

# 热处理对热电 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ “纳米花”材料形貌的影响

李晓龙<sup>1</sup>, 周春生<sup>1</sup>, 杨超普<sup>1</sup>, 李哲建<sup>1</sup>, 邱友莹<sup>1</sup>, 李峰<sup>1</sup>, 王晴玉<sup>1</sup>, 郭明<sup>2</sup>

(1. 商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000)

(2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 采用 bottom-up 技术之一的模板辅助电化学沉积技术制备纳米材料, 在 ITO 导电玻璃上电化学恒电位沉积制备了一种由纳米线变异为纳米带, 进而构成的“纳米花”形貌的热电材料。采用 XRD、FESEM、EDS 技术手段对纳米花物相、形貌及成分进行了研究, 探讨了热电纳米花材料的形成机理, 模拟了纳米花形成过程。结果表明, 纳米花是  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料经过 2 个阶段形成的。首先是纳米线在热处理过程逐渐形成纳米带, 然后由纳米带收缩形成纳米花; 热处理条件对纳米花的形成起到决定性的作用。

**关键词:** 纳米花; 机理; 热处理; 热电材料

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-3966-05

在能源资源方面, 我国石油对外依存度达到 70% 以上, 油气勘探开发、新能源技术发展不足。现在, 全球每年的能源需求约为 13 万亿瓦。到 2050 年, 人类的能源需求量将额外增加 14 万亿至 20 万亿瓦。开发和利用清洁能源已成为当前国际国内重大前沿科学探索之一, 对于发展低碳经济和技术、抢占世界新能源领域的制高点、最终实现整个人类社会的低碳发展具有重要意义。

先进能源材料是将太阳能、氢能、生物质能、核能等一、二次能源进行高效贮存与转换的关键性功能材料, 其重要性关系到我国的自然资源、环境保护、可持续发展以及能源安全。而能源比较环保的、可以贮存的方式就是以电的方式存在, 所以利用光伏效应的光电材料和应用热电效应将电能和热能互相转换的热电材料引起了材料科学家的高度重视。热电材料正是秉承了“开发清洁能源, 创造绿色未来”的理念, 利用半导体材料的塞贝克效应和帕尔贴效应直接实现热能与电能之间相互转换, 是一种环境友好型能量转换材料, 主要应用在热电发电和热电制冷 2 个方面, 有望应用在工业废热与汽车尾气等低品位余、废热的回收利用以及空间特殊电源等方面。

大量的低品位热量 (373 K 以下) 分布在工业过程 (余热)、环境 (太阳热能和地热能) 和人体中。目前的能源回收技术是不经济的, 热电装置的性能评估主要

是分析设备的品质因数 ( $Z=S^2\sigma/\kappa$ ), 可以看出, 这取决于塞贝克系数 ( $S$ ), 电导率 ( $\sigma$ ) 和热导率 ( $\kappa$ )。然而, 这三者之间并非相互独立, 它们都是载流子浓度和温度的函数, 相互制约。热电发电和制冷装置的热电转换效率取决于材料的热电性能优值 ( $ZT$ )。在热电材料中, 传统的固态热电电池是研究最深入的, 然而, 其效率在室温附近一直进展缓慢。液态热电电池(LTC)提供更多方法来解除  $\sigma$  与  $\kappa$  之间的相互制约关系。最近, 华中科技大学武汉光电国家研究中心周军教授团队通过使用热敏结晶和溶解过程来诱导一个持久的浓度梯度氧化还原离子, 实现一个高度增强的塞贝克系数 (约 3.73 mV/K), 并抑制 LTCs 中的热导率, 作者通过设备演示为这种液态热电电池进行低成本热量收集提供了应用实例<sup>[1]</sup>。南科大物理系讲席教授何佳清团队在热电材料能量转换研究中取得重要进展, 开发了一种低成本高性能的 n 型 PbS 基热电材料, 其成本只有传统商用 PbTe 基材料的 20%, 而热电性能相当, 基于所开发的热电材料制备了热电发电器件, 实现了废热到电能 11.2% 的能量转换效率<sup>[2]</sup>。该成果能够极大地推动低成本热电材料的开发, 加速热电发电技术的商用化进程。该团队还采用商业化的聚偏氟乙烯薄膜与碲化铋材料, 结合理论计算与有限元分析, 分别设计制备了辐射状压电组件与环形热电模块, 通过进一步耦合压电热电换能单元创造性地实现了动态型压电热电发电器原型样机

收稿日期: 2020-11-08

基金项目: 国家自然科学基金 (21873063); 商洛学院科研基金 (19SKY001)

作者简介: 李晓龙, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 商洛学院陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000, 电话: 0914-2986027, E-mail: bruce12004623@163.com

的制造与性能评估<sup>[3]</sup>。南科大工学院副教授刘玮书课题组与美国麻省理工学院陈刚课题组在离子型室温热电材料上获得重大突破,通过离子的扩散熵与氧化还原电对反应熵的协同效应在准固态离子凝胶中实现了高达 17 mV/K 的巨热电势效应<sup>[4]</sup>。

纳米技术的出现为研究和开发高性能热电材料开辟了新的途径。Dresselhaus<sup>[5]</sup>建议将热电材料至少在一个方向上控制到纳米范围,将其制备成纳米薄膜或纳米线、纳米管等,热电性能将会大幅提升。此后,热电纳米材料的研究如雨后春笋般出现。

目前,制备热电纳米材料的方法主要有电化学原子层外延<sup>[6,7]</sup>、电化学沉积<sup>[8-13]</sup>、水热法<sup>[14]</sup>、高压注入法<sup>[15]</sup>等。其中,电沉积技术被用来合成材料时,具有几个突出的优点: 较低的加工温度(通常是室温)使电沉积过程中的相互扩散现象得到抑制;组成和缺陷化学则可以通过施加的过电位加以调节;可以沉积非平衡相(亚稳相);可以精确控制驱动力;需要的投资小;可以用原位表征手段(如扫描探针显微镜以及电化学石英微天平)进行测试。

基于电化学的以上优点,本工作采用氧化铝模板(AAO)辅助电化学沉积方法制备了  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  纳米花形貌的热电材料,并对纳米花的形成机理进行了探讨。

## 1 实验

实验中所用到的药品均为分析纯,购买于国药试剂上海有限公司。前驱体分别为 2.5 mmol/L  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2 mmol/L  $\text{TeO}_2$ , 0.3 mmol/L  $\text{SeO}_2$ , 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ 。AAO 模板(孔径 20 nm)购买自 Whatman 公司。首先在 AAO 模板上采用直流溅射镀上一层 20 nm 的金膜,然后和 ITO 玻璃一起组成 ITO/Au/AAO 复合电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂片作为辅助电极,构成三电极体系。

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  纳米花材料的制备: 为了研究热处理条件对  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  纳米线阵列的影响,采用在以前的工作中<sup>[11]</sup>完全相同的制备条件制备样品,然后都用 5 mmol/L NaOH 溶液溶解 1 d 之后,用去离子水冲洗干净,自然晾干。为了研究热处理条件对样品形貌的影响,分别进行了 2 组实验,制备了 6 个样品,1 个样品未热处理,对其余 5 个样品分别采取 300, 400, 500 °C 热处理 4 h,再 400 °C 热处理 3, 5 h,然后对其物相与形貌、组成进行分析。

采用 CHI660D(上海辰华仪器)电化学工作站进行材料的制备,X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)检测材料的物相结构,带有能谱仪(EDS)的场发射扫描电镜(FE-SEM, JEOL, JSM5510LV)对

所制备的材料进行形貌观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度相同热处理时间下样品形貌

为了研究不同温度热处理 4 h 对样品形貌的影响,制备了一系列样品,扫描电镜观察结果如图 1 所示。从图 1 可以很清晰地看到,未经热处理的样品 1(图 1a, 1b)溶解掉模板后,纳米线失去模板支撑,头部基本靠在一起;样品 2 经过 300 °C 热处理之后(图 1c, 1d),纳米线慢慢散开,不再完全靠在一起;样品 3(图 1e, 1f)经 400 °C 热处理后呈现出“花”一样的形貌,它是由纳米线以及纳米带共同构成的;进一步提高热处理温度,可以看到,在样品 4(图 1g, 1h)500 °C 热处理后,纳米花上基本没有纳米线,说明纳米线在较高的温度下完全变成了纳米带。从上面的分析可以看出,温度的提高导致纳米线慢慢收缩,直至完全变为纳米带。从样品 1, 样品 3 能谱(图 1i、1j)可以看出,样品中含有目标产物  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  中所含有的 3 种元素,钠元素是由于溶解模板时使用 NaOH 的原因,Au 元素是做扫描电镜观察时在样品表面溅射了金膜的缘故。

### 2.2 相同温度不同热处理时间下样品形貌

从前面的形貌观察结果,可以看出,样品 3(热处理条件为 400 °C, 4 h)为典型的纳米“花”的形状,为了研究热处理时间对纳米“花”的影响,继续设计了另 1 组实验,热处理温度不变,改变热处理时间,制备了样品 5 和样品 6,观察其形貌,如图 2 所示。

从图 2 可以看出经过 3 h 热处理时间的样品 5(图 2a, 2b)还没有形成纳米花,依然是一堆堆地聚集在一起;而经过 4 h 热处理时间,纳米线形成了纳米花(图 1e, 1f);经过 5 h 之后的样品 6(图 2c, 2d)则几乎和样品 3 没有什么变化,表明 4 h 是形成纳米花的时间,如果不改变热处理温度,继续延长热处理保温时间对纳米花的形貌几乎没有影响。

### 2.3 纳米花形貌形成机理探讨

从前面的图 1e 可以看出,纳米花是由一维的纳米线和二维的纳米带组成的,从更高倍的扫描照片图 1f 可以清楚地看出,既有纳米带,亦有纳米线,纳米带占多数,纳米线是少数。而这种情况在 300 °C 热处理条件下是不存在的。结合前边的形貌观察结果可以知道,随着热处理温度的进一步升高,纳米线首先聚集在一起,形成二维纳米带,然后在靠近金膜(纳米材料制备的种子层)的下方,纳米带不断收缩,逐渐“聚拢”在一起,而在远离金膜的顶端,由于缺乏“媒介”,无法聚集,只能发散开来,从而形成了花一般形貌的“纳米花”。所以可以推断纳米“花”形成过程 2 个重要的

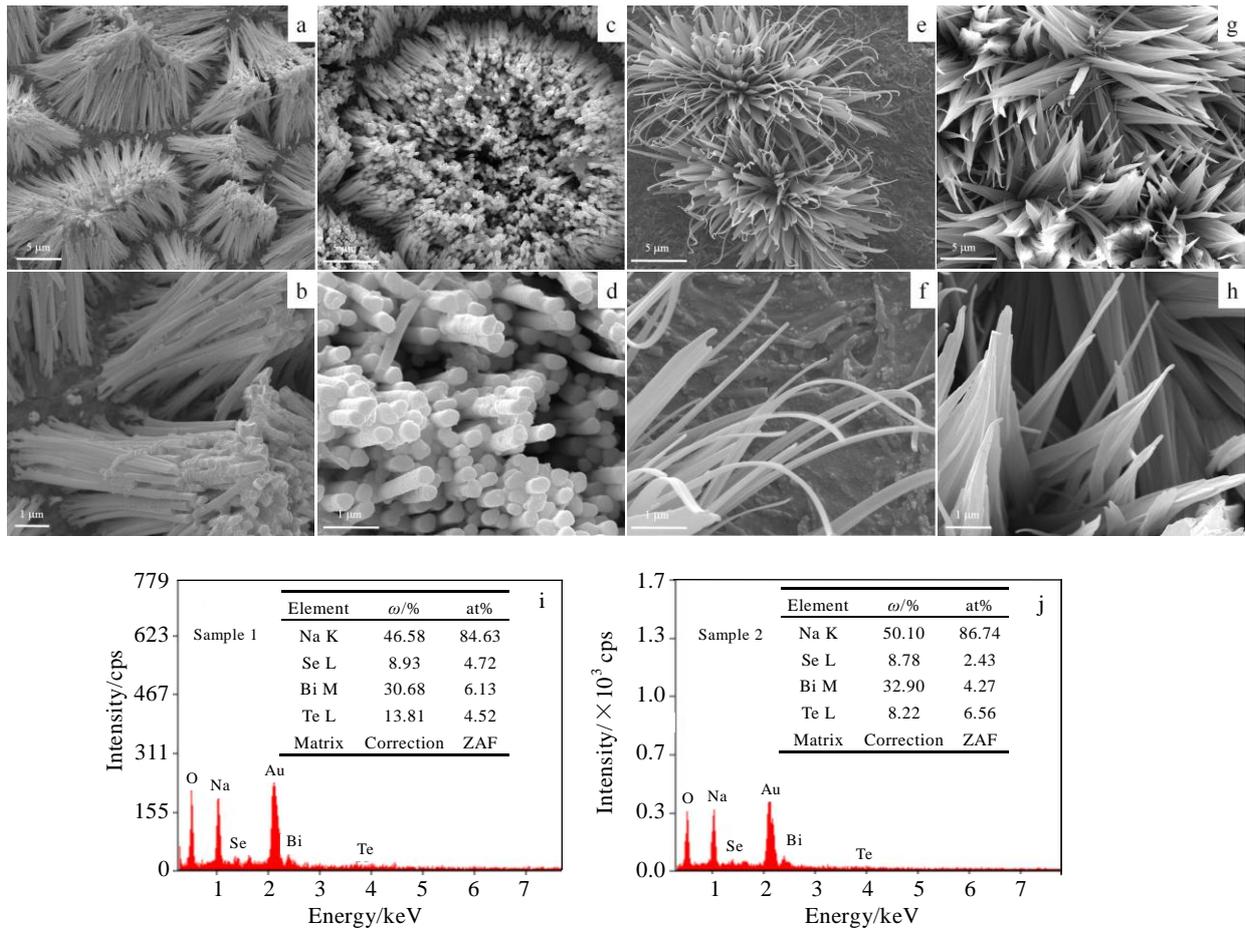


图 1 不同温度热处理 4 h 后样品 FESEM 照片和 EDS 能谱

Fig.1 FESEM images and EDS spectra of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ : (a, b, i) without thermal treatment (sample 1), (c, d)  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h (sample 2); (e, f, j)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h (sample 3); (g, h)  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h (sample 4)

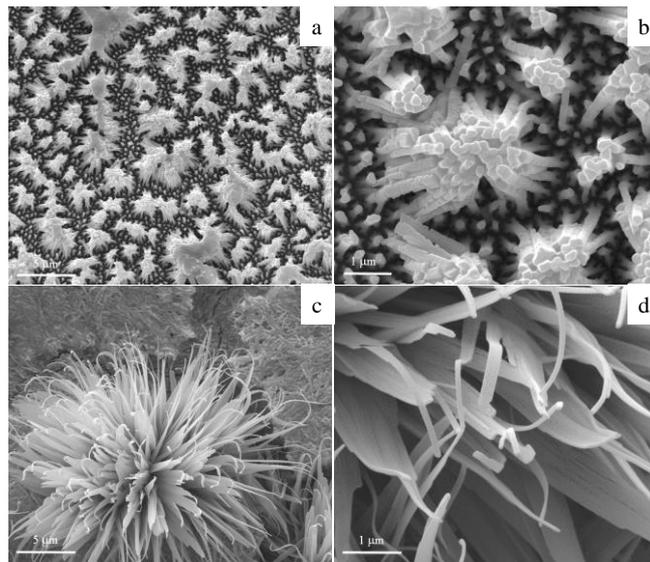


图 2  $400\text{ }^\circ\text{C}$  不同热处理时间样品 FESEM 照片

Fig.2 FESEM images of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  sample treated at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for 3 h (sample 5) (a, b) and 5 h (sample 6) (c, d)

因素是：温度的升高和生长纳米材料作为种子层的金膜的存在。如果温度不升高，得到的是纳米线阵列；如果没有金膜，当然运用电化学沉积的方法无法生长纳米线，即使偶尔得到了纳米线，随着热处理温度升高，也许会形成二维纳米带，但是也无法变成“花”的形貌。纳米花形成过程示意图如图 3 所示。

2.4 XRD 分析

为了确定所制作的纳米花及纳米线是目标产品，对未经热处理样品 1 以及典型的纳米花样品 3 进行 XRD 测试，结果见图 4。从图可以看出，样品 1 由于未经热处理，结晶度较差，结合以前的 XRD 研究经验，热处理对采用电化学方法制备的低维材料结晶相当重要，有时候未经热处理甚至得到非晶样品，或者背景较高，造成衍射峰的峰形不够尖锐。样品 3 由于经过热处理，衍射峰较尖锐，相比样品 1 结晶度好了许多。2 个样品的 XRD 图中除了衬底 ITO 的几个衍射峰外，其余的衍射峰与标准卡片号为 (50-0954) 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  相吻合，证实了所制备的材料为  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  纳米材料。

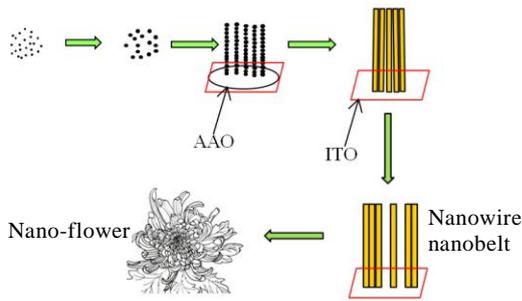


图 3 纳米花生长机理示意图

Fig.3 Schematic of the growth mechanism for the  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  nano-flower

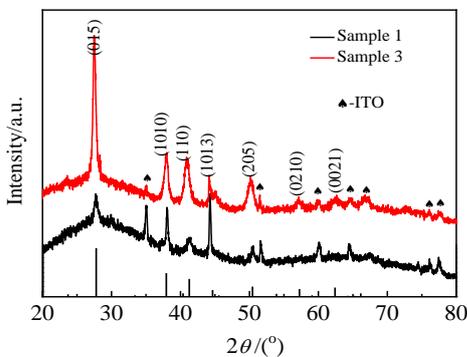


图 4 样品 1 和样品 3 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of sample 1 and sample 3

3 结 论

1) 运用模板辅助的电化学沉积技术制备了一种新奇的“花”一般形貌的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料，通过控制热处理条件：温度和时间，进而实现对材料形貌的调控。在 400 °C，保温 4 h 可以制备出花一般形貌的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料；而在 300 °C，保温 4 h 的情况下制备的则是纳米线阵列材料。

2) 通过扫描电镜照片可以发现纳米花是由一维纳米线和二维纳米带组成的。

3) 热处理条件对纳米材料的形貌具有决定性的作用，较低的温度有利于形成纳米线阵列，较高的温度下纳米线演变为纳米带，聚集在一起形成了纳米“花”；在 400 °C，保温 4 h 形成了纳米花，继续延长保温时间，对形貌影响不大。

4) 作者提出了一种“一维联系二维”的晶体生长过程机理解释了纳米花生长形成过程，它有助于深度理解热处理条件对纳米材料形貌形成过程中的重要作用。这将为晶体生长理论提供重要的实验参考数据。

参考文献 References

[1] Yu Boyang, Duan Jiangjiang, Cong Hengjiang *et al. Science* [J], 2020, 370(6514): 342  
 [2] Jiang Binbin, Liu Xixi, Wang Qi *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2020, 13(2): 579  
 [3] Zhou Yi, Zhang Shuangmeng, Xu Xiao *et al. Nano Energy*[J], 2020, 69: 104 397  
 [4] Han Chenggong, Qian Xin, Li Qikai *et al. Science*[J], 2020, 368(6495): 1091  
 [5] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y *et al. Advanced Materials*[J], 2007, 19(8): 1043  
 [6] Zhu Wen, Yang Junyou, Zhou Dongxiang *et al. Langmuir*[J], 2008, 24(11): 5919  
 [7] Vaidyanathan Roman, Cox Steven M, Happek Uwe *et al. Langmuir*[J], 2006, 22(25): 10 590  
 [8] Li Xiaolong, Xue Zhen. *Materials Letters*[J], 2014, 129: 1  
 [9] Xue Zhen, Li Xiaolong. *Superlattices and Microstructures*[J], 2014, 74: 273  
 [10] Li Xiaolong, Cai Kefeng, Du Yong *et al. Superlattices and Microstructures*[J], 2011, 50: 557  
 [11] Li Xiaolong, Cai Kefeng, Li Hui *et al. Superlattices and Microstructures*[J], 2010, 47: 710  
 [12] Messaoudi O, Makhlouf H, Souissi A *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 343: 148  
 [13] Li Xiaolong(李晓龙), Cai Kefeng(蔡克峰), Li Hui(李 晖).

- Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1302
- [14] Ji X H, Zhao X B, Zhang Y H *et al. International Conference on Thermoelectric*[C]. Australia: IEEE Press, 2004
- [15] Huber T E, Onakoya O. *Journal of Applied Physics*[J], 2002, 92(3): 1337

## Effect of Thermal Treatment on the Morphology of Flower-Shaped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Thermoelectric Materials

Li Xiaolong<sup>1</sup>, Zhou Chunsheng<sup>1</sup>, Yang Chaopu<sup>1</sup>, Li Zhejian<sup>1</sup>, Di Youying<sup>1</sup>, Li Feng<sup>1</sup>, Wang Qingyu<sup>1</sup>, Guo Ming<sup>2</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

(2. School of Environment & Municipal Engineer, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Following the AAO-assisted electrochemical deposition, one of the bottom-up technologies, the flower-shaped nanomaterials consisted of nanobelts and nanowires were fabricated on ITO-coated glass substrate by electrodeposition. The morphology, phase structure and composition of the as-prepared nanomaterials were analyzed by FESEM, XRD and EDS, respectively. Moreover, the forming process was simulated. The results show that the nano-flowers are  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  thermoelectric materials, and they are fabricated through the two steps: first, nanowires forming gradually into nanobelts during the course of thermal treatment; second, nanobelts contracting into nano-flowers. In addition, the conditions of thermal treatment play the determined role on the forming of flower-shaped  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  thermoelectric materials.

**Key words:** nano-flower; mechanism; thermal treatment; thermoelectric materials

---

Corresponding author: Li Xiaolong, Ph. D., Associate Professor, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, P. R. China, Tel: 0086-914-2986027, E-mail: bruce12004623@163.com