

УДК 621.362.1

Предельная эффективность термоэлектрического преобразования теплоты в высокотемпературных энергоустановках

Хвесьюк В.И.¹, Останко Д.А.¹,
Скрябин А.С.¹, Цыганков П.А.¹,
Челмодеев Р.И.¹, Чирков А.Ю.^{1,*}

* chirkov@bmstu.ru

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Представлены результаты анализа режимов работы термоэлектрического генератора (ТЭГ) в условиях перспективных высокотемпературных энергетических установок. Наличие высокотемпературного источника тепла является благоприятным фактором для термоэлектрического преобразования теплоты. Показано, что для существующих термоэлектрических материалов теоретический КПД преобразования может достигать уровня 15–20 % при температурах до 1500 К и доступных значениях параметра Иоффе $ZT = 2-3$ (Z – добротность, T – средняя температура). Для обеспечения температурного режима и одновременно высокой эффективности термоэлектрического преобразования требуется определенное согласование мощности ТЭГ, температур горячей и холодной поверхностей и коэффициента теплоотдачи системы охлаждения. Обсуждается концепция адсорбера излучения на горячей поверхности ТЭГ. Исследования продемонстрировали ряд потенциальных возможностей высокоэффективного преобразования за счет применения ТЭГ в высокотемпературных установках.

Ключевые слова: термоэлектрический преобразователь, тепловой баланс, эффект Зеебека, летательные аппараты, тепловое излучение

Введение

Современные тенденции развития авиационной техники связаны с разработкой летательных аппаратов (ЛА) пятого поколения, к которым относятся Lockheed/Boeing F-22 Raptor (США), Lockheed Martin F-35 Lightning II (США), J-20 (Китай), J-31 (Китай), Mitsubishi ATD-X (Япония), ПАК ФА (РФ) и МиГ 1.44 МФИ (РФ). Особенности ЛА пятого поколения обуславливают необходимость использования новых высокоэффективных систем бортового электропитания, потенциально позволяющих снизить удельную массу ЛА. Создание перспективных систем энергоснабжения заключается как в оптимизации

параметров указанных выше приборов, так и в применении новых источников электроэнергии на борту.

В качестве силовых установок современных ЛА используются турбореактивные двигатели с рабочими температурами внешних стенок двигателя на уровне 500–700 °С, что соответствует потоку теплового излучения на уровне 10 кВт/м². При наличии на борту соответствующих технических средств тепловая энергия, включая тепловое излучение стенки двигателя, потенциально может быть преобразована в электричество.

Исследование термоэлектрических явлений имеет давнюю историю [1]. Устройства преобразования тепловой энергии в электричество работают на основе эффекта Зеебека, согласно которому в замкнутой цепи, состоящей из двух разнородных проводников, концы которых поддерживаются при различных температурах, возникает термо-ЭДС, величина которой зависит не только от температур, но также и от материалов проводников. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) достаточно давно используются в преобразователях солнечной энергии, безмашинных системах охлаждения, радиоизотопных источниках и др. агрегатах благодаря простоте процесса, большому сроку службы, высокой надёжности и стабильности параметров и другим привлекательным эксплуатационным свойствам [2, 3]. Тем не менее, использование ТЭГ на борту атмосферных ЛА пятого поколения, работающих в условиях экстремальных динамических и тепловых нагрузок, требует анализа, связанного с оптимизацией рабочих режимов перспективных термоэлектроденерирующих модулей и выбором материалов. Об актуальности разработок в данном направлении свидетельствует патентная активность ведущих зарубежных лабораторий в области материалов и оборудования для ЛА, таких, как Boeing, Motorola, California Institute of Technology и др.

Целью настоящей работы является оценка влияния ТЭГ на тепловые параметры конструкции основного агрегата (двигателя), являющегося для ТЭГ источником теплоты, и системы охлаждения. Анализ позволит в дальнейшем судить о целесообразности такого способа получения электричества при возможно негативном влиянии на рабочие параметры энергоустановки.

1. Эффективность термоэлектрического преобразования

К термоэлектрическим явлениям относят совокупность физических явлений, основанных на взаимосвязи процессов переноса теплоты и электрического заряда. Суть явления состоит в том, что разность температур вызывает не только поток тепла, но и поток носителей заряда (электрический ток), а и перенос теплоты может осуществляться электрическим током, а не только за счет разности температур [1–3]. Благодаря термоэлектрическим явлениям возможно преобразование тепловой энергии в электрическую и термоэлектрическое охлаждение. Причем, что весьма важно с технической точки зрения, указанные процессы преобразования энергии являются прямыми, то есть реализуемыми в безмашинных устройствах. Наиболее выраженный характер термоэлектрические явления

имеют в металлах и полупроводниках. Успехи современной термоэлектрической техники связаны, прежде всего, с технологиями создания полупроводниковых соединений с заданными свойствами.

Термоэлектрические преобразователи энергии обладают высокой стабильностью рабочих параметров и высокой надежностью. Термоэлектрическое охлаждение в настоящее время нашло сравнительно широкое применение в различных областях науки и техники, а термоэлектрические охлаждающие элементы Пельтье выпускаются в промышленных масштабах. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) применяются не так широко как термоэлектрические холодильники (элементы Пельтье), что в значительной степени связано с невысокой эффективностью. Можно сказать, что области их применения относятся к условиям, в которых применение преобразователей других типов практически невозможно. Наибольшая конкурентоспособность ТЭГ проявляется, прежде всего, в области источников электроэнергии для космических аппаратов, а также в таких областях, как, например, электрохимическая защита магистральных газопроводов в труднодоступных районах, автономное электропитание радиоаппаратуры в неэлектрифицированных районах и т.п.

Определенные надежды связаны с возможностями утилизации тепловых потерь в энергетике и на транспорте. Но, оптимизм в этом направлении, видимо, несколько преувеличен, так как указанные теплотери относятся к так называемому низкопотенциальному теплу, что означает относительно невысокую температуру источника тепла. При таких условиях нельзя рассчитывать на высокие значения термодинамического коэффициента полезного действия (КПД) – КПД Карно

$$\eta_T = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1)$$

где T_1 – температура рабочего тела при подводе теплоты, T_2 – температура отвода теплоты, которые в первом приближении считаются равными температурам источника теплоты и приемника теплоты, соответственно.

Так, например, при $T_1 = 450$ К и $T_2 = 300$ К термодинамический КПД составляет $\eta_T \approx 30$ %, однако, если учесть, что из-за необходимости осуществлять интенсивную теплопередачу значения температур отличаются от указанных выше, скажем, на 50 К ($T_1 = 400$ К и $T_2 = 350$ К), то величина термодинамического КПД снижается примерно в два раза и составляет уже $\eta_T \approx 15$ %. Кроме того, итоговый КПД термоэлектрического преобразования в несколько раз ниже термодинамического, что приводит к верхней границе η от 5 до 7 % в современных низкотемпературных и среднетемпературных термопреобразователях.

Логично сделать вывод о необходимости повышения T_1 . Например, при T_1 от 800 до 1000 К и $T_2 = 350$ К термодинамический КПД составит η_T от 55 до 65 %, что позволяет надеяться на достижение эффективности ТЭГ на уровне η от 20 до 25 %.

На фоне очевидности и кажущейся простоты решения проблемы необходимо понимать, что далеко не во всех устройствах увеличение рабочих температур приемлемо. Рассчитывать на положительный эффект от увеличения верхней температуры T_1 , например, в

системе выхлопа ДВС, нет оснований. Изменение рабочих параметров в этом случае ухудшает условия работы основного агрегата – ДВС. Кроме того, энергия, получаемая ТЭГ, черпается из того же источника, а соответствующее увеличение мощности ДВС не оправдывается по сравнению с затратами на работу традиционного машинного электрогенератора. Данная проблема эффективности ТЭГ известна как конфликт тепловых машин [4]. Отметим, что интегрирование ТЭГ в гибридный двигатель привлекает серьезное внимание разработчиков автомобилей.

Иная ситуация характерна для высокотемпературных энергоустановок, которые уже содержат источник высокопотенциального тепла. Поэтому внедрение ТЭГ в тепловую схему таких установок не должно существенно изменить параметры основного рабочего процесса. Но, конечно, ТЭГ в любом случае будет выступать как дополнительное термическое сопротивление, которое повлияет на работу системы охлаждения, что наверняка связано с увеличением затрат энергии на поддержание необходимой интенсивности охлаждения. Поэтому вопрос о сравнении выигрыша в электроэнергии за счет ТЭГ требует аккуратного анализа изменений энергобаланса установки, которые повлечет за собой введение ТЭГ в конструкцию.

Если ориентироваться на тенденции в развитии электроники начала XXI века, то требования к ТЭГ исходят из миниатюризации электронных устройств и снижения потребляемой ими мощности. Для маломощных электронных устройств эффективность термоэлектрических источников питания не всегда является определяющим фактором, более важными характеристиками являются стабильность параметров, надежность, компактность, возможность интегрирования с существующей электроникой.

Перспектива применения ТЭГ в высокотемпературных энергоустановках летательных и космических аппаратов определяется необходимостью иметь достаточно мощный источник электропитания на борту, возможностями их интегрирования с силовой установкой и стабильностью и надежностью при высоких температурах.

Следует отметить, что высокотемпературные установки открывают возможность эффективного применения каскадных ТЭГ. Известно, что наивысшая эффективность существующих термоэлектрических материалов достигается в определенном ограниченном интервале температур. Использование каскадного ТЭГ, включающего последовательно (послойно) установленные высокотемпературный, среднетемпературный и низкотемпературный модули, расширяет рабочий диапазон температур, а, следовательно, позволяет рассчитывать на предельно высокие значения КПД.

К основным термоэлектрическим явлениям относятся эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона. Важную роль в энергобалансе ТЭГ имеет также джоулево тепловыделение.

Эффект Зеебека заключается в возникновении ЭДС в разомкнутой электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных разнородных проводников, при поддержании различных температур каждого контакта. Величина возникающей термо-ЭДС в пропорциональна разности температур

$$E = S(T_1 - T_2), \quad (2)$$

где коэффициент Зеебека (коэффициент термо-ЭДС) S – константа, характеризующая термоэлектрические свойства контактирующих веществ (или); T_1 и T_2 – температуры контактирующих материалов.

Эффект Пельтье заключается в поглощении или выделении тепла при прохождении электрического тока в месте контакта (на спае) двух разнородных материалов. В некотором смысле эффект Пельтье является обратным эффекту Зеебека. Количество выделяемого тепла пропорционально величине протекающего тока и зависит от его направления, а также от природы контактирующих веществ. Плотность возникающего теплового потока равна

$$q = \Pi_{12}J, \quad (3)$$

где Π_{12} – коэффициент Пельтье для данной пары контактирующих материалов, J – плотность тока.

Эффект Томсона – выделение или поглощение тепла q при протекании тока J в однородном проводнике, в котором существует градиент температур $\partial T / \partial x$,

$$q = \tau J \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (4)$$

где τ – коэффициент Томсона, связанный с коэффициентами Зеебека S и Пельтье Π .

Уравнения термодинамики термоэлектрических систем, полученные Томсоном математически связывают теплоту и электрический ток:

$$J = \sigma E_0 - \sigma S \nabla T, \quad (5)$$

$$q = -\kappa \left(1 + \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \right) \nabla T + \sigma S T E_0, \quad (6)$$

где E_0 – напряженность электрического поля, σ – коэффициент электропроводности, κ – коэффициент теплопроводности, величину

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad (7)$$

называют термоэлектрической добротностью.

Отметим, что часто под добротностью понимают произведение ZT .

Коэффициенты Зеебека и Пельтье связаны соотношением

$$\Pi_{12} = TS. \quad (8)$$

Коэффициенты Томсона и Пельтье связаны соотношением

$$\tau = T \frac{dS}{dT}. \quad (9)$$

Схема термоэлектрического генератора показана на рис. 1. Тепловой поток падает на горячие концы элементов через коммутационные пластины, имеющие температуру T_1 , и отводится от холодных концов через пластину при температуре T_2 . В первом приближении потери тепла с боковых поверхностей принимаются пренебрежимо малыми. Теплотой Томсона также обычно пренебрегают, предполагая малые изменения коэффициента Зеебека в связи с неоднородным нагревом.

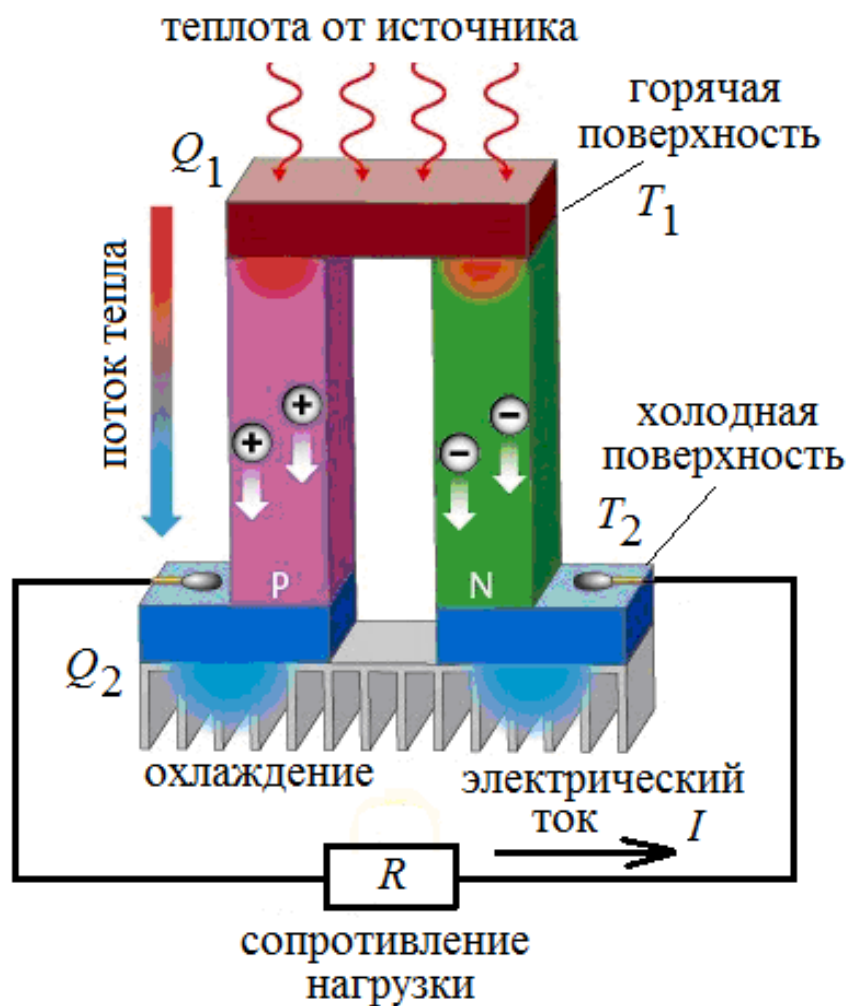


Рис. 1. Схема термоэлектрогенерирующего элемента

Приближенный метод расчета термоэлемента основан на следующих соотношениях. Горячий контакт забирает из окружающей среды теплоту, равную сумме теплоты Пельтье Q_1 и теплоты Q_T , связанной с теплопроводностью через термоэлемент, и возвращает часть джоулева тепла, выделяемого в термоэлементе. Теплота Пельтье, забираемая горячим спаем, составляет

$$Q_{\text{П}} = \Pi_{12} I = S_1 T_1 I, \quad (10)$$

где I – сила тока, протекающего через термоэлемент.

Теплопроводностью передается теплота

$$Q_T = K(T_1 - T_2), \quad (11)$$

где $K = \kappa F / l$ – коэффициент теплопередачи, F и l – площадь сечения и длина проводящих элементов.

Электрическая мощность, поступающая на внешнюю нагрузку, равна

$$W = I^2 R, \quad (12)$$

где I – ток, R – сопротивление нагрузки.

Сила тока составляет

$$I = \frac{S(T_1 - T_2)}{R + r}, \quad (13)$$

где $r = l/(F\sigma)$ – внутреннее сопротивление термоэлемента, $S = \frac{1}{2}(S_1 + S_2)$.

Джоулева теплота составляет

$$Q_r = I^2 r. \quad (14)$$

Принимается, что половина джоулевой теплоты отводится через холодный контакт, а половина возвращается горячему контакту. Теплотой Томсона пренебрегают. В результате теплота, подводимая к горячей поверхности термоэлемента, равна сумме

$$Q_1 = Q_{\text{П}} + Q_T - \frac{1}{2} Q_r. \quad (15)$$

Теплота, отводимая от холодной поверхности, составляет

$$Q_2 = Q_1 - W. \quad (16)$$

КПД термоэлемента равен

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{S^2 (T_1 - T_2)^2 R}{(R + r)^2} \frac{1}{ST \frac{S(T_1 - T_2)}{R + r} + K(T_1 - T_2) - \frac{S^2 (T_1 - T_2)^2 r}{2(R + r)^2}}, \quad (17)$$

где $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$.

В результате преобразований выражение для КПД принимает следующий вид:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{m}{1 + \frac{1}{ZT}(m+1)^2 - \frac{1}{2} \frac{T_1 - T_2}{T_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{1}{ZT}(m+1) - \frac{1}{2} \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{1}{m+1}}, \quad (18)$$

где $m = r/R$, а первый сомножитель представляет собой термодинамический КПД Карно.

Максимальная мощность в термоэлементе, как и в других источниках тока, выделяется при условии $R = r$, то есть при $m = 1$. В этом случае КПД равен

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{2}{ZT} - \frac{1}{4} \frac{T_1 - T_2}{T_1}} \approx \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{2}{ZT}}. \quad (19)$$

Исследование выражения (18) на экстремум показывает, что максимальному КПД соответствует отношение

$$m_{\max} = M = \sqrt{\frac{T_2}{T_1} + \frac{1}{2} ZT}. \quad (20)$$

Обратим внимание, что при $ZT \gg 1$, максимум КПД достигается при $m = M \gg 1$, что не соответствует максимальной мощности, и, следовательно, невыгодно с точки зрения удельных характеристик электрогенератора в целом. С точки зрения электротехники, для ТЭГ, как и для других источников тока, электрическая мощность, отдаваемая внешней нагрузке, максимальна при $m = 1$. При этом внешняя нагрузка использует 50 % всей вырабатываемой мощности (остальные 50 % расходуются на внутреннем сопротивлении источника). При значениях m , существенно отличных от единицы, во-первых, падает электротехническая эффективность, а во-вторых падает мощность. Из формулы (18) видно, что при $ZT \gg 1$ и $m = M \gg 1$ КПД термоэлемента стремится к КПД цикла Карно η_T . В соответствии с (20), КПД, соответствующий максимальной мощности, при $ZT \gg 1$ и $m = 1$ достигает только $\frac{1}{2} \eta_T$. Это обстоятельство, возможно, в будущем будет представлять определенную проблему использования термоэлектрических генераторов. Для сегодняшних термоэлектрических материалов предельные значения $ZT \approx 2$, и, следовательно, отличие M от единицы невелико. Поэтому в дальнейшем анализе в качестве оптимального значения КПД можно использовать выражение (19), соответствующее максимальной мощности.

На основе приведенных выше соотношений можно утверждать, что эффективность применения термоэлектрического преобразования зависит от двух факторов. Во-первых, как для машины тепловой, для ТЭГ необходима максимально возможная разность температур горячей и холодной поверхностей, повысить которую можно практически только традиционным способом, а именно за счет увеличения температуры источника теплоты. Ограничениями здесь являются стойкость материалов ТЭГ при высоких температурах и, разумеется, допустимые рабочие температуры основного агрегата, являющегося источником теплоты для ТЭГ. Во-вторых, необходимо увеличивать добротность ZT . Именно в этом направлении сегодня сконцентрированы исследования и инновации в области термоэлектрических материалов.

2. Термоэлектрические материалы

Достигнутый сегодня уровень добротности термоэлектрических материалов показан на рис. 2 [5]. Параметры материалов также приведены в Таблице [6]. Значение $ZT \approx 2$ является предельно высоким для лучших термоэлектрических материалов. Вместе с тем, какие либо принципиальные ограничения на величину термоэлектрической добротности неизвестны, поэтому поиск материалов с лучшими свойствами продолжается. Существуют материалы, демонстрирующие температурный диапазон максимальной добротности в области относительно низких, средних и высоких температур.

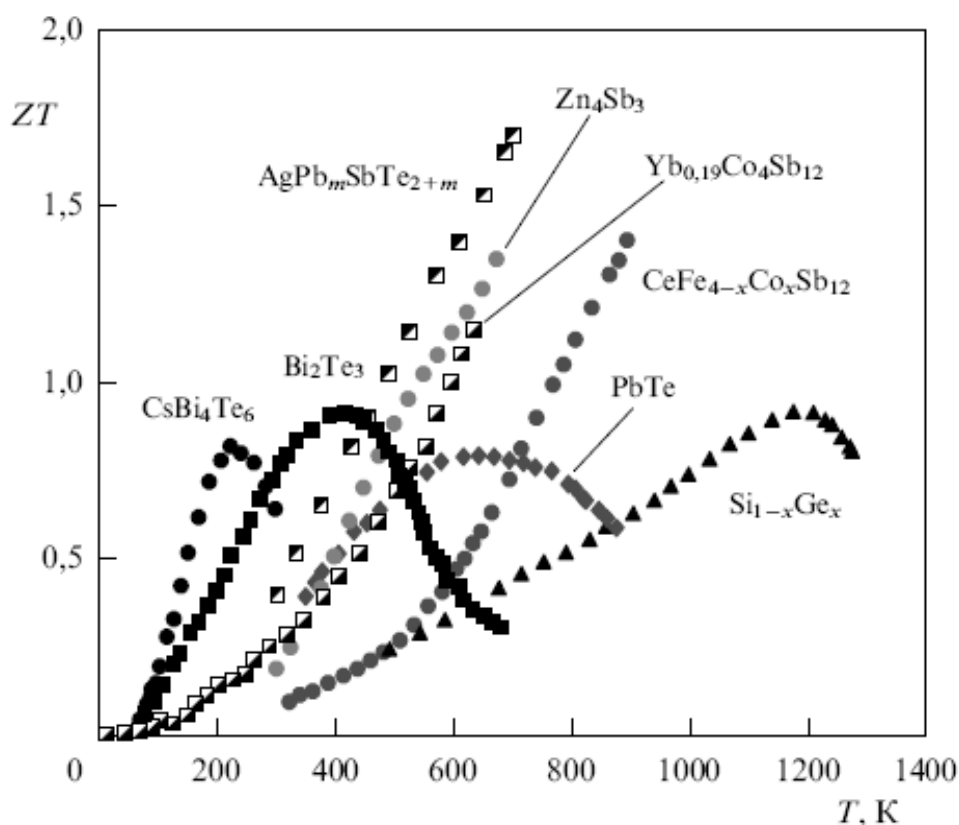


Рис. 2. Термоэлектрическая добротность некоторых распространенных и перспективных материалов [5]

Проанализируем проблемы физики термоэлектрических материалов, для решения которых ведутся интенсивные исследования.

Как можно видеть из выражения (6), термоэлектрический материал должен одновременно иметь высокую электропроводность, большую термо-ЭДС и низкую теплопроводность.

Термо-ЭДС и электропроводность определяются только электронными свойствами материала, поэтому их часто объединяют в величину $P = \sigma S^2$, называемую фактором мощности.

Теплопроводность κ включает электронную κ_e и решеточную (фононную) κ_L составляющие:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L. \quad (21)$$

Фактор мощности иногда можно увеличить, изменяя концентрацию носителей заряда в материале. Возможности уменьшения теплопроводности в материале определенного типа более ограничены, в особенности, для решеточной составляющей, определяемой структурой вещества (характеристиками решетки).

Металлы имеют высокую проводимость, но большую теплопроводность и низкую термо-ЭДС. Полупроводники и изоляторы имеют, напротив, высокую термо-ЭДС и небольшой электронный вклад в теплопроводность, но концентрация носителей заряда и электропроводность у них малы. Лучшими известными термоэлектрическими материала-

ми оказываются сильно легированные полупроводники или полуметаллы с концентрацией электронов порядка 10^{19} см^{-3} .

Таблица. Термоэлектрическая добротность термоэлектрических материалов [6]

№	Материал	$Z, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$T, \text{ K}$	ZT
1	$\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$	6	80	0.48
2	CsBi_4Te_6	3.86	186	0.72
3	$\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_3$	3.7	200	0.74
4	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$	3.2	270	0.86
5	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.75}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.25}$	3.2	280	0.90
6	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}(0.5 \text{ ат. \%})\rangle$	3.3	290	0.96
7	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.74}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.26}\langle\text{Ag.PbCl}_2\rangle$	3.4	290	0.99
8	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$	3.5	298	1.04
9	$\text{PbTe}\langle\text{Br.Pb}\rangle$	2	300	0.6
10	$\text{GeBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Cu}(0.05 \text{ ат. \%})\rangle$	2	300	0.60
11	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	2	300	0.60
12	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{CuI.AgI}\rangle$	2.6	300	0.78
13	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Cu}(0.05 \text{ ат. \%})\rangle$	3.4	300	1.02
14	$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$	8	300	2.40
15	$(\text{Pb}_{0.74}\text{Sn}_{0.24}\text{Cd}_{0.02})\text{Te}$	1.9	320	0.61
16	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.8}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.2}\langle\text{CuBr.AgI}\rangle$	2.7	330	0.89
17	Tl_2SnTe_5	2.1	400	0.84
18	$\text{PbTe}/\text{PbSe}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$	2.3	500	1.15
19	$\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$	2.38	500	1.19
20	AgSbTe_2	1.75	650	1.14
21	$(\text{GeTe})_{0.8}(\text{AgSbTe}_2)_{0.2}$	3.2	675	2.16
22	$(\text{GeTe})_{0.97}(\text{AgBiTe}_2)_{0.03}$	1.9	700	1.33
23	$(\text{GeTe})_{0.8}[(\text{Ag}_2\text{Te})_{0.4}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.6}]_{0.2}$	2.4	700	1.70
24	$(\text{GeTe})_{0.95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.05}$	1.7	750	1.3
25	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	2.63	800	2.10

За последние полвека не было достигнуто значительного улучшения термоэлектрических характеристик однородных материалов, используемых для преобразования энергии. Как и десятилетия назад, одними из лучших массово производимых и широко применяемых термоэлектрических материалов остаются полупроводниковые сплавы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_3$ [7]. Значения термоэлектрической добротности при комнатной температуре для них на уровне единицы.

Термоэлектрическая добротность промышленных и перспективных материалов, приведенных в Таблице на рис. 2, 3, в различных температурных диапазонах располагается в области $ZT < 2$, даже при повышенных температурах. Для лабораторных образцов наилучшие достигнутые сегодня значения ZT уже лежат в диапазоне 2–3 [5].

Параметр термоэлектрической эффективности Z обратно пропорционален теплопроводности, поэтому уменьшение теплопроводности является одним из возможных путей повышения Z . В твердых телах, как было отмечено выше, тепло переносится двумя системами – электронами и колебаниями решетки – фононами. Подавление решеточной теплопроводности благодаря рассеянию фононов на структурных дефектах решетки было, и остается одним из основных направлений в поисках более эффективных термоэлектрических материалов.

Чтобы максимально увеличить термоэлектрическую добротность, электронная проводимость должна быть как можно большей при наименьшей теплопроводности. Однако закон Видемана-Франца показывает, что проводимость связана с электронной теплопроводностью:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = L_0 T, \quad (22)$$

где L_0 – константа Лоренца, $L_0 \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$.

Увеличение проводимости сопровождается не только ростом электронной теплопроводности, но обычно и падением термо-ЭДС, так что оптимизировать величину ZT оказывается не просто. К отработанным, стандартным методам увеличения термоэлектрической добротности можно отнести подбор оптимальной концентрации носителей, подбор полупроводниковых материалов с оптимальной шириной запрещенной зоны, модификацию химического состава.

Перспективным способом улучшения термоэлектрических свойств сегодня представляется использование пространственно-неоднородных материалов с неоднородностями, размеры которых сравнимы с характерными длинами волн электронов или фононов, т.е. лежат в нанометровой области. Наноструктурирование может оказаться эффективным способом уменьшения решеточной теплопроводности посредством уменьшения средней длины свободного пробега фононов. В объемных наноструктурированных композитах с распределенными параметрами ожидаемые значения добротности $ZT \approx 4$ [8].

Для подавления решеточной теплопроводности были предприняты попытки исследования мелкодисперсных систем с размерами зерен в несколько микрон. Ожида-

лось, что малость площади контакта зерен создаст эффективный барьер для теплопроводности, а для переноса тока небольшие межзеренные зазоры не создадут особого препятствия. Для таких условий теоретически предсказывались значения $ZT \gg 1$ [9], также было показано, что введение диэлектрика в пространство между частицами может приводить к резкому увеличению мощности преобразователя тепловой энергии в энергию электрического тока. Ожидаемое снижение теплопроводности за счет рассеяния фононов на границах зерен наблюдалось в мелкодисперсных системах, но одновременно происходило увеличение электросопротивления за счет рассеяния носителей заряда на тех же границах. При этом влияние границ на термо-ЭДС практически отсутствовало. Поэтому попытки использовать мелкодисперсные вещества для повышения термоэлектрической эффективности ощутимых успехов не принесли.

В настоящее время активно ведутся поиски материалов типа «электронный кристалл – фононное стекло» (electron crystal – phonon glass, ECPG) – материал, содержащий включения и неоднородности, существенно снижающие теплопроводность решетки, но в то же время практически не влияющие на электронные свойства. ECPG имеет электронные свойства кристалла, а фононные – стекла. В таком материале решеточная теплопроводность сильно уменьшается без существенного падения фактора мощности. К веществам с низкой теплопроводностью относятся клатраты, например, наполненные скуттерудиты и сложные материалы на основе теллурида висмута. Из материалов, пригодных для работы при высоких температурах, можно отметить теллурид лантана с высокой концентрацией вакансий лантана, которые эффективно рассеивают фононы; его теплопроводность от 0.5 до 0.9 Вт/(м·К) в интервале температур от 400 до 1400 К, термоэлектрическая добротность $ZT = 1.13$ при 1273 К.

Можно выделить несколько видов наиболее изучаемых термоэлектрических материалов: 1) теллуриды; 2) клатраты – материалы, имеющие каркас, построенный из элементов IV группы и так называемой гостевой молекулы; 3) сплавы на основе магния; 4) силициды переходных металлов; 5) скуттерудиты; 6) оксиды; 7) органические материалы.

Полупроводниковые материалы на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3) широко используются в термоэлектрических преобразователях энергии, холодильниках, термостатах благодаря высоким значениям термоэлектрической эффективности [7].

Одним из лучших термоэлектрических материалов, используемых для термоэлектрических генераторов в диапазоне температур от 400 до 800 К является PbTe . Его сплавы с SnTe и PbSe (тройные или четверные твердые растворы), а также аналогичные сплавы $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$, называемые TAGS по первым буквам названий входящих в них элементов, в течение многих лет были лучшими термоэлектрическими материалами при температурах около 700 К.

С точки зрения термоэлектрических применений, одно из основных преимуществ твердых растворов по сравнению с чистыми веществами – более низкая теплопроводность решетки, обусловленная рассеянием фононов на структурном беспорядке. Тот же самый

беспорядок в гораздо меньшей степени отражается на электронах, поскольку в силу их большей скорости тепловая длина волны у электронов значительно больше, чем у фононов.

Для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ в работе [10] была исследована термоэлектрическая эффективность при температурах от 300 до 550 К, и показано, что наибольшей эффективностью обладает твердый раствор $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ с абсолютной величиной термо-ЭДС при 300 К порядка 165 мкВ/К, добротность при 410 К составляет $ZT = 1.2$. Одной из важных особенностей редкоземельных твердых растворов на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ является высокая дефектность их структуры. Положительное влияние самария на термоэлектрическую добротность твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ было показано в работе [11].

На твердых растворах на основе GeTe с примесями Bi и Pb в работе [12] получена высокая термоэлектрическая эффективность ZT с максимумом для состава $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,05}\text{Te}$ $ZT = 1.5$ при T от 670 до 800 К. Достижению такого результата способствовали уменьшение концентрации дырок, повышение коэффициента термо-ЭДС и понижение теплопроводности решетки. Введение в PbTe элементов III группы таблицы Менделеева (In , Ga , Tl) влияет в основном на его электронные свойства, приводя к появлению резонансных состояний на фоне разрешенных зон. С точки зрения улучшения термоэлектрических свойств этого материала наиболее интересным оказывается добавление Tl . В экспериментах с образцами $\text{Tl}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ наблюдался двукратный рост термоэлектрической добротности $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$ по сравнению с исходным PbTe [12]. Теплопроводность $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$ не зависит от уровня легирования, проводимость же увеличивается с ростом концентрации дырок, и ее рост, не сопровождающийся падением термо-ЭДС, и приводил к увеличению термоэлектрической добротности.

Более глубокие изменения свойств исходного материала происходят в сплавах PbTe и AgSbTe_2 , называемых LAST. В них атомы Ag и Sb занимают места Pb , и образуется система полупроводниковых соединений $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$, весьма перспективная для высокотемпературных термоэлектрических приложений. При $n = 10$ или 18 и оптимальном уровне легирования такие полупроводники n-типа обеспечивают термоэлектрическую добротность $ZT = 2,2$ при 800 К. Высокие термоэлектрические свойства $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ связаны с его специфической микроструктурой: в материале имеются области, обогащенные наночастицами AgSb (3–5 нм), а также присутствует модуляция состава с периодом 20–30 нм. И то, и другое благоприятно для рассеяния фононов. В этих соединениях при температуре выше 700 К теплопроводность имеет величину менее 1,1 Вт/(м·К), тогда как только решеточная часть теплопроводности PbTe при 300 К составляет 2,3 Вт/(м·К). Имеющиеся данные указывают на то, что $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ – не классические твердые растворы, а уникальные гетерогенные наноструктурированные системы, имеющие высокий потенциал для термоэлектрических применений. Ряд более сложных соединений был создан и на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 .

В большинстве полупроводниковых соединений и сплавов теплопроводность решетки имеет величину не менее 1 Вт/(м·К). Следует ожидать, что наиболее низкой теплопроводностью будут обладать соединения, которые характеризуются низкой температурой

плавления, большой средней массой входящих в них атомов и большими размерами элементарной ячейки.

Из относительно новых материалов можно привести бинарные сплавы $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ с электронной проводимостью, имеющих термоэлектрическую добротность $ZT = 1.1$ в температурном интервале от 600 до 870 К, как и у лучших современных промышленно производимых материалов. Преимущества этих сплавов перед широко используемыми состоят в том, что они недороги, устойчивы к повышенным температурам, технологичны и не содержат ядовитых веществ.

Усилению рассеяния фононов и дальнейшему уменьшению решеточной теплопроводности скуттерудитов и клатратов, кроме нановключений, могут способствовать слабо связанные с остальной кристаллической матрицей атомы, молекулы или кластеры (так называемые болтающиеся частицы, «rattlers»). В наполненном скуттерудите $\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ n-типа двухвалентный Ва легко заполняет полости в структуре скуттерудита и весьма эффективно уменьшает его теплопроводность. Введение в такой скуттерудит небольшой доли Ni увеличивает концентрацию носителей и фактор мощности и ещё сильнее уменьшает теплопроводность, что приводит к существенному увеличению термоэлектрической добротности в образующемся материале типа $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ с x от 0 до 0.2. Добавление Ni приводит также к увеличению роли рассеяния на заряженных примесях по сравнению с рассеянием на акустических фононах. Термоэлектрическая добротность увеличивается от $ZT = 0.8$ при 800 К для $\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ до $ZT = 1.2$ в образце с содержанием никеля $x = 0.05$. В качестве болтающихся частиц использовались молекулы фуллерена, введенные в образцы скуттерудита CoSb_3 , что приводило при 350 К к почти двукратному увеличению термоэлектрической добротности по сравнению с чистым CoSb_3 . Но, этот эффект монотонно уменьшается с ростом температуры и становится пренебрежимо малым при температурах около 700 К.

Низкая величина теплопроводности характерна и для ряда органических соединений, но термоэлектрические свойства органических материалов пока еще изучены слабо, и способы повышения их термоэлектрической добротности разработаны недостаточно.

Наполненные скуттерудиты относятся к материалам типа ECPG. Наполненные скуттерудиты описываются общей химической формулой $\text{M}_x\text{T}_4\text{E}_{12}$, где М – щелочной, щелочноземельный, редкоземельный металл, индий или олово, Т – переходный металл VIII или VIV группы и Е – фосфор, мышьяк или сурьма. Гостевые атомы размещаются в пустоте большого размера, что может приводить к эффективному рассеянию фононов. Так как гостевые атомы связаны с атомами каркаса ионной связью, то их влияние на электронные свойства скуттерудита невелико. Среди различных наполненных скуттерудитов, наиболее перспективными термоэлектрическими материалами являются скуттерудиты-антимониды (по сравнению со скуттерудитами-фосфидами и скуттерудитами-арсенидами). Например, в скуттерудите $\text{LnFe}_3\text{CoSt}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) термоэлектрическая добротность ZT достигает значения 1.4 при температуре 1100 К. Температурные зависимости добротности скуттерудитов приведены на рис. 3 [13].

Полупроводниковые клатраты также являются перспективными материалами ЕСРГ. Несмотря на низкую теплопроводность, термоэлектрические свойства полупроводниковых клатратов довольно посредственные (наилучшее значение термоэлектрической добротности $ZT = 0.4$ при температуре 300 К достигнуто для $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$). Термоэлектрическая добротность разупорядоченных полупроводников и интерметаллидов приведена на рис. 4 [14].

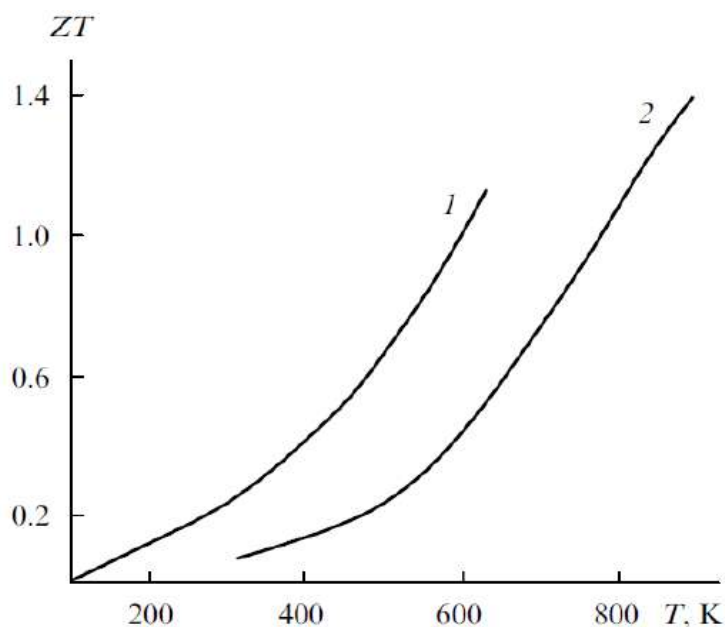


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрической добротности скуттерудитов [13]: 1 – $\text{Yb}_{0.19}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$; 2 – $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$

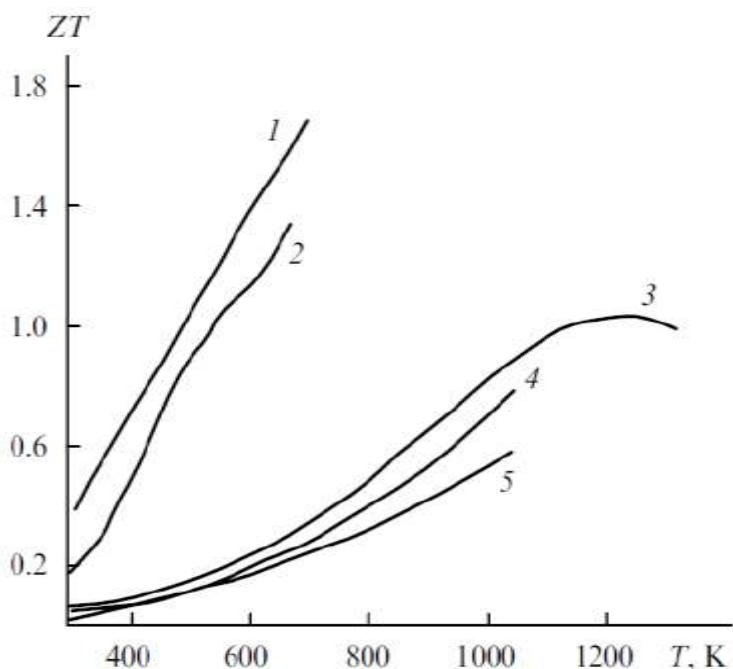


Рис. 4. Температурные зависимости термоэлектрической добротности некоторых разупорядоченных полупроводников и интерметаллидов [14]: 1 – $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$, 2 – Zn_4Sb_3 , 3 – $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, 4 – $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.4}\text{Te}_{1.6}$ и $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.5}\text{Te}_{1.5}$

В современных твердотельных термоэлектрических преобразователях энергии применяются преимущественно объемные материалы. Технологии тонких полупроводниковых пленок открывают перспективы создания миниатюрных устройств с более высокими функциональными возможностями. Так, например, локальное охлаждение или нагрев происходит приблизительно от 2 до 10 раз быстрее, чем в устройствах, созданных на основе объемных материалов [15]. Интенсивно развиваются технологии получения пленок методами молекулярно-лучевой эпитаксии и лазерной абляции [16].

3. Термодинамическая работоспособность и энергетический баланс термоэлектрического генератора

Под термодинамической работоспособностью принято понимать такие характеристики преобразователя энергии, которые позволяют сравнить фактическое количество работы, получаемое от преобразователя, с максимально возможным количеством работы, которое в принципе можно получить при данных условиях. В рассматриваемом нами случае теплота преобразуется в электрическую энергию, которая и является тем видом работы, который далее полезно используется во внешней нагрузке. Максимально возможное количество работы характеризуется термодинамическим КПД Карно, выраженным формулой (1). Количество электрической энергии, приходящееся на единицу теплоты, выражено формулой (17). Даже при условиях работы ТЭГ, близких к оптимальным, и $ZT = 2$ фактически получаемая работа составляет примерно четверть от максимально возможной. В силу такой относительно низкой термодинамической работоспособности внимания требует вопрос о том, насколько введение ТЭГ в тепловую схему энергоустановки скажется на ее режиме работы и какие дополнительные затраты энергии это повлечет. Ясно, что последние должны быть невелики по сравнению с получаемым эффектом, иначе использование данного вида генератора нецелесообразно. В рамках сравнительно общих данных о режиме работы основного агрегата получить точные количественные оценки вряд ли возможно, но вполне возможно выявить влияние ТЭГ на два параметра: температура теплоотводящей стенки T_w (наружной поверхности) основного агрегата и коэффициент теплоотдачи α системы охлаждения. В свою очередь величина T_w определяется температурой горячих контактов T_1 и термическим сопротивлением элементов, расположенных между горячим контактом и стенкой источника теплоты. Для достижения высокой эффективности это термическое сопротивление должно быть как можно меньше, чтобы величина T_1 была как можно ближе к T_w .

Предполагается, что ТЭГ установлен в пространстве между теплоотводящей поверхностью и поверхностью, охлаждаемой теплоносителем системы отвода теплоты. При этом количество теплоты целесообразно принять одинаковым для случаев энергоустановки с ТЭГ и без него, что вполне оправдано с точки зрения мощности основного агрегата.

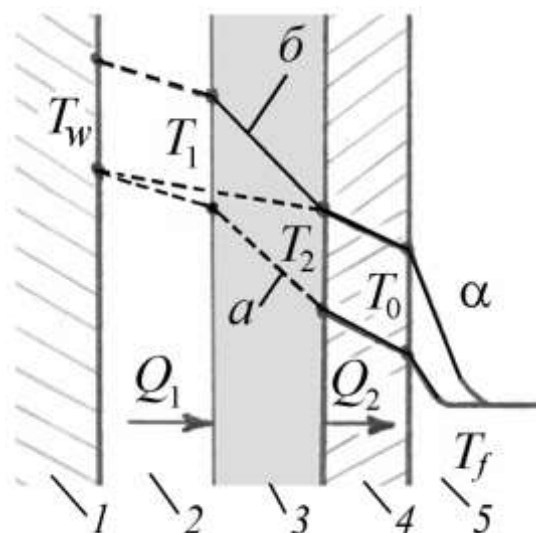


Рис. 5. Тепловая схема системы источник–ТЭГ–система охлаждения в условиях неизменной температуры источника (*а*) и неизменного коэффициента теплоотдачи (*б*): 1 – источник теплоты; 2 – зазор; 3 – ТЭГ; 4 – стенка между холодной поверхностью ТЭГ и охлаждающей жидкостью; 5 – канал охлаждения

Тепловая схема системы источник–ТЭГ–система охлаждения показана на рис. 5. Как температура горячего контакта T_1 , так и коэффициент теплоотдачи α могут изменяться в ограниченных пределах. Априори понятно, что установка ТЭГ либо приведет к увеличению температуры источника T_1 , либо потребует увеличения коэффициента теплоотдачи α , а, скорее всего, потребует увеличения и той, и другой величины. Увеличение температуры T_1 , а, следовательно, и температуры источника T_w , делает конструкцию основного агрегата более теплонапряженной. Увеличение коэффициента теплоотдачи потребует интенсификации теплообмена, и может привести к увеличению затрат энергии на функционирование системы охлаждения.

Элементарный энергобаланс ТЭГ рассмотрен, например, в работах [17, 18]. Здесь задачей анализа энергобаланса является определение основных соотношений, демонстрирующих изменение температуры горячих контактов T_1 и коэффициент теплоотдачи α системы охлаждения при вводе в конструкцию термоэлектрического модуля. Примем, что конструктивное исполнение ТЭГ таково, что термическими сопротивлениями стенок корпуса, прилегающих к горячим и холодным контактам можно пренебречь. Контактным термосопротивлением между холодной поверхностью ТЭГ и охлаждаемой стенкой также пренебрегаем. В рамках указанных приближений температура горячей поверхности ТЭГ равна температуре горячего контакта термоэлемента T_1 , а температура охлаждаемой стенки равна температуре холодного контакта T_2 (см. рис. 5).

Из общих соображений вне зависимости от конкретного механизма количество теплоты, передаваемого от единицы площади стенки к охлаждающей жидкости, в системе без ТЭГ равно

$$Q = \alpha_0(T_{20} - T_f), \quad (23)$$

где α_0 и T_{20} – значения коэффициента теплоотдачи α и температуры охлаждаемой стенки T_2 в случае без ТЭГ, T_f – температура охлаждающей жидкости.

Как было указано выше, теплоту, поступающую от источника считаем такой же, как и в системе без ТЭГ. Таким образом, на горячий контакт ТЭГ поступает теплота $Q_1 = Q$. Электрическая мощность составляет

$$W = \eta(T_1, T_2, ZT, m)Q_1. \quad (24)$$

От холодной поверхности отводится мощность

$$Q_2 = \frac{(T_2 - T_f)}{\frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha}} = (1 - \eta)Q_1, \quad (25)$$

где δ/λ – термическое сопротивление охлаждаемой стенки, δ и λ – толщина и коэффициент теплопроводности материала стенки.

Соотношения (23)–(25) позволяют установить связь между значениями α , T_1 и η при заданных m , ZT , T_f , T_{20} , Q , δ/λ . Для расчетов примем следующие значения: $T_f = 350$ К, $T_{20} = 500$ К, $Q = 10^4 \dots 10^5$ Вт/м². Соответствующие значения коэффициента теплоотдачи по порядку величины $\alpha_0 = 10^2 \dots 10^3$ Вт/(м²·К). При этих параметрах термическое сопротивление δ/λ мало. Например, при $\delta = 3$ см, $\lambda = 150$ Вт/(м·К) термическое сопротивление $\delta/\lambda = 2 \cdot 10^{-4} \ll 1/\alpha_0$.

Результаты расчетов приведены на рис. 6 для указанных выше условий при $ZT = 2$ и $ZT = 3$. Как можно видеть, влияние температуры T_1 является более существенным, чем влияние коэффициента теплоотдачи α . Введение ТЭГ в конструкцию практически не сказывается на ее рабочем режиме при нулевой генерации, то есть при $T_1 = T_2$, $W = 0$ и $\eta = 0$. При работе ТЭГ под нагрузкой с КПД $\eta \sim 10$ % изменения параметров α и T_1 уже значительны.

Как можно видеть по рис. 6, даже выход на режим генерации с весьма низким значением $\eta = 5$ % при сохранении рабочей температуры на прежнем уровне потребует более чем двукратного увеличения коэффициента теплоотдачи. Это влечет за собой увеличение затрат мощности на охлаждение, что может оказаться неприемлемым. Поэтому увеличение рабочей температуры горячих контактов, видимо, является неизбежным условием работы ТЭГ с $\eta = 10$ % и выше.

С точки зрения эффективности ТЭГ, увеличение температуры является, безусловно, благоприятным фактором. Однако, необходимо помнить, что такое увеличение ограничено рабочими параметрами конструкции основного агрегата. Поэтому для эффективного использования высоких температур источника теплоты необходимо реализовать условия, при которых разность температур источника T_w и приемника $T_h \approx T_1$ (горячая поверхность ТЭГ) минимальна. Проанализируем случай, когда между источником и приемником имеется вакуумный зазор. В этом случае механизмом переноса теплоты является тепловое излучение. В принципе, так как рассматриваются высокие температуры, то наличие относи-

тельно разреженного газа в зазоре не сильно влияет на картину теплообмена; доминирующим механизмом теплопередачи является излучение.

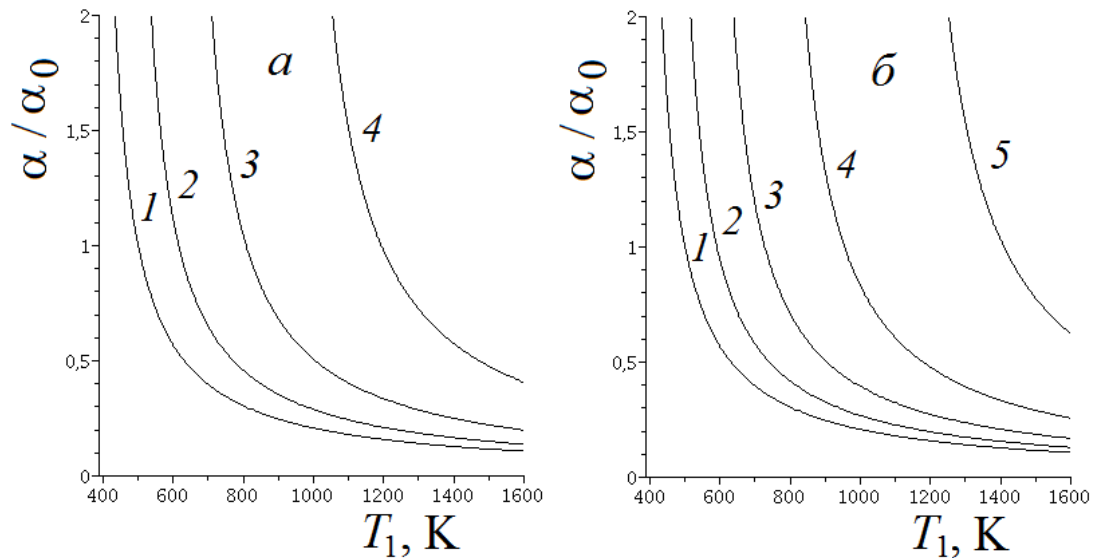


Рис. 6. Изолинии постоянного КПД при $ZT = 2$ (а) и $ZT = 3$ (б): 1 – линия нулевой генерации; 2 – $\eta = 5\%$; 3 – $\eta = 10\%$; 4 – $\eta = 15\%$; 5 – $\eta = 20\%$

В случае лучистого теплообмена тепловой поток между поверхностью стенки и горячей поверхностью ТЭГ определяется формулой [19]

$$Q = \sigma_{SB} \frac{\frac{\varepsilon_w}{A_w} T_w^4 - \frac{\varepsilon_h}{A_h} T_h^4}{\frac{1}{A_w} + \frac{1}{A_h} - 1}, \quad (26)$$

где σ_{SB} – постоянная Стефана–Больцмана, ε_w и A_w – степень черноты и коэффициент поглощения стенки, ε_h и A_h – степень черноты и коэффициент поглощения горячей поверхности ТЭГ.

Коэффициент теплопередачи

$$k = Q / (T_w - T_h) \quad (27)$$

должен быть как можно выше.

Для непрозрачных твердых тел выполняется закон Кирхгофа, устанавливающий равенство коэффициентов поглощения степеням черноты, то есть $\varepsilon_w = A_w$, $\varepsilon_h = A_h$. Если обе поверхности являются черными телами ($\varepsilon_w = A_w = 1$, $\varepsilon_h = A_h = 1$), то

$$Q = \sigma_{SB} (T_w^4 - T_h^4). \quad (28)$$

Поток тепла, выраженный формулой (1.28), соответствует закону Стефана–Больцмана для излучения абсолютно черного тела и является максимальным для случая непрозрачных тел, разделенных зазором относительно большой (по сравнению с харак-

терной длиной волны) толщины. В случае узкого зазора может быть реализован перенос тепла затухающими фотонами ближней зоны излучения [20]. В этом случае поток лучистого тепла может быть на порядки выше, чем поток излучения по закону Стефана–Больцмана. К сожалению, рассчитывать на этот способ интенсификации лучистого теплообмена при высоких температурах (> 500 K) вряд ли возможно, так как указанный эффект замечен при очень малых зазорах ~ 1 мкм.

Нами предложен другой способ, который заключается в модификации свойств горячей поверхности, а именно нанесении покрытий, препятствующих обратному переизлучению. Такие оптические свойства поверхностей соответствуют так называемому адсорберу [21], а эффект «удержания» излучения в чем-то схож с известным парниковым эффектом. Если принять для адсорбера $A_h = 1$, $\varepsilon_h \ll A_h$ а источник считать абсолютно черным телом, то

$$Q \approx \sigma_{SB} T_w^4, \quad (29)$$

что при $T_h \approx T_w$ дает значительно большее значение, чем по формуле (28).

Данный метод интенсификации позволит значительно увеличить коэффициент теплопередачи k и реализовать режим с $T_h \approx T_w$, который необходим для высокоэффективной генерации электроэнергии при высоких температурах. Дальнейшее подробное изучение возможности реализации эффективного адсорбера представляется одной из реальных возможностей увеличения электрической эффективности ТЭГ в высокотемпературных системах. Проблема адсорбера, скорее всего, лежит в области нанотеплофизики [22, 23] и наноплазмоники [24]. При этом необходимо учитывать возможности материалов при высоких температурах.

Заключение

Высокие температуры являются благоприятным фактором для эффективного использования термоэлектрического преобразования высокотемпературного тепла. Для использования потенциальных возможностей в полной мере необходима интенсификация лучистого теплообмена, например, с помощью адсорбера излучения в виде покрытия, наносимого на горячую поверхность ТЭГ.

Термоэлектрические технологии активно развиваются ведущими производителями и исследовательскими лабораториями в области энергомашиностроения, что говорит об их высоком инновационном потенциале, в особенности для «зелёной» энергетики. Отметим, что возможно комбинированное термоэлектрическое преобразование тепловой и солнечной энергии [25] при использовании высокоэффективных узкозонных фотопреобразователей на основе структур GaSb и GaAs/Ge, характеризующиеся увеличенными значениями фототока и напряжения холостого хода. Термофотоэлементы на основе указанных структур достигают эффективности соответственно 25 и 16 % при температуре излучения чер-

ного тела $T = 1473$ К и при условии стопроцентного возврата тепловых фотонов к эмиттеру.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках программы «Организация проведения научных исследований», проект № 1145.

Список литературы

1. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1957. 494 с.
2. Бернштейн А.С. Термоэлектрические генераторы. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1956. 47 с.
3. Поздняков Б.С., Коптелов Е.А. Термоэлектрическая энергетика. М.: Атомиздат, 1974. 264 с.
4. Коржуев М.А. О конфликте двигателей внутреннего сгорания и термоэлектрических генераторов при рекуперации тепловых потерь в автомобилях // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 4. С. 8-15.
5. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180, № 8. С. 821-838. DOI: [10.3367/UFNr.0180.201008b.0821](https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201008b.0821)
6. Епремян А.О., Арутюнян В.М., Ваганян А.И. Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 5 (25). С. 7-18.
7. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута. М.: Наука, 1972. 320 с.
8. Снарский А.А., Сарычев А.К., Безсуднов И.В., Лагарьков А.Н. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, вып. 5. С. 677-683.
9. Харламов В.Ф. Термоэлектрическая добротность материалов, состоящих из частиц полупроводника или металла // ЖЭТФ. 2013. Т. 144, вып. 1 (7). С. 97-103.
10. Прокофьева Л.В., Пшенай-Северин Д.А., Константинов П.П., Шабалдин А.А. Оптимальный состав твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ для n-ветви термогенератора // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, вып. 8. С. 1009-1012.
11. Алиев Ф.Ф., Гасанов Г.А. Влияние самария на термоэлектрическую добротность твердых растворов $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, вып. 3. С. 313-316.
12. Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Пшенай-Северин Д.А., Константинов П.П., Шабалдин А.А. Резонансные состояния, тяжелые квазичастицы и термоэлектрическая эффективность материалов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, вып. 7. С. 889-895.

13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах: пер. с англ. М.: Мир, 1987-1988. 408 + 696 + 564 с.
14. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 1. С. 3-21.
15. Tellier C.R., Tosser A.J. Size effects in thin films. Amsterdam–Oxford–New York: Elsevier, 1982. 310 p.
16. Григорьянц А.Г., Мисюров А.И., Шупенев А.Е. Особенности формирования субмикронных пленок теллурида висмута методом импульсного лазерного осаждения // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. № 6 (6). С. 130-135. DOI: [10.18698/2308-6033-2012-6-234](https://doi.org/10.18698/2308-6033-2012-6-234)
17. Шостаковский П. Термоэлектрические источники альтернативного электропитания // Компоненты и технологии. 2010. № 12. С. 131-138.
18. Виноградов С.В., Халыков К.Р., Нгуен К.Д. Методика расчета и оценки параметров экспериментального термоэлектрического генератора // Вестник АГТУ. Сер.: Морская техника и технология. 2011. № 1. С. 84-91.
19. Теория тепломассообмена / под ред. А.И. Леонтьева. М.: Из-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1997. 683 с.
20. Левин М.Л., Рытов С.М. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. М.: Наука, 1967. 308 с.
21. Дмитриев А.С. Тепловые процессы в наноструктурах: учеб. пособие. М.: Издательский дом МЭИ, 2012. 303 с.
22. Zhang Z.M. Nano / Microscale Heat Transfer. New York: McGraw-Hill, 2007. 504 p.
23. Дмитриев А.С. Введение в нанотеплофизику. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 790 с.
24. Stockman M.I. Nanoplasmonics: The physics behind the applications // Physics Today. 2011. Vol. 64, iss. 2. P. 39-44.
25. Хвостиков В.П., Хвостикова О.А., Газарян П.Ю., Шварц М.З., Румянцев В.Д., Андреев В.М. Термофотоэлектрические преобразователи теплового и концентрированного солнечного излучения // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38, вып. 8. С. 988-993.

Maximum Efficiency of Thermoelectric Heat Conversion in High-Temperature Power Devices

V.I. Khvesyuk¹, D.A. Ostanko¹, A.S. Skryabin¹,
P.A. Tsygankov¹, R.I. Chelmodeev¹,
A.Yu. Chirkov^{1,*}

[*chirkov@bmstu.ru](mailto:chirkov@bmstu.ru)

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Keywords: thermoelectric converter, heat balance, the Seebeck effect, aircraft, heat radiation

Modern trends in development of aircraft engineering go with development of vehicles of the fifth generation. The features of aircrafts of the fifth generation are motivation to use new high-performance systems of onboard power supply. The operating temperature of the outer walls of engines is of 800–1000 K. This corresponds to radiation heat flux of 10 kW/m². The thermal energy including radiation of the engine wall may potentially be converted into electricity. The main objective of this paper is to analyze if it is possible to use a high efficiency thermoelectric conversion of heat into electricity. The paper considers issues such as working processes, choice of materials, and optimization of thermoelectric conversion. It presents the analysis results of operating conditions of thermoelectric generator (TEG) used in advanced high-temperature power devices. A high-temperature heat source is a favorable factor for the thermoelectric conversion of heat. It is shown that for existing thermoelectric materials a theoretical conversion efficiency can reach the level of 15–20% at temperatures up to 1500 K and available values of Ioffe parameter being $ZT = 2-3$ (Z is figure of merit, T is temperature). To ensure temperature regime and high efficiency thermoelectric conversion simultaneously it is necessary to have a certain match between TEG power, temperature of hot and cold surfaces, and heat transfer coefficient of the cooling system. The paper discusses a concept of radiation absorber on the TEG hot surface. The analysis has demonstrated a number of potentialities for highly efficient conversion through using the TEG in high-temperature power devices. This work has been implemented under support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation; project No. 1145 (the programme “Organization of Research Engineering Activities”).

References

1. Ioffe A.F. *Fizika poluprovodnikov* [Physics of semiconductors]. Moscow-Leningrad, AN SSSR Publ., 1957. 494 p. (in Russian).

2. Bernshtein A.S. *Termoelektricheskie generatory* [Thermoelectric generators]. Moscow-Leningrad, Gosenergoizdat Publ., 1956. 47 p. (in Russian).
3. Pozdnyakov B.S., Koptelov E.A. *Termoelektricheskaya energetika* [Thermoelectric energetics]. Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 264 p. (in Russian).
4. Korzhuev M.A. About conflict of internal combustion engines and thermoelectric generators during recovery of heat losses in cars. *Pis'ma v ZhTF = Technical Physics Letters*, 2011, vol. 37, iss. 4, pp. 8-15. (in Russian).
5. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *UFN*, 2010, vol. 180, no. 8, pp. 821-838. (English version of journal: *Physics-Uspekhi*, 2010, vol. 53, no. 8, pp. 789-803. DOI: [10.3367/UFNe.0180.201008b.0821](https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821)).
6. Epremyan A.O., Arutyunyan V.M., Vaganyan A.I. Figure of merit of modern semiconducting thermoelectric materials. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya = Alternative energy and ecology*, 2005, no. 5, pp. 7-18. (in Russian).
7. Gol'tsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. *Poluprovodnikovye termoelektricheskie materialy na osnove tellurida vismута* [Semiconductor thermoelectric materials based on bismuth telluride]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 320 p. (in Russian).
8. Snarskii A.A., Sarychev A.K., Bezsudnov I.V., Lagar'kov A.N. Thermoelectric figure of merit for bulk nanostructured composites with distributed parameters. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2012, vol. 46, no. 5, pp. 677-683. (English version of journal: *Semiconductors*, 2012, vol. 46, iss. 5, pp. 659-665. DOI: [10.1134/S106378261205020X](https://doi.org/10.1134/S106378261205020X)).
9. Kharlamov V.F. Thermoelectric figure of merit of a material consisting of semiconductor or metal particles. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 2013, vol. 144, no. 1, pp. 97-103. (English version of journal: *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2013, vol. 117, iss. 1, pp. 83-88. DOI: [10.1134/S106377611306006X](https://doi.org/10.1134/S106377611306006X)).
10. Prokof'eva L.V., Pshenai-Severin D.A., Konstantinov P.P., Shabaldin A.A. Optimum composition of a $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ alloy for the n -type leg of a thermoelectric generator. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2009, vol. 43, no. 8, pp. 1009-1012. (English version of journal: *Semiconductors*, 2009, vol. 43, iss. 8, pp. 973-976. DOI: [10.1134/S1063782609080016](https://doi.org/10.1134/S1063782609080016)).
11. Aliev F.F., Hasanov H.A. Influence of samarium on the thermoelectric figure of merit of $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ alloys. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2012, vol. 46, no. 3, pp. 313-316. (English version of journal: *Semiconductors*, 2012, vol. 46, iss. 3, pp. 298-301. DOI: [10.1134/S1063782612030037](https://doi.org/10.1134/S1063782612030037)).
12. Prokofieva L.V., Ravich Yu.I., Pshenay-Severin D.A., Konstantinov P.P., Shabaldin A.A. Resonance states, heavy quasiparticles, and the thermoelectric figure of merit of IV–VI materials. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2012, vol. 46, no. 7, pp. 889-895. (English version of journal: *Semiconductors*, 2012, vol. 46, iss. 7, pp. 866-872. DOI: [10.1134/S1063782612070160](https://doi.org/10.1134/S1063782612070160)).

13. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*. 4th ed. London, Oxford University Press, Ely House, 1975. 1127 p. (Russ. ed.: Wells A.F. *Strukturnaya neorganicheskaya khimiya. V 3-kh tomakh*. Moscow, Mir Publ., 1987-1988. 408 + 696 + 564 p.).
14. Shevel'kov A.V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials. *Uspekhi khimii* = *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 1, pp. 3-21. DOI: [10.1070/RC2008v077n01ABEH003746](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746) (in Russian).
15. Tellier C.R., Tosser A.J. *Size effects in thin films*. Amsterdam–Oxford–New York, Elsevier, 1982. 310 p.
16. Grigor'yants A.G., Misyurov A.I., Shupenev A.E. Formation Features of Submicron Bismuth Telluride Films by Pulsed Laser Deposition Method. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii* = *Engineering Journal: Science and Innovation*, 2012, no. 6, pp. 130-135. DOI: [10.18698/2308-6033-2012-6-234](https://doi.org/10.18698/2308-6033-2012-6-234) (in Russian).
17. Shostakovskii P. Thermoelectric sources of alternative power supply. *Komponenty i tekhnologii* = *Components & Technologies*, 2010, no. 12, pp. 131-138. (in Russian).
18. Vinogradov S.V., Khalykov K.R., Nguen K.D. Method of calculation and estimation of parameters of the experimental thermoelectric generator. *Vestnik AGTU. Ser.: Morskaya tekhnika i tekhnologiya* = *Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Marine engineering and technologies*, 2011, no. 1, pp. 84-91. (in Russian).
19. Leont'ev A.I., ed. *Teoriya teplomassoobmena* [Heat and mass transfer theory]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1997. 683 p. (in Russian).
20. Levin M.L., Rytov S.M. *Teoriya ravnovesnykh teplovykh fluktuatsii v elektrodinamike* [Theory of equilibrium thermal fluctuations in electrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1967. 308 p. (in Russian).
21. Dmitriev A.S. *Teplovye protsessy v nanostrukturakh: ucheb. posobie* [Thermal processes in nanostructures: textbook]. Moscow, MEI Publishing House, 2012. 303 p. (in Russian).
22. Zhang Z.M. *Nano / Microscale Heat Transfer*. New York, McGraw-Hill, 2007. 504 p.
23. Dmitriev A.S. *Vvedenie v nanoteplofiziku* [Introduction to nano thermal physics]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znanii Publ., 2015. 790 p. (in Russian).
24. Stockman M.I. Nanoplasmonics: The physics behind the applications. *Physics Today*, 2011, vol. 64, iss. 2, pp. 39-44.
25. Khvostikov V.P., Khvostikova O.A., Gazaryan P.Yu., Shvarts M.Z., Rumyantsev V.D., Andreev V.M. Thermophotovoltaic cells for conversion of thermal radiation and concentrated sunlight to electricity. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2004, vol. 38, no. 8, pp. 988-993. (English version of journal: *Semiconductors*, 2004, vol. 38, iss. 8, pp. 950-955. DOI: [10.1134/1.1787118](https://doi.org/10.1134/1.1787118)).