新加坡国立大学欧阳建勇教授《JMCA》：具有高离子热电性能的类固态离子凝胶

Original 前沿君 材料科学前沿 5/14

热电材料可以用来直接将热能转换成电能。因此它们对人类的可持续发展有很重要的意义。**高效的热电材料应该有高的热电压，高的电导率和低的热导率。**传统上的热电材料是电子或是空穴作为载流子的电子材料。近年来，离子热电材料（例如聚合物电解质和离子液体）由于具有比电子热电材料高几个数量级的热电压而受到广泛关注。但是，离子热电材料的电导率却远低于后者，因而其实际应用受到极大的限制。离子热电材料的热转换效率取决于离子热电转换优值（ZT_i）。最近，**新加坡国立大学欧阳建勇教授课题组**开发了一种由**离子液体和二氧化硅（SiO_2）纳米颗粒构成的类固态离子凝胶。该离子凝胶兼具有高的离子塞贝克系数（14.8 mV/K）,优良的离子电导率（4.75×10^{-2} S /cm），和高功率因子（1040.4 μW/m/K²）**。同时，得益于该离子凝胶较低的热导率（0.21 W/m/K)），其室温离子ZT_i高达1.47。该ZT_i几乎是文献报道离子热电最高优值的两倍，是目前最高的离子ZT_i。

本文研究了三种离子液体和不同尺寸SiO_2纳米颗粒组成的复合体系，其构成的离子凝胶都具有典型的凝胶流体性质。其凝胶行为源于SiO_2纳米颗粒形成的固体网络和离子液体相的相互作用。以离子液体EMIM-DCA为例，离子液体中C≡N键由于具有较高的极性而倾向于与SiO_2表面的羟基相互作用，因而易于形成稳定的类固态凝胶结构。

图1. a为三种离子液体的化学结构式，b为不同含量的SiO_2与EMIM-DCA组成的复合体系/离子凝胶照片。

研究表明，**少量的SiO_2纳米颗粒可以显著提高离子凝胶的离子电导率**，在含量为20%时，其最优离子电导率可达4.75×10^{-2} S/cm。这是由于SiO_2纳米颗粒表面的路易斯酸基团与离子液体的离子之间的相互作用而导致。这种相互作用在一方面有助于离子液体的正离子和

负离子解离；另一方面促进形成更多的自由空位，从而建立高速离子迁移通道。因此，离子凝胶的离子的迁移率得到有效增强。然而，过量的纳米粒子容易团聚而阻碍离子传输路径，因此进一步添加SiO_2会降低离子电导率。

图2. a纯EMIM-DCA和EMIM-DCA /（20％SiO_2）离子凝胶的热电压V_{oc}和温差T的关系。b三种不同ILs的离子凝胶的离子塞贝克系数对SiO_2/离子液体质量百分比的依赖性。c ZT_i随SiO_2/离子液体质量百分比的变化。

温度梯度下的离子扩散涉及系统的焓和熵的变化，离子液体的高离子塞贝克系数可以通过热力学来理解。由于热电压与正离子和负离子的热泳迁移率之差成正比，升高温度会增加正负离子的迁移率差，进而增强热电压。与电子型热电材料相比，离子液体/SiO_2离子凝胶具有更好的热电性能。EMIM-DCA/（20％SiO_2）离子凝胶的离子功率因子为1040μW/m/K^2，远高于其他离子导体。同时，离子凝胶室温ZT_i高达1.47，大约是文献报道离子热电材料最高优值的两倍。它们也证明了这些离子性热电材料在热电转换的应用。这些离子型热电材料用于构建为离子热电超级电容器（ITESC），可以将热量转化为电能。

本文首次报道了离子液体和SiO_2纳米颗粒制成的类固态离子凝胶具有优异的离子热电性能。同时，离子凝胶可用于构建ITESC进行有效热电转换和利用。此项工作为新型离子热电材料的探索以及离子热电转换提供了新思路。**欧阳建勇教授**是该工作的通讯作者，**何旭博士**是第一作者，**程汉霖博士**是该工作的共同通讯作者。

参考文献：

Xu He, Hanlin Cheng, Shizhong Yue, Jianyong Ouyang. Quasi-Solid State Nanoparticle/(Ionic Liquid) Gels with Significantly High Ionic Thermoelectric Properties. Journal of Materials Chemistry A, 2020, https://doi.org/10.1039/D0TA04100A.

名称：材料科学前沿

ID：MaterialFrontiers

立志打造材料领域有特色的新媒体

投稿、荐稿、爆料：editor@polysci.cn