

专题: 热传导及其相关交叉领域研究

离子热电池中热导调控的研究进展与展望*

刘利利 张鼎† 马儒军‡

(南开大学材料科学与工程学院, 天津 300350)

(2025年4月18日收到; 2025年6月5日收到修改稿)

近年来, 随着人类对可持续能源技术需求的不断增长, 离子热电池作为实现热能与电能直接转换的关键技术, 在低品位热能回收与利用领域日益受到关注. 在关键性能参数中, 有效热导率 (κ_{eff}) 对维持热电池内部温度梯度和提高热电池整体能量转换效率具有重要作用. 然而, 与广泛研究的热功率 (S_{tg}) 和电导率 (σ) 相比, κ_{eff} 的系统性研究仍较薄弱. 本综述系统地总结了离子热电池中热导调控的最新进展, 重点分析电极材料、电解质组成及器件结构设计对热传导行为的影响机制. 结合典型的材料设计和结构工程策略, 探讨热传导在热电性能提升中的作用, 全面总结当前该领域的研究成果. 最后, 展望材料优化、界面工程与热导表征等未来研究方向, 旨在为高性能热电池的设计提供理论基础和技术支撑.

关键词: 离子热电池, 热导性能, 材料优化, 结构设计

PACS: 88.30.ej, 65.80.-g, 66.10.cd

DOI: 10.7498/aps.74.20250503

CSTR: 32037.14.aps.74.20250503

1 引言

在全球能源形势紧张、环保要求愈发严格的背景下, 能源需求持续增长, 传统能源面临诸多困境, 促使科研界积极探索高效可持续能源技术^[1-7]. 在众多可替代能源形式中, 低品位热能因其分布广泛而备受关注. 这类热能不仅包括自然界中的地热能、太阳能等, 也涵盖工业设备排放的废热, 以及人体与微电子设备释放的热量^[8-11]. 尽管低品位热能资源丰富, 但其温度一般低于 200 °C、低能量密度与转换效率限制了其商业化开发, 导致大量能量未被有效利用^[12]. 统计数据显示, 在传统化石能源转化过程中, 超过 60% 的总能量以余热形式散失于环境中^[13]. 近年来, 热电转换技术因其可直接将热能转换为电能, 且具备清洁、高效、无噪音等优

点, 受到广泛关注^[14,15]. 传统热电转换主要依赖固态半导体材料中电子-声子传输和电荷载流子迁移来实现能量转化^[16-21], 但其转换效率较低, 每升高 1 °C 仅能产生数百微伏特的电压, 远低于现代电子设备所需电压水平. 此外, 这类热电材料多依赖昂贵稀有元素, 也在一定程度上限制了其在低品位热能回收领域的应用.

相比之下, 柔性热电池因具备成本低、工艺可扩展、机械柔性好及高热功率 (S_{tg}) 等优势, 成为当前研究的重点方向^[22-25]. 这里的热电池特指基于离子传导机制的热能-电能转换器件, 区别于传统储能型电池, 其核心功能为能量转换而非存储. 在热电池的众多性能参数中, S_{tg} 、电导率 (σ) 和热导率 (κ_{eff}) 是影响其热电转换效率的关键因素. 其中, S_{tg} 取决于氧化还原电对的热功率, σ 与电极表面的反应电阻及电解质的离子传输能力相关, 而有效导热

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0711500)、国家自然科学基金 (批准号: 52473215, 52273248, 52303238) 和天津市自然科学基金 (批准号: S24JQU021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangding@nankai.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: malab@nankai.edu.cn

系数则受电解质热传导和热对流特性的影响^[26-28]. 过往已有大量研究针对提升 S_{tg} 和 σ 展开探索, 例如通过调控氧化还原对结构、溶剂化壳层设计以及离子掺杂等方式^[29,30], 但对 κ_{eff} 的系统研究相对滞后, 目前尚缺乏专门综述热电池热导特性的文献报道. 事实上, 其热导性能对能量转换效率影响重大. 合理调控 κ_{eff} 有助于维持热端与冷端之间的温差, 若热导率过高, 热量将迅速传导至冷端, 导致温差下降, 抑制热电输出; 反之, 若热导率过低, 则可能引发局部过热, 影响电池寿命与稳定性. 因此, 深入理解并优化热电池各组分 (如电极、电解质、隔膜或复合结构) 对热导率的影响, 具有重要的实际意义^[31].

本文将聚焦于基于离子传导机制的热电池系统, 系统地回顾不同类型热电池的结构与工作原理, 重点探讨电极材料、电解质组成, 以及复杂结构设计等因素对热导性能的影响. 最后, 对热电池的热导调控策略的发展趋势进行总结与展望, 为该领域的进一步研究提供理论支持与实践参考.

2 热电池的构成及原理

热电池主要由含有氧化还原对的电解质和两个电极构成, 其工作机制涉及电极表面的氧化还原反应以及电解质中的离子迁移过程^[32,33]. 在不同类型的离子热电池中, 通常根据所含氧化还原离子的性质对其进行 p 型或 n 型分类, 两者在工作机制上存在一定差异. 例如, 当氧化还原对的标准电极电势为负 (或正) 时, 热端电极一般表现为阳极 (或阴极), 其行为类似于传统热电材料中的 p 型 (或 n 型) 掺杂, 因此可分别定义为 p 型或 n 型氧化还原对^[34].

以 n 型热电材料-铁 (II/III) 氧化还原体系为例^[34,9], 当系统施加温度梯度, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原对会在电极/电解质界面发生电化学反应, 产生电位差^[14,34]. 在高温电极处, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), 吸引电子, 引起该区域电化学电位 (electrochemical potential, μ_{h}) 降低, 电极电位升高; 而在低温端电极上, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ($\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), 释放电子, 导致冷端 μ_{c} 升高, 电极电位下降. 随后, 通过扩散、迁移和对流等传输机制, 被还原的 Fe^{2+} 从高温迁移至低温端, 被氧化的 Fe^{3+} 则返回高温电极, 构成闭合循环. 该循环实现了在温

度梯度驱动下的电荷传输, 从而在两电极之间持续产生电压输出.

基于氧化还原效应热电池的热电性能通常由 S_{tg} 和功率因子 (power factor, PF) 进行评估, 其计算公式如下^[35,36]:

$$\text{PF} = S_{\text{tg}}^2 \sigma_{\text{eff}}, \quad (1)$$

其中 S_{tg} 是热电池热功率; σ_{eff} 为有效电导率, 反映了离子扩散速率、界面反应动力学及传质效率的协同作用. 对于液态离子热电器件, 热电转换效率由特定温差下的热功率、有效电导率和热导率共同决定, 而凝胶型离子热电器件因受限于聚合物网络的瞬态放电效应与界面热阻, 其效率需综合考虑热功率、有效电导率、热导率及电极电容、界面热导的影响^[37]. κ_{eff} 是电解质热传导、热对流、界面热阻及反应热效应的综合体现, 既包含电解质的固有热传导能力, 又显著受制于热对流作用, 这一现象在液态体系中尤为突出^[38]. 尽管液体电解质的本征热导率可通过瞬态热线法测定, 近年研究表明, 稳态法在测量液态热电池热导性能方面更具可靠性^[39]. 此外, 为抑制热对流带来的不利影响, 凝胶态电解质得到了广泛应用. 通过凝胶化处理, 可以将体系的有效热导率控制在 $0.1\text{--}0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 范围内, 有效维持热端与冷端之间的温差^[40]. 除电解质外, 电极材料在热电池整体性能中同样扮演着重要角色. 目前, 铁离子、碘离子及亚铁氰化物体系常与水凝胶基电解质结合使用, 构建新型热电池体系^[41-44,29,45]. 由于这些系统涉及氧化还原过程, 电极须具备优良的化学稳定性, 以避免与电解质发生不良反应或发生不可逆氧化. 因此, 选择具有高催化活性、低电荷转移阻抗的电极材料是提升器件性能的关键. 基于上述分析, 本文将从热电池的电极材料、电解质调控及器件结构优化等方面分析其对热导性能的影响机制.

3 热电池热导性能的研究现状

3.1 电极优化对热导性能的影响

电极在热电池中不仅为氧化还原反应提供活性位点, 也在热传导过程中扮演关键角色. 其材料选择直接影响器件的电导率与热导率, 从而决定热电转换性能. 近年来, 研究者在提升电极热传导效率方面开展了多种探索, 主要涉及材料种类、复合

结构及表面微观形貌的调控. 贵金属电极因其高催化活性与优异的电导性, 在早期研究中被广泛采用^[46,47]. 特别是铂 (Pt) 电极, 由于其稳定性良好, 在离子热电器系中应用广泛. 例如, Kim 等^[46] 采用 Pt 电极与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原体系构建热电凝胶, 获得最大归一化功率密度 $P_{\text{max}}/(\Delta T)^2$ 为 $0.87 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$, 相对效率 (η_r) 为 0.417%. 此外, Li 等^[48] 通过氧化-蚀刻-还原策略, 构筑了具有三维粗糙结构的层次化 Au/Cu 复合电极. 三维层次结构的 Au/Cu 电极凭借高达 459 的粗糙度因子, 展现出显著增大的电活性表面积, 显著地提升了电极活性位点. 扩大的表面积显著降低了电荷转移电阻, 并增加了电极和热电材料之间界面处的热电流反应速率. 基于该电极构建的准固态明胶- $\text{KCl}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 热电器件, 在 $\Delta T = 6 \text{ K}$ 条件下, 电流密度和功率密度分别达到 $11.5 \text{ A}/\text{m}^2$ 和 $320.7 \text{ mW}/\text{m}^2$, 较二维 Au/Cu 电极的热电池分别提高了 1083% 和 1072%. 优化后的热电系统的归一化功率密度 $P_{\text{max}}/(\Delta T)^2$ 高达 $8.9 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$,

比使用 2D Au/Cu 电极高 614%, 突破了准固态离子热电器件的功率输出瓶颈.

然而, 金属电极的高成本限制了其大规模应用. 近年来, 石墨烯、碳纳米管 (CNT) 等碳基材料因其高比表面积、优良电导性及低成本成为金属电极的替代选择^[49,50]. 以 Im 等^[51] 开发的基于 CNT 的热电池为例, 电极由多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 纸以及垂直排列的 MWCNT 阵列构成. 如图 1(a) 和图 1(b) 所示, 他们选用结构有序的 CNT 气凝胶片作为电极材料, 以改善离子传输路径. 通过热氧化处理去除 CNT 表面低活性碳杂质, 有效地提升了电子迁移动力学. 进一步地, 采用化学还原法在 CNT 片表面沉积 Pt 纳米粒子, 增加反应活性位点, 降低界面电荷转移阻力. 同时, 通过机械压缩调控其电导率与孔隙率, 实现电子传导与离子扩散的优化平衡. 与传统的 Pt 箔和石墨片相比, MWCNTs 具有高比表面积 ($278 \text{ m}^2/\text{g}$) 和高电导率 ($100 \text{ S}/\text{cm}$), 极大提高了电流密度和整体效率. 其在 60 K 温差下输

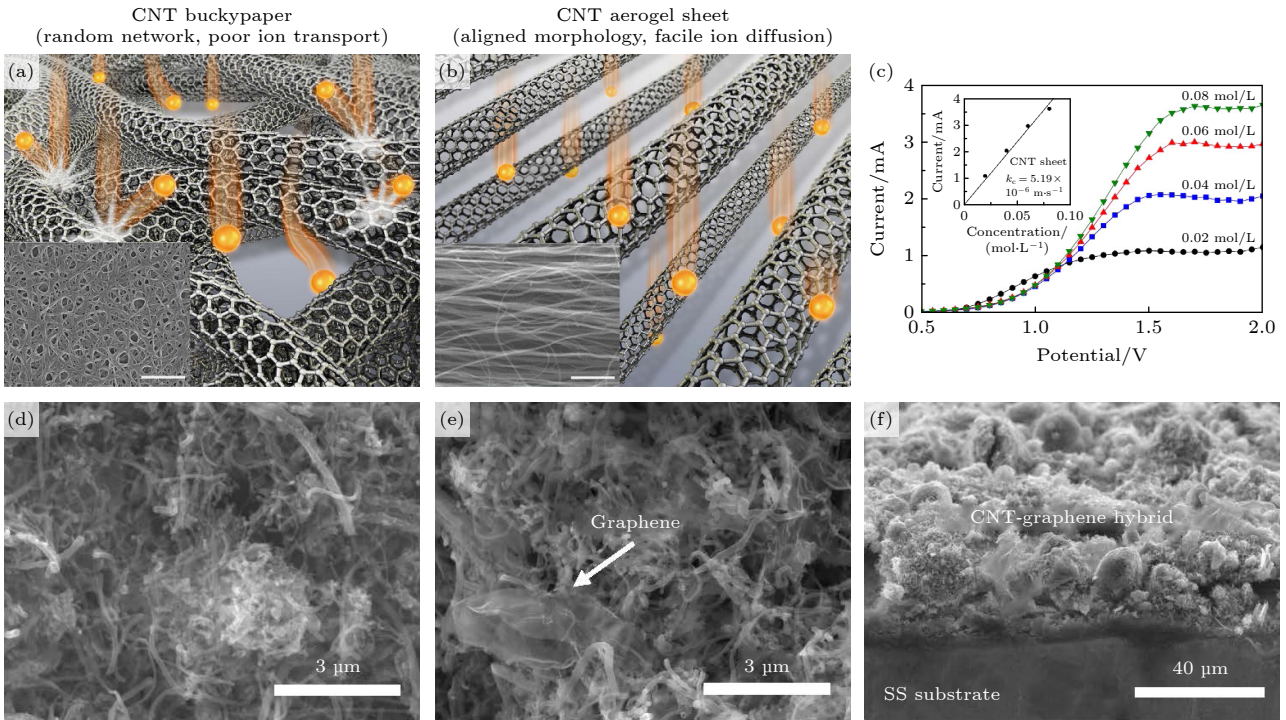


图 1 (a) 碳纳米管纸、(b) 碳纳米管气凝胶电极以及离子传输的示意图, 插图是相对应的 SEM 图^[51]; (c) 碳纳米管气凝胶电极的极化曲线, 插图显示了极限电流与亚铁氰化物浓度的关系^[51]; (d) 原始碳纳米管的 SEM 正面图^[52]; (e) 碳纳米管-石墨烯杂化物的 SEM 正面图^[52]; (f) 碳纳米管-石墨烯杂化物的 SEM 横截面图^[52]

Fig. 1. (a) Carbon nanotube (CNT) paper and (b) CNT aerogel electrodes with schematic illustration of ion transport; insets show corresponding SEM images^[51]; (c) polarization curve of the CNT aerogel electrode, with inset showing the relationship between limiting current and ferricyanide concentration^[51]; (d) SEM top view of pristine CNTs^[52]; (e) SEM top view of CNT-graphene hybrid^[52]; (f) SEM cross-sectional view of the CNT-graphene hybrid.

出电压达 70.4 mV, 功率密度为 $1.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 效率达 1.4%, 为传统 Pt 电极的 3 倍. 极限电流分析表明, CNT 气凝胶片的传质系数为 $5.19 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, 约为传统 CNT 巴基纸的 2 倍 ($2.51 \times 10^{-6} \text{ m/s}$), 表明其低曲折度孔道结构显著促进离子向电极内部的扩散. 电极的比表面积和微孔结构不仅决定电化学反应活性, 同时也影响界面热阻和有效热导率. MWCNT 气凝胶热电池中, 电极间距为 2.5 cm, 有效面积为 $7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, 热导率为 $0.57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 计算出器件等效热阻约为 6179 K/W, 显著高于使用金属箔电极构成的热电池. 其高的等效热阻结构有助于保持温差, 提升器件热电转换效率. 在 51 K 温差条件下, 优化后的热电池输出功率密度高达 6.6 W/m^2 , 相对卡诺效率达 3.95%(图 1(c)). 活性炭布电极因其高电活性表面积 (electrochemically active surface area, ESA) 与优异的润湿性, 可有效降低电解质-电极间的热阻, 提升热量传导效率. Zhang 等^[50]也系统地评估了多种碳基电极, 包括活性炭布、多壁碳纳米管泡沫、碳化软木等, 发现优化的活性炭布因其多孔结构与出色润湿性, 在导热与传质方面展现出优异性能. 相比之下, MWCNT 虽具良好导电性, 但因其相对较低的 ESA, 在某些场景下功率密度表现不及活性炭布. 因此, 电极材料的电活性表面积、比表面积、孔隙结构及润湿性等关键物理参数, 对热电池中热导优化具有重要影响.

材料复合是提升电极热导能力的另一有效路径. 通过引入高导热金属纳米粒子 (如 Ag, Cu) 与碳材料复合, 可构建高效热传导通道, 显著增强电极热传导效率. Zhou 等^[52]利用电泳沉积 (electrophoretic deposition, EPD) 技术在不锈钢基底上构建了碳纳米管-石墨烯 (carbon nanotube-graphene, CNT-Gr) 复合电极, 其多孔结构显著增加电活性表面积. 如图 1(d)–(f), 该复合电极应用于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 凝胶体系中, 获得了 $337 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的功率密度. 由于 Gr 优异的热导性能及其与 CNT 之间的协同效应, 复合电极的热导率相比纯 CNT 得到了显著提升. 进一步调整 Gr 含量后, CNT-Graphene-0.1 混合电极相较于纯 CNT 电极, 其系统稳态内阻从 42.63Ω 降至 31.05Ω , 降低约 27.1%. 这种内阻变化可归因于界面热阻下降、电子/离子通道优化与电极热导率适度提升的协同作用, 从而提升器件维持温差与热驱动能力. 由于在电极/衬底接合处具有更好的导电性和更低的热阻, CNT-

Gr-0.1 电极在 $62.8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 的电流密度下输出功率密度达 1.15 W/m^2 , 较原始 CNT 电极提升约 30.4%.

Shpekina 等^[53]则将氧化 MWCNTs 与乙烯-辛烯共聚物 (EOC) 复合, 构建管状柔性热电池 (图 2(a)). 该器件在 50 K 温差下电流密度超过 13 A/m^2 , 功率密度达到 140 mW/m^2 (图 2(b)). MWCNTs 具有高电导率、高比表面积与良好热稳定性等优势, 能够构建高效热传导通道. 对 MWCNTs 进行氧化处理可进一步提升其对水性电解质的润湿性, 间接改善界面热传递效率. 氧化后在聚合物复合电极表面形成约 $1 \mu\text{m}$ 厚的氧化 MWCNTs 层, 该结构可有效地改善界面热导性能, 能够增加热电池内部电极之间的实际温差, 进而提高输出开路电压, 提升热电池性能 (图 2(c) 和图 2(d)). 传统柔性电极 (如未填充 MWCNTs 的 EOC 聚合物) 因低热导率而无法有效维持电极间温度梯度, 导致功率密度低下 (平板结构功率密度 $< 1 \text{ mW/m}^2$). 而本复合电极通过 MWCNTs 高导热性显著降低等效热阻, 使内部实际温差接近外部施加的 50 K 温差, 实现 140 mW/m^2 的功率密度. 柔性复合电极的热导率受 MWCNTs 分散性、界面结合力等复杂因素影响, 实验值可能与理论估算存在差异. 电极表面处理同样会对热导性能有重要影响. Wu 等^[8]对不锈钢电极进行多种处理, 如浸泡在乙醇、 $0.1 \text{ mol/L} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 电解液或 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中, 发现电极的表面氧化会影响电催化性能和表面性质. 浸泡在乙醇或 $0.1 \text{ mol/L} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 电解液中导致短路电流密度 (short-circuit current density, j_{sc}) 减少, 但也具有更稳定的 j_{sc} 值. 虽然 Pt 外壳给出了迄今为止最好的 j_{sc} (使用 Pt 作为良好的电催化剂), 但不锈钢外壳在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中浸泡 10 s, 电极表面会氧化, 显著增加短路电流密度, 也会导致电流密度随时间不稳定. 从热导性能角度分析, 电极表面性质的改变会影响电极与电解质之间的界面热阻. 表面氧化后的电极形成的氧化膜热导率与金属电极本身不同, 改变了热量在电极与电解质界面的传递效率. 热导率提升不一定直接对应更高的效率, 但适度高的界面热阻或体相热阻结构 (如多孔电极、复合界面层) 可通过阻碍非必要热传导路径, 引导热能定向驱动氧化还原反应, 这一热管理策略在热电池设计中具有重要价值. 总之, 电极的微观结构调控、材料复合及界面改性, 均通过多维度调控热输运路径 (如声子散射、热对流抑制、

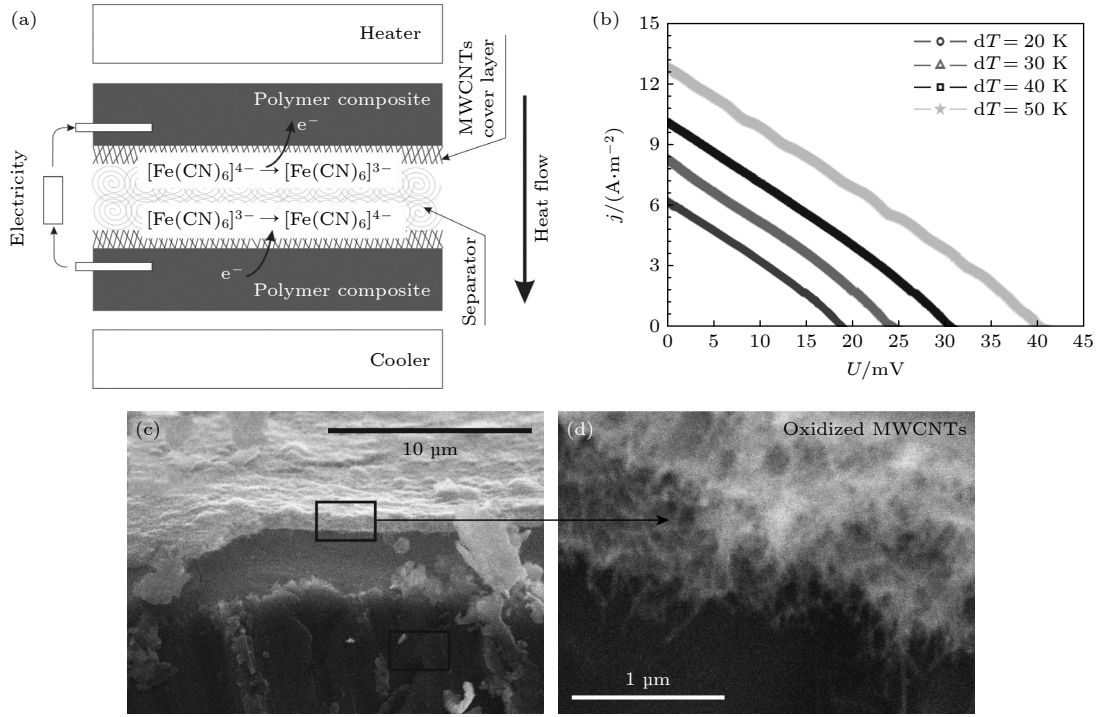


图 2 (a) 热电化学电池结构示意图^[53]; (b) 在不同的温差下, 热电池的短路电流和开路电压变化^[53]; (c) 热电池的电极和 (d) 电极上覆盖氧化的 MWCNT 的 SEM 图像^[53]

Fig. 2. (a) Schematic of thermocell^[53]; (b) short-circuit current and open-circuit voltage of the thermocell under different temperature gradients^[53]; SEM image of (c) the electrode of the thermocell and (d) electrode coated with an oxidized multi-walled carbon nanotube layer^[53].

界面热阻调节), 在平衡热导性能与热电转换效率方面展现出重要潜力. 除了电极之外, 电解质作为热电池中离子传输的载体, 其热导性能也直接影响着电池内部的热量传递.

3.2 电解质优化对热导性能的影响

热电池中电解质的 κ_{eff} 主要由振动传导、热对流抑制和反应热效应共同决定. 为了优化热管理性能, 当前聚焦于通过调控电解质成分与微观结构, 有效地降低热导率并提升离子电导率, 以实现热电性能的协同增强. 传统电子热电器件基于恒温热边界条件, 依赖热电优值 (ZT) 值平衡电导率与热导率的比值; 而离子热电池多在非稳态换热条件下运行, 更注重通过热阻调控扩大实际温差, 例如氧化还原体系、凝胶电解质或结晶层通过抑制热对流与声子传导, 使实际温差显著提升, 即便 ZT 值未显著改变, 开路电压与功率密度仍可通过温差增益实现提升.

如图 3(a) 所示, Zhang 等^[50] 将传统的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 体系替换为 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 后, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的浓度上限由 0.4 mol/L 提高至

0.9 mol/L, 显著地提升离子载流子密度并缩短电荷传输路径, 使离子电导率提升 66%. $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的引入增加了溶液中离子团簇的复杂性, 通过离子-离子相互作用形成动态网络结构, 有效散射声子, 热导率从原体系的 $0.61 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低至 $0.58 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 降低了约 5.7% (图 3(b)). 在离子热电体系中, 核心在于温差维持能力与电荷传输能力的协同, 离子电导率提升可加速电荷传输与电化学反应, 热导率降低则有助于维持电极间温差, 进而提升热电转换效率. 例如, 采用铂箔电极的热电池, 在热端温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、冷端温度为 $1 \text{ }^\circ\text{C}$, 实际工作温差从传统体系的 $58 \text{ }^\circ\text{C}$ 提升至该体系的 $64 \text{ }^\circ\text{C}$ (提升 10.3%), 导致开路电压从 28 mV 增至 35 mV. 在温差为 $64 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其最大面功率密度由 $3.6 \text{ W}/\text{m}^2$ 提升至 $5.4 \text{ W}/\text{m}^2$ (图 3(c)), 这一成果充分验证了可通过材料设计来充分发挥器件的最大温区, 实现高效热能回收的可行性.

此外, Yu 等^[54] 利用热敏结晶和溶解过程来提升热电池 (TC-LTC) 的热电性能. 在该研究中, 创新性地添加胍阳离子 (Gdm^+), 选择性诱导 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 以沉淀的形式在冷端结晶析出 (图 3(d)), 形成稳

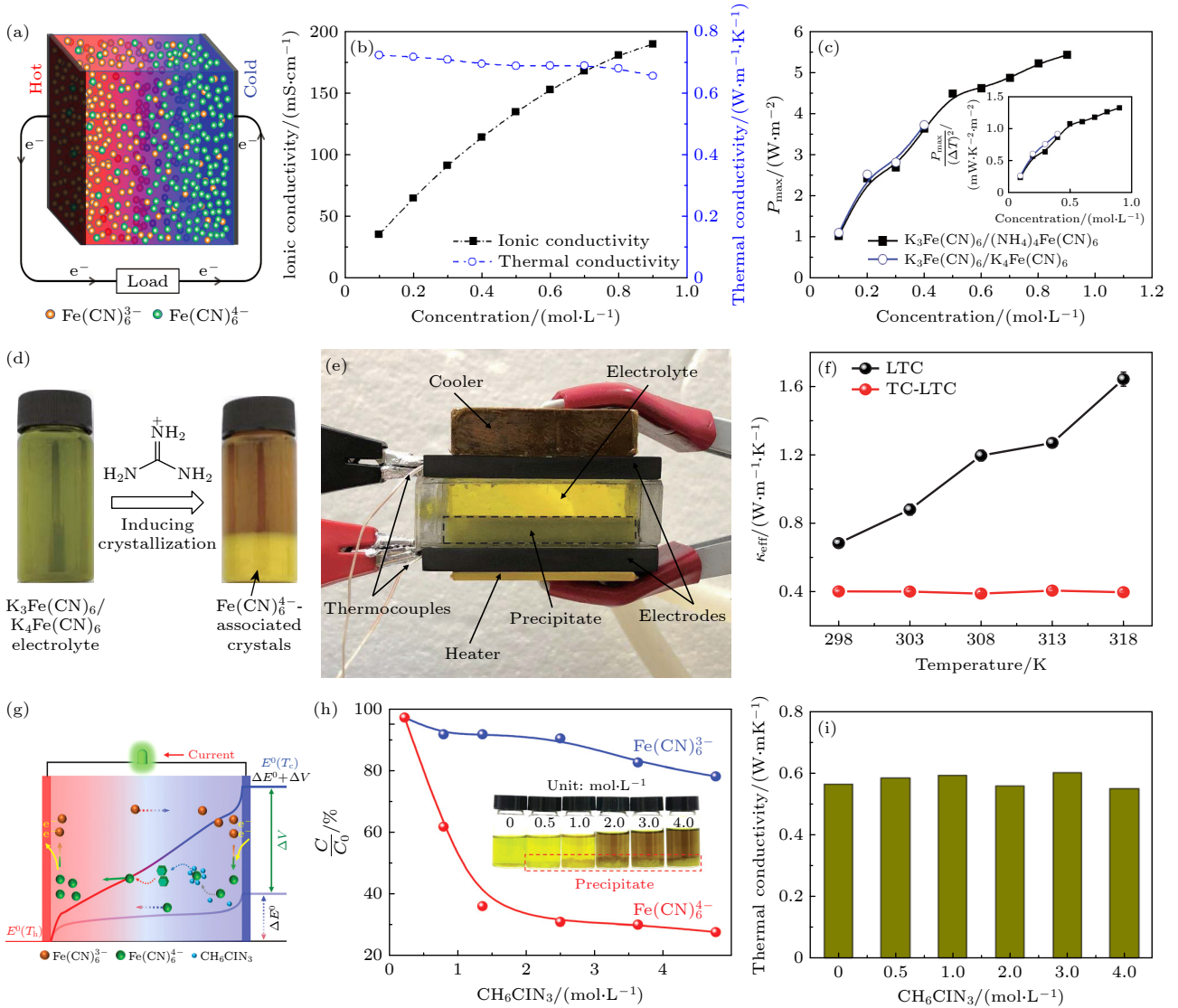


图 3 (a) 热电池操作的示意图^[50]; (b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 浓度对热电池离子电导率和热导率的变化^[50]; (c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 浓度对热电池 P_{\max} 和 $P_{\max}/(\Delta T)^2$ (插图) 的影响^[50]; (d) 添加 Gdm^+ 前后 0.4 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的照片^[54]; (e) 单个平面 TC-LTC 热电池的照片^[54]; (f) LTC 和 TC-LTC 在不同温度下的导热系数^[54]; (g) 胍离子引起的热电池增强效应的机理示意图^[55]; (h) 具有不同浓度 CH_6ClN_3 的浸泡溶液中氧化还原对的相对浓度变化^[55]; (i) 以 0—4.0 mol/L 的胍离子 (CH_6ClN_3) 和 0.3 mol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 作为不同的浸泡液, 热电池热导率的变化^[55]

Fig. 3. (a) Schematic of thermocell operation^[50]; (b) effect of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ concentration on ionic conductivity and thermal conductivity of the thermocell^[50]; (c) effect of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ concentration on P_{\max} and $P_{\max}/(\Delta T)^2$ (inset)^[50]; (d) photos of 0.4 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ before and after adding Gdm^+ ^[54]; (e) photo of a single-plane TC-LTC thermocell^[54]; (f) thermal conductivity of LTC and TC-LTC at different temperatures^[54]; (g) schematic of thermocouple enhancement mechanism induced by Gdm^+ ^[55]; (h) relative redox species concentrations in soaking solutions with different CH_6ClN_3 concentrations^[55]; (i) thermal conductivity of thermocells with 0—4.0 mol/L CH_6ClN_3 and 0.3 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ as soaking solutions^[55].

定的离子浓度梯度。图 3(e) 展示了典型的平面热电池 TC-LTC。该热电池中填充了可以生成晶体的电解质, 首先用商用碳素织物纸 (厚度约 600 μm) 密封并以石墨板作为电极, 其中多孔碳素织物纸的高比表面积有效地提高了电流密度。TC-LTC 中的温度梯度由底部电加热板和顶部水冷板控制, 稳态下晶体沉淀至底部, 顶部残留透明电解质, 这

种独特的浓度梯度对热电池性能产生双重影响: 一方面, 结晶诱导热电效应显著增强, S_{tg} 最高达 3.73 mV/K, 为传统液态热电池 (LTC) 的 2.5 倍; 另一方面, 温度响应型离子分布机制对热导性能产生重要间接调控作用。

由图 3(f) 可知, 传统 LTC 的有效热导率会随温度升高, 从 0.67 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 攀升至 1.64 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

与之形成鲜明对比的是,热敏结晶增强的液态热电池(TC-LTC),由于在冷端形成的结晶层具有复杂界面,形成了大量声子散射中心,结晶层也几乎完全阻碍了液态电解质的自然对流,热对流被抑制后,其有效热导率在整个测试温度范围内都稳定维持在 $0.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 左右,且在长达 10 h 内有效维持约 50 K 的温差,表明 TC-LTC 的低导热率具有长期运行稳定性. 结晶层与液态电解质的相界面形成了额外热阻,促使离子迁移路径从连续液态扩散转变为固液界面跳跃,在增加热输运阻力的同时,通过浓度梯度维持更稳定的温度梯度. 此外,在氧化还原溶液体系中, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 结晶释放相变热的反应热效应伴随能量的重新分布,局部改变温度场分布,间接减少热端向冷端的净热流. 声子散射、热对流抑制和反应热效应的协同作用共同实现热导率的调控,并与 S_{ig} 提升形成协同效应,显著提升热电池的性能. 最终,TC-LTC 的卡诺相对效率 η_{r} 最高可达 11.1%.

与液态电解质相比,凝胶电解质可以有效抑制热对流,能有效阻碍热量传递. 如图 3(g) 所示, Zhang 等基于聚丙烯酰胺/海藻酸钠 (polyacrylamide/sodium alginate, PAAm-SA) 双网络结构制备了 STHTC 热电池,具有出色的机械性能,拉伸性高达 540%. 其热/冷端间可构建稳定的氧化还原反应场,通过添加 CH_6ClN_3 对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子的相对浓度变化进行测量来验证沉淀的生成. 随着 CH_6ClN_3 浓度从 0 增加到 4.0 mol/L (初始 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 浓度为 0.3 mol/L),产生的沉淀物量逐渐增加 (图 3(h)). 表明与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子相比, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 浓度变化更大,胍离子可以诱导 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 离子结晶,产生的沉淀物是一种不同于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的新物种. 因此,厚沉淀层和凝胶态电解质共同降低了热导率. 另外,与液态电解质相比,凝胶电解质可以保证热传递路径的相对稳定,有助于减少热量传递过程中的热损失,维持电池内部的温度分布. 在 0—4.0 mol/L CH_6ClN_3 浸泡后,系统热导率几乎无显著变化 (图 3(i))^[55].

Wu 等^[8]发现相对于液体电解质,凝胶电解质导致更稳定的功率输出,并有效地阻止通过电池的热传递. 图 4(a) 呈现了含有 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的独立 5.5% (质量分数) 琼脂凝胶照片,该凝胶显示出良好的强度. 随后分别对液态电解质和凝胶电解质进行循环伏安测试. 结果表明,凝胶电解质可

实现“无容器”伏安法,在极低扫描速率下也能保持理想响应,避免对流干扰;而液态电解质在低扫描速率下,因热对流和电迁移出现明显偏差 (图 4(b)),聚(丙烯酸钠)凝胶则接近理想伏安响应 (图 4(c)),几乎完全抑制了对流影响. 使用商业 CR2032 电池外壳制备热电池,评估不锈钢电极表面处理对电催化效果和长期电流输出的影响. 热传递建模显示 (图 4(d)),与空的 CR2032 电池相比,装琼脂凝胶的热电池维持热平衡仅多耗约 2% 能量,聚丙烯酸钠凝胶的多耗约 20%,而水基电解质的则约为空电池的 2.4 倍. 这说明凝胶的三维网络结构可抑制热传导,可限制热对流路径,从而有效抑制热传导,稳定电池内部温度梯度^[8]. 此外,电极表面处理影响热电池短路电流密度 (图 4(e)),在前文中已详细阐述. 不锈钢电极表面氧化虽能提高电流输出,但会受电解液影响,导致电流输出不稳定. 进一步研究发现,聚合物网络结构不仅能降低热导率,还可提升体系机械稳定性,它与电解质离子的相互作用能抑制热导率上升. 在一些热电池体系中,聚合物网络和电解质离子之间的这种相互作用会干扰离子的热运动,从而抑制热导率的上升.

例如, Lei 等^[56]以丙烯酰胺 (acrylamide, AM) 和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, AMPS) 构建的双网络热电池,利用其刚性和离子结合能力抑制热传递. 第一个由 AM 和带电单体 AMPS 交联而成的网络,在增强刚性和提供能量耗散的同时,与电解质离子发生相互作用. 这种相互作用限制了离子的热运动,进而降低了热导率. 其第一个网络增强刚性,第二个由 AM 松散交联的网络提供拉伸性. 这种双网络结构使得材料内部的分子排列和相互作用变得更为复杂,极大地改变了传热路径. 测得该热电池的热扩散率仅为 $2.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$,计算热导率为 $0.13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,展现出良好的隔热性能,进一步提高了热电转换效率. 综上所述,通过调控电解质的化学组成与微观结构 (如浓度、沉淀行为及凝胶网络),可在提升离子传导性能的同时,有效抑制热量传递,维持电池内稳定的温度梯度,从而显著增强热电池的综合性能.

3.3 结构设计对热导性能的影响

除了优化电极材料和电解质组成外,热电池的整体结构设计 (如圆柱形电极、3D 打印电极、热分

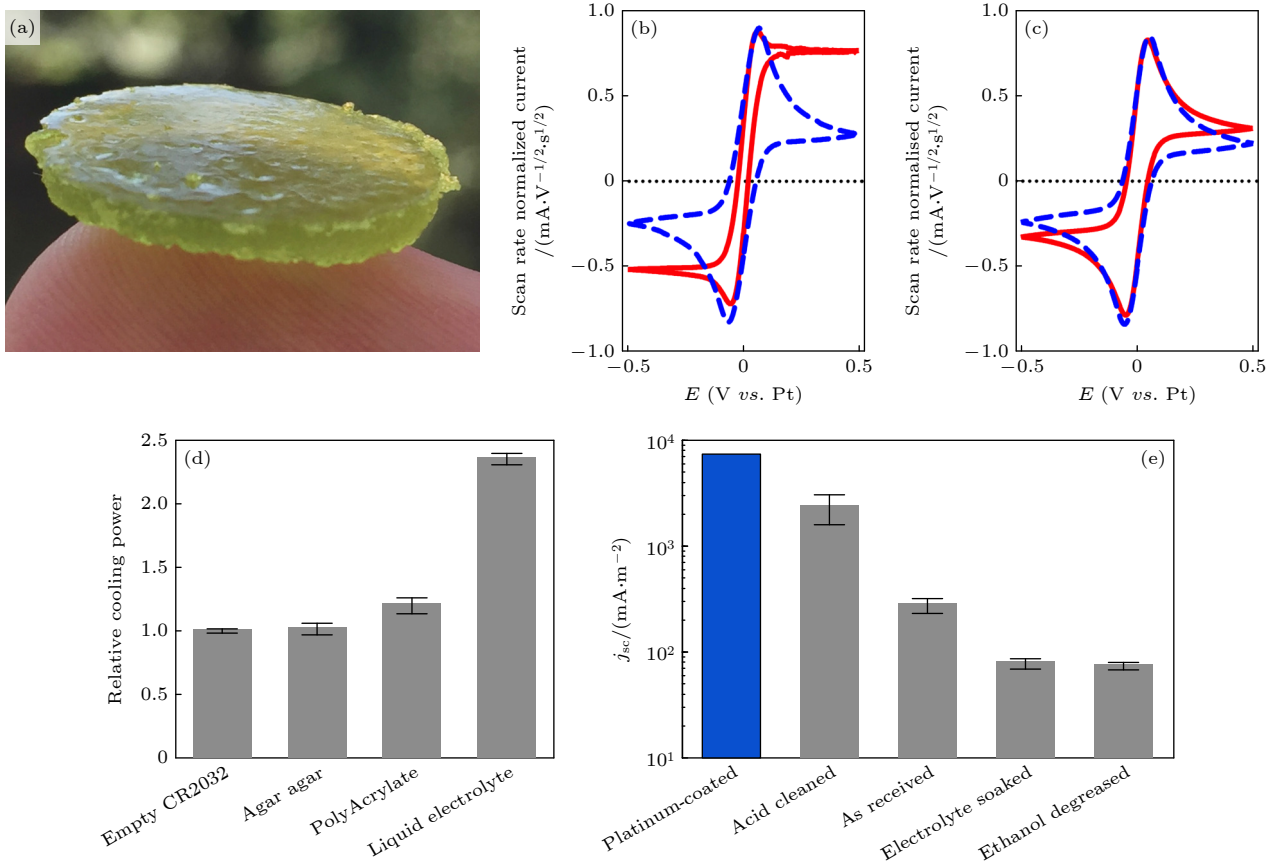


图 4 (a) 由质量分数为 5.5% 琼脂和 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 制备的凝胶照片^[8]; 在 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 浓度下, (b) 液态热电池和 (c) 凝胶热电池的扫描速率和归一化循环伏安图^[8]; (d) 当 CR2032 外壳发生热短路时, 将较冷的铝块贴上并保持在 15 °C 下, 这些电池所需的相对冷却功率^[8]; (e) 热端和冷端温度分别为 35 °C 和 15 °C 时, 不同处理方式的电极在 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 下的短路电流密度^[8]

Fig. 4. (a) Photo of gel made from 5.5% agar (mass percent) and 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ^[8]; cyclic voltammograms of (b) liquid thermocell and (c) gel thermocell at various scan rates, normalized at 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ^[8]; (d) relative cooling power required when CR2032 cells experience shorting, with a cold aluminum block applied and maintained at 15 °C^[8]; (e) j_{sc} of electrodes with different treatments in 0.1 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, with hot and cold sides at 35 °C and 15 °C, respectively^[8].

离子器等) 在调控热导性能中也起着关键作用. 这类结构设计不仅影响离子传输路径, 还能有效引导热传导行为, 从而提升器件的能量转换效率. Im 等^[51] 通过热氧化和机械压缩处理 CNT 气凝胶片电极制备圆柱形电极, 优化了热传导路径与离子传输机制. 如图 5(a) 所示, 他们将 CNT 薄膜缠绕于钨丝集电器制备出圆柱形电极, 对电极进行压缩处理, 显著提高了电活性表面积, 提高了热电池的能量转换效率 (图 5(b)). 在使用 0.4 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 水溶液作为电解质, 温差为 50 K 的条件下, 实现了 6.6 W m^{-2} 的最大功率密度和 3.95% 的相对卡诺效率, 明显优于以往报道的 2.63% (图 5(c)). 这种结构通过优化热传导路径与离子传输机制, 有效提升热电池的能量转换效率.

Zhou 等^[57] 利用 3D 打印技术构建了具有开放

多孔结构的聚(3, 4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐 (poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 电极. 因其具备开放的多孔架构以及出色的润湿性, 在 n 型 ($\text{Fe}^{2+/3+}$) 与 p 型 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) 凝胶电解质中均展现出优异性能. 相比传统薄膜电极, 3D 打印电极的 n 型热电凝胶电流密度由 8.2 A/m^2 提高至 13.0 A/m^2 , 功率密度也从 12.2 mW/m^2 提升至 25.0 mW/m^2 . 通过串联 18 对 n 型与 p 型热水电凝胶, 可将商用超级电容器充电至 0.27 V, 证明其具备穿戴式能量供给的潜力.

在液态热电池中, 添加电解质填充的多孔材料 (热分离器) 是优化热导性能的重要手段之一. 如图 5(d) 所示, 纤维素海绵等多孔材料作为填充层, 可增加电极间热阻, 显著提升温差, 并改善温

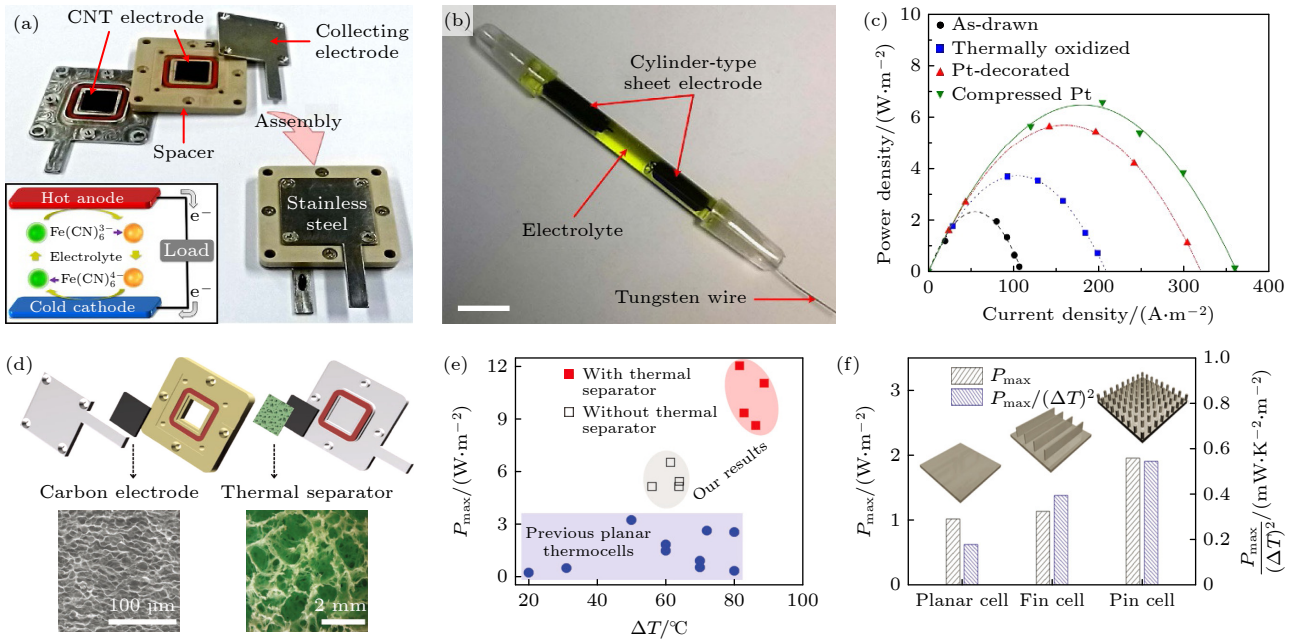


图 5 (a) 热电池的组成以及组装好的平面热电池的照片(插图热电池工作原理图)^[51]; (b) 由圆柱形碳纳米管热电池电极组装的热电池照片^[51]; (c) 不同处理电极热电池的功率密度与电流密度变化^[51]; (d) 热电池结构图, MWNT 泡沫碳电极的 SEM 图像和海绵纤维素热分离器的光学图像^[50]; (e) 不同温差下该热电池的功率密度与其他类型平面热电池的比较^[50]; (f) 平面电极、鳍状电极和针电极热电池的性能比较^[50]

Fig. 5. (a) Components of the thermocell and photo of the assembled planar thermocell (inset: working principle diagram)^[51]; (b) photo of thermocell assembled with cylindrical CNT electrodes^[51]; (c) power density *vs.* current density of thermocells with different electrode treatments^[51]; (d) schematic of thermocouple structure, SEM image of MWNT foam carbon electrode, and optical image of sponge cellulose thermal separator^[50]; (e) power density of the thermocouple under different temperature gradients compared with other planar types^[50]; (f) performance comparison of planar, finned, and needle electrode thermocells^[50].

度梯度的分布. 例如, 2 mm 厚的海绵分离器可将 ΔT 从 64 °C 提升至 86 °C, P_{\max} 从 5.4 W/m² 提高至 10.6 W/m². 其机制在于热分离器延长热传导路径、减少热量无效散失, 并使更多电解质保持在高温状态以加快离子迁移, 有利于维持电极间的温度梯度, 进而提升热电池的热导效率. 热分离器对热导性能的优化主要通过两个方面实现. 一方面, 增加热阻导致电极间温差增大, 更多的热量被用于维持电极间的温差, 减少了热量的无效散失. 研究表明, 在一定温度范围内, 热分离器使热电池在维持相同热平衡时, 减少了热量向环境的传递, 提高了热利用效率. 另一方面, 合理选择热分离器的厚度和孔隙率, 可利用热导率和电导率对温度的不同依赖关系, 降低热电池的电阻. 不同材质和参数的热分离器对热电池热导性能的影响存在差异. 除纤维素海绵外, 棉膜热分离器在特定条件下也能显著提升热电池性能. 此外, 通过由钛合金粉末通过金属 3D 打印制备的翅片和针状电极结构可以进一步提高了热电池性能(图 5(e)), 所研究的鳍和针阵列分别将物理电极面积(相对于热电池所占面积)增加

了 1.5 倍和 2.6 倍. 这些突出的形状用于调节电极和电解质之间的界面面积, 不同结构设计通过增加可用于氧化还原反应的电活性表面和减少电解质中的离子扩散距离来降低电池的内阻. 较于平面电极, 鳍状和针状结构分别将平面 $P_{\max}/(\Delta T)^2$ 的 0.18 mW·m⁻²·K⁻² 提升到了 0.39 mW·m⁻²·K⁻² 和 0.54 mW·m⁻²·K⁻², P_{\max} 也由 1.0 W/m² 分别提高至 1.1 W/m² 和 1.9 W/m² (图 5(f)). 其通过增加电活性表面积、缩短离子扩散距离, 有效降低内阻. 因此, 通过对比不同热分离器的性能, 可以为热电池的结构优化提供更精准的方向, 进一步提高热电池的热导效率和能量转换能力.

另外, 很多研究聚焦于通过调控凝胶电解质的制备工艺来优化其热导性能. 例如, 采用冻融处理或冷冻干燥工艺能够使聚合物网络结构更加有序, 这种有序结构有助于减少热传导过程中的声子散射, 从而降低整体热导率. 如图 6(a) 所示, Zhao 等^[58] 采用低导热的纤维素基多孔气凝胶来改善热电池热导性能. 这种气凝胶能有效地限制热从高温侧向低温侧传递, 从而减少热损耗, 有助于维持稳定的

温差. 实验数据表明, 与传统液态电解质体系相比, 掺杂多孔气凝胶的热电池可在运行过程中保持更大的温度梯度 (图 6(b)). 进一步测试显示, 含有气凝胶的热电池有效热导率约为 $0.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 显著低于仅含液体电解质体系, 其有效热导率在温度

升高时从 $0.95 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增加至 $1.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (图 6(c)). 此外, 研究还评估了不同几何尺寸与辅助材料对热电池性能的影响. 热电池高度的增加可拉大电极间距, 进而延长热量向周围环境传导的路径, 调节整体热损失特性. 实验发现, 随着热电池

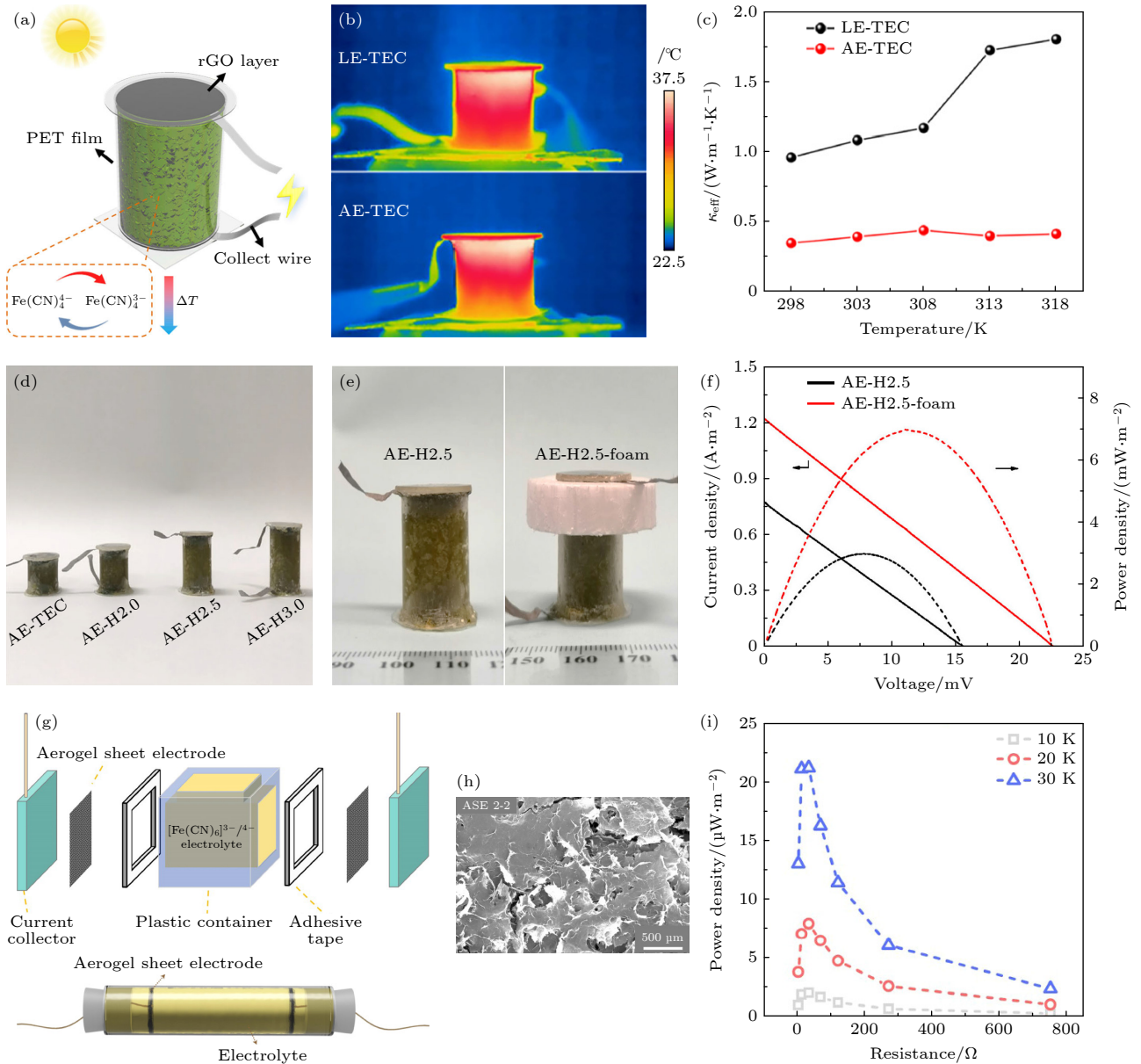


图 6 (a) 基于纤维素气凝胶的 TEC 用于热电转换的示意图^[58]; (b) 太阳光照后, LE-TEC(上图)和 AE-TEC(下图)侧面的红外图像^[58]; (c) LE-TEC 和 AE-TEC 的 κ_{eff} 随温度的变化^[58]; (d) 不同高度 AE-TEC, AE-H 2.0, AE-H 2.5 和 AE-H 3.0 热电池的的照片^[58]; (e) AE-H 2.5 和 AE-H 2.5-泡沫 TEC 的照片, EPS 泡沫覆盖在气凝胶顶部^[58]; (f) 一次阳光照射后, AE-H 2.5 和 AE-H 2.5-泡沫在 23°C 下的电流-电压和功率-电压曲线^[58]; (g) TEC 的组成部分和管状 TEC 器件的示意图^[59]; (h) ASE 2-2 电极的 SEM 图像^[59]; (i) 在不同温差下, ASE 2-2 TEC 的功率密度与负载电阻的关系^[59]

Fig. 6. (a) Schematic of cellulose aerogel-based TEC for thermoelectric conversion^[58]; (b) infrared images of LE-TEC (top) and AE-TEC (bottom) side views under sunlight^[58]; (c) temperature-dependent effective κ_{eff} of LE-TEC and AE-TEC^[58]; (d) photos of AE-TEC thermocells with different heights: AE-H 2.0, AE-H 2.5, and AE-H 3.0^[58]; (e) photos of AE-H 2.5 and AE-H 2.5-foam TECs, with EPS foam covering the aerogel top^[58]; (f) current-voltage and power-voltage curves of AE-H 2.5 and AE-H 2.5-foam at 23°C after one sunlight exposure^[58]; (g) components and schematic of tubular TEC device^[59]; (h) SEM image of ASE 2-2 electrode^[59]; (i) power density vs. load resistance of ASE 2-2 TEC under different temperature gradients^[59].

高度从 1.5 cm 增加到 2.0, 2.5 及 3.0 cm, 温差及开路电压显著提升, 但电极间的质量传输受到抑制, 导致 J_{sc} 和整体输出功率密度的下降 (图 6(d)). 其中, AE-H 2.5 热电池展现出最大的功率输出. 在此基础上, 研究者在热电池热端引入膨胀聚苯乙烯 (EPS) 泡沫作为隔热层. 如图 6(e) 所示, AE-H 2.5 热电池在加入泡沫后 (AE-H2.5-foam), 其 V_{oc} 提高 45.1% (达 22.5 mV), ΔT 增加 44%, 功率密度达到 $6.94 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 且在连续运行 8 h 内维持稳定输出 (图 6(f)). 这进一步验证了气凝胶和泡沫材料在降低热损耗、维持温差方面的积极作用. 如图 6(g) 所示, Mo 等^[59] 也通过自组装方法制备了具有特殊结构的气凝胶片电极的热电池. 该结构在保留约 95% 孔隙率的同时显著地减小了电极厚度, 有效地提升了电解质的渗透效率, 使其更容易深入电极与活性组分充分接触, 促进电荷转移. 高孔隙率结构可有效抑制热量在电极内部的传导, 从而维持内部温度梯度, 为提升热电池效率提供支撑. 此外, 通过优化电极的组分比例也能显著改善其热性能与反应活性. 例如, 调节还原氧化石墨烯 (rGO) 与单壁碳纳米管 (SWCNTs) 的比例可提升电极有效比表面积. 如图 6(h) 所示, 当 rGO/SWCNTs 比例为 2:2 时, 扫描电镜图像显示 rGO 薄片之间形成较强连接, SWCNTs 均匀分布于其间, 形成了稳定的多孔结构, 即使压缩成片状, 电极仍保有较大比表面积 (达 30.60 cm^2). 这一结构为氧化还原反应提供了更多活性位点, 从而增强了能量转换效率. 在 30 K 温差条件下, 采用优化电极 (ASE 2-2) 的热电池实现了 $22.10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率输出 (图 6(i)). 在温差降至 10 K 时, 其短路电流密度达 $504.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 最大输出功率为 $2.06 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. 这些结果充分说明, 通过结构与组分优化相结合的策略可显著改善热电池热导率, 同时提升热电池的整体性能.

4 总结与展望

在柔性热电池热传导研究领域虽已取得一定成果, 但仍有广阔探索空间. 提升热导性能的关键之一在于研发先进电极. 深入研究不同孔径、厚度和形态的电极设计对器件性能的影响, 运用元素掺杂、孔隙/空穴引入、夹层工程和异质结构等策略优化电极微观与电子结构, 进而提高输出功率密

度. 目前研究多集中于水系 p 型 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原对的对称电极, 未来需开发适配 n 型氧化还原对 (如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, I^-/I_3^- , Cu^{2+}/Cu 等) 的电极材料及非对称电极体系. 同时, 研发功能性添加剂, 在不破坏氧化还原对结构的前提下, 重新排列氧化还原对、调节溶液黏度, 通过优化分子结构和添加量, 精准调控电解质热导率, 降低离子传输阻力, 优化电荷传输路径, 提升热电池能量转换与热导性能.

准固态电解质对热电池安全运行意义重大. 未来要加强其微观结构与热导率关系的研究, 改进制备工艺、引入功能材料, 降低热导率, 维持温度梯度, 提高能量转换效率. 比如添加隔热纳米颗粒构建三维网络结构, 在不影响离子传输的情况下抑制热传导, 保障热电池高效稳定运行. 当前热导性能测试与评估方法存在局限, 需要开发更精准、快速且适用于不同热电池体系的测试技术, 针对准固态凝胶热电池, 优化现有激光闪光法和稳态法. 此外, 构建完善的热电池综合性能评估体系, 关注稳定性、循环寿命和能量转换效率等参数的长期变化, 准确判断热导优化策略的有效性, 推动热电池技术的发展及应用.

展望未来, 离子热电池热传导研究应聚焦两个重点方向: 一是深入探索氧化还原对、电解质和电极材料, 优化离子迁移, 精准调控相关系数, 提升离子品质因数, 奠定器件性能提升的材料基础; 二是积极开拓新思路, 如在液体热电装置中引入添加剂或薄膜结构, 结合热扩散或传统半导体热电机理, 科学设计器件结构与材料, 实现多层次协同优化, 挖掘热电池在各类场景中的应用潜力.

参考文献

- [1] Abramovitz A, Shmilovitz D 2021 *Energies* **14** 4917
- [2] Ansu-Mensah P, Bein M A 2019 *Nat. Resour. Forum* **43** 181
- [3] Iqbal S, Wang Y, Shaikh P A, Maqbool A, Hayat K 2022 *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29** 7067
- [4] Hosseini S E, Wahid M A 2016 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **57** 850
- [5] Shenkoya T 2020 *Internet of Things* **11** 100250
- [6] Mufutau Opeyemi B 2021 *Energy* **228** 120519
- [7] Liu X, Elgowainy A, Wang M 2020 *Green Chem.* **22** 5751
- [8] Wu J, Black J J, Aldous L 2017 *Electrochim. Acta* **225** 482
- [9] Liu Y, Wang H, Sherrell P C, Liu L, Wang Y, Chen J 2021 *Adv. Sci.* **8** 2100669
- [10] Wu B, Guo Y, Hou C, Zhang Q, Li Y, Wang H 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900304
- [11] Núñez C G, Navaraj W T, Polat E O, Dahiya R 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606287

- [12] Hendricks T J 2019 *MRS Adv.* **4** 457
- [13] Zhang L, Shi X L, Yang Y L, Chen Z G 2021 *Mater. Today* **46** 62
- [14] Han C G, Qian X, Li Q, Deng B, Zhu Y, Han Z, Zhang W, Wang W, Feng S P, Chen G, Liu W 2020 *Science* **368** 1091
- [15] Yang P H, Liu K, Chen Q, Mo X B, Zhou Y S, Li S, Feng G, Zhou J 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 12050
- [16] Burmistrov I, Khanna R, Gorshkov N, Kiselev N, Artyukhov D, Boychenko E, Yudin A, Konyukhov Y, Kravchenko M, Gorokhovskiy A, Kuznetsov D 2022 *Sustainability* **14** 9483
- [17] Battistel A, Peljo P 2021 *Curr. Opin. Electrochem.* **30** 100853
- [18] Liang J, Wang T, Qiu P, Yang S, Ming C, Chen H, Song Q, Zhao K, Wei T R, Ren D, Sun Y Y, Shi X, He J, Chen L 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2983
- [19] Ray T R, Choi J, Bandodkar A J, Krishnan S, Gutruf P, Tian L M, Ghaffari R, Rogers J A 2019 *Chem. Rev.* **119** 5461
- [20] Ao D W, Liu W D, Zheng Z H, Shi X L, Wei M, Zhong Y M, Li M, Liang G X, Fan P, Chen Z G 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2202731
- [21] Cao T, Shi X L, Li M, Hu B, Chen W, Liu W Di, Lyu W, MacLeod J, Chen Z G 2023 *eScience* **3** 100122
- [22] Ohno H, Ikhlal M, Tamura M, Nakao K, Suzuki K, Morita K, Kato Y, Tomishige K, Fukushima Y 2021 *Green Chem.* **23** 457
- [23] Moiola E, Schildhauer T 2022 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **158** 112120
- [24] Baliban R C, Elia J A, Weekman V, Floudas C A 2012 *Comput. Chem. Eng.* **47** 29
- [25] Villarroel-Schneider J, Höglund-Isaksson L, Mainali B, Martí-Herrero J, Cardozo E, Malmqvist A, Martin A 2022 *Energy Convers. Manag.* **261** 115670
- [26] He W, Li S, Bai P, Zhang D, Feng L, Wang L, Fu X, Cui H, Ji X, Ma R 2022 *Nano Energy* **96** 107109
- [27] Jin H, Li J, Iocozzia J, Zeng X, Wei P C, Yang C, Li N, Liu Z, He J H, Zhu T, Wang J, Lin Z, Wang S 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 15206
- [28] Yu B, Xiao H, Zeng Y, Liu S, Wu D, Liu P, Guo J, Xie W, Duan J, Zhou J 2022 *Nano Energy* **93** 106795
- [29] Duan J, Feng G, Yu B, Li J, Chen M, Yang P, Feng J, Liu K, Zhou J 2018 *Nat. Commun.* **9** 5146
- [30] Wang S, Li Y, Yu M, Li Q, Li H, Wang Y, Zhang J, Zhu K, Liu W 2024 *Nat. Commun.* **15** 1172
- [31] Han H, Zhao L, Wu X, Zuo B, Bian S, Li T, Liu X, Jiang Y, Chen C, Bi J, Xu J, Yu L 2024 *J. Mater. Chem. A* **12** 24041
- [32] Jin L, Greene G W, MacFarlane D R, Pringle J M 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 654
- [33] Liu L, Zhang D, Bai P, Mao Y, Li Q, Guo J, Fang Y, Ma R 2023 *Adv. Mater.* **35** 2300696
- [34] Liu Y, Cui M, Ling W, Cheng L, Lei H, Li W, Huang Y 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 3670
- [35] Liu L, Zhang D, Bai P, Fang Y, Guo J, Li Q 2025 *Nat. Commun.* **16** 16932
- [36] Duan J, Yu B, Huang L, Hu B, Xu M, Feng G, Zhou J 2021 *Joule* **5** 768
- [37] Qian X, Ma Z, Huang Q, Jiang H, Yang R 2024 *ACS Energy Lett.* **9** 679
- [38] Zhang H, Lek D G, Huang S, Lee Y M, Wang Q 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202266
- [39] He X, Sun H, Li Z, Chen X, Wang Z, Niu Y, Jiang J, Wang C 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 20730
- [40] Zhang J, Bai C, Wang Z, Liu X, Li X, Cui X 2023 *Micromachines* **14** 155
- [41] Bai C, Li X, Cui X, Yang X, Zhang X, Yang K, Wang T, Zhang H 2022 *Nano Energy* **100** 107449
- [42] Zhao Y, Fu X, Liu B, Sun J, Zhuang Z, Yang P, Zhong J, Liu K 2023 *Sci. China Mater.* **66** 1934
- [43] Liu X, Wang T, Ye H, Nan W, Chen M, Fang J, Fan F R 2024 *EcoEnergy* **2** 478
- [44] Kao S T, Hsu C C, Hong S H, Jeng U S, Wang C H, Tung S H, Liu C L 2025 *Adv. Energy Mater.* **15** 2405502
- [45] Bai C, Wang Z, Yang S, Cui X, Li X, Yin Y, Zhang M, Wang T, Sang S, Zhang W 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 37316
- [46] Kim K, Hwang S, Lee H 2020 *Electrochim. Acta* **335** 135651
- [47] Dupont M F, MacFarlane D R, Pringle J M 2017 *Chem. Commun.* **53** 6288
- [48] Li Y, Li Q, Zhang X, Deng B, Han C, Liu W 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103666
- [49] Hu R, Cola B A, Haram N, Barisci J N, Lee S, Stoughton S, Wallace G, Too C, Thomas M, Gestos A, Dela Cruz M E, Ferraris J P, Zakhidov A A, Baughman R H 2010 *Nano Lett.* **10** 838
- [50] Zhang L, Kim T, Li N, Kang T J, Chen J, Pringle J M, Zhang M, Kazim A H, Fang S, Haines C, Al-Masri D, Cola B A, Razal J M, Di J, Beirne S, MacFarlane D R, Gonzalez-Martin A, Mathew S, Kim Y H, Wallace G, Baughman R H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605652
- [51] Im H, Kim T, Song H, Choi J, Park J S, Ovalle-Robles R, Yang H D, Kihm K D, Baughman R H, Lee H H, Kang T J, Kim Y H 2016 *Nat. Commun.* **7** 10600
- [52] Zhou Y, Qian W, Huang W, Liu B, Lin H, Dong C 2019 *Nanomaterials* **9** 10
- [53] Shpekina V, Burmistrov I, Gorshkov N, Artyukhov D, Kiselev N, Kovyneva N, Smirnova Y 2019 *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **693** 012028
- [54] Yu B, Duan J, Cong H, Xie W, Liu R, Zhuang X, Wang H, Qi B, Xu M, Wang Z L, Zhou J 2020 *Science* **370** 342
- [55] Zhang D, Mao Y, Ye F, Li Q, Bai P, He W, Ma R 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 2974
- [56] Lei Z, Gao W, Wu P 2021 *Joule* **5** 2211
- [57] Zhou Y, Zhang D, Zhang S, Liu Y, Ma R, Wallace G, Chen J 2024 *SusMat* **4** e225
- [58] Zhao J, Wu X, Yu H, Wang Y, Wu P, Yang X, Chu D, Owens G, Xu H 2023 *EcoMat* **5** e12302
- [59] Mo Z, Wei S, Xie D, Zhu K, Li H, Lu X, Liang L, Du C, Liu Z, Chen G 2024 *Sci. China Chem.* **67** 1672

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Research progress and perspects of thermal conductivity regulation in ionic thermocells*

LIU Lili ZHANG Ding[†] MA Rujun[‡]

(School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

(Received 18 April 2025; revised manuscript received 5 June 2025)

Abstract

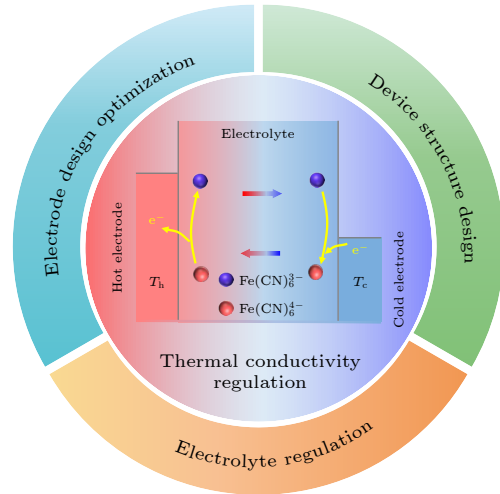
With the increasing demand for sustainable energy technologies, ionic thermocells are receiving more and more attention due to their potential to correct low-grade heat by directly converting thermal energy into electrical energy. Among the key performance indicators, the effective thermal conductivity (κ_{eff}) plays a crucial role in maintaining internal temperature gradients and enhancing overall energy conversion efficiency of thermocells. However, compared with the extensively studied thermopower (S_{tg}) and electrical conductivity (σ), κ_{eff} has received less systematic attention. This review summarizes recent advances in the regulation of thermal conductivity in ionic thermocells, focusing on its crucial role in thermoelectric performance. We discuss the influences of electrode materials, electrolyte compositions, and device architectures on heat transport, and highlight representative strategies involving materials engineering and structural design to optimize the synergy between thermal conduction and ionic conduction. Finally, we outline future directions such as material optimization, interface engineering, and improved thermal characterization techniques to promote the development of next-generation high-performance thermocells.

Keywords: ionic thermocell, thermal conductivity performance, material optimization, structural design

PACS: 88.30.ej, 65.80.-g, 66.10.cd

DOI: 10.7498/aps.74.20250503

CSTR: 32037.14.aps.74.20250503



* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2020YFA0711500), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52473215, 52273248, 52303238), and the Natural Science Foundation of Tianjin City, China (Grant No. S24JQU021).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangding@nankai.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: malab@nankai.edu.cn



离子热电池中热导调控的研究进展与展望

刘利利 张鼎 马儒军

Research progress and perspectives of thermal conductivity regulation in ionic thermocells

LIU Lili ZHANG Ding MA Rujun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 178801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250503

CSTR: 32037.14.aps.74.20250503

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250503>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于扫描热探针技术的二维材料物性调控研究进展

Research progress of regulation of physical properties of two-dimensional materials based on thermal scanning probe lithography

物理学报. 2025, 74(3): 038101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241590>

塑性热电材料研究进展及展望

Research progress and prospects of plastic thermoelectric materials

物理学报. 2024, 73(20): 206201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241129>

导热高分子聚合物研究进展

Research progress of polymers with high thermal conductivity

物理学报. 2022, 71(2): 023601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211876>

基于多模态谐振的宽频雨水压电俘能器设计

Design of broadband rainwater piezoelectric energy harvester based on multimodal resonance

物理学报. 2025, 74(14): 147701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250213>

锂电池叉流流道液冷结构设计及散热特性分析

Liquid-cooled structure design and heat dissipation characteristics analysis of cross-flow channels for lithium batteries

物理学报. 2022, 71(18): 184702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220212>

高导热聚酰亚胺电介质薄膜研究进展

Research progress of high thermal conductivity polyimide dielectric films

物理学报. 2022, 71(23): 233601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221398>