

**Білінський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я.,
Мочернюк Р.М., Семізоров О.Ф.**

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

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ГЕНЕРАТОРНИХ МОДУЛІВ НА ОСНОВІ *CoSb* ШЛЯХОМ ВИКОРИСТАННЯ СЕКЦІЙНИХ І КАСКАДНИХ СТРУКТУР

*Подано результати комп'ютерного моделювання термоелектричних генераторних модулів з однорідних, секційних та функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ) на основі *CoSb*. Показано, що ККД модулів з однорідних матеріалів досягає ~8%, двосекційних – ~10%, модулів з ФГМ – ~11%. Дослідження характеристик двокаскадних модулів показали, що використання в холодному каскаді матеріалів на основі телуриду вісмуту, а в гарячому – скутерудитів підвищує ефективність термоелектричних перетворювачів до 12%.*

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

*Results of computer simulation of thermoelectric generator modules of homogeneous, segmented and functionally-graded materials (FGM) based on *CoSb* are presented. It is shown that the efficiency of modules made of homogeneous materials reaches ~8%, two-segmented materials - ~10%, FGM – ~11%. Studies on characteristics of two-stage modules have shown that bismuth telluride materials as the cold stage, and skutterudites as the hot stage improve the efficiency of thermoelectric converters to 12%.*

Key words: generator modules, heat recovery, thermoelectric energy converters, FGM.

Вступ

Теплові відходи промислового виробництва та двигунів внутрішнього згорання є одним із факторів екологічного забруднення навколишнього середовища. Рекуперація цих відходів шляхом прямого перетворення теплової енергії в електричну та повернення її в робочі цикли суттєво покращить екологічну ситуацію. Тому створення ефективних рекуператорів відходів тепла – актуальне економічне та екологічне завдання.

Термоелектричний спосіб прямого перетворення теплової енергії в електричну є достатньо привабливий для утилізації теплових відходів різноманітних промислових теплових установок та двигунів. Відсутність рухомих частин і можливість функціонування в екстремальних умовах забезпечують термоелектричним генераторам енергії високу надійність. Головним чинником, що обмежує широке використання термогенераторів у рекуператорах є низька ефективність перетворення теплової енергії в електричну, зумовлена низьким значенням безрозмірної добротності термоелектричних матеріалів $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$ (де α – коефіцієнт термоЕРС, T – температура, σ – електропровідність, κ – теплопровідність).

У зв'язку з цим виникає потреба у використанні нових ефективних, дешевих та екологічно чистих матеріалів. Упродовж останнього десятиліття увагу дослідників привертають скутерудити

[1]. Це перспективні матеріали на основі CoSb для широкого застосування в термогенераторах, які працюють за температур гарячої сторони до 773 К. Вони характеризуються достатньо високими значеннями коефіцієнтів термоЕРС і електропровідності. Для підвищення їх добротності використовуються два основні технологічні способи [1]: перший ґрунтується на заповненні порожнин кристалічної гратки матеріалів на основі CoSb атомами рідкоземельних елементів шляхом легування; другий спосіб пов'язаний з використанням легування для підвищення розсіювання на точкових дефектах, а також регулювання концентрації носіїв заряду.

Аналіз результатів експериментальних досліджень термоелектричних характеристик скутерудитів [1-9] показує, що для отримання матеріалів *n*-типу провідності найбільш ефективними легуючими домішками для CoSb₃ є In, Ga, Ni, Eu, Te, Se, S [2-6], а для матеріалів *p*-типу провідності з покращеними параметрами легування доцільно проводити відразу декількома елементами, а саме: Fe і Yb; Fe, Yb і La; Ca і Fe; Ca і Mn [7-9].

Мета даного дослідження – оцінка можливості підвищення ефективності генераторних модулів з однорідних, секційних, функціонально-градієнтних і каскадних структур шляхом визначення оптимального рівня легування матеріалів на основі скутерудитів.

Проектування секційних термоелектричних модулів та модулів з ФГМ

Пошук оптимального складу матеріалів на основі CoSb для однорідних та секційних віток термоелектричних модулів здійснено з використанням методів теорії оптимального керування [10, 11].

Таблиця 1

Параметри генераторних модулів з однорідних матеріалів на основі CoSb₃ при T_{гар} = 773 К, T_{хол} = 323 К

Вітка <i>p</i> -типу Вітка <i>n</i> -типу	$Yb_xFe_2Co_2Sb_{12}$ ($x=0.4-0.8$) [7]	$Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ ($x=0.17-0.42$) [9]
	$x_n=0.3$ $x_p=0.65$ $P=19$ Вт $\eta=6.8$ %	$x_n=0.3$ $x_p=0.25$ $P=22$ Вт $\eta=8.3$ %
$Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ ($x=0.1-0.3$) [12]		
	$x_n=0.25$ $x_p=0.62$ $P=15$ Вт $\eta=5.35$ %	$x_n=0.25$ $x_p=0.25$ $P=18.4$ Вт $\eta=6.75$ %
$CoSb_{2.875x}Ge_{0.125}Te_x$ ($x=0.175-0.275$) [13]		

У розрахунках використано експериментальні залежності термоелектричних параметрів термоЕРС, електропровідності та теплопровідності від температури і концентрації легуючих домішок зразків *n*- та *p*-CoSb. Розрахунки зроблено для модулів з наступними параметрами: кількість термоелементів 32 пари, висота віток 5.6 мм, площі поперечних перерізів віток 4x4 мм². Величини контактних опорів приймалися рівними 5·10⁻⁵ Ом·см².

Результати розрахунків характеристик термоелектричних модулів з однорідних матеріалів на основі CoSb в робочому інтервалі температур 323-773 К показано в табл.1. Наведено оптимальні концентрації легуючих домішок x_n та x_p в матеріалах віток, за яких досягається максимальний ККД η і відповідна потужність P модулів та представлено залежності ККД від концентрації домішок у вітках.

Аналіз даних, наведених у табл.1, показує, що залежності ККД модулів від розподілу домішки ітербію у матеріалах для віток *p*-типу провідності, а саме $La_{0.85}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ та $Fe_2Co_2Sb_{12}$, характеризуються плавною зміною, що вказує на незначний вплив концентрації легуючої компоненти вітки *p*-типу на характеристики модулів. Стосовно *n*-вітки, то залежності ККД модулів від концентрації індію в $Tl_{0.1}Co_4Sb_{12}$ характеризуються суттєвим зростанням із збільшенням концентрації легуючої компоненти, в той час як легування телуrom *n*-CoSb_{2.875}Ge_{0.125} призводить до появи двох екстремумів.

Максимальний ККД $\eta=8.3$ % у модуля з матеріалів $n-Tl_{0.1}In_{0.3}Co_4Sb_{12} / p-Yb_{0.25}La_{0.6}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$. Тому саме ці сполуки доцільно використовувати для створення функціонально-градієнтних термоелектричних матеріалів шляхом формування неоднорідного розподілу домішок.

На рис.1 наведено визначені комп'ютерними методами оптимальні розподіли концентрації індію x_n уздовж вітки *n*-типу провідності із $Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ та концентрації ітербію x_p уздовж вітки *p*-типу із $Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$.

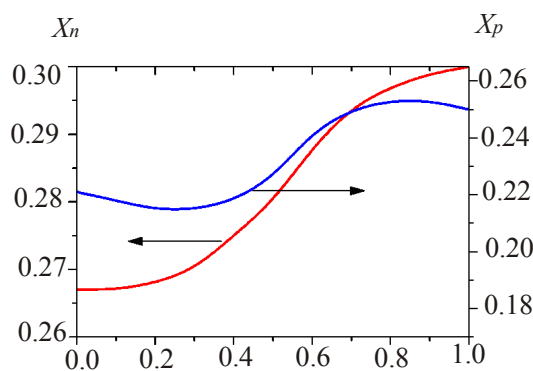


Рис. 1. Розподіл концентрації легуючих домішок уздовж висоти віток для генераторних модулів з ФГМ на основі $n-Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12} / p-Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$. $x/L=0$ відповідає холодній стороні вітки.

Максимальний ККД модуля з оптимальним розподілом легуючих домішок у вітках (рис.1) з перепадом температур 323-773 К досягає 10.6 %, а генерована електрична потужність – 29.7 Вт.

Результати розрахунків модулів з двосекційних віток наведено в табл.2. Визначено оптимальні матеріали кожної секції *n*- та *p*-віток, а також їх висоти, за яких досягається максимальний ККД η модулів.

Як для модулів з однорідних матеріалів, так і для двосекційних віток найвищий ККД

досягається з використанням матеріалів $Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ n -типу та $Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ p -типу провідності (табл.2).

Таблиця 2

Параметри генераторних модулів з двосекційних віток
на основі CoSb₃ при $T_{zap} = 773$ К, $T_{хол} = 323$ К

Вітка p -типу Вітка n -типу	$Yb_xFe_2Co_2Sb_{12}$ ($x=0.4-0.8$) [7]		$Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ ($x=0.17-0.42$) [9]	
$Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ ($x=0.1-0.3$) [12]	$x_n^{zap}=0.3$ $x_n^{хол}=0.27$ $x_p^{zap}=0.68$ $x_p^{хол}=0.62$	$\ell_n^{zap}=2.8$ мм $\ell_n^{хол}=2.8$ мм $\ell_p^{zap}=2.8$ мм $\ell_p^{хол}=2.8$ мм	$x_n^{zap}=0.295$ $x_n^{хол}=0.27$ $x_p^{zap}=0.25$ $x_p^{хол}=0.218$	$\ell_n^{zap}=2.9$ мм $\ell_n^{хол}=2.7$ мм $\ell_p^{zap}=2.7$ мм $\ell_p^{хол}=2.9$ мм
	$P=27$ Вт $\eta=9.1$ %		$P=28.8$ Вт $\eta=10.3$ %	
$CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x$ ($x=0.175-0.275$) [13]	$x_n^{zap}=0.25$ $x_n^{хол}=0.238$ $x_p^{zap}=0.7$ $x_p^{хол}=0.632$	$\ell_n^{zap}=2.8$ мм $\ell_n^{хол}=2.8$ мм $\ell_p^{zap}=2.8$ мм $\ell_p^{хол}=2.8$ мм	$x_n^{zap}=0.25$ $x_n^{хол}=0.24$ $x_p^{zap}=0.234$ $x_p^{хол}=0.202$	$\ell_n^{zap}=2.9$ мм $\ell_n^{хол}=2.7$ мм $\ell_p^{zap}=2.7$ мм $\ell_p^{хол}=2.9$ мм
	$P=22.6$ Вт $\eta=7.35$ %		$P=24.6$ Вт $\eta=8.5$ %	

Дослідження каскадних генераторних модулів

З використанням оптимальних матеріалів, вибір яких для кожного каскаду проводився за допомогою методів теорії оптимального керування таким чином, що холодні і гарячі каскади характеризувалися максимальними ККД в температурному інтервалі 323-523 К і 523-773 К відповідно, розраховано конструкції двокаскадних модулів розміром 40x40 мм² (табл.3) за умови послідовного з'єднання холодного і гарячого каскадів, а також теплової та електричної узгодженості каскадів.

У розрахунках використано експериментальні концентраційно-температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів на основі BiTe [14]. У модулі №1 для обох каскадів вибрано матеріали на основі скутерудитів. У модулях №2 і №3 для низькотемпературного каскаду використано BiTe. У табл. 3 подано оптимальні для кожного з каскадів значення електропровідності σ за 300 К матеріалів на основі BiTe та оптимальні концентрації домішок у скутерудитах, а також розраховані значення потужностей і ККД модулів.

З наведених у табл.3 даних видно, що ККД генераторного модуля, в якому для обох каскадів вибрано матеріали на основі CoSb, досягає ~10.2 % (модуль №1), що є нижчим показником, ніж при виборі для холодного каскаду матеріалів на основі BiTe ($\eta \approx 11.2$ %, модуль №2). Електрична узгодженість каскадів при цьому забезпечується оптимальними значеннями висот термоелементів кожного каскаду. Використання послідовно-паралельного з'єднання термоелементів холодного каскаду (модуль №3) дає можливість підвищити ефективність модуля майже до 12 %.

Таблиця 3

Параметри двокаскадних генераторних модулів з матеріалів
на основі $CoSb_3$ за $T_{гар} = 773 \text{ K}$, $T_{хол} = 323 \text{ K}$

№ п/п	Параметр		Значення параметра		
			Модуль №1	Модуль №2	Модуль №3
1.	Матеріали віток холодного каскаду	Вітка n -типу	$Tl_{0.1}In_{0.27}Co_4Sb_{12}$	$(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований I_2 , $\sigma_0^n = 1365 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	
		Вітка p -типу			
2.	Матеріали віток гарячого каскаду	Вітка n -типу	$Yb_{0.196}La_{0.654}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$	$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований Pb , $\sigma_0^p = 1570 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	
		Вітка p -типу			
3.	Площа перерізу віток холодного і гарячого каскадів, мм^2		1.8x4.3		
4.	Висота вітки холодного каскаду, мм		2.9	2.7	3
5.	Висота вітки гарячого каскаду, мм		3	3.3	3
6.	Кількість пар віток холодного і гарячого каскадів		48		
7.	Електрична потужність P , Вт		14.1	13.8	16
8.	Напруга U , В		4.1	4.4	3.6
9.	Струм I , А		3.5	3.2	4.4
10.	ККД η , %		10.2	11.2	11.9

Залежності ККД та генерованої електричної потужності двокаскадних модулів на основі $Bi_2Te_3/CoSb_3$ від температури їх гарячої поверхні наведено на рис.2.

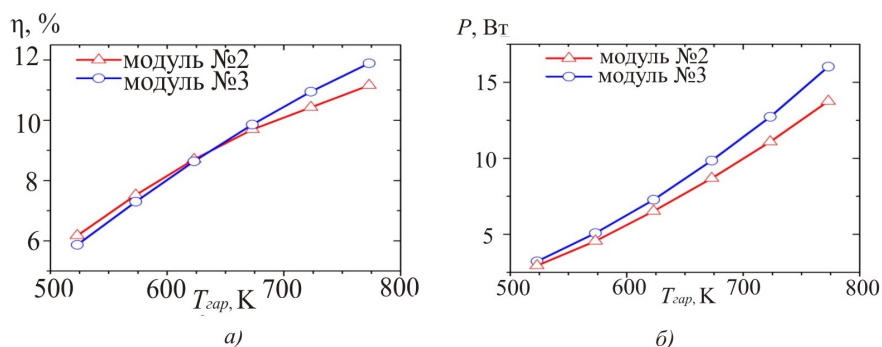


Рис. 2. Залежності ККД η (а) та електричної потужності P (б) двокаскадних модулів на основі $Bi_2Te_3/CoSb_3$ від температури їх гарячої поверхні $T_{гар}$ за умови холодної температури $T_{хол} = 323 \text{ K}$.

За умови температури гарячої поверхні 773 K ефективність модуля №3 ($\eta = 11.9\%$) вища, ніж модуля №2 ($\eta = 11.16\%$). Із зменшенням температури $T_{гар}$ ККД спадає і за $T_{гар} = 623 \text{ K}$ ККД обох модулів однаковий, а з подальшим зниженням температури гарячої сторони дещо більшу ефективність має модуль №2.

З наведених даних видно, що з використанням для каскадів і секцій аналогічних матеріалів ККД двокаскадних модулів фактично не перевищує ККД модулів з двосекційних віток.

Висновки

Методами комп'ютерного моделювання визначено оптимальні параметри матеріалів для секцій та оптимальні функції неоднорідностей ФГМ, за яких досягається максимальна ефективність термоелектричних генераторних модулів з матеріалів на основі скутерудитів.

ККД модулів в інтервалі робочих температур 323 – 773 К знаходиться в межах 5-8 % для модулів з однорідних матеріалів, 7-10 % для модулів з двосекційних віток і наближається до 11 % для модулів з ФГМ. Використання у модулях на основі $CoSb$ замість однорідних матеріалів двосекційних віток робить можливим збільшити їх ККД в 1.2 – 1.4 раза.

Дослідження каскадних структур показали, що використання в холодному каскаді матеріалів на основі $BiTe$, а в гарячому скутерудитів дає можливість забезпечити ККД термоелектричного перетворення теплової енергії на рівні 11-12 %.

Література

1. C.Uher, Skutterudite-Based Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano. Edited by D.M.Rowe (CRC Press, 2006), P.34-1–34-13.
2. A. Harnwungmoung, K.Kurosaki, T.Plirdpring, T.Sugahara, Yu.Ohish, H.Muta, and Sh.Yamanaka, Thermoelectric properties of Ga-added $CoSb_3$ based Skutterudites, J. Applied Physics **110**, 013521 – 013521-5 (2011).
3. S.-Ch. Ur, Il-H.Kim, Electronic Transport Properties of Ni-doped $CoSb_3$ Prepared by Hot Pressing, J. Korean Physical Society **55**(3), 942-946 (2009).
4. Y.Z.Pei, S.Q.Bai, X.Y.Zhao, W.Zhang and L.D.Chen, Thermoelectric Properties of $Eu_yCo_4Sb_{12}$ Filled Skutterudites, Solid State Sciences **10**(10), 1422-1428 (2008).
5. B.Duan, P.Zhai, L.Liu, Q.Zhang, and X. Ruan, Beneficial Effect of Se Substitution on Thermoelectric Properties of $Co_4Sb_{11.9-x}Te_xSe_{0.1}$ Skutterudites, J.Solid State Chemistry **193**, 8-12 (2012).
6. B.Duan, P.Zhai, L.Liu, and Q.Zhang, Enhanced Thermoelectric Performance in Sulfur-Doped $Co_4Sb_{11.9-x}Te_xS_{0.1}$ Skutterudites, Materials Letters **79**, 69-71 (2012).
7. Ch.Zhou, D.Morelli, X.Zhou, G.Wang, and C.Uher, Thermoelectric Properties of *p*-type Yb-filled Skutterudite $Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$, Intermetallics **19**(10), 1390-1393 (2011).
8. K.-H. Park, Il-H. Kim, Thermoelectric Properties of *Ca*-filled $CoSb_3$ -based Skutterudites Synthesized by Mechanical Alloying, J. Electronic Materials **40**(5), 493-498 (2011).
9. L.Zhou, P.Qiu, C.Uher, X.Shi, and L.Chen, Thermoelectric Properties of *p*-type $Yb_xLa_yFe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ Double-Filled Skutterudites, Intermetallics **32**, 209-213 (2013).
10. Вихор Л.Н. Комп'ютерне проектування термоелектричних генераторних модулів / Л.Н. Вихор // Термоелектрика. – №2. – 2005. – С.60 – 67.
11. Анатичук Л.И. Термоелектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоелектрические материалы. – / Л.И. Анатичук, Л.Н. Вихор //Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
12. A.Harnwungmoung, K.Kurosaki, A.Kosuga, M.Ishimaru, Th.Plirdpring, R.Yimnirun, J.Jutimoosi, S.Rujirawat, Yu.Ohishi, H.Muta, and Sh. Yamanaka, Enhancement of Thermoelectric Properties of $CoSb_3$ -based Skutterudites by Double Filling of Tl and In, J. Applied Physics **112**, 043509 – 043509-6 (2012).
13. X.Su, H.Li, Q.Guo, X.Tang, Q.Zhang, and C.Uher, Structure and Thermoelectric Properties of *Te*- and *Ge*-doped Skutterudites $CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x$, J. Electronic Materials **40**(5), 1286-1291 (2011).
14. L.N.Vikhov, L.I.Anatychuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, Energy Conversion and Management **50**, 2366-2372 (2009).

Надійшла до редакції 24.01.13