

УДК 621.362.2

Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Білінський-Слотило В.Р.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

**СЕКЦІЙНІ ТА КАСКАДНІ СТРУКТУРИ
НА ОСНОВІ PbTe/Zn₄Sb₃ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
ГЕНЕРАТОРНИХ МОДУЛІВ**

Подано результати проектування секційних термоелектричних модулів, модулів на основі функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ), а також каскадних структур з матеріалів на основі PbTe/Zn₄Sb₃ для використання у термоелектричних перетворювачах енергії, рівень температур гарячої сторони яких досягає ~ 780 K.

Ключові слова: генераторні модулі, рекуперація тепла, перетворювачі енергії.

The results of simulation of sectional thermoelectric modules, functionally grades materials (FGM) based modules, as well as stage structures from PbTe/Zn₄Sb₃-based materials for thermoelectric energy converters the hot temperature of which are ~780 K are presented.

Keywords: generator modules, heat recovery, energy converters.

Вступ

Серед термоелектричних матеріалів, що використовуються для створення генераторних модулів на рівні гарячих температур 775 – 875 K, традиційним є матеріал на основі PbTe [1]. Наявність у складі цього матеріалу свинцю і телуру на нинішньому етапі розвитку науки і техніки не є обмежувачим чинником його масового застосування, зокрема для рекуперації відходів тепла автотранспорту, промисловості та ін. Однак на відміну від n-PbTe, p-тип має низьку механічну міцність і нестабільні параметри, особливо за підвищених температурах [2]. Найчастіше альтернативою p-PbTe є GeTe-AgSbTe [3-5], але, беручи до уваги світові запаси і вартість вихідних елементів, наведених у таблиці 1 [6], слід обмежувати використання Ag, Ge та Te як основних компонентів для створення термоелектричних перетворювачів енергії.

Таблиця 1

Вартість, об'єми виробництва та світові запаси компонентів, які використовуються для створення середньотемпературних термоелектричних матеріалів

Матеріал	Pb	Te	Ag	Ge	Sb	Zn
Характеристики						
Ціна (2011р.), \$/кг	2.73	360	1109	1400	15.1	2.34
Виробництво (2011 р.), 1000 т	4.5	0.12	23.8	118	169	12.4
Світові запаси, 1000 т	85	24	530	>500	1800	250

Впродовж останніх років рядом дослідників було отримано низку термоелектричних матеріалів з потенційно високими робочими характеристиками [7-10]. Серед них перспективним є

β - Zn_4Sb_3 , який має високу ефективність ($ZT = 1.2 - 1.4$ за 675 K) за достатньо низької собівартості. Перелічені вище чинники підтверджують можливість використання матеріалу β - Zn_4Sb_3 які вітки p -типу провідності для середньотемпературних термоелектричних модулів.

Мета пропонованої роботи – проектування й оцінка ефективності секційних, каскадних модулів та модулів з ФГМ на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$, а також оптимізація таких структур для досягнення максимальної ефективності модулів.

Проектування секційних термоелектричних модулів та модулів з ФГМ

Розрахунок і проектування модулів здійснювалось з використанням методів теорії оптимального керування [11] та експериментально виміряних концентраційно-температурних залежностей параметрів α , σ , κ зразків $PbTe$ n -типу провідності, легованих йодом [12] та європієм [13], а також зразків p -типу провідності – $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ [14] та $(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$ [15]. Такі залежності для кращих зразків з різним ступенем легування, різним складом й відповідно різною концентрацією носіїв струму наведено на рис. 1, 2.

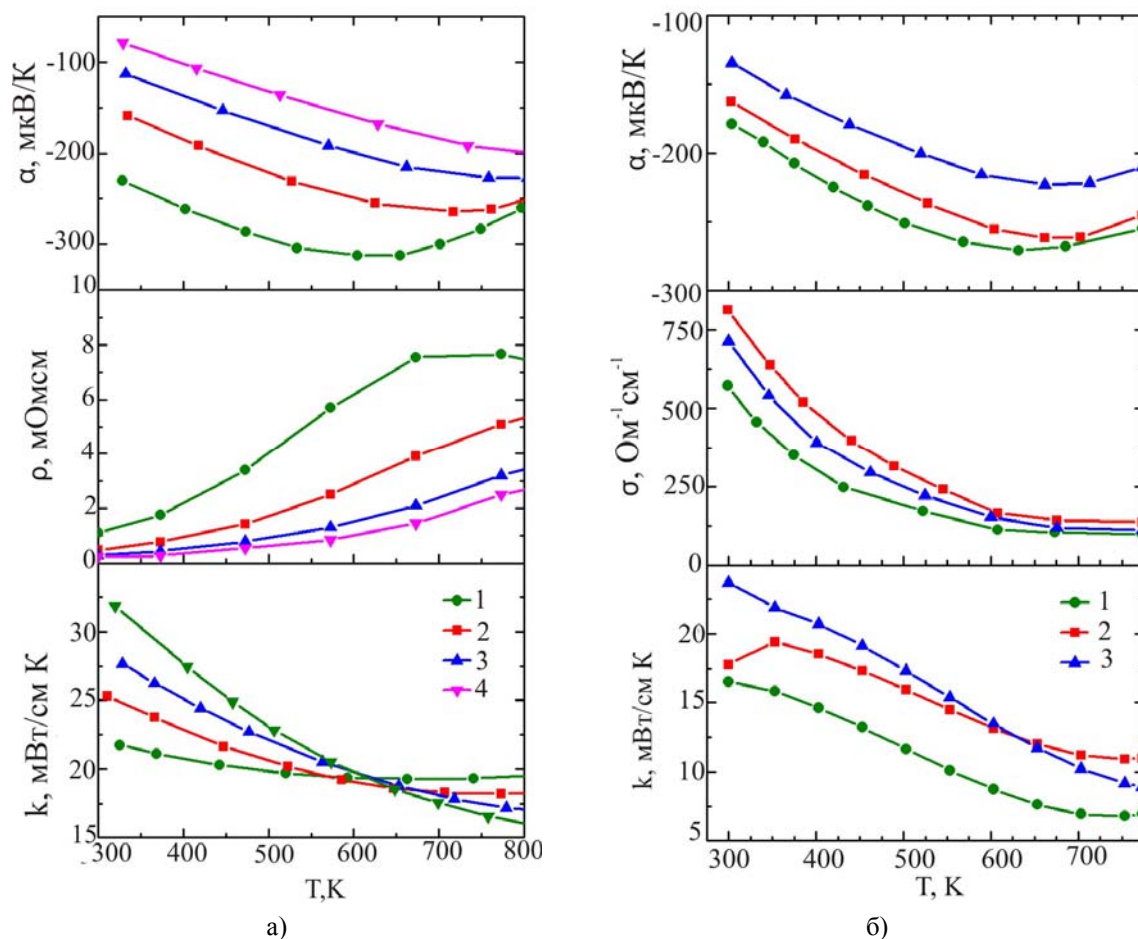


Рис. 1. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів n -типу провідності на основі $PbTe$:

а) $PbTe+x$ мол.% PbI_2 ($1-x = 0.01$; $2-x = 0.03$; $3-x = 0.055$; $4-x = 0.1$) [12];

б) $PbTe+x$ % Eu ($1-x = 1$; $2-x = 2$; $3-x = 3$) [13].

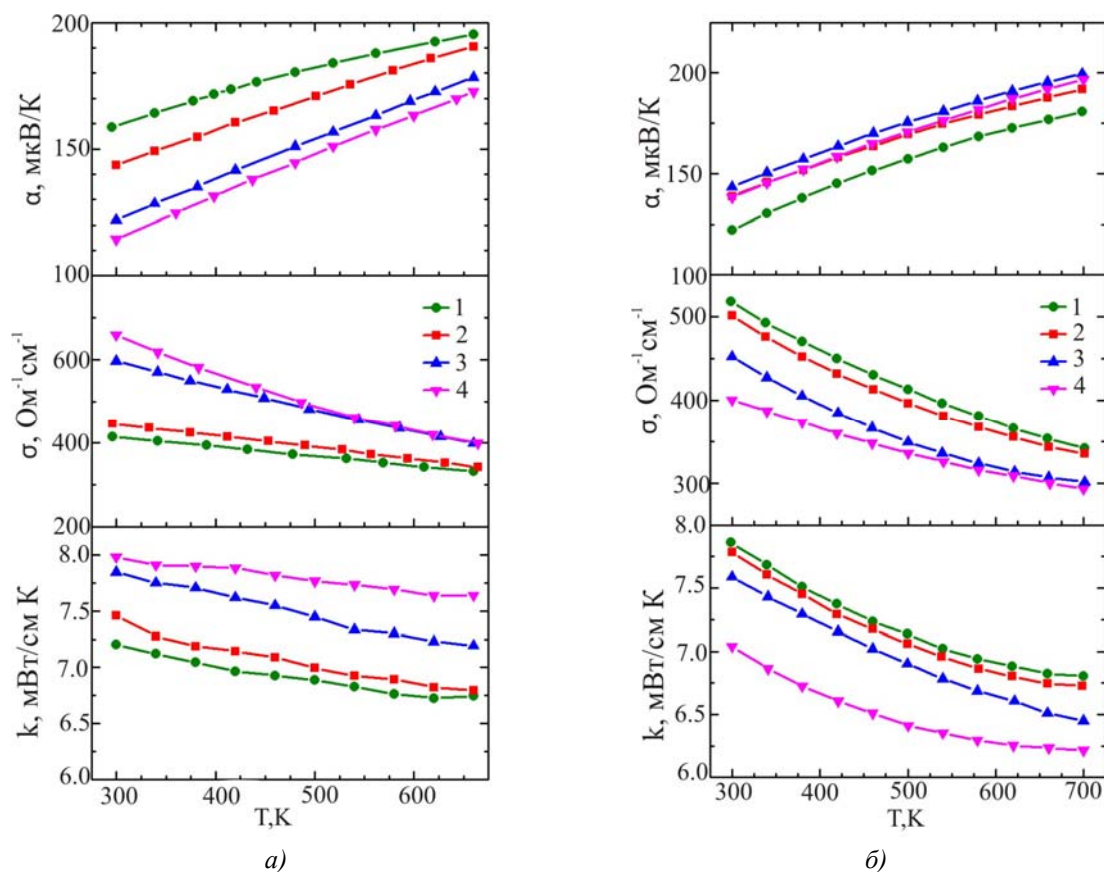


Рис. 2. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів p-типу провідності на основі ZnSb:
а) $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ ($1 - x = -0.05$; $2 - x = 0$; $3 - x = 0.05$; $4 - x = 0.1$) [14];
б) $(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$ ($1 - x = 0$; $2 - x = 0.005$; $3 - x = 0.01$; $4 - x = 0.015$) [15].

Показані на рис. 1, 2 температурні залежності апроксимувалися двовимірними поліномами у вигляді $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$. Коефіцієнти поліномів вводилися в комп'ютерну програму як вхідні дані для проектування термоелектричних модулів. Позначення віток модулів з таких матеріалів показано в таблиці 2.

Таблиця 2

Позначення віток генераторних модулів з термоелектричних матеріалів на основі PbTe/Zn₄Sb₃

Позначення	Вітка n-типу	Позначення	Вітка p-типу
S1	$PbTe <x \text{ мол. \% } PbI_2 >$ ($x = 0.01 - 0.1$) [12]	S2	$Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ ($x = -0.05 - 0.1$) [14]
S3	$PbTe <x \% Eu >$ ($x = 1 - 3$) [13]	S4	$(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$ ($x = 0 - 0.015$) [15]

Розраховані в режимі максимального ККД оптимальні енергетичні характеристики (струм I , напруга U , потужність P , ККД η) одно- та двосекційних модулів, а також модулів з ФГМ, що містять 32 термоелементи (висота віток 5.6 мм, площа поперечного перерізу віток $4 \times 4 \text{ мм}^2$) наведено в таблиці 3. Величини контактних опорів у розрахунках приймалися рівними $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Оптимізація проводилась шляхом визначення таких концентрацій домішок у матеріалах кожної секції, за яких ККД термоелемента досягає найбільшого значення, з урахуванням при цьому оптимальних густин струму в його вітках та висоти секцій.

Таблиця 3

Характеристики генераторних модулів з матеріалів на основі PbTe/Zn₄Sb₃
для робочого діапазону температур 323 – 773 К

Позначення модулів		Оптимальні параметри матеріалів віток (секцій)	$l_{\text{віток}} (l_{\text{сек}})$, мм	P , Вт	I , А	U , В	η , %	
Односекційний (S1-S2)	Вітка n -типу	$x = 0.02$	5.6	11	3.35	3.28	7.6	
	Вітка p -типу	$x = 0.062$	5.6					
Двосекційний (S1-S2)	Вітка n -типу	холодна	$x = 0.01$	25.8	7.62	3.39	14.65	
		гаряча	$x = 0.064$					2.4
	Вітка p -типу	холодна	$x = -0.048$					2.4
		гаряча	$x = 0.09$					3.2
Модуль з ФГМ (S1-S2)	Вітка n -типу	рис. 3 а	5.6	23.5	7.34	3.2	15.52	
	Вітка p -типу		5.6					
Односекційний (S1-S4)	Вітка n -типу	$x = 0.019$	5.6	10.59	3.125	3.39	7.47	
	Вітка p -типу	$x = 0.004$	5.6					
Двосекційний (S1-S4)	Вітка n -типу	холодна	$x = 0.01$	19.26	5.47	3.52	12.25	
		гаряча	$x = 0.059$					2.3
	Вітка p -типу	холодна	$x = 0.0045$					2.3
		гаряча	$x = 0.0075$					3.3
Модуль з ФГМ (S1-S4)	Вітка n -типу	рис. 3 б	5.6	18.5	5.6	3.31	14.04	
	Вітка p -типу		5.6					
Односекційний (S3-S2)	Вітка n -типу	$x = 1.65$	5.6	5.43	1.64	3.32	6.2	
	Вітка p -типу	$x = -0.048$	5.6					
Двосекційний (S3-S2)	Вітка n -типу	холодна	$x = 1.1$	17.04	5.49	3.1	14.5	
		гаряча	$x = 2.8$					3.3
	Вітка p -типу	холодна	$x = -0.03$					3.3
		гаряча	$x = 0.03$					2.3
Модуль з ФГМ (S3-S2)	Вітка n -типу	рис. 3 в	5.6	19	6.13	3.1	15.49	
	Вітка p -типу		5.6					
Односекційний (S3-S4)	Вітка n -типу	$x = 1.73$	5.6	5.47	1.72	3.18	6.01	
	Вітка p -типу	$x = 0.0063$	5.6					
Двосекційний (S3-S4)	Вітка n -типу	холодна	$x = 1.2$	14.3	4.5	3.17	12.67	
		гаряча	$x = 2.43$					3.6
	Вітка p -типу	холодна	$x = 0.006$					3.6
		гаряча	$x = 0.0129$					2
Модуль з ФГМ (S3-S4)	Вітка n -типу	рис. 3 г	5.6	15	4.84	3.1	13.88	
	Вітка p -типу		5.6					

Аналіз отриманих даних показує, що односекційні модулі $S1-S2$ та $S1-S4$ мають співмірні ефективності ($\eta \approx 7.5 - 7.6 \%$), однак з переходом до двох секцій ефективність $S1-S2$ становить $\eta = 14.65 \%$ в той час, як ефективність модуля $S1-S4$ суттєво нижча $\eta = 12.25 \%$. Аналогічні результати отримано для модулів $S3-S2$ та $S3-S4$. При використанні за n -вітку $PbTe$ легованого європієм (S3) ефективність односекційних модулів знижується ($\eta \approx 6 \%$), а двосекційних – залишається практично на тому ж рівні, що й при виборі за n -вітку телуриду свинцю легованого йодом (S1).

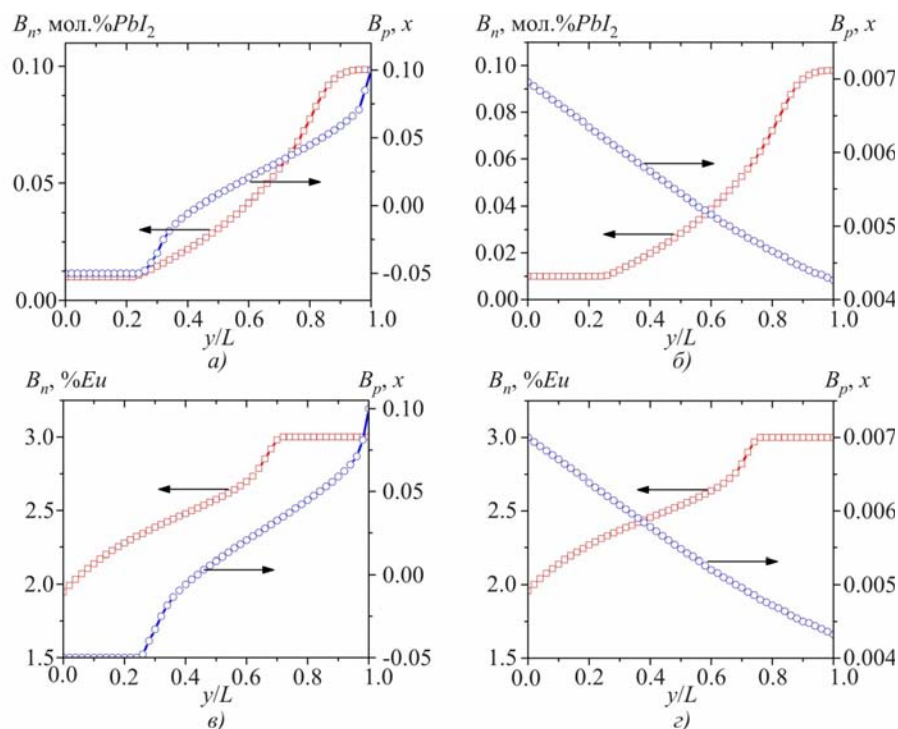


Рис. 3. Розподіл вмісту домішок (складу) у вітках з ФГМ для генераторних модулів:
 а) $S1-S2$; б) $S1-S4$; в) $S3-S2$; з) $S3-S4$.

Отже, при виборі матеріалу для n -вітки перевагу слід віддати $PbTe$ легваному йодом (S1), а для p -вітки провідності – $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ (S2). Використовуючи матеріали з певним розподілом концентрації домішок вздовж висоти віток (рис. 3), можна отримати модулі, які характеризуються вищими значеннями ефективності, ніж їх двосекційні аналоги (табл. 3).

Порівняння досліджених секційних структур на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$ з модулями на основі n - і p - $PbTe$ [16] показує, що їхні ефективності співмірні, а головною перевагою β - Zn_4Sb_3 є суттєво нижча вартість і кращі механічні властивості.

Каскадні генераторні модулі з матеріалів на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$

Вибір матеріалів віток для кожного каскаду модулів проводився за допомогою методів теорії оптимального керування [11] таким чином, що холодний і гарячий каскади характеризувалися максимальними ККД в температурному інтервалі 323 – 523 К і 523 – 773 К відповідно. Вхідними даними для оптимізації були експериментально виміряні температурні залежності термоелектричних параметрів (α , σ і κ) матеріалів n - $PbTe$, легованих йодом [12] і p - $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ [14] з різним ступенем легування (рис. 1 а, 2 а), які для секційних модулів показали найкращі результати. Оптимальні матеріали віток двокаскадного модуля наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Оптимальні матеріали двокаскадного модуля

Позначення каскадів і віток		Матеріал вітки	Оптимальна концентрація
холодний	<i>n</i> -тип	$PbTe+x$ мол.% PbI_2	$x = 0.01$
	<i>p</i> -тип	$Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$	$x = -0.048$
гарячий	<i>n</i> -тип	$PbTe+x$ мол.% PbI_2	$x = 0.059$
	<i>p</i> -тип	$Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$	$x = 0.09$

З використанням оптимальних матеріалів у вітках *n*- і *p*-типів проведені розрахунки конструкцій двокаскадних модулів (табл. 5) за умови послідовного з'єднання холодного і гарячого каскадів, а також теплового та електричного узгодження каскадів. Теплоприймальна та тепловіддаюча поверхні модулів однакові і становлять 40×40 мм².

Таблиця 5

Розраховані параметри 2-каскадних генераторних модулів з матеріалів на основі PbTe/Zn₄Sb₃ при $T_h = 773$ К, $T_c = 323$ К

№ п/п	Параметр	Значення параметра		
		Модуль №1	Модуль №2	Модуль №3
1.	Площа перерізу віток холодного і гарячого каскадів, мм ²	4 × 4	1.8 × 4.3	1.5 × 1.5
2.	Висота вітки холодного каскаду, мм	5.1	2.9	1.8
3.	Висота вітки гарячого каскаду, мм	5.8	3.2	2
4.	Кількість пар віток холодного і гарячого каскадів	32	48	160
5.	Електрична потужність <i>P</i> , Вт	7.62	9.78	14.79
6.	Напруга <i>U</i> , В	2.75	4.1	6.7
7.	Струм <i>I</i> , А	2.77	2.38	2.2
8.	ККД η , %	13.18	13.07	12.91
9.	Кількість термоелектричного матеріалу, см ³	5.58	2.27	1.52

З наведених у таблиці 5 даних видно, що зі збільшенням розмірів термоелементів двокаскадного модуля досягається краща ефективність за суттєво меншої електричної потужності (модуль № 1). Для створення двокаскадного модуля з максимальною потужністю на даний рівень робочих температур перевагу слід віддати конструкції модуля № 3. При цьому кількість термоелектричного матеріалу, яка необхідна для створення модуля, в 1.5 раза менша порівняно з модулем № 2 і в 3.6 раза менша порівняно з модулем № 1.

Залежності ефективності та електричної потужності двокаскадних модулів від температури гарячої сторони наведено на рис. 4.

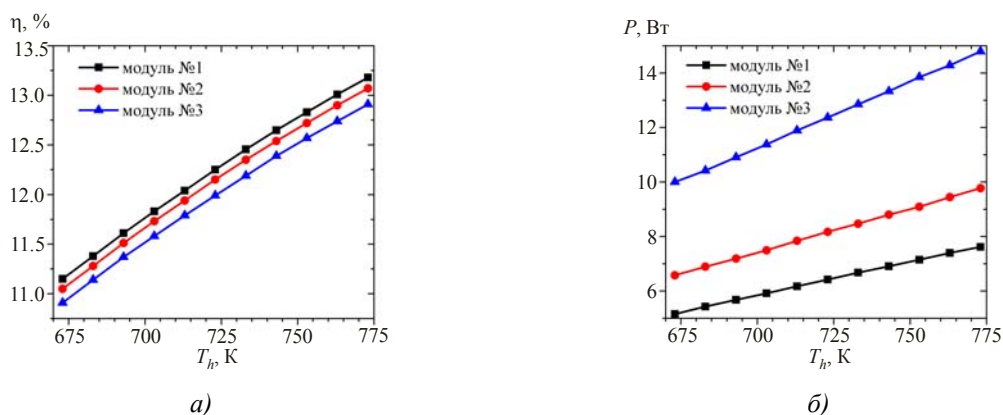


Рис. 4. Залежності ефективності (а) та електричної потужності (б) двокаскадних модулів на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$ від температури гарячої сторони за $T_c=323$ К.

Як видно з рис. 4, в діапазоні температур гарячої сторони 673 – 773 К залежності ефективностей від температури гарячої сторони для модулів №1 – 3 аналогічні, ККД збільшується від ~ 11 до ~ 13 %, електрична потужність модуля №3 значно вища порівняно з двома іншими конструкціями (\sim в 2 рази).

Висновки

З використанням методів теорії оптимального керування здійснено проектування секційних та каскадних модулів з матеріалів на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$. Визначено оптимальні концентрації легуючих домішок для матеріалів віток, оптимальні геометричні параметри віток, використанням яких забезпечується досягнення максимальної ефективності термоелектричних генераторних модулів у діапазоні температур 323 – 773 К.

Показано, що ефективність односекційних модулів з матеріалів $PbTe/Zn_4Sb_3$ становить $\eta \approx 6 - 7.5$ %, двосекційних – $\eta \approx 12.5 - 14.5$ %, модулів з ФГМ – $\eta \approx 14 - 15.5$ %, а каскадних структур – $\eta \approx 13$ %. За визначених геометричних параметрів каскадних модулів оптимальна міжкаскадна температура знаходиться в межах 495-525 К.

Термоелектричні структури на основі $n-PbTe/p-Zn_4Sb_3$ і $n-PbTe/p-PbTe$ характеризуються однаковою ефективністю. Однак порівняно з $p-PbTe/p-Zn_4Sb_3$ має суттєво нижчу собівартість і кращі механічні властивості, що в цілому надає йому перевагу у виборі для генераторних модулів термоелектричного матеріалу середньотемпературного діапазону.

Література

1. Dughaish Z.H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation / Z.H. Dughaish // Physica B. Vol. 322. 2002. P.205-223.
2. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. №3. 2000. С.30-46.
3. Natural Microstructure and Thermoelectric Performance of $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$ /S.H. Yang, T.J. Zhu, J.J. Shen, [etc] // Journal of Electronic Materials. 39(9). 2010. P.2127-2131.
4. Electron Transport Properties of Rapidly Solidified $(GeTe)_x(AgSbTe_2)_{1-x}$ Pseudobinary Thermoelectric Compounds / B.S. Kim, I.H. Kim, J.K. Lee, [etc] // Electronic Materials Letters. Vol.6, No 4. 2010. P.181-185.
5. Skrabek E.A., Trimmer D.S. Properties of the General TAGS System. CRC Handbook of Thermoelectrics // E.A. Skrabek // edited by D.M. Rowe. 1995. P.267-275.

6. Mineral commodity summaries 2012 / U.S. Geological Survey. Reston: Virginia, 2012. 198 p.
7. Singh D.J. Electronic Transport in Old and New Thermoelectric Materials / D.J. Singh // Science of Advanced Materials. Vol.3. 2011. P.561-570.
8. High-performance nanostructured thermoelectric materials / J.-F. Li, W.-Sh. Liu [etc] // NPG Asia Mater. Vol.2, No.4. 2010. P.152-158.
9. Tritt T.M. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications / T.M. Tritt // Annual Review of Materials Research. Vol.41. 2011. P.433-448.
10. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.s. Toberer // Nature Materials. Vol.7. 2008. P.105-114.
11. Анатычук Л.И. Термоелектричество. Функционально-градиентные термоелектрические материалы. // Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор // Том IV. – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
12. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк // – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
13. Kong H. 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.
14. Wang Sh., Fu F., She X., Zheng G., Li H., Tang X. Optimizing thermoelectric performance of Cd-doped β -Zn₄Sb₃ through self-adjusting carrier concentration // Intermetallics. Vol.19, №12. 2011. P.1823-1830.
15. Wang Sh. Enhancement of the thermoelectric performance of β -Zn₄Sb₃ by in situ nanostructures and minute Cd-doping / Sh Wang, Y. Li, W. Xie, X. Tang // Acta Materialia. Vol.59. 2011. P.4805-4817.
16. Струтинська Л.Т. Комп'ютерне проектування секційних термоелектричних модулів на основі PbTe / Л.Т. Струтинська, В.Р. Білинський – Слотило, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. №3. 2012.

Надійшла до редакції 20.12.2012.