中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 6 期: 871 ~ 891
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

用于收集低品位热的热电化学电池研究进展

张瑞峰, 俞明浩, 李朕, 陈志刚, 马汝广, 吴正颖*

苏州科技大学材料科学与工程学院, 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州215009
* 通讯作者, E-mail: zywu@usst.edu.cn

收稿日期: 2023-11-09; 接受日期: 2024-03-12; 网络版发表日期: 2024-03-21
受国家自然科学基金(52172058)、江苏省新型高分子功能材料工程实验室项目(SDGC2151)、江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目(XTCXSZ2020-1)以及江苏省研究生实践创新计划(KYCX23_3316)资助

摘要 低品位热(<150℃)是一种丰富且广泛存在的可持续能源, 但也存在分布弥散、利用率低的特点. 因此, 开发高效且经济的低品位热回收技术对于能源的利用有着重要的意义. 近年来, 一种新型的低成本低品位热富集体系——热电化学电池逐渐兴起, 并引起研究者极大的兴趣. 基于此, 本综述详细总结了近十年来关于热电化学电池这一新兴能源富集体系的研究进展. 本文首先介绍了热电化学电池的组成及工作原理, 然后探讨了现有电池装置的主要设计类型; 接着, 针对如何提升电池体系的温度系数(S_e)和功率密度(P), 详细讨论了电解液和电极材料的研究进展; 最后, 介绍了电池体系在面向实际应用时的组装及设备集成方法, 并展望了该研究领域未来所面临的机遇和挑战.

关键词 低品位热, 热电化学电池, 电解质, 电极材料, 设备集成

1 引言

众所周知, 能源对于经济发展至关重要. 增加能源消耗是创造和维持更多经济财富的必要条件[1]. 目前, 全球能源消耗呈现逐年递增的趋势[2], 世界上大部分的能源都是通过化石燃料燃烧获得, 而化石燃料的使用会对环境产生严重的负面影响, 如酸雨、温室效应等. 因此, 开发新的替代能源来维持人类的生活并进一步促进经济增长显得尤为重要[3]. 在日常生活中, 热能无所不在, 它也是众多的能源中的一种, 不仅可以从地热中获取, 而且作为一种副产物, 几乎存在于所有人类活动中[4].

这些人类活动中产生的热(<150℃)被称为低品位热, 也被称为废热. 从热力学第二定律中可以看出, 没有热机能达到100%的热效率. 因此, 当热能被转换成机械功时, 有一部分会被忽略和浪费. 据报道, 2019年, 美国浪费的能源相当于美国总能源消耗的67.5%[5], 其中很大一部分是低品位热[6]. 再例如, 中国作为世界上最大的能源消费国, 其能源行业的废热潜力估计占总燃料投入的15%~40%[7]. 如图1所示, 在工业生产和人类生活过程中, 大量的废热被浪费而未加以利用. 因此, 如何有效和经济地回收这些低品位的热能, 对于提高整体能源效率、缓解热岛效应、以实现可持续的经济发展至关重要.

1964年, Wartanowicz[8]对热传导发电机进行了理论分析, 并提出了一种将热能转化为电能的装置, 即

引用格式: Zhang R, Yu M, Li Z, Chen Z, Ma R, Wu Z. Research progress in thermo-electrochemical cells for harvesting low-grade waste heat. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 871–891, doi: 10.1360/SSC-2023-0215

© 2024 《中国科学》杂志社

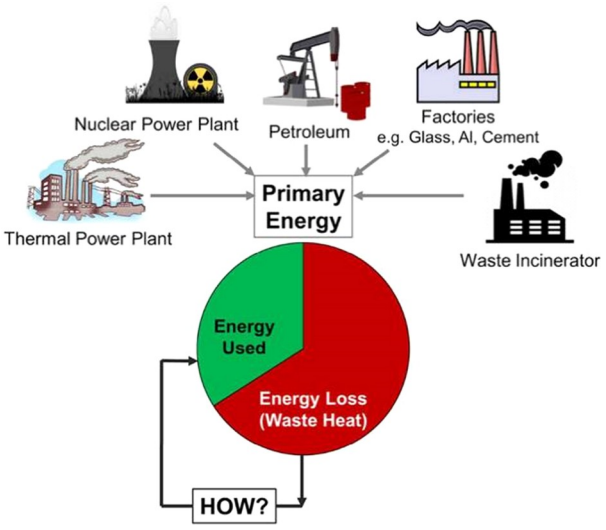


图 1 废热产生示意图[7] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram for the generation of waste heat [7] (color online).

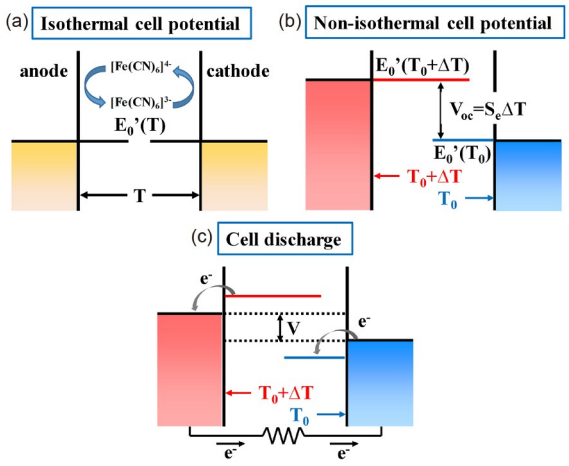


图 2 以$Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$为氧化/还原电对的热电化学电池工作能量转换原理图: (a) 等温电池电势; (b) 非等温电池电势; (c) 电池放电 (网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagrams of the energy conversion for the working thermo-electrochemical cell involving $Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$ redox ions; (a) isothermal cell potential; (b) non-isothermal cell potential; (c) cell discharge (color online).

熔盐热电池. 随后, 其它能将热转化为电能的转换器也相继出现: 如热电偶和热电子转换器等. 然而, 传统热转换器的转换效率极低[9,10], 并且受到成本和材料的限制, 因而热电装置的研究进展缓慢[11]. 此外, 传统热电装置也不够灵活, 无法应用于弯曲或不规则形状的场景, 例如汽车上的加热或冷却管道或排气管等. 目前, 将低品位热转化为电能的装置主要有两种, 一种是基于半导体热电材料的热电器件[12], 由串联的p型和n型半导体组成, 当施加一个温度梯度时, 热电材料中的自由载流子(电子和空穴)向冷端扩散, 由于电荷的积聚而产生电位差. 这种现象被称为塞贝克效应, 其中单位温差所产生的电位差称为温度系数. 基于半导体热电器件所产生的温度系数的量级通常为μV K^{-1}[13,14], 这限制了热电器件在低温段的转换效率. 另一种将热能转变电能的装置是依赖液体熵变的电化学系统, 以具有温度依赖性的氧化/还原电对为电解质, 以金属、碳类材料作为电极, 利用热作为发电的驱动力, 这种系统简称为热电化学电池.

2 热电化学电池的组成及工作原理

2.1 热电化学电池电动势的产生原理

热电化学电池, 也称为热电池, 是一种电化学系统. 图2是以$Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$为氧化/还原离子对所组成的热电化学电池的工作原理图, 电池由两个半电池组成, 每个温度区都有一个电极. 若电极和电解质之间的界面温度相同, 由于$Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$氧化/还原电对的可逆性, 氧化/还原过程在每个电极上达到平衡时, 两个电极的电极电势都为$E_0'(T)$, 此时两电极之间无电势差, 如图2a所示.

当电极间具有ΔT的温差时, 热端温度为$T_0+\Delta T$, 冷端温度为T_0. 此时热端电极的氧化/还原电极电势变为$E_0'(T_0+\Delta T)$, 冷端电极的氧化/还原电极电势为$E_0'(T_0)$, 此时在两个电极之间产生了电势差V_{OC}(图2b). 当热电化学电池与外部电路相连时, 电解液在热端电极发生氧化反应, 释放电子, 增加了负极中的电子能量; 而在冷端电极上电解液被还原, 消耗电子, 减小了正极中的电子能量. 因此, 电池的实际输出电压会因过电位的存在而有所降低(图2c).

2.2 热电化学电池的构造及工作过程

热电化学电池由两个相同的电极和含有氧化/还原电对的电解液组成(图3), 电池的电极与电解液充分接触, 并连接到外部电路. 当在电池上施加温度梯度时, 氧化/还原反应的温度依赖性会导致氧化/还原电对在负极发生氧化, 正极发生还原, 从而产生与电解液的氧化/还原反应熵差成正比的电压. 在这一过程

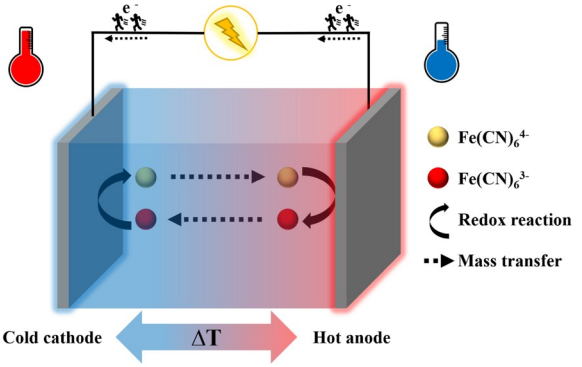


图 3　垂直放置电极热电化学电池示意图 (网络版彩图)
Figure 3　Diagram of a thermo-electrochemical cell with vertically placed electrodes (color online).

中，被还原的物质通过电解液的对流、扩散迁移到负极，在负极被氧化；被氧化的物质以同样的方式传输回正极，在正极被还原，从而形成连续的反应和持续的电流. 理论上，在温差恒定存在的情况下，只要电池的电解液性质稳定，这一氧化/还原过程可以无限循环.

在整个热电化学电池工作的过程中，主要存在两类导体，一类是含有自由电子的电极材料，另一类是含有可移动离子的电解液. 当电池工作时，由于温差的存在，电解液中的离子定向移动，并且在电极表面上发生氧化/还原反应，产生自由电子，电极中的自由电子发生定向移动，形成电流. 研究中使用的电极常为惰性电极，即电极本身并不参与氧化/还原反应，只起电子转移的作用，而电解液主要以$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系为主，与之相关的电子转移反应为:

$$Fe(CN)_6^{3-}+e^- \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-} \tag{1}$$

2.3　热电化学电池相关参数的数学表达式

热从废热源传递到热电化学电池，其中热端最高温度受水溶液中水的沸点或非水溶液中电解质的挥发性限制，冷端最低温度由电解液在冷电极上的凝固点决定. 在这个过程中，由于Dufour效应和Soret效应(Dufour效应是指在浓度梯度存在的情况下，由于温度扩散引起组分浓度的变化，Soret效应则是指由于温度梯度存在，由于组分扩散会引起温度的变化)，离子在浓度梯度下对热电极的吸引和对冷电级的排斥导致产生额外温度变化，产生热流，就会在电化学反应过程中会产生可逆热和不可逆热. 但如Quickenden[15]和Mua所指出的，与传导对流换热相比，它们在热电化学电池中的贡献较小，因此可以忽略不计. 研究中，表征电池性能的参数主要有以下四种:

(1) 热电势参数(S_e)

塞贝克效应是由德国科学家Seebeck于1821年发现的热电现象，塞贝克效应的强弱由塞贝克系数(Seebeck coefficient, S_e; 或亦称为热电势, thermopower)来衡量，热电势参数(S_e)在热电化学电池中称为温度系数，是电压差与温度变化的比值，描述单位温差产生温差电动势的能力，是决定设备功率输出的一个重要因素，对于以下的氧化还原反应:

$$A+ne^- \rightarrow B \tag{2}$$

S_e可以用下列式子表示[16]:

$$S_e=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{t\rightarrow\infty}=\left(\frac{1}{nF}\right)\cdot\left[\left(S_B+\bar{S_B}\right)-\left(S_A+\bar{S_A}\right)-n\bar{\bar{S_e}}\right] \tag{3}$$

其中n为转移的电子数，F是法拉第常数，S_A和S_B分别是A物质和B物质的偏摩尔熵，$\bar{S_A}$和$\bar{S_B}$分别是A物质和B物质的伊斯曼熵，$\bar{\bar{S_e}}$是外部电路中电子的输运熵，其中伊斯曼熵主要归因于离子及其溶剂壳层与溶液的相互作用，在大多数文献中，这个值与S_A和S_B相比是可以忽略不计的，而$\bar{\bar{S_e}}$的量级是μV K^{-1}，在热电化学电池中也可以忽略不计. 因此，公式(3)可以简化成如下所示:

$$S_e=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{t\rightarrow\infty}=\frac{S_B-S_A}{nF} \tag{4}$$

即:

$$S_e=\frac{\Delta V}{\Delta T}=\frac{\Delta S}{nF} \tag{5}$$

从公式上可以看出，增加热电势参数(S_e)本质上和氧化还原反应的熵差(ΔS)有关. 并且，若氧化还原反应熵差的符号为负号，那么较高温度端电极(热端)为负极，冷端为正极；反之，若氧化还原反应熵差的符号为正号，则热端为正极，冷端为负极. 当然，公式(4)是应用于冷热两端被氧化和被还原离子之比为1的情况；当被氧化和被还原离子之比不为1的时候，还需要考虑冷热两端离子浓度的差异引起的电极电势差异，根据Nernst方程:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_O)^{\nu_O}}{(a_R)^{\nu_R}} \tag{6}$$

其中E_0是标准电极电势(standard electrode potential), a和ν分别是氧化态O或还原态R的离子活度(activity)和化学计量数, n是氧化还原反应的转移电子数, R是理想气体常数, F是法拉第常数, T是电极反应的温度. 同时, 离子活度是指溶液中离子的有效浓度, 可表示为活度系数(γ_i)和离子浓度([i])之积($a_i=\gamma_i\times[i]$). 所以上述公式也可以表示为[17]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\left\{\ln\frac{(\gamma_O)^{\nu_O}}{(\gamma_R)^{\nu_R}} + \ln\frac{[O]^{\nu_O}}{[R]^{\nu_R}}\right\} \tag{7}$$

热电化学电池属于非等温电池. 对于一般情况, 即内部的离子热扩散效应和电子塞贝克效应均可以忽略不计, 热电化学电池的温差电动势可认为由不同温度下氧化还原电对的电极电势差所贡献. 根据公式(6), $S_{e总}$可以被展开(默认在标准状态下物质活度等于1):

$$S_{e总} = \frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{RT}{nF}\frac{d}{dT}\ln\frac{(a_O)^{\nu_O}}{(a_R)^{\nu_R}} \tag{8}$$

其中, 第一项dE_0/dT即为标准电极电势的非等温温度系数(S_e), 反映的是标准状态下氧化还原反应的本征熵变, 第二项为由于物质活度对温度的依赖性所产生的偏差. 若考虑还原态和氧化态物质均为离子, 进一步将公式(5)和公式(7)代入公式(8)可得:

$$S_{e总} = \frac{\Delta S}{nF} + \frac{RT}{nF}\frac{d}{dT}\left\{\ln\frac{(\gamma_O)^{\nu_O}}{(\gamma_R)^{\nu_R}} + \ln\frac{[O]^{\nu_O}}{[R]^{\nu_R}}\right\} \tag{9}$$

公式右边的第一项本质上直接与离子的溶剂化结构有关, 第二项仅依赖于离子的浓度, 反映的是由于宏观上氧化态和还原态离子的实际数量(具有氧化还原活性的自由离子数量)差异及其对温度的依赖性, 从而产生的额外熵变, 直接由离子浓度大小决定.

(2) 热品质因子(zT)

对于热电化学电池来说, 温差(ΔT)是影响电池性能的重要因素, 具有较高导热性能的电解质会导致电极之间的温差较低, 从而产生较小的电压. 考虑到这种额外的因素, 热电化学电池的综合性能通常由热品质因子(zT)来计算, 这是一个考虑了热导率(κ)和电导率(σ)对电池性能影响的无量纲参数, 其中, T为测量上述三个热电参数的绝对温度. 用以下公式表示:

$$zT = \frac{S_e^2\sigma}{\kappa}T \tag{10}$$

一般地, 公式(10)主要应用于固体半导体器件中的计算, 固体半导体器件的zT值一般都小于1, 但是这不能直接拿来应用于热电化学电池. 在热电化学电池中, 电导率既包括了离子和电子在电极上的传输, 也包括了离子在电解液内部的传输, 因此Abraham[18]等人提出了一种考虑了物质传输之后的修正zT公式:

$$zT^* = \left(\frac{n^2F^2}{R}\right)\frac{S_e^2D_{lim}c}{\kappa} \tag{11}$$

其中D_{lim}是极限扩散系数, c是氧化还原电对的浓度.

(3) 最大输出功率(P)

热电化学电池的最终性能由电池的输出功率体现. 与常规的电池体系一样, 该电池系统的输出功率(P)可以通过测量I–V曲线得到($P = I\times V$), 如果I–V曲线近似为直线, P_{max}可表示为:

$$P_{max}=\frac{1}{4}V_{OC}I_{SC} \tag{12}$$

其中, V_{OC}和I_{SC}分别为开路电压和短路电流. 同时$V_{OC}=I_{SC}\times R$ (R是指电池内部存在的电阻. 在等效电路模型中, 电池被建模为一个开路电压(V_{OC})和一个内阻(R)串联连接的电路).

(4) 热电转换效率(η)

热电转换效率(η)为输出的电功率(P)与输入的热功率(P_{heat})之比:

$$\eta=\frac{P}{P_{heat}} \tag{13}$$

在实际研究中, 对于可以近似简化为一维传热模型的热电化学电池, 通常可以将P_{max}代入公式(13)比较, 其中P_{heat}可由下式计算得到:

$$P_{heat}=\kappa_{eff}A\frac{\Delta T}{d} \tag{14}$$

其中, A是垂直传热方向的横截面积, d是沿传热方向的电极间距, ΔT为冷热端的温差. P可由上式得到, 再根据公式(12)其中($V_{OC}=I_{SC}\times R$)以及$d=\sigma_{eff}\times R\times A$, η可以进一步地表示为:

$$\eta=\frac{1}{4}\frac{(V_{OC})^2\sigma_{eff}}{\kappa_{eff}\Delta T} \tag{15}$$

同时将公式(5)代入可以得到:

$$\eta=\frac{1}{4}\frac{(S_e)^2\sigma_{eff}}{\kappa_{eff}}\Delta T \tag{16}$$

从公式可知，热电化学电池的效率正比于等效热电势的平方和等效电导率，反比于等效热导率，因此可以通过提升热电势和电导率参数以及降低热导率参数来优化热电转换效率.

在热电化学电池中，通常使用η与卡诺循环效率(η_{Carnot}，即理论极限效率)的比值，相对卡诺循环效率(η_r)，作为热化学电池的核心评价标准:

$$\eta_r=\frac{\eta}{\eta_{Carnot}} \tag{17}$$

在1986年，Quickenden等[19]报道了首个直接测得的热化学电池效率值，η_r仅有0.44%. 但在其后长达20余年中，热电化学电池的η_r始终无法突破1%. 然而，热电化学电池要实现商业化应用，其η_r需要达到5%以上. 目前的研究表明，一些热电化学电池在实验室条件下可以达到相对较高的能源转换效率，但实际应用中仍面临挑战. 例如，在热电化学小分子电池中，已经报道了超过10%的能源转换效率[20]，但这些结果通常是在理想化的实验条件下获得的.

目前，提高热电化学电池的功率主要从两个方面考虑: (1) 增加电池中的电位差; (2) 提高电极上的电流密度. 因此，开发具有较高温度系数的氧化还原电对的电解液，可以实现电压的增加; 此外通过使用高沸点的电解质或者使用凝胶电解质或隔膜来保证较大的温差，也可以增加电池的开路电压. 另一方面，通过使用具有较好物质传输性和高导电性、高比表面积的电极也可以提高电流密度、进一步提升电池的输出功率.

3　热电化学电池实验装置的研究

热电化学电池作为一种新兴的电化学系统，在市场上缺乏量产的热电化学电池产品，电池的装置也没有统一的标准. 因此，在对热电化学电池进行实验研究时需要自行设计与构建实验装置. 目前文献报道的热电化学电池装置大致有三种类型: U型、直型和其他类型. 其中，研究较多的是U型和直型两种，这两种装置都可以精准测量电池的温度系数，本质上的差异在于电极之间的间距. 一般地，U型装置的电极间距较长，控温会更加准确; 而直型装置的电极间距较短，内阻更小.

3.1　U型热电化学电池装置的研究

图4为U型热电化学电池的装置示意图或实物图. 装置通常由两个反应槽和一个盐桥组成，两个反应槽相对独立，盐桥较为细长，因此两个电极之间可以保持较大的间距. 在最早的研究中，Romano等人[21]通过使用电极距离为10 cm的U形装置进行热收集实验，冷热两端分别采用循环水和加热器加热来控制温度，如图4a所示. Salazar等人[22]也通过冷端用液体循环冷却，热端在杯壁上缠绕加热丝来控制两端电极的温度，然后在两个半电池中各自加入热电偶来得到准确的温度. 这两项工作是最早通过U型装置来测定热电化学电池温度系数的报道. 随后，Dong等人[23]则通过将空心碳球–石墨烯气凝胶进行组装并应用到热电化学电池中，直接将石墨烯电极材料放置到布满电解液的U型管中，冷热两端电极分别通过纯水冷却以及加热器加热，来实现冷热两端的温差(图4b).

最近几年，采用U型装置来测定电池温度系数的技术越发成熟. Qian等人[24]通过使用一个硅树脂弯管连接两个玻璃电解池，建立了一个U形管热电测试装置，冷热两端温度通过热电冷却器以及恒温器控制(图4c). 同时，Gunawan[25]等人将电解液装在两个玻璃烧杯中，每个烧杯中有一个装有电极和热电偶的塞子，热端电极通过缠绕加热丝，冷端电极使用恒温水浴控温，从而控制两端的温差. 冷热两端烧杯通过盐桥进

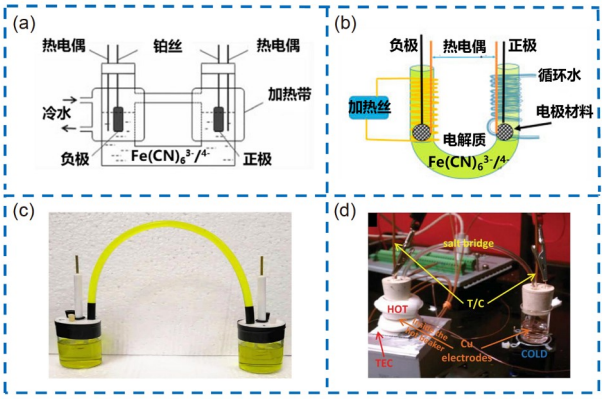


图 4　U型热电化学电池装置的示意图 (a, b)[21,23]和实物图 (c, d) [24,25] (网络版彩图)

Figure 4　Schematic diagrams (a, b) [21,23] and photos (c, d) [24,25] of the U-shaped thermo-electrochemical cell device (color online).

行连接, 可以沟通内部的电路以减小和稳定液接电位(图4d). 从图4c和d中的实物图就可以发现, U型装置小巧轻便, 设计成本低, 但是测量时电极间距相对较大.

根据以上的研究可以发现, U型装置一般由实验室常见的玻璃器皿组装而成, 因此装置的搭建较为容易, 装置成本也比较低. 此外, 因为两个电极间距较大, 所以电解液内部热对流对电极的影响也相对较小, 冷热两端的温度比较好控制, 温差也容易建立[26]. 因此, U型装置测量温度系数往往比较精确. 但是U型装置也有其弊端, 中间细长的盐桥在增加电极间距的同时也会增加电池内部的电阻, 导致此类装置的短路电流和功率都相对偏低, 无法用于设计能够实际应用的热电化学电池[27].

3.2 直型热电化学电池装置的研究

图5为直型热电化学电池装置的示意图或实物图, 相较于U型装置, 直型装置的设计与构建更加复杂且形态各异. 直型装置的最大优点是更符合热电化学电池未来的使用场景, 并且直型装置电极间距较小, 可以减小电池内部的电阻, 有效提升电池整体的电流和功率. 例如, Kang等人[28]设计了一种使电极间距减小的热电化学电池装置, 如图5a所示. 该电池中, 采用电阻加热器来控制热侧温度, 通过循环恒温槽的冷却剂来调节冷侧温度; 并在电解池的中心插入玻璃料隔板, 以稳定体系的温度梯度; 同时使用热电偶探测每个电极的温度.

此外Gunawan等人[29]设计了一种简易的直型装置, 如图5b所示. 研究者将冷水通过聚乙烯(PE)管泵入右边的冷水浴, 将镍铬合金线加热器浸入热丙二醇中作为左边的热浴, 来实现冷热两端电极的温度控制. 这种装置可将电极间距控制在50~100 mm之间, 有效缩短了电极间距. Romano等人[30]也设计了一种直型装置, 该装置通过加热线圈来控制热端温度, 通过包裹具有降温功能的冷却夹来控制冷端温度(图5c). 当冷热两端电机同时浸入$Fe(CN)_6^{3-/4-}$水溶液中, 由于温度差异导致两端电极的电势差, 从而产生电流. 除此以外, Im等人[31]还设计了一种平面状的热电池用于研究碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)气凝胶片作为高性能电极的潜力. 研究者将CNTs电极片夹在气凝胶片的两端用作电极材料, 通过对热端电极上贴片的加热, 冷端不加热, 从而产生温差(图5d). 直型装置的设计和

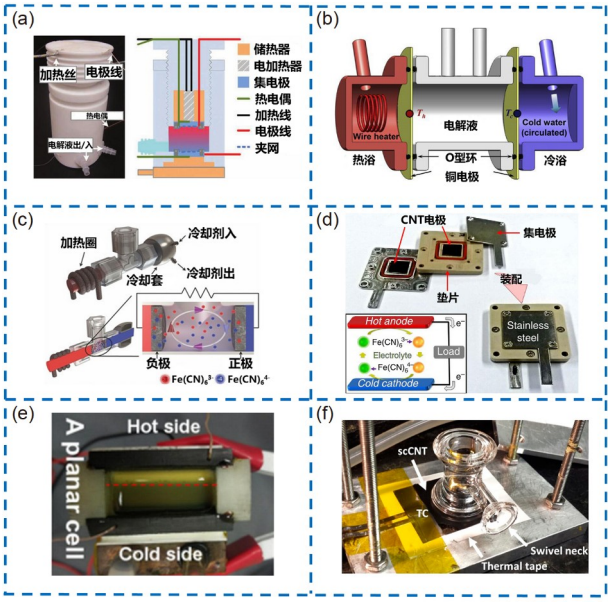


图 5 直型热电化学电池装置的示意图 (a, b) [28,29]和实物图 (c~f) [30~33] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic diagrams (a, b) [28,29] and photos (c–f) [30–33] of the direct thermo-electrochemical cell devices (color online).

开发, 使得热电化学电池更加小巧简便, 并且形态也更为多样化, 可以适用于不同场景, 如图5e和f 所示[32,33].

早期关于热电化学电池的研究发现, 短路电流密度会随着电极间距的减小而不断增大. 而直型装置一个显著特点就是可以更好的减小电极间距. 但是较小的电极间距也有其弊端, 由于电极间距过小, 电池内部的温度梯度变大, 电极与内部的电解液温度相差也较大, 这导致电极温度监测不太精确. 一般而言, 直型装置的测温仪器都安装在电极甚至装置的外表面, 由于电极或装置自身存在一定的热阻, 所以测量得到的温度与电极内部实际的温度会有偏差, 测量出的温差会大于内部实际的温差, 这导致后期通过温差计算得到的温度系数也会有较大的误差.

3.3 其他类型热电化学电池装置的研究

除了U型装置和直型装置外, 也有文献报道了一些其他类型的装置如管型[34]、杯型[35]等, 如图6示. 目前, 这类装置研究相对较少, 尚未成体系. 图6a、6b是杯型装置的示意图. 将类似于杯状的容量瓶放置在冰水浴中, 在容量瓶的两边分别插入两根电极, 其中冷端的电极处于较低位置(在冰水浴环境中), 而热端电极高出冰水浴液面(温度受瓶外部包裹加热胶带控制),

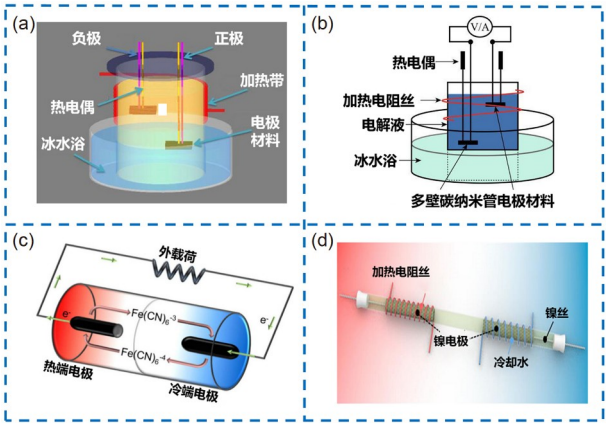


图 6　(a, b)杯型[34]和(c, d)管型[35,36]热电化学电池装置 (网络版彩图)

Figure 6　Devices for the cup-type [34] (a, b), and tube-type [35,36] (c, d) thermo-electrochemical cells (color online).

表 1　不同类型装置用于热电化学电池的性能比较

Table 1　Performance comparison of different-type devices for thermo-electrochemical cells

Device type	Thermopower (mV K^{-1})	P (μW cm^{-2})	ΔT (K)	Ref.
U	−1.39	2.551	60	[21]
U	−1.43	10.5	62.1	[23]
U	−1.44	0.447	55	[24]
U	0.84	8.67	20	[25]
Straight	−1.43	0.68	20	[28]
Straight	0.84	1.6	60	[29]
Straight	−1.43	32.7	31	[30]
Straight	−1.43	66	51	[31]
Tube	−1.4	23.4	21	[34]
Cup	−1.42	82	50	[35]

与两端电极同高度的热电偶可以随时监测电极的温度.

图6c、6d是管型热电化学电池装置的示意图和实物图. 研究者将冷热两端的电极以不同形式装载在玻璃管上, 从而形成一个回路. 管型装置整体的搭建也很简便轻巧, 有望成为热电化学电池装置的一种主流形式. 当然, 这两种实验装置的实际应用还需要进一步的研究和探索, 需要研究者尽更大的努力去研究装置体系的搭建和改变.

表1总结了近年来一些典型的U型和直型热电化学装置用于热电化学电池的研究结果. 从表中可以看出, 由于U型装置两个电极之间间距较大, 电极表面的温度与外界温度更加接近, 温度监测会比较精确. 所以, U型装置可以更精准地测量出温度系数. 但是电极间距的过大也会导致电池内部的电阻增大, 从而使功率偏低. 而直型装置的电极间距较小, 电流密度也会更大, 导致功率也会增大. 但是直行装置的温度监测会有一些误差, 从而使体系温度系数的测量不够精确.

4　热电化学电池中关于电解液的研究

4.1　关于氧化/还原电对体系的研究

从前面的原理分析可以看出, 热电化学电池产生的最大电位差主要是由氧化/还原电对的温度系数决定的(公式5、公式9), 该系数与其氧化/还原反应的熵差有关, 而熵的变化主要受氧化/还原电对的结构变化、溶剂化壳层的形成以及它们与溶剂的相互作用等影响[36]. 尽管有很多氧化/还原电对, 但是由于热电化学电池对电解液稳定性、电化学可逆性、温度依赖性等的要求很高, 因此能应用于热电化学电池的氧化/还原电对目前依然非常有限. 在水溶液体系中, 使用最多的是$K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$体系(可简写为$Fe(CN)_6^{3-/4-}$), 它的温度系数约为−1.4 mV K^{-1}, 该数值会受到电解液的浓度的影响. Qian等人[24]以U型热电化学装置为研究对象, 通过理论计算和实验分析研究了$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系的离子浓度与电池性能之间的关系. 实验发现, $Fe(CN)_6^{3-/4-}$浓度对开路电压、内阻和功率密度有显著的影响. 并且该研究认为开路电压仅与$Fe(CN)_6^{3-}$的浓度有关, 增加$Fe(CN)_6^{3-}$的浓度会导致开路电压降低; 同时$Fe(CN)_6^{3-}$或$Fe(CN)_6^{4-}$浓度的改变对电解液体系的欧姆电阻的影响趋势是相同的, 提高$Fe(CN)_6^{3-/4-}$浓度可以有效降低欧姆电阻, 有利于提高电池功率密度.

除了$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系, $Fe^{3+/2+}$体系也是研究较多的电对, 常用于与$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系串联. Buckingham等人[37]考察了四种$Fe^{2+/3+}$水盐体系(分别是硫酸铁铵(II/III)、硫酸铁(II/III)、三氟甲磺酸铁(II/III)、硝酸铁(II/III))中阴离子和pH值对体系性能的影响. 根据阴离子组成又将四种体系分成两种类型: 一种是包含二价硫酸根阴离子(硫酸盐体系), 另一种是具有弱配位的单价阴离子(硝酸盐和三氟甲磺酸盐). 研究发现, 这两种体系之间的差异显著: 以硫酸盐为基础的体系具有强烈的pH敏感性, pH值的减小后产生更多的铁离子,

使硫酸根体系内部产生更多的离子配对(铁离子与水和阴离子结合), 从而降低体系的总电荷, 使体系的氧化/还原熵变减小, 这就使得硫酸根体系的热电功率比单价阴离子体系的热电功率小. 研究还发现, 在热电化学电池中添加硫酸可以降低内部欧姆电阻, 但也增加了电子转移电阻. 相反, 单价阴离子的共轭酸的存在同时降低体系的体积电阻和电子转移电阻, 因此产生了更大的功率. 当然, 尽管三氟甲磺酸铁体系表现出了更高的温度系数(1.46 mV K^{-1}), 但是从经济性、潜在寿命、安全和环境问题上综合考虑, 硫酸铁体系依然是更优化的选择.

基于硫酸铁的$Fe^{3+/2+}$电解液体系虽然有很好的稳定性和经济性, 但是其温度系数只有0.18 mV K^{-1}[37]. 研究者还发现, $Fe^{3+/2+}$电解液体体系的温度系数受阴离子和溶液酸度的影响很大, 可从0.18 mV K^{-1}变化到1.35 mV K^{-1}. Kim等人[38]研究了以$Fe^{3+/2+}$高氯酸盐作为电解液体系时电池的性能. 实验发现, 该电池的温度系数约1.76 mV K^{-1}, 与传统的$Fe(CN)_6^{3-/4-}$电解液相比, 该电解液体系的功率因数比$Fe(CN)_6^{3-/4-}$高出28%. 在器件性能方面, 温差为20℃下使用高氯酸盐为电解液的电池的功率密度为687 mW m^{-2}. 而且, 以$Fe^{3+/2+}$阳离子高氯酸盐体系为电解液所构成的电池为n型, 以阴离子$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系为电解液所构成电池的p型, 这种特性为后期器件的串联提供了思路.

除了$Fe(CN)_6^{3-/4-}$和$Fe^{3+/2+}$这两种常见的体系以外, 还有一些电解液体系也被陆续开发出来. 例如, Salez等人[39]以Fc^+/Fc为氧化/还原电对, 同时将磁性纳米颗粒(γ-Fe_2O_3)分散在二甲基亚砜(DMSO)中, 再外加一个垂直于温度梯度的磁场, 研究了磁场对体系温度系数的影响. 结果表明, 当磁场强度为100 kA m^{-1}时, 体系的温度系数提高了25%. 早期也有研究者以I_3^-/I^-体系作为氧化/还原电对, 但是在该体系下的温度系数不够稳定, 当前阶段已经没有多少对于该体系研究的工作进展.

除了上述氧化/还原对外, 还有一些研究者以金属氧化/还原电对作为电解液体系进行研究. Liang等人[40]以Sn^{4+}/Sn^{2+}为氧化/还原电对, 利用聚丙烯酰胺与酸化单壁CNTs原位聚合, 制备了准固态热电化学电池, 温度系数最高可达1.59 mV K^{-1}, 并基于该准固态电池开发了一种自供电的应变传感器. Burmistrov等人[41]则分别以Ni^{2+}/Ni、Cu^{2+}/Cu(s)、Zn^{2+}/Zn(s)氧化/还原电对为电解质, 以多壁CNTs为电极, 研究了不同电解液体系的电池性能. 研究结果表明, 在这三组电对中, Ni^{2+}/Ni体系的性能最佳, 并且温度系数与温度区间相关: 当温差小于30℃时, 温度系数为1.05 mV K^{-1}, 而温差在30℃~60℃时, 温度系数则为2.83 mV K^{-1}, 这可能是由于在相对较高的温度下, 电极表面形成氧化物和氢氧化物所致[42].

在最近的研究中, Yang等人[43]以H^+/H_2为氧化/还原电对, 通过在两个电极之间建立温度梯度产生电势(图7a). 氢气在冷电极上解离生成质子(H^+)和电子(e^-), 质子通过质子交换膜迁移到热端; 在热端, 质子与电子反应, 被还原成氢气. 在温差15.3℃的情况下, 该体系的温度系数为0.531 mV K^{-1}, 电池最大功率可达到20 μW cm^{-2}.

近年来, 随着对热电化学电池研究的深入, 一些基于有机物的氧化/还原电对也逐渐被开发出来. 例如, Guo等人[44]利用温度响应性水凝胶纳米颗粒来制备热电化学电池. 该电池采用传统的Pt片作为电极, 采用氢醌作为电解液, 电解液与电极之间采用盐桥连接. 该电池是利用水凝胶纳米颗粒的体积相变(VPT)来驱动的:

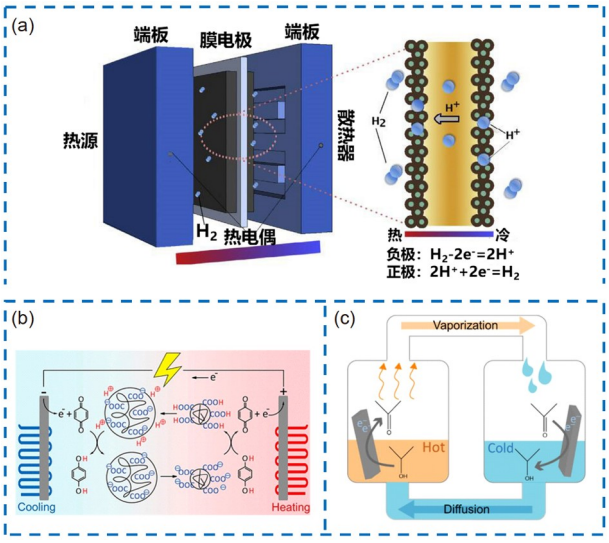


图 7 三种特殊电解质的热电化学电池示意图: (a) 聚合物电解质[43]; (b)具有质子耦合电子转移(PCET)反应的电解质[44]; (c) 以丙酮和异丙醇为氧化/还原电对的电解质[45] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic diagrams of three thermo-electrochemical cells with special electrolytes. (a) Polymer electrolytes [43]; (b) electrolytes with proton-coupled electron transfer (PCET) reaction [44]; (c) electrolytes using acetone and isopropanol as redox/redox pairs [45] (color online).

在生理温度(37℃)附近，熵驱动的含羧酸的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)纳米颗粒发生体积相变，导致产生pH梯度(0.049 pH K^{-1})，pH梯度触发对醌和对苯二酚氧化/还原电对的质子耦合电子转移(PCET)反应，反应方程如下:

$$C_6H_4O_2+2H^++2e^-\leftrightarrow C_6H_6O_2(对苯二酚) \quad (18)$$

PCET反应最终产生高效的热电转换, 体系温度系数可达−6.7 mV K^{-1}, 具体原理如图7b所示. 当热电极周围的纳米颗粒吸收外界热量而被加热时，纳米颗粒会收缩，并且在收缩的过程中，质子浓度的降低会驱使PCET反应向对醌侧进行(方程(18)的逆反应)，电子从对苯二酚转移到热电极; 另一方面, 温度降低时, 纳米颗粒会发生溶胀，并且在溶胀过程中将质子释放出来，高浓度的质子会促进冷电极上对醌还原成对苯二酚(方程(18)的正反应). 熵驱动相变概念的成功应用为高性能热电化学电池的研究开辟了一个新的领域.

Zhou等人[45]则是报道了一种以丙酮和异丙醇为氧化/还原电对的热电化学电池，如图7c所示. 异丙醇在热端氧化成丙酮，同样地，丙酮在冷端还原成异丙醇. 当热端温度大于丙酮的沸点时, 丙酮就会挥发, 通过外部连接的气桥，在冷端进行冷凝. 在丙酮的蒸发/冷凝过程中，体系的温度系数达到现有文献报道的最大值(−9.9 mV K^{-1}). 这主要归因于两方面: 一是丙酮的蒸发熵使得异丙醇转化为丙酮的总熵变增大，二是丙酮的蒸发和冷凝引起了丙酮的浓度梯度，因此显著地增大了电压. 该研究通过使用Sn改性的Pt电极，在一定程度上保证了体系的稳定性，且中性溶液的使用也避免了丙酮的自缩合反应; 同时，中性溶液没有腐蚀性, 可以使用金属容器, 为电池设计提供了便利.

表2总结了近年来一些典型的氧化/还原电对用于热电化学电池的性能. 可以发现，除了$Fe(CN)_6^{3-/4-}$水溶液体系，其它类型的氧化/还原对体系也逐渐被报道，不同的氧化/还原电对构建的热电化学电池的温度系数也各不相同. 与$Fe(CN)_6^{3-/4-}$水溶液体系相比，$Fe^{3+/2+}$、I^-/I_3^-水溶液体系的温度系数略低; 在以$Fe^{3+/2+}$、为氧化/还原电对时, 如果以高氯酸根(ClO_4^-)为补偿阴离子, 体系则会获得更大的温度系数(表2). 同时, 某些特殊的、可逆性良好的有机氧化物/还原物(如对苯二酚/对醌、丙酮/异丙醇)在氢质子(H^+)存在的条件下也可以作为热电化学电池的电对，并且表现出很优异的热电化学性能，使体系的温度系数获得突破性的改变. 当然，由于有机物的易挥发性和活泼性，有机氧化/还原电对在热电化学电池领域的应用还有待进一步的深入发展.

4.2　关于氧化/还原电对溶剂化结构的研究

由热力学理论可知，热电化学电池的温度系数与电解液的氧化/还原反应熵差(ΔS)有关, 增大ΔS就能有效地提升温度系数. 电解液中氧化/还原电对的绝对电荷及其周围溶剂的绝对电荷、电对和溶剂的结构、溶剂与电对分子/离子的相互作用都会影响ΔS. 一般来

表 2　不同氧化/还原对体系用于热电化学电池的性能比较

Table 2　Performance comparison of different redox systems for thermo-electrochemical cells

Redox couple	Thermopower (mV K^{-1})	Electrolyte	Ref.
$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$	−1.42	0.4 mol L^{-1} in water	[25]
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0.18–1.35	0.4 mol L^{-1} in water	[37]
$Fe(ClO_4)_2/Fe(ClO_4)_3$	1.76	0.8 mol L^{-1} in water	[38]
Fc^+/Fc	1.81	0.8 mol L^{-1} in DMSO	[39]
Sn^{4+}/Sn^{2+}	1.59	0.8 mol L^{-1} in water	[40]
I_3^-/I^-	0.97	0.01 mol L^{-1} in water	[42]
Ni^{2+}/Ni	1.05, 2.83	1 mol L^{-1} $NiSO_4$ in water	[41]
$Cu^{2+}/Cu(s)$	0.73	1 mol L^{-1} $CuSO_4$ in water	[41]
$Zn^{2+}/Zn(s)$	0.64	1 mol L^{-1} $ZnSO_4$ in water	[41]
H^+/H_2	0.531	0.8 mol L^{-1} in water	[43]
$C_6H_4O_2/C_6H_6O_2$	−6.7	0.4 mol L^{-1} in water	[44]
CH_3COCH_3/C_3H_6O	−9.9	1 mol L^{-1} in water	[45]

说, 具有较高的绝对电荷和复杂结构的氧化/还原电对具有较大的ΔS, 例如上文所述的$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系和$Fe^{2+/3+}$体系.

此外, 利用特定的溶剂和溶质对氧化/还原电对的溶剂化结构重新排列也是一种很有效的提升温度系数的方法[40]. 例如, Kim等人[46]在$Fe(CN)_6^{3-/4-}$水溶液体系中, 加入甲醇, 观察到$Fe(CN)_6^{4-}$周围的溶剂壳层发生了明显的重排, 使得该体系的温度系数从–1.43 mV K^{-1}提高到–2.9 mV K^{-1}. Iwami等人[47]则将表面活性剂引入到热电化学电池中, 在$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系中加入十二烷基三甲基溴化铵(DTAB), 发现DTAB优先与$Fe(CN)_6^{3-}$发生相互作用, 使体系的温度系数由–1.43 mV K^{-1}变成+3.5 mV K^{-1}, 实现了由p型热电池向n型热电池的转变. Duan[48]等人将高离液序列(chaotropic)阳离子胍盐(GdmCl)和高可溶性酰胺衍生物(尿素)引入到$Fe(CN)_6^{3-/4-}$水溶液体系中. 由于离子特异性, Gdm^+离子更容易与$Fe(CN)_6^{4-}$结合, 导致$Fe(CN)_6^{4-}$溶剂壳层重新排列. 相比之下, $Fe(CN)_6^{3-}$的溶剂化壳层仅受到Gdm^+离子的轻微影响. 另一方面, 尿素与$Fe(CN)_6^{3-}$的亲和力比$Fe(CN)_6^{4-}$强, 这些亲和差异协同放大了氧化/还原电对的熵差, 使体系的温度系数从1.4 mV K^{-1}增加到了4.2 mV K^{-1}. 此外, Lei等人[49]还报道了在$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系中加入2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS), 通过紫外光谱的表征发现, AMPS与$Fe(CN)_6^{4-}$之间的作用力更强, 这扩大了$Fe(CN)_6^{3-/4-}$电对中离子迁移率的差异, 导致熵差增大, 使得体系的温度系数由1.4 mV K^{-1}增大到了1.5 mV K^{-1}.

4.3 关于氧化/还原电对浓度控制的研究

通过提升电解液中电对的氧化/还原反应的ΔS可以有效提高电池体系的温度系数, 除此之外, 温度系数还与冷热两端氧化/还原电对离子的浓度比差有很大的关系. 因此, 很多研究工作针对控制冷热两端离子的浓度展开. 其中, I^-/I_3^-这一电对体系被广泛研究.

利用主–客体包含的现象, 可以实现对I^-/I_3^-体系中离子浓度的控制. 例如, Zhou等人[42]首次在I^-/I_3^-体系中引入α-环糊精(α-CD), 利用主–客体的包含现象来控制氧化/还原电对的局部浓度, 使$[I_2]/[I_3^-]$局部浓度比值减少, 如图8所示. 在冷端, α-CD与I_3^-络合, 在热端, α-CD又将I_3^-释放出来, 便使I_3^-浓度增加. 体系的温度系数增加了70%.

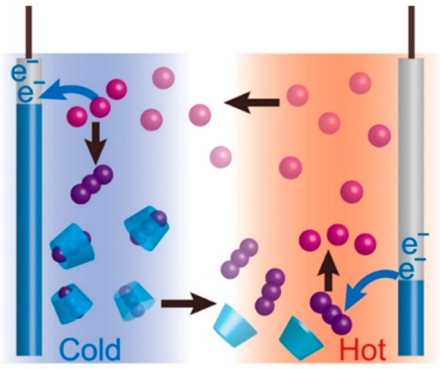


图 8 α-CD与I_3^-/I^-超分子结合的热电化学电池示意图[42] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic diagram of the supramolecular thermo-electrochemical cell in the combination of α-CD and I_3^-/I^- redox pair [42] (color online).

除了上述使用环糊精类来控制I_3^-的浓度以外, 也有其他报道使用水溶性聚合物作为络合材料来改变冷热两端浓度, 提高I^-/I_3^-体系的性能. 例如, Zhou等人[50]对淀粉和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)进行了研究, 其中淀粉表现出了较高的络合常数, 使得体系的温度系数提高至1.5 mV K^{-1}. 虽然PVP也可以提高I^-/I_3^-体系的温度系数(1.2 mV K^{-1}), 但是效果不如淀粉. 并且, 引入淀粉的I^-/I_3^-体系的稳定性比添加α-CD要好, 可以持续6小时以上, 克服了添加α-CD体系存在沉淀的问题. 此外, 淀粉是一种廉价的生物聚合物, 在实现长寿命和高性能热电化学电池中有着良好的前景, 这为绿色生物聚合物器件提供了新的思路.

上述控制浓度的方法都是利用主–客体的包含现象来实现的, 还有一些其他的一些方法也可以用于控制I_3^-的浓度. 例如, Duan等人[32]通过引入聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)热敏纳米凝胶来调控I_3^-离子浓度. 由于PNIPAM纳米凝胶在较低温度下具有亲水性, 在较高的温度下又会转变为疏水性, 因此纳米凝胶可以在热端捕获I_3^-, 然后在冷端释放I_3^-, 从而产生I_3^-的浓度梯度, 实现了电池p型到n型的转变, 并使温度系数从0.71 mV K^{-1}变化到了–1.91 mV K^{-1}, 这项工作为可逆转变氧化/还原电对的塞贝克效应提供了一种新方法.

对I^-/I_3^-体系中离子浓度比差的控制, 除了改变I_3^-的浓度, 也可以控制I^-的浓度. 例如, Kim等人[51]为了建立浓度梯度, 利用碳酸二甲酯(DMC)溶剂与I^-阴离子之间的亲核取代反应, 在热端(>40℃)下热活化形

成多孔Li_2CO_3层，原位形成的Li_2CO_3层阻碍了浓度梯度的弛豫, 在热端有效保持了较低浓度的I^-. 并且由于Li_2CO_3层自身的多孔结构，离子可以通过这些孔道来进行物质传输，保持了较高的离子电导率. 在热端温度为60℃、冷端为25℃、温差为35℃的情况下，体系产生了高达7.7 mV K^{-1}的温度系数，性能远超目前最好的n型热电化学电池.

以上论述都是基于I^-/I_3^-氧化还原电对，对于最传统的$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系，也有相关方法可以产生浓度梯度. 例如Yu等人[52]利用温敏结晶效应向溶液中加入胍盐，使$Fe(CN)_6^{4-}$在冷端诱导结晶，在热端又重新溶解，从而有效地控制$Fe(CN)_6^{4-}$浓度，使体系温度系数显著提高(−3.73 mV K^{-1})，并且在结晶的过程中还能降低整个体系的导热系数. 因此，该热电电池在室温附近实现了11%的相对转换效率.

4.4　关于氧化/还原电对中离子液体的研究

以上介绍的体系都是基于水系电解质的研究，在水溶液中，离子的快速扩散有利于更高的电池功率输出. 但是水的沸点为100℃，因而，基于水系电解液的电池只能应用于收集100℃以内的废热. 对于超过100℃的废热，离子液体成为更好的溶剂选择. 离子液体的使用可有效扩大电解液的工作温度范围; 此外, 离子液体提供的特殊的溶剂化环境还有可能导致更大的氧化/还原反应熵, 从而获得更高的温度系数. 图9给出了目前所应用的一些离子液体的结构和名称缩写. 当然，用作电解液的离子液体也存在不足，其中最大的问题是它们的高粘性，较高的粘度会导致氧化/还原离子扩散速度慢. 因此，同浓度的1-乙基-3甲基咪唑四氟硼酸盐/乙腈(EMIMBF_4/AN)混合溶剂中测量硫醇盐/二硫化物有机氧化/还原电对体系的温度系数，研究发现当离子液体的浓度从0增加到5.5 mol L^{-1}时, 体系的温度系数增加了6倍，这主要归因于离子液体和氧化/还原电对在较高浓度下的相互作用. Lazar等人[53]以钴联吡啶$[Co^{II/III}(bpy)_3](NTf_2)_2$为氧化/还原电对，使用1-乙基-3-甲基咪唑四氰基硼酸盐$[C_2mim][B(CN)_4]$为离子液体溶剂，3-甲氧基丙腈(MPN)为分子溶剂构建热电化学电池. 研究发现，当离子液体与分子溶剂的体积比为1∶3时，电池体系达到最高的功率密度(880 mW m^{-2}). 与单一分子溶剂或离子液体相比，体系功率密度的增强主要归因于优异的离子电导率和更高的离子扩散系数. 离子液体作为溶剂可以很好的提高电解液体系的功率，如果能妥善解决高粘性等问题，离子液体在未来的研究中将会被广泛开发和应用.

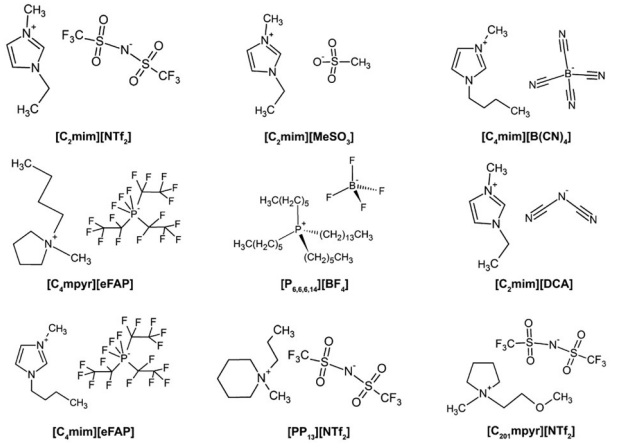


图 9　热电化学电池中常用的离子液体结构图[16]

Figure 9　Structures of the ionic liquids which are commonly used in thermo-electrochemical cells [16].

5　热电化学电池中关于电极材料的研究

5.1　关于碳纳米材料的研究

在热电化学电池中，关于电解液研究的重点是为了提升整个体系的温度系数，主要目的是提升电池的电压，而对于电极材料的研究主要是从提高电池的电流和功率的角度出发的. 目前，与大多数的电化学系统一样，在研究热电化学电池的电解液时使用最多的是铂电极，这主要是由于铂电极具有高催化活性和反应惰性. 另一方面，碳基材料作为一种非常有前景的、低成本的铂电极的替代品正受到越来越多的关注. 碳纳米材料, 如CNTs和石墨烯, 其比表面积大、反应活性位点多, 对于氧化/还原电对离子(如$Fe(CN)_6^{3-/4-}$)有快速的电子转移动力学，这些特性都有利于提高热电化学电池的电流密度. 目前，在热电化学电池领域中研究比较多的碳基电极材料是CNTs. Hu等人[54]首次报道了以CNTs作为热电化学电池的电极材料. 研究者直接设计了多壁CNTs阵列组成电极(图10a), 降低了电极和衬底之间的电阻值和热阻值，使得由该多壁CNTs电极构成的热电化学电池的效率为使用铂电极体系的三倍. Salazar等人[22]则是对CNTs进行了N和B的掺杂，以提高CNTs电极的催化活性. 结果表明，两

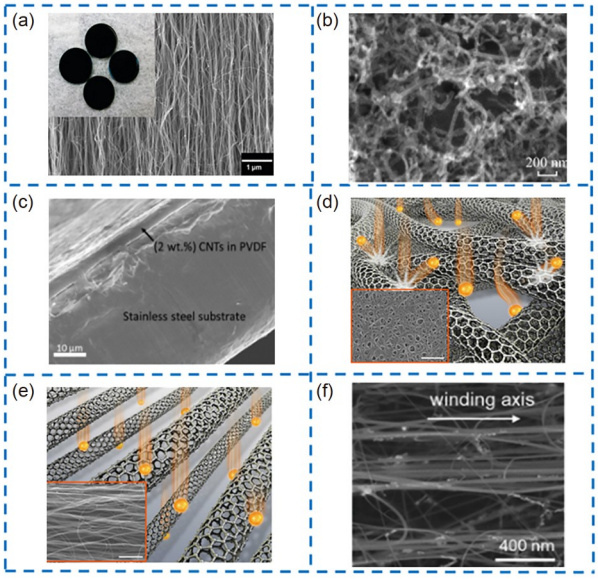


图 10 各种多孔碳纳米管的形貌: (a) 多壁碳纳米管阵列电极[54]; (b) 未聚集的纯碳纳米管片[33]; (c) 电泳沉积法获得的碳纳米管薄膜[34]; (d) 随机取向的传统碳纳米管结构[31]; (e) 排列有序的碳纳米管气凝胶[31]; (f) 正交堆叠的双壁碳纳米管[55] (网络版彩图)

Figure 10 Morphologies of the porous carbon nanotubes (CNTs): (a) electrode of multi-walled CNT arrays [54]; (b) pure CNT segments without the aggregation [33]; (c) CNT thin films obtained by the electrophoretic deposition [34]; (d) random-orientated traditional CNT structures [31]; (e) ordered CNT aerogel [31]; (f) orthogonally stacked double-wall CNTs [55] (color online).

种元素的掺杂都能增加CNTs的电化学活性表面积, 但是掺杂后电极与钾离子(K^+)之间的静电相互作用会导致K^+在电极上积累, 降低体系的短路电流.

研究者在发现了CNTs用作热电化学电池的电极具有优异性能之后, 对电极的制备工艺也进行了探究, 期望能进一步提升性能. 例如, Holubowitch等人[33]以聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂在不锈钢基底上喷涂多壁CNTs涂层. 研究者发现纯CNTs片(巴克纸)易碎且易于撕裂, 而且没有分散剂时, 还容易聚集, 导致较低的比表面积和导电率; 在热电转换的过程中, 这种积聚的CNTs利用率不高. 而通过喷涂法则可以使活性材料与基底之间更好的贴合, 从而降低内阻; 并且喷涂法形成的涂层较薄, 避免了大量无活性的块状CNTs的积聚(图10b). 在50℃的温差下, 喷涂法所制备电极的最高输出功率是纯巴克纸的7倍. 由此可见, 电极的制备工艺也是一个十分关键的环节. 除了喷涂法, 电泳沉积法也可以把CNTs涂覆在不锈钢基底上. Qian等人[34]就采用电泳沉积法在不锈钢衬底上合成了高达16 cm^2的CNTs薄膜(图10c). 采用该CNTs涂覆的不锈钢电极的电池体系最大功率密度为0.82 W m^{-2}, 比采用铂电极还要高50%; 同时该电池可连续运行300 h性能不发生下降.

显然, 电极制备工艺的优化可以极大改善电池性能. 除此之外, 近年来的研究发现, 改善活性材料的结构形貌从而构建更好的离子传输通道也可以有效地提升离子传输速率、优化电池性能. Im等人[31]认为为了获得较高的电流密度, 需要将氧化/还原离子快速传输到电极中. 研究发现, 传统的CNTs材料, 孔隙结构具有高弯曲性和随机取向性, 会阻碍离子传输到电极深处(图10d). 因此, 研究者采用气相沉积工艺将CNTs做成排列有序的气凝胶, 减小了离子传输的阻碍, 使其可以更有效地扩散到电极深处(图10e), 增加了电极的利用率. Lee等人[55]通过顺序堆叠高度排列的双壁CNTs片来研究电极结构对于离子传输的重要性. 当双壁碳纳米管片由1~3层平行堆叠时, 在22℃的温差下, 体系的功率密度从113 mW m^{-2}提高到了187 mW m^{-2}. 采用正交堆叠方式时, 功率密度进一步提升至200 mW m^{-2}. 这主要是由于正交堆叠的结构比平行堆层的结构, 弯曲程度更小, 可进一步减小离子传输路径, 如图f所示. 上述这两个工作都强调了电极结构的弯曲程度、离子传输通道对于电池性能的重要性, 对今后研究者设计利用高孔纳米碳电极有指导作用.

除了CNTs外, 石墨烯也是碳类材料中的代表材料之一, 它具有优异的热学、力学和电学性能[52~54]. 热电化学电池领域将石墨烯用作电极材料, 主要是利用石墨烯的超高载流子迁移率以及超低电阻率等优异的电学性能. 例如, Romano等人[21]以还原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide, R-GO)作为电极时, 发现增加$K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$的浓度可以有效降低体系的热导率; 而较低的热导率能保证电池内保持较大的温度梯度. 其中, 当 $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$浓度为0.4 mol L^{-1}时, R-GO电极表现出最优的性能, 在60℃的温差下, 可达到25.51 W kg^{-1}的质量功率密度, 比铂电极高三个数量级.

与CNTs一样, 也有相关研究对石墨烯的结构进行改性从而构建离子传输通道、促进离子的有效传输. 例如, Li等人[56]通过原位还原多孔氧化石墨烯液晶, 将多孔石墨烯片成功组装成块状各向异性气凝胶. 对于

随机的石墨烯通道来说，离子只能在石墨烯面上进行传输，离子传输受到的阻碍较大，传输路径较长. 而设计成多孔石墨烯气凝胶后，形成了有序的多孔通道，离子不仅可以在石墨烯表面进行传输，还可以穿过石墨烯表面的孔洞在立体方向上进行传输，大大加快了离子传输速率，从而最终提升了电池的性能.

从上面的论述可知，CNTs和石墨烯用作热电化学电池的电极材料时均表现出良好的性能. 在此基础上，不少研究工作将它们与其它材料复合以期获得更好的性能. Kang等人[28]对不同的碳基材料，如纯化的单壁和多壁CNTs(分别标记为P-SWNT和P-MWNT)、未纯化的SWNT、RGO以及P-SWNT/RGO复合材料用作热电化学电池时进行了详细的研究，作者还对电池的方向、电极大小、电极间距和电解质浓度对电池性能的影响进行了分析. 结果发现，纯化的SWNT所组装的电池性能优于未纯化SWNT，而RGO的性能略低于CNTs；将P-SWNT与RGO共组装后，电池性能良好，如图11所示. 并且，研究者还发现电池的输出功率主要受电解液欧姆电阻的影响以及多孔碳电极内物质的传质限制，这与前面报道的结论一致.

最近，Dong等人[23]报道了一种十分巧妙的策略，使用多晶气凝胶. 该气凝胶因其高导电性和多孔结构因而石墨烯作为纳米交联剂组装空心碳球，来合成独特的在热电化学电池中展现了优异的性能. 在62.1℃的温差下，电池最大功率密度可达到1.05 W m^{-2}，这为电极材料研究的多样性提供了指导.

虽然CNTs性能优异，但相对略偏高的价格使其在实际应用中仍然受到一定限制. 另一方面，将CNTs制作成电极时往往需要使用聚合物粘结剂. 因此，研究者考虑采用碳纤维(Carbon Fiber, CF)来构建电极. 碳纤维用作热电化学电池中的电极材料具有显著的优势：制作电极时不需要添加额外的助剂，并且碳纤维具有很高的比表面积(>1500 m^2 g^{-1}). 例如，Bae等人[57]在碳纤维织物上进行了SWNT的涂层研究，随着SWNT涂层数量的增加，碳纤维的电阻显著降低，最大输出功率增加. 这主要归因于碳纤维上涂覆的SWNT提供了更多的反应活性位点，在8.5℃的温差下，电池最大输出功率为0.88 mW cm^{-2}. Artyukhov等人[58]则是在碳纤维表面涂覆了钛金属和钛氧化物(Ti和TiO_2)，结果表明，钛改性的碳纤维电极显著提升了电池的输出功率，最大输出功率为25.2 mW m^{-2}，并且短路电流是基体纤维的20~30倍，这主要是由于Ti和TiO_2的催化作用，显著降低了电极与电解液之间的界面电阻.

表3总结了近年来一些典型的碳素材料如CNTs、RGO、碳纤维以及它们的复合材料在热电化学电池中的性能. 传统的CNTs材料导电性良好、比表面积大、反应活性位点多，对氧化/还原反应有快速的电子转移动力学. 但CNTs的孔隙结构具有高弯曲性和随机取向性，因而会阻碍离子的传输. 通过对CNTs进行元素掺杂以及形貌优化可以有效地提升离子传输速率、优化电池性能. 此外，RGO的高载流子迁移率以及低电阻率赋予它优异的电化学性能. 但RGO也存在易聚集和化学稳定性差的不足. 通过元素掺杂、构建多孔结构等方式可以使其具有更高的电池输出功率. 当然，将这两类碳素材料与具有高稳定性以及低电阻的材料进行复合也可以很好地提高材料的稳定性，使材料在用于热电化学电池时获得更大的输出功率. 总体来说，

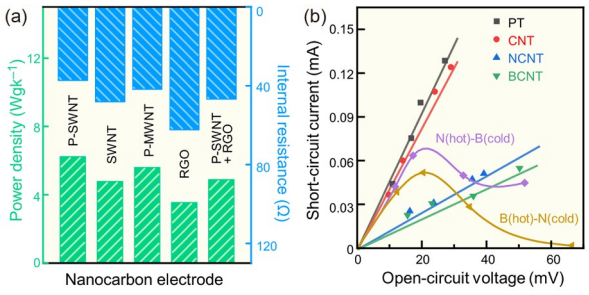


图 11　基于碳电极材料的热电化学电池性能比较[20]: (a) 功率密度和内阻; (b) 开路电压和短路电流大小 (网络版彩图)

Figure 11　Performance comparison of thermo-electrochemical cells based on carbon electrodes [20]. (a) Power density and internal resistance; (b) open-circuit voltage and short-circuit current (color online).

表 3　不同碳素材料用于热电化学电池的性能比较

Table 3　Performance comparison of different carbon materials for thermo-electrochemical cells

Material	ΔT (K)	I (A cm^{-2})	P (μW cm^{-2})	Ref.
CNTs	60	6.46	136	[53]
P-SWNT	65	10.5	105	[28]
P-MWNT	22	11	110	[28]
RGO	60	4.5	25.51	[21]
多孔GO	106.2	20.4	360	[56]
RGO/C	62.1	13.5	105	[23]
SWNT/CF	8.5	2.1	880	[57]
Ti/TiO_2/CF	60	20	252	[58]

碳素材料所拥有相对较低的成本优势和优异的电化学性能, 使其作为电池的电极材料时有着天然的优势, 值得更加深入的研究和探索.

5.2 关于非贵金属电极材料的研究

上述电极材料都是基于碳素类材料展开的, 但碳纳米材料在制作过程中仍然需要较高的成本. 因此, Jung等人[59]提出使用非贵金属作为电极材料, 例如铜和镍. 在传统电极材料的设计中, 由于非贵金属在$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系中会被严重腐蚀, 因此稳定性无法得到保证. 但是研究者通过实验发现, 当把$Fe(CN)_6^{3-/4-}$的pH值调整到12~13时, Cu表现出化学惰性, 并且呈现出和Pt接近的性能, 甚至优于一些碳材料. 通过粗略计算, 研究者发现铜基热电化学电池的成本为\$0.19 W^{-1}. 通过调整pH后, 铜的溶解速率大约为2.23 μg/天, 而Ni电极的溶解速率可以控制在0.21 μg/天. 实验证明, Ni相比于Cu来说, 稳定性更佳[58]. 与此同时, 实验结果还发现圆柱形Ni网热电化学电池表现出最大的功率密度(852 mW m^{-2}), 略低于Pt电极. Ni的电极成本可以控制在 \$0.36 W^{-1}, 是目前性能最高的CNTs气凝胶片电极成本的1/3500. 大大降低了电极材料的成本.

使用一些非贵金属电极可以有效降低电池成本, 但需要去控制电解液的pH值以保证电极不会被电解液所腐蚀. 当然, 还有一些研究认为可以直接让电极参与氧化/还原反应. 例如, Gunawan[29]首次提出了Cu^{2+}/Cu(s)体系, 即在冷电极处Cu失去两个电子生成Cu^{2+}, 而在热端Cu^{2+}得到两个电子生成Cu. 但该体系也存在无法避免的弊端, 随着反应的发生, 冷端的电极的质量会越来越少, 热端电极的质量会越来越大, 因此需要定期更换冷热电极的位置, 这一定程度上使得电池的使用变得繁琐, 但该电极体系的提出为热电池领域的新体系的开发提供了另一种思路.

随后, Burmistrov等人[41]又相继开发了以Zn^{2+}/Zn(s)、Ni^{2+}/Ni(s)为电对、Zn和Ni金属直接作为电极的体系. Zn电极表现出了和Cu电极相似的性能, 但Ni电极表现出了异常的行为: 开路电压对温度梯度之间的出现了两个线性部分, 体系在相对高温区的温度系数(2.83 mV K^{-1})远大于低温区(1.05 mV K^{-1}). 研究者之后对Ni电极进行更进一步的研究, 以Ni空心微球为电极, 当热端温度为85℃时, 冷端温度为10℃时, 开路电压高达0.2 V, 温度系数最高可达4.5 mV K^{-1}. 这一开路电位-温度依赖性的非典型行为的发生, 主要是由于在液相电解质中, Ni被氧化物/氢氧化物薄层覆盖, 使电极上的氧化/还原反应受到影响[60].

最近, Jung等人[61]以金属钨为电极, $Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系为电解液构建电池, 由于钨电极的氧化反应和$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系的氧化/还原反应重合, 这就大大克服了体系的温度系数和输出功率的固有限制(图12). 在50℃的温差下体系的温度系数为1.66 mV K^{-1}, 最大功率为425 mW m^{-2}, 比铂和碳电极的功率输出高约70%. 该混合体系的研究也为新型热电化学电池的开发提供了新的思路.

表4总结了近年来一些典型的非贵金属材料用于热电化学电池的性能. 除极少数以金属和自身的氧化态作为氧化/还原电对外, 研究电极材料的性能所选用

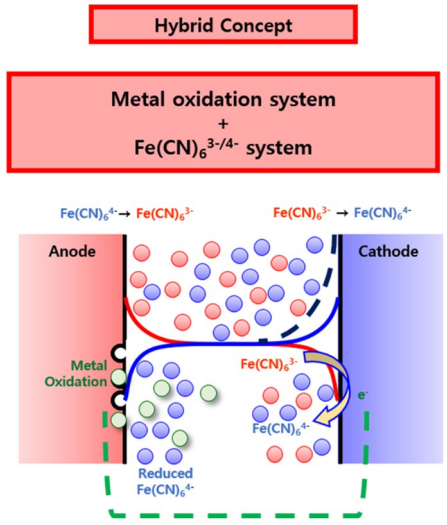


图 12 混合热电化学电池示意图[61] (网络版彩图)

Figure 12 Schematic diagram of the hybrid thermo-electrochemical cell [61] (color online).

表 4 不同非贵金属材料用于热电化学电池的性能比较

Table 4 Performance comparison of different non-precious metal materials for thermo-electrochemical cells

Material	ΔT (K)	I (A cm^{-2})	P (μW cm^{-2})	Ref
Pt	50	0.43	1.25	[36]
Cu	40	0.4	1.11	[29]
Zn	30	0.32	0.85	[41]
Ni	60	0.51	1.83	[60]
W	50	1.63	42.5	[61]

的氧化/还原对主要是$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系. 总得来说, 非贵金属材料在改性后, 性能可以达到或接近Pt电极和碳素材料的热电性能. 并且, 较低成本使得一些非贵金属电极(如Ni、W)有可能成为Pt和纳米碳电极的替代品, 更有助于实现热电化学电池的商业化. 当然, 非贵金属材料本身也会存在易被电解液腐蚀、参与电化学反应等不足, 还需要今后进一步的研究探索.

6　设备的集成和应用

6.1　Z型与Π型连接

前文中我们总结了热电化学电池关于电解液和电极材料的研究进展, 但都是基于单电池的研究. 单电池产生的电压大多只是mV的量级, 难以满足日常生活的需要; 而且在一般的实际应用环境中也很难达到几十摄氏度的巨大温差, 这就是意味着单电池的最大电位会受到温度系数和温差的限制. 通过对单电池的串联集成可以有效增加电位差, 使电池能够满足日常生活的需求. 目前, 电池串联连接的方式有两种: 一种是单类型电池的Z型连接, 如两个p型的串联(图13a); 另一种是两种类型单电池的Π型连接, 如一个n型和一个p型的串联, 如图13b所示.

对于热电化学电池来说, 通常把在热端发生氧化反应的电池定义为p型, 即温度系数为负; 把在冷端发生氧化反应的电池定义为n型, 即温度系数为正. 一般

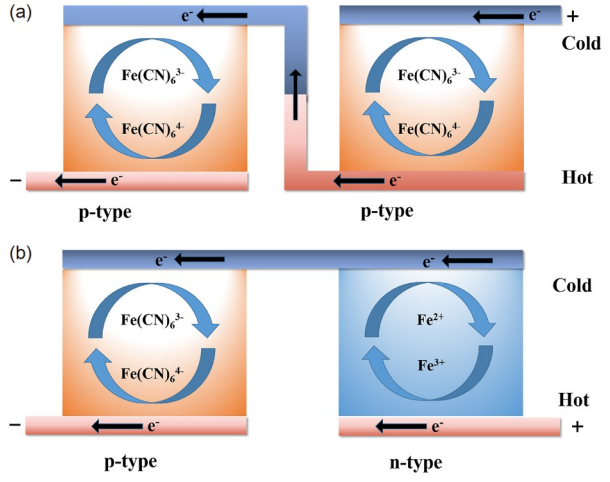


图 13　两种热电化学电池串联方式 (a) Z型; (b) Π型 (网络版彩图)

Figure 13　Two series ways of thermo-electrochemical cells: (a) Z-type; (b) Π-type (color online).

地, Z型都是以$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系为单电池, 因为$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系是目前单电池效率较高的体系. 例如, Duan等人[48]将50个通过氯胍和尿素改变溶剂化结构的单电池用铜线进行串联, 在18 ℃的温差下, 产生了3.4 V和1.2 mA的开路电压和短路电流值, 并且可以直接为LED灯供电. 随后, 该课题组的Yu等人[52]以温敏结晶增强的热电化学电池为单电池, 将20个单电池以Z型方式连接, 在50℃的温差下, 产生了3.1 V的电压和6.86 W m^{-2}的输出功率, 可以直接给手机和风扇等供电. 总得来说, 通过Z型串联的电池能表现出良好的性能, 但是Z型连接使得设备集成过程变的相对复杂, 并且电极和导线之间存在较大的接触电阻.

相比之下, 通过Π型连接的电池很大程度上简化了集成的过程, 线路也变的简单. Π型连接中绝大多数情况都是以$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系为p型, $Fe^{2+/3+}$体系为n型. 例如, Zhang等人[62]用28个Π型连接的热电池交替串联组成模组, 使用0.5 mol L^{-1}的$K_3[Fe(CN)_6]/(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$电解质和0.5 mol L^{-1}的$FeSO_4/Fe_2(SO_4)_3$电解质, 再将四个相同的热电池模组进行串联, 在21℃的温差下获得了2.18 V的电压, 在20 min之内可以将商用电容器充至1000 μF.

6.2　基于凝胶电解质的准固态电池

在实际应用中, 液相电池的模组对于封装工艺要求很高, 尤其是在柔性器件领域, 容易发生电解液的渗漏, 存在严重的安全隐患. 因此, 很多研究将液相电解液做成凝胶电解质以解决这个问题. 在热电化学电池领域, 凝胶电解质除了它的灵活性和防渗漏之外, 相比液体电解质, 还能进一步保证较大的温度梯度. 凝胶电解质的主要成分是胶凝剂和氧化/还原电对, 常用的凝胶剂主要是聚乙烯醇(PVA)[63]和聚丙烯酰胺(PAM)[64], 一些性能良好的其它高分子材料如纤维素[65,66]、聚偏二氟乙烯(PVDF)[67,68]、聚偏二氟乙烯-六氟乙烯(PVDF-HEP)[69]、琼脂[70]、聚丙烯酸钾[71]、聚甲基丙烯酸酯(PAC)[72]和细菌纤维素[73]等也被用作热电化学电池成型的凝胶剂.

Yang等人[74]以PVA为凝胶剂, 将59个$Fe(CN)_6^{3-/4-}$凝胶态电池和59个$Fe^{2+/3+}$凝胶态电池串联, 构建了如图14所示的器件. 集成器件接触皮肤时, 在大约5℃的温差之下能产生0.7 V的开路电压和约2 μA的短路电流, 最大输出功率可达0.3 μW, 远超一些金属双硫系

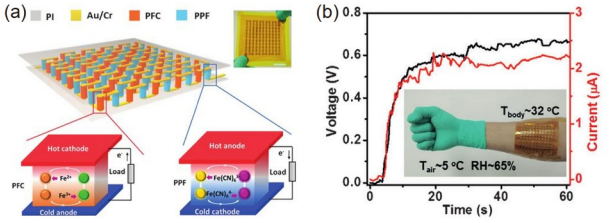


图 14 (a) 集成后的热电化学电池器件. (b) 热电池由体温产生的电压和电流. 插图显示了手臂上可穿戴热电池的照片[74] (网络版彩图)

Figure 14 (a) Integrated thermo-electrochemical cell device. (b) Voltage and current of the thermocell generated by body temperature. The inset shows a photo of a wearable thermal battery on the hand [74] (color online).

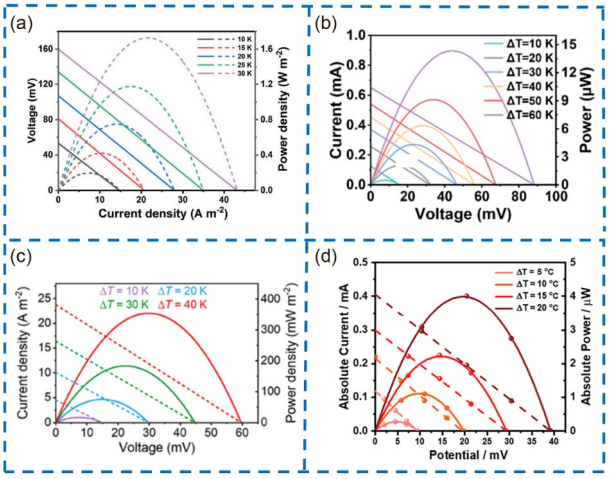


图 15 基于不同凝胶电解质所得热电化学电池的性能: (a~c) 基于PVA凝胶的电池[75~77]; (d) 基于PAM凝胶的电池[78] (网络版彩图)

Figure 15 Properties of the thermo-electrochemical cells obtained with different gel-based electrolytes: (a–c) PVA gel-based cells [75–77]; (d) PAM gel-based cells [78] (color online).

热电器件. 类似地, Liu等[75]将$Fe(CN)_6^{3-/4-}$和胍盐离子(Gdm^+)浸入到PVA的水凝胶中, 得到了一种高强度可拉伸的准固态热电化学电池, 该凝胶电池的温度系数为6.5 mV K^{-1}, 在30 K的温差下表现出1.75 W m^{-2}的输出功率, 如图15 a所示. Li等[76]以共聚合的PVA-PAAM (聚乙烯醇-聚丙烯酰胺)为凝胶剂、以$Fe(CN)_6^{3-/4-}$为电解质并在其中引入KCl, 所得到的准固态电池在60 K的温差下具有14.3 μW的最大功率(图15b), 其中KCl作为热扩散离子的提供者, 可以提高反应速率, 丙烯酰胺(AAM)分子中的羰基和酰胺基可以与PVA聚合网络形成更强的相互作用, 使得该凝胶电解质具有优异的机械性能. 同样以PVA为凝胶剂、以$Fe(CN)_6^{3-/4-}$为电解质、Pt为电极, Gao等[77]对凝胶电解质进行了单向冷冻处理后, 所得到的电池在40 K的温差下表现出 0.22 mW m^{-2}的最大功率密度, 如图15c所示.

除了PVA凝胶外, PAM也是常用的凝胶剂之一. Liang等人[40]利用PAM和酸化单壁碳纳米管(a-SWNTs)的原位自由基聚合构建凝胶体系, 然后通过离子交换在体系中引入Sn^{4+}/Sn^{2+}氧化/还原电对作为电解质. 由于a-SWNTs中的含氧基团和PAM链中的氨基之间的分子静电相互作用, 使得a-SWNTs在基质中分散良好, 因而所得水凝胶呈现出相互连接的网状多孔结构. 多孔结构的凝胶体系确保了离子的传输, 以该体系为基础开发的自供电应变传感器系统可以用来原位监测人体的手指弯曲运动. 实验结果显示, 在手指弯曲和放松的过程中, 传感器可稳定且可重复的输出电信号, 并且得到的结果与基于传统电池所构成的传感器的一致, 这说明利用热电转换输出的电压足以满足传感器工作的基础需求. 同样地, Zhou等人[78]也以PAM为凝胶、以$Fe(CN)_6^{3-/4-}$和胍盐为电解质、以三水合醋酸钠($NaAc·3H_2O$)为模板剂, 通过冷冻干燥的方式, 得到了一种新型多孔凝胶, 基于该凝胶电解质和Pt电极所构建的p型热电电池, 在温差为10 K时的最大功率密度为7.68 mW m^{-2}(图15d).

除了上述两种常用的凝胶剂外, 还有一些特殊的凝胶剂也被逐渐应用到热电化学电池当中. 例如, Taheri等人[69]以PVDF、以及PVDF-HFP为凝胶剂, 来使溶于离子液体的$[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$电解质成型, 当所添加的PVDF或PVDF-HEP的含量达到18 wt%时, 电解质可以形成具有韧性的自支撑膜. 并且, 这些准固态的电解质具有与液体电解质一样高的温度系数. Buckingham等人[79]以PAC为凝胶剂、分别以$Fe^{3+/2+}$和$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$氧化/还原电对为电解液, 得到了两种高吸水性的水凝胶. 这两种水凝胶均可以改善氧化/还原电对的催化活性和欧姆电阻, 从而展现出长时间的热电容储能行为. 当使用高表面积的碳布为电极时, 由该凝胶电解质所组装的电池在温差为20 K时, 输出最大功率最大可达95 mW m^{-2}.

表5给出了常见一些凝胶热电化学电池的性能. 在目前的研究当中, 用于构建凝胶电解质的凝胶剂主要是PVA, 此外, PAM和PVDF也有报道. 在采用高分子凝胶剂构建凝胶电解质的过程中, 研究者还会采用一

表 5　不同凝胶电解质用于热电化学电池的性能比较

Table 5　Performance comparison of different gel electrolytes for thermo-electrochemical cells

Electrode	Electrolyte||Gel	ΔT (K)	P (μW cm^{-2})	Ref
Cu	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PVA	18	1.05	[48]
Cu	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PVA	50	6.86	[52]
Carbon	$FeSO_4/Fe_2(SO_4)_3$||PVA	21	1.1	[62]
Pt	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PVA	5	0.3	[74]
Pt	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PVA	30	175	[75]
Carbon	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PVA	40	14.3	[76]
Pt	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PVA	40	0.022	[77]
Cu	Sn^{4+}/Sn^{2+}||PAM	20	3.398	[40]
Pt	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PAM	10	0.768	[78]
Cu	$[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$||PVDF	20	1.04	[39]
Carbon	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PAC	20	9.5	[79]
Pt	I_3^-/I^-||PVA	50	1.66	[80]
Carbon	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$||PAM	30	0.0325	[81]

些特殊的手段(如添加支持电解质KCl、导电性碳纳米管、醋酸钠晶体模板等)来赋予凝胶电解质更好的导电性、提升凝胶的多孔性能，使得这些准固态电解质具有更佳的离子传输性能. 此外，在电池的组装过程中，不同的电极材料和不同电解质体系也会对所得热电化学电池的性能产生较大的影响.

6.3　凝胶热电化学电池的实际应用

目前，凝胶热电化学电池的主要应用方向是柔性可穿戴设备. 能够满足市场需求的可穿戴设备要具备尺寸小、重量轻的特点，但传统电池十分笨重，不太适合用于下一代可穿戴电子设备. 另一方面，人体是一个巨大的能量仓库，一个成年人一天由身体热量和运动产生的能量功率可达100 W以上[82]，从人体转换1%的能量就足以支持大多数便携式电子设备的工作. 因此，凝胶电解质基热电器件理论上可以成为传统电池在可穿戴领域的完美替代品. 并且，由于人体和外界环境之间的温差始终存在，使得基于热电化学电池的可穿戴设备有良好的续航能力.

对于应用到实际情况中的热电器件来说，除了热电性能以外，机械强度和韧性也是很重要的一部分，良好的机械强度和韧性可以保证在不同的运动状态下器件的稳定性. 近年来, 研究者在关注器件热电性能的同时也着力于强化器件的机械强度. 例如，Lei等人[82]从肌肉纤维中受到启发，通过对各向同性的PVA水凝胶进行机械循环拉伸来模仿自然肌肉的机械训练以提升器件机械强度. 机械训练增强了PVA链之间的氢键，使得PVA链以纳米纤丝的形式排列，从而构建出了对齐的纳米通道，最终提升了凝胶电解质的离子传输速率. 与现有的具有无序纳米网络的凝胶电解质相比，机械训练后的凝胶电解质的韧性和离子电导率分别提高了1790倍和5倍, 并且在拉伸、按压和弯曲的不同运动状态下均能保证稳定的电压和电流输出.

同时，Gao等人[77]认为机械训练虽然可以提升凝胶的机械强度但也会对凝胶产生损伤，因此研究人员提出了一种单向冷冻的方法，在凝胶中构建分级各向异性网络，如图16a所示. 研究者首先通过单向冷冻，固定住聚合物链，再通过聚合物链的化学和物理交联来产生定向排列的通道，最后将氧化/还原离子渗透进入离子通道中. 从图16b中可以看出，在没有单向冷冻的情况下, PVA水凝胶显示出各向同性网络(i-PVA), 经过一轮单向冷冻(FT)后，PVA网络呈现轻微的各向异性，当冷冻周期增加到三次时，PVA网络具有高度各向异性，并且具有对齐的纳米通道. 由于PVA网络可以提高离子定向传导，因而经过三次冷冻周期后的PVA水凝胶(3×FT　PVA)具有520%的拉伸率和高达29 MPa的断裂应力. 由此组装成的电池在挤压、弯曲和拉伸的状态下均能保持稳定的电压和电流输出(图16c~e). 由27个该电池单元的串联的电池组. 在10 K的小温差下能实现342 mV的最大电压. 很明显，凝胶电解质的发展为可穿戴电子设备的体热收集提供了一个途径.

凝胶热电化学电池之所以能够在可穿戴电子设备方面有着广泛的应用前景，一方面是因为人体和环境之间所存在的天然温差，另一方面是由于自然环境中也存在许多具有温差的应用场景，这两方面也是能够确保可穿戴电子设备会具有广泛的应用前景. 天气温度早晚的变化、季节更迭导致的温差等都是常见的例子. Li等人[80]以H_2O/甘油(Glycerol, GL)为二元溶剂制备出一种新型水凝胶，由于GL分子和H_2O之间可以形成多种分子簇，破坏了水分子之间的强氢键，因此该水凝胶的工作温度范围可以拓宽至−20℃~80℃. 研究者将基于这种水凝胶电解质的热电化学电池集成后用在房屋窗户上(图17a). 电池的电压会随着温差的变化而变化(温度系数为0.41 mV　K^{-1})，并且速度很快. 将

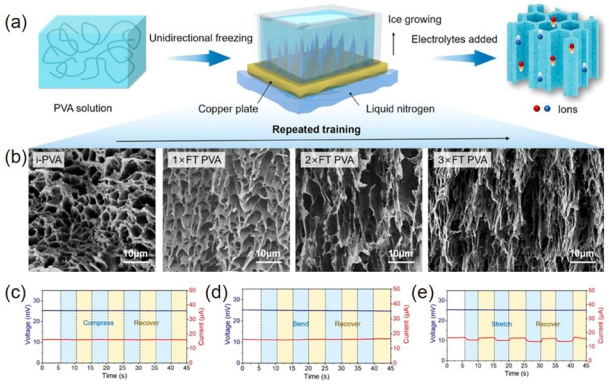


图 16 (a) 单向冷冻构建各向异性聚合物网络示意图; (b) 不同冷冻过程后冻干PVA网络的FESEM图像; 在温度梯度中记录不同状态下热电化学电池的电流和电压; (c) 反复压缩; (d) 重复弯曲至90°; (e) 反复拉伸至10 %的应变[77] (网络版彩图)

Figure 16 (a) Schematic diagram of unidirectional freezing to construct an anisotropic polymer network. (b) FESEM images of the freeze-dried PVA networks after different freezing processes. Currents and voltages of the thermo-electrochemical cells were recorded in different states in a temperature gradient. (c) Repeated compression; (d) repeated bending to 90°; (e) repeated stretching to 10% of strain [77] (color online).

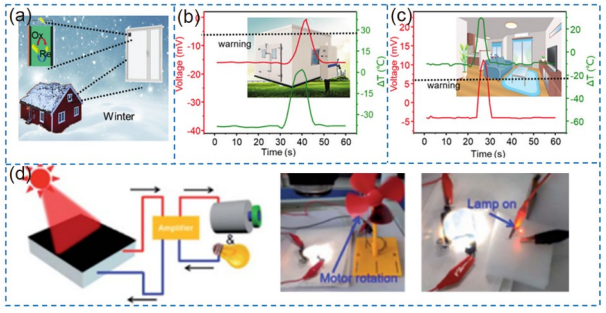


图 17 使用PVA/GL热电偶水凝胶进行自供电温度监测的应用演示: (a) 用于室外温度监测的热电窗户示意图; 冷藏库 (b) 和房屋 (c) 的电压响应[80]; (d) 太阳能驱动的QS-TEC作为电机和LEDs的电力供应商的示意图和数字图像[83] (网络版彩图)

Figure 17 Demonstration of applying self-powered temperature-monitoring system using PVA/GL thermocouple hydrogel: (a) schematic diagram of thermoelectric window for outdoor temperature monitoring. Voltage response of the refrigerator (b) and house (c) [80]. (d) Schematic illustration and digital images of the solar-driven QS-TEC as an electricity supplier for motors and LEDs [83] (color online).

该热电器件用于冷藏库窗户时, 可以监测冷藏库的制冷系统: 当制冷系统出现故障时, 库内温度上升导致温差降低、电池电压会下降, 当电压降低至一定程度时会发出警报(图17b). 该热电器件还可应用于家中的常规窗户, 来追踪日常生活中的室内外温度变化, 如果电池电压突然上升, 则代表室内温度急剧上升, 系统将启动火警警报(图17c).

此外, 当热电器件暴露于自然太阳光环境中使用时, 还可以与太阳能转换材料或器件相结合. Shen等人[83]利用光热材料可以将太阳光转换成热能的特性, 在热电化学电池表面涂覆了一层CNTs来给热电化学电池的热端加热, 从而构建温差, 实现太阳能热电转换(图17d). 将该太阳能驱动的热电化学电池用作电源, 可以用于智能房屋警报. 研究者将该电池器件放置于样板房的房顶, 收集太阳能并为可以监控房屋门开关情况的传感器供电, 由此可见, 热电化学电池在未来物联网传感器中也有着具有巨大的潜力.

7 总结与展望

随着与我们生活处处相关的废热被人们所关注, 热电化学电池体系为收集废热并转换成电能提供了一种廉价和可持续的方法. 近年来, 关于热电化学电池这一新兴领域的研究已经取得了一些进展. 为了提升整个电池系统的性能, 目前关于热电化学电池的研究主要集中在以下三个方面: 一是改善电解液中的氧化/还原电对, 使体系的熵差增大以获得尽可能高的温度系数; 二是改进电极材料, 促进体系的电荷转移和离子传输以获得更高的输出功率; 三是多个单电池的组装和设备集成化, 以使电池应用于实际并降低应用成本. 已取得的研究进展和未来的工作展望如下:

(1) 在电解液的研究中, 目前可用于热电化学电池的电解液体系仍然相对较少, 可选择的氧化/还原电对不多. 比较成熟的体系是水系$Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系, 且通过改善离子的溶剂化结构和控制离子浓度均可使体系的温度系数得到提升. 当然, $Fe(CN)_6^{3-/4-}$体系虽然成本不高, 但是其在酸性条件下存在一定的安全隐患, 因此开发新型绿色安全的氧化/还原电解液体系十分必要. 到目前为止, 针对水系电解液体系无法适用于温度高于100℃的使用环境, 研究者也开发了离子液体的电解质系统. 但离子液体普遍存在高粘性的特点, 这往往会导致电池整体功率较低. 因此, 离子液体和分子溶剂的混合体系将是未来的发展趋势.

(2) 在电极材料的研究中, 近年来改进电极的研究工作主要从降低成本、提高效率的角度出发. 具有纳

米结构的碳素类材料是电极材料研究的主体. 以碳纳米管和石墨烯为基础, 研究者早期主要是将其它材料与碳素材料进行复合, 或者将两种碳素材料复合, 以提升电极材料的导电性. 最近, 关于电极材料的研究开始优化材料的结构来构建更好的离子传输通道, 以期从根本上提升电池的性能. 当然, 随着柔性可穿戴设备的进一步开发和应用, 如何将现有电极材料结合到柔性的电池模块中成为主要挑战.

(3) 在实际的应用场景中, 单电池所能够提供的功率密度非常低, 不能满足实际需求. 因此, 将多个电池串联或并联以提高功率密度是热电化学电池应用于实际的必要途径. 将单电池集成的主要方式有Z型和Π型, 所连接的单电池数目从几个到几十甚至上百, 以适应不同的应用场景. 对于富集低级废热的热电化学电池而言, 应用于人体的可穿戴设备将有望成为最有前途的应用点. 这主要是因为人体和自然环境之间的温差始终存在, 人的体温和常规环境温度可以相差5~20℃甚至更高, 这就为热电化学电池的持续工作提供了良好的条件. 当然, 收集身体废热来发电对于设备的封装有比较高的要求. 水凝胶电解质的开发或许能有效解决这个问题. 并且, 水凝胶电解质的开发还能够使热电化学电池在其他领域(如自供电/温度传感器/柔性电子器件)获得广泛应用.

总的来说, 目前关于热电化学电池的大多数研究都是集中在实验设计和优化方面, 在模型建立、理论计算等方面的相关研究非常少. 如果通过理论计算来研究氧化/还原电对的溶剂化结构、反应熵变化, 可以更深入地阐述溶剂结构和氧化/还原电对的温度系数之间的联系. 此外, 利用理论计算还可以对热电化学电池体系的设计和筛选做出重大的贡献. 因此, 热电化学电池这个新兴的领域值得理论计算研究者更多的关注.

参考文献

1 Kalogirou SA. *Prog Energy Combust Sci*, 2004, 30: 231–295
2 Giacomelli G. *Radiat Measurements*, 2009, 44: 707–716
3 Kim M, Lee SK, Yang YS, Jeong J, Min NK, Kwon KH. *J Nanosci Nanotechnol*, 2013, 13: 7932–7937
4 Romano MS, Razal JM, Antiohos D, Wallace G, Chen J. *J Nanosci Nanotechnol*, 2015, 15: 1–14
5 Cheng C, Dai Y, Yu J, Liu C, Wang S, Feng SP, Ni M. *Energy Fuels*, 2020, 35: 161–175
6 Haddad C, Périlhon C, Danlos A, François MX, Descombes G. *Energy Procedia*, 2014, 50: 1056–1069
7 Rahimi M, Straub AP, Zhang F, Zhu X, Elimelech M, Gorski CA, Logan BE. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 276–285
8 Wartanowicz T. *Adv Energy Convers*, 1964, 4: 149–158
9 Dincer I. *Energy Buildings*, 2002, 34: 377–388
10 Bell LE. *Science*, 2008, 321: 1457–1461
11 Vining CB. *Nat Mater*, 2009, 8: 83–85
12 Lu Y, Li X, Cai K, Gao M, Zhao W, He J, Wei P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 631–638
13 Harman TC, Walsh MP, laforge BE, Turner GW. *J Elec Materi*, 2005, 34: L19–L22
14 Snyder GJ, Toberer ES. *Nat Mater*, 2008, 7: 105–114
15 Quickenden TI, Mua Y. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 3985–3994
16 Dupont MF, MacFarlane DR, Pringle JM. *Chem Commun*, 2017, 53: 6288–6302
17 余帛阳, 段将将, 周军. 基于离子浓度梯度调控构筑高性能热化学电池. 博士学位论文. 武汉:华中科技大学, 2022
18 Abraham TJ, MacFarlane DR, Baughman RH, Jin L, Li N, Pringle JM. *Electrochim Acta*, 2013, 113: 87–93
19 Quickenden TI, Vernon CF. *Sol Energy*, 1986, 36: 63–72
20 Li M, Hong M, Dargusch M, Zou J, Chen ZG. *Trends Chem*, 2021, 3: 561–574
21 Romano MS, Gambhir S, Razal JM, Gestos A, Wallace GG, Chen J. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 109: 1229–1235
22 Salazar PF, Kumar S, Cola BA. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: B483–B488
23 Dong D, Guo H, Li G, Yan L, Zhang X, Song W. *Nano Energy*, 2017, 39: 470–477
24 Qian G, Yu X, Li Z, Wu J, Huang R, Lu Y. *Energy Convers Manage*, 2020, 217: 113005
25 Gunawan A, Lin CH, Buttry DA, Mujica V, Taylor RA, Prasher RS, Phelan PE. *Nanoscale Microscale ThermoPhys Eng*, 2013, 17: 304–323

26 Zhao F, Qian W, Li M, Li W, Chen L, Zhong F, Huang W, Dong C. *RSC Adv*, 2017, 7: 23890–23895

27 Zhuang X, Jin H, Yu B, Wang H, Luo Y, Liu K, Hu B, Xie K, Huang L, Duan J, Zhou J. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 17544–17551

28 Kang TJ, Fang S, Kozlov ME, Haines CS, Li N, Kim YH, Chen Y, Baughman RH. *Adv Funct Mater*, 2011, 22: 477–489

29 Gunawan A, Li H, Lin CH, Buttry DA, Mujica V, Taylor RA, Prasher RS, Phelan PE. *Int J Heat Mass Transfer*, 2014, 78: 423–434

30 Romano MS, Li N, Antiohos D, Razal JM, Nattestad A, Beirne S, Fang S, Chen Y, Jalili R, Wallace GG, Baughman R, Chen J. *Adv Mater*, 2013, 25: 6602–6606

31 Im H, Kim T, Song H, Choi J, Park JS, Ovalle-Robles R, Yang HD, Kihm KD, Baughman RH, Lee HH, Kang TJ, Kim YH. *Nat Commun*, 2016, 7: 10600

32 Duan J, Yu B, Liu K, Li J, Yang P, Xie W, Xue G, Liu R, Wang H, Zhou J. *Nano Energy*, 2019, 57: 473–479

33 Holubowitch NE, Landon J, Lippert CA, Craddock JD, Weisenberger MC, Liu K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 22159–22167

34 Qian W, Cao M, Xie F, Dong C. *Nano-Micro Lett*, 2016, 8: 240–246

35 Yang HD, Tufa LT, Bae KM, Kang TJ. *Carbon*, 2015, 86: 118–123

36 Jung SM, Kwon J, Lee J, Han IK, Kim KS, Kim YS, Kim YT. *J Power Sources*, 2021, 494: 229705

37 Buckingham MA, Marken F, Aldous L. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 2717–2726

38 Kim JH, Lee JH, Palem RR, Suh MS, Lee HH, Kang TJ. *Sci Rep*, 2019, 9: 8706

39 Salez TJ, Kouyaté M, Filomeno C, Bonetti M, Roger M, Demouchy G, Dubois E, Perzynski R, Cēbers A, Nakamae S. *Nanoscale Adv*, 2019, 1: 2979–2989

40 Liang L, Lv H, Shi XL, Liu Z, Chen G, Chen ZG, Sun G. *Mater Horiz*, 2021, 8: 2750–2760

41 Burmistrov I, Kovyneva N, Gorshkov N, Gorokhovsky A, Durakov A, Artyukhov D, Kiselev N. *Renew Energy Focus*, 2019, 29: 42–48

42 Zhou H, Yamada T, Kimizuka N. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10502–10507

43 Yang L, Sun H, Wang S, Jiang L, Sun G. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 25877–25881

44 Guo B, Hoshino Y, Gao F, Hayashi K, Miura Y, Kimizuka N, Yamada T. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 17318–17322

45 Zhou H, Liu P. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 1424–1428

46 Kim T, Lee JS, Lee G, Yoon H, Yoon J, Kang TJ, Kim YH. *Nano Energy*, 2017, 31: 160–167

47 Iwami R, Yamada T, Kimizuka N. *Chem Lett*, 2020, 49: 1197–1200

48 Duan J, Feng G, Yu B, Li J, Chen M, Yang P, Feng J, Liu K, Zhou J. *Nat Commun*, 2018, 9: 5146

49 Lei Z, Gao W, Wu P. *Joule*, 2021, 5: 2211–2222

50 Zhou H, Yamada T, Kimizuka N. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 472–478

51 Kim K, Kang J, Lee H. *Chem Eng J*, 2021, 426: 131797

52 Yu B, Duan J, Cong H, Xie W, Liu R, Zhuang X, Wang H, Qi B, Xu M, Wang ZL, Zhou J. *Science*, 2020, 370: 342–346

53 Lazar MA, Al-Masri D, MacFarlane DR, Pringle JM. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 1404–1410

54 Hu R, Cola BA, Haram N, Barisci JN, Lee S, Stoughton S, Wallace G, Too C, Thomas M, Gestos A, Cruz ME, Ferraris JP, Zakhidov AA, Baughman RH. *Nano Lett*, 2010, 10: 838–846

55 Lee JH, Jung Y, Kim JH, Yang SJ, Kang TJ. *Carbon*, 2019, 147: 559–565

56 Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 101–105

57 Bae KM, Yang HD, Tufa LT, Kang TJ. *Int J Precis Eng Manuf*, 2015, 16: 1245–1250

58 Artyukhov D, Kiselev N, Gorshkov N, Kovyneva N, Ganzha O, Vikulova M, Gorokhovsky A, Offor P, Boychenko E, Burmistrov I. *Sustainability*, 2021, 13: 1377

59 Jung SM, Kwon J, Lee J, Shim K, Park D, Kim T, Kim YH, Hwang SJ, Kim YT. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 6383–6390

60 Burmistrov I, Gorshkov N, Kovyneva N, Kolesnikov E, Khaidarov B, Karunakaran G, Cho EB, Kiselev N, Artyukhov D, Kuznetsov D, Gorokhovsky A. *Renew Energy*, 2020, 157: 1–8

61 Jung SM, Kwon J, Lee J, Lee BJ, Kim KS, Yu DS, Kim YT. *Appl Energy*, 2021, 299: 117334

62 Zhang L, Kim T, Li N, Kang TJ, Chen J, Pringle JM, Zhang M, Kazim AH, Fang S, Haines C, Al-Masri D, Cola BA, Razal JM, Di J, Beirne S, MacFarlane DR, Gonzalez-Martin A, Mathew S, Kim YH, Wallace G, Baughman RH. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605652

63 Bai C, Wang Z, Yang S, Cui X, Li X, Yin Y, Zhang M, Wang T, Sang S, Zhang W, Zhang H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 37316–37322

64 Zhou Y, Liu Y, Buckingham MA, Zhang S, Aldous L, Beirne S, Wallace G, Chen J. *Electrochem Commun*, 2021, 124: 106938

65 Jin L, Greene GW, MacFarlane DR, Pringle JM. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 654–658
66 Taheri A, MacFarlane DR, Pozo-Gonzalo C, Pringle JM. *Electrochim Acta*, 2019, 297: 669–675
67 Ding T, Zhou Y, Wang XQ, Zhang C, Li T, Cheng Y, Lu W, He J, Ho GW. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102219
68 Taheri A, MacFarlane DR, Pozo-Gonzalo C, Pringle JM. *ChemSusChem*, 2018, 11: 2788–2796
69 Taheri A, MacFarlane DR, Pozo-Gonzalo C, Pringle JM. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 1806–1812
70 Wu J, Black JJ, Aldous L. *Electrochim Acta*, 2017, 225: 482–492
71 Wang Y, Dai Y, Li L, Yu L, Zeng W. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202307947
72 Wu G, Xue Y, Wang L, Wang X, Chen G. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 3376–3380
73 Zong Y, Li H, Li X, Lou J, Ding Q, Liu Z, Jiang Y, Han W. *Chem Eng J*, 2022, 433: 134550
74 Yang P, Liu K, Chen Q, Mo X, Zhou Y, Li S, Feng G, Zhou J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12050–12053
75 Liu L, Zhang D, Bai P, Mao Y, Li Q, Guo J, Fang Y, Ma R. *Adv Mater*, 2023, 35: 2300696
76 Li J, Wang Z, Khan SA, Li N, Huang Z, Zhang H. *Nano Energy*, 2023, 113: 108612
77 Gao W, Lei Z, Zhang C, Liu X, Chen Y. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2104071
78 Zhou Y, Zhang S, Buckingham MA, Aldous L, Beirne S, Wu C, Liu Y, Wallace G, Chen J. *Chem Eng J*, 2022, 449: 137775
79 Buckingham MA, Zhang S, Liu Y, Chen J, Marken F, Aldous L. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 11204–11214
80 Li X, Xiao X, Bai C, Mayer M, Cui X, Lin K, Li Y, Zhang H, Chen J. *J Mater Chem C*, 2022, 10: 13789–13796
81 Pu S, Liao Y, Chen K, Fu J, Zhang S, Ge L, Conta G, Bouzarif S, Cheng T, Hu X, Liu K, Chen J. *Nano Lett*, 2020, 20: 3791–3797
82 Lei Z, Gao W, Zhu W, Wu P. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2201021
83 Shen J, Ma Y, Yang C, Liu S, Li J, Chen Z, Tian B, Li S. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 7785–7791

Research progress in thermo-electrochemical cells for harvesting low-grade waste heat

Ruifeng Zhang, Minghao Yu, Zheng Li, Zhigang Chen, Ruguang Ma, Zhengying Wu*

Jiangsu Key Laboratory of Environmental Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China
* *Corresponding author (email: zywu@usst.edu.cn)*

Abstract: Low-grade waste heat (below 150 °C) is an abundant and widely available sustainable energy resource, but it also has the drawbacks of dispersed distribution and low utilization efficiency. Therefore, developing efficient and economical low-grade heat recovery technologies is of great significance for energy utilization. Recently, a novel low-cost and low-grade heat recovery system, thermo-electrochemical cell, has gradually emerged and attracted great research interest. Based on this, this review comprehensively summarized the research progress in thermo-electrochemical cells in the recent decade. Firstly, we introduced the construction and working principles of current thermo-electrochemical cells. Then, we discussed the primarily designed device types for the cells. Subsequently, we discussed the detailed research progress in electrolytes and electrode materials for the cells, which are based on improving the thermal power (S_e) and power density (P) of the systems. Finally, we carefully discussed the assembly and equipment integration methods of the cell system for practical applications, and the future opportunities and challenges in this research field.

Keywords: low-grade waste heat, thermo-electrochemical cells, electrolytes, electrode materials, device integration

doi: 10.1360/SSC-2023-0215