科学通报 2019 年 第 64 卷 第 1 期: 2 ~ 3
亮点述评
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

高性能柔性碲化铋/碳纳米管复合热电薄膜

陈立东*, 史迅

中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050
* 联系人, E-mail: cld@mail.sic.ac.cn

High thermoelectric performance in flexible Bi_2Te_3/CNT thin films

Lidong Chen* & Xun Shi

State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China
* Corresponding author, E-mail: cld@mail.sic.ac.cn

doi: 10.1360/N972018-01209

热电材料是可将热能与电能相互直接转换的绿色能源材料[1,2], 其能量转换效率主要取决于材料与器件性能, 不依赖于能量体系的大小, 因而在微小热源的回收发电、局部“热点”的快速精确制冷等技术领域具有显著的优势, 在环境温差原位发电、低品位分散式热源利用、电子器件/微系统芯片温控等领域具有重要的应用. 在实际应用中, 许多“热源”具有复杂的几何结构和曲率任意变化的表面(如热源管道、微系统硬件等), 或者“热源”自身具有可变形性等特点(如人体体温热源等[3]). 然而, 传统的热电材料主要为由共价键/离子键构成的无机半导体材料, 具有本征刚性, 不易产生柔性变形, 在实际应用中难以与具有复杂曲率变化的热源表面紧密贴合, 易造成不良热接触从而导致转换效率降低或温控精度/灵敏度下降. 同时, 由于共价键/离子键的本征特性, 传统无机热电材料表现出脆性, 难以采用机械切割、研磨等自上而下(top-down)的“减材”加工方法实现热电材料的小尺度化. 因此, 顺应热电转换技术的应用需求, 器件结构的微型化和高度集成化成为本领域的重要发展方向, 而发展易加工的、柔性高性能热电材料[1,4]是器件微型化、集成化的核心. 作为柔性热电材料, 近几年来有机导电高分子、有机/无机复合(或杂化)材料、以及柔性基体复合热电材料[5~9]、柔性无机材料[10]等获得广泛的关注和研究, 但其热电性能的提升一直缓慢[7~9]. 2018年11月19日, 中国科学院金属研究所郎凯平、刘畅及合作者在*Nat. Mater.*上发表了题为“Flexible layer-structured Bi_2Te_3 thermoelectric on a carbon nanotube scaffold”的研究论文[11], 报道了研制出的一种新型碲化铋/碳纳米管复合自支撑热电薄膜, 具有与商用块体碲化铋材料相当的热电性能和良好的弯曲柔性, 引起了热电研究领域的广泛关注.

碲化铋(Bi_2Te_3)是室温最佳的热电材料, 具有周期性层状结构, 层内的原子作用主要为共价键/离子键键合, 而层间则由弱范德华力连接, 其自身不展现柔性和延展性. 郎凯平和刘畅研究组[11]采用自下而上(bottom-up)的研究思路, 利用一维碳纳米管诱导Bi_2Te_3的形核生长, 同时碳纳米束的管间沟槽可限制Bi和Te原子的扩散, 通过两者的综合作用实现了Bi_2Te_3晶体结构的有序生长, 从而制备出具有柔性的复合热电薄膜, 如图1所示. 该复合热电薄膜具有纳米孔隙结构, Bi_2Te_3纳米晶粒紧密附着于碳纳米管束表面, 且具有高度(000*l*)面织构, Bi_2Te_3 $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ 晶体学方向平行于碳纳米管束轴线, 相邻Bi_2Te_3纳米晶粒间为小角度取向倾转晶界.

该研究从微观结构设计出发赋予热电薄膜突出的热电和力学性能. Bi_2Te_3(000*l*)面织构有利于载流子在面内的传输; 小角度晶界对电子的传输影响较弱, 可维持较高的迁移率和电导率; 纳米孔隙结构和Bi_2Te_3-SWCNT(单壁碳纳米管)界面等缺陷可强烈散射声子, 降低热导率. 独特的显微结构赋予该复合薄膜在室温~100 ℃范围内, 沿(000*l*)面内方向的热电优值(*ZT*)达到~0.9, 与商业块体碲化铋材料的*ZT*值相当. 同时, 经弱范德华力连接的-Te_1-Te_1-原子面平行于复合薄膜的自由表面, (000*l*)层间的相对运动是复合薄膜沿面外弯曲变形时表现出良好柔性的重要原因. 另外, 相邻Bi_2Te_3 $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ 晶向高度取向一致, 且为(000*l*)晶面上的易滑移方向, 这有利于范德华层间位移在相邻晶粒间的传递. 此外, 纳米孔隙结构也有利于容纳材料柔性变形时的相对位移, 进一步提高柔性变形能力. 以上的共同作用导致复合薄膜具有非常优异的柔性变形能力.

由于该复合薄膜具有良好的弯曲柔性与自支撑结构, 因此可使用离子束、飞秒激光等微纳加工方法将其裁剪成

© 2018《中国科学》杂志社

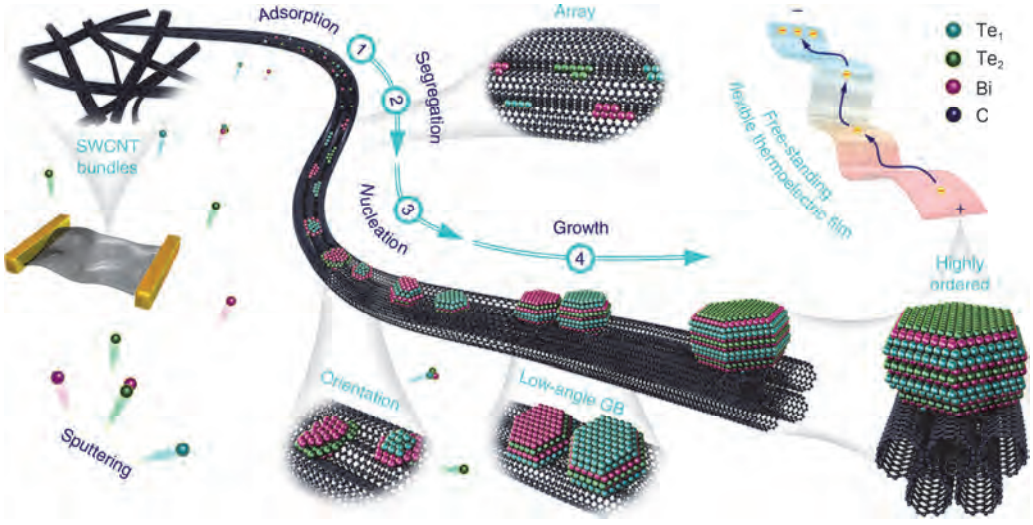


图 1 (网络版彩色)具有高度有序结构的Bi_2Te_3-SWCNT复合柔性热电薄膜材料的合成及结构示意图

Figure 1 (Color online) Illustration of the fabrication and structure of a free-standing highly ordered Bi-SWCNT hybrid thermoelectric material

任意几何形状并且转移至各种类型的基底上, 甚至可以通过静电力等非接触式方法操控该复合薄膜, 因此可为制备各种结构的热电器件提供微加工的可能. 若能进一步结合米级自支撑碳纳米管薄膜制备技术[12]和磁控溅射技术, 有望实现该柔性热电薄膜"卷对卷"的批量连续制备. 同时, 该复合材料的制备原理和技术对于具有弱范德华力连接的其他层状半导体材料具有一定的适用性, 有望为柔性半导体材料和和器件集成提供新方法.

参考文献

1 Bahk J H, Fang H, Yazawa K, et al. Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting. J Mater Chem C, 2015, 3: 10362–10374

2 Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials. Nat Mater, 2008, 7: 105–114

3 Wang C, Xia K, Wang H, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics. Adv Mater, 2018, doi: 10.1002/adma.201801072

4 Wan C, Gu X, Dang F, et al. Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS_2. Nat Mater, 2015, 14: 622c627

5 Hong C T, Kang Y H, Ryu J, et al. Spray-printed CNT/P3HT organic thermoelectric films and power generators. J Mater Chem A, 2015, 3: 21428–21433

6 Chen Y, Zhao Y, Liang Z. Solution processed organic thermoelectrics: towards flexible thermoelectric modules. Energy Environ Sci, 2015, 8: 401–422

7 Finefrock S W, Wang Y, Ferguson J B, et al. Measurement of thermal conductivity of PbTe nanocrystal coated glass fibers by the 3omega method. Nano Lett, 2013, 13: 5006–5012

8 Dun C, Hewitt C A, Huang H, et al. Flexible n-type thermoelectric films based on Cu-doped Bi_2Se_3 nanoplate and polyvinylidene fluoride composite with decoupled Seebeck coefficient and electrical conductivity. Nano Energy, 2015, 18: 306–314

9 Jin Q, Shi W, Zhao Y, et al. Cellulose fiber-based hierarchical porous bismuth telluride for high-performance flexible and tailorable thermoelectrics. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 1743–1751

10 Shi X, Chen H Y, Hao F, et al. Room-temperature ductile inorganic semiconductor. Nat Mater, 2018, 17: 421

11 Jin Q, Jiang S, Zhao Y, et al. Flexible layer-structured Bi_2Te_3 thermoelectric on a carbon nanotube scaffold. Nat Mater, 2019, 18: 62–68

12 Wang B W, Jiang S, Zhu Q B, et al. Continuous fabrication of meter-scale single-wall carbon nanotube films and their use in flexible and transparent integrated circuits. Adv Mater, 2018, 30: 1802057