

钙钛矿材料：热电领域的潜力之星

周露露, 张馨月, 林春丹*, 杨振清, 张万松, 安峰辰

中国石油大学（北京）能源交叉学科基础研究中心 油气光学探测技术北京市重点实验室, 北京 102249

摘要：硫系和卤化物钙钛矿材料具有优良的热电输运性能，以及易制备、稳定性良好等诸多优点，因而受到了广泛关注。筛选具有热电潜力的钙钛矿材料和提升现有钙钛矿材料的热电性能是目前研究的重点内容。本文回顾了钙钛矿和热电材料的基本理论，描述了材料热电性能的表征参数，综述了具有优良热电潜力的钙钛矿材料的研究进展，包括无机硫系和卤化物钙钛矿材料、有机复合钙钛矿材料以及氧化物钙钛矿材料等，并从电子结构、电输运性质、热输运性质以及热电性能调控方法等方面分析了钙钛矿材料具有优异热电优值和优良热电潜力的原因，展望了钙钛矿材料的热电应用前景。

关键词：热电；硫系钙钛矿；卤化物钙钛矿；有机-无机杂化钙钛矿；氧化物钙钛矿

中图分类号：TB34

文献标识码：A

文章编号：1674-4969(2024)04-0375-15

引言

在当今全球能源危机和温室效应日益加剧的背景下，化石燃料的燃烧仍然占据全球约 80% 的能源供应，而清洁能源和可再生能源的占比却不足 20%^[1]。同时，石油、煤炭和天然气等传统能源在使用过程中

的能量利用率极低，大量热量无法被有效利用而直接排放到环境中，导致大量能源以废热形式流失，不仅浪费了资源，还加剧了环境污染。此外，在“双碳”目标的推动下，社会的能源消耗结构正逐渐从化石能源向清洁电力转变^[2]。因此，加快新能源技术的发展变得至关重要。高效的热电能量转化是实现热能充分

收稿日期：2024-01-03；**修回日期：**2024-03-15

基金项目：国家自然科学基金项目(52078482)

作者简介：周露露（2001—），女，硕士研究生，研究方向为钙钛矿材料的热电性能计算。

张馨月（1998—），女，硕士研究生，研究方向为稀土硫化化合物的热电性能计算。

*林春丹（1968—），女，博士，教授，研究方向为计算物理、新型热电材料的设计与理论研究。E-mail:linchundan@126.com（通讯作者）

杨振清（1977—），男，博士，副教授，研究方向为新型热电材料的设计与应用。

张万松（1964—），男，博士，教授，研究方向为新型热电器件的设计与应用。

安峰辰（1984—），男，博士，副教授，研究方向为计算力学在石油工程中的应用。

引用格式：周露露, 张馨月, 林春丹, 等. 钙钛矿材料：热电领域的潜力之星[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2024, 16(4): 375-389. DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20240002

Zhou L L, Zhang X Y, Lin C D, et al. Perovskite Materials: Potential Star in the Field of Thermoelectricity[J]. Journal of Engineering Studies, 2024, 16(4): 375-389. DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20240002

利用的重要方式之一。

利用热电材料间的温度梯度产生的温差电动势, 可以引发载流子的定向移动, 进而生成电流, 实现热能向电能的转换。从能量转换的角度来看, 这种材料能够直接将热能转换为电能, 无需额外的能耗, 且不产生有毒有害物质, 因此, 它是一种极具发展潜力和环保优势的材料^[3, 4]。

早在1885年, 瑞利(Third Baron Rayleigh)就研究了利用温差电现象发电的可能性。经过上百年的发展, 热电材料已经应用在人们生产生活的各个方面, 小到照明用的小夜灯^[5], 大到车载发电^[6], 乃至新型功能性热电可穿戴设备^[7, 8]和新型热电发电机等^[9, 10], 都有热电材料应用的影子。相比于常见的热电材料来说, 钙钛矿材料在热电领域的研究较为薄弱, 但目前众多硫系钙钛矿材料和卤化物钙钛矿材料被预测具有优良的热电性能, 填补了钙钛矿材料在热电领域的空缺。这些钙钛矿材料不仅具有易制备、稳定性良好、晶格热导率低等众多优势, 而且具有十分优良的热电优值, 甚至可以与SnSe、PbSe等众所周知的热电材料相媲美, 有望成为热门的热电能量转换材料。因此, 进一步研究钙钛矿材料的热电性能, 筛选和研究具有优良热电潜力的钙钛矿材料, 对拓展钙钛矿材料在热电领域的发展应用具有重要意义。因此, 本文将从钙钛矿和热电材料的基本理论入手, 综述具有良好热电潜力的钙钛矿材料研究进展, 涉及无机硫系、卤化物、有机复合以及氧化物钙钛矿等。将从电子结构、电输运、热输运及热电性能调控等多个角度, 解析这些材料展现出的卓越热电性能和应用潜力, 旨在为相关研究提供有价值的参考。

1 钙钛矿热电材料概述

1.1 定义

(1) 钙钛矿材料是指和 CaTiO_3 具有相同结构式 ABX_3 的物质的统称, 如图1为立方相三维钙钛矿晶体结构。钙钛矿材料常用于钙钛矿太阳能电池的制备与应用, 近年来一直是光伏领域的研究热点^[11-14], 单结钙钛矿太阳能电池的光电转换效率目前已突破

25%^[15-16]。与此同时, 钙钛矿材料在其他领域的应用也得到了广泛的探索, 如光电探测器、发光二极管和半导体激光器等领域^[17-19]。

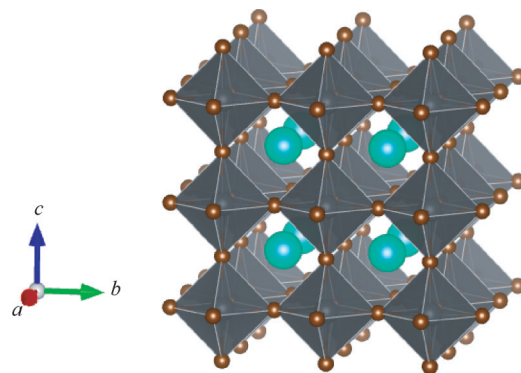


图1 立方相三维钙钛矿晶体结构示意图

Figure 1 The crystal structure diagram of cubic phase three-dimensional perovskite

(2) 热电材料也称温差电材料, 是一种利用固体内部载流子运动, 实现热能和电能直接相互转换的功能材料, 其热能和电能的转换机理就是热电效应, 包括Seebeck效应^[20]和Peltier效应^[21]等。除了常见的热电材料如 Bi_2Te_3 外, 人们还发现众多无机金属钙钛矿材料、有机复合钙钛矿材料以及氧化物钙钛矿材料都展现出卓越的热电性能。特别是以 CaZrS_3 为代表的硫系钙钛矿材料, 由于其超低晶格热导率和较大的Seebeck系数, 被视为极具潜力的热电材料, 其n型 CaZrS_3 材料在900 K下的热电优值高达4.06^[22]。除硫系钙钛矿材料外, CsPbBr_3 、 CsPbI_3 和 CsSnI_3 等全无机卤化物钙钛矿材料具有优异的热电转换效率^[23]和超低晶格热导率^[24], 有望成为极具潜力的热电材料。

1.2 性能参数

钙钛矿热电材料的应用方向主要为热电发电和热电制冷。其应用器件的性能参数主要为能量转换效率, 具体包括热电发电器件的最大发电效率 $\eta_{\max}$ ^[25]和热电制冷器件的最大制冷效率 $\text{COP}_{\max}$, 常用式(1)和式(2)表示:

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_C/T_H} \quad (1)$$

$$\text{COP}_{\max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + \overline{ZT}} - T_H/T_C}{\sqrt{1 + \overline{ZT}} + 1} \quad (2)$$

式中, T_H 为热端温度, K; T_C 为冷端温度, K。两式中存在一个共同的无量纲性能指数 ZT 。 ZT 值越大, 两种热电器件的能量转换效率就越高, $\overline{ZT}$ 为 ZT 的平均值。

热电材料的 ZT 值^[26]常用式(3)来表示:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (3)$$

式中, S 为 Seebeck 系数, $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$; σ 为电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; κ 为热导率, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K。 $S^2 \sigma$ 为热电材料的功率因数 ($\text{PF} = S^2 \sigma$), 属于电输运性质, 而 κ 包含热电材料的电子热导率和晶格热导率, 为材料的热输运性质。

由式(3)可得, 钙钛矿热电材料获得较高的热电性能, 需要同时具备较大的 Seebeck 系数和良好的电导率保证电输运性能。另外, 需要材料具备较低的热导率以维持材料两端的温差, 图2给出了相关热电参数随载流子浓度变化的关系, 可以得出, 每一个热电性能参数都与载流子浓度密切相关, 并且变化关系各有不同^[27]。

1.2.1 Seebeck 系数 Seebeck 系数是表征热电材料 Seebeck 效应强弱的物理量, 是材料内部产生的温差电动势与材料两端温差的比值, 式(4)中给出了

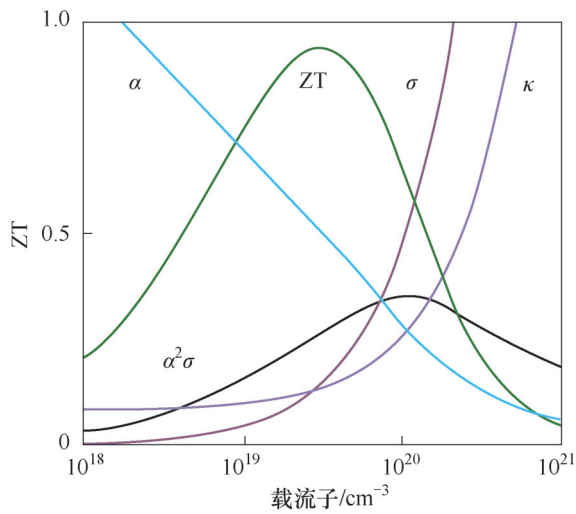


图2 ZT 值及相关热电参数随载流子浓度变化的示意图^[27]

Figure 2 Diagram of ZT value and related thermoelectric parameters as a function of carrier concentration^[27]

Seebeck 系数 (S) 的影响因素^[28]:

$$S = \frac{2m^* k_B^2 T}{3e\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (4)$$

式中, m^* 为载流子有效质量; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度, K; e 为电子的电荷量, C; $\hbar$ 为约化 Planck 常量; n 为载流子浓度, cm^{-3} 。材料的 Seebeck 系数与温度、载流子浓度、有效质量、价(导)带的有效态密度和散射机制等有关, 可以通过载流子浓度工程调控材料的 n 并增加态密度有效质量提升钙钛矿热电材料的 Seebeck 系数。

1.2.2 电导率 钙钛矿型热电材料的电输运性质中另一重要的参数是电导率 (σ), 式(5)中给出了电导率的影响因素:

$$\sigma = ne\mu = ne^2 \tau / m^* \quad (5)$$

式中, μ 为载流子迁移率, $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; τ 为弛豫时间, s。钙钛矿热电材料通常也是半导体材料, 对于 p 型半导体, 空穴导电占主导地位, 因此材料的电导率与载流子浓度和空穴迁移率成正比。而对于 n 型半导体, 电子为载流子多子, 材料的电导率则与载流子浓度和电子迁移率成正比。

1.2.3 热导率 导体也往往是导热体, 钙钛矿热电材料的热输运性质主要由热导率 (k) 表征, 其热导率的高低主要取决于晶格对声子和电子的散射能力, 其公式见式(6)^[29]:

$$k = k_e + k_L = L\sigma T + k_L \quad (6)$$

式中, k_e 为电子热导率, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; k_L 为晶格热导率, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; L 为洛伦兹常数; σ 为电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。电子热导率与洛伦兹常数, 电导率和热力学温度有关, 即与材料的电输运性能有较强的耦合关系, 而晶格热导率则是一个相对独立的参数, 因此可以通过降低材料的晶格热导率来降低钙钛矿热电材料的热导率, 进而提升其热电性能。

2 具有热电潜力的钙钛矿材料

2018 年, Wu 等^[30]探讨了氧化物钙钛矿和新兴的杂化卤化物钙钛矿材料的热电性能, 总结了氧化物和杂化钙钛矿材料的热电优值。图3显示, 与传统热电材料[如 BiSbTe 、 $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (LAST)、 SiGe]相比,

钙钛矿材料的热电优值仍有待进一步提高。因此, 要实现钙钛矿热电材料的大面积推广, 需要筛选新的钙钛矿热电材料, 或者是对现有的钙钛矿材料进行热电性能优化。

2.1 无机硫系钙钛矿热电材料

硫系化合物材料因其非凡的热电性能引起了热电领域的广泛关注^[31-33]。近期, Zhu等^[34]将稀土硫族化合物定义为一种具有低晶格热导率的新型热电材料, 它们可以通过阳离子空位调控电子载流子浓度因而具有良好的热电性能。Toriyama等^[35]通过n型掺杂有效提高了稀土硫族化合物 Y_2Te_3 的热电性能, 并且实现 $ZT > 1$ 。夏雨虹等^[36]通过对 Y_2Te_3 施加应变调控其热电性能, 将n型 Y_2Te_3 的ZT提升到0.9, 同样表明了硫系化合物具有作为热电材料的巨大潜力。其他同类硫族化合物材料, 如 $La_{3-x}Te_4$ ^[37]已被广泛研究用于高温热电材料, $Pr_{3-x}Te_4$ ^[38]、 $Nd_{3-x}Te_4$ ^[39]、 $La_{3-x}Te_4$ ^[40]和 La_2Te_3 ^[41]等也表现出低晶格热导率和良好的热电性能。Xia等^[29]通过施加应变将n型 Er_2Te_3 材料的热电优值显著提高到1.35, 这一结果进一步强调了硫系化合物作为候选热电材料的巨大前景。因此, 它作为一种新型热电材料具有相当大的潜力。

硫系钙钛矿热电材料具有较大的Seebeck系数和

超低晶格热导率, 在热电材料领域受到了广泛关注^[42]。此类材料的基本构型为 ABX_3 [$A = Ca$ (钙), Sr (锶), Ba (钡), Mg (镁); $B = Ti$ (钛), Zr (锆), Sn (锡), Hf (铪); $X = S$ (硫), Se (硒)]^[21]。Shahmohamadi等^[42]使用第一性原理预测了40种可合成并且结构稳定的硫族钙钛矿热电材料(如 $SnHfS_3$ 、 $SbGaS_3$ 等)。如图4所示为硫族钙钛矿热电材料常见的晶体结构, 其组成元素在地球上储量丰富, 并且一些化合物的功率因数(PF)与众所周知的热电材料(如 $PbTe$ 和 Bi_2Te_3 等)性能相当, 甚至更优(如图5所示)。另外, 他们还利用高精度非谐波晶格动力学的方法验证了这些化合物具有极低的晶格热导率(k_L), 预测硫族钙钛矿热电材料有望成为高效实用的新型热电材料。

Moroz等^[43]采用高温固相反应和机械合金化方法实验上合成了硫系钙钛矿热电材料 $Sr_{1-x}Sb_xHfSe_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01$)的单相多晶粉末, 其热导率在300~700 K下仅为 $0.9 \sim 1.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 通过Sb元素掺杂其热导率能降低至 $0.77 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 在热力学温度为873 K时其电导率和Seebeck系数达到了 $6.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $284 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。尽管其热电性能并不十分突出, 但Sb元素掺杂有效提高了其最大功率因数, 有利于硫族钙钛矿热电材料的发展应用。

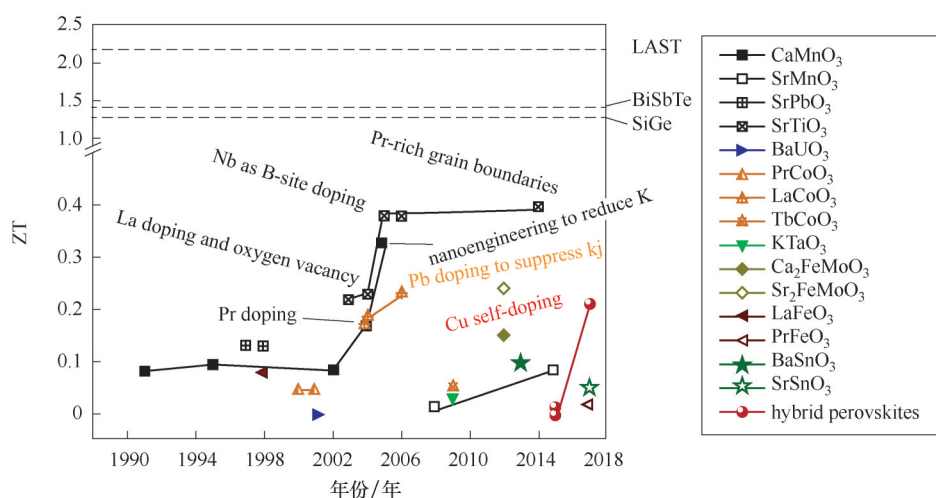


图3 氧化物和杂化钙钛矿材料的热电ZT值汇总^[30]

Figure 3 Summary of thermoelectric ZT values for oxide and hybrid perovskite materials^[30]

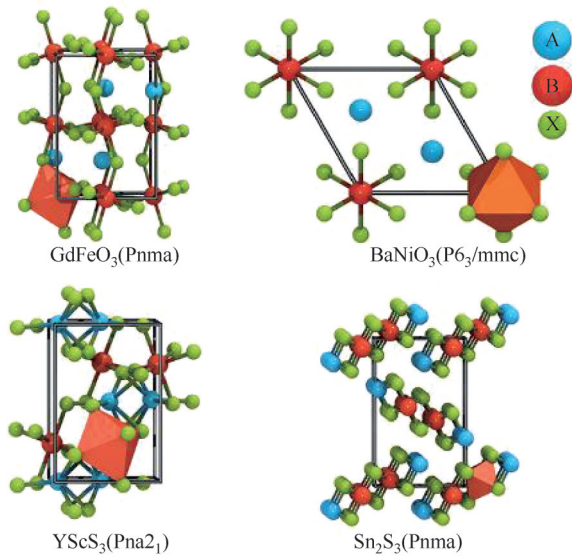


图4 硫族钙钛矿热电材料 ABX_3 常见的晶体结构类型(A和B是金属; X = S, Se)^[42]

Figure 4 Common crystal structure types of chalcogenide perovskite thermoelectric material ABX_3 (A and B are metals; X = S, Se)^[42]

在硫系钙钛矿材料的理论研究方面, $CaZrSe_3$ 、 $CaZrS_3$ 以及 $BaZrS_3$ 都是具有潜在热电应用的钙钛矿材料, 在特定温度下其热电优值甚至优于 $SnSe$ 等热门的热电材料, 并且其热电性能均在晶格的不同轴向上表现出各向异性, 如表 1^[22]所示为 $CaZrS_3$ 等材料和其他热电材料的晶格热导率($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)和最佳 ZT 值对比。

$CaZrSe_3$ 晶体具有强的晶格非谐性, 高德拜温度

和短声子寿命, 有助于达到超低晶格热导率和有竞争力的热电优值^[21]。Osei-Agyemang 等^[44]研究了环境友好的 $CaZrSe_3$ 晶体的热电性能, 研究发现在所有温度下 $CaZrSe_3$ 晶体的热电特性沿晶格方向存在高度各向异性。对于 $CaZrSe_3$ 晶体 p 型和 n 型掺杂来说, 当掺杂在 0 ± 0.2 eV 化学势范围时, Seebeck 系数达到 $\pm 2300 \mu V \cdot K^{-1}$ 。同时, 如图 6 所示, 在 0 ± 0.8 eV 和 -3.5 eV 范围内掺杂 $CaZrSe_3$ 时, ZT_e (只考虑电子热导率时的热电优值) 分别达到 1.0 和 1.11。

除以上 Ca 基硫系钙钛矿材料外, Osei-Agyemang 等^[45]还研究了硫系钙钛矿材料 $BaZrS_3$ 晶体的电子传输, 当载流子浓度为 $10^{17} cm^{-3}$ 时, 预测 $BaZrS_3$ 晶体具有最佳功率因数和最大热电优值 ZT_e 。当掺杂在 0 ± 0.3 eV 化学势范围时, $BaZrS_3$ 晶体的 Seebeck 系数高达 $3000 \mu V \cdot K^{-1}$, 与 $CaZrS_3$ 和 $CaZrSe_3$ 晶体相同, $BaZrS_3$ 晶体在 a 和 b 晶格方向的电导率和电子热导率均表现出很强的各向异性。如图 7 所示, 在化学势为 ± 1 eV 和 -4 eV 时, 最佳热电优值 ZT_e 达到了 1.0 和 1.08。

Song 等^[22]根据 Osei-Agyemang 等^[45]的研究进展, 通过第一性原理结合半经典玻尔兹曼输运理论研究了硫系钙钛矿热电材料 $CaZrS_3$ 各向异性热电性能的影响, 其热电性能在晶体的不同轴向上表现出明显的各向异性, 具有出色的功率因数和超低导热性, 且在不

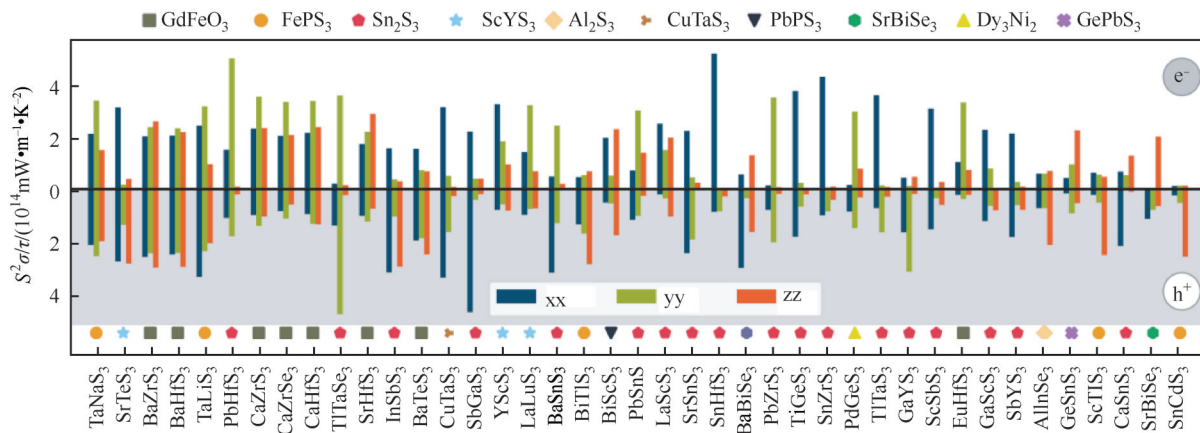


图5 一些硫系钙钛矿材料的计算功率因数^[42]

Figure 5 Calculated power factor of some chalcogenide perovskite materials^[42]

表1 CaZrS₃和其他热电材料的晶格热导率和最佳ZT值^[22]

Table 1 Lattice thermal conductivities and optimal ZT values for CaZrS₃ and other thermoelectric materials^[22]

材料	T/K	晶格热导率 $k_L/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$				ZT
		k_{La}	k_{Lb}	k_{Lc}	k_{Lav}	
CaZrS ₃	300	1.06	1.09	1.01	1.05	1.60
	900	0.36	0.38	0.34	0.36	4.06
CaZrSe ₃	300	1.27	1.16	1.08	1.17	1.00 (550 K)
BaZrS ₃	300	—	—	—	1.20	1.08
BaHfS ₃	300	—	—	—	—	0.5
	700	—	—	—	—	1.7
SnSe	923	0.47	0.69	0.67	0.61	2.62
SnSe ₂	800	0.55	0.55	0.42	0.51	0.86

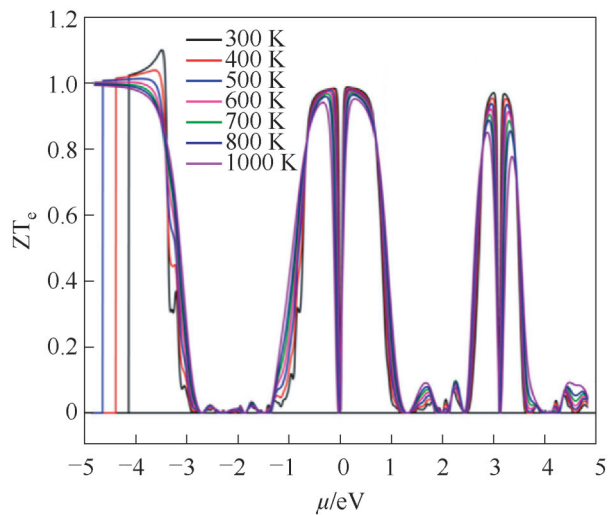


图6 不同温度下CaZrSe₃的热电优值ZT_e上限^[44]
Figure 6 Upper limit of the thermoelectric figure of merit, ZT_e, for CaZrSe₃ at different temperatures^[44]

同温度下材料的热电优值ZT有明显不同,产生令人印象深刻的ZT值。如图8所示,900 K下n型和p型CaZrS₃材料的热电优值分别达到了4.06和2.62。

2.2 无机卤化物钙钛矿热电材料

除硫系钙钛矿热电材料外,以CsPbBr₃、CsPbI₃等为代表的卤化物钙钛矿材料除了作为热门的光伏材料外,具有优异的热电转换效率^[23],有望成为具有热电潜力的钙钛矿材料。

Faizan等^[46]采用密度泛函理论(DFT)和不同的交换相关函数,筛选了三种无机卤化物双钙钛矿材料Rb₂SnI₆、Rb₂PdI₆和Cs₂PtI₆。电子能带结构计算显

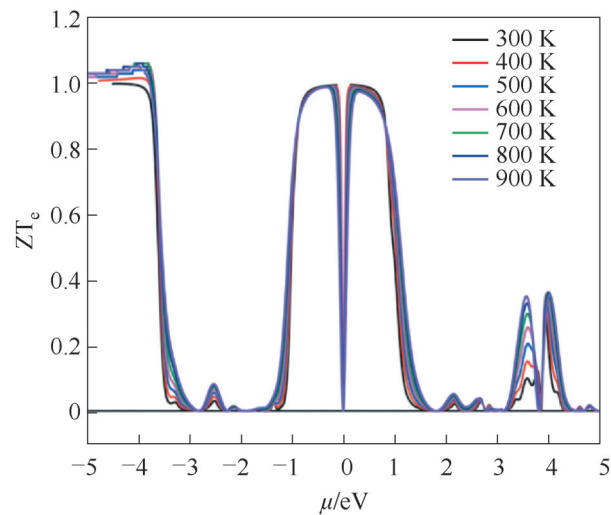


图7 不同温度下BaZrS₃的热电优值ZT_e上限^[45]
Figure 7 Upper limit of the thermoelectric figure of merit, ZT_e, for BaZrS₃ at different temperatures^[45]

示,这三种化合物都是具有退化能带极值的窄带隙半导体(能带隙在0.47~1.22 eV之间)。低有效质量和有利的带隙特征使它们成为热电应用的理想材料。如图9所示,由于具有高Seebeck系数和最大功率因数,p型掺杂后的热电优值分别为0.98、0.96和0.97。

Liu等^[47]在实验上研究了Sn基卤化物钙钛矿材料CsSnI_{3-x}Cl_x的热电性能,其具有很强的空气稳定性,并通过自掺杂实现了薄膜热电材料性能的提升。在一个薄的表层中将二价Sn氧化为四价Sn,同时富含Cl的表层充当了自由电荷源和保护块体免受氧化的牺牲层,实现将电荷转移到块体材料中,将掺杂缺陷与传

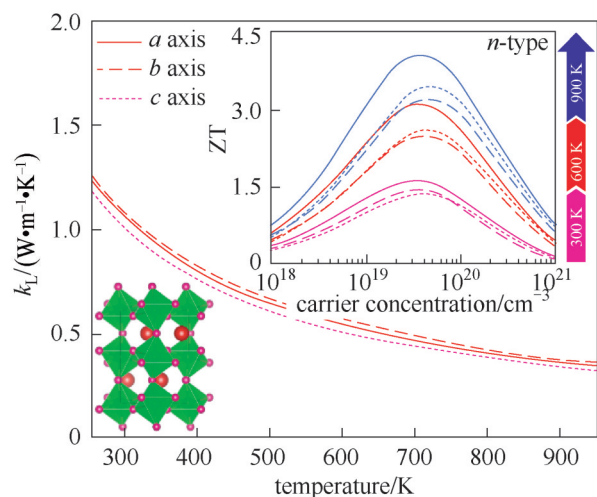


图8 CaZrS_3 晶体不同温度下的晶格热导率和热电优值^[22]
Figure 8 Lattice thermal conductivity and thermoelectric value of CaZrS_3 crystal at different temperatures^[22]

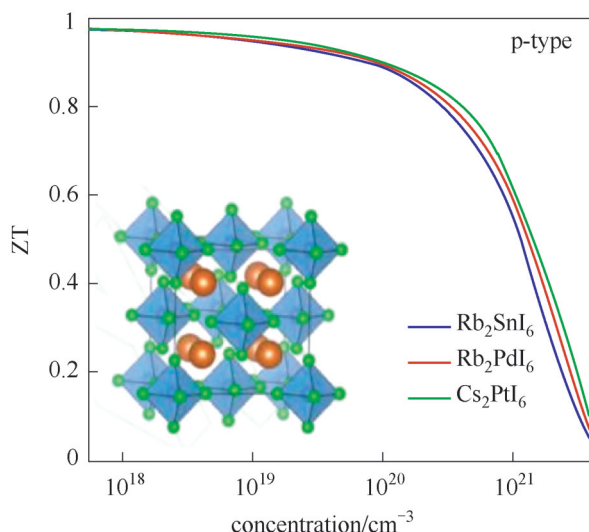


图9 p型 Rb_2SnI_6 等卤化物双钙钛矿晶体的热电优值^[46]
Figure 9 Thermoelectric value of p-type Rb_2SnI_6 halide double perovskite crystals^[46]

输区域隔开, 增强了 $\text{CsSnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 晶体的导电性。此外, 在优化Cl掺杂和氧化程度的同时, 实现了晶体热电优值的提升。

以 CsPbBr_3 为代表的卤化物钙钛矿材料除了作为热门的光伏材料外, 具有优异的热电转换效率。王一升等^[24]通过平衡态分子动力学模拟和第一性原理计算了 CsPbBr_3 、 CsPbI_3 和 CsSnI_3 不同晶体结构的晶格热导率。其晶格热导率分别为 0.32 、 0.31 、 $0.35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

表明 CsPbBr_3 等无机卤化物钙钛矿材料具有极低的晶格热导率, 并且随温度的升高下降, 其在固态相变发生点未发现热导率的突变或异常, 表明 CsPbBr_3 等无机卤化物钙钛矿材料具有极大的热电应用前景。除理论模拟外, Lee等^[48]通过实验得出了 CsPbBr_3 、 CsPbI_3 和 CsSnI_3 等晶体晶格热导率的实验值, 分别为 0.42 、 0.45 、 $0.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。同样表明 CsPbBr_3 等卤化物钙钛矿材料具有优良的热电潜力, 有望达到高的热电优值。

Jong等^[49]通过晶格动力学和玻尔兹曼输运方程研究了Ge基卤化物钙钛矿材料 CsGeX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}$ 和 Cl)的热电性能, 其与传统热电材料的对比数据如表2^[49]所示。研究发现这些钙钛矿材料具有低于 $0.18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的超低热导率和高于 $860 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的极高载流子迁移率, 这远远优于传统的 PbSe 、 PbTe 热电材料。这些结果表明, 无机卤化物钙钛矿材料有望成为低成本、高性能的新型热电材料。

除以上Ge基钙钛矿材料外, Jong等^[50]还采用第一原理晶格动力学, 结合温度诱导的非谐波声子重正化, 以及玻尔兹曼输运方程, 预测了立方无机碘化物 CsBI_3 ($B = \text{Pb}, \text{Sn}$ 和 Ge)的热电性能, 其与 GeTe 材料的对比数据如表3^[50]所示。在 $T = 700 \text{ K}$ 时, CsBI_3 具有低于 $0.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的超低晶格热导率和超过 $1.0 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 的高热功率因数。并且, 在n型掺杂下, 立方 CsGeI_3 和 CsSnI_3 的功率因数 ZT 分别达到 1.05 和 0.95 , 此结果甚至高于 GeTe 材料。

2.3 有机(复合)钙钛矿热电材料

热电材料包括无机热电材料和有机(复合)热电材料等, 目前主要的热电材料为无机热电材料。许多无机热电材料质地较脆, 并且由有毒金属元素组成, 限制了热电材料的大规模应用。有机热电材料的质量轻, 可塑性强, 热导率低, 受到了研究者的广泛关注, 但其也受困于电导率低, 材料稳定性差等缺点。目前, 一些新型体系的有机(复合)热电材料展现出了较好的热电性能和研究前景^[51-57]。

近年来, 有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料被发现具有较低的热导率和较大的Seebeck效应, 其钙钛矿材料的基本通式为 ABX_3 ^[51], A位为一价有机阳离

表2 计算得出 300 K 时 CsGeX₃ (X = I、Br 和 Cl) 与 PbSe、PbTe 材料的性能参数对比^[49]Table 2 Comparison of the performance parameters of CsGeX₃ (X = I, Br, and Cl) with PbSe and PbTe materials at 300 K^[49]

材料	有效质量 m^*	弹性常数 C/GPa	形变势 D/eV	载流子迁移率 $\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	热导率 $\kappa/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
CsGeI ₃	0.22	46.17	10.81	1677	0.10
CsGeBr ₃	0.27	56.62	10.14	1401	0.16
CsGeCl ₃	0.36	63.28	9.53	863	0.18
PbSe	0.27	71.00	25.00	1140	1.91
PbTe	0.26	91.00	22.00	1508	2.50

表3 通过 p 型 n 型掺杂 CsBi₃ (B = Pb、Sn 和 Ge) 在 700 K 时的热电性能^[50]Table 3 Thermoelectric properties of CsBi₃ (B = Pb, Sn and Ge) doped by p-type n-type at 700 K^[50]

材料	$k_L/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$S^2\sigma/(\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$		ZT	
		p-type	n-type	p-type	n-type
CsPbI ₃	0.27	1.5	1.0	0.45	0.30
CsSnI ₃	0.45	1.4	3.0	0.28	0.95
CsGeI ₃	0.59	1.5	6.0	0.29	1.05
GeTe	0.87	3.3	—	0.90	—

子[如 NH_4^+ 、 CH_3NH_3^+ 和 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$]，B 位为二价金属(如 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 和 Pb^{2+})，X 位为阴离子卤化物(I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 F^-)。Selmani 等^[51]利用第一性原理计算了无机卤化物 CsSnCl_3 和有机-无机卤化物材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 的电子结构和热电性能，其在不同温度下的 Seebeck 系数、电导率、热导率和热电优值，如表 4 所示。计算结果显示，有机-无机卤化物钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 具有更大的 Seebeck 系数和功率因数。在 800 K 时，无机卤化物 CsSnCl_3 和有机-无机卤化物材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 的 ZT 值分别为 0.62 和 0.67，有望成为高温热电应用的潜在材料。

除上述卤化物有机单钙钛矿材料外，有机杂化双钙钛矿材料也被预测具有优良的热电潜力。Mokhefi 等^[52]

利用密度泛函理论计算了双钙钛矿材料 $(\text{NH}_4)_2\text{AgGaBr}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{AgAlBr}_6$ 的电子结构和热电性能，其热电优值随温度变化如图 10 所示。结果显示双钙钛矿材料 $(\text{NH}_4)_2\text{AgGaBr}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{AgAlBr}_6$ 的 ZT 值最高达到 0.737 和 0.734，在热电性能方面具有很好的应用潜力。

对有机(复合)钙钛矿材料的热电性能研究愈加广泛，Xie 等^[53]使用改进的溶剂工程方法制备了高质量的 $\text{MAPbI}_3(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$ 单晶，将不同导电性的钙钛矿单晶结合，得到了高 Seebeck 电压的热电模块。器件优化后，热电模块在 115 °C 温差下输出电压高达 337 mV，理论最大功率达 65 nW。同时，Yang 等^[54]的研究表明，立方相三碘化甲基铵铅 MAPbI_3

表4 计算出的 CsSnCl_3 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 在 300、600 和 800 K 的热电性能^[51]Table 4 Calculated thermoelectric properties of CsSnCl_3 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ at 300, 600, and 800 K^[51]

材料	T/K	$S/(\text{10}^{-4}\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	$\sigma/\tau/(\text{10}^{18}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$k/\tau/(\text{10}^{14}\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	ZT
CsSnCl_3	300	1.158	1.109	0.133	0.37
	600	1.608	1.480	0.416	0.57
	800	1.779	1.801	0.738	0.62
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$	300	1.495	0.940	0.133	0.52
	600	1.915	1.534	0.529	0.64
	800	2.120	2.020	1.041	0.67

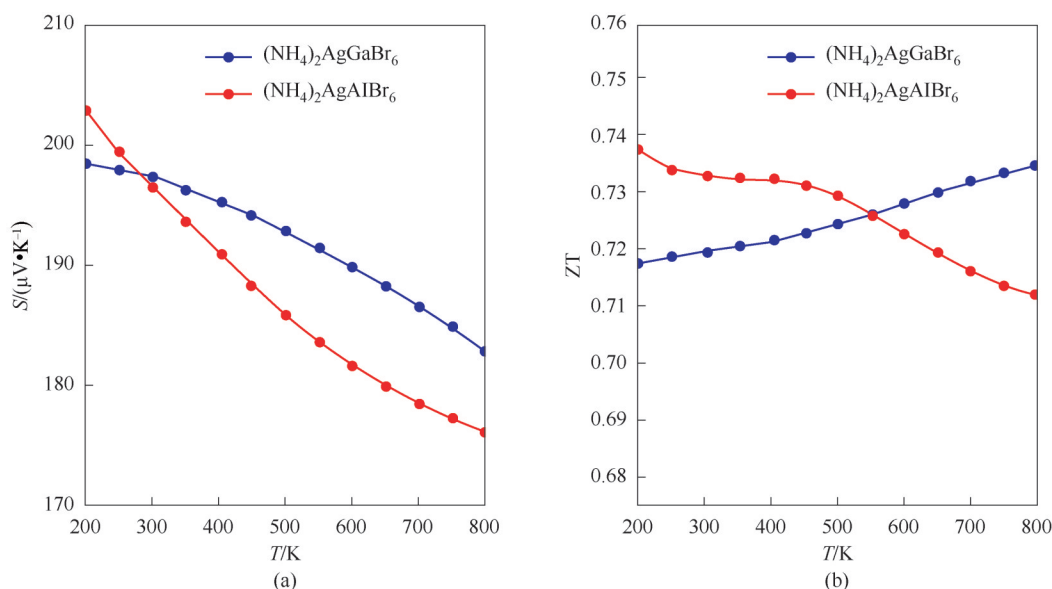


图10 杂化双钙钛矿材料 $(\text{NH}_4)_2\text{AgGaBr}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{AgAlBr}_6$ 的Seebeck系数和热电优值^[52]

Figure 10 Thermoelectric values of hybrid double perovskite materials $(\text{NH}_4)_2\text{AgGaBr}_6$ and $(\text{NH}_4)_2\text{AgAlBr}_6$ ^[52]

$(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$ 具有异常的压力效应,其八面体的拉伸和应变有助于抑制材料热导率的变化,有望成为热电性能去耦的压力调制能量转换材料。热电材料不仅应用于热电系统,在红外光热电成像中也发挥着重要的作用。Xiong等^[55]研究了典型固体钙钛矿材料 MAPbI_3 的离子热电特性,揭示了其具有 $35.7\text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ 的极高Seebeck系数。此外,他们还组装了碳/ MAPbI_3 单晶/碳光热电探测器,为研究基于离子和电子混合导体的高效热电器件和开发光热电应用提供了新的途径。

实现有机材料和无机材料的结合同样可以提高钙钛矿材料的热电性能。Haque等^[56]将有机小分子和共轭聚合物掺入了无机卤化物钙钛矿材料 CsSbI_3 ,调节了载流子浓度,达到了超过 $200\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高导电性,利用材料可调谐和增强的电子特性实现薄膜热电材料,其室温附近的热电优值为0.21。

2.4 氧化物钙钛矿热电材料

Bi等^[58]通过中熵成分设计提升了钙钛矿材料的热电性能。他们通过固相反应和石墨埋藏烧结合成了一种新型的三元中熵钙钛矿氧化物 $(\text{Sr}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ca}_{1/3})\text{TiO}_3$,该材料具有能带平坦化可以产生高的Seebeck系

数,在773 K时,功率因数达到了 $378.8\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。并且,介质熵、氧空位和多孔结构产生的增强多声子散射显著降低了晶格热导率,在773 K时晶格热导率仅为 $1.90\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,为钙钛矿材料热电性能的优化提供了新的调控方法。

Arshad等^[59]研究了LSCF钙钛矿氧化物作为太阳能驱动蒸汽产生和光热电纳米发电机的高效光热材料。实验表明,其具有显著的热量积累($44\text{ }^\circ\text{C}$),可以实现有效的太阳能蒸汽产生,开发的SSG具有 $2.36\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 的高蒸发率。研究表明,在 $1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的太阳照射下,其输出电压和输出电流达到292.2 mV和52.5 mA。该研究将推动下一代光热材料向高效能量转换的方向发展。

3 影响热电性能的因素

钙钛矿材料的热电性能参数主要为功率因数 PF ^[60-61]和热电优值 ZT ^[62-63],影响材料热电优值 ZT 的因素包括电学性质之间的影响以及电学性质和热学性质之间的相互影响^[64-66]。

电学性质主要是指功率因数 PF ,其中包括Seebeck系数和电导率。材料的电学性质之间存在较强的耦合关系,当增大载流子浓度时,能有效提高电

导率,但会造成 Seebeck 系数的减小,同样,增大态密度有效质量时,能有效增大 Seebeck 系数,却也会减小电导率,最终使总的功率因数 PF 难以提高。除材料电学性质之间的相互影响外,其电学性质和热学性质之间同样存在耦合关系^[67]。材料的热学性质主要是指材料的热导率,包括电子热导率和晶格热导率,电子热导率的影响因素中包括电导率。因此,当提高材料的电导率时,也会引起热导率的增大,这会对热电优值 ZT 的增大起到阻碍作用。因此,材料电学参数和热学参数之间的相互耦合增加了提高热电优值 ZT 的难度,成为热电材料推广应用的最大阻碍。

从材料热电性能与载流子浓度的关系来看,热电性质中材料的 Seebeck 系数随载流子浓度的增加而减小,电导率随载流子浓度的增加而增大。在 Seebeck 系数和电导率的双重作用下,材料的功率因数 PF 具有最大值。因此,可以通过调节载流子浓度以达到最大的功率因数 PF。在优化载流子浓度的条件下,对材料的电子能带结构调控可以有效解耦材料的电输运性能。材料的电子能带结构由导带、价带和带隙构成,对热电材料的电输运性质有很大的影响,电学性质中 Seebeck 系数主要由费米能级附近的电子能带结构控制,当该能级附近的能带简并度越高或能谷越多时,对应的电子态密度会急剧升高,有利于 Seebeck 系数的增大。具体来说,可以通过掺杂的方式对电子能带结构进行调控^[68-69],掺杂能够引入共振能级、实现能带简并,以提高材料的电学性质和热电优值。除对电学性能的调控外,晶格热导率作为唯一能够相对独立调控的参量,可以通过对材料进行微观结构调控以调节声子色散关系和增强声子散射来实现晶格热导率的降低^[70]。

参考文献

- [1] Channegowda M, Mulla R, Nagaraj Y, et al. Comprehensive insights into synthesis, structural features, and thermoelectric properties of high-performance inorganic chalcogenide nanomaterials for conversion of waste heat to electricity[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(7): 7913-7943.
- [2] 苏健, 梁英波, 丁麟, 等. 碳中和目标下我国能源发展战略探讨[J]. 中国科学院院刊, 2021, 36(9): 1001-1009.

4 结论与展望

面对日益严峻的能源形势,钙钛矿材料作为易制备、稳定性良好的能量转化材料,被广泛应用于光电、热电等领域。

许多研究者通过理论和实验研究表明,众多有机、无机钙钛矿材料具有优良的热电潜力,在电导率和热导率等方面具有突出优势。其中,硫系和卤化物钙钛矿材料被发现具有极好的热电优值,在 Seebeck 系数、功率因数以及电子热导率和晶格热导率方面能够与众所周知的热电材料相媲美,甚至更优。例如, CaZrS_3 、 CaZrSe_3 和 BaZrS_3 等多种硫系钙钛矿材料和 Rb_2SnI_6 、 CsPbBr_3 和 CsSnI_3 等多种卤化物钙钛矿材料均具有较大的 Seebeck 系数和较低的晶格热导率,其热电优值均能够达到 1 左右,甚至 CaZrS_3 等材料的热电优值在高温下可以达到 4 以上,表明钙钛矿材料有望成为热电应用的新选择。同时,众多研究表明硫系钙钛矿材料的热电性能在晶格的不同方向上具有明显的各向异性,为提升钙钛矿材料的热电性能提供了新的方向。

另外,科研人员不断开发热电材料的优化策略,总结了许多提升其热电优值的方式。通过能带工程、纳米工程、自掺杂以及外来元素掺杂等调控方法可以有效改善钙钛矿材料的热电性能,有望实现更高的热电优值。在应用方面,钙钛矿材料除广泛应用于光电探测器、发光二极管和半导体激光器等领域外,也逐渐应用于红外光热电成像和光热电纳米发电机等领域,表明钙钛矿材料的热电应用愈加广泛。

钙钛矿材料热电性能研究不仅有利于开发新型高效的热电材料,更为钙钛矿材料的光电、热电应用结合开启了新的思路,有利于钙钛矿材料在能源领域的发展和应用。

- Su J, Liang Y B, Ding L, et al. Research on China's energy development strategy under carbon neutrality[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2021, 36(9): 1001-1009.
- [3] Elsheikh M H, Shnawah D A, Sabri M F M, et al. A review on thermoelectric renewable energy: principle parameters that affect their performance[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30: 337-355.
- [4] Yang L, Chen Z G, Dargusch M S, et al. High performance thermoelectric materials: progress and their applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(6): 1701797.
- [5] 李志广, 苏畅, 赵学谦. 基于半导体温差发电的暖气小夜灯[J]. *电源技术*, 2020, 44(1): 83-84, 94.
Li Z G, Su C, Zhao X Q. Night light on heating installation based on semiconductor thermoelectric power generation[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(1): 83-84, 94.
- [6] 全睿, 李涛, 乐有生, 等. 汽车尾气温差发电系统车载兼容性多目标优化研究[J]. *中国机械工程*, 2022, 33(16): 2000-2007, 2015.
Quan R, Li T, Yue Y S, et al. Research on multi-objective optimization of vehicle compatibility of automobile exhaust thermoelectric generator systems[J]. *China Mechanical Engineering*, 2022, 33(16): 2000-2007, 2015.
- [7] Yang Q Y, Yang S Q, Qiu P F, et al. Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors[J]. *Science*, 2022, 377(6608): 854-858.
- [8] Zhang C R, Zong P A, Ge Z S, et al. MXene-based wearable thermoelectric respiration sensor[J]. *Nano Energy*, 2023, 118: 109037.
- [9] Wang R H, Wu M L, Jiang D T, et al. Stretchable thermoelectric generators based on bulk Bi_2Te_3 and liquid metals[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2023, 9(12): 2300300.
- [10] Hou S H, Huang J W, Liu Y J, et al. Encapsulated Ag_2Se -based flexible thermoelectric generator with remarkable performance[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 38: 101276.
- [11] 王斐, 杨振清, 夏雨虹, 等. Ge/Sn合金化对 CsPbBr_3 钙钛矿热载流子弛豫影响的非绝热分子动力学研究[J]. *物理学报*, 2024, 73(2): 316-322.
Wang F, Yang Z Q, Xia Y H, et al. Nonadiabatic molecular dynamics study on effect of Ge/Sn alloy on hot carrier relaxation of CsPbBr_3 perovskite[J]. *Acta Physica Sinica*, 2024, 73(2): 316-322.
- [12] 潘婧, 苏丽君, 李婧, 等. 高性能钙钛矿太阳能电池吸光层的制备及其光电性能研究[J]. *功能材料*, 2023, 54(11): 11186-11191.
Pan J, Su L J, Li J, et al. Preparation and photoelectric properties of high performance perovskite solar cells absorbing layer[J]. *Journal of Functional Materials*, 2023, 54(11): 11186-11191.
- [13] 王辉, 郑德旭, 姜箫, 等. 基于协同钝化策略制备高性能柔性钙钛矿太阳能电池[J]. *物理学报*, 2024, 73(7): 078401.
Wang H, Zheng D X, Jiang X, et al. Fabrication of high-performance flexible perovskite solar cells based on synergistic passivation strategy [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2024, 73(7): 078401.
- [14] Zhao X Y, Zhang X S, Liu X, et al. Improving efficiency of silicon solar cells by integrating SiO_2 -coated lead-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ perovskites quantum dots as luminescence down-shifting layer[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 682: 132887.
- [15] Kim G H, Kim D S. Development of perovskite solar cells with >25% conversion efficiency[J]. *Joule*, 2021, 5(5): 1033-1035.
- [16] 王传坤, 郝艳玲, 张星, 等. 基于全无机 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池的光电性能研究[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(3): 128-133.
Wang C K, Hao Y L, Zhang X, et al. Study on photoelectric performances of all-inorganic CsPbBr_3 perovskite solar cells[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(3): 128-133.
- [17] Li Y, Shi Z F, Liang W Q, et al. Recent advances toward environment-friendly photodetectors based on lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(5): 1367-1389.
- [18] Gao Y T, Pan Y F, Zhou F, et al. Lead-free halide perovskites: a review of the structure - property relationship and applications in light emitting devices and radiation detectors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(20): 11931-11943.
- [19] Lee G H, Kim K, Kim Y, et al. Recent advances in patterning strategies for full-color perovskite light-emitting diodes[J]. *Nano-Micro*

- Letters, 2023, 16(1): 45.
- [20] Bulusu A, Walker D G. Review of electronic transport models for thermoelectric materials[J]. Superlattices and Microstructures, 2008, 44(1): 1-36.
- [21] Harman T C, Cahn J H, Logan M J. Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect[J]. Journal of Applied Physics, 1959, 30(9): 1351-1359.
- [22] Song X F, Shai X X, Deng S K, et al. Anisotropic chalcogenide perovskite CaZrS_3 : a promising thermoelectric material[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(28): 11751-11760.
- [23] Dey A, Ye J Z, De A, et al. State of the art and prospects for halide perovskite nanocrystals[J]. ACS Nano, 2021, 15(7): 10775-10981.
- [24] 王一升, 王健, 樊绍川. 分子模拟研究无机钙钛矿材料的晶格热传导[C]//中国可再生能源学会光化学专业委员会, 中国科学院物理研究所清洁能源实验室. 第九届新型太阳能材料科学与技术学术研讨会论文集. 2022: 114.
- Wang Y S, Wang J, Fan Z C. Molecular simulation to study lattice heat conduction of inorganic perovskite materials[C]// China Renewable Energy Society Photochemistry Committee, Chinese Academy of Science Beijing Key Laboratory for New Energy Materials and Devices. The 9th Conference on Science and Technology of Emerging Solar Energy Materials (Beijing, China). 2022: 114.
- [25] Mao J, Liu Z H, Zhou J W, et al. Advances in thermoelectrics[J]. Advances in Physics, 2018, 67(2): 69-147.
- [26] Li D L, Gong Y N, Chen Y X, et al. Recent progress of two-dimensional thermoelectric materials[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 36.
- [27] 邱玉婷, 鲁翰宸, 金阳, 等. 热电复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4213-4226.
- Qiu Y T, Lu H C, Jin Y, et al. Research progress in thermoelectric composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(9): 4213-4226.
- [28] Wang N, Li M L, Xiao H Y, et al. Layered LaCuOSe : a promising anisotropic thermoelectric material[J]. Physical Review Applied, 2020, 13(2): 024038.
- [29] Xia Y H, Yang Z Q, Zhou L L, et al. Modulating the thermoelectric transport properties of the novel material Er_2Te_3 via strain[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2024, 124(1): e27290.
- [30] Wu T J, Gao P. Development of perovskite-type materials for thermoelectric application[J]. Materials, 2018, 11(6): 999.
- [31] Alonso-Vante N. Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions[M]. New York: Springer, 2018.
- [32] Jyothi R K. Rare-earth Metal Recovery for Green Technologies: Methods and Applications[M]. New York: Springer, 2020.
- [33] Zhou B L, Li Z X, Zhao Y Q, et al. Rare earth elements supply vs. clean energy technologies: New problems to be solve[J]. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 2016, 32(4): 29-44.
- [34] Zhu T S, He R, Gong S, et al. Charting lattice thermal conductivity for inorganic crystals and discovering rare earth chalcogenides for thermoelectrics[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(6): 3559-3566.
- [35] Toriyama M Y, Cheikh D, Bux S K, et al. Y_2Te_3 : A new n-type thermoelectric material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(38): 43517-43526.
- [36] 夏雨虹, 杨振清, 周露露, 等. 新型热电材料 Y_2Te_3 热电性能应变调控研究[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(8): 1422-1431.
- Xia Y H, Yang Z Q, Zhou L L, et al. Thermoelectric properties of the novel thermoelectric material Y_2Te_3 through strain modulation[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2023, 52(8): 1422-1431.
- [37] May A F, Singh D J, Snyder G J. Influence of band structure on the large thermoelectric performance of lanthanum telluride[J]. Physical Review B, 2009, 79(15): 153101.
- [38] Cheikh D, Hogan B E, Vo T, et al. Praseodymium telluride: A high-temperature, high-ZT thermoelectric material[J]. Joule, 2018, 2(4): 698-709.
- [39] Gomez S J, Cheikh D, Vo T, et al. Synthesis and characterization of vacancy-doped neodymium telluride for thermoelectric applications[J].

- Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society, 2019, 31(12): 4460-4468.
- [40] Wood C, Lockwood A, Parker J, et al. Thermoelectric properties of lanthanum sulfide[J]. Journal of Applied Physics, 1985, 58(4): 1542-1547.
- [41] He Z M, Yang M, Wang Z M, et al. Optimization of segmented thermoelectric devices composed of high-temperature thermoelectric material La_2Te_3 [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(4): 2884-2895.
- [42] Shahmohamadi H, Naghavi S S. Sulfide perovskites for thermoelectricity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(12): 14189-14197.
- [43] Moroz N A, Bauer C, Williams L, et al. Insights on the synthesis, crystal and electronic structures, and optical and thermoelectric properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Sb}_x\text{HfSe}_3$ orthorhombic perovskite[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(12): 7402-7411.
- [44] Osei-Agyemang E, Enninful Adu C, Balasubramanian G. Doping and anisotropy - dependent electronic transport in chalcogenide perovskite CaZrSe_3 for high thermoelectric efficiency[J]. Advanced Theory and Simulations, 2019, 2(9): 1900060.
- [45] Osei-Agyemang E, Koratkar N, Balasubramanian G. Examining the electron transport in chalcogenide perovskite BaZrS_3 [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(11): 3892-3900.
- [46] Faizan M, Zhao G Q, Zhang T X, et al. Elastic and thermoelectric properties of vacancy ordered double perovskites A_2BX_6 : A DFT study [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2023: 2303004.
- [47] Liu T J, Zhao X M, Li J W, et al. Enhanced control of self-doping in halide perovskites for improved thermoelectric performance[J]. Nature Communications, 2019, 10: 5750.
- [48] Lee W, Li H S, Wong A B, et al. Ultralow thermal conductivity in all-inorganic halide perovskites[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(33): 8693-8697.
- [49] Jong U G, Yu C J, Kye Y H, et al. Manifestation of the thermoelectric properties in Ge-based halide perovskites[EB/OL]. 2020: arXiv: 2006.02209. <http://arxiv.org/abs/2006.02209>.
- [50] Jong U G, Kim Y S, Ri C H, et al. High thermoelectric performance in the cubic inorganic cesium iodide perovskites CsBI_3 (B = Pb, Sn, and Ge) from first-principles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(11): 6013-6019.
- [51] Selmani Y, Labrim H, Bahmad L. First-principles calculations to investigate structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Sn-based halide perovskites: CsSnCl_3 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ [J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2024, 61(1): 189-200.
- [52] Mokhefi N E, Sahnoun M, Larbi R, et al. Computational analysis of hybrid double perovskite materials and their potential in photovoltaic and thermoelectric applications[J]. Physica Scripta, 2023, 98(10): 105965.
- [53] Xie Z X, Feng K, Xiong Y, et al. A high seebeck voltage thermoelectric module with p-type and n-type MAPbI_3 perovskite single crystals [J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7(3): 2001003.
- [54] Yang J, Jain A, Fan L W, et al. Anomalous pressure-resilient thermal conductivity in hybrid perovskites with strong lattice anharmonicity and small bulk modulus[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(13): 5185-5192.
- [55] Xiong Y, Shen Z, Yuan S, et al. Ion migration mediated high Seebeck effect in halide perovskites and application in infrared detection[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477: 147168.
- [56] Haque M A, Zhu T, Hernandez L H, et al. Electrical tunability of inorganic tin perovskites enabled by organic modifiers[J]. Cell Reports Physical Science, 2023, 4(12): 101703.
- [57] Chen R S, Chen L D, Liang Z Q. Strategic doping in metal halide perovskites for thermoelectrics[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(44): 2303774.
- [58] Bi J, Liang Y X, Bai Y, et al. Medium-entropy $(\text{Sr}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ca}_{1/3})\text{TiO}_3$ perovskite oxide for thermoelectric applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(4): 2189-2197.
- [59] Arshad N, Irshad M S, Alomar M, et al. Exploring perovskite oxide for advancing salt-resistant photothermal membranes and reliable

- thermoelectric generators[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146200.
- [60] Qiu P F, Shi X, Chen L D. Cu-based thermoelectric materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 3: 85-97.
- [61] Mehdizadeh Dehkordi A, Zebarjadi M, He J, et al. Thermoelectric power factor: enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials[J]. *Materials Science and Engineering: Reports*, 2015, 97: 1-22.
- [62] Moshwan R, Yang L, Zou J, et al. Eco-friendly SnTe thermoelectric materials: progress and future challenges[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1703278.
- [63] Zhang X, Zhao L D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity[J]. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(2): 92-105.
- [64] 朱道本. 有机热电: 从材料到器件[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 12-13.
Zhu D B. *Organic Thermoelectricity: from Materials to Devices*[M]. Beijing: Science Press, 2020: 12-13.
- [65] 徐庆, 赵琨鹏, 魏天然, 等. 热电材料的研究现状与未来展望[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1296-1305.
Xu Q, Zhao K P, Wei T R, et al. Development and prospects of thermoelectric materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(7): 1296-1305.
- [66] 高丽平. 热电材料的研究现状及最新应用[J]. *金属功能材料*, 2023, 30(6): 97-102.
Gao L P. Research status and latest applications of thermoelectric materials[J]. *Metallic Functional Materials*, 2023, 30(6): 97-102.
- [67] Shi X L, Zou J, Chen Z G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7399-7515.
- [68] Liu Y C, Li X L, Wang J B, et al. An extremely high power factor in Seebeck effects based on a new n-type copper-based organic/inorganic hybrid $C_6H_4NH_2CuBr_2I$ film with metal-like conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(26): 13834-13841.
- [69] Shao K J, Zhou D W, Yang M X, et al. Facile synthesize and enhanced thermoelectric performance of PbS with Cl doping and PbSe alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 977: 173413.
- [70] Zhu T J, Liu Y T, Fu C G, et al. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1605884.

Perovskite Materials: Potential Star in the Field of Thermoelectricity

Zhou Lulu, Zhang Xinyue, Lin Chundan*, Yang Zhenqing, Zhang Wansong, An Fengchen

Beijing Key Laboratory of Oil and Gas Optical Detection Technology, Center for Basic Research in Energy Interdisciplinary Studies, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

Abstract: In the face of the increasingly severe energy challenges, perovskite materials have received extensive attention in the fields of optoelectronics and thermoelectrics due to their easy synthesis and stability as energy conversion substances. Several theoretical and experimental studies have shown that the outstanding thermoelectric potential inherent in diverse organic and inorganic perovskite materials. It is noteworthy for its exceptional performance in terms of both electrical and thermal conductivity. To promote the application of perovskite materials in the field of thermoelectrics, the current research emphasizes on finding perovskite materials with thermoelectric potential and enhancing the thermoelectric performance of existing materials. First, this paper reviews the fundamental theories of perovskite and thermoelectric materials, describes the characterization parameters of material thermoelectric performance, and then elaborates on the research progress of perovskite materials with excellent thermoelectric potential, including inorganic chalcogenide and halide perovskite materials, organic composite perovskite materials, and oxide perovskite materials. Among them, inorganic chalcogenide and halide perovskite materials have been found to have extremely high thermoelectric figures of merit, comparable to or even better than well-known thermoelectric materials in terms of Seebeck coefficient, power factor, electron thermal conductivity, and lattice thermal conductivity. For example, various chalcogenide perovskite materials such as CaZrS_3 , CaZrSe_3 , and BaZrS_3 , as well as various halide perovskite materials such as Rb_2SnI_6 , CsPbBr_3 , and CsSnI_3 , exhibit large Seebeck coefficient and ultra-low lattice thermal conductivity. Their thermoelectric figures of merit can reach around 1 or even exceed 4 for CaZrS_3 at high temperatures, indicating that perovskite materials have the potential to become a new choice for thermoelectric applications. Simultaneously, at the same time, the anisotropic property has been observed clearly on the thermoelectric performances of chalcogenide perovskite along different lattice directions, providing a new direction for improving the thermoelectric performance of perovskite materials. In addition to the aforementioned inorganic perovskite materials, organic-inorganic hybrid perovskites are characterized by ultra-low thermal conductivity and outstanding Seebeck effect, having exceptional potential as thermoelectric material. At a temperature of 800 K, the ZT values of the inorganic halide CsSnCl_3 and the organic-inorganic hybrid material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ are 0.62 and 0.67, respectively, being regarded as a potential candidate material for high-temperature thermoelectric systems. Furthermore, the ZT values of the double perovskite materials $(\text{NH}_4)_2\text{AgGaBr}_6$ and $(\text{NH}_4)_2\text{AgAlBr}_6$ reach up to 0.737 and 0.734, respectively, further highlighting their significant potential in terms of thermoelectric performance. Then, the paper provides a concise overview of the research advancements in organic-inorganic hybrid perovskite materials and oxide perovskite materials in the field of thermoelectric applications, including high Seebeck voltage thermoelectric module, infrared photo-thermoelectric imaging and photo-thermoelectric nanogenerator. Finally, the paper summarizes the key factors influencing the thermoelectric performance of materials. Utilizing band-engineering and doping control techniques, the electronic structure of materials can be effectively enhanced to optimize the electrical properties of the material. Additionally, precise control over the microstructure of materials enables adjustments to the phonon dispersion relation, thereby reducing lattice thermal conductivity. Ultimately, synergistically controlling both the electrical and thermal properties of materials contributes to enhancing thermoelectric performance. On the basis of current research, the potential applications of perovskite materials in thermoelectric systems are prospected.

Keywords: thermoelectric; chalcogenide perovskites; halide perovskites; organic-inorganic hybrid perovskites; oxide perovskites