

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ОБНИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ (ИАТЭ)**

**Физико-энергетический факультет**

**Е.А. МЕЛЕТА, В.И. ЯРЫГИН, В.И. ИОНКИН**

## **ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ**

### **ЧАСТЬ 1**

**Основы физики и техники термоэлектрических устройств  
для преобразования тепловой энергии в электрическую**

**Учебное пособие по курсу**

**«Перспективные методы получения  
и преобразования энергии»**

**Обнинск 2007**

УДК 621.311: 621.039

Мелета Е.А., Ярыгин В.И., Ионкин В.И. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ. Ч.1. Основы физики и техники термоэлектрических устройств для преобразования тепловой энергии в электрическую.: Учебное пособие по курсу «Перспективные методы получения и преобразования энергии». – Обнинск: ИАТЭ, 2007. – 104 с.

Изложены основы физического процесса термоэлектрического преобразования тепловой энергии в электрическую. Рассмотрены основные закономерности рабочего процесса и влияние его параметров на эффективность термоэлектрических преобразователей. Особое внимание уделено инженерным методам расчетной оптимизации характеристик термоэлектрических преобразователей. Рассмотрены вопросы разработки термоэлектрических источников тока на природном газе.

Материалы учебного пособия предназначены для студентов старших курсов, аспирантов и специалистов, интересующихся научными и техническими проблемами прямого преобразования энергии.

Илл. 43, библиогр. 7 назв.

Рецензенты: д.т.н., проф. М.Н. Арнольдов,  
к.ф.-м.н., доц. В.Г. Малынкин

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ОСНОВЫ ФИЗИКИ И ТЕХНИКИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ .....	5
1.1. Основные понятия и определения .....	5
1.2. Термоэлектрические материалы .....	12
1.3. Термоэлектрические явления .....	21
1.4. Энергетические характеристики термостолбика .....	29
1.5. Метод средних параметров .....	36
1.6. Условия согласования характеристик термостолбика и термоэлемента .....	45
1.7. Алгоритм расчета электрического сопротивления коммутации ветвей термоэлектрического элемента .....	55
1.8. Условия согласования каскадов в термоэлектрической батарее .....	69
1.9. Оценка влияния тока утечки на энергетические характеристики ТЭГ .....	73
1.10. Оптимизация коэффициента упаковки термоэлементов в термоэлектрической батарее .....	80
1.11. Основные технологические процессы при изготовлении низкотемпературных термоэлектрических батарей .....	84
1.12. Автономные термоэлектрические установки на органическом топливе .....	91
Литература .....	103

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие содержит три части.

1. Основы физики и техники термоэлектрических устройств для преобразования тепловой энергии в электрическую.
2. Термоэлектрические генераторы космического применения.
3. Термоэмиссионные преобразователи в космосе и на Земле: основные исследования и применения.

Учебное пособие предназначено для ознакомления студентов, аспирантов и молодых специалистов, интересующихся проблемами прямого преобразования тепловой энергии в электрическую с помощью термоэлектрических преобразователей. Оно создано специалистами ГНЦ РФ-ФЭИ на основе значительного количества публикаций и собственного опыта разработки автономных термоэлектрических источников тока для наземного и космического применения, в том числе опыта создания ЯЭУ «БУК». В учебном пособии рассмотрены общие вопросы термоэлектрического преобразования энергии при низких (до 570 К) и высоких (до 1200 К) температурах, позволяющие получить представление о физике процесса преобразования энергии, о требованиях, предъявляемых к термоэлектрическим материалам, о современном уровне характеристик термоэлектрических материалов, о расчетных методах оптимизации характеристик термоэлектрических элементов, батарей и модулей, об опыте создания различных термоэлектрических генераторов с реакторными, радиоизотопными источниками тепла, а также с использованием горелок на природных видах топлива. В него включены некоторые постановочные вопросы использования термоэмиссионных преобразователей для космического и наземного применения. Они отличаются от термоэлектрических преобразователей более высокой верхней температурой рабочего процесса преобразования энергии (выше 1200 К) и более высоким значением к.п.д. (увеличение в 3–5 раз). Учебное пособие ориентировано на читателей, имеющих базовую подготовку в высших учебных заведениях и владеющих основами высшей математики, теплофизики, теплопередачи, физики твердого тела, материаловедения, конструирования в области энергопреобразователей, исследований и испытаний автономных источников тока и предназначено для использования в учебном курсе «Перспективные методы получения и преобразования энергии».

## 1. ОСНОВЫ ФИЗИКИ И ТЕХНИКИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ

В настоящей части рассмотрены основные физические процессы, протекающие в термоэлектрических элементах и батареях, приведены методы расчета их характеристик и базовые технологические процессы их изготовления, а также примеры разработки термоэлектрических генераторов для наземного применения.

### 1.1. Основные понятия и определения

Термоэлектрический способ преобразования тепловой энергии в электрическую основан на явлении Зеебека, согласно которому в электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных разнородных проводников, возникает электродвижущая сила, если контакты между проводниками имеют различную температуру. Для того, чтобы между проводниками поддерживать разность температур, к контакту необходимо подводить и от контакта отводить тепловой поток.

Основные понятия, определения и общепринятое в области термоэлектрического терминологии рассмотрим на примерах функциональных схем термоэлектрических генераторов и батарей.

#### Функциональная схема термоэлектрического генератора

На рис. 1.1 приведена функциональная схема термоэлектрического генератора, включающая в себя термоэлектрические батареи (1), систему подвода тепла (2) и систему отвода тепла (3). Конструкцию и тип систем подвода и отвода тепла выбирают в зависимости от назначения термоэлектрического генератора и условий его эксплуатации.

На рис. 1.2 приведены три основных варианта систем теплоподвода и теплоотвода, используемых в термоэлектрических генераторах.

В варианте *a* тепловой поток от источника тепла (4) подводится к ТЭБ (1) при прокачке теплоносителя в замкнутом контуре помпой (6). По аналогичной схеме тепловой поток отводится от ТЭБ (1) на систему диссиляции тепла (5). Тепловой поток подводится (отводится) к ТЭБ посредством конвективного теплообмена между теплоносителями и поверхностями ТЭБ. Тепловой по-

ток снимается с системы диссипации конвекцией, излучением или комбинацией этих способов. Направления потоков теплоносителей, омывающих поверхности ТЭБ, могут быть как параллельными, так и противоположными.

В варианте *b* тепловой поток подводится к ТЭБ (1) от источника тепла (4) и отводится от ТЭБ на систему диссипации (5) при помощи тепловых труб (термосифонов) (7).

В варианте *c* источником тепла является горелка (9), в которой сжигается органическое топливо. Продукты сгорания нагревают поверхность жаровой трубы (8) и ТЭБ. Горячая поверхность жаровой трубы является инфракрасным излучателем. В этом варианте системы теплоподвода тепловой поток передается ТЭБ как конвекцией от продуктов сгорания, так и излучением с поверхности жаровой трубы. В качестве системы теплоотвода можно применить системы, приведенные в вариантах *a* и *b*.

Возможны комбинации систем теплоотвода и теплоотвода, приведенные в вариантах *a*, *b* и *c*. Выбор варианта систем теплоотвода и теплоотвода зависит в основном от типа источника тепла и условий эксплуатации термоэлектрического генератора.

В качестве источника тепла могут быть использованы ядерные реакторы, Солнце и различные горелочные устройства, работающие на органическом топливе.

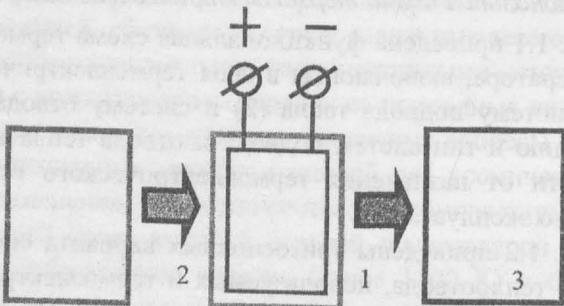


Рис. 1.1. Функциональная схема термоэлектрического генератора: 1 – термоэлектрические батареи; 2 – система подвода тепла; 3 – система отвода тепла

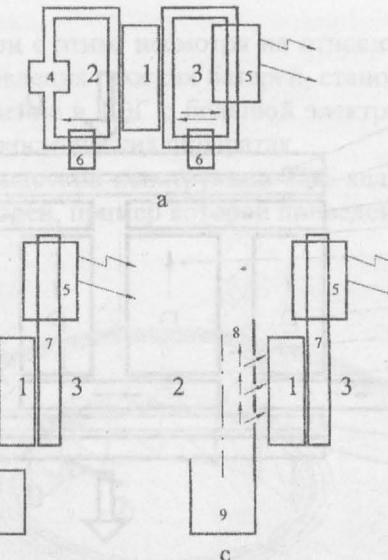


Рис. 1.2. Варианты систем теплоподвода и теплоотвода в ТЭГ:  
 1 – термоэлектрические батареи; 2 – система подвода тепла; 3 – система отвода тепла; 4 – источник тепла; 5 – система диссипации тепла;  
 6 – насос; 7 – тепловая труба (термосифон); 8 – жаровая труба; 9 – горелка

#### Функциональная схема термоэлектрической батареи (ТЭБ)

На рис. 1.3 приведена функциональная схема плоской термоэлектрической батареи. К ТЭБ подводится тепловой поток  $Q_1$ , а отводится тепловой поток  $Q_0$ , причем  $Q_1 > Q_0$ . Разница между этими тепловыми потоками преобразуется в электрическую энергию.

Основа ТЭБ – термоэлементы, которые состоят из двух ветвей (термостолбиков), изготовленных из полупроводниковых сплавов *p*- (6) и *n*- (5) типов проводимости. Ветви соединяются в последовательную электрическую цепь металлическими шинами (3, 9). Места контактов термостолбиков с шинами называются спаями (4 – горячий спай, 8 – холодный спай). Между теплопроводами, через которые подводится (1) и отводится (11) тепло и термоэлектрическими элементами размещены слои электроизоляции (2, 10), изолирующие электрические цепи от корпуса. Теплоизоляция (7) уменьшает паразитные потоки тепла между источником тепла и холодильником, а также предохраняет полупроводниковый материал от испарения и химических воздействий при высоких температурах.

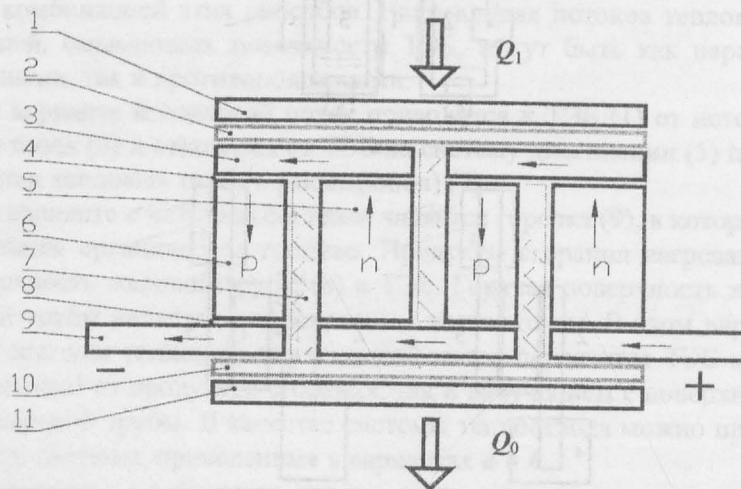


Рис. 1.3. Функциональная схема термоэлектрической батареи:  
 1 – «горячий» теплопровод; 2, 10 – электроизоляция;  
 3, 9 – коммутационные шины; 4 – «горячий» спай; 5 – термостолбик  
 $n$ -типа; 6 – термостолбик  $p$ -типа; 7 – теплоизоляция; 8 – «холодный»  
 спай; 11 – «холодный» теплопровод

Для того, чтобы обеспечить максимальную эффективность ТЭБ, необходимо выполнить два основных условия: обеспечить тепловые и электрические контакты между элементами конструкции ТЭБ. Для соединения между собой элементов ТЭБ применяются различные способы, такие как пайка или диффузионная сварка. Кроме того, для обеспечения тепловых контактов ТЭБ помещают в среду инертного газа, например, гелия, обладающего высокой теплопроводностью. Инертный газ также предохраняет элементы ТЭБ от окисления.

Однако для обеспечения надежных тепловых и электрических контактов в условиях термокачек или термоударов, этих мер, как правило, недостаточно. На практике применяют различные конструкции, обеспечивающие механические усилия, направленные перпендикулярно к поверхности контактов. Необходимые давления для различных конструкций ТЭБ составляют 2–20 бар. Необходимость применения конструкций, создающих прижимающие усилия, существенно ухудшает массогабаритные характеристики

ТЭБ и ТЭГ. В связи с этим, несмотря на относительно дешевую технологию изготовления плоских батарей, становится проблематичным их применение в ТЭГ с большой электрической мощностью, особенно на космических аппаратах.

Альтернативой плоской конструкции ТЭБ являются конструкции трубчатых батарей, пример которой приведен на рис. 1.4.

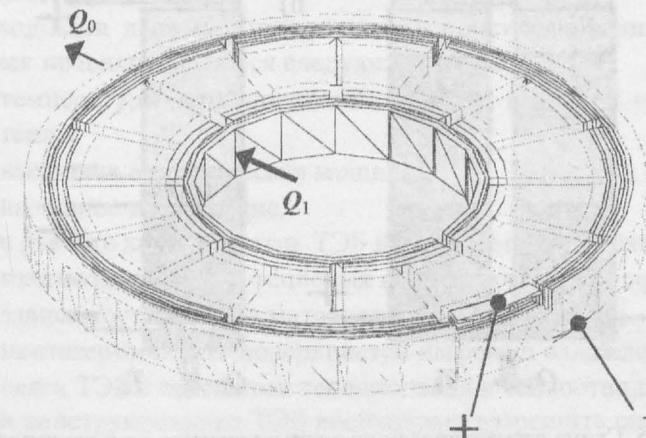


Рис. 1.4. Трубчатая термоэлектрическая батарея

Тепловой поток  $Q_1$  подводится к внутренней цилиндрической поверхности батареи, а  $Q_0$  отводится от внешней цилиндрической поверхности ТЭБ. Таким образом, элементы ТЭБ расположены между двумя цилиндрическими поверхностями. Выбором материалов внутреннего и наружного цилиндров, в зависимости от их температур и коэффициентов термического расширения, можно создать оптимальные условия для термоэлектрической батареи, размещенной между этими цилиндрами. Понятно, что в такой конструкции, без каких-либо дополнительных приспособлений, можно получить оптимальное давление на тепловые и электрические контакты ТЭБ.

Очевидно, что цилиндрическая конструкция, по сравнению с плоской, более устойчива к термоударам, имеет более высокие массогабаритные характеристики. Кроме того, трубчатая конструкция батарей позволяет конструировать термоэлектрические

модули большой мощности, используя в качестве несущих конструкций стандартные трубы, в том числе и тепловые трубы.

Для достижения максимума эффективности термоэлектрического способа преобразования применяются также другие конструкции ТЭБ, где термоэлементы комбинируются, образуя последовательно-параллельные цепи по теплу и электричеству.

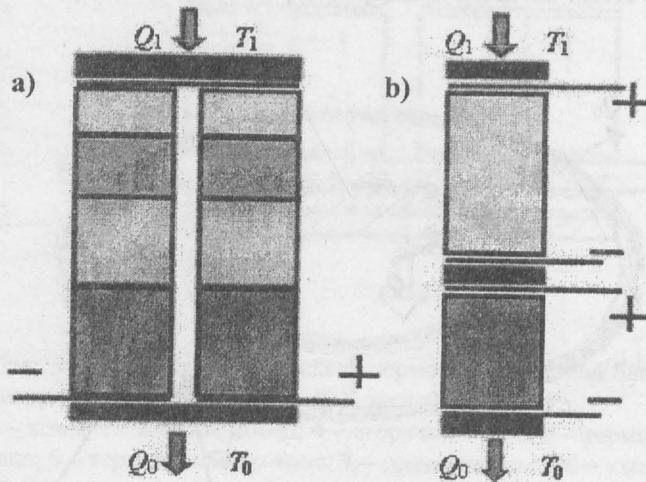


Рис. 1.5. Схема сегментированного термоэлемента – а и двухкаскадной батареи – б

Например, каждая ветвь может состоять из различных материалов (сегментирование, рис. 1.5а), а термоэлементы устанавливаются друг на друга таким образом, чтобы последовательно пропускать через себя тепло (каскадирование, рис. 1.5б), а электрический ток последовательно или параллельно.

Сегментированные термоэлементы состоят из нескольких термостолбиков, включенных последовательно как по тепловому потоку, так и по электрическому току. Вдоль направления теплового потока существует градиент температуры. Каждый сегмент находится в определенном температурном диапазоне. Для каждого сегмента выбирается термоэлектрический материал с максимумом эффективности для того температурного диапазона, в котором работает данный сегмент, т.е. достигается максимальная эффективность термоэлемента в целом.

Каскады в каскадных ТЭБ включены последовательно по тепловому потоку и для каждого каскада используется наиболее эффективный термоэлектрический материал. По электрическому току каскады ТЭБ могут быть включены как последовательно, так и параллельно.

Таким образом, термоэлектрическая батарея и термоэлектрический преобразователь в целом представляют собой многоэлементную систему с неравномерным распределением тепловых и электрических полей.

Исходными данными при расчете и конструировании ТЭГ и ТЭБ, как правило, являются следующие параметры:

- температуры теплоносителей, которые подводят и отводят тепло;
- выходная электрическая мощность;
- выходное напряжение.

При расчете характеристик ТЭБ необходимо учитывать:

- взаимозависимости тепловых и электрических явлений;
- зависимость свойств материалов от температуры;
- неизотермичность поверхностей нагрева и охлаждения;
- связи ТЭБ с системами теплоподвода и теплоотвода.

При конструировании ТЭБ необходимо разрешить следующие проблемы:

- выбрать оптимальный термоэлектрический материал;
- минимизировать термическое сопротивление между теплоносителями и спаями термоэлементов;
- минимизировать электрическое сопротивление коммутационных шин;
- минимизировать утечки тепла по элементам конструкции;
- минимизировать термические напряжения конструкции ТЭБ и ТЭГ;
- решение всех перечисленных выше проблем необходимо искать с учетом заданного ресурса работы ТЭГ.

В процессе расчета и конструирования необходимо провести оптимизацию по комплексу параметров:

- коэффициент полезного действия;
- массогабаритные характеристики;
- ресурс.

## 1.2. Термоэлектрические материалы

### Классификация термоэлектрических материалов

К настоящему времени исследовано большое количество термоэлектрических материалов, перспективных для практического использования. Целью этих исследований был поиск материалов, способных обеспечить максимальный коэффициент полезного действия термоэлектрических преобразователей в широком диапазоне температур. По результатам этих исследований можно выделить три основные группы термоэлектрических материалов, применяемых на практике (табл. 1.1). Для низких температур наиболее эффективными оказались сплавы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{BiSb}$ , для среднетемпературного диапазона  $\text{PbSb}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{GeTe}$ ,  $\text{AgSb}$ ,  $\text{Te}_2$ ,  $\text{SnTe}$ , для высоких температур –  $\text{SiGe}$ .

Таблица 1.1

Основные термоэлектрические материалы

Низкотемпературные материалы		Среднетемпературные материалы		Высокотемпературные материалы	
$T < 600\text{K}$		$600 \text{ K} < T < 900 \text{ K}$		$700 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$	
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $\text{Bi-Sb}$		$\text{PbSb}$ , $\text{PbTe}$ , $\text{GeTe}$ , $\text{AgSb}$ , $\text{Te}_2$ , $\text{SnTe}$		$\text{Si-Ge}$	
<i>p</i> -	<i>n</i> -	<i>p</i> -	<i>n</i> -	<i>p</i> -	<i>n</i> -
$\text{Sn, Sb, Pb, Ge, As}$	$\text{Bi, Te, B, Bi}_2\text{Te}_3, \text{CuI, AgI, CuBr}$	$\text{Na, Li, Ti, Ag}$	$\text{Br, I, Cl, Pb, Pt, Ni, Ga, Nb, Cu, Zn, Al, Ta}$	$\text{B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Bi, Ga, B}$	

Монокристаллы выращиваются методами Бриджмена, Чохральского или зонной плавки и из газовой фазы. Для изготовления термоэлементов используются методы холодного и горячего прессования, экструзии и непрерывного литья. Для каждого термоэлектрического материала разработан свой технологический процесс, т.к. термоэлектрические свойства материалов существенно зависят от особенностей технологического процесса.

Возможность применения того или другого термоэлектрического материала в конкретном преобразователе зависит от комплекса параметров, описывающих свойства материала.

Термоэлектрические материалы должны удовлетворять ряду требований, часто противоречивых:

- иметь высокие значения термоэлектрической добротности в широком интервале температур;
- обладать высокой механической прочностью;
- не окисляться под воздействием внешней атмосферы;
- не сублимировать и не разлагаться при рабочих температурах;
- легко обрабатываться.

Наиболее важным из этих требований является обеспечение высоких значений термоэлектрической добротности, которая определяет эффективность преобразования тепловой энергии в энергию электрическую.

Комплексным параметром, характеризующим качество термоэлектрического материала, является его добротность

$$Z(T) = \alpha(T)^2 / \chi(T)\rho(T),$$

где  $\alpha(T)$  – коэффициент термоЭДС,  $\chi(T)$  – коэффициент теплопроводности и  $\rho(T)$  – удельное электрическое сопротивление термоэлектрического материала.

Для примера на рис. 1.6 приведены температурные зависимости основных теплофизических характеристик высокотемпературного и среднетемпературного термоэлектрических материалов *p*- и *n*-типов проводимости.

Как будет показано дальше, условием получения максимума эффективности термоэлектрического преобразователя является обеспечение оптимальной добротности термоэлектрического материала. Причем необходима совместная оптимизация характеристик термоэлектрических материалов *p*- и *n*-типов проводимости.

При использовании термоэлементов из металлов или металлических сплавов трудно получить высокие значения добротности, поскольку их коэффициент термоЭДС мал, а существенного уменьшения коэффициента теплопроводности и электрического сопротивления получить невозможно.

Применение полупроводниковых материалов позволяет в большей степени управлять термоэлектрическими характеристиками материалов и реализовать условия, при которых их соотношения приводят к достижению максимальной добротности.

## Методы увеличения добротности полупроводниковых термоэлектрических материалов

Для получения оптимальных характеристик термоэлектрического материала существует несколько способов:

- выбор оптимальной концентрации носителей тока;
- выбор оптимального интервала температур;
- изменение отношения подвижности носителей тока к теплопроводности решетки;
- изменение механизма рассеяния.

Если использовать модель примесного полупроводника, то выражение для добротности можно записать в виде функции от приведенного химического потенциала  $\mu^*$ , показателя степенной зависимости времени релаксации носителей тока  $r$  и безразмерного параметра  $\beta_z$ .

$$Z = f(\mu^*, \beta_z, r), \quad (1.2.1)$$

$$\beta_z = \frac{2(2\pi)^{3/2}}{h^3 e} k_0^{7/2} \frac{u_0}{\chi_f} \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{5/2}, \quad (1.2.2)$$

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \left[ \frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\mu^*)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\mu^*)} - \mu^* \right], \quad (1.2.3)$$

$$\sigma = enu, \quad (1.2.4)$$

$$\chi = \chi_f + \chi_e, \quad (1.2.5)$$

$$u = \frac{\sqrt{\pi}}{2G(r+3/2)} \frac{F_{r+3/2}(\mu^*)}{F_{1/2}(\mu^*)} u_0, \quad (1.2.6)$$

$$u = \frac{2e}{2m^*} \tau_0 \left( r + \frac{3}{2} \right) \frac{G(r+3/2)}{G(3/2)} (k_0 T_0)^r, \quad (1.2.7)$$

$$n = \frac{4(2\pi m^* k_0 T_0)^{3/2}}{\sqrt{\eta} h^3} F_{1/2}(\mu^*), \quad (1.2.8)$$

$$\chi_e = \sigma T \left( \frac{k_0}{e} \right)^2 \left[ \frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\mu^*)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\mu^*)} - \frac{(r+5/2)^2 F_{r+3/2}^2(\mu^*)}{(r+3/2)^2 F_{r+1/2}^2(\mu^*)} \right], \quad (1.2.9)$$

$$F_i(\mu^*) = \int_0^\infty x^i [\exp(x - \mu^*) + 1]^{-1} dx, \quad (1.2.10)$$

$$G(i) = \int_0^\infty x^{i-1} e^{-x} dx, \quad (1.2.11)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $k_0$  – постоянная Больцмана;  $\mu^*$  – приведенный химический потенциал;  $m^*$  – эффективная масса носителя тока;  $\chi_e$ ,  $\chi_f$  – электронная и фононная составляющие теплопроводности  $\chi$ ;  $r$  – фактор рассеяния.

Из выражений (1.2.1, 1.2.2) видно, что при фиксированной температуре величиной добротности можно управлять путем изменения химического потенциала ( $\mu^*$ ), подвижности носителей тока ( $u_0$ ), эффективной массы ( $m^*$ ) и фактора рассеяния ( $r$ ).

### Выбор оптимальной концентрации носителей тока

Наиболее просто оптимальные значения добротности достигаются выбором химического потенциала, которым в свою очередь можно управлять, изменяя концентрацию носителей тока  $n = f(\mu^*)$  (легированием, отклонением от стехиометрии и т.п.). При малых изменениях концентрации носителей тока величины  $\beta_z$  и  $r$  можно считать константами. На рис. 1.7 приведены зависимости функции  $ZT = f(\mu^*)$  при разных значениях параметра  $\beta_z$  и  $r = -1/2$ .

Из рис. 1.7 видно, что для каждого значения параметра  $\beta_z$  существует оптимальная величина химического потенциала, при которой добротность достигает максимума.

Таким образом, изменяя концентрацию носителей тока можно получить оптимальную для данного материала величину добротности. Причем величина добротности может быть изменена в несколько раз.

Как правило, оптимальная концентрация определяется экспериментальным путем, т.к. для большинства материалов необходимые микроскопические константы или неизвестны, или определены с недостаточной точностью.

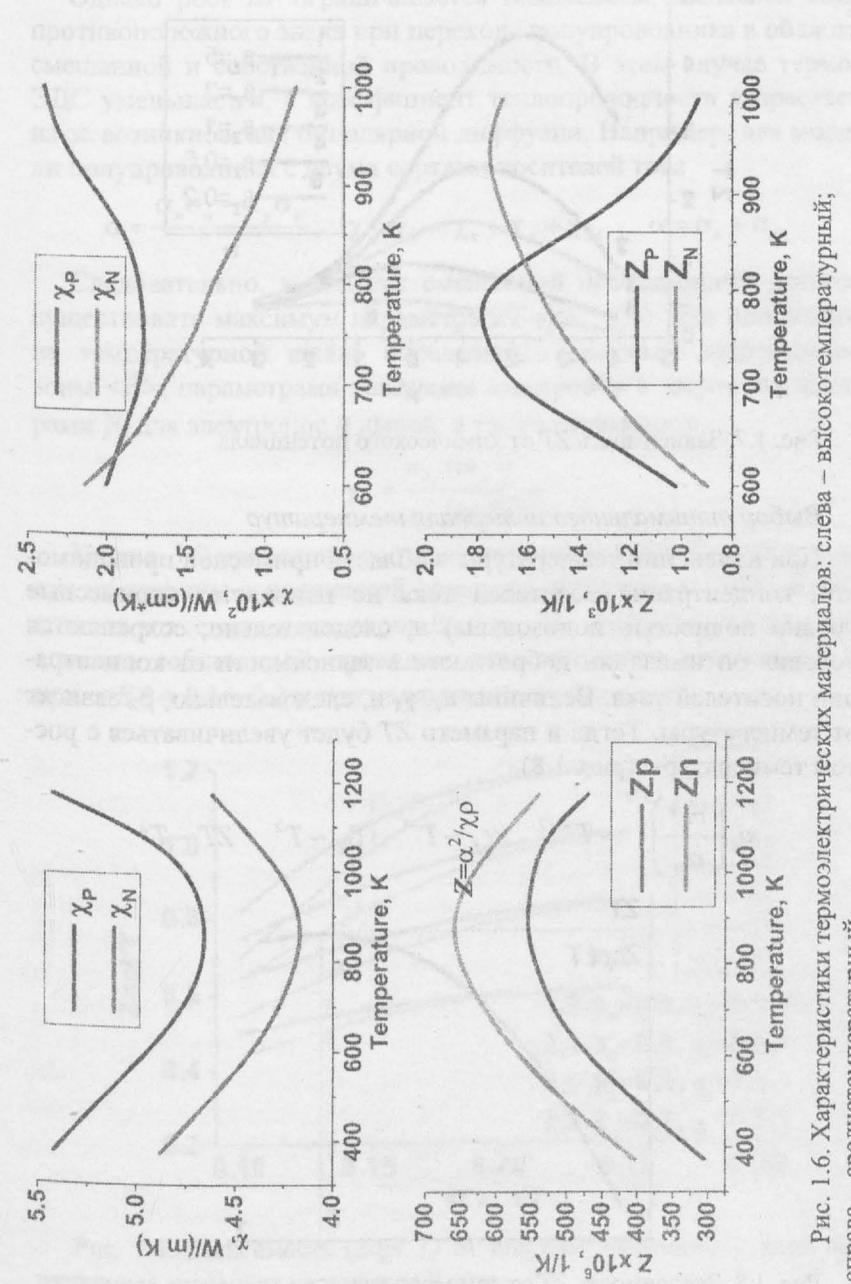
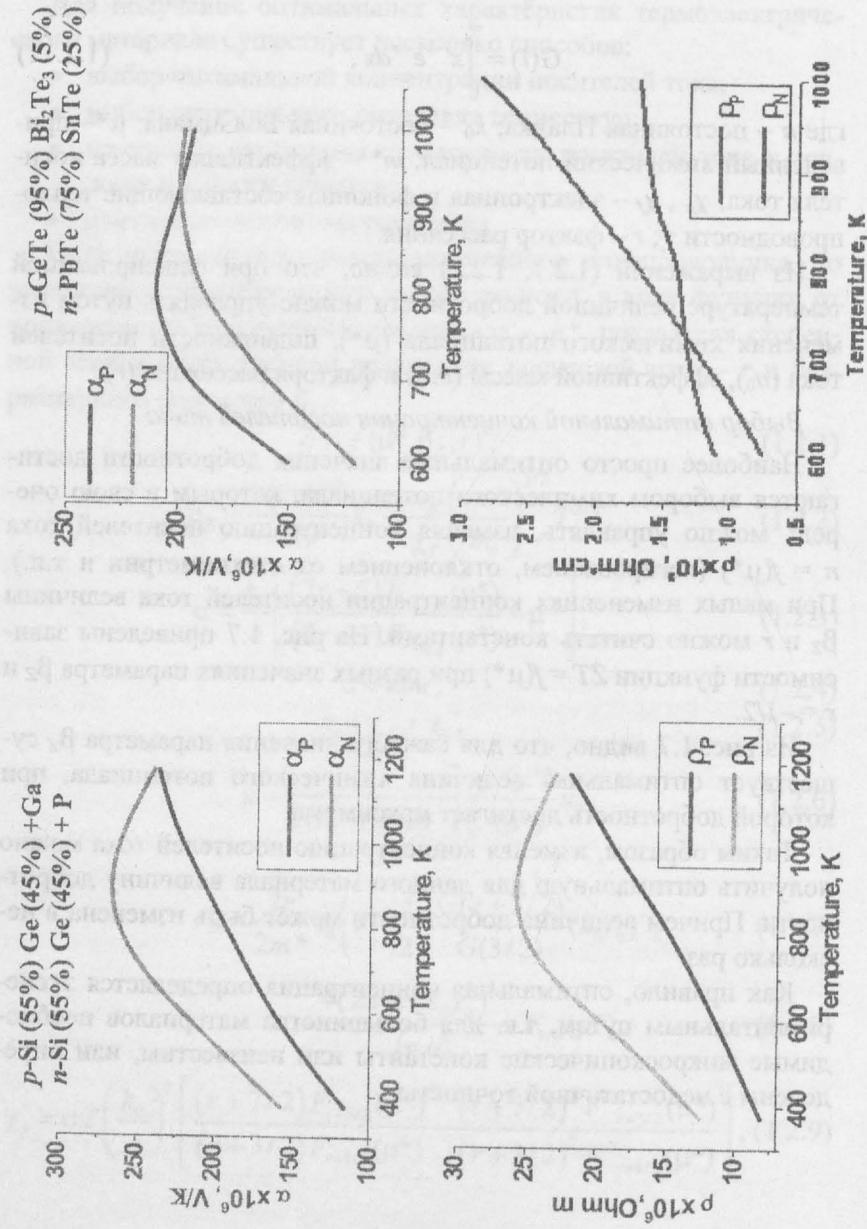


Рис. 1.6. Характеристики термоэлектрических материалов: слева – высокотемпературный; справа – среднетемпературный

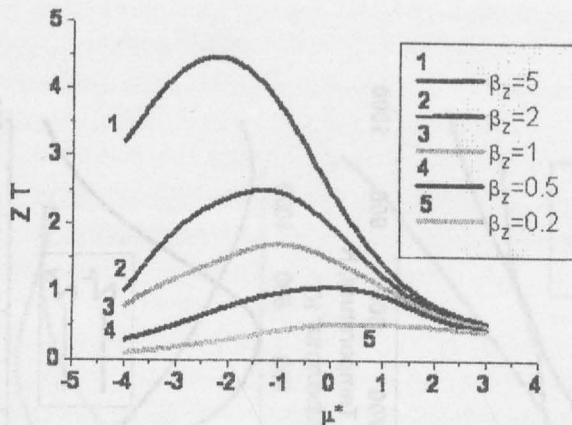


Рис. 1.7. Зависимость  $ZT$  от химического потенциала

#### Выбор оптимального интервала температур

При изменении температуры в области примесной проводимости, концентрация носителей тока не изменяется (примесные уровни полностью ионизованы) и, следовательно, сохраняются условия оптимизации добротности в зависимости от концентрации носителей тока. Величины  $u_0$ ,  $\chi_f$  и, следовательно,  $\beta_z$  зависят от температуры. Тогда и параметр  $ZT$  будет увеличиваться с ростом температуры (рис. 1.8)

$$u_0 \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \sim T^{-3/2} \quad \chi_f \sim T^{-1} \quad \beta_z \sim T^2 \quad ZT \sim T^2.$$

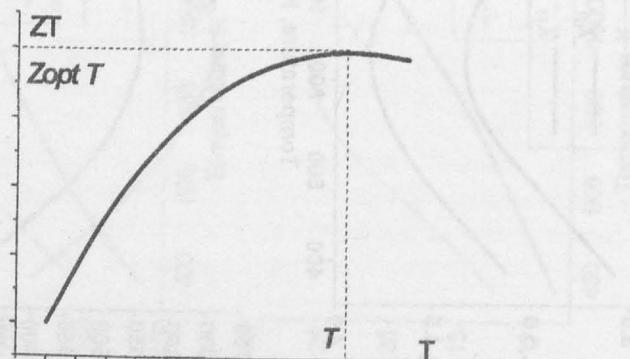


Рис. 1.8. Зависимость  $ZT$  от температуры

Однако рост  $ZT$  ограничивается появлением носителей тока противоположного знака при переходе полупроводника в область смешанной и собственной проводимости. В этом случае термо-ЭДС уменьшается, а коэффициент теплопроводности возрастает из-за возникновения биполярной диффузии. Например, для модели полупроводника с двумя сортами носителей тока

$$\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n - \alpha_p \sigma_p}{\sigma}, \quad \chi = \chi_f + \chi_n + \chi_p + \chi_{bd}, \quad \sigma = \sigma_n + \sigma_p.$$

Следовательно, в области смешанной проводимости должен существовать максимум параметра  $ZT$  (рис. 1.8). Его положение на температурной шкале определяется шириной запрещенной зоны  $\langle E \rangle$ , параметрами рассеяния электронов и дырок, параметрами  $\beta_z$  для электронов и дырок, а также параметром

$$\gamma_z = \frac{u_{0p} (m_p^*)^{3/2}}{u_{0n} (m_n^*)^{3/2}}.$$

На рис. 1.9 приведены результаты расчета ( $Z_{opt} T$ ) в зависимости от ширины запрещенной зоны при температуре 300К и различных значениях параметров  $\beta_z$  и  $\gamma_z$ . Из графиков следует, что влияние собственной проводимости становится существенным при  $\langle E \rangle = 0.15-0.2$  и при увеличении параметра  $\gamma_z$ .

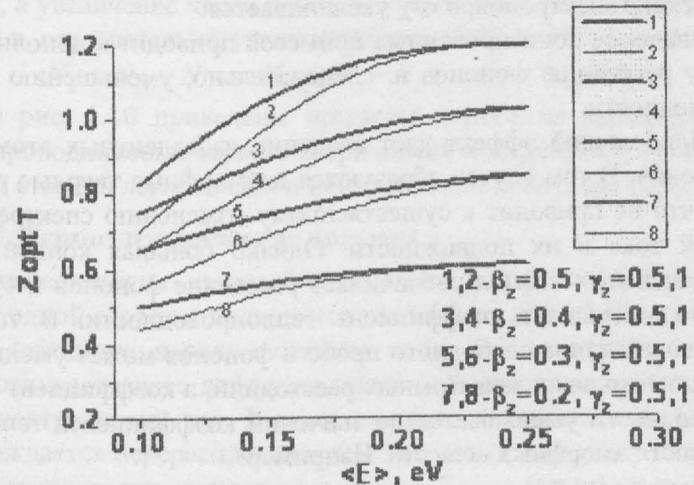


Рис. 1.9. Зависимость ( $Z_{opt} T$ ) от ширины запрещенной зоны при различных значениях параметров  $\beta_z$  и  $\gamma_z$

Таким образом, кроме оптимальной концентрации носителей тока для получения максимальной добротности в заданном диапазоне температур необходимо выбрать термоэлектрический материал с оптимальной шириной запрещенной зоны.

#### *Изменение отношения подвижности носителей тока и теплопроводности решетки*

Как отмечалось ранее, увеличения добротности можно получить выбором оптимальной величины химического потенциала  $\mu^*$ . При этом предполагалось, что параметры  $\beta_Z$  и  $r$  – постоянные. Однако при оптимальной величине химического потенциала  $\mu^*$  дальнейшее увеличение  $Z$  может быть получено за счет увеличения параметра  $\beta_Z$ , т.е. при увеличении отношения подвижности носителей тока к теплопроводности вещества:

$$w/\chi \sim \sigma/\chi.$$

Такой результат можно получить:

- введением нейтральных примесей;
- введением ионизированных примесей;
- введением изовалентных атомов замещения.

При введении нейтральных примесей концентрация носителей тока остается неизменной, рассеяние фононов растет больше, чем рассеяние электронов, и  $\sigma/\chi$  увеличивается.

Введение ионизированных примесей приводит к дополнительному рассеянию фононов и, следовательно, уменьшению теплопроводности.

Наибольший эффект дает введение изовалентных атомов замещения. В том случае образуются изоморфные твердые растворы, что не приводит к существенному изменению спектра носителей тока и их подвижности. Однако большая концентрация изовалентных атомов увеличивает рассеяние фононов и существенно уменьшает коэффициент теплопроводности. В твердых растворах длина свободного пробега фононов может уменьшиться до нескольких межатомных расстояний, а коэффициент теплопроводности уменьшается до значений коэффициента теплопроводности аморфных веществ. Например:

$$\frac{\chi(\text{PbTe})}{\chi(50\% \text{PbTe} - 50\% \text{PbSe})} = 2.5 \quad \frac{\chi(\text{Bi}_2\text{Te}_3)}{\chi(50\% \text{Bi}_2\text{Te}_3 - 50\% \text{Bi}_2\text{Se}_3)} = 1.5.$$

Таким образом, применяя этот способ можно увеличить добротность термоэлектрического материала в 1.5–2 раза.

#### *Изменение механизма рассеяния*

ТермоЭДС невырожденного полупроводника можно записать в виде:

$$\alpha = \pm \frac{k_0}{e} [(r + 2) - \mu^*].$$

Следовательно, при изменении механизма рассеяния (изменяя  $r$ ) можно ожидать изменения термоЭДС ( $\alpha$ ) и добротности  $Z$ . Например, при рассеянии на акустических фонах  $r = -1/2$ , а при рассеянии на ионизированной примеси  $r = 3/2$ , т.е. при переходе от одного механизма рассеяния к другому при сохранении оптимальной концентрации носителей тока термоЭДС может существенно увеличиться.

Для увеличения влияния рассеяния на примеси при неизменной концентрации носителей тока было предложено использовать механизм компенсации, суть которого заключается в том, что легирование производится одновременно донорными и акцепторными примесями. Выбором  $N_d$  для электронного материала и  $N_p$  для дырочного материала достигается оптимизация концентрации носителей, а увеличение числа ионов  $N_i$  увеличивает рассеяние на примесях и, следовательно, увеличение термоЭДС и добротности.

$$N_E = N_D - N_A; \quad N_P = N_A - N_D; \quad N_I = N_A + N_D.$$

На рис. 1.10 приведены примеры изменения характеристик полупроводниковых термоэлектрических материалов в зависимости от степени легирования и концентрации носителей тока.

#### **1.3. Термоэлектрические явления**

В неравномерно нагретой сплошной среде (рис. 1.11), к которой с одной стороны подводится тепло, а от другой поверхности тепло отводится, наряду с потоком тепла за счет теплопроводности возникает также диффузия носителей электрического заряда, т.е. электрический ток. В свою очередь, электрический ток сопровождается перераспределением носителей заряда по энергиям и выделением или поглощением тепла. Такие явления называются термоэлектрическими.

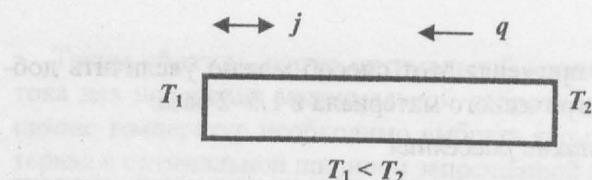


Рис. 1.11. Диффузия носителей электрического заряда в неравномерно нагретой сплошной среде

В данном разделе мы рассмотрим только три термоэлектрических эффекта – эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона, необходимые нам при дальнейших расчетах термоэлектрических батарей.

#### Эффект Зеебека

Эффект Зеебека – возникновение электродвижущей силы в электрической цепи, состоящей из разнородных проводников, контакты которых имеют разные температуры (рис. 1.12).

$$E = (\alpha_1 - \alpha_2)(T_2 - T_1) = \alpha_{12}(T_2 - T_1),$$

$$\overline{\alpha_i} = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{T_1}^{T_2} \alpha_i(T) dT \quad i = 1, 2,$$

где  $\alpha$  – коэффициент термоЭДС.

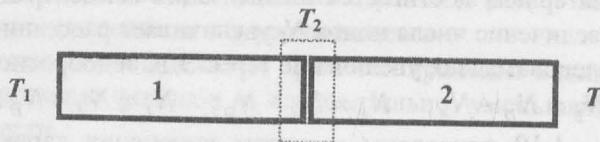
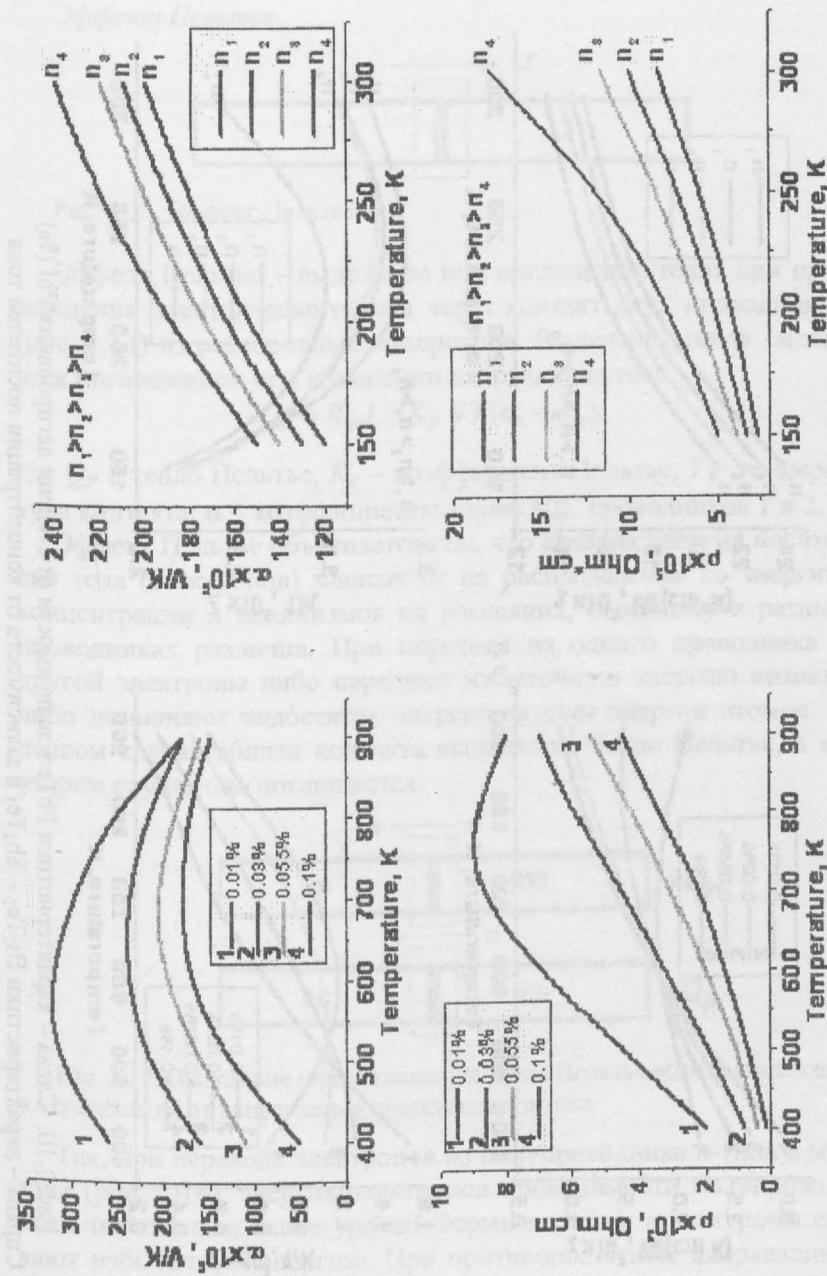


Рис. 1.12. Эффект Зеебека

Причина возникновения термоЭДС состоит в том, что средняя энергия носителей заряда (в полупроводниках и их концентрации) увеличивается с ростом температуры.

Если вдоль проводника существует градиент температуры, то электроны на горячем конце приобретают более высокие энергии и скорости. В результате возникает поток электронов от горячего конца к холодному. На холодном конце накапливается отрицательный заряд, а на горячем конце остается нескомпенсированный положительный заряд. Перераспределение зарядов приводит к возникновению электрического поля, которое компенсирует поток носителей тока.



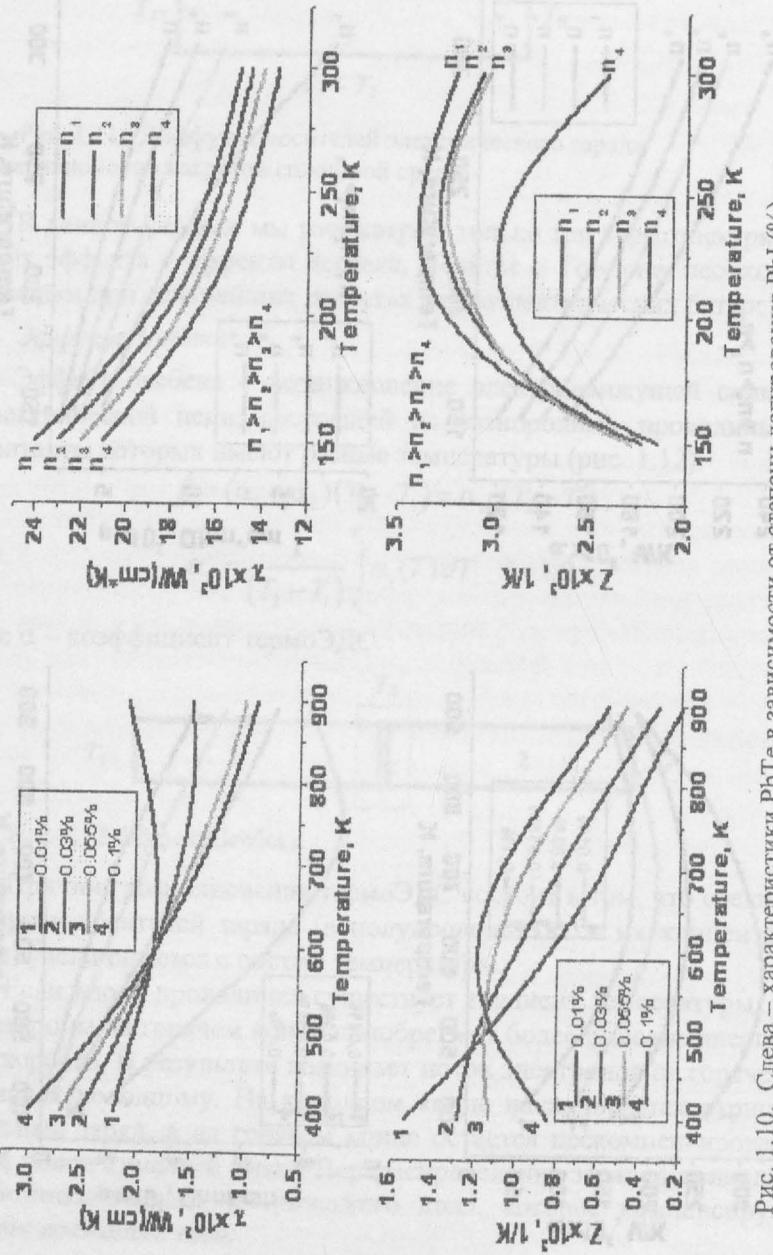


Рис. 1.10. Слева – характеристики PbTe в зависимости от степени легирования PbI (%). Справа – характеристики  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  в зависимости от концентрации носителей тока

и поглощении тепла в контакте, зависящем от направления тока.

### Эффект Пельтье

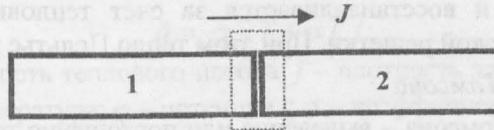


Рис. 1.13. Эффект Пельтье

Эффект Пельтье – выделение или поглощение тепла при прохождении электрического тока через контакт двух проводников (рис. 1.13) из разнородных материалов. Выделение тепла сменяется поглощением при изменении направления тока.

$$Q_p = K_p J \quad K_p = T(\alpha_1 - \alpha_2),$$

где  $Q_p$  – тепло Пельтье,  $K_p$  – коэффициент Пельтье,  $T$  – температура контакта;  $\alpha$  – коэффициенты термоЭДС проводников 1 и 2.

Эффект Пельтье объясняется тем, что средняя энергия носителей тока (электронов) зависит от их распределения по энергии, концентрации и механизмов их рассеяния, и поэтому в разных проводниках различна. При переходе из одного проводника в другой электроны либо передают избыточную энергию атомам, либо пополняют недостаток энергии за счет энергии атомов. В первом случае вблизи контакта выделяется тепло Пельтье, а во втором случае оно поглощается.

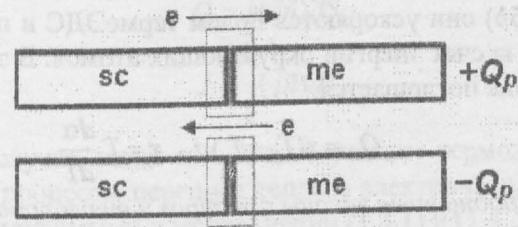


Рис. 1.14. Выделение или поглощение тепла Пельтье вблизи контакта в зависимости от направления протекающего тока

Так, при переходе электронов из полупроводника  $n$ -типа в металл (рис. 1.14), энергия электронов проводимости полупроводника значительно выше уровня Ферми металла, и электроны отдают избыточную энергию. При противоположном направлении движения электронов, из металла в полупроводник могут перейти

только те электроны, энергия которых выше дна зоны проводимости полупроводника. Тепловое равновесие в металле при этом нарушается и восстанавливается за счет тепловых колебаний кристаллической решетки. При этом тепло Пельтье поглощается.

### Эффект Томсона

Эффект Томсона – выделение или поглощение тепла в проводнике с током, вдоль которого имеется градиент температуры. Выделение тепла сменяется поглощением при изменении направления тока. Если вдоль проводника, по которому протекает ток, существует градиент температуры, и электроны движутся от горячего конца к холодному (рис. 1.15a), то эти электроны тормозятся полем термоЭДС и передают избыточную энергию окружающим атомам. При этом происходит выделение тепла Томсона.

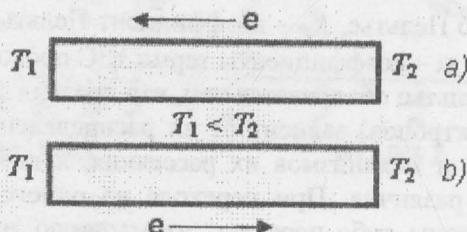


Рис. 1.15. Эффект Томсона

При движении электронов от холодного конца к горячему (рис. 1.15б) они ускоряются полем термоЭДС и пополняют свою энергию за счет энергии окружающих атомов. В этом случае тепло Томсона поглощается.

$$Q_T = \tau(T_2 - T_1)J \quad \tau = T \frac{d\alpha}{dT}.$$

### Обобщенные законы электро- и теплопроводности

Термодинамические законы позволяют установить связь между коэффициентами, характеризующими термоэлектрические эффекты, а кинетическая теория позволяет найти численные значения этих коэффициентов.

Запишем два основных соотношения теории термоэлектрических явлений – обобщенные законы электро- и теплопроводности.

$$\vec{j} = -\frac{1}{\rho}(\alpha \nabla T + \nabla \phi), \quad (1.3.1)$$

$$\vec{q} = -\chi \nabla T + \alpha \vec{T} \vec{j}, \quad (1.3.2)$$

где  $q$  – плотность теплового потока;  $j$  – плотность электрического тока;  $T$  – температура;  $\phi$  – потенциал;  $\alpha$  – коэффициент термоЭДС;  $\chi$  – коэффициент теплопроводности;  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление;  $\alpha \nabla T$  – напряженность электрического поля, которое возникает вследствие неравномерного нагрева среды и генерирует термоэлектрические токи;  $\alpha \vec{T} \vec{j}$  – переносимое зарядами тепло.

Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\chi$  и  $\rho$  характеризуют свойства среды и в общем случае являются функциями температуры и координаты.

Поскольку каждая заряженная частица переносит с собой также энергию  $e\phi$  ( $e$  – заряд), плотность потока энергии равна

$$\vec{w} = \vec{q} + \phi \vec{j}. \quad (1.3.3)$$

Для определения температуры и потенциала служат дифференциальные уравнения, которые являются следствием законов сохранения энергии и заряда.

$$\operatorname{div} \vec{w} = 0, \quad (1.3.4)$$

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0. \quad (1.3.5)$$

Решая уравнения (1.3.4), (1.3.5) с соответствующими граничными условиями, можно найти распределения температуры и потенциала и определить тепловой поток и электрический ток.

$$Q = \int_S (\vec{q} \cdot \vec{n}) dS, \quad (1.3.6)$$

$$J = \int_S (\vec{j} \cdot \vec{n}) dS. \quad (1.3.7)$$

В частном случае, когда  $\alpha = 0$ , в отсутствие термоэлектрических явлений, процессы переноса тепла и электрического заряда становятся независимыми и из уравнений (1.3.1) и (1.3.2) следуют законы Ома и Фурье:

$$\vec{j} = -\frac{1}{\rho} \nabla \phi, \quad (1.3.8)$$

$$\vec{q} = -\chi \nabla T. \quad (1.3.9)$$

Рассмотрим условия, которые выполняются на поверхности контакта двух материалов (рис. 1.16). Из выражений (1.3.1) и

(1.3.2) следует, что температура  $T$  и потенциал  $\phi$  на поверхности контакта должны быть непрерывными функциями. Это условие обеспечивает конечность величин  $j$  и  $q$ .

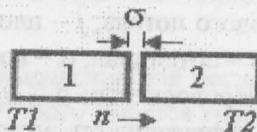


Рис. 1.16.

При бесконечно малой толщине контакта ( $\sigma \approx 0$ ), из условий сохранения в объеме контакта энергии и заряда, на поверхности раздела двух материалов выполняются условия равенства нормальных составляющих векторов плотности потока энергии, плотности тока, плотности теплового потока и равенства потенциалов:

$$\begin{aligned} w_{n1} &= w_{n2}; \\ j_{n1} &= j_{n2}; \\ q_{n1} &= q_{n2}; \\ \varphi_1 &= \varphi_2. \end{aligned} \quad (1.3.10)$$

Уравнения (1.3.1), (1.3.2) и (1.3.4), (1.3.5) описывают процессы переноса тепла и электрического заряда в изотропном твердом теле. Они справедливы для любого элемента термоэлектрической батареи – полупроводниковых термостолбиков ( $\alpha \neq 0$ ), теплопереходов, шин, электро- и теплоизоляции ( $\alpha = 0$ ). Получение общего решения этих уравнений для конкретного устройства весьма затруднительно из-за сложных зависимостей теплофизических характеристик материалов от температуры и координаты.

При теплоэнергетических расчетах термоэлектрических генераторов, как правило, не требуется определение локальных значений температуры и потенциала. Достаточно знать только интегральные характеристики, такие как тепловые потоки, электрическая мощность эффективность ТЭГ и другие. Поэтому уравнения переноса тепла и заряда решают для каждого элемента конструкции и определяют тепловой поток и электрический ток на его границах в зависимости от заданных на этих границах значений температуры и потенциала. Таким образом, расчет термоэлектрической батареи сводится к решению алгебраической системы уравнений баланса тепла и заряда.

#### 1.4. Энергетические характеристики термостолбика

Представим термостолбик в виде стержня длиной  $l$  с площадью поперечного сечения  $S$  (рис. 1.17). На его границах (спаях) заданы значения температуры  $T$  и потенциала  $\phi$ . Ограничимся случаем, когда свойства материала не зависят от температуры и координаты.

Отметим, что решения при постоянных свойствах материала будут справедливы и в случае произвольных температурных зависимостей  $\alpha$ ,  $\chi$ , и  $\rho$ , если пользоваться их эффективными значениями, вычисленными по определенным правилам. Подробнее данный подход будет рассмотрен ниже.

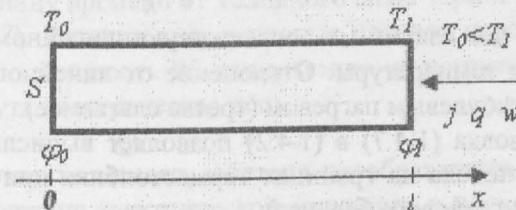


Рис. 1.17. Термостолбик:  $\alpha = \text{const}$ ;  $\chi = \text{const}$ ;  $\rho = \text{const}$

В термоэлектрической батарее тепловой поток через боковые поверхности термостолбика, как правило, значительно меньше теплового потока через сечение термостолбика. Поэтому на данном этапе расчетов будем рассматривать одномерную задачу, когда характеристики термостолбика зависят только от координаты  $x$ .

В качестве положительного направления для плотности тока  $j$ , плотности теплового потока  $q$  и плотности потока энергии  $w$  выберем направление против оси  $x$ , т.е.

$$j = -j_x, q = -q_x, w = -w_x.$$

Тогда для плотности тока, плотности теплового потока и плотности потока энергии можно записать следующие выражения:

$$j = \frac{1}{\rho} \left( \alpha \frac{dT}{dx} + \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (1.4.1)$$

$$q = \chi \frac{dT}{dx} + \alpha T j, \quad (1.4.2)$$

$$w = q + \phi j, \quad (1.4.3)$$

$$\frac{dw}{dx} = 0, \quad (1.4.4)$$

$$dj/dx = 0. \quad (1.4.5)$$

Из закона сохранения энергии (1.4.4) с учетом условий  $j = const$  и  $\alpha = const$  следует уравнение для температуры (уравнение теплопроводности):

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} + j^2 \rho = 0. \quad (1.4.6)$$

Решая (1.4.6) с учетом граничных условий, определим температуру в зависимости от координаты  $x$ :

$$T(x) = T_0 + \frac{T_1 - T_0}{l} x + \frac{1}{2} \frac{j^2 \rho}{\chi} \chi(l-x). \quad (1.4.7)$$

Первые два слагаемых соответствуют линейному закону распределения температуры. Отклонение от линейного закона обусловлено джоулевым нагревом (третье слагаемое).

Подстановка (1.4.7) в (1.4.2) позволяет вычислить плотность теплового потока на границах термостолбика при  $x = 0$  и  $x = l$  (уравнение теплового баланса):

$$q(0) \equiv q_0 = \chi \frac{T_1 - T_0}{l} + j \alpha T_0 + \frac{1}{2} j^2 \rho l, \quad (1.4.8)$$

$$q(l) \equiv q_1 = \chi \frac{T_1 - T_0}{l} + j \alpha T_1 - \frac{1}{2} j^2 \rho l. \quad (1.4.9)$$

В эти выражения вошли члены, учитывающие перенос тепла теплопроводностью, выделение (поглощение) тепла Пельтье на спаях и выделение тепла Джоуля в объеме термостолбика.

Связь разности потенциалов (напряжения  $V$ ) с плотностью тока  $j$  (вольт-амперную характеристику) получим, проинтегрировав выражение (1.4.6) по  $x$  в пределах от 0 до  $l$ :

$$\Phi_0 - \Phi_1 \equiv V = \alpha (T_1 - T_0) - j \rho l. \quad (1.4.11)$$

Умножая удельные величины на площадь поперечного сечения термостолбика  $S$ , получим:

$$Q_0 = \frac{S \chi (T_1 - T_0)}{l} + J \alpha T_0 + \frac{1}{2} J^2 R, \quad (1.4.12)$$

$$Q_1 = \frac{S \chi (T_1 - T_0)}{l} + J \alpha T_1 - \frac{1}{2} J^2 R, \quad (1.4.13)$$

$$V = \alpha (T_1 - T_0) - J R, \quad (1.4.14)$$

где  $R = \rho \frac{l}{S}$  – внутреннее электрическое сопротивление термостолбика,  $J = jS$  – электрический ток через термостолбик,  $Q_0 = q_0 S$ ,  $Q_1 = q_1 S$  – тепловые потоки на торцах термостолбика.

Уравнения (1.4.12) полностью описывают работу термостолбика и являются основой теплоэнергетического расчета любого термоэлектрического преобразователя.

Рассмотрим основные режимы работы термостолбика. Тепловой поток  $Q_1$  – это количество тепла, подводимого в единицу времени от источника тепла к горячему спаю термостолбика при температуре  $T_1$ . Тепловой поток  $Q_0$  – это количество тепла, отводимого в единицу времени от холодного спаю термостолбика при температуре  $T_0$ . Разница этих тепловых потоков преобразуется в электрическую мощность  $W$ , выделяемую на нагрузке, через которую замкнута электрическая цепь.

$$Q_1 - Q_2 = W = JV. \quad (1.4.15)$$

Коэффициент полезного действия преобразователя определяется как отношение электрической мощности к подводимой тепловой мощности:

$$\eta = W / Q_1. \quad (1.4.16)$$

Из выражения для вольт-амперной характеристики (1.4.14) следует, что электрическая мощность положительна при изменении электрического тока в пределах  $0 \leq J \leq J_{00}$ , где  $J_{00}$  – ток короткого замыкания ( $V = 0$ ):

$$J_{00} = \frac{\alpha (T_1 - T_0)}{R}. \quad (1.4.17)$$

Анализ выражений (1.4.12–1.4.14) показывает, что при  $J < 0$ :  
 $Q_0 < 0, Q_1 < 0, W < 0$ .  $(1.4.18)$

В этом случае тепло от холодного спая переносится к горячemu спаю термостолбика, т.е. термостолбик работает в режиме хладильника или теплового насоса. Источником энергии, обеспечивающим такой режим работы, является электрическая энергия, создающая ток  $J < 0$ .

Различают два режима работы термоэлектрического преобразователя: режим максимальной электрической мощности и режим максимального к.п.д. Выбор одного из этих режимов работы производится выбором оптимальной для данного режима величины

тока. При оптимизации мощности или к.п.д. по току необходимо обеспечить соответствующие граничные условия, обеспечить необходимые температуры на спаях при заданных тепловых потоках и характеристиках термоэлектрического материала.

В качестве наиболее простого, но вместе с тем практически важного случая, рассмотрим условия:

$$T_1 = \text{const}; T_0 = \text{const}, \quad (1.4.19)$$

при которых условиях вольт-амперная характеристика линейна, а зависимость электрической мощности от тока  $W = f(J)$  является параболой.

Рассмотрим режим максимальной электрической мощности. Электрическая мощность достигает своего максимального значения

$$W_{\max} = \frac{\alpha^2 (T_1 - T_0)^2}{4R}, \quad (1.4.20)$$

при токе

$$J_{W_{\max}} = \frac{\alpha (T_1 - T_0)}{2R}. \quad (1.4.21)$$

Подставляя оптимальное значение  $J_{W_{\max}}$  в выражения (1.4.12 – 1.4.14, 1.4.16), получим значения тепловых потоков, напряжения и к.п.д. термостолбика в режиме максимальной мощности.

Рассмотрим режим максимального к.п.д. Здесь удобно вместо переменной  $J$  ввести новую переменную  $M$  по формуле

$$J = \frac{\alpha (T_1 - T_0)}{R(M+1)}. \quad (1.4.22)$$

Безразмерная переменная  $M = R_l / R$  – это отношение сопротивления нагрузки ( $R_l$ ), замыкающей электрическую цепь термостолбика к внутреннему сопротивлению ( $R$ ).

Тогда выражения для тепловых потоков, напряжения и мощности принимают следующий вид:

$$Q_0 = \frac{S\chi(T_1 - T_0)}{l} \left[ 1 + \frac{zT_0}{M+1} + \frac{1}{2} \frac{z(T_1 - T_0)}{(M+1)^2} \right], \quad (1.4.23)$$

$$Q_0 = \frac{S\chi(T_1 - T_0)}{l} \left[ 1 + \frac{zT_0}{M+1} - \frac{1}{2} \frac{z(T_1 - T_0)}{(M+1)^2} \right], \quad (1.4.24)$$

$$V = \alpha(T_1 - T_0) \frac{M}{M+1}, \quad (1.4.25)$$

$$W = \frac{\alpha^2 (T_1 - T_0)^2}{R} \frac{M}{(M+1)^2}, \quad (1.4.26)$$

$$z = \frac{\alpha^2}{\rho\chi}. \quad (1.4.27)$$

Параметр  $z$  характеризует свойства материала и называется добротностью.

Такой подход позволяет выделить в выражениях для тепловых потоков (1.4.23) и (1.4.24) в качестве главного члена тепловой поток, обусловленный теплопроводностью, а тепло Пельтье и Джоуля представить в безразмерном виде, удобном для оценок вклада этих эффектов:

$$Q_\chi = \frac{S\chi(T_1 - T_0)}{l}, \quad (1.4.28)$$

$$Q_P = \frac{S\chi(T_1 - T_0)}{l} \frac{zT_0}{M+1}, \quad (1.4.29)$$

$$Q_J = \frac{S\chi(T_1 - T_0)}{l} \frac{z(T_1 - T_0)}{(M+1)^2}. \quad (1.4.30)$$

Рассмотренному выше режиму максимальной мощности соответствует значение переменной  $M = 1$ .

Для определения значения  $M$  и, следовательно, соответствующего значения  $J$  в режиме максимального к.п.д., найдем решение уравнения:

$$\frac{d\eta}{dM} = 0, \quad (1.4.31)$$

$$M = M_0 = \sqrt{1 + z \frac{T_1 + T_0}{2}} > 1. \quad (1.4.32)$$

Если подставить значение  $M_0$  в выражения (1.4.23–1.4.26), можно найти характеристики термостолбика в режиме максимального к.п.д.

В частности, при  $M = M_0$  значение к.п.д. достигает своего максимального значения:

$$\eta = \frac{T_1 - T_0}{T_1} \frac{M_0 - 1}{M_0 + \frac{T_0}{T_1}}, \quad (1.4.33)$$

$$\eta = \eta_C \eta_T, \quad (1.4.34)$$

$$\eta_C = \frac{T_1 - T_0}{T_1}, \quad (1.4.35)$$

$$\eta_T = \frac{M_0 - 1}{M_0 + \frac{T_0}{T_1}}. \quad (1.4.36)$$

Таким образом, к.п.д. преобразования тепловой энергии в электрическую энергию  $\eta$  оказался равным произведению к.п.д. цикла Карно ( $\eta_C$ ) и внутреннего к.п.д. термостолбика ( $\eta_T$ ). Причем к.п.д. термостолбика зависит только от одной характеристики термоматериала, а, именно, от добротности.

При расчете термоэлектрического преобразователя довольно часто можно использовать приближенные методы расчета. Это оказывается возможным благодаря малости членов, как в исходных дифференциальных уравнениях, так и в являющихся их следствием уравнениях баланса. Для того, чтобы ощутить порядок величин, проведем расчет характеристик термостолбика, изготовленного из низкотемпературного термоэлектрического материала при следующих условиях:

$$l = 1 \text{ см}; \quad S = 1 \text{ см}^2; \quad T_1 = 600 \text{ К}; \quad T_0 = 300 \text{ К}; \\ \alpha = 180 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}; \quad \chi = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(см·К)}; \quad \rho = 10^{-3} \text{ Ом·см}; \quad (1.4.37) \\ z = \alpha^2 / \rho \chi = 2.16 \cdot 10^{-3} \text{ 1/К.}$$

При этих условиях, в режиме максимального к.п.д.:

$$M_0 = 1.404; \quad \eta = 0.106; \quad J = 22.5 \text{ А}; \quad V = 0.032 \text{ В}; \\ Q_x = 4.5 \text{ Вт}; \quad Q_p = 2.43 \text{ Вт}; \quad Q_J = 0.5 \text{ Вт};$$

$$Q_1 = Q_x + Q_p - \frac{1}{2} Q_J = 6.68 \text{ Вт}, \quad (1.4.38)$$

$$W = Q_1 \eta = 0.71 \text{ Вт},$$

$$Q_0 = Q_1 - W = 5.97 \text{ Вт}.$$

Приведенные оценки показывают, что

- термоэлектрический термостолбик является низковольтным, сильноточным источником электроэнергии;
- генерируемая электрическая мощность мала по сравнению с тепловыми потоками;
- основной вклад в тепловой поток вносит теплопроводность;
- тепло Пельтье составляет только 36%, а тепло Джоуля – 7.5% от общего теплового потока.

Последний вывод играет существенную роль при разработке приближенных инженерных методов расчета и алгоритмов численного решения систем уравнений баланса.

Определим, насколько электрическая мощность в режиме максимального к.п.д.  $W_{\eta \max}$  меньше своего максимально возможного значения  $W_{\max}$  (в режиме максимальной мощности). Для этого найдем отношение:

$$\frac{W_{\eta \max}}{W_{\max}} = \frac{W(M_0)}{W(1)} = 1 - \left( \frac{M_0 - 1}{M_0 + 1} \right)^2. \quad (1.4.39)$$

При  $M_0 = 1.404$  второй член в выражении (1.4.39) равен 0.028, т.е. потеря мощности в режиме максимального к.п.д. составляет 2.8%.

Аналогичным образом можно сравнить и значения к.п.д. в этих двух режимах:

$$\frac{\eta(M_0)}{\eta(1)} = 1 - \left( \frac{M_0 - 1}{M_0 + 1} \right)^2 \left( 1 - \frac{1}{2} \eta(M_0) \right). \quad (1.4.40)$$

Поскольку  $\eta(M_0) \ll 1$ , данный результат практически совпадает с предыдущей оценкой. Таким образом, мощность и к.п.д. при переходе из одного режима в другой изменяются незначительно.

Выражение для теплового баланса при  $M=M_0$  можно привести к виду:

$$Q_1 = \frac{S \chi (T_1 - T_0)}{l} M_0 \frac{1}{1 - \frac{1}{2} \eta(M_0)} \approx Q_x M_0. \quad (1.4.41)$$

Из этого выражения видно, что влияние термоэлектрических эффектов на тепловой поток  $Q_1$  приближенно можно учесть, уве-

личив коэффициент теплопроводности в  $M_0$  раз. Поэтому для режимов, близких к оптимальному, передачу тепла через термостолбик можно рассматривать как обычную теплопроводность с эффективным коэффициентом теплопроводности

$$\chi_{eff} = \chi \cdot M_0. \quad (1.4.42)$$

### Выводы

По результатам проведенного анализа режимов работы термостолбика в качестве преобразователя тепловой энергии в энергию электрическую, можно сделать следующие выводы:

- для расчета характеристик термостолбика в стационарном режиме работы, когда характеристики термоэлектрического материала не зависят от градиентов температуры в его объеме и не зависят от координат, достаточно знать температуры на спаях термостолбика и физические характеристики термоэлектрического материала;
- основной вклад в тепловой поток, проходящий через термостолбик, вносит обычная теплопроводность;
- влияние термоэлектрических эффектов в режимах, близких к оптимальному, можно учесть используя понятие эффективного коэффициента теплопроводности;
- термоэлектрический термостолбик является низковольтным, сильноточным источником электроэнергии;
- генерируемая электрическая мощность мала по сравнению с тепловыми потоками;

### 1.5. Метод средних параметров

Свойства всех термоэлектрических материалов в рабочем интервале температур, как правило, изменяются в значительной степени. В этом случае при расчете характеристик термоэлектрического преобразователя уже нельзя пренебречь их температурными зависимостями. Для примера на рис. 1.18 приведены температурные зависимости характеристик кремний-германиевого сплава.

Для расчета энергетических зависимостей термостолбика с переменными свойствами применяются различные численные и аналитические методы. Наиболее распространенным является метод средних параметров, согласно которому характеристики преобразователя рассчитываются по тем же формулам, что и в

случае постоянных свойств, а в качестве коэффициентов термо-ЭДС, теплопроводности и удельного электрического сопротивления термоматериала используются средние значения их функций.

Метод средних параметров основан на приближенном решении системы уравнений тепло- и электропереноса, из которого вытекает способ осреднения свойств материала.

Будем рассматривать наряду с плоскими термоэлектрическими элементами (рис. 1.19a), термоэлементы цилиндрической (b) и сферической (c) форм. Это не создает дополнительных трудностей при расчете, в то же время термоэлементы цилиндрической формы в настоящее время широко применяются в термоэлектрических преобразователях.

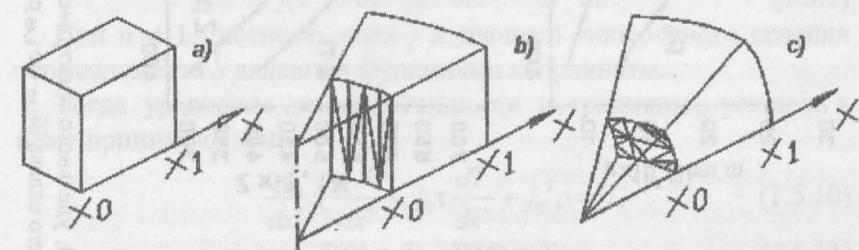


Рис. 1.19. Термоэлементы: а – плоской; б – цилиндрической и в – сферической форм.

Границные условия запишем в виде:

$$T(x_0) = T_0, T(x_1) = T_1, \Phi(x_0) = \phi_0, \Phi(x_1) = \phi_1. \quad (1.5.1)$$

В качестве положительного направления для плотности тока  $j$ , плотности теплового потока  $q$  и плотности потока энергии  $w$  выберем направление против оси  $x$ , т.е.

$$j = -j_x, q = -q_x, w = -w_x.$$

Тогда для плотности тока, плотности теплового потока и плотности потока энергии можно записать следующие выражения:

$$j = \frac{1}{\rho} \left( \alpha \frac{dT}{dx} + \frac{d\Phi}{dx} \right), \quad (1.5.2)$$

$$q = \chi \frac{dT}{dx} + \alpha T j, \quad (1.5.3)$$

$$w = q + \Phi j, \quad (1.5.4)$$

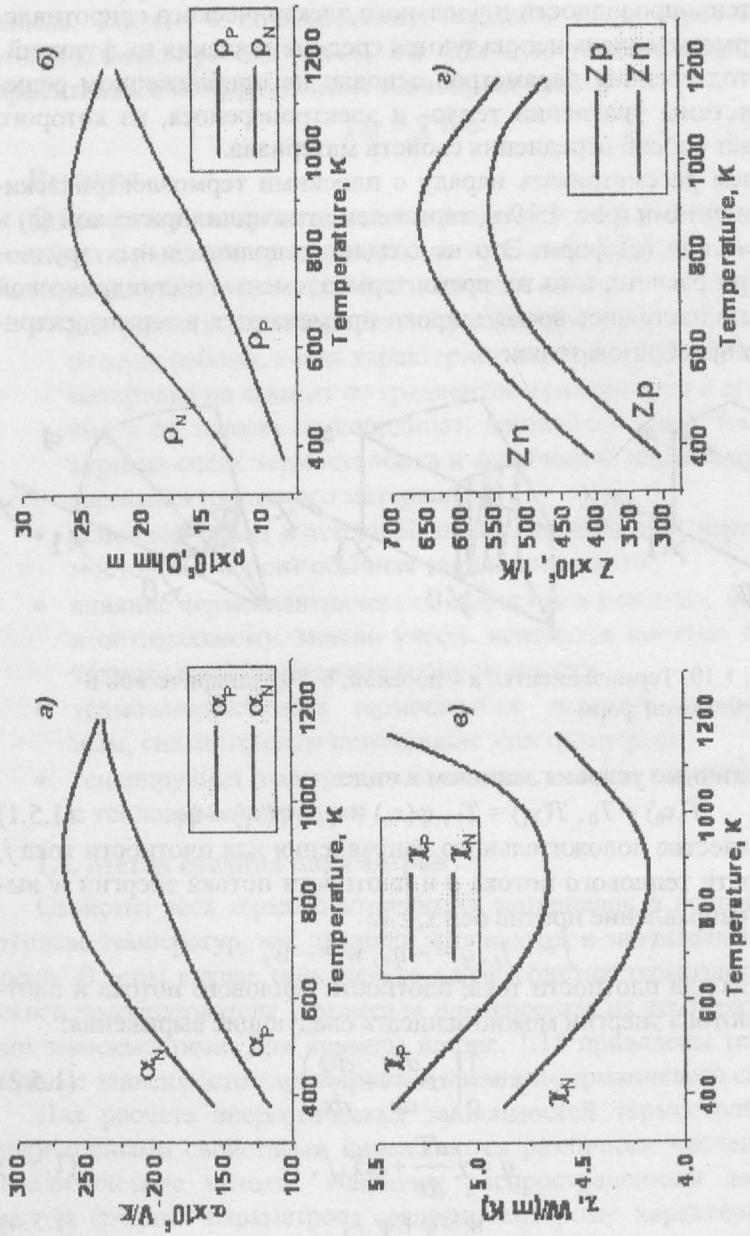


Рис. 1.18. Зависимости коэффициента термоЭДС (а), удельного электрического сопротивления (б), коэффициента теплопроводности (в) и добротности (г) полупроводникового сплава Si<sub>0.95</sub>-Ge<sub>0.05</sub> р-п-типа от температуры

$$\frac{d}{dx} x^{n-1} w = 0, \quad (1.5.5)$$

$$\frac{d}{dx} x^{n-1} j = 0, \quad (1.5.6)$$

где значения показателя  $n = 1, 2$  и  $3$  соответствуют плоской, цилиндрической и сферической формам термоэлементов. Кроме того, свойства материала являются функциями температуры:

$$\alpha = \alpha(T), \quad \chi = \chi(T), \quad \rho = \rho(T). \quad (1.5.7)$$

Примем следующие обозначения:

$$x^* = \int_{x_0}^x \left( \frac{x_0}{x} \right)^{n-1} dx, \quad (1.5.8)$$

$$j(x^* = 0) = j_0, \quad S(x^* = 0) = S_0. \quad (1.5.9)$$

При  $n \neq 1$  плотность тока  $j$  и площадь поперечного сечения термоэлемента  $S$  являются функциями координаты.

Тогда уравнение теплопроводности и граничные условия к нему принимают вид

$$\frac{d}{dx^*} \chi \frac{dT}{dx^*} + j_0 \tau \frac{dT}{dx^*} + j_0^2 \rho = 0, \quad (1.5.10)$$

$$T(0) = T_0, \quad T(l^*) = T_1, \quad (1.5.11)$$

$$l^* = \int_{x_0}^{x_1} \left( \frac{x_0}{x} \right)^{n-1} dx, \quad \tau = T \frac{d\alpha}{dx^*}.$$

Для получения соотношений баланса необходимо решить уравнение (1.5.10) (найти распределение температуры  $T(x^*)$ ) и подставить его в выражения для тепловых потоков на спаях и вольт-амперной характеристики:

$$Q_0 = S_0 \left( \chi \frac{dT}{dx^*} + j_0 \alpha T \right) \Big|_{x^*=0}, \quad (1.5.12)$$

$$Q_1 = S_0 \left( \chi \frac{dT}{dx^*} + j_0 \alpha T \right) \Big|_{x^*=l^*}, \quad (1.5.13)$$

$$V = \int_{T_0}^{T_1} \alpha dT - j_0 \int_0^{l^*} \rho dx^*. \quad (1.5.14)$$

Сравнивая случаи для  $n = 1, 2$  и  $3$ , видно, что решения для цилиндрической ( $n = 2$ ) и сферической ( $n = 3$ ) геометрий можно свести к плоской, т.к. решения для этих случаев находятся заменой переменных  $l = x_1 - x_0$  на  $l^*$ , а плотность тока и площадь поперечного сечения берутся в точке  $x_0$ . Поэтому в дальнейшем будем рассматривать только плоский термоэлектрический элемент ( $n = 1$ ,  $x_0 = 0$ ,  $x^* = x$ ,  $l^* = l$ ).

В отличие от уравнений с постоянными коэффициентами, характеризующими термоэлектрический материал, при произвольных зависимостях  $\alpha$ ,  $\chi$  и  $\rho$  от температуры, аналитически решить уравнения (1.5.12–1.5.14) не удается. Однако можно получить его приближенное решение, которое в большинстве случаев, приемлемых на практике, обладает удовлетворительной точностью.

Возможность такого подхода обусловлена малыми величинами тепла Джоуля и Томсона по сравнению с теплом, передаваемым теплопроводностью. Как показывают численные оценки, тепло Джоуля примерно на порядок величины меньше тепла, передаваемого теплопроводностью  $Q_J \sim 0.1 Q_\chi$ .

Сравним между собой величины тепла Томсона и тепла Джоуля (второй и третий члены в уравнении теплопроводности 1.5.10) при оптимальной плотности тока в режиме максимальной мощности:

$$j = \frac{\alpha(T_1 - T_0)}{2\rho l}, \quad (1.5.15)$$

$$\frac{dT}{dx} \approx \frac{(T_1 - T_0)}{l}, \quad (1.5.16)$$

$$\frac{q_T}{q_J} = \frac{j\tau}{j^2\rho} \frac{dT}{dx} \approx 2 \frac{d\ln\alpha}{d\ln T} = 2k, \quad (1.5.17)$$

$$\alpha \sim T^k, \quad k = 0.5 - 1, \quad (1.5.18)$$

где  $k$  – показатель степени, описывающей зависимость коэффициента термоЭДС от температуры. Таким образом, при оптимальном токе тепловыделение за счет эффектов Джоуля и Томсона одного порядка малости.

$$j_0\tau \frac{dT}{dx} + j_0^2\rho = F(x). \quad (1.5.19)$$

Эти слагаемые в уравнении теплопроводности можно рассматривать как малое возмущение и искать решение уравнения методом последовательных приближений.

Перейдем от дифференциального уравнения к эквивалентному интегральному уравнению, проинтегрируем дважды по  $x$  в пределах от  $0$  до  $l$  и получим следующее выражение:

$$\chi \frac{dT}{dx} = \frac{1}{l} \int_{T_0}^{T_1} \chi dT - \int_0^x F(x) dx + \frac{1}{l} \int_0^l \int_0^{x'} F(x) dx dx', \quad (1.5.20)$$

$$\begin{aligned} \chi \frac{dT}{dx} = & \frac{1}{l} \int_{T_0}^{T_1} \chi dx + j \left( \frac{1}{l} \int_{T_0}^{T_1} \frac{\chi}{\chi} \frac{dT}{dx} \int_{T_0}^T \tau dT dT' - \int_{T_0}^T \tau dT \right) + \\ & + j^2 \left( \frac{1}{l} \int_{T_0}^{T_1} \frac{\chi}{dT} \int_{T_0}^T \frac{\rho\chi}{\chi} dT dT' - \int_{T_0}^T \frac{\rho\chi}{dT} dT \right). \end{aligned} \quad (1.5.21)$$

Выражение (1.5.21) представляет собой интегральное уравнение относительно неизвестной функции температуры, стоящей в левой части. При  $j = 0$ , когда тепловыделение за счет эффектов Томсона и Джоуля отсутствует, уравнение (1.5.21) имеет точное решение

$$\chi \frac{dT^{(0)}}{dx} = \frac{\bar{\chi}(T_1 - T_0)}{l}, \quad (1.5.22)$$

где  $\bar{\chi}$  – среднеинтегральное значение коэффициента теплопроводности термоэлектрического материала в интервале температур  $T_0 - T_1$ , рассчитанное по правилу:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{(T_1 - T_0)} \int_{T_0}^{T_1} \chi dT, \quad (1.5.23)$$

Решение (1.5.22) можно принять за нулевое приближение, и подставив его в правую часть (1.5.21), найти первое приближение и т.д. Поскольку поправки за счет термоэлектрических эффектов малы, такая последовательность приближенных решений будет быстро сходиться к точному решению.

Если при определении функции (1.5.21) ограничиться первым приближением, а в формулу для вольт-амперной характеристики

подставить нулевое приближение (1.5.22), то выражения для тепловых потоков на холодном и горячем спаях и вольт-амперной характеристики принимают вид:

$$Q_0 = \frac{S\bar{\chi}(T_1 - T_0)}{l} + J\bar{\tau}(T_1 - T_0)(1 - n_T) + J\alpha(T_0) + J^2 R(1 - n_J), \quad (1.5.24)$$

$$Q_1 = \frac{S\bar{\chi}(T_1 - T_0)}{l} - J\bar{\tau}(T_1 - T_0)n_T + J\alpha(T_1) - J^2 Rn_J, \quad (1.5.25)$$

$$V = \bar{\alpha}(T_1 - T_0) - JR, \quad (1.5.26)$$

$$n_T = 1 - \frac{\int_{T_0}^{T_1} \int_{T_0}^{T'} \tau dT dT'}{\int_{T_0}^{T_1} \int_{T_0}^{T'} \rho \chi dT dT'}, \quad n_J = 1 - \frac{\int_{T_0}^{T_1} \int_{T_0}^{T'} \rho \chi \chi dT dT'}{\int_{T_0}^{T_1} \int_{T_0}^{T'} \rho \chi \chi dT dT'}, \quad R = \frac{\rho \chi}{\chi} \frac{l}{S}, \quad (1.5.27)$$

где  $R$  – внутреннее сопротивление термоэлемента, а  $n_T$  и  $n_J$  представляют собой доли тепла Томсона и Джоуля, учитывающие их вклад в балансах на спаях термоэлемента.

Приближенные уравнения балансов (1.5.24–1.5.26) удовлетворяют закону сохранения энергии, т.е. разница тепловых потоков равна генерируемой электрической энергии

$$Q_1 - Q_0 = W = JV.$$

При постоянных свойствах термоэлектрического материала эти уравнения принимают вид, полученный ранее для термостолбика. По этим выражениям можно производить любой теплобалансовый расчет термоэлектрических преобразователей. Однако эти расчеты будут громоздкими и поэтому было предложено дальнейшее упрощение формул.

Если дополнительно учесть тот факт, что характеристики термоэлектрического материала обычно являются гладкими, медленно меняющимися функциями температуры, то при вычислении интегралов от этих функций можно выносить подынтегральную величину в средней точке интервала интегрирования

$$\bar{f} = \frac{1}{T_1 - T_0} \int_{T_0}^{T_1} f(T) dT = f(T_{01}) + f''(T_{01}) \frac{(T_1 - T_0)^2}{24} + \dots \approx f(T_{01}), \quad (1.5.28)$$

$$T_{01} = \frac{T_0 + T_1}{2}. \quad (1.5.29)$$

Применив этот подход к выражениям (1.5.27), получим

$$n_T \approx n_J \approx 1/2. \quad (1.5.30)$$

Это приближение не влияет на вид вольт-амперной характеристики, а погрешность, вносимая в тепловые потоки в уравнениях (1.5.25) и (1.5.26), будет небольшой еще и потому, что сами слагаемые, перед которыми стоят эти коэффициенты, значительно меньше главного члена, описывающего тепловой поток за счет теплопроводности. В результате преобразований (с учетом 1.5.30) получим окончательный вид системы уравнений, описывающей теплоэнергетический баланс термоэлектрического элемента

$$Q_0 = \frac{S\bar{\chi}(T_1 - T_0)}{l} + J\bar{\alpha}T_0 + \frac{1}{2}J^2R, \quad (1.5.31)$$

$$Q_1 = \frac{S\bar{\chi}(T_1 - T_0)}{l} + J\bar{\alpha}T_1 - \frac{1}{2}J^2R, \quad (1.5.32)$$

$$V = \bar{\alpha}(T_1 - T_0) - JR. \quad (1.5.33)$$

Эти уравнения балансов есть основные соотношения метода средних параметров. Они полностью совпадают по виду с выражениями, полученными для термоэлемента в приближении постоянных свойств термоэлектрического материала, но характеристики материала заменяются их среднеинтегральными значениями. Следовательно, можно использовать формулы, полученные для режимов максимальной мощности и максимального к.п.д.

Добротность термоэлектрического материала вычисляется по формуле:

$$z = \frac{(\bar{\alpha})^2}{\rho \chi}.$$

Метод средних параметров нашел широкое применение в практических расчетах различных термоэлектрических устройств.

Оценим точность метода средних параметров. При некоторых частных зависимостях характеристик термоэлектрического материала можно найти точные решения уравнений баланса. Практический интерес представляет случай, когда коэффициенты  $\chi$  и  $\tau$  не зависят от температуры, а удельное электрическое сопротивление является линейной функцией температуры:

$$\chi = const; \quad \tau = const; \quad \rho = a + bT.$$

Таким характером зависимостей можно описать кремний-германиевый термоэлектрический элемент в диапазоне температур от 500 до 900 К.

$$Si_{0.7} - Ge_{0.3}: \quad l = 1 \text{ см}; \quad S = 1 \text{ см}^2; \quad T_0 - T_1 = 500 - 900 \text{ К};$$

$$\alpha = (-1062 + 195.6 \ln T) \cdot 10^{-6} \text{ В/К};$$

$$\rho = (-2.9 + 0.027T) \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{см};$$

$$\chi = 4.18 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К}); \quad \tau = T \frac{d\alpha}{dT} = 195.6 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}.$$

В табл. 1.2 приведены результаты расчета тепловых потоков по методу средних параметров и точные решения.

Таблица 1.2

Результаты расчета тепловых потоков по методу средних параметров и точные решения

$J, \text{ А}$	Метод средних параметров		Точные решения	
	$Q_0, \%$	$Q_1, \%$	$Q_0, \text{ Вт}$	$Q_1, \text{ Вт}$
10	0.39	0.37	17.95	18.66
20	0.67	0.64	19.34	20.43
30	0.95	0.82	20.89	22.03
40	1.24	0.94	22.61	23.46
50	1.47	1.01	24.50	24.72

Анализ результатов показывает, что при токе, близком к оптимальному ( $J \approx 30 \text{ А}$ ), погрешность в расчетах тепловых потоков не более 1%, а в электрической мощности не более 2%. В рассмотренном примере свойства материала довольно сильно зависят от температуры, однако метод средних параметров дает удовлетворительные результаты.

В большинстве практических случаев дальнейшее увеличение точности расчетов, по-видимому, не имеет смысла, т.к. метод средних параметров дает результаты, совпадающие в пределах ошибок измерений с экспериментальными. Это обстоятельство и простота метода обусловили его широкое применение. На основе метода средних параметров для отдельного термоэлемента строятся алгоритмы расчета сложных многоэлементных термоэлектрических генераторов.

## 1.6. Условия согласования характеристик термостолбика и термоэлемента

Поскольку термоэлектрический преобразователь является сильноточным низковольтным источником электроэнергии, для получения заданной величины выходного напряжения термостолбики, термоэлементы и термоэлектрические батареи соединяются в последовательную электрическую цепь.

Как было показано ранее, при рассмотрении условий работы термостолбика для получения максимума электрической мощности или максимума к.п.д. необходимо создать условия, при которых ток, протекающий через термостолбик, является оптимальным.

$$W_{\max} = \frac{\alpha^2 (T_1 - T)}{4R} \quad J_w = \frac{\alpha (T_1 - T)}{2R}, \quad (1.6.1)$$

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T}{T_1} \frac{M - 1}{M + \frac{T_0}{T_1}} \quad J_{\eta} = \frac{\alpha (T_1 - T)}{R(M+1)}, \quad (1.6.2)$$

$$M = M_0 = \sqrt{1 + z \frac{T_1 + T_0}{2}} > 1 \quad z = \frac{\alpha^2}{\chi \rho}. \quad (1.6.3)$$

Уравнения (1.6.1–1.6.3) получены при условии, что характеристики термоэлектрического материала не зависят от температуры.

В том случае, если характеристики термоэлектрического материала зависят от температуры, то для получения максимально возможных энергетических характеристик термостолбика, необходимо, чтобы оптимальные условия по току выполнялись вдоль всего термостолбика. В противном случае рассогласование приводит к внутренним потерям и ухудшению энергетических характеристик.

### Условия согласования в термостолбике.

Анализ условий согласования в термостолбике начнем с рассмотрения метода бесконечных каскадов, позволяющего вычислить характеристики идеального термостолбика, в котором внутренние потери отсутствуют.

Рассмотрим два варианта подключения нагрузки к термостолбiku (рис. 1.20). В первом варианте (рис. 1.20a) термостолбик можно представить в виде достаточно большого (в пределе бесконечного) числа участков или каскадов, к каждому из которых

подключена нагрузка, обеспечивающая оптимальный ток в данном каскаде. Во втором варианте к термостолбику подключена общая нагрузка.

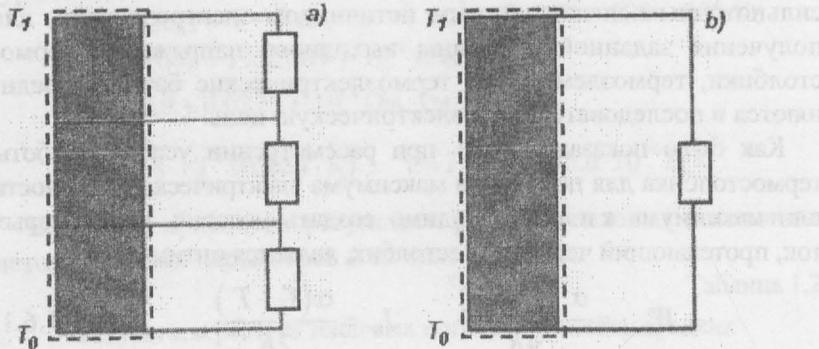


Рис. 1.20. Термостолбик с независимыми нагрузками (а) и с общей нагрузкой (б)

Для каждого каскада (рис. 1.20 $a$ ) справедливы соотношения:

$$T_0 \approx T_1 \approx T \quad T_1 - T_0 = dT, \quad (6.4)$$

При условиях (6.4) максимальный к.п.д. для отдельного участка термостолбика определяется выражением

$$d\eta_{\max}^k = \frac{dT}{T} \frac{M-1}{M+1} \quad M = \sqrt{1+zT}. \quad (6.5)$$

К.п.д. участка термостолбика (по определению) равен:

$$d\eta = \frac{dQ}{Q}. \quad (6.6)$$

Интегрируя вдоль термостолбика, получим

$$\ln \frac{Q_1}{Q_0} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{M-1}{M+1} \frac{dT}{T}, \quad (6.7)$$

где  $Q_1$ ,  $Q_0$  и  $T_1$ ,  $T_0$  – тепловые потоки и температуры на спаях термостолбика.

С учетом выражения для к.п.д.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = 1 - \frac{Q_0}{Q_1}, \quad (6.8)$$

получим выражение для максимального к.п.д. термостолбика по методу бесконечных каскадов (формулу Зинера):

$$\eta_\infty = 1 - \exp \left( - \int_{T_0}^{T_1} \frac{M-1}{M+1} \frac{dT}{T} \right). \quad (1.6.9)$$

При переменных свойствах среды в выражении (1.6.9) должны использоваться функциональные зависимости свойств от температуры

$$z(T) = \frac{\alpha^2(T)}{\chi(T)\rho(T)}. \quad (1.6.10)$$

Запишем выражение для к.п.д. термостолбика с общей нагрузкой (рис. 1.20  $b$ ). По форме записи оно аналогично выражению (1.6.2) (формула Иоффе), но с учетом температурной зависимости свойств термоэлектрического материала в приближении метода средних параметров добротность вычисляется по формуле

$$z^\vee = \frac{\alpha^2}{\chi\rho}. \quad (1.6.11)$$

Преобразуем выражение (1.6.2) и получим выражение для максимального к.п.д. термостолбика с общей нагрузкой в приближении метода средних параметров

$$\eta_1 = \frac{\Delta T}{T_{01}} \frac{M_0 - 1}{M_0 + 1} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_{01}} \frac{M_0 - 1}{M_0 + 1} \right)^{-1}, \quad (1.6.12)$$

$$\Delta T = T_1 - T_0 \quad T_{01} = (T_1 + T_0)/2 \quad M_0 = \sqrt{1+z^\vee} T_{01}.$$

Оценки для реальных величин параметров:

$$T_0 = 300 \text{ K}, \quad T_1 = 300 \text{ K}, \quad z = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (1.6.13)$$

показывают, что второй член в скобках в (6.12) много меньше 1.

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_{01}} \frac{M_0 - 1}{M_0 + 1} = 0.053 \ll 1. \quad (1.6.14)$$

Следовательно, разложив выражение в скобках (1.6.12) в степенной ряд и ограничившись первым приближением, получим

$$\eta_1 = \frac{\Delta T}{T_{01}} \frac{M_0 - 1}{M_0 + 1} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_{01}} \frac{M_0 - 1}{M_0 + 1} \right). \quad (1.6.15)$$

Формулу Зинера (в первом приближении) можно записать в виде

$$\eta_{\infty} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{M-1}{M+1} \frac{dT}{T} \left( 1 - \frac{1}{2} \int_{T_0}^{T_1} \frac{M-1}{M+1} \frac{dT}{T} \right). \quad (1.6.16)$$

Достаточно сравнить только главные члены в выражениях (1.6.15) и (1.6.16), которые удобно записать в виде:

$$\eta_l \approx \frac{z^{\vee} \Delta T}{(M_0 + 1)^2}, \quad (1.6.17)$$

$$\eta_{\infty} \approx \int_{T_0}^{T_1} \frac{z(T) dT}{(M + 1)^2}. \quad (1.6.18)$$

В случае, если свойства материала не зависят от температуры  $z(T) = z^{\vee} = \text{const}$ , разложив функцию  $1/(M + 1)^2$  в ряд и подставив величины (1.6.13), получим

$$\eta_{\infty} \approx \eta_l \left[ 1 + \frac{1}{48} \frac{4M_0 + 1}{M_0^3} (M_0 - 1)^2 \left( \frac{\Delta T}{T_{01}} \right)^2 \right] = \eta_{l1} \left[ 1 + 3 \cdot 10^{-3} \right]. \quad (1.6.19)$$

Второе слагаемое в квадратных скобках учитывает разницу в к.п.д., рассчитанных по формулам Зинера и Иоффе. Таким образом, при постоянных свойствах материала рассогласование в термостолбике с общей нагрузкой практически отсутствует.

Рассмотрим случай, когда свойства материала зависят от температуры. Анализ показывает, что выражение для к.п.д. Зинера с высокой точностью можно записать в виде:

$$\eta_{\infty} \approx \frac{\bar{z} \Delta T}{(M_0 + 1)^2}, \quad (1.6.20)$$

где

$$\bar{z} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_0}^{T_1} z(T) dT. \quad (1.6.21)$$

При сравнении (1.6.17) и (1.6.20) видно, что переход от формулы Иоффе к формуле Зинера соответствует замене эффективной добротности (1.6.11) на среднеинтегральную добротность (1.6.21).

Как показывает анализ, соотношение между эффективной добротностью и среднеинтегральной добротностью можно записать в виде:

$$z^{\vee} = \bar{z} \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{\alpha}{\rho \chi} \right)' \middle/ \left( \frac{\alpha}{\rho \chi} \right) \right]^2 \frac{\Delta T^2}{12} \right\}. \quad (1.6.22)$$

Таким образом, для любого материала справедливо условие

$$\bar{z} \geq z^{\vee}, \quad (1.6.23)$$

и равенство справедливо только в случае, когда

$$\alpha/\rho\chi = \text{const}. \quad (1.6.24)$$

Требование постоянства параметра (1.6.24) означает, что свойства термоэлектрического материала должны изменяться вдоль термостолбика таким образом, чтобы ток был оптимальен на каждом его участке.

Действительно, оптимальная плотность тока в режиме максимального к.п.д. на участке длиной  $dx$  равна

$$j = \frac{\alpha dT}{\rho (M + 1) dx}. \quad (1.6.25)$$

При  $zT \leq 1 \quad j = \text{const}$

$$(M + 1) \approx \text{const} \quad \chi dT/dx \approx \bar{\chi} \Delta T/l \Rightarrow \alpha/\rho\chi = \text{const}.$$

Требование к постоянству параметра (1.6.24) справедливо и в режиме максимальной мощности, когда оптимальная плотность тока определяется выражением

$$j = \frac{\alpha dT}{2\rho dx}. \quad (1.6.26)$$

#### Условия согласования в сегментированном термостолбике

Критерий (1.6.24) получен для однородного материала с учетом зависимости характеристик материала от температуры. Однако его можно применять также и для анализа условий согласования в сегментированном термостолбике, состоящем из двух или более различных материалов (рис. 1.21).

Для термостолбика, состоящего из двух сегментов, причем в пределах сегмента свойства материала считаются постоянными, эффективная добротность определяется выражением:

$$z^{\omega} = \bar{z} \left[ 1 - \frac{\left( 1 - \frac{\alpha_2}{\rho_2 \chi_2} / \frac{\alpha_1}{\rho_1 \chi_1} \right)^2}{\left( 1 + \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} \frac{\rho_1 \chi_1}{\rho_2 \chi_2} \right) \left( 1 + \frac{z_2 \Delta T_2}{z_1 \Delta T_1} \right)} \right], \quad (1.6.27)$$

$$\bar{z} = \frac{z_1 \Delta T_1 + z_2 \Delta T_2}{\Delta T_1 + \Delta T_2}. \quad (1.6.17)$$

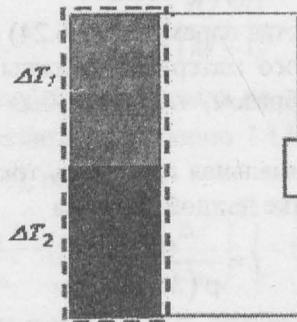


Рис. 1.21. Сегментированный термостолбик

Для сегментов с близкими характеристиками и  $\Delta T_1 \approx \Delta T_2$  выражение для эффективной добротности можно записать в виде

$$z^{\omega} = \bar{z} \left[ 1 - \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{\alpha_2}{\rho_2 \chi_2} / \frac{\alpha_1}{\rho_1 \chi_1} \right)^2 \right]. \quad (1.6.28)$$

Следовательно, если параметры  $\alpha/\rho\chi$  сегментов отличаются менее чем на 20%, то потери в добротности не превышают 1%.

#### Условия согласования в термоэлементе

До сих пор мы рассматривали в качестве источника электрической энергии отдельный термостолбик (рис. 1.21b). На практике такая схема не применяется, т.к. отвод электрического тока от горячего спая при помощи металлической шины приводит к большим потерям тепловой энергии. Поэтому элементарной ячейкой термоэлектрической батареи является термоэлектрический элемент, схема которого приведена на рис. 1.22.

Термоэлектрический элемент состоит из соединенных металлической шиной двух ветвей (термостолбиков) – положительной

(*p*-типа) и отрицательного (*n*-типа) проводимости. В положительной ветви ( $\alpha > 0$ ) ток течет от горячего спая к холодному, а в отрицательной ветви ( $\alpha < 0$ ) ток течет от холодного спая к горячему. Такая конструкция термоэлемента позволяет замкнуть электрическую цепь на нагрузку при более низкой температуре токовыводов.

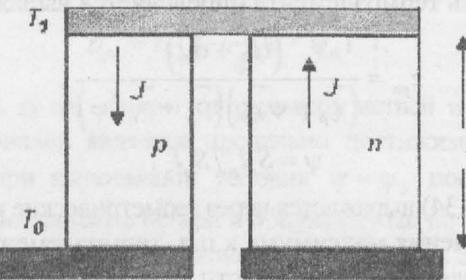


Рис. 1.22. Схема термоэлектрического элемента

Поскольку две ветви соединены электрически последовательно, а по тепловому потоку параллельно, то тепловые потоки и напряжения на ветвях складываются.

В этом случае выражения для тепловых потоков и напряжения на термоэлементе записываются в следующем виде:

$$Q_0 = \left( \frac{S_p \bar{\chi}_p}{l_p} + \frac{S_n \bar{\chi}_n}{l_n} \right) \Delta T + J(\bar{\alpha}_p + \bar{\alpha}_n) T_0 + \frac{1}{2} J^2 R, \quad (1.6.29)$$

$$Q_1 = \left( \frac{S_p \bar{\chi}_p}{l_p} + \frac{S_n \bar{\chi}_n}{l_n} \right) \Delta T + J(\bar{\alpha}_p + \bar{\alpha}_n) T_1 - \frac{1}{2} J^2 R, \quad (1.6.30)$$

$$V = (\bar{\alpha}_p + \bar{\alpha}_n) \Delta T - JR, \quad (1.6.31)$$

$$R = \left( \rho_p \frac{l_p}{S_p} + \rho_n \frac{l_n}{S_n} \right), \quad (1.6.32)$$

$$\alpha_n = |\alpha_n|.$$

Свойства материала вычисляются по методу средних параметров.

В термоэлементе высоты ветвей обычно совпадают. Это необходимо для соединения их шинами и обеспечения тепловых контактов с источником тепла и холодильником.

Используя выражения (1.6.29–1.6.32), можно исследовать режимы максимальной мощности и максимального к.п.д. для термоэлемента так же, как это было сделано для термостолбика. Обобщение результатов сводится к введению коэффициентов, учитывающих свойства и геометрические размеры обеих ветвей.

Добротность термоэлемента определяется выражением:

$$z_{pn} = \frac{(\bar{\alpha}_p + \bar{\alpha}_n)^2}{(\bar{\chi}_p + \psi \bar{\chi}_n)(\bar{\rho}_p + \bar{\rho}_n/\psi)}, \quad (1.6.33)$$

$$\psi = S_n l_p / S_p l_n. \quad (1.6.34)$$

Параметр (6.34) выражается через геометрические размеры ветвей.

Для обеспечения максимума к.п.д. термоэлемента необходимо обеспечить максимум добротности. Это можно сделать выбором геометрии термостолбиков, входящих в термоэлемент. Оптимальное значение параметра (6.34), при котором достигается максимум к.п.д. термоэлемента

$$\psi = \psi_0 = \left( \frac{\bar{\rho}_n \bar{\chi}_p}{\bar{\rho}_p \bar{\chi}_n} \right)^{1/2}. \quad (1.6.35)$$

При этом значении параметра (1.6.35) достигается максимальное значение добротности, которое зависит только от свойств материалов и не зависит от размеров ветвей:

$$z_0 = \frac{(\bar{\alpha}_p + \bar{\alpha}_n)^2}{(\sqrt{\bar{\rho}_p \bar{\chi}_p} + \sqrt{\bar{\rho}_n \bar{\chi}_n})^2}. \quad (1.6.36)$$

На практике не всегда удается выполнить условие (1.6.35). Для оценки связанных с этим потерь преобразуем формулу (1.6.33) к виду

$$z_{pn} = \frac{z_0}{1 + \frac{\xi}{(1+\xi)^2} \frac{(\psi - \psi_0)^2}{\psi \psi_0}}, \quad (1.6.37)$$

$$\xi = \left( \frac{\bar{\rho}_n \bar{\chi}_p}{\bar{\rho}_p \bar{\chi}_n} \right)^{1/2}. \quad (1.6.38)$$

Если свойства материалов ветвей близки, то параметр (1.6.38) приблизительно равен единице. Следовательно, вблизи максимума добротности, когда

$$|\psi - \psi_0| < 1 \quad \xi \approx 1,$$

выражение для добротности можно записать в виде

$$z_{pn} \approx z_0 \left[ 1 - \frac{1}{4} (\psi - \psi_0)^2 \right]. \quad (1.6.39)$$

Добротность  $z_0$  не зависит от размеров ветвей и для пары выбранных материалов является предельно достижимой величиной. Однако даже при выполнении условия  $\psi = \psi_0$  последовательное электрическое соединение ветвей в общем случае не позволяет каждой из них работать в режиме максимального к.п.д. Запишем выражение для оптимального тока, протекающего через термоэлемент, состоящий из последовательно включенных ветвей  $p$ - и  $n$ -типа

$$J = J_p = J_n = \frac{S_i \bar{\alpha}_i \Delta T}{(M_i + 1) \bar{\rho}_i l_i} \quad i = p, n. \quad (1.6.40)$$

Если выбрать оптимальный параметр  $\Psi_0$  для термоматериалов с близкими характеристиками, то условие согласования ветвей – это равенство добротностей материалов ветвей.

$$M_p \approx M_n \quad \psi = \psi_0 \quad z_p^\cup = z_n^\cup \quad (1.6.41)$$

У большинства термоэлектрических материалов, применяемых на практике, коэффициенты термоЭДС, как правило, отличаются незначительно. В то же время, коэффициенты теплопроводности и удельные электрические сопротивления могут отличаться в несколько раз.

При условии равенства коэффициентов термоЭДС выражение для максимальной добротности термоэлемента (1.6.36) можно записать в виде

$$\bar{\alpha}_p = \bar{\alpha}_n \quad z_0 = \frac{z_p^\cup + z_n^\cup}{2} \left[ 1 - \left( \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^2 \frac{\xi^2 + 4\xi + 1}{1 + \xi^2} \right]. \quad (1.6.42)$$

При условии  $|\xi - 1| \ll 1$  получим

$$z_0 \approx \frac{z_p^\cup + z_n^\cup}{2} \left[ 1 - \frac{3}{4} (\xi - 1)^2 \right]. \quad (1.6.43)$$

Таким образом, использование материалов, для которых  $\xi \neq 1$ , приводит к снижению добротности термоэлемента по сравнению со среднеарифметической.

Вместе с тем имеется дополнительная возможность снизить потери, обусловленные рассогласованием ветвей. Как уже отмечалось в разд. 2, максимальные добротности ветвей термоэлемента достигаются при некоторых оптимальных концентрациях носителей тока при введении легирующих примесей. Обычно такую оптимизацию проводят для материала каждой ветви в отдельности, что не всегда обеспечивает максимума добротности термоэлемента в целом. В общем случае функцию (1.6.36)  $Z_0$  следует оптимизировать по двум независимым переменным – концентрациям носителей тока в ветвях  $p$ - и  $n$ -типов проводимости.

Анализ показывает, что связь между добротностью  $Z_2$  термоэлемента, для которого оптимизация проводилась комплексно (для двух ветвей), и добротностью  $Z_1$  термоэлемента с раздельной оптимизацией ветвей можно записать в виде

$$z_2 = z_1 \left[ 1 - \left( \frac{1-\xi}{1+\xi} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (1.6.44)$$

Из (1.6.44) следует, что  $Z_2 \geq Z_1$  при любых значениях параметра  $\xi$ . Однако заметного увеличения добротности (более 10%) за счет совместной оптимизации концентрации носителей в ветвях термоэлемента можно получить только для материалов с сильно различающимися свойствами, когда  $\xi < 1/2$  или  $\xi > 2$ .

### Выводы

Материал, рассмотренный в данном разделе, позволяет сделать следующие выводы.

- Если свойства термоэлектрического материала не зависят от температуры, рассогласование в термостолбике с общей нагрузкой практически отсутствует.
- Если свойства термоэлектрического материала зависят от температуры, то для достижения максимальных характеристик термостолбика в нем должно выполняться условие  $\alpha(T)/\chi(T)p(T) = const$ .
- Для достижения максимальных характеристик термоэлемента необходимо согласовать как геометрические размеры ветвей, так и величины добротности ветвей, образующих термоэлемент.

### 1.7. Алгоритм расчета электрического сопротивления коммутации ветвей термоэлектрического элемента

Как отмечалось ранее, в термоэлектрическом элементе ветви  $p$ - и  $n$ -типа включены в последовательную электрическую цепь при помощи коммутационной шины. Следовательно, электрическое сопротивление термоэлемента представляет собой сумму электрических сопротивлений ветвей и коммутационной шины. Вклад сопротивления шины в общее сопротивление термоэлемента может составлять от 1 до 20 %. Наличие этого сопротивления приводит к дополнительной потере электрической мощности, вырабатываемой термоэлементом. Кроме того, тепловые потоки подводятся к спаям и отводятся от спаев термоэлемента через коммутационные шины, что приводит к уменьшению разности температур между спаями термоэлемента и, следовательно, термоЭДС.

Таким образом, при расчете термоэлемента необходимо проводить оптимизацию геометрических размеров коммутационных шин с целью уменьшения потерь температуры (шина должна быть достаточно тонкой), а, с другой стороны, она должна быть достаточно толстой, чтобы обеспечить минимум электрических потерь.

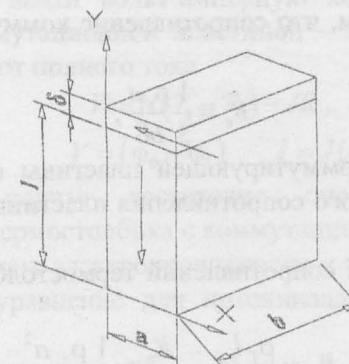


Рис. 1.23. Термостолбик с коммутационной шиной

На рис. 1.23 изображен термостолбик высотой  $l$  с прямоугольным поперечным сечением  $S = ab$ , на одной стороне которого в тепловом и электрическом контакте с ним расположена металлическая коммутационная пластина (шина) толщиной  $\delta$ . Направление тока вшине и термостолбике показано стрелками.

Определим основные расчетные соотношения, позволяющие оценить вклад сопротивления коммутационных шин в сопротивление термоэлемента.

В начале проведем приближенные оценки, предположив, что плотность тока по сечению термостолбика постоянна. Тогда через коммутационную пластину в сечение  $x$  проходит ток

$$J(x) = J(a) \frac{x}{a}, \quad (1.7.1)$$

где  $J(a)$  – полный ток, входящий в пластину при  $x=a$ .

Потеря электрической мощности в коммутационной пластине на участке длиной  $dx$  равна

$$dW = \left[ J(a) \frac{x}{a} \right]^2 \frac{\rho_c}{b\delta} dx, \quad (1.7.2)$$

где  $\rho_c$  – удельное электрическое сопротивление материала коммутационной пластины.

Потеря электрической мощности на шине длиной  $a$  равна

$$W = \int_0^a \left[ J(a) \frac{x}{a} \right]^2 \frac{\rho_c}{b\delta} dx = J^2(a) \frac{1}{3} \frac{\rho_c a}{b\delta}. \quad (1.7.3)$$

Из (1.7.3) получаем, что сопротивление коммутирующей пластины равно

$$R_c = \frac{1}{3} \frac{\rho_c a}{b\delta}, \quad (1.7.4)$$

т.е. сопротивление коммутирующей пластины составляет одну третью часть от полного сопротивления пластины в направлении тока.

Сравним величины сопротивлений термостолбика и коммутирующей пластины.

$$R_T = \frac{\rho_T l}{ba} \quad \frac{R_c}{R_T} = \frac{1}{3} \frac{\rho_c a^2}{\rho_T \delta l}. \quad (1.7.5)$$

Оценим отношение (1.7.5) для близких к реальности данным.

$$a = l = 1 \text{ см} \quad \delta = 0.05 \text{ см} \quad \rho_c = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см} \quad \rho_T = 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$$

$$\frac{R_c}{R_T} \approx 0.013. \quad (1.7.6)$$

В этом случае влияние коммутационной пластины незначительное. Эта оценка показывает, что при расчетах можно ввести ряд упрощающих допущений.

Сначала проведем расчет в приближении тонкой коммутационной пластины, когда толщина пластины мала по сравнению с высотой термостолбика. Это допущение позволяет пренебречь изменением температуры и потенциала поперек пластины. Кроме того, будем считать, что свойства материалов постоянны, т.е. выбраны равными своим средним значениям.

Запишем граничные условия для температуры и электрического потенциала

$$\begin{aligned} T &= T_0, \quad y = 0 & \varphi &= \varphi_0, \quad y = 0, \\ T &= T_1, \quad y = l & \varphi &= \varphi_1, \quad x = a, \quad l \leq y \leq l + \delta. \end{aligned} \quad (1.7.7)$$

Границные условия для температуры совпадают с граничными условиями для термостолбика поэтому решать тепловую задачу нет необходимости. Все остальные поверхности термостолбика и шины, неотмеченные в (1.7.7), считаем электроизолированными, т.е. нормальная составляющая производной потенциала на этих поверхностях равна нулю.

Необходимо найти вольт-амперную характеристику термостолбика с коммутационной пластиной – зависимость напряжения на нагрузке от полного тока

$$\begin{aligned} V &= \alpha(T_1 - T_0) - JR, \\ V &= (\varphi_0 - \varphi_1) \quad J = J(a). \end{aligned} \quad (1.7.8)$$

В нашем случае достаточно определить внутреннее сопротивление термостолбика с коммутационной шиной.

С учетом закона электропроводности и закона сохранения заряда запишем уравнение для потенциала на коммутационной пластине:

$$\frac{\partial^2 \varphi_c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_c}{\partial y^2} = 0. \quad (1.7.9)$$

В соответствии с нашими допущениями, потенциал на пластине  $\varphi_c$  слабо зависит от координаты  $Y$ . Это позволяет использовать среднее значение потенциала, определяемое выражением

$$f(x) = \frac{1}{\delta} \int_l^{l+\delta} \varphi_c(x, y) dy. \quad (1.7.10)$$

Интегрируя уравнение (1.7.9) по  $y$  в пределах от  $l$  до  $l + \delta$  с учетом, что производная потенциала при  $y = l + \delta$  равна нулю, получим дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial \Phi_c}{\partial y} \Big|_{y=l+\delta} = 0 \quad \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{1}{\delta} \frac{\partial \Phi_c}{\partial y} \Big|_{y=l} = 0, \quad (1.7.11)$$

с граничными условиями

$$\frac{df(x)}{dx} \Big|_{x=0} = 0, \quad f(a) = \Phi_1.$$

Решение уравнения (1.7.11) можно записать в виде

$$f(x) = \Phi_1 + \frac{1}{\delta} \int_a^x \int_0^{x'} \frac{\partial \Phi_c}{\partial y} \Big|_{y=l} dx' dx. \quad (1.7.12)$$

Производную потенциала  $\Phi_c$  на границе коммутационной шины и термостолбика найдем, приравняв нормальные составляющие плотности тока в шине и термостолбике

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{1}{\rho_c} \frac{\partial \Phi_c}{\partial y}, \quad y = l, \quad (1.7.13)$$

$$\psi = \Phi + \alpha T.$$

Здесь  $\psi$  – обобщенный потенциал, который в области термостолбика удовлетворяет уравнению (1.7.14) с граничными условиями (1.7.15).

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0, \quad (1.7.14)$$

$$\psi = \Phi_0 + \alpha T_0, \quad y = 0,$$

$$\psi = f(x) + \alpha T_l, \quad y = l, \quad (1.7.15)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad x = a.$$

Решение уравнения (1.7.14) может быть получено методом разделения переменных в виде:

$$\begin{aligned} \psi &= \Phi_0 + \alpha T_0 + \frac{y}{l} \left[ \alpha(T_1 - T_0) + \bar{f}\Phi_0 \right] + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{sh \frac{\pi n}{a} y}{sh \frac{\pi n}{a} l} \left[ \frac{2}{a} \int_0^a f(\xi) \cos \frac{\pi n}{a} \xi d\xi \right] \cos \frac{\pi n}{a} x. \end{aligned} \quad (1.7.16)$$

Полный электрический ток найдем, проинтегрировав плотность тока по сечению термостолбика

$$J = \frac{b}{\rho} \int_0^a \frac{\partial \psi}{\partial y} dx, \quad 0 \leq y \leq l. \quad (1.7.17)$$

Задачу определения искомого внутреннего сопротивления термостолбика с коммутационной шиной можно сформулировать следующим образом.

Искомая величина  $R$  выражается через среднее значение функции  $f(x)$  и вычисляется по формуле

$$R = \rho \frac{l}{S} + \frac{\Phi_1 - \bar{f}}{J}. \quad (1.7.18)$$

При этом функция  $f(x)$  удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} f(x) &= \Phi_1 + \frac{\rho_c J}{2\delta ba} (x^2 - a^2) + \\ &+ \frac{2\rho_c}{\pi \delta \rho} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \operatorname{ctg} \frac{\pi n}{a} l \int_0^a f(\xi) \cos \frac{\pi n}{a} \xi d\xi \left[ (-1)^n - \cos \frac{\pi n}{a} x \right]. \end{aligned} \quad (1.7.19)$$

Анализ уравнения (1.7.19) показывает, что при малом влиянии коммутирующей пластины ( $\rho_c \rightarrow 0$ ) функцию  $f(x)$  можно искать в виде степенного ряда. Полагая в первом приближении

$$f(x) \approx \Phi_1 + \frac{\rho_c J}{2\delta ba} (x^2 - a^2), \quad (1.7.20)$$

подставим эту в правую часть (1.7.19) и найдем функцию  $f(x)$  с точностью до квадратичного члена по  $\rho_c$ . Тогда выражение для внутреннего сопротивления термостолбика с коммутационной пластиной можно записать в виде

$$R = \rho \frac{l}{S} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\rho_c}{\rho} \frac{a^2}{\delta bl} - \left( \frac{\rho_c}{\rho} \frac{a^2}{\delta bl} \right)^2 \Phi \left( \frac{l}{a} \right) \right], \quad (1.7.21)$$

где

$$\Phi \left( \frac{l}{a} \right) = \frac{2}{\pi^3} \frac{l}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \operatorname{ch} \pi n \frac{l}{a}. \quad (1.7.22)$$

С учетом того, что, как правило, высота термостолбика не больше его ширины, с ростом  $n$  гиперболический котангенс бы-

стро превращается в единицу. Следовательно, выражение (1.7.22) можно представить в виде:

$$\Phi\left(\frac{l}{a}\right) = \frac{2}{\pi^3} \frac{l}{a} \left[ \zeta(3) + \Phi_1\left(\frac{l}{a}\right) \right], \quad (1.7.23)$$

$\zeta(3)=1.202$  – дзета-функция Римана, а

$$\Phi_1\left(\frac{l}{a}\right) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3 \left[ \exp\left(2\pi n \frac{l}{a}\right) - 1 \right]}, \quad (1.7.24)$$

быстро убывает с ростом  $l/a$ . В частности,

$$l/a = 1 \quad \Phi_1(l/a) = 0.004 \quad \Phi_0(l/a) = 0.078. \quad (1.7.25)$$

Проведем анализ выражения для электрического сопротивления термостолбика с коммутационной пластиной (1.7.21). Главный член этого выражения  $\rho l / S$  представляет собой электрическое сопротивление термостолбика. Слагаемое  $\sim \rho_c$  учитывает электрическое сопротивление коммутирующей пластины в приближении постоянной плотности тока на границе термостолбика и пластины. Слагаемое  $\sim \rho_c^2$  учитывает двумерные эффекты – искривление линий тока при переходе через границу раздела двух областей.

Оценим вклад этих слагаемых в общее сопротивление термостолбика с коммутационной пластиной в приближении тонкой коммутационной металлической пластины.

$$a = l = 1 \text{ см} \quad \delta = 0.05 \text{ см} \quad \rho = 10^{-3} \Omega \cdot \text{см} \quad \rho_c = 2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{см}$$

$$\frac{\rho_c a^2}{\rho \delta l} = 0.04 \quad \left( \frac{\rho_c a^2}{\rho \delta l} \right)^2 = 4 \cdot 10^{-4} \quad \Phi\left(\frac{l}{a}\right) = 0.078. \quad (1.7.26)$$

Оценки (1.7.26) показывают, что вклад второго слагаемого в (1.7.21) составляет 1.3%, а третьего – 0.04%. Следовательно, последним слагаемым можно пренебречь и выражение для электрического сопротивления термостолбика с тонкой коммутационной пластиной принимает вид

$$R = R_T + R_c = \rho \frac{l}{ab} + \frac{1}{3} \frac{\rho_c a}{bd}. \quad (1.7.27)$$

Предположение о постоянстве свойств термоэлектрического материала было необходимо только для упрощения процедуры отыскания малой поправки. При проведении расчетов по форму-

ле (1.7.27) удельное электрическое сопротивление термоэлектрического материала заменяется его средненеинтегральной величиной. Чтобы учесть влияние коммутационной пластины и на втором спае термостолбика, нужно добавить еще одно слагаемое, по виду аналогичное второму слагаемому в (1.7.27).

Полученные соотношения позволяют рассчитать электрическое сопротивление тонкой коммутирующей пластины из металла с высокой электропроводностью. Однако в реальных конструкциях ТЭБ довольно часто применяют коммутационные шины из металлов с достаточно высоким удельным электрическим сопротивлением (вольфрам, молибден, графит). Эти материалы применяются с целью обеспечения термостойкости конструкции, предотвращения химического взаимодействия разнородных материалов, взаимной диффузии и т.п. В этом случае для уменьшения электрического сопротивления шины приходится увеличивать ее толщину и приближение тонкой шины перестает выполняться. Физически это означает, что уже нельзя осреднить потенциал по координате  $Y$  при решении уравнения (1.7.9).

Вычислим электрическое сопротивление «толстой» шины в приближении постоянства плотности тока по сечению термостолбика. Найдем решение уравнения (1.7.9) с новыми граничными условиями

$$\frac{\partial^2 \Phi_c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi_c}{\partial y^2} = 0, \quad (1.7.29)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_c}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \Phi_c(a, y) = \Phi_1,$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_c}{\partial y} \right|_{y=l+\delta} = 0, \quad \left. \frac{\partial \Phi_c}{\partial y} \right|_{y=\delta} = j\rho.$$

Сопротивление коммутации определим как отношение разности потенциалов к полному току через сечение термостолбика.

$$R_c = \frac{1}{jab} \left( \Phi_1 - \frac{1}{a} \int_0^a \Phi_c(x, l) dx \right). \quad (1.7.30)$$

После преобразований получим

$$R_c = \frac{1}{3} \rho_c \frac{a}{b\delta} F\left(\frac{\delta}{a}\right), \quad (1.7.31)$$

$$F\left(\frac{\delta}{a}\right) = F(x) = \frac{48x}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} \operatorname{ch} \frac{\pi}{2} (2n+1)x. \quad (1.7.32)$$

Исследуем поведение  $F(x)$  в области  $0 \leq x \leq \infty$ .

$$x \rightarrow 0 \quad F(x) \approx F_0(x) = 1 + x^2, \quad (1.7.33)$$

$$x \rightarrow \infty \quad F(x) \approx F_\infty(x) = 3cx \left[ 1 + \frac{32}{\pi^3 c} e^{-\pi x} (1 + e^{-\pi x}) \right], \quad (1.7.34)$$

$$c = \frac{16}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} = 0.54275.$$

Зависимости приближений (1.7.33); (1.7.34) и точного значения функции  $F(x)$  (1.7.32) приведены на рис. 1.24. Анализ этих зависимостей позволяет сделать выводы о том, что с хорошей для практических расчетов точностью при  $\sigma/a < 0.5$  можно пользоваться выражением (1.7.33), а при  $\sigma/a > 0.5$  – выражением (1.7.34).

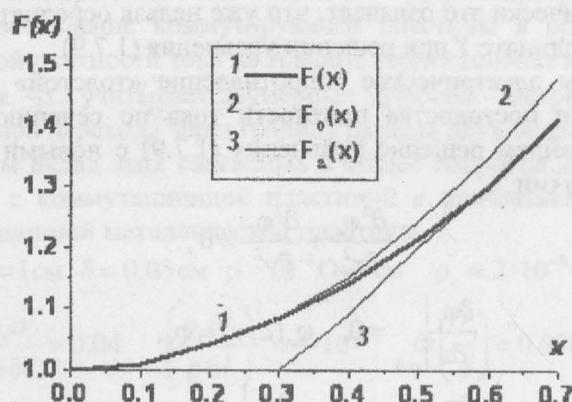


Рис. 1.24. Функция  $F(x)$

Как и следовало ожидать, при  $\delta \rightarrow 0$  (приближение тонкой шины) формула (1.7.31) переходит в (1.7.34). При бесконечно толстойшине электрическое сопротивление шины стремится к постоянной величине:

$$R_\infty = \frac{c\rho_c}{b}. \quad (1.7.35)$$

Рассмотрим алгоритм расчета сопротивления коммутации на примере ТЭБ, состоящей из двух включенных последовательно термоэлектрических элементов (рис. 1.25.). В схему включены такие, часто применяемые на практике элементы, как термомеханические развязки (3, 5, 9, 11) и трехслойные коммутационные шины (1 + 2, 12 + 13). Термомеханические развязки, как правило, изготавливаются из графита, а трехслойная коммутационная шина представляет собой триплекс, например, вольфрам – медь – вольфрам.

На рис. 1.26 приведена эквивалентная электрическая схема одного из термоэлектрических элементов (участок A-B на рис. 1.25). Номера эквивалентных резисторов соответствуют номерам участков на схеме (рис. 1.25).

Электрический ток через термоэлемент течет в следующей последовательности: трехслойная коммутационная шина (1 + 2), термомеханическая развязка (3), термостолбик  $n$ -типа (4), термомеханическая развязка (5), коммутационная пластина (6 + 7 + 8), термомеханическая развязка (9), термостолбик  $p$ -типа (10), термомеханическая развязка (11), трехслойная коммутационная шина (12 + 13).

Геометрические размеры элементов по горизонтали и вертикали обозначены буквами на рис. 1.25. В третьем измерении все элементы имеют одинаковый размер, равный  $h$ .

Целью расчета является определение сопротивления коммутации и отношения сопротивления коммутации к суммарному сопротивлению термостолбиков.

Сопротивления участков 3, 4, 5, 9, 10, 11 рассчитываются по формулам:

$$R_i = \rho_i \frac{\delta_i}{S_i}, \quad S_{3,4,5} = bh, \quad S_{9,10,11} = dh \quad i = 3, 4, 5, 9, 10, 11, \quad (1.7.36)$$

$$R_7 = \rho_7 \frac{c}{S_7}, \quad S_7 = \delta_7 h. \quad (1.7.37)$$

Расчет поперечной коммутации  $R_6, R_8$  проводится с учетом толщины шины. Если применимо приближение «тонкой» шины:

$$R_6 = \frac{1}{3} \rho_6 \frac{b}{h \delta_6}, \quad R_8 = \frac{1}{3} \rho_8 \frac{d}{h \delta_8}. \quad (1.7.38)$$

Рассмотрим один из возможных алгоритмов расчета сопротивления участка 2, особенностью которого является то, что в

качестве поперечной коммутирующей пластины используется триплекс. На рис. 1.27 приведена эквивалентная электрическая схема участка 2 и аналогичного ему участка 12. В соответствии с принятыми обозначениями

$$R_2 i = \frac{1}{3} \rho_{2i} \frac{b}{h \delta_{2i}}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1.7.39)$$

$$R_2 i(i-1) = \rho_{2i} \frac{\delta_{2i}}{S_2 i}, \quad S_2 i = h b, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.7.40)$$

Сопротивления  $R_2 i$  также рассчитываются с учетом применимости приближения тонкой шпилы.

Суммарное сопротивление участка 2 (12) рассчитывается по формуле для трех параллельно включенных резисторов (рис. 1.27)

Сопротивление участка 1 (13) рассчитывается по формуле для трех параллельно включенных резисторов (с учетом принятых обозначений на рис. 1.27)

$$R_1 i = \rho_{2i} \frac{a}{S_1 i}, \quad S_1 i = h \delta_{2i}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.7.42)$$

В результате расчетов можно определить сопротивление коммутации одного термоэлемента  $R_C$  и сопротивление термостолбиков  $R_T$ :

$$R_C = R_1 + R_2 + R_3 + R_6 + R_7 + R_8 + R_9 + R_{11} + R_{12} + R_{13}, \quad (1.7.43)$$

$$R_T = R_4 + R_{10}. \quad (1.7.44)$$

Отношение этих сопротивлений определяет потери электрической мощности на сопротивлении коммутации из-за эффекта Джоуля в термоэлементе, термоэлектрической батарее и термоэлектрическом генераторе, если в ТЭБ и ТЭГ нет дополнительных, значительной длины или малого сечения, коммутационных проводников.

$$\varepsilon_r = R_C / R_T. \quad (1.7.45)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_{21}} + \frac{1}{R_{22} + R_{21}} + \frac{1}{R_{23} + R_{232} + R_{231}}. \quad (1.7.41)$$

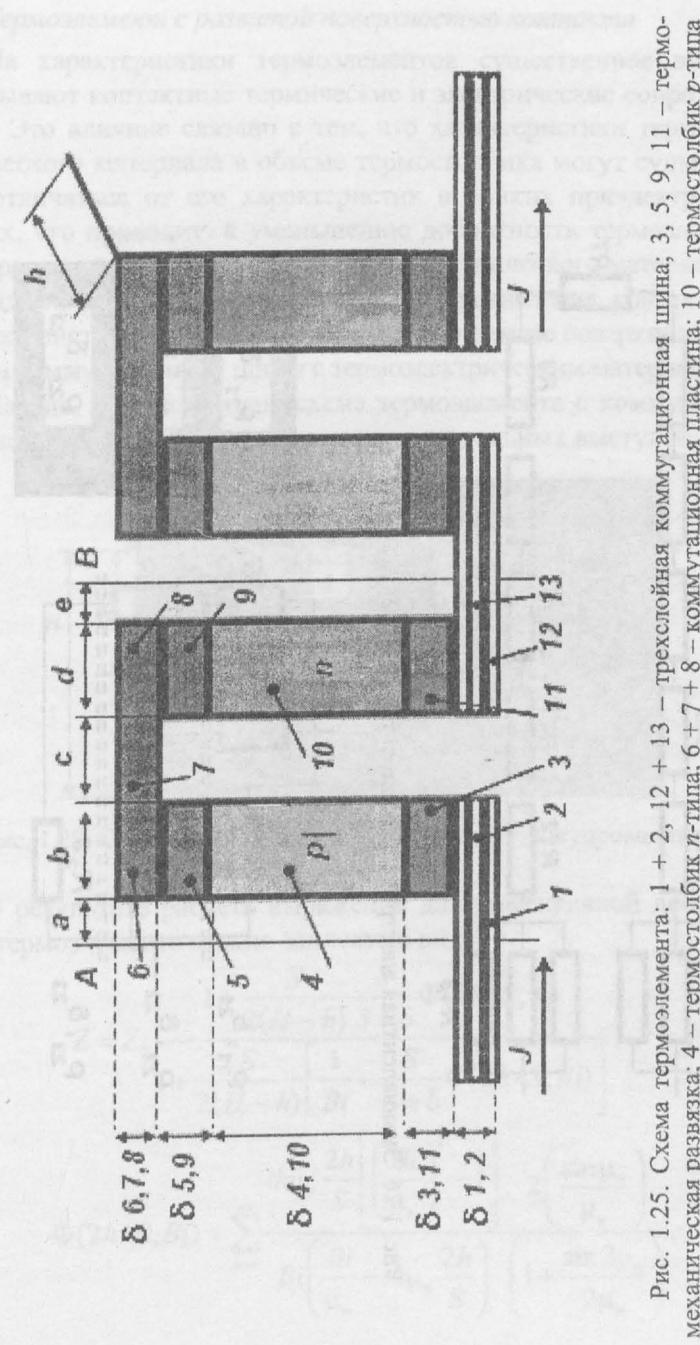


Рис. 1.25. Схема термоэлемента: 1 + 2, 12 + 13 – трехходовая коммутационная шина; 3, 5, 9, 11 – термоэлементическая развязка; 4 – термостолбик  $n$ -типа; 6 + 8 – коммутационная пластина; 10 – термостолбик  $p$ -типа

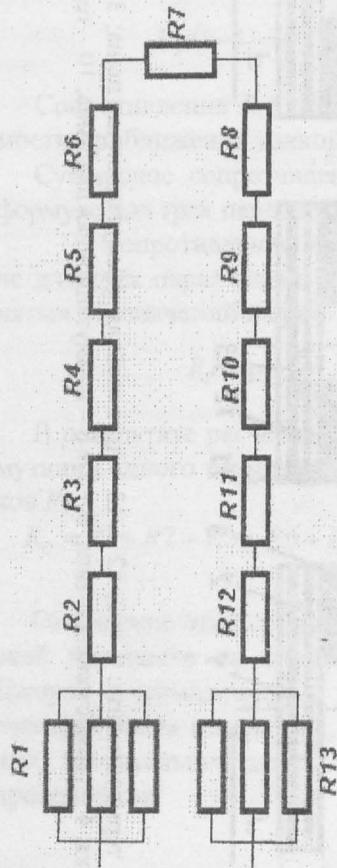


Рис. 1.26. Эквивалентная электрическая схема термоэлемента

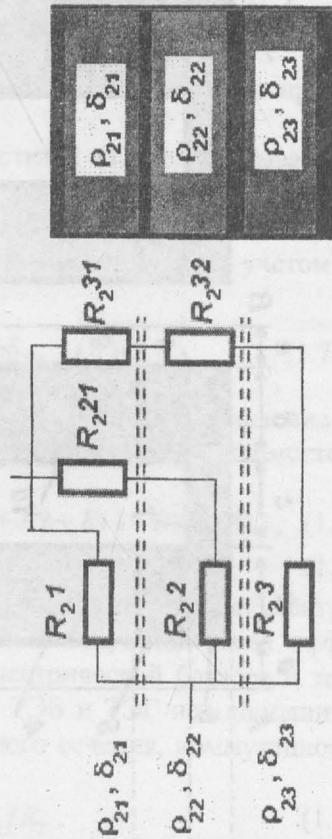


Рис. 1.27. Эквивалентная схема R2 (R12)

### Термоэлемент с развитой поверхностью контакта

На характеристики термоэлементов существенное влияние оказывают контактные термические и электрические сопротивления. Это влияние связано с тем, что характеристики термоэлектрического материала в объеме термостолбика могут существенно отличаться от его характеристик в тонких приэлектродных слоях, что приводит к уменьшению добротности термоэлемента по сравнению с добротностью термоэлектрического материала.

Одним из способов уменьшения сопротивления контактов на характеристики термоэлемента является развитие поверхности контакта коммутационной шины с термоэлектрическим материалом.

На рис. 1.28 приведена схема термоэлемента с коммутационной шиной в виде чередующихся прямоугольных выступов.

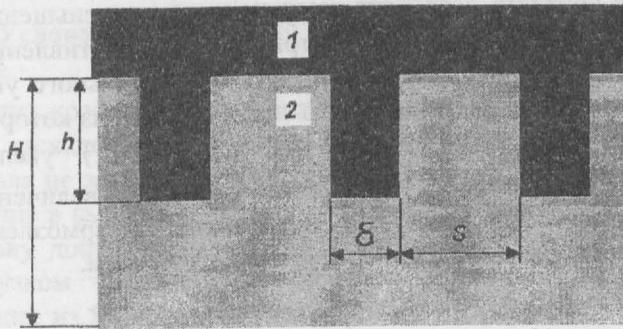


Рис. 1.28. Схема коммутации: 1 – электрод; 2 – полупроводник

В результате расчета выражение для эффективной добротности термоэлемента можно записать в виде:

$$Z = Z_0 \frac{1 + \frac{S}{2(H-h)} \frac{S}{S+\delta} \Phi(2h/S, \infty)}{1 + \frac{S}{2(H-h)} \left[ \frac{1}{Bi} + \frac{S}{S+\delta} \Phi(2h/S, Bi) \right]}, \quad (1.7.46)$$

$$\Phi(2h/S, Bi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{th\mu_n \frac{2h}{S} \left[ \left( \frac{Bi}{\mu_n} \right)^2 - 1 \right]}{Bi \left( \frac{Bi}{\mu_n} + th\mu_n \frac{2h}{S} \right)} \frac{2 \left( \frac{\sin \mu_n}{\mu_n} \right)}{\left( 1 + \frac{\sin 2\mu_n}{2\mu_n} \right)},$$

$$Bi = \frac{S\rho}{2r_\phi}, \quad \mu_n th\mu = Bi, \quad n=1, 2, \dots,$$

$Z_0$  – добротность термоэлектрического материала;

$Z$  – добротность термоэлемента с учетом контактного сопротивления.

При  $h = 0$  выражение (1.7.46) приводится к виду:

$$Z = Z_0 \left( 1 + \frac{r_\phi}{\rho H} \right) \equiv Z^*. \quad (1.7.47)$$

Таким образом, эффективная добротность термоэлемента с учетом контактного электрического сопротивления на плоском спае всегда меньше добротности термоэлектрического материала.

Анализ зависимости (1.7.46) показывает, что увеличение поверхности контакта позволяет компенсировать уменьшение добротности за счет контактного электрического сопротивления.

На рис. 1.29 приведена зависимость относительного увеличения добротности термоэлемента от параметра  $Bi$ , из которой следует, что при  $2h/S = 10$ ,  $Bi = 0.3$ , ( $Z^* = 3/4Z_0$ ) увеличение добротности составляет 10%. Таким образом, увеличение поверхности контакта коммутационной шины с термоэлектрическим материалом является энергетически выгодным.

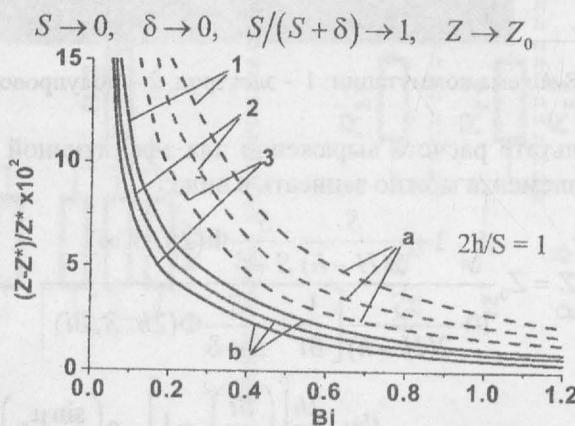


Рис. 1.29. Зависимость относительного увеличения добротности от параметра  $Bi$ : 1 –  $2H/S = 10$ ; 2 –  $2H/S = 15$ ; 3 –  $2H/S = 20$ ; a –  $S/(S+\delta) = 0.9$ ; b –  $S/(S+\delta) = 0.5$

## Выводы

По результатам данного раздела можно сформулировать следующие выводы.

- Для достижения максимальных энергетических характеристик термоэлемента, ТЭБ и ТЭГ необходимо стремиться к минимальному сопротивлению коммутации.
- При расчете сопротивления коммутации необходимо принимать во внимание соотношение высоты термостолбиков и толщины коммутационных шин, применяя приближение «тонкой» или «толстой» шины.
- Одним из возможных способов уменьшения контактных сопротивлений является развитие поверхности контактов за счет их формы.

## 1.8. Условия согласования каскадов в термоэлектрической батарее

Анализ коэффициента полезного действия по методу бесконечных каскадов показал, что если свойства термоэлектрического материала не зависят от температуры, то каскадирование не дает выигрыша в выходных энергетических характеристиках. Однако, поскольку добротность материала максимальна только в достаточно узком температурном диапазоне, применение каскадов, состоящих из разных материалов, а также составных (сегментированных) термоэлементов дает возможность увеличить эффективность преобразования. При этом материал каждого каскада (сегмента) должен работать в оптимальном для него температурном диапазоне.

На рис. 1.30 приведена схема двухкаскадной батареи. По тепловому потоку каскады включены последовательно, а электрические выходы каскадов могут быть включены параллельно или последовательно.

Проведем анализ этих двух вариантов включения каскадов. Мощность каскадной батареи равна сумме мощностей отдельных каскадов. Причем мощность достигает своего максимального значения, когда каждый каскад работает в режиме максимальной мощности. Последнее утверждение справедливо и для режима максимального к.п.д.

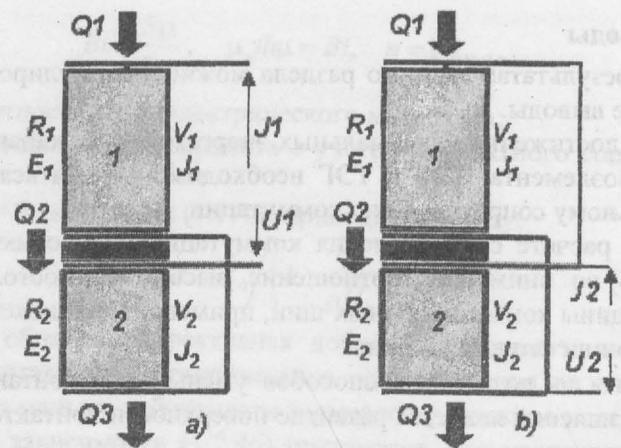


Рис. 1.30. Схема двухкаскадной батареи: а – последовательное; б – параллельное включение каскадов

В общем виде, пусть к  $i$ -тому каскаду подводится тепловой поток  $Q_i$  и от него отводится тепловой поток  $Q_{i+1}$  ( $i = 1, 2 \dots N$ ). Тепловой поток  $Q_{i+1}$  поступает на следующий каскад и т.д. Тогда для к.п.д.  $i$ -того каскада можно записать выражение

$$\eta_i = \frac{Q_i - Q_{i+1}}{Q_i} = 1 - \frac{Q_{i+1}}{Q_i}; \quad (1.8.1)$$

к.п.д. каскадной батареи определяется выражением

$$\eta_{\Sigma} = \frac{Q_1 - Q_{N+1}}{Q_1} = 1 - \frac{Q_{N+1}}{Q_1}. \quad (1.8.2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \frac{Q_3}{Q_2} \frac{Q_4}{Q_3} \dots \frac{Q_{N+1}}{Q_N} = 1 - \frac{Q_{N+1}}{Q_1}. \quad (1.8.3)$$

Используя тождество (1.8.3) и выражения (1.8.1), (1.8.2), получим выражение для к.п.д. каскадной батареи в виде

$$\eta_{\Sigma} = 1 - \prod_{i=1}^N (1 - \eta_i). \quad (1.8.4)$$

Если к.п.д.  $i$ -того каскада зависит от каких-либо параметров  $x_j$  (например, тока), то

$$\eta_{\Sigma} = \eta_{\Sigma}(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (1.8.5)$$

Оптимальные значения параметров вычисляются из системы уравнений типа

$$\frac{\partial \eta_{\Sigma}}{\partial x_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (1.8.6)$$

С учетом (1.8.4) и того факта, что к.п.д. всегда меньше 1, получим

$$\frac{\partial \eta_j}{\partial x_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (1.8.7)$$

т.е. для обеспечения максимума эффективности каскадной батареи необходимо обеспечить максимум к.п.д. каждого каскада.

При использовании каскадных батарей важное значение имеет анализ потерь, связанных с различными схемами включения каскадов. Анализ проведем на примере двухкаскадной батареи.

Запишем выражения, описывающие характеристики каскадов (вольт-амперную зависимость, мощность, максимальную мощность, ток в режиме максимума мощности)

$$V_i = E_i - J_i R_i \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.8.8)$$

$$W_i = J_i V_i, \quad (1.8.9)$$

$$W_{i\max} = E_i^2 / 4R_i, \quad J_i = E_i / 2R_i, \quad (1.8.10)$$

$E_i$  – ЭДС каскадов и  $R_i$  – внутреннее сопротивление каскадов – зависят от свойств материалов каскадов.

Запишем выражения для случаев последовательного и параллельного включения каскадов (рис. 1.30 а, б).

При последовательном включении каскадов (рис. 1.30 а)

$$V = U1 = V_1 + V_2 \quad J = J1 = J_1 = J_2, \quad (1.8.11)$$

$$U2 = E_1 + E_2 - J(R_1 + R_2), \quad (1.8.12)$$

$$W1_{\max} = \frac{(E_1 + E_2)^2}{4(R_1 + R_2)}. \quad (1.8.13)$$

При параллельном включении каскадов (рис. 1.30 б)

$$U2 = \frac{E_1 R_2 + E_2 R_1}{R_1 + R_2} - J \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}, \quad (1.8.14)$$

$$W2_{\max} = \frac{(E_1 R_2 + E_2 R_1)^2}{4R_1 R_2 (R_1 + R_2)}, \quad (1.8.15)$$

$$W_{2\max} = \frac{(E_1 R_2 + E_2 R_1)^2}{4R_1 R_2 (R_1 + R_2)}. \quad (1.8.16)$$

Введем коэффициенты  $\beta$ ,  $E^*$  и  $R^*$ , характеризующие эффективность согласования каскадов, отношение ЭДС и внутренних сопротивлений каскадов

$$\beta = \frac{W_{\max}}{W_{1\max} + W_{2\max}}, \quad (1.8.17)$$

$$E^* = E_1 / E_2 \quad R^* = R_1 / R_2.$$

Для последовательного соединения каскадов

$$\beta_1 = 1 - \frac{(E^* - R^*)^2}{(E^{*2} + R^*)(R^* + 1)}. \quad (1.8.18)$$

Для параллельного соединения каскадов

$$\beta_2 = 1 - \frac{R^*(E^* - 1)^2}{(E^{*2} + R^*)(R^* + 1)}. \quad (1.8.19)$$

Из (1.8.18) и (1.8.19) следует, что в последовательной схеме потери отсутствуют ( $\beta = 1$ ) при  $E^* = R^*$ , а в параллельной при  $E^* = 1$ .

О целесообразности применения последовательной или параллельной схемы можно судить по соотношению потерь

$$B = \frac{1 - \beta_1}{1 - \beta_2} = \frac{(E^* - R^*)^2}{R^*(E^* - 1)^2}. \quad (1.8.20)$$

Потери в обеих схемах равны ( $B = 1$ ) при  $E^* = \sqrt{R^*}$  или  $R^* = 1$ . Последовательную схему следует выбирать при  $\beta_1 > \beta_2$ , а параллельную при  $\beta_1 < \beta_2$  (рис. 1.31).

Следует отметить, что при последовательном соединении каскадов потери сильнее зависят от  $R^*$ , чем при параллельном соединении (1.8.18) и (1.8.19). Внутреннее сопротивление в течение ресурса ТЭБ может изменяться также за счет термомеханических повреждений термоэлементов и в этом случае параллельная схема является предпочтительней. С другой стороны, последовательная схема позволяет получить большее выходное напряжение, что часто является основным фактором при выборе схемы соединения каскадов.

## 1.9. Оценка влияния тока утечки на энергетические характеристики ТЭГ

Электропроводность электроизоляционных материалов, применяемых в термоэлектрических батареях и генераторах, как правило, на несколько порядков меньше, чем полупроводникового материала. Следовательно, при расчете отдельной термоэлектрической батареи, содержащей небольшое количество элементов, можно не учитывать потери электрической мощности, возникающие из-за утечки тока через электроизоляцию.

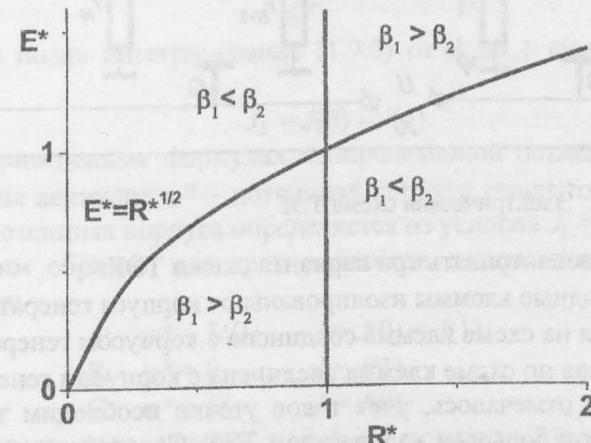


Рис. 1.31. Области оптимальности последовательной и параллельной схем соединения каскадов

В генераторах большой мощности с увеличением числа последовательно включенных термоэлементов его внутреннее сопротивление увеличивается, а сопротивление изоляции уменьшается, что приводит к увеличению тока утечки на корпус генератора. Дополнительным фактором, уменьшающим сопротивление изоляции, является образование на поверхности изоляции проводников при сублимации полупроводникового материала.

Оценим потери электрической мощности термоэлектрического генератора, обусловленные утечкой тока через электроизоляцию. На рис. 1.32 приведена схема генератора, состоящего из  $N$  соединенных последовательно ТЭБ. ЭДС батареи  $E$  могут отличаться по величине из-за изменения температур вдоль генератора, при этом

внутренние сопротивления ТЭБ  $R$  будут изменяться незначительно. Электрическая цепь генератора шунтируется сопротивлениями  $r$ , через которые часть тока уходит на корпус генератора, потенциал которого  $\phi^*$  постоянен вдоль ТЭГ. К клеммам генератора подключена нагрузка, на которой генерируется напряжение  $U$ .

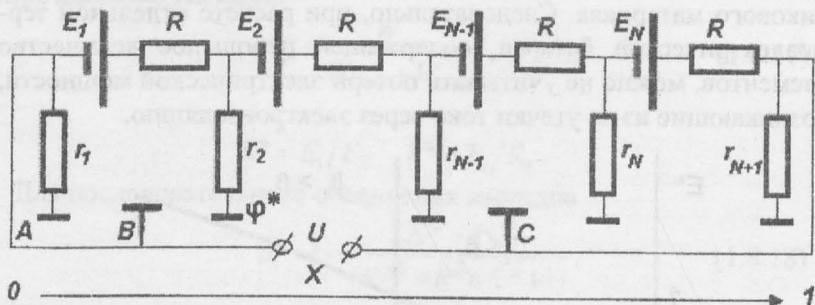


Рис. 1.32. Электрическая схема ТЭГ

Будем рассматривать три варианта схемы ТЭГ:

- $A$  – выходные клеммы изолированы от корпуса генератора;
- $B$  – левая на схеме клемма соединена с корпусом генератора;
- $C$  – правая по схеме клемма соединена с корпусом генератора.

Как уже отмечалось, учет токов утечки необходим только в генераторах с большим количеством ТЭБ. Следовательно, можно перейти от схемы с дискретными элементами к схеме с непрерывно распределенными по координате  $X$  параметрами.

$$0 < X < 1 \quad E = E(X), \quad r = r(X), \quad R = \text{const.} \quad (1.9.1)$$

Выражения, описывающие участок цепи  $dX$ , содержащей  $NdX$  батарей

$$d\phi = (E - JR)NdX, \quad (1.9.2)$$

$$J = \frac{1}{R} \left( E - \frac{1}{N} \frac{d\phi}{dX} \right), \quad (1.9.3)$$

$$dJ = -\frac{\phi - \phi^*}{r} NdX, \quad (1.9.4)$$

$$\frac{d^2\phi}{dX^2} = N \frac{dE}{dX} + N^2 \frac{R}{r} (\phi - \phi^*). \quad (1.9.5)$$

Выражение (1.9.2) описывает изменение потенциала, (1.9.3) – ток в основной цепи генератора, (1.9.4) – изменение тока за счет тока утечки, (1.9.5) – изменение потенциала вдоль генератора.

Для решения (1.9.5) определим граничные условия в виде

$$\phi(0) = 0, \quad \phi(1) = U. \quad (1.9.6)$$

По известному распределению потенциала из выражения (1.9.3) можно найти ток в основной цепи генератора, а суммарный ток утечки определяется выражением

$$J_L = N \int_0^1 \frac{1}{r} (\phi_0 - \phi^*) dX. \quad (1.9.7)$$

Или после интегрирования (1.9.5) от 0 до 1 суммарный ток утечки

$$J_L = J(0) - J(1). \quad (1.9.8)$$

В приведенных формулах неопределенной осталась одна постоянная величина  $\phi^*$  – потенциал корпуса генератора. Для схемы  $A$  потенциал корпуса определяется из условия  $J_L = 0$ .

Таким образом, для трех вариантов схемы можно записать условия:

$$\begin{aligned} A: \quad \phi^* &= U/2, & J &= J(0) = J(1), \\ B: \quad \phi^* &= 0, & J &= J(1), \\ C: \quad \phi^* &= U, & J &= J(0). \end{aligned} \quad (1.9.10)$$

Во всех трех случаях полезная мощность, выделяемая на нагрузке

$$W = JU. \quad (1.9.11)$$

Определим энергетические характеристики трех вариантов схемы для случая, когда сопротивление утечки равномерно распределено вдоль генератора и изменение перепада температуры незначительно. Этот случай характерен для конструкции генератора, когда тепло подводится и отводится при помощи тепловых труб. Решение уравнения (1.9.5) с граничными условиями (1.9.6) имеет вид

$$r = \text{const}, \quad E = \text{const},$$

$$\phi = \phi^* + \frac{1}{sh k} [(U - \phi^*) sh kX - \phi^* sh k(1-X)], \quad (1.9.12)$$

$$k = N \sqrt{\frac{R}{r}}. \quad (1.9.13)$$

Оценки будем проводить при условии обеспечения максимума электрической мощности, выделяемой на нагрузке  $dW/dU = 0$ .

Для трех вариантов схемы генератора получим:

$$A: \quad J_L = 0, \quad U = \frac{NE}{2} f_1(k),$$

$$W = \frac{NE^2}{4R} f_1(k), \quad f_1(k) = \frac{sh k}{k} \frac{2}{1 + ch k}. \quad (1.9.14)$$

$$B, C: \quad J_L = \pm \frac{U}{RN sh k} (ch k - 1), \quad U = \frac{NE}{2} f_2(k),$$

$$W = \frac{NE^2}{4R} f_2(k), \quad f_2(k) = \frac{th k}{k}. \quad (1.9.15)$$

В выражении (1.9.15) для тока утечки плюс соответствует схеме *B*, а минус – схеме *C*.

Исследуем характеристики ТЭГ в зависимости от параметра  $k$  в двух предельных случаях:

$$k \rightarrow 0$$

$$f_1(k) \approx 1 - \frac{1}{12} k^2, \quad f_2(k) \approx 1 - \frac{1}{3} k^2, \quad (1.9.16)$$

$$k \rightarrow \infty$$

$$f_1(k) \approx \frac{2}{k}, \quad f_2(k) \approx \frac{1}{k}. \quad (1.9.17)$$

Как и следовало ожидать, при  $k = 0$  для трех вариантов схемы

$$A, B, C: \quad J_L = 0, \quad U = \frac{NE}{2}, \quad W = \frac{NE^2}{4R}. \quad (1.9.18)$$

Второе слагаемое в выражениях (1.9.16) представляет собой относительную потерю мощности за счет тока утечки. Следовательно, в вариантах *B* и *C* (соединение с корпусом одной из клемм генератора) при малом  $k \neq 0$  эти потери будут в 4 раза больше, чем в схеме *A*.

В другом предельном случае (1.9.17) для трех вариантов схемы генератора:

$$A: \quad U = E \sqrt{\frac{r}{R}}, \quad W = \frac{E^2}{2R} \sqrt{\frac{r}{R}}, \quad (1.9.19)$$

$$B, C: \quad U = \frac{E}{2} \sqrt{\frac{r}{R}}, \quad W = \frac{E^2}{4R} \sqrt{\frac{r}{R}}. \quad (1.9.20)$$

Анализ выражений (1.9.19), (1.9.20) показывает, что при  $k \rightarrow \infty$  напряжение и мощность уже не зависят от числа батарей  $N$ , т.е. увеличение количества батарей не приводит к изменению выходных характеристик генератора.

На рис. 1.33 приведены графики функций  $f_1(k)$  и  $f_2(k)$ . Отметим, что соотношение  $f_1(k) \geq f_2(k)$  выполняется во всей области изменения параметра  $k$ .

Таким образом, в схемах с заземленными клеммами потери мощности за счет утечек тока всегда больше, чем в схеме с изолированными от корпуса генератора клеммами.

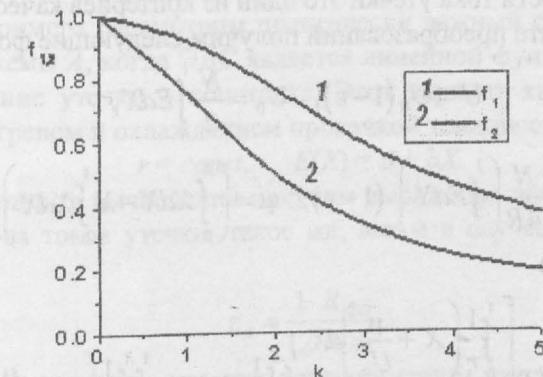


Рис. 1.33. Функции  $f_1(k)$  и  $f_2(k)$

На практике шунтирующее сопротивление  $r$ , как правило, неизвестно. Его можно определить, измеряя ток утечки в схемах *B* и *C*. Для этого необходимо замкнуть одну из клемм генератора на корпус через амперметр с малым внутренним сопротивлением. Сопротивление изоляции вычисляется по формуле

$$R_{ins} = \frac{U}{2J_L}. \quad (1.9.21)$$

Понятно, что при малых  $k$  сопротивление изоляции равно сопротивлению  $N$  параллельно включенных сопротивлений  $r$

$$R_{ins} = r/N. \quad (1.9.21)$$

Параметр  $k$  можно выразить через отношение сопротивления генератора к сопротивлению изоляции

$$k = \sqrt{R_{TEG}/R_{ins}}. \quad (1.9.22)$$

Следовательно, при малых  $k$  относительная потеря мощности для трех вариантов схем может быть записана в виде

$$\varepsilon_A = \frac{1}{12} \frac{R_{TEG}}{R_{ins}}, \quad (1.9.23)$$

$$\varepsilon_{B,C} = \frac{1}{3} \frac{R_{TEG}}{R_{ins}}. \quad (1.9.24)$$

При произвольных зависимостях  $E = E(X)$  и  $r = r(X)$  точное решение уравнения (1.9.5) найти не удается. Однако можно найти приближенные решения для практически интересных случаев, когда параметр  $k$  мал, т.е. малы потери мощности из-за утечек тока. Условие малости тока утечки это один из критерии качества ТЭГ.

В результате преобразований получим следующие формулы:

$$U = U_0(1 - \varepsilon), \quad U_0 = \frac{N}{2} \int_0^1 EdX,$$

$$W = \frac{N}{4R} \left( \int_0^1 EdX \right)^2 (1 - \varepsilon), \quad \mu = \left( \int_0^X XdX - X \int_0^1 XdX \right),$$

$$A: \quad J_L = 0$$

$$\varepsilon = N^2 R \left[ \frac{\int_0^1 \frac{1}{r} \left( X + \frac{\mu}{U_0} \right) dX}{\int_0^1 \frac{1}{r} dX} - \int_0^X \int_0^1 \frac{1}{r} dXdX - \int_0^1 \int_0^X \frac{1}{r} \left( X + \frac{\mu}{U_0} \right) dXdX \right],$$

$$B: \quad J_L = NU_0 \int_0^1 \frac{1}{r} \left( X + \frac{\mu}{U_0} \right) dX,$$

$$\varepsilon = N^2 R \left[ \int_0^1 \frac{1}{r} \left( X + \frac{\mu}{U_0} \right) dX - \int_0^X \int_0^1 \frac{1}{r} \left( X + \frac{\mu}{U_0} \right) dXdX \right], \quad (1.9.25)$$

$$C: \quad J_L = NU_0 \int_0^1 \frac{1}{r} \left( X - 1 + \frac{\mu}{U_0} \right) dX,$$

$$\varepsilon = N^2 R \int_0^X \int_0^1 \frac{1}{r} \left( 1 - X - \frac{\mu}{U_0} \right) dXdX. \quad (1.9.26)$$

При постоянных  $E$  и  $r$  эти выражения переходят в (1.9.14) и (1.9.15).

Определим полное сопротивление изоляции генератора через экспериментально измеряемые величины токов утечки в схемах  $B$  и  $C$ :

$$R_{ins} = \frac{U}{J_L(B) - J_L(C)}. \quad (1.9.26)$$

Тогда получим, что сопротивление изоляции обратно пропорционально среднеинтегральной электропроводности изоляции вдоль генератора

$$R_{ins} = \left( N \int_0^1 \frac{1}{r} dX \right)^{-1}. \quad (1.9.27)$$

Для примера рассмотрим практически важный случай для варианта схемы  $A$ , когда ЭДС является линейной функцией  $X$ , а сопротивление утечки – константа. Этот вариант характерен для ТЭГ с нагревом и охлаждением прокачкой теплоносителей.

$$r = const, \quad E(X) = a + bX.$$

В результате вычислений получим выражение для потерь мощности из-за токов утечки, такое же, как и в случае  $E(X) = const$  (1.9.23).

$$\varepsilon_A = \frac{1}{12} \frac{R_{TEG}}{R_{ins}}. \quad (1.9.28)$$

Следует отметить, что при неравномерном распределении сопротивления утечки потеря в мощности может быть больше.

### Выходы

По результатам анализа влияния токов утечки на выходные энергетические характеристики ТЭГ можно сформулировать следующие выводы.

1. Схема ТЭГ, в которой выходные клеммы не соединены с корпусом генератора (схема  $A$ ), обеспечивает минимум потерь мощности из-за утечек тока через электроизоляцию.
2. Применение схем  $B$  и  $C$  увеличивает потери мощности по сравнению со схемой  $A$  в 4 раза.
3. Два практически важных варианта конструкции ТЭГ, когда тепло подводится и отводится от ТЭГ тепловыми трубами и прокачкой теплоносителей, не отличаются по уровню потерь, обусловленных утечками тока в случае применения схемы  $A$ .

## 1.10. Оптимизация коэффициента упаковки термоэлементов в термоэлектрической батарее

Одним из основных факторов, влияющих на эффективность преобразования энергии в ТЭГ, являются потери перепада температуры на теплопереходах, через которые тепло подводится и отводится от термоэлектрического материала. Оказывается эти потери можно уменьшить выбором коэффициента упаковки – отношения площади термоэлементов к общей площади термоэлектрической батареи.

На рис. 1.34 показаны ветви термоэлемента шириной  $2a$ , расположенные между многослойными теплопереходами толщиной  $b$  с шагом  $2b$ . Зазоры между термоэлементами заполнены теплоизоляцией.

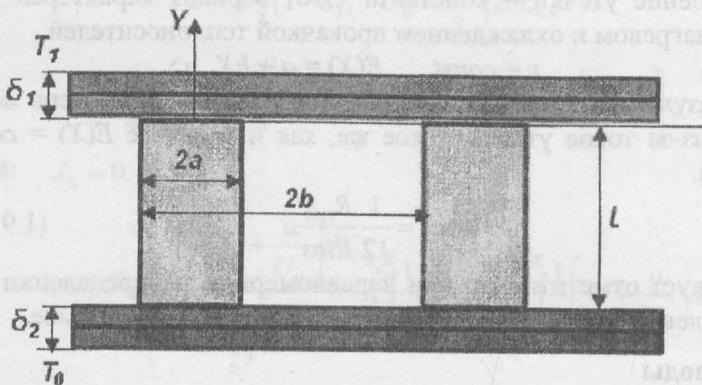


Рис. 1.34. Схема ТЭБ

При неплотной упаковке термоэлементов температурное поле вдоль оси  $X$  является неизотермичным, что приводит к стягиванию теплового потока с поверхности пропорциональной  $b$  к поверхности пропорциональной  $a$ , что и дает возможность проводить оптимизацию за счет коэффициента упаковки, изменения отношение  $a/b$ .

Удельную электрическую мощность (мощность на единицу площади) и к.п.д. можно представить выражениями:

$$w = c \frac{a}{b} z (\Delta T)^2 \frac{\xi_T}{(\xi_0 + \xi_1 + \xi_T)^2}, \quad (10.1)$$

$$\eta = cz\Delta T \frac{\xi_T}{\xi_0 + \xi_1 + \xi_T}, \quad (10.2)$$

где  $\langle T \rangle$  – перепад температур между источником тепла и холодильником;  $c$  – константа;  $\xi_T$  – термическое сопротивление ветви термоэлемента;  $\xi_1$  – термическое сопротивление теплоперехода на горячей стороне;  $\xi_0$  – термическое сопротивление теплоперехода на холодной стороне.

Здесь предполагается, что к.п.д. преобразования пропорционален перепаду температур и, следовательно,  $c = const$ . Следует отметить, что эти выражения справедливы, когда  $z\Delta T \approx 0.1 - 0.2$ . В этом случае их точность достаточна для решения поставленной задачи – анализа влияния коэффициента упаковки.

Термические сопротивления на горячей и холодной сторонах определяются выражением:

$$\xi = \frac{1}{q} \left[ \frac{1}{b} \int_0^b T(x, \delta) dx - \frac{1}{a} \int_0^a T(x, 0) dx \right], \quad (10.3)$$

$T(x, y)$  – распределение температуры в области соответствующего теплоперехода.

Теплопереход, как правило, представляет собой многослойную структуру с различными коэффициентами теплопроводности, его можно рассматривать как анизотропную среду, причем  $\chi_x > \chi_y$ .

При этом уравнение теплопроводности и граничные условия запишем в виде:

$$\begin{aligned} \chi_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \chi_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} &= 0, \\ \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=b} = 0, \\ \chi_y \frac{\partial T}{\partial y} &= \begin{cases} q, & y = 0, \quad 0 \leq x \leq a, \\ 0, & y = 0, \quad a < x \leq b, \\ q \frac{a}{b}, & y = \delta, \quad 0 \leq x \leq b. \end{cases} \end{aligned} \quad (10.4)$$

Решая уравнение теплопроводности, рассмотрим предельные случаи.

Плотная упаковка:  $a/b = 1$

$$w_{\max} = -\frac{cz\Delta T^2}{4 \left[ \left( \frac{\delta}{\chi_y} \right)_0 + \left( \frac{\delta}{\chi_y} \right)_1 \right]}, \quad (10.5)$$

$$\xi_T = \frac{l_{opt}}{\chi} = \left( \frac{\delta}{\chi_y} \right)_0 + \left( \frac{\delta}{\chi_y} \right)_1. \quad (10.6)$$

В этом случае удельная электрическая мощность достигает максимального значения (10.5) при определенной величине термического сопротивления (10.6), зависящей от высоты термоэлемента.

Стремление к уменьшению массогабаритных характеристик ТЭБ иногда вынуждает выбирать высоту термоэлемента меньше оптимальной, что при плотной упаковке приводит к уменьшению удельной электрической мощности.

Применение неплотной упаковки дает возможность компенсировать уменьшение удельной мощности при ограниченных габаритах. В частности,

$$\xi_0 = \frac{a}{b} \left( \frac{\delta}{\chi_y} \right)_0, \quad \xi_1 = \frac{a}{b} \left( \frac{\delta}{\chi_y} \right)_1, \quad (10.7)$$

$$\frac{l}{\chi} = \frac{a}{b} \left[ \left( \frac{\delta}{\chi_y} \right)_0 + \frac{a}{b} \left( \frac{\delta}{\chi_y} \right)_1 \right]. \quad (10.8)$$

При этих условиях достигается то же значение удельной электрической мощности (10.5). Наличие в (10.8) параметра  $a/b$  (коэффициента упаковки) позволяет уменьшить высоту термоэлементов при сохранении величины удельной мощности. Кроме того, неплотная упаковка термоэлементов (при выполнении условия (10.8)) приводит к увеличению к.п.д., т.к.  $\eta \sim (b/a)$ .

Для сравнения энергетических характеристик при плотной и неплотной упаковке введем безразмерные параметры

$$\xi_0 = \xi_1 = \xi, \quad \xi_T^* = \frac{\xi_T}{\delta}, \quad w^* = \frac{w}{w(a=b)}, \quad \eta^* = \frac{\eta}{\eta(a=b)}. \quad (10.9)$$

Тогда выражения для удельной мощности и к.п.д. запишем в виде

$$w^* = \frac{a}{b} \left( \frac{1 + \xi_T^*}{\xi^* + \xi_T^*} \right), \quad (10.10)$$

$$\eta^* = \frac{1 + \xi_T^*}{\xi^* + \xi_T^*}. \quad (10.11)$$

Анализ (10.10) показывает, что выигрыш в удельной мощности по сравнению со случаем плотной упаковки имеет место, когда высота термоэлемента меньше, чем оптимальная для случая плотной упаковки.

$$\xi_T^* < 1, \quad l < 2\delta\chi/\chi_y.$$

В предельном случае, когда коэффициент теплопроводности вдоль  $X$  много больше коэффициента теплопроводности вдоль  $Y$ , оптимальный коэффициент упаковки определяется выражением

$$\chi_x \gg \chi_y, \quad (a/b)_{opt} = \xi_T^*. \quad (10.12)$$

Примеры результатов расчета для конечного отношения коэффициентов теплопроводности приведены на рис. 1.35.

Из графиков видно, что при  $\xi_T^* = 0.4$  и оптимальном коэффициенте упаковки  $a/b = 0.5$  можно обеспечить выигрыш в удельной мощности на 14% при увеличении к.п.д. на 50% по сравнению с плотной упаковкой.

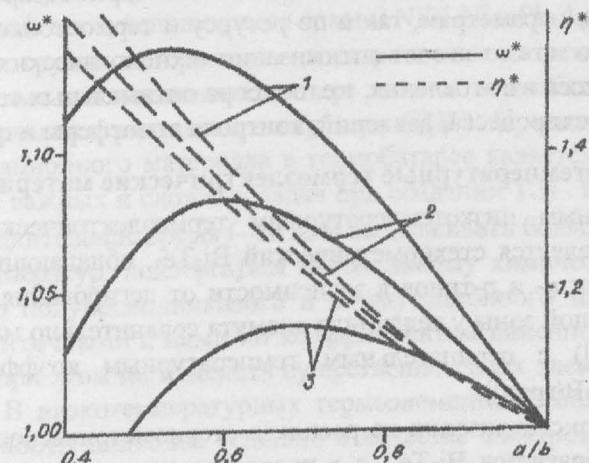


Рис. 1.35. Зависимость безразмерной удельной мощности ( $w^*$ ) и к.п.д. ( $\eta^*$ ) от коэффициента упаковки: 1 –  $\xi_T^* = 0.4$ ; 2 –  $\xi_T^* = 0.5$ ; 3 –  $\xi_T^* = 0.6$

## 1.11. Основные технологические процессы при изготовлении низкотемпературных термоэлектрических батарей

Технология изготовления термобатарей довольно сложна и относится к высокой. В ее основе лежит производство отдельных ветвей термоэлементов с последующим их контролем и соединением в термоэлементы и термобатареи методами пайки для низкотемпературных и высокотемпературных материалов и диффузионной сварки для среднестепенных материалов.

Полный цикл или технологический процесс изготовления термобатарей можно условно разделить на три последовательных стадии:

- металлургия, техпроцесс синтеза полупроводникового термоэлектрического материала;
- техпроцесс изготовления ветвей термоэлементов;
- техпроцесс изготовления, сборки, монтажа термобатарей или блоков термобатарей, термоэлектрических модулей.

Граница условности проходит по линии взаимопроникновения стадий друг в друга, когда, например, металлургический процесс совмещается в определенной степени с изготовлением ветвей или даже фрагментов термобатарей.

Относительная завершенность каждой стадии позволяет в конечном итоге получить более качественные термобатареи, как по выходным параметрам, так и по ресурсу и термостойкости. Достичь этого можно за счет оптимизации технологических параметров процесса изготовления, т.е. подбора оптимальных температур ведения техпроцесса, давлений, контроля атмосферы и пр.

### Низкотемпературные термоэлектрические материалы

Основным низкотемпературным термоэлектрическим материалом является стехиометрический  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , обладающий проводимостями *n*- и *p*-типов в зависимости от легирования. Ширина запрещенной зоны у теллурида висмута сравнительно мала (всего  $0,16$  [эВ]) с отрицательным температурным коэффициентом ( $-9 \cdot 10^{-5}$  [эВ/град]).

При кристаллизации из расплава стехиометрического состава всегда образуется  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с *p*-проводимостью, а при некотором избытке теллура – с *n*-проводимостью.

Тот или иной тип проводимости получается в результате легирования. Для получения *n*-типа используется  $\text{CuI}$ ,  $\text{AgI}$  и  $\text{CuBr}$ , а *p*-типа –  $\text{Pb}$ . При легировании теллурида висмута до оптимальных концентраций получается материал с хорошими термоэлектрическими свойствами:

- добротность  $z = 2 \cdot 10^{-3}$  [град $^{-1}$ ] и более;
- эффективная масса электронов –  $0,45 m_e$ ;
- дырок –  $0,51 m_e$ ;
- подвижность носителей тока *n* и *p* равна  $300$  [см $^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ ];
- коэффициент теплопроводности  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  [Вт/см·град];
- коэффициент термоЭДС –  $170$  [мкВ/град].

В промышленности при изготовлении образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  для термобатарей наиболее распространен метод прессования порошка. Преимущество его заключается в высокой производительности и возможности получения образцов различной формы.

Другой важной группой материалов, необходимой для производства термобатарей из термоэлементов являются коммутационные материалы. Они служат для электрического соединения ветвей термоэлементов и должны обладать высокой электропроводностью, пластичностью, хорошей химической совместимостью с полупроводниками. При изготовлении низкотемпературных термоэлементов путем прессования в качестве коммутационных материалов чаще всего используются сплавы  $\text{NiBi-Ni}$  и  $\text{Pb-Ag}$ .

Третья группа материалов – электрические изоляторы, предназначенные для исключения потерь тока от термобатареи к деталям термоэлектрического генератора (ТЭГ). Правильный подбор изоляционного материала в термобатарее является одной из наиболее важных и сложных задач при создании ТЭГ. Изоляторы должны длительное время (~10 лет) выдерживать большие градиенты температур, подвергаться интенсивному химическому воздействию полупроводникового и коммутационного материалов, быть идентичными с ними по коэффициентам линейного расширения и при этом не изменять существенно своих электрических свойств. В низкотемпературных термоэлементах с большим ресурсом работы наиболее успешно в качестве электроизоляционного материала используется слюда толщиной  $0,02$ – $0,04$  [мм] с удельным сопротивлением  $10^{13}$ – $10^{15}$  [Ом·см] и коэффициентом теплопроводности –  $7 \cdot 10^{-4}$  [кал/см·град·сек].

К четвертой группе относятся все конструкционные материалы, из которых изготавливаются детали источников тепла и ТЭГ.

Для обеспечения стабильной работы термоэлементов в составе термобатареи последнюю часто помещают в герметичную капсулу, заполненную инертным газом (в данном случае Не). Это позволяет подавить деградацию выходных электрических характеристик термобатареи за счет окислительных механизмов.

Термоэлектрические батареи, как правило, электрически изолированы от горячих и холодных теплопроводов (источников тепла и холодильников). В данном случае изоляция по холодной стороне осуществляется с помощью окиси бериллия, а по горячей – с помощью специальной эмали.

### Структура производства

Технологический цикл производства термобатарей и термогенераторов должен содержать следующие основные участки:

- металлургический – синтез термоэлектрического материала, подкоммутации, припоя;
- порошковое производство – приготовление и рассев порошков, холодное брикетирование и горячее прессование ветвей;
- сборочный участок – пайка и сборка термоэлементов, термобатарей, генераторов;
- слесарно-механический участок – подготовительные операции, вырубка коммутационных пластин, слюды, ремонт оборудования, изготовление пресс-инструмента, пескоструйная обработка поверхностей ветвей;
- участок эмалирования – покрытие ветвей, термоэлементов эмалью, травление коммутационных пластин, приготовление паяльных флюсов, очистка от флюса, обезжиривание;
- термический участок – термообработка ветвей, отжиг, сушка эмали;
- участок контроля и упаковки.

### Металлургия (синтез полупроводникового термоэлектрического материала)

Синтез материала содержит около 20 технологических операций. Маршрутно-технологическая схема процесса представлена на рис. 1.36.

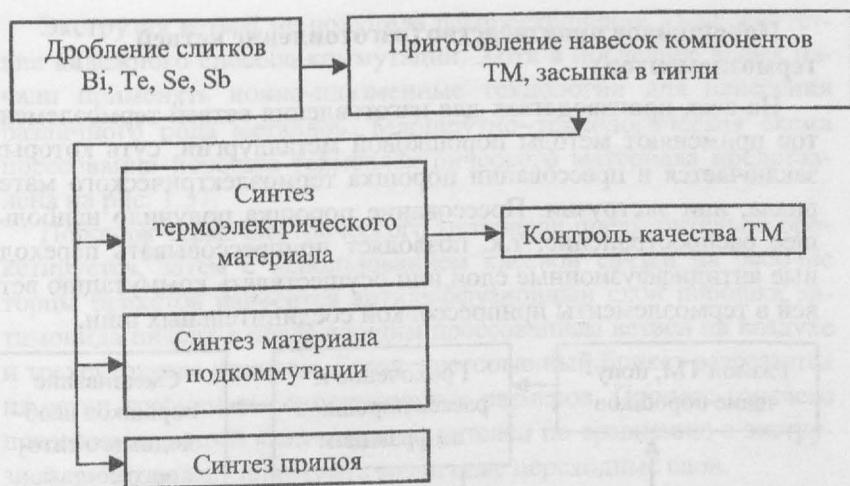


Рис. 1.36. Маршрутно-технологическая схема процесса синтеза полупроводникового термоэлектрического материала

Производства, специализирующиеся на выпуске продукции на базе термобатарей, применяют синтез термоэлектрического материала методом сплавления исходных компонентов с предварительной очисткой или без нее.

Синтез проводится в отвакуумированных и загерметизированных (кварц, тугоплавкое стекло) ампулах, в установках синтеза под давлением инертного газа, чаще аргона. При этом исходные компоненты помещаются в тугоплавкий тигель из стеклоуглерода или керамики. Широкое распространение получил способ сплавления под слоем флюса. Как правило, таким способом синтезируют материал *p*-типа. Предварительную очистку исходных компонентов проводят методом дистилляции, продувкой водорода, зонной очисткой.

Синтез термоэлектрических материалов предполагает предварительную очистку (дистилляция и продувка водородом) теллура, синтез в кварцевых ампулах или в установке под давлением аргона. Исходные материалы Te, Sb, Se, Bi изготавливаются соответствующей отраслью промышленности.

## Порошковое производство (изготовление ветвей термоэлементов)

На всех производствах для изготовления ветвей термоэлементов применяют методы порошковой металлургии, суть которых заключается в прессовании порошка термоэлектрического материала, или экструзии. Прессование порошка получило наибольшее распространение, т.к. позволяет припрессовывать переходные антидиффузионные слои или осуществлять коммутацию ветвей в термоэлементы припрессовкой соединительных шин.

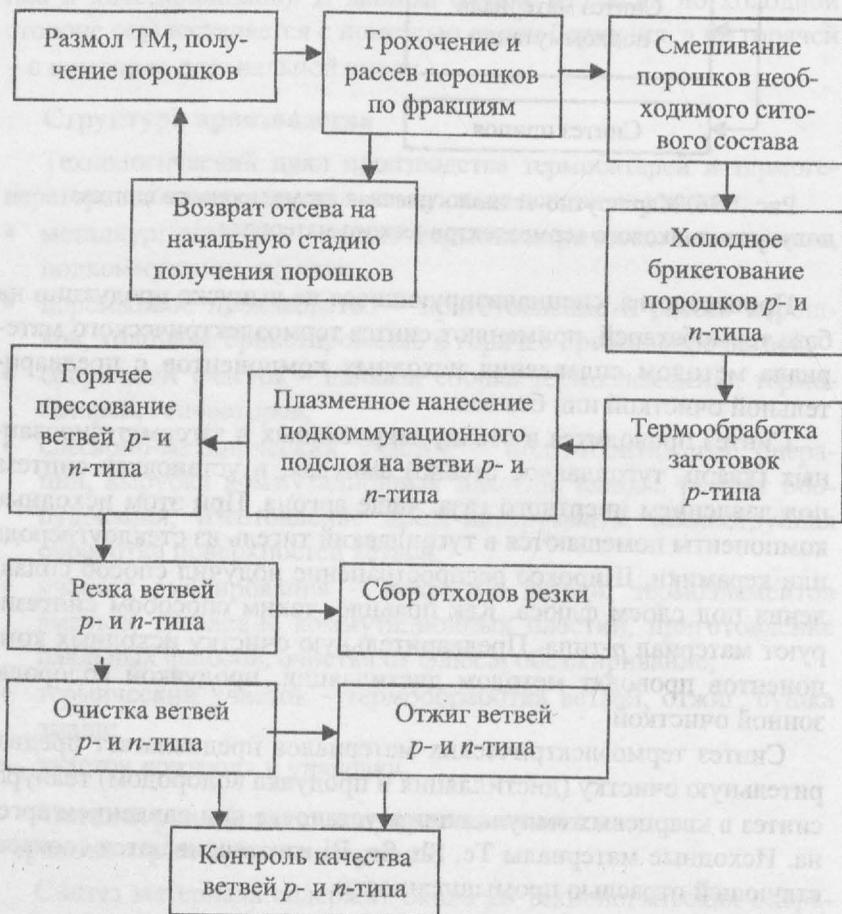


Рис. 1.37. Маршрутно-технологическая схема процесса прессования порошка термоэлектрического материала

Экструзия ветвей не получила распространения из-за отсутствия надежного способа коммутации. Хотя в последнее время начали применять ионно-плазменные технологии для нанесения различного рода металлов. Маршрутно-технологическая схема прессования порошка термоэлектрического материала представлена на рис. 1.37.

Порошок термоэлектрического материала предварительно брикетируется, затем с использованием клеевой связки на рабочие торцы брикетов наносится антидиффузионный слой порошка антимонида никеля с последующим прессованием ветвей на воздухе и трехсуточным отжигом. Горячепрессованный брикет разрезается на ветви требуемых конструктивных размеров. Процесс горячего прессования ветвей менее производителен по сравнению с экструзией, но позволяет применять различные переходные слои.

## Термический участок

Укрупненная маршрутно-технологическая схема представлена на рис. 1.38.

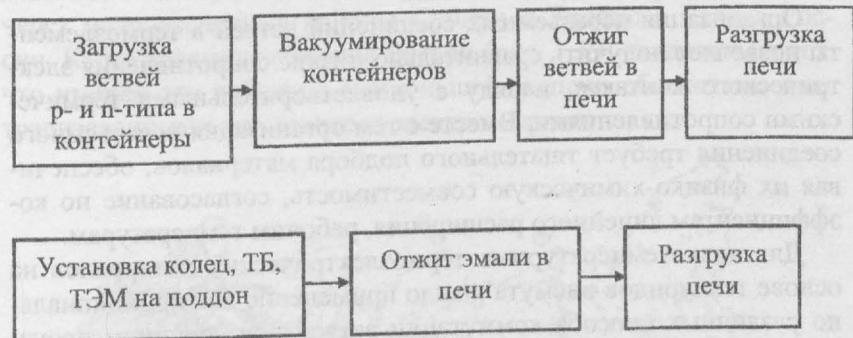


Рис. 1.38. Маршрутно-технологическая схема термического участка

## Участок эмалирования

Основное оборудование: генератор ультразвуковой, ванна ультразвуковая и др.

## Сборочный участок

В практике сборки термобатарей применяются два принципиально различных способа. Первый – это прижимные контакты, позволяющие формировать термобатареи из различных материа-

лов (низко-, средне- и высокотемпературных), ветвей различной конфигурации по сечению и высоте, применять наиболее оптимальные коммутационные материалы.

Однако из-за других существенных недостатков такой способ коммутации не нашел широкого применения. Это, прежде всего, высокие сопротивления электрических контактов, их зависимость от окислительных свойств газовой атмосферы, в которой работают термобатареи, во-вторых, это значительные габариты механических устройств, обеспечивающих прижим коммутационных пластин, что влечет за собой значительные тепловые потери, снижение эффективности термогенератора.

Второй способ – это создание неразъемных соединений методами припрессовки, пайка различными припоями, диффузионной сварки, заливкой расплавом коммутационного материала. Последними достижениями в коммутации ветвей термоэлементов является использование различных видов плазменной технологии: плазменной, ионно-плазменной, магнетронное нанесение антидиффузионных и коммутационных слоев, применение детонационной (взрывной) технологии.

Организация неразъемных соединений ветвей в термоэлементах позволяет получить сравнительно низкие сопротивления электрического контакта, наряду с удовлетворительными термическими сопротивлениями. Вместе с тем организация неразъемного соединения требует тщательного подбора материалов, обеспечивая их физико-химическую совместимость, согласование по коэффициентам линейного расширения, рабочим температурам.

Для низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе теллуридов висмута нашло применение два принципиально различных способа коммутации ветвей при серийном производстве: припрессовка алюминиевой шины через антидиффузионный слой порошкового Со; пайка ветвей Pb-Ge-припоеем по антидиффузионному слою из антимонида Ni. Pb-Ge-припой имеет гарантированную толщину ~ 0,2–0,3 мм, что обеспечивает достаточно высокую термостойкость за счет пластичности припоя.

#### Участок контроля

Одним из путей повышения качества термобатарей является организация контроля. Основным показателем качественного выполнения технологической операции, когда на термоэлектриче-

ский материал воздействуют температурой и давлением, является контроль внутреннего сопротивления ветвей термоэлементов, сопротивления электрической изоляции. Возрастание внутреннего сопротивления выше допустимого предела является выбраковочным параметром, так же, как и снижение сопротивления электрической изоляции ниже установленного предела. Технологические операции, некачественно выполненные при групповой пайке или коммутации, приводят к перерасходу термоэлектрического материала, удорожанию конечной продукции.

#### 1.12. Автономные термоэлектрические установки на органическом топливе

Неотъемлемыми атрибутами любого магистрального газо- или нефтепровода являются станции катодной защиты, обеспечивающие электрохимическую защиту трубопроводов от коррозии. Станции катодной защиты располагаются вдоль трубопроводов через каждые 20–40 км и потребляют 0,5–1 кВт электрической мощности. Значительные по длине участки строящихся и находящихся в эксплуатации магистральных трубопроводов проходят через малонаселенные районы Сибири и Крайнего Севера России. Карта электроснабжения России (рис. 1.39) свидетельствует, что именно эти районы в наименьшей степени обеспечены централизованными источниками электроэнергии.



Рис. 1.39. Карта электроснабжения России. Зоны электроснабжения:  
■ – централизованного; ■ – автономного

Таким образом, проблема поиска источников электроэнергии, способных в автономном режиме обеспечивать электропитание станций катодной защиты магистральных трубопроводов в отдаленных районах России, является на сегодняшний день весьма актуальной. Один из способов решения этой проблемы – создание источников электроэнергии малой мощности, работающих в автономном режиме с ресурсом не менее 10 лет и использующих в качестве источника энергии органическое топливо из трубопровода.

Кроме того, известна проблема жизнеобеспечения автомобиля и водителя, работающих в северных регионах России, где в зимнее время года двигатели транспортных средств (тягачей, автомобилей и т.п.) практически не выключаются из-за сложности повторного запуска в условиях низких температур окружающего воздуха. Одним из возможных путей решения этой проблемы является оснащение транспортного средства когенерационной системой, способной обеспечить его потребности в электрической и тепловой энергии на уровне, достаточном для запуска двигателя при температуре окружающего воздуха до  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Настоящий раздел посвящен термоэлектрическим установкам, способным решить задачи коррозионной защиты газопроводов и жизнеобеспечения транспортных средств в условиях Сибири и Крайнего Севера России.

Среди известных систем, использующих прямое преобразование тепловой энергии продуктов сгорания органического топлива в электрическую энергию (термоэмиссионные, термоэлектрические преобразователи) и топливные элементы с электрической мощностью до нескольких киловатт, длительным ресурсом до 10 лет в настоящее время обладают только системы с термоэлектрическими преобразователями, что делает эти системы наиболее предпочтительными для использования их в качестве автономных источников тока и когенерационных систем – источников тока и тепла.

### Физические основы термоэлектрических установок

В основе термоэлектрических установок лежит принцип прямого преобразования тепловой энергии в электрическую энергию. Отличительной особенностью термоэлектрического преобразователя является отсутствие движущихся частей, что обеспечивает его длительный эксплуатационный ресурс.

Для работы термоэлектрического преобразователя необходимо к его горячим спаям подвести, а от холодных спаев отвести тепловую энергию при помощи теплоносителей.

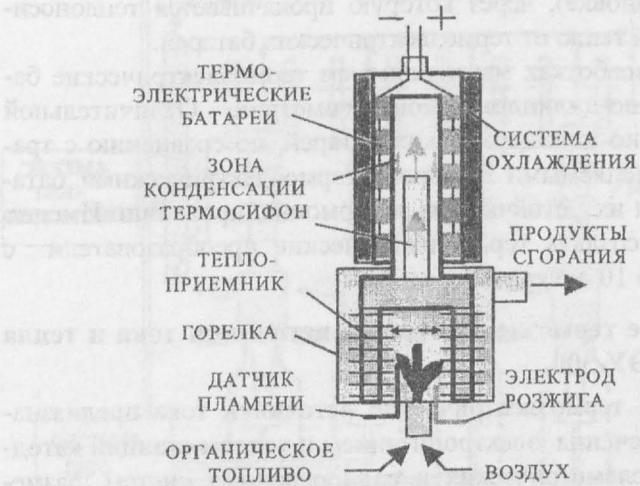


Рис. 1.40. Функциональная схема термоэлектрического модуля

Основой наших разработок является термоэлектрический модуль, схема которого приведена на рис. 1.40. Органическое топливо (газ, дизельное топливо и т.п.) и воздух поступают в горелку после предварительной подготовки (фильтрация, подогрев). Камера сгорания расположена внутри теплоприемника. Продукты сгорания, проходя вдоль ребер труб теплоприемника, отдают им тепловую энергию, которая нагревает теплоноситель, заполняющий внутреннюю полость теплоприемника (зону испарения термосифона).

Пар, образовавшийся при кипении теплоносителя, переносит тепловую энергию в зону конденсации термосифона, на цилиндрической поверхности которого размещены термоэлектрические батареи. Тепловой поток проходит через термоэлектрические батареи, где частично преобразуется в электрическую энергию. Не преобразованный тепловой поток снимается с термоэлектрических батарей на теплоноситель системы охлаждения. Конструктивные решения системы охлаждения зависят от назначения термоэлек-

трической установки. Это может быть термосифон, рассеивающий тепло в атмосферу (источник тока, тепло не используется), или система утилизации тепла (конвекторы, теплообменники в когенерационной установке), через которую прокачивается теплоноситель, отводящий тепло от термоэлектрических батарей.

В наших разработках мы используем термоэлектрические батареи радиально-цилиндрической геометрии. Отличительной чертой радиально-цилиндрических батарей, по сравнению с традиционно применяемыми плоскими термоэлектрическими батареями, является их устойчивость к термоциклированию. Именно это позволяет создать термоэлектрические преобразователи с длительным (до 10 лет) ресурсом.

### Автономные термоэлектрические источники тока и тепла АТИТ-500 и ТЭУ-500

Автономные термоэлектрические источники тока предназначены для обеспечения электропитанием и теплом станций катодной защиты, телеметрических и радиорелейных систем, размещенных вдоль магистральных газопроводов.

Автономные источники разработаны в двух модификациях:

- АТИТ-500 – источник тока;
- ТЭУ-500 – когенерационная установка (источник тока и тепла).

Эти установки созданы ГНЦ РФ-ФЭИ в интересах ОАО «ГАЗПРОМ».

Тепло, снимаемое с холодных спаев термоэлектрического преобразователя, отдается окружающему воздуху (источник тока – АТИТ-500) или используется для технологических нужд (когенерационная установка ТЭУ-500), например, для поддержания температурного режима в помещении радиорелейной или телеметрической станции, узла редуцирования давления газа и т.п.

### Функциональные схемы АТИТ-500 и ТЭУ-500

Функциональные схемы АТИТ-500 и ТЭУ-500 приведены на рис. 1.41 и 1.42.

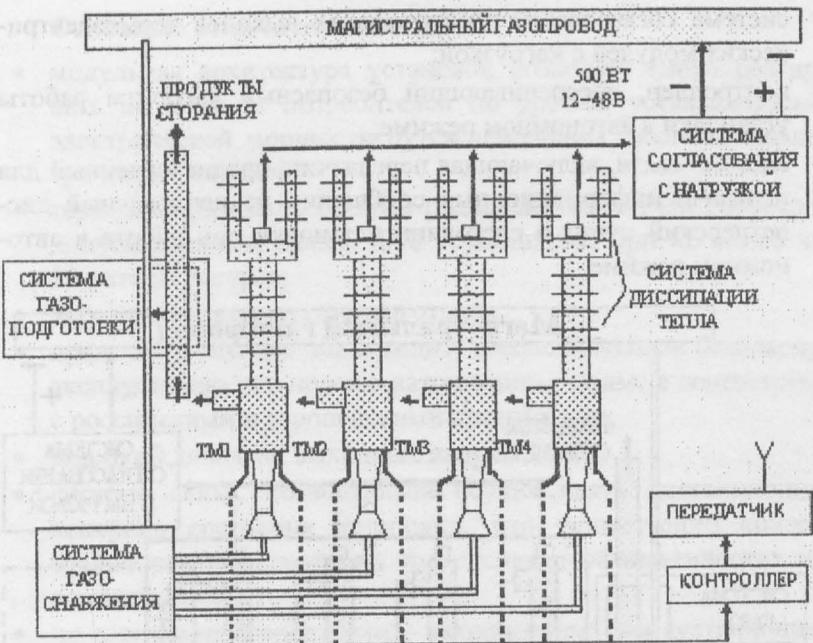


Рис. 1.41. Функциональная схема АТИТ – 500

В состав установок АТИТ-500 и ТЭУ-500 входят следующие узлы и системы:

- система газоподготовки, предназначенная для очистки и подогрева газа перед редуцированием (для подогрева газа используется тепло продуктов сгорания, выходящих из горелок термоэлектрических модулей);
- система газоснабжения, обеспечивающая безопасный алгоритм работы установки в автономном режиме в соответствии с российскими и европейскими стандартами (содержит защитные клапаны, редукторы, датчики давления и т.п.);
- термоэлектрические модули (ТМ) с инжекционными горелками, оснащенными электродами розжига и контроля пламени; в АТИТ-500 каждый модуль оснащен системой диссипации тепла в виде оребренных труб; ТЭУ-500 имеет общую систему утилизации в виде конвектора, через который при помощи помпы прокачивается жидкий, незамерзающий при температуре -50°C теплоноситель;

- система согласования электрических выходов термоэлектрических модулей с нагрузкой;
- контроллер, обеспечивающий безопасный алгоритм работы установки в автономном режиме;
- система связи, включающая передатчик, предназначенный для передачи информационных сообщений на центральный диспетчерский пункт о состоянии установки при работе в автономном режиме.

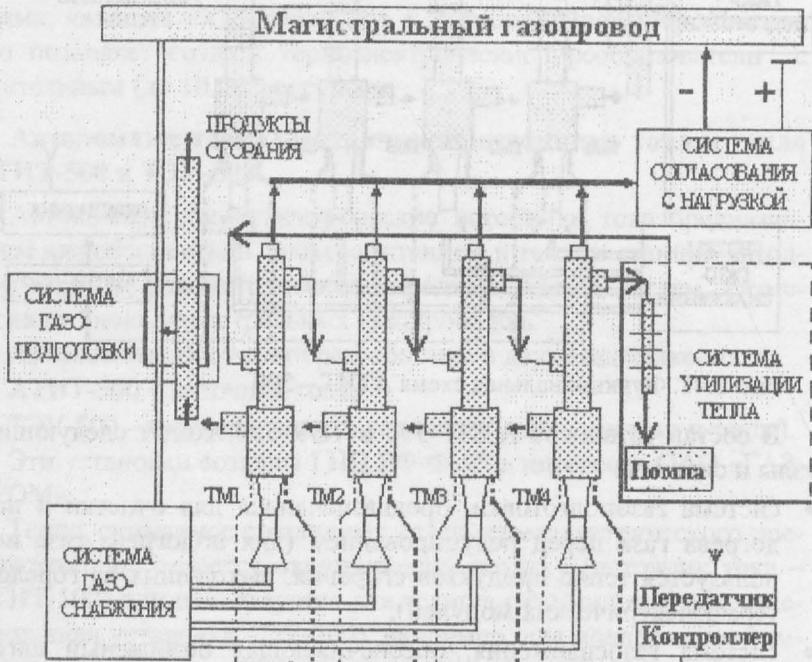


Рис. 1.42. Функциональная схема ТЭУ-500

### Отличие от аналогов

Отличительной чертой этих установок является их функциональная завершенность и гибкость по отношению к запросам потребителей как по уровню устанавливаемой электрической мощности, так и по уровню необходимого сервиса.

### Основные отличительные черты:

- модульная архитектура установок позволяет гибко реагировать на запросы потребителей по уровню устанавливаемой электрической мощности путем изменения числа термоэлектрических модулей;
- термоэлектрические батареи радиально-кольцевой геометрии, допускающие не менее 1000 термоциклов при не менее чем 10-летнем ресурсе;
- встроенная система газоподготовки;
- предусмотрены все виды защит, обеспечивающие безопасную эксплуатацию установок в автономном режиме в соответствии с российскими и европейскими стандартами;
- широкий диапазон выходных напряжений;
- система связи, позволяющая осуществлять дистанционный контроль состояния установки, что существенно снижает транспортные расходы на проведение профилактических или ремонтных работ;
- по своим характеристикам – техническим, эксплуатационным и стоимостным эти установки превосходят известные мировые аналоги.

### Технические характеристики АТИТ-500 и ТЭУ-500

Вид топлива	природный газ
Источник топлива	магистральный газопровод
Давление газа на входе, атм.	до 100
Расход топлива, $\text{нм}^3/\text{ч}$ , не более	3
Электрическая мощность, отдаваемая в нагрузку, Вт, не менее	500
Напряжение постоянного тока на выходных клеммах, В	12–48
Тепловая мощность, отдаваемая ТЭУ-500 в нагрузку, кВт	17
Температура окружающего воздуха, °C	-50 – +30
Допустимое число термоциклов, шт., не менее	1000
Ресурс, лет, не менее	10
Габариты: АТИТ-500, мм	1200×12000×3500
ТЭУ-500, мм	1500×1300×2000
Вес, кг, не более	500

## Транспортная когенерационная система ТКС

Целью проекта является разработка термоэлектрической когенерационной системы, вырабатывающей электрическую и тепловую энергию и предназначеннной для жизнеобеспечения водителя и технологических нужд автомобиля, работающих, например, в условиях зимы Сибири, Крайнего Севера и т.п.

Эксплуатация автомобиля в этих регионах имеет ряд особенностей: продолжительный период (до 9 мес.) с температурой воздуха ниже 0°C (зимой до –50°C); как правило, большие расстояния между городами, поселками и, следовательно, «теплыми» гаражами. Эти особенности требуют для поддержания работоспособности автомобиля непрерывной работы его двигателя на холостых оборотах даже во время длительных остановок.

При выключении двигателя автомобиля более чем на 1 ч, вязкость смазочных материалов и дизельного топлива из-за охлаждения резко увеличивается. Кроме того, увеличивается внутреннее сопротивление электрического аккумулятора. В результате все эти факторы не позволяют завести двигатель автомобиля без предварительного подогрева топливного бака и картера. Обычно это делается с помощью вспомогательных средств, таких как паяльная лампа и др. Однако в случае, если аккумулятор разрядился, даже эти меры не позволят завести двигатель. Кроме того, подобная ситуация создает большие трудности собственно человеку – водителю автомобиля, включая необходимость решения проблемы физического выживания.

Предлагаемая автомобильная термоэлектрическая когенерационная система предназначена для преодоления перечисленных выше трудностей и должна удовлетворять следующим требованиям.

1. Для запуска холодного двигателя ТКС должна обеспечить:

- подзарядку аккумулятора автомобиля;
- подогрев топлива в топливном баке автомобиля;
- подогрев масла в картере двигателя.

2. Кроме того, для обеспечения комфортных условий для водителя автомобиля во время длительных стоянок или в аварийных ситуациях, при неработающем двигателе автомобиля ТКС должна обеспечить:

- обогрев кабины автомобиля;

- освещение кабины и электропитание габаритных сигнальных огней;
- электропитание радиостанции или радиоприемника;
- электропитание технологических систем в условиях аварийного ремонта (сверление, пайка и т.п.);
- электропитание бытовых электроприборов (электробритва и др.).

## Функциональная схема ТКС

В состав ТКС, функциональная схема которой приведена на рис. 1.43, входят следующие основные блоки:

- горелка, работающая на дизельном топливе, с топливным насосом и вентилятором (В);
- термоэлектрический преобразователь (ТЭГ), состоящий из теплоприемника (ТП), подводящего тепловую энергию от продуктов сгорания к горячим спаям термоэлектрических батарей, термоэлектрических батарей (ТЭБ) и теплообменника, отводящего тепло от холодных спаев термоэлектрических батарей;
- теплообменники (ТО), размещенные в топливном баке, кабине водителя и картере двигателя;
- теплообменник ТО1, предназначенный для сброса избыточного тепла в летнее время, который может быть использован в качестве источника тепла для абсорбционного холодильника;
- помпа, обеспечивающая прокачку теплоносителя через теплообменники ТКС;
- электронагреватель (ЭН), предназначенный для подогрева топлива в топливном баке ТКС при запуске ТКС;
- система управления, обеспечивающая контроль за работой ТКС и согласование выхода термоэлектрического преобразователя с электрическими системами автомобиля.
- Оценка максимально необходимой электрической и тепловой мощности, проведенная для типового тягача мощностью 210 л.с. показала, что ТКС должна вырабатывать ~ 600 Вт электричества и ~ 18 кВт тепла. При этом, как будет показано ниже, на собственные нужды ТКС расходуется не более 140 Вт электричества, а 460 Вт обеспечивают не только подзаряд аккумулятора, но и электропитание всех систем тягача, технологических и бытовых электроприборов.

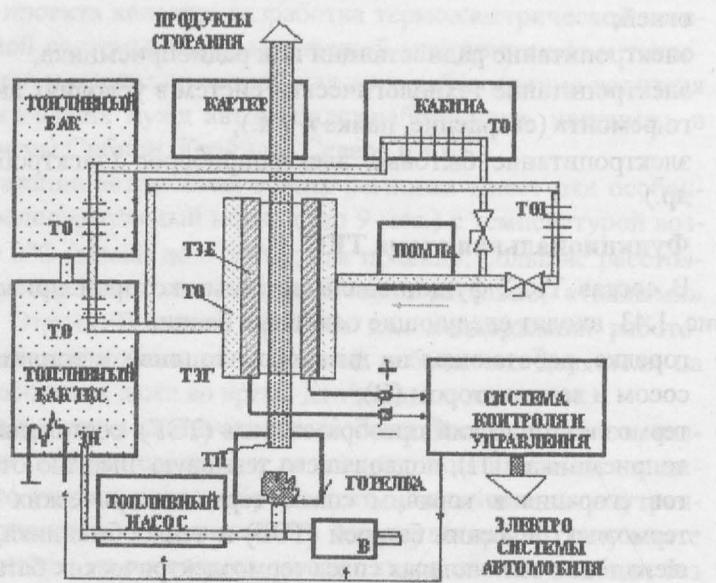


Рис. 1.43. Функциональная схема ТКС: В – вентилятор; ТО – теплообменник; ТЭБ – термоэлектрические батареи; ТП – теплоприемник; ТЭГ – термоэлектрический генератор; ЭН – электронагреватель

### Алгоритм работы ТКС

Рассмотрим алгоритм запуска ТКС при следующих “жестких” стартовых условиях: холодный двигатель, аккумулятор разряжен и температура окружающего воздуха  $-50^{\circ}\text{C}$ .

В момент запуска электропитание системы контроля осуществляется от дополнительного аккумулятора, входящего в ТКС, или от аккумулятора тягача. Как будет показано ниже, электропотребление ТКС при запуске составляет не более 380 Вт, а время, необходимое для выхода термоэлектрического преобразователя на рабочий режим, не более 30 мин. При напряжении 24 В аккумулятор должен обеспечить ток 15.8 А. Следовательно, для запуска ТКС достаточно иметь емкость аккумулятора не более 8 А·ч.

Система контроля и управления обеспечивает следующий алгоритм запуска ТКС:

- электронагреватель (ЭН) мощностью 240 Вт подогревает дизельное топливо в топливном баке ТКС (объемом  $\sim 5$  л) до температуры выше  $-10^{\circ}\text{C}$ ;
  - включается топливный насос и вентилятор, обеспечивающие поступление рабочей смеси в камеру сгорания, потребляющие, соответственно  $10 \text{ Вт}_{\text{эл}}$  и  $40 \text{ Вт}_{\text{эл}}$ ;
  - производится розжиг горелки и осуществляется контроль пламени;
  - включается помпа (90  $\text{Вт}_{\text{эл}}$ ), предназначенная для прокачки незамерзающего теплоносителя через теплообменники и съема тепла с холодных спаев ТБ;
  - при расходе дизельного топлива 1.73 л/ч в камере сгорания выделяется 19 кВт тепловой мощности;
  - теплоприемник (ТП) термоэлектрического преобразователя (ТЭП) отбирает от продуктов сгорания 13.6 кВт тепловой мощности и передает ее горячим спаям термоэлектрических батарей;
  - тепло, снимаемое с холодных спаев (13 кВт), подогревает топливо в топливном баке и обогревает кабину автомобиля при расходе тепла 7 кВт и 6 кВт соответственно;
  - продукты сгорания подогревают картер двигателя при расходе тепла 4.5 кВт;
  - после выхода термоэлектрического преобразователя (ТЭП) на рабочий режим ( $\sim 30$  мин), он вырабатывает 600 Вт электрической мощности при к.п.д. преобразователя 4.4 %. Аккумулятор ТКС отключается и электропитание всей системы производится от ТЭП. При этом электропотребление ТКС уменьшается до 140 Вт, а 460 Вт могут быть использованы для электропитания систем автомобиля;
  - производится подзаряд аккумулятора автомобиля и аккумулятора ТКС.
- К этому моменту времени топливо и масло в системах автомобиля подготовлены к работе и становятся возможным запуск двигателя.
- Время, необходимое для подготовки к запуску холодного двигателя автомобиля и подзаряда аккумулятора при температуре окружающего воздуха  $-50^{\circ}\text{C}$ , не более 2 ч.

## Технические характеристики ТКС

Расход дизельного топлива, л/ч	1.73
Вырабатываемая тепловая мощность, кВт	17.5
Вырабатываемая электрическая мощность, Вт	600
Напряжение (постоянный ток), В	24
Электрическая мощность, потребляемая ТКС на собственные нужды, Вт, не более	
- во время «холодного» запуска от аккумулятора,	380
- после выхода на рабочий режим от ТКС, Вт,	140
Время выхода на рабочий режим, ч, не более	2
Коэффициент использования топлива, %, не менее	90
Габариты термоэлектрического модуля с горелкой, мм	600×300×300
Вес термоэлектрического модуля с горелкой, кг	25
Ресурс, лет, не менее	10

## Оценка экономической эффективности ТКС

Стоимость ТКС с электрической мощностью 600 Вт на этапе массового производства составит 12000 долл. США. Только за счет экономии топлива (двигатель выключен во время длительных стоянок) срок окупаемости ТКС составит 3 – 4 года.

В данной оценке не учитывалась экономия, которая образуется за счет увеличения срока эксплуатации двигателя из-за выключения его во время длительных стоянок. Кроме того, в стоимости топлива (200 долл. США за 1 т) не учтена стоимость его доставки в районы Крайнего Севера и Сибири.

Концептуальное проектирование ТКС показало техническую осуществимость и экономическую целесообразность такой когенерационной системы. Необходимые и достаточные уровни электрической и тепловой мощности должны быть уточнены при разработке системы для конкретного типа транспортного средства с учетом экономической целесообразности. Оценка величины необходимой электрической мощности – 600 Вт может оказаться завышенной, и снижение уровня электрической мощности до минимально необходимого позволит уменьшить стоимость ТКС.

Модификации предлагаемой когенерационной системы могут быть применены для различных видов транспортных средств, таких как катер, яхта, туристический трейлер и т.п.

## Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – Киев: Наук. думка, 1979. – 768 с.
2. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 188 с.
3. Бурштейн А.И. Физические основы расчета полупроводниковых устройств. – М.: Физматгиз, 1962. – 136 с.
4. Марченко О.В., Кашир А.П., Лозбин В.И., Максимов М.З. Методы расчета термоэлектрических генераторов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 219 с.
5. Мелета Е.А., Ярыгин В.И. и др. Термоэлектрические установки для газовой промышленности // Наука и техника в газовой промышленности. – 1998 (пробный номер). – С. 21-26.
6. Мелета Е.А., Ярыгин В.И., Клепиков В.В., Вольф Л.Р. Транспортная когенерационная система на основе газопламенного термоэлектрического преобразователя: Труды 32-й IECEC, СПА, 1997 г. – С.1092-1097.
7. Yarigin V., Meleta Y. et all. New Natural Gas Fuelled Thermoelectric Converter (TEC) for Power Supply to Corrosion Protection Systems and Heating Purposes in Arctic Regions / International Gas Research Conference. San Diego, California, USA. November 1998.

Расход времени на подготовку и изготовление Г И.Н. журнала № 1  
Выпускается ГИАТЭ в год - 1991. Код журнала - 101 - за подписью  
Г.К. М - Митянина, Виктора Викторовича Ф.А. Тарифом  
Национального статистического комитета РСФСР № 321 - издается НАН СССР № 4-й. Год  
Задачи, решаемые журналом, определены Г.А. Ивановым. Редакция Г.А. Иванова  
и ее задачами - ЗОГРУМ (Издательство М.Д. Морозова). Редактор Г.А. Иванов М.Д.  
Морозов - новоявленный писательский союзный мастер М. Д. Морозов - 1991 год. Выходит  
Каждый номер журнала содержит статьи Н.Б. Попова, А.В. Егорова и  
Коллектив авторства А.П. Грибова, Н.Б. Попова, А.В. Егорова  
и Б.Н. Попова, а также Н.Н. Кривошапкина. Материалы журнала предназначены для  
распространения в научно-технической и педагогической среде.  
Составитель Журнала - Г.А. Иванов Год выхода - 1991 г.  
издательство М.Д. Морозов - Г.А. Иванов Год выхода - 1991 г.  
издательство М.Д. Морозов Год выхода - 1991 г.

Редактор О.Ю.Волошенко

Компьютерная верстка Е.Л.Борисенко

Подготовка оригинал-макета Д.Г.Лазаренко

ЛР № 020713 от 27.04.1998

Подписано к печати 24.08.04.

Формат бумаги 70x108/16

Печать ризограф.

Бумага МВ

Печ. л. 6,5

Заказ № 144

Тираж 50 экз.

Цена договорная

Отдел множительной техники ИАТЭ

249035, г. Обнинск, Студгородок, 1