

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.11.009

## 碲化铋基热电材料复合改性的研究进展

张自勤, 牛斌娜, 李豪杰, 李兰钰, 李菲晖\*, 高镜涵

(天津商业大学 生物技术与食品科学学院, 天津 300134)

**摘要:** 近年来 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基热电材料被广泛用于医疗器械、电子、航空航天等各种商业领域, 材料的性能已经逐步得到提高。目前已有大量关于通过掺杂、纳米化或与其他材料复合来提高碲化铋基热电材料热电性能的报道, 而材料复合是其中一种重要的优化手段。本文重点对碲化铋同有机与无机材料的复合改性进行了介绍, 总结了复合不同类型的物质对材料热电性能的影响, 对比了不同方法下所制备的复合材料的热电参数, 并对 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基热电材料复合改性的未来发展进行了展望。

**关键词:** 碲化铋; 热电材料; 热电性能; 复合材料

**中图分类号:** TQ152 **文献标识码:** A

## Research Progress in Composite Modification of Bismuth Telluride Based Thermoelectric Materials

ZHANG Ziqin, NIU Binna, LI Haojie, LI Lanyu, LI Feihui\*, GAO Jinghan

(School of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

**Abstract:** In recent years, bismuth telluride based thermoelectric materials have been widely used in medical devices, electronics, aerospace and other commercial fields, and their properties have been gradually improved. At present, there are a lot of reports on improving the thermoelectric properties of bismuth telluride based thermoelectric materials by doping, nanoparticle or compounding with other materials, and material compounding is one of the important optimization methods. In this paper, the composite modification of bismuth telluride with organic and inorganic materials is introduced, the influence of different types of composite materials on the thermoelectric properties of materials is summarized, the thermoelectric parameters of the composites prepared by different methods are compared, and the future development of the composite modification of bismuth telluride based thermoelectric materials is prospected.

**Keywords:** bismuth telluride; thermoelectric materials; thermoelectric properties; composites

热电材料能够实现电能和热能之间的相互转化, 人们常常利用它的 Seebeck 系数、电导率和热导率来评价其性能, 同时它也具有很多传统能源材料

所不具备的特性, 例如: 使用寿命长、对环境无污染、性能稳定等。每种热电材料都有各自适用的工作温度范围。迄今为止, 已发现了 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 及其相关合金,

收稿日期: 2021-02-19

修回日期: 2021-04-08

作者简介: 张自勤(1999-), 女, 天津人, 本科生, Email: 2858234998@qq.com

\*通信作者: 李菲晖(1982-), 女, 天津人, 博士, 副教授, Email: tjlifeihui@tjcu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22005219); 国家自然科学基金青年基金项目(11804251); 国家自然科学基金项目(51802222); 天津市教委备案项目(160020); 天津商业大学大学生创新创业训练计划项目(202010069197)

PbTe 和 SiGe 合金等多种热电材料<sup>[1]</sup>。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>及其合金主要用于热电制冷,PbTe 和 SiGe 主要用于热电发电<sup>[2]</sup>,其中 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>及其掺杂化合物被认为是目前室温范围内热电性能最佳的热电材料。

材料的热电性能可采用热电优值(Thermoelectric figure of merit, ZT)来进行评估<sup>[3]</sup>:

$$ZT = S^2 T \sigma / \kappa \quad (1)$$

式中:  $S$  为塞贝克系数,  $T$  为绝对温度,  $\sigma$  为电导率,  $\kappa$  为导热系数。可见为了提高热电优值 ZT, 材料必须有高的塞贝克系数, 高的电导率与低的导热系数。

如今, 伴随着科学家们不断的研究, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电材料也逐步融入于人类的生活、工作等领域, 为人们带来了便利的同时也推动了科学的发展。但是只有 ZT (热电优值) 值达到 2 以上的材料才有可能被广泛应用于市场。因此, 采用合适的方法对现有材料进行优化改进是十分必要的。

关于 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 热电性能的改性方法有掺杂、纳米化、复合等。其中材料复合是一种重要的优化手段, 它可以提高载流子迁移率, 从而提高材料的 ZT 值。本文中论述了 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 与部分元素或化合物复合的过程与结果, 为高性能 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 热电材料研究提供参考。

## 1 复合无机材料

### 1.1 复合碳基材料

#### 1.1.1 石墨烯

石墨烯是一种以 sp<sup>2</sup> 杂化进行碳原子连接的二维蜂窝状碳材料。稳定的晶格结构使其具有优秀的导电性、大的电导率、高载流子迁移率, 室温可达 15000 cm<sup>2</sup>/(V·s), 石墨烯中的电子被激发产生等离子体激元, 表现出较强的三阶非线性光学效应<sup>[4]</sup>等诸多优异特性, 且性能不随温度的改变发生变化, 因此被广泛应用于各种新型材料的制备与加工。

经实验研究, 在 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 与石墨烯进行复合过程中, 可发现大量的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米粉体会吸附在大片的石墨烯片上。梁贝贝等<sup>[5]</sup>在研究中发现随着加入的石墨烯纳米片含量的增加, 复合物中 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米颗粒尺寸变小<sup>[5]</sup>。由此可知, 石墨烯的存在, 不仅为 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 成核提供了良好的反应地点, 还对晶粒的增长还具有一定的抑制作用。且对使用放电等离子活化烧结 (SPS) 方法复合后的样品进行热电性能测试, 可发现在一定的温度测量范围内, 随着温度的升高, 样品的电导率和热导率均有减小的变化, 且 Seebeck 系数的变化为先增大后减小。Ju H 等人<sup>[6]</sup>的研究中也报道过同种现象, 他们研究发现石墨烯的引入在

降低复合材料晶格热导率的同时还提高的材料的 Seebeck 系数。

李佳等<sup>[7]</sup>在实验中发现, 使用不同方法制备复合材料, 得到的复合材料性能会有所不同。例如热压烧结的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 块体电导率最大值要高于冷压工艺制备的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 块体电导率最大值。若采用的制备工艺可使块体材料接触更加紧密, 会更利于载流子运输, 电导率也会提高, 功率因子也会有增大的趋势。

#### 1.1.2 炭黑

炭黑 (CB), 是一种无定形碳。资源丰富、价格低廉, 且热导率低, 被广泛应用于热、电、磁等领域<sup>[8]</sup>。孙希静<sup>[8]</sup>等人通过 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/CB 复合材料的微观结构图, 发现 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 颗粒可以通过镶嵌式的方式较均匀分散在 CB 中, 如图 1 所示, 也因此提高了复合材料的电导率。同样 CB 的加入也使材料的热导率降低至 0.0888 W/(m·K), 但实验发现, 若不断增加至 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的含量过多, 可导致 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 颗粒间间隙变小, 进而影响声子的散射, 造成热导率的升高, ZT 值减小。样品的 Seebeck 系数均为正值, 可认为材料为 p 型传导。且 Seebeck 系数随 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 含量的增大而增大<sup>[9]</sup>, 但当 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 含量过高时, Seebeck 系数会因界面的减少而降低, 因此 Seebeck 系数具有峰值。

加入 CB 后, 提高复合材料的电导率与 Seebeck 系数的同时降低了材料热导率, 进一步改进材料的热电性能。虽未达到市场应用价值, 但为 CB 改善 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 复合材料热电性能提供了新思路与新理念。

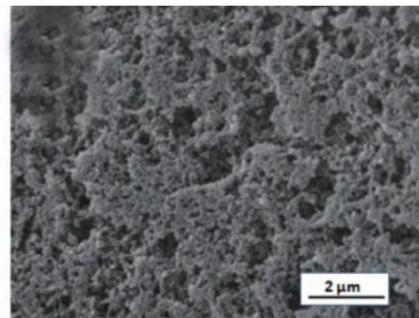


图1 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>均匀分散在炭黑材料中<sup>[8]</sup>

Fig.1 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> uniformly dispersed in carbon black material<sup>[8]</sup>

#### 1.1.3 碳纳米管

碳纳米管是一种一维纳米材料, 具有许多异常的力学、电学和化学性能, 且具有良好的导电性能。可根据石墨烯片的层数将其分为单壁碳纳米管 (SWCNTs) 与多壁碳纳米管 (MWCNTs)。

李颖等人<sup>[10]</sup>研究发现, 将 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 与 SWCNT 进行

复合,可观察到复合膜均呈现孔隙结构,但随着沉积时间的增加,复合膜孔隙率会逐渐减少,更趋向于致密化,也使 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 晶粒质量逐渐变好<sup>[10]</sup>。随着 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 与SWCNT两相体积比的逐渐增加,复合材料的电导率与Seebeck系数也有变大的变化结果,而热导率因多种缺陷的散射作用在实验温度范围内的一直呈现较低的状态,为提高ZT值提供了可行性。这个结果与之前Qun J等人将 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 与SWCNT进行复合并表征复合材料热电性能,所得复合材料具有出色的热电性能结果相似<sup>[11]</sup>,具有参考价值。

许晗<sup>[12]</sup>等人使用电沉积方式成功将MWCNTs与 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 复合,也优化了 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 薄膜结晶程度。同样,Priyanka J<sup>[13]</sup>等人也将MWCNTs与 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 成功复合,实验中发现在MWCNTs负载为10%时可明显改善复合材料的Seebeck系数,但若MWCNTs负载过高,Seebeck系数则有下降趋势,且MWCNTs不能均匀分散在复合材料中,Bark H<sup>[14]</sup>等人将MWCNTs与 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 复合后,发现当碳纳米管的含量过高会使复合材料热电性能降低。复合材料的电阻率也随MWCNTs的加入得到了大幅度降低,与Kim<sup>[15]</sup>等人、Wang L<sup>[16]</sup>等人制备的复合材料热电性能相似,使用适量的MWCNTs进行材料复合可优化材料ZT值。

由此可知,纳米材料复合技术在改善 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 热电性能方面也具有一定的优势,然而,采用纳米技术制备 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 复合材料的制备工艺较复杂、且产量较低,仍在进行改善。

## 1.2 复合非金属氧化物

$\text{SiO}_2$ 是一种Si-O键构成的正四面体,这些正四面体又会与顶端的氧规则相连形成晶态氧化硅,不规则的则是非晶态氧化硅。正是这种网络式的结构为它与其他物质相充分混合提供了条件,有助于材料的复合与改性。

阿拉腾沙嘎<sup>[17]</sup>等人采用Stober法制备出了包覆纳米 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 的 $\text{SiO}_2$ 颗粒,通过对其热导率和电导率的测定,他们发现非晶 $\text{SiO}_2$ 的热传导比较低,其热导率随温度的升高而减小,在473 K左右时热导率最小<sup>[17]</sup>。而其电导率随温度的升高而增大,但由于Stober法在制备 $\text{SiO}_2$ 颗粒时导致一部分 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 未被包覆,再加上非晶 $\text{SiO}_2$ 的导电性非常弱,所以导致整个纳米复合结构材料的导电性、ZT值和功率因子都比较低。将 $\text{SiO}_2$ 与碲化铋复合,它在降低复合材料热导率的同时也降低了其电导率,不能很好地改善材料的热电性能。

## 1.3 复合金属及金属化合物

### 1.3.1 金属碲化物

PbTe是广泛应用于中温区(450~800 K)热电性能优异的热电材料,其最高热电优值可达到2.4<sup>[18]</sup>。将它与其他材料复合时会优化材料的电性能。梁少军<sup>[19]</sup>等曾采用区域熔炼法制备了p型 $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3/\text{PbTe}$ 复合热电材料。图2、3是所制备复合材料样品的电导率、塞贝克系数随温度变化的曲线图。

梁少军<sup>[19]</sup>等人分析图2得知,随着温度的升高,样品的电导率逐渐降低,表现出典型的金属导电特性<sup>[20-22]</sup>。复合材料的电导率也明显比复合前高,并且随着PbTe含量的增加,其电导率逐渐升高。由图3可以看出,随着温度的升高,复合材料样品的塞贝克系数均呈现先增大后减小的趋势。当PbTe的含量为0.05wt%时,其平均热电优值 $ZT_{\text{ave}}$ 将达到约0.81。但由于材料电子热导率上升导致总热导率呈上升的趋势,所以阻碍了复合材料热导率的优化。

有人提出在碲化铋中添加 $\text{Ge}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ 也可以显著改善复合材料的机械性能,例如抗断裂性、硬度、杨氏模量等均有提高。端思晨<sup>[23]</sup>等人曾在 $\text{Bi}_{0.38}\text{Sb}_{1.62}\text{Te}_{3-x}$ 中添加 $\text{Ge}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ 制备出了复合材料。在一定条件下,样品的电导率均随温度升高而降低,随着 $\text{Ge}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ 含量的增加,样品载流子的浓度逐渐增大,塞贝克系数逐渐减小。随着x含量的增加,样品的电导率逐渐提升,晶格电导率、ZT值均逐渐减小。但由于双极扩散效应的存在,导致样品晶格热导率随温度的上升急剧增加,所有样品的功率因子随温度的上升而减小。这种方法虽然改善了复合材料的机械性能和相关的电能参数,但因为双极扩散效应的存在,材料的热性能仍存在一些不足。

综上所述,碲化铋基热电材料与部分金属碲化物复合时,可以有效提高复合材料的电性能以及机械性能,但由于电子热导率、双极扩散效应等其它因素的存在使得材料热性能的改善受到了制约。

### 1.3.2 金属氧化物

为了使材料被广泛应用于各个领域,人们用各种方法对材料的性能进行改善。据研究发现,对材料进行热变形,热锻<sup>[24-25]</sup>等处理可以优化材料的热性能。近几年来发现在复合材料中加入金属氧化物可以对其性能起到一定的改善作用。由于金属氧化物的种类很多,一般不同组成结构的氧化物具有不同的特殊性质,所以选择合适的金属氧化物是至关重要的。因此在碲化铋热电材料中复合合适的金属氧化物,将会对材料的热电性能产生一定的影响。

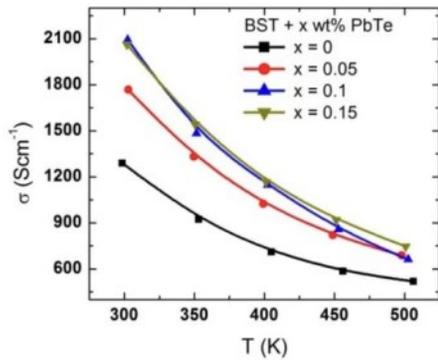


图2  $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3/\text{PbTe}$  样品的电导率  $\sigma$  与温度  $T$  的关系<sup>[19]</sup>

Fig.2 The relationship between the conductivity  $\sigma$  of the  $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3/\text{PbTe}$  and the temperature<sup>[19]</sup>

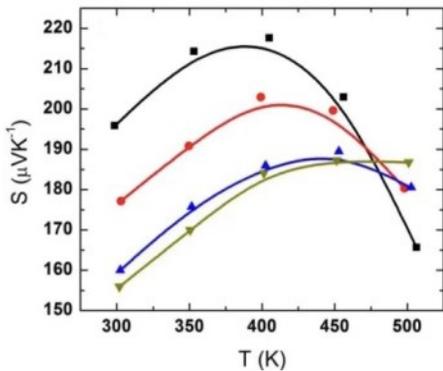


图3  $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3/\text{PbTe}$  样品的塞贝克系数  $S$  与温度  $T$  的关系<sup>[19]</sup>

Fig.3 The Relationship between the Seebeck Coefficient and Temperature of  $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3/\text{PbTe}$ <sup>[19]</sup>

ZnO 具有较好的电学性能和光催化氧化性能。但由于其制造成本不高,所以它被广泛应用于太阳能电池、发光二极管以及复合材料等研究领域。杨崱茜<sup>[26]</sup>等人就曾研究过 ZnO 与碲化铋复合对材料热电性能的影响。经研究她们发现当利用球磨法将碲化铋与 ZnO 复合时,随着 ZnO 含量的不断增加,复合材料的电导率、热导率均降低,塞贝克系数逐渐增大,ZT 值逐渐减小。当利用水解法将碲化铋与 ZnO 复合时,塞贝克系数会增大,但电导率基本保持不变。豆远尧<sup>[27]</sup>等人也开展过此类研究,他们首先利用两步液相法合成了超长的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米管,然后将它与 ZnO 纳米颗粒进行复合制备出复合光阳极,流程如图 4 所示。实现了热与电的转换。经过研究发现当复合光阳极中  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的含量为 1.5 wt% 时,其电子电导率将达到最大值。

$\text{CeO}_2$  是一种重要的稀土材料,资源丰富,具有良好的氧空位形成能力性能和出色的生物相容

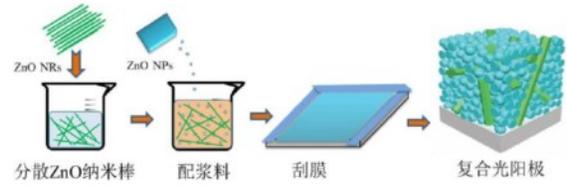


图4 ZnO 纳米棒复合光阳极的制备流程图<sup>[27]</sup>

Fig.4 Preparation and properties of N-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  organic-inorganic composite thermoelectric film<sup>[27]</sup>

性<sup>[28]</sup>,被广泛应用于复合材料制作领域。崔文蓉<sup>[29]</sup>等人曾利用阳极氧化法制备出了掺杂  $\text{CeO}_2$  颗粒的钛基  $\text{PbO}_2$  复合电极材料,并研究其析氧电催化活性。经过研究他们发现,掺杂  $\text{CeO}_2$  后可以有效扩大涂层的活性表面积,从而引起所使用电极的活性变大。杨崱茜<sup>[26]</sup>等人也曾研究过利用球磨法制备出  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.71}\text{Se}_{0.29}/\text{CeO}_2$  复合热电材料,由实验数据她们分析得出随着  $\text{CeO}_2$  含量的逐渐增加,复合材料的迁移率、载流子速度、热导率、电导率均逐渐降低,其塞贝克系数则逐渐增大,如图 5 所示。

综上所述,碲化铋基热电材料与金属氧化物复合方法不同,得到的材料性能存在差异。通过分析发现,掺杂金属氧化物后复合材料的热性能得到改善,塞贝克系数逐渐增大,但电性能变化却不显著。

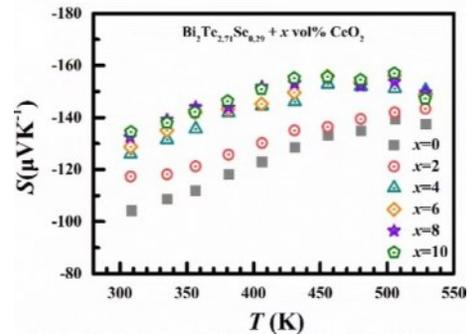


图5 球磨法制备的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.71}\text{Se}_{0.29}/x \text{ vol}\% \text{ CeO}_2$  样品 ( $x = 0 \sim 10$ ) 的 Seebeck 系数随温度变化曲线示意图<sup>[26]</sup>

Fig.5 Schematic diagram of the seebeck coefficient of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.71}\text{Se}_{0.29}/x \text{ vol}\% \text{ CeO}_2$  sample ( $x = 0 \sim 10$ ) prepared by the ball milling method as a function of temperature<sup>[26]</sup>

## 2 复合有机材料

无机材料固有的刚性和脆性很大程度上限制了其在一些不规则器件上的应用,另外无机材料较高的生产成本也是限制其规模化的一大因素。而有机

热电材料有重量轻、无污染、原料易获取等特点,因此研究有机热电材料具有重要意义<sup>[30]</sup>。

研究发现,制备有机/无机复合热电材料可以提高材料的热电性能<sup>[31]</sup>,可以有效地结合二者的优势通过协同效应实现热电材料性能的优化。

### 2.1 聚合物材料

聚合物具有低热导率、成膜性好和成膜性好等优点,已被广泛应用于热电材料领域。纤维素纳米纤维(CNF)是从纤维素资源(例如天然纤维素,细菌纤维素等)获得的,被认为是低成本,绿色且取之不尽的材料。因此,Zhao X<sup>[32]</sup>等使用简便的真空过滤方法来制造 CNF/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>热电复合膜。这些复合膜表现出优异的机械柔韧性,并且经过 1000 次弯曲后,CNF/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>膜的电导率仅降低 8%。赵轩<sup>[33]</sup>将碲化铋和细菌纳米纤维素复合制成热电墨水后与原纸进行复合,制备出了高性能的碲化铋/细菌纳米纤维素纸基柔性热电器件。在 300~400 K 间电导率和塞贝克系数随着温度的升高而升高,与传统有机粘合剂制备的复合材料相比具有更高的热电性能。

导电聚合物 PEDOT 是聚噻吩的衍生物,具有易加工、易合成、导电率高、环境友好等优点。近年来对其热电性能的研究收到了越来越多的关注。Zhang B<sup>[34]</sup>等将 PEDOT:PSS 溶液滴涂在预沉积的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜上形成复合材料,比未复合 PEDOT:PSS 溶液功率因数高出两倍以上。田子韩等人<sup>[35]</sup>将采用自组装胶束软模板法制备的 PEDOTNWs 与采用湿化学法合成的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>NWs 复合,进行测试。PEDOTNWs/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>NWs 复合薄膜的电导率和功率因子在 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>NWs 浓度为 10 wt% 时达到峰值为 776.2 S/cm 和 9.06 μW m<sup>-1</sup>k<sup>-2</sup>,相对于传统有机/无机复合热电材料有较大提升。其原因主要是 PEDOTNWs 本身所具有良好的导电性,和低能量的载流子被 PEDOTNWs/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>NWs 复合薄膜所形成的能量势垒散射掉,提高了载流子的平均能量,增大了塞贝克系数,有效的提高了材料的热电性能。

### 2.2 柔性材料

无机材料固有的刚性和脆性很大程度上限制了其在一些不规则器件上的应用,开发柔性热电材料已经越来越受科学家们的青睐。Hou W K<sup>[36]</sup>等人采用印刷和热压固化混合的方式在聚酰亚胺基片上制备出了高性能的 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>/环氧柔性厚膜,极大的提高了材料的导电性。但由于印刷工艺的不足,很难实现大批量生产。李鹏<sup>[37]</sup>等人则采用丝网印刷法弥补了这一缺陷,通过优化 Bi 含量进一步提高了材

料的导电性,并为图 6 中透明纸基热电发电机的发展提供了可能性。Kim 等<sup>[38]</sup>利用 PDMS 封装技术将碲化铋和碲化铋等间距印刷在织物上面制备出了高性能的柔性纤维热电器件。



图 6 透明纸基热电发电机<sup>[33]</sup>

Fig.6 Transparent paper-based thermoelectric generator<sup>[33]</sup>

### 2.3 三元复合材料

三元复合材料是将多种材料复合在,力求每种材料的优势最大化,以达到快速提升热电性能的目的。Lai C<sup>[39]</sup>将 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、石墨、聚噻吩以多种比例混合,成功制备出不同比例的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/G/PTh 复合热电材料。提高石墨的含量以实现 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/G/PTh 复合热电材料电导率的提升,而降低 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的含量也会在一定程度上增加复合材料的塞贝克系数。王喆哲<sup>[40]</sup>以聚乳酸(PLA)为基底,与 CNT/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>(BST)通过混合挤出的方法制备出了复合热电丝材,可发现 CNT 和 BST 的质量对功率因子存在一定影响,如图 7 所示。经过测试在 CNT 的质量分数和 BST 质量分数分别达到 4% 和 81.3% 时,室温下 ZT 值可以达到 0.011,比未加入 CNT 时的 ZT 值高出 50%。

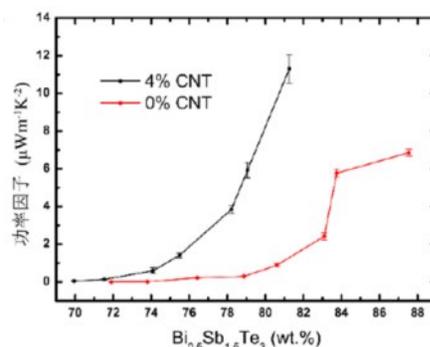


图 7 不同 BST 质量分数对丝材的功率因子的影响<sup>[40]</sup>

Fig.7 The influence of different BST mass fractions on the power factor of wire<sup>[40]</sup>

## 2.4 其他

甲胺碘( $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ )具有高的载流子迁移率和大 的载流子扩散长度,是性能优异的电学材料。李亚 丹<sup>[41]</sup>采用几种不同的方法制备  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$  的复 合热电薄膜材料后,发现材料的热电性能得到了提 升。如图8所示,首先采用磁控溅射和热蒸发相结 合的方法制备出了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$  的复合热电薄膜 材料。经过测试,其塞贝克系数得到了明显的提升, 但电导率有所下降。经过改进后,采用三步叠层蒸 镀膜法制备出的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$  的复合热电薄膜材 料,测试后发现其电导率和塞贝克系数都有明显的 提升。上述研究表明,通过合适的制备方法,甲胺碘 可以提高材料的热电性能。

综上所述,复合有机热电材料具有良好的柔韧 性、导电性、低导热性、成膜性以及优秀的机械性能, 是很好的热电材料。虽然有机导电聚合物的热电性 能仍低于无机半导体材料,但由于对柔性材质需求 的增加,使得有机复合热电材料具有巨大的开发价 值。有机复合热电材料在未来的环保、节能装置上 有很大的应用前景<sup>[42]</sup>。

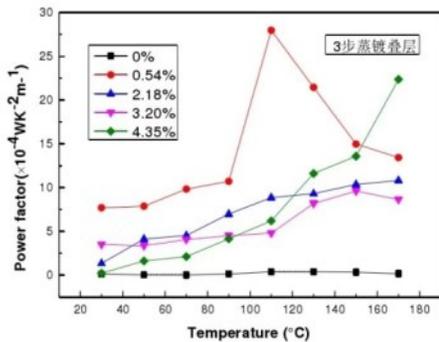


图8 不同I含量的N型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$  复合样品功 率因子随测试温度的变化关系<sup>[41]</sup>

Fig.8 The relationship between the power factor of N- type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$  composite samples with different I content and the test temperature<sup>[41]</sup>

## 3 结论与展望

本文对碲化铋与其他材料进行复合改性的研究 现状进行了分析和介绍,总结了复合不同类型的物 质对材料热电性能的影响,对比了不同方法下所制 备的复合材料热电参数值。已报道的研究表明,将 碲化铋与金属、非金属及有机物复合均可以在一定 程度上改善热电材料的塞贝克系数和电导率,但距  $ZT$  为3的理想值还相差甚远。未来可以探索优化 复合改性更加显著的有机或无机化合物,或尝试更 多类型材料的多元复合,借助材料间的协同效应进

一步提高碲化铋基热电材料的综合性能。期待未来 研究者们可以探索研究出能够大幅提升改善热电参 数的碲化铋基复合材料,相信到那时候,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热 电材料的应用范围会更加广泛。

## 参考文献

- [1] 于凤荣,陈思彤,刘文鑫,等.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料的研究现 状与发展趋势[J]. 燕山大学学报, 2017, 41(3): 204-218. Yu F R, Chen S T, Liu W X, et al. Research status and de- velopment trend of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric materials[J]. Journal of Yanshan University, 2017, 41(3): 204-218 (in Chinese).
- [2] 张艳. 热电材料的研究进展及应用[J]. 电工材料, 2020, 6: 7-10. Zhang Y. Research progress and application of thermo- electric materials[J]. Electrical Materials, 2020, 6: 7-10 (in Chinese).
- [3] 王琳.  $\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{12}$  热电材料的液相可控合成及其电学 输运性能研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [4] 高亚鸽. 碲化铋与石墨烯复合材料的三阶非线性光学 性质的研究[D]. 河南: 河南大学, 2018.
- [5] 梁贝贝. 石墨烯复合碲化铋基热电材料的制备及性能 研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [6] Ju H, Kim J. Preparation and structure dependent thermo- electric properties of nanostructured bulk bismuth tellu- ride with graphene, Journal of Alloys & Compounds. 2016, 664: 639-647.
- [7] 李佳. 石墨烯/碲化铋/PEDOT:PSS 纳米复合热电材料 的制备与性能探究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2019.
- [8] 孙希静,赵敬红,刘艳玲,等.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ /炭黑复合材料的制 备及热电性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5): 1075- 1081. Sun X J, Zhao J H, Liu Y L, et al. Preparation and thermo- electric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ /carbon black composites [J]. Journal of Composite Materials, 2017, 34(5): 1075- 1081(in Chinese).
- [9] 孙希静. 低热导率复合材料结构设计与热电性能研究 [D]. 四川: 四川师范大学, 2017.
- [10] 李颖. 柔性  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / SWCNT 复合热电薄膜材料及器件 性能研究[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2020.
- [11] Qun J, Song J, Yang Z, et al. Flexible layer-structured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric on a carbon nanotube scaffold[J]. Nature Materials, 2019, 18(1): 62-68.
- [12] 许晗,王为. MWNTs/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜温差电材料的电化学 制备及表征[C]. 第九届全国表面工程大会暨第四届全国青年表面工程论坛论文集, 中国机械工程学会表面 工程分会: 中国腐蚀与防护学会涂料涂装及表面保护 技术专业委员会, 2012: 10.
- [13] Priyanka J, Mohammad K, Nowshad A, et al. Recycled carbon fibre/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  hybrid composite doped with MWCNTs for thermoelectric applications[J]. Composites Part B, 2019, 175: 107085.

- [14] Bark H, Kim J S, Kim H, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the thermoelectric properties of a bismuth telluride matrix[J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13: S111-S114.
- [15] Kim K T, Choi S Y, Shin E H, et al. The influence of CNTs on the thermoelectric properties of a CNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> composite[J]. *Carbon*, 2013, 52: 541-549.
- [16] Wang L, Jia X L, Wang D G, et al. Preparation and thermoelectric properties of polythiophene/multiwalled carbon nanotube composites[J]. *Synthetic Metals*, 2013, 181: 79-85.
- [17] 阿拉腾沙嘎. 掺杂 Ag, Au, SiO<sub>2</sub> 的纳米碲化铋的制备及热电性能研究[D]. 吉林: 长春理工大学, 2012.
- [18] Zhu T J, Liu Y Q, Zhao X B. Synthesis of PbTe thermoelectric materials by alkaline reducing chemical routes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(11): 2850-2854.
- [19] 梁少军. 各向异性层状碲化铋和硒化锡基材料的热电性能优化[D]. 广东: 暨南大学, 2018.
- [20] Zhang T, Jiang J, Xiao Y, et al. In situ precipitation of Te nanoparticles in p-type BiSbTe and the effect on thermoelectric performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3071-3074.
- [21] Jiang C, Fan X, Feng B, et al. Thermal stability of p-type polycrystalline Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> based bulks for the application on thermoelectric power generation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 692: 885-891.
- [22] Zhang C H, de la Mata M, Li Z, et al. Enhanced thermoelectric performance of solution-derived bismuth telluride based nanocomposites via liquid-phase sintering[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 630-638.
- [23] 端思晨. 碲化铋的织构化和复合材料及硫属热电材料的电输运研究[D]. 上海: 上海大学, 2020.
- [24] Oh T S, Hyun D B, Kolomoets N V. Thermoelectric properties of the hot-pressed (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub> alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 42(9): 849-854.
- [25] J. J. Shen, Z. Z. Yin, S. H. Yang, et al. Improved thermoelectric performance of p-type bismuth antimony telluride bulk alloys prepared by hot forging[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(5): 1095-1099.
- [26] 杨崧茜. 复合第二相的碲化铋基热电材料制备及性能研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2020.
- [27] 豆远尧. ZnO 复合 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 热电材料光阳极的制备及其应用[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [28] 曾德波, 徐长进, 李松. CeO<sub>2</sub> 复合催化材料的界面调控与催化性质[C]. 中国稀土学会 2020 学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会摘要集, 中国稀土学会、江西省科学技术协会、赣州市人民政府: 中国稀土学会, 2020: 463.
- [29] 崔文蓉, 陈阵, 余强, 等. 纳米 CeO<sub>2</sub> 颗粒改性钛基二氧化铅复合电极材料的析氧电催化活性研究[J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(9): 1380-1386.
- Cui W R, Chen Z, Yu Q, et al. Study on the electrocatalytic activity for oxygen evolution of titanium-based lead dioxide composite electrode materials modified by nano-CeO<sub>2</sub> particles[J]. *Chemical Research & Application*, 2017, 29(9): 1380-1386(in Chinese).
- [30] 李喜贵, 王运志, 王海英, 等. 热电材料的研究进展[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 3: 47-51.
- Li X G, Wang Y Z, Wang H Y, et al. Research progress of thermoelectric materials[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2005, 3: 47-51(in Chinese).
- [31] 赖春花. 聚噻吩及聚芴衍生物/无机复合热电材料的制备与性能研究[D]. 广东: 深圳大学, 2016.
- [32] Zhao X, Zhao C S, J Y F, et al. Flexible cellulose nanofiber/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> composite film for wearable thermoelectric devices[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 229044.
- [33] 赵轩. 碲化铋/纤维素纤维复合纸基热电材料的制备与机理研究[D]. 山东: 齐鲁工业大学, 2020.
- [34] Zhang B, Sun J, Katz H E, et al. Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT:PSS materials and their Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> powder composites [J]. *ACS applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3170-3178.
- [35] 田子韩. 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/无机杂化复合材料的制备及热电性能的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
- [36] Hou W K, Nie X L, Zhao W Y, et al. Fabrication and excellent performance of Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>/epoxy flexible thermoelectric cooling devices. *Nano Energy*, 2018, 50: 766-776.
- [37] 李鹏, 聂晓蕾, 田焯, 等. Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>/环氧树脂柔性复合热电厚膜的制备及其面内制冷性能(英文)[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(6): 679-684.
- Li P, Nie X L, Tian H, et al. Preparation of Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>/epoxy resin flexible composite thermoelectric thick film and its in-plane cooling performance[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(6): 679-684(in Chinese).
- [38] Kim S J, We J H, Cho B J. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(6): 1959-1965.
- [39] Lai C, Li J, Pan C, et al. Preparation and characterization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/graphite/polythiophene thermoelectric composites [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(10): 5246-5252.
- [40] 王洁哲. 聚乳酸基热电复合材料及器件的制备和性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2019.
- [41] 李亚丹. N型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 有机无机复合热电薄膜的制备与性能研究[D]. 广东: 深圳大学, 2017.
- [42] 王斌, 邹贺隆, 刘雨, 等. 有机热电材料研究进展[J]. *南昌航空大学学报(自然科学版)*, 2020, 34(1): 31-42.
- Wang B, Zou H L, Liu Y, et al. Research progress of organic thermoelectric materials[J]. *Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Science Edition)*, 2020, 34(1): 31-42(in Chinese).