



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113620342 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 09

(21) 申请号 202111006582.0

(22) 申请日 2021.08.30

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经
济开服白杨街道

(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

代理人 姜术丹

(51) Int. Cl.

C01G 29/00 (2006.01)

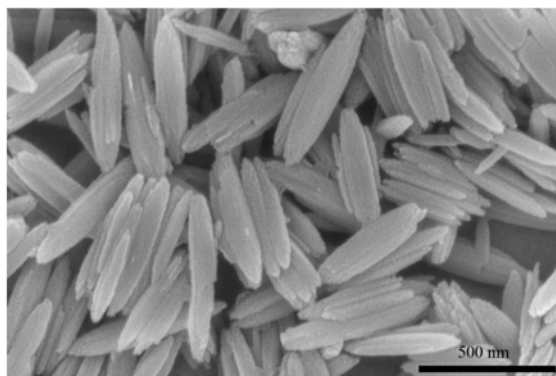
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(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AgBiS₂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,抽滤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AgBiS₂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:
 - (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_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 $5\sim 8^\circ\text{C/min}$;
 - (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_2 材料呈现梭子状,尺寸均一,纯度高。
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。
5. 如权利要求4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。
6. 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,银源、铋源、硫源中铋:银:铋:硫的摩尔比为 $1:1:2\sim 3$ 。
7. 如权利要求6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 $1:5\sim 1:50$ 。
8. 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,所述步骤(4)中设置烘箱反应温度为 $120\sim 180^\circ\text{C}$,反应时间为 $2\sim 6\text{h}$ 。
9. 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,所述步骤(5)中烘箱干燥温度控制在 60°C 。

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-VI₂(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(AgBiS₂)以两种结构相存在,即低温相 β -AgBiS₂为六方结构,高温相 α -AgBiS₂为立方结构,相变温度为468±5K。立方相AgBiS₂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。AgBiS₂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AgBiS₂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AgBiS₂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AgBiS₂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 AgBiS_2 结构呈梭子状,并且均一;
- [0022] (2) 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 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 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AgBiS₂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AgBiS₂(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AgBiS₂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AgBiS₂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AgBiS₂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。

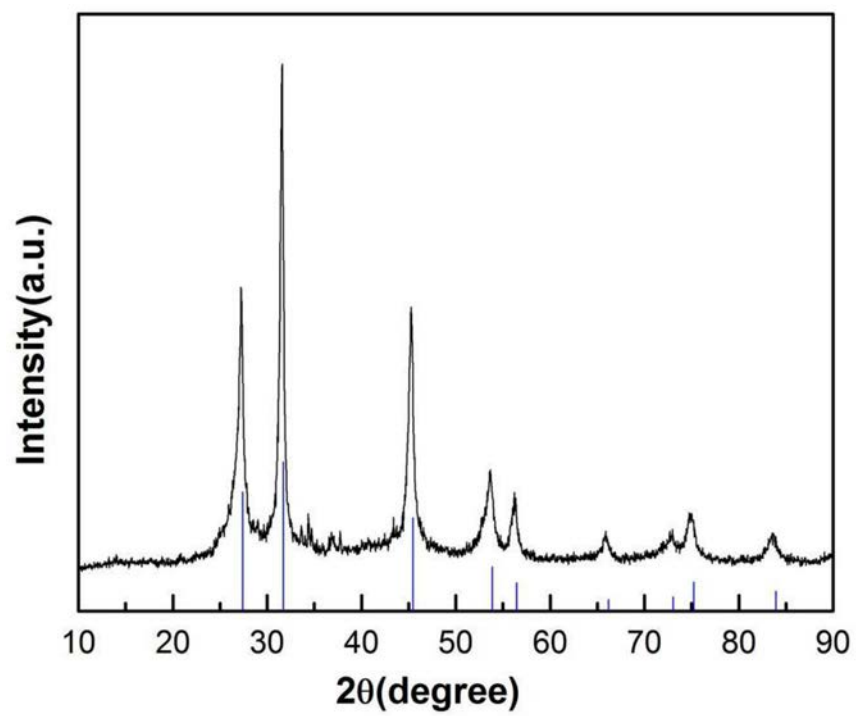


图1

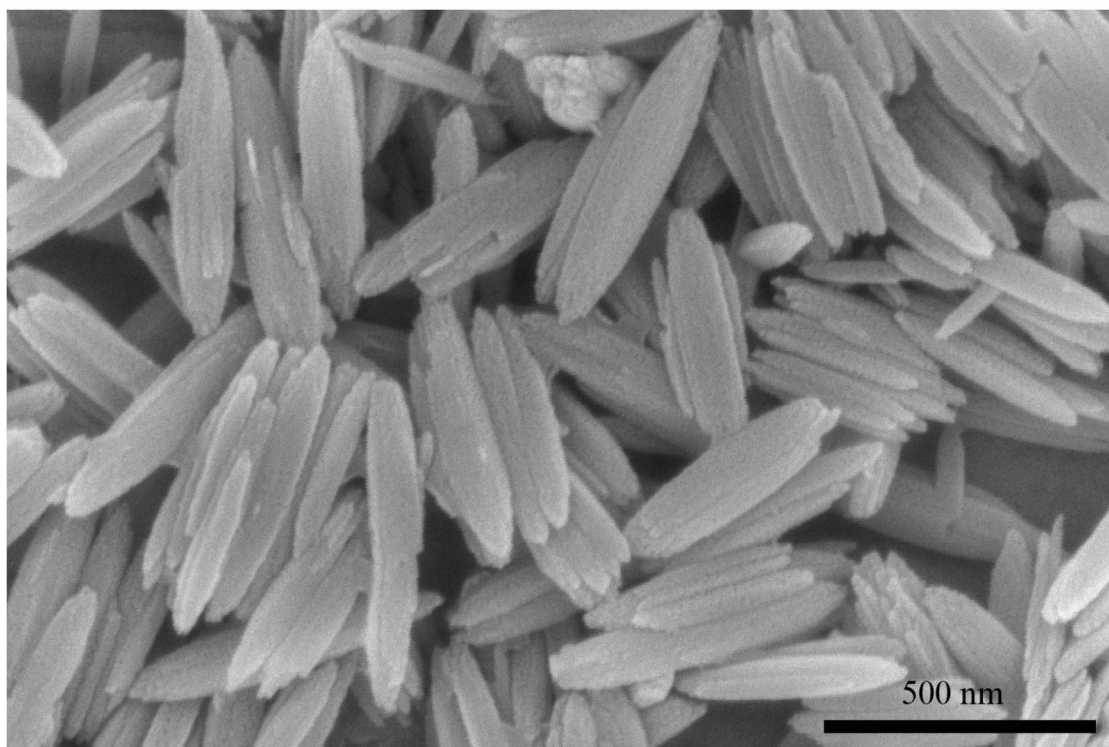


图2

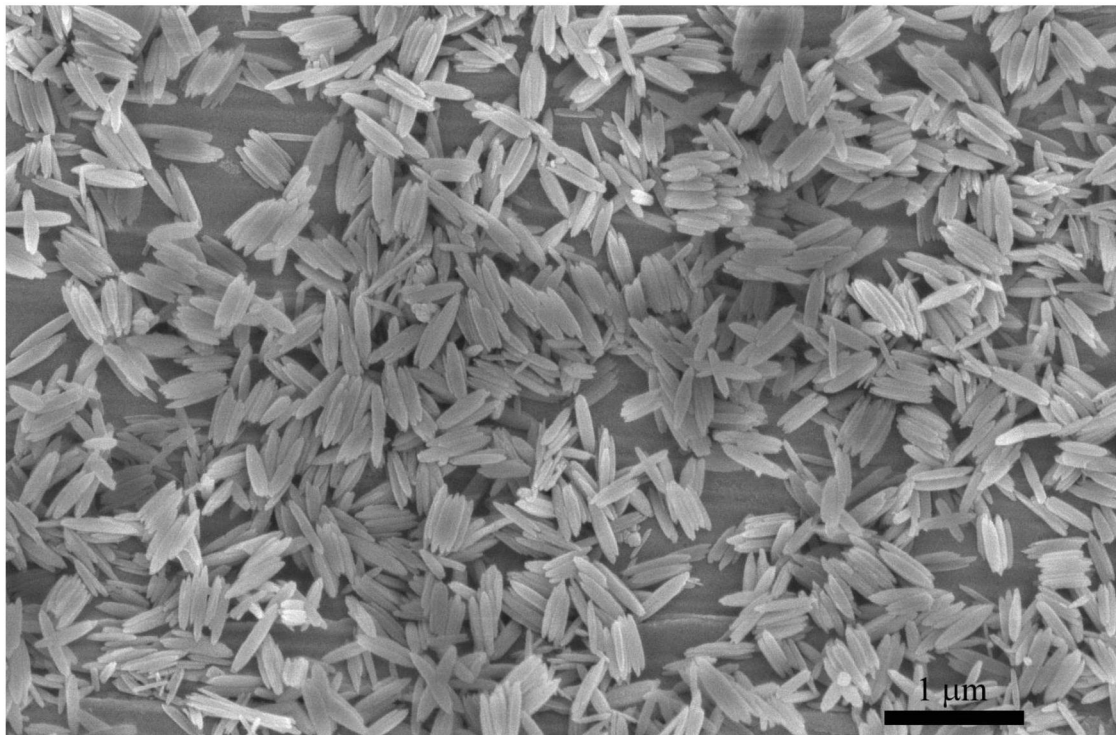


图3

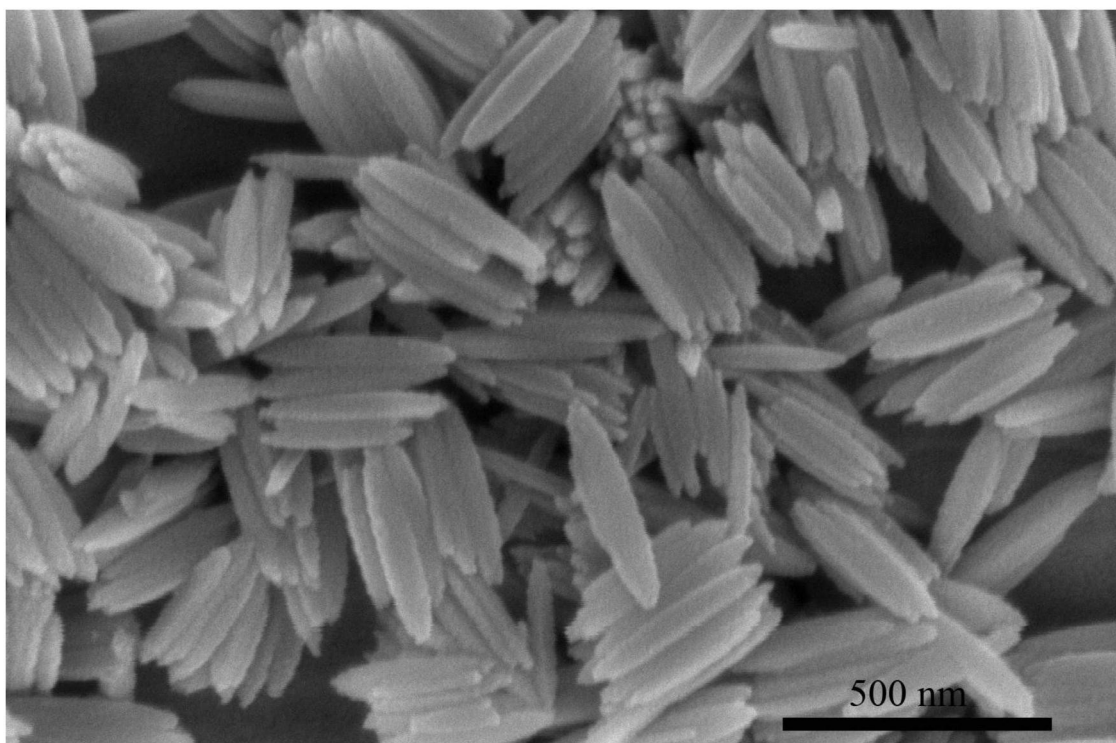


图4

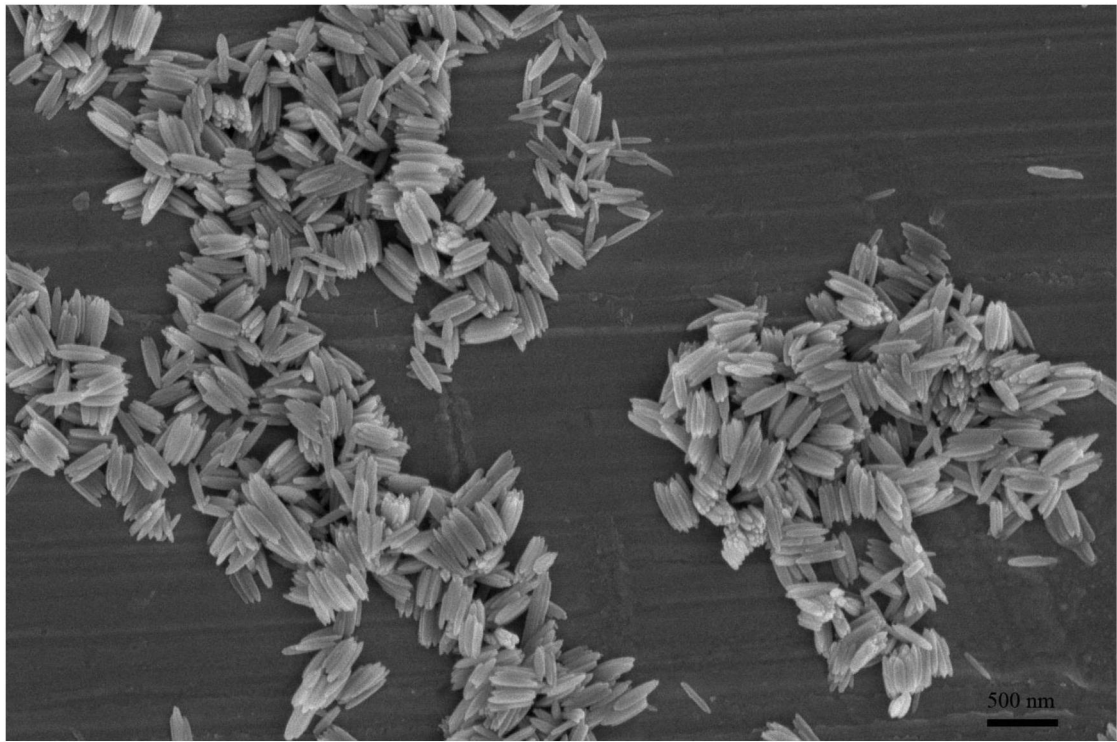


图5

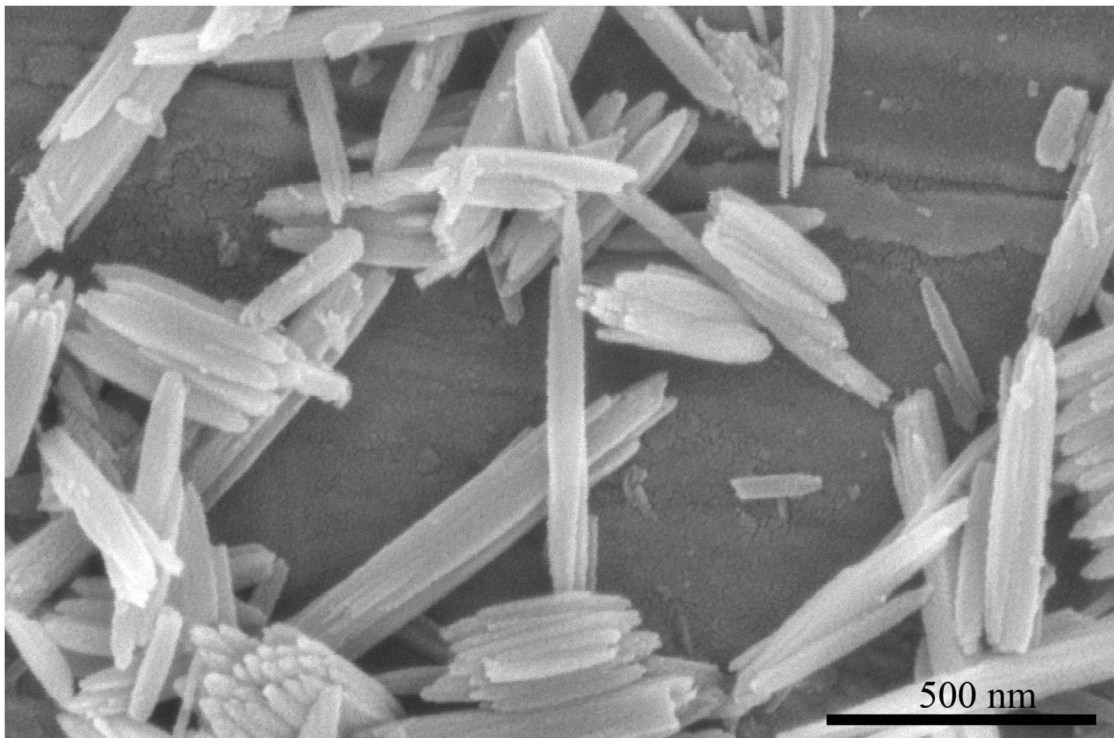


图6