1:5 所制备的产物。图中纳米管的长度约 5 μm ,平均直径约 500 nm。图 3b 是乙二醇与去离子水的比例为 1:1 所制备的产物,图中产物的直径为 800 nm,长为 5~10 μm 。

图 3c 是反应溶剂均为乙二醇时所制备产物的 SEM 照片,图中产物的直径约 1 μm ,并有一些不定形的小颗粒出现。

图 4 是硫化铋纳米粉体的紫外-可见吸收光谱,由于纳米粉体的尺寸分布不均可能导致了吸收带变宽。a,b,c,d,e 和 f 分别是反应溶剂为丙酮-去离子水、乙醇-去离子水、甲醇-去离子水、去离子水、乙二



(a) 1:5; (b) 1:1; (c) full of ethylene glycol

图 3 不同比例的乙二醇-去离子水溶剂中所制备产物的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Bi_2S_3 powders synthesized in different ratio of ethylene glycol and water

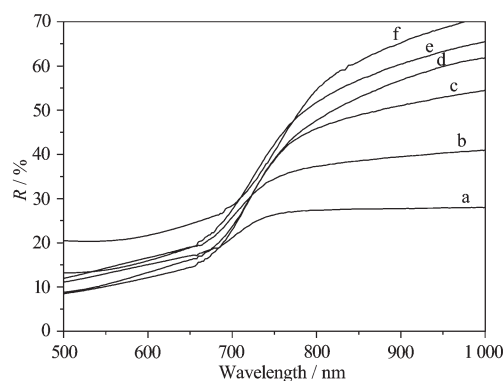


图 4 不同溶剂下所制备粉体的紫外-可见光谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of the powders synthesized by different solvents

醇-去离子水和丙三醇-去离子水溶剂中所制备粉体的吸收谱线, 相应的最大的吸收峰的波长分别是 731 nm(1.69 eV), 750 nm(1.65 eV), 769 nm(1.61 eV), 782 nm(1.58 eV), 785 nm(1.57 eV), 807 nm(1.53 eV)。其吸收峰的位置相对于块体的 Bi_2S_3 (1.3 eV) 均发生了明显的蓝移, 这可能是由于量子尺寸效应造成的。结合前面硫化铋纳米晶形态的变化我们认为正是纳米结构和尺寸的变化造成了吸收峰的蓝移。

3 结 论

以硫化钠和硝酸铋为原料, 尿素为矿化剂, 去离子水、丙酮-去离子水、甲醇-去离子水、乙醇-去离子水、乙二醇-去离子水和丙三醇-去离子水等溶液(或混合溶液)为反应溶剂, 采用溶剂热法在 120 °C 反应 12 h 制备了尺寸均匀的 Bi_2S_3 纳米管和纳米棒。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和紫外-可见光谱等分析表明: 高表面张力和粘度的反应溶剂可制备出 Bi_2S_3 纳米管, 反之所制备的产物为纳米棒; 随着溶液中有机溶剂比例的增大, 纳米管的直径和长度也都随着增大。紫外-可见光吸收光谱测量表明, 所有粉体的吸收峰都出现蓝移。

参考文献:

- [1] Srivastava S K, Pramanik M, Palit D, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*:4168~4173
- [2] Cui H, Liu X, Li X, et al. *J. Solid. State Chem.*, **2004**, *177*: 4001~4006
- [3] Nayak B B, Acharya H N, Mitra G B, et al. *Thin Solid Films*, **1983**, *105*:17~24
- [4] Miller D D, Heller A. *Nature*, **1976**, *262*:280~281
- [5] Arivuoli D, Gnanam F D, Ramasamy P. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1998**, *7*:711~714
- [6] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*:353~389
- [7] Koh Y W, Lai C S, Du A Y, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*: 4544~4554
- [8] Ye C H, Meng G W, Jiang Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*:15180~15181
- [9] Jyoti R O, Suneel K S. *Nanotechnology*, **2005**, *16*:2415~2419
- [10] Yu Y, Jin C H, Wang R H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*:18772~18776
- [11] Liu X Z, Cui J H, Zhang L P, et al. *Nanotechnology*, **2005**, *16*:1771~1775
- [12] Zhang H, Ji Y J, Ma X Y, et al. *Nanotechnology*, **2003**, *14*: 974~977
- [13] Michael B S, Brian A K. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*:1655~1660
- [14] Zhang H, Yang D, Li S, et al. *Nanotechnology*, **2004**, *15*:1122~1125
- [15] Shen G Z, Chen D, Tang K B, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *370*:334~337
- [16] Zhou X F, Zhao X, Zhang D Y, et al. *Nanotechnology*, **2006**, *17*:3806~3811
- [17] Liu Z P, Liang J B, Li S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*:634~640
- [18] ZHU Gang-Qiang(朱刚强), LIU Peng(刘 鹏), ZHOU Jian-Ping(周建平), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**, *29*:240~243