

Advances of the Functional Materials Prepared by SPS

Jiu-xing Zhang, Ming Yue, Xiao-yan Song, Qing-mei Lu

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology,
Beijing 100124)

Email: zjiuxing@bjut.edu.cn

Abstract: The main technical characteristics and its development of spark plasma sintering (SPS) have been reviewed. The advances is focused on the preparation, microstructure and properties of SPS-prepared nano-size rare earth metal particles and nanocrystalline bulk, nanocrystalline rare earth-cobalt compounds, nanocrystalline rare-earth permanent materials, nanocrystalline rare earth hexaboride and thermoelectric materials in our group. Finally the suggestions of SPS R&D in China have been proposed.

Keywords: SPS, advanced materials, R&D, Application

放电等离子烧结制备功能材料的最新进展

张久兴*, 岳明, 宋晓艳, 路清梅

(北京工业大学材料科学与工程学院, 教育部新型功能材料重点实验室,
北京100124)

Email: zjiuxing@bjut.edu.cn

摘要: 介绍了放电等离子烧结(SPS)技术的工艺特点和 SPS 设备在国内外的的发展概况。重点阐述了 SPS 在新材料研究中的应用和取得了最新研究进展,特别是在纳米稀土金属材料、纳米稀土合金材料、纳米稀土永磁材料、稀土硼化物电子材料和热电材料等方面的研究成果。最后展望了 SPS 新材料在中国的发展前景及应该采取的对策。

关键词: SPS 技术, 纳米材料, 研究开发, 应用前景

1. 前言

材料是人类文明的里程碑。材料、信息与能源被誉为当代文明的三大支柱。新材料是世界各国优先资助和重点发展的领域,也是产业经济的增长点和制高点。当今材料科学与工程的发展呈现出许多新特点新趋势,特别强调和重视材料的合成与加工(制备)新技术新方法的应用;日益重视材料全寿命过程的环境协调性、循环再生和短流程问题。面对人类社会的重大需求,种类繁多的功能材料作为高新技术的基础与先导的地位不断得到加强,研究开发新型功能材料及其制备合成新技术已成为国内外材料领域最为活跃的课题。近十年来,放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)技术作为一种崭新的节能环保和短流程的材料制备加工新技术,在各种新材料的研究和开发中得到了广泛应用,取得了重要进展和突破。

1.1 SPS 技术的工艺特点

放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS),也称之为脉冲电流烧结(Pulsed Electric Current Sintering, PECS)和场辅助烧结(Field Assisted Sintering Technique, FAST),它是一种快速、低温、节能、环保的材料制备加工新技术^[1-2]。该技术是在加压粉体颗粒之间直接通入直流脉冲电能,由颗粒内部产生的焦耳热导致颗粒内部与表面产生几百到上千度的温差,实现烧结颈的形成、扩展和致密化。其消耗的电能只有传统烧结工艺(无压烧结 PLS、热压烧结 HP、热等静压 HIP)的 1/5—1/3。SPS 技术具有热压、热等静压技术无法比拟的优点:(1)烧结快速(一般材料烧结致密化保温时间只需 0-10 分钟,而 HP 和 HIP 需要 120-300 分钟);(2)烧结温度低(与 HP 和 HIP 相比,烧结温度可降低 200--300℃);(3)烧结机

理特殊(粉末颗粒内部加热, 电场、磁场作用), 赋予材料新的结构与性能; (4) 操作简单方便, 不象热等静压那样需要十分熟练的操作人员和特别的模套技术; (5) 设备占地面积小、自动化程度高、工艺流程短; (6) 无需粉末预成型, 可以直接烧结成致密体, 特别适合于球形、非晶、纳米等特种粉末致密材料的制备; (7) 通过模具的特殊设计, 可以轻松实现超高压烧结和温度梯度的烧结; (8) 是一种材料制备加工平台新技术, 不仅可以进行金属和陶瓷材料的烧结, 也可以实现原位反应烧结, 温度梯度烧结, 还可以用于材料连接。因此, SPS 技术近年来被广泛应用于金属和合金材料、陶瓷材料、复合材料、梯度材料、纳米材料等的研究与开发中。

1.2 SPS 设备发展概况

正是由于 SPS 独特的技术和工艺优势, 自 1990 年日本推出可用于新材料研究开发和工业生产的 SPS 设备以来, SPS 技术、设备和新材料研究开发突飞猛进, 取得重大进展。目前日本不仅推出了系列的 SPS 设备, 如烧结压力为 5—100 吨和脉冲电流 1000—10000 A 的研究开发型 SPS 设备; 最大压力达到 500 吨, 脉冲电流为 25000 A 的大型 SPS 生产设备; 以及集自动装料、预热成型、最终烧结为一体的隧道型 SPS 连续生产设备。日本对 SPS 设备、技术和新材料等方面进行了大量的研究与开发工作。目前在世界范围的大学、研究院所和企业中装备了近 300 多台不同类型的 SPS 设备, 其中日本占 75%, 每年举办一次 SPS 研究成果交流会, 发表论文和申请的专利数量逐年快速增加, 并在研究开发的同时迅速把 SPS 新材料与技术推向工业应用。日本已建立了世界上第一条 SPS 工业生产线, 规模生产超细晶粒的硬质合金和金属梯度材料, 性能大幅度提高, 成本降低, 引起材料研究界和产业界的极大关注。除日本外, 目前已有其他 20 个国家和地区拥有 SPS 设备, 遍布亚洲、欧洲、北美洲和南美洲, 其中拥有 SPS 设备数量较多国家和地区有中国大陆 17 台, 美国 12 台, 韩国 11 台, 法国 4 台, 德国、中国台湾地区和印度各 3 台, 俄罗斯、澳大利亚、瑞典、西班牙、意大利各 2 台。瑞典学者采用 SPS 技术制备陶瓷材料的研究成果发表在“Nature”杂志上, 在数分钟内制备出先进陶瓷材料,

被认为是陶瓷工艺的革命性变化^[3]。可见, SPS 设备在短短十年间已经从日本扩展到世界各地, SPS 新材料研究也在世界范围内广泛展开, 发展非常迅速。

国内从 2000 年开始引进 SPS 设备, 在“211 工程”、“985 工程”等国家和地方财政的支持下, 投资上亿元资金, 引进了 SPS 设备 17 台, 设备数量仅次于日本, 位居世界第二。武汉理工大学、中科院上海硅酸盐研究所、清华大学和北京工业大学是首批引进 SPS 设备的单位, 此外哈尔滨工业大学、燕山大学、武汉大学、四川大学、昆明理工大学、北京科技大学、北京理工大学、浙江大学、宁波工程学院、华南理工大学等单位也都相继拥有 SPS 设备。设备型号齐全, 从 1050 型一直到带手套操作箱的 SPS-5.40MK-IV/ET 的 SPS 设备, 在新材料领域展开了广泛研究, 取得了重要成果。尤其是, 北京工业大学将 SPS 作为一种新材料制备的平台技术, 不仅购置了 SPS-3.20-MK-V 型(压力 20 吨, 烧结电流 10000A)的单机型 SPS 设备。同时通过集成创新, 采用引进与自主设计制造相结合的方法, 建立了一套集金属/合金纳米粉末制备、磁场成型与 SPS 快速烧结致密化为一体, 可在原位、“无氧”的条件下进行新材料研究的放电等离子烧结 (SPS) 系统 (SPS-5.40MK-IV/ET) (压力 50 吨, 烧结电流 8000 A)。该系统带有手套操作箱和 Ar 气自循环系统, 最低氧含量达到 0.5ppm。该平台是目前国内唯一的, 在国际上也未见报道(见图 1)。依托该平台条件, 北京工业大学一方面致力于 SPS 特殊烧结机理的研究, 通过理论和实验相结合的方法, 建立了定量和半定量模型, 很好解释了 SPS 快速烧结致密化的机理^[4]。另一方面, 不断探索最合适 SPS 研究的材料体系, 大力发展 SPS 原位反应技术 (SPS 化学) 制备新材料, 广泛开展了纳米稀土金属和合金材料、稀土永磁材料、稀土硼化物电子材料和热电材料, 取得重要进展。

2. 纳米稀土金属材料

2.1 纳米稀土金属粉末与块体制备及结构性能表征

稀土元素具有独特的 4f 电子结构、大的原子磁距、很强的自旋-轨道耦合等特性。随着稀土金属粉体颗粒尺寸或块体晶粒尺寸的减小, 将在物理特



Fig.1 The sketch of research and development platform combined with nanoparticles preparation, heat /magnetic treatment and SPS sintering, the upper fig is the picture of the platform, the left fig the picture of nanoparticles preparation equipment, the right fig the picture of treatment and sintering equipment
 图1. 集纳米粉末制备—处理—烧结致密化为一体的原位、“无氧”新材料研究平台，上图及设备全貌照片，下左图为纳米粉末制备设备照片，下右图为处理和致密化设备照片

性、热力学特性、功能特性和力学性能等方面表现出一系列新的现象和规律。目前，对于多种纯金属或合金的纳米粉体材料，其熔点、相变点等随粒子尺寸减小而下降的现象已有较多文献报道。然而，对于纯稀土金属而言，由于受限于其极高的化学活性及由此导致的对制备技术的苛刻要求，目前对纯稀土元素在纳米尺度下结构和性能等重要基础特性的研究极为缺

乏，有关基础数据鲜见报道，而对纳米尺度下稀土元素基本性质的认识是研究和开发新型的纳米稀土添加的结构材料和纳米稀土功能材料的关键之所在。利用我们建立的先进独特的设备平台，我们制备出了纳米尺度下系列典型稀土元素的粉体颗粒，并表征了其晶体结构^[5]，如图2所示。利用“纳米颗粒非晶化→颗粒内晶胚形核和长大→非晶颗粒完全晶化转变并致密

化”的全新技术路线，成功制备出了典型稀土金属的晶粒尺寸为 5-15nm 的超细纳米晶块体材料，示例如图 3。由此突破了国际上关于粉末冶金技术中终态晶粒尺寸与初始粉末粒径对应关系的常规认识，使大范围内尺寸可调的纳米晶块体材料的制备成为可能^[6]。相对

于同种传统材料，纯稀土超细纳米晶块体材料的显微硬度增至 5.5 倍，热容增至 2.5 倍，纳米稀土的功能和结构特性获得显著提高（性能测定结果示例如图 3）。

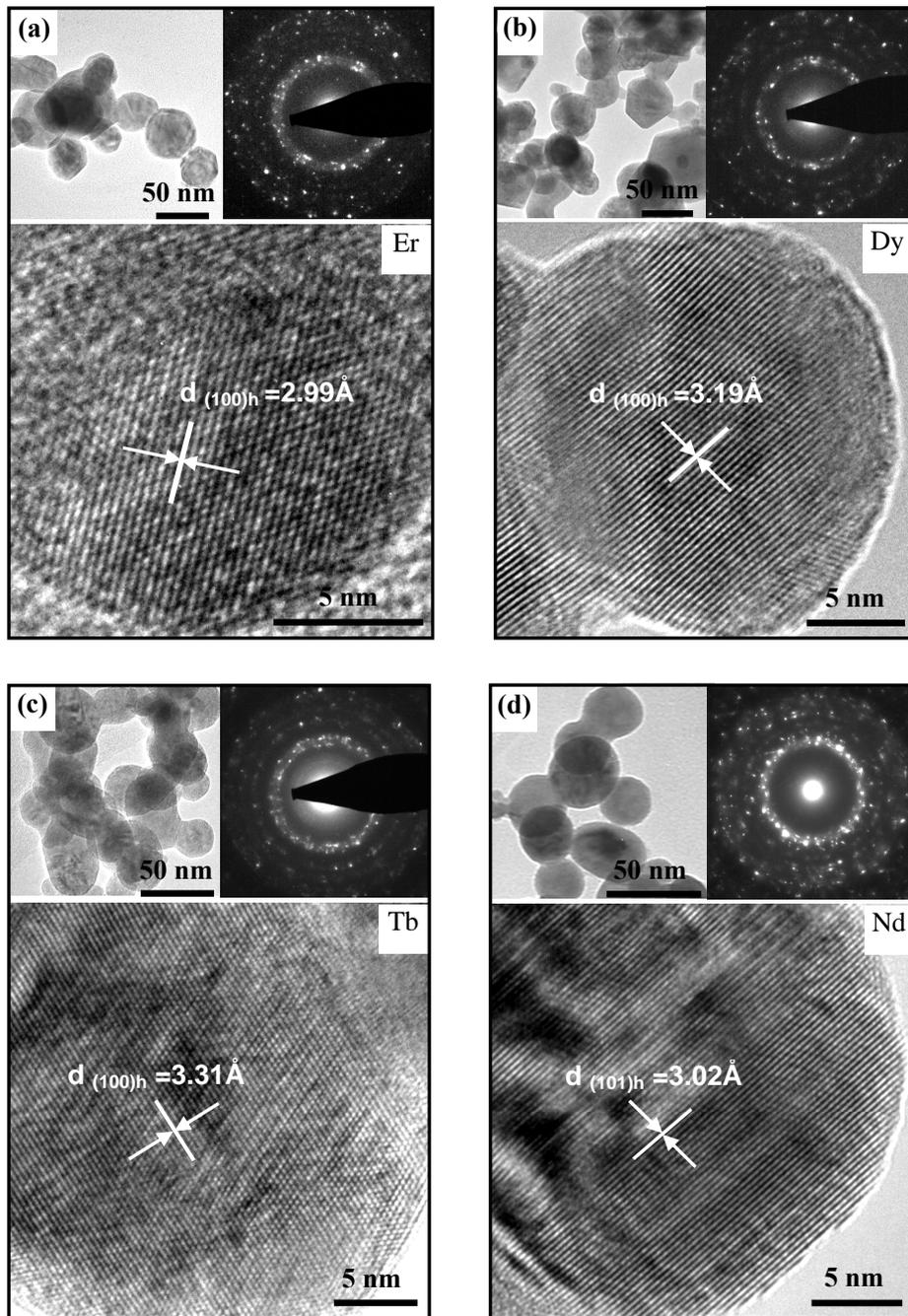


Fig.2 The TEM showing microstructures of rare earth metals nanoparticles, (a) Er, (b) Dy, (c) Tb, (d) Nd
图2. 粒径可控的纯稀土纳米颗粒的显微组织结构 (a) Er, (b) Dy, (c) Tb, (d) Nd

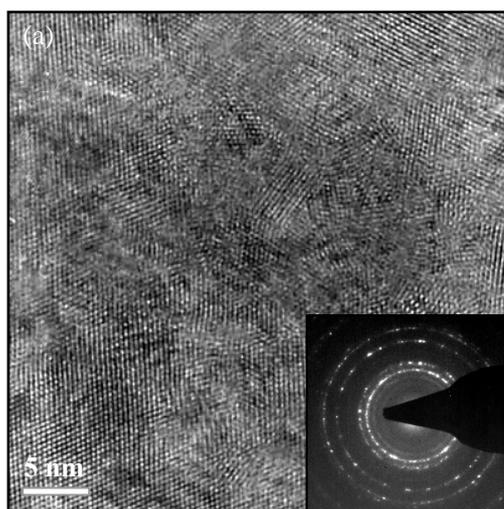
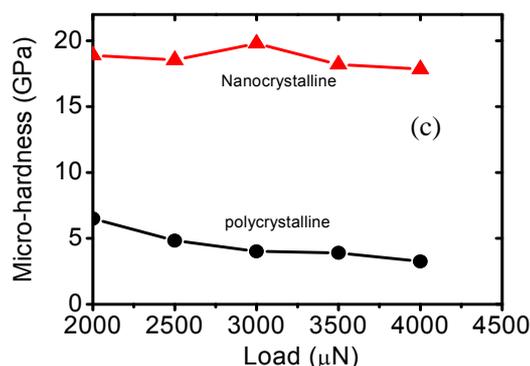
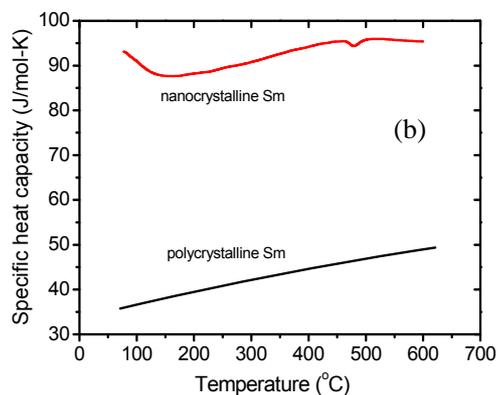


Fig.3 The microstructures and properties of Sm nanocrystalline bulks, (a) TEM of nanocrystalline Sm, (b) specific heat capacity, (c) micro-hardness

图3. 纯稀土超细纳米晶块体的显微组织结构及性能 (a) Sm, (b) 热容, (c) 硬度



2.2 重稀土金属纳米晶块体材料的结构与磁性

在镧系稀土元素中，重稀土钆（Gd）和镝（Dy）两种元素因其本征的强磁性和丰富的磁结构而引起广泛关注，其粗晶材料的磁性参量数据也较为完备^[7]，然而有关这组元素纳米晶块体材料磁性的研究则鲜见报导。我们采用惰性气体蒸发冷凝及放电等离子烧结等技术（SPS）制备了高纯度的全致密纳米晶 Gd 和 Dy 块体材料，研究了晶粒尺寸对材料磁性的影响^[8-9]。在惰性气体（He 或 Ar）保护下，采用蒸发冷凝的方法制备了 Gd 和 Dy 的纳米颗粒，然后采用 SPS 技术将其致密化获得全致密纳米晶块体材料。采用排水法测试发现样品的密度达到理论密度 97.0% 以上。利用 PPMS 测试了样品磁性能随温度及外磁场变化规律和数据。

图 4 示出了具有不同晶粒尺度的 Gd 块体材料 TEM 照片，其中 (a) 为烧结态平均晶粒尺寸 10nm，(b) 为退火态，平均晶粒尺寸 100nm，(c) 为粗晶材料，其晶粒尺寸超过 1 μm。通过选区电子衍射分析（插图），发

现所有样品均为密排六方的晶体结构。说明 Gd 的晶体结构在 10nm 以上保持与粗晶材料相同的晶体结构。

图 5 示出了 Gd 块体材料的 DSC 曲线和磁测结果，其中 A、B、C 分别表示平均晶粒尺寸 10nm、100nm 和粗晶 Gd 块体材料。DSC 曲线显示三个样品均存在铁磁—顺磁二级居里温度相变过程，但转变温度明显不同，即随着晶粒尺寸的减小，样品相变的温度有所下降。此外，磁测结果显示 Gd 的 M_s 随着晶粒度的降低而显著下降， T_c 也随着晶粒度的降低而略有降低，与 DSC 结果符合很好。

图 6 示出了具有不同晶粒尺度的 Dy 块体材料 TEM 照片，其中 (a) 为烧结态平均晶粒尺寸 10nm，(b) 为退火态平均晶粒尺寸 100nm。通过选区电子衍射分析（插图），发现两种样品均为密排六方的晶体结构。说明 Dy 的晶体结构在 10nm 以上保持与粗晶材料相同的晶体结构。

图 7 示出了纳米晶 Dy 的磁测结果，发现随着晶粒

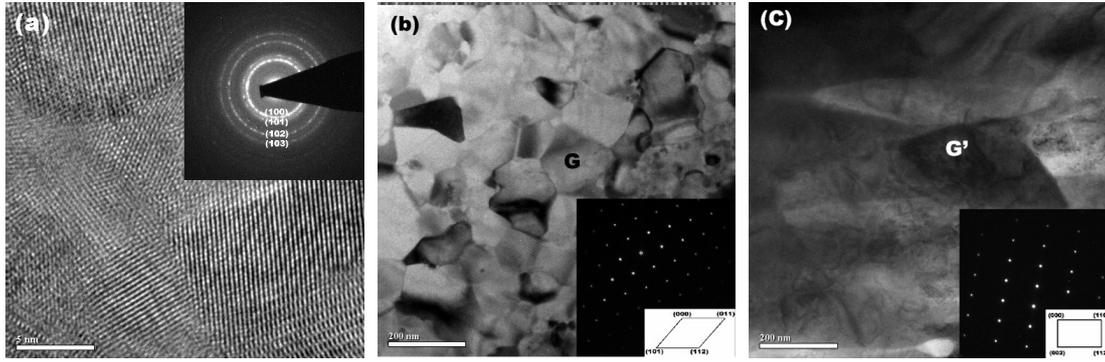


Fig.4 TEM of Gd bulks, (a) sintered Gd, (b) annealed Gd, (c) polycrystalline Gd
图 4. Gd 块体材料的 TEM 照片, (a) 烧结态, (b) 退火态, (c) 粗晶材料

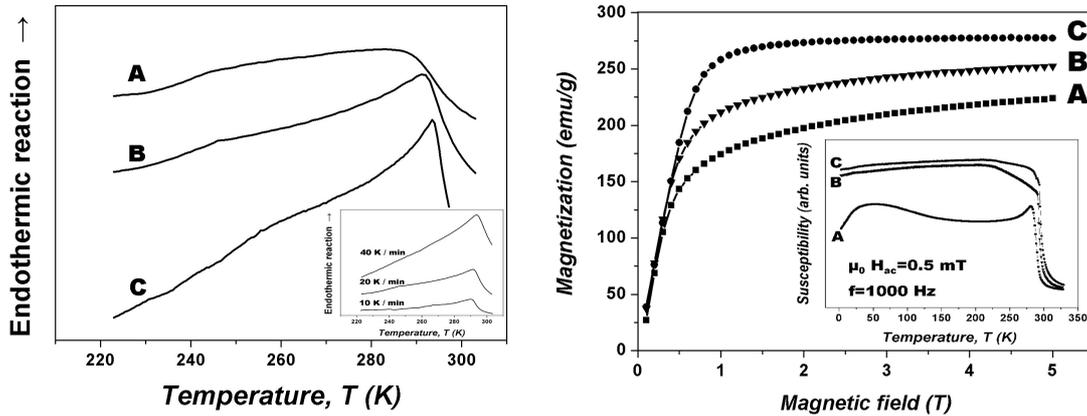


Fig.5 The results of DSC and magnetic measurement of Gd bulks, (a) sintered Gd, (b) annealed Gd, (c) polycrystalline Gd
图 5. Gd 块体材料的 DSC 曲线及磁测结果, A 为烧结态, B 为退火态, C 为粗晶材料

尺寸的降低, 其 T_N 逐渐降低, 而 T_C 则呈现出先增加后降低的变化。此外, 样品的 M_s 随着晶粒度的减小也有所降低, 但 H_{ci} 则显著升高。

由 Gd 和 Dy 纳米晶块体材料的研究结果表明, 材料的平均晶粒尺寸对其内禀和外禀磁性能具有显著影响。一方面, 晶粒尺寸的降低导致材料内部晶界相比比例显著增加, 从而造成其内部原子间距发生变化。由于稀土元素的磁性由 RKKY 理论决定, 原子间距的变化导致其铁磁相互作用变化, 导致材料磁转变温度和磁化强度的变化; 另一方面, 材料内容晶界相比比例的增加对于磁畴壁的运动形成钉扎效应, 从而造成材料的矫顽力随晶粒尺寸下降而升高。

3. 纳米晶稀土—过渡金属合金的制备及表征

稀土金属与过渡族金属之间的交互作用十分重要, 具有 4f 特征电子结构的稀土金属与具有 3d 特征电

子结构的过渡金属所形成的某些特殊金属间化合物是稀土永磁材料、稀土储氢材料等功能材料优异特性的来源。

文献中有关纳米晶稀土永磁合金的研制绝大多数采用由熔体快淬获得非晶合金再经过晶化处理制取纳米复合永磁体。此技术路线工艺复杂, 晶化过程中纳米组织的相稳定性和晶粒热稳定性均难以控制。我们利用先进独特的“无氧”、原位材料制备系统, 在封闭系统内由母材合金经高能球磨制取稀土/过渡金属合金粉末再利用 SPS 致密化的创新途径^[10-11], 成功制备出了 Sm-Co 二元合金相图中多种典型金属间化合物的纳米晶块体材料, 并构建了纳米晶金属间化合物的晶体结构^[11-12], 示例如图 8 (a)、(b)。多种 Sm-Co 合金纳米晶化合物相对于传统粗晶材料具有反常的相稳定性, 且相对于同种成分的粗晶材料, 制备的

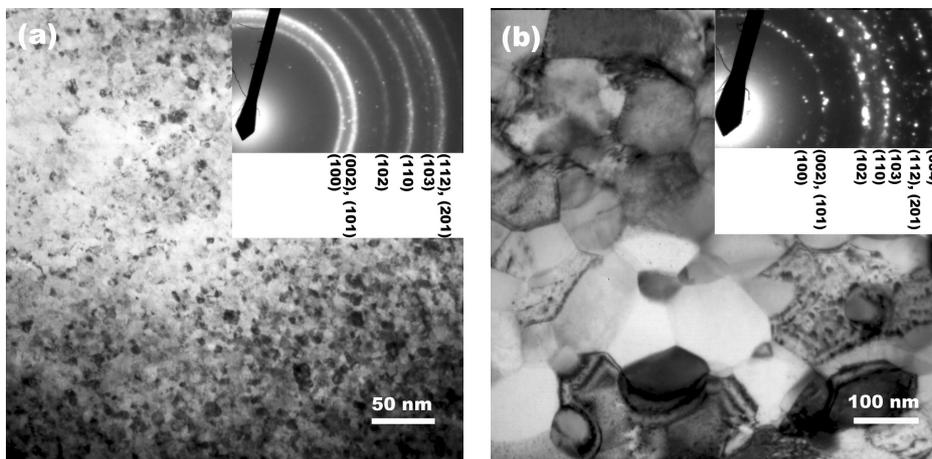


Fig.6 TEM of Dy bulks, (a) sintered Gd, (b) annealed Gd
图 6. Dy 块体材料的 TEM 照片, (a) 烧结态, (b) 退火态

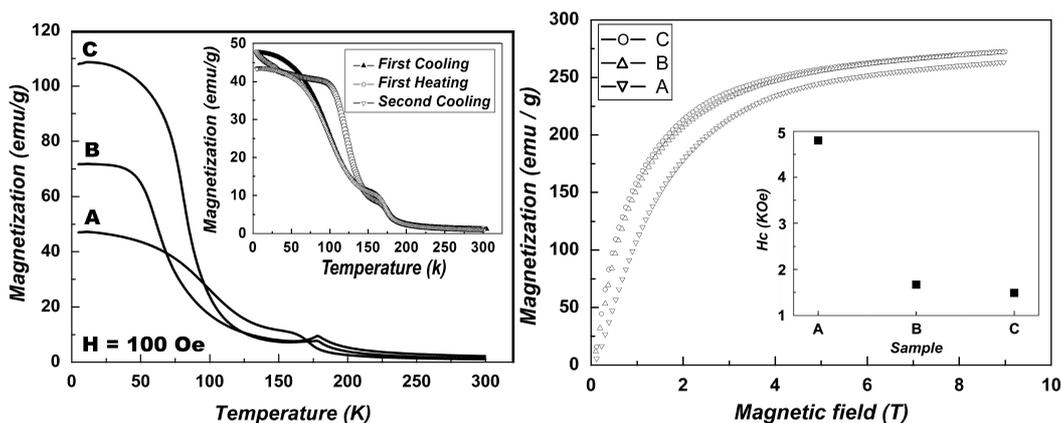
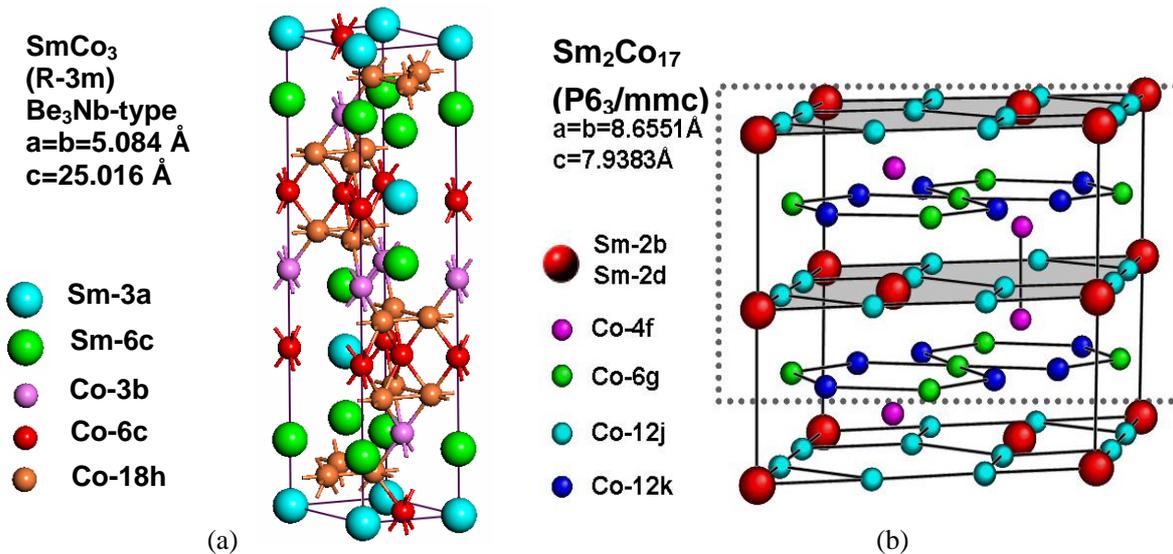


Fig.7 The results of magnetic measurement of Dy bulks, (a) sintered Dy, (b) annealed Dy, (c) polycrystalline Dy
图 7. Dy 块体材料的磁测结果, A 为烧结态, B 为退火态, C 为粗晶材料



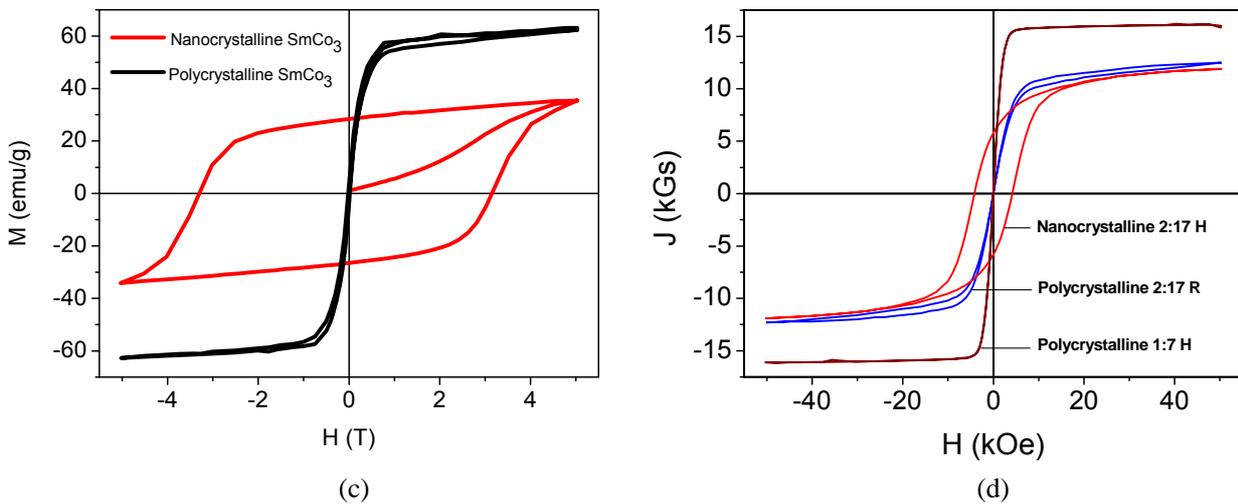


Fig.8 The crystal structures and properties of nanocrystalline Sm-Co alloys, (a) SmCo_3 structure, (b) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ structure, (c) magnetic properties of SmCo_3 , (d) magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
 图 8. 制备的纳米晶 Sm-Co 合金的晶体结构和磁性能 (a) SmCo_3 的晶体结构, (b) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的晶体结构, (c) SmCo_3 的磁性能, (d) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的磁性能

纳米晶 Sm-Co 合金的磁性能显著提高^[11-12],如图 8(c)、(d) 所示。

4. 稀土-过渡金属基纳米晶永磁材料

具有纳米结构的稀土-过渡金属基永磁材料与相同成分的传统粗晶材料相比具有很多优点。其中最为重要的一点是研究发现纳米晶永磁材料的矫顽力显著高于粗晶材料^[13]。此外,从应用角度讲,纳米晶材料还具有抗腐蚀性强、力学性能好等优点。特别是近年来随着纳米材料制备和表征技术的快速发展,稀土-过渡金属基纳米晶永磁材料已经成为永磁材料研究领域的热点。我们以极具潜在应用价值的超高磁能积稀土铁基双相复合纳米晶永磁和高使用温度稀土钴基纳米晶永磁为研究对象,采用先进的放电等离子烧结等技术 (SPS) 制备了全致密的纳米晶块体材料,并对材料的结构和性能进行了表征^[14-16]。实验采用高能球磨和放电等离子快速热压、热变形技术制备了全致密的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 双相复合纳米晶永磁材料和具有 TbCu_7 晶体结构的 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})$ 纳米晶永磁材料,采用排水法测试发现样品的密度达到理论密度 98.0% 以上。利用 XRD、TEM、PPMS 研究了样品的结构和磁性。

图 9 示出了采用 SPS 技术制备的各向同性(热压)及各向异性(热变形) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 双相复合纳米晶

磁体的显微组织形貌和选区电子衍射。可以看出同性磁体的平均晶粒尺寸为 30nm 左右。经过热变形,等轴晶粒被显著拉长,形成了平行于压力方向的 c 轴晶体结构。磁测结果表明异性磁体的磁能积达到 49.3MJ/m³,达到国际先进水平。

图 10 示出了 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})$ 纳米晶永磁材料的 XRD 和 TEM 图片。XRD 和晶体结构拟合的结果共同表明所合成的磁体具有单相 TbCu_7 晶体结构。说明采用 SPS 快速烧结有利于保持磁体在室温下的亚稳态结构并获得具有实用价值的高温磁体。此外显微组织观察发现磁体的平均晶粒尺寸为 30nm 左右。

图 11 示出了 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})$ 纳米晶永磁材料的室温磁滞回线及其矫顽力随温度的变化关系(插图)。结果表明磁体具有良好的室温磁性能以及优异的温度稳定性。磁体在 500℃ 的高温下仍然具有 5kOe 的矫顽力,显示出作为新型高温永磁材料的良好潜力。

5. 稀土硼化物电子材料

稀土硼化物材料是指由稀土元素和硼元素组成的具有固定化学计量比、结构稳定的二元或二元以上的化合物。主要成份体系有 LaB_6 、 CeB_6 等单稀土硼化物; $(\text{La}_x\text{RE}_{1-x})\text{B}_6$ 双稀土硼化物; $(\text{RE}_x\text{Ba}_{1-x})\text{B}_6$ 等稀土和钡组成的硼化物。稀土硼化物材料具有逸出功

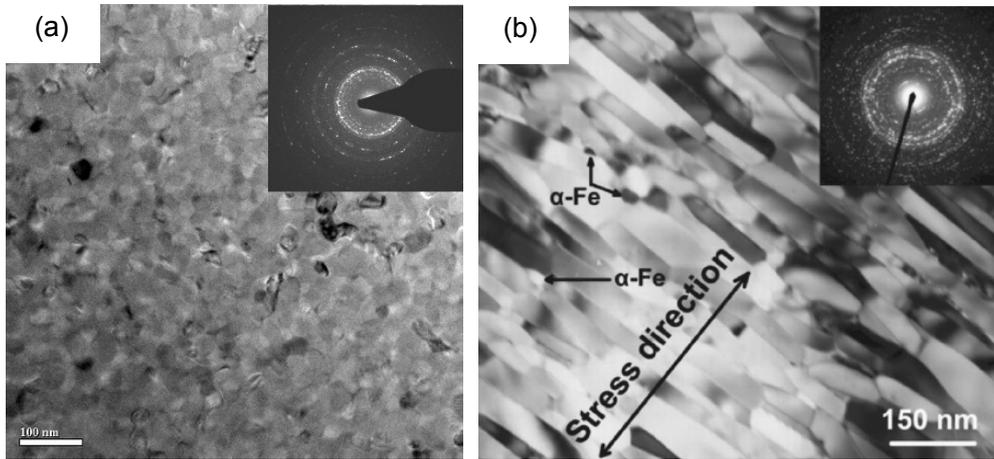


Fig.9 TEM of $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ composite nanocrystalline bulks prepared by SPS hot-press (a) and hot deformation (b)
 图 9. 热压(a)及热变形(b) $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 双相复合纳米晶块体材料的 TEM 照片

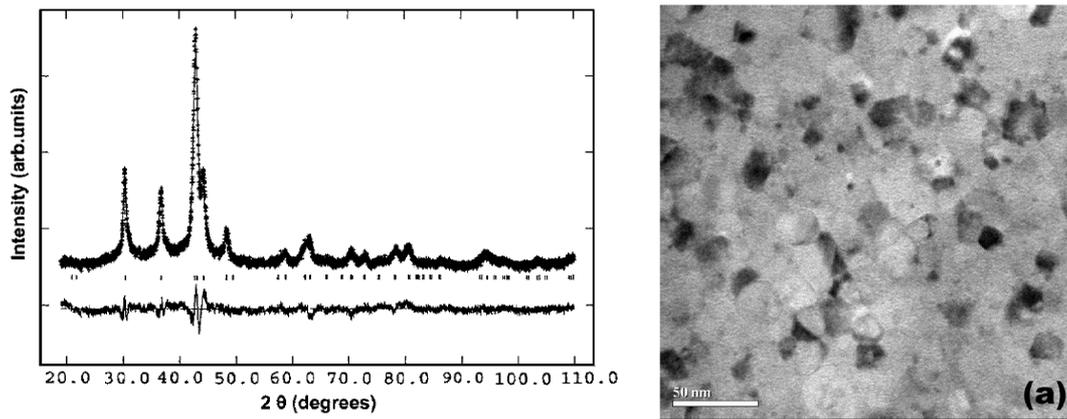


Fig.10 The XRD and TEM of nanocrystalline $Sm(Co_{6.6}Nb_{0.4})$ alloys
 图 10. $Sm(Co_{6.6}Nb_{0.4})$ 纳米晶永磁材料的 XRD 与 TEM 照片

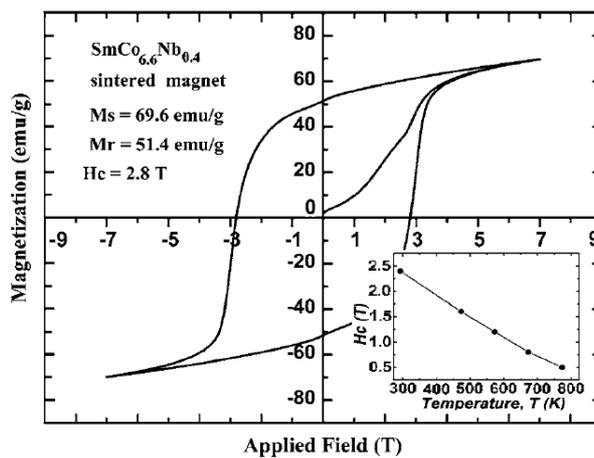


Fig.11 The dependence of magnetization on temperature of nanocrystalline $Sm(Co_{6.6}Nb_{0.4})$ alloys
 图 11. $Sm(Co_{6.6}Nb_{0.4})$ 纳米晶永磁材料的室温磁滞回线及其矫顽力随温度的变化关系

低、熔点高、蒸发速率低、化学性质稳定、耐离子轰击能力强、导热性能好等优点，不仅是具有优越热电子发射性能的阴极材料，而且也是制造场发射阴极的理想材料。纳米稀土硼化物材料是发展平板显示、微波器件和真空微/纳电子器件的关键阴极材料，在大功率电子管、磁控管、电子束和离子束加速器、电子分析和加工仪器等国防和高技术领域有重要和广泛的应用。

自从 1950 年发现 LaB_6 优异电子发射性能以来，单稀土硼化物(特别是 LaB_6) 的研究较多。但从研究现状来看，主要存在如下科学和技术问题：成份上：双稀土硼化物，稀土和钡的硼化物研究鲜见报导；微结构上：纳米稀土硼化物多晶材料是最近国际上才开始的研究工作，纳米稀土硼化物已表现出比粗晶材料更好的性能。

目前，美国、日本、中国等国家的纳米稀土硼化物研究最有优势，已成功合成纳米颗粒、纳米线、纳米管和致密块体纳米晶材料^[17-18]，正在进行应用研究。我们利用先进的 SPS 平台条件，采用创新的制备技术路线，由稀土氢化物粉末和硼粉末原位反应烧结合成，克服了稀土硼化物粉末难烧结和晶粒尺度控制的问题，系统研究了 LaB_6 、 CeB_6 等单稀土硼化物； $(\text{La}_x\text{RE}_{1-x})\text{B}_6$ 双稀土硼化物； $(\text{RE}_x\text{Ba}_{1-x})\text{B}_6$ 等稀土和钡组成的硼化物^[19-20]，而且首次成功制备出晶粒度为 80—100 nm，致密度达到 99.2% 的纳米晶稀土硼化物块体

材料，显示出优异的力学性能和电子发射性能^[21]。材料的抗弯强度提高到 221—249.6 MPa，在 1933K 时，发射电流密度 $56.81\text{A}/\text{cm}^2$ ，逸出功为 2.47 eV，如图 12 所示。

6. 热电材料

近年来，随着工业化进程的加快，全球气候变暖问题引起了世界各国的极大重视，节能减排成为目前最紧迫的世界问题。基于热电材料的热电器件由于具有清洁、高效、无噪音、无机械传动部分、无需维修等优势而成为当前材料领域研究的研究热点之一。如美国能源部 (DOE) 提出的“FreedomCar”计划，旨在通过热电转换器将汽车燃油效率提高 10%，并将于 2011~2014 年实现产业化^[22]；日本新能源产业技术开发机构(NEDO)在 2007 年提出了基于高效热电发电的废热回收计划，预计到 2012 年热电转换效率达到 15%；我国由武工大张清杰教授作为首席科学家组织的“高效热电转换材料及器件的基础研究”获得国家重大基础研究计划 (973 计划，2006~2011 年) 的支持，其目标是大幅度提高热电材料性能和发展新的热电材料体系。目前，制备具有高热电转换效率、良好机械加工性能、热稳定性能的块体热电材料是未来热电材料实用化的基础^[23]，也是当前热电材料研究领域的难点和热点。

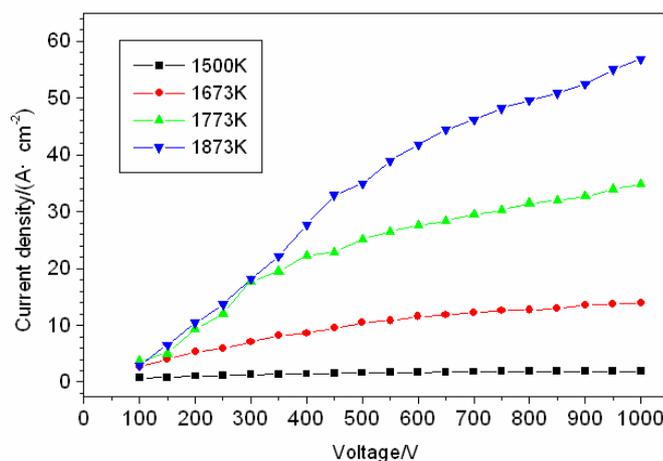


Fig.12 The dependence of current density on voltage of nanocrystalline LaB_6 cathode at different temperatures

图 12. 不同温度下纳米晶 LaB_6 阴极的电流密度与电压的关系

6.1 Bi₂Te₃ 基热电材料

Bi₂Te₃ 基热电材料仍是目前热电制冷及低温热电发电领域应用最广、性能最好的热电材料。商业中实际应用的 Bi₂Te₃ 基热电材料大都还是采用传统的区融法，但由于其机械加工性能较差，近年来研究者尝试了各种烧结方法，如热压、放电等离子烧结^[24-26]等来改善材料的机械和热电性能并取得了良好的效果，如浙江大学采用水热-热压方法制备的具有层状纳米结构(5~50nm)的纳米复合块体 Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ 材料，其最高热电优值达到 1.46(440K)；麻省理工和波士顿大学采用球磨-热压的方法制备了纳米晶 Bi₂Te₃ 基块体，其在 75~100℃时热电优值达到 1.30；武汉理工大学采用商用 n 型 Bi₂Te₃ 基材料，通过球磨-快淬-放电等离子烧结方法制备了 n 型块体 Bi₂Te₃ 基材料，其最高热电优值达到 0.96 (320K)，抗压强度提高到 200MPa。我们采用 p 型区融 Bi₂Te₃ 基热电材料，通过快淬-球磨-烧结-热变形方法制备了块体 p 型 Bi₂Te₃ 基材料，其最高热电优值达到 1.36 (423K)，抗压强度达到 203MPa。图 13 为经 500℃热变形后样品断面形貌，可见，样品具有较高的取向度。与未经热变形的试样相比，该样品的电导率提高了近一倍，而热导率却基本没有变化，因此导致材料热电性能大幅提高。

6.2 Skutterudite 基热电材料

Skutterudite 基热电材料是近年来广受关注的中温区热电材料，是一种典型的具有“声子玻璃-电子晶体”的热电材料，通过碱金属、碱土金属或过渡金属的置换、稀土元素的掺杂、以及结构纳

米化等方法^[27-30]，可以制备出具有不同半导体特性和较高热电性能的方钴矿块体热电材料，尤其是 n 型 Skutterudite 基热电材料，近年来取得了很大的进展。图 14A 所示为不同元素填充后 n 型材料的热电优值^[31]，可以看出，单元素填充的影响小于二元或多元填充，Ba/Yb 双填充和 Ba/Yb/Eu 三填充化合物具有类似的变化规律和较高的热电优值，其中 Ba_{0.08}Yb_{0.14}Eu_{0.1}Co₄Sb₁₂ 在 800K 时的最大热电优值达到 1.34。此外，少量纳米结构的掺杂也能大幅提高材料的热电性能。史讯等研究了纳米 C60 掺杂对 Ba 填充 Ba_yCoSb₁₂ 温差电材料热电性能的影响，发现当 C60 纳米材料含量达到 3%时，复合材料的塞贝克系数急剧增加，从而使其热电优值在 850K 达到 1.5。目前，n 型方钴矿热电材料研究日趋完善，制备热电优值在 1.2 以上的 n 型材料相对简单，而如何制备具有较高热电性能的 p 型材料成为当前迫切需要解决的问题。维也纳大学的 Rogl 教授^[32]研究组制备出了多元掺杂的 p 型(Ca,Sr,Ba,Yb,DD)Fe₃CoSb₁₂ 块体材料，其热电优值高于 1.2；我们采用球磨-放电等离子原位合成的方法，制备出具有纳米/微米复合结构的 p 型 La_{0.3}FeCo₃Sb₁₂ 块体材料（图 14B），其在 700K 时的热电优值达到 0.72；采用传统的熔融-退火放电等离子烧结的方法制备的 p 型 Ce_{0.8}Nd_{0.3}Fe₃CoSb₁₂ 块体材料具有良好的导电性和低的热导率（图 14C），其在 773K 的热电优值达到 1.16，是目前具有较高热电性能的 p 型热电材料，但其重复性和机加工性能有待进一步研究。

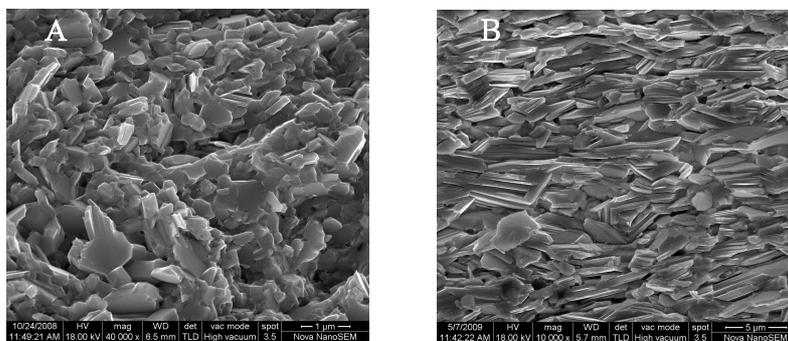


Fig.13 SEM of Bi₂Te₃ material prepared by SPS sintered (a) and SPS deformed at 500℃

图 13. 热变形前后块体断面形貌：(A) 热变形前；(B) 500℃SPS 热变形后（85%变形量）

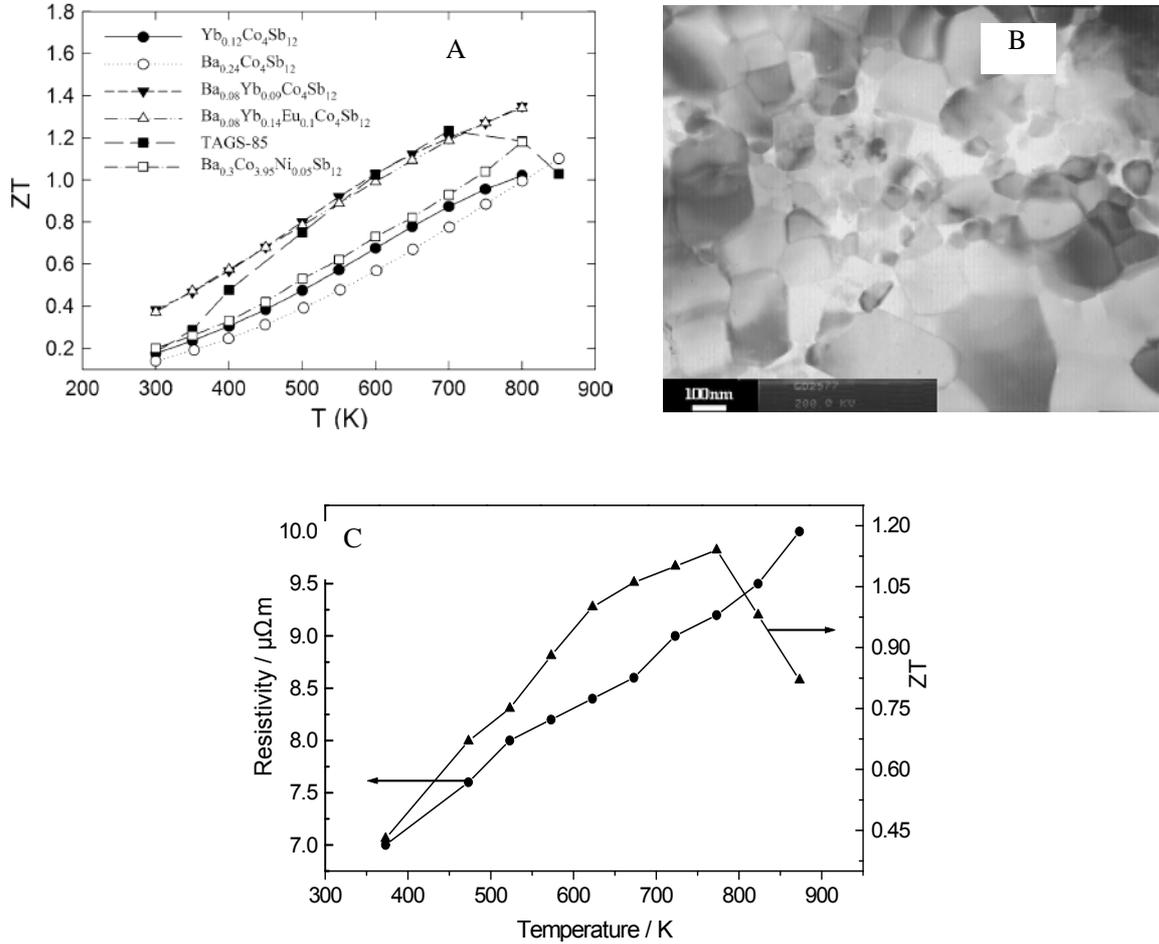
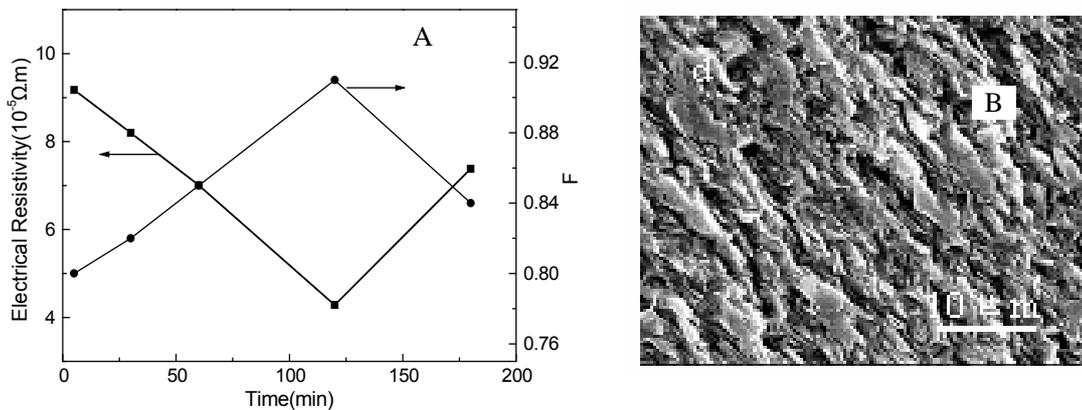


Fig.14 The microstructures and properties of Skutterudite-based materials, A: variation of properties with elements doping; B: SEM of p-type $\text{La}_{0.3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ bulks; C: variation of resistivity and ZT with temperature of p-type $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ bulks

图 14. Skutterudite 基热电材料的结构与性能, A: 不同元素掺杂对 Skutterudite 结构热电材料性能的影响; B: p 型 $\text{La}_{0.3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 块体断面形貌; C: p 型 $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 块体材料的电阻率和 ZT 与温度曲线



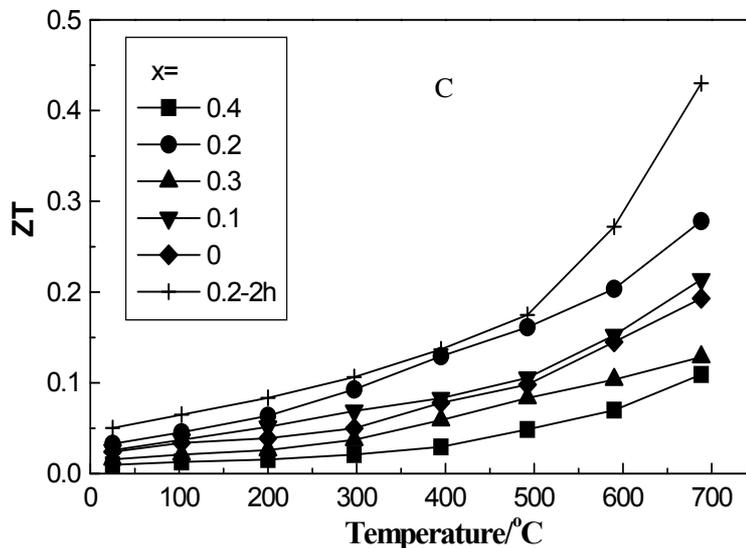


Fig.15 The dependence of properties on texture, microstructure and doping of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, A: variation of texture F and resistivity with SPS-sintered holding time; B: SEM of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by SPS-sintered at 850°C for 2hrs.; C: variation of ZT with the Ba contents and sintering time

图 15. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热电氧化物的取向、结构与掺杂对性能的影响, A: SPS 烧结时间对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 取向度 F 及电阻率的影响; B: 850°C 下 SPS 烧结 2 小时得到 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 块体断面形貌; C: Ba 含量和烧结时间对 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0-0.4$) 化合物 ZT 值的影响

6.3 层状钴基氧化物热电材料

尽管与其它热电材料相比,氧化物热电材料的性能相对较低,但由于氧化物材料具有无毒、廉价、制备工艺简单以及可以在氧化性气氛下长期工作等优点,仍然不失为一种潜在的有实用价值的高温热电材料。具有层状超晶格结构的钴基氧化物热电材料是研究热点之一。目前我们采用溶胶-凝胶-放电等离子烧结相结合的方法,制备出了一系列块体 $\text{M}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_9$ (M=稀土、重金属、高导电金属及二元掺杂)热电材料。研究结果如图15所示,放电等离子烧结有利于织构的产生,一定条件下能够获得具有高取向度的块体材料,从而大大提高材料电导率和热电性能。其中SPS烧结2小时的 $\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ 块体在673K取得高达0.43的热电优值,是当前报道的多晶钴基氧化物热电材料的最高值。目前,我们正在进一步优化材料组分,并与n型 CaMnO_3 基结合进行氧化物热电模块的开发。

7. 结束语

SPS 作为一种环境协调的材料制备加工新技术,非常符合我国新材料产业的发展需求。同时 SPS 技术新颖、发展历程短,在新材料研究开发中的应用正在进行,尚有许多科学与技术问题需要解决,尤其适合于纳米功能材料的制备,这是一个重要和难得的历史性机遇。通过系统深入的研究开发工作,可以取得一批具有我国自主知识产权的研究成果。因此希望国家有关部门给予高度重视和大力支持,抓住历史性的机遇,积极推进 SPS 新型材料和纳米材料的研究与产业化进程。建议在国家有关部门的统一领导和组织下,联合国内相关科技力量和科研条件,建立一个以 SPS 为核心技术的新型功能材料和块体纳米材料的研究平台。通过对纳米稀土材料、纳米稀土磁性材料、高性能热电转换材料、集成电路微钻头用纳米 WC/Co 材料

和 WC/Co—钢梯度材料、高性能复合溅射靶材、特种陶瓷材料、生物陶瓷材料等的研究与开发，不仅可取得系列具有自主知识产权的研究成果，而且培养出该领域的高层次专业人才，形成节能、环保和高效益的新材料人才培养和产业化示范作用，推进我国材料产业的可持续发展，对我国经济社会的协调发展都具有重要的战略意义。

References (参考文献)

- [1] Proceedings of 1st International Symposium on Spark Plasma Sintering, Sept. 6-8, 2001, Singapore.
- [2] J. X. Zhang, Powder Technology, 20(3), 2002.6, 130-134.
张久兴, 粉末冶金技术, 20(3), 2002.6, 130-134.
- [3] Zhijian Shen, Nature Vol.417, May 2002, 266-269.
- [4] X. Y. Song, X. M. Liu, J. X. Zhang, Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering, J. Am. Ceram. Soc., 89(2): 494-500(2006).
- [5] Song, X. Y., Zhang, J. X., Li, E. D., Lu, N. D., Yin, F. X.: "Preparation and characterization of rare-earth bulks with controllable nanostructures", *Nanotechnology*, 2006, 17, 5584-5589.
- [6] Song, X. Y., Zhang, J. X., Yue, M., Li, E. D., Zeng, H., Lu, N. D., Zhou, M. L., Zuo, T. Y.: "Technique for preparing ultra-fine nanocrystalline bulk of pure rare-earth metals", *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1210-1215.
- [7] S. Legvold, in *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth, North Holland, Amsterdam, 1980, p. 185.
- [8] M. Yue, J. X. Zhang, H. Zeng, et al., Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 232504.
- [9] M. Yue, K. J. Wang, W. Q. Liu, et al., Appl. Phys. Lett., 2008, 93, 202501.
- [10] Lu, N. D., Song, X. Y., Seyring, M., Rettenmayr, M., Zhang, J. X.: "Preparation and properties characterization of the single-phased Sm₂Co₁₇ nanocrystalline bulk", *J. Nanosci. Nanotech.*, 2009, 9, 5141-5144.
- [11] Song, X. Y., Lu, N. D., Seyring, M., Rettenmayr, M., Xu, W. W., Zhang, Z. X., Zhang, J. X.: "Abnormal crystal structure stability of nanocrystalline Sm₂Co₁₇ permanent magnet", *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(2), 023102-023105.
- [12] Lu, N. D., Song, X. Y., Liu, X. M., Zhang, J. X.: "Crystal structure and magnetic properties of ultrafine nanocrystalline SmCo₃ compound", *Nanotechnology*, 2010, 21, 115708-115715.
- [13] G. C. Hadjipanayis, J. Magn. Magn. Mater., 1999, 200, 373.
- [14] M. Yue, P. L. Niu, Y. L. Li, et al., J. Appl. Phys., 2006, 99, 08B502.
- [15] M. Yue, P. L. Niu, Y. L. Li, et al., J. Appl. Phys., 2008, 103, 07E101.
- [16] M. Yue, J. X. Zhang, D. T. Zhang, et al., Appl. Phys. Lett., 2007, 90, 242506.
- [17] Ramakrishnan Kalai Selvan, Isaschar Genish, Ilana Perelshtein, et al. J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (6), 1795-1802.
- [18] Han Zhang, Jie Tang, Qi Zhang, et al. Adv. Mater. 2006, 18, 87-91.
- [19] S. L. Zhou, J. X. Zhang, D. M. Liu, Journal of Inorganic Materials, 2009, (04).
周身林, 张久兴, 刘丹敏, 无机材料学报, 2009, (04).
- [20] S. L. Zhou, J. X. Zhang, D. M. Liu, Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(6), 1199-1204.
周身林, 张久兴, 刘丹敏, 无机材料学报, 2008, 23(6), 1199-1204.
- [21] S.L.Zhou, J.X.Zhang, D.M. Liu etc., Acta Mater., 2010.
- [22] C. B. Vinning, Nature, 8 (2009) 83
- [23] B. Yang, Thermoelectric Technology Assessment, Report for Air-conditioning and Refrigeration Technology Institute INC., May, 2007.
- [24] Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. B. Zhang, and J. P. Tu, APPLIED PHYSICS LETTERS 92 (2008), 143106.
- [25] Yi Ma, Qing Hao, Bed Poudel, Yucheng Lan, Bo Yu, Dezhi Wang, Gang Chen, and Zhifeng Ren, Nano Lett., 8 (8) (2008) 2580.
- [26] S. Y. Wang, W. J. Xie, X. F. Tan, Journal of Inorganic Materials, 2010, 25 (6) 609.
王善禹, 谢文杰, 唐新峰, 无机材料学报 2010, 25 (6) 609。
- [27] Q. M. Lu, J. X. Zhang, X. Zhang, J. Appl. Phys., 2005, 98 (10): 106107.
- [28] J. L. Mi, X. B. Zhao, T. J. Zhu, J. Ma, J. Alloys Compd. 452 (2008) 225.
- [29] J. Yang, G.P. Meisner, C.J. Rawn, H. Wang, B.C. Chakoumakos, J. Mtin, G.S. Nolas, J. Appl. Phys. 102 (2007) 083702.

[30] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, et al. Science 320 (2008) 634.

[31] X. Shi, J. R. Salvador, J. Yang, H. Wang, J. Electron. Mater.
38 (2009) 930.

[32] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, E. Bauer, M. Zehetbauer,
29th International conference on thermoelectrics, 30
May ~3 June, 2010, Shanghai, China.