

# 激光诱导方钴矿自蔓延高温合成过程研究

姚磊, 杨东旺, 鄢永高, 唐新峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 通过自蔓延高温合成(SHS)及其衍生方法可以超快速地制备热电材料粉体或块体, 并获得优异的热电性能。但是在采用 SHS 技术制备方钴矿材料的过程中, 易出现非稳态 SHS 反应, 使得反应后的坯体中产生杂相。本工作采用激光诱导点火和坯体预热相结合的方法, 分别研究了激光点火的功率密度  $\eta$  和预热温度  $T_0$  对方钴矿材料自蔓延高温合成过程的影响, 总结了方钴矿  $\text{CoSb}_3$  燃烧模式的变化规律, 并获得了制备单相的工艺窗口。研究表明, 当激光点火功率密度  $\eta$  固定时, 随着预热温度  $T_0$  升高, 方钴矿的 SHS 反应存在“反应中止→非稳态螺旋燃烧→稳态燃烧→非稳态螺旋燃烧”的转变过程; 在  $\eta=3.75 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ ,  $250 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_0 < 370 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 可以获得单相  $\text{CoSb}_3$ 。

**关键词:** 自蔓延高温合成; 方钴矿; 包晶反应; 稳态燃烧; 非稳态螺旋燃烧

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Laser-induced Self-propagating High-temperature Synthesis of Skutterudite

YAO Lei, YANG Dongwang, YAN Yonggao, TANG Xinfeng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** High performance thermoelectric powders or bulks can be quickly obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) or its derivative methods. In the process of preparing skutterudite by SHS technology, unsteady SHS reaction is easy to occur, which leads to impurity phase in the powders compact after reaction. In this work, the SHS process of the skutterudite was investigated *via* regulating the power density of the laser ( $\eta$ ) and preheating temperature ( $T_0$ ) by laser induction and preheating of powders compact, respectively. The change of combustion mode for the skutterudite of  $\text{CoSb}_3$  was observed and the process window for single phase was obtained. As a result, with fixed  $\eta$  and increased  $T_0$ , the state of the SHS process changes correspondingly, *i.e.*, reaction stop→unsteady spiral combustion→steady-state combustion→unsteady spiral combustion. With  $\eta=3.75 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  and  $250 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_0 < 370 \text{ }^\circ\text{C}$ , the single-phase of  $\text{CoSb}_3$  can be obtained successfully.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis; skutterudite; peritectic reaction; steady-state combustion; unsteady spiral combustion

热电材料可以实现“热-电”直接转换, 在特定环境供能、微区精确控温等领域有不可替代的作

用<sup>[1-5]</sup>。通过自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)及其衍生方法<sup>[6-10]</sup>可以

收稿日期: 2022-11-28; 收到修改稿日期: 2023-01-04; 网络出版日期: 2023-01-11

基金项目: 中央高校基本科研项目(WUT 2017-YB-013)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (WUT 2017-YB-013)

作者简介: 姚磊(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: yaolei1644@whut.edu.cn

YAO Lei (1989-), male, PhD candidate. E-mail: yaolei1644@whut.edu.cn

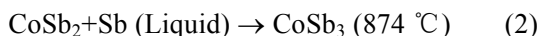
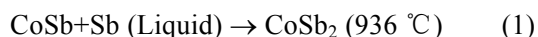
通信作者: 杨东旺, 助理研究员. E-mail: ydongwang@whut.edu.cn; 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

YANG Dongwang, research assistant. E-mail: ydongwang@whut.edu.cn;

TANG Xinfeng, professor. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

快速非平衡制备热电材料粉体或块体,将热电材料的制备周期由几周缩短到几天甚至是几小时,有利于推进热电材料行业节能减排,实现碳中和的目标。经典的热电材料,如 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基<sup>[11-13]</sup>、PbTe 基<sup>[14-15]</sup>、Mg<sub>2</sub>Si 基<sup>[16-19]</sup>、half-Heusler 体系<sup>[20-22]</sup>等材料都已实现了 SHS 方法制备,并获得了优异的热电性能。然而方钴矿材料体系却少有关于 SHS 制备的报道<sup>[23-24]</sup>,这可能与 CoSb<sub>3</sub> 复杂的包晶反应有关。实际上,Co+3Sb→CoSb<sub>3</sub> 在室温无法自发进行,采用焊枪点火时需预热才能反应,燃烧温度约为 665 °C,且 SHS 反应结束后仍存在杂相 Sb<sup>[24]</sup>。

采用平衡的熔融法或球磨法制备方钴矿热电材料可以在保证基体单相的前提下通过多元素填充<sup>[25]</sup>、能带简并<sup>[26]</sup>、纳米颗粒复合<sup>[27-28]</sup>等手段获取优异的热电性能,但在方钴矿的快速非平衡制备过程中,如熔体旋甩<sup>[29-30]</sup>(Melt Spinning, MS)、选区激光熔融<sup>[31]</sup>(Selective Laser Melting, SLM)等,很容易出现 CoSb<sub>2</sub>、Sb 等杂相,导致热电性能降低。这是因为 Co-Sb 二元相图中存在两个包晶反应<sup>[32]</sup>:



这些反应通常需要进行较长时间,反应时间不足极易出现多相<sup>[33-34]</sup>。也有研究表明,包晶反应(1)和(2)的凝固收缩率通常为 7%和 0.1%,反应发生后极易在 CoSb<sub>3</sub> 块体内部留下大量孔隙(孔隙度>10%)<sup>[35-36]</sup>。因此,通过控制 SHS 反应过程,避免包晶反应,对利用 SHS 方法合成方钴矿材料具有重要意义。

调控 SHS 反应过程需要精确控制 SHS 反应中的各种影响参数,在方钴矿 SHS 过程中的重点是独立调控点火功率密度  $h$  和预热温度  $T_0$ 。但在以往的方钴矿 SHS 研究中,常常使用石墨箔<sup>[23]</sup>或焊枪<sup>[24]</sup>点火,并未剥离预热过程和点火过程,难以单独精确调控。本研究采用激光诱导方钴矿发生 SHS 反应<sup>[21,37]</sup>,其优势在于激光点火的能量更加集中,并通过加热平台预热,可独立调节激光功率密度  $\eta$  和反应物坯体的预热温度  $T_0$ <sup>[38-39]</sup>来控制 SHS 反应过程,进一步观察燃烧波蔓延行为,分区域进行 XRD 分析,寻找 CoSb<sub>3</sub> 的单相工艺窗口。

## 1 实验方法

### 1.1 方钴矿坯体制备

Co 粉(99.5%, 1~2  $\mu\text{m}$ )和 Sb 粉(99.5%,  $\leq 20 \mu\text{m}$ ),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。将 Co

粉和 Sb 粉按照化学计量比 1:3 混合,研磨超过 20 min,获得 SHS 实验所需的混合粉末。

取适量混合粉末,压制成一定高度的  $\phi 10 \text{ mm}$  圆柱形坯体。在坯体合适位置钻孔,用于放置热电偶。

### 1.2 激光诱导 SHS 反应过程

自制的 SHS 反应装置由激光器、真空腔体、燃烧温度采集系统和高速摄像系统组成,如图 S1 所示。其中,激光器最大输出功率为 500 W。通过 K 型热电偶和数据采集仪(34972A, 是德科技)采集 SHS 反应过程中燃烧温度;通过高速摄像机(*i*-SPEED 3, 奥林巴斯)采集 SHS 反应过程的图像,并通过配套的 *i*-SPEED Suite 软件计算燃烧速率。

### 1.3 物相、成分和微结构分析

采用 X 射线衍射仪(Empyrean, 帕纳科, Cu K $\alpha$ )测试 SHS 反应后坯体的 XRD(X-Ray Diffraction, X 射线衍射)图谱,扫描步长为 0.01313°,扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用场发射扫描电镜(Field-Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM, SU-8020, 日立)结合能谱仪(Energy Dispersive Spectrum, EDS, 布鲁克)测试 SHS 反应后坯体的成分和微结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 室温时激光诱导方钴矿 SHS 反应过程

依次取 4.50 g 反应混合物粉末,压制成  $\phi 10 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  坯体,将样品放入 SHS 反应装置中进行激光点火实验。装置腔体中为 Ar 气氛,压强设置为 0.05 MPa。激光点火功率密度  $\eta$  为 6.25、12.5 和 25  $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$  得到的样品分别编号为 RT6.25、RT12.5 和 RT25,具体的工艺参数见表 S1。

图 1(a~c)分别是样品 RT6.25、RT12.5 和 RT25 在室温时激光点火过程图像和温升曲线。当功率密度  $\eta$  为 6.25  $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$  (图 1(a))时,反应物坯体被部分点燃,在 2.5 s 时 SHS 反应停止,此时热电偶探测到的最高温度  $T_{\text{max}}=123 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;当功率密度  $\eta$  提高到 12.5 (图 1(b))和 25  $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$  (图 1(c))时,反应物坯体被完全点燃,SHS 反应完成,燃烧温度  $T_c$  分别为 804 和 754 °C。所有样品的 SHS 反应过程中均能观察到明显的烟雾,这可能是坯体中低沸点组分 Sb 挥发后在腔体中冷凝所致。

从 SHS 反应后的坯体截面(图 1(d))可以看出,随着激光功率密度增加,坯体的形变程度逐渐增大。受到激光直接照射的坯体顶端由于高温造成 Sb 的挥发形成多孔区域,且随着激光功率密度增大,气孔逐渐由细密且封闭转变为大而连通。在多孔区

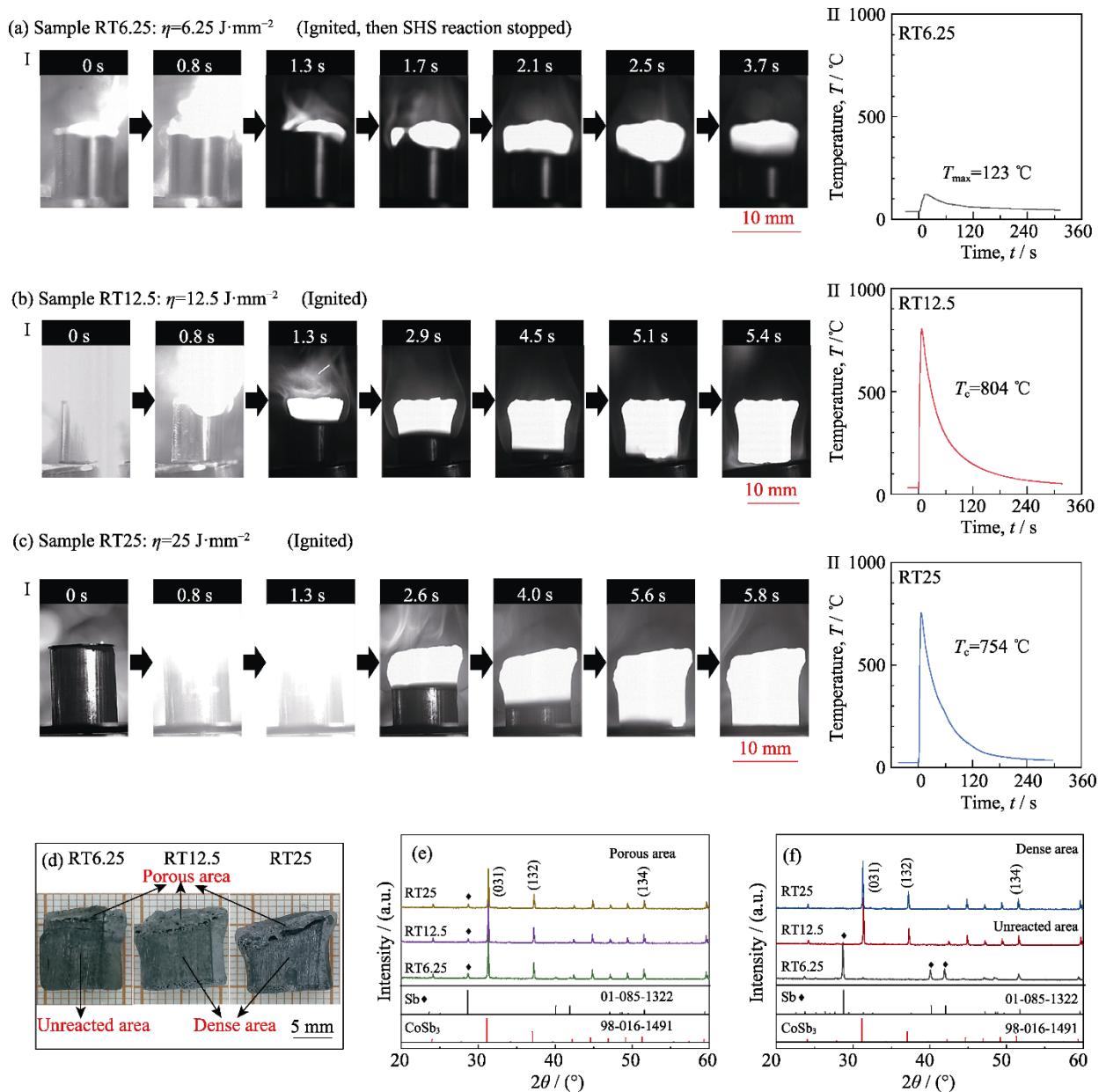


图 1 室温条件下激光诱导方钴矿 SHS 反应过程

Fig. 1 Laser-induced skutterudite SHS reaction process at room temperature

(a-c) I. SHS processes and II. time-dependent temperature curves of sample RT6.25, RT12.5 and RT25, respectively; (d) Section photographs of RT6.25, RT12.5 and RT25; (e, f) XRD patterns of powders in (e) porous and (f) dense areas

域下方, 除了 SHS 反应中断的 RT6.25 样品外, RT12.5 及 RT25 样品均形成了较为致密的产物区。当燃烧波到达坯体底部时, 导热边界条件改变, 热量积压, Sb 元素挥发增多, 形成了约 1 mm 厚的多孔区域。

采用整体取样方法对 RT6.25、RT12.5 和 RT25 坯体取样, 进行 XRD 测试, 所有样品中均存在 Sb 杂相(图 S2)。根据 RT6.25、RT12.5 和 RT25 的坯体形貌分区域进行 XRD 测试, 如图 1(e, f)所示。RT6.25、RT12.5 和 RT25 样品多孔区域主相为  $\text{CoSb}_3$ , 同时含有少量杂相 Sb; RT6.25 样品未反应区域的主

相为 Sb, RT12.5 和 RT25 样品致密区域为  $\text{CoSb}_3$  单相, 未检测到 Sb 杂相。

根据以上现象分析可知, 在室温、 $\eta < 12.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  条件下, 反应物坯体可以点燃但 SHS 反应无法持续; 在室温、 $\eta \geq 12.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  条件下, SHS 反应在较短的坯体 ( $\leq 10 \text{ mm}$ ) 上可以持续。随着激光功率密度增大 (RT12.5  $\rightarrow$  RT25), 坯体形变程度增加, 热电偶测试区域燃烧温度降低 ( $804 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 754 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 说明过量的激光能量并不能完全用于激活后续 SHS 反应, 反而会导致低熔点组分 Sb 挥发, 使坯体中燃烧温度分布不均匀。

## 2.2 预热条件下激光功率密度对方钴矿 SHS 反应过程的影响

依次取 5.25 g 反应混合物粉末, 压制成  $\phi 10 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$  的坯体。为了实现均匀预热的效果, 在前述 SHS 反应装置中添加加热平台和导热铝块(图 2(a)), 同时在距反应物坯体底端 8 和 5 mm 处设置热电偶 TC1 和 TC2(图 2(b))。为了使热电偶与反应物坯体紧密接触, 组合硅胶片、Cu 片挡板和弹簧给热电偶提供指向坯体内部的压力。腔体中 Ar 气气压强为 0.05 MPa, 预热温度为 300 °C, 激光点火功率密度  $\eta$  分别为 1.88、2.50、3.13、3.75、4.38 和 5.00  $\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$  (激光点火功率  $P$  分别为 150、200、250、300、350 和 400 W) 得到的样品分别编号为 Px ( $x=150, 200, 250, 300, 350, 400$ ), 具体的激光点火工艺参数见表 S2。

比较激光扫描结束(0.95 s)时样品 Px 燃烧波前沿的蔓延状态(图 2(cI~hI)),  $\eta=1.88 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$  条件下(图 2(cI)), 坯体未被点燃;  $1.88 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2} < \eta < 3.75 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$  条件下(图 2(dI, eI)), 坯体中燃烧波从左上角斜向下

蔓延, 竖直向下和横向蔓延的燃烧波相互影响;  $\eta=3.75 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$  条件下(图 2(fI)), 坯体中燃烧波前沿接近水平线;  $\eta > 3.75 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$  条件下(图 2(gI, hI)), 坯体顶端的激光能量过大, 出现了灼烧引起的形变, 燃烧波又逐渐转变为从左上角斜向下蔓延。比较 Px 坯体的截面图像(图 2(cII~hII)), 在  $\eta \leq 3.75 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$  条件下(图 2(cII~fII)), 坯体中几乎不存在多孔区域; 在  $\eta > 3.75 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$  条件下(图 2(gII~hII)), 坯体中出现多孔区域, 且多孔区域面积随激光功率密度  $\eta$  增加而增大。

通过热电偶 TC1 和 TC2 测定燃烧温度  $T_{c1}$  和  $T_{c2}$ , 如图 S3 所示。并采用软件计算燃烧速率  $v_a$ 、 $v_b$  和  $v_{\text{mean}}$ 。其中,  $v_a$  为距坯体底端 6.5~8 mm 区域的平均燃烧波蔓延速度,  $v_b$  为距坯体底端 5~6.5 mm 区域的平均燃烧波蔓延速度,  $v_{\text{mean}}$  为距坯体底端 5~8 mm 区域的平均燃烧波蔓延速度, 分别代表此区域上半部分、下半部分和整体区域的燃烧速度。总结燃烧温度(燃烧速率)随激光功率密度的变化规律, 如

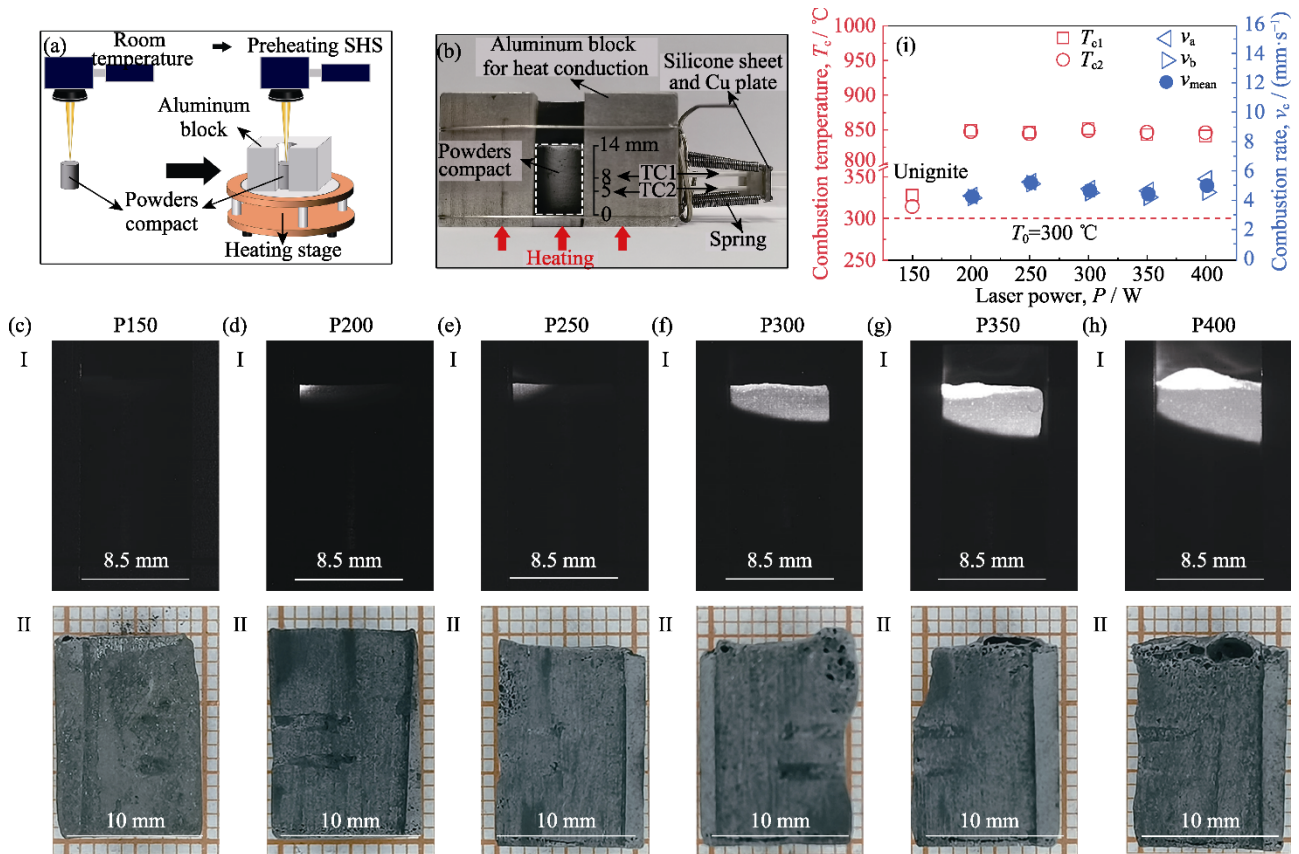


图 2 (a)室温和预热 SHS 实验设备示意图; (b)预热模块的实物图; (c~h)样品 Px( $x=150, 200, 250, 300, 350, 400$ )的 I. 燃烧波前沿( $t=0.95 \text{ s}$ )和 II. SHS 实验后坯体截面照片; (i)CoSb<sub>3</sub> 体系中燃烧温度和燃烧速度随激光点火功率密度变化的趋势

Fig. 2 (a) Schematic diagram of room temperature and preheating SHS experiment; (b) Physical picture of the preheating module; (c-h) I. combustion wave front ( $t=0.95 \text{ s}$ ) and II. section photographs of powders compacts after SHS for sample Px( $x=150, 200, 250, 300, 350, 400$ ); (i) Trend graph of combustion temperature and combustion velocity changed with power density of ignition laser in CoSb<sub>3</sub> system

图 2(i)所示。结果显示随着激光点火功率密度  $\eta$  增大, 样品 Px ( $x=200\sim 400$ )的燃烧温度没有明显变化, 但是  $T_{c1}$  和  $T_{c2}$  的差值逐渐增大, 说明此时激光功率密度过大, 导致元素 Sb 挥发, 样品的上半部分燃烧温度较高、下半部分燃烧温度较低。激光功率密度  $\eta$  增大使得样品 Px ( $x=200\sim 400$ )的燃烧速率先增大再减小, 最后又增大。类似地, 随激光功率密度  $\eta$  增大, 样品 P350 与 P400 的燃烧速率  $v_a$  与  $v_b$  的差值也逐渐增大。由此可见,  $\eta > 3.75 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  的激光能量过大, SHS 反应燃烧模式由稳定燃烧向不稳定燃烧转变。因此, 选择激光功率密度  $\eta = 3.75 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$  为后续实验的激光点火功率密度。

### 2.3 预热温度对方钴矿 SHS 反应过程的影响

依次取 5.25 g 反应混合物粉末, 压制成  $\phi 10 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$  的坯体。腔体中 Ar 气压强为 0.05 MPa, 激光点火功率密度  $\eta$  为  $3.75 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ , 预热温度  $T_0$  分别为 150、160、300 和 400  $^{\circ}\text{C}$ , 具体的激光点火工艺参数见表 S2, 得到样品 Tx ( $x=150, 160, 300, 400$ )。

$T_0=150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下, 激光扫描结束 ( $t=0.95 \text{ s}$ ) 后, 坯体被点燃 (图 3(a)); 但由于预热温度  $T_0$  较低, 燃烧波蔓延缓慢; 至  $t=2.0 \text{ s}$ , 燃烧波蔓延停止;  $t=3.0 \text{ s}$  时, 燃烧波完全熄灭。 $T_0=160 \text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下 (图 3(b)), 坯体被点燃 ( $t=0.95 \text{ s}$ ); 与图 3(a) 相比, 燃烧波蔓延速度略有增大;  $t=2.7 \text{ s}$ , 燃烧波蔓延速度放缓;  $t=5.9 \text{ s}$ , 燃烧波由竖直向下蔓延转变为螺旋蔓延;  $t=8.5 \text{ s}$ , 燃烧波蔓延完全停止。 $T_0=300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下 (图 3(c)), 样品被点燃 ( $t=0.95 \text{ s}$ ), 燃烧波蔓延速度较前两个样品显著增大, 并保持匀速竖直向下蔓延直至  $t=3.4 \text{ s}$  时结束。 $T_0=400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下 (图 3(d)), 坯体被点燃且产生明显的形变 ( $t=0.95 \text{ s}$ ), 燃烧波竖直向下蔓延至  $t=2.8 \text{ s}$  时, 燃烧波蔓延受阻, 燃烧波蔓延模式转换成竖直向下蔓延 (燃烧波前沿较暗) 和螺旋蔓延 (燃烧波前沿较亮) 共存;  $t=4.5 \text{ s}$ , 燃烧波蔓延结束。

为了更详细地展现预热温度  $T_0$  对方钴矿 SHS 反应的影响及其变化趋势, 选择更多的预热温度点进行实验, 如图 4(a) 与图 S4 所示。根据燃烧波蔓延现象可划分为四个区域:

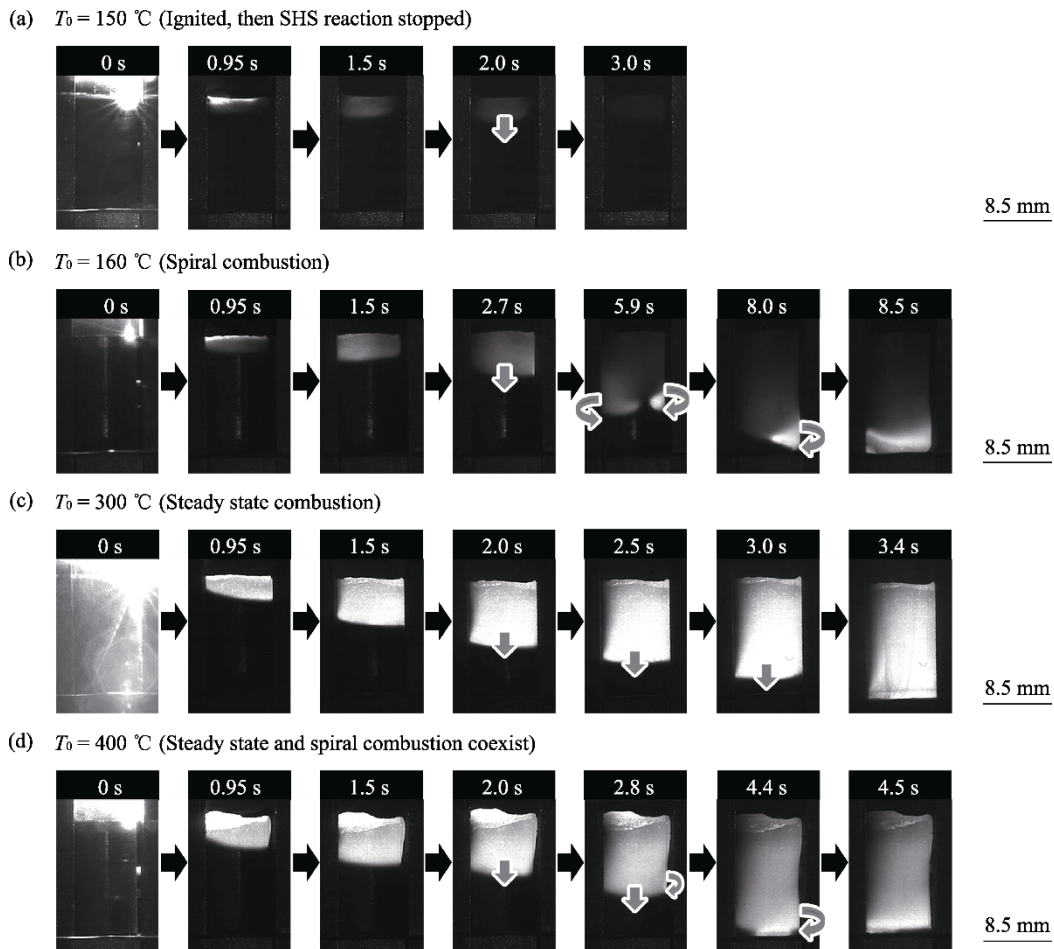


图 3 不同预热温度时  $\text{CoSb}_3$  体系中四种典型 SHS 反应现象

Fig. 3 Four typical SHS performances in  $\text{CoSb}_3$  system with different preheating temperatures  
(a)  $T_0=150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T_0=160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T_0=300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $T_0=400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

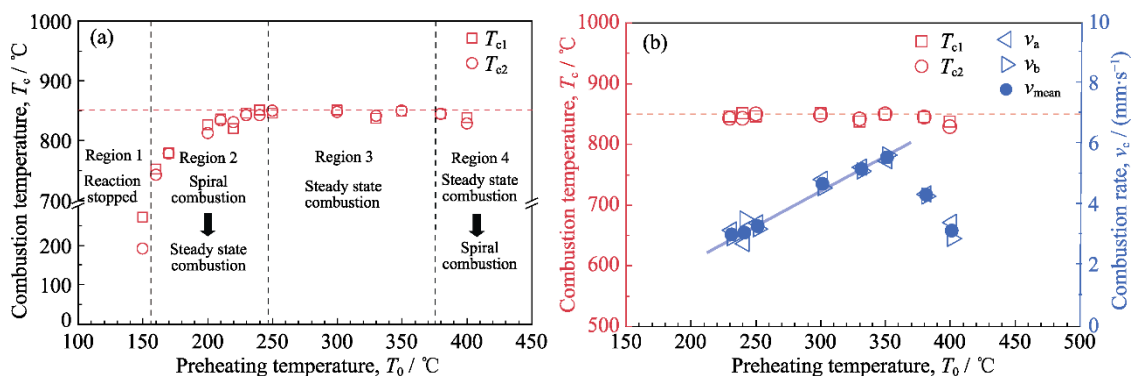


图 4 (a) CoSb<sub>3</sub> 体系中燃烧温度随预热温度变化趋势图和(b)区域 3 附近燃烧速率的变化趋势  
Fig. 4 (a) Trend graph of combustion temperature changed with preheating temperature in CoSb<sub>3</sub> system and (b) variation trend of combustion rate around region 3

(1)  $T_0 \leq 150$  °C 条件下(区域 1), 反应物坯体可以被点燃, 但很快燃烧波蔓延停止并熄灭。

(2)  $150$  °C  $< T_0 < 250$  °C 条件下(区域 2), 反应物坯体可以被点燃并燃烧完全。其中,  $150$  °C  $< T_0 < 200$  °C 条件下, 坯体的 SHS 燃烧模式为非稳态螺旋燃烧, 其燃烧温度随预热温度升高而迅速升高;  $200$  °C  $\leq T_0 < 250$  °C 条件下, 坯体的 SHS 燃烧模式为螺旋燃烧和稳态燃烧共存, 燃烧温度缓慢逼近  $850$  °C。

(3)  $250$  °C  $\leq T_0 < 370$  °C 条件下(区域 3), 反应物坯体可以被点燃并燃烧完全, SHS 燃烧模式为稳态燃烧, 燃烧温度保持约  $850$  °C 不变。

(4)  $T_0 \geq 370$  °C 条件下(区域 4), 反应物坯体可以被点燃并燃烧完全, 其 SHS 燃烧模式又由稳态燃烧转变为非稳态螺旋燃烧, 燃烧温度降低并出现  $T_{c1}$  和  $T_{c2}$  分离。

计算部分样品(区域 2, 区域 3 & 区域 4)的燃烧速率  $v_a$ 、 $v_b$  和  $v_{mean}$ , 结果如图 4(b)所示。当  $230$  °C  $\leq T_0 < 370$  °C 时(区域 2 & 区域 3), 燃烧温度保持约  $850$  °C, 但燃烧速率随预热温度升高线性升高,  $T_0 \geq 370$  °C 条件下(Region 4), 燃烧温度略有降低, 燃烧速率却显著下降。这种燃烧温度不变, 燃烧速率变化的现象在 Rogachev 和 Baras<sup>[40]</sup>研究的 Ti-Si 二元体系中也有出现, 可能与自蔓延反应中的相变或自蔓延反应机理改变有关。而在 Co-Sb 平衡相图上, 包晶反应  $\text{CoSb}_2 + \text{Sb (Liquid)} \rightarrow \text{CoSb}_3$  对应的温度为  $875$  °C, 接近本研究中 SHS 反应的最高燃烧温度( $\sim 850$  °C)。显然, 这是因为少量液态 Sb 的活性较高, 加快了方钴矿的 SHS 反应, 提高了燃烧速率。而预热温度  $T_0$  过大( $\geq 370$  °C), 液态 Sb 发生气化带走了大量热量, 导致燃烧温度及速率均有所降低。Sb 气化会导致 SHS 后的样品中 Sb 含量减少, 例如预热温度过高的样品( $T_0 = 400$  °C)中 Sb 的含量较预热温度合适的样品 P300 中的含量低  $1.75\% \sim 2.04\%$  (图 S5

和表 S3)。

在以往的方钴矿 SHS 研究中, 反应的燃烧温度  $T_c$  和燃烧速率  $n_c$  分别为  $665$  °C 和  $1.25$  mm/s<sup>[24]</sup>。在本研究中, 预热后燃烧温度  $T_c$  的范围为  $742 \sim 851$  °C, 燃烧速率  $n_c$  的范围为  $2.96 \sim 5.5$  mm/s, 预热提高了 SHS 反应的燃烧温度和燃烧速率, 这和文献<sup>[41]</sup>报道的现象一致。

将不同预热温度下激光点火样品进行 XRD 物相分析, 结果如图 5 所示。 $T_0 \leq 150$  °C 条件下(区域 1), 由于样品没有蔓延完全, 主相为未参与反应的 Sb (图 5(a))。 $150$  °C  $< T_0 < 250$  °C 条件下(区域 2), 反应物坯体中的 SHS 反应模式由不稳定的螺旋燃烧向稳态燃烧转变, 所有样品的主相均为 CoSb<sub>3</sub>。其中, 预热温度为  $160$  和  $210$  °C 的燃烧样品中出现了杂相 Sb。 $250$  °C  $< T_0 < 370$  °C 条件下(区域 3), 反应物坯体的 SHS 反应模式为稳态燃烧, 产物均为 CoSb<sub>3</sub> 单相。 $T_0 \geq 370$  °C 条件下(区域 4), 反应物坯体的 SHS 反应模式由稳态燃烧向非稳态的螺旋燃烧转变。在非稳态燃烧时, 坯体燃烧温度分布不均匀, 燃烧温度过低或者过高可能会使最终产物偏离目标<sup>[42]</sup>。但在样品 T380 和 T400 中没有检测出 Sb 杂相, 这可能是因为这两个样品的燃烧模式并没有完全转变为非稳态燃烧。

综上所述, 方钴矿材料发生 SHS 反应的单相工艺窗口为:  $250$  °C  $\leq T_0 < 370$  °C。

### 3 结论

本工作详细探索了激光功率密度和预热温度等工艺对方钴矿材料的 SHS 反应过程的影响规律, 研究发现:

1) 室温条件下, 方钴矿的 SHS 反应无法持续进行, 但可以通过施加过量的激光能量, 使反应在有

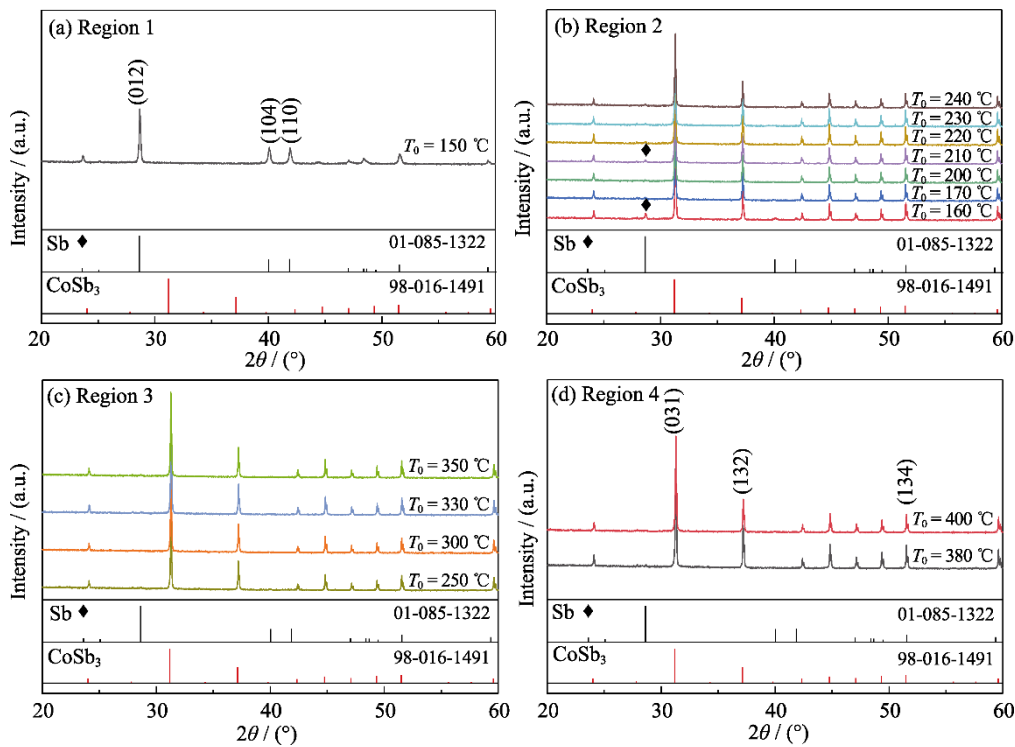


图 5 不同预热温度区间 SHS 实验后坯体粉末的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of compact powders after SHS in different preheating temperature ranges

(a)  $T_0 \leq 150$  °C; (b)  $150$  °C  $< T_0 < 250$  °C; (c)  $250$  °C  $\leq T_0 < 370$  °C; (d)  $T_0 \geq 370$  °C

限长度的坯体内完成。过大的外加能量使得坯体顶部及底部 Sb 发生气化, 导致坯体内出现多孔区和致密区, 多孔区中存在 Sb 杂相, 致密区为 CoSb<sub>3</sub> 单相;

2) 采用固定的激光功率密度  $\eta = 3.75$  J·mm<sup>-2</sup> 点火, 方钴矿材料中燃烧波蔓延过程与起始预热温度  $T_0$  密切相关。随着预热温度  $T_0$  升高, 方钴矿的自蔓延反应存在“反应中止→非稳态螺旋燃烧→稳态燃烧→非稳态螺旋燃烧”的转变过程, 其发生 SHS 反应的单相工艺窗口为:  $250$  °C  $\leq T_0 < 370$  °C。

## 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220714> 查看。

## 参考文献:

- [1] BERETTA D, NEOPHYTOU N, HODGES J M, *et al.* Thermoelectrics: from history, a window to the future. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2019, **138**: 210.
- [2] POURKIAEI S M, AHMADI M H, SADEGHZADEH M, *et al.* Thermoelectric cooler and thermoelectric generator devices: a review of present and potential applications, modeling and materials. *Energy*, 2019, **186**: 115849.
- [3] JAZIRI N, BOUGHAMOURA A, MULLER J, *et al.* A comprehensive review of thermoelectric generators: technologies and common applications. *Energy Reports*, 2020, **6**: 264.

- [4] CHEN L D, XIONG Z, BAI S Q. Recent progress of thermoelectric nano-composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(6)**: 561.
- [5] ZHANG Q H, BAI S Q, CHEN L D. Technologies and applications of thermoelectric devices: current status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 279.
- [6] HU T Z, CAO W Q, YANG D W, *et al.* Ultra-fast fabrication of bulk ZrNiSn thermoelectric material through self-propagating high-temperature synthesis combined with *in-situ* quick pressing. *Scripta Materialia*, 2019, **165**: 140.
- [7] SU X L, FU F, YAN Y G, *et al.* Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing. *Nature Communications*, 2014, **5**: 4908.
- [8] ZHANG J, ZHU T, ZHANG C, *et al.* *In-situ* formed nano-pore induced by ultrasonication boosts the thermoelectric performance of Cu<sub>2</sub>Se compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **881**: 160639.
- [9] LIANG T, SU X, YAN Y, *et al.* Panoroscopic approach for high-performance Te-doped skutterudite. *NPG Asia Materials*, 2017, **9**: e352.
- [10] YANG D W, LUO T T, SU X L, *et al.* Unveiling the intrinsic low thermal conductivity of BiAgSeS through entropy engineering in SHS kinetic process. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(9)**: 991.
- [11] LIU R, TAN X, REN G K, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of Te-doped Bi<sub>2</sub>Se<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub> bulks by self-propagating high-temperature synthesis. *Crystals*, 2017, **7(9)**: 257.
- [12] ZHENG G, SU X L, LIANG T, *et al.* High thermoelectric performance of mechanically robust n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> prepared by combustion synthesis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(12)**: 6603.
- [13] IVANOV O, YAPRINTSEV M, VASIL'EV A, *et al.* Microstructure and thermoelectric properties of the medium-entropy block-

- textured BiSbTe<sub>1.5</sub>Se<sub>1.5</sub> alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **872**: 159743.
- [14] SHENOY S, BHAT D K. Enhanced bulk thermoelectric performance of Pb<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>Te: effect of magnesium doping. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121(38)**: 20696.
- [15] YAPRINTSEVA E, VASIL'EV A, YAPRINTSEV M, *et al.* Thermoelectric properties of medium-entropy PbSbTeSe alloy prepared by reactive spark plasma sintering. *Materials Letters*, 2022, **309**: 131416.
- [16] DELGADO A, CORDOVA S, LOPEZ I, *et al.* Mechanically activated combustion synthesis and shockwave consolidation of magnesium silicide. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **658**: 422.
- [17] ZHANG Q, SU X L, YAN Y G, *et al.* Phase segregation and superior thermoelectric properties of Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.025) prepared by ultrafast self-propagating high-temperature synthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(5)**: 3268.
- [18] ZHANG Q, SU X L, YAN Y G, *et al.* Ultrafast and low-cost preparation of Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>(1-y)</sub>Sb<sub>y</sub> with superior thermoelectric performance by self-propagating high-temperature synthesis. *Scripta Materialia*, 2019, **162**: 507.
- [19] ZHANG Q, FAN J F, FAN W H, *et al.* Energy-efficient synthesis and superior thermoelectric performance of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub> solid solutions by rapid thermal explosion. *Materials Research Bulletin*, 2020, **128**: 110885.
- [20] XING Y F, LIU R H, LIAO J C, *et al.* High-efficiency half-Heusler thermoelectric modules enabled by self-propagating synthesis and topologic structure optimization. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(11)**: 3390.
- [21] XING Y F, LIU R H, SUN Y Y, *et al.* Self-propagation high-temperature synthesis of half-Heusler thermoelectric materials: reaction mechanism and applicability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(40)**: 19470.
- [22] HU T Z, YANG D W, SU X L, *et al.* Interpreting the combustion process for high-performance ZrNiSn thermoelectric materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(1)**: 864.
- [23] KRUSZEWSKI M J, CYMERMAN K, ZYBALA R, *et al.* High homogeneity and ultralow lattice thermal conductivity in Se/Te-doped skutterudites obtained by self-propagating high-temperature synthesis and pulse plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **909**: 164796.
- [24] LIANG T, SU X L, YAN Y G, *et al.* Ultra-fast synthesis and thermoelectric properties of Te doped skutterudites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(42)**: 17914.
- [25] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, *et al.* Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133(20)**: 7837.
- [26] TANG Y, GIBBS Z M, AGAPITO L A, *et al.* Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb<sub>3</sub> skutterudites. *Nature Materials*, 2015, **14(12)**: 1223.
- [27] ROGL G, BURSİK J, GRYTSIV A, *et al.* Nanostructuring as a tool to adjust thermal expansion in high ZT skutterudites. *Acta Materialia*, 2018, **145**: 359.
- [28] ZHAO W Y, LIU Z Y, SUN Z G, *et al.* Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance. *Nature*, 2017, **549(7671)**: 247.
- [29] ZHOU J, JIE Q, WU L J, *et al.* Nanostructures and defects in nonequilibrium-synthesized filled skutterudite CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *Journal of Materials Research*, 2011, **26(15)**: 1842.
- [30] TAN G J, LIU W, WANG S Y, *et al.* Rapid preparation of CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> skutterudite by melt spinning: rich nanostructures and high thermoelectric performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(40)**: 12657.
- [31] YAN Y, KE H, YANG J, *et al.* Fabrication and thermoelectric properties of n-type CoSb<sub>2.85</sub>Te<sub>0.15</sub> using selective laser melting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(16)**: 13669.
- [32] ZHANG Y B, LI C R, DU Z M, *et al.* The thermodynamic assessment of the Co-Sb system. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2008, **32(1)**: 56.
- [33] PARK K H, LIM Y S, SEO W S, *et al.* Effects of heat treatment on the thermoelectric properties of Yb-filled skutterudites. *Journal of the Korean Physical Society*, 2013, **63(9)**: 1764.
- [34] SESSELMANN A, SKOMEDAL G, MIDDLETON H, *et al.* the influence of synthesis procedure on the microstructure and thermoelectric properties of p-type skutterudite Ce<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Sb<sub>12</sub>. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45(3)**: 1397.
- [35] ALINEJAD B, CASTELLERO A, BARICCO M. Full dense CoSb<sub>3</sub> single phase with high thermoelectric performance prepared by oscillated cooling method. *Scripta Materialia*, 2016, **113**: 110.
- [36] GENG H Y, OCHI S, GUO J Q. Solidification contraction-free synthesis for the Yb<sub>0.15</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> bulk material. *Applied Physics Letters*, 2007, **91(2)**: 022106.
- [37] LI Z, FENG G, WANG S, *et al.* High-efficiency joining of C/Al composites and TiAl alloys under the heat effect of laser-ignited self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, **32(11)**: 1111.
- [38] RESNINA N, BELYAEV S, VORONKOV A, *et al.* Martensitic transformation and mechanical behavior of porous Ti-50.0at% Ni alloy, fabricated by self-propagating high temperature synthesis at different temperature. Strasbourg: 3rd International Symposium on Shape Memory Materials for Smart Systems/E-MRS Spring Meeting, 2010: 11–16.
- [39] KILIC M, KIRIK I, OKUMUS M. Microstructure examination of functionally graded NiTi/NiAl/Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Kovove Materialy-Metallic Materials*, 2017, **55(2)**: 97.
- [40] ROGACHEV A S, BARAS F. Dynamical and statistical properties of high-temperature self-propagating fronts: an experimental study. *Physical Review E*, 2009, **79(2)**: 026214.
- [41] KESKIN B, BASSANI P, BAKAN F, *et al.* Synthesis and microstructure investigation of Ni<sub>40</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>10</sub> intermetallic shape memory alloys by self-propagating combustion method. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2022, **75(11)**: 2749.
- [42] SONG M S, HUANG B, ZHANG M X, *et al.* Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al-Ti-C elemental powders. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, **27(3)**: 584.



补充材料:

# 激光诱导方钴矿自蔓延高温合成过程研究

姚磊, 杨东旺, 鄢永高, 唐新峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

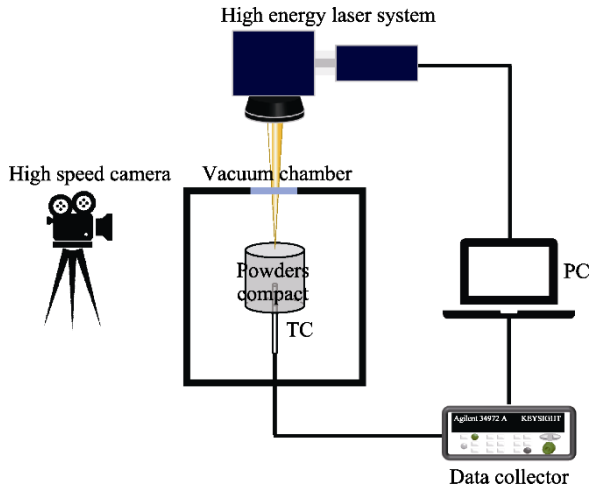


图 S1 SHS 装置示意图

Fig. S1 Schematic diagram of the SHS device

表 S1 室温自蔓延样品的激光点火工艺参数

Table S1 Laser ignition process for SHS samples at room temperature

Sample	Ignition time, <i>t</i> /s	Laser power, <i>P</i> /W	Scan rate, $v_L$ /( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Scan spacing, <i>d</i> /mm	Energy density, $\eta$ /( $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ )
RT6.25	0.81	500	800	0.10	6.25
RT12.5	1.31	500	400	0.10	12.5
RT25	2.56	500	400	0.05	25

对于本研究中采用的连续激光, 参数间具有如下关系:

$$\eta = \frac{P}{v_L \cdot d} \quad (1)$$

其中,  $\eta$  为激光功率密度( $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ ),  $P$  为激光功率(W),  $v_L$  为扫描速度( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $d$  为扫描间距(mm)。

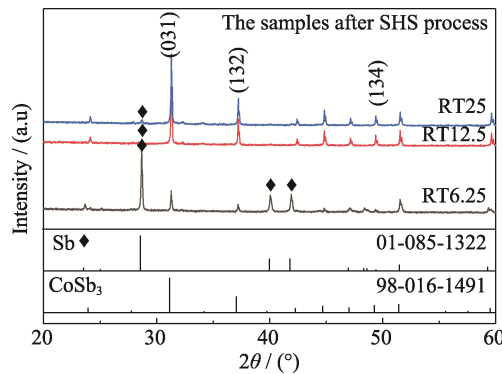


图 S2 样品 RT6.25、RT12.5 和 RT25 的 XRD 谱图

Fig. S2 XRD patterns of samples RT6.25, RT12.5 and RT25

表 S2 预热状态下自蔓延样品的激光点火工艺参数

Table S2 Laser ignition process of SHS samples under preheating condition

Sample	Preheating temperature, <i>T</i> /°C	Ignition time, <i>t</i> /s	Laser power, <i>P</i> /W	Energy density, $\eta$ /( $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ )	Sample	Preheating temperature, <i>T</i> /°C	Ignition time, <i>t</i> /s	Laser power, <i>P</i> /W	Energy density, $\eta$ /( $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ )
P150	300	0.95	150	1.88	T210	210	0.95	300	3.75
P200	300	0.95	200	2.50	T220	220	0.95	300	3.75
P250	300	0.95	250	3.13	T230	230	0.95	300	3.75
P300	300	0.95	300	3.75	T240	240	0.95	300	3.75
P350	300	0.95	350	4.38	T250	250	0.95	300	3.75
P400	300	0.95	400	5.00	T330	330	0.95	300	3.75
T150	150	0.95	300	3.75	T350	350	0.95	300	3.75
T160	160	0.95	300	3.75	T380	380	0.95	300	3.75
T170	170	0.95	300	3.75	T400	400	0.95	300	3.75
T200	200	0.95	300	3.75					

For all preheated samples, the scan rate was 800 mm/s and the scan spacing was 0.10 mm

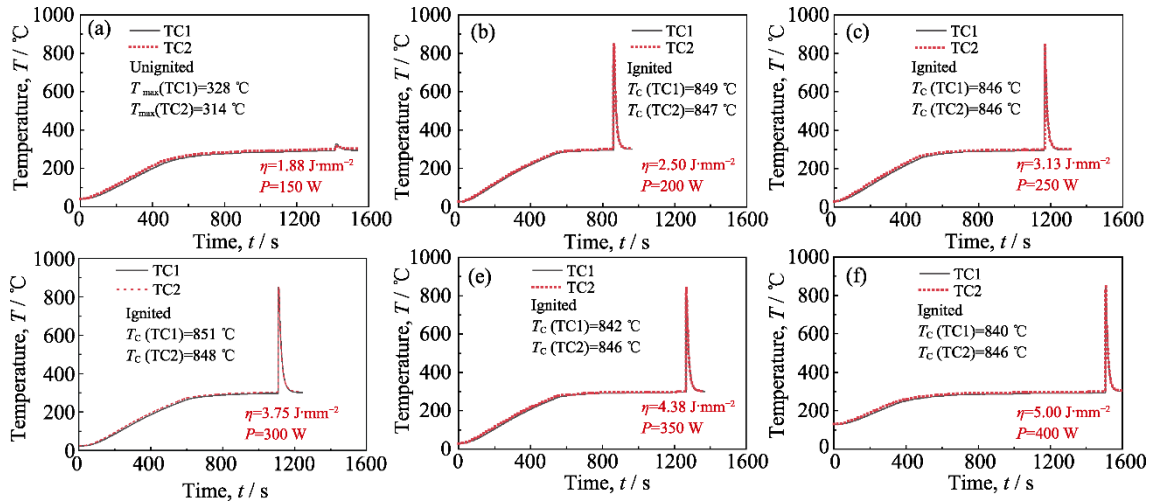
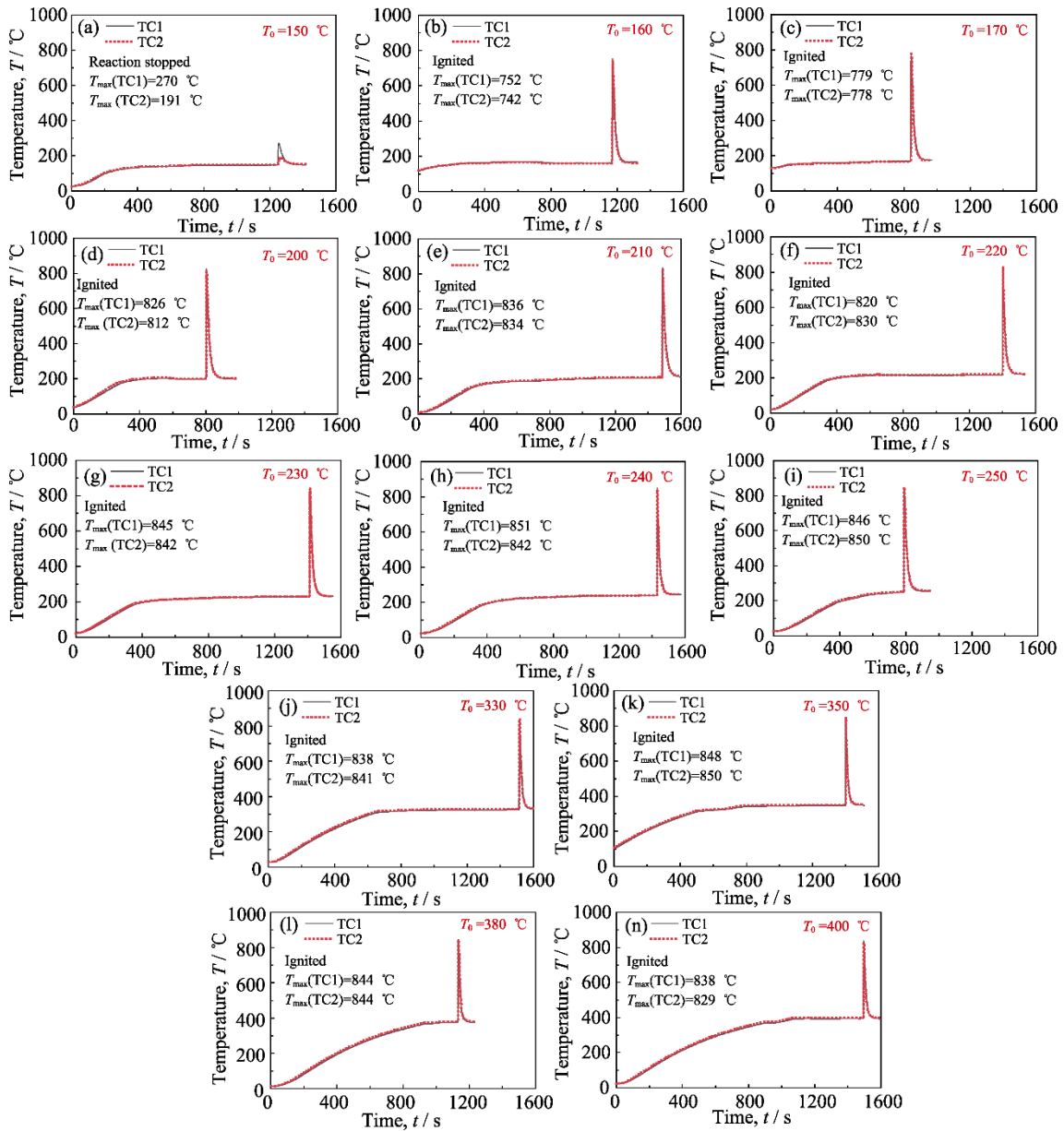


图 S3 样品 Px 在热电偶 TC1(黑色)和 TC2(红色)处温度随时间的变化关系曲线

Fig. S3 Time-dependent temperature graphs of sample Px at the thermocouple TC1 (black) and TC2 (red)

图 S4 样品 Tx( $x=150, 160, 300, 400$ )在热电偶 TC1(黑色)和 TC2(红色)处温度随时间的变化关系曲线Fig. S4 Time-dependent temperature graphs of sample Tx( $x=150, 160, 170, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 330, 350, 380, 400$ ) at the thermocouple TC1 (black) and TC2 (red)

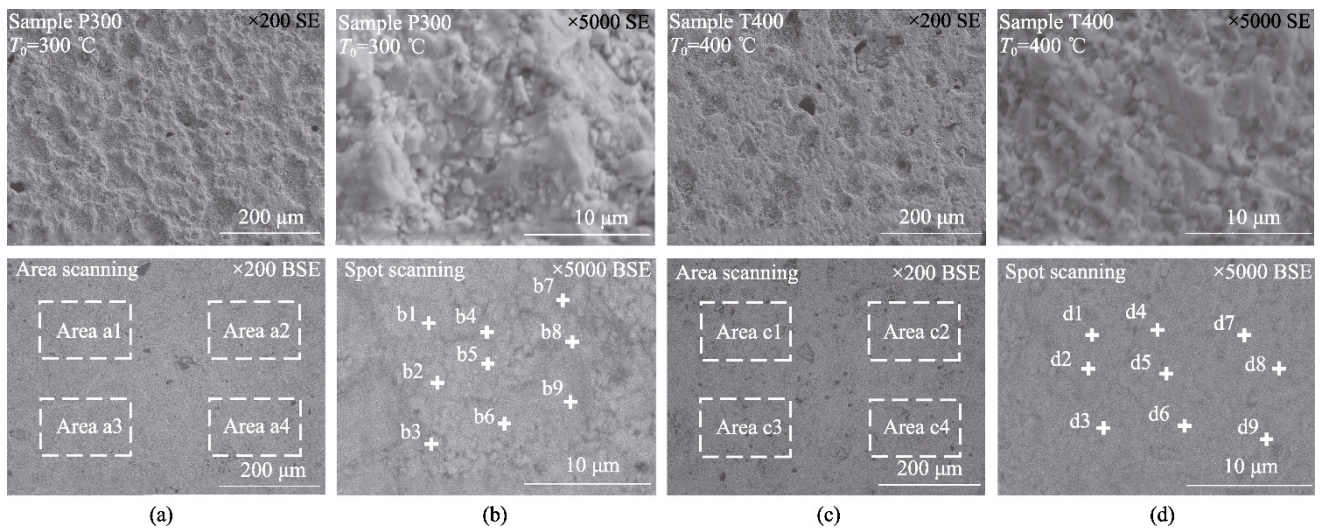


图 S5 (a, b)样品 P300 和(c, d)样品 T400 的二次电子像、背散射电子像((a, c)×200, (b, d) ×5000)  
 Fig. S5 SE, BSE images ((a, c)×200, (b, d) ×5000) of (a, b) sample P300 and (c, d) sample T400

表 S3 样品 P300、T400 的矩形选区分析和选点分析结果(原子分数)

Table S3 Area scanning and spot scanning results (Atomic percent) of samples P300 and T400

Sample P300 (Fig. S5(a))			Sample T400 (Fig. S5(c))		
Area	Co/%	Sb/%	Area	Co/%	Sb/%
Area a1	18.24	81.76	Area c1	20.11	79.89
Area a2	17.54	82.46	Area c2	18.77	81.23
Area a3	17.99	82.01	Area c3	20.91	79.09
Area a4	18.14	81.86	Area c4	19.12	80.88
Mean value	17.98	82.02	Mean value	19.73	80.27

Sample P300 (Fig. S5(b))			Sample T400 (Fig. S5(d))		
Spot	Co/%	Sb/%	Spot	Co/%	Sb/%
Spot b1	15.69	84.31	Spot d1	19.87	80.13
Spot b2	19.65	80.35	Spot d2	19.19	80.81
Spot b3	14.22	85.78	Spot d3	19.76	80.24
Spot b4	17.23	82.77	Spot d4	19.82	80.18
Spot b5	18.87	81.13	Spot d5	21.77	78.23
Spot b6	21.34	78.66	Spot d6	22.09	77.91
Spot b7	18.58	81.42	Spot d7	21.68	78.32
Spot b8	16.64	83.36	Spot d8	18.56	81.44
Spot b9	20.75	79.25	Spot d9	18.58	81.42
Mean value	18.11	81.89	Mean value	20.15	79.85