

# $(\text{Nd}_{0.62}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$ 陶瓷的制备及其热电性能

巴要帅, 巴德纯

(东北大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 采用固相反应法与无压烧结法相结合制备了  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿  $(\text{Nd}_{0.62}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  晶体陶瓷材料, 并对其热电性能进行了表征. 高分辨率透射电镜观察显示, 制备的材料具有纳米超晶格结构, 导致材料表现出玻璃态热传导特征且热导率小于  $2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 该玻璃态热传导源于超晶格结构形成的大量纳米域界面对声子的强烈散射. A 位空位填充使材料的电子电导率得到了明显改善, 但对材料的热导率影响不大. 塞贝克系数因为  $\text{TiO}_6$  八面体的扭曲而受到一定的影响. 在测试温度范围内, 块体陶瓷在  $500\text{ K}$  时得到了最高的无因次热电优值  $(\text{ZT})0.019$ .

**关 键 词:** 氧化物; 热导率; 电导率; 塞贝克系数; 热电

中图分类号: O 482.4

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)10-1403-05

## $(\text{Nd}_{0.62}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$ Ceramics Preparation and Thermoelectric Property Characterization

BA Yao-shuai, BA De-chun

(School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.  
Corresponding author: BA De-chun, E-mail: dchba@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The  $\text{ABO}_3$  perovskite  $(\text{Nd}_{0.62}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  crystal ceramic was prepared by the solid phase reaction and pressureless sintering method, and its thermoelectric properties were characterized. The results from high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) show that the prepared material has a nano-superlattice structure, which causes a strong scattering of phonons at the interfaces of nano-domains, resulted in a glass-state heat conduction characteristics of the material with a thermal conductivity less than  $2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . A-site vacancy compensation can increase the electrical conductivity dramatically, while it has little effect on the thermal conductivity. The distortion of  $\text{TiO}_6$  octahedra restricts Seebeck coefficient. In the range of the tested temperature, the maximum thermoelectric dimensionless figure of merit  $\text{ZT}$  is 0.019, corresponding to the temperature of  $500\text{ K}$ .

**Key words:** oxide; thermal conductivity; electrical conductivity; Seebeck coefficient; thermoelectricity

热电材料可以实现电能和热能的直接相互转换, 在固态制冷以及废热回收上具有诱人前景<sup>[1]</sup>. 材料的热电性能一般采用无因次优值  $\text{ZT}$  来表征,  $\text{ZT}$  是塞贝克系数 (又称热电势)、电导率、热导率和绝对温度的函数<sup>[2]</sup>. 高电导率、高塞贝克系数及低热导率有利于获得高  $\text{ZT}$  值.

纳米结构化方法已经被证实对于增强材料的热电性能十分有效, 因为它可以产生大量纳米尺

度的晶界来散射声子, 从而降低材料的声子热导率. 另一方面, 纳米结构化也有望使材料的电学性能 (电导率和塞贝克系数) 因为载流子限域效应而得到显著增强<sup>[3-8]</sup>. 例如, 在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  和  $\text{PbTe}$ - $\text{PbSe}$  超晶格薄膜中, 超晶格界面可以使材料晶格热导率降低到接近  $\kappa_{\min}^{[9-11]}$ ; 在  $\text{SrTiO}_3$  超晶格薄膜中, 形成的二维电子气层的塞贝克系数提升了约五倍<sup>[12]</sup>.

收稿日期: 2018-11-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51302031).

作者简介: 巴要帅 (1980-), 男, 河南平顶山人, 东北大学讲师, 博士; 巴德纯 (1954-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

当前,热电材料的纳米结构化包括纳米线、纳米管等低维材料的制备,以及利用放电等离子体烧结等方法对具有纳米结构的块体材料的生成<sup>[3-4]</sup>.其中,低维材料不适合于对废热等热量的大规模回收,而放电等离子体烧结法等制备的纳米结构块体材料存在着制备过程中纳米颗粒生长的问题,难以控制小尺寸纳米晶<sup>[3-4]</sup>.此外,放电等离子体法制备的块体材料中,大量晶粒边界的存在在降低材料晶格热导率的同时也会降低载流子的迁移率,影响材料的电导率,这也是在部分材料中纳米结构化对材料热电性能改善不明显甚至下降的原因<sup>[5-8]</sup>.

具有纳米超晶格结构的块体陶瓷( $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  ( $0.047 < x < 0.151$ ))有望克服以上问题. ( $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  本身长期作为一种新的锂离子电池电解质材料而受到研究者的重视<sup>[13-15]</sup>.作为  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿化合物, ( $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  的 A 位存在着很多空位及迁移率很高的锂离子. Guiton 等<sup>[16]</sup>最先系统地研究了该材料的微观结构,借助成分和工艺参数的调节,在 ( $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  中观察到了尺寸可调的纳米超晶格结构,并把该结构的形成归结于相分离.但是,近几年的研究对此提出了不同的看法<sup>[17-18]</sup>,尤其是 Zhu 等<sup>[18]</sup>通过对电镜拍摄条件的优化,利用原子级分辨率的亮场扫描透射电子显微镜(BF-STEM)对 ( $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  进行了研究,指出纳米超晶格结构源于  $\text{TiO}_6$  八面体的倾斜而非相分离.无论如何,这种块体陶瓷中尺寸可控的纳米超晶格结构引起了大家的兴趣.理论上,大量的超晶格界面可以显著降低材料的热导率,同时界面的连续性可以在一定程度上保证材料的载流子迁移率,维持材料的电导率,因此有必要对该纳米超晶格结构的 ( $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  陶瓷体的热电性能展开研究.

本文采用固相反应法结合传统的无压烧结法制备了 A 位空位掺杂的 ( $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.05$ )),即 ( $\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.15$ )) 体陶瓷,并对其微观结构和热电性能进行了表征.

## 1 实 验

### 1.1 粉体合成

( $\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15}\text{TiO}_3$  (简称为 NLTO) ( $0 \leq y \leq 0.15$ )) 粉末采用固相反应法合成. 原材料  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.9%, 日本高纯度化学株式会社)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99%, 日本岸田化学株式会社) 和  $\text{TiO}_2$

(99.9%, 日本高纯度化学株式会社) 分别在 400, 1000 和 600 °C 下进行 3 h 的干燥. 按照目标合成物进行各粉末的化学计量比配比和称量, 利用行星球磨机对粉末进行充分混合. 将混合好的粉末装于石英坩锅中, 在 1100 °C 下进行 12 h 热处理, 用来脱碳和反应. 反应后的混合物经过研磨装于石墨坩锅中, 在氩气氛下进行 3 h, 1430 °C 的热处理, 完成目标化合物的粉体合成<sup>[16]</sup>.

### 1.2 块体烧结

采用 450 MPa 的压力对经过研磨的合成粉体进行静压成型. 成型圆片状样品在石墨坩锅中 1250 °C 下烧结 12 h, 之后以速度 150 °C/h 降温到 650 °C, 并最终随炉自然冷却到室温<sup>[16]</sup>. 烧结过程中, 样品用同成分粉体掩埋以避免锂的蒸发损失.

### 1.3 样品表征

样品的晶相结构利用 X 射线衍射方法 (XRD) ( $\text{Cu K}\alpha$  射线) (仪器型号 RINT-2001, 日本理学株式会社) 确定.

微观形貌用透射电子显微镜 (TEM) (仪器型号 JEM2100F, 日本电子株式会社) 进行观察.

从室温到 500 K 在氩气氛围下采用热电自动测试仪 (仪器型号 RZ-2001K, 日本小泽科学株式会社) 测试材料的电导率和塞贝克系数.

热导率采用公式  $\kappa = \rho \cdot c_v \cdot \alpha$  进行计算, 其中  $\rho$ ,  $c_v$  和  $\alpha$  分别为密度 (阿基米德法测定)、体积比热容 (差示扫描量热仪测定, 仪器型号 DSC-2910, 美国 TA 仪器公司)、热扩散系数 (激光脉冲法测定, 仪器型号 TC-9000V, 日本真空理工株式会社). 表征样品热电性能 of 的无因次优值 ZT 最终利用公式  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$  进行计算.

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品的晶相结构

图 1 给出了样品的 XRD 衍射谱图. 衍射谱线与 JCPDS 数据库中卡片 46-0464 相符, 与文献中报道的一致<sup>[16]</sup>, 为四方钙钛矿结构.

与常见的立方钙钛矿衍射谱图相比, 图 1 中 (001/2) 峰表明晶体存在 c 轴参数的倍增, 这一现象在 A 位空位有序的 ( $\text{Ln}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  材料中经常看到<sup>[16]</sup> 空位有序度会随着氧的增加、锂的减少及晶体晶格常数的减小而增加<sup>[19]</sup>. XRD 谱图中峰的左移表明了晶格常数的增加, 意味着超化学计量比的 Nd 对空位的成功填充, 这也与由空位引起的 (001/2) 峰的弱化相一致.

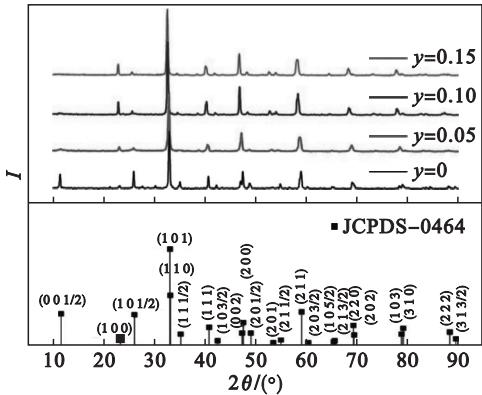


图 1 (Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> (0≤y≤0.15) 的 XRD 衍射谱  
Fig. 1 XRD patterns of (Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> (0≤y≤0.15)

2.2 样品的微观形貌

图 2 给出了样品的 TEM 观察结果. 电镜观察

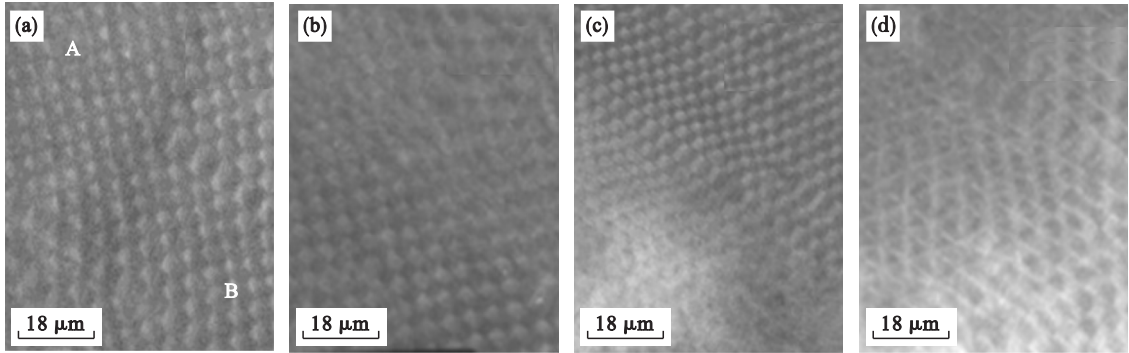


图 2 (Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> 的 TEM 图像  
Fig. 2 TEM images of (Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>

(a)—y=0; (b)—y=0.05; (c)—y=0.10; (d)—y=0.15.

2.3 样品的热导率

图 3 为温度对热导率的影响,所有样品都显示出玻璃态热传导行为<sup>[20]</sup>. 4 个样品的致密度接近,均为~90%. 由文献[20]可知,这种玻璃态热传导行为主要源于超晶格结构中大量存在的纳米域界面对声子的强烈散射,使得材料在低温下就显示出低热导率,且随温度升高没有明显变化. 从图中可以看出,空位填充样品的热导率与无填充样品的热导率彼此相近,~2 W/(m·K). 这表明材料的纳米超晶格结构对材料玻璃态热传导行为起着主要作用. 这样的热传导特征对于(Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>的热电性能非常有利,根据公式:

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa, \tag{1}$$

可知如果在提高电导率时维持材料的低热导率不变将十分有利于增强材料的热电性能<sup>[2]</sup>.

2.4 样品的电学性能

(Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> 是一种性能优异的锂离子

到了文献[16]中报道的纳米超晶格结构,而且文献中所提到的纳米尺度的方片型(diamond-type)(图 2a 中 A 区域)和棋盘型(chessboard-like)(图 2a 中 B 区域))两种超晶格结构. 这两种超晶格结构的形成是由晶体中 TiO<sub>6</sub> 八面体的倾斜所导致的<sup>[18]</sup>. 在不同空位填充量(y=0~0.15)下均发现了纳米超晶格结构.

对于材料的热电性能来说,这种纳米超晶格的存在,有望显著降低材料的晶格热导率. 同时,从图 2 中可以看出,这里纳米超晶格的各纳米区域之间是连贯的,不存在等离子体烧结工艺中的晶界,这可避免晶粒晶界界面对载流子迁移率的严重损害,有助于在利用这种纳米结构降低材料热导率的同时维持材料的电导率不受影响.

子导体<sup>[20]</sup>,但作为热电材料,最高 10<sup>-3</sup> S/cm 量级的离子电导率显然太低,有必要通过一定的手段提高材料的电子电导率. 本文采用超化学计量比的 Nd 填充 A 位空位来实现这一目标.

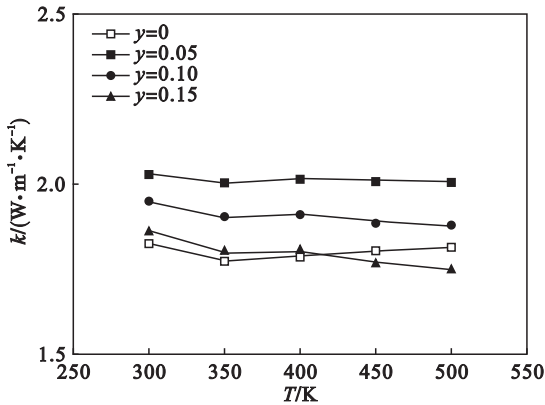


图 3 (Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> (0≤y≤0.15) 温度对热导率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on thermal conductivity of (Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> (0≤y≤0.15)

在图 4a 中,空位填充后的 $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$ 显示了 $\sim 10^2$  量级的高电导率并呈现出简并半导体的行为,这也与塞贝克系数的绝对值随温度的线性增长行为一致(图 4b). 塞贝克系数的负值表明材料的载流子为电子. 此外,电导率随着空位填充的 Nd 量的增加而增加,与塞贝克系数的表现相反,这是由他们与载流子浓度的不同关系所导致的.

电导率:

$$\sigma = ne\mu .$$

(2)

式中: $n, e, \mu$  分别为载流子浓度、电子电量、迁移率.

塞贝克系数:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} mT \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} .$$

(3)

式中: $k_B, h, m$  分别表示玻尔兹曼常数、普朗克常数和有效质量<sup>[2]</sup>.

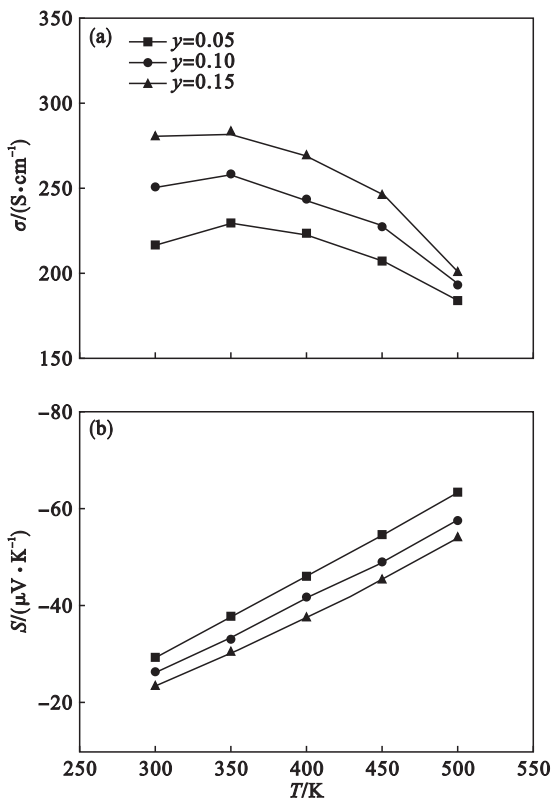


图 4  $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  ( $0 < y \leq 0.15$ ) 的温度对电导率和塞贝克系数的影响

Fig. 4 Effect of temperature on electrical conductivity and Seebeck coefficient of  $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  ( $0 < y \leq 0.15$ )

空位填充后, $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  表现出重掺杂半导体的导电行为,而且电导率随着掺杂量增加而增加. 结合 TEM 图像可知,纳米超晶格结构的存在并未发生等离子体烧结工艺中制备的纳米结构块体材料电导率下降的现象. 等离子体烧

结工艺中,纳米粒子界面使载流子迁移率明显下降,进而导致电导率下降. 而超晶格结构 $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  中,各纳米域之间不存在晶界,纳米域之间连续,不会对载流子的迁移构成明显阻碍. 结合上边的电导率和塞贝克系数的表达式可以看出,超晶格结构在显著降低材料的声子热导率的同时,对电学性能不会因为界面问题造成电导率或塞贝克系数的降低.

从电导率和塞贝克系数的表达式也可以看出,空位填充量高时引起的高载流子浓度  $n$  会导致材料的电导率升高而塞贝克系数降低. 此外,就塞贝克系数来说,NLTO 的塞贝克系数比其他钛酸盐(如  $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ) 的塞贝克系数<sup>[21-23]</sup> 低很多,原因与 NLTO 的四方相晶体结构有关. NLTO 导带底主要由 Ti 3d 轨道构成,四方相结构意味着导带底从立方结构时的六重简并减小为四重简并,四重简并对应着能带弯曲的提高和有效质量的减小,从而引起材料的塞贝克系数下降. Wang 等<sup>[22]</sup> 在他们的  $\text{TiO}_6$  八面体对称性对 RP 相  $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$  材料的塞贝克系数的影响的研究中对此有着详细的阐述,他们最终通过合理选择 A 位掺杂的稀土元素以及借助升温成功地实现了对  $\text{TiO}_6$  八面体对称性的修复,使材料的塞贝克系数增强到与立方结构  $\text{SrTiO}_3$  的塞贝克系数相等. 因此,下一步 NLTO 塞贝克系数的改善可同样通过对  $\text{TiO}_6$  八面体对称性的恢复来进行.

2.5 样品的无因次优值

图 5 为 $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  ( $0 < y \leq 0.15$ ) 的温度对 ZT 的影响. 当空位填充量提高时,ZT 值会降低,但是总体上很接近. 500 K 时, $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  ( $y = 0.05$ ) 取得了最大值  $ZT = 0.019$ . 该 ZT 值相比于当下典型的合金化合

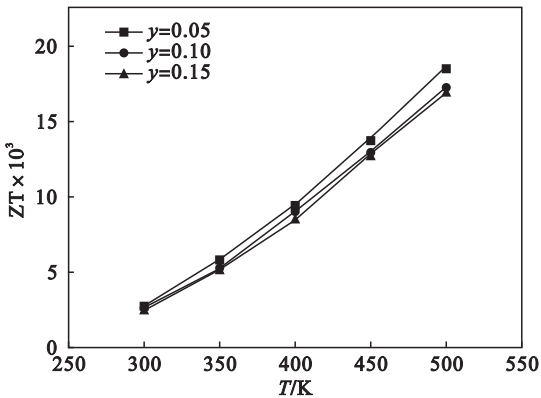


图 5  $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  ( $0 < y \leq 0.15$ ) 的温度对 ZT 的影响

Fig. 5 Effect of temperature of  $(\text{Nd}_{0.62+y}\text{Li}_{0.15})\text{TiO}_3$  ( $0 < y \leq 0.15$ ) on ZT



物,如 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 和 PbTe 来说,还存在着较大差距,主要原因在于 NLTO 的电学性能较低<sup>[9-11]</sup>. 今后可通过掺杂元素的合理选择来提高电导率并结合修正 TiO<sub>6</sub> 八面体扭曲措施提高塞贝克系数来进一步改善材料的热电性能.

### 3 结 论

- 1) 固态反应法结合无压烧结法制备的 (Nd<sub>0.62+y</sub>Li<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> (0 ≤ y ≤ 0.15) 块体陶瓷材料具有纳米超晶格结构.
- 2) 纳米超晶格结构使多晶陶瓷体表现出玻璃态热传导行为.
- 3) 超化学计量比的 A 位空位 Nd 的填充显著提升了材料的电导率并维持热导率几乎不变,最终在 500K 时得到最大无因次热电优值 0.019.

### 参考文献:

[ 1 ] 李洪涛,朱志秀,吴益文,等. 热电材料的应用和研究进展 [ J ]. 材料导报,2012,26(8) :57 – 61.  
( Li Hong-tao, Zhu Zhi-xiu, Wu Yi-wen, et al. Progress of application and research of thermoelectric materials [ J ]. *Materials Review*,2012,26(8) :57 – 61. )

[ 2 ] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials [ J ]. *Nature Materials*,2008,7(2) :105 – 114.

[ 3 ] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials [ J ]. *Advanced Materials*,2007,19(8) :1043 – 1053.

[ 4 ] Kim W, Wang R, Majumdar A. Nanostructuring expands thermal limits [ J ]. *Nano Today*,2007,2(1) :40 – 47.

[ 5 ] Lan Y, Minnich A J, Chen G, et al. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach [ J ]. *Advanced Functional Materials*,2009,20(3) :357 – 376.

[ 6 ] Pichanusakorn P, Bandaru P. Nanostructured thermoelectrics [ J ]. *Materials Science and Engineering*,2010,67(2/3/4) :19 – 63.

[ 7 ] Bux S K, Fleuriel J P, Kaner R B. Nanostructured materials for thermoelectric applications [ J ]. *Chemical Communications*,2010,46(44) :8311 – 8324.

[ 8 ] Szczec J R, Higgins J M, Jin S. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials [ J ]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12) :4037 – 4055.

[ 9 ] Touzelbaev M N, Zhou P, Venkatasubramanian R, et al. Thermal characterization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices [ J ]. *Journal of Applied Physics*,2001,90(2) :763 – 767.

[ 10 ] Caylor J C, Coonley K, Stuart J, et al. Enhanced thermoelectric performance in PbTe-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity [ J ]. *Applied Physics Letters*,2005,87(2) :023105.

[ 11 ] Beyer H, Nurnusa J, Bottnera H, et al. High thermoelectric figure of merit ZT in PbTe and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based superlattices by a reduction of the thermal conductivity [ J ]. *Physica E*,2002,13(2) :965 – 968.

[ 12 ] Ohta H, Kim S, Mune Y, et al. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO<sub>3</sub> [ J ]. *Nature Materials*,2007,6(2) 129 – 134.

[ 13 ] Robertson A D, Martin S G, Coats A, et al. Phase diagrams and crystal chemistry in the Li + ion conducting perovskites, Li<sub>0.5-3x</sub>RE<sub>0.5+x</sub>TiO<sub>3</sub>; RE = La, Nd [ J ]. *Journal of Materials Chemistry*,1995,5(5) :1405 – 1412.

[ 14 ] Skakle J M S, Mather G C, Morales M, et al. Crystal structure of the Li + ion-conducting phases, Li<sub>0.5-3x</sub>RE<sub>0.5+x</sub>TiO<sub>3</sub>; RE = Pr, Nd, x = 0.05 [ J ]. *Journal of Materials Chemistry*, 1995,5(11) :1807 – 1808.

[ 15 ] García-Martin S, García-Alvarado F, Robertson A D, et al. Microstructural study of the Li + ion substituted perovskites Li<sub>0.5-3x</sub>Nd<sub>0.5+x</sub>TiO<sub>3</sub> [ J ]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997,128:97 – 101.

[ 16 ] Guiton B S, Davies P K. Nano-chessboard superlattices formed by spontaneous phase separation in oxides [ J ]. *Nature Materials*,2007,6(8) :586 – 591.

[ 17 ] Erni R, Abakumov A, Rossell M D, et al. Nanoscale phase separation in perovskites revisited [ J ]. *Nature Materials*, 2014,13(3) :216 – 217.

[ 18 ] Zhu Y, Withers R L, Bourgeois L, et al. Direct mapping of Li-enabled octahedral tilt ordering and associated strain in nanostructured perovskites [ J ]. *Nature Materials*, 2015, 14(11) :1142 – 1149.

[ 19 ] Lee J, Yoo K, Kim T, et al. Evaluation of the AC response of Li-electrolytic perovskites Li<sub>0.5</sub>(Ln<sub>x</sub>La<sub>0.5-x</sub>)TiO<sub>3</sub> (Ln = Nd, Gd) in conjunction with their crystallographic and microstructural characteristics [ J ]. *Solid State Ionics*, 1997, 98(1) :15 – 26.

[ 20 ] Ba Y, Wan C, Wang Y, et al. Glass-like thermal conductivity of Nd<sub>2/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> bulk ceramics with nano-chessboard superlattice structure [ J ]. *Materials Letters*, 2013, 97: 191 – 194.

[ 21 ] Itoh M, Inaguma Y, Jung W, et al. High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds Ln<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm) [ J ]. *Solid State Ionics*,1994,70/71:203 – 207.

[ 22 ] Wang Y, Lee K H, Ohta H, et al. Thermoelectric properties of electron doped SrO ( SrTiO<sub>3</sub> )<sub>n</sub> ( n = 1, 2 ) ceramics [ J ]. *Journal of Applied Physics*,2009,105(10) :103701.

[ 23 ] Lee K H, Kim S W, Ohta H, et al. Ruddlesden-Popper phases as thermoelectric oxides ( Nb-doped SrO ( SrTiO<sub>3</sub> )<sub>n</sub> ( n = 1, 2 ) ) [ J ]. *Journal of Applied Physics*,2006,100(6) :063717.