

柔性热电器件的多维度设计：性能优化与应用

林俊宇, 黄妍琪, 吕竞一, 杨旻文, 帅 晶, 侯仰龙

(中山大学材料学院, 广东 深圳 518107)

摘 要: 为了推动热电器件的柔性化及其在可穿戴设备中的应用, 需要深入认识热电器件的关键性能、界面因素以及柔性稳定性指标在柔性热电器件中的重要影响。本文系统回顾了已有相关研究, 柔性衬底器件是一种输出性能优异的典型形式, 通过柔性设计可初步具备柔性; 低维化柔性器件在热流方向和柔性优化方面的研究进展; 而纤维热电器件通过独特纺织架构优化热电效率, 并且保持了高度柔性的优势。柔性热电器件在制备与设计优化过程中仍需重点关注柔性稳定性与输出性能的协同提升。本文将为柔性热电器件的制备及设计优化提供有益的参考与指导。

关键词: 柔性热电器件; 热电薄膜; 热电织物; 热电材料; 热电性能

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0862-18

网络出版时间: 2025-02-19



随着全球工业化的快速发展与人口的快速增长, 工业生产和人类生活对能源的需求大大增加。传统的基于化石燃料的能源, 如煤炭、石油和天然气等面临枯竭与环境恶化问题, 而且通过燃烧化石燃料的利用率只有 30%~40%^[1], 其余的是热量形式的废物。而热电材料能够通过温差发电, 在宽温度范围内将自然热源和各种低品位热能转化为电能, 符合当今对提高能源利用率的需求, 因而受到广泛研究。热电材料通过 Seebeck 效应、Peltier 效应与 Thomson 效应, 可实现热和电的双向转换: 不仅能够将热能转化为电能, 还可以通过电流控制进行制冷和热管理, 展现出广泛的应用前景^[2-4]。

传统的热电器件(TED)主要由块体热电材料与刚性组件组成, 由于它们不可变形、体积较大、扩展性低等缺点, 难以适应现实中热源的复杂曲面、动态变形和柔性电子设备的特殊需求, 在泛用性、小型便携设备供电或传感器应用^[5]受到限制。而柔性热电器件(F-TED)是一类具有一定的机械柔韧性的材料, 可以实现复杂热源形态的贴合以提高或在动态变形时保持良好的热电转换。由于其可变形、小尺寸、可穿戴、稳定可靠的特点, 包括但不限于

面向可穿戴器件的应用受到广泛关注。相对于传统的块体热电器件, F-TED 能够更灵活适应热源的几何形貌, 可从人体皮肤、弯曲热源等建立更高的温差, 更限度地收集能量。无论是低温差应用, 如利用人体体热发电; 到高温差应用, 如汽车发动机热管废热回收、卫星帆板等太空设备的热量利用, 各种温度环境下均能实现有效能量转换, 全天候地产生电能或提供局部冷却。进一步地, 通过材料与结构设计, F-TED 可以在弯曲、拉伸等机械变形条件下保持稳定的热电效应。此外, F-TED 还具有无噪声、免维护的特点, 减少了传统电池的维护和更换需求, 为设备的长期运行提供了新的解决方案。这些特点使柔性热电材料成为热电技术发展的重要方向, 在工业或环境废热收集^[6]、智能可穿戴设备^[3]、传感器^[7]和集成冷却设备^[8]等电子设备中具有应用潜力。

柔性热电材料通过引入柔性基底、构建低维材料及复合结构, 可适用于不同的工况。目前, 柔性热电材料的研究方向集中在材料和器件结构的柔性化设计、热电性能的提高、舒适性设计、多效应协同等, 探究热电器件的更优化形态。本文综述

收稿日期: 2024-11-14。 修订日期: 2025-01-08。

基金项目: 国家自然科学基金(52471247); 广东省珠江人才引进创新创业团队(2021ZT09L227)。

第一作者: 林俊宇(2000), 男, 博士研究生。

通信作者: 帅 晶(1988), 女, 博士, 副教授;

侯仰龙(1973), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-11-14. Revised date: 2025-01-08.

First author: LIN Junyu (2000-), male, Doctoral candidate.

E-mail: linjy289@mail2.sysu.edu.cn

Correspondent author: SHUAI Jing (1988-), female, Ph.D., Associate Professor.

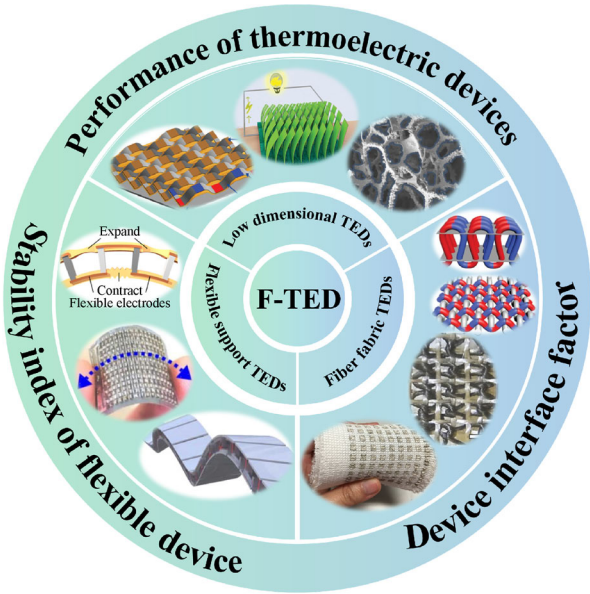
HOU Yanglong (1973-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shuaij3@mail.sysu.edu.cn; hou@mail.sysu.edu.cn

了柔性热电器件的性能评价指标, 以及近年来柔性热电器件的形式和应用, 并展望了未来的发展趋势。

1 柔性热电器件性能指标

柔性热电器件具有多种形式, 需要兼顾热电性能和机械性能这 2 个关键因素, 如图 1 展示了柔性热电器件多维度设计的概要图。实际应用中, 柔性热电器件需要尽可能贴合热源的弯曲表面。在其发生机械变形(例如弯曲、拉伸)时, 应能维持大部分初始热电性能。



TEDs is thermoelectric devices.

图 1 柔性热电器件多维度设计概要图

Fig. 1 Summary graph multi-dimensional design of flexible thermoelectric devices (F-TD)

1.1 热电器件性能参数

1.1.1 输出功率与最大输出功率 TED 将热能转化为电能后的输出功率可以通过式(1)表示:

$$P = \frac{V_{OC}^2}{(R_0 + R_{load})^2} \times R_{load} = \frac{S^2 (\Delta T)^2}{(R_0 + R_{load})^2} \times R_{load} \quad (1)$$

其中: V_{OC} 为由 Seebeck 效应提供的开路电压; R_0 为器件内阻; R_{load} 为外接的负载电阻; S 为 Seebeck 系数(对于由 p-n 热电对组成得器件来说, 指相对 Seebeck 系数 $S_{ab} = S_a - S_b$; ΔT 指热侧温度与冷侧之间的温差。当负载电阻与内阻相等时, TED 有最大输出功率为:

$$P_{max} = \frac{S^2 (\Delta T)^2}{4R_0} \quad (2)$$

TED 由多个热电对(p 型和 n 型热电腿组成)串联或并联形成阵列, 而增加热电对的数量可以提升整体功率输出。此外, 热电腿的横截面积和长度也会影响功率输出和器件热阻特性, 因此可以通过设计不同的几何结构来优化功率输出。当 TED 的内阻与负载电阻匹配时, 功率输出达到最大值。如果负载阻抗与内阻不匹配, 则输出功率会显著下降。因此, 在设计和应用 TED 时, 通常需要调节负载电阻来优化输出功率。

1.1.2 功率转换效率(η_{TED})

$$\eta_{TED} = \frac{P}{Q_{in}} = \frac{P}{Q_{Peltier} + Q_{Fourier} + Q_{Joule} + P_{tr}} \quad (3)$$

其中: P 为输出功率; Q_{in} 为从高温热源流入的总有效输入热量。关注于热源界面, Q_{in} 取决于多种因素, 包括 Peltier 热 $Q_{Peltier}$ 、传导热 $Q_{Fourier}$ 、焦耳热 Q_{Joule} 和热辐射功率 P_{tr} 。在理论推导中, 一般会作一些简化: 存在理想的稳态热环境、输入能量完全被器件热端吸收、忽略热对流与热辐射、材料产生的焦耳热一半向热端传输等。此外, 根据上述条件, 将 Q_{in} 化简后可得:

$$Q_{in} = ST_h I - \frac{1}{2} I^2 R_0 + K \Delta T \quad (4)$$

其中: K 为器件冷热端方向上的热导率。已知电流可以表示为:

$$I = \frac{S \Delta T}{R_0 + R_{load}} \quad (5)$$

结合上述输出功率的形式, 可以推导得:

$$\eta_{TED} = \frac{S^2 (T_h - T_c)}{\left[\frac{1}{2} S^2 (T_h + T_c) R + K R_0^2 \right] \frac{1}{R_{load}} + K R_{load} + S^2 T_h + 2 K R_0} \quad (6)$$

当式(6)取得最大值时, 负载电阻与内阻的关系应有:

$$\frac{R_{load}}{R_0} = \sqrt{\frac{S^2}{R_0 K} \cdot \frac{T_h + T_c}{2} + 1} \quad (7)$$

若定义热电优值 z 与平均温度 $\bar{T}$:

$$z = \frac{S^2}{R_0 K} \quad (8)$$

$$\bar{T} = \frac{T_h + T_c}{2} \quad (9)$$

将上述即可建立起最大转换效率与 $z\bar{T}$ 值的关系:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{z\bar{T} + 1} - 1}{\sqrt{z\bar{T} + 1} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (10)$$

1.1.3 最大功率密度 在柔性热电器件中, 通常

使用人体的热量来发电。在热源可用面积有限的情况下,人们更倾向用单位面积内热电器件产生的功率对器件性能进行评判,即功率密度(ω)。在这种情况下,最大功率密度($\omega_{\max}$)更具有关注的价值,对比于最大能量转换效率($\eta_{\max}$)它可以更直观的反应能量转换的程度。

$$\omega_{\max} = \frac{P_{\max}}{A_D} = \frac{S^2(T_h - T_c)F}{4L\rho} \quad (11)$$

其中: A_D 为器件的截面积; F 为填充因子(支脚总面积与截面积的比值)。

可以看到,当器件形状固定时, $\omega_{\max}$ 只取决于材料本身的 S, ρ 。考虑到无机材料和有机材料的载流子浓度有较大区别,通常来讲,有机热电器件的 $\omega_{\max}$ 会更低。另外由于人体的温度较低,并且柔性器件的高度较低,在柔性热电器件中保持稳定的温差是十分困难的。

而根据傅里叶一维导热定律:

$$P = \frac{\Delta TK}{L} \quad (12)$$

在形状固定的柔性器件中, ΔT 仅和 K 有关,因此柔性热电器件中使用的热电材料通常需要更低的热导率。

1.2 器件界面因素

在柔性热电器件中,界面特性尤为关键,体现在热阻、电阻及机械性能对整体性能的影响。这主要源于柔性器件独特的结构特征和应用需求。首先,柔性器件通常由柔性基底、薄膜层或纤维织物构成,界面在多层材料之间形成复杂的接触区域,热电性能和机械稳定性在很大程度上取决于这些界面的状态。

目前,对于这部分内容没有完备的评价标准,针对不同的应用需求和结构设计,大致有以下几个部分需要考虑:

1.2.1 界面热阻 在柔性器件中,界面热阻的影响通常更加显著。对于块体器件来说,研究者们通常引入过渡层来实现热电材料和电极的连接,可以实现高的结合强度、稳定的界面阻挡层、并且界面阻挡层的电阻和热阻非常低。但是在柔性器件中,由于热电材料相关的界面热阻更大,再加上柔性器件的界面通常需要承受机械应力。因此如何优化优化界面热阻来减小热流损耗是关键^[9]。

1.2.2 界面应力 柔性器件由于在使用中反复弯曲和拉伸,界面会累积应力,导致界面处可能产生疲劳损伤。界面疲劳效应在柔性器件中尤为明显,

尤其是在纤维织物和薄膜器件中,界面失效会导致材料开裂或剥离。因此,需要分析界面应力的分布以及其对热电性能的影响。采用弹性缓冲层或应变释放层,或是有机电极的使用都有助于减小应力集中,但在降低界面应力的同时保持良好热电性能仍是一个挑战^[10]。

1.2.3 界面电阻 柔性热电器件中,界面电阻会显著影响载流子的传输效率,尤其是在多层膜结构或织物纤维的交织结构中。界面电阻不仅会增加器件的总电阻,还可能在界面产生载流子散射,削弱电导率。目前,在柔性器件中通过表面修饰技术,降低柔性热电器件中的界面电阻并且尽可能的保持高柔韧性也是一个重要研究方向^[11]。

1.2.4 界面化学稳定性和材料选择 柔性器件的界面通常涉及不同材料(如热电材料与聚合物基底、涂层等)的结合,化学稳定性至关重要,特别是在高温工作条件下,界面可能发生氧化、分解或扩散,影响器件的长效性能。常见的方法是通过在界面引入钝化层或化学稳定层来提升界面稳定性,但需要平衡界面热阻与化学钝化效果^[12-13]。

1.3 柔性稳定性指标

柔性热电器件的性能不仅仅依赖于其热电效率,还需要在实际应用中保持长期的稳定性和可靠性。由于柔性热电材料在受到拉伸、压缩或弯曲等外力作用时,其电学性能和热学性能可能会发生显著变化,因此对其柔性稳定性进行定量评价显得尤为重要。目前,针对柔性热电器件的稳定性,尚没有统一的标准指标,但可以通过以下几个关键性能指标来表征其可靠性:

1.3.1 变形度 ε 变形度(ε)是衡量柔性热电器件在外力(如拉伸、压缩或弯曲)作用下的形变量,通常通过应变来表示。变形度的评估一般通过拉伸、压缩或弯曲测试来获得,在不同应变条件下,记录器件的电阻、Seebeck 系数等热电性能变化。其计算公式为:

$$\varepsilon = \frac{P_{\text{deformity}}}{P_0} \quad (13)$$

其中: $P_{\text{deformity}}$ 为经过变形后的性能(例如电阻或 Seebeck 系数等); P_0 为初始未变形状态下的性能。

通常,变形度是通过在不同的应变条件下,逐步增加应变(如从 0% 到 10% 或更高),并记录其热电性能变化。这样可以得到变形对器件性能的影响。

1.3.2 弯曲刚度 B 弯曲刚度(B)是指器件在弯曲

时抵抗变形的能力, 通常使用弯曲模量或柔韧性指数来表示。单位为 $\text{N}\cdot\text{m}^2$ 。弯曲刚度反映了器件的柔韧性和顺应性。适合用于可穿戴设备或其他曲面应用。弯曲刚度可以通过三点或四点弯曲测试来获得, 计算公式为:

$$B = \frac{EI}{l^3} \quad (14)$$

其中: E 为材料的弹性模量; I 为截面惯性矩; l 为弯曲长度。

1.3.3 归一化电阻 r 归一化电阻(r)是评估柔性热电器件在形变(如弯曲、拉伸等)过程中电阻变化的常用指标。通常, 测试的弯曲半径将固定为一定值(一般 $<10\text{ mm}$), 随后反复执行弯曲-复原步骤, 随后测量一定变形次数(通常为 100 次或 1000 次)后的电阻。通过将电阻变化相对于初始电阻进行比较, 可以直观地反映器件在形变条件下的电导稳定性。其计算公式为:

$$r = \frac{R}{R_0} \quad (15)$$

其中: R 为器件变形后的电阻; R_0 为器件未变形时的初始电阻。在不同弯曲或拉伸应变条件下测量电阻, 得到电阻归一化曲线。归一化电阻值越小, 表示器件的导电性能在形变后保持得越稳定, 说明该材料具有更好的柔性性能。文献[14]表明, 弯曲 1000 次后性能损失约为 5%, 弯曲半径为 8 mm, 表明制成的器件具有相对较高的可靠性和灵活性。

1.3.4 形变电阻 $R_{\text{deformity}}$ 形变电阻($R_{\text{deformity}}$)指的是器件在外力作用下形变与电阻变化之间的关系, 通常通过形变下电阻变化率来衡量。形变电阻直接反映了器件在形变过程中的电性能稳定性, 是柔性热电器件可靠性的重要指标。形变电阻的计算通常为电阻相对于应变的变化率, 即:

$$R_{\text{deformity}} = \frac{\Delta R}{\Delta \varepsilon} \quad (16)$$

其中: ΔR 为电阻变化量; $\Delta \varepsilon$ 为应变。较低的形变电阻意味着器件在经历外部应变时, 能够较好地保持其电性能。循环稳定性循环稳定性衡量的是柔性热电器件在多次弯曲或拉伸后, 其热电性能的变化。为了评估循环稳定性, 可以通过夹持设备(如万能试验机)对器件进行一定变形之后回复原长, 经过若干循环后测试其电阻。通常会进行多次反复弯曲或拉伸测试, 记录每次循环后的热电性能变化, 并计算其衰减率。通常计算热电优值 zT 或其他相关性能(如电导率、电阻、Seebeck 系数)在多次弯曲后的衰减率。则循环稳定性的衰减率 λ 可以通过式(17)表示:

$$\lambda = \frac{zT_0 - zT_n}{zT_0} \quad (17)$$

其中: zT_0 为未经过任何循环的初始热电优值; zT_n 为经历 n 次循环后的热电优值。另外, 循环稳定性的评价标准通常包括多个循环后的性能变化情况, 例如: 在 100 次、1 000 次甚至更多循环后, 热电性能是否保持在某个阈值以上(例如保持 90%或更高的初始热电性能)。

2 柔性热电器件

如图 2 所示, 传统热电器件以块体形式的热电材料, 即热腿, 作为核心模块, 通过低电导率的延展性金属电极(一般是铜、银)作为电输运载体链接, 结合其他提升运行稳定性的构件(如阻挡层、焊料层)组成^[15]。一般地, 器件由多对 p-n 热电对模块构成了热并联和电串联的 Π 型结构, 具有理想的输出电压(远高于单热腿), 成为了通用的高效热电器件集成范式。此外, 为了实际应用的稳定性, 通常会在器件的热端和冷端通过硬质的绝缘陶瓷片封装。陶瓷衬底不仅提供了稳定的支撑, 还具备较好的绝缘和耐热性。传统热电器件聚焦于转换效率或制冷能力, 主要以输出功率、功率密度或产生温差

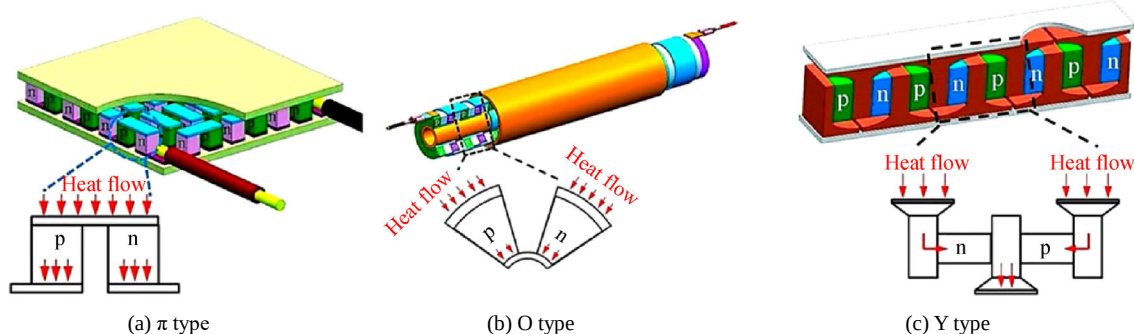


图 2 传统热电器件形式示意图^[15]

Fig. 2 Schematic of traditional thermoelectric devices^[15]

为度量。因此, 这些工作主要围绕传统热电材料的热电优值 zT 值提高而进行, 包括通过载流子浓度与迁移率的调控、能带工程、降低热导率等工作, 这些工作可以提高热电器件效率的理论上限; 在器件层面上, 围绕器件结构、模块间的界面展开, 如优化焊接工艺、设计焊接层或阻挡层材料等工作, 这些工作显著影响实际转换效率。

然而, 陶瓷基板以及块体无机热电材料(包括塑性较好的块体热电材料如 Bi_2Te_3 、 SnSe_2 、 Ag_2Se), 本质上都是刚性的, 难以满足可穿戴设备或曲面应用的需求。为了实现热电器件的柔性化, 研究者们逐步引入了具有弹性和柔性的基材, 如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚酰亚胺(PI)和聚氨酯(PU)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等。这些材料不仅具备出色的机械柔性, 还具有良好的热稳定性和绝缘性, 能够在不同温度条件下提供可靠的支撑。例如, PDMS 的透明性和生物相容性适合皮肤贴附^[16], PI 的耐高温特性使其适合在高温环境中使用, 而 PU 的弹性和加工适应性有利于动态形变场景。通过使用这些柔性基材, 热电器件在保持性能的同时获得了更广泛的应用前景, 特别是在小型化器件和人体适配的场景中。

2.1 柔性衬底热电器件

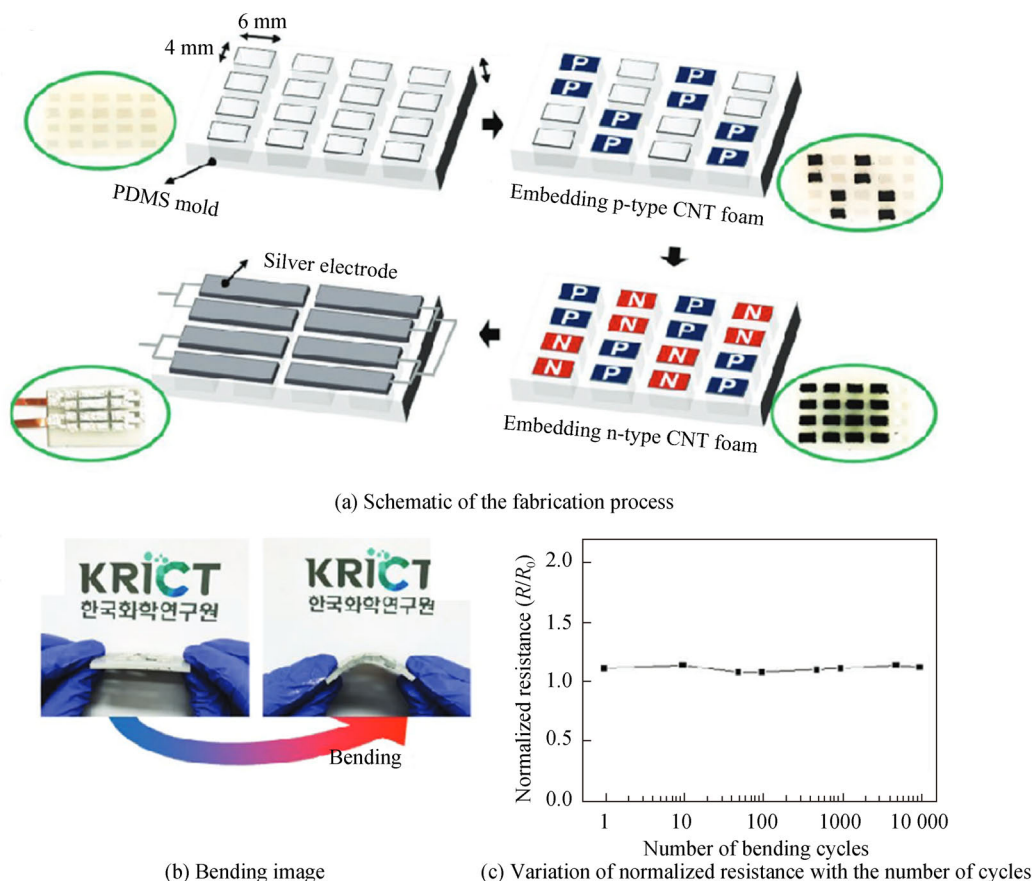
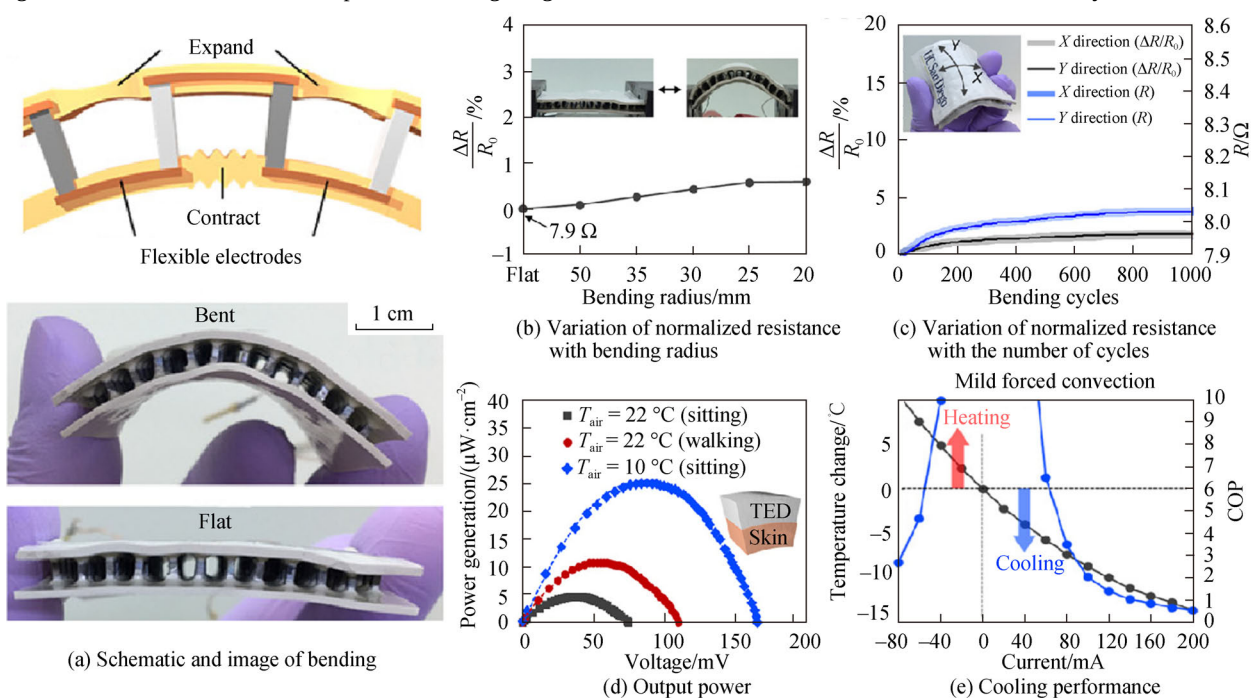
块体热电材料通常比低维形式的热电材料具有更高的热电性能, 且热流沿厚度方向传输。因此, 由块体热电材料构成的热电器件更适合在穿戴过程中收集人体热量发电。但由于其不可变形性质, 应用受到限制。这类器件主要通过 TED 组件的结构设计以获得结构柔性, 也是柔性 TED 研究者关注的问题。

将柔性部件与刚性热电腿相结合, 获得三维 F-TED 的一种器件设计策略^[16–20]。Yuan 等^[21]提出了一种系统优化方法来设计高效的 F-TED。在 PI 衬底上组装刚性的碲化铋基热电对, 并通过优化热电晶粒的数量、填充因子以及串并联连接模式提高了 TED 热电性能。该 F-TED 利用静止时的人体手腕作为热源, 在自然对流下实现了 $3.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的高功率密度, 并且可以驱动可穿戴电子设备以及传感器。Yang 等^[22]用 PI 薄膜作为柔性基底, 设计了一种夹层碲化铋基的低应力电极排列方式。在 2 K 温差下, 该 F-TED 能够稳定输出 89 mV 的电压和 3 mA 的电流, 获得了超过 1 mW 的最大输出功率, 功率密度大于 $42 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。通过设计能量管理系统, F-TED 实现了与锂电池相当的能源供给能力, 可满

足传感器和蓝牙模块的供电需求。

可拉伸聚合物衬底材料, 如 PDMS、Eco-flex 等, 还可填入热电腿或刚性热电模块之间的间隙, 作为柔性的支撑材料。这类设计可以减少因为热对流和热辐射对器件温度梯度的减少, 并且提供器件变形时所需的拉伸或压缩介质, 起到保护热电支腿的作用。这种方式可以中和 F-TED 和高性能块体热电腿的优势, 为含有刚性热电腿的 TED 提供柔性变形的条件。Fan 等^[23]采用 Ecoflex 作为连接材料, 将 12 个刚性热电模块(由 8 对 p–n 热电腿矩阵组成)以 3.5 mm 间距粘连, 并通过可拉伸 Cu 电极组成 F-TED。该设计可在 30% 的变形下不影响电阻, 舒适的可穿戴性和出色的输出性能。在环境温度为 15°C, 风速为 2 m/s 时, 将该 F-TED 佩戴在额头上可获得功率密度 $\sim 71.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 是可穿戴 TEG 的最高值之一。在升压转换器的帮助下可稳定地实时驱动心电图模块, 展现出巨大应用潜力。图 3 为柔性器件的制备示意图, 弯曲图像, 归一化电阻与循环次数的关系。图 3a 展示了一种含 PDMS 作为填充层的 F-TED 的制备方案^[24]。在 PDMS 中打 16 个孔洞, 并分别将 n 型与 p 型的碳纳米管(CNT)泡沫热电材料嵌入孔洞中, 组成了含有 8 对 p–n 热电单元的柔性器件。CNT 泡沫本征具有一定的柔韧性, 但是由于其多孔的特性, 容易发生断裂。由于 PDMS 支架的柔韧性, 该器件具有出色的柔韧性和稳定性(图 3b), 在 10 000 次循环弯曲过程中电阻几乎不变(图 3c), 在 13.9 K 温差下表现出 $1.5 \mu\text{W}$ 的优异输出功率。Wang 等^[25]设计了一种衬底打孔设计方式以增加 F-TED 的柔性稳定性。在柔性印刷电路板(FPCB)上设计出椭圆形孔洞, 在碲化铋基热电对之间只留有少量的面积用于保持基础的器件形态, 随后通过 PDMS 弹性体灌封获得 F-TED。所制备的含有 52 对 p–n 热电对的 F-TED 在手腕热源的条件下产生 5.8 K 温差, 实现 6.6 mV 的开路电压, 可以通过升压电路后驱动工作电压为 1.6 V、输出功率为 $2.4 \mu\text{W}$ 的传感器工作。在 200 次弯曲循环后, F-TED 的内阻保持在 1.8Ω 。

为了进一步提高柔性衬底 TED 的柔韧性, Hong 等^[16]设计了一种双弹性体层结构。将刚性的无机高 zT 热电腿组成 12×12 的阵列, 夹在 2 个可拉伸的 PDMS 弹性体片之间。如图 4a 所示, 当发生弯曲时, 上柔性层发生了拉伸而下层发生压缩, 可以得到比一体式填充 TED 更低的弯曲刚度与较高的电阻稳定性。图 4b 和图 4c 展示了该器件发生形变时归一

图 3 柔性器件的制备示意图、弯曲图像、归一化电阻与循环次数的关系^[24]Fig. 3 Schematic of the fabrication process, bending image, variation of normalized resistance with the number of cycles of F-TED^[24]

COP is cooling performance rate.

图 4 柔性器件发生弯曲的示意图以及照片、内阻随弯曲半径以及循环次数的变化、输出功率和制冷效果^[16]Fig. 4 Schematic and image of bending, variation of normalized resistance with bending radius and the number of cycles, output power, cooling performance of F-TED^[16]

化电阻, 其<4%的电阻变化率展现出了极高的稳定性。此外, 作者通过材料成分设计与结构设计, 优化了 TED 的热输运方向, 使热流优先在柔性层内或向空气中传导。图 4 展示了器件在实际应用中的输出性能, 该热电器件利用静走或行走中人体的手臂作为热源, 可在 10 °C 的温度中实现~25.1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的高热电输出功率密度, 且可产生超过 10 °C 的冷却效果(图 4e)。以上工作体现了柔性衬底的导热性会直接影响温差维持能力。导热能力需要考虑到衬底的形式, 如作为支撑材料, 只接触到冷端或热端而不相连, 此时可能需要提高衬底的热导, 以确保热电腿两端的高温差以及热端或冷端的温度均匀性; 如果该衬底需要填入热电腿之间的间隙, 则更需要低导热衬底, 以减少热电腿之间的热对流与热辐射, 二者都为了建立更高的温度梯度而考虑。

块体热电支腿 F-TED 佩戴的舒适性和可靠性不佳^[26], 需纳入到考量范围之中。Miao 等^[27]介绍

了一种基于三明治结构的高输出功率、舒适性 TED 的设计思路。以高室温性能的刚性镁基热电材料组成 p-n 热电对, 固定在填充有液态金属和铜的聚二甲硅氧烷(PDMS), 最后将聚氨酯填充入间隙。如图 5a 和图 5b 所示, 该结构可以实现较大程度卷曲(弯曲半径 $r < 5 \text{ mm}$), 且具有较好的柔性稳定性。通过系统地优化 TED 的材料成分、结构以及环境条件, 保持舒适感同时最大化设备的输出功率。该 F-TED 在皮肤压力为 0.8 kPa, 皮肤温度为 33 °C 的条件下, 实现了 18.4 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度, 输出特性如图 5d 所示。此外, 作者提出并设定了舒适度参数的推荐范围: 皮肤压力($P_f = 0.5 \sim 0.8 \text{ kPa}$)、皮肤温度($T_s = 32 \sim 34 \text{ °C}$)。随后, 作者基于一维耦合机制的理论模型, 提出了不同结构参数与舒适度参数和输出功率密度之间的关系, 如图 5c 所示, 有助于研究人员在器件设计过程中平衡设备的输出性能和穿戴舒适性。

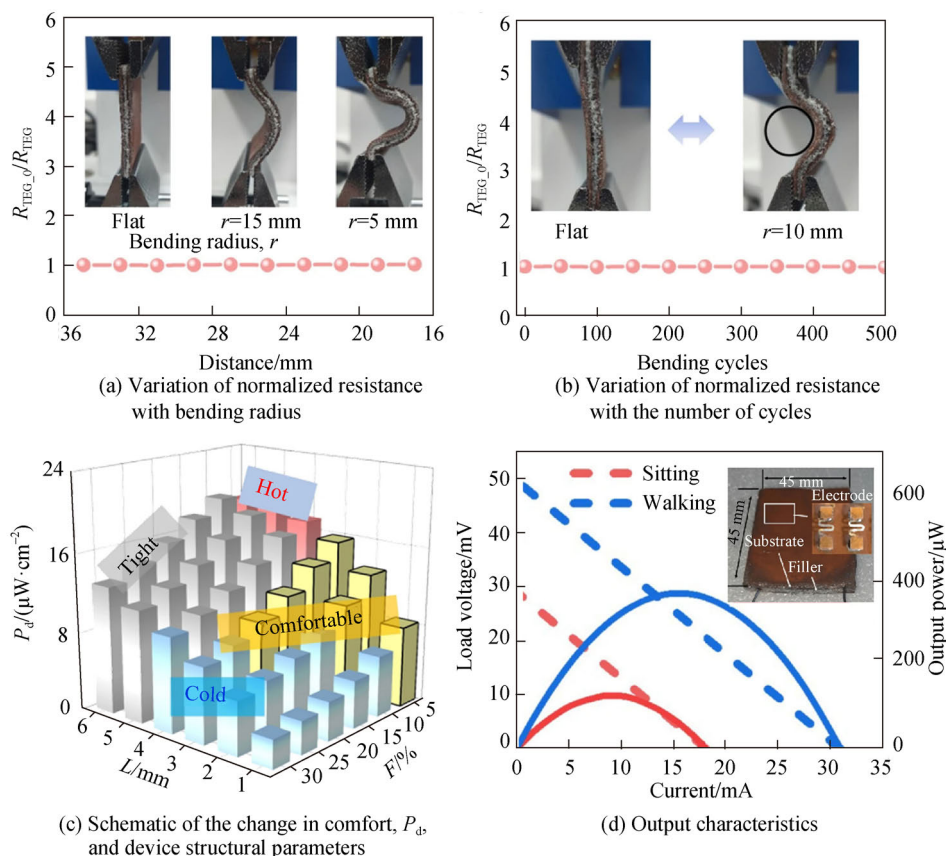


图 5 柔性器件归一化电阻与弯曲半径与循环次数的关系以及舒适度、 P_d 与器件结构参数的变化示意图和输出特性图^[27]
Fig. 5 Variation of normalized resistance with bending radius and the number of cycles, schematic of the change in comfort, P_d , and device structural parameters, output characteristics of F-TED^[27]

此外, 从特殊结构角度入手的柔性赋予方式是值得注意的, 这些方法制备的 F-TED 对特定的应用场景具有优势。Eom 等^[28]设计了一种刚性铰链结构, 可以实现全刚性组件热电材料的单轴弯曲。这

种思路主要是将一对刚性 p-n 热电腿固定在一起, 并制备成两端带圆孔的结构单元。用绝缘棒穿过不同结构单元的孔洞, 可以形成铰链形态的结构。人体手腕佩戴由 40 个单元组成的 F-TED, 在跑步时

皮肤温度为 32 °C 的情况, 产生 80 μW 的输出功率, 功率密度约为 3.2 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。但需要指出的是, 这种结构由于依赖组件之间的相对滑动产生柔性, 因此具有较大的接触电阻; 此外由于其对热源的不完全贴合, 接触热阻较大。这种 F-TED 的温度梯度构建不如上述柔性衬底的有效, 因此对温差的利用率减弱。Zhou 等^[29]基于数学算法环切规则设计并优化了一种方法, 通过引入人工间隙以增强 TED 的弯曲特性。首先制备了 PI 衬底的碲化铋器件, 随后根据不同方式在 PI 衬底上切割出人工裂纹。该 TED 实现了 0~360°的全柔性弯曲角度下小于 10% 的电阻变化与低接触电阻。发现引入了裂纹的 F-TED 得到了增强的转换效率, 在 53 K 温差的室温环境下, 该 F-TED 的功率密度达到了 19.6 mW/cm^2 , 功率转换效率约为 3%。以上形式的 TED 可以沿着单轴发生大角度的弯曲, 适用于一些刚性管状热源的发应用。而 Jin 等^[30]提出了一种具有交错间隙的防水可穿戴 F-TED, 可以同时实现弯曲和扭转。这种 F-TED 通过 PDMS 改性弹性体和液态金属封装, 并通过结构优化设计了交错间隙结构, 以减少弯曲引起的应变, 增强设备的柔性和机械适应性。该 TED 在温差为 30 K 时, F-TED 的最大输出功率为 13.75 mW , 开路电压为 452.3 mV , 有最大功率密度~4.38 mW/cm^2 。在 50%拉伸或 90°扭转下, 可穿戴 TED 的内部电阻变化小于 10%, 实现了高性能和稳定性。

当今许多电子设备都倾向轻量化、小体积发展, 而只需要适中的输出功率^[31]。考虑到实际应用与人交互的应用体验, 微型化的电源对应用体验有很大提升。通过微机电系统(MEMS)^[32]和丝网印刷^[33-34]等技术, 厘米尺度的热电器件可被缩减成毫米或亚毫米尺度的微型热电器件($\mu\text{-TED}$)。这类器件具备小体积与柔性的特征, 提供了轻量级的电源方案^[35]。Zhang 等^[36]展示了典型的 $\mu\text{-TED}$ 制备过程。采用 SU-8 光刻胶作为支撑层, 可以实现高精度、高深宽比的模板化制作, 并且其高化学稳定性与热稳定性适合于多种加工方式。作者以印刷有电极的 PI 为衬底, 通过脉冲电镀沉积方法制备了含有 127 对热电腿的微型柔性 TED, 每一支腿的面积仅有 0.65 $\text{cm} \times 0.50 \text{ cm}$ 。在 36.7 K 的温差下, TED 实现了 15.0 mW/cm^2 的功率密度和 198 mW/g 的功率质量比。Park 等^[37]设计了一种工艺, 以低热导的氯化聚对二甲苯(Parylene-C)作为支撑衬底, 制备了梯形支腿结构的柔性 $\mu\text{-TED}$ 贴片。研究发现相同环境下,

该结构具有比传统结构 $\mu\text{-TED}$ 具有更高的实际温差。当连接到 48 °C 的热源时, 在自然对流产生 14.37 nW/cm^2 的输出功率密度。Nguyen 等^[38]设计了一种具有横向 Y 型热电单元结构的 $\mu\text{-TED}$, 优化了热流的传输路径。该 $\mu\text{-TED}$ 展现出了柔性, 且在人体体温下能实现~3 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的高输出功率密度。柔性支撑材料可结合丝网印刷方法, 具有大规模制备 $\mu\text{-TED}$ 器件的潜力。Li 等^[7]运用丝网印刷技术, 分别将 ITO 和 In_2O_3 浆料印刷到打孔 PI 薄膜的既定位置上中, 制备了具有 50 个微型 p-n 对的热电器件。该传感器具有良好的柔韧性与稳定性, 在弯曲至半径为 3 cm 时, 电阻变化小于 3%。TED 对热效应的测量灵敏度达到 11.21 $\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$, 且能承受超低温与高温, 在超导体和低温生物学领域有着巨大的应用潜力。

2.2 低维化柔性器件

由于块体热电材料刚性较大, 柔性基底的加入对柔性的提升有限, 在实际应用中其优势并不明显, 通常适合一些基本的规则曲面或人体表面应用。因此, 为了进一步提高柔性器件在复杂、小型和动态环境中的适用性, 低维化的 F-TED, 尤其是薄膜形式的 F-TED 逐渐成为研究的重点。低维化 F-TED 通过超薄材料直接成膜或复合结构、一维材料构形成网络结构的设计, 可以同时结合材料柔性 with 结构柔性, 适合低功率、贴合性较强的应用场景, 如可穿戴电子和微型传感器。

2.2.1 面外传热薄膜 TED 在低维化 TED 薄膜器件中, 热流的传输方向显著影响了器件的设计和性能表现。面外输运的薄膜, 在膜厚方向上维持温差较为困难, 但其在小型化和微型集成应用中具有显著优势。由于面外薄膜设计具有极小的厚度和优异的可加工性, 可以直接沉积在微型电子器件的表面, 适合集成在多层芯片结构中, 通过垂直热流管理提供灵活的热管理解决方案, 具有独特的价值。

一种策略是利用材料本征的变形特性^[39-43], 将热电材料加工成薄膜^[43-50]。直接加工法制备成的薄膜旨在发挥材料本身的塑性, 可以承受较大的拉伸、弯曲或变形。相对于沉积薄膜, 这类薄膜一方面由于厚度更厚, 具有更大的温度梯度; 一方面可以避免因界面结合问题引起的宏观裂纹。Yang 等^[51]基于材料成分设计, 提出了一种 AgCuSe 基薄膜器件的工艺设计。选取具有高延展性的 p 型(AgCu)_{0.998}Se_{0.22}S_{0.08}Te_{0.7} 和 n 型 $\text{Ag}_{20}\text{S}_7\text{Te}_3$ 作为热电对, 直接从这 2 种材料的单晶块体切割下 100 μm 厚的薄膜, 在

2 块基于 PI 的柔性电路板之间使用传统的 π 形的电串联和热并联方式连接。由 31 对热电腿制备成的 F-TED，室温下利用人体手腕热量，在 <0.1 K 温差下产生 0.2 mV 的开路电压与 70 nW 的输出功率，归一化功率密度达到 $11 \mu\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2)$ ，比传统的 Bi_2Te_3 基热电器件高出至少 4 倍。尽管热流方向并不占优，但是得益于优异的成分设计策略，本工作充分利用了材料的延展特性，克服了加工或变形对力学性能的严格要求，最终实现了高热电效应。由于材料塑性符合柔性材料的直接需求，当今已成为研究热点，如 Mg_3Bi_2 ^[52]、 Bi_2Te_3 ^[53]、 Ag_2S 、 SnSe_2 、 InSe 等。

热电薄膜可通过常见的薄膜沉积方式制备。Karthikeyan 等^[54]制备了一种基于金属碲化物的柔性薄膜热电发电机，具有高电流和功率密度。在 PI 衬底上，通过物理气相沉积方法制备了 SnTe 和 PbTe 薄膜。在 $20\sim 120^\circ\text{C}$ 调整热源温度，最大开路电压达到 250 mV，最大电流密度为 $34 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，最大峰值功率输出为 366 nW。Zou 等^[55]通过磁控溅射法制备了 n 型 Bi_2Te_3 和 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 柔性热电薄膜，并通过调整沉积温度来优化其热电性能。

2.2.2 面内传热薄膜 TED 在薄膜 TED 中，可以通过设计改变热流方向，让热流沿着薄膜的平面内传播，从而在较大的横向范围内保持温差，更高效地转换热能。

一种常见的方法是保持薄膜器件的二维特性，改变热源位置以实现面内输运，加工工艺比较简单适合平面化的电子器件。Hou 等^[56]展示了一种基于热蒸发法的基础薄膜器件设计。在 PI 衬底上沉积了 $\text{Ag}_{1.8}\text{Se}$ 薄膜，制备了 4 单热电腿热电器件，并通过退火工艺增强了其结晶性与热电性质。利用手腕作为热源，并且用布料将冷端与皮肤分隔开，以增大器件温度梯度。F-TED 沿着面内方向导热时得到了 3.5 mV 的输出电压和约 2.3 nW 的输出功率，且具备较好的机械稳定性。虽然热流沿着面内方向，但由于其热端较大的表面积，热端的热量输入受到热对流影响而导致温差减小。类似形式的 TED 在 Ag_2Se 基热电薄膜中被广泛关注^[43, 45, 57–58]。Wei 等^[59]制备了一种具有扇形支腿的薄膜器件，可以通过减小热端面积、增加冷端散热而优化器件的电输出，如图 6a 所示。通过定向热扩散反应生长方法制备了 Te 过量引入的 Sb_2Te_3 薄膜，这种无机薄膜具有 ~ 1 的高 zT 和优异的柔性，可在 20 K 温差下实现了超过 $280 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的高功率密度。类似地，Ao 等^[60]报道了相同结构的 Bi_2Te_3 器件，通过可以通过手指的

温差产生 6 mV 的电压。Yuan 等^[61]设计了 Y 形结构的 F-TED，并通过在上下两侧添加热导柱来改变热流方向。如图 6b 所示，在 PDMS 隔热层的限制下，热量垂直从皮肤传导到下部热导柱，然后流经水平热电腿，最后通过冷端的热沉散失到空气中。该结构的 TED 可以轻松弯曲、扭成任意方向，甚至可以卷成管状。经过 400 次弯曲循环，内阻几乎没有变化，具有良好的稳定性。该 F-TED 在穿戴条件下，设备的输出功率密度达到了 $\sim 1.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，是薄膜 F-TED 工作中的领先水平。Lu 等^[62]通过简单的机械剥离法从单晶 Bi_2Te_3 基材料中制备了薄膜，并研究了剥离过程产生的范德华交错层对变形于导电的积极作用。该薄膜不仅具有良好的柔韧性，并且在 60 K 温差下产生了 $\sim 89 \mu\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2)$ 的高归一化功率密度，比传统柔性器件高出约 1 个数量级。

在同样的热源占用面积内，通过构建立体结构可增加薄膜的有效表面积和热流路径长度。这样的器件可以通过结构的变形获得更高的柔性，在相同占用面积内获得更高的功率输出。Zhou 等^[63]受到草叶的启发，设计了叶片状的 F-TED。通过一端固定地垂直排列 p 型 PEDOT:PSS 和 n 型康铜薄膜，模拟叶片细长的形状和高效表面热交换，实现了高温差利用率，如图 6c 所示。制备的 F-TED 利用手臂为热源，100 片薄膜组成的 TED 在行走速率约为 1 m/s ，手臂摆动的情况下，能够产生稳定的开路电压 $\sim 64 \text{ mV}$ 和最大输出功率 $\sim 11 \mu\text{W}$ ，温差利用率达到 83%。Chen 等^[14]通过丝网印刷制备了 Bi_2Te_3 基结构薄膜，并且 Te 通过填充孔隙增强热电性能。通过优化垂直支脚的设计，制备了 8 对 p–n 热电单元的热电器件，该器件在人体手臂上佩戴时，行走时可产生 $\sim 18 \text{ mV}$ 的电压。在 20 K 的温差下，开路电压达 13.8 mV，功率密度为 $1.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ，归一化功率密度高达 $3 \mu\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2)$ 。Guo 等^[64]报道了一种 Kirigami 结构的薄膜 F-TED 设计，将 2D 的薄膜扩展到 3D 结构可变 F-TED。如图 6d 所示，通过优化的 PI 衬底切割工艺制备了超轻的 ($\sim 29 \text{ mg}$) 3D F-TED。这种结构允许器件实现多自由度的变形，在 5 mm 半径下连续弯曲、扭曲 1000 次的情况下，表现出了 $<2\%$ 内阻变化极佳的机械稳定性。在热端为 60°C 时，无需散热器即可实现最大功率密度 $\sim 255.395 \mu\text{W}/\text{g}$ 。人体手臂上佩戴时，在 22°C 的环境温度下该 TED 可实现 $\sim 54 \text{ mV}$ 的高输出电压与 $1 \text{ mV}/\text{pair}$ 的高电压密度。Chen 等^[65]提出了一种薄膜波浪结构的可拉伸 F-TED 制备方法。在多孔尼

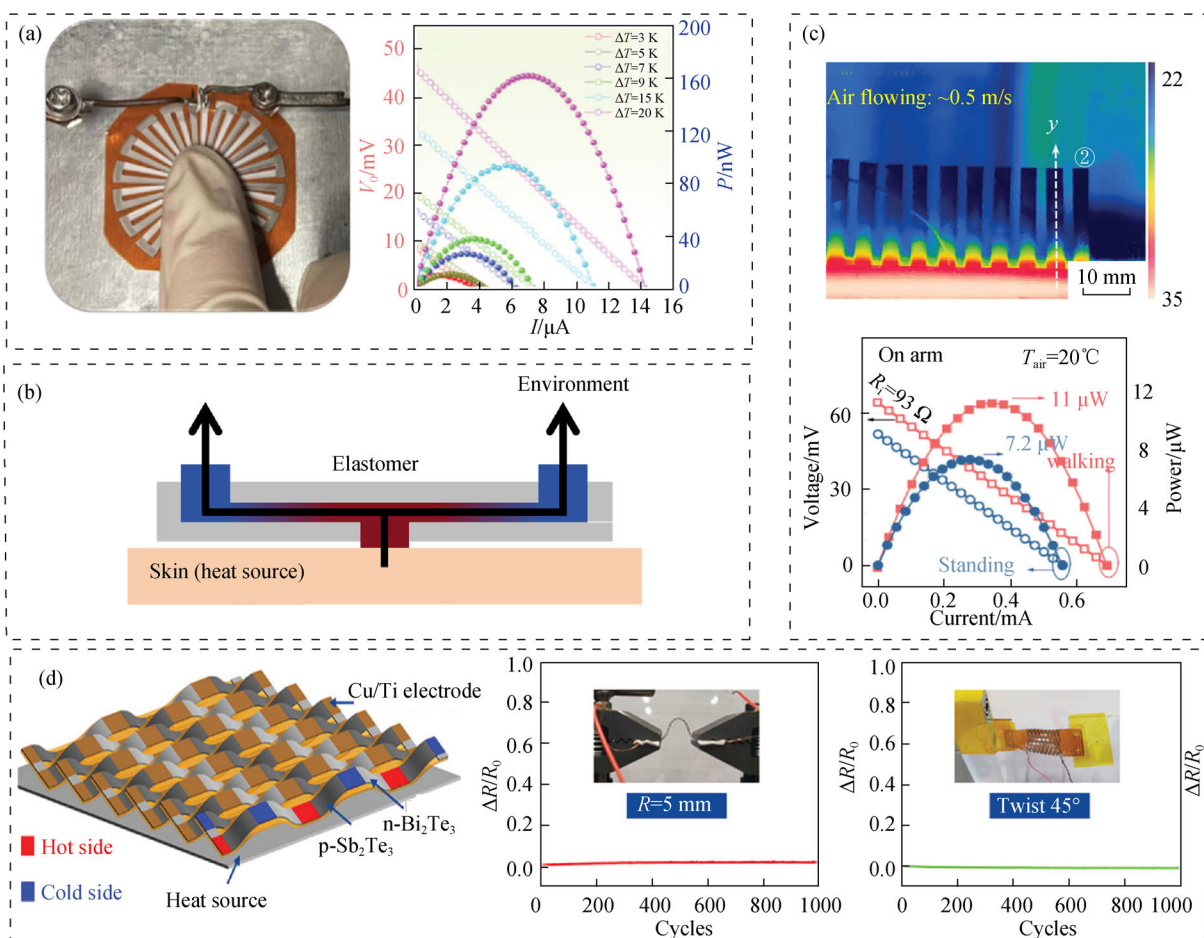


图 6 (a)扇形支腿器件图像及其输出性能^[59]; (b)Y 型薄膜器件示意图^[63]; (c)叶片形薄膜器件及其输出性能^[63]; (d)Kirigami 结构器件以及其归一化电阻随拉伸、扭转循环次数的关系^[63]

Fig. 6 (a) Image of the fan-shaped leg device and its output performance^[59]; (b) Schematic of the Y-shaped film device^[63]; (c) Leaf-shaped film device and its output performance^[63]; (d) Kirigami-structured device and its normalized resistance variation with the number of stretching and twisting cycles^[63]

龙膜上制备了致密的 n 型 Ag_2Te 和 p 型 $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, 随后被弯曲成波浪结构并附着在 TPU/Te 纳米线薄膜上。通过对被动辐射冷却薄膜和器件衬底的设计, 实现了如光热效应、传感器多种应用。此外, 该设计的 F-TED 在经过 3100 次 10% 应变的拉伸循环后, 相对电阻仅增加了 2.3%, 并且在拉伸至 40% 应变时几乎保持恒定, 具有优异的机械稳定性。

此外, 制备网络状的材料也可以实现热流的面外方向输运, 并且具有更好的柔性和弹性。例如, 将绝缘弹性体与导电聚合物或碳纳米管混合可以制成可拉伸的热电材料或热电弹性体^[66–69]。最近, 由于聚合物较低的 Seebeck 系数^[70], 研究者们开始关注网状无机热电材料的制备。如图 7 所示, Liu 等^[71]制造了一种具有高弹性和优异热电性能的三维弹性热电网。选取本征具有网络结构的三聚氰胺泡沫作为模板, 通过 Tollens 反应与过渡金属硒化策略, 合成了 Ag_2Se 网络。该网络结构可发生超过 100%

的拉伸弹性应变, 具有良好的机械性能和耐久性。由于多孔结构的低热导率, 可以获得较大的温度梯度。后续制备了基于网络的 F-TED, 在 290 K 的环境温度下利用手腕作为热源, 实现了 $\sim 4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的高输出功率密度, 与传统块体 F-TED 相当。此外, 这种方法可以大规模制备密度极低的 F-TED, 具有实际应用的潜力。Jin 等^[50]研发出了一种复合自支撑热电薄膜, 实现了 Bi_2Te_3 晶体在单壁碳纳米管网络上的限制扩散和诱导形核, 使晶体有序生长。该薄膜实现了 0.89 的高室温 zT 值, 且具有良好的弯曲柔性, 进行 100 次半径为 4 mm 的弯曲后电阻增加 <4%。该研究的柔性化设计策略可广泛适用于其他层状结构半导体材料体系。

2.3 纺织热电器件

面向实际应用的 F-TED, 特别是面向可穿戴应用的 F-TED 不应该干扰佩戴者的日常运动, 舒适性是其发展重点之一。从人体皮肤日常接触最多的纺

织面料出发, 引出纺织热电器件(T-TED)的概念。T-TED 有 2 种形式, 一种是直接地将热电材料涂敷或整合在高度可变形的纤维基底中, 主要利用结构柔性; 或是将热电材料制备成纤维形式, 并通过不同的架构编织成柔性织物, 可以结合发挥材料柔性

与结构柔性。相较于传统的可穿戴 F-TED, T-TED 兼具透气性、柔韧性和服役性能等优势, 在可穿戴热电设备中有显著的应用潜力。此外, T-TED 可以在室温环境条件下通过工业过程制造高性价比和可靠的大批量产品。

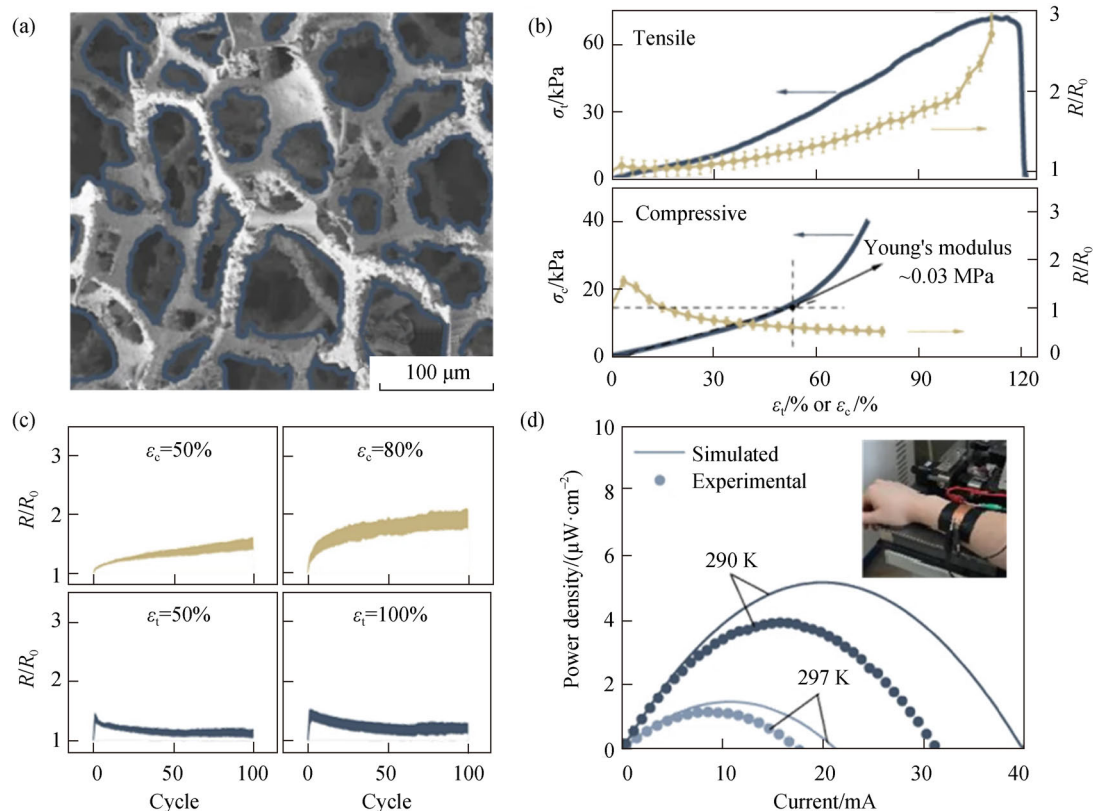


图 7 (a) Ag₂Se 网络的横截面显微照片; (b) 应力-应变曲线以及相应的内阻变化; (c) 在不同应变率下循环压缩(上图)和拉伸(下图)时的内阻变化; (d) 环境温度分别为 290 K 和 297 K 时测得的电压和功率密度^[71]

Fig. 7 (a) Cross-sectional SEM image of the Ag₂Se network; (b) Stress-strain curves and variation of normalized resistance; (c) Normalized resistance variation during cyclic compression (top) and stretching (bottom) at different strain rates; (d) Output performance at environmental temperatures of 290 K and 297 K^[71]

早在 2002 年, Yamamoto 等^[72]就提出了通过编织铝镍合金线和镍铬合金线形成热电偶单元阵列, 编织线面板是一种简单的制备 T-TED 的方法, 可以进一步考虑提高热电偶单元密度来增加输出功率和考虑选择其他金属。使用金属丝作为编织热电结构的材料牺牲了 T-TED 的舒适性。Kim 等^[73]选择一种兼具柔性和轻便的聚合物基织物作为基底, 采用点胶打印的方法将 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 和 Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7} 热电墨水填充在织物的孔洞中来制备热电偶, 将 12 个热电偶通过导电螺纹连接成 6 mm×25 mm 大的器件, 实现了约为 292.4 nW/cm² 的功率密度, 在温差为 15 K 时输出电流和输出电压分别是 15.8 μA 和 14.2 mV, 产生功率为 224 nW, 并且该设备在多次弯曲和拉伸后, 能够完全恢复原状。虽然点胶打印方法简单且低成本, 但是不适合大批量生产。丝网印刷方法在

大规模制备中存在着优势, Kim 等^[74]利用丝网印刷的方法, 将热电材料印刷到玻璃纤维布上, 并用 PDMS 涂敷在器件上, 实现了器件的轻薄化、轻量化和柔性化, 同时拥有较高的输出功率, 单位重量的输出功率在温差 50 K 为 28 mW/g。Lu 等^[75]用水热法合成纳米结构的 Bi₂Te₃ 和 Sb₂Te₃ 沉积在丝织物两侧形成 n 型和 p 型的 TE 柱, 与银箔连接之后制作了 1 个 12 个热电偶的阵列, 在 5 ~35 K 温差范围内可以有效地将热能转换为电能, 最大电压和功率输出分别是 10 mV 和 15 nW, 经过 100 次弯曲和扭转的循环过程中器件的性能没有明显的变化。

利用无机热电材料来制备热电纺织品仍然存在着价格昂贵和加工困难的问题, 同时, 将热电材料集成在表面涂层中, 容易导致表面涂层在弯曲中分层并发生磨损。制造 T-TED 的材料还有共轭聚合物

(CPs), 这是一类可使用溶液加工的低成本材料。作为纺织品要具备一定的耐洗性和耐磨性, 才能更贴近日常生活的使用场景。使用掺入或者是浸渍的方式将导电材料集成到纤维, 可以实现更持久的功能化。有机导电聚合物中的 PEDOT 因为环境稳定性、无毒和高热电性能被广泛研究。如图 8a 所示, Ryan 等^[76]将 PEDOT:PSS 作为酸性染料使用, 开发了一种长达 40 m 的丝线, 具备高拉伸性、弯曲应力抵抗性和磨损恢复能力等优异的机械性能可以满足可穿戴设备的需求。含有 26 支腿器件在面内温差为 5 K 时, 可在 2 mV 的输出电压下, 获得~2.2 nW 的输出功率; 在面内温差约 66 °C, 并连接一系列负载电阻, 测量到 1.25 μ A 的电流, 得到最大功率输出 $P_{\max} \approx 12$ nW。如图 8b 所示, Du 等^[77]将 PEDOT:PSS 涂覆在商用织物上, 再用 Ag 金属线连接涂覆的条带。该柔性织物热电器件在 300~390 K 温度范围内表现出稳定的热电性能, 在 75.2 K 温差下产生 4.3 mV 的电压。对空气和湿气具备渗透性, 同时器件有一定柔性和穿着舒适性, 具备服装集成的可穿戴热电器件的潜力。浸渍方法虽然具备成本低和大规模生产的优势, 但是存在导电聚合物和织物之间粘合作用

弱的问题, 在后续加工中涂层容易被剥离。研究人员开发了一种提高导电聚合物附着力的制备方法, Jia 等^[78]利用气相聚合的方法在纺织品上形成了牢固且均匀的 PEDOT 涂层, 不仅表现出优异的机械性能和电学性能, 制备的器件还能在 100 K 的温差下实现 42 nW/cm² 的功率密度。Allison 等^[79]利用蒸汽涂层工艺将 PEDOT-Cl 打印到商业棉织物上, 形成了机械坚固的热电织物结构, 形成了一种高热电效率的 p 型导电织物, 功率因子和 Seebeck 系数分别为 0.48 μ W/(m $\cdot$ K²) 和 16 μ V/K。Elmoughni 等^[80]首次展示了将聚合物基热电材料集成到商业针织面料中, 实现了平面的热量收集, 并证明了热电器件能够集成到主流织物和服装中。同时选择商业级聚酯针织面料作为基底, 通过烧蚀工艺创建孔洞用于沉积 p 型和 n 型材料。使用模板印刷技术将 PEDOT:PSS(p 型)和 Poly[Na(NiETT)](n 型)油墨印刷到面料上, 形成 32 腿和 864 腿的热电器件。32 腿器件在 3 K 温差下产生了约 3 mV 的开路电压, 在匹配负载条件下产生了约 0.5 nW 的功率。通过扩大生产规模, 制造了覆盖 25 cm $\times$ 25 cm 面积的 864 腿器件, 在 3 K 温差下产生了约 47 mV 的电压输出。

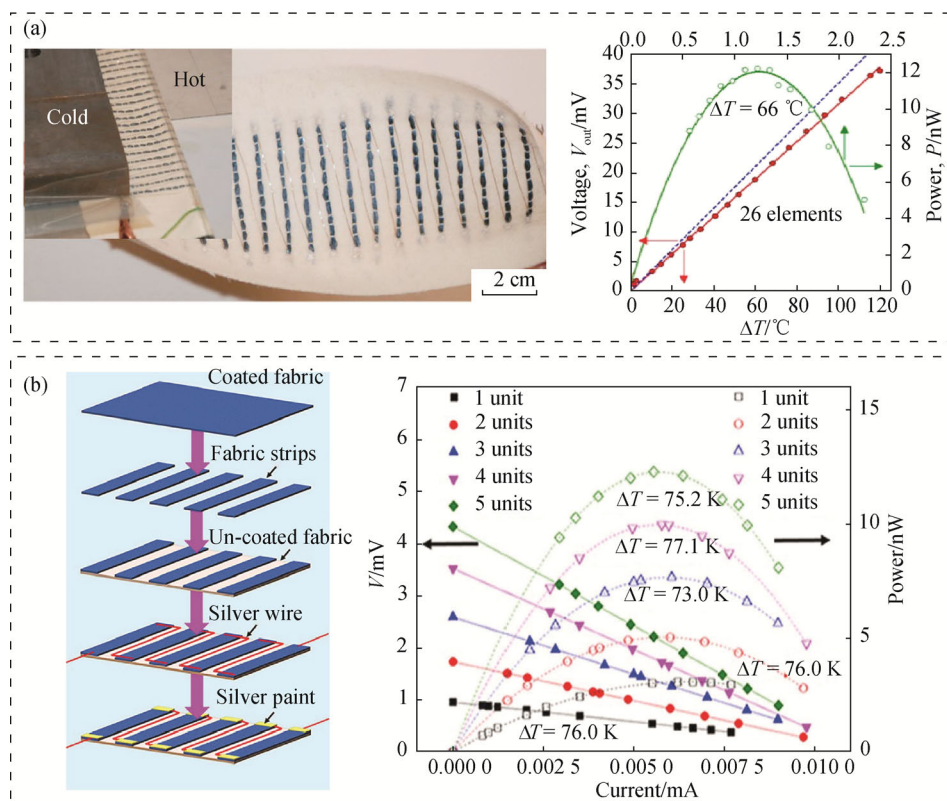


图 8 (a)平面纺织热电器件, 电学性能测试过程图像 (左图)及结果图(右图)^[76]; (b) 柔性织物热电器件制备过程示意图(左图)和输出电压和功率作为电流的函数图(右图)^[77]

Fig. 8 (a) Planar textile thermoelectric device: image of the electrical performance testing process (left) and results (right)^[76]; (b) Fabrication process schematic of flexible textile thermoelectric device (left) and output voltage and power as a function of current (right)^[77]

目前T-TED的实际应用面对以下关键条件:1) 要具备高柔性和稳定性,既保持与人体结构的贴合,又要保证随着人体运动弯曲后功率输出的稳定性;2) 热电纺织结构要符合热流方向才能实现高效的功率输出。二维热电纺织结构具有较好的柔韧性和可穿戴性,但是缺乏透气性和三维变形能力,同时还存在着制备工艺复杂的问题。在可穿戴应用中,人体和环境之间存在温差,热流方向是垂直于人体皮肤的。二维热电纺织结构仅收集面内方向上的热量,与人体皮肤和环境产生垂直温差不匹配。而三

维热电纺织结构能有效收集垂直人体的温度梯度,是一种能实现高效的热量收集和电能输出的有效结构。为了更好地适应热流方向,一些研究报道了基于三维织物的柔性热电器件结构。Lee 等^[81]利用静电纺丝技术,以交替沉积的 Bi_2Te_3 、Au 和 Sb_2Te_3 为纱线,制备了机织和针织热电纺织品。通过对比 3 种纺织设计器件的转换效率,证明了沿纺织厚度方向构建温度梯度,可实现比面内器件更高效的热量收集。如图 9a 所示,在织物厚度方向温差为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,获得了高达 8.56 W/m^2 的输出功率密度,在 5 K 小温

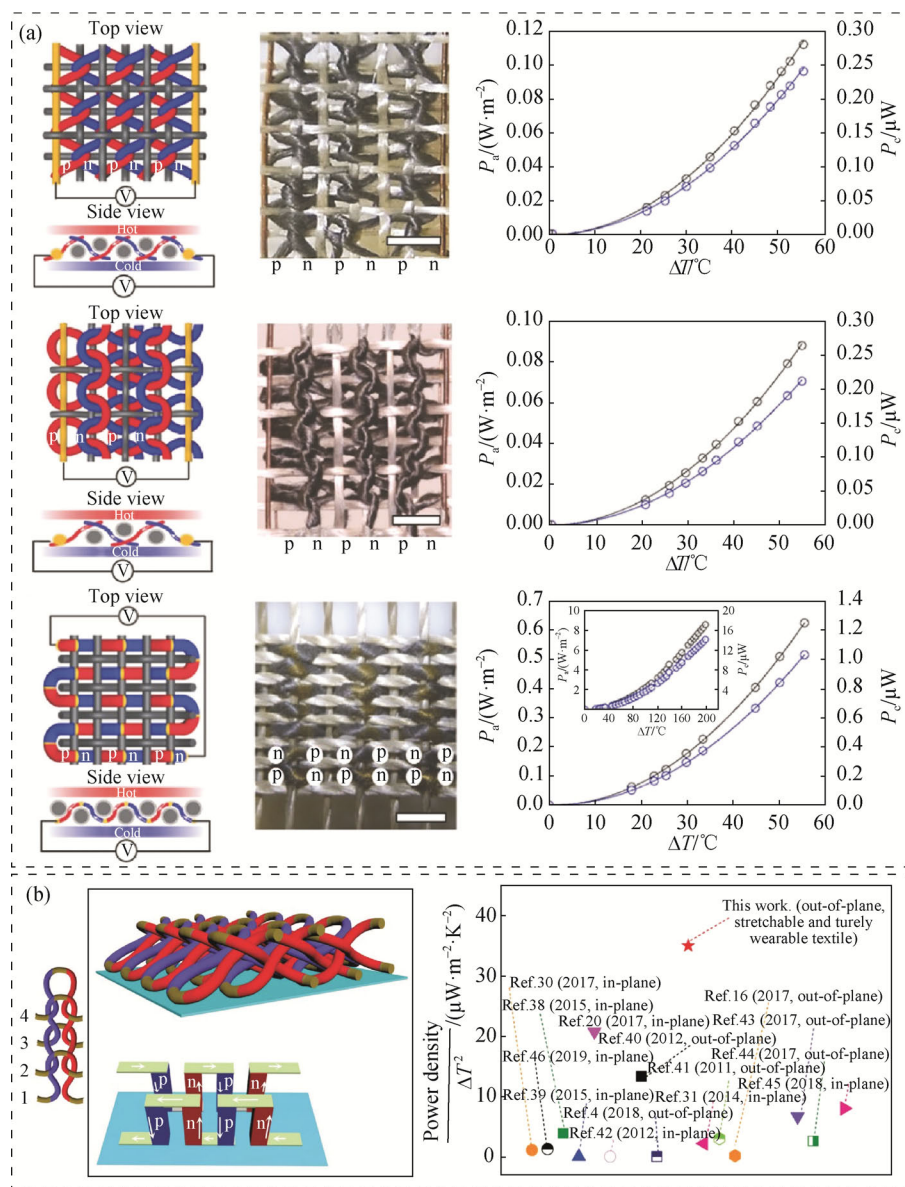


图 9 (a)锯齿形针织物、吊针织物和经编织物的示意图及对应的单位面积和单位热电偶的输出功率随温差的变化(内插图显示了经编织物 TE 织物在温差高达 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时的输出功率)^[81]; (b) TE 织物回路的配置模式(上图), 最大功率密度归一化到温差平方 ΔT^2 的性能对比图(下图)^[84]

Fig. 9 (a) Schematic illustrations of realized zigzag-stitch, garter-stitch, and plain-weave Thermoelectric (TE) textiles and the corresponding output power per unit area and per unit thermocouple as a function of temperature difference(The inset shows the output power of plain-weave TE textiles for temperature differences up to $200\text{ }^\circ\text{C}$)^[81]; (b) Configuration pattern of TE fabric loops (top), performance comparison plot of maximum power density normalized to temperature difference squared ΔT^2 (bottom)^[84]

差时获得约 10 nW 的输出功率。但由于织物结构设计复杂, 制备过程较为繁琐。Wu 等^[82]将 p 型和 n 型有机热电符合材料涂层纱线交替绣入织物基底, 并使用导电涂料进行串联, 制备了沿织物厚度方向产生温差的结构。Ito 等^[83]使用湿法纺丝技术制造 CNT/聚乙烯醇(PEG)复合线, 通过调整 PEG 的浓度来控制线的性质。使用 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF₆)作为掺杂剂, 实现了 CNT/PEG 线的 n 型掺杂。将掺杂后的线缝入低热导率的毛毡织物中, 形成了 π 型结构的热电织物原型。经过耐久性测试显示出弯曲应力的高稳定性, 即使在极端弯曲条件下, 电阻也没有明显变化。以基底作为支撑的三维热电纺织结构并不能有效的作为大规模的可穿戴器件。如图 9b 所示, Sun 等^[84]利用 PEDOT:PSS 溶液和油胺掺杂结合静电喷雾技术分别在碳纳米管纤维中形成了 p 型和 n 型 2 个掺杂部分, 其中未掺杂部分作为导电部分连接形成等间隔的 n-p 交替掺杂。利用盖纺技术将掺杂后的碳纳米管纤维用腈纶包裹起来, 防止造成短路。再利用针织针将掺杂后的热电纤维弯曲成重复长度的 π 型热电模块并进行互锁。由于弯曲纤维存在弹性, 互锁的热电模块可以在没有基底的情况下实现沿一定角度自支撑站立, 从而形成三维热电架构。相对于常规的热电纺织组织接触面处于同一平面, 这种三维架构实现了上下表面接触的温度差, 对准了人体和环境的垂直温度差的热流方向, 实现了更高的功率输出, 在 44 K 的温差下显示出 70 mW/m² 的峰值功率密度和优异的可拉伸性。随后, 该器件制备成包含 190 000 对串联热电支腿的 0.86 m² 热电布料, 在体温条件下产生了 2.6 K 温差, 得到了~200 μ W 的输出功率与~20 V 的输出电压。因此, 该架构可支持热电布料的工业纺织, 其输出性能可支持人体传感器如心电图和脉搏血氧仪的驱动, 具有工业化生产的意义。

3 总结与展望

当前, 柔性热电技术在废热发电、可穿戴设备和智能纺织品等应用中提供了可行的解决方案, 展现了巨大的应用潜力。本文从柔性热电器件的结构特征与应用场景, 从柔性衬底器件、低维化柔性器件和纤维热电器件综述了相关研究进展。柔性衬底热电器件主要通过界面优化与结构设计相结合, 在提高器件的机械稳定性同时, 可实现高效的热电转换性能。柔性热电器件的输出情况取决于采热面积

以及温度梯度。对于可穿戴器件, 通常可以从数十到上千平方厘米的皮肤中获得小于 10 K 的温差, 取决于具体设计与环境。

对于柔性衬底热电器件, 可以产生数微瓦每平方厘米至数毫瓦每平方厘米的功率密度。低维化热电材料, 如薄膜与微米级网状结构的引入, 使得器件的柔性进一步提高, 便于提高采热效率, 可以实现数十微瓦每平方厘米的功率密度。而纤维热电器件的高度柔性和可扩展性, 尤其适合智能纺织品和可穿戴设备, 功率密度在纳瓦每平方厘米级。得益于低维化热电材料以及纺织热电设备的大规模制备潜力, 目前柔性热电器件可通过体热可以实现毫瓦级的输出功率。结合升压技术可以满足传感器、助听器、LCD 屏幕、蓝牙模块、低功耗控制器等设备运行。

尽管热电器件取得了积极进展, 其实际应用仍面临一系列瓶颈。柔性衬底热电器件的界面稳定性和柔性化设计仍需进一步发展。低维化材料的界面热阻电阻导致较低转换效率, 且制备工艺仍限制其大规模应用。纤维热电器件的主要挑战在于热流方向上构建更大的温度梯度, 可扩展性架构的设计, 机械稳定性、舒适度的提高。此外, 目前热电器件的输出电压通常较低(几十到几百毫伏), 难以直接驱动低功耗传感器或通讯模块。这些问题可以通过升压和储能技术结合推动解决。升压至稳压的直流-直流转换器需要能够适应低电压、大变化范围, 而储能技术能确保热电发电的持续性并可解决更高功耗的需求, 二者将组成热电发电系统的核心部分。解决这些挑战的关键在于持续推动材料创新、界面工程和制造工艺的改进。随着新型材料的出现、制造工艺的成熟以及多功能集成的实现, 柔性热电器件将会在可穿戴技术、智能纺织品等领域发挥重要的作用。

参考文献:

- [1] ZHANG L, SHI X L, YANG Y L, et al. Flexible thermoelectric materials and devices: From materials to applications[J]. *Mater Today*, 2021, 46: 62–108.
- [2] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. *Science*, 2008, 321(5895): 1457–1461.
- [3] SHI X L, CHEN W Y, ZHANG T, et al. Fiber-based thermoelectrics for solid, portable, and wearable electronics[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(2): 729–764.
- [4] YAN Q Y, KANATZIDIS M G. High-performance thermoelectrics and challenges for practical devices[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(5): 503–513.
- [5] ZENG C Y, CHEN K, KOZ C, et al. Kirigami-inspired organic and inorganic film-based flexible thermoelectric devices with built-in heat sink[J]. *Nano Energy*, 2024, 121: 109213.

- [6] SUN S, SHI X L, LIU W D, et al. Cheap, large-scale, and high-performance graphite-based flexible thermoelectric materials and devices with supernormal industry feasibility[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(6): 8066–8075.
- [7] LI L, TIAN B, ZHANG Z K, et al. Highly sensitive flexible heat flux sensor based on a microhole array for ultralow to high temperatures[J]. *Microsyst Nanoeng*, 2023, 9: 133.
- [8] CHEN W Y, SHI X L, ZOU J, et al. Thermoelectric coolers for on-chip thermal management: Materials, design, and optimization[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2022, 151: 100700.
- [9] HUXTABLE S T, CAHILL D G, SHENOGIN S, et al. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions[J]. *Nat Mater*, 2003, 2(11): 731–734.
- [10] YANG S Q, QIU P F, CHEN L D, et al. Recent developments in flexible thermoelectric devices[J]. *Small Sci*, 2021, 1(7): 210005.
- [11] LI H, LIU Y L, LI P C, et al. Enhanced thermoelectric performance of carbon nanotubes/polyaniline composites by multiple interface engineering[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(5): 6650–6658.
- [12] GHOSH A, VISHWAKARMA C K, BISHT P, et al. Understanding the role of oxygen-passivated grain boundary in modulating the thermoelectric properties of Sb_2Te_3 thin film[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7(12): 5107–5119.
- [13] DU Y, XU J Y, PAUL B, et al. Flexible thermoelectric materials and devices[J]. *Appl Mater Today*, 2018, 12: 366–388.
- [14] CHEN W Y, SHI X L, LI M, et al. Nanobinders advance screen-printed flexible thermoelectrics[J]. *Science*, 2024, 386(6727): 1265–1271.
- [15] SHI X L, ZOU J, CHEN Z G. Advanced thermoelectric design: From materials and structures to devices[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(15): 7399–7515.
- [16] HONG S, GU Y, SEO J K, et al. Wearable thermoelectrics for personalized thermoregulation[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(5): eaaw0536.
- [17] LIU Y J, HOU S H, WANG X D, et al. Passive radiative cooling enables improved performance in wearable thermoelectric generators[J]. *Small*, 2022, 18(10): e2106875.
- [18] YANG Y, HU H J, CHEN Z Y, et al. Stretchable nanolayered thermoelectric energy harvester on complex and dynamic surfaces[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(6): 4445–4453.
- [19] LEE B, CHO H, PARK K T, et al. High-performance compliant thermoelectric generators with magnetically self-assembled soft heat conductors for self-powered wearable electronics[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 5948.
- [20] KIM C S, LEE G S, CHOI H, et al. Structural design of a flexible thermoelectric power generator for wearable applications[J]. *Appl Energy*, 2018, 214: 131–138.
- [21] YUAN J F, ZHU R. A fully self-powered wearable monitoring system with systematically optimized flexible thermoelectric generator[J]. *Appl Energy*, 2020, 271: 115250.
- [22] YANG S, LI Y M, DENG L, et al. Flexible thermoelectric generator and energy management electronics powered by body heat[J]. *Microsyst Nanoeng*, 2023, 9: 106.
- [23] FAN W S, AN Z J, LIU F, et al. High-performance stretchable thermoelectric generator for self-powered wearable electronics[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(12): e2206397.
- [24] LEE M H, KANG Y H, KIM J, et al. Freely shapable and 3D porous carbon nanotube foam using rapid solvent evaporation method for flexible thermoelectric power generators[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(29): 1900914.
- [25] WANG Y C, SHI Y G, MEI D Q, et al. Wearable thermoelectric generator to harvest body heat for powering a miniaturized accelerometer[J]. *Appl Energy*, 2018, 215: 690–698.
- [26] WANG Y, YANG L, SHI X L, et al. Flexible thermoelectric materials and generators: Challenges and innovations[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(29): e1807916.
- [27] MIAO L, ZHU S J, LIU C Y, et al. Comfortable wearable thermoelectric generator with high output power[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 8516.
- [28] EOM Y, WIJETHUNGE D, PARK H, et al. Flexible thermoelectric power generation system based on rigid inorganic bulk materials[J]. *Appl Energy*, 2017, 206: 649–656.
- [29] ZHOU Y, GUO Z T, HE J Q. Redesign high-performance flexible thermoelectrics: From mathematical algorithm to artificial cracks[J]. 2020, 116(4): 043904.
- [30] JIN J F, HOU Y, LI C, et al. High-performance waterproof flexible thermoelectric generators for self-powered electronics[J]. *Nano Energy*, 2024, 132: 110388.
- [31] ZHANG Q H, DENG K F, WILKENS L, et al. Micro-thermoelectric devices[J]. *Nat Electron*, 2022, 5(6): 333–347.
- [32] GLATZ W, SCHWYTER E, DURRER L, et al. Bi_2Te_3 -based flexible micro thermoelectric generator with optimized design[J]. *J Microelectromech Syst*, 2009, 18(3): 763–772.
- [33] KEE S, HAQUE M A, CORZO D, et al. Self-healing and stretchable 3D-printed organic thermoelectrics[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(51): 1905426.
- [34] ZANG J Q, CHEN J Y, CHEN Z W, et al. Printed flexible thermoelectric materials and devices[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(35): 19439–19464.
- [35] RUSS B, GLAUDELL A, URBAN J J, et al. Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control[J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(10): 16050.
- [36] ZHANG J, ZHANG W H, WEI H X, et al. Flexible micro thermoelectric generators with high power density and light weight[J]. *Nano Energy*, 2023, 105: 108023.
- [37] PARK J W, KIM C S, CHOI H, et al. A flexible micro-thermoelectric generator sticker with trapezoidal-shaped legs for large temperature gradient and high-power density[J]. *Adv Mater Technol*, 2020, 5(10): 2000486.
- [38] NGUYEN HUU T, VAN T N, TAKAHITO O. Flexible thermoelectric power generator with Y-type structure using electrochemical deposition process[J]. *Appl Energy*, 2018, 210: 467–476.
- [39] LEI Y, QI R J, CHEN M Y, et al. Microstructurally tailored thin $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ films toward commercial flexible thermoelectrics[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(7): e2104786.
- [40] OH J Y, LEE J H, HAN S W, et al. Chemically exfoliated transition metal dichalcogenide nanosheet-based wearable thermoelectric generators[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(5): 1696–1705.
- [41] KIM N, LIENEMANN S, PETSAGKOURAKIS I, et al. Elastic conducting polymer composites in thermoelectric modules[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1424.
- [42] HWANG S, JANG D, LEE B, et al. All direct ink writing of 3D compliant carbon thermoelectric generators for high-energy conversion

- efficiency[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(23): 2204171.
- [43] DING Y F, QIU Y, CAI K F, et al. High performance n-type Ag_2Se film on nylon membrane for flexible thermoelectric power generator[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 841.
- [44] HONG S H, LEE T C, LIU C L. All-solution-processed polythiophene/carbon nanotube nanocomposites integrated on biocompatible silk fibroin substrates for wearable thermoelectric generators[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(4): 2602–2610.
- [45] HU H, WANG Y, FU C, et al. Achieving metal-like malleability and ductility in $\text{Ag}_2\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ inorganic thermoelectric semiconductors with high mobility[J]. *The Innovation*, 2022, 3(6): 100341.
- [46] NAN K W, KANG S D, LI K, et al. Compliant and stretchable thermoelectric coils for energy harvesting in miniature flexible devices[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(11): eaau5849.
- [47] LIANG J S, WANG T, QIU P F, et al. Flexible thermoelectrics: From silver chalcogenides to full-inorganic devices[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(10): 2983–2990.
- [48] HINTERLEITNER B, KNAPP I, PONEDER M, et al. Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy[J]. *Nature*, 2019, 576(7785): 85–90.
- [49] VENKATASUBRAMANIAN R, SIIVOLA E, COLPITTS T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit[J]. *Nature*, 2001, 413: 597–602.
- [50] JIN Q, JIANG S, ZHAO Y, et al. Flexible layer-structured Bi_2Te_3 thermoelectric on a carbon nanotube scaffold[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(1): 62–68.
- [51] YANG Q Y, YANG S Q, QIU P F, et al. Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors[J]. *Science*, 2022, 377(6608): 854–858.
- [52] ZHAO P, XUE W H, ZHANG Y, et al. Plasticity in single-crystalline Mg_3Bi_2 thermoelectric material[J]. *Nature*, 2024, 631(8022): 777–782.
- [53] DENG T T, GAO Z Q, LI Z, et al. Room-temperature exceptional plasticity in defective Bi_2Te_3 -based bulk thermoelectric crystals[J]. *Science*, 2024, 386(6726): 1112–1117.
- [54] KARTHIKEYAN V, SURJADI J U, WONG J C K, et al. Wearable and flexible thin film thermoelectric module for multi-scale energy harvesting[J]. *J Power Sources*, 2020, 455: 227983.
- [55] ZOU Q, SHANG H J, HUANG D X, et al. Bi_2Te_3 -based flexible thermoelectric generator for wearable electronics[J]. 2022, 120(2): 023903.
- [56] HOU S H, LIU Y J, YIN L, et al. High performance wearable thermoelectric generators using Ag_2Se films with large carrier mobility[J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106223.
- [57] HOU S H, LIU Y J, LUO Y, et al. High-performance, thin-film thermoelectric generator with self-healing ability for body-heat harvesting[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3(11): 101146.
- [58] LIU Y, LU Y M, WANG Z X, et al. High performance Ag_2Se films by a one-pot method for a flexible thermoelectric generator[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(48): 25644–25651.
- [59] WEI M, SHI X L, ZHENG Z H, et al. Directional thermal diffusion realizing inorganic $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Te}$ hybrid thin films with high thermoelectric performance and flexibility[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(45): 2207903.
- [60] AO D W, LIU W D, CHEN Y X, et al. Novel thermal diffusion temperature engineering leading to high thermoelectric performance in Bi_2Te_3 -based flexible thin-films[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(5): e2103547.
- [61] YUAN X J, QIU P F, SUN C Y, et al. Extraordinary self-powered Y-shaped flexible film thermoelectric device for wearables[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(14): 4968–4976.
- [62] LU Y, ZHOU Y, WANG W, et al. Staggered-layer-boosted flexible Bi_2Te_3 films with high thermoelectric performance[J]. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18(11): 1281–1288.
- [63] ZHOU Q, ZHU K, LI J, et al. Leaf-inspired flexible thermoelectric generators with high temperature difference utilization ratio and output power in ambient air[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(12): 2004947.
- [64] GUO Z P, YU Y D, ZHU W, et al. Kirigami-based stretchable, deformable, ultralight thin-film thermoelectric generator for BodyNET application[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(5): 2102993.
- [65] CHEN C, WANG R, LI X L, et al. Structural design of nanowire wearable stretchable thermoelectric generator[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(10): 4131–4136.
- [66] HANSEN T S, WEST K, HASSAGER O, et al. Highly stretchable and conductive polymer material made from poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and polyurethane elastomers[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(16): 3069–3073.
- [67] KANG Y H, BAE E J, LEE M H, et al. Highly flexible and durable thermoelectric power generator using CNT/PDMS foam by rapid solvent evaporation[J]. *Small*, 2022, 18(5): e2106108.
- [68] WANG X D, LIANG L R, LV H C, et al. Elastic aerogel thermoelectric generator with vertical temperature-difference architecture and compression-induced power enhancement[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106577.
- [69] WANG L M, BI H, YAO Q, et al. Three-dimensional tubular graphene/polyaniline composites as high-performance elastic thermoelectrics[J]. *Compos Sci Technol*, 2017, 150: 135–140.
- [70] KHAN Z U, EDBERG J, HAMED M M, et al. Thermoelectric polymers and their elastic aerogels[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(22): 4556–4562.
- [71] LIU Y J, WANG X D, HOU S H, et al. Scalable-produced 3D elastic thermoelectric network for body heat harvesting[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 3058.
- [72] YAMAMOTO N, TAKAI H. Electrical power generation from a knitted wire panel using the thermoelectric effect[J]. *Electr Eng Jpn*, 2002, 140(1): 16–21.
- [73] KIM M K, KIM M S, LEE S, et al. Wearable thermoelectric generator for harvesting human body heat energy[J]. *Smart Mater Struct*, 2014, 23(10): 105002.
- [74] KIM S J, WE J H, CHO B J. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(6): 1959–1965.
- [75] LU Z S, ZHANG H H, MAO C P, et al. Silk fabric-based wearable thermoelectric generator for energy harvesting from the human body[J]. *Appl Energy*, 2016, 164: 57–63.
- [76] RYAN J D, MENGISTIE D A, GABRIELSSON R, et al. Machine-washable PEDOT: PSS dyed silk yarns for electronic textiles[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(10): 9045–9050.
- [77] DU Y, CAI K F, CHEN S, et al. Thermoelectric fabrics: Toward power generating clothing[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 6411.
- [78] JIA Y H, SHEN L L, LIU J, et al. An efficient PEDOT-coated textile for wearable thermoelectric generators and strain sensors[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(12): 3496–3502.
- [79] ALLISON L K, ANDREW T L. A wearable all-fabric thermoelectric generator[J]. *Adv Mater Technol*, 2019, 4(5): 1800615.
- [80] ELMOUGHNI H M, MENON A K, WOLFE R M W, et al. A

- textile-integrated polymer thermoelectric generator for body heat harvesting[J]. *Adv Mater Technol*, 2019, 4(7): 1800708.
- [81] LEE J A, ALIEV A E, BYKOVA J S, et al. Woven-yarn thermoelectric textiles[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(25): 5038–5044.
- [82] WU Q, HU J L. A novel design for a wearable thermoelectric generator based on 3D fabric structure[J]. *Smart Mater Struct*, 2017, 26(4): 045037.
- [83] ITO M, KOIZUMI T, KOJIMA H, et al. From materials to device design of a thermoelectric fabric for wearable energy harvesters[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(24): 12068–12072.
- [84] SUN T T, ZHOU B Y, ZHENG Q, et al. Stretchable fabric generates electric power from woven thermoelectric fibers[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 572.

Multi-Dimensional Design of Flexible Thermoelectric Devices: Performance Optimization and Application

LIN Junyu, HUANG Yanqi, LV Jingyi, YANG Minwen, SHUAI Jing, HOU Yanglong
(School of Materials, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, Guangdong, China)

Extended Abstract

Flexible thermoelectric devices with the advantages of deformability, small size, portability, stability and reliability are widely studied, which can realize the combination of complex heat sources and maintain good thermoelectric conversion under dynamic deformation. Compared with conventional block thermoelectric devices composing of block thermoelectric materials and rigid components, flexible thermoelectric devices are more flexible in adapting to the geometry of the heat source and can collect more energy. Therefore, the development of flexible thermoelectric devices as a research direction with a great application potential in the field of thermoelectric technology has attracted much attention. Flexible thermoelectric devices can effectively adapt to the complex surface shape of the heat source in the real scene, as well as the special conditions caused by dynamic deformation, and meet the unique requirements of flexible electronic devices. As a result, flexible thermoelectric devices have a great potential for some applications, such as versatility, power for small portable devices and sensor applications.

In this review, the performance evaluation indexes of flexible thermoelectric devices are introduced, and the key performance, interface factors and the important influence of flexible stability indexes on flexible thermoelectric devices are summarized. This review represents the existing relevant research and summarizes the progress in three areas, *i.e.*, flexible substrate devices, low-dimensional flexible devices, and fiber thermoelectric devices. Flexible substrate device is a typical form with the superior output performance. In contrast to the application limitations imposed by the immutability of bulk thermoelectric materials, the flexible substrate device is initially flexible through a flexible design that combines flexible components with rigid thermoelectric legs. The flexibility and wearability of substrate devices are significantly enhanced *via* optimizing the adaptability of flexible components and employing systematic designs. Also, some studies focus on special application scenarios, and deeply explore the flexible endowing methods for such devices to achieve optimization and innovation of preparation methods. The advent of low-dimensional flexible devices effectively overcomes the inherent limitations of flexible substrates in improving flexibility, which is reflected in improving the applicability of flexible devices in complex, small and dynamic environments. The different application for different heat flow directions are clarified through the in-depth investigation of the design of external and internal heat flow transfer. In the case of thin films for out-of-plane heat flow transfer, although it is difficult to maintain the temperature difference in the film thickness direction, the films are thin and easy to process, thus having an advantage in small and micro-integrated applications. In the case of thin films for in-plane heat flow transfer, the direction of heat flow is designed to propagate in the in-plane direction, and the temperature difference can be maintained in a large lateral range for efficient conversion of heat energy. In the domain of fiber thermoelectric devices, there exist applications that depend directly on structural flexibility. These applications involve the coating or integration of thermoelectric materials directly onto a fiber substrate with highly deformable properties. There are examples of thermoelectric materials prepared in fiber form and optimized for thermoelectric efficiency by virtue of a unique textile architecture that combines the advantages of material flexibility and structural flexibility. These flexible thermoelectric materials retain a high degree of flexibility and permeability, and have the advantage of manufacturing cost-effective and reliable high-volume products through industrial processes at room temperature. This property makes the material show a great application potential in flexible electronic devices.

This review systematically summarizes the related research progress and points out the synergistic enhancement of flexibility, stability, and output performance during the preparation and design optimization process. This provides a useful reference and guidance for the preparation and design optimization of flexible thermoelectric devices.

Summary and prospects Although flexible thermoelectric technology has made remarkable progress in waste heat power generation, wearable devices and smart textiles, having a great application potential, there are still a series of problems in practical application. Therefore, a more systematic and comprehensive study is needed. The output of flexible substrate thermoelectric devices depends on the heat harvesting area and temperature gradient, and can produce power densities ranging from a few microwatts per square centimeter to a few milliwatts per square centimeter. However, the interface thermal resistance of low-dimensional flexible

devices will lead to a low conversion efficiency, and its preparation technology is still limited to a large-scale application. Major challenges for fiber thermoelectric devices include building larger temperature gradients in the direction of heat flow, designing scalable architectures, improving mechanical stability, and enhancing comfort. In addition, the development of advanced preparation technologies such as magnetron sputtering and pulsed laser deposition will also achieve a large-scale production. Also, the combination of boost and energy storage technologies, such as efficient DC-DC converters and new energy storage systems, will effectively solve the problem of low output voltage of thermoelectric devices, so that they can directly drive low-power sensors or communication modules. Finally, with the further development of interface stability and flexible design of flexible substrate thermoelectric devices, flexible thermoelectric devices will be more widely used in wearable technology, smart textiles and some related fields.

Keywords flexible thermoelectric devices; thermoelectric films; thermoelectric textiles; thermoelectric materials; thermoelectric performance