

# Nb 掺杂对还原性烧结的 $\text{TiO}_{2-\delta}$ 陶瓷的晶体结构及热电性能的影响\*

刘 剑† 王春雷 苏文斌 王洪超 张家良 梅良模

(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2010 年 10 月 20 日收到; 2011 年 3 月 15 日收到修改稿)

利用传统的固相反应法在还原性气氛 1200 °C 下分别制备出不同 Nb 掺杂量的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{2-\delta}$  陶瓷样品. 样品的粉末 X 射线衍射 (XRD) 结果显示: Nb 掺杂量  $x$  较低时样品为多相混合, 当 Nb 掺杂量  $x > 0.02$  时样品为单一的四方相金红石型结构. 在室温到 900 K 的测试温区, 测试了单相样品 ( $x = 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的电导率、Seebeck 系数和热导率. 测试结果表明, 样品的电导率和 Seebeck 系数随温度的变化都表现为非金属性的行为, 通过拟合证明了样品在低温区为热激活导电机制, 在高温区为小极化子导电机制. 对 XRD、电导率以及 Seebeck 系数随 Nb 掺杂量的变化规律进行分析表明, 随着 Nb 掺杂量的增大, 样品中的氧空位逐渐减少. 单相样品的热导率都随温度的升高而逐渐降低, 以晶格热导为主. 在测试温区,  $x = 0.02$  样品在 873 K 时热电性能最好, 其热电优值  $ZT$  达到 0.19.

**关键词:** 氧化钛陶瓷, 热电性能, 氧空位

**PACS:** 72.20.Pa, 72.80.Ga

## 1. 引言

热电材料是一类通过载流子运动实现热能和电能相互转换的功能材料, 在利用工业余热发电、半导体制冷等领域有广阔的应用前景. 热电转换效率由无量纲的热电优值  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$  来表征, 其中  $S$  为材料的 Seebeck 系数,  $\sigma$  为材料的电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为材料的热导率. 热电材料主要有合金材料和氧化物材料两大类. 目前应用较为广泛的热电材料主要是合金材料, 如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  等. 它们具有较好的热电性能, 但同时存在原料成本昂贵、高温稳定性较差、含有对人体有害的重金属等问题, 限制了合金热电材料的大规模应用. 而氧化物材料具有高温性能稳定、制备过程简单、无毒害、成本低廉等优点, 因此受到了人们的关注<sup>[1]</sup>. 近年来, 科研工作者对  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  基、 $\text{CaMnO}_3$  基、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  基、 $\text{SrTiO}_3$  基、 $\text{LaFeO}_3$  基、 $\text{ZnO}$  基等若干氧化物热电材料体系进行了广泛研究<sup>[2-6]</sup>. 氧化物热电材料一般具有较

高的 Seebeck 系数, 但是与合金热电材料相比, 其功率因子比较低, 而且热导率较大, 因此其热电优值  $ZT$  较低, 一般在 0.3 以下.

为了实现热电材料大规模应用的目标, 科研工作者一方面通过掺杂改性等手段努力提高已有材料的性能, 另一方面也在不断地探索新型的热电材料, 如新型硅基笼状化合物等<sup>[7, 8]</sup>. 2006 年, Lu 等<sup>[9]</sup> 发现用碳粉还原的缺氧的  $\text{TiO}_{2-\delta}$  陶瓷表现出较好的热电性质, 引起了人们对  $\text{TiO}_{2-\delta}$  材料热电性能的关注. 2007 年, He 等<sup>[10]</sup> 研究了不同氧含量 ( $1 < y < 2$ ) 的  $\text{TiO}_y$  陶瓷的晶体结构和热电性能, 发现氧含量会对  $\text{TiO}_y$  的晶体结构和热电性能产生显著的影响. 当氧含量  $1.83 < y < 1.9$ ,  $\text{TiO}_y$  为复合的三斜晶系相时, 材料的电导率最高, 热电性能最好, 其热电优值  $ZT$  达到了 0.2—0.23, 是性能最好的 n 型氧化物热电材料之一.  $\text{TiO}_{2-\delta}$  是一类很有潜力的氧化物热电材料, 但迄今为止,  $\text{TiO}_{2-\delta}$  材料热电性能的掺杂改性研究还未见系统的报道. 本文利用传统固相反应的方法, 在相同的还原性烧结条件 (1200 °C,  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607504)、国家自然科学基金 (批准号: 50902086) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2009AQ003) 资助的课题.

† E-mail: liujjx@sdu.edu.cn

合气氛)下制备了不同 Nb 掺杂量的  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  陶瓷样品,研究了不同的 Nb 掺杂量对样品的晶体结构和热电性能的影响,并探讨了  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  陶瓷样品的导电机制.

## 2. 实 验

$Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 陶瓷样品使用传统的固相反应法在还原性气氛( $H_2/Ar$ 混合气,其中  $H_2$  的摩尔分数为 5%)中制备. 起始原料采用纯度为 99.8% 的金红石型  $TiO_2$  粉末和纯度为 99.8% 的  $Nb_2O_5$  粉末. 按化学计量比称量配料,以酒精为球磨介质,球磨 12 h. 浆料烘干后粉末在空气中 1000 °C 下保温 6 h 预烧合成. 经预烧的粉末研磨烘干后压成不同大小的圆片,再放入  $H_2/Ar$  混合气氛中在 1200 °C 下保温 4 h 烧结成瓷,制备得到不同 Nb 掺杂量的  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  陶瓷样品. 将大圆片切割成 18 mm × 2 mm × 2 mm 的条形样品,以便于电导率和 Seebeck 系数的测量. 为使样品中氧含量均匀分布且在测量过程中保持性质稳定,样品测量前在真空(0.2 Pa)中 900 °C 退火处理 12 h.

取退火处理后的陶瓷样品的粉末利用 X 射线衍射(XRD)分析仪(使用  $Cu K\alpha$  射线,波长  $\lambda = 0.154056$  nm)分析其微观相组成结构. 电导率和 Seebeck 系数使用 ZEM-2 型热电性能测试仪测量,热导率使用 TC-7000 型热导率测试仪测量. 样品中的氧含量暂时无法准确测量,根据 XRD、电导率和 Seebeck 系数的数据定性地讨论了样品中的氧含量随 Nb 掺杂量的相对变化.

## 3. 结果及讨论

图 1 是不同 Nb 掺杂量的  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  陶瓷样品的室温 XRD 谱. 从图 1 可以看到: $x = 0$  的样品表现出混合的三斜相结构,由于多种三斜相  $TiO_{2-\delta}$  的 XRD 谱非常相似,因此无法准确得到  $x = 0$  样品的具体构成.  $x = 0.01$  样品的 XRD 谱中出现了四方相(金红石型)的衍射峰,该样品是四方相和三斜相的混合物. 而当 Nb 掺杂量  $x > 0.02$  时,样品的 XRD 谱都表现为单一的四方相,特征峰根据四方相结构已被指标化. 根据文献[10]可知,三斜相  $TiO_{2-\delta}$  的氧含量低于四方相  $TiO_{2-\delta}$  中的氧含量,这说明当 Nb 掺杂量从  $x = 0$  增大到  $x = 0.02$  时,在相同条件下制

备的  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  陶瓷中的氧含量逐渐增大,氧空位逐渐减少. 根据 XRD 谱,我们计算了三个单相样品( $x = 0.02, 0.03, 0.04$ )的晶格常数,结果如表 1 所列(四方相结构的晶格常数  $a = b \neq c$ ). 从表 1 可知,随着 Nb 掺杂量增大,样品的晶格常数逐渐减小. 在  $TiO_{2-\delta}$  体系中,通过元素掺杂或改变氧含量等手段引入载流子后,样品中部分的  $Ti^{4+}$  会变成  $Ti^{3+}$  [11], 而  $Ti^{3+}$  的离子半径要明显大于  $Ti^{4+}$  的离子半径,这是影响  $TiO_{2-\delta}$  晶格常数的主要因素. 随着 Nb 掺杂量增大,样品的晶格常数逐渐减小,这说明  $Ti^{3+}$  的含量逐渐减小,即样品中的载流子浓度逐渐降低. 样品中的载流子由掺杂的 Nb 以及氧空位提供, Nb 掺杂量增大会引入更多的载流子,因此随 Nb 掺杂量增大,载流子浓度逐渐降低,这说明样品中的氧空位逐渐减少.

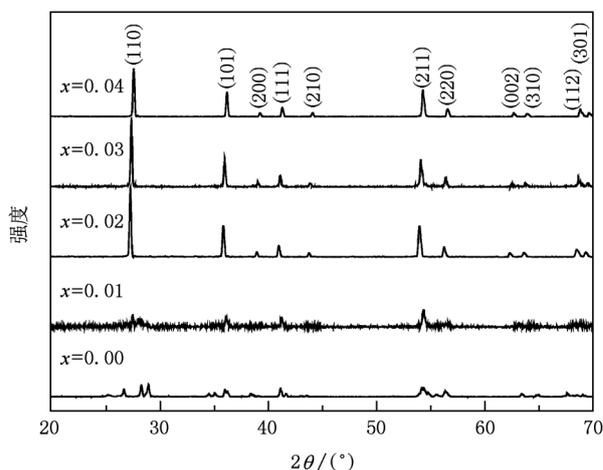


图 1 Nb 掺杂量  $x$  不同的  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  陶瓷的 XRD 谱

根据样品的晶格常数可以计算得到样品的理论密度,实际密度使用阿基米德法测得,进而可以计算得到样品的相对密度,结果也列于表 1.  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  的三个单相  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  样品的相对密度都超过 93%,样品比较致密. 由于  $x = 0, 0.01$  两个多相样品的致密性较差,下面将主要讨论三个单相样品的热电性质.

表 1  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  三个单相  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  样品的晶格常数和密度

$x$	$a(b)/nm$	$c/nm$	理论密度/ $g \cdot cm^{-3}$	实际密度/ $g \cdot cm^{-3}$	相对密度
0.02	0.4610	0.2991	4.223	3.955	93.7%
0.03	0.4600	0.2984	4.275	3.982	93.1%
0.04	0.4586	0.2976	4.336	4.046	93.3%

Nb 掺杂量  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  三个单相样品的电导率  $\sigma$  随温度  $T$  的变化关系如图 2(a) 所示. 随着温度  $T$  的升高, 三个样品的电导率  $\sigma$  都逐渐增大, 表现出非金属性的行为. 随着 Nb 掺杂量的增大, 样品的电导率逐渐降低. 相同样品的 Seebeck 系数  $S$  随温度  $T$  的变化关系如图 2(b) 所示. 所有样品的 Seebeck 系数都为负值, 说明材料中的载流子类型是电子型, 这些载流子由掺入的 Nb 以及样品中的氧空位提供. 随着温度的升高, Seebeck 系数的绝对值逐渐减小, 也表现出非金属性行为. 随着 Nb 掺杂量的增大, 样品的 Seebeck 系数的绝对值逐渐增大. 电导率降低, 同时 Seebeck 系数绝对值增大, 这符合经典的 Mott 热电理论<sup>[12]</sup>, 说明随着 Nb 掺杂量的增大, 载流子浓度逐渐降低. 而 Nb 掺杂量增大在材料中引入更多的载流子, 因此载流子浓度降低说明氧空位随 Nb 掺杂量的增大而逐渐减少, 这一结果与 XRD 谱的分析结果相符.

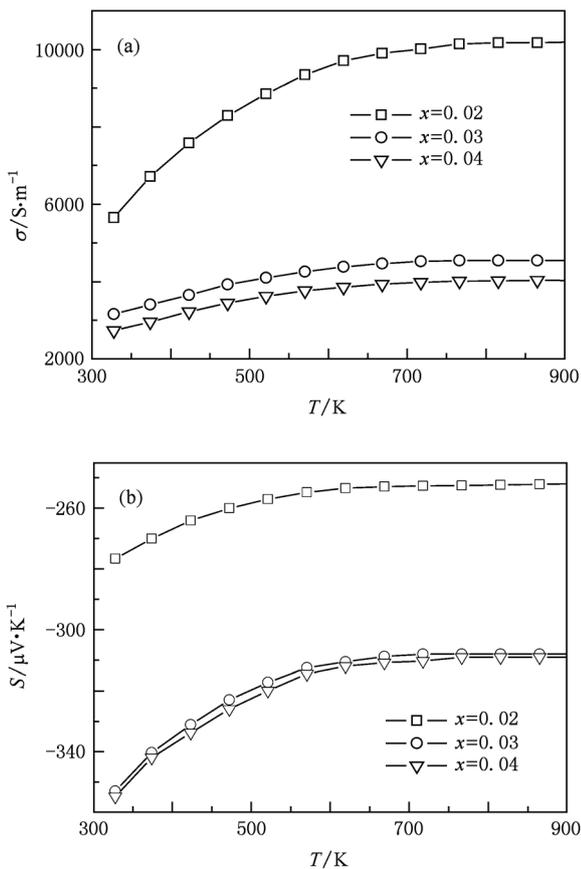


图 2  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  三个样品的电导率  $\sigma$  和 Seebeck 系数  $S$  随温度  $T$  的变化 (a) 电导率  $\sigma$ , (b) Seebeck 系数  $S$

非金属性的导电行为主要有热激活、变程跳跃、极化子等模型. 分别使用上述三种理论模型对

样品的电导率  $\sigma$  和 Seebeck 系数  $S$  进行分析, 发现样品的高温区数据能很好满足小极化子导电模型, 而低温区数据能很好满足热激活导电模型. 小极化子导电的电导率可表示为<sup>[12]</sup>

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left[\frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]. \quad (1)$$

利用(1)式对高温区电导率数据进行拟合, 结果如图 3 中实线所示. 在高温区, 三个样品的电导率数据和小极化子模型拟合数据符合非常好, 而在较低温区则逐渐偏离小极化子模型. 根据小极化子导电模型, 电子的运输概率由玻尔兹曼因子  $\exp\left(\frac{-E_p}{2k_B T}\right)$  决定<sup>[12]</sup>, 这项贡献体现在电导中, 即(1)式中的指数项. 但是该因子不影响 Seebeck 系数, 当费米能位于带隙中时, 电子所携带的能量只是电子的位形熵, Seebeck 系数不随温度变化. 如图 2(b) 所示, 三个样品的 Seebeck 系数在高温区都不随温度变化, 这与小极化子模型相符合.

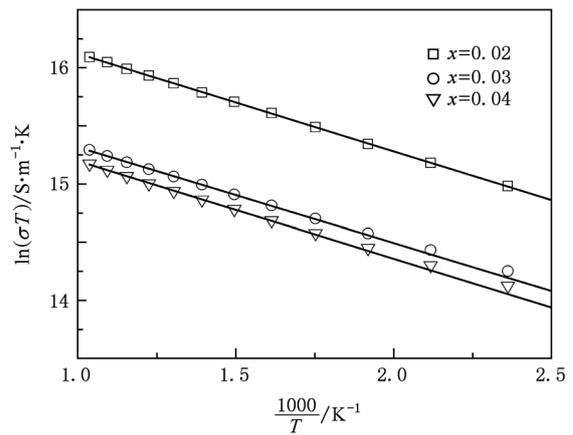


图 3 采用小极化子模型得到的电导率 空心点为测量值, 实线为拟合曲线

热激活导电机制的电导率可表示为<sup>[12]</sup>

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]. \quad (2)$$

而 Seebeck 系数可表示为<sup>[12]</sup>

$$S = \frac{k_B}{e} \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} + S_0. \quad (3)$$

根据热激活导电模型对样品低温区的电导率和 Seebeck 系数进行了拟合, 所得结果如图 4 所示. 热激活模型对电导率和 Seebeck 系数的拟合结果和实验数据符合很好, 表明样品低温区的导电机制是热激活导电.

Nb 掺杂量  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  三个单相样品

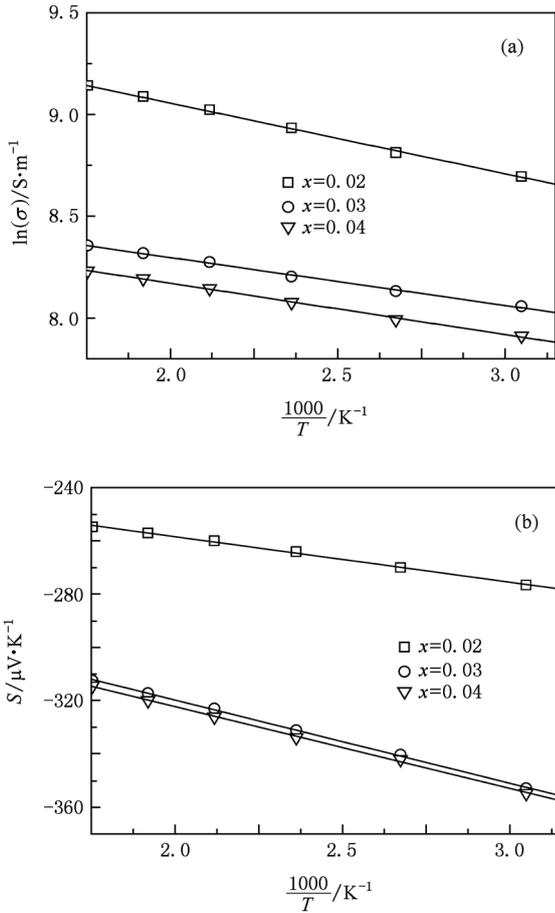


图4 采用热激活模型得到的低温区电导率和 Seebeck 系数空心点为测量值,实线为拟合曲线。(a)电导率,(b) Seebeck 系数

的热导率曲线如图 5(a) 所示. 随着温度升高, 所有样品的热导率都逐渐降低. 样品的热导率  $\kappa$  由电子热导率  $\kappa_e$  和晶格热导率  $\kappa_l$  两部分组成. 根据维德曼-弗朗茨定律, 电子热导率  $\kappa_e$  可以表示为

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (4)$$

其中  $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$  为洛伦茨常数. 因此, 将总热导率减去电子热导率即可得到样品的晶格热导率, 如图 5(b) 所示. 从图 5 可以看到, 晶格热导率与总热导率的值很接近, 两者随温度的变化规律相似, 这说明  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{2-\delta}$  的热导率以晶格热导率为主. Nb 掺杂量增大使样品的热导率增大, 这可能是由于随着 Nb 掺杂量增大, 样品中的  $\text{Ti}^{3+}$  减少, 对热流的散射减弱.

根据测量得到的电导率、Seebeck 系数和热导率, 计算得到三个样品的热电优值  $ZT$ , 结果如图 6 所示. 在测量温区内, 所有样品的  $ZT$  值都随着温度  $T$  的升高而增大. 随着 Nb 掺杂量的增大,  $x = 0.02$ ,

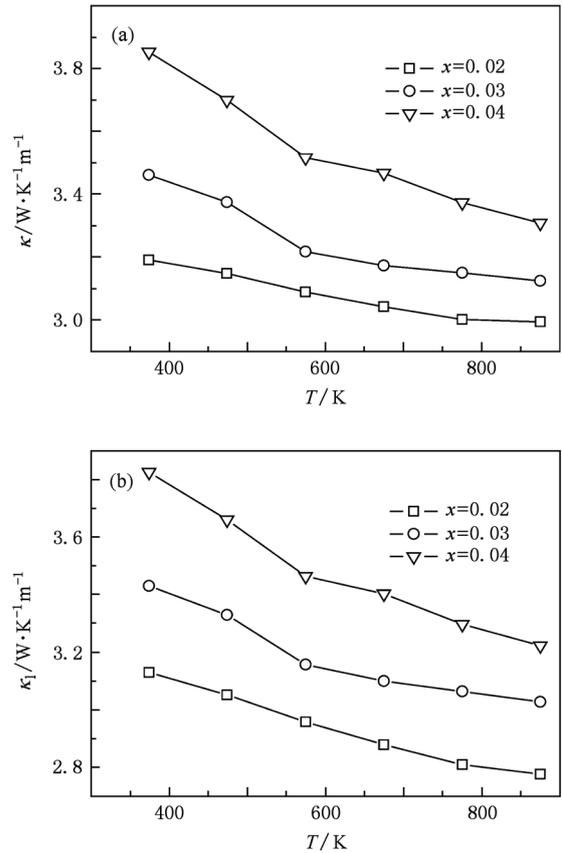


图5  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  三个  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{2-\delta}$  样品的总热导率  $\kappa$  和晶格热导率  $\kappa_l$  随温度  $T$  的变化 (a)总热导率  $\kappa$ , (b)晶格热导率  $\kappa_l$

$0.03, 0.04$  三个  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{2-\delta}$  样品的热电性能逐渐下降. 在测量温区内,  $\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$  样品在 875 K 达到最大的  $ZT$  值(0.19), 这表明单相的金红石型  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{2-\delta}$  陶瓷也具有较好的热电性能.

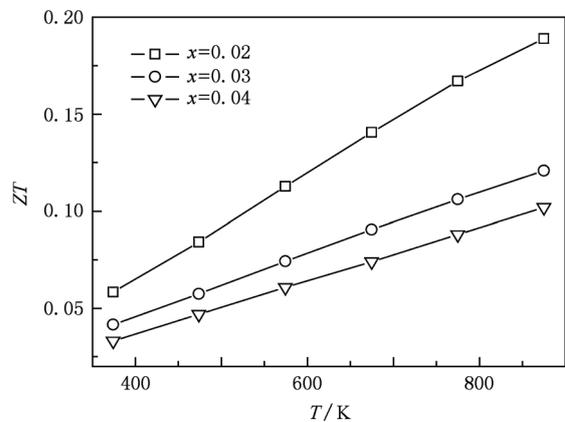


图6  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  三个  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{2-\delta}$  样品的热电优值  $ZT$  随温度  $T$  的变化

## 4. 结 论

本文采用传统固相反应法在还原性的  $H_2/Ar$  混合气氛中  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  下分别制备了 Nb 掺杂量  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  的  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  陶瓷样品. 在室温下确定了样品的晶体结构, 在室温至  $900\text{ K}$  的测试温度范围, 研究了不同 Nb 掺杂量对样品电导率、Seebeck 系数、热导率以及热电优值的影响. 研究表明, 当 Nb 掺杂量较低时样品为多相混合, 当 Nb

掺杂量大于  $0.02$  时样品为单一的四方相金红石型结构. 对 XRD、电导率以及 Seebeck 系数随 Nb 掺杂量的变化规律进行分析表明, 随着 Nb 掺杂量的增大, 样品中的氧空位逐渐减少.  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  三个  $Ti_{1-x}Nb_xO_{2-\delta}$  陶瓷样品的输运机制在高温区为小极化子导电机制, 在低温区为热激活导电机制. 其热导率都随温度的升高而逐渐降低, 以晶格热导为主. 在测量温区,  $x = 0.02$  样品在  $873\text{ K}$  时热电性能最好, 其热电优值  $ZT$  达到  $0.19$ .

- 
- [1] Shi Y W, Qiao G J, Jin Z H 2005 *Rare Metal Mater. Eng.* **34** 12
- [2] Chen X Y, Xu X F, Hu R X, Ren Z, Xu Z A, Cao G H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1627 (in Chinese) [陈晓阳、徐象繁、胡荣星、任之、许祝安、曹光早 2007 物理学报 **56** 1627]
- [3] Ohta H, Sugiura K, Koumoto K 2008 *Inorg. Chem.* **47** 8429
- [4] Wang Y, Sui Y, Su W H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093703
- [5] Park K, Seong J K 2008 *J. Alloys Compd.* **464** 1
- [6] Wang H C, Wang C L, Su W B, Liu J, Zhao Y, Peng H, Zhang J L, Zhao M L, Li J C, Yin N, Mei L M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 529 (in Chinese) [王洪超、王春雷、苏文斌、刘剑、赵越、彭华、张家良、赵明磊、李吉超、尹娜、梅良模 2010 物理学报 **59** 529]
- [7] Li H, Tang X F, Cao W Q, Zhang Q J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 287
- [8] Deng S K, Tang X F, Tang R S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1674
- [9] Lu Y, Hirohashi M, Sato K 2006 *Mater. Trans.* **47** 1449
- [10] He Q Y, Hao Q, Chen G, Poudel B, Wang X W, Wang D Z, Ren Z F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 052505
- [11] Yamada H, Miller G R 1973 *J. Solid State Chem.* **6** 169
- [12] Mott N F, Davis E A 1979 *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Oxford: Clarendon) p52

# Influence of niobium doping on crystal structure and thermoelectric property of reduced titanium dioxide ceramics \*

Liu Jian<sup>†</sup> Wang Chun-Lei Su Wen-Bin Wang Hong-Chao Zhang Jia-Liang Mei Liang-Mo

(State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 20 October 2010; revised manuscript received 15 March 2011)

## Abstract

Titanium oxide ceramics doped with niobium is synthesized in reduced atmosphere at 1200 °C by conventional solid-state reaction technique. From their crystal structures determined by the powder X-ray diffraction (XRD), the samples have multiple-phase with low Nb concentration, but they have single tetragonal rutile phase when Nb content is larger than 0.02. The electrical conductivities, the Seebeck coefficients and the thermal conductivities of the samples with single phase are measured at a temperature range between room temperature and 900 K. The electrical conductivity and the Seebeck coefficient show non-metallic behaviors. According to the fitting, it is found that the samples show thermal-activation mechanism at low temperatures and small-polaron hopping conduction mechanism at high temperatures. Moreover, the analyses of XRD, electrical conductivity and Seebeck coefficient show that the concentration of oxygen vacancy decreases with Nb content increasing. Thermal conductivity decreases with temperature increasing, dominating by lattice thermal conductivity. In the measurement region, the figure of merit ( $ZT$ ) reaches a highest value of 0.19 at 873 K in the  $\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$  sample.

**Keywords:** titanium oxide ceramics, thermoelectric properties, oxygen vacancy

**PACS:** 72.20. Pa, 72.80. Ga

---

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB607504), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50902086) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2009AQ003).

<sup>†</sup> E-mail: liujjx@sdu.edu.cn