

温差发电的热力过程研究及 材料的塞贝克系数测定

贾磊, 胡芃, 陈则韶

(中国科学技术大学热科学和能源工程系, 合肥 230027)

[摘要] 建立了半导体温差发电器件的基本模型; 从稳态的热传导方程出发, 对发电器件进行了热力学分析, 推导出P型和N型半导体内部的温度分布函数及输出功率和发电效率的表达式; 测定了一种Bi-Te-Sb-Se半导体热电材料在低温下的塞贝克系数随温度的变化关系, 绘制了曲线并进行数值拟合; 结果表明, 该种半导体热电材料在低温下性能不佳, 需改进配方或生产工艺方可使用。

[关键词] 半导体; 温差发电; 热力过程; 塞贝克系数

[中图分类号] TN3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)12-0031-04

1 引言

近年来, 随着半导体技术的迅速发展和各种优质半导体材料的不断问世, 半导体温差发电技术已在世界范围内引起了极大的关注^[1-6]。温差发电与塞贝克效应、帕尔帖效应和汤姆逊效应直接相关。基于这三个效应, 可以制造出实现热能与电能之间相互转换的温差电器件。目前对半导体温差发电技术的研究基本都是在利用地热、太阳能、海洋能等高于环境温度的低品位热能方面, 而利用低温冷能的报道几乎没有。液化天然气(LNG)是一种以甲烷为主体的液体洁净燃料, 使用时要用海水或空气把它从 -161°C 加热至常温, 消耗热量约为 900 kJ/kg 。由此可见, LNG中含有大量宝贵的冷能可利用。我国自2003年起每年要进口大量LNG, 其中含有巨大数量的冷能。因此, 研究半导体热电材料在低温下的发电性能对于LNG冷能利用具有重要的现实意义。作者通过建立一个简单的器件模型并利用热力学理论, 导出冷热端热流和输出功率的数学表达式。在此基础上, 分别讨论了对输出功率和发电效率的影响因素。目前用于低温范围内的热电材料, 基本上限于Bi-Te-Sb-Se

为基础的合金。作者对一种N型、P型Bi-Te-Sb-Se半导体热电材料在低温下的塞贝克系数进行了实验研究, 所得结论对于低温下半导体温差发电的理论和实验研究均具有一定的指导意义。

2 模型及基本方程

图1所示的是一个最简单、最基本的温差电器件。它通常是由P、N两种类型不同的半导体温差电材料经电导率较高的导流片串联并将导流片固定于导热系数较小的陶瓷片上而成。当在器件的两端建立一个温差, 使高温端保持 T_h , 低温端保持 T_c , 根据塞贝克效应, 将产生一个电压, 若将回路中接入负载电阻, 则将有电流流过, 其作用就是一个发电机。

考虑到一般的元件尺寸及系统的结构, 可做出以下假设^[1]: a. 稳态, I 为稳恒电流; b. 导热只沿着电臂的臂长方向, 电臂侧面绝热; c. 冷热端之间及电臂与电臂之间的空气对流和辐射影响可以忽略; d. 导热系数不随臂长发生变化, 在研究过程中取做该温度区间的平均值; 由此可以解得输出功率为

[收稿日期] 2004-09-21; **修回日期** 2004-11-11

[基金项目] 863计划资助项目(2002AA515010)

[作者简介] 贾磊(1978-), 男, 河南开封市人, 中国科学技术大学热科学和能源工程系博士研究生

$$P = (S^h T_h - S^c T_c)I - \tau I \Delta T - I^2 R \quad (1)$$

式中 S^h , S^c 分别表示器件热端和冷端的塞贝克系数; R 为器件的总电阻; τ 为汤姆逊系数; 等号右端第 1 项为帕尔帖热, 第 2 项为汤姆逊热, 第 3 项为焦耳热。

假设负载电阻为 R_L , 又因为输出功率可以用 $I^2 R_L$ 表示, 所以温差发电器件的效率为:

$$\eta = \frac{I^2 R_L}{S^h T_h I + K \Delta T - \frac{1}{2} I^2 R - \frac{1}{2} \tau I \Delta T} \quad (2)$$

式中, K 为热传导系数。

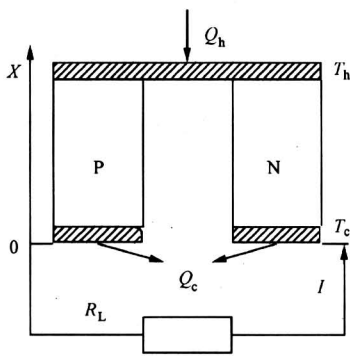


图 1 半导体温差发电示意图

Fig.1 The schematic diagram of Semiconductor thermoelectric

3 传导热对输出功率和效率的影响

在式 (1) 中并没有出现传导热这一项, 这是因为傅立叶热流直接从器件的高温端流向了低温端, 只会对端头处的热流产生影响而不会影响输出功率。但在式 (2) 的分母中出现了传导热, 显然, 传导热所占份额越多, 器件的效率就越低。材料的热导率是由两部分构成: 一部分是电子热导率, 即电子运动对热量的传导; 另一部分是声子热导率, 即声子振动产生的热量传递。对于半导体热电材料而言, 电子热导率所占比例较小, 而声子热导率却在温度比较低的情况下随温度降低而显著增大^[2], 这势必造成效率的降低。因此, 必须选择合适的工作温度才能使发电器件获得较高的效率。

4 输出功率和发电效率

一般的分析认为, 汤姆逊热是二级效应, 在电路的热分析计算中处于次要地位, 可以忽略不计^[1,6]。于是可在不考虑汤姆逊热时, 当负载满足

匹配条件:

$$R_L = R \quad (3)$$

输出功率最大:

$$P_{\max} = \frac{(S^h T_h - S^c T_c)^2}{4R} \quad (4)$$

若令 $|S^h| = |S^c| = S$, 则温差发电器件的最大效率为:

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (5)$$

其中 $Z = \frac{S^2}{KR}$ 为器件的优值系数; $T = \frac{T_h + T_c}{2}$ 。此时内阻和负载满足 $\frac{R}{R_L} = \frac{1}{\sqrt{1 + ZT}}$ 。

式 (5) 中右端的第 1 项就是卡诺效率, 第 2 项与发电器的材料性质有关, 而且数值小于 1。由此可知, 温差发电机也同其他热机一样, 其效率将小于理想卡诺热机的循环效率。

5 Bi-Te-Sb-Se 热电材料的塞贝克系数测定

热电材料的塞贝克系数由经典的常规微分方法测量, 见图 2, 将试样制成形状规则的长方体 (厚度不超过 1 mm), 两端置于紫铜制成的微型平台上, 平台的温度分别为 T_1 和 T_2 , 由高精度数控仪器控制其绝对温度。试样的两端头处分别接有热电偶, 热电偶通过导电银胶固定于试样的表面, 并通过高精度测试仪来读取温差电动势 E 。整个装置置于真空环境中进行测试。测试时温度的变化范围为 70~280 K, 即平均温度先从 280 K 以每次 2 K 的速度逐步降温至 70 K, 每降一次温度, 需平衡一段时间后方可测试温差电动势的数值; 而后从 70 K 开始以每次 2 K 的速度逐步升温至 280 K, 实验步骤与前面相同。P 型和 N 型半导体热电材料的塞贝克系数均是通过一次升温和一次降温后取平均值获得。假设试样两端的温度梯度 $\Delta T = |T_1 - T_2|$, ΔT 约为 2 K, 则试样的塞贝克系数 S 可由下式表示:

$$S = \frac{E}{\Delta T} \quad (6)$$

作者所用的半导体热电材料 P 型为: $x(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 74\%$, $x(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 26\%$ 及 P 型杂质; N 型为: $x(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 93\%$, $x(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = 7\%$ 及 N 型杂质。

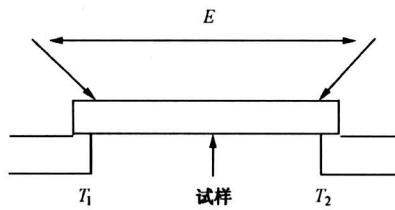


图 2 塞贝克系数测定装置示意图

Fig.2 The schematic diagram of the testing apparatus of Seebeck coefficient

图 3 和图 4 即为 N 型和 P 型半导体热电材料塞贝克系数随温度变化的实验结果。从图中可以看出，无论是 N 型还是 P 型热电材料，温度越低，塞贝克系数的绝对值越小，如 N 型材料在 280 K 时塞贝克系数约为 $-1.8 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，而在 100 K 左右时塞贝克系数变到 $-0.5 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右；P 型材料在 280 K 时塞贝克系数约为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，而在 100 K 左右时塞贝克系数变到 $0.2 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右，变化幅度都很大，这对于提高该材料在低温下的发电性能是不利的。

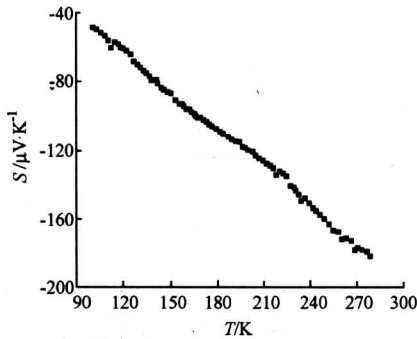


图 3 N 型半导体塞贝克系数与温度的关系

Fig.3 Relationship between the Seebeck coefficient of N-type semiconductor and temperature

由此可见，该材料并不适合用于低温区的温差发电，必须改进材料的掺杂和配比或采用新的生产工艺（如薄膜式制备工艺^[7]）才能提高该材料在低温区的发电性能。

将图 3 和图 4 中的实验点进行拟合，得到本实验所用的热电材料的电导率与温度之间的函数关系式：

N 型：

$$S_N = 17.032 - 0.634T - 3.015 \times 10^{-4} T^2 \quad (\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (7)$$

P 型：

$$S_P = 17.707 - 0.174T + 2.27 \times 10^{-3} T^2 \quad (\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (8)$$

由于测试采用的是被测样品与热电偶直接接触的测量方法，所以热电偶的选择对测量系统误差有明显的影响。首先，由于热电偶与样品具有良好的热接触，样品的热有可能通过热电偶而发生热传导，改变了接触点的温度而带来误差。为了消除这种影响，应选择直径小、热导率较低的热电偶丝。例如，镍铬-镍硅热电偶比铜-康铜有更低的热导率。仅此而言，前者更适用于直接接触测量方法。此外，由于热电偶与样品是直接接触，可能形成两者间的物理-化学反应，改变了触点的电性能，引入误差，这在高温测试时尤为明显。作者采用的通过两次测试取平均值的方法可以较好地消除实验误差。

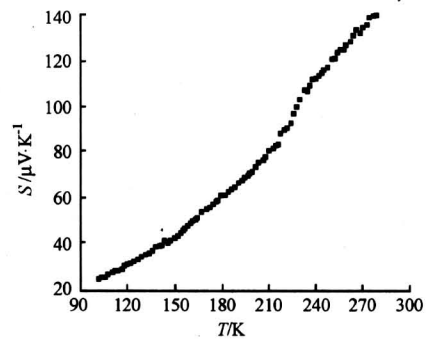


图 4 P 型半导体塞贝克系数与温度的关系

Fig.4 Relationship between the Seebeck coefficient of P-type semiconductor and temperature

6 结语

对于温差发电的热力过程进行了较为深入的分析，推导出器件内的温度分布函数并得到热流、功率及效率的一般关系式，讨论了传导热对输出功率和效率的影响。结果表明，传导热对于器件的发电效率有较大的影响，传导热越多，效率就越低。对 Bi-Te-Sb-Se 半导体热电材料在低温下的塞贝克系数随温度的变化关系进行了实验测定。结果显示，该种材料的塞贝克系数随着温度的下降而下降。因此该材料并不适合于低温区的温差发电，必须改进材料的掺杂和配比或采用新的生产工艺（如薄膜式制备工艺），才能提高该材料在低温区的发电性能。当然，温差发电器件有其对应的优值系数

Z:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} \quad (9)$$

为达到较好的工作状况,所用的材料必须具有高的相对塞贝克系数、低的热导率和高电导率,这3个指标在通常的材料中是无法同时达到的,这就需要研究材料的物性参数随温度的变化关系^[8],从而进一步研究最佳发电性能与冷端、热端温度之间的关系,选择合适的工作温度使发电器件最大效率的发挥其功效。

参考文献

- [1] 吴丽清, 陈金灿, 严子凌. 半导体温差发电器的输出功率[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1996, 35(2):210~213
- [2] I·B·卡多夫, E·密勒. 温差电材料和器件[M]. 周梦庐译. 上海:上海科学技术出版社, 1964
- [3] Lampinen M J. Thermodynamic analysis of thermoelectric generator[J]. J Appl Phys, 1991, 69(8): 4318~4323
- [4] 刘宏, 王继扬. 半导体热电材料研究进展[J]. 功能材料, 2000, 31(2):116~118
- [5] 张华俊, 陈浩, 王俊, 等. 半导体热电堆电臂尺寸之研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(2):154~159
- [6] Mateeva N, Niculescu H, Schlenoff J, et al. Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline and polypyrrole[J]. J Appl Phys, 1995, 83(6): 3111~3117
- [7] Venkatasubramanian R, Silvola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit [J]. Nature, 2001, 413(11):597~602
- [8] Lei Jia, Zeshao Chen, Peng Hu, et al. Experimental research on performance of Bi-Te-Sb-Se thermoelectric material at low-temperature [A]. Wang b. x. Proceedings of the 7th Asian Thermophysical Properties Conference [C]. Hefei, 2004

Thermodynamic Analysis of Thermoelectric Process and Measurement for Seebeck Coefficient of Thermoelectric Material

Jia Lei, Hu Peng, Chen Zeshao

(Dept. of Thermal Science & Energy Engineering, USTC, Hefei 230027, China)

[Abstract] A basic model of semiconductor thermoelectric generator is constituted. Based on the steady conduction equation, thermodynamic process has been analyzed. Temperature function, output power and generating efficiency of p and n semiconductor are obtained. The Seebeck coefficient S of a kind of Bi-Te-Sb-Se thermoelectric material at low temperature has been experimentally researched. Based on the experiment, the function between S and T of this material has been expressed. The conclusion indicates that this kind of thermoelectric material is unsuitable for power generation at low temperature, and only the enhancement of production technology or appearance of new production method can improve the electrical power generation performance.

[Key words] semiconductor; thermoelectric; thermodynamic process; Seebeck coefficient