

Bi₂Te₃ 基花状纳米片粉体的制备及热电性能研究

吴芳^{1†}, 王伟²

1. 河南财政金融学院人工智能学院, 郑州, 450046;

2. 郑州工程技术学院信息工程学院, 郑州, 450044

收稿日期: 2020-06-10; 接收日期: 2020-07-15

【摘要】 本文通过选用不同乙二胺四乙酸(EDTA)的用量采用水热法制备出了具有花状纳米片形貌的碲化铋(Bi₂Te₃)纳米粉体,研究了不同 EDTA 的用量对 Bi₂Te₃ 纳米粉体花状纳米片形貌的影响,结果表明 EDTA 的用量对粉体的成相和形貌有很大的影响,EDTA 用量为 0.2 g 是最佳值,有助于形成纯相的 Bi₂Te₃ 花状纳米片.并以 Y 元素掺杂为例,研究了 EDTA 用量对元素掺杂 Bi₂Te₃ 纳米粉体花状形貌的影响,研究发现元素掺杂后对 Bi₂Te₃ 粉体的微观形貌有一定的影响.为了保持元素掺杂 Bi₂Te₃ 纳米粉体的花状形貌,EDTA 合适的用量至关重要.以 Y_{0.2}Bi_{1.8}Te₃ 为例,研究了 EDTA 用量对样品的热电性能的影响.结果表明,花状纳米片形貌有利于在降低样品电阻率的同时有效降低样品的热导率,从而大大增加了样品的 ZT 值.

关键词: 乙二胺四乙酸, 碲化铋, 花状纳米片形貌, 热电性能

PACS: 0660E, 6140G, 8110D, 8160C

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.02.005

Preparation and Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Based Flower-like Nanoplates

WU FANG¹, WANG WEI²

1. College of artificial intelligence, Henan Finance University, Zhengzhou 450053, China;

2. College of Information Engineering, Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450044, China

Received date: 2020-06-10; accepted date: 2020-07-15

【Abstract】 We prepared Bi₂Te₃ nanopowders with flower-like nanoplates morphology by the hydrothermal method through using different amounts of the EDTA. The effects of the amounts of the EDTA on the flower-like nanoplates morphology of the Bi₂Te₃ nanopowders were investigated. The result showed that the amounts of the EDTA have significant effects on the phase structures and the morphology of the nanopowders. The optimum amount of the EDTA is 0.2g which can be helpful to form Bi₂Te₃ nanopowders with pure phase and flower-like nanoplates morphology. And taking Y element doping for instance, we studied the effect of the surfactant EDTA on the flower-like morphology of Bi₂Te₃ nanopowders. The results showed that elements doping has some effects on the morphology of the nanopowders. In order to form the flower-like nanoplates morphology of the elements doping Bi₂Te₃ nanopowders, the appropriate amounts of the surfactant EDTA is a key factor. Taking Y_{0.2}Bi_{1.8}Te₃ for example, the thermoelectric properties of the sample were investigated. The results showed that the flower-like nanoplates morphology is helpful to decrease the electrical resistivity and the thermal conductivity, and hence to

* 河南省高等学校重点科研项目(18A140013)资助的课题.

† fwu082@126.com

increase the ZT value.

Keywords: EDTA; Bi_2Te_3 ; flower-like nanoplates morphology; thermoelectric properties

PACS: 0660E, 6140G, 8110D, 8160C

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.02.005

Reference method: WU FANG, WANG WEI, Low. Temp. Phys. Lett. **41**, 0090 (2020)

1 引言

热电材料可以应用于热能转换为电能(应用于余热发电、太阳能发电等),或者制冷器件(应用于电子器件冷却、冰箱等),由于热电材料在热电转换时具有一些独特的优点,如没有运动部件,制冷时无有害液体的使用等,近年来作为一种新型节能材料得到广泛关注.研究的重点是如何显著提高热电材料的性能,使其能够大规模应用.如果研究目标能够实现,则对能源的有效利用和应对能源紧缺有十分重要的意义^[1-2].一种热电材料的热电转换效率的高低由其无量纲热电优值参数 ZT 决定,而 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, 取决于材料的电导率、赛贝克系数和热导率,所以一种好的热电材料需要同时具备高的电导率和赛贝克系数及较低的热导率,从而具有较高的 ZT 值.如果 ZT 能够达到 $3 \sim 4$,那么热电冰箱就能够取代目前的压缩机制冷方式,在余热发电领域能够得到大规模应用.但是,目前存在的问题是热电材料的热电优值还不够高,所以迫切需要研究开发高 ZT 值的热电材料^[3-4].提高一种材料的热电性能需要在降低热导率的同时提高电导率和赛贝克系数^[5].因为热导率、电导率和赛贝克系数三者之间有关联.比如要提高赛贝克系数,就需要降低的载流子浓度,而较低的载流子浓度又会导致电导率的降低.二是载流子有效质量对赛贝克系数与电导率的影响是矛盾的.如果提高赛贝克系数,就需要提高有效质量,而较高的有效质量可能导致迁移性的降低,从而降低电导率.三是电导率和电子热导率之间的矛盾,高的电导率导致电子热导率的增加.如何解决这些问题,得到高性能热电材料,是目前研究的热点.近年来,采用掺杂和纳米化的方法提高热电材料的热电性能成为研究热点.水热合成法是制备纳米粉体的有效途径之一,它不仅简便、低价且便于大规模生产.

目前,碲化铋是使用最广泛的商用热电合金,如何进一步提高它的热电性能是热电材料的一个研究热点.通过纳米化,可以使材料中晶界或晶面的数目增加,从而增强声子散射降低热导率,是提高热电性能的有效途径.如果在 Bi_2Te_3 块体材料中引入纳米颗粒可以有效地提高热电性能.寻找合适的途径(简便、低价、合适的颗粒大小和形貌)制备 Bi_2Te_3 纳米颗粒及提高热电性能的途径具有重要的研究价值,

许多研究都致力于此^[6,7,8].例如 Kanatzidis 等报道的 CsBi_4Te_6 在低温时具有高的 ZT 值^[6]. Venkatasubramanian 等报道了 p 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格薄膜具有高的 $ZT=2.4$ ^[7]. Zhao 等报道了水热法制备的 n 型 Bi_2Te_3 纳米管具有高的 ZT 值^[8].我们课题组采用水热法通过选用不同的表面活性剂制备出了不同的 Bi_2Te_3 纳米粉体^[9],接着采用热压法将其压制成致密的块体,对其热电性能的测试结果表明,具有花状纳米片形貌的粉体压制成的块体的相较于其他形貌的纳米粉体具有较高的 ZT 值.而掺杂不仅可以增加载流子浓度降低电阻率,同时也可以增加 Bi_2Te_3 晶体中短波声子散射降低热导率,使材料具有较好热电性能.综上,制备具有花状纳米片形貌的 Bi_2Te_3 基纳米粉体可以为提高 Bi_2Te_3 的热电性能提供一个有效的途径.在本文中,通过选用不同 EDTA 的用量采用水热法制备出了具有花状纳米片形貌的 Bi_2Te_3 纳米粉体,研究了不同 EDTA 的用量对 Bi_2Te_3 纳米粉体花状纳米片形貌的影响,结果表明 EDTA 的用量对粉体的成相和形貌有很大的影响.EDTA 用量为 0.2g 是最佳值,有助于形成纯相的 Bi_2Te_3 花状纳米片.并以 Y 元素掺杂为例,研究了 EDTA 用量对元素掺杂 Bi_2Te_3 纳米粉体花状形貌的影响,研究发现元素掺杂后对 Bi_2Te_3 粉体的微观形貌有一定的影响.为了保持元素掺杂 Bi_2Te_3 纳米粉体的花状形貌,EDTA 合适的用量至关重要.以 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 为例,研究发现 EDTA 用量对块体的热电性能也有较大影响.

2 实验方法

本文采用水热法合成 Bi_2Te_3 纳米粉体,以水为溶剂在不同表面活性剂用量的情况下制备了不同微观形貌的 Bi_2Te_3 纳米粉体和不同元素掺杂的 Bi_2Te_3 纳米粉体.具体实验过程是:按照化学计量比,将原料 Te 粉、 BiCl_3 (掺杂元素)以及适量的表面活性剂(EDTA)和氢氧化钠称量好混合后,将这些药品倒入内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,向反应釜中加入一定量的去离子水,然后在磁力搅拌器上搅拌 30 分钟,接着在搅拌后完全溶解的混合液中加入适量的还原剂 NaBH_4 ,使还原剂均匀的分散在溶液中.将反应釜拧紧密封好后放入干燥箱中,在一定温度下进行合成反应.待反应结束反应釜温度自动降为室温后,将反应溶液用循环水式多用真空泵对反

应得到的溶液进行过滤,依次用去离子水、酒精和丙酮对过滤所得的暗灰色粉末进行多次反复清洗,然后将清洗之后的粉体在 100 °C 真空干燥箱里干燥 6 h 即得到所需的纳米粉体。

2.1 粉体制备

2.2 粉体表征

(1) SEM 和 TEM 分析

粉末样品的微观形貌用场发射扫描电子显微镜 (JSM-6700F, JEM, Japan) 和场发射透射电镜 ((FE-TEM 2000, Hitachi) 进行观察。

(2) XRD 分析

水热法制备的 Bi_2Te_3 基纳米粉体,物相分析采用 X 光衍射仪 (X'PertPro, PANalytical, Holand, 波长为 1.5406 Å 的 Cu-K α 射线) 来确定,采集步长为 0.02°,扫描范围为 10~70°。

(3) 热电性能的测量

电阻率和 Seebeck 系数采用的仪器是 LSR-3/800 型号的 Seebeck 系数/电导测试仪,测试过程中通入氦气作为保护气。同样为了减小误差,多次测量求平均值。热导率采用的仪器是 FLASHLINETM 3000, ANTER Corporation, USA 的热扩散系统。为了保证测量的准确性,避免热导率的波动,进行多次测量减小误差。

3 结果与讨论

3.1 EDTA 用量对花状纳米片形貌的影响

图 1 是不同 EDTA 用量的 Bi_2Te_3 粉体的 XRD 图。从图上我们可以看到,当用量较小时,小于 0.2 g 的样品的所有峰位均与斜方 Bi_2Te_3 的峰位相符,没有明显地杂相出现,例如 Te, Bi, 或它们的化合物。但随着 EDTA 的用量增加至 0.25 g 时,如图 1d 所示,样品开始出现了微小的杂峰,主要为 Te 单质。当含量继续增加至 0.3 g 的时候,样品已经基本没有 Bi_2Te_3 的相,而为大量的 Te 和 Bi 单质。由此我们得到结论,EDTA 的用量对反应生成的 Bi_2Te_3 粉体的纯度有较大的影响。

图 2 是不同 EDTA 用量的 Bi_2Te_3 粉体 SEM 图。如图所示,EDTA 的用量对粉体的形貌有很大的影响。当 EDTA 用量为 0.1 g 时,生成的 Bi_2Te_3 粉体主要是一些纳米片团簇,且片的直径也较小。当 EDTA 用量增加至 0.15 g 时,已有初步花状的形貌,纳米片开始插合在一起。当用量为 0.2 g 时,大直

径的纳米片规则的插合在一起,形成了花状纳米片的形貌。当用量继续增加,由 XRD 的结果我们看到,出现了许多 Te 和 Bi 单质,生成的 Bi_2Te_3 含量较少,从而花状的形貌又逐渐被破坏掉。结合 XRD 和 SEM 的结果,我们可得出结论 EDTA 用量为 0.2 g 是最佳值。

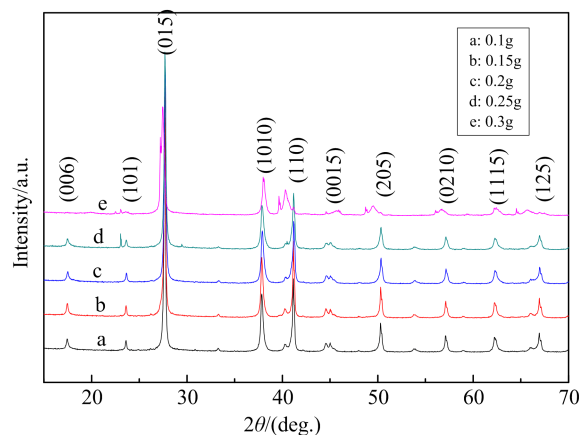


图 1 Bi_2Te_3 粉体的 XRD 图

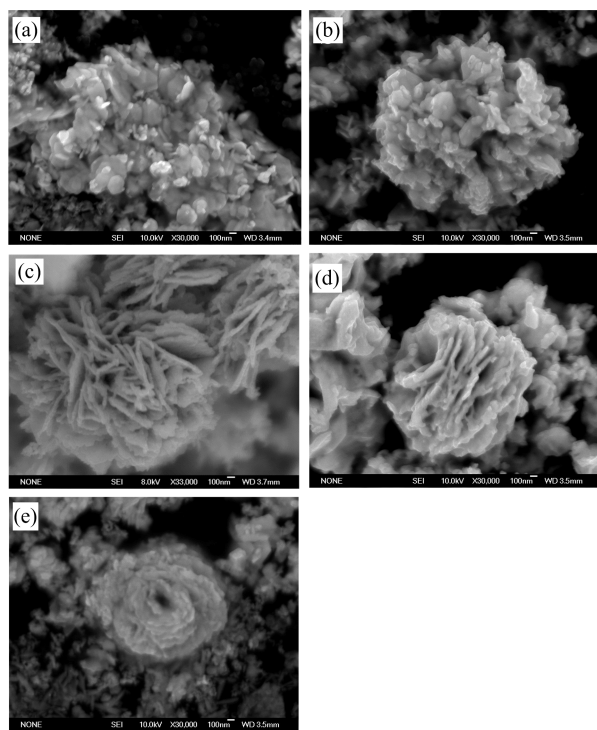


图 2 Bi_2Te_3 粉体的 SEM 图, EDTA 的量分别为 (a) 0.1 (b) 0.15 (c) 0.2 (d) 0.25 (e) 0.3 g

图 3 是 EDTA 用量为 0.2 g 条件下制备的 Bi_2Te_3 花状纳米片的 TEM 图和 HRTEM 图。从图 3a 看出粉体是花状的纳米片的形貌, 和 SEM 的结果相符。从图 3b 看出纳米片有多个生长方向, 说明

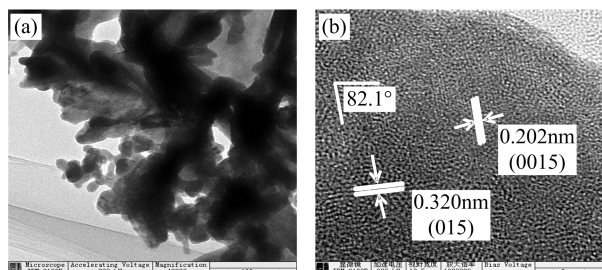


图3 纳米花 TEM 图和高分辨图

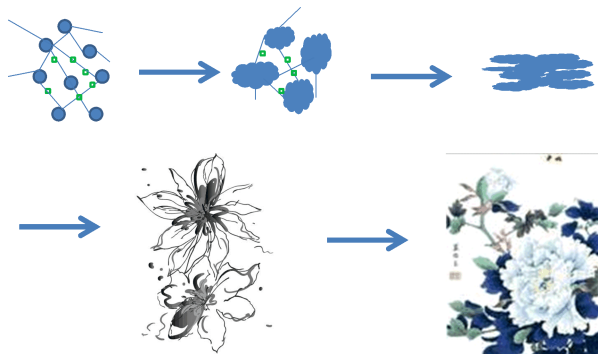


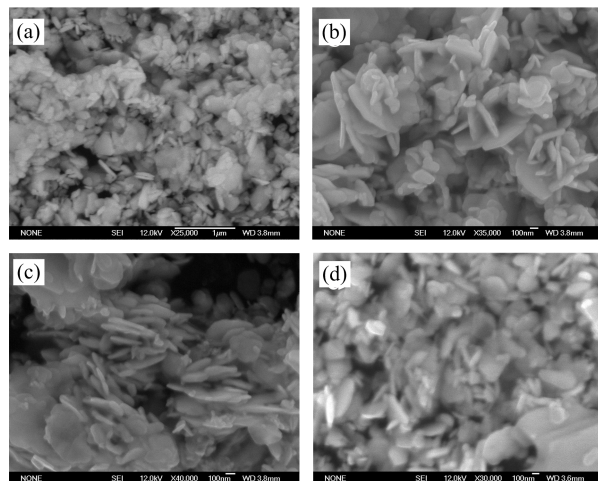
图4 生长机理图

花状纳米片是由不同生长方向的颗粒堆积而成. 图4显示了花状纳米片的生长机理, EDTA起到了至关重要的作用. Bi_2Te_3 晶体是层状的六角结构, Te和Bi原子层在c轴按照-Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)-的顺序进行排列. Te层之间的结合键是范德瓦耳键, 其余的全是共价键. 由于破坏共价键所需的能量比破坏范德瓦耳键所需的能量要大得多, 所以 Bi_2Te_3 晶体的生长沿a轴和b轴的速度比c轴快的多, 所以在 Bi_2Te_3 的自然生长过程中, 薄片状形貌最易形成^[10]. 当EDTA作为表面活性剂时, 如文献^[11]所示, EDTA作为螯合剂, 可以和 Bi^{3+} 结合形成大的分子群, 促使 Bi_2Te_3 纳米片在EDTA聚合物的表面形成. 也就是说EDTA有利于 Bi_2Te_3 在a轴和b轴的生长从而形成薄的片状晶体. 当以Te粉为反应源时, 这些薄的片状晶体的运动使得临近的纳米片通过边缘的悬挂键依次连接起来从而形成花状的团簇,

3.2 EDTA用量对 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 粉体形貌的影响

合成温度为 170°C , EDTA用量为($\delta=0.125\text{ g}$ 、 0.15 g 、 0.175 g 、 0.2 g)条件下制备的 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 粉体, 它们的场发射扫描电镜图如图5所示. 图中显示, EDTA用量对Y掺杂的 Bi_2Te_3 粉体形貌有很大的影响. 当EDTA用量为 0.125 g 时,

$\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 粉体由很多较小的纳米片组成, 这些纳米片大小不均且相互团聚在一起, 没有形成花状结构. 随着EDTA用量的增加, 这些纳米片沿着大块晶体薄片逐渐生长, 并且有规律的交叉叠合在一块, 最终形成了花状结构, 如图5(b)图所示. 当EDTA的量为 0.175 g 时, 如图(c)所示, 花状纳米片进一步增大. (d)图显示, 当EDTA的量增加到 0.2 g 时, 由于较大的纳米片减少, 花状形貌逐渐消失, 但是这些纳米片的厚度没有明显变化, 平均尺寸仍在 100 nm 左右, 粉体形貌仅有较小的纳米片和许多纳米颗粒组成. 因此, 制备掺杂其他元素的 Bi_2Te_3 粉体, 要保持这种花状形貌, EDTA合适的用量至关重要.

图5 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 粉体的 SEM 图 EDTA 量为 (a) 0.125 g (b) 0.15 g (c) 0.175 g (d) 0.2 g

如上所述, Bi_2Te_3 纳米粉体合成过程中 EDTA 起到重要的作用.^[2-5] 它容易和 Bi^{3+} 离子结合, 从而形成较大的分子群充当“模板”的作用, 促进 Bi_2Te_3 纳米片沿 EDTA 聚合物表面形成, 即 EDTA 在合成 Bi_2Te_3 过程中促进了晶体沿 a 轴和 b 轴生长速度, 形成了较薄的纳米片^[11]. 同时, 在溶液中形成的片状纳米颗粒由于边缘悬挂键的作用而有规律的连接在一起, 最终形成了相互插合的花状结构. 然而对 Bi_2Te_3 掺杂稀土元素 Y, Y 替换了 Bi_2Te_3 晶体中的 Bi, 就会改变晶体内的键能(在离子组成比例中, Y-Te 键占 17.6% , 而 Bi-Te 键仅占 0.16% ^[12]), 所以这将会影响 Bi_2Te_3 晶体 a 轴、b 轴及 c 轴生长速度. 事实上, Y 原子替换 Bi 原子后减弱了 Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) 层的键能, 但是对 Te(1)-Te(1) 之间的范德华键影响不大. 这种键能的改变减慢了晶体

沿 a 轴和 b 轴的生长速度,因此 Bi_2Te_3 掺杂 Y 后不利用较大纳米片的形成。

3.3 不同 EDTA 用量对 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 热电性能的影响

图 6 显示了不同 EDTA 用量下制备的 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的电阻率随温度的变化曲线. 各样品的电阻率随温度升高而增大,表现出了简并半导体的性质. 如图所示, $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的电阻率随着 EDTA 用量的增加而降低,说明 EDTA 用量对 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的电阻率有较大影响,其主要原因在于 EDTA 的用量对粉体的形貌有较大影响。

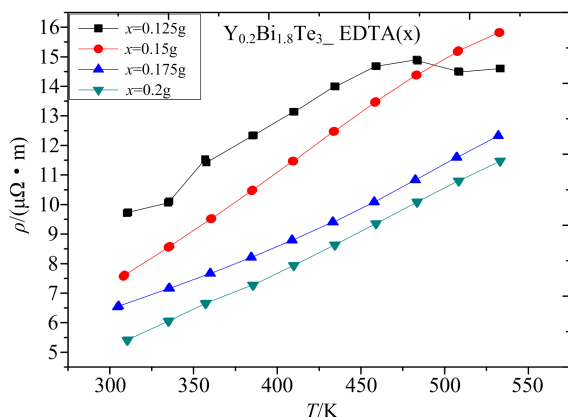


图 6 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的电阻率随温度的变化曲线

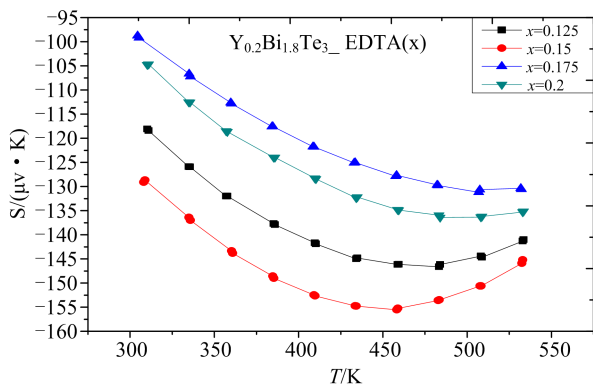


图 7 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的 Seebeck 系数随温度的变化曲线

图 7 是不同 EDTA 用量 (0.125 g、0.15 g、0.175 g、0.2 g) 下制备的 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的 Seebeck 系数图. 如图所示,在测量的温度范围内,所有块体样品的 Seebeck 系数均为负值,说明它们都是 n 型半导体. 从图上可以看出,EDTA 用量为 0.15g 的样品的 Seebeck 系数的值最大. 一般来说高的电阻率导致较高的 Seebeck 系数^[13-16] (绝对值). 而 EDTA 用量为 0.15 g 的样品的电阻率虽然低于

EDTA 用量为 0.125 g 的样品,其 Seebeck 系数却大于 EDTA 用量为 0.125 g 的样品,原因可能在于 EDTA 用量为 0.15 g 的样品的粉体形貌为花状纳米片,体现了花状纳米片形貌的优势。

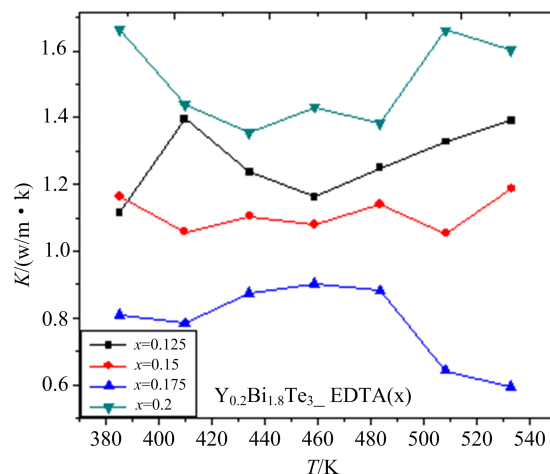


图 8 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的热导率随温度的变化曲线

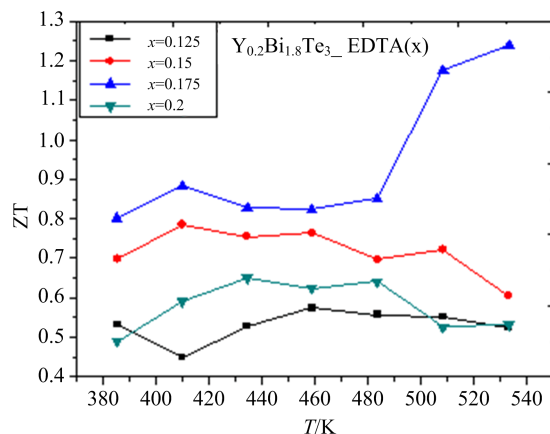


图 9 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的 ZT 值随温度的变化曲线

图 8 是不同 EDTA 用量 (0.125 g、0.15 g、0.175 g、0.2 g) 下制备的 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的热导率. 如图所示,除了 EDTA 用量为 0.2 g 样品,其余样品的热导率随着 EDTA 用量的增加而降低,EDTA 用量为 0.175 g 样品的热导率最低. 原因在于如前所述随着 EDTA 用量的增加粉体的形貌变为花状纳米片形貌,当 EDTA 用量增大为 0.2 g 粉体花状纳米片形貌又消失了,说明花状纳米片形貌有利于有效地降低样品的热导率。

图 9 是不同 EDTA 用量 (0.125 g、0.15 g、0.175 g、0.2 g) 下制备的 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 块体的 ZT 值. 如图所示,EDTA 用量为 0.175g 样品的 ZT 值

最高,且在 510 K 和 535 K 时均大于 1,高于商用区域熔炼样品^[2].从图上可以看出,粉体形貌为花状纳米片形状样品(EDTA 用量为 0.15 g 和 0.175 g)的 ZT 值高于其他样品,说明花状纳米片形貌有利于提高样品的 ZT 值.

4 结 论

本文通过选用不同的 EDTA 用量采用水热法制备出了具有花状纳米片形貌的纯相的 Bi_2Te_3 纳米粉体,研究了不同 EDTA 的用量对 Bi_2Te_3 纳米粉体花状纳米片形貌的影响,结果表明 EDTA 的用量对粉体的成相和形貌有很大的影响.当用量低于 0.2 g 时,生成的 Bi_2Te_3 粉体为纯相.当用量从 0.1 ~ 0.2 g 逐渐增加时,粉体的形貌逐步形成花状的纳米片.从而得到 EDTA 用量为 0.2 g 是最佳值,

有助于形成纯相的 Bi_2Te_3 花状纳米片.并以 Y 元素掺杂为例,研究了 EDTA 用量对元素掺杂 Bi_2Te_3 纳米粉体花状形貌的影响.研究发现元素掺杂后对 Bi_2Te_3 粉体的微观形貌有一定的影响.元素掺杂 Bi_2Te_3 后,掺杂元素替换了 Bi_2Te_3 晶体中的 Bi,会改变晶体内的键能,从而影响了 Bi_2Te_3 晶体沿 a 轴、b 轴及 c 轴生长速度,因此 Bi_2Te_3 进行元素掺杂后不利于较大纳米片的形成,粉体很难形成花状形貌.以 $\text{Y}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_3$ 为例,研究了 EDTA 用量对样品的热电性能的影响.结果表明,花状纳米片形貌有利于在降低样品电阻率的同时有效降低样品的热导率,从而大大增加了样品的 ZT 值.此研究对制备 Bi_2Te_3 基纳米粉体具有重要参考价值,为提高 Bi_2Te_3 的热电性能提供一个新途径.

参 考 文 献

- [1] He J, Tritt T M, *Science*, **1369**(2017), 357.
- [2] Champier D, *Energy. Convers. Manage.* **140**(2017), 167.
- [3] Gayner C, Kar K K, *Prog. Mater. Sci.* **83**(2016), 330.
- [4] Aswal D K, Basu R, Singh A, *Energy. Convers. Manage.* **114**(2016), 50.
- [5] Twaha S, Zhu J, Yan Y Y, et al, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **65**(2016), 698.
- [6] Chung D Y, Hogan T, Brazis P, et al, *Science*, **287**(2000), 1024.
- [7] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al, *Nature*, **413**(2001), 597.
- [8] Zhao X B, Ji X H, Zhang Y H, et al, *App. Phys. Lett.* **86**(2005), 062111.
- [9] Wu F, Song H Z, Gao F, et al, *J. Electro. Mater.*, **42**(2013), 1140.
- [10] Zhao Q, Wang Y G, *J. Alloys. Comp.* **497**(2010), 57.
- [11] Deng Y, Nan C W, Wei G D, et al, *Chem. Phys. Lett.* **374**(2003), 410.
- [12] Ni H L, Zhao X B, Zhu T J, et al, *J. Alloy. Compd.*, **397**(2005), 317.
- [13] Wu F, Song H Z, Jia J F, et al, *Bulletin of Materials Science*, **37**(2014), 1007.
- [14] Wu F, Wang W, Hu X, et al, *Progress in Natural Science: Materials International*, **27**(2017), 203.
- [15] Wu F, He Q L, Tang M S, et al, *International Journal of Modern Physics B*, **32**(2018), 1850123.
- [16] Wu F, Shi W Y, Hu X, *Electron. Mater. Lett.* **11**(2015), 127.