

# $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$ 复合陶瓷的制备及热电性能

成炎炎<sup>1</sup>, 李 坤<sup>1</sup>, 陈 森<sup>1</sup>, 施东良<sup>2</sup>, 方必军<sup>1</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 香港理工大学 电子信息工程, 中国 香港)

**摘要:**用  $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3$  及氨水为原料, 通过沉淀反应制备水合二氧化钌和氢氧化铋混合包覆的  $\text{WO}_3$  粉体; 再采用传统烧结工艺制备了  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷, 并对其微观结构、形貌、热电性能进行了研究。结果表明, Ru、Bi 形成了  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  第二相分散于体系中, 陶瓷样品的电导率随着钌元素浓度的提高而增大。当钌元素的摩尔分数低于 5% 时, 陶瓷样品的 Seebeck 系数为负值, 样品为 n 型热电材料。该陶瓷具有明显的热电性能, 在 573 K 下, 浓度为 5% 的样品的功率因子可达  $0.125\ 66\ \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。

**关键词:**三氧化钨陶瓷; 热电陶瓷; 热导率; 塞贝克系数; 功率因子

中图分类号: TN377; TB34 文献标识码: A

## Preparation and Thermoelectric Performance of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$ Composite Ceramics

CHENG Yanyan<sup>1</sup>, LI Kun<sup>1</sup>, CHEN Sen<sup>1</sup>, SHI Dongliang<sup>2</sup>, FANG Bijun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Electronic Information Engineering, Hongkong Polytechnic University, Hongkong, China)

**Abstract:** The  $\text{WO}_3$  powders coated with the hydrous ruthenium oxide and bismuth hydroxide were prepared via the precipitation reaction by using the  $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$  and ammonia as raw materials. Then the  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  composite ceramics were prepared via the conventional sintering processes. The crystalline structure, micro morphology and thermoelectric properties of the ceramics were investigated. The results showed that the Ru and Bi formed the  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  crystalline phase as a second phase, which dispersed in the ceramic system. The conductivity of the ceramics increased with the increase of the concentration of Ru increases. The Seebeck coefficient of the sample with a is negative when the ruthenium mole fraction is less than 5%, so the prepared sample should be belonged to the n-type thermoelectric oxides materials. The ceramics shown a observable thermoelectric properties. The power factor of the sample with the content of 5% was found to be  $0.125\ 66\ \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  at 573 K.

**Key words:** tungsten trioxide ceramics; thermoelectric ceramics; thermal conductivity; Seebeck coefficient; power factor

### 0 引言

热电材料是一种能够实现电能和热能直接转化的功能材料, 在温差发电和制冷方面有着广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。在环境污染和能源危机日益严重的今天, 热电材料由于污染较低, 成为了新能源材料研究的热点之一。热电材料的性能主要由热电优值 ( $ZT$ ) 表示,  $ZT$  越大, 能量转换效率越高<sup>[3]</sup>。

20 世纪 90 年代初, 日本人 Terasaki<sup>[4]</sup> 发现 Na-

$\text{Co}_2\text{O}_4$  具有较高的  $ZT$  值, 氧化物热电材料的研究开始受到人们的重视。与传统合金热电材料相比, 氧化物热电材料具有高温稳定性好、无毒、无污染、易于制备等优点<sup>[5]</sup>。氧化物热电材料分为 p 型和 n 型两种, 整体而言, p 型材料的热电性能要优于 n 型材料, 由于热电器件的制作需要 n 型与 p 型材料相匹配<sup>[6]</sup>, 故提高现有 n 型材料的性能, 或探索新的 n 型氧化物热电材料是热电材料研究的热点之一。

收稿日期: 2016-07-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51577015)

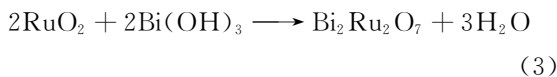
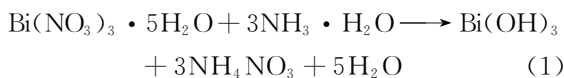
作者简介: 成炎炎(1993-), 男, 江苏常州人, 硕士生, 主要从事压电、铁电及热电材料的制备及性能研究。通信作者: 李坤(1962-), 男, 教授, 博士, 主要从事压电、铁电、热电材料以及金刚石合成等方面的研究。E-mail: lk@cczu.edu.cn。

WO<sub>3</sub> 是一种重要的功能材料,在电致变色<sup>[7-8]</sup>、光降解催化<sup>[9-11]</sup>、气敏性<sup>[12]</sup>等方面有重要应用,同时也是一种 n 型半导体。由于 WO<sub>3</sub> 在 850 °C 以上的高温下具有较大的蒸汽压,钨离子的固相扩散能力较小,要制备致密的陶瓷体较难。本实验制备出了较致密的 Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + WO<sub>3</sub> 复合陶瓷,研究了钨元素浓度对陶瓷样品晶相结构和热电性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + WO<sub>3</sub> 复合陶瓷样品的制备

原料采用分析纯的 WO<sub>3</sub>、RuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 和氨水。按摩尔比 (1-x)WO<sub>3</sub> + xRuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O + xBi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (摩尔分数 x=0.05、0.10、0.15) 准确称取所需的 RuCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 溶于去离子水,加入所需 WO<sub>3</sub> 粉料,用玻璃棒搅拌均匀;再加入氨水,调节 pH ≥ 8,抽滤、反复洗涤,烘干后于 400 °C 预烧,使氢氧化物分解,并除去挥发性物质。以酒精为研磨介质,将粉料用玛瑙研钵研细,再按照 m(聚乙烯醇):m(粉体)=1.5:100,加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇(PVA)作为粘结剂进行造粒;再在 400 MPa 压力下将粉体干压成厚为 2~3 mm、直径 ∅25 mm 的圆坯。将坯体置于刚玉板上,于 450 °C 下排胶,以 10 °C/min 升温速率快速升温到 860 °C 并保温 30 min,制备出 Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + WO<sub>3</sub> 复合陶瓷样品。反应方程式为



### 1.2 样品的性能及表征

陶瓷片样品切割、打磨成 15 mm × 8 mm × 2 mm 的长条状,采用 SBA 458 Nemesis 同步测定样品的 Seebeck 系数 (S) 和电导率 (σ)。切割成 8 mm × 8 mm × 2 mm 的条状,用 LFA457 MicroFlash 激光法导热分析仪测定样品的热导率。用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪测量样品的谐振频率、反谐振频率及相应的阻抗 Z。利用 Rigaku D/max-2500/PC X 线衍射仪 (XRD) 对陶瓷样品进行物相

分析,用 JEOLJSM-6510 型扫描电镜 (SEM) 观察样品的微观形貌。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

图 1 为陶瓷样品的 XRD 图谱。陶瓷的烧结温度为 860 °C。WO<sub>3</sub> 是单斜晶系,Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 是立方晶系。黑点标注为 WO<sub>3</sub> 的晶面指数,较强的衍射峰分别出现在:2θ=23.09°、23.52°、24.34°、33.24°、34.16°,分别为氧化钨的 (002)、(020)、(200)、(022)、(202) 衍射峰。标注为 Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的衍射峰,较强的衍射峰分别出现在:2θ=28.37°、34.21°、49.94°,分别为钨酸铋的 (222)、(400)、(440) 衍射峰。由图可看出,随着钨元素浓度的提高,WO<sub>3</sub> 的衍射峰无明显变化,说明 WO<sub>3</sub> 的晶胞参数几乎未变;随着 Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 含量的增加,Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的衍射峰逐渐增强,Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 WO<sub>3</sub> 的衍射峰强度比逐渐增大。结合能谱分析可知,进入到 WO<sub>3</sub> 晶格里面的钨和铋离子浓度有限,没有改变 WO<sub>3</sub> 的晶体结构,所以,Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 WO<sub>3</sub> 是以两相共存的方式形成了一种复合材料。

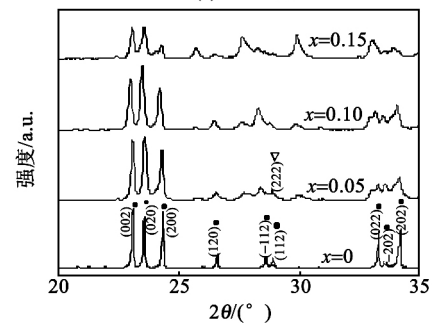
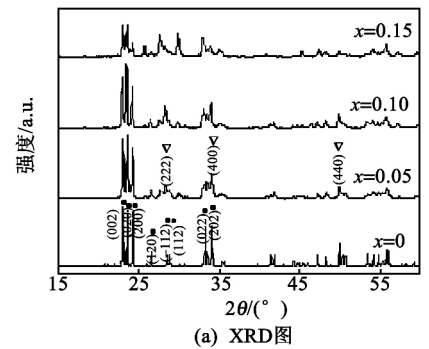


图 1 Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + WO<sub>3</sub> 复合陶瓷样品的

通过 Jade 6 可查询 WO<sub>3</sub> 的晶胞参数  $a = 0.7297 \text{ nm}$ ,  $b = 0.7539 \text{ nm}$ ,  $c = 0.7688 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.9^\circ$ ; Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的晶胞参数  $a = b = c$

$= 1.0295 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ 。由此计算出它们的理论密度分别为  $7.282 \text{ g/cm}^3$  和  $8.91 \text{ g/cm}^3$ 。陶瓷样品为复相材料, 可以根据  $\text{WO}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  所占摩尔比算出不同掺杂浓度的样品理论密度; 再根据阿基米德法算出样品的体积密度, 从而得到致密度, 如表 1 所示。由表可看出, 随着钌元素浓度的不断提高, 陶瓷的致密度明显增大。

表 1  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的理论密度、体积密度和致密度

$x$	理论密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	体积密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	致密度/%
0.05	7.363 4	6.059	82.29
0.10	7.444 8	6.473	86.95
0.15	7.526 2	7.082	94.10

## 2.2 显微结构分析

图 2 为  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的 SEM 和背散射扫描照片。其中, 图 2(a)~(c) 分别是钌元素摩尔分数为  $x=0.05, 0.10, 0.15$  的陶瓷样品的 SEM 照片。 $x=0.15$  的复合陶瓷的致密性较高, 这与表 1 中的数据相符; 另外, 随着  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  含量的不断提高, 晶粒尺寸明显减少, 晶粒的间距也不断减

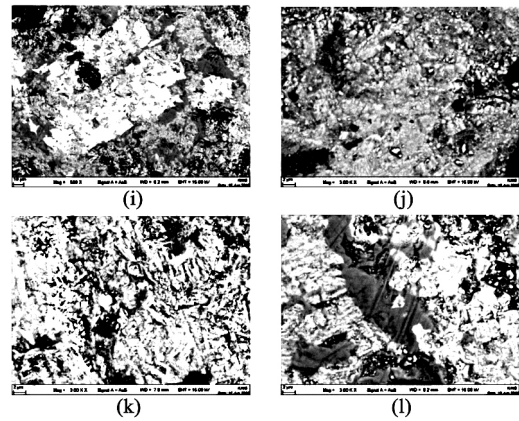
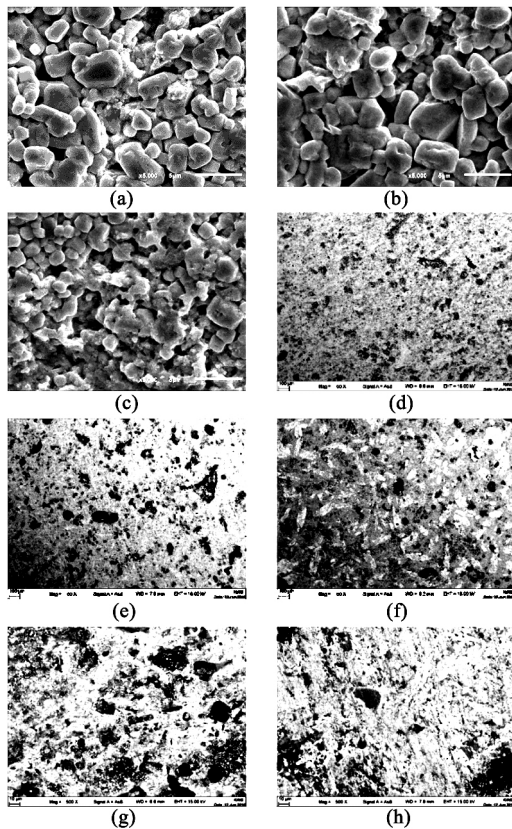
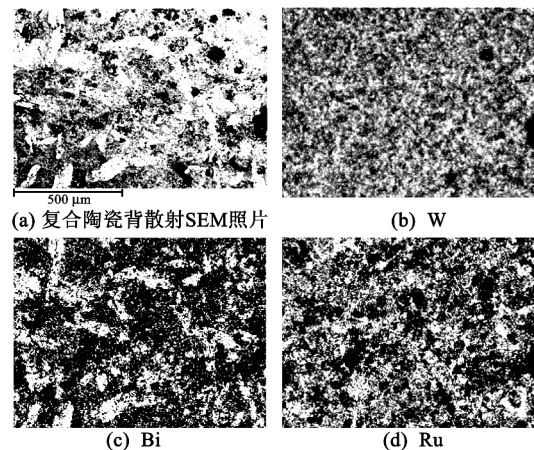


图 2  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的 SEM 和背散射扫描照片小, 孔隙率不断降低, 这主要归咎于两个晶相的不相容迟滞了离子的固相传输。图 2(d)~(l) 分别是钌元素摩尔分数为  $x=0.05, 0.10, 0.15$  的复合陶瓷的背散射扫描照片。由图可看出, 样品中主要分为白色和灰色两大区域 (少部分黑色区域)。结合能谱分析和元素分布: 灰黑色区域为  $\text{WO}_3$  相, 灰白色区域的钼含量高应该为  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  相, 深黑色区域为气孔。 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  杂乱地分布在  $\text{WO}_3$  中, 以两相共存的形式出现, 这与 XRD 的分析结果一致。从不同放大倍率图片比较可以看出, 随着钌元素摩尔分数的增加,  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  相逐渐发生聚集, 相的分离更明显, 当  $x=0.15$  时,  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  相形成了连通较多的网络。

图 3 为  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的能谱分析 (EDS) 和元素分布图。电子能谱中在  $1.5 \text{ keV}$ 、 $2.56 \text{ keV}$ 、 $1.6 \text{ keV}$  和  $0.525 \text{ keV}$  分别出现了 W、Ru、Bi、O 的能谱峰。对比图 3(a)~(d) 可看出, W 元素分布较均匀, 而 Ru、Bi 分布较杂乱, 在陶瓷中形成了连通的  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  通道, 提高了样品的导电率。



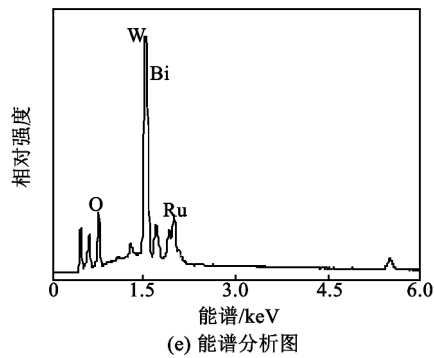


图3  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的元素分布和能谱分析图

## 2.3 热电性能

### 2.3.1 电导率

图4是不同浓度的  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的  $\sigma$  随温度变化曲线图。由图可知,所有样品的  $\sigma$  都随着温度的升高而逐渐增大;随着钇元素浓度的增加,复合陶瓷的  $\sigma$  也明显增大,当  $x=0.15$  时,复合陶瓷具有较大的  $\sigma$ 。由上述 XRD、SEM 分析可知,  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  和  $\text{WO}_3$  以两相共存的形式存在,在  $\text{WO}_3$  中形成杂乱的  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  通道。  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  是一种良好的导电氧化物材料,广泛应用于电阻元器件制造。因此,随着其浓度的增加,导电网络趋于完善,复合陶瓷的  $\sigma$  随之增大。

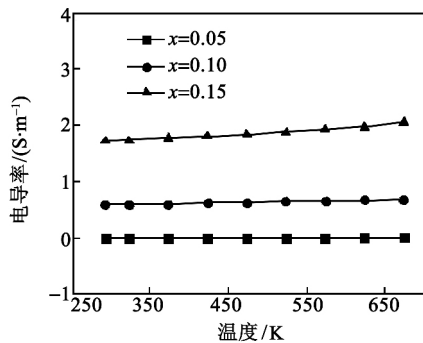


图4  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的  $\sigma$  随温度变化曲线

### 2.3.2 Seebeck系数

图5为不同浓度的  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的  $S$  随温度变化曲线图。由图可看出,3种不同浓度下陶瓷样品的  $S$  不同。当  $x=0.05$  时,  $S$  为负值;当  $x=0.10, 0.15$  时,  $S$  变为正值。  $\text{WO}_3$  陶瓷是一种 n 型热电材料,主要载流子为电子。当钇元素浓度较低 ( $x=0.05$ ) 时,微量 Ru 掺入 W 中,产生空穴,降低了电子浓度,  $S$  绝对值增大;当钇元素浓度过高 ( $x=0.10, 0.15$ ) 时,  $\text{WO}_3$  晶格外的钇、铋离子浓度很高,相应地,进入  $\text{WO}_3$  晶格内的钇、铋离子浓度也会有所增加,主要载流子变成空穴,  $S$  由负

值变为正值,陶瓷样品转变为 p 型热电材料,不适合继续研究下去。在后续的实验中,应该降低 Ru、Bi 的浓度,观察其对  $S$  的影响。当  $x=0.05$  时,  $S$  的绝对值先增大,后减小,在 520 K 附近时有最大值  $238 \mu\text{V}/\text{K}$ 。

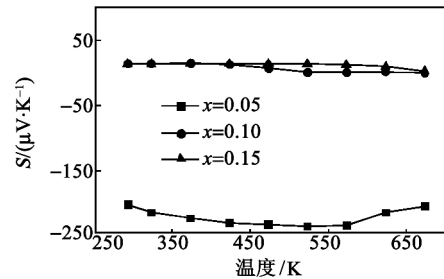


图5  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的  $S$  随温度变化曲线

### 2.3.3 功率因子

利用  $S^2\sigma$  计算了不同浓度的  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的功率因子。图6为不同温度下陶瓷样品的功率因子随温度的变化。由图可看出,当  $x=0.05$  时,功率因子较高,且功率因子随着温度的提高先增大后减小,在 573 K 附近达到最大值  $0.12566 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ ,其他两个浓度的功率因子都较低。

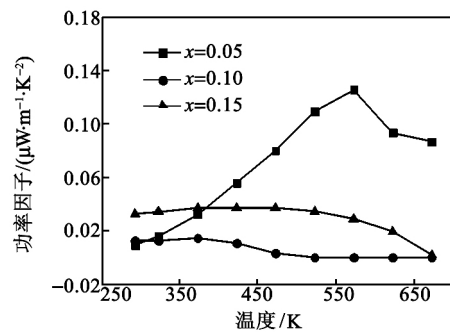


图6  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的功率因子随温度变化曲线

### 2.3.4 热导率

图7为不同浓度的  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的热导率 ( $\kappa$ ) 随温度变化曲线图。由图可看出,3种浓度下,样品的  $\kappa$  都随着温度的升高而降低。  $x=0.05$  时,样品的  $\kappa$  最低,在 673 K 时约为  $1.98 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。根据公式

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} \quad (4)$$

可以计算出不同温度下样品的  $ZT$  值。在 573 K 时,  $x=0.05$  的陶瓷样品  $ZT$  值为 0.000 034,这说

明  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷具有明显的热电性能,具有一定的发展潜力。从目前研究数据来看,该陶瓷的  $\sigma$  还不够高,导致  $ZT$  值较小,如果能进一步提高  $\sigma$ ,则可以提高材料的  $ZT$  值。在还原气氛中进行高温高压法合成氧化钨陶瓷有望解决这一问题,这一工作还在继续。研究结果展示了良好的前景。

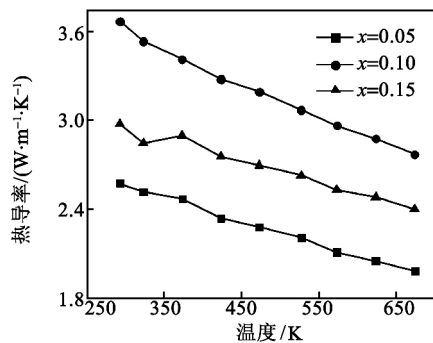


图7  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷的  $\kappa$  随温度变化曲线图

### 3 结论

1) 利用常压烧结制备了  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷, Ru、Bi 在  $\text{WO}_3$  中形成  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  新相。 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  具有良好的导电性,陶瓷样品的电导率随着 Ru、Bi 浓度的增加而增大。 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 + \text{WO}_3$  复合陶瓷具有明显的热电性能。

2) 当 Ru、Bi 浓度低于 0.05 时,陶瓷样品是 n 型热电材料;浓度继续提高,样品开始向 p 型热电材料转变。

3) 在 573 K 时,  $x=0.05$  的陶瓷样品具有最大功率因子(为  $0.12566 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ ),表明该样品具有一定的热电输出功率。

#### 参考文献:

[1] PARK K, JANG K U. Improvement in high-temperature thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , through partial substitution of Ni for Co[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(8):1106-1110.

[2] PARK K, LEE J H. Enhanced thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  by adding ZnO[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(15):2366-2368.

[3] IOFFE A F, STIL'BANS L S, IORDANISHVILI E K, et al. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling [J]. *Physics Today*, 2009, 12(5): 372-375.

[4] 刘少辉,贾建峰,王娇,等. NiO 基氧化物热电材料的

合成及其性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(4):518-521.

LIU Shaohui, JIA Jianfeng, WANG Jiao, et al. Synthesis and properties of NiO based oxide thermoelectric materials[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2012, 30(4):518-521.

[5] 李随源,和清霖. 氧化物热电材料的研究进展与展望[J]. *焦作师范高等专科学校学报*, 2016, 32(1): 68-71.

LI Suiyuan, HE Qinglin. Research progress and prospect of oxide thermoelectric materials[J]. *Journal of Jiaozuo Teachers College*, 2016, 32(1):68-71.

[6] 樊东晓. p 型硅化物热电材料的制备及掺杂[D]. 杭州:浙江大学,2011.

[7] ZHANG J, WANG X L, XIA X H, et al. Electrochromic behavior of  $\text{WO}_3$ , nanotree films prepared by hydrothermal oxidation[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(8): 2107-2112.

[8] WANG J, KHOO E, LEE P S, et al. Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline  $\text{WO}_3$  nanorods[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(37): 14306-14312.

[9] 黄燕,李可心,颜流水,等. 二维六方  $p6mm$  有序介孔  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  复合材料的制备及其可见光光催化性能[J]. *催化学报*, 2012, 33(2):308-316.

HUANG Yan, LI Kexin, YAN Liushui, et al. Preparation and visible photocatalytic properties of two dimensional six party  $p6mm$  ordered mesoporous  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  composites [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(2):308-316.

[10] LUO X, DENG F, MIN L, et al. Facile one-step synthesis of inorganic-framework molecularly imprinted  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  nanocomposite and its molecular recognition photocatalytic degradation of target contaminant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7404.

[11] 宋继梅,王红,张小霞,等.  $\text{Cu}_2\text{O-WO}_3$  复合物的制备及其光催化性质研究[J]. *功能材料*, 2012(1):28-30. SONG Jimei, WANG Hong, ZHANG Xiaoxia, et al. Preparation and photocatalytic properties of  $\text{Cu}_2\text{O-WO}_3$  complex [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012(1): 28-30.

[12] ZHAO Y M, ZHU Y Q. Room temperature ammonia sensing properties of  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , nanowires[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2009, 137(1): 27-31.