

浙江大学

本科生毕业论文（设计）



中文题目：耐压型温差发电模块发电性能仿真与试验研究

英文题目：Simulation and experimental research on the output power performance of the thermoelectric module

姓名学号： 梁丁尹

指导教师： 吴世军

年级与专业： 2016 级 机械工程

所在学院： 机械工程学院

2021 年 7 月 6 日

浙江大学本科生毕业论文（设计）诚信承诺书

- 1.本人郑重地承诺所呈交的毕业论文(设计),是在指导教师的指导下严格按照学校和学院有关规定完成的。
- 2.本人在毕业论文(设计)中引用他人的观点和参考资料均加以注释和说明。
- 3.本人承诺在毕业论文(设计)选题和研究内容过程中没有抄袭他人研究成果和伪造相关数据等行为。
- 4.在毕业论文(设计)中对侵犯任何方面知识产权的行为,由本人承担相应的法律责任。

毕业论文（设计）作者签名：

2021年7月6日

致 谢

本文是在导师吴世军教授的悉心指导下完成的，从毕业设计的开题、到中后期的实验、论文写作，吴老师都给予了很大的关心和耐心的指导以及建议。在此我要郑重向吴老师致以深深的谢意。

此外，我也十分感谢师兄孙永超、盖小涛以及师姐谢可人的帮助以及指导。在整个毕业设计期间给了我很多帮助，也带着我手把手做了很多实验，没有师兄师姐的经验积累以及无私帮助，我也无法完成此次毕业设计。

最后，我要感谢我的父母。是他们全力的支持、一直以来的理解和鼓励，让我能够有底气享受大学生活，完成学业。

摘 要

海底热液是海洋科考、研究的重要领域，随着对其研究的不断发展，深海处各类科考设备的能量需求越来越迫切，传统的电池供电不但运输难、污染大，还不稳定。为了解决这一问题，本文提出利用深海热液与周围环境所固有的温度差进行温差发电，对于一些长期微电量需求的设备进行供电。由于深海热液处具有高温高压的特点，所以为了实现这一想法，需要提高热电模块的耐高压性能。

第一章，阐述了论文的背景以及意义，综合介绍了海底热液资源潜能和研究意义，以及温差发电技术目前的各项研究进展，并介绍了论文的主要内容。

第二章，用一种均值模型对热电片发电性能进行计算，并通过 ansys 对热电片传热情况进行了仿真，计算得到了填充物质不同，热电模块发电性能所受的影响。

第三章，针对所需的实验测量需求，设计了一个高压高温实验平台，能对待测件进行深海热液处工作的环境模拟。

第四章，进行了填充物质的导热系数测量实验，以及不同填充物质填充后，耐压型热电片的发电性能测试，发现添加新物质能有效提高耐压型发电片的发电性能。

第五章，对所做工作进行总结，并进行了研究展望。

关键词：温差发电；热电模型；传热仿真；海洋温差能；海底观测

Abstract

Submarine hydrothermal is an important field in marine science and research. With the continuous development of its research, the energy demand of various kinds of deep-sea equipment is more and more urgent. Traditional batteries as power supply possess deficiency of difficulty to transport, heavy pollution, instability, etc. In order to solve this problem, this paper proposes to use the inherent temperature difference between the deep-sea hydrothermal solution and the surrounding environment for thermoelectric power generation, for some long-term micro electric equipment. Due to the characteristics of high temperature and high pressure in deep-sea hydrothermal solution, in order to realize this idea, it is necessary to propose a high-pressure resistant thermoelectric module.

In the first chapter, the background and significance of this paper are described, and the potential and research significance of submarine hydrothermal resources are comprehensively introduced, as well as the current research progress of thermoelectric technology, and the main contents of this paper are introduced.

In the second chapter, a mean value model is used to calculate the power generation performance of the thermoelectric chip, and the heat transfer of the thermoelectric module is simulated by ANSYS. The influence of different filling materials on the power generation performance of the thermoelectric module is obtained.

In the third chapter, a high-pressure and high-temperature experimental platform is designed to meet the needs of experimental measurement, which can simulate the working environment of deep-sea hydrothermal solution.

In the fourth chapter, the thermal conductivity measurement experiment of the filling material and the power generation performance test of the pressure resistant thermoelectric sheet filled with different filling materials are carried out. It is found that adding new materials can effectively improve the power generation performance of the pressure resistant thermoelectric sheet.

In the fifth chapter, the work is summarized and the research prospect is given.

Keywords: Thermoelectric power generation; Thermoelectric model; Heat transfer simulation; Ocean temperature-difference energy; Seafloor observation

目 录

摘要	I
Abstract	II
目录	III
第1章 绪论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 国内外研究现状	2
1.2.1 热电材料研究进展	2
1.2.2 热电器件结构研究进展	3
1.2.3 深海热液温差发电研究进展	4
第2章 热电模块性能理论分析	9
2.1 引言	9
2.2 基本热电效应原理	9
2.3 马洛 TG12-4 热电片温度传递仿真分析	11
2.4 针对 π 型热电片的均值热电模型	14
2.5 热电片发电性能计算分析	16
2.6 本章小结	18
第3章 热电模块高压高温实验台设计	19
3.1 引言	19
3.2 实验台整体结构设计	19
3.3 元件选型与计算	22
3.4 数据采集装置	25
3.5 本章小结	25
第4章 发电模块试验研究	26
4.1 引言	26
4.2 发电模块灌封胶导热系数测量	26
4.3 耐压型热电模块制备	28
4.4 耐压型热电片发电性能实验	29
4.5 热电模块耐压与发电能力综合实验	31
4.6 本章小结	32
第5章 总结与展望	34
5.1 工作总结	34
5.2 研究展望	34
参考文献	36

第 1 章 绪论

1.1 研究背景与意义

深海热液活动，指的是在地质构造断裂带或是岩石裂口处，由于海水流入与地壳发生化学反应，且被岩浆等其他高温物质加热，集中向上喷发的一种海洋现象。它是由构造板块运动形成的，经常在火山活动的地方发现。海底热液喷泉和火山喷泉的原理类似，喷发出来的热流体可以从 60℃ 到 464℃ 不等。尽管温度非常高，但受高环境压力影响，热流体并不会沸腾，当它们与周围 10℃ 以下甚至接近冰点的海水接触时，就会产生奇妙的热交换过程。在这个过程中，大量的金属和矿物质被沉淀出来，包括铜、镍、钴和稀有矿物质。在洋中脊、火山弧等处广泛分布，是海水与地壳之间进行物质和能量交换的重要通道^[1]。

由于海底热液活动所具有的重要意义，在海洋地质学、海洋化学、海洋生物学等多学科领域都有非常好的研究前景，目前是国际上前沿热点研究领域之一。例如在活跃热液区发现的一种特殊的生态系统，它以化学合成为基础，拥有极具探究前景的进化性。想要对于这种生态系统进行科学探究，就必须进行长期连续的观测。事实上很多海底热液处的科学考察工作都离不开长期、连续且稳定的观测，而深海的各种观测设备都离不开长期、稳定且可持续的电能供给。目前深海设备的电能供给方式主要有电池供电和海底有缆观测网供电^{[2],[3]}。对于传统的电池供应，由于化石能源的不可再生性导致的能源危机^[1]，以及电池设备本身会带来的污染性，在未来的发展中势必被逐渐取代。而深海热液处大量的热能作为一种可再生的清洁能源，能否将其直接转换为电能以供使用变成了一个亟待解决的前沿问题。

作为一种可以将热能直接转化为电能的可再生绿色技术，温差发电技术有很多优点，如无污染、占地空间小、寿命长等，因此逐渐受到各国的高度重视并展开了相关的工作^{[5],[6]}。温差发电技术可应用的范围非常广泛，一方面为太空探测、海上无人灯塔等供电不便、距离遥远的场合提供了新的供电形式，另一方面也在工业生产的余热回收领域表现出了巨大潜力，如对钢铁厂、化工厂等工业高温设备的余废热或是日常生活中的汽车尾气进行回收发电利用^[7]。深海热液喷口释放的超热流体对维持深海能量流动和物质循环起着非常重要的作用。

海底热液喷口大部分处于水下 1000 至 2500 米之间，具有相当高的能量密度，由海底热液活动带来的物质通量与河流对海洋产生的通量相近，所产生的热通量仅次于太阳对地球的热辐射，典型的单个高温喷口的热通量可达到十兆瓦，其温度一般为 60~350℃，目前已知最高可至 464 ℃，而周围冷海水通常在 5℃以下，所以热液喷口附近存在巨大的温度差。并且热液喷口通常在热液区内成集群式分布，可利用能量极其可观。在这样的环境条件下，利用绿色可再生的热液温差能作为热液原位观测系统的能量来源是一项非常有前景的研究方向。基于半导体塞贝克效应的热电技术可以将温差能直接转换为电能，整个过程中没有活动部件，也不涉及化学反应。它噪音少，使用寿命长，构造简单，安全性和可靠性强。且半导体温差发电技术相对成熟，现已广泛应用于各领域。随着技术的突破，热液流体与海水间的温差能除了可为海底热液原位连续观测供电外，这一可观的资源还可能在将来成为海底储能基站、深海热液矿产探测与开采、海水淡化、海上生产平台、海上城镇等许多新兴海洋产业的供电方式，具有非常大的研究价值。

海底热液的热流体中蕴含了巨大热能，通过采集这些能量并转化为电能，可以轻松满足海底热液矿采集设备的电力需求，省去了充电的过程；同时，有效利用海底热液能是一种可再生能源，合理利用将有效缓解日益严峻的能源问题。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 热电材料研究进展

1821 年，塞贝克发现。两种不同金属连接并给两接触处不一样的温度，整体电路回路内就会产生电势，即“塞贝克效应”。十九世纪中期开始，碲化铋、硅锗合金等几种热电效应明显的金属材料被逐渐发现，极大加速了热电器件与热电技术的发展。其中最具代表性的是应用于空间电源的同位素温差电池和应用于电子元器件温控的佩尔捷致冷器。进入二十一世纪以来，热电材料科学与热电器件继续得到飞速蓬勃地发展，其中各种新型热电材料的热电性能（衡量指标为其 ZT 值）不断被突破和刷新，为热电器件能够应用于更多环境条件不同的场合提供了根源上的支撑。

热电效应显著的热电材料有很多种，在研究和工程应用中有多种分类方式。最常见的分类方式是以其最佳工作温度段来作为评判依据进行划分，因为热电器件本身很受工作环境温度的影响。这种划分方式主要以 250 摄氏度、600 摄氏度作为两个划分门槛，

低于 250 摄氏度即为低温段材料、高于 600 摄氏度为高温段材料，中间部分为中温段材料。而针对海底热液处的温度环境，主要选择中温段或是低温段的材料。

图示总结了近十年被报道的较高 ZT 值的热电材料。值得注意的是，部分材料并未表现出再现性，所以因机制不明确或评估不当而存在争议。其中在中低温段，碲化铋是当仁不让的表现最好的热电材料，也已经在工业领域有了广泛应用，很多商用热电器件的热电材料都选择了碲化铋。而在高温段，锗硅固溶体是一种表现优异的材料，通过调整两种元素不同的比例，会有不同的性能。但是锗元素成本较高，目前此种材料并未大量使用。除此之外，Half-Heusler 热电材料近年来表现也十分优异，造价较低且机械性能良好^[8]。

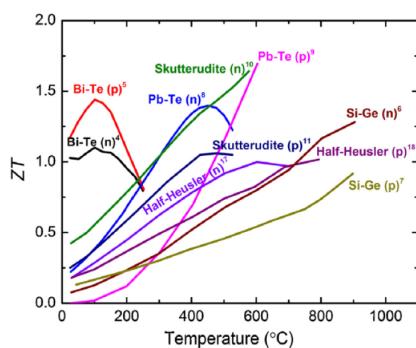


图 1-1 热电材料种类及其性能^[5]

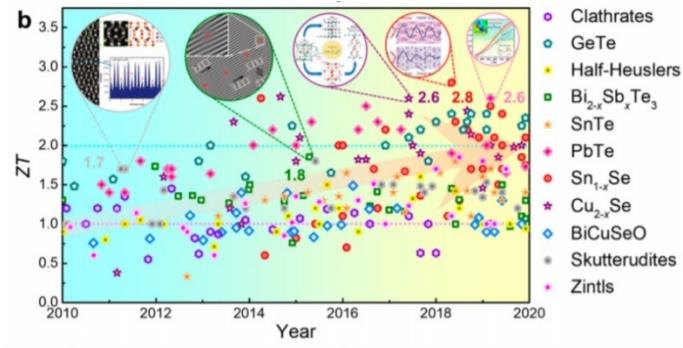


图 1-2 近十年报道的高 ZT 值热电材料

1.2.2 热电器件结构研究进展

除了热电材料的提升，更高效的热电器件的设计也是提升热电转换效率的有效手段。而根据结构的不同，热电器件主要可以分为三种，分别为 Π 型、 O 型和 Y 型^[9]如下图 1-3 所示。其中， π 型热电器件是应用范围最广、最常见的。在所述 Π 型热电器件中，所述热电模块集成为电绝缘且热传导良好的两个陶瓷板。该热流垂直于陶瓷平板的方向传播，适合于平板热源的工作环境。通过单向热流容易实现热电材料内的均匀热流密度，器件结构的优化设计可以最大限度地提高材料的热电性能，并获得较高的转换效率。然而，在 Π 型热电器件中，冷热表面通常处于约束状态。垂直温差引起的不同材料热膨胀的差异，很可能会引起较大的热应力，影响结构的可靠性。对于 O 型热电装置， n 型和 p 型热电材料沿柱状热源同轴交替排列。在每个热电材料层之间放置一层环形绝缘材料，以实现相邻热电材料之间的电绝缘。此外，布置有金属线圈电极来连接相邻的热电材料。

[10]。该环形热电装置适用于非平坦热源或流体介质，特别是当热流沿圆柱形热源的径向传播时。然而，热流和电流的径向传输特性给温度场和电场的优化设计带来了困难。特殊形状热电材料与金属电极的焊接以及器件的集成技术比平板器件难度大，制造成本也高得多。对于 Y 型热电装置，在电极连接板之间夹有矩形或圆柱形的 n 型和 p 型热电材料。电极连接平板不仅为相邻的 p 型和 n 型热电材料提供导电路径，而且还充当集热、传热元件^[11]。具有横向串联热膨胀的 n 型和 p 型热电材料避免了因膨胀系数不同而引起的应力集中，在热电材料的高度和面积设计上提供了更大的灵活性。此外，这种 Y 型结构使每个热电模块在结构上能够独立优化，并且每个热电材料可以具有不同的高度和界面结构，有利于分段结构的制造。但是，Y 型器件中热电材料的热流密度和电流密度不均匀，在一定程度上影响了热电材料的最大性能，降低了器件效率^[12]。此外，连接高低温端部的电极连接板也会造成相当大的热泄漏，这也使得器件的转换效率难以提高。

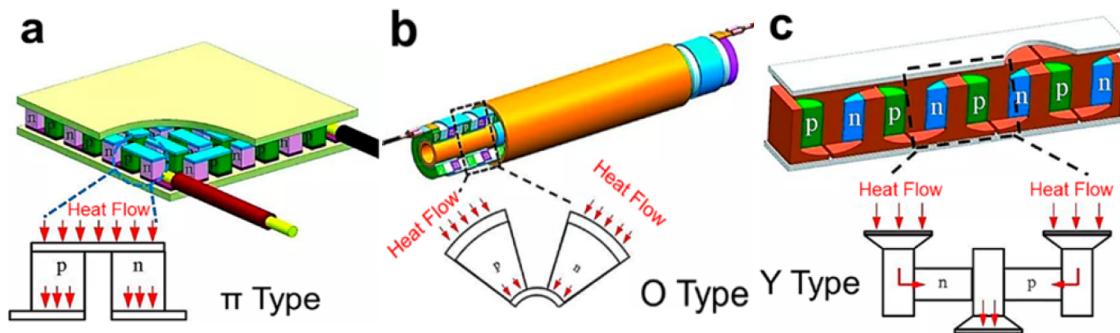


图 1-3 II 型、O 型和 Y 型热电结构示意图

热电器件的转换效率与热电结构息息相关，热电“支腿”的长度、横截面积及数目等几何尺寸是重要的设计指标。通常来说，有限元仿真是对几何尺寸进行优化的有效方法。

1.2.3 深海热液温差发电研究进展

热电技术的应用场景目前还未得到足够充分的研究，但是已经展示出了相当广阔前景。2014 年，东京大学的 Luan Ming^[13]设计了一种夹板型温差发电机，这个发电机造型较为简单，如图 1-4 (a) 所示，将四块热电片夹在两个圆板之间。在一处海底热液口进行了试验，但发电效果较差，功率很低；接着进行了进一步的改进，设计了一种六边形的通道结构使得高温热流从中间通过，有效改善了热量逸散的问题。随后，对温差发电机模型进行了优化，制造了第二代温差发电机，如图 1-4 (b) 所示，该温差发电机为六边形结构，热液从中间通过，从而防止了与海水接触热量快速扩散。最终此改进后的

海底热液装置能够产生 60 瓦的功率。2016 年，浙江大学的谢钰^{[14],[15]}等人设计了两种海底温差发电机，一种如图 1-5 (a) 所示，圆柱导管周围均匀放置热电片，用一种环形冷却装置来降低冷端温度。这一装置由于导管本身的热阻较大，且实验环境温度不高，最后没有得到很为理想的发电能力，最终约稳定在 0.2-0.5W；而另一种如图 1-5(b) 所示，将一种热阻低、传热好的热管深入深海热流内，使得热量能够快速传递到发电部分。该结构可有效克服热液喷出耗散快的缺点，但是此种结构在海底安装与操作难度较大，最终得到了稳定的功率，约在 2.6-3.9 W。

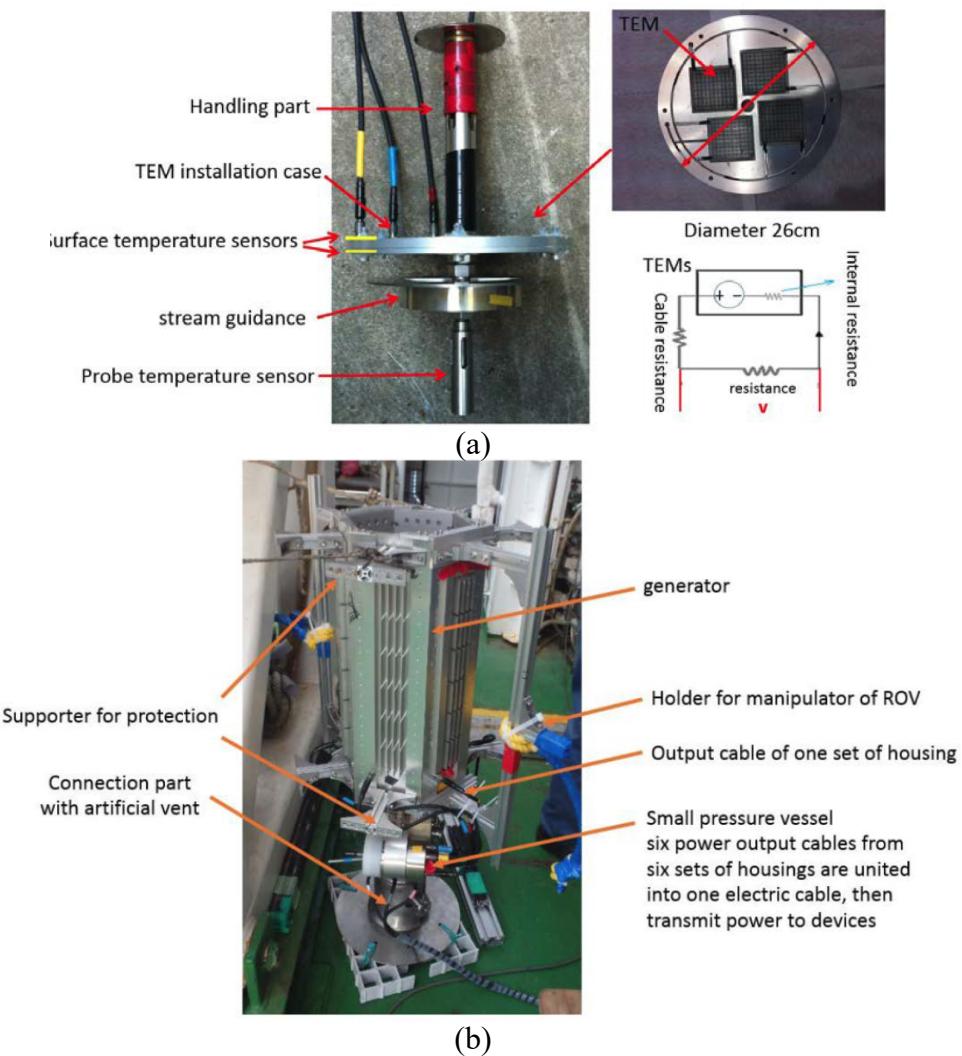
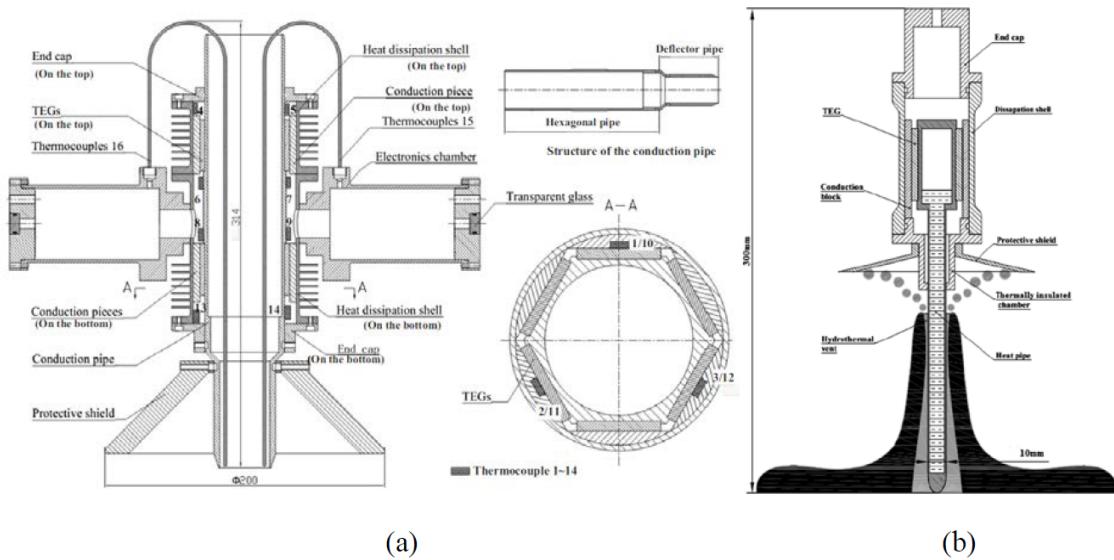


图 1-4 第一代(a)和第二代(b)夹板型温差发电器^[13]

图 1-5 温差发电器 (a)导管型; (b)热管型^{[14][15]}

1.2.4 热电模块耐压性能研究进展

深海热液处往往环境复杂，不仅有由于海水深度带来的千米级水压，还有热液喷口处由于地壳内部能量导致的不稳定冲压。以往为了能够在深海热液处使用温差发电装置，都是使用了特制的热电器件，如上述 1.2.3 小结中所述的热管型、导管型温差发电器。但是这种较大型的设备往往笨重，而且对于工作环境有比较严格的要求，对于拆装固定也有很高的要求，并且由于对于热电模块本身的保护设计过于复杂，也直接导致了发电性能不能达到理想状态。因此提出了对于热电模块本身进行提高耐压性能的思路。

美国 Hi-Z 公司的 HZ-2 型号温差发电片不同于其他大部分商用 π 型发电片，其内部结构如图所示。它与其他 π 型热电片最大的区别在于，在除了热电臂、冷热端、导热铝片以外的空隙都填充满固体无机化合物。也因此它具有很好的耐压性能，不容易压断或是失效，工作性能更稳定。受此启发，浙江大学的谢可人选用了多种耐高温的无机胶，对本身发电性能很好但内部中空的热电片进行填充，如下图所示，最终发现了一种凝固后无空隙且硬度合适、具有承压能力且能长期处于水浴环境的耐高温无机胶，并对此填充后的热电片进行了发电试验，证实了这种填充方法的可行性，增强了原热电模块的耐压性能。

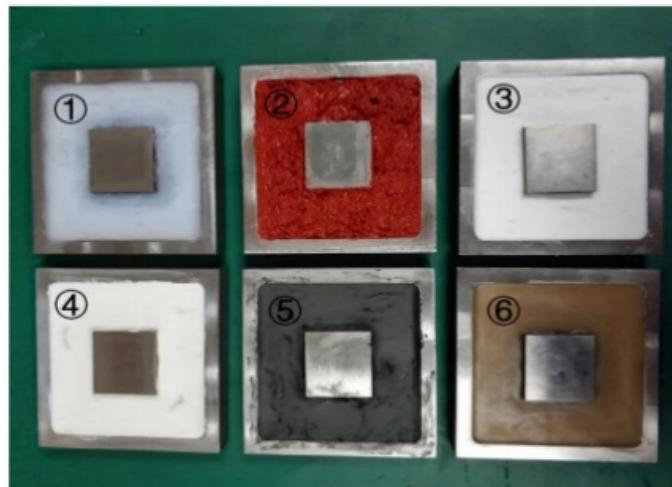


图 1-6 不同种热电片无机胶填充对比实验

表 1-1 不同种热电片无机胶填充对比

实验次数	压力	加热台温度	下端盖编号	加压加热时	加压冷却时
1	常压	300°C	I	无泄漏	泄漏
2	2.5MPa	300°C	II	无泄漏	泄漏
3	5MPa	300°C	III	无泄漏	无泄漏
4	10MPa	300°C	III	无泄漏	无泄漏
5	20MPa	300°C	III	无泄漏	无泄漏
6	30MPa	300°C	III	无泄漏	无泄漏

1.3 目前存在的主要问题

温差发电技术从 19 世纪以来经历了迅猛的发展，高 ZT 值的热电材料与更优的热电结构不断被提出，使得人们利用温差能获取电力成为可能。在太空探测、海上无人探测、工业余热回收、可穿戴智能设备等方面，温差发电技术展现了广阔的应用前景。

伴随着人们对深海热液的不断探索，放置于热液喷口的原位观测设备以及周围其他用电负载具有长期的电能需求，利用深海热液与周围冷海水间的温差能这一便利、绿色且可观的能源具有重要意义，如何能够在深海热液这种特殊环境下最大程度地利用温差进行发电，是非常有研究前景的工作。

同时，应注意到对于温差发电的应用相关的研究目前并不充分，在复杂的应用场景中，温差发电器件的界面稳定性及失效机制^[16]也应引起重视。只有对应用层面做了充分

研究，才能使温差发电技术造福人类真正成为可能。

1.5 论文的主要研究内容

利用温差发电对深海热能进行收集利用是一项非常有前景的研究方向。深海环境不同于一般环境，深海热能聚集处往往高温、高压，传统的热电装置在此处可能会出现各种各样的问题而失去控制，无法正常工作。如何保证在高温高压下热电装置的正常甚至高效工作是目前研究的一个重点工作。

本文针对在深海热液处进行工作的热电片进行了发电的仿真分析，为了使其具有耐压型对其填充了一种耐高温的无机胶材料。由于填充物影响了热电片整体的导热性能，热电片的发电性能有所下降。为了在保证其耐压水平的前提下再提高其工作效率，使用了一种低导热系数的材料进行混合填充，并设计了一个高压高温的实验台对其进行实验分析，有效提高了该耐压型发电片的发电性能。论文主要包括以下几个方面的研究内容：

(1) 通过文献阅读，了解近年来国内外学者在热电材料、热电器件以及深海热电器件使用方面的研究内容与进展，基于前人的研究基础提出了对热电器件进行填充来提高其耐压性能。

(2) 针对热电片内部的传热与发电模型进行仿真分析，探究填充与否对热电材料发电性能的影响，并进行进一步量化分析。

(3) 对于深海高压高温的环境，设计了一个模拟的可加压加温实验台，能够实现对热电片同时加压加温，检测其发电效率并能得出其整体导热系数。

(4) 选择不同的填充物，测得其本身的导热系数，并分别填充获得耐压型热电片，进行发电实验，分析并得出结论。

1.6 本章小结

(1) 本章主要介绍了热电器件在深海热液处应用研究的背景和意义，并详细介绍了近些年来国内外各种热电器件、热电装备的发展现状，以及深海热液处热电器件的研究进展，并比较了各类热电器件，对比分析其各自发展前景与优缺点，分析明确了现有研究工作的不足以及目前主要的问题难点。

(2) 确定了本论文的主要研究内容。

第 2 章 热电模块性能理论分析

2.1 引言

对于热电模块来说，其发电性能主要由本身材料的塞贝克系数 (α)、电阻率 (ρ)、还有模块各个部分的导热系数 (λ) 来决定。除此之外，不同的热电模块不同的结构，如热电片冷热端尺寸与材料、内部 p 型、n 型结尺寸等，也会对其发电性能造成影响。本文建立了一种均值模型，对马洛 TG-14 热电片进行模拟计算，并通过后续搭建测试平台对其进行验证分析。

此外，热电模块本身的传热性能会导致其工作能力的不同。在以往的实验中已发现，对热电模块进行耐压填充后，其发电效率下降了，所以在本章中，对热电模块进行填充后的传热效果进行了模拟仿真分析，并通过均值发电模型对不同填充的热电模块进行了模拟仿真。

2.2 基本热电效应原理

由电流产生的可逆热效应与温差产生的电效应一起统称为热电效应^[17]。其中 3 种可逆的热电转换效应分别为：塞贝克效应 (Seebeck Effect)、珀尔帖效应 (Peltier Effect) 和汤姆逊效应 (Thomson Effect)，且这三者由开尔文关系式联系起来^{[18][19][20]}。另外 2 种不可逆的热电转换效应为：焦耳效应 (Joule Effect) 和傅里叶效应 (Fourier Effect)^{[21][22]}。

2.2.1 塞贝克效应 (Seebeck effect) 原理

塞贝克效应是指，对于两种不同的半导体如果具有温度差异会形成电压差的一种现象，又称作第一热电效应。

其原理为，当温度差存在时，导体内的载流子会从热端移动向冷端并积累在冷端，导致材料整体产生电势差。该电势差会导致材料内部产生反向的电荷流，当二者达到动态平衡时，材料两端就会形成稳定的电动势。这一效应在各种半导体上更为明显，可以用来制作温差发电器。

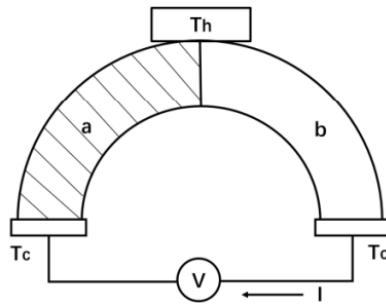


图 2-1 塞贝克原理示意图

塞贝克原理的示意图如上图 2-1，把 a、b 两种不同的半导体材料连接形成回路，热端与冷端形成温度差 $\Delta T = T_h - T_c$ ，则回路中会产生温差导致的塞贝克电动势 ΔU ：

$$\Delta U = \alpha_{ab} \cdot (T_h - T_c) = \alpha_{ab} \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

式中，温度的单位为 K， α_{ab} 表示 a、b 两种半导体件的相对塞贝克系数 (V/K)，在 ΔT 很小时， α_{ab} 可以视为常数。

α_{ab} 有正负，其符号由材料自身性质和接口处温度决定。在热接头处，电流由 a 流向 b，那么 ΔU 和 α_{ab} 为正，反之则为负。在实际的应用中，由于不同材料的塞贝克系数区别很大，如纯金属的塞贝克系数很小，一般为几十 $\mu V/K$ ；而半导体材料的塞贝克系数较大，可以达到几百 $\mu V/K$ ，所以一般都选用半导体材料来制作热电器件。

2.2.2 珀尔帖 (Peltier) 效应和汤姆逊 (Thomson) 效应原理

珀尔帖效应是指在两种不同材料连接形成的整体上施加电压，此整体会产生温度差。施加反向电压时，温度差方向对调。珀尔帖效应的现象与塞贝克效应的现象正好相反，也被称为热电第二效应。

$$Q_p = \pi_{ab} \cdot I \quad (2.2)$$

如图， Q_p 为换热量 (W)，I 为回路内电流 (A)， π_{ab} 为帕尔贴系数 (W/A)，表示接口处单位电流在单位时间内引起的换热量。当电流由 a 流向 b 时，接口处吸热，则 π_{ab} 为正，反之则为负。

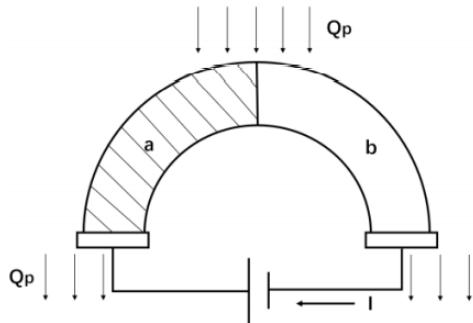


图 2-2 珀尔帖效应原理图

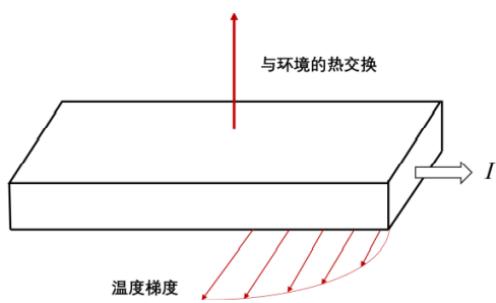


图 2-3 汤姆逊效应原理图

汤姆逊效应则如图，对存在温度梯度的导体通电，除了会产生焦耳热以外，还会形成一种吸热/放热的温差电效应。

$$Q_T = \beta I(T_h - T_c) \quad (2.3)$$

式中， Q_T 为汤姆逊热 (W)， β 为汤姆逊系数。汤姆逊效应为二级效应，大小远小于焦耳热效应，一般可以忽略。

2.2.3 焦耳热效应与傅里叶效应

焦耳热效应即由于导体自身电阻的存在，在电流通过时产生不可逆的热效应。

$$Q_J = I^2 \cdot R = I^2 \frac{\rho L}{A} \quad (2.4)$$

式中， R 表示导体电阻 (Ω)， ρ 为导体的电阻率 ($\Omega \cdot m$)， L 为导体长度， A 为导体截面积。

而傅里叶效应是热电效应会产生的另一种不可逆热效应，当导体中存在温度梯度时，高温热源会向低温热源传热。其定义为单位时间内经过均匀介质的热量，与传热方向上的温度梯度，以及介质在该方向上的垂直面积成正比。

$$Q_F = \frac{\lambda A}{L} (T_h - T_c) = K \cdot \Delta T \quad (2.5)$$

式中， λ 表示导体的热导率 ($W/m \cdot K$)， K 表示导体的总热导 (W/K)。

2.3 马洛 TG12-4 热电片温度传递仿真分析

相较于其他类型的热电片，π 型热电片马洛 TG12-4 尺寸较小，结构较为简单稳固，工作性能稳定，已经有了很成熟且较高效率的实测发电效果，所以选择它来进行整个发电的实验。

当使用 TEG 均值热电模型对热电片发电效果进行仿真计算时，需要规定其工作的冷热端温度。而在实际的实验过程中会发现，由于内部填充物质的不同，在相同的加热条件下（即相同的热端温度），热电片的冷端温度会发生变化。这是由于热电片内部的热传递发生了改变。因此为了对热电片发电性能进行计算，需要对热电片的传热模型进行仿真，计算出当热端温度相同时，冷端温度会有怎样的变化。

在具体的仿真过程中，模型只选择一对热电臂，在其上部施加循环水冷，下面是加热端。而热电片内部具体的结构示意图也如下。

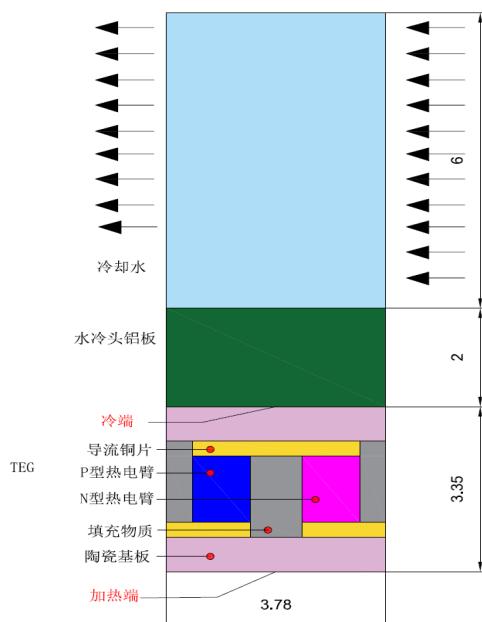


图 2-5 热电片仿真具体结构示意图

表 2-1 热电片结构具体尺寸

热电臂横截面积 (mm ²)	热电臂长度 (mm)	导流铜片厚度 (mm)	陶瓷基板厚 (mm)
1	1.35	0.3	0.7

通过改变热电片内部填充物质的导热率，来模拟耐压型热点片的工作情况，施加相同的加热温度以及水冷条件，通过 ansys 仿真分析其冷端温度，具体模型以及网格划分如下：

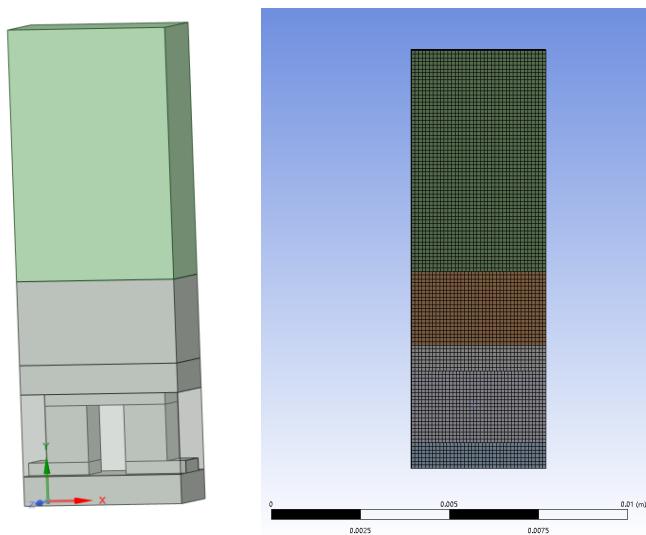


图 2-6 热电片 ansys 仿真示意图

之后将各个组成部分（水冷头铝板、热电臂、陶瓷基板、导流铜片等）设置成不同的材料，在加热端输入一个恒定的热端温度，在循环水冷端给定恒定的流速和温度，改变填充材料的导热系数，观察冷端温度变化。

在仿真过程中改变热端温度和冷却水条件，以及导热系数，变化条件如下：

表 2-2 仿真设定条件值

水温 (K)	流速 (m/s)	热端 (K)	填充物导热率 (W/mK)
296.75	0.3	423.15–473.15	0.242、1.890、1.316、0.7

Ansys 仿真过程如下：

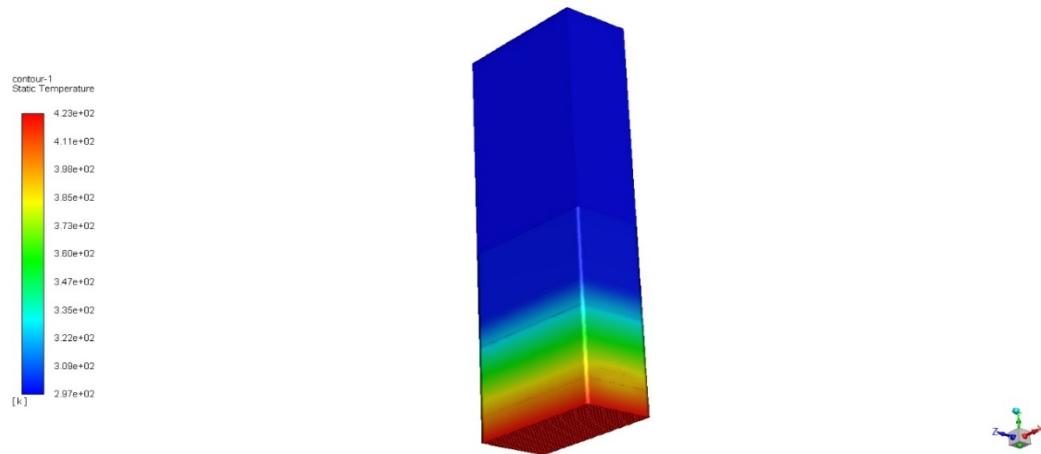


图 2-7 仿真过程示意图

将冷端端面切出，由于冷端为均匀的陶瓷材料，整体温度相同，于是取其平均温度

如图：

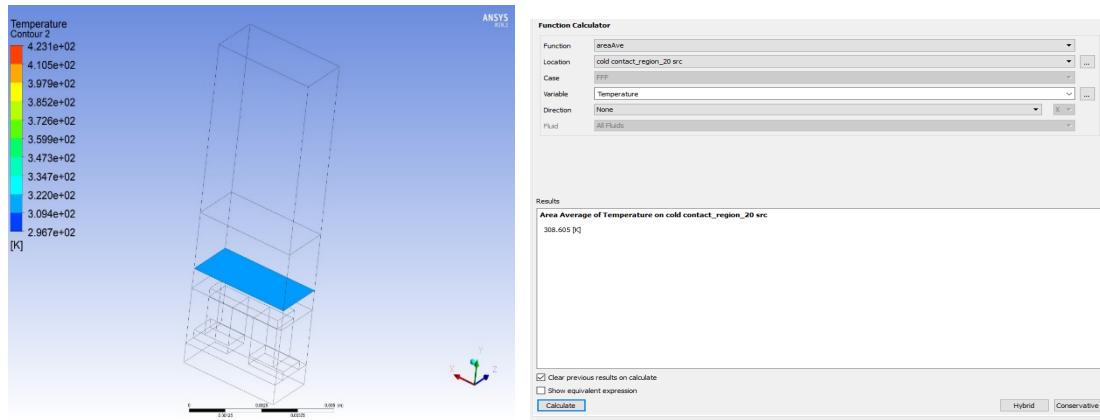


图 2-8 仿真结果取样方法

接下来通过改变输入不同的填充物质导热系数与不同的热端温度，得到其他仿真数据：

表 2-3 传热仿真结果图

热端温度(K) 填充物 导热系数	422.15	432.15	442.15	452.15	462.15	472.15
0.0242	303.21	303.63	304.098	304.594	305.093	305.594
1.89	308.605	309.5	310.366	311.355	312.307	313.237
1.316	307.457	308.293	309.122	309.96	310.78	311.204
0.7	305.895	306.495	307.186	307.893	308.605	309.321

(循环水冷温度恒定为 296.75K, 流速恒定为 0.3m/s)

如表 2-3 所示，即为填充物质导热系数变化时，冷端温度也随之变化。

可以看到，当热电片内加入填充物质时，由冷热端温度差导致的热流会通过导热率较高的填充物质传递，使得同等条件下热电片冷端温度升高，从而可能会降低热电片的发电能力。而当填充物质的导热率降低时，这一现象能得到好转，填充物质的导热系数越低，同等条件下的热电片冷端温度就越低。

2.4 针对 π 型热电片的均值热电模型

对于热电片的热电模型仿真，选择了一种均值模型，该模型是先分析计算单对 PN 结的热电效应，再根据一块热电片内部 PN 结数进行累加计算，得出整个热电片的发电

模型。

该模型有以下几个基础理想化假设：

- (1) 忽略整体的汤姆森效应；
- (2) 热电片内部 PN 结的横截面积、高度等尺寸特征保持一致；
- (3) 将热电片的内部温度视为一个均值，并忽略温度变化对塞贝克系数 α 、电阻率 ρ 和导热系数 λ 等相关参数的影响，把这些参数都取常数；
- (4) 对热电片内部的热传递进行理想化处理，认为只沿热电臂进行热传递，忽略热电臂与填充物质的热交换、热辐射；
- (5) 忽略热电片内部结构之间的接触热阻、电阻，忽略热电片的焊接层。

在此假设之上，一对 PN 结的平均塞贝克系数 $\overline{\alpha_{pn}}$ 则可以表示如下：

$$\overline{\alpha_{pn}} = |\overline{\alpha_p}| + |\overline{\alpha_n}| = |\alpha_p(\bar{T})| + |\alpha_n(\bar{T})| \quad (2.6)$$

式中， $\overline{\alpha_p}$ 、 $\overline{\alpha_n}$ 分别为热电片内 P 型热电臂和 N 型热电臂的平均塞贝克系数， \bar{T} 为热电片的平均温度，在本模型中用热电片冷热两端温度平均值来表示。则一对 PN 结电阻 R_{pn} 及导热系数 λ_{pn} 分别表示为：

$$\overline{R_{pn}} = (\overline{\rho_p} + \overline{\rho_n}) \frac{\delta_{p,n}}{A_{p,n}} = (\rho_p(\bar{T}) + \rho_n(\bar{T})) \frac{\delta_{p,n}}{A_{p,n}} \quad (2.7)$$

$$\overline{\lambda_{pn}} = \overline{\lambda_p} + \overline{\lambda_n} = \lambda_p(\bar{T}) + \lambda_n(\bar{T}) \quad (2.8)$$

上式中， $\overline{\rho_p}$ 、 $\overline{\rho_n}$ 、 $\overline{\lambda_p}$ 、 $\overline{\lambda_n}$ 分别为 P、N 两种热电臂和平均电
阻率和导热系数， $\delta_{p,n}$ 为两种热电臂的长度， $A_{p,n}$ 为两种热电臂的横截面积。

在一个热电片中有 n 对 P、N 结，对与对之间是热并联而电串联。所以一个热电片能产生的总电动势 E 和总电流 I 与其内部的 n 对 P、N 结关系可以表示如下：

$$E = n \overline{\alpha_{pn}} (T_h - T_c) \quad (2.9)$$

$$I = \frac{E}{n R_{pn} + R_{load}} = \frac{n \overline{\alpha_{pn}} (T_h - T_c)}{R_{TEM} + R_{load}} \quad (2.10)$$

上式中， R_{load} 为闭合回路中的负载电阻。

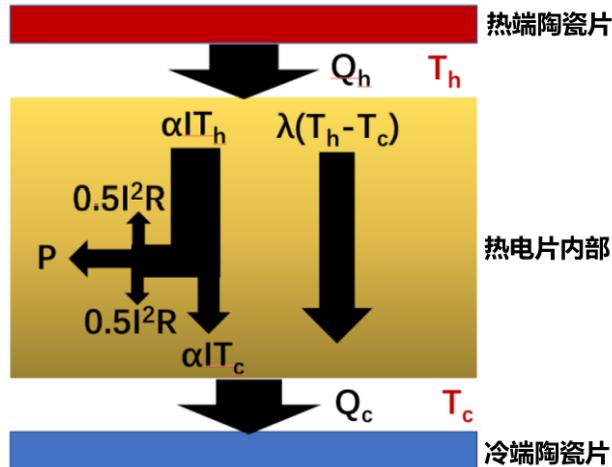


图 2-4 热电片内部能量传导示意图

基于以上假设，能够模拟出热电片内部能量传导的示意图，图中 Q_h 表示热电片从热源处吸收的吸热量， Q_c 表示其与冷源件的放热量。在考虑帕尔贴效应、傅里叶效应以及焦耳热效应之后，可以得到如下的表达式：

$$Q_h = n\bar{\alpha}_{pn}IT_h + (n\lambda_{pn}A_{p,n} + \lambda_f A_f) \frac{T_h - T_c}{\delta} - 0.5nI^2R_{pn} \quad (2.11)$$

$$Q_c = n\bar{\alpha}_{pn}IT_c + (n\lambda_{pn}A_{p,n} + \lambda_f A_f) \frac{T_h - T_c}{\delta} + 0.5nI^2R_{pn} \quad (2.12)$$

上式中，等式右边的三项分别为帕尔贴热、傅里叶传导热以及焦耳热。 A_f 表示热电片内部除热电臂外其余可被填充部分的总面积，可以通过热电片整体面积减去 n 对热电片横截面积之和来计算。在得到这些物理量之后，可以得到输出功率和转换效率如下：

$$P = I^2R_{load} = \frac{n^2\bar{\alpha}_{pn}^2(T_h - T_c)^2R_{load}}{(nR_{pn} + R_{load})^2} \quad (2.13)$$

$$\eta = \frac{P}{Q_h} \quad (2.14)$$

当回路中负载电阻达到最大时，热电片的输出功率就能达到最大。也就是当 $R_{load} = R_{TEG}$ 时，热电片有最大功率，为：

$$P_{max} = \frac{n\bar{\alpha}_{pn}^2(T_h - T_c)^2}{4R_{pn}} \quad (2.15)$$

以上就是一种理想化的 TEG 均值热电模型，通过此模型，可以仿真计算出在一定的工作条件下的发电效果。

2.5 热电片发电性能计算分析

通过上一小节的传热模型仿真分析，可以得到不同填充物质的热电片在相同加热条件下的冷端温度。接下来使用 TEG 均值热电模型对不同热电片的发电能力进行计算。如下是马洛 TG12-4 热电片的一些具体参数。

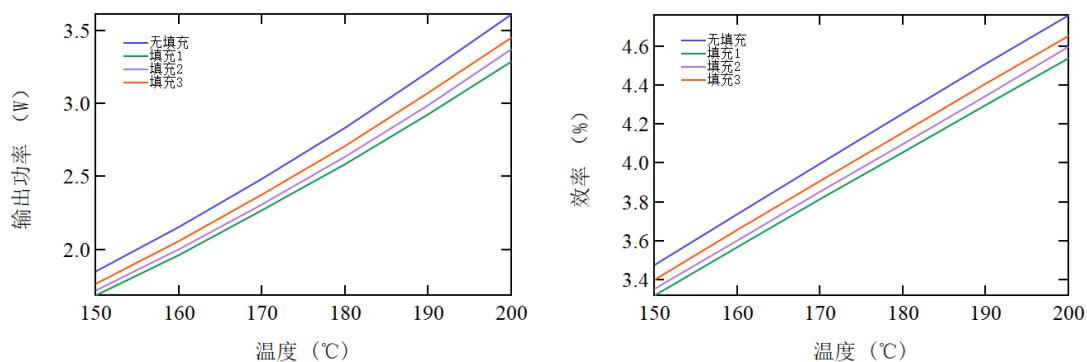
表 2-4 马洛 TG12-4 各项尺寸参数

型号	尺寸 (mm) (长×宽×高)	热电偶 数量 n	热电臂 横截面积 A(mm ²)	热电臂 长度 δ(mm)	几何比 G=A/L (cm)
TG12-4	30×34×3.4	127	1.0	1.17	0.085

要对马洛 TG12-4 具体的发电性能进行仿真分析，还需要它各个组成部分的各项参数，如导热系数、塞贝克系数等，如下所示。

$$\begin{aligned}
 \alpha_p &= 1.3875 \times 10^2 + 2.7168 \times 10^{-2}T + 1.2483 \times 10^{-3}T^2 - 1.2613 \times 10^{-6}T^3 \\
 &\quad - 1.4885 \times 10^{-9}T^4 \\
 \alpha_n &= -9.4829 \times 10 - 8.8631 \times 10^{-3}T - 1.4844 \times 10^{-3}T^2 + 1.3217 \times 10^{-6}T^3 \\
 &\quad + 1.3489 \times 10^{-9}T^4 \\
 \rho_p &= -2.9540 \times 10^{-2} - 2.7337 \times 10^{-4}T + 4.0302 \times 10^{-8}T^3 \\
 \rho_n &= 9.0606 \times 10^{-1} + 1.1875 \times 10^{-3}T - 5.8993 \times 10^{-7}T^2 \\
 \lambda_p &= 3.3234 \times 10^{-1} - 3.5200 \times 10^{-4}T + 7.5015 \times 10^{-6}T^2 \\
 \lambda_n &= -4.5021 \times 10^{-1} + 7.5533 \times 10^{-3}T - 6.3732 \times 10^{-6}T^2
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

根据上述的针对 π 型热电片的均值热电模型，针对不同热端温度下的热电片填充与否进行了仿真计算，其输出功率与工作效率如图：



（无填充即为空气，填充物质导热系数为 0.0242；填充 1 为纯无机胶，填充物质导热系数为 1.89；填充 2 为无机胶和玻璃微珠混合比例为 30:1，导热系数为 1.316；填充 3 为无机胶和玻璃微珠混合比例为 20:1，导热系数为 0.7）。

图 2-9 热电模块发电性能计算结果

可以看出，当向热电片内部进行填充之后，热电片的发电能力明显下降了（即图中填充 1），对于这样的情况，由上一步计算分析，可以知道是填充物质导致热电片冷热端热流逸散的缘故。需要对热电片进行进一步的优化，提升有填充的热电片（即耐压型热电片）的发电性能。由于仍需保证热电片的耐压性能，所以需要继续降低热电片填充物质的导热能力。

2.6 本章小结

(1) 介绍了热电效应的基本原理，对于 π 型热电片选用了一种建立了塞贝克系数 α 、电阻率 ρ 和导热系数 λ 为恒定值的均值模型来计算其发电性能，并详细介绍了该模型的计算方法。

(2) 选择了适合本实验研究的热电模块马洛 TG12-4，并介绍了其结构和工作方式。对相同供热、水冷的工作条件下的不同热电片进行了传热的仿真分析，选用了一对 PN 结进行模拟工作，得到了当填充物质改变时，热电片的不同冷端温度。

(3) 使用均值模型对不同填充物质的热电片进行了工作能力的计算分析，发现当填充物质导热系数有所改变时，耐压型热电片的工作效率能够显著提高。

第3章 热电模块高压高温实验台设计

3.1 引言

针对深海热液处高温高压的环境情况，想要具体分析并且探究热电片的耐压强度以及发电的具体能力与效率，需要设计出一套专门的理想化的模拟实验平台。此实验平台需要有加压装置，使其能够实现对试件均匀持续的加压，并且具体压力值范围可控、可测。除此之外，加温装置的部分也是必须的，具体的加热温度需要达到300℃以上来模拟海底热液高温环境。此外，基于目前已知的测量材料导热系数的方法，此实验台还引入了热阻测量的部分，这样能得出填充介质不同的热电片在同样的工作条件下其热阻具体有多少差别，能够结合已有的理论计算数据进行进一步的探究与分析，并为后续的研究提供一个可行的方向。将制备好的不同的热电片通过这样搭建好的实验台进行加压、加温实验，再测量其工作中的各项参数，与仿真分析的结果结合对比，得出实验结论。

此实验台的搭建主要分为整体框架部分、实验测量部分、控制与数据采集部分这几个部分。

3.2 实验台整体结构设计

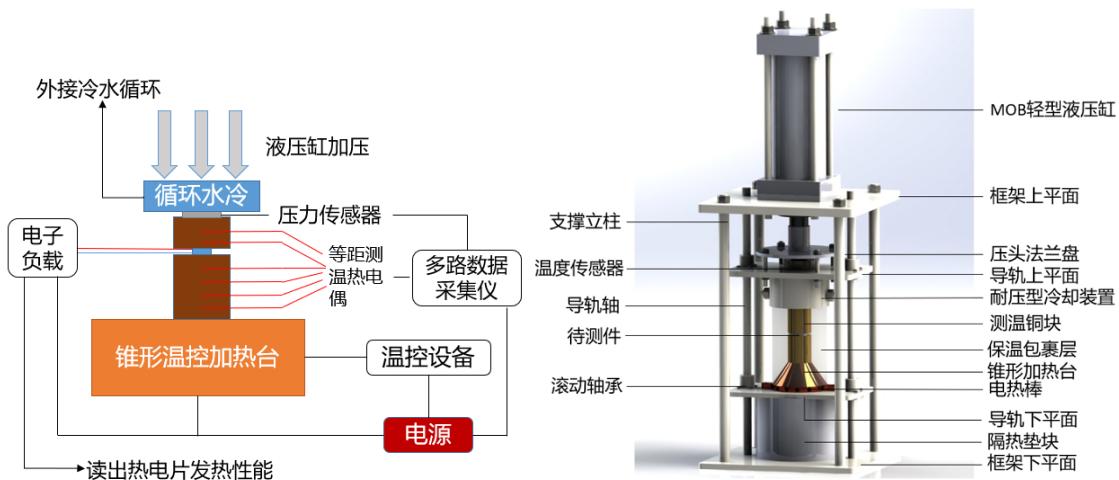


图 3-1 整体结构示意图



图 3-2 搭建成品示意图

本实验台主要可以分为整体框架部分、实验测量部分、控制与数据采集部分。

首先，为了保证实验台整体能够稳定且持续地工作，实验台需要一个稳定且便于拆卸的支撑框架，所以选用了两块平板与四根立柱通过螺纹连接的框架结构。其次，实验最重要的工作部分，需要保证能供给到需要的压力以及持续的加热，还有循环且稳定的水冷装置。最后是控制与数据采集部分，需要实现对实验台的观测以及控制，还需要同时测量热电片的发电能力（如开路电压、最大工作电压、最大工作功率等）以及热电片工作时的温度环境。

3.2.1 整体框架部分

实验平台框架的搭建有很多种选择，如半封闭箱柜式、铝合金拼装式等等。满足此次设计的实验台框架需要满足的主要功能有：1、上部可以支撑并连接加压装置；2、整体呈方形，其中可容纳测量实验处，并留有可灵活移动与拆装的余地；3、需要保证良好的水平度，保证加压过程中不会因为加压不均使得测量件断裂或是其他情况。最终本实验台选择了上下两正方形钢板来作为框架的水平面、四根合金钢立柱作为框架的支撑部分。这样的设计相较于其他的框架形式来说更好组装，四面贯通的设计也能让实验测试部分的拆装更为容易。

除此之外，框架还需要满足的一个重要功能是中间测量实验处的定位问题。由于在实验的过程中会对整体测量部分加高压，最大会达到 30Mpa，所以需要保证测量部分整

体有很好的平面度和同轴度，因此，在整体框架中加入了定位导轨。通过联通上下水平面的两根定位直导轨，用滚动轴承连接了两面长方形导轨平面，以此来定位整个实验中部的测量部分。同时，测量件之间在加工时设计了螺纹结构（如图），通过中心部位的螺纹连接来定位，以保证同轴度。



图 3-3 整体框架示意图

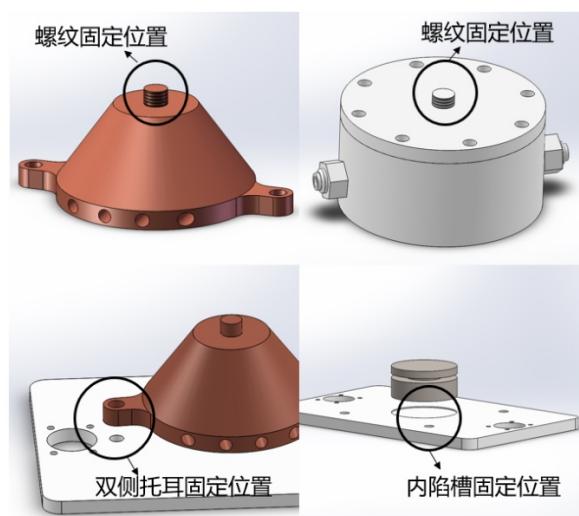


图 3-4 位置固定细节图

3.2.2 实验测量部分

实验测量部分是本实验台最重要的一部分，也是处于框架内部的中心结构。本实验台需要实现的主要功能有：1、能够对测试部分进行恒定、均匀地加压并保持较长时间的高压状态；2、能够对待测热电模块进行均匀的加热，且加热温度最高能够达到 300℃；3、在热电模块的冷端有良好的冷却装置，保证热电模块两端始终具有较大且变化不大的温度差，以保证热电模块的正常工作，同时此冷却装置需要有好的耐压性能；4、实验测量时，能够在热电模块上下读取到均匀且准确的热流数据（即温度），以估算出热电片整体的导热系数；5、在实验过程中，要尽量保证温度不散失，使得测温铜块与待测热电模块整体形成一个密闭的热流空间，以保证导热系数测量的精准性，同时也能够降低实验的整体能耗。

为了满足实验的多种功能需要，选用了一种立式双向液压缸来进行加压，设计了一种锥形圆台加热端对热端进行集中加热，对于冷却装置，设计了一种可承压的铝合金冷头。此外，在实验测温铜块整体外部采用一种保温棉包裹的措施，保证其密闭性。

3.2.3 控制与数据采集部分

在本实验台工作时，需要同时实现温度、压力的定量控制，同时需要读取热电片工作温度（包括铜块所得阶梯温度值）以及热电模块发电性能的具体参数。

首先是温度的控制，使用一款小型温控 pid，保证实验台能在 150°C 到 200°C 正常工作；压力控制则选用了一款压力传感器进行实时监测。数据的读取主要通过一种多路数据采集仪，读取到热电片工作温度以及压力传感器的数值。

3.3 元件选型与计算

3.3.1 加压装置选型

在科研探究和工业生产中，有各种各样的加压方法与装置，对于压力不够的情况也有各种增压设备。在以往的实验设计中，往往采用物理手工加压（如加紧螺栓、增加重物）或是抽真空加压的方法。这些方法能够给到的压力较小、且难以测量出具体的压力值，无法进行定量的分析计算。而在本实验台的设计中，需要对测试部分进行恒定、均匀地加压并保持较长时间的高压状态，所以不宜采用气动的加压装置。同时，本实验需要施加的压强较高，所以简单的物理加压或是抽真空加压也无法满足需求。因此最终选择使用传统的“液压油缸-液压阀-油泵”的加压装置对测量部分进行加压。

本实验预计给到待测件 30Mpa 的压力，进行以下计算分析：

$$S_{TEG} = 30mm \times 30mm \quad (3.1)$$

$$S_{\text{测温块}} = \pi \times 21.5mm^2 \quad (3.2)$$

由于测温块面积大于热电片面积，选取较大的进行计算：

$$F = S_{TEG} \times 30Mpa \approx 43544N \quad (3.3)$$

即为了达到实验设计的目的，需要提供约 4.36T 的压力。

通过对比几种商用的液压油缸，最终选用的是一种 HOB 轻型拉杆液压油缸，相较于其他工业用油缸它较轻、较小，能在提供满足本实验所需推力的条件下尽量减轻框架压力。



图 3-5 MOB 型液压缸

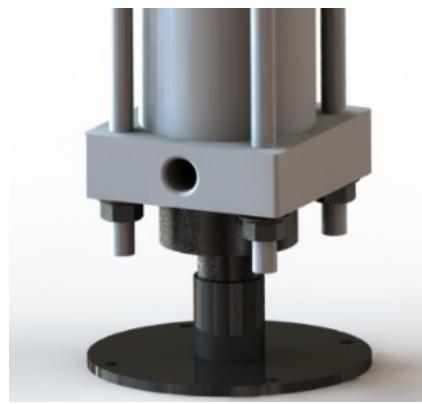


图 3-6 液压缸底部法兰盘设计

由于此液压油缸的拉杆为螺纹伸出杆，为了使加压均匀，设计了一个法兰底座与其连接，法兰底座通过螺杆与导轨平台相连，保证了水平度与同轴度。

3.3.2 加热端铜块设计

由于热量传递有自下而上的必然性，所以本实验的加热装置设置在测试部分的最下端，这样有利于热流的向上传递。由于测量件（即马洛热电片）本身尺寸较小，小型的加热模块无法满足加热需求，不能达到理想温度，而较大的加热模块会有很大的热量浪费，高温部分过大也不利于实验安全，因此本实验台采用了一种圆台形加热端，利用铜良好的导热性，将底端大量的热流通过锥形铜块汇集到顶部，实现了热量的汇集，并节约了制热成本。

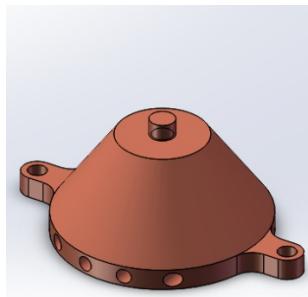


图 3-7 加热端铜块

具体的加热来源由圆台底部四个孔径内的两组热电棒提供，能保证提供可加热到250°C的加热效率。

除此之外，由于要保持良好的同轴度和平行度，在圆台形铜块上引出两耳，又在导轨下平面对应位置打通孔，两者形成对应的限位，对加热端铜块整体位置进行固定。

3.3.3 耐压型冷却端设计

对于热电片的热电实验过程中，实验台热端工作温度需要长时间保持在200℃左右，而由于热电片本身尺寸较薄，长时间在此环境下工作冷端温度会逐渐升高，冷热温差会逐渐减小，降低温差发电的性能，所以本实验台必须有冷却装置来降低热电片冷端的温度。

而由于本实验会加较高的压强在整个测试台整体，所以需要此冷却端拥有一定的抗压能力。因此针对这一设计需求，设计了一个专门的冷却端，通过圆柱腔体内的三道不同宽度的流道进行不间断地水冷，来保证圆柱腔体的冷却作用。同时由于此腔体有足够的内部支撑，能满足抗压的需求。腔体与端盖之间使用国家标准的橡胶圈进行密封，并用八颗沉头螺钉进行限位固定，保证此冷却装置整体能够正常工作。



图 3-8 冷却装置整体



图 3-9 冷却装置腔体

3.3.4 测温铜块的设计

对于热电片的发电实验，以往的实验探究主要集中在提升温度差异、增大接触面积来进行设计，目的是寻找常规状态下热电片的最佳发电模式。而在本文中，由之前的计算仿真模拟结果可知，内部填充物质的导热系数不同，会使同样加热与冷却条件下的热电片的工作效率有明显的差异。所以在本实验台的设计中，引入了测温样块，对热电片周围的热量传递过程进行测量和捕捉。

这种测温样块需要有很好的导热性能，并且其本身导热系数随温度的变化不大，因此选择了导热性能好的铜作为其材料。测温铜块的直径与待测热电片对角线长度相等，放置在待测热电片的上下两端。

测温铜块上每隔 15mm 留有测温孔径，在测试实验进行中时，通过测温孔径中的热电偶得出热电片上下两端的温度分布情况，从而可以计算出热电片整体导热系数的一个平均值。

相较于以往的实验，设计测温铜块的另一个显著优点是可以得出冷端的温度情况，对于热电片工作时的计算分析能够更加准确。

3.4 数据采集装置

本实验的数据采集部分共分为三个方面：实际压力值测量、热电片冷热端温度测量以及热电片发电效率测量。

在液压油缸工作时，油温升高或是液压杆伸出分压都会导致液压缸内压并不是压在待测热电片上的真实压力。所以选择了一种压力传感器放置在压杆以下，通过其相连的数据采集仪表读出压力的具体值。

在本测试实验中，温度的读取至关重要。温度不仅仅要用来作为热电片两端温差的观测值，也要通过上下的测温铜块分析出待测热电片上下的热流情况，从而对热电片整体的导热性能进行测算。因此本实验采用了一种多路数据采集仪，通过十组热电偶对实验区域温度进行检测。在整个实验区域，由于要保证热流的封闭性，整个测量区域的保温工作极其重要。因此在实验过程中，需要对加热铜块到上测温铜块整体再进行保温棉的包裹，保证内部热量传导过程中不散失。

在对待测热电片发电效率的测量过程中，主要观测值为其开路电压、工作电压以及工作效率。这些数据的读取通过外接一个模拟电阻测量箱来实现。

3.5 本章小结

(1) 设计了一款专门用来测量热电片在高温高压状态下工作效率的实验台。该实验台主要由加压装置、测试工作部分、外部整体框架、数据接受与处理等组成。该实验台能够进行灵活组装拆卸，在测试的过程中能够保证整体的平行度和同轴度。

(2) 该实验台在本身加压、加热的功能以外，还可以通过两组测温铜块对热电片的导热性能进行量化测量分析，相较于以往只是通过读取热电片发热效率，此实验台的搭建可以实现对其本身导热性能的观测，以及更准确的热流分析。

第4章 发电模块试验研究

4.1 引言

耐压型热电片之所以能够在高压高温环境下工作，是因为相较于普通热电片，其内部不再是中空状态，而是有填充物进行支撑，使其在高压状态下也能正常工作，不会变形或是失效。但是以往的实验发现，对热电片进行填充会导致其发电效率下降，甚至只有普通热电片发电效率的一半。针对于如何能保证热电片在拥有耐压性能的同时也能有较好的工作能力，进行了以下实验进行探究。

4.2 发电模块灌封胶导热系数测量

对于耐压型的热电片，填充耐高温无机胶会使其耐压性能大大提升，不再会在高压环境下失效或断裂，但同时由于无机胶的填充，使得热电片冷端与热端通过 PN 结的热量传递减少了，所以发电效率也就被降低了。为了在保证耐压性能（即不能使热电片中空）的基础上提升发电效率，只能降低热电片冷端与热端之间通过填充物传递的能量。也就是需要降低填充物的导热系数。

针对这一问题，查阅相关研究资料发现一种低导热率的新型材料：一种低密度玻璃微珠。计划通过它与原填充物（耐高温无机胶）混合，以求降低填充物整体的导热系数，从而达到提高耐压型热电片发电效率的目的。

在进行混合、填充以及发电实验验证之前，先需要对这种混合化合物的导热系数进行测量，确实这种方法是否能降低填充物的导热系数。

查阅资料与相关研究课题，找到了能够测量化合物导热系数的设备，其测试原理如下：利用热阻性材料做成一个平面的探头，同时作为热源和温度传感器。镍的热阻系数——温度和电阻的关系呈线性关系，即通过了解电阻的变化可以知道热量的损失，从而反映样品的导热性能。

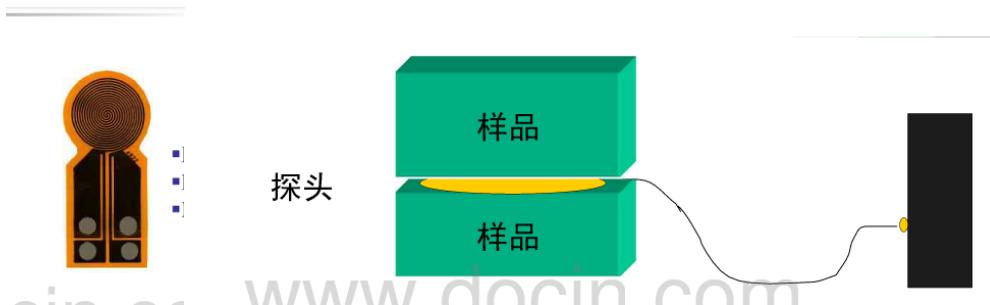


图 4-1 导热系数测试示意图

该实验主要流程如下：1、根据样品的尺寸要求，将待测材料（几种不同组成配比的无机胶玻璃微珠混合填充物）制成一定的标准样件；1、烘箱通过鼓热风，使整个箱体里都是 120℃（或 150℃）度环境；2、将测量装置放入箱体内，最上面用螺钉压紧；3、两个样件之间的探头给一个瞬间的加热量，测试一段时间内探头的热量损失；4、等待半小时，样块内温度恢复到均匀后，进行第二次试验。

在实验之前首先需要对待测样件进行制备。实验样品的要求如上述所说，为了达到一定的标准，加工了一些符合条件尺寸的聚四氟乙烯环，将其使用透明胶反向固定在一平面上，按照比例配置好无机胶混合物后，灌入环内。等待 24 到 48 小时至其完全风干，取下后再进行进一步打磨，最后得到符合要求的样件进行测量。

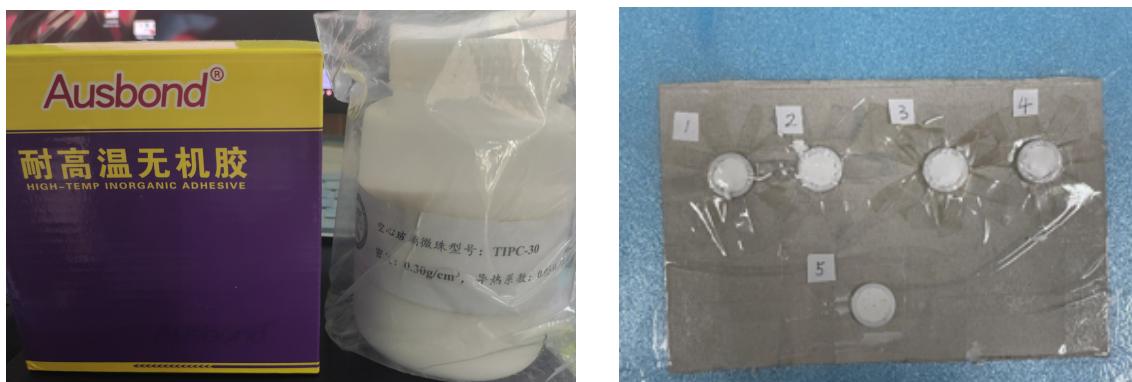


图 4-2 无机胶与玻璃微珠及样件制备

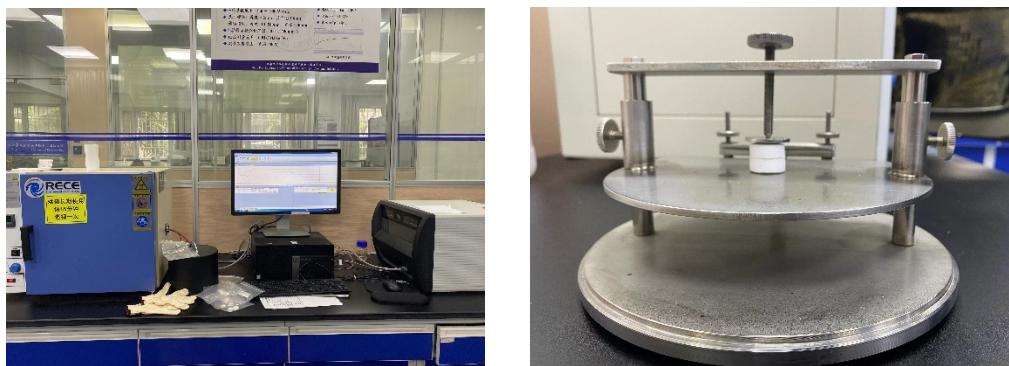


图 4-3 导热系数测量平台

表 4-1 导热系数测量实验结果

无机胶与微珠质量比	导热系数 (W/mK)	热扩散系数 (mm ² /s)	热容 (MJ/m ³ K)
1:0 (纯无机胶)	1. 880	0. 0310	60. 67
40:1	1. 447	0. 0771	19. 29
20:1	1. 272	0. 0716	18. 63

通过导热系数的测定，如表 4-1 所示，在 120℃ 条件下，不加微珠的无机胶导热系数约为 1.880 (W/mK)，添加少量微珠（与无机胶质量比为 1:40）的无机胶混合物导热系数约为 1.449 (W/mK)，添加适量微珠（与无机胶质量比为 1:20）的无机胶混合物导热系数约为 1.307 (W/mK)。由此得出结论，添加新材料之后，原填充物的导热系数会显著下降，并且玻璃微珠添加得越多，导热系数越低。

通过测定导热系数的实验，得出了添加新混合物能降低填充物的导热性能，为之后对热电片的填充以及发电实验提供了理论上的可行性。

4.3 耐压型热电模块制备

由之前的研究可知添加新的填充物可以提高耐压型热电片的发电性能。为了进一步具体探究对比其发电效果，对热电片进行了不同填充并进行发电实验。

在实验开始之前，首先要对热电片进行填充制备。马洛 TG12 热电片本身的结构虽然是中空的，但是空隙较为狭窄，PN 结之间间距小，且冷热两端之间高度差也较小。因此对于 TG12 热电片的填充需要保证间隙都能被填充物填满，并尽可能减少空隙与气泡。针对马洛 TG12 热电片的这种特殊情况，采用的方案是使用硬塑料板粘贴在热电片两端，用透明胶带包裹，将配比好的液态填充物从下而上地挤进热电片内。一开始采用的灌胶方法在热电片的边缘有一些裸露、灌胶不匀的现象，后来又改进了灌胶方案，增大了灌胶时热电片两边的边界余量，最终得到了封灌完整、均匀的耐压型热电片。

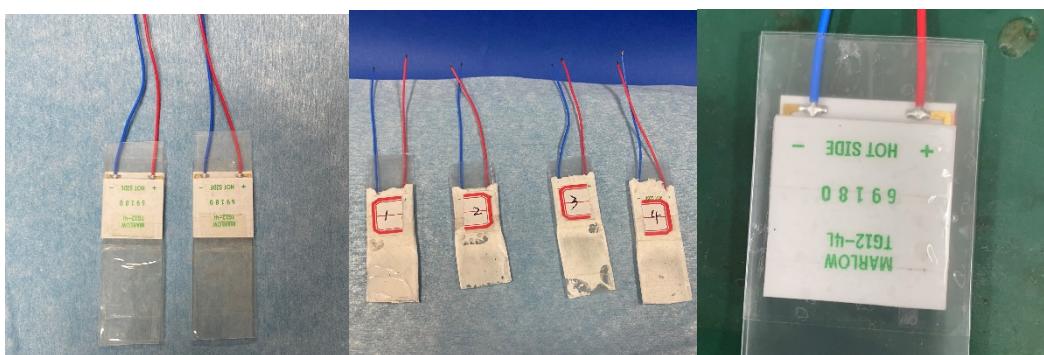


图 4-4 热电片填充过程

此外在混合配比填充物的过程中，由于密度差异，无机胶本身的固态粉末部分和玻璃微珠很难搅拌均匀。为了防止出现由于混合不匀导致热电片内部性能不均的问题，选择了一种固态粉末搅拌混合装置，在配比填充物的过程中对两种不同的固态粉末进行充分地混合均匀。



图 4-5 固态粉末混合装置

4.4 耐压型热电片发电性能实验

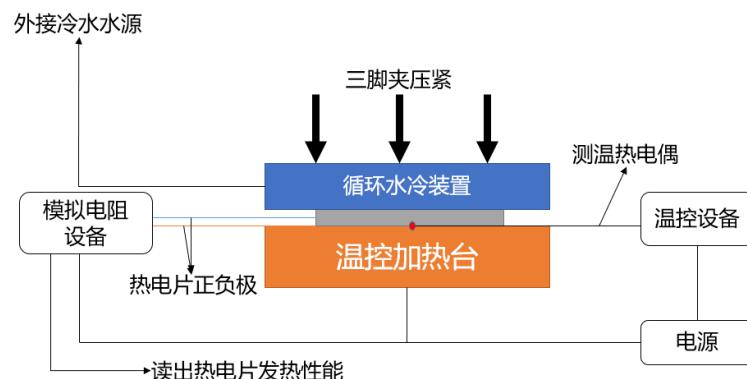


图 4-6 耐压型热电片发热性能实验示意图

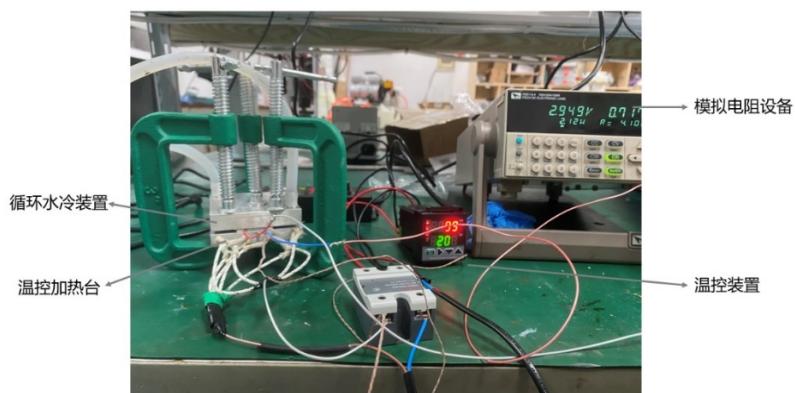


图 4-7 耐压型热电片发热性能实验实物图

耐热型热电片发热性能实验的示意图如图所示。主要由循环水冷装置、温控加热台、测温采集装置以及模拟电阻设备等部件组成。其中，由四根电热棒供热的温控加热台位于最底部，耐压型热电片上下装有导热铜块使其受热均匀，接有循环水冷的冷却模块位于最上端，通过三角夹将整个结构夹紧，使得热电片能够与冷热源充分接触。温度的拾取通过固定在热电片冷热两端的两个热电偶来测量，连接已有的多通道测温装置进行识别，得到实时的热电片冷热两端的温度。采用一种可以模拟电阻的电子负载装置实时测量热电片的输出性能：1、将其工作调整到恒压状态，连接温控装置进行实验。得到实时温度下对应的热电片开路电压以及实时冷端温度；2、将其工作调整到恒压状态，调节模拟电阻阻值至热电片输出功率显示为最大值，连接温控装置进行实验，得到实时温度下对应的热电片的闭路电压与输出功率。

在此实验中，为了减少热电片与导热铜块之间由于接触缝隙必不可少的接触热阻，在热电片的冷热两端都涂满了导热硅脂，进一步减少器件的热量损失，提高热量传递效率。

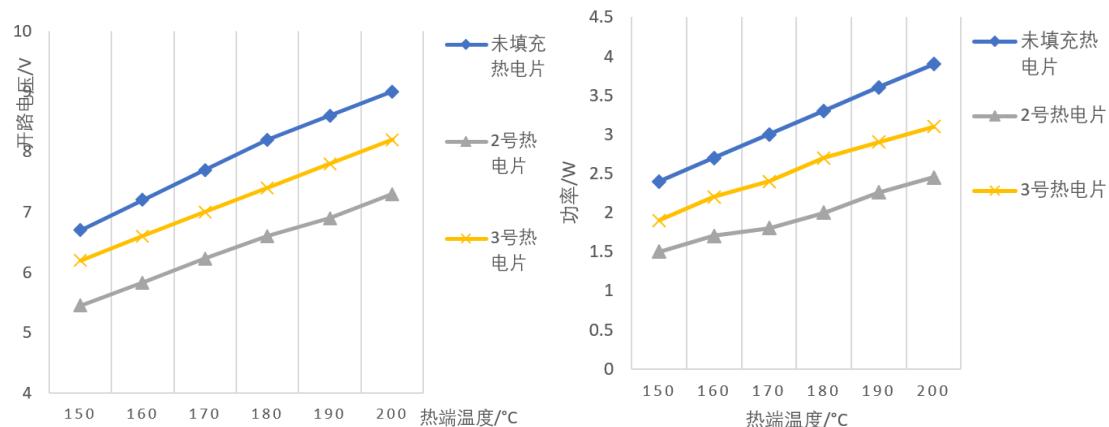


图 4-8 耐压型热电片发电性能实验结果

本实验制备并测量了三种热电片：作为对照组的无填充中空一号热电片、纯无机胶填充的二号热电片以及无机胶与玻璃微珠混合填充（质量比为 20:1）的三号热电片。可以观察到，在同样的热端加热条件下，不耐压的对照组热电片发电功率最好，而添加了无机胶的耐压型二号热电片发电性能就下降了很多，在 150°C 的加热温度下发电效率只能达到以往的 62.5%，在 200°C 的加热温度下发电效率只能达到以往的 62.8%。而混合了玻璃微珠之后得到的三号热电片，其发电效率又有了明显的提升，在 150°C 的加热温度下其发电效率能达到一号热电片的 79.2%，在 200°C 的加热温度下发电效率能达到

一号热电片的 79.5%。

本实验通过测量三种热电片在相同工作温度、工作环境下的发电效率，证明了通过调整耐压型热电片填充物的成分，可以有效提高耐压型热电片的发电性能与发电效率。

4.5 热电模块耐压与发电能力综合实验

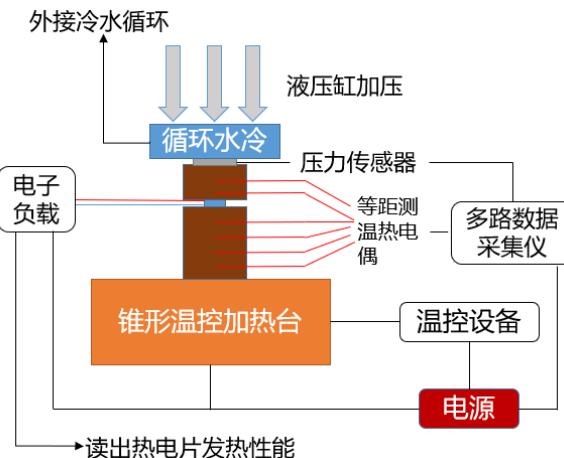


图 4-6 耐压与发电综合实验示意图



图 4-7 耐压与发电综合实验实物图

在搭建好本文第三章所设计的实验台之后，可以进行耐压型热电模块实际的耐压能力测量以及一定高压下其发电能力的观察。其实验装置如图所示，具体各部分结构设计与选型在第三章中有详细介绍。

当实验进行时，锥形加热台底部的四根电热棒对实验台进行加热，锥形铜块的设计利于热量的集中，在 600W 的安全加热功率下就可以使热电片热端温度达到 220℃。通

过两块有均匀间距测温孔的圆柱铜块将待测热电模块压紧在冷热端之间，油测温孔读出热电片冷热端温度并观察其上下热流情况；冷端通过不间断地循环水冷进行降温，其上与导轨面通过中心螺纹进行定位，压力传感器得出最准确的施加在待测模块上的压力，其输出数据和温度数据都通过上部的多路数据采集仪进行实时的读取。在此实验中，为了减少热电片与导热铜块之间由于接触缝隙必不可少的接触热阻，在热电片的冷热两端也都涂满了导热硅脂，进一步提高热量传递效率。

具体操作过程中，选取特定的时间节点读出热电片在电子负载处的发电性能数据，并与此时热电片所处压力、温度综合起来，得到热电模块耐压与发电的综合性能。

表 4-2 不同压力下热电模块工作情况

设定压力(Mpa)	热端温度 (°C)	冷端温度 (°C)	电压(V)	功率(W)	实际压力(Mpa)
5	148.48	61.63	1.91	0.87	5.29
	174.82	66.48	2.26	1.22	5.38
10	208.96	78.64	2.5	1.5	4.76
	147.76	57.71	2.04	0.98	9.69
15	175.06	63.07	2.4	1.37	9.33
	210.05	74.83	2.67	1.67	8.10
15	146.01	58.14	1.99	0.94	15.32
	172.6	62.29	2.39	1.36	15.16
	201.01	69.2	2.7	1.73	14.17

在测量热电模块的耐压性能时选用了填充后发电性能最好的一种热电片，在以往的实验中，无填充物的热电片在加压 5Mpa 以上时开始出现工作不够稳定的情况，而到了 10Mpa 时会出现失常、断裂的现象。因此本次实验选择了 5Mpa、10Mpa、15Mpa 三种压力值来对填充后的热电片进行实验观察，发现在对其进行填充后，可以承受比以往高很多的压力，且工作能力差别不大。

4.6 本章小结

（1）对于拟采用的填充物的导热性能进行了测量，测量了耐高温无机胶本身、耐

高温无机胶与玻璃微珠的两种不同比例混合物（质量比 40:1 和 20:1）三种试样的导热系数，确认了在耐高温无机胶中加入低密度玻璃微珠能够有效降低其导热性能，为后续的耐压型热电片的制备与改良探究提供了方向和理论依据。

(2) 对于热电片进行了不同配比填充物的填充，使其具有耐压型；对于三种不同填充内容的热电片进行发电性能测试实验，证明了通过改善热电片填充物质（多种材料进行混合）可以提升热电片的发电效率，使其相对于仅填充无机胶的普通耐压型热电片来说，拥有更接近于理想状态的发电能力，能达到理想发电效率的 79.5%。

(3) 利用搭建好的实验台对已填充的热电片进行了耐压测试，发现其较以往具有很好的耐压性能，目前测试条件下可在 15Mpa 均匀压强下稳定工作。

第5章 总结与展望

5.1 工作总结

本文在了解了国内外热电技术发展现状，以及深海热液处热电器件的研究进展之后，针对一种填充式的耐压热电模块的发电性能进行了仿真计算、实验分析，并改进了填充物的性质，具体研究工作总结如下：

(1) 对于热电模块的发电性能提出了一种均值计算模型，并针对一款特定的、工作能力较好的热电片（马洛 TG12-4）进行了具体的定量计算分析。对于热电片内部填充物的改变对其传热的影响进行了仿真分析，并将结果用前述均值模型进行了理论计算。

(2) 设计了一款可以模拟海底热液处高温高压环境的实验台，该实验台主要由加压装置、测试工作部分、外部整体框架、数据接受与处理等组成。该实验台能够进行灵活组装拆卸，在测试的过程中能够保证整体的平行度和同轴度。

(3) 对于降低填充物质的导热系数，选用了一种低密度玻璃微珠，将其与原耐高温无机胶进行多种比例的配比，并联系专门的测试平台测量了其导热系数。用不同配比的填充物质对热电模块进行填充，待其凝固后，实验测试了其在相同加热条件、相同水冷条件下的发电效率，得出了结论：加入新物质后，耐压型热电片整体发电性能大有好转。

5.2 研究展望

本文对耐压型热电片进行的实验探究以及优化处理，使得这种灌胶型热电片已经有了良好的耐压性能以及发电性能。为了进一步提高热电模块耐压性能、发电性能以及实际工作中的应用，以下方面待进一步研究：

(1) 由于加工进程的原因，目前的高温高压实验台虽然组装完成、也进行了实验，但是还有许多不太完善的地方：加压装置由于阀的设计较为简单，目前不能保持稳定，在长时间的工作中有泄压的现象；压力传感器的读取不够精确，需要进一步研究；保温材料不够完善，热量流失较为严重。以及在目前的实验中还没有测量耐压型热电模块的耐压极限。在后续的研究中需要继续加压下的发电实验以及实验台的优化。

(2) 对于热电片的填充，可以考虑是否还有其他粘性更好、密度更低的耐高温无

机材料，进一步优化其发电性能，以至于接近其最佳性能。

（3）单个的热电模块只是热电器件最基础的组成部分，为了将此种耐高压的热电模块应用于实践，还需要进行整个器件的设计、计算。

参考文献

- [1] Di Iorio D, Lavelle J W, Rona P A, et al. Measurements and models of heat flux and plumes from hydrothermal discharges near the deep seafloor[J]. Oceanography, 2012, 25(1): 168-179.
- [2] Chen Y H, Yang C J, Li D J, Jin B, Chen Y. Study on 10 kVDC powered junction box for a cabled ocean observatory system[J]. China Ocean Engineering, 2013, 27(2), 265-275.
- [3] Chen Y H, Yang C J, Li D J, Jin B, Chen Y. Design and application of a junction box for cabled ocean observatories[J]. Marine Technology Society Journal, 2012, 46(3), 50-63.
- [4] 白慧仁, 焦有梅. 能源危机与缓解能源危机的探析[J]. 能源与节能, 2005
- [5] Yang Y, Guo Dong Xu. A Prototype of an Implantable Thermoelectric Generator for Permanent Power Supply to Body inside a Medical Device[J]. Journal of Medical Devices, 2014, Vol.8/014507.
- [6] Xing N, Yu J, Wang S. Experimental study on low-temperature waste heat thermoelectric generator[J]. Journal of Power Sources, 2009.
- [7] Cornett J, Chen B, Haidar S, et al. Fabrication and Characterization of Bi₂Te₃-Based ChipScale Thermoelectric Energy Harvesting Devices[J]. Journal of Electronic Materials, 2016: 1-3.
- [8] Chen S, Ren Z. Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications[J]. Materials Today, 2013, 16(10): 387-395.
- [9] Shi X L, Zou J, Chen Z G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7399-7515.
- [10] Wei J, Yang L, Ma Z, et al. Review of current high-ZT thermoelectric materials[J]. Journal of Materials Science, 2020: 1-63.
- [11] Weinberg, F. J.; Rowe, D. M.; Min, G. Novel High Performance Small-Scale Thermoelectric Power Generation Employing Regener-ative Combustion Systems.J. Phys. D: Appl. Phys.2002,35, L61–L63.
- [12] Crane, D. T.; Bell, L. E. Progress Towards Maximizing the Performance of a Thermoelectric Power Generator. In2006 25th International Conference on Thermoelectrics; IEEE, 2006; pp 11–16.
- [13] Luan, Ming. Electric Power Generation from Deep Sea Hydrothermal Vent Using Thermoelectric Generators[D]. The University of Tokyo. 2014.
- [14] Xie Y, Wu S J, Yang C J. A thermoelectric cap for seafloor hydrothermal vents[J]. Energy Conversion & Management, 2016, 109: 166-174.
- [15] Xie Y, Wu S J, Yang C J. Generation of electricity from deep-sea hydrothermal vents with a

- thermoelectric converter[J]. Applied Energy, 2016, 164: 620-627.
- [16] 张骐昊, 柏胜强, 陈立东. 热电发电器件与应用技术:现状,挑战与展望[J]. 无机材料学报, 2019, v. 34;No. 233 (03) :49–63.
- [17] 柳长昕. 半导体温差发电系统实验研究及其应用[D]. 大连理工大学, 2013
- [18] Sales B C. Thermoelectric materials - smaller is cooler[J]. Science, 2002, 295(5558): 1248–1249
- [19] Xiong Y, Long R, Liu D, et al. Solar energy conversion with tunable plasmonic nanostructures for thermoelectric devices[J]. Nanoscale, 2012, 4(15): 4416– 4420
- [20] Wang N, Han L, He H, et al. A novel high-performance photovoltaic-thermoelectric hybrid device[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3676– 3679
- [21] Kraemer D, Hu L, Muto A, et al. Photovoltaic-thermoelectric hybrid systems: a general optimization methodology[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(24350324)
- [22] 邓志杰, 郑安生. 半导体材料[M]. 化学工业出版社, 2004.

