



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92113668.4

[51] Int.Cl⁵

H01L 35/00

[43] 公开日 1993年9月29日

[22] 申请日 92.10.29

[71] 申请人 科尔涅伊·D·托夫斯蒂尤克

地址 乌克兰利沃夫

共同申请人 伊万·I·格里戈特切克

扎哈·D·科瓦里尤克

[72] 发明人 伊万·I·格里戈特切克

伊万·D·科茨米克

维克托·V·内蒂亚加

博丹·P·巴马蒂尤克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 肖梅昌 王忠忠

H01L 37/00 H01G 9/00

说明书页数: 18 附图页数: 3

[54] 发明名称 电容热电器件

[57] 摘要

一种用于冷却物体的热电器件,包括有两个电极的电容器,并且与待冷却的物体热接触。当电容器重复作等温充电和绝热放电时,电容器产生冷却作用。

权 利 要 求 书

1. 一种热电器件, 包括由电解液隔开的两个电极, 每个电极由晶体材料组成, 其特征是晶体材料存在范德瓦耳斯通道, 其内可接纳电解液, 当两个电极之间施加电压时, 通道和电解液的界面形成电荷双层, 器件在两个冷却阶段中显示出温度下降, 这两个阶段冷却过程包括在电极之间施加电压, 以此形成双层, 用一负载变换电压, 通过负载使双层放电。

2. 如权利要求 1 所述的热电器件, 其特征是, 所说的晶体材料是铋的硫族化物。

3. 如权利要求 1 所述的热电器件, 其特征是, 所说的晶体材料包括固熔体 $\text{Bi}_x(\text{Te}_3 - y\text{Se}_y)$, 其中 x 为 1 或 2, y 为 $0 \sim 3$ 。

4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的热电器件, 其特征是, 所说的两个电极的每一个都由晶体材料的单晶构成。

5. 如权利要求 1、2 或 3 所述的热电器件, 其特征是, 所说的两个电极的每一个都由所说的晶体材料的单晶粉末微粒构成。

6. 如权利要求 1 或 3 所述的热电器件, 其特征是, 所说的电解液包括碳酸丙烯酯中溶解 1.0 M 的 LiClO_4 。

7. 如权利要求 1 或 3 所述的热电器件, 其特征是, 所说的电解液包括二甲氧基乙烷与碳酸丙烯酯的混合物中溶解 1.2 M 的高氯酸盐的有机阳离子。

8. 如权利要求 1 所述的热电器件, 其特征是, 还包括所说电压的电源, 控制所说电压的施加的装置和用于提供所说负载的电阻性装置。

9. 如权利要求 8 所述的热电器件, 其特征是, 控制所说电压的

施加，使所述双层等温充电。

10. 如权利要求9所述的热电器件，其特征是，所说双层通过所说负载放电是绝热的。

11. 如权利要求1或2所述的热电器件，其特征是，通过导流过程使所说的范德瓦耳斯通道适合于接纳电解液，导流过程包括使电解液插入范德瓦耳斯通道。

12. 如权利要求11所述的热电器件，其特征是，通过在所说的电极之间施加导流电压，产生所说的夹杂，所说的导流电压要足够高，以实现溶剂化物的离子络化物能穿入所说通道。

13. 如权利要求12所述的热电器件，其特征是，所说的导流电压在电极之间周期性地变换极性。

14. 如权利要求13所述的热电器件，其特征是，使所说的导流电压随时间增加，从第一电压足以在电解液中产生感应电的过程，到第二电压足以实现电解液穿入所说的通道。

15. 如权利要求14所述的热电器件，其特征是，给所说的电极施加导流电压约600分钟。

16. 如权利要求15所述的热电器件，其特征是，所说的导流电压大约每30分钟变换一次极性。

17. 一种用于冷却物体的热电器件，该器件包括具有两个电极，及与所说的物体热偶合的电容器件，电容器件作重复充放电时，提供一种冷却作用。

18. 如权利要求17所述的热电器件，其特征是，所说的充电是等温的，而所说的放电是绝热的。

19. 如权利要求18所述的热电器件，其特征是，所说的电容

器包括一个双层电容器件。

20. 如权利要求19所述的热电器件,其特征是,所说的电容器包括电解电容器。

21. 如权利要求19所述的热电器件,其特征是,所说的电容器每个电极由存在范德瓦耳斯通道为特征的晶体材料构成。

22. 如权利要求19所述的热电器件,其特征是,所说的电容器每个电极都包括多孔材料。

23. 如权利要求22所述的热电器件,其特征是,所说的电容器每个电极都包括活性碳。

24. 如权利要求21所述的热电器件,其特征是,所说的晶体材料包括铋的硫族化合物。

25. 如权利要求23所述的热电器件,其特征是,所说的电容器每个电极包括 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Carbon})_{1-x}$, 其中 x 为 $0 \sim 1$ 。

26. 一种热电器件,包括两个由电解液隔开的电极,每个电极都由多孔材料构成,当在两个电极之间施加电压时,可在多孔材料的界面形成电荷双层,在两个阶段冷却过程中,该器件显示出温度下降,两个冷却阶段在电极之间施加电压,借此形成双层,并且用负载变换电压,通过负载使双层放电。

27. 如权利要求26所述的热电器件,其特征是,所说的多孔材料包括铋的硫族化物的化合物、活性碳和热处理的石墨。

28. 如权利要求27所述的热电器件,其特征是,所说的电解液包括硫酸。

29. 如权利要求1或26所述的热电器件,其特征是,控制所说的电压施加,使所说的双层等温充电。

3 0. 如权利要求 2 9 所述的热电器件, 其特征是, 所说的双层放电是绝热的。

3 1. 如权利要求 1 或 2 6 所述的热电器件, 其特征是, 所说的器件显示出通过重复所说的两个阶段冷却过程产生累积的温度下降。

3 2. 如权利要求 3 1 所述的热电器件, 其特征是, 大约每一秒钟发生一次所述的重复。

电 容 热 电 器 件

本申请是1991年10月29日提交的美国申请07/784,544号的部分继续申请。

本发明涉及固态热电器件，更具体说，涉及热电器件材料。

一般固态热电器件的工作是基于珀尔帖效应，该效应是通过电流流经不同金属的接合处而出现的。这样的器件通常由二个半导体块构成，其中一个高掺杂n型材料，另一个低掺杂p型材料。半导体块通过电串联与热并联连接。在该装置中，热在所谓半导体块的冷接点处被吸收，且以正比于通过半导体块电流，传递到所谓的热接点处。当电流加到串联的n型和p型半导体块上时，电子从p型材料的低能级跃迁到n型材料的较高能级。这种类似二极管工作产生热，热则通过二块的冷接点被移送，并且经这些块（并联）抽运到热接点处。

目前，碲化铋是最常见的用于珀尔帖效应热电器件的半导体材料，这种材料显示出热电器件所需的三种特性，即高机械强度、高导电率及低导热性能。商业上制造的碲化铋珀尔帖器件可达到约65℃的温差，能抽运数十瓦特的热。

就一般而言，在一种情况下，本发明特征在于热电器件包括由电解液隔离的二个电极。各电极都含有晶体材料，而晶体材料具有范德瓦耳斯通道。范德瓦耳斯通道内能容纳电解液，当在二个电极之间施加电压时，在范德瓦耳斯通道和电解液的界面形成二个电荷层。热电器件显示出二个冷却过程阶段的温度下降，包括电极之间加电压，以此形成双层，及通过负载使双层放电来交替电压。利用选择的材料，本发明的热电器件显出，每重复二个阶段冷却过程就温度降低0.5℃，这样就提供了一种重要的热电效应。具有范德瓦耳斯通道的化合物和利用这些化合物的器件的进一步详述，将在以下申请文件中提供，

同日所有提出的申请，如“电解双层电容器”，由此还包括参考“电容热电器件”和“能量存储器件”。

在最佳实施例中，控制所加的电压，使所说的双层作等温充电，并使双层绝热放电。较好的是，结晶材料为铋的硫族化合物，最好两个电极都包括一种单晶的铋的硫族化合物。另一个最佳实施例中，二个电极都包括结晶材料的单晶粉末微粒。借助包括把电解液插入到通道的导流过程，使晶体材料的范德瓦耳斯通道适合于容纳电解液。较好的是，借助于足够高的导流电压，使电解液渗入范德瓦耳斯通道，达到插入。电极间的极性，最好作周期性反相改变导流电压。

在另一种情况下，通常本发明提供一种热电器件以冷却物质。器件含有电容器，而电容器有二个电极且又与该物质热偶合。当电容器反复作等温充电和绝热放电时，就提供冷却作用。较好的是，电容器为双层电容器，更好的是电解电容器。

另一种情况下，一般而言，本发明提供一种包括由电解液隔开的二个电极的热电器件。每个电极都包括多孔材料，当电压施加在二个电极之间时，上述材料会在其与电解液的界面形成双电荷层。该器件在二个冷却阶段中都显示出温度的下降。冷却包括电极之间加电压形成双层，以及通过负载使双层放电的电压交替变化。

在最佳实施例中，多孔材料包括一种铋的硫族化物的化合物、活性碳和热处理过的石墨，而最好电解液含有硫酸。最好要控制施加的电压，使所述的双层作等温充电和绝热放电。

本发明的热电器件通过二个阶段冷却过程的反复循环，形成累积的温度降低，所谓二个阶段即充、放电。器件结构紧凑，控制精巧简易，明显优于已有的热电器件。通过下面的描述和权利要求，本发明

的其它性能和优点将更明显。

图 1 是本发明热电器件的一个实施例的示意图；

图 2 A 是在第一个导流阶段中附图 1 的器件的示意图；

图 2 B 是在后一个导流阶段中图 2 A 的器件的示意图；

图 2 C 是在最后一个导流阶段中图 2 A 器件的示意图；

图 2 D 是包括形成电荷双层的图 2 A 器件的示意图；以及

图 3 是控制本发明热电器件的电流的简图。

首先，我们详述本发明热电器件的工作原理。本发明的热电器件是电容性器件，其特征是，可容纳很高的电荷密度，相当高的能量存储和很低的内阻。因此，电容器可达到很高的放电能力。实际上，放电速度之快能达到充分绝热。此外，放电过程中很小产生电阻热或焦耳热。后面还要说明的那样，放电过程的这些特征是如此突出，以便能通过下述器件的工作提供冷却效果。首先将电容器件等温充电至很高电荷密度，这就是以等温形式降低器件的熵。然后电容器件绝热放电，从而提高器件的熵，结果必使器件降温或冷却。可以这样理解充放电循环，将其看作经典卡诺循环，其中的循环温度直接关系到循环动力学与熵的改变。

在此，发明人认识到，虽然理论上任何电容结构都可作热电冷却器，但特定的电容系统与特殊的器件材料却最适合于实现热电冷却。基于上述工作原理，理想的电容冷却器件包括一种能积聚很高的电荷密度与很低内阻的电容结构；特别是，理想电容的电极内阻要保持较低。给出这些判据，已经发现电解双层电容器要有很高的电荷积聚能力，就可为冷却器件提供优良的电容结构。因此，本发明的冷却器件就基于双层电容结构。

作为电容器电荷密度积累限度的一个例子，通常平行板电容器的电容量按下式给出，通过分析这种结构的工作电特性，首先考虑

$$C = \epsilon_0 \epsilon S / d$$

其中 ϵ_0 为常数， ϵ 是电容器电极间介质的介电常数， S 是电容器的电极表面积，而 d 则是隔开电极的介质宽度。所给的电容器的电荷密度接纳能力，也就是，电容量是由几何形状限定的，即由表面面积、电极间距、电极材料性质和隔开电极的介质限定。

双层电容器的电容量的定义进一步要由充电的双层结构及其几何形状确定。该双层包括电极表面的电荷积累和电极表面与电解液界面的离子的积累。这样，对于双层电解电容器，电容公式中的宽度 d 便由构成双层的两个区域的中心之间的距离给出。该距离为几个埃，因此，所给出的电容器表面积会有很大的电容值。

增加电容器电极的表面面积，使之超过已有的双层电极，以及经过适当选用电极材料与电解液，本发明电容冷却器件的电容量就会有一个连续的较大增加（与电荷密度接纳能力）。此外，如下文详述，该选用的电极材料和电解液具有很低的内阻，这对冷却器件的工作是一个关键的参数。

本发明的电容冷却器件，使用着特殊种类的材料，即以成层结构为特点的夹杂化合物，所以，实现了电极表面积的增加。夹杂化合物的晶体层，包括以弱键联在一起的分子或原子平面，这些分子或原子平面还通过范德瓦耳斯通道彼此隔开。在分子或原子平面之间的晶格内，这些范德瓦耳斯区域形成了各向异性的通道，结果，实际上为

“二维的”晶体结构。夹杂材料，通常每毫米材料厚度有 $10^6 \sim 10^7$ 层。由于晶体层间的范德瓦耳斯力微弱，所以，晶格通道可接纳外来掺杂物的物理引入或所谓夹杂。

发明人认识到，特定类型的夹杂化合物，即铋的硫族化物，尤其包括 Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 ，很适宜于用来提供范德瓦耳斯通道，以扩展电极表面面积。当与适当的电解液合在一起使用时，由这些材料组成的电极，便形成所希望结构的高度均匀的双层。本领域的技术人员都知道，铋的硫族化物呈现分子级成层的层状晶格，每层由宽度为 $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 的范德瓦耳斯通道隔开。并且，铋的硫族化合物材料的性能已在下文给出，可参见与本发明同期提交的题为“Layered Crystalline Material Capable of High Guest Loading”的未决申请。对材料的测定，发明人已经发现铋的硫族化物， Bi_2Te_3 显示出最好的导电率，相应内阻也最低，因此，最适于作电极材料；然而 Bi_2Se_3 显示出导电率较低，因此用作电极材料则不是最好。

必须强调，当相信铋的硫族化物具有良好电性能时，别的夹杂材料也可用于本发明的电容冷却器件，且其特征为能提供高电荷密度的其它结晶结构的材料也可用作电极材料，比如，活性碳、多孔性材料也可用作电极材料。多孔性的活性碳增加了材料的有效表面积。

在本发明的电容冷却器件的一个实施例中，使用了夹杂电极材料。是这样使用电极材料的范德瓦耳斯区域，使晶格通道的表面，虽在电极内部，对总的电极表面积也作出贡献，由此，显著地增加超过宏观表面的有效电极的表面面积。如下进一步描述，与电容宏观表面形成双层一样，电极材料的范德瓦耳斯通道的表面也能形成与电解液的双

层。该物理过程的发现和开发已能使本发明的冷却器件，由于增加对电密度的接纳能力的结果，而实现显著冷却的效果。

取决于冷却器件所选用的夹杂电极材料和电解液，要对电极的范德瓦耳斯通道加以处理或“导流”，使其能有效地接纳电解液。该要求的情况是根据范德瓦耳斯通道的尺寸和电解液溶剂化物离子的复合半径提出的。如果，溶剂化物离子的复合半径大于范德瓦耳斯通道的宽度，那么电解液将不可能穿入通道，也就不会在通道内形成双层。因此，具有小于溶剂化物离子半径的范德瓦耳斯通道宽度的材料须加导流，以便能接纳较大的离子，从而通过导流接纳电解液本身。铋的硫化物的范德瓦耳斯通道宽度太窄，影响了电解液穿入其中，这样就要给铋的硫族化物“导流”，详细的导流工序描述于后。

电极材料，象活性碳并无夹杂化合物，就不需这样的导流过程，因为它不含有范德瓦耳斯区域。如上所述，活性碳内部的细孔表面增加了表面面积，而孔隙能接纳电解液，可形成双电荷层。

选用材料的纯度与缺陷密度也明显影响电极材料，以及特定的夹杂材料的电荷密度容量与内阻。这就是通过利用范德瓦耳斯通道增加电极表面积的效率高低表现出来。范德瓦耳斯通道的杂质、晶格缺陷、几何形状畸变以及区域特点，使之难以再夹杂，使通道表面结构退化，因而使通道的机电性能下降。因此，选用的电容电极材料最好是本发明人开发的独特工艺所制备的高纯且尽可能完美的材料。为此目的，下面的单晶生长工艺最适用于铋的硫族化合物材料。其他的工艺制作的不会是理想的纯度与无缺陷的材料，不过可作为特殊冷却器件用。本领域的技术人员都会认识到关键材料的参数与相应性能的因果关系。

在最佳夹杂化合物的制造过程中，要按化学计量成分的高纯铋

(纯度 99.999%) 和碲 (或另选的硫族化物) 填入石英安瓿内。如有需要, 使用前对材料要作区域提纯。偏离化学计量成分, 结果产生晶格结构及相关的性能恶化的 n 或 p 型掺杂的材料。安瓿被抽空到 10^{-7} mmHg, 再用小量惰性气体, 如氩或还原气体回充到压力 10^{-3} mmHg (3~10 次反复), 然后密封。用氢气最好, 因为在工艺期间氢与氧反应, 可防止氧化, 并且通过减低硫族化物的汽压, 而降低其分凝。

在第一工序, 先制备高均匀的多晶材料。把密封了的安瓿放在室温下的加热炉内并加热, 使其温度高于材料的熔点 $5\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。升温速率、温度与反应时间决定于最终的化合物。制作的多晶 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 的反应条件, 举例在表 I 内。整个安瓿范围的加热炉温都控制在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内。因硫族化物挥发性高, 仔细精确地控制温度很重要。沿安瓿长度的温度变化会引起硫族化物的分凝, 这种分凝则导致偏离化学计量成分值。为了达到沿安瓿长度的温度控制最适宜, 可使用较长的加热炉。炉端可用辅助加热线圈, 以减小加热炉出口处的温度梯度。

表 I 多晶材料的加工条件

加工条件	Bi_2Te_3	Bi_2Se_3	Bi_2S_3
加热到 T 液 ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$) 的速率	30	20	15
受热时间 (h)	10	15	20
在 T 液 + $^{\circ}\text{C}$ 下冷却速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	50	40	35

在反应的最后 1 小时内, 搅动或振动安瓿, 以保持安瓿内组分的完全混合。安瓿振动范围为 $25\sim 100$ 周, 并且通过将安瓿的一端

固定到振动源上来实现。通过本发明，还可想到用任何常见的振动装置。反应后，要以缓慢可控的速率冷却安瓿。

一旦获得均匀的多晶材料，再将其进一步加工成完全无缺陷的铋的硫化物单晶。可使用任何公知的单晶生长方法，比如布里曼技术、切克劳斯基加工技术和区域提纯（再结晶作用）。特别是区域提纯法，在获得高纯单晶上起很大的作用。

最好在盛装着所希望的晶格结构，例如六方晶系的晶体结构的籽晶的石英舟内作区域提纯。建议洁净室保持在100级。籽晶沿舟长取向，这样晶体层为水平方向。整个设备应减震且与环境振动隔离。多晶材料的台基还要与籽晶的表面相接触放置。

加热炉包括两部分，一个沿着整个台基长度方向保持温度升高的外炉膛及一个加热多晶材料的一小部分的可移动的窄熔区。外炉膛温度保持在熔点以下35℃，而熔区长为2~3cm，温度保持在多晶材料熔点以上10℃。与多晶材料制备不同的是，根据上述的第一工序，台基可迅速加热到工作温度。熔区开始时位于籽晶和台基的界面处，并且将该部位加热到材料的熔点。熔区再沿台基的长度方向缓慢移动。熔区移动的速度随材料组分而改变，除了其他工艺参数外，在表Ⅱ中展示了典型的速率。熔区移动的速率是个重要的工艺参数，若过快，则结晶不完全，会形成缺陷；过慢，则产生层畸变。与石英舟接触的热处理台基的底下部分，在使用前最好除去。

表 II 六方晶系单晶生长的工艺条件

工艺条件	Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Se ₃	Bi ₂ S ₃
台基温度	MP - 35 °C	MP - 35 °C	MP - 35 °C
熔区温度	MP + 10 °C	MP + 10 °C	MP + 10 °C
熔区移动速率	8 mm/小时	8 mm/小时	3 mm/小时
冷却速率	50 °C/小时	40 °C/小时	35 °C/小时

稍加改变上述的工艺过程，也可以制造菱形结构的晶体。这种情况下，区熔提纯中要使用菱形籽晶。另外，为了获得菱形晶体，炉温要保持在熔点以下 30 °C，而熔区保持在多晶材料的熔点。

最好使用上述的工艺生长单晶夹杂化合物，尤其是铋的硫族化物来制造单晶电极结构。例如，在本发明的一个实施例中，制造的单晶铋的硫族化物的电极为矩形几何形状，长 5 mm、宽 4 mm 而厚在 0.5 ~ 1 mm 间。最好要让晶体内范德瓦耳斯通道的平面垂直于单晶材料的一个金属化晶面。金属化包括，如将镍膏涂敷在晶体上，形成厚 10 ~ 20 μ 的金属层。金属化提供了与晶片的良好电接触，并且提高了晶片的刚度。

另一种方法是，可把单晶铋的硫族化物材料研成粉末做成电极。这样研碎了的材料比起单晶材料来更易处理。可采用，如球磨机或其它研磨装置，执行晶体研磨加工，最好制成每单晶微粒都有直径约 70 微米。在特定情况下，其他微粒直径可能更好。然后，把晶体微粒与适当的化合物混合，使它们粘合在一起。实际上，当胶合剂作用将微粒“胶合”在一起时，微粒之间相互不必完全电绝缘。还要根据电解液来选用胶合剂材料。当使用惰性电解液溶剂时，胶合剂最好含

3%的羧甲基纤维素的水溶液，而微粒混合到溶液中。对于其它电解液，可用另一种胶合煤剂，例如在中性己烷中含5%的聚乙烯分散体。把制得的粉末胶合剂混合物放入电极模具内，然后在室温下干燥。因由模具决定电极的几何形状，例如，圆盘形用于电容器是常见的，电极厚度在0.3~1mm之间。其它的电极几何形状也是可行的。

上述研磨工序产生一定的损伤和相应的晶体缺陷。然而，由于夹杂化合物晶体层间的范德瓦耳斯引力很弱，所以，这些化合物容易沿通道的晶轴裂开，而不会有很多晶体损伤或畸变。

本发明中，发明者还改进了制造铋的硫族化物、活性炭和热处理石墨材料混合物的电极的较好的工艺过程。在该工艺方案中，铋的硫族化物，如Bi₂Te₃，可从0到100%的范围。活性炭材料(ACM)也可从0到100%的范围以及热处理的石墨(HTG)在最终的混合物中占0到40%的范围。具有较高性能，但成本较高的电极应含较高比例的铋的硫族化物，然而具有较差性能而成本较低的电极应含较高比例的ACM。因此，选用特定配比应根据成本与性能的分析。这些组分用胶合剂，如聚四氟乙烯(特氟隆)结合在一起。

如果电极包括铋的硫族化物，如Bi₂Te₃，就采用上述的工艺制造单晶粉末微粒。用于ACM的原料为纤维素纤维(cellulose fiber)。纤维素纤维在无氧环境中热处理2小时，温度为800~950℃。接着，在常压蒸汽中，800~900℃下，经2~3小时使其活化。然后，把材料压碎成直径范围为4~8mm，长为0.5mm的颗粒。这种材料应有比面积1300~2500m²/g。热处理的纤维素纤维材料，结果含碳量为85~90%。

热处理石墨(HTG)的制造，以含灰分量不大于2%的晶体石

墨片起始。将这种材料研碎，并筛选出最大直径以 $200\ \mu\text{m}$ 的颗粒。然后，将这些颗粒材料在电炉中加热处理，温度范围为 $2200\sim 2500\ \text{C}$ ，真空气氛下进行。最好真空度为 $10^{-4}\ \text{mm Hg}$ 作热处理。该材料在加热炉内要停留足够的时间，使残留的灰分含量降至少于 0.1% 。热处理过后，将粉末材料用振动筛装置过筛，得到直径范围为 $80\sim 200\ \mu\text{m}$ 的微粒。

选用的胶合剂材料，如特氟隆，首先在搅拌器内加工，达到 $3\sim 5\ \text{cm}^3/\text{g}$ 的松散积。将胶合剂加到粉末材料中，其量不超过电极重量的 $20\ \text{wt}\%$ 。

只要准备好原材料，就可执行以下步骤，制作 ACM 电极。首先，把单晶铋的硫族化物粉末（若含有一点的话），热处理过的石墨及特氟隆放入搅拌器内，搅拌 $2\sim 3$ 分钟，转速不小于 4000 转/分。其后，加入选定量的 ACM，以同样的速度搅拌 $2\sim 3$ 分钟，使材料达到松散积 $4.3\sim 4.7\ \text{cm}^3/\text{g}$ 。一种适当的材料，是用 97% 的 HTG 与 3% 的特氟隆开始，然后加入占总重量为 80% 的 ACM。

然后，把电极材料压到金属衬底上，所用液压机的压力约为 $270\ \text{MPa}$ 。电极合适的尺寸为 $10\times 10\times 0.1\ \text{cm}^3$ 。适合的衬底材料是打了孔的镍箔，孔径为 $0.7\sim 1.0\ \text{mm}$ ，孔的间距为 $0.6\sim 0.8\ \text{mm}$ 。还可以用其它办法打孔。金属的衬底的最佳厚度为 $0.1\ \text{mm}$ 。

电极混合物压制在金属衬底上之后，对得到的电极在抽空到 $10^{-1}\ \text{mmHg}$ 的容器中作退火处理，时间 $1\sim 2$ 小时，温度为 $100\sim 140\ \text{C}$ 。

退火以后，用合适的电解液，如用 $28\sim 30\%$ 的苛性钾水溶液

浸渍电极。该电极要在室温下，加压浸泡约 5~10 分钟。

采用合适的电极生产工艺，既包括上述的工艺也包括别的适合的工艺过程，将本发明的电容冷却器件组装成下述的系统。参照图 1，在该优选器件的结构 60 中，两个相同的电极最好为铋的硫族化物电极 20，由电解液 30 隔开。使用铋的硫族化物电极时，相应的电解液 30 包括用水溶液，如苛性碱或碳酸丙烯酯 (propylene carbonate) 中含 1.0 M 的 LiClO_4 。在这种情况下，包括二层非织成的聚丙烯，每层厚 $100\ \mu\text{m}$ ，且用电解液浸透过的一种分离器，提供电解液的机械支承。另一方面，对于不同的电极材料，电解液还可包括二甲氧基乙烷与碳酸丙烯酯的混合物中溶解有 1.2 M 高氯酸盐的有机阳离子、苛性钾水溶液、单价金属硫酸盐水溶液，或其它水溶液。使用上述 LiClO_4 碳酸丙烯酯电解液，要用电解液适当地浸渍聚丙烯分离器，并且把分离器安置在电极 20 之间。由于分离器材料增加了器件的总内阻，因此与考虑相关器件参数的同时，分离器的厚度要尽可能做得最小。电极用分离器分开安装，再被插入支撑框架 (未示出)，并且密封成压制型。

如上所述，取决于冷却器件的电极材料和电解液，材料可能需要“导流”，特别是，一些夹杂化合物必须加以导流，让电解液渗入范德瓦耳斯通道，形成通道表面的电荷双层。铋的硫族化物虽然导电性能优良，但，是一种需要导流过程的夹杂型材料。因此，下面将叙述导流，“导流”是一种加工过程，通过激励在范德瓦耳斯通道内的电解液 (和离子)，以方便电解液进出通道。虽然描述的是对该材料的导流工艺过程，但应认识到，同样的工艺过程也能用到其他材料。

参照图 2 A，这里展示了导流过程开始时，具有两个铋的硫化物

电极 20 a、20 b 的电容冷却器件 60。电极的范德瓦耳斯通道 70 a、70 b 的尺寸，为方便理解而有意夸大。应回想起，每个电极都有数量约 $10^6 \sim 10^7$ 个这样的通道。在两个电极之间装着以 LiClO_4 为基的电解液 30。导流过程中，让电源 40 供给一个电压，该电压要大于使阳离子插入的法拉第电位，因而电压取决于特定的器件的电极材料的组分及所使用的电解液。给定一种特别选用的电极与电解液的组合，本领域的技术人员都清楚，由材料系列和法拉第电压的标准图表，就可以决定相应的法拉第电位。

电极进行导流之初，当对器件加一个高于法拉第电位的电压时，连接到电源正极的电极 20 b 聚集正的表面电荷。电极的范德瓦耳斯通道 70 b 的表面同样也聚集着该种正表面电荷。与此相对应，不论宏观表面，还是连接到电源阴极的电极 20 a 的范德瓦耳斯通道 70 a 的表面都聚集负表面电荷。

为了适应电荷与能量分布，也由于其离子半径比范德瓦耳斯通道的宽度小很多，在响应该表面电荷的分布中，自由 Li^+ 离子 72 就容易插入带负电荷的电极 20 a 中。此外，溶剂化物的 Li^+ 的络合物 76 则移向带正电荷的电极表面。带正电荷的电极，只有 $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 宽（导流工艺过程前存在的）的范德瓦耳斯通道 70 b，对要穿入其中的 ClO_4^- 络合物来说是大小。但是实际上，与自由 Li^+ 离子一起被转移到电极表面和电极通道内的溶剂化物的 Li^+ 络合物会稍稍穿入带负电荷电极的宽 $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 的通道 70 a 内。结果，该溶剂化物的 Li^+ 络合物会使它们部分进入带负电荷的电极通道稍微扩展。

为了使溶剂化物的 Li^+ 络合物穿入对面的电极 20 b，所以，要将电源的极性颠倒过来。然后，聚集的表面电荷分布也反过来，原

来带正电荷的电极现在聚集负表面电荷，并且吸引自由的 Li^+ 离子72和溶剂化物的络合物74。自由 Li^+ 离子72很容易插入这些通道，而溶剂化物的络合物74却只是部分进入相应的范德瓦耳斯通道，因而只稍稍扩展该通道。

参照图2B，电压极性转换的这种过程的重复，逐渐扩展电极20a、20b的每一个范德瓦耳斯通道的宽度。整个这样的过程，根据起始所加的电压，该电压还要增大，借此增强吸引离子和电解液到范德瓦耳斯通道去。在导流过程的中间阶段，如图所描绘，溶剂化物的 Li^+ 络合物74及自由 Li^+ 离子可能会完全穿入展宽了的，通常显示带负电荷的电极20b的通道70b。然而，有着大于溶剂化物 Li^+ 络合物尺寸的那种溶剂化物的 ClO_4^- 络合物，还是不可能完全穿入通常带正电荷的电极70a的通道。

导流过程期末，如图2C所示，溶剂化物的 ClO_4^- 络合物76和溶剂化物的 Li^+ 络合物74全都能穿入电极20a、20b的范德瓦耳斯通道70a、70b。如图2D所示，这时，呈电中性的电解液（包括 ClO_4^- 络合物76和 Li^+ 络合物74）全都能穿入范德瓦耳斯通道，并遍及各范德瓦耳斯通道的电极与电解液的界面形成了电荷86、82和84、86的电双层。与此相类似，这种情况也发生在宏观的电极表面。遍及晶体各通道的电解液渗透是达到惊人电荷密度的基础，其结果是本发明达到了冷却的效果。

电极的范德瓦耳斯通道内所要求达到的电解液穿入的导流程度，关键是所使用的特定电极材料的组分和电解液。由未经受任何导流过程时的电极范德瓦耳斯通道的宽度和电解液内溶剂化物的络合物的半径来决定所需要的导流程度。对较大的络合物半径和较小的范德瓦耳

斯通道宽度，需要较长的导流时间。对于电极材料 Bi_2Te_3 和以 LiClO_4 为基的电解液，导流最好有20个导流循环，每个循环约30分钟且每个循环都要倒转电极极性。然而，对特殊的电容器件的要求，可调整该导流循环次数。就较少导流循环次数而言，则只要求在通道内达到较低程度的电解液渗入，与此相应会是较低的双层电容量。这样，对于给定电极，为达到最大可能的电容，则应作最大限度的导流。本领域的技术人员都会认识到，对给定的电极·电解液组合和电荷密度接纳指标，可根据经验确定最好的导流措施。

本发明预定范围内的另一个导流工艺过程，例如上述的工艺过程中，电压的极性保持不变，或利用充放电的过程来展宽范德瓦耳斯通道。在这样的过程中，根据上述的方法，用一个周期的时间，在电极之间施加一个高于法拉第电位的电压。然后，通过适当负载让电容器放电。如果此过程的电压极性保持不变，或如果先前所述的导流过程期间不转换电压极性，那么，有一个电极就不能展宽其通道，这取决于电极材料和电解液的组分。比如，在电压极性不变的导流过程中，使用 Bi_2Te_3 的电极和以 LiClO_4 为基的电解液，则带负极性的电极会有自由的和溶剂化物的 Li^+ 络合物（从而接纳电解液）插入。但是，正极性的电极决不利于着手开辟晶体通道的自由 Li^+ 离子和络合物，这样，溶剂化物的 ClO_4^- 络合物就不会扩展那些通道以接纳电解液。结果，正极性的电极不会形成扩展了的范德瓦耳斯表面。

特别重要的事实是，导流过程对成层晶体电极材料的晶面不会有任何显著的形变或畸变。晶面形变程度与电极材料的原始纯度、缺陷密度以及生长过程引起的其它性质有关。晶体的原始缺陷较少，其结果，导流也只引起小数晶面形变格点。导流结束时，晶面只略微有点

或根本不畸变，而电极的范德瓦耳斯通道表面却均匀稳定。此外，材料的内阻仍保持很低。这些情况，为本发明冷却器件赖以存在的绝热放电机理提供了保证。还有一个重要事实是，导流工艺过程所展宽的范德瓦耳斯通道接纳电解液后，通道不会缩回到原始宽度。

应当强调，另一种材料，象包括活性碳的混合物也是适合的电极材料，并无需导流工艺过程。

现在参照图 3。本发明的冷却器件按下面的配置工作。电容器件结构 60 通过量热器 35 或任何适合的绝缘器与环境热隔离。通过，例如开关 62 将器件与充电、放电电路并联。该电路在量热器 35 之外。充电电路包括电源 40 和用于限制电源给电容器件的双层充电速度的电控制元件 64，如电流限制器。放电电路包括适当的负载 65，如导线、电阻器或其他负载元件。最好根据为达到尽可能最高的放电速度的电容器件的电荷积累的密度，选择负载元件。热偶器件 66 可安在冷却器件 60 附近，用以测量冷却效果，这样的热偶器件通常可包括用于显示冷却效果检测的测量仪表 68。

工作时，电容结构 60 通过开关 62 的适当控制，首先与电源接通，此时，电容结构提供充电的双层。电流限制器 64 产生“涓流充电”效应，以此控制充电工作的速度，使其工作过程足够的慢，为的是使该器件能保持等温状态。利用适当的电阻器或晶体管构成的装置作为电流限制器。一旦电容结构积累了特定的电荷密度，操纵开关 62，就通过负载使电容结构放电。因为该电容结构有很高的电荷密度和很低的内阻，并最好用低负载电阻，所以该结构能以近于绝热状态的速度放电。结果，在放电工作期间，电容结构的温度下降。充放电过程的循环进行，导致冷却效果的积累。

根据热力学原理，冷却的作用过程起因于电容结构放电时所产生的绝热熵的增加。作为热力学第二定律的要求，熵的增加会导致温度的下降。等温电容充电过程引起有序的，与相应的熵的下降，事实上就是放电过程所释放的熵的减小。根据这种现象，应考虑到，显示高有序程度的电极材料用在冷却器件中要比较低有序程度的材料更有效。这里所谓的“有序程度”是指描述晶体纯度、缺陷密度、均匀度及其他有关结构与电性能的影响。比如，可以理解到，单晶电极结构能比多晶电极结构提供较大的熵的改变与相应的温度降低。

已经证明 20 mm 大小，以 Bi_2Te_3 、 LiClO_4 为基的冷却器件，每一次充放电周期（每一周期包括一次充电和一次放电的过程）达到降低 0.5~0.7 °C 的冷却效果。这样显著的冷却效果还随连续作循环累积，并且已证明能继续进行到电解液凝结为止。最好给定每个循环的充放电阶段 1 秒钟完成。知道了该器件优越的电荷接纳容量和低内阻，增强了冷却作用过程——即器件充电容量每立方厘米在 30~100 法拉之间，而器件内阻约接近 0.02 Ω/cm^2 。这样极低的内阻，提供了电容器放电时获得高功率的能力。在理论上，纯净无缺陷的铋的硫族化物的单晶电容结构将显示出电容量为每立方厘米 1000 法拉，并有更高的放电速度。

必须懂得，本发明的电容冷却器件也可使用其它材料和电解液，且仍能达到冷却效果。然而器件的性能是由特别选定的材料组合和电解液来实现的。比如包括活性碳电极，以及使用如硫酸作为电解液组成，依然能达到冷却效果的冷却器件，但其效率要略小于包括由铋的硫族化物电极组成的器件。考虑到以 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{LiClO}_4$ 为基的冷却器件能达到足以使电解液凝固的冷却程度，因此，可使用适应于

电极材料的别的低凝固点的电解液系列。理论上，例如使用凝固点为 -60°C 的碳酸丙烯酯作为电解液，这将会获得有较大冷却范围的能力。

发明人认识到，在众多的应用场合都可使用本发明电容冷却器件提供的冷却能力，固态冷却器件的数不清的应用都优于传统的冷凝型冷却器件。这些应用包括，如电子元件、医疗器械、光纤系统、食品制冷装置、化学分析装置以及扩展到许多其它系统的冷却，无不具有体积小、重量轻、功率低或不受材料限制（替代氟氯烷系统就是此情形）的特点。

另外，冷却器件的其他材料、导流过程、工作方式及应用的实施例都应包括在本发明的精神范围内。

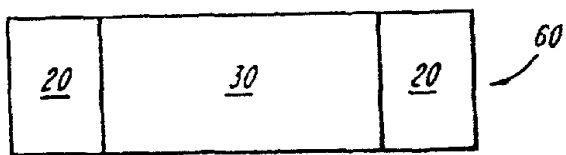


图 1

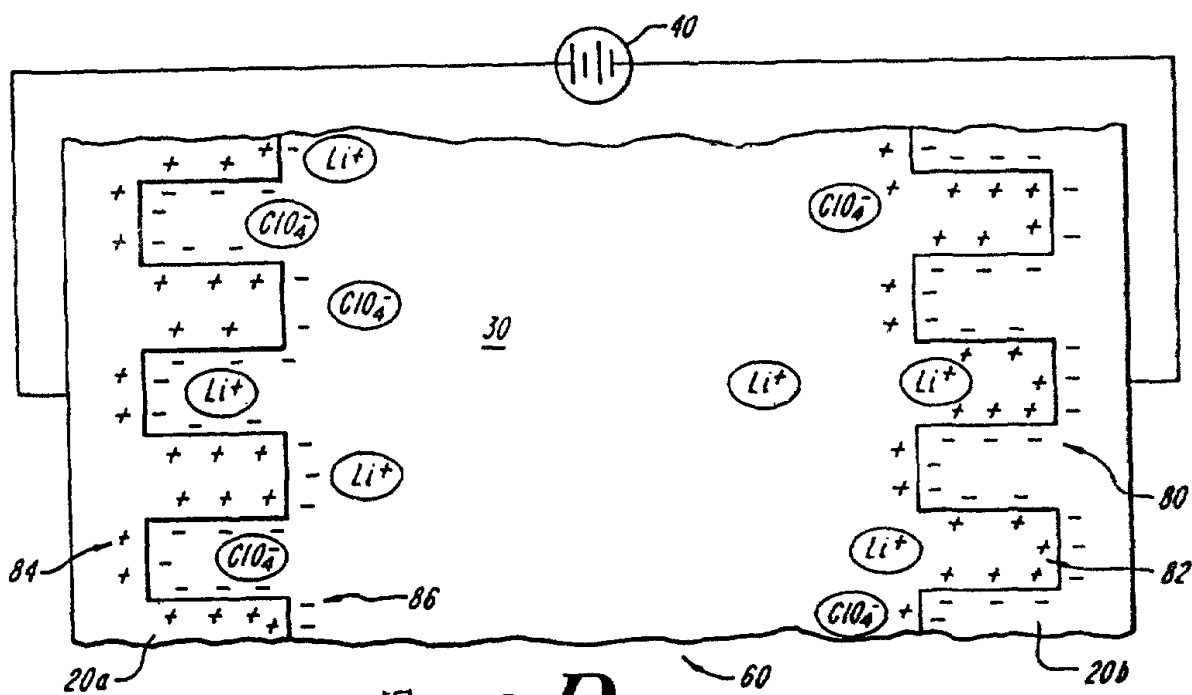


图 2 D

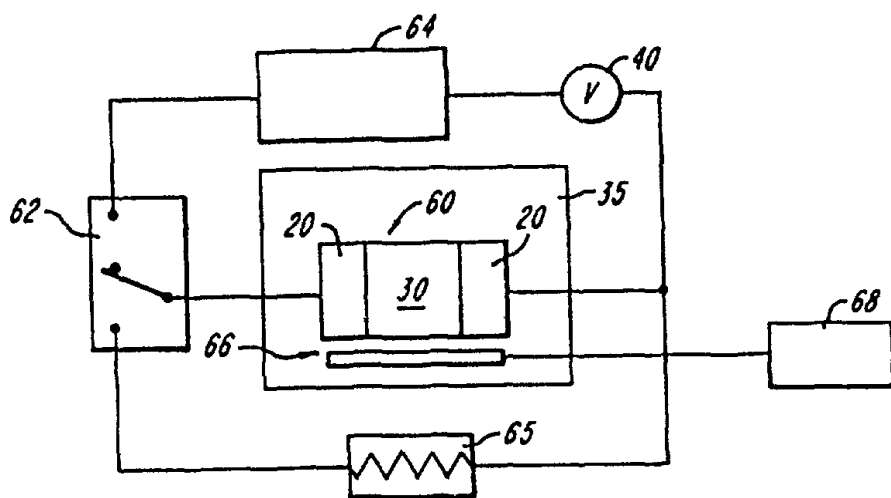


图 3

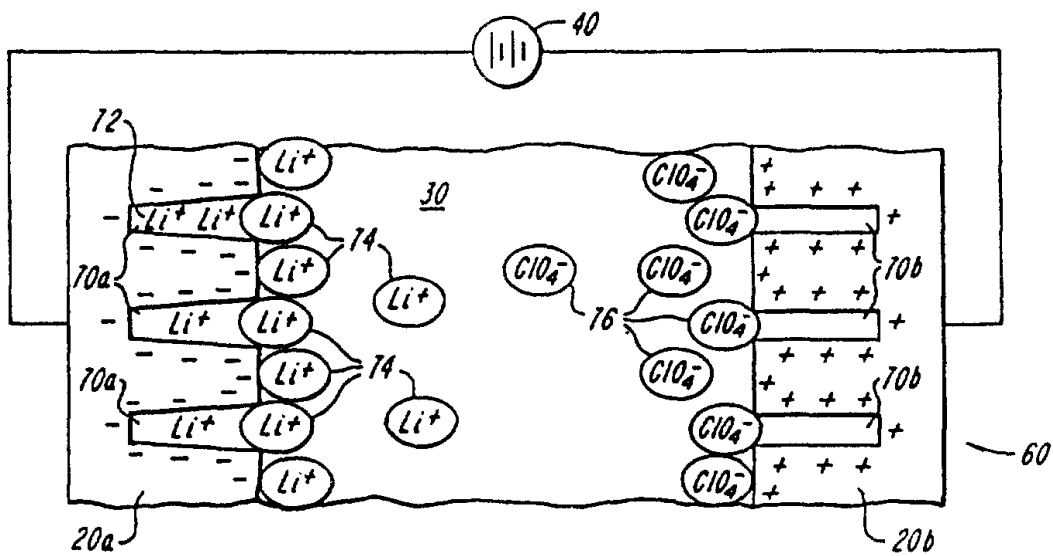


图 2 A

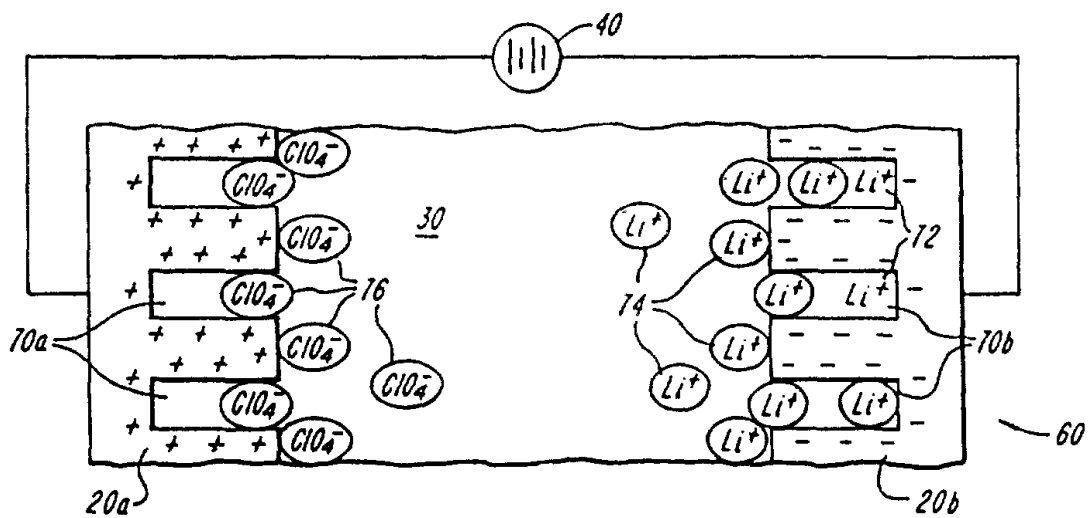


图 2 B

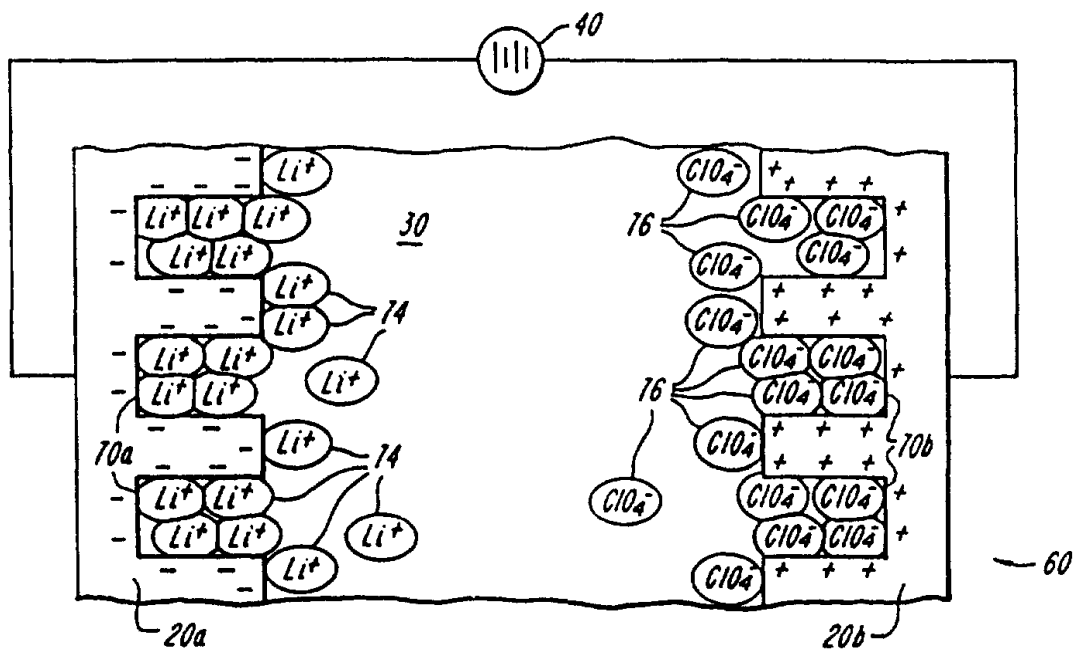


图 2C