

## 高分子辅助水热制备单晶碲纳米管

胡寒梅<sup>\*1</sup> 邓崇海<sup>2</sup> 刘瑾<sup>1</sup> 孙梅<sup>1</sup> 周海鸥<sup>1</sup> 张克华<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>安徽建筑工业学院材料与化学工程学院, 合肥 230022)

(<sup>2</sup>合肥学院化学与材料工程系, 合肥 230022)

关键词: 一维纳米材料; 水热技术; 碲; 纳米管

中图分类号: O613.53

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0529-04

## Preparation of Te Single-crystal Nanotubes by Polymer-assisted Hydrothermal Technique

HU Han-Mei<sup>\*1</sup> DENG Chong-Hai<sup>2</sup> LIU Jin<sup>1</sup> SUN Mei<sup>1</sup> ZHOU Hai-Ou<sup>1</sup> ZHANG Ke-Hua<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Material and Chemical Engineering, Anhui Institute Architecture & Industry, Hefei 230022)

(<sup>2</sup>Department of Chemistry and Materials Engineering, Hefei University, Hefei 230022)

**Abstract:** Te single-crystal nanotubes were synthesized using  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  and  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  as starting materials and polyacrylamide (PAM) as morphology-director under hydrothermal conditions. The obtained products were characterized by XRD, FESEM, SEM and TEM techniques. The results show that Te nanotubes grow along c axial with the inner diameters of 100~500 nm, wall thickness of 80~160 nm and lengths of 5~10  $\mu\text{m}$ . A possible mechanism for the growth of Te nanotubes was discussed.

**Key words:** one-dimensional nanomaterial; hydrothermal technology; tellurium; nanotube

一维半导体纳米材料(如纳米棒、纳米线、纳米管等)由于它们维度和尺寸的限制,与块体材料相比,在电学、热传导、光学、磁学、机械等方面具有更特殊的性能,并且在制造光电纳米器件等方面显示了很强的应用潜力<sup>[1,2]</sup>。对它们的研究已经发展成为材料科学界关注的热点。因此,发展新颖、简单、方便的合成技术来制备一维纳米材料一直是合成化学家所追求的目标。

三方碲是一种窄带隙(直接禁带宽度为 0.33 eV)的元素半导体材料,有很强的各向异性。其电子和空穴迁移率分别为  $9 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $5.7 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。由于其具有光电导性、热电性、压电性、偏振性和非线性光学响应等奇特的物理性质,引起

人们的广泛的研究兴趣<sup>[4,5]</sup>。近年来,单质碲的化学制备与性能研究受到物理、化学和材料学家们的高度重视。理论研究表明各向异性椭圆形的碲材料可能是一种有希望的光子晶体<sup>[6]</sup>。

一些研究小组已制备出不同形貌的一维纳米结构的碲纳米晶,如夏幼南等<sup>[7,8]</sup>采用多元醇回流法合成了碲的多种一维纳米结构(纳米棒、纳米线和纳米管),张立德等<sup>[9]</sup>利用多孔氧化铝作为模板制备了碲纳米线阵列,钱逸泰等<sup>[10]</sup>采用水热法制备了碲纳米带和纳米管。本工作发展的水解-还原技术,反应条件温和,制备工艺简单,操作简便,采用亚碲酸钠和硫脲作为反应原料,高分子表面活性剂聚丙烯酰胺作为形貌生长控制剂,制备出了单晶碲纳米管,并对

收稿日期:2006-11-16。收修改稿日期:2006-12-24。

国家自然科学基金(No.20501002),安徽省教育厅自然科学基金(No.2005KJ110, No.2006KJ159B),安徽省高校青年教师科研资助计划项目(No.2005jq1147zd, No.2006jq1228)资助。

\*通讯联系人。E-mail: hmhu@ustc.edu

第一作者: 胡寒梅, 女, 30岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料的合成和性能研究。

碲纳米管的生长机理进行了探讨,这种引入两性聚丙烯酰胺作为纳米晶形貌生长控制剂在国内尚未见文献报道。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

仪器:Philip X'Pert PRO X-射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$  辐射为线源,波长为  $0.154\ 18\ \text{nm}$ ,测试范围为  $20^\circ\sim 80^\circ$ ),场发射扫描电子显微镜(JEOL-6300F,  $15\ \text{kV}$ ),扫描电子显微镜(X-650),透射电子显微镜(H-800,  $200\ \text{kV}$ )。

试剂:亚碲酸钠(A.R.),硫脲(A.R.),聚丙烯酰胺(PAM,  $M>3.0\times 10^6$ , A.R.),均购自国药集团上海化学试剂有限公司,使用前未经进一步纯化,无水乙醇(A.R.,上海化学试剂一厂),蒸馏水(自制)。

### 1.2 实验合成

实验在密封的  $50\ \text{mL}$  内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内进行。一个典型的试验操作如下:将  $0.05\ \text{g}\ \text{Na}_2\text{TeO}_3$ 、 $0.3\ \text{g}\ (\text{NH}_2)_2\text{CS}$  和  $0.5\sim 1\ \text{g}$  聚丙烯酰胺加入容积为  $50\ \text{mL}$  的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,用蒸馏水填充至反应釜容积的  $90\%$ 。将反应釜密封后置入预先加热的  $200\ ^\circ\text{C}$  烘箱内,恒温静止反应  $15\ \text{h}$  后,自然冷却至室温,过滤,依次用无水乙醇、蒸馏水洗涤 3 次,产品在  $60\ ^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥  $4\ \text{h}$  用于检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X-射线粉末衍射(XRD)分析

图 1 是样品的 XRD 花样。图中所有强且尖锐的衍射峰很容易地指标化为三方结构的晶体碲(空间群: $P3_121(152)$ ,具有无限的螺旋状碲原子链与  $c$  轴

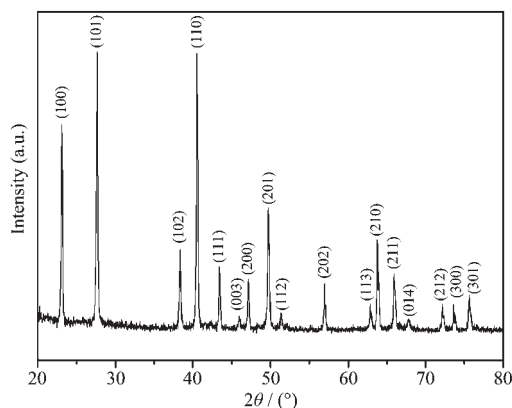


图 1 碲纳米管的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the as-prepared Te nanotubes

平行)。根据晶胞参数公式计算的晶胞参数为  $a=0.446\ \text{nm}$  和  $c=0.592\ \text{nm}$  这与文献报道的标准数据一致( $a=0.4458\ \text{nm}$  和  $c=0.5927\ \text{nm}$ , JCPDS 卡片号: 36-1452)。此外,没有检测到其他杂质。

### 2.2 形貌与结构分析

图 2(a)和(b)是 Te 纳米管的场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片和扫描电子显微镜(SEM)照片。从图中可清晰地看到样品主要显示中空管状结构,管呈六方棱柱形,管的内径约为  $100\sim 500\ \text{nm}$ ,壁厚为  $80\sim 160\ \text{nm}$ ,长度多数在  $5\sim 10\ \mu\text{m}$  以上。图 2(a)左上方的插图给出了单根 Te 纳米管的末端,可以明显的看到开口,横截面呈六边形,管口一侧还向外延伸了一段管槽,这可能是由于生长不平衡造成的。在图 2(b)中,我们发现了纳米管中间部位处的缺陷,凹陷处(白箭头指示)的色差很好的说明样品的确是 Te 纳米管。更有趣地是,还发现有两端开口的管子,其开口处如同用刀倾斜剖开的竹子端口(如图 2(b)中右边插图)。

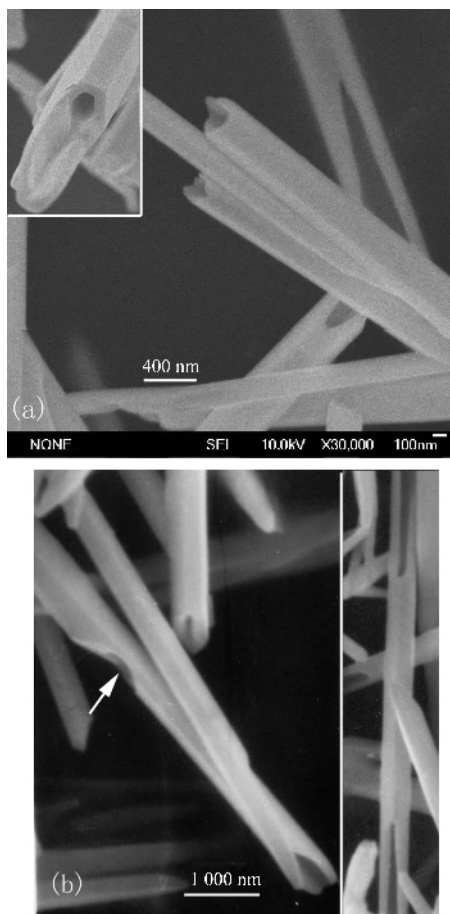
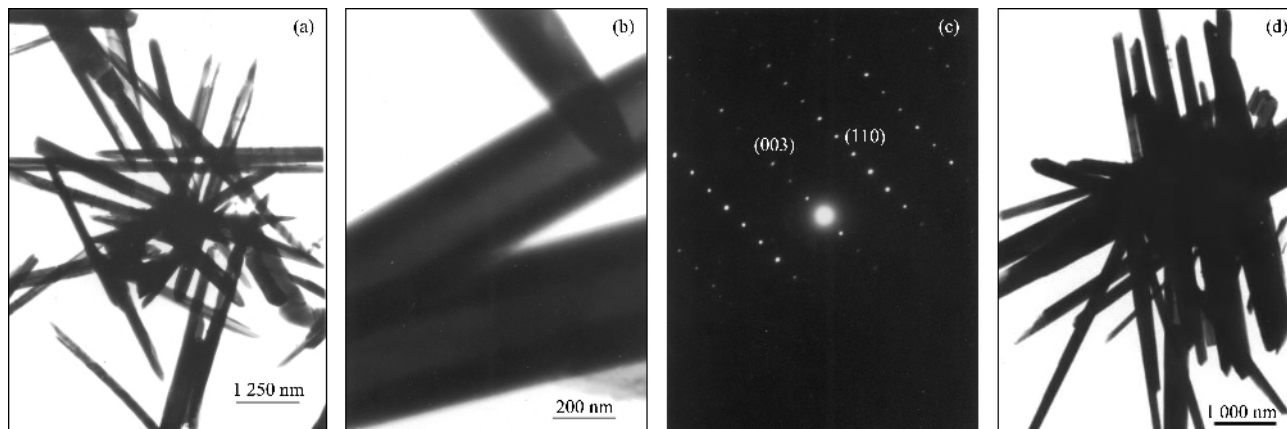


图 2 Te 纳米管的 FESEM 和 SEM 图

Fig.2 FESEM (a) and SEM (b) images of the Te nanotubes

图 3(a)和 3(b)是样品的 TEM 照片。图 3(a)是低倍的 TEM 照片,主要为一维管状结构,与 SEM 和 FESEM 观察结果一致。图 3(b)是两根 Te 管的高倍照片,可以明显观察到管状结构的空心区与实心区的界面,这两根管状结构的管内径和壁厚分别为



(a) Low-magnification TEM image of the Te nanotubes; (b) High-magnification TEM image of two Te nanotubes;

(c) The selected area electron diffraction obtained from an individual Te nanotube; (d) TEM image of Te nanorods without adding PMA

图 3 Te 纳米管与纳米棒 TEM 图

Fig.3 TEM images of Te nanotubes and Te nanorods

### 2.3 聚丙烯酰胺对形貌的控制和生长机理探讨

三方的单质碲是一种高度各向异性的晶体<sup>[3]</sup>,具有很强的形成一维结构的倾向,且择优取向生长方向为  $c$  轴。因此,选择合适的水热条件会有利于一维管状碲晶体的成核和取向生长。在制备 Te 纳米管时,我们设计了一种水解-还原方法的路径来获得纯物质单晶碲。在水热条件下,通过硫脲的水解产生还原性物质  $H_2S$ ,进而将  $Na_2TeO_3$  还原为单质 Te。可能的化学反应如下:



查表得知,  $E_{TeO_3^{2-}/Te}^\ominus = 0.827 \text{ V}$ ;  $E_{SO_4^{2-}/H_2S}^\ominus = 0.303 \text{ V}$ ,根据热力学计算,反应(2)的标准吉布斯自由能变  $\Delta G^\ominus = -404.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,是自发反应。因此,单晶碲的生长形貌主要取决于两个因素:一是碲内部的晶体结构;二是所选择的外部实验条件。已有研究表明,在反应体系中加入的少量表面活性剂或高分子聚合物可以对纳米晶体的成核和生长进行有效的控制,从而获得形貌、尺寸可控的纳米结构<sup>[11,12]</sup>。

本实验体系中,我们引入聚丙烯酰胺做形貌生长控制剂,在水溶液中,聚丙烯酰胺形成水凝胶,呈三维空间网状结构。在其他实验条件相同情况下做对比实验,不加聚丙烯酰胺的样品为长的纳米棒,如

120、100 nm 和 160、140 nm。图 3(c)是某根纳米管的选区电子衍射花样(拍摄时入射电子束的方向垂直于纳米管的生长轴),展示了非常明显的管状结构的单晶 Te 的特征衍射斑点,生长方向可能是沿  $c$  轴生长。

图 3(d)。我们认为单晶碲纳米管可能的生长机理描述为:(1) 硫脲水解,反应液呈弱酸性,两性聚丙烯酰胺以阳离子型表面活性剂形式存在;(2) 在静电引力作用下,通过静电吸附反应液中游离的  $TeO_3^{2-}$  进入聚丙烯酰胺凝胶的三维网格中;(3) 硫脲水解产物  $H_2S$  气体将吸附的  $TeO_3^{2-}$  和游离的  $TeO_3^{2-}$  原位还原成无定形碲;(4) 新生成的碲原子具有很高的比表面自由能,在网格中晶化成核;(5) 由于高聚物溶液的粘度非常大,使得游离碲原子向碲晶核的扩散速度,远小于单晶碲的生长速度,导致单晶碲的快速生长,熟化后形成碲纳米管<sup>[7]</sup>。可见,聚丙烯酰胺的三维网格结构可能对碲纳米管的生长起着导向作用,碲晶体在均质成核后快速生长,经充分发育形成碲纳米管。

## 3 结 论

以亚碲酸钠和硫脲为最初原料,引入聚丙烯酰胺作为形貌生长控制剂,制备出了单晶碲纳米管。该方法反应条件温和,制备工艺简单,操作简便,得到的一维单晶碲纳米管在未来纳米器件中具有广阔的应用前景。同时,论文对碲纳米管的形成机理进行了探讨,也可以对其它单质一维材料的生长起到借鉴作用。

## 参考文献:

- [1] Peng X G, Manna L, Yang W D, et al. *Nature*, **2000**,**404**:59~61
- [2] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:353~389
- [3] YAO Feng-Yi(姚凤仪), GUO De-Wei(郭德威), GUI Ming-De(桂明德). *Serials of Inorganic Chemistry, Vol.5*(无机化学丛书,第五卷). Beijing: Science Press, **1998**.
- [4] Smith R A. *Semiconductors*. London: Cambridge University Press, **1978**.146~156
- [5] Ikari T, Berger H, Levy F. *Mater. Res. Bull.*, **1986**,**21**:99~105
- [6] ZHUANG Fei(庄 飞), HE Sai-Ling(何赛灵), HE Jiang-Ping(何江平), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2002**,**51**:355~361
- [7] Mayers B, Xia Y N. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:279~282
- [8] Mayers B, Xia Y N. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:1875~1881
- [9] Zhao A W, Ye C H, Meng G W, et al. *J. Mater. Res.*, **2003**,**18**:2318~2322
- [10] Mo M S, Zheng J H, Liu X M, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:1658~1662
- [11] Zhang B, Dai W, Ye X C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:22830~22835
- [12] Deng H., Wang J W, Peng Q, et al. *Chem. Eur. J.*, **2005**,**11**:6519~6524