“热电材料与器件”专题

墨水直写 3D 打印热电材料与器件研究进展

袁　浩[1]，白雪园[2]，王正上[3,*]

（1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所，绵阳 621900；2. 四川警察学院 治安系，泸州 646000；3. 电子科技大学 光电科学与工程学院，成都 611731）

摘要：热电技术作为一种实现热能与电能直接相互转换的固态能量转换技术，在废热回收和局部制冷等领域展现出巨大的应用潜力。然而，传统制造工艺的复杂性、高成本以及复杂结构成型难度，严重制约了热电器件的性能优化与大规模应用。近年来，以墨水直写/挤出式（direct ink writing/extrusion-based, DIW）3D 打印为代表的增材制造技术，为热电材料的制备及器件的一体化、定制化设计开辟了全新路径。本综述聚焦于 DIW 3D 打印技术在热电材料领域的应用，阐述该技术的核心原理，系统梳理关键工艺参数及打印热电材料体系的性能表现，深入剖析通过材料组分工程、微观结构（如多孔、梯度、晶格结构）调控及几何构型设计优化热电性能的前沿策略。此外，本综述探讨了该领域面临的核心挑战，包括功能性墨水的流变性设计、打印后处理过程中的结构保真度与性能衰减、界面接触优化及各向异性等问题，并展望了机器学习协同设计、多材料/多功能集成、原位表征与工业化应用等未来发展方向。

关键词：墨水直写 3D 打印；挤出式 3D 打印；增材制造；热电材料

中图分类号：TB34　　**文献标志码：**A

DOI: 10.3724/jfmd.2609121　　CSTR: 32180.14.jfmd.2609121

Research progress on direct ink writing & extrusion-based 3D printing of thermoelectric materials and devices

YUAN Hao[1], BAI Xueyuan[2], WANG Zhengshang[3,*]

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Department of Public Security, Sichuan Police College, Luzhou 646000, China; 3. School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: Thermoelectric (TE) technology, a solid-state energy conversion technique enabling direct conversion between thermal and electrical energy, holds significant potential for applications such as waste heat recovery and localized cooling. However, the complexity, high cost, and limitations in fabricating intricate geometries associated with conventional manufacturing processes have severely constrained the performance optimization and large-scale application of TE devices. In recent years,

收稿日期：2026−09−22；　**修订日期：**2026−10−21

基金项目：中物院化工材料研究所学科发展基金（SXK-2021-07）；国家自然科学基金（No.12305315）

通信作者：*wangzhsh@uestc.edu.cn

additive manufacturing technologies, particularly direct ink writing (DIW) and extrusion-based 3D printing, have opened new avenues for preparing TE materials and designing integrated, customized devices. This review focuses on the application of DIW 3D printing in the field of TE materials. It introduces the core principles of the technology, systematically reviews key process parameters and the performance of printed TE material systems, and analyzes advanced strategies for optimizing TE performance through material composition engineering, microstructural tailoring (e.g., porous, gradient, and lattice structures), and geometric design. Furthermore, this review discusses key challenges in the field, including the rheological design of functional inks, structural fidelity and performance degradation during printing and post-processing, interface contact optimization, and anisotropy. Finally, future directions are envisioned, such as machine learning-assisted design, multi-material and multifunctional integration, in situ characterization, and industrial-scale applications.

Key words: direct ink writing 3D printing; extrusion-based 3D printing; additive manufacturing; thermoelectric material

0 引言

在全球能源危机与环境问题日益严峻的背景下，开发高效、清洁、可持续的能源利用技术已成为人类社会的共同使命。热电技术凭借无机械损耗、无噪声污染、无工质泄漏风险、体积小及可靠性高等独特优势，能够直接将低品位废热（如工业废热、汽车尾气、人体热能等）或自然界存在的微小温差（如地热、海洋温差）转化为电能，或在通电时实现精确的局部制冷/制热，被视为实现能源高效利用和绿色发展的重要技术途径之一[1]。热电材料的能量转换效率由其无因次优值（dimensionless figure of merit, zT）决定，表达式为 $zT = S^2\sigma T/\kappa$，其中 S 为塞贝克系数（Seebeck coefficient），σ 为电导率，T 为绝对温度，κ 为总热导率[2-4]。总热导率 κ 由电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_l 两部分组成。因此，优化热电性能的核心在于协同调控电学和热学输运性质：即在通过带宽调控[5-6]、载流子能量过滤[7-9]等手段提高功率因子（$S^2\sigma$）的同时，引入多尺度缺陷（点缺陷、位错、面缺陷）[10-12]、纳米夹杂[13-16]等策略以尽可能降低材料的热导率 κ[17]。尽管传统块体热电材料（如 Bi_2Te_3 基合金）的 zT 值在过去几十年中显著提升，接近或超越 1.5 的商用门槛[18-19]，但其制备通常依赖区域熔炼、粉末冶金等常规工艺。这些工艺流程复杂、能耗高、材料损耗大，且难以制备复杂几何结构的器件，对曲面热源、微型热源和柔性穿戴场景的适应性较差，严重限制了热电器件与热源的集成效率及系统的灵活设计。

增材制造（additive manufacturing, AM），常被称为 3D 打印，作为一项革命性的数字化制造技术，通过逐层累加材料的方式构建三维实体，从根本上颠覆了传统制造范式。该技术实现了从数字模型设计到工程样件的一站式制造，涵盖复杂几何形状、内部拓扑结构和功能梯度分布的部件，极大降低了复杂结构功能器件开发的试错成本。近年来，3D 打印技术与热电材料的结合，为突破传统制造瓶颈、实现热电器件的高性能化与定制化设计提供了有力工具。在众多 3D 打印技术中，DIW 技术因工艺相对简单、成本较低、适用材料范围广（包括纳米颗粒、微米粉末、高分子熔体）而备受关注。该技术通过微细喷嘴将具有特定流变学特性的“墨水”精确挤出，在基板上按预设路径层层堆积并固化形成三维结构。这种“自下而上”的制造方式特别适用于制备具有微米级分辨率、梯度组分和多孔等复杂微观结构的先进热电器件。通过精巧的打印路径设计，可构建传统方法难以实现的复杂三维热电器件，如多段温差发电器（segmented TEGs）[20]、功能梯度热电材料（functionally graded materials, FGMs）[21-22]以及几何优化的柔性器件等[23-24]，从而最大化热电转换效率并提升器件的机械可靠性[25]。

本综述旨在全面、系统地梳理与分析 DIW 技术在热电材料领域近 5 年的最新研究进展。本文首先介绍 DIW 3D 打印热电材料的核心技术原理与关键工艺参数；随后结合具体研究案例，阐述各类热电材料的打印工艺特点与性能表现；在此基础

上, 重点剖析通过材料组分工程和微观结构设计提升 zT 值的先进策略与机理; 最后探讨该领域面临的核心挑战与相应解决方案, 并对未来的研究前沿与发展趋势进行展望。

1　DIW 3D 打印技术

DIW 技术是制备先进热电材料的关键制造手段, 其成功实施高度依赖于对打印工艺全流程的深刻理解与精细调控。该过程并非简单的“数字模型到物理实体”复制, 而是涉及材料科学、流体力学、传热学及固体物理等多学科交叉的复杂系统工程。从功能性墨水的配方设计、打印过程中的流变行为控制, 到后处理致密化过程中的微观结构演变, 每一环节均对最终打印件的密度、成分均匀性及宏观性能起决定性作用。因此, 掌握其核心技术原理与关键方法论, 是实现高性能、高可靠性 3D 打印热电器件的基础。

1.1　关键工艺参数

为获得高质量、高精度的 3D 打印结构, 必须对一系列相互关联的工艺参数进行协同优化。在热电领域, 研究重点主要集中在喷嘴参数和墨水流变性两个方面。

喷嘴直径和结构: 喷嘴直径是决定打印分辨率和最小特征尺寸的首要因素。较小的喷嘴直径虽能实现更高分辨率, 但会降低打印效率, 并对墨水的过滤性、颗粒尺寸及挤出稳定性提出更高要求。喷嘴直径不仅直接决定最终结构的线宽和体素大小, 还会影响打印材料的宏观性能。Hwang 等[26] 发现, 喷嘴直径越小, 挤出后碳纳米管(carbon nanotube, CNT)纤维的密实化堆积效应越显著, 在提升电导率的同时未牺牲 Seebeck 系数。Zhang 等[27] 的研究表明, 采用锥形喷嘴可产生剪切流和拉伸流的双重作用, 促进纳米线沿挤出方向取向排列, 同时减少喷嘴堵塞(直喷嘴因半径“阶梯式”突变易导致错向纤维堆积)。

墨水流变性: 这是 DIW 打印中最核心且最具挑战性的环节。理想的打印墨水应具备剪切变稀特性, 即在静止或低剪切速率下保持较高粘度, 以防止颗粒沉降并维持结构形状稳定性; 而在通过喷嘴时, 受高剪切速率作用, 黏度应显著降低以利于挤出。打印完成后, 随着剪切作用消失, 粘度应迅速恢复以支撑后续层级的打印。这种复杂的流变行为通常通过添加高分子聚合物(如甲基纤维素)或表面活性剂进行调控。然而, 鉴于有机助剂在后续烧结过程中可能产生副作用, 设计制备纯无机(不含烧结前无法清除的有机助剂)打印墨水成为本领域的研究热点。Choo 等[28] 通过添加 Se_8^{2+}聚阴离子, 设计了带有表面电荷的纯无机胶体墨水, 仅以甘油为分散介质, 打印出如图 1 所示的蜂巢结构。该团队以 $Sb_2Te_4^{2-}$离子型硫属金属酸盐(chalcogenidometallate, ChaM)作为无机流变改性剂和烧结助剂, 通过控制颗粒尺寸和表面氧化, 研发了基于 $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$ 的高粘弹性无机热电墨水, 利用挤出式 3D 打印技术直接书写形成自支撑三维结构, 为全向 3D 打印奠定了基础[29]。随后, 他们发展了通过掺杂诱导表面电荷(Na^+取代 Pb^{2+}产生负电荷, Sb^{3+}取代 Pb^{2+}产生正电荷)并利用电黏效应提升黏弹性的策略, 制备出无任何外加有机黏结剂或 ChaM 无机离子的纯无机墨水[30]。2024 年, 该团队又利用 $AgBiSe_2$、$AgSbTe_2$ 颗粒的本征表面电荷获得黏弹性墨水, 进一步拓展了适用于全向打印的墨

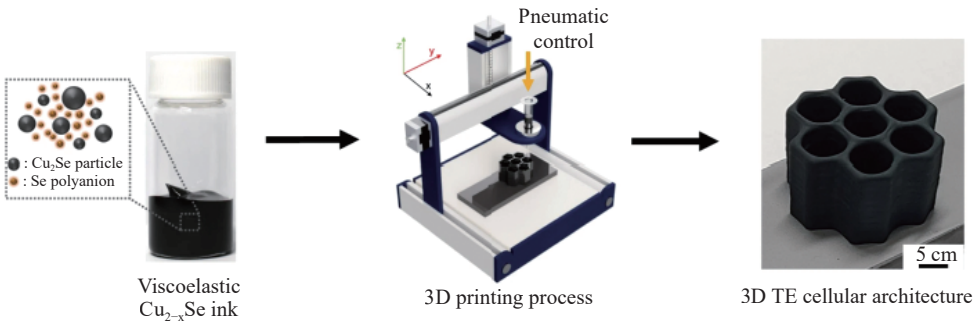

图 1　无机胶体墨水自下而上打印 Cu_2Se 基蜂巢结构[28]

Fig. 1　Bottom-up printing of a Cu_2Se-based honeycomb structure using inorganic colloidal ink[28]

水设计策略[31]。Zhang 等[27] 利用 n 型 Bi_2Te_3 纳米线间的范德华力和物理缠结作用提供黏弹性，设计制备了无需任何流变添加剂的全无机热电墨水，并成功实现了 3D 打印。Wang 等[32] 通过添加质量分数为 1% 的聚电解质，在 p 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3.0}$ 和 n 型 $Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}$ 颗粒表面形成吸附层，显著改善了墨水的稳定性和黏弹性，成功实现了准无机水基墨水的 3D 打印。该团队后续在上述配方中再加入质量分数为 0.9% 的甲基纤维素作为骨架增强剂，以增加墨水屈服应力、加速结构恢复并提升打印保形性，从而设计制备了流变性能更优的准无机水基墨水[33]。纯无机墨水基于不同材料体系的本征特性，缺乏普适性，但其烧结过程完全不受有机物影响；准无机水基墨水不依赖材料本身特性，普适性是其突出优势，但少量有机添加剂仍会对烧结过程产生轻微影响。

1.2 后处理流程

DIW 3D 打印通常仅能获得含有大量有机物（如溶剂、分散剂、黏结剂）及孔隙的“生坯”。为获得具有优良热电性能的稳定材料，必须执行脱脂与烧结这一关键后处理步骤。该步骤旨在保持打印形貌不变的前提下，尽可能彻底地去除有机物，促使无机颗粒通过原子扩散实现紧密结合。该过程极为复杂：有机物的快速分解会产生大量气体，可能导致坯体鼓胀或开裂；无机颗粒在高温下的烧结收缩可能引发结构变形甚至开裂；此外，烧结过程中的组分挥发还会导致化学计量比偏离。因此，成功的一体化流程需协同优化打印和烧结工艺参数（包括升温速率、最高温度、保温时间、气氛、补偿投料[30] 等）。鉴于 3D 打印热电材料具有高孔隙率和高比表面积的特性，在烧结过程中采用组分回渗策略以补偿挥发性成分损失尤为适用[34-35]。Pröschel 等[36] 先利用 3D 打印制备 TiNi 多孔骨架，再通过 Sn 熔渗形成 TiNiSn 三元半赫斯勒（Half-Heusler）热电材料。该方法规避了 TiNiSn 相稳定性窗口窄及元素熔点差异大的问题，实现了在烧结过程中原位形成目标相，无需预合成粉末。

2 应用于 DIW 3D 打印的材料体系

DIW 3D 打印技术的核心优势在于其广泛的材料适用性，能够将多种传统难加工的热电材料转化为可打印“墨水”。目前，研究已涵盖从传统无机半导体、新兴有机/聚合物基复合材料，到复杂化合物及合金体系的打印制备。本章将系统梳理近 5 年应用于该技术的热电材料体系，深入分析其关键打印工艺、性能优化策略及最新研究进展。

2.1 无机热电材料

无机热电材料凭借优异的热电性能和高温稳定性，长期占据热电转换领域的主导地位。然而，其高熔点、高硬度及脆性特征使得传统器件制备工艺面临严峻挑战。DIW 3D 打印技术为这类材料的制备与器件集成提供了革命性的解决方案。

Bi_2Te_3 基合金是目前研究最为成熟、室温附近性能最优的热电材料体系，也是 DIW 3D 打印领域最为活跃的研究对象。Bi_2Te_3 及其固溶体（如 p 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$，n 型 $Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}$）因独特的能带结构而表现出优异的热电性能。Wang 等[33] 设计了基于 p 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3.0}$ 和 n 型 $Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}$ 的准无机水基墨水，打印出的 Bi_2Te_3 基热电材料最高 zT 值分别达到 0.65 和 0.53。该团队另一项工作[32] 采用类似的准无机水基墨水，通过在 p 型和 n 型墨水中分别额外添加质量分数为 5% 的 Te 粉和 Bi 粉，实现界面间的填充焊接，将 p 型 Bi_2Te_3 基材料的 zT 值提升至 0.71，n 型提升至 0.59。Zhang 等[37] 在 p 型 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ 中添加 Te，在 n 型 $Bi_2Te_{2.6}Se_{0.4}$ 中添加 Se，通过增加载流子浓度和迁移率显著提高电导率，最终获得高达 0.68（n 型）和 0.56（p 型）的 zT 值。Bian 等[38] 在 p 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 中添加 Cu 作为导电第二相，直接提升载流子密度，在 497 K 时获得最大 zT 值 0.91；但由于 Cu 与 n 型材料间产生肖特基势垒会增加电阻，该策略不适用于 n 型材料。Tanvir 等[39] 和 Song 等[40] 通过向 p 型 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ 中额外添加质量分数为 8% 的 Te，抑制反位缺陷、促进液相烧结并提升加权迁移率，实现了高达 1.3 的常温 zT 值，达到商用块体材料水平。Zhang 等[27] 利用 n 型 Bi_2Te_3 纳米线制备了无需任何流变添加剂的全无机热电墨水，通过修改 G 代码（geometric code, G-code）实现单向打印路径，使纳米线取向一致，烧结后密度达到理论密度的 82.5%，是 3D 打印 Bi_2Te_3 中的最高密度之一。但该策略制备

的墨水固含量较低且未进行掺杂, 热电性能一般, 160 ℃ 时 zT 最大值仅为 0.31。Bae 等[41] 设计打印了 $Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_3$, 避免了常规 n 型 Bi_2Te_3 中 Se 挥发带来的烧结工艺难题; 利用掺杂边缘氧化石墨烯(edge-oxidized graphene, EOG)的桥接导电作用, 解决了 DIW 打印 n 型 Bi_2Te_3 中因孔隙导致电性能下降的问题。同时, 质量分数为 0.1% 的 EOG 诱导的双峰晶粒结构和 EOG/$Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_3$ 界面实现了宽频声子散射, 大幅降低晶格热导率, 实现了“电导率不降、热导率降低”的同步优化, zT 值达 0.71(直写 n 型 Bi_2Te_3 系最高)。

$AgBiSe_2$ 和 $AgSbTe_2$ 三元银基硫属化物, 由于晶格中阳离子(Ag^+, Bi^{3+}, Sb^{3+})的高度无序或“类液态”行为, 能强烈散射声子, 从而获得极低的晶格热导率, 具有“声子液体-电子晶体”(phonon-liquid electron-crystal, PLEC)特性。Kim 等[31] 在全向 DIW 3D 打印的 $AgSbTe_2$(p 型)和 $AgBiSe_2$(n 型)材料中分别取得了 1.20 和 0.49 的最高 zT 值, 与块体材料相当。此外, 3D 打印的 $AgBiSe_2$ 和 $AgSbTe_2$ 的抗压强度分别为 324 MPa 和 75.25 MPa, 杨氏模量分别为 14.34 GPa 和 8.26 GPa, 表现出优良的机械性能。

Zintl 相化合物通常由多种元素组成, 传统熔炼和烧结过程容易导致成分偏析, DIW 3D 打印结合原位合成技术为 Zintl 相热电材料的制备提供了理想的解决路径。Chen 等[42] 的研究展示了如何通过两步法 3D 打印高温 Zintl 相热电材料 $Yb_{14}MnSb_{11}$: 先将 Yb、MnSb 和 Sb 粉末球磨混合, 制成可用于挤出的“墨水”并进行逐层打印, 然后将生坯在高温下进行反应烧结, 一步完成化合物的合成与致密化, 成功获得了相对密度高达 82% 的打印件, 并在 1000 ℃ 时取得了 0.61 的 zT 值。尽管该值约为传统方法制备材料的一半, 但该方法验证了通过 DIW 3D 打印结合反应烧结技术制备具有复杂形状的 Zintl 相高温热电器件的可行性, 为后续的性能优化和器件设计奠定了基础。

SnSe 基材料因其超低的热导率和强烈的声子散射效应, 在高温区(>700 K)展现出创纪录的 zT 值(最高可达 2.6)。然而, 高效 SnSe 热电器件的制备同样面临 n 型和 p 型材料匹配以及形状复杂性的挑战。由于难以实现有效的 n 型掺杂, 相关研究非常有限, 3D 打印技术为解决这些问题带来了希望。Burton 等[43] 利用“伪 3D 打印”技术, 通过在 SnSe 前驱体墨水中引入 Bi 作为掺杂剂, 成功制备出稳定的 n 型 SnSe 块体元件, 系统研究了不同 Bi 掺杂水平对材料热电性能的影响, 并通过多轮热循环测试验证了其稳定性。他们组装的交指电极结构温差发电器在 774 K 时成功产生了 145 μW 的输出功率, 是 p 型 SnSe 单臂器件的 7 倍。

PbTe 作为“声子玻璃-电子晶体”(phonon-glass electron-crystal, PGEC)的典型代表, 调和了热电材料中降低热导率与保持电导率的矛盾, 是中高温区结构稳定、性能优良的热电材料。Lee 等[30] 利用掺杂诱导 PbTe 材料颗粒表面产生电荷, 使墨水产生粘弹性, 通过 DIW 3D 打印实现的 zT 值高达 1.4(p 型)和 1.2(n 型), 这是迄今为止 3D 打印热电材料中最高的 zT 值之一。

Cu_2Se、Cu_2S 因其具有 PLEC 物理特性而备受关注。Choo 等[28] 通过添加 Se_8^{2+}聚阴离子, 设计了带有表面电荷的纯无机 Cu_2Se 墨水, 在 DIW 3D 打印结构的辅助下, 1000 K 时 zT 值高达 1.21。Gustinvil 等[34] 利用硫渗透后处理, 将生坯在烧结过程中损失的硫重新扩散回晶格, 恢复近化学计量比的 Cu_2S, 使电导率回升一个数量级, zT 值在 780 K 达到 1.0, 是该温度下 3D 打印 Cu_2S 热电材料的最高值。

Half-Heusler 合金是一类重要的中高温热电材料, 特点是机械性能优异、热稳定性好, 但复杂的三元相行为导致相稳定性窗口极窄。Malki 等[35] 尝试了 $Nb_{1-x}CoSb$ 材料的挤出式 3D 打印, 研究使用传统的有机粘接剂墨水, Sb 高温挥发导致烧结后 Half-Heusler 相分解和性能劣化; 以过量 $Nb_{1-x}CoSb$ 粉末作为 Sb 源饱和退火后性能有所恢复, 但杂相的影响依然存在。该工作显示, 该类型合金热电材料虽可打印成型, 但烧结后相纯度难以维持, 常规的组分补偿方法也难以完全恢复, 说明直写烧结路线对复杂三元体系的适用性仍有很大局限。Pröschel 等[36] 先利用 DIW 3D 打印制备 TiNi 多孔骨架, 再利用 Sn 熔渗形成 TiNiSn 三元 Half-Heusler 热电材料, 抑制了 $TiNi_2Sn$ 赫斯勒相生成, zT 值在 803 K 达到 0.47, 优于多数粉末冶金路线, 略低于热压/反应烧结路线制备的同类材料。

$La_{3-x}Te_4$ 是性能突出的 n 型超高温热电材料,

属于难熔化合物和自掺杂半导体。Pröschel 等[44]用预合金化 $La_{3-x}Te_4$ 粉末配置墨水进行 DIW 3D 打印，配比 $LaTe_{1.47}$ 的样品在 1250 K 得到最高 zT 值 1.49，甚至高于热压 $La_{3-x}Te_4$ 样品的 zT 值 1.1[45]。作者认为这是由于 3D 打印工艺导致的材料孔隙对热导率和电导率的影响互补抵消，但他们也将 $LaTe_{1.45}$ 的 zT 值明显偏低归因于材料孔隙，该解释值得商榷。

2.2 有机/聚合物基及复合热电材料

与无机材料相比，有机/聚合物基热电材料的热电性能普遍较低（zT 值通常<0.5），但凭借质轻、柔性好、易于加工、来源丰富及无毒等显著优势，在可穿戴电子设备、柔性传感器和低功耗微电子等领域展现出广阔的应用前景。DIW 3D 打印技术结合低温后处理工艺，与聚合物材料的特性高度契合。

导电聚合物，如 Poly(3,4-ethylenedioxy - thiophene):Poly(styrenesulfonate)（PEDOT:PSS），是研究最为广泛的有机热电材料。如何同时实现高电导率与低热导率，并构建复杂的柔性器件，一直是该领域面临的重大挑战。DIW 3D 打印技术为此提供了新的解决思路。Li 等[46]首先通过 3D 打印制备具有特定几何形状的 PEDOT:PSS 气凝胶支架，随后通过后处理工艺对气凝胶进行三级掺杂。该方法不仅赋予了气凝胶精确可控的几何结构，还使其在保持低热导率（<100 $mW\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$）的同时，获得了超过 10 $S\cdot cm^{-1}$ 的高电导率。掺杂后器件的热电输出功率较原始气凝胶提高了 3~4 倍。这项工作的重要意义在于，展示了一种不依赖传统性能增强添加剂，而是通过挖掘聚合物基质自身潜力来提升性能的新策略，为高性能导电聚合物的制备开辟了新途径。Baysal 等[47]在可拉伸基底上全向打印 PEDOT:PSS气凝胶，尽管 zT 值仅为 0.0032，但得益于系统极低的热导率，其面功率密度达到 26 $nW\cdot cm^{-2}$，在皮肤佩戴式有机热电器件领域处于领先地位。

碳基纳米材料，如单壁碳纳米管（single-walled carbon nanotubes, SWCNTs）和石墨烯，因其优异的导电性、独特的能带结构及高载流子迁移率，被视为制备高性能复合热电材料的理想填料。除直接将 SWCNTs 与聚合物共混制备墨水进行 3D 打印[26, 48]外，亦可利用 3D 打印技术构建轻质多孔聚合物支架，再通过浸渍或涂层等方法引入碳纳米材料，从而形成复合热电材料。Porfyrakis 等[49]将 p 型和 n 型 SWCNTs 分别浸渍至 DIW 3D 打印的热塑性聚氨酯（thermoplastic urethane, TPU）螺旋二十四面体（gyroid）微孔支架中，构建了一种高性能有机热电器件。在 80 K 温差下，该器件的输出功率达 203.08 μW。研究通过有限元分析验证了器件性能，展示了其为商业 DC-DC 升压转换器充电的能力，并成功点亮 LED 灯。

为直观展示不同材料体系在 DIW 3D 打印技术路线下的研究现状与性能水平，表 1 对文中提及的代表性研究进行了总结与对比。

表 1 DIW 3D 打印热电材料与器件研究现状

Table 1 Research status of DIW 3D printing TE materials and devices

材料体系	打印技术	关键创新点	性能表现	参考文献
p-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ n-$Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}$	DIW	准无机水基墨水	p-zT:0.65@450 K n-zT:0.53@425 K	[33]
p-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ n-$Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}$	DIW	准无机水基墨水, Te/Bi添加界面工程	p-zT:0.71@475 K n-zT:0.59@450 K	[32]
p-$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ n-$Bi_{2.0}Te_{2.6}Se_{0.4}$	DIW	Te/Se元素添加, 优化载流子浓度	p-zT:0.56@330 K n-zT:0.68@573 K	[37]
未掺杂Bi_2Te_3	DIW	纳米线, 范德华力&物理缠结, 无机墨水	n-zT:0.31@160℃	[27]
$Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_3$	DIW	无Se n型, 掺杂EOG	n-zT:0.71@448 K	[41]
p-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ n-$Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}$	DIW	Cu掺杂提升p型载流子浓密度	p-zT:0.91@497 K n-zT:0.24@432 K	[38]

（续表 1）

材料体系	打印技术	关键创新点	性能表现	参考文献
p-$Bi_{0.55}Sb_{1.45}Te_3$ n- $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	全向DIW	$Sb_2Te_4^{2-}$基ChaM, 无机墨水, 无黏结剂, “超黏弹性”, 结构自持	p-zT:1.0@375 K n-zT:0.5@425 K	[29]
$Bi_{0.55}Sb_{1.45}Te_3$ $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ $Bi_{0.35}Sb_{1.65}Te_3$	变组分DIW	成分分段设计, 拓宽高效工作温区	平均zT:0.94 器件效率: 8.7%	[50]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	DIW	Te添加, 机器学习全流程闭环优化	p-zT:1.3@RT	[39-40]
$AgBiSe_2$、 $AgSbTe_2$	全向DIW	颗粒本征电荷, 无机墨水	p-zT:1.20@600 K n-zT: 0.49@700 K	[31]
掺杂PbTe	全向DIW	掺杂诱导电荷, 无机墨水	p-zT:1.4@700 K n-zT:1.2@750 K	[30]
Cu_2Se	DIW	Se_8^{2+}聚阴离子, 无机墨水	p-zT:1.21@1000K	[28]
Cu_2S	DIW	烧结后S回渗	p-zT:1.0@780 K	[34]
$Nb_{1-x}CoSb$	DIW	Half-Heusler三元热电材料3D打印	n-zT:0.10@873 k	[35]
TiNiSn	DIW	二元打印后熔渗制备Half-Heusler三元热电材料	n-zT:0.47@803 K	[36]
$Yb_{14}MnSb_{11}$	DIW&反应烧结	两步法, 原位合成高熔点Zintl相	p-zT:0.61@1 000 K	[42]
$La_{3-x}Te_4$	DIW	热膨胀匹配互锁电极	n-zT:1.49@1 250 K	[44]
SnSe(p/n型)	伪3D打印	Bi掺杂实现稳定的n型SnSe, 全器件打印	输出功率: 145 μW (@774 K)	[43]
PEDOT:PSS 气凝胶	DIW&后处理	三级掺杂, 结合3D打印几何形状控制	输出功率提升4倍	[46]
PEDOT:PSS 气凝胶	全向DIW	柔性可拉伸、高热阻	zT:0.003 2 面功率密度: 26 $nW\cdot cm^{-2}$	[47]
SWCNTs 有机掺杂	DIW	3D柔性/可拉伸	归一化开路电压 0.28 $mV\cdot K^{-1}\cdot cm^{-2}$	[26]
SWCNTs/ TPU 复合	DIW&浸渍	拓扑优化Gyroid支架, 构建柔性器件	器件输出功率: 203 μW (温差80 K)	[49]

3　性能提升策略与前沿探索

DIW 3D 打印技术的核心价值不仅在于制造复杂几何形状, 更在于为构筑具有新颖微结构和组分分布的热电材料提供了前所未有的自由度。传统材料制备方法(如熔体生长、粉末烧结)通常制备出组分均匀、结构各向同性的块体材料, 其热电性能受限于材料本征物理极限。相比之下, 3D 打印技术采用“自下而上”的构建方式, 将性能优化从材料设计延伸至器件乃至系统层面; 通过引入周期性、梯度分布及各向异性等复杂微结构, 有效突破了传统材料的性能瓶颈。

3.1　材料组分与微观结构协同设计

材料的热电性能由其电子和声子输运性质共同决定, 而这些性质高度依赖于材料的化学组分和微观结构。3D 打印技术使得在微米甚至纳米尺度上对这两者进行协同设计和精确调控成为可能。

功能梯度热电材料(functionally graded thermoelectric materials, FGTEMs)的设计与制备是3D 打印在热电领域最具代表性的应用之一。传统块体热电材料通常仅在特定的窄温区附近表现出最高的 zT 值。然而, 在实际温差发电器(thermoelectric generator, TEG)应用中, 热端与冷端

之间存在巨大的温度梯度，导致 TEG 不同部位（靠近热端或冷端）工作于不同的温度条件下。若整个器件由同一种材料制成，除 zT 峰值点附近的小部分区域外，大部分区域将偏离其最优效率温度，从而显著降低器件的平均输出功率。为解决这一问题，研究人员提出了功能梯度材料理念，即让材料的组分或微观结构沿器件特定方向（如从热端到冷端）呈连续或阶梯式变化。通过这种方式，可使器件各部分的材料组分与其局部温度相匹配，从而最大化整个器件的积分平均 zT 值和输出功率。3D 打印技术凭借其逐层构建的特性，成为实现这种复杂组分梯度分布的理想制造方法。Yang 等[50] 通过变组分顺序 DIW 3D 打印技术，制备出成分呈三段变化的 BiSbTe 材料（低温段：$Bi_{0.55}Sb_{1.45}Te_3$，zT 峰值~75℃；中温段：$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$，zT 峰值~150℃；高温段：$Bi_{0.35}Sb_{1.65}Te_3$，zT 峰值~250℃），使材料的 zT 峰值温度与器件温度分布更为匹配。该器件平均 zT 达到 0.94，最终实现的能量转换效率高达 8.7%，是已报道的 3D 打印热电器件中的最高值之一。该团队的 Han 等[51] 进一步通过精确控制每层墨水中的 Na 掺杂浓度，成功制备了具有梯度结构的 n 型 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ 热电材料，实现了掺杂浓度的完美线性梯度分布，使 zT 峰值温度可从室温连续调节至 450 K 以上。与使用相同材料但组分均匀的对比器件相比，其输出功率密度提升了 20%，充分证明了 3D 打印构建 FGTEMs 策略在提升器件整体性能方面的巨大潜力。

构建多孔结构是利用 3D 打印技术降低材料热导率的另一有效策略。通过在材料中引入纳米孔、微米孔或复杂的孔道结构，可以强烈散射不同频率的声子，极大地降低 κ_l，而对电子输运的影响相对较小（前提是孔洞不形成连续的贯穿孔道网络，且不破坏基体导电通路）。这种声子玻璃-电子晶体（PGEC）的设计思想是提升 zT 值的核心策略之一。Choo 等[28] 结合有限元法预测和 DIW 3D 打印器件实测，证实蜂巢结构的机械和热电性能均优于传统长方体热电腿，且相比常规方法制备的多孔热电材料具有明显的性能优势。Lee 等[30] 的研究表明，DIW 3D 打印 PbTe 材料（如图 2（a）所示）经无压烧结后形成多尺度孔隙，使晶格热导率显著降低；p 型和 n 型材料的最低晶格热导率分别为 0.54 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 和 0.27 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。经有效介质理论修正为完全致密态后，其值分别为 0.67 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 和 0.41 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，仍处于报道值的较低范围。Wang 等[33] 利用 DIW 3D 打印，结合墨水流变性和烧结工艺的调控，成功制造出如图 2（b）所示的具有多孔结构的三维 Bi_2Te_3 基热电材料，其孔隙率约为 20-30%，有效降低了热导率。Porfyrakis 等[49] 利用 DIW 3D 打印制造具有复杂拓扑结构（如 Gyroid）的 TPU 微孔支架。这些结构不仅具有极低的等效热导率，其独特的几何形态还赋予了材料优异的力学性能（如高韧性和抗疲劳性）。此外，复杂的内部孔道结构促进了 SWCNTs 形成连续的导电网络，契合了 Yu 等[52] 提出的“segregated structure”概念，即导电填料仅分布在聚合物骨架界面，形成“电连接但热断开”的网络，从而获得较高 zT 值。这项工作将拓扑优化的轻质结构与高性能碳纳米管材料相结合，展示了一种可扩展、环境友好的有机热电器件制造新方法。这种将 3D 打印的结构优势与功能纳米材料的性能优势相结合的策略，代表了柔性热电器件发展的重要方向。

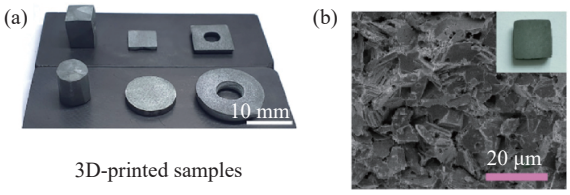

图 2　DIW 3D 打印制备的多孔结构热电材料。（a）多孔 PbTe 热电材料样品[30]；（b）具有多孔结构的 Bi_2Te_3 基热电材料的扫描电镜照片[33]

Fig. 2 Porous thermoelectric (TE) materials fabricated by DIW 3D printing. (a) Porous PbTe TE material samples[30]; (b) scanning electron micrograph of a Bi_2Te_3-based TE material with a porous structure[33]

3.2　器件几何构型优化

在器件层面，3D 打印技术带来的设计自由度革命性地改变了热电器件的性能与形态。传统制造流程通常需分别制备 p 型和 n 型热电腿及电极，再通过焊接或粘接组装。该过程不仅引入大量界面热阻和接触电阻，且器件固有的几何形状（通常为长方体）限制了其与复杂热源表面的高效集成。相比之下，3D 打印技术有望实现制造流程的一体化，并创造出全新的器件构型。

几何优化设计是 3D 打印在器件层面最直观的应用。借助拓扑优化算法, 可设计出在特定热流和电流方向下具有最优性能(如最高输出功率或最低热应力)的器件几何形状。Bian 等[38] 利用 DIW 3D 打印制备了螺旋形热电腿, 通过增大侧面积增强热耗散, 从而扩大冷热端温差, 提升输出性能。Kim 等[31] 利用全向打印直接制备了如图 3 所示的集成翅片散热结构热电腿, 更大的表面积促进了更高效的自然对流散热, 显著降低了器件冷端温度并增大了温差, 使输出功率提升 80%, 功率密度提高 31%。Pröschel 等[36] 利用 DIW 3D 打印制备了层状变截面热电腿, 虽旨在增大纵向热阻, 但本质上也是通过结构设计促进散热以获取更大的冷热端温差。Tang 等[25] 利用 3D 打印技术设计制造了一种新颖的“桥式”(Bridge-type)热电器件。传统 π 型结构由独立的 p 型和 n 型腿及上下电极板组成, 腿间通过电极板连接。在温度循环工况下, 热膨胀系数失配会在腿内部及焊接界面产生巨大热应力, 导致器件损坏。桥式结构将 p 型和 n 型腿的一端直接连接, 另一端分别接至上下电极, 形成桥接电路。该设计不仅减少了电极数量和连接点, 还能通过结构形变释放部分热应力。研究表明, 与传统 π 型器件相比, 桥式器件的输出功率和转换效率分别提升了 18% 和 11%, 最大热应力降低了 17.5%。Yang 等[53] 归纳了热电材料应用场景中的 8 种热边界条件, 将任意 3D 几何对热/电输运的影响压缩为“几何电阻”(R_g), 并提出“G 因子”以量化偏离最优的程度。以抛物线变截面回旋体为代表, 该研究演示了热电腿几何设计的普适性原则, 实现了高达 466% 的效率提升, 证实了该几何设计原则的高效性。

图 3　集成散热翅片的热电腿[31]
Fig. 3　Heat-dissipation-designed TE leg[31]

此外, Pröschel 等[44] 通过 3D 打印结构的几何设计优化了电极可靠性。他们在腿端制造晶格结构, 经 Ni 墨水渗透后形成机械互锁和扩散键合, 并利用热膨胀系数匹配及裂纹偏转机制提高电极界面稳定性。该研究采用有限元法模拟, 首次将高温蠕变纳入热电器件的热力耦合分析中。在高温(> 1 000 ℃)条件下, 蠕变松弛可显著降低残余应力(不考虑蠕变时应力为 1 240 MPa, 考虑后仅为 72 MPa), 这对高温热电器件的设计具有重要指导意义。

功能梯度材料的制备主要受限于复杂的墨水配制和打印工艺。目前, 多孔结构对热电性能的调控仍多停留在现象解释阶段, 如何有目的地设计孔径分布和密度, 并通过可靠的打印及后处理工艺实现设计目标, 仍需更多的理论与技术研究。几何构型优化策略已从基于增大热电腿表面积的经验性试错设计, 发展到利用计算机辅助手段探索普适性设计原则的新阶段。功能梯度、多孔结构和几何构型优化等策略分别从材料成分调控、微介观结构设计和宏观结构优化等不同层次出发, 探索性能提升途径。这三种策略互不冲突, 可协同发挥作用, 从而助力热电材料性能的提升。

3.3　共形集成与柔性器件

共形集成与柔性器件的制造是 3D 打印技术带来的另一项重要突破。许多潜在热源(如人体、管道、发动机缸体)具有不规则的曲面形态。传统平面热电器件与这些曲面热源接触时, 不可避免地存在空气间隙, 从而产生较大的接触热阻, 显著降低能量转换效率。相比之下, 3D 打印技术可通过数字模型设计, 将热电器件直接“打印”成与热源表面完美贴合的曲面或异形结构, 实现近乎零间隙的共形集成。Lee 等[30] 打印了如图 4 所示集成 p 型和 n 型 PbTe 热电腿的部件, 组装成发电管后, 热流体直接流经管内, 消除了界面热阻, 实现了高效热传递。模拟结果显示, 该器件的输出功率较安装在陶瓷管上的同类材料环形热电腿提高了 2.8 倍。Zhang 等[54] 提出将内置流道的热电材料直接嵌入排气管或热交换管道内部, 进行“原位(in situ)”能量收集的集成设计。他们利用 p 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 打印了圆柱形 Gyroid 开孔结构, COMSOL 模拟验证了气流进出口速度的一致性, 但未进行实际热电器

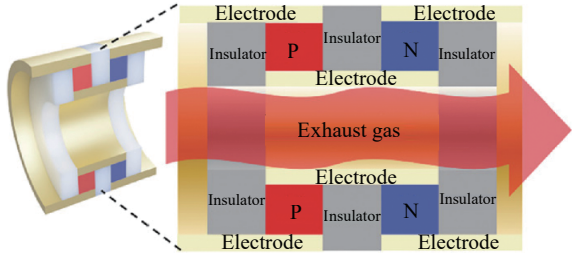

图 4　集成 p 型和 n 型 PbTe 热电腿的共形热电器件剖面图[30]

Fig. 4 Cross-sectional view of the conformally integrated TE device with p-type and n-type PbTe TE legs[30]

件的组装与应用演示。

Hwang 等[26] 利用有机聚合物掺杂的 SWCNTs，打印了如图 5(a)所示的可穿戴柔性曲面热电发生器，实现了 3D 打印 TEG 创纪录的归一化开路电压 0.28 mV·K^{-1}·cm^{-2}。该器件不仅展示了优异的系统级能量收集效率，还具备理想的力学稳定性(耐拉伸、弯曲及扭曲)，并完成了实际穿戴演示。Cui 等[55] 在聚酰亚胺柔性基板上打印了 p 型 $Bi_{0.55}Sb_{1.45}Te_3$ 平面阵列，通过应用演示展现了 3D 打印 TEG 在自供能传感领域的潜力。Baysal 等[47] 在可拉伸基底上全向打印了如图 5(b)所示的 PEDOT:PSS 气凝胶，制备了垂直立柱式 TEG，并演示了其在可拉伸互连(15% 应变)及可拉伸平面 TEG(13% 应变下功率保持不变)方面的性能。该研究揭示，在柔性可穿戴领域，由于应用场景允许极高的热阻，系统可能在低 zT 值下获得较高的总体效能。Firmansyah 等[56] 将热电器件嵌入由柔性 TPU 材料打印的鞋底中，利用脚底与鞋垫间的温差(可达 36℃)捕获热能并转化为电能。尽管该原型样机的输出功率较小(约 0.017 mW)，但其清晰验证了结合柔性、可拉伸 3D 打印技术与热电器件，从人体等非平面热源高效收集能量的可行性。此类共形、柔性的可穿戴热电器件，在智能手表、健康监测贴片等低功耗电子设备的供电方面具有广阔的应用前景。

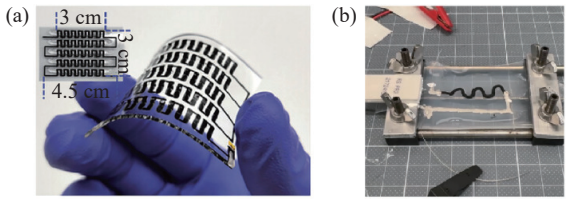

图 5　柔性和可穿戴热电器件。(a)直写制备的 3D 柔性热电发生器[26]；(b)可拉伸 PEDOT:PSS 气凝胶热电发生器[47]

Fig. 5 Compliant and wearable TE devices. (a) 3D compliant TEG fabricated by DIW[26]; (b) stretchable PEDOT:PSS aerogel TEG[47]

4　核心挑战与展望

尽管直写/挤出式 3D 打印技术在热电材料领域取得了显著进展并展现出巨大的应用潜力，但将其从实验室推向工业化应用仍面临一系列严峻的科学与技术挑战。这些挑战贯穿于从墨水设计、打印成型、后处理到器件集成的全流程。人工智能与数据科学的融合等新兴技术趋势，为克服上述挑战、加速材料研发进程提供了新途径。

4.1　核心挑战

功能性墨水的设计与开发：墨水是直写式打印的“灵魂”，其流变学特性直接决定了打印过程的稳定性和最终结构的保真度。设计兼具高固含量(保证烧结后密度)、低粘度(便于挤出)、优异长期稳定性(防止颗粒沉降或团聚)以及剪切变稀行为(保证层间支撑)甚至超粘弹性(支持全向打印)的“理想”墨水，至今仍面临巨大挑战。

打印-后处理过程中的结构保真度与性能衰减：从“生坯”到“烧结体”的转化是整个工艺链中最脆弱且关键的一环。无机热电材料通常需在接近熔点的温度下进行长时间烧结，高温过程不可避免地伴随结构失真和显著体积收缩，极易在打印件内部产生巨大内应力，导致结构开裂、分层或坍塌。利用孔隙调控热电性能的策略逐渐受到关注，改变了传统追求烧结致密性的认知。如何精确控制烧结过程中的传热和传质，抑制晶粒异常长大，最小化内应力，并有目的地调控孔隙率及孔隙分布，仍是当前亟待解决的难题。

界面接触与电输运优化：热电器件的性能不仅取决于单个热电腿的 zT 值，还严重依赖于腿与腿之间、腿与电极之间的界面质量。界面处的不良接触会产生显著的接触电阻和界面热阻，直接降低器件的输出功率和转换效率。传统工艺通常通过焊接或镀膜形成低阻值欧姆接触。然而，在 3D 打印中，特别是针对多材料、梯度结构或复杂几何形状的器件，如何确保不同材料间形成稳定、低阻值的冶金结合或欧姆接触，是一项巨大挑战。此外，柔性器件需承受反复形变，如何保证基底、电极与活性热电材料之间的机电连接可靠性，也是亟需重

点考虑的问题。

各向异性与力学可靠性: 3D 打印过程通常涉及高度定向的温度梯度和应力场, 可能导致最终材料呈现明显的各向异性。虽然适度的各向异性可用于优化性能(例如, 通过控制晶粒或纤维取向来提高特定方向的电导率), 但有目的性的各向异性设计策略和制备手段尚不丰富。此外, 3D 打印热电器件通常由多种材料(如 p 型腿、n 型腿、电极、电绝缘层)组成, 这些材料的热膨胀系数往往不匹配。在温度循环过程中, 器件内部会产生巨大的热机械应力, 导致材料疲劳, 引起分层甚至断裂, 严重影响可靠性。如前文所述, 设计桥式结构等新颖几何构型是缓解该问题的有效途径[25], 但筛选并确立最优结构设计原则仍是未来研究的重点。

4.2　未来研究展望

高通量计算与机器学习协同设计: 近年来, 在热电材料结构设计过程中, 利用有限元法[26, 28, 54] 等工程数学手段进行性能预测与优化已较为普遍。然而, 面对多变量、强耦合的“材料-工艺-性能”关系, 传统的“试错法”研究模式仍存在显著局限。将高通量计算、材料信息学(materials informatics)和机器学习(machine learning)引入 3D 打印热电材料的研发中[57], 是加速新材料与新工艺开发的革命性途径。借助机器学习模型, 可利用有限的实验数据, 建立墨水组分、打印参数与最终材料性能之间的复杂映射关系。模型训练完成后, 可通过贝叶斯优化等算法, 在庞大的参数空间中快速搜索能够实现目标性能(如最大化 zT 值)的最优配方及工艺窗口[58]。例如, Ishiyama 等[59] 利用贝叶斯优化改善多组分 III-V 材料的热电性能, 将热电优值 zT 设为目标函数, 在由 InGaAsSb 薄膜成分、掺杂浓度和沉积温度构成的五维参数空间中进行搜索。经 6 轮贝叶斯优化后, zT 值较随机初始实验提升了约 3 倍。Song 等[40] 结合高斯过程回归与贝叶斯优化方法, 并利用支持向量机(support vector machine, SVM)分类打印质量, 从 15 组初始测试数据出发, 仅经 24 次实验便收敛至最优解。最终打印出的 BiSbTe 基材料在室温下的 zT 值高达 1.3, 这是目前文献报道的 3D 打印热电材料的最高 zT 值之一。该研究首次在 3D 打印热电材料领域实现了从墨水配方、打印参数到最终性能的“闭环”优化。这一策略显著缩短了研发周期并降低了成本, 必将成为未来的主流方向。

多材料与多功能集成制造: 未来研究将不再局限于单一热电材料的打印, 而是致力于通过一次打印过程, 将 p 型与 n 型热电材料、电极、电绝缘层、柔性基底、导热层, 乃至传感器和储能单元等集成在一起, 形成“准单片”智能热电器件。相应地, 性能评价参数也应从材料层面的 zT 值过渡到标准应用场景下的系统级输出参数。此外, 还可探索将热电功能与其他物理功能(如压电、铁电、光伏、应变传感)集成于同一器件中, 构建具备自感知、自供能及自修复能力的多功能智能系统。

原位表征与过程控制: 目前, 本领域对 3D 打印过程中材料微观结构演变(如溶剂蒸发、有机物分解、颗粒重排、晶粒长大等)的理解, 大多仍停留在基于最终结果的“事后”推断阶段。要实现对打印过程的精准调控, 必须发展能够实时、原位监测这些动态过程的分析表征技术。例如, 利用同步辐射 X 射线断层扫描技术, 可观察打印过程中墨水的流动与固化, 以及烧结过程中孔隙的闭合与裂纹的萌生。将此类实时原位表征技术与打印机的反馈控制相结合, 有望实现打印过程的闭环智能控制, 从而从根本上保障打印结构的质量与性能, 并进一步拓展对微观结构、组分分布及各向异性的调控手段。

面向工业化的可扩展打印技术与新材料探索: 目前大多数研究均在实验室尺度下进行, 所用喷嘴直径通常为几十至几百微米。为实现产业化, 必须开发适用于更大尺寸、更高产量的高速打印技术。同时, 还需探索更多适用于高速打印的新型热电材料体系, 例如基于溶液的钙钛矿热电材料[60-61]。此外, 开发更环保、低成本的打印墨水(如水性墨水或可降解生物基墨水), 也是推动 3D 打印热电材料大规模应用的重要方向。

5　总结

综上所述, 直写/挤出式 3D 打印在热电领域的核心价值主要体现在三个层面。首先, 在材料体系层面, 该技术几乎兼容所有类型的热电材料, 从高性能无机半导体到柔性可拉伸导电聚合物及碳基

复合材料，均已被成功转化为可打印“墨水”并制备成相应器件。其次，在结构设计与实现层面，从传统的“自下而上”层层堆叠到全向 3D 打印，赋予了设计者极高的自由度，能够精确制造传统方法难以实现的复杂三维结构，如成分/孔隙梯度分布的功能梯度材料、拓扑优化的轻质 lattice 结构以及与热源表面完美贴合的共形柔性器件。最后，在器件集成层面，该技术为实现从材料制备到器件组装的一体化、自动化和定制化生产奠定了基础，有望显著降低热电器件的制造成本，并从根本上提升器件与复杂系统的集成效率。

尽管前景广阔，但该领域仍处于发展初期，面临功能性墨水设计、打印-后处理过程控制、界面接触优化以及力学可靠性等一系列严峻的科学和工程挑战。未来的研究将更聚焦于基础科学突破和多学科深度融合，特别是高通量计算与机器学习等数据驱动方法的引入，预计将极大加速新材料的研发进程。可以预见，随着上述挑战的逐步克服和技术的不断成熟，DIW 3D 打印技术必将在推动热电技术从实验室走向大规模商业化应用的进程中发挥关键作用，为解决能源与环境问题贡献力量。

参考文献：

[1] Yang S E, Han H, Son J S. Recent progress in 3D printing of Bi_2Te_3-based thermoelectric materials and devices[J]. Journal of Physics: Energy, 2024, 6(2): 022003.

[2] Altenkirch E. Über den Nutzeffekt der Thermosäule[J]. Physikalische Zeitschrift, 1909, 10: 560-580.

[3] Altenkirch E. Elektrothermische kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung[J]. Physikalische Zeitschrift, 1911, 12: 920-924.

[4] Ioffe A F. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling[M]. London: Infosearch, 1957: 25-51.

[5] Pei Yanzhong, Shi Xiaoya, LaLonde A, et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics[J]. Nature, 2011, 473(7345): 66-69.

[6] Ji Dezhuang, Haile N F, Li Xuan, et al. Band degeneracy and convergence in high performing thermoelectric materials[J]. Applied Energy, 2026, 404: 127182.

[7] Rowe D M, Min Gao. Multiple potential barriers as a possible mechanism to increase the Seebeck coefficient and electrical power factor[C]//AIP Conference Proceedings. 1995, 316: 339-342.

[8] Whitlow L W, Hirano T. Superlattice applications to thermoelectricity[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78(9): 5460-5466.

[9] Mazzacua A, Giulio F, Narducci D. Charge carrier extrinsic energy filtering: theoretical advances, applications, and perspectives in thermoelectricity[J]. Chemical Physics Reviews, 2026, 7(2): 021302.

[10] Biswas K, He Jiaqing, Blum I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. Nature, 2012, 489(7416): 414-418.

[11] Zhao Lidong, Dravid V P, Kanatzidis M G. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 251-268.

[12] Wu Chunlu, Shi Xiaolei, Wang Lijun, et al. Defect engineering advances thermoelectric materials[J]. ACS Nano, 2024, 18(46): 31660-31712.

[13] Lin H, Božin E S, Billinge S J L, et al. Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric $AgPb_mSbTe_{m+2}$[J]. Physical Review B, 2005, 72(17): 174113.

[14] Cook B A, Kramer M J, Harringa J L, et al. Analysis of nanostructuring in high figure-of-merit $Ag_{1-x}Pb_mSbTe_{2+m}$ thermoelectric materials[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(8): 1254-1259.

[15] Zhuang Hualu, Yu Jincheng, Li Jingfeng. Nanocomposite strategy toward enhanced thermoelectric performance in bismuth telluride[J]. Small Science, 2025, 5(3): 2400284.

[16] Ahmed A J, Lu Yannan, Yang Guangsai, et al. Carbon- and boron-based nano-inclusions for thermoelectric nanocomposites: matrix matching and interface design[J]. iScience, 2026, 29(10): 117469.

[17] Sootsman J, Chung D, Kanatzidis M. New and old concepts in thermoelectric materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(46): 8616-8639.

[18] Zhuang Hualu, Cai Bowen, Pan Yu, et al. Strong and efficient bismuth telluride-based thermoelectrics for Peltier microcoolers[J]. National Science Review, 2024, 11(10): nwae329.

[19] Zhang Qiang, Pan Qiaoyan, Wang Min, et al. Commercially scalable $(Bi, Sb)_2Te3$ thermoelectrics via interfacial defects evolution for advanced power generators[J]. Acta Materialia, 2025, 292: 121064.

[20] Lobato C N, Esposito V, Pryds N, et al. How efficient are thermoelectric materials? –An assessment of state-of-the-art

individual and segmented thermoelectric materials[J]. Materials Today Energy, 2024, 43: 101564.

[21] Reich A D, Stanley M L, Kountz K J. Thermoelectric elements utilizing distributed Peltier effect: US3564860[P]. 1970-11-17.

[22] Rai S, Tewari A, Gupta A. Functionally graded thermoelectric materials/devices: a review on experimental techniques and computational modelling for performance improvement[J]. RSC Advances, 2026, 16(42): 49813-49841.

[23] Raihan Mohammad Siddique A, Ibeagwu O I, Mahmud S, et al. Non-conventional thermoelectric Leg geometry for energy conversion technology: a comprehensive survey[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, 226: 116362.

[24] Shi Xiaolei, Wang Lijun, Lyu Wanyu, et al. Advancing flexible thermoelectrics for integrated electronics[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(18): 9254-9305.

[25] Tang Xinyuan, Guo Junbiao, Zhong Hanyu, et al. 3D-printed geometrical-optimized bridge-type thermoelectric generators with a high output power and mechanical robustness[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(34): 48492-48502.

[26] Hwang S, Jang D, Lee B, et al. All direct ink writing of 3D compliant carbon thermoelectric generators for high-energy conversion efficiency[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(23): 2204171.

[27] Zhang Danwei, Ramiah J, Cagirici M, et al. Thermoelectric nanowires for dense 3D printed architectures[J]. Materials Horizons, 2024, 11(3): 847-854.

[28] Choo S, Ejaz F, Ju H, et al. Cu_2Se-based thermoelectric cellular architectures for efficient and durable power generation[J]. Nature Communications, 2021, 12: 3550.

[29] Kim F, Yang S E, Ju H, et al. Direct ink writing of three-dimensional thermoelectric microarchitectures[J]. Nature Electronics, 2021, 4(8): 579-587.

[30] Lee J, Choo S, Ju H, et al. Doping-induced viscoelasticity in PbTe thermoelectric inks for 3D printing of power-generating tubes[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(20): 2100190.

[31] Kim K, Choo S, Lee J, et al. Heat-dissipation design and 3D printing of ternary silver chalcogenide-based thermoelectric legs for enhancing power generation performance[J]. Advanced Science, 2024, 11(30): 2402934.

[32] Wang Zhengshang, Cui Wen, Yuan Hao, et al. Direct ink writing of high-performance Bi_2Te_3-based thermoelectric materials using quasi-inorganic inks and interface engineering[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(24): 12921-12927.

[33] Wang Zhengshang, Cui Wen, Yuan Hao, et al. Direct ink writing of Bi_2Te_3-based thermoelectric materials induced by rheological design[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101206.

[34] Gustinvil R, Wright W J, Di Benedetto G L, et al. Enhancing conversion efficiency of direct ink write printed copper (I) sulfide thermoelectrics via sulfur infusion process[J]. Machines, 2023, 11(9): 881.

[35] Al Malki M M, Snyder G J, Dunand D C. Ink casting and 3D-extrusion printing of the thermoelectric half-Heusler alloy $Nb_{1-x}CoSb$[J]. Additive Manufacturing Letters, 2023, 4: 100113.

[36] Pröschel A, Lau M L, Post Guillen D, et al. Combining direct ink writing with reactive melt infiltration to create architectured thermoelectric legs[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147845.

[37] Zhang Xuedi, Chen Jin, Zhang Han, et al. Enhanced thermoelectric performance of 3D-printed Bi_2Te_3-based materials via adding Te/Se[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(2): 328-337.

[38] Bian Mingxin, Xu Zhiheng, Tang Xiaobin, et al. Solution-based 3D printed thermoelectric composite for custom-shaped thermoelectric generator applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 976: 173202.

[39] Tanvir A N M, Bappy M O, Zeng Minxiang, et al. High-performance thermoelectric composites via scalable and low-cost ink processing[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(13): 4560-4568.

[40] Song Kaidong, Xu Guoyue, Tanvir A N M, et al. Machine learning-assisted 3D printing of thermoelectric materials of ultrahigh performances at room temperature[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(32): 21243-21251.

[41] Bae J, Jo S, Jung S H, et al. Tailoring the thermoelectric properties of 3D-printed n-type $Bi_{1.7}Sb_{0.3}Te_3$ with incorporated edge-oxidized graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(36): 47844-47853.

[42] Chen Ming, Pröschel A, Star K E, et al. Ink casting and 3D-extrusion printing of $Yb_{14}MnSb_{11}$ for high-temperature thermoelectric material[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(8): 2415210.

[43] Burton M R, Howells G, Mehraban S, et al. Fully 3D printed tin selenide (SnSe) thermoelectric generators with alternating *n*-type and *p*-type legs[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(10): 5498-5507.

[44] Pröschel A, Zhang Yunjia, Chen Ming, et al. Extrusion-printed $La_{3-x}Te_4$ legs with interlocking Ni electrode for high-temperature thermoelectric devices[J]. Nature Communications, 2026, 17: 6053.

[45] May A, Snyder J, Fleurial J P. Lanthanum telluride: mechanochemical synthesis of a refractory thermoelectric material[C]//AIP Conference Proceedings. 2008, 969: 672-678.

[46] Li T, Huang Yuhang, Chen J X M, et al. 3D printing of conductive polymer aerogel thermoelectric generator with tertiary doping[J]. Nano Energy, 2023, 117: 108909.

[47] Baysal H E, Yu T Y, Naenen V, et al. Omnidirectional 3D printing of PEDOT: PSS aerogels with tunable electromechanical performance: a playground for unconventional stretchable interconnects and thermoelectrics[J]. Advanced Science, 2025, 12(11): 2412491.

[48] Hwang S, Jang D, Kim H, et al. 3D-printed soft temperature sensors based on thermoelectric effects for fast mapping of localized temperature distributions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(19): 25071-25079.

[49] Porfyrakis E, Simopoulos F, Karalis G, et al. A high-performance thermoelectric generator device based on 3D printed TPU gyroid structures infiltrated with p- and n-type single-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 520: 166140.

[50] Yang S E, Kim F, Ejaz F, et al. Composition-segmented BiSbTe thermoelectric generator fabricated by multimaterial 3D printing[J]. Nano Energy, 2021, 81: 105638.

[51] Han H, Yang S E, Lee J, et al. 3D-printed functionally graded thermoelectric materials for enhanced power generation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154547.

[52] Yu C, Kim Y S, Kim D, et al. Thermoelectric behavior of segregated-network polymer nanocomposites[J]. Nano Letters, 2008, 8(12): 4428-4432.

[53] Yang S E, Lee J, Li Haiyang, et al. Design principles for 3D thermoelectric materials in power generators[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(18): 8537-8548.

[54] Zhang Danwei, Lim X J G, Li Xinwei, et al. 3D-printed porous thermoelectrics for in situ energy harvesting[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(1): 332-338.

[55] Cui Gongpeng, Feng Changping, Xu Shaocun, et al. 3D-printed Bi_2Te_3-based thermoelectric generators for energy harvesting and temperature response[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(27): 35353-35360.

[56] Firmansyah H B M, Chen C T. Design and 3-D printing of a hiking shoe sole embedded with a thermoelectric generator for energy harvesting[J]. IEEE Sensors Journal, 2024, 24(3): 2462-2469.

[57] Saglik K, Srinivasan S, Victor V, et al. Machine learning for next-generation thermoelectrics[J]. Materials Today Energy, 2024, 46: 101700.

[58] Shang Wenjie, Zeng Minxiang, Tanvir A N M, et al. Hybrid data-driven discovery of high-performance silver selenide-based thermoelectric composites[J]. Advanced Materials, 2023, 35(47): e2212230.

[59] Ishiyama T, Nozawa K, Nishida T, et al. Bayesian optimization-driven enhancement of the thermoelectric properties of polycrystalline III-V semiconductor thin films[J]. NPG Asia Materials, 2024, 16: 17.

[60] Bouabça A, Amar A, Rozale H, et al. Comprehensive DFT study of $CsXI_3$ (X=Pb, Sn) Perovskites: structural, electronic, optical, and thermoelectric properties[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2026, 208: 113023.

[61] Ahmadian-Yazdi M R, Yan Lifu, Lin Shangchao, et al. Unlocking the potential of metal halide perovskites for high-performance thermoelectric energy conversion through stable polymorphic phase mixing and electronic heterostructure[J]. Journal of Energy Chemistry, 2026, 117: 810-823.