



热能存储及转化技术进展与展望

李拴魁¹, 林 原², 潘 锋¹

(¹北京大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055; ²中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘 要: 能量的消耗、转换与利用伴随着人类社会的各种生产及生活活动。随着社会的持续发展, 世界范围内的能源危机与环境污染问题对能源的高效合理利用及存储技术提出了更高要求。热能是最常见及最重要的能量形式, 深入分析目前热能的主要来源、利用、存储方式及特点, 促进热能的合理高效利用对当代社会的可持续发展至关重要。本文主要从热能来源形式及利用现状、热能的存储技术、热能的主要转换路径及技术三方面出发, 对当前热能的存储利用技术及现状进行了综述。发掘新型绿色可持续发展的热能资源, 结合各种热能的特点, 采用不同的转换及存储技术, 实现高效绿色利用的最终目标; 同时开发新的热能存储材料及技术, 如热化学储热等, 结合新型高效的热能转化技术, 使得热能的利用朝着更加科学合理的方向发展。

关键词: 热转换技术; 储能存储; 热能利用; 热电转换

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0530

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2022) 05-1551-12

Research progress in thermal energy storage and conversion technology

LI Shuankui¹, LIN Yuan², PAN Feng¹

(¹Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, Guangzhou, China; ²Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The consumption, conversion, and utilization of energy are accompanied by human society's various production and life activities. With the continuous development of society, the worldwide energy crisis and environmental pollution are causing higher requirements for the efficient and rational application of energy and storage technology. Heat energy is the most common and vital form of energy. Upon deeply analyzing the primary sources, utilization and storage methods and characteristics of heat energy are essential to promote the rational and efficient use of heat energy and contribute to the sustainable development of contemporary society. This paper summarizes the current storage and technologies of heat energy from three aspects: the source form and operation status of heat energy, storage technology of heat energy, and main conversion path and heat energy technology. The ultimate goal is to explore new; green; and sustainable thermal energy resources, combine the characteristics of various thermal energy, and adopt various energy conversion and storage technologies to realize the efficient and green deployment of energy. At the same time, the development of new thermal energy storage materials and technologies, such as thermochemical heat

收稿日期: 2021-10-14; 修改稿日期: 2021-11-17。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFB0704500), 国家自然科学基金青年基金 (21905007), 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2019B1515120028)。

第一作者: 李拴魁 (1986—), 男, 副研究员, 主要研究方向为热电转换材料, E-mail: lishuankui@pkusz.edu.cn; 通讯作者: 潘锋, 讲席教授, 主要研究方向为结构化学、材料基因、新能源材料, E-mail: panfeng@pkusz.edu.cn。

storage, combined with new and efficient thermal energy conversion technology, causes the application of thermal energy to develop in a more scientific and reasonable direction.

Key words: thermal conversion; thermal energy storage; thermal energy utilization; thermoelectric conversion

“热”是我们生活和生产中经常遇到的一种物理能量,热能的开发与利用伴随着人类社会的发展而进步。按照物质结构理论,所有物体都是由永不停息的运动中的原子和分子组成,而热的本质是反映物质分子无规则的运动,其通常采用温度来衡量,也称为热力学第零定律。在人类可利用的资源类型中,热能占主要部分,有80%~90%的能量是先转化为热能的形式再加以利用。目前人类最主要的常规热能来源是燃料热能,指传统化石燃料,如煤炭、石油、天然气等燃烧产生的热能。其他的热能来源还包括太阳能、核能、地热、海水热能

等,这也是目前正在研究的新能源,如图1所示。从热力学的角度来看,任何一种能量都可以100%地转换为热能,而其逆过程即各种热力循环、热力设备及热能利用装置的效率都会受热力学第二定律限制,不可能达到100%。考虑到转换技术限制,目前热能的相对利用效率基本在50%以下,大部分的热能以废热的形式排放到环境中,这也产生了严重的环境及社会问题。因此针对这部分废热的利用也是一个新兴的研究方向。在目前“双碳”的目标下,有效利用、存储和转化热能,将促进环境保护和绿色能源的发展。

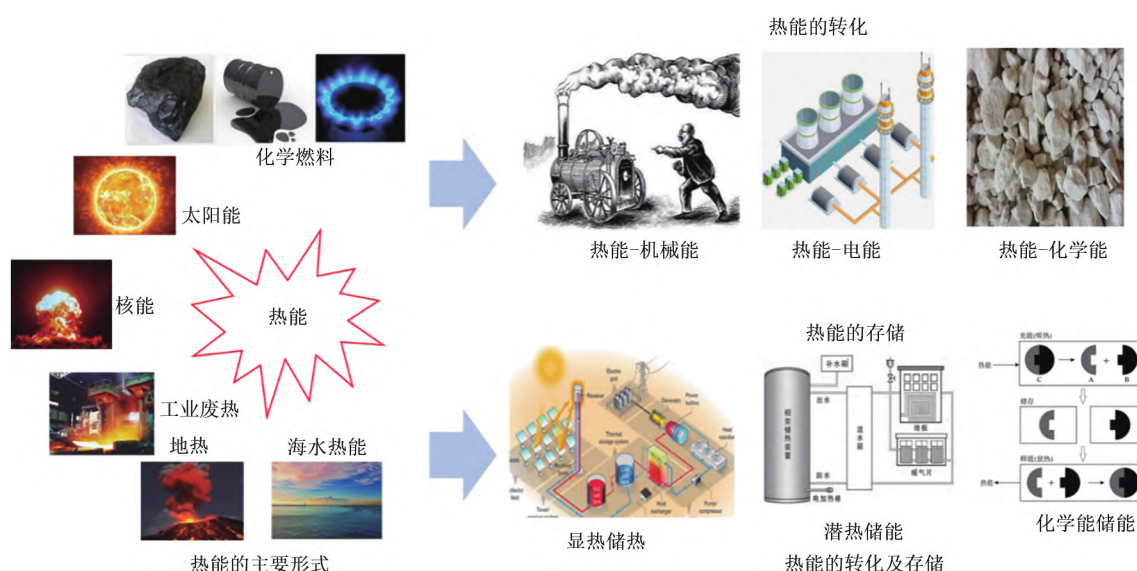


图1 热能资源及其主要的存储及转化技术

Fig. 1 The main source form heat energy, and the main heat energy storage and utilization technology

1 热能资源及形式

目前人类最主要的常规热能来源是化石燃料的燃烧。作为人类生存和发展的重要物质基础,煤炭、石油、天然气等化石能源的利用伴随着人类文明的进步及社会经济的发展。尤其是19世纪工业革命以来,化石能源更加成为人类社会赖以生存的基础,其使用量约占总能耗的90%以上(表1)。由于化石能源的不可再生性及消耗量的剧增,目前其在逐渐走向枯竭,估计可开采年限仅为数百年。同

时,由于燃烧产生的巨大污染,人类社会也面临巨大的环境危机。合理利用所剩的宝贵财富,开发利用新能源是目前需要重新审视的问题之一。

地球的主要热能来源于太阳,每年地表接收的太阳辐射的总能量约为 1×10^{18} kWh,约为地球上全部化石燃料总和的10倍。如何高效安全地利用这种丰富、无污染的清洁能源是当前研究的主要方向之一。利用太阳能最主要的方式是将太阳能转换成热能加以利用,分为低温利用跟高温利用。太阳

表1 热能获取方式及转换装置

Table 1 Common thermal energy sources and their conversion and utilization paths

转换路径	转换装置
太阳能、光→热能	黑体, 光吸收体
电→热能	电阻发热
化学能→热能	燃烧器
核能→热能	核反应堆
地热能→热能	热交换器
低品位热能→热能	热泵

能低温利用贯穿人类社会的发展,如太阳能温室、供暖及太阳能热水等。太阳能高温利用则是利用聚光系统将太阳能集中起来,利用熔融盐或者水蒸气作为工作物质进行发电或者供热^[1-2]。但是这种方式占地较大,投资高,技术难度也较大。同时太阳能具有间歇性、低密度、不稳定性、难以持续供应等缺点,纯太阳能热发电技术目前仍不太成熟,如何实现太阳能高效、大规模的储存,保证太阳能持续供给是太阳能热发电技术的关键^[3-6]。

地热能是指起源于地球内部熔融岩浆或者放射性物质衰变的可再生性热能,相比于人类利用的其他能量,地热能不但储量巨大,并且无污染,是可再生的清洁能源。由于地热能巨大的储量,高的稳定性及连续性,相比于其他的可再生能源,如太阳能、风能等具有很大的优势。据联合国《世界能源评估》报告,地热发电的能量利用系数在72%~76%,这一数据相比于其他可再生能源,如太阳能(14%)、风能(21%)和生物质能(52%)等具有明显的优势。我国在地热利用规模上近些年来一直位居世界首位,并以每年近10%的速度稳步增长,除了常见的地热发电外,也包括建筑供暖、温室农业和温泉旅游等新型利用途径。目前全国已基本形成以西藏羊八井为代表的地热发电、以天津和西安为代表的地热供暖、以东南沿海为代表的疗养与旅游以及以华北平原为代表的种植和养殖的地热开发利用格局^[7-10]。

核能是通过核反应从原子核释放的能量,其在核反应堆中转变为热能。跟化石燃料相似,核裂变所释放出的热能可以通过核反应堆进行发电,是人类最具希望的清洁能源之一。开发利用核能的途径主要有两条:一是重元素的裂变,如铀的裂变;二是轻元素的聚变,如氘、氚、锂等。前者已得到广

泛应用,而后者目前依然正在积极研究之中。跟化石能源类似,核燃料依然具有不可再生性,会对环境与社会产生各种危害。在合理利用核能的同时,也要尽量减少核能对我们环境与社会造成的危害^[11-13]。在最近《科学》杂志列出的126个科学问题,其中“室温核聚变”成为其中的一个问题,目前Google等世界顶级科研机构加大对这个问题的深入研究。可控的(如电化学方法)室温核聚变若能实现将是又一次重大能源革命。

伴随着人类对热能的开发利用,超过60%的热能以低品位废热的形式被排放到环境中,这造成了环境危机及巨大的浪费。低品位热能是生活中随处可见的能量,空气中的热量、海水中的热量、大地中的热量,工厂生产过程中产生的大量的余热、废热,以及汽车尾气等都是低品位热能^[14-17]。例如,在美国,每年工业化生产过程中大约有10 GW的电能以废热的形式被浪费掉,这些电能足以供1000万个家庭供电。提高能源利用效率,充分利用低品位热能,减少热污染也是目前需要关注的主要问题之一。

2 热能的存储技术

储热技术是以储热材料为媒介将太阳能光热、地热、工业余热、低品位废热等热能储存起来,解决可再生能源间歇性和不稳定的缺点以及能量转换与利用的过程中的时空供求不匹配的矛盾,提高热能的利用率的技术。总体上来说,热能储存的方式主要包括显热储热、潜热储热和化学反应热储热三大类。

2.1 显热存储技术

显热储热指在不发生化学性质变化的情况下依靠储热物质的热物理性能来进行热量的存储和释放,在该过程中只有材料自身温度发生变化。显热储热包括固体显热储热、液体显热储热以及液-固联合显热储热三种,其储热量与储热材料质量、比热容和储热过程的温升值这三个参数成正比,即

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (1)$$

其中 Q 为储热量, m 为储热材料质量, c_p 为储热材料的比热容。按照固体物理理论,固体的比热取决于质点的数量和可激发的自由度,大部分的材料在室温下振动自由度都是可激发的,因此其摩尔比热容都是近似的,所以分子量越小比热容越大。

在实际使用过程中,通常选用具有高比容量、高能量密度和高导热率的材料作为固体显热储热材料,如比较常用的混凝土、陶瓷等。高温混凝土作为常用的太阳能热发电系统中的显热储热介质,具有较低的成本,但也存在着导热率较低的缺陷^[18-21]。通常需要采用添加高导热组分,如石墨、氮化硼等来提高系统的传热性能^[22-26]。

液态储热材料最常见的有水、油、高温熔盐等几类,相比于固体显热存储材料,其热容较高,但是也存在体积比热容小、成本高的缺点。目前的实际应用中通常采用高温熔盐作为储热介质,即将几

种无机盐混合共晶形成混合熔盐以得到适宜的工作温度、熔点、储能密度及低单位储能成本。液-固联合显热储热技术具有固体、液体显热储热的各种优势,但相对来说还不太成熟,是目前最主要的研究方向。常见显热储热材料的性能对比见表2。总体而言,显热储热作为最早的储热技术,具有材料常见、原理简单、技术成熟、成本低廉、使用寿命长、热传导率高、应用广泛的优点,同时其存在储能密度低、储能时间短、温度波动范围大及储能系统规模过于庞大等缺点,限制了其大规模应用前景。

表2 常见显热储热材料的性能对比^[27-28]

Table 2 Performance comparison of common sensible heat storage materials

类型	储热材料	工作温度/℃	平均密度/(kg/m ³)	平均导热率/[W/(m·K)]	平均比热容/[kJ/(kg·℃)]	储能密度/(kWh/m ³)	蓄热成本/[\$/(kWh)]
固体材料	混凝土	200~400	2200	1.5	0.85	100	1
	氯化钠	200~500	2160	7.0	0.85	150	2
	铸铁	200~400	7200	37	0.56	160	32
	耐火硅砖	200~700	1820	1.5	1.00	150	7.0
	耐火镁砖	200~1200	3000	7.0	1.15	600	6.0
液体材料	矿物油	200~300	770	0.12	2.6	55	4.2
	硅油	300~400	900	0.1	2.1	52	80
	硝酸盐	265~565	1870	0.52	250	250	3.7
	液态钠	270~530	850	71	80	80	21

2.2 潜热储能技术

潜热储热又叫相变储热,主要是利用材料发生相变(如固-固、固-液、固-气等)过程中的吸/放热行为来储存/释放热能,通常具有相对高的储热密度、小的温度变化,是目前广泛关注的储热技术。相变储热材料通常具有以下特点:①优异的热性能,即高热导系数、高相变潜热、适宜的相变温度;②物理加工性能良好,具有高稳定性及较小的体积变化、较大的密度;③化学性能稳定,不易分解、无腐蚀、无毒,来源广泛、成本低。近几年相变蓄热材料发展飞快,并且在电子部件、空调节能、太阳能储热革新、余热废热再循环、建筑采暖、纺织业等领域形成了一定应用产业^[29-33]。

从材料的类型角度分,相变储热材料主要包括无机熔融盐类、合金类、有机类以及复合类四种(表3)^[34-40]。熔融盐类蓄热材料潜热密度大、安全性高、成本低,是目前在高温场合广泛应用的储热材料。如在太阳能集热发电领域常用的储热材料solar salt(30% KNO₃+70% NaNO₃)就是典型的熔

融盐类,此材料工作温度为220~260℃,比热容达到145 J/g,可以作为槽型抛物面太阳能电站的热存储材料^[41-44]。合金类相变蓄热材料具有熔化热高、储热密度大、导热性能好、体积变化率小、使用寿命长等优点,其储热性能比无机盐和有机材料占有明显的优势。但是该类材料密度高,在对材料重量较敏感的储热领域关注度不高,同时其含有Sn、Bi、Pb、Cd、In、Ga、Sb等贵金属元素导致成本较高且具有毒性,限制了大规模应用。典型的合金类相变蓄热材料Pb-Sn合金相变储热材料的熔点为183℃,相变潜热约104.2 J/g^[45-47]。

有机类相变蓄热材料的种类较多,研究也相对广泛。石蜡类材料是典型的有机类相变蓄热材料,其价格低廉、稳定性好、相变潜热高、无毒无腐蚀性。目前的研究方向主要是通过与高导热材料复合,改善其稳定性不佳及蓄热能力不佳的问题^[48-50]。脂肪酸类相变蓄热材料相比于石蜡具有更好的相变特性,其价格廉价、体积膨胀率小,主要应用于复合建筑材料方面^[51-52]。多元醇类相变蓄热材料也是

表 3 常见相变蓄热材料的性能对比

Table 3 Performance comparison of common phase change heat storage materials

类型	储热材料	相变温度/℃	相变潜热/(J/g)	材料密度/(g/cm ³)	材料储能密度/(kWh/m ³)
有机类	聚乙烯	125.0	210~230	0.962	56.1~61.4
	新戊二醇	44.1	116.5	1.06	34.3
	石蜡(C _n H _{2n+2})	75.9	170~269	约 0.9	37.7~67.0
	硬脂酸(18)	69.4	199	0.9	49.75
熔融盐类	NaNO ₃ /KNO ₃ (70/30)	220~260	145	约 2.2	88.6
	KNO ₃ /Mg(NO ₃) ₂ (20/10)	195.68	59.2	约 1.6	26.3
合金类	56Si-44Mg	946	757	1.90	399.5
	49Al-51Si	579	515	2.25	321.9
	78.55Ga-21.45In	15.7	69.7	6.197	120.0
	60Sn-40Bi	138~170	44.4	8.12	100.1

目前研究较为广泛的有机类相变蓄热材料，具有相变温度高、使用寿命长等优点，应用于中高温的应用场景，目前也存在导热性较差、稳定性不佳、经济性差的缺点^[53-54]。复合相变蓄热材料是通过将不同性质、优点的相变材料复合，弥补单种材料的缺陷，提高其综合性能。如在常见的有机相变材料中引入高导热性的杂化石墨烯气凝胶、氮化硼等提高了其导热性能及整体性能。复合相变蓄热材料的另一重要研究方向是将有机相变蓄热材料与多孔介质材料、胶囊或高分子材料及纳米封装结构等复合，解决材料泄漏，稳定性差等问题^[55-56]。

2.3 化学能储热技术

热化学储热是利用可逆的热化学反应来实现热能的存储及释放，反应式为 $C + \Delta H = A + B$ ，正反应中储能材料 C 吸收热能转化成 A 和 B 单独储存起来，在吸热反应阶段，能量通过打破化学键储存；在放热过程中 A 和 B 充分接触生成 C ，同时释放出存储的化学能，在放热反应阶段，化学能转变为热能放出。通常而言，热化学储能过程中包含三个步骤，即吸热过程、储存过程及放热过程。不管采用何种化学物质作为储能材料，储能过程都涉及到材料的储能密度、储能温度、储能周期、材料运输的可能性、储能方法成熟与否，因此相关技术较为复杂。目前常见的化学储热体系的储热密度的对比见表 4，可以看出化学储热的储能密度远高于相比于其他储热方式^[57-60]。另外，化学储能可以在环境温度下实现热能的无损存储，并且适合长距离运输，可见该技术是一种极具前景的大规模热能存储方

法，适用于大规模太阳能及电厂峰谷负荷调节。

综上所述，三种主要的储热方式各有优缺点，如表 5 所示。显热储热材料常见、原理简单、技术成熟度高，运行方式简单、成本低廉、使用寿命长、热传导率高，但其储热量小且放热时不恒温，限制了其未来的应用前景。潜热储热具有单位体积储热密度大、吸放热过程温度稳定、温度范围窄等优点，但工作温度低、热损失大、泄漏腐蚀问题较为严重。化学反应蓄热的能量储存密度极高、便于热能的长期存储，然而其安全系数较低，目前技术还不成熟。可见发展一种理想的储热技术还比较困难，在实际的应用中结合不同的热能特点，合理选择储热技术至关重要。

在当前的双碳目标驱动下，未来针对能源的差异化发展，储热技术有望在清洁供热、火电调峰、清洁能源消纳等方面迎来较大的发展空间和机遇。当前，国家电投针对不同的应用环境，研发合理的储热技术，包括水储热、相变储热、固体储热、熔盐储热等多种路径，针对大型可再生能源基地储能供热、楼宇/小区储能供热、工业园区储能供热等特定应用场景，投运项目 13 个，在建项目 10 个，总规模达到 33830 MWh。目前已建成包括内蒙古通辽霍林河坑口发电公司电储热调峰项目、宝之谷国际会议中心综合智慧能源示范项目等多个储热供暖及综合智慧能源示范项目。未来储热技术的发展将有以下几个趋势：①高性能廉价的蓄热材料开发仍是需要持续加大力度的研究方向；②储热体系的灵活、高效及合理化设计及开发也是目前需要重视的

表 4 常见化学储热体系的储能密度及温度^[23, 58-60]

Table 4 Energy storage density and temperature of common chemical heat storage systems			
热化学储热材料体系	反应化学式	反应温度/℃	材料储能密度/(kWh/m ³)
金属氧化物	$2\text{BaO}_2 \rightleftharpoons 2\text{BaO} + \text{O}_2$	400~700	745
	$2\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 6\text{CoO} + \text{O}_2$	800~1000	295
金属氢化物	$\text{MgH}_2 \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{H}_2$	200~500	580
金属氢氧化物	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	350~900	437
	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	250~450	388
碳酸盐	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	700~1000	692
	$\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons \text{PbO} + \text{CO}_2$	300~1457	303
氨化学体系	$2\text{NH}_4\text{HSO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HO}_2 + \text{SO}_3$	420~1000	863
	$\text{NH}_3 + \Delta\text{H} \rightleftharpoons 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$	400~700	745
	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	700~860	7.7
甲烷重整	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	600~950	7.8
	$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	300~400	530
三氧化硫体系	$2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}_2$	500~1000	646

表 5 三种储热方式的优缺点^[22-23]

Table 5 Comparison of three heat storage methods

储热类型	显热储热	潜热储热	化学储热
储热密度/(GW/m ³)	低(约0.2)	中(0.3~0.5)	高(0.5~3.0)
储热周期	短	短	理论上无限长
现状	工业应用阶段	实验阶段	实验室阶段
优点	成本低、技术成熟	系统体积小	热损失小
缺点	设备庞大、热损失大	热损较大、设备腐蚀	低热导率、成本高、要求严苛
技术复杂度	简单	中等	复杂

方向。针对不同的应用场景,对现有技术进行个性化升级和优化、解决成本高,系统复杂、运维成本高、占地等问题,推动新技术的示范项目,以示范项目驱动技术推广。

3 主要热能转化技术

在实际的能源利用过程中,大量的能源首先转换成热能,热能再通过热机、热电、热反应器、黑体辐射等方式转变为机械能、电能、化学能和光能再加以利用,如表6所示。

通常而言,通过转换成热能环节被利用的能量占利用总能量的90%以上,深入分析能量转换形式及特点,合理利用热能对当代社会的可持续发展至关重要。在能量转换过程中,能量总量守恒,但

表 6 热能转换利用路径

Table 6 Common thermal energy sources and their conversion and utilization paths

转换路径	转换装置
热能→机械能	热机
热能→电	热电
热能→化学能	热反应器
热能→光	黑体辐射

能量的品质有差别。考虑到我们周围的恒温热源的存在,系统对外界所做的最大可逆功为吉布斯自由能: $G(\text{自由能})=H(\text{焓})-T(\text{温度})S(\text{熵})$, 即当熵变化时也可以获得可用的能量。能量在品质上的差别,其本质是体系的有序度的差别,用熵来表示,自由能可以是能量品质的一种量度。根据热力学第二定

律, 能量存在品质高低的问题, 并且转化过程具有方向性。能量转换中输出的能量通常可分为易利用高品位能量与难利用低品位能量两种, 在所有的能量利用过程中, 低品位能量的产生及损耗都不可避免。能量转换效率是指一个能量转换设备输出可利用的能量相对其输入能量的比值, 主要和输出能量可利用的程度有关。能源的使用过程实际上就是能量的进一步转化及转移的过程中, 根据生活及生产的实际需求, 能量转化成实际所需的各种形式。提高能量转化效率的本质就是尽可能地能量转化为所需要的能量形式, 减少耗散及浪费。通常而言, 输出可利用的能量主要是电能、机械功或是热能, 其中电能和机械能属于较高品质能量, 可以完全转换为机械功。而热能品质较低, 只有部分可以转换为机械功。例如在实际生活中, 煤燃烧后放出热量, 可以用来烧水、做饭、取暖; 也可以用来生产蒸汽, 通过蒸汽机转换为机械能, 或者通过汽轮发电机转变为电能。电能又可以通过电动机、电灯或其他用电器转换为机械能、光能或内能等。

在实际能源利用过程中, 热能的利用主要以介质转换的方式为主, 转换装置的能量转换效率是最重要的考虑指标。比如通常的内燃机或者发电机利用水作为介质, 通过热能的传递使水变成高温高压的水蒸气, 用来驱动汽轮机或蒸汽机而变成机械能, 汽轮机带动发电机转化为电能。热能到电能转化效率也只有45%左右, 即有近2/3的能量以废热的形式损失掉了。而对于将热能转换成机械能的内燃机或者外燃机, 其能源转换率为10%~50%。另外一种是通过燃气介质, 用各种热机(汽油机、柴油机、燃气轮机)将热能转化成机械能, 也可进一步带动发电机转化为电能, 其效率为20%~60%。

4 热电转化技术

提高能源利用效率是我国一项既定国策, 也是保证经济稳定和可持续发展的关键。全球约有80%的电站利用热能发电, 然而这些电站的平均效率只有30%。

从图2可知, 对于不同的温度的热源及发电技术组合, 其最高的转换效率仍然不超过50%, 远低于卡诺循环效率。尤其对于生活中常见的低温段的热源, 其转换效率仅为15%左右, 这造成了大量的热量损失。据统计每年全球约有15 TW的热量损

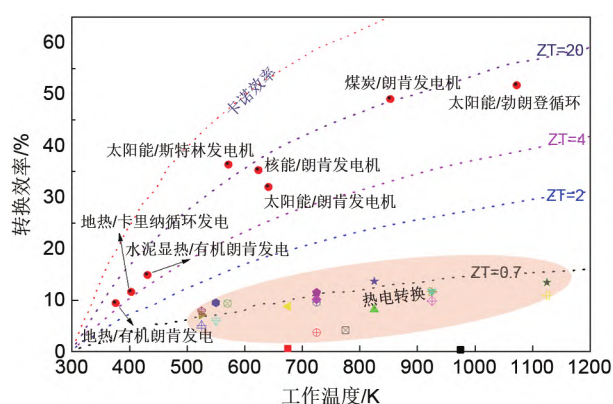


图2 机械热机的效率与估算最优化的热电转换效率及目前热电材料的性能比较。^[61-63]

Fig. 2 Efficiency of mechanical heat engines compared with an optimistic thermoelectric estimate and the recently reported thermoelectric materials

失到环境中, 如能将这部分能量回收利用, 可有效地缓解当前突出的能源与环境问题, 以热电材料为核心的热电转换技术可不依靠任何外力将“热”与“电”两种不同形态的能量直接转换, 备受科学界和工业界的广泛关注。不同于通常的介质转换的方式, 理论上热电材料的热能利用效率可无限接近卡诺循环, 但是实际的材料仍然低于10%, 这也是目前限制大规模应用的主要原因^[64-67]。

热电器件通常是由多对串联的n型及p型半导体热电材料而组成, 如图3(a)所示。在半导体热电材料的工作过程中, 由于外界温度梯度的存在, 载流子(n型材料中的电子及p型材料中的空穴)在热电势的驱动下由热端向冷端定向漂移形成电流, 驱动外接电路工作。从热力学角度分析, 热电器件可以认为是以电子作为能量载体的热机, 可以实现热能向电能的直接转换。热电材料的性能通常用无量纲的热电优值(ZT)来衡量, 它与材料的塞贝克系数(S)、电导率(σ)及热导率(K)有关, 即

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (2)$$

对于热电材料, ZT值越高表明其热电转换效率越高, 当ZT的值趋近无穷大时, 热电材料的能量转换效率无限接近卡诺循环。而在实际材料中, 由于三个物理参数之间的相互耦合机制, ZT值相对较低^[68-73]。目前商用的 Bi_2Te_3 基材料ZT在0.7左右, 远低于机械热机的效率。从图2可知, 要实现中小规模发电应用, ZT值需要接近2, 而要替代机械热机实现大规模应用, 则ZT值需要接近4, 这远

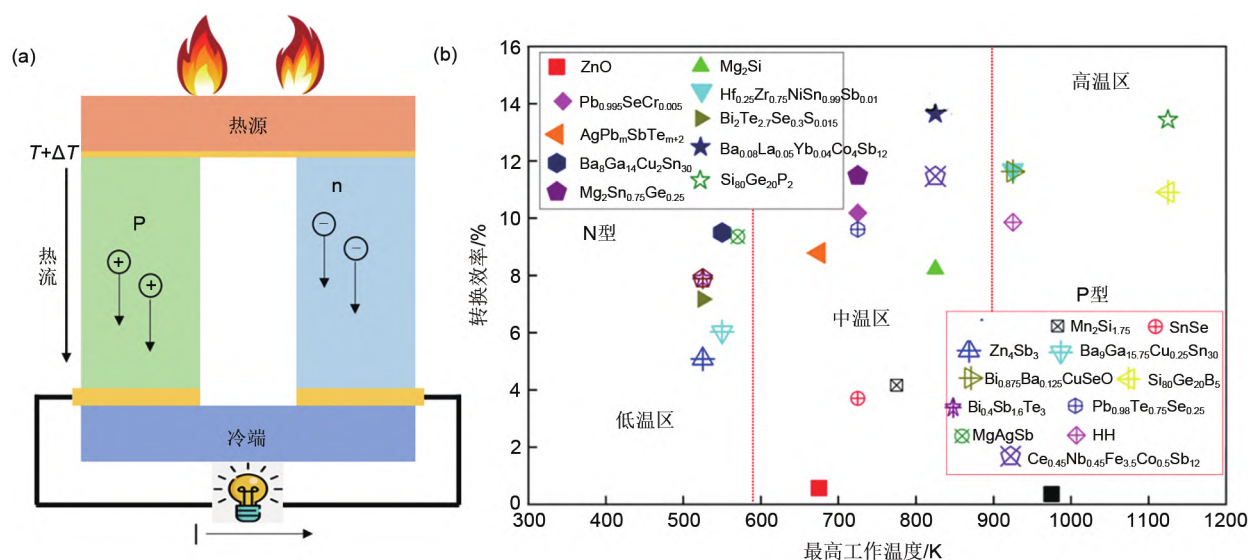


图3 (a) 热电材料的工作原理。(b) 最近报道的高性能热电材料及其热转换效率^[74-76]

Fig. 3 (a) working principle of thermoelectric materials. (b) Recently reported high performance thermoelectric materials and their thermal conversion efficiency

高于目前的研究水平。

热电材料的种类较多,从工作温度区间划分,可将现有的热电材料体系划分为高温热电材料(>900 K),中温热电材料(500~900 K),以及近室温热电材料(<500 K)三大类。目前,研究较为成熟并且已经用于热电设备中的材料主要包括 Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 基室温热电材料、 PbTe 、 SiGe 、 CrSi_2 等。高温热电材料主要包括 SiGe 、半哈斯(Half-Heusler)合金及金属硅化物等,其最高ZT值达到1.5左右,最高的转换效率可达到13%。中温热电材料主要包括 CoSb_3 、 PdTe 及 SnSe 基热电材料等,得益于其较高的工作温度,近年中温热电材料的ZT值突破较大,最大ZT值接近3,高制备成本以及高的工作温度限制了其大规模推广应用。室温热电材料的研究进展相对缓慢,经典的碲化铋基热电材料自20世纪60年代被发现以来,一直被工业界沿用至今,其ZT值一直小于1,由图3可知其转换效率不到7%,远低于实际应用要求。通常而言,废热主要是以中低温为主,其中小于300 K的废热占90%,可见低温热电材料对热电技术的应用至关重要。 Bi_2Te_3 基热电材料具有二维层状结构,Bi原子和Te原子分别交替排列成层状,在晶胞的内部,Bi原子和Te原子之间以共价键的形式形成稳定的框架结构,而晶胞与晶胞之间,则是两层Te原子之间形成范德华力相互作用。与中高温热电材料相比,

Bi_2Te_3 基热电材料在近室温低品质余热发电、小型化制冷器件领域得到了一定的商业化应用。

通常而言,提升材料ZT值的方法一般有两种,即提高其功率因子($S^2\sigma$)和降低热导率(K)。影响功率因子的物理机制包括散射参数、能态密度、载流子迁移率及费米能级等四项。前三项一般被认为是材料的本质性质,只能依靠更好更纯的样品来改进,而实验上能控制功率因子的物理量为通过改变掺杂浓度来调整费米能级以达到最大的 $S^2\sigma$ 值。固体材料热传导系数(κ)包括了晶格热传导系数(κ_L)及电子热传导系数(κ_e),即 $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ 。热电材料的热传导大部分是通过晶格来传导。晶格热传导系数(κ_L)正比于样品定容比热容(C_V)、声速及平均自由程度等三个物理量。同样,前两个物理量是材料的本质,无法改变。而平均自由程则随材料中杂质或晶界的多寡而改变,纳米结构的块材之特征在于具有纳米层级或具有部分纳米层级的微结构,当晶粒大小减小到纳米尺寸时就会产生新的界面,此界面上的局部原子排列为短程有序,有异于一般均质晶体的长程有序状态或是玻璃物质的无序状态,因此材料的性质不再仅仅由晶格上原子间作用来决定,而必须考虑界面的贡献。复合界面(亚微米尺度界面层)的微观结构精细调控(化学成分、结合状态、微观结构及物相组成等)是本课题组提出的改善热电材料性能的新技术之一,利用原子层沉积或者热变形

技术,实现对晶粒界面应力、界面化学反应、界面组分偏析、界面结晶等的原子尺度调控,进而调控材料的热电传输特性,实现热电参数的去耦合化调节。该技术得到了不同国家的研究人员的广泛关注,并在不同的材料体系,如半哈斯勒合金, PdTe 等得到了验证,表明该技术是一种普适的热电材料性能改善手段。前期的研究表明,针对商用的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 热电材料,通过界面调控的手段,其 ZT 值从 0.7 提高到 1.2,该技术具有很广阔的应用前景^[77-79]。

近年来由于热电材料性能的不断提升及环保等因素,利用热电转换技术进一步将大量废热回收转为电能的方式,普遍得到日、美、欧等先进国家和地区的重视。热电材料应用场景也从最初的空间技术方面逐步扩展到炼钢厂废热发电、垃圾焚烧余热回收利用,汽车尾气废热回收及节能等方向,部分研究成果已经得到产业应用^[80]。根据中国产业信息网发布的《2015—2020年中国汽车整车制造市场评估及投资前景预测报告》显示,中国汽车的保有量已超过 1.63 亿辆。通常情况下汽车内燃机中热能转化为机械能的效率在 20%~30%,这意味大量的废热排放到环境中,其中尾气约占 40%。因此,针对汽车尾气回收的热电转化系统得到了广泛关注,例如,美国通用公司针对塞拉利昂皮卡开发了 330 W 汽车余热热电转化系统,可以提供 12 V 和 42 V 的电压输出,也可以用于轻型卡车和乘用车。大众汽车公司也于 2009 年开发出应用于车辆废热回收的热电转换装置,在车辆高速行驶过程中产生 600 W 电力,可提供汽车电力需求的 30%,可减少超过 5% 的燃料消耗。通常而言,在太阳能光伏发电中,80% 的太阳能会转化成热能,造成电池板的温度上升,发电效率下降。采用太阳能光伏-热电混合发电可以同时利用光伏发电及热能发电,将有效提高转换效率,该复合发电系统的能量输出效率比太阳能发电系统的发电效率高 5%~10%^[81]。而中低温工业热源的热电转化系统也是目前美国、日本、欧洲等发达国家和地区积极支持的研究方向,未来有望成为主要的节能减排的措施之一。近年来,随着可穿戴设备以及微电子技术的发展,微型的热电组件作为可靠性高的微型电源有望应用于生物医学、信息通信、可穿戴消费电子、医疗设备等领域。这些微型热电器件可以利用环境或者人体热源输出微

瓦或毫瓦级电能,为手表、传感器、医疗器械等微型器件提供稳定的电能。随着科学技术的进步,热电材料的性能会不断得到提高,制约热电器件应用的一些难题也会得到逐步解决,其应用会越来越广泛,必将成为社会发展的新动力。

5 结 论

能量的消耗、转换与利用伴随着人类社会的各种生产及生活活动而存在。随着社会的持续发展,世界范围内的能源危机与环境污染问题对能源的高效合理利用及存储技术提出了更高要求。热能是最常见及最重要的能量形式,深入分析目前热能的主要来源及利用和存储方式及特点,促进热能的合理及高效利用对当代社会的可持续发展至关重要。本文针对以上重要的科学问题做了系统的总结,未来可以从以下几个方面考虑促进热能的合理机高效利用,真正实现能源的高效绿色可持续利用,推动社会的可持续发展。

(1) 发掘新型绿色可持续发展的热能资源,结合各种热能的特点,采用不同的能源转换及存储技术,实现能源的高效绿色利用。着重发展太阳能、地热、海水热能等资源的利用技术,逐步减少化石能源及核能的利用,落实“以经济社会发展全面绿色转型为引领,以能源绿色低碳发展为关键,坚持走生态优先、绿色低碳的发展道路”的目标。

(2) 储热技术可以解决可再生能源间歇性和不稳定的缺点以及能量转换与利用的过程中的时空供求不匹配的矛盾,对热能的高效及合理利用至关重要。显热储热技术应用广泛、安全性高、成本低,但是储热密度低、工作过程温度变化大。潜热储热相变焓大,但稳定性差、成本较高。热化学储热技术储能密度最大,适合大规模储热,但是安全性差、经济性差。可见几种常见的储热技术都各有优缺点,结合不同的热能特点,合理选择储热技术,发展新的储热体系是该领域需要持续研究的方向。

(3) 通过转换成热能环节被利用的能量占利用总能量的 90% 以上,深入分析能量转换形式及特点,合理利用热能对当代社会的可持续发展至关重要。通常而言,热能转化为其他形式能量的转化效率低于 50% 左右,大部分能量以废热的形式浪费。针对低品位热能的回收利用,如设计多级能源利用系统,或发展高性能热能到电能的直接转换技术,

提高整体能源利用效率,是目前主要的研究方向之一。

参 考 文 献

- [1] HERRMANN U, KEARNEY D W. Survey of thermal energy storage for parabolic trough power plants[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2002, 124(2): 145-152.
- [2] DUNN R I, HEARPS P J, WRIGHT M N. Molten-salt power towers: Newly commercial concentrating solar storage[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2012, 100(2): 504-515.
- [3] 左远志, 丁静, 杨晓西. 蓄热技术在聚焦式太阳能热发电系统中的应用现状[J]. *化工进展*, 2006, 25(9): 995-1000, 1030.
- ZUO Y Z, DING J, YANG X X. Current status of thermal energy storage technologies used for concentrating solar power systems[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(9): 995-1000, 1030.
- [4] MÜLLER D, KNOLL C, GRAVOGL G, et al. Medium-temperature thermochemical energy storage with transition metal ammoniates-A systematic material comparison[J]. *Applied Energy*, 2021, 285: doi: 10.1016/j.apenergy.2021.116470.
- [5] KHAMLIH I, ZENG K, FLAMANT G, et al. Technical and economic assessment of thermal energy storage in concentrated solar power plants within a spot electricity market[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 139: doi: 10.1016/j.rser.2020.110583.
- [6] WANG S, ASSELINEAU C A, WANG Y, et al. Performance enhancement of cavity receivers with spillage skirts and secondary reflectors in concentrated solar dish and tower systems[J]. *Solar Energy*, 2020, 208: 708-727.
- [7] 蔺文静, 刘志明, 王婉丽, 等. 中国地热资源及其潜力评估[J]. *中国地质*, 2013, 40(1): 312-321.
- LIN W J, LIU Z M, WANG W L, et al. The assessment of geothermal resources potential of China[J]. *Geology in China*, 2013, 40(1): 312-321.
- [8] 张金华, 魏伟. 我国的地热资源分布特征及其利用[J]. *中国国土资源经济*, 2011, 24(8): 23-24, 28, 54.
- ZHANG J H, WEI W. Discussion on distribution characteristics and utilization of geothermal resources in China[J]. *Natural Resource Economics of China*, 2011, 24(8): 23-24, 28, 54.
- [9] 胡连营. 地热热泵技术讲座(一)地热热泵技术及其发展概况[J]. *可再生能源*, 2008, 26(1): 115-117.
- [10] 朱守义. 地热供暖优势分析[J]. *科技致富向导*, 2011(9): 184.
- [11] ZINKLE S J, WAS G S. Materials challenges in nuclear energy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(3): 735-758.
- [12] KONING A J, ROCHMAN D. Towards sustainable nuclear energy: Putting nuclear physics to work[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2008, 35(11): 2024-2030.
- [13] MENYAH K, WOLDE-RUFEL Y. CO₂ emissions, nuclear energy, renewable energy and economic growth in the US[J]. *Energy Policy*, 2010, 38(6): 2911-2915.
- [14] JOUHARA H, KHORDEHGAH N, ALMAHMOUD S, et al. Waste heat recovery technologies and applications[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2018, 6: 268-289.
- [15] FORMAN C, MURITALA I K, PARDEMANN R, et al. Estimating the global waste heat potential[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 1568-1579.
- [16] JOUHARA H, OLABI A G. Editorial: Industrial waste heat recovery[J]. *Energy*, 2018, 160: 1-2.
- [17] HUNG T C, SHAI T Y, WANG S K. A review of organic Rankine cycles (ORCs) for the recovery of low-grade waste heat[J]. *Energy*, 1997, 22(7): 661-667.
- [18] HASNAIN S M. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: Heat storage materials and techniques[J]. *Energy Conversion and Management*, 1998, 39(11): 1127-1138.
- [19] BAUER T, PFLEGER N, BREIDENBACH N, et al. Material aspects of Solar Salt for sensible heat storage[J]. *Applied Energy*, 2013, 111: 1114-1119.
- [20] DINCER I, DOST S, LI X G. Performance analyses of sensible heat storage systems for thermal applications[J]. *International Journal of Energy Research*, 1997, 21(12): 1157-1171.
- [21] FERNANDEZ A I, MARTÍNEZ M, SEGARRA M, et al. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(10): 1723-1729.
- [22] LUZZI A, LOVEGROVE K, FILIPPI E, et al. Techno-economic analysis of a 10 m We solar thermal power plant using ammonia-based thermochemical energy storage[J]. *Solar Energy*, 1999, 66(2): 91-101.
- [23] 吴娟, 龙新峰. 太阳能热化学储能研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(12): 3238-3245.
- WU J, LONG X F. Research progress of solar thermochemical energy storage[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(12): 3238-3245.
- [24] ACEM Z, LOPEZ J, PALOMO DEL BARRIO E. KNO₃/NaNO₃-Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I. Elaboration methods and thermal properties[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(13): 1580-1585.
- [25] LI G. Sensible heat thermal storage energy and exergy performance evaluations[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 897-923.
- [26] WU G, ZENG M, PENG L L, et al. China's new energy development: Status, constraints and reforms[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 885-896.
- [27] GIL A, MEDRANO M, MARTORELL I, et al. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 31-55.
- [28] LAING D, STEINMANN W D, TAMME R, et al. Solid media thermal storage for parabolic trough power plants[J]. *Solar Energy*, 2006, 80(10): 1283-1289.
- [29] SHIN D, BANERJEE D. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(5/6): 1157-1167.

- 1064-1070.
- [30] PACHECO J E, SHOWALTER S K, KOLB W J. Development of a molten-salt thermocline thermal storage system for parabolic trough plants[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2002, 124(2): 153-159.
- [31] FARID M M, KHUDHAIR A M, RAZACK S A K, et al. A review on phase change energy storage: Materials and applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(9/10): 1597-1615.
- [32] THIRUGNANAM C, KARTHIKEYAN S, KALAIMURUGAN K. Study of phase change materials and its application in solar cooker[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33: 2890-2896.
- [33] ZHOU Y C, WU S Q, MA Y, et al. Recent advances in organic/composite phase change materials for energy storage[J]. *ES Energy & Environment*, 2020, 9: 28-40.
- [34] AGYENIM F, HEWITT N, EAMES P, et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(2): 615-628.
- [35] ORÓ E, DE GRACIA A, CASTELL A, et al. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications[J]. *Applied Energy*, 2012, 99: 513-533.
- [36] ZHANG S, NIU J L. Experimental investigation of effects of supercooling on microencapsulated phase-change material (MPCM) slurry thermal storage capacities[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(6): 1038-1048.
- [37] LI M, WU Z S, KAO H T, et al. Experimental investigation of preparation and thermal performances of paraffin/bentonite composite phase change material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(11): 3275-3281.
- [38] 戴远哲, 唐波, 李旭飞, 等. 相变蓄热材料研究进展[J]. *化学通报*, 2019, 82(8): 717-724, 730.
- DAI Y Z, TANG B, LI X F, et al. Research progress in phase change heat storage materials[J]. *Chemistry*, 2019, 82(8): 717-724, 730.
- [39] WU S F, YAN T, KUAI Z H, et al. Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 251-295.
- [40] ZHANG S, FENG D L, SHI L, et al. A review of phase change heat transfer in shape-stabilized phase change materials (ss-PCMs) based on porous supports for thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: doi: 10.1016/j.rser.2020.110127.
- [41] CARABALLO A, GALÁN-CASADO S, CABALLERO Á, et al. Molten salts for sensible thermal energy storage: A review and an energy performance analysis[J]. *Energies*, 2021, 14(4): 1197.
- [42] MANTHA D, WANG T, REDDY R G. Thermodynamic modeling of eutectic point in the $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ternary system[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2012, 33(2): 110-114.
- [43] XU F, WANG J T, ZHU X M, et al. Thermodynamic modeling and experimental verification of a $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ system for solar thermal energy storage[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(18): 10376-10382.
- [44] FARAJ K, KHALED M, FARAJ J, et al. Phase change material thermal energy storage systems for cooling applications in buildings: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: doi:10.1016/j.rser.2019.109579.
- [45] SIMPSON R E, FONS P, KOLOBOV A V, et al. Interfacial phase-change memory[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 501-505.
- [46] KENISARIN M M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(3): 955-970.
- [47] SHI J N, GER M D, LIU Y M, et al. Improving the thermal conductivity and shape-stabilization of phase change materials using nanographite additives[J]. *Carbon*, 2013, 51: 365-372.
- [48] XIAO X, ZHANG P, LI M. Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material[J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1357-1366.
- [49] GEORGE M, PANDEY A K, ABD RAHIM N, et al. A novel polyaniline (PANI)/paraffin wax nano composite phase change material: Superior transition heat storage capacity, thermal conductivity and thermal reliability[J]. *Solar Energy*, 2020, 204: 448-458.
- [50] LI M, WU Z S, TAN J M. Heat storage properties of the cement mortar incorporated with composite phase change material[J]. *Applied Energy*, 2013, 103: 393-399.
- [51] BARAN G, SARI A. Phase change and heat transfer characteristics of a eutectic mixture of palmitic and stearic acids as PCM in a latent heat storage system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(20): 3227-3246.
- [52] WEN R L, ZHANG X G, HUANG Y T, et al. Preparation and properties of fatty acid eutectics/expanded perlite and expanded vermiculite shape-stabilized materials for thermal energy storage in buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2017, 139: 197-204.
- [53] PÉREZ-LOMBARD L, ORTIZ J, POUT C. A review on buildings energy consumption information[J]. *Energy and Buildings*, 2008, 40(3): 394-398.
- [54] DINCER I. On thermal energy storage systems and applications in buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2002, 34(4): 377-388.
- [55] DELGADO M, LÁZARO A, MAZO J, et al. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(1): 253-273.
- [56] YAN T, WANG R Z, LI T X, et al. A review of promising candidate reactions for chemical heat storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 13-31.
- [57] AYDIN D, CASEY S P, RIFFAT S. The latest advancements on thermochemical heat storage systems[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41: 356-367.
- [58] JITHEESH E V, JOSEPH M, SAJITH V. Comparison of metal oxide and composite phase change material based nanofluids as coolants in mini channel heat sink[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2021, 127: doi:

- 10.1016/j.icheatmasstransfer. 2021.105541.
- [59] Sarbu I, Sebarchievici C. A comprehensive review of thermal energy storage[J]. Sustainability, 2018, 10(1): 191.
- [60] PENG X Y, BAJAJ I, YAO M, et al. Solid-gas thermochemical energy storage strategies for concentrating solar power: Optimization and system analysis[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 245: doi:10.1016/j.enconman.2021.114636.
- [61] BEEKMAN M, MORELLI D T, NOLAS G S. Better thermoelectrics through glass-like crystals[J]. Nature Materials, 2015, 14: 1182-1185.
- [62] LIAO B L, CHEN G. Nanocomposites for thermoelectrics and thermal engineering[J]. MRS Bulletin, 2015, 40(9): 746-752.
- [63] CHEN W Y, SHI X L, ZOU J, et al. Wearable fiber-based thermoelectrics from materials to applications[J]. Nano Energy, 2021, 81: 105684.
- [64] CARRILLO A J, GONZÁLEZ-AGUILAR J, ROMERO M, et al. Solar energy on demand: A review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(7): 4777-4816.
- [65] SHARMA A, CHEN C R, MURTY V V S, et al. Solar cooker with latent heat storage systems: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(6/7): 1599-1605.
- [66] TRITT T M, BÖTTNER H, CHEN L D. Thermoelectrics: direct solar thermal energy conversion[J]. MRS Bulletin, 2008, 33(4): 366-368.
- [67] BERETTA D, NEOPHYTOU N, HODGES J M, et al. Thermoelectrics: From history, a window to the future[J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2019, 138: 100501.
- [68] LI S K, CHU M H, ZHU W M, et al. Atomic-scale tuning of oxygen-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ to simultaneously enhance the Seebeck coefficient and electrical conductivity[J]. Nanoscale, 2020, 12(3): 1580-1588.
- [69] LI S K, HUANG Z Y, WANG R, et al. Highly distorted grain boundary with an enhanced carrier/phonon segregation effect facilitates high-performance thermoelectric materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(43): 51018-51027.
- [70] LI S K, WANG R, ZHU W M, et al. Achieving high thermoelectric performance by introducing 3D atomically thin conductive framework in porous $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ -carbon nanotube hybrids[J]. Advanced Electronic Materials, 2020, 6(8): 2000292.
- [71] ZHAO L D, DRAVID V P, KANATZIDIS M G. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(1): 251-268.
- [72] SHI X L, CHEN W Y, ZHANG T, et al. Fiber-based thermoelectrics for solid, portable, and wearable electronics[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(2): 729-764.
- [73] VINING C B. An inconvenient truth about thermoelectrics[J]. Nature Materials, 2009, 8(2): 83-85.
- [74] ZHAO D L, TAN G. A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 66(1/2): 15-24.
- [75] LIU W S, HU J Z, ZHANG S M, et al. New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: A perspective[J]. Materials Today Physics, 2017, 1: 50-60.
- [76] SHI X, CHEN L. Thermoelectric materials step up[J]. Nature Materials, 2016, 15: 691-692.
- [77] LI S K, HUANG Z Y, WANG R, et al. Precision grain boundary engineering in commercial $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ thermoelectric materials towards high performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(18): 11442-11449.
- [78] LI S K, CHU M H, ZHU W M, et al. Atomic-scale tuning of oxygen-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ to simultaneously enhance the Seebeck coefficient and electrical conductivity[J]. Nanoscale, 2020, 12(3): 1580-1588.
- [79] LI S K, LIU Y D, LIU F S, et al. Effective atomic interface engineering in $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ thermoelectric material by atomic-layer-deposition approach[J]. Nano Energy, 2018, 49: 257-266.
- [80] ZHENG J C. Recent advances on thermoelectric materials[J]. Frontiers of Physics in China, 2008, 3(3): 269-279.
- [81] LI C C, JIANG F X, LIU C C, et al. Present and future thermoelectric materials toward wearable energy harvesting[J]. Applied Materials Today, 2019, 15: 543-557.