

纳米热电能源转换材料的制备与性能优化研究

华瑶^{1,2}, 陈哲^{1,2*}, 宦鹤波^{1,2}, 邹沛^{1,2}, 徐国栋^{1,2}, 何雪龙^{1,2}, 何翠群^{1,2}, 张俊红¹, 周憬¹, 曾申涛¹

¹南昌工程学院, 江西 南昌

²江西省精密驱动与控制重点实验室, 江西 南昌

收稿日期: 2022年5月20日; 录用日期: 2022年6月22日; 发布日期: 2022年6月29日

摘要

热电材料是一种直接将热能和电能进行相互转换的新能源材料, 具有可靠性高、无传动部件、无噪音、无污染等优点, 在废热(余热)发电、太阳能热源发电、极端环境下的能源供给等方面有广阔的应用前景。 Bi_2Te_3 (碲化铋)系热电材料是目前较为广泛应用的热电能源转换材料, 针对如何进一步提高碲化铋基材料热电转换效率的问题, 本文从提高功率因子、增强载流子的输运性能等角度, 讨论采用元素掺杂的方法来优化碲化铋基材料的载流子浓度、降低热导率及提高热电传输性能, 并通过优化制备工艺来进一步提高 Bi_2Te_3 系热电性能及拓展应用前景。

关键词

Bi_2Te_3 , 热电材料, 掺杂, 性能优化

Preparation and Performance Optimization of Nanoscale Thermoelectric Energy Conversion Materials

Yao Hua^{1,2}, Zhe Chen^{1,2*}, Hebo Huan^{1,2}, Pei Zou^{1,2}, Guodong Xu^{1,2}, Xuelong He^{1,2}, Cuiqun He^{1,2}, Junhong Zhang¹, Jing Zhou¹, Shentao Zeng¹

¹Nanchang Institute of Technology, Nanchang Jiangxi

²Jiangxi Province Key Laboratory of Precision Drive and Control, Nanchang Jiangxi

Received: May 20th, 2022; accepted: Jun. 22nd, 2022; published: Jun. 29th, 2022

Abstract

Thermoelectric material is a kind of new energy material which directly converts heat energy to electricity.

文章引用: 华瑶, 陈哲, 宦鹤波, 邹沛, 徐国栋, 何雪龙, 何翠群, 张俊红, 周憬, 曾申涛. 纳米热电能源转换材料的制备与性能优化研究[J]. 材料科学, 2022, 12(6): 615-623. DOI: 10.12677/ms.2022.126067

electric energy. It has the advantages of small size, high reliability, no transmission parts, no noise, no pollution and so on. It has broad application prospect in waste heat power generation, solar power generation, energy supply in extreme environment and so on. In view of how to further improve the thermoelectric value of Bi_2Te_3 materials, the method of element doping is discussed to optimize the carrier concentration, reduce the thermal conductivity and improve the electrical transmission performance of Bi_2Te_3 materials from the perspective of improving the power factor and enhancing phonon scattering. Finally, the possible challenges and problems needing attention in further improving the thermoelectric performance of Bi_2Te_3 by doping process are presented.

Keywords

Bi_2Te_3 , Thermoelectric Material, Doping, Performance Optimization

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球工业化进程的加快，能源的需求量大幅度提升。但随着碳基能源的不断消耗及燃烧化石燃料导致的环境污染问题日益突出，能源多样化和能源的高效、多层次利用技术已成为当今解决地球减少碳排放、节约能源及保护环境的重要手段[1] [2] [3]。热电材料作为一种能够实现热能和电能之间直接转换的特殊功能材料，可用于温差发电、汽车尾气和工业余热的回收利用等诸多领域。

热电装置具有零排放、稳态运行周期长、无运动部件、能在极端情况下工作等优点，在发电和制冷方面具有广阔的应用前景。TE 设备(Thermoelectric Device, 热电器件)既可用于温差发电，又可通过其载流子的逆向运动而用于工业制冷及电子芯片制冷[4]，图 1 为 TE 装置示意图，可见其由 P 型和 N 型若干个重复单元组串并联组成。基于 Peltier 效应和 Seebeck 效应，热电材料被广泛应用于最新的热电制冷(Peltier 效应)领域和发电(Seebeck 效应)领域，热电制冷和发电方式示意图如图 2 所示[5]。

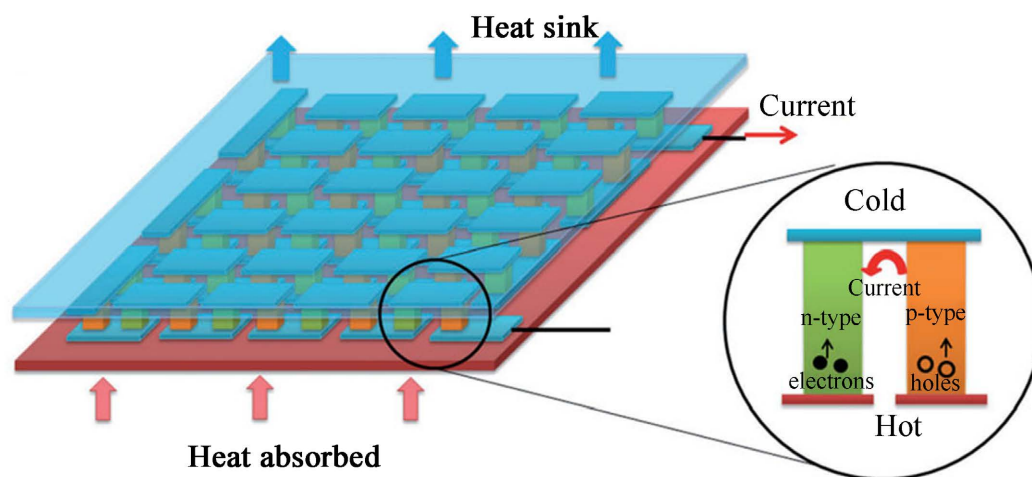


Figure 1. Schematic diagram of TE device [4]

图 1. TE 设备示意图[4]

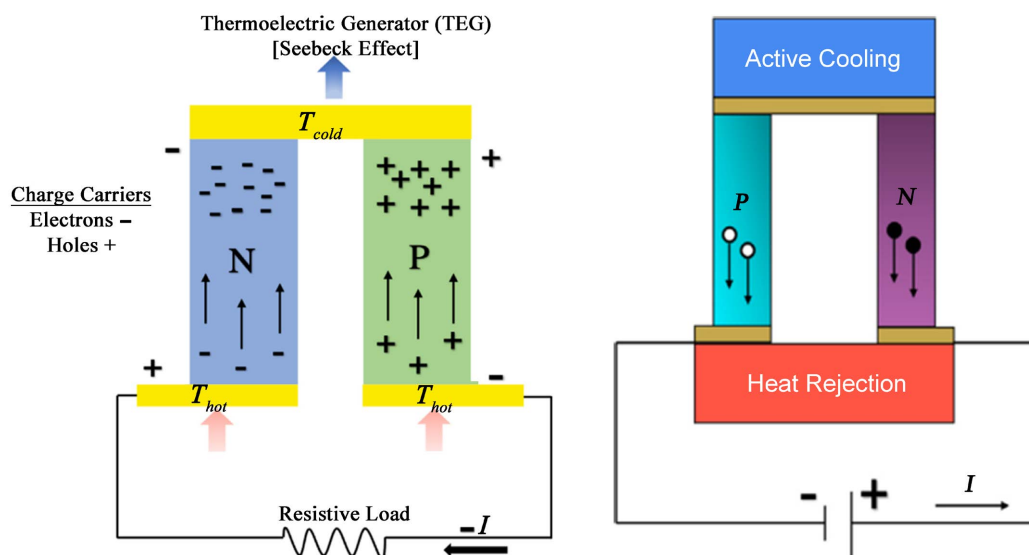


Figure 2. Schematic diagram of thermoelectric generation (left) and refrigeration (right) [5]
图 2. 热电发电(左图)和制冷(右图)示意图[5]

在温度梯度下导体内的载流子从热端向冷端运动，并在冷端聚集，从而在材料内部形成电势差，产生塞贝克效应(Seebeck 效应)。由 P 型、N 型材料组成“热电对”，当“热电对”通入电流后，将驱动载流子运动从而在结点处产生吸热和放热现象，即为珀尔贴效应(Peltier 效应)。

性能优异的热电材料是高效率热电转换器件应用及商业化的前提和基础，因此，世界各国科学工作者正对性能独特的热电材料展开广泛而深入的研究。显然，理想的高效热电材料需要具备优异的热电输运性能，其中 ZT 通常作为评定热电材料性能指标的重要参数，其公式如下：

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T$$

该公式表明优良的热电材料应具有大的 Seebeck 系数(S)和高电导率(σ)，并同时具有低的热导率(K)，即类似“电子晶体 - 声子玻璃”特性的热电材料[6] [7] [8]。

为了有效改善 ZT 值，一种策略是可以通过掺杂和能带工程，调控迁移率和载流子浓度，改变态密度，进而最大化功率因子[9]；另一种策略是通过掺杂稀土元素或掺杂过渡金属元素，降低晶格热导率 K_L ，增加声子散射，进一步优化材料的晶格热导行为[10]。

2. 碲化铋基热电材料的结构与性能优化

2.1. Bi_2Te_3 基热电材料的结构与性质

Bi_2Te_3 (碲化铋)系热电材料是目前较为广泛应用的热电能源转换材料。由图 3 可知，一个 Bi 和 Te 的原子层上从晶胞的 c 轴方向按 Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)-循环排列，晶面中的 Bi-Te 以离子键和共价键结合，Bi-Te(2)以共价键结合，两晶面之间由 Te-Te 之间的范德华力相结合[11]。

碲化铋晶体结构属于三方晶系，层状结构具有极强的各向异性，而且 Bi_2Te_3 层与层之间较弱的结合力和天然的层间距也会让外来原子的掺入变得更加容易，由此形成各种各样的堆垛结构，可用于制备独特结构的碲化铋基材料并改善热电性能。

研究发现[12]，要提高 TE 材料的 ZT 值，就要求材料具有较大的功率因子($S^2 \sigma$)和低热导率 κ 。然而， S 、 σ 和 κ 这三个物理参量都与载流子浓度有关，相互之间具有强关联耦合作用，3 个物理量互相牵制，

这就进一步增加了获得高 ZT 值热电材料的难度。研究者通常在热电材料制备时选择性地掺杂一些导电的元素成份, 增加功率因子($S^2\sigma$), 以期在保持热导率 κ 没有大的改变的条件下, 就可获得具有较大功率因子($S^2\sigma$)的热电材料。到目前为止, 探索制备高效 TE 材料的方法有: 1) 寻找具有高 ZT 的新材料; 2) 对热电材料性能的进一步优化。文献表明[13], 通过元素掺杂, 增大费米能级处的态密度能增大 Seebeck 系数及增加电导率 σ , 可以有效提升 ZT 值。

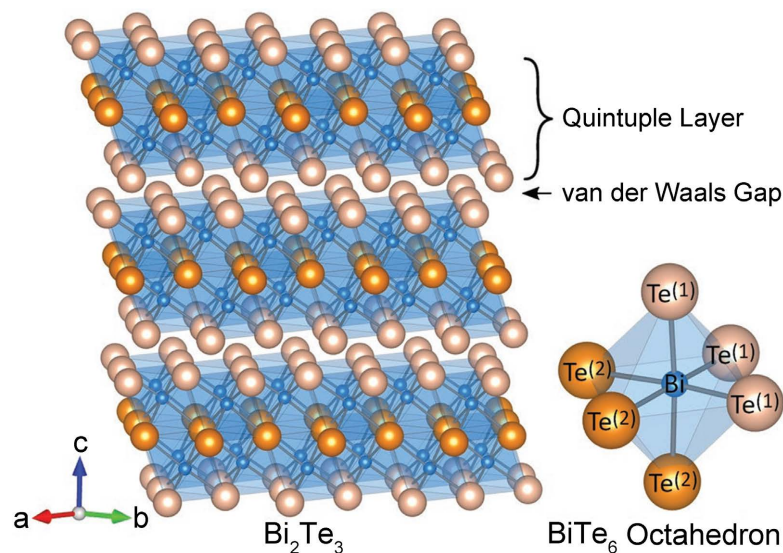


Figure 3. Crystal structure of Bi_2Te_3 [11]

图 3. Bi_2Te_3 晶体结构[11]

2.2. 提高 Bi_2Te_3 基热电材料的功率因子

通过元素掺杂, 可以提高材料体系的载流子浓度(carrier density, n)从而优化热电性能。Cha [14]等将 Bi_2Te_3 与适量的 Cu 和 Te 反应, 然后通过放电等离子烧结(SPS)得到的掺 Cu 的 Bi_2Te_3 基材料, 在室温下的最大功率因数达到 $45 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$, 霍尔载流子浓度和迁移率随着 Cu 摩尔分数的增加而随之增加, 这些效应协同作用, 使 n 型 Bi_2Te_3 基多晶材料的功率因数达到了较高数值。Zhang [15]等通过控制初始粒径的分布范围, 调整载流子浓度并优化载流子迁移率, 提高了 n 型碲化铋的热电性能。

2.3. 降低 Bi_2Te_3 基热电材料的晶格热导率

如图 4 所示, 碲化铋基热电材料在 300~500 K 范围内有较高的 ZT 值, 是目前已知的低温区段热电性能较为优异的一种半导体热电材料, 具有明显的商业用途[16]。热电材料的声子散射机制可分为三类, 包括单元晶胞的无序或畸变, 局部原子振动的共振散射和界面散射。由于空间限制, 声子群速度和色散的强作用导致声子弛豫速率显著增加, 从而导致晶格热导率降低, 各种声子散射机制在热电材料的发展中得到了有效应用。在 CsBi_4Te_6 中[17], Cs^+ 离子被掺杂进入图 5 所示的 CsBi_4Te_6 晶体结构中, 限制了 Cs^+ 离子在垂直于晶体 b 轴方向的运动, 导致单位晶胞扭曲, 并引发局部原子震动的共振散射、界面散射, 降低了制备材料的热导率, 有利于提高制备试样的功率因子。

研究发现, 通过稀土元素或者过渡金属元素掺杂、纳米结构化等方法来提高碲化铋基热电材料的性能, 也是热电能源转换材料优化改进研究的关键之处。其中, Liu [18]等制备出掺 Cu 的碲化铋基热电材料试样, 所获得的金属元素掺杂样品的 ZT 值达到了 1.06; Wu [19]等在 386 K 温度下热压制备了纳米结构的 $\text{Ce}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_3$ 材料, 发现材料的功率因子显著提高, 在室温下材料的 ZT 值可以达到 1.22。

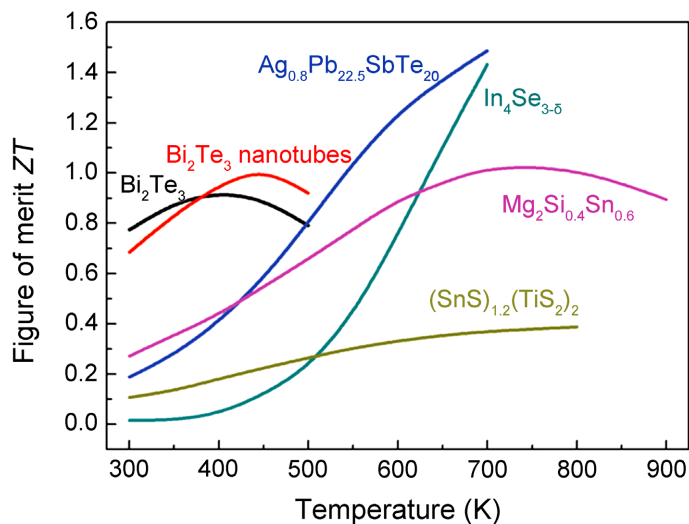


Figure 4. ZT values of N-type thermoelectric materials [17]

图 4. N 型热电材料的 ZT 值[17]

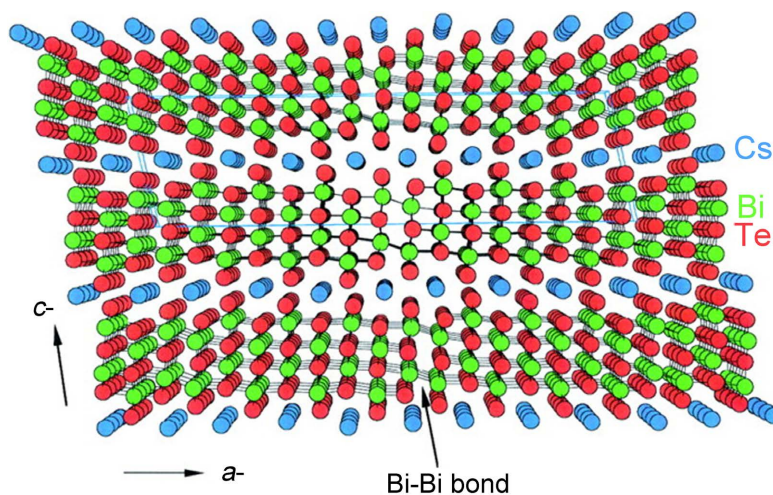


Figure 5. Crystal structure of CsBi_4Te_6 [17]

图 5. CsBi_4Te_6 晶体结构[17]

3. 热电材料备新工艺

为了制备出性能优异的碲化铋基热电材料，常采用新颖的制备方法，或将几种方法结合起来以达到综合效应的作用。有熔融旋甩法[20]、机械合金法[21]、溶剂热法[22]、放电等离子烧结技术等。

3.1. 熔融旋甩

熔融旋甩(MS)主要特点是能促使反应产物快速凝固，有助于在 TE 材料中大规模形成精细的纳米结构和无定形相[23]。利用熔体旋甩技术能够有效控制 Bi_2Te_3 化合物层状组织尺寸。Tang [24]等采用熔融旋甩技术，获得了纳米结构的碲化铋基试样，在 300 K 时可以获得最大值为 1.35 的最优 ZT 值。Xie [25]等采用独特纳米结构制备新方法，即单元素熔融旋甩结合放电等离子烧结(MS-SPS)工艺，成功地制备了性能更高的 Bi_2Te_3 基纳米复合材料。图 6 为采用单元素熔融旋甩并结合 SPS 方法制备 p 型和 n 型碲化铋基精细颗粒的纳微复合结构试样的 MS-SPS 工艺路线图。

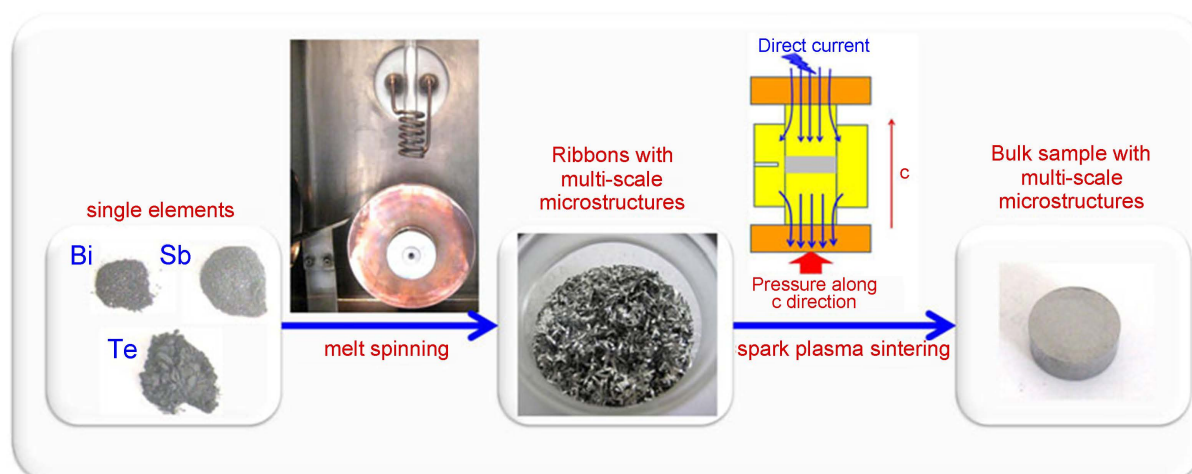


Figure 6. Multiscale nano-micro composite structure block samples were prepared by melt spin-spin combined with discharge plasma sintering (MS-SPS) [25]

图 6. 熔融旋甩结合放电等离子烧结(MS-SPS)制备多尺度的纳微复合结构块体试样[25]

3.2. 机械合金法(MA)

机械合金法就是将原材料按比例放入球磨罐中，通过球磨机高速旋转，使原材料充分反应生成所需热电材料，工艺简单，成本较低，原料粉末混合均匀，可以获得精细晶粒尺寸的产物。Hicks [26]等通过计算分析得出：通过晶粒尺寸优化能够提高并调控费米能级附近电子态密度，从而提升塞贝克系数；并且晶粒的细化可以有效地提高材料内部声子的散射，从而降低材料的热导率。刘晟存[27]等采用 MA 方法并测定不同球磨时间下的热电材料的性能，证实了球磨时间对碲化铋基材料晶体结构、粒径尺寸、电声输运机制的影响，球磨后材料的热电系数存在最佳值，从而提高热电材料的性能。

3.3. 放电等离子烧结(SPS)

常见的烧结方法有等离子活化烧结(PAS)、热压烧结(HP) [28]等，而一种利用粉体颗粒间等离子放电进行烧结的技术，即放电等离子烧结是目前制备高性能热电材料的较为有效方法[29]，它具有加热均匀，升温速率快，烧结时间短等特点，可以在极短的保温时间内获得致密、晶粒细小的产物。图 7 为放电等离子烧结的原理图[30]，将粉末样品装入石墨模具中，在模具两端同时施加压力和直流脉冲，利用压力和焦耳热进行烧结。在放电等离子烧结过程中，设置不同的烧结温度将对制备碲化铋基材料的热电性能产生不同影响，而且通过烧结参数的设置可以有效控制试样晶粒的大小，比如制备纳米结构的热电材料，从而改善材料的热电性能。在制备碲化铋基合金时，由于其具有熔点低、含有挥发性元素等特点，利用放电等离子烧结技术能够使其表面活化，可快速实现粉末材料的致密化，从而提高制备材料的机械性能[31]。

放电等离子烧结(SPS)方法是一个快速、高效的制备工艺[32]，可很好地提高材料的热电性能，将在纳米热电材料的研究领域中发挥重要作用。

3.4. 溶剂热法

溶剂热法是一种典型的湿化学合成方法，具有原料易得，操作方便，安全性高等优点[33]。溶剂热法可用于合成纳米结构的材料，是在高于溶剂沸点温度和保持一定压力的密闭容器中进行化学合成反应。溶剂热法的主要特点是材料损耗较小，分散均匀，可以达到原子级别的均匀混合，适用于制备纳米结构的碲化铋基热电材料。

通常来看,单一传统的制备方式限制了热电材料的发展,可以将上述方法有效结合起来进一步优化制备工艺[34]。Li [35]等采用机械合金化和热压获得的 Bi_2Te_3 块体热电材料性能优异,室温热导率比区熔法生长的材料低 30%左右,提高了制备材料的热电性能,373 K 时 ZT 值达到 1.4。Wang [36]等通过机械合金化(MA)和放电等离子烧结(SPS)制备出最优 Se 含量精细粒度的 n 型 Bi_2Te_3 材料,主要是 MA 和 SPS 引起的点缺陷及独特结构提高了产物的热电性能。采用机械合金化和放电等离子体烧结新技术还可以制备良好机械性能的多晶碲化铋基热电材料,且试样的无量纲优值可以达到 1.10 (p 型)和 1.08 (n 型) [37] [38]。

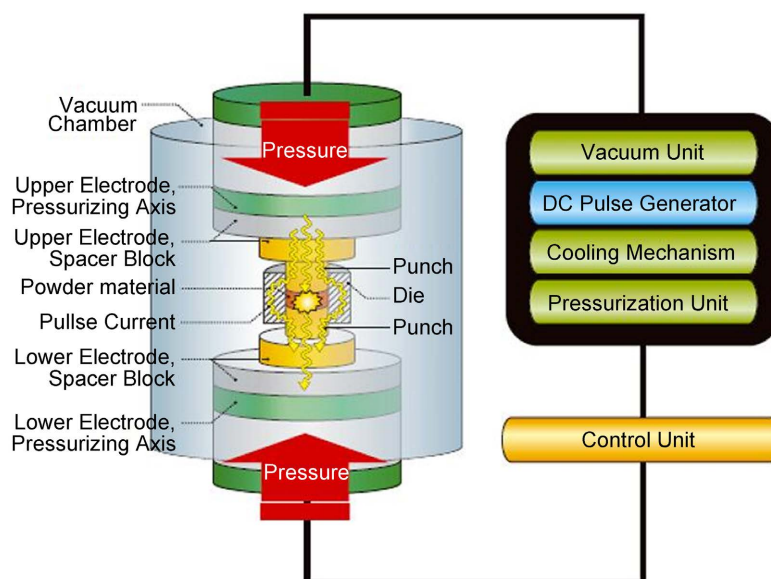


Figure 7. Structure diagram of discharge plasma sintering furnace [30]

图 7. 放电等离子烧结炉结构示意图[30]

4. 热电能源转换应用前景

基于 TE 效应的热电技术和固态器件有许多优点,包括没有转动部件,可靠性和可扩展性好。因此,该技术引起了世界范围内许多新兴领域的高度关注,包括废热回收和太阳能热利用(发电模式),以及温控座椅、便携式野餐冷却器和微处理器散热控制等应用[39] [40] [41]。尤其在可穿戴式传感器和生物医学设备等方面,已被广泛地运用于监测身体的生命体征运动和生理状况,实时监控并识别健康问题,促进个性化医疗护理[42]。热电设备是紧凑型固态设备,噪音和振动水平低,可精确控制温度变化,开发高性能热电材料具有很大的潜力。

5. 结论

热电材料可用于余热发电、太阳能热源发电、航空航天能源供给,以及可用于精密仪器芯片的制冷等特殊用途,是一种极具发展潜力的新能源材料。 Bi_2Te_3 基热电材料在低温区段具有较好的热电转换性能,但其转换效率还需要进一步提升,以促进更为广泛的商业化应用,科技工作者通常采用先进的制备工艺及多种优化手段来改善并提高其热电优值。文献研究表明,通过理论分析以及实验论证,已经可以精确操控一些独立参数或者采用协同效应来改善热电材料的整体性能。目前,热电能源转换新材料正受到世界各国高度重视,而且科技工作者研发的各类新型热电材料正在新能源行业得到广泛应用。

基金项目

国家自然科学基金项目(No.62041406), 江西省研究生创新计划项目(No.YC2021-S818), 南昌工程学院第十八届“挑战杯”大学生课外学术科技作品竞赛(研究生组)项目(No.202260)。

参考文献

- [1] Chen, Y., Hou, X., Ma, C., *et al.* (2018) Review of Development Status of Bi₂Te₃-Based Semiconductor Thermoelectric Power Generation. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018**, Article ID: 1210562. <https://doi.org/10.1155/2018/1210562>
- [2] Yang, L., Chen, Z.G., Dargusch, M.S., *et al.* (2018) High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1701797. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701797>
- [3] Zhou, X., Yan, Y., Lu, X., *et al.* (2018) Routes for High-Performance Thermoelectric Materials. *Materials Today*, **21**, 974-988. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.039>
- [4] Yu, K., Zhou, Y., Liu, Y., *et al.* (2020) Near-Room-Temperature Thermoelectric Materials and Their Application Prospects in Geothermal Power Generation. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, **6**, Article No. 12. <https://doi.org/10.1007/s40948-019-00134-z>
- [5] Jouhara, H., Żabnieńska-Góra, A., Khordehghah, N., *et al.* (2021) Thermoelectric Generator (TEG) Technologies and Applications. *International Journal of Thermofluids*, **9**, Article ID: 100063. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100063>
- [6] Snyder, G.J. and Snyder, A.H. (2017) Figure of Merit ZT of a Thermoelectric Device Defined from Materials Properties. *Energy & Environmental Science*, **10**, 2280-2283. <https://doi.org/10.1039/C7EE02007D>
- [7] Kim, H.S., Liu, W., Chen, G., *et al.* (2015) Relationship between Thermoelectric Figure of Merit and Energy Conversion Efficiency. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**, 8205-8210. <https://doi.org/10.1073/pnas.1510231112>
- [8] Zhang, Y., Wang, H., Kräemer, S., *et al.* (2011) Surfactant-Free Synthesis of Bi₂Te₃-Te Micro-Nano Heterostructure with Enhanced Thermoelectric Figure of Merit. *ACS Nano*, **5**, 3158-3165. <https://doi.org/10.1021/nn2002294>
- [9] Fang, T., Li, X., Hu, C., *et al.* (2019) Complex Band Structures and Lattice Dynamics of Bi₂Te₃-Based Compounds and Solid Solutions. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1900677. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900677>
- [10] Meroz, O., Elkabets, N. and Gelbstein, Y. (2019) Enhanced Thermoelectric Properties of n-Type Bi₂Te_{3-x}Se_x Alloys following Melt-Spinning. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 2090-2095. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02133>
- [11] Witting, I.T., Chasapis, T.C., Ricci, F., *et al.* (2019) The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. *Advanced Electronic Materials*, **5**, Article ID: 1800904. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800904>
- [12] Wolf, M., Hinterding, R. and Feldhoff, A. (2019) High Power Factor vs. High zT—A Review of Thermoelectric Materials for High-Temperature Application. *Entropy*, **21**, 1058. <https://doi.org/10.3390/e21111058>
- [13] Deng, R., Su, X., Hao, S., *et al.* (2018) High Thermoelectric Performance in Bi_{0.46}Sb_{1.54}Te₃ Nanostructured with ZnTe. *Energy & Environmental Science*, **11**, 1520-1535. <https://doi.org/10.1039/C8EE00290H>
- [14] Cha, J., Zhou, C., Cho, S.-P., *et al.* (2019) Ultrahigh Power Factor and Electron Mobility in n-Type BiTe-x %Cu Stabilized under Excess Te Condition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 30999-31008. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10394>
- [15] Zhang, C., Fan, X.A., Hu, J., *et al.* (2017) Changing the Band Gaps by Controlling the Distribution of Initial Particle Size to Improve the Power Factor of N-Type Bi₂Te₃ Based Polycrystalline Bulks. *Advanced Engineering Materials*, **19**, Article ID: 1600696. <https://doi.org/10.1002/adem.201600696>
- [16] 刘瑞琪, 柴森, 李航, 杜魁瑶, 信江波. Lu 掺杂 Bi₂Te₃ 基热电材料的制备及其热导率研究[J]. 科学技术创新, 2020(26): 35-36.
- [17] Wan, C., Wang, Y., Wang, N., *et al.* (2010) Development of Novel Thermoelectric Materials by Reduction of Lattice Thermal Conductivity. *Science and Technology of Advanced Materials*, **11**, Article ID: 044306. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/4/044306>
- [18] Liu, W., Hu, J., Zhang, S., *et al.* (2017) New Trends, Strategies and Opportunities in Thermoelectric Materials: A Perspective. *Materials Today Physics*, **1**, 50-60. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.06.001>
- [19] Wu, F., Shi, W. and Hu, X. (2015) Preparation and Thermoelectric Properties of Flower-Like Nanoparticles of Ce-Doped Bi₂Te₃. *Electronic Materials Letters*, **11**, 127-132. <https://doi.org/10.1007/s13391-014-4139-x>
- [20] Yang, B., Li, S., Li, X., *et al.* (2020) Ultralow Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Properties of SnTe Based Alloys Prepared by Melt Spinning Technique. *Journal of Alloys and Compounds*, **837**, Article ID: 155568.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155568>
- [21] Bao, S., Yang, J., Zhu, W., *et al.* (2006) Preparation and Thermoelectric Properties of La Filled Skutterudites by Mechanical Alloying and Hot Pressing. *Materials Letters*, **60**, 2029-2032. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.074>
- [22] Bai, X., Ji, M., Xu, M., *et al.* (2019) Synthesis of M-Doped (M = Ag, Cu, In) Bi₂Te₃ Nanoplates via a Solvothermal Method and Cation Exchange Reaction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **6**, 1097-1102. <https://doi.org/10.1039/C9QI00116F>
- [23] Jaldurgam, F.F., Ahmad, Z. and Touati, F. (2021) Synthesis and Performance of Large-Scale Cost-Effective Environment-Friendly Nanostructured Thermoelectric Materials. *Nanomaterials*, **11**, 1091. <https://doi.org/10.3390/nano11051091>
- [24] Tang, X., Xie, W., Li, H., *et al.* (2007) Preparation and Thermoelectric Transport Properties of High-Performance p-Type Bi₂Te₃ with Layered Nanostructure. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 012102. <https://doi.org/10.1063/1.2425007>
- [25] Xie, W., Wang, S., Zhu, S., *et al.* (2013) High Performance Bi₂Te₃ Nanocomposites Prepared by Single-Element-Melt-Spinning Spark-Plasma Sintering. *Journal of Materials Science*, **48**, 2745-2760. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6895-z>
- [26] Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S. (1993) Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit. *Physical Review B*, **47**, Article ID: 12727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
- [27] 刘晟存, 陈龙, 王正上. 球磨工艺调控碲化铋基材料微结构及热电性能研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2021, 58(5): 131-137.
- [28] Hosokawa, Y., Tomita, K. and Takashiri, M. (2019) Growth of Single-Crystalline Bi₂Te₃ Hexagonal Nanoplates with and without Single Nanopores during Temperature-Controlled Solvothermal Synthesis. *Scientific Reports*, **9**, Article No. 10790. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47356-5>
- [29] Madavali, B., Kim, H.S., Lee, C.H., *et al.* (2019) High Thermoelectric Figure of Merit in p-Type (Bi₂Te₃)_x-(Sb₂Te₃)_{1-x} Alloys Made from Element-Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Journal of Electronic Materials*, **48**, 416-424. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6706-7>
- [30] Tokita, M. (2021) Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization. *Ceramics*, **4**, 160-198. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020014>
- [31] Kim, J., Kang, H., Ahn, B., *et al.* (2021) Fluorine Doping for Improved Thermoelectric Properties of Spark Plasma Sintered Bismuth Telluride. *Journal of Materials Science & Technology*, **90**, 225-235. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.035>
- [32] Zheng, Y., Liu, C., Miao, L., *et al.* (2019) Extraordinary Thermoelectric Performance in MgAgSb Alloy with Ultralow Thermal Conductivity. *Nano Energy*, **59**, 311-320. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.045>
- [33] 李奕怀, 吴子华, 毛建辉, 王元元, 谢华清. 水热法制备低热导率 PbS 热电材料[J]. 上海第二工业大学学报, 2019, 36(4): 275-278.
- [34] 赵强, 张辉, 张元华, 许晓坤, 李化芳, 代秋芬. Heusler 合金 Mn₂TiGe 的电子结构与磁性研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(4): 80-81, 85.
- [35] Li, Y., Qiu, P., Duan, H., *et al.* (2016) Enhanced Thermoelectric Performance in Rare-Earth Filled-Skutterudites. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 4374-4379. <https://doi.org/10.1039/C6TC01000H>
- [36] Wang, Y., Liu, W.D., Gao, H., *et al.* (2019) High Porosity in Nanostructured n-Type Bi₂Te₃ Obtaining Ultralow Lattice Thermal Conductivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 31237-31244. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b12079>
- [37] Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., *et al.* (2008) High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science*, **320**, 634-638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>
- [38] 郭亮, 王凤美, 米涛. 多晶碲化铋基热电材料制备及性能测试[J]. 电源技术, 2019, 43(8): 1370-1372, 1390.
- [39] Li, C., Jiang, F., Liu, C., *et al.* (2019) Present and Future Thermoelectric Materials toward Wearable Energy Harvesting. *Applied Materials Today*, **15**, 543-557. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.04.007>
- [40] Ding, J., Zhao, W., Jin, W., *et al.* (2021) Advanced Thermoelectric Materials for Flexible Cooling Application. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article No. 2010695. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010695>
- [41] Hasan, M.N., Nafea, M., Nayan, N., *et al.* (2021) Thermoelectric Generator: Materials and Applications in Wearable Health Monitoring Sensors and Internet of Things Devices. *Advanced Materials Technologies*, **7**, Article No. 2101203. <https://doi.org/10.1002/admt.202101203>
- [42] Ding, D., Sun, F., Xia, F., *et al.* (2021) Design of Flexible Inorganic Thermoelectric Devices for Decrease of Heat Loss. *Nano Research*, **14**, 2090-2104. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3195-9>