#### 文章编号:1673-2812(2010)05-0731-04

# Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉末的直流电弧等离子体合成

### 段兴凯,江跃珍

### (九江学院机械与材料工程学院,江西九江 332005)

【摘 要】 以单质 Bi, Te 粉末为原材料,采用直流电弧等离子体蒸发法制备了 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末。 通过 XRD, EDS, TEM 和 SAED 分析方法对 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 粉末的物相结构、成分和形貌进行了表征。Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末的平均粒径约为 35 nm,粉末呈不规则的多面体结构,还有一些薄片状和棒状的结构,这与 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 半导体化合物的高度各向异性是一致的。研究了电弧电流和氩气压力对合成 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末 的粒径和产率的影响,随着电弧电流或氩气气压的增加,粉末的粒径和产率都逐渐增大,但产率的增加 并不明显。

【关键词】 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub>;纳米粉末;直流电弧等离子体;热电材料 中图分类号:O482.6;TF123.1<sup>+</sup>44 **文献标识码**:A

# Preparation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanopowder by Direct Current Arc Plasma

### DUAN Xing-kai, JIANG Yue-zhen

(School of Mechanical & Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

**[Abstract]** Starting from elemental bismuth and tellurium, Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> nanopowder was successfully prepared by direct current arc plasma evaporation technique. Microstructure and morphology of the samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED). Compositional analysis was carried out by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). Average particle size of as-synthesized Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> nanopowder is about 35 nm. Irregular polyhedrons, flake and rod-like structures are consistent with high anisotropy of Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> semiconductor compound. With increasing arc current or Ar gas pressure, particle size and yield rate of the Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> nanopowder increase, but the variation of yield rate is not obvious.

[Key words] bismuth telluride; nanopowder; direct current arc plasma; thermoelectric materials

## 1 引 言

Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 基半导体化合物是室温下性能最优越的 热电制冷材料,在微电子、光电子和其它高新技术领域 有广泛的应用前景<sup>[1-5]</sup>。当前,Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末的合 成工艺主要集中在机械合金化<sup>[6-7]</sup> 以及湿化学方 法<sup>[8-13]</sup>。机械合金化法能够有效消除液相到固相转变 时的成分偏析,避免 Bi、Te 等低熔点元素的挥发,可以 得到成分均匀,晶粒细小的 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 合金粉末,但该工 艺制备时间较长,球磨时间在 10 小时左右,能耗高,球 磨杂质对粉末材料容易造成污染,球罐及球粒易磨损, 粉末易团聚,并给环境带来了一定的噪音污染。湿化 学方法合成 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉末的工艺与设备都较简单, 合成温度低,可以通过反应条件的改变来控制所得粉 末的纯度、晶粒大小,该方法具有反应速度快、产物纯 度较高、结晶度好等特点。湿化学方法虽然工艺简单, 但影响因素复杂,Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉末的合成受到温度、 溶剂、溶液的 pH 值及其浓度等因素的影响,废弃的溶 液对水资源环境有污染。

收稿日期:2009-12-09;修订日期:2010-01-25

基金项目:江西省教育厅科技资助项目(GJJ09343);九江学院"十一五"重点学科(材料加工工程)基金资助项目

作者简介:段兴凯(1972-),男,江西九江人,博士,副教授,主要从事新能源材料的研究。E-mail: duanxingkai@163.com。

直流电弧等离子体蒸发法在制备纳米金属及其化 合物粉末方面起到重要的作用<sup>[14-16]</sup>,该方法是利用直 流电弧等离子体作为热源对材料进行加热、蒸发、气化 并在收集体表面进行化学反应,形成超微粉,其实质是 化学气相沉积。由于气相中的粒子成核及生长的空间 增大,所得产物颗粒细小,具有良好的单分散度,而制 备常常在封闭容器中进行,保证了粒子具有高的纯度。 另外,直流电弧等离子体还具有气氛可变、温度易控的 优异特点。本文采用直流电弧等离子体蒸发法合成 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉末,研究了原子百分比对合成 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳 米粉末的影响,考察了电弧电流、氩气压力对合成粉末 的粒径和产率的影响规律。

## 2 实验方法

采用单质 Bi(99.9%,100 mesh)和 Te(99.99%, 100 mesh)粉末作为原材料,按照表1给出的原子百分 比进行配料。采用自主设计开发的直流电弧等离子体 蒸发装置制备纳米粉末。用高真空机组将腔体的真空 抽到1×10<sup>3</sup> Pa,用纯度为99.999%的氩气作为离子 气,充入氩气后,腔体内的真空度为4×10<sup>3</sup> Pa,冷却水 流量12 L/min,电弧电压为20 V,电弧电流为150 A, 蒸发时间为35 min,研究 Bi和 Te 元素的不同原子百 分比对合成 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉末的影响。采用 XRD、 TEM 和 SAED 分析方法对合成粉末的微观组织结构 进行表征;合成粉末中元素的定量分析采用 EDS 技 术。

表 1 Bi 和 Te 元素的原子百分比 Table 1 Atomic percentage of Bi and Te

Flowert		At	omic perc	entage/at	. %	
Element	a	b	с	d	e	f
Bi	40	45	50	55	60	65
Te	60	55	50	45	40	35

### 3 实验结果和讨论

### 3.1 微观结构分析

采用不同原子比制备的纳米粉末的 XRD 图谱如 图 1 所示,由图 1(a)可知,当 Bi: Te 的原子比等于 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 化合物的化学计量比时,合成的粉末 XRD 图 谱中除了 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 化合物的衍射峰之外,还有 Te 的衍 射峰,这表明直流电弧等离子体工艺合成 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 化合 物时出现富 Te 的现象,这是因为 Bi 和 Te 的平衡蒸 气压存在较大差异,在相同温度下 Te 的平衡蒸气压 大于 Bi 的,因此 Te 更容易蒸发,所以采用 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 化 合物的化学计量比进行原材料的配比不能直接获得单 相的 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末。由以上实验结果可知,要获得 单相的 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末。由以上实验结果可知,要获得 单相的 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 粉末就必须逐渐增加 Bi 的原子百分 比,当 Bi 的原子百分比从 40%增加到 55%的过程中, Te 的衍射峰数量逐渐减少,Bi : Te 的原子比为 6 : 4 时,得到了单相的 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末,见图 1(e)。蒸发 实验结束后,蒸发源中还有剩余的 Bi 和 Te 原材料。 进一步增加 Bi 的原子百分比,XRD 图谱 1(f)中出现 BiTe 相。



图 1 Bi和 Te 元素的不同原子比所合成的纳米粉末的 XRD 图谱, a(Bi: Te=4:6); b(Bi: Te=4.5:5.5); c(Bi: Te=5:5); d(Bi: Te=5.5:4.5); e(Bi: Te=6:4); f(Bi: Te=6.5:3.5)
Fig. 1 XRD patterns of nanopowder prepared with different Bi: Te atomic ratios. (a) 4:6; (b) 4.5:5.5; (c) 5:5; (d) 5.5:4.5; (e) 6:4; (f) 6.5:3.5.

用 EDS 技术分析了 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末的化学组成,图 2 为 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末的 EDS 能谱,EDS 能谱中出现了 Bi、Te、Cu 的峰,其中 Cu 的峰来自 TEM 中的Cu 网,EDS 能谱进一步证实了合成的产物为 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub>。表 2 给出 EDS 的实验结果,实验结果与 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 化合物的化学计量比接近。

图 3 为 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末的 TEM 图,从图中可观 察到一些不规则的多面体结构,还有一些片状和棒状 的结构,这同Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 半导体化合物的高度各向异性是



表 2	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	纳米粉末的	EDS 分析结果	
Table 2	EDS	results of Bi	2 Te <sub>3</sub> nanopowder	

	Weight	Atomic	Expected atomic percentage/at. %	
Element	percentage	percentage		
Bi	/wt. %	/at. %		
Te	50.30	62.40	60	



图 3 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉末的 TEM 图及选区电子衍射图 Fig. 3 TEM image of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanopowder and corresponding SAED pattern

一致的,平均粒径约为 35nm。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉末的选 区电子衍射图表明产物粉末是多晶的,一方面由于晶 粒之间存在晶面无序态,取向随机,出现源于无序结构 的明亮大晕环;另一方面又由于纳米晶粒内部结晶度 较好,出现源于长程有序结构的明暗相间衍射环,且晶 粒细小引起衍射环的宽化。

### 3.2 工艺参数对合成 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉末的影响

在Bi:Te的原子比为6:4, 氯气压力为4× 10<sup>3</sup>Pa,冷却水流量为12L/min,电弧电压为20V,蒸发 时间为35min的工艺参数不变的基础上,研究不同的 电弧电流对合成 Bi2 Te3 纳米粉末的产率和粒径的影 响,分别用 100A、125A、150A、175A 和 200A 的电弧 电流进行实验。在实验过程中,原料粉末熔化以后,一 部分蒸发,剩下的留在水冷铜坩埚内,最后凝固成块 体。收集剩余块体并计算其质量,最后计算平均蒸发 速率。如图 4 所示,随着电弧电流增大,在 100A~ 175A 范围内,粉末的平均粒径和产率随电弧电流的升 高而增大。这是由于电弧电流增大时,供热强度提高, 阳极直流电弧电流密度增大,直流电弧输入阳极的功 率增加,而阳极吸收的能量主要用于材料的蒸发和电 极传热损失,这就使更多的材料蒸发,从而导致粉末产 率增大。同时蒸发速率的增大,蒸发源附近的蒸气压 加大,有利于粒子的成核、长大,其生长程度更加充分, 因此纳米粉末粒径增加。



Bi2 Te3 nanopowder with arc current

在 Bi: Te 的原子比为 6:4, 冷却水流量为 12L/ min,电弧电压为 20V,电弧电流为 150A,蒸发时间为 35min 的工艺参数不变的基础上,研究不同的氩气压 力对合成 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末的产率和粒径的影响,分别 用 2kPa、4kPa、6kPa、8kPa 和 10kPa 的氩气压力进行 实验。如图 5 所示,随着气体压力增大,粉末的平均粒 径增大,产率也随之增大,但这种变化并不明显。这是 由于气体压力增大,等离子体浓度增大,电弧功率增 大,电弧区的温度升高,使得输入阳极的能量增加,会 增大材料的蒸发速率,电弧区周围的蒸气密度增大,这 有利于通过气体对流冷却的作用来降低蒸气运动的速 率,引起电弧区周围蒸气的过饱和,增大成核和生长的 速率,因此产率增大。另外气体分子浓度增大,使蒸发 飞行上来的分子和气体分子相撞的几率就增加,即分 子自由程变小,冷却机会减少,形成分子团的直径变 大。同时功率增大也使弧柱区的温度升高,从而扩大 了高温生长区,从而促进了粒子的生长,同时离子间还 可通过碰撞团聚发生二次生长,对粒径增大的影响也 就越显著。因此平均粒径随气压的增加而增大。



### 4 结 论

1. 由于 Bi、Te 的平衡蒸气压相差较大,以单质元 素 Bi、Te 粉末为原材料来制备 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 化合物,首先要 考虑改变原料中 Bi 和 Te 的原子百分比。当 Bi: Te 的原子比为 6:4 时,通过直流电弧等离子体法制备了 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 纳米粉末,粉末的平均粒径约为 35nm,粉末的 粒径分布范围较窄,粉末呈不规则的多面体结构,还有 一些片状和棒状的结构,这同 Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> 半导体化合物的 高度各向异性是一致的。

2. 随着电弧电流或氩气压力的增加,Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米 粉末的粒径和产率都逐渐增大,但产率的增加并不明 显。

#### 参考文献

- Lon E. Bell. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems [J]. Science, 2008, 321: 1457~1461.
- [2] Brian C. Sales. Thermoelectric materials: Smaller Is Cooler[J].
   Science, 2002, 295: 1248~1249.
- [3] David J. Singh, et al. Thermoelectrics: Nanostructuring and more[J]. Nature Materials, 2008, 7: 616~617.
- [4] G. Jeffrey Snyder, Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials [J]. Nature Materials, 2008, 7: 105~114.
- [5] O. Ben-Yehuda, R. Shuker. Highly textured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based materials for thermoelectric energy conversion [J]. J. Appl. Phys. 2007, 101: 113707.
- [6] X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, et al. Preferential orientation and thermoelectric properties of p-type Bi<sub>0.4</sub> Sb<sub>1.6</sub> Te<sub>3</sub> system

#### (上接第 782 页)

- [21] Jun H, Yuki Sakai. Uniform-sized molecularly imprinted polymer material for (S)-propranolol [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2000, 22: 899~907.
- [22] 杨明,淮路枫,赵涛,等.单步溶胀聚合法制备单分散分子印迹 聚合物微球[J].精细化工,2008,25:550~553.
- [23] Daming Gao, Zhongping Zhang, Minghong Wu, et al. A Surface Functional Monomer-Directing Strategy for Highly Dense Imprinting of TNT at Surface of Silica Nanoparticles[J].
   J. AM. CHEM. SOC., 2007, 129:7859~7866.
- [24] Claudia S, Bärbel R, Andrew J. H, et al. Grafting of Molecularly Imprinted Polymer Films on Silica Supports Containing Surface-Bound Free Radical Initiators [J]. Macromolecules, 2002, 35:79~91.
- [25] E Yilmaz, K Haupt, K Mosbach. The Use of Immobilized Templates - A New Approach in Molecular Imprinting [J].
   Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39(12): 2115~2118.

alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008,  $9 \sim 13$ .

- [7] L. D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, et al. Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> prepared by spark plasma sintering [J]. Solid State Sciences, 2008, 10; 651~658.
- [8] Y. Q. Cao, T. J. Zhu, et al. Thermoelectric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanotubes synthesized by low-temperature aqueous chemical method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 499: 109~112.
- [9] Yongbin Xu, Zhongming Ren, et al. Aqueous chemical synthesis of nanoscale Bi<sub>2</sub> (Te, Se)<sub>3</sub> and (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric compounds[J]. Materials Letters, 2008, 62: 763 ~766.
- [10] M. Takashiri, S. Tanaka, et al. Preparation and characterization of Bi<sub>0.4</sub> Te<sub>3.0</sub> Sb<sub>1.6</sub> nanoparticles and their thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462(1~2): 351~355.
- [11] Feng Xiao, Carlos Hangarter, Bongyoung Yoo, et al. Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 8103~8117.
- [12] Y. Y. Zheng, T. J. Zhu, X. B. Zhao. Sonochemical synthesis of nanocrystalline Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> thermoelectric compounds[J]. Materials Letters, 2005, 2886~2888.
- [13] 赵新兵,曹一琦,朱铁军.纳米结构 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电材料的溶剂 热合成[J].材料研究学报,2006,20:337~345.
- [14] 颜秀文, 丘泰,等. 纳米 Ag-Cu-In-Sn 合金粉末的制备及其热分 析[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 330~333.
- [15] Borysiuk, A. Grabias, J. Szczytko, et al. Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis[J]. Carbon, 2008, 46: 1693~1701.
- [16] 杨江海,张振忠,赵芳霞,王超,安少华. 直流电弧等离子体法 制备铋纳米粉体[J]. 中国有色金属学报,2009,19:334~338.
- [26] M. Magdalena T, Andrew J. H, Börje S. Hierarchical Imprinting Using Crude Solid Phase Peptide Synthesis Products as Templates [J]. Chem. Mater, 2003, 15: 822~824.
- [27] M. Magdalena T, Andrew J. H, Börje S. Hierarchically Imprinted Stationary Phases: Mesoporous Polymer Beads Containing Surface-Confined Binding Sites for Adenine [J]. Chem. Mater, 2002, 14:21~23.
- [28] Andrea B, Neil B. Graham, et al. The Synthesis, Characterization and Molecular Recognition Properties of Imprinted Microgels[J]. Macromol. Chem. Phys, 2001, 202: 163~171.
- [29] Mark A. Vorderbruggen, Kenneth Wu, Curt M. Breneman.[J]. Chem. Mater, 1996, 8:1106~1111.
- [30] Zhao Li, Jianfu Ding, Michael Day, et al. Molecularly Imprinted Polymeric Nanospheres by Diblock Copolymer Self-Assembly[J]. Macromolecules, 2006, 39:2629~2636.