

相变材料储热对热电模块发电性能的影响

刘安邦, 吴子华, 谢华清, 王元元, 邢姣娇

(上海第二工业大学环境与材料工程学院, 上海 201209)

摘要: 研究了相变材料储热对热电模块 (thermoelectric module, TEM) 发电性能的影响。通过将相变材料直接嵌入到 TEM 与热源接触的位置, 当热源停止工作或被移除时, TEM 可利用相变材料在升温阶段存储的热能继续发电。实验结果表明, 在冷端温度设定的条件下, 增大相变材料的高度和直径, 可增强嵌入相变材料的 TEM 的发电性能。在该实验中嵌入相变材料量最大的 TEM“d30h8”发电量相较于没有嵌入相变材料的 TEM 增加了约 12.68%。

关键词: 热电发电; 废热回收; 相变材料; 能源转换

中图分类号: TK 11; O 472

文献标志码: A

0 引言

汽车尾气不仅污染大气环境, 在排放过程中还带走大量废热, 如能有效利用这部分热能, 既能减少环境污染, 同时还可以间接提高汽车发动机的工作效率^[1-2]。热电发电是一种能够将热能直接转换为电能的绿色环保能源技术^[3-4]。基于该技术制成的热电发电机 (thermoelectric generator, TEG) 具有结构简单、性能可靠、且较容易回收低品位热能等优点^[5-7], 而这些优点也符合对汽车尾气废热回收与转换的要求。TEG 通过作用在热电材料冷热两端之间的温差进行发电, 其中热电材料的性能和器件结构是决定热电发电能源转换效率的关键因素^[8]。热电材料的性能主要取决于优值系数 ZT ^[9], 其表达式为 $ZT = S^2 \sigma T \kappa^{-1}$ 。其中: S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为温度。由表达式可知, 要提高热电材料的热电转换效率, 需要提高 Seebeck 系数和电导率, 减小热导率。而对于热电器件结构, 重要的是优化给定面积中热电偶的数量及热电器件的尺寸。Hsu 等^[10]设计了一种用于回收废热的系统, 使用了 24 个热电发电模块将来自汽车的排气管的废热转换成电能。Yee 等^[11]研究表明, 在系统层面的结构设计上, 如果能够使用足够短的热电腿与其

他配件相结合, 即使是非常昂贵的热电材料也可以具备很高的性价比。

虽然各国研究人员对热电器件的设计进行了大量相关研究, 但其能量转换效率仍然有限。当热排放量较大时, 大部分热能未能被及时转换为电能, 导致极大的浪费。如汽车发动机在不同的运行状态下, 废热排放存在时间和空间上的不连续性和不稳定性问题^[12]。TEG 的热端温度也会随废热排放量的变化而发生改变, 无法做到稳定输出电能。对于上述情况, 利用相变材料发生物相变化时可以吸热放热的物理特性, 将这些不易利用的热能收集储存起来, 待积累到一定量时可以减少复杂的热排放工况对 TEG 的稳定输出带来的不利影响。众所周知, 相变材料 (phase change material, PCM) 具备较大的相变潜热, 在从固相变为液相的过程中, PCM 可以储存大量的热能。与传统的显热储能材料不同, PCM 几乎是在相对恒定的温度下吸收和释放热量, 且单位质量储存的热能比常见的材料 (如水, 沙子等) 多 5~14 倍^[13]。将 PCM 置于 TEG 的热端, 多余的热能可以储存在 PCM 中, 当热源被移除或停止工作时, PCM 存储的热可支持 TEG 继续产生电能。

国内外一些研究机构已经对将 PCM 与 TEG 相结合进行了初步尝试。Agbossou 等^[14]设计了一种

收稿日期: 2017-03-16

通信作者: 吴子华 (1978-), 男, 山东临沂人, 教授, 博士, 主要研究方向为微纳技术在新能源材料中的应用。

E-mail: wuzihua@sspu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金 (51476095), 国家自然科学基金重大项目 (51590902), 上海青年东方学者 (QD2015052), 上海第二工业大学校基金项目 (EGD16XQD04), 上海第二工业大学研究生创新基金项目 (EGD16YJ021) 资助

可利用太阳能热发电的 TEG 装置,他们提出在该装置的散热器内填充相变材料,并将其安装在 TEG 的其中一侧。当夜间光照不足时,TEG 仍然能够利用相变材料在白天储存的热能继续发电。Yoon 等^[15]利用过饱和乙酸钠三水合物(SSAT)作为相变材料并对其进行封装,SSAT 在受外力触发后在结晶过程中会释放潜热,依据该原理设计出触发式热电发电机(IT-TEG),单个 IT-TEG 在 SSAT 的相变过程中最高可产生 2.08 mW 的瞬时功率。Jo 等^[16]提出在热电发电机热端嵌入相变材料,当热源被移除后,热电发电机可以利用先前储存在相变材料中的热能继续发电。Elefsiniotis 等^[17]将有机相变材料封装在铝制容器内并安装在 TEG 的热端,在周围环境温度为 25 °C、热端的最高温度范围为 180~190 °C 的条件下,获得的总电能最高可达到 81.4 J。Tan 等^[18]通过在被动式冷却设备上使用低温相变材料,增大了 TEG 系统冷热两端温差,间接提高了能量转换效率。

目前多数研究将 PCM 应用在 TEG 系统的散热器中,期望通过进一步扩大 TEG 冷热两端温差来提高工作效率。但当来自热源的多余热量储存在 PCM 中时,随着散热器温度逐渐升高,TEG 冷热两端的温差也在逐渐下降,进而影响到 TEG 的发电性能。当移除 TEG 的热源时,随着热端温度下降,PCM 又作为新热源使得 TEG 的输出电流方向发生改变,对于热源停止工作或发生周期性变化的情况,则还有可能使 TEG 的发电中断。而将 PCM 直接嵌入到 TEG 与热源接触的位置,在增强热源与相变材料之间的热传递的同时,还可以保证 PCM 完全相变并且不影响 TEG 的发电性能。当热源停止工作时,TEG 可利用 PCM 存储的热继续发电,且不会发生电流方向的变化。

1 实验设计

本实验使用甘露醇(产品编号 M108828, AR98.0%, aladdin)作为相变材料。甘露醇为 β 晶型结构,具有化学性质稳定,无吸湿性等优点,在 250 °C 内具有很好的热稳定性。其固-液相转变温度为 164.6 °C,相变潜热为 322.8 J/g,导热系数为 $0.6 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,是理想的中温相变蓄热材料^[19]。实验装置如图 1(a)所示,由热电模块(thermoelectric

module, TEM)、真空泵、冷热源控制器及数据采集器等设备构成。TEM 实物图如图 1(b)所示,主要部件为直径 5 mm、长度 20 mm 的圆柱形单臂 P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电材料(由中国科学院上海硅酸盐研究所提供),以及边长 40 mm、高度 15 mm 的长方形聚合物容器(由型号为 F-800 的 Feintool 隔热板制成)。其中 P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}$ 热电材料的电导率为 $11.4 \mu\Omega \cdot \text{m}$,热导率为 $1.17 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ^[20]。聚合物容器主要由玻璃纤维和 ZrO_2 制成,热导率为 $70 \text{ mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,且在 800 °C 内不会发生形变^[21],其内部为半开放式圆柱形空间,以保证尽可能多的 PCM 填充于容器中,在位于底部的圆心预留了用于安装热电腿的插孔。将 PCM 甘露醇完全嵌入并填满聚合物容器的内部空间作为储热模块,使用型号为 WRPB-1 的高精度 K 型热电偶(允许误差为 $\pm 0.57 \text{ }^\circ\text{C}$)测量 TEM 冷热端温度,最后通过型号为 34970A 的 Agilent 数据采集器收集 TEM 的各项性能参数(输出电压的测量精度为 $\pm 0.11 \text{ mV}$)。图 1(c)为 TEM 的截面示意图,由图可见,2 个铜电极分别固定在热电腿的上下两端,单臂热电腿在竖直方向直接穿过储热模块,嵌入到储热模块内部的 PCM 位置靠近 TEM 顶端,即嵌入的 PCM 沿竖直方向的位置是不对称的。在测试期间,实验装置内部始终处于真空环境中,以消除因空气对流引起的热传递的影响。为保证测量结果的准确性,对测量数据取平均值。

在冷端温度设定在 15 °C 的条件下,当热源与 TEM 顶端贴紧并开始升温时,热端的温度会逐渐升高,TEM 冷热端之间的温差也会随之逐步增大。由于塞贝克效应,TEM 可利用温差来产生电能。当热源开始供应热能时,通过热传递 PCM 的温度逐渐升高,当温度达到其熔点时,PCM 从固态逐步转换为液态。在该相变过程中,由于 PCM 存在潜热效应,大量的热能存储在 PCM 中。因为 PCM 和 TEM 之间的热阻远远大于热源和 TEM 之间的热阻,所以 TEM 热结的温度始终受制于热源输出的控制,而不受其他因素的干扰。而当热源停止供应热能时,PCM 的物相从液态逐步转换为固态。在此过程中,PCM 将之前从热源吸收存储的多余热能释放出来,作为新的热源继续供应热能。由于从 PCM 释放的热量比由聚合物容器存储的热量大多得多,故 TEM 的热结温度主要由 PCM 的熔点和存储的相变潜热

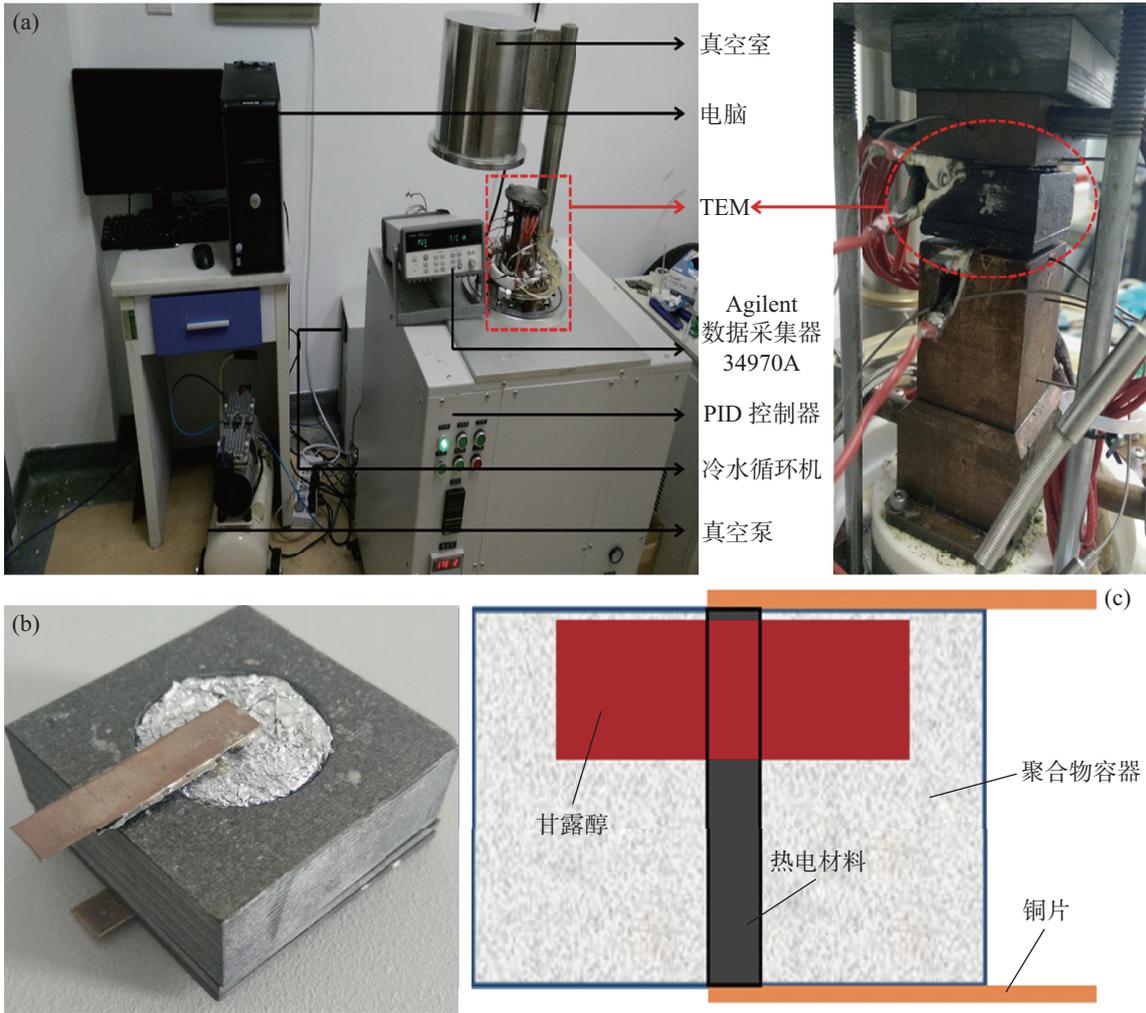


图 1 (a) 实验装置, (b) 组装好的 TEM, (c) TEM 的截面示意图
 Fig. 1 (a) Experimental device, (b) The fabricated TEM, (c) Schematic view of the proposed TEM

决定, 这使得即使热能供应不足或热源被移除后, TEM 热端的温度仍然能够在一定时间内保持在熔点附近。考虑到 PCM 相对于 TEM 热端的热阻远小于对冷端的热阻, 这样也可以保证 TEM 的发电性能在短时间内不受影响。

2 结果与讨论

为了研究嵌入 PCM 的量对 TEM 发电性能的影响, 本实验分别依据 PCM 的直径和高度建立了 2 个系列, 分别命名为 A 组和 B 组。在 A 组中, PCM 的圆形横截面直径都为 30 mm, 高度分别设定为 2、4、8 mm; 在 B 组中, PCM 的高度都为 8 mm, 圆形横截面直径分别设定为 24、26、30 mm。在以下各图中, “blank” 表示未包含 PCM 的 TEM, “dxhy” 表示 TEM 中储热模块嵌入 PCM 的直径和高度, 如

“d30h8” 表示直径为 30 mm、高度为 8 mm 的圆柱形 PCM 放置在储热模块的内部空间内, 其他组合均具有相似含义。

嵌入不同量的 PCM 对 TEM 发电的影响如图 2 所示。当热源与 TEM 的顶端贴紧并开始加热时, 由于冷端温度是设定的, TEM 冷热端之间的温差 ΔT 开始逐渐增大, TEM 上下两端电极产生的电压也随之而升高, 且在升温阶段呈现出近似线性增长的趋势。这其中未包含 PCM 的 TEM, 其输出电压随温差增大的变化率仅有约 $56.22 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 而与 PCM 相结合的 TEM, 其输出电压随温差增大的变化率约为 $58.13\sim 87.41 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

增大嵌入 PCM 的直径和高度, 对 TEM 的最高输出电压也产生了积极的影响。图 3 (a) 中列出了 A 组在升温过程中能够达到的最高输出电压, 随着嵌入式 PCM 的高度增加, TEM 可以产生更高的输出电

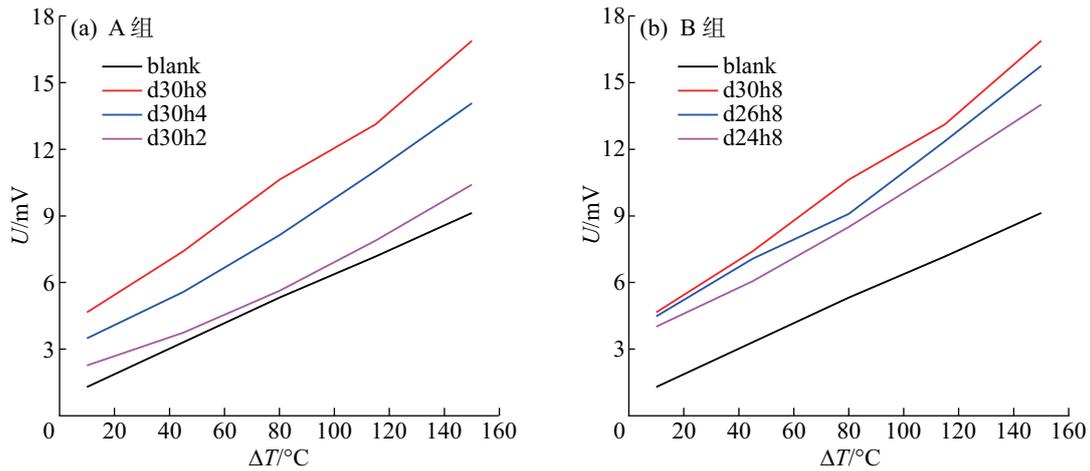


图2 A组与B组中TEM的输出电压随温差的变化

Fig. 2 The output voltage variation of TEM in group A and group B varies with temperature

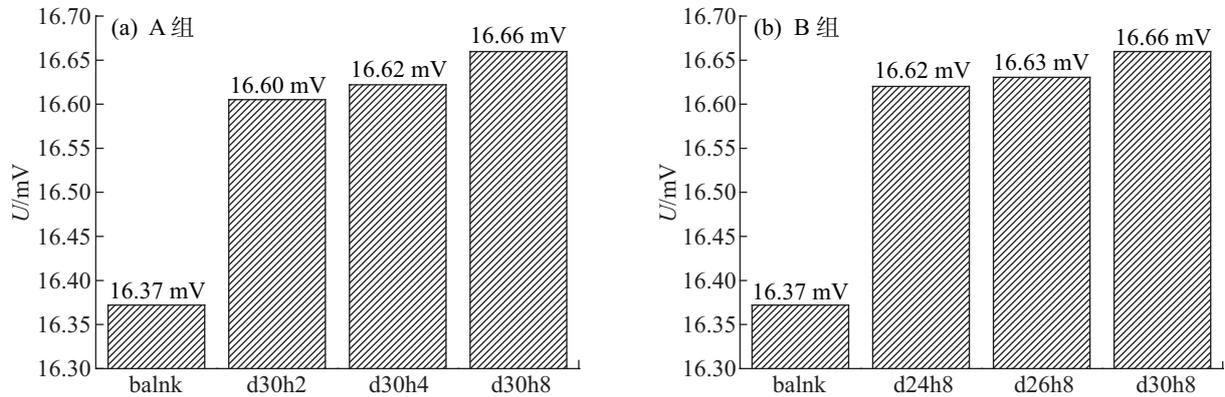


图3 A组中与B组中TEM的最高输出电压

Fig. 3 The maximum output voltage of TEM in group A and group B

压。这其中,没有嵌入式PCM的TEM最高输出电压仅达到16.37 mV,而其他含有嵌入式PCM的TEM的最高输出电压比其高出约0.23~0.30 mV,增长幅度约为1.41%~1.83%。在B组中也有类似的实验现象,如图3(b)所示,随着嵌入式PCM的直径增大,含有嵌入式PCM的TEM最高输出电压相对增加了约0.25~0.30 mV,增长幅度约为1.53%~1.83%。

当热源停止供热或被移除后,随着TEM热端温度逐渐下降,TEM冷热两端之间的温差也开始逐步缩小。在此后的一段时间内,对于未嵌入PCM的TEM,其输出电压迅速下降;而对于嵌入PCM的TEM,由于PCM在升温阶段储存了大量的热能,即使热源被移除后,短时间内仍然能够让TEM热端温度保持在一定数值范围内,进而保证了TEM冷热两端间的温差,输出电压也不会快速减小。

如图4(a)所示,在A组中,嵌入PCM的高度

越高,TEM的输出电压下降得越慢,在相同时间内比没有嵌入PCM的TEM的输出电压平均高出约0.71 mV;在B组中也有相似的表现,如图4(c)所示,嵌入PCM的直径越大,TEM的输出电压下降愈趋缓,其输出电压在同时间内比没有嵌入式PCM的TEM平均高出约0.75 mV。图4(b)、(d)展示出当TEM的输出端与电阻值为0.95 Ω的负载(选择的负载阻抗经过优化与TEM相匹配)相连接时,对于A组和B组中嵌入不同量PCM的TEM,其输出功率的变化规律与输出电压的变化规律相一致。在A组中,嵌入PCM的TEM输出功率相较于没有嵌入PCM的TEM平均高出约21.78 μW,而在B组中,该数值可达到23.01 μW。其中未嵌入PCM的TEM最高输出功率仅能达到0.28 mW,而嵌入最大量PCM的TEM“d30h8”,最高输出功率可达0.29 mW,同比增长了约3.57%。

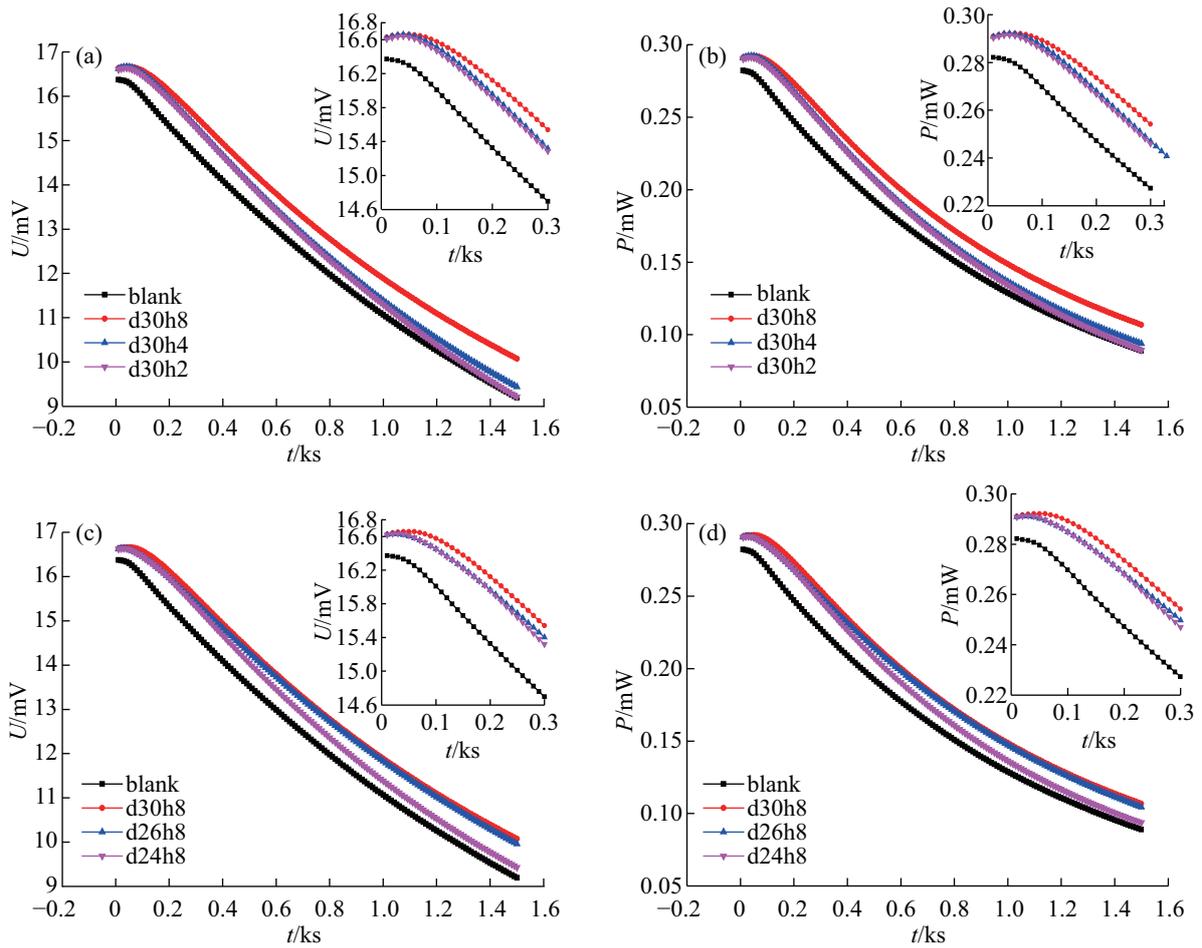


图 4 当热源停止工作时, 与不同直径及高度的嵌入式 PCM 组装的 TEM 的输出电压 (a)、(c) 和电功率 (b)、(d) 随时间的变化
 Fig. 4 Output voltages (a), (c) and electrical power (b), (d) variation of fabricated TEM under different diameter and height when heat source stops working

在热源被移除后的 1 500 s 内, 通过分别对 TEM 产生的电功率进行积分, 可以获得 TEM 在这段时间内产生的总电能。如图 5 所示, 没有嵌入 PCM 的 TEM 产生的电能仅有 249.31 mJ。图 5(a) 中列出了 A 组中嵌入不同量 PCM 的 TEM 在降温过程中获得

的电能, 增加 PCM 的高度, 可以使 TEM 获得更多的电能。这其中, 嵌入 PCM 的 TEM 获得的电能比没有嵌入 PCM 的 TEM 高出 14.06~31.61 mJ, 增长幅度约为 5.64%~12.68%。在 B 组中也有类似的表现, 如图 5(b) 所示, 随着 PCM 直径的增加, 嵌入 PCM 的

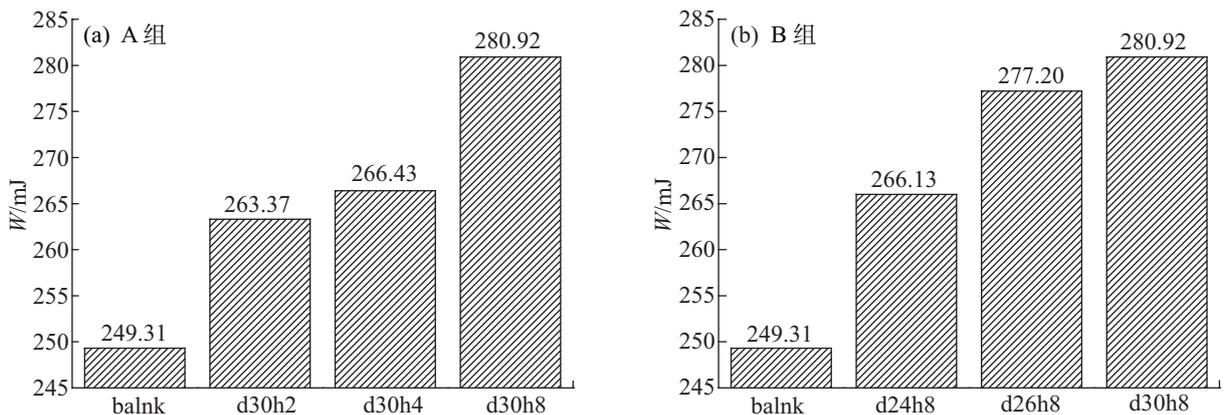


图 5 A 组中与 B 组中 TEM 产生的总电能
 Fig. 5 Total electrical energy generated by TEM in group A and group B

TEM 获得的电能相对增加了 16.82~31.61 mJ, 增长幅度约为 6.75%~12.68%。实验结果表明, 将 PCM 直接嵌入到 TEM 的热端, 增加嵌入 PCM 的量对增大 TEM 的发电量是非常明显的。当热源被移除后, PCM 作为辅助热源在一定时间内使得 TEM 仍然能够输出足够多的电能, 在提高废热利用率的同时也间接提升了 TEM 的发电性能。

3 结 语

本实验将 PCM 直接嵌入到 TEM 与热源接触的位置, 增强了从热源到 PCM 之间的热传递。由于 PCM 靠近热源, 在升温过程中可以将散失的热能储存起来, 当热源停止工作或被移除时, TEM 可利用 PCM 在升温过程中存储的热能继续发电, 且不会发生电流方向的变化。在冷端温度设定的条件下, 增大 PCM 的高度和直径, 可增强嵌入 PCM 的 TEM 的发电性能。其中嵌入 PCM 量最大的 TEM“d30h8”, 其发电量相较于没有嵌入 PCM 的 TEM 增加了约 12.68%。

参考文献:

- [1] YU C, CHAU K T. Thermoelectric automotive waste heat energy recovery using maximum power point tracking [J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(6): 1506-1512.
- [2] 赵付舟, 汪秀敏, 梁荣, 等. 汽车热电废热回收的现状 & 关键技术分析 [J]. *小型内燃机与车辆技术*, 2013, 42(2): 93-96.
- [3] 何元金, 陈宏, 陈默轩. 温差发电 —— 一种新型绿色的能源技术 [J]. *物理与工程*, 2000, 10(2): 36-41.
- [4] ROWE D M. Thermoelectrics, an environmentally-friendly source of electrical power [J]. *Renewable Energy*, 1999, 16(1/2/3/4): 1251-1256.
- [5] KIM S K, WON B C, RHI S H, et al. Thermoelectric power generation system for future hybrid vehicles using hot exhaust gas [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(5): 778-783.
- [6] 袁晓红. 汽车发动机尾气余热温差发电装置热转换技术研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [7] 蒋新强. 汽车尾气半导体温差发电系统研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [8] GAO M. Thermoelectric module design under a given thermal input: Theory and example [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, 42(7): 2239-2242.
- [9] DE BOOR J, MÜLLER E. Data analysis for Seebeck coefficient measurements [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(6): 105.
- [10] HSU C T, HUANG G Y, CHU H S, et al. Experiments and simulations on low-temperature waste heat harvesting system by thermoelectric power generators [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(4): 1291-1297.
- [11] YEE S K, LEBLANC S, GOODSON K E, et al. \$ per W metrics for thermoelectric power generation: Beyond ZT [J]. *Energy and Environmental Science*, 2013, 6(9): 2561-2571.
- [12] WANG Y, DAI C, WANG S. Theoretical analysis of a thermoelectric generator using exhaust gas of vehicles as heat source [J]. *Applied Energy*, 2013, 112(4): 1171-1180.
- [13] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2): 318-345.
- [14] AGBOSSOU A, ZHANG Q, SEBALD G, et al. Solar micro-energy harvesting based on thermoelectric and latent heat effects. Part I: Theoretical analysis [J]. *Sensors & Actuators A: Physical*, 2010, 163(1): 277-283.
- [15] YOON C K, CHITNIS G, ZIAIE B. Impact-triggered thermoelectric power generator using phase change material as a heat source [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2013, 23(11): 4004.
- [16] JO S E, KIM M S, KIM M K, et al. Power generation of a thermoelectric generator with phase change materials [J]. *Smart Material Structures*, 2013, 22(11): 2870-2876.
- [17] ELEFSINIOTIS A, BECKER T, SCHMID U. Thermoelectric energy harvesting using phase change materials (pcms) in high temperature environments in aircraft [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(6): 1809-1814.
- [18] TAN L, SINGH R, DATE A, et al. Thermal performance of two-phase closed thermosyphon in application of concentrated thermoelectric power generator using phase change material thermal storage [C]// *International Heat Pipe Symposium*. Taiwan, China: Tamkang University Press, 2012: 1-6.
- [19] 秦朋. 中温相变材料甘露醇蓄放热特性的实验研究与数值模拟 [D]. 广东: 华南理工大学, 2014.
- [20] 蔡新志. 通电加压烧结制备碲化铋基热电材料的微观结构和热电性能研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- [21] 徐培珮, 徐建峰, 关克田. ZrO₂ 纤维隔热板的制备 [J]. *耐火材料*, 2015, 49(3): 175-177.

Effect of Phase Change Material Heat Storage on Power Generation Performance of Thermoelectric Module

LIU Anbang, WU Zihua, XIE Huaqing, WANG Yuanyuan, XING Jiaojiao

(School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: The effect of phase change material (PCM) heat storage on the power generation performance of thermoelectric module (TEM) was investigated. Through embedding PCM into the position where the TEM contacted with heat source directly, when the heat source stopped working or be removed, the TEM could continue generate electrical energy by using stored heat energy of PCM during heating process. The experimental results showed that under the condition of cold junction temperature was set, increasing the height and diameter of embedded PCM could enhance the electrical power generation performance of TEM. The electrical power generation of TEM “d30h8” which embedded with the largest amount of PCM was about 12.68% higher than that of TEM without embedded PCM in the experiment.

Keywords: thermoelectric power generation; waste heat recovery; phase change material; energy conversion

简 讯

上海第二工业大学与台州市政府签署战略合作框架协议

7月20日,上海第二工业大学与台州市人民政府签署战略合作框架协议。俞涛校长和台州市长张兵代表双方在协议书上签字,台州市委书记王昌荣和徐玉芳副校长等共同见证了签约仪式。科研处处长刘晓航、产业发展处副处长蒋鸣、校长办公室副主任杨旭辉以及产业发展处相关人员参加了签约活动。

根据协议,上海第二工业大学将与台州市政府合作在台州设立“三个中心、一个基地”,即:依托黄岩模塑工业设计基地和上海第二工业大学应用艺术设计学院,设立二工大台州创意设计中心;依托台州金属资源再生产业基地和上海电子废弃物资源化协同创新中心,设立二工大台州“城市矿产”资源化创新中心;围绕“中国制造2025”发展战略,以引领和服务为宗旨,设立上海二工大台州科技成果转化促进中心;依托我校优势资源,和台州学院、台州职业技术学院等共建人才培养基地。