

Liquid-Phase Synthesis and Characterization of Bi_2Te_3 Nanowires*

Ming'en Ling, Yunjun Xiao, Xiaohong Zhu[#]

School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu
Email: lingming_en@sina.cn, [#]xhzhu@scu.edu.cn

Received: Sep. 17th, 2013; revised: Oct. 6th, 2013; accepted: Oct. 17th, 2013

Copyright © 2013 Ming'en Ling et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Thermoelectric materials, which can convert heat to electric energy for power generation and conversely convert electric energy to heat energy for refrigeration, thereby alleviate the growing energy crisis effectively. Bi_2Te_3 is currently the best thermoelectric material for room temperature applications. Materials of lower dimensions can be used to obtain better properties, and therefore, Bi_2Te_3 nanowires have higher thermoelectric conversion efficiencies. In this work, we prepared Bi_2Te_3 nanowires very conveniently by using the liquid-phase synthesis method. Firstly, we synthesized Te nanowires colloidal solution, and then synthesized Bi_2Te_3 nanowires on the basis of it. The heating temperature was optimally set at 170°C, while it was found that the heating reaction time affected greatly the crystallinity of the Bi_2Te_3 nanowires. Three sample groups were divided according to different heating reaction time. After synthesis, we analyzed systematically their structures and morphologies by XRD, SEM, and TEM. The crystallinity and yield of the third sample group, whose heating reaction time is 90 min, is much better than those of the other two groups, namely 30 min and 60 min, indicating that a long reaction process is required for the liquid-phase synthesis of Bi_2Te_3 nanowires and thus lengthening appropriately the heating reaction time is helpful in achieving highly crystalline Bi_2Te_3 nanowires.

Keywords: Thermoelectric Material; Liquid-Phase Synthesis; Bi_2Te_3 Nanowires; Structural Analysis

Bi_2Te_3 纳米线的液相法合成及其结构表征*

凌明恩¹, 肖云军², 朱小红^{3#}

四川大学材料科学与工程学院, 成都
Email: lingming_en@sina.cn, [#]xhzhu@scu.edu.cn

收稿日期: 2013年9月17日; 修回日期: 2013年10月6日; 录用日期: 2013年10月17日

摘要: 利用热电材料能够实现温差发电和热电制冷, 所以可以有效地缓解日趋严重的能源危机, Bi_2Te_3 目前是室温条件下热电性能最好的热电材料。材料的低维化能够很大程度地提升其自身的性能, Bi_2Te_3 纳米线具有更好的热电转换效率。利用液相法能够很成功和方便地在实验室合成 Bi_2Te_3 纳米线, 实验中先反应生成 Te 纳米线胶体溶液, 然后再在其基础上合成 Bi_2Te_3 纳米线。热处理温度选定为 170°C, 研究发现加热反应的时间会显著影响所制备样品的结晶性。实验中按照不同的加热反应时间来分成三组进行对比, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析其结构和形貌, 对比得知加热 90 min 所制备的 Bi_2Te_3 纳米线的结晶度和产率都比加热 30 min 和 60 min 的要好, 表明液相法合成 Bi_2Te_3 纳米线需要一个较长的反应过程, 适量延长加热反应时间有助于获得较高结晶质量的 Bi_2Te_3 纳米线。

关键词: 热电材料; 液相法; Bi_2Te_3 纳米线; 结构分析

*基金项目: 教育部博士点基金(20100181120021)、四川省杰出青年学术技术带头人培育计划(2011JQ0021)资助。

[#]通讯作者。

1. 引言

热电材料是一种利用材料内部载流子的相互作用, 将热能和电能相互转换的功能材料^[1]。热电效应是由于电流引起的热效应和温度梯度所导致的电效应的总称, 包括塞贝克(Seebeck)效应、珀尔贴(Peltier)效应及汤姆逊(Thomson)效应。基于这三种效应, 热电材料才能够实现温差发电和热电制冷。热电材料具有噪声污染小、体积小、绿色环保和稳定性强等特征, 被广泛应用于温差发电、半导体致冷以及测温热电偶等领域^[2-5]。

热电材料的热电转换效率主要取决于材料的热电优值系数 ZT , 其表达式为 $ZT = T\alpha^2\sigma/\kappa$, 其中 Z 为材料的热电品质因数, α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度^[6-13]。所以当 Seebeck 系数较大时, 热电材料的 ZT 值也就较大, 具有高热电优值 ZT 的材料其热电转换效率也就越高。

热电材料可以分为低温热电材料、中温热电材料和高温热电材料, 这主要是因为热电材料的性能对温度是十分敏感的, 环境温度的变化会很大程度地影响材料的热电转化效率。目前主要研究的热电材料包括方钴矿类热电材料、氧化物型热电材料以及碲化铋系热电材料等^[14]。碲化铋系热电材料当前是热电材料中室温条件下热电性能最好的热电材料, 目前实验所达到的热电优值 ZT 为 1 左右, 但是其理论的 ZT 值最高能够达到 20 之多, 所以实验性能的提高还是有很大空间。

在过去的几十年里, 由于纳米材料具有独特的形态和性能, 因此吸引了越来越多的关注。纳米热电材料的量子效应使得其具有比块体材料更好的电学性质和光学性质, 所以其在光电设备领域也表现出了很

好的应用前景。现在, 越来越多的纳米结构, 如纳米线, 纳米管等渐渐的被成功的合成, 这使得纳米材料的实际应用也越来越广泛。理论和实验研究表明, 低维度的材料体系的热电性能会得到很大程度的提高, 所以纳米结构的热电材料会具有更好的热电性能^[15]。

纳米热电材料的合成方法有很多, 包括液相合成法, 区熔法, 放电等离子体烧结等, 由于液相法具有设备要求简单、可操作性强等特点, 所以它是合成不同尺寸形态的纳米材料时应用最广泛的方法。本文即采用液相法, 通过对合成工艺参数的不断优化及其相应纳米线产物的结构对比分析, 成功制备出具有较高结晶度和产率的 Bi₂Te₃ 纳米线。

2. 实验

2.1. 实验药品

如表 1。

2.2. 实验所需设备

实验中所用到的主要仪器设备有 202-00 型电热恒温干燥器、离心机、KQ2200 型超声波清洗器、CI-200 型集热式恒温加热磁力搅拌器、电子分析天平等, 丹东方圆仪器厂 DX-1000 型 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜(SEM, JSE-5900LV)。实验前还需准备有三颈瓶、烧杯、移液管等一些玻璃器皿, 另外还要用到塑料离心管、塑料吸头、移液枪等特殊装置。

2.3. 实验制备过程

实验室中制备 Bi₂Te₃ 纳米时, 利用的是液相法合成。先是制备出 Te 纳米线, 然后利用前驱液再进一步制备出 Bi₂Te₃ 纳米线, 如下图 1 所示。

Table 1. Raw materials for synthesizing Bi₂Te₃ nanowires
表 1. 实验制备 Bi₂Te₃ 纳米线的原料药品

样品名称	化学式	纯度	产地
聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-30)	(C ₆ H ₉ NO) _n	-	国药集团化学试剂有限公司
二氧化碲	TeO ₂	99.99%	国药集团化学试剂有限公司
五水硝酸铋	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99.0%	国药集团化学试剂有限公司
草酸	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	99.5%	成都市科龙化工试剂厂
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	99.5%	成都市科龙化工试剂厂
水合联氨	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	80%	成都市科龙化工试剂厂

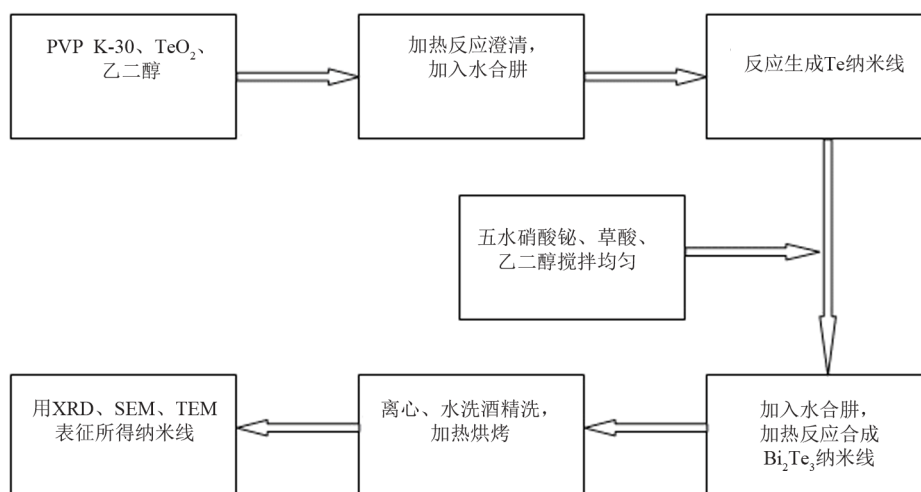


Figure 1. Flow chart of synthesizing Bi₂Te₃ nanowires
图 1. Bi₂Te₃ 纳米线的制备流程图

Bi₂Te₃ 纳米线的合成:

1) 准确称取 0.6 g 的 PVP K-30, 0.4788 g 的 TeO₂, 溶于 50 ml 的乙二醇中, 加热搅拌, 直至形成澄清的溶液。

2) 将加热搅拌形成的澄清溶液转移至三颈瓶中, 在磁力搅拌器上, 通过油浴加热到 170℃, 然后用移液管加入 1 ml 的水合肼, 溶液会立即由无色变为黑色, 在整个过程中, 始终保持磁力搅拌器的搅拌, 使反应均匀, 反应液加热搅拌反应约 20 min。

3) 称取 0.3 g 的 PVP K-30, 0.7276 g 的五水硝酸铋, 0.2521 g 草酸, 溶于 25 ml 的乙二醇中, 然后搅拌均匀, 再经过 10~20 min 的超声震荡, 所得溶液就是作为合成 Bi₂Te₃ 的前驱液。

4) 将前驱液加入到三颈瓶中, 然后立即加入 1 ml 水合肼, 再保持 170℃ 加热。加热的时间分成不同的几组, 以用来对比实验结果, 观察不同加热时间下的 Bi₂Te₃ 纳米线的不同效果。按加热时间分成 30 min、60 min 和 90 min 共三组。

5) 加热完成后, 将反应液冷却至室温, 然后均匀地倒入 3~4 支塑料离心管中, 用离心机 8000 转/min 离心 45 min, 然后再用去离子水洗两次, 用酒精洗两次, 每次清洗后都再用离心机 4000 转/min 离心处理 10 min。

6) 离心处理完后将反应产物溶入适量的乙醇中, 然后超声震荡处理 20 min, 用移液枪从溶液的上清液中取出三份上清液保存, 贴好标签, 再将溶液放入恒

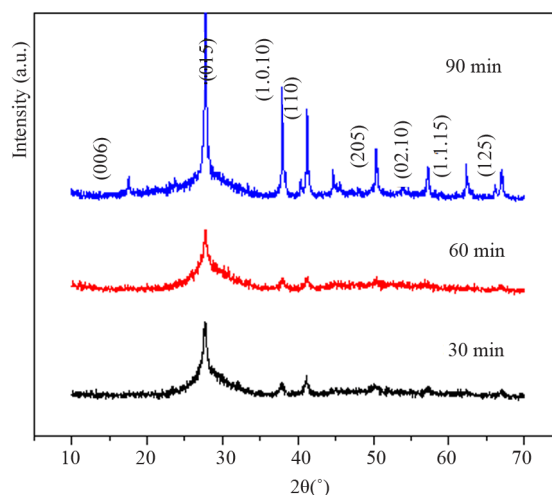


Figure 2. XRD patterns of Bi₂Te₃ nanowires
图 2. Bi₂Te₃ 纳米线样品的 XRD 分析图谱

温干燥箱中 65℃ 恒温干燥处理, 干燥后将合成产物研磨成粉末。上清液用来做 SEM 和 TEM 分析, 粉末用来做 XRD 分析。

3. 结果分析及讨论

3.1. XRD 分析

利用粉末的 X 射线衍射分析能够测量合成的产物的成分信息、晶体结构和物相的纯度。测试仪器为 DX-2000 型 X 射线衍射仪, 产自丹东方圆仪器厂。利用波长 $\lambda = 1.5405$ nm 的 Cu-K α 射线, 扫描范围为 10° 到 70°。Bi₂Te₃ 纳米线样品粉末的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。

与标准图谱对比得出所测样品为 Bi₂Te₃，从 XRD 图中可以看出，衍射峰主要位于 $2\theta = 28.6^\circ$ 、 37.9° 、 41.2° 处，而且衍射峰出现了明显的宽化，说明晶粒的尺寸有细化。三组不同加热时长所制备的样品的衍射图对比后，可以发现随着加热时间的增加，样品的衍射峰越明显，加热 90 min 的样品的衍射峰的强度最大，结晶性最好，所以加热时长会影响样品的结晶性。

3.2. SEM 分析

对样品做扫描电镜分析，观察所制备的纳米线的形态和尺寸。通过对扫描电镜图的观察，可以更直观地认识样品。对比不同组分样品的扫描电镜图，可以得到加热时长对样品制备的影响。不同加热时长反应后合成的 Bi₂Te₃ 纳米线的 SEM 测试图如图 3~5 所示。

从样品的 SEM 图中可以看出，三组样品的纳米

线形态都非常明显，纳米线的长度都在几百纳米到几微米。不过仔细观察会发现，每组纳米线的边界都不是很平整光滑，略显粗糙，这可能是由于样品的结晶度仍不够高，或者是样品中含有杂质所导致的。对比这三不同的三组，可以发现加热 60 min 的样品的纳米线的含量和密度比加热 30 min 的要高，而加热 90 min 的样品的纳米线的分布也要比加热 60 min 的要多，所以可以得出，随着反应加热时间的增加，所制备的 Bi₂Te₃ 纳米线的数量和密度越高，这三组中加热 90 min 制备的 Bi₂Te₃ 纳米线产物效果也最好。

3.3. TEM 分析

由于第三组加热 90 min 合成的 Bi₂Te₃ 纳米线的 SEM 形貌和产率效果最好，所以选用这一组来做 TEM 分析，得到的 TEM 分析照片如图 6 所示。

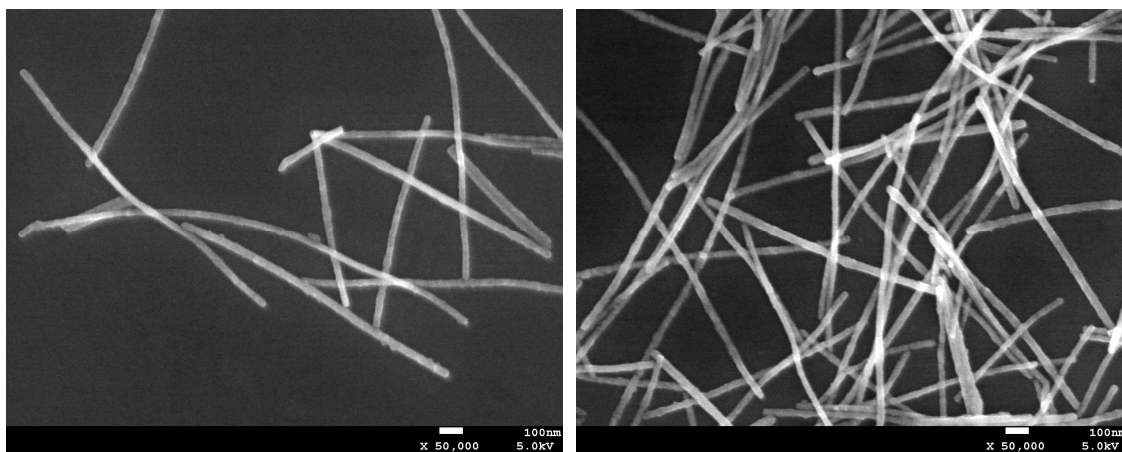


Figure 3. SEM micrographs of the Bi₂Te₃ nanowires heated for 30 min
图 3. 加热 30min 合成的 Bi₂Te₃ 纳米线的 SEM 图

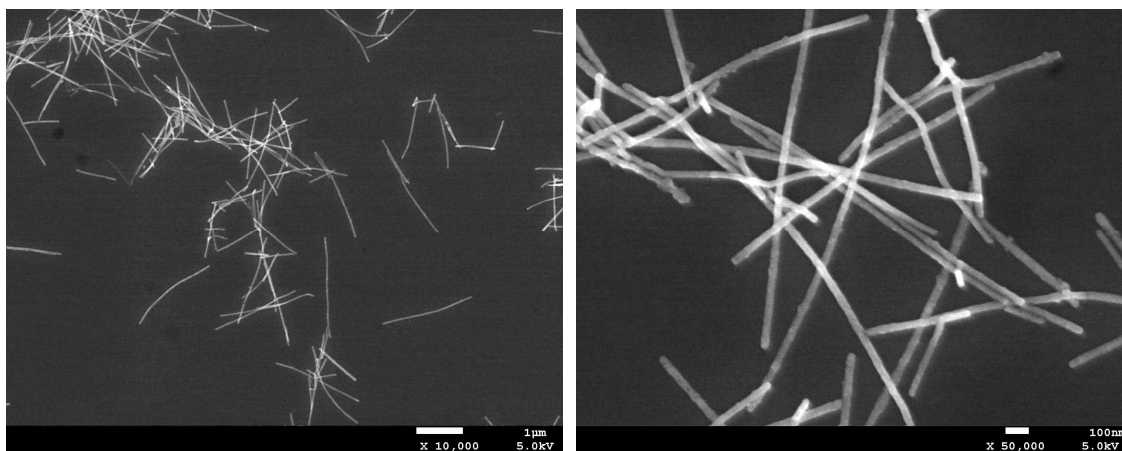


Figure 4. SEM micrographs of the Bi₂Te₃ nanowires heated for 60 min
图 4. 加热 60 min 合成的 Bi₂Te₃ 纳米线的 SEM 图

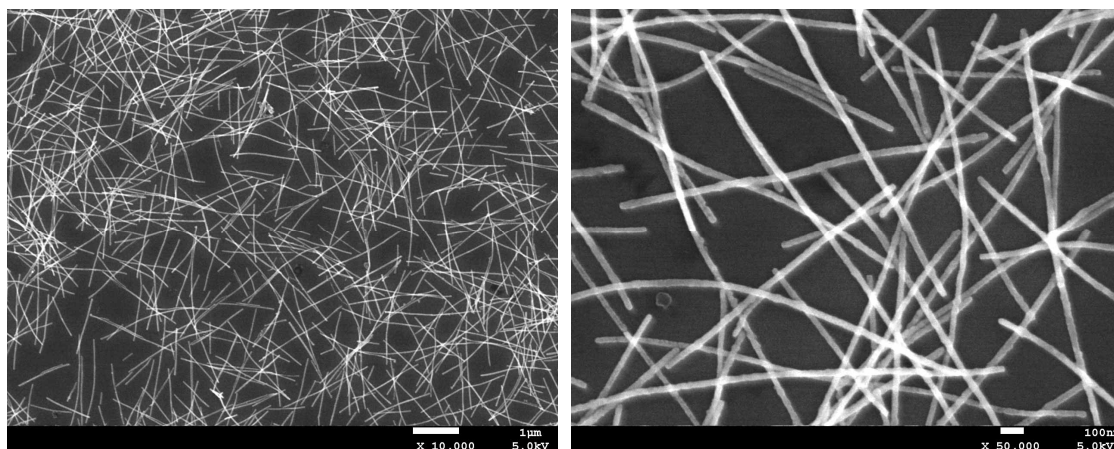


Figure 5. SEM micrographs of the Bi₂Te₃ nanowires heated for 90 min
图 5. 加热 90 min 合成的 Bi₂Te₃ 纳米线的 SEM 图

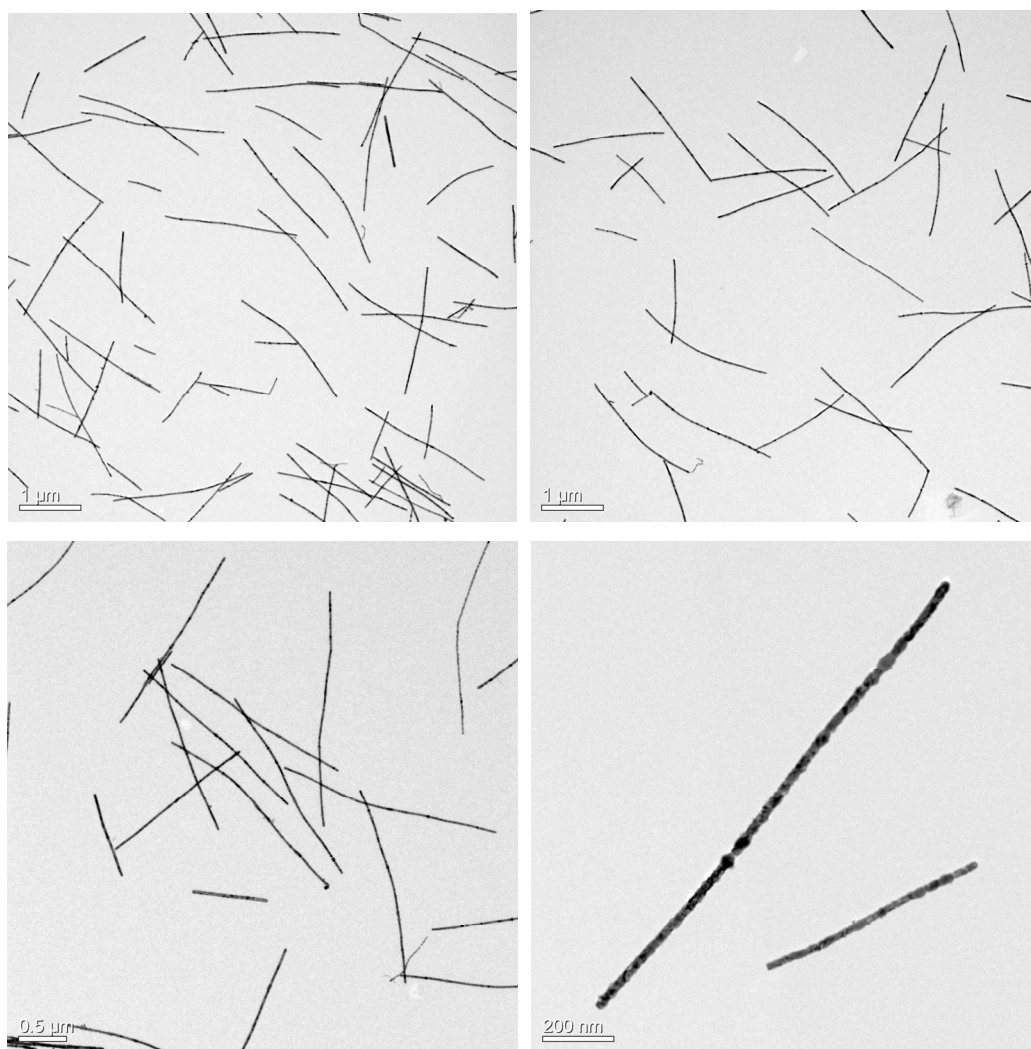


Figure 6. TEM images of the Bi₂Te₃ nanowires heated for 90 min
图 6. 加热 90 min 合成的 Bi₂Te₃ 纳米线的 TEM 图

从 TEM 图中可以清晰地看出 Bi₂Te₃ 纳米线的形

状，总体来说纳米线制备还是成功的，大部分的纳米

线都是几微米左右的长度和几十纳米的直径，而且分布的也比较均匀。但是从较大倍数的 TEM 图中也能够看出，我们所制备的 Bi₂Te₃ 纳米线不是非常的光滑，这有可能是在制样或者是合成的过程中引起的微量杂质。

4. 结论

实验采用液相法能够很好地制备出 Bi₂Te₃ 纳米线。实验中按照加热时间的不同分成三组做对比实验，分别是 30 min, 60 min 和 90 min。所制备的 Bi₂Te₃ 纳米线长度在几百纳米到几微米之间，直径为几十纳米。通过对样品做 XRD 分析后，从衍射图谱中获知长时间反应得到的产物的结晶度相对较好。通过对这三组样品分别做 SEM 和 TEM 分析，把不同组的形貌图进行对比，可以得出加热反应时间对实验结果有很大的影响。反应时间越长，所制备出的 Bi₂Te₃ 纳米线结晶度和产率都越高。表明液相法合成 Bi₂Te₃ 纳米线需要一个较长的反应过程，适量延长加热反应时间有助于获得较高结晶质量的 Bi₂Te₃ 纳米线。不过整体来看，每组的纳米线都会有不同程度的粗糙边界，所以可以猜测 Bi₂Te₃ 纳米线在液相法合成的过程中会容易被污染，这一定程度上会影响样品的热电性能。

5. 致谢

感谢教育部博士点基金(20100181120021)、四川省杰出青年学术技术带头人培育计划(2011JQ0021)资助。

参考文献 (References)

- [1] 郭磊, 姬广斌 (2009) 低维 Bi₂Te₃ 基热电材料的研究进展. *材料导报*, **11**, 34-37.
- [2] 王文忠, 张爱琴, 于丽雯 (2013) 溶剂热法合成 Bi₂Te₃ 低维纳米结构及其表征. *中央民族大学学报(自然科学版)*, **5**, 5-10.
- [3] 王晓琳, 姜洪义 (2010) Bi₂Te₃ 基半导体合金的结构与性能. *武汉理工大学学报*, **19**, 5-7.
- [4] Zhang, G.Q., Yu, Q.X., Yao, Z. and Li, X.G. (2009) Large scale highly crystalline Bi₂Te₃ nanotubes through solution phase nano-scale Kirkendall effect fabrication. *Chemical Communications*, **17**, 2317-2319.
- [5] Cao, Y.Q., Zhao, X.B. (2008) Syntheses and thermoelectric properties of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ bulk nanocomposites with laminated nanostructure. *American Institute of Physics*, **92**, 143106.1-143106.3.
- [6] 章根强 (2009) 热电纳米材料的液相法合成及物性研究. 合肥: 中国科学技术大学.
- [7] Zhou, J., Wang, Y.Y. (2012) Optimal thermoelectric figure of merit in Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ quantum dot nanocomposites. *American Physical Society*, **85**, 115020.1-115020.11.
- [8] 吉晓华, 赵新兵等 (2004) Bi₂Te₃ 纳米颗粒和纳米线的溶剂热合成及组织特征. *中国有色金属学报*, **9**, 1456-1460.
- [9] 刘哲, 任国仲, 卿冠兰 (2012) Bi₂Te₃ 的水热合成及其高温高压烧结. *材料导报*, **11**, 125-133.
- [10] Pelz, U., Kaspar, K., Schmidt, S. and Dold, M. (2012) An aqueous-chemistry approach to nano-bismuth telluride and nano-antimony telluride as thermoelectric materials. *Journal of Electric Materials*, **41**, 1851-1857.
- [11] 孙晨曦, 周丽娜, 张孝彬, 赵新兵, 沈美 (2010) Bi₂Te₃/碳纳米管复合材料的制备方法. *材料科学与工程学报*, **2**, 296-303.
- [12] Kim, C., Kim, D.H. and Han, Y.S. (2011) Fabrication of antimony telluride nanoparticles using a brief chemical synthetic process under atmospheric conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 609-613.
- [13] Shi, W.D., Zhou, L., Song, S.Y. and Yang, J.H. (2008) Hydrothermal synthesis and thermoelectric transport properties of impurity-free antimony telluride hexagonal nanoplates. *Advanced Materials*, **20**, 1892-1897.
- [14] 樊希安等 (2013) 一维 Bi₂Te₃ 基纳米材料的制备、结构控制与热点性能. *功能材料*, **44**, 305-316.
- [15] Anderson, M.E. (2010) Modified polyol synthesis of bulk-scale nanostructured bismuth antimony telluride. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 8362-8367.