
КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ СЕКЦІЙНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ НА ОСНОВІ *PbTe*

Струтинська Л.Т., Білинський-Слотило В.Р., Михайловський В.Я.
(Інститут термоелектрики, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна)

- Наведено результати проектування секційних термоелектричних модулів і модулів з функціонально-градієнтних матеріалів на основі *PbTe* для рекуперації відходів тепла промисловості, автотранспорту й інших відходів. Шляхом застосування комп'ютерних методів, заснованих на теорії оптимального керування, визначено оптимальні параметри термоелектричних матеріалів для секцій і оптимальні функції неоднорідностей функціонально-градієнтних матеріалів, за яких досягається максимальна ефективність модулів.

Вступ

У наш час все актуальнішими стають дослідження, спрямовані на пошук шляхів підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Перспективним є використання рекуперації відходів тепла промисловості, автомобільного транспорту й інших відходів для повторного їх застосування, зокрема перетворення в електричну енергію за допомогою термоелектрики [1 – 6]. Рівень температур таких джерел тепла становить 500 – 600°C.

Серед термоелектричних матеріалів, які використовуються для створення генераторних модулів на такий рівень високих температур, традиційним є матеріал на основі *PbTe*. Його використовують переважно в термогенераторах космічного призначення, для живлення систем катодного захисту й ін. Однак широке практичне застосування таких генераторів стримується недостатньо високим ККД, який для наземних термогенераторів на основі *PbTe* з різними джерелами тепла, у тому числі й каталітичними, не перевищує 3.5% [7].

Мета пропонованої праці – проектування й оцінка можливості підвищення ККД термоелектричних модулів з *PbTe* шляхом використання й оптимізації секційних термоелементів.

Результати дослідження

Комп'ютерне проектування генераторних модулів з матеріалів на основі *PbTe* здійснювали з використанням методів теорії оптимального керування [8]. У такий спосіб проектували концентраційні секційні термоелементи й для кожної секції визначали оптимальні концентрації домішок, які узгодяться з їхніми оптимальними геометричними розмірами.

Для проектування використано експериментально виміряні концентраційно-температурні залежності параметрів α , σ , κ зразків *PbTe* *n*-типу провідності, легованих йодом [9] і сіркою [10], а також зразків *p*-типу провідності *PbTe*, легованих натрієм [9] і селеном [11]. На рис. 1, 2 наведено ці залежності для матеріалів з різним ступенем легування, а значить, різною концентрацією носіїв струму.

Наведені температурні залежності (рис.1, 2) апроксимували двовимірними поліномами у вигляді $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$ і коефіцієнти поліномів вводили в комп'ютерну програму як вихідні дані. Позначення віток модулів для наведених вище матеріалів подано в табл. 1.

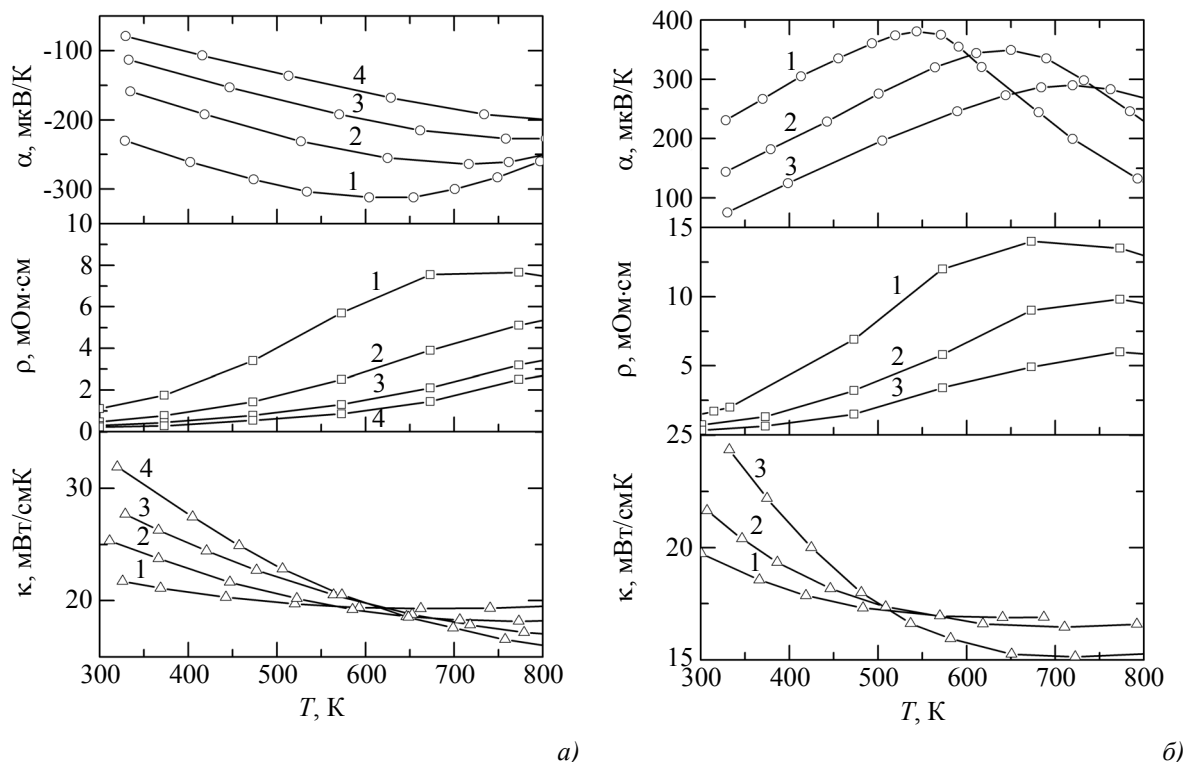


Рис. 1. Температурні залежності термоелектричних параметрів зразків:
а) $\text{PbTe} <x \text{ мол.} \% \text{PbI}_2>$ ($1 - x = 0.01$; $2 - x = 0.03$; $3 - x = 0.055$; $4 - x = 0.1$) [9];
б) $\text{PbTe} <x \text{ ат.} \% \text{Na}>$ ($1 - x = 0.1$; $2 - x = 0.3$; $3 - x = 1$) [9].

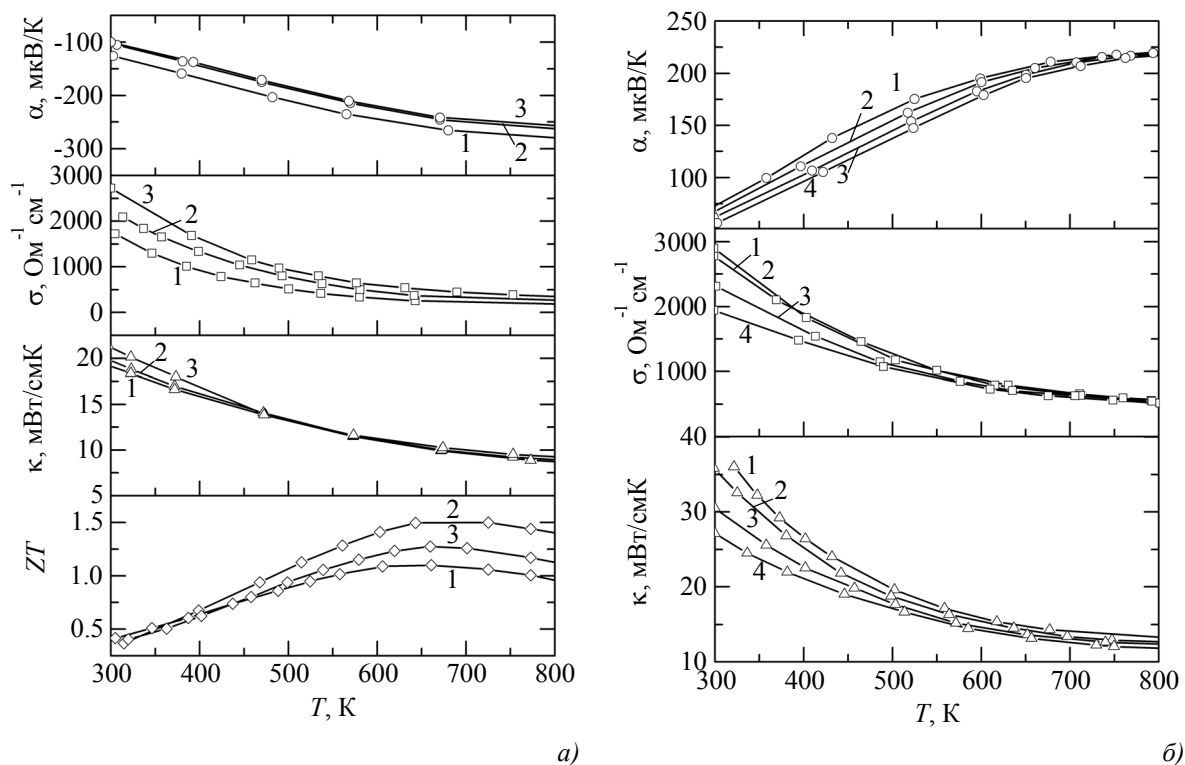


Рис. 2. Температурні залежності термоелектричних параметрів зразків:
а) $\text{PbTe} <x \text{ мол.} \% \text{PbS} + 0.055 \text{ мол.} \% \text{PbI}_2>$ ($1 - x = 4$; $2 - x = 8$; $3 - x = 16$) [10];
б) $\text{PbTe} <x \text{ ат.} \% \text{PbSe} + 2 \text{ ат.} \% \text{Na}>$ ($1 - x = 0$; $2 - x = 5$; $3 - x = 15$; $4 - x = 25$) [11].

Таблиця 1

Позначення віток генераторних модулів з матеріалів на основі PbTe

Позначення	Вітка n-типу	Позначення	Вітка p-типу
S1	$PbTe <x \text{ мол.\% } PbI_2>$ ($x = 0.01 - 0.1$) [9]	S2	$PbTe <x \text{ ат.\% } Na>$ ($x = 0.1 - 1$) [9]
S3	$PbTe <x \text{ мол.\% } PbS +$ $0.055 \text{ мол.\% } PbI_2>$ ($x = 4 - 16$) [10]	S4	$PbTe <x \text{ ат.\% } PbSe +$ $2 \text{ ат.\% } Na>$ ($x = 0 - 25$) [11]

Оптимальні значення параметрів матеріалів одно- і двосекційних віток генераторних термоелементів для робочого діапазону температур 323 – 773 К, оптимальні висоти секцій для двосекційних термоелементів наведено в табл. 2. Величини контактних опорів у розрахунках прийняті рівними $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см на спаях термоелементів і $1 \cdot 10^{-5}$ Ом·см – на границях між секціями віток.

Таблиця 2

Значення параметрів матеріалів на основі PbTe при $T = 300$ К
для генераторних модулів

Позначення віток і секцій, концентрація добавок			Оптимальні значення параметрів				Висота секцій, мм
			σ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	α , мкВ/К	κ , мВт/см·К	$Z, 10^{-3}$ К ⁻¹	
Вітка n-типу							
S1- S2	1 секція	$x = 0.0872$	4430	68.9	30.9	0.68	5.6
S1- S4	1 секція	$x = 0.0878$	4448	69	30.9	0.685	5.6
S3- S2	1 секція	$x = 7.17$	1982	106	19.6	1.137	5.6
	1 секція*	$x = 14.05^*$	2300*	82.5*	18.5*	0.85*	5.6*
S3- S4	1 секція	$x = 7.13$	1972	107	19.83	1.138	5.6
	1 секція*	$x = 14.06^*$	2300*	82.4*	18.4*	0.85*	5.6*
S1- S2	2 секції: гаряча	$x = 0.0813$	4260	68.7	30.5	0.659	2.5
	холодна	$x = 0.0143$	1090	182	23.6	1.29	3.1
S1- S4	2 секції: гаряча	$x = 0.0768$	4130	68.5	30.2	0.643	2.5
	холодна	$x = 0.0127$	1020	188	23.4	1.54	3.1
S3- S2	2 секції: гаряча	$x = 10.799$	2150	94	19.1	0.994	2.4
	холодна	$x = 6.287$	1940	110	20	1.172	3.2
S3- S4	2 секції: гаряча	$x = 10.62$	2150	94.3	19.2	0.998	2.78
	холодна	$x = 5.5$	1860	115	20.3	1.208	2.82

Продовження таблиці 2

Позначення віток і секцій, концентрація добавок			Оптимальні значення параметрів				Висота секцій, мм
			σ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	α , мкВ/К	κ , мВт/см·К	$Z \cdot 10^{-3}$ К ⁻¹	
Вітка <i>p</i> -типу							
S1- S2	1 секція	$x = 0.6857$	1958	89.2	24.2	0.644	5.6
S1- S4	1 секція	$x = 6.516$	2810	65.2	35.1	0.34	5.6
S3- S2	1 секція	$x = 0.6872$	1960	89	24.2	0.642	5.6
	1 секція*	$x = 0.6805^*$	1950*	89.7*	84.2*	0.648*	5.6*
S3- S4	1 секція	$x = 6.53$	2810	65.2	35.1	0.34	5.6
	1 секція*	$x = 6.43^*$	2815*	65.3*	35.15*	0.341*	5.6*
S1- S2	2 секції: гаряча	$x = 0.7966$	2220	78.9	24.8	0.557	2.4
	холодна	$x = 0.3213$	1410	123	22.1	0.965	3.2
S1- S4	2 секції: гаряча	$x = 7.664$	2740	64.7	34.4	0.333	3
	холодна	$x = 1.686$	2700	68.7	38	0.335	2.6
S3- S2	2 секції: гаряча	$x = 0.7987$	2225	78.7	24.85	0.555	2.3
	холодна	$x = 0.3457$	1440	121	22.3	0.945	3.3
S3- S4	2 секції: гаряча	$x = 7.1$	2775	65	34.7	0.338	2.92
	холодна	$x = 0.7$	2730	69.4	38.6	0.341	2.68

* – інша концентрація легуючих добавок

З наведених даних видно, що у високотемпературних секціях необхідно використовувати матеріали з підвищеною електропровідністю й відповідно меншим абсолютним значенням коефіцієнта Зеєбека. Зі замиканням електричного кола струм буде протікати в напрямку збільшення коефіцієнта Зеєбека. Парціальні термоЕРС, обумовлені різницею α на границях між секціями віток, будуть підсумовуватися, підвищуючи ККД термоелемента.

Для порівняння проведено проектування термоелектричних модулів для рекуператорів тепла з функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ) на основі PbTe. Якщо за *n*-вітку обраний матеріал PbTe<PbI₂>, а за *p*-вітку – PbTe<Na> (S1-S2), то оптимальні розподіли концентрації носіїв у вітках *n*-типу створюються розподілом легуючих домішок PbI₂ у межах 0.01 – 0.1 мол.%, а у вітках *p*-типу – розподілом легуючих домішок Na у межах 0.1 – 1 ат.% (рис. 3) за законом:

$$C_n = \frac{0.91 + 5.07\bar{x}^2}{1 - 1.24\bar{x}^2 + 0.86\bar{x}^4}, \quad (1)$$

$$C_p = 1.01 - 13\bar{x}^2 + 420\bar{x}^4 - 1637\bar{x}^6 + 2902\bar{x}^8 - 2695\bar{x}^{10} + 1271\bar{x}^{12} - 240\bar{x}^{14},$$

де $\bar{x} = x / L$ – безрозмірна координата уздовж висоти вітки *L*.

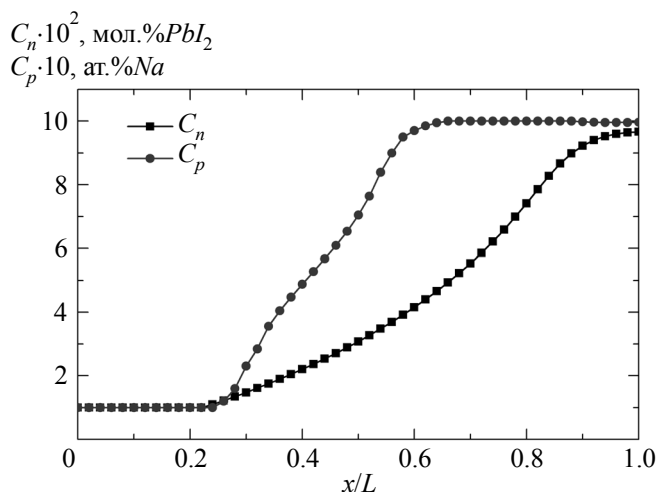


Рис. 3. Розподіл процентного вмісту домішок ($PbTe < x \text{ мол.\% } PbI_2 >$ і $PbTe < x \text{ ат.\% } Na >$) у вітках із ФГМ для генераторних модулів.

Визначені в режимі максимального ККД оптимальні енергетичні характеристики (струм, напруга, потужність, ККД) одно- і двосекційних модулів, а також модулів із ФГМ із кількістю термоелементів $N_{TE} = 32$ пари й висотою віток 5.6 мм наведено в таблиці 3. При цьому оптимальні для режиму максимального ККД значення генерованих струму I , напруги U і потужності W , які можна очікувати на зовнішньому навантаженні, визначали на основі співвідношень (2)

$$S_{n,p} = \frac{I \cdot l_k^{n,p}}{\sum_{k=1}^{N_{n,p}} j_k^{n,p}}, \quad I = \frac{S_{n,p}}{l_k^{n,p}} j_k^{n,p}, \quad (2)$$

$$n_k = \frac{U}{q(l) - q(0)}, \quad U = n_k \cdot [q(l) - q(0)],$$

де $S_{n,p}$ – площі поперечних перерізів віток; $l_k^{n,p}$ – висоти окремих секцій; n_k – кількість термоелементів у модулі; $q(l)$, $q(0)$ – питомі (віднесені до сили струму) теплові потоки на спаях термоелементів; $j_k^{n,p}$ – оптимальні густини струмів.

Із аналізу табл. 3 випливає, що з переходом від одно- до двосекційних модулів ККД підвищується в 1.6 раза (за однакової висоти модуля). Для односекційного модуля кращим є варіант S3-S2, а зі збільшенням числа секцій варто віддати перевагу S1-S2. Матеріал $PbTe < x \text{ мол.\% } PbS + 0.055 \text{ мол.\% } PbI_2 >$ (S3) характеризується значним впливом концентрації на параметри модулів, а саме: з використанням його в односекційних модулях з концентрацією $x \approx 14.05$ (*) параметри модулів значно гірші, ніж за $x \approx 7.15$; при проектуванні двосекційних модулів на його основі (S3-S2) узгодження між матеріалами секцій вибираються таким чином, що холодним секціям відповідають концентрації $x \approx 6.3$, а гарячим – $x \approx 10.8$. Отже, матеріал S3 можна ефективно використовувати в односекційних модулях, а зі збільшенням числа секцій відносний ріст ККД модулів на його основі зменшується.

Серед двосекційних найкращі термоелектричні властивості мають генераторні модулі, де за n -вітку обраний телурид свинцю, легований йодом, а за p -вітку – телурид свинцю, легований натрієм (S1-S2). Результати досліджень впливу висоти вітки на генеровану потужність і ККД наведено на рис. 4.

Таблиця 3

Характеристики генераторних модулів з оптимальних матеріалів
на основі PbTe для робочого діапазону температур 323 – 773 К

Тип модуля		Генерована електрична потужність W , Вт	Струм I , А	Напруга U , В	ККД η , %
Модулі з односекційними вітками	S1-S2	20.31	6.77	3	8.766
	S1-S4	18	7.27	2.47	8.211
	S3-S2	14.64	4.22	3.47	8.908
		13.5*	3.94*	3.42*	8.325*
	S3-S4	14.4	4.88	2.95	8.452
		13.2*	4.56*	2.89*	7.816*
Модулі із двосекційними вітками	S1-S2	37.76	8.7	4.34	14.355
	S1-S4	32.8	10	3.28	13.58
	S3-S2	26.8	6.44	4.16	13.414
	S3-S4	24.3	7.79	3.12	12.473
Модулі із ФГМ	S1-S2	38.1	9.41	4.05	15.83

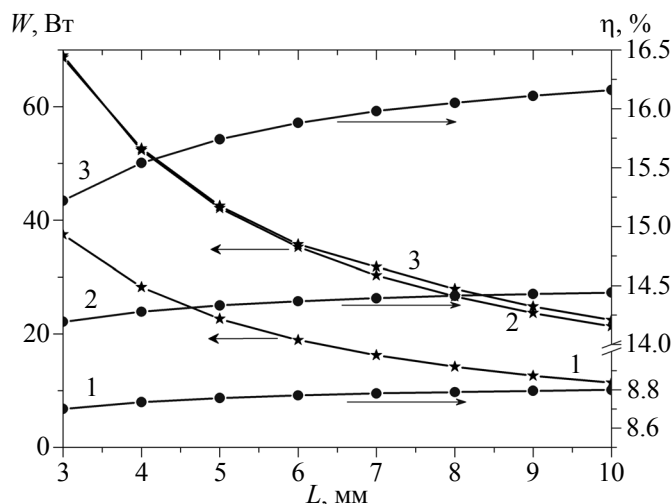


Рис. 4. Залежність генерованої потужності й ККД генераторних модулів (S1-S2) від їх висоти: 1 – односекційних; 2 – двосекційних; 3 – на основі ФГМ.

Із рис. 4 видно, що ККД слабо залежить від висоти віток (для одно- і двосекційних модулів різниця в значеннях не перевищує 2%, у випадку ФГМ – 6%), а більша потужність досягається за менших висот. Порівнюючи двосекційні модулі й модулі із ФГМ, видно, що характер залежностей $W = f(L)$ у них однаковий за різних значень ККД ($\eta_{\text{ФГМ}} = (1.07 - 1.12) \cdot \eta_{\text{секц.}}$).

Висновки

Методом комп'ютерного проектування визначено оптимальні параметри матеріалів для одно- і двосекційних термоелектричних генераторних модулів на основі PbTe. Для односекційного модуля оптимальним є n-PbTe, легований сіркою, й p-PbTe, легований Na; для двосекційного – відповідно легований I₂ і Na. Порівняно з односекційними використання 2 секцій

у модулях на основі PbTe за температури гарячої сторони 500°C, холодної 50°C уможливило збільшити їх ефективність в 1.6 раза.

Максимальна ефективність модулів з функціонально-градієнтних матеріалів на основі PbTe становить 15.8%, що в 1.1 раза більше порівняно із двосекційними модулями.

Використання секційних модулів з оптимально неоднорідних матеріалів на основі PbTe є перспективним шляхом підвищення ефективності термоелектричних генераторів для рекуперації відходів тепла, рівень температур яких становить 500 – 600°C.

Література

1. Сакр К.М. Тепловой расчет термоэлектрических генераторов, работающих на выхлопных газах автомобилей: цели и задачи / К.М. Сакр, М.К. Мансур, М.Н. Мусса // Термоэлектричество. – 2008. – №1. – С. 64 – 73.
2. Анатычук Л.И. Эффективность термоэлектрических рекуператоров энергии выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Л.И. Анатычук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоэлектричество. – 2011. – №4. – С. 80 – 85.
3. Коржуев М.А. О конфликте двигателей внутреннего сгорания и термоэлектрических генераторов при рекуперации тепловых потерь в автомобилях / М.А. Коржуев // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, №4. – С. 8.
4. Anatyчук L.I., Luste O.J., Kuz R.V., Theoretical and Experimental Study of Thermoelectric Generators for Vehicles // J. Electronic Materials. Vol. 40, №5. 2011. P. 1326.
5. J. LaGrandeur, High-Efficiency Thermoelectric Waste Energy Recovery System for Passenger Vehicle Applications // FY 2006 Progress Report. P. 232.
6. Кадзикава Т. Современное состояние исследований и разработок в сфере технологии термоэлектрического генерирования в Японии / Т. Кадзикава // Термоэлектричество. – 2009. – №1. – С. 18 – 30.
7. Анатычук Л.И. Термоэлектрические генераторы на жидком и газообразном топливе. Современное состояние и перспективы / Л.И. Анатычук, В.Я. Михайловский // Термоэлектричество. – 2007. – №4. – С. 9.
8. Анатычук Л.И. Термоэлектричество Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор. – Черновцы: Букрек, 2012. – 182 с.
9. Шперун В.М. Термоэлектрика теллуриду свинцю та його аналогів Термоэлектричество теллурида свинца и его аналогов / Шперун В.М., Фрейк Д.М., Запхляк Р.И. – Ивано-Франковск: Плай, 2000. – 250 с.
10. Huijun Kong, Thermoelectric Property Studies on Lead Chalcogenides, Double-filled Cobalt Tri-Antimonide and Rare Earth-Ruthenium-Germanium. // A dissertation of Doctor of Philosophy (Physics). The University of Michigan. 2008. 116 p.
11. Yanzhong Pei, Xiaoya Shi, Aaron LaLonde, Heng Wang, Lidong Chen, G. Jeffrey Snyder, Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics // Nature. Vol. 473. 2011. P. 66.

Надійшла до редакції 07.09.2012.