

热电复合材料的研究进展

邱玉婷 鲁翰宸 金阳 王思宁 赵立东

Research progress in thermoelectric composites

QIU Yuting, LU Hanchen, JIN Yang, WANG Sining, ZHAO Lidong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220526.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Bi₂Te₃/炭黑复合材料的制备及热电性能](#)

Preparation and thermoelectric properties of Bi₂Te₃/carbon black composites

复合材料学报. 2017, 34(5): 1075–1081 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160715.004>

[聚3, 4-乙烯二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸盐基柔性复合热电材料研究进展](#)

Recent progress on poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): polystyrenesulfonate-based flexible composite thermoelectric materials

复合材料学报. 2021, 38(2): 287–297 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201016.001>

[Ti-Ni基记忆合金复合材料的研究进展](#)

Progress of Ti-Ni based shape memory alloy composites

复合材料学报. 2021, 38(7): 2070–2077 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.007>

[水泥基复合材料热电效应综述: 机制、材料、影响因素及应用](#)

A review of thermoelectric effect of cement-based composites: Mechanism, material, factor and application

复合材料学报. 2020, 37(9): 2077–2093 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200423.002>

[纸基柔性导电复合材料的研究进展](#)

Research progress of paper-based flexible conductive composite materials

复合材料学报. 2021, 38(8): 2446–2458 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210426.004>

[复合材料褶皱夹芯结构研究进展](#)

Research progress for the composite sandwich structure with foldcore

复合材料学报. 2020, 37(12): 2966–2983 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200903.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220526.003

热电复合材料的研究进展



分享本文

邱玉婷¹, 鲁翰宸², 金阳³, 王思宁³, 赵立东^{*3}

(1. 北京航空航天大学 北航学院, 北京 100191; 2. 北京航空航天大学 飞行学院, 北京 100191;
3. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 热电材料利用固体内部载流子运动特性可实现热能和电能的相互转换, 该过程无噪音、无污染, 因而热电材料具有广泛而重要的应用前景。热电转换效率依赖于材料本身, 不断改善现有热电材料的性能和开发新型高性能的热电材料体系是热电材料领域的重要研究方向。通过复合策略, 第二相的种类、含量及微结构调控是设计高性能热电复合材料的关键, 如引入第二相所实现的声子散射效应可降低材料的晶格热导率, 通过载流子选择性散射的能量过滤效应可提升材料的 Seebeck 系数, 高导电第二相连网引起的渗流效应可提高材料的电导率。本文先介绍复合材料中常见的物理效应, 再以几个典型热电材料体系为例介绍复合化实现的微结构调控对电、声输运性能的影响机制。

关键词: 热电材料; 复合; 微结构; 晶格热导率; Seebeck 系数

中图分类号: TN37 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)09-4213-14

Research progress in thermoelectric composites

QIU Yuting¹, LU Hanchen², JIN Yang³, WANG Sining³, ZHAO Lidong^{*3}

(1. Beihang School, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Flying College, Beihang University, Beijing 100191, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Thermoelectric materials can realize the direct conversion of heat and electricity by using the internal carrier transport characteristics of solid. This process is noiseless and pollution-free, which has a wide and important potential in application. Thermoelectric conversion efficiency depends on the material itself. Continuously improving the performance of existing thermoelectric materials and developing new high-performance thermoelectric material systems are important research hotspots in the thermoelectric field. The type, content and microstructure control of the second phase are the keys to design high-performance thermoelectric composite materials. Compositing the second phase is an effective strategy to optimize the thermoelectric performance, which can not only reduce the lattice thermal conductivity by introducing phonon scattering centers, but also improve the Seebeck coefficient through the energy filtering effect. Meanwhile, this strategy enhances the conductivity by the percolation effect, owing to form a conductive network in the matrix. This paper first introduces the common physical effects in composites, and then reviews the recent progress of the research on several typical thermoelectric materials. The effects of the second phase on the electrical and thermal transports will be also discussed.

Keywords: thermoelectric materials; composite; microstructure; lattice thermal conductivity; Seebeck coefficient

热电转换技术通过材料的本征传输特性, 能够实现热能和电能的直接转换, 在工业余热利用、汽车尾气废热发电、热电制冷与特殊电源发电等领域有着广阔的应用前景。据调查显示, 全世界

收稿日期: 2022-04-18; 修回日期: 2022-05-11; 录用日期: 2022-05-17; 网络首发时间: 2022-05-27 17:23:42
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220526.003>
基金项目: 国家自然科学基金 (52002011; 51772012); 国家重点研发计划 (2021 YFB3201100; 2018 YFA0702100; 2018 YFB0703600); 国家杰出青年科学基金 (51925101); 北京市自然科学基金 (JQ18004); 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室 2020 年度开放基金课题 (SKL202005 SIC); 111 项目 (B17002); 深圳市孔雀计划团队 (KQTD2016022619565991)
通信作者: 赵立东, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为热电材料 E-mail: zhaolidong@buaa.edu.cn
引用格式: 邱玉婷, 鲁翰宸, 金阳, 等. 热电复合材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4213-4226.
QIU Yuting, LU Hanchen, JIN Yang, et al. Research progress in thermoelectric composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(9): 4213-4226(in Chinese).

超过 60% 左右的能源以废热形式损失。如果能通过热电材料将这类废热有效回收并转换为电能,无疑将对全球能源利用和环境保护做出巨大贡献。热电转换技术的转换效率主要由材料的热电优值 Z_T 决定。 $Z_T=\sigma S^2 T/\kappa_{tot}$, 其中 σ 、 S 、 T 和 κ_{tot} 分别为电导率、Seebeck 系数(也叫温差电动势)、热力学温度和总热导率, σS^2 则称为功率因子。理想的热电材料要求同时具有优良的电导率、较大的 Seebeck 系数和低的总热导率。然而,这几个电和热输运参数之间的耦合关系使提升热电优值 Z_T 受限,如何实现这些参数的协同调控是提高材料热电性能的核心问题^[1-4]。

复合策略是人们根据具体需求将不同性质的材料组合优化而合成一种复合材料的策略。在不同材料的复合过程中,不同相或组分之间可通过“取长补短”实现“1+1>2”的复合效果^[5-8]。热电复合策略中的“取长补短”,其本质上是通过对第二相改变基体的能带结构、晶体结构,以优化该体系的电传输性能;同时通过复合策略形成的多尺度微观结构对基体中长声子形成强有效的散射,以显著降低其热传输性能。因此,在热电材料中通过引入合适的多尺度第二相调控材料的微观结构,是实现电声协同调控的有效手段之一。本文先阐述复合材料中常见的有效介质理论、量子限域效应、能量过滤效应、能带对齐效应和渗流效应等,再以几个典型热电材料体系为例,介绍复合策略在这些体系中的研究进展,并讨论复合策略对其电、声输运性能的影响机制。

1 复合材料中的物理效应

1.1 有效介质理论

大量研究表明,各类材料的许多宏观性能不仅取决于原子尺度上的微观结构,而且更大程度上取决于纳米乃至微米级别等更宽尺度范围的显微结构。尤其是复合材料,内部不同相或微粒之间的界面在结构和性质上可能与基体有着很大的区别,因此显微结构与性能的定量关系在复合材料中也起着至关重要的作用。有效介质理论(Effective medium theory, EMT)正是用于系统阐述非均质材料的材料显微结构与各种宏观性能(线性、非线性、物理-力学多场耦合等)之间的额定量关联。EMT 起源于 Bruggeman^[9] 的有效介质近似,后来又得到广泛的研究,正以许多不同形式应用于复合材料物理性能的计算^[10-12]。

广泛被应用的最简单混合法则的使用前提是,假定外场或者响应在整个复合材料中是均匀的。在外场是均匀的假设条件下,复合材料的宏观有效性能 K^* 可使用简单并联混合法则(简单加和平均)^[13]:

$$K^* = \sum_i f_i K_i \tag{1}$$

其中, f_i 和 K_i 分别为第 i 相的体积分数和性能参量,该式适合于如图 1(a) 所示的简单情况,即平行 2-2 型多层复合材料平面方向。

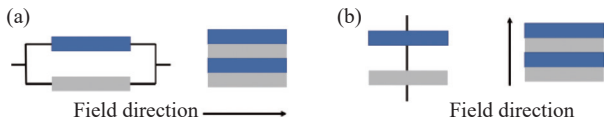


图 1 在 2-2 型多层复合材料中的并联情况 (a) 和串联情况 (b)^[5]
Fig. 1 Parallel (a) and series (b) in type 2-2 multilayer composites^[5]

在响应是均匀的假设前提下,可简单取其体积平均,即单串联混合法则:

$$K^* = \left(\sum_i f_i / K_i \right)^{-1} \tag{2}$$

该式适用于如图 1(b) 所示的垂直 2-2 型多层复合材料平面方向。尽管简单的混合法则并不能准确地描述大部分复合材料的显微结构与性能定量关系,但可以作为复合材料有效性能的一阶界限。

随着理论的发展,一些新的理论方法可以更加准确地描述材料显微结构与某一性能之间的关系。对于热导率而言,当复合材料中的复合颗粒浓度较低,且均为各向同性的近似球体时,两相的热导率可用 Maxwell-Garnett(MG) 方程表示为

$$\frac{K^* - K^m}{K^* + 2K^m} = f \frac{K - K^m}{K + 2K^m} \tag{3}$$

其中, K^* 、 K^m 、 K 和 f 分别为复合材料的理论热导率、复合材料基体相的热导率、复合材料中另一相的热导率和其体积分数。若把基体相和复合相相互交换, MG 方程可反转为

$$\frac{K^* - K}{K^* + 2K} = (1 - f) \frac{K^m - K}{K^m + 2K} \tag{4}$$

上述两式也给出了复合材料热导率的二阶上限和下限。这个二阶界限比简单混合法则给出的一阶界限更为合理^[14]。正确地使用符合条件的理论公式,可以很好地解决实际问题。研究者们通过有效介质理论的经典模型非常准确地描述了高

性能的两相复合材料的电和热传输行为^[5]。以中温区热电材料 Cu_2SnSe_3 为例，周一鸣等^[15]通过在 Sn 位和 Cu 位引入 Ag 离子，相应地获得了名义组分为 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Se}_3$ 的高电传输相和名义组分为 $\text{Cu}_{1.91}\text{Ag}_{0.09}\text{SnSe}_3$ 的低热传输相，然后再通过研磨混合和放电等离子体快速烧结制备出由上述两相复合的系列块状样品。实验结果显示，基于有效介质理论模型的理论预测能够较好地拟合实验数据，说明该系列复合样品的电、热传输性能遵循复合规律。

1.2 量子限域效应

当材料在某一个维度上或者多个维度上的尺寸小至可与电子的德布罗意波长、光波波长相媲美时(通常是 10 nm 或是更小)，材料的物理性能会发生明显的变化或突变^[16-17]。量子限域就是半导体材料在极小尺寸的维度上，其载流子运动受到束缚，原来的准连续能带将被分裂成独立的能级及能带带隙的展宽^[18-19]。

图 2 为四类不同维度体系材料的电子能态密度示意图。常见的三维块体半导体材料的电子能态密度是一条连续升高的曲线，二维量子阱材料的电子能态密度呈阶梯式的上升趋势，一维纳米线材料的电子能态密度是一端显示为突变的直线，另一端则为连续变化，而零维量子点材料的电子能态密度则为一根根独立的线条。这些物理现象为热电材料的设计和 optimization 提供了新的思路，因此复合低维材料一直是热电材料的研究热点之一^[20-22]。

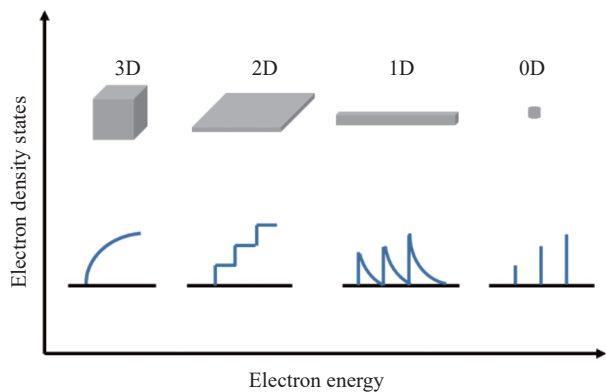


图 2 四种不同维度材料电子能态密度随电子能量变化示意图^[18]
Fig. 2 Scheme of density of electron energy states as a function of electron energy in four different dimensional materials^[18]

研究显示^[23-25]，在 SrTiO_3 超晶格中的二维量子阱由于量子限域效应而具有极高的 Seebeck 系数。此外，量子限域效应对热电材料的声子输运

影响同样不可忽视。Venkatasubramanian^[24]在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格中发现，调节其周期结构的厚度为 5 nm 时，其晶格热导率低至 $0.22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，甚至不到 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 传统块体材料的晶格热导率的一半。后续工作报道^[25] $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格的室温 Z_T 值可实现大于 2.5。值得注意的是，由于低维材料存在着非常强的各项异性，这也为实现精准表征其热电性能增加了难度。

1.3 能量过滤效应

在传统块体热电材料中，晶粒较粗大，晶界含量少。但当复合材料中的晶粒接近纳米尺度甚至小于该尺度时，晶界或相界面的含量将大幅增加。在这些新增的界面上，原子的排列状态明显不同于基体粗晶粒内部。图 3 为其能量过滤示意图。可见，界面上会产生一个附加势垒。这些结构特征会不同程度地影响载流子的输运。当载流子通过界面势垒时，其对低能量电子的散射作用要强于高能量电子，使通过势垒后的电子平均能力增大，可以有效增大 Seebeck 系数^[26-28]。同时界面散射也会增加载流子弛豫时间对能量的依赖性，进一步有利于提升 Seebeck 系数。尽管参与运输的载流子数量会减少，但 Seebeck 系数的增大可以超出补偿以减小该效应对电导率的损伤，最终实现功率因子的增大。值得注意的是，仅当势垒间的距离与电子平均自由程相当时，能量过滤效应才会有效增强热电材料的功率因子^[29]。

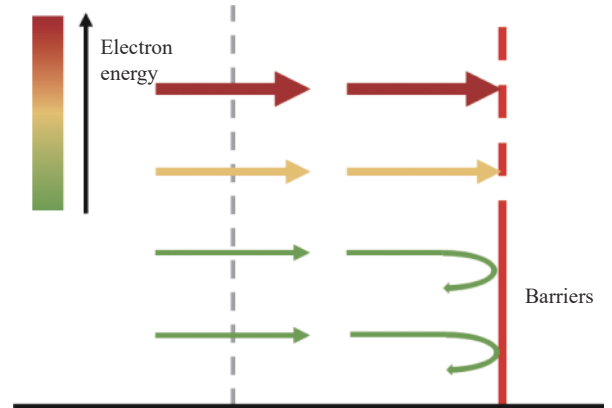


图 3 能量过滤示意图^[28]
Fig. 3 Schematic diagram of energy filtration^[28]

1.4 能带对齐效应

在复合材料中，复合相和基体相的基本物性(弹性模量、费米能级、声速等)存在差异，导致在其相界面上形成一个势垒，对载流子的传输产生阻碍作用，降低载流子迁移率。通过对复合材

料中基体能带结构的调控(图 4)，使基体相和第二相在界面处的能量相匹配，实现能带对齐，以降低界面能量势垒，也是实现提升载流子迁移率的有效方法之一^[30-31]。

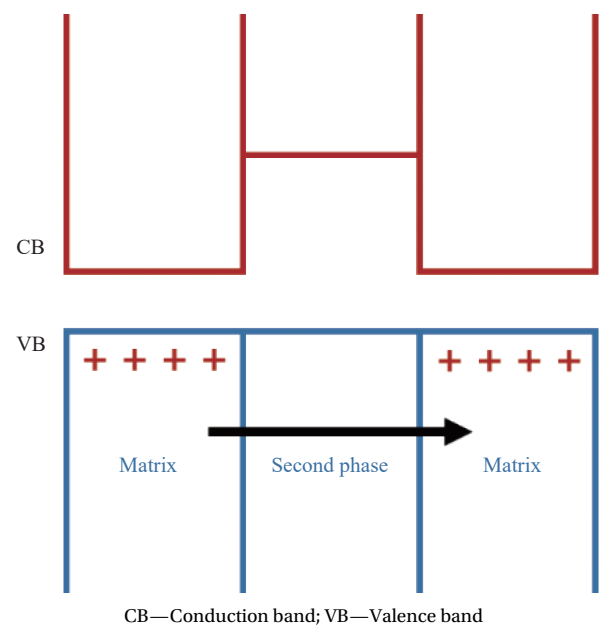


图 4 能带对齐示意图^[32]
Fig. 4 Schematic diagram of band alignment^[32]

在热电材料的设计和优化中，研究者们常常通过固溶不同带宽的化合物(广义上的复合)来实现调控基体相导带或价带的能量位置。以 PbS 体系为例，Zhao 等^[32]通过在 p 型 PbS 中引入 CdS 第二相，由于两相价带能量对齐，使基体 PbS 在降低晶格热导率的前提下保持较高的载流子迁移率，最终实现在 923 K 的 Z_T 值高达 1.3。

1.5 能带尖锐化效应

Seebeck 系数、载流子浓度、载流子迁移率和电导率都是与热电材料中载流子输运直接相关的几个基本物理参量。其中，载流子迁移率与有效质量密切相关，这两个参量相互竞争，互成反比。通常情况下，态密度共振和能带共振策略可以通过提升载流子有效质量而增强 Seebeck 系数，但也会不可避免地降低载流子迁移率而导致体系电导率的下降。

图 5 为能带尖锐化示意图。可以看出，材料体系中能带形状扁平会导致单带有效质量较大，其载流子迁移率必然受到限制。实验证明^[33-35]，可以通过引入第二相的方式优化基体的能带形状，协同调控基体的载流子有效质量，并保持较高的载流子迁移率。能带尖锐化策略是在优化载流子

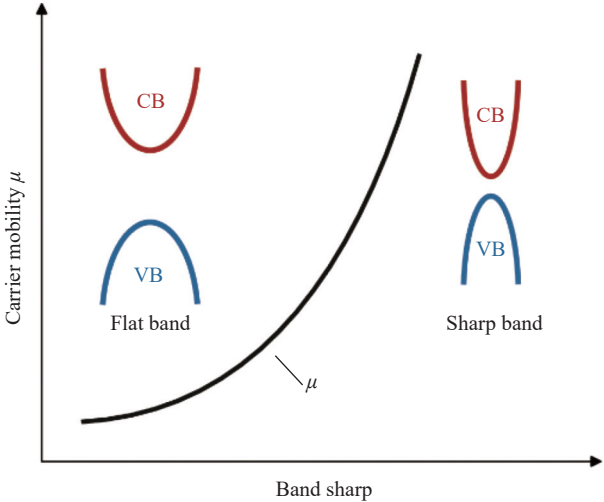


图 5 能带尖锐化示意图^[34]
Fig. 5 Schematic diagram of band sharpening^[34]

浓度的基础上平衡载流子有效质量与迁移率的关系，最终实现热电材料获得理想的功率因子。

1.6 渗流理论

渗流理论最早是在研究流体经过多孔结构的流动状态所提出来的，目前已广泛应用于复合材料中物理性质的突变研究，如电导率、热导率、介电常数和磁导率等^[5, 36-37]。以电导率为例，渗流理论指出，随着复合材料中导电性能较好的一相含量增大，增大至足以形成导电通道时，复合材料的电导率会出现突变。突变点所对应的导电相含量为渗流阈值 V_c (图 6)。

在导电聚合物基纳米复合热电材料中，研究者们^[38-40]常将导电性好的碳纳米管作为导电相，与导电相较差的聚苯胺基体进行复合。当碳纳米管含量达到渗流阈值后，复合材料的电导率会有数量级的增大，可实现热电功率因子的提高，且

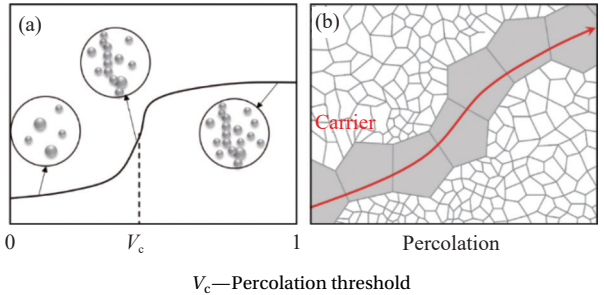


图 6 高分子复合热电材料中的电导率 (a) 与导电相体积分数
渗流效应 (b)^[39]
Fig. 6 Conductivity varies (a) with volume fraction of conductive phase
percolation effect (b) in polymer based composite thermoelectric
materials^[39]

其热导率与聚合物基体相比,并未出现大幅增加。但值得注意的是,在不同复合材料中,电导率与 Seebeck 系数存在着不同的渗流行为^[41],有时会出现随着含量的进一步增加,电导率会有较大的增大,而 Seebeck 系数几乎不变,其中的物理机制尚不清楚。

2 不同热电材料体系的热电复合材料

2.1 Bi₂Te₃ 基复合材料

Bi₂Te₃ 基热电材料是室温附近热电性能最佳的一类材料,已被广泛用于室温附近的制冷器件^[42-44]。纳米复合技术的兴起极大促进了热电材料的发展。在传统的 Bi₂Te₃ 基热电材料中,研究者们^[45-48]试图通过人为引入纳米相以降低复合材料的热导率,从而优化该体系的热电性能。

Li 等^[49]通过将晶格常数接近于基体的 SiC 纳米颗粒作为第二相引入 Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te₃ 基体,复合材料中两相之间可以产生连续共格的晶界。连续共格的晶界为该复合材料在保持良好电输运性能的同时,也带来了极低的晶格热导率(0.35 W·m⁻¹·K⁻¹),最终实现了 1.33 的最大 Z_T 值。此外,第二相 SiC 本身具有较好的力学性能,如高的硬度和杨氏模量,因此 SiC 纳米颗粒复合 Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te₃ 基热电材料的力学强度较基体而言也有明显的提升。

Kim 等^[50]在 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 组分中额外复合 25%Te,制备工艺较复杂:先是利用合金熔炼的方法制备出该组分的块体铸锭,然后再利用旋甩工艺将上述铸锭纺成片状物,最后通过放电等离子体快速烧结获得致密块体。值得一提的是,旋甩工艺能以极快的速率冷却熔体,得到接触面为非晶、自由面为纳米晶的片状物。当其结合放电等离子体快速烧结后,片状物中原有的纳米晶仍得以保留,有助于获得极低的晶格热导率。研究显示,过量的 Te 原子会以气体形式从块体材料的晶界处挥发,并导致晶界处出现阵列式位错缺陷。这些位错可以有效散射中频声子,再加上基体中的本征点缺陷可以散射高频声子,纳米晶晶界可以散射低频声子,最终整个频率范围的声子都得到了有效的散射。因此,其室温下热导率可降至 0.35 W·m⁻¹·K⁻¹,同时功率因子高达 4 mW·m⁻¹·K⁻²,室温 Z_T 值可达 1.85 左右。

原位析出也是制备纳米复合材料的方法之一。Zhu 等^[45]利用热锻工艺制备出原位析出纳米晶的 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 基热电复合材料。高温下原位生

成的纳米晶所带来的晶格扭曲及大量位错,显著降低了该体系的热导率,其最大 Z_T 值可达 1.3。

2.2 Mg 基复合材料

Mg 基热电材料具有原料储藏丰富、无毒、价格低廉、密度低等显著优点,主要有 Mg₂X(X=Si、Ge、Sn) 基热电材料和 Mg₃X₂(X=Sb、Bi) 基热电材料^[51-54]。Mg₂X 基热电材料中三种化合物有着相同的晶体结构和类似的晶格常数,两两之间可以形成固溶体,Mg₂Si 和 Mg₂Ge 甚至可以形成连续固溶体。这类化合物之间的固溶特性也为该体系热电性能的优化提供了调控空间。Liu 等^[55]根据第一性原理计算结果设计实验合成 Mg₂Si_{1-x}Sn_x 固溶体,实验结果验证了该体系中存在能带简并,即当固溶体中 Sn 摩尔比 x 增加时,导带底部的两条导带的相对位置会发生变化,轻重两条导带重合,功率因子得到显著提升。类似的通过引入固溶相形成能带简并的思路在 Mg₂Ge_{1-y}Sn_y 体系中也得到了应用。研究显示,当 Sn 摩尔比 y 为 0.75~0.78 时,轻重两条带都会参与电传输,有利于提高体系的 Seebeck 系数,在 723 K 实现 1.4 的高 Z_T 值。

Mg₃X₂ 金属基化合物的研究始于 20 世纪 30 年代,这种 Zintl 相化合物的热电性能研究从本世纪初才真正开始。半金属 Mg₃Bi₂ 化合物的带隙是负值,其电阻率较小,Seebeck 系数也较小。而 Mg₃Sb₂ 基化合物长期被认为是 p 型半导体,直到 Tamaki 等^[56]通过引入过量 Mg 并结合 Sb 位掺杂 Te,才实现 Mg₃Sb₂ 基化合物的 n 型传输。半导体 Mg₃Sb₂ 和半金属 Mg₃Bi₂ 通过固溶,可以减小带隙和载流子有效质量,进而实现体系热电性能的调控。Mao 等^[57]报道了由 n 型 Mg_{3.2}Sb_{0.5}Bi_{1.498} 和 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 材料组成的热电单偶制冷器件,在 350 K 的热端温度下产生了约 91 K 的巨大温差。这种制冷效果已优于商业化 Bi₂Te₃ 基热电模块。此外,Mg₃Bi₂ 基材料与铁和镍可以形成良好的接触,从而有效解决接触电阻的问题。Yang 等^[58]利用单抛物带(Single parabolic band, SPB)模型对 Mg₃X₂(X=Sb、Bi) 金属基化合物的组分进行了预设计,并通过理论计算预测了该组分对应器件的制冷温差。实验制备上通过热变形工艺对 Mg_{3.2}Bi_{1.4975}Sb_{0.5}Te_{0.0025} 的成型样品再进行了一次处理,以显著提升其热电性能稳定性,使研制出的制冷模块在室温时最大制冷温差高达 59 K,连续服役 6 个月性能无衰减,充分彰显其在新一代热电制冷应用方面的巨大潜力。

2.3 PbX(X=S、Se、Te)基复合材料

PbX(X=S、Se、Te)基热电材料一直是备受关注的中温区热电材料，能带简并^[59]、共振能级^[60]、能带对齐^[31,61]等一系列热电理论和方法均诞生于该体系。作为传统热电材料，该体系仍然保持着强劲的竞争力。Hus等^[62]报道了具有纳米复合结构的Ag_{1-x}Pb₁₈SbTe₂₀块体热电材料，该复合材料中因分相形成的2~3 nm富Ag-Sb区大量分布在基体中。这种纳米尺度的富Ag-Sb区被认为以Ag⁺-Sb³⁺偶极子的形式，在散射声子的同时会产生一定的能量过滤效应，从而大幅提升热电性能，并获得2.2左右的高Z_T值。

Biswas等^[30]通过Na掺杂和SrTe第二相复合，在PbTe体系中实现了贯穿原子-纳米-介观缺陷的全尺度结构。数据显示，这种全尺度分布在基体中的结构缺陷可以散射较宽波长范围的声子(图7)，最大Z_T值在915 K时达到2.2。

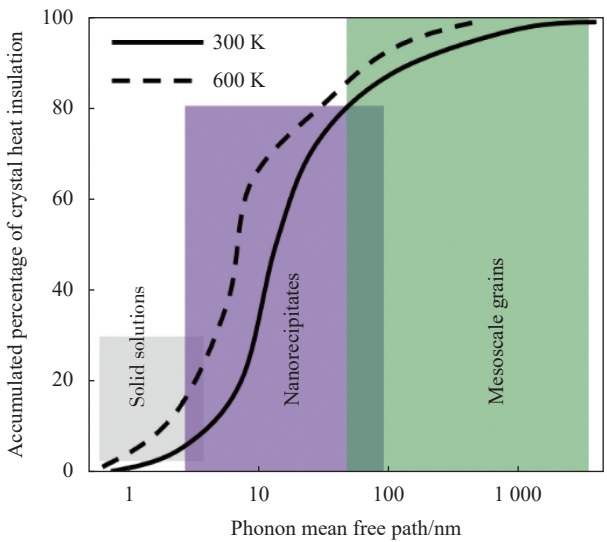


图7 Na掺杂的PbTe-SrTe体系中短程、中程、长程声子散射示意图^[30]
Fig. 7 Schematic diagram of short-range, medium-range and long-range phonon scattering in Na-doped PbTe-SrTe^[30]

Xiao等^[63]在n型PbTe体系中引入Cu₂Te第二相复合协同优化抑制晶格热导率和增强载流子迁移率，在300~873 K时平均Z_T可实现>1.0。研究发现，Cu在该体系中有几个显著的作用：Cu原子可补偿本征Pb空位，大幅提升了体系载流子的迁移率，在423 K时实现了高达37 μW·cm⁻¹·K⁻²的功率因子；Cu原子补偿本征Pb空位和Cu间隙原子会引起晶格局部无序，同时在基体内部形成的纳米、微米多尺度富Cu相也会产生可观的应

变，这些因素共同导致材料的晶格热导率可低至0.38 W·m⁻¹·K⁻¹，接近该体系晶格热导率的理论最小值0.36 W·m⁻¹·K⁻¹(图8)。随后Xiao等^[64]在n型PbS体系中通过Sn合金化和PbTe第二相复合协同优化质量因子，可实现最大Z_T值在923 K达到1.3。研究发现，Pb_{0.94}Sn_{0.06}S-8%PbTe中的PbTe第二相不仅能保持较高的载流子迁移率150 cm²·V⁻¹·s⁻¹，而且还能抑制晶格热导率0.61 W·m⁻¹·K⁻¹，大幅提升了基体的质量因子。最终Pb_{0.94}Sn_{0.06}S-8%PbTe在300~923 K中平均Z_T值达到0.72，优于其他n型PbS基热电材料。

2.4 CoSb₃基复合材料

20世纪90年代，热电研究者们指出理想的热电材料要具有“电子晶体-声子玻璃”特征。随后研究发现，热电材料方钴矿CoSb₃基化合物是一类具有本征晶格孔洞的笼状材料，并呈现出“电子晶体-声子玻璃”的输运特征。在过去的几十年中，研究者们^[65-66]通过在其孔洞位置引入填充原子、在Co原子位置掺杂(Fe、Ni、Mn原子)、亦或在Sb原子位置掺杂(Ge、Sn、Te原子)来实现其热电输运性能的调控。

CoSb₃基化合物具有很高的功率因子，热导率也很高。丁娟等^[67]试图通过纳米复合等手段在纳微尺度上引入声子散射单元，以期进一步降低该体系的热导率。Shi等^[68]通过直接在CoSb₃中混入富勒烯C₆₀，实现了晶格热导率的明显下降。晶格热导率的下降主要源自分布在晶界处的富勒烯C₆₀对声子的强散射作用。机械混合是引入第二相的常用方法，具有工艺简单、含量易控等优点，但很难实现纳米尺度的第二相在基体中的均匀分布。而原位氧化法是利用基体组分中各元素的氧化差异来氧化特定元素，这种方法可以大幅改善第二相纳米颗粒在基体中的分散性。Zhao等^[69]在制备Yb填充方钴矿材料时，通过氧化过量的Yb实现在基体内引入均匀分布的Yb₂O₃多尺度颗粒。微结构表征结果显示，在Yb_xCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃复合材料中，原位氧化生成的Yb₂O₃多尺度颗粒，部分以20~30 nm的纳米颗粒分布在Yb_xCo₄Sb₁₂基体中，部分以微米带状物分布在晶界处。与Yb_xCo₄Sb₁₂基体相比较，原位氧化获得的Yb_xCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃复合材料的晶格热导率明显降低，其最大Z_T值在850 K时达到1.3，较基体提高约30%。类似原位氧化思路，Li等^[70]利用旋甩

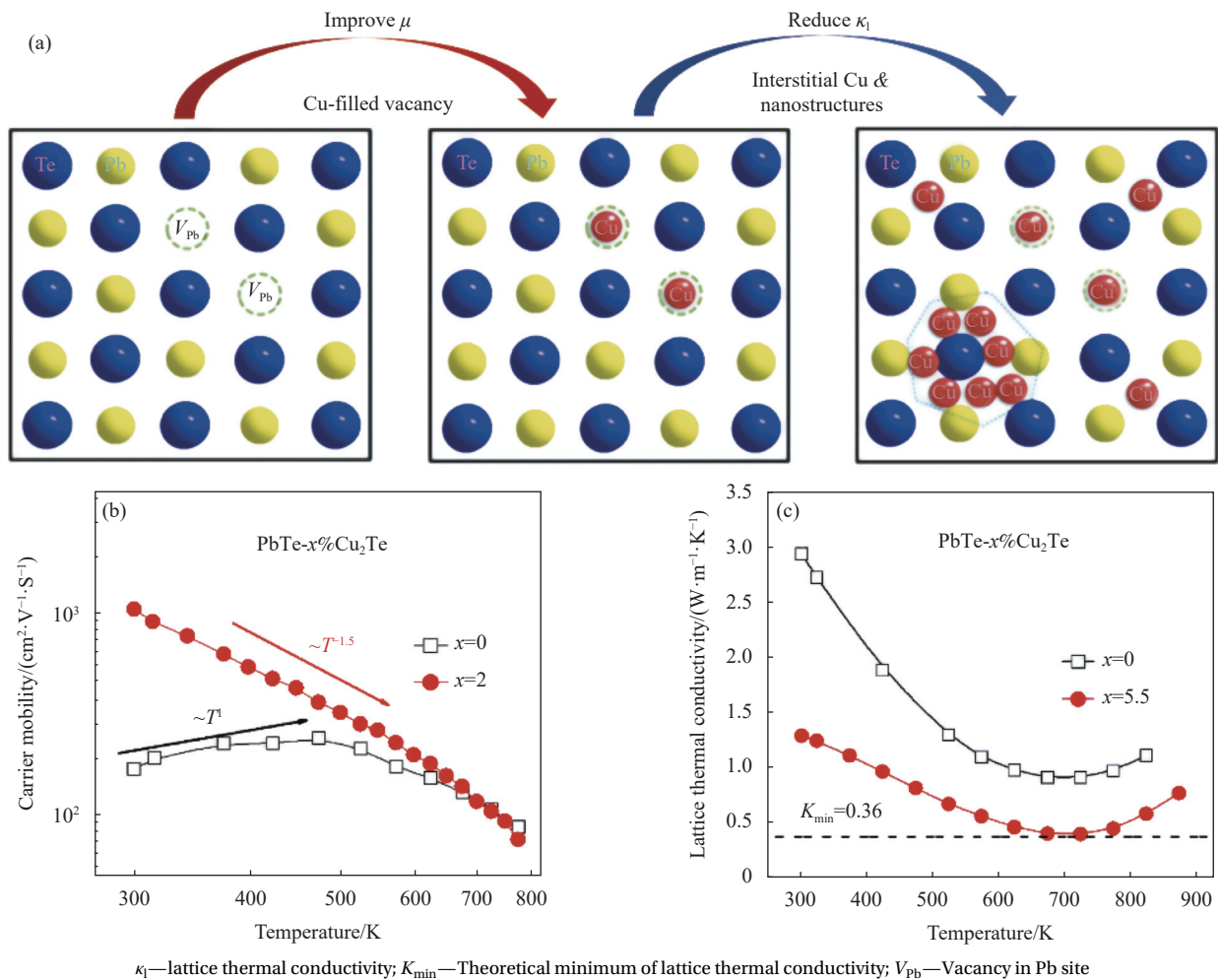


图 8 Cu 在实现 n 型 PbTe-Cu₂Te 高热电性能中的协同作用：(a) Cu 补偿本征空位提高载流子迁移率与形成间隙原子和纳米结构降低晶格热导率的示意图；载流子迁移率 (b) 与晶格热导率 (c) 随温度的变化关系^[63]

Fig. 8 Synergistic effect of Cu in n-type PbTe-Cu₂Te: (a) Schematic diagram of Cu compensating intrinsic vacancies to improve carrier mobility and Cu forming interstitial atoms and nanostructures to reduce lattice thermal conductivity; Carrier mobility (b) and lattice thermal conductivity (c) as a function of temperature^[63]

的制备工艺结合原位反应法，在 In_xCe_yCo₄Sb₁₂ 填充方钴矿材料中原位引入 10~80 nm 的第二相 InSb，其最大 Z_T 值可达 1.43。Zhao 等^[71] 通过将 5~10 nm 大小的软磁纳米粒子 (Fe、Co、Ni) 加入 Ba_{0.3}In_{0.3}Co₄Sb₁₂ 填充方钴矿材料，利用软磁纳米粒子铁磁-超顺磁转变产生的热电磁相互作用，协同优化体系的热电传输性能，其最大值 Z_T 可达 1.8。

2.5 SnX(X=S、Se) 基复合材料

随着热电基础理论不断丰富与发展，越来越多的新型热电材料体系相继被开发和进一步研究优化性能。自首次发现 SnSe 晶体材料具有本征的低热导率，来源于其强非简谐效应^[72-73]，此后又相继发现了 SnSe 面外方向的“二维声子/三维电荷”传输特性^[74]，使 SnSe 成为目前被广泛研究

的热电材料之一。

对比文献 [75-77] 数据可知，SnSe 体系被制备为晶体时，可在层状晶体的面内、面外方向获得较高的载流子迁移率和电传输性能，其热电性能往往高于多晶体系。Qin 等^[78] 在 p 型 SnSe 晶体中通过简单地引入少量的 SnSe₂，该体系的载流子浓度可优化至 6.55×10¹⁹ cm⁻³。优化的载流子浓度可促进费米能级向更深能级移动并激活更多的价带，从而通过增加能带有效质量和塞贝克系数，实现非常高的室温功率因子 (约 54 mW·m⁻¹·K⁻²)。此外，因 Sn 空位和 SnSe₂ 微区团簇物导致的声子散射增强会引起热导率进一步下降。在测试温区范围内，p 型 SnSe 晶体在 300~773 K 下的平均 Z_T 值已超过 1.7(图 9)。随后，Qin 等^[79] 利用 Sn 位固溶 Pb 元素，

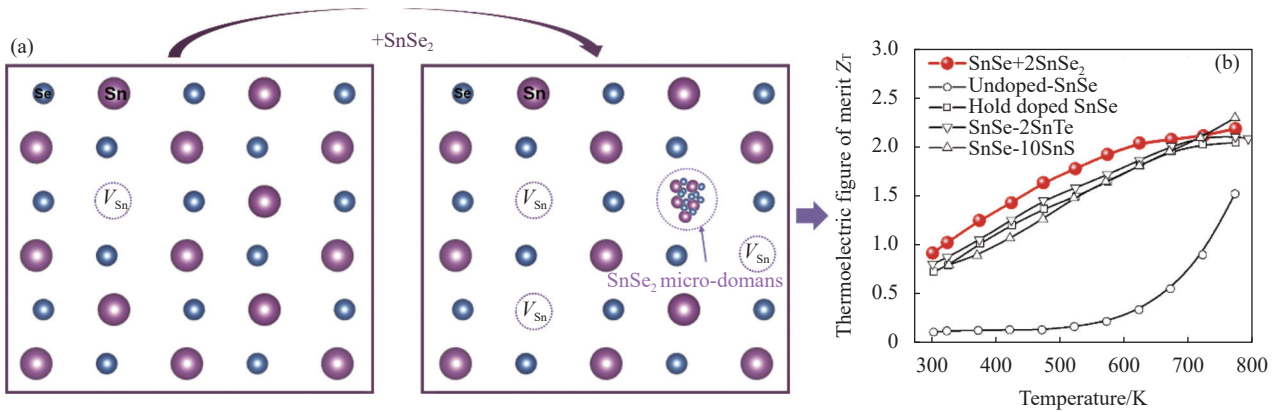


图9 (a)引入 SnSe₂ 形成更多 Sn 空位 (V_{Sn}) 和 SnSe₂ 微区团簇物示意图; (b) 热电优值 (Z_T) 随温度的变化关系^[78]

Fig. 9 (a) Synergistic effect of introducing SnSe₂ to form more vacancies in Sn sites (V_{Sn}) and micro-SnSe₂ clusters; (b) Thermoelectric figure of merit (Z_T) as a function of temperature^[78]

促进 p 型 SnSe 晶体在动量空间和能量空间的多价带对齐效应, 实现载流子迁移率和有效质量之间的协同优化。最终, p 型 Sn_{0.91}Pb_{0.09}Se 晶体具备室温下高达 75 mW·m⁻¹·K⁻² 的超高功率因子, 实现了 p 型 SnSe 晶体热电性能的进一步提升。作为 SnSe 的类化合物, SnS 逐渐引起了研究者的关注, 其中 S 元素的储量更加丰富, 环境友好且价格低廉, 也是一种潜在的热电材料。

SnS 也具有多价带运输特性, 载流子浓度的提升可以激活多价带共同参与电传输, 显著增强 Seebeck 系数, 从而实现了其在整个温区内电输运性能的大幅提升。He 等^[35] 在 Na 掺杂优化的 p 型 SnS 晶体中进一步引入 SnSe 第二相, 发现 SnS 材料的三个价带随温度变化的协同优化行为, 在 Se 引入后能够得到有效促进产生多价带尖锐化 (图 10), 同时还可促进第四个价带参与电输运, 进而解耦并优化有效质量和迁移率。在热传输方面, Se 的引入会导致 SnS 晶体光学支声子出现“软化”行为, 从而有效降低晶格热导率, 室温下的晶格热导率从 3.03 W·m⁻¹·K⁻¹ 降至 1.67 W·m⁻¹·K⁻¹, 最终实现最大 Z_T 值高达 1.64 左右, 整个测试温区内的平均 Z_T 提升至 1.25。

2.6 GeTe 基复合材料

本征 GeTe 材料存在着较多的 Ge 空位, 因而具有非常高的空穴载流子浓度。过高的载流子浓度不仅不利于获得较高的 Seebeck 系数和迁移率, 而且还会使材料的热导率偏高, 抑制其热电性能的提升。研究者们^[80-83] 一般通过元素掺杂或者引入第二相等方式来调节该体系的载流子浓度和降低其晶格热导率。

Zhang 等^[84] 通过在 GeTe 基体中引入 In 和 Cu 实现了超低晶格热导率和高热电性能。这项工作重点强调了因第二相引进的声子工程在优化 GeTe 基热电材料热电性能中发挥的重要作用 (图 7)。报道显示, 体系中 Cu 的引入使 GeTe 基体中出现了第二相 Cu₂Te 纳米晶体。分布在晶体中的 Cu₂Te 纳米晶体和高密度位错引起了强烈的声子散射, 823 K 时该体系的晶格热导率低至 0.31 W·m⁻¹·K⁻¹。

Wu 等^[85] 通过在 Ge_{0.87}Pb_{0.13}Te 中额外引入 3mol% 的 Bi₂Te₃ 已实现 GeTe 基热电材料热电性能的显著提升。数据显示, 额外的 Bi₂Te₃ 会提升 PbTe 化合物在 GeTe 基体中的溶解度, 从而导致 GeTe 基热电材料热导率的显著降低。与第一性原理理论计算相一致, 外来相的引入可通过激活高度简并的 Σ 价带更大程度参与电传输, 其 Seebeck 系数得以进一步提升。这些机制共同作用于 GeTe 基热电材料, 最终实现热电性能的协同优化。

Jin 等^[86] 报道了引入 GeTe 基体的 CdSe 对该体系能带结构和微观结构化学性质的影响。实验表明, CdSe 的引入会促进了 GeTe 中多个价带的演化, 导致同时出现能带会聚和态密度畸变。通过 CdSe 的引入, 载流子迁移率和有效质量得到大幅提升, 使该体系在 300 K 和 673 K 时分别获得 ~199 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 的超高加权迁移率和 ~41 W·cm⁻¹·K⁻² 的高功率因子。同时, 图 11 所示的 CdSe 纳米颗粒所形成的应变和质量场波动导致晶格热导率显著降低。引入 CdSe 的 GeTe 基热电材料在 673 K 时的 Z_T 值高达 2.3, 并在 303~773 K 的测试温区实现高达 1.46 的超高平均 Z_T 值。引入 CdSe 的 GeTe 基热电材料可实现能带工程和全尺度缺陷调

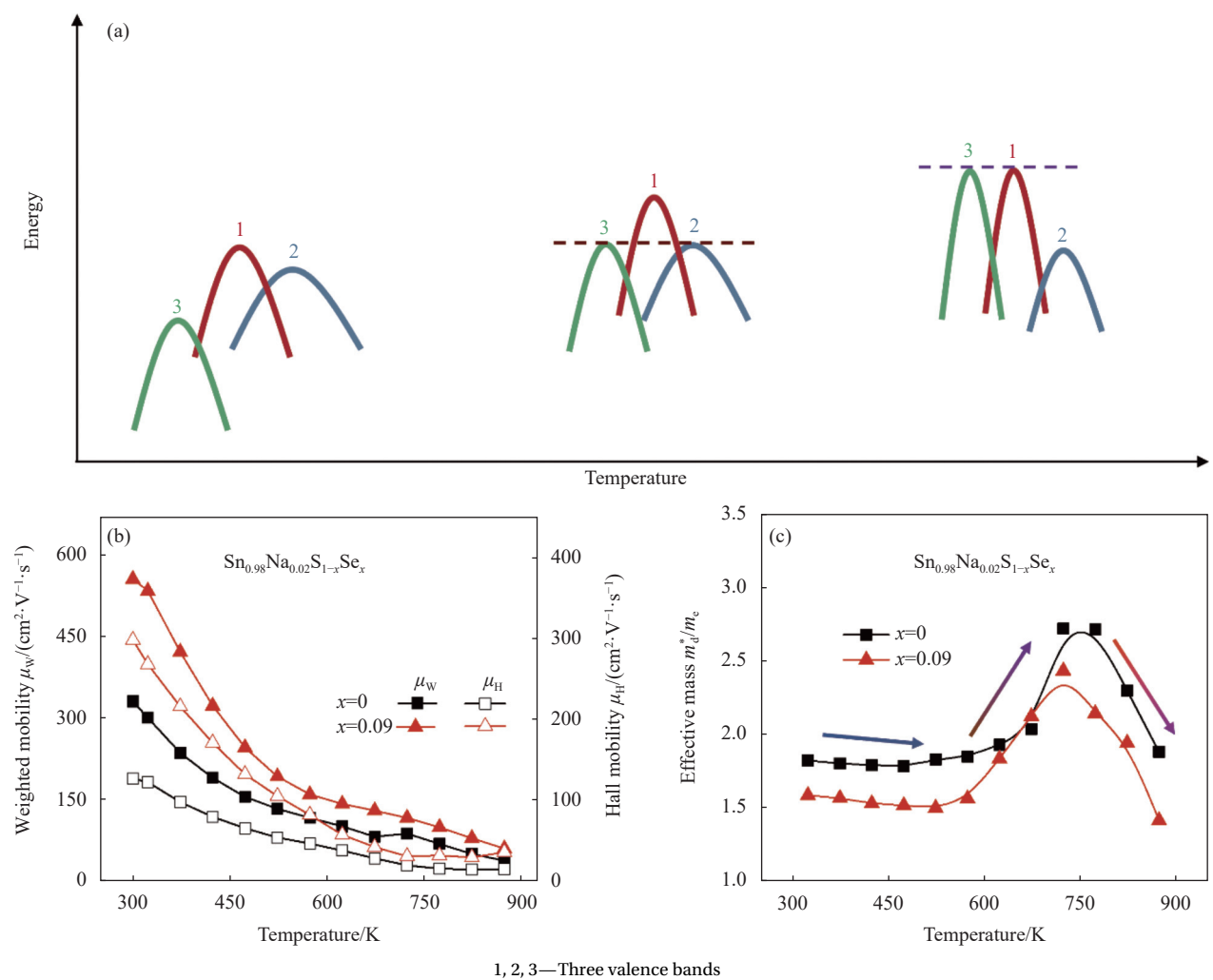


图 10 (a) $\text{Sn}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.09$) 三个价带随温度变化示意图; (b) 加权迁移率和霍尔迁移率随温度的变化关系; (c) 有效质量 m_d^*/m_e 随温度的变化关系^[35]

Fig. 10 (a) Schematic of dynamic evolution of three separate valence bands with increasing temperature for SnS; (b) Relationship between weighted mobility and Hall mobility with temperature; (c) Relationship between effective mass m_d^*/m_e and temperature^[35]

控，其热电性能优于其他复合体系。

2.7 聚合物基复合材料

聚合物基热电材料具有柔性好、本征热导率低和室温性能优异等特点，是满足柔性化低温制冷与发电器件的关键材料体系之一。其中导电聚合物易于合成、电传输性能调控空间大且性质相对稳定，已是研究最广泛的有机热电材料。常见的导电聚合物有聚苯胺 (PANI)、聚 3,4-乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 和聚 3-己基噻吩 (P3 HT) 等。通过复合手段，可以在不同材料的组合过程中实现取长补短、相得益彰，这也是聚合物基热电材料常用的性能优化手段之一。对于聚合物热电材料，与碳纳米管、石墨烯、 Bi_2Te_3 、 Ag_2Se 、Te、Si 等进行复合，通过有机/无机界面的能量过滤效应和

渗流效应，可以弥补聚合物基体的 Seebeck 系数或电导率偏低的现状^[87-89]。

Wang 等^[90] 先以模板法制备出粒径不同且均匀的 Bi_2Te_3 纳米颗粒阵列，再用气相聚合将 PEDOT 聚合物置于 Bi_2Te_3 纳米颗粒阵列之间，最终获得两相复合的薄膜材料。通过调控两相之间的表面积/体积比，该法制备出的复合热电薄膜具有较低的热导率和良好的力学性能。数据显示， Bi_2Te_3 纳米颗粒的大小和含量均可对该体系的热电性能产生显著影响，经优化后的功率因子可达 $1\,350\,\mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，最高 Z_T 为 0.58。

Pan 等^[91] 通过简单的超声波混合方法合成了性能优异的聚苯胺/柔性石墨烯 (PANI/EG) 复合材料。研究者通过 XRD、SEM 和 FTIR 对 PANI/EG

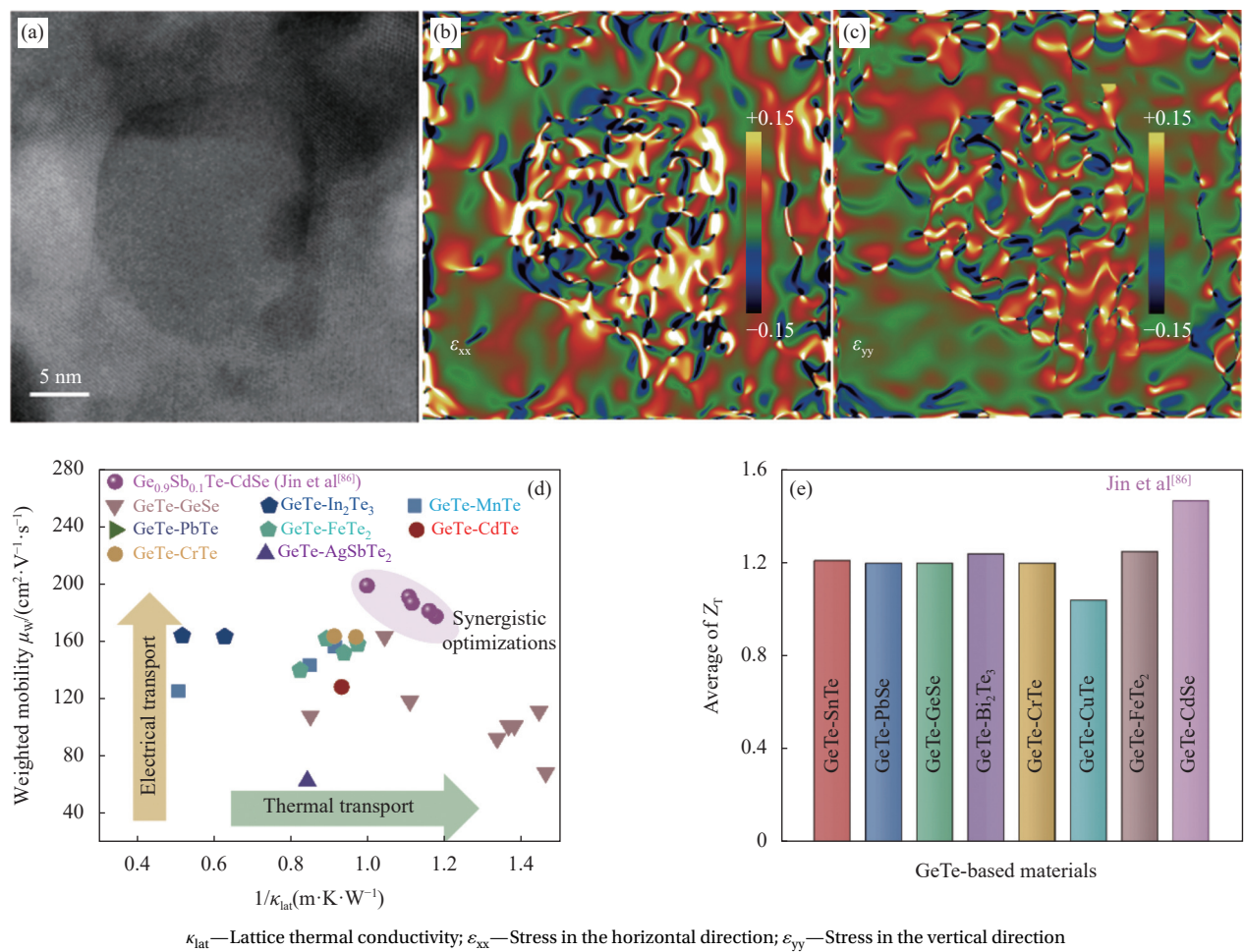


图 11 (a) $\text{Ge}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}-2\%\text{CdSe}$ 样品的 CdSe 纳米颗粒的高分辨 STEM HAADF 图像; 该样品在水平方向 (b) 和垂直方向 (c) 的应力分布图; (d) 多个 GeTe 基复合材料的加权迁移率与晶格热导率的关系图; (e) 多个 GeTe 基复合材料的平均 Z_T 比较^[86]

Fig. 11 (a) High-magnification STEM HAADF image for CdSe nanoprecipitate; Geometric phase analysis analysis results from along horizontal (b) and vertical (c) direction of CdSe nanoprecipitate; (d) Relation between the weighted mobility and lattice thermal conductivity of multiple GeTe matrix composites; (e) Average of Z_T value compared with previous reported datas^[86]

复合材料进行了微结构表征,发现 PANI 插在石墨烯片层间,并形成三明治结构。室温时,随着石墨烯含量的增加,该体系的电导率和 Seebeck 系数得到了改善。

Wang 等^[92]通过将 PANI 与 Te 纳米棒在液相中混合,制备出 PANI/Te 纳米棒复合热电材料。通过调节 Te 纳米棒的含量,可以将该体系的室温功率因子优化至 $105 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。随后该团队将第二相 Te 纳米棒替换为 Bi_2S_3 纳米棒,制备出 PANI/ Bi_2S_3 纳米棒复合热电材料。值得一提的是,该体系经过退火处理之后呈现出 n 型热电性能,且 p-n 转变温度与 Bi_2S_3 含量密切相关。Wang 等^[93]通过将 7 对由 n 型 PANI/ Bi_2S_3 纳米棒复合热电材料和 p 型 PANI/Te 纳米棒复合热电材料集成的 p/n 热电腿集成,测得在 90 K 温差时每对热电腿

的平均温差电动势高达 $224.4 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

相比于导电聚合物,绝缘聚合物如聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 通常更便宜、性能稳定及更优异的力学性能,因此研究者们也在大力发展绝缘聚合物为基体的热电复合材料。Jiang 等^[94]先以湿化学法合成由 PVP 包覆的 Ag_2Se 纳米线,再通过真空抽滤和热压处理,获得 PVP/ Ag_2Se 复合膜。经微结构表征,研究者认为相邻晶粒共格的现象是复合薄膜高电导率的主要原因。PVP 作为绝缘聚合物本身具有着极低的热导率,此外通过复合手段在薄膜中形成大量 PVP/ Ag_2Se 异质界面、晶界、位错等,这些缺陷都能够强有力地散射多个波段声子,使复合膜的面内热导率显著降低。该体系的室温功率因子可高达 $1910 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。

3 结论与展望

热电复合材料的制备就是通过在基体材料中人为设计并引入第二相进行微结构调控,以期优化传统热电材料性能和开发新型高性能热电材料。大量研究工作表明,通过调控第二相的组分、尺寸、分布及含量,热电复合材料中的第二相可提高基体费米能级附近的态密度,对低能量电子产生散射作用,进而提高 Seebeck 系数;在近似绝缘基体中引入高导电的第二相,会起到电荷迁移架桥作用进而引发渗流效应,即高导电的第二相形成导电网络结构,大幅提升热电复合材料的电导率;同时,第二相形成的纳米、微米团簇结构还能增强声子散射,降低基体材料的晶格热导率。复合策略在多种热电材料体系中得到了成功应用^[15,25,35,62,78,95]。

复合策略为材料研究者提供了许多新的机遇,但更深层次的问题是建立更加完善的理论体系解析复合过程中产生的内在机制和原理,以达到不断完善和发展不同材料体系的目的。

参考文献:

[1] SHI X, ZOU J, CHEN Z. Advanced thermoelectric design: From materials and structures to devices[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7399-7515.

[2] 张宗委,王心宇,刘一杰,等. 热电能源材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 288-305.

ZHANG Z W, WANG X Y, LIU Y J, et al. Development on thermoelectric materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(2): 288-305(in Chinese).

[3] SHI X, CHEN L, UHER C. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials[J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61(6): 379-415.

[4] 赵立东,张德培,赵勇. 热电能源材料研究进展[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2015, 34(1): 1-13.

ZHAO L D, ZHANG D P, ZHAO Y. Recent progress in thermoelectric materials[J]. *Journal of Xihua University (Natural Science)*, 2015, 34(1): 1-13(in Chinese).

[5] NAN C. Physics of inhomogeneous inorganic materials[J]. *Progress in Materials Science*, 1993, 37(1): 1-116.

[6] 陈立东,熊震,柏胜强. 纳米复合热电材料研究进展[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(6): 561-568.

CHEN L D, XIONG Z, BAI S Q. Recent progress of thermoelectric nanocomposites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(6): 561-568(in Chinese).

[7] LI J, LIU W, ZHAO L, et al. High-performance nanostructured thermoelectric materials[J]. *NPG Asia Materials*, 2010, 2(4): 152-158.

[8] BAUGHMAN R H, STAFSTRÖM S, CUI C, et al. Materials with negative compressibilities in one or more dimensions[J]. *Science*, 1998, 279(5356): 1522-1524.

[9] BRUGGEMAN D. Calculation of various physics constants in heterogenous substances I dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances[J]. *Annalen Der Physik*, 1935, 24(7): 636-664.

[10] LANDAUER R. The electrical resistance of binary metallic mixtures[J]. *Journal of Applied Physics*, 1952, 23(7): 779-784.

[11] MCLACHLAN D S. Evaluating the microstructure of conductor-insulator composites using effective media and percolation theories[J]. *Mrs Proceedings*, 1995, 411: 278-285.

[12] NIELSEN L E. The thermal and electrical conductivity of two-phase systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1974, 13(1): 17-20.

[13] NAKAMURA M. Conductivity for the site-percolation problem by an improved effective-medium theory[J]. *Physical Review B*, 1984, 29(6): 3691-3693.

[14] HASHIN Z, SHTRIKMAN S. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(10): 3125-3131.

[15] 周一鸣,周玉玲,庞前涛,等. Ag掺杂Cu₂SnSe₃致相反热电性能及其复合提升[J]. 无机材料学报, 2019, 3(34): 301-309.

ZHOU Y M, ZHOU Y L, PANG Q T, et al. Different doping sites of Ag on Cu₂SnSe₃ and their thermoelectric property[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 3(34): 301-309(in Chinese).

[16] HICKS L D, HARMAN T C, SUN X, et al. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(16): 10493-10496.

[17] OHTA H, KIM S, MUNE Y, et al. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(2): 129-134.

[18] DRESSELHAUS M S, CHEN G, TANG M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(8): 1043-1053.

[19] 史迅,席丽丽,杨炯,等. 热电材料研究中的基础物理问题[J]. 物理, 2011, 40(11): 710-718.

SHI X, XI L L, YANG J, et al. Basic physics in thermoelectrics[J]. *Physics*, 2011, 40(11): 710-718(in Chinese).

[20] MAO J, LIU Z, REN Z. Size effect in thermoelectric materials[J]. *Npj Quantum Materials*, 2016, 1: 16028.

[21] FITRIANI, OVIK R, LONG B D, et al. A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 64: 635-659.

[22] LEE M, AHN J, SUNG J H, et al. Thermoelectric materials by using two-dimensional materials with negative correlation

- between electrical and thermal conductivity[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12011.
- [23] OHTA H, MUNE Y, KOUMOTO K, et al. Critical thickness for giant thermoelectric Seebeck coefficient of 2 DEG confined in $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ superlattices[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(17): 5916-5920.
- [24] VENKATASUBRAMANIAN R. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localization like behavior in superlattice structure[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(4): 3091-3097.
- [25] VENKATASUBRAMANIAN R, SIIVOLA E, COLPITTS T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit[J]. *Nature*, 2001, 413(6856): 597-602.
- [26] WU Y, FAN R, YANG P. Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(2): 83-86.
- [27] ZHANG Y C, BAHK J H, LEE J, et al. Hot carrier filtering in solution processed heterostructures: A paradigm for improving thermoelectric efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(17): 2755-2761.
- [28] XIONG Z, CHEN X H, HUANG X Y, et al. High thermoelectric performance of $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{yGaSb}$ nanocomposites originating from scattering electrons of low energy[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(11): 3995-4002.
- [29] ZHAO X, ZHU X, ZHANG R. Evaluation of energy filtering effect from first principles calculations[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2016, 213(12): 3250-3253.
- [30] BISWAS K, HE J, BLUM I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. *Nature*, 2012, 489(7416): 414-418.
- [31] TAN G, SHI F, HAO S, et al. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe-SrTe [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 12167.
- [32] ZHAO L, HE J, HAO S, et al. Raising the thermoelectric performance of p-type PbS with endotaxial nanostructuring and valence-band offset engineering using CdS and ZnS [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(39): 16327-16336.
- [33] SATO T, NAKAYAMA K, SOUMA S, et al. Tunability of the k-space location of the Dirac cones in the topological crystalline insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(15): 155105.
- [34] XIAO Y, WANG D, QIN B, et al. Approaching topological insulating states leads to high thermoelectric performance in n-type PbTe [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(40): 13097-13102.
- [35] HE W, WANG D, WU H, et al. High thermoelectric performance in low-cost $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ crystals[J]. *Science*, 2019, 365(6460): 1418-1424.
- [36] KIRKPATRICK S. Percolation and conduction[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1973, 45(4): 574-588.
- [37] SONG D, MA W, ZHANG X. Thermal conductivity in highly loaded metallic nanowire-dielectric composite: Effect of percolation network[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 731(6): 136630.
- [38] MENG C, LIU C, FAN S. A promising approach to enhanced thermoelectric properties using carbon nanotube networks[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(4): 535-539.
- [39] YAO Q, CHEN L, ZHANG W, et al. Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2445-2451.
- [40] LI J, HUCKLEBY A B, ZHANG M. Polymer-based thermoelectric materials: A review of power factor improving strategies[J]. *Journal of Materiomics*, 2022, 8(1): 204-220.
- [41] KIM D, KIM Y, CHOI K, et al. Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 513-523.
- [42] 张自勤, 牛斌娜, 李豪杰, 等. 碲化铋基热电材料复合改性的研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2021, 43(11): 48-54.
- ZHANG Z Q, NIU B N, LI H J, et al. Research progress in composite modification of bismuth telluride based thermoelectric materials[J]. *Plating & Finishing*, 2021, 43(11): 48-54(in Chinese).
- [43] 王聪, 康伟峰, 张林慧, 等. 碲化铋纳米材料的制备及其应用研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2021, 27(5): 111-119.
- WANG C, KANG W F, ZHANG L H, et al. Preparation and application of Bi_2Te_3 nanomaterials: A review[J]. *China Powder Science and Technology*, 2021, 27(5): 111-119(in Chinese).
- [44] 李敬锋, 张波萍, 周敏, 等. 高性能纳米复合结构热电材料与器件技术[Z]. 2011-06-23.
- LI J F, ZHANG B P, ZHOU M, et al. High-performance nanocomposite thermoelectric materials and microdevices[Z]. 2011-06-23.
- [45] ZHU T, XU Z, HE J, et al. Hot deformation induced bulk nanostructuring of unidirectionally grown p-type $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(38): 11589-11594.
- [46] HAO F, QIU P, TANG Y, et al. High efficiency Bi_2Te_3 -based materials and devices for thermoelectric power generation between 100 and 300°C [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3120-3127.
- [47] HONG M, CHASAPIS T C, CHEN Z, et al. n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ nanoplates with enhanced thermoelectric efficiency driven by wide-frequency phonon scatterings and synergistic carrier scatterings[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4719-4727.
- [48] XING L, CUI W, SANG X, et al. Enhanced thermoelectric

- performance and atomic-resolution interfacial structures in BiSbTe thermo-electro-magnetic nanocomposites incorporating magnetocaloric LaFeSi nanoparticles[J]. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(5): 998-1006.
- [49] LI J, TAN Q, LI J, et al. BiSbTe-based nanocomposites with high Z_T : The effect of SiC nanodispersion on thermoelectric properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(35): 4317-4323.
- [50] KIM S I, LEE K H, MUN H A, et al. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics[J]. *Science*, 2015, 348(6230): 109-114.
- [51] ONARI S, CARDONA M. Raman-scattering in II-IV semiconductors Mg_2Si , Mg_2Ge , and Mg_2Sn [J]. *Physical Review B*, 1976, 14(8): 3520-3531.
- [52] 张强, 李家荡, 胡良禄, 等. Mg_3Sb_2 基热电材料的研究进展[J]. 太原理工大学学报, 2021, 52(5): 683-692.
- ZHANG Q, LI J D, HU L L, et al. Research progress on Mg_3Sb_2 -based thermoelectric materials[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2021, 52(5): 683-692(in Chinese).
- [53] LIU Z, GAO W, OSHIMA H, et al. Maximizing the performance of n-type Mg_3Bi_2 based materials for room-temperature power generation and thermoelectric cooling[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1120.
- [54] HAN Z, GUI Z, ZHU Y B, et al. The electronic transport channel protection and tuning in real space to boost the thermoelectric performance of $Mg_{3+\delta}Sb_{2-y}Bi_y$ near room temperature[J]. *Research*, 2020(4): 1672051.
- [55] LIU W, ZHANG Q, TANG X, et al. Thermoelectric properties of Sb-doped $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(5): 1062-1066.
- [56] TAMAKI H, SATO H K, KANNO T. Isotropic conduction network and defect chemistry in $Mg_{3+\delta}Sb_2$ -based layered Zintl compounds with high thermoelectric performance[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(46): 10182-10187.
- [57] MAO J, ZHU H, DING Z, et al. High thermoelectric cooling performance of n-type Mg_3Bi_2 -based materials[J]. *Science*, 2019, 365(6452): 495-498.
- [58] YANG J, LI G, ZHU H, et al. Next-generation thermoelectric cooling modules based on high-performance $Mg_3(Bi, Sb)_2$ material[J]. *Joule*, 2022, 6(1): 193-204.
- [59] PEI Y, SHI X, LALONDE A, et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics[J]. *Nature*, 2011, 473(7345): 66-69.
- [60] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states[J]. *Science*, 2008, 321(5888): 554-557.
- [61] BISWAS K, HE J, ZHANG Q, et al. Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(2): 160-166.
- [62] HSU K F, LOO S, GUO F, et al. Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit[J]. *Science*, 2004, 303(5659): 818-821.
- [63] XIAO Y, WU H, YIN M, et al. Remarkable roles of Cu to synergistically optimize phonon and carrier transport in n-type $PbTe-Cu_2Te$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(51): 18732-18738.
- [64] XIAO Y, WANG D, ZHANG Y, et al. Band sharpening and band alignment enable high quality factor to enhance thermoelectric performance in n-type PbS [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(8): 4051-4060.
- [65] TANG Y, QIU Y, XI L, et al. Phase diagram of In-Co-Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 812-819.
- [66] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, et al. Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(20): 7837-7846.
- [67] 丁娟, 刘睿恒, 顾辉, 等. $Yb_3Co_4Sb_{12}/Yb_2O_3$ 热电复合材料的高温稳定性研究[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(2): 209-214.
- DING J, LIU R H, GU H, et al. Study on the high temperature stability of $Yb_3Co_4Sb_{12}/Yb_2O_3$ composite thermoelectric material[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(2): 209-214(in Chinese).
- [68] SHI X, CHEN L, YANG J, et al. Enhanced thermoelectric figure of merit of $CoSb_3$ via large-defect scattering[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(13): 2301-2303.
- [69] ZHAO X Y, SHI X, CHEN L D, et al. Synthesis of $Yb_3Co_4Sb_{12}/Yb_2O_3$ composites and their thermoelectric properties[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(9): 92121.
- [70] LI H, TANG X, ZHANG Q, et al. High performance $In_xCe_yCo_4Sb_{12}$ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured $InSb$ phase[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(10): 102114.
- [71] ZHAO W, LIU Z, SUN Z, et al. Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance[J]. *Nature*, 2017, 549(7671): 247-251.
- [72] ZHAO L, LO S, ZHANG Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in $SnSe$ crystals[J]. *Nature*, 2014, 508(7496): 373-377.
- [73] ZHOU Y, ZHAO L. Promising thermoelectric bulk materials with 2D structures[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(45): 1702676.
- [74] CHANG C, WU M, HE D, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane Z_T in n-type $SnSe$ crystals[J]. *Science*, 2018, 360(6390): 778-783.
- [75] ZHAO Q, WANG D, QIN B, et al. Synergistically optimized

- electrical and thermal transport properties of polycrystalline SnSe via alloying SnS[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 273(3): 85-91.
- [76] ZHAO Q, QIN B, WANG D, et al. Realizing high thermoelectric performance in polycrystalline SnSe via silver doping and germanium alloying[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(3): 2049-2054.
- [77] ZHAO L, TAN G, HAO S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe[J]. *Science*, 2016, 351(6269): 141-144.
- [78] QIN B, ZHANG Y, WANG D, et al. Ultrahigh average Z_T realized in p-type SnSe crystalline thermoelectrics through producing extrinsic vacancies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(12): 5901-5909.
- [79] QIN B, WANG D, LIU X, et al. Power generation and thermoelectric cooling enabled by momentum and energy multiband alignments[J]. *Science*, 2021, 373(6554): 556-561.
- [80] XING T, ZHU C, SONG Q, et al. Ultralow lattice thermal conductivity and superhigh thermoelectric figure-of-merit in (Mg, Bi) Co-doped GeTe[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(17): 2008773.
- [81] HONG M, WANG Y, LIU W, et al. Arrays of planar vacancies in superior thermoelectric $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Bi}_y\text{Te}$ with band convergence[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(30): 1801837.
- [82] ZHANG X, LI J, WANG X, et al. Vacancy manipulation for thermoelectric enhancements in GeTe alloys[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(46): 15883-15888.
- [83] QIU Y, JIN Y, WANG D, et al. Realizing high thermoelectric performance in GeTe through decreasing the phase transition temperature via entropy engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26393-26401.
- [84] ZHANG Q, TI Z, ZHU Y, et al. Achieving ultralow lattice thermal conductivity and high thermoelectric performance in GeTe alloys via introducing Cu_2Te nanocrystals and resonant level doping[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19345-19356.
- [85] WU D, ZHAO L, HAO S, et al. Origin of the high performance in GeTe-based thermoelectric materials upon Bi_2Te_3 doping[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(32): 11412-11419.
- [86] JIN Y, WANG D, HONG T, et al. Outstanding CdSe with multiple functions leads to high performance of GeTe thermoelectrics[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(10): 2103779.
- [87] ZHANG Y, LIU S, KOH J J, et al. Construction of a hierarchical multiscale conducting network for enhanced thermoelectric response in organic PEDOT: PSS based nanocomposites[J]. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(1): 34-39.
- [88] LIN Y, LEE T, HSIAO Y, et al. Facile synthesis of diamino-modified graphene/polyaniline semi-interpenetrating networks with practical high thermoelectric performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(5): 4946-4952.
- [89] WANG L, ZHANG Z, GENG L, et al. Solution-printable fullerene/ TiS_2 organic/inorganic hybrids for high-performance flexible n-type thermoelectrics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1307-1317.
- [90] WANG L, ZHANG Z, LIU Y, et al. Exceptional thermoelectric properties of flexible organic-inorganic hybrids with monodispersed and periodic nanophase[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3817.
- [91] PAN C, ZHANG L, PAN Z, et al. A simple strategy to fabricate polyaniline/expanded graphite composites with improved power factor[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 167: 315-319.
- [92] WANG Y, ZHANG S M, DENG Y. Flexible low-grade energy utilization devices based on high-performance thermoelectric polyaniline/tellurium nanorod hybrid films[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(9): 3554-3559.
- [93] WANG Y, LIU G, SHENG M, et al. Flexible thermopower generation over broad temperature range by PANI/nanorod hybrid-based p-n couples[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(4): 1718-1724.
- [94] JIANG C, WEI P, DING Y, et al. Ultrahigh performance polyvinylpyrrolidone/ Ag_2Se composite thermoelectric film for flexible energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2021, 80: 105488.
- [95] WANG S, XIAO Y, REN D, et al. Enhancing thermoelectric performance of BiSbSe_3 through improving carrier mobility via percolating carrier transports[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 836: 155473.