

热电器件性能的生态优化研究

张 荣 张 雷 唐 军 石礼伟

(中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要 基于热电效应制造的热电器件在热能与电能之间的转换方面具有特殊优势,而对热电器件的性能优化更具有现实意义。基于有限时间热力学理论,本文利用生态判据研究了热电热机和制冷机的热力学特征,在构建生态判据函数的基础上,推导出了热电器件的效率和制冷系数表达式,并且阐释了环境温度和热电品质因子对于效率以及制冷系数的影响,发现环境温度较低(较高)时,利于增强热电热机(制冷机)的效率(制冷系数)。此外,澄清了生态判据和权衡优化判据之间关系。

关键词 热电器件;生态判据;效率;制冷系数

THE PERFORMANCE OF THERMOELECTRIC DEVICES UNDER ECOLOGICAL CRITERIA

ZHANG Rong ZHANG Lei TANG Jun SHI Liwei

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116)

Abstract Thermoelectric devices based on thermoelectric effect have special advantages in the conversion between heat and electric energy, and the performance optimization of thermoelectric device has the practical significance. Based on the finite-time thermodynamic theory, this paper studies the thermodynamic characteristics of thermoelectric generators and refrigerators by using the ecological criterion. On the basis of constructing the ecological criterion function, the expressions of efficiency and coefficient of performance (COP) of thermoelectric devices are derived, and the influence of ambient temperature and thermoelectric figure of merit on efficiency and COP is explained. It is found that when the ambient temperature is low (high), which is helpful for enhancing the efficiency (COP) of generators (refrigerators). In addition, the relationship between ecological criterion and trade-off optimization criterion is definitely clarified.

Key words thermoelectric devices; ecological criterion; efficiency; coefficient of performance

基于热电效应原理制造的固态热电器件可以将工业生产中的废热、太阳能直接转换为电能,这

种热电器件具有运行安静、可靠性高、稳定性好等诸多优点,在医疗、航空、热电制冷等领域具有广

收稿日期: 2023-04-25

基金项目: 教育部大学物理课程教学指导委员会教学改革项目(DWJZW202123hd);中国矿业大学教学改革重点项目(2021ZD08);中国矿业大学教学改革研究项目(2023ZDKT05-208,2023ZX55)。

作者简介: 张荣,中国矿业大学材料与物理学院副教授,1979zhangrong@163.com。

通信作者: 石礼伟,中国矿业大学材料与物理学院教授,slw@cumt.edu.cn。

引文格式: 张荣,张雷,唐军,等. 热电器件性能的生态优化研究[J]. 物理与工程,2024,34(4):132-136.

Cite this article: ZHANG R, ZHANG L, TANG J, et al. The performance of thermoelectric devices under ecological criteria[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(4): 132-136. (in Chinese)

阔的应用前景。在绿色低碳和可持续发展成为全球经济发展主流趋势的今天,固态热电器件的研发不仅对于废热利用和发展清洁能源技术具有积极意义,而且能为“双碳”目标的最终实现贡献力量。

众所周知,完成热电转换的物理原理是塞贝克效应和帕尔贴效应^[1-4]。两种不同性质的金属进行耦合构成热电偶,当两个接头处于不同的温度时,两个接头之间存在电压,这种因温差产生电势的效应是由德国的塞贝克在 1821 年发现的,被称为塞贝克效应。1834 年,法国的帕尔贴发现由两种不同的金属构成的热电偶,当通有电流时,一个接头吸热,另一个接头放热,这就是帕尔贴效应,它被视为塞贝克效应的逆效应。利用塞贝克效应和帕尔贴效应可以制造两类典型的热电器件:热电发电机[图 1(a)]和热电制冷机[图 1(b)]。将 n 型半导体和 p 型半导体进行耦合,与热源(温度为 T_h)接触的半导体中的两类载流子(电子和空穴)向冷源(温度为 T_c)扩散,进而在回路中形成稳定的电流 I ,并通过荷载 R_L 对外做功,这就是基于塞贝克效应的热电发电机的工作原理^[3,4]。在外电源的驱动下,n 型半导体和 p 型半导体构成的回路中通有电流 I 时,将从半导体的上端吸收,在半导体的下端放热,其相当于一个制冷器,这就是基于帕尔贴效应实现热电制冷的工作原理^[3,4]。

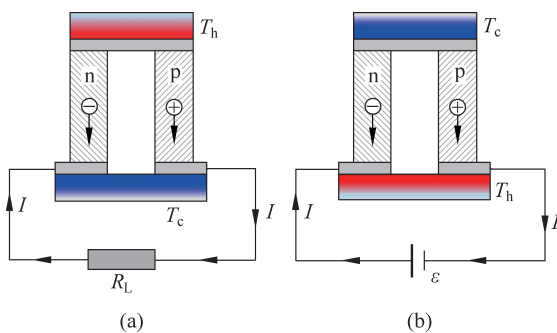


图 1

(a) 热电发电机; (b) 热电制冷机

事实上,基于热电学知识制造的热电器件(包括热电发电机和制冷机)可视为典型的不可逆热机和制冷机。

众所周知,热机(制冷机)的功率(制冷功率)和效率(制冷系数)不可能同时达到最大值。因此,构建优化目标函数,对热机(制冷机)进行热力学性能优化在理论和工程实践领域的均具有重要

意义。以往对于热机(制冷机)的性能优化主要方法包括最大功率时的效率(最大制冷功时的制冷系数)^[7-9]、最大效率(最大制冷系数)^[10,11]、权衡优化^[12-15]等。其中,热机(制冷机)的权衡优化目标函数主要考虑最大输出功率(最大制冷功率)与最小功率损失(最小制冷功率损失)之间的权衡^[12],基于目标函数给出工作条件,进而实现对热机(制冷机)的热力学性能优化。事实上,热电器件必然在一定的外部环境进行工作,在考虑外部温度因素情况下,生态优化方法能够建立输出功和损失能之间权衡关系^[16-21],基于生态判据原则优化热电器件的热力学行为,对于设计和操作热电器件的更具有积极意义。因此,本文采用生态判据优化热电器件的热力学性能,并进一步分析其热力学特征。

1 热电发电机的生态优化

对于图 1(a)所示的热电发电机(可视为热机)而言,单位时间内从高温热源(温度为 T_h)流出的热量(也称为热流)^[5,6]

$$q_h = (\alpha_p - \alpha_n) T_h I + k(T_h - T_c) - \frac{1}{2} R I^2$$

$$= \alpha T_h I + k(T_h - T_c) - \frac{1}{2} R I^2 \quad (1)$$

其中, $\alpha_n < 0, \alpha_p > 0$ 分别是 n 型半导体和 p 型半导体的塞贝克系数, $\alpha = \alpha_p - \alpha_n$ 为相对塞贝克系数, k 为两个半导体的热导率之和, I 为回路电流, R 为两个半导体的电阻之和, R_L 为负载电阻。流向低温热源的热流为^[5,6]

$$q_c = \alpha T_c I + k(T_h - T_c) + \frac{1}{2} R I^2 \quad (2)$$

当热电发电机被置于一定的环境中进行工作时,环境温度(设为 T_0)会影响热电发电机的热力学性能。考虑环境温度因素,兼顾输出功率 P 和能量损失 $T_0 \sigma$ 的生态判据函数为 $E = P - T_0 \sigma$,生态判据函数最初由 Angulo-Brown 提出^[16],后经严子浚的拓展^[17,18],使得生态判据成为优化热机(制冷机)的一种有效方法。在生态函数 E 中, P 为热电发电机的输出功率, T_0 为环境温度, σ 为系统的熵增加率。 σ 可以表示为

$$\sigma = -\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = \frac{k\eta_c^2}{1 - \eta_c} + \frac{R I^2}{2} \left(\frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_c} \right) \quad (3)$$

借助于方程(1)~(3),生态函数为

$$E = (q_h - q_c) - T_0 \sigma$$

$$= -R \left[\frac{T_0}{2} \left(\frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_c} \right) + 1 \right] I^2 + \alpha (T_h - T_c) I - \frac{k T_0 \eta_c^2}{1 - \eta_c} \quad (4)$$

其中, $\eta_c = 1 - T_c/T_h$ 为卡诺效率。考虑电流 I 作为变量,优化 E 意味着 $\partial E/\partial I = 0$,可得

$$I^* = \frac{\alpha T_h \eta_c}{R[2 + \theta(2 - \eta_c)]} \quad (5)$$

其中, $\theta = \frac{T_0}{T_c}$ 。由此可得优化功率为

$$P^* = \frac{(\alpha T_h \eta_c)^2 [1 + \theta(2 - \eta_c)]}{R[2 + \theta(2 - \eta_c)]^2} \quad (6)$$

进一步可得生态判据条件下的热机效率

$$\eta_E = \frac{P^*}{q_h}$$

$$= \eta_c \frac{\alpha^2 T_h [1 + \theta(2 - \eta_c)]}{[2 + \theta(2 - \eta_c)]^2 (\alpha^2 T_h + kR) - \frac{1}{2} \alpha^2 T_h \eta_c} \quad (7)$$

在热电学里面,高低温热源的热流来源于两个方面的贡献:n, p 型半导体材料的热传导和由塞贝克效应导致的热载流子携带的能量。如果热传导的贡献很小,即 $k(T_h - T_c) \ll \alpha(T_h - T_c)I$,近似认为 $k(T_h - T_c) \approx 0$,这被称为强耦合条件^[9]。在强耦合条件下,生态优化效率为

$$\eta_E = \eta_c \frac{[1 + \theta(2 - \eta_c)]}{[2 + \theta(2 - \eta_c)]^2 - \frac{1}{2} \eta_c} \quad (8)$$

引入热电品质因子 $ZT_h = \frac{\alpha^2 T_h}{kR}$,式(7)可以进一步写为

$$\eta_E = \frac{P^*}{q_h}$$

$$= \eta_c \frac{ZT_h [1 + \theta(2 - \eta_c)]}{[2 + \theta(2 - \eta_c)]^2 (ZT_h + 1) - \frac{\eta_c}{2} ZT_h} \quad (9)$$

为了研究温度比 $\theta = T_0/T_c$ 对于效率的影响,图2给出了 θ 取不同值时的生态优化效率 η_E 曲线。当 $T_0 < T_c$ 时, η_E 随着 η_c 的变化呈现线性递增行为(见图2中的实线),且热电品质因子 ZT_h 的增加也会导致 η_E 增强。 η_E 在 $T_0 > T_c$ 情

况下的特征与 $T_0 < T_c$ 类似,但 ZT_h 取同一个确定值时的 η_E 明显减小(见图2中的虚线),这意味着较低环境温度下的热机易于获得较大效率。

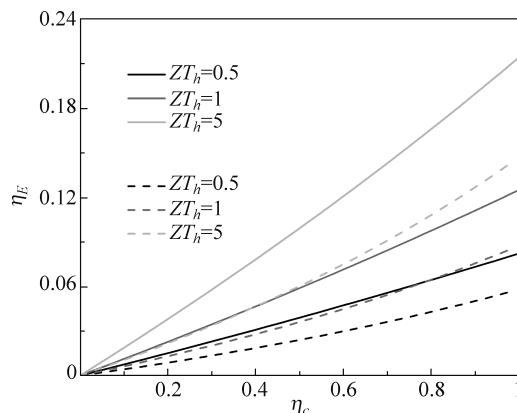


图2 当 $\theta = 0.5$ (对应图中的实线) 和 $\theta = 2.5$ (对应图中的虚线) 时,不同 ZT_h 条件下的 $\eta_E \sim \eta_c$ 关系曲线

2 热电制冷机的生态优化

对于热电制冷机(可视为制冷机)而言[图1(b)],半导体材料从低温吸收的热流 q_c 和向高温释放的热流 q_h 分别为^[5,6]

$$q_c = \alpha T_c I - k(T_h - T_c) - \frac{1}{2} R I^2 \quad (10)$$

$$q_h = \alpha T_h I - k(T_h - T_c) + \frac{1}{2} R I^2 \quad (11)$$

系统的熵增加率为

$$\sigma = -\frac{q_c}{T_c} + \frac{q_h}{T_h} = \frac{1}{2} R \left(\frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_c} \right) I^2 + \frac{k}{\epsilon_c (1 + \epsilon_c)} \quad (12)$$

这样,热电制冷机的生态目标函数为^[21]

$$E = q_c - \epsilon_c T_0 \sigma$$

$$= -\frac{1}{2} R \left[1 + \epsilon_c T_0 \left(\frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_c} \right) \right] I^2 + \alpha T_c I - \frac{k [T_c (1 + \epsilon_c) + \epsilon_c T_0]}{\epsilon_c (1 + \epsilon_c)} \quad (13)$$

这里, $\epsilon_c = T_c/(T_h - T_c)$ 为卡诺制冷系数。优化生态目标函数要求 $\partial E/\partial I = 0$,可得

$$I^* = \frac{\alpha T_c}{R \left[1 + T_0 \epsilon_c \left(\frac{1}{T_c} + \frac{1}{T_h} \right) \right]} \quad (14)$$

这样,外界输入给热电制冷机的功率为

$$P^* = \frac{(\alpha T_c)^2 \left[\frac{1+\epsilon_c}{\epsilon_c} + \phi \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right]}{R \left[1 + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right]^2} \quad (15)$$

其中, $\phi = \frac{T_0}{T_c}$ 。生态优化下的制冷系数为

$$\begin{aligned} \epsilon_E &= \frac{q_c^*}{P^*} \\ &= \frac{\alpha^2 T_c \left[\frac{1}{2} + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right] - \frac{kR}{\epsilon_c} \left[1 + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right]^2}{\frac{\alpha^2 T_c}{\epsilon_c} \left[1 + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right] + \alpha^2 T_c} \end{aligned} \quad (16)$$

考虑强耦合情况^[9], 即 $k(T_h - T_c) \approx 0$, 则制冷系数为

$$\epsilon_E = \frac{q_c^*}{P^*} = \epsilon_c \frac{\left[\frac{1}{2} + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right]}{\left[1 + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right] + \epsilon_c} \quad (17)$$

引入热电品质因子 $ZT_c = \frac{\alpha^2 T_c}{kR}$, 制冷系数(16)可以写为

$$\begin{aligned} \epsilon_E &= \frac{q_c^*}{P^*} \\ &= \frac{ZT_c \left[\frac{1}{2} + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right] \epsilon_c - \left[1 + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right]^2}{ZT_c \left[1 + \epsilon_c + \phi \epsilon_c \frac{(1+2\epsilon_c)}{(1+\epsilon_c)} \right]} \end{aligned} \quad (18)$$

在温度比 ϕ 取不同值时, 图 3 给出了的生态优化制冷系数 ϵ_E 与卡诺制冷系数 ϵ_c 之间的关系

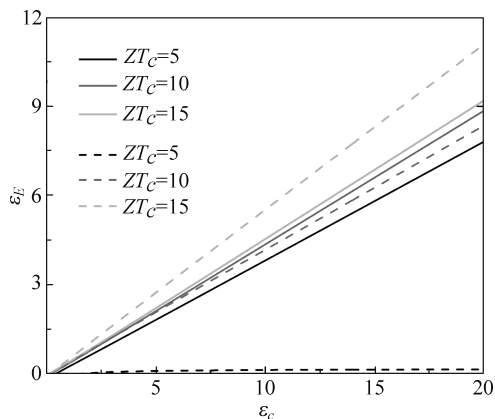


图 3 当 $\phi = 0.5$ (对应图中的实线) 和 $\phi = 2.5$ (对应图中的虚线) 时, 不同 ZT_c 条件下的 $\epsilon_E \sim \epsilon_c$ 关系曲线

曲线。当 $T_0 < T_c$ 时, ϵ_E 呈现出明显的线性特征, 但不同 ZT_c 取值的三条 ϵ_E 线比较靠近 (见图 3 中的实线)。而 $T_0 > T_c$ 时的 ϵ_E 线随着 ZT_c 的变化比较剧烈 (见图 3 中的虚线), 且 $ZT_c = 5.0$ 时的 $\epsilon_E \sim \epsilon_c$ 线变化平缓。与热机的生态优化效率相比较, 对于制冷机而言, 温度比 ϕ 较大情况下更容易增强制冷机的性能。

3 生态优化与权衡优化的关系

权衡优化目标函数 (也称 Ω 判据函数) 是另外一种热装置性能优化的重要方法^[12-15], 该方法不考虑外界环境温度, 主要聚焦于功率输出和能量损失之间的折中原则。将权衡优化方法用于热电发电机 (见第 2 节), 其 Ω 函数写为^[12]

$$\begin{aligned} \Omega_{HE} &= (2\eta - \eta_c) q_h = 2P - \eta_c q_h \\ &= 2(q_h - q_c) - \eta_c q_h \end{aligned} \quad (19)$$

这里 $\eta = P/q_h$ 为热机的效率。将权衡优化方法用于热电制冷机 (见第 3 节), 其 Ω 函数写为^[12]

$$\begin{aligned} \Omega_{RE} &= (2\epsilon - \epsilon_c) P = 2q_c - \epsilon_c P \\ &= 2q_c - \epsilon_c (q_h - q_c) \end{aligned} \quad (20)$$

这里 $\epsilon = q_c/P$ 为制冷系数。

事实上, 对于热电发电机, 当 $T_0 = T_c$ 时, 生态判据函数为

$$\begin{aligned} E &= P - T_0 \sigma = (q_h - q_c) - T_c \left(-\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} \right) \\ &= 2(q_h - q_c) - \eta_c q_h \end{aligned} \quad (21)$$

这与热机的权衡优化目标函数 (19) 相一致^[12,13]。对于热电制冷机而言, 当 $T_0 = T_h$ 时, 其生态优化函数为

$$\begin{aligned} E &= q_c - \epsilon_c T_0 \sigma = q_c - \epsilon_c T_h \left(\frac{q_h}{T_h} - \frac{q_c}{T_c} \right) \\ &= (2 + \epsilon_c) q_c - \epsilon_c q_h \end{aligned} \quad (22)$$

式 (22) 与制冷机的权衡优化目标函数式 (20) 相同^[12,13]。上述分析表明, Ω 优化判据可以视为生态判据 E 的特例。

4 结语

热机和制冷机工作时必然依赖于环境, 而环境温度是一个影响热机性能的重要因素。本文利用生态判据研究了热电热机 (制冷机) 的优化特征。我们构建了热电热机和制冷机的生态判据函数, 给出了生态判据下的效率和制冷系数表达式, 进一步分析了环境温度与热电品质因子对于效率

(制冷系数)的影响,得到了在物理参数允许的空间内如何提高热电电机(制冷机)性能的途径。此外,澄清了生态判据与权衡优化判据之间的关系,研究结果对于深入理解热电器件的热力学性能具有一定价值。

参 考 文 献

- [1] 赵凯华,陈熙谋. 新概念物理教程:电磁学[M]. 北京:高等教育出版社,2006:302-306.
- [2] 许志健,徐行. 塞贝克效应与温差发电[J]. 现代物理知识,2004,16(1):41-42.
XU Z J, XU X. Seebeck effect and power generation via temperature difference[J]. Modern Physics, 2004, 16(1): 41-42. (in Chinese)
- [3] 郭凯,骆军,赵景泰. 热电材料的基本原理、关键问题及研究进展[J]. 自然杂志,2015,37(3):175-187.
GUO K, LUO J, ZHAO J T. The basic principle, key problems and research progress of thermoelectric materials [J]. Chinese Journal of Nature, 2015, 37(3): 175-187. (in Chinese)
- [4] 赵新兵. 热电材料与温差发电技术[J]. 现代物理知识,2013,25(3):40-44.
ZHAO X B. Thermoelectric materials and temperature difference power generation technology[J]. Modern Physics, 2013, 25(3): 40-44. (in Chinese)
- [5] GOLDSMID H J. The physics of thermoelectric energy conversion[M]. IOP Publishing, 2017: 2-1—2-8.
- [6] GOLDSMID H J. Introduction to thermoelectricity[M]. Berlin: Springer, 2009: 9-24.
- [7] VAN DEN BROECK C. Thermodynamic efficiency at maximum power [J]. Physical Review Letters, 2005 (95): 190602.
- [8] HERNANDEZ A C, MEDINA A, ROCO J M M. Time, entropy generation, and optimization in low-dissipation heat devices[J]. New J. Phys., 2015(17): 075011.
- [9] APERTET Y, QUERDANE H, GOUPIL C, et al. From local force-flux relationships to internal dissipations and their impact on heat engine performance: The illustrative case of a thermoelectric generator[J]. Physical Review E, 2013(88): 022137.
- [10] BENENTI G, SAITO K, GASATI G. Thermodynamic bounds on efficiency for systems with broken time-reversal symmetry[J]. Physical Review Letters, 2006(106): 230602.
- [11] DE CISNEROS B J, ARIAS-HERNANDEZ L A, HERNANDEZ A C. Linear irreversible thermodynamics and coefficient of performance [J]. Physical Review E, 2006(73): 057103.
- [12] HERNANDEZ A C, MEDINA A, ROCO J M M, et al. Unified optimization criterion for energy converters [J]. Physical Review E, 2001(63): 037102.
- [13] DE TOMAS C, HERNANDEZ A C, ROCO J M M, et al. Low-dissipation heat devices: Unified trade-off optimization and bounds [J]. Physical Review E, 2013 (85): 012105.
- [14] IYYAPPAN I, PONMURUGAN M. Relations between the efficiency, power and dissipation for linear irreversible heat engine at maximum trade-off figure of merit[J]. Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, 2018: 1-9.
- [15] GONZALEZ-AYANA J, HERNANDEZ A C, ROCO J M M. From maximum power to a trade-off optimization of low-dissipation heat engines: Influence of control parameters and the role of entropy generation[J]. Physical Review E, 2017(95): 022131.
- [16] ANGULO BROWN F. An ecological optimization criterion for finitetime heat engines[J]. Journal of Applied Physics, 1991(69): 7465-7469.
- [17] YAN Z. Comment on "A general property of endoreversible thermal engines" [J. Appl. Phys. 81, 2973 (1997)] [J]. Journal of Applied Physics, 2001(89): 1518-1519.
- [18] YAN Z. Comment on "An ecological optimization criterion for finitetime heat engines"[J. Appl. Phys. 69, 7465 (1991)]. Journal of Applied Physics, 1993(73): 3583.
- [19] LONG R, LIU W. Ecological optimization for general heat engines[J]. Physica A, 2015(434): 232-239.
- [20] WANG H, WU G X. Ecological optimization for generalized irreversible macro/nano thermosize engine[J]. Journal of Applied Physics, 2013(113): 054309.
- [21] LONG R, LIU W. Ecological optimization and coefficient of performance bounds of general refrigerators[J]. Physica A, 2016(443): 14-21.