



Михайловський В.Я.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ КАСКАДНІ МОДУЛІ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS

Михайловський В.Я., Білинський-Слопило В.Р.
(Інститут термоелектрики, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна)



Білинський-
Слопило В.Р.

-
- Наведено результати комп'ютерного проектування двокаскадних термоелектричних модулів з матеріалів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS для рекуперації відходів тепла. Проектування проведено з урахуванням температурних залежностей параметрів матеріалів, теплових і електричних втрат на контактах і комутації каскадів. Описано конструкцію модуля, показано результати експериментальних досліджень параметрів каскадного модуля при температурі холодної сторони $30\text{ }^\circ\text{C}$ і гарячої $200\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$.

Вступ

Термоелектричні генератори становлять значний інтерес для перетворення в електрику відходів тепла промислового походження, двигунів внутрішнього згорання й тепла спалювання органічного палива [1, 2]. Інтервал температур цих джерел тепла ($500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) розглядається як перспективний у зв'язку з їх більшою кількістю й великою тепловою потужністю, яка може бути перетворена в електрику.

Для створення модулів, що працюють у зазначеному діапазоні температур, традиційно використовують $PbTe$ p - і n -типу [3]. Однак на відміну від n - $PbTe$ p -тип має низьку механічну міцність і нестабільні параметри, особливо за підвищених температур [4]. У зв'язку з цим актуальними є дослідження, спрямовані на використання p -вітки як матеріалу з поліпшеними властивостями.

Мета пропонованої праці – є проектування й дослідження параметрів двокаскадних модулів з матеріалів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS для розширення можливості практичного використання термогенераторів.

Методика проведення розрахунків

Проектування двокаскадного модуля, схему якого подано на рис. 1, здійснено за умови послідовного з'єднання термоелементів холодного й гарячого каскадів для заданих величин електричної потужності P и напруги U на навантаженні. Кожний каскад складається з термопар, з'єднаних послідовно електрично й паралельно – термічно.

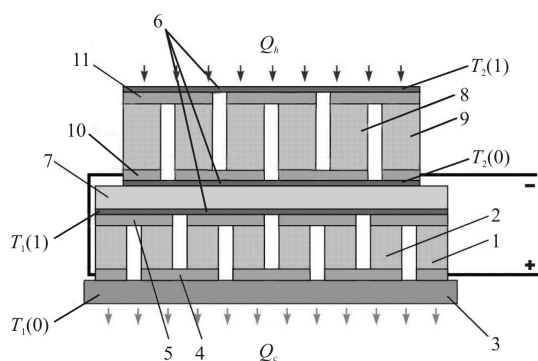


Рис. 1. Схема двокаскадного модуля:
1, 2 – n - і p -вітки холодного каскаду;
3 – керамічна пластинка; 4, 5 – комутація холодної
і гарячої сторони холодного каскаду;
6 – електроізоляція; 7 – теплопровідна пластинка;
8, 9 – n - і p -вітки гарячого каскаду;
10, 11 – комутація холодної і гарячої сторони
гарячого каскаду.

Крім технологічних труднощів, пов'язаних з хімічною стійкістю й термічною сумісністю матеріалів, з розробкою каскадних структур виникає задача електричної узгодженості каскадів.

Максимальний ККД модуля описується виразом

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \phi, \quad (1)$$

де Q_c , Q_h – зовнішні потоки тепла на холодній і гарячій поверхнях модуля відповідно. Функцію ϕ зручно подати у вигляді

$$\phi = \prod_{k=1}^m \phi_k, \quad \phi_k = \frac{Q_0^k}{Q_1^k}, \quad (2)$$

де Q_0^k , Q_1^k – тепловий потік на холодній і гарячій поверхнях k -ого каскаду; m – кількість каскадів модуля. При цьому використано рівності теплового узгодження каскадів

$$Q_0^{k+1} = Q_1^k, \quad Q_0^1 = -Q_c, \quad Q_1^k = -Q_h. \quad (3)$$

Здійснимо перехід до еквівалентного логарифмічного функціонала $J = \ln \phi$, який з урахуванням (2) і (3) набуває вигляду

$$J = \sum_{k=1}^m (\ln q_0^k - \ln q_1^k), \quad (4)$$

де $q_1^k = \frac{Q_1^k}{n_k I}$, $q_0^k = \frac{Q_0^k}{n_k I}$ – питомі (віднесені до сили струму) потоки тепла на спаях термопар.

Для обчислення граничних потоків тепла q_1^k , q_0^k , що входять в (4), необхідно використовувати систему $4N$ диференціальних рівнянь нерівноважної термодинаміки

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} T - \frac{j_k}{\kappa_k} q \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha_k^2 j_k}{\kappa_k} T + \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} q + \frac{j_k}{\sigma_k} \end{aligned} \right|_{n,p}, \quad k=1, \dots, m \quad (5)$$

де $x = \bar{x} / l_k$ ($0 \leq x \leq 1$) – безрозмірна координата уздовж висоти вітки l_k k -ого каскаду, $j_k^{n,p}$ – питома густина струму у вітках термоелементів k -ого каскаду.

З використанням граничних умов для системи (5) у вигляді

$$\begin{aligned} T_n^k(0) &= T_p^k(0) = T_k(0), & T_n^k(1) &= T_p^k(1) = T_k(1), \\ T_1(0) &= T_c, & T_k(0) &= T_{k-1}(1), & T_m(1) &= T_h, & k &= 1, \dots, m \\ T_1(1) &= T_c + \delta T_1, & T_{k-1}(1) &= T_h - \delta T_k, \end{aligned} \quad (6)$$

де T_c, T_h – температури холодної й гарячої сторони модуля, одержуємо вираз для потоків тепла q_1^k, q_0^k

$$\begin{aligned} q_1^k &= \sum_{n,p} \left[q_k^{n,p}(1) + \frac{j_k^{n,p}}{l} r_0^{n,p} \right], \\ q_0^k &= \sum_{n,p} \left[q_k^{n,p}(0) - \frac{j_k^{n,p}}{l} r_0^{n,p} \right]. \end{aligned} \quad k = 1, \dots, m \quad (7)$$

Потоки тепла q_1^k, q_0^k залежать від параметрів питомої густини струму в каскадах $j_k^{n,p}$. Необхідно знайти такі їх значення, які створюють мінімум функціонала J . У зв'язку із цим повинні виконуватися наступні умови:

1. Густина струмів у каскадах повинні задовольняти рівностям

$$-\frac{\partial J}{\partial j_{n,p}^k} + \int_{x_{k-1}^+}^{x_k^-} \frac{\partial H^k(\psi, T, q, j_n^k, j_p^k)}{\partial j_{n,p}^k} dx = 0, \quad k = 1, 2 \quad (8)$$

де функція Гамільтона H^k має вигляд [5]

$$H^k = \sum_{n,p} (\psi_1^k f_1^k + \psi_2^k f_2^k), \quad (9)$$

$(f_1^k, f_2^k)_{n,p}$ – праві частини рівнянь (5), $\psi = (\psi_1, \psi_2)_{n,p}$ – вектор імпульсів, спряжений вектору фазових змінних $y = (T, q)_{n,p}$ [6].

2. Температури на границі каскадів повинні задовольняти системі

$$\sum_{n,p} \psi_1^{k+1}(0) = \sum_{n,p} \psi_1^k(1), \quad k = 1, \dots, m-1. \quad (10)$$

Рішення цієї задачі реалізується чисельним методом послідовних наближень шляхом розробки комп'ютерної програми, яка дає можливість обчислювати оптимальний розподіл густин струму, що генерується в каскадах за оптимальної послідовності міжкаскадних температур для забезпечення максимального ККД термоелектричного генератора.

Вибором геометричних розмірів термоелементів у каскадах і кількістю термоелементів може бути досягнутий єдиний за величиною оптимальний струм у кожному каскаді. Це дає можливість здійснити послідовне електричне з'єднання каскадів. При цьому зберігаються оптимальні умови міжкаскадного узгодження по тепловому потоку.

За наведеним алгоритмом розраховуються оптимальні параметри конструкції й енергетичні параметри модуля, а саме:

- ККД модуля η_{total} ;
- кількість тепла, яку необхідно підвести до гарячих спаїв модуля Q_h ;
- площа поперечного перерізу вітки S ;
- кількість термоелементів (пара віток) N .

Загальний ККД двокаскадного модуля описується виразом

$$\eta_{total} = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \cdot \eta_2 \quad (11)$$

Розподіл електричних потужностей по каскадах визначається формулами

$$P_1 = \eta_1 \cdot Q_h (1 - \eta_2), \quad P_2 = \eta_2 \cdot Q_h \quad (12)$$

За умови збереження надходження необхідного теплового потоку й забезпечення оптимального струму площа поперечного перерізу віток каскадів і кількість термоелементів (пара віток) кожного каскаду визначаються в такий спосіб:

$$S_k = \frac{l_k \cdot I}{j_k}, \quad N_k = \frac{U_k}{q_1^k - q_0^k} \quad (13)$$

де U_k – необхідна напруга k -ого каскаду.

Результати досліджень

Із застосуванням викладеного методу зроблено розрахунки двокаскадних модулів, у яких використовувалися експериментально виміряні авторами [7–9] температурні залежності термоелектричних параметрів α , σ , κ матеріалів n - і p - Bi_2Te_3 для холодного каскаду, а також n - $PbTe$ і p -TAGS – для гарячого каскаду. Їх температурні залежності для зразків з різним ступенем легування наведено на рис. 2, 3.

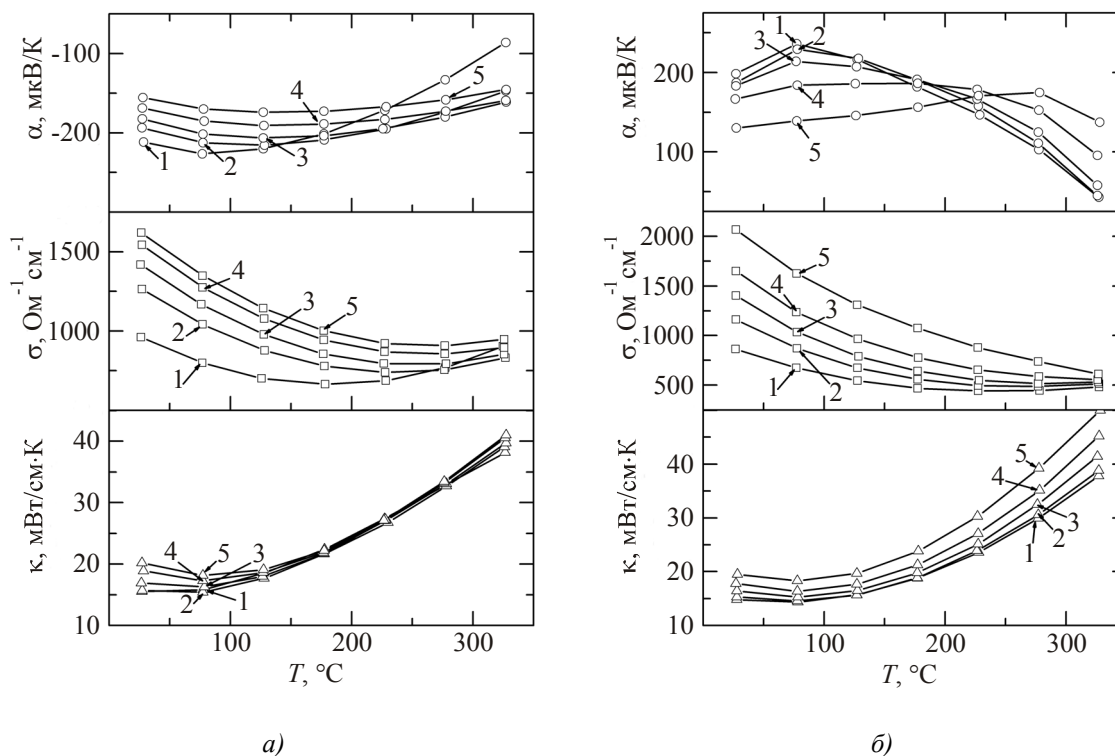


Рис. 2. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів холодного каскаду, з різними значеннями електропровідності σ_0^n , σ_0^p при $T = 300$ K [7]:

- а) n - $(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований йодом (1 – $\sigma_0^n = 970 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 2 – $\sigma_0^n = 1250 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 3 – $\sigma_0^n = 1400 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 4 – $\sigma_0^n = 1550 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 5 – $\sigma_0^n = 1650 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$);
б) p - $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований свинцем (1 – $\sigma_0^p = 880 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 2 – $\sigma_0^p = 1100 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 3 – $\sigma_0^p = 1380 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 4 – $\sigma_0^p = 1660 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 5 – $\sigma_0^p = 2000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Вибір матеріалів віток кожного каскаду здійснювався за допомогою методів теорії оптимального управління [10] таким чином, що холодний і гарячий каскад характеризувався максимальним ККД у температурному інтервалі 50 – 250 °С і 250 – 500 °С відповідно. Результати розрахунків наведено в табл. 1.

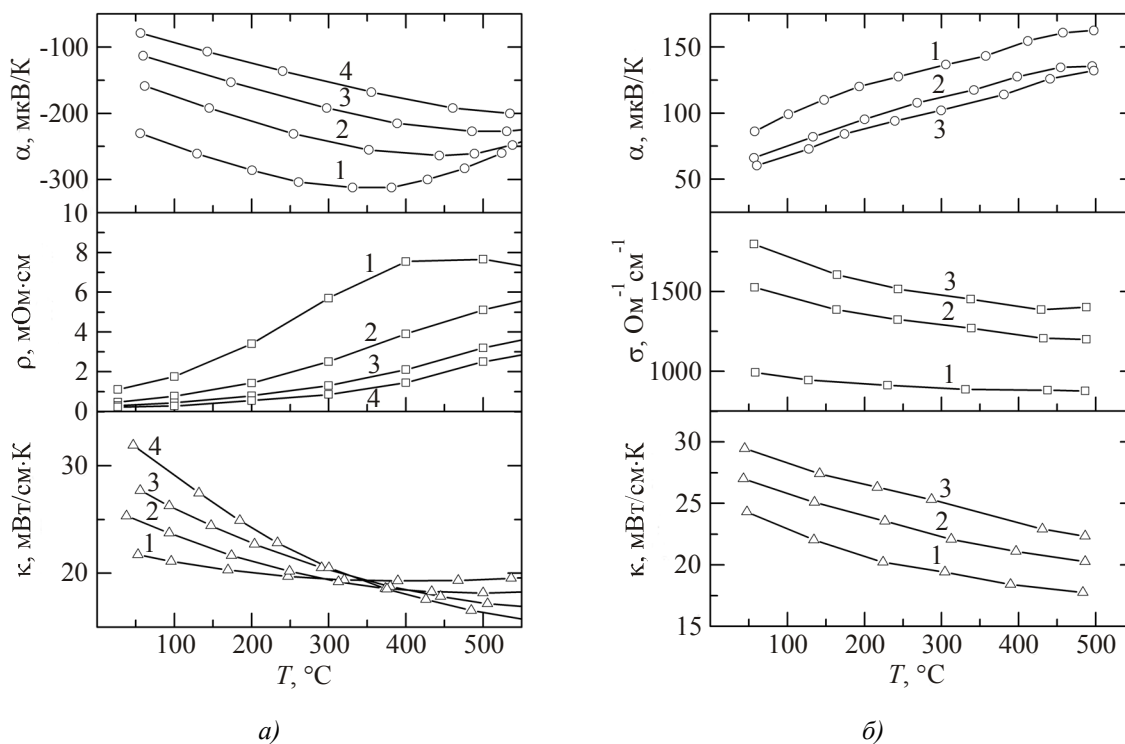


Рис. 3. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів гарячого каскаду:
 а) n - $PbTe < x \text{ мол.} \% PbI_2 > (1 - x = 0.01; 2 - x = 0.03; 3 - x = 0.055; 4 - x = 0.1)$ [8];
 б) p - $(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{100-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x (1 - x = 80; 2 - x = 85; 3 - x = 90)$ [9].

Таблиця 1

Оптимальні матеріали двокаскадного модуля

Позначення каскадів і віток		Матеріал вітки	Концентрація
холодний	n -тип	$(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований йодом	$\sigma_0^n = 1365 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
	p -тип	$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований свинцем	$\sigma_0^p = 1570 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
гарячий	n -тип	$PbTe + x \text{ мол.} \% PbI_2$	$x = 0.042$
	p -тип	$(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{100-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$	$x = 87.5$

Залежність ефективності двокаскадного модуля з оптимальних матеріалів на основі Bi_2Te_3 , n - $PbTe$ – p -TAGS електричною потужністю 10 Вт за напруги 3 В (висота вітки модуля становить 5 мм) від міжкаскадної температури наведена на рис. 4 а, б.

Як видно з наведених даних, ККД каскадного модуля в діапазоні температур холодної сторони 30 – 50 °С змінюється залежно від міжкаскадної температури від 9.5 до 11.45%.

Оптимальна міжкаскадна температура, за якої досягається максимальна величина ККД (11.45% за температури холодної сторони $30\text{ }^\circ\text{C}$) перебуває на рівні $200\text{ }^\circ\text{C}$. За цієї міжкаскадної температури й температурах гарячої сторони $500\text{ }^\circ\text{C}$, холодної – $50\text{ }^\circ\text{C}$ розподіл ефективності по каскадах такий: холодний каскад – 5.14% , гарячий каскад – 5.8% (рис. 4 а).

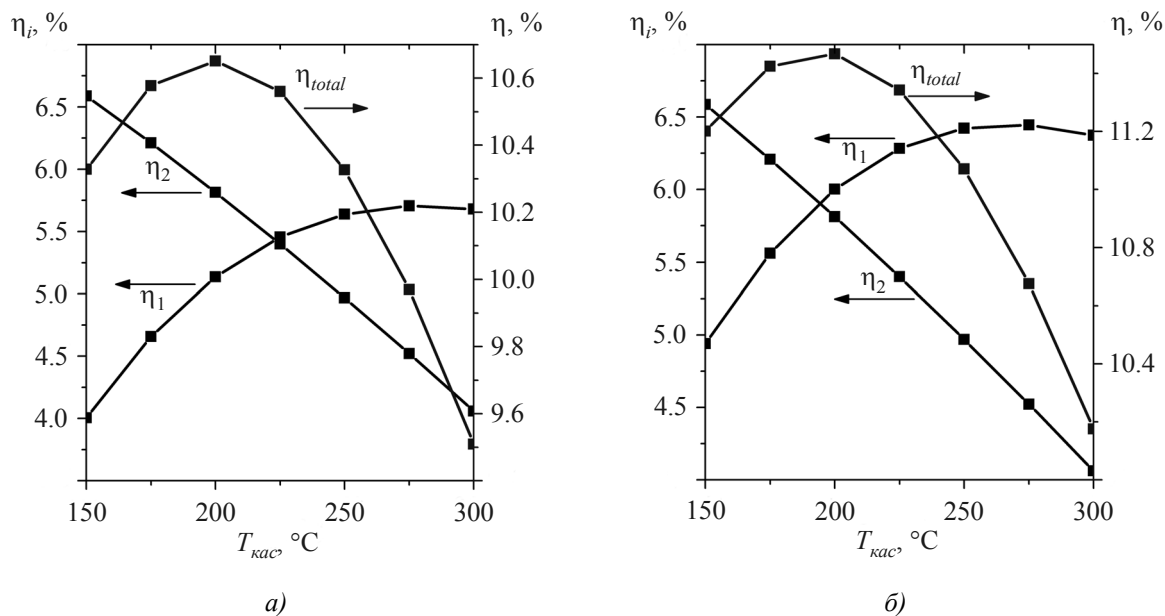


Рис. 4. Залежність ККД холодного η_1 і гарячого η_2 каскадів двокаскадного модуля, а також загального ККД η_{total} від міжкаскадної температури $T_{кас}$ ($T_h = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10\text{ Вт}$, $U = 3\text{ В}$, $L_{вітки} = 5\text{ мм}$): а) $T_c = 50\text{ }^\circ\text{C}$; б) $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$.

Залежність площі поперечного перерізу вітки в каскадах і кількості пар віток від міжкаскадної температури двокаскадного модуля (вітки в обох каскадах з'єднані послідовно) потужністю 10 Вт за напруги 3 В і висотою вітки 5 мм наведено на рис. 5. а, б.

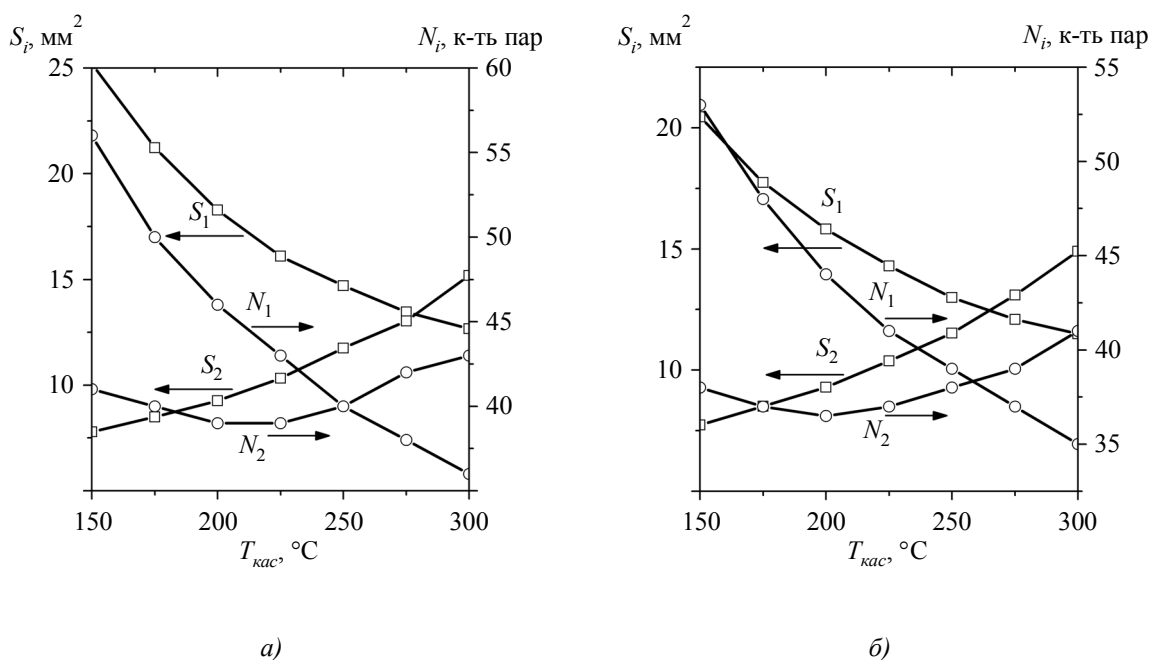


Рис. 5. Залежність площі поперечного перерізу й кількості пар віток у каскадах модуля від міжкаскадної температури $T_{кас}$ для одержання електричної потужності 10 Вт за $U = 3\text{ В}$

($T_h = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $L_{\text{вітки}} = 5\text{ мм}$): а) $T_c = 50\text{ }^\circ\text{C}$; б) $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$.

З даних, наведених на рис. 5, випливає, що за міжкаскадної температури $250\text{ }^\circ\text{C}$ кількість пар віток холодного й гарячого каскадів практично однакова, а переріз віток обох каскадів однаковий за міжкаскадної температури $270\text{ }^\circ\text{C}$.

Максимальна ефективність двокаскадного модуля з оптимальних матеріалів з температурою холодної сторони $50\text{ }^\circ\text{C}$, потужністю 10 Вт за напруги 3 В і висотою вітки 5 мм , досягається за умови: $S_1 = 18.3\text{ мм}^2$, $S_2 = 9.3\text{ мм}^2$, $N_1 = 46$ пар, $N_2 = 40$ пар.

У технологічному плані зручно використовувати стандартні геометричні розміри віток для каскадів. З урахуванням цієї особливості зроблено аналогічні розрахунки двокаскадного модуля з матеріалів, наведених у табл. 1. Обрано такі параметри каскадів:

– холодний каскад: площа віток $S_1 = 1.8 \times 4.3\text{ мм}^2$; висота $L_1 = 3\text{ мм}$; кількість пар $N_1 = 16$; габарити каскаду $17.9 \times 17.9\text{ мм}^2$;

– гарячий каскад: площа віток $S_2 = 4 \times 4\text{ мм}^2$; висота $L_2 = 5.6\text{ мм}$; кількість пар $N_2 = 8$; габарити каскаду $17.5 \times 17.5\text{ мм}^2$.

За температур гарячої сторони $500\text{ }^\circ\text{C}$, холодної $50\text{ }^\circ\text{C}$ і міжкаскадної температури $T_{\text{кас}} = 270\text{ }^\circ\text{C}$ загальний ККД склав $\sim 10\%$, розподіл ефективності по каскадах такий: холодний каскад 5.6% , гарячий каскад 4.6% , що порівнянню з даними, наведеними на рис. 4 а. Таким чином, з обліком теплового й електричного узгодження каскадів потужність такого модуля становить 3.1 Вт за напруги 1 В .

На основі результатів проектування розроблена конструкція й створені двокаскадні модулі з матеріалів n -, p - Bi_2Te_3 – n - $PbTe$ – p -TAGS розрахунковою електричною потужністю $\sim 3\text{ Вт}$. Результати експериментальних досліджень параметрів модуля при температурі холодної сторони $30\text{ }^\circ\text{C}$ і гарячої $200 - 550\text{ }^\circ\text{C}$ наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність параметрів двокаскадного термоелектричного модуля на основі n -, p - Bi_2Te_3 і $PbTe$ -TAGS від температури гарячої сторони за $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$

№ п/п	$T_h, \text{ }^\circ\text{C}$	$U, \text{ В}$	$I, \text{ А}$	$P, \text{ Вт}$	$Q_h, \text{ Вт}$	$\eta, \%$
1	200	0.195	1.45	0.28	10.73	2.57
2	250	0.260	1.80	0.47	13.90	3.26
3	300	0.328	2.35	0.77	17.77	4.16
4	400	0.480	2.72	1.31	22.90	5.70
5	450	0.605	3.10	1.88	25.72	7.31
6	500	0.720	3.55	2.60	28.40	9.20
7	550	0.820	3.87	3.17	30.40	10.40

Максимальна електрична потужність модуля за $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$ і $T_h = 500\text{ }^\circ\text{C}$ становить 2.6 Вт , ефективність 9.2% . З підвищенням температури гарячої сторони до $550\text{ }^\circ\text{C}$ ККД модуля збільшується до 10.4% . Отримані експериментальні результати добре корелюють із наведеними вище теоретичними розрахунками параметрів модуля.

Висновки

З використанням методів теорії оптимального керування здійснено проектування двокаскадних модулів з матеріалів на основі Bi_2Te_3 і $PbTe$ -TAGS. Визначено оптимальні концентрації легуючих добавок для матеріалів віток обох каскадів, оптимальні геометричні

параметри віток і розподіл густин струму, що генерується, якими забезпечується досягнення максимального ККД двокаскадних термоелектричних модулів. Показано, що максимальна ефективність модулів з таких матеріалів досягається за міжкаскадної температури 200 – 220 °С.

За температури гарячої сторони в інтервалі 500 – 550 °С і холодної 30 °С максимальна ефективність модулів становить 10 – 11%, що створює перспективу використання таких термоелектричних перетворювачів для рекуперації відходів тепла, рівень температур яких становить 500 – 600 °С. Результати теоретичних досліджень і розрахунків підтверджено експериментальними дослідженнями параметрів двокаскадного модуля.

Література

1. L.I. Anatyshuk, R.V. Kuz', Materials for Vehicular Thermoelectric Generators, *Proc. of the XXX International Conference on Thermoelectrics* (Traverse-City, Michigan, USA, July 17-21, 2011).
2. Анатычук Л.И. Развитие исследований и разработок термогенераторов на органическом топливе / Л.И. Анатычук, В.Я. Михайловский // Термоэлектричество. – 2004. – №4. – С. 5 – 39.
3. Z.H. Dughaish, Lead Telluride as a Thermoelectric Material for Thermoelectric Power Generation, *Physica B* 322, 205 (2002).
4. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. – 2000. – №3. – С. 30 – 48.
5. L.I. Anatyshuk, L.N. Vikhor, Optimal Control in Stage Thermoelectric Generator Design, *Proc. of the XIV International Conference on Thermoelectrics* (St-Petersburg, Russia, June 27-30, 1995), p. 372.
6. Брайсон А. Прикладная теория оптимального управления: Пер. с англ. / А. Брайсон, Ю-Ши. Хо – М.: Наука, 1972. - 554 с.
7. L.N. Vikhor, L.I. Anatyshuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, *Energy Conversion and Management* 50, 2366 (2009).
8. Шперун В.М. Термоэлектричество теллурида свинца и его аналогов / Шперун В.М., Фрейк Д.М., Запужляк Р.И. – Ивано-Франковск: Плай. 2000. – 250 с.
9. A. Yusufu, K. Kurosaki, T. Sugahara et al. Thermoelectric properties and microstructures of AgSbTe_2 -added *p*-type $\text{Pb}_{0.16}\text{Ge}_{0.84}\text{Te}$, *Phys. Status Solidi A* 209 (1), 167 (2012).
10. Анатычук Л.И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов / Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк – Черновцы: Прут, 1992. – 264 с.

Надійшла до редакції 20.08.2012.