



Черкез Р.Г.

Черкез Р.Г.

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

## ПРОНИЦАЕМЫЕ ГЕНЕРАТОРНЫЕ ТЕРМОЭЛЕМЕНТЫ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ *Co-Sb*

*Приведены результаты компьютерных исследований проницаемых термоэлементов на основе *Co-Sb*. Определены оптимальные параметры и концентрации легирующих примесей, при которых реализуется максимальная эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. Показана возможность повышения КПД проницаемых термоэлементов из материалов на основе *Co-Sb* по сравнению с традиционными в 1.1 – 1.3 раза.*

**Ключевые слова:** проницаемые термоэлементы, компьютерное проектирование, материалы на основе *Co-Sb*.

*Results of computer investigations of permeable thermoelements based on *Co-Sb* are presented. Optimal parameters and concentrations of doping impurities whereby maximum efficiency of thermal into electric energy conversion is accomplished are determined. Possibility of 1.1-1.3-fold efficiency increase of permeable thermoelements of *Co-Sb* based materials as compared to conventional ones is demonstrated.*

**Key words:** permeable thermoelements, computer design, *Co-Sb* based materials.

### Введение

Использование тепловых отходов от промышленного производства и двигателей внутреннего сгорания является перспективным направлением решения задач сохранения энергоресурсов [1]. Привлекательные свойства термоэлектрического способа прямого преобразования тепловой энергии в электрическую - отсутствие подвижных частей и возможность функционирования в экстремальных условиях – обеспечивают термоэлектрическим генераторам преимущества по сравнению с другими. При этом, традиционно используют термоэлектрические модули из однородных материалов, максимальное значение параметра термоэлектрической добротности которых достигается в довольно узком диапазоне температур [2]. Это обуславливает недостаточную эффективность термоэлектрических преобразователей энергии, а, соответственно, и ограничивает возможности их практического использования.

На протяжении последнего десятилетия все большее внимание исследователей привлекают перспективные термоэлектрические материалы на основе *Co-Sb* [3]. Они являются экологически безопасными и характеризуются довольно высокими значениями коэффициентов термоЭДС и электропроводности с максимальными значениями безразмерного параметра термоэлектрической добротности  $ZT$  на уровне 1 – 1.1 в диапазоне температур 700 – 750 К [4-5].

Вместе с этим, в последнее время существенно повысился интерес к изучению проницаемых термоэлементов, у которых подведение и отвод тепла осуществляется не только

через поверхности спаев, а и за счет использования развитой поверхности теплообмена в объеме материала ветвей [6]. В таких термоэлементах обеспечивается их проницаемость для прокачки сквозь них потоков газов или жидкостей, что позволяет повысить эффективность термоэлектрического преобразования энергии. Использование проницаемых структур в термоэлектрических модулях из *Bi-Te* позволило улучшить эффективность преобразования энергии на 30 % [7].

Однако описание использования проницаемых термоэлементов из перспективных материалов на основе *Co-Sb* в литературе не встречалось. Целью данной работы является определение характеристик проницаемых генераторных термоэлементов из материалов на основе *Co-Sb*, выявление их оптимальных теплофизических и конструкционных параметров, при которых реализуется максимальная эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую.

### Физическая модель и ее математическое описание

Физическая модель проницаемого термоэлемента в режиме генерации электрической энергии представлена на рис. 1. Термоэлемент состоит из ветвей *n*- и *p*-типов проводимости, физические свойства которых зависят от температуры. Подведение тепла осуществляется путем пропускания теплоносителя сквозь ветви через каналы (поры). Каждая ветвь состоит из  $N_n$  – и  $N_p$  – сегментов соответственно, контактное сопротивление соединения  $r_0$ . Боковые поверхности ветвей адиабатически изолированы, температура теплоносителя на входе в термоэлемент  $T_m$  задана. Температура холодных спаев  $T_c$  термостатирована.

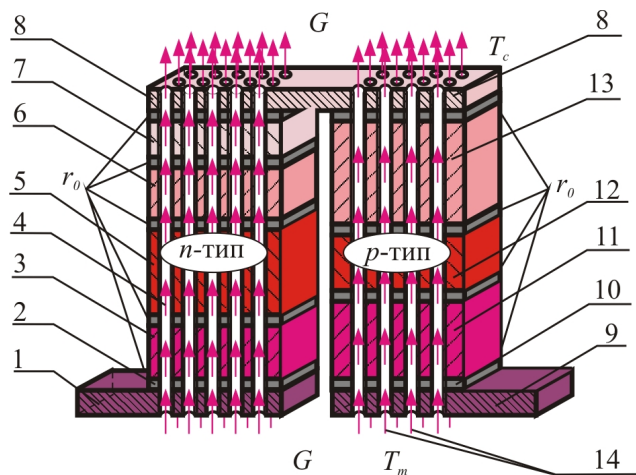


Рис. 1. Физическая модель проницаемого сегментного термоэлемента.

1, 8, 9 – коммутационные пластины; 2, 10 – коммутационные слои; 3, 5, 6, 7 – сегменты (секции) ветви *n*-типа проводимости; 4, 14 – теплоноситель; 11, 12, 13 – сегменты (секции) ветви *p*-типа проводимости.

Система дифференциальных уравнений, описывающая распределение температур и тепловых потоков в стационарном одномерном случае, в бесконечно малой части  $dx$  каждого  $k$ -го сегмента ветвей *n*- и *p*-типов проводимости, в безразмерных координатах дается соотношениями [7]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha_k j}{\kappa_k} T - \frac{j}{\kappa_k} q, \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha_k^2 j}{\kappa_k} T + \frac{\alpha_k j}{\kappa_k} q + j\rho_k + \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K I_K^2}{(S - S_K) j} (t - T), \\ \frac{dt}{dx} &= \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K I_K}{G c_p} (t - T), \end{aligned} \right\} \begin{aligned} k &= 1, \dots, N_{n,p} \\ x_{k-1} &\leq x \leq x_k \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\Pi_K^1$  – периметр канала;  $N_K$  – число каналов;  $S_K$  – площадь сечения всех каналов;  $S$  – сечение ветви вместе с каналами;  $G$  – затрата теплоносителя в каналах;  $c_p$  – удельная теплоемкость теплоносителя;  $t$  – температура теплоносителя в точке  $x$ ;  $T$  – температура ветви в точке  $x$ ;  $\alpha_T$  – коэффициент теплоотдачи;  $\alpha$  и  $\kappa$  – коэффициенты термоЭДС и теплопроводности, а  $\rho$  – удельное сопротивление материала ветви.

Удельные потоки тепла  $q$  и приведенная плотность электрического тока  $j$  определяются через

$$q = \frac{Q}{l}, \quad j = \frac{I}{S}, \quad (2)$$

где  $Q$  – мощность теплового потока, проходящего через ветвь термоэлемента;  $I$  – сила электрического тока;  $S$  – площадь поперечного сечения ветвей термоэлемента.

Необходимые для решения (1) граничные условия с учетом выделения тепла Джоуля-Ленца, обусловленного контактным сопротивлением  $r_0$  в местах соединения сегментов ветвей, формулируются в виде:

$$\begin{aligned} T_{n,p}(0) = T_C, \quad t_{n,p}(1) = T_m, \quad q_{n,p}(1) = 0, \\ T_{n,p}(x_k^+) = T_{n,p}(x_k^-), \quad q_{n,p}(x_k^+) = q_{n,p}(x_k^-) + \frac{r_0}{S_{n,p}} I, \end{aligned} \quad (3)$$

где индексы "-" и "+" обозначают значение функций непосредственно слева и справа от границы соприкосновения сегментов  $x_k$ ;  $k = 1, \dots, N$  – индекс, определяющий номер сегмента ветви.

В случае поиска оптимальных концентраций легирующих примесей, определяющих концентрации носителей тока в сегментах ветвей, необходимо задать зависимости параметров материалов  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  от температуры и концентрации носителей тока (или примесей).

Основная задача проектирования проницаемого сегментного генераторного термоэлемента – определение таких согласованных параметров (приведенная плотность тока  $j$  в ветвях, затраты теплоносителя в каналах  $G$ , концентрации легирующих примесей в материалах каждого сегмента), при которых КПД термоэлемента достигает максимального значения.

Определим КПД через отношение электрической мощности  $P$ , генерируемой термоэлементом, к изменению энтальпии теплоносителя

$$\eta = \frac{P}{\sum_{n,p} G c_p (T_m - T_C)}, \quad (4)$$

а его максимум сведем к достижению минимума функционала

$$J = \ln \left[ \sum_{n,p} \{ G c_p (T_m - T_C) \} \right] - \ln \left[ \sum_{n,p} \left\{ G c_p (T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_K)}{l} - I \left( \frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\} \right]. \quad (5)$$

Для решения такой задачи использован принцип максимума Понтрягина [8], на основе которого получены соотношения, задающие необходимые условия оптимальности. Такая методика в применении к термоэлектрическому преобразованию энергии описана во многих работах, например, [9, 10]. Она же использована и для создания компьютерной программы и исследования проницаемого термоэлемента из термоэлектрических материалов на основе Co-Sb [11].

## Результаты компьютерного исследования энергетических характеристик проницаемого сегментного генераторного термоэлемента на основе Co-Sb

Экспериментальные данные о зависимостях параметров  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\sigma$  материалов на основе Co-Sb от температуры и легирования [12, 13] были аппроксимированы в виде полиномиальных

зависимостей (рис. 2) и использованы в компьютерной программе для исследований. Расчет проницаемого сегментного термоэлемента сделан при условиях, когда коэффициент теплообмена теплоносителя (газа в каналах) принимался равным  $\alpha_T = 0.01 \text{ Вт/см}^2\cdot\text{К}$ , что достигается в каналах с диаметром  $0.02 - 0.2 \text{ см}$  при ламинарном движении теплоносителя и является типичным значением коэффициента теплоотдачи в таких условиях [14, 15]. Площадь поперечного сечения ветви вместе с каналами  $S = 1 \text{ см}^2$ , контактное сопротивление в местах соединения ветвей  $r_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Расчет проводился при условии термостатирования холодных спаев при температуре  $T_c = 300 \text{ К}$  для различных значений температур теплоносителя на входе в термоэлемент  $T_m = 900 \text{ К}$ ,  $1100 \text{ К}$ ,  $1500 \text{ К}$ . При этом, температура горячих спаев термоэлемента программно контролировалась в пределах, не превышающих значения  $800 \text{ К}$  – предельное значение температурных зависимостей материалов на основе Co-Sb (рис. 2).

В результате расчетов были найдены оптимальные значения  $j$ ,  $G$  и параметра легирования  $x$ , при которых реализуется максимальная эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. Определены зависимости коэффициента полезного действия и мощности от высоты ветви, диаметра каналов и их числа.

Зависимости максимального КПД  $\eta$  и удельной электрической мощности  $W$  проницаемого генераторного термоэлемента при оптимальных значениях  $j$ ,  $G$  и параметра легирования  $x$  ветвей от высоты ветви  $l_k$  для различных температур горячего спая приведены на рис. 3. Данные приведены для диаметра каналов  $d_k = 0.1 \text{ см}$  и числа каналов  $N_k = 25 \text{ шт. на } 1 \text{ см}^2$ .

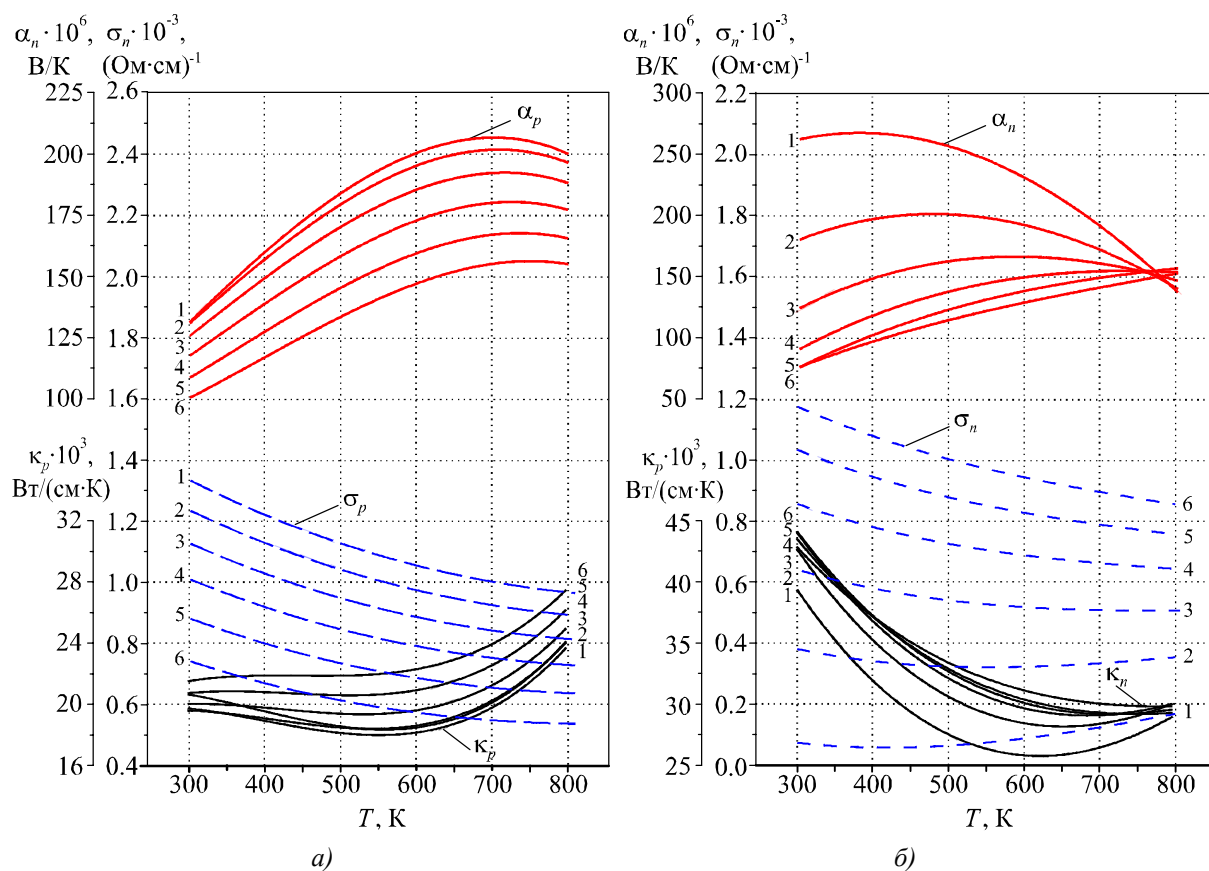


Рис.2. Температурные и концентрационные зависимости параметров материала на основе Co-Sb:  
 а) материал n-типа проводимости  $\text{CoSb}_{2.875-x}\text{Ge}_{0.125}\text{Te}_x$  для различных значений  $x$ -компонентов примеси Te [12];  
 б) материал p-типа проводимости  $\text{Yb}_x\text{La}_y\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$  для различных  $x$ -компонентов примеси Yb ( $x+y=1$ ) [13];  
 (1 –  $x = 0.050$ , 2 –  $0.150$ , 3 –  $0.250$ , 4 –  $0.350$ , 5 –  $0.450$ , 6 –  $0.550$ ).

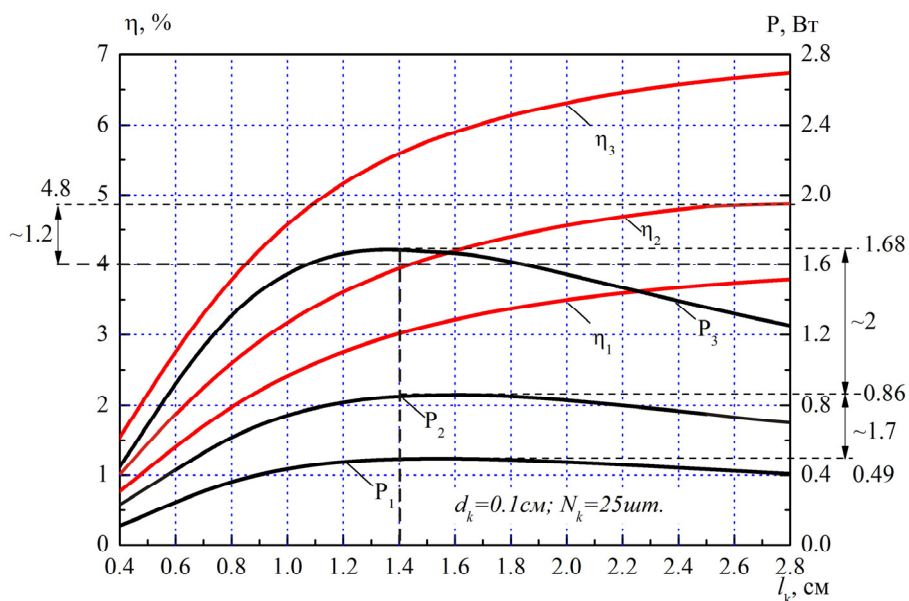


Рис. 3. Зависимости КПД и электрической мощности проницаемого термоэлемента на основе Co-Sb от длины ветви  $l_k$ .

Температура теплоносителя на входе в термоэлемент 1 –  $T_m=900$  К; 2 –  $T_m=1100$  К; 3 –  $T_m=1500$  К.

Видно, что с увеличением высоты ветви, КПД возрастает и выходит на насыщение, достигая максимального значения ( $\eta = 6.7\%$ ) при температуре теплоносителя  $T_m = 1500$  К. Электрическая мощность имеет максимум при высоте ветви  $l_k = 1.4$  см, что соответствует оптимальной высоте ветви, при которой реализуется генерация термоэлементом максимальной электрической мощности. При этом КПД для температуры теплоносителя 1100 К, приблизительно в 1.2 раза больше, чем КПД непроницаемого термоэлемента  $\eta_0$ , работающего в аналогичных условиях.

Результаты исследований влияния диаметра канала  $d_k$  на КПД и электрическую мощность проницаемого генераторного термоэлемента в оптимальных условиях для различных температур теплоносителя  $T_m$  при высоте ветви  $l_k = 1$  см и числе каналов  $N_k = 25$  шт. на  $1 \text{ см}^2$ , приведены на рис. 4.

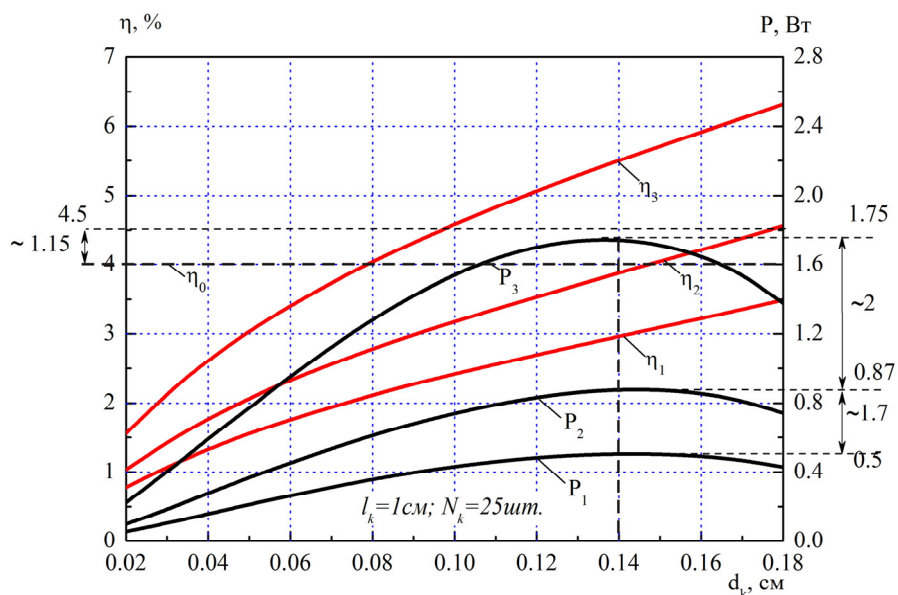


Рис. 4. Зависимости энергетических характеристик проницаемого односегментного термоэлемента от диаметра каналов  $d_k$ . Температура теплоносителя 1 –  $T_m = 900$  К; 2 –  $T_m = 1100$  К; 3 –  $T_m = 1500$  К.

Как видно из рис. 4, КПД проницаемого термоэлемента возрастает с увеличением диаметра каналов и имеет максимальные значения при температуре теплоносителя  $T_m = 1500$  К, как и в предыдущем случае. Из приведенных зависимостей видно также, что КПД проницаемого термоэлемента может быть больше классического в 1.15 раза. Электрическая мощность имеет экстремум с увеличением диаметра каналов для всех рассмотренных температур горячих спаев, однако имеет наибольшее значение  $P = 1.75$  Вт при температуре теплоносителя 1500 К, достигаемое при диаметре каналов  $d_k = 0.14$  см, что является оптимальным для получения максимальной электрической мощности.

Зависимости КПД и электрической мощности проницаемого термоэлемента от числа каналов  $N_k$  при оптимальных условиях по  $j$ ,  $G$ ,  $x$  для диаметра каналов  $d_k = 0.2$  см и высоты ветви  $l_k = 1$  см приведены на рис. 5. Полученные данные свидетельствуют, что КПД возрастает с увеличением числа каналов и достигает наибольшего значения, как и в двух предыдущих случаях, при температуре теплоносителя  $T_m = 1500$  К и составляет  $\eta = 6.8$  %. Повышение КПД может достигать 1.3 раза по сравнению с классическим термоэлементом. Электрическая мощность имеет максимум при  $N_k \sim 16$  шт./см<sup>2</sup> и составляет  $P = 1.57$  Вт.

Для различных условий работы проницаемого генераторного термоэлемента из материалов на основе Co-Sb необходимо определять свои оптимальные конструкционные параметры (высота ветви, диаметр каналов и их число), при которых будет получена максимальная электрическая мощность. КПД в оптимальных условиях работы выше, чем у классического термоэлемента в 1.1 – 1.3 раза.

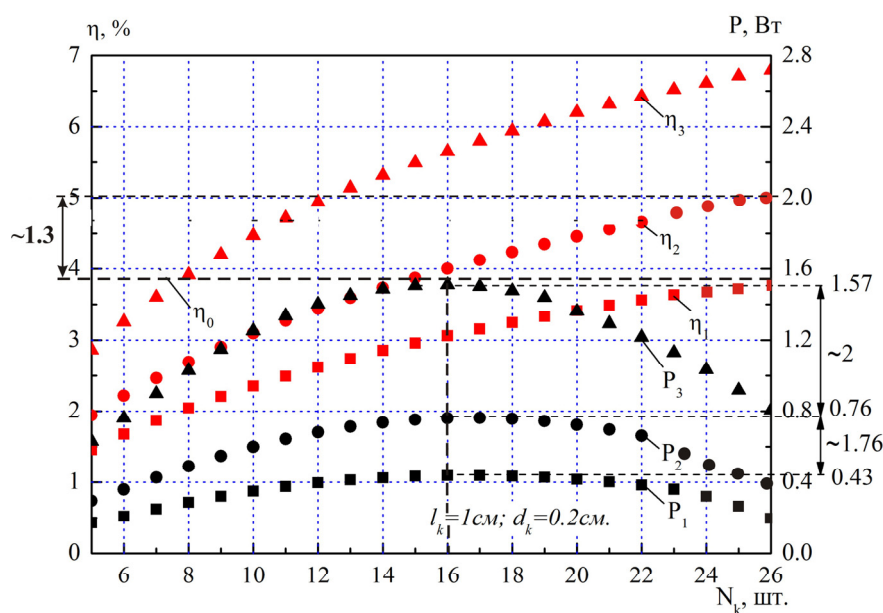


Рис. 5. Зависимости энергетических характеристик проницаемого сегментного термоэлемента от числа каналов  $N_k$ .

Температура теплоносителя 1 –  $T_m = 900$  К; 2 –  $T_m = 1100$  К; 3 –  $T_m = 1500$  К.

## Выводы

1. Представлена методика расчетов и проектирования проницаемого генераторного термоэлемента из материалов на основе Co-Sb.
2. Определено влияние конструкционных параметров (высоты ветвей и количества сегментов), в оптимальных условиях работы, на основные характеристики преобразования энергии. Найдены оптимальные конструкционные параметры: высота ветви  $l_k = 1.4$  см, диаметр каналов



$d_k = 0.14$  см, число каналов  $N_k \sim 16$  шт. на  $1 \text{ см}^2$ , при которых генерируется максимальная электрическая мощность.

- Показано, что КПД проницаемых генераторных термоэлементов из материалов на основе Co-Sb может быть приблизительно в 1.1–1.3 раза выше чем у традиционных термоэлементов, которые работают в аналогичных условиях.

## Литература

- Анатычук Л.И. Эффективность термоэлектрических рекуператоров энергии выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Л.И. Анатычук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоэлектричество – 2011. – №4. – С. 78-83.
- Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл.1. Структура и свойства материалов // Термоэлектричество – 2000.– №3. – С. 30-48.
- S.Uher, Skutterudite-Based Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano. Edited by D.M.Rowe (CRC Press, 2006), P. 34-1-34-13.
- Jae-Yong Jung, Kwan-Ho Park and Il-Ho Kim, Thermoelectric and Transport Properties of *In*-filled and *Ni*-doped *CoSb<sub>3</sub>* Skutterudites. – Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 4, October 2010, pp. 773-777.
- G.A. Lamberton, S. Bhattacharya, R.T. Littleton, M.A. Kaeser, R.H. Tedstrom, T.M. Tritt, J. Yang, and G.S. Nolas. High figure of merit in *Eu*-filled *CoSb<sub>3</sub>*-based skutterudites. – Appl. Phys. Lett. 80, 598 (2002).
- Анатычук Л.И. Проницаемый термоэлемент в режиме генерации электрической энергии / Л.И. Анатычук, Р.Г. Черкез // Термоэлектричество. – 2003. – №2. – С. 35-46.
- Анатычук Л.И. Проницаемый сегментный термоэлемент в режиме генерации электрической энергии / Л.И. Анатычук, Р.Г. Черкез // Термоэлектричество. – 2010. – №3. – С. 5-12.
- Zhou A.J., Zhu T.J., Zhao X.B., et al. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions // Journal of Electronic Materials. Vol.39, №9. 2010. P. 2002.
- Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор // Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
- Черкез Р.Г. Проектирование термоэлектрических проницаемых структур на основе силицидов *Mg* и *Mn* / Р.Г. Черкез, М.В. Максимук, П.П. Феняк // Термоэлектричество. – 2013. – №6. – С. 62-70.
- Повышение эффективности генераторных модулей на основе *CoSb* путем использования секционных и каскадных структур / В.Р. Билинский-Слотило, Л.Н. Вихор, В.Я. Михайловский и др. // Термоэлектричество. – 2013. – №3. – С. 71-76.
- Su X., Li H., Guo Q., Tang X., Zhang Q., Uher C., Structure and thermoelectric properties of *Te*- and *Ge*-doped skutterudites *CoSb<sub>2.875-x</sub>Ge<sub>0.125</sub>Te<sub>x</sub>* // Journal of Electronic Materials. Vol. 40, № 5. 2011. P.1286-1291.
- Zhou Ch., Morelli D., Zhou X., Wang G., Uher C., Thermoelectric properties of p-type *Yb*-filled skutterudite *Yb<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Co<sub>4-y</sub>Sb<sub>12</sub>* // Intermetallics. Vol. 19, №10. 2011. P. 1390-1393.
- Лобунец Ю.Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии / Ю.Н. Лобунец. – К.: Наук. думка, 1989. – 176 с.
- Котырло Г.К. Тепловые схемы термоэлектрических устройств / Г.К. Котырло, Г.М. Щеголев // К.: Наук. думка, 1973. – 215с.

Поступила в редакцию 27.06.2014.