

摘 要

本论文采用水热法用黄原酸盐配合物 $M(S_2COC_4H_9)_3(C_5H_5N)_2$ ($M=Bi$ 、 Sb) 和 $M(S_2COC_4H_9)_3(C_{12}H_8N_2)$ ($M=Bi$ 、 Sb) 为前驱体首次成功制备得到了棒状 Bi_2S_3 、 Sb_2S_3 纳米晶。通过 x-射线衍射,透射电子显微镜 (TEM),扫描电子显微镜 (SEM) 及紫外-可见光谱 (UV-Vis) 对合成产物的结构和性能进行了表征。x-射线衍射结果表明:在反应温度为 180°C ,反应时间为 20h 时,合成得到的 Bi_2S_3 呈正交相结构;结晶度良好,而且产物较纯。TEM 和 SEM 研究发现, Bi_2S_3 纳米棒直径在 30-50 nm 左右,长度在 0.2—0.3 μm 左右。紫外-可见光谱 (UV-vis) 研究结果表明, Bi_2S_3 纳米晶的禁带宽度为 1.67 nm。添加 PVP 的条件下,合成得到了 Sb_2S_3 纳米棒,直径在 300—500 nm 左右,长度在 10 μm 以上。

以 $SbCl_3$ 和 Na_2SeSO_3 为原料通过水热法合成了 Sb_2Se_3 纳米晶。x-射线衍射图表明产物为正交相结构。TEM 和 SEM 研究表明,合成的 Sb_2Se_3 主要为带状,宽度在 200-300nm,长度在 10 μm 以上。不同实验条件筛选研究发现,反应温度为 200°C 、反应时间为 20h 和 $\text{pH}=9-10$ 的反应条件能合成得到结晶度最佳,纯度最高的 Sb_2Se_3 纳米晶。

关键词: Bi_2S_3 纳米棒; Sb_2S_3 纳米棒; 前驱体; Sb_2Se_3 纳米晶; 水热法

ABSTRACT

Bi_2S_3 and Sb_2S_3 nanorods were firstly synthesized from the precursors $\text{M}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Sb}$) and $\text{M}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Sb}$) via hydrothermal treatment at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 h. The products have been characterized by XRD, TEM, SEM and UV-vis spectra. The XRD patterns show that both of the products belong to the orthorhombic M_2S_3 phase and the products are highly pure. Transmission electron microscopic (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) studies reveal the rodlike appearance of Bi_2S_3 with a diameter in the range of 30-50 nm and a length in the range of $0.2\text{--}0.3\text{ }\mu\text{m}$. The Sb_2S_3 nanorods have been prepared using PVP as surfactant at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 h. TEM and SEM studies reveal the rodlike appearance of Sb_2S_3 with a diameter in the range of 300-500 nm and a length over $10\text{ }\mu\text{m}$.

Sb_2Se_3 nanocrystals were synthesized from SbCl_3 and Na_2SeSO_3 via a hydrothermal treatment at $180\text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=9\text{--}10$ for 20 h. The XRD patterns show that the product belongs to the orthorhombic Sb_2Se_3 phase and the product is phase pure. TEM and SEM studies reveal the ribbonlike appearance of Sb_2Se_3 with breadth in the range of 200-300 nm and a length over $10\text{ }\mu\text{m}$.

Keywords: Bi_2S_3 nanorods; Sb_2S_3 nanorods; precursors; Sb_2Se_3 nanorods; hydrothermal treatment

声 明

本学位论文是我在导师的指导下取得的研究成果，尽我所知，在本学位论文中，除了加以标注和致谢的部分外，不包含其他人已经发表或公布过的研究成果，也不包含我为获得任何教育机构的学位或学历而使用过的材料。与我一同工作的同事对本学位论文做出的贡献均已论文中作了明确的说明。

研究生签名：_____ 年 月 日

学位论文使用授权声明

南京理工大学有权保存本学位论文的电子和纸质文档，可以借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容，可以向有关部门或机构送交并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容。对于保密论文，按保密的有关规定和程序处理。

研究生签名：_____ 年 月 日

第一章 绪论

自从1984年德国科学家 Gleiter 等人首次用惰性气体凝聚法成功地制得铁纳米微粒以来,由于纳米材料具有明显不同于体材料和单个分子的独特性质—表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等,以及其在电子学、光学、化工、陶瓷、生物和医药等诸多方面的重要价值^[1],引起了世界各国科学工作者的浓厚兴趣,十多年来,对纳米材料的制备、性能和应用等各方面的研究,都取得了丰硕的成果。

1.1 纳米材料的基本概念

1992年国际纳米材料会议对纳米材料定义如下:一相任一维的尺寸达到100nm以下的材料为纳米材料^[2]。由此可知,纳米材料包括纳米颗粒、纳米薄膜、纳米晶体、纳米非晶体、纳米纤维、纳米块体等^[3]。纳米颗粒沿一维方向的排布则形成纳米丝,沿二维方向排布则形成纳米膜,沿三维方向排布则形成纳米块体。

1.2 纳米材料的基本特性

纳米微粒是由有限数量的原子或分子组成的、保持原来物质的化学性质并处于亚稳态的原子团或分子团。当物质的线度减小时,其表面原子数的相对比例增大,使单原子的表面能迅速增大。到纳米尺度时,此种形态的变化反馈到物质结构和性能上,就会显示出奇特的效应,主要可分为以下四种最基本的特性^[4]。

1.小尺寸效应

纳米材料中的微粒尺寸小到与光波波长或德布罗意波长、超导态的相干长度等物理特性相当或更小时,晶体周期性的边界条件被破坏,非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小,使得材料的声、光、电、磁、热、力学等特性出现改变而导致新的特性出现的现象,叫纳米材料的小尺寸效应。

2.表面效应^[5]

固体颗粒的比表面积与其粒径的关系可由下式表示:

$$S_w = K/\rho D$$

式中 S_w —粒子的比表面积;

K —形状因子(球形和立方体粒子的 K 为 6);

ρ —粒子的理论密度;

D —粒子的平均直径。

由此可知,纳米材料由于其组成材料的纳米粒子尺寸小,微粒表面所占有的原子数目远远多于相同质量的非纳米材料粒子表面所占有的原子数目。随着微粒子粒径变

小, 其表面所占粒子数目呈几何级数增加。

单位质量粒子表面积的增大, 表面原子数目的骤增, 使原子配位数严重不足。高表面积带来的高表面能, 使粒子表面原子极其活跃, 很容易与周围的气体反应, 也容易吸附气体。这一现象被称为纳米材料的表面效应。利用这一性质, 人们可以在许多方面使用纳米材料来提高材料的利用率和开发纳米材料的新用途, 例如, 提高催化剂效率、吸波材料的吸波率、涂料的遮盖率、杀菌的效率等。

3. 量子尺寸效应

在纳米材料中, 微粒尺寸达到与光波波长或其他相干波长等物质特征尺寸相当或更小时, 金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散并使能隙变宽的现象叫纳米材料的量子尺寸效应。

4. 宏观量子隧道效应

纳米材料中的粒子具有穿过势垒的能力叫隧道效应。微观粒子如电子具有波粒一象性, 因而存在隧道效应。近年来, 人们发现一些宏观物理量, 如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也显示出隧道效应, 通常称之为宏观量子隧道效应。例如磁化强度, 具有铁磁性的磁铁, 其粒子尺寸达到纳米级时, 即由铁磁性变为顺磁性或软磁性。

以上几种效应体现了纳米材料的基本特性。除此之外, 纳米材料还有在此基础上的其他特性。例如, 纳米材料的介电限域效应、表面缺陷、量子隧穿等。这些特性使纳米材料表现出许多奇特的物理、化学性质, 出现很多从未出现的“反常现象”。

1.3 纳米半导体的物理和化学特性^[6]

1.3.1 光学特性

半导体粒子((1 —100nm)由于存在着显著的量子尺寸效应, 因此它们的光物理性质和化学性质迅速成为目前最活跃的研究领域之一, 其中纳米半导体粒子所具有的超快速的光学非线性响应及(室温)光致发光等特性倍受世人关注。通常当半导体粒子尺寸效应与其激子玻尔半径相近时, 随着粒子尺寸的减小, 半导体粒子的有效带隙增加, 其相应的吸收光谱和荧光光谱发生蓝移, 从而在能带中形成一系列分立的能级。一些纳米半导体粒子, 如 CdS, CdSe, ZnO 及 Cd₃As₂ 所呈现的量子尺寸效应可用下列公式来描述^[7]:

$$E(r) = E_g(r=\infty) + \frac{h^2\pi^2}{2\mu\gamma^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon\gamma} - 0.248E_g$$

式中 $E(r)$ 为纳米半导体粒子的吸收带隙, r 为粒子半径, $\mu = \frac{1}{m^{e-}} + \frac{1}{m^{h+}}$

为粒子的折合质量, 其中 m^e 和 m^{h^+} , 分别为电子和空穴的有效质量, 第二项为量子限域能(蓝移), 第三项为电子—空穴对的库仑作用能(红移), $E_{ev}^* = \frac{\mu e^4}{2\pi^2 \hbar^2}$

为有效的里德伯量。由上式可以看出: 随着粒子半径的减少, 其吸收光谱发生蓝移。近期研究表明: 纳米半导体粒子表面经化学修饰后, 粒子周围的介质可以强烈地影响其光学特性, 表现为吸收光谱和荧光光谱发生红移, 初步认为是由于偶极效应和介电限域效应造成的。对于经表面化学修饰的纳米半导体粒子, 其屏蔽效应减弱, 电子—空穴库仑作用增强, 从而使激子结合能和振子强度增大, 而介电效应的增加会导致纳米半导体粒子表面结构发生变化, 使原来的禁阻跃迁变成允许, 因此在室温下就可观察到较强的光致发光现象。

1.3.2 光电转换特性

近年来, 由纳米半导体粒子构成的多孔大比表面 PEC 电池由于具有优异的光电转换特性而倍受瞩目。Gratzel 等人于 1991 年报道了经三双吡啶钉敏化的纳米 TiO_2 PEC 电池的优越性能, 在模拟太阳光照射下, 其光电转换效率可达 12%。光电流密度大于 $12\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这是由于纳米 TiO_2 多孔电极表面吸附的染料分子数比普通电极表面所能吸附的染料分子数多达 50 倍以上, 而且几乎每个染料分子都与 TiO_2 分子直接接触, 光生载流子的界面电子转移很快, 因而具有优异的光吸收及光电转换特性。

1.3.3 电学特性

介电和压电特性是材料的基本特性之一。纳米半导体的介电行为(介电常数、介电损耗)及压电特性同常规的半导体材料有很大的不同, 概括起来主要有以下几点:

(I) 纳米半导体材料的介电常数随测量频率的减小呈明显上升趋势, 而相应的常规半导体材料的介电常数较低, 在低频范围内上升趋势远远低于纳米半导体材料。

(II) 在低频范围内, 纳米半导体材料的介电常数呈现尺寸效应, 即粒径很小时, 其介电常数较低, 随粒径增大, 介电常数先增加, 然后下降, 在某一临界尺寸呈现极大值。

(III) 介电常数温度谱及介电常数损耗谱特征: 纳米 TiO_2 半导体的介电常数温度谱上存在一个峰, 而在其相应的介电常数损耗谱上呈现一损耗峰。一般认为前者是由于离子转向极化造成的, 而后者是由于离子弛豫极化造成的。

(IV) 压电特性: 对某些纳米半导体而言, 其界面存在大量的悬键, 导致其界面电荷分布发生变化, 形成局域电偶极矩。若受外加压力使偶极矩取向发生变化, 在宏观上产生电荷积累, 从而产生强的压电效应, 而相应的粗晶半导体材料粒径可达微米数量级, 因此其界面急剧减小(小于 0.01%), 从而导致压电效应消失。

1.4 纳米硫化物半导体的研究概况

半导体纳米材料因其具有优异的物理特性,广泛应用于各种发光装置、红外窗口与非线性光学材料、光探测与光催化等领域,受到物理、化学及材料科学家的高度重视^[8]。低维半导体材料(二维、一维和零维)具有与体相材料截然不同的特异性质。随着低维半导体系统尺寸的进一步减小,当结构尺寸或颗粒的尺寸与电子和空穴的德布罗意波长相当时,导带、价带将进一步分裂,能隙将随粒径的减小而增大,各种量子效应、非定域量子相干效应、量子涨落和混沌、多体关联效应和非线性光学效应都会表现得越来越明显,必将从更深层次揭示低维材料所特有的新现象和新效应,它可望为新一代固态电子、光电子器件的研制奠定基础,并将对 21 世纪的信息高技术产业产生深远的影响。

由于金属硫族(MS、MSe、MTe, M 代表金属)半导体纳米材料具有特殊的非线性性质、荧光特性、量子尺寸效应和其它的重要物理化学性质,因而具有广泛的应用前景^[9]。例如,硫化铅是一种典型的窄能带硫族化合物,可以在红外区域内用来制造光敏电阻、光电探测器等。宽能带硫族金属纳米半导体材料,比如硫化镉,具有非常高的光敏性,可以作为光导电池的材料,而且可以通过控制制备粒子的尺寸来改变其相应的物理性质^[10,11]。过渡金属硫化物,如硫化钨,可以应用于石油精炼以及光电化学能转变的催化剂^[12,13]。主族金属硫化物, A_2B ($A=\text{Sb, Bi, As}$; $B=\text{S, Se, Te}$), 可以作为热电和光电元件应用于各种仪器和设备中^[14,15]。

对低维纳米材料的研究,特别是一维或准一维纳米材料的研究,被认为是研究其它低维功能材料的基础,对它的研究,将有助于在原子或分子水平上认识晶体的成核和生长过程,有助于进一步探索维控制和量子尺寸效应及相应纳米材料的奇特性质之间的关系,为将来实现在分子水平上设计、制造微电子器件提供指导意义^[16]。然而,由于这些低维纳米材料的超小尺寸及各向异性给它们的设计与合成带来了较大困难。怎样设计并提出一个有效的方法来方便地合成出这种具有重要科学价值的低维纳米材料,是一个富有挑战性的课题。

1.5 纳米硫化物半导体的制备现状

半导体纳米金属硫化物以其特殊的物理化学性能和诱人的潜在应用前景而成为当今研究的热点。迄今为止,大量文献报道了半导体纳米金属硫化物的合成。现综合国内外的文献将其基本反应路线概括如下:

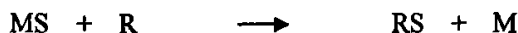
1.5.1 常规制备方法^[6,17]

(1) 元素直接反应

利用元素直接反应制备二元金属硫化物,通常采用高温气相/固相反应的方式^[15],

得到的产物粒径较大,同时制备过程中产生的硫蒸气使产物难以保持其化学计量比。I.P.Parkin 等将金属(Pb, Ag, Zn, Cd等)和S或Se混合在液氨中合成出金属硫化物。液氨溶解单质硫形成一系列硫—氮和多硫离子(S_6^{2-} , S_4^{2-} , S_4N^- , S_2N^-),它们具有强氧化性氧化金属单质,使反应在室温下进行。所得到的PbS、PbSe、Ag₂S及Ag₂Se粒子粒径为50—100nm;但ZnS、ZnSe、CdS和CdSe为无定形态。

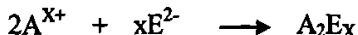
元素直接反应过程中,反应物的氧化态相应发生改变,经历氧化与还原阶段。此外,P.Mat-teazzi等采取机械研磨方法制得一系列金属硫化物纳米颗粒。反应如下:



其中,MS=FeS, WS₂, MoS₂, Cu₂S, CoS, PbS, ZnS等, R=Al, Mn, Fe, S等。还原剂还原含硫的反应物(MS),最终完全反应转变为RS。

(2) 交换反应

基本的合成方法是在反应介质中将金属离子和的不同化合物进行混合,完成离子交换。反应如下:



其中,A--金属阳离子;E— S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Te^{2-} ;常见的硫源包括H₂S、NaHS、Na₂S、Na₂S₂O₃。

反应过程中,通过改变反应溶液的pH值、反应溶液浓度以及反应时间可控制粒子的最终尺寸。但该反应需要采用毒性较大的H₂S气体。

A. 液相离子交换反应

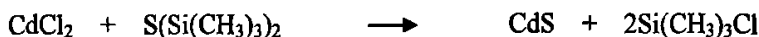
直接将金属盐和NaHS、Na₂S在水溶液中混合沉淀,如:



该反应常用于CdS、ZnS的合成,反应简单。在上述两种反应过程中,作为硫源的H₂S、NaHS、Na₂S或(NH₄)₂S形成共轭酸/碱对。它们参与反应的机理相似,提供 S^{2-} 与金属阳离子结合;但得到的纳米粒子通常为非晶胶粒。选择不同的前驱物,溶液pH值需要相应地改变。例如,由于一些金属离子形成的化合物(如BiCl₃、SbCl₃、过度金属氯化物或羧酸盐)在水溶液中易于水解形成稳定的氯氧化物或者氢氧化物,在合成其相应的硫化物时需要控制溶液的酸碱度阻止易水解的前驱物发生水解;或者使反应在无水的环境中进行,如制备IVB-VIB族金属硫化物通常在四氢呋喃或乙酸乙酯中进行。

B. 有机金属化合物交换反应

交换反应的另一条反应途径是使交换过程在有机物与无机金属化合物或者有机金属化合物之间进行。例如:

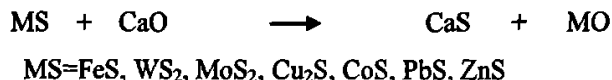


反应形成的有机副产物具有很强的共价键,推动反应的进行。有机金属化合物前驱物在许多溶剂中可溶并稳定存在,便于在分散的介质中制备纳米微粒。

M.L.Steigerwald 等在液相中将 Me_2Cd 与 $(\text{TMS})_2\text{E}$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 或者 TOPE ($\text{E}=\text{Se}, \text{Te}$) 混合, 得到 CdS 、 CdSe 、 CdTe 微粒。反应经历了脱烷基硅的过程。

C. 机械球磨法中的交换反应

P.Matteazzi 等利用球磨的方法进行纳米材料的制备, 如:



产物中含有 CaS 和相应的氧化物。研磨 $\text{p}-(\text{WS}_2)(\text{CaO})_2$ 体系, XRD 表明产物中 CaS 和 CaWO_4 的尺寸分别为 10 和 $12.5\text{nm}^{[18]}$ 。

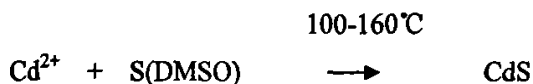
(3) 热解反应

利用含有 M-S 键的前驱体化合物在高温下的分解, 合成金属硫化物。但反应需高温, 并且得到的产物不纯。Olinda C. Monteiro 等人将 N-甲基己胺和 CS_2 滴加到的 Bi_2O_3 甲醇悬浮液中, 常温条件下搅拌反应 24h 制得 $\text{Bi} \{ \text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \}_3$, 又以该产物为基础合成出 $\text{Bi} \{ \text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \}_3 (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ 。再以 $\text{Bi} \{ \text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \}_3$ 和 $\text{Bi} \{ \text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) \}_3 (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ 为前驱体, N_2 保护下在不同溶剂中热分解得到纳米粒子和纳米棒^[18]。并从中得出结论: (1) 溶剂的不同的可得到不同形貌的 Bi_2S_3 晶体。(2) 温度和溶剂的性质对 Bi_2S_3 的形貌具有的显著的影响; 袁爱华等人将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 与合成出的二乙基二硫代氨基甲酸钠 ($\text{NaS}_2\text{CNET}_2$) 反应制得 $\text{Bi} \{ \text{S}_2\text{CNET}_2 \}_3$ 前驱体。再以 $\text{Bi} \{ \text{S}_2\text{CNET}_2 \}_3$ 为前驱体, 采用水、乙二醇和聚乙二醇作为溶剂在高压釜内热分解得到纳米花和纳米棒^[19], 并得出结论: (1) 以水为溶剂的产物比聚乙二醇为溶剂的产物尺寸要小。(2) 在水和聚乙二醇中制得纳米棒, 在乙二醇中制得纳米花。(3) 添加表面活性剂有利于形成小尺寸的纳米花。

选择金属有机化合物作为前驱体, 反应可以在有机溶剂或气相中进行。但金属有机化合物本身具有毒性, 而且合成较为复杂。

(4) 电化学合成

反应如下:



利用电解方法制备硫化物纳米粒子目前仅局限于 CdS 的合成, 但预计采用合适的硫源 (或 Se 、 Te 源), 也可能合成出其他金属硫化物。

(5) 水热和溶剂热合成

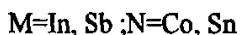
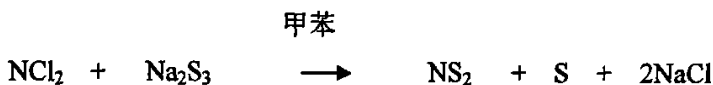
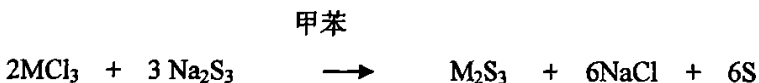
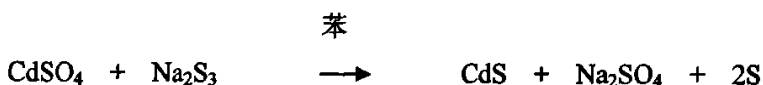
水热与剂热合成是一种非常有效的方法, 人们在水热过程中易于制备出纯度高、晶型好、单分散、形状以及大小可控的纳米微粒。同时, 由于反应在密闭的高压反应釜内进行反应, 有利于有毒体系中的合成反应, 如可以避免 H_2S 对环境的污染。

但水热法存在有明显的不足, 该法往往只适用于氧化物材料或少数一些对不敏感

的硫化物的制备。在水热法的基础上,以有机溶剂替代水,在新的溶剂体系中设计新的合成路线,扩大了水热法的应用范围。同时,非水溶剂本身的一些特性,如极性与非极性、配位性能、热稳定性等,为从反应热力学、动力学的角度去认识化学反应的实质与晶体生长的特性,提供了研究线索,并有可能实现其他手段难以获得某些物相(如亚稳相)。近来在非水溶剂中设计不同的反应途径合成无机化合物材料,取得了一系列的重大进展,非水体系合成技术已越来越受到人们的重视。

俞书宏等将 BiCl_3 与硫脲为起始反应物并以 EDTA 为配位剂在乙醇中混合,于 140°C 下反应 12h,制备得到长约 500nm、宽为 30nm 的正交相纳米棒^[20],结论认为 EDTA 在控制形貌方面起到关键作用;Zhang Weixin 等以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为起始反应物,在水溶液中与 $100\text{--}170^\circ\text{C}$ 下制得纳米棒^[21];而 Shao Mingwang 等则以硫粉为硫源,在酸性的水溶液中和 150°C 的环境下反应 48h 制得纳米棒^[22],结论认为盐酸的存在起到抑制和减缓晶体生长的作用。

俞书宏、钱雪峰等选择非水溶剂(如乙二醇二甲醚、苯或甲苯),利用溶剂热合成技术在较低温度下($<150^\circ\text{C}$)合成出 CdS 、 Sb_2S_3 、 In_2S_3 、 CoS_2 、 SnS_2 纳米微粒等^[23]。反应式如下:



目前,通过选择合适的溶剂,以溶剂与反应物结合而成的络合物为模板来控制产物形貌和尺寸正受到研究者的重视。用这种方法已经合成了 ZnS 纳米棒和纳米线。Meng chen 等以球状纳米 CdS 为前驱物,采用溶剂热再结晶技术(highly oriented solvothermal recrystallization technique),通过选择合适的再结晶温度、Cd 与 S 的原子比、溶剂以及起始 CdS 的量得到了形貌丰富的 CdS 纳米晶^[37]。

1.5.2 新技术、新方法^[24]

(1) 超分子化学方法

超分子化学是近一十年发展起来的一门涉及物理化学及生物学的前沿科学,它是建立在超分子基础上的一门新兴学科。它最根本的理论基础是非共价键作用,理论中心是分子识别。通常,可以将用于纳米材料制备的超分子化学方法分为分子自组装法

和模板法,但这种区分不是绝对的,两种方法经常是相互贯通和渗透的。应用超分子化学方法制备纳米材料的最大优点在于制得的纳米材料纯度高、粒径分布窄、结晶性好。但对其作用机理的研究有待于进一步深入,而且应用范围需进一步拓宽。

A. 分子自组装法

分子自组装是以分子水平构筑功能材料的一种新方法,是一种超分子化学方法。利用自组装技术制备纳米材料时,必须有两个前提条件^[25]: ①有足够数量的非共价键存在,只有这样,才能形成足够稳定的纳米结构体系;②组装形成的纳米结构体系能量较低,这是出于对产物稳定性要求的考虑。

许多学者都在应用分子自组装制备纳米材料上进行了研究。Murray 等^[26]应用分子自组装技术,采用胶态晶体法合成了纳米团簇。他们将包覆二辛基氧磷和三辛基磷的 CdSe 纳米颗粒,先利用混合溶剂在一定条件下溶解,然后通过降低压力使溶剂挥发, CdSe 的胶态晶体就从中析出。经分析,用这种方法组装得到的纳米团簇有序排列范围可达到微米尺寸。Shaki 等^[27]在磁流体里用表面活性剂辅助自组装合成了长度能达到 1 μm ,长径比为 5 的磁性 Co 纳米颗粒。Petit 等^[28]应用自组装技术制备了具有磁性的纳米 Co 颗粒。K de Moel 等^[29]应用超分子化学分子自组装方法实现了聚合物(PS)纳米线的合成。

B. 模板法

模板法与分子自组装方法一样,也是一种超分子化学的方法。它的基本思想是先给体系提供一个载体(通常将这种载体成为模板),再在一定条件下在载体的帮助下实现材料的合成。

Van Blaaderen 等^[30]用电子束在高分子薄膜上打出规则排布的且与被组装粒子尺寸相匹配的孔洞,以该高分子薄膜作为模板对分散在溶液中的粒子进行模板组装,通过对孔洞尺寸的调节,可以应用模板法制备出各种规格的纳米材料,他们应用这一技术实现了三维有序结构纳米材料的模板合成。Terech 等^[31]利用生物材料模板,在单一水性溶剂中组装合成了内直径为 49nm 的圆柱形纳米管,为合成纳米管提供了一个新的方法。应用这种方法制备纳米管,在制备过程中易于控制。

国内关于模板法合成纳米材料的研究也较多。中国科技大学的 Ge 等^[32]以尿素为模板剂,利用 Y 射线照射在室温条件下成功实现了 CdS 纳米棒的模板合成。北京大学的李彦等^[33]以聚氧乙烯类表面活性剂 AEO-7 形成的六方相液晶为模板,分别制备出了 CdS 和 ZnS 纳米线及中孔结构的 CdS 及 PbS;以阳极氧化铝为模板制备出了一系列硫化物半导体纳米线阵列。四川大学的工刚等^[34]对阳极氧化铝模板法制备纳米电子材料的原理性问题也做了部分研究。北京大学的孙聆东等^[35]以聚苯乙烯—马来酸酐为模板,合成了 CdS, CdS/ Mn, ZnS, ZnS/ Mn 及 ZnS/Tb 纳米微粒。

(2) 微波合成

纳米材料的制备方法一直是当前研究的热点。其中微波法因具有加热速率快、反应时间短、可以提供更均匀的温度分布和增大产物的结晶度等优点而受到普遍的重视。众所周知,微波辐照主要有行波型和驻波型两种微波辐照方式。驻波型微波辐照通常用微波炉作为反应器,微波能量分布于整个炉腔内部空间,因此其平均微波能量密度较小,驻波型微波的负载性能较差。微波的输出与吸收较难匹配,容易引起反应物过热、损坏磁控管、甚至引起反应器的爆炸。而行波型微波辐照采取波导管输出微波,微波辐照密度大,行波型微波的负载性能好,微波的输出与吸收容易匹配,可使反应能安全可靠地进行

吴华强等以 BiCl_3 和 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为起始反应物,采用微波法,在水溶液中微波辐射 6min 得到纳米棒^[36],实验表明行波型微波辐射密度高加快了 Bi_2S_3 纳米棒的结晶速度,其微波分布不随时间而变的微波辐射更有利于改善 Bi_2S_3 纳米棒的结晶度。He Rong 等以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和硫脲为起始反应物,采用微波法并通过 PVP 控制晶体形貌制得纳米花和纳米棒^[37],结论认为 DMF 和 PVP 存在有利于形成纳米花。

(3) 超声合成

超声合成作为近年来兴起的合成方法逐渐受到人们的普遍的关注。超声化学的原理来自于声空化(cavitation)。声空化是指液体中微小泡核的形成、振荡、生长、收缩至崩溃,及其引发的物理、化学变化。附着在固体杂质、微尘、容器表面上及细缝中的微气泡或因结构不均匀造成液体抗张强度减弱的微小区域中析出的溶解气体等都可以构成这种微小的泡核。空化泡崩溃时,极短的时间内在空化泡周围的极小空间内,将产生瞬间的高温($\sim 5000\text{ K}$)和高压($\sim 1800\text{ atm}$)及超过 10^{10} K/s 的冷却速度,并伴随强烈的冲击波和(或)时速达 400 km 的射流及放电发光作用。由上所述,超声空化伴随的物理效应归纳为4种: (1)机械效应(体系中的冲击波、冲击流和微射流); (2)热效应(体系中的高温、高压和整体的升温); (3)光效应(声致发光); (4)活化效应(产生自由基)。液体声空化的过程是集中声场能量并迅速释放的过程。这就为在一般条件下不可能或难以实现的化学反应提供了一种非常特殊的物理环境。一般认为,声化学反应过程可能发生在三个不同的区域中: (1)流体空化泡中; (2)在空化泡与液体的气(汽)-液界面上; (3)发生在空化冲击波传播的流体里。在三个区域中,如果反应发生在流体空化泡中,空化泡中的温度取决于溶剂的蒸汽压。以水为例,空化泡中最高温度可以达到约 4000 K ,当空化泡破裂后,在大于 10^{10} K/s 冷却温度下,产生的纳米粒子是无定形的。如果反应发生在空化泡与液体的气(汽)-液界面上,破裂的空化泡产生的温度可以达到 19000 K ,从而生成晶形纳米粒子。经Suslick等人的研究和测试,清楚地证明并提出了热点(hot spot)理论:声空化引起的高温及温度梯度,是局限于以空化泡为中心的很有限的范围之内的,其周围广大的液体温度几乎不变。

Mingwang Shao等人以 CdCl_2 与 Na_2S 为原料,室温下超声反应三天成功制得 CdS 纳

米管^[38]。G.S.Wu等人将 CdSO_4 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶于水与异丙醇的混合液中，同时加入HEC作为模板，超声反应得到纳米棒^[39]。

1.6 本文的研究内容及创新点

水热合成是制备纳米材料的一种非常有效的方法，通过水热法易于制备出纯度高、晶型好、单分散、形状以及大小可控的纳米微粒。同时，由于反应在密闭的高压反应釜内进行，有利于有毒体系的合成反应，如可以避免 H_2S 对环境的污染。在本文中，我们主要用黄原酸盐与中性配体的加合物为前驱体通过水热法来制备半导体 Bi_2S_3 、 Sb_2S_3 纳米晶；并用水热法合成了纳米 Sb_2Se_3 。

在 Bi_2S_3 和 Sb_2S_3 的合成过程中，主要采用黄原酸盐与中性配体的加合物为前驱体通过水热法来制备 Bi_2S_3 、 Sb_2S_3 ，通过选择不同的反应温度和反应时间来摸索最佳的反应条件，同时还研究中性配体的存在以及PVP的加入对产物形貌的影响，得到了粗细均匀、分散性好的 M_2S_3 （ $\text{M}=\text{Bi}$ 、 Sb ）纳米晶。该部分工作目前未见文献^[40-51]报道。

有关水热法制备 Sb_2Se_3 纳米晶的报道很多^[52-58]。本文也选用水热法合成了 Sb_2Se_3 纳米晶。但在合成过程中，通过选择反应温度、时间及其PVA的加入量合成得到了与文献报道不同形貌的 Sb_2Se_3 纳米晶，并且深入研究了pH值对形貌的影响。

第二章 用黄原酸盐配合物为前驱体制备 Bi_2S_3 纳米棒

2.1 实验部分

2.1.1 试剂与仪器

硝酸铋 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 二硫化碳 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 仲丁醇 (C.P, 国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠 (A.R, 中国医药集团上海化学试剂有限公司), N, N-二甲基甲酰胺 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 乙醇 (A.R, 南京化学试剂有限公司), 1, 10-菲啰啉 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 吡啶 (A.R, 上海凌峰化学试剂有限公司)。

KDM 型控温加热套;

JJ-1 精密增力电动搅拌器;

容积为 50mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜;

DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱;

Bruker D8ADVANCE型X射线衍射仪 (Cu靶, $\lambda=0.154\text{nm}$);

H-800型透射电子显微镜 (JEOL);

RENISHAW型激光拉曼光谱仪;

PHI5300X射线光电子能谱仪;

瑞利1100型紫外-可见光分光光度仪

2.1.2 实验方法

2.1.2.1 前驱体的制备

向装有搅拌器、回流冷凝器的 250mL 三口烧瓶中, 加入 0.2 mol 仲丁醇和 0.24 mol 的二硫化碳, 搅拌并缓慢滴加 0.2 mol 的氢氧化钠配制成的 40% 水溶液, 室温条件下反应 3-5h 后得到淡黄色固体, 过滤。将所得固体用 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶解, 缓慢滴加到硝酸铋的 DMF 溶液中, 生成褐色的仲丁基黄原酸铋 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 沉淀, 抽滤, 用去离子水和无水乙醇洗涤至滤液无色, 自然干燥。

称取等摩尔量的 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 和 1, 10-菲啰啉加到 250 ml 三口烧瓶中, 再加入 50 ml 乙醇作为溶剂, 30-60℃ 条件下搅拌反应 2h。抽滤, 得到黑色固体, 用去离子水和无水乙醇洗涤至滤液无色, 自然干燥。从而得到 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 与 1, 10-菲啰啉的配合物 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 。采用上述同样的实验步骤制得 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 与吡啶的配合物 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 。

2.1.2.2 Bi_2S_3 纳米晶的合成

分别将 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 和 1, 10-菲罗啉的配合物以及 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 和吡啶配合物加到容积为 50mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 并加入 40 ml 蒸馏水 (或 wt9.1% PVP 溶液,) 作为溶剂。反应温度为 120-200℃, 反应时间为 10-22h。反应结束后, 自然冷却至室温, 水热反应产物分别用蒸馏水和乙醇离心洗涤数次, 在 60℃ 条件下鼓风干燥 5h。

2.1.2.3 晶粒尺寸的计算

晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算, 即:

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

其中: D 为 Bi_2S_3 的晶粒尺寸;

K=0.89 ;

λ 为 X 射线的波长, $\lambda=0.154\text{nm}$;

β 为衍射峰的半高宽;

θ 为掠射角。

2.2 结果与讨论

2.2.1 Raman 光谱分析

图 2.1 为 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 和由此制得的 Bi_2S_3 的 Raman 光谱图。在图 2.1 中, Bi_2S_3 的 Raman 光谱图上只在 240cm^{-1} 左右出现一个宽的弱峰, 此峰属于 Bi-S 键的拉曼位移峰, 为 Bi-S 键的对称伸缩振动, 峰较宽说明键的类型较为复杂。而前驱体 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 中的 Bi-S 键的拉曼位移峰在 143cm^{-1} 左右, 峰又窄又强, 与 Bi_2S_3 相比, 峰的位置发生了蓝移, 说明 Bi-S 键的类型发生了变化, 峰较窄说明键的类型单一, 为配位键。前驱体的 Raman 光谱图中 1500 和 1000cm^{-1} 左右属于配体的拉曼位移峰, 说明 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 已与 1, 10-菲罗啉配位。

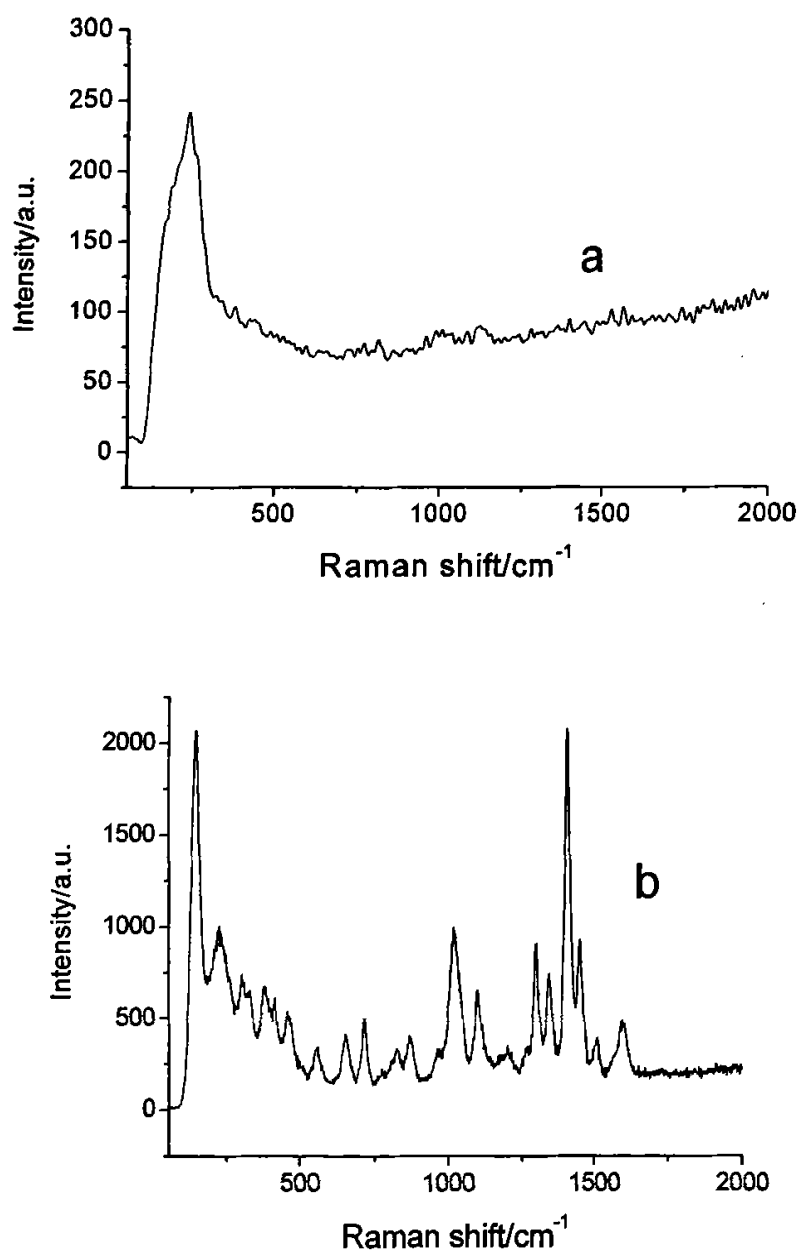


图 2.1 Bi₂S₃ 纳米晶和其前驱体的 Raman 光谱

Figure 2.1 Raman spectra of the Bi₂S₃ nanocrystals and its precursor

a: Bi₂S₃;

b: [Bi(S₂COC₄H₉)₃(C₅H₅N)₂]

2.2.2 XRD 分析

在180℃和20h的反应条件下,由两种前驱体分解所得的 Bi_2S_3 纳米晶的X射线衍射如图2.2所示。图中的(a)和(b)的衍射峰分别对应正交形 Bi_2S_3 纳米晶(图中已标出对应的晶面)与JCPDS卡片数据一致(JCPDS No. 75-1306)。根据图2.2中 Bi_2S_3 最强衍射峰的半峰宽(扣除仪器宽度),由Scherrer公式计算 Bi_2S_3 纳米晶的平均粒径分别为24.4nm和29.7nm。

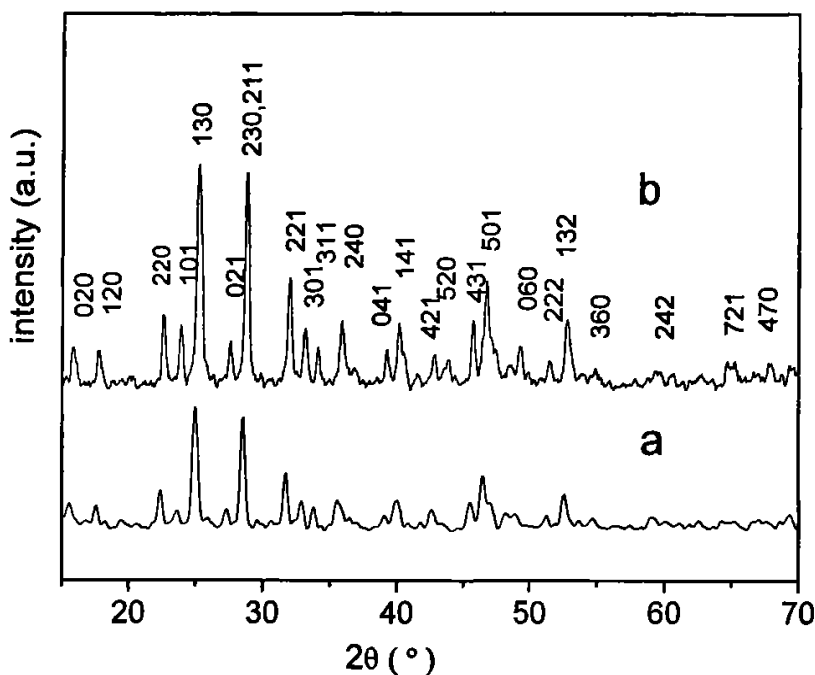


图 2.2 180℃、20h 所得的 Bi_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱

Figure 2.2 XRD patterns of Bi_2S_3 prepared at 180℃ for 20h

a: precursor is $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$;

b: precursor is $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$

2.2.3 TEM 分析

图 2.3 和 2.4 为 180℃、20h 条件下 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶的 TEM 图和 HRTEM 图。由图可知, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Bi_2S_3 为棒状,其直径为 30-50nm 左右,长度在 0.2—0.3μm 左右(长径比 4~

6: 1), 纳米棒粗细比较均匀, 分散性好。其 HRTEM 结果表明, 所制得的 Bi_2S_3 为单晶, 晶面间距为 0.367nm , 对应于晶面为 $[101]$ 。晶面间距为 0.796nm , 对应于 $[110]$ 晶面, 表明纳米棒沿 $[001]$ 面生长^[59]。

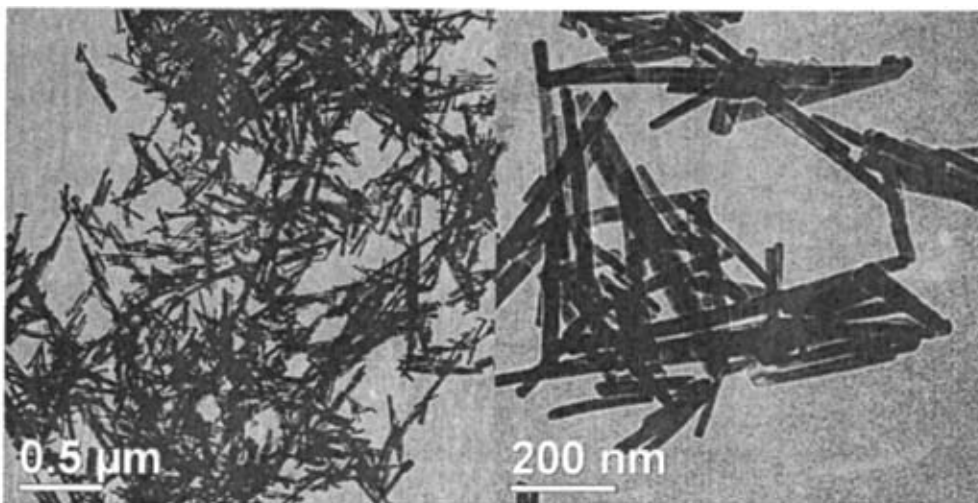
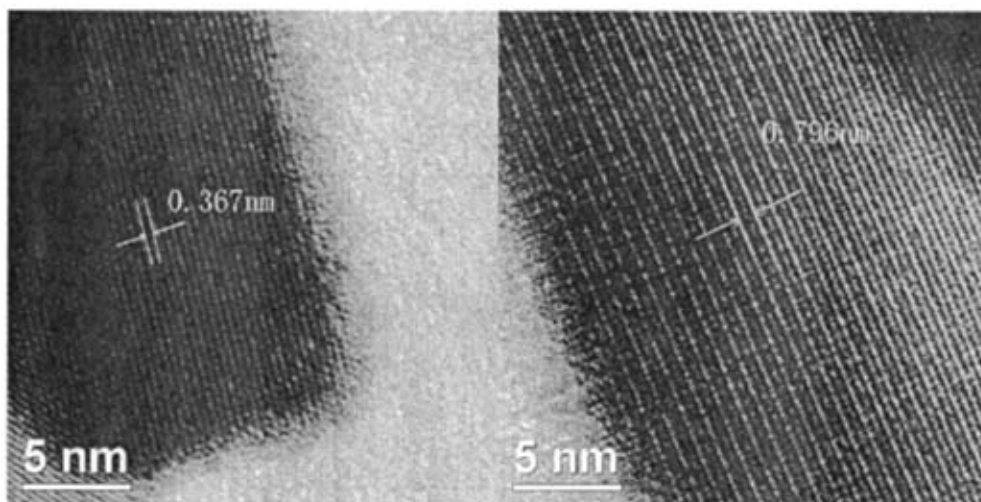


图 2.3 180°C 、20h 条件下 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶 TEM 图

Figure 2.3 TEM images of Bi_2S_3 obtained by hydrothermal decomposition of $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ in distilled water at 180°C for 20h



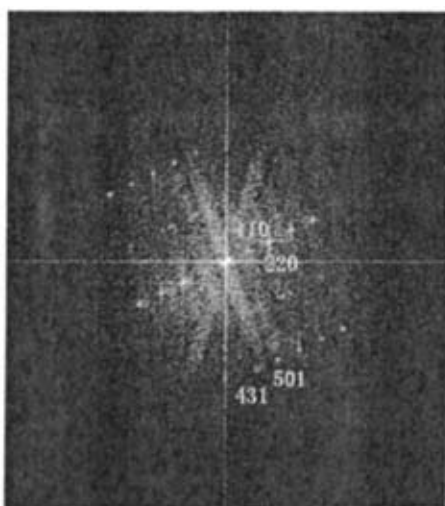
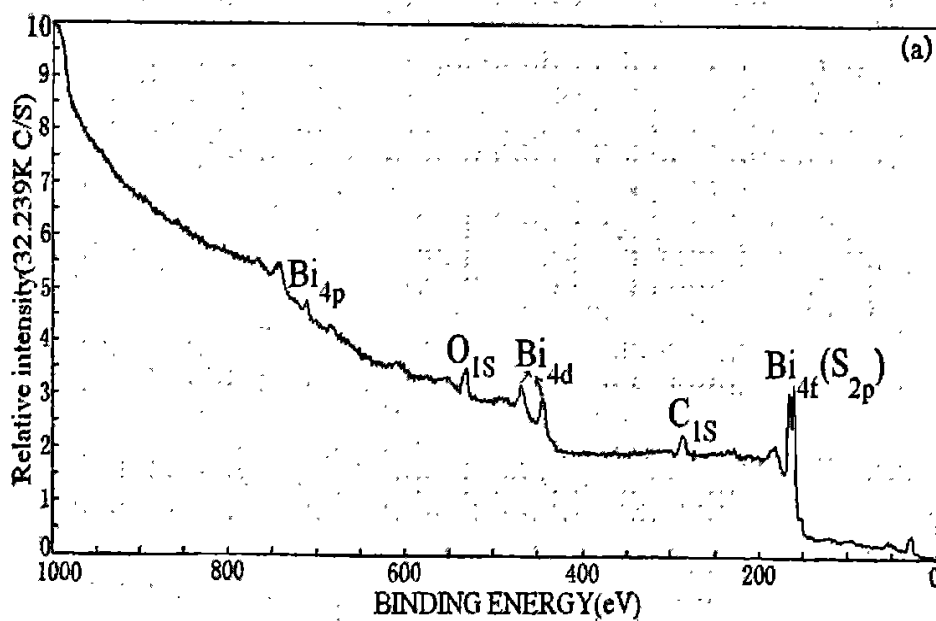


图 2.4 180℃、20h 条件下 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶 HRTEM 图

Figure 2.4 HRTEM images of Bi_2S_3 obtained by hydrothermal decomposition of $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ in distilled water at 180℃ for 20h

2.2.4 XPS 分析



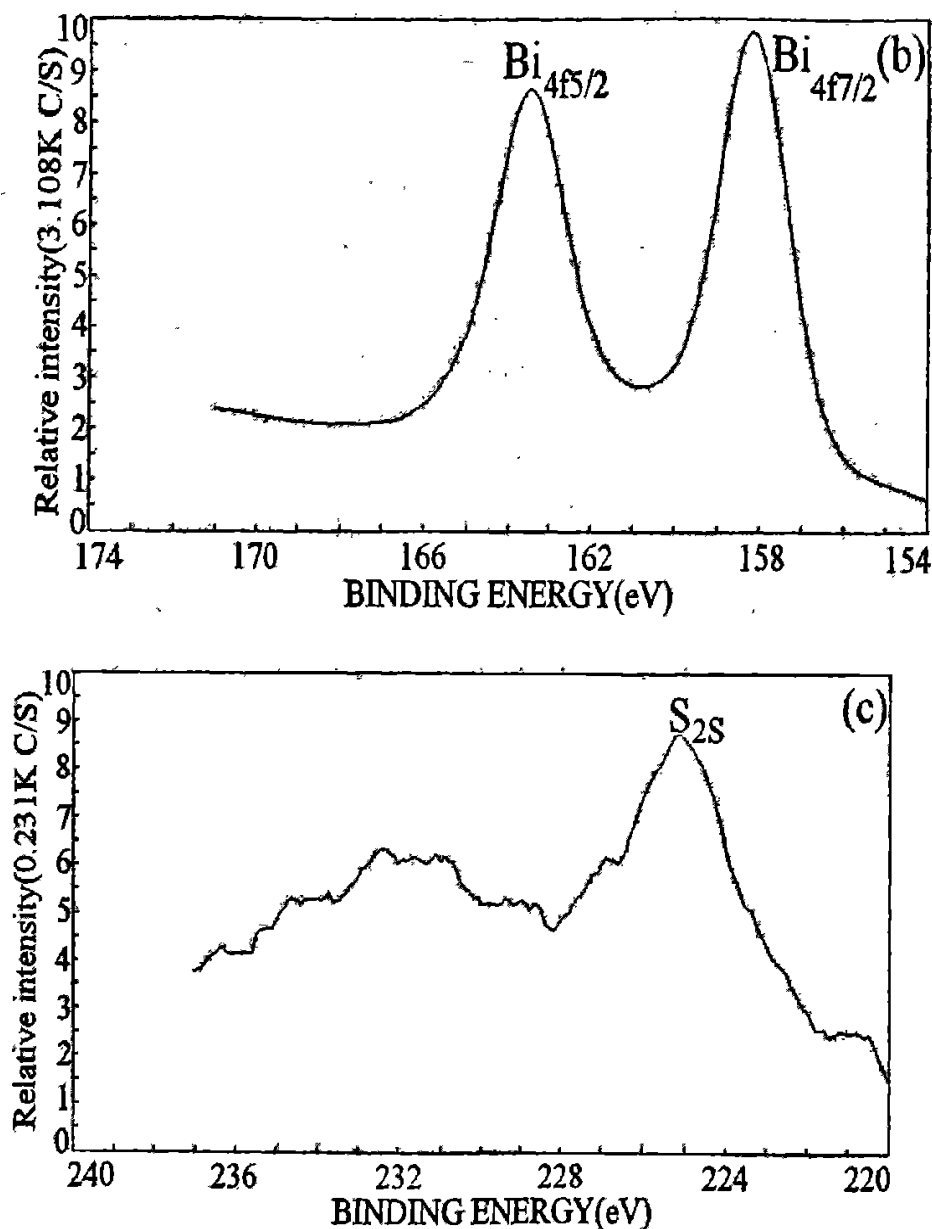


图 2.5 180℃、20h 条件下 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶 XPS 谱图

Figure 2.5 XPS spectra of Bi_2S_3 obtained by hydrothermal decomposition of $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ in distilled water at 180℃ for 20h

反应温度为 180℃和反应时间为 20h 得实验条件下, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶的 XPS 图如图 2.5 所示。由图 2.5 (a) 可以看出, 基本没有杂质元素出现, 说明所得的 Bi_2S_3 纳米晶较纯, 少量杂质峰, 是由于样品表面吸附 CO_2 和 O_2 所致。图 2.5 (b) 中在 158.5 eV 和 163.7 eV 处出现两个强峰, 为 Bi (4f)

跃迁。而 225.5 eV 处的峰为 S (2s) 的结合能。并且从中可以得出, Bi 和 S 的原子比例为 1.9: 3。

2.2.5 紫外-可见分析

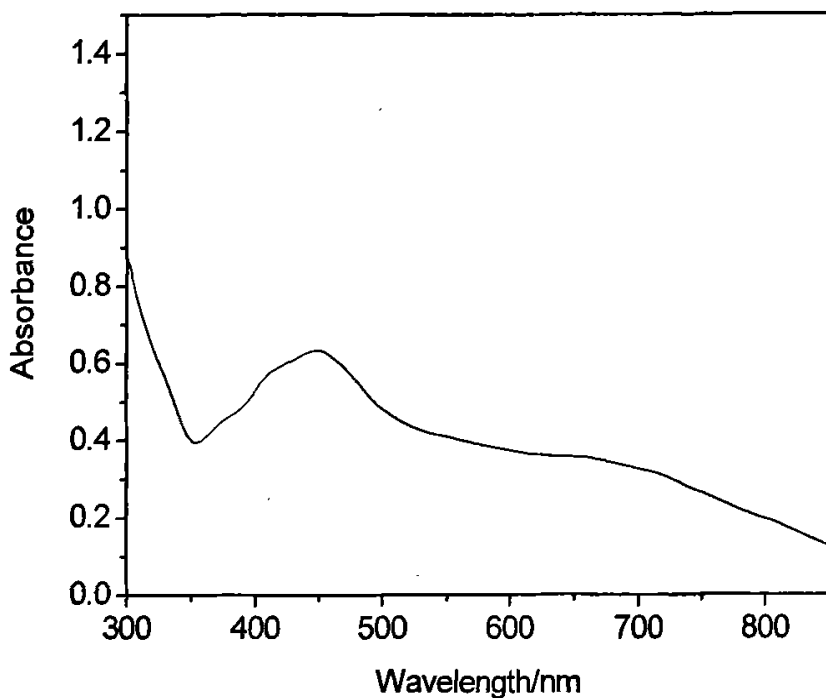


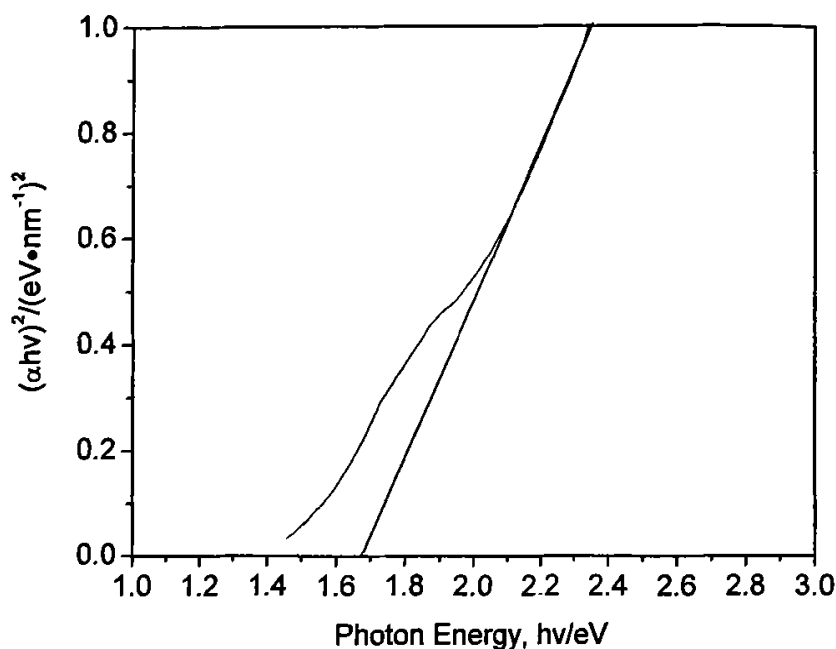
图 2.6 Bi_2S_3 纳米晶的紫外-可见吸收光谱图

Figure 2.6 UV-Vis absorption spectrum of Bi_2S_3 nanocrystals

UV-Vis 光谱吸收峰位置的变化可以反映纳米材料的能级结构变化。根据文献^[60], 直接跃迁的半导体的吸收带隙与吸收系数满足关系:

$$\alpha h\nu = K (h\nu - E_g)^{1/2}$$

式中 $h\nu$ 为光子能量, α 为吸收系数, K 为与材料有关的常数, E_g 为带隙。图 2.6 为 Bi_2S_3 纳米晶的紫外-可见吸收光谱图, 图 2.7 为 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 的关系曲线, 外推至 $(\alpha h\nu)^2 \rightarrow 0$ 即可得到 Bi_2S_3 纳米晶的 E_g 为 1.67 eV (大颗粒 Bi_2S_3 的 E_g 值为 1.3 eV)。可见, 由于量子尺寸效应导致带隙明显增大。

图 2.7 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系Figure 2.7 Relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ -

2.2.6 反应温度和时间对形成 Bi_2S_3 纳米晶的影响

在反应时间为 20h, 不同温度下 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱如图 2.8 所示。由图 2.8 可见, 当温度为 150°C 时, 所得的 Bi_2S_3 的结晶度较差, 且反应不完全, 图谱中出现一些杂质峰。而温度为 180°C 时, Bi_2S_3 的结晶度较好, 图谱中也未出现杂质的特征峰, 且最高特征峰的半高宽也较大, 说明所得晶粒的尺寸可能比较细。

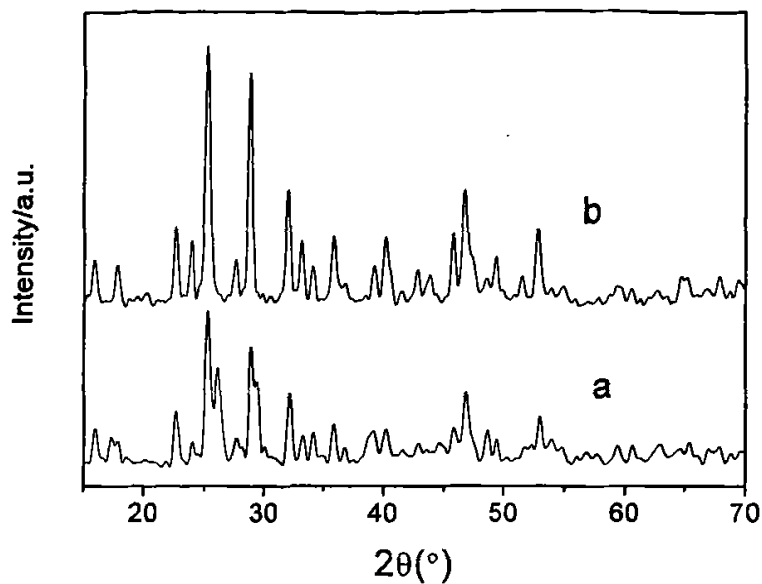


图 2.8 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 在不同温度下分解所得 Bi_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图

Figure 2.8 XRD patterns of Bi_2S_3 prepared by the decomposition of $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ at different temperature

a: 150°C; b: 180°C

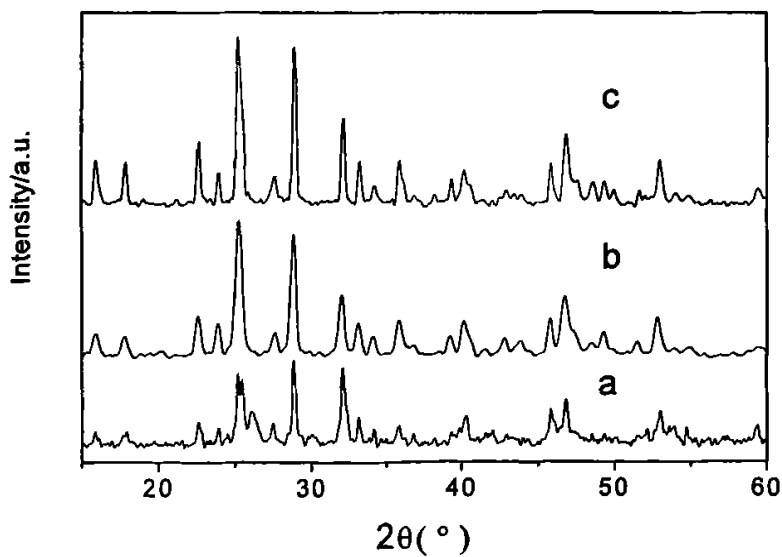


图 2.9 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解不同时间后所得 Bi_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图

Figure 2.9 XRD patterns of Bi_2S_3 prepared by the decomposition of $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ at different time

a: 10h; b: 20h; c: 40h

图 2.8 为 180°C , $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解不同时间所得的 Bi_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图。从图 2.9 可以看出, 当反应时间少于 10h 时, 产物结晶度较差。比较图 2.9(c) 和 (b) 可见, 反应 40h 时所得的产物结晶度比 20h 时的好, 利用 Scherer 公式估算出纳米 Bi_2S_3 的晶粒尺寸分别为 34.8nm 和 24.4nm, 说明反应时间延长有利于 Bi_2S_3 纳米晶的晶粒的长大。

通过前面的分析可知, 随着反应温度的提高结晶度变好, 但温度过高会导致氧化物的生成; 反应时间延长, 产物将逐渐向晶体结构转化, 而且时间越长结晶度越好, 但是反应时间过长会导致晶粒过大。因此, 综合考虑认为两种前驱体在 180°C 条件下反应 20h 所得的 Bi_2S_3 结晶度较好, 也基本不存在氧化物等杂质。

2.2.7 反应原料对 Bi_2S_3 纳米晶结构的影响

2.2.7.1 XRD 分析

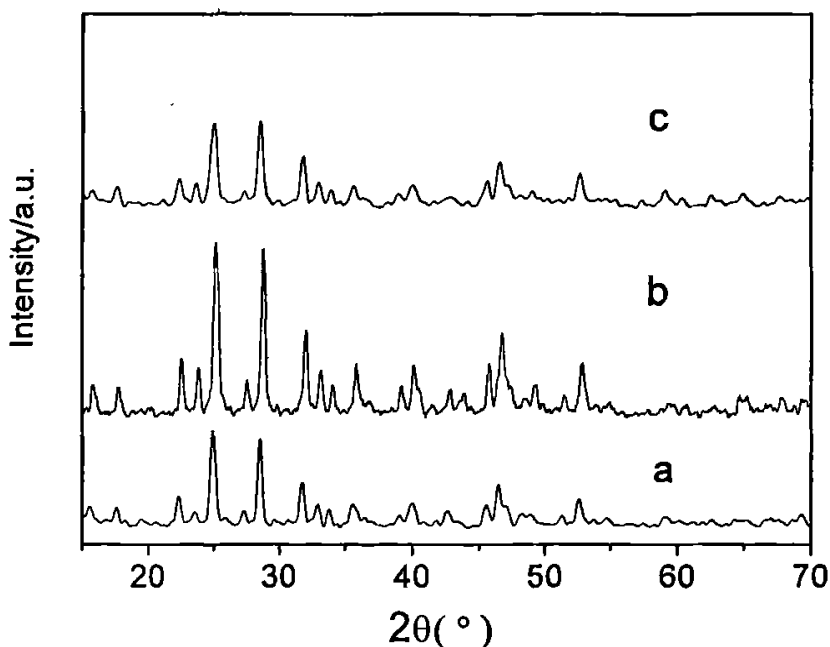


图 2.10 不同前驱体分解制得的 Bi_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱

Figure 2.10 XRD patterns of Bi_2S_3 prepared by the decomposition of different precursors

a: $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$;

b: $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$;

c: $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$

图 2.10 为 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 以及 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 三种前驱体在 180°C 、20h 下分解所得的 Bi_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图。比较图 2.10 (a)、(b) 和(c)可知, 以 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ 为前驱体热解所得的 Bi_2S_3 结晶度最好。根据图 2.10 (a)、(b) 和(c)最高峰的数据, 利用 Scherer 公式估算出三种纳米 Bi_2S_3 的晶粒尺寸分别为 44.8nm、24.4nm 和 35.6nm, 说明 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 为前驱体热解所得的 Bi_2S_3 晶粒尺寸最小。

2.2.7.2 TEM 分析

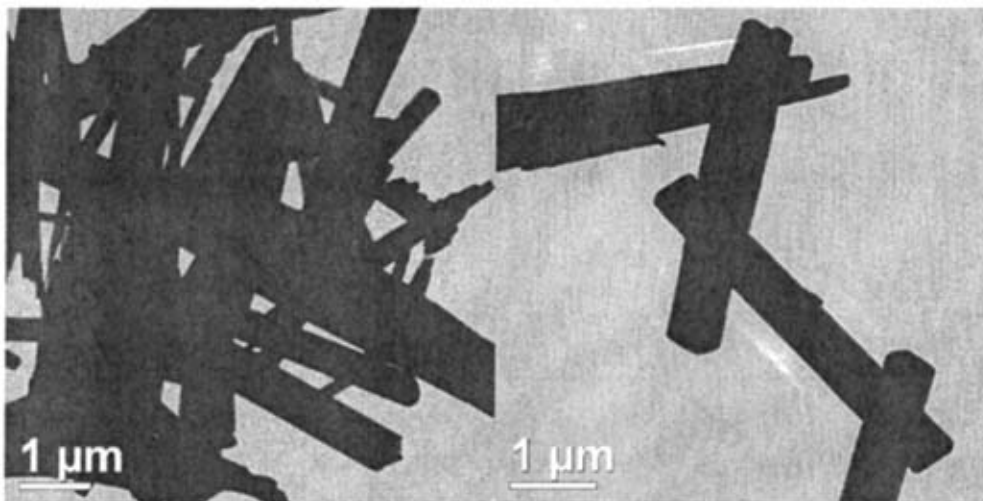


图 2.11 180°C 、20h 的条件下 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶 TEM 图

Figure 2.11 TEM images of Bi_2S_3 obtained by the decomposition of $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ in distilled water at 180°C for 20h

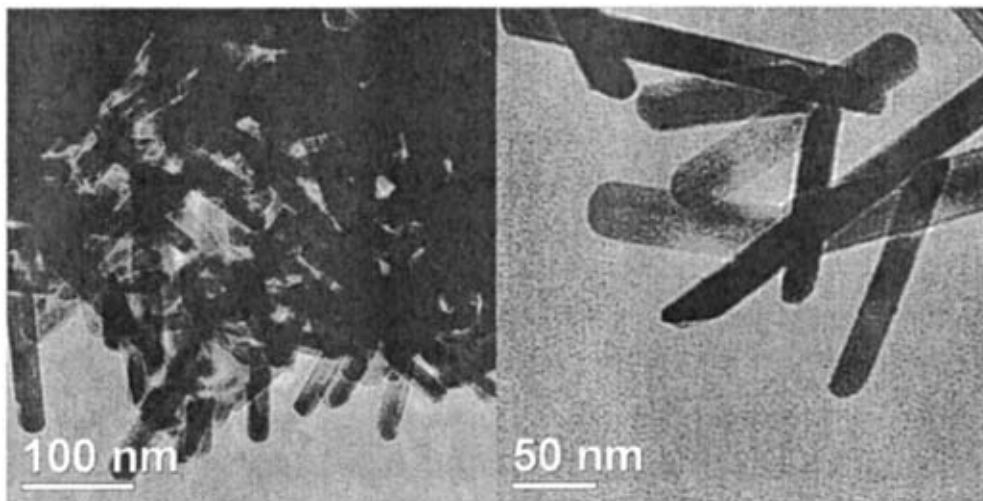


图 2.12 180°C 、20h 的条件下 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 所得的 Bi_2S_3 纳米晶 TEM 图

Figure 2.12 TEM images of Bi_2S_3 obtained by the decomposition of $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ in distilled water at 180°C for 20h

在反应温度为 180°C 、反应时间为 20h, 三种前驱体 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 和 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 在水中热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶 TEM 图如图 2.11、2.12 和 2.3 所示。由图 2.11 可见, $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 热解所得的 Bi_2S_3 为棒状, 直径为 $1\text{-}2\mu\text{m}$ 左右, 棒粗细不均匀, 长短也相差很大。由图 2.12 和图 2.3 可见, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 和 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的纳米 Bi_2S_3 为棒状, 其直径为 $30\text{-}50\text{nm}$ 左右, 纳米棒粗细比较均匀, 长短也相差很小, 但通过 TEM 图可以明显看出, $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得 Bi_2S_3 纳米晶的分散性比 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 得到的产物好, 而且 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解得到的 Bi_2S_3 纳米晶的长度也要比 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 所得的产物长。

结果表明, 中性配体能通过与 Bi_2S_3 不同晶面的配位作用而控制其晶粒定向生长。

2.2.8 PVP 对产物结构的影响

2.2.8.1 XRD 分析

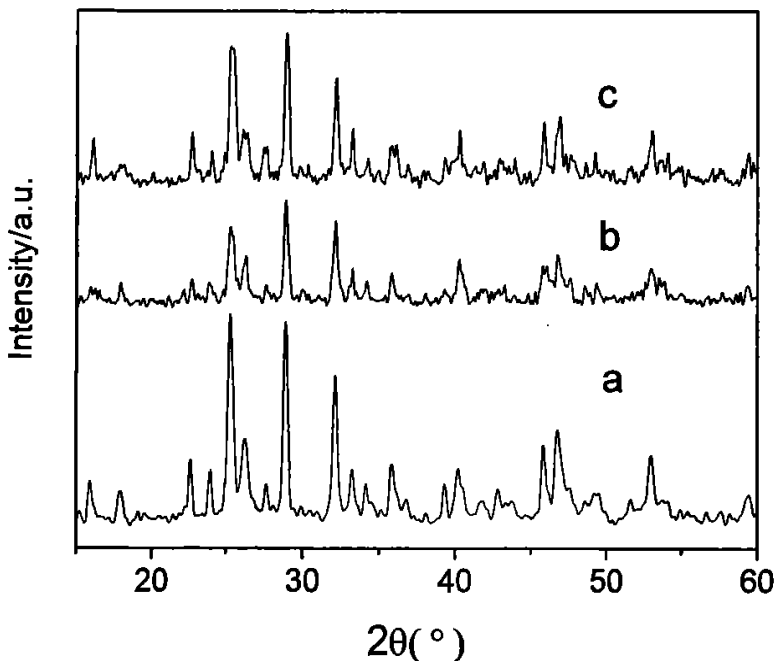


图 2.13 PVP 存在下所得 Bi_2S_3 纳米晶的 X-射线衍射图谱

Figure 2.13 XRD patterns of the Bi_2S_3 nanocrystals prepared with PVP

a: $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$;

b: $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$;

c: $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$

在表面活性剂 PVP 存在下, 三种前驱体热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶的 X-射线衍射图谱如图 2.13 所示。比较图 2.13 (a)、(b) 和 (c) 可以看出, $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 热解所得的 Bi_2S_3 强度最大, 结晶度最好。利用 Scherer 公式估算出三种纳米 Bi_2S_3 的晶粒尺寸分别为 30.4nm、33.0nm 和 31.7nm。由此可以看出, 三种前驱体所制得的晶粒尺寸相差不大。

2.2.8.2 TEM 分析

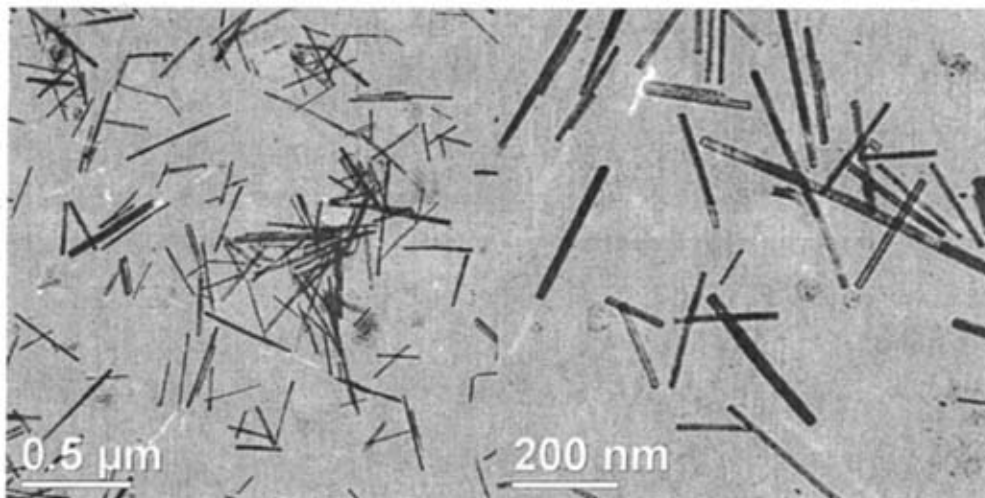


图 2.14 PVP 存在下 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 热解所得 Bi_2S_3 纳米晶的 TEM 图

Figure 2.14 TEM images of Bi_2S_3 obtained by the decomposition of $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ in 9.1% (wt%) PVP

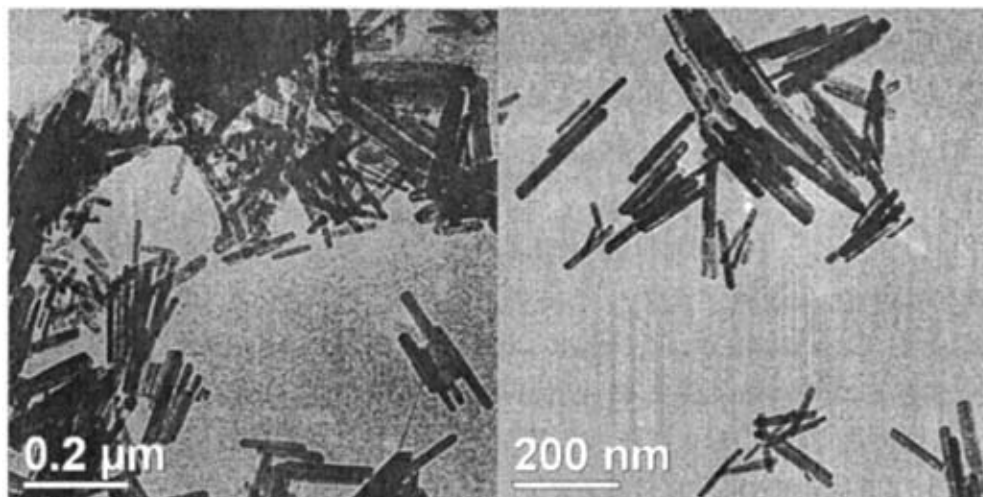


图 2.15 PVP 存在下 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶的 TEM 图

Figure 2.15 TEM images of Bi_2S_3 obtained by the decomposition of $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ in 9.1% (wt%) PVP

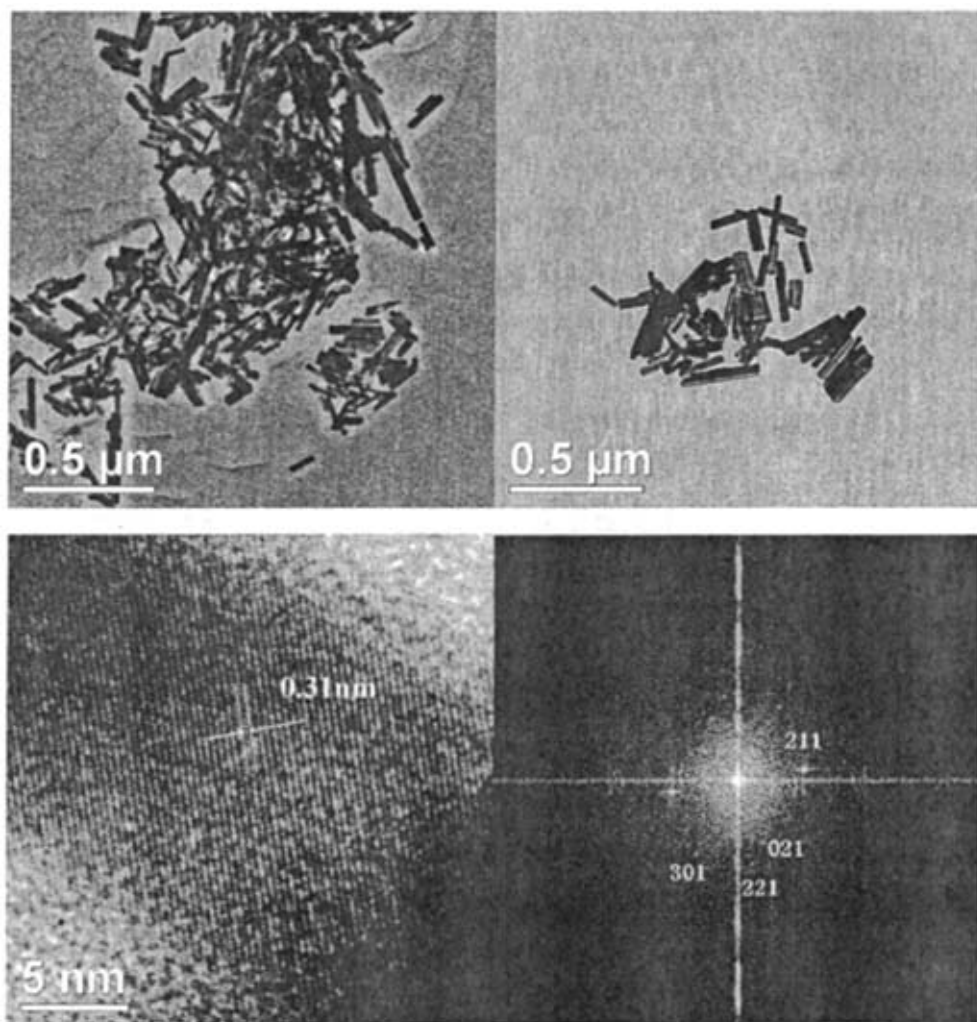


图 2.16 PVP 存在下 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得 Bi_2S_3 纳米晶的 TEM 图和 HRTEM 图
Figure 2.16 TEM and HRTEM images of Bi_2S_3 obtained by hydrothermal decomposition of $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ in 9.1% (wt%) PVP

在添加表面活性剂 PVP 后, 三种前驱体 $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 和 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得 Bi_2S_3 纳米晶的 TEM 图和 HRTEM 图如图 2.14、2.15 和 2.16 所示。由图可见, 添加 PVP 后, $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 和 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米晶为棒状, 其直径为 30nm 左右, 纳米棒粗细均匀, 长度也较均匀, 其长径比约为 8:1。添加 PVP 的 $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Bi_2S_3 纳米棒, 直径为 50nm 左右, 与前两种纳米棒相比, 长径比明显减小 (约为 3~4:1)。HRTEM 结果表明, 所制得的 Bi_2S_3 为单晶, 晶面间距为 0.31 nm, 对应于晶面为 [001]。表明纳米棒沿最短轴 c 轴生长^[61]。

比较上述 TEM 图可以看出, PVP 的加入对不含有中性配体的前驱体影响比较大,

它的加入可使产物的直径有效降低并且得到的纳米棒粗细均匀,同时提高了分散性;但是 PVP 的加入对含有中性配体的前驱体影响并不明显,其产物的形貌基本没有太大的变化,只是它的加入增强了产物的分散性。因此可以认为,中性配体与表面活性剂一样,都能起到控制纳米晶定向生长的作用。由于中性配体在反应条件下完全分解,而 PVP 会残留在产物中,给产物分离带来困难,因此,选择用中性配体控制纳米晶的结构比用表面活性剂时产物容易分离。

2.3 小结

本章详细研究了反应温度、反应时间、中性配体和表面活性剂对产物晶粒尺寸和形貌的影响,可以得出以下结论:

(1) 随着反应温度的提高 Bi_2S_3 纳米晶的结晶度变好,但温度过高会导致氧化物的生成;反应时间延长,产物由无定形结构向晶体结构转化,而且时间越长结晶度越好,但是反应时间过长会导致晶粒变大。两种前驱体在 180°C 条件下反应20h所得的 Bi_2S_3 结晶度较好,也基本不存在氧化物。

(2) 中性配体的存在对 Bi_2S_3 纳米晶的形貌影响较大,它可使产物的直径明显减小并且纳米棒粗细均匀。

(3) PVP 的加入均能提高产物的分散性,但是对形貌的影响因原料不同而不同。PVP 的加入对不含有中性配体的前驱体分解影响比较大,它的加入可使产物的直径降低并且得到粗细均匀的纳米棒;但是 PVP 的加入对含有中性配体的前驱体影响并不明显,产物的形貌基本没有太大的变化。

第三章 Sb_2S_3 纳米晶的合成

3.1 实验部分

3.1.1 试剂与仪器

三氯化锑 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 二硫化碳 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 仲丁醇 (C.P, 国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠 (A.R, 中国医药集团上海化学试剂有限公司), N, N-二甲基甲酰胺 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 乙醇 (A.R, 南京化学试剂有限公司), 1, 10-菲啰啉 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 吡啶 (A.R, 上海凌峰化学试剂有限公司)。

KDM 型控温加热套;

JJ-1 精密增力电动搅拌器;

容积为 50mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜;

DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱;

Bruker D8ADVANCE型X射线衍射仪 (Cu靶, $\lambda=0.154\text{nm}$);

JEM-100S透射电子显微镜 (JEOL);

3.1.2 实验方法

3.1.2.1 前驱体的制备

向装有搅拌器、回流冷凝器的 250mL 三口烧瓶中, 加入 0.2 mol 仲丁醇和 0.24 mol 的二硫化碳, 搅拌并缓慢滴加 0.2 mol 的氢氧化钠配制成的 40% 水溶液, 室温条件下反应 3-5h 后得到淡黄色固体, 过滤。将所得固体用 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶解, 缓慢滴加到三氯化锑的 DMF 溶液中, 生成橘黄色的仲丁基黄原酸锑 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 沉淀, 抽滤, 用去离子水 and 无水乙醇洗涤至滤液无色, 自然干燥。

称取 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 和吡啶 (摩尔量比为 1: 2) 到 250 ml 三口烧瓶中, 再加入 50 ml 乙醇作为溶剂, 30-60℃ 条件下搅拌反应 2h。抽滤, 用去离子水 and 无水乙醇洗涤至滤液无色, 自然干燥。

3.1.2.2 热解反应

将 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 和吡啶配合物 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 加到容积为 50mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 并加入 40 ml 蒸馏水 (或 9.1% PVP 溶液) 作为溶剂进行热解反应。热解反应温度为 120-200℃, 热解反应时间为 10-22h。热解反应结束后, 自然冷却至室温, 水热反应产物分别用蒸馏水和乙醇离心洗涤数次, 在 60℃ 条件下鼓风干燥 5h。

3.2 结果与讨论

3.2.1 XRD 分析

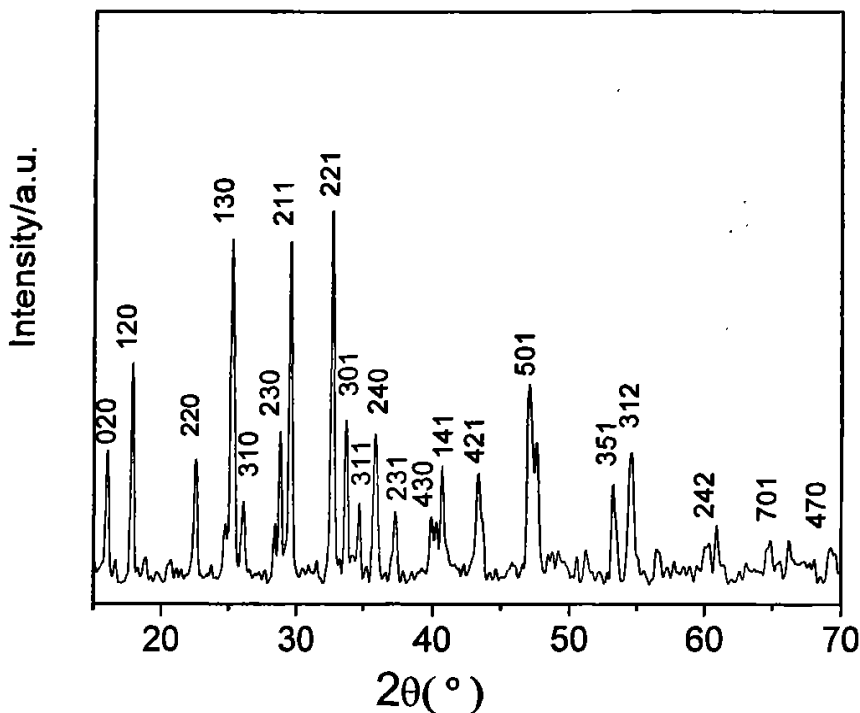


图 3.1 200℃、20h 的条件下所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图

Figure 3.1 XRD patterns of Sb_2S_3 at 200℃ for 20h

图 3.1 为加有 PVP 的条件下，反应温度 200℃和反应时间 20h 时所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图。图中的衍射峰分别对应于正交形 Sb_2S_3 纳米晶（图中已标出对应的晶面）与 JCPDS 卡片数据一致（JCPDS No. 74-1046）。根据图 3.1 中 Sb_2S_3 最强衍射峰的半峰宽（扣除仪器宽度），由 Scherrer 公式计算 Sb_2S_3 纳米晶平均粒径为 61.3nm。

3.2.2 TEM 分析

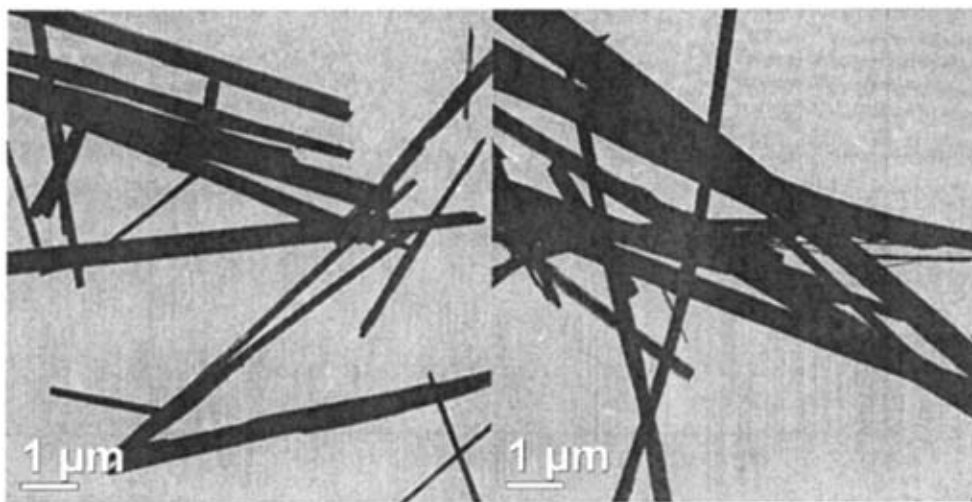


图 3.2 200℃、20h 加 PVP 的条件下 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 TEM 图

Figure 3.2 TEM images of was Sb_2S_3 obtained by hydrothermal decomposition of $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ in 9.1% PVP at 180℃ for 20h

反应时间为 20h、反应温度为反应时间为 20h 实验条件下，前驱体 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 在 9.1% (wt%) PVP 溶液中热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 TEM 图如图 3.2 所示。由图 3.2 可见，产物为均匀的棒状，直径在 300—500nm 左右，但除个别棒外其它棒长径比很大，大约在 30: 1 以上。

3.2.3 应温度和反应时间的影响

3.2.3.1 不同反应温度下产物的 XRD 分析

图 3.3 是在反应时间为 20h 有 PVP 的实验条件下，不同温度下 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图。从图 3.3 可见，温度过低时，产物结晶度极差，说明前驱体没有完全分解，产物中仍有前驱体存在。当温度升至 200℃时，产物结晶度较好， Sb_2S_3 纳米晶的特征峰明显，表明前驱体已分解完全。

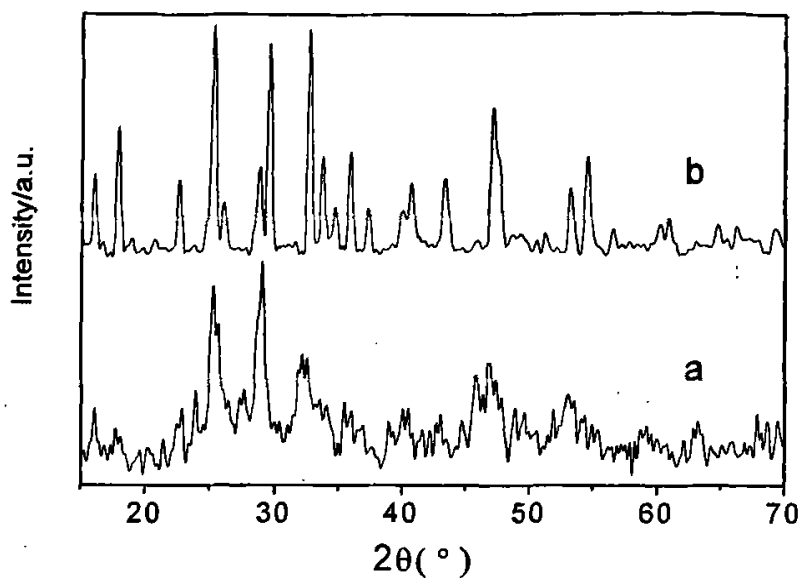


图 3.3 不同温度 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 所得的 Sb_2S_3 纳米晶的X射线衍射图

Figure 3.3 XRD patterns of Sb_2S_3 at different hydrothermal temperature

a: 150°C; b: 200°C

3.2.3.2 不同反应温度下产物的TEM分析

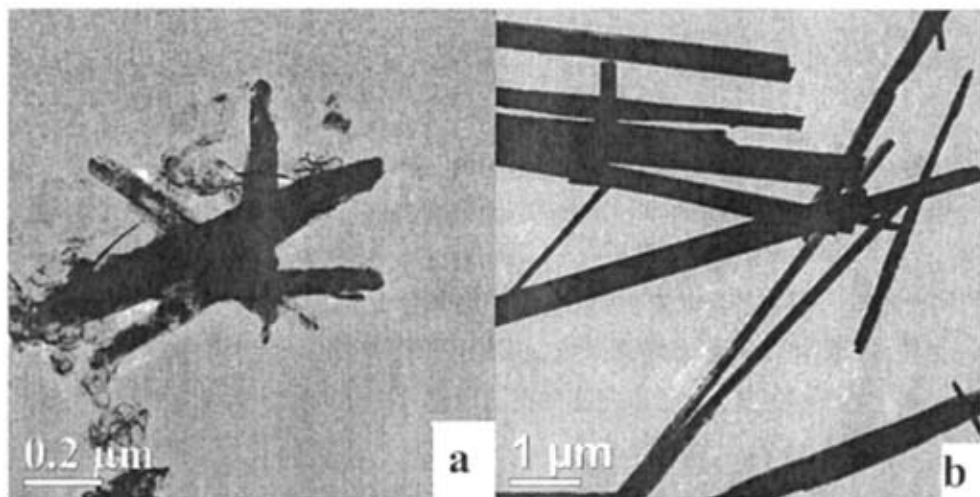


图 3.4 20h、不同温度 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 所得的 Sb_2S_3 纳米晶的TEM图

Figure 3.4 TEM images of Sb_2S_3 at different hydrothermal temperature

a: 150°C; b: 200°C

图 3.4 是在反应时间为 20h 有 PVP 的实验条件下, 不同温度 $[Sb(S_2COC_4H_9)_3(C_5H_5N)_2]$ 热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 TEM 图。由图可见, 反应温度过低时, 可以明显的看出未分解的前驱体, 同时已有棒状结构出现, 但可以看出棒长度较短且粗细不均匀; 当温度升至 $200^{\circ}C$ 时已有均匀的长棒生成, 因此 $200^{\circ}C$ 下所得 Sb_2S_3 纳米晶的晶形明显优于 $150^{\circ}C$ 。

3.2.3.3 不同反应时间产物的 XRD 分析

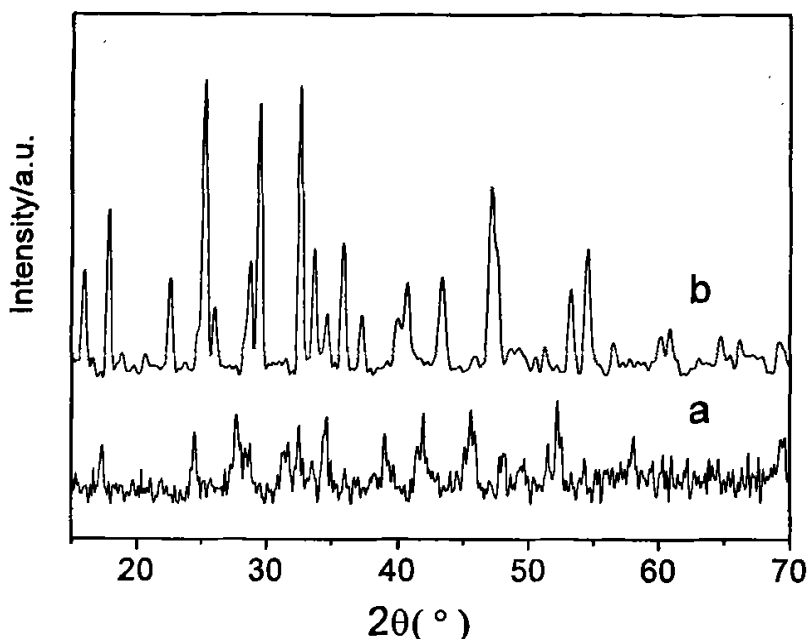


图 3.5 不同时间 $[Sb(S_2COC_4H_9)_3(C_5H_5N)_2]$ 所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图

Figure 3.5 XRD patterns of Sb_2S_3 at different hydrothermal time

a: 10h; b: 20h

图 3.5 则是在反应温度为 $200^{\circ}C$ 且加有 PVP 的实验条件下, 不同时间 $[Sb(S_2COC_4H_9)_3(C_5H_5N)_2]$ 热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图。从图 3.5 可见, 反应时间过短, 产物结晶度较差, 随着反应时间的延长, 产物的结晶度变好, 逐渐向晶体结构转变。

综上所述, 反应温度过低或反应时间过长都不能得到结晶度好的 Sb_2S_3 纳米晶。温度和时间过高或过长, 会使产物晶粒变大。因此, 反应温度为 $200^{\circ}C$ 和反应时间 20h 是较佳反应条件。

3.2.4 中性配体的影响

反应时间为 20h、反应温度为反应时间为 20h 且不加 PVP 的实验条件下, 两种不同前驱体 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 和 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图和 TEM 图如图 3.6 和 3.7 所示。从图 3.6 可知, 前驱体 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$ 热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 XRD 图与 Sb_2S_3 的标准特征峰相吻合且没有其它杂峰, 说明产物单一没有杂质。从 TEM 图可见, 产物为短棒, 其直径为 300—500nm, 而且长径比较小 (只有 5: 1 左右)。而以 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 为前驱体所得产物的 XRD 图中出现了氧化物的特征峰, 表明产物可能由于温度过高的原因已部分氧化。TEM 图中, 除有片状产物外, 还有纳米棒, 形貌不规则。可以认为, 在所研究的实验条件下, 中性配体的存在不能象制备 Bi_2S_3 那样明显影响 Sb_2S_3 晶粒的尺寸。

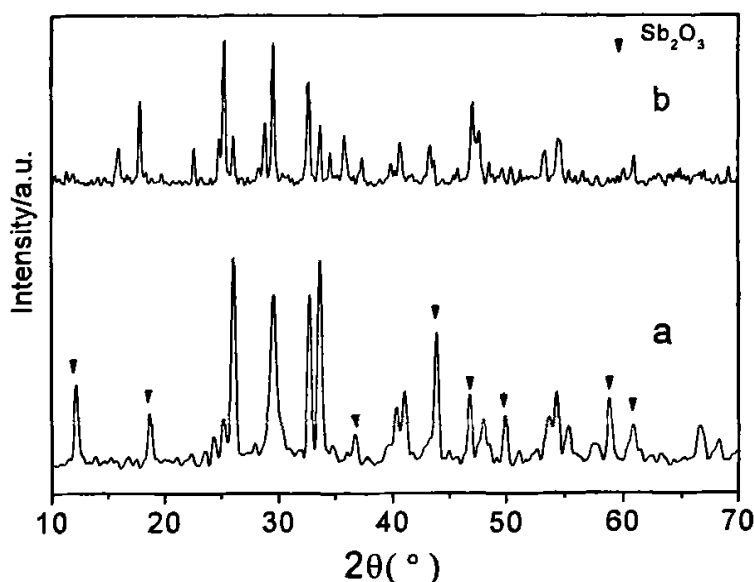


图 3.6 200℃、20h 的条件下所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图

Figure 3.6 XRD patterns of Sb_2S_3 at 200℃ for 20h

a: precursors is $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$

b: precursors is $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$

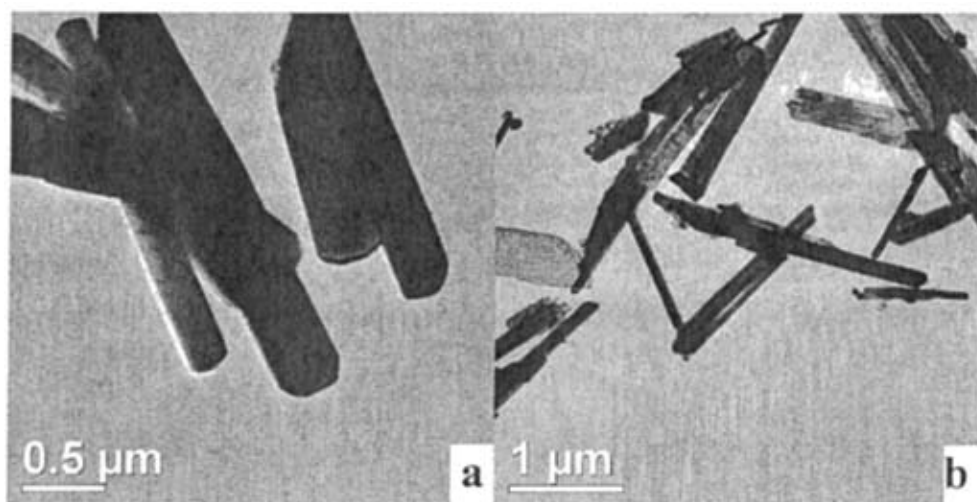


图 3.7 200℃、20h 的条件下热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 TEM 图

Figure 3.7 XRD patterns of Sb_2S_3 at 200℃ for 20h

a: precursors is $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3$;

b: precursors is $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$

3.3.5 表面活性剂的影响

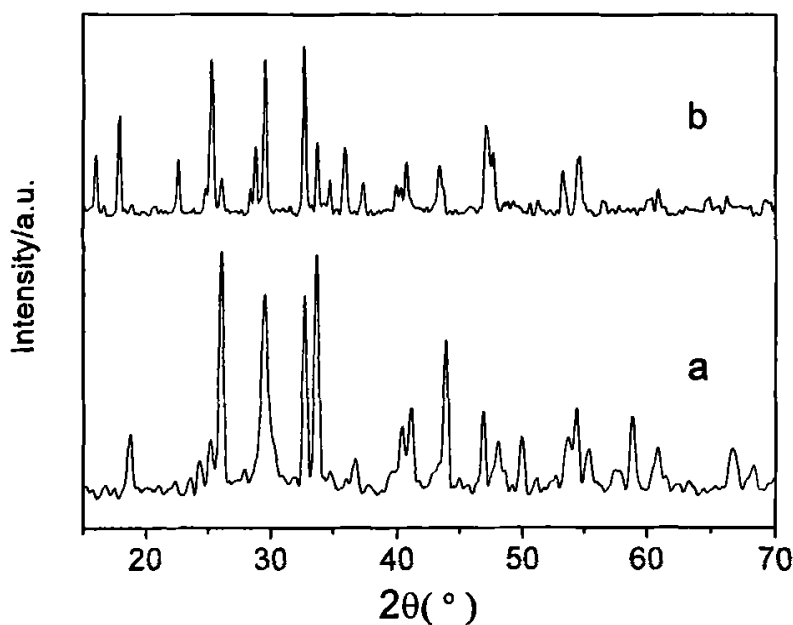


图 3.8 200℃、20h 条件下 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ 所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图

Figure 3.8 XRD patterns of Sb_2S_3 at 200℃ for 20h

a: in distilled water ; b: in 9.1% PVP

反应时间为 20h、反应温度为 200℃实验条件下, 前驱体 $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})_2]$ 在 9.1% PVP 溶液和水中热解所得的 Sb_2S_3 纳米晶的 X 射线衍射图如图 3.8 所示。从图 3.8 可以看出, 在 PVP 溶液中不容易生成氧化物。可能是 PVP 的存在, 隔绝了与氧气的接触。

比较 3.2 和 3.7 的 TEM 图后可知, PVP 的存在使棒的长度明显的增加, 但直径也有所变大。

由此可知, PVP 的加入有利于阻止产物的氧化, 而且也可促使产物沿着一个方向快速生长。

3.3 小结

本章采用热解法合成 Sb_2S_3 , 通过实验研究得到以下几点结论:

(1) 反应温度过低或反应时间过长都不能使前驱体完全分解。由于温度过高和时间过长, 不仅会使产物晶粒变大, 也会生成部分氧化物。因此认为在加有 PVP 的条件下, 反应温度 200℃和反应时间 20h 较有利于 Sb_2S_3 纳米棒的合成。

(2) PVP 的加入有利于阻止产物的氧化, 而且也可促使产物沿着一个方向快速生长。

第四章 纳米 Sb_2Se_3 的水热合成

4.1 实验部分

4.1.1 试剂与仪器

三氯化锑 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 酒石酸 (A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 聚乙烯醇 (国药集团化学试剂有限公司), 硒粉 (A.R, 上海美兴化工有限公司), 无水亚硫酸钠 (A.R, 南京化学试剂有限公司); 乙醇 (A.R, 南京化学试剂有限公司)。

HH-8 型数显恒温水浴锅;

JJ-1 精密增力电动搅拌器;

容积为 50mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜;

DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱;

RENISHAW 型激光拉曼光谱仪;

Bruker D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $\lambda=0.154\text{nm}$);

JEM-100S 透射电子显微镜 (JEOL);

LEO-1530 型扫描电镜;

4.1.2 实验方法

4.1.2.1 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ 溶液的制备

称取 12.6g Na_2SO_3 溶于 200ml 蒸馏水中, 加入 3.2g Se 粉, 在 70°C 条件下反应 24h。过滤得澄清滤液, 置于棕色试剂瓶中暗处保存。

4.1.2.2 4.8 wt% PVA 溶液的配制

4.8 wt% PVA: 称取 5g PVA 置于 250ml 三口烧瓶中, 加入 100ml 蒸馏水, 90°C 条件下搅拌 2h 至澄清。

4.1.2.3 水热反应

称取 $2\text{mmol}\text{SbCl}_3$ (0.456g) 加入到 10ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸溶液中搅拌至澄清, 再加入 20ml 4.8 wt% PVA 搅拌均匀, 用饱和 NaOH 溶液调节 pH 值, 然后在搅拌的情况下滴加 10ml $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ 。搅拌均匀后装入容积为 50mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内进行水热反应。水热反应温度为 $120\text{--}200^\circ\text{C}$, 水热反应时间为 10-22h。水热反应结束后, 自然冷却至室温, 水热反应产物分别用蒸馏水和乙醇离心洗涤数次, 在 60°C 条件下鼓风干燥 5h。

4.2 结果与讨论

4.2.1 XRD 分析

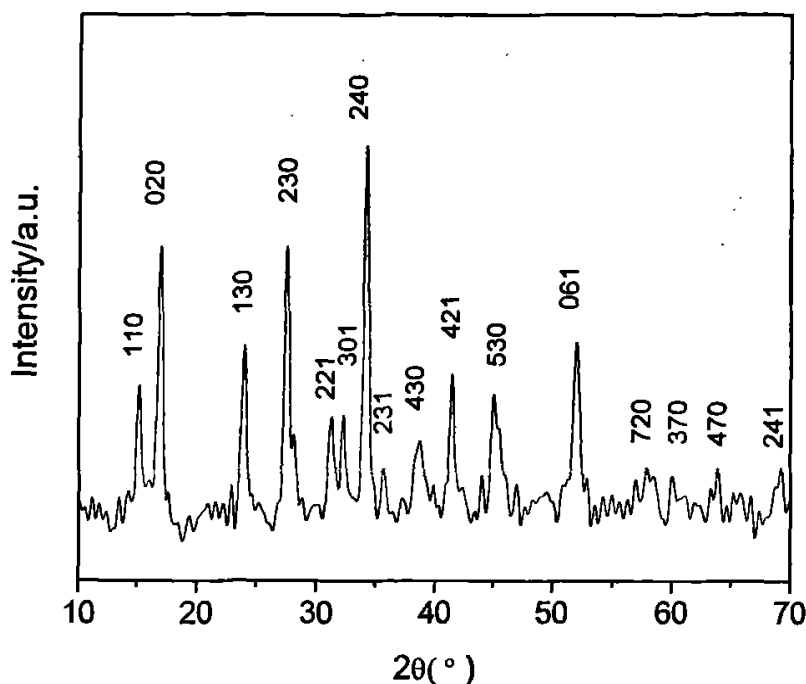


图 4.1 所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱

Figure 4.1 XRD patterns of Sb_2Se_3

图 4.1 为 pH 值=9-10, 反应温度 200°C 和反应时间 20h 所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 X 射线衍射图。图中的衍射峰分别对应正交 Sb_2Se_3 纳米晶（图中已标出对应的晶面）与 JCPDS 卡片数据一致（JCPDS No. 72-1184）。根据图 4.1 中 Sb_2Se_3 最强衍射峰的半峰宽（扣除仪器宽度），由 Scherrer 公式计算 Sb_2Se_3 纳米晶平均粒径为 23.5nm。

4.2.2 TEM 和 SEM 分析

在反应温度为 200°C 、反应时间为 20h 和 pH=9-10 的实验条件下，所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 TEM、SEM 的照片如图 4.2 和 4.3 所示。由图 4.2 可见形貌一部分为片状，宽度为 300nm 左右，其中还有一部分棒状 Sb_2Se_3 纳米晶，其直径为 60-80nm，长径比大于 10: 1。HRTEM 图中晶面间距为 0.33 nm，对应于 [001] 晶面。 Sb_2Se_3 纳米晶

的 SEM 图，结果与 TEM 一致。

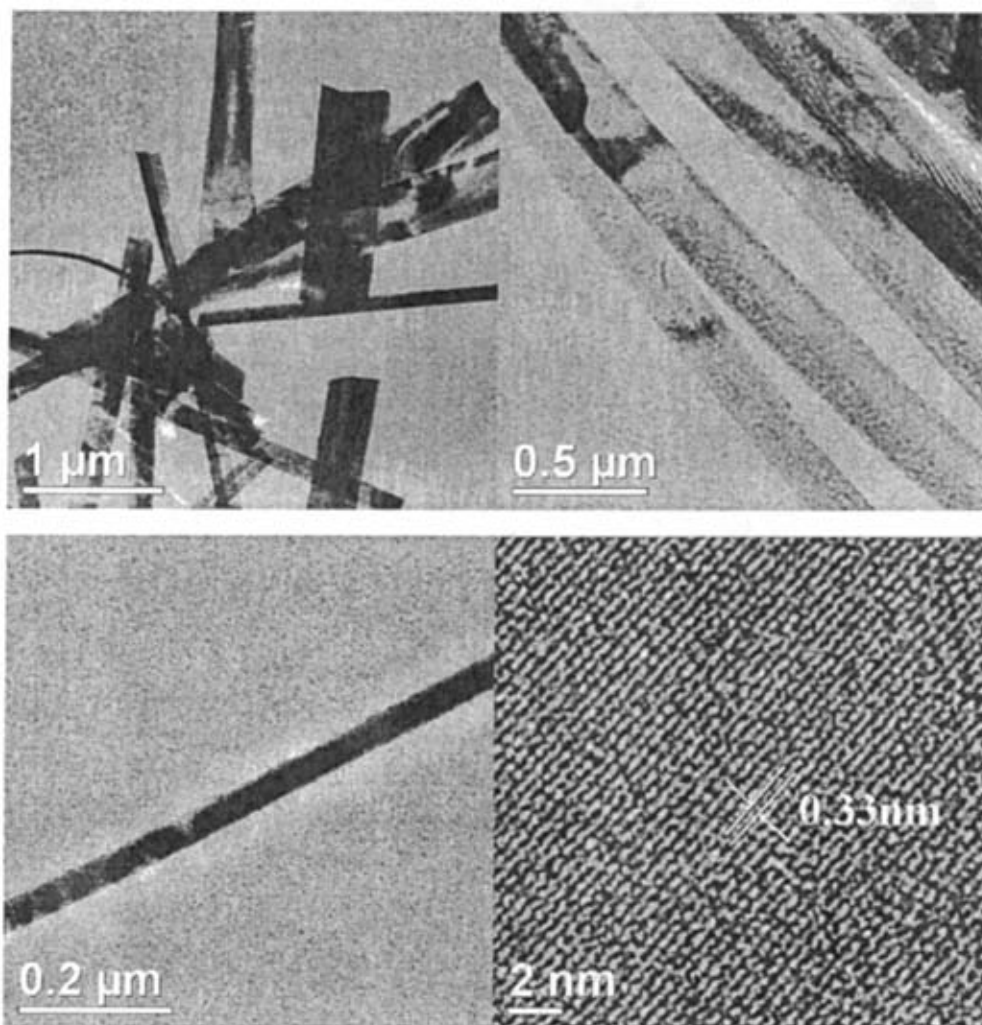


图 4.2 pH 值=9-10 时所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 TEM 与 HRTEM 照片

Figure 4.2 TEM and HRTEM images of Sb_2Se_3 at pH=9-10

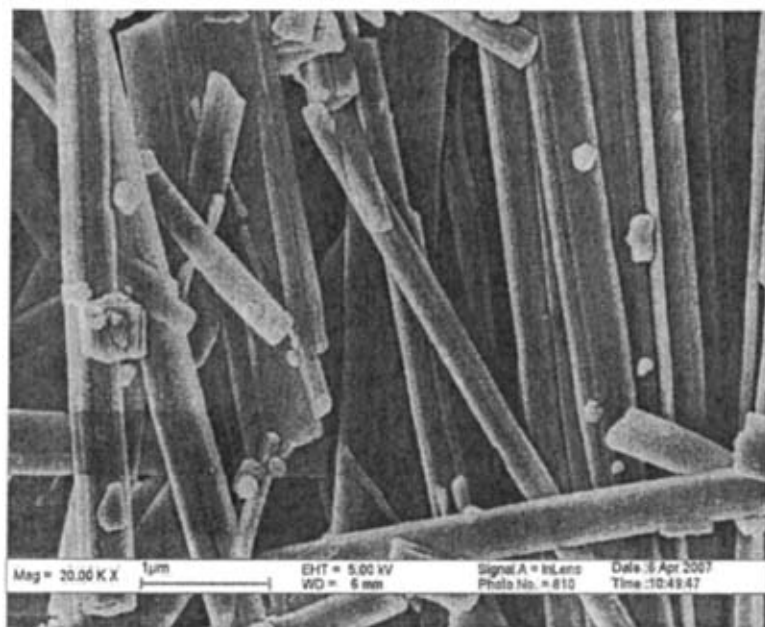


图 4.3 pH 值=9-10 时所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 SEM 图

Figure 4.3 SEM images of Sb_2Se_3 at pH=9-10

4.2.3 反应温度的影响

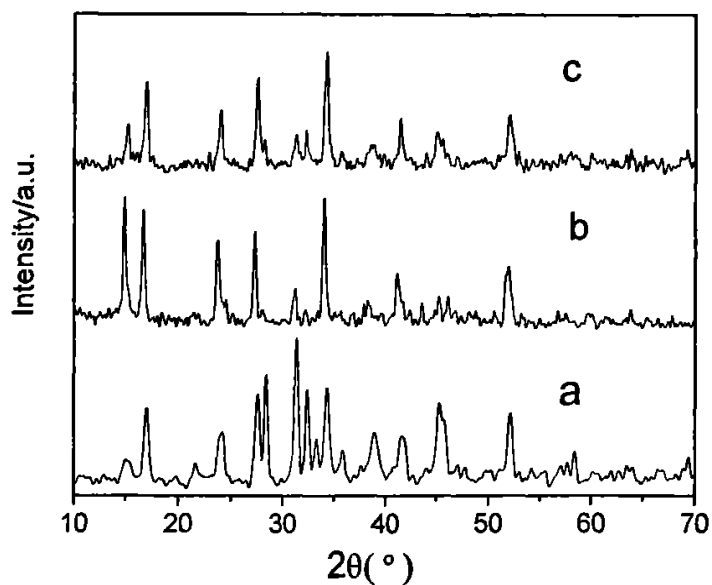


图 4.4 不同温度下所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱

Figure 4.4 RD patterns of Sb_2Se_3 at different hydrothermal temperature

a: 160°C; b: 180°C; c: 200°C

在反应时间为 20h, pH 值=9-10 的实验条件下, 不同温度下所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱如图 4.4 示。由图 4.4 知, 当反应温度为 160°C 时, 衍射峰较杂, 说明反应不完全, 含有其它杂质。当反应温度升至 180°C 以上时, 杂质峰消失, 已变为单一的 Sb_2Se_3 衍射峰, 而且随着反应温度提高结晶度也变好。当水热温度为 180°C 和 200°C 时, 利用 Scherer 公式估算出纳米 Sb_2Se_3 的晶粒尺寸分别为 22.4nm 和 23.5nm。

4.2.4 反应时间的影响

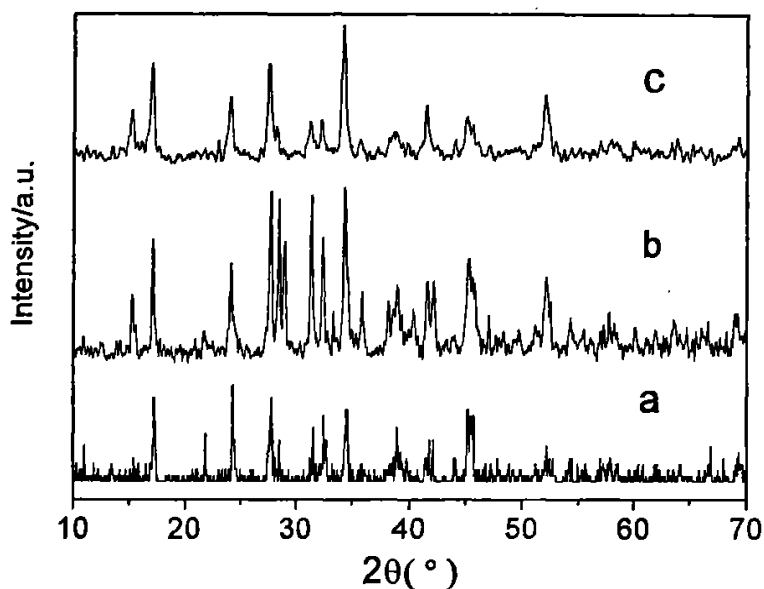


图 4.5 不同时间所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱

Figure 4.5 XRD patterns of Sb_2Se_3 at different hydrothermal time

a: 4h ; b: 12h; c: 20h

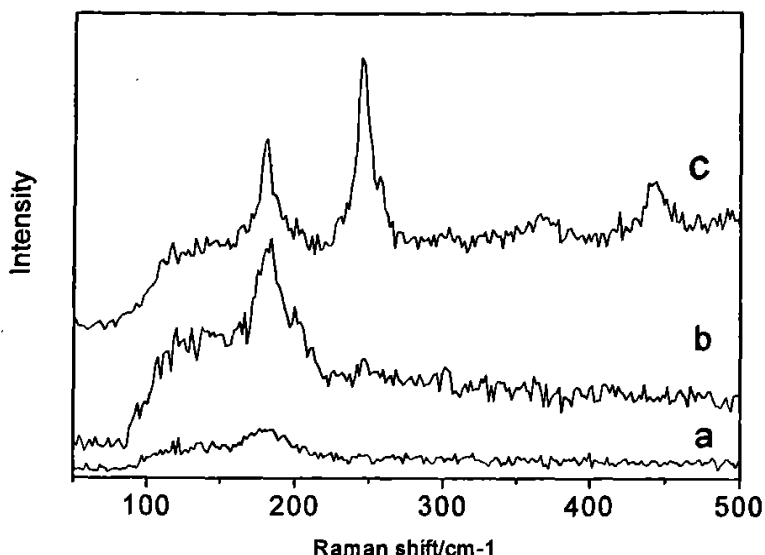


图 4.6 不同时间下所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的拉曼光谱

Figure 4.6 Raman spectra of Sb_2Se_3 at different time

a: 4h ; b: 12h; c: 20h

在反应温度为 200°C ，pH 值=8-9 的实验条件下，不同时间所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱如图 4.5 示。由图 4.5 可见，当反应时间少于 12h 时，衍射峰较杂乱，说明反应不完全，含有其它杂质；当反应时间达到 20h，已变为单一的 Sb_2Se_3 衍射峰，表明反应已进行完全。因此，反应时间的长短将影响反应进行的程度以及结晶度的好坏。反应时间越长，产物结晶度越好，但时间太长会使 Sb_2Se_3 晶粒长大。

不同时间下所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的拉曼光谱图（图 4.6）表明，反应时间为 20h 时，出现了 Sb_2Se_3 晶体的两个特征峰，与文献报道相一致^[62]。

4.2.5 pH 值的影响

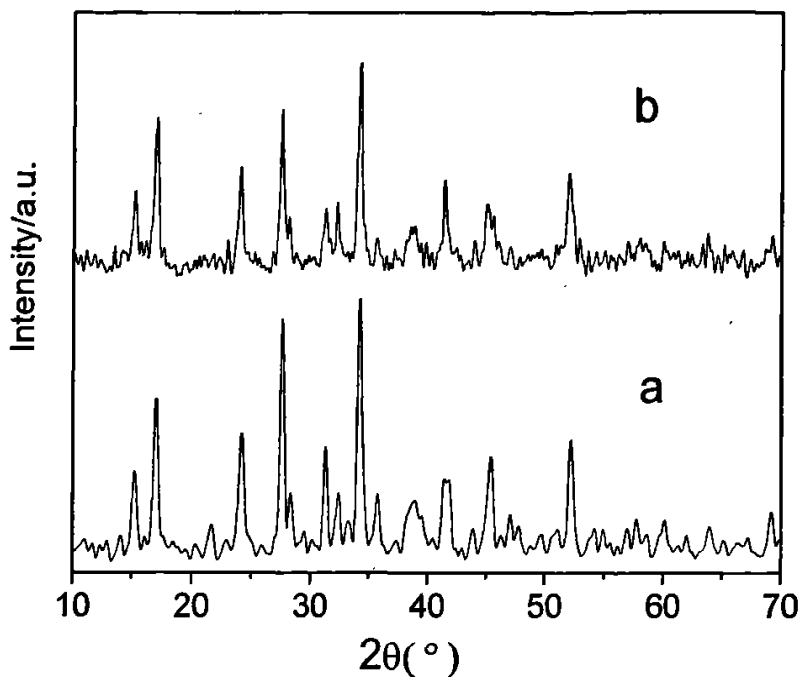


图 4.7 不同 pH 值所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 X 射线衍射图谱

Figure 4.7 XRD patterns of Sb_2Se_3 at different pH

a: pH=5-6 ; b: pH=9-10

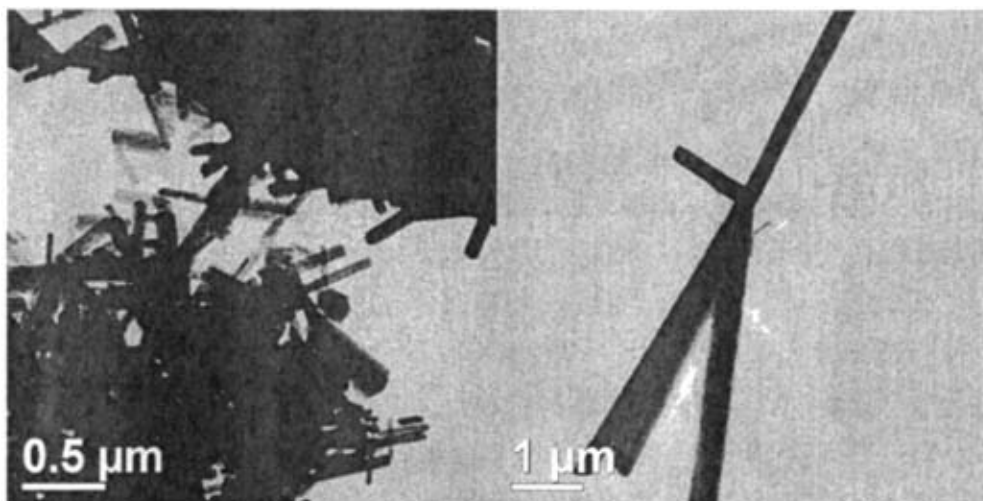


图 4.8 pH 值=5-6 时所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 TEM 照片

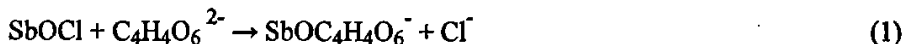
Figure 4.8 TEM images of Sb_2Se_3 at pH=5-6

在反应温度为 200℃、反应时间为 20h 和不同 pH 值的实验条件下, 所得的 Sb_2Se_3

纳米晶的 X 射线衍射图谱和 TEM 的照片如图 4.7、4.8 和 4.2 所示。由图 4.7 可见，二者的结晶度的都比较好，根据 Scherer 公式计算，酸性条件下所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的晶粒尺寸要大于碱性条件下所得的 Sb_2Se_3 的晶粒尺寸。从不同 pH 值所得的 Sb_2Se_3 纳米晶的 TEM 照片可以看出，pH 值对 Sb_2Se_3 的形貌影响较大，当 pH 值=5-6 时， Sb_2Se_3 的形貌多为棒状，其直径为 200-300nm；当 pH 值=9-10 时， Sb_2Se_3 的形貌一部分为片状，还有一部分棒状纳米 Sb_2Se_3 ，其直径为 60-80nm 且长径比要比 pH 值=5-6 时大。

pH 值对 Sb_2Se_3 纳米晶的形貌的影响的原因可能是反应时的硒源不同。三氯化锑在水中极易水解，需加入酒石酸络合以抑制水解，而且酒石酸氧锑盐溶于水这使得 Sb(III) 可在碱性条件下保持离子状态。

碱性条件下 Sb(III) 的各种反应如下：

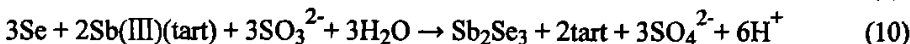


当 pH 值=9-10 时， Sb(III) 已变为 SbOCl ，因此应按 (1) 式进行反应，

因此碱性条件下的反应如下：



在酸性条件下的反应为：



所以，碱性条件下硒源为 Se^{2-} ，而酸性条件下硒源为 Se 单质， Se^{2-} 在水中的溶解性和分散性明显要好于 Se 单质，这就导致所得纳米 Sb_2Se_3 的形貌产生明显的不同。

4.3 小结

本章采用水热法合成了 Sb_2Se_3 ，研究了反应条件对产物结构的影响，发现反应温度、反应时间和 pH 值是影响产物形貌的重要因素。

(1) 反应温度的提高及反应时间的延长不仅有利于结晶度的提高，也有利于晶粒的生长。温度过高或时间太长会使 Sb_2Se_3 晶粒变大。因此，反应温度为 200℃、反应时间为 20h 较有利于的条件 Sb_2Se_3 纳米晶的合成。

(2) 当 pH 值=5-6 时， Sb_2Se_3 纳米晶多为棒状，其直径为 200-300nm；当 pH 值

=9-10 时, Sb_2Se_3 纳米晶的形貌多为片状, 还含有一些棒状 Sb_2Se_3 纳米晶, 其直径为 60-80nm, 长径比明显大于 pH 值=5-6 时的 Sb_2Se_3 纳米晶。

结 论

1. 本论文采用水热法用黄原酸盐配合物 $M(S_2COC_4H_9)_3(C_5H_5N)_2$ ($M=Bi, Sb$) 和 $M(S_2COC_4H_9)_3(C_{12}H_8N_2)$ ($M=Bi, Sb$) 为前驱体成功制备得到了棒状 Bi_2S_3 、 Sb_2S_3 纳米晶。通过 x-射线衍射, 透射电子显微镜 (TEM), 扫描电子显微镜 (SEM) 及紫外-可见光谱 (UV-vis) 对合成产物的结构和性能进行了表征。x-射线衍射结果表明: 在反应温度为 180°C , 反应时间为 20h 时, 合成得到的 Bi_2S_3 呈正交相结构; 结晶度良好, 而且产物较纯。TEM 和 SEM 研究发现, Bi_2S_3 纳米棒直径在 30-50 nm 左右, 长度在 0.2—0.3 μm 左右。紫外-可见光谱 (UV-vis) 研究结果表明, Bi_2S_3 纳米晶的禁带宽度为 1.67 nm。添加 PVP 的条件下, 合成得到了 Sb_2S_3 纳米棒, 直径在 300—500 nm 左右, 长度在 10 μm 以上。总结后可以得到以下结论:

1.1 Bi_2S_3 的制备

(1) 随着反应温度的提高 Bi_2S_3 纳米晶的结晶度变好, 但温度过高会导致氧化物的生成; 反应时间延长, 产物由无定形结构向晶体结构转化, 而且时间越长结晶度越好, 但是反应时间过长会导致晶粒变大。两种前驱体在 180°C 条件下反应 20h 所得的 Bi_2S_3 结晶度较好, 也基本不存在氧化物。

(2) 中性配体的存在对 Bi_2S_3 纳米晶的形貌影响较大, 它可使产物的直径明显减小并且纳米棒粗细均匀。

(3) PVP 的加入均能提高产物的分散性, 但是对形貌的影响因原料不同而不同。PVP 的加入对不含有中性配体的前驱体分解影响比较大, 它的加入可使产物的直径降低并且得到粗细均匀的纳米棒; 但是 PVP 的加入对含有中性配体的前驱体影响并不明显, 产物的形貌基本没有太大的变化。

1.2 Sb_2S_3 的制备

(1) 反应温度过低或反应时间过长都不能使前驱体完全分解。由于温度过高和时间过长, 不仅会使产物晶粒变大, 也会生成部分氧化物。因此认为在加有 PVP 的条件下, 反应温度 200°C 和反应时间 20h 较有利于 Sb_2S_3 纳米棒的合成。

(2) PVP 的加入有利于阻止产物的氧化, 而且也可促使产物沿着一个方向快速生长。

2. 以 $SbCl_3$ 和 Na_2SeSO_3 为原料通过水热法合成了 Sb_2Se_3 纳米晶。x-射线衍射图表明产物为正交相结构。TEM 和 SEM 研究表明, 合成的 Sb_2Se_3 主要为带状, 宽度在 200-300nm, 长度在 10 μm 以上。不同实验条件筛选研究发现, 反应温度为 200°C 、反应时间为 20h 和 $\text{pH}=9-10$ 的反应条件能合成得到结晶度最佳, 纯度最高的 Sb_2Se_3 纳米晶。总结后可以得到以下结论:

(1) 反应温度的提高及反应时间的延长不仅有利于结晶度的提高, 也有利于晶粒

的生长。温度过高或时间太长会使 Sb_2Se_3 晶粒变大。因此, 反应温度为 200°C 、反应时间为 20h 较有利于的条件 Sb_2Se_3 纳米晶的合成。

(2) 当 pH 值=5-6 时, Sb_2Se_3 纳米晶多为棒状, 其直径为 200-300nm; 当 pH 值=9-10 时, Sb_2Se_3 纳米晶的形貌多为片状, 还含有一些棒状 Sb_2Se_3 纳米晶, 其直径为 60-80nm, 长径比明显大于 pH 值=5-6 时的 Sb_2Se_3 纳米晶。

本文依然有许多问题并未解决, 还有以下问题需要进一步的解决:

- (1) 选用更多的中性配体, 以研究对形貌影响的机理。
- (2) 研究氧化物产生的原因, 并控制反应条件使其能在没有 PVP 存在下得到不含有氧化物的 Sb_2S_3 。
- (3) 将得到的 Sb_2Se_3 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 纳米晶附载到 TiO_2 上面来研究它们的光催化性能。

致 谢

本论文是在导师韩巧凤副教授的悉心指导下完成的。在我硕士阶段的学习、科研和生活中，韩老师都给予了极大的帮助，使我得以顺利完成学业。韩老师渊博的专业知识、严谨的治学态度、踏实的工作作风、活跃的科研思想和对工作的奉献精神，使我受益匪浅。她培养我养成了很好的工作习惯并掌握了许多行之有效的设计思想，对我以后的工作和学习都有莫大的帮助。

本文是在 313 教研室的汪信教授、陆路德教授、杨绪杰教授、刘孝恒教授、卑凤利老师、江晓红老师、郝青丽老师、武晓东老师等老师的帮助下完成的，在理论和实验方面都给予了建设性的意见

衷心感谢朱俊武、王艳萍博士后，鲁娟、华霄、仝玉萍等博士，付小奇、史莉、蒋隽、沈海华、孙琰等硕士在论文完成过程中的支持与帮助；感谢材料化学教研室所有的师兄弟、师姐妹们的帮助和支持，他们共同营造出的良好的学术气氛以及与他们们的愉快相处，给我留下了美好的回忆，使我受益良多。

最后，我要特别感谢我的父母给予我的关心、理解与帮助，是他们的支持与鼓励，才使我得以顺利完成学业。

衷心感谢所有帮助和支持我的人们！

参考文献

- [1] 倪永红, 葛学武, 徐相凌等. 纳米材料制备研究的若干新进展[J]. 无机材料学报, 2000, 15 (1): 9-15
- [2] 周彦豪. 纳米科技与橡胶工业的发展[J]. 中国橡胶, 2002, 18 (21): 23
- [3] 张立德. 纳米材料学[M]. 辽宁科学出版社, 1994
- [4] 李玲, 向航. 功能材料与纳米技术[M]. 化学工业出版社, 2002
- [5] 陈月辉, 赵光贤. 纳米材料的特性和制备方法及应用[J]. 橡胶工业, 2004, 51: 182-188
- [6] 寇华敏. 硫化物纳米半导体材料的溶剂热合成及结构表征. 合肥工业大学. 2003.
- 7
- [7] 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构[M]. 科学出版社. 2002
- [8] G. Schmid, Ed. Clusters and Colloids. New York. 1994.
- [9] HERRON N, CALABRESE J c, FARNETH W E, et al. Crystal structure and optical properties of $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{36}$. DMF_4 a cluster with a 15 angstrom cadmium sulfide core[J]. Science., 1993, 259: 1426-1428.
- [10] DUKEN A, JANSSEN AH, SMITSMANS MHP, et al. Size-selective photoetching of nanocrystalline semi conductor particles[J]. Chem Mater, 1998, 10: 3513—3522.
- [11] STANLEY A G. Cadmium sulfide solar cells[A] . Applied Solid State Science 15 [c] . New York: Academic Press, 1975.
- [12] REDON A M. Photoelectrochemical behavior of ruthenium disulfide semiconducting electrodes[J] . Solar Cells., 1985, 15: 27-37.
- [13] HEINDL R, PARSONS R, REDON A Met al. Photoelec—trochemical behavior of ruthenium disulfide electrodes in contact with aqueous electrolytes[J]. Surf Sci, 1982, 115: 91-103.
- [14] ARIVUOLI D, GNANAM F D, RAMASAMY P. Growth and microhardness studies of chalcogenides of arsenic, antimony and bismuth[J]. J Mater Sci Lett, 1988, 7: 711-713.
- [15] NAYAK B B, ACHARYA H N, MITRA G B, et al. Structural characterization of bismuth antimony sulfide (Bi_2S_3 , Sb_2S_3) films prepared by dip-dry method [J] . Thin Solid Films, 1983, 105: 17-24.
- [16] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J. M. Xu, J. Phys. Chem. 1996, 100: 1403
- [17] 舒磊, 俞学宏, 钱逸泰. 半导体硫化物纳米微粒的制备[J]. 无机化学学报, 1999, 1: 1-7
- [18] Olinda C. M, Helena I. S. Nogueira, Tito T. Use of Dialkyldithiocarbamate

- Complexes of Bismuth(III) for the Preparation of Nano-and Microsized Bi_2S_3 Particles and the X-ray Crystal Structures of $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_2]$ and $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ [J]. *Mater. Chem*, 2001, 13, 2103-2111
- [19] 袁爱华, 汪萍, 潘励等. 溶剂热法制备 Bi_2S_3 纳米材料[J]. *无机化学学报*, 2006., 22(3): 559-562
- [20] Yu S.H, Qian Y.T, Shu L, Xie Y, Yang L, Wang C.S. *Mater. Lett*, 1998, 35: 116
- [21] Weixin Zhang, et al. *Solid State Communication*, 2001, 119 : 143-146.
- [22] Mingwang Shao, Wu Zhang, Zhengcui Wu, Youbao Ni. A template-free route to Bi_2S_3 nanoribbons. *Journal of Crystal Growth*[J], 2004, 265: 318-321
- [23] Yu S.H, Shu L, Wu Y.S, Qian Y.T, Xie Y, Yang L, *Mater. Res. Bull*, 1998, 33: 1207.
- [24] 王结良, 梁国正, 赵雯, 吕生华. 纳米材料制备新技术研究进展[J]. *河南化工*, 2003, 10: 7-10
- [25] WhiLesides G M, MaLhias J P, SeLo C T. Molecular self — assembly and nanochemistry: a chemical atrategy for the synthesis of nanostructures[J]. *Science*, 1991, 254: 1312- 1319
- [26] Murray C B, Ka-an C R, Bawendi M G. *Science*, 1995, 270: 1335-1339
- [27] Shaki K, Gedanken A, Prozorov R. Surfactant — assisted self — organization of cobalt nanoparticles in a magnetic fluid[J].*Adv. Mater.*, 1998, 10: 590- 593.
- [28] Petit C, Taleh A, Pileni M P. Self — organization of magnetic nanosized cobalt particles [J].*Adv. Mater.*, 1998, 10: 259-261
- [29] k de Moel, G O R Alherda van Ekenstein, H Nijland, et al. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 4580- 4583.
- [30] Van Blaaderen A, Ruel R, Wihzius P. *Nature.*, 1997, 385: 321-326
- [31] Terech P, A de Geyer, Struth B, et al. self — assembled monodisperse steroid nanoluhes in water[J]. *Adv. Maser*. 2002, 14: 495 — 498.
- [32] Ge Xuewu, Ni Yonnhong, Zhann Zhicheng. A novel route to prepare cadmium sulfide nano — rods[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 64(3): 223- 227.
- [33] 李彦, 张庆敏, 黄福志, 等. 模板法制备硫化物半导体纳米材料[J]. *无机化学学报*, 2002, 18 (1) : 79-82
- [34] 王刚, 阎康平, 周川, 等. 阳极氧化铝模板法制备纳米电子材料[J]. *电子元件与材料*, 2002, 21(5) : 27-30
- [35] 孙聆东, 徐波, 付雪峰, 等. 聚合物为模板制备 CdS 、 ZnS 及其掺杂纳米材料 [J]. *中国科学 B 辑*, 2001, 31 (2) : 146-152
- [36] 吴华强, 邵名望, 顾家山, 魏先文. 微波辐射方式对和纳米粒子结晶度的影响[J].

- 无机化学学报, 2003, 1(1): 107-109
- [37] Rong He, Xuefeng Qian, Jie Yin, Zikang Zhu. Preparation of Bi_2S_3 nanowhiskers and their morphologies[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252: 505-510.
- [38] Mingwang Shao, Zhengcui Wu, Feng Gao, Ying Ye, Xianwen Wei.
Surfactant-free route to hexagonal CdS nanotubes under ultrasonic irradiation in aqueous solution at room temperature. Journal of Crystal Growth , 2004, 260: 63-66
- [39] G.S.Wu, X.Y.Yuan, T.Xie, G.C.Xu, L.D.Zhang, Y.L.Zhuang. A simple synthesis route to CdS nanomaterials with different morphologies by sonochemical reduction[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 58: 794-797
- [40] Gang Xie, Zheng-Ping Qiao, Ming-Hua Zeng, Xiao-Ming Chen, and Sheng-Li Gao. A Single-Source Approach to Bi_2S_3 and Sb_2S_3 Nanorods via a Hydrothermal Treatment[J]. Crystal Growth and Design, 3 (4) : 513-516
- [41] Olinda C. Monteiro, Helena I. S. Nogueira, and Tito Trindade. Use of Dialkyldithiocarbamate Complexes of Bismuth(III) for the Preparation of Nano- and Microsized Bi_2S_3 Particles and the X-ray Crystal Structures of $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3]$ and $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ [J]. Chem. Mater. 2001, 13: 2103-2111
- [42] 袁爱华, 汪萍, 潘励, 周虎, 马卉. 溶剂热法制备 Bi_2S_3 纳米材料[J]. 无机化学学报, 2006, 3: 559-562
- [43] Wang Qingqing, Zhao Gaoling, Han Gaorong. Synthesis of single crystalline CdS nanorods by a PVP-assisted solvothermal method[J]. Materials Letters, 2005, 59: 2625-2629
- [44] H.T. Zhang, X.G. Luo, C.H. Wang, Y.M. Xiong, S.Y. Li, X.H. Chen. Characterization of nanocrystalline bismuth telluride (Bi_2Te_3) synthesized by a hydrothermal method[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 265: 558-562
- [45] Debao Wang, Dabin Yu, Mingwang Shao, XianmingLiu , Weichao Yu, Yitai Qian. Dendritic growth of PbS crystals with different morphologies[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 257: 384-389
- [46] Cun Lia, Xiaogang Yang, Yuanfang Liu, Zhanying Zhaoa, Yitai Qian. Growth of crystalline Sb_2S_3 nanorods by hydrothermal method[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 255: 342-347
- [47] Maosong Mo, Zhaoyan Zhu, Xiaogang Yang, Xinyuan Liu, Shuyuan Zhang, Jin Gao, Yi-tai Qian. Growth of single-crystal Sb_2S_3 nanorods, dendrites and straw-tied-like

- architectures via a precursor-solvothermal-pyrolysis route[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 256: 377-382
- [48] Wanqun zhang , Qing Yang, Liqiang Xu, Weichao Yu, Yitai Qian. Growth of PbS crystals from nanocubes to eight-horn-shaped dendrites through a complex synthetic route[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 3383-3388
- [49] Jianxi Yao , Gaoling Zhao, Dan Wang, Gaorong Han. Solvothermal synthesis and characterization of CdS nanowires/PVA composite films[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 3652-3655
- [50] Hui Zhang, Deren Yang, Xiangyang Ma, Duanlin Que. Some critical factors in the synthesis of CdS nanorods by hydrothermal process[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 3037-3041
- [51] Shiquan Wang , Anlian Pan , Haoyong Yin , Yuping He , Yun Lei , Zhude Xu , Bingsuo Zou. Synthesis of PbS microcrystals via a hydrothermal process[J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 1242-4246
- [52] Qin Xie, Zhaoping Liu, Mingwang Shao, et al. Polymer-controlled growth of Sb_2Se_3 nanoribbons via a hydrothermal process[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 252: 570-574
- [53] 韩巧凤, 祝艳, 刘孝恒, 杨绪杰, 陆路德, 汪信. 室温快速合成SnSe 纳米棒[J]. *无机化学学报*, 2005, 11: 1740-1742
- [54] Sudip K, Batabyala, C. Basua, G.S. Sanyalb, A.R. Das. Synthesis of Sb_2Se_3 nanorod using β -cyclodextrin[J]. *Materials Letters*, 2003, 58: 169-171
- [55] Debao Wang, Dabin Yu, Maosong Mo, Xianming Liu, Yitai Qian. Preparation and characterization of wire-like Sb_2Se_3 and flake-like Bi_2Se_3 nanocrystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 253: 445-451
- [56] Hongmei Cuia, Hong Liua, Jiyang Wanga, Xia Lia, Feng Hana, R.I. Boughton. Sonochemical synthesis of bismuth selenide nanobelts at room temperature[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 271: 456-451
- [57] Shu Xu, Wen-bo Zhao, Jian-Min Hong, Jun-Jie Zhu, Hong-Yuan Chen. Photochemical synthesis of Bi_2Se_3 nanosphere and nanorods[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 319-321
- [58] Mauro Epifania, Cinzia Gianninib, Liberato Manna. A novel synthesis of CdSe nanocrystals[J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 2429-2432
- [59] Juan Lu, Qiaofeng Han, Xujie Yang , et al. Preparation of Bi_2S_3 nanorods via a hydrothermal approach[J]. *Material letters*, 2007, 61: 3425-3428

- [60]王艳萍, 朱俊武, 张莉莉, 杨绪杰, 陆路德, 汪信. 纳米NiO的制备及其谱学特性研究[J], 光谱学与光谱分析, 26 (4) : 690-693
- [61] Juan Lu, Qiaofeng Han, Xujie Yang . et al. Microwave-assisted synthesis and characterization of 3D flower-like Bi₂S₃ superstructures[J]. Material letters, 2007, 61: 2883-2886
- [62] Xuchu Ma, Zude Zhang, Xiong Wang, Shutao Wang, Fen Xu, Yitai Qian. Large-scale growth of wire-like Sb₂Se₃ microcrystallines via PEG-400 polymer chain-assisted route[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 263: 491-497