



Черкез Р.Г.

Черкез Р.Г., док. фіз.-мат. наук, в.о. професора^{1,2}

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

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com

ВПЛИВ СЕГМЕНТУВАННЯ ГІЛОК НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОНИКНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *Co-Sb*

Приведено результати комп'ютерних досліджень впливу довжини сегментів гілок з матеріалів на основі *Co-Sb* на ефективність перетворення енергії. Визначено оптимальні режими роботи 2-сегментного термоелемента, за якої реалізуються максимальні значення ККД. Показано можливість покращення електричної потужності, що генерується при використанні 2-сегментних проникних термоелементів з матеріалів на основі *Co-Sb*, в 1.1-1.2 рази. Бібл. 14, рис. 2.

Ключові слова: проникні термоелементи, сегментні матеріали, комп'ютерне проектування, матеріали на основі *Co-Sb*.

Вступ

Дана робота є продовженням досліджень, початих в роботі [1] і присвячена використанню теплових відходів за допомогою проникних сегментних термоелементів. Відомо, що використання сегментованих гілок в термоелементах дозволяє підвищити ККД та генеровану електричну потужність [2]. Це досягається як за рахунок розширення робочого інтервалу температур при сегментуванні гілок, так і за рахунок вибору матеріалів з максимальним значенням добротності у всьому температурному діапазоні. Разом з тим, упродовж останніх десятиліть увагу дослідників привертають перспективні матеріали - скутерудити на основі *Co-Sb* [3], які є перспективними для застосування в високотемпературних гілках термоелектричних генераторів в інтервалі температур до 800 К. Вони характеризуються достатньо високими значеннями коефіцієнтів термоЕРС і електропровідності. Максимальні значення ZT таких матеріалів становлять 1-1.1 при температурі 700 К [4 – 5].

Однак, дослідження використання проникних термоелементів з сегментних матеріалів на основі *Co-Sb*, в літературі не зустрічались. Тому, метою роботи є визначення характеристик проникних сегментних термоелементів з матеріалів на основі *Co-Sb* в режимі генерації електричної енергії. Виявлення оптимальних умов їх роботи та параметрів, за яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

Фізична модель та її математичний опис

Фізичну модель проникного термоелемента в режимі генерації електричної енергії представ-

лено на рис. 1. Термоелемент складається з віток n - та p -типів провідності, фізичні властивості яких залежать від температури. Підведення тепла здійснюється шляхом пропускання теплоносія крізь вітки через канали (пори). Кожна вітка складається з N_n і N_p – сегментів відповідно, контактний опір з'єднання r_0 . Бічні поверхні віток адіабатно ізолювані, температура теплоносія на вході в термоелемент T_m задана. Холодні спаї термостатовано за температури T_c .

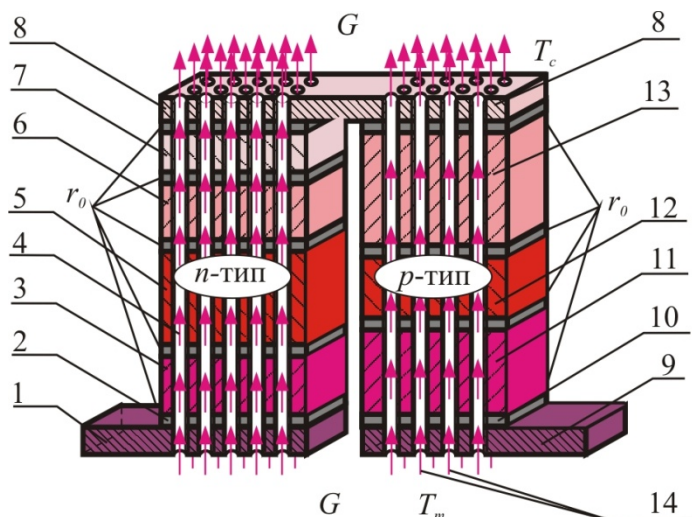


Рис. 1. Фізична модель проникного сегментного термоелемента.

- 1, 8, 9 – комутаційні пластини; 2, 10 – комутаційні шари;
3, 5, 6, 7 – сегменти гілки n -типу провідності; 4, 14 – теплоносії;
11, 12, 13 – сегменти (секції) гілки p -типу провідності.

Система диференціальних рівнянь, яка описує розподіл температур і теплових потоків у стаціонарному одновимірному випадку, в нескінченно малій частині dx кожного k -го сегменту віток n - і p -типів провідності, в безрозмірних координатах дається співвідношеннями [7]:

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

де P_K^1 – периметр каналу; N_K – число каналів, S_K – площа перерізу всіх каналів, S – переріз вітки разом з каналами, G – витрата теплоносія в каналах, c_p – питома теплоємність теплоносія, t – температура теплоносія в точці x , T – температура вітки в точці x , α_T – коефіцієнт тепловіддачі, α , κ , ρ – коефіцієнти термоЕРС, теплопровідності і питомий опір матеріалу гілки.

Питомі потоки тепла q і приведена густина електричного струму j визначаються через

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

де Q – потужність теплового потоку, що проходить через гілку термоелемента, I – електричний струм, S – площа поперечного перерізу віток термоелемента.

Необхідні для розв'язання (1) граничні умови з урахуванням виділення тепла Джоуля-Ленца, обумовленого контактним опором r_0 в місцях з'єднання сегментів гілок, мають вигляд:

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

де індекси "-" і "+" позначають значення функцій безпосередньо ліворуч і праворуч від границі стику сегментів x_k ; $k = 1, \dots, N$ – індекс, що визначає номер сегмента вітки.

Для пошуку оптимальних значень концентрацій легуючих домішок, що визначають концентрації носіїв струму в сегментах гілок, необхідно задати залежності параметрів матеріалів α , κ , ρ від температури та концентрації носіїв струму (або домішок). Основним завданням проектування проникного сегментного генераторного термоелемента є визначення таких узгоджених параметрів (зведена густина струму j у гілках, витрати теплоносія в каналах G , концентрації легуючих домішок у матеріалах кожного сегменту) за яких ККД термоелемента досягає максимального значення.

ККД визначимо через відношення електричної потужності P , що генерується термоелементом, до зміни ентальпії теплоносія:

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

Задачу знаходження умов максимуму ККД зручно звести до задачі знаходження умов досягнення мінімуму функціоналу:

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

Для розв'язання задачі використано принцип максимуму Понтрягіна [8], що дає необхідні умови оптимальності:

1. Оптимальні значення питомої густини струму в вітках термоелемента j мають задовольняти рівностям

$$-\left[\frac{\partial J}{\partial j} \right]_{n,p} + \sum_{n,p} \int_0^1 \left[\psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial j_k} + \psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial j_k} + \psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial j_k} \right]_{n,p} dx = 0, \quad (6)$$

де $(f_1^k, f_2^k, f_3^k)_{n,p}$ – праві частини рівнянь (1), $\psi = (\psi_1^k, \psi_2^k, \psi_3^k)_{n,p}$ – вектор-функція імпульсів [3, 4], що визначається з розв'язку допоміжної системи диференціальних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_1}{dx} &= \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} R_1 \psi_1 - \left(\frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} R_2 - \frac{\alpha_e I_k}{(S - S_K) j_k} \right) \psi_2 + \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K}{G c_p} \psi_3, \\ \frac{d\psi_2}{dx} &= \frac{j_k}{\kappa_k} \psi_1 - \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} \psi_2, \\ \frac{d\psi_3}{dx} &= -\frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K I_k}{(S - S_K) j_k} \psi_2 - \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K}{G c_p} \psi_3, \end{aligned} \right\}_{n,p} \quad (7)$$

$$\text{де } \left. \begin{aligned} R_1 &= 1 + \frac{d \ln \alpha}{dT} T - \frac{d \ln \kappa}{dT} \left(T + \frac{q}{\alpha} \right), \\ R_2 &= R_1 + \frac{\kappa}{\alpha^2 \sigma} \frac{d \ln \sigma}{dT} + \frac{d \ln \kappa}{dT} \left(T + \frac{q}{\alpha} \right). \end{aligned} \right\}_{n,p},$$

з граничними умовами:

$$\begin{aligned} \psi_1^{n,p}(1) &= 0, \\ \psi_2^{n,p}(0) &= \frac{j(S - S_k)}{l}, \\ \psi_3^{n,p}(0) &= \frac{Gc_p}{\sum_{n,p} \left\{ Gc_p(T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_k)}{l} - I \left(\frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\}}. \end{aligned} \quad (8)$$

2. Оптимальні значення витрати теплоносія G в каналах

$$-\left[\frac{\partial J}{\partial G} \right]_{n,p} + \sum_{n,p} \int_0^1 \left[\psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial G} + \psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial G} + \psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial G} \right] dx = 0. \quad (9)$$

3. Оптимальні значення концентрацій легуючих домішок в матеріалі кожного сегмента C_k визначаються із співвідношень

$$\int_0^1 \left[\psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial C_k} + \psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial C_k} + \psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial C_k} \right] dx = 0, \quad k = 1, \dots, N_{n,p}. \quad (10)$$

У випадку проектування термоелемента для фіксованих матеріалів у сегментах умови оптимальності (10) не беруться до уваги. Таку методику в застосуванні до термоелектричного перетворення енергії описано, наприклад, у працях [2, 9]. Її було використано для створення комп'ютерної програми та дослідження проникного сегментного термоелемента з матеріалів на основі Co-Sb.

Результати комп'ютерних досліджень проникного сегментного генераторного термоелемента на основі Co-Sb

Результати розрахунків залежності ККД та електричної потужності від висоти сегмента гілки представлено на рис.2. Тут представлено залежності для 1- та 2-сегментної гілки проникного термоелемента для різних температур теплоносія на вході в термоелемент. Дані наведено для випадку, коли площа поперечного перерізу гілки разом з каналами складала $S = 1 \text{ см}^2$, контактний опір в місцях з'єднання гілок становив величину $r_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Розрахунок проводився при умові термостатування холодних спаїв за температури $T_c = 300 \text{ К}$ для різних значень температур теплоносія на вході в термоелемент $T_m = 900 \text{ К}, 1100 \text{ К}, 1500 \text{ К}$. При цьому, температура гарячих спаїв термоелемента програмно контролювалась, щоб вона не перевищувала значення 800 К – граничне значення температурних залежностей матеріалів на основі Co-Sb.

В результаті розрахунків були знайдені оптимальні значення j , G та параметру легування x , за яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Визначено залежності коефіцієнта корисної дії та потужності від висоти вітки.

Залежність максимального ККД η та питомої електричної потужності W проникного генераторного термоелемента за оптимальних значень j , G та параметра легування x віток від висоти вітки l_k для різних температур теплоносія наведено на рис. 2. Дані наведено для діаметру каналів $d_k=0.1$ см та числа каналів $N_k=25$ шт. на 1 см².

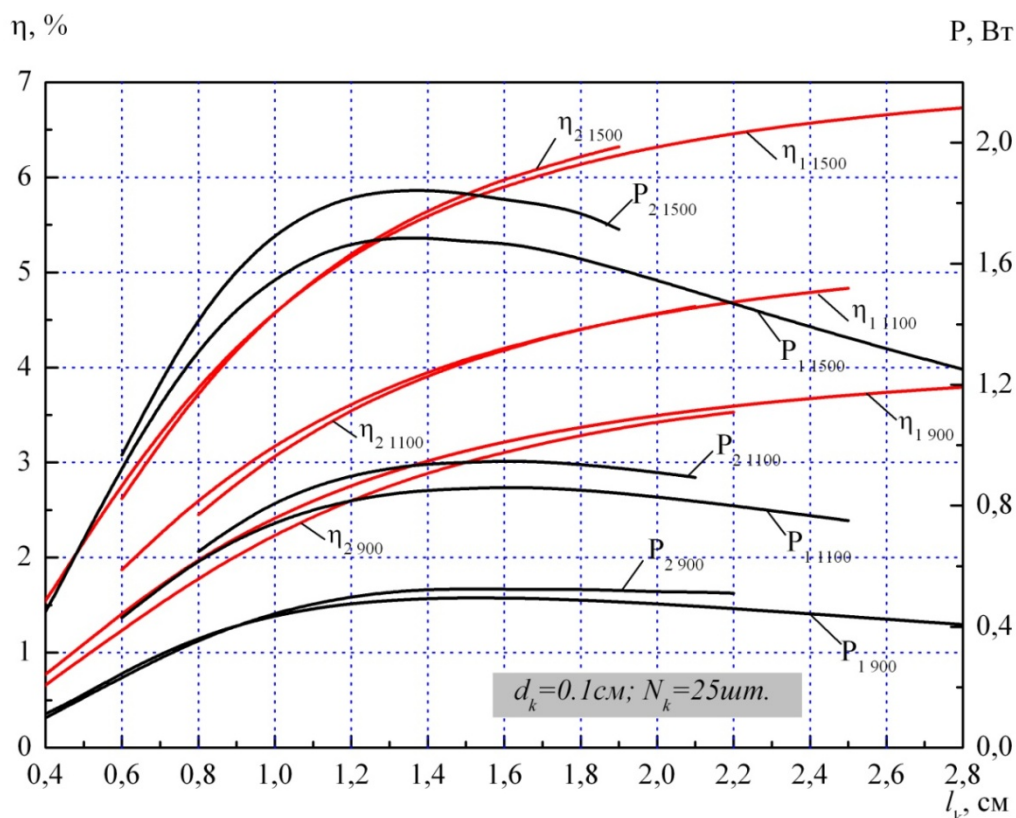


Рис. 2. Залежність ККД η та питомої електричної потужності W проникного генераторного термоелемента від висоти сегмента вітки l_k

Видно, що генерована електрична потужність має максимум за висоти сегмента гілки, що знаходиться в інтервалі $1.0 \div 1.6$ см. Виграш у електричній потужності при використанні 2-сегментної вітки може складати 10-20 %. В разі використання 2-сегментної вітки за величини контактного опору $r_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² істотного виграшу в ККД не спостерігається. Це обумовлено негативним впливом тепла Джоуля-Ленца в місцях з'єднання сегментів гілок. При зменшенні контактного опору в місцях з'єднання сегментів гілок можна досягти більших значень ККД.

Висновки

1. Визначено вплив сегментування віток проникного термоелемента з матеріалів на основі Co-Sb на основні характеристики перетворення енергії. Знайдено оптимальні параметри 2-сегментного проникного термоелемента, за яких реалізується максимальна ефективність перетворення енергії.

2. Показано, що електрична потужність, що генерується 2-сегментним проникним термоелементом з матеріалів на основі Co-Sb, може бути у 1.1-1.2 рази більше.

Література

1. Черкез Р.Г. Проникні генераторні термоелементи з матеріалів на основі Co – Sb // Термоелектрика. – 2014. – № 3. – С. 75-81.
2. Анатичук Л. И. Термоэлектричество:[монография]. Т. 4.Функционально-градиентные термоэлектрические материалы / Л. И. Анатичук, Л. Н. Вихор. - Черновцы : Букрек, 2012. - 180с.
3. C.Uher, Skutterudite-Based Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano. Edited by D.M.Rowe (CRC Press, 2006), P.34-1–34-13.
4. Jae-Yong Jung, Kwan-Ho Park and Il-Ho Kim. Thermoelectric and Transport Properties of In-filled and Ni-doped CoSb₃ Skutterudites. - Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 4, October 2010, pp. 773-777.
5. 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 CoSb₃-based skutterudites. - Appl. Phys. Lett. 80, 598 (2002).
6. Анатичук Л.И. Проникний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Анатичук Л.И., Черкез Р.Г. // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 35-46.
7. Анатичук Л.И. Проникний сегментний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Л.И. Анатичук, Р.Г. Черкез // Термоелектрика. – 2010. – №3.– С. 5-12.
8. 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.
9. Черкез Р.Г. Проектування термоелектричних проникних структур на основі силіцидів Mg і Mn / Черкез Р.Г., Максимук М.В., Феняк П.П. // Термоелектрика. – 2013. – №6. – С. 62-70.
10. Білинський-Слотило В.Р. Підвищення ефективності генераторних модулів на основі CoSb шляхом використання секційних і каскадних структур / Білинський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М., Семізорів О.Ф. // Термоелектрика. – 2013. – №3. – С. 71-76.
11. Su X., Li H., Guo Q., Tang X., Zhang Q., Uher C. Structure and thermoelectric properties of Te- and Ge-doped skutterudites CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x // Journal of Electronic Materials. Vol.40, № 5. 2011. P.1286-1291.
12. Zhou Ch., Morelli D., Zhou X., Wang G., Uher C. Thermoelectric properties of p-type Yb-filled skutterudite Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb₁₂ // Intermetallics. Vol. 19, №10. 2011. P.1390-1393.
13. Лобунец Ю. Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии / Ю. Н. Лобунец, Киев Наук. думка, 1989, 176 с.
14. Котырло Г. К., Тепловые схемы термоэлектрических устройств / Г. К. Котырло, Г. М. Щеголев // -К.:Наукова думка. - 1973. -215с.

Надійшла до редакції 04.03.2019

Черкез Р.Г., *док. физ.-мат. наук, и.о. профессора*^{1,2}

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatyach@gmail.com*;

²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

ВЛИЯНИЕ СЕГМЕНТИРОВАНИЯ ВЕТОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОНИЦАЕМОГО ТЕРМОЭЛЕМЕНТА ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Co-Sb

Приведены результаты компьютерных исследований влияния длины сегментов ветвей из материалов на основе Co-Sb на эффективность преобразования энергии. Определены оптимальные режимы работы 2- сегментного термоэлемента, по которой реализуются максимальные значения КПД. Показана возможность улучшения электрической мощности, которая генерируется при использовании 2-сегментных проницаемых термоэлементов из материалов на основе Co-Sb, в 1.1-1.2 раза.

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

Cherkez R.G., *dok. Phys.-mat. Sciences, Acting professor*^{1,2}

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, *e-mail: anatyach@gmail.com*;
Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynsky str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine

EFFECT OF LEG SEGMENTATION ON THE EFFICIENCY OF PERMEABLE THERMOELEMENT OF Co-Sb BASED MATERIALS

The results of computer research on the effect of leg segment length of Co-Sb-based material on energy conversion efficiency are presented. The optimal operating modes of a 2-segment thermoelement are determined whereby the maximum efficiency values are realized. The possibility of 1.1-1.2-fold increase of the electric power generated by using 2-segment permeable thermoelements of Co-Sb-based materials is demonstrated. Bibl. 14, Fig. 2.

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

References

1. Cherkez R.G. (2014). Permeable generator thermoelements of Co-Sb based materials. *J.Thermoelectricity*, 3, 75-81.
2. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Thermoelectricity. Vol.4. Functionally-graded thermoelectric materials*. Chernivtsi: Bukrek.
3. Uher C. (2006). Skutterudite-based thermoelectrics. In: *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*. D.M.Rowe (Ed.). Boca-Raton: CRC Press.
4. Jung Jae-Yong, Park Kwan-Ho and Kim Il-Ho (2010). Thermoelectric and transport properties of In-filled and Ni-doped CoSb₃ skutterudites. *J. of the Korean Physical Society*, 57 (4), 773-777.
5. Lambertson G.A., Bhattacharya S., Littleton R.T., Kaeser M.A., Tedstrom R.H., Tritt T.M., Yang J., and Nolas G.S. (2002). High figure of merit in Eu-filled CoSb₃-based skutterudites. *Appl. Phys. Lett.* 80, 598.
6. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. (2003). Permeable thermoelement in electric energy generation mode. *J.Thermoelectricity*, 2, 35-46.
7. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. (2010). Permeable segmented thermoelement in electric energy generation mode. *J.Thermoelectricity*, 3, 5-12.
8. Zhou A.J., Zhu T.J., Zhao X.B., et al. (2010). Improved thermoelectric performance of higher manganese silicides with Ge additions. *J.Electronic Materials*, 39(9), 2002.
9. Cherkez R.G., Maksimuk M.V., Fenyak P.P. (2013). Design of thermoelectric permeable structures based on Mg and Mn silicides. *J.Thermoelectricity*, 6, 62-70.
10. Bilinsky-Slotylo V.R., Vikhor L.M., Mykhailovsky V.Ya., Mocherniuk R.M., Semizorov O.F. (2013). Efficiency improvement of generator modules based on CoSb through use of segmented and multi-stage structures. *J.Thermoelectricity*, 3, 71-76.
11. Su X., Li H., Guo Q., Tang X., Zhang Q., Uher C. (2011). 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.
12. Zhou Ch., Morelli D., Zhou X., Wang G., Uher C. (2011). Thermoelectric properties of p-type Yb-filled skutterudite Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb₁₂. *Intermetallics*, 19(10), 390-1393.
13. Lobunets Yu.N. (1989). *Metody raschiota i proektirovaniia termoelektricheskikh preobrazovatelei energii* [Methods of calculation and design of thermoelectric power converters]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
14. Kotyrla G.K., Schegolev G.M. (1973), *Teplovyiie skhemy termoelektricheskikh ustroystv* [Heat diagrams of thermoelectric devices]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

Submitted 04.03.2019