第 49 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 2
2021 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200584

填充方钴矿热电器件的结构优化设计与性能

张骐昊，刘睿恒，廖锦城，夏绪贵，王　超，柏胜强，陈立东

(中国科学院上海硅酸盐研究所，高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室，上海 200050)

摘　要：基于热电器件全参数设计模型，设计并制备了具有不同拓扑结构的填充方钴矿器件，通过器件仿真模拟结果与实验数据的比对和分析，解析器件结构、界面、连接工艺等对器件输出性能的影响并建立其定量关系；使用批量合成的 n 型 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 和 p 型 $CeFe_{3.85}Mn_{0.65}Sb_{12}$ 填充方钴矿材料制备的单级器件最大转换效率达到 9.8%，输出功率密度达 1.42 W/cm^2。

关键词：热电器件；结构设计；填充方钴矿；转换效率
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0211–9
网络出版时间：2020–10–22

Structural Optimization Design and Performance of filled Skutterudite-Based Thermoelectric Devices

ZHANG Qihao, *LIU Ruiheng*, *LIAO Jincheng*, *XIA Xugui*, *WANG Chao*, *BAI Shengqiang*, *CHEN Lidong*
(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The topologic structure of filled skutterudites (SKD)-based thermoelectric device was designed *via* full-parameter simulation. The influences of topologic structure factors and interfacial electrical resistance on the module output performance (*i.e.*, conversion efficiency and output power density) were investigated by numerical analysis. An 8-pair module with an optimized design was fabricated using p-type $CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb_{12}$ and n-type $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ filled skutterudites. The maximum conversion efficiency and output power density are 9.8% and 1.42 W/cm^2, respectively.

Keywords: thermoelectric module; topologic structure design; filled skutterudites; conversion efficiency

作为“电子晶体—声子玻璃”材料的典型代表，具有优异热电性能的填充方钴矿(SKD)被认为是最具潜力的中温区(300~600 ℃)热电材料之一。近 20 年来，大量的研究工作聚焦在 SKD 材料的合成技术、电热输运机理与性能调控、器件设计与制备技术等方面，并取得了令人瞩目的进展。在材料性能调控方面，通过多原子填充、纳米复合等方法，其 n 型和 p 型材料的最大 zT 值已分别提升到 1.8 和 1.2 以上[1–3]。在器件集成方面，随着高温电极的匹配设计[4–5]、界面结构与性能的演化规律[6–8]、防护涂层与器件封装[9–10]等研究的不断深入，器件的能量转换效率等输出性能得到快速提升。例如：Zong 等[11]采用石墨烯复合的 SKD 材料制备的单级器件转换效率超过 8%；Zhang 等[12]采用纳米复合 SKD 材料制备的单级器件转换效率可达 9.3%；Chu 等[13]基于反应扩散模型对电极界面的扩散阻挡层进行了优化设计，采用 Nb 作为扩散阻挡层的单级 SKD 器件转换效率突破了 10%；美国宇航局喷气推进实验室(NASA-JPL)计划将 SKD 器件应用于新一代同位素温差电池(eMMRTG)，有望将系统效率提升至 8%以上[14]。

热电转换技术的不同应用场景与服役环境对热电器件的结构、输出性能、稳定性和服役寿命等提出了多样化的要求。例如，面向深空探测的同位素

收稿日期：2020–08–06。　修订日期：2020–09–10。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(51632010，51972324)；中科院青年促进会项目(2019253)。
第一作者：张骐昊(1988—)，男，博士，助理研究员。
通信作者：陈立东(1960—)，男，博士，研究员。

Received date: 2020–08–06.　**Revised date:** 2020–09–10.
First author: ZHANG Qihao (1988–), male, Ph.D., Assistant Professor.
E-mail: zhangqh@mail.sic.ac.cn
Correspondent author: CHEN Lidong (1960–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: cld@mail.sic.ac.cn

温差电池特种电源应用，由于固定的热源功率和体积，要求器件具有尽可能高的转换效率和质量比功率[15–18]，同时要求器件具有极高的服役可靠性以保证 20 a 以上的使用寿命；面向环境能量收集，由于环境温差小，要求器件具有优异的温度灵敏度和高的输出功率[19]，且具有良好的抗氧化性能以保证在大气环境中长期稳定工作；面向工业余废热发电应用，通常热源的品质较低但总热量极大，因此器件的输出功率最大化和成本最小化是首要目标。如何结合不同应用目标的要求理清多样化的边界条件对于器件性能的影响、并通过结构优化设计实现器件性能提升，是实现热电器件实际应用的重要环节。因此，解明材料性能、界面性能、器件结构等参数与器件输出特性之间准确的构效关系成为个性化器件设计的基石。

热电器件的设计首先需要依据应用要求确定材料体系与材料组份。填充方钴矿是中温区热电性能最好的材料体系之一，以 $CoSb_3$ 为基体，通过在 Sb 晶格孔洞中的元素填充、纳米复合、掺杂、固溶等途径可以获得多种组成的 p 型和 n 型材料。多原子填充的 n 型材料 $Ba_xYb_yLa_zCo_4Sb_{12}$ 性能最佳，但由于该材料成分复杂、合成工艺窗口小、不同批次合成的材料性能一致性差等原因难以实现高性能材料的批量稳定制备；可以选用热电性能较好、制备工艺稳定、且材料性能可稳定重复的单原子填充 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 作为器件集成技术研究的 n 型材料，该材料在 850 K 时功率因子达 50 μW/(cm·K^2)以上，zT 值稳定在 1.3 以上，可满足高转换效率与高输出功率等应用需求。为了同时实现(或逼近)最佳功率密度与最佳转换效率并降低器件制造工艺难度，尽可能保持 p、n 热电臂截面积一致，因此有必要选择电导率、热导率与 n 型材料尽量接近的 p 型材料体系，本工作选择 p 型填充方钴矿 $CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb_{12}$ 与 n 型 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 相匹配。此外，器件集成制造和使用中的重要边界条件，如界面电阻、对流和辐射漏热等，对于器件性能的影响也不可忽视，其中界面电阻可以通过实验直接或间接测量确定[20]。本工作基于批量稳定制备的 n 型 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 和 p 型 $CeFe_{3.85}Mn_{0.15}·Sb_{12}$ 方钴矿材料，充分考虑界面电阻、高低温热阻等边界条件，运用全参数设计模型，开展了器件结构的优化设计。通过对有限元模拟计算与实验结果的比对和分析，阐释器件输出功率、转换效率与器件结构参数之间的关联规律，建立界面电阻、填充材料对器件输出性能影响的定量关系。在采用相同热电材料和集成制造工艺的条件下，通过优化器件结构实现了方钴矿单级器件的性能提升，器件最大转换效率由 8.5%提升至 9.8%，为公开报道的最高值之一；器件最大输出功率密度由 1 W/cm^2 提升至 1.42 W/cm^2，与方钴矿/碲化铋两段级联器件相当。本工作可为其它新型热电器件的设计与研制提供参考范例。

1 方钴矿热电发电器件仿真模型的构建

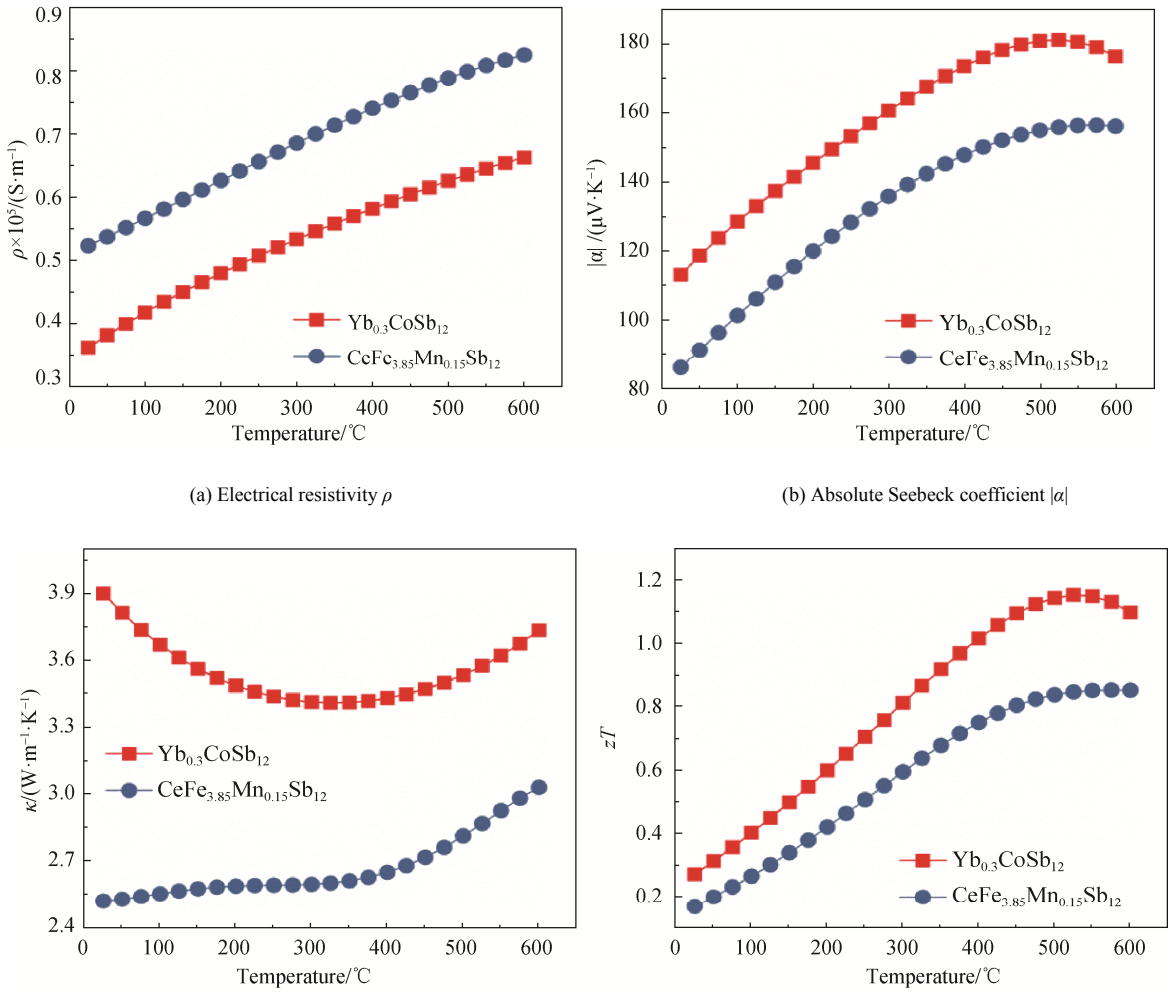
1.1 填充方钴矿材料制备与热电性能

p 型和 n 型方钴矿材料采用熔融退火工艺及热压烧结制备，将单质 Ce、Fe、Mn、Yb、Co、Sb 按化学计量比 $CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb_{12}$ 和 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 称重后放入石墨坩埚，并在 3~5 Pa 的真空条件下密封于石英管，随后将其加热至 1 080 ℃熔融并保温 20 h 后淬火。得到的铸锭在 700 ℃退火 120 h 后，对其进行清洗并粉碎得到 $CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb_{12}$ 和 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 粉体。所得粉体装入石墨模具中，在 Ar 气氛下进行热压烧结(J4979，MRF，USA)，烧结温度为 650~680 ℃，烧结压力为 60 MPa，保温时间为 90 min。对烧结后的样品进行打磨、清洗后，切割成特定形状后进行热电性能表征。利用 ZEM-3(ULVAC-RIKO，Japan)热电性能测试系统测量材料的电导率和 Seebeck 系数，利用 LFA457 (NETZCH，Germany)激光热导仪测量材料的热扩散系数 λ，根据 Archimedes原理用排水法测量样品的密度 d，利用差式扫描量热仪(DSC，204F1，Netzsch，Germany)测量样品的热容 C_p，根据公式 $\kappa=\lambda C_p d$ 计算得到样品的热导率 κ。测试结果如图 1 所示。

1.2 器件结构与输出性能关系

热电器件工作时，其两端分别连接一个热源和一个冷源，器件与热源或冷源间存在接触热阻，会导致器件内部的有效温差低于热源和冷源之间的温差，接触热阻可通过实验测得的有效温差进行推算得到[20](见图 2)。器件模拟计算中所使用的方钴矿材料以外的其他材料的物性参数如表 1 所示。

设定 p 型、n 型热电臂的横截面面积 A_p、A_n 以及热电臂的高度 H 为可变参量，保持 A_p+A_n 即 A_{pn} 不变，分析热电臂几何尺寸耦合变化对器件性能的影响。如图 3 所示，A_p/A_n 对器件的高温端温度 T_h 和低温端温度 T_c 影响微弱，随着 H/A_{pn} 增加，T_h 逐渐增大，而 T_c 逐渐降低。另一方面，器件高度对总热导产生更灵敏的影响，导致器件上的有效温差 ΔT(即 $T_h–T_c$)随 H/A_{pn} 的增加而显著提升(图 3c)。器



(a) Electrical resistivity ρ　　(b) Absolute Seebeck coefficient $|\alpha|$

(c) Thermal conductivity k　　(d) Figure of merit zT

T_h is heating temperature; T_c is cooling temperature.

图 1　p 型 $CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb_{12}$ 和 n 型 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 填充方钴矿材料的热电性能

Fig. 1　Temperature dependence of thermoelectric performances for p-type $CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb_{12}$ and n-type $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$

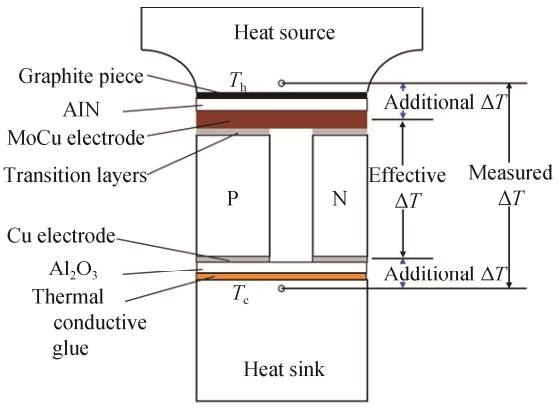


图 2　热电发电器件工作状态示意图

Fig. 2　Schematic diagram of thermoelectric power generation device under operation

件中 p 型和 n 型热电臂是热并联结构，当器件结构尺寸确定后，其总热导(K_{pn})可以表示为：

$$K_{pn}(T)=\kappa_p(T)\frac{A_p}{H}+\kappa_n(T)\frac{A_n}{H} \tag{1}$$

式中，κ_p 和 κ_n 分别代表 p 型、n 型热电材料的热导率。可以看出，热电臂的几何尺寸变化对器件的内部温场影响显著，实际应用中可以根据不同的服役温度确定器件的最佳尺寸。

图 4a 展示了器件开路电压 V_{oc} 与 A_p/A_n 和 H/A_{pn} 之间的关系。由于 p 型和 n 型方钴矿的 Seebeck 系数相差不大，V_{oc} 的变化趋势与 ΔT 类似(图 3c)。器件中 p 型和 n 型热电臂是电串联结构，其总电阻(R_{pn})可以表示为：

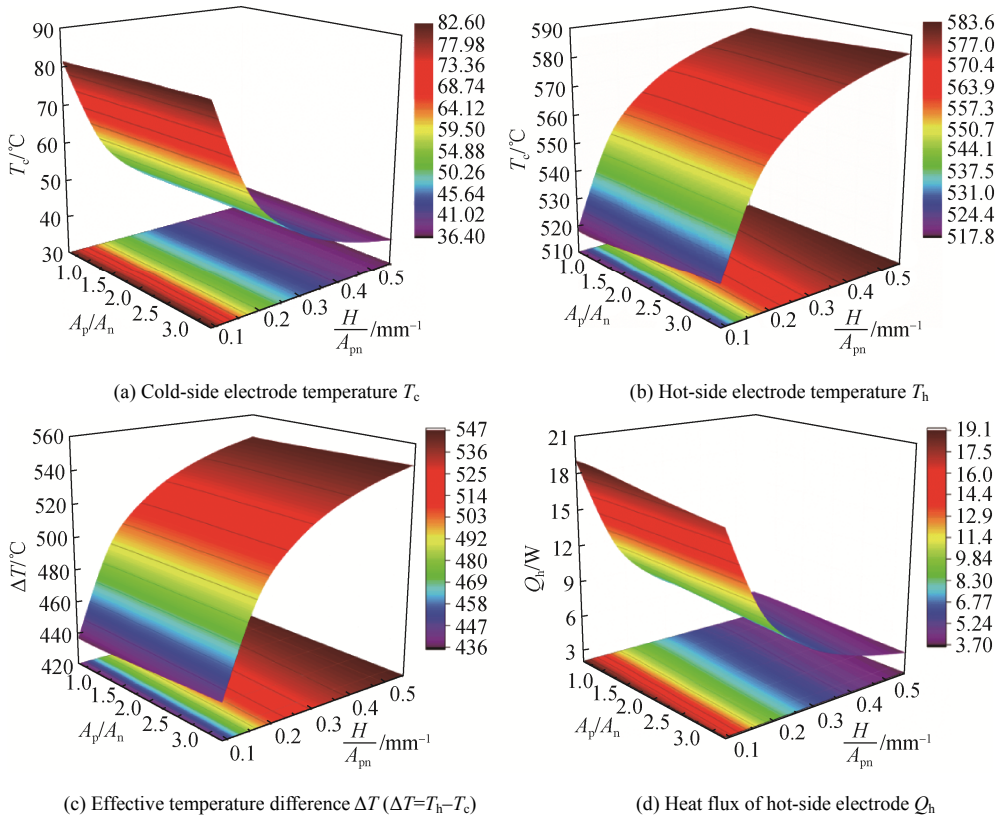
$$R_{pn}(T)=\rho_p(T)\frac{H}{A_p}+\rho_n(T)\frac{H}{A_n} \tag{2}$$

其中 ρ_p 和 ρ_n 分别代表 p 型、n 型热电材料的电阻率。随着 A_p/A_n 的增加，器件内阻先降后升(图 4b)，而随 H/A_{pn} 呈单调增加趋势。

表 1 模拟计算中所涉及的其它材料的物性参数

Table 1 Details regarding material parameters used in the simulation

Sample	Thermal conductivity/(W·m^{-1}·K^{-1})	Electrical resistivity/(Ω·m)	Density/(kg·m^{-3})	Description
AlN	200		3 260	Insulating ceramic plate
$Mo_{50}Cu_{50}$	250	2.67×10^{-8}	9 540	Hot-side electrode
Ag-Cu-Zn	401	1.68×10^{-8}	8 300	Hot-side brazing filler
Ti-Al	21.9	5.26×10^{-7}	4 500	Barrier layer
Ni	90	6.25×10^{-8}	8 910	Contact layer
SnSb	55	1.14×10^{-7}	7 260	Cold-side solder
Cu	380-260 (at 3–150 ℃)	1.68×10^{-8}	8 920	Cold-side electrode and heat-flow meter
Al_2O_3	30.3-9.1(at 100–600 ℃)		8 940	Insulating ceramic plate
Glue	1.7			Heat conduction



(a) Cold-side electrode temperature T_c

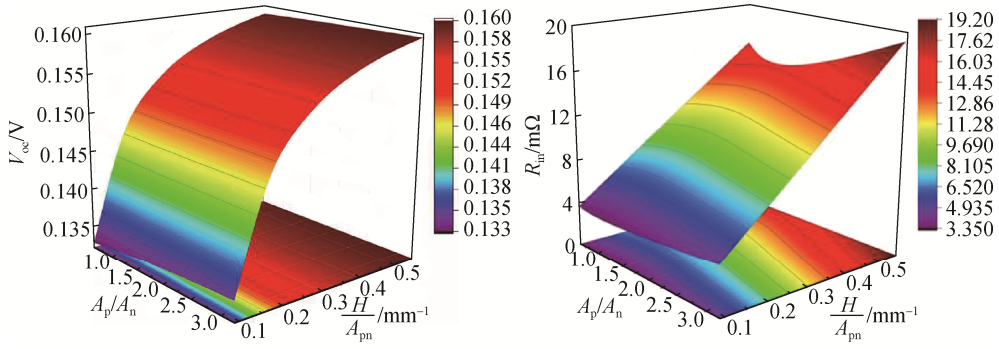
(b) Hot-side electrode temperature T_h

(c) Effective temperature difference ΔT (ΔT=T_h–T_c)

(d) Heat flux of hot-side electrode Q_h

图 3 p、n 热电臂横截面积比 A_p/A_n 及热电臂高度与横截面积比 H/A_{pn} 对器件的温度分布以及热流的影响

Fig. 3 Influences of the cross-sectional area ratio A_p/A_n and height-cross sectional area ratio H/A_{pn} on the temperature distribution and heat flow



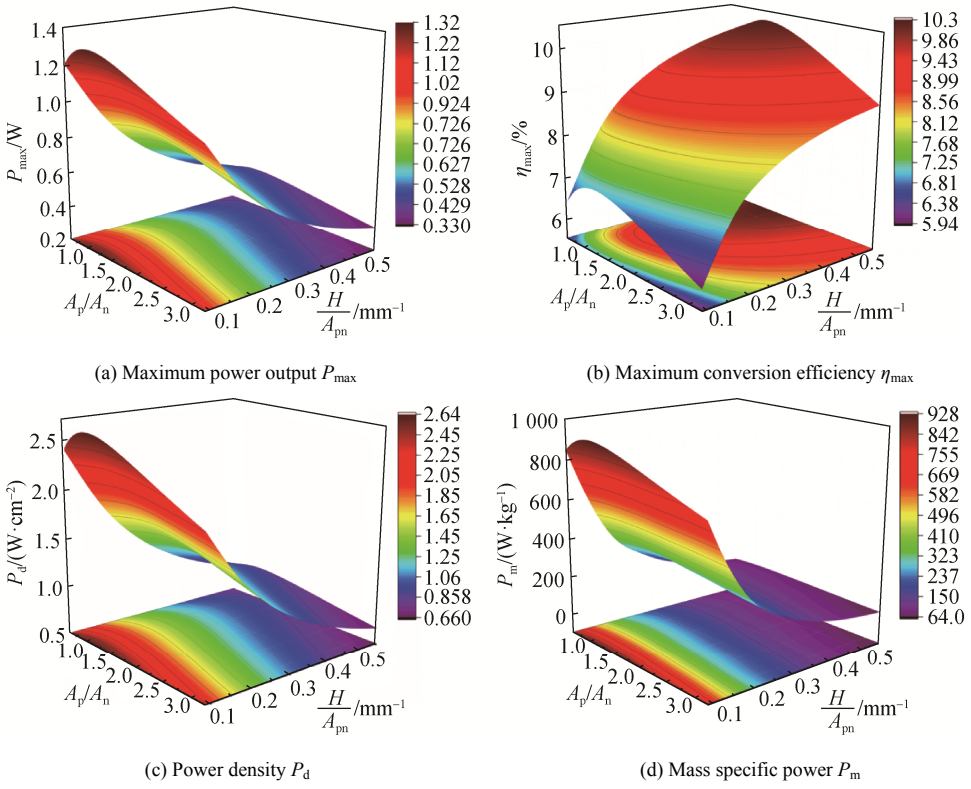
(a) Open-circuit voltage V_{oc}

(b) Device internal resistance R_{in}.

图 4 p、n 热电臂横截面积比 A_p/A_n 及热电臂高度与横截面积比 H/A_{pn} 对器件发电性能的影响

Fig. 4 Influences of the cross-sectional area ratio A_p/A_n and height-cross sectional area ratio H/A_{pn} on the device performance

在特定几何尺寸下，通过改变外接负载的阻值，可以获得该尺寸下器件的最大输出功率 P_{max} 和最大转换效率 η_{max}。如图 5a 所示，P_{max} 随着 A_p/A_n 的增加，先升后降，当 A_p/A_n 处于 1.1 附近时，P_{max} 达到峰值。而随着 H/A_{pn} 的增加，P_{max} 逐渐降低，这是由于器件内阻增大所导致。图 5b 展示了 η_{max} 与 A_p/A_n、H/A_{pn} 之间的关系，η_{max} 同样随着 A_p/A_n 的增加，先升后降，当 A_p/A_n 处于 1.3 附近时，η_{max} 达到峰值。而随着 H/A_{pn} 的增加，η_{max} 呈增加趋势。可以看出，在一个固定结构尺寸的器件中很难同时获得 P_{max} 和 η_{max}。此外，实际应用中还需要考虑热电发电系统输出的电功率密度 P_d 或质量比功率 P_m，由于预先设定 A_p+A_n 为常数，器件的 P_d(图 5c)和 P_m(图 5d)变化趋势与 P_{max} 一致。在冷、热源温度一定的前提条件下，要提高 P_{max}、P_d 或 P_m，则热电臂的 H/A_{pn} 应在合理的范围内尽量小些，要获得更高的 η_{max} 则需要更大的 H/A_{pn}，即效率最大化和功率最大化在结构设计上具有一定的反向性。而通过多参数的尺寸优化设计可以满足不同的器件输出性能需求，为实际应用进行器件结构的个性化定制。



(a) Maximum power output P_{max}

(b) Maximum conversion efficiency η_{max}

(c) Power density P_d

(d) Mass specific power P_m

图 5　p、n 热电臂横截面积比 A_p/A_n 及热电臂高度与横截面积比 H/A_{pn} 对器件性能的影响

Fig. 5　Influences of the cross-sectional area ratio A_p/A_n and height-cross sectional area ratio H/A_{pn} on the device power-generating performance

1.3　器件性能损失分析

实际器件中，多种异质界面(如电极与热电材料界面)的存在将引入界面电阻产生额外的焦耳热，从而影响器件性能。如图 6a~图 6c 所示，固定 H/A_{pn}，界面电阻率 ρ_c 越高，器件性能损失越大。固定 H/A_{pn}=0.15 mm^{-1}，当 ρ_c=25 μΩ·cm^2 时，输出功率下降约 2.5%，转换效率损失约 2%；而当 ρ_c 增加至 100 μΩ·cm^2 时，输出功率下降约 10%，转换效率损失约为 7.5%。可以看出，H/A_{pn} 越小，界面电阻率对器件输出特性的影响越显著。因此，微小型热电器件对器件的集成工艺，特别是异质界面性能的要求更加苛刻。

另外，器件内部由于热对流、热辐射所带来的热损失也不可忽视。对于中高温热电器件，通常需要在热电臂之间的空隙处填充绝热材料来减少热量损失。如图 7 所示，填充的绝热材料对输出功率基本没有影响；但随着填充材料热导率(κ_F)的增加，转换效率的损失逐渐增大，且热电臂间距越大，转换效率的损失越多。例如，当 κ_F =0.08 W·m^{-1}·K^{-1} 时，将间距由 0.5 mm 提高至 3 mm，转换效率的损失由 0.28%增加至 0.93%；而当 κ_F=0.4 W·m^{-1}·K^{-1} 时，转换效率的损失由 1.39%增加至 4.33%。因此，在实际器件制备中，应尽可能地采用低热导率的填充材料。

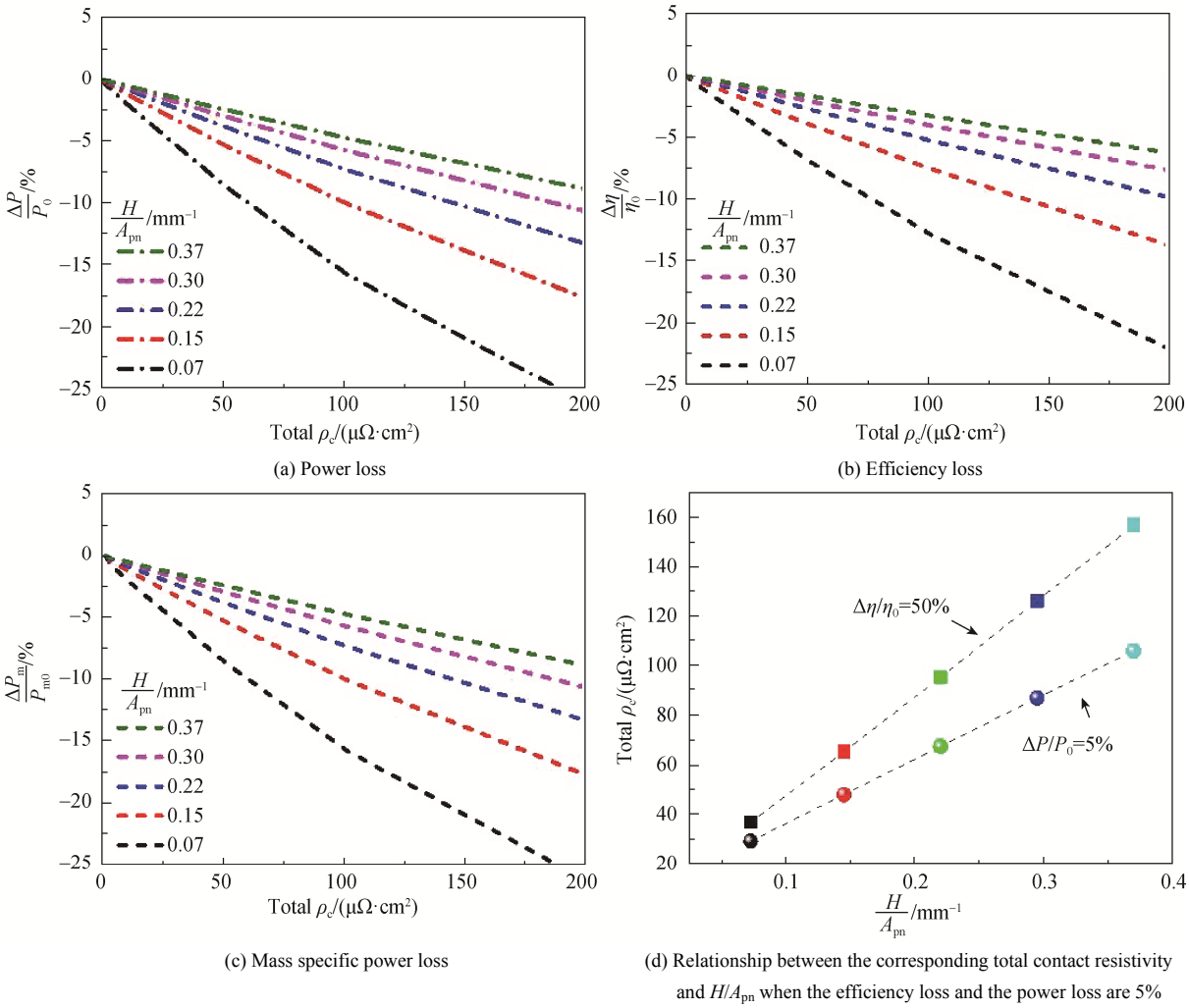
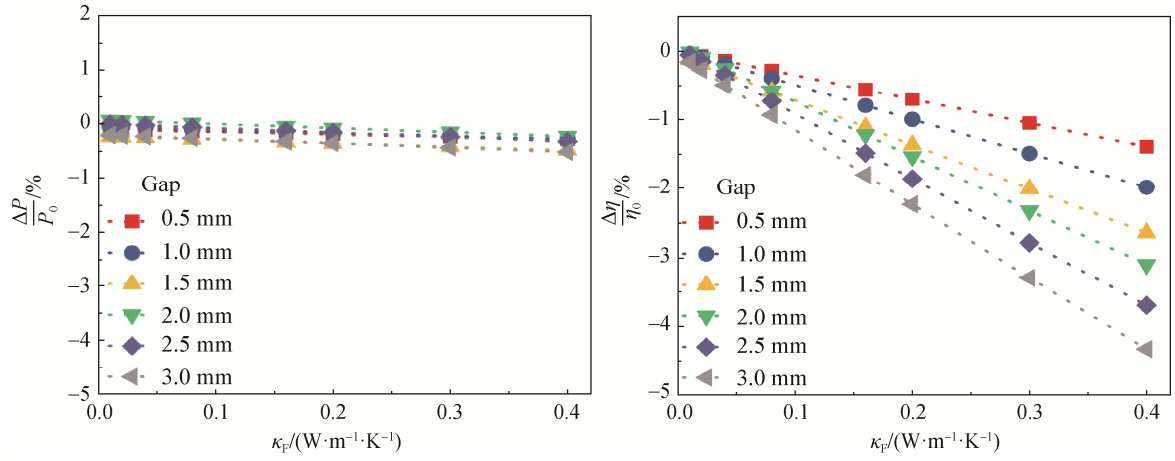


图 6　H/A_{pn} 和器件的总接触电阻率对器件性能的影响

Fig. 6　Influences of H/A_{pn} and total contact resistivity on the device performance



k_F is thermal conductivity of filling material.

图 7　器件的填充材料热导率及热电偶臂间距对(a)功率损失和(b)效率损失的影响

Fig. 7　Influences of thermal conductivity of the fillers and the gap on (a) power loss and (b) efficiency loss

2　单级方钴矿器件的制备及输出特性评价

基于上述仿真结果，制备了不同尺寸规格的 SKD 单级器件，所有器件均由 8 对单偶构成，器件总截面尺寸为20 mm×20 mm，制备流程如图8所示。按设计尺寸切割将切割得到的元件与 MoCu 电极、高温焊料依次放入模具中进行焊接，然后将元件和

覆铜陶瓷基板通过低温焊接进行连接。最后，在模块热电臂的间隙处填充低热导绝缘材料。

采用自搭设备进行了器件输出性能的评价。测试时控制热源温度从室温逐渐升高至 600 ℃，保持低温端冷却水恒温 10 ℃。当热源温度达到 350、400、450、500、550 ℃和 600 ℃时，开始测试器件的开路电压、器件内阻、输出功率和转换效率。

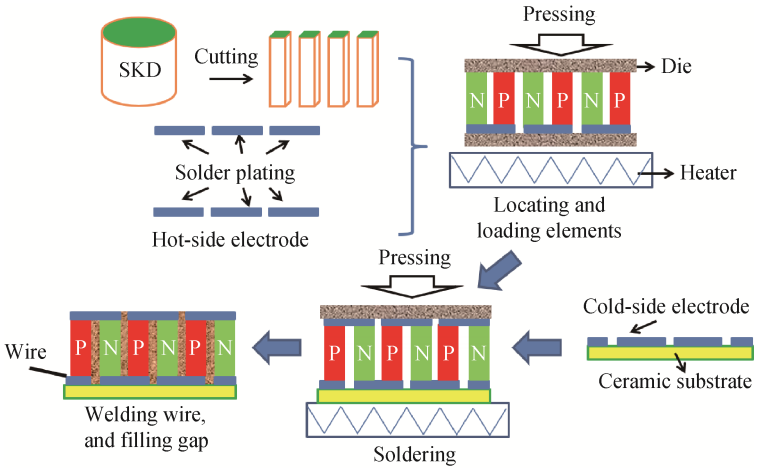


图 8　方钴矿单级器件制备流程

Fig. 8　Flow chart for the preparation of skutterudite single-stage devices

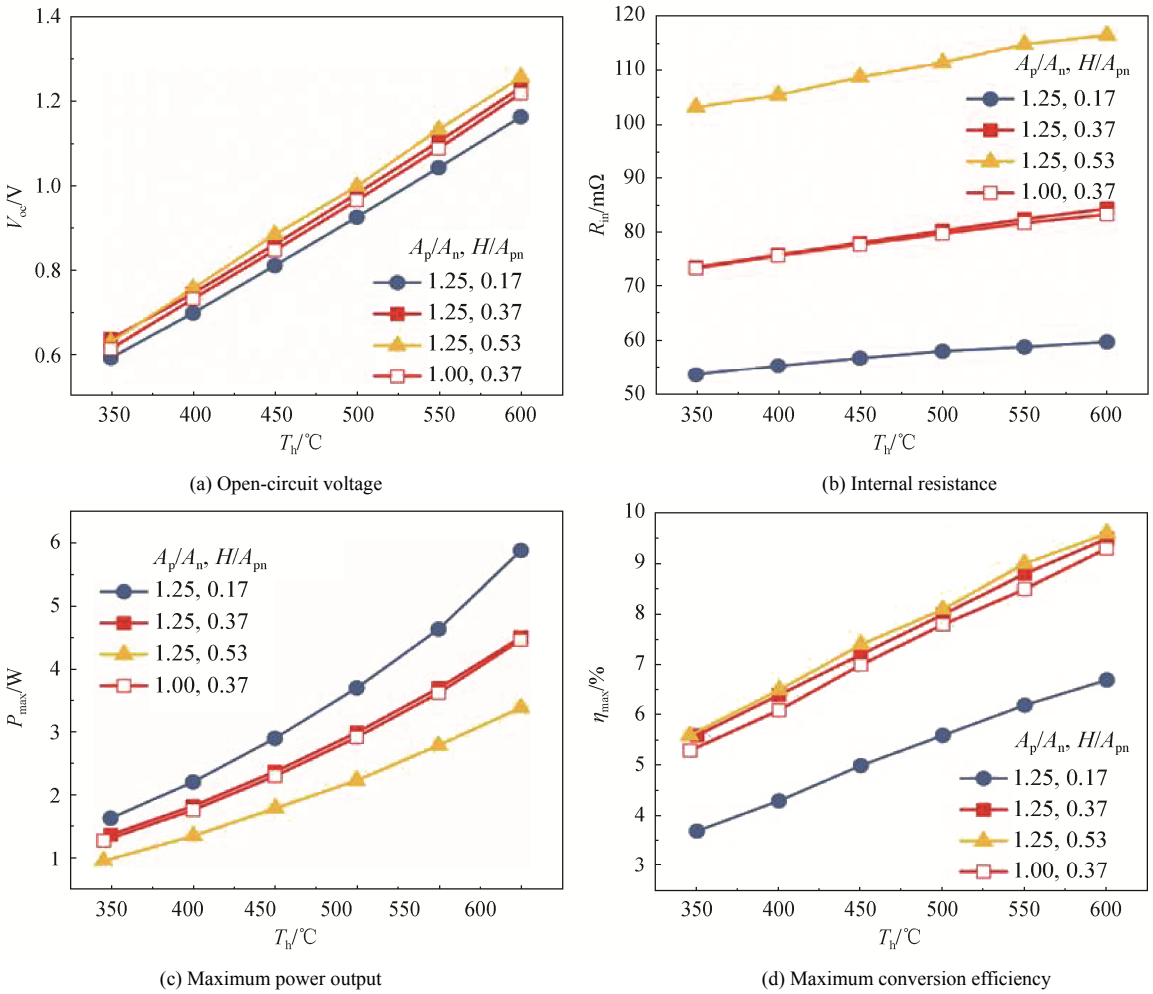
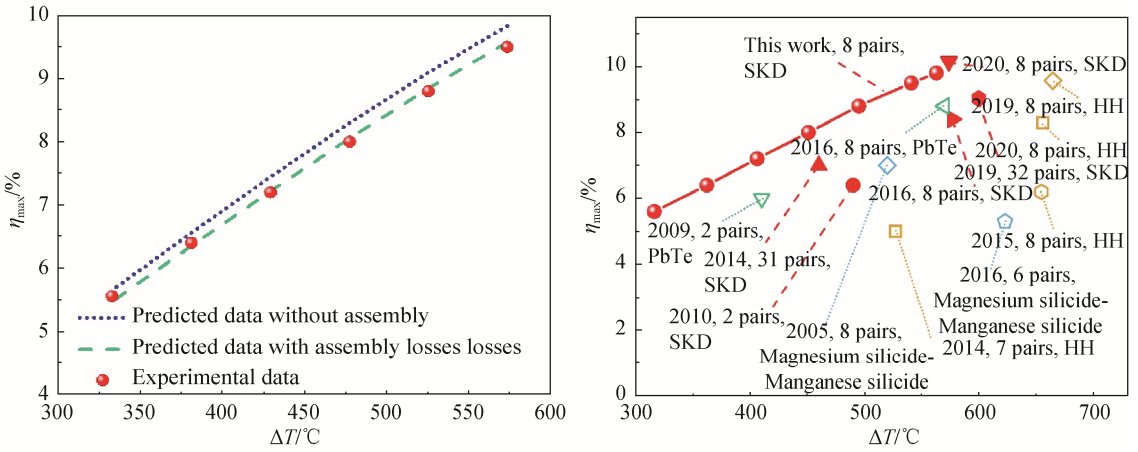


图 9　具有不同 p、n 热电臂横截面积比 A_p/A_n 及热电臂高度与横截面积比 H/A_{pn} 的填充方钴矿器件的实测输出性能随热源温度的变化关系

Fig. 9　Measured output performances of single-stage skutterudite-based thermoelectric power generation modules with different dimension as a function of heater temperature

如图 9a 所示，所有器件的开路电压均随热源温度的升高而逐渐增大。在相同的热源温度下，当 A_p/A_n 固定不变时，开路电压随 H/A_{pn} 的增加而增大；当 H/A_{pn} 固定不变时，A_p/A_n=1.25 的开路电压略高于 A_p/A_n=1，与图 4a 的仿真结果一致。器件的内阻随着热源温度的升高而逐渐增大(图 9b)，且 H/A_{pn} 越大，内阻越高。图 9c 展示了不同规格的器件最大输出功率随热源温度的变化关系。可以看出，所有器件的最大输出功率均随热源温度的升高而逐渐增大，且 H/A_{pn} 越小，最大输出功率越高。例如，热源温度 T_{heater} 为 600 ℃时，H/A_{pn}=0.53 mm^{-1} 时器件的最大输出功率为 3.39 W，而当 H/A_{pn} 降低至 0.17 mm^{-1} 时，最大输出功率提高至 5.68 W。然而，与最大输出功率的变化趋势相反，随着 H/A_{pn} 的增大，最大转换效率逐渐升高，这与图 5 的仿真结果一致。

基于仿真计算得到的器件输出性能与器件结构参数之间的构效关系，可以确定实际应用场景的个性化器件结构参数。例如，对固定热源功率和尺寸的应用(如同位素温差电池等)，为获得最高转换效率，当热源温度 T_{heater} 为 600 ℃时，器件最高转换效率可达 9.8%，此时对应的器件结构参数为 A_p/A_n=1.25，H/A_{pn}=0.53 mm^{-1}；对工业余废热回收等热源热量充足的应用场景，为获得最大输出功率，当热源温度 T_{heater} 为 600 ℃时，器件输出功率密度可达 1.42 W/cm^2，此时对应的器件结构参数为 A_p/A_n=1.25，H/A_{pn}=0.17 mm^{-1}。



(a) Comparison of the measured maximum conversion efficiency with the simulation results

(b) Maximum conversion efficiency of the single-stage skutterudite-based thermoelectric power generation module developed in this work compared with literature results

图 10 器件转换效率[11–13,21–30]

Fig. 10 Device conversion efficiency[11–13,21–30]

选择结构参数为 A_p/A_n=1.25、H/A_{pn}=0.53 mm^{-1} 的器件，对比实测结果与仿真结果可发现，在充分考虑界面接触电阻、填充材料等对器件造成的能量损失后，仿真计算的结果与测试结果高度一致(图 10a)，器件集成制造工艺造成的转换效率损失约为 3.4%。如图 10b 所示，实测器件在热源温度 600 ℃(器件实际温差为 563 ℃)时，器件实测最大转换效率达 9.8%，这是目前报道的单级方钴矿器件转换效率的最高值之一[11–13, 21–30]。

3 结论

基于热电器件全参数模型，选用热电性能优异的 p 型 $CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb_{12}$ 和 n 型 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 填充方钴矿进行器件的结构优化设计，阐释了器件结构参数与输出性能之间的构效关系，定量分析了器件集成制造工艺中界面电阻、器件内部漏热等引起的器件性能损失，主要结论如下：

1) 对单级填充方钴矿热电器件进行了结构优化设计，器件性能测试结果与仿真结果吻合。在恒定的温差下，最佳转换效率和最佳输出功率对应的器件结构设计具有反向性，实际应用需要通过器件结构优化设计满足不同要求。

2) 界面电阻对器件输出功率的影响大于对转换效率的影响，且与器件几何尺寸密切相关。器件中热电臂间隙处对流和辐射漏热对转换效率的影响大于对输出功率的影响，减小热电臂间距、使用低热导材料填充可以抑制器件能量损失，提高转换效率。

3) 通过器件尺寸优化可实现器件输出性能的提升。当热源温度为 600 ℃时，器件尺寸参数

A_p/A_n=1.25，H/A_{pn}=0.53 mm^{-1} 时，最大转换效率达 9.8%；器件尺寸参数 A_p/A_n=1.25，H/A_{pn}=0.17 mm^{-1} 时，最大输出功率密度达 1.42 W/cm^2。

参考文献:

[1] ZHAO W Y, LIU Z Y, SUN Z G, et al. Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance[J]. Nature, 2017, 549(7671): 247–251.

[2] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, et al. Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(20): 7837–7846.

[3] ROGL G, GRYTSIV A, ROGL P, et al. Multifilled nanocrystalline p-type didymium- Skutterudites with *ZT* >1.2[J]. Intermetallics, 2010, 18(12): 2435–2444.

[4] 张骐昊, 柏胜强, 陈立东. 热电发电器件与应用技术: 现状、挑战与展望[J]. 无机材料学报, 2019, 34(3): 279–293.
ZHANG Qihao, BAI Shengqiang, CHEN Lidong. J Inorg Mater(in Chinese), 2019, 34(3): 279–293.

[5] ZHAO D, GENG H, TENG X. Fabrication and reliability evaluation of $CoSb_3$/W–Cu thermoelectric element[J]. J Alloys Compd, 2012, 517: 198–203.

[6] LIU W, BAI S. Thermoelectric interface materials: A perspective to the challenge of thermoelectric power generation module[J]. J Materiomics, 2019, 5(3): 321–336.

[7] 张骐昊, 廖锦城, 唐云山,等. 方钴矿热电材料/$Ti_{88}Al_{12}$ 界面稳定性研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(8): 889–894.
ZHANG Qihao, LIAO Jincheng, TANG Yunshan, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2018, 33(8): 889–894.

[8] 邵笑, 刘睿恒, 王亮, 等. 服役条件下方钴矿基热电元件的界面应力分析[J]. 无机材料学报, 2019, 35(2): 225–234.
SHAO Xiao, LIU Ruiheng, WANG Liang, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2019, 35(2): 225–234.

[9] XIA X G, HUANG X Y, LI X Y, et al. Preparation and structural evolution of Mo/SiO_x protective coating on $CoSb_3$-based filled skutterudite thermoelectric material[J]. J Alloys Compd, 2014, 604: 94–99.

[10] DONG H L, LI X Y, TANG Y S, et al. Fabrication and thermal aging behavior of skutterudites with silica-based composite protective coatings[J]. J Alloys Compd, 2012, 527: 247–251.

[11] ZONG P A, HANUS R, DYLLA M, et al. Skutterudite with graphene-modified grain-boundary complexion enhances *zT* enabling high-efficiency thermoelectric device[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(1): 183–191.

[12] ZHANG Q, ZHOU Z, DYLLA M, et al. Realizing high-performance thermoelectric power generation through grain boundary engineering of skutterudite based nanocomposites[J]. Nano Energy, 2017, 41: 501–510.

[13] CHU J, HUANG J, LIU R, et al. Electrode interface optimization advances conversion efficiency and stability of thermoelectric devices[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 2723.

[14] EL-GENK M S, SABER H H. Radioisotope power systems with skutterudite-based thermoelectric converters[C]. AIP Conference Proceedings, 2005, 746(1): 485–494.

[15] WHALEN S A, APBLETT C A, ASELAGE T L. Improving power density and efficiency of miniature radioisotopic thermoelectric generators[J]. J Power Sources, 2008, 180(1): 657–663.

[16] LANGE R G, CARROLL W P. Review of recent advances of radioisotope power systems[J]. Energ Convers Manage, 2008, 49(3): 393–401.

[17] HAMMEL T, BENNETT R, OTTING W, et al. Multi-mission radioisotope thermoelectric generator (MMRTG) and performance prediction model[C]// 7th International Energy Conversion Engineering Conference, Denver, Colorado, 2009, 4576.

[18] GUSEV V V, PUSTOVALOV A A, RYBKIN N N, et al. Milliwatt-power radioisotope thermoelectric generator (RTG) based on Plutonium-238[J]. J Electron Mater, 2011, 40(5): 807–811.

[19] 孟境辉. 微型热电系统的多物理场耦合模型与性能优化研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2014.
MENG Jinghui. Multiphysics model and performance optimization for miniature thermoelectric module (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2014.

[20] ZHANG Q, LIAO J, TANG Y, et al. Realizing a thermoelectric conversion efficiency of 12% in bismuth telluride/skutterudite segmented modules through full-parameter optimization and energy-loss minimized integration[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10: 956–963.

[21] ZHAO D, TIAN C, TANG S, et al. Fabrication of a $CoSb_3$-based thermoelectric module[J]. Mater Sci Semicon Proc, 2010, 13(3): 221–224.

[22] BARTHOLOMÉ, K, BALKE B, ZUCKERMANN D, et al. Thermoelectric modules based on half-heusler materials produced in large quantities[J]. J Electron Mater, 2014, 43(6): 1775–1781.

[23] HU X, JOOD P, OHTA M, et al. Power generation from nanostructured PbTe-based thermoelectrics: comprehensive development from materials to modules[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9: 517–529.

[24] AOYAMA I, KAIBE H, RAUSCHER L, et al. Doping effects on thermoelectric properties of higher manganese silicides (HMSs, $MnSi_{1.74}$) and characterization of thermoelectric generating module using p-type (Al, Ge and Mo)-doped HMSs and n-type $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ legs[J]. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(6a): 4275–4281.

[25] FU C, BAI S, LIU Y, et al. Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8144.

[26] SALVADOR J, CHO J, YE Z, et al. Conversion efficiency of skutterudite-based thermoelectric modules[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(24): 12510–12520.

[27] GENG H Y, OCHI T, SUZUKI S, et al. Thermoelectric properties of multifilled skutterudites with La as the main filler[J]. J Electron Mater, 2013, 42(7): 1999–2005.

[28] NIE G, LI W, GUO J, et al. High performance thermoelectric module through isotype bulk heterojunction engineering of skutterudite materials[J]. Nano Energy, 2019, 66: 104193.

[29] XING Y, LIU R, LIAO J, et al. High-efficiency half-Heusler thermoelectric modules enabled by self-propagating synthesis and topologic structure optimization[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12: 3390–3399.

[30] YU J, XING Y, HU C, et al. Half-Heusler thermoelectric module with high conversion efciency and high power density[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(25): 2000888.