

## 热电效应及其在热电发电机和热电制冷器中的应用

### 引言：热电效应

导热材料中的热电效应是由于热流和电流之间的相互作用产生的。在本题中，我们只考虑了三个主要的热电效应，即焦耳效应、塞贝克效应和珀耳帖效应，忽略了其它效应。

**焦耳效应**是电子作为载流子与晶格相互作用的结果。在存在电流的情况下载流子做定向移动，将其一部分能量传给晶格振动，结果晶体被加热。焦耳效应是不可逆的。

**塞贝克效应**可以在由两个不同的导电棒 A 和 B 组成的热电偶中观察到，A 和 B 可以直接连接在一起（图 1a）或者通过中间材料 C 连接在一起（图 1b）。材料 C 是具有非常小的比热容的良好导体。当热电偶的两个连接端维持在不同的温度  $T_1$  和  $T_2$ （图 1a, b）时，会产生塞贝克电动势（emf）

$$\epsilon = \alpha(T_1 - T_2) \quad (1)$$

其中  $\alpha$  是热电偶的塞贝克系数。 $\alpha$  与温度无关。

塞贝克效应被应用于热电发电机，其可以将热能转化为电能。

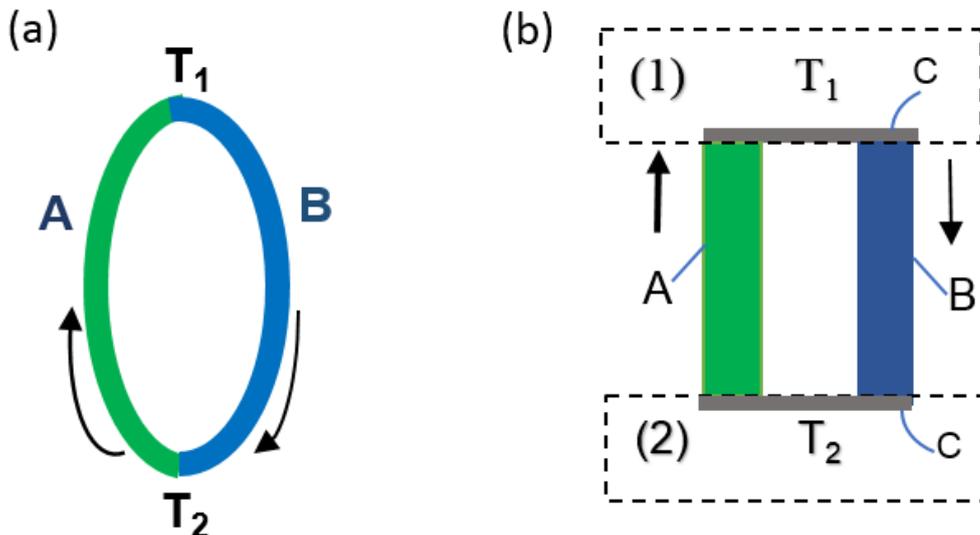


图 1. (a) 直接连接。(b) 通过中间介质 C 连接。(1) 热端（温度为  $T_1$ ）；(2) 冷端（温度为  $T_2$ ）

### 珀耳帖效应

当电流通过由两个不同的导体 A 和导体 B 直接连接（图 2a）或通过中间导体材料 C 连接（图 2b）组成的热电偶时，根据电流方向，两个导体的连接处不是在吸热就是在散热。这就是珀耳帖效应。连接端的珀耳帖热功率  $q$  的计算公式为：

$$q = \pi I \quad (2)$$

$\pi$  是该公式的珀耳帖系数。与不可逆焦耳效应相比，塞贝克效应和珀耳帖效应是可逆的。尽管塞贝克和珀耳帖效应需要温差元件间的连接端，但它们本质上是整体效应。一个具有珀耳帖效应的热电偶的闭环电路（图 2b）

可用作制冷装置，热量从一个隔离连接端传出，然后在另一端放出。

为了简单起见，热能通过周围环境的辐射，对流和传导可以忽略，并且热流局限在热电偶内部以及热端和冷端。

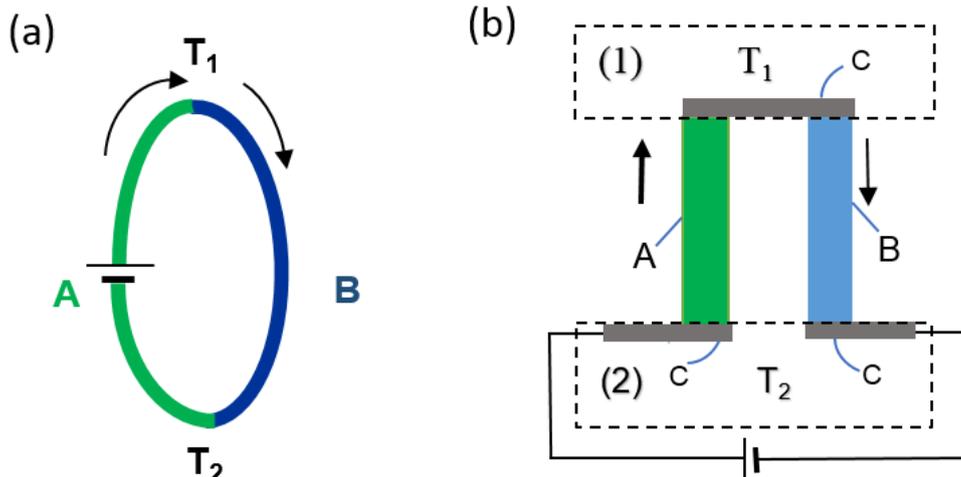


图 2. (a) 直接连接；(b) 通过中间材料 c 连接

表 1 中给出了材料的热学和电学参数和本题中热电偶的数据，以用于数值计算。

名称	材料	电阻率 $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{m}$ )	热导率 $k$ ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
A	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	$1.0 \times 10^{-5}$	1.4
B	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	$1.0 \times 10^{-5}$	1.4

表 1: 热电偶所用材料参数 (室温条件下)

热电偶 AB	长度 (m)	塞贝克系数 $\alpha$ ( $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ )
	0.02	420

表 2: 热电偶参数

## 热量传输和热电发电机

### A1. 在均匀导电棒中的热传输

电流  $I$  (图 3) 沿着长度为  $L$ , 电阻率为  $\rho$ , 热导率为  $k$  的均匀导电棒流动。棒的两端位于  $Ox$  轴的  $x = 0$  和  $x = L$  处。  $x = 0$  处的温度为  $T_1$ , 在  $x = L$  处的温度为  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), 两个温度都保持恒定。

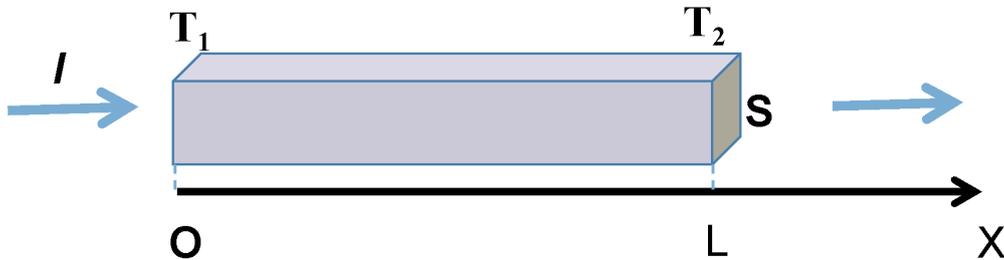


图 3

根据傅里叶定律，棒中的热流  $q(x)$ （单位时间内通过垂直横截面的总的热量）为：

$$q(x) = -kS \frac{dT(x)}{dx} \quad (3)$$

这里  $k$  是导热系数， $S$  是棒的横截面积。

**A1.1** 对棒上的不同的  $x$ ，求出稳态下的温度分布  $T(x)$  的表达式。假定没有热量散失到环境中。 0.75pt  
提示：方程式  $\frac{d^2T(x)}{dx^2} = a$  的解为： $T(x) = \frac{1}{2}ax^2 + C_1x + C_2$ ，其中  $C_1$  及  $C_2$  由边界条件确定。

**A1.2** 求出热流  $q(x)$  关于  $x$  的表达式，并分别给出两端  $q(0)$ ， $q(L)$  的表达式。 1.0pt

### A2. 珀耳帖与塞贝克系数之间的关系

在所有温度范围内，珀耳帖和塞贝克系数之间的关系可用热力学证明。当热电偶由导电材料 A 和 B（图 1b）制成并具有塞贝克系数  $\alpha$  和足够小的电阻率时，可以忽略焦耳效应，我们利用这种特殊情况来推导珀耳帖系数和塞贝克系数间的关系。在热端（温度  $T_1$ ）和冷端（温度  $T_2$ ）的珀耳帖系数分别为  $\pi_1$  和  $\pi_2$ 。在电学过程中，热电偶中的电子气体将进行一个理想的热力学卡诺循环。

**A2.1** 求出电子气体从热端吸收热量的表达式，热端温度为  $T_1$  0.25pt

**A2.2** 求出通过电子气体传输给冷端的热量表达式，冷端温度为  $T_2$  0.25pt

**A2.3** 求出电子气体在一个循环中的提供的功率，已知塞贝克系数为  $\alpha$  0.5pt

**A2.4** 求出连接端处的珀耳帖系数表达式，用该连接端的塞贝克系数  $\alpha$  和其温度  $T$  表示。 0.5pt

### A3. 热电发电机

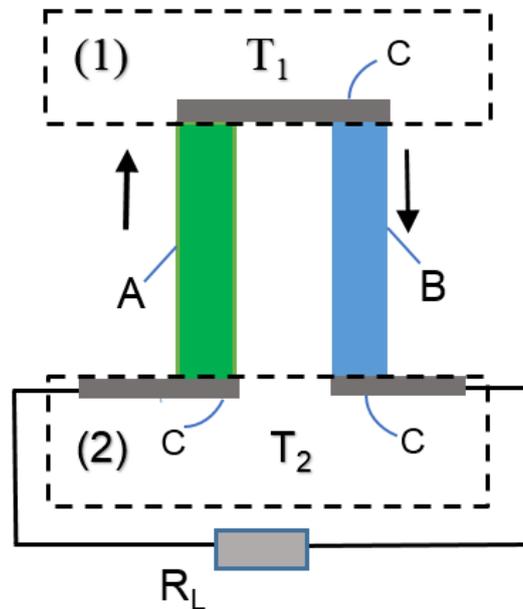


Figure 4. 热电发电机。(1) 热源 (温度  $T_1$ ); (2) 冷端 (温度  $T_2$ )

后文中，珀耳贴系数  $\pi$  在所有温度下都被认为等于  $\alpha T$ ，而且必须考虑焦耳热。

利用长度都为  $L$  的两个导电棒组成的热电偶被用作热电发电机 (图 4)，导电棒 A 和 B 的参数为：横截面积  $S_A$ ， $S_B$ ；电阻率  $\rho_A$ ， $\rho_B$ ；热导率  $k_A$ ， $k_B$ 。导电棒 A 和 B 的下端连接到一个负载电阻  $R_L$  上。

热电偶参数为： $\alpha$  是塞贝克系数， $R = \frac{\rho_A L}{S_A} + \frac{\rho_B L}{S_B}$  是内电阻， $K = \frac{k_A S_A}{L} + \frac{k_B S_B}{L}$  是热导率。热电偶的上热端保持在温度  $T_1$ ，下冷端保持在温度  $T_2$ ， $T_1 > T_2$ 。用  $q_1$  表示从热端获取的热功率，其温度为  $T_1$ ， $q_2$  表示传到冷端的热功率，其温度为  $T_2$ 。

**A3.1** 给出  $q_1$ ， $q_2$  的表达式，用电偶参数  $\alpha$ ， $K$ ， $R$ ，温度  $T_1$ ， $T_2$  和电流  $I$  表示。

0.5pt

热电发电机的效率定义为  $\eta = \frac{P_L}{q_1}$ ，其中  $P_L$  是负载的电功率。热电偶的负载电阻和内电阻之比表示为  $m = \frac{R_L}{R}$ 。

**A3.2** 求出热电发电机效率  $\eta$  的表达式，用电偶参数  $\alpha$ ， $K$ ， $R$ ，温度  $T_1$ ， $T_2$  和电阻比  $m$  表示。

0.75pt

为了获得热电发电机的效率，需要热电偶的以下特性：低电阻以减小焦耳热，低热导率以保持连接处的热量，并保持大的温度梯度。这三个属性被放在一个量  $Z = \frac{\alpha^2}{KR}$  中，被称为热电偶的品质因数。

**A3.3** 求出效率的表达式，用  $Z$ ，理想的卡诺循环效率  $\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ， $T_1$  和  $m$  表示。

0.25pt

#### A4. 最大效率

若输出至负载的电功率为最大，即  $P_L = P_{\max}$ ，此时热电偶的效率为  $\eta_P$ 。



**A4.1** 求  $\eta_P$  之表达式, 用品质因数  $Z, T_1, T_2$  表示。

0.25pt

当电阻比  $m$  取为某个值  $M$  时, 热电偶效率达到最大值  $\eta = \eta_{\max}$

**A4.2** 求  $M$  的表达式, 用  $T_1, T_2$  和  $Z$  表示。

0.75pt

**A4.3** 求最大效率  $\eta_{\max}$  的表达式, 用  $T_1, T_2, Z$  和  $M$  表示。

0.25pt

### A5. 最大品质因数

增加热电偶之品质因数可以提高热电发电机之效率。实际应用中, 适当地选择热电偶两金属棒的截面积  $S_A, S_B$  可让品质因数达到最大值  $Z = Z_m$

**A5.1** 推导出当热电偶品质因数最大时, 两金属棒之截面积比值  $\frac{S_A}{S_B}$  的表达式, 用  $\rho_A, \rho_B, k_A, k_B$  表示。

0.5pt

**A5.2** 求最大品质因数  $Z_m$  的表达式, 用  $\alpha, \rho_A, \rho_B, k_A, k_B$  表示。

0.25pt

### A6. 最优效率

当负载消耗的电功率与品质因数皆达到最大时, 这时热电发电机的效率称为最优效率  $\eta_{opt}$ 。设热端与冷端的温度分别保持在  $T_1 = 423K, T_2 = 303K$

**A6.1** 由表 1 所列参数的材料所制成的热电发电机, 计算  $\eta_{opt}$  的数值并与理想效率  $\eta_c$  比较。

0.5pt

**A6.2** 对上述材料所制的热电发电机, 计算最大效率  $\eta_{\max}$  的数值。

0.25pt

## B. 热电冰箱

热电偶所制的热电冰箱, 示意图见图 5。热电偶的参数  $\alpha, K, R$  同 A3 小题。

### B1. 冷却功率与最大温度差

热电偶顶端为热端, 其起始温度为  $T_1$ 。它与周围环境隔绝, 需要被冷却。在热电偶底端, A, B 金属棒与一电池相连, 位于温度维持在  $T_2$  的冷端。电流的取向是使得珀耳帖效应造成的热量由顶部热端吸收, 再由冷端释放。

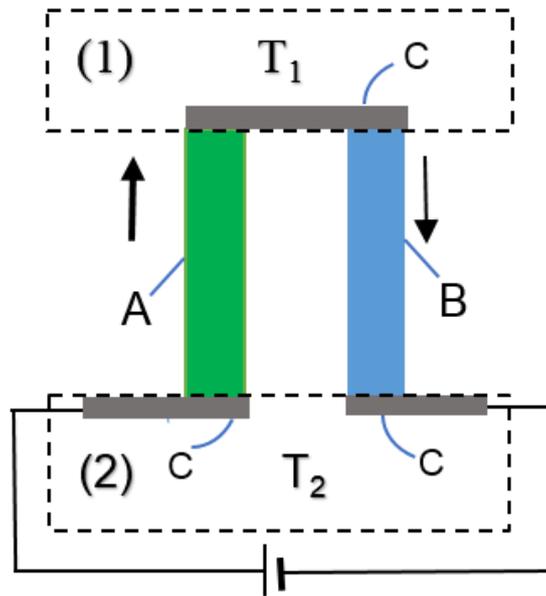


图 5. 热电冰箱 (1) 孤立热源 (温度  $T_1$ ); (2) 冷端 (温度  $T_2$ )

**B1.1** 试求冷却功率  $q_C$  (即由热端流入热电偶金属棒中的热流) 表达式, 用热电偶的参数  $\alpha, K, R$  和  $T_1, T_2, I$  表示。 0.25pt

**B1.2** 求最大温度差  $\Delta T_{\max} = T_2 - T_{1\min}$  的表达式, 用热电偶品质因数  $Z$  及孤立热源的最高温度  $T_{1\min}$  表示。 0.5pt

## B2. 工作电流

使用本题 A 部分中材料 A 和 B 制造的热电偶, 当达到其最大品质因数  $Z_m$  时, 可用做热电冰箱。

**B2.1** 若冷端温度为  $T_2 = 300K$  时, 计算孤立热端能达到的最低温度  $T_{1\min}$  的值。 0.25pt

**B2.2** 当热端达到其最低温度  $T_{1\min}$  而冷端温度为  $T_2 = 300K$  时, 计算出热电冰箱的工作电流强度  $I_w$  的值, 为了简化计算, 取两根金属棒截面积相等, 且为  $S_A = S_B = 10^{-4}m^2$  0.5pt

## B3. 性能系数

当温度差小于最大值  $\Delta T_{\max}$  时, 通常以性能系数  $\beta$  表示热电冰箱的性能:  $\beta = \frac{q_C}{P}$ , 此处  $P$  为所提供的电功率。

**B3.1** 推导出性能系数  $\beta$  的表达式, 用热电偶的参数  $\alpha, K, R$  和  $T_1, T_2, I$  表示。 0.5pt

当性能系数达到其最大值  $\beta_{\max}$  时, 电流强度为  $I_\beta$

**B3.2** 求出  $I_\beta$  的表达式, 用热电偶的参数  $\alpha, Z, R$  和温度  $T_1, T_2$  表示。 0.25pt



**B3.3** 求出最大性能系数  $\beta_{\max}$  的表达式。

0.25pt