

Т.О. Маник¹, В.Р. Білінський-Слотило²

Розрахунок секційних модулів на основі Bi_2Te_3 / $PbTe$ для термоелектричних генераторів

¹Буковинський державний фінансово-економічний університет, 58000, вул. Штерна 1, Чернівці, Україна, e-mail: manykto@rambler.ru

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 58012, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна, e-mail: slotulo@mail.ru

Представлено результати розрахунків секційних термоелектричних генераторних модулів методами комп'ютерного проектування. Встановлено, що використання в двосекційних модулях в якості холодних секцій матеріалів на основі Bi_2Te_3 , а гарячих – $PbTe$ дає можливість підвищити їх ефективність у діапазоні температур 303-773 К в 1,28 разів у порівнянні з термоелектричними модулями з однорідних матеріалів.

Ключові слова: секційний термоелемент, рекуператори, ефективність.

Стаття постуила до редакції 12.09.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

В останні десятиліття, у зв'язку з підвищенням попиту на нетрадиційні джерела електроенергії, все більшу увагу привертає рекуперация теплових відходів. Термоелектрична енергія є перспективним джерелом поновлюваної енергії, а відсутність рухомих частин і можливість функціонування в екстремальних умовах забезпечують термоелектричним рекуператорам тепла високу надійність. Серед термоелектричних матеріалів, що використовуються для створення генераторних модулів на рівень гарячих температур до 500 °С традиційними є матеріали на основі Bi_2Te_3 та $PbTe$ [1, 2]. Однак, широке практичне застосування генераторів на їх основі стримується недостатньо

високим коефіцієнтом корисної дії (ККД).

Метою даної роботи є оцінка можливості збільшення ККД термоелектричних модулів з потенційно кращих матеріалів на основі Bi_2Te_3 та $PbTe$ шляхом використання секційних термоелементів.

I. Методика проведення розрахунків

Проведеним аналізом впливу технології отримання термоелектричних матеріалів на їх властивості встановлено, що матеріали, котрі виготовлені методом іскрового плазмового спікання, у порівнянні з іншими методами, характеризуються високою однорідністю, механічною міцністю і

Таблиця 1

Вартість вихідних компонентів, їх процентний вміст та густина у матеріалах, що використовуються для створення термоелектричних генераторних модулів

Матеріал	<i>Bi</i>	<i>Pb</i>	<i>Te</i>	<i>Se</i>	<i>Sb</i>	<i>S</i>	<i>Na</i>	<i>Sr</i>
Характеристики								
Ціна (2012р.), \$/кг [7]	22,4	2,5	155	127,8	13,3	0,16	0,15	0,05
Вміст вихідних компонентів у $n - Bi_2(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$, %	54,17	-	39,69	6,14	-	-	-	-
Вміст вихідних компонентів у $p - (Bi_2Te_3)_{0,24}(Sb_2Te_3)_{0,76}$, %	15,01	-	57,29	-	27,70	-	-	-
Вміст вихідних компонентів у $n - Sb_{0,004}Pb_{0,996}Te_{0,88}S_{0,12}$, %	-	63,89	34,77	-	0,15	1,19	-	-
Вміст вихідних компонентів у $p - PbTe + 2mol\%Na + 4mol\%SrTe$, %	-	60,16	38,62	-	-	-	0,14	1,08
Густина, г/см ³ [8]	9,747	11,35	6,24	4,79	6,691	2,07	0,971	2,54

Таблиця 2

Густина та вартість досліджуваних термоелектричних матеріалів

	Густина, г/см ³	Ціна, \$/кг
$n - Bi_2(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$	8,05	81,5
$p-(Bi_2Te_3)_{0,24}(Sb_2Te_3)_{0,76}$	6,891	95,84
$n - Sb_{0,004}Pb_{0,996}Te_{0,88}S_{0,12}$	9,456	55,5
$p- PbTe+2mol\%Na+4mol\%SrTe$	9,267	61,37

високими значеннями добротності. Враховуючи цю особливість проведено вибір матеріалів для досліджень:

- для віток n -типу обрано $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [3] та $Sb_xPb_{1-x}Te_{0,88}S_{0,12}$ ($0 \leq x \leq 0,008$) [4];

- для віток p -типу провідності обрано $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ ($0,16 \leq x \leq 0,24$) [5] та $PbTe + 2 mol\% Na + x mol\% SrTe$ ($0 \leq x \leq 4$) [6].

Ціни на вихідні компоненти [7] і табличні значення густини елементів [8] приведені в табл. 1. Також визначали вміст кожного елемента в твердому розчині.

Розрахунок вартості матеріалів для термоелектричних модулів проводився шляхом використання наведених у таблиці 1 даних по цінах вихідних компонентів. Результати розрахунків густини та вартості досліджуваних термоелектричних матеріалів представлені в таблиці 2.

Проектування і розрахунок характеристик генераторних модулів здійснювали за допомогою комерційного програмного пакету скінченно-елементного моделювання Comsol Multiphysics [9], використовуючи експериментальні температурні залежності термоелектричних параметрів: термоелектрорушійної сили (термо-ЕРС), електропровідності і теплопровідності приведених вище матеріалів. Температурні залежності термоелектричних параметрів апроксимували поліномами, коефіцієнти яких вводили в програму в якості вхідних даних.

Розроблено модель термоелемента, яка описує розподіл температури і потенціалу вздовж висот його віток. Рівняння розподілу фізичних полів в термоелементі отримано з законів збереження енергії

$\text{div } \vec{W} = 0$ та електричного заряду $\text{div } \vec{j} = 0$ наступним чином:

$$\vec{W} = \vec{q} + U \vec{j}, \quad (1)$$

$$\vec{q} = \kappa \nabla T + \alpha T \vec{j}, \quad \vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T, \quad (2)$$

де \vec{W} – густина потоку енергії; \vec{j} – густина електричного струму, U – електричний потенціал, T – температура, α , σ , κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності.

Враховуючи в (1) вирази (2), маємо:

$$\vec{W} = -(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T - (\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U \quad (3)$$

Тоді закони збереження приймають вид:

$$-\nabla \cdot [\xi \nabla T] - \nabla \cdot [\zeta \nabla U] = 0, \quad (4)$$

$$-\nabla \cdot (\sigma \alpha \nabla T) - \nabla \cdot (\sigma \nabla U) = 0,$$

де $\xi = \kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma$, $\zeta = \alpha \sigma T + U \sigma$

Рівняння (4) – диференціальні рівняння другого порядку в частинних похідних для шуканих функцій U і T , які потрібно було привести до однієї з стандартних форм програми Comsol Multiphysics:

$$\nabla(-C \nabla M) = 0 \quad (5)$$

Якщо $M = \begin{bmatrix} U \\ T \end{bmatrix}$, а $C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix}$, то рівняння

(5) матиме вигляд:

$$\nabla(-C_{11} \nabla U) + \nabla(-C_{12} \nabla T) = 0,$$

$$\nabla(-C_{21} \nabla U) + \nabla(-C_{22} \nabla T) = 0. \quad (6)$$

Порівнюючи рівняння (4) і (6) отримуємо значення коефіцієнтів комп'ютерної програми, що залежать від термоелектричних характеристик матеріалів:

$$C_{11} = \alpha \sigma T + U \sigma, \quad C_{12} = \kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha \sigma U, \quad C_{21} = \sigma, \quad C_{22} = \sigma \alpha. \quad (7)$$

Вхідні дані включають також температури теплопоглинаючої та тепловиділяючої поверхонь, питомий тепловий опір керамічних пластин, товщину керамічних та комутаційних пластин, питомий тепловий та електричний опір комутаційних пластин.

II. Розрахунок секційних генераторних модулів

Результати розрахунків модулів з однорідних матеріалів (вибрана оптимальна концентрація

легуючих домішок, що відповідає найвищій добротності матеріалу) кількістю термоелементів 56 пар, висотою гілок 5,6 мм і площею поперечного перерізу віток $4,3 \times 1,8 \text{ мм}^2$ наступні:

- максимальний ККД модуля на основі Bi_2Te_3 для робочого діапазону температур 30-230 °С, де за n -вітку використано $Bi_2(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$, а за p -вітку – $(Bi_2Te_3)_{0,24}(Sb_2Te_3)_{0,76}$, складає 7,5 %, а електрична потужність – 4 Вт.

- максимальний ККД модуля на основі $PbTe$ для робочого діапазону температур 30-500 °С, де за n -вітку використано $Sb_{0,004}Pb_{0,996}Te_{0,88}S_{0,12}$, а за p -вітку –

$\text{PbTe} + 2 \text{ mol\% Na} + 4 \text{ mol\% SrTe}$, складає 10,5 %, а електрична потужність – 13,6 Вт. Слід відмітити, що при перепаді температур 30-230 °С ефективність даного модуля становить тільки 3,8 %.

Таким чином, доцільним було проведення розрахунків двосекційного модуля, використовуючи Bi_2Te_3 для холодних секцій, а PbTe – для гарячих. Так як секції повинні бути з'єднані послідовно, то

$$I = \frac{\alpha_i \cdot \Delta T_i}{r_i \cdot (1 + \sqrt{1 + Z_i \cdot \bar{T}_i})} = \frac{Z_i \cdot Q_i^\lambda}{\alpha_i \cdot (1 + \sqrt{1 + Z_i \cdot \bar{T}_i})} = \text{const}, \quad (8)$$

де r_i – внутрішній опір, Z_i – добротність i -ої секції. У наближенні, що теплоти теплопровідності $Q_i \lambda$ у суміжних секціях мало відрізняються, рівність (8) виконується тільки у випадку, коли відношення добротності Z_i до коефіцієнта термоЕРС α_i матеріалів секцій однакове: $Z_i/\alpha_i = \text{const}$. Слід відмітити, що для режиму максимального ККД секційного модуля точною умовою узгодженості матеріалів секцій є рівність для кожної секції так званого фактору узгодженості матеріалів секцій s_i

$$s_i = \frac{Z_i}{(1 + \sqrt{1 + Z_i \cdot \bar{T}_i}) \cdot \alpha_i}. \quad (9)$$

Видно, що з наближення $Q_i \lambda \approx \text{const}$ в (8) слідує (9). У разі значного відхилення величин s , секції працюють не в ідеальних режимах і ККД такого термоелемента знижується.

Розрахунки факторів узгодженості матеріалів на основі Bi_2Te_3 та PbTe проводилися з використанням наступної залежності:

$$s(T) = \frac{Z(T)}{(1 + \sqrt{1 + Z(T) \cdot T}) \cdot \alpha(T)}. \quad (10)$$

За результатами розрахунків температурної залежності факторів узгодженості досліджуваних матеріалів, наведених на рис. 1, були визначені міжсекційні температури для n - та p -віток двосекційного термоелемента. Визначення оптимальних висот секцій двосекційного термоелемента на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{PbTe}$ дало можливість розрахувати основні характеристики двосекційних модулів різних конструкцій.

Оптимізація конструкції модуля залежить від варіантів виконання комутації віток: якщо комутувати термоелементи у вигляді лінійок, то їх можна з'єднувати послідовно, парно (збільшуючи струм удвічі) і т.д.; якщо ж комутацію виконувати одразу при зборці, то цим можна добитись максимальної упаковки термоелементів на заданій площі. Результати розрахунків параметрів (термоелектричних, геометричних, електричних, цінових) модулів різних конструкцій наведено в табл. 3.

Оптимізація конструкції модулів № 1 - № 4 показала, що значення їх ефективностей мало відрізняються через те, що фактор узгодженості

відношення їх ЕРС до внутрішнього опору повинно бути постійним, інакше будуть мати місце втрати електричної потужності на внутрішніх опорах секцій з великим опором і малою ЕРС. Отже, струм, що проходить у секціях віток термоелементів, повинен бути однаковим. Для режиму максимального ККД струм можна записати у вигляді

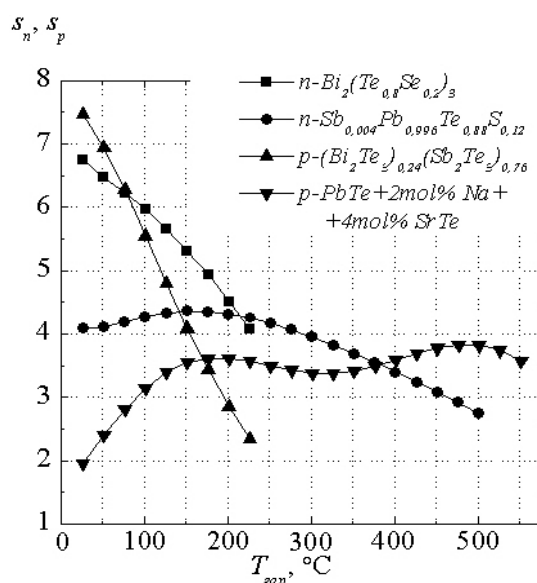


Рис. 1. Температурна залежність факторів узгодженості матеріалів на основі Bi_2Te_3 та PbTe з оптимальними концентраціями легуючих домішок для віток n - та p -типу провідності.

секцій віток враховано для кожного випадку. Розрахунок конструкції проводився для модулів розміром $40 \times 40 \text{ mm}^2$ показав, що модуль № 4 характеризується найбільшою потужністю та меншою ціною вихідних матеріалів порівняно з модулем № 1; при цьому модуль № 2 має саму низьку вартість вихідних компонентів проте характеризується занадто високими значеннями сили струму; приблизно однакову вихідну потужність мають модулі № 1 та № 3, проте для модуля № 3 задану потужність можна отримати при меншій площі модуля, а також значно нижчій вартості вихідних компонентів. Особливістю цінових параметрів є те, що модулі № 3 та № 4 характеризується однаковим значенням вартості затрат на 1 Вт вихідної потужності, а модуль № 1 потребує найбільших фінансових затрат.

Залежності ефективності від температури гарячої сторони модулів з однорідних матеріалів та двосекційних модулів з різними співвідношеннями висот секцій приведені на рис. 2. Використання двох секцій у порівнянні з односекційним модулем на

Таблиця 3

Розрахункові параметри генераторних модулів з матеріалів на основі Bi_2Te_3 і $PbTe$
при $T_{гар} = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{хол} = 30\text{ }^\circ\text{C}$

№ п/п	Параметр		Значення параметру			
			Модуль № 1	Модуль № 2	Модуль № 3	Модуль № 4
1	Площа перерізу віток, мм^2		1,8x4,3	4x4	1,5x3	
2	Площа модуля, мм^2		37,3x38,9	36,5x36,5	28,5x28,5	36,5x39
3	Кількість пар віток		64	32	56	99
4	Висота n - і p -віток, мм		5,6	4	6	
	4.1	Висота холодних секцій n -віток, мм	2,5	1,75	2,65	
	4.2	Висота гарячих секцій n -віток, мм	3,1	2,25	3,35	
	4.3	Висота холодних секцій p -віток, мм	1,6	1,15	1,75	
	4.4	Висота гарячих секцій p -віток, мм	4	2,85	4,25	
5	Загальний об'єм матеріалу, мм^3		5548	4096	3024	5346
	5.1	Об'єм матеріалу холодних секцій n -віток, мм^3	1238,4	896	667,8	1180,575
	5.2	Об'єм матеріалу гарячих секцій n -віток, мм^3	1535,6	1152	844,2	1492,425
	5.3	Об'єм матеріалу холодних секцій p -віток, мм^3	792,6	588,8	441	779,625
	5.4	Об'єм матеріалу гарячих секцій p -віток, мм^3	1981,4	1459,2	1071	1893,375
6	Загальна маса матеріалу, г		48,31	35,68	26,32	46,53
	6.1	Маса матеріалу холодних секцій n -віток, г	9,97	7,21	5,38	9,5
	6.2	Маса матеріалу гарячих секцій n -віток, г	14,52	10,89	7,98	14,11
	6.3	Маса матеріалу холодних секцій p -віток, г	5,46	4,06	3,04	5,37
	6.4	Маса матеріалу гарячих секцій p -віток, г	18,36	13,52	9,92	17,55
7	Загальна вартість вихідних матеріалів для модулів, \$		3,26	2,41	1,78	3,15
	7.1	Вартість матеріалів холодних секцій n -віток, \$	0,81	0,59	0,44	0,77
	7.2	Вартість матеріалів гарячих секцій n -віток, \$	0,80	0,60	0,44	0,78
	7.3	Вартість матеріалів холодних секцій p -віток, \$	0,52	0,39	0,29	0,52
	7.4	Вартість матеріалів гарячих секцій p -віток, \$	1,13	0,83	0,61	1,08
8	Вартість затрат матеріалу на 1 Вт потужності, \$		0,17	0,08	0,10	0,10
9	Електрична потужність P , Вт		19,4	28,1	18,4	32,5
10	Напруга U , В		6,14	3,09	5,4	9,6
11	Сила струму I , А		3,16	9,1	3,4	
12	ККД η , %		13,44	13,46	13,4	

основі $PbTe$ дозволяє збільшити ефективність у діапазоні температур 30-500 $^\circ\text{C}$ в 1,28 раз. Однак, якщо $T_{гар} \leq 230\text{ }^\circ\text{C}$, то найкращими характеристиками

володіє односекційний модуль на основі Bi_2Te_3 .

На температурній залежності ефективності для модулів М1-М3 можна відмітити вплив

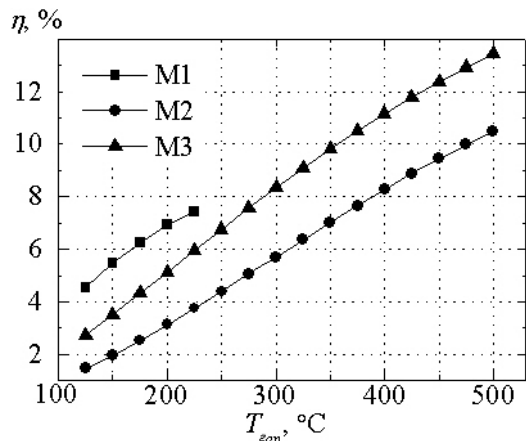


Рис. 2. Залежності ефективності від температури гарячої сторони при $T_{\text{хол}} = 30^\circ\text{C}$: M1 – односекційного модуля на основі Bi_2Te_3 ; M2 – односекційного модуля на основі PbTe ; M3 – двосекційний термоелектричний модуль на основі Bi_2Te_3 / PbTe (модуль № 1).

невідповідності між матеріалами секцій, врахувавши який, наприклад для $T_{\text{гор}} = 300^\circ\text{C}$, можна збільшити ефективність модуля в 1,11 раз.

Висновки

За допомогою комп'ютерного проектування визначено основні характеристики термоелектричних генераторних модулів з однорідних матеріалів на основі Bi_2Te_3 та PbTe , що працюють в максимально можливих для даних матеріалів інтервалах температур.

Розраховано декілька конструкцій двосекційних модулів на основі Bi_2Te_3 / PbTe , серед яких оптимальними термоелектричними параметрами (ефективністю, вихідною потужністю), геометричними розмірами та цінними характеристиками володіють модулі з розмірами термоелементів $1,5 \times 3 \text{ мм}^2$.

Отримана величина ефективності проєктованих секційних модулів вказує на можливість збільшення ККД термоелектричних рекуператорів теплових відходів на основі традиційних матеріалів.

Маник Т.О. – кандидат фізико-математичних наук, викладач;

Білинський-Слотило В.Р. – молодший науковий співробітник.

- [1] B.I. Ismail, W.H. Ahmed, Recent Patents on Electrical Engineering 2, 27 (2009).
- [2] Z.H. Dughaish, Physica B 322(1-2), 205 (2002).
- [3] Sh. Wang, W. Xie, H. Li, et.al., Intermetallics 19, 1024 (2011).
- [4] J.Q. Li, X.X. Li, F.S. Liu, et.al., Journal of Electronic Materials 42(3), 366 (2012).
- [5] J. Jiang, L. Chen, Q. Yao, et.al., Materials Transactions 46(5), 959 (2005).
- [6] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, et.al., Nature 489, 414 (2012).
- [7] Mineral commodity summaries 2013. U.S. Geological Survey (Reston, Virginia, 2013).
- [8] <http://chem.50webs.com/mendeleev/table.html>.
- [9] <http://www.comsol.com/products/multiphysics/>.

T.O. Manyk¹, V.R. Bilynskiy-Slotylo²

Calculations of Segmented Modules Based on Bi_2Te_3 / PbTe Materials for Thermoelectric Generators

¹Bukovyna State University of Finance and Economics, 58000, Shterna Str. 1, Chernivtsi, Ukraine

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58012, Kotsyubynskogo Str. 2, Chernivtsi, Ukraine

e-mail: manykto@rambler.ru, slotulo@mail.ru

The results of segmented thermoelectric generator modules calculations by computer simulation methods are presented. Found that use of Bi_2Te_3 -based materials as cold sections and PbTe -based materials as hot sections for two-section modules in the temperature range 303-773 K, allows to multiply their efficiency by 1,28 as compared to single-section ones.

Keywords: segmented thermoelement, recuperators, efficiency.