《碲化铋》（预审稿）编制说明

**一、工作简况**

**1、立项目的和意义**

碲化铋是半导体材料，具有较好的导电性，但导热性较差，被认为是最优秀的热电功能材料，是国办发[2015]89号文《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020）》明确提出的要积极开展标准制定的前沿新型功能材料，也是国家《新材料产业“十三五”发展规划》提出的重点发展的特种金属功能材料和前沿新材料。

目前，提高碲化铋基热电材料的研究主要是通过将99.99% ~ 99.9999%的高纯碲化铋进行掺杂或将碲化铋晶体纳米化来提高其性能，并取得了较好的成果。以碲化铋类纳米材料为研究平台，已成功研制出多种碲化铋纳米结构，新的研究成果被陆续报道，而研究结果表明碲化铋类材料在量子计算器，电子自旋器件应用也具有潜在的应用前景。

碲化铋作为最优良的热电材料之一，随着对碲化铋热电材料性能的不断研究和提高，在致冷或温差发电领域的应用将更加广泛，高纯碲化铋的市场需求量也不断增大，有非常大的发展潜力和应用前景。随着工业化进程的加快，废热的数量是巨大的，工业余热的合理利用是解决能源问题的一个重要方面。近年来，随着能源供应的急剧短缺和高性能热电材料研究的显著进步，利用先进的热电转换技术，将大量废热回收转换为电能的方法，普遍在日、美、欧等发达国家得到应用和普及，对碲化铋的性能的研究也被广泛关注。

正因为碲化铋材料有如此广泛的应用，国家将碲化铋材料作为重点优先发展的电子材料，其应用将会越来越广。

制定《碲化铋》产品行业标准，是配合国家发布的《新材料产业“十三五”发展规划》，提出来重点培育和发展，碲化铋产业的发展，符合国家的政策导向，并对国家引领材料工业升级换代，支撑战略性新型产业发展，促进传统产业转型升级，构建国际竞争新优势具有重要的战略意义，尤其是碲化铋组件在温差发电领域的应用，可以解决电力资源短缺问题，将工业余热变废为宝，这对于国家节能环保、资源合理利用等方面起到示范性作用。

制定《碲化铋》行业标准，从标准层面规范和指导碲化铋材料的生产和销售，能给供需双方在交易过程中提供交易依据，同时也为贸易过程中产生的质量纠纷提供仲裁依据。

制定《碲化铋》行业标准，有利于推动碲化铋材料生产企业的技术提升，也有利于碲化铋组件性能提升，最终推动我国热电材料和拓扑绝缘材料的研发生产技术水平并拓宽其应用领域。

**2、任务来源**

根据有色协会《关于转发下2018年第一批有色金属行业、协会标准制（修）订项目计划的通知》（有色标委【2018】33号）的要求，由成都中建材光电材料有限公司负责制定《碲化铋》，计划编号2018-0510T-YS，要求完成时间2020年。

**3、标准制定单位简况**

成都中建材光电材料有限公司位于双流区西航港经济开发区空港二路558号，成立于2009年12月16日，注册资本2.337亿元，系央企控股高科技企业。公司依托中国建材集团在世界建筑材料行业的领先技术与市场优势，致力于碲化镉弱光发电玻璃的研发与产业化，高纯金属半导体材料的生产与销售以及光伏系统的设计、安装和运营。

世界第一条拥有完全自主知识产权工业4.0的年产100兆瓦碲化镉弱光发电玻璃生产线于2017年8月建成并投产，解决了高纯光电材料合成、镀膜、热处理、封装等方面的技术难题，是半导体材料应用领域的一场技术革命，打破了西方的技术封锁。这条生产线使中国从建筑玻璃大国提升为电子玻璃强国，为下一步进入半导体强国做好了技术储备。我们的技术引领了碲化镉产业界一个新的世界技术潮流，现已实现产业化组件转换效率13%以上，为国内领先水平。

公司具有年产50吨高纯碲、30吨高纯铋以及30吨碲化铋生产线，目前主要为国内外大型热电器件企业供应原料，年出口量4吨，产线生产技术在国内属于领先水平，产品已经得到国内外客户的认可；公司有专业的高纯稀散金属分析测试中心，专职分析测试人员9人，有ICP—MS、ICP—OES、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、激光粒度仪等分析测试设备，目前也有成熟的分析方法对产品中各杂质成分进行定量分析；公司现有各类专业技术人员64人，占总人数的46.6%，四川省“千人计划”专家三人，高级职称人员9人，碲化铋材料、器件研究团队有19人，其中专职研究人员13人，外聘专家6人。

公司拥有授权专利10项，最近三年新申请专利119项，其中发明专利99项，新起草国家标准5项，行业标准3项。获得成都市科技进步二等奖一项，研发团队入选成都市创新创业顶尖团队，碲化镉弱光发电玻璃项目还获得了国家发改委“增强制造业核心竞争力重大工程”专项支持1.59亿元。公司承担了四川省科技厅重点新产品，科技公关等六个研发项目支持。

**4、主要工作过程**

立项之后，成都中建材光电材料有限公司立刻组建了标准制定小组，确定起草小组人名单并明确起草任务。2018年6-8月，标准起草单位收集了近3年来各碲化铋生产企业采购的各规模碲化铋产品规格书，并通过对历年公司碲化铋出货信息进行分析整理，确立了《碲化铋》行业标准的基本思路和要求，拟定草稿。

2018年8-10月，由标准编制组提出征求意见稿和编制说明，函调和走访碲化铋生产企业和应用企业，征求各方意见。

2018年10-12月，对函调和走访所调查收集的碲化铋生产企业和用户的要求进行统计汇总，根据各方意见对标准初稿和编制说明进行修改。

2019年2月底，形成征求意见稿及编制说明。

2019年4月17日，全国有色金属标准化技术委员会组织在浙江桐乡召开了《碲化铋》等23项重金属标准讨论会。云南锡业股份有限公司、锡矿山闪星锑业有限责任公司、清远先导材料有限公司等10多家单位及30多位专家参与了此次讨论会，与会专家对标准的征求意见稿进行了认真、热烈的讨论，对产品的物理性能、规格范围、引用标准、编制说明加入测试数据等提出了宝贵的已经和建议，同时也将征求意见稿发给武汉理工大学、上海大学、上海硅酸盐研究所、深圳莱尔德、广东富信、四川石棉阔山等科研院所和企业进行意见征询。

表1 专家意见汇总表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 专家意见 | 处理意见 | 处理意见原因说明 |
| 1 | 3、要求，增加导电、导热系数等物理性能要求 | 不采纳 | 导电、导热等物理性能与碲化镉产品掺杂及后加工过程相关，对本征产品无要求 |
| 2 | 1、范围，标准规定与文本不对应 | 采纳 | 将规定内容进行重新排序 |
| 3 | 3、要求，增加关键杂质In、Ga、Cd指标 | 采纳 |  |
| 4 | 5.4、取样和制样描述不规范 | 采纳 |  |

2019年3月-12月，编制小组根据桐乡会议要求，在此基础上对标准进行了认真修改，并对标准涉及的相关企业进行了广泛的调研和数据统计，结合企业及部分科研院所实际技术指标和检验数据，修改完善形成了现在的《送审稿》。

**二、标准编制的原则和确定主要内容的依据**

**1、标准编制原则**

（1）有利于促进科技进步，提高产品质量的原则；

（2）有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；

（3）符合客户的需要，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；

（4）考虑国内生产企业的生产现状及技术发展趋势；

（5）遵循科学性、先进性、实践性、统一性的原则。

**2、编制依据**

碲化铋的牌号定为Bi2Te3-4N、Bi2Te3-5N两个牌号，是综合了成都中建材光电材料有限公司、云南锡业股份有限公司、锡矿山闪星锑业有限责任公司、清远先导材料有限公司等企业生产和使用的碲化铋要求，主要是对纯度的要求，在本标准中得以体现。

杂质元素的设定是依据国家相关标准，并根据国内外碲化铋研发和生产的实际情况和质量水平、碲化铋的应用领域标准及相关应用领域标准对碲化铋所含杂质的含量要求来制定的。标准起草小组跟踪连续生产的多批碲化铋产品（共计76批次，184个样品的检测数据）。试验时间从2019年5月6日至2019年12月29日，共近8个月时间，部分数据如下。

表2 4N碲化铋检测报告 μg/g

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Ag | Al | As | Cu | Fe | Mg | Mn | Ni | Sn | Pb | Zn | Si | In | Ga | Cd |
| 标准值 | 4 | 3 | 5 | 5 | 8 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 |
| 20190506 | 3.3 | 2.3 | 3.8 | 3.6 | 6.7 | 2.3 | 3.4 | 2.9 | 4.1 | 3.5 | 4.2 | 2.1 | 0.9 | 2.4 | 1.7 |
| 20190605 | 2.9 | 2.8 | 4.4 | 4.1 | 5.3 | 3.2 | 3.2 | 3.6 | 4.2 | 4.3 | 3.7 | 3.6 | 1.5 | 1.8 | 1.9 |
| 20190705 | 3.1 | 2.1 | 3.2 | 3.3 | 5.4 | 3.9 | 2.7 | 3.9 | 3.1 | 4.2 | 3.5 | 2.6 | 2.1 | 1.5 | 1.8 |
| 20190802 | 2.8 | 2.7 | 2.8 | 3.2 | 6.4 | 2.8 | 2.1 | 2.7 | 4.3 | 3.3 | 2.9 | 1.5 | 1.3 | 1.2 | 1.6 |
| 20190902 | 3.4 | 2.9 | 3.1 | 3.7 | 3.8 | 3.2 | 2.8 | 4.1 | 3.6 | 3.5 | 3.5 | 3.8 | 1.8 | 1.1 | 1.7 |
| 20190927 | 3.5 | 2.2 | 3.9 | 3.1 | 7.1 | 4.5 | 3.4 | 4.3 | 4.5 | 4.6 | 4.4 | 3.7 | 1.5 | 1.6 | 2.4 |
| 20191030 | 3.7 | 2.4 | 3.6 | 4.4 | 3.9 | 4.1 | 3.5 | 4.2 | 4.7 | 3.9 | 4.3 | 3.6 | 1.2 | 1.7 | 2.1 |
| 20191127 | 2.8 | 1.9 | 3.8 | 3.6 | 4.2 | 3.3 | 3.7 | 4.5 | 4.1 | 3.9 | 3.2 | 3.5 | 1.4 | 2.2 | 1.9 |
| 20191229 | 3.2 | 2.5 | 4.1 | 4.2 | 5.5 | 3.7 | 4.3 | 3.4 | 3.9 | 4.4 | 3.1 | 2.9 | 1.7 | 1.3 | 1.5 |

表3 4N碲化铋检测报告（广东客户） μg/g

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Ag | Al | As | Cu | Fe | Mg | Mn | Ni | Sn | Pb | Zn | Si | In | Ga | Cd |
| 标准值 | 4 | 3 | 5 | 5 | 8 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 |
| T19073 | 1.3 | 1.3 | 3.1 | 3.8 | 5.7 | 3.3 | 3.4 | 4.1 | 2.1 | 4.1 | 4.2 | 4.1 | 1.4 | 1.2 | 1.3 |
| T19088 | 1.9 | 1.8 | 2.4 | 4.3 | 5.3 | 3.2 | 3.2 | 4.2 | 3.2 | 4.3 | 4.1 | 3.6 | 1.2 | 1.2 | 1.1 |
| T19114 | 1.2 | 1.4 | 3.2 | 3.5 | 6.2 | 3.5 | 2.9 | 3.9 | 3.2 | 3.7 | 3.9 | 4.2 | 1.1 | 1.3 | 1.3 |

表4 5N碲化铋检测报告 μg/g

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Ag | Al | As | Cu | Fe | Mg | Mn | Ni | Sn | Pb | Zn | Si | In | Ga | Cd |
| 标准值 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 20190506 | 0.31 | 0.42 | 0.44 | 0.37 | 0.29 | 0.83 | 0.46 | 0.35 | 0.43 | 0.38 | 0.79 | 0.62 | 0.13 | 0.12 | 0.27 |
| 20190605 | 0.45 | 0.36 | 0.33 | 0.42 | 0.44 | 0.68 | 0.37 | 0.29 | 0.25 | 0.43 | 0.82 | 0.84 | 0.11 | 0.17 | 0.13 |
| 20190705 | 0.25 | 0.23 | 0.37 | 0.38 | 0.41 | 0.52 | 0.34 | 0.33 | 0.42 | 0.35 | 0.67 | 0.83 | 0.12 | 0.26 | 0.22 |
| 20190802 | 0.34 | 0.21 | 0.32 | 0.27 | 0.36 | 0.79 | 0.23 | 0.45 | 0.38 | 0.29 | 0.74 | 0.92 | 0.13 | 0.25 | 0.18 |
| 20190902 | 0.42 | 0.35 | 0.47 | 0.44 | 0.32 | 0.85 | 0.42 | 0.39 | 0.43 | 0.42 | 0.96 | 0.73 | 0.05 | 0.11 | 0.21 |
| 20190927 | 0.24 | 0.35 | 0.28 | 0.33 | 0.45 | 0.62 | 0.37 | 0.36 | 0.29 | 0.37 | 0.63 | 0.64 | 0.35 | 0.22 | 0.14 |
| 20191030 | 0.37 | 0.41 | 0.42 | 0.42 | 0.39 | 0.73 | 0.45 | 0.37 | 0.38 | 0.32 | 0.65 | 0.81 | 0.21 | 0.18 | 0.25 |
| 20191127 | 0.44 | 0.37 | 0.41 | 0.39 | 0.36 | 0.61 | 0.35 | 0.41 | 0.39 | 0.28 | 0.68 | 0.78 | 0.18 | 0.17 | 0.12 |
| 20191229 | 0.28 | 0.32 | 0.35 | 0.29 | 0.35 | 0.67 | 0.42 | 0.33 | 0.38 | 0.41 | 0.34 | 0.71 | 0.19 | 0.21 | 0.16 |

表5 5N碲化铋检测报告（上硅所） μg/g

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Ag | Al | As | Cu | Fe | Mg | Mn | Ni | Sn | Pb | Zn | Si | In | Ga | Cd |
| 标准值 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| G190582 | 0.21 | 0.22 | 0.32 | 0.27 | 0.24 | 0.63 | 0.32 | 0.35 | 0.33 | 0.31 | 0.49 | 0.87 | 0.11 | 0.07 | 0.17 |
| G190587 | 0.34 | 0.33 | 0.33 | 0.22 | 0.41 | 0.54 | 0.33 | 0.32 | 0.32 | 0.33 | 0.66 | 0.82 | 0.11 | 0.08 | 0.12 |
| G190594 | 0.35 | 0.32 | 0.35 | 0.33 | 0.32 | 0.53 | 0.33 | 0.31 | 0.22 | 0.32 | 0.62 | 0.86 | 0.11 | 0.11 | 0.12 |

另与几家生产企业和科研院所专家进行了深入的沟通，认为上述指标中Ag、Cu、Fe、Mg、Ni、Pb、Zn、As、Sn、Mn主要为原料碲和铋中所含杂质，一般需要关注。Si在原料中含有，另外在合成过程中由于使用石英器具，会带入，需要关注产品中硅含量。In、Ga、Cd在原料中含量较少，制备过程中一般也不会引入，但这三个杂质元素对产品性能影响较大，需设定较低限定值。

碲化铋中银、铝、砷、铜、铁、镁、镍、锡、铅、锌等杂质元素的测定参考YS/T923.1执行，锰、硅、铟、镓、镉参照附录A方法执行。

编制组对于附录A方法进行了大量的测试验证和数据统计分析：

表6 ICP-MS检测锰、硅、铟、镓、镉元素的检测范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/10-4% | 元素 | 质量分数/10-4% |
| Si | 0.4~10 | Mn | 0.1~10 |
| Ga | 0.1~8 | In | 0.1~8 |
| Cd | 0.1~8 |  |  |

杂质元素检测范围是仪器检测到各元素的上限和下限值，检测下限值越低，表明设备可以检测出样品中杂质的更低含量。从上表可以看出各杂质元素最低检出下限值都很小，说明检测仪器的灵敏度高，检测值精度高，可有效地保证本检测仪器的测定结果的准确性，同时各杂质元素检测上下限都能满足标准限定值要求。

表7 各杂质元素的回收率

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 回收率/% | 元素 | 回收率/% |
| Si | 95.84-112.51 | Mn | 96.45-112.03 |
| Ga | 97.79-102.46 | In | 95.06-115.18 |
| Cd | 95.21-110.04 |  |  |

杂质元素的回收率是反应被测定的杂质元素在待测物的样品处理、分析过程中的损失的程度，元素的回收率越高，表明该元素在过程中损失越少，其测定结果数据更加准确可靠。一般要求测定元素的回收率＞90%以上，其分析结果才有效。

测试发现各杂质元素的最低回收率见表7，可以看出，各杂质元素的回收率都超过了90%，回收率区间都在90%-120%之间，说明该分析方法的测定结果准确可靠。

表8 各杂质元素的相对标准偏差值（RSD/%）与重现性限值（r）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  元素 | RSD/% | R/% | 元素 | RSD/% | R/% |
| Si | 4.2 | 0.005 | Mn | 5.66 | 0.021 |
| Ga | 7.65 | 0.021 | In | 4.75 | 0.004 |
| Cd | 5.43 | 0.008 |  |  |  |

杂质元素相对标准偏差值通常用来表示测定值偏离平均值的程度，反映了分析测试结果的精密度，一般要求RSD值小于20%，RSD值越低，精密度越好。测试实验中各元素的RSD值都小于10%，说明该分析方法稳定、精密度高；

重现性限值（r）反映了在相同测量条件下，同一样品进行连续多次测量所得结果之间的一致性程度。一般要求重现性限值（r）小于0.1%，重现性限值越低，分析结果重现性越好。各杂质元素的相对标准偏差值（RSD/%）与重现性限值（r）见表8，可以看出：各元素的重现性限值（r）都小于0.05%，表明测试结果的重现性好，分析过程的稳定性好。

三**、标准水平分析**

本标准国内外未查到相关标准，达到了国内领先水平；本标准的起草制订填补了该类标准的空白。

**四、重大分期意见的处理经过和依据**

无

**五、与现行法律法规、强制性标准的关系**

本标准与现行法律、法规以及强制性标准没有冲突。

**六、预期效果**

该标准的制定，将规范国内碲化铋市场，对碲化铋的产品质量和技术升级起到监督和积极的促进作用，提高成品率和生产效率。将广泛应用于与碲化铋相关的行业，如热电制冷和温差发电领域等。

**七、标准属性**

本标准为行业推荐性标准。