

УДК 621.315.59+621.362

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. С. ОХОТИН, А. С. ПУШКАРСКИЙ

О НОВОМ КРИТЕРИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком Р. З. Сагдеевым 28 IV 1971)

Термоэлектрический способ прямого преобразования тепловой энергии в электрическую начал развиваться в пятидесятых годах нашего века в связи с открытием полупроводниковых материалов, свойства которых обеспечивают высокую эффективность генерирования энергии таким методом. Энергетические возможности термоэлементов и ранее интересовали исследователей (^{1, 2}), но лишь А. Ф. Иоффе удалось разработать основы теории энергетического использования термоэлементов и показать пути ее практической реализации (^{3, 4}).

А. Ф. Иоффе предложил выражение максимального к.п.д. термоэлемента, исходя из условия постоянства температур горячего (T_r) и холодного (T_x) спаев термоэлемента:

$$\eta_{\max} = \frac{T_r - T_x}{T} \frac{\sqrt{1 + 1/2z(T_r + T_x)} - 1}{\sqrt{1 + 1/2z(T_r + T_x)} + T_x/T_r}. \quad (1)$$

В процессе вывода этой формулы был введен критерий так называемой добротности термоэлектрических материалов z , практически определяющий к.п.д. преобразования

$$z = \alpha^2 \sigma / \kappa, \quad (2)$$

где α — термо-э.д.с., σ — электропроводность и κ — теплопроводность.

Введение этого критерия позволило не только рассчитывать к.п.д. термоэлемента, но и сформулировать основные требования, предъявляемые к эффективному термоэлектрическим материалам.

Выражение для расчета максимальной мощности термоэлемента с постоянными температурами спаев, рассмотренного А. Ф. Иоффе, имеет вид

$$W_{\max} = 1/4 E^2 / r_r, \quad (3)$$

E — э.д.с. термоэлемента и r_r — его внутреннее сопротивление.

Теория А. Ф. Иоффе в настоящее время реализуется большим числом успешно работающих термогенераторов различной мощности и назначения. Однако опыт их создания и эксплуатации показал, что режим постоянства температур спаев полупроводника, рассмотренный А. Ф. Иоффе, практически не встречается. Кроме того, по своему назначению некоторые типы термогенераторов предназначены для выработки максимальной удельной мощности и, следовательно, работают в режиме максимальной мощности, а не максимального к.п.д.

Для большинства применяемых сейчас термогенераторов основными являются два тепловых режима: постоянства подведенного теплового потока и постоянства температур горячего и холодного теплоносителей. Анализ работы термогенераторов такого типа, детально выполненный нами в (⁵), привел к несколько иным, чем (3) и (1), выражениям максимальной мощности и к.п.д. и к некоторым новым определяющим такие режимы параметрам.

Нами было определено, что для термогенераторов с постоянными температурами теплоносителей максимальная удельная мощность выражается формулой

$$W_{\text{уд}}^{\text{max}} = \frac{z q_{\text{xx}}^2 R_{\text{пп}}^T}{4A(1+\beta)}, \quad (4)$$

где q_{xx} — удельный тепловой поток через термобатарею в режиме холостого хода, т. е. при отсутствии теплот Пельтье и Джоуля, $R_{\text{пп}}^T$ — тепловое сопротивление полупроводника,

$$\beta = (r_{\text{комм}} + r_{\text{конт}}) / r_{\text{пп}},$$

где $r_{\text{комм}}$ — электрическое сопротивление коммутации, $r_{\text{конт}}$ — электрическое сопротивление контактов в термобатарее, $r_{\text{пп}}$ — электрическое сопротивление полупроводника. Параметр β был впервые введен Л. С. Стилбансом⁽⁶⁾.

В формуле (4) нами впервые выведен новый параметр A , который представляет предельные изменения перепада температур на полупроводнике от режима холостого хода до режима короткого замыкания:

$$A = 1 + \frac{R_{\text{г}}^T}{\sum R^T} z T_{\text{х}}' + \frac{R_{\text{х}}^T}{\sum R^T} z T_{\text{г}}' = \frac{\Delta t_{\text{xx}}}{\Delta t_{\text{кз}}} = \frac{q_{\text{xx}}}{q_{\text{кз}}}, \quad (5)$$

где $R_{\text{г}}^T$ и $R_{\text{х}}^T$ — тепловые сопротивления слоев термобатарей от горячего теплоносителя до полупроводника и от полупроводника до холодного теплоносителя соответственно, $\sum R^T$ — сумма тепловых сопротивлений всей термобатареи, $T_{\text{г}}'$ и $T_{\text{х}}'$ — температуры горячего и холодного теплоносителей, Δt_{xx} и $\Delta t_{\text{кз}}$ — перепады температур в режимах холостого хода и короткого замыкания, $q_{\text{кз}}$ — тепловой поток через полупроводник в режиме короткого замыкания.

Для термогенераторов с постоянным подведенным тепловым потоком q_1 , максимальная удельная мощность рассчитывается по формуле

$$W_{\text{уд}}^{\text{max}} |_{q_1=\text{const}} = \frac{z q_1 \Delta t_{\text{xx}}}{4A(1+\beta)}, \quad (6)$$

$$A = \frac{z_{\text{тэ}} \Delta t_{\text{xx}}}{\sqrt{(1 + z_{\text{тэ}} T_{\text{х}})^2 + 2 z_{\text{тэ}} \Delta t_{\text{xx}}} - (1 + z_{\text{тэ}} T_{\text{х}})},$$

$$z_{\text{тэ}} = z / (1 + \beta).$$

Путем последующих преобразований формул (4) и (6) с учетом того, что $R_{\text{пп}}^T = l/\kappa$ (l — высота полупроводника в термоэлементе) и $\Delta t_{\text{xx}} \simeq q_1 R_{\text{пп}}^T$, получаем, что выражение максимальной удельной мощности для обоих типов термогенераторов с постоянным подведенным теплом и постоянными температурами теплоносителей может быть приведено к единому математическому виду

$$W_{\text{уд}}^{\text{max}} = \frac{z q^2 l}{4A(1+\beta)\kappa}. \quad (7)$$

В этой формуле необходимо учитывать, что значения A и l различны для указанных выше двух типов термогенераторов с постоянным подведенным тепловым потоком $q = q_1$ и постоянными температурами теплоносителей $q = q_{\text{xx}}$. Раскрывая в формуле (7) выражение z согласно формуле (2), представим ее в виде

$$W_{\text{уд}}^{\text{max}} = \frac{\alpha^2 \varepsilon}{\kappa^2} \frac{q^2 l}{4A(1+\beta)}, \quad (8)$$

или

$$W_{\text{уд}}^{\text{max}} = y \frac{q^2 l}{4.4 (1 + \beta)}. \quad (9)$$

Из анализа (9) можно заключить, что эффективная работа термогенератора в режиме максимальной мощности зависит от предлагаемого нами критерия

$$y = \frac{\alpha^2 \tau}{\kappa^2} [\text{см/вт}]. \quad (10)$$

Значение этого критерия, с нашей точки зрения, для термогенераторов, работающих в режиме максимальной мощности, равноценно критерию z для термогенераторов, работающих в режиме максимального к.п.д. А это естественно позволяет выдвинуть новые требования при разработке эффективных термоэлектрических материалов и приводит к некоторой переоценке перспективности использования уже известных термоэлектрических материалов для термогенераторов, работающих в режиме максимальной мощности. В табл. 1 приведены максимальные значения параметров z и y , полученные в результате расчетов, проведенных на основе наших исследований ⁽⁷⁾ и данных ⁽⁸⁾.

Т а б л и ц а 1

Материал	$z \cdot 10^3$, град ⁻¹	T_z , °C	$y \cdot 10$, см/вт	T_y , °C
Cu ₂ S	0,54	400	0,29	400
Cu ₂ Se	0,7	600	0,57	600
Cu ₂ Te	1,0	900	0,65	900
Ag ₂ S	0,2	400	0,08	200
Ag ₂ Se	0,5	550	1,0	550
GeTe	1,2	600	0,3	600
SnTe	0,44	750	0,1	750
PbTe (n)	1,4	550	0,8	550
Bi ₂ Te ₃ — Sb ₂ Te ₃	1,85	100	0,9	100
Bi ₂ Te ₃ — Bi ₂ Se ₃	1,8	100	1,0	100
Cu ₂ Te _x S _{1-x}	1,6	950	1,0	950

В табл. 1 приведены также значения температур T_z и T_y , при которых z и y максимальны. Величины критериев z и y у низкотемпературных материалов на основе теллурида висмута и среднетемпературных материалов — теллуридов свинца и германия — получены для материалов, изготавливаемых серийно. Этим можно объяснить значения рассчитанных критериев в этих материалах, более низкие для промышленных материалов по сравнению с параметрами лабораторно изготавливаемых образцов. Как видно из табл. 1, большинство перспективных термоэлектрических материалов обладает высокими значениями z и y . Исключение составляют теллурид германия, параметр y которого настолько мал, что он неперспективен для термогенераторов, работающих в режиме максимальной мощности, и селени, серебра, который, наоборот, перспективен для этого типа термогенераторов и непригоден для режимов максимального к.п.д.

Для экспериментального подтверждения сказанного были изготовлены два идентичных по геометрии, коммутации и т. п. каскадных термоэлементов, различающиеся тем, что в одном в качестве материала p -ветви в среднем температурном каскаде применялся теллурид германия со средними параметрами $z = 1,2 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ и $y = 0,3 \cdot 10^{-1}$ см/вт, а в другом — сульфотеллурид меди со средними параметрами $z = 0,8 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ и $y = 0,8 \cdot 10^{-1}$ см/вт. Оба термоэлемента работали при одинаковом постоянном подведенном тепловом потоке и в режиме максимальной мощности. Измерения характеристик термоэлементов показали, что при одинаковом подведенном количестве тепла, равном 18 вт (в нашем опыте), максимальная

удельная мощность термоэлемента из сульфотеллурида меди составляла 2 вт/см², а термоэлемента из теллурида германия 1,7 вт/см². Приведенные результаты в совокупности с данными таблицы показывают, что материал с меньшим значением критерия y обеспечивает меньшую максимальную удельную мощность термоэлемента, и наоборот.

Таким образом, на основании теоретического анализа термогенераторов, работающих в режиме максимальной мощности, с учетом свойств элементов их конструкции и реальных тепловых режимов, анализа, подтвержденного экспериментально, можно заключить, что параметром, определяющим эффективность полупроводниковых термоэлектрических материалов для такого режима работы, является величина $y = \alpha^2 \sigma / \kappa^2$.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
26 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Altenkirch, Phys. Zs., **10**, 16, 560 (1909). ² M. Telkes, J. Appl. Phys., **18**, 12, 1116 (1947). ³ А. Ф. Иоффе, Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников, М.—Л., 1951. ⁴ А. Ф. Иоффе, Полупроводниковые термоэлементы, М.—Л., 1960. ⁵ А. С. Охотин, А. А. Ефремов и др., Термоэлектрические генераторы, М., 1971. ⁶ Л. С. Сильбанс, ЖТФ, **28**, 2, 262 (1958). ⁷ A. S. Pushkarsky, A. S. Okhotin, A. N. Krestovnikov, IV Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington, USA, Sept. 21—26, 1969. ⁸ Е. К. Иорданияшвили, Термоэлектрические источники питания, М., 1968.