

机械球磨和烧结制备 CoSb_3 的工艺研究

彭江英, 杨君友, 陈跃华, 朱文, 宋新莉, 张同俊

(华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074, E-mail: pjy3091@hust.edu.cn)

摘要: 针对 skutterudite 材料制备工艺中熔融法和固相反应法合成周期长、工序多的不足, 尝试将机械合金化应用于 skutterudite 材料制备中. 探讨了 CoSb_3 的机械合金化和烧结制备工艺, 研究表明, Co 、 Sb 粉末的机械合金化在球磨 10 h 后开始, 球磨 40 h 后已全部合金化, 得到 CoSb_3 和 CoSb_2 相混合物. 合金化过程中 CoSb_3 相先于 CoSb_2 相形成. 采用球磨 10 h - 700 °C 烧结 2 h 的工艺可得到单相 CoSb_3 , 制备工序简单, 所需时间大大缩短.

关键词: 热电材料; skutterudite; CoSb_3 ; 机械合金化; 烧结

中图分类号: TN37

文献标识码: A

文章编号: 1005-0299(2005)02-0113-03

Preparing of CoSb_3 by high-energy ball milling and sintering

PENG Jiang-ying, YANG Jun-you, CHEN Yue-hua, ZHU Wen, SONG Xin-li, ZHANG Tong-jun

(State Key Laboratory for Plastic Forming Simulation & Dies Tech., Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China, E-mail: pjy3091@hust.edu.cn)

Abstract: Considering that melting and solid state reaction methods are complex and time-consuming in preparing skutterudite materials, mechanical alloying is selected to be studied. As the first, mechanical alloying and sintering processes of semiconductor CoSb_3 have been studied. It has been found that mechanical alloying begins after 10 hours milling, then element components disappear after 40 hours and compounds CoSb_3 , CoSb_2 are developed. Optimal preparing condition for single phase CoSb_3 is found to be mechanical alloying for 10 hours and then sintering for 2 hours at 700 °C.

Key words: thermoelectric materials; skutterudite; CoSb_3 ; mechanical alloying; sintering

由于世界范围内日趋严重的能源危机和环境问题, 热电材料又重新引起人们的兴趣. 它能够直接实现热能和电能之间的能量转换, 可用于温控、温差发电、制冷等, 在能源开发和二次利用、电子器件制冷和国防、航天等领域有广阔的应用前景.

Skutterudite 材料是近年来引人注目的一种新型热电材料, 其晶体结构原型是 CoAs_3 , 因产于挪威的 skutterud 而得名. 结构表达式为 MX_3 (M : Co , Rh , Ir ; X : P , As , Sb). Skutterudite 材料具有优

异的电性能, 虽然晶格热导率比现有的 BiTe 系材料偏高, 导致热电性能并不理想, 然而在其结构中有两个大的空隙可以填入其它原子. 如果通过合金化填入的异类原子在空隙中作局部非谐振动, 则热导率有可能大大降低, 极有可能实现 Slack 所提出的“电子晶体 - 声子玻璃”型热电材料, 因而成为目前的研究热点^[1-3]. 目前最有希望的 skutterudite 材料主要是 CoSb_3 基热电材料. 当前 skutterudite 材料所采用的制备方法以熔融法为主^[4,5], 从 $\text{Co}-\text{Sb}$ 二元相图(图 1)可知, 高温熔体冷却下来的过程中会发生包晶反应, 生成中间相, 为避免中间相生成, 必须采用快冷, 然后经过长时间退火(3~7 d)以得到单相组织, 此外 Sb 容易挥发, 因此熔融法制备周期长, 工序复杂; 此外, 也有采用固相反应法进行合成^[6], 也存在同样的

收稿日期: 2003-05-29.

基金项目: 国家基础研究快速反应基金资助项目([2001] 51);

武汉市青年科技晨光计划资助项目(20015005029);

华中科技大学研究生基金资助项目(J0226).

作者简介: 彭江英(1969-), 女, 博士研究生;

张同俊(1940-), 男, 教授, 博士生导师.

缺点. 机械合金化法(MA)是近年来材料合成的一种新方法,它是将欲合金化的组元粉末混合后放入高能球磨机中,高能球磨机将高速转动的机械能传递给组元粉末,通过回转过程中的反复挤压、破断,使之成为弥散分布的超微细粒子并实现合金化,从而避免了从液相到固相过程中成分偏析的现象.具有效率高、成本低、成分均匀等优点,在Bi-Te、Pb-Te、Si-Ge等热电材料制备中曾得到应用^[7-10],但是在skutterudite材料制备中还没有采用机械合金化法的相关报道,因此,尝试将机械合金化法用于skutterudite材料制备中,作为第一步,本研究探讨了CoSb₃的机械合金化法制备工艺.

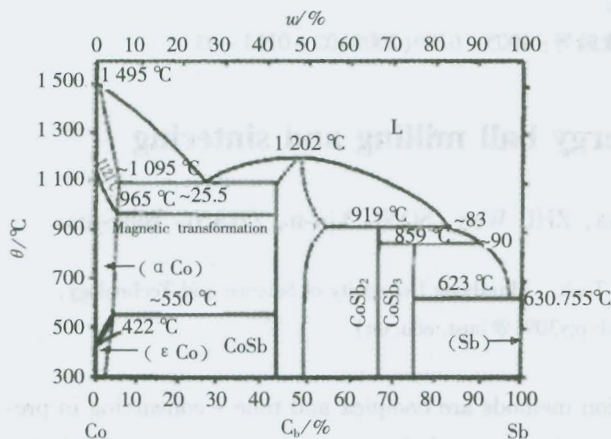


图1 Co-Sb二元相图

1 实验

实验采用的材料粉末为Co(99%)、Sb(99.9%),原料按CoSb₃化学计量比称重,机械合金化在QM-SB型高能行星球磨机上进行(南京大学仪器厂生产),球磨罐和磨球均为不锈钢,转速为230 r/min,球磨气氛为高纯氩气,球磨过程中每次取样均在手套箱中进行.球磨后的粉末在50 MPa压力下冷压成 $\phi 10 \times 5$ mm圆片,为防止烧结过程中材料氧化和挥发,将圆片封装于真空石英玻璃管中,随后在700 °C进行烧结致密化.

采用D/MAX-YB X衍射仪(Cu K α 辐射)对机械合金化过程和烧结产物进行分析.SEM(JSM-35C)用来对球磨粉末进行形貌分析.差热分析在NETZSCH STA 449C上进行(20 ~ 1 000 °C),升温速率为20 °C/min.

2 结果与讨论

图2为球磨3 h、10 h、20 h、30 h、40 h、50 h粉末X衍射谱,为清晰起见,图中只示出20°~50°衍射结果,箭头所指分别为各相的最强峰.由图可见,

球磨10 h的粉末仍由Co、Sb组成,20 h的衍射谱中开始出现CoSb₃相,表明此时已产生了部分合金化.随球磨时间增加,CoSb₃相强度增大,30 h时成为最强峰,而Sb峰逐渐减弱,40 h时Sb峰消失,CoSb₃相为最强相,同时开始有CoSb₂相形成.继续延长球磨时间,50 h时CoSb₂相取代CoSb₃相成为最强峰.此外,观察Sb主峰的变化可见,随球磨时间增加,该主峰逐渐向高角度方向偏移,表明晶格产生了畸变,同时衍射峰逐渐宽化,分析为晶粒细化的影响.50 h内非晶化趋向不明显.从上述粉末衍射结果可见,Co、Sb混合粉末的机械合金化在球磨10 h后开始,球磨40 h后已全部合金化,得到CoSb₃、CoSb₂相的混合物.同时合金化过程中CoSb₃相先于CoSb₂相形成.

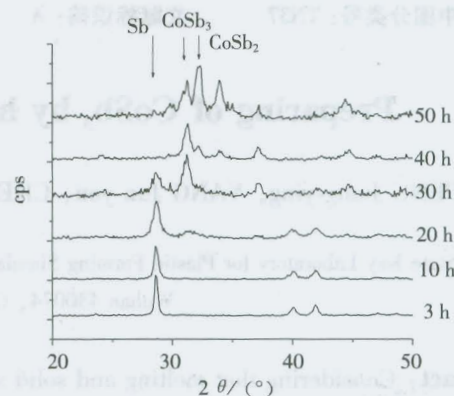


图2 球磨不同时间粉末X衍射结果

图3为球磨10 h后的粉末经冷压成形后烧结前表面形貌观察结果,粉末形态近似为球形,颗粒尺寸为0.5~5 μ m.图4为球磨10 h和30 h的粉末DTA分析结果,10 h粉末在631、856、913 °C分别出现吸热峰,从相图可见,分别对应于Sb、CoSb₃、CoSb₂的熔化,分析认为,10 h粉末DTA中出现CoSb₃相熔化峰有两种可能,一种是粉末中可能有微量CoSb₃相,另一种可能是在DTA测试过程中加热升温时产生了少量反应,Co+Sb→CoSb₃.而CoSb₂相熔化峰的出现则是源于CoSb₃相的熔化解,CoSb₃→CoSb₂+Sb.30 h粉末的DTA曲线中对应于Sb的熔化峰消失,说明粉末中Sb含量降低.

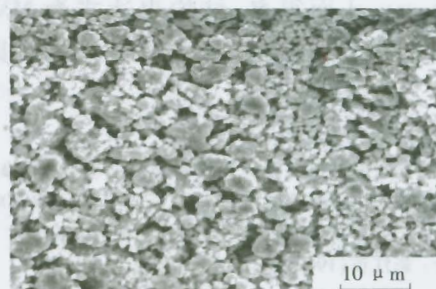


图3 冷压粉末形貌

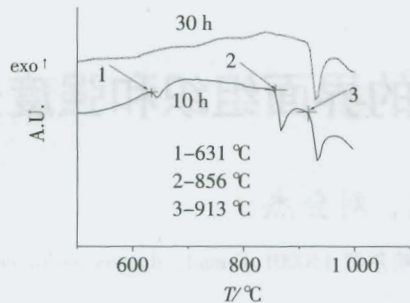


图4 球磨粉末 DTA 分析结果

经机械合金化得到的粉末是 CoSb_3 、 CoSb_2 的混合物,为得到单相 CoSb_3 组织,尝试对粉末进行热处理.根据相图,在 CoSb_3 的稳定温度范围选取 700°C 作为反应烧结温度.球磨 3 h、10 h、30 h 粉末经冷压成形后,分别在 700°C 保温不同时间.用 XRD 对烧结产物进行相分析,结果如图 5 所示.

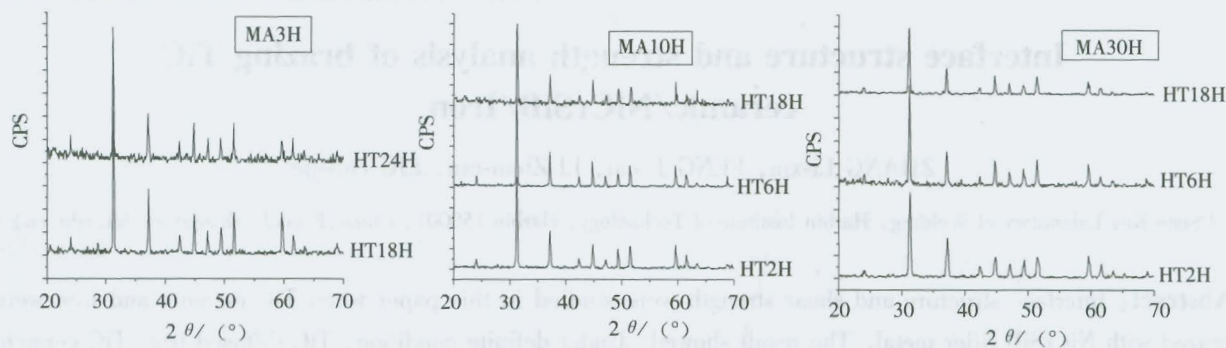


图5 烧结试样 X 衍射结果

3 结论

1) 采用机械合金化、反应烧结的方法成功地制备出 CoSb_3 , 找到了最佳合成工艺, 为球磨 10 h - 700°C 烧结 2 h. 相比熔融法和固相反应法, 合成时间大大缩短, 且工序简单.

2) 球磨过程中, 10 h 后开始合金化, CoSb_3 、 CoSb_2 相开始生成并逐渐成为主相, 球磨 40 h 后已全部合金化, 得到 CoSb_3 、 CoSb_2 相混合物. 合金化过程中 CoSb_3 相先于 CoSb_2 相形成.

3) 球磨 10 h 后烧结使反应速度大大加快, 生成单相组织所需时间比球磨 3 h 后烧结大大缩短.

参考文献:

[1] SLACK G A. CRC Handbook of Thermoelectrics [M]. Boca Raton FL: CRC Press, 1995.
 [2] FLEURIAL J P, CAILLAT T, BORSHCHEVSKY A. Skutterudite: an update [A]. Proceedings 16th International Conference on Thermoelectrics [C]. Piscataway USA: IEEE, 1997. 1 - 11.
 [3] SALES B C, MANDRUS D, WILLIAMS R K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials [J]. Science, 1996, 272: 1325 - 1328.
 [4] SALES B C, MANDRUS D, CHAKOUMAKOS B C, et

从图可见, 球磨 3 h 试样在 700°C 保温 18 h 后仍有少量 Sb 存在, 24 h 后才得到单相组织. 而球磨 10 h 试样保温 2 h 后即可得到 CoSb_3 单相组织, 球磨 30 h 试样热处理 2 h 后同样得到所需要的单相组织. 分析认为球磨 3 h 的试样因球磨时间较短, 接近于固相反应过程, 反应所需时间较长, 而球磨 10 h、30 h 的粉末试样, 在球磨过程中已经产生能量累积, 且粉末细化、成分弥散均匀分布, 因此使反应速度大大加快. 因此, 球磨 10 h 后在 700°C 保温 2 h 为得到单相 CoSb_3 的最佳工艺. 采用阿基米德法测量了反应烧结后试样密度, 球磨 10 h - 700°C 保温 2 h 所得试样相对密度为 82%. 为提高致密度, 在后续工作中将进一步研究烧结工艺的优化.

al. Filled skutterudite antimonides; electron crystals and phonon glasses [J]. Phys Rev B, 1997, 56 (23): 15081 - 15089.

[5] CHEN B X, XU J H, UHER C, et al. Low-temperature transport properties of the filled skutterudites $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ [J]. Phys Rev B, 1997, 55(3): 1476 - 1480.
 [6] 唐新峰, 陈立东, 後藤孝, 等. 填充式 skutterudite 化合物: $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的多步固相反应合成及结构 [J]. 物理学报, 2000, 49(11): 2196 - 2200.
 [7] YANG J, AIZAWA T, YAMAMOTO A, et al. Effect of processing parameters on thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ prepared via BMA - HP method [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 70: 90 - 94.
 [8] YANG J Y, AIZAWA T, YAMAMOTO A, et al. Thermoelectric properties of n-type $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ prepared by bulk mechanical alloying and hot pressing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 312: 326 - 330.
 [9] BOKHONOV B B, KONSTANCHUK I G, BOLDYREV V V. Stages of formation of a solid solution during the mechanical alloying of Si and Ge [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 191(2): 239 - 242.
 [10] BOUAD N, MARIN-AYRAL R M, TEDENAC J C. Mechanical alloying and sintering of lead telluride [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 297(1 - 2): 312 - 318. (编辑 张积宾)