

第五篇 热电材料

早在1823年德国的物理学家Thomas Seebeck就在实验中上发现, 在具有温度梯度的样品两端会出现电压降, 这一效应成为制造热电偶测量温度和将热能直接转换为电能的理论基础, 称为Seebeck 效应. Seebeck提出了用热电材料制成热电发电器的设想. 1834年Heinrich Lens又发现将一滴水置于铋(Bi)和锑(Sb)的接点上, 通以正向电流, 水滴结成冰, 通以反向电流, 冰融化成水, 此效应称为制冷效应或Peltier效应.

在此后的100多年, 热电材料的研究主要是围绕金属材料进行的, 由于热电转换效率低, 所以有关热电材料及热电转换装置的研究和应用一直进展缓慢. 在20世纪50年代, Abram Ioffe发现, 半导体材料的热电转换效应比金属材料有数量级上的增强, 利用半导体热电材料有望实现温差发电和制冷的设想, 从而在全世界范围内掀起了研究热电材料的热潮, 这种研究热潮持续了数年之久, 研究和评估了大量的半导体材料, 并发现Bi-Te Sb-Te系半导体材料具有良好的热电特性[1]. 在此后的几十年, 由于半导体热电材料仍难以满足现实应用过程对热电转换和制冷效率的要求, 研究工作又处于低潮阶段.

直到90年代初期, 随着全世界环境污染和能源危机的日益严重, 对人类可持续发展广泛的关注, 导致发达国家对新环保能源替代材料开发研究的重视和巨额投入, 利用热电材料制成的制冷和发电系统体积小重量轻; 无任何机械转动部分, 工作中无噪音, 不造成任何环境污染; 使用寿命长, 且易于控制. 由于热电材料的这些特性使其再次成为材料科学的研究热点. 近十年来, 材料科学的新进展, 如材料制备工艺及分析手段的多样化, 计算机模拟在材料科学中的应用, 新型先进材料的不断出现, 使得设计和制备新型高性能高效率的热电材料的可能性逐渐增大. 目前, 围绕着一种称为声子玻璃电子晶体型热电材料(PGEC)的研究正在广泛展开[2]. 这类材料因具有晶体的导电性能和玻璃的导热性能而成为新一代前景广阔的热电材料. 从近年来在热电材料研究方面取得的进展, 美国科学家Terry. M. Tritt乐观地认为在未来几年内热电材料的研究将会有惊人的突破.

§ 5.1 热电效应和热电特性

当两种不同的导体联接构成闭合回路,且接点两端处于不同温度时,在接点两端出现电压降,在回路中产生电流的现象称为塞贝克效应(Seebeck)。这一效应成为实现将热能直接转换为电能的基础。图1(a)为实现热电转化模式的简单示意图。当电流*I*通过由两种不同导体联结构成的回路时,在两接点处吸收和放出热量的现象称为帕尔帖效应(Peltier)。这一效应成为实现新概念型制冷机械的基础。图1(b)为实现制冷模式的简单示意图。

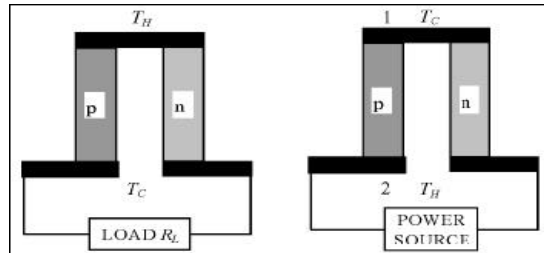


图1 热电元件构成的简单发电模式(a)和制冷模式

在发电模式下,假如热端 T_H 和冷端 T_C 的温度差为 $T_H - T_C$,由此而产生的热电势 V_{TE} 为:

$$V_{TE} = \alpha(T_H - T_C) \quad (1)$$

由此而产生的电流*I*为:

$$I = \alpha(T_H - T_C)/(R + R_L) \quad (2)$$

则有用功可表示为:

$$W = I^2 R_L \quad (3)$$

热流量可表示为^[3]:

$$Q = K(T_H - T_C) + \alpha I T_H \quad (4)$$

式中, R 为热电元件的电阻; α 为Seebeck系数; K 为导热参量。最大效率为:

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \frac{(1 + ZT)^{1/2}}{T_C/T_H + (1 + ZT)^{1/2}} \quad (5)$$

式中, Z 称为热电材料的性能因子(figure of merit), $Z = \alpha^2 / RK$, Z 的量纲为 K^{-1} , $T = (T_H + T_C)/2$,从该公式可见, ZT 值愈大,效率 η 愈大,理想的 η 为 $(T_H - T_C)/T_H$,这只有在 ZT 值非常大的情况下才有可能。目前实际上, ZT 只达到 $0.4 \sim 1.3$ 的水平。科学家的研究目标是使 ZT 达到 $2 \sim 3$ 的水平。图2为在不同的 ZT 值下, η 随温度 T_H 的变化关系^[3]。

在制冷模式下,假如在如图1(b)的回路中通以电流*I*,由于Peltier效应2端出现吸热温度升高,1端出现放热温度降低,则放热和吸热量 Q 为:

$$Q = \alpha I T - I^2 R / 2 - K(T_H - T_C) \quad (6)$$

所消耗的电能 W 为:

$$W = \alpha(T_H - T_C)I - I^2 R \quad (7)$$

最大效率为:

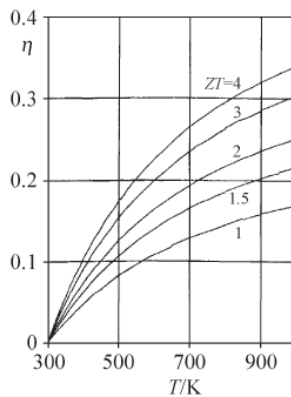


图2 效率 η 随温度 T_H 的变化

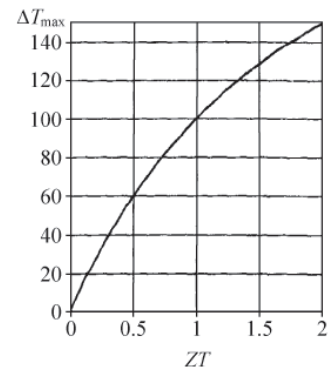


图3 最大温差 ΔT_{\max} 随 ZT 的变化关系曲线($T_H = 300K$)

$$\phi = \frac{Q}{W} = \frac{T_C[(1+ZT)^{1/2} - T_H/T_C]}{(T_H - T_C)[(1+ZT)^{1/2} + 1]} \quad (8)$$

在制冷模式下, 最重要的参量是在热负荷为零时的最大温差 ΔT_{MAX}

$$\Delta T_{\text{MAX}} = ZT_C^2/2 \quad (9)$$

图3所示为 ΔT_{MAX} 随 ZT 的变化关系曲线^[4], T_H 设为300 K.

由此可见, 无论在发电模式下或制冷模式下, ZT 值达到 $2\sim 3$, 就可以实现温差发电及通电制冷实用化的目标. 然而, 在过去的几十年中, 热电材料的 ZT 值一直在 $0.4\sim 1.3$ 的范围变化. 最近几年来, 美国、日本在热电材料研究的投入和取得的进展在世界范围内引起关注. 新的技术手段和计算机模拟技术在材料制备过程中的应用, 促使新一代的热电材料正在不断涌现.

§ 5.2 热电材料的新进展

开发研究新热电材料的目标在于努力提高材料的电导率温差电势的同时, 降低热导率. 热电材料的性能取决于性能因子 Z , Z 通常表示为 $Z=as/k$, 式中 a 称为Seebeck系数或温差电势, s 为材料的电导率, k 为导热率. a , s 和 k 参量取决于电子结构和载流子的散射, $k=k_L+k_e$, 降低 k 关键在于降低 k_L , 即增强晶格点阵对声子的散射从而降低热导率. 从理论上分析, 非晶态具有低的 k 值. Glem Slack提出一种新的概念材料称为声子玻璃电子晶体phonon glass electron crystal (PGEC), 也就是一种导电如晶体导热如玻璃的材料. Slack认为晶体结构中存在一种结合力弱的rattling 原子, 对载热声子有强的散射作用导致热导率急剧下降, 对导电不会有太大的影响.

基于以上的讨论, 适合于做为热电材料的主要有两大类: 半导体材料和混合价化合物. 过去几十年对半导体类热电材料进行了较为系统深入的研究, 其中主要包括 FeSi_2 , SiGe , PbSnTe , $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$, $(\text{Bi}, \text{Sb})\text{Te}_3$, $(\text{Bi}, \text{Sb})\text{Se}_3$ 等系列. 目前正在研究一种称为Skutterudite结构的材料[5], 其分子式为 AB_3 , 其中 $\text{A}=\text{Co}, \text{Ir}, \text{Rh}$; $\text{B}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$. 这类结构的重要特性是在晶胞单元中有两个较大的空隙, 这类结构材料的Seebeck系数可能达到较大数量级 200 mVK^{-1} , 然而, 热导率也会同时增大, 难以获得所希望的 ZT 值. 研究表明, 在晶格点阵中加入重原子可以显著地降低晶格导热率. 例如, Nolas等人在 CoSb_3 中加入La, 使材料的室温导热率降低几个数量级, Nolas认为部分是由于质量亏损mass-defect 散射声子, 部分是由于键合力较弱的原子在它们的笼状结构cages 中发生rattling 运动. 在温度为700 K, ZT 值大于1的结果已经在实验中出现.

另一类具有低温使用前景的材料是Clathrates型化合物[6]. 例如Ge型

Clathrates化合物, 其分子式为 A_8Ge_46 , A代表Ge格子中占据空隙的原子. 又如具有 $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ 分子式结构的Clathrates化合物, 其室温导热率比非晶态Ge低两倍. 类似的低导热性也出现在含Eu的Ge型Clathrates化合物及Sn型Clathrates化合物, 如 $Cs_8Zn_4Sn_{44}$ 和 Cs_8Sn_{44} . 这些Clathrates型化合物具有获得热电应用所需的高Seebeck系数的潜能, 在700 K下, ZT 值接近1.

以 $A_2Q Bi_2Q_3 PbQ$ (A=碱金属; B=S, Se, Te)为三组元构成的三元系中的某些伪三元相也是具有开发前景的一类新型热电材料[7], 如 $K_2Bi_8Se_{13}$ $K_2Bi_8S_{13}$ $Rb_2Bi_8Se_{13}$ $Ce_2Bi_8Se_{13}$ $CsPb_2Bi_3Te_7$. 研究发现, 这些化合物均具有相似的结构点阵, 对称性差属于单斜晶系, 晶胞体积大, 空隙中含有rattling 碱金属原子. 由于rattling 碱金属原子对声子的散射, 导致该类化合物导热率很低. 对这类材料的研究正在展开, 研究者认为有望获得较高的 ZT 值. Hicks和Dresselhaus提出如果用二维结构材料代替三维, ZT 值将会得到改善[8]. 载流子在低维量子阱中受到的制约导致能态密度分布的改变, 在费密能一定的条件下, 有利于增加载流子数目提高导电率和 ZT 值.

用分子束外延生长技术可以制备二维晶体. 一维结构可能会有更好的 ZT 值, 关键的问题是如何将一维晶体应用到实际的器件设备中. Venkatasubramanian等人的研究证实量子阱能使体系的 ZT 值超过1[9].

Tritt等人综合分析大量的研究结果, 提出理想的热电材料应具有的性能[10]:

- (1) 接近费密能级的电子带应具有许多远离Brillouin区界的能谷;
- (2) 原子序数大, 且具有大量的自旋轨道偶;
- (3) 成分由两种以上的元素组成;
- (4) 元素间的负电性差很低;
- (5) 晶胞尺寸大;
- (6) 能带间隙 E_g 等于 $10kBT$, T 是实际热电工作温度.

室温下, $0 < E_g < 0.3$ eV. 假如满足条件(1) (4), 材料将具有高的载流子迁移率; 满足条件(2) (3) (5), 材料将有低的热导率; 满足条件(1) (6), 可以获得高的Seebeck系数或温差电势. 另外, 条件(6)也表明, 在温度较低的情况下 ($T < 300K$) 热电材料应具有较低的能带间隙. 对于高温工作如发电模式下, 应使

用高能带间隙的热电材料.

§5.3 热电材料的未来

在生活四周有许多耗费能源所生成、却又被废弃的热能,例如:汽车尾气、工厂锅炉排放的气体等等。如果能将这些热能善加利用,即可成为再次使用的能源,而热电材料与技术,就是利用温差来发电的关键。

电能是最广泛使用的最为便利的能源形式。但是如今发电的主要形式还是化石能源,这些能源的使用在给我们带来了便利的同时,也带来了一个全球关注的环境问题。环境问题是新世纪人类面临的最严峻的挑战之一。现代制冷技术无疑给人们生活带来了很大便利,试想,如果现在没有了冰箱和空调,我们的生活将有多大的不便。但是,从上个世纪八十年代以来,人们逐渐认识到氟里昂制冷剂所带来的环境问题,国际上普遍限制其的使用。使用热电材料制冷就是一种很环保的方法。

热电材料的应用不需要使用传动部件,工作时无噪音、无排弃物,和太阳能、风能、水能等二次能源的应用一样,对环境没有污染,并且这种材料性能可靠,使用寿命长,是一种具有广泛应用前景的环保材料。现在市面上有一种移动型冰箱,适用于旅行郊游时冰冻饮料及食品保存等。这种冰箱的特色除了方便携带外,它并不使用压缩机,没有噪音,天气冷时还可摇身一变成为保温器。隐身在这种冰箱后的核心技术,就是里面的热电材料。

热电材料的应用很神奇,它通入电流之后会产生冷热两端,故可以用来冷却也可以用来保温。而如果同时在两端接触不同温度时,则会在内部回路形成电流,温差越大产生的电流越强,这就启发了一种新思维:用热电材料接收外界热源来产生电力。这种概念并不是空中楼阁,目前日本和德国都已开发出利用人体体温与外界环境温度差异,进而产生电力来驱动手表。

近年来由于在技术上热电材料性能不断提升,及环保等因素,利用热电转换技术,进一步将大量废热回收转为电能的方式,普遍得到日、美、欧等先进国家的重视。低温余热、特别是 140°C 以下的废热再利用,增加了热电发电的竞争力,一些新兴应用研究诸如垃圾焚烧余热、炼钢厂的余热、利用汽车以及发动机

尾气的余热进行热电发电, 为汽车提供辅助电源的研究也在进行, 并且有部分成果已实际应用, 相信在不久的将来会广泛使用。

美国全球热电材料公司是全球最大的热电发电机供应商, 他们开发过以天然气或丙烷为燃料之发电设备, 并依产品尺寸可发出 15-550W 的电力, 做为小型发电机及偏远地区电源使用。此外美国国防部, 还在喷射推进实验室从事多段功能热电材料研发。

在日本, 新能源产业技术总合开发机构 (NEDO) 投入巨额资金研发各种高效热电材料做为各式排放热能发电利用。另外, 日本业界如久保田公司开发一种热电转换装置, 能把 300℃ 以下低废热转换为电能, 是把垃圾燃烧时产生的废热通过热交换, 将其做为高温部分, 把工厂管道的冷却水做为低温部分, 利用两者温差经热电转换装置即可进行发电, 当温差为 260℃ 时, 发电功率可达 640W。在车辆排气发电方面, 尼桑公司研发最为积极, 预计利用占总废热 30% 之排气热能提供发动机辅助电源, 每台车约能有 200W 的电力回充电瓶, 可减少 5% 之燃油支出。

在瑞典, 其北部利用烧柴取暖炉所产生的热量, 可用以发电并替代昂贵的汽油马达发电机。英国的威尔士大学建立了低温废热的原型热电系统。英、德等国研究利用太阳光集热板或聚焦镜方式提供高温热源, 如德国 DLR 公司利用直径 1.5 米碟型共聚焦器, 制成 300℃ 的热源以供热电发电用。在低温电力应用上, 德、日等国都已有以人体体温为热源之手表问世, 只要皮肤与衣服之间有 5℃ 以上的温差, 即可产生微瓦之功率, 未来在手机、掌上型电脑等微型电子产品上均可使用。

世界各国在推进热电转换技术应用的同时, 也在不断地进行着新型高性能热电材料的研究和探索。如果将热电材料技术应用于上述的大规模电厂发电或普遍的制冷器, 那么我们的生活环境将大为改观。近年来, 各种高性能的热电材料相继被发现, 我们有理由相信, 随着科学的进步, 热电材料的大规模应用并不是一个可望而不可及的梦想。

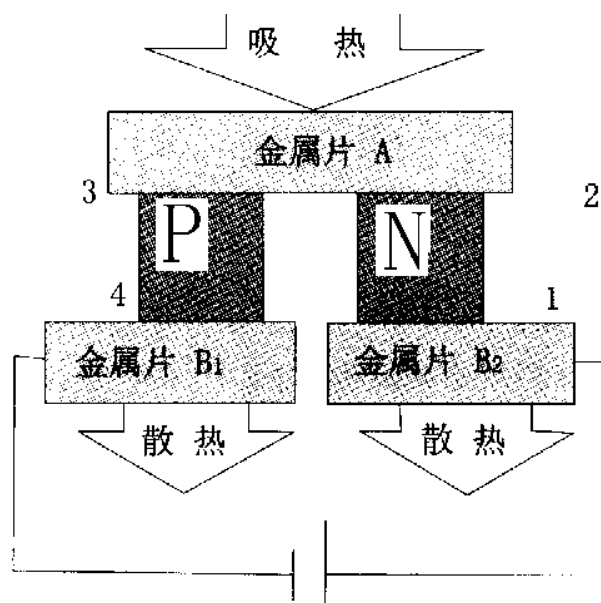
§ 5.4 半导体热电材料制冷原理及其在医学上的应用

半导体制冷与传统的压缩气体制冷方法不同的是它没有制冷剂,无复杂的运动机械部件和管路。其优点为外型尺寸小、重量轻、无机械运动摩擦、无噪声、可精确控制、可平移调节温度工况与制冷量。不存在由于制冷剂泄露而引起的气污染,其维护简单,使用管理方便,在许多领域尤其是在医疗领域中有广泛的应用。

1. 半导体热电材料的制冷原理

半导体制冷又称热电制冷或温差电制冷,主要是利用热电效应中的帕耳帖效应达到制冷目的。帕耳帖效应是指在两种不同材料构成的回路上加上直流电压,相交的结点上会出现吸热或放热的现象。因此,在由 A 有最佳热电转换特 1 目的半导体热电材料组成的 P—N 结两端,加上一定的直流电压,利用半导体热电材料的特性就可以实现制冷或制热功能。

如下 图 为 半导体热电单元制冷原理图。当电流的极性如图所示时,电子从电源负极出发,经金属片 B₁、结点 4、P 型半导体、结点 3、金属片 A、结点 2、N 型半导体、结点 1、金属片 B₂,再回到电源的正极。但是 P 型半导体的多数载流子为空穴,其空穴电流方向与电子相反。而空穴在金属中所具有能量低于在 P 型半导体中所具有的能量。因此空穴在电场的作用下由金属片 A 通过结点 3 到达 P 型半导体时,必须增加一部分能量。但是空穴自身无法增加能量,只有从金属片 A 处吸收能量,并且把这部分热能转变成空穴的势能,因而使金属片 A 处的温度降低。而当空穴沿 P 型半导体经结点 4 流向金属片 B₁ 时,由于 P 型半导体中空穴能量大于金属 B₁ 中空穴的能量,因而空穴要释放出多余的势能,并巨将其转变为热能释放出来,则使金属片 B₁ 处温度升高。而图 中 右 半部分是由 N 型半导体与金属片 A 和金属片 B₂ 相连。N 型半导体的多数载流子为电子,而电子在金属中的势能低于在 N 型半导体中所具有的势能。在电场的作用下,电子从金属片 A 通过结点 2 到达 N 型半导体时必然要增加势能,而这部分势能只能从金属片 A 处取得,结果金属片 A 处的温度必然会降低。而当电子从 N 型半导体经结点 1 流向金属片 B₂ 时,因电子由势能高处流向势能低处,因此在金属 B₂ 处释放能量,使之转变为热能释放出来,则使金属片 B₂ 处温度升高。



半导体热电单元制冷原理图

综上所述，金属片A处的温度在此电流状态下温度会降低而成为冷端，因而低温的金属片A便从周围介质吸收热量而使周围介质得到冷却；金属片B1和B2处由于载流子的释放能量而使之的温度升高，成为热端，在制冷过程中热端所产生的热量必须排走。

2 半导体热电材料在医学上的应用

2.1 半导体制冷运血箱战时保障血液的及时供应和输注，对于抗休克、抢救危重伤病员和提高治愈率是十分重要的。在未来高技术局部战争条件下，由于新武器的不断出现和使用使伤情更加严重和复杂，这必将导致用血量的成倍增加。现代化战争具有立体性和多维性，造成卫勤保障在空间和时间上的广延性，使血液的储存和运输需要更长的时间。因此要求血液运输箱具有性能好、容量大、保温时间长。而半导体制冷运血箱虽然能量转换效率低于压缩机制冷运血箱，但是它具有制冷和制热功能，适合存热带和寒冷地区使用。此外其抗震性强，适合在野战条件下使用。它重量轻，适合携带。无污染，符合环保要求。

2.2 冷敷仪口前医院里给发烧病人降温的大多是冰袋或化学反应袋，它们在使用中降温速度难以控制，冰融化后不能再保持低温，而且需要及时更换，这增加了护理人员的工作量。采用以半导体制冷技术为制冷源，发挥其功率小、易控制、降温速度可调、直接制冷等特点。用它制造的冷敷仪可以在5min内从室温降低到49C，而且连续运转并保持低温，同时还可以降低护理人员的工作量。经临

床使用, 效果良好, 并且比冰袋要舒服, 达到给发烧病人冷敷降温的目的。

2.3 冷冻切片器普通的冷冻切片器采用(10做制冷剂, 制冷温度仅达到 -10°C 左右, 而且降温速度慢, 冷冻前还要将样品做预处理, 切片过程耗时过长。由于生物组织的冷冻硬度会直接影响切片效果, 组织硬度又随温度的升高而降低又因为冷冻速度慢, 切片时会出现冰晶或组织细胞被破坏的现象, 因此影响了切片的质量。而采用半导体制冷技术制成的冷冻切片器, 其生物组织的冷冻速度快、温度低, 能够在几分钟内将生物组织的温度降低到 -50°C — -60°C , 而且具有操作简单方便, 切片速度快, 切片质量高等特点。

2.4 呼吸机气泵是呼吸机的重要部件, 它向呼吸机提供干燥、清洁的气体。一般是将气体冷却和降温后, 再通过汽水分离器将冷凝水分离出来, 以达到干燥气体的目的。与传统的风冷方式制冷的普通国产气泵相比, 半导体制冷气泵具有体积小、结构简单、无噪声, 冷凝速度快以及冷凝效率高等特点, 因此广泛应用于高档呼吸机气泵中。例如西门子900—C呼吸机等〔3〕。2.5 Nd:YAG激光手术器其特点是输出功率大, 可以对病变组织细胞进行切割和汽化。1司伟士被Nd:YAG激光手术器治疗过的溃疡组织和肿瘤组织对该种溃疡和肿瘤具有免疫力, 因而Nd:YAG激光手术器近年来广泛应用于临床治疗。然而Nd:YAG激光手术器的输出功率大, 因此有大部分的能量要转化为热量而耗散掉, 因此必须保证激光腔体充分散热, 才能保证Nd:YAG激光手术器正常工作。目前Nd:YAG激光手术器普遍采用水冷却激光腔体管子, 因而均存在冷却系统庞大复杂, 操作烦琐等特点。采用半导体制冷技术的Nd:YAG激光手术器, 其半导体制冷系统具有体积小、重量轻、使用方便、连续工作时间长等特点。此外, 还具有完善的温控报警装置, 以保护Nd:YAG激光管和半导体制冷器件的安全运行。

2.6 PCR仪PCR技术(聚合酶链反应)是靠酶触

反应合成特异DNA片断的方法。它由高温变性、低温退火、适温延伸三个温度阶梯反复构成的热循环组成。因此PCR仪实际上是程序控温仪, 又称基因扩增仪。扩增效果与温度阶梯间的转换时间密切相关, 时间越短, 扩增特异性越高, 效果越好。PCR仪的关键技术就是提高样品的温升(降)速度。采用普通加热或制冷技术, 如红外线加热、电阻丝加热、风冷、水冷、压缩机制冷等, 要达到理想的扩增效果非常困难。然而采用半导体制冷技术的PCR仪不仅能够达到很好的扩

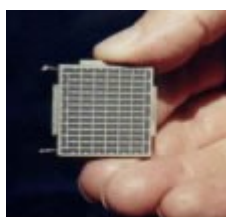
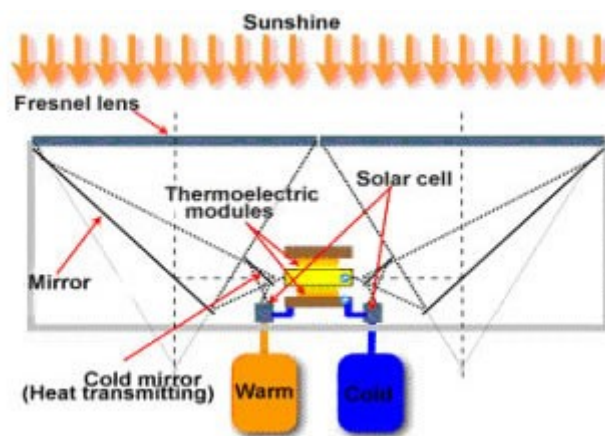
增效果, 而且还具有体积小、无噪音、温度调节范围大等特点。这也是进口PCR仪技术核心所在。英国LEP公司的PREM 1H、瑞典PHARMAGA公司生产的Gene ATAQ等均为采用半导体制冷技术的PCR仪。

§ 5.5 太阳能光热复合系统

1、光热复合发电系统

太阳能光热复合发电系统利用了可见光和对于普通太阳能系统无用的红外线。该系统通过菲涅耳透镜把太阳光分离为可见光线和红外线, 可见光线经过反射作用于太阳能电池, 红外线透过特殊镜头用于电热发电模块发电。由于同时利用了可见光和红外线两种能源, 发电效率高于现行太阳能发电的 2 倍。该系统利用可能影响太阳能电池发电的热来发电, 还利用了废热提供热水。其光电和光热综合太阳能利用率达到了 65%以上。其中 25%的能量被转换成电能, (21%通过太阳能电池, 4%通过电热发电模块), 40%作为热能收集。

2、关于电热发电模块



Hi-Z 电热发电模块

电热发电模块把热能通过温度梯度的形式转化成电能(塞贝克效应 1)。模块

由按光热梯度顺序排列的几块热电偶组成,此热电偶由几块碲化铋半导体芯片组成。具有高转化率的材料是整个系统的关键。

系统采用了美国 Hi-Z 公司的电热发电模块,这也是该模块第一次被应用在光电系统中。Hi-Z 电热发电模块主要应用领域在日本的汽车制造业,用来测试再次利用机动车废热设备的能力。除此之外,美国政府将在 06 年投资在钢铁和铝锻造行业废热利用上的研究。

3、参与机构

太阳能光热复合发电系统是中日合作的研究项目,许多研究机构参与了开发研究活动。

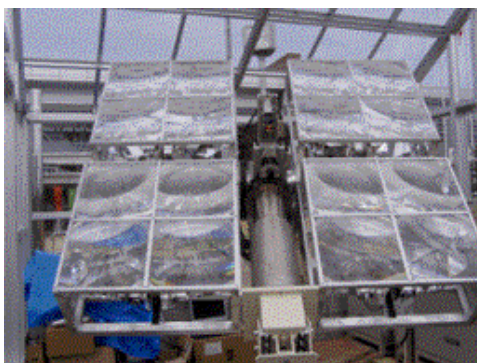
日本:	
日本宇宙航空研究开发机构 (JAXA)	项目管理,系统设计
日本航空宇宙技术振兴财团 (JAST)	系统制作,操作,评估
东芝 (Toshiba)	多系统电子控制,系统设计
日本东北大学 (Tohoku University)	太阳能电池和光热发电模块的热疲劳分析
三菱综合研究所 (MRI)	市场调查
中国:	
武汉理工大学	纳米及梯度热电材料的研究
清华大学	电极与热收集材料的研究
上海硅酸盐研究所	持久型低温热电组件

4、现阶段研究

中日合作太阳能光热复合发电系统开始于 2004 年 10 月。先阶段的研究包括了武汉理工大学,日本宇宙航空研究开发机构和日本航空宇宙技术振兴财团。主要研究对象是热电材料(纳米及梯度)和系统设计。

目前,该系统正在日本宫城县实验运行。2006 年 4 月开始,该系统将在中国内蒙古的沙漠地区进行为期一年的耐久性模型试验,并逐渐转入无人运行。试验的主要目的是提高系统地耐久性。该模型的运行成本约为 7 元每瓦, JAXA 表

示该系统未来有望把成本降低到 1.4 元每瓦，他们还表示到 2008 年该系统可能投入市场。



正在日本宫城县利府町实验运行的
太阳能光热复合发电系统

5、复合发电系统 VS 光热太阳能电池技术

北京的一家科技公司研制出一种光/热电池，该技术应用了隧道效应 2 原理。据了解，目前全球还有 3 家公司在研究此项技术(直布罗陀一家，美国两家)，但都没有正式应用于市场的产品。

虽然这些循环利用的太阳能设备有很大潜力，但是它们高昂的发电成本依然让人却步。

设备	复合发电系统	光热太阳能电池技术
太阳能利用形式	可见光+红外线+热能	可见光+红外线+热能
转化率	25%	>35%
成本（每瓦）	¥7	¥16.5
物理原理	塞贝克效应	隧道效应
材料	纳米及梯度热电材料的研究	高端纳米材料
优点	低成本	高转化率
副产品	热水	

小注：

1) 德国物理学家塞贝克发现：两种不同导体所组成的回路中，当两接点处于不

同温度时, 就产生电动势, 因而也就产生电流。

2) 在两层金属导体之间夹一薄绝缘层, 就构成一个电子的隧道结。实验发现电子可以通过隧道结, 即电子可以穿过绝缘层, 这便是隧道效应。

§ 5.6 太阳能半导体制冷技术的发展与全景

太阳能制冷具有很好的季节匹配性, 即天气越热, 太阳辐射越好, 系统制冷量越大。这一特点使太阳能制冷技术受到重视和发展。实现太阳能制冷有“光-热-冷”、“光-电-冷”、“光-热-电-冷”等途径。太阳能半导体制冷是利用太阳能电池产生的电能来驱动半导体制冷装置, 实现热能传递的特殊制冷方式, 其工作原理主要是光伏效应和帕尔贴效应。太阳能驱动的半导体制冷系统, 结构紧凑, 携带方便, 可以根据用户需要做成小型化的专用制冷装置。它具有使用维护简单, 安全性能好, 可分散供电, 储能比较方便, 无环境污染等特点。另外, 利用帕尔贴效应的半导体制冷系统与一般的机械制冷相比, 它不需要泵、压缩机等运动部件, 因此不存在磨损和噪声。它不需要制冷剂, 因此不会产生环境污染, 也省去了复杂的传输管路。它只需切换电流方向就可以使系统由制冷状态变为制热状态。这些无可比拟的优点, 使得人们对太阳能半导体制冷技术产生了浓厚的兴趣。

目前太阳能半导体制冷系统的效率还比较低, 系统的一些重要技术问题还有待深入研究。

1 太阳能半导体制冷的工作原理和基本结构

半导体制冷是利用热电制冷效应的一种制冷方式, 因此又称为热电制冷或温差电制冷。半导体制冷器的基本元件是热电偶对, 即把一个 p 型半导体元件和一只 n 型半导体元件连成的热电偶, 如图 1 所示。

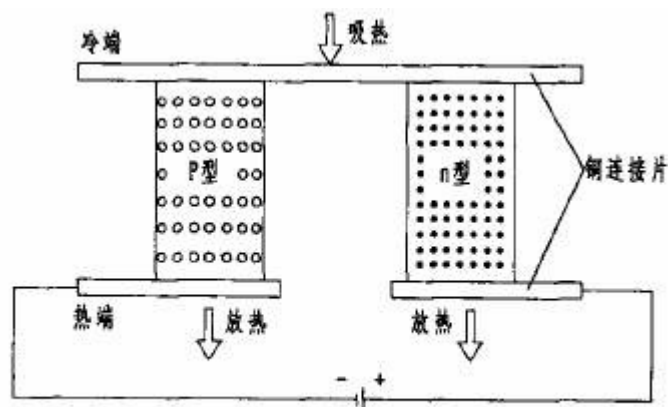


图1 热电制冷原理图

当直流电源接通,上面接头的电流方向是 n-p, 温度降低, 并且吸热, 形成冷端; 下面接头的电流方向是 p-n, 温度上升, 并且放热, 形成热端。把若干对热电偶连接起来就构成了常用的热电堆, 借助各种传热器件, 使热电堆的热端不断散热, 并保持一定的温度, 把热电堆的冷端放到工作环境中去吸热, 产生低温, 这就是半导体制冷的工作原理。太阳能半导体制冷系统就是利用半导体的热电制冷效应, 由太阳能电池直接供给所需的直流电, 达到制冷制热的效果。

太阳能半导体制冷系统由太阳能光电转换器、数控匹配器、储能设备和半导体制冷装置 4 部分组成。太阳能光电转换器输出直流电, 一部分直接供给半导体制冷装置, 另一部分进入储能设备储存, 以供阴天或晚上使用, 以便系统可以全天候正常运行 (图 2)。

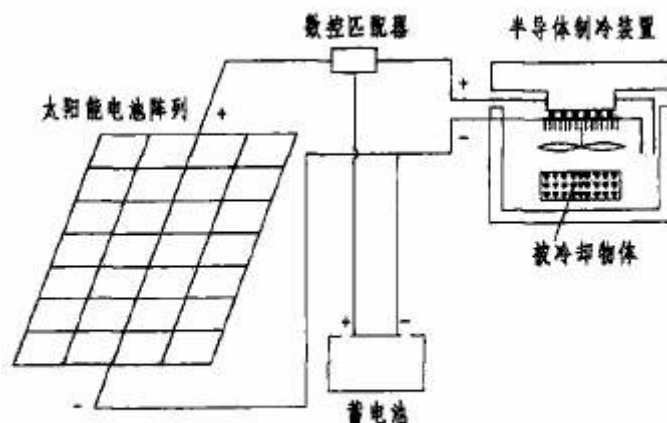


图2 太阳能半导体制冷系统图

太阳能光电转换器可以选择晶体硅太阳能电池或纳米晶体太阳能电池, 按照制冷装置容量选择太阳能电池的型号。晴天时, 太阳能光电转换器把照射在它表面上的太阳辐射能转换成电能, 供整个系统使用。

数控匹配器使整个系统的能量传输始终处于最佳匹配状态。同时对储能设备的过充、过放进行控制。

储能设备一般使用蓄电池，它把光电转换器输出的一部分或全部能量储存起来，以备太阳能光电转换器没有输出的时候使用，从而使太阳能半导体制冷系统达到全天候的运行。

2 太阳能半导体制冷的关键问题

太阳能制冷系统最大的不足是制冷效率较低，同时成本也较高。这严重影响了太阳能制冷系统的推广和应用。若提高和改善太阳能制冷系统的性能，要从下列几个关键问题入手

(1) 改善半导体制冷材料的性能

太阳能半导体制冷系统的核心在于半导体制冷材料，半导体制冷系统效率较低的主要原因在于半导体制冷材料热电转换效率不高。

最终决定热电材料性能优劣的是优值系数 Z

$$Z = \frac{\alpha^2}{RK_t}$$

其中： α —半导体制冷元件的塞贝克系数； R —制冷元件的电阻； K_t —制冷元件的热导率。优值系数 Z 和温度 T 的乘积 ZT ，是评价材料性能的常用参数。就半导体制冷而言，如果其制冷性能要达到能和机械制冷相媲美，无量纲参数 ZT ，要达到 3 以上。目前各国普遍使用的半导体材料远达不到这种水平。室温下最常用的热电材料（Bi-Sb-Te-Se 系列固溶体）的 ZT 值大约为 1。因此，如何改进材料的性能，寻找更为理想的材料，成为了太阳能半导体制冷的重要问题。

(2) 系统的能量优化

太阳能半导体制冷系统自身存在着能量损失，如何减少这些损失，保证系统稳定可靠地运行是十分重要的问题。光电转换效率和制冷效率是衡量能量损失的主要指标。光电效率越高，在相同的功率输出情况下，所需的太阳能电池的面积越小，这有利于太阳能半导体制冷系统的小型化。目前普遍使用的太阳能电池的光电效率最高为 17%。对于任何制冷系统来说，制冷效率 COP 是最重要的运行参数。目前，半导体制冷装置的 COP 一般约 0.2~0.3，远低于压缩式制冷。经

过试验研究发现,冷、热端温差对于半导体制冷的效率有很大的影响,通过强化热端散热方法能使半导体制冷系统性能得到很大的改善。

(3) 系统运行的有效控制和优化匹配

与一般的制冷设备不同,太阳能半导体制冷系统受太阳辐射和环境条件影响,系统工况一天内往往有很大的变化。因此在太阳能半导体制冷系统中,除了太阳能电池和半导体制冷装置外,还需配备蓄电池和数控匹配器。蓄电池是保证太阳能制冷系统连续运行的重要条件。数控匹配器使太阳能电池阵列输出阻抗与等效负载阻抗匹配,使功率输出处于最佳状态,同时对储能设备的过充、过放进行控制。要实现整个能量传递环节在最优工况下进行,保证系统的可靠性、稳定性和高效率,就必须对整个系统的运行进行有效的控制。因此,选择合适的储能设备、研制有效的控制器对整个太阳能制冷系统来说是非常重要的。

另外,提高太阳能电池转换效率问题,同样是实现太阳能制冷系统大规模应用的重要问题。

3 太阳能半导体制冷技术的现状和应用前景

虽然,目前太阳能半导体制冷综合系统的实际应用还不多见,但是已有很多学者展开了相关研究和分析,并取得了不少成果。A De Vos 使用内可逆热力学方法对太阳能电池的光电转换效率成功进行了解释和探讨。C B Vinning 用热力学类比方法研究了热电制冷过程。T Hara 等对太阳能半导体制冷帽进行了系统研究。V C Mei 等对一种太阳能辅助半导体汽车空调进行了系统的分析。沙特的 sofrata 着重讨论过用于沙漠地区的太阳能半导体制冷装置的散热方式有效性问题。邹今平对一种用于保存疫苗的太阳能电源冰箱系统电力匹配特性进行了分析。代彦军等对太阳能光伏系统驱动的半导体冰箱进行了系统试验研究和理论分析,并获得了专利。这些工作在一定程度上都推动了太阳能半导体制冷系统的发展,为进一步扩大应用奠定了基础。

目前,太阳能电池的价格呈现逐年下降的趋势。单晶硅太阳能电池得到了很大发展,发电效率已经达到了 15%。价格更低廉的多晶硅太阳能电池也发展很快。基于薄膜技术的第二代和第三代太阳能电池的出现,大大地推动了太阳能电池产业的发展。与此同时,半导体工业也得到了快速的发展,热电材料的优值系数有了很大的提高,并出现了一些有希望的新型材料(例如 Skutterudites 结构

材料、薄膜及纳米材料等)。2001年美国 RTI 研究所将 Bi-Te 基合金制备成超晶格薄膜,在 300K 的温度下其 ZT 值达到 2.4。热电材料的价格也逐年下降。这些都将使太阳能半导体制冷系统的成本大幅度下降,并且性能也将有显著提高,为太阳能半导体制冷系统的推广应用奠定了基础。可以预见,在不远的将来,清洁、无噪音的各式太阳能半导体制冷系统将进入千家万户。