



Черкез Р.Г.

Черкез Р.Г.

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

## ПРОНИКНІ ГЕНЕРАТОРНІ ТЕРМОЕЛЕМЕНТИ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ $Co - Sb$

*Приведено результати комп'ютерних досліджень проникних термоелементів на основі  $Co-Sb$ . Визначено оптимальні параметри та концентрації легуючих домішок, при яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Показано можливість підвищення ККД проникних термоелементів з матеріалів на основі  $Co-Sb$  в порівнянні з традиційними в 1.1-1.3 рази.*

**Ключові слова:** проникні термоелементи, комп'ютерне проектування, матеріали на основі  $Co-Sb$ .

*Results of computer investigations of permeable thermoelements based on  $Co-Sb$  are presented. Optimal parameters and concentrations of doping impurities whereby maximum efficiency of thermal into electric energy conversion is accomplished are determined. Possibility of 1.1-1.3-fold efficiency increase of permeable thermoelements of  $Co-Sb$  based materials as compared to conventional ones is demonstrated.*

**Key words:** permeable thermoelements, computer design,  $Co-Sb$  based materials.

### Вступ

Використання теплових відходів від промислового виробництва та двигунів внутрішнього згорання є перспективним напрямком вирішення задач збереження енергоресурсів [1]. Привабливі властивості термоелектричного способу прямого перетворення теплової енергії в електричну - відсутність рухомих частин і можливість функціонування в екстремальних умовах, забезпечують термоелектричним генераторам переваги в порівнянні з іншими. При цьому, традиційно використовують термоелектричні модулі з однорідних матеріалів, максимальне значення параметру термоелектричної добротності яких досягається у досить вузькому діапазоні температур [2]. Це обумовлює не достатню ефективність термоелектричних перетворювачів енергії, а, відповідно, і обмежує можливості їх практичного використання.

На протязі останнього десятиріччя все більшу увагу дослідників привертають перспективні термоелектричні матеріали на основі  $Co-Sb$  [3]. Вони є екологічно безпечні та характеризуються досить високими значеннями коефіцієнтів термоЕРС й електропровідності з максимальними значеннями безрозмірного параметру термоелектричної добротності  $ZT$  на рівні 1 - 1.1 в діапазоні температур 700 – 750 К [4-5].

Поряд з цим, останнім часом суттєво підвищився інтерес до вивчення проникних термоелементів, в яких підведення та відведення тепла здійснюється не лише через поверхні спаїв, а й за рахунок використання розвиненої поверхні теплообміну в об'ємі матеріалу віток [6]. В таких, термоелементах, забезпечується їх проникність для прокачки крізь них потоків газів або рідин, що

дозволяє підвищити ефективність термоелектричного перетворення енергії. Використання проникних структур в термоелектричних модулях з *Bi-Te* дозволило покращити ефективність перетворення енергії на 30 % [7].

Однак, використання проникних термоелементів з перспективних матеріалів на основі *Co-Sb*, в літературі не зустрічалось. Тому, метою роботи є визначення характеристик проникних генераторних термоелементів з матеріалів на основі *Co-Sb*, виявлення оптимальних теплофізичних та конструкційних їх параметрів, за яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

### Фізична модель та її математичний опис

Фізичну модель проникного термоелемента в режимі генерації електричної енергії представлено на рис. 1. Термоелемент складається з віток *n*- та *p*-типів провідності, фізичні властивості яких залежать від температури. Підведення тепла здійснюється шляхом пропускання теплоносія крізь вітки через канали (пори). Кожна вітка складається з  $N_n$  і  $N_p$  – сегментів, відповідно, контактний опір з'єднання  $r_0$ . Бічні поверхні віток адіабатно ізолювані, температура теплоносія на вході в термоелемент  $T_m$  – задана. Температура холодних спаїв  $T_c$  – термостатована.

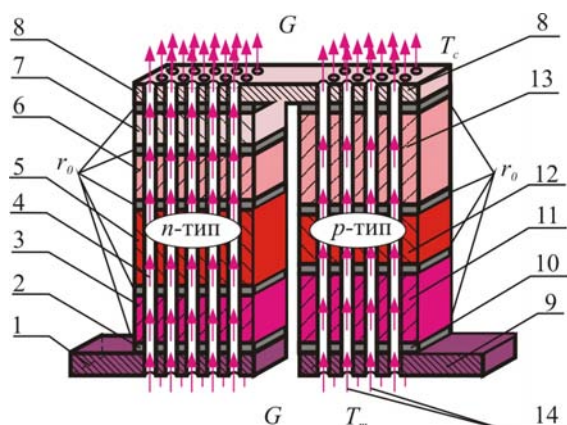


Рис. 1. Фізична модель проникного сегментного термоелемента.

- 1, 8, 9 – комутаційні пластини; 2, 10 – комутаційні шари;  
3, 5, 6, 7 – сегменти (секції) вітки *n*-типу провідності; 4, 14 – теплоносії;  
11, 12, 13 – сегменти (секції) вітки *p*-типу провідності.

Система диференціальних рівнянь, яка описує розподіл температур і теплових потоків у стаціонарному одновимірному випадку, в нескінченно малій частині  $dx$  кожного  $k$ -го сегменту віток *n*- і *p*-типів провідності, в безрозмірних координатах дається співвідношеннями [7]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha_k j}{\kappa_k} T - \frac{j}{\kappa_k} q, \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha_k^2 j}{\kappa_k} T + \frac{\alpha_k j}{\kappa_k} q + j\rho_k + \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K l_K^2}{(S - S_K) j} (t - T), \\ \frac{dt}{dx} &= \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K l_K}{Gc_p} (t - T), \end{aligned} \right\} \begin{aligned} k &= 1, \dots, N_{n,p}, \\ x_{k-1} &\leq x \leq x_k, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $\Pi_K^1$  – периметр каналу;  $N_K$  – число каналів,  $S_K$  – площа перерізу всіх каналів,  $S$  – переріз

вітки разом з каналами,  $G$  – витрата теплоносія в каналах,  $c_p$  – питома теплоємність теплоносія,  $t$  – температура теплоносія в точці  $x$ ,  $T$  – температура вітки в точці  $x$ ,  $\alpha_T$  – коефіцієнт тепловіддачі,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  – коефіцієнти термоЕРС, теплопровідності і питомий опір матеріалу вітки.

Питомі потоки тепла  $q$  і приведена густина електричного струму  $j$  визначаються через

$$q = \frac{Q}{l}, \quad j = \frac{I}{S}, \quad (2)$$

де  $Q$  – потужність теплового потоку, що проходить через вітку термоелемента,  $I$  – електричний струм,  $S$  – площа поперечного перерізу віток термоелемента,  $l$  довжина віток термоелемента.

Необхідні для розв'язку (1) граничні умови з урахуванням виділення тепла Джоуля-Ленца, обумовлених контактним опором  $r_0$  в місцях з'єднання сегментів віток, формулюються у вигляді:

$$\begin{aligned} T_{n,p}(0) = T_C, \quad t_{n,p}(1) = T_m, \quad q_{n,p}(1) = 0, \\ T_{n,p}(x_k^+) = T_{n,p}(x_k^-), \quad q_{n,p}(x_k^+) = q_{n,p}(x_k^-) + \frac{r_0}{S_{n,p}} I, \end{aligned} \quad (3)$$

де індекси "-" і "+" позначають значення функцій безпосередньо ліворуч і праворуч від границі стику сегментів  $x_k$ ;  $k = 1, \dots, N$  – індекс, що визначає номер сегменту вітки.

У випадку пошуку оптимальних значень легуючих домішок, що визначають концентрації носіїв струму в сегментах віток, необхідно задати залежності параметрів матеріалів  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  від температури та концентрації носіїв струму (або домішок).

Основною задачею проектування проникного сегментного генераторного термоелемента – визначення таких узгоджених параметрів (приведена густина струму  $j$  у вітках, витрати теплоносія в каналах  $G$ , концентрації легуючих домішок у матеріалах кожного сегменту), за яких ККД термоелемента досягає максимального значення.

ККД визначимо через відношення електричної потужності  $P$ , що генерується термоелементом до зміни ентальпії теплоносія:

$$\eta = \frac{P}{\sum_{n,p} G c_p (T_m - T_C)}. \quad (4)$$

Максимум ККД зручно звести до досягнення мінімуму функціонала:

$$J = \ln \left[ \sum_{n,p} \{ G c_p (T_m - T_C) \} \right] - \ln \left[ \sum_{n,p} \left\{ G c_p (T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_k)}{l} - I \left( \frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\} \right]. \quad (5)$$

Для розв'язку такої задачі використано принцип максимуму Понтрягіна [8], на основі якого отримані співвідношення, що дають необхідні умови оптимальності. Така методика в застосуванні до термоелектричного перетворення енергії описана в багатьох роботах, наприклад [9, 10], і була використана для створення комп'ютерної програми та дослідження проникного термоелемента з термоелектричних матеріалів на основі Co-Sb [11].

## Результати комп'ютерного дослідження енергетичних характеристик проникного сегментного генераторного термоелемента на основі Co-Sb

Експериментальні дані про залежності параметрів  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\sigma$  матеріалів на основі Co-Sb від температури та легування [12,13] було апроксимовано у вигляді поліноміальних залежностей (рис.2) та використано у комп'ютерній програмі для досліджень. Розрахунок проникного сегментного термоелемента зроблено за умов, коли коефіцієнт теплообміну теплоносія - газу в каналах приймався рівним  $\alpha_T = 0.01 \text{ Вт/см}^2 \cdot \text{К}$ , що досягається в каналах з діаметром 0.02-0.2 см при ламінарному русі теплоносія і є типовим значенням коефіцієнта тепловіддачі в таких умовах [14, 15]. Площа поперечного перерізу вітки разом з каналами складала  $S = 1 \text{ см}^2$ , контактний опір в місцях з'єднання віток становив величину  $r_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Розрахунок проводився при умові термостатування холодних спаїв за температури  $T_c = 300 \text{ К}$  для різних значень температур теплоносія на вході в термоелемент  $T_m = 900 \text{ К}$ ,  $1100 \text{ К}$ ,  $1500 \text{ К}$ . При цьому, температура гарячих спаїв термоелемента програмно контролювалась, щоб вона не перевищувала значення  $800 \text{ К}$  – граничне значення температурних залежностей матеріалів на основі Co - Sb (рис. 2).

В результаті розрахунків були знайдені оптимальні значення  $j$ ,  $G$  та параметра легування  $x$ , за яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Визначено залежності коефіцієнта корисної дії та потужності від висоти вітки, діаметру каналів та їх числа.

Залежність максимального ККД  $\eta$  та питомої електричної потужності  $W$  проникного генераторного термоелемента за оптимальних значень  $j$ ,  $G$  та параметра легування  $x$  віток від висоти вітки  $l_k$  для різних температур гарячого спаю наведено на рис. 3. Дані приведені для діаметру каналів  $d_k = 0.1 \text{ см}$  та числа каналів  $N_k = 25$  шт. на  $1 \text{ см}^2$ .

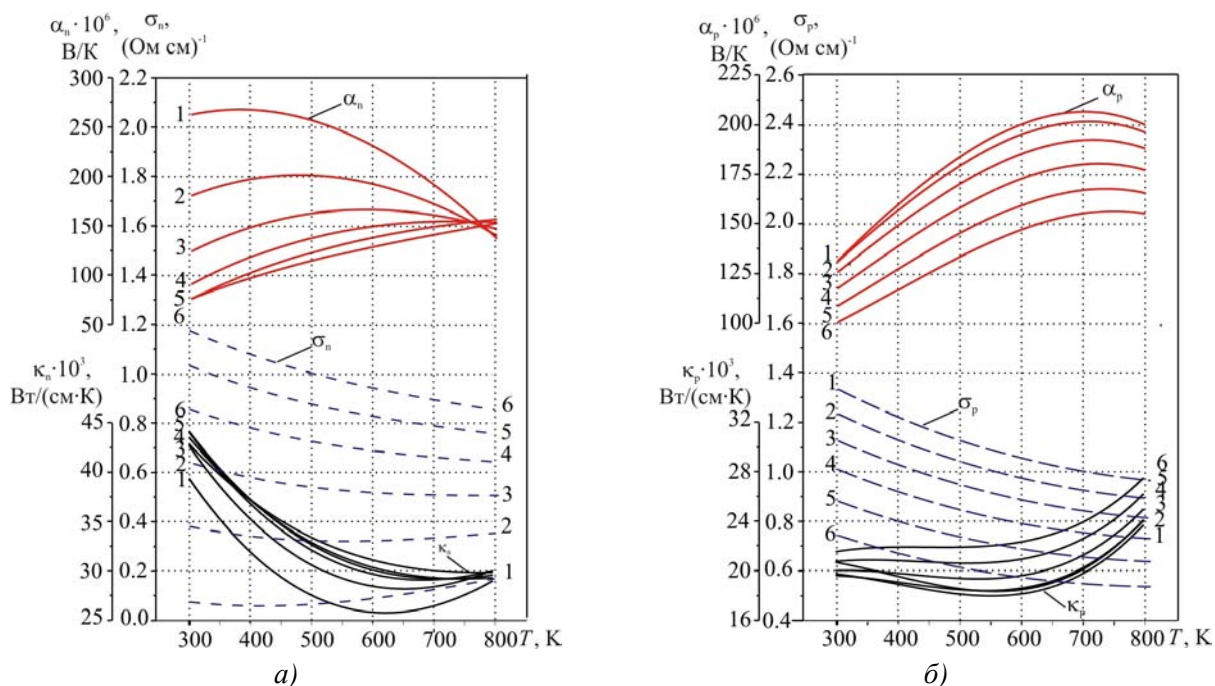


Рис. 2. Температурні та концентраційні залежності параметрів матеріалу на основі Co-Sb: а) матеріал n – типу провідності  $\text{CoSb}_{2.875-x}\text{Ge}_{0.125}\text{Te}_x$  для різних значень x-компонентів домішки Te [12]; б) матеріал p - типу провідності  $\text{Yb}_x\text{La}_y\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$  для різних x-компонентів домішки Yb ( $x+y = 1$ ) [13]; (1 – x = 0.050, 2 – 0.150, 3 – 0.250, 4 – 0.350, 5 – 0.450, 6 – 0.550).

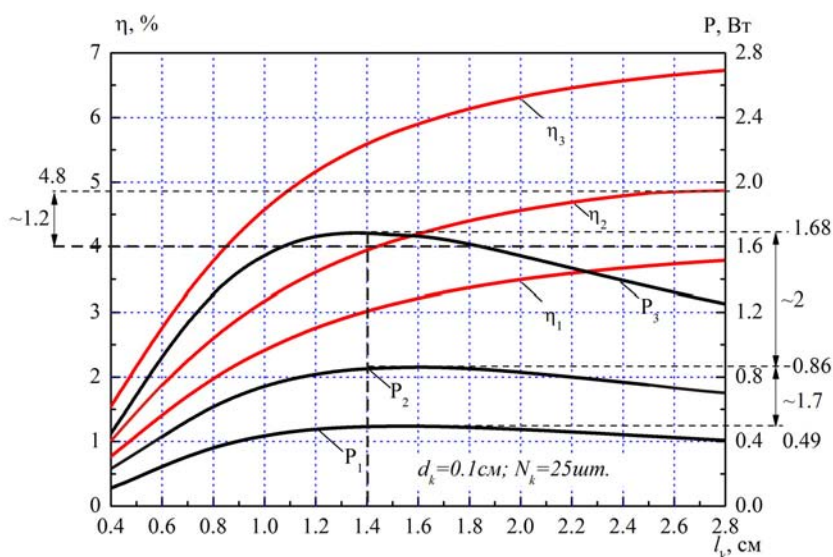


Рис. 3. Залежність ККД та електричної потужності проникного термоелемента на основі Co-Sb від довжини вітки  $l_k$ .

1 – температура теплоносія на вході в термоелемент  
 $T_m = 900 \text{ K}$ ; 2 -  $T_m = 1100 \text{ K}$ ; 3 -  $T_m = 1500 \text{ K}$ .

Видно, що зі збільшенням висоти вітки, ККД зростає та виходить на насичення досягаючи максимального значення ( $\eta = 6.7 \%$ ) для температури теплоносія  $T_m = 1500 \text{ K}$ . Електрична потужність має максимум при висоті вітки  $l_k = 1.4 \text{ см}$ , що відповідає оптимальній висоті вітки, за якої реалізується генерація термоелементом максимальної електричної потужності. При цьому ККД для температури теплоносія  $1100 \text{ K}$ , приблизно в 1.2 рази більший, ніж ККД непроникного термоелемента  $\eta_0$ , що працює в аналогічних умовах.

Результати досліджень впливу діаметру каналу  $d_k$  на ККД та електричну потужність проникного генераторного термоелемента в оптимальних умовах для різних температур теплоносія  $T_m$  при висоті вітки  $l_k = 1 \text{ см}$  та числа каналів  $N_k = 25 \text{ шт.}$  на  $1 \text{ см}^2$  наведено на рис. 4.

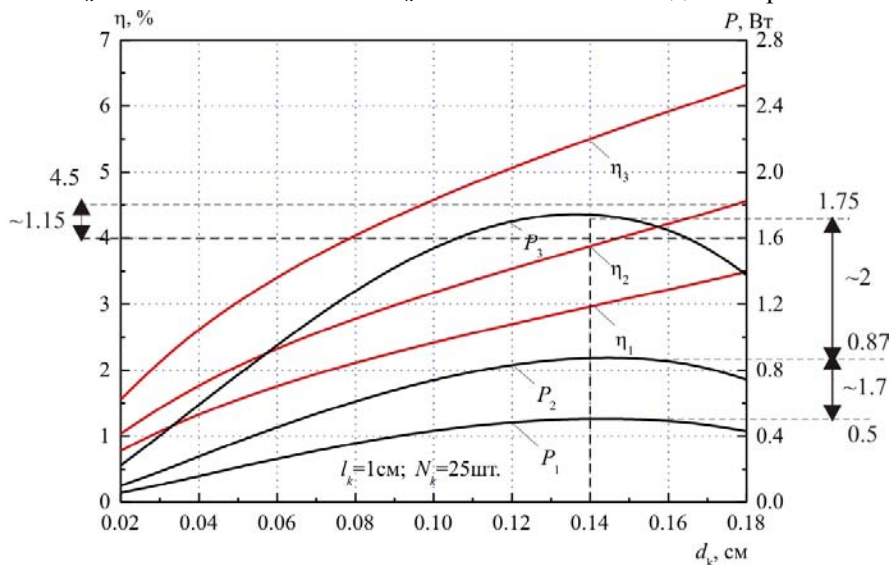


Рис. 4. Залежність енергетичних характеристик проникного односегментного термоелемента від діаметра каналів  $d_k$ : 1 – температура теплоносія

$T_m = 900 \text{ K}$ ; 2 -  $T_m = 1100 \text{ K}$ ; 3 -  $T_m = 1500 \text{ K}$ .



Як видно з рис. 4, ККД проникного термоелемента зростає зі збільшенням діаметру каналів та має максимальні значення при температурі теплоносія  $T_m = 1500$  К як і в попередньому випадку. З приведених залежностей видно також, що ККД проникного термоелемента може бути більший від класичного в 1.15 раз. Електрична потужність має екстремум зі збільшенням діаметру каналів для всіх розглянутих температур гарячих сплавів, однак має найбільше значення для температури теплоносія  $1500$  К  $P = 1.75$  Вт. Це значення досягається при діаметрі каналів  $d_k = 0.14$  см, що є оптимальним для отримання максимальної електричної потужності.

Залежність ККД та електричної потужності проникного термоелемента від числа каналів  $N_k$  за оптимальних умов по  $j$ ,  $G$ ,  $x$  для діаметру каналів  $d_k = 0.2$  см, висоти вітки  $l_k = 1$  см наведено на рис. 5. З даних випливає, що ККД зростає зі збільшенням числа каналів та досягає максимуму як і в двох попередніх випадках за температури теплоносія  $T_m = 1500$  К і становить величину  $\eta = 6.8$  %. Підвищення ККД може складати в 1.3 рази більше ніж у класичного термоелемента. Електрична потужність має максимум при  $N_k \sim 16$  шт. і становить  $P = 1.57$  Вт.

Для різних умов роботи проникного генераторного термоелемента з матеріалів на основі Co-Sb необхідно визначати свої оптимальні конструкційні параметри (висота вітки, діаметр каналів та їх число), за яких буде отримана максимальна електрична потужність. ККД в оптимальних умовах роботи переважає класичний термоелемент в 1.1-1.3 рази.

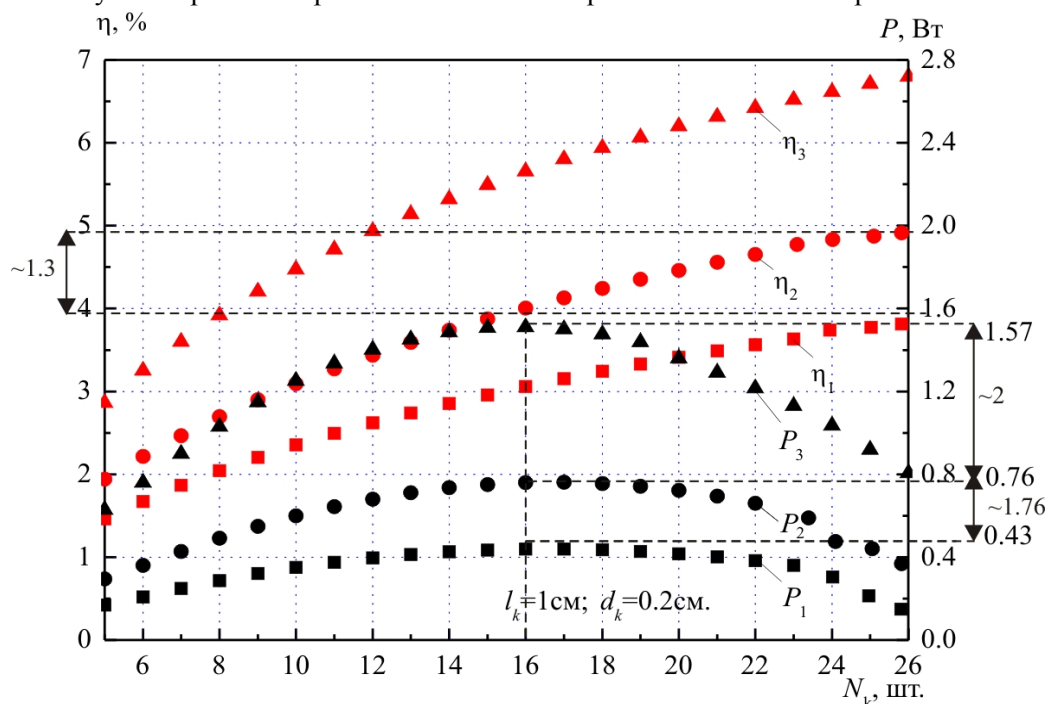


Рис. 5. Залежність енергетичних характеристик проникного сегментного термоелемента від числа каналів  $N_k$ .  
Температура теплоносія  $T_m$ : 1 – 900 К; 2 – 1100 К; 3 – 1500 К.

## Висновки

1. Представлено методику розрахунку та проектування проникного генераторного термоелемента з матеріалів на основі Co-Sb.
2. Визначено вплив конструкційних параметрів (висоти віток та кількості сегментів) в оптимальних умовах роботи за ККД на основні характеристики перетворення енергії. Знайдено

оптимальні конструкційні параметри: висоту вітки  $l_k = 1.4$  см, діаметр каналів  $d_k = 0.14$  см, число каналів  $N_k \sim 16$  шт. на  $1 \text{ см}^2$ , за яких отримується максимальна електрична потужність.

- Показано, що ККД проникних генераторних термоелементів з матеріалів на основі Co-Sb може бути приблизно у 1.1-1.3 рази більший, ніж у традиційних термоелементів, що працюють в аналогічних умовах.

## Література

- Анатичук Л.І. Ефективність термоелектричних рекуператорів енергії вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання / Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Розвер Ю.Ю // Термоелектрика. –2011. – №4. – С.78-83.
- Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл.1. Структура и свойства материалов / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. – 200. – №3. – С.30.
- C.Uher, Skutterudite-Based Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano. Edited by D.M.Rowe (CRC Press, 2006), P.34-1–34-13.
- Jae-Yong Jung, Kwan-Ho Park and Il-Ho Kim. Thermoelectric and Transport Properties of In-filled and Ni-doped  $CoSb_3$  Skutterudites. - Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 4, October 2010, pp. 773-777.
- G. A. Lamberton, S. Bhattacharya, R. T. Littleton, M. A. Kaeser, R. H. Tedstrom, T. M. Tritt, J. Yang, and G. S. Nolas. High figure of merit in Eu-filled  $CoSb_3$ -based skutterudites. // - Appl. Phys. Lett. 80, 598 (2002).
- Анатичук Л.І. Проникний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Анатичук Л.І., Черкез Р.Г. // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 35-46.
- Анатичук Л.І. Проникний сегментний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Л.І. Анатичук, Р.Г. Черкез // Термоелектрика. – 2010. – №3. – С. 5-12.
- Zhou A.J., Zhu T.J., Zhao X.B., et al. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions // Journal of Electronic Materials. Vol.39, №9. 2010.P.2002.
- Анатичук Л.І., Вихор Л.Н. Термоэлектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
- Черкез Р.Г. Проектування термоелектричних проникних структур на основі силіцидів Mg і Mn / Черкез Р.Г., Максимук М.В., Феняк П.П. // Термоелектрика. – 2013. – №6. – С. 62-70.
- Білінський-Слотило В.Р. Підвищення ефективності генераторних модулів на основі CoSb шляхом використання секційних і каскадних структур / Білінський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М., Семізоров О.Ф. // Термоелектрика. – 2013. – №3. – С. 71-76.
- Su X., Li H., Guo Q., Tang X., Zhang Q., Uher C. Structure and thermoelectric properties of Te- and Ge-doped skutterudites  $CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x$  // Journal of Electronic Materials. Vol.40, № 5. 2011. P.1286-1291.
- Zhou Ch., Morelli D., Zhou X., Wang G., Uher C. Thermoelectric properties of p-type Yb-filled skutterudite  $Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$  // Intermetallics. Vol. 19, №10. 2011. P.1390-1393.
- Лобунец Ю. Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии / Ю. Н. Лобунец, Киев Наук. думка, 1989, 176 с.
- Котырло Г. К., Тепловые схемы термоэлектрических устройств / Г. К. Котырло, Г. М. Щеголев // -К.:Наукова думка. - 1973. -215 с.

Надійшла до редакції 27.06.2014