

碲化铋纳米棒的制备及其形貌调控研究

姚金松, 张星云, 帅 宁, 孙玉廷, 王家俊

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 以亚碲酸钠、氯化铋为原料, 水合肼为还原剂, 乙二醇为溶剂, 聚乙烯吡咯烷酮为表面活性剂, 氢氧化钠作为生长调节和控制剂制备碲化铋纳米棒。探索通过调节氢氧化钠的用量来控制碲化铋纳米棒的生长。利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜来分析碲化铋纳米棒的形貌特征并推导其生长机理。研究表明: 在表面活性剂的协助下, 随着氢氧化钠用量的增加, 碲化铋纳米棒的长度先变长后变短, 而纳米棒的直径逐渐减小。为一维碲化铋纳米材料的制备及形貌调控提供了新途径。

关键词: 热电材料; 碲化铋; 纳米棒; 生长机理

中图分类号: O641.53

文献标志码: A

0 引 言

热电材料作为一种能进行电能和热能直接转换的材料, 近年来越来越多地引起人们的关注^[1]。利用热电材料制备的热电装置有着广泛的应用前景, 如利用废热转化成电能的发电装置, 全固态环境友好型的制冷装置等等^[2-3]。热电材料将热能转化成电能的转化效率由热电优值(Z_T)来决定。 $Z_T = (\sigma S^2 / k) T$, 其中 σ 为电导率、 S 为赛贝克系数、 k 为热导率、 T 为绝对温度。在过去的几十年中, 块体(bulk)热电材料的 Z_T 值提高有限, 这也限制了热电材料的推广与应用^[4]。

近年来, 随着纳米结构热电材料的研究, 使得热电材料的 Z_T 值有了大幅度的提高^[5-6]。纳米结构材料提高热电性能的原因主要有两个: a) 纳米结构热电材料能通过声子界面散射来降低材料的热导率, 同时保持电导率尽可能小地受到影响; b) 纳米结构具有量子限制效应 (quantum confinement effect), 并且能在界面散射低能电子, 从而提高材料的赛贝克系数^[7-9]。

目前, 碲化铋及其衍生物是室温条件下性能最

佳、研究最热门的热电材料之一^[10-11]。采用不同方法可制备不同形貌的纳米结构碲化铋及其衍生物相, 其形貌可有棒状、花朵状、片状、管状等^[12-14]。合成方法主要有电化学沉积、水热法、热溶剂法、微波加热法等^[14]。在上述众多制备方法中, 热溶剂法作为一种简便、投入少、高产出的制备方法被广泛应用。

一维结构的棒状碲化铋纳米材料即碲化铋纳米棒, 其理论 Z_T 值远高于其他形貌纳米结构的热电材料^[7]。通过对碲化铋纳米棒形貌调控的研究, 增加纳米棒的长度、减小纳米棒的直径, 有望进一步提高其热电性能。因此, 采用不同的实验方法、实验原料和制备条件来调控碲化铋纳米棒的长度和直径成为了研究重点。然而在众多采用热溶剂法研究碲化铋纳米材料形貌调控的方法中, 没有对氢氧化钠的用量对碲化铋纳米棒的形貌影响做深入研究^[15]。

本文以亚碲酸钠、氯化铋为原料, 采用热溶剂法, 利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面活性剂, 氢氧化钠作为生长调节和控制剂, 制备不同形貌的碲化铋纳米棒, 并探索其生长机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙二醇(AR,杭州高晶精细化工有限公司);水合肼(80%,AR,天津市永大化学试剂有限公司);氯化铋(97%)、亚碲酸钠(98%)、聚乙烯吡咯烷酮 K30 (AR)、氢氧化钠(AR);无水乙醇(AR,杭州高晶精细化工有限公司);去离子水。

1.2 碲化铋纳米棒的制备

制备碲化铋纳米棒步骤如下:a)取亚碲酸钠 0.110 g(0.523 mmol),聚乙烯吡咯烷酮 0.1 g,不同质量的氢氧化钠(0、0.1、0.2、0.3 g 和 0.4 g),乙二醇 20 mL,放置于三口烧瓶中,在油浴锅中加热至 160℃,磁力搅拌 10 min,直至固体完全溶解;b)在步骤 a)溶液中加入 1 mL 水合肼,反应 1 h;c)取氯化铋 0.110 g(0.348 mmol),乙二醇 20 mL,放置于单口烧瓶中,在 160℃油浴中磁力搅拌 10 min,直至

氯化铋完全溶解,将所得溶液加入到步骤 b)所得混合溶液中,反应 1 h;d)室温冷却,分别用去离子水和无水乙醇离心清洗 3 遍,将所得固体沉淀在 70℃条件下真空干燥 12 h。

1.3 材料表征

采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜电镜(FE-SEM,日本 Hitachi 公司)表征碲化铋纳米棒的形貌;JEM-2100 型高倍透射电子显微镜电镜(HR-TEM,日本 JEOL 公司)表征碲化铋纳米棒的晶体形貌和结构;DX-2000X 射线衍射仪(XRD,美国 Thermo 公司)分析样品结晶情况和晶相结构。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 分析

图 1 为不同氢氧化钠用量条件下制备的碲化铋纳米棒 FE-SEM 照片。从纳米棒的长度方面来看,

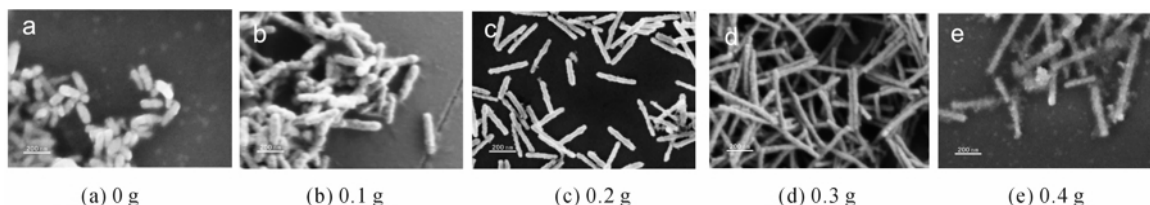


图 1 不同氢氧化钠用量的碲化铋纳米棒的 FE-SEM 图

随着氢氧化钠用量的不断提高,纳米棒的平均长度从氢氧化钠用量 0.0 g 时(图 1a)的 120 nm 左右,到含量为 0.3 g 时(图 1d)的 500 nm 左右,纳米棒的长度在不断变长,规整度也提高。但是随着碱用量的进一步提高,碲化铋纳米棒的长度却出现了变短的趋势,规整度降低。同时,随着 NaOH 含量的提高,碲化铋纳米棒的直径呈现逐步减小的趋势:从氢氧化钠用量为 0.1 g 时(图 1a)的平均直径在 60 nm 左右减小到氢氧化钠用量为 0.4 g 时(图 1e)的 30 nm 左右。图 1e 中还发现,当氢氧化钠的用量达到 0.4 g 时,碲化铋纳米棒的边缘开始模糊,有被溶解的痕迹。从实验制备的情况来看,NaOH 用量的增加会导致碲化铋纳米棒的产量逐渐减少。从实验结果来看,氢氧化钠用量为 0.3 g 时制备的碲化铋纳米棒形貌最佳。

导致碲化铋纳米棒长度和直径变化的原因主要以下一些。a)在还原剂作用下,亚碲酸钠被还原生成碲晶核。PVP 作为一种表面活性剂会吸附于晶核表面能高的晶面上,阻碍了晶体在这些晶面上的生长,使得晶体沿没有被包裹的晶面生长,呈现一维

纳米结构^[15]。b)碱会对反应生成的碲单质起到一定的溶解作用^[16-17],其化学反应式为,



同时,Liang 等^[18]研究表明,在碱的作用下,一部分有缺陷的碲化铋也会被溶解重新成为离子形式存在于溶液中,因此一方面减缓了晶体形成的速度,另一方面也控制了晶体的大小,结果使得溶液中纳米颗粒数量增加,而尺寸减小。c)在有机溶剂中,为了减小表面能,纳米颗粒间发生团聚和融合^[19]。由于部分晶面包裹有表面活性剂,因此纳米颗粒主要是沿着没有被表面活性剂包裹的晶面相互吸引,最终形成棒状结构。此过程类似于奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)过程^[19]。同样的实验现象在银纳米棒的制备过程中也曾被发现。当银离子浓度较高时,反应产物为银纳米颗粒。当银离子的浓度降低后,此时个体较小的银纳米粒子会吸附到个体较大的纳米粒子优势生长面,并逐渐融合在一起,即熟化过程,结果使得生成的产物从纳米颗粒转变成了纳米棒或者纳米线结构^[20]。

2.2 晶型分析

从图2XRD分析图谱可知,所制备的碲化铋纳米棒在当氢氧化钠用量为0时,在 $2\theta=27.6^\circ$ 、 33.2° 、 37.8° 、 41.6° 、 50.1° 、 57.0° 、 62.2° 、 66.7° 处均出现明显衍

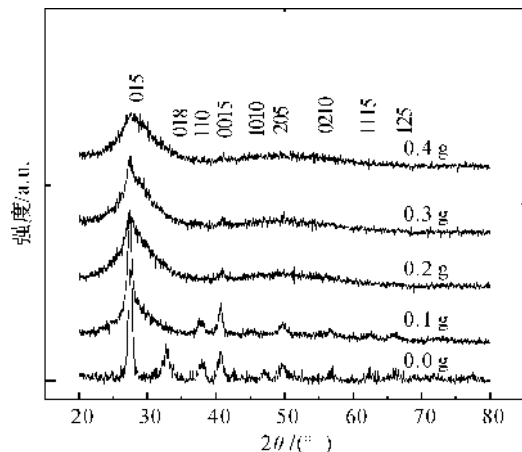


图2 不同氢氧化钠用量的碲化铋纳米棒 XRD 图谱

射峰,分别对应(015)、(018)、(110)、(0015)、(1010)、(205)、(0210)、(1115)、(125)晶面,与标准图谱JCPDS 82-0358基本一致,没有出现杂峰,证明了实验所制备的物质为碲化铋。

随着氢氧化钠用量不断增加,XRD衍射峰强度有所减弱。这是由于氢氧化钠用量的增加阻碍了碲化铋的结晶,使得其结晶度降低。同时根据FE-SEM图(图1)可知,纳米棒的直径变小,说明组成纳米棒的纳米颗粒尺寸减小,这也会导致其XRD衍射峰变宽。XRD测试印证了之前对于碲化铋纳米棒形貌变化分析的结果。

2.3 TEM和EDX分析

2.3.1 TEM分析

图3a和图3b可见,所制备的碲化铋纳米棒内部有部分缺陷,且表面不光滑。这是由于,一方面纳米棒是由小的纳米颗粒串联而成,颗粒与颗粒交界

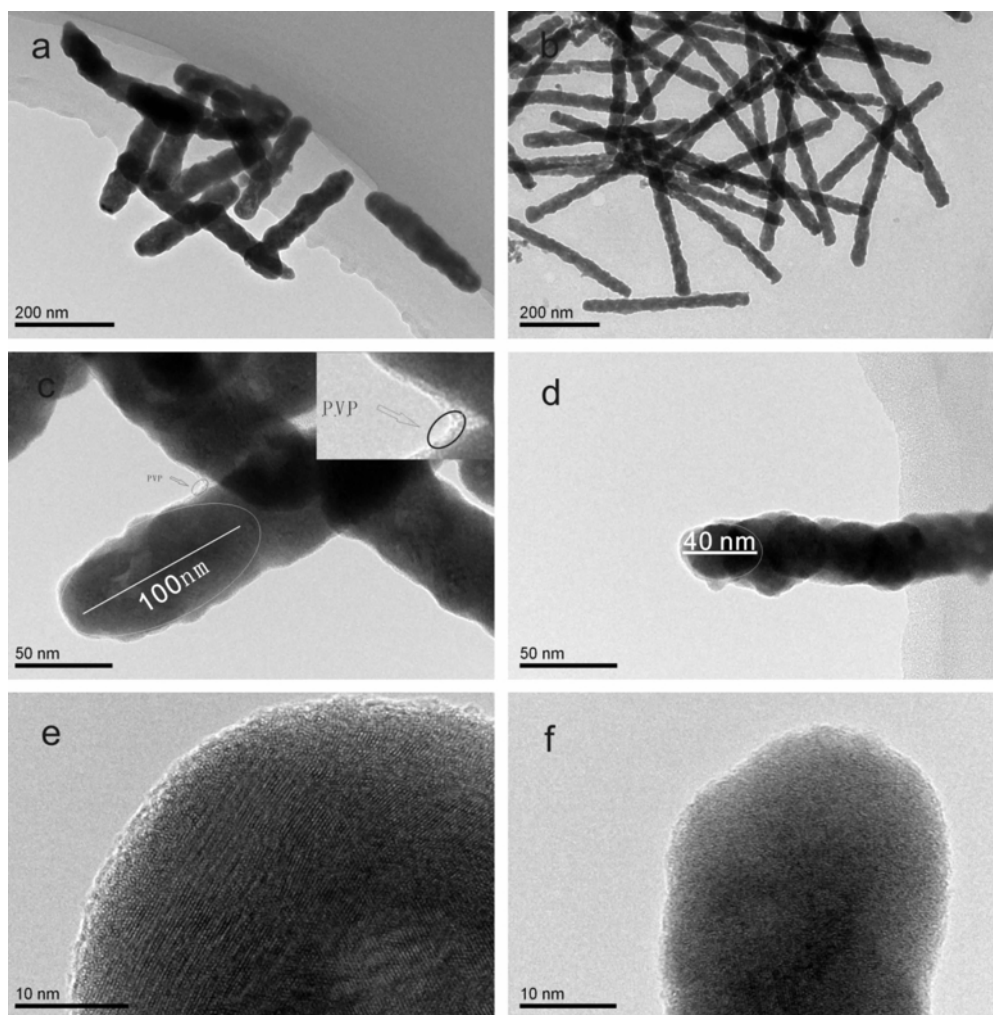


图3 不同形貌碲化铋纳米棒透射电镜图

注:a、c、e为氢氧化钠用量为0.1 g时不同放大倍率的碲化铋纳米棒透射电镜图;b、d、f为氢氧化钠用量为0.3 g时不同放大倍率的碲化铋纳米棒透射电镜图

处由于颗粒大小差异而导致碲化铋纳米棒的直径不一致;另一方面由于实验过程中是亚硫酸钠在水合肼作用下还原成碲单质,加入氯化铋后铋单质包裹于碲单质表面,在加热条件下相互迁移,形成碲化铋化合物。在相互迁移过程产生了结构应力,在结构应力作用下,纳米颗粒内部扭曲产生了部分缺陷^[21]。

图 3c 和图 3d 可见,NaOH 用量的增加,使得组成碲化铋纳米棒的单颗纳米颗粒体积变小,纳米棒平均长度从原来的 100 nm 左右减小到 40 nm 左右。图 3e 和图 3f 中也反映出了碱用量的增加,在相同的反应时间内,碲化铋的无定形区增加,结晶性能变差。由于反应物总量恒定,说明随着碱用量的增加,溶液中纳米颗粒在尺寸变小的同时颗粒数量有所增加,且尺寸越小颗粒间的引力越强,促进了粒子间的融合,有利于碲化铋纳米棒的长度变长。图 3c 放大区域可以明显看出碲化铋纳米棒表面被聚乙烯吡咯烷酮包裹,控制了碲化铋纳米棒的生长方向。

3 结 论

通过采用热溶剂法成功合成出了棒状结构碲化铋纳米材料,并通过对溶液中碱用量的改变来调控碲化铋纳米棒的生长。根据实验结果表明,在聚乙烯吡咯烷酮的协助下,随着氢氧化钠用量的不断增加,碲化铋纳米棒的长度呈现先变长后变短的趋势,而直径却是不断变小。当氢氧化钠的用量为 0.3 g 时,碲化铋纳米棒的长度为 500 nm 左右,直径为 30 nm 左右达到了最优值。根据 TEM、XRD 分析,发现氢氧化钠影响了碲化铋晶体的生成,降低了反应速度,使得单个纳米颗粒的直径变小,纳米颗粒之间相互作用串联形成了碲化铋纳米棒。

参考文献:

- [1] Rowe D M. Thermoelectrics Handbook; Macro to Nano [M]. Boca Raton: CRC Press, 2006: 195-196.
- [2] Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems [J]. Science, 2008, 321(5895): 1457-1461.
- [3] Disalvo F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285(5428): 703-706.
- [4] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials [J]. Advanced Materials, 2007, 19(8): 1043-1053.
- [5] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials [J]. Nature Materials, 2008, 7(2): 105-114.
- [6] Vineis C J, Shakouri A, Majumdar A, et al. Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features [J]. Advanced Materials, 2010, 22(36): 3970-3980.
- [7] Hicks L D, Dresselhaus M S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor [J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1993, 47(24): 16631-16634.
- [8] Hicks L D, Dresselhaus M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit [J]. Physical Review B, 1993, 47(19): 12727-12731.
- [9] Lin Y, Dresselhaus M S. Thermoelectric properties of superlattice nanowires [J]. Physical Review B, 2003, 68(7): 75304-75317.
- [10] Zhang Y, Wang H, Kraemer S, et al. Surfactant-free synthesis of Bi₂Te₃-Te micro-nano heterostructure with enhanced thermoelectric figure of merit [J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 3158-3165.
- [11] Nolas G S, Sharp J, Goldsmid J. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments [M]. New York: Springer, 2001: 25-26.
- [12] Ota J R, Roy P, Srivastava S K, et al. A simple hydrothermal method for the growth of Bi₂Se₃ nanorods [J]. Nanotechnology, 2006, 17(6): 1700-1705.
- [13] Adare A, Afanasiev S, Aidala C, et al. Energy loss and flow of heavy quarks in Au+Au Collisions at $\sqrt{s} = 200$ GeV [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(17): 172301-172306.
- [14] Xiao F, Yoo B, Lee K H, et al. Synthesis of Bi₂Te₃ nanotubes by galvanic displacement [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(33): 10068-10069.
- [15] Zhang G Q, Yu Q X, Wang W, et al. Nanostructures for thermoelectric applications: synthesis, growth mechanism, and property studies [J]. Advanced Materials, 2010, 22(17): 1959-1962.
- [16] Liu Z, Hu Z, Liang J, et al. Size-controlled synthesis and growth mechanism of monodisperse tellurium nanorods by a surfactant-assisted method [J]. Langmuir, 2004, 20(1): 214-218.
- [17] Wang Y, Kim K S. Large-scale polyol synthesis of single-crystal bismuth nanowires and the role of NaOH in the synthesis process [J]. Nanotechnology, 2008, 19(26): 265303-265309.
- [18] Liang Y, Wang W, Zeng B, et al. Influence of NaOH on the formation and morphology of Bi₂Te₃ nanostructures in a solvothermal process: From hexagonal nanoplates to nanorings [J]. Materials Chemistry and Phys-

- ics, 2011, 129(1): 90-98.
- [19] Xiao Q, Weng D, Yang Z, et al. Efficient synthesis of PbTe nanoparticle networks [J]. Nano Research, 2010, 3(10): 685-693.
- [20] Sun Y, Mayers B, Herricks T, et al. Polyol synthesis of uniform silver nanowires; a plausible growth mechanism and the supporting evidence[J]. Nano Letters, 2003, 3(7): 955-960.
- [21] Gao Y, Jiang P, Song L, et al. Growth mechanism of silver nanowires synthesized by polyvinylpyrrolidone-assisted polyol reduction[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(7): 1061-1067.
- [22] Yu C, Zhang X, Leng M, et al. Preparation and thermoelectric properties of inhomogeneous bismuth telluride alloyed nanorods[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 570(5): 86-93.

Preparation of Bismuth Telluride Nanorod and the Research of Its Morphological Control

YAO Jin-song, ZHANG Xing-yun, SHUAI Ning, SUN Yu-ting, WANG Jia-jun

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Bismuth telluride nanorod was prepared with sodium tellurite and bismuth chloride (raw materials), hydrazine hydrate (reducing agent), ethylene glycol (solvent), PVP (surface active agent) and sodium hydroxide (growth regulation and control agent). This paper aims to explore to control the growth of bismuth telluride nanorod through adjusting dosage of sodium hydroxide. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy were used to analyze morphology features of bismuth telluride nanorod and infer its growth mechanism. The studies show that with the assistance of the surface active agent, the length of bismuth telluride nanorod elongates and then becomes short with the rise in the dosage of sodium hydroxide, while the diameter of the nanorod reduces gradually. This paper provides a new method to prepare one-dimensional telluride bismuth nanometer materials and control the morphology.

Key words: thermoelectric material; bismuth telluride; nanorod; growth mechanism

(责任编辑: 张祖尧)