

半赫斯勒热发电器件建模与性能表征方法*

张雨谦 纽春萍 何海龙[†] 任鸿睿 吴翊

(西安交通大学, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

(2025年5月13日收到; 2025年6月7日收到修改稿)

由于能够实现热能和电能直接转换, 中高温区热电器件在深空探测、工业余热回收等领域具有巨大的应用潜力. 半赫斯勒合金由于优异的机械性能、热稳定性和良好的热电表现, 成为中高温区热电器件制作的有潜力的候选材料. 然而与半赫斯勒热电材料的研究相比, 相应的器件研究还远远滞后, 制约了其大规模的工业应用. 本文首先制备了高性能P型和N型半赫斯勒合金, 采用自主设计的石墨模具成功钎焊组装了单对半赫斯勒热电器件. 之后采用有限元分析方法对单对器件进行三维仿真建模, 同时建立一维数值模型进行对比. 除此之外, 开发了一套自主集成的综合测试系统, 系统地表征了单对器件的输出功率、转换效率等关键热电性能. 两种模型仿真预测结果与实验测量数据高度一致, 在工作温差达到538 K时, 最大输出功率和最大转换效率分别为0.28 W和7.34%, 能够与目前报道的器件最佳性能相媲美. 本研究结果可以为半赫斯勒热电器件的实际制作、仿真建模和表征测量提供参考.

关键词: 半赫斯勒合金, 热发电器件, 有限元模拟, 数值模拟**PACS:** 73.50.Lw, 87.10.Kn, 02.60.Cb**DOI:** 10.7498/aps.74.20250625**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250625

1 引言

随着世界经济的发展, 能源短缺问题日益严重, 目前的化石能源燃烧获得能量的效率只有不到40%, 大量余热资源直接流失到环境中. 热电转换技术能够利用塞贝克效应, 实现电能与热能转换^[1-9]. 因此热发电技术被认为是利用余热资源, 减缓能源消耗的直接、环保的途径^[10]. 目前在交通、化工、冶金等领域存储大量的余热资源, 且余热温度多集中在400—800 °C温度范围^[11-13]. 在航空航天领域, 中高温区热电器件还被用于制作同位素热电发电机, 为深空探测器、着陆器等提供动力^[14,15]. 因此, 基于中高温区的热发电技术的研究具有重要价值. 在中高温用途的热电材料中, PbTe^[16]、

方钴矿^[17]和半赫斯勒^[18]被最多的研究, 在相应的温区均有良好的热电表现. 然而, 对于大规模工业应用而言, PbTe具有毒性和机械性能差的缺点^[19], 方钴矿主要受低热稳定性的影响^[20], 相较而言, 半赫斯勒合金显示出良好的热电性能, 且拥有优异的机械性能和热稳定性, 其报道在系列热电材料中拥有最好的硬度和弹性模量^[21]和热循环后良好的热电性能再现性^[22], 因此成为中高温区热电器件制作的有潜力的候选材料. 近年来, 通过调整元素组成, 微结构设计和能带工程等方法半赫斯勒热电材料的性能获得了很大的提升, 2013年以来, P型和N型半赫斯勒材料的最大 ZT 值从1上升到接近1.5^[23].

与针对热电材料的研究相比, 有关相应热电器件的研究还相对滞后, 推动热电转换技术从热电机

* 国家自然科学基金(批准号: 52177159)、中央高校基本科研业务费(批准号: xzy012023163)和电工材料电气绝缘全国重点实验室(批准号: EIPE23305, EIPE23132, EIPE24207)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: hhlong@xjtu.edu.cn

料的基础研究到热电器件的应用化研究对热电转换技术的发展有至关重要的作用^[24]. 近年来, 研究者们针对半赫斯勒合金热电器件的制作做了一系列研究, 例如 Nozariasbmarz 等^[25]采用直接钎焊的方法连接铜电极和热电臂, 实现了在 670 K 温差下 $11.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高功率密度和 9.5% 的高转换效率. Yu 等^[26]在热侧端采用 Ag-Cu-Zn 基焊料焊接, 在冷侧端采用锡基焊料焊接, 组装了具有 8 个热电对的热电模块, 在冷侧和热侧温度分别为 997 K 和 342 K 时获得 8.3% 的转换效率和 $2.11 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 功率密度. Xing 等^[27]通过焊接工艺制作的半赫斯勒单级模块在温差 663 K 时实现了 9.6% 的转换效率和 $1.41 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的功率密度. 然而当前半赫斯勒热电器件的建模分析和实验表征仍面临诸多挑战, 包括多物理场耦合建模、界面效应模拟、器件级测试、长期稳定性验证等. 要推动半赫斯勒器件更广泛的商业应用, 还需要针对上述问题开展进一步研究^[28].

本研究自主制备了高性能 P 型和 N 型半赫斯勒热电材料, 并采用自制石墨模具成功实现了钎焊组装, 确保了器件界面结合的稳定性和低接触电阻. 在此基础上, 本研究采用有限元分析方法对半赫斯勒单对热电器件进行三维多物理场耦合建模,

同时建立了相关一维数值模型, 之后采用建立的仿真模型探究了几何尺寸对于器件输出性能的影响. 此外, 开发了一套自主集成的综合测试系统, 系统地表征了单对器件的输出功率、转换效率等关键热电性能, 并发现两种模型仿真预测结果与实验测量数据高度一致, 验证了建模方法与测试方法的准确性. 实验结果表明, 当工作温差达到 538 K 时, 单对器件的最大输出功率和最大转换效率分别达到 0.28 W 和 7.34%, 可与目前报道的最优性能相媲美. 综上, 本研究构建了从材料制备、器件组装、建模仿真到实验表征的系统化研究框架, 为半赫斯勒热电器件的高效设计、优化和性能评估提供了重要参考.

2 单对半赫斯勒器件制作方法

图 1 为单对热电器件的完整制作流程图. 图 1(a)展示了半赫斯勒热电材料的制作流程. 高纯度元素 Hf(99.99%, 粒状), Zr(99.99%, 粒状), Co(99.99%, 粒状), Ni(99.99%, 粒状), Sn(99.99%, 粒状), Sb(99.99%, 粒状) 被用于制备 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ (P 型) 和 $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ (N 型) 热电臂材料. 称量特定化学计量比的元素在氩气气氛下进行电弧熔炼, 翻转重复三次以上, 以确保均匀性. 合成

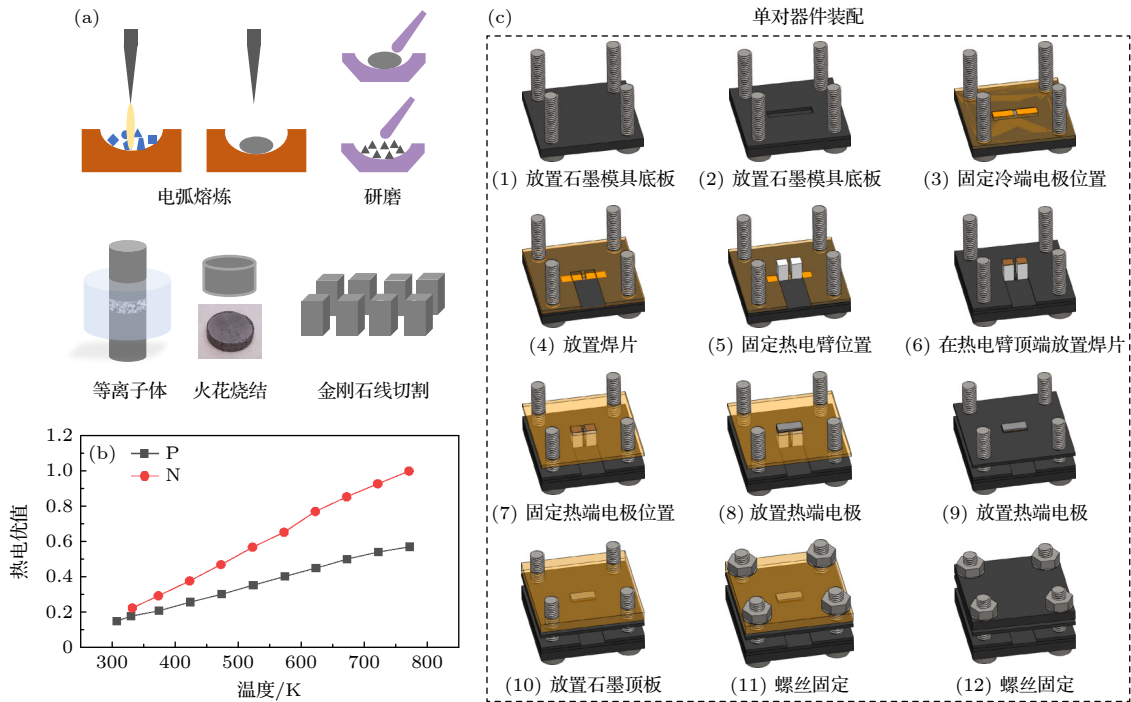


图 1 (a) 半赫斯勒热电臂制作流程; (b) 合成材料的热电优值 ZT ; (c) 单对半赫斯勒热电器件焊接流程

Fig. 1. (a) Fabrication process of half-Heusler thermoelectric legs; (b) the ZT values of the synthesized materials; (c) the soldering process of the single-pair half-Heusler thermoelectric device.

铸锭在玛瑙研钵中手工研磨, 随后粉末通过 200 目筛过滤并填充直径为 15 mm 的石墨模具, 通过火花等离子体烧结 (SPS) 再次固结为大块样品. 烧结步骤分别在压力为 50 MPa, 温度为 1200 °C 保温 5 min (P 型) 和 1100 °C 保温 10 min (N 型), 升温速度为 600 °C 以下 100 °C/min, 随后为 50 °C/min. 制备出的 P 型和 N 型半赫斯勒材料的 X 射线衍射图谱如图 2 所示, 与标准卡片吻合良好. 制备材料的电导率 σ 和塞贝克系数 S 由电阻率/塞贝克系数测量系统 (ZEM-3, ULVAC Technology, Inc.) 测量. 热导率 κ 通过公式 $\kappa = D \cdot C_p \cdot \rho$ 计算, 密度 ρ 采用阿基米德法测定. 热扩散率 D 通过激光闪射法 (LFA 457, NETZSCH Group) 测量, 比热容 C_p 由 Dulong-Petit 定律计算. 最终得到的材料的热电优值 ZT 如图 1(b) 所示.

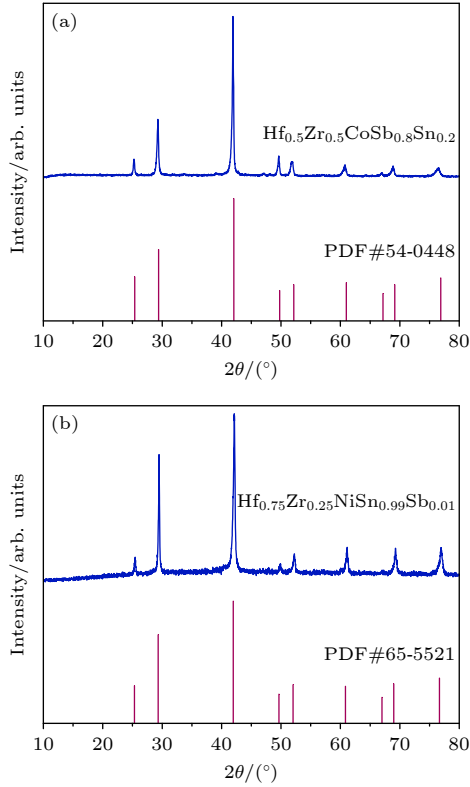


图 2 (a) P 型和 (b) N 型半赫斯勒热电材料 XRD 图谱
Fig. 2. XRD patterns of (a) P-type and (b) N-type half-Heusler thermoelectric.

随后采用直接钎焊的方法组装单对热电器件. 如图 1(c) 所示, 将烧结得到的样品切割、抛光、清洁后放入按照电极、焊料、热电臂、焊料、电极的顺序放置, 采用自制的石墨模具分步固定. 将模具和器件共同放入管式炉, 在真空环境下进行钎焊. 钎

焊焊料采用 $\text{Ag}_{72}\text{Cu}_{28}$, 钎焊温度和保温时间分别为 825 °C, 15 min.

3 半赫斯勒单对器件三维及一维建模方法

3.1 三维有限元模型

3.1.1 控制方程

本文采用 COMSOL 有限元分析软件中的热电效应和电磁热多物理场对单对热电器件进行三维建模和仿真分析. 温差发电的原理为塞贝克效应, 当器件冷热端存在温差时, 塞贝克效应产生电动势, 电流密度的传输方程为

$$J = \sigma E - \sigma S \nabla T, \quad (1)$$

式中, J 为电流密度; σ 为材料的电导率; S 为材料的塞贝克系数. E 为电场强度, 可由 (2) 式获得. (1) 式右边第一项表示欧姆定律, 第二项表示塞贝克效应.

$$E = -\nabla \left(\frac{\mu}{-e} + \varphi \right), \quad (2)$$

式中, e 为电荷, φ 为电位, μ 为费米能级.

传导热流方程为

$$q = -\kappa \nabla T + STJ, \quad (3)$$

式中, κ 为材料的热导率. 对应的热方程为

$$Q = \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\kappa \nabla T + STJ), \quad (4)$$

式中, C 为材料比热容.

当热电器件达到稳态状态时, 温度以及电势的分布都是稳定的, 则在上述方程中不考虑暂态项, 可以得到下面的方程:

$$\nabla J = 0, \quad (5)$$

$$\nabla \cdot (\kappa \nabla T) + J^2 / \sigma - TJ \cdot \nabla S = 0. \quad (6)$$

(6) 式表示全部的能量方程式: 第一项描述的是傅里叶热传导, 中间一项表示焦耳热, 而最后一项同时包含了帕尔贴效应 (接点处的 ∇S) 与汤姆孙效应 (温度梯度中的 ∇S). 根据以上公式, 便可以对复杂温差发电系统中的稳态电压与温度特性进行求解.

接触电阻与接触热阻存在于热电器件中热电材料与电极之间的各个接触面中, 因此仿真中需要设置接触电阻与接触热阻的参量. 仿真中引入对应薄层的表面阻抗 ρ_s 来模拟接触电阻 r_{cont} , 其用公

式表示为

$$J_1 = \frac{1}{\rho_s(V_2 - V_1)}, \quad (7)$$

式中, J_1 为电流密度在接触面上的法向分量, V_1 为接触薄层一侧的电势, V_2 为接触薄层另一侧的电势. 薄层两侧由于接触电阻而存在电势差.

使用两个接触元件界面之间的热传导系数 h 来表示接触热阻 R_c :

$$q_d = h(T_u - T_d), \quad (8)$$

式中, q_d 为传导热流在接触面上的法向分量, T_u 为接触薄层的上侧温度, T_d 为接触薄层的下侧温度. 接触热阻导致薄层两侧存在温度差.

3.1.2 模型参数

图 3 展示了单对半赫斯勒器件的构成, 一个单对器件由冷热端电极和 P, N 型热电臂组成. 冷热端电极由起支撑和绝缘作用陶瓷基板和起导电作用的覆铜层组成, 元件的几何参数如表 1 所列, 两条热电臂之间间距 1 mm. 由于影响热电器件的输出性能的因素有热电器件几何结构、各组成部分的材料参数、器件冷热端温度、各接触面间的接触热阻、各接触面间的接触电阻、负载条件等, 因此本节根据热力学、半导体热电和能量守恒定律等理论建立了热电器件的仿真模型. 在实际实验环境中, 存在复杂的热电效应、电磁热、热传导、热对流、热辐射等情况, 同时热端温度与冷端温度变化时, 热电器件中各组成部分的材料特性可能会发生变化. 考虑到本测试系统为热电器件测试提供了高真空环境, 对高温辐射传热采取了热辐射屏蔽措

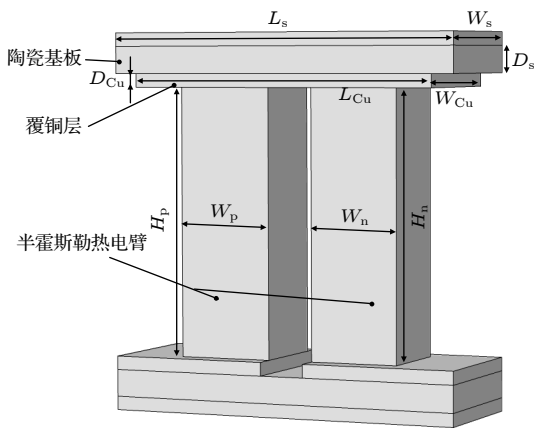


图 3 单对器件三维建模图

Fig. 3. Schematic diagram of 3D modeling of single pair device.

施, 本文对高温单对热电器件的仿真模型进行了如下简化:

1) 汤姆孙效应属于塞贝克效应的二级效应, 汤姆孙热相较于焦耳热非常小一般可以忽略^[29-31], 仿真模型中忽略汤姆孙效应;

2) 热电性能测试系统为热电器件提供了 10^{-2} Pa 的高真空测试环境, 因此模型中不考虑热对流传热;

3) 本系统对高温加热器已经采取了热辐射屏蔽罩的措施, 极大地削弱了辐射传热的影响, 因此模型中不考虑热辐射传热;

4) 高温单对热电器件中除热电材料外的其余各部分材料物理特性不随温度变化而变化;

5) 实验中的负载是用直流电源直接连接热电器件模拟的, 因此仿真模型中热电器件负极直接通入电流不再连接负载.

表 1 单对器件建模参数

Table 1. Single pair device's modeling parameters.

参数	数值
陶瓷基板长度 L_s /mm	8
陶瓷基板宽度 W_s /mm	3
陶瓷基板厚度 D_s /mm	0.6
覆铜层长度 L_{Cu} /mm	7
覆铜层宽度 W_{Cu} /mm	3
覆铜层厚度 D_{Cu} /mm	0.3
P型热电臂宽度 W_p /mm	2.1
P型热电臂高度 H_p /mm	6
N型热电臂宽度 W_n /mm	2
N型热电臂高度 H_n /mm	6

计算中所使用的塞贝克系数 S , 电导率 σ 和热导率 κ 的物性参数如表 2 所列. P 型热电臂和 N 型热电臂与电极之间的界面电阻率为 $3.1 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}^2$.

3.1.3 边界条件

由于本文测试系统为热电器件提供了高真空的测试环境以及对高温加热器采取了热辐射屏蔽措施, 模型中不考虑热电器件与环境之间的热对流与热辐射的传热方式. 本模型中对 P, N 型半赫斯勒热电材料、上电极板与下电极板设置电流物理场, 在热电器件的负极边界面设置接地电势为零, 正极和负极的边界面设置法向电流密度, 电流从负极流入正极流出. 其他的边界面设定为电绝缘. 热电器件模型的热端与冷端的边界面设定温度值, 获取器件两端电压、输出功率和转换效率随负载

表 2 热电材料物性参数

Table 2. Physical parameters of thermoelectric materials.

参数		温度相关表达式
P型	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$-2.37478 \times 10^{-13}T^3 + 2.00399 \times 10^{-10}T^2 + 1.45119 \times 10^{-7}T + 0.0000646145$
	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$-6.40884 \times 10^{-9}T^3 + 0.0000127913T^2 - 0.00898933T + 6.35472$
	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$-0.000461149T^3 + 1.02189T^2 - 825.929T + 327500.0$
N型	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$2.37915 \times 10^{-13}T^3 - 1.39249 \times 10^{-10}T^2 - 2.14638 \times 10^{-7}T - 0.0000648974$
	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$-1.25489 \times 10^{-8}T^3 + 0.0000285845T^2 - 0.0223619T + 10.403$
	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$0.0000727835T^3 + 0.0782446T^2 - 271.589T + 266246.0$

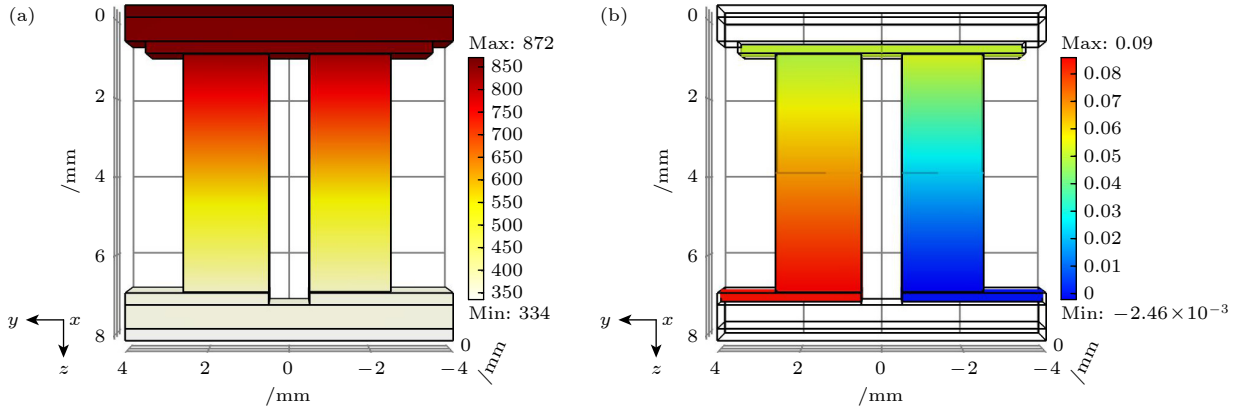


图 4 三维仿真得到的单对半赫斯勒器件温度分布图 (a) 和电势分布图 (b)

Fig. 4. Temperature (a) and voltage (b) distribution diagram of single pair half-Heusler thermoelectric device obtained from 3D simulation.

电流变化曲线. 本工作分别研究了热端温度在 300, 400, 500 和 600 °C 工况下单对器件的输出热电性能, 仿真结果与实测结果比较见第 4 节, 仿真结果与实验结果的良好吻合验证了建模的准确性.

3.1.4 仿真结果

图 4(a) 展示了热端温度在 600 °C, 电流负载为 3 A (即功率和转换效率最大处) 工况下器件的温度分布仿真结果. 根据实验测量, 热端电极上侧和冷端电极下侧的温度分别为 599.30 °C 和 61.02 °C, 理想温差为 538.28 K. 实际上由于热源与电极, 电极与热电臂等接触面间接触电阻的存在, P 型和 N 型热电臂冷热端的温度分别为 88.50 °C, 569.97 °C 和 89.57 °C, 568.43 °C, 实际温差分别为 481.47 K 和 478.86 K. P 型和 N 型两端温差是因为两者之间热导率的差异. 图 4(b) 展示了器件的电势分布, 在该工况下, 器件两端电势差为 0.09 V, 从 N 型热电臂的冷端到热端, 以及 P 型热电臂的热端至冷端, 电势逐渐升高, 这与 P 型和 N 型热电臂中载流子的流向有关, 在电导率较高的电极上, 压降基本可以忽略.

3.2 一维数值模型

本工作中同时建立了考虑所有热电效应、空间和温度相关的热电材料特性以及相关多重不可逆性的一维热电模块数学模型. 模型中的控制方程给出器件热参数和电参数之间的解析关系, 以在给定温差和负载条件下对器件的热和电参数进行求解. 对于热电臂, 冷热端热流与温度的关系为

$$Q_h = T_h \cdot |S| \cdot I + \frac{\kappa \cdot A \cdot (T_h - T_c)}{H} - 1/2 I^2 \frac{H}{\sigma \cdot A}, \quad (9)$$

$$Q_c = T_c \cdot |S| \cdot I + \frac{\kappa \cdot A \cdot (T_h - T_c)}{H} + 1/2 I^2 \frac{H}{\sigma \cdot A}. \quad (10)$$

方程右边的三项分别是由珀尔贴效应、热传导和焦耳热产生的热流. Q_h 和 Q_c 分别为热电臂热端和冷端的热流, T_h 和 T_c 分别为热电臂热端和冷端的温度. S , κ , σ 分别对应于材料塞贝克系数、热导率和电导率的拟合函数. I 是通过热电臂的电流, H 和 A 分别是热电臂的高度.

器件内部存在接触热阻, 会对温度分布产生影响, 本文模型的热阻设置于冷热端铜电极与陶瓷板之间, 接触热阻为 r_c , 并具有以下热流与温度关系:

$$Q_{\text{sh}} = \frac{T_{\text{hsl}} - T_{\text{hch}}}{r_c}, \quad (11)$$

$$Q_{\text{sc}} = \frac{T_{\text{ccl}} - T_{\text{csh}}}{r_c}, \quad (12)$$

其中 Q_{sh} 和 Q_{sc} 分别为器件热端和冷端的热流; T_{hsl} 和 T_{csh} 分别为器件热端陶瓷板下表面温度和冷端陶瓷板上表面温度; T_{hch} 和 T_{ccl} 分别为器件热端铜电极上表面温度和冷端铜电极下表面温度.

由热电臂产生的塞贝克电压为

$$U_s = (|S_P| + |S_N|) \cdot (T_h - T_c). \quad (13)$$

器件电流需要考虑热电臂与铜电极间的接触电阻, 接触电阻为 R_c , 电流 I 为

$$I = \frac{U_s}{R_P + R_N + 4R_c + 2R_{\text{cu}} + R_{\text{ex}}}, \quad (14)$$

其中 R_P , R_N , R_{cu} 和 R_{ex} 分别为 P 型热电臂电阻、N 型热电臂电阻、铜电极电阻和负载电阻. 三维模型和一维模型以及实验测量的结果对比见第 4 节, 两种建模方法结果相互吻合同时能与实际测量结果保持高度一致.

4 器件几何尺寸优化、性能测试结果与讨论

4.1 单对器件几何尺寸优化

根据第 3 节建立单对器件三维及一维仿真模型, 探究了几何尺寸对于器件转换效率和输出功率的影响. 图 5(a) 展示了器件转换效率随热电臂高度和 P 型/N 型热电臂面积比变化的趋势, 可以看出, 随着热电臂增高, 器件转换效率增高. 而随着面积比增加, 转换效率先增加后减小, 这意味着存

在一个最佳面积比使得转换效率最高. 对于输出功率来说, 相关规律有所不同, 它随着面积比增加而增加, 随着热电臂高度增加而降低. 可以通过简单推导验证上述规律, 器件输出功率 P 表示为

$$P = \left(\frac{U_s}{R_i + R_L} \right)^2 R_L, \quad (15)$$

其中 R_i 和 R_L 分别为热电臂电阻和负载电阻, 当 $R_i = R_L$ 时, 达到最大输出功率:

$$P_{\text{max}} = \left(\frac{U_s}{2R_i} \right)^2 R_i = \frac{(S\Delta T)^2}{4R_i}. \quad (16)$$

因此可以得知, 当热电臂高度增加时, 热电臂电阻增加, 最大输出功率减小. 器件转换效率 η 可以表示为

$$\eta = \frac{P}{Q} = \frac{\frac{(S\Delta T)^2}{4R_i}}{\frac{S^2 T_h \Delta T}{2R_i} + \frac{\kappa A}{H} \Delta T + \frac{S^2 \Delta T^2}{8R_i}}, \quad (17)$$

其中 $R_i = H/\sigma A$, 考虑接触电阻 R_c 和接触热阻 r_c , 则有

$$\eta = \frac{P}{Q} = \frac{\frac{(S\Delta T_{\text{eff}})^2}{4}}{\frac{S^2 T_h \Delta T_{\text{eff}}}{2} + \frac{\kappa \Delta T_{\text{eff}}}{\sigma} + \frac{S^2 \Delta T_{\text{eff}}^2}{8(1 + R_c/R_i)}}, \quad (18)$$

其中有效温差 $\Delta T_{\text{eff}} \approx \Delta T/(1 + r_c/r)$, 在焦耳热占热流部分不大的情况下, 可以认为增加热电臂的高度可以减小 r_c/r , 从而轻微增加器件效率, 与图 5 所示结果一致.

对于 P, N 型热电臂面积比对器件输出功率和转换效率的影响, 根据 Ouyang 和 Li 的研究

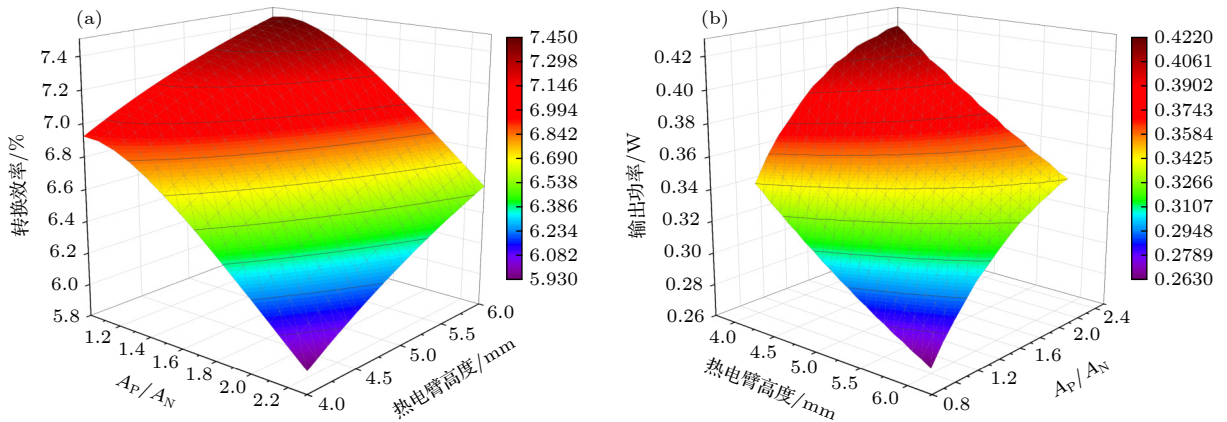


图 5 随热电臂高度和 P 型 N 型热电臂面积比 (A_P/A_N) 变化而变化的单对器件 (a) 转换效率和 (b) 输出功率

Fig. 5. Variation of conversion efficiency (a) and output power (b) of a single pair of devices with variation of thermoelectric arm height and P-type/N-type thermoelectric arm area ratio (A_P/A_N).

结果^[32], 单对热电器件在理想条件下, 最佳面积比近似表达为

$$A_P/A_N = \sqrt{\sigma_P \kappa_N / \sigma_N \kappa_P}. \quad (19)$$

在该条件下整个器件的电流和热流在 P 型与 N 型热电臂之间达到匹配, 可以最小化接触处温度梯度差异, 最大化有效温差. 在本工作中, 我们的优化目标是寻求热端温度为 600 °C 时的效率最大值, 近似地取整个热电臂的平均温度为 300 °C, 在该温度下, (19) 式的计算值为 1.151, 接近于更准确的优化结果 1.1.

根据不同的优化目标, 可以选择不同的几何尺寸. 为了使转换效率更高, 我们选择了最高的热电臂高度 6 mm 和面积比 1.1.

4.2 单对器件输出性能测试

采用自主研发的热电器件综合性能测试系统 (型号: TE-X-MS) 对制作好的单对半赫斯勒器件进行输出性能测试, 图 6 为测试系统实物图和测量示意图. 该系统的主要设备包括真空测试腔体、水冷机、加热器电源、测试电源、数据记录仪、温控仪、空气压缩机及主控电脑等. 对于小尺寸 (3 mm × 7 mm) 热电器件的测试, 其压力系统采用手拧螺丝加压的方式, 并采用直流电源模拟各个工况下的负载值, 同时通过数据采集器记录器件输出端的电压值, 热源系统采用了电加热模块提供高温热源, 真空及冷源系统分别通过分子泵于大功率水冷机实现. 实验中, 保持真空测试腔体内部真空度维持 10^{-3} Pa, 手拧螺杆施加预压力 30 N, 采用自制热流计对热流进行测量和记录, 冷源设置温度 -10 °C, 热源温度分别升温并维持 300 °C, 400 °C, 500 °C,

600 °C, 调节直流电源施加直流电流大小从 0 A 开始间隔 0.2 A 增加, 直到测量出热电器件的最大输出功率与最大转换效率点. 记录相应热源温度、热流传感器冷热端温度、直流电源电流、器件输出电压等参数, 根据数据结果可以得到热电器件的 $U-I$ 曲线、 $Q-I$ 曲线、 $P-I$ 曲线以及 $\eta-I$ 曲线, 其中器件输出功率 $P = UI$, 其中 U 是器件两端电压, I 是器件电流. 器件的转换效率由器件输出功率和器件冷端测量的热流计算, 转换效率 $\eta = \frac{P}{P+Q} \cdot 100\%$, 其中 Q 是器件冷端热流计测量的热流.

图 7 为实际测量得到的单对器件输出热电性能和第 3 节得到的建立的三维模型和一维模型的仿真输出性能, 实测曲线与两条仿真曲线吻合良好, 效率曲线的微小偏差可能来源于材料性能测试时热导率的测量误差, 导致器件整体热阻评估略有偏差. 图 7(a) 展示了不同温度下器件两端电压随负载电流变化曲线, 器件开路电压随热端温度升高而升高. 图 7(b) 和图 7(c) 展示了不同工作温差下, 器件输出功率和转换效率随电流变化曲线. 在每个固定的工作温差下, 当外部负载与内阻相同时, 器件达到最大输出功率和效率. 器件最大输出功率和效率随工作温差的上升而上升. 当热源温度达到 600 °C, 工作温差达到 538 K 时, 器件的最大效率达 7.34%. 对比其他文献报道的半赫斯勒器件在不同温差下的最大效率 (图 7(d)), 说明本工作中制作的单对器件效率可以媲美目前报道的器件最好水平. 上述结果证明本工作中器件制作方法的是行之有效的, 且所建仿真模型与表征测量方法是准确的. 由于本工作中不涉及材料本身性能的提升, 如果后续能进行材料本身性能的优化, 器件效率将会有进一步的提升.

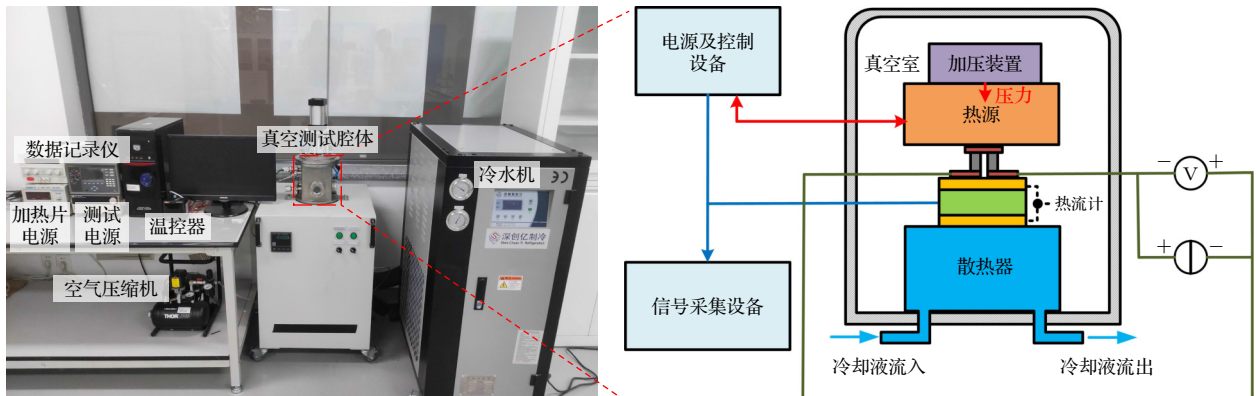


图 6 自制热电器件综合性能测试系统

Fig. 6. Self-made comprehensive performance testing system for thermoelectric devices.

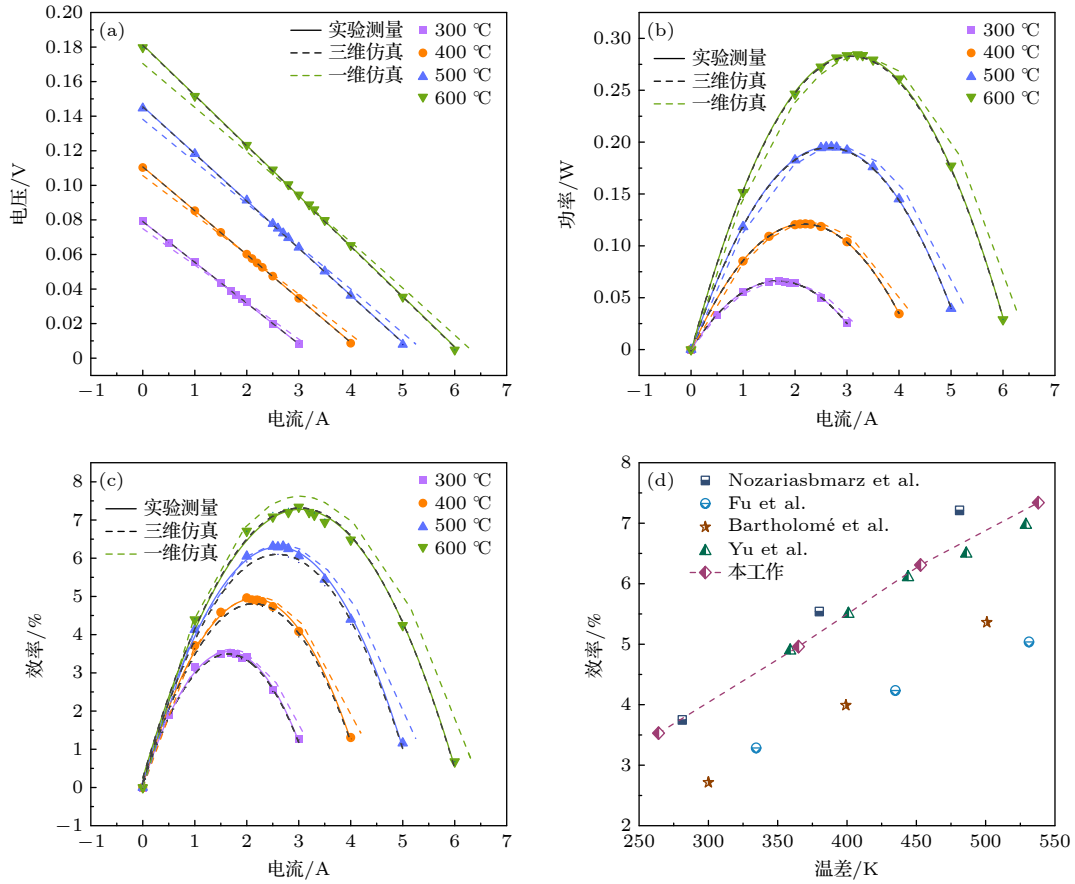


图 7 热端温度分别为 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C 时单对器件在不同电流负载下的特性变化 (a) 电压; (b) 输出功率; (c) 转换效率. (d) 本文不同温差下的最大转换效率与其他文献中报道的半赫斯勒器件的最大效率的对比

Fig. 7. Characteristic curves of a single pair of devices under different current loads when the hot end temperatures are 300 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C respectively: (a) Voltage; (b) output power; (c) conversion efficiency. (d) Comparison between the maximum conversion efficiency under different temperature differences in this work and other literatures.

5 结 论

本文制备了 P 型 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 和 N 型 $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ 半赫斯勒热电材料, 并采用自主设计的石墨模具成功将热电臂和电极经过直接钎焊组装成半赫斯勒热电单对器件, 证明了该种器件制作方法的可行性. 采用 COMSOL 有限元分析和一维数值模型对单对器件进行仿真建模, 仿真结果能够与实验结果很好的匹配, 验证了仿真模型的准确性. 采用建立的仿真模型探究了器件几何尺寸对于输出性能的影响, 发现要获取最大转换效率需要提高热电臂高度和采用最佳面积比. 采用自制的热电器件综合性能测试系统对制作的单对器件进行性能表征, 在工作温差达到 538 K 时, 最大输出功率和最大转换效率分别为 0.28 W 和 7.34%, 能够与目前报道的最好性能比较. 本研究结果可以为半赫斯勒热电器件的实际制作、仿真建模和表征

测量提供参考.

参考文献

- [1] Wang Y N, Chen S P, Fan W H, Guo J Y, Wu Y C, Wang W X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 246801 (in Chinese) [王雅宁, 陈少平, 樊文浩, 郭敬云, 吴玉程, 王文先 2020 *物理学报* **69** 246801]
- [2] Yang S G, Lin X, He J S, Zhai L J, Chen L, Lü M H, Liu H X, Zhang Y, Sun Z G 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 228401 (in Chinese) [杨士冠, 林鑫, 何俊松, 翟立军, 程林, 吕明豪, 刘虹霞, 张艳, 孙志刚 2023 *物理学报* **72** 228401]
- [3] Xie Z X, Yu X, Jia P Z, Chen X K, Deng Y X, Zhang Y, Zhou W X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 124401 (in Chinese) [谢忠祥, 喻霞, 贾聘真, 陈学坤, 邓元祥, 张勇, 周五星 2023 *物理学报* **72** 124401]
- [4] He H L, Fang Z X, Niu C P, Wu Y, Rong M Z 2021 *Energy Convers. Manag.* **241** 114314
- [5] Yu K, Wu Y, He H L, Niu C P, Rong M Z, Wu D, Liu S X, Zhang Y Q 2021 *J. Alloys Compd.* **885** 161378
- [6] Zhang P, Ouyang T, Tang C, He C Y, Li J, Zhang C X, Zhong J X 2021 *Chin. Phys. B* **30** 128401
- [7] Xu Y, Xu X Y, Zhang W, Ouyang T, Tang C 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 247202 (in Chinese) [许易, 许小言, 张薇, 欧阳

- 滔, 唐超 2019 *物理学报* **68** 247202]
- [8] Lu J Y, Cui C F, Ouyang T, Li J, He C Y, Tang C, Zhong J X 2023 *Chin. Phys. B* **32** 048401
- [9] Zhang P, Ouyang T, Tang C, He C Y, Li J, Zhang C X, Zhong J X 2020 *Chin. Phys. B* **29** 118401
- [10] Ovik R, Long B D, Barma M C, Riaz M, Sabri M F M, Said S M, Saidur R 2016 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **64** 635
- [11] Eddine A N, Chalet D, Faure X, Faure X, Chessé P 2018 *Energy* **143** 682
- [12] Haddad C, Périllon C, Danlos A, François M X, Descombes G 2014 *Energy Procedia* **50** 1056
- [13] Shen Z G, Tian L L, Liu X 2019 *Energy Convers. Manag.* **195** 1138
- [14] Holgate T C, Bennett R, Hammel T, Caillat T, Keyser S, Sievers B 2015 *J. Electron. Mater.* **44** 1814
- [15] Bai S Q, Liao J C, Xia X G, Chen L D 2020 *J. Deep Space Explor.* **7** 525 (in Chinese) [柏胜强, 廖锦城, 夏绪贵, 陈立东 2020 *深空探测学报* **7** 525]
- [16] Xiao Y, Zhao L D 2018 *npj Quantum Mater.* **3** 55
- [17] Rogl G, Rogl P 2017 *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **4** 50
- [18] Huang L H, Zhang Q Y, Yuan B, Xiang L, Yan X, Ren Z F 2016 *Mater. Res. Bull.* **76** 107
- [19] Gelbstein Y, Gotesman G, Lishzinker Y, Dashevsky Z, Dariel M P 2008 *Scr. Mater.* **58** 251
- [20] Rull-Bravo M, Moure A, Fernández J F, Martín-González M 2015 *RSC Adv.* **5** 41653
- [21] Rogl G, Grytsiv A, Gürth M, Tavassoli A, Ebner C, Wünschek A, Puchegger S, Soprunyuk V, Schranz W, Bauer E, Müller H, Zehetbauer M, Rogl P 2016 *Acta Mater.* **107** 178
- [22] Silpawilawan W, Kurosaki K, Ohishi Y, Muta H, Yamanaka S 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 6677
- [23] Poon S J 2018 *Metals* **8** 989
- [24] He H L, Zhao Y B, Ren H R, Niu C P, Fang Z X, Wu Y, Rong M Z 2022 *Appl. Therm. Eng.* **215** 118900
- [25] Nozariasbmarz A, Saparamadu U, Li W, Kang H B, Dettor C, Zhu H T, Poudel B, Priya S 2021 *J. Power Sources* **493** 229695
- [26] Yu J J, Xing Y F, Hu C L, Huang Z J, Qiu Q Y, Wang C, Xia K Y, Wang Z Y, Bai S Q, Zhao X B, Chen L D, Zhu T J 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000888
- [27] Xing Y F, Liu R H, Liao J C, Zhang Q H, Xia X G, Wang C, Huang H, Chu J, Gu M, Zhu T J, Zhu C X, Xu F F, Yao D X, Zeng Y P, Bai S Q, Uher C, Chen L D 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 3390
- [28] Miao P, Han S, Gao Z H, Fu C G, Zhu T J 2022 *Mater. Chin.* **41** 1029 (in Chinese) [苗圃, 韩岫, 高梓恒, 付晨光, 朱铁军 2022 *中国材料进展* **41** 1029]
- [29] Moh'd A A N, Tashtoush B M, Jaradat A A 2015 *Energy* **90** 1239
- [30] Chen W H, Huang S R, Wang X D, Wu P H, Lin Y L 2017 *Energy* **133** 257
- [31] Meng F K, Chen L G, Sun F R 2016 *Low-Carbon Technol.* **11** 375
- [32] Ouyang Z, Li D 2016 *Sci. Rep.* **6** 24123

Modeling and performance characterization methods of half-Heusler thermoelectric devices*

ZHANG Yuqian NIU Chunping HE Hailong[†] REN Hongrui WU Yi

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 13 May 2025; revised manuscript received 7 June 2025)

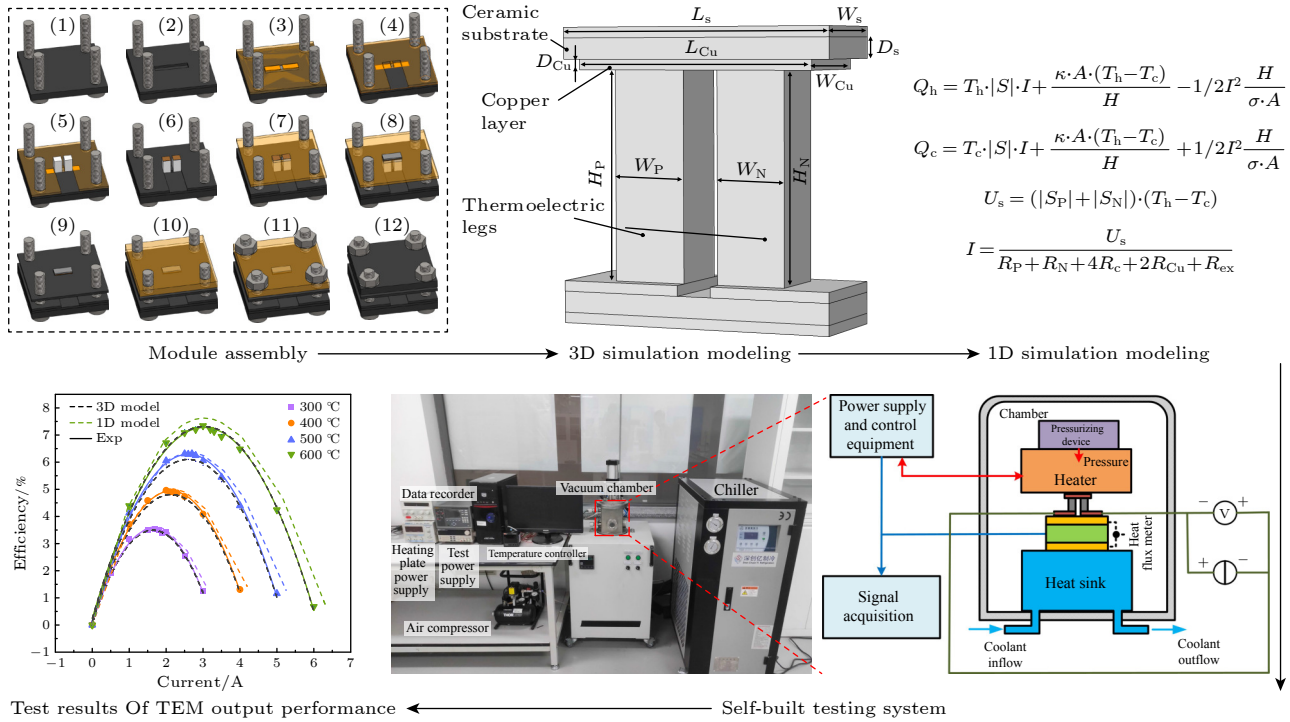
Abstract

Due to the ability to directly convert thermal energy into electrical energy, thermoelectric devices operating in the medium-to-high temperature range hold significant potential for applications such as deep space exploration and industrial waste heat recovery. Among candidate materials, half-Heusler alloys have emerged as promising options for device fabrication in this temperature range, owing to their excellent mechanical properties, thermal stability, and favorable thermoelectric performance. However, research on half-Heusler-based thermoelectric devices remains far behind study of the materials, which limits their large-scale industrial application. In this study, high-performance P-type $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ and N-type $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ half-Heusler alloys are firstly synthesized. Then the single-pair thermoelectric module is successfully brazed and assembled by using the graphite mold designed by ourselves. After that, three-dimensional (3D) finite element modeling and one-dimensional (1D) numerical modeling are conducted to simulate the module behaviors, and

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52177159), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. xzy012023163), and the State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, China (Grant Nos. EIPE23305, EIPE23132, EIPE24207).

[†] Corresponding author. E-mail: hhlong@xjtu.edu.cn

their results are highly consistent with experimental measurements, thereby validating the accuracy of the simulation models. Using the established simulation models, the influence of geometric parameters on module performance is investigated. The result shows that optimizing the leg height and cross-sectional area ratio is critical for achieving maximum conversion efficiency. Additionally, a self-integrated comprehensive testing system (Model: TE-X-MS) is developed to systematically characterize key thermoelectric properties, including output power and conversion efficiency. The fabricated device achieves a maximum output power of 0.28 W and a peak conversion efficiency of 7.34% at a temperature difference of 538 K, which is comparable to the best-performing devices reported to date. These results provide valuable reference for fabricating, modeling, and characterizing the half-Heusler thermoelectric devices in practical applications.



Keywords: half-Heusler alloy, thermoelectric generator, finite element simulation, numerical simulation

PACS: 73.50.Lw, 87.10.Kn, 02.60.Cb

DOI: 10.7498/aps.74.20250625

CSTR: 32037.14.aps.74.20250625

半赫斯勒热发电器件建模与性能表征方法

张雨谦 纽春萍 何海龙 任鸿睿 吴翊

Modeling and performance characterization methods of half-Heusler thermoelectric devices

ZHANG Yuqian NIU Chunping HE Hailong REN Hongrui WU Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 167303 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250625

CSTR: 32037.14.aps.74.20250625

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250625>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同晶粒度高纯铜层裂损伤演化的有限元模拟

Numerical simulation on dynamic damage evolution of high pure copper with different grain sizes

物理学报. 2021, 70(20): 204601 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210726>

Sc掺杂 $Ti_{1-x}NiSb$ 半赫斯勒合金的制备与热电性能

Preparation and thermoelectric properties of Sc-doped $Ti_{1-x}NiSb$ half-Heusler alloys

物理学报. 2023, 72(8): 087201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230035>

超声场中气泡运动规律及其与枝晶相互作用机制

Motion law of cavitation bubbles in ultrasonic field and mechanism of their interaction with dendrites

物理学报. 2024, 73(18): 184301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240721>

基于热超构材料的能量收集与热电转换特性

Energy harvesting and thermoelectric conversion characteristics based on thermal metamaterials

物理学报. 2022, 71(20): 207304 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221061>

原位加热诱导Nb扩散引起 $Nb_{0.8}CoSb$ 有序度的转变

$Nb_{0.8}CoSb$ ordering transformation caused by *in situ* heating-induced Nb diffusion

物理学报. 2024, 73(11): 116401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240325>

基于SCAPS-1D的钙钛矿太阳能电池性能的数值模拟与性能优化比较理论分析

Numerical simulation and comparative theoretical analysis of performance optimization for perovskite solar cells based on SCAPS-1D

物理学报. 2025, 74(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250335>