

文章编号: 1000-324X(2004)01-0127-06

液相电沉积技术制备 n- 型铋碲纳米线阵列温差电材料

王 为¹, 张伟玲¹, 王 惠², 陶 松¹, 张建中³

(1. 天津大学化工学院; 2. 天津大学分析中心, 天津 300072; 3. 电子信息产业部第十八所, 天津 300072)

摘 要: 对铋碲合金电沉积过程进行了研究, 并分析了温度和硝酸浓度对铋碲共沉积的影响. 结果表明, Bi^{3+} 和 HTeO_2^+ 混合溶液中的电沉积是分阶段进行的. 溶液中 HTeO_2^+ 的存在阻碍了 Bi^{3+} 的电沉积. 铋碲共沉积的速度随温度的升高以及溶液中硝酸浓度的增加而加速. 实验中还研究了沉积电位对铋碲组成的影响. 采用 ESEM 分析了铋碲纳米线阵列温差电材料的形貌.

关键词: 铋碲温差电材料; 纳米线阵列; 电沉积

中图分类号: TQ 153 **文献标识码:** A

1 引言

在一定温差下, 可将热能转换为电能的材料称为温差电材料. 其热电转换效率的大小主要取决于材料的本性. 通常, 用无量纲因子 ZT 来评价温差电材料的性能^[1] ($Z = S^2\sigma/\kappa$, 其中, S 为塞贝克系数, σ 为电导率, κ 为热导率). 由于传统温差电材料的 ZT 值低 (低于 1), 表现在热电转换效率很低, 所以应用领域受到极大的限制. 多年来, 人们一直致力于研制具有高 ZT 值的温差电材料. 主要是通过对半导体材料进行适当掺杂, 控制其载流子密度, 以提高材料的质量因数 ZT 值. 研究表明, 由于 κ 、 σ 和 S 这三个物理常数并非相互独立, 它们均为载流子密度的函数. 因而很难做到单纯改变 S 而不引起 κ 和 σ 的相应变化. 目前^[2] 最好的商业化三维热电材料 $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Sb}_{2x}\text{Te}_3$ 体系的室温 $ZT \approx 1$ (对应 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$), 热电转换效率低于 5%.

最新的研究表明^[3~5], 由于 S 、 σ 、 κ 值的大小取决于量子势阱的宽度, 因而可通过降低材料的维数, 因量子约束效应和界面散射引起的热导率降低, 大幅度提高温差电材料的 ZT 值. 纳米技术为研制具有高热电转换效率的温差电材料开辟了又一新途径.

近年很多研究者采用诸如 PVD、CVD 等技术制备了多种类型的二维纳米薄膜温差电材料, 它们的 ZT 值远远超过 1^[6]. 量子力学计算表明, 一维纳米线可望获得更高的 ZT 值. 美国的 J. Heremans 等人^[7] 于 1999 年首先在这方面进行了一些开拓性研究. 他们采用高压注入的方法将熔融态的金属 Bi 注入具有规则通孔、厚度仅为数微米的阳极氧化铝多孔模板的微孔中, 得到了一维有序铋纳米线阵列材料. 初步研究表明, 这样的一维铋纳米线已由

收稿日期: 2002-11-04, 收到修改稿日期: 2002-12-09

基金项目: 国家自然科学基金 (50071040)

作者简介: 王 为 (1961-), 女, 博士, 教授. E-mail: wwang2001@sina.com.

半金属转变为半导体,且铋纳米线热导率得到了降低.他们还对这种铋纳米线进行了 p-型和 n-型掺杂,制备出比二维薄膜具有更高 ZT 值的温差电材料.无疑这种一维纳米线阵列温差电材料为研制高效微温差电池提供了一条切实可行的途径.但由于这方面的工作尚处于起步阶段,且高压注入的方法极大地限制了所能获得 Bi 纳米线的直径,因而目前一维纳米线阵列温差电材料的优势还远远未能开发出来,其 ZT 值也远未达到理论预测值.

作者采用电化学技术,在对铋碲电沉积溶液进行分析的基础上,制备出了 n-型铋碲纳米线阵列温差电材料.并对纳米线阵列温差电材料的形貌、组成进行了分析研究.本文将介绍有关的研究结果.

2 实验方法

电沉积铋碲纳米线阵列温差电材料的溶液组成列于表 1.

表 1 电沉积溶液组成
Table 1 Composition of the electrolyte

Composition	Concentration/mol·L ⁻¹
NO ₃ ⁻	1
Bi ³⁺	0.0268
HTeO ₂ ⁺	0.0118

采用三电极两回路体系进行阴极极化曲线及循环伏安曲线的测试,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极.由于纯铜片在表 1 所示溶液中将发生碲的置换反应,因而实验中以面积为 1.5cm×1.5cm 的预镀碲铜片作为工作电极.文中所给电位均为相对于饱和甘汞电极的电位.测试阴极极化曲线的电位扫描速度为 0.5mV/s,测试循环伏安曲线的电位扫描范围在 -1.0~+0.50V.

采用英国 PHILIPS 公司生产的 XL30 ESEM TMP 型环境扫描电子显微镜 (ESEM) 和 TECNAI 20 型透射电子显微镜对铋碲纳米线阵列温差电材料的形貌进行观察分析.在美国 PHI5300 型光电子能谱仪 (XPS) 上对电沉积铋碲纳米线的元素组成进行分析.

利用上海电表厂生产的 AC15-15 直流复设试检流仪测试温差电材料的半导体类型.

3 结果和讨论

3.1 铋碲电沉积过程分析

分别以 25, 50, 100mV/s 的扫描速度在 -1.0V~+0.50V 的电位范围内,对组成为表 1 的溶液进行了循环伏安曲线测试,结果示于图 1.在阴极分支上观察到三个电流峰,图中分别标注为峰 1、峰 2 和峰 3.

为了确定峰 1、峰 2 和峰 3 所对应元素的还原反应,测定了表面预镀碲的铜片在相同溶液中的阴极极化曲线,结果示于图 2.图中同时列出了具有相同浓度的纯碲和纯铋溶液中的测试结果.可以看出,在单纯含有 Bi³⁺(曲线 a)和单纯含有 HTeO₂⁺(曲线 b)的溶液中,元素碲开始沉积的电位较元素铋正很多.曲线 c 在极化开始至达到极限电流的电位区间出现了一个拐点,拐点与曲线 a 的起始电位相吻合,初步判断,曲线 c 在极化开始至拐点的电位区间内主要发生元素碲的电沉积.在拐点之后的电位区间元素铋开始发生电沉积,因而从拐点至极限电流的电位区间为元素铋、碲的共沉积电位区间.结合图 1 中峰 1、峰 2 和峰 3 的

峰位大小, 初步判断峰 1 和峰 2 对应元素碲的还原反应, 而峰 3 对应元素铋的还原反应.

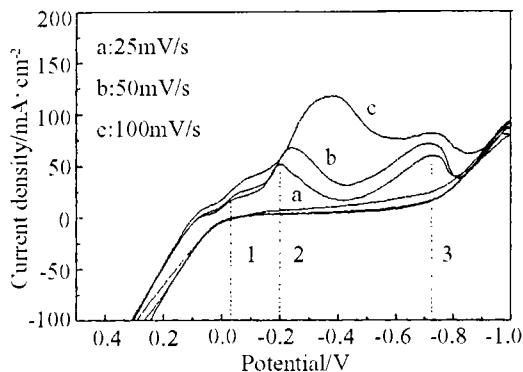


图 1 铋碲混合溶液的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms in the electrolyte containing Bi^{3+} and HTeO_2^+

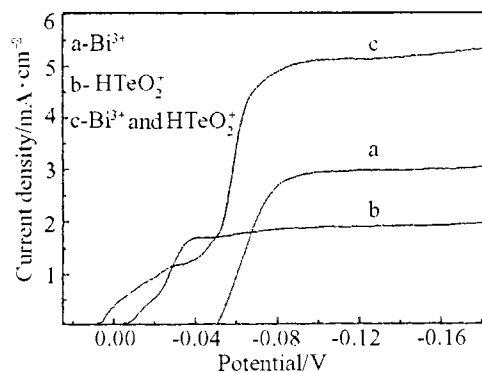


图 2 铋碲混合溶液的阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves in the electrolyte containing Bi^{3+} and HTeO_2^+

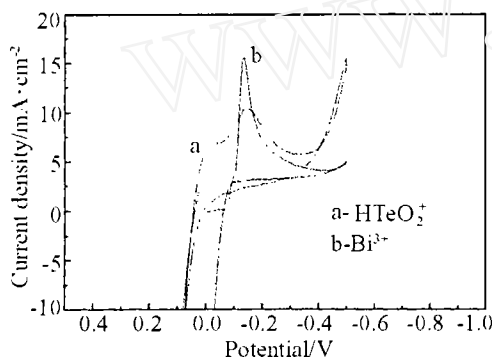


图 3 纯碲及纯铋溶液的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms in the electrolyte only containing Bi^{3+} and HTeO_2^+

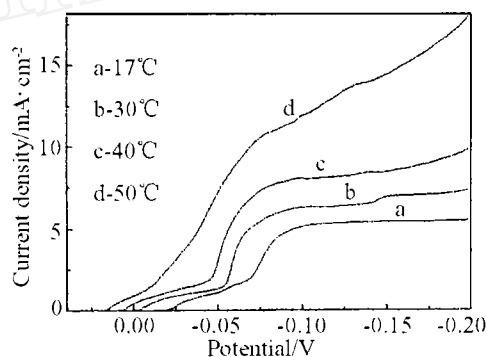


图 4 温度对阴极极化曲线的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the cathodic polarization curves

为了进一步验证上述分析的正确性, 分别测定了与表 1 具有相同浓度但仅含 Bi^{3+} 和仅含 HTeO_2^+ 溶液的循环伏安曲线, 扫描速度为 25mV/s , 结果如图 3 所示. 从图 3 中曲线 a 可以看出, 仅含 HTeO_2^+ 溶液的阴极还原峰的位置及形状同图 1 中的峰 1 和峰 2 极为相近, 证明峰 1 和峰 2 确为元素碲的还原峰. 碲的还原峰为双峰, 证明溶液中 HTeO_2^+ 的还原反应是分步进行的. 图 3 中曲线 b 的阴极还原峰为单峰, 还原峰对应的峰电位约为 -0.18V , 这与图 1 中峰 3 的形状相近, 但与峰 3 所对应的峰电位 (-0.70V) 相差较大, 这可能是因为混合溶液中 HTeO_2^+ 和 Bi^{3+} 离子发生了相互作用, 阻碍了 Bi^{3+} 离子的还原, 使其还原电位负移. 这也证明图 1 中的峰 3 为元素铋的还原峰. 图 2 中曲线 c 表明, 溶液在极化开始至 -0.05V 的电位范围内主要进行的是元素碲的电沉积, 当电位超过 -0.05V 后的电沉积过程为铋碲共沉积. 在共沉积的电位区间内, 元素的沉积速度随着电位的负移而增大, 直至达到共沉积的极限电流密度. 将图 2 中曲线 c 与曲线 b 进行比较可以看出, 溶液中 Bi^{3+} 的存在促进了元素碲的还原, 使 HTeO_2^+ 的还原电位较正.

3.2 沉积电位对电沉积铋碲合金组成的影响

以铋碲混合溶液的阴极极化曲线(图 2 曲线 c)为依据,在铋碲共沉积电位区间内选择 6 个电流密度进行直流电沉积,并对所得试样进行 XPS 成分分析,结果列于表 2.

表 2 不同电流密度条件下电沉积制备的铋碲合金 XPS 成分分析结果

Table 2 Composition of bismuth-tellurium alloys fabricated by electrodeposition

Number	1	2	3	4	5	6
Current density/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	1.30	1.80	2.30	2.81	3.31	3.82
Potential/V	-0.04	-0.053	-0.055	-0.057	-0.059	-0.062
Composition	$\text{BiTe}_{2.093}$	$\text{BiTe}_{1.824}$	$\text{BiTe}_{1.470}$	$\text{BiTe}_{1.070}$	$\text{BiTe}_{1.013}$	$\text{BiTe}_{0.783}$

可以看出,随着沉积电流密度的增大,电沉积出的铋碲合金中元素碲的含量逐渐减小,而元素铋的含量逐渐增大. AC15-15 直流复设式检流仪测试表明,所得铋碲合金均为 n- 型半导体材料. 上述结果表明,通过控制电沉积电流密度(或沉积电位),可以得到具有不同组成的 n- 型铋碲温差电材料.

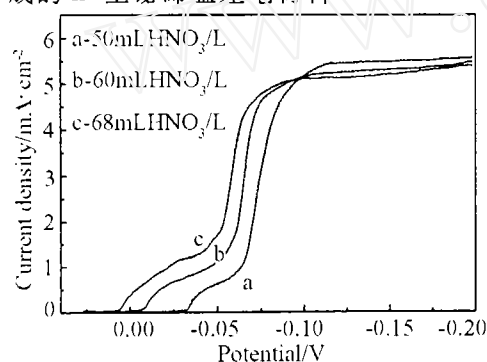


图 5 硝酸浓度对阴极极化曲线的影响

Fig. 5 Effect of HNO_3 concentration on cathodic polarization curves

测试了不同硝酸浓度的铋碲混合溶液的阴极极化曲线,结果示于图 5. 可以看出,随硝酸浓度的增加,即 H^+ 离子浓度的增加,相同极化电位下的电流密度增大,元素铋碲的电沉积速度加快. 作者认为,电沉积 n- 型铋碲纳米线阵列温差电材料的硝酸浓度以 68 mL/L 为宜.

3.4 电沉积 n- 型铋碲纳米线阵列温差电材料

室温条件下,用孔径为 50 nm 的阳极氧化铝多孔模板做阴极,在表 1 所示的溶液中直流电沉积出了铋碲纳米线阵列温差电材料. 经 AC15-15 直流复设式检流仪测试,证明电沉积出的铋碲纳米线阵列温差电材料为 n 型半导体. 将电沉积出的铋碲纳米线阵列温差电材料放在 20% NaOH 溶液中溶掉氧化铝模板后,用碳膜覆盖的铜网将铋碲纳米线捞出,进行透射电镜 (TEM) 观察,结果示于图 6. 可以看出,在氧化铝多孔模板的纳米孔中直流电沉积出的铋碲纳米线粗细均匀,直径约为 50 nm. 电沉积出的铋碲纳米线阵列温差电材料用 20% NaOH 溶液部分溶掉氧化铝模板后的环境扫描电镜形貌示于图 7. 可以看出,铋碲纳米线阵列温差电材料由大量的铋碲纳米线构成. 由于铋碲纳米线具有很高的表面能,因而图中的铋碲纳

3.3 温度和硝酸浓度对电沉积过程的影响

由于温度的高低会影响电沉积速度的大小,故测定了表面预镀碲铜片在表 1 所示的不同温度电沉积溶液中的阴极极化曲线,结果示于图 4. 可以看出,随着溶液温度的升高,极化减小,相同电位下的电流密度增加,极限电流密度变大. 上述结果表明,升高温度,可以加快电沉积速度. 但温度过高,溶液挥发严重,溶液离子浓度将不稳定. 当温度达到 50°C 时,在工作电极表面可观察到明显的析气反应. 因而认为电沉积温度采用 30°C 较为适中.

米线发生了严重的团聚现象。

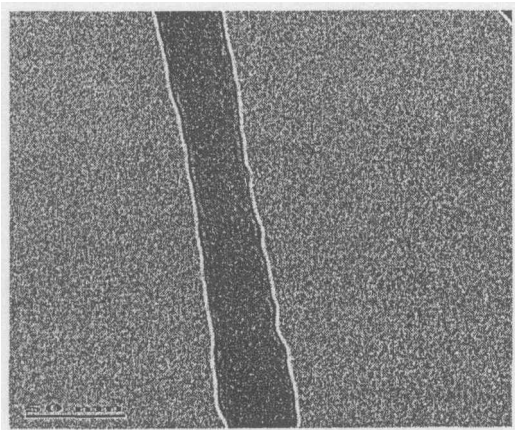


图 6 直流电沉积铋碲纳米线的 TEM 形貌

Fig. 6 TEM photo of the nanowire array obtained by DC electrodeposition

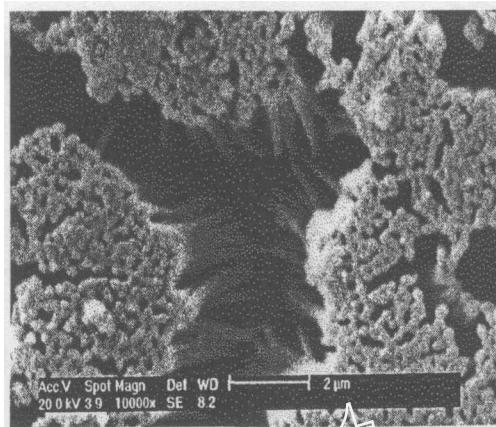


图 7 直流电沉积铋碲纳米线阵列的 ESEM 形貌图

Fig. 7 ESEM photo of the nanowire array obtained by DC electrodeposition

4 结论

1. 阴极极化曲线及循环伏安曲线分析表明, Bi^{3+} 和 HTeO_2^+ 混合溶液中的电沉积是分阶段进行的. 阴极极化初期的电沉积过程以元素碲的电沉积为主. 在较高的极化电位下, 开始发生元素铋和元素碲的共沉积. 溶液中 HTeO_2^+ 的存在阻碍了 Bi^{3+} 的电沉积.

2. 采用液相电沉积技术, 以具有一维纳米孔阵列结构的氧化铝多孔模板为阴极, 在含有 Bi^{3+} 和 HTeO_2^+ 的混合溶液中, 可直流电沉积出具有有一维纳米线阵列结构的 n- 型铋碲温差电材料. 且电沉积出的一维纳米线阵列温差电材料的组成可方便地通过改变沉积电流密度 (或电位) 加以控制.

3. 铋碲共沉积的速度随温度的升高以及溶液中硝酸浓度的增加而加速.

参考文献

- [1] 高 敏. 温差电转换及其应用. 北京: 北京兵器出版社, 1996.
- [2] Nolas G S, Sharp J, Goldsmid H. J. *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments*. Springer Verlag, 2001.
- [3] Chen G, Yang B, Liu W L. 20th International Conference on Thermoelectrics, 2001, Beijing, China.
- [4] Lieber C M. The 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999, Baltimore, USA.
- [5] Fleurial J P, Snyder G J, Patel J, et al. 20th International Conference on Thermoelectrics, 2001, Beijing, China.
- [6] Kishi M, Yamamoto M, et al. The 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999, Baltimore, USA.
- [7] Heremans J, Thrush C M. *Physical Review B*, 1999, **95** (19): 12579.

Fabrication of n-type Bismuth-Tellurium Nanowire Array Thermoelectric Materials by Electrodeposition Technology

WANG Wei¹, ZHANG Wei-Ling¹, WANG Hui², TAO Shong¹, ZHANG Jian-Zhong³

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300372, China; 2. Analysis Center of Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Tianjin Institute of Power Source, Tianjin 300072, China)

Abstract: The electrodeposition process of bismuth-tellurium co-deposition was studied, and the effects of temperature and HNO_3 concentration on the co-deposition process were also analyzed. Based on the work, n-type bismuth-tellurium nanowire array thermoelectric materials were fabricated through DC electrodeposition by using anodic alumina template with a pore diameter of 50nm as the cathode. The results show that electrodeposition potential has great effect on the composition of bismuth-tellurium alloy.

Key words: bismuth-tellurium thermoelectric material; nanowire array; electrodeposition

上海硅酸盐学会研讨会简讯

2003 年 11 月 25 日至 26 日, 上海市硅酸盐学会与上海市启明星联谊会, 在上海科学会堂联合举办了“上海先进无机材料研究与应用研讨会”。这次会议日程为两天, 来自本市及北京、重庆、福建、江苏、浙江、辽宁、甘肃、河南、广东等省市的高等院校和科研院所及公司企业的代表约 190 人参加了会议。上海市科委、上海市科协也对这次会议召开给予了很大的关注和支持, 委派代表参加会议。

上海市硅酸盐学会施剑林理事长主持了会议, 上海市启明星联谊会刘昌胜副会长就会议召开致辞。中国科学院、中国工程院院士严东生教授, 在会上首先做了“从宏观和透视角度审视纳米科技和纳米材料发展”的报告; 接着日本陶瓷协会副会长、日本村田公司董事兼技术总监坂部行雄教授作了“信息通讯用最新电子陶瓷进展”的报告; 广东三环公司许永辉副总经理介绍了公司功能陶瓷研发情况; 国家自然科学基金委员会工程与材料学部靳达申处长作了“我国无机材料研究现状与发展趋向和如何评价科技论文”的报告。

下午, 会议分特种陶瓷材料、特种玻璃材料、和晶体宝石及其他新材料三个分会场进行报告交流。这次会议共收到递交的论文摘要 78 篇, 内容涵盖无机新材料领域的各个方面, 会前已编排成册。会议期间, 共有 64 人就自己论文的内容作了交流。其中, 青年科研人员占了 90% 以上, 交流会还评出三个一等奖和六个二等奖优秀论文。

根据日程安排, 26 日下午, 会议组织部分代表去浦东金桥加工区, 参观上海京瓷电子有限公司。代表们先后参观了公司的产品陈列室、多层电容器制作部和陶瓷封装材料部。