

从天然辉锑矿中制备硫化锑纳米棒及其性能探究

贾思齐¹, 蒋政², 迟莉娜³, 叶瑛¹, 胡双双¹

(1. 浙江大学 海洋学院, 舟山 316021; 2. 英国南安普顿大学 环境与工程学院, 南安普顿 SO17 1BJ; 3. 上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 以天然辉锑矿为原料, 在聚乙二醇(PEG)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)的辅助下, 利用水热法合成了硫化锑(Sb_2S_3)纳米棒。探讨了 Sb_2S_3 纳米棒的形成机理, 并系统研究了不同制备条件对产物形貌与性能的影响。采用一系列表征方法对产物的晶型、成分、形貌、光电性能进行了探究, 并以可见光为光源、甲基橙为目标降解物评价了纳米 Sb_2S_3 的光催化活性。研究表明, 经 160℃ 水热反应 12 h 可得到厚约 50 nm 的 Sb_2S_3 纳米片, 在氮氛中 400℃ 热处理 1 h 后, 纳米片将转变为宽 100~200 nm, 长 2~3 μm 的 Sb_2S_3 单晶纳米棒。制备的 Sb_2S_3 纳米棒为直接半导体, 能带间隙为 1.66 eV。光催化测试表明, 制备的 Sb_2S_3 纳米棒在可见光下对甲基橙的光催化降解率高于商业 Sb_2S_3 试剂, 60 min 后, 甲基橙的降解率达 87.6%, 表现出明显的可见光活性。

关键词: 天然辉锑矿; Sb_2S_3 纳米棒; 水热合成; 光催化性能

中图分类号: TQ135 文献标识码: A

Synthesis and Photoelectrocatalytic Performance of Sb_2S_3 Nanorods from Natural Stibnite

JIA Si-Qi¹, JIANG Zheng², CHI Li-Na³, YE Ying¹, HU Shuang-Shuang¹

(1. Department of Ocean, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China; 2. Faculty of Engineering and the Environment, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, UK; 3. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Antimony trisulfide (Sb_2S_3) nanorods were successfully synthesized via hydrothermal method with the assistance of polyethylene glycol (PEG) and *N,N*-dimethylformamide (DMF), using natural stibnite as precursor. The effects of experimental parameters on the morphology and the properties of the obtained Sb_2S_3 were systematically studied, and the possible formation mechanism of Sb_2S_3 nanorods in the preparation process was also discussed. Phase, compositions, morphology and photoelectric properties of the products were investigated by a series of characterization methods. The photocatalytic activity of nano Sb_2S_3 on the degradation of methyl orange were investigated under the visible light irradiation. The results showed that the Sb_2S_3 nanoflakes formed after hydrothermal synthesis at 160℃ for 12 h, and the nanoflakes would transform into nanorods eventually after N_2 -annealing at 400℃ for 1 h. The obtained Sb_2S_3 nanorods with a single crystal structure are typically 2~3 μm in length, 100~200 nm in width, which are direct semiconductor with band gap of 1.66 eV. Photocatalytic degradation rate of the obtained Sb_2S_3 nanorods on methyl orange under visible light irradiation is higher than that of commercial Sb_2S_3 , which is up to 87.6% after 60 min degradation, exhibiting obvious visible-light activity.

Key words: natural stibnite; nanorods; hydrothermal synthesis; photocatalytic properties

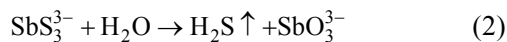
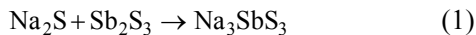
Sb_2S_3 是一种优秀的半导体材料, 已经被广泛地应用到太阳能电池、传感器、发光装置以及电池改性等领域中^[1-4]。 Sb_2S_3 具有较强的光吸收系数^[5] ($7.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 波长 600 nm 下)以及可变的能带宽度^[6-9] (1.5~2.2 eV), 在光电化学领域得到越来越多的关注。近年来, 纳米 Sb_2S_3 的研究主要集中在制备不同形貌的纳米结构^[10-12]。目前, 有多种制备不同形貌纳米 Sb_2S_3 的方法, 但是制备所用的原料仍停留在商业试剂阶段, 而商业试剂的成本较高, 不利于纳米 Sb_2S_3 的低成本大规模制备。相比于商业试剂, 天然辉锑矿在自然界中储量丰富、成本更低, 并且锑含量也较高。相比商业试剂, 天然辉锑矿更适合作为大规模制备纳米硫化锑的原材料。因此, 开展以天然辉锑矿为原料制备纳米 Sb_2S_3 的研究具有一定的意义。

本工作以天然辉锑矿为原材料, 通过控制实验条件制备了不同形貌的纳米 Sb_2S_3 , 并探究了形貌对纳米 Sb_2S_3 性能的影响。并讨论了 Sb_2S_3 纳米棒的生长机理, 比较了不同纳米结构 Sb_2S_3 与商业 Sb_2S_3 试剂的光催化活性强弱。

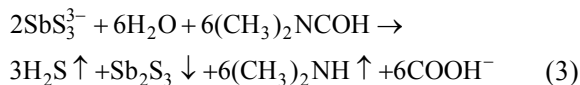
1 实验方法

1.1 Sb_2S_3 纳米粉末的制备

将天然辉锑矿研磨成粉并清洗干燥, 取 3 g 加入到 0.15 mmol/L 的 Na_2S 溶液中, 并在 25℃ 下磁力搅拌 1 h。离心后, 将滤液转移到 100 mL 水热高压釜中, 先后加入 0.03 g 聚乙二醇(PEG 6000)和 30 mmol N,N -二甲基甲酰胺(DMF), 分别在 80、120、160℃ 下保温 12 h。保温结束后将所得产物离心, 得到的固体产物用去离子水和无水乙醇交替清洗 4 次后干燥, 得到在不同温度水热处理的样品 S_1 、 S_2 、 S_3 。取产物 S_3 分别在 200、300、400℃ 氮气氛中热处理 1 h。自然冷却后得到不同温度热处理的样品 S_4 、 S_5 、 S_6 。不同条件下制备的样品编号如表 1 所示。实验过程中发生的化学反应如下所示:



而加入 DMF 能防止发生式(2)中的水解反应。



1.2 Sb_2S_3 薄膜电极的制备

将 0.15 g 的 Sb_2S_3 粉末放入烧杯, 加入 0.01 mL 的乙二醇和 0.14 mL 的无水乙醇, 超声 10 min 使其

表 1 不同制备条件下样品编号表
Table 1 Number of product under different preparation conditions

Sample	PEG	Hydrothermal temperature/℃	Heat-treatment temperature/℃
S_1	+	80	—
S_2	+	120	—
S_3	+	160	—
S_4	+	160	200
S_5	+	160	300
S_6	+	160	400
S_7	—	160	400

分散均匀。利用刮涂法将浆料均匀涂在导电玻璃表面 2 cm×2 cm 的范围内, 在黑暗通风处干燥 12 h 后得到 Sb_2S_3 薄膜电极。

1.3 表征测试

利用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)对粉末样品进行结晶结构分析, 靶电压 40 kV, 靶电流 30 mA, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$; 用 JEOL JEM-2100F 型透射电镜(TEM)对样品的微观形貌与结构进行了分析; 用 Zeiss ULTRA-55 型场发射扫描电镜(SEM)对样品形貌进行分析, 加速电压 20 kV; 用 OXFORD X-MAX20 型能谱仪(EDS)对样品的化学组成进行分析。

1.4 光电性能检测

利用紫外-可见光吸收(UV-Vis)光谱仪(Lambda 750)对粉末样品进行吸收光谱检测。以铂电极和饱和甘汞电极(SCE)分别为对电极和参比电极, 以 0.5 mol/L 的硫酸钠溶液为电解液, 用电化学工作站(CHI760E)对制备的薄膜电极进行电化学性能测试, 计算样品能带结构。

1.5 光催化活性检测

光催化降解甲基橙的实验使用 Perfect Light CHF-XM500 型光催化仪中的氙灯做为光源, 并使用滤光片滤去紫外光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$), 实验过程如下: 将 0.1 g 的 Sb_2S_3 粉末加入到 150 mL 10 mg/L 的甲基橙溶液当中, 在黑暗处搅拌 1 h, 排除表面吸附的干扰。取样 4 mL 离心分离后除去催化剂, 用 UNICO UV-4802 型分光光度计在甲基橙的最大吸收波长($\lambda_{\text{max}}=464 \text{ nm}$)处测试样品的吸光度作为初始浓度 C_0 。将烧杯置于光源下进行光催化实验, 每隔一定时间取 4 mL 溶液, 离心后取上清液测定浓度 C 。另将光催化反应结束后的溶液离心, 取沉淀进行 XRD 分析, 以考察光催化剂在反应过程中的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1(a)和(b)分别是在不同水热温度下制备和不同温度热处理样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 当水热温度为 80℃ 时, 样品 S₁ 中未出现结晶衍射峰; 当水热温度为 120℃ 时, 样品 S₂ 中开始出现 Na-Sb-S-OH 化合物以及 Sb₂S₃ 的衍射峰(JCPDS 73-0393); 当水热温度升高到 160℃ 时, 样品 S₃ 中 Sb₂S₃ 的(212)、(013)衍射峰强度增强, 而 Na-Sb-S-OH 化合物的衍射峰逐渐减弱并消失, 此时 Sb₂S₃ 晶体在(212)、(013)晶面的取向增强。当热处理温度为 200℃ 时, 样品 S₄ 中只剩余 Sb₂S₃ 的衍射峰与部分杂质峰(图中箭头所示, 可能为 Sb 的多硫化物); 当热处理温度升高到 400℃ 时, 样品 S₆ 中 Sb₂S₃ 的衍射峰更加尖锐, 杂质峰消失, 衍射峰的位置与之前相比向左偏移, 说明样品的晶面间距增大, 最终的样品与 Sb₂S₃ 标准图谱(JCPDS 73-0393)一致, 为正交晶系, 没有杂峰。总而言之, 随着热处理温度的升高, 合成过程

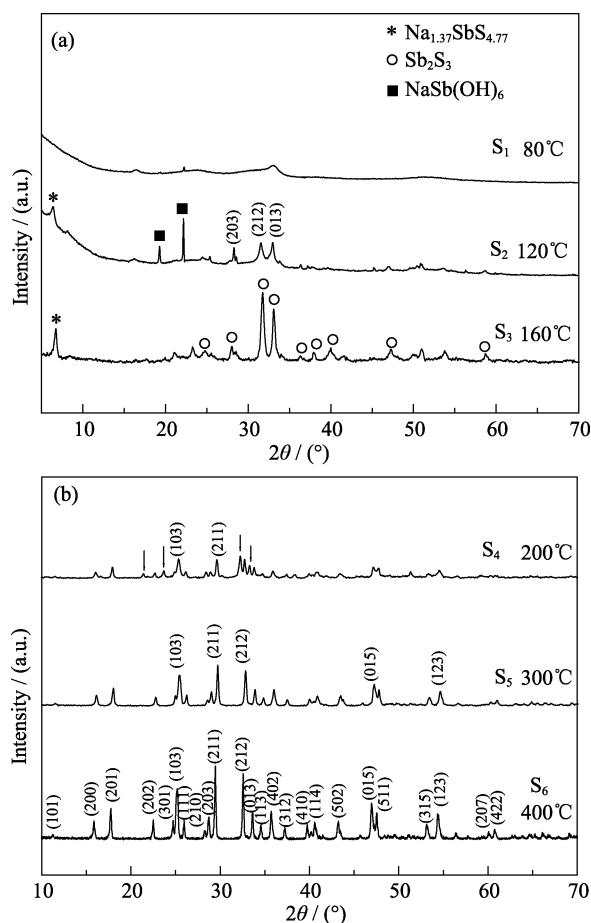


图 1 在不同水热温度下制备和不同温度热处理样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for samples prepared at different hydrothermal temperatures and heat-treated at different temperatures

的中间产物锑的多硫化物逐渐消失, Sb₂S₃ 的结晶度也随之提高。

2.2 形貌分析

图 2(a)~(c)是在不同水热温度下制备的 Sb₂S₃ 的 SEM 照片, 由图中可知, 当水热合成温度低于 160℃ 时, 样品 S₁、S₂ 为微晶集合体, 结晶度较低。而当水热温度为 160℃ 时, 样品 S₃ 呈现出定向排列的趋势, 微晶集合体呈现片状结构。图 3(a)~(c)是不同温度热处理 Sb₂S₃ 的 SEM 照片, 经过热处理后, 由于 PEG 在 200℃ 开始分解并蒸发, Sb₂S₃ 片状微晶集合体也随着热处理温度的升高, 转变为一维纳米棒状微晶。

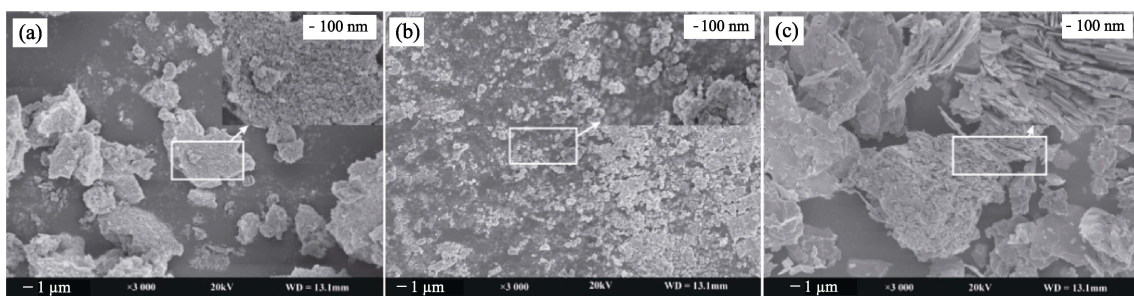
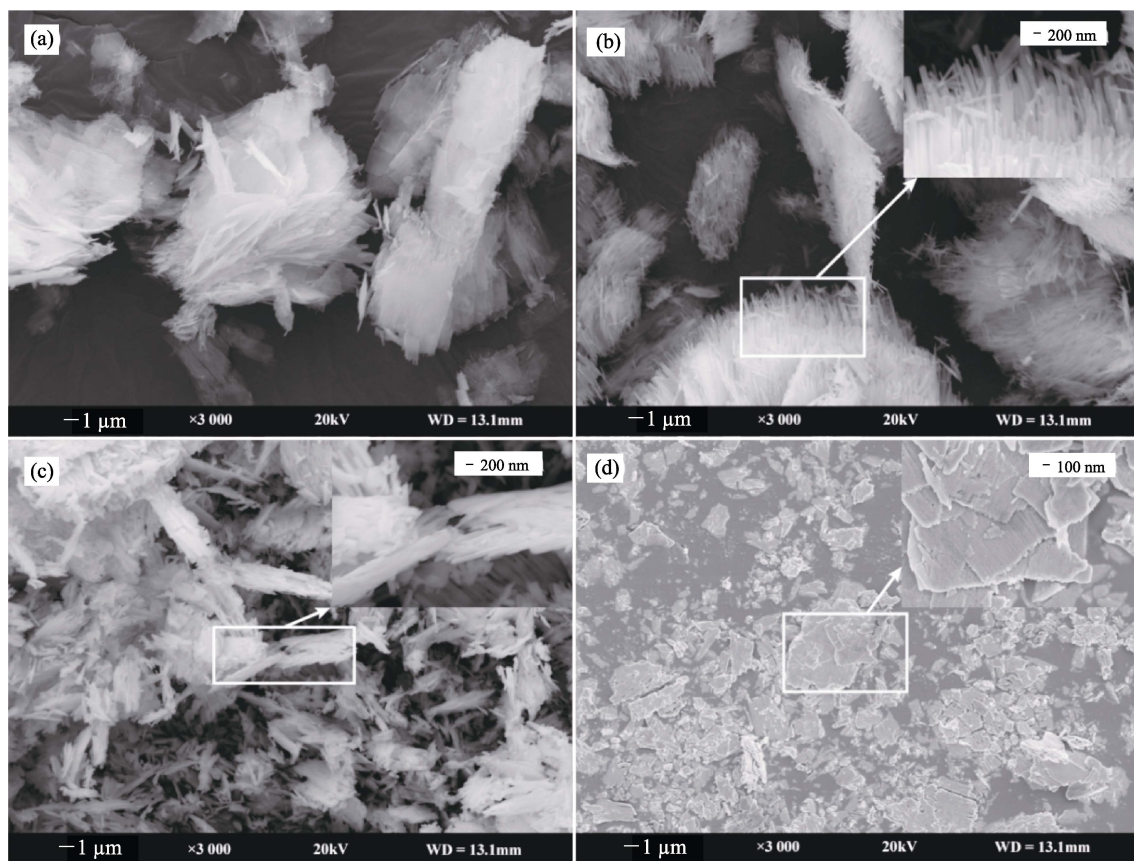
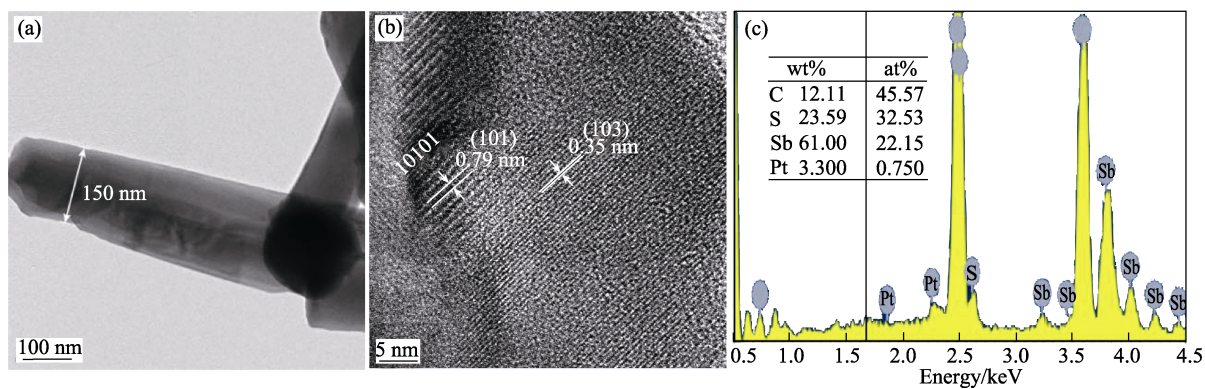
图 4(a)和(b)分别是样品 S₆ 的透射电镜与高分辨率透射电镜(HRTEM)的照片。结合 SEM 结果可以得知, 样品 S₆ 为纳米棒结构, 宽约 100~200 nm, 长约 2~3 μm。主要晶面(101)与(103)的晶面间距分别为 0.79 和 0.35 nm。图 4(c)是样品 S₆ 的 EDS 谱图, 其中 Sb:S 的原子数比为 22.15 : 32.53, 约为 2 : 3, 进一步证明产物的是 Sb₂S₃。

2.3 形成机理分析

综合 XRD 与 SEM 的结果, Sb₂S₃ 纳米棒的形成机理分析如下: 天然辉锑矿中的 Sb₂S₃ 按式(1)溶解在硫化钠溶液中。加入的 DMF 在水热条件下参与硫代亚锑酸钠的水解反应, 按式(3)生成了新的 Sb₂S₃ 微晶。当水热温度为 160℃ 时, 微晶有定向排列的趋势, 这可能和 PEG 的诱导与 Sb₂S₃ 纳米晶体本身的结晶取向有关^[13-14]。同时, PEG 将与 Sb₂S₃ 晶体中不同晶胞中的 Sb 和 S 原子紧密结合^[15], 并包裹在 Sb₂S₃ 微晶表面, 因此, 当水热温度为 160℃ 时, 合成的 Sb₂S₃ 结构为堆叠状的纳米片。在热处理过程中, Sb₂S₃ 微晶发生重结晶, 不同晶链中 Sb-S 之间的弱共价键^[13]因为高温热处理变得不稳定, 原本存在于 Sb₂S₃ 晶体中的 PEG 分子也开始受热分解, “挤压”链状结构诱使纳米片沿晶格薄弱方向裂开。当热处理温度为 300℃ 时, PEG 热分解基本完成, 纳米片裂开并向纳米棒结构转变; 当热处理温度为 400℃ 时, 纳米片结构已基本消失, 样品转变为纳米棒结构, 从 SEM 照片的放大图中也能看出, 纳米棒的末端也从扁平状转为圆弧状。而未加入 PEG 的样品 S₇ 在煅烧后仍为纳米片状(如图 3(d)所示), 说明 PEG 在 Sb₂S₃ 的重结晶过程中具有抗团聚、促进棒状单晶形成的重要作用。

2.4 UV-Vis 分析

商业 Sb₂S₃ 试剂与不同制备条件下的纳米 Sb₂S₃ 的紫外-可见吸收光谱图与 Tauc 曲线图分别如图 5(a)和(b)所示。从图 5(a)中可以看出, 样品 S₆ 与商业 Sb₂S₃ 试剂在光吸收值上存在差异, 在波长 300~750 nm

图 2 在不同水热温度下制备的 Sb_2S_3 样品的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of Sb_2S_3 samples prepared at different hydrothermal temperatures
(a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3 图 3 不同温度热处理的 Sb_2S_3 样品的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of Sb_2S_3 samples heat-treated at different temperatures
(a) S_4 ; (b) S_5 ; (c) S_6 ; (d) S_7 图 4 S_6 的 (a) TEM、(b) HRTEM 照片与 (c) EDS 能谱图Fig. 4 (a) TEM and (b) HRTEM images and (c) EDS pattern of S_6

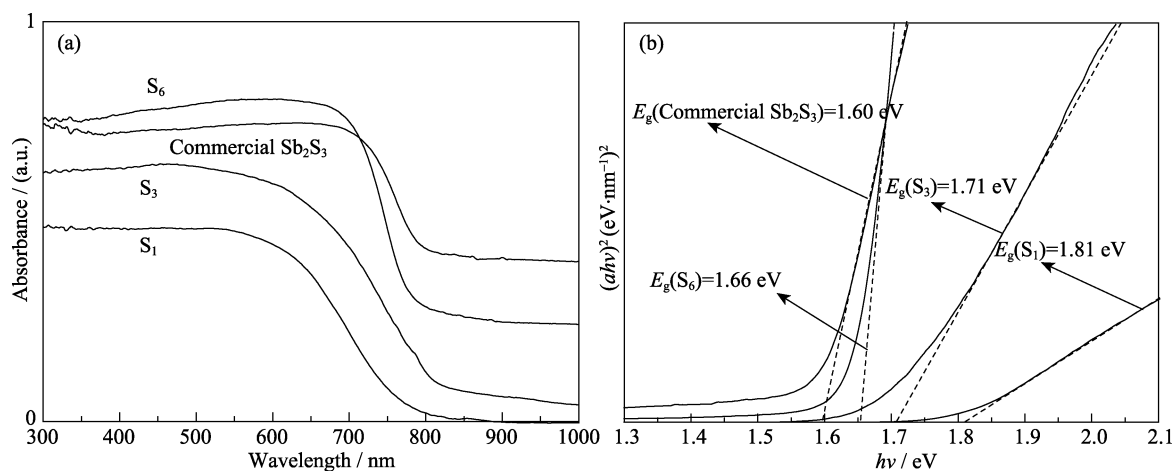


图 5 商业 Sb_2S_3 试剂与不同制备条件下的纳米 Sb_2S_3 的(a)紫外-可见吸收光谱图与(b)Tauc 曲线图
Fig. 5 (a) UV-Vis spectra and (b) Tauc plots of nano Sb_2S_3 prepared at different conditions and commercial Sb_2S_3

的范围内, 样品 S_6 的光吸收值高于商业 Sb_2S_3 试剂, 说明样品 S_6 对可见光的吸收能力比商业 Sb_2S_3 试剂更强。从图 5 还能看出, 随着水热合成温度的升高, 所合成纳米 Sb_2S_3 的光吸收能力也得到增强。同时, 由于量子尺寸效应^[16], 相比于商业 Sb_2S_3 试剂, 纳米 Sb_2S_3 的吸收边发生蓝移。图 5(b)是根据 Kubelka-Munk 公式计算得到的样品 Tauc 曲线图, 由图可知, 较高的水热合成和热处理温度使能带宽度(E_g)更窄。 S_6 的 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 呈线性关系, 为直接半导体^[17], E_g 值约为 1.66 eV, 商业 Sb_2S_3 试剂也为直接半导体, E_g 值约为 1.60 eV。

2.5 光催化活性评价

图 6 为不同条件下制备的纳米 Sb_2S_3 与商业 Sb_2S_3 试剂在可见光下对甲基橙的光催化降解曲线。在可见光光照 15 min 后, 加入样品 S_1 的溶液中甲基橙基本被完全降解; 在可见光光照 60 min 后, 商业 Sb_2S_3 试剂、样品 S_3 和样品 S_6 对甲基橙的降解率分

别为 40.4%、45.5%和 87.6%, 而未加入催化剂的溶液中甲基橙的浓度基本没有变化。根据电化学工作站的检测计算, 样品 S_1 的价带顶位置在 2.10 eV 左右, 高于羟基自由基的氧化还原电位(1.99 eV)。因此, 样品 S_1 可见在光照下能在溶液中产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 来氧化分解甲基橙^[18]。而样品 S_3 、样品 S_6 与商业 Sb_2S_3 的价带顶位置分别为 1.91、1.93 和 1.86 eV, 结合 UV-Vis 结果可知, 样品 S_6 的光催化活性高于商业 Sb_2S_3 试剂的原因主要有两点: 一方面, 样品 S_6 的可见光吸收能力比商业 Sb_2S_3 试剂更强; 另一方面, 样品 S_6 的能带间隙更宽、价带顶位置更高。此外, 回收后催化剂的 XRD 图谱中未出现新的衍射峰(图 7), 说明样品 S_6 的催化稳定性较强。

3 结论

以天然辉锑矿为原料, 硫化钠溶液为溶剂, 在

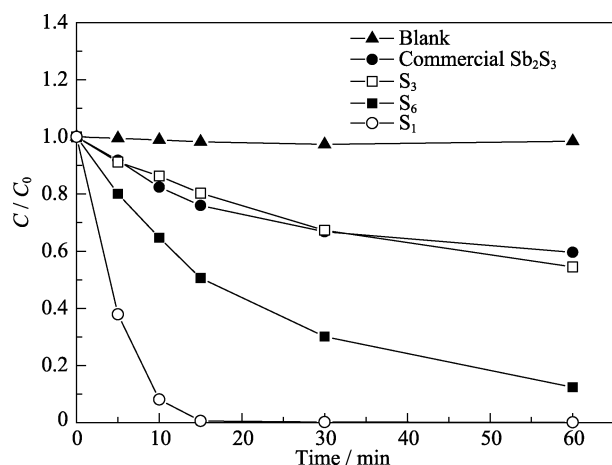


图 6 可见光下样品对甲基橙的催化降解曲线
Fig. 6 Photocatalytic degradation curves of samples on methyl orange under visible light irradiation

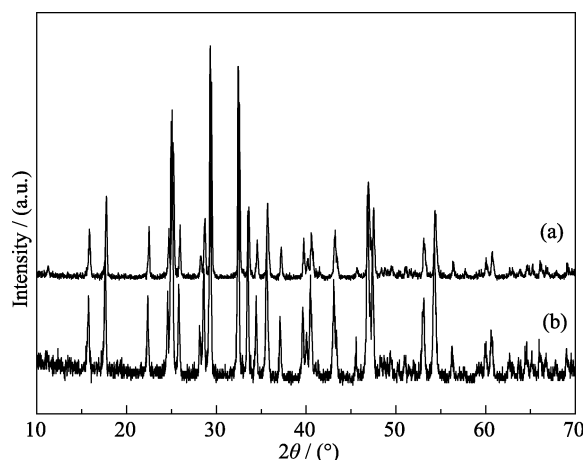


图 7 样品 S_6 在光催化反应(a)前(b)后的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of sample S_6 (a) before and (b) after photocatalytic reaction

PEG 和 DMF 的作用下,用水热法成功合成了宽 100~200 nm,长 2~3 μm 的 Sb_2S_3 纳米棒。探究了不同制备条件对产物形貌与性能的影响并讨论了 Sb_2S_3 纳米棒的形成过程。在较低温度下水热反应先生成 Sb_2S_3 纳米颗粒,然后在 160 $^\circ\text{C}$ 水热处理与 PEG 辅助的条件下转化成 Sb_2S_3 纳米片,再经 400 $^\circ\text{C}$ 的热处理,原本“粘连”在不同晶胞之间的 PEG 分解并蒸发, Sb_2S_3 纳米片最终裂开转化成为纳米棒结构。制备的 Sb_2S_3 纳米棒为直接半导体,其 E_g 值约为 1.66 eV。由于 Sb_2S_3 纳米棒的能带间隙较宽且对可见光的利用率较高,相较于商业 Sb_2S_3 试剂, Sb_2S_3 纳米棒在可见光下对甲基橙的催化效率更高,更适合作为光催化剂应用到生产中。

本研究在碱性条件下以天然辉锑矿为原料直接合成了纳米硫化锑,与已报道的方法相比,过程简单、成本低廉,且合成样品的光催化性能优于商业 Sb_2S_3 试剂,这为纳米 Sb_2S_3 的商业化应用打下基础,同时也为 Sb_2S_3 复合纳米材料的制备提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] GAO CHUN-HUI, XU MING, BOON K N G, *et al.* In situ growth of Sb_2S_3 thin films by reactive sputtering on n-Si(100) substrates for top sub-cell of silicon based tandem solar cells. *Materials Letters*, 2017, **195**: 186–189.
- [2] SAMOILENKO G V, ARIF, M, BLINOV L N. Phase diagram and glass formation in the Sb_2S_3 -AgI system. *Glass Physics and Chemistry*, 2005, **31**(5): 656–660.
- [3] CHOCKALINGAM MARY J, NAGARAJO RAO K, RANJARA-JANNED N, *et al.* Studies on sintered photoconductive layers of antimony trisulphide. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1970, **3**(11): 1641–1644.
- [4] ZHOU XIAO-ZHONG, BAI LIAN-HUA, YAN JIAN, *et al.* Solvothermal synthesis of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{C}$ composite nanorods with excellent Li-storage performance. *Electrochimica Acta*, 2013, **108**(10): 17–21.
- [5] MATTHIEU Y VERSAVEL, JOEL A HABER. Structural and optical properties of amorphous and crystalline antimony sulfide thin-films. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(18): 7171–7176.
- [6] JULIANO C CARDOSO, CRAIG A GRIMES, FENG XIN JIAN, *et al.* Fabrication of coaxial $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ nanowire hybrids for efficient nanostructured organic-inorganic thin film photovoltaics. *Chemical Communications*, 2012, **48**(22): 2818–2820.
- [7] KRIISA M, KRUNKS M, ACIK I OJA, *et al.* The effect of tartaric acid in the deposition of Sb_2S_3 films by chemical spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **40**(1): 867–872.
- [8] MA JIAN-MIN, DUAN XIAO-CHUAN, LIAN JIA-BIAO, *et al.* Sb_2S_3 with various nanostructures: controllable synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance toward lithium storage. *Chemistry - A European Journal*, 2010, **16**(44): 13210–13217.
- [9] ZHU GANG-QIANG, LIU PENG, MIAO HONG-YAN, *et al.* Large-scale synthesis of ultralong Sb_2S_3 sub-microwires via a hydrothermal process. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(10): 2636–2642.
- [10] YONG GAO-BING, ZHU QI-AN, XIANG SHANG, *et al.* Synthesis of Sb_2S_3 nanorods by refluxing method and its photocatalytic performance. *Acta Chimica Sinica*, 2010, **68**(21): 2199–2205.
- [11] OUNI B, ZOUINI M, HAJ LAKHDAR M, *et al.* Preparation and characterization of the rod-shaped stibnite. *Materials Research Bulletin*, 2015, **67**(5): 191–195.
- [12] CHEN GUANG-YI, ZHANG WAN-XI, XU AN-WU. Synthesis and characterization of single-crystal Sb_2S_3 nanotubes via an EDTA-assisted hydrothermal route. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **123**(1): 236–240.
- [13] LEONARDAS ŽIGAS, ALGIRDAS AUDZIŲONIS, JONAS GRIGAS. Origin of weak ferroelectricity in semiconductive Sb_2S_3 crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, **101**(1): 5–9.
- [14] PABLO SALINAS-ESTEVANÉ, EDUARDO M SÁNCHEZ. Preparation of Sb_2S_3 nanostructures by the ionic liquid-assisted sonochemical method. *Crystal Growth & Design*, 2010, **10**(9): 3917–3924.
- [15] WANG GONG-HUA, CHEUNG CHIN LI. Building crystalline Sb_2S_3 nanowire dandelions with multiple crystal splitting motif. *Materials Letters*, 2012, **67**(1): 222–225.
- [16] KLABUNDE K J. 纳米材料化学. 陈建峰译. 北京: 化学工业出版社, 2004: 9–11.
- [17] ZHANG KE-LEI, LIU CUN-MING, HUANG FU-QIANG, *et al.* Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **68**(3): 125–129.
- [18] SUN MENG, LI DAN-ZHEN, LI WEN-JUAN, *et al.* New photocatalyst, Sb_2S_3 , for degradation of methyl orange under visible-light irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(46): 18076–18081.