

温差电技术的研究进展

栾伟玲 涂善东

(华东理工大学机械工程学院, 上海 200237. E-mail: luan@ecust.edu.cn)

摘要 温差发电是利用热电转换材料将热能转化为电能的全静态直接发电方式, 具有设备结构紧凑、性能可靠、运行时无噪声、无磨损、无泄漏、移动灵活等优点, 有微小温差存在的情况下即可产生电势, 在军事、航天、医学、微电子领域具有重要的作用. 近几年随着能源与环境问题的日益突出和燃料电池的实用困难, 温差电作为适应范围广和符合环保的绿色能源技术吸引了越来越多的关注. 介绍了温差电技术的机理, 综述了最新研究进展和提高发电效率的途径, 并提出利用废热进行温差发电和开发温差电传感器是我国当前应该优先发展的研究方向.

关键词 温差电 热电转换 微电池 温差电传感器 绿色能源

进入 21 世纪后, 伴随着工业化的高速发展, 全球性的环境恶化和能源危机正威胁着人类的长期稳定发展, 各国政府对绿色环保技术的研究与利用给予了前所未有的关注和支持. 当前由于燃料电池在实际应用中遇到的困难使得温差电技术成为引人注目的研究方向. 该技术利用热电转换材料直接将热能转化为电能, 是一种全固态能量转换方式, 无需化学反应或流体介质, 因而在发电过程中具有无噪音、无磨损、无介质泄漏、体积小、重量轻、移动方便、使用寿命长等优点, 已在军用电池、远程空间探测器、远距离通讯与导航、微电子等一些特殊应用领域发挥了无可替代的作用.

温差电技术的研究起始于 20 世纪 40 年代, 于 20 世纪 60 年代达到高峰, 并成功地在航天器上实现了长时发电. 美国能源部的空间与防御动力系统办公室称温差发电是“被证明为性能可靠、维修少、可在极端恶劣环境下长时间工作的动力技术”¹⁾. 但是长久以来, 由于受到热电转换效率的制约和成本的限制, 温差电技术除了在航天和军事等尖端技术领域应用外, 很少用于工业和民用产业. 最近几年, 随着能源与环境危机的日渐突出及一批高性能热电转换材料的开发成功, 温差电技术的研究又重新成为热点^[1-8].

当前, 科技发达国家已先后将发展温差电技术列入中长期能源开发计划. 美国倾向于军事、航天和高科技领域的应用; 日本在废热利用, 特别是陶瓷热电转换材料的研究方面居于世界领先地位; 欧盟着重于小功率电源、传感器和运用纳米技术进行产品开

发. 我国虽然在半导体热电制冷的理论和应用研究方面具有一定的实力, 但对温差电的研究尚处于起步阶段^[9-12]. 虽然国外一些公司在上海、杭州等地建立了工厂, 但只是利用中国的资源和劳动力, 我国在技术和产品开发方面仍是空白. 随着温差电技术在军事、航空, 尤其是微型电源、低品位能源、废能源利用方面的应用价值越来越明显, 我国应迅速加大对该技术的开发力度, 尽快实现温差电技术的产业化.

1 温差发电的原理

热电转换材料具有 3 个基本效应, 即 Peltier 效应、Seebeck 效应和 Thomson 效应, 这 3 个效应奠定了热力学中热电理论的基础, 也为热电转换材料的实际应用展示了广阔的前景. 温差电是利用材料的 Seebeck 效应, 通过载流子(电子和空穴)进行能量的输运. 该效应于 1821 年由德国人 Seebeck 发现: 在两种不同金属(铈与铜)构成的回路中, 如果两个接头处存在温度差, 其周围就会出现磁场. 通过进一步的实验, Seebeck 发现回路中存在电动势. Seebeck 效应是制作测温热电偶、温差发电和温差电传感器的基础.

温差发电的原理如图 1 所示: 将两种不同类型的热电转换材料 N 和 P 的一端结合并将其置于高温状态, 另一端开路并给以低温. 由于高温端的热激发作用较强, 此端的空穴和电子浓度比低温端高, 在这种载流子浓度梯度的驱动下, 空穴和电子向低温端扩散, 从而在低温开路端形成电势差. 将许多对 P 型和 N 型

1) U. S. Department of Energy. Advanced Radioisotope Power Systems, <http://nuclear.gov/space/arpfact.pdf>, 2002

热电转换材料连接起来组成模块,就可得到足够高的电压,形成一个温差发电机.这种发电机在有微小温差存在的条件下就能将热能直接转化为电能,且转换过程中不需要机械运动部件,也无气态或液态介质存在,因此适应范围广、体积小、重量轻、安全可靠、对环境无任何污染,是十分理想的电源.温差发电的灵活、绿色、安静和微小体积的特性,使其可在许多领域发挥重要的作用.

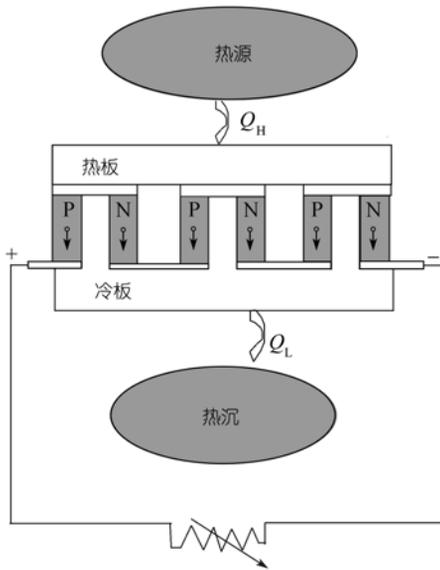


图 1 利用热电模块进行温差发电的原理

2 温差电技术的应用

最早的温差发电机于 1942 年由前苏联研制成功,发电效率为 1.5%~2%. 之后一些特殊领域对电源的需求大大刺激了温差电技术的发展. 从 20 世纪 60 年代开始陆续有一批温差发电机成功用于航天飞机、军事和远洋探索. 近几年随着科学技术的不断进步,温差发电机正逐渐拓宽其应用领域,不仅在军事和高科技方面,而且在民用方面也表现出良好的应用前景. 随着能源与环境危机的日益逼近,科学家在利用低品位与废能源发电方面加大了研究力度,部分研究成果已进入产业化.

2.1 远程空间探索

自从 1969 年阿波罗号飞船成功登陆月球,人类对太空的探索一直在不断深入地进行中. 随着探索空间的拓展,人们将目标投向更远的星球、甚至是太

阳系以外的远程空间. 在远离太阳、黑暗、冰冷和空洞的世界里,太阳的辐射量极其微小,太阳能电池很难发挥作用. 使用热源稳定、结构紧凑、性能可靠、寿命长的放射性同位素温差发电系统成为理想的选择. 利用温差电技术,一枚硬币大小的放射性同位素热源能够提供长达二十年以上的连续不断的电能,这是其他任何一种能源技术所不能比拟的. 美国国家航空和宇航局(NASA)已先后在其阿波罗登月舱、先锋者、海盗、旅行者、伽利略和尤利西斯号宇宙飞船上使用以各种放射性同位素为热源的温差发电装置^[13]. 其中旅行者 1 号飞船需要在太空中进行长达 25 年的科学考察,该飞船上的所有电能均由热电转换模块提供. 其发电系统包括 1200 个温差发电机,由放射性燃料Pu-238 的中子衰减提供热能. 该电力系统已安全运行了 21 年,预计可继续工作 15 至 20 年.

相比于太阳能电池,放射性同位素温差发电系统不仅具有寿命长和性能可靠的优点,而且拥有诱人的比体积和比重量. 尤利西斯号飞船如按照太阳能电池进行结构设计,其携带电池板的重量将达 550 kg,是飞船自身重量的两倍,对运载火箭来说难以负荷. 而采用温差发电系统时,发电机的重量只有 56 kg,完全可以满足飞船在航行、通讯和科学仪器使用方面的所有用电要求¹⁾. 图 2 为放射性同位素温差发电系统的外形图,图 3 为其剖面图.



图 2 美国 NASA 研制的用于宇宙飞船上的放射性同位素温差发电系统的外形图

1) U.S. Office of space & defense power systems, Radioisotope power systems. <http://nuclear.gov/space/gphs.html>, 2003

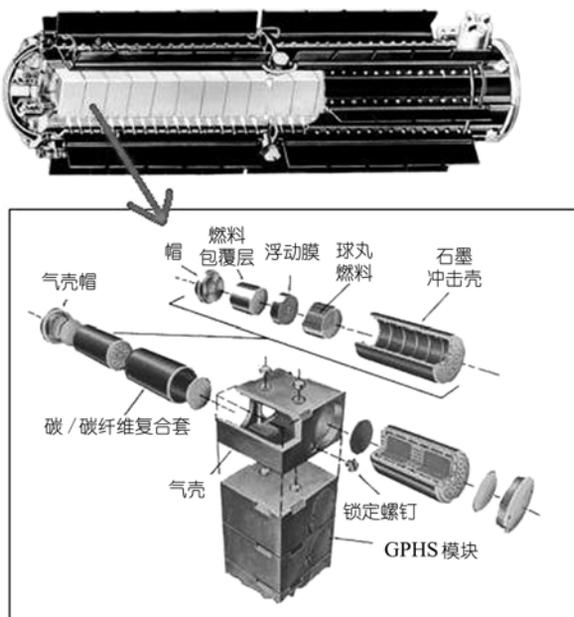


图 3 放射性同位素温差发电系统剖面图

2.2 军事

放射性同位素发电机除了在航天领域发挥重要作用外，海军是其第二大用户。早在 20 世纪 80 年代初，美国就完成了 500~1000W 军用温差发电机的研制，并于 80 年代末正式列入部队装备。其最大的优点是无声音、无振动、隐蔽，在潜艇、远程信号传输等方面具有重要应用。将温差发电机放在深海中为无线电信号转发系统供电。该系统是美国导弹定位系统网络的一个组成部分，其设计工作深度达 10 公里，工作功率大于 1W，寿命在 10 年以上。最近 Hi-Z 公司为军方开发了基于量子点原理制造的高性能微型温差发电模块^[14]，用于船载多种无线传感器的电源供给。这些传感器肩负着监测断裂、腐蚀、撞击破坏以及温度漂移等多项任务，惟有温差发电机能满足其对电源尺寸、重量、泄漏和寿命等多方面极高的要求。

为满足陆军对电源系统的特殊要求——轻便、灵活、充电方便等，从 1999 年开始，美国能源部启动了“能源收获科学与技术项目”¹⁾。研究利用温差发电模块，将士兵的体热收集起来用于电池充电。其近期目标是实现对 12 小时的作战任务最少产出 250 瓦小时的电能，目前该研究项目已取得了多项研究成果。

2.3 远距离通讯、导航和设备保护

温差电技术性能稳定、无需维护的特点使其在发电和输电困难的偏远地区发挥着重要的作用^[15]，已用于极地、沙漠、森林等无人地区的微波中继站电源、远地自动无线电接收装置和自动天气预报站、无人航标灯、油管的阴极保护等。图 4 为世界最大的温差发电机生产商——美国 Global Thermoelectric Inc 制造的用于管道监控、数据采集、通讯和腐蚀防护的温差发电设备²⁾，输出功率可达 5000W。前苏联从 1960 年代末开始先后制造了 1000 多个放射性同位素温差电机，广泛用于灯塔和导航标志，平均使用寿命长于 10 年。该类型发电机以 Sr90 为热源，可稳定提供 7~30V, 80W 的输出³⁾。



图 4 用于天然气管道监控、数据采集、通讯和阴极保护的温差发电装置

2.4 小功率电源

体积小、重量轻、无振动、无噪音使温差发电机非常适合用作小功率电源 (小于 5W)。在各种无人监视的传感器、微小短程通讯装置以及医学和生理学研究用微型发电机、传感电路、逻辑门和各种纠错电路需要的短期微瓦、毫瓦级电能方面，温差电技术均可发挥其独特的作用^[16,17]。图 5 是 Hi-Z 公司制造的可协调负载的微电池，其输出功率可达 2.5W，输出电压 3.3V⁴⁾。

1) U.S. Department of defense, 99-651 Energy Harvesting. <http://www.gpoaccess.gov>, 1999

2) Global Thermoelectric Inc. About generators. <http://www.globalte.com/genabout-frames.html>, 2001

3) Alimov R. Radioisotope thermoelectric generators. http://www.bellona.no/en/international/russia/navy/northern_fleet/incidents/31772.html, 2003

4) Hi-Z Technology Inc. HZ-2 thermoelectric module. <http://www.hi-z.com/websit02.htm>, 2003

美国航天局所属的喷气推进实验室 (Jet Propulsion Laboratory) 开展了输出功率为 10~600mW、尺

寸为 cm^2 量级的可集成通用型温差电微电池系统研究^[18]。经过三年的项目开发,目前一些产品已进入实用阶段。

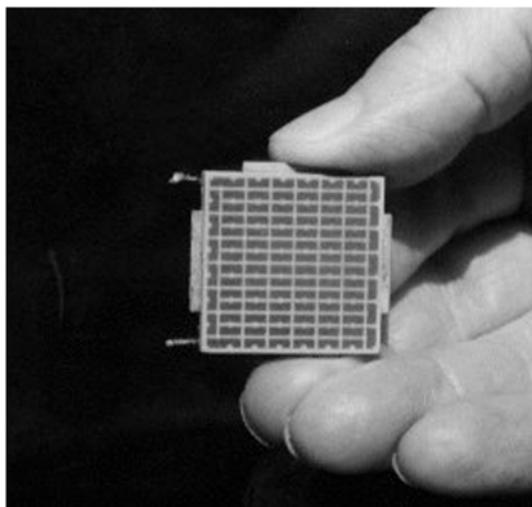


图5 美国 Hi-Z 公司制造的可协调荷载的微电池

日本精工仪器公司研制出一种利用人的体温发电的手表用微型电池^[19]。该电池使用BiTe块状材料,电池尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1.3\text{ mm}$,由50对元件串联组成,1K的温差可产生20 mV的电压,输出功率为 $1\text{ }\mu\text{W}$ 。

德国D.T.S公司在输出功率为 $10\sim 40\text{ }\mu\text{W}$ 的薄膜型温差发电机的生产方面占有世界领先地位¹⁾。

2.5 温差电传感器

最近,基于热电转换材料的Seebeck效应,许多新型的温差电传感器被研制成功,并用于低温温度测量^[20]、单像素红外线和X射线探测^[21]、氢气和其他可燃气体泄漏检测^[22]等。

日本产业技术综合研究所的科学家运用磁控溅射技术制备了薄膜型温差电氢气传感器^[23]。其工作原理是在热电薄膜材料表面上一半的面积涂覆催化剂,当有氢气存在时,涂有催化剂部分的热电转换材料温度升高,继而在器件的两端建立电势差。通过电压信号的测量既可感知氢气泄漏,还可用于推算氢气浓度。传统的氢气传感器存在体积大、质量重、结构复杂、气体选择性差(往往对可燃气体有广谱响应)、响应时间长等缺点,已越来越不能满足使用要求。

另外,传统传感器对气体的敏感程度与温度强烈相关,通常在较高的温度下($200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)才能达到峰值,

这不仅要消耗额外的加热功率,还极易引发火灾。利用热电转换材料制造的薄膜传感器可在室温附近工作,尺寸小、选择性好、响应时间短。1%的氢气含量可输出2 mV的电压信号,响应时间为50 s(图6)。该类传感器在氢燃料电池系统、加氢站、微型飞行器等方面具有广泛的应用前景。

德国D.T.S公司在其开发的235型热电模块的基础上研制成功微型红外传感器^[24],用于非接触式测温、家用与工厂设备的监测等,具有体积小(mm^3)、重量轻(mg)、无过滤窗、响应迅速、不受环境热传导和热对流的影响、在高热辐射的情况下也可稳定工作的特性。图7为其F型温差电红外传感器,其大小为 $5.6\text{ mm} \times 3.1\text{ mm} \times 0.08\text{ mm}$,重量为 $19\text{ mg}^2)$ 。

2.6 低品位和废热发电

长久以来,因为受到生产成本和转换效率的限制,温差电技术的应用一直局限于高科技和军事、航天领域。最近,由于化石能源数量的日益减少和化石能源燃烧所引起的环境恶化问题的逼近,人们意识到利用低品位和废热进行发电对解决环境和能源问题的重要性^[25]。另外,可供使用的热源的广泛性和廉价性大大增强了温差发电方式的商业竞争性。我们知道,发电成本主要由运行成本和设备成本组成。运行成本取决于转换效率和原料,设备成本决定于产生额定输出电力的装置。虽然热电转换模块的成本很高,但由于利用低品位和废热发电的原料费用极少,几近为零,运行成本很低,因此发电总费用降低,使得温差发电可与现存发电方式进行商业竞争。日本近几年开展了一系列以“固体废物燃烧能源回收研究计划”为题的政府计划,研究用于固体废物焚烧炉的废热发电技术,将透平发电机和温差发电机结合起来,实现不同规模垃圾焚烧热的最大利用,使垃圾真正成为可供利用的资源^[26]。继日本之后,2003年11月美国能源部宣布资助太平洋西北国家实验室、密西根技术大学、匹兹堡PPG工艺有限公司等单位,重点支持他们在高性能热电转换材料和应用技术方面的开发,其主要应用对象是工业生产中的尾气热和其他构件中的废热和余热利用³⁾。

1) D. T. S. GmbH. Thin film thermoelectric generator systems. <http://www.dts-generator.com/index.htm>, 2003

2) D. T. S. GmbH, Infrared-sensors. <http://www.dts-generator.com/sen-txe.htm>, 2003

3) Office of industrial technologies, USA. DOE selects 32 new projects to improve energy efficiency in U.S. industry. <http://www.oit.doe.gov/cfm/fullarticle.cfm>, 2003

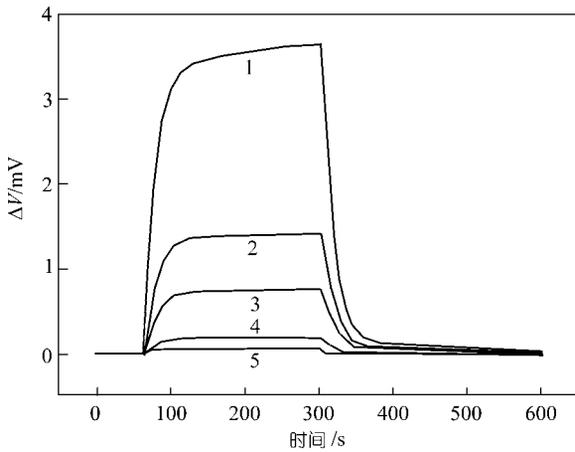


图 6 日本研制的温差电传感器对氢气的敏感性测试曲线
氢气浓度分别为 1—3%, 2—1%, 3—0.5%, 4—0.1%, 5—0.01%

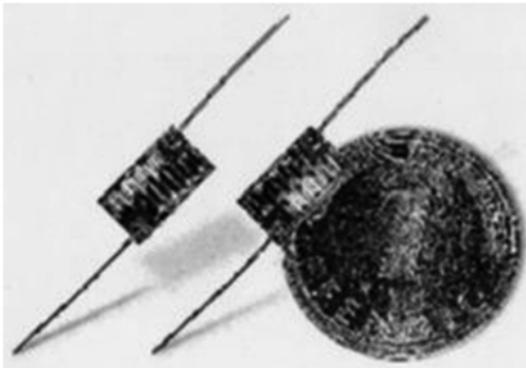


图 7 D.T.S.公司开发的柔性 IRS-235 F 型温差电红外传感器

目前可供利用的低品位和废热、余热资源的范围很广, 主要包括以下几个方面:

(1) 工业余热

随着工业化进程的加快, 化工厂、钢铁工业、水泥工业、造纸业、石油冶炼业等生产过程中产生的废气和废液成倍增加, 其中的余热相当可观. 内燃机、汽轮机等热机燃料所产生的能量, 50%以上都以热能的方式被浪费了, 钢铁工业、水泥工业、各种气体压缩泵站和垃圾焚烧的废热数量也是巨大的. 工业余热的合理利用是解决能源短缺问题的一个重要方面. 采用热电转换模块取代已有的余热锅炉和汽轮机系统进行发电, 可降低投资, 增加设备的稳定性, 为企业带来巨大的经济效益, 在节能和环保等方面也可有较大的提高和改善^[27]. 图 8 显示在天然气田利用脱水循环的余热发电, 实现对管道和钻井的阴极保护¹⁾.

(2) 垃圾焚烧热

随着城市规模的不断扩大和城市人口的急剧攀升, 对城市垃圾进行减量化和无害化处理的要求日渐紧迫. 大力发展城市垃圾发电技术, 不仅能带来新的电力, 缓解能源紧张状况, 还能解决垃圾处理问题, 减少环境污染, 一举数得. 垃圾中的二次能源如有机可燃物等, 所含的热值高, 焚烧 200 吨垃圾产生的热量可发电 2000kW²⁾, 其“资源效益”极为可观. 将发电装置设在熔融炉排烟部分的炉壁上, 直接把燃烧热转换成电能, 省去了余热锅炉、汽轮发电机组以及蒸汽循环所需的附属设备. 美、日、法、英、德、意等工业发达国家都将垃圾发电列入国家议事日程, 投入大量资金用于开发垃圾发电新技术, 并使之趋于商业化^[28]. 图 9 为日本能源转换中心开发的用于废热发电的温差发电机 WATT-100, 功率密度为 100 kW/m³.

现在, 我国城市每年因垃圾造成的损失近 300 亿元(包括运输费、处理费等), 若将其综合利用却能创

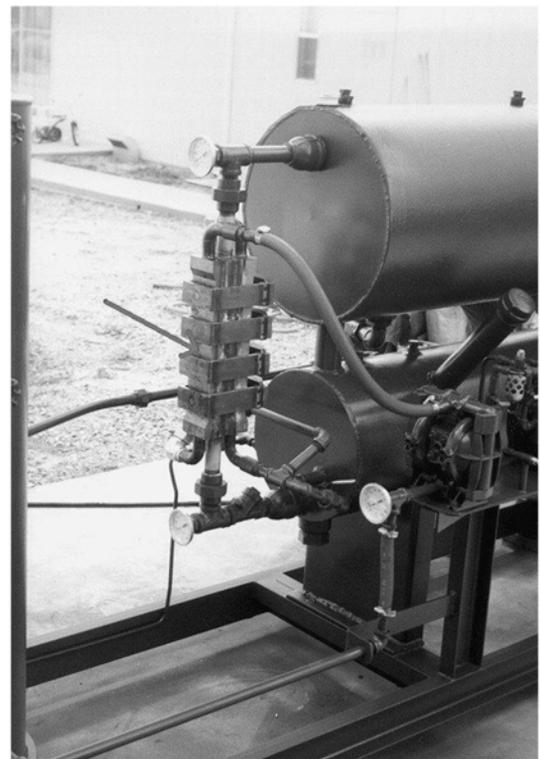


图 8 利用天然气田的脱水锅炉余热发电进行管道的阴极保护

1) Hi-Z Technology. Power from waste heat in gas production field. <http://www.hi-z.com/websit14.htm>, 2003

2) 垃圾堆里输出电——我国垃圾发电产业前景光明. <http://www.china.com.cn/chinese/huanjing/247355.htm>, 2002



图9 日本能源转换中心研制的用于废热发电的温差发电机



图10 装配了温差发电机的柴油机车可提高汽车动力2000~4000 W

造2500亿元的效益¹⁾。然而我国垃圾发电的市场化、专业化和产业化还刚刚起步，为了动员更多的社会力量参与垃圾发电事业，国务院最近制定了一系列资源综合利用的优惠政策，希望能藉此推动该技术的发展。

(3) 汽车废热

随着人们生活水平的不断提高，作为现代家庭的重要交通工具汽车开始步入普通老百姓家中。汽车不仅给人们的生活带来了便利，同时汽车工业也推动了社会经济的不断前进。但是，伴随着汽车普及率的不断提高，人们对能源，特别是石油和天然气的的需求越来越大，从而进一步加速了全球能源问题的恶化。与此同时，汽车尾气对环境的污染也给世界环境带来了一定的影响。汽车尾气、冷却水、润滑油和热辐射所造成的能量损失占汽油燃烧能量的很大比重，例如普通家用轿车以常速行驶时的能量损失就达20~30 kW。科学家们一直在努力将温差电技术应用用于环保型汽车，利用汽车尾气的废热以及发动机的余热为汽车提供辅助电源。这样，不仅可以大大提高汽车的综合性能，降低发动机能耗，同时还可以减少尾气中污染物的排放量，一举三得。理论研究认为，若能将温差电技术应用用于汽车中，可望节约燃油20%，足以提供一辆中型汽车的电气用能^[29]。日本已开发了利用汽车尾气发电的小型温差发电机，功率为100W，可节省燃油5%^[30]。美国也于最近宣布试制成功1000W功率的基于大货车尾气发电的电机^[31,32]。

从外形上看恰似一个立式的消声器。

(4) 自然热

太阳辐射热、海洋温差热、地热等自然热都是大自然赋予人类取之不尽、用之不竭的最理想的动力能源。传统的自然热发电方式都用热机、发电机或蒸汽轮机作原动机，这样的系统只有在大容量发电的场合才能获得良好的技术经济指标。现在国际上将目标转向无运动部件、无声而且不需维护的直接发电器件(如温差电转换模块)，用它们来替代上述能量转换部件结构，获得可观的经济效益。美国密西西比州立大学的Stevens教授进行了利用地表与地下的温差进行发电的研究^{[33]2)}(如图11所示)。该方式具有性能稳定、寿命长、无声音辐射、不可视、夜间和恶劣环境

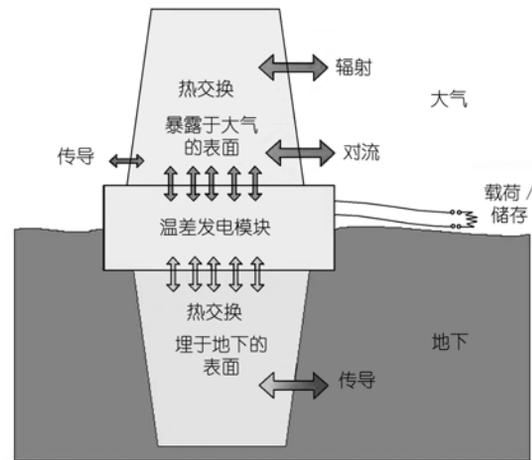


图11 利用地表和地下温差进行温差发电的示意图

1) 垃圾发电. 中国环境报, 2001-12-27

2) Stevens J W. Energy harvesting: a ground-source thermoelectric generator. <http://www.darpa.mil/dso/trans/energy/briefings/18Steve.PDF>, 2000

下亦可连续工作等特性,能广泛用于长时间无人干预的小型远距离传感和通讯器件,其初期设计功率是100 mW.

(5) 其他分散的热源

最近,美国卡尔帝夫大学(Cardiff University)的Rowe教授演示了利用人沐浴后浴缸中剩余水的余热产生电,可使一台彩色电视机连续工作1 h.如果该系统能运行三年,其生产电能的成本与常规能源电力公司的发电成本相当^[34].

3 提高温差发电效率的途径

当前温差电技术的开发集中在三个方面:提高温差电器件的效率、降低成本和扩大应用范围.目前开发的温差发电机效率普遍较低(6%~11%),使其使用范围受到限制.通过对热电转换材料的深入研究和新材料的开发提高热电性能,在热源不变的情况下提高电输出是该技术的核心内容.

通常,发电效率由下式表示:

$$\eta = \eta_{\text{carnot}} \times \eta_{\text{mater}}, \quad (1)$$

其中 η_{carnot} 为卡诺循环效率.对温差发电而言,该效率取决于材料两端的温差:

$$\eta_{\text{carnot}} = (T_{\text{h}} - T_{\text{c}}) / T_{\text{h}}, \quad (2)$$

T_{h} , T_{c} 分别是高、低温端的温度. η_{mater} 为材料的热电效应效率,由材料的热电优值 Z (figure of merit)决定,

$$\eta_{\text{mater}} = \left[(1 + ZT)^{1/2} - 1 \right] / \left[(1 + ZT)^{1/2} + T_{\text{c}} / T_{\text{h}} \right], \quad (3)$$

其中

$$Z = S^2 \sigma / \kappa, \quad (4)$$

$T = (T_{\text{h}} + T_{\text{c}}) / 2$, S 为热电势或Seebeck系数, σ 为电导率, κ 为热导率.

因此温差电转换效率主要由材料的热电优值决定.高性能的热电转换材料应当具有高的Seebeck系数和电导率、低的热导率,但实际非本征半导体的性质决定了三者不可兼得.首先,电导率和Seebeck系数都是载流子浓度的函数.随着载流子浓度的提高,电导率呈上升趋势,而Seebeck系数却会随着电导率的进一步提高而大幅度地下降.因而在热电优值的表达式中,分子项 $S^2 \sigma$ 只能在一个特定的载流子浓度下达到最大,其可调范围非常有限.热电性能的提高仅限于降低热导系数.材料的热导由两部分组成,一部分是载流子(假定是电子)的定向运动引起的电子

热导率(κ_{e});另一部分是由于声子平衡分布集团的定向运动,称为声子热导率(κ_{p}).由于热电转换材料一般要求有较高的电导率,而根据Wiedeman-Franze定律:

$$T \sigma / \kappa_{\text{e}} = 3 \pi^{-3} (e / K_{\text{B}})^2, \quad (K_{\text{B}} \text{ 为 Boltzmann 常数}) \quad (5)$$

电子热导率正比于电导率,因而随着电导率的提高电子热导率也会上升,使热导率的调节受到限制.多数半导体材料的声子热导率高于电子热导率,因此提高热电转换材料优值的办法便主要集中为降低声子热导率.

人们采取了多种方法提高声子的扩散能力,试图改善热电性能.但到目前为止,实验结果均不理想,温差发电效率始终不能与传统方式媲美.当前室温附近最好的热电转换材料是块状Bi-Te基材料,其无量纲优值大约为1,热电转换效率不到5%.为了成功与其它换能系统竞争,必须使 ZT 值提高到2~3.由于同一种材料的电导率和热导率是相互关联的,所以要从根本上解决高电导而低热导这对矛盾,需要引入新的思想和开辟新的途径.

1995年Slack^[35]提出了“声子-玻璃/电子-晶体”的概念描述了高性能热电转换材料应具有的特点,即晶体的电导率和玻璃的热导率.我们知道,声子热导率与晶格的长程有序程度密切相关.在长程有序的晶体中,热阻来源于声子倒逆过程和缺陷、边界散射;在非晶态玻璃结构中,晶格无序极大地限制了声子的平均自由程,从而增加对声子的散射,因此在“声子-玻璃”结构中材料的热导率可以很低.以此理论为指导,人们采取各种办法,包括寻找复杂结构的晶体(如Half-Heusler结构),并通过掺杂或在不同材料之间形成固溶体的方法进一步提高声子扩散能力^[36];在某些具有较大孔隙的特殊结构的热电转换材料,如Clathrates和Skutterudites的孔隙中填入尺寸相配、质量较大的原子^[37];降低材料的维数以提高晶界对声子的散射能力^[38,39];增大载流子的有效质量^[40]等.

当前,材料合成方法的丰富和XRD分析水平的提高使复杂结构材料的制备和研究变得相对容易.人们甚至可以实现单原子控制以合成特定结构和组成的材料.现代计算机技术的发展使得载流子(价带结构)的真实电子状态可迅速计算获得.上述特点的结合必将促进热电转换材料的研究.近几年,国际热

电转换材料研究领域已经取得许多引人瞩目的成就,包括:绝缘层和导电层交叉分层^[41]、特定层(如 CoO_2 层)的电荷与自旋态的优化设计^[42,43]、结构纳米化^[44]等。随着热电转换材料的性能提高,相信在不久的将来,温差电技术将不仅在空间技术领域,在民用和工业应用方面亦会有更多的应用。

4 结束语

21世纪是一个以绿色能源为主的高技术时代,对温差电技术的应用必将随着社会的进步而不断扩展。最近,在温差电领域出现了许多新的概念和应用实例,包括高能量密度温差发电模块、热电共生系统、加热循环热电燃烧系统等。随着对热电转换材料研究的不断深入和热电性能的进一步提高,伴随制造技术的成熟,我们相信温差电技术必将给人类的生活带来一场新的革命。利用更为先进的温差电技术,我们能利用工业废热和垃圾焚烧余热进行发电,变废为宝;为汽车提供辅助电源和车载空调;利用自己的体温发电驱动风扇或者是给手机充电。人类将逐渐解决能源危机的问题,并不再为能源使用中所带来的环境污染而苦恼。

根据我国的实际情况,当前应该优先发展两方面的技术:一方面开发小型的温差电传感器,满足我国在高科技发展、国防和工业安全方面的需要;另一方面发展针对工业和垃圾焚烧的废热温差电技术,解决能源与环境问题。通过大学、科研机构与企业的联合,加强高性能热电转换材料和配套技术的开发,提高转换效率,降低成本,走具有我国自主知识产权的规模化经营道路,确立我国在该技术领域应有的地位。

致谢 本工作为教育部优秀青年教师资助计划资助项目(2003编号:40)。

参 考 文 献

- 1 Kyeo H-K, Khajetoorians A A, Shi L, et al. Profiling the thermoelectric power of semiconductor junctions with nanometer resolution. *Science*, 2004, 303: 816~818[DOI]
- 2 Hsu K F, Loo S, Fuo F, et al. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, 303: 818~821[DOI]
- 3 Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, et al. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 2002, 297: 2229~2232[DOI]
- 4 Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, 413: 597~602[DOI]
- 5 Chung D, Hogan T, Brazis P, et al. CsBi_4Te_6 : a high-performance thermoelectric material for low-temperature applications. *Science*, 2000, 287: 1024~1027[DOI]
- 6 DiSalvo F J. Thermoelectric cooling and power generation. *Science*, 1999, 285: 703~706[DOI]
- 7 Tritt T M. Thermoelectric materials: holey and unholey semiconductors. *Science*, 1999, 283: 804~805[DOI]
- 8 Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annu Rev Mater Sci*, 1999, 29: 89~116[DOI]
- 9 倪秋芽. 太阳热直接发电技术的进展. *科技导报*, 1996, 5: 63~64
- 10 何元金, 陈宏, 陈默轩. 温差发电——一种新型绿色的能源技术. *工科物理*, 2000, 10: 36~41
- 11 焦正宽, 汪状兵. 热电材料新进展. *功能材料*, 2002, 33: 115~119
- 12 Tang X F, Chen L D, Goto T, et al. Synthesis and thermoelectric properties of filled skutterudite compounds $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ by solid state reaction. *J Mater Sci*, 2001, 36: 5435~5439[DOI]
- 13 Rinehart G H. Design characteristics and fabrication of radioisotope heat sources for space missions. *Progress in Nuclear Energy*, 2001, 39: 305~319[DOI]
- 14 Ghumaty S, Bass J C, Elsner N B. Quantum well thermoelectric devices and applications. In: *Proceedings of The 22nd International Conference on Thermoelectrics, La Grande Motte, France, Int Thermoelectric Soc*, 2003. 563~566
- 15 Nuwayhid R Y, Rowe D M, Min G. Low cost stove-top thermoelectric generator for regions with unreliable electricity supply. *Renewable Energy*, 2003, 28: 205~222[DOI]
- 16 Weinberg F J, Powe D M, Min G. Novel high performance small-scale thermoelectric power generation employing regenerative combustion systems. *J Phys D*, 2002, 35: L61~L63[DOI]
- 17 Schmidt M A. Portable MEMS power sources. In: *IEEE International Solid-State Circuits Conference, San Francisco, USA*, 2003. 385: 394~395
- 18 Ryan M A, Fleuriel J P. Where there is heat, there is a way: thermal to electric power conversion using thermoelectric microconverters. *Electrochemical Society Interface*, 2002, 11: 30~33
- 19 Kish M, Nemoto H, Hanao T, et al. Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy sources. In: *Proceedings of 18th International Conference on Thermoelectrics*,

- Baltimore, USA, Int Thermoelectric Soc, 1999. 301~307
- 20 Haruyama T, Performance of Peltier elements as a cryogenic heat flux sensor at temperature down to 60K. *Cryogenics*, 2001, 41: 335~339[DOI]
- 21 Gulian A, Wood K, Fritz G, et al. X-ray/UV single photon detectors with isotropic Seebeck sensors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2000, 444: 232~236
- 22 Matsumiya M, Shin W, Izu N, et al. Thermoelectric CO gas sensor using Au and Co_3O_4 thin film. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: H7~H10[DOI]
- 23 Qiu F, Matsumiya M, Shin W, et al. Investigation of thermoelectric hydrogen sensor based on SiGe film. *Sensors and Actuators B*, 2003, 94: 152~160[DOI]
- 24 Schieferdecker J, Quad R, Holzenkämpfer E, et al. Infrared thermopile sensors with high sensitivity and very low temperature coefficient. *Sensors and Actuators A*, 1995, 47: 422~427[DOI]
- 25 Kyono T, Suzuki R O, Ono K. Conversion of unused heat energy to electricity by means of thermoelectric generation in condenser. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2003, 18: 330~334[DOI]
- 26 杉本武巳. 熱電発電の需要展望. *マテリアルインテグレーション*(Materials Integration), 2000, 13(7): 53~56
- 27 Kolay P K, Singh D N. Application of coal ash in fluidized thermal beds. *J Mater in Civil Eng*, 2002, 14: 441~444[DOI]
- 28 Bass J C, Kushch A S, Elsner N B, et al. Development of a self-powered pellet stove. In: *Proceeding of The 19th International Conference on Thermoelectrics*. Cardiff, UK, Int Thermoelectric Soc, 200. 317~319
- 29 Rowe D M. Thermoelectrics: an environmentally-friendly source of electrical power. *Renewable Energy*, 1999, 16: 1251~1256[DOI]
- 30 Shinohara K, Kobayashi M, Kushibiki K, et al. Application of thermoelectric generator for automobile. *粉体及び粉末冶金*(Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy), 1999, 46: 524~528
- 31 Yodovard P. The potential of waste heat thermoelectric power generation from diesel cycle and gas turbine cogeneration plants. *Energy Sources*, 2001, 23: 213~224[DOI]
- 32 Masahide M, Michio M, Masaru O. Thermoelectric generator utilizing automobile engine exhaust gas. *Thermal Science and Engineering*, 2001, 9: 17~18
- 33 Stevens J W. Heat transfer and thermoelectric design considerations for a ground-source thermoelectric generator. In: *Proceedings of The 18th International Conference on Thermoelectrics*. Baltimore, USA, Int Thermoelectric Soc, 1999. 68~71
- 34 Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, et al. Recent developments in thermoelectric materials. *Inter Mater Rev*, 2003, 48: 45~66
- 35 Slack G A. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Rowe D M, ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995. 407~420
- 36 Bhattacharya S, Ponnambalam V, Pope A L, et al. Effect of substitutional doping on the thermal conductivity of Ti-based half-Heusler compounds. In: *Proceedings of IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, Sydney, Australia, 2001, 4: Z521~Z526
- 37 Katsuyama S, Watanabe M, Kuroki M, et al. Effect of NiSb on the thermoelectric properties of skutterudite CoSb_3 . *J Appl Phys*, 2003, 93: 2758~2764[DOI]
- 38 Uchino H, Okamoto Y, Kawahara T, et al. Study of the origin of the anomalously large thermoelectric power of Si/Ge superlattice thin film. *Japan J Appl Phys (Part 1)*, 2000, 39: 1675~1677
- 39 Beyer H, Nurnus J, Bottner H, et al. Thermoelectric properties of PbSr(Se,Te)-based low dimensional structures. In: *Proceeding of IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, Scottsdale, USA, 2001, 4: Z251~Z256
- 40 Goldsmid H J, Nolas G S. A review of the new thermoelectric materials. In: *Proceedings of The 20th International Conference on Thermoelectrics*, Beijing, China, Int Thermoelectric Soc, 2001. 1~6
- 41 Matsubara I, Funahashi R, Shikano M, et al, Cation substituted $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_x\text{CoO}_2$ films and their thermoelectric properties. *Appl Phys Lett*, 2002, 24: 4729~4731[DOI]
- 42 Takahata K, Iguchi Y, Tanaka D, Itoh T. Low thermal conductivity of the layered oxide $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$: another example of a phonon glass and an electron crystal. *Phys Rev B*, 2000, 61: 12551~12555[DOI]
- 43 Hicks L D, Dresselhaus M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys Rev B*, 1993, 47: 12727~12731[DOI]
- 44 Wang M, Zhang Y, Muhanned M. Synthesis and characterization of nano-engineered thermoelectric skutterudite via solution chemistry route. *Nanostructured Mater*, 1999, 12:237~240[DOI]

(2004-02-25 收稿, 2004-04-12 收修改稿)