

# 纳米热电材料的制备及性能优化研究



邹沛<sup>1,2</sup>, 张帅帅<sup>1,2</sup>, 王剑壕<sup>1,2</sup>, 陈哲<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>南昌工程学院研究生院, 江西南昌 330099

<sup>2</sup>江西省精密驱动与控制重点实验室, 江西南昌 330099

**摘要:** 热电材料具有能够直接将热能和电能进行相互的优势, 引起了科技工作者的广泛关注, 其中的中低温  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料因其在室温范围内具有较高的热电优值而受到特别重视。湿化学法作为一种有效的合成纳米热电材料方法而得到广泛应用, 具有工艺设备简单、反应温度低、能耗低、产率高等优点。因此本文就对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的湿化学制备方法进行了分析研究, 主要方法为低温低压湿化学法(常规低温湿化学法、微波辅助湿化学法、超声波辅助湿化学法)以及高温高压湿化学法(水热法、溶剂热法), 并利用 XRD、SEM、TEM 等测试手段对合成产物进行了物相分析和微观形貌分析, 探索了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料合成过程中相关的化学反应机理。通过改变实验条件, 希望能进一步优化其制备工艺, 分析化学合成的反应机制。本文通过湿化学法研究纳米粉体形貌的影响因素, 对制备出结构可控、分散性好、纯度高的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料具有重要意义, 同时探讨了热电输运性能的优化机理, 并展望了纳米热电材料的应用前景及发展趋势。

**关键词:** 纳米结构; 热电材料; 制备方法; 性能优化

**DOI:** [10.57237/j.se.2023.04.002](https://doi.org/10.57237/j.se.2023.04.002)

## Study on Preparation and Performance Optimization of Nano-thermoelectric Materials

Pei Zou<sup>1,2</sup>, Shuaishuai Zhang<sup>1,2</sup>, Jianhao Wang<sup>1,2</sup>, Zhe Chen<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China

<sup>2</sup>Jiangxi Province Key Laboratory of Precision Drive and Control, Nanchang 330099, China

**Abstract:** Thermoelectric materials have the advantage of direct interaction between thermal energy and electric energy, which has attracted extensive attention. Among them,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials with medium and low temperature have attracted special attention because of their high thermoelectric figure of merit in the room temperature range. Wet chemical method is widely used as an effective method to synthesize nano thermoelectric materials, which has the advantages of simple process equipment, low reaction temperature, low energy consumption and high yield. Therefore, the wet chemical preparation methods of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials are analyzed and studied in this paper. The main methods are low-temperature and low-pressure wet chemical method (conventional low-temperature wet chemical method, microwave-assisted wet chemical method, ultrasonic-assisted wet chemical method) and high-temperature and high-pressure wet chemical method (hydrothermal method, solvothermal method). The phase analysis and micro-morphology analysis of the synthesized products are carried out by means of XRD, SEM

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 62041406); 江西省研究生创新计划项目 (No.YC2021-S818).

\*通信作者: 陈哲, zhecheng30@163.com

收稿日期: 2023-07-25; 接受日期: 2023-08-31; 在线出版日期: 2023-09-08

<http://www.sciandeng.com>

and TEM, and the related chemical reaction mechanism in the synthesis process of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials is explored. By changing the experimental conditions, we hope to further optimize the preparation process and analyze the reaction mechanism of chemical synthesis. In this paper, the influence factors of nano-powder morphology are studied by wet chemical method, which is of great significance to prepare  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials with controllable structure, good dispersion and high purity. At the same time, the optimization mechanism of thermoelectric transport performance is discussed, and the application prospect and development trend of nano-thermoelectric materials are prospected.

**Keywords:** Nanostructure; Thermoelectric Material; Preparation Method; Performance Optimization

## 1 引言

近来, 热电材料因具有将热能和电能进行直接转换的独特优势而引起了国内外科技工作者的广泛关注[1]。热电材料的性能可以通过无量纲的品质因数  $ZT$  来评估, 其  $ZT=S^2\sigma/\kappa$ , 其中  $\sigma$  是电导率,  $S$  是塞贝克 (seebeck) 系数,  $\kappa$  是热导率,  $T$  是绝对温度[2, 3]。其中,  $S^2\sigma$  称为功率因子, 热导率  $\kappa$  由晶格 (声子) 热导  $\kappa_{\text{lat}}$  和电子热导  $\kappa_e$  两部分组成, 其中声子热导率起主导作用 (约占热导率 90%) [4]。因此, 要想得到转换效率高的热电材料, 就要在保证高的功率因子的同时也要拥有低的热导率。

然而文献研究[5-7]表明,  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  这三个参数是相互耦合的, 当对其中一个性能参数进行优化的同时, 往往会影响另外 2 个参数的性能变化, 因此要保证最优的热电转换效果, 就需要对  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  三者进行综合考虑, 通过协同调控来整体提高热电效率。

新近的研究成果表明[8], 通过对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料进行纳米化以及掺杂改性是提高其热电性能的有效手段和途径。实验研究的结果表明, 纳米结构可以有效降低材料的热导率, 从而有望提高材料的热电性能。而目前的研究还表明, 通过对材料进行掺杂改性的同时并结合纳米化技术可以整体提高材料的热电性能。

湿化学法是一种能有效制备具有纳米结构的材料并易于进行掺杂改性的化学合成方法, 具有操作简单, 温度低, 能耗小, 产率高等优点[9]。本文系统分析了湿化学法制备  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的纳米结构特征、热电输运机理及协同耦合调控机制。

## 2 湿化学法制备纳米 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基热电材料

### 2.1 常压低温湿化学方法

该方法的化学合成反应一般在所选溶剂沸点或沸点以下的温度进行, 反应安全且容易控制。往往在敞开的体系中进行, 这样可以实时观察反应过程的进行状态以及实时反应时刻的产物情况。

#### (1) 常规低温湿化学法

常规低温湿化学法所采用的仪器设备简单, 并且制备过程通常都是在敞开体系中进行, 便于观测和研究。此外, 可通过控制反应条件来控制所得粉末试样的纯度、粒度、分散性和物相组成, 实验重复性比较好, 反应时还可以将合成和粉体超细化一道完成, 生产成本低, 有利于工业化。该方法比较适合制作超细纳米粉末, 因为这种方法生产出来的粉末产物具有颗粒小、粒度分布窄等优点。

孙霆[10]等以  $\text{BiCl}_3$  和纯  $\text{Te}$  粉末为原料, 水作为溶剂,  $\text{NaOH}$  为碱性调节剂,  $\text{NaBH}_4$  为还原剂, 乙二胺四乙酸 (EDTA) 为添加剂, 采用  $65^\circ\text{C}$  低温湿化学方法, 成功制备出了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米囊。研究表明, 反应体系中  $\text{OH}^-$  的存在对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的合成起着重要的作用, 而添加剂 EDTA 对产物的形貌有明显的影响作用。试验发现未加 EDTA 的试样主要是不规则薄片状粉末, 而添加 EDTA 后则变成纳米囊形貌, 说明 EDTA 在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的合成过程中起着控制微观组织形貌的作用, 有助于形成具有纳米囊结构的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶体。所制备的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米囊具有囊壁为 6nm 的独特纳米结构。

M Toprak [11]等在常温常压下利用湿化学法中共沉淀反应制备出含碲化合物的前驱体, 然后在一定温度下煅烧得到碲铋混合氧化物 ( $\text{Bi}_4\text{TeO}_8$  和  $\text{Bi}_{32}\text{TeO}_{50}$ ), 最后在  $300^\circ\text{C}$  左右氢气气氛中获得了粒径小于 50nm 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

晶体。这种方法简单且容易实现，共沉淀反应生成的无定型  $\text{TeO}_2$  具有较强的活性，能大大缩短后续热处理时间，生成的纳米粉末十分均匀。而且此方法比传统的熔融方法简单，在实验室规模下的产率高达 95%-98%。产物的纳米结构提供了高浓度的晶界有效降低了热电材料的热导率，从而可以进一步提高材料的热电性能。Akshay [12]等通过低温湿化学法以及改变其形貌和晶体结构的方法，分析了新型碲化铋 (BT) 纳米结构的热电性能。将反应时间分别设置为 1h、6h、12h、24h、36h 等不同反应时间（反应序列分别标记为 BT-1--BT-5）。研究表明，通过调控反应参数，可以使具有六方晶体结构的碲化铋相变为具有菱形晶体结构的碲化铋，精细的 x 射线衍射数据和高分辨率透射

电子显微镜分析中可以看出发生了相变。图 1 为不同参数条件下所制备的新型纳米结构的碲化铋 (BT) 形貌和高分辨透射电镜像 (HR-TEM)，纳米颗粒的尺寸大约在 30nm 左右，而且从 HR-TEM 图像可见，不同条件下制备试样的结晶取向发生了明显改变且相应结晶的晶面间距显示了各自的不同的测试数值。

所制备的纳米结构的新型碲化铋的电阻率随温度的变化情况也显示了在室温附近发生了由典型的金属到半导体的转变。该研究为低温合成纳米结构的新型碲化铋 (BT) 提供新的研究方向，其中纳米形态的 BT 结构、组成和形貌调控可以有效促进其在室温附近的热电转换实际应用。

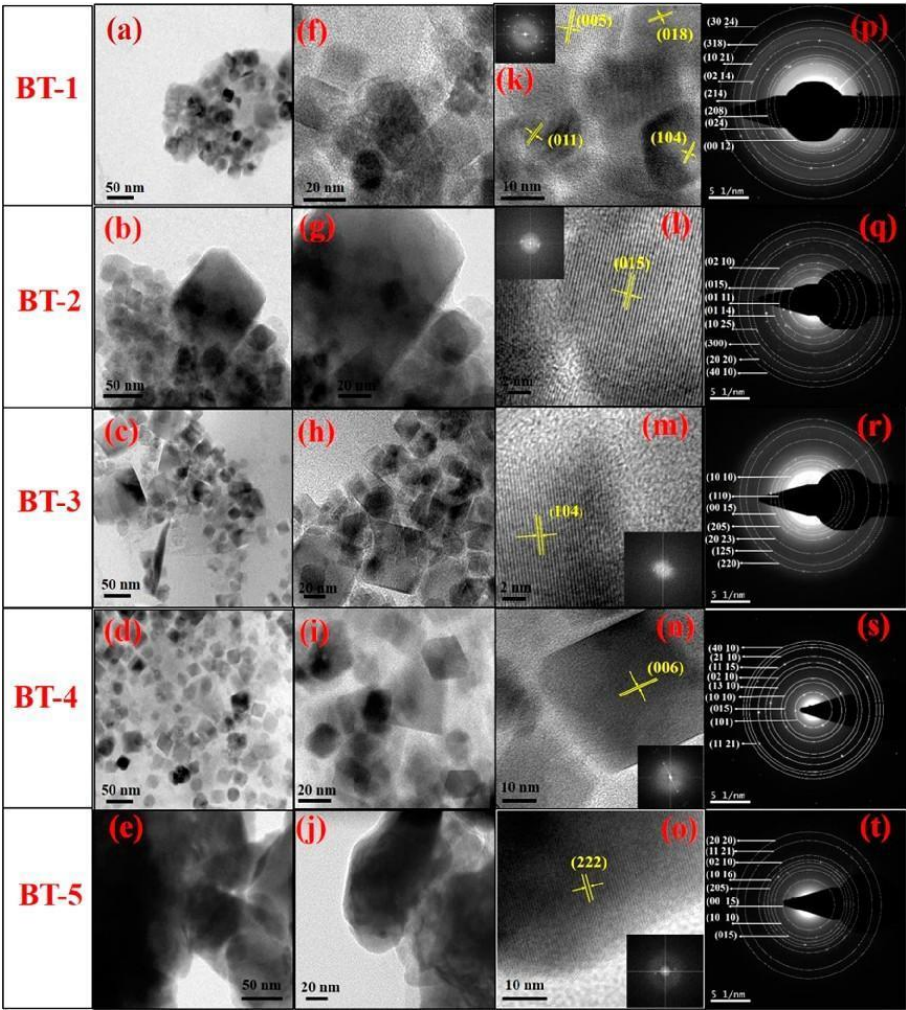


图 1 BT 纳米结构：(a-j) TEM 图像显示片状纳米形貌；(k-o)带有晶格条纹的 HR-TEM 图像(插图者为 FFT)；(p-t) SAED 图案[12]。  
Figure 1 BT nanostructures: (a-j) TEM images showing platelike nanocrystals; (k-o) HR-TEM images with lattice fringes (FFT is in the inset); (p-t) SAED patterns [12].

(2) 微波辅助湿化学法

微波辅助湿化学法，是指利用微波作为主要供热源

对器皿内的溶液和反应物进行化学反应，该技术反应过程十分快速，反应所需时间也明显缩短，设备简单方便，



而且利用微波升温过程非常平稳,大大减少了对常规升温方法所带来的升温阶段所产生的温度梯度影响。与常规化学合成中的加温方式比较,它是从内部加热,因此具有加热速度快、加热均匀等优点,可有效提高产物的制备速度并可使制备过程的可控性增加。

张海宁[13]采用微波加热的湿化学法制备纳米热电材料,制备速度大大提升,同时纳米晶体的大小和形貌容易控制。通过单因素法探索了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  等纳米材料的制备,研究表明微波加热时间对产物的生成有着明显的影响。当以 300W 加热 60 秒时,不足以制备出  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米颗粒,几乎全部产物都为 Bi; 以

300W 加热 90 秒时,最终产物为  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  以及 Bi 和 Te 杂质; 以 300W 加热 180 秒时,最终产物为  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片和 Bi 及 Te 杂质。通过控制微波剂量可控制纳米片的大小,60 秒的微波剂量获得的最终产物尺寸约为 100 纳米,90 秒获得的最终产物尺寸约为 200 纳米,180 秒获得的最终产物尺寸约为 300-400 纳米。表面活性剂硫代乙醇酸(TGA)剂量的大小对于形貌和尺寸的控制有非常重要的作用,增加硫代乙醇酸的剂量可直接增加最终产物的尺寸; 同时,在加热时间充足的情况下,可实现原子百分比约为 15.82% 的硫掺杂。图 2 为微波湿化学法合成纳米片的工艺流程图。

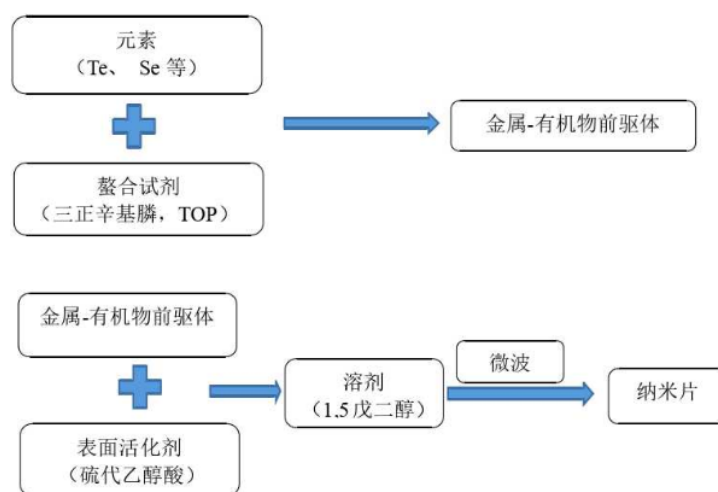


图 2 微波湿化学法合成纳米片的工艺流程图[13]

Figure 2 Schematic diagram of synthesis of nanosheets by microwave chemical method [13]

Chen [14]等利用微波辅助方法,在没有任何表面活性剂的乙二醇溶液中成功制备了各种形态的碲化铋,如微米棒、纳米片和纳米花。用粉末 x 射线衍射和场发射扫描电镜对所得产物的结构和形貌进行了表征,并提出了碲化铋可能的形成机制。研究发现,溶液中氢氧化钾的浓度控制着 Te 的歧化反应的速率,并在碲化铋的各种形态的形成中起着重要的作用。通过冷压和真空热处理获得的大块碲化铋材料具有较好的电学输运性能。而纳米花样的碲化铋样品,可达到  $17.3\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$  的高功率因子。图 3 为在乙二醇(EG)溶液中微波辅助加热合成样品的 XRD 图谱,可以看出只需要 20 分钟左右时间便可以合成较纯的碲化铋试样。图 4 为在 EG 溶液中微波辅助加热合成的样品的 FESEM 图像,可明显看出其中的微米棒、纳米片和纳米花的独特形貌。

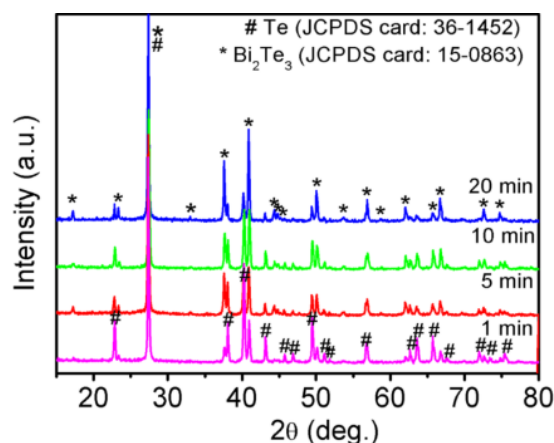


图 3 在 EG 溶液中微波辅助加热(a) 1 min、(b) 5 min、(c) 10 min 和(d) 20 min, 合成样品的 XRD 图谱[14]

Figure 3 XRD patterns of samples synthesized with microwave-assisted heating in EG solution for (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, and (d) 20 min [14]

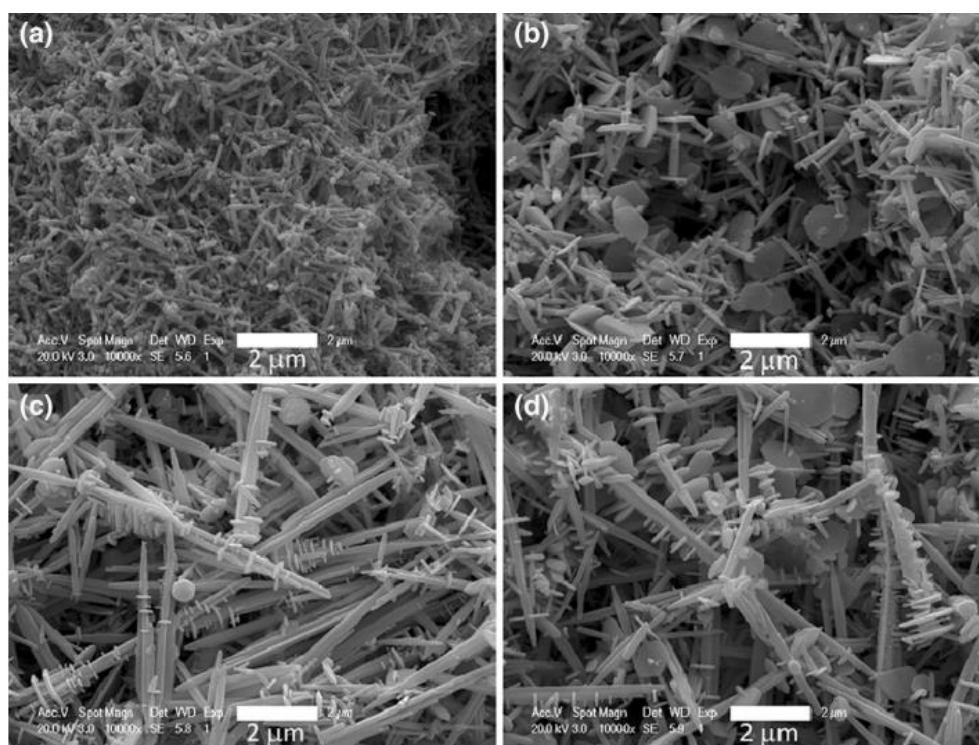


图 4 在 EG 溶液中微波辅助加热(a) 1 min、(b) 5 min、(c) 10 min 和(d) 20 min 合成的样品的 FESEM 图像[14]

Figure 4 FESEM images of samples synthesized with microwave-assisted heating in EG solution for (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, and (d) 20 min [14]

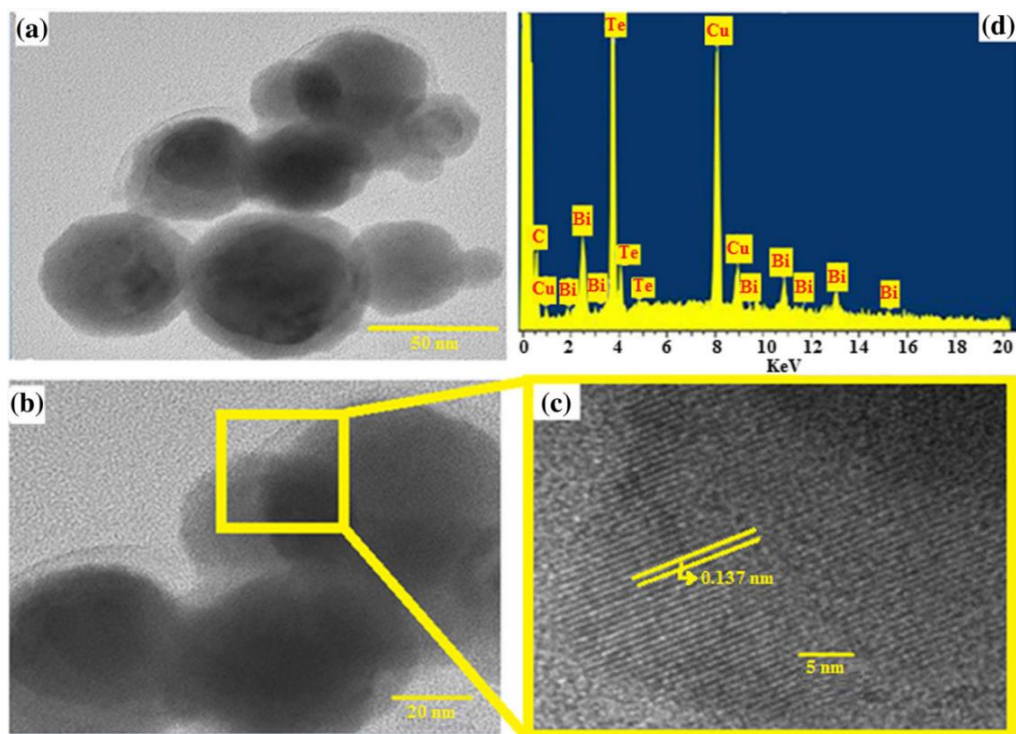


图 5 a, b 合成的碲化铋纳米颗粒的透射电镜图像；c 合成的碲化铋纳米晶的 HRTEM 图像；d EDX 能谱

Figure 5 a, b TEM images of synthesized  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoparticles. c HRTEM image of synthesized  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanocrystalline. d EDX spectrum

Susmita Pradhan 等[15]通过快速简单的微波辅助化学途径,从含有  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Te}^{4+}$  离子的酒石酸盐混合物的均匀溶液中成功地合成了较为圆整的碲化铋纳米颗粒。该方法的主要优点是试剂价格便宜,反应时间短。用该方法得到的纳米颗粒具有较高的塞贝克系数 ( $-135\mu\text{VK}^{-1}$ ) 和较低的导热系数 ( $0.957\text{ W/mK}$ ) 值。在目前的反应条件下,酒石酸作为络合剂促使  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Te}^{4+}$  形成稳定的均相溶液,酒石酸还可有效控制材料的尺寸,进而生产出尺寸分布窄的较为均一的纳米颗粒。图 5 为合成的碲化铋纳米颗粒的透射电镜像、HRTEM 像及 EDX 能谱图,可以看出纳米颗粒大小为 40 纳米左右,晶面距离  $0.137\text{ nm}$ ,EDX 能谱测试中显示出了 Te、Bi 的原子图谱,其中也显示出了 Cu 元素信号,则为测试用的铜网所致。

### (3) 超声波辅助湿化学法

在超声波辅助湿化学方法中,超声波主要提供能量,是一种有效的能量提供方式,同时由于超声波自身的独特性质还可以防止生成产物的颗粒进一步长大。将超声波应用在湿化学法中,由于超声波引起的震动也可以有效防止生成物团聚,从而制备出更加均匀的粉体样品。

Zheng [16]等人采用超声化学法,在相对较低的温度和较短的时间内合成了纳米  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电粉体材料。以 Te 和  $\text{BiCl}_3$  为反应物,  $\text{NaBH}_4$  为还原剂,  $\text{NaOH}$  为 pH 值控制剂,通过声化学法在  $70^\circ\text{C}$  合成了纳米晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电化合物,用 XRD 和 TEM 对样品进行了表征。研究发现,加入 EDTA 螯合剂可以控制  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  相的尺寸和形貌,并且超声还可以形成空化效应,使体系局部产生高温高压,有助于晶体的成核。所制备的粉末由粒状和片状纳米颗粒组成,由于超声波的作用,颗粒尺寸非常小,约为  $10\text{-}20\text{ nm}$ 。Wang Tie [17]等以碲酸、 $\text{BiCl}_3$  为原料,水合肼 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 为还原剂,巯基乙酸作为尺寸和形貌控制剂,利用超声波辅助湿化学法制备出球状  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片粉体试样。实验研究表明,由于硫元素成功掺杂进入到  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶格中,制备出的纳米片组成的微球试样表现出 N 型热电材料的特性以及较高的 seebeck 系数。因此通过这种方法,制备出了用于高效制冷和温差发电的新型热电材料。图 6 为通过超声化学反应合成的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的 XRD 图谱,可以看出经过 40h 的化学反应合成出了纯相的产物,而在 20h 以前的化学反应合成的试样均含有 Te 元素的衍射峰。

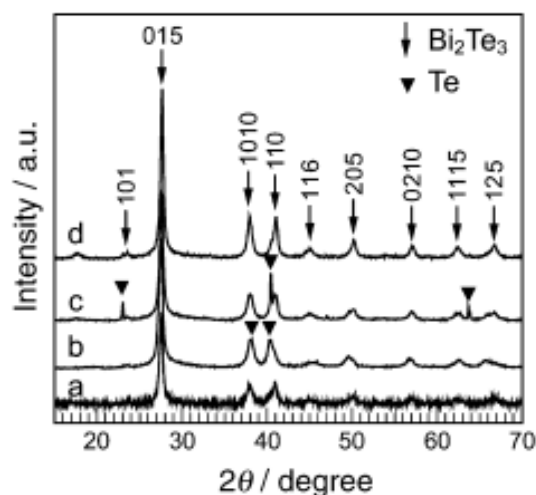


图 6 通过超声化学反应在  $70^\circ\text{C}$  下合成的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  粉末的 XRD 图谱: 16 小时(a)、16 小时且采用 EDTA (b)、20 小时且采用 EDTA (c)和 40 小时且采用 EDTA (d) [16]。

Figure 6 XRD patterns of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powders synthesized by sonochemical reaction at  $70^\circ\text{C}$  for 16 h (a), 16 h with EDTA (b), 20 h with EDTA (c), and 40 h with EDTA (d) [16].

## 2.2 高压高温湿化学法

与低温湿化学法相比,高压高温湿化学法是在密封高压容器中进行的,反应温度一般选在所选溶剂的沸点和临界点之间,反应时间比低温湿化学法更短。水热法具有反应条件温和、化学危害少、生产成本低、容易商品化、产物结晶好、团聚少及纯度高优点。这类方法应用较多的是水热法和溶剂热法。

### (1) 水热法

水热法是指在特制的密闭容器里进行,以水为反应介质,通过对密闭反应容器加热给反应体系创造一个高温高压的环境,将难溶或不溶性的原料溶解、水解或重结晶,经过化学合成反应制备纳米材料。

Mansouri [18]等通过水热法合成了  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  粉末,然后采用热蒸发法制备了  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜,并用 XRD 和 FESEM 研究了粉末和薄膜的物相和微观结构。研究表明,  $150^\circ\text{C}$  合成的粉末制备的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜具有单一的菱面体结构,且具有良好的半导体性能特征。热电测试研究表明,采用水热法和热蒸发沉积法制备的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜在  $298\text{ K}$  时具有较高的 seebeck 系数和较低的电子热导率。这一研究结果将有助于  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜热电性能的改善和进一步的发展应用。图 7 为  $150^\circ\text{C}$  合成的粉末所制备的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜材



料的塞贝克系数随温度变化的特性和制备的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜的电导率,可以看出在 320-480 温度区间,随温度升高薄膜材料的塞贝克系数也随之增加,而电导率在 410 度左右达到最高值。Tony Kristiantoro [19]等采用水热法和埋碳烧结法制备了三种不同  $\text{BiCl}_3$  和  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  摩尔比的掺镝  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  颗粒。Dy 离子既作为声子散射中心又作为电荷载流子散射中心,这将增加散射因子并减小点缺陷散射弛豫时间  $\gamma$ 。由于 Dy 的掺杂改善了原始  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的热电性能。Saber Yasaman [20]等通过水热合成的粉末,再通过热蒸发制备了两种

薄膜组合物,即  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ ,结果表明,与二元合金  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  相比,三元合金  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  具有更好纳米晶粒形貌和良好的结晶度。在室温下,将 Se 含量从 0 增加到 0.3 会导致更高塞贝克系数 ( $60\mu\text{V/K}$  至  $125\mu\text{V/K}$ ),同时功率因数从  $0.02\mu\text{W/cm.k}^2$  增加至  $0.3\mu\text{W/cm.k}^2$ ,品质因数从 0.03 上升至 0.64。薄膜的光学性质显示  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  薄膜的能隙值 (0.8 电子伏特) 比  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜的能隙值 (0.97 电子伏特) 低,这是本研究的一个优点。建议的制造程序可以帮助开发这些先进材料的性能和未来的应用,如传感器和发电机。

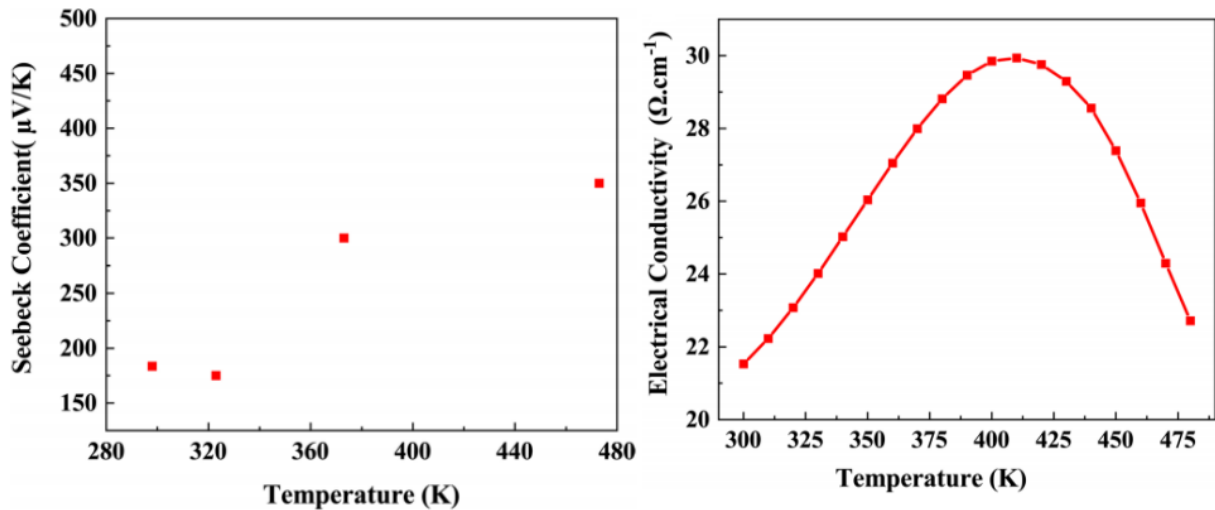


图 7 150 °C 合成的粉体制备的  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜材料的塞贝克系数的随温度变化的特性 (左)  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜的电导率 (右) [18]

Figure 7 Temperature dependence of the Seebeck coefficient for the  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  thin film material produced from the powder synthesized at 150 °C. (left) The electrical conductivity of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  fabricated thin film (right) [18]

## (2)溶剂热法

溶剂热法是在水热法基础上发展起来的一种制备纳米材料的有效方法,主要是把含前驱体和有机溶剂的反应体系,放在高温高压的密封容器中进行化学合成反应。和水热法相比,溶剂热法反应条件比较温和,并且在相同温度下,能够获得比水热法更高的压力,这样将有助于产物的结晶。

Wang [21]等先通过溶剂热法制备了纳米片的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  然后再经过焙烧,制取了 n 型多孔纳米结构的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  颗粒。并利用放电等离子烧结工艺优化产物的结构和性能,在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基体中同时引入了均匀分布的孔隙和高密度的晶界,产生了强大的声子散射,有利于降低材料的热导率。最终制备的多孔纳米结构  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  颗粒中获得了  $<0.1\text{W/m/K}$  的超低晶格热导率。该研究为利用热电材料中孔隙和纳米结构的协同作用从而实现超低晶格热导提供了较好思路。Deyu Bao [22]等使用

溶剂热法合成了具有形貌可控的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米结构 (纳米颗粒、台阶状纳米片和超薄纳米片),并使用快速放电等离子烧结 (SPS) 工艺烧结工艺制备了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料。不同的形貌导致不同的纳米结构特征,形成了不同的织构现象。研究表明,不同织构的试样可以通过影响载流子和声子输运而显著影响  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的热电性质。只有具有适当织构的样品才表现出高功率因子和低的热导率,因此可以通过应用这种织构工程来实现电和热传输性能的优化组合,开发高性能层状结构热电材料。图 8 为制备的不同纳米结构试样的电导率、塞贝克系数、功率因数、热导率、电子热导率、晶格热导率随时间的变化图,可以看出不同纳米结构试样表现了明显的差异,因此,可以通过调控制备手段从而获得不同结构特征的样品来整体优化制备材料的热电性能。

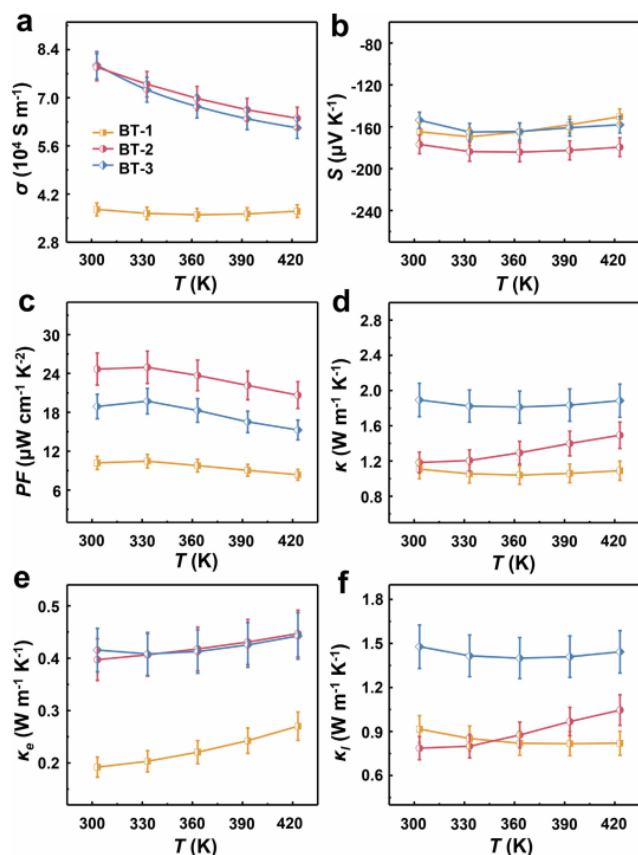


图 8 (a)电导率, (b)塞贝克系数, (c)功率因数, (d)热导率, (e)电子热导率, (f) BT-1、BT-2 和 BT-3 的晶格热导率 [22]BT-1 为  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米颗粒, BT-2 为  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  厚纳米板, BT-3 为超薄  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片

Figure 8 Temperature dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor, (d) thermal conductivity, (e) electronic thermal conductivity, (f) lattice thermal conductivity of BT-1, BT-2 and BT-3 [22]. BT-1 is  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoparticles, BT-2 is  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick nanoplates, and BT-3 is ultrathin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoplates.

### 3 其他新式湿化学方法制备纳米结构热电材料

除了上述有效制备纳米热电材料的方法以外,也有科学家采用了其他新工艺、新思路获得纳米结构的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料。李[23]等人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,通过对工艺参数如温度和时间的控制,从而实现了材料形貌的调控。文献[23]提出的“一维结合二维”的晶体生长过程机理解释了纳米花生长形成过程,深度分析了热处理条件对纳米材料形貌形成机制。

## 4 结语

总之,纳米技术应用到热电材料中的研究依旧还在深入探索当中。湿化学方法作为一种制备纳米材料的有效方法有其自身的优点,能较好弥补当前热电材料制备方法的不足。通过国内外科学家的共同努力在制备纳米  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系热电材料上已经取得了不少的成绩,同时也存在很多急需解决的问题。未来的方向是需要结合其他手段来进一步改进湿化学法,从而制备出更高优异性能的热电材料。

可以预见,随着科研人员的对相关技术的不断探索,以及对相关热电材料研究理论的不完善,通过湿化学法将制备出独特纳米结构且热电输运性能更优良的新型热电转换的新能源功能材料。

目前,热电能源转换新材料正受到世界各国高度重视,而且科技工作者研发的各类新型热电材料正在新能源行业得到广泛应用。

## 参考文献

- [1] 郭涛,李硕,姚雅萱等.  $\text{Bi-Te}$  基薄膜热电材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2022, 36 (04): 135-147.
- [2] Lu X, Zheng Q, Gu S, et al. Enhanced TE properties of  $\text{Cu@Ag/Bi}_2\text{Te}_3$  nanocomposites by decoupling electrical and thermal properties [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31 (03): 880-884.
- [3] Wang Yanan, Bourge Cédric, Rajamathi Ralph, et al. The Effect of Reactive Electric Field-Assisted Sintering of  $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Heterostructure on the Phase Integrity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Matrix and the Thermoelectric Properties [J]. Materials Volume, 2021, 15 (1): 53.
- [4] 李雨,杨皓月,郑睿等.  $\text{BiCuSeO}$  硒氧化物的微波超快合成及 Bi, Cu 空位对化合物电输运性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2021, 31 (02): 410-418.
- [5] Yanhua J, Qinglin J, Hengda S, et al. Wearable Thermoelectric Materials and Devices for Self-Powered Electronic Systems. [J]. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.), 2021, 33 (42).
- [6] Gui Tang, Kefeng Cai, Jiaolin Cui, et al. Preparation and thermoelectric properties of  $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanocomposites [J]. Ceramics International, 2016, 42 (16): 17972-17977.
- [7] Jianping Zheng, Song Chen, et al. Preparation and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Te}_{3-x}$  bulk materials [J]. Ceramics International, 2017, 43 (8): 5920-5924.



- [8] Xiao-Lei S, Jin Z, Zhi-Gang C. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices. [J]. Chemical reviews, 2020, 120 (15): 7399-7515.
- [9] 刘海涛.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  基低维纳米材料的生长及物性研究 [D]. 新疆大学, 2018.
- [10] 孙霆, 朱铁军, 赵新兵. 纳米结构  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  化合物的低温湿化学合成 [J]. 化学学报. 2005, 63 (16): 1515.
- [11] Saleemi M, Toprak S M, Li S, et al. Synthesis, processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012 (22): 725-730.
- [12] R V A, V M S, M V. Tailoring Thermoelectric Properties through Structure and Morphology in Chemically Synthesized n-Type Bismuth Telluride Nanostructures. [J]. Inorganic chemistry, 2017, 56 (11).
- [13] 张海宁. 微波湿化学法合成  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  及  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料 (D). 电子科技大学, 2014.
- [14] Chen S, Cai K, Shen S. Synthesis via a Microwave-Assisted Wet Chemical Method and Characterization of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with Various Morphologies [J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45: 1425-1432.
- [15] Pradhan S, Das R, Bhar R, et al. A simple fast microwave-assisted synthesis of thermoelectric bismuth telluride nanoparticles from homogeneous reaction-mixture [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19 (2).
- [16] Bejan H, Hazal B, Moon P, et al. Minute-Made, High-Efficiency Nanostructured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  via High-Throughput Green Solution Chemical Synthesis [J]. Nanomaterials, 2021, 11 (8): 2053.
- [17] Huilin F, Pengcheng M, Hongyu S, et al. Recent advances of metal telluride anodes for high-performance lithium/sodium-ion batteries. [J]. Materials horizons, 2022, 9, 524-546.
- [18] Hamta Mansouri. Effect of Hydrothermal Synthesis Temperature on the Microstructural and Thermoelectric Characteristics of Thermally Deposited  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Thin Films [J]. Journal of Electronic Materials (2022), 51: 495-507.
- [19] Tony Kristiantoro, Dedi, Vivi Fauzia. The influence of Dy concentration on the thermoelectric properties of n-type Dy-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pellets prepared by hydrothermal and carbon burial sintering [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021, 158: 110241.
- [20] Saberi Yasaman; Sajjadi Seyed Abdolkarim; Mansouri Hamta. Comparison of thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  thin film materials synthesized by hydrothermal process and thermal evaporation [J]. Ceramics International, 2021, 47 (8): 11547-11559.
- [21] Yuan Wang, Wei-Di Liu, et al. High Porosity in Nanostructured n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Obtaining Ultralow Lattice Thermal Conductivity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 31237-31244.
- [22] Deyu Bao, Jie Chen, Yuan Yu, et al. Texture-dependent thermoelectric properties of nano-structured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124295.
- [23] 李晓龙, 周春生, 杨超普等. 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 [J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50 (11): 3966-3969.

## 作者简介

### 邹沛

1999 年生, 硕士生, 研究方向为新能源与光电信息材料.

E-mail: 1823440871@qq.com

### 陈哲

1967 年生, 博士, 教授, 研究方向为新能源与光电材料.

E-mail: zhecheng30@163.com