

Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, Р.М. Мочернюк

Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла

Інститут термоелектрики НАН та МОН України, 58029, вул. Науки 1, Чернівці, Україна

Застосування термоелектричних перетворювачів енергії в рекуператорах тепла розглядається як ефективний, дешевий і екологічно безпечний спосіб утилізації теплових відходів промислових установок і двигунів внутрішнього згоряння. Наводяться результати оптимізації складу матеріалів на основі BiTe, PbTe, TAGS (AgSbTe-GeTe), ZnSb силіцидів Mg і Mn, скутерудитів CoSb, які раціонально використовувати для генераторних модулів у рекуператорах з робочим діапазоном температур 30–500 °С. Проведено оцінки і дано порівняльний аналіз максимального ККД модулів з цих матеріалів із вітками з однорідних, функціонально-градієнтних, секційних і каскадних структур. Оптимізація і розрахунок ККД виконані комп'ютерними методами на основі теорії оптимального управління. Результати розрахунків підтверджені прикладом експериментальних досліджень характеристик двокаскадних модулів, виготовлених з матеріалів на основі BiTe, PbTe і TAGS.

Ключові слова: комп'ютерне проектування, оптимальні матеріали, термоелектричні модулі.

Стаття постуила до редакції 10.12.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

У даний час все більшу увагу дослідників привертають завдання, пов'язані з розробкою термоелектричних пристроїв для рекуперації теплових відходів промисловості, автотранспорту з метою економії палива і покращення екологічних показників навколишнього середовища [1]. У зв'язку з цим актуальними стають дослідження, спрямовані на пошук шляхів підвищення ефективності та зниження вартості термоелектричних пристроїв для перетворення теплової енергії в електричну. Рівень температур таких джерел тепла становить 450–550 °С.

Для створення генераторних модулів на такий рівень температур традиційно використовуються матеріали на основі PbTe, головним недоліком яких є екологічна небезпека і висока вартість [2]. При цьому в термоелектричних перетворювачах, як правило, застосовуються однокаскадні модулі з вітками із однорідних матеріалів, максимальна добротність яких досягається у вузькому температурному діапазоні. Це обмежує ефективність термоелектричних перетворювачів з таких матеріалів, а відповідно, і можливість їх широкого практичного використання.

Метою цієї роботи є оцінка можливості збільшення ефективності термоелектричних генераторних модулів на основі середньотемпературних матеріалів шляхом

використання каскадних, секційних, функціонально-градієнтних структур з оптимальними параметрами та порівняльний аналіз ККД модулів з таких матеріалів.

І. Результати дослідження

Пошук оптимального складу термоелектричних матеріалів, розрахунок і проектування генераторних модулів проводили з використанням теорії оптимального керування [3]. У розрахунках використовували експериментальні концентраційно-температурні залежності параметрів α , σ , κ різних матеріалів: PbTe, TAGS [4,5], Bi₂Te₃ [6], Mg-Si і Mn-Si [7-10], CoSb [11-16], Zn₄Sb₃ [17-18].

Температурні залежності апроксимували 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 коефіцієнти поліномів вводили в комп'ютерну програму як початкові дані. Величини контактних опорів в розрахунках брали рівними 5×10^{-6} Ом·см на спах термоелементів і 1×10^{-6} Ом·см на границях між секціями віток.

З метою використання в одно- і двосекційних генераторних модулях досліджені матеріали на основі PbTe леговані різними домішками: PbI₂, PbS, PbSe і Na [4, 19, 20]. Діапазон досліджених концентрацій і природа легуючих домішок наведені в табл. 1.

Для функціонально-градієнтних матеріалів для n-вітки обраний матеріал $PbTe <PbI_2 >$, а p-вітки – $PbTe <Na >$. Оптимальний розподіл концентрації носіїв у вітках n- і p-типів створюється певним розподілом відповідних легуючих домішок вздовж висоти вітки. Залежності процентного вмісту домішок у вітках з ФГМ на основі $PbTe$, які використані для розрахунків, наведені в роботі [21].

Оптимальні значення параметрів матеріалів на основі $PbTe$ для одно- і двосекційних гілок генераторних модулів при перепаді температур 50 - 500 °C і максимальні характеристики модулів з таких матеріалів наведені в таблиці 2 (кількість термоелементів у модулі – 32, висота вітки – 5,6 мм).

З таблиці 2 випливає, що при переході від одно- до двосекційних модулів ККД збільшується в 1,6 рази. Для односекційних модулів кращим є варіант легування добавками PbS і Na , а при збільшенні числа секцій перевагу слід віддати PbI_2 і Na .

Оскільки p- $PbTe$ має недостатню механічну міцність і нестабільні параметри, особливо при підвищених температурах [2], в якості матеріалу p-вітки часто використовують $GeTe-AgSbTe$ (TAGS). Результати оцінки можливості збільшення ефективності генераторних модулів з матеріалів на основі $PbTe/(GeTe)_{80}(AgSb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$ шляхом використання секційних і функціонально-градієнтних структур наведені в таблиці 3 (кількість термоелементів у модулі – 32, висота вітки – 5,6 мм).

Вибір оптимальних матеріалів для генераторних модулів здійснений двома шляхами. У першому випадку задавали умови вибору таких матеріалів для віток, при яких ККД максимальний (8,7 %). Як видно з таблиці 3, переріз віток при цьому може бути різним. В іншому випадку максимальна ефективність модуля (8,5 %) забезпечується вибором таких матеріалів, при яких площі поперечних перерізів віток модуля однакові.

Таблиця 1

Термоелектричні матеріали на основі $PbTe$ для генераторних модулів

Матеріал n-типу	Діапазон концентрацій домішок	Матеріал p-типу	Діапазон концентрацій домішок
$PbTe <x \text{ мол.} \% PbI_2 >$	$x = 0,01 - 0,1$	$PbTe <x \text{ ат.} \% Na >$	$x = 0,1 - 1$
$PbTe <x \text{ мол.} \% PbS + 0,055 \text{ мол.} \% PbI_2 >$	$x = 4 - 16$	$PbTe <x \text{ ат.} \% PbSe + 2 \text{ ат.} \% Na >$	$x = 0 - 25$

Таблиця 2

Характеристики генераторних модулів із оптимальних матеріалів на основі $PbTe$

Тип модуля	Концентрація і природа легуючих домішок, x		Параметри модулів		
			Електрична потужність P, Вт	Напруга, В	ККД η , %
	n	p			
Односекційні модулі	PbI_2 0,0872	Na 0,686	20,31	3	8,76
	PbS 7,17	Na 0,687	14,64	3,47	8,91
Двосекційні модулі	PbI_2 0,0813 0,0143	Na 0,797 0,321	37,76	4,34	14,35
	PbI_2 0,077 0,013	$PbSe$ 7,664 1,686	32,8	3,28	13,58
	PbI_2 [21]	Na [21]	38,1	4,05	15,83

Таблиця 3

Параметри термоелектричних генераторних модулів
з оптимальних матеріалів на основі $\text{PbTe}/(\text{GeTe})_{80}(\text{AgSb}_{2-y}\text{Te}_{3-y})_{20}$ при температурі
гарячої сторони $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, холодної – $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Тип модулів, віток		Параметри матеріалів віток (секцій)			Параметри модулів			
		Концентрація добавки (x), (y)	Висота вітки, мм	Переріз вітки, мм^2	P, Вт	U, В	η , %	
Односекційні модулі	n-PbTe	$x = 0,087$	5,6	$2,8 \times 4,2$	17,2	2,6	8,7	
	p-TAGS	$y = 1,156$	5,6	$4,2 \times 5,9$				
	n-PbTe	$x = 0,015$	5,6	4×4	15,1	3,6	8,5	
	p-TAGS	$y = 1,150$	5,6	4×4				
Двохсекційні модулі	n-PbTe	холодна	$x = 0,013$	2,9	$3,2 \times 4,2$	31,1	3,46	14,38
		гаряча	$x = 0,0785$	2,7				
	p-TAGS	холодна	$y = 1,1$	4,2	$4,2 \times 4,6$			
		гаряча	$y = 1,37$	1,4				
	n-PbTe	холодна	$x = 0,0145$	2,8	4×4	26	3,7	12,75
		гаряча	$x = 0,028$	2,8				
	p-TAGS	холодна	$y = 1,08$	2,8	4×4			
		гаряча	$y = 1,21$	2,8				
Модуль з ФГМ	n-PbTe	[22]	5,6	$3,1 \times 4,2$	30,7	3,45	14,55	
	p-TAGS	[22]	5,6	$4,2 \times 4,5$				

Таблиця 4

Оптимальні матеріали для холодного (Bi_2Te_3) і гарячого (PbTe-TAGS) каскадів
двокаскадного модуля

Каскад модуля	Матеріал вітки	Концентрація домішок
холодний	$n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$, легований йодом	$S_0^n = 1365\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
	$p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$, легований свинцем	$S_0^p = 1570\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
гарячий	$n\text{-PbTe} + x\text{ мол.}\% \text{PbI}_2$	$x = 0,042$
	$p\text{-(Ag}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te)}_{100-x}(\text{Pb}_{0,16}\text{Ge}_{0,84}\text{Te)}_x$	$x = 87,5$

У модулях з ФГМ оптимальний розподіл концентрації носіїв у вітках n-типу створюється розподілом легуючих домішок PbI_2 , а в вітках p-типу - співвідношенням складу $(\text{GeTe})_{80}(\text{Ag}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_{3-y})_{20}$ [22]. При цьому розподіл йоду вздовж висоти вітки n - PbTe здійснюється практично у всьому заданому інтервалі його значень (від 1×10^{-2} до 10×10^{-2} мол. % PbI_2) в той час, як зміна складу p-TAGS відбувається в дуже вузькому діапазоні ($y = 1,14 - 1,2$) [22], що є наслідком невеликої розбіжності в значеннях термоелектричних параметрів досліджуваного

матеріалу. У зв'язку з цим модулі з ФГМ не мають високої очікуваної ефективності, оскільки зростання ККД із збільшенням кількості секцій забезпечується, в основному, внеском n - вітки. У підсумку, як видно з таблиці 3, максимальні ККД секційних модулів і модулів з ФГМ практично не відрізняються.

Для розширення можливості практичного використання термогенераторів з робочими температурами гарячої сторони на рівні $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ проведено проектування каскадних модулів, де в якості холодного каскаду використані матеріали на

основі Bi_2Te_3 , а гарячого PbTe –TAGS. Вибір оптимальних матеріалів для кожного каскаду проводили таким чином, що холодний і гарячий каскади характеризувалися максимальним ККД в інтервалі температур 50 – 250 °С і 250 – 500 °С відповідно. Оптимальні матеріали для віток такого каскадного модуля наведені у таблиці 4.

Проведені розрахунки показали, що ККД каскадного модуля електричною потужністю 10 Вт при напрузі 3 В в діапазоні температур холодної сторони 30 – 50 °С змінюється залежно від міжкаскадної температури від 9,5 до 11,45 %. Оптимальна міжкаскадна температура, при якій досягається максимальна величина ККД, знаходиться на рівні 200 °С. При цій міжкаскадній температурі та температурах гарячої сторони 500 °С, холодної – 50 °С розподіл ефективності по каскадах наступний: холодний каскад – 5,14 %, гарячий каскад – 5,8 %.

На підставі результатів проектування розроблена конструкція і створені двокаскадні модулі з матеріалів n-, p- Bi_2Te_3 – n- PbTe – p-TAGS з електричною потужністю ~ 3 Вт. Експериментальні дослідження параметрів таких модулів показали, що максимальна електрична потужність модуля при $T_x = 30$ °С і $T_r = 500$ °С становить 2,6 Вт, ефективність 9,2 %. При підвищенні температури гарячої сторони до 550 °С ККД збільшується до 10,4 %. Отримані експериментальні результати добре корелюють з теоретичними розрахунками параметрів

каскадного модуля.

У даний час для широкого практичного застосування в рекуператорах тепла підвищено інтерес до термоелектричних матеріалів на основі силіцидів Mg і Mn [7-10], а також матеріалів на основі скутерудитів [12-16]. Такі матеріали екологічно безпечні, мають низьку вартість і перспективні для створення генераторних модулів.

Результати розрахунку оптимальних концентрацій домішок для одно- і двосекційних термоелементів і параметри генераторних модулів з матеріалів на основі Mg- Si і Mn - Si в режимі максимального ККД наведені в таблиці 5. Оцінка параметрів проведена для модулів розміром 40×40 мм², що містять 32 термоелементи з висотою гілок $L = 5,6$ мм, площею перетину 4×4 мм² і перепаді температур 50 – 500 °С.

Аналіз отриманих результатів показує, що ККД модулів з двосекційних термоелементів в 1,3 – 1,5 рази перевищує ККД односекційних модулів. Максимальна ефективність на рівні 8,5 % досягається на двосекційних модулях з матеріалів $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0,3}\text{Sn}_{0,7})_{1-x}\text{Sb}_x$ n-типу провідності і $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,80}$ p-типу провідності. Ці сполуки використані для створення функціонально-градієнтних термоелектричних матеріалів шляхом формування неоднорідного розподілу домішок Sb у вітці n-типу і Al у вітці p-типу [23]. Максимальний ККД модуля з таких ФГМ при перепаді температур

Таблиця 5

Оптимальні концентрації легуючих домішок в силіцидах Mg і Mn і параметри генераторних модулів на їх основі

№	Матеріал вітки	Оптимальна концентрація домішок	Електрична потужність модуля, Вт	ККД, %
Односекційні модулі				
1	n - $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0,3}\text{Sn}_{0,7})_{1-x}\text{Sb}_x$ p - $\text{Mn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,73}$	x = 0,025 x = 1,04	13,7	6,2
2	n - $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0,3}\text{Sn}_{0,7})_{1-x}\text{Sb}_x$ p - $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,8}$	x = 0,025 x = 0,002	15,8	6,5
3	n - $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,58}\text{Sn}_{0,42-x}\text{Bi}_x$ p - $\text{Mn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,73}$	x = 0,008 x = 0,8	7,3	4,2
Двосекційні модулі				
4	n - $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0,3}\text{Sn}_{0,7})_{1-x}\text{Sb}_x$ p - $\text{Mn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,73}$	гаряча x = 0,0267 холодна x = 0,0257	17,6	8,0
		гаряча x = 0,98 холодна x = 0,896		
5	n - $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0,3}\text{Sn}_{0,7})_{1-x}\text{Sb}_x$ p - $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1,8}$	гаряча x = 0,027 холодна x = 0,0255	20,4	8,5
		гаряча x = 0,0021 холодна x = 0,0017		
6	n - $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,58}\text{Sn}_{0,42-x}\text{Bi}_x$ p - $\text{Mn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,73}$	гаряча x = 0,008 холодна x = 0,0073	11,4	6,1
		гаряча x = 0,92 холодна x = 0,8		

50 – 500 °С досягає 8,5%, електрична потужність 19,9 Вт, що фактично не надає переваг модулю з ФГМ в порівнянні з його аналогом з двосекційних термоелементів, параметри якого наведені в табл. 5, п. 5.

Більш високі значення ККД (на рівні 9,6 %) отримані при використанні в низькотемпературній секції матеріалів на основі Bi-Te, а в високотемпературній секції – силіцидів Mg і Mn. Оптимізація конструкції такого модуля шляхом пошуку оптимальних співвідношень висот секцій і відповідної оптимальної площі перерізу віток дозволяє досягти ККД ~ 10 %. Ефективність на такому ж рівні зберігається і при використанні цих матеріалів (Bi-Te, Mg-Si, Mn-Si) в каскадних структурах. Максимальна ефективність двокаскадних модулів у цьому випадку становить 10,2 %.

Результати розрахунків характеристик термоелектричних модулів з матеріалів на основі CoSb для робочого інтервалу температур 50 – 500 °С представлені в табл. 6. Тут наведені оптимальні концентрації легуючих домішок x_n і x_p в матеріалах гілок, при яких досягається максимальний ККД (η) і відповідна електрична потужність (P) модулів.

Максимальна ефективність модулів з однорідних матеріалів, як і модулів з двосекційних гілок, досягається застосуванням матеріалів n- $Tl_{0,1}In_xCo_4Sb_{12}$ і p- $Yb_xLa_{0,85-x}Fe_{2,7}Co_{1,3}Sb_{12}$. Ці матеріали використані також для оцінки ККД модулів з функціонально-градієнтних структур, створених шляхом формування неоднорідного розподілу концентрації індію уздовж вітки n-типу та ітербію уздовж вітки p-типу. Як видно з таблиці 6, ефективність модуля з таких матеріалів мало відрізняється від ККД секційних модулів і становить 10,6 %. Каскадні модулі з $Tl_{0,1}In_xCo_4Sb_{12}$ і $Yb_xLa_{0,85-x}Fe_{2,7}Co_{1,3}Sb_{12}$ мають ККД на рівні 10,2 %. Однак при використанні в холодному каскаді телуриду вісмуту (n- $(Bi_2Te_3)_{0,90}(Sb_2Te_3)_{0,05}$, $\sigma = 1365 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; p- $(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$, $\sigma = 1570 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) і забезпеченні електричного узгодження каскадів ефективність такого модуля досягає значення ~ 12 %.

В останні роки дослідниками отримано ряд термоелектричних матеріалів з потенційно високими робочими характеристиками [17, 18]. Серед них перспективним є Zn_4Sb_3 , який має високу ефективність ($ZT = 1,2 - 1,4$ при 400 °С) при досить

Таблиця 6

Параметри генераторних модулів із оптимальних матеріалів на основі CoSb₃
при $T_{\text{гар}}=500 \text{ °С}$, $T_{\text{хол}}=50 \text{ °С}$ (кількість термоелементів – 32, висота віток – 5,6 мм)

Вітка p-типу Вітка n-типу	$Yb_xFe_2Co_2Sb_{12}$ $x = 0,4-0,8$ [15]	$Yb_xLa_{0,85-x}Fe_{2,7}Co_{1,3}Sb_{12}$ $x = 0,17-0,42$ [16]
$Tl_{0,1}In_xCo_4Sb_{12}$ ($x=0.1-0.3$) [24]	Модулі з односекційними вітками	
	$x_n = 0,3$ $P = 19 \text{ Вт}$	$x_p = 0,65$ $\eta = 6,8\%$
	$x_n = 0,3$ $P = 22 \text{ Вт}$	$x_p = 0,25$ $\eta = 8,3\%$
	Модулі з двосекційними вітками	
	$x_n^{\text{гор}} = 0,3$ $x_n^{\text{хол}} = 0,27$ $P = 27 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,68$ $x_p^{\text{хол}} = 0,62$ $\eta = 9,1\%$
	$x_n^{\text{гор}} = 0,3$ $x_n^{\text{хол}} = 0,27$ $P = 28,8 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,25$ $x_p^{\text{хол}} = 0,22$ $\eta = 10,3\%$
	Модулі с ФГМ	
$P = 27,8 \text{ Вт}$	$\eta = 9,3\%$	$P = 29,7 \text{ Вт}$ $\eta = 10,6\%$
Двокаскадні модуль		
	$x_n^{\text{гор}} = 0,95$ $x_n^{\text{хол}} = 0,27$ $P = 14,1 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,24$ $x_p^{\text{хол}} = 0,196$ $\eta = 10,2\%$
$CoSb_{2,875-x}Ge_{0,125}Te_x$ ($x=0.175-0.275$) [25]	Модулі з односекційними вітками	
	$x_n = 0,25$ $P = 15 \text{ Вт}$	$x_p = 0,62$ $\eta = 5,4\%$
	$x_n = 0,25$ $P = 18,4 \text{ Вт}$	$x_p = 0,25$ $\eta = 6,1\%$
Модулі з двосекційними вітками		
$x_n^{\text{гор}} = 0,25$ $x_n^{\text{хол}} = 0,24$ $P = 27 \text{ Вт}$	$x_p^{\text{гор}} = 0,7$ $x_p^{\text{хол}} = 0,63$ $\eta = 7,4\%$	$x_n^{\text{гор}} = 0,25$ $x_n^{\text{хол}} = 0,24$ $P = 24,6 \text{ Вт}$
	$x_p^{\text{гор}} = 0,23$ $x_p^{\text{хол}} = 0,2$ $\eta = 8,5\%$	

низькій собівартості. Ці фактори підтверджують можливість використання Zn_4Sb_3 в якості вітки р-типу для середньотемпературних термоелектричних модулів. Максимальні значення ККД модулів отримані при використанні n-віток PbTe легованого I_2 , а р-віток – $Zn_{3,96}Cd_{0,04}Sb_3$ (табл. 7).

Видно, що у порівнянні з односекційними модулями застосування секційних і функціонально-градієнтних структур дозволяє збільшити ККД практично в 2 рази. Порівняння досліджених секційних структур на основі PbTe/ Zn_4Sb_3 (табл. 7) з модулями на основі n- і р-PbTe (табл. 2) показує, що їх ефективності співрозмірні, а головною перевагою β - Zn_4Sb_3 є його низька вартість і кращі механічні властивості.

Дослідження каскадних структур з цих матеріалів (холодний – n-тип $x = 0,01$, р-тип $x = 0,048$; гарячий – n-тип $x = 0,059$, р-тип $x = 0,09$)

показали, що максимальна ефективність двокаскадних модулів знаходиться на рівні 13 % при температурі холодної сторони 50 °C і гарячої 500 °C.

Максимальна ефективність досліджених модулів з різних середньотемпературних матеріалів з вітками з однорідних, секційних, каскадних і функціонально-градієнтних структур наведена в табл. 8.

Як для односекційних, так і двосекційних модулів і модулів з ФГМ найбільш ефективними матеріалами є PbTe і Zn-Cd-Sb, а найменш ефективними є матеріали на основі силіцидів Mg і Mn. При цьому максимальне збільшення ККД при переході від односекційних до двосекційних модулів і модулів з ФГМ спостерігається у PbTe і Zn-Cd-Sb. Ефективність модулів на основі силіцидів Mg і Mn мало залежить від структури модуля (секційні, каскадні, ФГМ) і незначно зростає при переході від односекційних модулів до двосекційних

Таблиця 7

Параметри генераторних модулів із матеріалів на основі PbTe/ $Zn_{4-x}Cd_xSb_3$ при різниці температур 50-500 °C (кількість термоелементів в модулі – 32, висота віток – 5,6 мм., площа перерізу віток 4x4мм)

Модуль і вітки		Оптимальні параметри матеріалів віток (секцій)	Параметри модулів		
			Електрична потужність, Вт	Напруга, В	ККД, %
Односекційний	Вітка n-типу	$x = 0,02$	11	3,28	7,6
	Вітка p-типу	$x = 0,062$			
Двосекційний	Вітка n-типу	холодна	$x = 0,01$	25,8	3,39
		гаряча	$x = 0,064$		
	Вітка p-типу	холодна	$x = -0,048$		
		гаряча	$x = 0,09$		
Модуль з ФГМ	Вітка n-типу	[27]	23,5	3,2	15,52
	Вітка p-типу				

Таблиця 8

Максимальна ефективність термоелектричних генераторних модулів із середньотемпературних матеріалів для діапазону робочих температур 50 – 500 °C.

Матеріал	Модулі	ККД, %			
		Односекційні	Двосекційні	Каскадні	ФГМ
n-PbTe p-PbTe		8.9	14.35	–	15.8
n-PbTe p-TAGS		8.7	14.38	–	14.6
n-Co-Sb p-Co-Sb		8.3	10.3	10.2	10.6
n-Mg-Si p-Mn-Si		6.5	8.5	8.1	8.5
n-PbTe p-(Zn-Cd-Sb)		7.6	14.6	13.2	15.5
n-, p-Bi ₂ Te ₃ n-PbTe/p-TAGS		–	–	10.9	–
n-, p-Bi ₂ Te ₃ n-(Mg-Si)/p-(Mn-Si)		–	9.6	10.2	–

і до модулів з ФГМ. Згідно зростанню величини максимальної ефективності модулів досліджені

матеріали розміщені в наступний ряд:

$$\left\{ \begin{array}{l} n\text{-Mg-Si} \\ p\text{-Mn-Si} \\ (\eta=8.5\%) \end{array} \right\} < \left\{ \begin{array}{l} n\text{-Co-Sb} \\ p\text{-Co-Sb} \\ (\eta=10.6\%) \end{array} \right\} < \left\{ \begin{array}{l} n\text{-PbTe} \\ p\text{-TAGS} \\ (\eta=14.6\%) \end{array} \right\} < \left\{ \begin{array}{l} n\text{-PbTe} \\ p\text{-(Zn-Cd-Sb)} \\ (\eta=15.5\%) \end{array} \right\} < \left\{ \begin{array}{l} n\text{-PbTe} \\ p\text{-PbTe} \\ (\eta=15.8\%) \end{array} \right\}$$

З отриманих результатів випливає, що термоелектричні структури на основі n-, p-PbTe і n-PbTe, p-(Zn-Cd-Sb) мають практично однакову ефективність (на рівні 15,5 - 15,8 %). Однак при виборі термоелектричного матеріалу перевагу слід віддавати сполукам на основі Zn-Cd-Sb, оскільки вони мають велику механічну міцність і меншу вартість. Застосування таких структур (PbTe, Zn-Cd-Sb) доцільно, якщо головним при виборі є висока ефективність термоелектричного перетворення тепла в електрику. Якщо головним є економічний показник і широке практичне застосування перевагу слід віддавати матеріалам на основі силіцидів металів змінної валентності.

Висновки

1. Методом комп'ютерного проектування визначено оптимальні параметри матеріалів для одно-, двосекційних, каскадних термоелектричних генераторних модулів, а також модулів з функціонально-градієнтних матеріалів. Максимальна ефективність модулів на рівні 15,8 % досягається застосуванням функціонально-градієнтних матеріалів на основі PbTe, що в 1,1 рази більше порівняно з двосекційними модулями і в 1,7 рази більше ККД односекційних модулів з PbTe.

2. Двосекційні і функціонально-градієнтні структури на основі матеріалів PbTe - TAGS мають дуже близькі значення максимальної ефективності (~14,5 %). Це обумовлено тим, що збільшення ККД при нарощуванні кількості секцій забезпечується, в основному, внеском n - PbTe.

3. Максимальна ефективність двосекційних модулів і модулів з ФГМ на основі n-Mg-Si і p-Mn-Si при перепаді температур 50 –

500 °С не перевищує 8,5 %. Збільшення ККД до 10 % досягається в каскадних структурах, де в холодному каскаді використовується матеріал на основі Bi-Te, а в гарячому – силіциди магнію та марганцю. Такі значення ККД модулів при відносно низькій вартості силіцидів дозволяють розширити області практичного використання середньотемпературних термоелектричних перетворювачів.

4. ККД модулів з матеріалів на основі CoSb в інтервалі робочих температур 50 -500 °С знаходиться в межах 5-8 % для односекційних модулів, 7 – 10 % для двосекційних модулів і наближається до 11 % для модулів з ФГМ. Каскадні структури, де в холодному каскаді використовуються матеріали на основі BiTe, а в гарячому скутерудити забезпечують ККД термоелектричного перетворення теплової енергії на рівні 11 – 12 %.

5. Ефективність модулів з матеріалів PbTe/Zn₄Sb₃, залежно від структури, становить 7,5 - 14,5 %. При цьому термоелектричні структури на основі n-PbTe/p-Zn₄Sb₃ і n-PbTe/p-PbTe характеризуються однаковою максимальною ефективністю. Проте порівняно з p-PbTe матеріал на основі p-Zn₄Sb₃ має істотно меншу собівартість і кращі механічні властивості, що в цілому надає йому перевагу при виборі термоелектричного матеріалу для генераторних модулів середньотемпературного діапазону.

Вихор Л.М. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник;

Михайловський В.Я. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник;

Мочернюк Р.М. – молодший науковий співробітник

- [1] L.I. Anaticuk, R.V. Kuz', Ju.Ju. Rozver, Termoelektrika 4,78 (2011).
- [2] E.P. Sabo, Termoelektrichestvo 3, 30 (2000).
- [3] L.I. Anaticuk, L.N. Vihor, Termoelektrichestvo. Funkcional'no-gradientnye termoelektricheskie materialy. Tom IV (Bukrek, Chernovcy, 2012).
- [4] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [5] S.H. Yang, T.J. Zhu, S.N. Zhang, J.J. Shen, X.B. Zhao, Journal of Electronic Materials 39(9), 2127 (2010).
- [6] L.N. Vikhor, L.I. Anaticuk, Energy Conversion and Management 50, 23 (2009).
- [7] Zh. Du, T. Zhu, X. Zhao, Materials Letters 66(1), 76 (2012).
- [8] W. Liu, Q. Zhang, X. Tang, H. Li, J. Sharpet, Journal of Electronic Materials 40(5), 1062 (2011).
- [9] W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, X. Tang, Journal of Electronic Materials 40(5),1233 (2011).
- [10] A.J. Zhou, T.J. Zhu, X.B. Zhao, S.H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, E. Mueller, Journal of Electronic Materials 39(9), 2002 (2010).

- [11] S.-Ch. Ur, Il-H. Kim, Journal of the Korean Physical Society 55(3), 942 (2009).
- [12] Y.Z. Pei, S.Q. Bai, X.Y. Zhao, W. Zhang, L.D. Chen, Solid State Sciences 10(10), 1422 (2008).
- [13] B. Duan, P. Zhai, L. Liu, Q. Zhang, X. Ruan, Journal of Solid State Chemistry 193, 8(2012).
- [14] B. Duan, P. Zhai, L. Liu, Q. Zhang, Materials Letters 79, 69 (2012).
- [15] Ch. Zhou, D. Morelli, X. Zhou, G. Wang, C. Uher, Intermetallics 19(10), 1390 (2011).
- [16] L. Zhou, P. Qiu, C. Uher, X. Shi, L. Chen, Intermetallics 32, 209(2013).
- [17] Sh. Wang, F. Fu, X. She, G. Zheng, H. Li, X. Tang, Intermetallics 19(12), 1823 (2011).
- [18] Sh. Wang, H. Li, D. Qi, W. Xie, X. Tang, Acta Materialia 59, 4805 (2011).
- [19] H. 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, USA, 2008).
- [20] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. Jeffrey, Nature 473, 66 (2011).
- [21] L.T. Strutins'ka, V.R. Bilins'kij-Slotilo, V.Ja. Mihajlovs'kij, Termoelektrika 3, 45 (2012).
- [22] L.T. Strutins'ka, V.R. Bilins'kij-Slotilo, V.Ja. Mihajlovs'kij, Fizika i himija tverdogo tila 4, 1032 (2012).
- [23] V.R. Bilinskij-Slotylo, L.N. Vyhov, V.Ja. Mihajlovs'kij, Termojelektrichestvo 1, 68 (2013).
- [24] A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, A. Kosuga, M. Ishimaru, Th. Plirdpring, R. Yimnirun, J. Jutimoosik, S. Rujirawat, Yu. Ohishi, H. Muta, Sh. Yamanaka, Journal of Applied Physics 112, 043509 (2012).
- [25] X. Su, H. Li, Q. Guo, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher, Journal of Electronic Materials 40(5), 1286 (2011).
- [26] V.R. Bilins'kij-Slotilo, L.M. Vihor, V.Ja. Mihajlovs'kij, R.M. Mochernjuk, O.F. Semizorov, Termoelektrika 3, 71 (2013).
- [27] L.M. Vihor, V.Ja. Mihajlovs'kij, V.R. Bilins'kij-Slotilo, Termoelektrika 2, 76 (2013).

L.M. Vikhor, V.Ya. Mikhailovsky, R.M. Mochernyuk

Material Optimization and Parameter Estimation of Generator Modules for Heat Recuperators

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 58029, 1 Nauky Str., Chernivtsi, Ukraine

Use of thermoelectric power converters in heat recuperators is considered as an efficient, cheap and environmentally safe method for recovery of thermal waste from industrial installations and internal combustion engines. Results are presented of composition optimization for materials based on BiTe, PbTe, TAGS (AgSbTe-GeTe), ZnSb, Mg and Mn silicides, CoSb skutterudites that are reasonable to be used for generator modules in recuperators with the operating temperature range 30 to 500 °C. Estimates are made and comparative analysis is performed of maximum efficiency of modules of these materials with the legs of homogeneous, functionally-graded, segmented and stage structures. Optimization and efficiency calculation are performed by computer methods based on optimal control theory. The results of calculations are confirmed by an example of experimental research on characteristics of two-stage modules made of materials based on BiTe, PbTe and TAGS.

Keywords: computer design, optimal materials, thermoelectric modules.