

文章编号: 1000-324X(2008)02-0305-04

低温湿化学还原法制备 Bi_2Te_3 单晶纳米棒

刘松秀, 刘红梅, 黄开勋

(华中科技大学 化学与化工系, 武汉 430074)

摘要: 采用低温湿化学还原法, 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 TeO_2 为原料, 通过乙二胺四乙酸 (EDTA) 参与调节使反应体系为中性, 以 NaBH_4 为还原剂, 以表面活性剂 Brij56($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) 为晶体生长调控剂, 制备了 Bi_2Te_3 纳米棒. 通过 X 射线衍射 (XRD)、X 射线荧光探针 (XRF)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 对样品的组成和结构进行了分析, 同时初步探讨了 Bi_2Te_3 纳米棒的生长机理. 结果表明, 制备的 Bi_2Te_3 纳米棒直径在 30nm 左右, 长度在 400nm 左右, 具有单晶结构; 反应温度和 Brij56 的浓度对晶体形貌有较大的影响.

关键词: 化学还原法; Bi_2Te_3 ; 单晶; 纳米棒

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

Preparation of Single Crystalline Bi_2Te_3 Nanorods through Chemical Reduction at Low Temperature

LIU Song-Xiu, LIU Hong-Mei, HUANG Kai-Xun

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Bi_2Te_3 nanorods were successfully prepared through chemical reduction at low temperature. In this process, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and TeO_2 were used as reactants, NaBH_4 was used as reductant, and Brij56 ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) was used as regulator of crystal growth. EDTA was added into the solution to prevent the hydrolyzation of reactants at about pH 7.0. As-synthesized sample was characterized by X-ray diffraction and X-ray fluorescence, scanning electron microscope, transmission electron microscope, and high-resolution transmission electron microscope. Results show that Bi_2Te_3 nanorods are single crystalline, 30nm in diameter and 400nm in length. The temperature and the concentration of the surfactant Brij56 have obvious effects on the morphologies and sizes of synthesized sample. The growth mechanism of Bi_2Te_3 nanorods is also discussed.

Key words: chemical reduction; Bi_2Te_3 ; single crystalline; nanorod

1 引言

温差电材料是一种具有热效应和电效应相互转换的功能材料, 可以用于温差电电源、热电致冷和测温热电偶等领域. 基于 Bi_2Te_3 的热电材料其无量纲热电优值 ZT 接近于 1, 是室温下性能最好的热电材料之一^[1]. 多年来, 人们一直致力于研制具有高 ZT 值的温差电材料, 量子力学计算表明^[2], 当温差电材料以一维纳米结构的形式存在时, 其 ZT 值将大于 2. 基于以上理论基础, 近年来关于 Bi_2Te_3

基热电材料纳米化和制备工艺优化的研究引起了人们的广泛关注^[3,4]. Sander 等^[5]、王为等^[6,7]用氧化铝模板电化学沉积制备 Bi_2Te_3 纳米线; Deng 等^[8,9]、Yu 等^[10]和 Zhao 等^[11,12]用水热 (溶剂热) 法制备得到了不同形貌的 Bi_2Te_3 纳米结构. 但是模板法的成本较高, 水热法需要高温高压, 周期太长, 不利于应用化生产.

孙霆等在开放体系下利用强碱条件低温化学还原合成了 Bi_2Te_3 纳米囊和纳米线^[13,14]; Zhou 等采用微波辅助多羟基醇还原制备出具有棒状和六

收稿日期: 2007-04-30, 收到修改稿日期: 2007-06-14

基金项目: 国家 973 计划项目 (2006CB705606A)

作者简介: 刘松秀 (1981-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 刘红梅. E-mail: hmliu2004@126.com

角形片状形貌的 Bi_2Te_3 晶体^[15]. 两者都利用 Te 粉与强碱反应产生三种价态 Te, 其中无定型 Te 能够和还原出的 Bi 生成 Bi_2Te_3 晶体. 但合成产物中多会残余单质 Te 不易分离. 本工作采用低温常压化学还原法, 在中性的反应体系中, 利用还原剂和表面活性剂的协同作用, 制备具有单晶结构的 Bi_2Te_3 纳米棒, 制备过程简单易行, 且纳米棒直径较小, 长径比较大.

2 实验

2.1 试剂

实验所用药品 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 TeO_2 、乙二醇四乙酸 (EDTA)、浓氨水、无水乙醇等均为分析纯; Brij 56($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) 购自 Sigma 公司.

2.2 实验方法

反应前驱体溶液的配制: 在一个烧杯中加入 7.5mL 浓氨水与 2mmol 的 EDTA, 搅拌至澄清后加入 1.34mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和二次蒸馏水 100mL, 不断搅拌至澄清, 记为 A 液. 在另一只烧杯中加入 2mmol/L 的 TeO_2 和 0.2g NaOH, 加 5mL 二次蒸馏水搅拌, 完全溶解后再补水到 80mL, 记为 B 液. 将 B 液缓缓加入配好的 A 液中, 用浓硝酸调节 $\text{pH}=7.0$, 定容至 200mL.

取上述溶液于锥形瓶中, 加入 7mmol/L Brij56 的表面活溶剂混合均匀, 先通 N_2 气 0.5h 除去溶液中的溶解氧, 接着滴加 70mmol/L NaBH_4 (用无水乙醇溶解), 随后封口静置于恒温箱中在不同温度下 (30、50、70°C) 反应 24h. 产物经二次蒸馏水和无水乙醇反复洗涤、离心分离后, 放入 60°C 恒温真空干燥箱中干燥 24h, 即得到黑色粉末. 利用 X 射线荧光探针 (XRF, EAGLE-III 型) 确定样品的组成; 利用 X 射线衍射仪 (XRD, Bede D1 型) 确定样品的晶体结构; 采用场发射扫描电镜 (FESEM, Sirion 200 型) 和透射电镜 (TEM, JEOL-4000EX 型) 观察样品的微观形貌和结构.

3 结果和讨论

3.1 产物组成分析

为确定反应体系中 Bi、Te 和 EDTA 摩尔浓度比以得到 Bi_2Te_3 还原产物, 测试了不同浓度条件下得到产物的 XRF 谱, 最终确定了摩尔浓度比为 6.7:10.0:10.0 的体系. 向该体系加入 70mmol/L NaBH_4 于 50°C 作用 24h, 得到产物的 Bi 与 Te 成分分析如图 1 所示. 当不加表面活性剂 Brij56 时, 利

用 Bi 与 Te 的电子层 L 系荧光积分确定其原子个数比为 42.27:57.73, 接近 Bi_2Te_3 的 2:3 (图 1(a)). 在相同反应条件下加入 7mmol/L Brij56, 得到的产物中 Bi 与 Te 的原子含量分别为 43.85%、56.15%, 产物的组成比例也较接近 Bi_2Te_3 (图 1(b)).

3.2 XRD 分析

图 2 是在 Bi:Te:EDTA 摩尔浓度比为 6.7:10.0:10.0 的体系中加入 70mmol/L NaBH_4 于 50°C 作用 24h 得到产物的 XRD 谱, (a) 和 (b) 分别对应于溶液中未加和加入 7mmol/L Brij56 的条件. 图中位于 27.50°、38.15°、40.45° 的衍射峰分别对应于斜方六面 Bi_2Te_3 晶体的 [015]、[1010]、[110] 晶面, 与 Bi_2Te_3 标准卡片 (JCPDS8-27) 上数据符合, 表明所

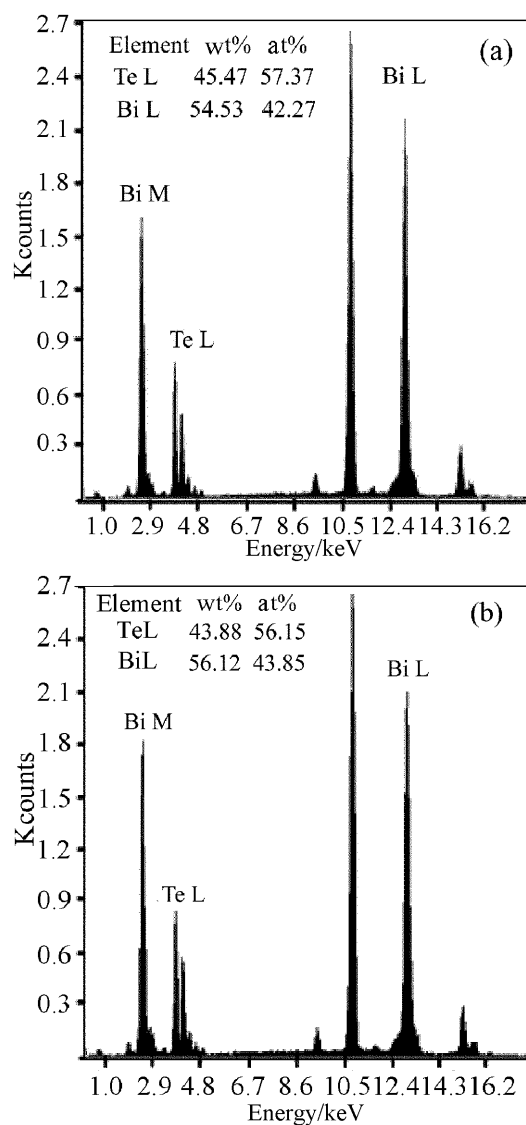


图 1 50°C 反应 24h 制备样品的 X 射线荧光谱

Fig. 1 XRF of sample prepared at 50°C for 24h in solution

(a) Without Brij56; (b) With 7mmol/L Brij56

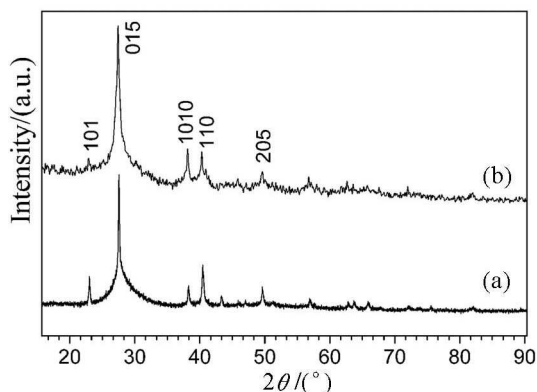


图 2 50°C 反应 24h 制备样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of sample prepared at 50°C for 24h in solution

(a) Without Brij56; (b) With 7mmol/L Brij56

得产物为高纯且结晶良好的纳米 Bi_2Te_3 晶体. 对比两种条件下的谱图, 其主要衍射峰的位置是一致的, 说明加入表面活性剂 Brij56 并没有改变晶体结构和择优生长取向.

3.3 SEM 分析

图 3(a)、(b) 和 (c) 是 $\text{Bi}:\text{Te}:\text{EDTA}$ 摩尔浓度为 6.7:10.0:10.0 的体系, 用 70mmol/L NaBH_4 分别在 30、50 和 70°C 作用 24h 时的 SEM 图像. 对比不同温度下的样品, 可以看出温度对晶体的形貌影响较大. 在 30°C 时得到的样品中只含有少量的纳米棒, 大部分为 $\phi 10\text{nm}$ 的颗粒 (图 3(a)); 随着

温度升高至 50°C 时, 产物基本以纳米棒的形式存在, $\phi 30\text{nm} \times 400\text{nm}$ (图 3(b)); 如果温度继续升高至 70°C, 则产物形貌变为无规则的颗粒状 (图 3(c)). 这些结果表明 Bi_2Te_3 纳米棒在生长过程中可能需要合适的温度自组装, 温度太低作用较慢, 温度过高会导致离子的还原速度太快, 容易形成纳米颗粒.

图 3(d) 和 (e) 为不加或加入 35mmol/L Brij56 于 50°C 反应 24h 样品的 SEM 图像. 可以看出未加表面活性剂 Brij56 时, 产物为 $\phi 20\text{nm}$ 的颗粒, 而加入过多的 Brij56 时样品为 $\phi 30\text{nm}$ 的圆形颗粒, 说明添加剂浓度是制备纳米棒的又一重要因素. Brij56 是一种非离子性表面活性剂, 既含有亲水基团又含有疏水基团, 亲水基团能与体系中的多元环氨羧螯合剂 EDTA 结合, 而 EDTA 同时也易与 Bi^{3+} 发生络合, 所以有利于 Bi^{3+} 在溶液中有规律排列, 又降低了 Bi^{3+} 在溶液中的活性, 减少了溶液中形成的 Bi_2Te_3 晶核数量^[13], 有利于 Bi_2Te_3 按一定晶面生长为棒状结构. 同时, 由于疏水端结合形成一端半封闭笼状结构, 防止生成的产物发生严重团聚现象, 也可能会阻断纳米棒无限生长, 所以制备的 Bi_2Te_3 棒长度为 400nm 左右, 即使延长反应时间, 纳米棒的长度也没有明显改变. 溶液中未加 Brij56 时, 由于 NaBH_4 还原性较强, 反应生成的 Bi_2Te_3 晶核数量较多, 来不及充分长大就沉淀析出

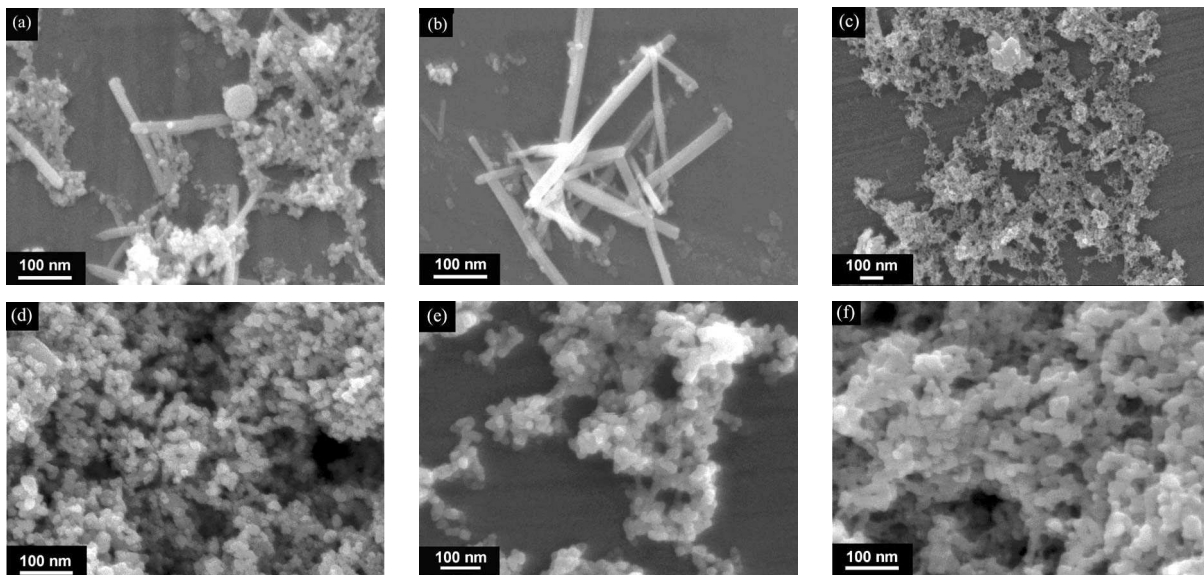


图 3 在不同反应条件下制备的 Bi_2Te_3 扫描电镜照片 (a)、(b)、(c) 分别为加 7mmol/L Brij56 在 30、50、70°C 作用 24h; (d)、(e) 分别为未加表面活性剂、加 35mmol/L Brij56 在 50°C 作用 24h; (f) 为加 7mmol/L Brij56 在 50°C 下超声作用 4h

Fig. 3 SEM images of as-prepared Bi_2Te_3 samples under (a) 30°C, 24h; (b) 50°C, 24h; (c) 70°C, 24h; (d) 50°C, 24h; (e) 50°C, 24h; (f) ultrasonic, 50°C, 4h. The concentration of Brij56 added was 7mmol/L for (a), (b), (c) and (f), 0mmol/L for (d), and 35mmol/L for (e), respectively

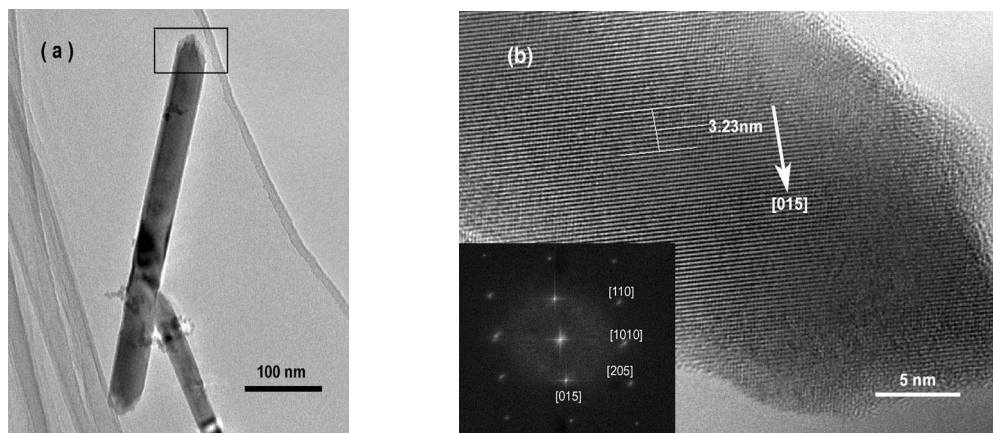


图 4 (a) Bi_2Te_3 纳米棒的透射电镜照片, 图中所示方框区域为高分辨透射电镜分析位置; (b) 高分辨透射电镜照片及其傅立叶转换图 (左下图)

Fig. 4 (a) TEM image of Bi_2Te_3 nanorods synthesized with 7mmol/L Brij56 at 50°C for 24h. The rectangular area represents the location of HRTEM analysis. (b) HRTEM image and its corresponding two-dimensional Fourier transform pattern (inset)

(图 3(d)). 而当加入的 Brij56 浓度过高时, 由于添加剂在产物表面的过量吸附反而阻碍了晶体的有序生长, 结果产物以颗粒的结构存在 (图 3(e)). 另外实验中也发现, 在合成过程中外力因素也会破坏晶体的有序生长, 若将含有 7mmol/L Brij56 的反应溶液在 50°C 下超声作用 4h, 得到的是直径 25nm 左右的树枝状颗粒 (图 3(f)).

3.4 TEM 和 HRTEM 分析

图 4(a) 为加 7mmol/L Brij56 于 50°C 作用 24h 条件下制备的 Bi_2Te_3 纳米棒的 TEM 图像, 这些纳米棒尺寸为 $\phi 30\text{nm} \times 400\text{nm}$. 图 4(b) 为其相对应的 HRTEM 图像. 测得的 10 个晶格间距为 3.23nm, 这与 Bi_2Te_3 标准卡片 (JCPDS8-27) 中 [015] 生长方向的 0.323nm 晶格间距一致. 同时从图中也能分辨出对应 [1010] 的条纹 (晶格间距为 0.236nm), 这可能是由于这两个晶面的影响因素不尽相同, 受动力学和热力学两方面的影响有差异^[13,16], 可能 [1010] 晶面受反应速度影响较大, 而 [015] 晶面受平衡影响较明显. 纳米棒的择优生长方向是纳米棒的轴向, 从图 4(b) 可看出, 纳米棒生长方向与 [015] 方向之间有一个 35° 左右的夹角. 图 4(b) 内的左下图为 HRTEM 的傅立叶转换分析, 图中斑点明锐, 分别对应于 [015]、[1010]、[110] 和 [205] 晶面, 可见纳米棒呈单晶结构.

4 结论

采用低温湿化学还原法制备了 $\phi 30\text{nm} \times 400\text{nm}$ 的 Bi_2Te_3 纳米棒. 通过 EDTA 络合 Bi^{3+} , 使整个还原过程可在中性反应体系中进行, SEM 分析结果表明, 反应温度和 Brij56 的浓度对晶体形貌的影响

较大, HRTEM 分析证实得到的 Bi_2Te_3 纳米棒为单晶结构, 同时初步探讨了 Bi_2Te_3 纳米棒的生长机理. 该反应体系在中性条件下进行, 反应条件温和, 可保护生成的 Bi_2Te_3 不受损伤.

参考文献

- [1] Disalvo F J. *Science*, 1999, **285** (5428): 703-706.
- [2] Hicks L D, Harman T C, Dresselhaus M S, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1996, **53** (15-16): 10493-10496.
- [3] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, *et al.* *Nature*, 2001, **413** (6856): 597-602.
- [4] Macia E. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77** (19): 3045-3047.
- [5] Sander M S, Prieto A L, Gronsky R, *et al.* *Adv. Mater.*, 2002, **14** (9): 665-667.
- [6] 王 为, 贾法龙, 黄庆华 (WANG Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (3): 517-522.
- [7] 王 为, 张伟玲, 王 惠 (WANG Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 127-132.
- [8] Deng Y, Zhou X S, Wei G D, *et al.* *J. Phys. Chem. Solid*, 2002, **63** (11): 2119-2121.
- [9] Deng Y, Nan C W, Wei G D, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **374** (3-4): 410-415.
- [10] Yu S H, Yang J, Qian Y T, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1998, **8** (9): 1949-1951.
- [11] Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H. *Appl. Phys. A-Mater.*, 2005, **80** (7): 1567-1571.
- [12] Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H, *et al.* *J. Alloy Compd.*, 2004, **368** (1-2): 349-352.
- [13] Sun T, Zhao X B, Zhu T J, *et al.* *Mater. Lett.*, 2006, **60** (20): 2534-2537.
- [14] 孙 霆, 朱铁军, 赵新兵. 化学学报, 2005, **63** (16): 1515-1519.
- [15] Zhou B, Zhao Y, Lin P, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **96** (2-3): 192-196.
- [16] 张艳华, 赵新兵, 吉晓华. 中国稀土学报, 2004, **22** (1): 104-107.