

**Билинский-Слотыло В.Р., Вихор Л.Н., Михайловский В.Я.,
Мочернюк Р.Н., Семизоров А.Ф.**

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

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕНЕРАТОРНЫХ МОДУЛЕЙ
НА ОСНОВЕ $CoSb$ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
СЕКЦИОННЫХ И КАСКАДНЫХ СТРУКТУР**

Представлены результаты компьютерного моделирования термоэлектрических генераторных модулей из однородных, секционных и функционально-градиентных материалов (ФГМ) на основе $CoSb$. Показано, что КПД модулей из однородных материалов достигает ~ 8 %, двухсекционных – ~ 10 %, модулей с ФГМ – ~ 11 %. Исследования характеристик двухкаскадных модулей показали, что использование в холодном каскаде материалов на основе теллурида висмута, а в горячем – скуттерудитов повышает эффективность термоэлектрических преобразователей до 12 %.

Ключевые слова: генераторные модули, рекуперация тепла, термоэлектрические преобразователи энергии, ФГМ.

Results of computer simulation of thermoelectric generator modules of homogeneous, segmented and functionally graded materials (FGM) based on $CoSb$ are presented. It is shown that the efficiency of modules made of homogeneous materials reaches ~ 8 %, two-segmented materials – ~ 10 %, FGM – ~ 11 %. Studies on characteristics of two-stage modules have shown that bismuth telluride materials as the cold stage, and skutterudites as the hot stage improve the efficiency of thermoelectric converters to 12 %.

Key words: generator modules, heat recovery, thermoelectric energy converters, FGM.

Введение

Тепловые отходы промышленного производства и двигателей внутреннего сгорания являются одним из факторов экологического загрязнения окружающей среды. Использование этих отходов путем прямого преобразования тепловой энергии в электрическую и возвращение ее в рабочие циклы существенно улучшает экологическую ситуацию. Поэтому создание эффективных рекуператоров тепла является актуальной экономической и экологической задачей.

Термоэлектрический способ прямого преобразования тепловой энергии в электрическую является весьма рациональным для утилизации тепловых отходов различных промышленных тепловых установок и двигателей. Отсутствие подвижных частей и возможность функционирования в экстремальных условиях обеспечивают термоэлектрическим генераторам энергии высокую надежность. Главным фактором, ограничивающим широкое использование термогенераторов в рекуператорах, является низкая эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую, обусловленная низким значением безразмерной добротности термоэлектрических материалов $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$, где α – коэффициент термоЭДС, σ – электро-

проводность, κ – теплопроводность, T – температура материала.

В связи с этим возникает потребность в использовании новых эффективных, дешевых и экологически чистых материалов. На протяжении последнего десятилетия внимание исследователей привлекают скуттерудиты [1]. Это перспективные материалы на основе $CoSb$ для широкого применения в термогенераторах, работающие при температурах горячей стороны до 773 К. Скуттерудиты характеризуются достаточно высокими значениями коэффициентов термоЭДС и электропроводности. Для повышения их добротности используются два основных технологических способа [1]. Первый основывается на заполнении пустот кристаллической решетки материалов на основе $CoSb$, легированием их атомами редкоземельных элементов. Второй способ связан с использованием легирования с целью повышения рассеяния на точечных дефектах и регулирования концентрации носителей заряда.

Анализ результатов экспериментальных исследований термоэлектрических характеристик скуттерудитов [1-9] показывает, что для получения материалов n -типа проводимости наиболее эффективными легирующими примесями для $CoSb_3$ являются In , Ga , Ni , Eu , Te , Se , S [2-6], а для материалов p -типа проводимости с улучшенными параметрами легирование целесообразно проводить сразу несколькими элементами, а именно: Fe и Yb ; Fe , Yb и La ; Ca и Fe ; Ca и Mn [7-9].

Целью данного исследования является оценка возможности повышения эффективности генераторных модулей из однородных, секционных, функционально-градиентных и каскадных структур путём определения оптимального уровня легирования материалов на основе скуттерудитов.

Проектирование термоэлектрических модулей из секционных и ФГМ ветвей

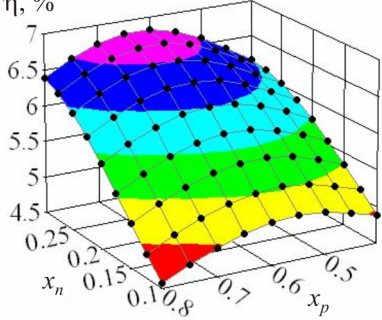
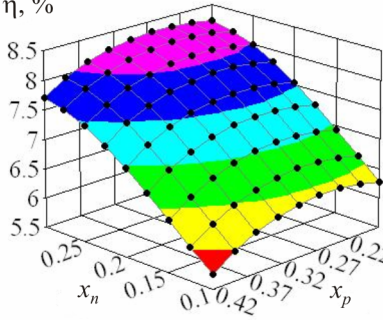
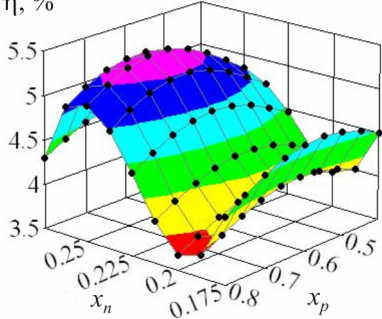
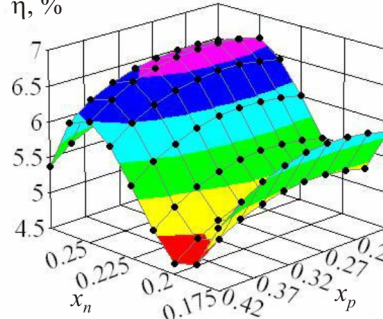
Поиск оптимального состава материалов на основе $CoSb$ для однородных и секционных ветвей термоэлектрических модулей проведен с использованием методов теории оптимального управления [10, 11]. В расчетах использованы экспериментальные зависимости термоэлектрических параметров термоЭДС, электропроводности и теплопроводности от температуры и концентрации легирующих примесей образцов n - и p - $CoSb$. Расчеты проведены для модулей со следующими параметрами: количество термоэлементов 32 пары, высота ветвей 5.6 мм, площади поперечных сечений ветвей 4×4 мм². Величины контактных сопротивлений принимались равными $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см².

Результаты расчетов характеристик термоэлектрических модулей из однородных материалов на основе $CoSb$ в рабочем интервале температур 323 – 773 К представлены в табл. 1. Приведены оптимальные концентрации легирующих примесей x_n и x_p в материалах ветвей, при которых достигается максимальный КПД η и соответствующая мощность P модулей, а также представлены зависимости КПД от концентрации примесей в материалах ветвей.

Анализ представленных в табл. 1 данных показывает, что зависимости КПД модулей от распределения примеси иттербия в материалах для ветвей p -типа проводимости, а именно $La_{0.85}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ и $Fe_2Co_2Sb_{12}$, характеризуются плавным изменением, указывающим на незначительное влияние концентрации легирующей компоненты ветви p -типа на характеристики модулей. Что касается ветви n -типа, то зависимости КПД модулей от концентрации индия в $Tl_{0.1}Co_4Sb_{12}$ характеризуются существенным их возрастанием при увеличении концентрации легирующей компоненты, а легирование теллуrom n - $CoSb_{2.875}Ge_{0.125}$ приводит к появлению двух экстремумов.

Таблица 1

Параметры генераторных модулей из однородных материалов
на основе CoSb₃ при T_{гор} = 773 К, T_{хол} = 323 К

| Ветка p-типа Ветка n-типа | $Yb_xFe_2Co_2Sb_{12}$ ($x = 0.4 - 0.8$) [7] | $Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ ($x = 0.17 - 0.42$) [9] |
|--|---|--|
| | $x_n = 0.3$ $x_p = 0.65$ | $x_n = 0.3$ $x_p = 0.25$ |
| | $P = 19$ Вт $\eta = 6.8$ % | $P = 22$ Вт $\eta = 8.3$ % |
| $Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ ($x = 0.1 - 0.3$) [12] |  |  |
| | $x_n = 0.25$ $x_p = 0.62$ | $x_n = 0.25$ $x_p = 0.25$ |
| | $P = 15$ Вт $\eta = 5.35$ % | $P = 18.4$ Вт $\eta = 6.75$ % |
| $CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x$ ($x = 0.175 - 0.275$) [13] |  |  |

Максимальный КПД $\eta = 8.3$ % имеет модуль из материалов $n-Tl_{0.1}In_{0.3}Co_4Sb_{12}/p-Yb_{0.25}La_{0.6}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$. Поэтому именно эти соединения целесообразно использовать для создания функционально-градиентных термоэлектрических материалов путем формирования неоднородного распределения примесей.

На рис. 1 приведены рассчитанные численными методами оптимальные распределения концентрации индия x_n вдоль ветви n-типа проводимости из $Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ и концентрации иттербия x_p вдоль ветви p-типа из $Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$.

Максимальный КПД модуля с оптимальным распределением легирующих примесей в ветвях (рис. 1) при перепаде температур 323 – 773 К достигает 10.6 %, а генерированная электрическая мощность – 29.7 Вт.

Результаты расчетов модулей из двухсекционных ветвей приведены в табл. 2. Определены оптимальные материалы для каждой секции ветвей n- и p-типа, а также высоты секций, при которых достигается максимальный КПД η модулей.

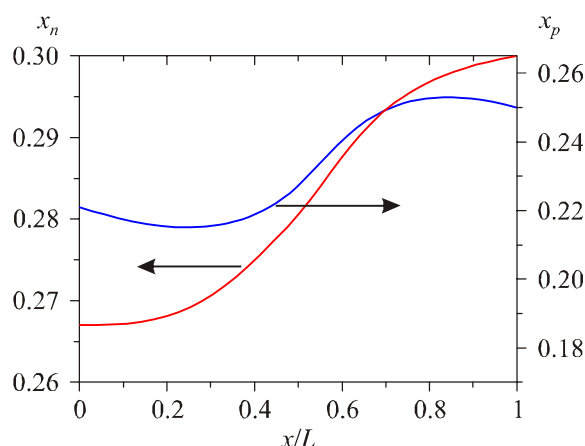


Рис. 1. Распределения концентрации легирующих примесей вдоль высоты веток для генераторных модулей из ФГМ на основе $n\text{-Tl}_{0.1}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ / $p\text{-Yb}_x\text{La}_{0.85-x}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$. $x/L = 0$ соответствует холодной стороне ветки.

Таблица 2

Параметры генераторных модулей из двухсекционных веток на основе CoSb₃ при $T_{\text{гор}} = 773 \text{ K}$, $T_{\text{хол}} = 323 \text{ K}$

| Ветка p -типа Ветка n -типа | $\text{Yb}_x\text{Fe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.4 - 0.8$) [7] | | $\text{Yb}_x\text{La}_{0.85-x}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.17 - 0.42$) [9] | |
|--|--|--|--|--|
| $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.1 - 0.3$) [12] | $x_n^{\text{гор}} = 0.3$ | $\ell_n^{\text{гор}} = 2.8 \text{ мм}$ | $x_n^{\text{гор}} = 0.295$ | $\ell_n^{\text{гор}} = 2.9 \text{ мм}$ |
| | $x_n^{\text{хол}} = 0.27$ | $\ell_n^{\text{хол}} = 2.8 \text{ мм}$ | $x_n^{\text{хол}} = 0.27$ | $\ell_n^{\text{хол}} = 2.7 \text{ мм}$ |
| $\text{CoSb}_{2.875-x}\text{Ge}_{0.125}\text{Te}_x$ ($x = 0.175 - 0.275$) [13] | $x_p^{\text{гор}} = 0.68$ | $\ell_p^{\text{гор}} = 2.8 \text{ мм}$ | $x_p^{\text{гор}} = 0.25$ | $\ell_p^{\text{гор}} = 2.7 \text{ мм}$ |
| | $x_p^{\text{хол}} = 0.62$ | $\ell_p^{\text{хол}} = 2.8 \text{ мм}$ | $x_p^{\text{хол}} = 0.218$ | $\ell_p^{\text{хол}} = 2.9 \text{ мм}$ |
| | $P = 27 \text{ Вт}$ $\eta = 9.1 \%$ | | $P = 28.8 \text{ Вт}$ $\eta = 10.3 \%$ | |
| $\text{CoSb}_{2.875-x}\text{Ge}_{0.125}\text{Te}_x$ ($x = 0.175 - 0.275$) [13] | $x_n^{\text{гор}} = 0.25$ | $\ell_n^{\text{гор}} = 2.8 \text{ мм}$ | $x_n^{\text{гор}} = 0.25$ | $\ell_n^{\text{гор}} = 2.9 \text{ мм}$ |
| | $x_n^{\text{хол}} = 0.238$ | $\ell_n^{\text{хол}} = 2.8 \text{ мм}$ | $x_n^{\text{хол}} = 0.24$ | $\ell_n^{\text{хол}} = 2.7 \text{ мм}$ |
| $\text{CoSb}_{2.875-x}\text{Ge}_{0.125}\text{Te}_x$ ($x = 0.175 - 0.275$) [13] | $x_p^{\text{гор}} = 0.7$ | $\ell_p^{\text{гор}} = 2.8 \text{ мм}$ | $x_p^{\text{гор}} = 0.234$ | $\ell_p^{\text{гор}} = 2.7 \text{ мм}$ |
| | $x_p^{\text{хол}} = 0.632$ | $\ell_p^{\text{хол}} = 2.8 \text{ мм}$ | $x_p^{\text{хол}} = 0.202$ | $\ell_p^{\text{хол}} = 2.9 \text{ мм}$ |
| | $P = 22.6 \text{ Вт}$ $\eta = 7.35 \%$ | | $P = 24.6 \text{ Вт}$ $\eta = 8.5 \%$ | |

Как для модулей из однородных материалов, так и для двухсекционных ветвей наивысший КПД достигается при использовании материалов $\text{Tl}_{0.1}\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ n -типа и $\text{Yb}_x\text{La}_{0.85-x}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$ p -типа проводимости (табл. 2).

Исследование каскадных генераторных модулей

Выбор оптимальных материалов для каскада проводился методами теории оптимального управления, когда холодный и горячий каскады характеризовались максимальными КПД в температурном интервале 323 – 523 К и 523 – 773 К соответственно. Конструкции двухкаскадных модулей размером $40 \times 40 \text{ мм}^2$ (табл. 3) рассчитывались для последовательного соединения холодного и горячего каскадов, при условии теплового и электрического

согласования каскадов.

В расчетах использованы экспериментальные концентрационно-температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов на основе *BiTe* [14]. В модуле № 1 для обоих каскадов выбраны материалы на основе скуттерудитов. В модулях № 2 и № 3 для низкотемпературного каскада использован *Bi-Te*. В таблице 3 представлены оптимальные для каждого из каскадов значения электропроводности σ при 300 К материалов на основе *Bi-Te* и оптимальные концентрации примесей в скуттерудитах, а также рассчитанные значения мощностей и КПД модулей.

Таблица 3

Параметры двухкаскадных генераторных модулей из материалов
на основе *CoSb₃* при $T_{гор} = 773$ К, $T_{хол} = 323$ К

| № п/п | Параметр | | Значение параметра | | |
|-------|--|----------------------|---|--|------------|
| | | | Модуль № 1 | Модуль № 2 | Модуль № 3 |
| 1. | Материалы веток холодного каскада | Ветка <i>n</i> -типа | $Tl_{0.1}In_{0.27}Co_4Sb_{12}$ | $(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легированный I_2 , $\sigma_0^n = 1365 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ | |
| | | Ветка <i>p</i> -типа | $Yb_{0.196}La_{0.654}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ | $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легированный Pb , $\sigma_0^p = 1570 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ | |
| 2. | Материалы веток горячего каскада | Ветка <i>n</i> -типа | $Tl_{0.1}In_{0.295}Co_4Sb_{12}$ | | |
| | | Ветка <i>p</i> -типа | $Yb_{0.24}La_{0.61}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ | | |
| 3. | Площадь сечения веток холодного и горячего каскадов, мм ² | | 1.8×4.3 | | |
| 4. | Высота ветки холодного каскада, мм | | 2.9 | 2.7 | 3 |
| 5. | Высота ветки горячего каскада, мм | | 3 | 3.3 | 3 |
| 6. | Количество пар веток холодного и горячего каскадов | | 48 | | |
| 7. | Электрическая мощность P , Вт | | 14.1 | 13.8 | 16 |
| 8. | Напряжение U , В | | 4.1 | 4.4 | 3.6 |
| 9. | Ток I , А | | 3.5 | 3.2 | 4.4 |
| 10. | КПД η , % | | 10.2 | 11.2 | 11.9 |

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что КПД генераторного модуля, в котором для обоих каскадов выбраны материалы на основе $CoSb$, достигает $\sim 10.2\%$ (модуль № 1), что является более низким показателем, чем при выборе для холодного каскада материалов на основе $BiTe$ ($\eta \approx 11.2\%$, модуль № 2). Электрическая согласованность каскадов при этом обеспечивается оптимальными значениями высот термоэлементов каждого каскада. Использование последовательно-параллельного соединения термоэлементов холодного каскада (модуль № 3) позволяет повысить эффективность модуля почти до 12% . Зависимости КПД и генерированной электрической мощности двухкаскадных модулей на основе $Bi_2Te_3/CoSb_3$ от температуры их горячей поверхности приведены на рис. 2.

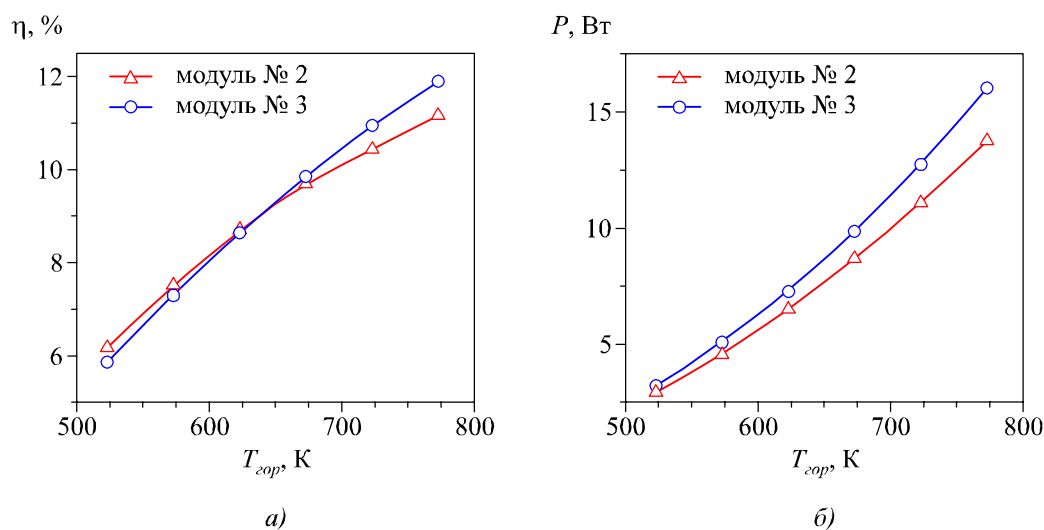


Рис. 2. Зависимости КПД η (а) и электрической мощности P (б) двухкаскадных модулей на основе $Bi_2Te_3/CoSb_3$ от температуры их горячей поверхности $T_{гор}$ при холодной температуре $T_{хол} = 323$ К.

При температуре горячей поверхности 773 К эффективность модуля № 3 ($\eta = 11.9\%$) выше, чем модуля № 2 ($\eta = 11.16\%$). С уменьшением температуры $T_{гор}$ КПД уменьшается и при $T_{гор} = 623$ К КПД обоих модулей одинаковы, а при дальнейшем снижении температуры горячей поверхности большую эффективность имеет модуль № 2.

Из приведенных данных следует, что при использовании для создания каскадов тех же материалов, что и для секций, КПД двухкаскадных модулей фактически не превышает КПД модулей из двухсекционных ветвей.

Выводы

Методами компьютерного моделирования определены оптимальные материалы для секций и оптимальные функции неоднородностей ФГМ, при которых достигается максимальная эффективность термоэлектрических генераторных модулей из материалов на основе скуттерудитов.

КПД модулей в интервале рабочих температур $323 - 773$ К находится в пределах $5 - 8\%$ для модулей из однородных материалов, $7 - 10\%$ для модулей из двухсекционных ветвей и приближается к 11% для модулей из ФГМ. Использование в модулях на основе $CoSb$ вместо однородных материалов двухсекционных ветвей позволяет увеличить их КПД в $1.2 - 1.4$ раза.

Исследования каскадных структур показали, что использование в холодном каскаде

материалов на основе $BiTe$, а в горячем – скуттерудитов, позволяет обеспечить КПД термоэлектрического преобразования тепловой энергии на уровне 11 – 12 %.

Литература

1. C. Uher, Skutterudite-Based Thermoelectrics. *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*. Edited by D.M. Rowe (CRC Press, 2006), P.34-1–34-13.
2. A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, T. Plirdpring, T. Sugahara, Yu. Ohish, H. Muta, and Sh. Yamanaka, Thermoelectric properties of Ga-added $CoSb_3$ based Skutterudites, *J. Applied Physics* 110, 013521 – 013521-5 (2011).
3. S.-Ch. Ur, Il-H. Kim, Electronic Transport Properties of Ni-doped $CoSb_3$ Prepared by Hot Pressing, *J. Korean Physical Society* 55 (3), 942-946 (2009).
4. Y.Z. Pei, S.Q. Bai, X.Y. Zhao, W. Zhang and L.D. Chen, Thermoelectric Properties of $Eu_yCo_4Sb_{12}$ Filled Skutterudites, *Solid State Sciences* 10 (10), 1422-1428 (2008).
5. B. Duan, P. Zhai, L. Liu, Q. Zhang, and X. Ruan, Beneficial Effect of Se Substitution on Thermoelectric Properties of $Co_4Sb_{11.9-x}Te_xSe_{0.1}$ Skutterudites, *J.Solid State Chemistry* 193, 8-12 (2012).
6. B. Duan, P. Zhai, L. Liu, and Q. Zhang, Enhanced Thermoelectric Performance in Sulfur-Doped $Co_4Sb_{11.9-x}Te_xS_{0.1}$ Skutterudites, *Materials Letters* 79, 69-71 (2012).
7. Ch. Zhou, D. Morelli, X. Zhou, G. Wang, and C. Uher, Thermoelectric Properties of p-type Yb-filled Skutterudite $Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$, *Intermetallics* 19 (10), 1390-1393 (2011).
8. K.-H. Park, Il-H. Kim, Thermoelectric Properties of Ca-filled $CoSb_3$ -based Skutterudites Synthesized by Mechanical Alloying, *J. Electronic Materials* 40 (5), 493-498 (2011).
9. L. Zhou, P. Qiu, C. Uher, X. Shi, and L. Chen, Thermoelectric Properties of p-type $Yb_xLa_yFe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ Double-Filled Skutterudites, *Intermetallics* 32, 209-213 (2013).
10. Вихор Л.Н. Компьютерное проектирование термоэлектрических генераторных модулей / Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. – 2005. – № 2. – С. 62 – 70.
11. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. Термоэлектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
12. A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, A. Kosuga, M. Ishimaru, Th. Plirdpring, R. Yimnirun, J. Jutimoosi, S. Rujirawat, Yu. Ohishi, H. Muta, and Sh. Yamanaka, Enhancement of Thermoelectric Properties of $CoSb_3$ -based Skutterudites by Double Filling of Tl and In, *J. Applied Physics* 112, 043509 – 043509-6 (2012).
13. X. Su, H. Li, Q. Guo, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, Structure and Thermoelectric Properties of Te- and Ge-doped Skutterudites $CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x$, *J. Electronic Materials* 40 (5), 1286-1291 (2011).
14. L.N. Vikhor, L.I. Anatychuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, *Energy Conversion and Management* 50, 2366-2372 (2009).

Поступила в редакцию 24.01.2013.