

热电发电器件的研究与应用进展

宗毓东, 李鸿冰, 丁其军, 李霞, 韩文佳

(齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东 济南 250353)

摘要: 热电发电器件作为一种新型绿色能源器件, 能够将人体、自然环境、工业过程等产生的废热转换为电能, 使可再生能源的持续供电成为可能, 具有清洁环保、工作位置灵活、环境适应性强等优点, 在全球具有很好的发展前景。宏观地介绍了热电发电器件的基本工作原理, 对热电发电器件进行分类, 并着重从热电发电机(TEGs)和热电化学电池(TECs)这 2 方面对热电发电器件进行阐述。结合热电发电器件的优势, 对其在电化学储能、柔性传感等多方面的应用进行概述。进一步地, 对热电发电器件发展存在的诸多挑战以及未来的研究方向进行了总结和展望。

关键词: 热电发电机; 热电化学电池; 电化学储能; 柔性传感; 应用

中图分类号: TM913 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)11-0884-12

引用格式: 宗毓东, 李鸿冰, 丁其军, 等. 热电发电器件的研究与应用进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(11): 884-895.

ZONG Y D, LI H B, DING Q J, *et al.* Research and Application Progress of Thermoelectric Power Generation Devices[J]. Materials China, 2023, 42(11): 884-895.

Research and Application Progress of Thermoelectric Power Generation Devices

ZONG Yudong, LI Hongbing, DING Qijun, LI Xia, HAN Wenjia

(State Key Laboratory of Biobased Materials and Green Papermaking, Qilu University of Technology
(Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract: As a new type of green energy device, thermoelectric power generation devices can convert waste heat generated by the human body, natural environment, industrial processes, *etc.*, into electricity, making sustainable power supply of renewable energy possible. They has the advantages of clean and environmental protection, flexible working position, strong environmental adaptability and so on, and has a good development prospect in the world. The basic working principle of thermoelectric devices was introduced, and the thermoelectric devices were classified. The thermoelectric generators (TEGs) and thermoelectric chemical cells (TECs) were discussed. Combined with the advantages of thermoelectric devices, their applications in electrochemical energy storage and flexible sensing were summarized. The problems in the development of thermoelectric power generation devices and the future research directions were summarized and prospected.

Key words: thermoelectric generators; thermochemical cells; electrochemical energy storage; flexible sensing; application

1 前言

随着全球工业化进程的加快, 煤炭、石油、天然气等化石燃料的开发与使用导致环境污染加剧、能源短缺

问题日益严重, 亟需寻求绿色清洁、高效、可持续的能源发电器件。太阳能、风能等可再生能源获得快速发展, 但因受到环境、时间等影响, 存在收集效率低、稳定性差等问题, 从而严重限制其发展^[1, 2]。

热电发电器件能将自然界中的废热转化为电能, 作为一种新型能源器件脱颖而出^[3, 4]。热电发电器件能充分利用人体、工业过程等产生的废热, 具有环境适应性强、无噪音、工作位置灵活、绿色环保等优点, 是缓解人类目前对化石燃料依赖的一条有效的途径^[5]。近年来热电材料得到前所未有的发展, 多种材料的热电优值 (thermoelectric figure of merit, ZT) 得到显著提升^[6-8]。然

收稿日期: 2021-03-06 修回日期: 2021-12-06

基金项目: 国家重点研发项目(2020YFC1910301); 山东省自然科学基金项目(ZR2020QB002)

第一作者: 宗毓东, 女, 1998 年生, 硕士

通讯作者: 韩文佳, 男, 1984 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: hwj200506@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202103004

而, 目前热电发电器件及其应用技术明显落后于热电材料的发展, 且离工业化具有很大的差距^[9]。本文主要从宏观角度综述国内外热电发电器件的研究现状, 分别从热电发电机 (thermoelectric generators, TEGs) 和热电化学电池 (thermoelectric chemical cells, TECs) 这 2 个方面介绍其性能及应用领域, 并进一步分析热电发电技术面临的挑战和发展趋势。

2 热电效应及热电器件相关原理

2.1 热电效应

热电效应简而言之就是在热电材料中实现电能与热能相互转换的一种物理现象。热电效应包含赛贝克 (Seebeck) 效应、珀耳帖 (Peltier) 效应和汤姆逊 (Thomson) 效应, 这 3 种效应相互关联。

Seebeck 效应对 2 种不同导电材料组成的闭合回路的 2 个端结施加温度梯度时, 电路中会产生静电动势 (ΔV) 的现象 (如图 1a 所示)。式中的 $S_{ab} = S_a - S_b$, 表示导电材料 a 与 b 的 Seebeck 系数的绝对值之差, 其单位一般为 $\mu V \cdot K^{-1}$ 。TEGs 和 TECs 利用 Seebeck 效应实现热量到电能的转化^[10]。

Peltier 效应本质上是 Seebeck 效应的逆效应。如图 1b 所示, Peltier 效应是在 A 和 B 这 2 种不同导体连接的闭合回路中施加电流时, 在接点处会产生吸热/放热的现象。式中的 Q 表示吸收或放出的热量; 比例系数 Π_{AB} 为 Peltier 系数。热电器件利用 Peltier 效应可以实现制冷。

Thomson 效应是在电流流过有温度梯度的导体时, 导体内便会产生可逆的热效应, 出现吸热或放热以维持原有温度梯度的现象 (如图 1c)。式中 β 为 Thomson 系数。

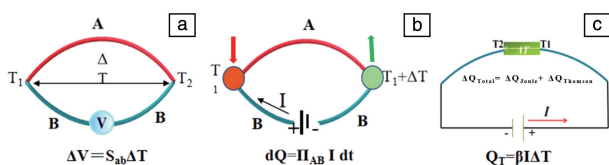


图 1 热电器件 3 种基本工作原理示意图^[10]: (a) Seebeck 效应, (b) Peltier 效应, (c) Thomson 效应

Fig. 1 Schematic diagram of three basic working principles of thermoelectric devices^[10]: (a) Seebeck effect, (b) Peltier effect, (c) Thomson effect

2.2 热电器件性能评价

热电材料的效率以品质因数 ZT 为特征^[10], 其效率表达式为:

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2 T}{\kappa} \quad (1)$$

其中, σ 是电导率 ($S \cdot m^{-1}$), S 是塞贝克系数 ($\mu V \cdot K^{-1}$), κ 是材料的导热系数 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) 和 T 是绝对温度 (K)。式中, $\sigma \cdot S^2$ 为功率因子 (PF), 可以用来衡量材料热电转化效率的能力。

3 热电发电器件的分类及研究现状

3.1 热电发电机

近年来, 随着热电材料的快速发展, 热电发电器件的发展也明显加快。TEGs 利用 Seebeck 效应将废热转化为电能, 目前的研究主要包括无机半导体 TEGs、有机 TEGs 和复合 TEGs。

3.1.1 无机半导体热电发电机

因方钴矿、半赫斯勒合金、碲基材料、铜硒化合物、硒化锡等^[11-15]无机半导体热电材料具有较高的电导率与 Seebeck 系数, 所以无机半导体 TEGs 一直是该领域的研究重点。如图 2a 所示, Gao 等^[12]将方钴矿与其他无机材料掺杂, 获得 p 型 $(La, Ba, Ga, Ti)_1(Fe, Co)_4Sb_{12}$ 和 n 型 $(Yb, Ca, Al, Ga, In)_{0.7}(Co, Fe)_4Sb_{12}$ 热电腿。由 32 对 p/n 元件制造的无机块体 TEGs, 在 550 K 的温差下, 实现 32 W 的高功率输出, 转换效率达 8%。此外, Bartholome 等^[16]用 Cu 电极将半赫斯勒合金掺杂获得的 p 型、n 型热电腿串联到 Al_2O_3 基板上, 获得 TEGs (如图 2b)。该 TEGs 在 227 K 温差下, 最大功率达到 2.8 W。

由于无机半导体材料固有的刚性和脆性问题, 通常构建具有较高转换效率的块状 TEGs。随着人们对柔性化器件的需求不断增加, 科研工作者尝试使用柔性基底支撑无机材料进而构建柔性 TEGs^[17]。

Lu 等^[18]利用尼龙膜具有较好的柔韧性这一优势, 制备了多孔尼龙膜支撑的 n 型 $Ag_2Se/Ag/CuAgSe$ 热电复合膜, 如图 2c 所示。利用 Au 作为电极与 6 片复合膜进行组装获得柔性 TEGs。如图 2d 所示, 该器件在 45 K 的温差下, 可以产生 11.9 mV 的开路电压, $5.42 W \cdot m^{-2}$ 的功率密度, Seebeck 系数为 $45.5 \mu V \cdot K^{-1}$ 。

聚乙烯亚胺 (polyvinylimide, PI) 具有优异的柔韧性和力学性能, 在柔性器件中具有很好的应用前景。如图 3 所示, Shang 等^[19]采用磁控溅射法在聚乙烯亚胺柔性基底上成功制备了 p 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 热电薄膜。如图 3a 所示, 通过 Ag 作为电极将 4 个热电腿串联制备柔性 TEGs。如图 3b 所示, 在 60 K 的温差下 TEGs 产生 31.2 mV 电压, $1.4 mW \cdot cm^{-2}$ 的功率密度, Seebeck 系数达 $130 \mu V \cdot K^{-1}$ 。这些工作证明了无机热电材料在柔性/可穿戴基底上制造能量收集和管理设备的潜力。

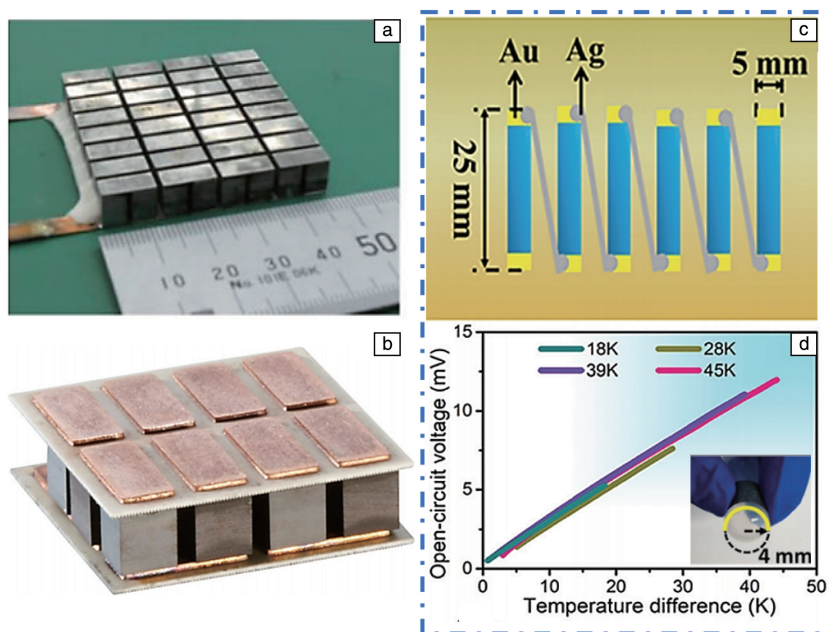


图2 无机半导体热电发电机实物照片及性能示意图: (a) 方钴矿热电发电机 (TEGs) 的照片^[12], (b) Half-Heusler 基 TEGs 的照片^[16], (c, d) $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}/\text{CuAgSe}$ 热电装置示意图及其性能^[18]

Fig. 2 Inorganic semiconductor thermoelectric generator physical display and performance diagram: (a) photograph of skutterudite thermoelectric generators (TEGs)^[12], (b) photograph of Half-Heusler TEGs^[16], (c, d) schematic diagram of the prepared $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}/\text{CuAgSe}$ thermoelectric device and its performance^[18]

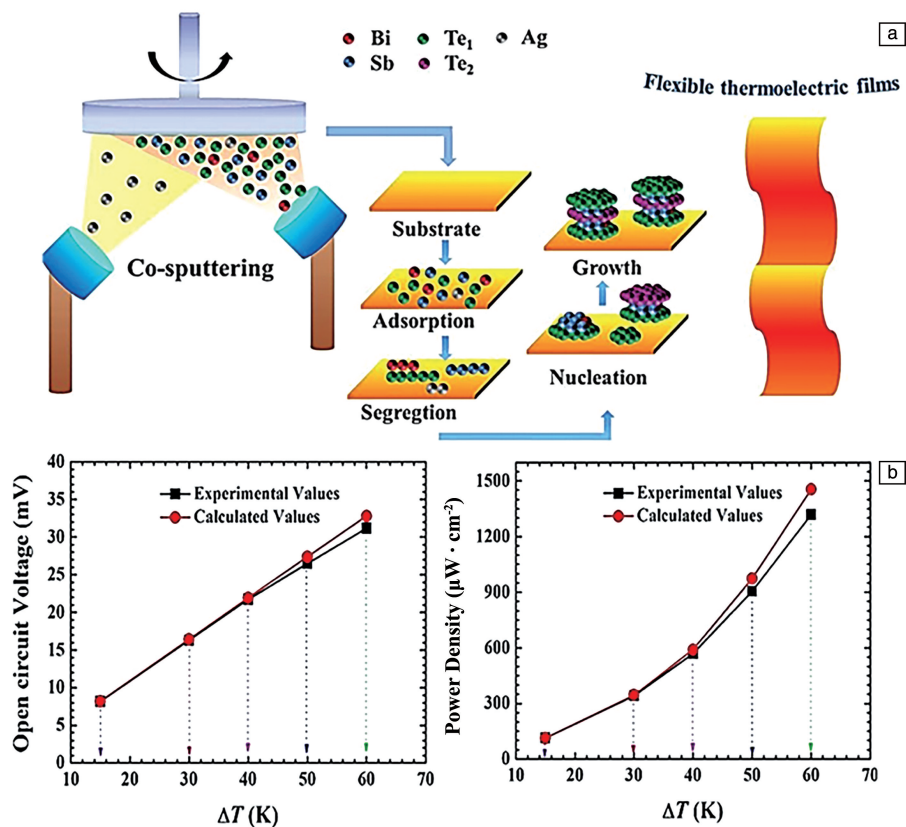


图3 Ag 改性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜溅射工艺示意图(a) 及性能(b)^[19]

Fig. 3 Schematic diagram (a) and the performance (b) of the sputtering process of Ag modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin film^[19]

3.1.2 有机热电发电机

目前使用的大多数热电器件是基于无机半导体材料制成的,但无机材料除了刚性、脆性等问题外,还具有材料稀缺、价格昂贵和加工性差等缺陷^[20]。而聚乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate, PEDOT: PSS)、碳纳米管(carbon nanotube, CNT)、石墨烯等有机热电材料具有柔性好、热导率低、可大面积加工等优点,使有机 TEGs 引起人们的关注。

2008 年, Wusten 等^[21]报道了第一个有机热电器件,他们利用丝网印刷技术将石墨/聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)制成 p 型热电薄膜,四硫富瓦烯-四氰基对酞二甲烷(TTF-TCNQ)/PVC 制成 n 型热电薄膜。通过 Au 电极进行串联,获得 Seebeck 系数达 $120 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 的柔性 TEGs(如图 4a)。

石墨烯作为一种原子级厚度的材料,具有高的载流

子迁移率、良好的导电性和力学性能等优势。如图 4b 所示, Kwon 等^[22]使用聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene, PVDF-HFP)共聚物作为粘合剂,石墨纳米片和单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNT)作为填料制备复合膜。后用 Ag 电极将 10 对复合膜串联得到柔性 TEGs,其 Seebeck 系数达 $400 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Feng 等^[23]基于准工业薄膜流延法制备了 $2.0 \text{ m} \times 0.2 \text{ m}$ 大面积柔性独立式石墨烯组装薄膜。如图 4c 可见,基于石墨烯热电膜制备太阳能 TEGs 用以收集日光产生的温度,实现最高 1.87 mV 的热生成电压。

此外, PEDOT: PSS 因接近高效热电器件所需的低热导率($0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右),也陆续被应用到热电领域。如图 4d 所示, Bubnova 等^[24]使用 PEDOT 作为 p 型腿, TTF-TCNQ 作为 n 型腿,通过 Au 将 54 个热电偶串联制备得到柔性 TEGs。其在 10 K 温差下获得的输出功率为 $0.128 \mu\text{W}$ 。

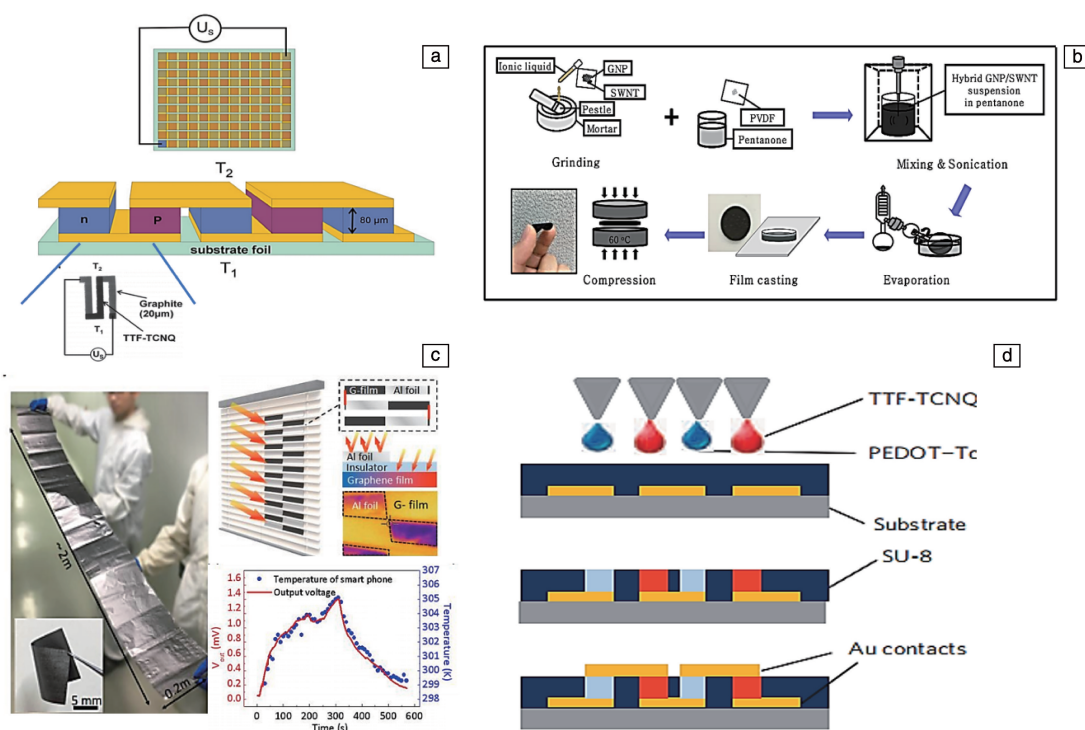


图 4 有机热电发电机制备流程及性能示意图: (a) 二维排列的 p-n 结柔性有机 TEGs 的设计^[21], (b) GNP-SWNT 复合膜和 TEGs 的制备步骤及性能表征^[22], (c) 大面积石墨烯薄膜制备工艺及 TEGs 示意图^[23], (d) PEDOT: PSS 有机 TEGs 的制备步骤^[24]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation process and performance of organic thermoelectric generator: (a) design of two-dimensional p-n junction flexible organic TEGs^[21], (b) GNP-SWNT composite film and TEGs preparation steps and performance characterization^[22], (c) preparation process of large area graphene film and schematic diagram of TEGs^[23], (d) preparation steps of PEDOT: PSS organic TEGs^[24]

3.1.3 复合材料热电发电机

有机热电材料能够解决无机热电材料刚性、高成本等问题,但有机材料的低质量、电子易无效转移等缺陷使有机 TEGs 热电效率远低于无机 TEGs^[25]。基于无机、

有机材料的优劣势,将有机热电材料与无机热电材料进行复合是提高 TEGs 热电效率的有效途径。如图 5a 所示, Li 等^[26]采用 Sb_2Te_3 复合纳米线作为 n 型腿, Te-PEDOT: PSS 作为 p 型腿制备了柔性 TE 薄膜器件。由 6 对热电腿

串联获得的 TEGs 在 60 K 温差下显示出 56 mV 的稳定输出电压和 $32 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的输出功率密度。与商用 Bi_2Te_3 的 TEGs 相比,该薄膜器件不仅节省了成本,并且其功率密度仅比商用 Bi_2Te_3 低 20%。Karalis 等^[25]基于水的可伸缩合成 Te 纳米线的方法,结合 PEDOT:PSS 制备混合热电油墨,通过连续和可扩展的打印技术制备大规模高性能的柔性 TEGs(如图 5b)。该 TEGs 在 100 K 温差下,电压达到 70 mV,功率达到 $4.5 \mu\text{W}$ 。

Wang 等^[27]将 Te 纳米棒与导电聚苯胺(polyaniline, PANI)通过丝网印刷工艺形成 Te/PANI 杂化膜平面内发电装置(如图 5c)。10 对 PANI/Te-Ag 热电腿串联,在

40 K 温差下最大输出电压和输出功率分别达到 29.9 mV 和 $0.73 \mu\text{W}$ 。

Ta_4SiTe_4 晶须具有大的 Seebeck 系数和高功率因数,容易形成导电网络而受到关注。如图 5d 所示, Xu 等^[28]使用湿化学法制备 PVDF/ Ta_4SiTe_4 有机无机复合材料。由 PVDF/ Ta_4SiTe_4 复合材料制成的柔性 TEGs,在 35.5 K 温差下,最大输出功率为 $1.68 \mu\text{W}$ 。与传统的无机 TEGs 相比,该模块还具有质量轻、制造成本低等优点。这些工作充分证明通过有机-无机复合制备 TEGs 是未来发展 TEGs 的一个有前景的方向。

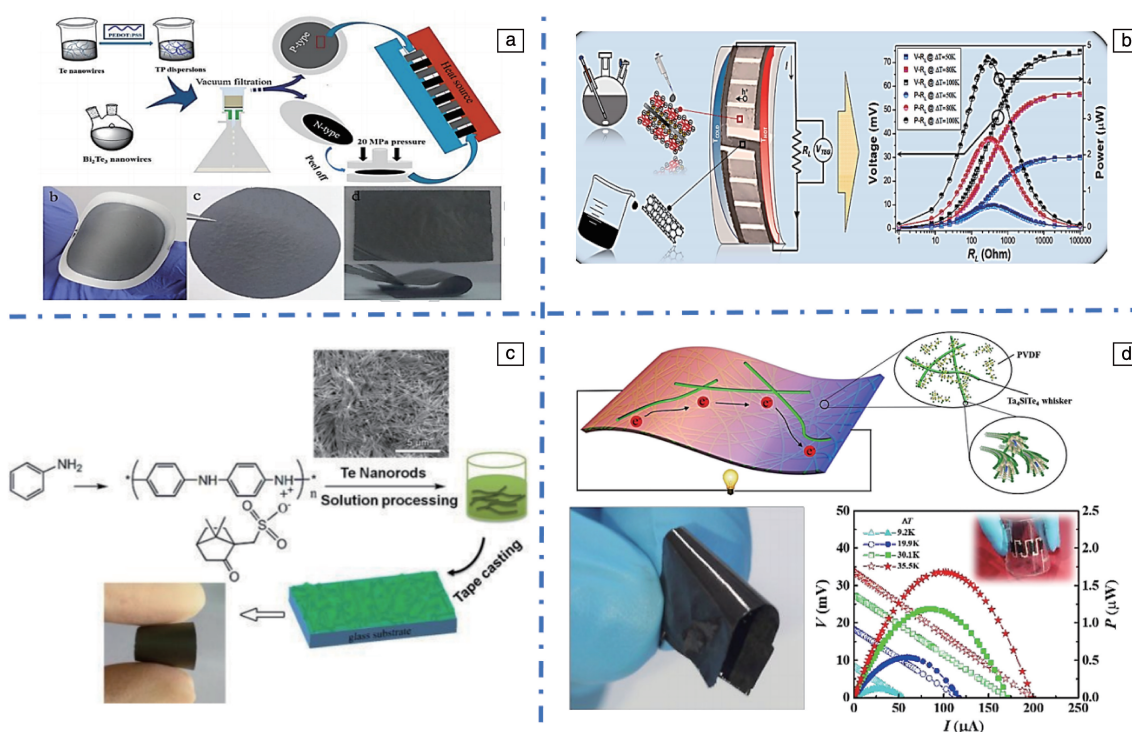


图 5 有机/无机复合材料热电发电机制备流程及性能示意图: (a) Te-PEDOT:PSS TEGs 制作示意图^[26], (b) Te-PEDOT:PSS TEGs 的工艺流程及 TEGs 热电性能^[25], (c) 柔性 Te-PANI 薄膜的合成过程示意图^[27], (d) PVDF/ Ta_4SiTe_4 基复合 TEGs 的制备流程及热电性能^[28]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation process and performance of composite thermoelectric generator: (a) production diagram of Te-PEDOT:PSS TEGs^[26], (b) process flow and thermoelectric properties of Te-PEDOT:PSS TEGs^[25], (c) synthesis process of flexible Te-PANI film^[27], (d) preparation process and thermoelectric properties of PVDF/ Ta_4SiTe_4 -based composite TEGs^[28]

3.2 热电化学电池

目前, 固态 TEGs 的热电能量转换技术受到高的生产成本、稀有材料等的限制^[29]。此外, TEGs 发电技术存在长期安全可靠性的缺陷^[30]。热电化学电池(TECs)由于设计简单、高热-电压转换效率、低热电转换成本、长期可靠性等优势, 成为 TEGs 有吸引力的替代方案^[31, 32]。TECs 主要包括液态热电电池和凝胶热电电池 2 种。

3.2.1 液态热电电池

液态 TECs 的热电转换效率(Seebeck 系数大于 $1 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$)比 TEGs 高一个数量级(Seebeck 系数约为 $100 \sim 200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)^[9, 33], 并且卡诺效率也得到巨大的提升, 为热电转换技术提供了一种替代的、可扩展的途径。而液态 TECs 的热电转换效率主要受到电解质和电极这 2 方面的影响。

热电电池主要通过提高氧化还原对的熵差来提高热

电转换效率, 其中研究的比较多的是 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化还原对。Yu 等^[9] 在 0.4 mol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 水性电解质中引入胍盐阳离子 (Gdm^+) 选择性诱导 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 结晶, 如图 6a 所示。热敏结晶和溶解过程来诱导氧化还原离子的持续浓度梯度、高度增强的塞贝克系数 ($-3.73 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$)。

而基于 $\text{Co}_{\text{II}}/\text{Co}_{\text{III}}$ 、 I^-/I^3 等氧化还原对的电解质的研究也逐渐开始。例如, Salazar 等^[34] 在 $\text{Co}_{\text{II}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_2/\text{Co}_{\text{III}}(\text{bpy})_3(\text{NTf}_2)_2$ 氧化还原对中添加多壁纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs), 制备了基于离子液体的电解质。在 $\text{Co}_{\text{II}}/\text{Co}_{\text{III}}$ 氧化还原对中添加 MWCNTs 能

够降低电解液的传质阻力, 提高其导电性。TECs 的发电量提高了 1.3 倍, Seebeck 系数为 $1.2 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ (图 6b)。

除此之外, 有理论推测使用具有明显双电层的带电纳米通道能增强热生成电压的产生^[35]。Li 等^[36] 将 NaOH-PEO 电解质渗透到氧化的纤维素膜中, 并与 Pt 电极封装后制备液态 TECs (图 7a)。纤维素膜因具有选择性浸渍 Na^+ 并排斥 OH^- 的能力, 可以增强温度梯度下的离子选择性扩散。在施加轴向温度梯度后, 离子导体显示出 $24 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ 的高差热电压 (类似于 Seebeck 系数), 是迄今为止报道的最高值的 2 倍多^[36]。

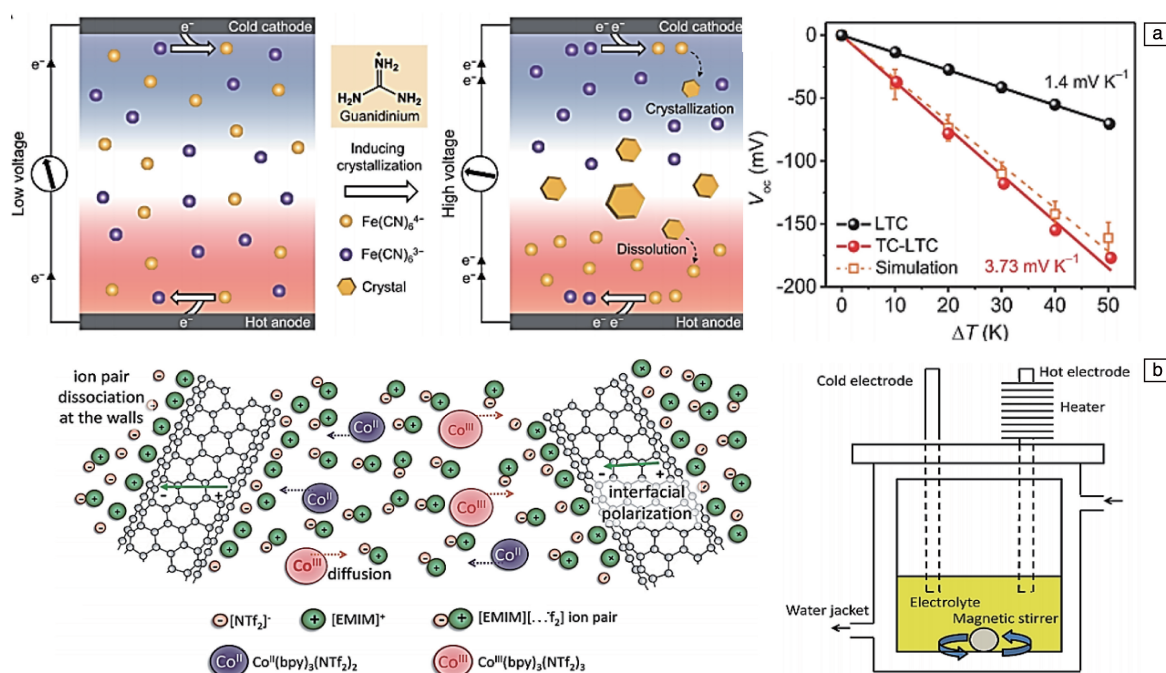


图 6 液态热电电池发电原理及性能示意图: (a) $\text{K}_{3/4}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电解质液态热电化学电池 (TECs) 及热电性能^[9], (b) $\text{Co}_{\text{II}}/\text{Co}_{\text{III}}$ 电解质液态 TECs 原理及装置^[34]

Fig. 6 Schematic diagram of the power generation principle and performance of liquid thermocells: (a) $\text{K}_{3/4}\text{Fe}(\text{CN})_6$ electrolyte liquid thermoelectric chemical cells (TECs) and their thermoelectric properties^[9] (b), $\text{Co}_{\text{II}}/\text{Co}_{\text{III}}$ electrolyte liquid TECs^[34]

因为电极提供了电化学可及的表面区域并产生氧化还原电子的转移, 会显著影响 TECs 的热电转换效率。Hu 等^[37] 利用 MWCNT 巴基纸作为电极与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 氧化还原对构建了液态 TECs, 如图 7b 所示。由于 MWCNTs 的大表面积, MWCNTs 电极与电解质之间产生快速电子转移, 使电流得到明显的提升。在 45 K 的温差下, TECs 的输出电压为 51.2 mV, 电流密度稳定在 $30.4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右, 卡诺效率达到 1.4%。

3.2.2 凝胶热电电池

液态 TECs 的水性电解质存在容易泄露、热电单元难以大规模集成以及不具备柔性的挑战^[38, 39]。受到凝胶电

解质在固态电化学能量存储系统中的成功应用的启发, 解决液态 TECs 电解质泄露以及刚性等问题的有效策略是使电解质凝胶化。例如, Yang 等^[38] 尝试制备聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)/ $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ 复合的 p 型凝胶电解质和 PVA/ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 复合的 n 型凝胶电解质。并利用 Au/Cr 作为电极将它们串联, 获得凝胶 TECs。用该凝胶 TECs 收集人体产生的热量, 在 27 °C 的温差下, 产生约 0.7 V 的输出电压和约 2 mA 的短路电流, 最大输出功率达 $0.3 \mu\text{W}$ (图 8a)。

由于纤维素聚合物网络具有优异的柔韧性和足够的机械支撑作用, 如图 8b 所示, Jin 等^[40] 在纤维素基质中

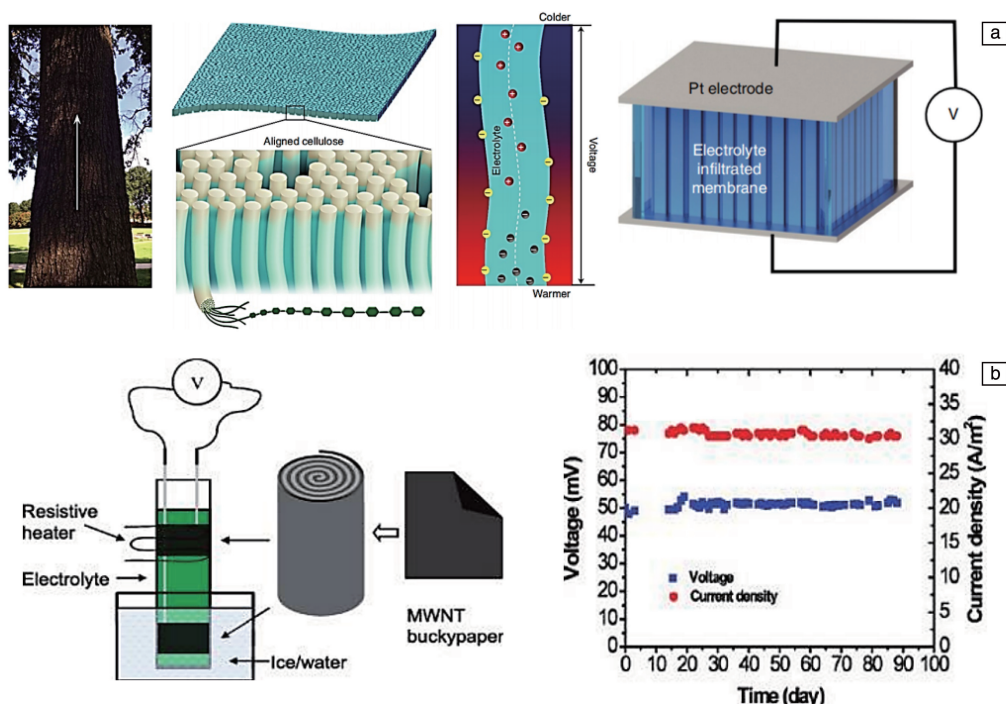


图 7 液态热电池的机理及实物：(a) 纳米纤维组成的离子导体作用机理及 TECs 结构示意图^[36]，(b) 多壁纳米管 (MWNTs) 电极液态 TECs 结构示意图及性能^[37]

Fig. 7 Mechanism and physical display of liquid thermocells: (a) schematic diagram of ionic conductor composed of nanofibers and TECs^[36], (b) schematic diagram and performance of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) electrode liquid TECs^[37]

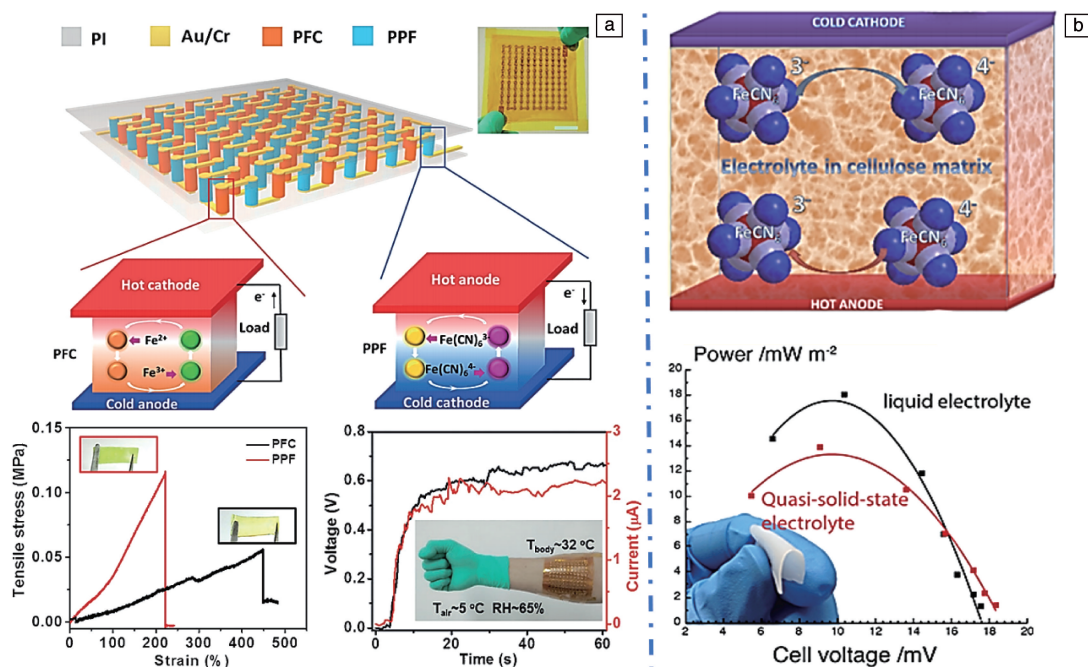


图 8 水凝胶热电池的机理及性能：(a) p/n 型凝胶 TECs 及其热电性能^[38]，(b) 纤维素基柔性凝胶 TECs 及其热电性能^[40]

Fig. 8 Mechanism and performance display of hydrogel thermocells: (a) PFC/PPF gel TECs and their thermoelectric properties^[38], (b) cellulose-based flexible gel TECs and their thermoelectric properties^[40]

引入 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 氧化还原对, 获得无泄漏的柔性凝胶电解质, 以镍箔电极串联获得的 TECs (Seebeck 系数约为 $1.4 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$)。

有机明胶具有低成本、高生物相容性、优异的力学性能和灵活性等优势, 有望作为能量载体进行热电转换。如图 9a 所示, Han 等^[33]以明胶基质作为热电材料, 结合 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化还原对和 KCl 制备柔性凝胶电解质。然后利用 Cu 作为电极将 25 个热电单元串联得到

凝胶 TECs, 利用人体的热量产生超过 2 V 的电压和 $5 \mu\text{W}$ 的峰值功率。

Lei 等^[3]将丙烯酰胺 (acrylamide, AM) 和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸交联, 制备了具有高韧性的双网络水凝胶。在凝胶电解质中引入 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化还原对, 获得的超高功率密度 ($0.61 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$) 的凝胶 TECs。这些验证装置证明了凝胶 TECs 有希望在柔性可穿戴式传感中得到应用 (图 9b)。

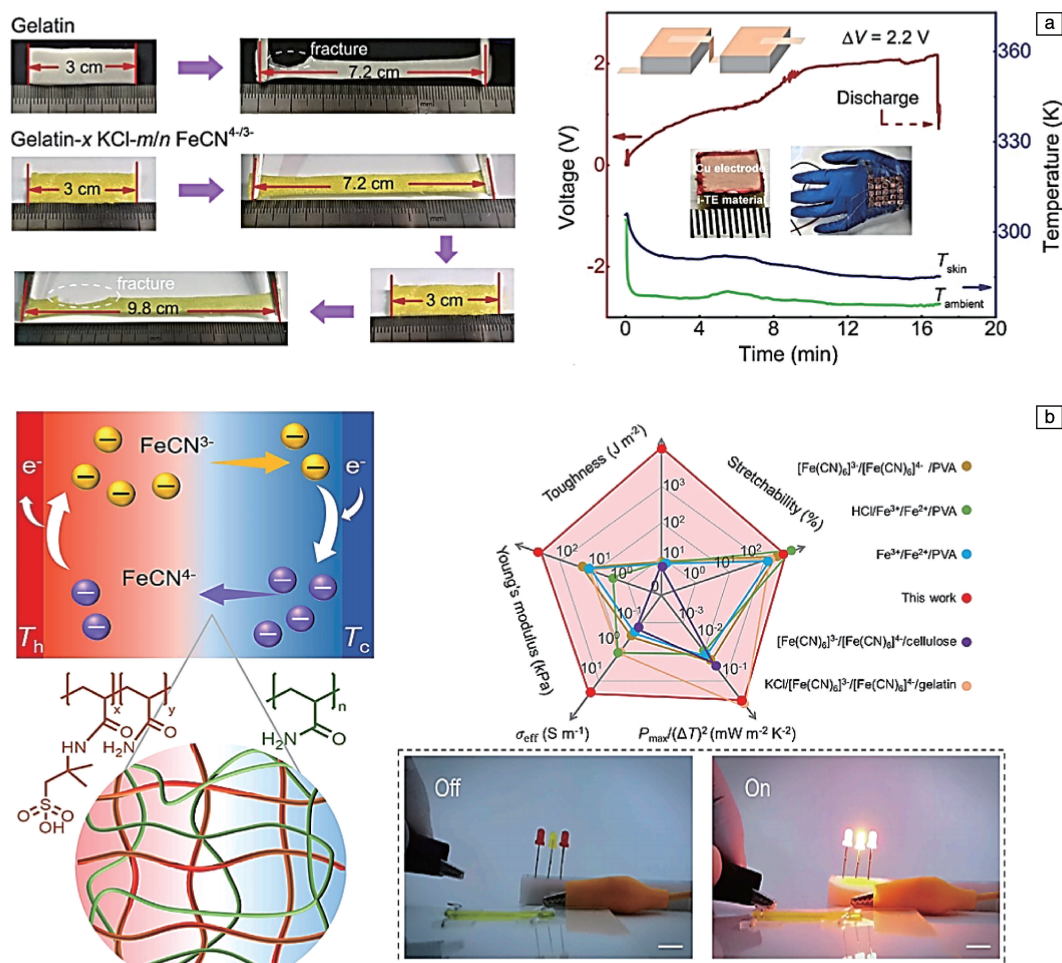


图 9 水凝胶热电电池的作用机理及性能: (a) 明胶基凝胶电解质及其 TECs 的性能^[33], (b) 双网络凝胶电解质作用机理及 TECs 性能^[3]

Fig. 9 Mechanism and performance display of hydrogel thermocells: (a) gelatin-based gel electrolyte and its TECs performance^[33], (b) action mechanism of dual-network gel electrolyte and TECs performance^[3]

4 热电发电器件的应用

热电发电器件能充分利用自然界中的废热而无需外加电源发电, 因而具有很好的发展潜力。随着热电发电器件性能的提高, 国内外的研究多集中在电化学储能和柔性自供电传感等高端领域。相信随着研究的不断深入, 热电发电器件的应用领域会越来越广泛。

4.1 热电发电器件在储能方面的应用

为采集自然界废热而设计的热电发电器件为消除手动充电设备和减少电池浪费提供了有效途径。利用不断发出的热量能够其他设备提供恒定的电源, 达到储能的目的。如图 10a 所示, Liu 等^[41]将 n 型凝胶电解质 $\text{PVA}-\text{FeCl}_{2/3}$ 集成到 PEDOT: PSS 电极中, 将 p 型凝胶电解质 $\text{CMC}-\text{K}_{3/4}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 集成到 3D PEDOT: PSS 边缘功能化石

墨烯/碳纳米管(PEDOT: PSS-EFG/CNF)电极中制备凝胶TECs。将18对p-n电池有效串联,组合后通过采集人体热量($\Delta T=10\text{ K}$)可以产生高能量输出(高达38.3 W),不仅能够为介电电容器($C=10\text{ mF}$)充电,还能为电化学超级电容器($C=470\text{ mF}$)充电,并点亮绿色发光二极管。

Wang等^[42]在含水 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电解质中使用氧化石墨烯/铂纳米粒子作为阴极、聚苯胺作为阳极,制备了直接热充电电池(direct thermal charging cell, DTCC),如图10b所示。该电池能够在344 K下将商用超级电容器充

电至0.15 V。将6个TECs串联堆叠并在344 K下可触发电致变色智能窗(2 V, 1 A)的相变(从透明到黑暗)。

Yu等^[9]以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+/3+}$ 为氧化还原对,将20个单元串联形成热敏结晶的液态TECs。该TECs在50 K的温差下,产生的最大输出电压为96 mW。TECs实现了相当大的功率输出,可以直接驱动小电风扇、LED阵列、热比重计(如图11a~11c)等各种电子设备。此外,该模块与无源升压器集成,也可以实现为智能手机充电(图11d)。这一结果使热电发电器件在实际中的应用成为可能。

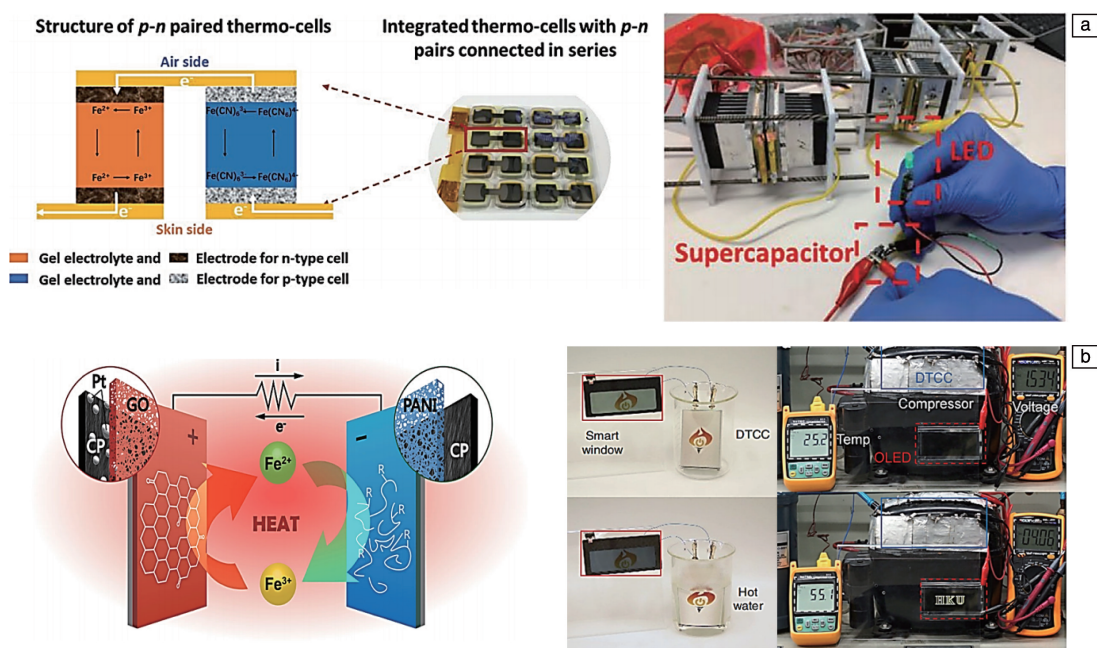


图 10 水凝胶热电池结构及应用示意图: (a)凝胶TECs结构及应用^[41], (b)直接热充电电池(DTCC)作用机理及应用^[42]

Fig. 10 Schematic diagram of the application of hydrogel thermocells: (a) gel TECs structure and application demonstration^[41], (b) direct thermal charging cell (DTCC) mechanism and application demonstration^[42]

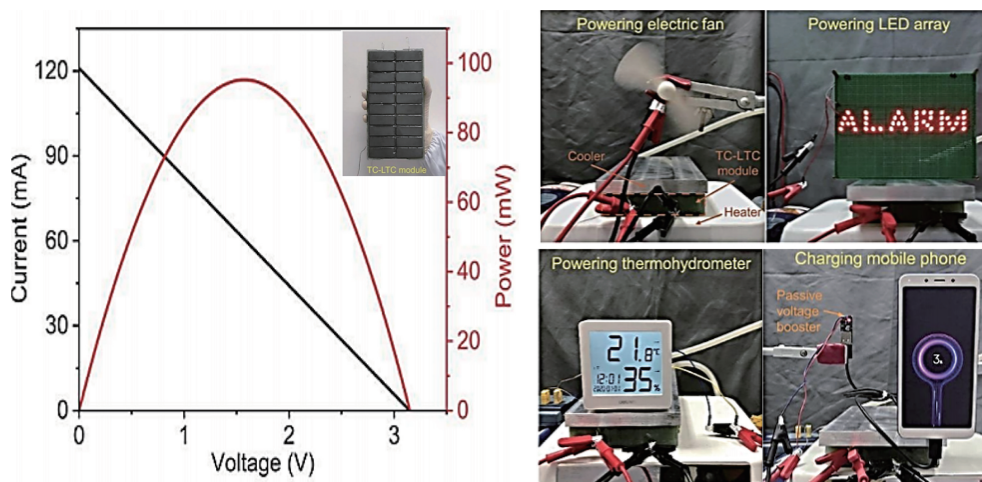


图 11 TECs 热电性能及应用^[9]

Fig. 11 TECs thermoelectric performance and application demonstration^[9]

4.2 热电发电器件在传感方面的应用

柔性可穿戴物理传感器和个性化医疗传感是热电发电器件的重要应用方向之一。其常用于健康、医疗等可穿戴领域,如人体检测运动等^[43]。如 Jia 等^[44]通过气相聚合法在织物表面成功制造了具有优异耐水性的柔性

PEDOT 涂层 TEGs。在 25 K 的温度梯度下产生 5.0 mV 的输出电压。如图 12a 所示,该 TEGs 作为可穿戴式身体运动监测传感器可以组装在服装的膝盖上以检测膝盖运动,以实现实时监测膝关节的物理状态。

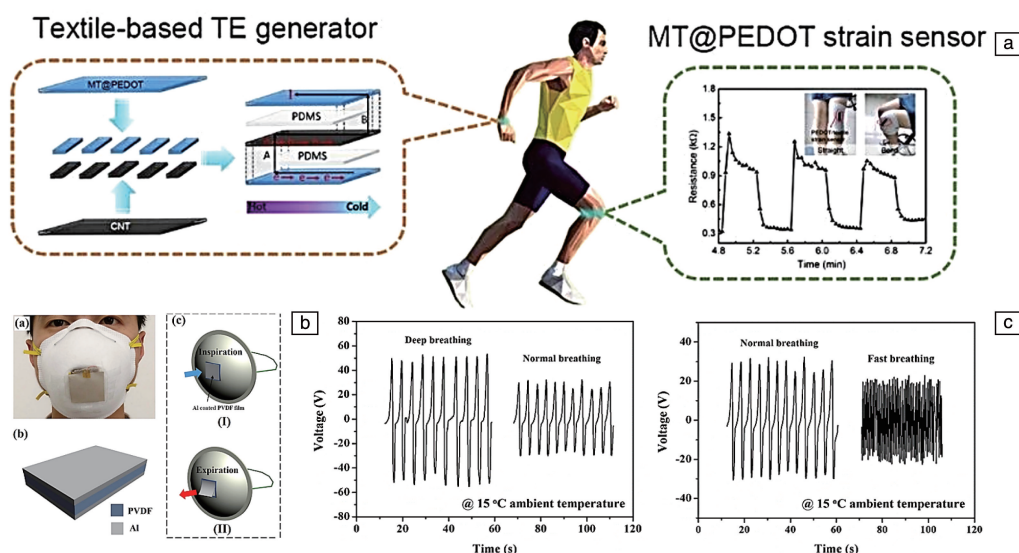


图 12 可穿戴热电器件在传感方面的应用展示图: (a) 穿戴式 TEGs 身体运动监测传感器^[44]; (b, c) N95 呼吸器 TEGs 呼吸频率监测^[45]

Fig. 12 Application display of wearable thermoelectric devices in sensing: (a) schematic diagram of wearable TEGs body motion monitoring sensor^[44]; (b, c) respiratory rate monitoring display of N95 respirator TEGs^[45]

Wang 等^[46]将 Bi_2Te_3 基 p 型和 n 型热电腿通过焊接串联。以具有特殊孔的柔性印刷电路板作为衬底,制备可穿戴的柔性 TEGs。该 TEGs 在 50 K 温差下,可以产生 37.2 mV 的开路电压。将 TEGs 戴在人的手腕上,可以实现为三轴小型化加速度计供电。如图 13 所示,佩戴者在不同的行走和跳跃条件下,加速度计可以响应加速计的速率和强度,可以用来识别和监控身体运动状态。

除了检测人体运动外,热电发电器件也可用于医疗健康领域,例如检测人的呼吸、心跳、体温等,进而作为评估人的健康状况的一种方式。如图 12b 所示, Xue 等^[45]将 PVDF 薄膜集成在 N95 呼吸器中来设计和制造可穿戴的 TEGs,用于收集人体呼吸能量。人体在 5 °C 环境温度下正常呼吸引起的温度波动,可以使 TEGs 产生 42 V 的开路电压和 2.5 μA 的短路电流。此外,TECs 还可以根据输出的电信号记录人的呼吸频率,进而用以评估人类身心健康(如图 12c)。显而易见,轻便舒适的呼吸传感器能够及时、准确地发出人体异常呼吸的警示信息,对老年人和潜在疾病风险的人的户外健康监测具有重要潜力。

Bai 等^[47]在 $\text{PVA-FeCl}_{2/3}$ 凝胶电解质中引入 PVDF 隔

膜,获得具有优异的柔韧性和优越温度响应性的凝胶 TECs。通过将其贴附在前额上,建立了能够及时检测人体体温的自供电体温监测系统。这项工作展示了一种新的获取人体热量的途径,并提出了一种基于创新的可穿戴医疗概念的自供电电子设备。

5 结 语

本文主要总结了热电发电器件的研究进展,对不同热电发电器件的性质以及相关应用等方面进行了详细阐述。热电发电器件因能够将自然界的废热转化为电能,实现恶劣环境下的供电而受到广泛的期待和关注。但是,热电发电器件的性能受热电材料性能影响很大,且热电发电技术的发展明显落后于热电材料的发展,不能满足当前对高效率、柔性化的热电发电器件的实际应用。重视热电材料科学的基础上,提高热电转换技术的功率密度、转换效率,充分发挥热电发电器件灵活性、长效性的优势,是提高热电发电技术的重点。总之,热电发电器件是未来发电技术的重点方向,不断提高其性能进而实现大规模集成方面的应用,相关研究具有很大的潜力。

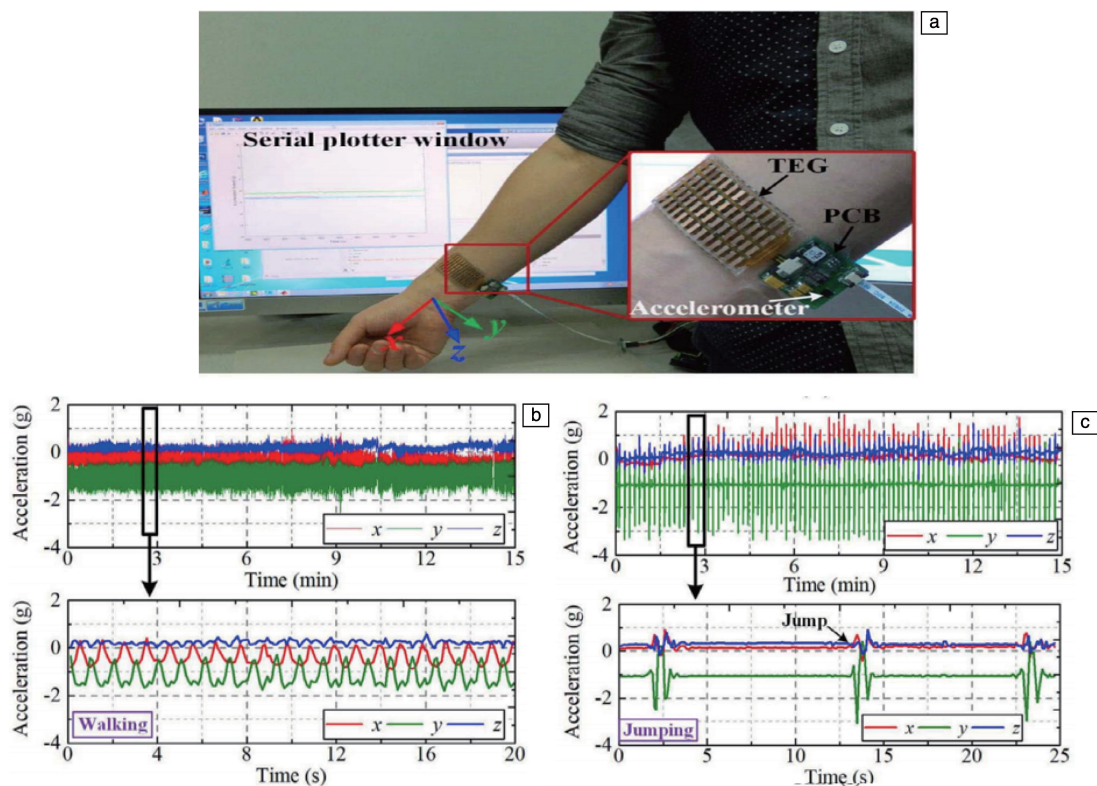


图 13 可穿戴热电器件运动监测: (a) 腕带式 TEGs 照片; 行走(b), 跳跃(c)为加速计提供动力展示图^[46]

Fig. 13 Schematic diagram of wearable thermoelectric device motion monitoring: (a) wristband TEGs; walking (b), and jumping (c) to provide power for the accelerometer^[46]

参考文献 References

- [1] LI T L, QIN H S, WANG J Q, *et al.* Renewable Energy[J], 2021, 175: 318–336.
- [2] KUMAR K R, CHAITANYA N V V K, KUMAR N S. Journal of Cleaner Production[J], 2021, 282: 125296.
- [3] LEI Z Y, GAO W, WU P Y. Joule[J], 2021, 5(8): 2211–2222.
- [4] LEE J H, SHIN G Y, BEAK J Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2021, 13(18): 21157–21165.
- [5] SUAREZ F, PAREKH D P, LADD C, *et al.* Applied Energy[J], 2017, 202: 736–745.
- [6] KRAEMER D, JIE Q, MCENANEY K, *et al.* Nature Energy[J], 2016, 1: 1–8.
- [7] SUAREZ F, NOZARIASBMARZ A, VASHAEE D, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2016, 29(4): 045002–045010.
- [8] SHI X, CHEN L, UHER C. International Materials Reviews[J], 2016, 61(6): 379–415.
- [9] YU B, DUAN J J, CONG H J, *et al.* Science[J], 2020, 370(6514): 342–351.
- [10] 孟秋凤. 含 Te 无机纳米结构/PEDOT: PSS 复合薄膜的制备与热电性能[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2019.
- [11] LU Y, QIU Y, CAI K F, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(4): 1240–1249.
- [12] GAO J Q, GENG H Y, OCHI T, *et al.* Journal of Electronic Materials[J], 2012, 41(6): 1036–1042.
- [13] ZHAO X, ZHAO C S, JIANG Y F, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2020, 479: 229044.
- [14] MA C, WANG X Y, LIU H Q, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2019, 2(4): 2604–2610.
- [15] MA C, BAI X, REN Q, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2020, 58: 10–15.
- [16] BARTHOLOMÉ K, BALKE B, ZUCKERMANN D, *et al.* Journal of Electronic Materials[J], 2013, 43(6): 1775–1781.
- [17] ZHAO X, HAN W J, JIANG Y F, *et al.* Nanoscale[J], 2019, 11(38): 17725–17735.
- [18] LU Y, YANG Q, CAI K F, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(4): 1284–1288.
- [19] SHANG H J, LI T G, LUO D, *et al.* ACS Applied Mater Interfaces[J], 2020, 12(6): 7358–7365.
- [20] LI H B, ZONG Y D, DING Q J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2021, 500: 229992.

based Inorganic Nanostructures/PEDOT: PSS Composite Film[D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences), 2019.

- [21] JENS W, KARIN P. Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2008, 41(13): 135113.
- [22] KWON O H, KIM J, KOH W G, *et al.* Materials Science and Engineering: B[J], 2019, 243: 199–205.
- [23] FENG S R, YAO T Y, LU Y H, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 58: 63–68.
- [24] BUBNOVA O, KHAN Z U, MALTI A, *et al.* Nature Materials[J]. 2011, 10(6): 429–433.
- [25] KARALIS G, TZOUNIS L, MYTAFIDES C K, *et al.* Applied Energy[J], 2021, 294: 117004.
- [26] LI C C, JIANG F X, LIU C C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2017, 320: 201–210.
- [27] WANG Y, ZHANG S M, DENG Y. Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(9): 3554–3559.
- [28] XU Q, QU S Y, MING C, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(2): 511–518.
- [29] BUX S K, FLEURIAL J P, KANER R B. Chemical Communications Royal Society of Chemistry[J], 2010, 46(44): 8311–8324.
- [30] MANCINI T, HELLER P, BUTLER B, *et al.* Journal of Solar Energy Engineering[J], 2003, 125(2): 135–151.
- [31] 李惠琴, 赵嘉莘, 黄馨锐, 等. 中国材料进展[J], 2020, 39(10): 763–768.
- LI H Q, ZHAO J Z, HUANG X Y, *et al.* Materials China[J], 2020, 39(10): 763–768.
- [32] LIU Y Q, WANG H B, SHERRELL P C, *et al.* Advanced Science[J], 2021, 8(13): 2100669.
- [33] HAN C G, QIAN X, LI Q K, *et al.* Science[J], 2020, 368(6495): 1091–1103.
- [34] SALAZAR P F, STEPHENS S T, KAZIM A H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(48): 20676–20682.
- [35] MATHIAS D, STEFFEN H. Physical Review Letters[J], 2016, 116(22): 225901.
- [36] LI T, ZHANG X, LACEY S D, *et al.* Nature Materials[J], 2019, 18(6): 608–613.
- [37] HU R C, COLA B, HANDA H, *et al.* Nano Letters[J], 2010, 10(3): 838–46.
- [38] YANG P H, LIU K, CHEN Q, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(39): 12050–12053.
- [39] HE X, CHENG H L, YUE S Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(21): 10813–10821.
- [40] JIN L Y, GREENE G W, MACFARLANE D R, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2016, 1(4): 654–658.
- [41] LIU Y Q, ZHANG S, ZHOU Y T, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(48): 2002539–2002549.
- [42] WANG X, HUANG Y T, LIU C, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 4151–4159.
- [43] EMO J, JAISUTTI R, LEE H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(11): 10190–10197.
- [44] JIA Y H, SHEN L L, LIU J, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7(12): 3496–3502.
- [45] XUE H, YANG Q, WANG D Y, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 38: 147–154.
- [46] WANG Y C, SHI Y G, MEI D Q, *et al.* Applied Energy[J], 2018, 215: 690–698.
- [47] BAI C H, WANG Z S, YANG S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2021, 13(31): 37306–37312.

(编辑 张雨明)