ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 4 (2012) С. 1032-1036

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 4 (2012) P. 1032-1036

УДК 621.362.2

ISSN 1729-4428

Л.Т. Струтинська, В.Р. Білинський-Слотило, В.Я. Михайловський

Проектування секційних модулів на основі PbTe/TAGS для термоелектричних генераторів

Інститут термоелектрики, 58029, вул. Науки 1, Чернівці, Україна, e-mail: slotulo@mail.ru

Представлено результати проектування секційних генераторних модулів та модулів з функціонально-градієнтних матеріалів на основі PbTe/TAGS для рекуперації відходів тепла промисловості, автотранспорту, а також перетворення в електричну енергію тепла згоряння органічного палива. Комп'ютерними методами, що базуються на теорії оптимального керування, визначено оптимальні матеріали для секцій та оптимальні функції неоднорідностей функціонально-градієнтних матеріалів за яких досягається максимальна ефективність термоелектричних генераторних модулів. Наведено порівняльні характеристики таких модулів для використання з джерелами тепла рівень температур яких складає 500 – 600 °С.

Ключові слова: секційні генераторні модулі, рекуперація тепла, перетворювачі енергії.

Стаття поступила до редакції 04.07.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

На даний час все більшу увагу дослідників привертають задачі, пов’язані з розробкою термоелектричних генераторних модулів для рекуперації теплових втрат промисловості, автотранспорту та ін. з метою економії палива і зменшення викидів парникових газів [1, 2]. Необхідність розробки ефективних термоелектричних перетворювачів для таких застосувань суттєво збільшує важливість комп’ютерних методів їх проектування та оптимізації параметрів [3 - 5].

Для створення модулів, що працюють при температурах гарячої сторони до 550°С, традиційно використовують *PbTe p*- і *n* - типу [6]. Однак на відміну від *n*- *PbTe*, *p*- тип характеризується низькою механічною міцністю й нестабільністю параметрів [7]. У зв’язку з цим за матеріал для *p*- вітки все частіше використовують *GeTe-AgSbTe* (*TAGS*). При співвідношенні 80 і 85 % *GeTe* і відповідно 20 і 15 % $AgSbTe_2$ (*TAGS*-80 і *TAGS*-85) у таких матеріалах спостерігається подвійний мінімум теплопровідності, що дає подвійний максимум добротності, яка досягає пікових значень при 475 °С однак різко зменшується при температурі нижче 325 °С [8]. *TAGS*-80 має кращі вихідні термоелектричні властивості порівняно з *TAGS*-85, але гіршу механічну міцність і стабільність. Термоелектричні властивості *TAGS*-80 і *TAGS*-85 не піддаються точному регулюванню звичайними методами легування, тому вплив легуючих домішок на параметри таких матеріалів незначний. Поряд з цим, при зміні співвідношення *Sb/Ag* автори [9, 10] спостерігали достатньо високі значення ZT у широкому температурному діапазоні, що викликає зацікавленість у подальшому дослідженні таких матеріалів.

Метою даної роботи є оцінка можливості збільшення ефективності термоелектричних генераторних модулів на основі *PbTe/TAGS* шляхом використання секційних та функціонально-градієнтних структур з оптимальними параметрами.

I. Результати дослідження

Проектування генераторних модулів з матеріалів на основі *PbTe/TAGS* проводилось з використанням методів теорії оптимального керування [11]. В розрахунках використано експериментально виміряні концентраційно-температурні залежності параметрів *a*, *s*, *k* зразків *PbTe n*-типу провідності: легованих йодом [12], а також *p*-типу провідності – $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$ [13]. Залежності для цих матеріалів з різним ступенем легування, різним складом, а отже різною концентрацією носіїв струму наведено на рис. 1. Температурні залежності апроксимувалися двовимірними поліномами у вигляді $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(\sigma_0^{n,p},T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(\sigma_0^{n,p},T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(\sigma_0^{n,p},T)$ і визначені коефіцієнти поліномів вводили в комп’ютерну програму як вхідні дані.

Розраховані в режимі максимального ККД оптимальні енергетичні характеристики (струм, напруга, потужність, ККД) одно- та двосекційних модулів, а також модулів з функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ) наведено в таблиці 1.

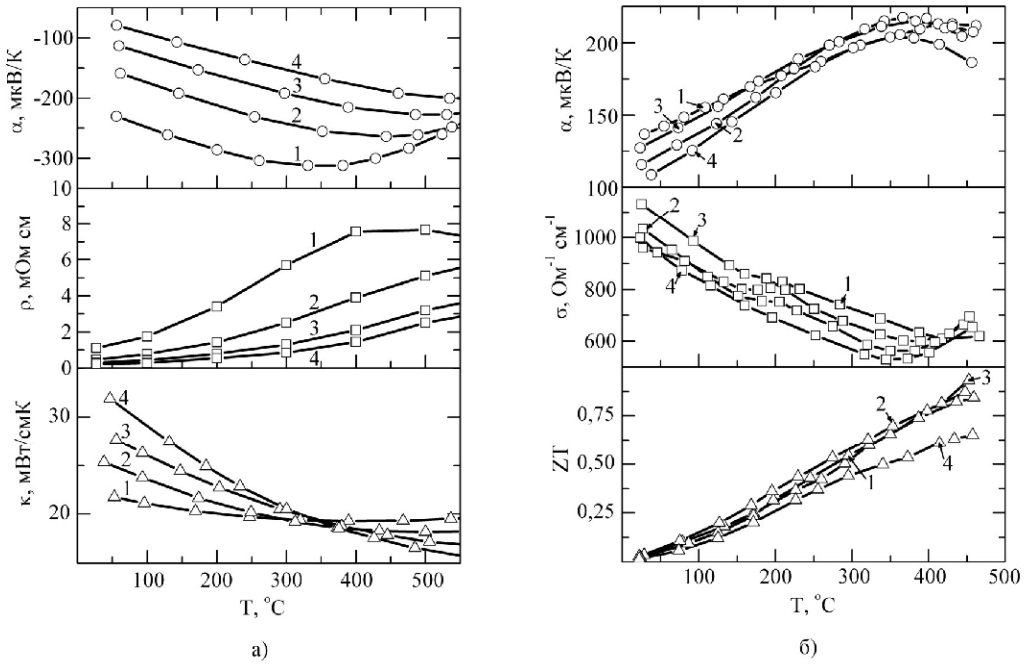

Рис. 1. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів *n-PbTe* і *p-TAGS*:
а) *PbTe* < *x мол.%* PbI_2 > (1 – *x* = 0,01; 2 – *x* = 0,03; 3 – *x* = 0,055; 4 – *x* = 0,1) [12];
б) $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$ (1 – *y* = 0,8; 2 – *y* = 1,0; 3 – *y* = 1,2; 4 – *y* = 1,4) [13]

Таблиця 1

Параметри термоелектричних генераторних модулів з матеріалів на основі *PbTe/TAGS* при температурі гарячої сторони 500 °C, холодної – 50 °C

Позначення модулів			Параметри матеріалів віток (секцій)	$l_{віток}$ ($l_{сек}$), мм	$S_{віток}$, мм^2	*P*, Вт	*I*, А	*U*, В	*h*, %
Односекційний (1S1)	Вітка n-типу		x = 0,087	5,6	2,8×4,2	17,2	6,6	2,6	8,69
	Вітка p-типу		y = 1,156	5,6	4,2×5,9				
Односекційний (1S2)	Вітка n-типу		x = 0,015	5,6	4×4	15,1	4,2	3,6	8,48
	Вітка p-типу		y = 1,150	5,6	4×4				
Двосекційний (2S1)	Вітка n-типу	холодна	x = 0,013	2,9	3,2×4,2	31,1	9	3,46	14,38
		гаряча	x = 0,0785	2,7					
	Вітка p-типу	холодна	y = 1,1	4,2	4,2×4,6				
		гаряча	y = 1,37	1,4					
Двосекційний (2S2)	Вітка n-типу	холодна	x = 0,0145	2,8	4×4	26	7	3,7	12,75
		гаряча	x = 0,028	2,8					
	Вітка p-типу	холодна	y = 1,08	2,8	4×4				
		гаряча	y = 1,21	2,8					
Модуль з ФГМ	Вітка n-типу		Рис. 2	5,6	3,1×4,2	30,7	8,9	3,45	14,55
	Вітка p-типу			5,6	4,2×4,5				

Величини контактних опорів в розрахунках прийняли рівними $5\cdot10^{-5}$ Ом·см. Вихідні параметри модулів наступні: кількість термоелементів N_{TE} = 32 пари, висота віток 5,6 мм.

При цьому, оптимальні для режиму максимального ККД значення генерованих струму *I* та напруги *U*, які можна очікувати на зовнішньому навантаженні, визначали за співвідношеннями (1):

$$I = \frac{S_n \cdot \sum_{k=1}^{N_n} (j_k)_n + S_p \cdot \sum_{k=1}^{N_p} (j_k)_p}{2l}, \qquad (1)$$

$$U = n_k \cdot (q(l) - q(0)),$$

де S_n, S_p – площі поперечних перерізів віток; l – висота віток; $N_{n,p}$ – кількість секцій *n*- і *p*-віток; n_k – кількість термоелементів в модулі; $q(l)$, $q(0)$ – питомі (віднесені до сили струму) теплові потоки на спаях термоелементів; $(j_k)_{n,p}$ – оптимальні густини струмів.

Вибір оптимальних матеріалів та розрахунок односекційних модулів здійснено двома шляхами:

- в одному випадку (модуль 1S1) задавали умови вибору таких матеріалів для віток, за яких ефективність модуля максимальна. При цьому площі поперечних перерізів віток термоелемента могли бути різними;

- в іншому випадку (модуль 1S2) максимальна ефективність модуля забезпечувалась вибором таких матеріалів для віток, за яких площі поперечних перерізів цих віток однакові.

При розрахунках двосекційних модулів брали до уваги вищезгадані міркування, а саме:

- проводився вибір термоелектричних матеріалів й висот секцій кожної вітки для забезпечення максимальної ефективності (модуль 2S1) як і у випадку 1S1;

- для варіанту 2S2 максимальна ефективність модуля також забезпечувалась вибором таких матеріалів, за яких площі поперечних перерізів віток однакові. При розрахунках отримали співмірні густини струмів кожної секції, тому їх висоти виявились однаковими.

Узагальнити дані міркування можна так: в модулях 1S1 й 2S1 спостерігаються більші значення ККД й генерованої потужності порівняно з 1S2, 2S2 за рахунок підбору матеріалів з кращими термоелектричними характеристиками, густина струму у яких більша.

У модулях з ФГМ оптимальні розподіли концентрації носіїв у вітках *n*-типу створюються розподілом легуючих домішок PbI_2 а у вітках *p*-типу – співвідношенням складу $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$ (рис.2) за законом:

$$C_n = \frac{0.009 + 0.041\bar{x}^2}{1 - 1.44\bar{x}^2 + 0.94\bar{x}^4}, \qquad (2)$$

$$C_p = 1.15 + 0.33\bar{x} - 0.87\bar{x}^2 + 1.03\bar{x}^3 - 0.46\bar{x}^4,$$

де $\bar{x} = x/l$ – безрозмірна координата вздовж висоти вітки *l*.

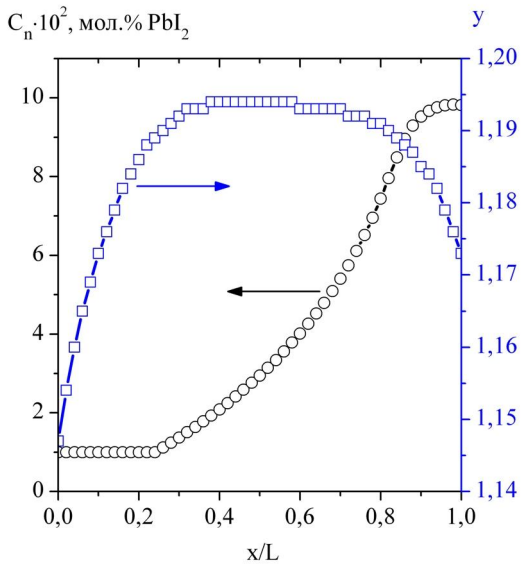

Рис. 2. Розподіл відсоткового вмісту домішок PbI_2 в *PbTe* та складу (*y*) твердого розчину $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$ у вітках з ФГМ.

З рис. 2 видно, що розподіл йоду вздовж висоти вітки *n-PbTe* здійснюється практично в усьому заданому інтервалі його значень в той час, як зміна складу *p-TAGS* відбувається у вузькому діапазоні (y = 1,14 - 1,2), що є наслідком малої розбіжності значень термоелектричних параметрів досліджуваного матеріалу. Виходячи з цього можна припустити, що модулі з ФГМ не будуть мати високу очікувану ефективність (збільшення ККД із збільшенням кількості секцій забезпечуватиметься, в основному, вкладом *n*-вітки) і не будуть значно відрізнятись своїми параметрами від двосекційних, підтвердженням чого є результати розрахунку представлені в табл. 1 (η = 14,38 для двосекційного і η = 14,55 для ФГМ).

Залежності основних параметрів (ефективності, потужності та інш.) досліджених термоелектричних модулів від температури гарячої сторони наведені на рис. 3, 4. Односекційний модуль 1S1, порівняно з 1S2, характеризується більшим значенням струму і меншою напругою (рис. 3,а), при цьому їх електричні потужності зі збільшенням температури гарячої сторони монотонно зростають. Криві ефективності модулів 1S1 і 1S2 (рис. 3,б) перетинаються при температурі гарячої сторони 475°C і при подальшому її збільшенні модуль 1S2 має дещо менший ККД. Однак в цілому ефективність односекційних модулів у діапазоні температур 450 - 525°C мало змінюється зі зміною концентрації носіїв і площі перерізу віток.

Для двосекційних модулів залежності інші. Як видно з рис.4а за однакового перерізу віток *n*- і *p*-типу ефективність модуля 2S2 зі збільшенням температури має тенденцію до насичення. За таких умов максимальна ефективність модуля, яка може бути досягнута використанням оптимальних матеріалів знаходиться на рівні 12,7 %. Така величина ефективності для модуля 2S2 зберігається у діапазоні температур гарячої сторони від ~ 460 °C до

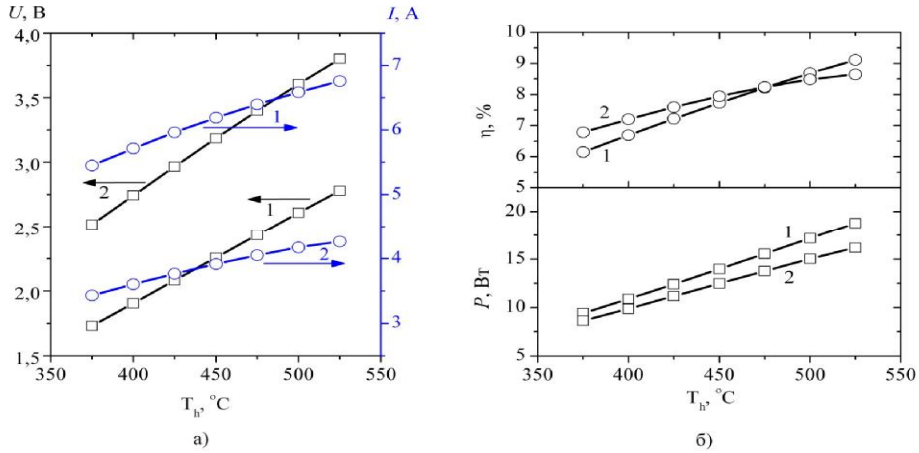

Рис. 3. Залежність струму і напруги (а), потужності та ефективності (б) односекційних модулів: 1 – 1S1; 2 – 1S2 від температури гарячої сторони при T_c = 50°C.

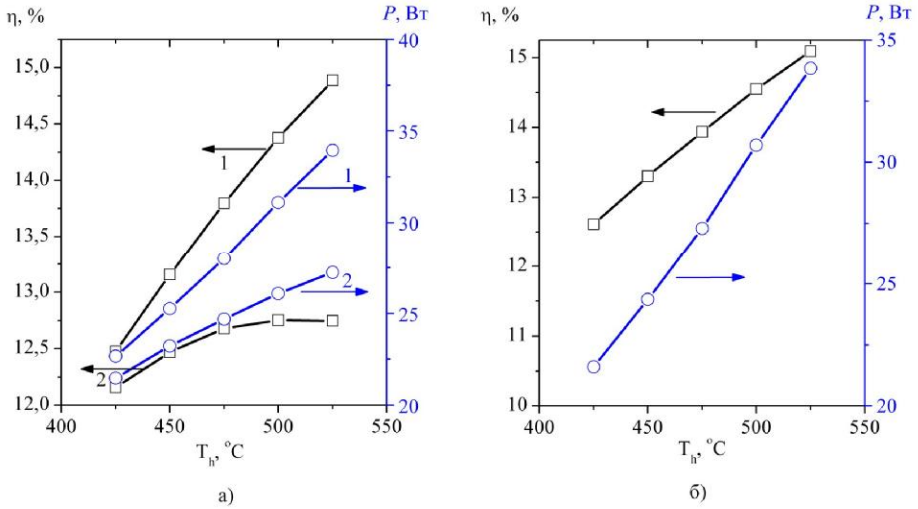

Рис. 4. Залежність потужності та ефективності: а) двосекційних модулів: 1 – 2S1; 2 – 2S2; б) модулів з ФГМ від температури гарячої сторони при T_c=50°C.

530°C.

При досягненні максимальної густини струму шляхом зміни перерізу *n*- і *p*- віток та вибором оптимальних матеріалів максимальна ефективність двосекційного модуля 2S1 при T_h = 500 °C збільшується до 14,4 %. Отримана величина ККД близька до ефективності модуля з ФГМ (рис. 4,б), яка за таких умов складає 15,55 %.

Висновки

З використанням методів теорії оптимального керування проведено проектування секційних модулів та модулів з ФГМ на основі *PbTe-TAGS*:

1. Ефективність розрахованих односекційних модулів з матеріалів *n-PbTe-p-TAGS* складає 8,5 - 8,7 %, генерована електрична потужність – 15 - 17 Вт. Порівняно з односекційними, використання 2 секцій у модулях на основі *PbTe-TAGS* при температурі гарячої сторони 500 °C холодної 50 °C дозволяє збільшити їх ефективність в 1,5 – 1,65 раз. Як в одно-, так і в двосекційних модулях за умови рівності поперечних перерізів *n*- і *p* - віток ККД мало залежить від температури гарячої сторони в діапазоні 450-525°C.

2. Вибір оптимальних матеріалів і геометричних параметрів віток для двосекційного модуля дозволяє отримати характеристики близькі до характеристик модуля з ФГМ. При цьому процес виготовлення двосекційного модуля технологічно простіший.

3. Використання секційних модулів з оптимально неоднорідних матеріалів на основі *PbTe-TAGS* є перспективним шляхом підвищення ефективності термоелектричних генераторів для рекуперації відходів тепла, рівень температур яких складає 500 - 600°C.

Струтинська Л.Т. – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник Інституту термоелектрики;
Білинський-Слотило В.Р. – молодший науковий співробітник Інституту термоелектрики;
Михайловський В.Я. – доктор фізико-математичних наук, головний науковий співробітник Інституту термоелектрики.

[1] L.I. Anatichuk, R.V. Kuz', Ju.Ju. Rozver. Termoelektrika 4, 78 (2011).

[2] J. LaGrandeur. FY 2006 Progress Report, 232 (2006).
[3] L.I. Anatychuk, O.J. Luste, R.V. Kuz. Journal of Electronic Materials 40(5), 1326 (2011).
[4] A. Singh, S. Bhattacharya, C. Thinaharan, D.K. Aswal, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, K. Bhanumurthy. J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 015502 (2009).
[5] K.M. Sakr, M.K. Mansur, M.N. Mussa. Termojelektrichestvo 1, 59 (2008).
[6] Z.H. Dughaish. Physica B 322, (2002).
[7] E.P. Sabo. Termojelektrichestvo 3, 30 (2000).
[8] E.A. Skrabek, D.S. Trimmer. Properties of the general TAGS system, in CRC Handbook of Thermoelectrics, Eds. D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 1995).
[9] G.Ch. Christakudis, S.K. Plachkova, L.E. Shelimova, E.S. Avilov. Phys. Stat. Sol. A 128(2), 465 (1991).
[10] J.W. Sharp. Proc. of the 22 ICT, 267 (2003).
[11] L.I. Anatychuk, V.A. Semenjuk. Optimal'noe upravlenie svojstvami termojelektricheskih materialov i priborov (Prut, Chernovcy, 1992).
[12] V.M. Shperun, D.M. Freïk, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
[13] S.H. Yang, T.J. Zhu, S.N. Zhang, J.J. Shen, X.B. Zhao. Journal of Electronic Materials 39(9), 2127 (2010).

L.T. Strutynska, V.R. Bilynskyj-Slotylo, V.Ya. Mikhailovsky

Designing of Segmented Modules Based on PbTe/TAGS for Thermoelectric Generators

Institute of Thermoelectricity, 58029, Nauky St. 1, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: slotulo@mail.ru

The results of the segmented generator modules designing and modules of functionally graded materials based on PbTe/TAGS for waste heat recovery industry, transport and also for the conversion of heat combustion of organic fuels into electrical energy are presented. The optimum sections materials and optimal functions of inhomogeneities functionally graded materials under which ensures the maximum efficiency of the thermoelectric generator modules were determined by computer methods based on optimal control theory. The comparative characteristics of these modules for use with heat sources, the temperature of which are 500 – 600 °C are given.

Keywords: segmented generator modules, heat recovery, energy converters.