

探析热电制冷

刘绍文

(上海商业职业技术学院二分院 200011)

[摘要] 本文指出热电制冷是 21 世纪极有发展前景的制冷新技术,但目前发展水平还不够高。由于制冷系数低、性能价格比较低及对电源要求较高等因素,目前发展受到了制约。新材料、新工艺、新技术及新电源的突破发展,是热电制冷进入一般工业和家庭生活的前提。

[关键词] 制冷系数 ; 优值系数 Z ; 塞贝克系数 ; 制冷量 Q_0 ; 半导体热电偶。

Probe Refrigeration In Semiconductor

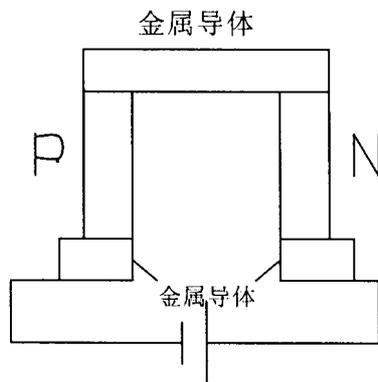
Liu Shaowen

(The Second Branch Of Shanghai Commercial Technical college 200011)

[Abstract] Thermoelectric refrigeration is a great future and a new refrigeration technology in 21 century, but its developmental degree is not high now. For its coefficient of performance is lower, its performance-to-price ratio is lower, and the battery required has to be excellent, because its development is restricted now. The break throughs in new material, in new technology, and in new battery are the premise that thermoelectric refrigeration will go into common industry and home life.

[Keyword] coefficient of performance for the refrigeration cycle β . figure of merit Z , refrigerating capacity Q_0 , semiconductor thermocouple

热电制冷是 20 世纪 50 年代末发展起来的,建立于五种热电效应(塞贝克效应、帕尔帖效应、汤姆逊效应、焦耳效应、付里叶效应)基础上的制冷新技术。由于目前热电制冷采用的材料都是半导体材料,因此热电制冷也被称为半导体制冷。



基本半导体热电偶原理图

图示结构为基本半导体热电偶,两端的金属导体通常为铜片。当电流由金属导体进入 N 型半导体时,在连接处就会放出热量,形成热端;当电流由 N 型半导体进入金属导体时,在连接处就会吸收热量,形成冷端;当电流由金属导体进入 P 型半导体时,在连接处就会吸收热量,形成冷端;当电流由 P 型半导体进入金属导体时,在连接处就会放出热量,

形成热端。图示连接即造成上冷下热的效果。

热电制冷无复杂的机械结构,无压缩机,也无传统的制冷剂工质。

因此,热电制冷器工作时无噪声,无污染,由于采用半导体材料,所以设备尺寸小、重量轻。可以做成小型制冷设备,如用于汽车、舰船、飞机以及航天器的小型电冰箱;用于储运血浆、生物制剂和珍贵药品的便携式冷储存器。甚至可以做成微型冷却冷冻设备,用于医疗手术,或用于满足电子元器件及微处理器的散热或恒温需求。

热电制冷无传统的制冷剂工质,所以不用担心制冷剂泄漏问题,因此特别适合用于潜水艇、飞机及航天飞行器的空调和制冷。而且热电制冷工作参数不受空间方向影响,并很适合采用太阳能为能源,已使半导体制冷在人类航天航宇中成为必不可少的组成技术。

热电制冷制冷迅速(通以直流电,几分钟就可使冷端结霜),工作可靠,调节方便,改变直流电压大小,就可以对制冷量实施连续调节,改变供电电流方向,就可使热电制冷在制冷与供暖模

刘绍文,男,1947 年 8 月出生,副教授,上海商业职业技术学院二分院机电教研室。

式之间变换。

热电制冷正是由于它相对传统制冷技术有着独特的,无可比拟的优势,使它成为了现代制冷技术的重要组成部分之一。我国从六十年代开始研发半导体制冷技术,现在已经生产了性能较好的半导体制冷材料及热电制冷设备,并在从测温、自控到微型或小型制冷、供暖器,从生物医学到潜水艇以及航空、航天人工环境等各领域,开展了广泛应用。然而,热电制冷技术在进一步的发展和应用上,目前尚有一些制约因素受到关切:

第一,制冷还需要大幅度提高其制冷系数。

目前,热电制冷的制冷系数较低,尚无法与机械制冷相比。热电制冷器的基本组成单元是基本半导体热电偶,而半导体热电偶的制冷系数:

$$\dot{a}_0 = \frac{(\dot{a}_p - \dot{a}_n)IT_L - I^2R/2 - K(T_H - T_L)}{I^2R + (\dot{a}_p - \dot{a}_n)(T_H - T_L)}$$

式中 \dot{a}_p 、 \dot{a}_n 分别为 P 型、N 型半导体热电偶臂的塞贝克系数; I 为通过热电偶的电流强度; K 为热电偶臂的传热系数; R 为热电偶电阻; T_H 、 T_L 分别为热,冷端温度绝对温标。使用确定极值的方法,可以找到最适宜的电流强度 I_{ec} ,当式中平均温度 $T_m = (T_H + T_L)/2$ 而 $Z = (\dot{a}_p - \dot{a}_n)^2 / (KR)$, 被称为反映热电偶材料综合热电性质的优值系数。

$$I = I_{ec} = \frac{(\dot{a}_p - \dot{a}_n)(T_H - T_L)}{R\sqrt{1 + ZT_m + 1}}$$
 时,有最大制冷系数:

式中前一个因子为相应工况下理想循环的制冷系数,而后一因子可理解为由于焦耳效应和付里叶效应的存在,使制冷系数下降的影响因素。

$$\dot{a}_{0max} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \times \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - T_H/T_L}{\sqrt{1 + ZT_m + 1}}$$

由 \dot{a}_{0max} 表式可知,当工况确定之后,最大制冷系数就取决于热电偶的优值系数,优值系数越大, \dot{a}_{0max} 就越接近理想循环制冷系数。把热电偶两臂对称制作,并设想 P, N 型半导体导热系数和电阻率相同以及 $\dot{a}_p = -\dot{a}_n$, 则热电偶优值系数 $Z = \dot{a}^2 / (KR)$, \dot{a} -材料导热系数; R -材料电阻率。以目前的材料、技术,通常可做到 $\dot{a}_p = -\dot{a}_n = 200 \mu V/K$, 材料导热系数 $K = 0.02 W/(cm \cdot K)$,

电阻率 $R = 0.001 \Omega \cdot cm$, 则热电偶优值系数 $Z = 8 \times 10^{-3} K^{-1}$ 。为便于比较,取制冷标准工况 ($T_H = 303K$; $T_L = 258K$) 下讨论,把以上数据代入制冷系数最大值 \dot{a}_{0max} 的表式中计算:

$$\dot{a}_{0max} = \frac{258}{303 - 258} \frac{\sqrt{1 + 0.008 \times 280.5} - 303/258}{\sqrt{1 + 0.008 \times 280.5 + 1}} = 1.28$$

相同工况下,采用常用制冷剂 R717、R12、R22 的机械压缩制冷理论循环,制冷系数均可达到 4.5 上下。

制冷系数本身就是一种经济性指标,是得到的回报与付出的代价之比,比值越大,说明制冷效率越高。以上的讨论说明,相同工况下,热电制冷效率要远低于机械制冷效率。对于热电制冷来说,这里仅仅考虑了回路中外电路所消耗的功率,还没有计入电源内部的功率消耗,也没有计入结构中不同材料连接处接触电阻所消耗的功率,因此热电制冷实际理论制冷系数最大值还应该更低些。正是由于制冷系数低,才致使热电制冷目前尚不具备对机械压缩制冷的竞争压力。目前,热电制冷技术应用尚局限于一些只需要制冷或供暖的特殊场合,而一般工业和民用制冷、空调目前还不能采用。

应该注意到,提高优值系数 Z , 就能够提高热电制冷 \dot{a}_{0max} 。如果暂不考虑材料导热系数与电阻率的进一步降低,仅设想提高 P、N 型半导体材料的塞贝克系数到 $\dot{a}_p = -\dot{a}_n = 500 \mu V/K$, 材料的优值系数就可提高到 $13 \times 10^{-3} K^{-1}$ 左右(目前,我们热电材料的优值系数均仅在 $3 \times 10^{-3} K^{-1}$ 左右的水平)。那么,以这样的材料制成的半导体热电偶的优值系数可达到约 $50 \times 10^{-3} K^{-1}$, 标准工况下的制冷系数最大值就可达到约 $\dot{a}_{0max} = 3.2$, 辅之以热电制冷的其它优势,就完全可以与机械制冷争夺一般工业和民用制冷,空调器的广泛应用空间了。这将必然导致一场在制冷、空调设计,制造使用方面撼动根本的革命。试想一下,如果我们周围的机械压缩机制冷冰箱、空调器全部被小巧的半导体制冷冰箱、空调器所取代时,我们的家用电器就完全进入了半导体时代,我们不必再担心氟里昂的使用、泄漏所导致的温室效应以及地球大气中臭氧层会被破坏,我们的环境也会因为减少了太多的压缩机的工作噪声而变得安静得多的话,那将是非常鼓舞人心的。据材料报告,目前有的

半导体材料的塞贝克系数已经达到 $1000 \mu\text{V/K}$ 。因此,半导体制冷技术的应用前景是非常乐观的。

半导体热电偶优值系数的提高,目前还有待于新材料的发明或发现,根据物理学家早期研究,最有希望的热电材料是复合半导体碲化铋 (Bi_2Se_3),因此而导致了大量研究的集中投入,并已经在六十年代取得了显著的进步。但在近几十年来尚无明显进展。如果我们再能够突破物理学家的早期理论,突破在复合半导体碲化铋及其准三元合金中的寻觅范围,可能,我们在寻觅新材料上会有更快的突破和发现。值得讨论的是,热电偶材料优值系数 $Z = \frac{S^2}{\rho R}$,在以往的讨论中,将导电和导热的机制都确定为材料中载离子浓度,在金属材料中这是正确的,但是半导体材料中二者的机制不同,半导体作为晶体材料其导热取决于晶格振动和荷能格波的传播。因此,二者分别讨论有利于扩大寻觅新材料的范围。由于新世纪开始,各国都非常重视推动、促进材料科学的发展,特别是近半个世纪以来微电子工业“一日千里”发展的事实,使我们相信半导体材料优值系数的大幅度提高是为期不远的。

第二、热电材料的制取工艺还要努力提高。

提高工艺水平不仅是为了提高材料的优值系数,而且是为了降低制造、生产成本。众多的半导体原材料在地球上并非稀有物质,但是其提取、提纯工艺、复合工艺与掺杂工艺,以及制成半导体热电偶和若干热电偶串联而成热电堆都需要在高精度制作中完成,制造成本高。热电制冷器性能价格比较低也是限制热电制冷广泛应用的重要因素。由于“纳米”技术的渐趋成熟和广泛应用,必然会使得热电材料高精度生产工艺越益普通化,简单化,因此,也必然导致成本降低,性能价格比提高,使热电制冷更容易被普遍应用。

根据优值系数 $Z = \frac{S^2}{\rho R}$,若要求有最佳的优值系数,则要求 KR 尽可能小,经分析 $(KR)_{\min} = [(\frac{1}{\rho_N} + \frac{1}{\rho_P})^2 + (\frac{1}{\kappa_N} + \frac{1}{\kappa_P})^2]$,式中 ρ_P 、 ρ_N 分别是 P、N 型半导体材料的电阻率; κ_P 、 κ_N 分别是 P、N 型半导体材料的导热系数。由于目前 P、N 型半导体材料分别存在差异,当我们为了制作,生产工艺上的方便,把两个热电偶臂制成几何尺寸对称(相同臂长,相同截面积)时,热电偶的优值系数也就偏离了最佳值。我们寄希望于科学研究的进步与制取工艺的提高,会使半导体热电

偶具有更理想的优值系数。

第三、热电制冷技术的普遍应用也需要相关技术的进步。

这里主要指直流电源及焊接工艺的技术进步。

热电制冷要求使用平稳的直流电。热电制冷器制冷量

$$Q_0 = (\rho_P - \rho_N) T_L I - I^2 R / 2 - K(T_H - T_L)$$

适当地调节电流, (用求极值法确定)使

$$I = I_m = (\rho_P - \rho_N) I / R \text{ 时,}$$

有相应工况下最大的制冷量:

$$Q_{0\max} = KZT_L / 2 - K(T_H - T_L)$$

与制冷系数一样,制冷量 Q_0 也要受电流强度 I 的波动影响,当电流波动大时,即电流明显偏离 I_{ec} 或 I_m 时,会使制冷系数或制冷量明显偏离最大值,即造成明显损失。理论上分析,若允许制冷量损失 1% 左右,则电流的波纹系数应该在 10 ~ 15% 以内。

热电制冷器属于使用低电压、大电流工作的用电器。半导体热电偶两臂电阻约在 0.003 左右,10 个热电偶串联而成的热电堆,其理论电阻也仅 0.03 左右。一般铅蓄电池(单个)内阻要达到 0.01 ~ 0.02 。因此,回路中总耗功率中近一半要消耗在电源内阻上,这是一个不容忽视的额外功率消耗。考虑到这一份功率消耗的话,热电制冷制冷系数还应降低。如果我们要把半导体制冷技术引入家用空调的话,必须为之配备将交流电转换为直流电的大电流整流设备,相对机械制冷,那在结构上将无优势可言。因此,我们必须努力开发优秀的,又便于向一般工业和大众生活推广应用的直流电源技术,以适应热电制冷技术进入普遍应用的发展需要。

使用热电制冷器还应该要求各连接点处的电阻必须小,以避免无谓或者有害功率消耗,甚至喧宾夺主,超过了必需的,有效功率使用。这就要求我们必须努力提高制作、焊接工艺水平。

21 世纪必将是科学技术更加突飞猛进的世纪,也必将为热电制冷技术应用展开空前广阔的前景。