科学通报 2021 年 第 66 卷 第 16 期: 2024 ~ 2032
山东大学百廿校庆物理学专辑 评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

热电材料、器件设计和应用新进展

王春雷

山东大学物理学院, 济南 250100
E-mail: wangcl@sdu.edu.cn

2020-12-08 收稿, 2021-01-06 修回, 2021-01-08 接受, 2021-01-08 网络版发表
国家自然科学基金(51501105, 51672159, 51611540342)资助

摘要 热电效应是能够把热能和电能相互转换的一种耦合效应. 利用这一物理效应可以实现固体制冷和发电. 目前, 具有优良热电效应的材料通常是半导体合金材料, 在制冷方面的应用技术成熟, 但在发电方面的实际应用仍局限于太空能源. 近几年出现了锰酸钙和铜铁矿结构等氧化物新型热电材料. 人们利用不同的制备工艺, 调控材料的微结构, 改善氧化物材料的热电性能. 为了满足不同的应用需求, 提高电功率输出, 人们对传统热电模块的几何形状进行了优化, 设计了新型热电器件, 对其性能进行了模拟和实证. 除直接利用热电效应进行发电, 近几年也开展了与其他发电模式联合发电的研究工作.

关键词 热电效应, 锰酸钙, 铜铁矿, 模块, 应用

能源是现代社会赖以生存和发展的基础, 是制约国民经济持续发展的重要环节, 也是可持续发展的核心内涵. 随着人类能源消费激增、化石燃料匮乏至枯竭以及生态环境日趋恶化, 在经济可持续发展环境下, 人们不得不重新考虑能源合理开发使用问题. 其中, 利用热电效应可以将工业余热等热能直接转化为电能, 不产生二氧化碳(CO_2)气体、有毒物质或其他排放物, 有利于提高能源使用效率并降低排放. 因此, 热电发电正引起学术界和社会各界的广泛关注. 热电效应是19世纪发现的一系列物理效应的统称, 其基本物理内涵是由于固体中载流子电-声输运及其相互作用, 导致热能和电能之间相互转换的耦合效应. 利用热电效应可以实现固态电制冷和温差发电技术. 这种技术具有无污染、无噪声、体积小、重量轻、易于维护、安全可靠等诸多优点[1~3]. 热电效应主要包括3种物理效应, 即泽贝克(Seebeck)效应、佩尔捷(Peltier)效应和汤姆孙(Thomanson)效应[4]. 泽贝克效应是德国物理学家Thomas Johann Seebeck于1823年在观察两种不同金属组成电路中发现的一种效应. 若两个金属接点之间存在温度差, 则产生电位差, 即热能转换为电能. 泽贝克效应是目前热电偶测温等温度传感器的物理基础和原理. 佩尔捷效应是法国物理学家John-Charles-Athanase Peltier于1834年发现的电制冷效应. 他把铋(Bi)金属棒与锑(Sb)金属棒连接成回路, 在接头处挖一个小坑并滴入水滴, 通电流后发现水滴结冰. 如果改变电流方向, 则接头处发热, 冰被融化. 佩尔捷效应是半导体制冷应用的基础和原理. 热力学创始人英国物理学家汤姆逊(William Thomson, 后来成为Lord Kelvin, 即开尔文勋爵)在1855年对泽贝克效应和佩尔捷效应进行了热力学分析, 明确了两种效应的物理关系, 并预言了第三种热电现象, 即汤姆逊效应. 这一效应指当电流在温度不均匀的导体中流过时, 导体除产生焦耳热外, 还会吸收或放出一定的热量. 这一预言随后在实验中得到了验证. 另外, 对热电效应的研究还涉及电输运的欧姆效应和热输运的傅里叶效应, 即与热电现象相关的共包括5个物理效应. 实际上, 在19世纪, 众多科学家对认识热

引用格式: 王春雷. 热电材料、器件设计和应用新进展. 科学通报, 2021, 66: 2024–2032
Wang C L. Recent progress in thermoelectric materials, devices and applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2024–2032, doi: 10.1360/TB-2020-1560

© 2021《中国科学》杂志社

电性作出了开创性的贡献. 比如, 俄国物理学家楞次(Heinrich Friedrich Emi Lenz)在1838年通过实验对热电现象给予了合理的物理解释; 英国物理学家斯特拉特(John William Strutt, 即瑞利Rayleigh男爵)在1885年对热电发电的可行性进行了论证.

20世纪初期, 在汤姆逊和瑞利的研究基础上, 德国物理学家艾特克西(Edmund Altenkirch)[5]给出了相对完善的关于热电发电和制冷转换效率的理论, 提出了衡量材料热电性能的无量纲优值系数$zT=S^2\sigma T/\kappa$, 其中S为Seebeck系数, σ和κ分别是材料的电导率和热导率, T为绝对温度. 材料的热电优值系数zT越大, 则相应的转换效率就会越高[6,7]. 因此, 好的热电材料应具有较高的Seebeck系数(S), 较高的电导率(σ), 以及较低的热导率(κ). 这一热电材料性能的判据仍然是目前优化热电材料的基本依据. 在20世纪30年代之前, 主要热电材料体系集中在纯金属导体. 虽然纯金属具有良好的导电性, 但Seebeck系数非常低, 且热导率过高, 导致其热电转换效率偏低. 20世纪30年代之后, 半导体物理快速发展, 为热电材料发展提供了新的思路. 1954年, Goldsmid和Douglas[8]利用高效的半导体材料成功制备了热电制冷模块. 20世纪50年代末, 以Joffe[9]为代表的苏联科学家们在经过不断的理论和实验探索后, 发现利用两种及以上半导体形成的固溶体具有较大的σ/κ比值, 随后相继发现了多种合金半导体热电材料, 如Bi_2Te_3、PbTe、SiGe等实用化的合金材料体系.

20世纪末, 随着计算机技术、航天技术和超导技术及微电子技术的发展, 人们迫切需要小型静态制冷且能固定安装的长寿命制冷装置. 适用于这种装置的热电材料又重新引起了人们的兴趣, 在世界范围内又掀起了热电研究的高潮, 并带来了一系列重大突破. 特别是Hicks和Dresselhaus[10]提出利用纳米技术实现量子阱超晶格, 制备zT值高于1的热电材料. 受此启发, 各国研究人员相继通过纳米技术在热电材料中实现了量子效应, 得到了zT值高于2的热电材料[11~14]. 另一方面, 研究人员发现, 一些特殊晶格结构的块体材料也具有非常优异的热电性能[15~17]. 进入21世纪, 新热电输运效应及高性能热电材料的研究得到了迅速发展, 热电优值系数不断出现新高.

除了合金热电材料之外, 人们对氧化物和有机聚合物材料的热电性能相继开展了深入的研究. 有机聚合物材料因具有低热导和原料来源丰富等优势而引起了关注, 其无序和无定形的性质导致导热系数显著降低而更利于热电性能的提升. 有机热电聚合物因其结构和工艺具有可调性, 可以实现传统无机材料无法做到的性能优化. 此外, 这些材料可以在合成和加工过程中呈现液态化, 使新的制造技术(如印刷)具有高产量和低成本的特性. 有机聚合物材料的成膜特性也提供了新的应用途径, 如柔性可穿戴的电子产品[18]. 特别是碳基热电材料无毒、比能(即输出功率与重量之比)高引起了人们的关注. 单壁碳纳米管具有独特的一维结构, 能够实现高效的热电能量转换. Blackburn等人[19]详细综述了近期单壁碳纳米管基本热电特性和器件取得的进展, 为合理研发基于碳纳米管的高性能热电材料提供了参考. 这些进展说明纳米碳管及其复合材料在下一代高性能热电能量收集方面具有巨大潜力. 聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)是近几年研究较多的有机热电聚合物. 2008年首次报道其热电优值zT超过10^{-3}, 此后大量新技术和方法应用于PEDOT热电性能的改善, 使PEDOT的zT值得到了极大幅度的提高, 成为最有希望的有机热电材料之一. 尽管PEDOT热电材料离实际实用化应用仍有较大差距, 但依然是未来有机热电材料中可能获得重大突破的p型材料. 徐景坤课题组[20,21]归纳了导电PEDOT作为热电材料的优势、发展历程、性能改善的方法及其未来发展趋势.

由于在氧气氛和高温环境工作时具有较高的稳定性, 氧化物热电材料引起了人们的关注. 但是, 氧化物陶瓷的电导性能通常偏低, 早期认为氧化物不具有良好的热电性能. 1997年, Terasaki等人[22]关于钴酸钠($NaCo_2O_4$)陶瓷热电性能的报道改变了人们对氧化物热电性的认识. 他们发现, 层状结构$NaCo_2O_4$单晶在室温下不仅具有较高的Seebeck系数, 而且还具有较低的电阻率和热导率, 其室温功率因子与传统Bi_2Te_3合金的数值相当. 由此, 人们开始对3d过渡金属氧化物的热电性能进行研究. 以钴基为代表的氧化物热电材料大多无毒、无污染、制备简单, 不需要真空保护就可以在空气中制备, 适用于在中高温区、氧化气氛黄精长时间工作. 这些优点使它们很快成为氧化物热电材料中的研究焦点, 掀起了过渡金属氧化物热电材料的研究热潮. 在随后的十几年中, 人们采取了许多措施改善氧化物的热电性能, 使氧化物热电性能得到迅速提升. Fujita等人[23]采用助熔剂技术制备了$Na_xCoO_{2-\delta}$单晶, 得到了沿c轴的单薄晶片, 测量了其高温热电性能. 在温度800 K时, 得到最高热电优值系数zT=1.2, 其功率因子和优值系数都超过了典型的高温合金热电材料,

如p型$FeSi_2$和$Si_{0.7}Ge_{0.3}$等. 这些结果说明, $Na_xCoO_{2-\delta}$是一种很有前途的中高温热电材料. 钴酸盐类氧化物中, $NaCo_2O_4$、$Ca_3Co_4O_9$、$Ca_3Co_2O_6$一度处于氧化物热电材料的研究前沿. 但是, 由于$NaCo_2O_4$在空气中容易潮解, 而且温度高于800°C时Na离子会挥发, 它的实用化进程受到了一定限制. 除了块体材料, 人们也开始了薄膜等低维氧化物材料的研究工作. 比如, 王淑芳课题组[24]利用化学溶液沉积技术, 在$LaAlO_3$单晶基片上外延生长了$Bi_2Sr_2Co_2O_8$热电薄膜, 研究了电学性质和激光诱导电压效应. 他们发现, 当用一定波长的激光辐照薄膜表面时, 可以在薄膜中观测到很强的横向开路电压信号. 能带理论分析显示, 激光诱导电压信号主要来源于热电效应. 早期关于氧化物热电材料和器件的综述还收集在Koumoto等人[25]的专著中, 书中主要总结了2000年之前钴酸盐等材料和器件热电性能的研究工作. 近期关于n型钙钛矿氧化物热电材料的综述文章[26]分析和总结了单/多元素掺杂、纳米复合结构、缺陷化学工程等方法提高陶瓷热电性能的工作. 本文主要介绍近期开展研究的锰酸钙($CaMnO_3$)、铜铁矿(delafossite)氧化物陶瓷热电材料、新型热电器件的设计和实证, 并对热电发电应用的新进展做简要评述.

1 锰酸钙陶瓷

以锰酸钙为基的氧化物材料由于其在高温下的稳定性和热传输特性的可调性, 显示出作为热电材料的广阔前景. 施主掺杂$CaMnO_3$是一种具有钙钛矿结构和较高热电性能的n型半导体材料, 被认为是热电模块中一种潜在的n型热电臂材料. 这种氧化物在高温下表现出稳定性, 并允许通过掺杂来调节相关的电和热传输特性. 然而, 该化合物载流子浓度低, 导致其热电性能偏低. 因此, 人们通过掺杂等不同工艺改善其热电性能. 这些研究主要集中在提高电导率, 而不显著影响塞贝克系数和导热系数. Wang等人[27]采用传统固相反应和多次重复烧结工艺制备了稀土元素Dy和Yb掺杂钙钛矿$CaMnO_3$陶瓷. 通过优化烧结时间, 形成了不同尺寸大小的微纳米晶粒、共格界面和氧缺陷等非均匀组织结构. 性能测试结果显示, 重复三次烧结样品的载流子浓度比传统方法提高了约3倍, 电阻率明显降低, 获得了较高的功率因数. 此外, 非均匀结构的多尺度散射也降低了热导率. 最终, 利用多次重复烧结工艺在$Ca_{0.9}R_{0.1}MnO_{3-\delta}$(R=Dy, Yb)陶瓷中获得了较高的热电性能, 最高热电优值系数比单次烧结样品的数值高出近30%. 因此, 通过优化多次重复烧结工艺的非均匀微观结构, 可以有效地提高材料热电性能.

Ferreira等人[28]通过添加碳酸钾(K_2CO_3)对前驱体粉末进行改性, 制备了$Ca_{0.9}Gd_{0.1}MnO_3$颗粒, 解决了成型压片过程中经常遇到的分层难题. 为了得到K_2CO_3对热电效应的影响, 制备了不同碳酸钾含量(0~15wt%)的样品. 测试结果表明, K的加入显著地促进了压实过程, 同时也改善了热电性能. 结果还显示, 样品中的孔隙率降低了热导率, 但是没有降低电性能, 从而提高了zT值. 当K_2CO_3添加量为15wt%时, 样品的zT值最高. 与未掺杂样品相比, 添加K_2CO_3样品的zT值在800°C时至少提高了30%. 进一步采用激光浮区技术, 使用所得到的$Ca_{0.9}Gd_{0.1}MnO_3$前驱体在不同提拉速率下制备了陶瓷纤维[29]. 生长后的陶瓷纤维由于存在大量的二次相, 导致非常高的电阻率, 使样品基本不具有热电性能. 对样品进行退火处理后发现, 二次相含量明显减少, 并表现出良好的热电性能, 说明退火工艺对降低电阻率非常重要. 当生长速率降低时, 退火样品表现出较高的热电zT值. 在最低生长速率时, zT值可以达到0.22左右, 与文献报道的最佳值非常接近. 该工艺另一个优势是, 所得到的样品可以直接用作高温热电模块中的n型热电臂.

Khlifi等人[30]采用常规固相反应技术制备了 $Pr_{0.65}Ca_{0.25}Cd_{0.1}MnO_3$陶瓷, 用交流阻抗谱对多晶陶瓷样品的电学性质进行了研究. 结果分析证实, 其导电是半导体的行为, 载流子跳跃过程对电导率影响最大. 交流电导率结果显示, 存在两种不同的导电机制, 在中频区是关联势垒跳跃机制, 在高频区是交迭大极化子隧穿机制. 阻抗和模量分析证实, 存在非德拜型弛豫现象. 等效电路的奈奎斯特图分析证实了晶界对导电的贡献.

2 铜铁矿结构化合物

铜铁矿结构化合物是近几年得到关注的一类氧化物热电材料. 铜铁矿结构的化学分子通式为ABO_2, 其中A是一价金属阳离子, B是三价金属阳离子. 由于BO_6共棱八面体堆垛的不同, 铜铁矿ABO_2结构具有六角相和三角相两种晶型[31,32]. 由于三角相结构更稳定, 铜铁矿氧化物一般以三角晶型存在. 铜铁矿结构材料热电性研究多数集中在$CuFeO_2$化合物. Ruttanapun等人[33~36]在铜铁矿氧化物材料的热电性研究方面, 开展了较为系统深入的工作. 他们发现, 少量重元素掺杂能够有效调控$CuFeO_2$的热电性能. 比如, 采用固相法合成的Pt掺杂$CuFeO_2$陶瓷, 当掺杂量为5%时, 热电优值系

数zT在温度960 K时达到最大值0.05[33]；元素Pd掺杂量为3%时，最大zT值为0.055[34]；元素Ni掺杂量为x=0.02时，最大zT值为0.1[35]；而Pt、Sn双元素掺杂的$CuFeO_2$在860 K时zT值为0.07[36]. Stöcker等人[37]研究了合成过程中氧分压对铜铁矿高温热电性能的影响. 他们用传统混合氧化物技术合成了$CuFeO_2$粉体；通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析，确定了合成过程中与氧含量有关的铜铁矿晶体结构；采用所得到的$CuFeO_2$粉体，通过气溶胶沉积(aerosol-deposition)涂层技术制备了厚度约为25 μm的薄膜. 为了在涂层过程中避免使用高温工艺，基于室温冲击凝固工艺(room temperature impact consolidation, RTIC)在不同基底上沉积致密的陶瓷材料固体薄膜；在具有电极结构的氧化铝基片上沉积了致密的$CuFeO_2$薄膜，测量了Seebeck系数和电导率随温度和氧分压的变化关系；比较了标准处理和气溶胶沉积$CuFeO_2$在900°C以下温度的热电性能，研究了氧分压对$CuFeO_2$电导率、Seebeck系数和高温稳定性的影响. 这些研究不仅有助于改善热电材料在高温下的性能，而且能够作为建立缺陷化学模型的基础. Apostolov等人[38]在微观理论模型的基础上，利用格林函数方法研究了温度、磁场和离子掺杂对$CuFeO_2$声子性质的影响. 计算结果显示，声子能量随温度的升高而降低，而声子的阻尼则增加；在相变温度T_{N1}处有一个扭结；通过施加一个外磁场，扭结就会消失，说明磁场对声子性质有影响. 计算结果还显示，不同半径离子的掺杂对声子能量的影响不同：掺杂Ga离子，$CuFeO_2$中的声子能量随着掺杂浓度的增加而增加；而掺杂Sc离子，$CuFeO_2$中的声子能量则降低；但是，掺杂Ga和Sc离子，$CuFeO_2$中的声子阻尼总是增强的. 与$CuFeO_2$的情形不同，掺杂Ga离子，$CuCrO_2$的声子能量随着掺杂浓度增加而降低，这是由Fe离子和Cr离子半径与Ga离子半径的关系不同所造成的. 这些理论结果与实验数据定性一致. 为了得到不含杂相的$CuFeO_2$粉体，Zhai等人[39]采用微波水热反应，在不同反应温度合成了$CuFeO_2$粉体，用XRD对$CuFeO_2$进行晶体结构表征，结合透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)，对所有$CuFeO_2$样品进行显微结构和形貌扫描. 结果显示，颗粒尺度从几纳米到数百纳米不等，很少有尺度超过1 μm的颗粒. 利用XRD谱计算了各粉体的平均粒径，发现随着反应温度升高，平均晶粒尺寸增大. 通过计算TEM图像中的晶粒数，研究了晶粒尺寸的分布规律，发现随着反应温度升高，小尺寸颗粒的比例减小. 基于以上结果分析，得到了晶粒生长机理是经典奥斯特瓦尔德熟化的结论. $CuFeSe_2$与$CuFeO_2$的成分结构类似，且含有丰富的地球元素和生态友好元素，同样被认为是环境友好型热电材料. Zhai等人[40]通过传统的淬火、退火和热压工艺，合成了名义组分为$Cu_{1+x}FeSe_2$的大块样品，并对其热电输运性质进行了研究. 结果显示，当x>0.01时，检测到第二相Cu_2Se的出现，导致了主相中的Se竞争型空位. 采用能谱分析了Cu_2Se的分布，利用X射线荧光，在所有样品中观察到了本征Se空位. 电学性质测量显示，样品的电阻率随着温度升高而升高，而所有样品的Seebeck系数随温度升高表现为p-n转变. 这种转变是由两种类型Se空位(竞争型和本征型空位)为导带提供了更多的激发电子所致. 过量Cu产生的孔隙率、点缺陷和第二相增强了声子散射，显著降低了晶格热导率，最终使得热电优值系数zT值提高了两倍以上.

3 热电发电器件

随着能源技术和热电材料的发展，近年来对热电模块性能的研究受到越来越多的重视，特别是分析热电模块内部应力分布情况的热-电-结构耦合等问题近年来得到了广泛关注. 这类问题通常以有限元模型分析为主要手段，研究内部应力的分布及变化情况，为设计热电模块时预防和减少应力集中提供直观有效的帮助. 周岷峰[41]总结了有限元模型应力分析热电模块的最新研究进展，介绍了有限元模型分析热电模块应力的基本原理、模型参数的选择依据. 模拟计算得到了应力分布及变化的规律，以及对模块结构进行优化设计的建议. Rojo等人[42]利用有限元分析软件模拟了薄膜和纳米线瞬态热电输运过程，确定了可测量温度和电压响应的频率范围，得到了对测量结果造成误差的主要因素. 这些结果可为实验上确定低维结构的各种热电参数提供有价值的理论参考. 利用有限元方法，Wang等人[43]模拟了SnTe单臂模块的热电性能，分析了电极-热电臂界面粗糙度、压力对发电效率的影响，分析了不同金属化界面接触电阻的影响. 结果表明，金属化层均能有效地降低接触电阻，尤其是金属化银层. 在此基础上，进一步研究了表面粗糙度斜率和压力对热电组件性能的影响. 模拟结果显示，适当的压力对降低界面电阻、提高转换效率有利. 同样利用这一方法，研究了PbTe热电臂的几何尺寸对热电模块性能的影响，分析了p型臂和n型臂面积之比、热电臂长度对发电效

率和输出功率的影响，模拟得到了不同温差时最优化的几何尺寸[44]. 这些结果为设计热电模块提供了参考. 衡量热电器件的另一个重要指标是输出功率. 为了通过结构设计提高输出功率，设计了一种新型多层复合结构热电模块(multilayer composite structured thermoelectric module, MCTEM), 并进行了模拟[45]. 这种新型热电模块的n型臂和p型臂分别由多个热电薄片和内电极交替堆叠而成. 由于采用了热学并联和电学并联结构，这种多层结构热电臂能够大幅度提高输出电流密度, 达到提高输出功率的目标. 与传统热电模块性能模拟结果比较, 在相同几何尺寸时, 新型多层复合结构模块的优势是MCTEM的内电阻明显降低, 输出电流大幅度提高, 虽然输出电压有所降低, 但是输出功率得到了明显提高. 通过分析Bi_2Te_3基材料的三层复合结构热电模块与传统热电模块的内电阻、输出电压、电流和功率随温差变化的模拟结果, 发现温差越大, 这种新型结构的优势越明显.

为了提高热电发电机的性能，Chen等人[46]设计了一种新型多层结构薄膜热电器件，利用传统NiCu和NiCr合金材料制备了原型器件. 性能测试表明, 随着温差的增大，三层薄膜器件的输出电压呈线性上升趋势. 该原型器件还作为激光功率测量装置进行了测试，显示其有良好的灵敏度. 此外, 基于现有的三层结构制作了多层膜器件, 改善了输出特性, 初步验证了多层结构薄膜热电器件可用于制备高性能微型自供电电源和传感器.

4 热电发电应用和拓展

栾伟玲和涂善东[47]介绍了2000年前后温差电技术的机理, 综述了提高发电效率的途径, 提出利用废热进行温差发电和开发温差电传感器是我国应该优先发展的研究方向. 李国能等人[48]设计并制备了一种便携式温差发电炉, 可燃用干树枝等生物质, 能够解决极端条件下的供电问题. 通过优化温差发电炉的功率负载特性, 实现了瓦级的电能输出, 比现有的商业化便携式温差发电炉输出功率高出了近两倍.

杨智敏等人[49]设计了一类固体氧化物燃料电池(solid state fuel cell, SOFC)与热电发电器(thermoelectric generator, TEG)的混合发电模型. 基于非平衡态热力学理论, 导出了模型相关性能参数, 如输出功率、效率和最小电流密度等表达式，给出了系统在最大输出功率或最大效率时的条件，为实际混合发电系统的设计和优化运行提供了参考. 针对产生蒸汽微燃机热电联产系统排烟温度较高的问题，刘长春等人[50]提出了集成吸收-压缩复合热泵的微燃机热电联产系统. 该系统以微燃机热电联产系统排烟为热源，热力学性能对比分析显示，一次能源利用率和相对节能率均得到了提高. 该系统中增加了吸收-压缩复合热泵系统，使系统排烟损失大幅度降低. 这一方案为微燃机热电联产系统余热回收利用提供了新的途径.

空间核反应堆电源是核能在空间飞行器上的应用, 从根本上解决了未来航天器大功率需求的问题，也是大规模开发和利用空间资源的前提. 放射性同位素电源因其巨大的应用前景而受到学术界与工业界的广泛重视. 周毅等人[51]回顾了放射性同位素电源的历史背景、发展历程及关键技术，介绍了放射性同位素电源的基本原理与设计要求，分析了目前国内外不同换能方式同位素电源的技术方案，评述了静态型热电式同位素电源、辐射伏特效应同位素电源、动态换能方式同位素电源、压电换能机制同位素电源的实验原理与研究进展，结合放射性同位素电源未来发展趋势和同位素来源, 展望了放射性同位素电源的应用前景. 吴伟仁等人[52]综述了近期国外新型空间核裂变反应堆电源的技术方案、发展规划，结合未来发展、需求和技术, 提出了空间核反应堆电源按照不同功率等级分阶段滚动发展的设想，分析了需要重点突破的关键技术、核安全性等问题，为未来空间核反应堆电源的研制指明了方向.

除了在传统的固态制冷和空间电源的应用之外, 热电发电在物联网和可穿戴电子器件的自供电电源等方向得到了迅速发展. 近几年，物联网(internet of things，IoT)市场迅速扩张，其节点数已经超过了人口数量. 由于缺乏可持续、免维护的供电模式, 物联网市场进一步扩张的速度放缓. 为了替代有线供电和电池供电模式, 从环境俘获能量发电得到了极大的关注, 而热电发电有可能成为物联网一个可行的供电模式. 这种供电模式从环境热量直接发电，具有不产生振动和噪音等优势. Haras和Skotnicki[53]分析了热电发电用于物联网自供电电源的现状，详细介绍了物联网电源的新范式、俘能方式、材料和器件种类、控制电路和市场化前景等. 这些工作极大地促进了热电效应在物联网电源的应用. 随着智能手表、内置起搏器等智能可穿戴电子产品的快速发展，人们对柔性可穿戴能源的需求呈爆炸式增长. 有效地将人体能量转化为电能来

实现自我供电，可以满足大多数便携式电子产品的需求. 因此, 寻找经济高效的能量转换技术成为可穿戴电子产品的一个重要研究方向. 热电材料和器件以其独特的优势迅速发展成为可穿戴电源之一. 最近, Chen等人[54]回顾了用于穿戴电子产品的纤维基热电材料和器件的最新研究进展，包括其设计、制备方法、热电性能优化和具体应用等，并对进一步提高纤维热电器件的热电性能、灵活性和稳定性进行了展望. 柔性热电材料能够从复杂几何形状的热表面甚至人体上有效地收集能量, 特别适合作为可穿戴电子产品的电源. 柔性热电设备不仅要具有形状的可变性，而且要具有轻便、舒适、低成本、安全使用，以及良好的耐用性等诸多优势. 近期，Fan等人[55]重点介绍了基于柔性热电材料和器件各种技术的发展路线图，着重介绍了柔性热电材料和器件相关技术的设计和性能优化. 文中所介绍的研究工作不仅对未来高效柔性热电材料和器件应用的发展具有指导意义，而且对未来智能热能收集/传感应用和自供电可穿戴电子产品发展也有很大的促进作用. 除了在柔性可穿戴电子器件方面的应用, 微型热电器件也得到了快速的发展. 光电器件的热管理是非常有挑战性的问题. 在光电芯片上安装微热电制冷器是解决其热负荷问题的有效方法之一. 微米尺度的热电制冷器(micro-thermoelectric cooler, μ-TEC)与传统的冷却技术和宏观尺寸的热电制冷器相比，具有体积小、运行安静、可靠性高等优势. 此外, μ-TEC由于几何长度较小, 能够提供精确的点冷却和高冷却密度. 另一方面, 当存在温差时, μ-TEC装置也可以将热量转化为可用的电能. 通过这些器件微型化, 增加器件中热电臂密度，在温差较小的情形，也可以获得高功率输出. Lal等人[56]采用电沉积技术在硅片上制备了具有多对p型BiTe和n型CuTe热电臂的μ-TEC，整个装置采用倒装芯片绑定技术制造. 当温度梯度为10 K时, 得到了约90 mV的电压输出.

5 总结与展望

本文总结了热电效应相关的材料、器件和应用在近几年的新进展. 针对非合金的热电材料体系, 简要介绍了锰酸钙和铜铁矿结构材料的近期研究动态. 与合金材料相比，它们具有耐高温、抗氧化、质量轻等诸多优势，但是这些材料的热电性能需要进一步提升以满足实用化的需求. 通过几个具体的研究工作说明, 利用合理的模块设计，热电器件不仅能满足不同应用需求，也可以实现热电性能的提升. 对于热电发电的应用，除了作为太空能源，也向着与其他发电模式相结合、微型化和柔性化等形式拓展. 热电发电成为规模化的实用能源还需要进一步的努力.

参考文献

1 Cole T. Thermoelectric energy conversion with solid electrolytes. Science, 1983, 221: 915–920
2 Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. Science, 2008, 321: 1457–1461
3 He J, Tritt T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. Science, 2017, 357: eaak9997
4 Chen L D, Liu R H, Shi X. Thermoelectric Materials and Devices (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018 [陈立东, 刘睿恒, 史迅. 热电材料与器件. 北京: 科学出版社, 2018]
5 Altenkirch E. Elektrothermische kälteerzeugung und reversible elektrische heizung. Phys Zeitsch, 1922, 12: 920–924
6 Zhu T, Liu Y, Fu C, et al. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. Adv Mater, 2017, 29: 1605884
7 Zhang X, Zhao L D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. J Mater, 2015, 1: 92–105
8 Goldsmid H J, Douglas R W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. Br J Appl Phys, 1954, 5: 386–390
9 Joffe A F. The revival of thermoelectricity. Sci Am, 1958, 199: 31–37
10 Hicks L D, Dresselhaus M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. Phys Rev B, 1993, 47: 12727–12731
11 Harman T C, Walsh M P, LaForge B E, et al. Nanostructured thermoelectric materials. J Electron Mater, 1999, 28: L19–L22
12 Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, et al. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. Science, 2002, 297: 2229–2232
13 Venkatasubramanian R. Phonon blocking electron transmitting superlattice structures as advanced thin film thermoelectric materials. Semicond Semimet, 2001, 71: 175–201
14 Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. Nature, 2001, 413: 597–602
15 Caillat T, Fleurial J P, Borshchevsky A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3. J Phys Chem Solids, 1997, 58: 1119–1125
16 Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, et al. Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses. Phys Rev B, 1997, 56:

15081–15089
17 Gascoin F, Ottensmann S, Stark D, et al. Zintl phases as thermoelectric materials: Tuned transport properties of the compounds $Ca_xYb_{1-x}Zn_2Sb_2$. Adv Funct Mater, 2005, 15: 1860–1864
18 Menon A K. Development of organic thermoelectric materials and device for energy harvesting. Doctor Dissertation. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2018
19 Blackburn J L, Ferguson A J, Cho C, et al. Carbon-nanotube-based thermoelectric materials and devices. Adv Mater, 2018, 30: 1704386
20 Jiang F X, Liu C C, Xu J K. The evolution of organic thermoelectric material based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2063–2076 [蒋丰兴, 刘聪聪, 徐景坤. 导电PEDOT热电材料发展简史. 科学通报, 2017, 62: 2063–2076]
21 Jiang F X, Xu J K, Lu B Y, et al. Thermoelectric performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate). Chin Phys Lett, 2008, 25: 2202−2205
22 Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. Large thermoelectric power in $NaCo_2O_4$ single crystals. Phys Rev B, 1997, 56: 12685−12687
23 Fujita K, Mochida T, Nakamura K. High-temperature thermoelectric properties of $Na_xCoO_{2-\delta}$ single crystals. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: 4644–4647
24 Wang S F, Chen J C, Li H L, et al. Chemical solution deposition of $Bi_2Sr_2Co_2O_8$ thermoelectric thin films and its laser-induced voltage effects investigation (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2010, 40: 1491−1495 [王淑芳, 陈景春, 李慧玲, 等. 化学溶液沉积$Bi_2Sr_2Co_2O_8$热电薄膜及其激光诱导电压效应研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2010, 40: 1491−1495]
25 Koumoto K, Terasaki I, Murayama N. Oxide Thermoelectrics. Trivandrum: Research Signpost, 2002
26 Wang H C, Su W B, Liu J, et al. Recent development of n-type perovskite thermoelectrics. J Mater, 2016, 2: 225−236
27 Wang T, Nan P, Wang H, et al. Right heterogeneous microstructure for achieving excellent thermoelectric performance in $Ca_{0.9}R_{0.1}MnO_{3-\delta}$ (R = Dy, Yb) ceramics. Inorg Chem, 2018, 57: 9133–9141
28 Ferreira N M, Ferro M C, Sarabando A R, et al. Improvement of thermoelectric properties of $Ca_{0.9}Gd_{0.1}MnO_3$ by powder engineering through K_2CO_3 additions. J Mater Sci, 2019, 54: 3252–3261
29 Ferreira N M, Sarabando A R, Ferro M C, et al. Tuning thermoelectric properties of $Ca_{0.9}Gd_{0.1}MnO_3$ by laser processing. J Mater Sci-Mater Electron, 2020, 31: 18913–18922
30 Khlifi A, Hanen R, Mleiki A, et al. Investigations of electrical properties of $Pr_{0.65}Ca_{0.25}Cd_{0.1}MnO_3$ ceramic. Eur Phys J Plus, 2020, 135: 790
31 Ishiguro T, Kitazawa A, Mizutani N, et al. Single-crystal growth and crystal structure refinement of $CuAlO_2$. J Solid State Chem, 1981, 40: 170–174
32 Marquardt M A, Ashmore N A, Cann D P. Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. Thin Solid Films, 2006, 496: 146–156
33 Ruttanapun C, Wichainchai A, Prachamon W, et al. Thermoelectric properties of $Cu_{1-x}Pt_xFeO_2$ ($0.0\leqslant x\leqslant 0.05$) delafossite-type transition oxide. J Alloys Compd, 2011, 509: 4588–4594
34 Ruttanapun C. Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite $Cu_{1-x}Pd_xFeO_2$ (x=0.01, 0.03 and 0.05). J Solid State Chem, 2014, 215: 43–49
35 Nozaki T, Hayashi K, Kajitani T. Electronic structure and thermoelectric properties of the delafossite-type oxides $CuFe_{1-x}Ni_xO_2$. J Electron Mater, 2009, 38: 1282–1286
36 Ruttanapun C, Boonchom B, Vittayakorn N, et al. Synthesis and thermoelectric properties of $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$ delafossite-oxide. Ferroelectrics, 2013, 453: 75–83
37 Stöcker T, Exner J, Schubert M, et al. Influence of oxygen partial pressure during processing on the thermoelectric properties of aerosol-deposited $CuFeO_2$. Materials, 2016, 9: 227
38 Apostolov A T, Apostolova I N, Wesselinowa J M. Phonon properties of delafossite multiferroic compound $CuFeO_2$. Comparison with $CuCrO_2$. Mod Phys Lett B, 2019, 33: 1950141
39 Zhai J, Wang H, Su W, et al. The synthesis and microstructure of $CuFeO_2$ powders via microwave hydrothermal reaction. J Ceram Soc Jpn, 2019, 127: 22–27
40 Zhai J, Wang H, Su W, et al. The p–n transformation and thermoelectric property optimization of $Cu_{1+x}FeSe_2$ (x = 0–0.05) alloys. J Mater Chem C, 2019, 7: 9641–9647
41 Zhou M F. Introduction to the research status and methods of thermoelectric finite element model stress analysis (in Chinese). Sci Sin-Technol, 2013, 43: 397–406 [周岷峰. 热电有限元模型应力分析研究现状及方法介绍. 中国科学: 技术科学, 2013, 43: 397–406]
42 Rojo M M, Romero J J, Ramos D, et al. Modeling of transient thermoelectric transport in Harman method for films and nanowires. Int J Therm Sci, 2015, 89: 193–202
43 Wang X, Wang H, Su W, et al. Optimization of the performance of the SnTe uni-leg thermoelectric module via metallized layers. Renew Energy, 2019, 131: 606–616

44 Wang X, Wang H, Su W, et al. Geometric structural design for lead tellurium thermoelectric power generation application. Renew Energy, 2019, 141: 88–95

45 Wang X, Wang H, Su W, et al. A novel multilayer composite structured thermoelectric module with high output power. J Mater Chem A, 2020, 8: 3379–3389

46 Chen T, Zheng Z, Liang G, et al. A new design of a thin-film thermoelectric device based on multilayer-structure module. Nanomaterials, 2020, 10: 990

47 Luan W L, Tu S D. Research progress of thermoelectric technology (in Chinese). Chin Sci Bull, 2014, 49: 1011–1019 [栾伟玲, 涂善东. 温差电技术的研究进展. 科学通报, 2014, 49: 1011–1019]

48 Li G N, Zhu L Y, Zheng Y Q, et al. Experimental study on a potable thermoelectric power generating stove (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1191–1197 [李国能, 朱凌云, 郑友取, 等. 一种便携式温差发电炉的实验研究. 科学通报, 2017, 62: 1191–1197]

49 Yang Z M, Liao T J, Lin B H, et al. The optimal performance of solid oxide fuel cell-thermoelectric generator hybrid system (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2014, 44: 569–580 [杨智敏, 廖天军, 林比宏. 固体氧化物燃料电池-温差热电混合系统的性能优化. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 569–580]

50 Liu C C, Jiang Y C, Han W, et al. Thermodynamic analysis of a micro turbine CHP system integrated with absorption-compression heat pump (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1606–1614 [刘长春, 姜迎春, 韩巍, 等. 集成吸收-压缩复合热泵的微燃机热电联产系统. 科学通报, 2018, 63: 1606–1619]

51 Zhou Y, Zhang S X, Li G P. A review of radioisotope batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1831–1845 [周毅, 张世旭, 李公平. 放射性同位素电池的研究进展. 科学通报, 2017, 62: 1831–1845]

52 Wu W R, Liu J Z, Zhao X J, et al. System engineering research and application foreground of space nuclear reactor power generators (in Chinese). Sci Sin-Technol, 2019, 49: 1–12 [吴伟仁, 刘继忠, 赵小津, 等. 空间核反应堆电源研究. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1–12]

53 Haras M, Skotnicki T. Thermoelectricity for IoT—A review. Nano Energy, 2018, 54: 461–476

54 Chen W Y, Shi X L, Zou J, et al. Wearable fiber-based thermoelectrics from materials to applications. Nano Energy, 2012, 81: 105684

55 Fan Z, Zhang Y Y, Pan L J, et al. Recent developments in flexible thermoelectrics: From materials to devices. Renew Sustain Energy Rev, 2021, https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110448

56 Lal S, Gautam D, Razeeb K M. Fabrication of micro-thermoelectric devices for power generation and the thermal management of photonic devices. J Micromech Microeng, 2019, 29: 065015

Summary for “热电材料、器件设计和应用新进展”

Recent progress in thermoelectric materials, devices and applications

Chunlei Wang

School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China
E-mail: wangcl@sdu.edu.cn

Thermoelectric materials have the capability of directly converting heat into electricity, and vice versa. They play an important role in a global sustainable energy solution because they can convert a fraction of the heat into useful energy. Moreover, this conversion does not produce carbon dioxide, toxic or hazardous substances. However, due to its low energy conversion efficiency, thermoelectric power generation never comes into large scale applications. A lot of efforts have been done to understand the physics of this effect after its first observation by Seebeck in the early nineteenth century. About one hundred years later, thermoelectric figure-of-merit has been defined, which is a crucial parameter for estimating the performance of thermoelectric materials. Since then, looking for materials with high figure-of-merit becomes one focus of thermoelectric community. Till now, most of the thermoelectric materials in practical use and studied intensively are alloys. In recent years, thermoelectric properties of oxide and organic materials attracted much attention. Due to their high thermal and chemical stability, oxides-based ceramics are of the most promising thermoelectric materials at high temperatures. Hence, the development of oxide thermoelectric with both high performance and environmental stability is of significance. More recently, oxide materials, such as calcium manganite and delafossite structure compounds, show very interesting thermoelectric property at high temperature conditions. Calcium manganite $CaMnO_3$ is an n-type semiconductor oxide with perovskite structure. For delafossite compounds, their layered crystal structure usually possesses a low thermal conductivity, which is good for thermoelectric property. Quite a few reports on thermoelectric property of delafossite are on $CuFeO_2$ compound. It seems difficult to obtain pure phase samples, due to its complicated phase structure. Different synthesis methods have been adopted, including microwave, aerosol-deposition, etc. to synthetize this compound. Till then thermoelectric investigation of delafossite is far too enough. To reach high energy conversion efficiency, material with high thermoelectric figure-of-merit is necessary. On the other hand, good module geometry design or new geometry module is very important for energy conversion efficiency. Moreover, to meet different application requirements and improve the power output, module geometry design is necessary either. Finite element method is powerful for simulating the performance of thermoelectric devices. Using this method, the geometry of the traditional thermoelectric module has been optimized. Novel types of thermoelectric devices, such as multilayer composite structured thermoelectric module and uni-leg module as well as thin film structures, are designed and simulated. Besides applications on cooling and power generation for space energy, investigations are also extended to combination with other power generation types. For instance, performance of a dye-sensitized solar cell and thermoelectric hybrid power system is established and studied. The performance of solid oxide fuel cell-thermoelectric generator hybrid system is designed and optimized. With the rapid development of technology and the increasing demand for wearable electronics, more attention has been moved towards the self-power and maintenance-free systems. Flexible thermoelectric generators can tightly adhere to human skins, and may generate maintenance-free electricity based on the direct conversion of the temperature difference between the human body and ambient temperature. The market of internet of things expands at a very rapid rate. Thermoelectric energy conversion from environment seems to be a natural and intuitive candidate for power supply of internet of things. It is economically attractive and energetically efficient alternatives for powering internet nodes. As final remarks, more efforts have to be taken to understand thermoelectric phenomenon as coupling effects, to explore thermoelectric materials with high performance, and to design devices with novel architecture for potential applications.

thermoelectric effect, calcium manganate, delafossite, devices, applications

doi: 10.1360/TB-2020-1560