



Михайловский В.Я.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КАСКАДНЫЕ МОДУЛИ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS

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



Билинский-Слотыло В.Р.

- Приведены результаты компьютерного проектирования двухкаскадных термоэлектрических модулей на основе Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS для рекуперации отходов тепла. Проектирование проведено с учетом температурных зависимостей параметров материалов, тепловых и электрических потерь на контактах и коммутации каскадов. Описана конструкция модуля, представлены результаты экспериментальных исследований параметров каскадного модуля при температуре холодной стороны $30\text{ }^\circ\text{C}$ и горячей $200\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$.

Введение

Термоэлектрические генераторы представляют значительный интерес для превращения в электричество отходов тепла промышленного происхождения, двигателей внутреннего сгорания и тепла сжигания органического топлива [1, 2]. Интервал температур этих источников тепла ($500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) рассматривается как перспективный в связи с их большим количеством и большой тепловой мощностью, которая может быть преобразована в электричество.

Для создания модулей, работающих в указанном диапазоне температур, традиционно используют $PbTe$ p - и n -типов [3]. Однако, в отличие от n - $PbTe$, p -тип имеет низкую механическую прочность и нестабильные параметры, особенно при повышенных температурах [4]. В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на использование в качестве p -ветви материала с улучшенными свойствами.

Целью данной работы является проектирование и исследование параметров двухкаскадных модулей на основе Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS для расширения возможности практического использования термогенераторов.

Методика проведения расчетов

Проектирование двухкаскадного модуля, схема которого представлена на рис. 1, проведено при условии последовательного соединения термоэлементов холодного и горячего каскадов для заданных величин электрической мощности P и напряжения U на нагрузке. Каждый каскад состоит из термопар, соединенных последовательно электрически и параллельно – термически.

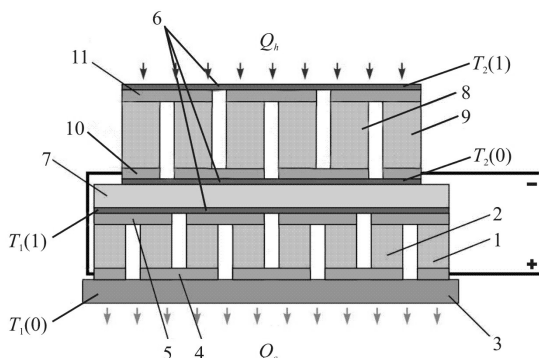


Рис. 1. Схема двухкаскадного модуля:
1, 2 – n - и p -ветви холодного каскада;
3 – керамическая пластина; 4, 5 – коммутация
холодной и горячей сторон холодного каскада;
6 – электроизоляция; 7 – теплопроводящая
пластина; 8, 9 – n - и p -ветви горячего каскада;
10, 11 – коммутация холодной и горячей стороны
горячего каскада.

Кроме технологических трудностей, связанных с химической стойкостью и термической совместимостью материалов, при разработке каскадных структур возникает задача электрической согласованности каскадов.

Максимальный КПД модуля описывается выражением

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \phi, \quad (1)$$

где Q_c , Q_h – внешние потоки тепла на холодной и горячей поверхностях модуля соответственно. Функцию ϕ удобно представить в виде [5]

$$\phi = \prod_{k=1}^m \phi_k, \quad \phi_k = \frac{Q_0^k}{Q_1^k}, \quad (2)$$

где Q_0^k , Q_1^k – тепловой поток на холодной и горячей поверхностях k -ого каскада; m – количество каскадов модуля. При этом использованы равенства теплового согласования каскадов:

$$Q_0^{k+1} = Q_1^k, \quad Q_0^1 = -Q_c, \quad Q_1^m = -Q_h. \quad (3)$$

Осуществим переход к эквивалентному логарифмическому функционалу $J = \ln \phi$, который с учетом (2) и (3) примет вид

$$J = \sum_{k=1}^m \left(\ln q_0^k - \ln q_1^k \right), \quad (4)$$

где $q_1^k = \frac{Q_1^k}{n_k I}$, $q_0^k = \frac{Q_0^k}{n_k I}$ – удельные (отнесенные к силе тока) потоки тепла на спаях термопар.

Для вычисления граничных потоков тепла q_1^k , q_0^k , входящих в (4), необходимо использовать систему $4N$ дифференциальных уравнений неравновесной термодинамики [5]

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} T - \frac{j_k}{\kappa_k} q \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha_k^2 j_k}{\kappa_k} T + \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} q + \frac{j_k}{\sigma_k} \end{aligned} \right|_{n,p}, \quad k = 1, \dots, m \quad (5)$$

где $x = \bar{x} / l_k$ ($0 \leq x \leq 1$) – безразмерная координата вдоль высоты ветки l_k k -ого каскада, $j_k^{n,p}$ – удельная плотность тока в ветвях термоэлементов k -ого каскада.

При использовании граничных условий для системы (5) в виде:

$$\begin{aligned} T_n^k(0) &= T_p^k(0) = T_k(0), & T_n^k(1) &= T_p^k(1) = T_k(1), \\ T_1(0) &= T_c, & T_k(0) &= T_{k-1}(1), & T_m(1) &= T_h, & k &= 1, \dots, m \\ T_1(1) &= T_c + \delta T_1, & T_{k-1}(1) &= T_h - \delta T_k, \end{aligned} \quad (6)$$

где T_c , T_h – температуры холодной и горячей сторон модуля, получаем выражения для потоков тепла q_1^k , q_0^k

$$\begin{aligned} q_1^k &= \sum_{n,p} \left[q_k^{n,p}(1) + \frac{j_k^{n,p}}{l} r_0^{n,p} \right], \\ q_0^k &= \sum_{n,p} \left[q_k^{n,p}(0) - \frac{j_k^{n,p}}{l} r_0^{n,p} \right]. \end{aligned} \quad k = 1, \dots, m \quad (7)$$

Потоки тепла q_1^k, q_0^k зависят от параметров удельной плотности тока в каскадах $j_k^{n,p}$. Необходимо найти такие их значения, которые создают минимум функционала J . В связи с этим должны выполняться следующие условия:

1. Плотности токов в каскадах должны удовлетворять равенствам

$$-\frac{\partial J}{\partial j_{n,p}^k} + \int_{x_{k-1}^+}^{x_k^-} \frac{\partial H^k(\psi, T, q, j_n^k, j_p^k)}{\partial j_{n,p}^k} dx = 0, \quad k = 1, 2 \quad (8)$$

где функция Гамильтона H^k имеет вид [5]

$$H^k = \sum_{n,p} (\psi_1^k f_1^k + \psi_2^k f_2^k), \quad (9)$$

где $(f_1^k, f_2^k)_{n,p}$ – правые части уравнений (5), $\psi = (\psi_1, \psi_2)_{n,p}$ – вектор импульсов, сопряженный вектору фазовых переменных $y = (T, q)_{n,p}$ [6].

2. Температуры на границе каскадов должны удовлетворять системе

$$\sum_{n,p} \psi_1^{k+1}(0) = \sum_{n,p} \psi_1^k(1), \quad k = 1, \dots, m-1. \quad (10)$$

Решение этой задачи реализуется численным методом последовательных приближений путем разработки компьютерной программы, которая позволяет вычислять оптимальное распределение плотностей генерируемого тока в каскадах при оптимальной последовательности межкаскадных температур для обеспечения максимального КПД термоэлектрического генератора.

Выбором геометрических размеров термоэлементов в каскадах и количеством термоэлементов может быть достигнут единый по величине оптимальный ток в каждом каскаде. Это позволяет осуществить последовательное электрическое соединение каскадов. При этом сохраняются оптимальные условия межкаскадного согласования по тепловому потоку.

По приведенному алгоритму рассчитываются оптимальные параметры конструкции и энергетические параметры модуля, а именно:

- КПД модуля η_{total} ;
- количество тепла, которое необходимо подвести к горячим срезам модуля Q_h ;
- площадь поперечного сечения ветки S ;
- количество термоэлементов (пар веток) N .

Общий КПД двухкаскадного модуля описывается выражением

$$\eta_{total} = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \cdot \eta_2. \quad (11)$$

Распределение электрических мощностей по каскадам определяется формулами:

$$P_1 = \eta_1 \cdot Q_h (1 - \eta_2), \quad P_2 = \eta_2 \cdot Q_h \quad (12)$$

При условии сохранения поступления необходимого теплового потока и обеспечения оптимального тока площадь поперечного сечения ветвей каскадов и количество термоэлементов (пар веток) каждого каскада определяются следующим образом:

$$S_k = \frac{l_k \cdot I}{j_k}, \quad N_k = \frac{U_k}{q_1^k - q_0^k}, \quad (13)$$

где U_k – необходимое напряжение k -ого каскада.

Результаты исследований

С применением изложенного метода проведены расчеты двухкаскадных модулей, в которых использовались экспериментально измеренные авторами [7 – 9] температурные зависимости термоэлектрических параметров α , σ , κ материалов n - и p - Bi_2Te_3 для холодного каскада, а также n - $PbTe$ и p -TAGS – для горячего каскада. Их температурные зависимости для образцов с различной степенью легирования приведены на рис. 2, 3.

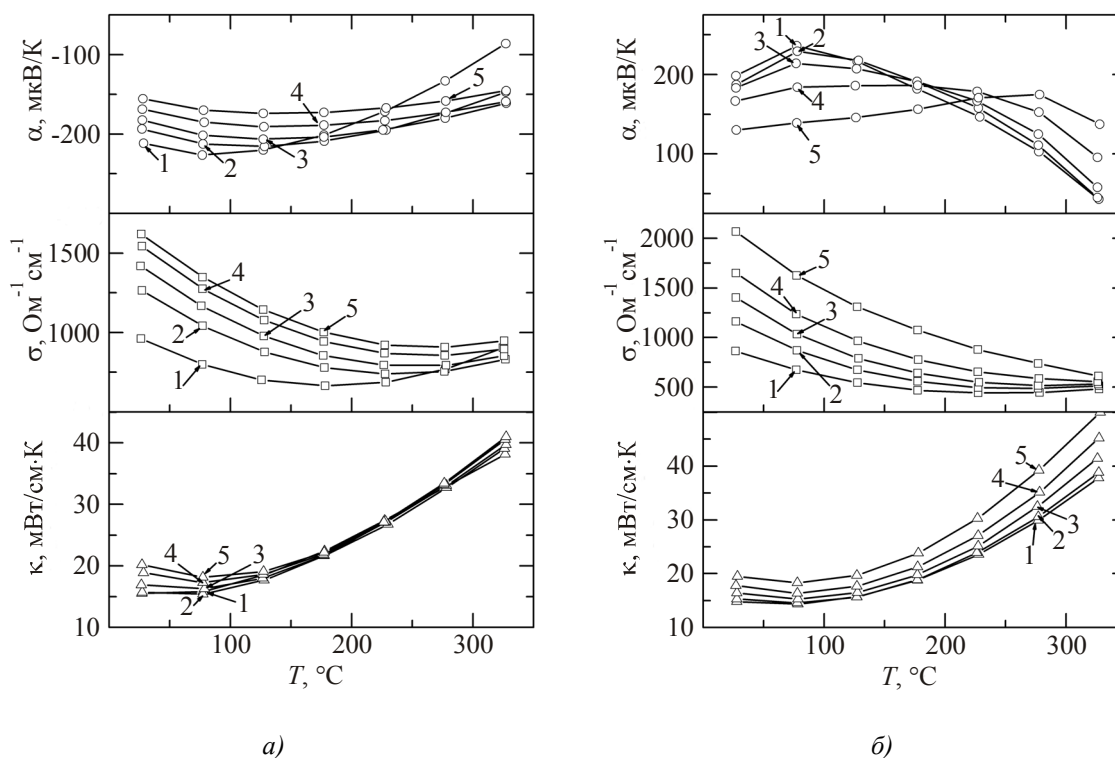


Рис. 2. Температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов холодного каскада с различными значениями электропроводности σ_0^n , σ_0^p при $T = 300$ K [7]:

- а) n - $(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легированный йодом (1 – $\sigma_0^n = 970 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 2 – $\sigma_0^n = 1250 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 3 – $\sigma_0^n = 1400 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 4 – $\sigma_0^n = 1550 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 5 – $\sigma_0^n = 1650 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$);
 б) p - $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легированный свинцом (1 – $\sigma_0^p = 880 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 2 – $\sigma_0^p = 1100 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 3 – $\sigma_0^p = 1380 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 4 – $\sigma_0^p = 1660 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 5 – $\sigma_0^p = 2000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Выбор материалов ветвей каждого каскада проводился с помощью методов теории оптимального управления [10] таким образом, что холодный и горячий каскады характеризовались максимальным КПД в температурном интервале 50 – 250 °C и 250 – 500 °C соответственно. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

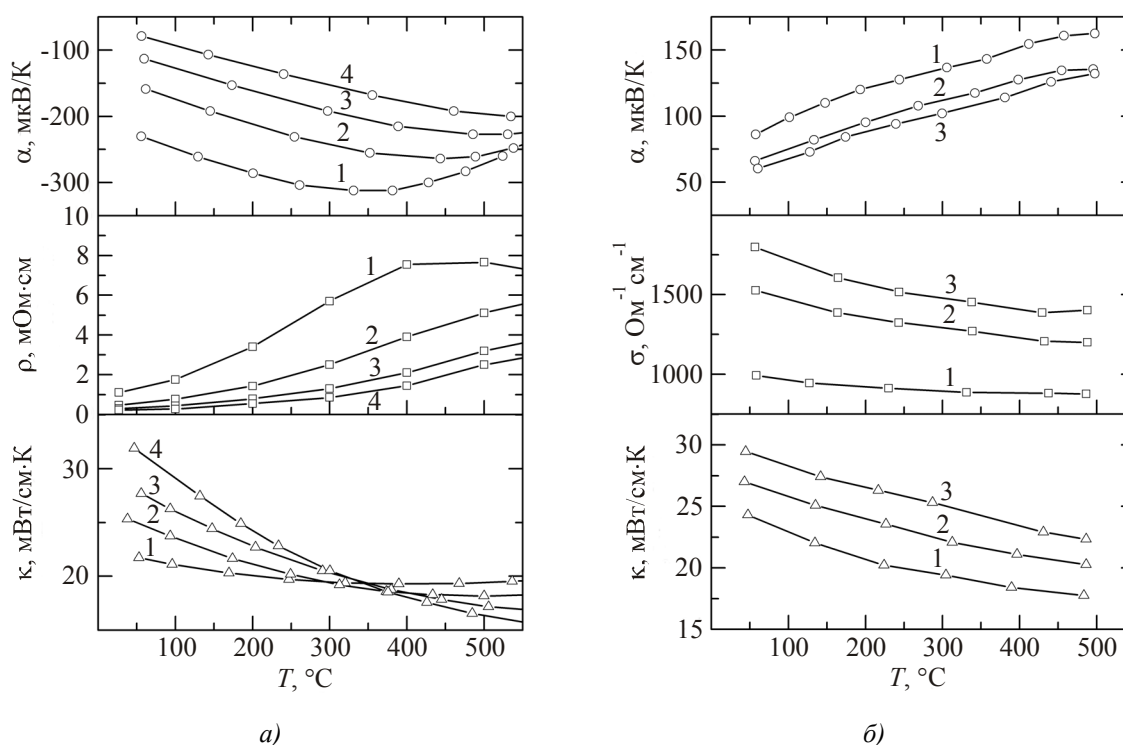


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов горячего каскада:
а) n - $PbTe < x \text{ мол.} \% PbI_2 > (1 - x = 0.01; 2 - x = 0.03; 3 - x = 0.055; 4 - x = 0.1)$ [8];
б) p - $(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{100-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x (1 - x = 80; 2 - x = 85; 3 - x = 90)$ [9].

Таблица 1

Оптимальные материалы двухкаскадного модуля

Обозначение каскадов и веток		Материал ветки	Концентрация
холодный	n -тип	$(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легированный йодом	$\sigma_0^n = 1365 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
	p -тип	$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легированный свинцом	$\sigma_0^p = 1570 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
горячий	n -тип	$PbTe + x \text{ мол.} \% PbI_2$	$x = 0.042$
	p -тип	$(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{100-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$	$x = 87.5$

Зависимость эффективности двухкаскадного модуля из оптимальных материалов на основе Bi_2Te_3 , n - $PbTe$ – p -TAGS электрической мощностью 10 Вт при напряжении 3 В (высота ветви модуля составляет 5 мм) от межкаскадной температуры приведена на рис. 4 а, б.

Как видно из приведенных данных, КПД каскадного модуля в диапазоне температур холодной стороны 30 – 50 °С меняется в зависимости от межкаскадной температуры от 9.5 до 11.45%. Оптимальная межкаскадная температура, при которой достигается максимальная величина КПД (11.45% при температуре холодной стороны 30 °С), находится на уровне 200 °С. При этой межкаскадной температуре и температурах горячей стороны 500 °С, холодной – 50 °С

распределение эффективности по каскадам следующее: холодный каскад – 5.14%, горячий каскад – 5.8% (рис. 4 а).

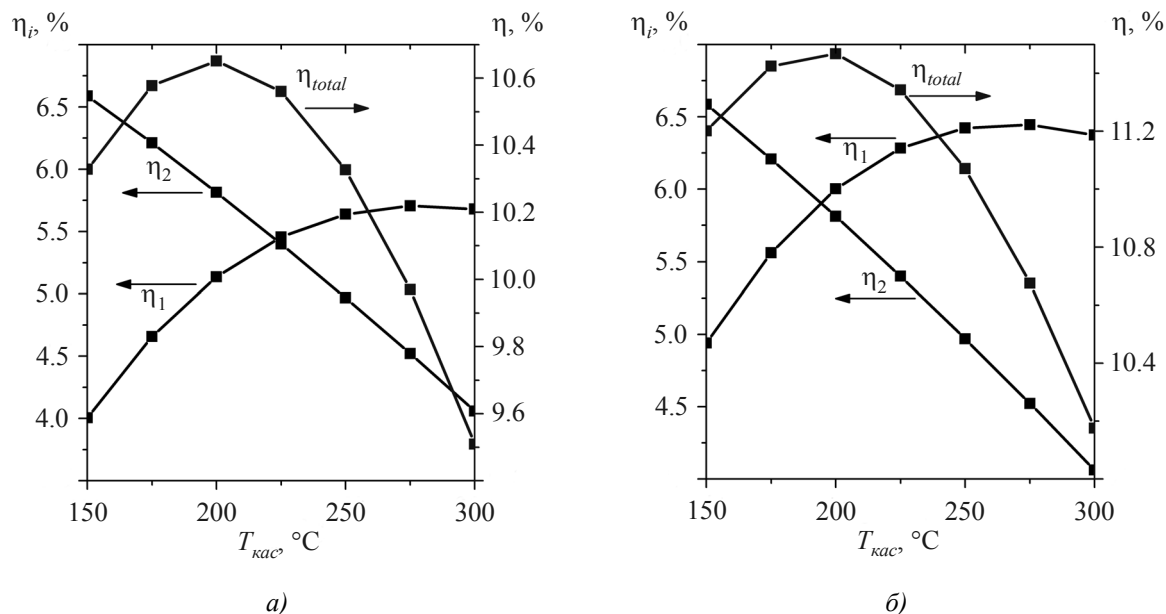


Рис. 4. Зависимость КПД холодного η_1 и горячего η_2 каскадов двухкаскадного модуля, а также общего КПД η_{total} от межкаскадной температуры $T_{кас}$ ($T_h = 500$ °C, $P = 10$ Вт, $U = 3$ В, $L_{ветки} = 5$ мм): а) $T_c = 50$ °C; б) $T_c = 30$ °C.

Зависимость площади поперечного сечения ветви в каскадах и количества пар ветвей от межкаскадной температуры двухкаскадного модуля (ветви в обоих каскадах соединены последовательно) мощностью 10 Вт при напряжении 3 В и высотой ветки 5 мм приведена на рис. 5. а, б.

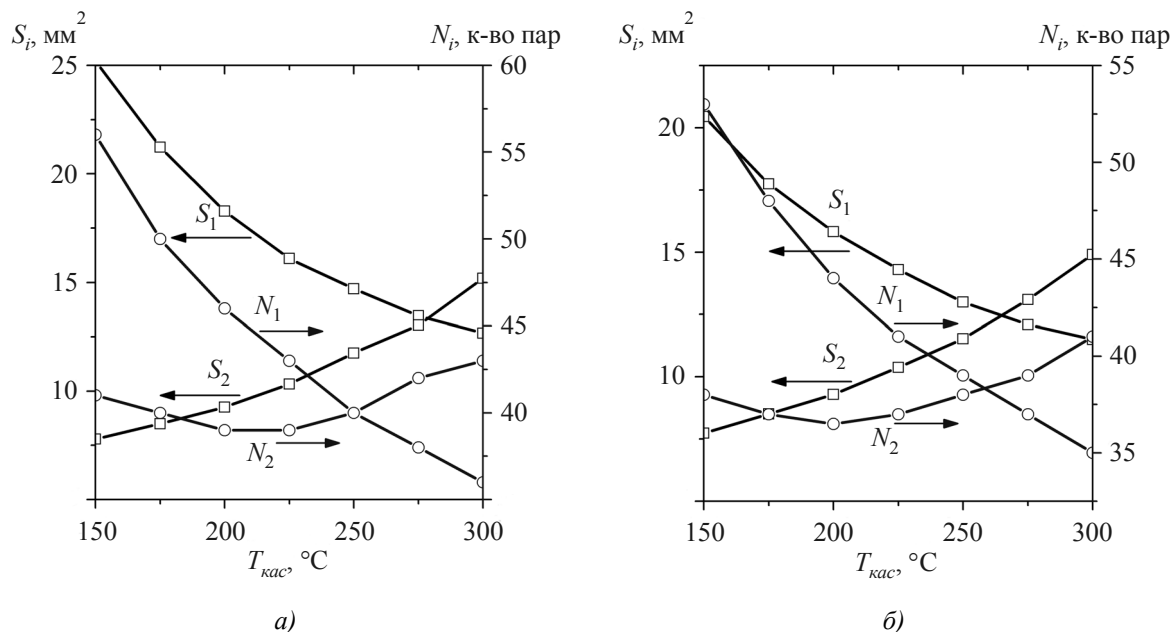


Рис. 5. Зависимость площади поперечного сечения и количества пар ветвей в каскадах модуля от межкаскадной температуры $T_{кас}$ для получения электрической мощности 10 Вт при $U = 3$ В ($T_h = 500$ °C, $L_{ветки} = 5$ мм): а) $T_c = 50$ °C; б) $T_c = 30$ °C.

Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что при межкаскадной температуре 250 °С количество пар ветвей холодного и горячего каскадов практически одинаковое, а сечение ветвей обоих каскадов одинаковое при межкаскадной температуре 270 °С.

Максимальная эффективность двухкаскадного модуля из оптимальных материалов с температурой холодной стороны 50 °С, мощностью 10 Вт при напряжении 3 В и высотой ветки 5 мм, достигается при условии: $S_1 = 18.3 \text{ мм}^2$, $S_2 = 9.3 \text{ мм}^2$, $N_1 = 46$ пар, $N_2 = 40$ пар.

В технологическом плане удобно использовать стандартные геометрические размеры термоэлементов для каскадов. С учетом этой особенности проведен аналогичный расчет двухкаскадного модуля из материалов, приведенных в табл. 1. Выбраны следующие параметры каскадов:

– холодный каскад: площадь ветвей $S_1 = 1.8 \times 4.3 \text{ мм}^2$; высота $L_1 = 3 \text{ мм}$; количество пар $N_1 = 16$; габариты каскада $17.9 \times 17.9 \text{ мм}^2$;

– горячий каскад: площадь ветвей $S_2 = 4 \times 4 \text{ мм}^2$; высота $L_2 = 5.6 \text{ мм}$; количество пар $N_2 = 8$; габариты каскада $17.5 \times 17.5 \text{ мм}^2$.

При температурах горячей стороны 500 °С, холодной 50 °С и межкаскадной температуре $T_{кас} = 270 \text{ °С}$ общий КПД составил $\sim 10\%$, распределение эффективности по каскадам следующее: холодный каскад 5.6%, горячий каскад 4.6%, что сопоставимо с данными, приведенными на рис. 4 а. Таким образом, с учетом теплового и электрического согласования каскадов мощность такого модуля составляет 3.1 Вт при напряжении 1 В.

На основании результатов проектирования разработана конструкция и созданы двухкаскадные модули из материалов n -, p - Bi_2Te_3 – n - $PbTe$ – p -TAGS расчетной электрической мощностью ~ 3 Вт. Результаты экспериментальных исследований параметров модуля при температуре холодной стороны 30 °С и горячей 200 – 550 °С приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость параметров двухкаскадного термоэлектрического модуля на основе n -, p - Bi_2Te_3 и $PbTe$ -TAGS от температуры горячей стороны при $T_c = 30 \text{ °С}$

№ п/п	$T_h, \text{ °С}$	$U, \text{ В}$	$I, \text{ А}$	$P, \text{ Вт}$	$Q_h, \text{ Вт}$	$\eta, \%$
1	200	0.195	1.45	0.28	10.73	2.57
2	250	0.260	1.80	0.47	13.90	3.26
3	300	0.328	2.35	0.77	17.77	4.16
4	400	0.480	2.72	1.31	22.90	5.70
5	450	0.605	3.10	1.88	25.72	7.31
6	500	0.720	3.55	2.60	28.40	9.20
7	550	0.820	3.87	3.17	30.40	10.40

Максимальная электрическая мощность модуля при $T_c = 30 \text{ °С}$ и $T_h = 500 \text{ °С}$ составляет 2.6 Вт, эффективность 9.2%. При повышении температуры горячей стороны до 550 °С КПД модуля увеличивается до 10.4%. Полученные экспериментальные результаты хорошо коррелируют с приведенными выше теоретическими расчетами параметров модуля.

Выводы

С использованием методов теории оптимального управления проведено проектирование двухкаскадных модулей на основе Bi_2Te_3 и $PbTe$ -TAGS. Определены оптимальные концентрации легирующих добавок для материалов ветвей обоих каскадов, оптимальные

геометрические параметры ветвей и распределение плотностей генерируемого тока, которыми обеспечивается достижение максимального КПД двухкаскадных термоэлектрических модулей. Показано, что максимальная эффективность модулей из таких материалов достигается при межкаскадной температуре 200 – 220 °С.

При температуре горячей стороны в интервале 500 – 550 °С и холодной 30 °С максимальная эффективность модулей составляет 10 – 11%, что создает перспективу использования таких термоэлектрических преобразователей для рекуперации отходов тепла, уровень температур которых составляет 500 – 600 °С. Результаты теоретических исследований и расчетов подтверждены экспериментальными исследованиями параметров двухкаскадного модуля.

Литература

1. L.I. Anatyshuk, R.V. Kuz', Materials for Vehicular Thermoelectric Generators, *Proc. of the XXX International Conference on Thermoelectrics* (Traverse-City, Michigan, USA, July 17-21, 2011).
2. Анатышук Л.И. Развитие исследований и разработок термогенераторов на органическом топливе / Л.И. Анатышук, В.Я. Михайловский // Термоэлектричество. – 2004. – №4. – С. 5 – 39.
3. Z.H. Dughaish, Lead Telluride as a Thermoelectric Material for Thermoelectric Power Generation, *Physica B* 322, 205 (2002).
4. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. – 2000. – №3. – С. 30 – 48.
5. L.I. Anatyshuk, L.N. Vikhor, Optimal Control in Stage Thermoelectric Generator Design, *Proc. of the XIV International Conference on Thermoelectrics* (St-Petersburg, Russia, June 27-30, 1995), p. 372.
6. Брайсон А. Прикладная теория оптимального управления: Пер. с англ. / А. Брайсон, Ю-Ши. Хо – М.: Наука, 1972. - 554 с.
7. L.N. Vikhor, L.I. Anatyshuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, *Energy Conversion and Management* 50, 2366 (2009).
8. Шперун В.М. Термоэлектричество теллурида свинца и его аналогов / Шперун В.М., Фреик Д.М., Запхляк Р.И. – Ивано-Франковск: Плай. 2000. – 250 с.
9. A. Yusufu, K. Kurosaki, T. Sugahara et al. Thermoelectric properties and microstructures of AgSbTe₂-added p-type $Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te$, *Phys. Status Solidi A* 209 (1), 167 (2012).
10. Анатышук Л.И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов / Л.И. Анатышук, В.А. Семенюк – Черновцы: Прут, 1992. – 264 с.

Поступила в редакцию 20.08.2012.