



(10) 授权公告号 CN 113620342 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 14

(21) 申请号 202111006582.0

(22) 申请日 2021.08.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113620342 A

(43) 申请公布日 2021.11.09

(73) 专利权人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经  
济开发区白杨街道

(72) 发明人 程琳 刘爱萍 郭平 付佳佳

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所

(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int. Cl.

C01G 29/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111437437 A, 2020.07.24

CN 112566290 A, 2021.03.26

黎慧;周东祥;龚树萍;韩轲;.0.94Na\_(0.5)  
Bi\_(0.5)TiO\_3-0.06BaTiO\_3无铅压电陶瓷凝胶  
注模成型.无机材料学报.2008,(第03期),全文.

审查员 欧阳晨浩

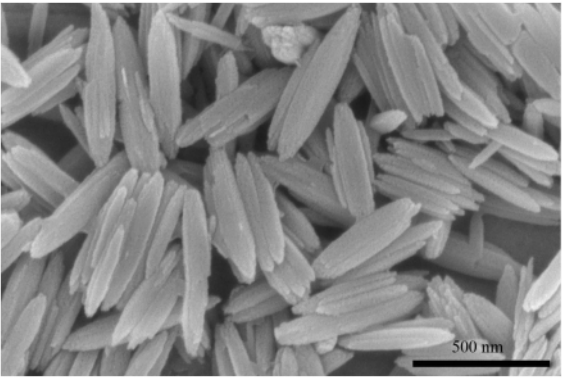
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备  
方法

(57) 摘要

本发明属于纳米材料制备领域,具体为一种  
梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备方法,包括  
如下制备步骤:(1)将铋源和银源在常温下超声  
均匀分散到乙二醇溶液中;(2)将硫源和控制剂  
加入圆底玻璃瓶中磁搅拌均匀;(3)一步溶剂热  
法制备得到AgBiS<sub>2</sub>纳米材料:将(1)种的铋源和  
银源加入(2)中硫源的玻璃瓶中搅拌并加热至70  
~90℃反应0.5~2h;(4)将(3)中反应结束的反  
应物倒至反应釜中放入烘箱中,在设定温度下反  
应一定时间得到黑色混浊物,经真空泵抽滤分  
离,抽虑过程中用去离子水和无水乙醇进行多次  
洗涤;(5)将(4)中洗涤好的产物放入烘箱中干  
燥,在设定干燥温度下干燥完全后得到目标材料  
样品,得到的AgBiS<sub>2</sub>材料呈现梭子状,尺寸均一,  
纯度高。



1. 一种梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备方法,其特征在于,包括如下制备步骤:

将铋源和银源在常温下超声均匀分散到乙二醇溶液中;

将硫源和控制剂加入圆底玻璃瓶中磁搅拌均匀;

一步溶剂热法制备得到 $\text{AgBiS}_2$ 纳米材料:将(1)种的铋源和银源加入(2)中硫源的玻璃瓶中搅拌并加热至 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 反应 $0.5\sim 2\text{ h}$ ,其中,搅拌速度先快后慢,转速为 $300\sim 1200\text{ r/min}$ ,加热升温速度为 $5\sim 8^\circ\text{C/min}$ ;

将(3)中反应结束的反应物倒至反应釜中放入烘箱中,在设定温度下反应一定时间得到黑色混浊物,经真空泵抽滤分离,抽滤过程中用去离子水和无水乙醇进行多次洗涤;所述烘箱反应温度为 $120\sim 180^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $2\sim 6\text{ h}$ ;

将(4)中洗涤好的产物放入烘箱中干燥,在设定干燥温度下干燥完全后得到目标材料样品,所述烘箱干燥温度控制在 $60^\circ\text{C}$ ,得到的 $\text{AgBiS}_2$ 材料呈现梭子状,尺寸均一,纯度高;所述控制剂为六甲基四胺、三甲基二胺、四甲基乙二胺中的一种或多种;

银源、铋源、硫源中铋:银:铋:硫的摩尔比为 $1:1:2\sim 3$ ;

所述银源和铋源中银元素和铋元素在乙二醇溶液中的摩尔浓度相同,其具体为 $0.01\sim 0.8\text{ mol/l}$ ,所述铋源与控制剂的摩尔浓度之比为 $1:5\sim 1:50$ 。

2. 如权利要求1所述一种梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备方法,其特征在于,所述铋源采用柠檬酸铋、柠檬酸铋铵、乙酸铋中的一种或多种。

3. 如权利要求1或2所述一种梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备方法,其特征在于,所述硫源采用硫代硫酸钠、1,3-二甲基硫脲、N-甲硫脲、氨基硫脲、四甲基硫脲、1,3-二乙基硫脲、硫脲中的一种或多种。

4. 如权利要求3所述一种梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备方法,其特征在于,所述银源采用硝酸银、高氯酸银和醋酸银中的一种或多种。

## 一种梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备领域,特别是一种梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备方法

### 背景技术

[0002] 硫系半导体是一种很有前途的材料,在催化、能量储存和转换以及光电子器件等领域有着潜在的应用前景,是第三代太阳能电池光伏器件用半导体材料。因为硫系半导体具有环境稳定性、制造成本低和用途广泛等优势,在未来电子行业有着巨大潜力。

[0003] 硫系半导体的物理和化学性质与无机纳米材料的形状、尺寸和结构密切相关,通过采用溶液化学方法,获得了各种硫系材料所需的形状、晶体结构和形态。最近,三元硫系化合物I-V-VI<sub>2</sub>(其中I=铜、银、金;V=As,Sb,Bi;及VI=S,Se,Te)得到了广泛关注,因为它们显示出可调的电子和光学特性,适用于太阳能电池、热电和相位电荷存储器件以及线性、非线性和光电子器件。二硫化银铋(AgBiS<sub>2</sub>)以两种结构相存在,即低温相 $\beta$ -AgBiS<sub>2</sub>为六方结构,高温相 $\alpha$ -AgBiS<sub>2</sub>为立方结构,相变温度为468±5K。立方相AgBiS<sub>2</sub>具有~0.8eV的直接带隙,高吸收系数 $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 600 \text{ nm}$ ),已被证明在如量子点太阳能电池,热电器件等不同领域有潜在的应用。AgBiS<sub>2</sub>材料无毒害,地球资源丰富,这使其成为高效太阳能吸收器的潜在候选材料。然而,在可控形状和尺寸的AgBiS<sub>2</sub>的合成中,仍然是一个重大挑战。

### 发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提供一种梭子状二硫化银铋纳米材料的制备方法,实现对二硫化银铋纳米材料结构和尺寸的调控。

[0005] 本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种梭子状二硫化银铋纳米材料及其制备方法,包括如下制备步骤:

[0007] (1)将铋源和银源在常温下超声均匀分散到乙二醇溶液中;

[0008] (2)将硫源和控制剂加入圆底玻璃瓶中磁搅拌均匀;

[0009] (3)一步溶剂热法制备得到AgBiS<sub>2</sub>纳米材料:将(1)种的铋源和银源加入(2)中硫源的玻璃瓶中搅拌并加热至70~90℃反应0.5~2h,其中,搅拌速度先快后慢,转速为300~1200r/min,加热升温速度为5~8℃/min;

[0010] (4)将(3)中反应结束的反应物倒至反应釜中放入烘箱中,在设定温度下反应一定时间得到黑色混浊物,经真空泵抽滤分离,抽滤过程中用去离子水 and 无水乙醇进行多次洗涤;

[0011] (5)将(4)中洗涤好的产物放入烘箱中干燥,在设定干燥温度下干燥完全后得到目标材料样品,得到的AgBiS<sub>2</sub>材料呈现梭子状,尺寸均一,纯度高。

[0012] 作为优选,所述铋源采用柠檬酸铋、柠檬酸铋铵、乙酸铋中的一种或多种。

[0013] 作为优选,所述硫源采用硫代硫酸钠、1,3-二甲基硫脲、N-甲硫脲、氨基硫脲、四甲基硫脲、1,3-二乙基硫脲、硫脲中的一种或多种。

- [0014] 作为优选,所述银源采用硝酸银、高氯酸银和醋酸银中的一种或多种。
- [0015] 作为优选,所述控制剂为六甲基四胺、三甲基二胺、四甲基乙二胺中的一种或多种。
- [0016] 作为优选,银源、铋源、硫源中铋:银:铋:硫的摩尔比为1:1:2~3。
- [0017] 作为优选,所述银源和铋源中银元素和铋元素在乙二醇溶液中的摩尔浓度相同,其具体为0.01-0.8mol/l,所述铋源与控制剂的摩尔浓度之比为1:5~1:50。
- [0018] 作为优选,所述步骤(4)中设置烘箱反应温度为120-180℃,反应时间为2-6h。
- [0019] 作为优选,所述步骤(5)中烘箱干燥温度控制在60℃。
- [0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0021] (1)本发明将铋源和银源先分散至溶剂中,再加入分散好的硫源控制溶剂中,并通过控制制备搅拌、温度和反应及干燥等工艺条件,使反应得到的 $\text{AgBiS}_2$ 结构呈梭子状,并且均一;
- [0022] (2) $\text{AgBiS}_2$ 的梭子状结构使其制备的半导体材料结构规整,缺陷少,导电性能优异,储电量较大;
- [0023] (3)本发明采用一步法制备 $\text{AgBiS}_2$ 的梭子状半导体材料,操作简单,成本低,并且通过工艺过程和产物处理的优化,使得到的 $\text{AgBiS}_2$ 纯度较高。

## 附图说明

- [0024] 图1是本发明中实施例1得到的梭子状二硫化银铋纳米材料的X射线电子衍射图谱。
- [0025] 图2是本发明中实施例1得到的梭子状二硫化银铋纳米材料的扫描电子显微镜图片。
- [0026] 图3是本发明中实施例1得到的梭子状二硫化银铋纳米材料的扫描电子显微镜图片。
- [0027] 图4是本发明中实施例2得到的梭子状二硫化银铋纳米材料的扫描电子显微镜图片。
- [0028] 图5是本发明中实施例2得到的梭子状二硫化银铋纳米材料的扫描电子显微镜图片。
- [0029] 图6是本发明中实施例3得到的梭子状二硫化银铋纳米材料的扫描电子显微镜图片。

## 具体实施方式

- [0030] 下面结合附图对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。
- [0031] 实施例1
- [0032] 将5mmol乙酸铋和5mmol硝酸银在常温下超声均匀分散到50mL乙二醇溶液中;将10mmol四甲基硫脲和50mmol六甲基四胺加入圆底玻璃瓶中,搅拌从1000r/min逐步降低至500r/min,以6℃/min的升温速度加热至80℃反应1.5h;然后将混合溶液转移至80ml聚四氟乙烯反应釜中150℃,保持12h,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽虑

过程中需要用去离子水 and 无水乙醇进行多次洗涤,最后放入真空干燥箱中60℃干燥,后将目标材料样品收集。对制备得到的AgBiS<sub>2</sub>纳米团簇的进行X射线电子衍射表征,如图1所示,图谱中的衍射峰对应于立方相的AgBiS<sub>2</sub>(JCPDS No.89-2046),且没有其他杂峰出现,XRD图谱证明了该反应合成了AgBiS<sub>2</sub>纳米材料;将制备的样品进行扫描电子显微镜表征如图2、3所示,可以看出AgBiS<sub>2</sub>纳米材料为梭子状,结构和大小均匀。

[0033] 实施例2

[0034] 将5mmol乙酸铋和5mmol硝酸银在常温下超声均匀分散到50mL乙二醇溶液中;将10mmol四甲基硫脲和80mmol六甲基四胺加入圆底玻璃瓶中,搅拌从1200r/min逐步降低至300r/min,以8℃/min的升温速度加热至70℃反应1.0h;

[0035] 然后将混合溶液人转移至80ml聚四氟乙烯反应釜中180℃,保持12h,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽虑过程中需要用去离子水 and 无水乙醇进行多次洗涤,最后放入真空干燥箱中60℃干燥,后将目标材料样品收集。将制备的样品进行扫描电子显微镜表征如图4、5所示,可以看出AgBiS<sub>2</sub>纳米材料为梭子状,结构和大小均匀。

[0036] 实施例3

[0037] 将5mmol乙酸铋和5mmol硝酸银在常温下超声均匀分散到50mL乙二醇溶液中;将10mmol1,3-二甲基硫脲和25mmol六甲基四胺加入圆底玻璃瓶中,搅拌从1100r/min逐步降低至500r/min,以5℃/min的升温速度加热至90℃反应1.0h;然后将混合溶液人转移至聚四氟乙烯反应釜中150℃,保持12h,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽虑过程中需要用去离子水 and 无水乙醇进行多次洗涤,最后放入真空干燥箱中60℃干燥,后将目标材料样品收集。将制备的样品进行扫描电子显微镜表征如图6所述。

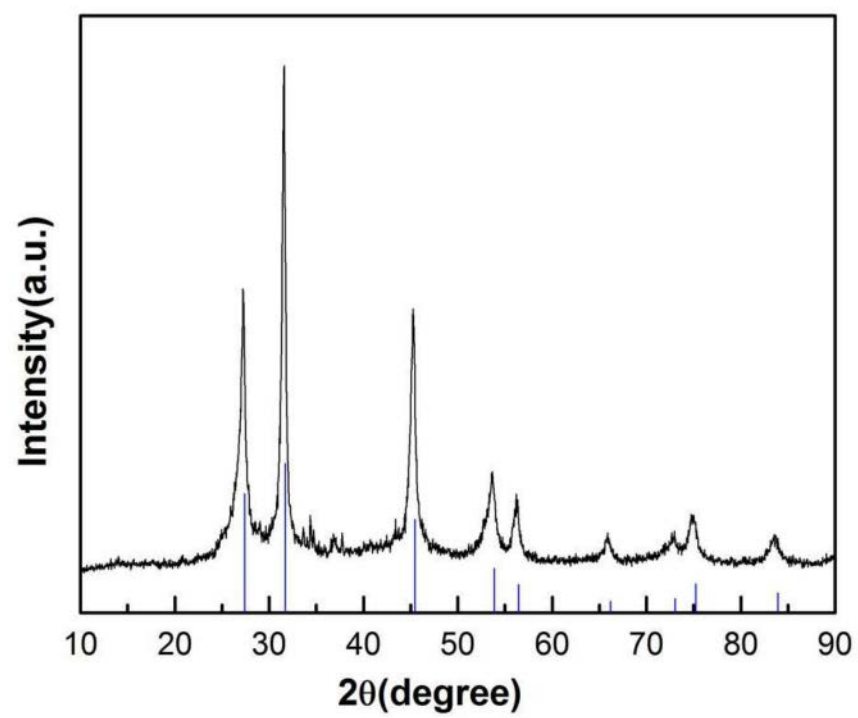


图1

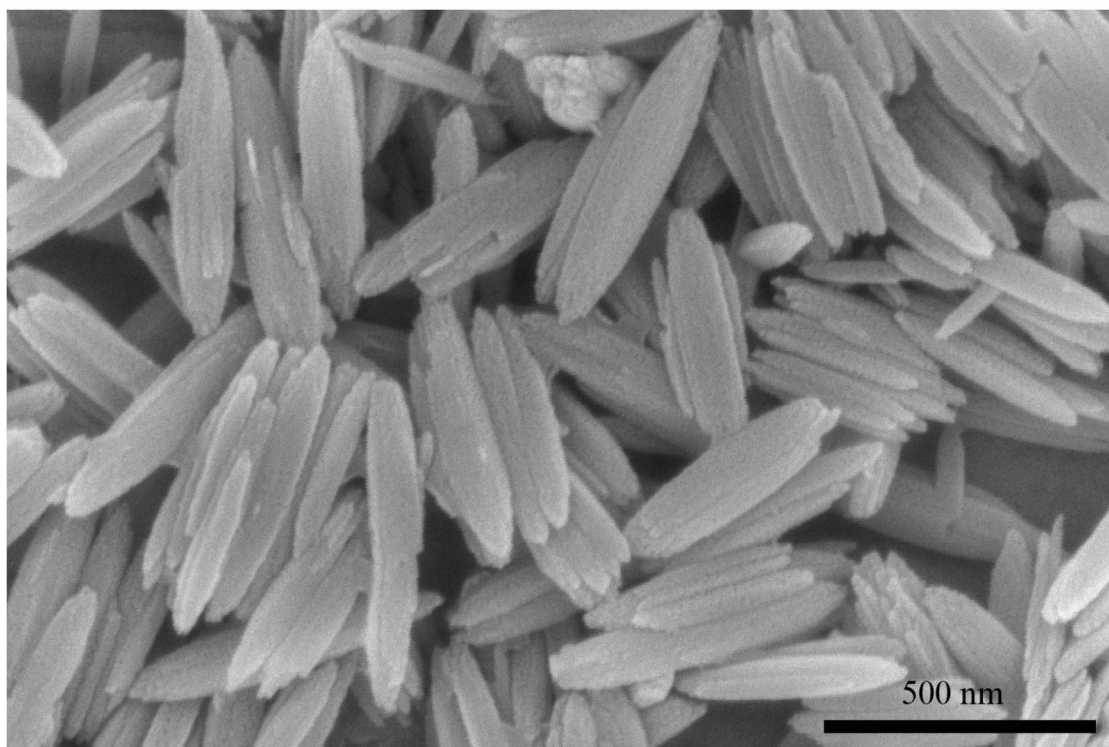


图2

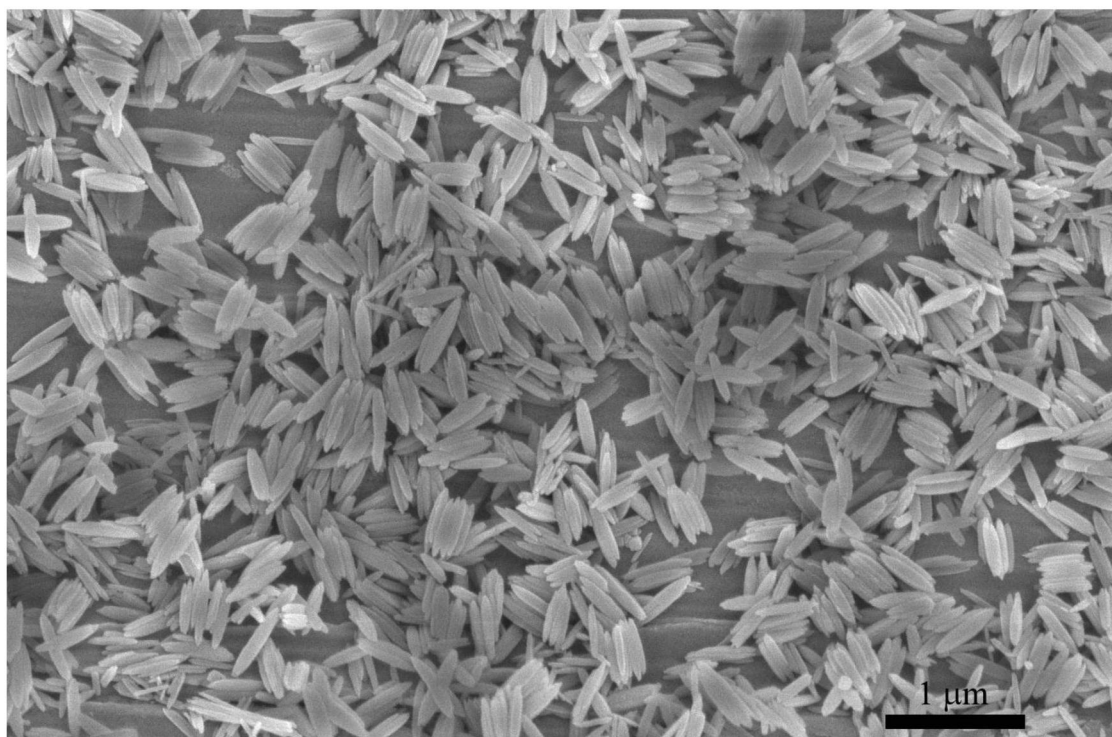


图3

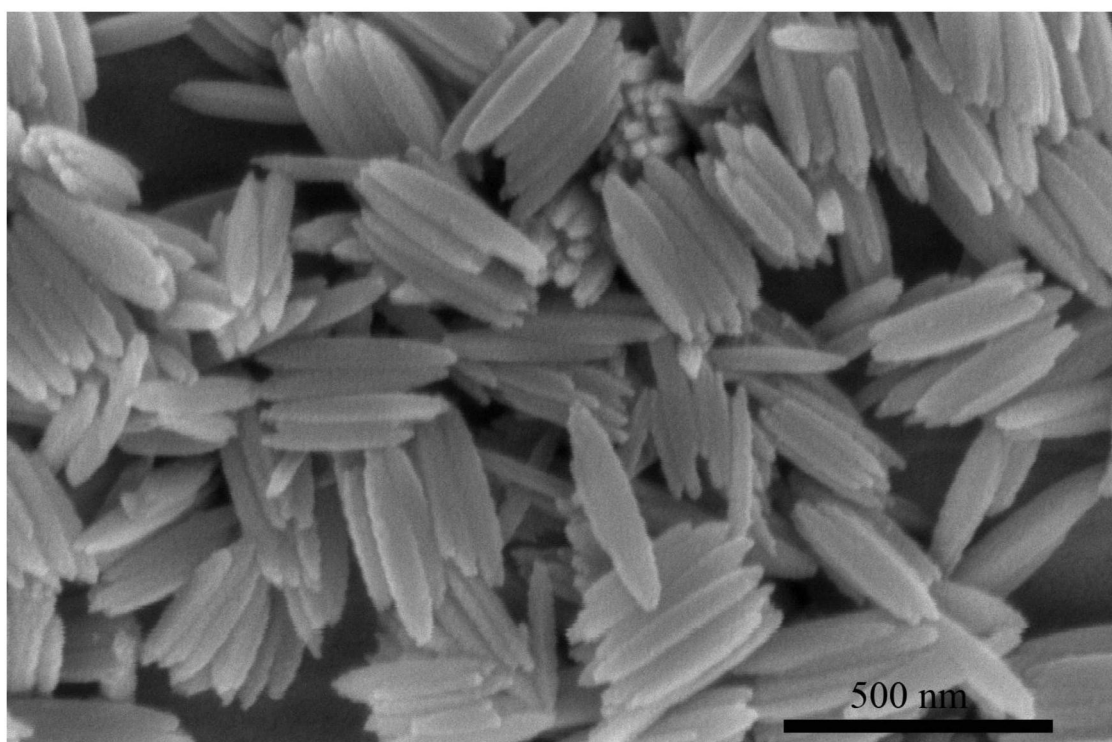


图4



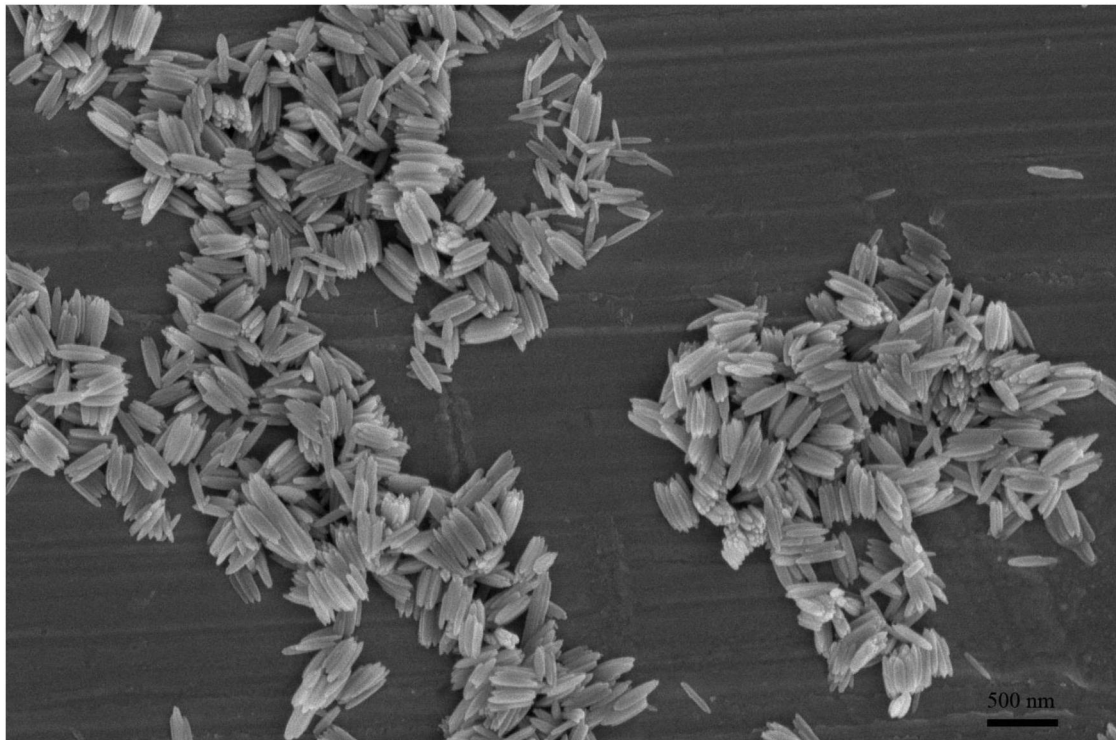


图5

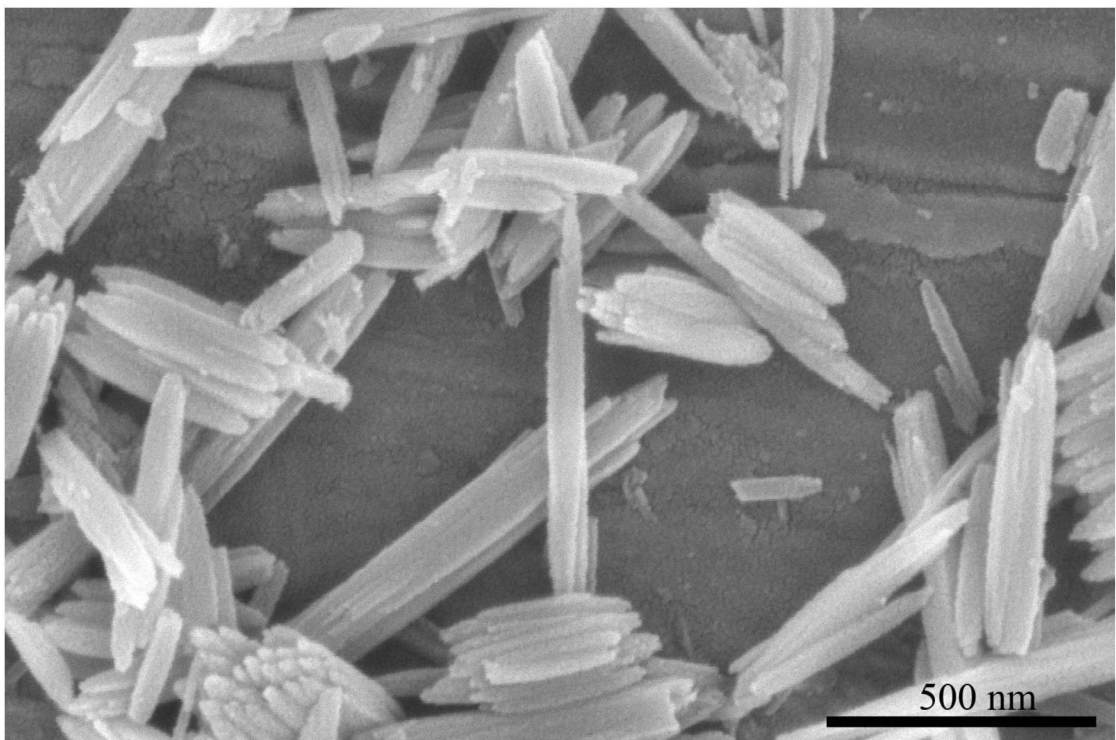


图6