

### 第三章 填充式 Skutterudite 纳米晶化合物的制备

#### 3.1 p 型 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物微米粉体的合成

起始原料使用高纯度的 Ba (99.9% , 块状) , Fe(99.9%,粉末) , Sb (99.9999% , 粉末) 和 Co (99.99% , 粉末) 。由于 Ba 与 Sb、Co 之间的剧烈放热反应,因此用上述元素通过熔融法直接合成  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物非常困难,因而本实验采用多步固相反应法来合成。

第一步,起始原料 Sb 和 Ba 置于石墨坩埚中,在流动的 Ar 气气氛下于 903K 合成  $\text{Sb}_3\text{Ba}$ 。由于 Sb 和 Ba 之间剧烈的放热反应,首先将 Sb 和 Ba 的混合物从室温缓慢加热到 673K 并保温 12h,然后再缓慢加热至 793K 同时保温 12h,最后加热到 903K 反应 72h。反应完毕后取出试样研磨成粉末。由于 Ba 是块状,Sb 是粉末,它们之间的接触不是很好,经过一次反应一般不是很充分,因此要把第一次反应所得的粉末经过压片后进行第二次反应(反应条件同上),最后得到单相的  $\text{Sb}_3\text{Ba}$ 。

第二步,将 Fe、Co、Sb 和  $\text{Sb}_3\text{Ba}$  按  $\text{Ba}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Sb}=y:x:4-x:12$  的摩尔比进行配料,压片,置于石墨坩埚中在流动的 Ar 气氛下于 973K 反应 72h,为使反应充分进行,需要时将第一次反应后的产物经粉碎后压片进行第二次反应(反应条件同上)。最后得到单相的  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  化合物。

第三步,上述反应产物可能会生成一些杂相,为了得到单相的  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  粉末,将固相反应合成所得到的产物用  $\text{HCl}+\text{HNO}_3$  的混合酸进行酸洗处理,除去少量的不纯杂相  $\text{Sb}_2\text{Fe}$  和  $\text{Sb}_2\text{Co}$  以及其它少许杂质,  $\text{Sb}_3\text{Ba}$  及酸洗前后  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  的 XRD 图谱如图 3.1 所示。从图中可以看到基本上得到了填充式方钴矿化合物的单相,采用诱导耦合等离子发射光谱(ICPES)确定化合物的元素组成,计算结果列于表 3.1 中。经过计算确定名义组成为  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$  的化合物,实际化学组成为  $\text{Ba}_{0.29}\text{Fe}_{0.82}\text{Co}_{3.2}\text{Sb}_{12}$ 。固相反应后 p 型  $\text{Ba}_{0.29}\text{Fe}_{0.82}\text{Co}_{3.2}\text{Sb}_{12}$  样品的粉体粒度

大小如图 3.2 所示。

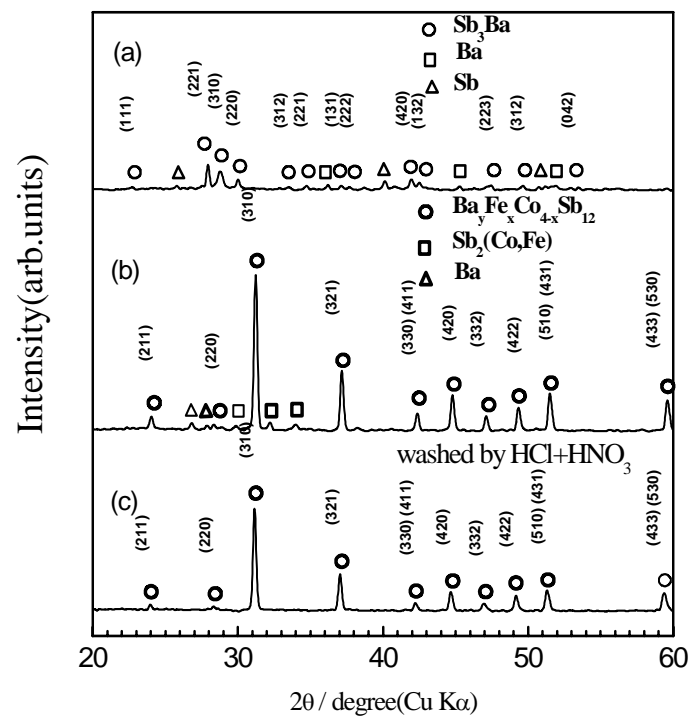


图 3.1  $\text{Sb}_3\text{Ba}$  及酸洗前后  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  粉末的 X 射线衍射图谱

Fig.3.1 XRD of  $\text{Sb}_3\text{Ba}$  and  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  powder washed by  $\text{HCl}+\text{HNO}_3$

表 3.1 酸洗后  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  粉末的诱导耦合等离子发射光谱分析结果

Table.3.1 ICPES results for  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  powder washed

元素	Ba	Co	Sb	Fe
质量比	2.178%	9.967%	79.46%	2.488%



图 3.2 固相反应后  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  粉末样品的扫描电镜照片Fig.3.2 SEM of  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  powder after reaction

### 3.2 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 纳米粉体的制备

本研究采用高能球磨法制备纳米粉体,球磨设备为高性能行星式球磨机,球磨罐和磨球的介质均为碳化钨。本实验使用的球磨碗的体积为 250ml,磨球的直径为 5mm,将  $\text{Ba}_{0.29}\text{Fe}_{0.82}\text{Co}_{0.32}\text{Sb}_{12}$  微米粉末(平均粒径为  $3\mu\text{m}$ )置于球磨碗中。球料比为 30:1 ~ 50:1,球磨速度设置为:主盘 200~450r/min,行星盘转速为 -2 ~ -6 r/min,球磨时间为 12 ~ 40h。球磨过程采用湿磨,加入酒精 30ml ~ 50ml,以降低球磨罐内的温度并使粉末粒度更加均匀。球磨后的相组成采用粉末 X 射线衍射方法(理学:RAD-C,  $\text{CuK}\alpha$ )确定。粉末粒径大小采用光散射(ZetaPALS),并结合扫描电子显微镜 SEM (JSM-5610LV)进行观测。

#### 3.2.1 球磨工艺—球料比的确定

首先固定球磨机主盘与行星盘的转速分别为 400r/min, -3r/min,固定球磨时为 24 个小时,研究不同的球料比对球磨后粉末粒径的影响。不同球料比的扫描电镜照片显示在图 3.3 中。从图中可以看出球料比对颗粒尺寸以及分布范围的影响是显著的。一方面,随着球料比的减小例如 10:1 时,球磨后的颗粒尺寸明显偏大;另一方面,当球料比增大到 40:1 时,球磨后的粉末粒径又开始增大。当球料比为 30:1 时,得到的平均粉末粒径最小,而且分布范围也较小。

#### 3.2.2 球磨工艺—转速搭配的确定

固定球磨时间为 6h,固定球料比为 30:1,改变主盘与行星盘的转速搭配。研究转速对球磨后粉末颗粒大小及分布的影响。球磨后的扫描电镜照片如图 3.4 所示,不同扫描电镜照片所代表的转速搭配列于表 3.2 中。从图 3.4 的扫描电镜照片中可以清晰地看出,在 6h 内,主盘 200r/min,行

星盘-6r/min 这一转速搭配的效率最高，相比其它转速搭配球磨效果更加均匀而且平均颗粒尺寸更小。

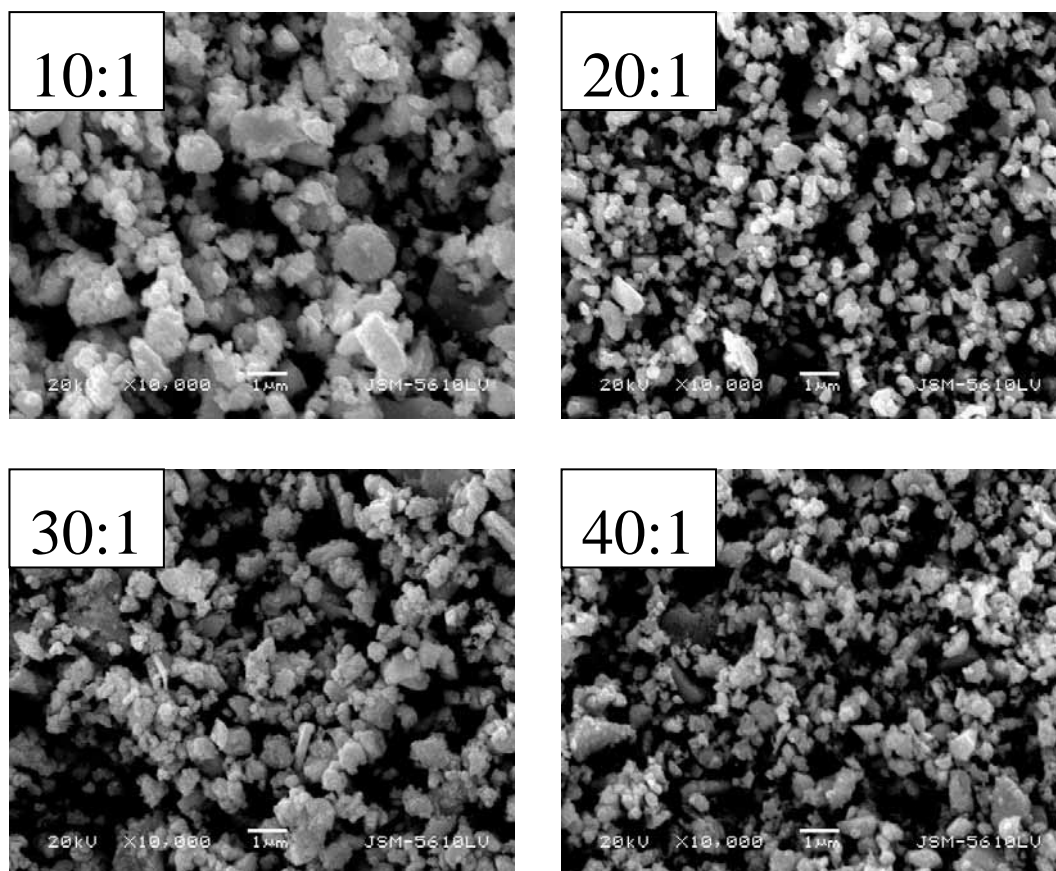


图 3.3 不同球料比的扫描电镜照片（转速 400,-3r/min;时间 24h）

Fig.3.3 SEM for different quality ratio of ball and powder (speed 400,-3r/min, time:24h)

表 3.2 酸洗后  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  粉末的诱导耦合等离子发射光谱分析结果

Table.3.2 ICPES results for  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  powder washed

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
主盘 r/min	200	200	200	200	200	200	300	300	300	400	400	450
行星盘 r/min	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-2	-3	-4	-2	-3	-2

### 3.2.3 球磨工艺—球磨时间的确定

确定了球料比和球磨转速搭配，延长球磨时间，研究时间的延长对粉末粒径大小的影响。从图 3.5 的扫描电镜照片中可以看到随着球磨时间的

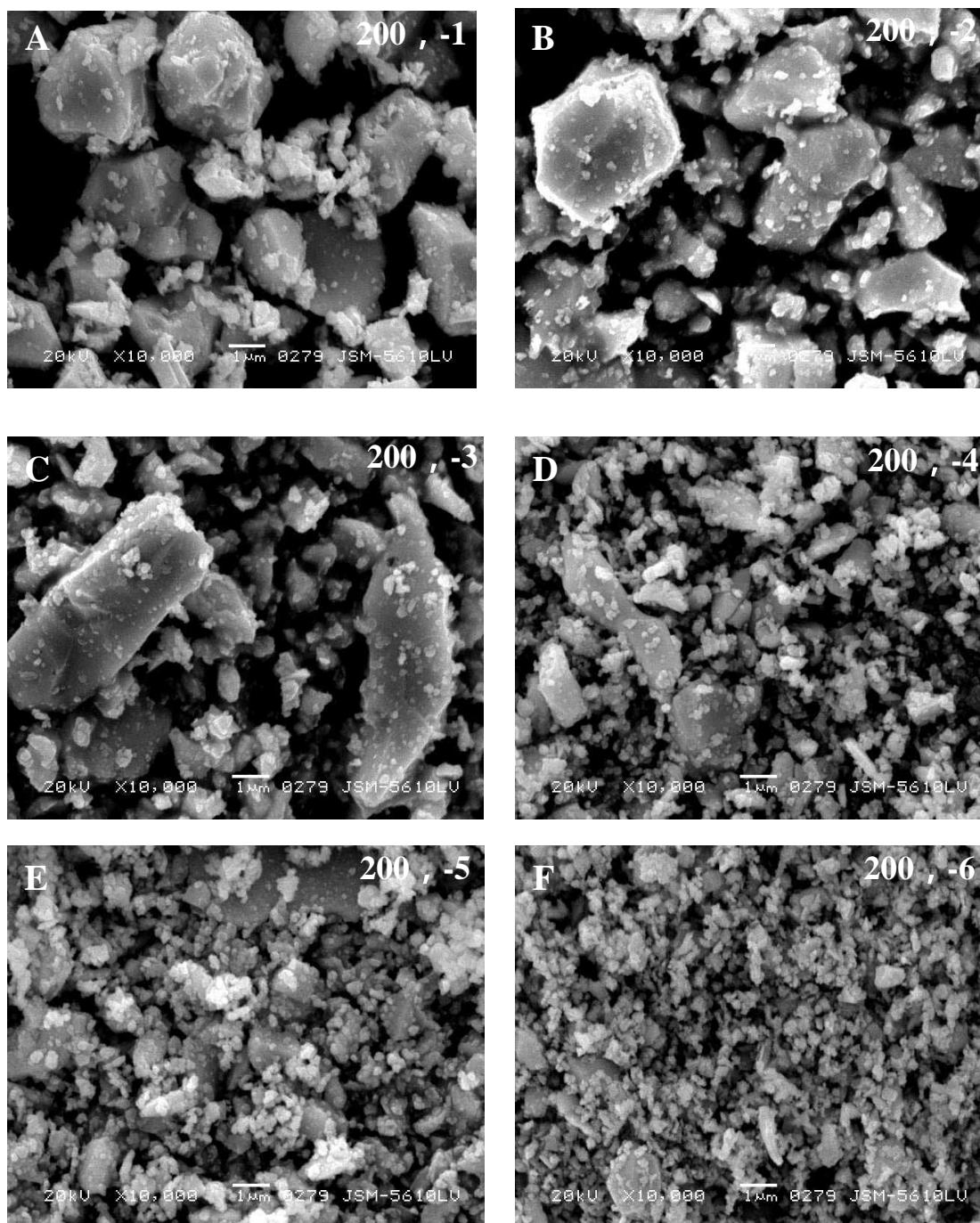


图 3.4(a) 不同转速球磨后粉末的扫描电镜照片 (球料比 30:1, 时间 6h)  
Fig.3.4(a) SEM for powder milled with different velocity (ratio30:1,time:6h)

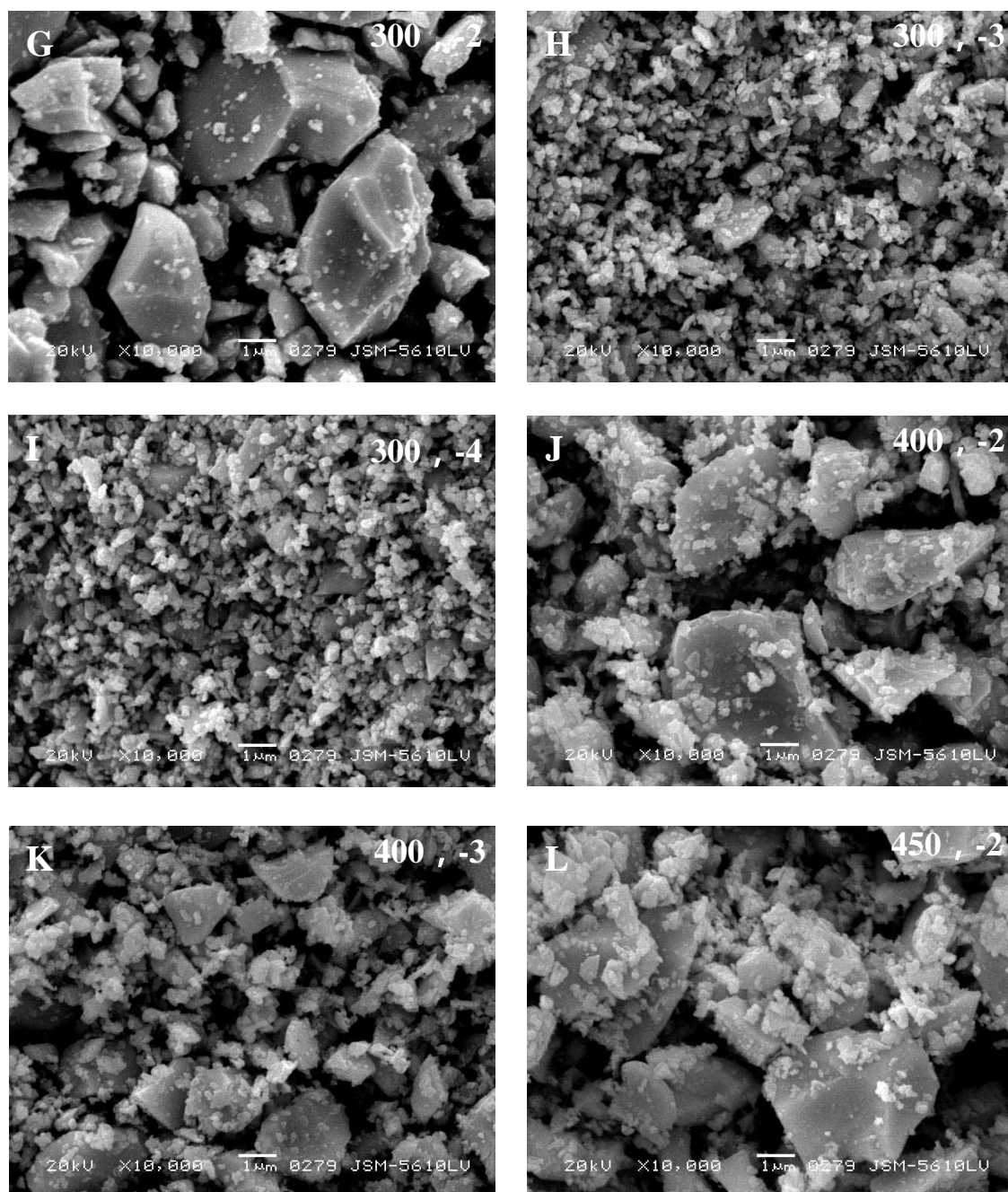


图 3.4(b) 不同转速球磨后粉末的扫描电镜照片 (球料比 30:1,时间 6h)

Fig.3.4(b) SEM for powder milled with different velocity (ratio30:1,time:6h)

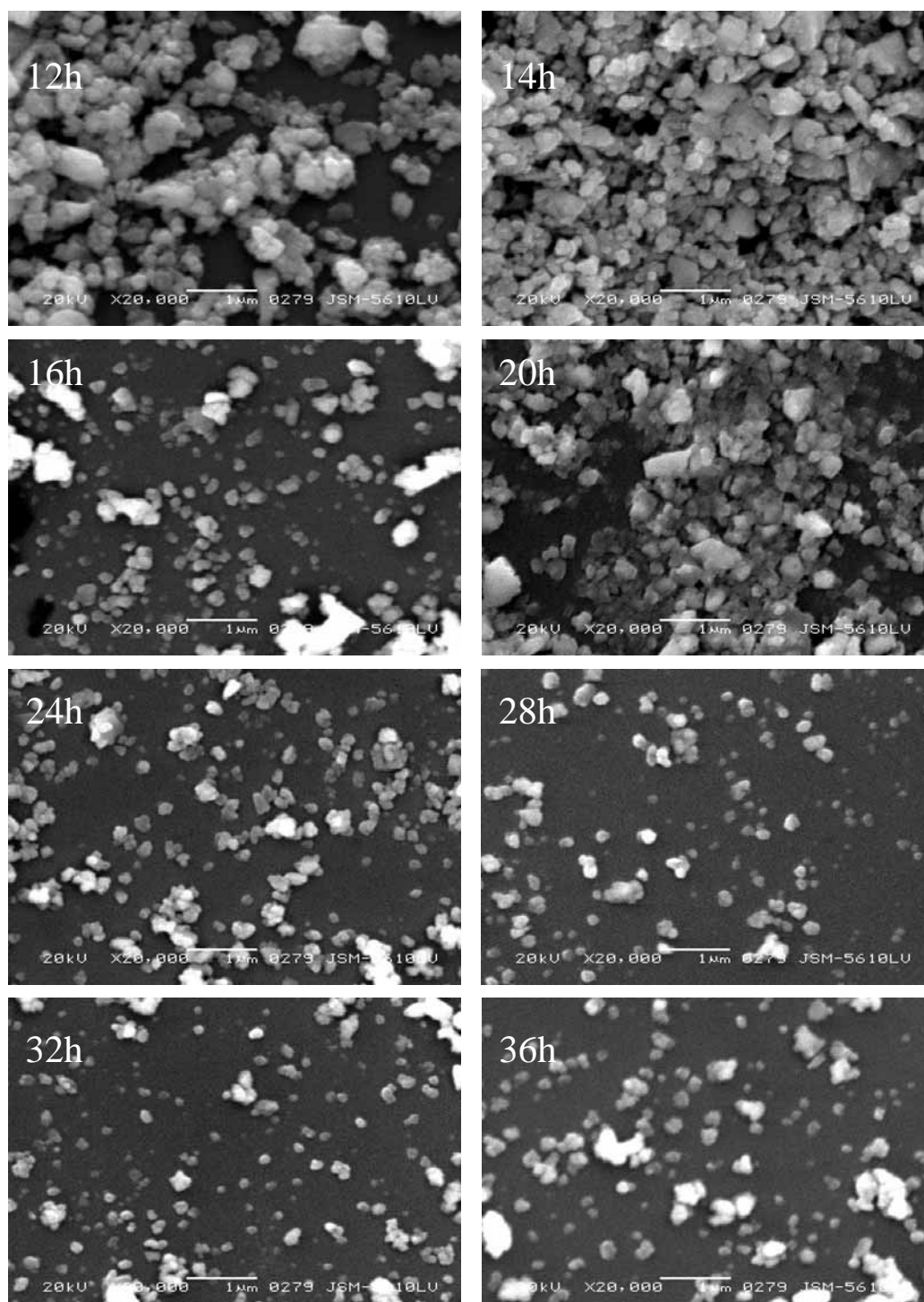


图 3.5 不同球磨时间后粉末的扫描电镜照片(球料比 30:1,转速 200 , -6r/min)

Fig. 3.5 SEM for powder milled with different time(ratio 30:1,speed:200,-6r/min)

到 32h 时球磨效果已经非常显著，制得了平均颗粒尺寸为 100nm 左右的

粉体，少部分甚至达到了几十纳米左右。继续增加球磨时间至 36h 时，颗粒出现了长大团聚，球磨效果反而不佳。颗粒尺寸分布范围稍稍偏大，但大颗粒仍在纳米尺寸范围内。

如果继续增加球磨时间，颗粒尺寸变的更大。可以看出平均颗粒尺寸变大，小尺寸颗粒消失，颗粒形状由原来的不规则形状趋向椭球形或球形。可能是因为在球磨过程中，在粉料颗粒撞击点处产生瞬时局部高温，由于小颗粒熔点相对较低而熔化并导致大颗粒的长大。因此我们获得的最佳球磨工艺参数为球磨时间 32h，球料比为 30:1，主盘与行星盘转速分别为 200r/min，-6r/min。

表 3.3 所示为最佳球磨工艺参数，即球磨 32 个小时后的光散射分布结果。可以看出平均颗粒尺寸为 100nm 左右。图 3.6 所示为不同球磨时间后的粉末 X 射线衍射图谱，可以看出随着球磨时间的增加，填充式方钴矿化合物的衍射峰的强度下降，衍射峰逐渐宽化，这是由于颗粒细化所引起的。根据谢乐公式<sup>[76-79]</sup>：

$$\beta_{hkl} = k\lambda / D \cos \theta \quad (3.1)$$

其中， $\beta_{hkl}$ ：晶粒细化引起的峰形宽； $D$ ：垂直于（ $hkl$ ）面的颗粒尺寸，在靶材均为 Cu（40kv，50mA）时， $k\lambda$ 为常数。因此，颗粒细化， $D$  值减小。所以衍射线的峰宽 $\beta_{hkl}$ 增加，表现出衍射峰逐渐宽化。

表 3.3 球磨 32 个小时后的光散射结果

Table.3.3 Light scattering results of  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  powder milling for 32h

	颗粒平均尺寸所占百分比					
百分比(%)	13	29	35	40	42	50
尺寸( nm )	67	85	92	98	103	109

### 3.3 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 纳米晶块体材料的制备

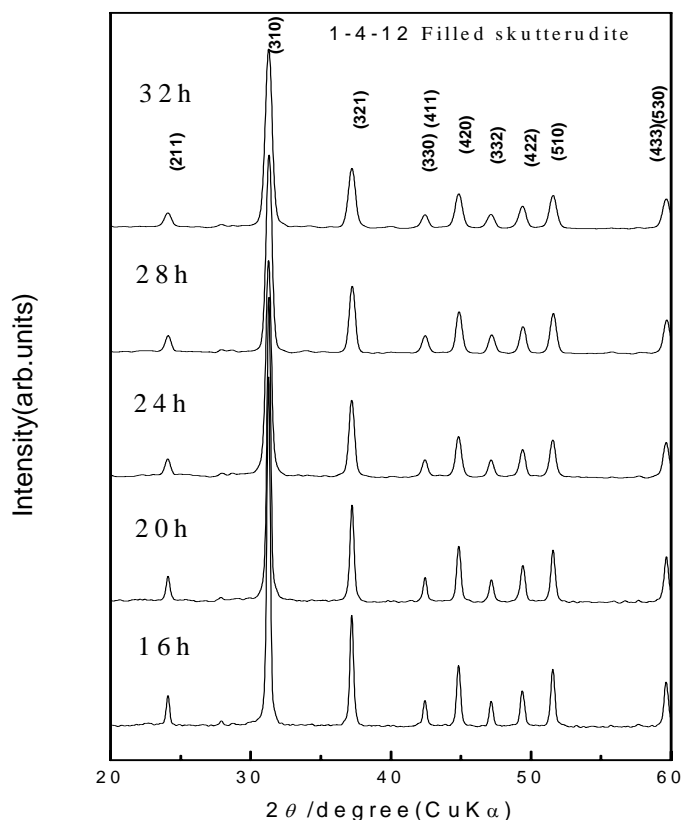


图 3.6 不同球磨时间后的粉末 X 射线衍射图谱

Fig.3.6 X-ray diffraction patterns of  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  for different milling

### 3.3.1 制备过程

以球磨后的纳米粉末（平均颗粒尺寸为 100nm）和未球磨粉末（平均颗粒尺寸为 3 $\mu\text{m}$ ）为起始原料，将粉末装入石磨模具中，置于放电等离子烧结炉内，在压力为  $30 \times 10^6 \text{Pa}$ ，输出功率为 40% 条件下进行真空（ $< 6 \text{Pa}$ ）烧结，其具体烧结温度和时间等参数见表 3.4。烧结体的密度采用阿基米德法（排水法）测量，烧结后样品的平均晶粒尺寸采用扫描电镜 SEM 观测，烧结后样品的相组成采用 XRD 来测试。

### 3.3.2 结果与讨论

烧结后样品的断面形貌如图 3.7 所示，其中 A 图为 550 ，烧结时间

5min ; B 图为 550 , 烧结时间 7min ; C 图为 550 , 烧结时间 9min ; D 图为 575 , 烧结时间 5min ; E 图为 575 , 烧结时间 7min ; F 图为 575 , 烧结时间 9min ; G 图为 600 , 烧结时间 5min ; H 图为 600 , 烧结时间 7min ; I 图为 600 , 烧结时间 9min ; J 图为未球磨样品 600 , 烧结 15min 的扫描电镜照片。可从图中可以看出, 烧结时间相同时, 平均晶粒尺寸随烧结温度的增加而显著增加, 如图 3.7 中的 (C) 和 (F) 的烧结时间均为 9min, 550 时烧结体的平均晶粒尺寸约为 250nm, 而 575 时烧结体的平均晶粒尺寸约为 400nm。同样, 烧结时间对晶粒尺寸也有显著的影响, 从图中可以看出在相同烧结温度条件下, 平均晶粒尺寸随烧结时间增加而增大。如在 600 时, 烧结时间从 5min 延长到 9min 时, 平均晶粒尺寸从 450nm 增加到 550nm 左右。

表 3.4  $Ba_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$  纳米粉体的烧结制度与烧结样品的基本物理特性  
Table.3.4 Sintering parameter and basic physical property of samples sintered

Sample Number	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Sintering Time(min)	5	7	9	5	7	9	5	7	9	15
Sintering Temp( )	550	550	550	575	575	575	600	600	600	600
Sintering Setting	3min 1min 30 → 500 → 549			3min 1min 30 → 530 → 574			3min 1min 30 → 550 → 599			Ref.80
Sintering density(g/cm <sup>3</sup> )	6.58	6.73	6.77	6.42	6.53	6.24	6.26	6.56	6.50	7.62
Average Size(nm)	150	200	250	300	350	400	450	500	550	4000

从表 3.4 中可以看出, 由纳米粉末作为起始原料的烧结样品密度远低于微米粉末的烧结样品密度, 这与纳米粉末烧结样品中存在大量孔隙不无关系。烧结后样品的相组成如图 3.8 所示, 可以看到, 在 550 和 600 两个烧结温度, 样品烧结后均出现了第二相, 并且第二相所占的含量较多。

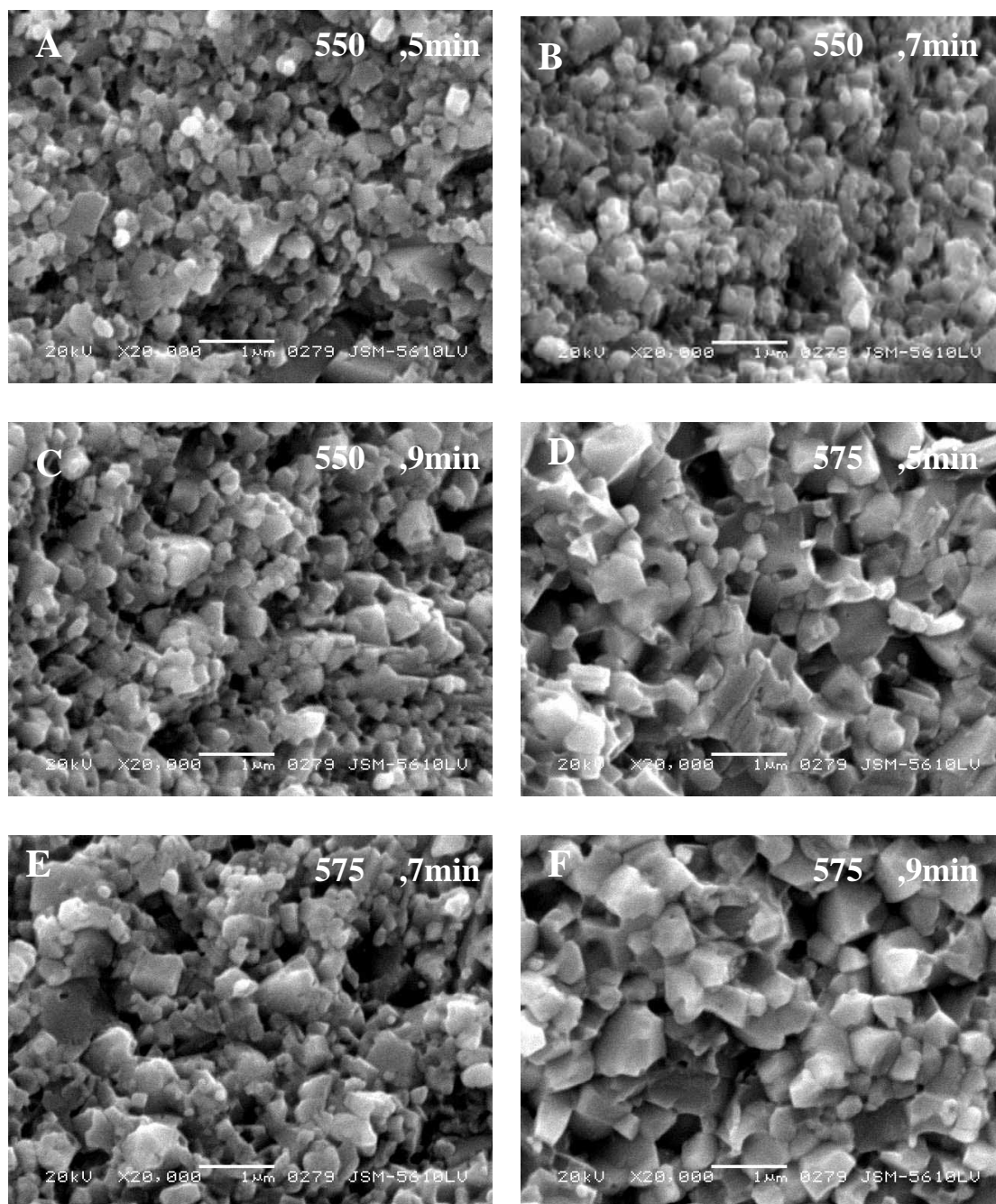


图 3.7 (a) 不同烧结时间和温度样品的扫描电镜照片

Fig. 3.7(a) SEM of samples with different sinter time and temperature

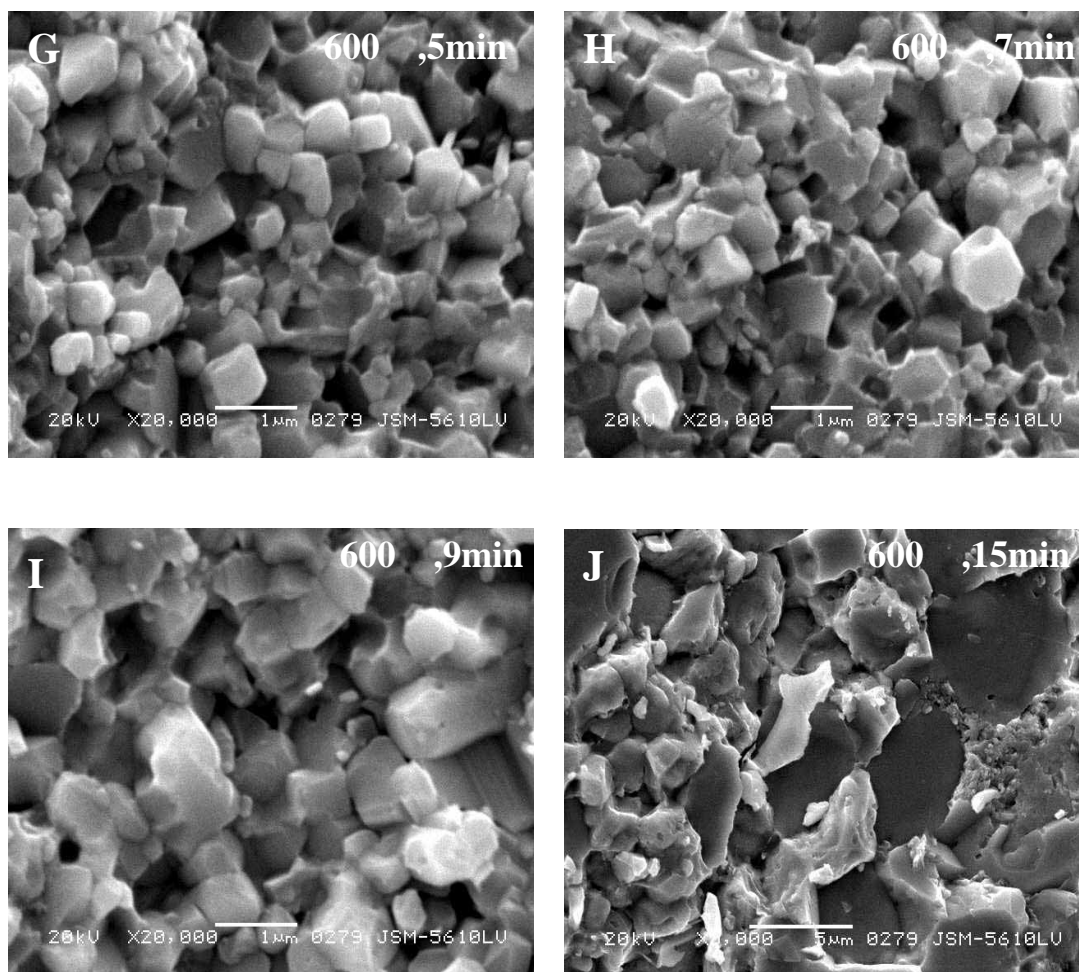


图 3.7(b) 不同烧结时间和温度样品的扫描电镜照片

Fig. 3.7 (b) SEM of samples with different sinter time and temperature

通过背散射电子像观察，如图 3.9 所示，发现主相与第二相均匀地相间分布，并且随着烧结时间的增加样品中第二相的含量也随之增加。通过平均原子序数和亮度的关系并结合计算可以得到白色区域即图 3.10A 的化学组成为  $\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{2.78}\text{Sb}_{12}$ ，黑色区域即图 3.10B 的化学组成为  $\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{1.0}\text{Sb}_{12}$ ，白色发亮区域即图 3.10C 的化学组成为  $\text{Ba}_{0.54}\text{Fe}_{1.08}\text{Co}_{2.88}\text{Sb}_{12}$ ，样品面分析即图 3.10D 的化学成分为  $\text{Ba}_{0.55}\text{Fe}_{0.46}\text{Co}_{1.28}\text{Sb}_{12}$ 。由此得到球磨过程中，填充式方钴矿化合物的结构和成分发生了很大的变化。通过烧结后的 X 射线衍射图谱判断，样品的主相为白色区域即化学组成为  $\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{2.78}\text{Sb}_{12}$  其中包含少部分发亮区域。样品中第二相为黑色区域即化

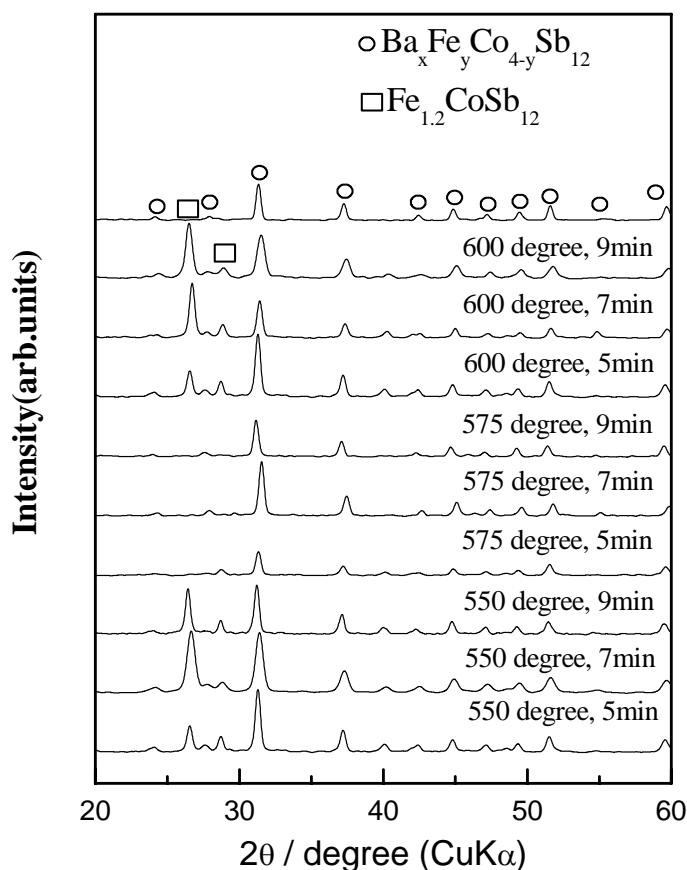


图 3.8 烧结后样品的 X 射线衍射图谱

Fig.3.8 X-ray diffraction patterns for samples sintered

学组成为  $\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{1.0}\text{Sb}_{12}$ 。对比烧结后与球磨前样品主相成分的不同，我们认为可能的原因出在球磨过程中。在高能球磨过程中，尽管我们只获得了最小颗粒尺寸为 100nm 左右的粉末，但是其中包含着几千乃至上万个晶胞。球磨是粉末碾碎-压合-再碾碎的过程，这个过程中产生了大量的新鲜表面，使处于表面的原子数急剧增加，使表面能提高，同时带来了大量的配位缺陷。表面原子不同于体内原子，具有很高的活性，极易与其它原子结合。

在固相反应中，Ba 原子进入 Sb 原子的二十面体孔隙，Fe 原子部分地取代了 Co 原子的位置，它们与周围原子的键合较弱，在高能球磨过程中，位于新鲜表面上的 Ba 原子可能从结构中脱离，进入了别的孔隙中，形成了 Ba 原子的富集，导致部分区域 Ba 原子的填充分数到达了 0.54 与球磨前的粉末填充分数 0.29 相比，有了很大的提高。由于 Ba 原子的脱离，使

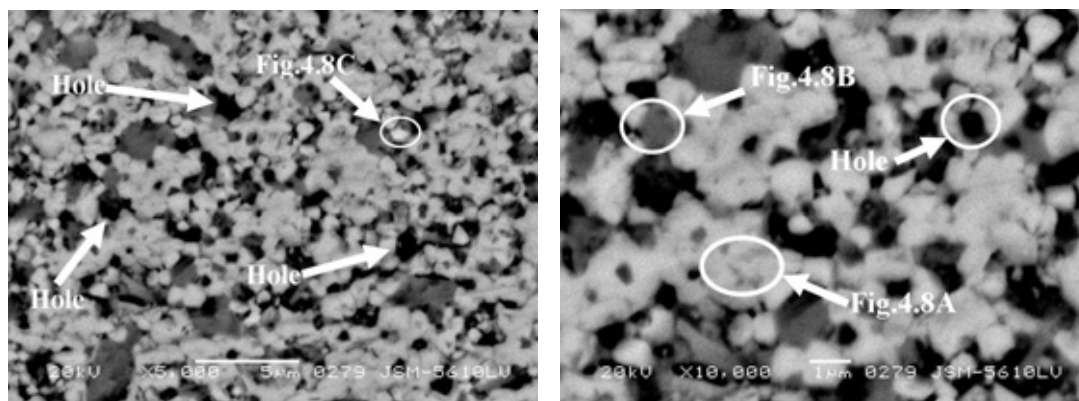


图 3.9 烧结后样品的背散射电子像

Fig.3.9 Back scatter electron image for samples sintered

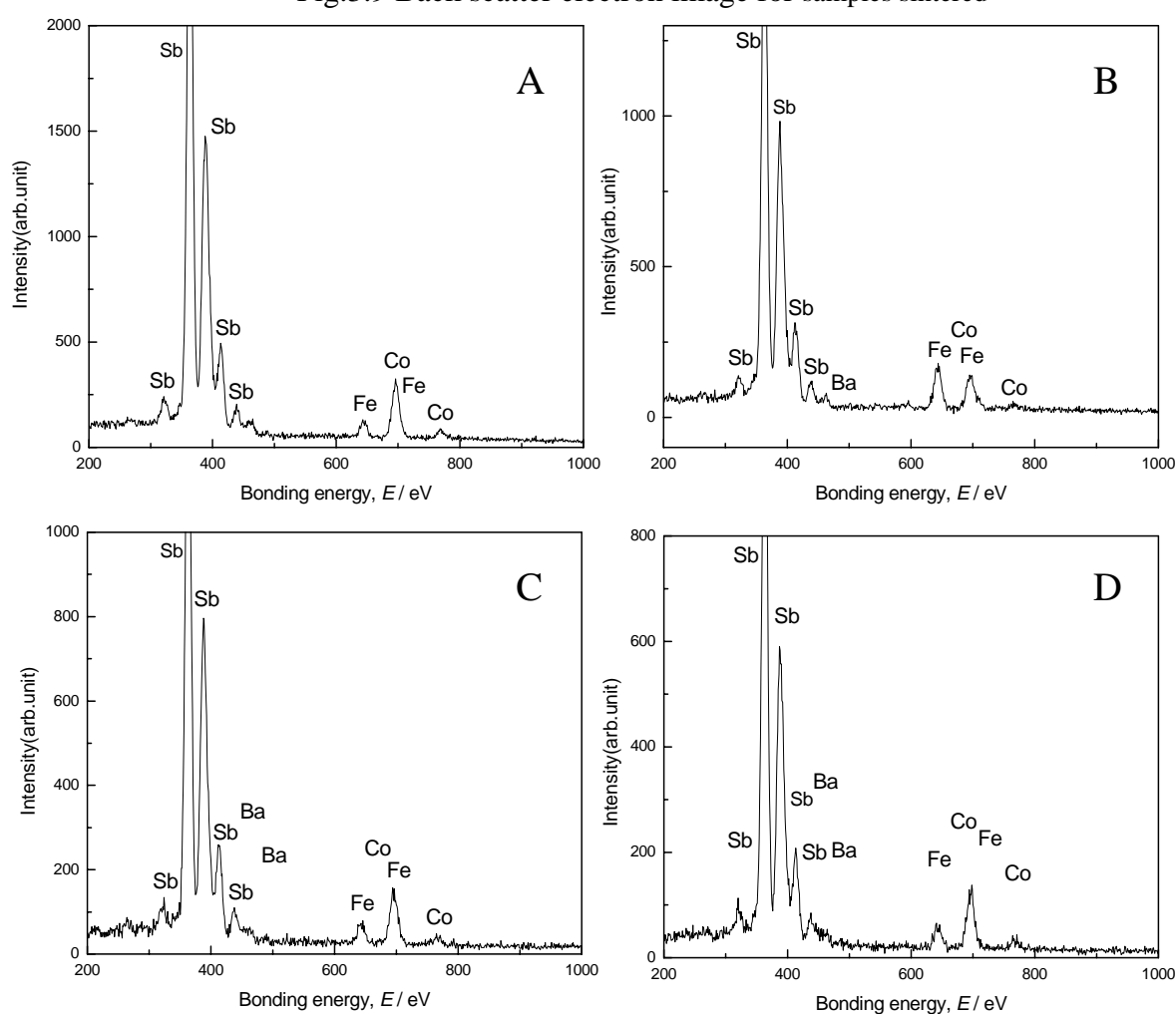


图 3.10 样品微区的能谱分析

Fig.3.10 SEMEDS results of samples

填充式方钴矿的结构变成了方钴矿化合物的结构  $\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{2.78}\text{Sb}_{12}$ 。Fe 原子从 Co 原子位置上脱离后,具有很高的反应活性与 Sb 原子和 Co 原子形成了化合物  $\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{1.0}\text{Sb}_{12}$ 。这其中可能还存在着游离态的 Co 原子。同时烧结制度对样品的各个化学组分影响很大。从烧结后 X 射线衍射图谱可以看出,在 550 和 600 两个烧结温度,对于球磨后的填充式方钴矿化合物的粉末来讲其烧结机制明显不同于 575。可能的原因是 550 时,系统提供的能量大于主相与第二相形成所需要的反应活化能,这时主相与第二相同时生成,且由于球磨混合充分,烧结后二者呈均匀相间分布。由于放电等离子烧结升温迅速,当烧结温度为 575 时,系统所能提供的能量增加,使得烧结进程加快,此时主相的生成速率远大于第二相的生成速率,所以第二相与游离的 Co 原子重新结合,生成方钴矿化合物的相,因此样品中大部分第二相来不及生成就被生成的主相所掩盖。而当烧结温度为 600 时,系统所能提供的能量进一步增加,使得第二相的生成速率大大增加,与主相的生成速率相差无几,所以这时也有大量第二相生成。

### 3.4 小结

1. 以高纯度 Ba, Fe, Sb, Co 为原料,按化学式配比,采用两步固相反应法合成了单相的  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  粉体,其粉末平均颗粒尺寸约为  $3\mu\text{m}$ 。

2. 采用高能球磨法,在球料比为 30:1,主盘转速为 200r/min,行星盘转速为-6r/min 的条件下制备出平均颗粒尺寸为 100nm 的粉末。

3. 以纳米级和微米级  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  粉体为原料,采用放电等离子烧结 (SPS) 法制备  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  纳米晶块体材料,烧结温度和时间对烧结体平均晶粒尺寸的影响如下:

在相同烧结条件下,原料为纳米粉体的烧结体的平均晶粒尺寸显著地小于原料为微米粉体的烧结体的平均晶粒尺寸;

在相同烧结温度下,随烧结时间的增加,平均晶粒尺寸增大;

在相同烧结时间下,随烧结温度的增加,平均晶粒尺寸增大。

当烧结温度为 550,烧结时间 5min 时,得到了最小平均晶粒尺寸为 150nm 的  $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  块体材料。