

上海硅酸盐所等在类液态热电材料服役稳定性研究中取得进展

最近,中国科学院上海硅酸盐研究所副研究员仇鹏飞、研究员史迅、陈立东与美国西北大学教授G. Jeffrey Snyder、德国吉森大学教授Jürgen Janek等合作,深入解析了类液态热电材料中可移动离子在外场作用下的迁移和析出机理,结合理论和实验提出“类液态”离子能否从材料中析出的热力学稳定极限判据,并给出了相应的实验表征方法和技术。在此基础上提出,引入“离子阻挡-电子导通”的界面可以显著提高类液态热电材料在强电场或者大温差下的服役稳定性。这一研究对于类液态热电材料的实际应用具有重要意义。相关研究成果发表于《自然-通讯》杂志(Nature Communications, DOI:10.1038/s41467-018-05248-8),研究团队自主搭建的设备及部分测量结果发表于《无机材料学报》杂志(Vol.32, 2017, 1337-1344),并申请中国发明专利。

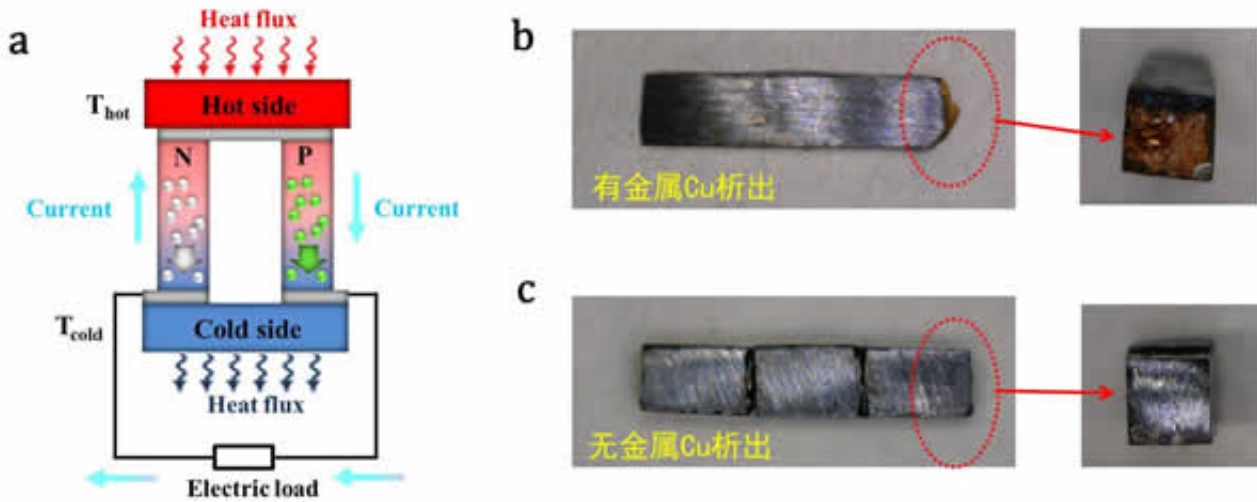
热能转换技术利用半导体材料的塞贝克(Seebeck)和帕尔贴(Peltier)效应实现热能与电能直接相互转化,在工业余热和汽车尾气废热发电等领域具有重要而广泛的应用前景。然而,受制于结构的长程有序性,传统的晶态化合物热电材料的晶格热导率存在一个最低极限(最小晶格热导率),限制了热电性能持续优化的空间。针对这一瓶颈问题,自2012年开始,陈立东和史迅带领的热电团队提出在固态材料中引入具有“类液态”特征的离子来降低热导率和优化热电性能,成功突破了晶格热导率在固态玻璃或晶态材料上的限制,进而发现了一大类具有“声子液体-电子晶体”特征的新型高性能($ZT \sim 2.0@1000\text{ K}$)类液态热电材料体系(Nat. Mater. 2012, Adv. Mater. 2013&2014&2015&2017、Energ. Environ. Sci. 2014&2017、npj Asia Mater. 2015等),成为近年来热电材料领域的一个热点方向。但是,这些类液态热电材料(如 $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, Ag_9GaSe_6 , Zn_4Sb_3 等)中具有“类液态”特征的金属阳离子易在电场或温度场作用下长程迁移进而析出,导致较差的服役稳定性,限制了其实际应用。因此,通过研究类液态热电材料中离子的迁移过程和物理机制,进而提高其服役稳定性,是新型高性能类液态热电材料走向应用的关键。

研究团队发现,在外场作用下,类液态热电材料中的金属阳离子(如Cu, Ag, Zn)将从样品一端向另一端定向长程迁移并产生离子浓度梯度。但是,只有在高浓度处的金属阳离子化学势等于或高于相应金属单质的化学势时,金属阳离子才会从材料中析出转变为金属单质,进而导致材料分解。因此,每种类液态热电材料都存在一个热力学稳定极限,只有当外场作用足够强,使材料超出这一极限时,离子析出和材料分解才会发生。否则,类液态热电材料将与传统晶态热电化合物相似,在外场作用下保持良好的稳定性和热电性能。基于电化学公式推导,该团队发现这一热力学极限的具体数值可以通过材料不发生分解时所能承受的最大外加电压(即临界电压)给出。临界电压是一个与材料尺寸无关的特征参量,仅与材料自身化学组分和所处环境温度有关。

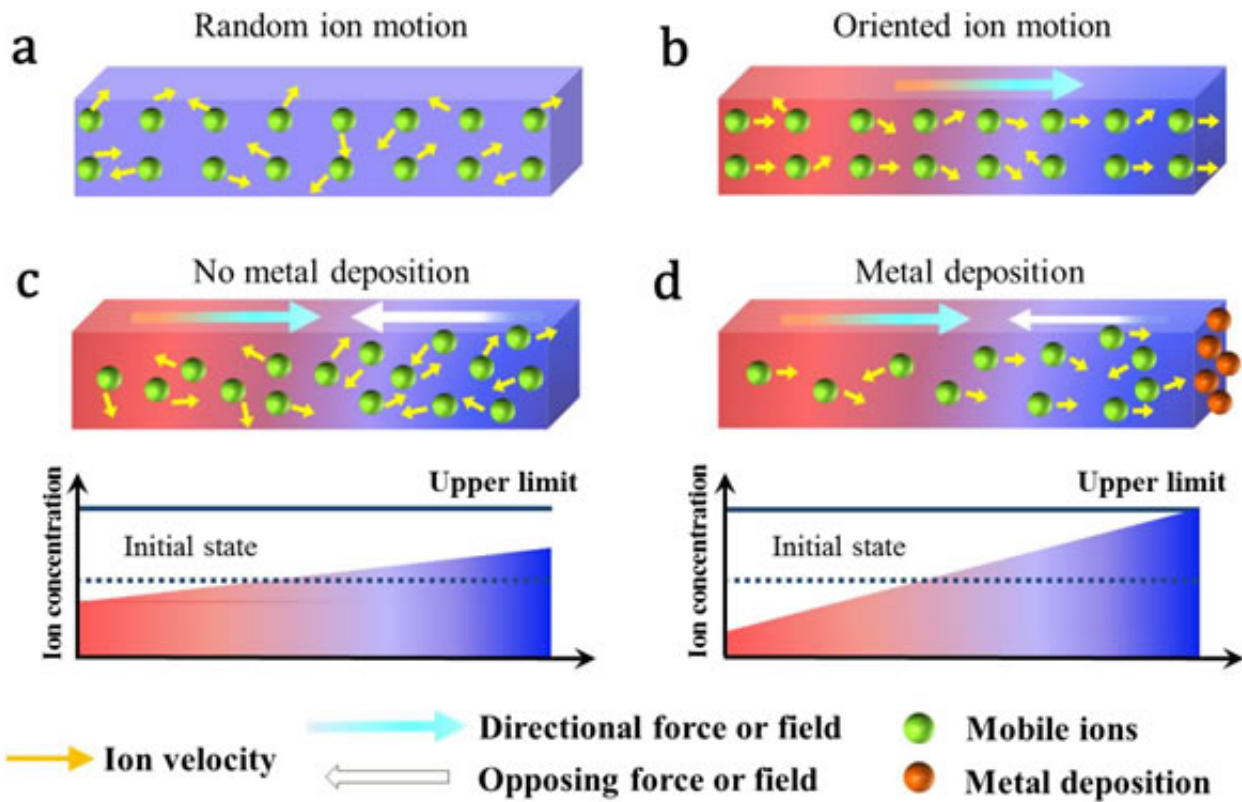
为了从实验上证明类液态热电材料热力学稳定极限的存在,该团队自主搭建了定量表征类液态热电材料服役稳定性的仪器。在恒温环境和给定温差环境下,分别利用相对电阻和相对塞贝克系数的变化作为评价参量,成功测量了一系列 $\text{Cu}_{2-\delta}(\text{S,Se})$ 类液态热电材料的临界电压,其数值范围为0.02-0.12V。在恒温环境下,随Cu缺失量 δ 增加或所处环境温度增加, $\text{Cu}_{2-\delta}(\text{S,Se})$ 材料的临界电压逐渐增加,其数值与理论预测相吻合,表明材料中具有“类液态”特征的金属阳离子更难于析出。在给定温差环境下, $\text{Cu}_{2-\delta}(\text{S,Se})$ 材料的临界电压还与材料内部热流方向有关。当热流方向与电流方向相同时,材料具有更小的临界电压,表明材料中的金属阳离子更容易析出。反之,当热流方向与电流方向相反时,材料具有增强的临界电压,材料稳定性显著增加。

在对离子迁移和析出机理深入理解的基础上,该团队提出在类液态热电材料中引入“离子阻挡-电子导通”界面可以有效抑制具有“类液态”特征的金属阳离子的析出并提高类液态热电材料服役稳定性。因为金属阳离子无法通过“离子阻挡-电子导通”界面,外场的作用将会被由“离子阻挡-电子导通”界面所阻隔的各段类液态热电材料所共同分担,进而使材料整体上可以在更强的电场或者更大的温差作用下仍保持稳定。同时,“离子阻挡-电子导通”界面并不影响电子/空穴的自由传输,所以多段材料在获得高服役稳定性的同时,仍将保持本征的优良热电性能。这一策略在由导电碳层连接的多段 $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ 材料中成功得到了验证。该工作不仅为类液态热电材料的实际应用提供了可能性,也为提高其它电子/离子混合导体的服役稳定性提供了新的思路。

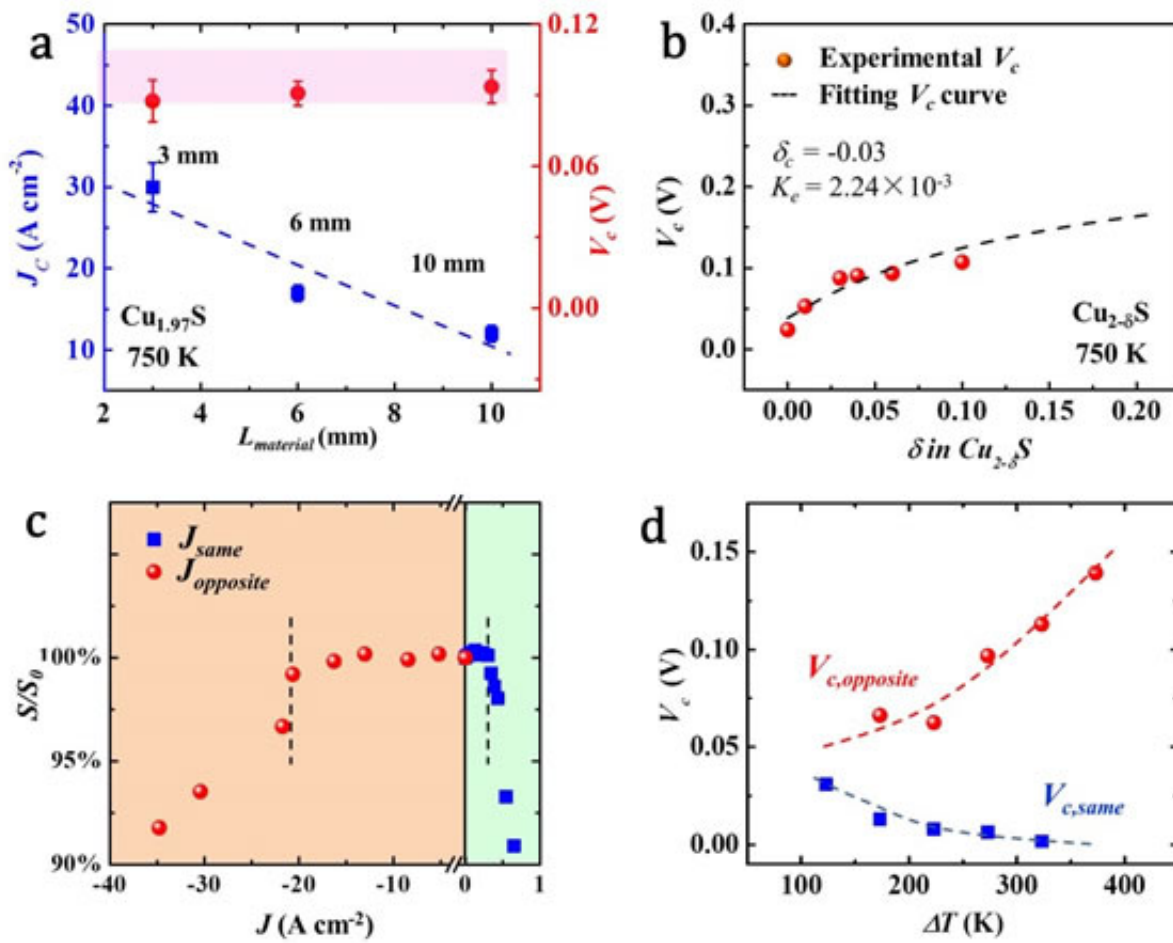
研究工作得到了国家重点研发专项、国家自然科学基金、中科院青年创新促进会等的资助和支持。



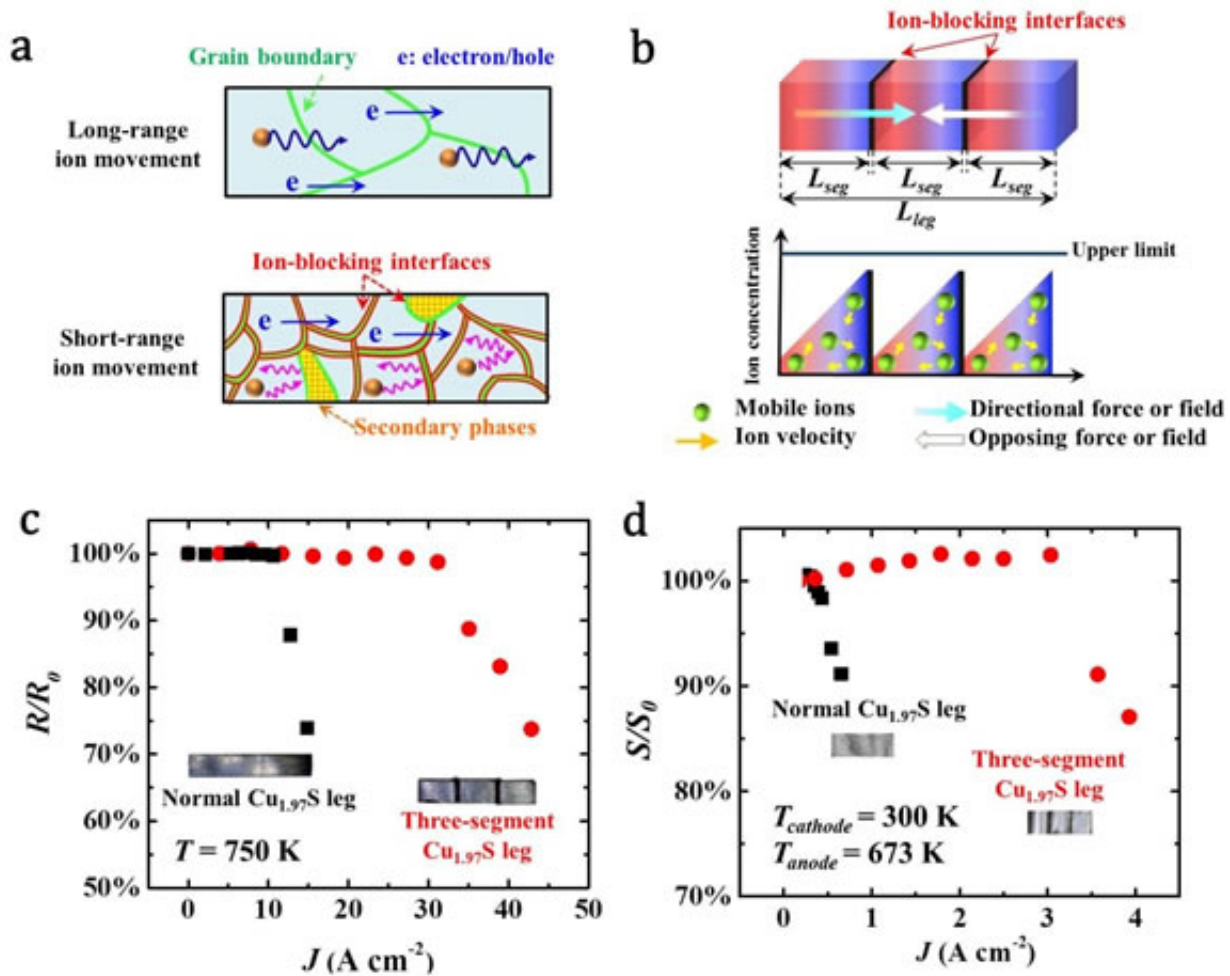
(a) 类液态热电材料的工作环境；大电流作用下(b)普通类液态热电材料和(c)具有“离子阻挡-电子导通”界面的类液态热电材料端面金属Cu析出情况



类液态热电材料中离子迁移和析出的物理和化学过程



(a) 不同长度Cu_{1.97}S样品的临界电流与临界电压；(b) 具有不同化学计量比的Cu_{2-d}S样品的临界电压；(c) 给定温差环境下Cu_{1.97}S样品的临界电流；(d) Cu_{1.97}S在不同温差和热流方向下的临界电压



利用“离子阻挡-电子导通”界面提高服役稳定性的原理(a,b)；(c) 恒温环境和(d) 给定温差环境下的实验结果

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/126935.html>