

Bi_2Te_3 合金低温热电性能及冷能发电研究*

蒋明波¹⁾²⁾ 吴智雄¹⁾²⁾ 周 敏¹⁾ 黄荣进¹⁾ 李来风^{1)†}

1) (中国科学院理化技术研究所低温工程学重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100190)

(2010 年 5 月 11 日收到; 2010 年 6 月 3 日收到修改稿)

利用机械合金化和冷压烧结法制备得到 n 型和 p 型 Bi_2Te_3 基热电材料, 在 80—300 K 温度范围测量了电导率、Seebeck 系数, 结果表明其具有良好的低温热电性能. 采用 Bi_2Te_3 基热电材料制备出半导体热电器件, 并配合附属设备搭建出一套半导体温差发电装置. 利用液氮汽化时释放的冷能, 对半导体热电器件的发电性能进行实验研究, 得出这种半导体热电器件输出电压、输出功率与电流关系式, 测得最大的输出功率达到 1.33 W, 从而证明了冷能发电的可行性.

关键词: Bi_2Te_3 基热电材料, 热电性能, 冷能发电

PACC: 7215J, 8120E

1. 引 言

BiTe 合金是一种典型的低温热电材料, 在各种制冷和温控技术中已获得广泛应用^[1], BiTe 的晶体结构属 $R\bar{3}m$ 三方晶系^[2], 沿 c 轴方向可视为六面体层状结构, 呈 $\text{Te}-\text{Bi}-\text{Te}-\text{Bi}-\text{Te}$ 的层间原子排布方式^[3,4]. 层内 Bi, Te 原子之间为共价键结合, 而垂直于晶体 c 轴的晶面, 两晶面之间主要靠 Te 与 Te 原子间 van der Waals 力结合, 作用力比较弱, 容易发生解离^[5,6], 因此通常采用区熔法或 Bridgman 法以获得晶粒取向性良好的 BiTe 基晶体材料^[7-10]. 本文选择其作为主体材料利用机械合金化和冷压烧结制备得到 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 合金和 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金, 首先对该材料在 80—300 K 的温度范围内进行了电导率、Seebeck 系数的测试, 之后利用该材料加工得到半导体热电发电器件, 如图 1 所示.

热电发电器件是一种类似三明治结构的器件^[11], 两端为绝缘陶瓷, 中间为通过铜片和焊料串联的热电材料颗粒. 使热电发电器件的一端处于高温端, 而另一端处于相对的低温端, 热电发电器件的两端形成了温度差, 由于高温端的电子和空穴浓度比低温端要高, 因此电子和空穴将从高温端向低温端方向扩散, 从而形成了电势差. 将许多对 p 型和

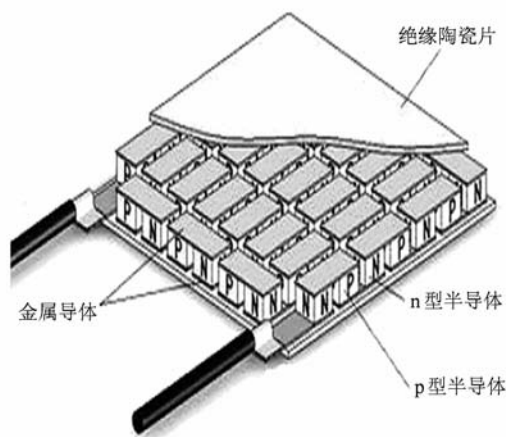


图 1 热电发电器件示意图

n 型热电材料连接起来可得到足够高的电压和功率. 实验中所用的单片热电器件内含 127 对尺寸为 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的 Bi_2Te_3 基热电材料.

液化天然气 (LNG) 在使用前, 必须经过汽化后以气体状态通过管道输送到各个用户, 液态天然气的汽化温度约为 $-162\text{ }^\circ\text{C}$ ^[12], 潜热值约为 522 kJ/kg , 因此在汽化过程中会释放大量的冷能. 在 LNG 接收站, 需将 LNG 通过汽化器汽化使用, 而汽化时产生的巨大冷能往往在汽化器中随海水等被浪费, 同时也造成了附近海域生态的破坏. 如果能有效地

* 国家自然科学基金 (批准号: 50802101, 10904153) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: laifengli@mail.ipc.ac.cn

利用这份能量,不但会减少对环境的污染,而且带来巨大的经济效益.利用 LNG 冷能的一种主要方法是发电.以前的方法主要是利用海水将 LNG 加热汽化,进入气轮机中膨胀做功带动发电机发电,但是这类方法其结构复杂、维护不方便.本实验将通过液氮来模拟 LNG,采用 Bi_2Te_3 基热电材料制备出半导体热电器件,并配合其他附属设备形成了一套半导体热电发电装置,使得液氮汽化时将自身与环境之间的巨大温差通过半导体热电器件转化为电能,回收得到液氮汽化过程中释放的冷能,并且对半导体热电器件的发电性能进行实验研究.

2. 实 验

采用纯度均为 99.999% 的 Bi, Sb, Te, Se 粉作原料,按 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的化学计量比称好原料,把称好的原料放在体积为 250 cm^3 的玛瑙罐中,并放入玛瑙球,球料比为 20:1. 为了避免球磨时材料氧化,将玛瑙罐抽真空,在真空度高于 $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 情况下充入 Ar 气. 球磨速度控制为 400 r/min ,球磨时间为 50 h. 将机械合金化后的粉末在室温冷压成直径为 $\phi = 7\text{ mm}$ 的块材,压力为 500 MPa. 把制备好的样品放入真空石英管内烧结,烧结温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,烧结时间 2 h. 合成后的样品在 80—300 K 温度范围内分别测试了材料的电导率和 Seebeck 系数. 电阻率利用 van der Pauw 方法测量,电流设定为 30 mA. Seebeck 系数测量利用直流微分法,样品两端的温差大小为 3 K. 根据测量的结果通过公式 $p = \alpha^2 \sigma$ (其中 p 为功率因子, α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率)计算出材料的功率因子. 采用日立公司 S-4300 扫描电镜 (SEM) 观察粉体颗粒和样品断面形貌分析.

3. BiTe 合金低温性能

3.1. SEM 观察

图 2(a) 是采用 SEM 技术观测高能球磨制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 合金粉状颗粒,从图上可见,颗粒分布比较均匀,表明机械合金化有效地改善了颗粒的均匀度. 图 2(b) 为烧结得到的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 合金断面形貌,从图中可以清晰地看到脆性断裂后解离面的层状结构. 由于 BiTe 合金相邻的层与层之间是以

van der Waals 力结合,作用力比较弱,因此在层与层之间比较容易出现断裂.

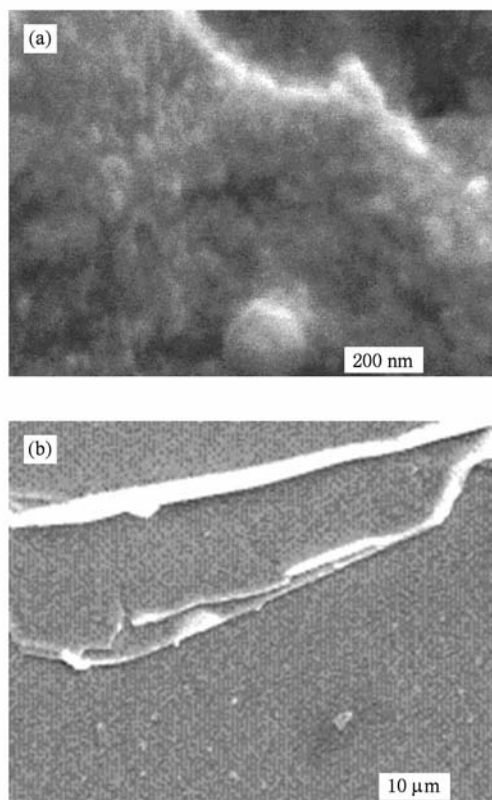


图 2 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 合金冷压烧结前后 SEM 照片 (a) 烧结前, (b) 烧结后

3.2. 热电性能分析

图 3 给出了 80—300 K 温度范围内 Seebeck 系数随温度的变化情况. 从图 3 中可以看出 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金的 Seebeck 系数的绝对值都随着温度的上升而增加. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金的 Seebeck 系数在常温下达到最大值 $220\text{ }\mu\text{V/K}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 合金的 Seebeck 系数绝对值也在常温下达到最大为 $200\text{ }\mu\text{V/K}$.

图 4 给出了 80—300 K 温度范围内电导率随温度的变化情况. 从图 4 中可以看出 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金的电导率都随着温度的上升而增加,在半导体材料中,电导率^[13,14]和 Seebeck 系数表达式分别为^[15,16]:

$$\sigma = nq\mu, \quad (1)$$

$$|\alpha| = \frac{k_B}{q} \left[\gamma + 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n} \right] \\ = \frac{k_B}{q} (\gamma + C - \ln(n)) \quad (2)$$

其中 γ 是散射因子 ($\gamma=0$ 对应于晶格散射, $\gamma=2$ 对应于杂质散射), n 为载流子浓度, q 为载流子电量, μ 为载流子迁移率, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, h 为 Planck 常数, m^* 为载流子有效质量. 由 (1) 和 (2) 式可知: 半导体的电导率和 Seebeck 系数主要取决于载流子浓度和载流子的散射. 对于 BiTe 取向晶体, 电导率和温差电动势率的变化主要取决于掺杂对载流子浓度的影响, 因而电导率和 Seebeck 系数的变化趋势相反, 这与图 3 和 4 测得的曲线变化趋势一致.

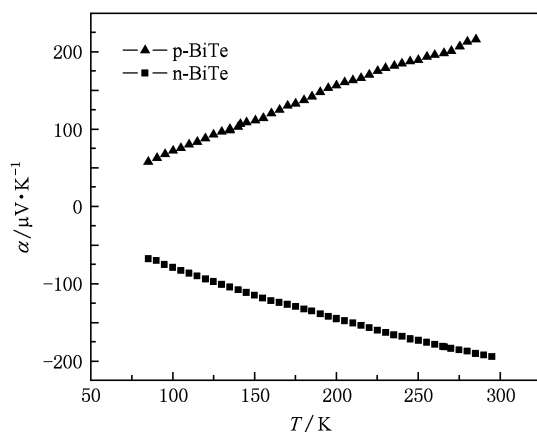


图 3 BiTe 合金 Seebeck 系数随温度的变化关系

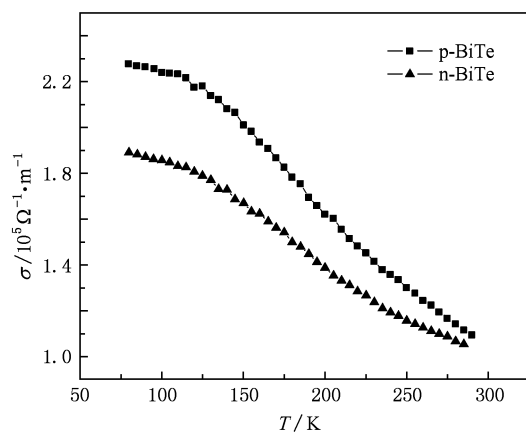


图 4 BiTe 合金电导率随温度的变化关系

根据合金的 Seebeck 系数和电导率曲线, 利用公式 $p = \alpha^2 \sigma$ 计算得到 BiTe 合金的功率因子, 如图 5 所示. 从图 5 中可以看出, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料功率因子随着温度的升高而增加, 在室温附近达到最大值 $4.7 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 材料在低温时随着温度的升高而增加, 在 250 K 时达到最大值 $4.2 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, 之后随温度升高而降低. 从

曲线上看出 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金在 150—300 K 温度区间内具有比较优良的热电性能, 故适合用作本实验中热电发电器件的材料.

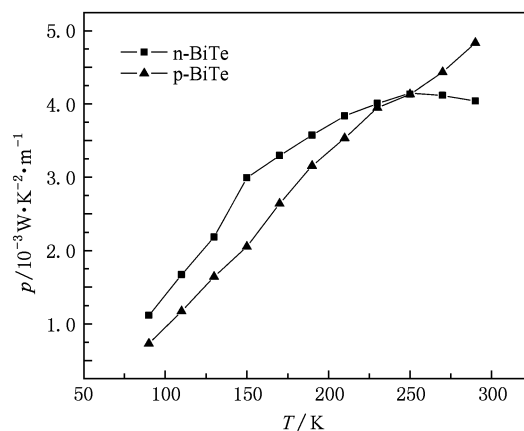


图 5 BiTe 合金的功率因子随温度的变化关系

4. 冷能发电装置结构和发电性能

4.1. 冷能发电装置结构

图 6 为冷能发电装置实物图. 装置共分为三部分, 最右边部分是装置的运行部件, 中间部分是数据采集仪, 最左边部分是计算机处理器.



图 6 冷能发电装置实物图

图 7 为冷能发电装置示意图. 冷源 1 由内装液氮的不锈钢容器构成, 其底部是导热性能良好的紫铜板, 容器内盛液氮; 散热 (冷) 端由带肋铝合金散热片 3 和循环水系统组成; 循环水装置包括水槽、进

水口和出水口,通过流量计调节进水量和出水量,通过水流量的大小调节散热(冷)速度;数据采集和处理系统 5 和 6 由 Keithley 多通道数据采集仪和与之相连接的计算机终端处理器组成;其中,Keithley 多通道数据采集仪 5 与铂电阻温度计 2 相连接,用于采集半导体热电发电器件的冷热端温度;Keithley 多通道数据采集仪 5 还与负载电阻 4 相连接,用于采集负载电阻 4 两端的输出电压和输出电流.数据采集仪 5 将上述所采集的数据传送给计算机终端处理器 6,输出开路电压、输出功率、输出电压等参数.

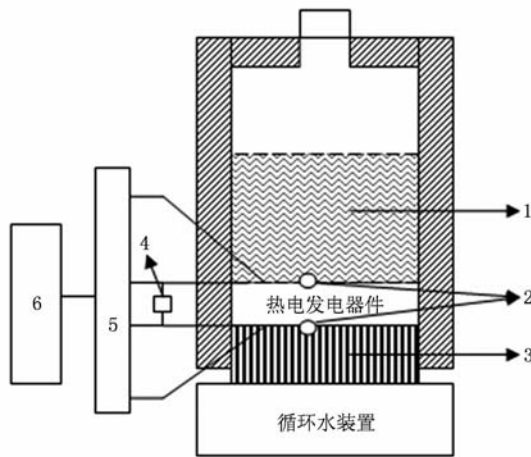


图 7 冷能发电装置示意图 1 为冷源,2 为铂电阻温度计,3 为铝合金散热片,4 为外接负载,5 为 Keithley 数据采集仪,6 为计算机处理器,5 和 6 组成数据采集处理系统

4.2. 冷能装置发电性能

具体发电过程:在不锈钢容器内充满液氮,开启循环水系统,保持适当的水流速度,及时带走冷端传导过来的冷量,防止水结冰.在冷热端温度稳定后,在热电发电器件的输出端接入负载,由 Keithley 多通道数据采集系统采集半导体热电发电器冷热端温度、输出电压、输出电流等数据信号,并通过计算机终端处理,输出开路电压、输出电压和输出功率等参数.

在冷热端两边温度不变时,改变热电堆闭合电路中的负荷电阻,测得可变电阻电压和电流值.利用伏安特性就可以求出热电发电器件的开路电动势、短路电流及热电堆内阻.由于实验所用的环境并不是一个无限大的空间,所以实验的主要难点就在于保持冷、热两端的温度使其稳定在特定的值.实验采用单片热电发电器件以及四片热电发电器件两两串并联组合两种方法测试得到装置的发电

性能.

图 8 是在给定的工况下(热端温度为 252 K 和冷端温度 121 K),采用单片半导体发电器件所得到热电器件的输出电压、输出功率与电流关系图.从图中可见,半导体发电器件伏安特性直线和输出功率曲线与普通电源基本相同.测得开路电压约为 2 V,最大输出功率为 0.34 W.将图中所测得的实验点进行曲线拟合,得到本实验热电器件输出电压、输出功率与电流强度的关系式分别为

$$P = -3I^2 + 2I, \tag{3}$$

$$U = 2 - 3I, \tag{4}$$

其中 P 为输出功率, I 为电流强度, U 为输出电压.同时,利用该关系式可以计算得到半导体热电器件的内阻在 3 Ω 左右.

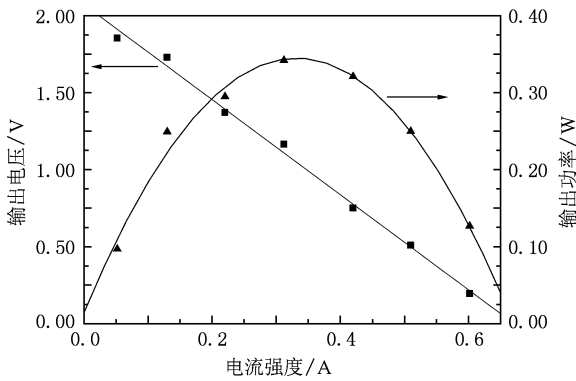


图 8 热电器件的输出电压、输出功率与电流的关系

当采用 4 只热电发电组件串并联使用时,如图 9 所示,在相同的冷热端温度条件下,测得其开路电压是 3.8 V,约为单片热电发电器件的两倍,最大输出功率可以达到 1.33 W.比较单片热电发电器件以及四片热电发电器件两两串并联组合两种测试方法也可以看出,半导体发电器件的发电性能与普通电源基本相同.

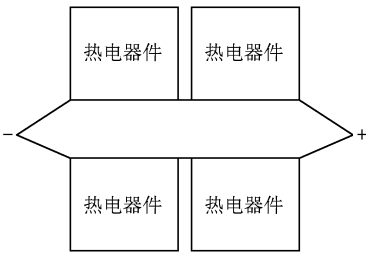


图 9 热电器件串并联示意图

5. 结 论

1) 使用机械合金化法成功制备 BiTe 粉末材料, 电镜观察表明颗粒尺寸比较均匀, 在此基础上采用冷压烧结法制备得到 n 型和 p 型 Bi_2Te_3 合金, 测试其低温下的热电性能, 其中 p 型 BiTe 合金功率因子在室温附近达到最大值为 $4.7 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{K}^{-2} \text{ m}^{-1}$.

2) 该半导体发电装置的优点在于装置简单、结

构紧凑、安装方便, 既可以单组件使用, 也可以通过串并联形式规模化使用, 经过适当的串并联组合就形成了一个输出功率可调的温差发电机. 根据输出电压和功率的要求, 在较大功率范围内构建一种冷能回收热电发电系统, 可应用于大中型液化天然气中转站的冷能回收热电发电, 对新型能源的开发应用具有积极作用.

3) 实验测得这种半导体热电器件输出电压、输出功率与电流关系式, 结果表明半导体热电发电器件的发电性能与普通电源基本相同.

-
- [1] Gao M, Zhang J S 1996 *Thermoelectric Conversion and Its Applications* (Beijing: Ordnance Industry Press) p159 (in Chinese) [高敏、张景韶 温差电转换及其应用 (北京: 兵器工业出版社) 第 159 页]
 - [2] Hu J M, Xin J B, Lü Q, Wang Y Y, Rong J Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **54** 4843 (in Chinese) [胡建民、信江波、吕强、王月媛、荣剑英 2006 物理学报 **54** 4843]
 - [3] Yim W M, Rosi F D 1972 *J. Solid State Electron.* **15** 1121
 - [4] Rowe D R 1995 *Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton, FL: CRC Press) p597
 - [5] Weise J R, Muller L 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **15** 13
 - [6] Jiang J, Li Y L, Xu G J, Cui P, Wu T, Chen L D, Wang G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2858 (in Chinese) [蒋俊、李亚丽、许高杰、崔平、吴汀、陈立东、王刚 2007 物理学报 **56** 2858]
 - [7] Sokolov O B, Skipidarov S Y, Duvankov N I 2000 *J. Crystal Growth* **236** 181
 - [8] Ettenberg M H, Maddux J R, Taylor P J, Jesser W A, Rosi F D 1997 *J. Crystal Growth* **179** 495
 - [9] Jiang J, Chen L D, Yao Q, Bai S Q, Wang Q 2005 *Mater. Chem. Phys.* **92** 39
 - [10] Jiang J, Chen L D, Yao Q, Bai S Q, Wang Q 2005 *J. Crystal Growth* **277** 258
 - [11] Qian J F, Yang C J 2005 *Chinese Journal of Power Sources* **29** 459 (in Chinese) [钱剑锋、杨灿军 2005 电源技术 **29** 459]
 - [12] Sun W, Hu P, Chen Z S, Jia L 2005 *Acta Energ. Solar. Sin.* **26** 722 (in Chinese) [孙炜、胡芑、陈则韶、贾磊 2005 太阳能学报 **26** 722]
 - [13] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1997 *Semiconductor Physics* (Beijing: National Defence Industry Press) p86 (in Chinese) [刘恩科、朱秉生、罗晋生 1997 半导体物理学 (北京: 国防工业出版社) 第 86 页]
 - [14] Gao M, Zhang J S 1996 *Thermoelectricity Changes and Their Applications* (Beijing: Publishing House of Ordnance Industry) p32 (in Chinese) [高敏、张景韶 1996 温差电转换及其应用 (北京: 兵器工业出版社) 第 32 页]
 - [15] K Uemura, I Nishida 1988 *Thermoelectric Semiconductors and Their Applications* (Tokyo: Nikkan-Kogyo Shinbun Press) p145
 - [16] Lü Q, Rong J Y, Zhao L, Zhang H C, Hu J M, Xin J B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3321 (in Chinese) [吕强、荣剑英、赵磊、张红晨、胡建民、信江波 2005 物理学报 **54** 3321]

Cryogenic thermoelectric properties of BiTe-based alloys and cryo-energy power generation *

Jiang Ming-Bo¹⁾²⁾ Wu Zhi-Xiong¹⁾²⁾ Zhou Min¹⁾ Huang Rong-Jin¹⁾ Li Lai-Feng^{1)†}

1) (The Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 11 May 2010; revised manuscript received 3 June 2010)

Abstract

The BiTe-based alloys were fabricated by mechanical alloying and cold-pressing sintering. Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured at the temperature range of 80—300 K. Results showed that the thermoelectric properties of the materials were excellent during the experiments. With the thermoelectric conversion device made of BiTe-based alloys, a new cryo-energy utilization equipment were established. By applying liquid nitrogen in the experiments, the cryo-energy was released during evaporation of liquid nitrogen, and then, a study of electric properties of thermoelectric conversion devices was further deployed. The relationship of output voltage and output power versus current intensity was obtained from the experiments. The maximum output power in the experiments was up to 1.33 W, which verified the feasibility of cryo-energy power generation.

Keywords: BiTe-based alloys, thermoelectric performance, cryo-energy power generation

PACC: 7215J, 8120E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50802101, 10904153).

† Corresponding author. E-mail: laifengli@mail.ipc.ac.cn