研究论文 DOI: 10.15541/jim20260014

缺陷–核壳–多孔结构协同优化二氧化钛陶瓷材料的电热输运性能

薛 静[2]，唐子璇[1]，温宇凡[1]，肖淑艳[1]，安胜利[2]，董忠平[1,3,4]

(1. 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院，包头 014010; 2. 内蒙古科技大学 稀土产业学院，包头 014010; 3. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室，包头 014010; 4. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室(内蒙古科技大学)，包头 014010)

摘 要: 二氧化钛是潜在的高性能热电材料，但转换效率低，限制了进一步的应用。本研究采用钛酸四丁酯包覆二氧化钛制备核–壳结构粉体，并通过高温氩气气氛烧结制备陶瓷热电材料 TBT-*x*%(*x*=0, 5, 10, 15, 20)。随着二氧化钛包覆层的质量比增加，材料的电导率和功率因子大幅升高，热导率显著降低。其中，TBT-20%在 873 K 的功率因子达到 355 μW·m^{-1}·K^{-2}，热导率降至 2.29 W·m^{-1}·K^{-1}，热电优值为 0.135。钛酸四丁酯水解生成的有机物分散于粉体中，烧结生坯过程中，有机物碳化在陶瓷中产生孔隙。碳化形成的碳在还原二氧化钛产生氧缺陷的同时也抑制了晶粒生长，增加了晶界密度。氧缺陷增加提高了载流子浓度，缺陷、晶界、核–壳结构与孔隙构成的梯度结构增强了对声子的散射，降低了有效声速，使晶格热导率大幅减小。因此，本研究利用“缺陷–晶界–核壳–孔隙结构”协同实现电热输运性能同步优化，热电转换效率得到显著提高。

关 键 词: 二氧化钛；缺陷；核–壳；孔隙；热电性能

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:**

Synergistic Optimization of Thermoelectric Transport Properties in Titanium Dioxide Ceramics *via* Defect-core-shell-porous Structure

XUE Jing[2], TANG Zixuan[1], WEN Yufan[1], XIAO Shuyan[1], AN Shengli[2], DONG Zhongping[1,3,4]

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. School of Rare earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 3. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, China; 4. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources (Inner Mongolia University of Science and Technology), Ministry of Education, Baotou 014010, China)

Abstract: Titanium dioxide is a potential high-performance thermoelectric material, but its low conversion efficiency limits further application. In this study, a core-shell structure powder was prepared by encapsulating titanium dioxide with tetrabutyl titanate, and ceramic thermoelectric materials, TBT-*x*%(*x*=0, 5, 10, 15, 20), were fabricated through high-temperature argon atmosphere sintering. With the proportion of titanium dioxide coating increasing, the electrical conductivity and power factor of materials increase significantly, and the thermal conductivity decreases markedly. At 873 K, TBT-20% had a power factor of 355 μW·m^{-1}·K^{-2}, a thermal conductivity of 2.29 W·m^{-1}·K^{-1}, and a thermoelectric figure of merit of 0.135. The organic substances generated by the hydrolysis of tetrabutyl titanate were

收稿日期：2026-01-10；收到修改稿日期：2026-03-05；网上出版日期：xxxx-xx-xx

基金项目：国家自然科学基金(21761027); 内蒙古自治区自然科学基金 (2025LHMS02007)
National Natural Science Foundation of China (21761027); Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (2025LHMS02007)

作者简介：薛 静(1998–)，女，硕士研究生. E-mail: 1519432903@qq.com
XUE Jing (1998–), female, Master candidate. E-mail: 1519432903@qq.com

通信作者：董忠平，副教授. E-mail: dzp05291128@163.com
DONG Zhongping, associate professor. E-mail: dzp05291128@163.com

dispersed in the powder, which carbonized and formed pores in the ceramic during sintering process. The carbon derived from carbonization not only reduced titanium dioxide but also inhibited grain growth, increasing the grain boundary density. The increase in oxygen defects enhanced the carrier concentration, while the defects, grain boundaries, core-shell structure, and pores formed a gradient structure that enhanced the scattering of phonons and reduced the effective sound velocity, resulting in a significant decrease in lattice thermal conductivity. Therefore, by the synergetic effect of "defect–grain boundary–core-shell–pore structure" to optimize electrical and thermal transport properties, the thermoelectric conversion efficiency was significantly improved.

Key words: titanium dioxide; defect; core-shell; pore; thermoelectric property

过度依赖化石能源引发了能源危机与环境问题，使得提高能源利用效率和大力发展新能源成为了当前重要任务[1-2]。热电材料可利用太阳热能，工业与车辆废热发电，提升对能源的利用效率，进而减少环境污染[3-6]。热电材料的热电转换效率通常用热电优值，即 zT 评估，$zT=S^2\sigma T/\kappa$，其中，S、σ、κ和 T 分别为塞贝克系数、电导率、热导率和绝对温度，$S^2\sigma$为功率因子(PF)[7]。为了提高热电转换效率，热电材料需要同时满足高功率因子和低热导率的要求。

二氧化钛的塞贝克系数高，热稳定性优良，环境友好且原料来源广泛，是潜在的热电材料[8-11]。化学计量二氧化钛存在三种结构，即锐钛矿相，金红石相和板钛矿相，其中金红石相是高温稳定相，锐钛矿相和板钛矿相在高温都会转变为金红石相。化学计量二氧化钛属于宽带隙半导体，不仅电导率极低，而且热导率也很高，因此，热电优值非常低。研究显示，引入氧缺陷能够显著影响二氧化钛的能带结构，从而大幅度提高电导率[12]。另外，氧缺陷也可以作为声子散射中心，增加氧缺陷在一定程度上可以降低晶格热导率[13]。Hao 等[14]采用放电等离子烧结与碳还原法制备了 Ti_nO_{2n-1} 热电材料，热导率在 4~10 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 范围，最高热电优值在 873 K 达到 0.1。Wang 等[15]通过放电等离子烧结制备了纳米结构 TiO_{2-x} 热电材料，其中氧缺陷由尿素粉末与金红石型二氧化钛粉末之间发生原位还原反应生成，最低热导率接近 3.0 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，最高热电优值在 973 K 时达到 0.146。Guan 等[16]通过纳米金红石型 TiO_2 的碳热还原结合热压烧结方法，制备了单相 Ti_nO_{2n-1}(n=4, 5, 6)热电材料。在室温至 1100 K 温度范围内，Ti_4O_7、Ti_5O_9 和 Ti_6O_{11} 的热导率分别为 2.7~3.8、2.6~3.4 和 2.3~3.4 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，最高热电优值在 1100 K 分别为 0.17、0.18 和 0.14。这些研究证明引入氧缺陷能够提高电导率和降低热导率。电导率提高主要是由于载流子浓度的改善，然而载流子浓度太高会降低塞贝克系数，同时增加电子热导率。此外，传热声子的波长覆盖长波、中波到短波，而缺陷对声子的散射主要集中在短波高频声子，仅仅依靠缺陷散射声子，晶格热导率的降低非常有限。

本研究中，以钛酸四丁酯和二氧化钛为原料制备二氧化钛核–壳结构粉体。粉体压片后，在惰性气氛中烧结制备具有缺陷、核–壳以及多孔结构的陶瓷热电材料。本研究旨在通过氧缺陷、晶界、核–壳与多孔结构的协同作用，实现对二氧化钛基热电材料性能的调控，为陶瓷热电材料的制备和性能优化提供相关理论和实验参考。

1 实验方法

1.1 材料制备

以无水乙醇(分析纯，天津市永大化学试剂有限公司)为分散介质，将二氧化钛粉体(分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司)与钛酸四丁酯(分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司)在玛瑙研钵中混合。在研磨过程中，无水乙醇挥发，钛酸四丁酯水解后得到二氧化钛壳，包覆在二氧化钛粉体表面，得到核–壳结构。各试剂的具体用量详见补充材料表 S1，钛酸四丁酯引入的二氧化钛分别占二氧化钛总质量的 0、5%、10%、15%和 20%。陶瓷材料制备采用高温固相法，将上述粉体压片后，采用管式炉在氩气气氛下烧结，以 3 ℃/min 的速率升温至 1400 ℃，保温 5 h 后，以 3 ℃/min 的速率降温至 300 ℃，自然冷却至室温。最后，陶瓷样品切割后用于后续的表征与性能测试，分别标记为 TBT-x%(x=0, 5, 10, 15, 20)。

1.2 材料表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, SmartLab)分析物相。采用电子顺磁共振波谱仪(Electron Paramagnetic Resonance spectrometer, EPR, A300-10/12)分析氧缺陷。采用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Escalab

250Xi)分析主要元素价态。采用扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM, MIRA3)分析陶瓷断面形貌。采用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, Tecnai F20)分析微观结构。采用热电材料测试系统(CTA-3)测试塞贝克系数和电导率。采用激光导热仪(CLA-1000)测试热扩散系数。采用阿基米德法测定材料体积密度(ρ)。

2　结果与讨论

2.1 物相分析

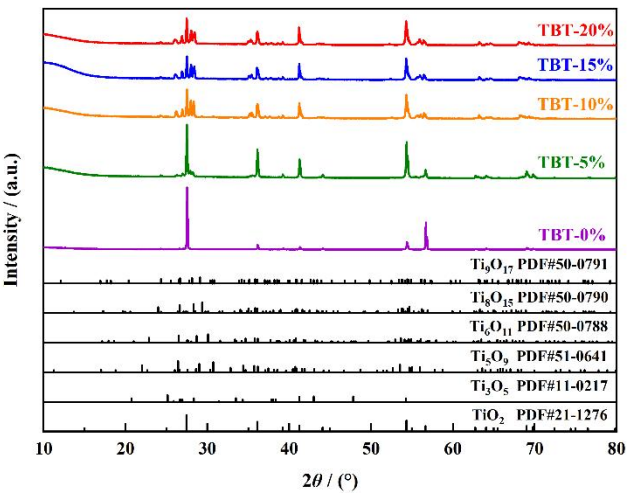


图 1 TBT-x%(x=0, 5, 10, 15, 20)的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of TBT-x%(x=0, 5, 10, 15, 20)

图 1 为 TBT-x%(x=0, 5, 10, 15, 20)的 XRD 图谱。仅由二氧化钛制备的陶瓷样品显示典型的金红石相(PDF 21-1276)。TBT-5%的物相由金红石相(PDF 21-1276)、Ti_9O_{17} 相(PDF 50-0791)和 Ti_8O_{15} 相(PDF 50-0790)构成。TBT-10%中包含金红石相、Ti_8O_{15} 相和 Ti_6O_{11} 相(PDF 50-0788)。TBT-15%的物相组成为金红石相、Ti_8O_{15} 相和 Ti_5O_9 相(PDF 51-0641)。TBT-20%中检测到金红石相、Ti_8O_{15} 相和 Ti_3O_5 相(PDF 11-0217)。所有样品中均可观察到金红石相，随 x 增加，金红石相的衍射峰减弱，二氧化钛氧缺陷增加。材料制备过程中，钛酸四丁酯水解形成的有机物会分散在粉体中。在氩气气氛下烧结生坯制备陶瓷期间，有机物碳化形成的碳与二氧化钛发生还原反应生成氧缺陷。钛酸四丁酯用量越多，形成的有机物越多，烧结过程中形成的还原性气氛越强，引入的氧缺陷也越多。

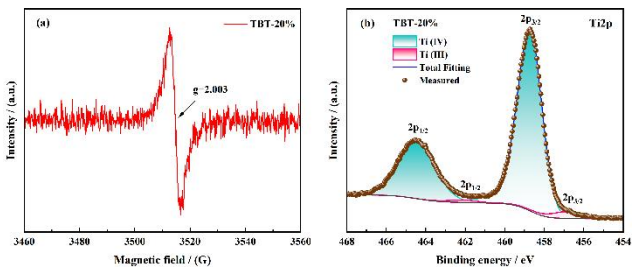


图 2 TBT-20%的 EPR 谱图(a)和 XPS 谱图(b)

Fig. 2 EPR (a) and XPS (b) spectra of TBT-20%

图 2(a, b)为 TBT-20%的 EPR 谱图和 XPS 能谱。图 2(a)中样品在 g=2.003 处显示强烈信号，这归因

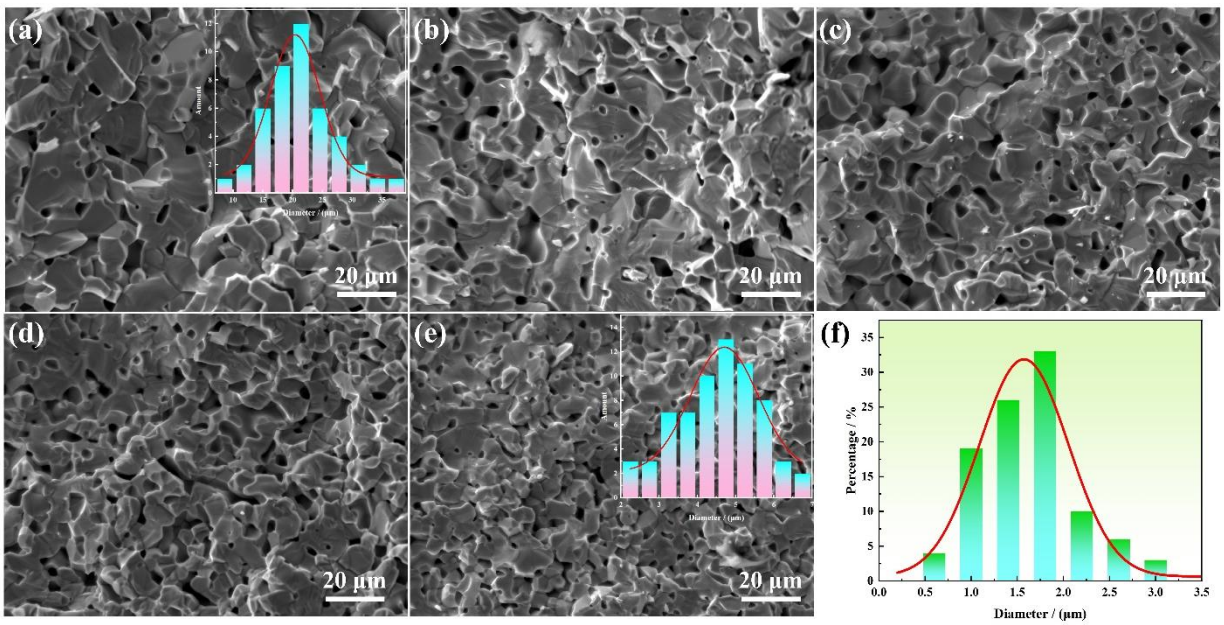


图 3 (a~e) TBT-x%的断面 SEM 照片和(f) TBT-20%的孔径分布图

Fig. 3 (a-e)Cross-sectional SEM images of TBT-x% and (f) pore size distribution of TBT-20%

(a) x=0; (b) x=5; (c) x=10; (d) x=15; (e) x=20

于氧缺陷位点捕获了大量电子，证实二氧化钛样品中存在氧缺陷[17]。图 2(b)中在 458.8 和 464.5 eV 附近的特征峰归属于 $Ti^{4+}2p_{3/2}$ 和 $Ti^{4+}2p_{1/2}$，证实存在 Ti^{4+}，在 456.9 和 462.2 eV 附近出现的弱特征峰归属于 Ti^{3+}[18]。

2.2 形貌和微结构分析

图 3(a~e)为 TBT-x%的断面 SEM 照片。图 S1 显示了各样品选定区域的孔隙密度和晶界密度。随 x 增加，孔隙密度增加，此外，陶瓷晶粒的主要粒径分布从 15~25 μm 减少到 4~6 μm，晶粒尺寸减小，晶界密度增多。图 3(f)中 TBT-20%的孔径主要集中在 1~2 μm。陶瓷生坯在氩气气氛中烧结，钛酸四丁酯水解形成的有机物起到造孔剂的作用，碳化使得陶瓷形成孔隙。此外，碳化生成的碳阻碍相邻二氧化钛颗粒间的直接接触，进而抑制晶粒生长，使陶瓷晶粒变小，晶界密度增加，这可以用钉扎效应解释[19]。

图 4(a)为 TBT-20%的高分辨 TEM 照片。晶粒边缘区域与主体部分存在明显差异，边缘区域呈现非晶结构，而主体部分为含有大量缺陷的晶体结构。图 4(b, c)分别为 4(a)中的 A 区域和边缘部分 B 区域的傅里叶变换，A 区域出现明锐斑点，B 区域出现弥散环，分别对应晶体相和非晶相[20]，进一步证实陶瓷晶粒具有核–壳结构。核–壳结构的形成机理如图 S2 所示。二氧化钛与钛酸四丁酯混合，钛酸四丁酯水解生成的二氧化钛壳包覆在二氧化钛粉体表面。该粉体压片在氩气气氛中烧结，释放 CO_2 和 H_2O，生成核–壳结构陶瓷。由于钛酸四丁酯水解生成的有机物在高温氩气气氛中会碳化，碳具有还原性，因此无论是晶态二氧化钛核还是非晶态二氧化钛壳都为具有氧缺陷的非化学计量二氧化钛。对图 4(a)中 A 区域进行逆傅里叶变换，如 4(d)所示该区域中存在大量晶格缺陷。进一步进行几何相位分析，得到缺陷附近的应变分布(图 4(e))。缺陷处呈现明显的应变集中现象，其中绿色到深蓝色表示压缩应变，黄色到亮黄色表示拉伸应变。还原二氧化钛在晶格中引入大量氧缺陷，由此诱发形成大量晶格缺陷和缺陷簇，缺陷附近会产生应变。这些不均匀的晶格应力场可作为额外的声子散射中心，从而降低晶格热导率。

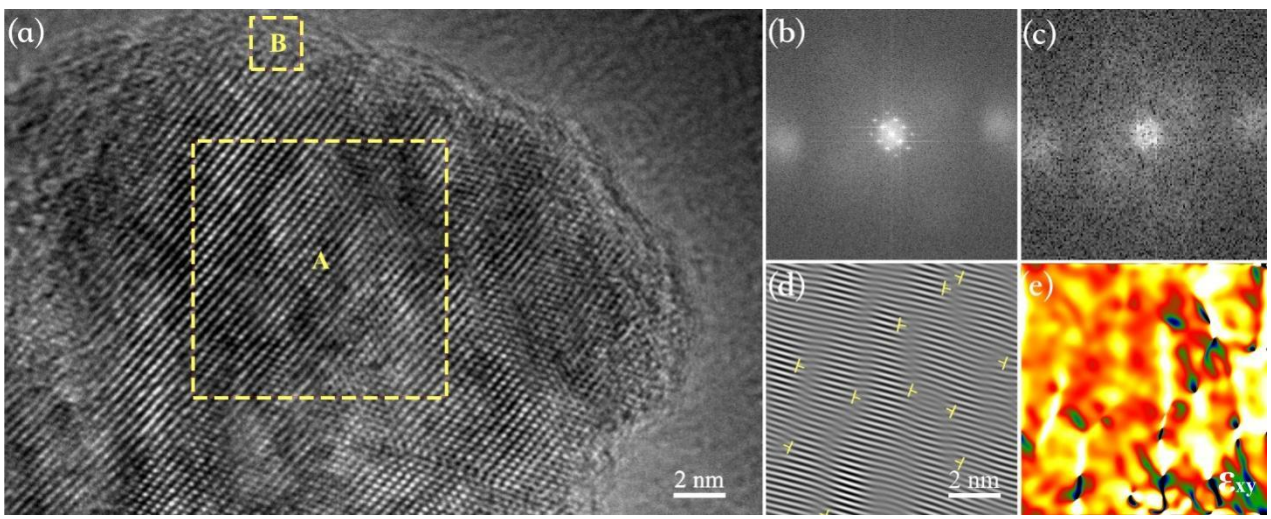


图 4 TBT-20%的 TEM 分析

Fig. 4 TEM analysis of TBT-20%

(a) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image; Fourier transforms of (b) selected area A and (c) selected area B in (a); (d) Inverse Fourier transform of selected area A in image (a); (e) Geometric phase analysis of image (d)

2.3 热电性能分析

图 5(a)为 TBT-x%的电导率随温度的变化曲线。所有样品均显示半导体导电行为，即电导率随温度升高而增加。图 S3 为样品的$\ln(\sigma T)$与 $1000/T$的关系曲线，呈现出良好的线性关系，表明样品的电荷传输遵循小极化子传导机制[21]。图 5(a)中，随 x 增加陶瓷样品电导率显著增大，且 x 高的样品，曲线的斜率随温度升高而降低，导电机制有从半导体行为向金属行为转变的趋势。电导率可以通过公式(1)计算，

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (1)$$

电导率与载流子浓度(n)和载流子迁移率(μ)成正比。样品电导率显著升高，主要原因在于样品中

高氧缺陷相的增加[22]。高氧缺陷具有更窄的带隙，更高的载流子浓度[16]。样品在较低温度下，热激发电子起主导作用，温度升高，更多电子能够获得跨越势垒所需要的能量。相反，在较高温度下，离子化杂质、声子以及电子对电子的散射作用变得显著，电子的迁移受到了限制，此类现象在简并半导体中亦有报道[23]。

图 5(b)为 TBT-*x*%的塞贝克系数随温度的变化曲线。所有样品塞贝克系数为负值，表明样品主要载流子为电子，样品为 n 型半导体。样品的塞贝克系数在测试温度范围内随温度升高的变化不明显，其绝对值随 *x* 增加而降低。

塞贝克系数可以通过公式(2)计算，

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh} m_d^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{2}$$

式中，k_B、h 与m_d^*分别为玻尔兹曼常数(1.38×10^{-23} J·K^{-1})、普朗克常数(6.63×10^{-34} J·s)和态密度有效质量[24]。根据上述公式，$|S|$与温度成正比，与载流子浓度成反比。载流子浓度随温度上升而大幅增加。温度升高引起的$|S|$的上升，会被载流子浓度同步增加引起的降低所抵消。因此，样品塞贝克系数几乎不随温度发生明显变化。

为了揭示其构效关系，对样品带隙(E_g)、载流子浓度及载流子迁移率进行了分析。利用 Goldsmid-Sharp 关系式(公式(3))，

$$E_g = 2e|S|_{max}T_{max} \tag{3}$$

通过$|S|$的峰值变化推测带隙的变化[25]。式中$|S|_{max}$为塞贝克系数绝对值的最大值，T_{max}为$|S|_{max}$对应的温度。随 *x* 增加，$|S|_{max}$减小。

通过实验测得的电导率和塞贝克系数计算加权载流子迁移率μ_w[26]，进而得到材料的加权载流子浓度(n_w)[27]。表 1 列出了 323 K 下各样品的加权载流子参数。随 *x* 增加，样品加权载流子浓度增加，这与带隙的分析结果相吻合。TBT-5%的加权载流子迁移率显著降低，*x* 进一步增加，变化不明显。样品加权载流子迁移率的变化与样品的体积密度变化相一致。加权载流子迁移率的变化主要归因于样品体积密度降低和孔隙密度增加。陶瓷内部的微米级孔隙会散射载流子，从而导致加权载流子迁移率发生变化。

图 5(c)为 TBT-*x*%的功率因子随温度的变化曲线。随 *x* 增加，功率因子显著增加，TBT-20%在 873 K 的功率因子达到 355 μW·m^{-1}·K^{-2}，这主要归因于电导率大幅提高。

表1 TBT-*x*%的体积密度和323 K 的加权载流子浓度和加权载流子迁移率

Table 1 Bulk density and weighted carrier concentration and weighted carrier mobility at 323 K for TBT-*x*%

Sample	ρ/(g·cm^{-3})	n_w(323 K) /(×10^{18}, cm^{-3})	μ_w(323 K)/(cm^2·V^{-1}·s^{-1})
TBT-0%	3.75	0.15	66.07
TBT-5%	3.56	1.84	27.35
TBT-10%	3.50	4.41	23.57
TBT-15%	3.51	5.03	25.69
TBT-20%	3.57	5.24	25.40

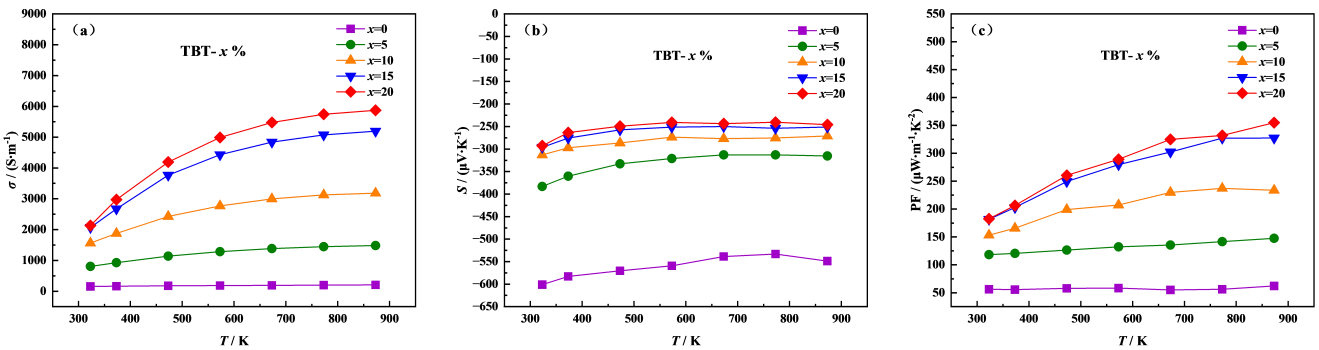


图 5 TBT-*x*%的电输运性能随测试温度的变化曲线

Fig. 5 Electrical transport properties of TBT-*x*% varied with test temperature

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor

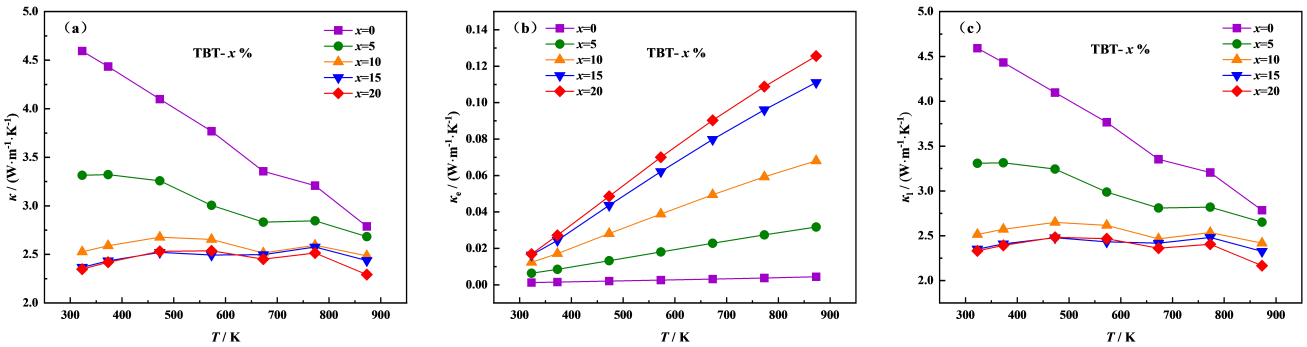


图 6 TBT-*x*%的热输运性能随测试温度的变化曲线

Fig. 6 Thermal transport properties of TBT-*x*% varied with test temperature
(a) Total thermal conductivity; (b) Electron thermal conductivity; (c) Lattice thermal conductivity

图 6(a)为 TBT-*x*%的热导率随温度的变化曲线。随 *x* 增加，热导率显著下降，TBT-20%的热导率在 873 K 降至 2.29 $W·m^{-1}·K^{-1}$。材料的热导率主要来源于电子热导率与晶格热导率。图 6(b)为 TBT-*x*%的电子热导率随温度的变化曲线。电子热导率(κ_e)与电导率呈正相关关系，可通过洛伦兹定律(公式(4))计算，

$$\kappa_e = L·T·\sigma \quad (4)$$

其中，*L* 为洛伦兹常数(2.45×10^{-8} $V^2·K^{-2}$)。电子热导率不仅随测试温度升高而增加，也随 *x* 增加而升高。但是样品的热导率是随 *x* 增加显著降低，这主要是由于晶格热导率大幅减小。

图 6(c)为 TBT-*x*%的晶格热导率(κ_l)随温度的变化，其趋势与热导率基本一致。TBT-20%在 873 K 的晶格热导率低至 2.17 $W·m^{-1}·K^{-1}$。根据声子气体模型，晶格热导率可通过公式(5)表示，

$$\kappa_l = \frac{1}{3} l_{Ph} C_V \upsilon_{Ph} = \frac{1}{3} C_V \upsilon_{Ph}^2 \tau_{Ph} \quad (5)$$

其中，C_v 为定容比热容，$J·m^{-3}·K^{-1}$；υ_{Ph} 为有效声速，$m·s^{-1}$；l_{Ph} 为声子平均自由程[28]，m；l_{Ph} 可定义为τ_{Ph}与υ_{Ph}的乘积，τ_{Ph} 为声子弛豫时间，s。与多种散射机制相关，其表达式如公式(6)所示。

$$\tau_{Ph}^{-1} = \tau_P^{-1} + \tau_{PI}^{-1} + \tau_{GB}^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_G^{-1} + \tau_U^{-1} \quad (6)$$

其中，τ_P、τ_{PI}、τ_{GB}、τ_D、τ_G 与τ_U 分别对应孔隙散射、孔隙–界面散射、晶界散射、缺陷散射、非晶散射与 Umklapp 散射[29]，单位为 s。

晶格热导率显著降低主要归因于几个方面。SEM 照片证实随 *x* 增加，陶瓷孔隙和晶界增加。陶瓷中孔隙主要包括闭孔和开孔。孔隙迫使热量在固体传导过程中绕开空腔，传热路径不再是直线而是变弯曲，传热路径被延长，可显著降低有效声速，使得晶格热导率降低[30-32]。在固体材料中，声子平均自由程覆盖了从原子尺度到微米尺度的范围。孔隙–界面散射和晶界散射可以有效抑制低频和中频声子的热传导[33]。高分辨 TEM 照片显示，陶瓷样品中不仅具有非晶和晶体构成的核–壳结构，而且主体相核中存在大量晶格缺陷。两者以及缺陷处形成的应力场能够进一步增强对中频和高频声子的散射[34-35]。多尺度散射机制结合孔隙降低有效声速，使得样品的晶格热导率大幅度降低。

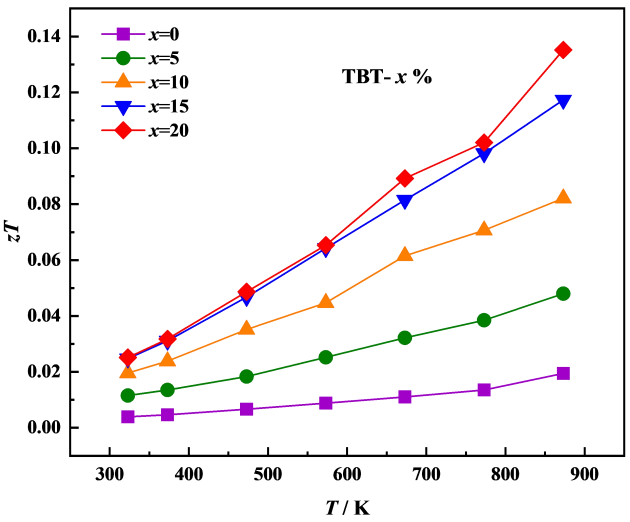


图 7 TBT-*x*%的热电优值随测试温度的变化曲线

Fig. 7 Thermoelectric figure of merit of TBT-*x*% varied with test temperature

图 7 为 TBT-*x*%的热电优值随温度的变化。随着 *x* 增加，样品的热电优值显著提高。缺陷–核壳–多孔结构协同优化电热输运性能，在实现较高功率因子的同时，热导率大幅度降低，因此，TBT-20%在 873 K 的热电优值达到 0.135。

3 结论

本研究以二氧化钛颗粒为核，通过钛酸四丁酯

水解在其表面形成二氧化钛壳层，压片烧结后得到兼具缺陷、核–壳与多孔结构的二氧化钛陶瓷热电材料(TBT-*x*%)。钛酸四丁酯水解生成的有机物在烧结过程中发生碳化，从而在陶瓷中形成孔隙，同时碳还原二氧化钛形成氧缺陷结构。随着 *x* 增加，高氧缺陷相增加，电导率增加，同时孔隙密度和晶界密度增加。孔隙增加可显著降低有效声速，而孔隙–界面散射结合晶界散射可以有效抑制低频和中频声子的热传导。并且核–壳结构、晶格缺陷以及缺陷处形成的应力场能够进一步增强对中频和高频声子的散射。多尺度散射机制结合孔隙对有效声速的影响使得样品的晶格热导率大幅度降低。TBT-20%在 873 K 的功率因子达到 355 $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$，热导率降至 2.29 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$，热电优值达到 0.135。本研究通过缺陷–核壳–多孔结构实现材料电热输运协同优化，可为金属氧化物热电材料性能提升提供理论和实验参考。

补充材料

本文相关补充材料可登录 https://doi.org/10.15541/jim20260014 查看。

参考文献：

[1] CHEN D, HUANG Q. The new policy for innovative transformation in regional industrial chains, the conversion of new and old kinetic energy, and energy poverty alleviation. *Energies*, 2024, **17(11):** 2667.

[2] SANIN-VILLA D. Recent developments in thermoelectric generation: a review. *Sustainability*, 2022, **14(24):** 16821.

[3] BASKARAN P, RAJASEKAR P. Recent progress in thermoelectric devices and applications. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **506:** 159929.

[4] SAHAR A, HE X, YOON H J X. Solar thermoelectricity for power generation. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13(28):** 230093.

[5] OCHIENG A O, MEGAHED T F, OOKAWARA S, *et al.* Comprehensive review in waste heat recovery in different thermal energy-consuming processes using thermoelectric generators for electrical power generation. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, **162:** 134.

[6] LI W, DU C, LIANG L, *et al*. Cement-based thermoelectric materials, devices and applications. *Nano-Micro Letters*, 2026, **18(1):** 750.

[7] HU Y, XU Z, HU Y, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of two-dimensional planar copper polyphthalocyanine by dispersing single-walled carbon nanotubes. *Journal of Inorganic Materials*, 2026, **41(1):** 63.

[8] MENG M N, WANG J, KANG H J, *et al.* Enhancement of photothermoelectric performance TiO_2 promoted by the Seebeck effect. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1043:** 184206.

[9] MAUER G, GILDERSLEEVE V E J. Using optical emission spectroscopy in atmospheric conditions to track the inflight reduction of plasma sprayed TiO_{2-x} feedstock for thermoelectric applications. *Scientific Reports*, 2024, **14(1):** 554.

[10] MENG M, FU Y Fu, FU J. Relationship between the thermoelectric properties and infrared emissivity of Nb-doped TiO_2. *Ceramics International*, 2025, **51(3):** 4067.

[11] LOPES D, KOVALEVSKY A V, YAREMCHENKO A Y. Exploring the potential of laser processing for designing TiO_2-based thermoelectric materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, **45(2):** 116883.

[12] HE Q Y, HAO Q, CHEN G, *et al.* Thermoelectric property studies on bulk TiO_x with x from 1 to 2. *Applied Physics Letters*, 2007, **91(5):** 052505.

[13] HARADA S, TANANKA K, INUI H. Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magnèli phases. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108(8):** 083703.

[14] HAO L, KIKUCHI Y, YOSHIDA H, *et al*. Magnèli phase Ti_nO_{2n-1} bulks prepared by SPS followed by carbon reduction and their thermoelectric performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **772:** 846.

[15] WANG L J, LI Z X, SAGARA K, *et al.* Fabrication of nanostructured non-stoichiometric TiO_{2-x} by spark plasma sintering for enhancing its thermoelectric properties. *Ceramics International*, 2023, **49(16):** 26616.

[16] GUAN Z, FENG C, SONG H, *et al*. Oxygen vacancy in Magnéli phases and its effect on thermoelectric performances. *Nanomaterials*, 2025, **15(9):** 684.

[17] ZHANG J J, YANG X, XU G F, *et al*. Accumulation of long-lived photogenerated holes at indium single-atom catalysts *via* two coordinate nitrogen vacancy defect engineering for enhanced photocatalytic oxidation. *Advanced Materials*, 2024, **36(28):** 2309205.

[18] LIU X, KEPAPTSOGLOU D, GAO Z. Controlling the thermoelectric properties of Nb-doped TiO_2 ceramics though engineering defect structures. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, **13(48):** 57326.

[19] NOVIKOV V Y. Grain growth controlled by mobile particles on grain boundaries. *Scripta Materialia*, 2006, **55(3):** 243.

[20] WAN L, WANG H, ZENG B, *et al.* Surface-confined growth of Ru amorphous sub-nanoclusters on reductive Mn_3O_4: a strongly coupled interface engineering for efficient neutral hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18(9):** 4262.

[21] WEI Z Y, XU J, ZHANG P, *et al.* Enhancing thermoelectric performance of a high-entropy titanate ceramic *via* multi-mechanism synergism driven by graphene oxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 2026, **46(4):** 117974.

[22] FU Q Q, GU H, XING J J, *et al*. Controlling the A-site deficiency and oxygen vacancies by donor-doping in pre-reductive-sintered thermoelectric $SrTiO_3$ ceramics. *Acta Materialia*, 2022, **229:** 117785.

[23] ZHENG Y, ZOU M, ZHANG W, *et al*. Electrical and thermal transport behaviours of high–entropy perovskite thermoelectric oxides. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10(2):** 377.

[24] WANG D Z, GAO Y Q, YOU C, *et al.* Enhancement of thermoelectric performance in robust ZnO-based composite ceramics driven by a stepwise optimization strategy. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34(2):** 2308970.

[25] GIBBS Z, KIM H S, WANG H, *et al*. Band gap estimation from temperature dependent Seebeck measurement—deviations from the $2e|S|_{max}T_{max}$ relation. *Applied Physics Letters*, 2015, **106(2):** 022112.

[26] SNYDER G J, SNYDER A H, WOOD M, *et al*. Weighted mobility. *Advanced Materials*, 2020, **32(25):** 2001537.

[27] ZHENG Y P, ZHENG Q H, SHI C J, *et al*. Carrier-phonon decoupling in perovskite thermoelectrics *via* entropy engineering. *Nature Communications*, 2024, **15:** 7650.

[28] LI R Y, GE B Z, ZHOU C J. Advanced porous thermoelectric materials: design, construction, and application. *Nano Research*, 2025, **18(4):** 469.

[29] WU C L, SHI X L, WANG L J, *et al.* Defect engineering advances thermoelectric materials. *ACS Nano*, 2024, **18(46):** 31660.

[30] MENG X Y, XU J, YANG R W, *et al.* Lanthanum zirconate porous ceramics with controllable secondary pores for high-temperature thermal Insulation. *Ceramics International*, 2022, **48(22):** 33976.

[31] LI S K, WANG R, ZHU M W, *et al.* Achieving high thermoelectric performance by introducing 3D atomically thin conductive framework in porous $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$-carbon nanotube hybrids. *Advanced Electronic Materials*, 2020, **6(8):** 2000292.

[32] DADE E M. Simulation and optimization of heat flow *via* anisotropic material thermal conductivity. *Computational Materials Science*, 2010, **50(2):** 510.

[33] LI X J, GAO S, JI WI, *et al.* Rapid synthesis of high entropy perovskite oxides with oxygen vacancies at high pressure for thermoelectric applications. *Ceramics International*, 2024, **50(9):** 15144.

[34] XU R, CHENG Z, LI Q, *et al.* Realizing plain optimization of the thermoelectric properties in BiCuSeO oxide *via* self-substitution-induced lattice dislocations. *Research*, 2023, **2023(4):** 755.

[35] WU Y, CHEN Z, NAN P, *et al.* Lattice strain advances thermoelectric. *Joule*, 2019, **3(5):** 1276.

缺陷–核壳–多孔结构协同优化二氧化钛陶瓷材料电热输运性能

薛 静[2]，唐子璇[1]，温宇凡[1]，肖淑艳[1]，安胜利[2]，董忠平[1,3,4]

(1. 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院，包头 014010; 2. 内蒙古科技大学 稀土产业学院，包头 014010; 3. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室，包头 014010; 4. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室(内蒙古科技大学)，包头 014010)

表 S1 实验试剂的具体用量表

Table S1 Specific dosage table of experimental reagents

Sample	TiO_2 powder/g	The mass of TiO_2 provided by tetrabutyl titanate/g	Tetrabutyl titanate/g	Ehtanol/mL
TBT-0%	4.80	0	0	30
TBT-5%	4.56	0.24	1.02	30
TBT-10%	4.32	0.48	2.04	30
TBT-15%	4.08	0.72	3.07	30
TBT-20%	3.84	0.96	4.09	30

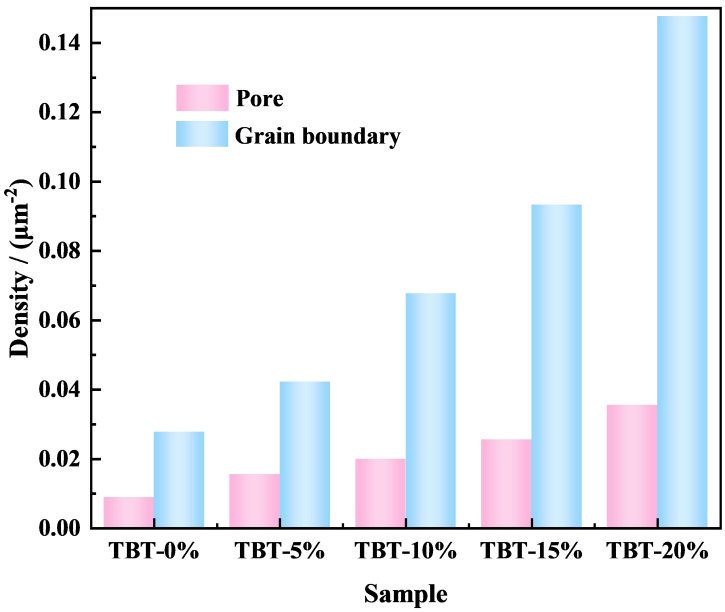


图 S1 选定区域的孔隙密度和晶界密度

Fig. S1 Porosity density and grain boundary density of the selected area

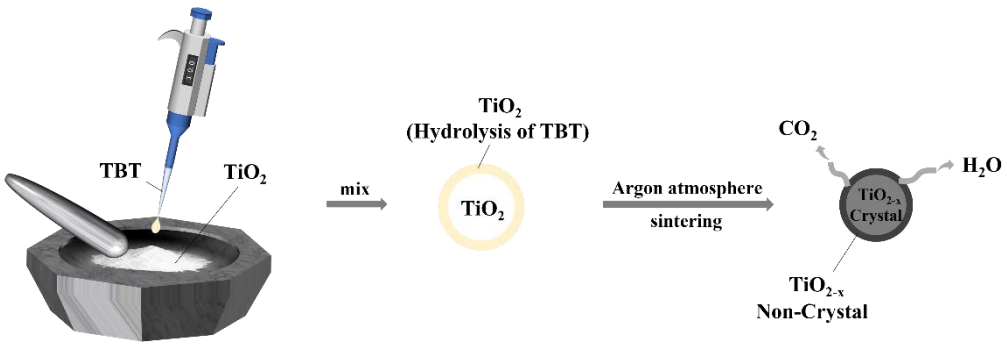


图 S2 核–壳结构的形成机理

Fig. S2 Formation mechanism of the core-shell structure

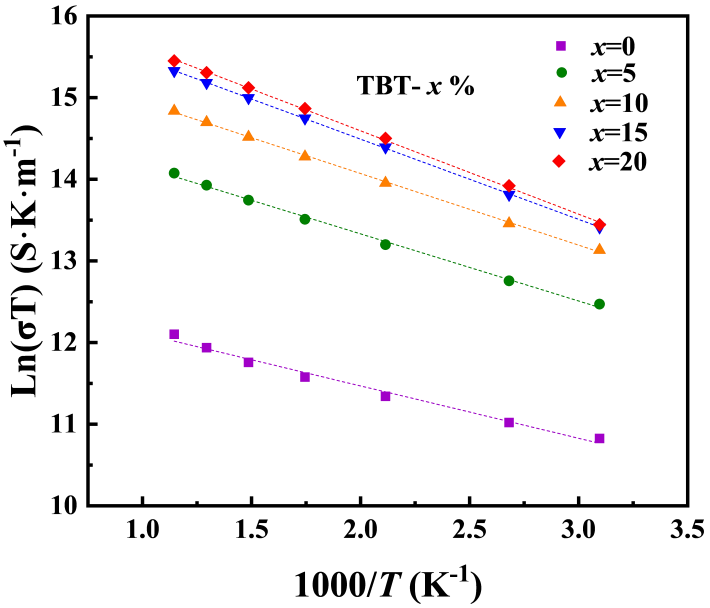


图 S3 TBT-x%的ln (σT)与 $1000/T$的关系

Fig. S3 Relationship between ln (σT) and $1000/T$ for TBT-x%