

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ ДВУХКАСКАДНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО АГРЕГАТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*М.Б. Набиев., **М.З.Худойбердиева., ***И.С.Ходиев., ****D.O.Yigitaliyeva

*Ферганский государственный университет, г.Фергана, Республика Узбекистан.

mbnabiyev52@gmail.com

**Докторант Фер.ГУ., М.З.Худойбердиева

***И.С,Ходиев- Магистр,Фер.ГУ

****D.O.Yigitaliyeva magistrant Фер.ГУ

dilshodayigitaliyeva@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований погрешностей, возникающих при измерении термоэлектрических свойств материалов абсолютным методом в интервале температур 500°C –700 °C. Определено что при температурах 500°C –700°C, применение градиентных радиационных экранов становится не эффективным – погрешность в измерениях теплопроводности возрастает до 25 –30 % . По этому исследована эффективность для снижения погрешности таких измерений путем применения порошковых теплоизолирующих материалов. Установлено, что их использование в сочетании с градиентными тепловыми экранами позволяет снизить величину погрешностей до 1.5 – 5.5%

Ключевые слова: измерения, абсолютный метод, термоэлектрические параметры, погрешности.

MEASUREMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MATERIALS AND INVESTIGATION OF A TWO-STAGE THERMOELECTRIC UNIT AT HIGH TEMPERATURES

*M.B.Nabiev.,**M.Z.Khudoyberdieva.,***I.S. Khodiev., ****D.O.Yigitaliyeva

*Fergana State University, g.Fergana, Republic of Uzbekistan.

mbnabiyev52@gmail.com

**Doctoral student Fer.GU., M.Z.Khudoyberdieva

***I.S.Khodiev- Master, Fer.GU

****D.O. Yigitaliyeva master student Fer.GU.,

dilshodayigitaliyeva@gmail.com

ABSTRACT

The results of the study of the errors of the driver when measuring the thermoelectric properties of the material using the absolute method in the temperature range of 500°C -700°C. It is determined that at temperatures of 500°C - 700°C, the application of gradient radiation screens is ineffective - the error in thermal conductivity measurements increases to 25 - 30%. It is established that the use and combination of gradient thermal screens allows to reduce the size of errors to 1.5 – 5,5%.

Key words: measurement, absolute method, thermoelectric parameters, errors.

MATERIALLARNING TERMOELEKTR XUSUSIYATLARINI O'LCHASH VA IKKI POG'ONALI TERMOELEKTR QURILMANI YUQORI HARORATDA TEKSHIRISH.

*M.B. Nabiev., **M.Z.Xudoyberdiyeva., ***I.S.Xodiyev., ****D.O.Yigitaliyeva.

*Farg'ona davlat universiteti, Farg'ona, O'zbekiston Respublikasi
mbnabiyev52@gmail.com

**Fer.DU doktoranti.M.Z.Xudoyberdiyeva

***I.S.Xodiyev-Magistr,Fer.GU.,

****D.O.Yigitaliyevamagistrant Fer.GU.,

dilshodayigitaliyeva@gmail.com

ANNOTATSIYA

500 °C -700 °C harorat oralig'ida mutlaq absolyut usulda materiallarning termoelektrik xususiyatlarini o'lchashda, yuzaga keladigan xatolarni o'rganish natijalari keltirilgan. Aniqlanishicha, 500°C–700°C haroratda gradient nurlanish ekranlaridan foydalanish samarasiz bo'lib qoladi - issiqlik o'tkazuvchanligini o'lchashdagi xatolik 25–30 % gacha ko'tariladi. Shuning uchun bunday o'lchovlarning xatosini kamaytirish samaradorligini, kukunli issiqlik izolyatsiyalovchi materiallar yordamida o'rganildi. Ularni gradient termal ekranlar bilan birgalikda ishlatish xatolik, 1,5 -5,5% gacha kamaytirishi mumkinligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: o'lchovlar, absolyut usul, termoelektrik parametrlar, xatolar.

KIRISH (ВВЕДЕНИЕ/INTRODUCTION) / (LITERATURA ANALYSIS/ (METHODS))

Основные положения теории термоэлектрического преобразования энергии с помощью полупроводников были сформулированы примерно шесть-десять лет тому назад Абрамом Федоровичем Иоффе и его учениками в [1-4]. Предложенные учеными в те годы теллуриды и селениды висмута остаются одними из лучших на сегодня термоэлектрических материалов. К настоящему времени достигнуты значительные успехи в создании термоэлектрических генераторов и охладителей, сформированных на базе различных полупроводниковых материалов *n*- и *p*- типа, изданы монографии, труды конференций, обзорные статьи, многочисленные публикации, получено огромное количество патентов и авторских свидетельств.

Среди последних работ в этой области отметим, представлен анализ исследований термоэлектрических материалов, проведенных в последние годы, и обсуждены перспективы применения таких материалов в различных областях. Изложены также некоторые результаты, полученные авторами обзора [5-8]. Основное внимание уделено анализу термоэлектрической добротности (эффективности) Z и критерия zT , введенных А. Ф. Иоффе соответствующие публикации. Наряду традиционными термоэлектрическими материалами изучаются и новые, которым нами уделено особое внимание, так как темпы роста эффективности термоэлектрического преобразования энергии оставляют желать лучшего. Общеизвестно, что добротность термоэлектрического материала Z определяется выражением

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}$$

Где α , σ и χ — коэффициент термоэдс, электропроводности и теплопроводности материала, соответственно. [5,6]. В режиме работы термоэлектрического преобразователя в качестве источника электроэнергии, когда сопротивление нагрузки и внутреннее сопротивление термоэлемента равны, КПД преобразования η выражается формулой [3-6,8,9].

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot \frac{T_G - T_x}{0,75T_G + 0,25T_x + 2/z},$$

т. е. увеличение добротности элемента ведет к увеличению КПД преобразования. Здесь T_G и T_x — температуры горячего и холодного спаев термоэлемента, соответственно.

Лучшими объемными материалами для термоэлементов, работающими в низкотемпературной области (до 600 К), по-прежнему считаются материалы на

основе соединений висмута (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Sb_3) и их твердых растворов. Максимум добротности этих материалов достигает $(3-3,2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Однако сегодня к термоэлектрическим материалам предъявляются новые требования, которые значительно превосходят указанные значения. Ниже приведено: на рис-1 анализ основных характеристик термоэлектрических материалов.

Согласно сформулированным в США требованиям, добротность термоэлектрического материала при температурах, близких к комнатной, должна достигать значений $Z \sim 10 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$. (критерий Иоффе $zT \approx 3$). Для получения таких больших значений z осуществляется поиск новых перспективных полупроводниковых соединений и твердых растворов. Для массового использования термоэлементов очень важно найти существенно более дешевые материалы. В ряде работ для повышения добротности твердых растворов на основе соединений висмута используется легирование различными примесями. Общая характеристика проблемы. / General characteristics of the problem/. Создание новых термоэлектрических материалов, эффективных при повышенных температурах является одной из важных задач термоэлектричества [5-8]. Для ее решения необходимы методы и оборудование, которым измеряются по возможности, высокой точностью.

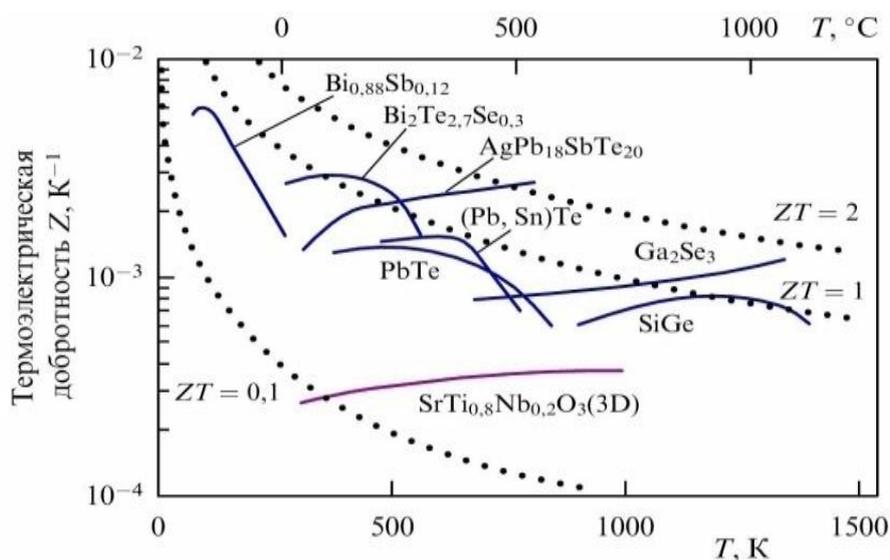


Рис-1. Показано термоэлектрическая добротность ряда используемых и перспективных материалов [4]

В работах [5-8] показано, что для обеспечения приемлемой точности измерений эффективным является абсолютный метод с применением специальных градиентных радиационных экранов. При определении добротности материала таким методом погрешность при температурах до 500°C - 700°C составляет не более 4.7%. При более высоких температурах применение радиационных экранов становится неэффективным, погрешности измерений

резко возрастают.

В работе [8,9] проведены исследования термоэлектрических свойств монокристаллов твердых растворов системы $Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$, содержащих от 0 до 100 мол. % Bi_2Te_3 , в области 100-700 К. Для монокристаллов, содержащих от 20 до 90 мол. % Bi_2Te_3 , $z_{max} = 2,5 \dots 3,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ при 280-380 К. При температурах выше 300К добротность твердых растворов, содержащих свыше 60 мол. % Sb_2Te_3 , более высокая, чем для кристаллов с меньшим содержанием Sb_2Te_3 . Дальнейшее повышение добротности монокристаллов при низких температурах возможно их легированием Bi_2Se_3 . Самую высокую добротность имеет система $Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$, содержащая 75 мол. % Bi_2Te_3 ($z_{max} = 3,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ при 280К). Для температур ниже 200К высокоэффективными термоэлектрическими материалами являются твердые растворы $n-(Bi,Sb)_2Te_3$ [7,9].

Целью настоящей работы является /The purpose of this work is/ исследование физических факторов, приводящих к возрастанию погрешностей при температурах до 900 °С, нахождение путей снижения их влияния на точность измерений, разработка точных методов измерения термоэлектрических свойств материалов и создание на их основе соответствующего измерительного оборудования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА / (EXPERIMENTAL TECHNIQUE)

Эксперименты по исследованию высокотемпературных режимов термоэлектрического охлаждения были проведены на двухкаскадной термоэлектрической батарее, на рабочем спае которой располагался макет пассивного (без внутреннего тепловыделения) термостатируемого объекта.

В качестве веществ для каскадов использовались термоэлектрические материалы, на основе $(Bi_{0,25}Sb_{0,75})_2Te_3$ $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ оптимизированные для диапазонов температур работы каскадов. [7,8,9]

На рис.2. Показано основой экспериментальной установки являлась камерная лабораторная печь типа СНОЛ 2,5.1/11-И2. Внутренняя часть печи заполнялась специальной термоизоляцией, основу которой составляла базальтовая вата смеси с раздробленным материалом теплостойких кирпичей (ультра легковые). Толщина внутри теплоизоляции устанавливался латунный радиатор, имеющий контакт с внешним металлическим кожухом.

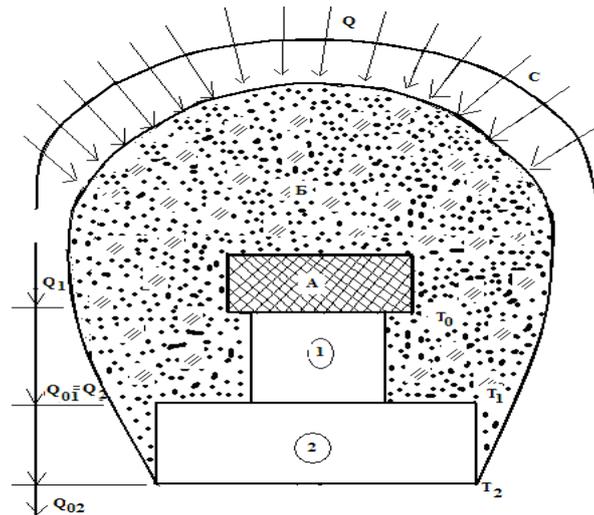


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования двухкаскадного термоэлектрического агрегата при высоких температурах

Q - тепловой поток, количество тепла: Q_1 - холодопроизводительность 1 каскада:

Q_{01} - тепловыделение 1 каскада: Q_2 - холодопроизводительность 2 каскада:

Q_{02} - тепловыделение 2 каскада: (1) - первый холодный каскад, (2) - второй горячий каскад, А - охлаждающий объект, Б - теплоизоляция из базальтовой ваты, С - кожух термостатированной камеры печи, T_0 , T_1 , T_2 - температуры холодного, промежуточного горячего спая двухкаскадной батареи.

Равномерное температурное поле на поверхности кожуха обеспечивалось теплоизлучением стенок печи. На радиаторе устанавливалась двухкаскадная термобатарея с каскадами, оптимизированными под определенный температурный интервал. На рабочем (холодном) спая термобатареи располагался макет термостатируемого объекта - кубик объемом 2 см^3 , выполненный из меди. Контакты рабочего спая термобатареи с термостатируемым объектом и горячего спая с радиатором осуществлялись через телевизионную слюду толщиной 20 микрон, смоченную силиконовым маслом. Уплотнение крышки камеры производилось с помощью винтового механизма. Измерения температур производилось хромель-копелевыми специально градуированными термопарами диаметром 0,2 мм.

Нагревательная печь имела автоматическую регулировку температур. Энергопитание термобатареи осуществлялось от источника постоянного тока типа ТЭС-12, БП 45, БП46. Определение тепловых и энергетических характеристик производилось цифровыми регистрирующими приборами типа В-7-18 и Щ-1413.

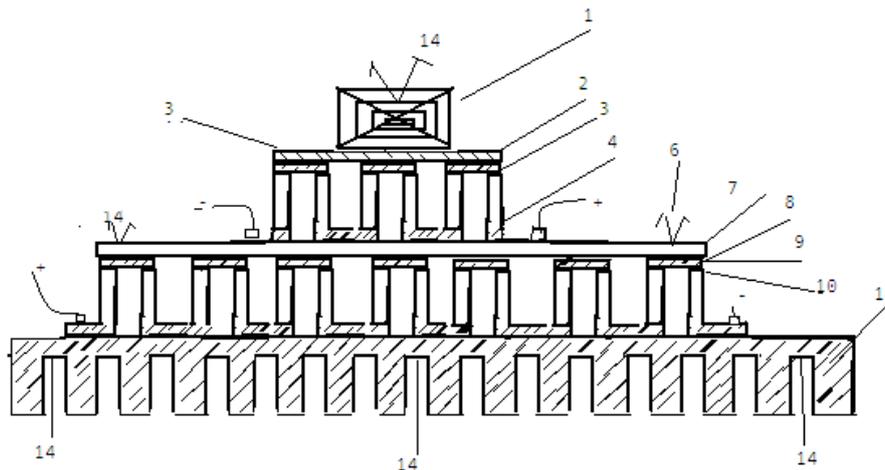


Рис.3. Схема двухкаскадной термоэлектрической батареи при высоких температурах.

1-нагрузка куб из меди,2-медьная фольга на керамическом основе,3-коммутационная шины,
4-ветви термоэлементов для второго каскада,5-токовводы для первого каскада,6-термопар,
7-керамическая пластинка,8-ветви термоэлементов для первого каскада,
9-припой(сплавы),10- коммутационная шины,11-12 токовводы для второго каскада,14-место для корольковдифференциальных термопар втепловыделяющих сторон,где радиатор из меди.

NATIJARLAR (РЕЗУЛЬТАТЫ/ RESULTS)

В результатах проведенных экспериментов по работе двухкаскадной термоэлектрической батареи при высоких температурах был получен максимальный перепад температур в режиме максимальной холодопроизводительности, равный $\Delta T_{\text{макс}} = 154 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Такой перепад температур на двухкаскадных термоэлементах был бы достижимым в области низких температур. В этой области температур такой перепад возможно было бы осуществить лишь 5÷7 каскадными термобатареями, что при холодопроизводительности в 1 Вт (в нашем эксперименте) представляло бы собой инженерно нецелесообразную конструкцию. На рис.2. Схема двухкаскадной термоэлектрической батареи при высоких температурах. Сама по себе работа была технологически сложна, особенно в виду трудностей осуществления коммутации и хороших межкаскадных тепловых сопряжений

при высоких температурах. Этим можно объяснить экспериментально низкий результат по ΔT на втором каскаде. Здесь был получен перепад 64° вместо 83° по расчету. Кроме того, эффективность второго каскада могла быть выше при применении литых образцов, вместо прессованных в заводских условиях, обладающих более низкой добротностью. Однако, в лабораторных условиях не удалось создать надежной коммутации для литых образцов.

Вышеприведенные цифры относились к максимальной искусственно созданной температуре окружающей среды ($T_c = 241^\circ C$).

Для иллюстрации термодинамики процесса влияния температуры горячего спая и окружающей среды на эффективность охлаждения эта зависимость была экспериментально исследована при различных температурах окружающей среды (см. рис. 4).

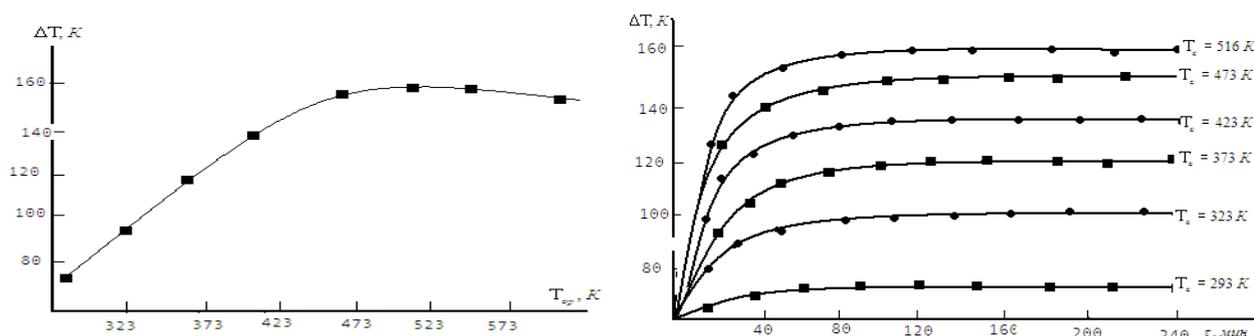


Рис.4. Зависимость влияния температуры горячего спая и окружающей среды на эффективность охлаждения при различных температурах окружающей среды.

Таким образом, впервые экспериментально доказана принципиальная возможность эффективной работы термоэлектрических охладителей при высоких температурах окружающей среды.

МУНОКАМА (ОБСУЖДЕНИЕ / DISCUSSION)

1. Исследованы погрешности при измерениях теплопроводности абсолютным методом при температурах до $500-700^\circ C$. Установлено, что использование только базальтовая вата для минимизации потерь тепла с поверхности образца приводит к погрешностям до $25 - 30\%$.

Рассчитаны величины погрешностей при измерении теплопроводности в случае использования теплоизоляционной засыпки. Для рассмотренной модели измерительного устройства они составляют 1.5 – 5.5 %.

2. Таким образом, впервые экспериментально доказана принципиальная возможность эффективной работы термоэлектрических охладителей при высоких температурах окружающей среды.

3. Вышеприведенные цифры относились к максимальной искусственно созданной температуре окружающей среды ($T_c = 241 \text{ }^\circ\text{C}$).

XULOSA (ЗАКЛЮЧЕНИЕ / CONCLUSION)

1. В результатах проведенных экспериментов по работе двухкаскадной термоэлектрической батареи при высоких температурах был получен максимальный перепад температур в режиме максимальной холодопроизводительности, равный $\Delta T_{\text{макс}} = 154 \text{ }^\circ\text{C}$. Такой перепад температур на двухкаскадных термоэлементах был бы достижимым в области низких температур.

2. Этим можно объяснить экспериментально низкий результат по ΔT на втором каскаде. Здесь был получен перепад 64° вместо 83° по расчету. Кроме того, эффективность второго каскада могла быть выше при применении литых образцов, вместо прессованных в заводских условиях, обладающих более низкой добротностью. Однако, в лабораторных условиях не удалось создать надежной коммутации для литых образцов.

ADABIYOTLAR RO‘YXATI (ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES).

[1]. E.K. Iordanishvili., V.P. Babin. (1983). Non-stationary processes in thermoelements and thermomagnetic energy conversion systems. The science. 33-104, 105-106.

[2]. J. V.P. Babin., E.K. Iordanishvili., M.B. Nabiev., Kh.O. Olimov. (1988). Journal of Technical Physics 58.1796-1798.

[3]. Iordanishvili E.K. (2000). Thermoelectricity: from the past to the future // Thermoelectricity. (1) 6-21.

[4]. J.R. Sootsman, D.Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, (2009). New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, Angewandte Chemie International Edition 48 (46), 8616 – 8639.

[5]. Anatychuk L.I. Installation for measuring the properties of semiconductor

thermoelectric material (2010). // Thermoelectricity. (3). 43-51.

[6]. M. B. Nabiev, Ya. Usmonov. et al. (2013). Alloying of thermoelectric material Bi₂Te₃-Bi₂Se₃. Fundamental and applied problems of science. Proceedings of the VIII International Symposium.4.(8),27-44.

[7].M.B.Nabiyev. (2020).Extreme operating modes of semiconductor thermoelements and devices based on them. Monograph.Classic.S.120.

[8].M.B.NABIEV.,Y.USMANOV.(2021).DOPING OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ FOR PHOTO-THERMO CONVERTERS OF SOLAR RADIATION, Proceedings of the international scientific conference “New materials and solar technologies” 2.(2),69- 76.

[9]. M. B. NABIEV, Ya.(2022). ALLOYING OF THERMO ELECTRIC MATERIALS BASED ON Bi₂Te₃ - Sb₂Te₃ FOR THERMAL CONVERTERS. “YARIMOKAZGICHLAR PHYSICS, MICROVA NANO ELECTRONICANING FUNDAMENTAL VA AMALII MUAMMOLARI” Proceedings of the I-international scientific conference 1.(1).77-78.