



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113666416 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 19

(21) 申请号 202111006583.5

(22) 申请日 2021.08.30

(71) 申请人 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

代理人 姜术丹

(51) Int. Cl.

C01G 29/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

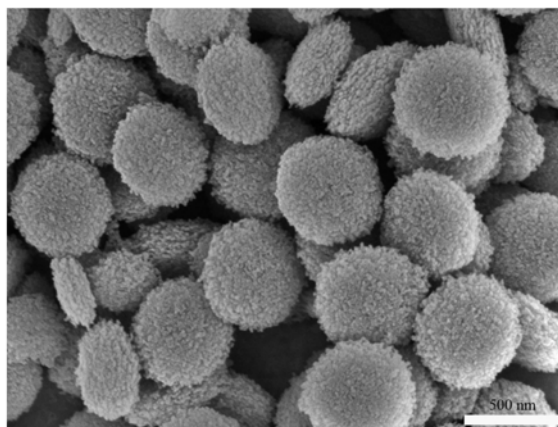
权利要求书1页 说明书3页 附图6页

(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:

(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装反应容器中,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;

(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。

2. 如权利要求1所述一种圆饼状 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 热电材料及其制备方法,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 热电材料及其制备方法,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 热电材料及其制备方法,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 热电材料及其制备方法,其特征在于:所述CTAB和PVP的质量比为1:1~8。

7. 如权利要求1所述一种圆饼状 Bi_2S_3 热电材料及其制备方法,其特征在于:所述设定温度为130-160℃,所述一定时间为90-180min。

8. 如权利要求1所述一种圆饼状 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。

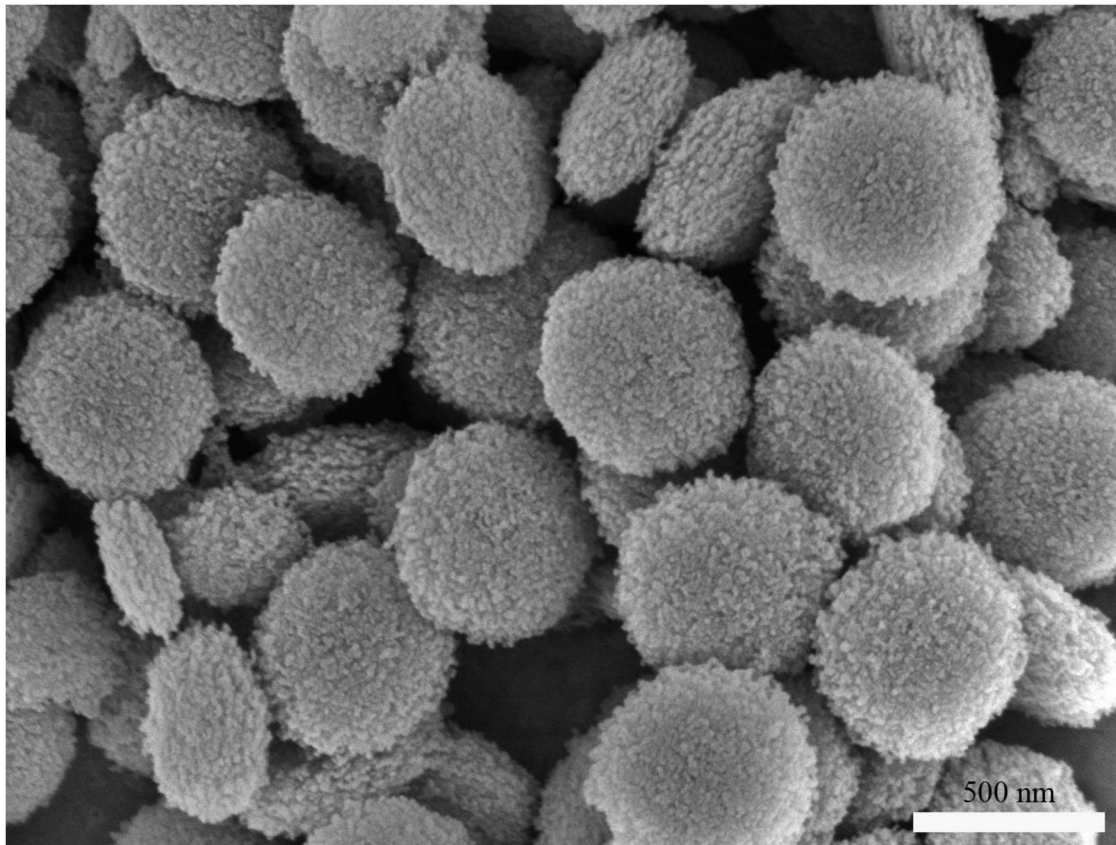


图1

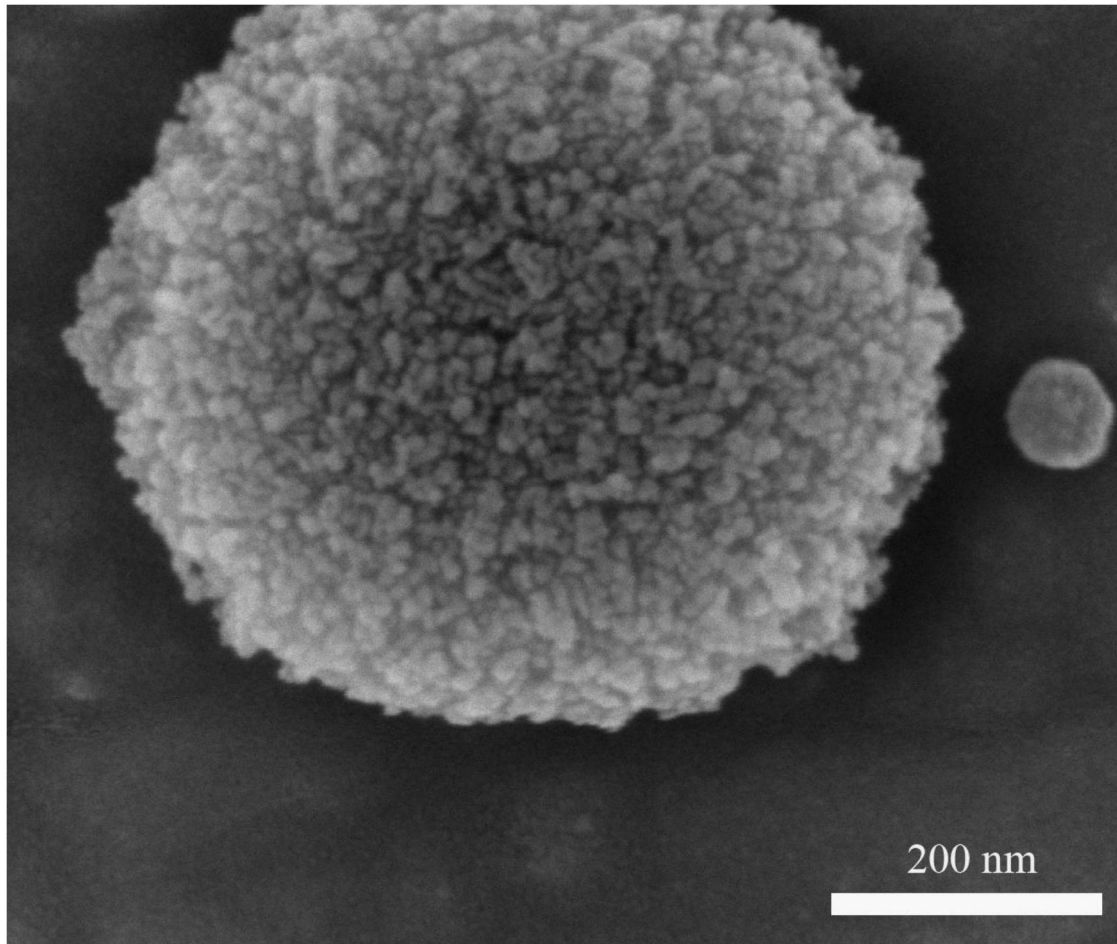


图2

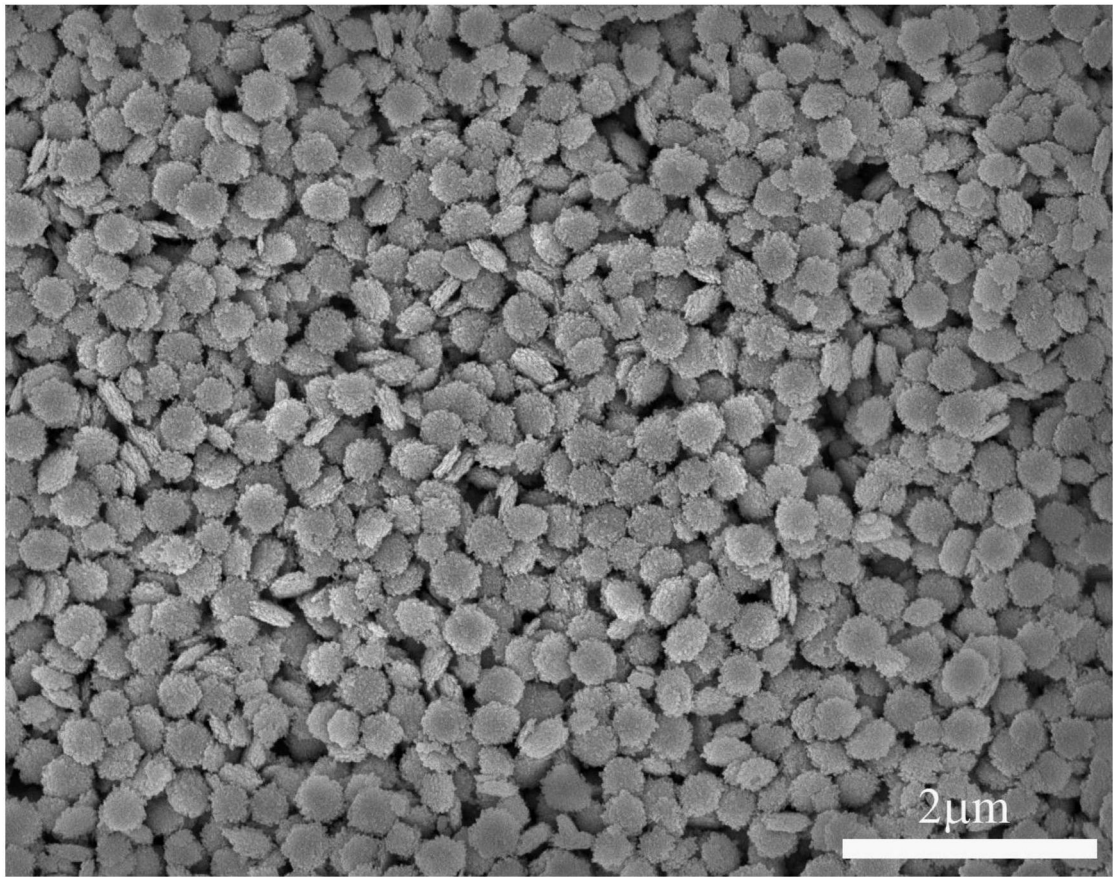


图3

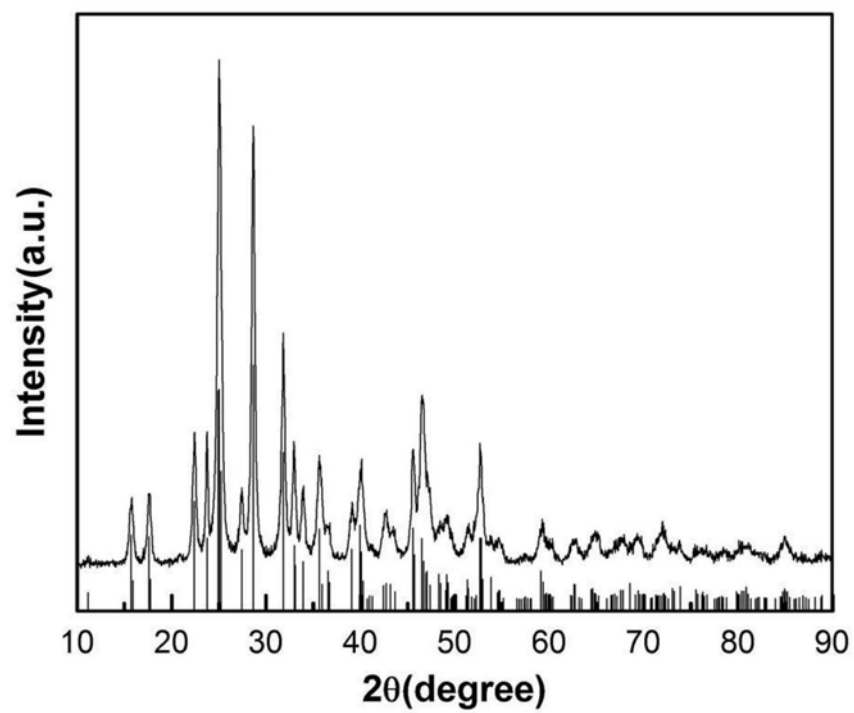


图4

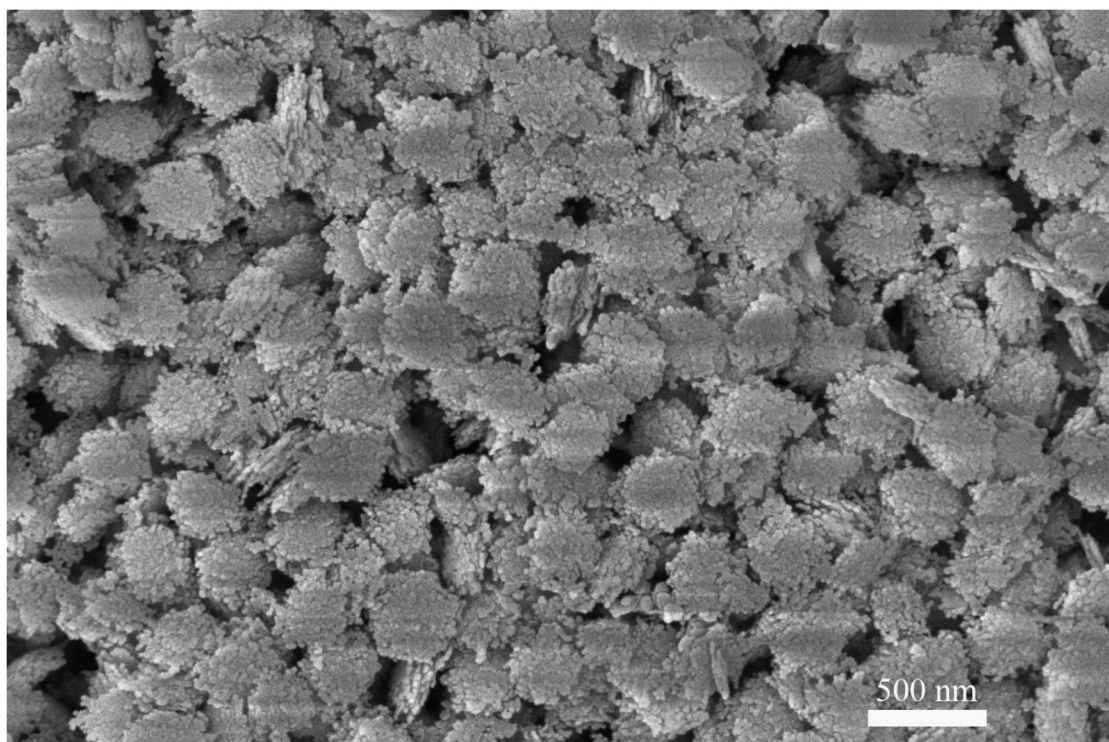


图5

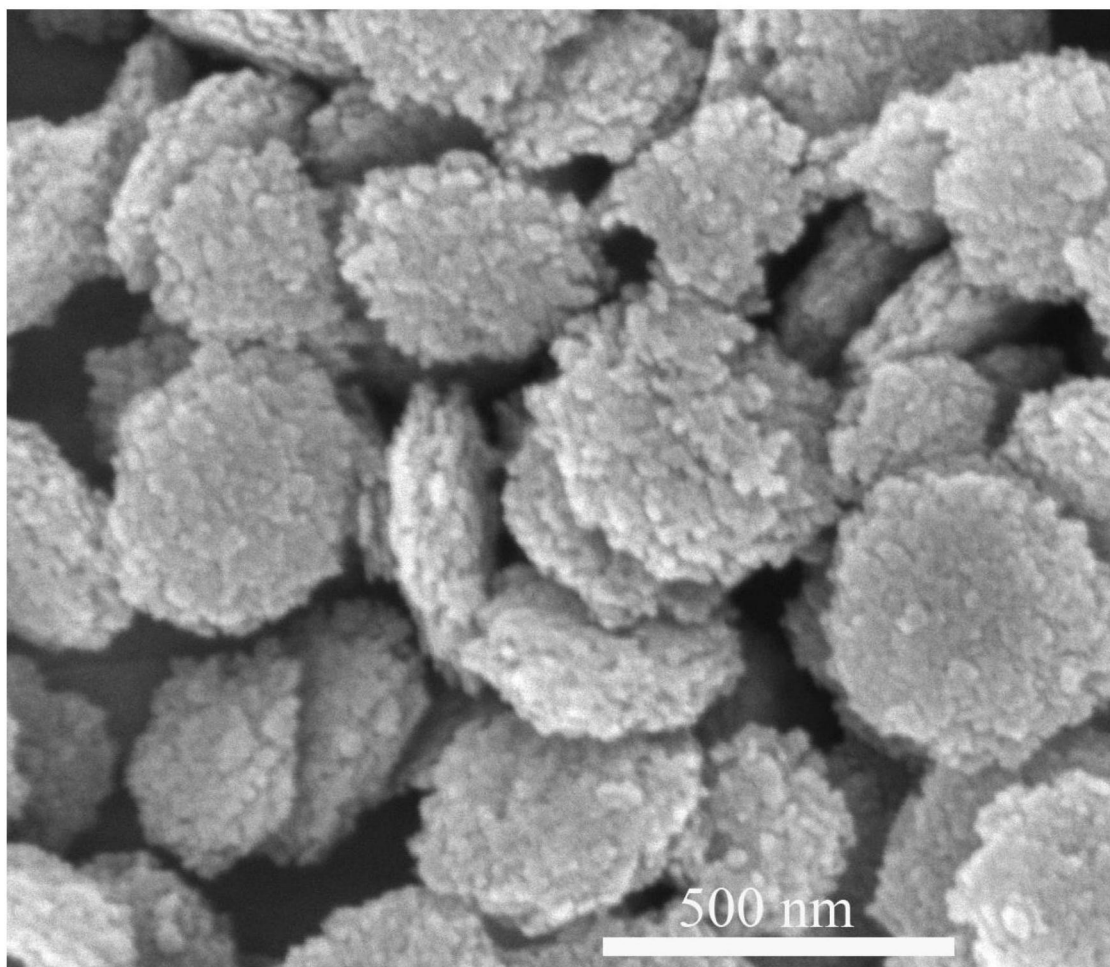


图6

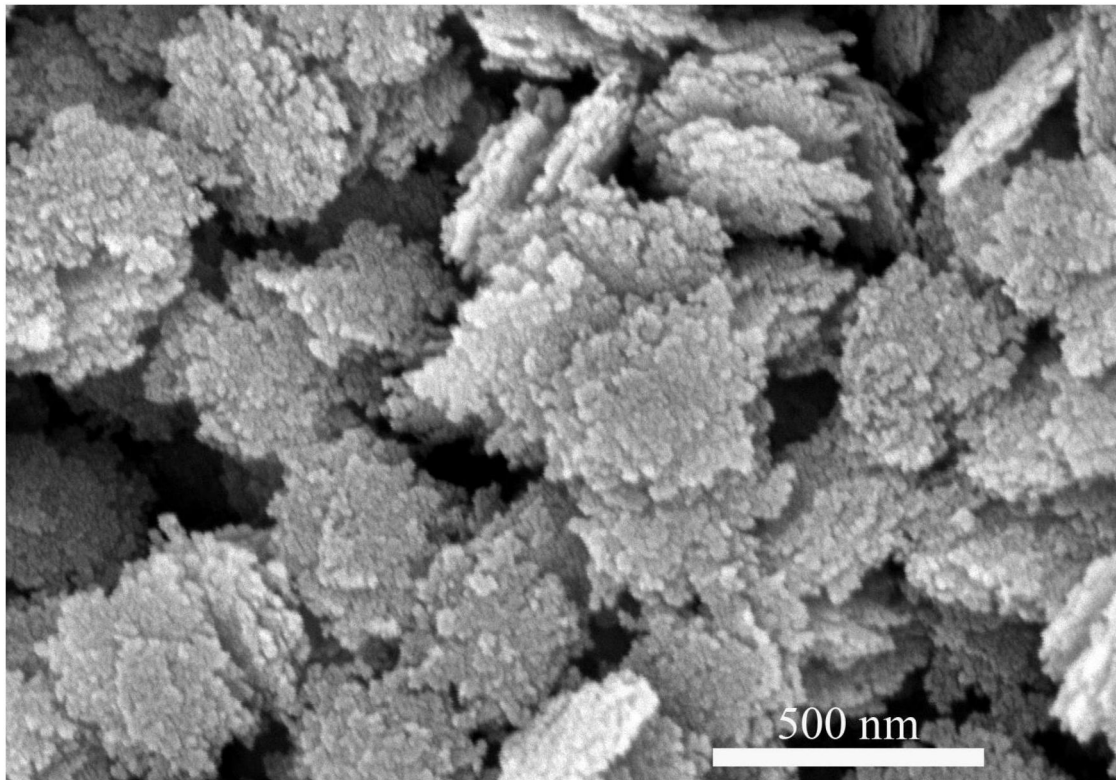


图7