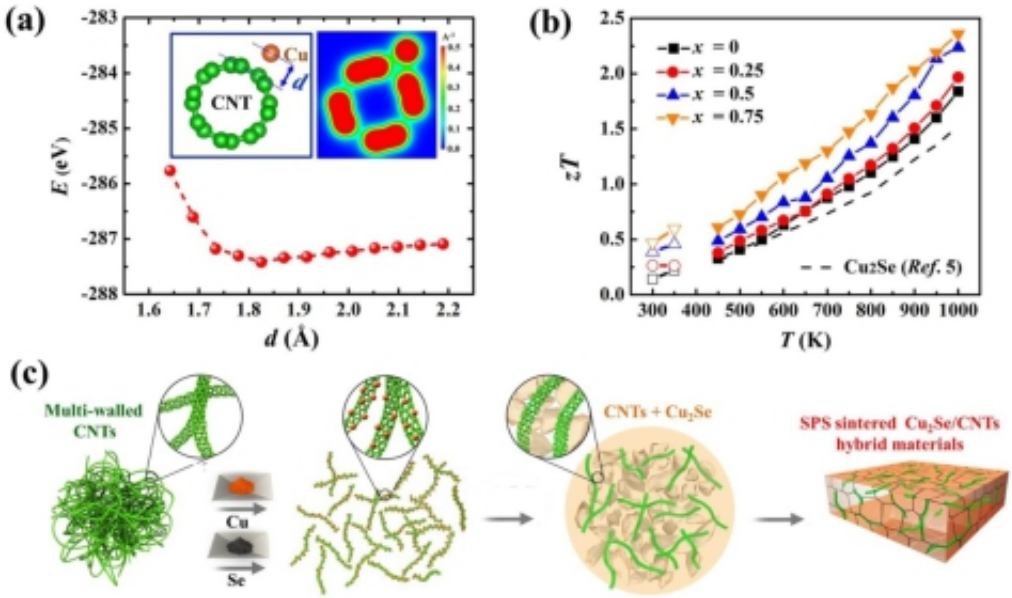
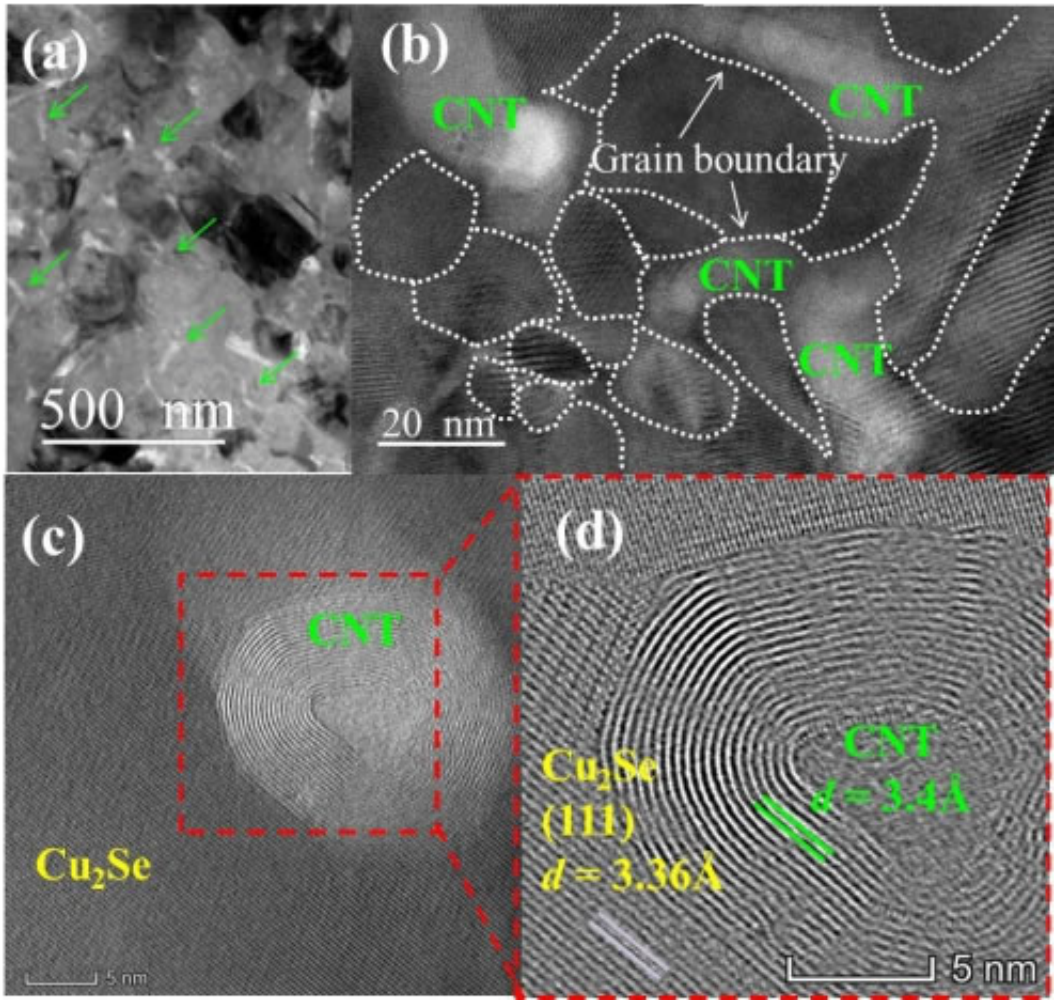
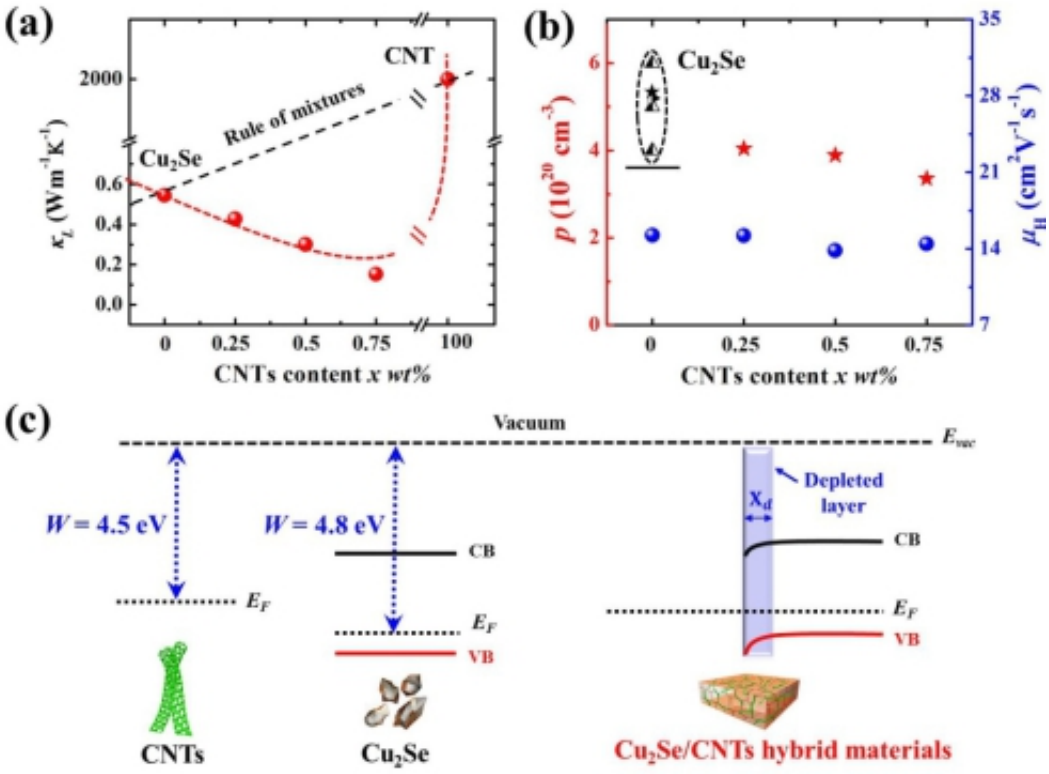
上海硅酸盐所碳纳米管/Cu2Se杂化热电材料研究取得进展



(a) Cu原子在碳纳米管表面的化学键；(b) Cu_2Se/碳纳米管无机-有机杂化材料的热电优值及(c) 制备过程。



Cu_2Se/碳纳米管无机-有机杂化材料的微观形貌。



Cu $_2$Se/碳纳米管无机-有机杂化材料(a)晶格热导率；(b)载流子浓度和迁移率；(c)两相界面处耗尽层示意图。

热电转换技术利用半导体材料的塞贝克（Seebeck）效应和帕尔贴（Peltier）效应，实现热能与电能直接相互转化，具有系统体积小、可靠性高、不排放污染物质、有效利用低密度热量等特点，在很多领域被广泛应用。近年来，以skutterudite、half-Heusler、类液态材料等为代表的单相热电材料的研究取得了进展。但受制于自身的晶体结构和电子能带结构，单相热电材料的性能几乎均已接近甚至达到其理论极大值。

杂化材料（Hybrid material）是由二种不同物相在分子或纳米尺度均匀混合所构成的复合材料。杂化材料的一种物相为无机材料，另一种物相为有机材料。传统复合材料两相的尺寸在微米至毫米甚至更大尺度之间，物理性能往往显示简单的两相“复合法则”。由于杂化材料的两种物相在分子或纳米尺度之间均匀混合，显示出不同于两相基体的新物理特性。目前，杂化材料在涂层、生物医学、建筑、能源等领域研究深入，在热电材料研究领域也有所尝试。然而，如何实现第二相的均匀分散，获得分子/纳米尺度的两相界面，以及其带来的新效应成为杂化热电材料研究的难点和重点。

近日，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员史迅、陈立东，与南方科技大学教授何佳清，“中国台湾中央研究院”教授Mei-Yin Chou，美国西北大学教授Jeff Snyder等合作，利用金属Cu原子与多壁碳纳米管之间的化学作用和高能球磨技术，制备了碳纳米管沿硒化亚铜(Cu2Se)化合物晶界单根均匀分散的杂化热电材料，将热电优值大幅度提高至2.4。该
无机-
有机杂化热电
材料完全不同于在毫米至微
米尺度混合的传统复合热电材料，展现出了一系列有别
于Cu_2Se和碳纳米管的新的物理性质，丰富和拓宽了热电材料的设计理念。

碳纳米管表面由于自由电子的存在而具有很高的化学活性。第一性原理计算发现，当金属Cu原子与碳纳米管表面接近时，会产生很强的化学作用。当Cu原子距离碳纳米管表面六元环中心位置1.83埃时，所形成的化学键的键能为0.24eV。这使得在利用高能球磨技术将碳纳米管、单质Cu粉和单质Se粉混合时，一部分Cu原子可以化学吸附于碳纳米管表面，进而与Se原子反应，在碳纳米管表面原位生成Cu_2

Se纳米晶，最终获得碳纳米管在Cu_2Se基体中单根均匀分散的Cu_2Se/碳纳米管无机-有机杂化材料。

由碳纳米管和Cu_2Se两种物相所构成的新型杂化热电材料在很多物理性能上，超越了传统复合材料中简单的两相“复合法则”。例如，碳纳米管沿轴向的晶格热导率（约2000W/mK）比Cu_2Se高约4个数量级，但Cu_2Se/碳纳米管杂化材料的晶格热导率却远低于两相基体，仅为0.2-0.4W/mK。进一步研究发现，碳纳米管/Cu_2Se形成的分子/纳米尺度上的两相界面对低频声子的散射，以及碳纳米管对Cu_2Se晶格的“软化”是造成如此低晶格热导率的根本原因。此外，由于碳纳米管和Cu_2Se具有相近的功函数，使两相界面处的电荷耗尽层宽度并不足以导致对载流子的额外散射，因此Cu_2Se/碳纳米管杂化热电材料表现优异的热电性能。在1000K时，其最高热电优值zT为2.4，较Cu_2Se基体提高了约30%。

除Cu原子之外，计算表明其它多种金属原子（如Ag, Ti, Ni, Pd, Pt等）也与碳纳米管、石墨烯等碳基材料存在类似的化学作用。因此，该研究可拓展至其它包含上述金属元素的热电材料体系以开发新型的高性能无机-有机杂化热电材料。

相关研究成果发表在Energy & Environmental Science上，并申请中国发明专利。该研究工作得到了国家973计划，国家自然科学基金，中科院重点研究项目，上海优秀学科带头人、中科院青年创新促进会等的资助和支持。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/114854.html