

Черкез Р.Г., доктор фіз.-мат. наук^{1,2}

Порубаний О.М., аспірант²

Жукова А.С., студент²

Дубінін М.О., студент³

Панасюк Н.В., студент²

¹ Інститут термоелектрики НАН та МОН України,

вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,

вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

³ Подільський державний університет, вул. Шевченка, 13,

Кам'янець-Подільський, 32316, Україна

e-mail: anatyach@gmail.com

КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ПРОНИКНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНО-ГРАДІЄНТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ В РЕЖИМІ ГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

На основі принципу максимуму Л.С. Понтрягіна теорії оптимального керування представлено методику проектування оптимальних функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ) для проникних термоелектричних елементів. Створено алгоритм та комп'ютерну програму, яку апробовано для знаходження оптимального ФГМ для віток n- та p- типів провідності на основі Bi-Te-Se-Sb. Показано, що в оптимальних умовах, досягається підвищення ККД при використанні проникних генераторних термоелементів із ФГМ у 1.3 – 1.7 раз порівняно з традиційними термоелементами із однорідних віток.

Ключові слова: комп'ютерне проектування, проникні структури.

Вступ

Можливості широкого практичного застосування термоелектрики для створення джерел електричної енергії в першу чергу залежать від їх коефіцієнта корисної дії (ККД). Основними шляхами підвищення ККД прийнято вважати перш за все покращення добротності термоелектричних матеріалів $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ (α – термоЕРС, σ – електропровідність, κ – теплопровідність) і зниження втрат в системах підводу та відводу тепла.

Аналіз літератури. Основні методи підвищення добротності термоелектричних матеріалів були сформульовані ще А.Ф. Іоффе в середині минулого століття [1]. Вони зводяться до оптимізації термоелектричного матеріалу шляхом відповідного легування активними домішками для досягнення максимальних значень $\alpha^2 \sigma$ і легуванням матеріалу ізовалентними домішками заміщення для зниження теплопровідності. Такі методи застосовувались до ряду матеріалів, що привело до зростання добротності і, відповідно, сприяло широкому застосуванню термоелектрики.

Однак в останнє десятиліття, незважаючи на численні дослідження, подальший ріст добротності термоелектричних матеріалів є незначним. Стає очевидним, що наведені вище методи себе вичерпали. Виникла необхідність пошуку нових шляхів підвищення ефективності. Тому все більше уваги приділяється дослідженням одномірних і нитковидних структур, плівкових матеріалів і композитів із квантовими ямами. На жаль, до сьогодні ці методи ще не дали вагомих практичних результатів в термоелектриці. Досліджуються також термоелектричні матеріали з програмованою функціональною неоднорідністю (ФГМ), якими досягається підвищення ККД за рахунок застосування об'ємних термоелектричних ефектів і правильного врахування температурної залежності властивостей матеріалів [2, 3]. Такий метод, на сьогодні, розглядається як найбільш реалістичний для підвищення ККД термоелектричного перетворення енергії.

Покращення системи теплообміну полягає в інтенсифікації теплообміну, яке можна реалізувати у випадку коли тепло підводиться або відводиться не тільки через поверхні гарячих і холодних спаїв, а і задіявши об'єм віток термоелементів. Такі термоелементи роблять проникними для теплоносіїв, завдяки чому їх прийнято називати проникними [6 – 8].

Одним з перших на можливість підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії шляхом застосування проникних термоелементів вказав у своїх авторських свідоцтвах І.В. Зорін. Послідовне дослідження можливостей термоелементів із проникними вітками проведено в Україні. У роботі [9] наведено класифікацію варіантів фізичних моделей таких термоелементів. Дослідження екстремальних енергетичних характеристик генераторного термоелемента з проникних віток при пропусканні теплоносія від гарячих спаїв до холодних підтвердили можливості істотного підвищення ККД [10], де такі задачі розв'язувалися для однорідного матеріалу віток термоелемента без урахування температурних залежностей його параметрів.

Оскільки збільшення ККД досягається як шляхом використання проникних для теплоносія віток термоелементів, так і при використанні неоднорідних матеріалів, то перспективними є дослідження можливостей сумісного впливу цих двох чинників на ефективність перетворення енергії. Виникає нова оптимізаційна задача, яка полягає в тому, що необхідно знайти такі оптимальні параметри (витрата теплоносія, густина електричного струму, тощо) які узгоджені з оптимальною функцією розподілу неоднорідності термоелектричних матеріалів віток (ФГМ), при яких досягається найбільше значення ККД генераторного термоелемента.

Модель проникного ФГМ термоелемента, математичний опис та метод розв'язку задачі

Фізична модель проникного термоелемента з ФГМ, що працює в режимі генерації електричної енергії представлено на рис.1. Вона містить вітки n - і p -типів провідності, властивості яких змінюються з координатою x внаслідок їх залежності від температури $T(x)$ і концентрації носіїв струму $\xi(x)$. Температура теплоносія, що підводиться до термоелемента – T_m , температура холодних спаїв термоелемента T_c . Враховується наявність контактних опорів r_0 у місцях з'єднання комутаційних пластин з вітками термоелемента. Бічні поверхні віток ізольовані. Теплоносій прокачується крізь термоелемент. Тепло від теплоносія, через теплообмін з внутрішньою поверхнею каналів віток, передається матеріалу та створює розподіл температур в матеріалі віток. Дія термоелектричних ефектів приводить до виникнення термоЕРС.

холодних спаїв T_c , теплоносія T_m та за умови теплової ізоляції гарячих спаїв. Тому, граничні умови для системи диференціальних рівнянь (1), наступні:

$$t_{n,p}(1) = T_m, \quad q_n(1) + q_p(1) = 0, \quad T_n(1) = T_p \quad (1)$$

$$T_{n,p}(0) = T_c, \quad (2)$$

Задачу досягнення максимуму ККД:

$$\eta = \frac{W}{Q_p} \quad (3)$$

де $W = \sum_{n,p} \left\{ G_{c_p} (T_m - t(0)) + \left(q(0) + j \frac{r_0}{l} \right) \frac{j(S - S_K)}{l} \right\}$ – електрична потужність, яка генерується термоелементом; $Q_p = \sum_{n,p} G_{c_p} (T_m - T_c)$ – теплова енергія теплоносія; r_0 – контактний опір, зручно звести до задачі досягнення мінімуму функціонала:

$$J = \ln \left[\sum_{n,p} \left\{ G_{c_p} (T_m - T_c) \right\} \right] - \ln \left[\sum_{n,p} \left\{ G_{c_p} (T_m - t(0)) + \left(q(0) + j \frac{r_0}{l} \right) \frac{jS}{l} \right\} \right] \quad (4)$$

На мові теорії оптимального керування завдання оптимізації полягає в тому, щоб визначити витрати теплоносія G , густину генеруючого струму j і функції концентрації носіїв у матеріалі віток $\xi_{n,p}(x)$ (або значення концентрації $\xi_{n,p}$, для випадку пошуку оптимально однорідного матеріалу віток), які при обмеженнях, що накладаються системою, (1), (2) надають функціоналу J найменшого значення.

Для розв'язку такої оптимізаційної задачі використано принцип максимуму Л.С. Понтрягіна [10] математичної теорії оптимального керування. Для мінімуму J необхідно, щоб виконувались наступні умови:

1. Густина струму має задовольняти рівнянню:

$$-\frac{\partial J}{\partial j} + \sum_{n,p} \int_0^1 \frac{\partial H(\psi, T, q, t, j, G)}{\partial j} dx = 0 \quad (5)$$

2. Витрата теплоносія в каналах має задовольняти рівнянню:

$$-\frac{\partial J}{\partial G} + \sum_{n,p} \int_0^1 \frac{\partial H(\psi, T, q, t, j, G)}{\partial G} dx = 0 \quad (6)$$

3. Функції неоднорідності матеріалів віток $\xi_{n,p}(x)$ визначаються з умови:

$$H_{n,p}^*(T(x), q(x), t(x), \psi(x), \xi(x), j, G) = \max_{\xi_{n,p} \in U_\xi} H_{n,p}(T(x), q(x), t(x), \psi(x), \xi, j, G) \quad (7)$$

У випадку пошуку оптимально однорідних матеріалів, замість (7) для знаходження оптимальних значень концентрації носіїв струму в вітках $\xi_{n,p}$, необхідно використати співвідношення

$$\begin{aligned} -\frac{\partial J}{\partial \xi_n} + \int_0^1 \frac{\partial H_n(\psi, T, q, t, j, G)}{\partial \xi_n} dx &= 0, \\ -\frac{\partial J}{\partial \xi_p} + \int_0^1 \frac{\partial H_p(\psi, T, q, t, j, G)}{\partial \xi_p} dx &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Тут H – функція Гамільтона-Понтрягіна

$$H_{n,p} = (\psi_1 f_1 + \psi_2 f_2 + \psi_3 f_3)_{n,p}, \quad (9)$$

де $(f_1, f_2, f_3)_{n,p}$ – праві частини системи диференціальних рівнянь (1), $\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3)_{n,p}$ – вектор імпульсів, що визначається з розв'язку допоміжної системи диференціальних рівнянь, канонічно спряжених системі (1)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_1}{dx} &= \frac{\alpha j}{\kappa} R_1 \psi_1 - \left(\frac{\alpha j}{\kappa} R_2 - \frac{\alpha_e l}{(S - S_K) j} \right) \psi_2 + \frac{\alpha_e}{Gc_p} \psi_3, \\ \frac{d\psi_2}{dx} &= \frac{j}{\kappa} \psi_1 - \frac{\alpha j}{\kappa} \psi_2, \\ \frac{dt}{dx} &= -\frac{\alpha_e l}{(S - S_K) j} \psi_2 - \frac{\alpha_e}{Gc_p} \psi_3, \end{aligned} \right\}_{n,p} \quad (10)$$

де

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

з граничними умовами

$$\begin{aligned} \psi_1^n(1) + \psi_1^p(1) &= 0, & \psi_2^n(1) &= \psi_2^p(1), \\ \psi_2^{n,p}(0) &= -\frac{\frac{j(S - S_K)}{l}}{\sum_{n,p} \left\{ Gc_p (T_m - t(0)) + \left(q(0) + j \frac{r_0}{l} \right) \frac{j(S - S_K)}{l} \right\}}, \\ \psi_3^{n,p}(0) &= -\frac{Gc_p}{\sum_{n,p} \left\{ Gc_p (T_m - t(0)) + \left(q(0) + j \frac{r_0}{l} \right) \frac{j(S - S_K)}{l} \right\}}. \end{aligned} \quad (11)$$

На основі системи рівнянь (1), (2), (5) – (11) розроблено комп'ютерну програму яка дозволяє визначити оптимальний розподіл концентрації носіїв струму $\xi_{n,p}(x)$, витрату теплоносія G та густину електричного струму j , при яких коефіцієнт корисної дії (3) проникного термоелемента буде максимальним.

Результати розрахунків проникного термоелемента з матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*

Розглянемо застосування описаного методу для розрахунку проникного термоелемента з висотою віток 1 см, площею поперечного перерізу $S - S_K = 1 \text{ см}^2$, температура холодних спаїв складала $T_C = 300 \text{ К}$; матеріали віток – тверді розчини $Bi_2(TeSe)_3$ n -типу провідності і $(BiSb)_2Te_3$ для вітки p -типу провідності. На рис. 3 наведено температурні та концентраційні залежності таких матеріалів, отримані апроксимацією експериментальних даних з літературних джерел [10].

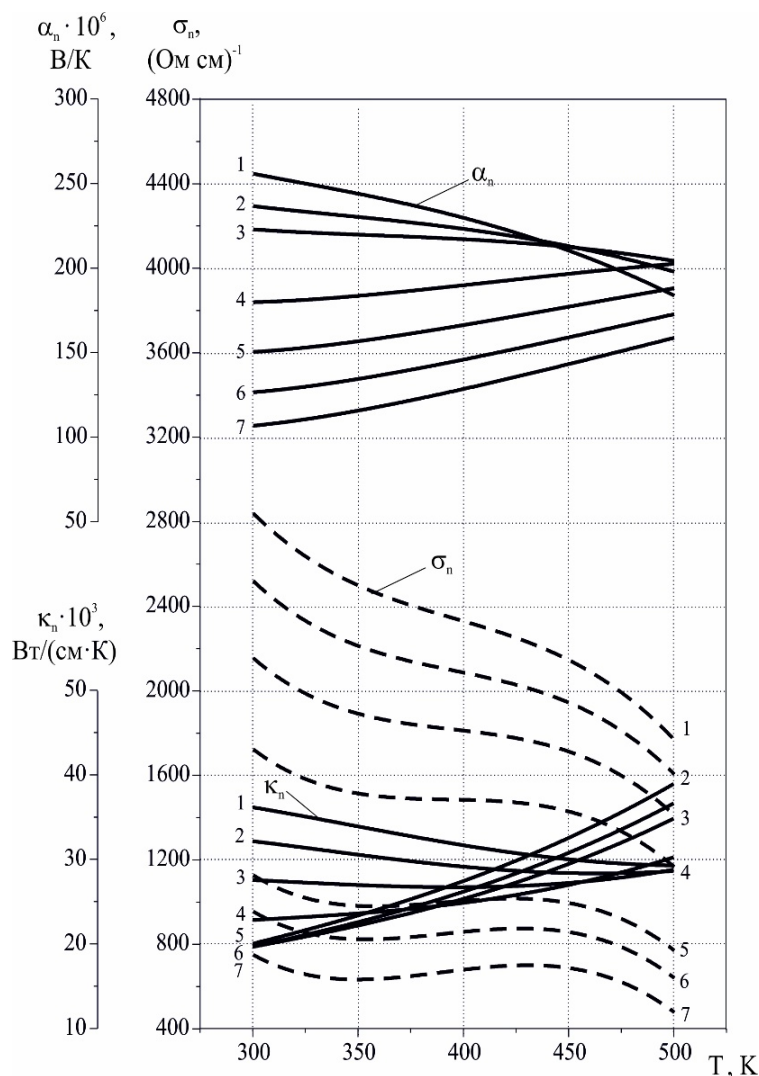


Рис. 2. Температурні залежності параметрів матеріалу для різних концентрацій носіїв струму:
1 – $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 – $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 3 – $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 4 – $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 5 – $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 6 – $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 7 – $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Данні матеріали найбільш широко використовуються для створення термоелектричних елементів та модулів на їх основі, що працюють в діапазоні температур 300 – 500К. Наведені

залежності використовувались як обмеження, що накладаються на властивості матеріалів віток при комп'ютерних розрахунках.

Приклад оптимального розподілу ФГМ для матеріалу віток n - і p -типів провідності наведений на рис. 4. При такому розподілі найкращим чином реалізуються об'ємні термоелектричні ефекти, що надає максимального значення ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Були проведені розрахунки ККД проникних термоелементів при використанні функціонально-градієнтних матеріалів та порівняння отриманих результатів із ККД проникного термоелемента, виготовленого з однорідного матеріалу. Розроблені методи комп'ютерного проектування дозволяють як нульове наближення одержати значення ККД для проникного термоелемента з однорідного матеріалу, враховуючи температурну залежність властивостей матеріалу і вибір такої величини концентрації носіїв струму для електронів і дірок, при яких досягається найкраще значення ККД у заданому інтервалі температур.

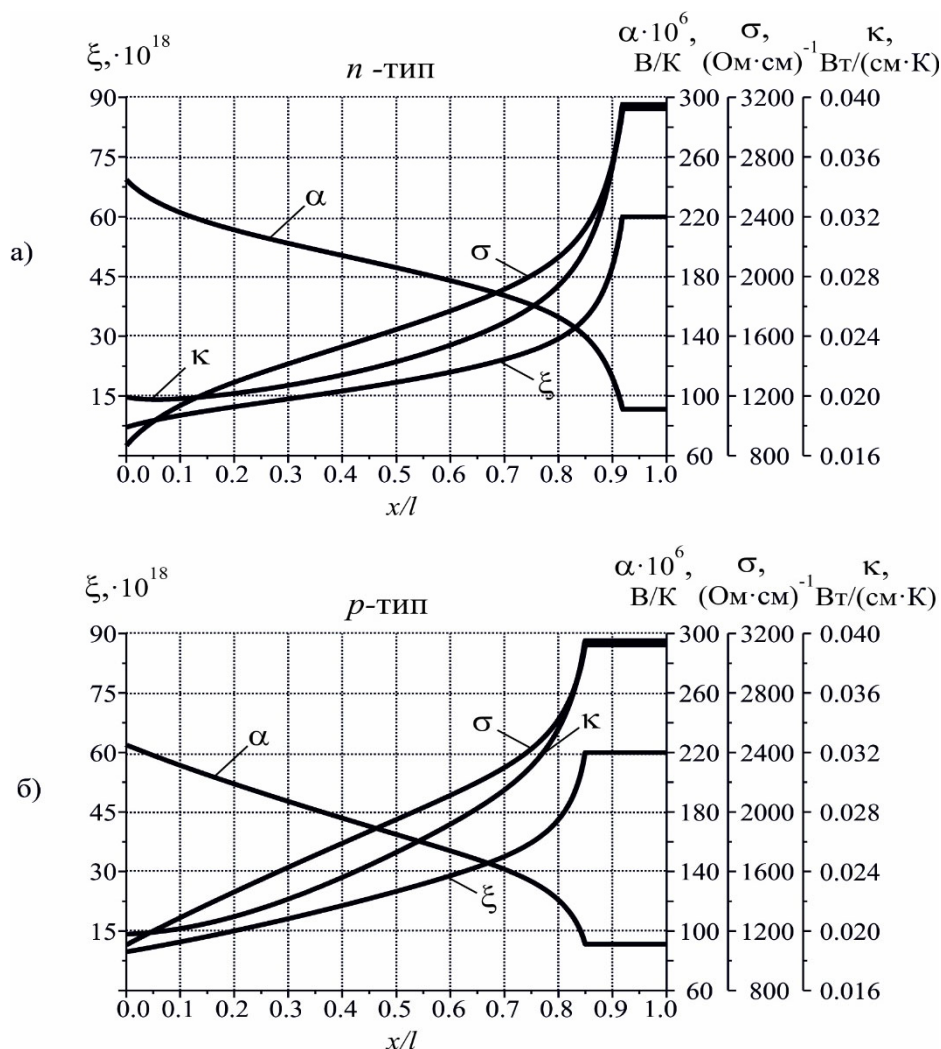


Рис. 3. Оптимальний розподіл параметрів α , σ , κ проникного термоелемента вздовж довжини вітки l :
а) для твердих розчинів $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ n -типу провідності; б) для твердих розчинів $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ p -типу провідності; ξ – оптимальна концентрація носіїв струму; α , σ , κ – оптимальні коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності; температура теплоносія на вході в термоелемент – 600 К; температура холодних спайів термоелемента – 300 К; ефективний коефіцієнт теплообміну – 0.1 Вт/К.

Проведені комп'ютерні дослідження максимальних значень енергетичних характеристик (ККД та потужності) які реалізуються при оптимальних ФГМ, густині електричного струму та швидкості прокачки теплоносія. Результати отриманих значень ККД та їх порівняння приведено на рис. 4.

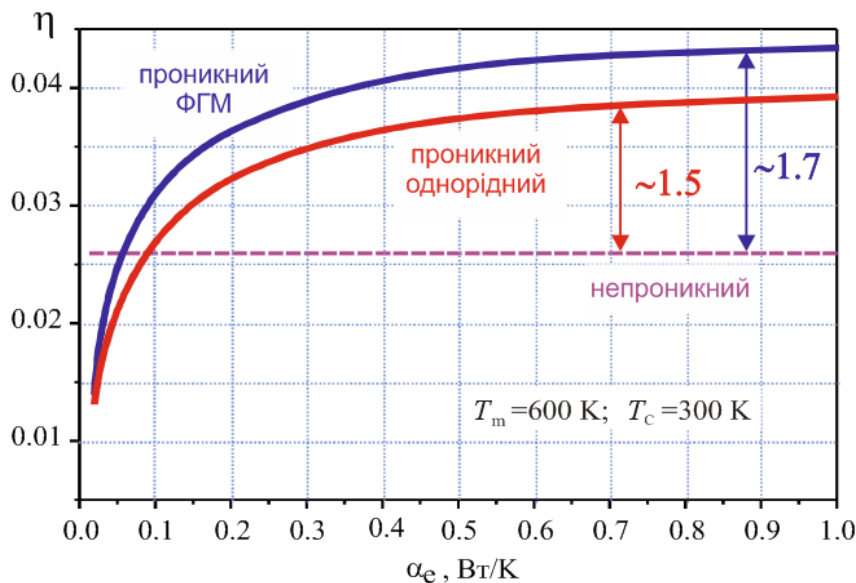


Рис. 4. Залежності максимального ККД проникного генераторного термоелемента від ефективного коефіцієнта теплообміну α_e .

Видно, що досягається підвищення ККД при використанні проникних однорідних термоелементів в порівнянні з непроникними в 1.4 раз, а при використанні проникних з функціонально-градієнтних матеріалів – 1.7 раз.

Висновки

1. На основі принципу максимуму Понтрягіна теорії оптимального керування розроблено метод комп'ютерного проектування оптимальних функцій неоднорідності термоелектричного матеріалу для проникних термоелементів максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.
2. Метод апробований на моделі термопарного генераторного термоелемента з проникними вітками для матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*. Комп'ютерними методами знайдено оптимальні функції розподілу неоднорідності електропровідності, термоЕРС і теплопровідності для матеріалів *n*- і *p*-типів провідності.
3. Показано, що проникні термоелементи з ФГМ на основі *Bi-Te-Se-Sb* при температурі теплоносія 600 К дають збільшення ККД у 1.4 раз, а при використанні проникних термоелементів з функціонально-градієнтних матеріалів – у 1.7 раз в порівнянні з традиційними термоелементами.
4. Отримані результати свідчать про перспективність використання методів теорії оптимального керування для проектування проникних термоелементів з ФГМ.

Література

1. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (1996). Computer design of thermoelectric functionally graded materials. *Proceedings of the Fourth International Symposium on FGM, Tsukuba, Japan, Oct. 21 – 24, 1996*.
2. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Cherkez R.G. (1997). Computer simulation of functionally graded materials for thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 3, 43 – 61.
3. Patent 6673996 B2 USA InCl H 01 L 35/34 Thermoelectric uncouple used for power generation. Caillat T., Zoltan A., Zoltan, L., Snyder J. (USA); California Institute of Technology. N 10/138040; Filed 01.05.2002; Publ. 06.01.2004. – 7 p.
4. Patent 6673996 B2 USA InCl H 01 L 35/34 Thermoelectric uncouple used for power generation. Caillat T., Zoltan A., Zoltan, L., Snyder J. (USA); California Institute of Technology. N 10/138040; Filed 01.05.2002; Publ. 06.01.2004. – 7 p.
5. Caillat T., Fleurial J.-P., Snyder G.J., Zoltan A., Zoltan D. (1999). *Proc. of the XVIIIth International Conf. on Thermoelectrics (USA, 1999)*, p. 473.
6. El-Genk Mohamed S. and Saber Hamed H. (2003). *Energy Conversion and Management*, 44 (7), 1069 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00109-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00109-7).
7. Method for improvement of thermoelectric generator efficiency. USSR Certificate of Authorship №162578 / I.V. Zorin, Filed 02.05.1968.
8. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. (2003). Permeable thermoelement in generation electric energy mode. *J. Thermoelectricity*, 2, 36.
9. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Mikhailovsky V.Ya. (2005). Thermoelectric generators for automobiles. *J. Thermoelectricity* 4, 21.
10. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. (2010). Permeable segmented thermoelement in generation mode. *J. Thermoelectricity*, 3, 5.
11. Pontryagin L.S., Boltyansky V.G., Gamkrelidze R.V., Mischenko E.F. (1976). *Matematicheskaya Teoriya Optimalnykh Protsessov [Mathematical Theory of Optimal Processes]*. Moscow: Nauka.
12. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (2009). *Energy Conversion and Management*, 50 (9), 2366. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.020>.

Надійшла до редакції: 27.06.2023.

Cherkez R.G., DSc (Phys-Math)^{1,2}

Porubanyi O.M., graduate student²

Zhukova A.S., student²

Dubinin M.O., student³

Panasiuk N.V., student²

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

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58000, Ukraine;

³Podilskyi State University, 13 Shevchenko str., Kamianets-Podilskyi, 32316, Ukraine
e-mail: anatysh@gmail.com

COMPUTER DESIGN OF PERMEABLE FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS FOR THERMOELEMENTS IN ELECTRIC ENERGY GENERATION MODE

Based on the Pontryagin maximum principle of optimal control theory, a methodology for designing optimal functionally graded materials (FGM) for permeable thermoelectric elements is presented. An algorithm and a computer program have been created, which have been tested for finding the optimal FGM for n- and p-type legs based on Bi-Te-Se-Sb. It has been shown that under optimal conditions, 1.3 – 1.7 fold efficiency increase is achieved when using permeable generator thermoelements with FGM compared to traditional thermoelements with homogeneous legs.

Key words: computer design, permeable structures.

References

1. Anatychuk L.I., Vikhor L.N. (1996). Computer design of thermoelectric functionally graded materials. *Proceedings of the Fourth International Symposium on FGM, Tsukuba, Japan, Oct. 21 – 24, 1996.*
2. Anatychuk L.I., Vikhor L.N., Cherkez R.G. (1997). Computer simulation of functionally graded materials for thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 3, 43 – 61.
3. *Patent 6673996 B2 USA InCl H 01 L 35/34* Thermoelectric unicouple used for power generation. Caillat T., Zoltan A., Zoltan, L., Snyder J. (USA); California Institute of Technology. N 10/138040; Filed 01.05.2002; Publ. 06.01.2004. – 7 p.
4. *Patent 6673996 B2 USA InCl H 01 L 35/34* Thermoelectric unicouple used for power generation. Caillat T., Zoltan A., Zoltan, L., Snyder J. (USA); California Institute of Technology. N 10/138040; Filed 01.05.2002; Publ. 06.01.2004. – 7 p.
5. Caillat T., Fleurial J.-P., Snyder G.J., Zoltan A., Zoltan D. (1999). *Proc. of the XVIIIth International Conf. on Thermoelectrics (USA, 1999)*, p. 473.
6. El-Genk Mohamed S. and Saber Hamed H. (2003). *Energy Conversion and Management*, 44 (7), 1069 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00109-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00109-7).
7. Method for improvement of thermoelectric generator efficiency. USSR Certificate of Authorship №162578 / I.V. Zorin, Filed 02.05.1968.
8. Anatychuk L.I., Cherkez R.G. (2003). Permeable thermoelement in generation electric energy mode. *J. Thermoelectricity*, 2, 36.
9. Anatychuk L.I., Luste O.J., Mikhailovsky V.Ya. (2005). Thermoelectric generators for automobiles. *J. Thermoelectricity* 4, 21.
10. Anatychuk L.I., Cherkez R.G. (2010). Permeable segmented thermoelement in generation mode. *J. Thermoelectricity*, 3, 5.
11. Pontryagin L.S., Boltyansky V.G., Gamkrelidze R.V., Mischenko E.F. (1976). *Matematicheskaya Teoriya Optimalnykh Protsessov [Mathematical Theory of Optimal Processes]*. Moscow: Nauka [in Russian].
12. Anatychuk L.I., Vikhor L.N. (2009). *Energy Conversion and Management*, 50 (9), 2366. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.020>.

Submitted: 27.06.2023.