

文章编号: 1004-0609(2004)09-1456-05

Bi_2Te_3 纳米颗粒和纳米线的溶剂热合成及组织特征^①

吉晓华^{1, 2}, 赵新兵¹, 张艳华^{1, 3}, 卢波辉¹, 倪华良¹

(1. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;

3. 中国人民解放军北京机械士官学校, 北京 102249)

摘要: 分别以吡啶、无水乙醇为反应介质, 以 NaBH_4 为还原剂, 采用溶剂热合成方法, 在 150 °C 下反应 24 h 制备了平均晶粒尺寸为 1520 nm 的 Bi_2Te_3 纳米粒子。采用相同的合成方法, 以去离子水为反应介质, 合成了直径为 3080 nm, 长径比大于 100 的 Bi_2Te_3 纳米线。XRD 和 TEM 分析表明, 随着溶剂介电常数和极性增加, 所生成产物的物相纯度、结晶度增高, 晶粒尺寸增大。

关键词: Bi_2Te_3 ; 溶剂热合成; 纳米颗粒; 纳米线

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

Solvothermal synthesis and characterizations of Bi_2Te_3 nano-particles and nanowires

Ji Xiao-hua^{1, 2}, ZHAO Xin-bing¹, ZHANG Yan-hua^{1, 3}, LU Bo-hui¹, NI Hua-liang¹

(1. State Key Laboratory of Silicon Materials,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Institute of Materials Science and Engineering,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Beijing Petty Officer School of Mechanics, Beijing 102249, China)

Abstract: Bi_2Te_3 nano-particles with the average sizes of 1520 nm were prepared by solvothermal synthesis at 150 °C for 24 h using pyridine or ethanol as the reaction medium and NaBH_4 as the reductant. Bi_2Te_3 nanowires with diameters less than 100 nm and aspect ratios larger than 100 were solvothermally synthesized in distilled water by similar method. XRD and TEM analyses show that the phase purity, crystallization and particle sizes of synthesized powders increase with the increase of the dielectric constant and polarity of the solvent.

Key words: Bi_2Te_3 ; solvothermal synthesis; nano-particles; nanowire

Bi_2Te_3 化合物及其固溶体是研究最早也是最为成熟的热电材料之一, 是目前温差电优值最高的材料, 其室温下的最佳热电优值 ≥ 1 , 目前大多数的热电制冷元件均采用这类材料^[1, 2]。 Bi_2Te_3 基热电材料的传统制备工艺是高温熔融法^[3], 但用这种方法制备的合金往往晶粒粗大, 这对进一步降低材料的热导率是不利的。同时, 由于 Bi_2Te_3 晶体的层状结构特征, 具有高取向性的材料很容易沿垂直于

Bi_2Te_3 晶体 c 轴的解理面破坏, 因此用该方法制备的 Bi_2Te_3 基热电材料的后续加工性能比较差。机械合金化法也是制备 Bi_2Te_3 基热电材料的一种有效方法^[4, 5], 但该方法生产周期长, 所需能量高且在球磨过程中易引入污染, 产率较低。因此, 开发低温度、低能量、周期短、产率高、对材料污染小的新型制备方法是 Bi_2Te_3 基热电材料研究的目标之一。已有研究表明, 热电材料的纳米化和低维化有可能

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171064); 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA302406)

收稿日期: 2004-02-27; 修订日期: 2004-05-16

作者简介: 吉晓华(1977-), 女, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 赵新兵, 博士, 教授; 电话: 0571-87951451; E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

显著提高材料的热电转换效率^[6]。Bi₂Te₃ 基热电材料量子阱和纳米线已成为近年来的研究热点^[7, 8]。据文献报道, 采用电化学沉积方法在氧化铝模板的微孔中生长纳米线是目前制备 Bi₂Te₃ 基纳米线的唯一方法^[9, 10]。

溶剂热法是在密闭的反应体系中, 以水或有机溶剂为媒介, 在一定的温度及溶剂的自生压力下, 使原料进行反应从而合成通常反应条件下所难以生成化合物的一种方法。在加压密闭体系中进行反应, 可促进反应物的溶解、扩散及向产物的转变, 从而提高产物的分散性、结晶度和产率。该方法由于具有反应温度低、时间短、产物纯度高、粒度小(常为纳米级)等优点而成为近年来无机化学与材料化学领域中的有效合成方法之一。已有研究者采用溶剂热合成方法, 在乙二胺、吡啶、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)等有机溶剂中合成了 Bi₂Te₃ 纳米粉末^[11-13]。本文作者分别选用吡啶、无水乙醇和去离子水为反应介质, 在相同的工艺条件下溶剂热合成了 Bi₂Te₃ 纳米颗粒和纳米线, 探讨不同反应介质对合成产物物相、形貌和晶粒大小的影响。

1 实验

将 BiCl₃ (分析纯) 和 Te 粉(99.999%) 按摩尔比 2:3 混合后, 分别倒入吡啶、无水乙醇和去离子水, 并在混合液中加入适量还原剂 NaBH₄ 和用于调整 pH 值(≥11)的 NaOH。将混合液搅拌然后倒入内衬为聚四氟乙烯的反应釜中, 在 150 °C 下保温 24 h 进行合成反应。冷却后收集粉末, 依次用去离子水、无水乙醇和丙酮反复清洗数次, 在 100 °C 下真空干燥 6 h 后得到粉末状试样。

采用 Rigaku D/MAX-2550PC 型 X 射线多晶衍射仪(Cu 靶, K_α 射线, 波长 λ=0.154 056 nm) 分析粉末的相结构, 并利用 Scherrer 公式估算其平均晶粒尺寸。用 JEM-2010 型透射电子显微镜观察产物粉末的形貌和晶粒尺寸, 加速电压为 200 kV。

2 结果与讨论

图 1 所示为分别以吡啶、无水乙醇和去离子水作为反应介质, 溶剂热合成产物的 X 射线衍射谱。从图 1 可看出, 以吡啶为反应介质合成产物的 X 射线谱线(图 1(a)) 峰型不完整, 杂峰较多; 合成产物中除主产物 Bi₂Te₃ 以外, 还存在单质 Bi 和 Te 以及

氯氧铋 BiOCl, 这表明反应过程进行得不够充分, 结晶也不够完整。在以吡啶为介质的溶剂热反应过程中, BiCl₃ 中的 Bi³⁺ 离子大部分被还原后与溶液中的 Te 原子结合形成产物 Bi₂Te₃, 一部分被还原后直接形成单质金属而未进一步参与反应, 还有一部分 Bi³⁺ 离子与系统中的氧和 Cl⁻ 结合生成氯氧铋。图 1(b) 所示为以无水乙醇为反应介质合成产物的 X 射线衍射谱线, 其杂峰明显减少, 虽然仍可观察到单质 Bi 和 Te 的衍射峰, 但其强度已显著降低。以去离子水为反应介质, 其合成产物基本上是单一的 Bi₂Te₃ 相, 峰形完整, 且背底也比较平整(图 1(c))。说明在本实验条件下, 当以去离子水为反应介质时, 溶剂热合成反应进行得比较充分。

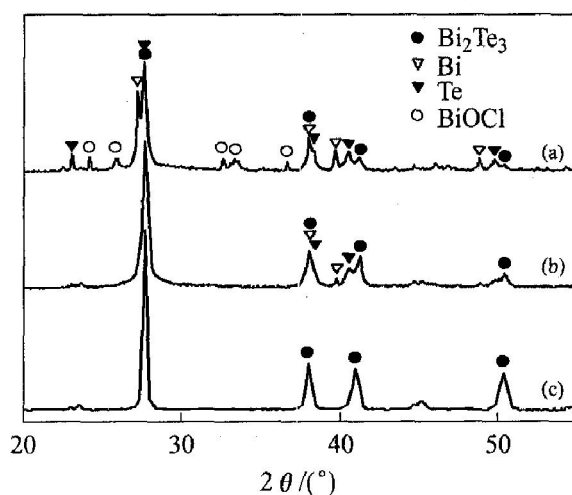
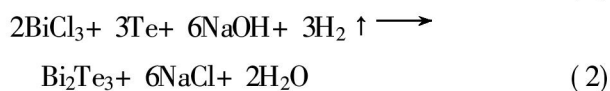
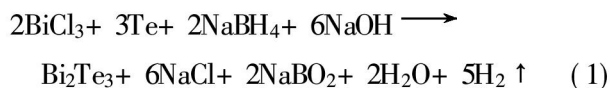


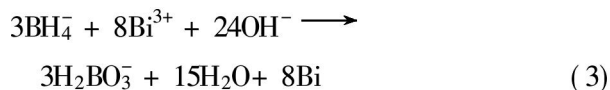
图 1 在不同反应介质中合成 Bi₂Te₃ 产物的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of Bi₂Te₃ powders solvothermally synthesized in pyridine (a), absolute ethanol (b), and distilled water (c)

在溶剂热和水热环境及自生压力作用下, BiCl₃、Te 粉、NaBH₄ 和 NaOH 可能发生了如下氧化-还原反应:



另外, 单质 Bi 也是由 Bi³⁺ 被还原而来的, 反应机理如下:



而单质 Te 则来自于未完全参与反应的反应原料。

根据 Scherrer 公式:

$$L = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (4)$$

式中 L 为所求物质的平均晶粒尺寸; λ 为 X 射线的波长($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$); θ 为衍射峰的 Bragg 角; β 为衍射峰的半峰宽; K 为 Scherrer 常数($K = 0.9$)。

由 X 射线衍射谱(图 1)对 3 种不同溶剂中合成的产物,按三强峰计算得到的 Bi_2Te_3 的晶粒尺寸及其平均值如图 2 所示。由图可见,采用不同的衍射峰所计算得到的晶粒尺寸存在一定差异。这被认为是由于 Bi_2Te_3 晶体结构存在明显的各向异性,在溶剂热合成过程中晶体沿不同晶向的生长速度也将不同,从而使晶粒在不同方向上的尺寸存在差异。因此反映在图 2 中,根据不同衍射峰计算得到的晶粒尺寸有一定差异。根据图 2,在吡啶、乙醇和去离子水中分别合成的 Bi_2Te_3 ,对其三强峰分别计算产物晶粒尺寸后再取平均值所得的 3 种粉末的平均晶粒尺寸分别为 17、19、24 nm。

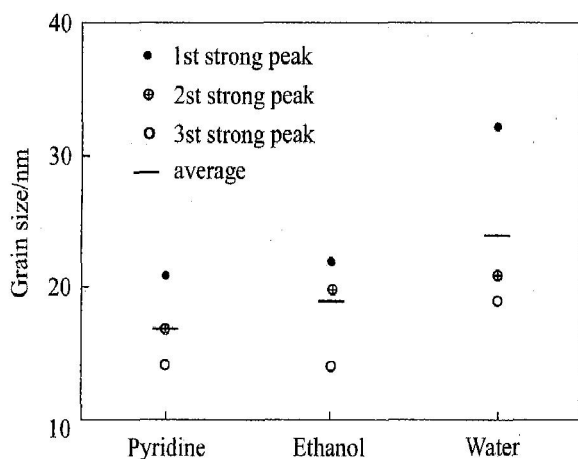


图 2 在不同溶剂中合成的粉末根据 XRD 三强峰计算得到的 Bi_2Te_3 晶粒尺寸分布

Fig. 2 Bi_2Te_3 grain sizes calculated from three strong XRD peaks of powders solvothermally synthesized in different solvents

3 种合成产物的 TEM 形貌如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,以吡啶为反应介质所得的粉末样品为不规则颗粒状,颗粒较为均匀细小,粉末颗粒之间存在松散团聚现象。根据 TEM 照片估测,晶粒尺寸在 1520 nm 左右,与根据 XRD 数据计算的晶粒尺寸(17 nm)大致相同,说明每个粉末颗粒基本上是一个晶粒。图 3(b) 所示为以无水乙醇为反应介质所得的粉末样品,颗粒尺寸略大,晶粒尺寸为 20 nm 左右。可以看到颗粒外形呈不规则多面体,说明存在一定的取向生长特征。颗粒与颗粒之间相互连接,呈明显的链珠状。以去离子水为反应介质合成的粉末形貌如图 3(c) 所示。由图中可以看出,除了一些颗粒尺寸在 20 nm 左右的细小不规则颗粒团聚

物以外,突出的形态特征是一些直径在 100 nm 以下,具有较大长径比的纳米线。这说明利用溶剂热法,通过选择溶剂、控制化学成分及反应温度等因素,可以制备出不同形态的甚至是低维的纳米材料,其工艺比电化学方法简单。

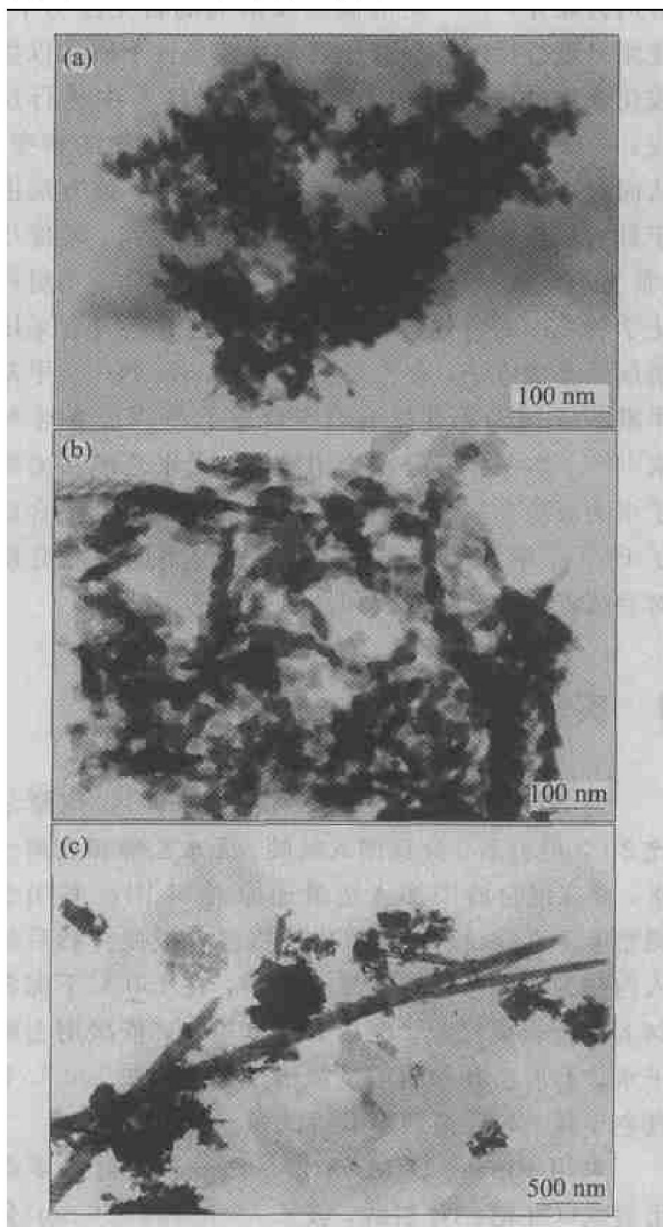


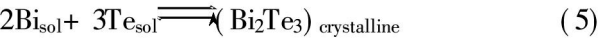
图 3 在不同反应介质中溶剂热合成产物的 TEM 形貌

Fig. 3 TEM images of powders solvothermally synthesized in pyridine(a), absolute ethanol(b), and distilled water(c)

本研究所采用的溶剂热合成工艺条件均相同,因此产物在相分布、形貌和颗粒尺寸方面的差异主要是由于溶剂不同所造成的,这说明溶剂在合成过程中发挥着重要作用。表 1 给出了吡啶、乙醇和水的主要物理化学指标。注意到不同溶剂的介电常数关系为: 12.3(吡啶) < 25.7(乙醇) < 78.034(水),与在不同溶剂中合成的产物颗粒尺寸相对关系是一

致的, 即在低介电常数溶剂中合成的颗粒尺寸较小, 这与文献[14] 的结论是一致的。

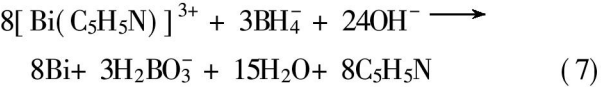
在溶剂热合成过程中, 固态晶体 Bi₂Te₃ 的形成是由溶液中活性的 Bi 原子和 Te 原子结合而成的, 而且这是一个动态的可逆过程, 即



这个方程是 Bi₂Te₃ 晶粒尺寸和溶剂介电常数的函数。而且 Bi₂Te₃ 晶体具有层状结构, 原子沿 *c* 轴方向层状排列, 因此 Bi₂Te₃ 晶体在垂直于 *c* 轴和平行于 *c* 轴的方向上的原子结合力和表面能差异很大, 这种差异影响了 Bi₂Te₃ 晶粒在不同晶向上的生长特性。从热力学的角度来讲, 在一定的溶剂中, 小尺寸的颗粒更加容易溶解, 而溶解下来的离子又能够在相对较大的晶粒上再次结晶, 从而使得系统的热力学稳定性不断提高。在此作用下, 大的颗粒更加长大, 而小颗粒则难以稳定存在, 从而造成溶剂中晶粒尺寸的“两极分化”。这在以水为溶剂的反应产物中表现尤为明显, 由于水的介电常数和表面张力都很高(见表 1), 水分子较强的极性加速了 Bi、Te 原子从小颗粒上溶解的过程, 同时高的表面张力(表面能) 和强的极性又强化了 Bi₂Te₃ 晶粒生长的各向异性, 限制了晶粒的径向生长, 从而形成长径比较大的纳米线状颗粒(图 3(c))。吡啶及乙醇的介电常数相对较低, 能使反应方程式(4) 总体向右进行, 延缓了小颗粒的溶解速度, 因此当以低极性的吡啶和乙醇作为反应介质时, Bi₂Te₃ 小晶粒的稳定性比在水溶液中高得多, 这与文献[15] 给出的结论“硫属化合物微粒核在低介电常数的溶剂中更稳定”是一致的。由于吡啶的介电常数很低(12. 3), 故分子

极性很小, 在其中的晶粒生长取向性不明显, 故颗粒呈现出细小均匀的球形; 而乙醇的介电常数略有增加(25. 7), 极性有所增强, 致使溶剂中晶粒生长开始呈现取向性, 颗粒之间亦发生珠联, 而且由于乙醇的表面张力相对较小, 因而该溶剂中生长的颗粒珠链有径向生长的倾向。

另外, 当以吡啶及无水乙醇为反应介质时, 有机溶剂还可能与金属离子发生络合, 从而降低了离子在溶液中的扩散速率, 进一步促进了反应物的溶解, 控制了晶粒的形核长大。当以吡啶作溶剂时, 这种络合作用更为突出, 如下式所示:



这一方面抑制了晶粒的长大, 另一方面也在一定程度上阻碍了活性 Bi 和 Te 原子之间的及时结合, 因而在合成产物中出现少量 Bi 和 Te 的单质。

3 结论

- 1) 采用溶剂热合成方法, 以吡啶、无水乙醇和去离子水为介质, 均能合成 Bi₂Te₃ 纳米粒子, 平均晶粒尺寸为 1525 nm。
- 2) 在本实验条件下, 随着溶剂介电常数的增加, 合成产物的纯度、结晶度增高, 晶粒尺寸增大。
- 3) 在以高介电常数、高表面张力的水为反应介质时, 合成产物 Bi₂Te₃ 具有明显的取向生长特性, 在本实验条件下制备出了直径为 3080 nm, 长径比大于 100 的 Bi₂Te₃ 纳米线。

表 1 所用有机溶剂和水的一些理化指标

Table 1 Some physical chemistry data of organic solvents and water

Solvent	Molecular formula	Molecular mass	Boiling point/ °C (1 × 10 ⁵ Pa)	Density/ (g·cm ⁻³)	Viscosity/ (mPa·s)	Dielectric constant	Surface tension/ (10 ⁻³ N·m ⁻¹)	Critical temperature/ °C	Critical pressure/ MPa
Pyridine	C ₅ H ₅ N	79. 10	115. 30	0. 978 00 (25 °C)	0. 952 00 (20 °C)	12. 300 (25 °C)	36. 880 (20 °C)	346. 85	6. 18
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46. 07	78. 32	0. 789 30 (20 °C)	0. 552 50 (25 °C)	25. 700 (20 °C)	22. 270 (20 °C)	243. 10	6. 38
Water	H ₂ O	18. 02	100. 00	0. 997 05 (25 °C)	0. 890 25 (25 °C)	78. 304 (25 °C)	72. 583 (20 °C)	374. 15	22. 12

REFERENCES

- [1] Disalvo F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285: 703 - 706.
- [2] Hyun D B, Wang H, You B C, et al. Thermoelectric properties of the *n*-type 85% Bi₂Te₃-15% Bi₂Se₃ alloys doped with SbI₃ and CuBr [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33 (23): 5595 - 5600.
- [3] 高 敏, 张景韶, Rowe D M. 温差电转换及其应用 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1996. 160 - 161.
GAO Min, ZHANG Jing-shao, Rowe D M. The Thermoelectric Conversion and Its Applications [M]. Beijing: Weapons Industry Press, 1996. 160 - 161.
- [4] Zhao X B, Hu S H, Zhao M J, et al. Thermoelectric properties of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/ polyaniline hybrids prepared by mechanical blending [J]. Materials Letters, 2002, 52 (3): 147 - 149.
- [5] 胡淑红, 赵新兵, 朱铁军. 机械合金化法制备的 Mn₁₅Bi₃₄Te₅₁ 和 La₁₅Bi₃₄Te₅₁ 热电材料 [J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31 (4): 287 - 290.
HU Shu-hong, ZHAO Xin-bing, ZHU Tie-jun. Mn₁₅Bi₃₄Te₅₁ and La₁₅Bi₃₄Te₅₁ thermoelectric materials by mechanical alloying [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31 (4): 287 - 290.
- [6] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Sun X, et al. Low-dimensional thermoelectric materials [J]. Phys Solid State, 1999, 41 (5): 679 - 682.
- [7] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. Thin film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit [J]. Nature, 2001, 413: 597 - 602.
- [8] Li D Y, Prieto A L, Wu Y Y, et al. Measurements of Bi₂Te₃ nanowire thermal conductivity and Seebeck coefficient [A]. Proc 21st Inter Conf on Thermoelectrics, ICT' 2002, IEEE [C]. Piscataway, USA: IEEE, 2002. 333 - 336.
- [9] Prieto A L, Sander M S, Martin-Gonzalez M S, et al. Electrodeposition of ordered Bi₂Te₃ nanowire arrays [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123 (29): 7160 - 7161.
- [10] Sander M S, Prieto A L, Gronsky R, et al. Fabrication of high density, high aspect ratio, large area bismuth telluride nanowire arrays by electrodeposition into porous anode alumina templates [J]. Advanced Materials, 2002, 14 (9): 665 - 667.
- [11] Yu S H, Yang J, Wu Y S, et al. A new low temperature one-step route to metal chalcogenide semiconductors: PbE, Bi₂E₃ (E = S, Se, Te) [J]. J Mater Chem, 1998, 8 (9): 1949 - 1951.
- [12] Deng Y, Zhou X S, Wei G D, et al. Solvothermal preparation and characterization of nanocrystalline Bi₂Te₃ powder with different morphology [J]. Journal of Physics Chemistry of Solids, 2002, 63: 2119 - 2121.
- [13] 吉晓华, 赵新兵, 倪华良, 等. 溶剂热合成 Bi₂Te₃ 基合金的结构与电学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (1): 28 - 32.
JI Xiao-hua, ZHAO Xin-bing, NI Hua-liang, et al. Structures and electric properties of Bi₂Te₃ based alloys prepared by solvothermal synthesis [J]. Chinese J Nonferrous Met, 2004, 14 (1): 28 - 32.
- [14] 舒 磊, 俞书宏, 钱逸泰. 半导体硫化物纳米微粒的制备 [J]. 无机化学学报, 1999, 15 (1): 1 - 7.
SHU Lei, YU Shu-hong, QIAN Yi-tai. Synthesis of metal sulfide semiconductor nanoparticles [J]. J Inorg Chem, 1999, 15 (1): 1 - 7.
- [15] Wang Y, Herron N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects and photo physical properties [J]. J Phys Chem, 1991, 95: 525 - 532.

(编辑 陈爱华)