

特约专栏

# 碲化铋热电材料性能优化及在船舶余热回收领域的应用

杨立泽<sup>1</sup>, 周 云<sup>1</sup>, 张 德<sup>2</sup>, 周小元<sup>2</sup>

(1. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306)

(2. 重庆大学物理学院, 重庆 401331)

**摘 要:** 碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )热电材料是能将热能与电能直接进行转换的功能材料, 广泛应用于固态制冷、废热回收、空间发电等领域。目前本领域内的研究热点集中在如何提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料的能量转换效率上。在简述近年来  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料研究进展的基础上, 重点介绍了纳米化改性、掺杂改性的方法对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电性能的优化, 并分析其影响机制, 结果表明, 纳米结构化和掺杂均能较大幅度提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的热电性能。进一步采用  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电器件, 设计模拟了船舶柴油发电机烟气余热回收利用系统, 并通过搭建测试平台研究该装置的发电效率, 为船舶温差发电装置的发展提供实验基础。最后对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料的发展趋势进行了展望。

**关键词:**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; 热电性能; 纳米化; 掺杂; 温差发电

**中图分类号:** TQ174; TN34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)12-1049-06

**引用格式:** 杨立泽, 周云, 张德, 等. 碲化铋热电材料性能优化及在船舶余热回收领域的应用[J]. 中国材料进展, 2022, 41(12): 1049-1054.

YANG L Z, ZHOU Y, ZHANG D, *et al.* Performance Optimization of Bismuth Telluride Thermoelectric Materials and Its Application in Waste Heat Recovery of Ships[J]. Materials China, 2022, 41(12): 1049-1054.

## Performance Optimization of Bismuth Telluride Thermoelectric Materials and Its Application in Waste Heat Recovery of Ships

YANG Lize<sup>1</sup>, ZHOU Yun<sup>1</sup>, ZHANG De<sup>2</sup>, ZHOU Xiaoyuan<sup>2</sup>

(1. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

(2. College of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** Bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) thermoelectric material is a functional material which can directly convert thermal energy and electric energy. It is widely used in solid state refrigeration, waste heat recovery and space power generation. At present, the research focuses in this field is how to improve the energy conversion efficiency of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric materials. In this paper, the research progress of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based thermoelectric materials in recent years is briefly described, and the optimization of the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  by nano-modification and doping modification methods is introduced, and the influencing mechanism is analyzed. The results show that the nano-structure and doping can improve the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  to a large extent. Using  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based thermoelectric device, the flue gas waste heat recovery and utilization system of marine electric diesel engine is designed and simulated, and the power generation efficiency of the device is studied by building a test platform, which provides an experimental basis for the development of marine thermoelectric device. Finally, the development trend of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric material is prospected.

**Key words:**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; thermoelectric properties; nanosized; doping; temperature difference power generation

收稿日期: 2022-08-12 修回日期: 2022-09-16

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(52125103); 国家自然科学基金面上项目(52071041)

第一作者: 杨立泽, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 周小元, 女, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xiaoyuan2013@cqu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208010

## 1 前言

随着世界范围内环境污染和能源危机的日益加剧, 研究人员一直致力于开发绿色可持续的新型能源。热电技术可以利用环境和工业过程产生的余热, 直接将热能转换为电能, 提供了一种有吸引力、环保的发电方式<sup>[1]</sup>。热电材料制成的热电器件具有无污染、无噪音、体积小、重量轻、安全可靠等优点, 在绿色能源领域具有非常广泛的研究价值及应用前景<sup>[2]</sup>。在过去的 10 年中, 尽管已经报道了许多工艺巧妙的高性能热电材料, 如 SnSe<sup>[3]</sup>、GeTe<sup>[4]</sup>、Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub><sup>[5]</sup> 和 PbS<sup>[6]</sup>, 但由于它们力学性能差、成本高或性能不稳定, 所以应用受到限制, 传统的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 体系仍然是唯一在室温下应用的商用热电材料<sup>[7]</sup>。

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电材料在固态制冷和温差发电等领域已得以广泛应用, 但其最大热电优值( $zT$ )约为 2<sup>[8]</sup>。为了提高 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基材料的热电性能, 从而制造转换效率更高的热电器件, 科学家们进行了大量的研究。目前, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电材料的研究重点主要包括: 优化制备工艺、掺杂、低维纳米结构化等<sup>[9]</sup>。本文重点介绍了纳米化改性、掺杂改性方法对 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 热电性能的优化, 并分析其影响机制。此外, 依托上海海事大学的行业背景和专业优势, 根据船舶柴油发电机烟气的余热温度分布特点, 采用 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电器件, 模拟了船舶柴油发电机烟气余热回收利用系统, 并搭建了船舶余热温差发电测试平台, 验证了余热温差发电装置原理的可行性和结构的合理性。

## 2 碲化铋热电性能优化

### 2.1 纳米化改性

#### 2.1.1 纳米化制备

理论和实验已证明晶体材料的结构纳米化是提高材料热电性能的有效途径之一<sup>[10]</sup>。纳米尺寸样品中纳米界面的增加导致声子散射增强, 需要指出的是, 纳米结构在低温条件下对降低热导率的影响是显著的。长波声子对晶格热导率的贡献占主导地位, 与通过区熔法制备的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 热电材料相比, 粉末工艺制备的细粒度 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基合金, 特别是 p 型 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 表现出更高的  $zT$  值。其热电性能优化的主要机制是纳米化引起的材料热导率的大幅降低, 而不显著影响材料电子输运<sup>[11]</sup>。例如, 纳米结构的 p 型 BiSbTe 合金块体 (373 K) 和 n 型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 颗粒 (300 K) 的  $zT$  值分别为 ~1.4 和 ~1.1<sup>[12]</sup>。Zhuang 等<sup>[13]</sup>通过在 Bi<sub>1.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>Te<sub>3</sub>-Te 的共晶温度以上应用循环放电等离子体烧结法 (spark plasma sintering, SPS), 提高了 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的热电性能。这种简单的制备工艺使 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 产生了一种独特的微观结构, 其特征是颗粒的长大和丰富的纳米

结构。增大的晶粒产生了较高的载流子迁移率, 从而提高了功率因子。循环烧结过程中由塑性变形引起的大量位错和富含锡的纳米沉淀物的钉扎效应又使得晶格热导率较低。因此, 得益于高的功率因子和低的晶格热导率, (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的  $zT$  值超过了 1.46, 比通过传统 SPS 制备的 (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 高 50%。Fu 等<sup>[14]</sup>将过量的 Pb 添加到 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 基质中, 形成富 Sb 纳米沉淀, 增强了声子散射, 同时调节了载流子输运能力。优化后的 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>+0.22%Pb (质量分数) 样品在 400 K 时的最高  $zT$  值为 1.32, 在 300 ~ 500 K 的平均  $zT$  值为 1.2。Pundir 等<sup>[15]</sup>研究了球磨时间和 SPS 工艺参数对 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 多晶纳米颗粒样品热电性能的影响, 对高能球磨时间分别为 4, 8 和 12 h 的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 颗粒样品进行了系统研究, 并在相同加工参数条件下进行放电等离子烧结。研究结果表明, 随着球磨时间的变化, 可以改善该材料的热电运输性能。球磨时间增加有助于提高整个材料晶粒和晶界的均匀性, 从而提高材料的热电性能。在 473 K 温度下, 8 h 球磨颗粒样品的  $zT$  值为 ~1.22。Wu 等<sup>[16]</sup>采用含有不同表面活性剂的水热法合成了具有不同形态的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 合金纳米结构。花状纳米粉末制备的热压体颗粒是多尺度晶粒的混合物, 可以有效散射声子, 从而产生较低的热导率、较低的电阻率和相对较大的塞贝克系数, 使材料具有较高的  $zT$  值, 在 423 K 时,  $zT$  值为 ~1.16。

表 1 纳米化改性对 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 热电性能的影响

Table 1 Effect of nanostructuring modification on the thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Preparation method	Temperature /K	Maximum $zT$ value	Enhancement mechanism
SPS cycles <sup>[13]</sup>	348	1.46	Grain size effect, improved power factor
Ball milling +SPS <sup>[14]</sup>	400	1.32	Enhance phonon scattering and adjust carrier transport capacity
Ball milling +SPS <sup>[15]</sup>	473	1.22	Enhancement of phonon scattering caused by grain boundaries
Hydro-thermal method <sup>[16]</sup>	423	1.16	Enhance phonon scattering and reduce thermal conductivity

综上所述, 研究人员采用了许多物理化学方法来制备 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米材料, 一定程度上优化了该材料的热电性能。循环 SPS 提高了材料的功率因子; 球磨结合 SPS 法提高了材料的载流子输运能力; 水热法降低了材料的热导率, 提高了材料的塞贝克系数。近年来, 科研工作者对纳米化改性的研究越来越深入, 随着纳米结构技术的

发展, 实现  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米材料的大规模、可控生产, 将有利于热电材料领域的发展。

### 2.1.2 低维纳米结构材料

块体热电材料主要采用半经典电子传递理论来计算  $zT$  值, 而一般块体热电材料的  $zT$  值较低。因此, 低维纳米技术是提高材料热电性能的有效途径之一<sup>[17]</sup>。最近, 研究人员一直在采用纳米技术减少材料的维度, 如纳米片、纳米板、纳米薄膜和纳米棒, 以提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的热电效率<sup>[18]</sup>。通过减小维度, 可以降低热导率, 提高  $zT$  值, 进一步提高塞贝克系数, 从而提高热电器件的转换效率。1993 年, Hicks 和 Dresselhaus<sup>[19]</sup> 首次预测, 与三维(块体)材料相比, 一维(线)或二维(切片)材料的热电性能会更加优异。Kim 等<sup>[20]</sup> 研究了单个  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米管的热电性能, 发现在近室温下纳米管的  $zT$  值优于块体  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 。 $zT$  值的提高源于低能电子域边界的滤波增强了塞贝克系数, 声子在纳米管表面的散射又降低了热导率。薄膜技术是生产高

效集成热电器件的理想技术, 特别是在微型热电器件领域<sup>[21]</sup>。Wada 等<sup>[22]</sup> 通过溶剂热合成法制备了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  六边形纳米片, 低厚度和单晶结构使该纳米片成为最适合制备薄膜的候选材料, 采用 400 °C 退火打印法制备了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片薄膜, 如图 1a 所示, 这种薄膜是均匀印刷的, 在其表面没有观察到裂纹。由于有机溶液的完全蒸发, 退火后薄膜的颜色变成了灰色。使用扫描电镜观察  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片薄膜的表面微观形貌(如图 1b 所示), 六边形纳米片随机地堆积在印刷薄膜中, 退火后的形态与印刷薄膜基本相同。这表明, 在 400 °C 的退火温度下, 纳米片生长不多。进一步测量该薄膜的平面内热电性能, 退火后薄膜的电导率为 124.5 S/cm, 塞贝克系数为  $-74 \mu\text{V/K}$ , 功率因子为  $0.68 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ 。Mansouri 等<sup>[23]</sup> 通过热沉积方法制备了  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  薄膜, 该薄膜在 298 K 时实现了高塞贝克系数 ( $183.5 \mu\text{V/K}$ ) 和低电子热导率 ( $1.32 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ), 同时功率因子为  $0.7 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ 。

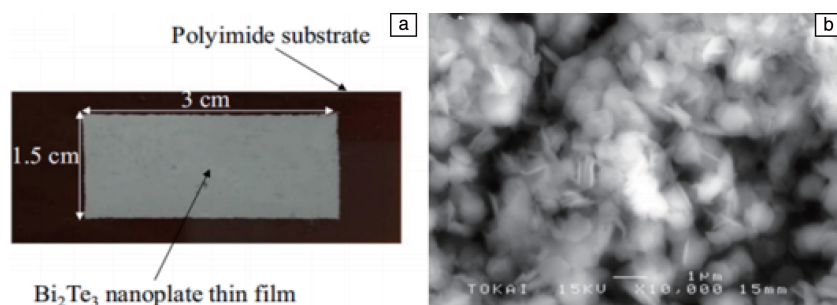


图 1 通过打印法获得的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片薄膜的光学照片(a);  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片薄膜的扫描电镜照片(b)<sup>[22]</sup>

Fig. 1 Optical image of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoplate thin films obtained by the printing method(a); SEM image of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoplate thin films(b)<sup>[22]</sup>

### 2.2 掺杂改性

载流子浓度的提升可以显著提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料的电导率, 同时降低材料的塞贝克系数<sup>[24]</sup>。因此, 适当进行元素掺杂,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的热电性能往往可以得到提升。此外, 与掺杂金属不同, 掺杂半导体的热电材料的热导率会随载流子浓度变化而显著变化。通过掺杂合金或引入点缺陷、位错和晶格缺陷, 增加声子散射, 可降低热电材料的晶格热导率<sup>[25]</sup>。Kim 等<sup>[26]</sup> 通过 SPS 和反应性离子刻蚀工艺成功地制备了掺杂 F 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  样品。结果显示, F 掺杂使  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的  $zT$  值从 1.0 提高到 1.11(在 390 K 时达到峰值)。一方面, F 掺杂剂作为  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  受主, 在压实样品中形成纳米级边界, 通过增加载流子浓度, 可以提高材料电导率; 另一方面, 当等离子体处理过量时, 过量的 F 掺杂剂可以破坏 Bi 和 Te(Bi—Bi、Te—Te 和 Bi—Te)的金属键, 从而抑制样品热导率的提高。Chen 等<sup>[27]</sup> 通过掺杂少量超导材料  $\text{MgB}_2$ , 提高了 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  合金的热电和机械性能, 其中 Mg 和 B 原子

可以在载流子密度优化和硬度提高方面发挥重要作用。除了优化载流子密度,  $\text{MgB}_2$  掺杂还可以增加载流子迁移率, 同时降低晶格导热系数, 在掺杂 0.5%(质量分数)  $\text{MgB}_2$  的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (BTSMB)合金中, 325 K 时, 其平均  $zT$  值为 0.88。此外, 优化后的 BTSMB 样品的硬度也提高了近 70%。Guo 等<sup>[28]</sup> 将 Nb 掺杂剂作为负载流子引入  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  体系, 提高了 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的  $zT$  值。Nb 掺杂原子在金属位点取代 Bi, 并在调节载流子浓度和迁移率方面表现出多种作用, 与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  本身相比, 掺杂后材料电输运特性得到明显改善。在 505 K 时, n 型  $\text{Bi}_{1.92}\text{Nb}_{0.08}\text{Te}_{3-6}$  的最大  $zT$  值为 0.94。

Feng 等<sup>[29]</sup> 采用高温熔炼和粉末冶金相结合的方法制备了掺杂 Ti 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料。Ti 掺杂会引入杂质能级, 其三维轨道可以显著增加费米能级附近的态密度, 从而增加有效质量, 增加塞贝克系数。测得样品在 340 K 时的最大  $zT$  值达到了 1.25, 比未掺杂样品高 21.36%。Wang 等<sup>[30]</sup> 通过共掺杂非晶态 B 和金属 In, 同时提高了 p



型  $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$  材料的功率因子和  $zT$  值。B 和 In 掺杂剂不仅有效地增加了空穴浓度和有效质量,提高了功率因子,而且引入了多个声子散射中心,明显抑制了晶格热导率。在 350 K 时,协同效应使掺杂后材料产生的  $zT$  值最大为 1.45,表明 B-In 共掺杂是进一步提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电性能的良好策略。

表 2 掺杂改性对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电性能的影响  
Table 2 Influence of doping modification on thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Dopant	Material type	Temperature/K	Maximum $zT$ value	Enhancement mechanism
$\text{P}^{[26]}$	n	390	1.11	Increase carrier concentration, destroy Bi and Te metal bonds, and inhibit thermal conductivity
$\text{MgB}_2^{[27]}$	n	325	0.88	Increase carrier mobility and reduce lattice thermal conductivity
$\text{Nb}^{[28]}$	n	505	0.94	Increase carrier concentration and mobility
$\text{Ti}^{[29]}$	p	340	1.25	Increase the carrier concentration and mobility, final increase the density of states near the Fermi level
B-In <sup>[30]</sup>	p	350	1.45	Increase hole concentration and effective mass, and introduce multiple phonon scattering centers

综上所述,选择合适的掺杂剂可以在一定程度上提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的热电性能,其机制主要是通过调节载流子输运能力,同时增强声子散射,抑制热导率。目前对于掺杂改性的研究,应探索热电性能优化效果更明显的掺杂剂,当掺杂物质对电、热输运性质起到相互协同作用时,对材料热电性能的改善作用更为显著。

3  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电器件在船舶余热回收领域的应用

3.1  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基平板型热电器件

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电器件在中低温区范围内具有优异的热电性能,是目前市场上应用最为广泛的热电器件。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基平板型热电器件由多对 p-n 热电偶串联,以铜片做电极,然后在上下方覆以陶瓷片组装而成,如图 2 所示<sup>[31]</sup>,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  块体颗粒被夹在两个陶瓷板之间,陶瓷板分别作为电绝缘体和导热体。该温差发电模块由 199 对 p-n 结串联而成,型号为 TGM-366-1.4-1.5,其长、宽、高尺寸分别为 54, 62 和 4.2 mm。其最高工作温度为 200 ℃,在 22 ℃ 工作条件下内阻为 4.6 Ω,输出电压、电流和功率分别为 12.2 V、1.65 A 和 20.13 W,热电转换效率为 5.1%,热阻为 0.85 W/K。

3.2 船舶烟气余热利用

海运占全球商品贸易货运量的 90% 以上<sup>[32]</sup>。船舶所排出的高温烟气即使经过废气涡轮增压器仍然有 300 ℃ 左右,这部分烟气将会带走 30%~40% 的热量,不但造成了资源的浪费,而且降低了燃油利用率和经济性。在能源和环境危机的背景下,为实现节能减排,需要开发高效、可持续的技术来减少航运业的碳排放<sup>[33]</sup>。温差发

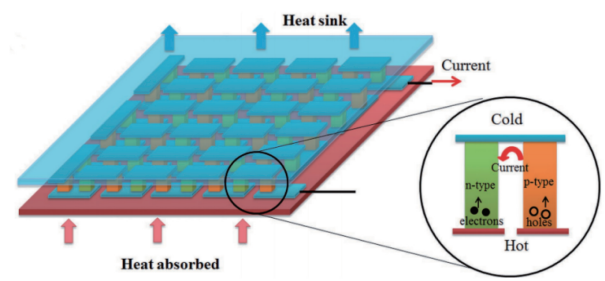


图 2  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基平板型热电器件结构示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 2 Structure schematic of telluride plate type thermoelectric device<sup>[31]</sup>

电技术可以重新回收利用余热,对于绿色船舶营运有着重要意义。

船舶烟气主要是由主机柴油机和辅机柴油发电机产生,柴油机烟气余热源的温度范围为 200~500 ℃,属于中温余热。由于船舶柴油发电机烟气不需流经废气锅炉而直接排入环境大气,因而排烟温度比主机高,可利用余热温差跨度大进行温差发电。

3.3 船舶柴油发电机温差发电实验台的搭建

船舶柴油发电机温差发电实验台主要由温差发电模块、热源装置、冷源装置、输出电流、输出电压、输出功率测量装置、外接负载调节装置以及温度测量装置组成,如图 3 所示。利用工业热风机作为热源模拟柴油发电机尾气参数,利用波纹管将工业热风机与温差发电模块相连接组成封闭循环系统。在实验过程中温差发电片冷、热端温度采用热电偶测量。如图 4 所示,为保证装置的整体发电效果,端面要尽可能平整,以减少温差片和端面之间的接触热阻。将 2 片温差发电片进行串联形成一组,不同组之间进行并联。此时每个方箱平面

可以布置 4 组温差发电片，整个方箱平面共布置 32 片温差发电片。图中红色接线柱表示正极，蓝色接线柱代表负极，每组温差发电片已完成内部串联，最后应将所有正极全部并联作为整个装置的正极，将所有负极全部并

联作为整个装置的负极。外界负载为滑线变阻器，通过调整变阻器阻值使外界负载与温差发电模块内阻相等，以获得最大对外输出功率。

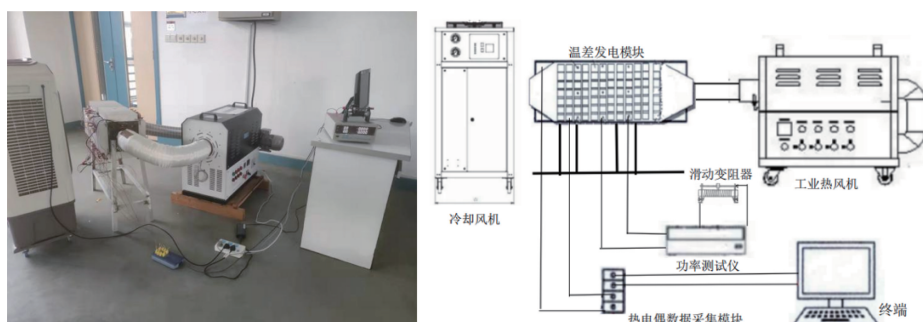


图 3 船舶柴油发电机温差发电实验台

Fig. 3 Temperature difference generator for marine diesel engine

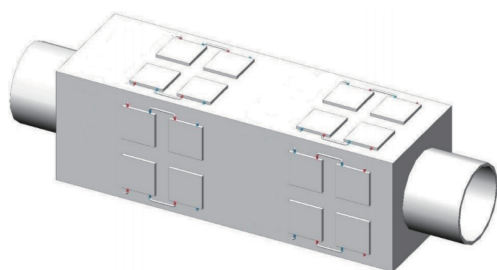


图 4 温差发电模块结构设计图

Fig. 4 Structure design drawing of thermoelectric generating module

根据船舶柴油发电机的余热温度范围，本次实验选择了 3 个烟气进口温度作为温差发电装置热源温度。实验结果表明：热源温度是影响温差发电装置性能的重要因素，随着热源温度的升高，装置的输出性能有所提高。在冷却条件与模拟烟气流量相同情况下，热源温度为 325, 350 与 375 °C 时，温差发电实验装置的冷热端温差分别可以达到 60.2, 66.9 与 73.8 °C，开路电压分别为 14.07, 14.65 与 15.54 V，输出功率分别为 21.82, 25.60 与 30.74 W，如表 3 所示。

表 3 不同热源温度下实验装置各参数数据表

Table 3 Parameters of the experimental device at different heat source temperatures

Outlet temperature of hot air blower / °C	Temperature difference between hot and cold ends / °C	Open circuit voltage / V	Output power / W
325	60.2	14.07	21.82
350	66.9	14.65	25.60
375	73.8	15.54	30.74

实验证明，利用温差发电技术可以实现船舶余热回收利用，且装置结构简单，稳定性好。然而，其转换效率较低，模块制造成本较高，不能满足工业应用需求，需要开发转换效率更高的热电材料，同时，需要通过扩大规模和优化工艺来降低制造成本。

## 4 结 语

本文对近年来  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的性能优化研究工作进行了归纳总结，对改性方法的机理进行了详细阐述。结果表明，纳米结构化和掺杂均能较大程度提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的热电性能。采用  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电器件，设计了船舶余热温差发电装置，并对其发电性能进行实验测试，探索了温差发电技术在船舶余热回收方面的应用。目前，对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基半导体热电发电技术的研究主要集中在开发高性能热电材料和可靠的热电发电技术上，其能量转换效率仍低于传统发电技术。在船舶余热回收领域，降低成本、提高技术竞争力是实现热电转换技术规模化应用的关键。进一步提高装置效率和功率密度的同时，也需要提高装置的服役稳定性和可靠性，充分发挥出其长效性、灵活性的优势。因此，需要来自各个领域的学者共同努力，相信未来热电技术将实现商业化，走进人们的生活。

## 参考文献 References

- [1] HE J, TRITT T M. Science[J], 2017, 357(6358): 1360.
- [2] ZHU T, LIU Y, FU C, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(14): 1605884.
- [3] HE W, WANG D, WU H, *et al.* Science[J], 2019, 365(6460): 1418-1424.
- [4] NSHIMYIMANA E, HAO S, SU X, *et al.* Journal of Materials Chem-

- istry A[J], 2020, 8(3): 1193–1204.
- [5] ZHANG F, CHEN C, YAO H, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2020, 30(5): 1906143.
- [6] JIANG B, LIU X, WANG Q, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2020, 13(2): 579–591.
- [7] YANG G, NIU R, SANG L, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(41): 2000757.
- [8] WANG Y, LIU W D, SHI X L, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2020, 391: 123513.
- [9] CHEN Y L, ANALYTIS J G, CHU J H, *et al.* Science[J], 2009, 325 (5937): 178–181.
- [10] ZHANG X, MA X Y, ZHANG F P, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2012, 61(4): 047201.
- [11] DONG J, SUN F H, TANG H, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2019, 12(4): 1396–1403.
- [12] SINDUJA M, AMIRTHAPANDIAN S, MASARRAT A, *et al.* Thin Solid Films[J], 2020, 697: 137834.
- [13] ZHUANG H L, PEI J, CAI B, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2021, 31(15): 2009681.
- [14] FU L, LEE K H, KIM S I, *et al.* Acta Materialia [J], 2021, 215: 117058.
- [15] PUNDIR S K, SINGH S, JAIN P. Journal of Nanoscience and Nanotechnology[J], 2020, 20(6): 3902–3908.
- [16] WU F, SONG H, GAO F, *et al.* Journal of Electronic Materials[J], 2013, 42(6): 1140–1145.
- [17] CHEN Y, HOU X, MA C, *et al.* Advances in Materials Science and Engineering [J], 2018, 2018: 1210562.
- [18] MAMUR H, BHUIYAN M R A, KORKMAZ F, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2018, 82: 4159–4169.
- [19] HICKS L D, DRESSSELHAUS M S. Physical Review B[J], 1993, 47 (19): 12727.
- [20] KIM D S, DU R, YU S Y, *et al.* Nanotechnology[J], 2020, 31(36): 365703.
- [21] WU Y J, HSU S C, LIN Y C, *et al.* Surface & Coatings Technology [J], 2020, 394: 125694.
- [22] WADA K, TOMITA K, TAKASHIRI M. Journal of Crystal Growth [J], 2017, 468: 194–198.
- [23] MANSOURI H, SABERI Y, SAJJADI S A. Journal of Electronic Materials[J], 2022, 51(2): 495–507.
- [24] ABISHEK N S, NAIK K G. Journal of Crystal Growth[J], 2021, 565: 126141.
- [25] TANG C, HUANG Z, PEI J, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(25): 14422–14431.
- [26] KIM J, KANG H, AHN B, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 90: 225–235.
- [27] CHEN B, LI J, WU M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(49): 45746–45754.
- [28] GUO X, ZHANG C, LIU Z, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2021, 13(11): 13400–13409.
- [29] FENG B, TANG Y, LEI J. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2021, 32(24): 28534–28541.
- [30] WANG H, WU G, YAN Z, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 420: 130381.
- [31] YANG L, CHEN Z G, DARGUSCH M S, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(6): 1701797.
- [32] LIU C, LI H, YE W, *et al.* International Journal of Green Energy[J], 2021, 18(11): 1173–1184.
- [33] YANG L, SU Z. Energy[J], 2022, 239: 121930.

(编辑 费蒙飞)