

多孔泡沫热电器件断裂及其对能量转化性能的影响规律研究*

崔有江¹, 王保林², 王开发²

(1. 东莞理工学院 交叉科学研究中心, 广东 东莞 523808;
2. 哈尔滨工业大学(深圳) 理学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 热电器件能把废热转化为电能, 减少二氧化碳排放, 符合国家节能减排、逐步实现碳中和的发展需求. 该文通过建立多孔热电器件的热、电传导分析模型, 解释了多孔热电泡沫高输出功率的内在机制, 并揭示了几何结构及孔隙率对断裂破坏的影响机理. 在此基础上, 阐明了断裂破坏对器件转化性能的影响规律. 研究发现, 随着孔隙率的增加, 热电泡沫与金属层之间的界面剪切应力减小. 同时, 只要多孔热电泡沫的内部裂纹开始扩展就不会停止, 直至器件完全破坏. 此外, 随着裂纹扩展, 输出功率呈现先增加后减小的趋势, 这是因为裂纹的形成间接增大了热电泡沫的孔隙率, 导致器件与废热的接触面积增大, 进而提高热电器件的输出功率; 随着裂纹进一步扩展, 其必然减弱热电器件的导热和导电性能, 进而减小热电器件的输出功率.

关键词: 热电器件; 多孔结构; 断裂; 废热回收; 输出功率

中图分类号: O341 **文献标志码:** A **DOI:** 10.21656/1000-0887.440147

Evaluation of Fracture and its Effects on Energy Conversion Performance of Porous Foam Thermoelectric Generators

CUI Youjiang¹, WANG Baolin², WANG Kaifa²

(1. *Research Institute of Interdisciplinary Science, Dongguan University of Technology, Dongguan, Guangdong 523808, P.R.China;*
2. *School of Science, Harbin Institute of Technology, Shenzhen, Shenzhen, Guangdong 518055, P.R.China*)

Abstract: The thermoelectric generator could convert the waste heat into electricity and reduce carbon dioxide emissions. This meets the national development needs for energy conservation and emission reduction, and finally helps realize the carbon neutrality. The heat and electric conduction model was established to explain the internal mechanism of high output power of the porous thermoelectric foam. The effects of geometry and porosity on the fracture failure of the porous thermoelectric foam were also discussed. Then, the influential mechanism of fracture on the energy conversion performance of the porous thermoelectric foam was revealed. The re-

* 收稿日期: 2023-05-12; 修订日期: 2023-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(12102104; 11972137); 广东省基础与应用基础研究基金(2022A1515240072; 2022B1515020099; 2022A1515010801)

作者简介: 崔有江(1990—), 男, 副研究员, 博士(E-mail: cuiyoujiang@dgut.edu.cn);

王保林(1968—), 男, 教授, 博士, 博士生导师(通讯作者. E-mail: wangbl@hit.edu.cn).

引用格式: 崔有江, 王保林, 王开发. 多孔泡沫热电器件断裂及其对能量转化性能的影响规律研究[J]. 应用数学和力学, 2023, 44(11): 1291-1298.

sults show that, the interfacial shear stress between the thermoelectric foam and the metal layer will decrease with the porosity. As long as an internal crack of the porous thermoelectric foam starts to extend, it will not stop until the device is completely broken. Moreover, the output power will first increase to the peak value and then decrease with the crack propagation. This is because the crack propagation indirectly raises the porosity of the thermoelectric foam and the contact area between the thermoelectric foam and the waste heat, and in turn promotes the output power of the thermoelectric device. With further crack propagation, both the thermal conductivity and the electrical conductivity of the thermoelectric foam will weaken, and the output power of the thermoelectric foam will decrease.

Key words: thermoelectric generator; porous structure; fracture; waste heat harvesting; power output

0 引言

内燃机工作时,燃料产生的热能仅30%被转化为动能,其余70%扩散到周围环境中,既造成了能源的极大浪费又污染了环境^[1].热电材料是一种环境友好型功能材料,可以将内燃机产生的废热回收并直接转化为电能,间接减少了二氧化碳排放^[2].研究热电器件,符合国家节能减排进,逐步实现碳中和的发展需求.同其他废热回收器件相比,热电发电器件具有无机械部件、无需维护、使用寿命长、可微型化制造以及可靠性高等优点,被广泛地应用于废热回收及芯片制冷等研究领域^[3].

热电材料一般分为三类:传统的无机热电材料、有机热电材料及其复合热电材料^[4].有机热电材料质轻,且具有较大的机械性能.据报道,基于聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)的柔性热电器件,以曲率半径2.5 mm弯曲1 000次后,其功率因数仅降低15%^[5].由PEDOT:PSS制备的应变传感器,可精确测量50%的拉伸应变^[6].对于双层纳米多孔 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /PEDOT:PSS热电薄膜,以曲率半径3 mm弯曲1 000次后热电性能保持不变^[7].有机热电材料优异的柔性足以满足人体运动的力学性能需求,可以用于可穿戴电子产品供电.然而,目前报道的热电转换性能最好的导电聚合物PEDOT:PSS,其在近室温下的能量转换性能仍远远落后于碲化铋(Bi_2Te_3)等无机材料^[8].与有机热电材料相比,无机热电材料具有优异的热电转换性能,但是机械性能差^[9].为了提高无机热电材料的机械性能,大量学者对其进行了结构优化设计.例如,将共晶镓铟液液态金属作为电极制备的无机热电器件,可以实现120%的弯曲应变,且经过100次弯曲变形后,其电阻不发生改变^[10].基于负Poisson比力学超材料概念,文献[11]研究了多孔蜂窝结构对热电材料疲劳性能和输出功率的影响.研究发现,采用负Poisson比多孔结构,可以将热电材料的疲劳寿命提高80%.此外,将电极和无机热电腿设计成负Poisson比多孔结构,使热电器件的变形主要由电极承担,可以将热电器件的疲劳寿命提高3个数量级^[12].这些研究表明,通过结构设计提高热电器件的机械性能是可行的.

为了衡量热电器件能量转化性能的优劣,引入热电优值(ZT值) $Z_T = S^2 T / (\rho k)$,其中 S 、 ρ 、 k 和 T 分别表示Seebeck系数、电阻率、热导率和温度^[13].理论上,采用多孔结构可以降低热电材料的热导率,进而提高热电优值.当温度为873 K时,研究表明SiC泡沫的ZT值是 1.338×10^{-4} ,比块体SiC大3.67倍^[14].通过氩气中无压烧结的方法,Wang等制作了钛酸钾增强多孔热电氧化物 SrTiO_3 ,研究发现其ZT值比纯 SrTiO_3 大14倍^[15].此外,传统块体热电器件用于温差发电时,通常需要利用热源将金属层加热,热电腿间接金属层吸收热量进而转化为电能^[16].传统块状热电器件的能量转化效率低,阻碍热电器件广泛商业化应用.与此相比,多孔泡沫热电器件能够直接从热源吸热,减少中间传热的能量损失,进而提高热电器件的性能^[17].研究者们利用图1所示的 $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ 热电泡沫,一端用火焰加热到575 °C,而另一端保持75 °C不变时,热电泡沫产生100 mV的开路电压和1 mW的输出功率^[18].当热电泡沫用于机动车的废热回收时,研究发现,泡沫热电发电机的净输出功率是传统热电发电机的5.7~7.8倍^[19].由此可见,采用多孔结构可以极大地提高热电发电机的热电性能.因此,多孔热电发电机受到了越来越多科学家的关注.

为了获得高输出功率,热电器件需要在较大温差下工作,这使得器件内部形成很高的热应力.例如,在250 K的温差荷载作用下,热电器件中的最大von Mises应力为385.5 MPa^[20].受到500 K的温差荷载作用时,分段热电腿内部的最大von Mises应力为450 MPa^[21].为进一步了解热电材料断裂性能,科学家分析了

三角形孔尺寸、能量流载荷对热电材料性能的影响,发现能量流载荷和三角形孔尺寸的变化对热电材料环向能量流、环向应力、环向热流有较明显的影响^[22]。热电材料是脆性材料,采用多孔结构使其强度进一步降低,在热荷载作用下多孔热电器件会发生断裂破坏,降低能量转化性能。到目前为止,多孔热电泡沫的断裂破坏及其对转化性能的影响机理尚不明确。鉴于此,本文建立了多孔热电器件的热传导和电传导分析模型,揭示了几何结构以及孔隙率对断裂破坏的影响机理,并在此基础上阐明了断裂破坏对多孔热电器件转化性能的影响规律,给出了输出功率取最大值时的孔隙率及断裂的临界温度荷载,用于指导工程应用。

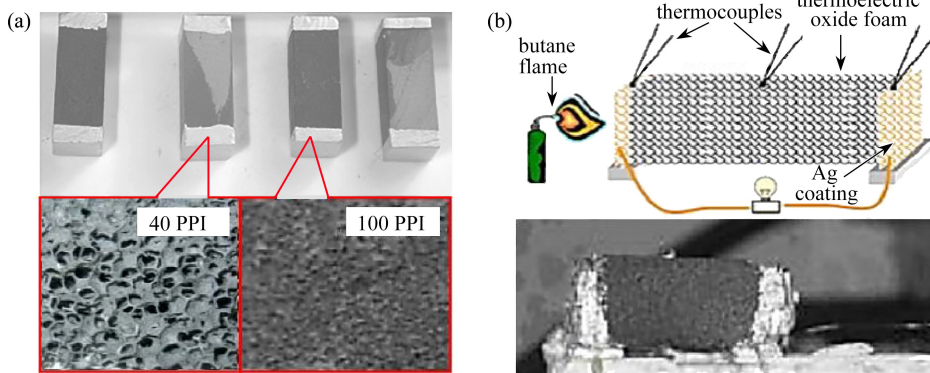


图 1 多孔热电泡沫样品与多孔泡沫热电器件用于温差发电^[18]

Fig. 1 Samples of the porous thermoelectric foam and the thermoelectric power generation^[18]

1 热-电-力耦合断裂分析

1.1 问题描述

建立如图 2 所示的多孔泡沫热电器件,金属层(1#和 2#)与 N 型和 P 型多孔热电腿焊接在一起,并与外荷载 R_L 组成串联电路,电流大小记作 I 。P 型和 N 型热电腿中的载流子,分别是空穴和电子。在温度梯度作用下,空穴和电子从高温端扩散到低温端,从而生 Seebeck 电势。N 型热电腿和 P 型热电腿有相同的长度、宽度和厚度,分别用 L, W 和 H 表示。热电器件的初始温度为 T_c ,废热温度为 T_g 。当温度达到稳态时,金属层 1# 的温度与热源温度相同,热电腿的热端温度变为 T_h 而冷端保持 T_c 不变。

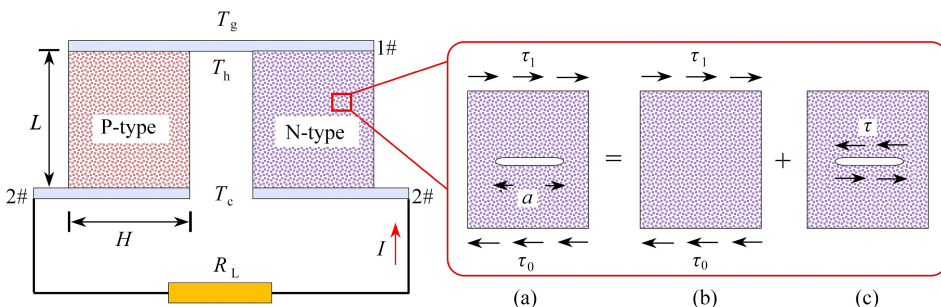


图 2 多孔泡沫热电器件工作原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the circuit for the porous thermoelectric foam for power generation

此外,本文做如下假设:①除 Seebeck 系数外,N 型和 P 型热电腿有相同的材料参数。②N 型和 P 型热电腿的孔隙率相同。③热电腿的温度场和热流密度仅是 x 的连续函数。在热荷载作用下,热电腿被金属层约束而产生剪切应力 τ ,导致热电腿的内部产生长度为 a 且与热流方向垂直的贯穿裂纹。④在金属层 1# 与热电腿的热端界面之间,我们考虑接触热阻 κ_s 和接触电阻 R_s 。冷端温度较低,仅考虑接触电阻而忽略接触热阻。本文将应力强度因子 K 作为判断裂纹扩展的准则^[23], K 通过叠加原理计算。

对于多孔热电泡沫,通常采用等效材料属性,其等效电阻率可以表示为^[1]

$$\rho_e = 1.124 9\rho_d / (1 - \phi), \tag{1}$$

式中 ρ_d 是致密热电材料的电阻率, ϕ 表示孔隙率. 根据孔隙率的定义, $\phi = 0$ 物理上表示致密热电材料, $\phi = 1$ 表示无热电材料. 由式(1)可知, 多孔热电泡沫的电阻率随 ϕ 增大而增大, 符合物理规律. 通过实验研究和理论分析, 研究学者将多孔热电泡沫的等效热导率表示为^[1]

$$k_e = \frac{0.866k_d}{0.27\xi/(1 + \xi) + 12.5/\xi - 13.069}, \quad (2)$$

式中 k_d 为致密热电材料的热导率, ξ 是孔隙率的函数, $\xi = -0.0793 + [0.0063 + 1.5263(1 - \phi)]^{0.5}$.

Seebeck 系数、Poisson 比和热膨胀系数与材料的孔隙率无关. 多孔结构的等效弹性模量为 $E_1 = (1 - \phi)^2 E_d$, 式中 E_d 是致密热电材料的弹性模量.

1.2 断裂分析

热电材料内部温度场与电场相互耦合, 其稳态温度场控制方程为^[1]

$$k_e \frac{d^2 T}{dx^2} + j^2 \rho_e = \gamma(T - T_g), \quad (3)$$

$$\gamma = -7.6 \exp(3.5\phi) - 9.1 \times 10^{-10} \exp(27\phi), \quad (4)$$

式中 j 是电流密度, T_g 是废热温度, γ 描述废热与多孔热电泡沫间的热交换性能. 式(3)中, 左侧第一项表示 Fourier 传导热, 第二项是 Joule 热, 右侧描述热电腿与废热之间的交换热. 平衡方程 $dj/dx = 0$ 表明, 一维热电材料内部电流为常数^[24]. 对于图 2 中的多孔热电器件, 根据 Seebeck 效应和 Ohm 定律可得电流密度:

$$j = \frac{S(T_h - T_c)}{\rho_e L/A + R_L + 4R_s}, \quad (5)$$

式中 $A = WH$ 表示热电腿的横截面面积. 在热电器件的冷端 $x = 0$ 及热端 $x = L$ 处, 分别满足热边界条件 $T = T_c$ 和 $T = T_h$, 由此获得器件的温度场

$$T = a_1 \exp(\lambda x) + a_2 \exp(-\lambda x) + a_3, \quad (6)$$

式中, $\lambda = (\gamma/k_e)^{0.5}$, 其余系数如下:

$$a_1 = T_c - a_2 - a_3, \quad a_2 = \frac{(T_c - a_3) \exp(\lambda L) - T_h + a_3}{\exp(\lambda L) - \exp(-\lambda L)}, \quad a_3 = T_g + j^2 \rho_e / \gamma. \quad (7)$$

对于热电材料, 传入其内部热流由传导热、Peltier 热和 Joule 热三部分组成, 其定义如下^[1]:

$$Q/A = k_e dT/dx|_{x=L} + jST_h - 0.5Aj^2 R_s. \quad (8)$$

根据热传导定律, 废热温度 T_g 和热电腿的热端温度 T_h 之间满足如下关系^[1]: $T_g - T_h = \kappa_s Q$. 结合式(6)和(8)可得热电腿的热端温度函数表达式:

$$k_e \kappa_s A \lambda [a_1 \exp(\lambda L) - a_2 \exp(-\lambda L)] + (\kappa_s j A S + 1) T_h - 0.5 \kappa_s A^2 j^2 R_s - T_g = 0. \quad (9)$$

理论上, 联立式(5)–(9), 我们可以给出热端温度 T_h 的解析解, 但是计算量非常大, 且解析表达式非常复杂. 因此, 本文将采用数值方法求解式(9). 由于 T_h 必然大于 T_c 且小于 T_g , 因此可采用二分法获取式(9)的数值解, 如图 3 所示. 具体步骤如下: ① 将式(9)中 T_h 用变量 x 替换并表示为函数 $f(x) = 0$, 同时确定废热温度 T_g 、冷端温度 T_c 以及计算精度 ξ . ② 判断 T_h 在区间 $[T_c, T_g]$ 内是否有解: 如果 $f(T_h)f(T_c) > 0$, 表示 T_h 在区间 $[T_c, T_g]$ 内无解, 需要重新选择 T_c 和 T_g ; 如果 $f(T_h)f(T_c) < 0$, 表示在区间 $[T_c, T_g]$ 内 T_h 有解, 此时令 $x_0 = T_g, x_2 = T_c$ 以及 $x_1 = (x_0 + x_2)/2$. ③ 判断 x_1 是否为方程的解: 如果 $f(x_1) = 0$, 表明 x_1 是方程(9)的根; 如果 $f(x_1) \neq 0$ 且 $f(x_0)f(x_1) < 0$, 令 $x_2 = x_1$ 作为温度求解域的上限值, 如果 $f(x_1) \neq 0$ 且 $f(x_0)f(x_1) > 0$, 令 $x_0 = x_1$ 作为温度求解域的下限值. ④ 判断计算结果是否满足精度: 如果 $|x_0 - x_2| \leq \xi$, 表示计算结果满足精度要求, 此时方程的解写作 $T_h = (x_0 + x_2)/2$; 如果 $|x_0 - x_2| > \xi$, 重复步骤③直至满足计算精度.

由于金属层的厚度远小于其长度, 因此金属层可以看作薄膜结构. 对于金属层 1#, 其下表面的横向应变可写作^[24]

$$\varepsilon_0 = \alpha_0(T_g - T_c) - \psi \tau_1, \quad (10)$$

式中 α_0 是热膨胀系数, $\psi = (1 - \nu_0)/E_0$ 为轴向柔度系数, ν_0 和 E_0 分别表示 Poisson 比和弹性模量. 根据弹性力学, 热电腿在热端的表面横向应变为^[24]

$$\varepsilon_1 = (1 + \nu_1)\alpha_1(T_h - T_c) - (1 + \nu_1^2)\tau_1/E_1 \tag{11}$$

在金属层 1# 的下表面及热电腿的热端, 满足应变相容条件 $\varepsilon_0 = \varepsilon_1$, 由此可得

$$\tau_1 = \frac{(1 + \nu_1)\alpha_1(T_h - T_c) - \alpha_0(T_g - T_c)}{(1 - \nu_1^2)/E_1 - \psi} \tag{12}$$

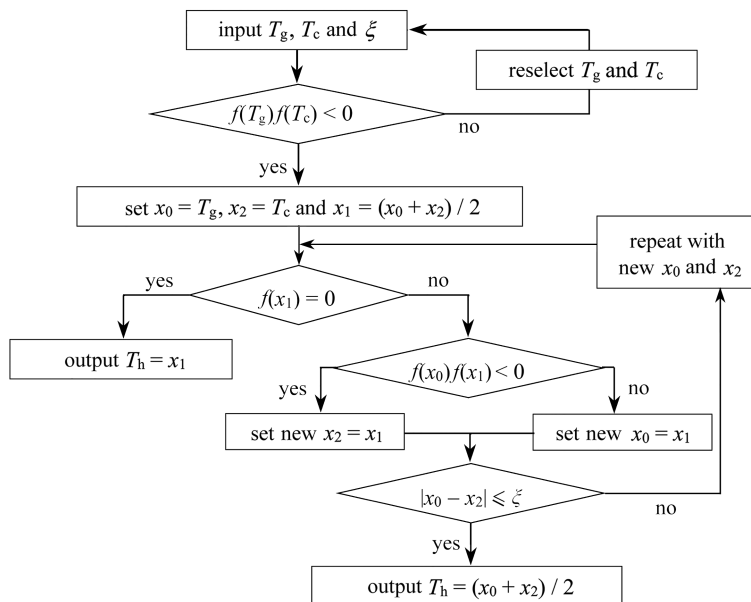


图 3 二分法求解 T_h 数值解流程图

Fig. 3 The flowchart for the bisection method to obtain numerical solution of T_h

在热电腿的冷端, 温度场没有改变, 因此, 金属层 2# 与热电腿的冷端之间, 剪切应力 $\tau_0 = 0$. 图 2 中热电器件的层间剪切应力由热应变引起, 而温度场沿热电腿轴线呈线性分布, 因此热电腿的内部剪切应力可写作^[13]: $\tau = x\tau_1/L$. 根据叠加原理, 图 2 中 (a) 部分含裂纹的热电腿受剪切应力时, 其应力强度因子等于剪切应力作用在不含裂纹的热电腿的边缘处与热电腿在裂纹面上受剪切应力的叠加, 如图 2 中 (b)、(c) 所示. 因为图 2 中 (b) 部分的热电腿不含裂纹, 所以其应力强度因子等于零. 对于图 2 中 (c) 部分热电腿在裂纹面上受剪切应力的情况, 其应力强度因子可以直接从工程手册中查找^[25-26]: $K = F\tau(0.5\pi a)^{0.5}$, F 为有限宽度修正系数, 其定义为

$$F = \left\{ 1 - 0.025\left(\frac{a}{H}\right)^2 + 0.06\left(\frac{a}{H}\right)^4 \right\} / \sqrt{\sec \frac{\pi a}{2H}} \tag{13}$$

对于任意 a/H , 式 (13) 的误差均为 1%.

当 K 大于多孔材料的断裂韧性 $K_{IC} = 0.65(\pi D)^{0.5}(1 - \phi)^{1.5}\tau_s$ 时, 热电材料开始断裂, 其中 $D = 3.42 \times 10^{-3}\phi$ 表示孔的直径, τ_s 是致密热电材料的剪切强度.

1.3 断裂破坏对输出功率的影响

定义一个无量纲变量 $\omega = a/H$, 描述裂纹对热流和电流的阻挡作用. 当 $\omega = 0$ 时, 表示无裂纹; 当 $\omega = 1$ 时, 表示裂纹贯穿整个热电腿. 裂纹使多孔热电器件, 增加的孔隙面积为 $a \times D$. 根据孔隙率的定义, 当多孔热电器件含长度为 a 的裂纹时, 孔隙率变为 $\phi_e = \phi + a \times D/A$. 假设图 2 中裂纹面完全绝缘且隔热, 则其有效的导热/导电面积为 $(1 - \omega)A$. 根据热阻和电阻的定义, 含裂纹的多孔热电器件的有效热导率和电阻率分别变为 $k_e^* = k_e/(1 - \omega)$ 和 $\rho_e^* = \rho_e/(1 - \omega)$. 现将式 (3) 中的热导率 k_e 和电阻率 ρ_e 分别用 k_e^* 和 ρ_e^* 进行替换, 则可以直接得到多孔热电泡沫断裂时对应的温度场表达式, 进而获取其输出功率 $P_{out} = (jA)^2 R_L$.

2 数值算例及讨论

汽车废热温度在 $673 \text{ K} \leq T_g \leq 973 \text{ K}$ 范围内变化^[19]. 碲化铅 (PbTe) 是常见的热电材料, 且在 $673 \sim 973 \text{ K}$

的温度范围内具有高热电转换效率^[22].因此,在本数值算例中,以碲化铋作为研究对象.热电器件含 20 对碲化铅热电腿,电极由薄铜片构成,相应材料参数如表 1 所示.

表 1 致密碲化铅和铜的材料参数^[24]

Table 1 Material properties of dense lead telluride and copper^[24]

parameter	value
thermal conductivity $k_d / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.73
electrical resistivity $\rho_d / (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	6.37×10^{-4}
Seebeck coefficient $S / (\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	274
thermal expansion coefficient α_1 / K^{-1}	4.1×10^{-5}
Young's modulus E_d / GPa	51.76
Poisson's ratio ν_1	0.28
thermal expansion coefficient α_0 / K^{-1}	1.76×10^{-5}
Young's modulus E_0 / GPa	119
Poisson's ratio ν_0	0.326

外电阻 $R_L = 1 \Omega$,热电腿与金属层之间的接触电阻和热阻分别为 $R_s = 0.52 \Omega$ 和 $\kappa_s = 3.05 \text{ K/W}^{[1]}$.热电腿的长度 $L = 20 \text{ mm}$ 、宽度和厚度 $W = H = 4 \text{ mm}$.热电器件的冷端温度,保持室温 $T_c = 298 \text{ K}$ 不变.

对于不同的废热温度 $T_g = 700 \text{ K}, 800 \text{ K}, 900 \text{ K}$,图 4 给出了层间剪切应力(左)和输出功率(右)随孔隙率的变化曲线.孔隙率 $\phi = 1$ 表示没有热电材料,故此无剪切应力和输出功率.随着孔隙率的增加,虽然废热与多孔热电泡沫的接触面积增加,热电泡沫的热端温度升高,使热电泡沫与金属层 1#(热源)的温差减小,热电泡沫与金属层的界面相对应变差缩小;同时,热电泡沫的弹性模量逐渐减小,使得结构变软易于变形.因此,热电泡沫与金属层之间的界面剪切应力随孔隙率的增加而逐渐减小.由图 4 右可知,输出功率随孔隙率呈现先增加后减小的趋势,造成该现象的原因是:随着孔隙率的增加,废热与多孔热电泡沫的接触面积增加,同时可用于将废热转化为电能的热电材料逐渐减少.当孔隙率较小时,热电泡沫热端温度的升高增加占主导地位,输出功率随孔隙率增加而提高;当孔隙率较大时,热端温度对孔隙率变化不敏感,而热电材料随孔隙率增加却快速减少,此时输出功率随孔隙率增加而下降.

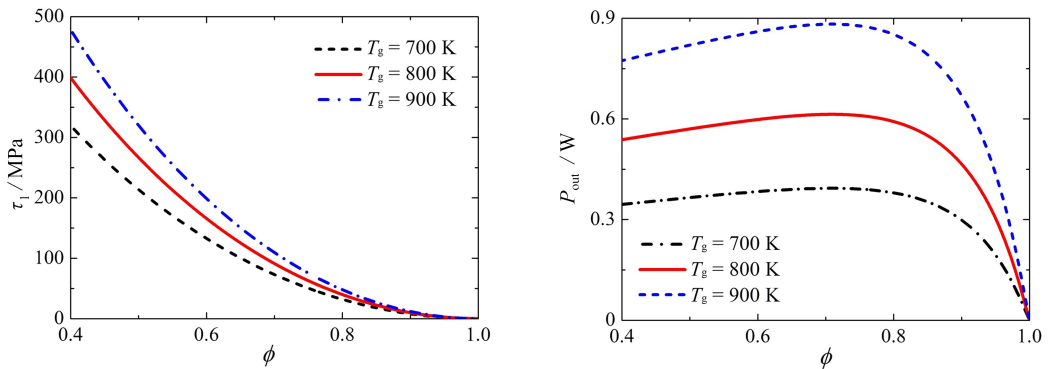


图 4 层间剪切应力 τ_1 和输出功率 P_{out} 随孔隙率的变化曲线

Fig. 4 Distributions of interlaminar shear stress τ_1 and power output P_{out} vs. the porosity

对于不同孔隙率 $\phi = 0.3, 0.4, 0.5$,图 5 给出 $T_g = 900 \text{ K}$ 时的应力强度因子和输出功率.随着裂纹扩展,应力强度因子呈现先增后减的趋势.裂纹刚开始扩展时,层间剪切应力急剧增大;随着裂纹的继续扩展,应力得到释放,应力强度因子开始降低.当孔隙率 $\phi = 0.3, 0.4, 0.5$ 时,热电泡沫对应的断裂韧性 $K_{\text{IC}} = 0.129 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.128 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 $0.119 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.从图 5 可以看出,只有当裂纹长度非常小时,应力强度因子才小于断裂韧性.因此,只要多孔热电泡沫的内部裂纹开始扩展就不会停止,直至器件完全破坏.同时,研究还发现,热电器件的输出功率随裂纹长度呈现先增加后减小的趋势.造成这种现象的原因是:孔隙率较小时,裂纹的存在间接增大了热电泡沫的孔隙率,导致器件与废热的接触面积增大,进而提高了热电器件的输出功率;随着裂纹的扩展,裂纹减弱热电器件的导热和导电性能,进而减小热电器件的输出功率.

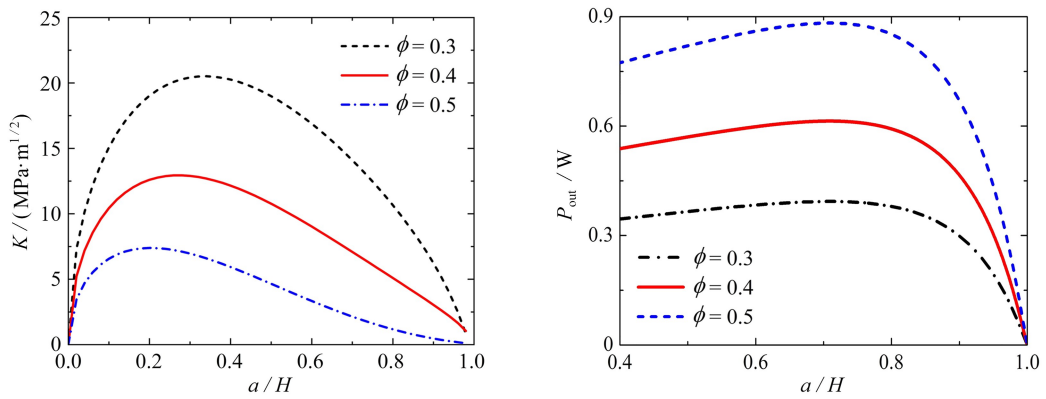


图 5 裂纹长度对应力强度因子 K 和输出功率 P_{out} 的影响规律 ($T_g = 900 \text{ K}$)

Fig. 5 Distributions of stress intensity factor K and power output P_{out} vs. the crack length ($T_g = 900 \text{ K}$)

3 结 论

本文研究了多孔泡沫热电器件的断裂行为以及其对能量转化性能的影响规律,主要结论如下:1) 随着孔隙率的增加,对热电器件造成两方面影响:① 使热电泡沫的热端与金属层之间的温差减小,降低热电泡沫与金属层之间的界面剪切应力;② 废热与多孔热电泡沫的接触面积增加,同时可用于将废热转化为电能的热电材料逐渐减少,导致输出功率呈现先增加后减小的趋势.2) 当孔隙率较小时,裂纹的存在间接增大了热电泡沫的孔隙率,导致器件与废热的接触面积增大,进而提高了热电器件的输出功率,随着裂纹的扩展,裂纹减弱热电器件的导热和导电性能,进而减小热电器件的输出功率.同时,研究还发现,只要多孔热电泡沫的内部裂纹开始扩展就不会停止,直至器件完全破坏.

参考文献 (References):

- [1] CUI Y J, WANG B L, WANG K F, et al. Power output evaluation of a porous annular thermoelectric generator for waste heat harvesting[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, **137**: 979-989.
- [2] CUI Y J, WANG B L, WANG K F, et al. Fracture mechanics analysis of delamination in a thermoelectric pn-junction sandwiched by an insulating layer[J]. *Applied Mathematics and Mechanics (English Edition)*, 2018, **39**(10): 1477-1484.
- [3] CUI Y J, WANG B L, WANG K F, et al. Theoretical model of fatigue crack growth of a thermoelectric pn-junction bonded to an elastic substrate[J]. *Mechanics of Materials*, 2020, **151**: 103623.
- [4] SOLEIMANI Z, ZORAS S, CERANIC B, et al. A comprehensive review on the output voltage/power of wearable thermoelectric generators concerning their geometry and thermoelectric materials[J]. *Nano Energy*, 2021, **89**(A): 106325.
- [5] LU Y, LI X, CAI K, et al. Enhanced-Performance PEDOT: PSS/Cu₂Se-based composite films for wearable thermoelectric power generators[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, **12**: 631-638.
- [6] WANG L P, HU B L, ZHANG F Y, et al. A highly stable elastic electrode via direct covalent crosslinking for strain sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **12**: 4235-4242.
- [7] XIN B B, WANG L, FEBVRIER A L, et al. Mechanically flexible thermoelectric hybrid thin films by introduction of PEDOT:PSS in nanoporous Ca₃Co₄O₉[J]. *ACS Omega*, 2022, **7**(27): 23988-23994.
- [8] KARALIS G, TZOUNIS L, MYTAFIDES C K, et al. A high performance flexible and robust printed thermoelectric generator based on hybridized Te nanowires with PEDOT: PSS[J]. *Applied Energy*, 2021, **294**: 117004.
- [9] LIU J, LIU Q, LIN S P, et al. Wearable thermoelectric generators: materials, structures, fabrications, and applications[J]. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2023, **17**(7): 2200502.
- [10] RAMESH V P, SARGOLZAEIAVAL Y, NEUMANN T, et al. Flexible thermoelectric generator with liquid metal interconnects and low thermal conductivity silicone filler[J]. *NPJ Flexible Electronics*, 2021, **5**(1): 5.
- [11] CUI Y J, LIU C, WANG K F, et al. Effect of negative Poisson's ratio architecture on fatigue life and output

- power of flexible wearable thermoelectric generators [J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2023, **281**: 109142.
- [12] CUI Y J, WANG B L, WANG K F, et al. An analytical model to evaluate influence of negative Poisson's ratio architecture on fatigue life and energy conversion performance of wearable thermoelectric generator[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2022, **258**: 112000.
- [13] SELVAN K V, HASAN M N, ALI S M, et al. State-of-the-art reviews and analyses of emerging research findings and achievements of thermoelectric materials over the past years[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48**: 745-777.
- [14] WEI W, LI J W, ZHANG H T, et al. Macrostructural influence on the thermoelectric properties of SiC ceramics[J]. *Scripta Materialia*, 2007, **57**(12): 1081-1084.
- [15] WANG N, HE H, LI X, et al. Thermoelectric properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics enhanced by potassium titanate nanowires addition[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, **118**: 1098-1101.
- [16] CUI Y J, WANG K F, WANG B L, et al. A comprehensive analysis of delamination and thermoelectric performance of thermoelectric pn-junctions with temperature-dependent material properties [J]. *Composite Structures*, 2019, **229**: 111484.
- [17] REDDY E S, NOUDEM J G, GOUPIL C. Open porous foam oxide thermoelectric elements for hot gases and liquid environments[J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, **48**(4): 1251-1254.
- [18] NOUDEM J G, LEMONNIER S, PREVEL M, et al. Thermoelectric ceramics for generators[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(1): 41-48.
- [19] NITHYANANDAM K, MAHAJAN R L. Evaluation of metal foam based thermoelectric generators for automobile waste heat recovery[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, **122**: 877-883.
- [20] YILBAS B S, AKHTAR S S, SAHIN A Z. Thermal and stress analyses in thermoelectric generator with tapered and rectangular pin configurations[J]. *Energy*, 2016, **114**: 52-63.
- [21] SHITTU S, LI G Q, ZHAO X D, et al. High performance and thermal stress analysis of a segmented annular thermoelectric generator[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, **184**: 180-193.
- [22] 朱明明, 李联和. 含正三角形孔口热电材料的断裂力学分析[J]. *应用数学和力学*, 2021, **42**(6): 656-664. (ZHU Mingming, LI Lianhe. Fracture mechanics analysis of thermoelectric materials with equilateral triangle holes [J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2021, **42**(6): 656-664. (in Chinese))
- [23] 徐华, 曹政, 邹云鹏, 等. 裂纹面分布加载裂尖 SIFs 分析的广义参数 Williams 单元[J]. *应用数学和力学*, 2022, **43**(7): 752-760. (XU Hua, CAO Zheng, ZOU Yunpeng, et al. Williams elements with generalized degrees of freedom for crack tip SIFs analysis under crack surface distributed loading[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2022, **43**(7): 752-760. (in Chinese))
- [24] CUI Y J, WANG B L, LI J E, et al. Performance evaluation and lifetime prediction of a segmented photovoltaic-thermoelectric hybrid system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, **211**: 112744.
- [25] TADA H, PAUL C, GEORGE R. *The Stress Analysis of Cracks Handbook*[M]. 3rd ed. ASME Press, 2000.
- [26] 张晓敏, 万凌, 严波, 等. 断裂力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012: 142-143. (ZHANG Xiaomin, WAN Ling, YAN Bo, et al. *Fracture Mechanics*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012: 142-143. (in Chinese))