

n 型 Bi-Te-Se 温差电材料溶液体系的电沉积过程研究

杨梦倩, 神政武, 刘晓清, 王为

(天津大学, 天津 300072)

摘要: **目的** 研究硫酸体系中元素铋、碲和硒的电沉积行为, 为电沉积制备 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 温差电材料提供理论参考。 **方法** 采用电化学循环伏安测试技术, 对硫酸溶液体系中铋、碲、硒三种元素的电沉积及不同元素间的共沉积过程进行研究。 **结果** 纯铋硫酸溶液体系中, Bi^{3+} 还原成单质铋的电化学反应是分步进行的, 游离态和络合态的铋离子先后发生还原反应。纯碲硫酸溶液体系中, HTeO_2^+ 以吸附态和游离态两种形式先后发生还原反应。纯硒硫酸溶液体系中, 溶液中的 H_2SeO_3 也通过分步还原反应生成硒单质。在 Bi-Te-Se 三元硫酸溶液体系中, Bi^{3+} 的浓度和基材对电沉积过程有显著影响, Bi-Te-Se 化合物对电沉积过程具有促进作用。 **结论** 在 Bi-Te-Se 三元硫酸溶液体系中, Se, Te 和 Bi 元素可依次在阴极表面发生还原反应而实现共沉积, 从而制备出 n 型 Bi-Te-Se 温差电材料。

关键词: 电沉积过程; 循环伏安; n 型 Bi-Te-Se 温差电材料

中图分类号: TQ153.2; TM913

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0024-05

Investigations on the Electrodepositing Behaviors of the n-type Bi-Te-Se Thermoelectric Material Solution System

YANG Meng-qian, SHEN Zheng-wu, LIU Xiao-qing, WANG Wei

(Tianjin University, Tianjin 300072, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the electrochemical behavior of Bi, Te and Se in sulfuric acid system, providing the theoretical reference for the electrodeposition process of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thermoelectric material. **Methods** The electrochemical reduction processes of elements Bi, Te and Se in sulfuric acid solution system as well as the codeposition among different elements were investigated by cyclic voltammogram measurements. **Results** In Bi solution system, the electrochemical reduction process of Bi^{3+} to elemental Bi could be divided in steps, and the free Bi Bismuth ions and complexed bismuth ions were reduced in sequence. In Te solution system, the adsorbed HTeO_2^+ and the fresh HTeO_2^+ were reduced in sequence. In Se solution system, the H_2SeO_3 in the solution was also reduced to elemental Se through several steps. In the solution system containing elements Bi, Te and Se, the concentration of Bismuth ions and the difference between substrates had significant influences on the electrodeposition process. The Bi-Te-Se compound as cathode could stimulate the following electrodeposition. **Conclusion** In Bi-Te-Se ternary sulfuric acid electrolytes, a co-electrodepositing process of elements Se, Te, Bi could take place on the surface of the cathode through reduction to form

收稿日期: 2015-01-04; 修订日期: 2015-01-10

Received: 2015-01-04; Revised: 2015-01-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2013CB632500)

Fund: Supported by 973 Project(2013CB632500)

作者简介: 杨梦倩(1991—), 女, 北京人, 硕士, 主要从事功能材料制备技术及应用的研究。

Biography: YANG Meng-qian (1991—), Female, from Beijing, Master, Research focus: technology and application of functional materials.

通讯作者: 王为, 教授, 主要研究方向为功能材料的制备技术及应用。

Corresponding author: WANG Wei, Professor, Research focus: technology and application of functional materials.

Bi-Te-Se compound as n-type thermoelectric material.

KEY WORDS: electrodepositing process; cyclic voltammogram; n-type Bi-Te-Se thermoelectric material

近年来,随着工业化水平的不断提高,全球性环境问题日益严峻,人们对于绿色、环保、安全的能源的需求急速增长。温差电技术作为一种全固态能量转化方式,具有质量轻、体积小、使用寿命长、无磨损及介质泄漏等诸多优点,正不断地引起人们的重视^[1]。目前,Bi₂Te₃ 及其掺杂化合物仍然是在室温范围内性能最佳的温差电材料,其制备方法主要有放电等离子 (SPS) 烧结^[2-3]、磁控溅射 (MS)^[4-7]、闪蒸发 (FE)^[8-10]、真空电弧等离子体蒸发 (VAPE)^[11]、分子束外延 (MBE)^[12] 以及电化学沉积 (ECD)^[13]。电化学沉积技术的优势在于可以方便地通过控制沉积电位^[14] 和溶液组成来控制所制备材料的组成、形貌及性能,且制造成本低,易于大规模产业化。

用于电沉积 n 型 Bi₂Te_{3-y}Se_y 材料的溶液体系普遍采用硝酸体系^[15-17],其最大的问题在于 NO₃⁻ 在阴极会转化为 NH₄⁺,导致电流效率降低,溶液体系的稳定性变差。为此,文中研究了硫酸体系中元素铋、碲和硒的电沉积过程,为电沉积制备 n 型 Bi₂Te_{3-y}Se_y 温差电材料提供理论参考。

1 电化学测试

采用上海辰华 CHI660D 型电化学工作站,测试含铋、碲、硒元素溶液体系的循环伏安 (CV) 曲线。测试采用三电极体系:研究电极为金电极片,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。所用盐桥由饱和氯化钾和琼脂制成,测试温度为 25 ℃,无强制搅拌。金电极片测试前进行如下处理:机械抛光→电解除油→酸浸→二次水冲洗→浸入二次水中待用。除油液成分及除油工艺参数为:无水 Na₂CO₃ 20 ~ 40 g/L,无水 Na₂SiO₃ 3 ~ 5 g/L,Na₃PO₄ · 12H₂O 20 ~ 40 g/L;室温,电流密度 2 ~ 5 mA/cm²,时间 1 min。

测试中采用两种硫酸溶液体系:一种为含单一元素的单组分硫酸溶液体系,包括纯铋硫酸溶液体系、纯碲硫酸溶液体系和纯硒硫酸溶液体系;另一种为含二种及三种元素的多组分硫酸溶液体系,包括 Bi-Te 硫酸溶液体系和 Bi-Te-Se 硫酸溶液体系。Bi³⁺, HTeO₂⁺ 和 H₂SeO₃ 分别是元素 Bi, Te 和 Se 在酸性 (pH 为 0 ~ 1) 溶液中的稳定存在形态。测试溶液的组成列于表 1。循环伏安测试从开路电位处开始扫

描,扫描电位范围、扫描速度及起始扫描方向等依不同测试体系及测试目的而定。

表 1 不同溶液体系的溶液组成

Tab.1 Composition of different electrolyte systems

溶液	Bi ³⁺ / (mmol·L ⁻¹)	TeO ₂ ⁺ / (mmol·L ⁻¹)	H ₂ SeO ₃ / (mmol·L ⁻¹)	EDTA-2Na / (mmol·L ⁻¹)	H ⁺ / (mol·L ⁻¹)
1	10			10	1
2		10			1
3			5		1
4	15	10		15	1
5	15	10	5	15	1
6	20	10	5	20	1

2 结果与分析

2.1 单组分体系的循环伏安曲线分析

表 1 溶液 1 中的循环伏安曲线 (CV 曲线) 第 1 圈测试结果见图 1a。由于还原峰和氧化峰之间的电位差较大,并且两者的峰形不对称,可以推断 Bi³⁺ 在 Au 电极上的氧化还原为不可逆过程。以扫速为 10 mV/s 的 CV 曲线为例可以看出,从起始电位 -0.09 V 开始向负向扫描的过程中,自 -0.140 V 左右电流开始快速上升,在 -0.26 V 处出现了一个峰电流为 2.9 mA 的还原峰,此还原峰对应着 Bi³⁺ 的还原。在此过程中,Au 电极表面颜色随着电位的负移逐渐加深,由本身的金黄色逐渐变为灰色,最终加深变为灰黑色。在正向回扫的过程中,阳极氧化峰出现在 16 mV 处,它对应着电极表面 Bi 单质的溶解,而电极表面的颜色也逐渐变淡,最终 Bi 单质沉积层完全消失。从图 1 还可以看出,不同扫速的阴极和阳极还原峰电位相同,但峰高随扫速增加而变大,且没有新的氧化峰或者还原峰出现。在 -0.096 V 存在一个峰电流为 4.93 mA 的还原峰。由于本实验中的 Bi³⁺ 采用了 EDTA-2Na 作为络合剂,因此可以推断,此微小的还原峰为溶液中未经络合的游离态 Bi³⁺ 在电极表面首先发生了还原反应。在 -0.280 V 左右出现的还原峰为溶液中大量与 EDTA-2Na 络合的 Bi³⁺ 的还原峰。

对纯铋溶液的循环伏安测试显示,扫描第 2,3,4 圈的结果基本重合,而第 1 圈扫描与之存在一定的差

异。图 1b 为溶液 1 中的第 2 圈 CV 曲线。可以看出,在-96 mV 出现了一个峰电流为 0.49 mA 的还原峰,这仍然可以推断为溶液中未经络合的游离态 Bi^{3+} 在电极表面首先发生了还原反应。在-140 mV 左右出现的还原峰则为溶液中大量与 EDTA-2Na 络合的 Bi^{3+} 的还原峰。

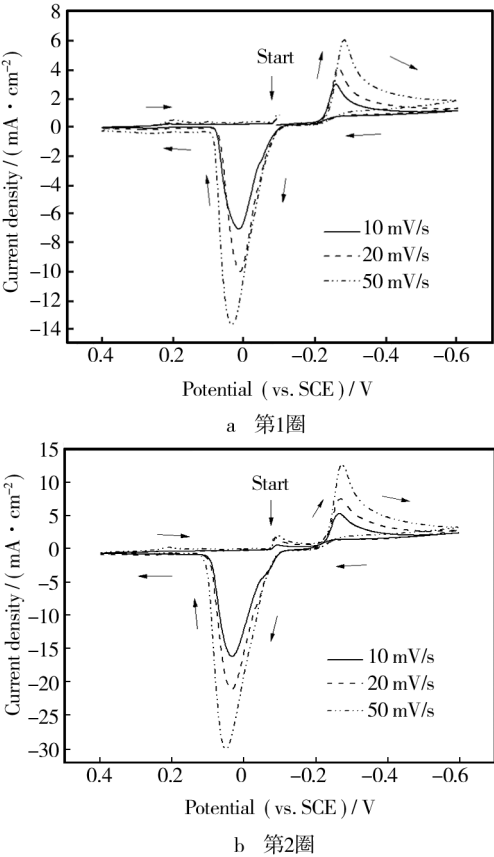


图 1 Au 电极在纯铋溶液体系(溶液 1)中不同扫速下的 CV 曲线
Fig. 1 Cyclic voltammograms of Au electrodes in Bi system (solution 1 in Tab. 1): a) 1st scan, b) 2nd scan

在本实验所采用的溶液体系中,元素 Te 以离子 HTeO_2^+ 的形式存在,所以对元素 Te 的氧化还原过程的研究就转变为对离子 HTeO_2^+ 电化学过程的研究。Au 电极在纯 Te 溶液体系(溶液 2)中的 CV 曲线测试结果如图 2 所示。以扫速为 10 mV/s 时的 CV 曲线为例可以看出,在电位-0.253 V 处存在峰电流为 0.95 mA 的还原峰,在-0.711 V 的还原电位下存在一个峰电流为 1.84 mA 的还原峰,而在 0.464 V 的电位下存在一个峰电流为 2.51 mA 的氧化峰。由于氧化峰和还原峰之间的间距较大且峰形不对称,可以判断该反应为不可逆反应。由起始电位 0.240 V 开始负向扫描,在-0.211 V 附近电流开始增大,达到了第一个还

原峰,此时金电极颜色由最初的金黄色逐渐变为灰色,而在-0.687 V 附近,电流再一次增大,电极表面由灰色变为黑色。已有文献报道^[18], HTeO_2^+ 在金电极上存在吸附现象。由此推测,第一个峰电流较小的还原峰对应电极表面吸附 HTeO_2^+ 的还原过程,而第二个峰电流较大的还原峰则对应溶液中游离 HTeO_2^+ 的还原过程。

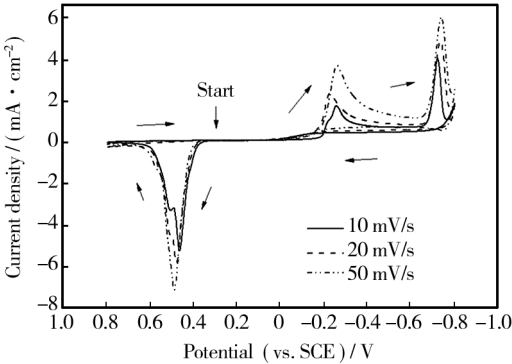


图 2 Au 电极在纯碲溶液体系(溶液 2)中不同扫速下的 CV 曲线(第 1 圈)
Fig. 2 Cyclic voltammograms of Au electrodes in Te system (1st scan, solution 2 in Tab. 1)

金电极在纯 Se 体系(溶液 3)中的 CV 曲线如图 3 所示。从扫速为 50 mV/s 的循环伏安曲线可以看出,当从开路电位 0.320 V 向负向扫描时,在电位 0.046,0.251 V 处出现了两个还原峰,电位-0.430 V 处还出现了一个很强的还原峰。观察扫描过程可以发现,金电极从最初的金黄色逐渐变为了橙色。在电位从-0.600 V 向 1.800 V 的正向扫描过程中,0.848 V 处出现了一个较强的氧化峰;电位从 1.800 V 向 0.320 V 的回扫过程中,在 0.827 V 处出现了一个还

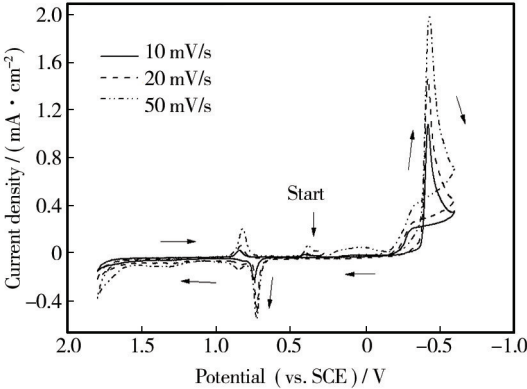


图 3 Au 电极在纯硒溶液体系(溶液 3)中不同扫速下的 CV 曲线(第 1 圈)
Fig. 3 Cyclic voltammograms of Au electrodes in Se system (1st scan, solution 3 in Tab. 1)

原峰。可以推测,溶液中的 H_2SeO_3 在金电极表面的还原反应是分步进行的,其中包括了多个电子交换步骤,出现了多个还原峰和氧化峰。

2.2 多组分体系的 CV 曲线分析

测试了金电极在 Bi-Te 二元硫酸溶液体系和 Bi-Te-Se 三元硫酸溶液体系中的 CV 曲线,结果如图 4 所示。可以看出,由于元素 Te 的加入,循环伏安曲线出现了两个较为明显的电流峰。 H_2SeO_3 的加入使元素 Te 在电位 -0.239 V 附近的沉积峰电流明显增大,Bi 在电位 -0.282 V 附近的沉积峰电流也同样增大。

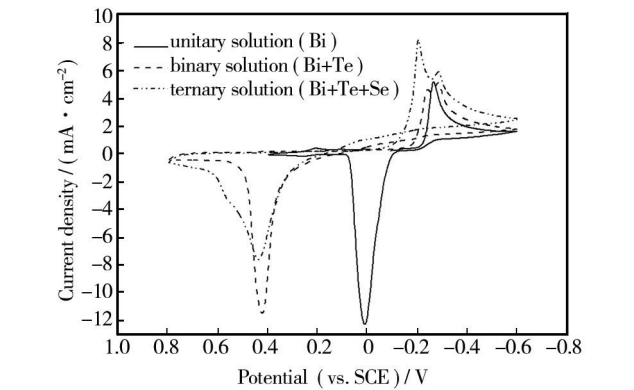


图 4 Au 电极在一元、二元、三元溶液体系(溶液 1,4,5)中的 CV 曲线对比(扫速为 20 mV/s)

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Au electrodes in Bi, Bi+Te and Bi+Te+Se solution systems (scan rate 20 mV/s, solution 1,4,5 in Tab. 1)

在 Bi-Te-Se 三元硫酸溶液体系中的 CV 测试结束后,用浓硝酸处理金电极表面,可以观察到金电极表面沉积的黑色物质较易溶解,且底层沉积物为一层橙色物质,而在用于 Bi-Te 二元硫酸溶液体系测试的金电极表面则无此现象。由此可以认为,底层橙色沉积物为沉积在电极表面的硒单质。上述分析表明,硒对溶液中铋和碲的电沉积有影响,负向扫描过程中,溶液中的 H_2SeO_3 首先吸附在电极表面并还原为硒单质,此后的反应等效于铋和碲在硒的表面上沉积,而非在纯金表面上沉积。

2.3 离子浓度及基底对循环伏安曲线的影响

测试了金电极在 Bi^{3+} 浓度不同的 Bi-Te-Se 三元硫酸溶液体系中的 CV 曲线,结果如图 5 所示。可以看出,与 Bi^{3+} 浓度较低的溶液 5 相比,由于 Bi^{3+} 浓度的提高,溶液 6 在 -0.287 V 附近的 Bi^{3+} 沉积峰电流有所增大,此时两个沉积峰大小相近且位置近于重合。可

以认为在 Bi^{3+} 浓度较高的条件下,铋、碲、硒三者的共沉积达到了较好的效果。

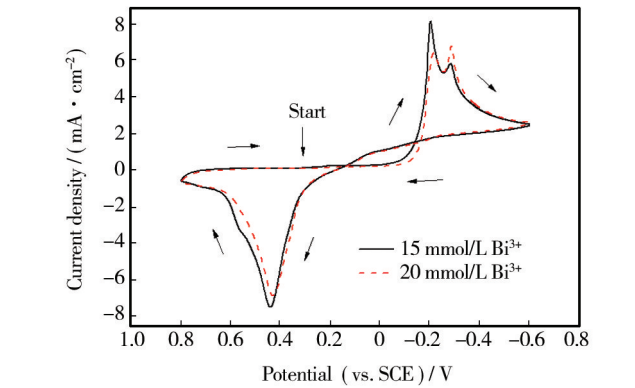


图 5 Au 电极在不同 Bi^{3+} 浓度三元溶液体系(溶液 5,6)中的 CV 曲线(扫速为 20 mV/s)

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Au electrodes in ternary solution systems with different concentrations of Bi^{3+} (scan rate 20 mV/s, solution 5,6 in Tab. 1)

分别以金片、镍片和 n 型 Bi-Te-Se 化合物为电极,测试了它们在三元硫酸溶液体系(溶液 5)中的 CV 曲线,结果如图 6 所示。可以看出,金电极 CV 曲线与镍电极和 n 型 Bi-Te-Se 化合物电极 CV 曲线上的峰形和峰电位接近,证明金电极上测得的循环伏安结果可以作为电沉积过程的参考。与镍电极相比, n 型 Bi-Te-Se 化合物电极的峰电流出峰位置和峰形状与之相似,但峰电流密度明显更大,证明 n 型 Bi-Te-Se 化合物电极可以促进 Bi-Te-Se 化合物的电沉积过程。

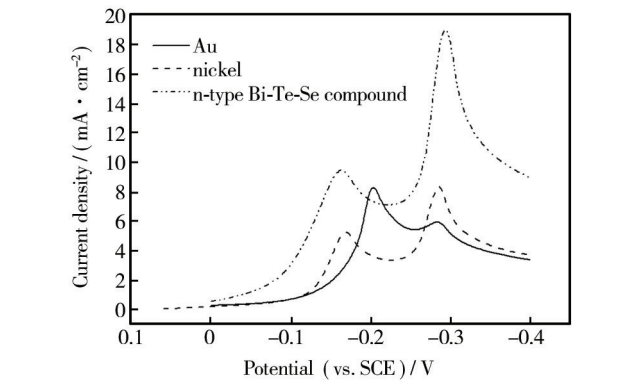


图 6 不同电极在三元硫酸溶液体系(溶液 5)中的 CV 曲线(扫速为 20 mV/s)

Fig. 6 Cyclic voltammograms of different electrodes in ternary solution system (scan rate: 20 mV/s, solution 5 in Tab. 1)

3 结论

1) 纯铋溶液体系中, Bi^{3+} 还原成单质铋的电化学

还原反应为不可逆反应,且还原是分步进行的:首先是溶液中游离态的 Bi^{3+} 发生还原;之后是与 EDTA-2Na 络合的 Bi^{3+} 发生还原,生成铋单质。

2) 纯碲溶液体系中, HTeO_2^+ 电化学还原成单质碲的反应为不可逆反应。溶液中 HTeO_2^+ 离子以吸附态和游离态两种形式存在,在极化电位较正时,吸附在电极表面的 HTeO_2^+ 首先发生反应,随着电位的不断负移,溶液主体中游离的 HTeO_2^+ 离子发生反应,出现第二个还原峰,生成碲单质。

3) 纯硒溶液体系中, H_2SeO_3 还原成单质硒的反应为不可逆反应,溶液中的 H_2SeO_3 分步还原生成硒单质。

4) 在 Bi-Te 二元溶液体系的阴极扫描过程中,溶液中的元素碲、铋先后发生电沉积。在 Bi-Te-Se 三元溶液体系的阴极扫描过程中,吸附在金电极表面的元素碲最先发生电化学还原,游离态碲的还原反应在更负的电位下进行,铋的沉积电位最负。

5) 提高溶液中的铋离子浓度可以促进铋和碲的共沉积。金电极的 CV 测试结果与镍电极和 n 型 Bi-Te-Se 化合物电极上测得的 CV 结果相似, n 型 Bi-Te-Se 化合物电极可以促进 Bi-Te-Se 化合物的电沉积。

参考文献

- [1] LUAN W L, TU S D. Recent Developments of Thermoelectric Power Generation[J]. Chinese Science Bulletin SCI, 2004, 49(12): 1212—1219.
- [2] 王晓琳, 姜洪义, 任卫. SPS 法制备 Bi_2Te_3 基热电合金的热电性能[J]. 功能材料, 2009(1): 40—42.
WANG Xiao-lin, JIANG Hong-yi, REN Wei. Thermoelectric Properties of the Bi_2Te_3 -based Hot-pressed Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. Journal of Functional Materials, 2009(1): 40—42.
- [3] 修伟杰, 应鹏展, 崔教林, 等. SPS 法制备 n-型 Ag 掺杂四元 Ag-Bi-Se-Te 合金及其热电性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008(2): 334—337.
XIU Wei-jie, YING Peng-zhan, CUI Jiao-lin, et al. Electrical Properties of n-type Ag-doped Quaternary Ag-Bi-Se-Te Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008(2): 334—337.
- [4] KIM D H, BYON E, LEE G H, et al. Effect of Deposition Temperature on the Structural and Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Thin Films Grown by Co-sputtering[J]. Thin Solid Films, 2006, 510(1): 148—153.
- [5] HEINRICH A, GRIESSMANN H, BEHR G, et al. Thermoelectric Properties of $\beta\text{-FeSi}_2$ Single Crystals and Polycrystalline $\beta\text{-FeSi}_2$ Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2001, 381(2): 287—295.
- [6] KIM K C, CHOI W C, KIM H J, et al. Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ Composite Thin Films Prepared by Co-sputtering[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12(4): 3633—3636.
- [7] ZHENG B, XIAO Z, CHHAY B, et al. Thermoelectric Properties of MeV Si Ion Bombarded $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Superlattice Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203: 2682—2686.
- [8] DAMODARA D V, MAILLIK R C. Study of Scattering of Charge Carriers in Thin Films of $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ Alloy with 2% Excess Te[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(12): 1961—1971.
- [9] KIM I H. Electronic Transport Properties of the Flash-evaporated p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Thermoelectric Thin Films[J]. Materials Letters, 2000, 44(2): 75—79.
- [10] DUAN X K, JIANG Y Z. Microstructure and Thermoelectric Properties of Sn-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Thin Films Deposited by Flash Evaporation Method[J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 3007—3010.
- [11] DUAN X, YANG J, ZHONG W, et al. Synthesis of Bi_2Te_3 Nanopowders by Vacuum Arc Plasma Evaporation[J]. Powder Technology, 2007, 172: 63—66.
- [12] VENKATASUBRAMANIAN R, SIIVOLA E, COLPITTS T. Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit[J]. Nature, 2001, 597: 597—602.
- [13] JIA F L, WANG W, HUANG Q H, et al. Electrochemical Fabrication of Bi_2Te_3 Nanowire Arrays for Thermoelectric Micro-generator[J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2004, 1: 20—23.
- [14] HEO P, HAGIWARA K, ICHINO R, et al. Electrodeposition and Thermoelectric Characterization of Bi_2Te_3 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(4): 213—217.
- [15] MIYAZAKI Y, KAJITANI T. Preparation of Bi_2Te_3 Films by Electrodeposition[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 229(1): 542—546.
- [16] JIN Y T, WANG W. Effect of Substrate on the Structure and Thermoelectric Properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ Thin Films Prepared by Electrodeposition[J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39(9): 1469—1475.
- [17] LI S H, TOPRAK M S, SOLIMAN H M A, et al. Fabrication of Nanostructured Thermoelectric Bismuth Telluride Thick Films by Electrochemical Deposition[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(16): 3627—3633.
- [18] LI F H, WANG W. Investigation on the Electrochemical Reduction Process of HTeO_2^+ on Au Substrate[C]//Thermoelectrics, Ict, International Conference on. Washington DC: IEEE.