
КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ СЕКЦИОННЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ НА ОСНОВЕ *PbTe*

Струтинская Л.Т., Билинский-Слотыло В.Р., Михайловский В.Я.
(Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина)

- Приведены результаты проектирования секционных термоэлектрических модулей и модулей из функционально-градиентных материалов на основе *PbTe* для рекуперации отходов тепла промышленности, автотранспорта и других отходов. Путем применения компьютерных методов, основанных на теории оптимального управления, определены оптимальные параметры термоэлектрических материалов для секций и оптимальные функции неоднородностей функционально-градиентных материалов, при которых достигается максимальная эффективность модулей.

Введение

В настоящее время все более актуальными становятся исследования, направленные на поиск путей повышения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую. Перспективным является использование рекуперации отходов тепла промышленности, автомобильного транспорта и других отходов для повторного их применения, в частности, преобразования в электрическую энергию с помощью термоэлектричества [1 – 6]. Уровень температур таких источников тепла составляет 500 – 600°C.

Среди термоэлектрических материалов, которые используются для создания генераторных модулей на такой уровень высоких температур, традиционным является материал на основе *PbTe*. Его используют преимущественно в термогенераторах космического назначения, для питания систем катодной защиты и др. Однако широкое практическое применение таких генераторов сдерживается недостаточно высоким КПД, который для наземных термогенераторов на основе *PbTe* с различными источниками тепла, в том числе и каталитическими, не превышает 3.5% [7].

Целью данной работы является проектирование и оценка возможности повышения КПД термоэлектрических модулей с *PbTe* путем использования и оптимизации секционных термоэлементов.

Результаты исследования

Компьютерное проектирование генераторных модулей из материалов на основе *PbTe* осуществляли с использованием методов теории оптимального управления [8]. Таким образом проектировали концентрационные секционные термоэлементы и для каждой секции определяли оптимальные концентрации примесей, которые согласуются с их оптимальными геометрическими размерами.

Для проектирования использованы экспериментально измеренные концентрационно-температурные зависимости параметров α , σ , κ образцов *PbTe* *n*-типа проводимости, легированных йодом [9] и серой [10]; а также образцов *p*-типа проводимости *PbTe*, легированных натрием [9] и селеном [11]. На рис. 1, 2 приведены эти зависимости для материалов с разной степенью легирования, а значит, различной концентрацией носителей тока.

Приведенные температурные зависимости (рис.1, 2) аппроксимировали двумерными полиномами в виде $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(\sigma_0^{n,p}, T)$, и коэффициенты полиномов вводили в компьютерную программу как исходные данные. Обозначение ветвей модулей для приведенных выше материалов дано в табл. 1.

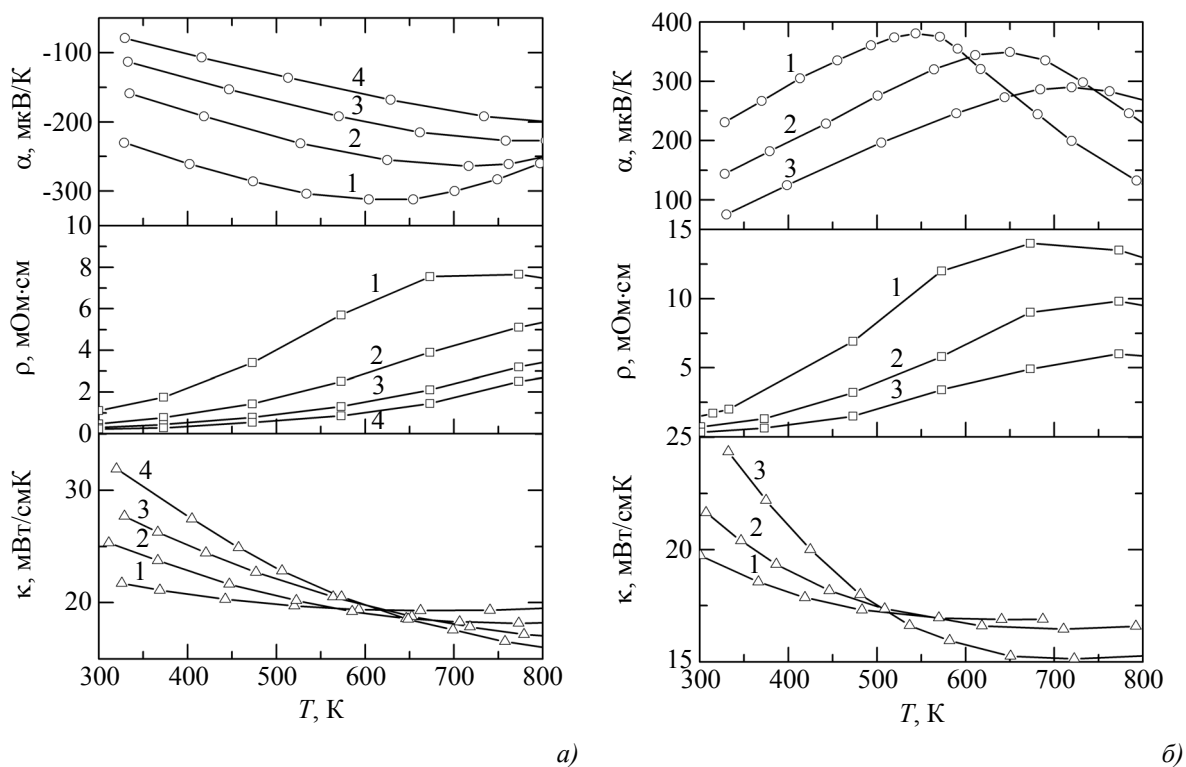


Рис. 1. Температурные зависимости термоэлектрических параметров образцов:
а) $\text{PbTe} \langle x \text{ мол. \% PbI}_2 \rangle$ ($1-x = 0.01$; $2-x = 0.03$; $3-x = 0.055$; $4-x = 0.1$) [9];
б) $\text{PbTe} \langle x \text{ ат. \% Na} \rangle$ ($1-x = 0.1$; $2-x = 0.3$; $3-x = 1$) [9].

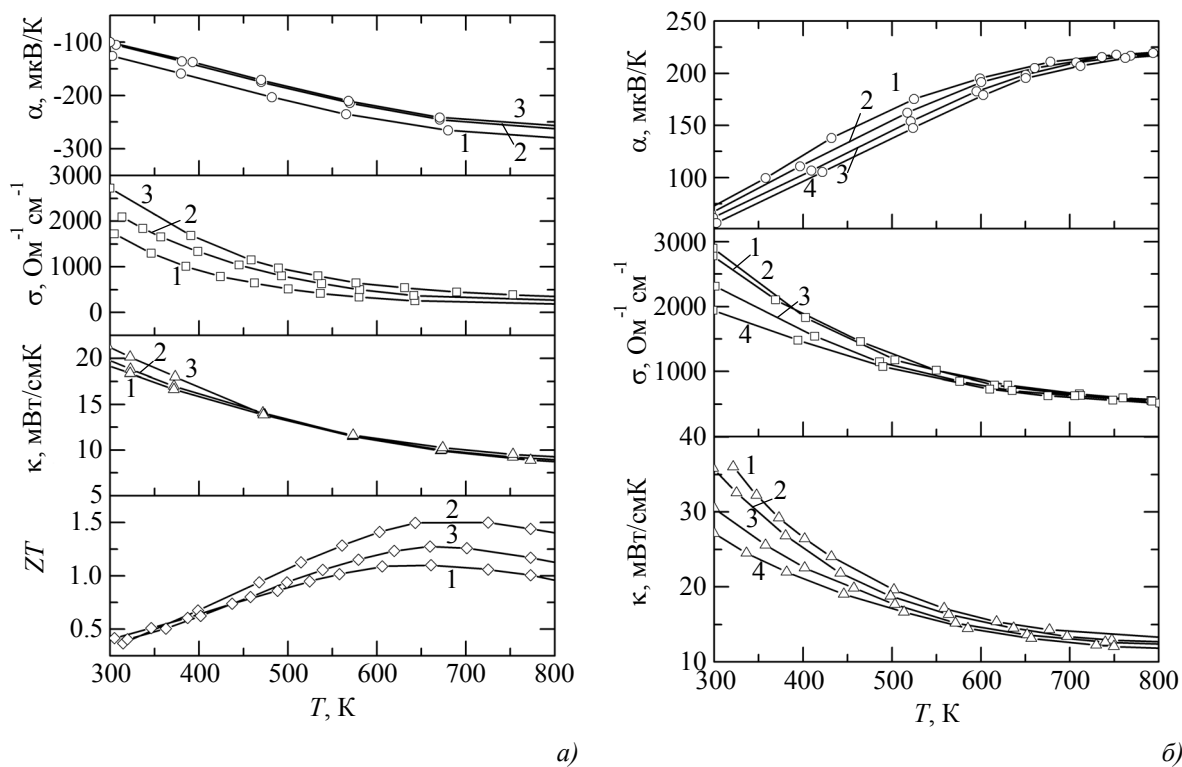


Рис. 2. Температурные зависимости термоэлектрических параметров образцов:
а) $\text{PbTe} \langle x \text{ мол. \% PbS} + 0.055 \text{ мол. \% PbI}_2 \rangle$ ($1-x = 4$; $2-x = 8$; $3-x = 16$) [10];
б) $\text{PbTe} \langle x \text{ ат. \% PbSe} + 2 \text{ ат. \% Na} \rangle$ ($1-x = 0$; $2-x = 5$; $3-x = 15$; $4-x = 25$) [11].

Таблица 1

Обозначение веток генераторных модулей из материалов на основе PbTe

Обозначение	Ветка n-типа	Обозначение	Ветка p-типа
S1	$PbTe <x \text{ мол.}\% PbI_2>$ ($x = 0.01 - 0.1$) [9]	S2	$PbTe <x \text{ ат.}\% Na>$ ($x = 0.1 - 1$) [9]
S3	$PbTe <x \text{ мол.}\% PbS + 0.055 \text{ мол.}\% PbI_2>$ ($x = 4 - 16$) [10]	S4	$PbTe <x \text{ ат.}\% PbSe + 2 \text{ ат.}\% Na>$ ($x = 0 - 25$) [11]

Оптимальные значения параметров материалов одно- и двухсекционных веток генераторных термоэлементов для рабочего диапазона температур 323 – 773 К, оптимальные высоты секций для двухсекционных термоэлементов приведены в табл. 2. Величины контактных сопротивлений в расчетах приняты равными $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см на саях термоэлементов и $1 \cdot 10^{-5}$ Ом·см – на границах между секциями веток.

Таблица 2

Значения параметров материалов на основе PbTe при $T = 300$ К
для генераторных модулей

Обозначение веток и секций, концентрация добавок			Оптимальные значения параметров				Высота секций, мм
			σ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	α , мкВ/К	κ , мВт/см·К	Z , 10 ⁻³ К ⁻¹	
Ветка n-типа							
S1-S2	1 секция	$x = 0.0872$	4430	68.9	30.9	0.68	5.6
S1-S4	1 секция	$x = 0.0878$	4448	69	30.9	0.685	5.6
S3-S2	1 секция	$x = 7.17$	1982	106	19.6	1.137	5.6
	1 секция*	$x = 14.05^*$	2300*	82.5*	18.5*	0.85*	5.6*
S3-S4	1 секция	$x = 7.13$	1972	107	19.83	1.138	5.6
	1 секция*	$x = 14.06^*$	2300*	82.4*	18.4*	0.85*	5.6*
S1-S2	2 секции: горячая	$x = 0.0813$	4260	68.7	30.5	0.659	2.5
	холодная	$x = 0.0143$	1090	182	23.6	1.29	3.1
S1-S4	2 секции: горячая	$x = 0.0768$	4130	68.5	30.2	0.643	2.5
	холодная	$x = 0.0127$	1020	188	23.4	1.54	3.1
S3-S2	2 секции: горячая	$x = 10.799$	2150	94	19.1	0.994	2.4
	холодная	$x = 6.287$	1940	110	20	1.172	3.2
S3-S4	2 секции: горячая	$x = 10.62$	2150	94.3	19.2	0.998	2.78
	холодная	$x = 5.5$	1860	115	20.3	1.208	2.82

Продолжение таблицы 2

Обозначение веток и секций, концентрация добавок			Оптимальные значения параметров				Высота секций, мм
			σ_0 , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	α , мкВ/К	κ , мВт/см·К	Z , 10^{-3}К^{-1}	
Ветка <i>p</i> -типа							
S1- S2	1 секция	$x = 0.6857$	1958	89.2	24.2	0.644	5.6
S1- S4	1 секция	$x = 6.516$	2810	65.2	35.1	0.34	5.6
S3- S2	1 секция	$x = 0.6872$	1960	89	24.2	0.642	5.6
	1 секция*	$x = 0.6805^*$	1950*	89.7*	84.2*	0.648*	5.6*
S3- S4	1 секция	$x = 6.53$	2810	65.2	35.1	0.34	5.6
	1 секция*	$x = 6.43^*$	2815*	65.3*	35.15*	0.341*	5.6*
S1- S2	2 секции: горячая	$x = 0.7966$	2220	78.9	24.8	0.557	2.4
	холодная	$x = 0.3213$	1410	123	22.1	0.965	3.2
S1- S4	2 секции: горячая	$x = 7.664$	2740	64.7	34.4	0.333	3
	холодная	$x = 1.686$	2700	68.7	38	0.335	2.6
S3- S2	2 секции: горячая	$x = 0.7987$	2225	78.7	24.85	0.555	2.3
	холодная	$x = 0.3457$	1440	121	22.3	0.945	3.3
S3- S4	2 секции: горячая	$x = 7.1$	2775	65	34.7	0.338	2.92
	холодная	$x = 0.7$	2730	69.4	38.6	0.341	2.68

* – другая концентрация легирующих добавок

Из приведенных данных видно, что в высокотемпературных секциях необходимо использовать материалы с повышенной электропроводностью и, соответственно, меньшим абсолютным значением коэффициента Зеебека. При замыкании электрической цепи ток будет протекать в направлении увеличения коэффициента Зеебека. Парциальные термоЭДС, обусловленные разницей α на границах между секциями веток, будут суммироваться, повышая КПД термоэлемента.

Для сравнения проведено проектирование термоэлектрических модулей для рекуператоров тепла из функционально-градиентных материалов (ФГМ) на основе PbTe. Если за *n*-ветку выбран материал $PbTe\langle PbI_2 \rangle$, а за *p*-ветку – $PbTe\langle Na \rangle$ (S1-S2), то оптимальные распределения концентрации носителей в ветвях *n*-типа создаются распределением легирующих примесей PbI_2 в пределах 0.01 – 0.1 мол.%, а в ветвях *p*-типа – распределением легирующих примесей Na в пределах 0.1 – 1 ат. % (рис. 3) по закону:

$$C_n = \frac{0.91 + 5.07\bar{x}^2}{1 - 1.24\bar{x}^2 + 0.86\bar{x}^4}, \quad (1)$$

$$C_p = 1.01 - 13\bar{x}^2 + 420\bar{x}^4 - 1637\bar{x}^6 + 2902\bar{x}^8 - 2695\bar{x}^{10} + 1271\bar{x}^{12} - 240\bar{x}^{14},$$

где $\bar{x} = x / L$ – безразмерная координата вдоль высоты ветки L .

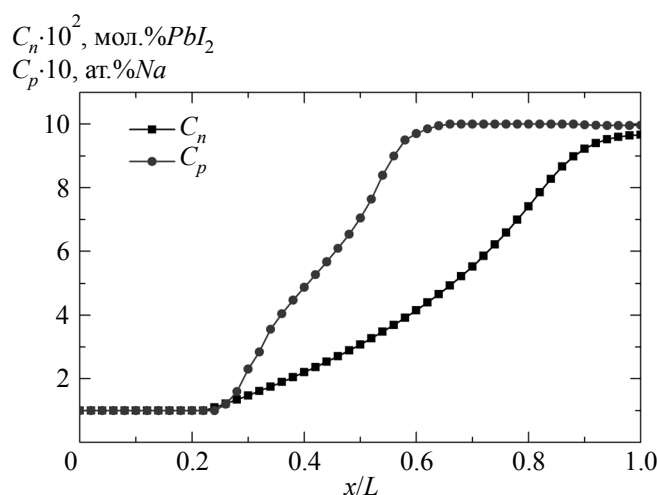


Рис. 3. Распределение процентного содержания примесей ($PbTe <x \text{ мол.}\% PbI_2>$ и $PbTe <x \text{ ат.}\% Na>$) в ветвях с ФГМ для генераторных модулей.

Определенные в режиме максимального КПД оптимальные энергетические характеристики (ток, напряжение, мощность, КПД) одно- и двухсекционных модулей, а также модулей из ФГМ с количеством термоэлементов $N_{TE} = 32$ пары и высотой веток 5.6 мм приведены в таблице 3. При этом оптимальные для режима максимального КПД значения генерируемых тока I , напряжения U и мощности W , которые можно ожидать на внешней нагрузке, определяли на основе соотношений (2)

$$S_{n,p} = \frac{I \cdot l_k^{n,p}}{\sum_{k=1}^{N_{n,p}} j_k^{n,p}}, \quad I = \frac{S_{n,p}}{l_k^{n,p}} j_k^{n,p}, \quad (2)$$

$$n_k = \frac{U}{q(l) - q(0)}, \quad U = n_k \cdot [q(l) - q(0)],$$

где $S_{n,p}$ – площади поперечных сечений веток; $l_k^{n,p}$ – высоты отдельных секций; n_k – количество термоэлементов в модуле; $q(l)$, $q(0)$ – удельные (отнесенные к силе тока) тепловые потоки на спаях термоэлементов; $j_k^{n,p}$ – оптимальные плотности токов.

Из анализа табл. 3 следует, что при переходе от одно- к двухсекционным модулям КПД повышается в 1.6 раза (при одинаковой высоте модуля). Для односекционного модуля предпочтительным является вариант S3-S2, а при увеличении числа секций стоит отдать предпочтение S1-S2. Материал $PbTe <x \text{ мол.}\% PbS + 0.055 \text{ мол.}\% PbI_2>$ (S3) характеризуется значительным влиянием концентрации на параметры модулей, а именно: при использовании его в односекционных модулях с концентрацией $x \approx 14.05$ (*) параметры модулей значительно хуже, чем при $x \approx 7.15$; при проектировании двухсекционных модулей на его основе (S3-S2) согласования между материалами секций выбираются таким образом, что холодным секциям соответствуют концентрации $x \approx 6.3$, а горячим – $x \approx 10.8$. Следовательно, материал S3 можно эффективно использовать в односекционных модулях, а при увеличении числа секций относительный рост КПД модулей на его основе уменьшается.

Среди двухсекционных наилучшие термоэлектрические свойства имеют генераторные модули, где за n -ветку выбран теллурид свинца легированный йодом, а за p -ветку – теллурид свинца легированный натрием (S1-S2). Результаты исследований влияния высоты ветки на генерируемую мощность и КПД приведены на рис. 4.

Таблица 3

Характеристики генераторных модулей из оптимальных материалов на основе PbTe для рабочего диапазона температур 323 – 773 К

Тип модуля		Генерируемая электрическая мощность W , Вт	Ток I , А	Напряжение U , В	КПД η , %
Модули с односекционными ветками	S1-S2	20.31	6.77	3	8.766
	S1-S4	18	7.27	2.47	8.211
	S3-S2	14.64	4.22	3.47	8.908
		13.5*	3.94*	3.42*	8.325*
	S3-S4	14.4	4.88	2.95	8.452
		13.2*	4.56*	2.89*	7.816*
Модули с двухсекционными ветками	S1-S2	37.76	8.7	4.34	14.355
	S1-S4	32.8	10	3.28	13.58
	S3-S2	26.8	6.44	4.16	13.414
	S3-S4	24.3	7.79	3.12	12.473
Модули с ФГМ	S1-S2	38.1	9.41	4.05	15.83

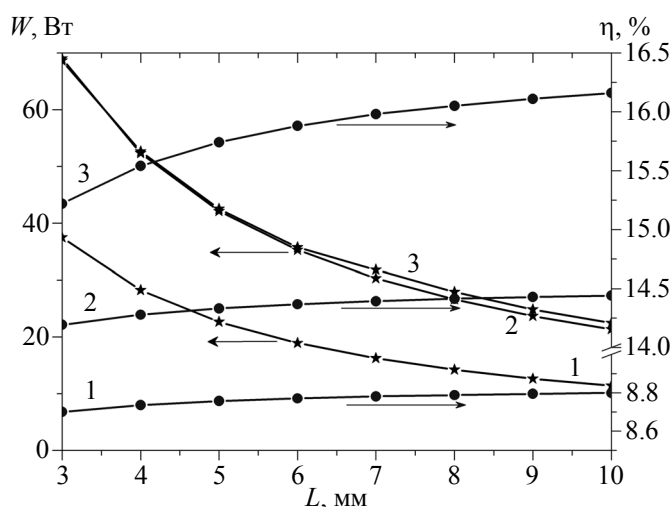


Рис. 4. Зависимость генерируемой мощности и КПД генераторных модулей (S1-S2) от их высоты: 1 – односекционных; 2 – двухсекционных; 3 – на основе ФГМ.

Из рис. 4 видно, что КПД слабо зависит от высоты веток (для одно- и двухсекционных модулей разница в значениях не превышает 2%, в случае ФГМ – 6%), а большая мощность достигается при меньших высотах. Сравнивая двухсекционные модули и модули из ФГМ, видно, что характер зависимостей $W = f(L)$ у них одинаковый при различных значениях КПД ($\eta_{\text{ФГМ}} = (1.07 - 1.12) \cdot \eta_{2\text{секц.}}$).

Выводы

Методом компьютерного проектирования определены оптимальные параметры материалов для одно- и двухсекционных термоэлектрических генераторных модулей на основе PbTe. Для

односекционного модуля оптимальным является *n-PbTe* легированный серой и *p-PbTe* легированный Na; для двухсекционного – соответственно легированный I_2 и Na. По сравнению с односекционными использование 2 секций в модулях на основе PbTe при температуре горячей стороны 500°C, холодной 50°C позволяет увеличить их эффективность в 1.6 раза.

Максимальная эффективность модулей из функционально-градиентных материалов на основе PbTe составляет 15.8%, что в 1.1 раза больше по сравнению с двухсекционными модулями.

Использование секционных модулей из оптимально неоднородных материалов на основе PbTe является перспективным путем повышения эффективности термоэлектрических генераторов для рекуперации отходов тепла, уровень температур которых составляет 500 – 600°C.

Литература

1. Сакр К.М. Тепловой расчет термоэлектрических генераторов, работающих на выхлопных газах автомобилей: цели и задачи / К.М. Сакр, М.К. Мансур, М.Н. Мусса // Термоэлектричество. – 2008. – №1. – С. 64 – 73.
2. Анатычук Л.И. Эффективность термоэлектрических рекуператоров энергии выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Л.И. Анатычук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоэлектричество. – 2011. – №4. – С. 80 – 85.
3. Коржуев М.А. О конфликте двигателей внутреннего сгорания и термоэлектрических генераторов при рекуперации тепловых потерь в автомобилях / М.А. Коржуев // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, №4. – С. 8.
4. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Kuz R.V., Theoretical and Experimental Study of Thermoelectric Generators for Vehicles // J. Electronic Materials. Vol. 40, №5. 2011. P. 1326.
5. J. LaGrandeur, High-Efficiency Thermoelectric Waste Energy Recovery System for Passenger Vehicle Applications // FY 2006 Progress Report. P. 232.
6. Кадзикава Т. Современное состояние исследований и разработок в сфере технологии термоэлектрического генерирования в Японии / Т. Кадзикава // Термоэлектричество. – 2009. – №1. – С. 18 – 30.
7. Анатычук Л.И. Термоэлектрические генераторы на жидком и газообразном топливе. Современное состояние и перспективы / Л.И. Анатычук, В.Я. Михайловский // Термоэлектричество. – 2007. – №4. – С. 9.
8. Анатычук Л.И. Термоэлектричество Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор. – Черновцы: Букрек, 2012. – 182 с.
9. Шперун В.М. Термоэлектрика теллуриду свинцу та його аналогів Термоэлектричество теллурида свинца и его аналогов / Шперун В.М., Фрейк Д.М., Запхляк Р.И. – Ивано-Франковск: Плай, 2000. – 250 с.
10. Huijun Kong, 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.
11. Yanzhong Pei, Xiaoya Shi, Aaron LaLonde, Heng Wang, Lidong Chen, G. Jeffrey Snyder, Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics // Nature. Vol. 473. 2011. P. 66.

Поступила в редакцию 07.09.2012.