

不同取向的 CoSb_3 纳米线阵列的电化学法制备

陈丽婕¹ 李养贤^{*,1} 陈贵锋¹ 刘何燕¹ 刘晓旭² 吴光恒²

(¹ 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(² 中科院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

关键词: 纳米线; 电沉积; CoSb_3

中图分类号: O614.81⁺2; O614.53⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0949-03

Different Preferred Orientation CoSb_3 Nanowire Arrays Synthesized by Electrodeposition

CHEN Li-Jie¹ LI Yang-Xian^{*,1} CHEN Gui-Feng¹ LIU He-Yan¹ LIU Xiao-Xu² WU Guang-Heng²

(*School of Material Sciences and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

(*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract: CoSb_3 nanowire arrays, preferred orientation of [510], were fabricated by electrodeposition of Co^{2+} and Sb^{3+} into anodic aluminum oxide (AAO) templates. The morphologies, structure, and composition of the as-synthesized sample have been performed using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Based on the previous investigation on CoSb_3 nanowire arrays orientated along [420], the formation mechanism for different preferential orientation nanowire arrays was discussed.

Key words: nanowire; electrodeposition; CoSb_3

近年来, 金属纳米线及其阵列由于其新奇的物理和化学特性和在纳米器件方面潜在的应用前景, 越来越受到人们的关注。氧化铝模板合成一维纳米材料具有设备简单、制作方便等优点, 因而成为近年来人们常用的一种方法。利用电化学沉积的方法在多孔氧化铝模板中沉积各种成分的纳米线已成为纳米材料制备的一种常见的方法。这种方法不仅可以得到大面积有序的纳米线阵列, 还可以根据需要调节孔洞的大小来控制纳米线的直径^[1-3]。

最近理论研究结果预言^[4-6], 由于纳米材料的量子限域效应, 热电材料的纳米线将有比其相应块体材料更高的品质因数 n , 这极大地激发了人们研究热电材料纳米线阵列的兴趣。 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 、

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ 等热电材料的纳米线相继被报道^[4-7], 这就为研究一维热电纳米材料的性质提供了基础。我们在这方面也作了一些工作, 首先制备出沿[420]方向高度择优取向的 CoSb_3 纳米线^[8]。继续以前的工作, 我们又制备出沿 [510] 方向择优取向的 CoSb_3 纳米线, 对这两种不同方向择优取向的纳米线的形成进行了讨论。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

D/Max-2400 型粉末 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$), Philips Tacnai-F20 型透射电子显微镜 (TEM) 及 Philips XL30 型扫描电子显微镜 (SEM) 的

收稿日期: 2005-12-19。收修改稿日期: 2006-03-06。

国家自然科学基金资助项目(No.50472034)和河北省自然科学基金资助项目(No.E2005000048)。

*通讯联系人。E-mail: chenlj@aphy.iphy.ac.cn

第一作者: 陈丽婕, 女, 26 岁, 硕士生; 研究方向: 纳米材料的制备及研究。

EDS。

$\text{SbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)和 H_3BO_3 均为 A.R.级试剂。二次蒸馏水。

1.2 电化学沉积

利用两次阳极氧化的方法制备多孔氧化铝模板(AAO 模板),具体制备过程见文献^[9]。在不同的沉积条件下分别生长了沿[420]和[510]晶向择优取向的纳米线阵列。这 2 种纳米线样品的生长条件分别如下:(1) 沿[420]晶向择优取向纳米线,用 CoSb_3 -1 表示。在含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SbCl}_3 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CoCl}_2 + 0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ 溶液中,加适量稀 HCl 调节其 pH 值约为 2.5,之后利用恒电位仪在 -1.1 V (饱和甘汞电极作为参比电极)的电位下进行电化学沉积。(2) 沿[510]晶向择优取向的纳米线,用 CoSb_3 -2 表示,在含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SbCl}_3 + 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CoCl}_2 + 0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 溶液中, pH 值为 3.1,所用电压为 -0.85 V 。

用 X-射线衍射仪(XRD)和能量损失谱(EDX)对样品进行物相和成分分析,并通过透射电镜(TEM)、选区电子衍射(CBED)对 CoSb_3 纳米线进行表征。在进行透射电镜观察以前首先要将 CoSb_3 纳米线从 AAO 模板中剥离出来。将带有 CoSb_3 纳米线的 AAO 模板用质量百分数为 5% 的 NaOH 将 AAO 模板溶解掉,之后用蒸馏水和酒精反复冲洗 3~5 次,加入约 2~3 mL 酒精中利用超声分散,随后将已经分散在溶液中的 CoSb_3 纳米线放在有 C 膜的 Cu 网上晾干以备 TEM 分析之用。

2 结果与讨论

为了确定纳米线的组成,对 2 种纳米线进行了 EDX 分析。如图 1 所示,2 种纳米线都是由 Co、Sb 2 种元素组成,原子比都接近于 1:3。其中 Al 和 O 的峰来自 AAO 模板。

图 2 示出了不同的沉积条件得到的 2 种 CoSb_3 纳米线阵列的 XRD 测量结果,通过和标准的 JCPDS 卡片对比可知,2 个样品都是有着体心立方结构的 CoSb_3 。由图 2 可以看出, CoSb_3 -1 纳米线阵列的 XRD 显示了 2 个 CoSb_3 峰,分别为立方结构 CoSb_3 的 [420]和[840]峰,这显示出纳米线具有很强的沿[420]晶向的择优取向。 CoSb_3 -2 纳米线阵列的 XRD 显示了 CoSb_3 的 [510]、[622]和[730] 3 个峰,相对极强的 [510]峰表明 CoSb_3 -2 纳米线是沿[510]晶向择优取向的。而且图中没有明显的杂质峰,说明制备的 CoSb_3

物相是非常纯净的。

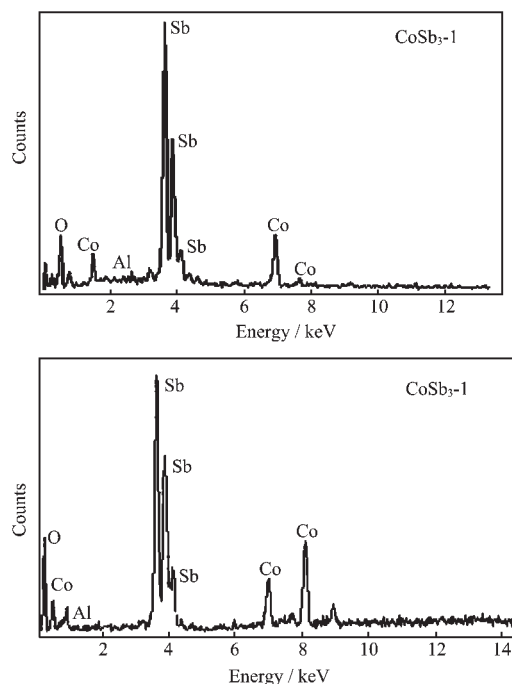


图 1 2 种纳米线的 EDX 能谱图

Fig.1 EDX patterns of the CoSb_3 nanowires

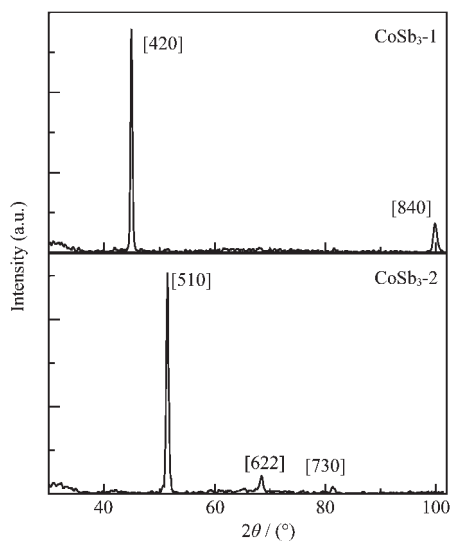


图 2 2 种纳米线的 XRD

Fig.2 XRD patterns of the CoSb_3 nanowires electrodeposited in different conditions

图 3 给出了 CoSb_3 -1 和 CoSb_3 -2 纳米线的透射电镜照片及其选区电子衍射的照片。图 3a 给出了沿 [420]晶向择优取向的 CoSb_3 -1 纳米线照片,图 3b 给出了沿[510]晶向择优取向生长的 CoSb_3 -2 纳米线照片。从图 3a、b 中可以看出纳米线的直径约为 60 nm,这和我们选用的氧化铝模板的直径一致。纳米

线的表面光滑,沿线的轴向直径均匀,选区电子衍射斑点清晰而且也比较对称,可见经常出现在纳米线中的孪晶或者层错缺陷在 CoSb_3 -1 和 CoSb_3 -2 纳米线中是极少量的。这说明 2 种不同的电解液体系都能制备出取向性很好的纳米线。

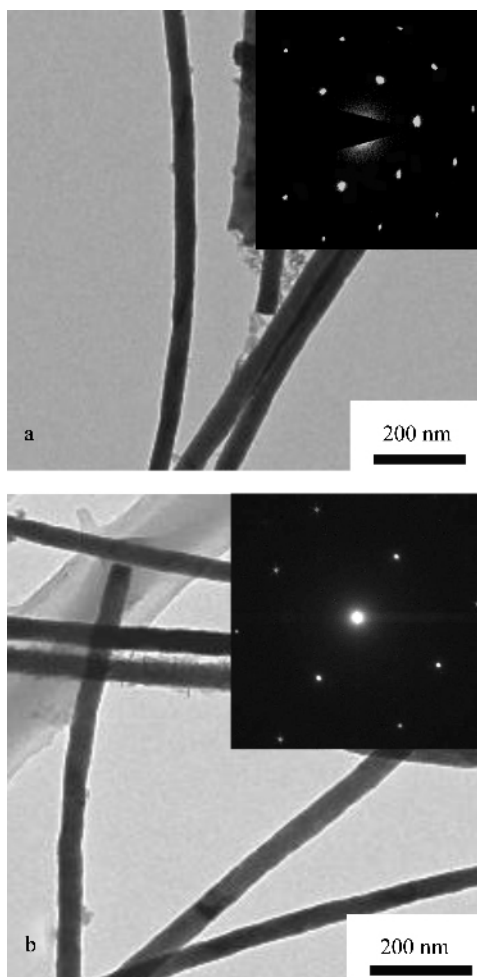


图3 (a) CoSb_3 -1 和(b) CoSb_3 -2 纳米线的透射电镜照片及其选区电子衍射(插图)

Fig.3 TEM image and selected-area electron diffraction (inset of Fig.3) of (a) CoSb_3 -1 and (b) CoSb_3 -2 nanowires

在试验中,我们发现生长 CoSb_3 -1 时,在沉积纳米线处,有气泡产生,这在制备纳米线的过程中是经常出现的。这是因为溶液的 pH 值过低, H^+ 得电子析出 H_2 。而生长 CoSb_3 -2 时则没有发现这种现象,我们认为沉积电压没有达到 H^+ 的沉积电位,所以没有 H_2 析出。但沉积电位比 H^+ 的还要高的 Co^{2+} 在如此低的电压下能够析出,则是因为试验中所加的酒石酸与 Co^{2+} 配位,降低了 Co^{2+} 的沉积电位。另外我们认为在没有缓冲剂 H_3BO_3 的情况下还能长出沿 [510] 择

优取向的 CoSb_3 纳米线,首先,是因为选择的低电压抑制了 H_2 的产生,从而稳定了 CoSb_3 -2 的生长环境;其次,低电压还降低电沉积的电流密度,进而减缓了纳米线的生长速度,缓慢的生长速度对生长高度择优取向的纳米线是有益的。在 2 种情况下生长出 2 种不同择优取向的 CoSb_3 纳米线,可能是因为所加沉积电压和所用电解液的不同影响了纳米线生长的环境,环境的不同直接影响到纳米线择优取向的方向。由此,在制备沿一定方向择优取向的纳米线时,缓冲剂并不是必须的,而且改变制备条件,还可以制备出不同择优取向的纳米线。

3 结 论

采用 2 种不同沉积条件,制备出分别沿[420]和[510]晶向高度择优取向的 CoSb_3 纳米线,对这 2 种沿不同晶向择优取向的纳米线的形成与生长进行研究,认为缓冲剂对于制备高度择优取向的合金纳米线不是必须的。通过改变纳米线的生长环境,不仅在没有缓冲剂的条件可以长出高度择优取向的纳米线,而且还可以调节纳米线的择优生长方向。

参考文献:

- [1] Qin J, Nogues J, Mikhaylova M, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*:1829~1834
- [2] Ohgai T, Gravier L, Hoffer X, et al. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **2003**, *36*:3109~3114
- [3] Han G C, Zong B Y, Luo P, et al. *Y. J. Appl. Phys.*, **2003**, *93*(11):9202~9206
- [4] Koga T, Harman T C, Cronin S B, et al. *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*:14286~14293
- [5] Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, et al. *Science*, **2002**, *297*:2229~2232
- [7] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. *Nature*, **2001**, *413*:597~602
- [8] Prieto A L, Sander M S, Martin G M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*:7160~7161
- [9] Prieto A L, Martin G M, Keyani M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*:2388~2389
- [10] Jin C G, Zhang G Q, Qian T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*:1430~1432
- [11] Martin-Gonzalez M, Prieto M, Gronsky R, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*:1003~1006
- [12] Chen L J, Hu H N, Li Y X, et al. *Chem. Lett.*, **2006**, *35*:170~171
- [13] HU Hai-Ning(胡海宁), CHEN Jing-Lan(陈京兰), WU Guang-Heng(吴光恒), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2005**, *54*:4370~4373