

新時代綠能兼廢熱清道夫 — 熱電材料

吳欣潔教授、蔡挹芬博士候選人
陽明交通大學材料科學與工程學系



陽明交通大學材料科學與工程學系吳欣潔教授（前排左三）、蔡挹芬博士候選人（前排左四）與研究團隊

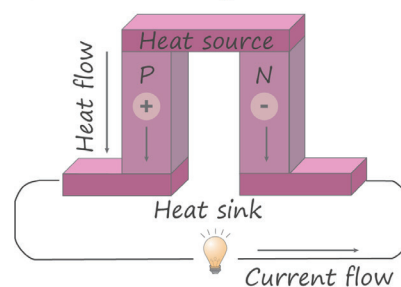
自 18 世紀的工業革命開始，機械化工業大規模的取代了傳統人力以及畜力，提高的生產效率仰賴著自然資源的消耗，大幅促進了現代科技的發展，卻也伴隨著日益增加的能源需求。嚴重的氣候變遷與逐漸耗盡的能源引發了永續發展意識的抬頭，綠能產業和新型能源材料成為近年來工業發展的趨勢。世界各國積極投入綠色能源材料的開發與應用以維護能源安全，大量的資金及頂尖的人才蓬勃了綠能技術的發展，也順利的將綠能材料推向實務應用。綠色再生能源的範圍非常廣泛，其中就以太陽能發電為最廣為人知。此外，水力、風力與地熱在發電技術上皆有很完善的技術發展。即便現今社會廣泛的推廣和提倡再生能源發電，實際的設置還是受到了地區氣候等等條件的限制。經濟部能源局的調查中便指出，地球上三分之二的能源轉換成熟的形式散失，如何將散失的能源加以回收再利用成為了現今科學家研究的主要方向。

新型綠色能源材料—熱電材料 (Thermoelectric materials, TEs) 在 20 世紀的太空競賽中展露了頭角，其屬於半導體材料的一環，具有直接轉換熱與電的能力，主要倚靠兩大效應使能量可在熱能與電能間可逆的轉換（圖一）[1, 2]：(1) 賽貝克效應 (Seebeck effect): 1821 年德國物理學家 T. J. Seebeck 發現，當兩導體組成之封閉線路的兩端接點間有溫差存在時，即會產生電位差使迴路中產生電流，在應用上可稱

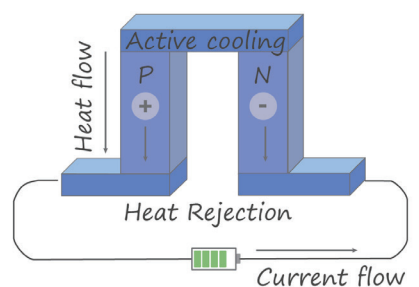
為溫差發電效應。(2) 帕爾帖效應 (Peltier effect): J. C. A. Peltier 發現，當兩導體組成之封閉線路通以電壓產生電流時，在兩端接點會產生吸熱與放熱的現象，分別形成熱端及冷端，在應用上則稱為熱電致冷效應，利用 p -type 半導體與 n -type 半導體串聯組成之熱電發電元件即可達到發電以及致冷的作用。熱電材料的應用範圍相當廣泛，可直接將逸散的熱能轉換成電能，同時具有壽命長、高穩定性、低碳排放、無噪音、小巧輕便等優勢。

熱電轉換技術不須仰賴機械元件即可進行熱能與電能的直接轉換，小則攜帶型溫控產品，大則工業的廢熱回收 (waste heat recovery)，近則家用電器，遠則太空裝置，並可以依照其運作溫度分為低溫型、中溫型及高溫型三類。西元 1961 年，美國發射了第一台放射性同位素熱能發電機

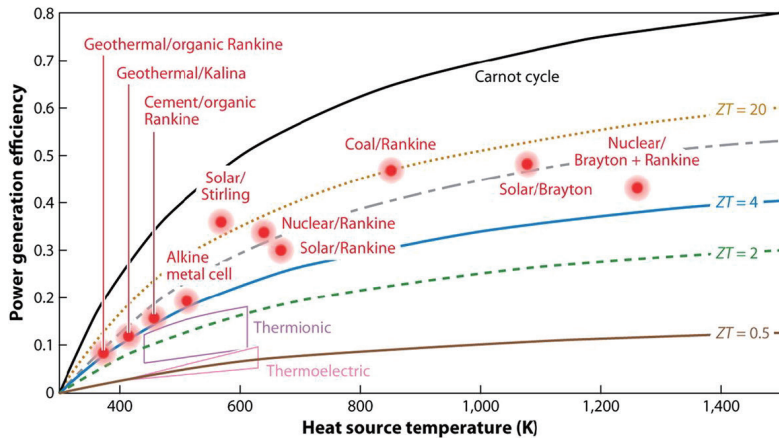
(a) Seebeck effect : generator



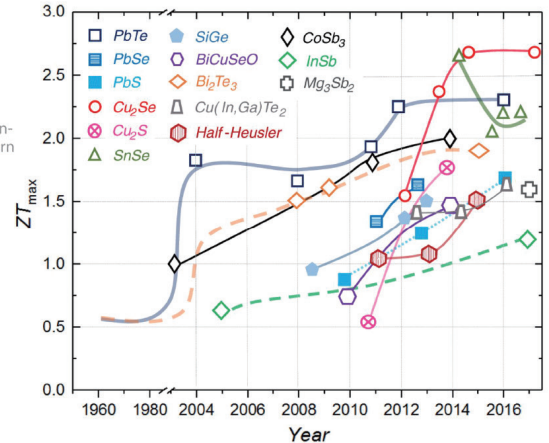
(b) Peltier effect : cooler



圖一 Seebeck effect 與 Peltier effect 示意圖。



圖二 能源轉換系統對照圖與各材料系統之 zT_{max} 發展示意圖 [3]。

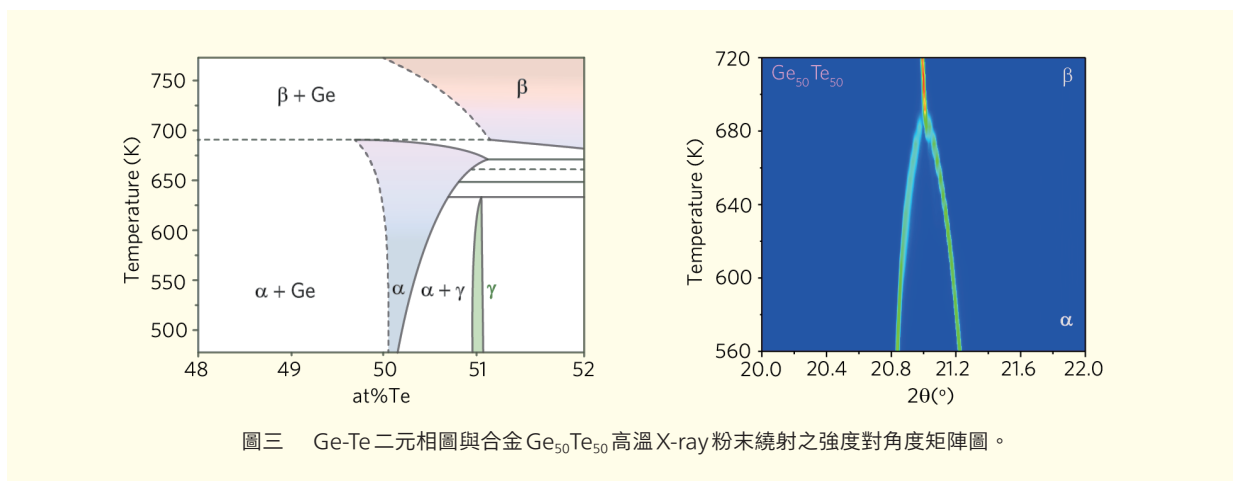


(Radioisotope Thermoelectric Generator, RTG) 到太空，透過賽貝克效應 (Seebeck effect)，外部包覆的熱電偶轉換了內部放射元素衰變的熱量與散熱器之間的溫差，給予人造衛星、太空載具以及太空探測器在極端環境中穩定運作的電能。在生活周遭的小型家電中也可以找到熱電致冷效應的蹤跡，除了市售的熱電致冷模組，還有隨處可見的紅酒櫃和車用小冰箱，主打不需要壓縮機或冷媒的優勢，當供電時可依據電壓的方向達到致冷或致熱的效果，漸漸成為大眾市場的熱門商品。

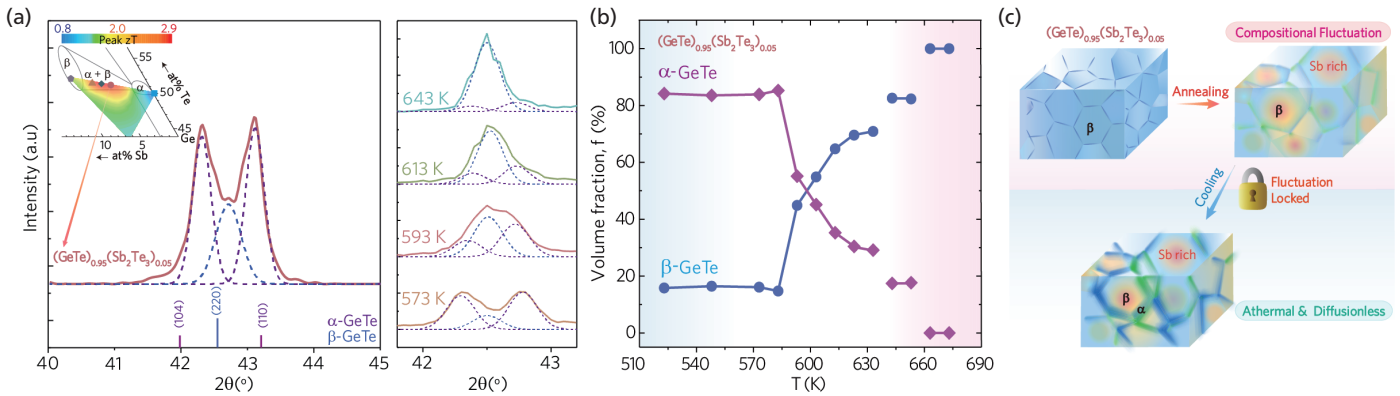
熱電材料的轉換效率可由無因次的熱電優值 (figure of merit, zT) 來定量並利用三個指標參數整合成一公式 $zT = \sigma S^2 T / \kappa$ 描述，其中 S 為 Seebeck 係數， σ 為導電度 (electrical conductivity)， κ 為熱傳導係數 (thermal conductivity)， T 則為絕對溫度。然而此三大傳導性質實則互相矛盾 [1]，在載子濃度 (carrier concentration) 與傳導性質間找到平衡為開發熱電材料的一大課題。一般金屬材料具有相當優異的導電及導熱性，卻伴隨相對低的 Seebeck 係數，並非熱電材料的絕佳選擇。然而，半導體的材料特性介於金屬與非金屬之間，其同時具有導電以及儲熱的特性，因此目前熱電材料的研究上多以探討半導體材料為主。 zT 值與熱電轉換效率呈正相關，高 zT 值 ($zT = 2 - 3$) 的熱電材料

之轉換效率可大於 20% (圖二)，經由適當的模組設計後即可應用於發電設備。目前熱電材料開發正處於白熱化的階段，在各國研究群積極的努力之下，現今的熱電優值 zT 已可逼近物理極限 ($zT > 2.5$) [3]。基於貼近大眾生活應用的原則，中溫型熱電材料成了技術開發主要的方向，而含 S^{2-} 、 Se^{2-} 或 Te^{2-} 陰離子之硫族化合物 (chalcogenide) 合金的表現可以說是中溫型熱電材料中的前段班 [4] (圖二)。然而能源材料中，高可靠度必然是最為優先重要的考量以及挑戰，因此科學家們透過各種策略，致力於開發高穩定與高效能並行的熱電材料，希望解決當前的能源問題。

近年來，相當熱門的中溫型熱電材料鎢碲合金 (GeTe) 屬於硫族化合物之一的 p -type 半導體，材料中的 Ge 空位 (Ge vacancy) 擁有相當低的生成能 (formation energy) 導致 GeTe 具有理想區間外的載子濃度 ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)，雖降低了電阻率 ($\sim 0.1 \text{ m}\Omega\text{cm}$) 卻同時提高了熱傳導係數 ($\sim 7.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [5-8]。綜合熱電傳輸性質，GeTe 具有相當高的轉換效率 ($zT \sim 0.8$)。此外，鎢碲合金 (GeTe) 也是一個相變材料 (phase change material)，其晶體結構會隨著溫度變化產生轉變，在高溫時具有相當高的轉換效率 ($zT \sim 0.8$)。該研究透過 TPS



圖三 Ge-Te 二元相圖與合金 $Ge_{50}Te_{50}$ 高溫 X-ray 粉末繞射之強度對角度矩陣圖。



圖四 (a) 銻摻雜鉍碲合金之高溫 X-ray 繞射分峰結果 (插圖：合金最高 zT 值與 Ge-Sb-Te 三元相圖對照圖)。 (b) α -GeTe 與 β -GeTe 隨溫度之體積分率關係圖。 (c) 連鎖相變態反應機制示意圖 [13]。

19A 高解析度 X 光粉末繞射，精確地追溯及建構中溫型熱電材料 GeTe 完整的相變態行為 (phase change behavior)。透過調控 Ge/Te 的成分比 (Ge / Te : 50at% \pm 5at%)，針對其微結構演變、晶體結構變形模式進行透徹的分析，並結合微結構觀察、組成分析、熱分析以及變溫 TPS 19A X-ray 結構鑑定等等分析結果，獲得詳盡材料資訊進而重構 Ge-Te 二元系統相圖，以提供後續更為深入的研究 [9-12] (圖三)。然而，相變態行為於熱電材料之應用層面實則有利有弊，一方面能夠使合金產生出乎意料的高效能卻同時存在運行穩定性的隱憂。為了優化 GeTe 的熱電性質，嘗試透過摻雜等價元素、可供給電子之元素或合金化合物，藉由改變載子濃度、晶格結構、相轉變溫度、缺陷及空位濃度，或是增加二次相的析出降低熱傳導率等等方式來提升熱電特性。此外，摻雜元素的熔點、活性及機械性質等問題，也是選擇摻雜元素必須考量的重要因素。因此，對熱電材料而言，其相組成、相分布、微結構、缺陷分布等等，對其熱電性質皆有很重要的影響。

近年來，GeTe 為基底的熱電材料 (GeTe-based TEs) 之 zT 值屢創新高，其中銻摻雜鉍碲合金 (Sb-doped GeTe, GST) 透過微結構調控 (microstructural manipulation) 所產生的連鎖相變態反應，使其 zT 值創下了近年來中溫型熱電材料研究報導的新高 ($zT \sim 2.9$) [13] (圖四 (a) 插圖)。研究中的微結構調控結合了熱力學方法，連結在不同結晶結構共存下 (圖四 (a))，其演變行為與熱電性質之間的關係，提出新穎、穩定、可信且再現度高之熱電材料。以高解析度 X 光粉末繞射解密高轉換效率之背後機制 (圖四 (b))，透過熱力學以及相變態學理論強化材料資訊與優化機制 (圖四 (c))，此研究策略應亦能應用於廣泛的熱電材料，提供熱電領域更多元且扎實的發展方向並為能源領域帶來另一個春天。

在前期的材料開發逐漸成熟後，熱電研究的最後階段勢必須將高效能熱電材料推進至模組設計。基於前述的熱電效應理論，完整熱電發電模組須由 p -type 以及 n -type 熱電材料組成，並與多層導電材料所堆疊而成，在兩端接上電極

以及迴路，透過材料兩端的溫差存在，始可得到發電效果。由於熱電材料之發電模組應用於中高溫 ($T > 700$ K) 且須長時間運行，在高溫的環境中勢必伴隨著較高的能量，材料內部原子不可避免的會產生振動抑或是擴散情形，進而影響模組之效能輸出。如何將模組設計的衝擊降到最低成為應用發展中的一大挑戰，因此在模組設計中也能透過高溫 TPS 19A 的輔助，模擬材料高溫下的動力情形與穩定度。如此不僅能避免擴散衝擊效能輸出，也能有助於效能的提升，使電極、阻障層以及熱電材料在運行中獲得最高之可靠度。國家同步輻射研究中心台灣光子源 TPS 19A 高解析度 X 光粉末繞射提供了從材料開發到市場應用各階段所需的研究資訊，除了可建構熱電材料完整資訊外，也提供了運行穩定性與結構變化行為等等資訊。克服各階段的未知挑戰並層層拆解了新型能源材料共同的難題，使其高效能熱電材料能更靠近未來應用。隨著日益成熟的技術，無疑是未來能源科技的一大進步。

參考文獻：

1. A. J. Minnich, et al., Energy Environ. Sci. **2**, 466 (2009).
2. X. Zhang, and L.-D. Zhao, J. Materiomics **1**, 92 (2015).
3. Z. Soleimani, et al., Sustain. Energy Technol. Assess. **37**, 100604 (2020).
4. Y. Shi, C. Sturm, and H. Kleinke, J. Solid State Chem. **270**, 273 (2019).
5. E. M. Levin, M. F. Besser, and R. Hanus, J. Appl. Phys. **114**, 083713 (2013).
6. R. Sankar, et al., CrystEngComm **17**, 3440 (2015).
7. D. Wu, et al., J. Am. Chem. Soc. **136**, 11412 (2014).
8. J. Li, et al., Chem. Mater. **29**, 605 (2016).
9. L. Bernard, C. R. Acad. Se. Paris, 1977.
10. L. Baldé, B. Legendre, and A. M. E. Balkhi, J. Alloys Compd. **216**, 285 (1995).
11. H. Okamoto, J. Ph. Equilibria **21** (2000).
12. A. Schlieper, et al., Calphad **23**, 1 (1999).
13. Y. F. Tsai, et al., Adv. Mater. **33**, e2005612 (2021).