



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

**MĚŘENÍ A VYHODNOCOVÁNÍ VÝKONOVÝCH
PARAMETRŮ TERMoeLEKTRICKÉHO GENERÁTORU
MALÉHO VÝKONU**

EVALUATION OF THE POWER OUTPUT CHARACTERISTICS OF THE SMALL-SCALE THERMOELECTRIC GENERATOR

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Frank

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Marian Brázdil

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Vojtěch Frank**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojírenského inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Marian Brázdil**
Akademický rok: 2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Měření a vyhodnocování výkonových parametrů termoelektrického generátoru malého výkonu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Termoelektrické generátory umožňují přímou přeměnu tepla na elektrickou energii. V případě kotlů na tuhá paliva by bylo možné přeměnit odpadní teplo spalin na elektřinu a napájet jí elektrické komponenty kotlů, případně jí ukládat. Došlo by tím ke zvýšení efektivity spalovacího zařízení a lepšímu využití energie paliva. Z tohoto důvodu vznikl malý experimentální generátor, který využívá odpadního tepla spalin domovního automatického teplovodního kotle o výkonu 25 kW. Konstrukce generátoru není optimální, dochází k jeho modifikacím. Pro další rozvoj zařízení je potřeba důkladně proměřit a vyhodnotit výkonové parametry a po následné analýze přistoupit k úpravám.

Cíle bakalářské práce:

1. Rešerše používaných měřících metod a sledovaných veličin termoelektrických modulů
2. Popis experimentální tratě a postupů měření jednotlivých veličin
3. Změření základních výkonových parametrů vybraných termoelektrických modulů termoelektrického generátoru při různých provozních stavech spalovacího zařízení
4. Vyhodnocení výkonových charakteristik generátoru a jejich zpracování do grafické podoby

Seznam literatury:

ROWE, D. M. (ed.). Thermoelectrics handbook : macro to nano. 1st ed. [Boca Raton] : CRC Press, 2006. 1014 s. ISBN 978-0849322648.

GOLDSMID, H. J. Introduction to thermoelectricity. Heidelberg : Springer, 2009. xvi, 242 s. Springer Series in Materials Science. ISBN 978-3-642-00715-6.

Firemní literatura

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 30. 11. 2015





doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Práce popisuje problematiku měření termoelektrických modulů. Součástí práce je popis jednotlivých měřených veličin, včetně způsobů jejich měření. Dále byly popsány principy různých metod a přístupů používaných k měření těchto veličin. Bylo provedeno měření modulů za účelem výběru vhodných modulů pro použití v termoelektrickém generátoru. Tyto moduly byly následně osazeny na termoelektrický generátor a bylo provedeno měření zátěžných charakteristik za různých provozních stavů kotle Verner A 251.1.

Abstract

This thesis describes measuring of thermoelectric modules. The thesis includes description of specific measured variables including measurement methodology. There are also described principles of different measurement methods and approaches used to measure the variables. Measurement was done to find modules suited for usage in thermoelectric generator. The modules were installed onto thermoelectric generator and measurement of current-voltage curves with different states of boiler Verner A 251.1 were done.

Klíčová slova

Termoelektrický generátor, termoelektrický modul, měření, Harmanova metoda, Buistova metoda,

Keywords

Thermoelectric generator, thermoelectric module, measurement, Harman method, Buist method

Bibliografická citace

FRANK, V. Měření a vyhodnocování výkonových parametrů termoelektrického generátoru malého výkonu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Marian Brázdil.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Měření a vyhodnocování výkonových parametrů termoelektrického generátoru malého výkonu“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne 27. května 2016

.....

Vojtěch Frank

Poděkování

Tímto bych chtěl velmi poděkovat Ing. Marianu Brázdilovi za vstřícný přístup, připomínky a cenné rady během vypracování této práce.

Obsah

Úvod.....	10
1 Termoelektrické jevy a termoelektrické moduly	11
1.1 Parametry termoelektrických modulů	13
2 Metody měření termoelektrických modulů	16
2.1 Harmanův přístup	16
2.1.1 Buistova úprava.....	17
2.1.2 Mitraniho úprava.....	18
2.2 Steady-state přístup	20
2.2.1 Metoda Gao Min	21
2.2.2 Metoda McCarty	22
2.3 Impedanční spektroskopie.....	24
2.3.1 Metoda D. Downey a spol.....	25
3 Měření termoelektrických modulů	26
4 Měření termoelektrických modulů na generátoru TG1	35
5 Závěr	39
Seznam použitých zdrojů	41
Seznam obrázků	44
Seznam tabulek	44
Seznam použitých veličin a symbolů.....	45

Úvod

Na odboru energetického inženýrství EÚ FSI VUT v Brně se nachází termoelektrický generátor TG1 - Termoelektrický generátor pro využití tepelné energie spalin kotlů malých výkonů využívající odpadního tepla z automatického teplovodního kotle spalujícího biomasu. Výkon použitého kotle Verner A251.1 je 25 kW. Generátor se skládá z jednoho nebo více segmentů. Každý segment obsahuje čtyři termoelektrické moduly (TEM). Při minulých měřeních byly použity TEM od výrobce Marlow Industries typu TG12-6. Chlazení bylo zajištěno vodním okruhem s čerpadlem. Aktuálně má generátor dva segmenty. Výkon jednoho segmentu dosahoval v poslední publikované práci 11 W. Generátor je funkční, má ale určité nedostatky. Vlivem nevhodné konstrukce došlo i k poškození modulů. Je snaha o jeho vylepšení a zvýšení výkonu. Cílem této práce bylo zjistit stav používaných termoelektrických modulů [1], [2].

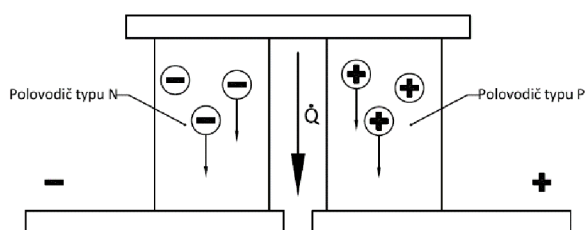
V teoretické části práce byly popsány jevy charakterizující termoelektřinu, principy funkce termoelektrického modulu a parametry ovlivňující jeho výkon. Následná rešerše shrnula základní přístupy pro měření parametrů modulů. K těmto přístupům jsou uvedeny konkrétní a v současnosti používané metody. V experimentální části bylo provedeno měření dostupných modulů, které měly vhodné parametry pro instalaci na generátor. Pro měření byla zvolena Buistova úprava Harmanova přístupu. Metoda byla zvolena s ohledem na kvalitu výstupu, rychlost měření a náročnost měřící aparatury. Celkem bylo proměřeno 23 modulů. Naměřené výsledky byly porovnány s výsledky předchozích měření. Následně byly vyřazeny vadné moduly. Vybrané moduly byly instalovány na generátor. Na něm byly proměřeny zatěžovací charakteristiky při různých provozních stavech kotle.

1 Termoelektrické jevy a termoelektrické moduly

Termoelektrické jevy byly objeveny roku 1821 fyzikem Thomasem Johannem Seebeckem. Tyto jevy jsou spojovány s tepelným tokem materiálem obsahujícím volené nosiče náboje. Zpočátku byly pozorovány na kovových materiálech. V dnešní době se používají také polovodičové materiály, na kterých jsou tyto jevy výraznější. V následující kapitole jsou popsány principy těchto jevů.

Seebeckův jev a termoelektrická dvojice

Seebeckův jev je základním jevem. Je možné ho pozorovat při spojení dvou různých kovových materiálů. Při zahřívání tohoto spoje je možné na volných koncích pozorovat změnu elektrického potenciálu. Při spojení polovodiče typu P s polovodičem N (Obr. 1) dostáváme termoelektrickou dvojici, základní stavební prvek TEM. Pokud na P-N spoj přivedeme teplo, je možné na volných koncích sledovat změnu elektrického potenciálu. To je způsobeno přerozdělením nosičů náboje, kdy se majoritní nosiče, tedy elektrony a kladné díry, koncentrují u chladných konců polovodičů. Velikost tohoto napětí je možno spočítat podle rovnice (1.1), kde U_s představuje vzniklé napětí, α Seebeckův koeficient a T_h , T_c jsou teploty na okrajích dvojice [3], [4].



Obr. 1 Termoelektrická dvojice

$$U_s = \alpha (T_h - T_c) \text{ [V]} \quad (1.1)$$

Peltierův jev

Pojmenovaný podle svého objevitele Jeana-Charlese Peltiera, byl objeven v roce 1834. Tento jev se dá popsat jako jev opačný k Seebeckově jevu. Pokud je na termoelektrickou dvojici přiveden elektrický proud, dochází k přenosu tepla z jedné strany dvojice na druhou. Směr tohoto přenosu je dán polaritou procházejícího proudu. Teplo odvedené z ochlazované strany je možné popsat podle rovnice (1.2). Kde Q_p představuje tepelný tok odváděný z chladné strany, I elektrický proud procházející obvodem a π Peltierův koeficient [5], [4].

$$Q_p = \pi I \text{ [W]} \quad (1.2)$$

Thomsonovo teplo

Thomsonův jev byl objeven Sirem Williamem Thomsonem roku 1851. Jev popisuje vztah vytváření, či spotřebovávání tepla na elektrickém vodiči, kterým prochází proud a na kterém je vytvořen teplotní gradient. Jev je možno popsat rovnicí (1.3). Rovnice vyjadřuje, že pokud je na vodiči, kterým prochází proud I , vytvořený určitý teplotní gradient ΔT , vzniká tepelný tok o velikosti \bar{Q} , který je vztažen na jednotku délky. β je Thomsonův koeficient [6].

$$\bar{Q} = \beta I \Delta T \text{ [Wm}^{-1}\text{]} \quad (1.3)$$

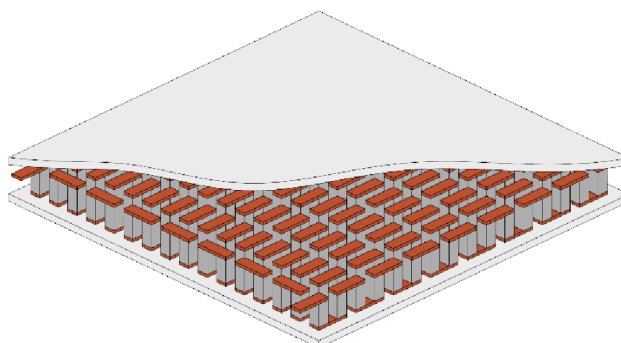
Jouleovo teplo

Někdy označované také jako ohmické, vzniká při průchodu elektrického proudu vodičem. Je důsledkem předávání části kinetické energie elektronů částicím, které se přenosu neúčastní. Tím dochází k ohřívání vodiče. Velikost Jouleova tepla se dá spočítat podle rovnice (1.4), kde U označuje napětí na koncích vodiče, I procházející proud, R elektrický odpor vodiče a t čas po který vodičem procházel proud [7].

$$Q_J = RI^2t = \frac{U^2}{R}t \text{ [J]} \quad (1.4)$$

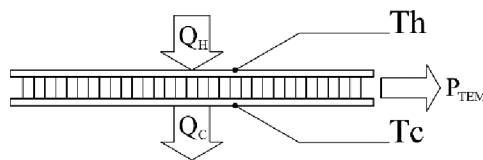
Termoelektrický modul

Termoelektrický modul (TEM) je součást vzniklá spojením více termoelektrických dvojic a jejich vložením mezi elektricky nevodivé desky, nejčastěji keramické. Ty zajišťují elektrickou izolaci a mechanickou pevnost. Termoelektrické dvojice jsou nejčastěji spojeny elektricky do série, tepelně paralelně viz Obr. 2.



Obr. 2 Termoelektrický modul

Celkový elektrický výkon ideálního TEM v režimu generátoru (Obr. 3) je možné spočítat za pomoci rovnice (1.5). Kde T_H a T_C jsou teploty jednotlivých stran, α Seebeckův koeficient, I proud v obvodu a R vnitřní odpor modulu.



Obr. 3 Energetické toky TEM

$$P_{TEM} = I\alpha(T_H - T_C) - I^2R \quad [W] \quad (1.5)$$

Účinnost modulů je možno spočítat jako podíl výstupního elektrického výkonu P_{TEM} k vstupujícímu tepelnému toku Q_H (1.7). Tuto rovnici můžeme dále rozepsat za pomoci rovnice (1.5) a vztahu pro tepelný tok teplou stranou (1.6). Konstanta λ je tepelná vodivost TEM. Účinnost modulů se většinou zvyšuje se zvyšujícím se ΔT , avšak i tak se běžně pohybuje v řádech jednotek %.

$$Q_H = I\alpha T_H + \lambda(T_H - T_C) - I^2 \frac{1}{2} \quad [W] \quad (1.6)$$

$$\eta = \frac{P_{TEM}}{Q_H} = \frac{I\alpha(T_H - T_C) - I^2 R}{I\alpha T_H + \lambda(T_H - T_C) - I^2 R/2} \quad [-] \quad (1.7)$$

1.1 Parametry termoelektrických modulů

Seebeckův koeficient

Jak je popsáno výše (rovnice 1.1) Seebeckův koeficient udává, jaké napětí vyvolá určitý teplotní rozdíl ΔT . Jeho velikost neroste lineárně se zvyšující se střední teplotou, je tedy nutno provést více měření a výsledné hodnoty proložit vhodnou křivkou. Měření je možno provést zahřátím jedné a ochlazením druhé strany vzorku za současného sledování napětí vyvolaného touto změnou. Pro jeho měření na materiálovém vzorku je třeba dbát na vhodném připojení termočlánků a vodičů pro měření potenciálu ke vzorku. Je nutné, aby veškeré připojené vodiče měly co nejmenší přechodový odpor a aby nenarušovaly tepelnou vodivost vzorku. To je možné částečně obejít tím, že se vodiče připojí k měřicímu standu, ve kterém je vzorek uchycen. Tím ovšem vzniknou další nepřesnosti [6].

Vnitřní odpor TEM

Vnitřní odpor je důležitý parametr u každého zdroje, na kterém je závislá zatěžovací charakteristika. U TEM se běžně pohybuje v řádech jednotek Ohmů. Pro jeho měření není možné použít digitální multimetr, nebo jiné přístroje a postupy využívající Ohmovy metody. Je to způsobeno tím, že při připojení jakéhokoliv zdroje proudu, v tomto případě multimetru, začne důsledkem Peltierova jevu modul ochlazovat jednu stranu a ohřívat druhou. Následně díky Seebeckově jevu začne napětí na TEM růst. To způsobí, že naměřený odpor z počátku poroste, až se ustálí na hodnotě, kdy dojde vyrovnání tepelného toku modulem a výkonem dodaným multimetrem. Pro správné změření vnitřního odporu je možné postupovat jako při měření vnitřního odporu zdroje napětí za pomoci zatěžovacích charakteristik, měřit za pomoci RLCG metru, nebo využít metody popsané dále [8].

Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je parametrem, značícím schopnost konstrukce nebo materiálu vést teplo. Její měření většinou spočívá v měření tepelného toku modulem společně s měřením teplot na obou jeho stranách. Při měření je uvažováno 1D vedení tepla, aby tato úvaha byla možná, je třeba, aby TEM i měřicí aparatura byly dobře tepelně izolovány. Toho lze dosáhnout měřením ve vakuu, použitím kvalitních izolačních materiálů a tepelnými štíty. Při zanedbání veškerých ztrát se dá tepelná vodivost spočítat dle rovnice (1.7), kde K je tepelná vodivost, Q teplo procházející modulem, S plocha modulu a ΔT teplotní gradient.

$$\lambda = \frac{Q}{S\Delta T} \quad [Wm^{-1}K^{-1}] \quad (1.7)$$

Koeficient termoelektrické účinnosti

Společně se Seebeckovým koeficientem se jedná o nejdůležitější parametr popisující TEM. Z rovnice (1.8) vyplývá, že je přímo závislý na Seebeckově koeficientu a nepřímo závislý na tepelné vodivosti a vnitřním odporu. Vztah je možno dále rozepsat (1.9). Podle rovnice (1.10) může být vyjádřen jako bezrozměrné číslo, kde udává maximální teoretickou účinnost vztaženou k teplotě.

$$Z_c = \frac{\alpha^2}{R\lambda} \quad [K^{-1}] \quad (1.8)$$

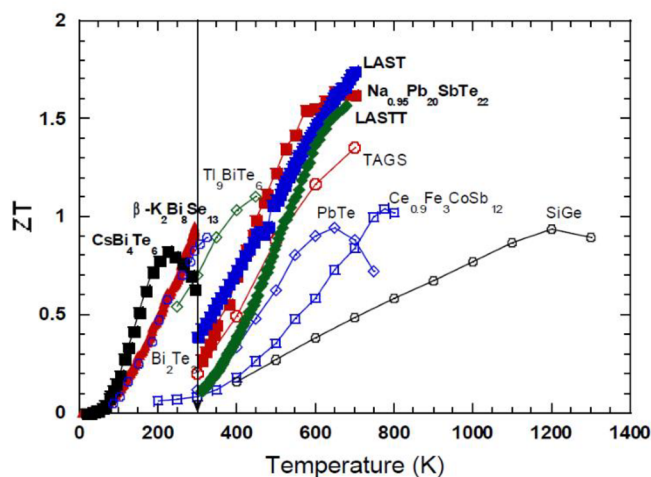
$$Z_c = \frac{\alpha^2}{\left[\left(\frac{\lambda_n}{\sigma_n}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\lambda_p}{\sigma_p}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2} \quad [K^{-1}] \quad (1.9)$$

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{K} [-] \quad (1.10)$$

Je možné vyjádřit modifikovaný koeficient termoelektrické účinnosti $Z\bar{T}$ (1.11).

$$Z\bar{T} = \frac{(S_p - S_n)^2 \bar{T}}{[\sqrt{(\rho_n \kappa_n)} + \sqrt{(\rho_p \kappa_p)}]^2} [-] \quad (1.11)$$

Obr. 4 ukazuje hodnoty ZT pro různé materiály jako funkci teploty. Proto je nutno měření mnohokrát opakovat při různých teplotách, aby bylo možné vykreslit celý průběh této funkce pro daný modul nebo vzorek.



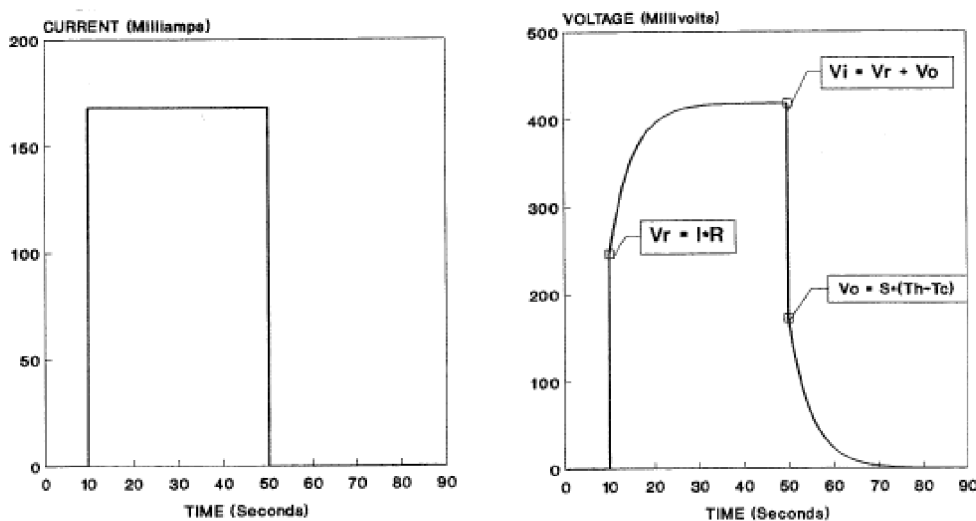
Obr. 4 Hodnoty ZT pro různé materiály [9]

2 Metody měření termoelektrických modulů

Pro vhodnou konstrukci TEG je nutno znát veškeré měřitelné parametry TEM. Je žádoucí, aby tyto parametry byly změřeny přesně a rychle bez nevratných zásahů do modulů. Za tímto účelem byly vytvořeny různé přístupy a metody měření. V následující kapitole jsou popsány principy měření nepoužívanějších metod používaných pro měření TEM.

2.1 Harmanův přístup

Metoda byla vytvořena T. C. Harmanem v šedesátých letech. Původně byla určena k měření materiálových vzorků, později byla upravena pro měření celých modulů. Používá se k zjištění vnitřního odporu R_{IN} , koeficientu termoelektrické účinnosti ZT a Seebeckova koeficientu α . Metoda využívá Peltierova efektu termoelektrických materiálů. Při průchodu proudem vzorkem se zvyšuje napětí, až se dosáhne rovnováhy. Toto rovnovážné napětí je součtem odporového napětí a napětí způsobeného Seebeckovým efektem. Po odpojení zdroje napětí klesne na hodnotu Seebeckova napětí. Jak se dále teplá strana ochlazuje, klesá i napětí. K určení Seebeckova napětí metoda využívá rozdíl mezi celkovým napětím a napětím odporovým. Problém při používání této metody je, že ZT , vypočítané touto metodou, je platné pouze pro malý rozsah teplot. Pro získání závislosti ZT na teplotě je tedy nutné měření opakovat, při různých okolních teplotách [10], [11].



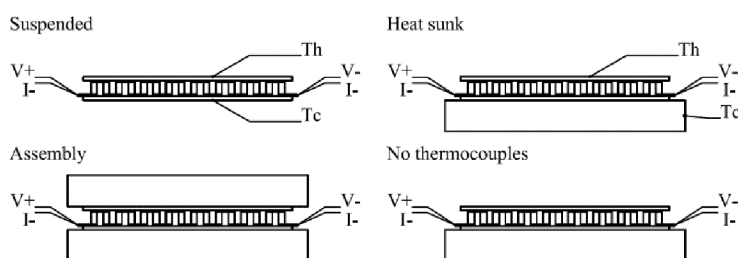
Obr. 5 Průběh napětí a proudu procházejících modulem při použití Harmanovi metody [12]

Protože během měření nevznikají velké rozdíly teplot, je možné zanedbávat ztráty konvekce. Stejně tak je zanedbáván také vliv Thomsonova jevu a Jouleova tepla. Tyto nepřesnosti je možné částečně eliminovat umístěním do vakua, nebo dobrou izolací měřeného modulu. Nevýhodou metody je, že je během měření charakterizována pouze vodivá část modulu a tepelný odpor keramických substrátů je zanedbán. Při porovnání výpočtu ZT s metodami Steady-state a Gao Min vykazovala Harmanova metoda odchylku až 20% [13], [14].

2.1.1 Buistova úprava

Jednou z metod vycházejících z Harmanovy metody je metoda vytvořená R. J. Buistem a spol.. Jedná se o bipolární metodu. Bipolární měření představuje vylepšení pro některé metody, ve kterých je modul připojen ke zdroji proudu. Měření se nejprve provede s jednou polaritou zdroje, následně se polarita otočí a měření se opakuje. Dochází tak k eliminaci mnoha chyb, které mohly během měření vzniknout. Například jsou eliminovány veškeré odchylky způsobené neidenticky zkalibrovanými termočláňky. Také je minimalizován vliv Jouleova tepla a ztrát na vodičích. Tím je dosaženo vyšší přesnosti měření. Výhodou této metody je snazší reprodukovatelnost měření oproti standartní Harmanově metodě. Metoda je určena jak pro materiálové vzorky, tak pro celé moduly. Výslednými zjištěnými parametry je koeficient termoelektrické účinnosti ZT , vnitřní odpor R_{IN} a u konfigurací s měřením teplot také Seebeckův koeficient α [15].

Základ metody vychází z Harmanovy metody. Modul je uchycen podle zvolené konfigurace viz Obr. 6 a na modul jsou následně přivedeny dva proudové impulzy o opačných polaritách.



Obr. 6 Možné měřicí konfigurace Buistovi metody

Na rozdíl od Harmanovy metody jsou měřena napětí V_o , V_i , pro opačnou polaritu V_o' , V_i' (Obr. 5). Z těchto hodnot je spočítána průměrná hodnota (2.2) a (2.3), který je dosazen do rovnice (2.1).

$$ZT = \frac{V_{oa}}{V_{ia} - V_{oa}} [-] \quad (2.1)$$

Kde:

$$V_{oa} = \frac{V_o + V_o'}{2} [V] \quad (2.2)$$

$$V_{ia} = \frac{V_i + V_i'}{2} [V] \quad (2.3)$$

Tím dostáváme koeficient termoelektrické účinnosti ZT. Pro výpočet Seebeckova koeficientu α je využita rovnice (2.4), kde ΔT_a je průměrný rozdíl teplot ve chvílích ukončení proudových impulzů.

$$\alpha = \frac{V_{oa}}{\Delta T_a} \text{ [VK}^{-1}\text{]} \quad (2.4)$$

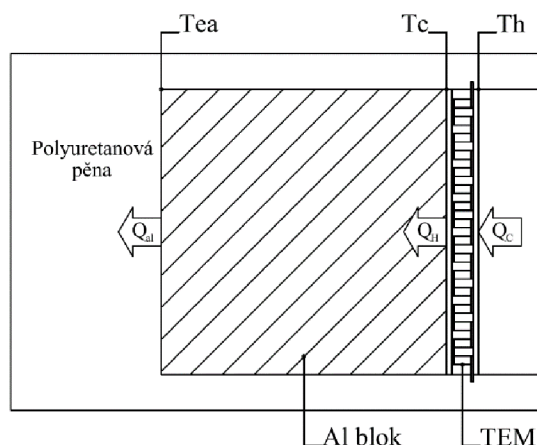
Výpočet vnitřního odporu R_{IN} je proveden pomocí rovnice (2.5) vycházející z Ohmova zákona.

$$R_{IN} = \frac{V_{ia} - V_{oa}}{I} \text{ [\Omega]} \quad (2.5)$$

Buist pro tuto metodu vytvořil množství korekcí. Pro použití těchto korekcí je nutno znát například tepelnou vodivost použitého polovodičového materiálu, efektivní emisivitu sloupek nebo součinitel prostupu tepla. Metoda neřeší problém s nutností vícenásobného měření při různých okolních teplotách pro zjištění funkční závislosti ZT na teplotě.

2.1.2 Mitraního úprava

Z Harmanovy metody také vychází metoda vytvořená D. Mitranim a spol. Tato metoda využívá Buistovy úpravy pro výpočet Seebeckova koeficientu a vnitřního odporu modulu. Do měřicí sestavy byl přidán hliníkový blok (Obr. 7), umožňující změřit tepelnou vodivost modulu. Měřené veličiny jsou rozšířeny o měření teploty na povrchu hliníkového bloku [16].



Obr. 7 Schéma testovacího standu použitého pro měření tepelné vodivosti modulu

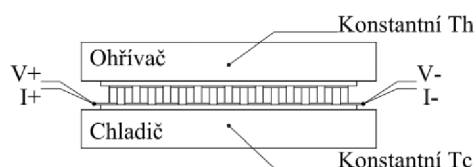
Pro Seebeckův koeficient α a vnitřní odpor R_{IN} jsou využity stejné rovnice jako při Buistově úpravě (2.3) a (2.4). Výpočet tepelné vodivosti (2.6) uvažuje, že teplo odvedené z teplé strany modulu je stejné jako teplo odvedené z hliníkového bloku. Protože tepelnou vodivost i tepelnou kapacitu hliníku známe, je možno spočítat tepelný tok blokem, respektive modulem.

$$\lambda = \frac{\alpha IT_H + \frac{1}{2} I^2 R_{IN} - \dot{Q}_H}{T_H - T_C} \quad [Wm^{-1}K^{-1}] \quad (2.6)$$

Protože tepelná vodivost modulu je známa, je možno využít pro výpočet koeficientu termoelektrické účinnosti ZT vzorec (1.8). Nevýhodou této metody je její obtížná realizovatelnost při vyšších teplotách. Se zvyšováním střední teploty dochází k růstu ztrát do okolí a je náročnější zachovat adiabatické podmínky měření [13].

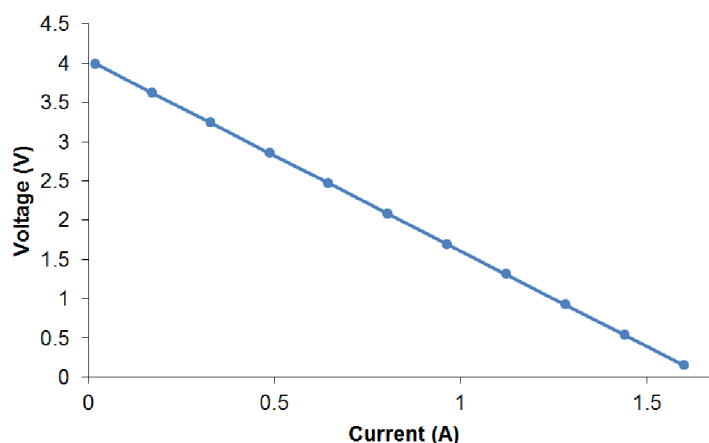
2.2 Steady-state přístup

Na rozdíl od Harmanova přístupu, se tento přístup blíží reálnému provozu modulu. Díky relativní jednoduchosti je tato metoda nejpoužívanější metodou pro měření termoelektrických modulů. Pokud udržujeme jednu stranu modulu zahřátou a druhou chladnou (Obr. 8), vznikne na svorkách modulu rozdíl potenciálů [13].



Obr. 8 Zjednodušené schéma steady-state metody

Měřením přiváděného a odváděného tepla, společně s měřením zatěžovací charakteristiky (Obr. 9) je možno zjistit parametry měřeného modulu.



Obr. 9 Zatěžovací charakteristika BiTe modulu při $t_h=170\text{ °C}$ a $t_c=70\text{ °C}$ [17]

Naměřené hodnoty zatěžovací charakteristiky je nutno proložit přímkou, ta může být následně popsána za pomoci rovnice (2.7).

$$V = \alpha \Delta T - IR_{IN}^2 \text{ [V]} \quad (2.7)$$

Po dosazení $I=0\text{A}$ je možno vyjádřit Seebeckův koeficient α jako (2.8).

$$\alpha = \frac{V_{0C}}{\Delta T} \text{ [VK}^{-1}\text{]} \quad (2.8)$$

Tepelná vodivost může být vyjádřena jako poměr tepla přiváděného do teplé strany k teplotnímu rozdílu na modulu. Výsledná rovnice má tvar (2.9).

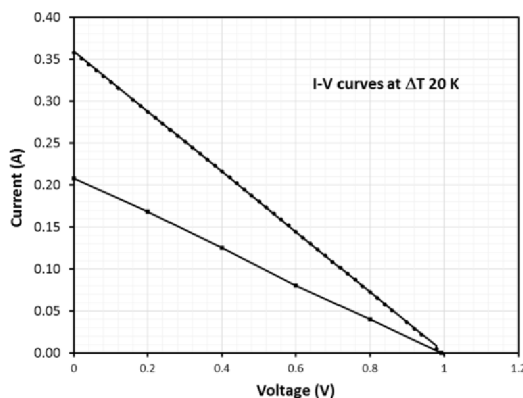
$$\lambda = \frac{Q_H}{T_H - T_C} [Wm^{-1}K^{-1}] \quad (2.9)$$

Koeficient termoelektrické účinnosti ZT může být spočítán podle rovnice (1.8).

Důležitým předpokladem Steady-state metody je, že veškeré tepelné ztráty jsou minimalizovány nebo měřeny a zahrnuty ve výpočtu. Tepelné ztráty hrají významnou roli během testování modulů a materiálových vzorků za jiných, než pokojových teplot. Jednoduché aparatury využívají pro minimalizaci vlivu tepelných ztrát pouze izolaci. Pasivní přístup k tepelným ztrátám nevyužívá izolaci, ale použité rovnice jsou upraveny a tepelné ztráty uvažují. Při aktivním přístupu jsou upraveny rovnice, ale také je využita izolace, tepelné štíty a ohřívače. Při výpočtech tepelných ztrát je nutné znát mnoho obtížně měřitelných parametrů, jako například emisivitu všech materiálů použitých na modulu, tepelné toky z vstupující a vystupující z modulu a přechodové odpory [12], [17], [18], [19].

2.2.1 Metoda Gao Min

Metoda Gao Min spojuje více přístupů k metodě Steady-state. Měření za pomoci metody Gao Min je prováděno nadvakrát. Při prvním měření je rychle změřena zatěžovací charakteristika modulu. Díky rychlosti měření a tepelné kapacitě modulu, se toto měření dá považovat za měření při konstantním ΔT . Při druhém měření je naopak zatěžovací křivka měřena pomalu. Dá se tedy uvažovat, že měření proběhlo při konstantním tepelném toku Q [20].



Obr. 10 Volt-ampérové charakteristiky změřené metodou Gao-Min [20]

Výstupem z měření jsou dvě voltampérové charakteristiky (Obr. 10), s jejichž pomocí je možno spočítat tyto vlastnosti modulu: koeficient termoelektrické účinnosti ZT (2.10), maximální výkon P_{max} (2.11) a účinnost modulu η (2.12), kde $I_{\Delta T}$ a I_Q označují proudy nakrátko pro měření s konstantním ΔT a Q , ΔT_0 označuje rozdíl teplot při otevřeném obvodu.

$$Z\bar{T} = \frac{I_{\Delta T}}{I_Q} - 1 \quad [-] \quad (2.10)$$

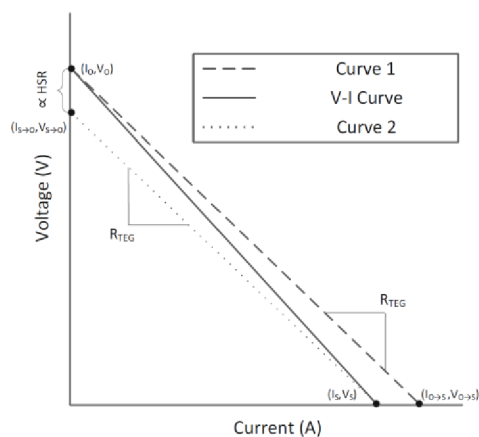
$$P_{max} = \frac{1}{4} I_Q V_0 \quad [W] \quad (2.11)$$

$$\eta = \frac{\Delta T_0}{4\bar{T}} \left(1 - \frac{I_Q}{I_{\Delta T}} \right) \quad [-] \quad (2.12)$$

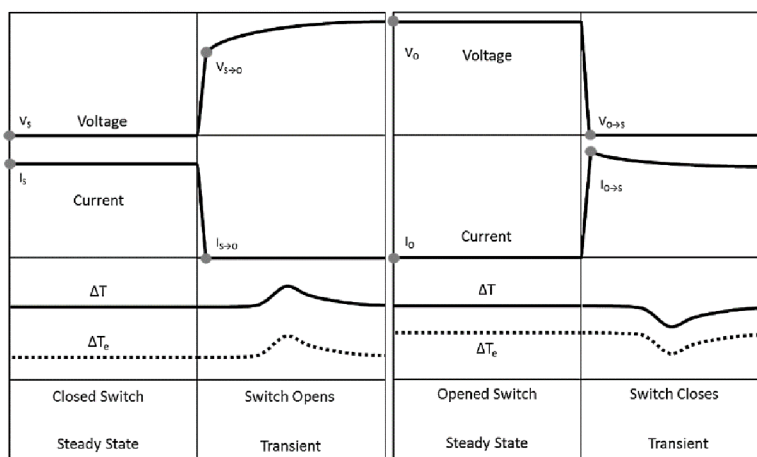
Metoda Gao Min je z hlediska příprav a měření podobně náročná jako metoda Steady-state. Hlavní nevýhodou této metody je nutnost použití rychlé měřicí aparatury schopné přesně a rychle změřit zatěžovací charakteristiku při první části měření [13].

2.2.2 Metoda McCarty

Základ metody leží mezi metodou Steady-state a metodou použitou Gao Minem. Použitá měřicí aparatura se prakticky neliší od aparatury použité pro měření metodou Steady-state, ale výsledky měření jsou získány rychleji. Naopak není potřeba množství měřících přístrojů jako u metody použité Gao Minem. Metodou je opět proměřena zatěžovací charakteristika (Obr. 11). K tomu je potřeba změření modulu při čtyřech stavech (Obr. 12) [14].



Obr. 11 VA charakteristika vytvořená metodou R. McCarty a R. Piperem [14]



Obr. 12 Diagram měřených hodnot pro metodu R. McCarty a R. Piper [14]

První stav je během ustáleného napětí a proudu při zkratovaném obvodu. Druhý stav nastává po rozepnutí zkratovaného obvodu ve chvíli, kdy je naměřený proud v obvodu nulový. Třetí stav je uvažován po ustálení modulu během rozpojeného obvodu. Poslední stav je uvažován po zkratování obvodu, ve chvíli kdy je proud procházející obvodem maximální. Stejně jako při použití metody Gao Min se dá uvažovat pro hodnoty naměřené velmi rychle po rozepnutí a sepnutí obvodu konstantní ΔT . Z naměřených hodnot je možné přímo spočítat tepelný odpor keramického substrátu HSR (2.13), vnitřní odpor modulu (2.7) a ZT (2.14).

$$HSR = \frac{\Delta T(V_{S \rightarrow 0} - V_0)}{2(Q_{H,0}V_{S \rightarrow 0} - Q_{H,S}V_0)} [m^2KW^{-1}] \quad (2.13)$$

$$ZT = \frac{\lambda_S}{\lambda_0} - 1 [-] \quad (2.14)$$

Kde λ_0 a λ_S označuje tepelné vodivosti modulu při otevřeném a zkratovaném obvodu. Hodnoty jsou spočítány dle rovnic (2.15) a (2.16).

$$\lambda_0 = \frac{Q_{H,0}}{\Delta T - 2Q_{H,S}HSR} [Wm^{-1}K^{-1}] \quad (2.15)$$

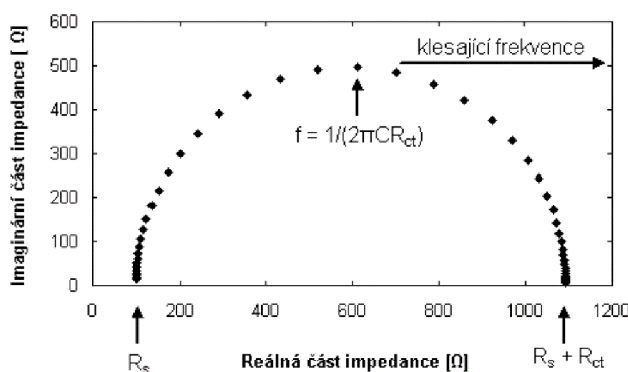
$$\lambda_S = \frac{Q_{H,S}}{\Delta T - 2Q_{H,0}HSR} [Wm^{-1}K^{-1}] \quad (2.16)$$

Tato metoda se dá považovat, v současné době, za jednu z nejvhodnějších metod pro měření vlastností TEM. Především kvůli rychlosti měření a možnosti poměrně jednoduché automatizace postupu [14].

2.3 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie, označována také dielektrická spektroskopie, nebo elektrochemická impedanční spektroskopie, je metoda používaná k měření dielektrických vlastností materiálu. Metoda je používána například v procesech kontroly baterií, při monitorování koroze a kontroly polovodičů. Základem metody je měření impedance jako funkce frekvence. Měření probíhá při průchodu napěťového, nebo proudového sinusového signálu o malé amplitudě materiálem. Při měření se vkládá konstantní potenciál na elektrody za pomoci střídavého superponovaného napětí a měří se střídavá složka proudové odezvy. Měří se obvykle při velkém rozsahu frekvencí od 1 mHz do 1 MHz. Měření probíhá od vyšších frekvencí k nízkým, protože některé systémy jsou omezeně stabilní. Signál se buď vkládá samostatně o jedné frekvenci, tzn. single-sine technika, nebo superpozicí více frekvencí, tzn. multi-sine technika. Rozdíl mezi těmito technikami je hlavně v přesnosti a rychlosti [21], [22], [23].

Během měření je získán průběh impedance na frekvenci. Následně můžeme vyjádřit její reálnou a imaginární složku. Jako vizuální interpretace těchto veličin se používá Nyquistův diagram (Obr. 13) a Bodeův graf. Dále se snažíme materiál nahradit ekvivalentním obvodem elektrického zapojení. Ekvivalentní obvod se skládá ze základních elektrotechnických prvků, rozšířených o prvky specifických pro elektrochemii. Jako základní prvky se dají brát odpor, kapacita a indukčnost, reálně reprezentovány rezistorem, kondenzátorem a cívkou. Mezi prvky specifické pro elektrochemii je možno zmínit Warburgovu impedanci, Gerisherovu impedanci a tangenciální člen [21].

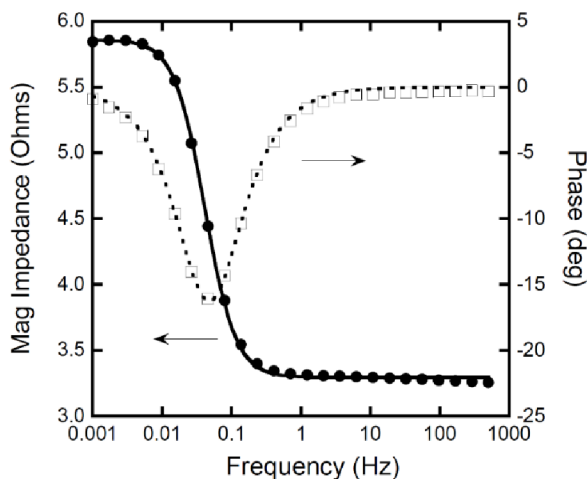


Obr. 13 Nyquistův diagram [24]

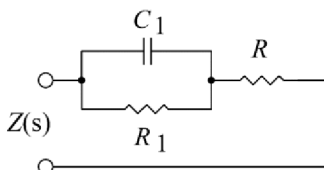
Následně je možné z těchto veličin spočítat parametry vzorku. Metoda impedanční spektroskopie se používá hlavně pro zjišťování termoelektrických vlastností materiálových vzorků [25].

2.3.1 Metoda D. Downey a spol.

Metoda je založená na měření impedance a fázového posunu. V práci byly měření provedeny ve frekvenčním rozsahu 1 mHz až 500 Hz. Naměřené hodnoty byly následně proloženy použitím funkce Levenberg-Marquardt (Obr. 14). Z proložených křivek byly vypočítány frekvence pólů a nul. Z nich byly následně spočítány parametry náhradního obvodu (Obr. 15) [26].



Obr. 14 Závislost impedance a fázového posunu na frekvenci [25]



Obr. 15 Ekvivalentní schéma TEM [25]

Tyto hodnoty byly dosazeny společně s frekvencemi pólů do rovnic (2.17) pro výpočet tepelné kapacity C , (2.18) pro výpočet tepelného odporu R_T a (2.19) pro výpočet ZT . Pro výpočet tepelného odporu a kapacity je nutno znát Seebeckův koeficient α .

$$C = \alpha^2 T_{AMB} C_1 \text{ [F]} \quad (2.17)$$

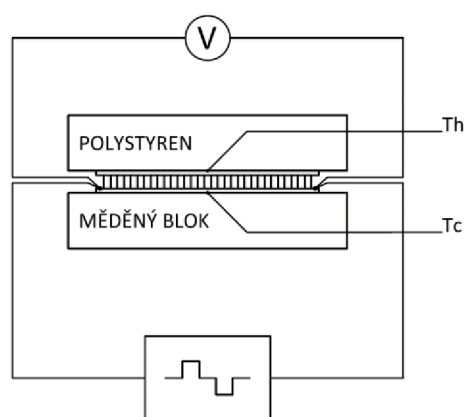
$$R_{IN} = \frac{R_1}{T_{AMB} \alpha^2} \text{ [\Omega]} \quad (2.18)$$

$$ZT = \frac{\omega_Z}{\omega_P} - 1 \text{ [-]} \quad (2.19)$$

Nevýhodou této metody je vysoká náročnost na vybavení. Měření provedená D. Downeyem byla prováděna v silném vakuu o velikosti 10^{-6} Torru. Také je nutné používat lock-in zesilovače [26], [25].

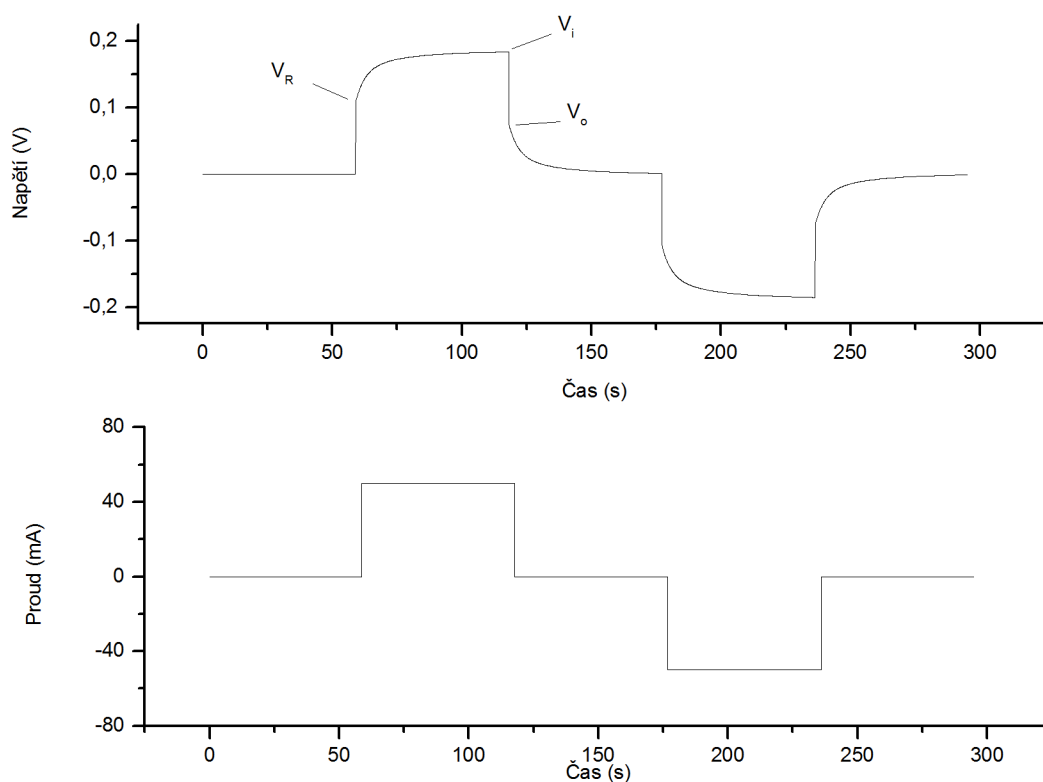
3 Měření termoelektrických modulů

Cílem měření modulů bylo porovnat jejich vlastnosti s hodnotami udávanými výrobcem, vyřazení poškozených kusů a výběr kusů s co nejbližšími parametry, které budou osazeny na termoelektrický generátor. Měřené hodnoty byly také porovnávány s hodnotami naměřenými v BP T. Rešiliánem, který měřil vnitřní odpor námi měřených kusů za použití jiné metody. Měřené moduly byly typu TG12-6 od výrobce Marlow Industries, Inc. a moduly potažené grafitem označené jako TEG10W ke kterým neznáme žádné parametry. Pro měření modulů byl zvolen Harmanův přístup upravený Buistem. Tato metoda byla zvolena z důvodu její nenáročnosti na měřící aparaturu, která může být velmi jednoduchá. Použitá konfigurace byla „heat sunk“.



Obr. 16 Zjednodušené schéma měřícího standu

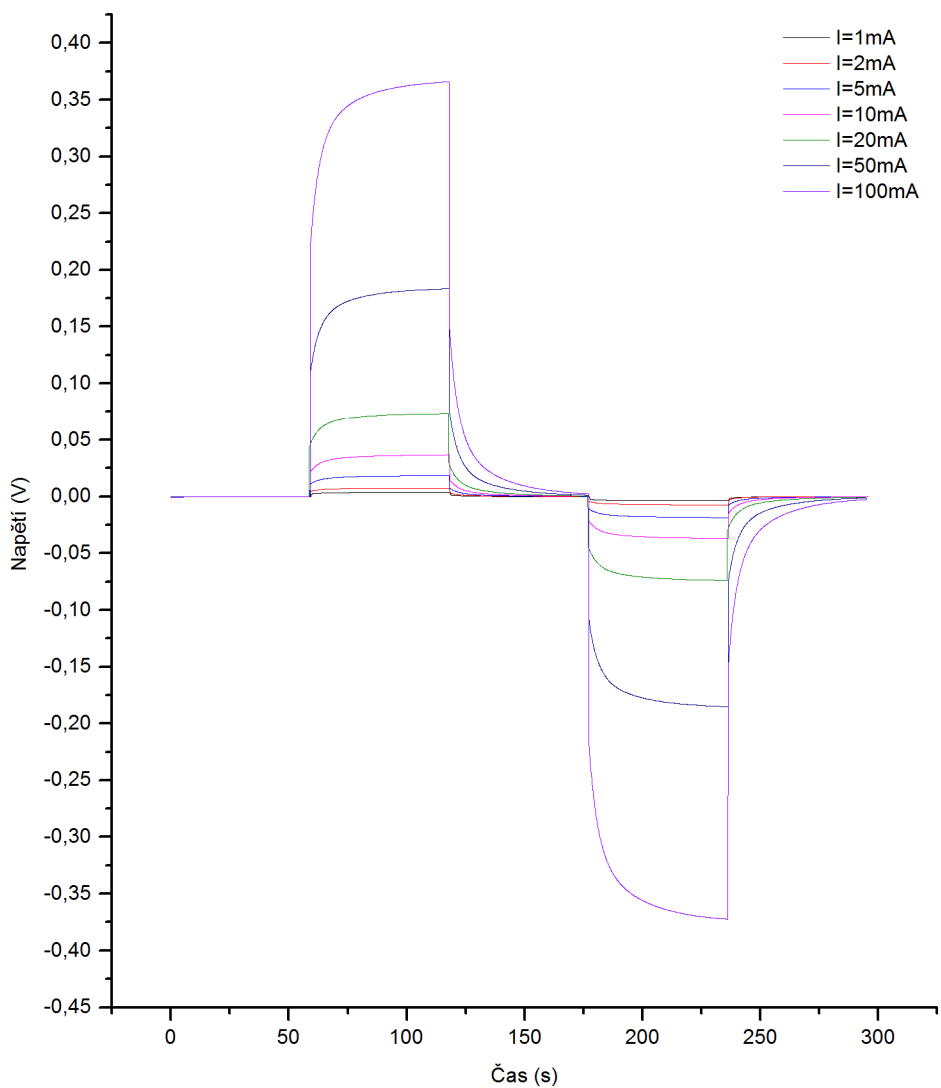
Při měření byl modul umístěn na měděnou základnu, ve které byla vyfrézována drážka pro termočlánek. Z druhé strany modulu byl umístěn druhý termočlánek, který byl přitlačen vrstvou polystyrenu. Modul byl připojen na generátor obdélníkového signálu s proměnou polaritou (Obr. 17). Na modulu bylo měřeno napětí voltmetrem, který byl připojen za pomoci svorek.



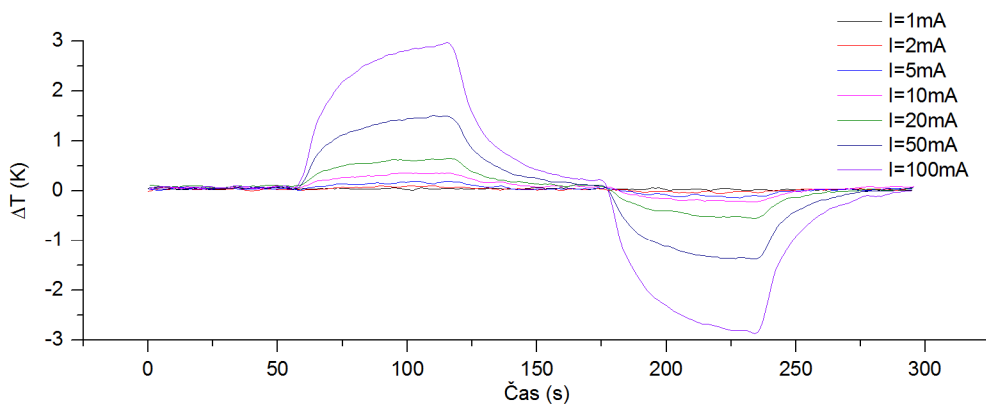
Obr. 17 Průběhy napětí a proudu při měření modifikovanou Harmanovou metodou

Pro měření teploty byla použita měřicí souprava ADAM 4018, ke které byly připojeny dva termočlánky typu K o průměru 0,6mm. Rychlost zápisu hodnot byla stanovena na 500ms. Zdroj proudu byl použit Keithley 6221. Tento zdroj byl zvolen, aby byly minimalizovány nedokonalosti ve výstupním signálu. Pro měření napětí byl využit multimetr Agilent 34461A.

V první fázi měření byly zjišťovány optimální parametry nastavení přístrojů. Byla zjišťována amplituda proudu. To bylo provedeno opakovaným měřením při různých velikostech proudu (Obr. 18). Byly zvoleny rozsahy proudu v krocích 1 mA, 2 mA, 5 mA, 10 mA, 20 mA, 50 mA a 100 mA. Bylo zjištěno, že měřené napětí by bylo možno odečítat i pro nejnižší použitý proud $I = 1$ mA. Při této hodnotě proudu by ale byl problematický odečet rozdílu teplot na modulu, viz Obr. 19. Odečet teplot není z důvodu nepřesnosti měření možný pro proudy až do 10 mA. Proto byla pro měření zvolena amplituda $I = 100$ mA. Následně byla stanovena délka impulzů. Po sérii měření byla jako optimální doba zvoleno 59 s, kdy změna napětí na modulu během posledních 10 s pulzu byla menší než 0,4 % z celkové hodnoty měřeného napětí.



Obr. 18 Závislost napětí na čase pro různé proudy, modul 14



Obr. 19 Závislost ΔT na čase pro různé proudy, modul 14

Veškerá měření následně proběhla při okolní teplotě 23 °C. Po změření potřebných hodnot byly vypočteny parametry podle následujících rovnic. Příklad výpočtu je uveden pro první řádek tabulky 1, ve které jsou uvedeny výsledky měření. Výsledný koeficient termoelektrické účinnosti ZT byl spočítán podle (3.1). Hodnoty označené ['] jsou hodnoty pro negativní cyklus.

$$ZT = \frac{V_{0a}}{V_{ia} - V_{0a}} = \frac{0,15348}{0,37146 - 0,15348} = 0,70 \quad (3.1)$$

Kde:

$$V_{0a} = \frac{V_0 + |V'_0|}{2} = \frac{0,15183 + |-0,15512|}{2} = 0,15348 \text{ V} \quad (3.2)$$

$$V_{ia} = \frac{V_i + |V'_i|}{2} = \frac{0,37047 + |-0,37697|}{2} = 0,37146 \text{ V} \quad (3.3)$$

Vnitřní odpor modulu R_{IN} :

$$R_i = \frac{V_{ia} - V_{0a}}{I} = \frac{0,37146 - 0,15348}{100 \times 10^{-3}} = 2,18 \Omega \quad (3.4)$$

Seebeckův koeficient:

$$\alpha = \frac{V_{0a}}{t_{ha} - t_{ca}} = \frac{0,15348}{24,89 - 22,00} = 0,0531 \text{ VK}^{-1} \quad (3.5)$$

Kde:

$$t_{ha} = \frac{t_h + t'_c}{2} = \frac{23,93 + 25,85}{2} = 24,89 \text{ °C} \quad (3.6)$$

$$t_{ca} = \frac{t_c + t'_h}{2} = \frac{21,01 + 22,98}{2} = 22,00 \text{ °C} \quad (3.7)$$

Vypočítané hodnoty vnitřního odporu v tab. 1 byly kromě parametrů dodávanými výrobcem porovnávány také s výsledky měření provedeného T. Rešiliánem, který měřil totožné moduly v roce 2014 metodou založenou na měření odezvy na střídavý proud. Pro toto měření byl využit automatický přístroj pro měření parametrů RLCG Tesla BM591. Měření prováděno při frekvenci 100 Hz, napětí 50 mV. Okolní teplota byla 27 °C. Během měření byl modul s číslem 4 označen za vadný. Ostatní moduly vykazovaly vnitřní odpor přibližně 2,2 Ω [27].

Tab. 1 Vypočítané parametry testovaných termoelektrických modulů

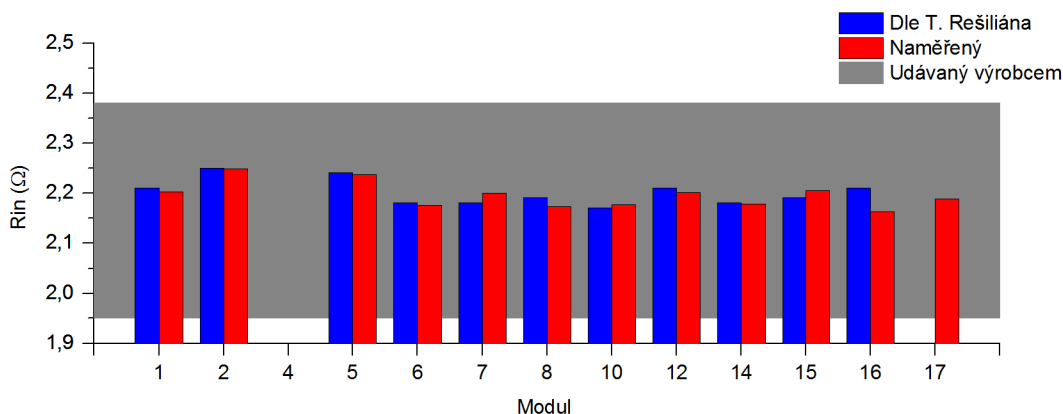
Pořadové číslo modulu	Typ modulu	Seebeckův koeficient α [VK ⁻¹]		Vnitřní odpor R_{IN} [Ω]			Koeficient termoelektrické účinnosti ZT [-]	
		Udávaný výrobcem ¹	Naměřený	Udávaný výrobcem ²	Dle T. Rešiliána [25]	Naměřený	Udávaný výrobcem ²	Naměřený
1	TG12-6	0,0549	0,053	1,95 – 2,38	2,21	2,18	0,73	0,70
2			0,051		2,25	2,25		0,68
4			-		-	-		-
5			0,050		2,24	2,24		0,69
6			0,053		2,18	2,18		0,69
7			0,052		2,18	2,20		0,69
8			0,051		2,19	2,17		0,70
10			0,052		2,17	2,18		0,69
12			0,055		2,21	2,20		0,69
14			0,051		2,18	2,18		0,70
15			0,052		2,19	2,20		0,70
16			0,050		2,21	2,16		0,70
17			0,052		-	2,19		0,69
1			TEG10W		-	0,031		-
2	0,031	-		0,87		0,35		
3	0,031	-		0,85		0,35		
4	0,032	-		0,83		0,39		
5	0,032	-		0,85		0,39		
6	0,032	-		0,84		0,39		
7	0,030	-		0,86		0,35		
8	0,032	-		0,87		0,38		
9	0,034	-		0,80		0,41		
10	0,033	-		0,89		0,38		

¹ Seebeckův koeficient není v katalogovém listu udáván, hodnota označená jako udávaná označuje tedy hodnotu vypočítanou z parametrů dostupných v katalogovém listu. [28]

² Hodnoty udávané výrobcem pro $t_c = 27 \pm 2$ °C

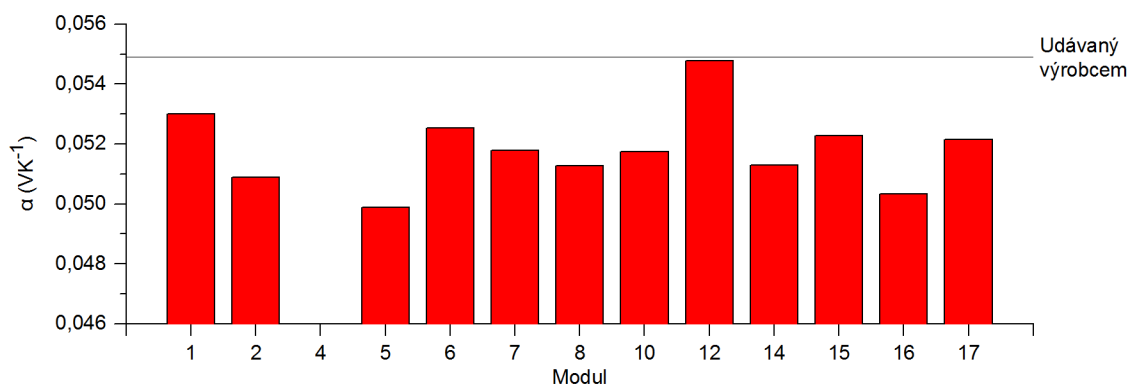
I. Termoelektrické moduly Marlow Industries

Moduly od tohoto výrobce už byly použity v různých aplikacích. Počet zátěžných cyklů je pro tyto moduly podobný. Podobná byla také manipulace. Protože počet zátěžových cyklů je jedním z faktorů ovlivňujících parametry modulů, bylo očekáváno, že degradace probíhala stejnoměrně. Konzistence výsledku měření R_{IN} a ZT ukázala, že rozdíl v počtu zátěžných cyklů byl malý, aby bylo možno pozorovat nějaké výrazné rozdíly v parametrech modulů.



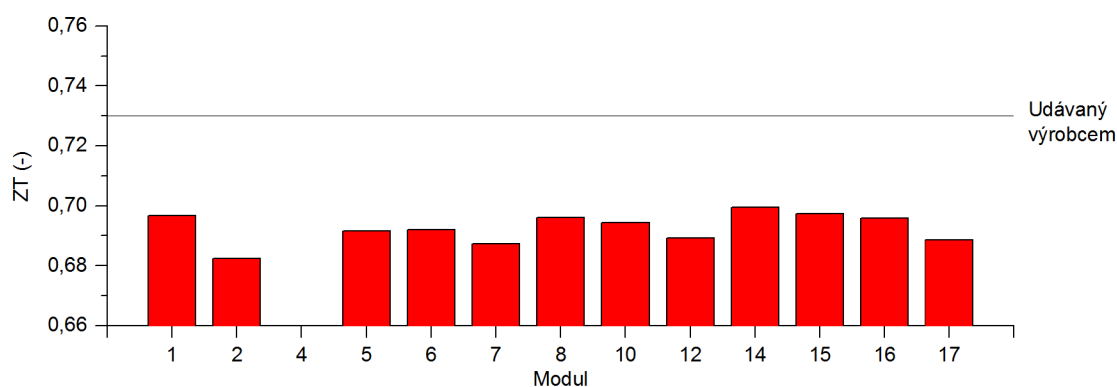
Obr. 20 Srovnání naměřených hodnot R_{IN} pro moduly od Marlow Industries

Obr. 20 ukazuje, že výsledky z měření provedených RLCG metrem a upravenou Harmanovou metodou jsou velmi blízké. Kromě modulu č. 16, u kterého odchylka dosahuje $0,05 \Omega$, byla odchylka všech hodnot nižší než 1%. U modulu číslo 4 došlo k rozdrčení sloupku. To způsobilo, že modul není použitelný. To potvrzuje také měření T. Rešiliána. Obr. 20 také ukazuje, pásmo výrobcem udávaných hodnot. Pásmo odpovídá hodnotám všech modulů kromě modulu číslo 4. Z toho vyplývá, že pro změření vnitřního odporu je RLCG metr vhodný, protože měření je rychlejší, automatizované a výsledky odpovídají měření za použití Harmanovy metody.



Obr. 21 Srovnání naměřených hodnot α pro moduly od Marlow Industries

V Obr. 21 je spolu s hodnotami naměřenými uvedena hodnota Seebackova koeficientu dopočítaná z katalogového listu. Této hodnoty nedosáhl žádný z měřených modulů. Nemenší odchylku vykazoval modul číslo 12. Jeho odchylka dosahovala přibližně $0,0001 \text{ VK}^{-1}$. Nejvyšší odchylku vykazoval modul číslo 5 a to přibližně $0,005 \text{ VK}^{-1}$.

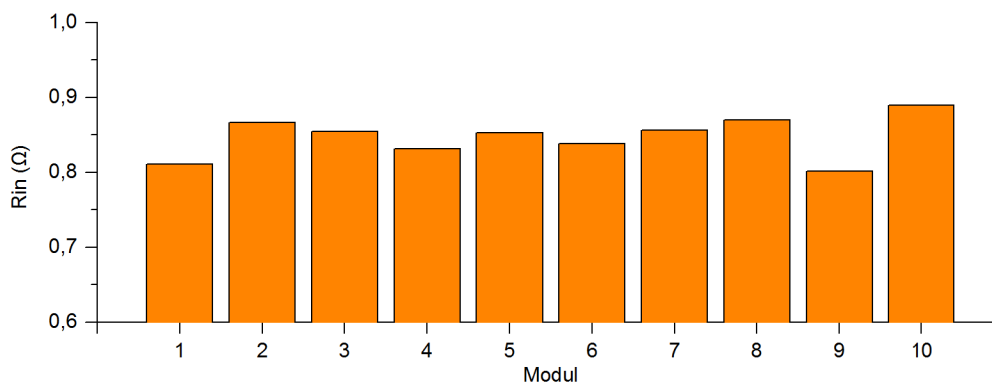


Obr. 22 Srovnání naměřených hodnot ZT pro moduly od Marlow Industries

V obr 22 jsou uvedeny změřené hodnoty ZT, které jsou srovnány s hodnotou udávanou výrobcem $ZT = 0,73$. Této hodnoty se nepodařilo dosáhnout pro žádný z měřených modulů. Průměrná dosažená hodnota je 0,69. Průměrná odchylka od hodnoty udávané výrobcem tedy činila 0,04, minimální 0,03 a maximální 0,05. Tato hodnota říká, že moduly prošly určitou degradací. Pokles ZT je na všech modulech velmi podobný. Degradace mohla být způsobena počtem cyklů, provozními a skladovacími podmínkami, nebo mechanickým poškozením.

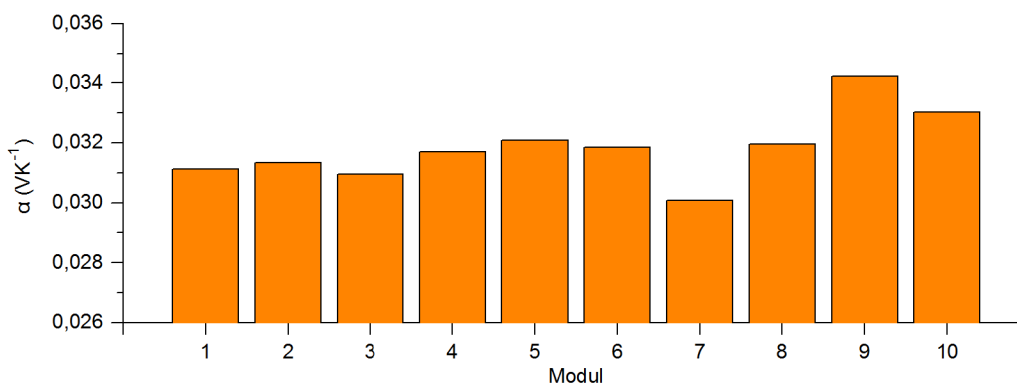
II. Termoelektrické moduly s grafitovou podložkou TEG10W

Moduly TEG10W byly během měření použity poprvé. Jejich výsledky tedy nejsou ovlivněny možným poškozením při montáži, ani degradací v důsledku cyklického zatěžování nebo stáří. Byly tedy očekávány srovnatelné výsledky pro všechny kusy. Od dodavatele není k modulům uveden žádný katalogový list. Nebylo tedy možné stanovit odchylky naměřených veličin od hodnot udávaných.



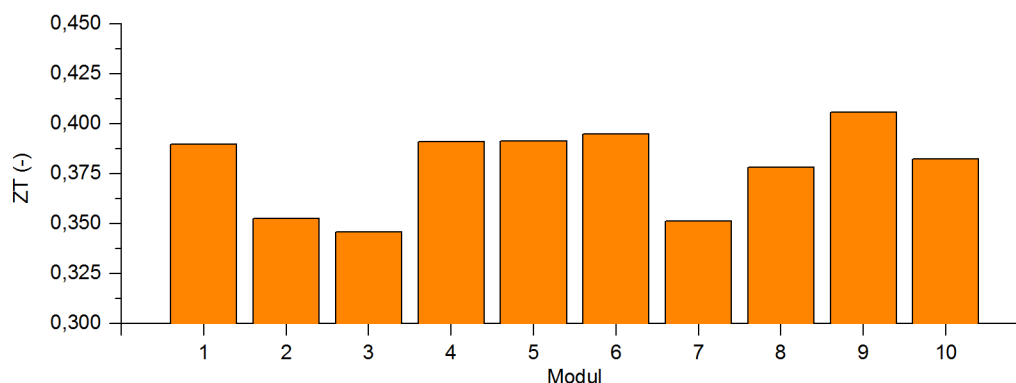
Obr. 23 Srovnání naměřených hodnot R_{IN} pro moduly TEG10W

Průměrná hodnota vnitřního odporu (Obr. 23) byla naměřena $0,847 \Omega$. Tato hodnota je ve srovnání s moduly Marlow Industries méně než poloviční. Rozpětí hodnot byl $-0,05 \Omega$ až $+0,04 \Omega$.



Obr. 24 Srovnání naměřených hodnot α pro moduly TEG10W

Seebeckův koeficient (Obr. 24) dosahoval průměrně $0,032 VK^{-1}$. Rozpětí naměřených hodnot odpovídá $\pm 0,002 VK^{-1}$ od průměrných hodnot. Toto rozpětí je více než dvojnásobné, v porovnání s moduly Marlow Industries.



Obr. 25 Srovnání naměřených hodnot ZT pro moduly TEG10W

Průměrný koeficient termoelektrické účinnosti (Obr. 25) byl naměřen $ZT = 0,38$. Ačkoliv se jedná o nové moduly, jsou rozdíly v koeficientu termoelektrické účinnosti větší než u modulů od Marlow Industries. To může být způsobeno nevhodným zacházením při dopravě, nebo horší výrobní kvalitou. Tyto faktory mohou také ovlivňovat Seebeckův koeficient. Rozpětí této měřené hodnoty odpovídá $\pm 0,3$ od průměrné hodnoty.

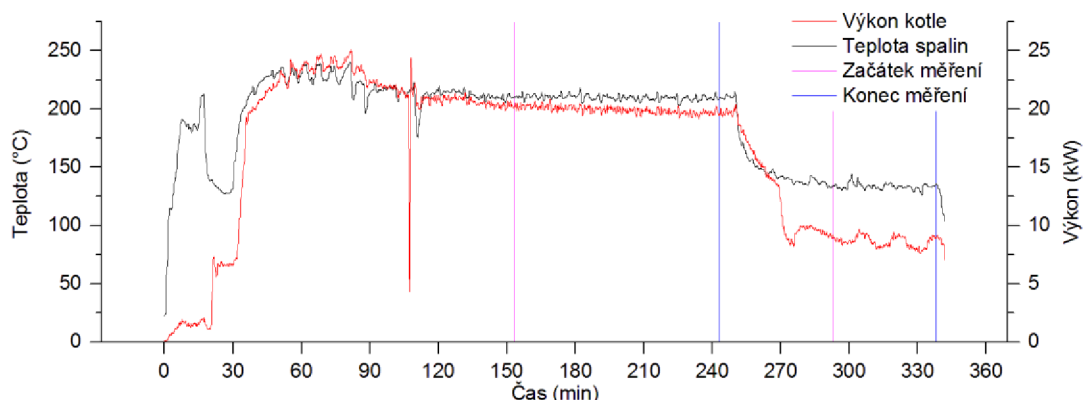
4 Měření termoelektrických modulů na generátoru TG1

Cílem měření bylo porovnat vybrané moduly během reálného použití na TEG. Pro lepší možnost porovnání byly z měření popsaného v předchozí kapitole vybrány moduly s podobnými vlastnostmi. Měření bylo prováděno na stávajícím generátoru TG1. Tento generátor byl osazen na kotel spalující biomasu Verner A251.1, o maximálním tepelném výkonu 25 kW. Kotel s generátorem byly umístěny na váze, aby bylo možné zaznamenávat spotřebu paliva. Při montáži byl největším problémem systém uchycení modulů. Tento se skládá ze čtyř závitových tyčí, které jsou umístěny v rozích modulů. Síla od matic umístěných na těchto závitových tyčích je přenášena přes pružiny na přítlačné desky. Během instalace bylo nutno utahovat šrouby zároveň, aby nedošlo k poškození modulů nerovnoměrným tlakem. Aby byla v kontaktu celá plocha TEM, bylo nutno vyvodit velké přítlačné síly. Z důvodu chybějícího materiálu bylo nutno použít jiné přítlačné pružiny pro modul číslo 5. Vývody z jednotlivých modulů byly vyvedeny na dostupné místo, kde bylo možné rychlé změření zatěžovacích charakteristik. Pro měření výkonových parametrů termoelektrických modulů byla využita elektronická zátěž BK PRECISION 8540. Pro jednotlivé body zátěžné charakteristiky byly odečítány hodnoty napětí a proudu. V průběhu měření byla zaznamenávána teplota spalin na výstupu z kotle a zaznamenávány hodnoty aktuálního výkonu dodávaného kotlem. Sestavená měřicí trať je na Obr. 26.



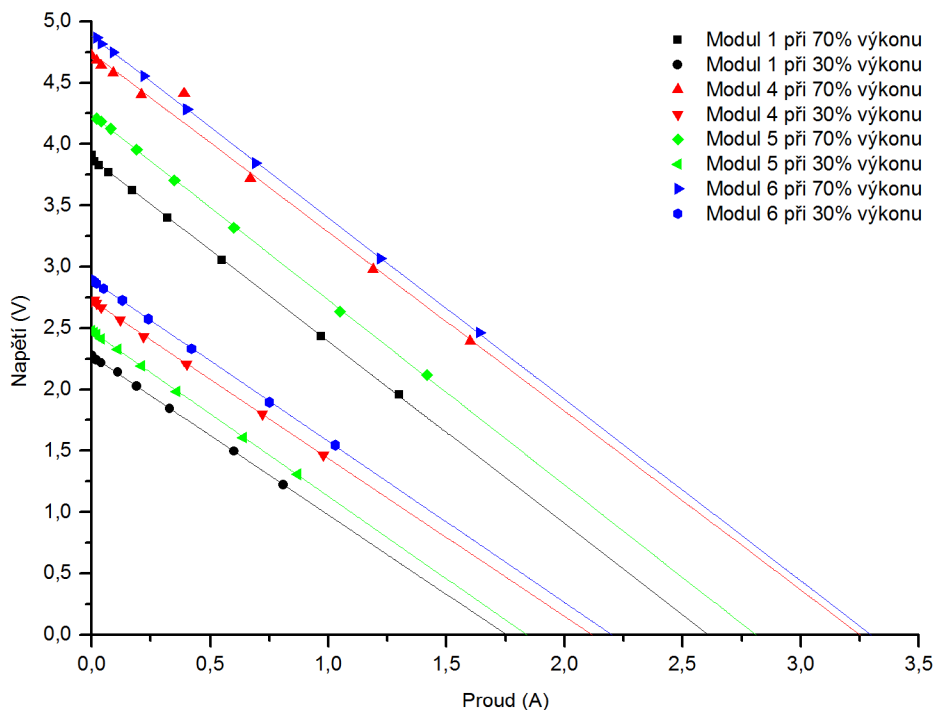
Obr. 26 Sestavený termoelektrický generátor

Byl měřen výkon generátoru při 30% a 70% jm. výkonu kotle. Bylo plánováno měřit také při 100% výkonu kotle. To ovšem nebylo možné, protože chladicí smyčka nebyla schopná zajistit dostatečný chladicí výkon pro ustálený provoz kotle. Výkon kotle proto byl snížen na 70%. Následně byla nastavena elektronická zátěž. Protože při vyšších proudech zátěž nebyla schopná pracovat s nastaveným odporem nižším než $1,5 \Omega$. Následně byly nastaveny automatické kroky po hodnotách $1,5 \Omega$; $2,5 \Omega$; $5,5 \Omega$; $10,5 \Omega$; $20,5 \Omega$; $50,5 \Omega$; $100,5 \Omega$ a $200,5 \Omega$. Délka každého kroku byla zvolena 10 s. Měření moduly byly připojovány za pomoci krokosvorek.



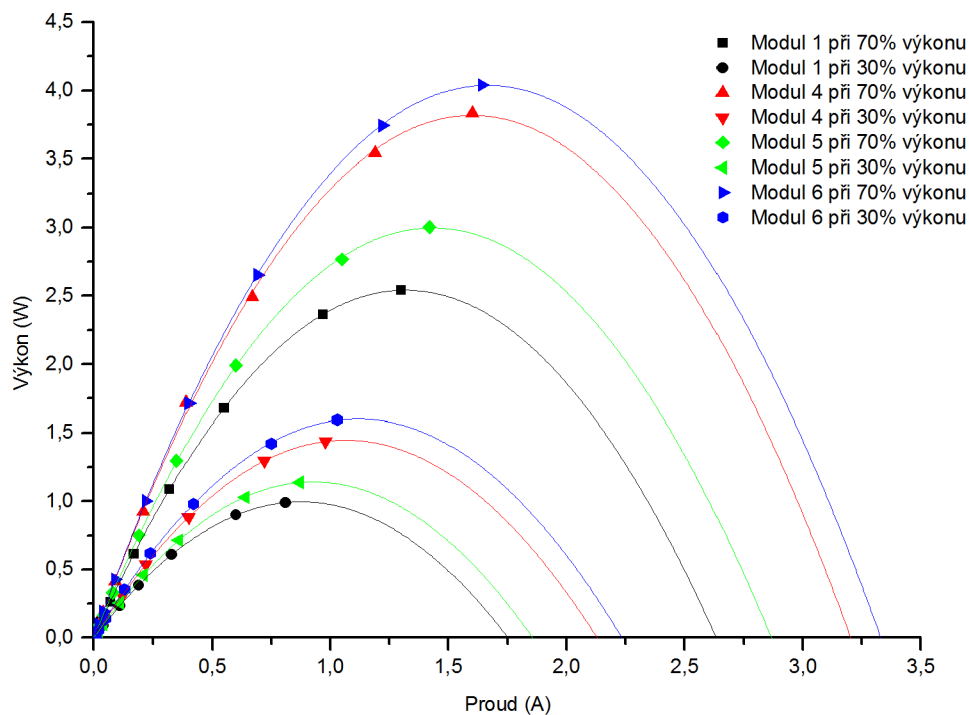
Obr. 27 Závislost teploty spalin a výkonu na čase během měření

Na Obr. 27 je vidět postupný rozběh kotle na 100 % výkonu a následné snížení výkonu na 70% z důvodu růstu teploty vody v kotlovém oběhu. Po ustálení teploty spalin začalo měření modulů. Měření modulů probíhalo od 153 minut do 243 minut po spuštění kotle. Ačkoliv naměřený výkon kotle nepatrně klesal, teplota spalin zůstávala přibližně konstantní po celou dobu měření a je tedy možné uvažovat, že moduly byly proměřeny přibližně za stejných podmínek. Průměrná teplota spalin pro 70 % výkonu byla $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Po naměření všech potřebných hodnot byl výkon kotle snížen na 30%. Po ustálení provozních hodnot na kotli bylo měření provedeno znovu. Toto měření probíhalo od 293 minut do 338 minut od spuštění kotle. Při tomto nastavení kotle jsou patrnější výkyvy výkonu kotle. To může být způsobeno změnou pracovního režimu, nebo funkcí PID regulátoru umístěného na chladicí smyčce. Teplota spalin byla také méně ustálená. Průměrná teplota spalin při 30 % výkonu byla $133,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$. TEM byly při obou měřeních vychlazovány vodou o teplotě $15,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a průtoku 400 l/h .



Obr. 28 Volt-ampérová charakteristika modulů při měření na kotli

Obr. 28 ukazuje voltampérovou charakteristiku měřených modulů při proměřovaných provozních stavech kotle. Z měření v obou stavech vyplývá, že moduly 6 a 4 vykazují lepší výsledky, než moduly 5 a 1. Při 30 % výkonu kotle je nejvýkonnější modul, modul číslo 6, schopen dát o 0,5 A více než modul číslo 1. Při 70 % výkonu kotle je modul číslo 6 schopen dát o 0,75 A více než modul číslo 1. Tyto rozdíly mohou být způsobeny nedokonalou montáží nebo výrobními diferencemi.



Obr. 29 Závislost výkonu na proudu modulů při různých výkonech kotle

Na Obr. 29 jsou vykresleny zatěžovací křivky jednotlivých modulů při obou stavech kotle. Mezi měřenými moduly jsou rozdíly. Protože výkon roste s druhou mocninou proudu, jsou rozdíly při vyšších teplotách spalin zřetelnější. Rozdíl mezi modulem číslo 1 a modulem číslo 6 je přibližně 40 % a nezávisle na výkonu kotle. Maximální výkon vykazuje modul číslo 6. Výkon modulu při 30 % jm. výkonu kotle byl 1,6 W a při 70 % jm. výkonu kotle 4,05 W.

5 Závěr

V teoretické části práce jsou popsány základní principy a funkce termoelektrických jevů. Je popsán termoelektrický modul a vypracována rešerše sledovaných parametrů s uvedením základních vzorců. Pro Seebeckův koeficient a vnitřní odpor je stručně popsána problematika jejich měření. V další části práce jsou popsány měřicí přístupy a metody určené pro měření termoelektrických modulů.

Pro měření v praktické části práce byla následně vybrána Buistova úprava Harmanovy metody. Ta byla použita pro nalezení a vyřazení modulu s defektem. Metoda byla zvolena s ohledem na náročnost měřicí aparatury, požadovanou přesnost výsledků a dobu měření. Byly experimentálně měřeny moduly dvou typů. Prvními byly moduly od firmy Marlow Industries označené jako TG12-6. Těchto modulů bylo měřeno 13. Druhým typem modulů byly moduly TEG10W s nanosenou grafitovou vrstvou pro lepší přenos tepla. Před samotným zjišťováním parametrů modulu byly proměřeny průběhy napětí pro různé amplitudy proudu. Po následném posouzení naměřených hodnot byla pro měření stanovena amplituda 100 mA s dobou trvání impulzu 59 s.

Při měření modulů TG12-6 bylo potvrzeno, že rozdrčený sloupek na modulu číslo 4 způsobil jeho trvalé poškození. Moduly dosahovaly průměrné hodnoty koeficientu termoelektrické účinnosti $ZT=0,69$. Žádný z měřených modulů nedosáhl hodnoty udávané výrobcem. Průměrné odchylky od hodnot udávaných výrobcem byly 0,04. Rozsah od průměrné hodnoty ZT činil $\pm 0,1$. Tyto výsledky odpovídají předpokladu, že moduly byly zatěžovány podobně a prošly podobným počtem cyklů. Při měření Seebeckova koeficientu průměrná hodnota činila $0,0518 \text{ VK}^{-1}$. Katalogová hodnota není uváděna, proto byla vypočítána z parametrů udávaných v katalogovém listu. Tato hodnota činila $0,0549 \text{ VK}^{-1}$. Žádný z modulů této hodnoty nedosáhl. Rozsah hodnot činil $-0,0019 \text{ VK}^{-1}$ až $0,002 \text{ VK}^{-1}$ od průměrné hodnoty. Naměřené hodnoty vnitřního odporu byly v průměru $2,2 \Omega$. Výrobcem udávaný rozsah je $1,95$ až $2,38 \Omega$. Vnitřní odpor všech funkčních měřených modulů odpovídal tomuto rozsahu. Rozsah hodnot byl $-0,02 \Omega$ až $+0,05 \Omega$. Naměřené výsledky vnitřního odporu byly porovnány s měřením provedeným pomocí RLCG metru v rámci BP T. Rešiliána. Dosažené výsledky byly velmi blízké měření s RLCG. U několika modulů byly hodnoty po zaokrouhlení na stejný počet desetinných míst shodné.

Moduly TEG10W nebyly používány a byl tedy očekáván malý rozptyl ve výsledcích. Žádný z těchto modulů se neprojevil jako vážně poškozený. Průměrná hodnota koeficientu termoelektrické účinnosti byla 0,38. Rozsah naměřených hodnot činil $\pm 0,03$ od průměrné hodnoty. Průměrná hodnota Seebeckova koeficientu byla $0,032 \text{ VK}^{-1}$. Rozsah naměřených hodnot činil $\pm 0,002 \text{ VK}^{-1}$. Průměrná hodnota vnitřního odporu byla naměřena $0,85 \Omega$. Rozsah naměřených hodnot činil $-0,05 \Omega$ až $+0,04 \Omega$.

Pro instalaci na TEG byly vybrány moduly TEG10W označené čísli 1, 4, 5 a 6. Tyto moduly byly zvoleny, protože při měření za pomoci Harmanovy metody vykazovaly podobné výsledky. Generátor byl osazen jedním segmentem. Při montáži se potvrdila nedokonalost konstrukce, kdy bylo náročné moduly správně uchytit, nepoškodit a vyvodit dostatečný přítlak. Během montáže nedošlo ke zničení žádného z modulů.

Měření zatěžovacích charakteristik neprobíhalo ideálně. Limity zvolené elektronické zátěže, neumožňovaly měření při nižších odporech než $1,5 \Omega$. Z důvodu špatně fungujícího chladicího okruhu nebylo možné změřit moduly při 100% jmenovitého výkonu kotle. Zatěžovací charakteristiky byly změřeny pro výkony kotle 30 % a 70 %. Při nastavení výkonu kotle 30 %, dosahoval výkon kotle $8,6 \text{ kW}$, teplota spalin byla $134 \text{ }^\circ\text{C}$ a termoelektrické moduly dosáhly

maximálního výkonu 1,60W. Při nastavení 70 % výkonu, dosahoval výkon kotle 19,9 kW, teplota spalin byla 210 °C a termoelektrické moduly dosáhly maximálního výkonu 4,03W. Mezi moduly byly výrazné diference způsobené rozdíly ve stlačení, výrobními rozdíly a možnými vzduchovými bublinami v chladičích.

Seznam použitých zdrojů

- [1] BRÁZDIL, M. Termoelektrický generátor pro využití tepelné energie spalin kotlů malých výkonů. In: *Energetický ústav* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2013 [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <http://www.eu.fme.vutbr.cz/file/44/>
- [2] BRÁZDIL, M., L. ŠNAJDÁREK, P. KRACÍK a J. POSPÍŠIL Automatic Biomass Boiler with an External Thermoelectric Generator. *Acta Polytechnica*. 2014, **54**(1), 6-9. ISSN 12102709.
- [3] REICHL, J. a M. VŠETIČKA Thomsonův jev :: MEF. *Encyklopedie fyziky* [online]. b.r. [cit. 2016-03-12]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/print/912-thomsonuv-jev.htm>
- [4] GOLDSMID, H. J. *Introduction to thermoelectricity*. New York: Springer, 2010. Springer series in materials science, 121. ISBN 36-420-0715-5.
- [5] History of Thermoelectrics. *Custom Thermoelectric* [online]. b.r. [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.customthermoelectric.com/History.html>
- [6] ROWE, David *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor, 2006. ISBN 08-493-2264-2.
- [7] Jouleovo teplo – Sbírká pokusů. *Sbírká fyzikálních pokusů* [online]. 2016 [cit. 2016-05-02]. Dostupné z: <http://fyzikalnipokusy.cz/1657/jouleovo-teplo>
- [8] NOLAS, G., J. SHARP a H. GOLDSMID *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*. New York: Springer, 2001. ISBN 35-404-1245-X.
- [9] KANATZIDIS, M. *New Thermoelectric Materials*. Lemont: Argonne National Laboratory, 2009.
- [10] HARMAN, C. Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties. *Journal of Applied Physics*. 1958, , 1373–1374.
- [11] MIN, G., D. ROWE a K. KONTOSTAVLAKIS Thermoelectric figure-of-merit under large temperature differences. *Journal of Physics D: Applied Physics*. IOP Publishing Ltd, 2004, **37**(8).
- [12] A NEW METHOD FOR TESTING THERMOELECTEC MATERIALS AND DEVICES. *IX INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS*. Arlington, Texas: The University of Texas at Arlington, 1992.
- [13] MAHAJAN, S. *A Test Setup for Characterizing High-Temperature Thermoelectric Modules*. Kate Gleason College of Engineering, 2013. Thesis. Vedoucí práce Stevens, R.
- [14] MCCARTY, Robin a Robert PIPER. Voltage–Current Curves to Characterize Thermoelectric Generators. *Journal of Electronic Materials*. 2015, **44**(6), 1896-1901. DOI: 10.1007/s11664-014-3585-4. ISSN 0361-5235. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-014-3585-4>

- [15] BUIST, R. Methodology for Testing Thermoelectric Materials and Devices. *CRC handbook of thermoelectrics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995, s. 189-209. ISBN 0849301467.
- [16] MITRANI, D., J.A. TOME, J. SALAZAR, A. TURO, M.J. GARCIA a J.A. CHAVEZ Methodology for extracting thermoelectric module parameters. In: *Proceedings of the 21st IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference (IEEE Cat. No.04CH37510)*. IEEE, 2004, s. 564-568. DOI: 10.1109/IMTC.2004.1351112. ISBN 0-7803-8248-X. ISSN 1091-5281. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1351112>
- [17] ANATYCHUK, L.I. a M.V. HAVRYLYUK Procedure and Equipment for Measuring Parameters of Thermoelectric Generator Modules. *Journal of Electronic Materials*. 2011, **40**(5), 1292-1297. DOI: 10.1007/s11664-011-1619-8. ISSN 0361-5235. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-011-1619-8>
- [18] MUTO, A., D. KRAEMER, Q. HAO, Z. REN a G. CHEN Thermoelectric properties and efficiency measurements under large temperature differences. *Review of Scientific Instruments*. 2009, **80**(9), 093901-. DOI: 10.1063/1.3212668. ISSN 00346748. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/80/9/10.1063/1.3212668>
- [19] RAUSCHER, L., H.T. KAIBE, H. ISHIMABUSHI, S. SANO, E.W. MULLER a D. PLATZEK New approach for highly accurate efficiency determination of thermoelectric generator modules. *Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No.03TH8726)*. IEEE, 2003, , 508-511. DOI: 10.1109/ICT.2003.1287560. ISBN 0-7803-8301-X. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1287560>
- [20] MIN, Gao, Tanuj SINGH, Jorge GARCIA-CANADAS a Robert ELLOR. Evaluation of Thermoelectric Generators by I–V Curves. *Journal of Electronic Materials*. 2016, **45**(3), 1700-1704. DOI: 10.1007/s11664-015-4180-z. ISSN 0361-5235. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-015-4180-z>
- [21] TATARKOVIČ, M. ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE. *Chemické listy [online]*. 2012 [cit. 2016-02-12]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [22] ČERNOŠEK, M. *IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE ORGANICKÝCH VODIČŮ A POLOVODIČŮ*. Brno, 2014. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a informačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. J. Hubálek, Ph. D.
- [23] BARSOUKOV, Evgenij. a J. MACDONALD. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2nd ed. / Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 04-716-4749-7.
- [24] TATARKOVIČ, Michal, ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE. *Chemické listy [online]*. 2011, (106), 1067-1074.
- [25] DOWNEY, Adam, Timothy HOGAN a Bruce COOK. Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments [online]*.

2007, **78**(9), 093904- [cit. 2016-05-20]. DOI: 10.1063/1.2775432. ISSN 00346748. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/78/9/10.1063/1.2775432>

- [26] DOWNEY, A.D. a T.P. HOGAN Circuit model of a thermoelectric module for ac electrical measurements. *ICT 2005. 24th International Conference on Thermoelectrics, 2005* [online]. IEEE, 2005, , 79-82 [cit. 2016-05-21]. DOI: 10.1109/ICT.2005.1519892. ISBN 0-7803-9552-2. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1519892>
- [27] REŠILIÁNO, T. *Životnost a spolehlivost termoelektrických modulů*. Brno, 2014, 51 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Marian Brázdil.
- [28] *TECHNICAL DATA SHEET TG12-6 Thermoelectric Generator* [online]. Marlow Industries, Inc., b.r. [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: http://www.marlow.com/downloads/dl/file/id/155/product/113/tg12_6_data_sheet_revk.pdf

Seznam obrázků

Obr. 1 Termoelektrická dvojice	11
Obr. 2 Termoelektrický modul.....	12
Obr. 3 Energetické toky TEM.....	13
Obr. 4 Hodnoty ZT pro různé materiály [8].....	15
Obr. 5 Průběh napětí a proudu procházejících modulem při použití Harmanovi metody [11].....	16
Obr. 6 Možné měřicí konfigurace Buistovi metody	17
Obr. 7 Schéma testovacího standu použitého pro měření tepelné vodivosti modulu	18
Obr. 8 Zjednodušené schéma steady-state metody	20
Obr. 9 Zatěžovací charakteristika BiTe modulu při $T_h=170\text{ °C}$ a $T_c=70\text{ °C}$ [16].....	20
Obr. 10 Voltampérové charakteristiky změřené metodou Gao-Min [19].....	21
Obr. 11 VA charakteristika vytvořená metodou R. McCarty a R. Piperem [13].....	22
Obr. 12 Diagram měřených hodnot pro metodu R. McCarty a R. Piper [13].....	23
Obr. 13 Nyquistův diagram [23]	24
Obr. 14 Závislost impedance a fázového posunu na frekvenci [24].....	25
Obr. 15 Ekvivalentní schéma TEM [24].....	25
Obr. 16 Zjednodušené schéma měřicího standu	26
Obr. 17 Průběhy napětí a proudu při měření modifikovanou Harmanovou metodou	27
Obr. 18 Závislost napětí na čase pro různé proudy, modul 14.....	28
Obr. 19 Závislost ΔT na čase pro různé proudy, modul 14	28
Obr. 20 Srovnání naměřených hodnot R_{IN} pro moduly od Marlow Industries	31
Obr. 21 Srovnání naměřených hodnot α pro moduly od Marlow Industries	32
Obr. 22 Srovnání naměřených hodnot ZT pro moduly od Marlow Industries	32
Obr. 23 Srovnání naměřených hodnot R_{IN} pro moduly TEG10W	33
Obr. 24 Srovnání naměřených hodnot α pro moduly TEG10W	33
Obr. 25 Srovnání naměřených hodnot ZT pro moduly TEG10W	34
Obr. 26 Sestavený termoelektrický generátor	35
Obr. 27 Závislost teploty spalin a výkonu na čase během měření	36
Obr. 28 Voltampérová charakteristika modulů při měření na kotli	37
Obr. 29 Závislost výkonu na proudu modulů při různých výkonech kotle.....	38

Seznam tabulek

Tab. 1 Vypočítané parametry testovaných termoelektrických modulů	30
--	----

Seznam použitých veličin a symbolů

Symbol	Veličina	Jednotka
C	Kapacita	F
C ₁	Kapacita kondenzátoru náhradního obvodu	F
HSR	Tepelný odpor keramického substrátu	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
I	Elektrický proud	A
I _Q	Maximální proud při konstantním tepelném toku	A
I _{ΔT}	Maximální proud při konstantním rozdílu teplot	A
P _{TEM}	Maximální výkon	W
Q	Tepelný tok procházející	W
\bar{Q}	Tepelný tok vytvořený Thomsonovým jevem	W·m ⁻¹
Q _h	Tepelný tok teplou stranou	W
Q _{H,O}	Tepelný tok modulem při otevřeném obvodu	W
Q _{H,S}	Tepelný tok modulem při zkratovaném obvodu	W
Q _J	Teplo vytvořené Joulovým jevem	J
Q _P	Teplo odvedené Peltierovým jevem	J
R	Elektrický odpor	Ω
R ₁	Elektrický odpor rezistoru náhradního obvodu	Ω
R _{IN}	Vnitřní odpor	Ω
S	Plocha modulu	m
t	Čas	s
\bar{T}	Střední teplota	K
T _{amb}	Okolní teplota	K
T _c	Teplota chladné strany	K
t _{ca}	Průměr naměřených teplot chladné strany	°C
T _h	Teplota teplé strany	K
t _{ha}	Průměrná hodnota teploty teplé strany	°C
U	Napětí	V
U _s	Seebeckovo napětí	V
V ₀	Ustálené svorkové napětí	V
V _{ia}	Průměrné maximální napětí během bipolárního měření	V
V _{oa}	Průměrné Seebeckovo napětí během bipolárního testování	V
V _{oc}	Svorkové napětí	V
V _{s→0}	Zkratové napětí	V
Z _c	Koeficient termoelektrické účinnosti	K ⁻¹
ZT	Bezrozměrný koeficient termoelektrické účinnosti	-
α	Seebeckův koeficient	V·K ⁻¹
β	Thomsonův koeficient	W·m ⁻¹ ·A ⁻¹ ·K ⁻¹
ΔT	Rozdíl teplot povrchů	K
η	Účinnost	-
λ	Měrná tepelná vodivost	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
λ _o	Měrná tepelná vodivost při otevřeném obvodu	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
λ _s	Měrná tepelná vodivost při zkratovaném obvodu	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
π	Peltierův koeficient	V
ρ _n	Měrný elektrický odpor n polovodiče	Ω·m
ρ _p	Měrný elektrický odpor p polovodiče	Ω·m

σ	Konduktivita materiálu	$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
ω_p	Frekvence pólů	Hz
ω_z	Frekvence nul	Hz