



(21) 申请号 202111006583.5

审查员 胡静

(22) 申请日 2021.08.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113666416 A

(43) 申请公布日 2021.11.19

(73) 专利权人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经
济开发区白杨街道

(72) 发明人 阮迪清 程琳 刘爱萍

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所

(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int. Cl.

C01G 29/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

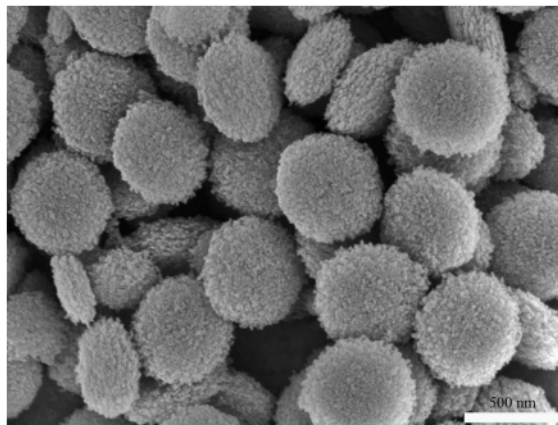
权利要求书1页 说明书3页 附图6页

(54) 发明名称

一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于纳米材料制备领域,特别是一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料及其制备方法,所述 Bi_2S_3 热电材料采用铋源和硫源,所述 Bi_2S_3 热电材料的制备方法:(1)将表面活性剂、一定质量的铋源和硫源加入装有乙二醇溶剂的回流反应容器中,室温下磁力搅拌至分散均匀;(2)一步回流法制备得到 Bi_2S_3 纳米材料:将(1)中回流反应容器加热至设定温度,反应一定时间后得到的黑色混浊物;(3)将(2)中得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽滤过程中用去离子水和无水乙醇进行多次洗涤,最后放入烘箱中干燥,得到圆饼状 Bi_2S_3 热电材料。制备得到 Bi_2S_3 纳米材料呈现圆饼形状,尺寸均一,分散性良好,将有利于降低材料的热导率,提高材料的热电性能。



1. 一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的制备方法,其特征在于:所述 Bi_2S_3 热电材料的制备方法如下:

(1) 将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入乙二醇溶液中磁力搅拌至溶液澄清透明,再将铋源、硫源和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入装有乙二醇溶液的回流反应容器中,室温下磁力搅拌至充分溶解,再加入搅拌均匀的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液,继续搅拌至混合均匀;

(2) 一步回流法制备得到 Bi_2S_3 纳米材料:将(1)中回流反应容器加热至设定温度,反应一定时间后得到的黑色混浊物;

(3) 将(2)中得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽滤过程中用去离子水 and 无水乙醇进行多次洗涤,最后放入烘箱中干燥,得到圆饼状 Bi_2S_3 热电材料;

所述CTAB和PVP的质量比为1:1~8;

所述设定温度为130-160℃,所述一定时间为90-180min。

2. 如权利要求1所述一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的制备方法,其特征在于:所述铋源采用柠檬酸铋、柠檬酸铋铵、乙酸铋中的一种。

3. 如权利要求1所述一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的制备方法,其特征在于:所述硫源采用1,3-二甲基硫脲、N-甲硫脲、氨基硫脲、四甲基硫脲、1,3-二乙基硫脲、硫脲中的一种。

4. 如权利要求1-3任意一项所述一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的制备方法,其特征在于:所述硫源和铋源中硫和铋的摩尔比为3:2。

5. 如权利要求4所述一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的制备方法,其特征在于:铋源分散到乙二醇溶液中,其摩尔浓度为0.01-0.5mol/L。

6. 如权利要求1所述一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的制备方法,其特征在于:所述烘箱中干燥温度控制在60℃。

一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备领域,特别是一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料及其制备方法。

背景技术

[0002] Bi_2S_3 是铋辉矿的主要成分,属斜方晶系,是一种重要的V-VI族半导体化合物;并且 Bi_2S_3 属于间接间隙半导体,禁带宽度为1.3eV,是一种潜在的热电材料。室温时,其Seebeck系数大于 $500\mu\text{V/K}$ 而热导率仅为 $0.8\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,特别是其晶格热导率明显低于 PbS , SnS , CoSbS 以及其他一些硫化物。然而低的电导率限制其热电优值的提升,原始 Bi_2S_3 的热电优值仅为0.1。

[0003] 近些年来,围绕改善 Bi_2S_3 热电性能开展了许多研究。研究者合成了 $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Bi}$ 结构,由于具有高电导率金属Bi分布于 $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Bi}$ 材料晶界从而提升了 Bi_2S_3 电导率。此外,研究者利用 Bi_2S_3 纳米棒复合 Bi_2S_3 块体材料,一方面提升电输运性能,另一方面降低热导率。研究者还通过球磨法细化 Bi_2S_3 晶粒,从而降低材料的热导率,最终在573K时,热电优值达到了0.33。因此对于 Bi_2S_3 的形貌结构优化,将有助于降低材料热导率。

发明内容

[0004] 为进一步降低 Bi_2S_3 的热导率,提高 Bi_2S_3 材料的热电性能,本发明通过构建圆饼状纳米 Bi_2S_3 热电材料,其尺寸均一,分散性良好,有助于降低其热导率,提升热电效率。

[0005] 为达到上述技术目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料及其制备方法,其特征在于:所述 Bi_2S_3 热电材料采用铋源和硫源,所述 Bi_2S_3 热电材料的制备方法如下:

[0007] (1)将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入乙二醇溶液中磁力搅拌至溶液澄清透明,再将铋源、硫源和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)加入装有乙二醇溶液的回流反应容器中,室温下磁力搅拌至充分溶解,再加入搅拌均匀的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),继续搅拌至混合均匀;

[0008] (2)一步回流法制备得到 Bi_2S_3 纳米材料:将(1)中回流反应容器加热至设定温度,反应一定时间后得到的黑色混浊物;

[0009] (3)将(2)中得到的黑色混浊物使用真空泵抽滤分离,抽滤过程中用去离子水和无水乙醇进行多次洗涤,最后放入烘箱中干燥,得到圆饼状 Bi_2S_3 热电材料。

[0010] 作为优选,所述铋源采用柠檬酸铋、柠檬酸铋铵、乙酸铋中的一种。

[0011] 作为优选,所述硫源采用1,3-二甲基硫脲、N-甲硫脲、氨基硫脲、四甲基硫脲、1,3-二乙基硫脲、硫脲中的一种。

[0012] 作为优选,所述硫源和铋源中硫和铋的摩尔比为3:2。

[0013] 作为优选,铋源分散到乙二醇溶液中,其摩尔浓度为0.01-0.5mol/L。

[0014] 作为优选,所述CTAB和PVP的质量比为1:1~8。

[0015] 作为优选,所述设定温度为130-160℃,所述一定时间为90-180min。

[0016] 作为优选,烘箱中干燥温度控制在60℃。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0018] (1) 本发明先将PVP分散再乙二醇溶液中,再加入分散好铋源、硫源和CTAB的混合溶液中,与PVP与CTAB同时加入相比,其分散效果更好,减少分散剂与主原料的竞争作用,很好的达到协同分散作用,使得到的 Bi_2S_3 尺寸均匀,分散性;

[0019] (2) 通过控制制备过程工艺参数,得到可调控圆饼状 Bi_2S_3 热电材料,该结构能很好的减低 Bi_2S_3 材料的热导率,提高材料的热电性能。

[0020] (3) 反应采用简易的回流装置,操作简单,反应时间短,产量稳定,纯度高,得到的纳米材料形貌结构可控,便于大规模生产。

附图说明

[0021] 图1是本发明中实施例1得到的圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的扫描电子显微镜图片。

[0022] 图2是本发明中实施例1得到的圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的扫描电子显微镜放大的图片。

[0023] 图3是本发明中实施例1得到的大面积圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的扫描电子显微镜图片。

[0024] 图4是本发明中实施例1得到的圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的X射线电子衍射图谱。

[0025] 图5是本发明中实施例2得到的圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的扫描电子显微镜图片。

[0026] 图6是本发明中实施例2得到的圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的扫描电子显微镜放大的图片。

[0027] 图7是本发明中实施例3得到的圆饼状 Bi_2S_3 热电材料的扫描电子显微镜图片。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解。

[0029] 实施例1

[0030] 先将0.1g PVP加入5ml的乙二醇溶液中磁力搅拌至溶液澄清透明,然后取2mmol柠檬酸铋、3mmol硫脲和0.05g CTAB加入15mL乙二醇溶液中,室温下磁力搅拌至充分溶解,加入搅拌均匀的PVP溶液,继续搅拌至混合均匀,将混合溶液置于160℃油浴中回流反应120min,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵进行抽滤分离,抽滤过程中用去离子水和无水乙醇交替洗涤多次,最后将目标产物放入真空干燥箱中60℃干燥后进行收集。将制备得到的 Bi_2S_3 热电材料进行扫描电镜表征如图1所示,得到分散均匀的圆饼状 Bi_2S_3 纳米材料,其直径约为500nm。厚度约为80nm,从图2的单颗粒的 Bi_2S_3 纳米材料的扫描电镜图中可以看到, Bi_2S_3 纳米材料表面粗糙,由大量的 Bi_2S_3 纳米晶堆积成圆饼形状。图3展示了大面积的 Bi_2S_3 纳米颗粒仍保持良好的均匀性和分散性。为确定材料的晶体结构,对其进行X射线电子衍射图谱的表征,如图4所示,图谱的峰位与 Bi_2S_3 的特征衍射峰相对应,匹配JCPDS No.17-0320,且无杂质峰出现,证明所得样品为较纯的(正交)斜方晶相 Bi_2S_3 。

[0031] 实施例2

[0032] 先将0.1g PVP加入5ml的乙二醇溶液中磁力搅拌至溶液澄清透明,然后取2mmol柠檬酸铋、3mmol硫脲和0.1gCTAB加入15mL乙二醇溶液中,室温下磁力搅拌至充分溶解,加入

搅拌均匀的PVP溶液,继续搅拌至混合均匀,将混合溶液置于160℃油浴中回流反应120min,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵进行抽滤分离,抽滤过程中用去离子水和无水乙醇交替洗涤多次,最后将目标产物放入真空干燥箱中60℃干燥后进行收集。将制备得到的 Bi_2S_3 热电材料进行扫描电镜表征如图5所示,得到分散均匀的圆饼状 Bi_2S_3 纳米材料,其厚度有点降低,形状不规则度增加,分散性变差。其放大的扫描电镜图如图6所示, Bi_2S_3 纳米材料表面粗糙度增大, Bi_2S_3 纳米晶较实施例1大,形状多为薄片状。

[0033] 实施例3

[0034] 先将0.1g PVP加入5ml的乙二醇溶液中磁力搅拌至溶液澄清透明,取2mmol乙酸铋、3mmol四甲基硫脲和0.1gCTAB加入15mL乙二醇溶液中,室温下磁力搅拌至充分溶解,加入搅拌均匀的PVP溶液,继续搅拌至混合均匀,将混合溶液置于160℃油浴中回流反应120min,反应结束后得到的黑色混浊物使用真空泵进行抽滤分离,抽滤过程中用去离子水和无水乙醇交替洗涤多次,最后将目标产物放入真空干燥箱中60℃干燥后进行收集。将制备得到的 Bi_2S_3 热电材料进行扫描电镜表征如图7所示。

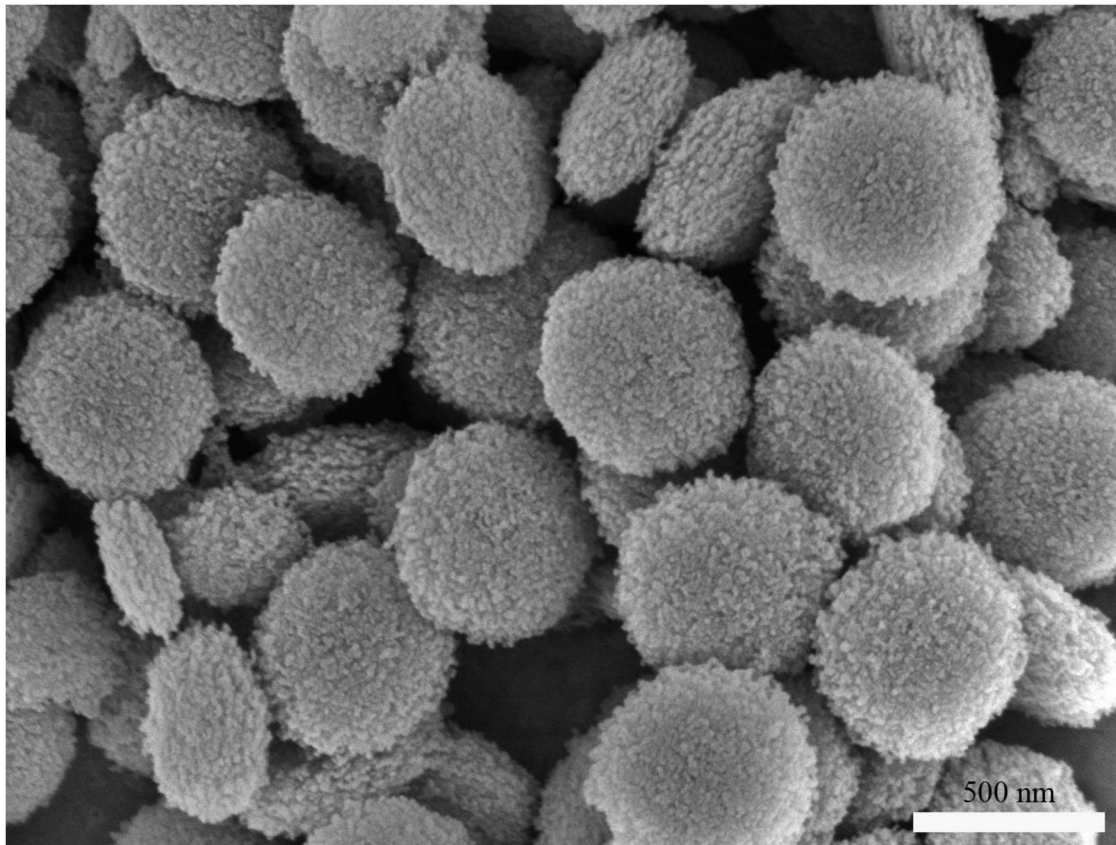


图1

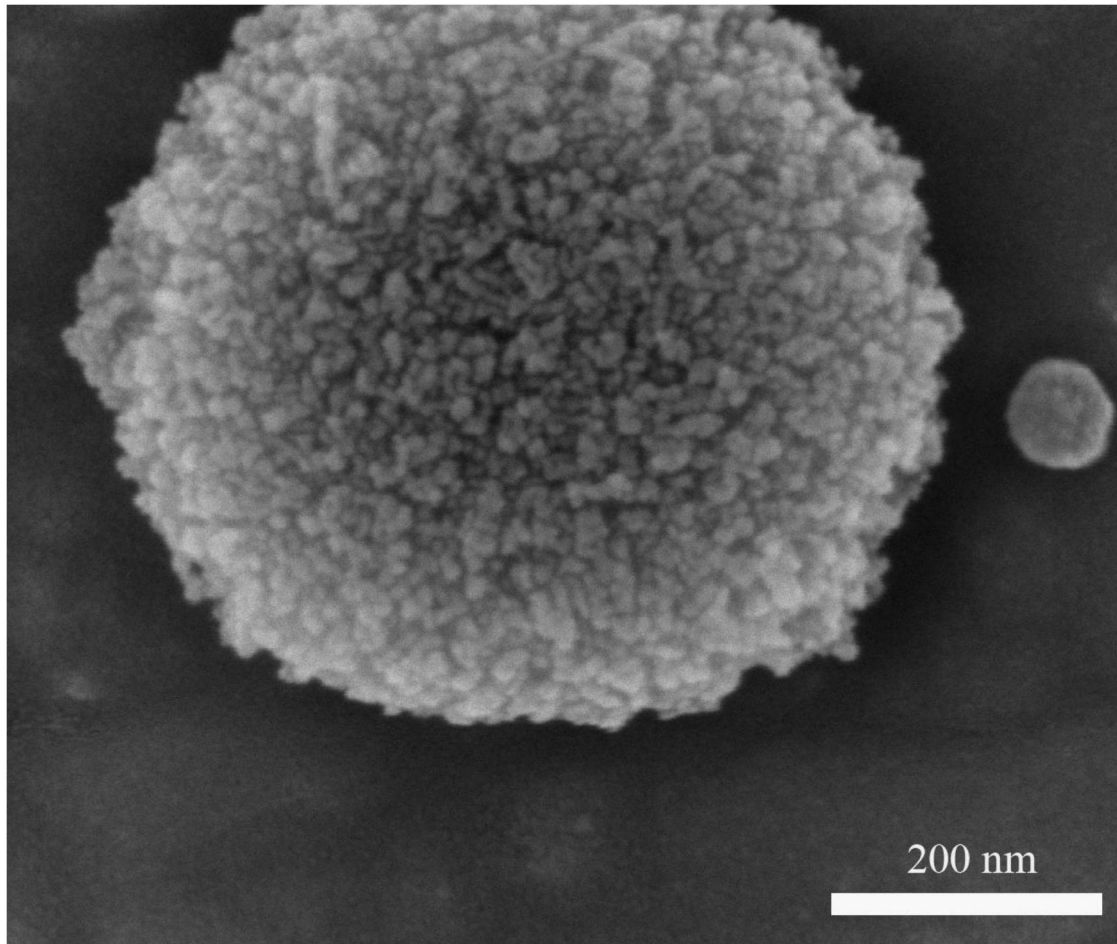


图2

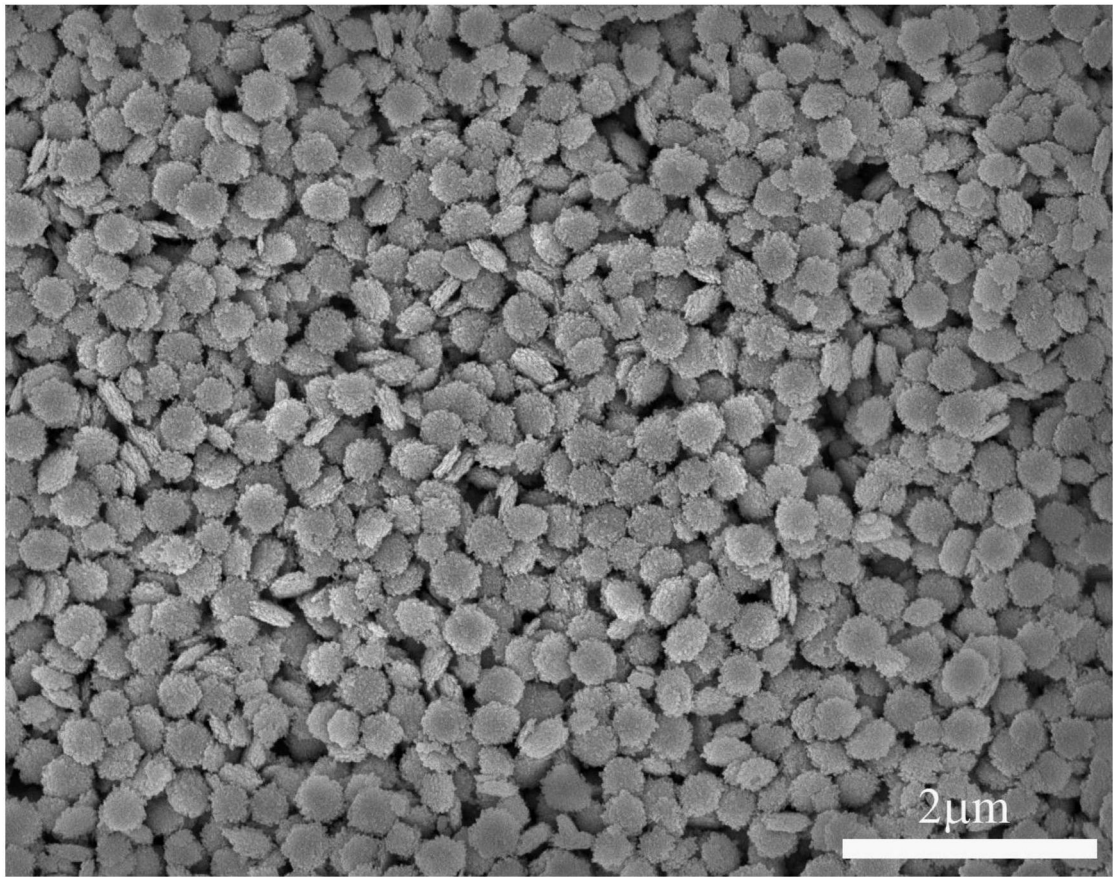


图3

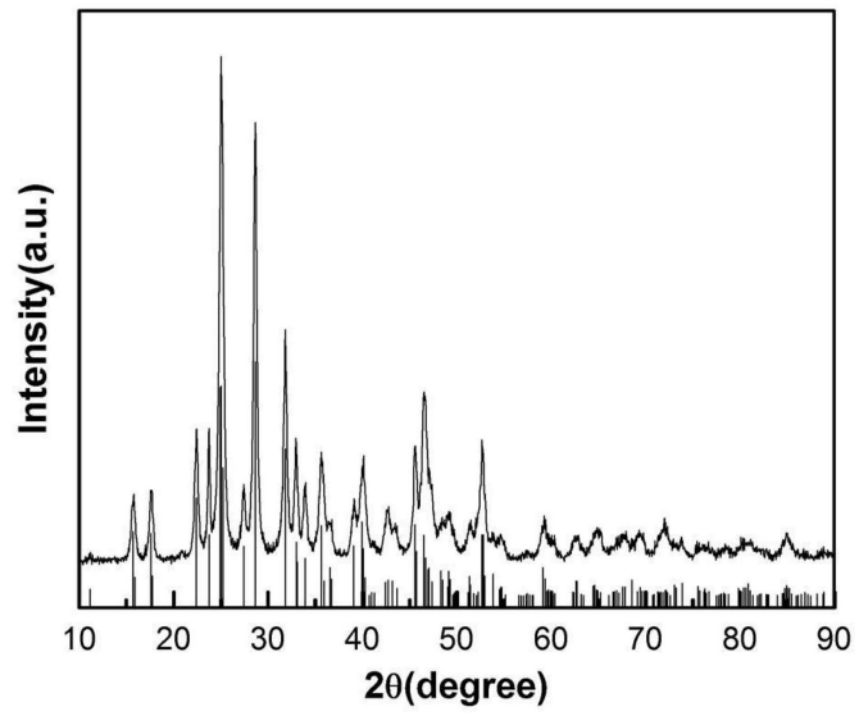


图4

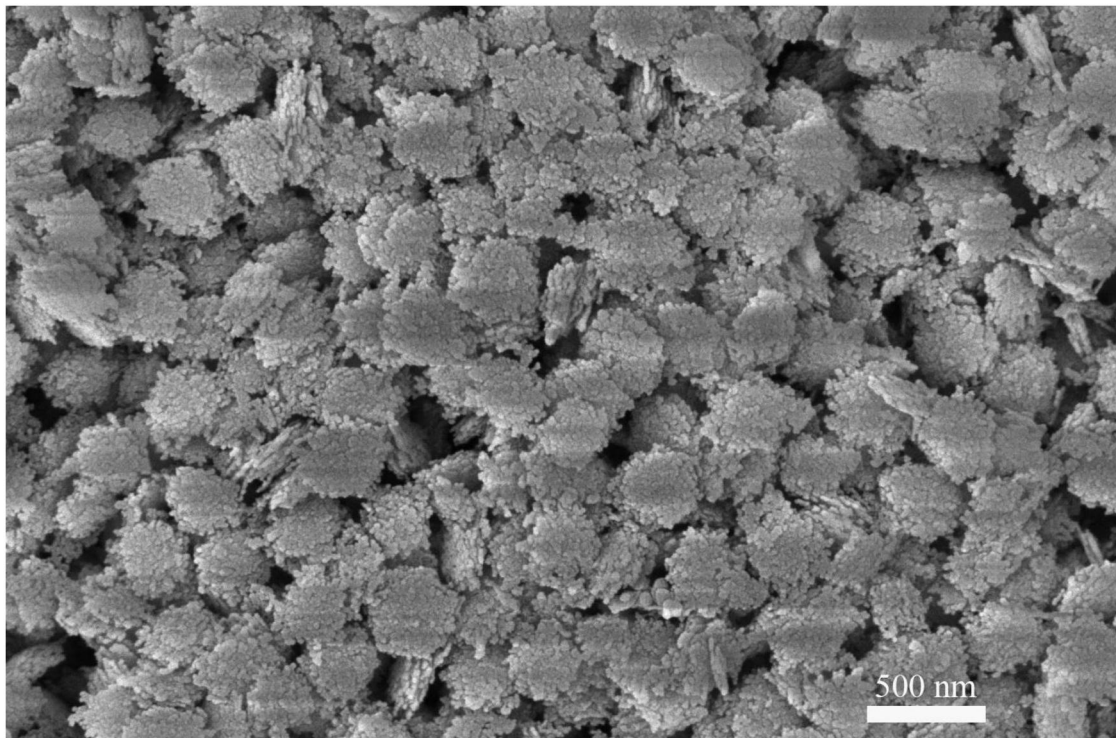


图5

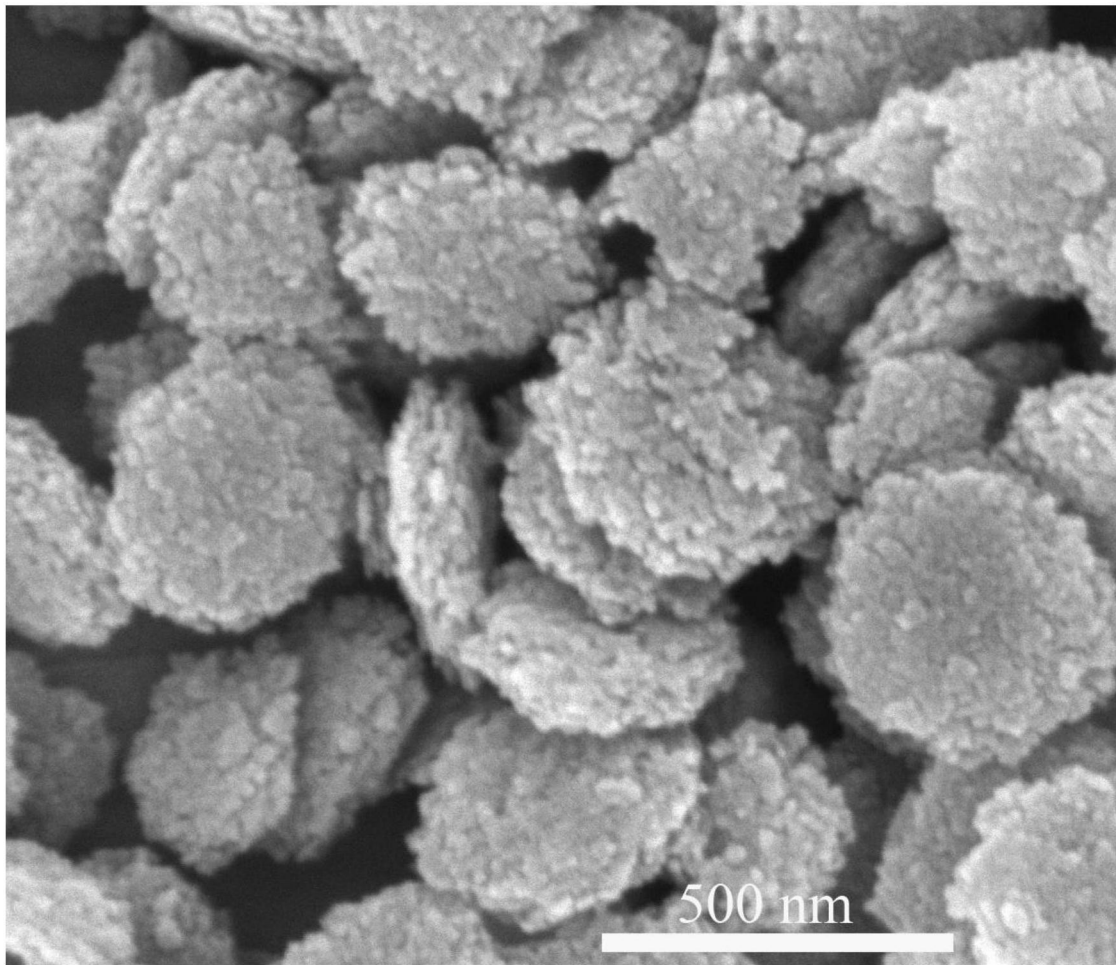


图6

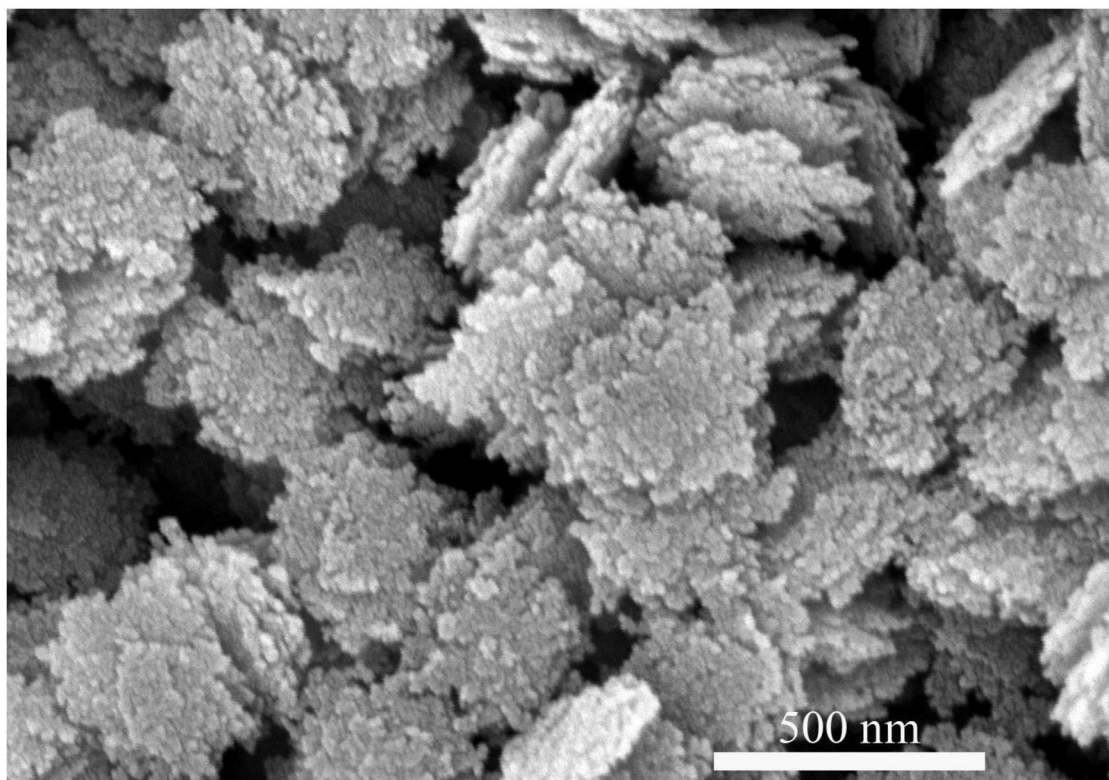


图7