

物理研究所在高性能紧凑型柔性热电模块研究中取得进展

热电模块能把产生于自然热源（如太阳能或地热能）的热能和工业、生活废热直接转换为有价值的电能，实现能源的循环利用，也可用于固态制冷，在能源危机和环境污染日益严重的今天，具有重大的意义。面对传统无机热电材料存在的不足，对环境友好且价格低廉的新型柔性热电材料引起了研究者的巨大关注。由于在热电模块中，p型和n型热电材料组成的热电偶是基本工作单元。随着导电聚合物、金属配位聚合物、碳纳米管宏观体和碳纳米管/有机复合物等柔性热电材料的发展，柔性p型热电材料室温下的热电功率因子已经达到 $2000 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$

，性能可与无机热电材料媲美，然而高性能、高稳定的柔性n型热电材料依旧缺乏，成为柔性热电模块发展的阻碍。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）先进材料与结构分析实验室“纳米材料与介观物理”研究小组多年来一直致力于碳纳米管的制备、物性与应用研究。在以往工作的基础上，该课题组研究员、中科院院士解思深指导的博士生周文斌与该组研究人员范庆霞、张强、王艳春、周维亚等人，基于直接生长的具有连续网状结构的单壁碳纳米管薄膜研制出热电性质优异的柔性n型薄膜，并设计了一种具有独特结构优势的紧凑型的柔性热电模块（中国发明专利申请号：201610703927.0），充分整合p、n型碳纳米管薄膜的热电性能达到最优化。其中p型碳纳米管薄膜直接采用了该课题组制备出的连续网络碳纳米管薄膜，这是一种理想的绿色、柔性热电材料，拥有优异的p型热电功率因子（室温下最大值为 $2482 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ ），是目前文献报道的最高值之一，且避免了已有文献中制备p型碳纳米管纳米复合薄膜时所用的繁琐工艺，相关研究结果发表在Small, 2016, 12, 3407上。

进一步地，他们通过滴涂聚乙烯亚胺（PEI）的乙醇溶液，使得PEI分子在能够很好浸润碳纳米管网络的乙醇携带下均匀地包覆在了碳纳米管束的表面，不仅实现了高效的电子转移，使得原始p型的碳纳米管薄膜在无损的情况下迅速转变为n型，同时PEI的均匀包覆有效形成了防止n型性能退化的保护层，因此制备的n型碳纳米管薄膜最优功率因子达 $1500 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ ，是目前文献报道的最高值；此外，在三个月的测试时间内，未经封装保护的薄膜在空气中展现了长期稳定性，具有巨大的实际应用潜力。在此基础上，利用连续生长的大面积碳纳米管薄膜和局域掺杂工艺，设计并成功制备了一种结构连续、尺寸紧凑的柔性热电模块。不同于传统的型构型，这种紧凑式的热电模块充分整合p、n型碳纳米管薄膜的热电性能达到最优化，且无需在单个的热电腿上沉积金或银的顶电极，也无需在p型和n型热电腿之间使用金属连接线，可以避免接触电阻的影响而且制备步骤简单，容易大规模生产。所得到的热电模块有着杰出的性能，明显优于之前报道的柔性热电器件在相似测试条件下的结果。该项研究中的碳纳米管连续网络基热电薄膜及紧凑式热电模块在便携式和柔性热电转换与新颖的传感领域展现了诱人的应用前景，并为工业化制备柔性热电模块提供了启示，为柔性热电模块走向商业化开启了大门。

相关研究成果发表在《自然-通讯》（Nat. Commun., 2017, 8, 14886）上。物理所博士生周文斌为该文第一作者，解思深和周维亚为共同通讯作者。该工作得到了科技部（2012CB932302）、国家自然科学基金委（11634014, 51172271, 51372269和51472264）和中科院纳米先导专项（XDA09040202）等项目的支持。

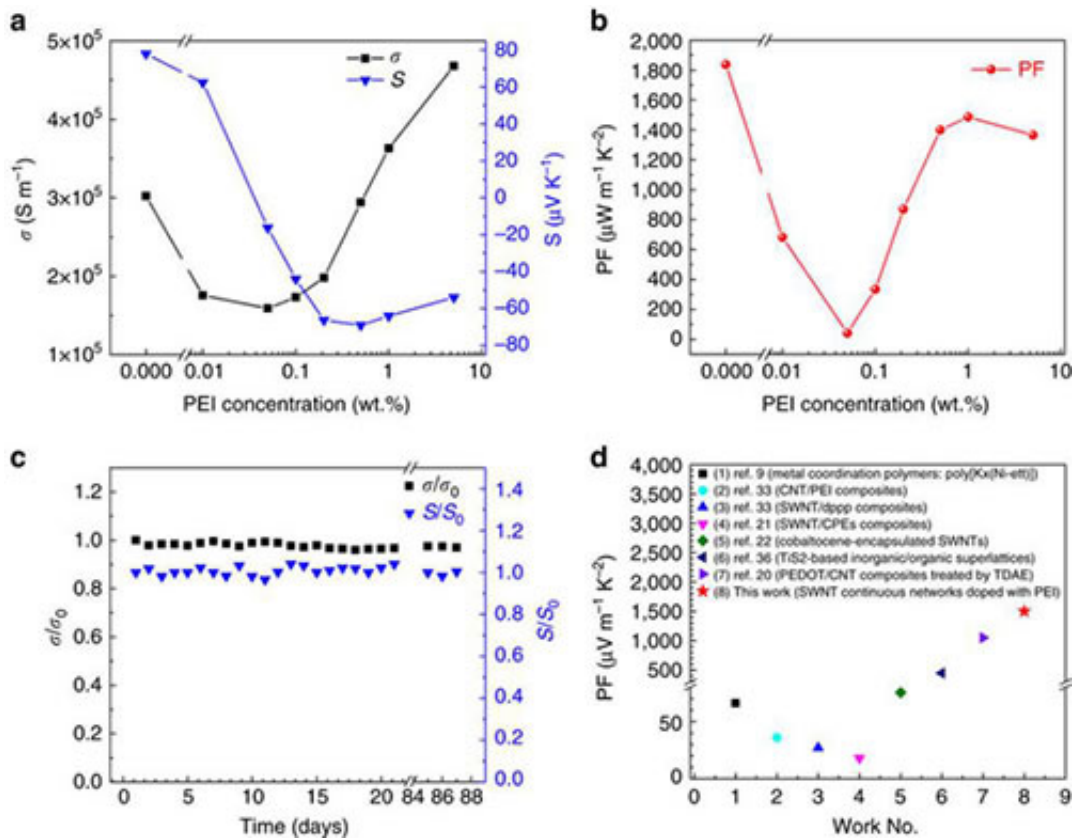


图1 热电性质和稳定性。室温下的 (a) 电导率和塞贝克系数，(b) 原始和掺杂后的碳纳米管薄膜的热电功率因子，(c) 1 wt.% PEI掺杂的薄膜在空气中未封装的长期稳定性，(d) 目前最新研究的柔性n型热电材料和本研究成果的热电功率因子对比。

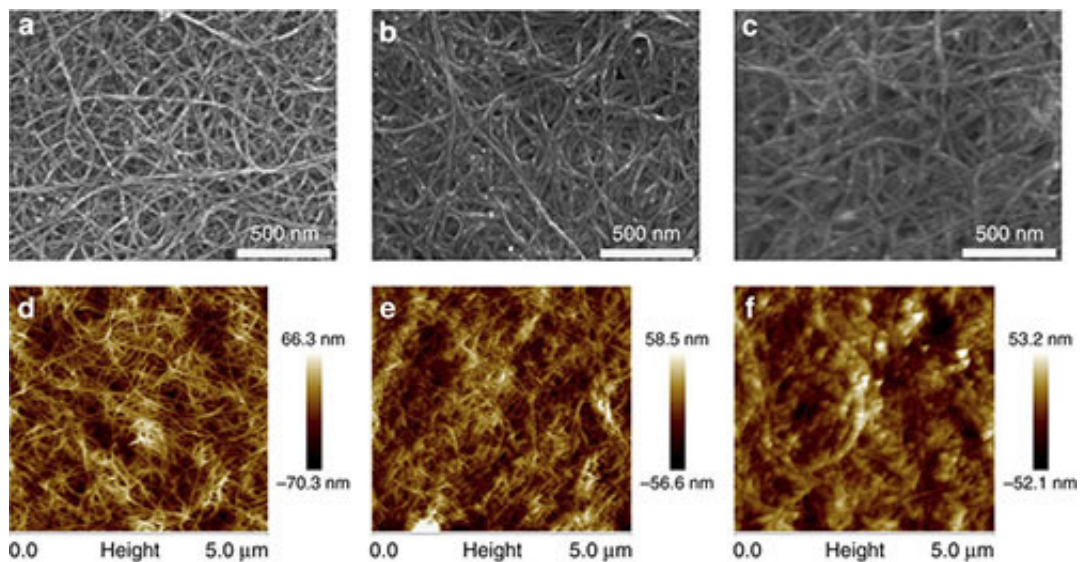


图2 形貌表征。原始碳纳米管薄膜的 (a) SEM照片和 (b) AFM照片，0.5 wt.% PEI掺杂的碳纳米管薄膜的 (c) SEM照片和 (d) AFM照片，1 wt.% PEI掺杂的碳纳米管薄膜的 (e) SEM照片和 (f) AFM照片。

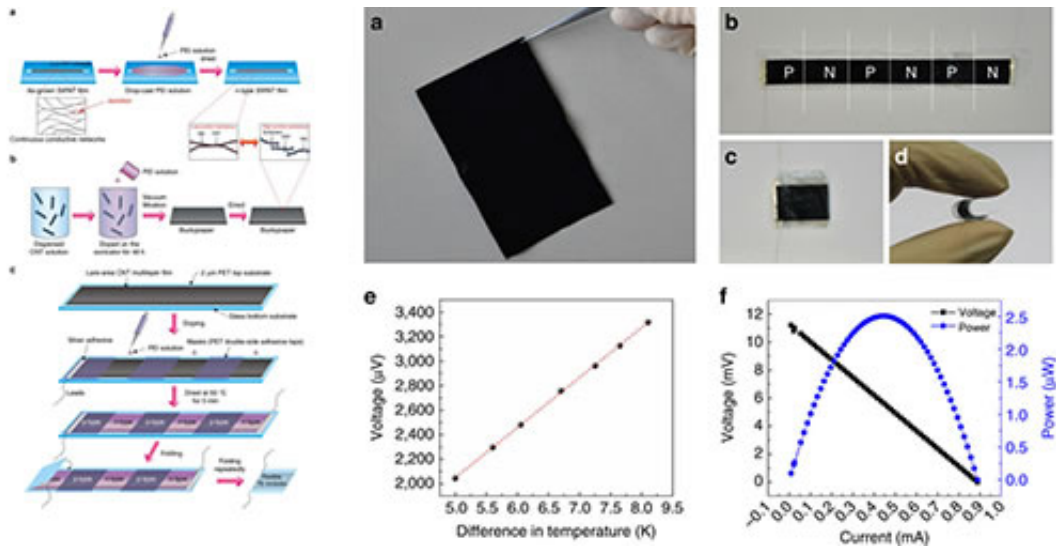


图3 n型薄膜和紧凑型柔性热电模块的制备示意图（左）和实物照片与器件性能曲线（右）。右图中（a）由连续生长的大面积碳纳米管薄膜收集得到碳纳米管多层薄膜。（b）含有三对连续p-n偶的碳纳米管条带。（c）制备得到的连续型热电模块。（d）模块的柔性展示。（e）在不同稳态温差下产生的电压。（f）在热端温度为330 K，温差为27.5 K时模块的电压—电流曲线和功率—电流曲线。

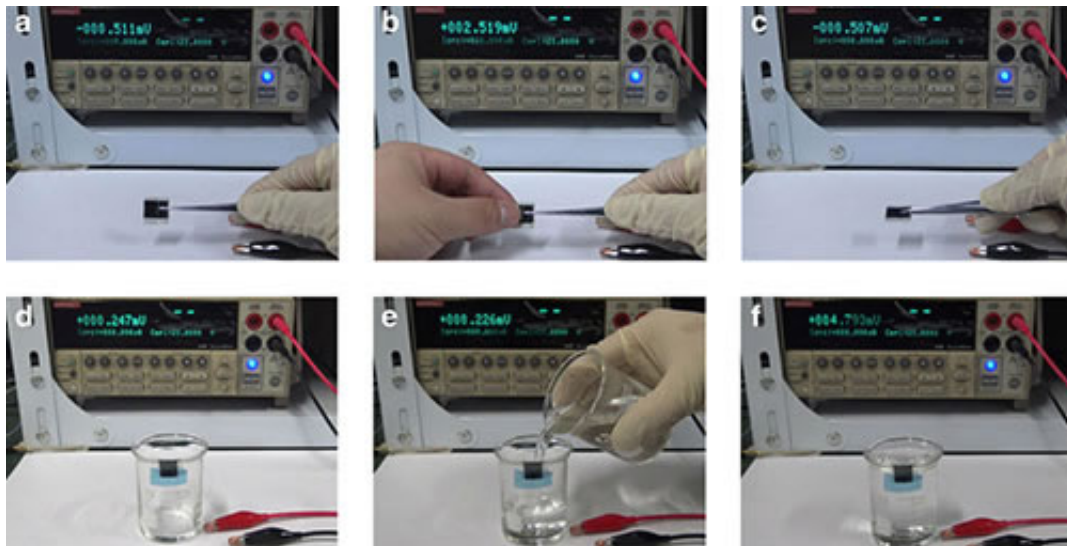


图4 连续型柔性热电模块利用日常生活中随处可见的热源进行热电转化的初步演示。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/109396.html>