

热电材料与发电器件的进展和挑战

徐 啸 刘 嬉 嬉 何 佳 清[†]

(南方科技大学物理系 深圳 518055)

2021-12-03 收到

[†] email: he.jq@sustech.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20220306

Progress and challenges in thermoelectric materials and generators

XU Xiao LIU Xi-Xi HE Jia-Qing[†]

(Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

摘要 热电/温差电效应是一种能够实现热能和电能直接相互转换的环境友好型能源技术, 基于该技术的热电发电器件的应用, 有望成为缓解能源问题的可行方案。文章主要介绍了中高温区 p 型和 n 型热电材料的最新研究进展, 重点论述了可能应用于热电发电器件的几种典型热电材料体系的相关优缺点。此外, 还回顾了目前中高温区热电发电器件的研究现状, 尝试给出了目前亟待突破的壁垒, 最后讨论并展望了热电发电器件的发展前景与未来研究方向。

关键词 热电材料, 热电性能, 热电优值, 热电发电器件

Abstract The thermoelectric effect is an eco-friendly energy technology that can directly convert heat into electricity, or vice versa. It is hoped that thermoelectric generators based on the Seebeck effect can alleviate the energy crisis. A brief overview of the development of medium-temperature p- and n-type thermoelectric materials is presented. The pros and cons of candidate thermoelectric material systems for electricity generators are considered, while the research opportunities and challenges are highlighted to promote future potential applications.

Keywords thermoelectric materials, thermoelectric properties, ZT value, thermoelectric generators

1 引言

在能源问题日趋严峻的今天, 热电材料因具备将电能与热能直接相互转换的特性^[1], 而备受学界与产业界的关注。基于泽贝克效应(Seebeck effect), 热电材料可以利用温差梯度驱动半导体内部多子从热端向冷端迁移, 进而建立温差电动势, 直接将热能转换为电能进行发电^[2]; 与此相反, 佩尔捷效应(Peltier effect)则能通过外加

电场驱动载流子选择性迁移实现热流定向调控从而进行制冷或加热^[3]。理论上讲, 由热电材料制备而成的热电器件相较于传统的发电机/制冷机(图 1), 具备结构简单、静音工作、工况稳定、无传动部件等优点, 是非常理想的能量转换器。特别地, 对于发电技术而言, 热电器件特别适合在热源稳定的极端条件和空间下(如深空探测)工作, 如基于热电材料而设计的放射性同位素温差发电器(radioisotope thermoelectric generators, RTG), 已被公认为长期深空探测任务的最佳供电方案。

如图2所示, RTG的芯部是利用阿尔法/贝塔同位素的衰变能设计的工作热端, 与外部的绝对真空构成恒定的温度梯度场, 热电器件则以p型材料和n型材料按“π”型结构进行电串联与热并联设计进行环形固定, 以确保获得所需的输出功率^[4]。p型热电材料的主要载流子为空穴, 载流子运动方向与电流方向相同, n型热电材料的主要载流子为电子, 载流子运动方向与电流方向相反。因此, 在热端与冷端固定的热电器件中, p型热电材料与n型热电材料的串联能实现电流方向的顺序同向化, 提供更强劲的电输出。不难看出, 选择性地优化布局上述热电器件, 有望为工业废热回收以及未来物联网(IoT)电子器件的各种场景提供能源便利。

一般而言, 热电器件的最大能量转换效率由以下公式决定^[5],

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_{ave}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{ave}} + T_c/T_h},$$

其中, T_h 和 T_c 分别为器件工作热、冷端温度, ZT_{ave} 为工作温度段内平均 ZT 优值。上述 ZT 是衡量热电材料特性的无量纲值, $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, 只与材料本征的物理性质, 泽贝克系数(S)、电导率(σ)以及热导率(κ)相关。不难看出, 热电材料工作时的温差与热电材料的 ZT_{ave} 值是决定热电器件转换效率的关键, 然而, 热电材料中与 ZT 相关的上述参数是相互耦合的^[6], 由此导致了热电材料的 ZT 值不可能无限制的被提升。近200年来, 工作于不同温度梯度的热电材料已被大量研究, 以期找到理想的, 即兼具大的 S 和 σ 值以及低的 κ 值的热电材料。其中, 优化电学性能的能带工程^[7, 8]与优化热学性能的缺陷工程^[9-11]的发展, 使得热电材料的性能得到了有效的提升。诚然, 目前报道的 ZT 记录值一直在不断地攀升, 且这些材料的理论转换效率已经超过了10%(远大于第一代热电发电器的3%—5%^[12]), 然而, 而在应用端, 目前仍局限于传统的第一代热电发电机, 例如2020年登陆火星的毅力号火星车(Rover Perseverance)配备了以热电器件为核心的放射性同位素发电机, 但其热电模块所采用热电材料仍旧是由传统的PbTe与TAGS(GeTe-AgSbTe₂基材料的简称)基材料组成; 而民

用方面, 则鲜有对应的热电发电产品被报道。毫无疑问, 热电技术应用的落地迫在眉睫。进一步而言, 在废热利用与可持续发展日趋重要的今天, 热电材料与器件方面的研究思路应该回归19世纪中叶, 即建立以需求侧为导向的研究机制, 使得热电材料、热电器件的研究具有针对性, 而不仅仅局限在如何设计优化电热输运、提高材料的 ZT 值。

我们主要从近年来中高温区热电材料的研究进展出发, 首先通过对比传统与前沿的热电材料的性能, 描述获得高性能材料的一系列策略以及未来有可能适用的方法与方向。其次, 分析基于高性能材料制备而成的热电器件/模块的技术和性能, 总结目前热电器件研究的相关难点与盲点, 对迫切需要推进的方向提出展望和建议。

2 p型热电材料

如前所述, 为了在使用中推动更大的负载, 热电材料在热电器件中常以p型、n型电串联的形式存在。传统地, 除了要求有较为优异的 ZT 值外, 考虑到热电器件在实际应用中的力学及热学

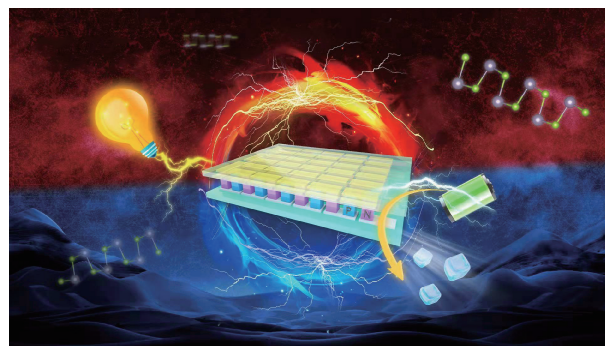


图1 热电器件的示意图(由南方科技大学设计绘制)

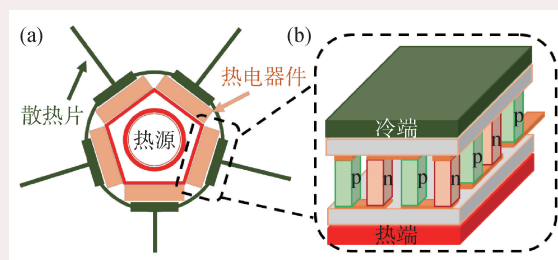


图2 (a)热电器件在RTG中应用的俯视示意图; (b)传统π型热电器件示意图

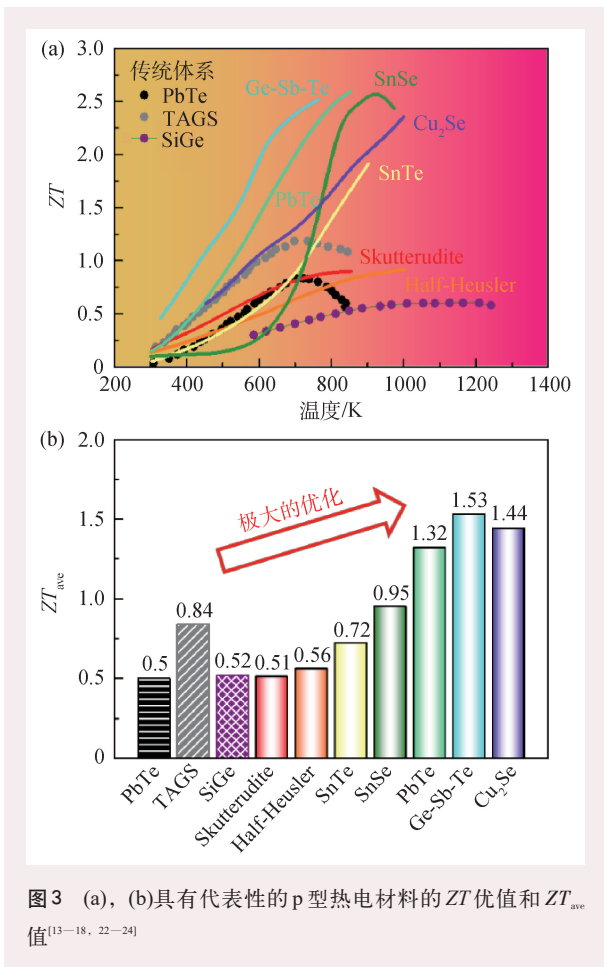


图3 (a), (b)具有代表性的p型热电材料的ZT优值和ZT_{ave}值^[13-18, 22-24]

稳定性等，p型和n型材料的组分还需尽可能的相同，但同时能调控为p型和n型的组分不多，因此在各适用温度段，可选择的热电材料体系比较单一。如图3(a)中的点状线所示，在300—800 K的中温段内，p型材料有PbTe基及TAGS基可供选择^[13]。经典的PbTe基材料的优点是基体可以被调制为n型，在使用上无需过多地考虑力学适配性的问题，缺点是其ZT值较低，最高时不足1.0；与之相比，TAGS基具有更大的ZT值，使用温区内的ZT_{ave}值高出约90%，但其缺点是仅能制备为p型，未来在使用中仍需寻找其他体系的n型材料。在800—1400 K的高温段，则仅有SiGe热电材料可使用^[13, 14]，显然地，传统体系的最高ZT值在全温度段内都较低，迫切地需要被优化。

近年来，随着制备技术的改良和优化理论的进步，p型热电材料的研究得到了极大的发展，图3(a)展示了部分代表性的体系及其随温度变化的ZT曲线，不少体系都突破了2.0的ZT极大值。

图3(b)展示了相关体系工作温度范围内的平均ZT值，可以看出，多数体系都迎来了倍数增长。在经典PbTe体系的研究中，裴艳中课题组创新性地采用了软化晶格的策略^[15]，使得这一传统p型材料的ZT值在850 K时逼近2.6，平均ZT值高达1.32，夯实了传统体系在热电技术应用中的地位。考虑到产业化进程中低毒化的要求，更多优质体系的研究也同样亮眼，何佳清课题组制备了Ge-Sb-Te的多晶材料，在样品中引入类层状的缺陷结构使得ZT在773 K时达到2.4，平均ZT值更是在2018年达到了创纪录的1.5，颇具使用潜力^[16]。陈立东课题组则在原料丰富、廉价的Cu₂Se体系内掺入了适量的碳纳米管，使得其性能在1000 K时达到2.4，由图3(a)能直观地看出，其在800—1000 K温度段极具竞争力^[17]。在环境友好型原料的需求指引下，SnTe基和SnSe基材料研究的热度也居高不下^[18-21]，尤其在2014年，单晶SnSe沿b轴方向报道了高达2.6的ZT值，截至2021年底依旧是p型材料研究的最高记录值^[22]。

极具潜力的p型材料持续被报道，但各个体系仍有一些问题亟待解决。如前述体系中，Ge-Sb-Te的原料价格过高，在应用导向的研究过程中需要侧重考虑降成本的问题；Cu₂Se基体中含有大量的Cu，在带负载的使用环境中，基体材料的稳定性研究尚属空白；单晶SnSe的ZT极值十分优越，但不难看出，它的优势多存在于高温段，更多的工作需要被放在其低温使用段的研究中。综合考虑材料的经济性、低毒性、环境友好性以及加工制造力学性能等，“方钴矿”型(Skutterudite)和“半哈斯勒”型(Half-Heusler)似乎是更合适的热电器件p型替代材料^[23-26]，但与前述各个体系相比，其热电性能在中温段依旧有很大的提升空间，值得期待。

3 n型热电材料

与传统的p型热电材料面临的状况类似，传统的n型热电材料在中高温区，也仅有PbTe基及SiGe基两种^[13, 14]。由图4不难看出，n型PbTe基材料在使用温度范围内ZT值不高，平均ZT值也

仅有0.55，而n型SiGe基材料虽然在600—1300 K内 ZT 值也不甚理想，但胜在稳定性强，能够在较高的温度环境下工作，平均 ZT 值达到0.61，高于传统的p型SiGe基材料，但与理想的性能要求仍有不小的差距。

在新型n型材料的研究中，能够研究的体系并不似p型材料那么丰富。这是因为我们研究的多数热电材料总是带着本征的阳离子位缺陷，使得价带内载流子浓度过高，本征偏p型。因此，n型热电材料的探索往往伴随着优先寻找载流子浓度低(10^{17} — 10^{18} cm^{-3})的体系，再通过施主掺杂将性能调控到最佳。何佳清课题组曾通过双空位调控的方式^[27]，将传统的n型PbTe的热电性能大幅优化，使得其 ZT 优值在773 K时高达1.8，平均 ZT 值较优化前翻了一倍。在实现低毒化的道路上，该组创新性地引入熵工程的调控理念^[28]，在n型PbSe基材料中同样实现了900 K高达1.8的 ZT 值。在原料无毒型体系的研究中，唐新峰课题组在 Mg_2Si 体系中采用能带汇聚的方式使得700 K下 ZT 值达到了1.3^[7]。对于明星体系——单晶SnSe样品而言，载流子优化合适的样品，其 ZT 极大值在773 K下高达2.8，是目前n型材料研究的最高记录值^[29]。而在超过900 K温区的高温段，能被研究的新型高性能n型材料更是凤毛麟角，仅有加州理工学院曾报道了 Pr_3Te_4 基的n型热电材料在1200 K下获得了1.7的极大 ZT 值^[30]，可能是传统的SiGe基材料的升级方案之一。

与p型材料的优选需要综合各方面的优劣不同，优秀n型材料的考量仍集中于材料性能的甄别中。如上述在中温、高温区异常出彩的单晶SnSe基及 Pr_3Te_4 基材料，后续并没有相关报道跟进，样品制备的难度可见一斑。而上述的PbTe及PbSe基样品均涉及到复杂的成分设计及缺陷结构控制，样品合成过程中的素养需求极高。综合力学性能及环境友好等方面的考虑而言， Mg_2Si 基^[7, 31]、Skutterudite基^[23, 32, 33]和Half-Heusler基^[24, 34, 35]的n型材料符合热电器件制备的期待，但如图4(b)所示，这些体系的平均 ZT 值较之传统体系，并没有获得太显著的提升，仍然需要被优化。

4 热电发电器件的性能与研究壁垒

高性能的热电材料的研究使得制备高性能的热电器件成为可能。然而器件研究工作的推进，不仅仅是集中在提高效率上，为了获得稳定可靠的发电单元，器件中材料与电极连接之间的界面问题、器件中不同类型材料的尺寸设计以及抑制特定使用环境下的性能衰减的研究等，都是不可或缺的^[36]。但就目前的研究结果来看，上述的考虑更偏向于工程性，继而导致各种针对性的研究结果未能见刊于权威的科学类期刊上^[37—39]，关注度较弱。而目前较为核心的有关高性能器件研究的报道，多是作为高性能材料研究的支撑型数据而发表，其中，多数工作都对器件进行了尺寸优化或者分段连接以获得优异的转换效率表现^[23, 24, 28, 40]。而在这些工作中，前述顾虑依旧存在。

表1选取了一些转换效率优异的代表性工作，

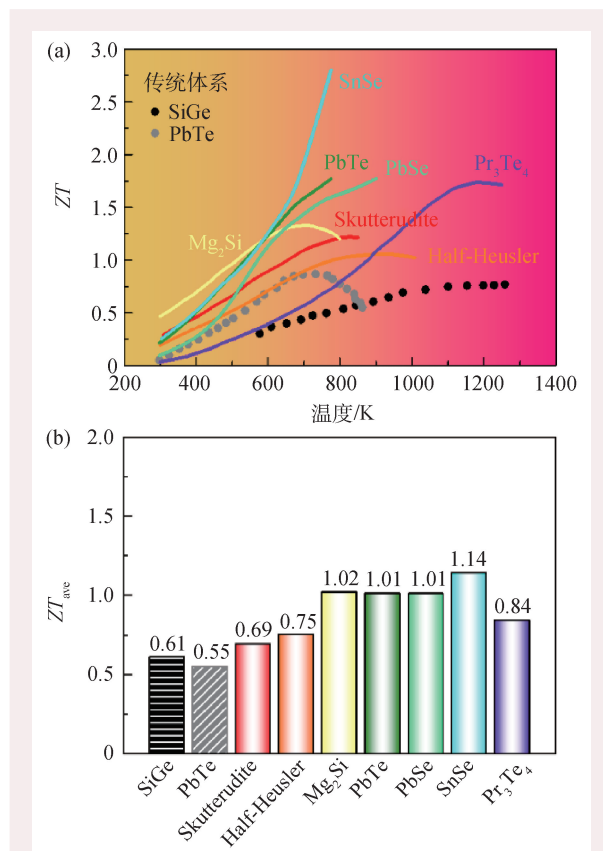


图4 (a), (b)具有代表性的n型热电材料的 ZT 优值和 ZT_{ave} 值^[7, 13, 14, 23, 24, 27—30]

表1 近年来代表性器件工作总结

材料	连接方式	连接层材料	阻挡层材料	高温温度/K	ZT极值	$\eta_{max}/\%$	$P_{d,max}/(W\cdot cm^{-2})$
SKD(p) ^[41] SKD(n)	焊接	高温焊浆	Mo(电喷涂)	773	0.5 1.2	7.5	0.71
GeTe(p) ^[42] SKD(n)	焊接	高温焊浆	Ni-Mo(烧结)	800	2.0 1.2	7.8	1.1
PbTe(p) ^[43] PbTe(n)	焊接	In-Ga 合金	Co _{0.8} Fe _{0.2} (烧结)	873	1.8 1.4	8.8	1.6
HH(p) ^[24] HH(n)	焊接	钛基焊料	Ni箔(烧结)	953	0.9 1.1	9.6	1.41
Cu ₂ Se(p) ^[44] SKD(n)	焊接	Ag-Cu-Zn 合金	Ni-Mo(烧结)	973	2.0 1.2	9.1	1.1

其中涵盖了中高温段的 Skutterudite 基 (SKD)^[41]、Half-Heusler 基 (HH)^[24]、PbTe 基^[43]、Cu₂Se 基^[44]和 GeTe 基^[42]热电材料的工作。为了尽可能地进行归一化的比较,该表选取的均为单段式器件的数据,且底面积除 SKD 器件^[41](50×50 mm²)外,均为 20×20 mm²。由表可知,目前各体系发电器件的转换效率在进行工程设计及优化前在中、高温段均有不俗表现,当固定低温端为 300 K 左右,高温端在 800—1000 K 时,转换效率可达 7%—10%。结合图 3 及图 4 的材料性能可知,传统而言,GeTe 与 Cu₂Se 样品,比其他 p 型材料拥有更高的性能,但由表 1 可知,在 n 型材料性能差距不大时,更优异的 p 型材料性能并不总是获得更优转换效率的主要途径:当器件能够在更高温度段稳定工作时,HH 样品最终表现出更高的转换效率 9.6%^[24],远高于目前单段式 GeTe 器件的 7.8%^[42]。同样地,能够在更高温度下工作的 Cu₂Se 器件也能获得比 GeTe 器件更出众的转换效率^[44]。不难看出,若想针对性地提升转换效率,保证器件在更高温区内稳定工作也是途径之一,甚至在综合考虑器件制作水准等其他因素后,有可能比提升材料性能这一途径更为关键。因此,在未来针对材料的研究中,除了收获较高的输运性能以外,材料性能的高温稳定性也不容忽视,另一方面,还需要重视器件的循环稳定性研究。此外,器件输出功率的重要程度对能量转换器件而言也是不言而喻的。由经典理论可知^[2],使用电输运性能更优异的 p 型和 n 型材料,会极大地提升器件的输出功率。而现阶段,研究者们倾向于用器件的功率密度(W·cm⁻²)这一参数以期对输出做一个归一化的对比。但由表 1 可知,我们并不能通过这一参

数轻松地得到前述结论。这是因为,材料实际的输出功率除了与所使用材料的底面积息息相关,其高度尺寸也是一个不容忽视的参数,而目前,还未有一个充分考虑各种因素的归一化参数获得更广泛的认同,故研究者对于热电器件的输出功率这一指标,并不能获得一个完全客观的归一化

对比,继而造成了大家对这一指标的重视程度不如转换效率。在器件性能的研究中,建立更科学、客观的评价标准,是未来器件研究亟待解决的一方面。

由表 1 可知,目前发电器件中材料与电极的连接多采用焊接的形式展开,因此焊料成分的选择尤为重要。既要考虑该成分的使用不过分增大接触电阻,又要考虑在使用过程中,界面不至于因为扩散等过程导致器件性能衰减或者失效。表 1 中各个工作根据对应的工作温度段选择了不同成分的焊料,但是截至目前,并无连接层稳定性的评价指标及有效优化的系统性研究发表,这就导致表中焊料成分的选择偏经验性。此外,对于热电发电器件而言,是否还存在除焊接外更可靠的连接方式,也是迫切需要关注的方向。而如何建立合适的评价指标使得研究者重视起对应体系连接方式和连接介质的研究,使得未来器件在各个温度段都能稳定可靠地工作,继而带来更优的性能,是未来器件研究中另一个需要解决的问题。

除此之外,阻挡层的优选,也是发电器件研究中的一个关键步骤^[36-39]。实际上,研究者们很早就认识到,由于工作环境中高温的影响,热电器件的高温端,往往存在电极、连接层与热电材料之间的元素互相扩散、化学反应以及氧化升华,这就容易导致样品性能的衰减和失效^[36, 45],因此我们需要在样品层与其他层之间设置一层既不影响电学性能传输,又能延缓界面两侧不同材料之间的扩散与反应的物质。对不同体系而言,能够同时满足这些要求的阻挡层成分各不相同。同时,由于块状的热电材料总是通过烧结的方法制备,而为了能在现有条件下充分完成从材料到

器件的研究,传统阻挡层的制备多选用跟材料一步烧结的方式完成。然而,这样的阻挡层制备方式对脆性材料,以及热冲击敏感材料并不十分适用。无法顺利构建合适的阻挡层也是发电器件相关研究成果较少的的原因之一。因此,通过什么样的参数能够量化阻挡层的阻挡效果,以及是否存在更精细的阻挡层制备方法和系统的阻挡层能力的调控手段,这些都是摆在热电发电器件研究中的核心问题。

5 结论

尽管热电材料和热电器件取得了优异成果,但各个有前景的p型与n型材料体系目前仍然存在

问题,希望未来能通过不断提高材料性能来提高热电器件的输出功率,继而有望在更多的应用场景中被推广使用。不难看出,对于中温区发电器件而言,部分p型材料的热电性能已经能够满足使用要求,但n型材料的性能与p型材料还有相当的差距,因此材料研究阶段的关键在于如何提升对应温度的n型材料的总体热电性能。而在高温区,相比于获得更高的热电性能,如何使高温区热电器件所需的热电材料及各界面材料能够稳定工作、互不影响,显得更为重要一些。相信随着越来越多的研究资源投入到热电技术各个维度后,上述的各方面考虑都能得到系统的解决与推进,热电技术在发电领域的使用也有望迎来发展与突破。

参考文献

- [1] He J, Tritt T M. *Science*, 2017, 357(6358): 1360
- [2] Shi X L, Zou J, Chen Z G. *Chem. Rev.*, 2020, 120(15): 7399
- [3] Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G. *Chem. Rev.*, 2016, 116(19): 12123
- [4] Yan Q, Kanatzidis M G. *Nature Mater.*, 2021, <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01109-w>
- [5] Mao J, Liu Z, Zhou J *et al.* *Adv. Phys.*, 2018, 67(2): 69
- [6] Yang J, Xi L, Qiu W *et al.* *NPJ Comput. Mater.*, 2016, 2: 15015
- [7] Liu W, Tan X, Yin K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108(16): 166601
- [8] Pei Y, Shi X, LaLonde A *et al.* *Nature*, 2011, 473(7345): 66
- [9] Biswas K, He J, Blum I D *et al.* *Nature*, 2012, 489(7416): 414
- [10] Xu X, Cui J, Yu Y *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(12): 5135
- [11] Zhu B, Liu X, Wang Q *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(7): 2106
- [12] Candolfi C, Oualid S E, Ibrahim D *et al.* *CEAS Space J.*, 2021, 13(3): 325
- [13] Rowe D M. *Thermoelectrics and its Energy Harvesting: Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 2012
- [14] Fleurial J P, Vandersande J, Scoville N *et al.* *AIP Conference Proceedings*, 1993, 271(2): 759
- [15] Wu Y, Chen Z, Nan P *et al.* *Joule*, 2019, 3(5): 1276
- [16] Xu X, Xie L, Lou Q *et al.* *Adv. Sci.*, 2018, 5(12): 1801514
- [17] Nunna R *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(9): 1928
- [18] Tang J *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(34): 1803586
- [19] Xu X *et al.* *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2021, 13(42): 50037
- [20] Hu L *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(29): 1802116
- [21] He W, Wang D, Wu H *et al.* *Science*, 2019, 365(6460): 1418
- [22] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y *et al.* *Nature*, 2014, 508(7496): 373
- [23] Zhang Q, Liao J, Tang Y *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(4): 956
- [24] Xing Y, Liu R, Liao J *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(11): 3390
- [25] He R, Zhu T, Ying P *et al.* *Small*, 2021, 17(33): 2102045
- [26] He R, Zhu T, Wang Y *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(12): 5165
- [27] Fu L, Yin M, Wu D *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(9): 2030
- [28] Jiang B, Yu Y, Cui J *et al.* *Science*, 2021, 371(6531): 830
- [29] Chang C, Wu M, He D *et al.* *Science*, 2018, 360(6390): 778
- [30] Cheikh D, Hogan B E, Vo T *et al.* *Joule*, 2018, 2(4): 698
- [31] Liu W, Zhou J, Jie Q *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(2): 530
- [32] He R, Zhu H, Sun J *et al.* *Mater. Today Phys.*, 2017, 1: 24
- [33] Shen J, Fan L, Hu C *et al.* *Mater. Today Phys.*, 2019, 8: 62
- [34] Benyahia M, Ohorodniichuk V, Leroy E *et al.* *J. Alloy Compd.*, 2018, 735: 1096
- [35] Rogl G, Yubuta K, Kerber M *et al.* *Acta Mater.*, 2019, 173: 9
- [36] Jaziri N, Boughamoura A, Müller J *et al.* *Energy Rep.*, 2020, 6: 264
- [37] Sakamoto T, Taguchi Y, Kutsuwa T *et al.* *J. Electron Mater.*, 2016, 45(3): 1321
- [38] Park S H, Jin Y, Ahn K *et al.* *J. Electron Mater.*, 2017, 46(2): 848
- [39] Skomedal G, Kristiansen N R, Sottong R *et al.* *J. Electron Mater.*, 2017, 46(4): 2438
- [40] Liu Z, Sato N, Gao W *et al.* *Joule*, 2021, 5(5): 1196
- [41] Salvador J R, Cho J Y, Ye Z *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(24): 12510
- [42] Xing T, Song Q, Qiu P *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14(2): 995
- [43] Hu X, Jood P, Ohta M *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(2): 517
- [44] Qiu P, Mao T, Huang Z *et al.* *Joule*, 2019, 3(6): 1538
- [45] He R, Schierning G, Nielsch K. *Adv. Mater. Technol.*, 2018, 3(4): 1700256