

硫化铋纳米花的可控制备

尹 健^{1,2} 张小敏^{1,2} 吴振玉^{1,2} 方 敏¹ 朱维菊¹ 李 村^{1,2*}

(1.安徽大学化学化工学院,合肥 230601;

2.无机/有机杂化功能材料化学安徽省重点实验室,合肥 230601)

摘 要 通过水热法以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为铋源、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 为硫源、尿素为矿化剂,在丙三醇与水的混合溶剂中制备不同尺寸的 Bi_2S_3 纳米花。运用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)、荧光分光光度计(PL)等检测手段对样品进行表征。结果表明,合成的 Bi_2S_3 为正交相纳米晶结构, Bi_2S_3 纳米花的生长是固相-液相-固相转化过程,样品形貌和尺寸受到反应物摩尔比、溶剂种类、合成温度、合成时间等因素影响。通过控制不同的条件可得到形貌均一的纳米花,并对 Bi_2S_3 纳米花的光学性能及生长过程进行了初步讨论。

关键词 硫化铋,水热法,纳米花

Controllable preparation of bismuth sulfide nanoflower

Yin Jian^{1,2} Zhang Xiaomin^{1,2} Wu Zhenyu^{1,2} Fang Min¹ Zhu Weiju¹ Li Cun^{1,2}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601;

2.Anhui Province Key Laboratory of Chemistry for Inorganic/Organic Hybrid Functionalized Materials, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract Bismuth sulfide nanoflowers were prepared by hydrothermal method using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as a bismuth source, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ as a sulfur source and urea as a mineralizer. The samples were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscope (HRTEM), ultraviolet visible near infrared spectrophotometer (UV-Vis-NIR) and fluorescence spectrophotometer (PL). The results showed that the synthesized Bi_2S_3 had an orthonormal nanocrystalline structure. The growth of Bi_2S_3 was the transformation process of solid phase-liquid phase-solid phase. The morphology and size of Bi_2S_3 were influenced by the molar ratio of reactants, the type of solvents, the reaction temperature and time. The uniform morphology of nanoflowers can be obtained by controlling different conditions. The optical properties and growth process of Bi_2S_3 were also discussed.

Key words bismuth sulphide, hydrothermal method, nanoflower

随着科学与技术的迅速发展,严重的环境污染问题越来越受到社会的普遍关注。金属硫化物半导体纳米材料由于具有合适的带隙结构和高稳定性,在光伏电池、光电探测器和光降解有机污染物方面显示了巨大的应用潜力^[1-3]。 Bi_2S_3 是一种性能良好的半导体材料,它不仅具有稳定的化学性质、无毒性,而且有一个很大的吸收系数(105cm^{-1})^[4],在光伏电池^[5-6]、医学造影剂^[7-8]、生物探测器^[9]和光催化剂^[10-11]方面都有着广泛的应用。目前制备 Bi_2S_3 纳

米材料的方法有微波辅助法、水热法、热注射技术、离子液体辅助、溶剂热等^[12-14],通过改变反应条件可以制备不同形貌的纳米 Bi_2S_3 ,目前已制备出的形貌有纳米点、纳米管、纳米棒、纳米花和纳米线等^[12-14]。因为纳米材料的性能与颗粒的形貌、尺寸相关,所以纳米材料的可控制备仍有广阔的应用前景。

最近水热法在纳米材料的合成上受到了广泛的关注。水热法具有操作简单、方便、可以大量合成等

基金项目:国家自然科学基金项目(21404001, 51472001);大学生科研训练计划项目(KYXL2017027);安徽省高校自然科学基金项目(KJ2013A013);安徽大学研究生学术创新研究项目基金(yqh100085)

作者简介:尹健(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料的可控制备。

联系人:李村(1969-),男,博士,教授,硕士生导师,主要研究方向为无机功能纳米材料。

优点,且通过改变反应条件,如反应物比例、反应溶剂、反应温度、反应时间等可以调控材料的形貌和晶粒尺寸,本课题组已采用水热法成功制备出性能优良的 Bi_2S_3 纳米管^[15] 和 Bi_2S_3 纳米棒^[16]。基于此,本研究采用水热法,以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 为原料,丙三醇为溶剂,尿素作为矿化剂,制备出形貌均一的 Bi_2S_3 纳米花。通过研究不同反应条件对 Bi_2S_3 晶体形貌、尺寸的影响,初步探讨 Bi_2S_3 纳米花的形成过程,并对制备的样品进行光学性质分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 、尿素、无水乙醇、乙二醇、丙三醇、一缩二乙二醇,均为分析纯,使用之前未经任何处理,生产商为阿拉丁试剂(上海)有限公司;实验用水为去离子水。

X 射线衍射仪(XRD, XD-3X 型),日本日立公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型),日本日立公司;紫外-可见-近红外分光光度计(U-4100 型),美国 Perkin Elmer 公司;荧光分光光度计(F-4500 型),日本日立公司。

1.2 实验过程

将 0.73g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 5mL 丙三醇溶剂(标记为溶液 A),将 0.47g 硫脲溶于 10mL 去离子水(标记为溶液 B);然后将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中,同时不断快速搅拌,然后加入 0.76g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 15mL 去离子水;再将该溶液缓慢倒入 50mL 聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压釜中,在 120°C 条件下水热反应 12h;待反应结束后,将高压釜自然冷却,抽滤分离,依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤几次后,收集样品;然后在 60°C 烘箱中干燥 6h,即得到 Bi_2S_3 纳米材料。

1.3 结构表征及性能测试

利用 X 射线衍射仪对产物进行物相分析,波长为 0.154nm,扫描范围为 $5 \sim 80^\circ$;扫描电子显微镜观察产物的形貌;高分辨透射电子显微镜观察材料的显微形貌、结构;紫外-可见近红外分光光度计对产物的吸收光谱进行分析;荧光分光光度计对产物的荧光发射性能进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同比例反应物对制备 Bi_2S_3 的影响

图 1 为不同摩尔比例的原料在 120°C 、12h 条件

下合成纳米 Bi_2S_3 晶体的 XRD 谱图。由图可见,当 $\text{S}:\text{Bi}=0.5$ 时(图 1a),XRD 出现了 Bi_2S_3 晶体的杂质峰(已用星号标出);当 $\text{S}:\text{Bi}=1.5$ 时(图 1b),样品的杂质峰逐渐减弱;当 $\text{S}:\text{Bi}=4$ 时(图 1c),杂质峰消失。同时也没有检测出其他新的杂质峰,所有的衍射峰都与正交相纯 Bi_2S_3 特征峰对应一致。可以从 XRD 图算出晶格常数 $a = 1.117\text{nm}$, $b = 1.129\text{nm}$, $c = 0.399\text{nm}$,这与所查文献的标准卡片对应一致(JCPDS: 17-0320, $a = 1.114\text{nm}$, $b = 1.130\text{nm}$, $c = 0.398\text{nm}$)^[17]。以上分析说明,适当过量的硫源有利于纯 Bi_2S_3 的生成;同时,由图中尖锐的峰形可知,获得的样品具有良好的结晶性。

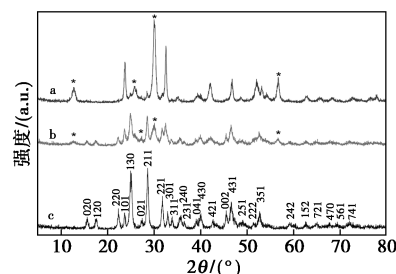


图 1 Bi_2S_3 纳米晶体的 XRD 谱图
(a: $\text{S}:\text{Bi}=0.5$; b: $\text{S}:\text{Bi}=1.5$; c: $\text{S}:\text{Bi}=4$)

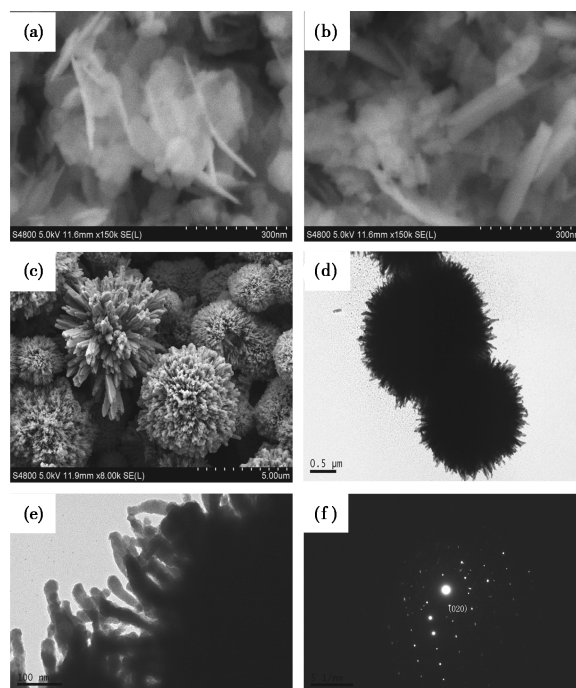


图 2 不同反应物摩尔比制备的 Bi_2S_3 晶体扫描图
[(a) $\text{S}:\text{Bi}=0.5$ SEM 图; (b) $\text{S}:\text{Bi}=1.5$ SEM 图;
(c) $\text{S}:\text{Bi}=4$ SEM 图; (d) Bi_2S_3 TEM 图;
(e) Bi_2S_3 局部放大 TEM 图; (f) Bi_2S_3 选区电子衍射图]

图 2 为不同反应物摩尔比合成的 Bi_2S_3 晶体的 SEM、TEM 和选区电子衍射图。由图可见,当 $\text{S}:\text{Bi}=$

0.5 时[图 2(a)],合成的是大量的板状结构产品及少量一维结构产品;当 $S:Bi=1.5$ 时[图 2(b)],板状样品数量大量减少,但一维结构样品量明显增多;当 $S:Bi=4$ 时[图 2(c)],纳米棒和纳米棒束组成了一个大的海胆状结构,大多数纳米棒生长的不明显,微球的直径大概在 $2.5\sim 7.5\mu m$;图 4(d)显示了样品的 TEM 图像,直径大约在 $1.8\sim 2.2\mu m$;图 4(e)为局部放大 TEM 图像,可明显看出纳米棒状生成,棒的平均直径大概在 $40\sim 70nm$;图 4(f)显示出明亮的衍射斑点,斑点间距约 $0.567nm$,与正交相 Bi_2S_3 晶体的(020)面对应一致,这也意味着生长的 Bi_2S_3 纳米棒为单晶体,且沿 C 轴(001)方向生长^[18]。

2.2 不同反应溶剂对制备 Bi_2S_3 的影响

在不同反应溶剂中制备的 Bi_2S_3 晶体 SEM 图见图 3。由图可见,当加入的溶剂为乙醇时[图 3(a)], Bi_2S_3 海胆状的纳米花结构是由许多纳米线组成,花状的尺寸大概在 $3.8\sim 4.8\mu m$ 。图 3(b)、(c)、(d)是分别以乙二醇、丙三醇、水为溶剂,可见这时候的海胆状 Bi_2S_3 是由纳米棒或者纳米束组成,其直径分别为 $3.8\sim 5\mu m$ 、 $4.0\sim 6.6\mu m$ 、 $2.7\sim 5.7\mu m$ 。值得注意的是,相对于其他溶剂,在丙三醇溶剂里合成的 Bi_2S_3 晶体尺寸更大。表 1 列出了所有溶剂的物理和化学性质,从表中可以发现,丙三醇的黏度明显高于其他溶剂。在水热合成过程中,溶液中的 Bi_2S_3 纳米颗粒(或者微晶核)与 Bi^{3+} 和 S^{2-} 存在一个动态的平衡过程。在这一动态平衡过程中,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,黏度的大小影响 Bi_2S_3 纳米颗粒的生长,这一特性最终导致

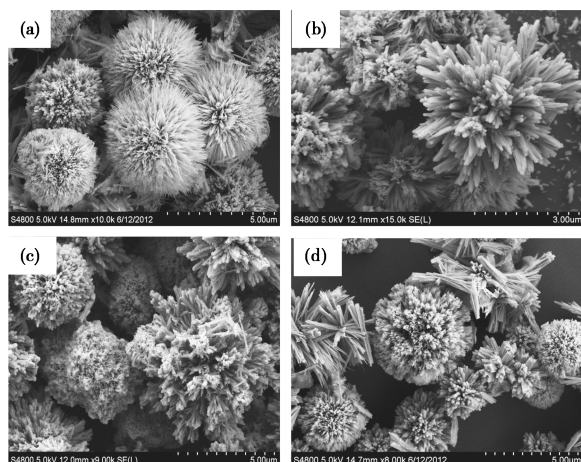


图 3 不同反应溶剂制备的 Bi_2S_3 晶体 SEM 图
[(a)乙醇;(b)乙二醇;(c)丙三醇;(d)水]

表 1 各有机溶剂和水的物理化学性质

溶剂	乙醇	乙二醇	水	丙三醇
分子式	C_2H_6O	$C_2H_6O_2$	H_2O	$C_3H_8O_3$
分子量	46.07	62.07	18.01	92.09
密度/ $(g\cdot cm^{-3})$, $20^\circ C$	0.789	1.120	0.990	1.263
黏度/ $(mPa\cdot s)$, $20^\circ C$	1.20	48.40	1.01	1412.00
表面张力/ $(mN\cdot m^{-1})$, $20^\circ C$	22.39	46.49	72.75	63.30
沸点/ $^\circ C$	78.32	197.30	100.00	290.00

Bi_2S_3 晶体在形貌尺寸上存在差异^[19]。由此可得出,多元醇和高黏度的溶剂更有利于制备大尺寸的 Bi_2S_3 纳米花。

2.3 不同表面活性剂对制备 Bi_2S_3 的影响

图 4 是在其他实验条件相同的情况下,仅仅添加不同表面活性剂来观察 Bi_2S_3 晶体形貌的区别。由图可见,当加入的表面活性剂为曲拉通 X-100 时[图 4(a)],获取的 Bi_2S_3 纳米花直径为 $1\sim 2\mu m$,组成它的纳米棒的长度为 $450\sim 900nm$,直径为 $30\sim 80nm$ 。当加入有机溶剂十六烷基三甲基溴化铵时[图 4(b)],获取的 Bi_2S_3 纳米花直径为 $2.5\sim 3.5\mu m$,单一的棒状花瓣长度为 $600\sim 1200nm$,直径为 $50\sim 150nm$ 。可以发现,在表面活性剂的存在下, Bi_2S_3 的纳米花结构更突出,花瓣更细长,长宽比也越高。这是由于表面活性剂的存在,改变了 Bi_2S_3 晶体的固有生长习性,或许是因为表面活性剂与不同晶面的作用力不同,表面活性剂改变了不同晶体在不同方向的生长速率,由此来抑制横向生长速率,因此加入表面活性剂可以获得较多的花瓣状结构^[20]。除此之外,表面活性剂可以很容易地吸附在晶体表面,它的长分子链可防止样品之间的团聚。相关研究也指出,表面活性剂的存在最终会影响纯 Bi_2S_3 生长的形貌。

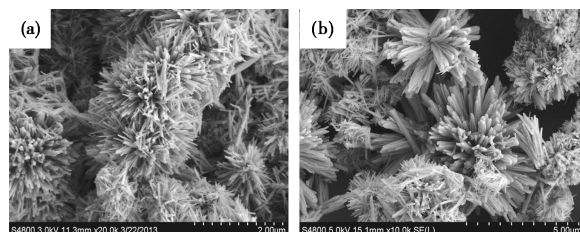


图 4 添加不同表面活性剂所制备的 Bi_2S_3 晶体 SEM 图
[(a)曲拉通 X-100;(b)十六烷基三甲基溴化铵]

2.4 不同反应温度对制备 Bi_2S_3 的影响

图 5 为在不同温度下水热合成的 Bi_2S_3 晶体 XRD 图,时间均为 12h,溶剂为丙三醇。由图可见,

a、b、c、d 的衍射峰均可对应到纯正交相的 Bi_2S_3 峰,且随着温度的升高,衍射峰的强度越来越强,半峰宽逐渐变窄,表面样品的结晶度变好。当温度最高为 180°C 时,峰形变得非常尖锐,且没有明显的杂质峰。通过不同温度的对比可以发现,温度对 Bi_2S_3 结晶性能的影响非常明显。

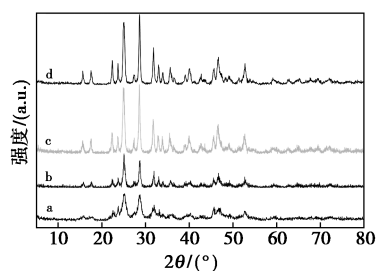


图 5 不同温度条件下制备的 Bi_2S_3 晶体 XRD 谱图
(a: 60°C ; b: 100°C ; c: 140°C ; d: 180°C)

图 6 显示了在不同温度下合成的 Bi_2S_3 晶体 SEM 图,由图可见,当温度为 60°C 时[图 6(a)],产物为微球状,且表面有大量的小颗粒;图 6(b)—(d)中海胆状的 Bi_2S_3 是由大量的纳米棒组成。由此可知,当反应温度逐渐升高,圆球状形貌逐渐消失,变为敞开松散状,并开始向花状转变。图 6(a)、(b)的微球和纳米花直径大约分别为 $1.7 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 4.5 \mu\text{m}$,图 6(c)、(d)纳米花的直径范围大概在 $3 \sim 8 \mu\text{m}$,可以发现,随着温度的升高,纳米花的尺寸变大,表面更光滑且有更好的结晶性。这可能是由于高温使得 Bi_2S_3 发生再结晶,纳米棒的整齐排列导致了海胆状微球结构的形成^[21]。由此可见,随着温度的升高,核的生长速度增加,有利于获得大尺寸的 Bi_2S_3 纳米花形貌。

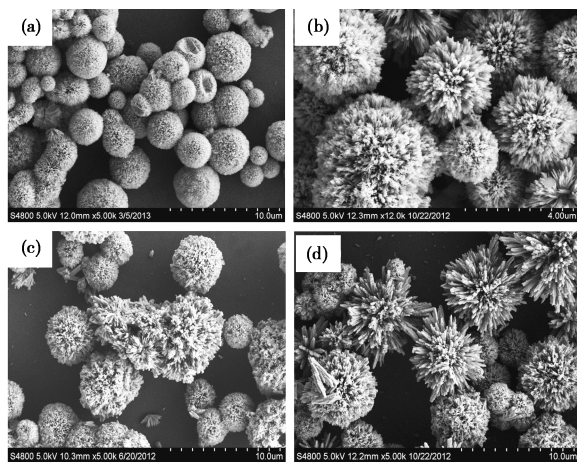


图 6 不同温度条件下制备的 Bi_2S_3 晶体 SEM 图
[(a) 60°C ; (b) 100°C ; (c) 140°C ; (d) 180°C]

2.5 不同反应时间对制备 Bi_2S_3 的影响

图 7 为在不同时间条件下温度为 120°C 时制备的纳米 Bi_2S_3 晶体 XRD 图,由图可见,当反应时间逐渐增加, Bi_2S_3 的衍射峰并没有增强,分析认为这种现象是因为在水热状态下,结晶过程发生了部分溶解,从而影响了结晶状态以及样品的形貌。另一方面,从 XRD 峰形来看,各时间条件下的区别不是很明显,半峰宽基本一致,尖锐程度也都相当,所以认为合成时间对晶体本身的结晶影响不大,可能更多的影响表现在形貌上。

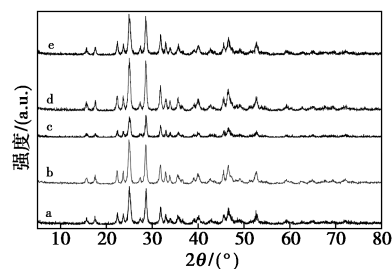


图 7 不同时间条件下制备的 Bi_2S_3 晶体 XRD 谱图
(a: 2h; b: 6h; c: 10h; d: 14h; e: 18h)

图 8 为在不同时间条件下温度为 120°C 时制备的纳米 Bi_2S_3 晶体 SEM 图,由图可见,随着反应时间的增加,单个 Bi_2S_3 纳米花的直径分别为 $3.0 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 、 $2.0 \sim 5 \mu\text{m}$ 、 $3.0 \sim 7.2 \mu\text{m}$ 、 $2.2 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 和 $3.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$;同时,大纳米花的尺寸也在逐渐增

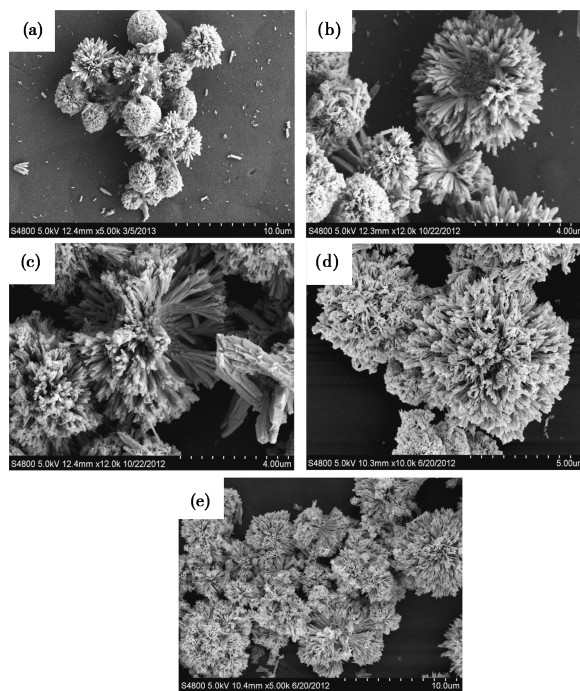


图 8 不同时间条件下制备的 Bi_2S_3 晶体 SEM 图
[(a) 2h; (b) 6h; (c) 10h; (d) 14h; (e) 18h]

加,组成纳米花的纳米棒表面越来越光滑。当时间为 2h 时[图 8(a)],合成产物为微球和海胆状微球,表面粗糙且有大量不规则的纳米颗粒;当反应时间为 10~14h 时[图 8(c、d)],圆球状逐渐消失,变得松散,开始向纳米棒聚集的花状 Bi_2S_3 转变;当反应时间为 18h 时[图 8(e)],最终的合成产物完全变为由纳米棒组成的纳米花,与 14h 的[图 8(d)]反应样品形成了鲜明的对比,且图 8(d)中纳米棒显得更为平直和光滑;当反应为 18h 时,在低倍的扫描电镜下可看到纳米棒分裂缓慢。

总体而言,随着时间的增加,纳米小颗粒从逐渐溶解到再沉积结晶,并沿 C 轴择优生长,通过纳米棒聚集的生长方式形成了大量的花状或海胆状微球,纳米花的表面从粗糙到平滑,这属于明显的奥斯瓦尔德熟化^[22]。由于 Bi_2S_3 具有高度的各向异性,在开始的反应体系中首先成核,随着进一步热处理,开始沿(001)方向生长。因此,开始形成的核便沿 C 轴长大,最终形成一堆纳米棒聚集的单晶结构;同时因来自棒束的表面效应,纳米棒束开始自组装形成小的刺球状结构;随着时间增加,这些结构逐步成长为较大尺寸的纳米花。图 9 为 Bi_2S_3 纳米花水热生长过程示意图。

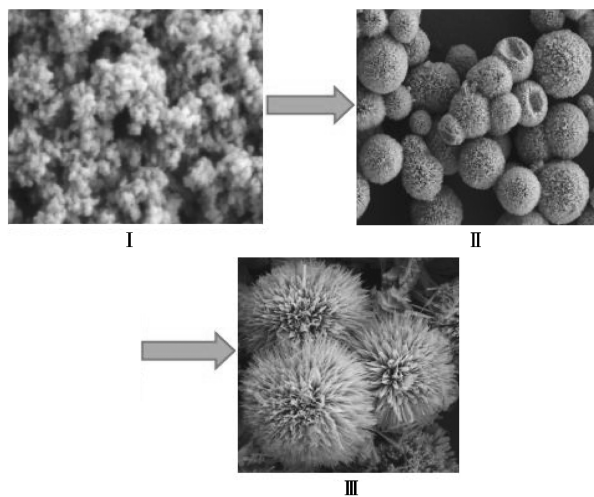


图 9 Bi_2S_3 纳米花水热生长过程示意图

2.6 光学性能研究

图 10 为以丙三醇为溶剂,在 120℃ 温度条件下,反应 12h 合成的 Bi_2S_3 晶体紫外-可见-近红外吸收光谱图。样品是在室温条件下进行的测试,测试波长范围为 200~1400nm。从图中可以发现,海胆状 Bi_2S_3 微晶对 900nm 以下的波长都有一个强烈的吸收,因 Bi_2S_3 本身是一个直接带隙半导体,吸收系数

(α)和光学带隙能量(E_g)遵从 Tauc 方程[公式(1)]:

$$[ah\nu = A(h\nu - E_g)]^{1/2} \quad (1)$$

式中, α 为吸收系数, $\text{L}/(\text{g}\cdot\text{cm})$; E_g 为光学带隙能量, eV; h 为普朗克固定值, $\text{J}\cdot\text{s}$; ν 为对应的光子频率, Hz。

由图谱曲线部分的推算可以获得吸收峰的光学带隙,从图中可以得到海胆状 Bi_2S_3 纳米晶体的直接带隙是 1.44eV,同文献[23]中 Bi_2S_3 带隙(1.3eV)比较,表面发生了蓝移,这种现象或许是由于量子尺寸限制效应引起的。

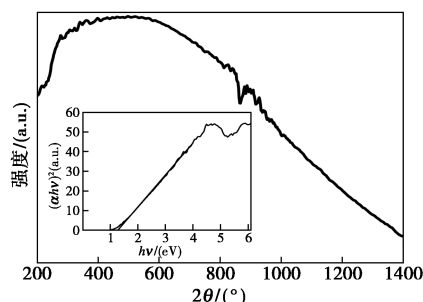


图 10 Bi_2S_3 纳米花紫外-可见-近红外吸收光谱图

[插图为 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线]

图 11 为以丙三醇为溶剂,在 120℃ 温度条件下,反应 12h 合成的 Bi_2S_3 晶体荧光发射谱图。荧光发射谱图是评价光生电荷载流子分离能力的有效方法。为了证明样品的光生电荷产生了有效分离,对样品进行了荧光测试,样品测试时的温度是室温,激发波长为 519nm。从图中可明显看出, Bi_2S_3 晶体的荧光发射峰出现在 778nm,此处峰越强意味着光生电荷参与复合的越多;相反,荧光强度越弱,则表面太阳光照射下产生的电荷分开的速率越高。

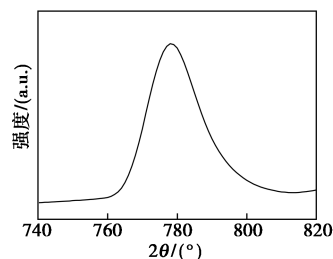


图 11 Bi_2S_3 纳米花荧光发射谱图

3 结论

在温和的水热条件下,成功合成了由纳米针、纳米棒、纳米花瓣组成的统一大尺寸花状 Bi_2S_3 微晶。通过探索不同原料比例、不同反应溶剂、不同表面活性剂、不同温度、不同时间等因素对合成 Bi_2S_3 晶体

的影响,结果表明,这些因素对产品形貌的影响非常大。通过观察纳米花的生长过程可知, Bi_2S_3 晶体的生长是由纳米棒束自组装以及 Bi_2S_3 结构内在分裂形成,这是目前在合适条件下,用来合成 V—VI 化合物比较安全和方便的方法。同时对所制备的 Bi_2S_3 的光学性质进行了研究,揭示了 Bi_2S_3 纳米材料的未来,可能会在光电器件、高能电池、催化领域有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Dutta S, Mehetor S, Pradhan N. Metal semiconductor heterostructures for photocatalytic conversion of light energy[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(6): 936-944.
- [2] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(3): 845-910.
- [3] Rauf A, Shah M, Choi G, et al. Facile synthesis of hierarchically structured $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalysts for highly efficient reduction of Cr(VI) [J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2015, 3(11): 2847-2855.
- [4] Cademartiri L, Malakooti R, Brien P, et al. Large-scale synthesis of ultrathin Bi_2S_3 necklace nanowires[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(20): 3814-3817.
- [5] Rath A, Bernechea M, Martinez L, et al. Solution-processed heterojunction solar cells based on p-type PbS quantum dots and n-type Bi_2S_3 Nanocrystals[J]. Advanced Materials, 2011, 23(32): 3712-3717.
- [6] Martinez L, Bernechea M, Arquer F, et al. Near IR-sensitive, non-toxic, polymer/nanocrystal solar cells employing Bi_2S_3 as the electron acceptor[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(6): 1029-1035.
- [7] Rabin O, Perez J, Grimm J, et al. An X-ray computed tomography imaging agent based on long-circulating bismuth sulphide nanoparticle[J]. Nature Materials, 2006, 5(10): 118-122.
- [8] Ai K, Liu Y L, Liu J H, et al. Large-scale synthesis of Bi_2S_3 nanodots as a contrast agent for in vivo X-ray computed tomography imaging[J]. Advanced Materials, 2011, 23(42): 4886-4891.
- [9] Cademartiri L, Scotogennella F, Brien P, et al. Cross-linking Bi_2S_3 ultrathin nanowires: a platform for nanostructure formation and biomolecule detection[J]. Nano Letters, 2009, 9(4): 1482-1486.
- [10] Tang C J, Zhang Y S, Su J F, et al. Synthesis and photocatalytic properties of vertically aligned Bi_2S_3 platelets[J]. Solid State Sciences, 2016, 51(16): 24-29.
- [11] Huang Y C, Fan W J, Long B, et al. Visible light $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ photocatalyst for effective degradation of organic pollutions[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 185(15): 68-76.
- [12] Fang Z, Liu Y F, Fan Y T, et al. Epitaxial growth of CdS nanoparticle on Bi_2S_3 nanowire and photocatalytic application of the heterostructure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(29): 13968-13976.
- [13] Han P, Mihi A, Ferre-borrull J, et al. Interplay between morphology, optical properties, and electronic structure of solution-processed Bi_2S_3 colloidal nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(19): 10693-10699.
- [14] Aresti M, Saba M, Piras R, et al. Colloidal Bi_2S_3 nanocrystals: quantum size effects and midgap states[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(22): 3341-3350.
- [15] 张小敏, 李村, 吴振玉, 等. 硫化铋纳米管的制备及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(6): 1071-1076.
- [16] 张小敏, 李村, 吴振玉, 等. 硫化铋纳米棒的制备及性能研究[J]. 安徽大学学报, 2013, 37(4): 74-80.
- [17] Ma X Y, Liu L, Mo W L, et al. Surfactant-assisted solvothermal synthesis of Bi_2S_3 nanorods[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 306(1): 159-165.
- [18] Anukorn P, Titipun T, Somchai T. Characterization of Bi_2S_3 nanorods and nano-structured flowers prepared by a hydrothermal method[J]. Materials Letters, 2009, 63(17): 1496-1498.
- [19] Zhu G Q, Liu P, Zhou J P, et al. Effect of mixed solvent on the morphologies of nanostructured Bi_2S_3 prepared by solvothermal synthesis[J]. Materials Letters, 2008, 62(15): 2335-2338.
- [20] Wu J L, Qin F, Frankie Y. Fabrication of three-dimensional snow flake-like bismuth sulfide nanostructures by simple refluxing[J]. Materials Letters, 2010, 64(3): 287-290.
- [21] Ma J M, Liu Z F, Lian J B, et al. Ionic liquids-assisted synthesis and electrochemical properties of Bi_2S_3 nanostructures[J]. CrystEngComm, 2011, 13(5): 3072-3075.
- [22] Tang C J, Wang C Q, Su F J, et al. Controlled synthesis of urchin-like Bi_2S_3 via hydrothermal method[J]. Solid State Sciences, 2010, 12(8): 1352-1356.
- [23] Titipun T, Chalermchai P, Jutarat K, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Bi_2S_3 nanorods in flower-shaped Bundles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 500(2): 195-199.

收稿日期: 2018-03-13

修稿日期: 2018-04-25