

热电材料与温差发电技术

赵新兵

热电材料是一种通过固体中载流子（电子和空穴）运动实现热能和电能之间直接转换的功能材料。用热电材料制造的温差发电器具有无机械运动、无噪声、无磨损、可靠性高、免维护、无污染、尺寸形状可根据需要设计等突出优点，在工业余热发电、特殊场合长寿命电源、便携式小型电源、植入式微型电源等领域具有重要应用前景。

材料的热电现象最早由德国科学家塞贝克（T. J. Seebeck, 1770 ~ 1831）发现并发表于德国科学院物理类 1822 ~ 1823 年报。如图 1 所示，将指南针放在一个由金属铜（图 1 上部槽型板）和金属铋（图 1 下部直板）组成的闭合回路中，当加热该回路中的一端时指南针会产生偏转。其原因在于，当金属一端被加热后，两端之间的温度差 ΔT 将在金属两端形成一个电势（即温差电势） ΔV 。两者之比， $\alpha = \Delta V / \Delta T$ ，为温差电势系数，通常也称为塞贝克系数。不同的材料具有不同的塞贝克系数，在相同温差下可能产生大小和方向不同的温差电势。从而在由异种金属构成的回路中产生电流，形成使磁针发生偏转的磁场。这种由于温差产生电势的现象后来被称为塞贝克效应。

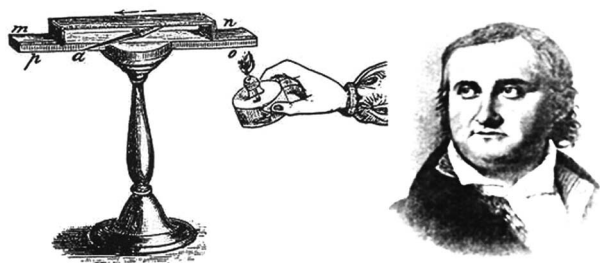


图 1 塞贝克效应（左）和德国科学家塞贝克

塞贝克效应一经发现，人们立即意识到它可用于发电。电学领域著名科学家欧姆也许是第一个制造温差发电装置的人。在他于 1827 年制作的电流使悬挂磁针发生偏转的实验装置中，使用的电源就是一个最原始的温差发电机。该装置的热端用沸水加热

（100℃），冷端用冰水冷却（0℃），从而可以获得一个恒定的输出电压。在 19 世纪 20 年代，这是最可靠的恒压直流电源。但在早期，人们普遍认为只有金属才是重要的导体，而大部分金属材料的塞贝克系数都只有 $10 \mu\text{VK}^{-1}$ 左右。因此在很长的一段时间内，热电材料的性能都在很低的水平上徘徊，最主要的应用是制造温度测量的热电偶。

20 世纪初，德国科学家阿尔滕基希（Altenkirch）提出了一个相对完整的热电理论，指出一种良好的热电材料除了必须具备较大的塞贝克系数 α 以外，还需要有较高的电导率 σ 和较低的热导率 κ 。这些值所反映的热电综合性能可以具体通过一个统一的热电优值 Z 表示， $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ ，其量纲为 K^{-1} 。在实际应用中，也常用无量纲优值 ZT 描述热电材料的性能。

1. 热电学基本理论

塞贝克效应源于材料内部载流子（携带负电荷的电子和携带正电荷的空穴）的分布与运动特性。对于处于均一温度场的孤立均质导体，载流子在材料中的分布是均一的。但是当材料两端存在温差时，热端附近的载流子将具有比冷端附近载流子更高的动能。对半导体材料而言，热端附近受热激发进入导带或价带的载流子数量也将高于冷端附近，从而在材料内部形成载流子从热端到冷端的扩散。这种载流子的运动会破坏材料内部原来的载流子均匀分布，冷端附近聚集的载流子将产生一个自建电场，以阻止载流子继续从热端向冷端的进一步扩散。当这一过程最终趋于平衡时，导体内则不再有电荷的定向移动。此时导体两端也就产生出一个与之相关的电动势即塞贝克电势。

如果将一块 p 型半导体和一块 n 型半导体按图 2（a）方式连接，在一端提供热源（Heat Source），另一端散热（Heat Sink）。当如图 2（a）与外电路构成闭合回路后，由于塞贝克效应扩散到 n 型半导体冷端的电子将通过导线和负载流向 p 型半导体的冷端，与

同样由于塞贝克效应扩散聚集到 p 型半导体冷端的空穴复合消失。同样在热端，闭合回路中的电子（通过导电金属片）从 p 型半导体热端到 n 型半导体热端的流动，使得由于塞贝克效应产生的电子和空穴运动得以维持。这就是热电材料温差发电的基本原理。

图 2(b) 显示了热电材料塞贝克效应的逆效应——帕尔帖 (Peltier) 效应。如果在由 p 型和 n 型半导体材料构成的回路中串接一个直流电源，在外电场作用下，半导体中的载流子将发生如图 2 (b) 所示的定向运动，并在回路中形成电流 I 。由于在不同材料中载流子具有不同的势能，当载流子从一种导体进入到另一种导体，为了达到新的能量平衡，需要在异种材料之间的结合界面处与附近的晶格进行能源交换，从而在宏观上产生结合界面附近的吸热或放热现象。在图 2 (b) 所示的结构中，下端将放热，而上端将吸热。这就是帕尔帖效应。由于这种帕尔帖效应引起的吸热或者放热的速率 q 与回路中的电流 I 成正比： $q = \pi I$ ，其中 π 为帕尔帖系数，其常用单位是 μV 。对给定的材料，帕尔帖系数和塞贝克系数之间存在如下固定关系： $\pi = \alpha T$ 。电流通过导体产生热（即焦耳热）是很普通的事情，所以热电材料的帕尔帖效应主要被用于制冷。在图 2 (b) 中，如果改变电流的方向，将同时改变两端吸放热方向。因此，可以利用热电材料的帕尔帖效应，通过改变电流的大小和方向，非常容易地实现对特定物体的温度控制。

热电材料的塞贝克系数 α 、电导率 σ 和热导率 κ 都决定于材料内部载流子和声子的输运及其相互作用。近代固体物理和半导体物理已经给出了相应的物理解释和数学表达。尽管在这些理论中引入了许多简化和近似假设，它们对高性能热电材料的研发仍具有

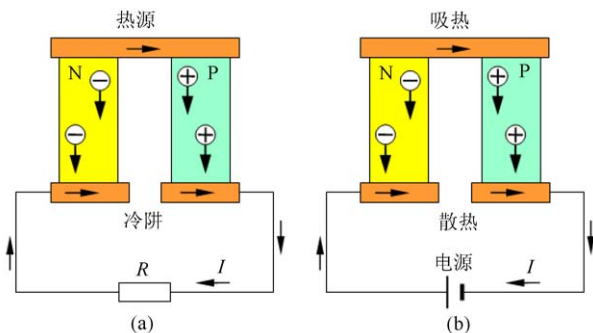


图 2 温差发电和帕尔帖制冷原理图

重要的理论指导价值。

采用弛豫时间近似和求解玻尔兹曼方程，可以得到塞贝克系数的数学表达式：

$$\alpha = \pm (k_B/e)(\varepsilon - \delta) \quad (1)$$

其中， k_B 为玻尔兹曼常数， e 为电子电量， $\varepsilon = E_F/k_B T$ 为简约费米能级， δ 是与散射因子 s 和费米-狄拉克积分 $F_n(\varepsilon)$ 相关的一个无量纲参数：

$$\delta = \frac{(s+5/2)F_{s+3/2}(\varepsilon)}{(s+3/2)F_{s+1/2}(\varepsilon)}$$

其中费米-狄拉克积分 $F_n(\varepsilon)$ 的表达式为：

$$F_n(\varepsilon) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1+e^{x-\varepsilon}} dx \quad (2)$$

相应地，也可以得到电导率的数学表达式：

$$\sigma = ne\mu \quad (3)$$

其中， n 为载流子浓度， μ 为载流子迁移率。它们可分别表达为：

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\varepsilon)$$

$$\mu = \frac{2e\tau_0}{3m^*} \left(s + \frac{3}{2} \right) (k_B T)^s \frac{F_{s+1/2}(\varepsilon)}{F_{1/2}(\varepsilon)}$$

其中， m^* 为载流子有效质量， h 为普朗克常数， τ_0 为弛豫时间。

上述关系式将材料的电输运特性和费米能级、有效质量、弛豫时间和散射机制等基本物理量联系起来。但在实际材料体系中，往往存在几种不同的散射机制，所以实际上难以直接通过公式 (2) 计算费米-狄拉克积分，而是采用某些近似处理方法或半定量分析方法，对材料电输运特性进行一些探讨。

热电材料的热导率主要来源于载流子和声子的贡献： $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$ 。其中，载流子热导率与材料电导率直接相关： $\kappa_e = LT\sigma$ ，其中 L 为洛伦兹常数。正是由于这种关系，降低热电材料热导率的主要途径需要通过降低声子热导率 κ_{ph} （即晶格热导率）实现。在热电材料中，引入各种晶体缺陷，增强对声子的散射作用，有利于降低材料热导率，提高材料热电性能。

2. 热电材料的发展

自塞贝克发现热电现象以来，热电材料已有近两个世纪的发展历史。其中前一个世纪属于奠基阶段：

发现并初步解释了热电效应，奠定了基本热电学理论。但当时研究的材料体系局限在金属及其合金，由于金属材料的塞贝克系数很低，材料的无量纲热电优值 ZT 在 0.1 以下，其应用基本上仅限于测温用热电偶。

20 世纪 30 年代半导体理论的发展预测一些人工合成化合物半导体的塞贝克系数可望超过 $100 \mu\text{VK}^{-1}$ ，从 40 年代后期（二战以后）开始，形成了围绕半导体热电材料的第二次研究热潮。20 世纪 50 年代，半导体输运理论得到了迅速的发展，构成了热电材料研究的经典理论基础，获得了至今仍具重要意义的优良热电材料组成元素方面的共性特征，例如：组成元素需要具有高的有效质量以获得高的塞贝克系数；减小主要元素之间的电负性差异以提高载流子迁移率；晶体单胞具有足够大的相对原子质量（原子量）以降低声子热导率，等等。在这个阶段，有关热电材料的大部分研究工作是围绕半导体掺杂浓度展开的。这是由于热电材料的塞贝克系数和电导率之间存在很强的相关关系，随着载流子浓度的提高，塞贝克系数上升而材料电导率下降（如图 3 所示）。对大部分热电材料而言，当载流子浓度在 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之间时，可获得最佳的塞贝克系数和电导率组合 $\alpha^2\sigma$ （常称为功率因子）。20 世纪五六十年代开发的碲化铋、碲化铅等化合物半导体热电材料最高 ZT 值已接近 1，比以前的金属类热电材料提高了一个数量级。这些热电材料不仅是至今为止性能最好的商业化热电材料，而且在帕尔帖制冷、特殊领域温差发电方面得到了实际应用。

经过几十年的停滞以后，随着纳米技术和先进材料合成技术的发展，从 20 世纪末开始热电材料进入了第三个发展阶段。由图 3 可见，虽然通过掺杂可以协调优化材料的塞贝克系数和电导率，但进一步提高热电材料的性能还需要大幅度降低材料的声子热导率 κ_{ph} 。这就需要协调优化载流子和声子的输运行为（即电声输运协调）。近年来这方面的研究主要有“新化合物”和“纳

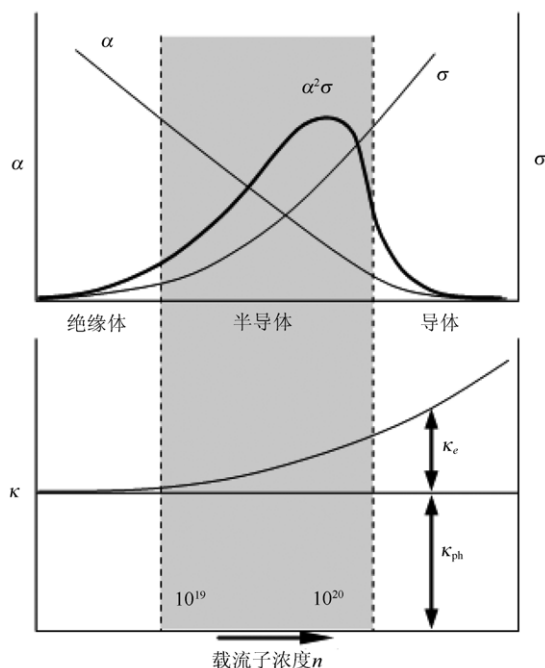


图 3 热电材料的三个基本输运参数与载流子浓度关系示意图
米复合”两个方向。

20 世纪末，人们发现了一些具有特殊晶体结构的半导体化合物，如方钴矿结构化合物（图 4（a））和笼式结构化合物（图 4（b））。这些化合物的主要特征是其晶体结构中存在一些可以容纳外来原子填充的空洞。外来原子的随机填充特征、局域振动模式以及对晶格振动（声子传输）的强烈散射，有助于大幅度降低材料的声子热导率。同时晶体框架又保证了材料优秀的电导特性。因此这类材料具有明显的“声子玻璃-电子晶体”特征。中国科学院上海硅酸盐研究所陈立东课题组在这一方向研究中作出了重要的贡献，他们通过在方钴矿结构中填充具有不同振动模式的多种原子，合成的材料最高 ZT 值已超过 1.7。此外，他们近

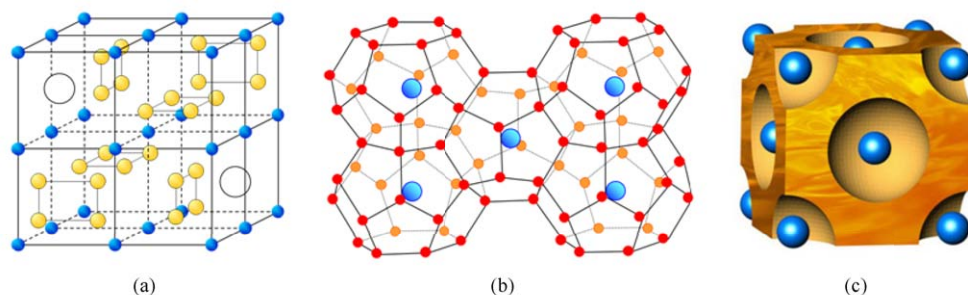


图 4 方钴矿化合物（a）、笼式化合物（b）和 Cu_{2-x}Se （c）的晶体结构示意图

年来还发现了具有类似“声子玻璃-电子晶体”特征的新型化合物热电材料 Cu_{2-x}Se (图 4 (c))。在这种化合物中, Se 原子构成反萤石结构的框架, 保证了材料的优良电学性能, 而分布于四面体或八面体空隙位置的 Cu 离子则具有无序占位特征, 对声子输运具有强烈的散射作用, 从而可以获得很低的热导率。他们合成的这种材料在 1000 K 时 ZT 达到 1.5, 显示出优越的发展前景。

纳米复合是近十余年来热电材料研究领域的另一个重要的方向, 其基本思路是把材料中的微观结构尺寸减小到 10 nm 量级或以下, 达到与电子和声子波长相当的数量级, 从而实现对载流子和声子输运的协调优化。这方面的研究主要基于已有的热电材料体系, 通过快速凝固或高能球磨并结合快速烧结技术制备块体纳米晶材料, 或者利用一些材料体系中的固溶析出或者相分离特性, 在热处理过程中原位形成纳米尺度第二相颗粒。在这方面, 武汉理工大学唐新峰课题组围绕快速凝固和放电等离子体烧结技术, 做了系统的研究工作, 制备的 Bi_2Te_3 基热电材料 ZT 值超过 1.5。美国西北大学卡纳齐季斯 (Kanatzidis) 课题组在 PbTe 材料中添加 SrTe 和 Na 掺杂, 利用固溶原子、原位析出纳米颗粒和亚微米级晶粒所构成的多尺度散射效应, 获得了 ZT 达到 2.2 的 PbTe 基热电材料。本文作者所在的浙江大学课题组在纳米复合热电材料领域已有十余年研究历史, 合成的 Bi_2Te_3 基微纳复合热电材料和 GeTe-AgSbTe_2 原位纳米复合热电材料 ZT 值分别达到 1.5 和 1.7。最近开发的热塑性诱导再结晶制

备技术, 可实现热电材料中原子尺度的点缺陷、纳米尺度的晶粒和宏观尺度的织构等多尺度结构调控。由此形成的多尺度效应, 可望成为未来进一步提高热电材料性能的一个重要手段。

3. 热电材料在温差发电领域的应用

长期以来, 热电材料的商业化应用主要是利用塞贝克效应的逆效应 (帕尔帖效应) 制造各种固态制冷器件。近年来, 随着对能源和环境问题的日益重视, 人们更希望能将热电材料用于工业余热等低品位热源的温差发电。

热电材料在温差发电方面应用的原始设想始于 20 世纪初, 但实际应用是在半导体热电材料被开发以后。早期最著名的应用是美国宇航局利用热电材料制造的放射性同位素温差发电装置 (图 5 (a))。这种装置以半衰期长达 80 余年的钷-238 为燃料, 利用其衰变过程中释放的热量, 通过热电材料转化为电能, 为航天器提供可靠和稳定的电力。自 20 世纪 60 年代以来, 美国已在数十个远离太阳的航天器上使用类似的温差发电装置。在民用领域, 用热电材料制造的温差发电器也有许多应用。图 5 (b) 是一个利用煤油灯温差发电的收音机, 在一些缺乏稳定电力供应的野外具有一定的应用。

从能源角度考虑, 目前社会消耗的一次能源中, 大约只有三分之一被转化为有用功, 其余将近三分之二作为余热废热排放, 未得到充分利用, 热电材料温差发电技术具有极大的发展空间。其中, 利用汽车发动机余热发电已成为本领域的关注热点。根据美国通

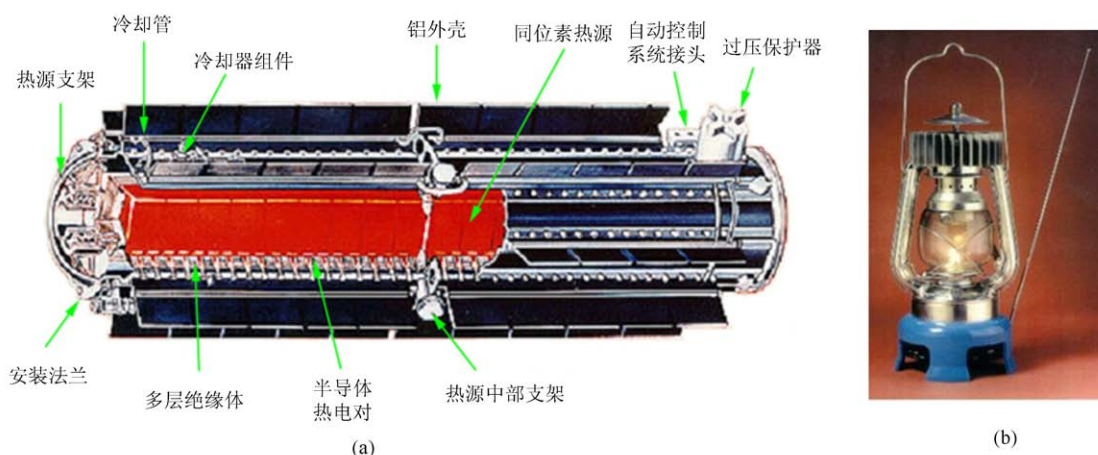


图 5 放射性同位素温差发电装置示意图 (a) 和煤油灯收音机 (b)

用汽车公司的估计，目前全球约有 10 亿辆汽车，按 1% 在道路上跑，每辆车用余热发电 500 W，总量将达到 5 GW，相当于 5 个核电站的发电量。近年来，中、美、日、德等国的一些研究机构和汽车公司先后开展了汽车发动机余热发电应用的研究，并已组装了一些回收功率达到 500 W 左右的原理验证性样车。图 6 (a) 是汽车排气管余热发电示意图，图 6 (b) 是德国宝马汽车公司温差发电原理样车上的温差发电装置局部照片（从地面镜子中拍摄，其中箭头所指为安装在排气管上的温差发电机）。

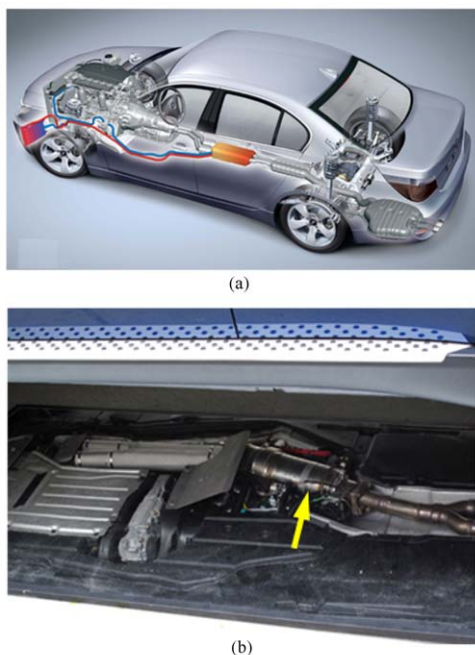


图 6 配备排气管热发电装置的汽车示意图 (a) 和原理样车局部照片 (b)

热电材料温差发电装置作为一类具有免维护、高可靠、长寿命的电源，在许多应用领域还具有不可替代的作用。例如，使用燃油或天然气燃烧热的热电发电装置已经大量使用于需要穿越荒凉地区的石油和天然气输运管道，作为金属管道的阴极保护电源和油气输运状态的检测 - 通信 - 控制系统的电源。在一些需要提供换热、排风电力的燃油、燃气取暖器中，使用热电发电装置提供电力以在外部供电中断时保障取暖器的正常运行。此外，利用环境微小温差发电的微型发电装置，可为信号传感、储存运算和无线发送提供稳定、持续的电能。这种微型发电装置与各类数据传

感采集、储存计算、接收发送单元集成，可以制造具有自供电、免维护的无线传感器（图 7），在物联网、运动部件传感器等领域具有广阔的应用前景。

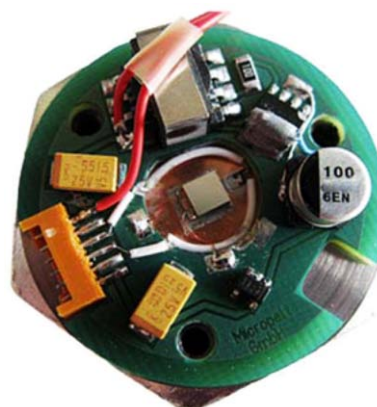
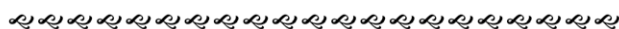


图 7 集成环境温差发电器和 CPU、无线发送器的自供电传感器

热电材料在温差发电领域具有重要应用前景，目前正处热电材料研究快速发展阶段。以电声输运协调优化为代表的热电材料新理论，以特殊结构化合物和纳米复合材料为代表的新型热电材料，以及以余热利用温差发电为代表的新应用领域，为热电材料及其应用的快速发展提供了驱动力。我国目前已成为国际热电材料研究领域的重要力量，近年来为热电材料研究的发展作出了重要的贡献。在热电材料即将迎来其两百周年之际展望未来，电声输运协调优化与性能突破、绿色环保新型热电材料、热电材料的批量制造以及规模化应用，将是本领域的主要研究方向。

（浙江大学材料科学与工程学系 310027）



封面照片说明：

近日欧洲核子中心（CERN）的大型强子对撞机（LHC）设备成功制造出迄今最小的原始物质“液滴”，这是宇宙大约 138.2 亿年前的物质状态，这一惊人成果是通过发射质子“子弹”高速轰击铅离子实现的。

封底照片说明：

X-48B 未来飞行验证机，这是翼身高度融合的新型飞机，介于飞翼和无尾三角翼之间。先进的技术将使飞机具有更好的结构强度、更远的航程和更便宜的飞行成本，它因在军事和民用领域的应用潜力十分巨大而备受关注。