

УДК 621.362.2

**Вихор Л.Н., Михайловский В.Я., Билинский-Слотыло В.Р.**

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

**СЕКЦИОННЫЕ И КАСКАДНЫЕ СТРУКТУРЫ  
НА ОСНОВЕ  $PbTe/Zn_4Sb_3$  ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ГЕНЕРАТОРНЫХ МОДУЛЕЙ**

---

*Представлены результаты проектирования секционных термоэлектрических модулей, модулей на основе функционально-градиентных материалов (ФГМ), а также каскадных структур из материалов на основе  $PbTe/Zn_4Sb_3$  для использования в термоэлектрических преобразователях энергии, уровень температур горячей стороны которых достигает 780 К.*

**Ключевые слова:** генераторные модули, рекуперация тепла, преобразователи энергии.

*The results of simulation of sectional thermoelectric modules, functionally graded materials (FGM) based modules, as well as stage structures from  $PbTe/Zn_4Sb_3$ -based materials for thermoelectric energy converters the hot temperature of which are 780 K are presented.*

**Key words:** generator modules, heat recovery, energy converters.

**Введение**

Среди термоэлектрических материалов, используемых для создания генераторных модулей на уровень горячих температур 775 – 875 К, традиционным является материал на основе  $PbTe$  [1]. Наличие в составе этого материала свинца и теллура, на данном этапе развития науки и техники, не является ограничивающим фактором его массового применения, в частности, для рекуперации отходов тепла автотранспорта, промышленности и др. Однако, в отличие от  $n-PbTe$ ,  $p$ -тип имеет низкую механическую прочность и нестабильные параметры, особенно при повышенных температурах [2]. Наиболее часто альтернативой  $p-PbTe$  является  $GeTe-AgSbTe$  [3-5], но учитывая мировые запасы и стоимость исходных элементов, приведенные в таблице 1 [6], следует ограничивать использование  $Ag$ ,  $Ge$  и  $Te$  как основных компонентов для создания термоэлектрических преобразователей энергии.

Таблица 1

*Стоимость, объемы производства и мировые запасы компонентов, которые используются для создания среднетемпературных термоэлектрических материалов [6]*

Материал Характеристики	$Pb$	$Te$	$Ag$	$Ge$	$Sb$	$Zn$
Стоимость (2011 г.), \$/кг	2.73	360	1109	1400	15.1	2.34
Производство (2011 г.), 1000 т	4.5	0.12	23.8	118	169	12.4
Мировые запасы, 1000 т	85	24	530	> 500	1800	250

В последние годы технологами получен ряд термоэлектрических материалов с потенциально высокими рабочими характеристиками [7 – 10]. Среди них перспективным является  $\beta-Zn_4Sb_3$ , который имеет высокую эффективность ( $ZT = 1.2 - 1.4$  при 675 К) при достаточно низкой себестоимости. Вышеперечисленные факторы подтверждают возможность использования материала  $\beta-Zn_4Sb_3$  в качестве ветки  $p$ -типа проводимости для средне-температурных термоэлектрических модулей.

Целью работы является проектирование и оценка эффективности секционных, каскадных модулей и модулей с ФГМ на основе  $PbTe/Zn_4Sb_3$ , а также оптимизация таких структур для достижения максимальной эффективности модулей.

### Проектирование секционных термоэлектрических модулей и модулей с ФГМ

Расчет и проектирование модулей осуществлялось с использованием методов теории оптимального управления [11] и экспериментально измеренных концентрационно-температурных зависимостей параметров  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  образцов  $PbTe$   $n$ -типа проводимости легированных йодом [12] и европием [13], а также образцов  $p$ -типа проводимости –  $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$  [14] и  $(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$  [15]. Такие зависимости для лучших образцов с различной степенью легирования, различным составом и, соответственно, разной концентрацией носителей тока приведены на рис. 1, 2.

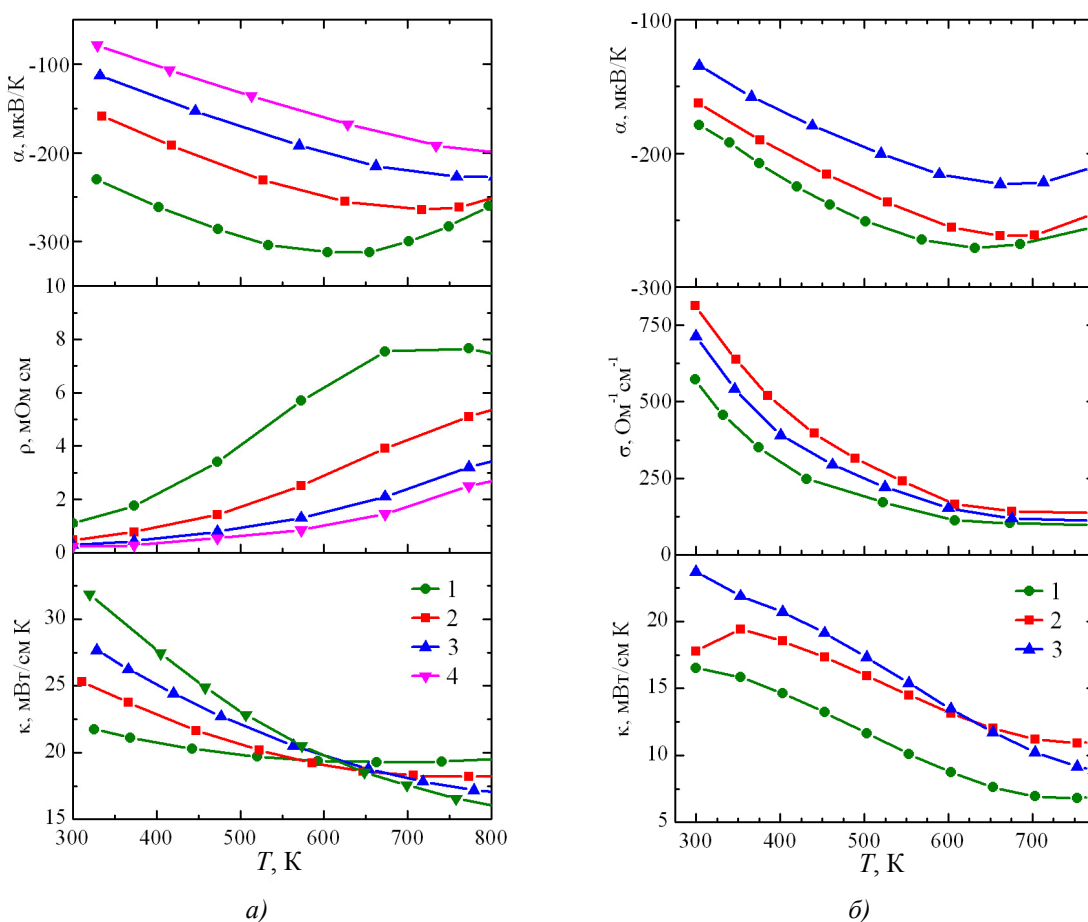


Рис. 1. Температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов  $n$ -типа проводимости на основе  $PbTe$ : а)  $PbTe+x$  мол.%  $PbI_2$  ( $1-x = 0.01$ ;  $2-x = 0.03$ ;  $3-x = 0.055$ ;  $4-x = 0.1$ ) [12]; б)  $PbTe+x$  %  $Eu$  ( $1-x = 1$ ;  $2-x = 2$ ;  $3-x = 3$ ) [13].

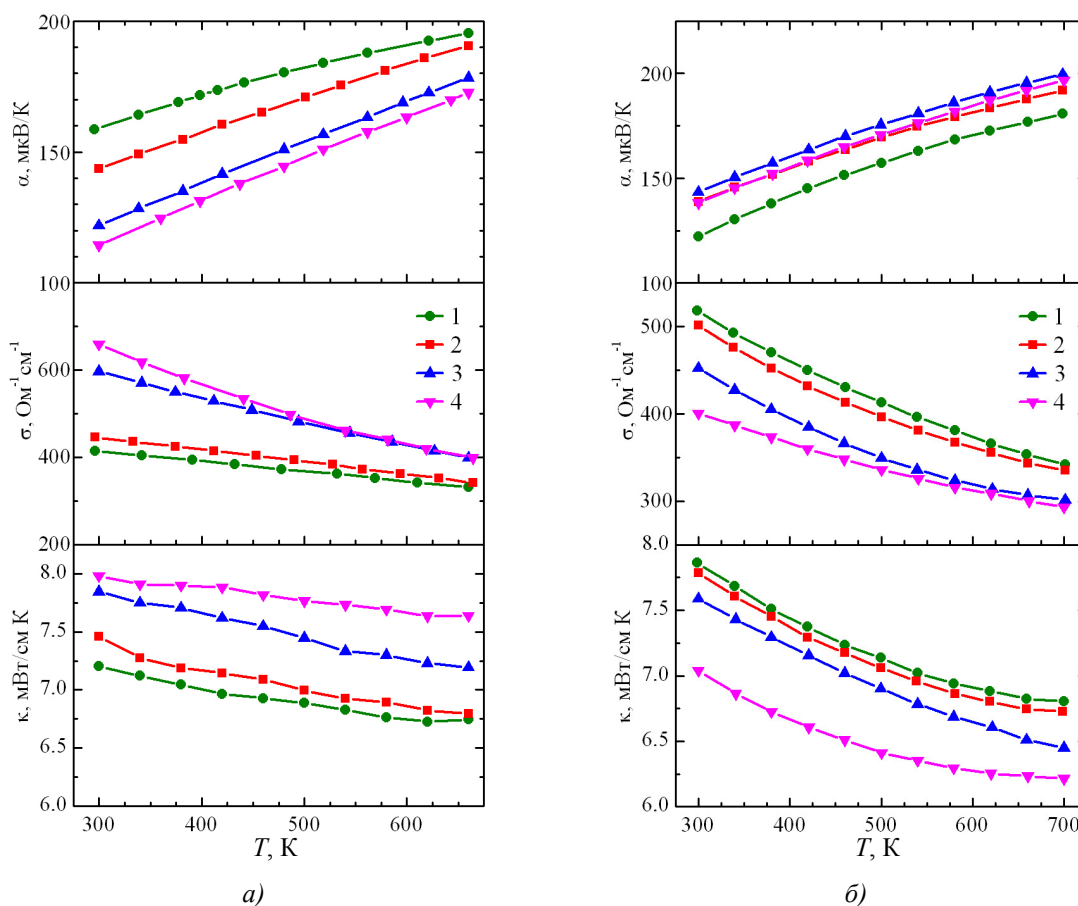


Рис. 2. Температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов *p*-типа проводимости на основе Zn-Sb: а) Zn<sub>3,96+x</sub>Cd<sub>0,04</sub>Sb<sub>3</sub> (1 –  $x = -0.05$ ; 2 –  $x = 0$ ; 3 –  $x = 0.05$ ; 4 –  $x = 0.1$ ) [14]; б) (Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 0.005$ ; 3 –  $x = 0.01$ ; 4 –  $x = 0.015$ ) [15].

Изображенные на рис. 1, 2 температурные зависимости аппроксимировали двумерными полиномами в виде  $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$ ,  $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$ ,  $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$ . Коэффициенты полиномов вводили в компьютерную программу как входные данные для проектирования термоэлектрических модулей. Обозначения ветвей модулей из таких материалов поданы в таблице 2.

Таблица 2

Обозначение ветвей генераторных модулей из термоэлектрических материалов на основе PbTe/Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>

Обозначение	Ветка <i>n</i> -типа	Обозначение	Ветка <i>p</i> -типа
S1	PbTe < $x$ мол. % PbI <sub>2</sub> > ( $x = 0.01 - 0.1$ ) [12]	S2	Zn <sub>3,96+x</sub> Cd <sub>0,04</sub> Sb <sub>3</sub> ( $x = -0.05 - 0.1$ ) [14]
S3	PbTe < $x$ % Eu> ( $x = 1 - 3$ ) [13]	S4	(Zn <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> ) <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> ( $x = 0 - 0.015$ ) [15]

Рассчитанные в режиме максимального КПД оптимальные энергетические характеристики (ток  $I$ , напряжение  $U$ , мощность  $P$ , КПД  $\eta$ ) одно- и двухсекционных модулей, а также модулей с ФГМ, что содержат 32 термоэлемента (высота ветвей 5.6 мм, площадь поперечного сечения ветвей  $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>) приведены в таблице 3. Величины контактных сопротивлений в расчетах принимались равными  $5 \cdot 10^{-5}$  Ом·см<sup>2</sup>. Оптимизация проводилась путем определения таких концентраций примесей в материалах каждой секции, при которых КПД термоэлемента достигает наибольшего значения, с учетом при этом оптимальных плотностей тока в его ветвях и высоты секций.

Таблица 3

Характеристики генераторных модулей с материалов на основе PbTe/Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>  
для рабочего диапазона температур 323 – 773 К

Обозначение модулей		Оптимальные параметры материалов ветвей (секций)	$l_{\text{ветвей}} (l_{\text{сек}}), \text{ мм}$	$P, \text{ Вт}$	$I, \text{ А}$	$U, \text{ В}$	$\eta, \%$	
Односекционный (S1-S2)	Ветка $n$ -типа	$x = 0.02$	5.6	11	3.35	3.28	7.6	
	Ветка $p$ -типа	$x = 0.062$	5.6					
Двухсекционный (S1-S2)	Ветка $n$ -типа	холодная	$x = 0.01$	25.8	7.62	3.39	14.65	
		горячая	$x = 0.064$					2.4
	Ветка $p$ -типа	холодная	$x = -0.048$					2.4
		горячая	$x = 0.09$					3.2
Модуль с ФГМ (S1-S2)	Ветка $n$ -типа	рис. 3 а	5.6	23.5	7.34	3.2	15.52	
	Ветка $p$ -типа		5.6					
Односекционный (S1-S4)	Ветка $n$ -типа	$x = 0.019$	5.6	10.59	3.125	3.39	7.47	
	Ветка $p$ -типа	$x = 0.004$	5.6					
Двухсекционный (S1-S4)	Ветка $n$ -типа	холодная	$x = 0.01$	19.26	5.47	3.52	12.25	
		горячая	$x = 0.059$					2.3
	Ветка $p$ -типа	холодная	$x = 0.0045$					2.3
		горячая	$x = 0.0075$					3.3
Модуль с ФГМ (S1-S4)	Ветка $n$ -типа	рис. 3 б	5.6	18.5	5.6	3.31	14.04	
	Ветка $p$ -типа		5.6					
Односекционный (S3-S2)	Ветка $n$ -типа	$x = 1.65$	5.6	5.43	1.64	3.32	6.2	
	Ветка $p$ -типа	$x = -0.048$	5.6					
Двухсекционный (S3-S2)	Ветка $n$ -типа	холодная	$x = 1.1$	17.04	5.49	3.1	14.5	
		горячая	$x = 2.8$					3.3
	Ветка $p$ -типа	холодная	$x = -0.03$					3.3
		горячая	$x = 0.03$					2.3
Модуль с ФГМ (S3-S2)	Ветка $n$ -типа	рис. 3 в	5.6	19	6.13	3.1	15.49	
	Ветка $p$ -типа		5.6					
Односекционный (S3-S4)	Ветка $n$ -типа	$x = 1.73$	5.6	5.47	1.72	3.18	6.01	
	Ветка $p$ -типа	$x = 0.0063$	5.6					
Двухсекционный (S3-S4)	Ветка $n$ -типа	холодная	$x = 1.2$	14.3	4.5	3.17	12.67	
		горячая	$x = 2.43$					3.6
	Ветка $p$ -типа	холодная	$x = 0.006$					3.6
		горячая	$x = 0.0129$					2
Модуль с ФГМ (S3-S4)	Ветка $n$ -типа	рис. 3 г	5.6	15	4.84	3.1	13.88	
	Ветка $p$ -типа		5.6					

Анализ полученных данных показывает, что односекционные модули S1-S2 и S1-S4 имеют соизмеримые эффективности ( $\eta \approx 7.5 - 7.6\%$ ), однако с переходом к двум секциям эффективность S1-S2 составляет  $\eta = 14.65\%$  в то время, как эффективность модуля S1-S4 существенно ниже  $\eta = 12.25\%$ . Аналогичные результаты получены для модулей S3-S2 и S3-S4. При использовании за  $n$ -ветку  $PbTe$  легированного европием (S3) эффективность односекционных модулей снижается ( $\eta \approx 6\%$ ), а двухсекционных – остается практически на том же уровне, что и при выборе за  $n$ -ветку теллурида свинца легированного йодом (S1).

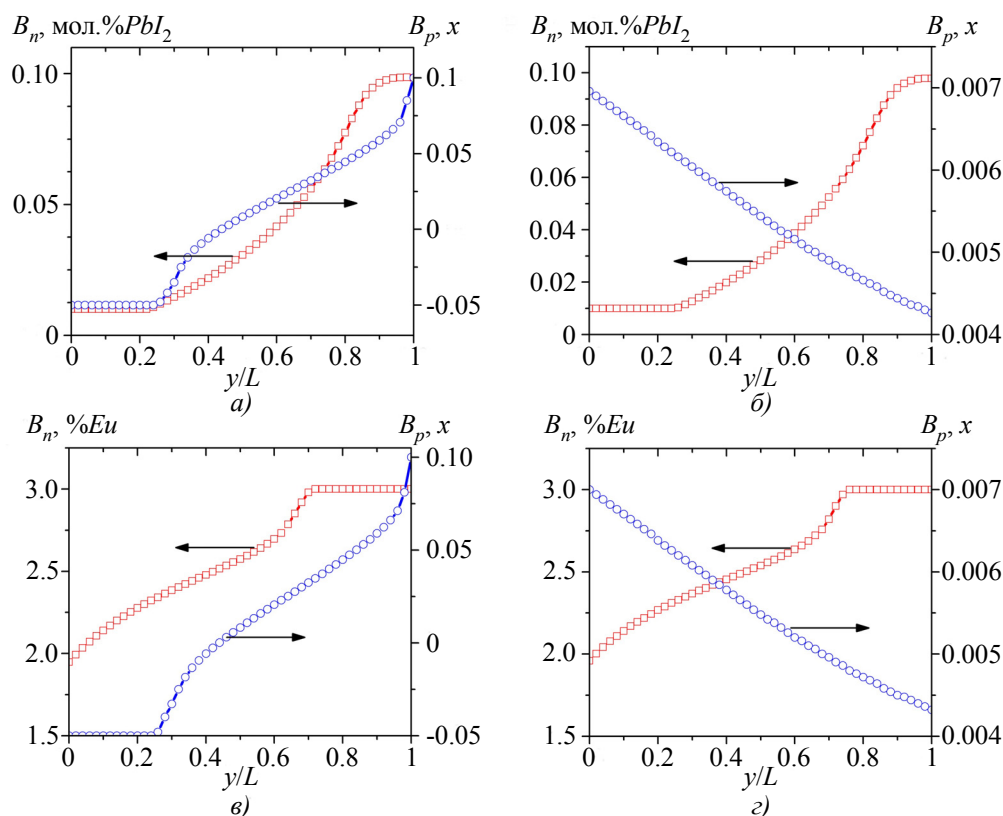


Рис. 3. Распределение содержания примесей (состава) в ветвях с ФГМ для генераторных модулей: а) S1-S2; б) S1-S4; в) S3-S2; з) S3-S4.

Таким образом, при выборе материала для  $n$ -ветви предпочтение следует отдать  $PbTe$  легированному йодом (S1), а для  $p$ -ветви проводимости –  $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$  (S2). Используя материалы с определенным распределением концентрации примесей вдоль высоты ветвей (рис. 3) можно получить модули, которые характеризуются высшими значениями эффективности чем их двухсекционные аналоги (таблица 3).

Сравнение исследованных секционных структур на основе  $PbTe/Zn_4Sb_3$  с модулями на основе  $n$ - и  $p$ - $PbTe$  [16] показывает, что их эффективности соизмеримы, а главным преимуществом  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  является значительно низшая стоимость и лучшие механические свойства.

### Каскадные генераторные модули из материалов на основе $PbTe/Zn_4Sb_3$

Выбор материалов ветвей для каждого каскада модулей проводился с помощью методов теории оптимального управления [11] таким образом, что холодный и горячий каскады характеризовались максимальными КПД в температурном интервале 323 – 523 К и 523 – 773 К соответственно. Исходными данными для оптимизации были экспериментально измерены

температурные зависимости термоэлектрических параметров ( $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$ ) материалов  $n$ - $PbTe$  легированных йодом [12] и  $p$ - $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$  [14] с различной степенью легирования (рис. 1 а, 2 а), которые для секционных модулей показали лучшие результаты. Оптимальные материалы ветвей двухкаскадного модуля приведены в таблице 4.

Таблица 4

Оптимальные материалы двухкаскадного модуля

Обозначение каскадов и ветвей		Материал ветки	Оптимальная концентрация
холодный	$n$ -тип	$PbTe + x$ мол.% $PbI_2$	$x = 0.01$
	$p$ -тип	$Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$	$x = -0.048$
горячий	$n$ -тип	$PbTe + x$ мол.% $PbI_2$	$x = 0.059$
	$p$ -тип	$Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$	$x = 0.09$

С использованием оптимальных материалов в ветвях  $n$ - и  $p$ -типов, проведены расчеты конструкций двухкаскадных модулей (таблица 5) при условии последовательного соединения холодного и горячего каскадов, а также теплового и электрического согласования каскадов. Теплопринимающая и теплоотдающая поверхности модулей одинаковы и составляют  $40 \times 40$  мм<sup>2</sup>.

Таблица 5

Рассчитанные параметры 2-каскадных генераторных модулей из материалов на основе  $PbTe/Zn_4Sb_3$  при  $T_h = 773$  К,  $T_c = 323$  К

№ п/п	Параметр	Значения параметра		
		Модуль №1	Модуль №2	Модуль №3
1.	Площадь сечения ветвей холодного и горячего каскадов, мм <sup>2</sup>	$4 \times 4$	$1.8 \times 4.3$	$1.5 \times 1.5$
2.	Высота ветки холодного каскада, мм	5.1	2.9	1.8
3.	Высота ветки горячего каскада, мм	5.8	3.2	2
4.	Количество пар ветвей холодного и горячего каскадов	32	48	160
5.	Электрическая мощность $P$ , Вт	7.62	9.78	14.79
6.	Напряжение $U$ , В	2.75	4.1	6.7
7.	Ток $I$ , А	2.77	2.38	2.2
8.	КПД $\eta$ , %	13.18	13.07	12.91
9.	Количество термоэлектрического материала, см <sup>3</sup>	5.58	2.27	1.52

Из приведенных в таблице 5 данных видно, что при увеличении размеров термоэлементов двухкаскадного модуля достигается лучшая эффективность при существенно меньшей электрической мощности (модуль № 1). Для создания двухкаскадного модуля с максимальной мощностью на данный уровень рабочих температур предпочтение следует отдать конструкции модуля № 3. При этом количество термоэлектрического материала, которое необходимо для создания модуля, в 1.5 раза меньше по сравнению с модулем № 2 и в 3.6 раза меньше по сравнению с модулем № 1.

Зависимости эффективности и электрической мощности двухкаскадных модулей от температуры горячей стороны приведены на рис. 4.

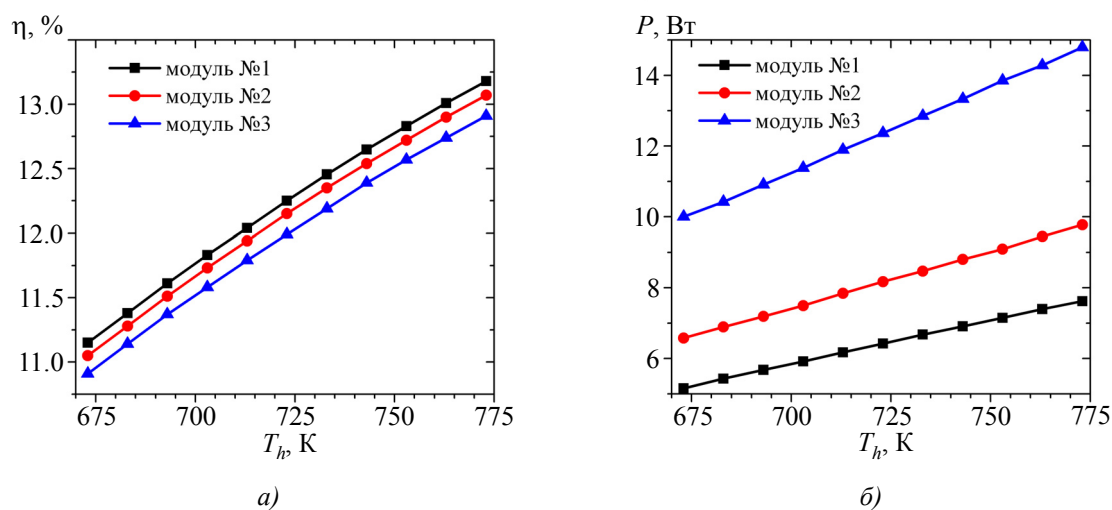


Рис. 4. Зависимости эффективности (а) и электрической мощности (б) двухкаскадных модулей на основе  $PbTe/Zn_4Sb_3$  от температуры горячей стороны при  $T_c = 323$  К.

Как следует из рис. 4, в диапазоне температур горячей стороны 673 – 773 К зависимости эффективностей от температуры горячей стороны для модулей № 1 – 3 аналогичные, КПД увеличивается от ~ 11 до ~ 13 %, электрическая мощность модуля № 3 значительно выше по сравнению с двумя другими конструкциями (~ в 2 раза).

## Выводы

С использованием методов теории оптимального управления осуществлено проектирование секционных и каскадных модулей из материалов на основе  $PbTe/Zn_4Sb_3$ . Определены оптимальные концентрации легирующих примесей для материалов веток, оптимальные геометрические параметры ветвей, использованием которых обеспечивается достижение максимальной эффективности термоэлектрических генераторных модулей в диапазоне температур 323 – 773 К.

Показано, что эффективность односекционных модулей из материалов  $PbTe/Zn_4Sb_3$  составляет  $\eta \approx 6 - 7.5$  %, двухсекционных –  $\eta \approx 12.5 - 14.5$  %, модулей с ФГМ –  $\eta \approx 14 - 15.5$  %, а каскадных структур –  $\eta \approx 13$  %. При установленных геометрических параметрах каскадных модулей оптимальная межкаскадная температура находится в пределах 495 – 525 К.

Термоэлектрические структуры на основе  $n-PbTe/p-Zn_4Sb_3$  и  $n-PbTe/p-PbTe$  характеризуются одинаковой эффективностью. Однако по сравнению с  $p-PbTe$ ,  $p-Zn_4Sb_3$  имеет существенно низшую себестоимость и лучшие механические свойства, что в целом предоставляет ему преимущество при выборе для генераторных модулей термоэлектрического материала среднетемпературного диапазона.

## Литература

1. Dughaish Z.H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation / Z.H. Dughaish // Physica B. – 2002. – Vol. 322. – P. 205 – 223.
2. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. – 2000. – №3. – С. 30 – 46.
3. Natural Microstructure and Thermoelectric Performance of  $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$  / S.H. Yang,

- T.J. Zhu, S.N. Zhang [et al] // Journal of Electronic Materials. – 2010. – Vol. 39, Issue 9. – P. 2127 – 2131.
4. Electron Transport Properties of Rapidly Solidified  $(GeTe)_x(AgSbTe_2)_{1-x}$  Pseudobinary Thermoelectric Compounds / B.S. Kim, I.H. Kim, J.K. Lee [et al] // Electronic Materials Letters. – 2010. – Vol. 6, No. 4. – P. 181 – 185.
  5. Skrabek E.A. Properties of the General TAGS System. / E.A. Skrabek, D.S. Trimmer; edited by D.M. Rowe. – CRC Handbook of Thermoelectrics, 1995. – P. 267 – 275.
  6. Mineral commodity summaries 2012 / U.S. Geological Survey. Reston: Virginia, 2012. 198 p.
  7. Singh D.J. Electronic Transport in Old and New Thermoelectric Materials / D.J. Singh // Science of Advanced Materials. – 2011. – Vol. 3. – P. 561 – 570.
  8. High-performance nanostructured thermoelectric materials / J.-F. Li, W.-Sh. Liu, L.-D. Zhao [et al] // NPG Asia Mater. – 2010. – Vol. 2, No. 4. – P. 152 – 158.
  9. Tritt T.M. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications / T.M. Tritt // Annual Review of Materials Research. – 2011. – Vol. 41. – P. 433 – 448.
  10. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 105 – 114.
  11. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. Том IV. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
  12. Шперун В.М. Термоэлектричество теллурида свинца и его аналогов. / В.М. Шперун, Д.М. Фреик, Р.И. Запужляк – Ивано-Франковск: Плай, 2000. – 250 с.
  13. Kong H. Thermoelectric Property Studies on Lead Chalcogenides, Double-filled Cobalt Tri-Antimonide and Rare Earth-Ruthenium-Germanium: a dissertation of Doctor of Philosophy (Physics). / H. Kong. – The University of Michigan, 2008. – 116 p.
  14. Optimizing thermoelectric performance of  $Cd$ -doped  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  through self-adjusting carrier concentration / Sh. Wang, F. Fu, X. She [et al] // Intermetallics. – 2011. – Vol. 19, No. 12. – P. 1823 – 1830.
  15. Enhancement of the thermoelectric performance of  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  by in situ nanostructures and minute  $Cd$ -doping / Sh. Wang, H. Li, D. Qi [et al] // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – P. 4805 – 4817.
  16. Струтинская Л.Т. Компьютерное проектирование секционных термоэлектрических модулей на основе  $PbTe$  / Л.Т. Струтинская, В.Р. Билинский-Слотыло, В.Я. Михайловский // Термоэлектричество. – 2012. – № 3. – С. 48 – 54.

Поступила в редакцию 20.12.2012.