



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І. акад. НАН України

Лисько В.В. канд. фіз.-мат. наук



Лисько В.В.

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МАТЕРІАЛІВ У СКЛАДІ ГЕНЕРАТОРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ ПРИ ЗРОСТАЮЧОМУ ПЕРЕПАДІ ТЕМПЕРАТУР

Запропоновано методику визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів у випадку, коли холодна сторона модуля є термостатованою, а перепад температури на модулі поступово зростає за рахунок підвищення температури гарячої сторони за допомогою електричного нагрівника. Розглянуто детальну фізичну модель цієї методики та наведено результати оцінки можливих величин похибок при вимірюваннях. Бібл. 9, рис. 3.

Ключові слова: вимірювання, електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, добротність, термоелектричний модуль.

Вступ

Подальший прогрес у термоелектриці у значній мірі залежить від якості термоелектричного матеріалу, яка визначається добротністю матеріалу Z і від якої залежить ефективність термоелектричних перетворювачів енергії – ККД генераторів, максимальний перепад температур та холодильний коефіцієнт охолоджувачів, опалювальний коефіцієнт нагрівачів. При цьому найбільш ефективними є експериментальні методи оптимізації матеріалу, які зводяться до створення набору зразків матеріалів різного складу та з різними концентраціями домішок, вимірювання їх електропровідності, термоЕРС, теплопровідності та визначення добротності Z . У цій процедурі вирішальну роль відіграє коректне вимірювання цих параметрів матеріалів. Попередні дослідження [1 – 7], проведені в Інституті термоелектрики НАН та МОН України, дозволили розробити методи та створити апаратуру для точного визначення абсолютним методом властивостей термоелектричних матеріалів, точність якої перевищує точність світових аналогів у 3-5 разів.

Важливою залишається задача створення вимірювального обладнання для дослідження параметрів матеріалів у складі готових термоелектричних перетворювачів енергії. Ця інформація є необхідною як для оптимізації термоелектричного матеріалу для конкретних його застосувань, так і для вдосконалення конструкції самих термоелектричних перетворювачів, покращення технології

створення комутаційних переходів, а також розширення можливостей контролю якості готової продукції. Найбільш підходящим для вирішення цієї задачі є абсолютний метод вимірювання параметрів генераторних термоелектричних модулів та обладнання «АЛТЕК-10002» на його основі [8]. В Інституті термоелектрики розроблено методику визначення термоелектричних параметрів матеріалу віток модуля при вимірюванні його параметрів абсолютним методом, розглянуто детальну фізичну модель цієї методики та наведено результати оцінки можливих величин похибок. Однак, реалізація цієї методики на практиці зустрічає труднощі, пов'язані з тим, що для вимірювань потрібно створити невеликий перепад температур (близько 10 °С) при значеннях температур обох сторін модуля до 500-600 °С.

Метою цієї роботи є створення методики визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів у випадку, коли холодна сторона модуля є термостатованою, а перепад температури на модулі поступово зростає за рахунок підвищення температури його гарячої сторони.

Опис методики визначення σ , α , κ , Z матеріалу віток при вимірюванні параметрів генераторного термоелектричного модуля

Методика визначення усереднених значень σ , α , κ , Z матеріалу віток, з яких складається модуль, полягає у наступному:

- визначення електропровідності σ за виміряним значенням опору модуля на змінному струмі та відомій конструкції модуля;
- визначення коефіцієнту ЕРС α за виміряними значеннями ЕРС модуля та перепаду температур між нагрівником та тепловідводом (з врахуванням поправок);
- визначення теплопровідності κ за виміряними значеннями теплового потоку через модуль (за допомогою тепломіра) та перепаду температур між нагрівником та тепловідводом (з врахуванням поправок та мінімізацією теплових втрат).

Усереднені значення електропровідності, термоЕРС, теплопровідності та добротності матеріалу віток термоелектричного модуля визначаються за формулами

$$\sigma = \frac{1}{R_M / 2N} \frac{h_1}{a_1 \cdot b_1}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{E / 2N}{(T_{z_0} - T_{x_0})}, \quad (2)$$

$$\kappa = \frac{Q / 2N}{(T_{z_0} - T_{x_0})} \frac{h_1}{a_1 \cdot b_1}, \quad (3)$$

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (4)$$

де R_M – опір модуля, виміряний на змінному струмі; $a_1 \times b_1$ – переріз віток; h_1 – висота віток; N – кількість пар; E – ЕРС модуля; T_{z_0} – температура на тепловирівнюючій пластині, що розташована на гарячій стороні модуля; T_{x_0} – температура на тепломірі, що розташований на холодній стороні модуля; Q – тепловий потік, через модуль, виміряний тепломіром.

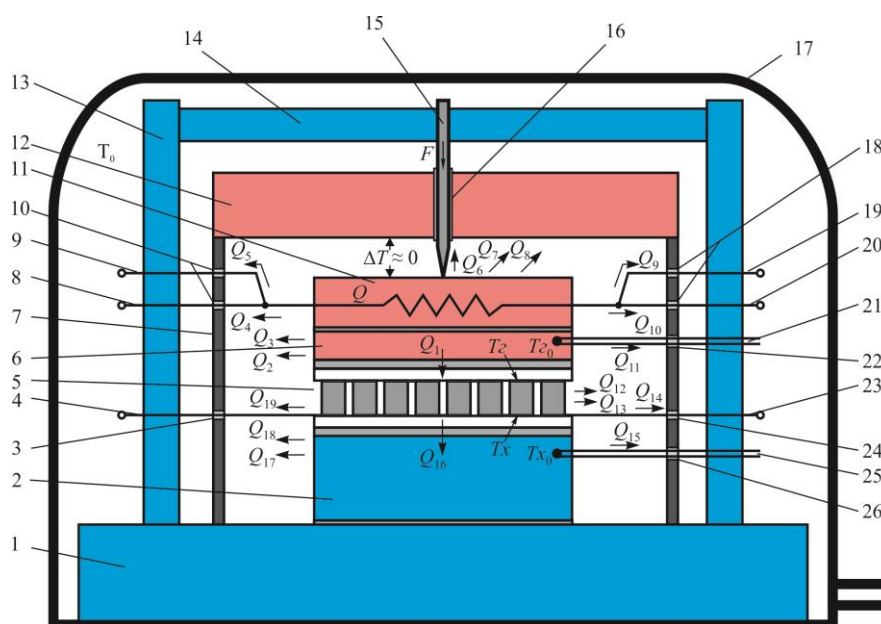


Рис. 1. Схема визначення термоелектричних параметрів матеріалів при вимірюванні параметрів генераторних термоелектричних модулів з використанням теплових ключів та радіаційного екрану: 1 – пристрій для забезпечення необхідної «холодної» температури модуля; 2 – тепломір; 3, 10, 16, 18, 22, 24, 26 – теплові ключі; 4, 23 – струмовиводи модуля; 5 – модуль; 6 – теплоірівнююча пластинка; 7 – градієнтний радіаційний екран; 8, 20 – струмові провідники нагрівника; 9, 19 – потенціальні провідники нагрівника; 11 – нагрівник модуля; 12 – нагрівник екрану; 13 – стійки притискового механізму; 14 – планка притискового механізму; 15 – притискний гвинт; 17 – вакуумний ковпак; 21, 25 – термопар.

На рис. 1: Q – тепло, що виділяється нагрівником 11; Q_1 – тепло, що передається від нагрівника 11 до «гарячої» сторони модуля 5; Q_2 – тепло, що передається від теплоірівнюючої пластини 6 до екрану 7 шляхом конвекції; Q_3 – тепло, що передається від теплоірівнюючої пластини 6 до екрану 7 шляхом випромінювання; Q_4, Q_{10} – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 через струмові провідники нагрівника; Q_5, Q_9 – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 через потенціальні провідники нагрівника; Q_6 – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 через притиск модуля; Q_7 – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 шляхом конвекції; Q_8 – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 шляхом випромінювання; Q_{11} – тепло, що передається від теплоірівнюючої пластини 6 до екрану 7 через провідники термопар 21; Q_{12} – тепло, що передається від модуля 5 до екрану 7 шляхом конвекції; Q_{13} – тепло, що передається від модуля 5 до екрану 7 шляхом випромінювання; Q_{14}, Q_{19} – тепло, що передається від модуля 5 до екрану 7 через струмові провідники модуля 4 та 23; Q_{15} – тепло, що передається від тепломіра 2 до екрану 7 через провідники термопар 25; Q_{16} – тепло, що передається від «холодної» сторони модуля 5 до тепломіра 2; Q_{17} – тепло, що передається від тепломіра 2 до екрану 7 шляхом конвекції; Q_{18} – тепло, що передається від тепломіра 2 до екрану 7 шляхом випромінювання.

При цьому, з огляду на залежність термоелектричних параметрів матеріалу від температури, вимірювання повинні проводитись при невеликих перепадах температур. Тому для застосування такої методики на обладнанні для вимірювання генераторних модулів, у якому температури можуть

бути в інтервалах $T_x = 30 - 90$ °С, $T_z = 30 - 600$ °С, потрібні додаткові операції для визначення параметрів матеріалів при зростаючому перепаді температур.

В цілому, методика визначення буде усереднених значень σ , α , κ , Z матеріалу віток при зростаючому перепаді температур буде включати наступні кроки.

1. Точні вимірювання σ , α , κ , Z при перепаді температур до 10 К в інтервалі температур холодної сторони модуля $T_x = 30 - 90$ °С (наприклад: $T_x = 30$ °С, $T_z = 40$ °С).

2. Визначення σ , α , κ , Z при перепадах температур більших 10 К.

2.1. Визначення теплопровідності κ .

Для визначення теплопровідності при кожному наступному значенні перепаду температури використовується значення теплопровідності, отримане за результатами попередніх вимірювань. Воно дозволяє розділити термічний опір K_T вітки на дві частини (рис. 2):

- термічний опір K_T^{N-1} ділянки вітки від $x = 0$ до $x = L^{N-1}$, на якій перепад температури рівний перепаду попередньої дослідженої точки – $(T_z^{N-1} - T_x)$;

- термічний опір K_T^N ділянки вітки від $x = L^{N-1}$ до $x = L^N = L_{\text{заг.}}$, на якій перепад температури рівний $(T_z^N - T_z^{N-1}) \approx 10$ К.

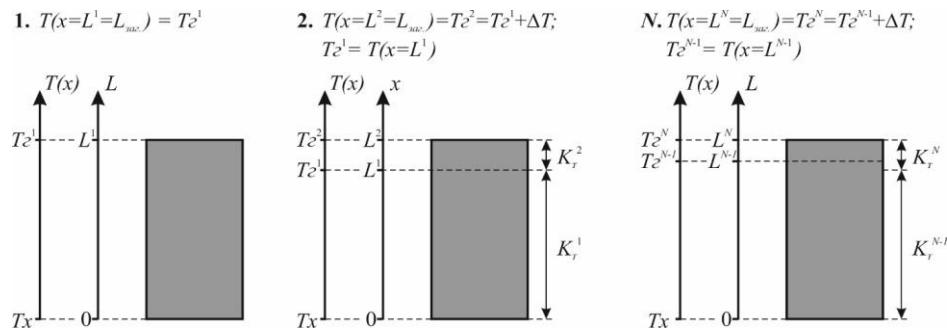


Рис. 2. Процес визначення теплопровідності матеріалу віток при зростаючому перепаді температур.

Тоді значення теплопровідності при температурі $(T_z^N + T_z^{N-1})/2$ буде визначатись формулою

$$\kappa\left(\frac{T_z^N + T_z^{N-1}}{2}\right) = \frac{L_{\text{заг.}}}{a_1 \cdot b_1} \frac{Q^N - Q^{N-1}}{(T_z^N - T_0) - (T_z^{N-1} - T_0)}, \quad (5)$$

2.2. Визначення коефіцієнту термоЕРС α .

$$\alpha\left(\frac{T_z^N + T_z^{N-1}}{2}\right) = \frac{E^N - E^{N-1}}{(T_z^N - T_0) - (T_z^{N-1} - T_0)}, \quad (6)$$

2.3. Визначення електропровідності σ .

Електропровідність можна визначати за порядком, описаним в п. 2.1 для теплопровідності, використовуючи замість термічного опору K_T електричний R .

$$\sigma\left(\frac{T_z^N + T_z^{N-1}}{2}\right) = \frac{L_{\text{заг.}}}{a_1 \cdot b_1} \frac{1 - \frac{Q^{N-1}}{Q^N}}{R^N - R^{N-1} \cdot \frac{Q^{N-1}}{Q^N}}, \quad (7)$$

2.4. Визначення добротності Z .

Добротність матеріалу вітки визначається за класичним співвідношенням

$$Z(T) = \frac{\alpha^2(T) \cdot \sigma(T)}{\kappa(T)}. \quad (8)$$

де:

$$\alpha(T) = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + \dots + A_n \cdot T^n, \quad (9)$$

$$\sigma(T) = B_0 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot T^2 + \dots + B_n \cdot T^n, \quad (10)$$

$$\kappa(T) = C_0 + C_1 \cdot T + C_2 \cdot T^2 + \dots + C_n \cdot T^n, \quad (11)$$

де A_i , B_i , C_i , – коефіцієнти поліномів, n – степінь полінома.

Результати оцінки можливих похибок запропонованої методики

Для перевірки запропонованої методики визначення температурних залежностей термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів при зростаючому перепаді температур було проведено комп'ютерний експеримент у пакеті прикладних програм COMSOL Multiphysics. Для цього було створено комп'ютерну модель термоелектричного генераторного модуля типу Altec-1061 з наступними параметрами: кількість пар – 56; висота віток – 3 мм; переріз віток – 1.8 мм х 4.2 мм; товщина кераміки – 0.65 мм; площа кераміки – 40 мм х 40 мм; товщина комутації – 0.25 мм. Температурні залежності термоелектричних властивостей матеріалу віток модуля на основі Ві-Те задано за допомогою поліномів

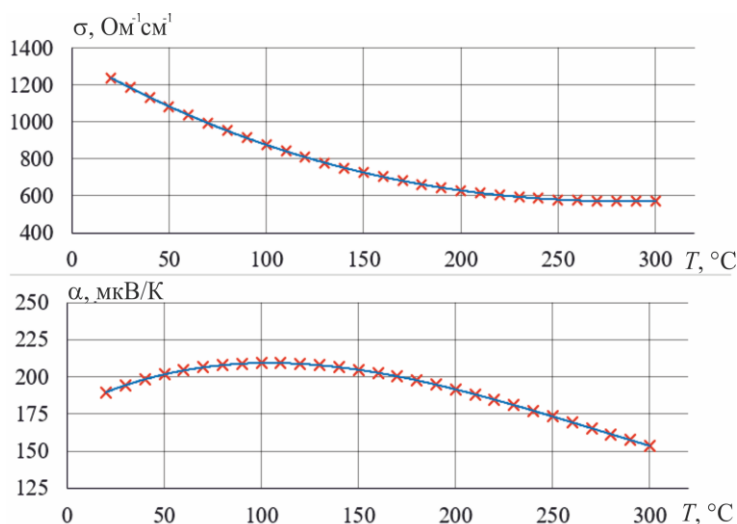
$$\alpha(T) = 178.25 + 0.6507 \cdot T - (3.9 \times 10^{-3}) \cdot T^2 + (5 \times 10^{-6}) \cdot T^3, \quad (12)$$

$$\sigma(T) = 1356.2 - 6.1067 \cdot T + (1.38 \times 10^{-2}) \cdot T^2 - (7 \times 10^{-6}) \cdot T^3, \quad (13)$$

$$\kappa(T) = 1.4987 + (2 \times 10^{-4}) \cdot T - (8 \times 10^{-6}) \cdot T^2 + (7 \times 10^{-8}) \cdot T^3, \quad (14)$$

$$Z(T) = \frac{\alpha^2(T) \cdot \sigma(T)}{\kappa(T)}. \quad (15)$$

Холодна сторона модуля була термостатована при температурі $T_x = 30$ °С. Температура гарячої сторони поступово зростала, починаючи від $T_z = 40$ °С з кроком 10 °С і при кожному наступному кроці за знайденими комп'ютерним моделюванням розподілами температур та електричного потенціалу у модулі розраховувались усереднені значення σ , α , κ , Z матеріалу віток за формулами (5) - (8) методики, описаної у п. 1.



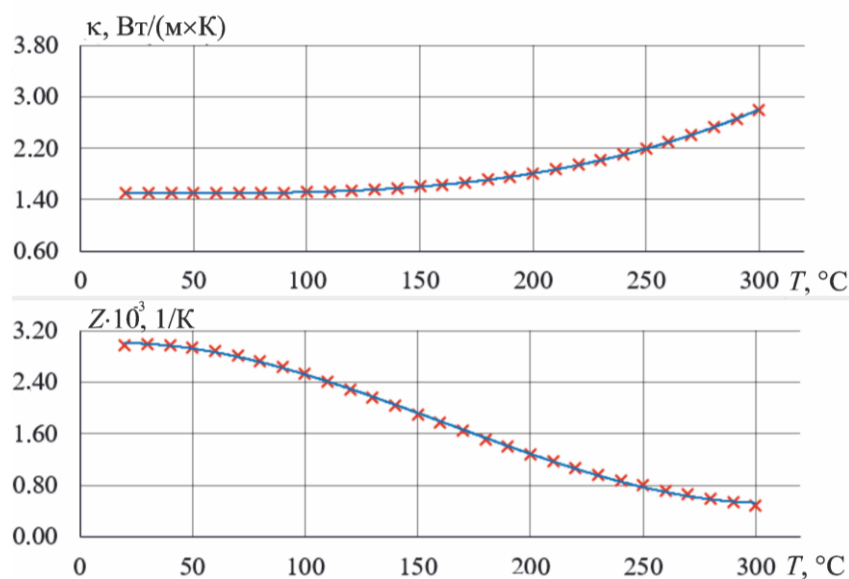


Рис. 3. Температурні залежності термоелектричних властивостей матеріалу на основі Bi-Te (лініями позначено залежності, побудовані за допомогою поліномів (5)–(8), позначками «X» – результати, отримані шляхом комп'ютерного експерименту з використанням запропонованої методики вимірювань).

На рис. 3 наведено порівняння температурних залежностей термоелектричних властивостей матеріалу віток модуля, отриманих шляхом комп'ютерного експерименту у COMSOL Multiphysics з використанням запропонованої методики вимірювань і заданих поліномами (12) – (15). Як показали результати комп'ютерного моделювання, похибки при визначенні σ , α , κ , Z матеріалу віток при зростаючому перепаді температур запропонованою методикою не перевищують 2-3%. Запропонована методика простіша у реалізації і є основою для модернізації обладнання «АЛТЕК-10002» для вимірювання параметрів термоелектричних генераторних модулів.

Висновки

1. Запропоновано методику визначення температурних залежностей термоелектричних властивостей матеріалу віток генераторного термоелектричного модуля при вимірюванні його параметрів абсолютним методом. Розглянуто детальну фізичну модель цієї методики та проведено оцінку можливих величин похибок.
2. Шляхом комп'ютерного експерименту підтверджено можливість визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів у випадку, коли холодна сторона модуля є термостатованою, а перепад температури на модулі поступово зростає за рахунок підвищення температури його гарячої сторони. Похибки при визначенні σ , α , κ , Z матеріалу віток при цьому не перевищують 2-3 %.

Література

1. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Дослідження впливу випромінювання на точність вимірювання теплопровідності абсолютним методом// Термоелектрика. – 2012, №1. С. 67-76.
2. Anatychuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials // Journal of Electronic Materials. – 2012, Vol. 41, № 6, p. 1680-1685.
3. Anatychuk L.I., Lysko V.V. Modified Harman's Method// AIP Conf. Proc. – 2012, №1449, p. 373-376.

4. Anatychuk L.I., Lysko V.V. On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials // Journal of Electronic Materials, 2014, Volume 43, Issue 10, pp 3863-3869.
5. L.I. Anatychuk, M.V. Havryliuk, V.V. Lysko. Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials // Materials Today: Proceedings, №2, 2015, pp. 737 – 743.
6. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Способи забезпечення якісних електричних та теплових контактів при вимірюванні параметрів термоелектричних параметрів // Термоелектрика, №4, 2014.
7. Анатичук Л.І., Гаврилук М.В., Лисько В.В. Автоматизований пристрій для визначення електропровідності, теплопровідності, термоЕРС та добротності термоелектричних матеріалів. Патент на корисну модель № 127473. Опубл. 10.08.2018, бюл. № 15/2018.
8. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V. Procedure and Equipment for Measuring Parameters of Thermoelectric Generator Modules// Journal of Electronic Materials. – 2011, Vol. 40, № 5, p. 1292 - 1297.
9. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів // Термоелектрика. – 2020, №3. – С. 70-80.

Надійшли до редакції: 06.05.2021

Анатичук Л.І. *акад. НАН України*

Лисько В.В. *канд. физ.-мат. наук*

¹Інститут термоелектричності НАН і МОН України, ул. Науки, 1,
Черновці, 58029, Україна, e-mail: anatyck@gmail.com ;

²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновці, 58012, Україна

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ В СОСТАВЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ

Предложена методика определения термоэлектрических параметров материалов в составе термоэлектрических модулей охлаждения. Рассмотрена подробная физическая модель этой методики и приведены результаты оценки возможных величин погрешностей. Исследована эффективность применения различных методов снижения погрешностей. Библи. 7, рис. 2, табл. 1.
Ключевые слова: измерение, электропроводность, термоЭДС, теплопроводность, добротность, термоэлектрический модуль.

Anatychuk L.I., *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine*^{1,2}

Lysko V.V., *cand. phys.-math. sciences*^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,

e-mail: anatyck@gmail.com;

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

ETHOD FOR DETERMINING THE THERMOELECTRIC PARAMETERS OF MATERIALS FORMING PART OF THERMOELECTRIC COOLING MODULES

A method for determining the thermoelectric parameters of materials forming part of thermoelectric cooling modules is proposed. A detailed physical model of this method is considered and the results of estimation of possible error values are given. The efficiency of application of various methods of error reduction is investigated. Bibl. 7, Figs. 2, Table 1.

Key words: measurement, electrical conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, figure of merit, thermoelectric module.

References

1. Harman T.C. (1958). Special techniques for measurement of thermoelectric properties. *J. Appl. Phys.*, 29, 1373.
2. Buist R.J. (1992). A new method for testing thermoelectric materials and devices. *XI International Conference on Thermoelectrics* (October 7-9, 1992, Arlington, Texas, USA).
3. Gromov G., Kondratiev D., Rogov A., Yershova L. (2001). Z-meter: easy-to-use application and theory. *Proc. of Sixth European Workshop on Thermoelectricity of the European Thermoelectric Society* (September 20-21, 2001, Freiburg im Breisgau, Germany).
4. Anatyck L.I., Lysko V.V. (2012). Modified Harman's method (2012). *AIP Conf. Proc.*, 449, 373-376.
5. Kolodner P. (2014). High-precision thermal and electrical characterization of thermoelectric modules. *Review of Scientific Instruments*, 85(5), 054901/1-054901/11.
6. Anatyck L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 43(10), 3863-3869.

Submitted: 06.05.2021