

Білинський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я.

Інститут термоелектрики НАН і МОН молодьспорту України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРНИХ МОДУЛІВ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИЛІЦИДІВ Mg І Mn

Представлені результати комп'ютерного проектування генераторних модулів з секційних та функціонально-градієнтних термоелементів, а також каскадних структур з матеріалів на основі силіцидів Mg і Mn. Визначено оптимальні концентрації легуючих домішок для матеріалів секцій та оптимальні розподіли домішок для термоелементів з функціонально-градієнтних матеріалів (ФГТМ). Розраховано оптимальні значення термоелектричних параметрів матеріалів для двокаскадних генераторних модулів, що забезпечують максимальний ККД за умов температур 323–773 К. Показано, що максимальний ККД модулів з однорідних матеріалів на основі силіцидів досягає 6.5 %, модулів з двосекційних термоелементів – 8.5 % і двокаскадних генераторів – 8.1 %. Використання матеріалів на основі Bi_2Te_3 для холодних секцій або холодного каскаду модуля підвищує ККД до 10 %.

Ключові слова: генераторні модулі, рекуперация тепла, перетворювачі енергії, термоефективність.

The results of computer simulation of sectional thermoelectric modules, functionally graded materials based modules, as well as stage structures from Mg and Mn silicide-based materials are presented in this work. The optimal concentrations of doping impurities for the materials of sections and optimal inhomogeneity distributions in functionally graded materials based thermoelements (FGTM) have been defined. The optimal values of thermoelectric parameters have been estimated thus providing maximum efficiency for the two-stage generator modules within the temperature range of 323-773 K. It has also been demonstrated that in silicide-based modules manufactured from homogeneous silicide-based materials maximum efficiency equals $\eta \approx 6.5\%$, whereas in modules made from two-section thermoelements it is $\eta \approx 8.5\%$, and $\eta \approx 8.1\%$ for two-stage generator modules. The use of Bi_2Te_3 -based materials for cold sections or for cold stage of the module, can improve their efficiency up to $\sim 10\%$.

Keywords: generator modules, heat recovery, energy converters, efficiency.

Вступ

Термоелектричний спосіб прямого перетворення теплової енергії в електричну широко застосовується для утилізації теплових відходів різноманітних промислових установок та двигунів внутрішнього згоряння [1, 2]. Рівень температур таких джерел тепла досягає 800–900 К. Тому розробка і виготовлення вискоелективних, дешевих, екологічно безпечних термоелектричних перетворювачів енергії (генераторних модулів) для рекуператорів тепла з робочим температурним діапазоном 300–800 К є актуальною задачею.

Для генераторних модулів необхідно застосовувати термоелектричні матеріали, температурна залежність добротності Z яких досягає максимального значення в робочому

інтервалі температур генератора. Окрім цього для широких практичних застосувань термоелектричних матеріалів поряд з вимогою високої добротності важливими показниками є дешевизна вихідних компонентів, механічна міцність і екологічна безпека. Для генераторних модулів з робочими температурами в інтервалі 300–800 К цим вимогам повною мірою відповідають термоелектричні матеріали на основі силіцидів окремих металів (*Mg*, *Mn*, *Fe*) [3 – 5], серед яких найбільш перспективними є леговані тверді розчини на основі *MgSi* і *MnSi* *n*-типу і *p*-типу провідності відповідно. Ці сполуки характеризуються подібними фізико-хімічними, механічними та вартісними параметрами і тому можуть використовуватись в якості матеріалів для виготовлення генераторних термоелементів середньотемпературного діапазону.

Метою даного дослідження є розрахунок оптимального рівня легування для силіцидів магнію і марганцю та оцінка характеристик генераторних модулів з однорідних, секційних, функціонально-градієнтних і каскадних структур на основі цих матеріалів.

Оптимізація матеріалів та модулів з однорідних, секційних та функціонально-градієнтних термоелементів на основі *MgSi* і *MnSi*

Технології виготовлення зразків та результати експериментальних досліджень термоелектричних властивостей силіцидів на основі магнію і марганцю наведені в ряді наукових публікацій [6-17]. Аналіз цих результатів показав, що зважаючи на високі значення добротності ефективними для генераторних термоелементів можуть бути наступні матеріали:

для віток *n*-типу провідності

- $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$ ($0.005 \leq x \leq 0.01$), отриманий шляхом плавлення вихідних компонентів з подальшим гарячим пресуванням [6]. Максимальна добротність ZT такого легованого вісмутом силіциду досягає 0.62 при 675 К для складу $x=0.0075$.

- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ ($0.02 \leq x \leq 0.03$), який отримано шляхом двоступеневої твердофазної реакції у поєднанні з іскровим плазмовим спіканням [7]. Максимальна добротність цього легованого сурмою силіциду $ZT \approx 1.0$ при 640 К для складу $x=0.025$.

для віток *p*-типу провідності:

- $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ ($0 \leq x \leq 0.003$), отриманий за допомогою індукційної плавки спресованих порошоків вихідних компонентів з подальшим іскровим плазмовим спіканням [8]. Максимальна добротність такого силіциду марганцю, легованого алюмінієм, $ZT \approx 0.65$ при 850 К для складу $x=0.0015$.

- $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$ ($0.2 \leq x \leq 1.6$), отриманий за допомогою індукційної плавки з подальшим гарячим пресуванням [9]. Максимальна добротність таких легованих германієм зразків $ZT \approx 0.6$ при 830 К для складу $x=0.8$.

Експериментальні залежності термоЕРС α , електропровідності σ та теплопровідності κ цих матеріалів від температури T і концентрації відповідних домішок x використовувались для розрахунку оптимальних характеристик генераторних модулів в режимі максимального ККД. Розрахунки проводилися комп'ютерними методами, розробленими на основі теорії оптимального керування [18 – 20]. Концентраційно-температурні залежності α , σ , κ апроксимувалися двовимірними поліномами у вигляді $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x, T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x, T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x, T)$. Коефіцієнти поліномів вводилися в комп'ютерну програму, як вхідні дані для проектування термоелектричних модулів.

Результати розрахунку оптимальних концентрацій домішок в силіцидах для однорідних і двосекційних термоелементів та параметрів генераторних модулів на основі цих матеріалів в

режимі максимального ККД за умов робочого інтервалу температур 323 – К наведено в таблиці 1. Оцінка параметрів виконана для модулів розміром 40×40 мм², які містять 32 термоелементи з висотою віток $L=5.6$ мм і площею перерізу 4×4 мм². Величини контактних опорів у розрахунках приймали рівними $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см².

Таблиця 1

Оптимальні концентрації домішок в силіцидах Mg і Mn та параметри генераторних модулів на їх основі при перепаді температур 323 – 773 К

Матеріали віток		<i>n</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>n</i> -тип
		$Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$	$Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$	$Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$	$Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$
Параметри		<i>p</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>p</i> -тип
		$Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$	$Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$	$Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$	$Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$
Модулі з однорідними вітками					
Оптимальна концентрація домішок	x_n	0.008	0.008	0.025	0.025
	x_p	0.0021	0.8	0.00203	1.04
Потужність, Вт		8	7.3	15.8	13.7
ККД, %		4.2	4.2	6.5	6.2
Модулі з двосекційними вітками					
Оптимальна концентрація домішок	x_n^{zap}	0.00825	0.008	0.027	0.02675
	$x_n^{хол}$	0.0074	0.00725	0.0255	0.02575
	x_p^{zap}	0.00204	0.92	0.0021	0.98
	$x_p^{хол}$	0.0018	0.8	0.00165	0.896
Висоти секцій, мм	ℓ_n^{zap}	2.8	2.8	3.2	3.2
	$\ell_n^{хол}$			2.4	2.4
	ℓ_p^{zap}	2.4	2.4		
	$\ell_p^{хол}$	3.2	3.2		
Міжсекційна температура, К	T_n	547	550	505	507
	T_p	545	539	582	580
Потужність, Вт		12.7	11.4	20.4	17.6
ККД, %		6.3	6.1	8.5	8.0

Аналіз отриманих результатів показує, що ККД модулів з двосекційних термоелементів в 1.3 – 1.5 рази перевищує ККД модулів із однорідних матеріалів. Найвищий ККД приблизно 8.5% досягається на модулях з двосекційних термоелементів,

виконаних з матеріалів $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ n -типу провідності та $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ p -типу. Тому саме ці сполуки доцільно використовувати для створення функціонально-градієнтних термоелектричних матеріалів, що утворюються шляхом формування неоднорідного розподілу домішок.

На рис.1 показані розраховані комп'ютерними методами оптимальні розподіли концентрації сурми x_n вздовж вітки n -типу провідності із $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ та концентрації алюмінію x_p вздовж вітки p -типу із $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$. За розрахунками максимальний ККД модуля з таких ФГТМ при перепаді температур 323 – 773 К досягає 8.5 %, а потужність 19.9 Вт, що фактично не надає переваг модулю з ФГТМ порівняно з його аналогом із двосекційних термоелементів.

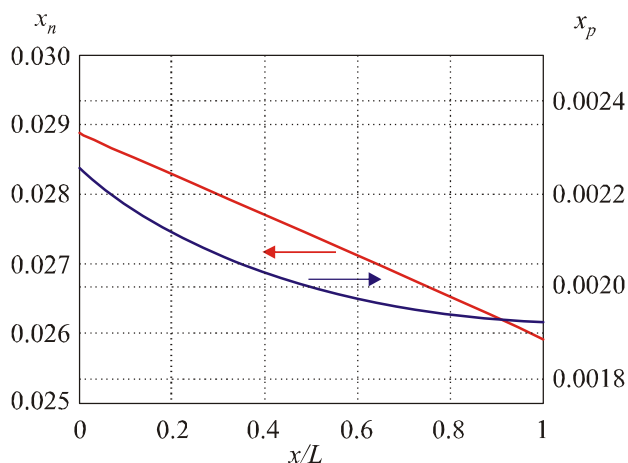


Рис.1. Оптимальні розподіли концентрації сурми x_n вздовж вітки n -типу провідності із $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ та концентрації алюмінію x_p вздовж вітки p -типу із $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ для генераторних модулів. $x/L=0$ відповідає холодній стороні вітки.

Результати оптимізації модулів з матеріалів на основі $Bi-Te$ та силіцидів Mg і Mn

Загальновідомо, що в діапазоні температур 300 – 450 К найбільш ефективними матеріалами для термоелектричних генераторів є сполуки на основі $Bi-Te$. Тому раціональними моделями генераторних модулів з робочим інтервалом температур 323 – 773 К є наступні:

- модулі з двосекційними вітками, в яких низькотемпературні секції виконані з матеріалів на основі $Bi-Te$, а високотемпературні – з силіцидів Mg і Mn ;
- двокаскадні модулі з низькотемпературним каскадом на основі $Bi-Te$ і високотемпературним на основі силіцидів Mg і Mn .

Результати розрахунку параметрів модулів з двосекційних віток наведено в таблиці 2. Тут подано оптимальні значення характеристик (електропровідності σ і термоЕРС α) матеріалів на основі $Bi-Te$ n - і p -типу провідності для низькотемпературних секцій та концентрацій домішок x_n , x_p в силіцидах Mg і Mn для високотемпературних секцій. Електричні потужності та ККД були розраховані для модулів двох різних конструкцій. Отримано, що використовуючи для холодних секцій матеріали на основі $Bi-Te$ замість силіцидів можна підвищити ККД з 8.5% до 9.6% (модуль №1). Оптимізація конструкції модуля шляхом пошуку оптимальних співвідношень висоти секцій у вітках і відповідної оптимальної площі перерізу віток дозволяє досягти ККД 10% (модуль №2). При цьому витрати термоелектричних матеріалів для цієї конструкції модуля зменшуються в 2.5 рази.

Таблиця 2

Параметри генераторних модулів із двосекційних віток з матеріалів на основі *Bi-Te* та силіцидів *Mg* і *Mn* в умовах робочого перепаду температур 323 – 773 К

Параметр		Значення параметра		
		Модуль №1	Модуль №2	
Параметри матеріалів секцій	холодна	$n-(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований I_2 [19]	$\sigma_n(300\text{ K})=1340\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_n(300\text{ K})=187\text{ мкВ/К}$	
		$p-(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований Pb [19]	$\sigma_p(300\text{ K})=1680\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_p(300\text{ K})=164\text{ мкВ/К}$	
	гаряча	$n-Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ [7]	$x_n=0.027$	
		$p-Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ [8]	$x_p=0.00195$	
Висоти секцій, мм	холодна	$n-(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований I_2 [19]	$\ell_n=2.4$	$\ell_n=0.9$
		$p-(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований Pb [19]	$\ell_p=3.2$	$\ell_p=0.9$
	гаряча	$n-Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ [7]	$\ell_n=3.2$	$\ell_n=2.1$
		$p-Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ [8]	$\ell_p=2.4$	$\ell_p=2.1$
Температура на границі секцій, К		T_n	526	473
		T_p	582	480
Кількість пар віток		32	48	
Площа перерізу віток, мм ²		4×4	1.8×4.3	
Електрична потужність P , Вт		22.9	30.8	
ККД η , %		9.6	10	

Результати розрахунку параметрів двокаскадних модулів різних конструкцій за умови послідовного з'єднання холодного і гарячого каскадів, а також теплової та електричної узгодженості каскадів наведено в таблиці 3. У модулі №3 для обох каскадів обрано матеріали на основі силіцидів. В модулях №4 і №5 для низькотемпературного каскаду пропонується *Bi-Te*. В таблиці 3 подано оптимальні для кожного з каскадів значення параметрів матеріалів на основі *Bi-Te* та оптимальні концентрації домішок в силіцидах *Mg* і *Mn*, а також розраховані значення потужностей та ККД модулів. Залежності ККД і потужності модулів №3 і №4 від температури гарячої поверхні модулів показані на рис. 2.

Таблиця 3

Параметри двокаскадних генераторних модулів з матеріалів
 на основі силіцидів Mg і Mn та Bi-Te в умовах робочого перепаду
 температур 323 – 773 К

Параметр		Значення параметра		
		Модуль №3	Модуль №4	Модуль №5
Параметри матеріалів	холодний каскад	$n\text{-Mg}_2(\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{1-x}\text{Sb}_x$ [7] $x=0.0255$	$n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$, легований I_2 [19] $\sigma_n(300\text{ K})=1365\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_n(300\text{ K})=189\text{ мкВ/К}$	
		$p\text{-Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ [8] $x=0.00165$	$p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$, легований Pb [19] $\sigma_p(300\text{ K})=1570\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_p(300\text{ K})=175\text{ мкВ/К}$	
	гарячий каскад	$n\text{-Mg}_2(\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{1-x}\text{Sb}_x$ [7] $x=0.027$	$n\text{-Mg}_2(\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{1-x}\text{Sb}_x$ [7] $x=0.025$	
		$p\text{-Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ [8] $x=0.0021$	$p\text{-Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{1.80}$ [8] $x=0.00203$	
Висоти віток, мм	холодний каскад	3		
	гарячий каскад	3	3	5.6
Кількість пар віток	холодний каскад	48		
	гарячий каскад	48	48	32
Площі перерізу віток, мм ²	холодний каскад	1.8×4.3		
	гарячий каскад	1.8×4.3	1.8×4.3	4×4
Міжкаскадна температура, К		518	501	489
Електрична потужність, P, Вт		10.2	11.9	8.9
ККД η , %		8.1	10.2	9.4

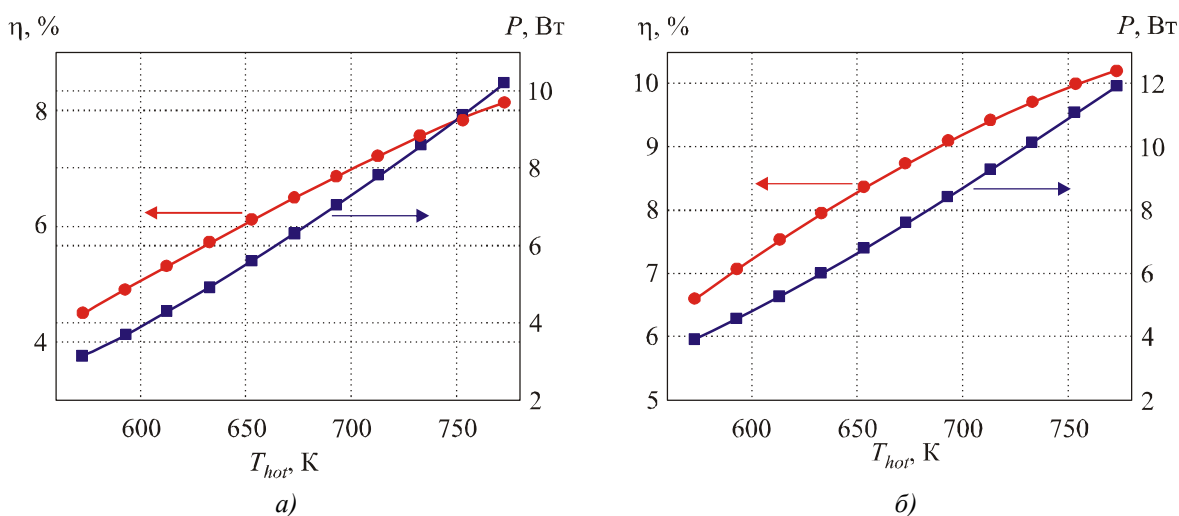


Рис.2. Залежності ККД η та електричної потужності P двокаскадних модулів №3 (а) та №4 (б) від температури гарячої поверхні модуля T_{hot} . Температура холодної поверхні модуля $T_c=323$ К.

Використання в низькотемпературному каскаді матеріалів на основі *Bi-Te* замість силіцидів і оптимізація конструкції можуть забезпечити ККД таких модулів на рівні 10 %. Відзначимо, що для виготовлення модуля №4 необхідно затратити в 2.5 рази менше матеріалу ніж для модуля №5, а його ефективність і потужність при цьому вищі.

З наведених даних видно, що при застосуванні для каскадів і секцій аналогічних матеріалів ККД двокаскадних модулів фактично не перевищує ККД модулів з двосекційних віток.

Висновки

Методами комп'ютерного моделювання визначено оптимальні склад та концентрації домішок в силіцидах *Mg* і *Mn*, що забезпечують максимальний ККД генераторних модулів з цих матеріалів за умов робочого перепаду температур 323 – 773 К.

Застосування в модулях на основі силіцидів *Mg* і *Mn* двосекційних або ФГТМ віток замість однорідних матеріалів дозволяє збільшити їх ККД в 1.3 – 1.5 рази. Заміною силіцидів в низькотемпературних секціях віток на телурид вісмуту можна забезпечити підвищення ККД до 10%.

Дослідження двокаскадних структур показали, що використання в холодному каскаді матеріалів на основі *Bi-Te*, а в гарячому силіцидів магнію і марганцю дозволяє забезпечити перетворення теплової енергії в інтервалі температур 323 – 773 К з ККД ~10 %.

Такі значення ефективності генераторних модулів при відносно низькій вартості силіцидів дозволяє розширити можливості та області практичного використання термоелектричних перетворювачів теплової енергії в електричну.

Література

1. T. Kajikawa, Current State of Thermoelectric Power Generation Technology in Japan, *J. Thermoelectricity* 2, 21-31 (2007).
2. Kh.M. Saqr, M.Kh. Mansour and M.N. Musa. Thermal Design of Automobile Exhaust-Based Thermoelectric Generators: Objectives and Challenges, *J. Thermoelectricity* 1, 59-66 (2008)
3. C.B. Vining. Thermoelectric Properties of Silicides, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed.by

- D.M. Rowe, 1995, p. 277-285.
- U. Birkholz, E. Gross, U. Stoehrer, Polycrystalline Iron Disilicide as a Thermoelectric Generator Material, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe, 1995, p. 287-298.
 - M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, Silicides, *CRC Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*, Ed. by D.M. Rowe, (2006), p. 31-1 – 31-14.
 - Zh. Du, T. Zhu and X. Zhao, Enhanced Thermoelectric Properties of $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42}$ Compounds by Bi Doping, *Materials Letters* 66 (1), 76-78 (2012).
 - W. Liu, Q. Zhang, X. Tang, H. Li and J. Sharpet, Thermoelectric Properties of Sb-doped $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$, *J. Electronic Materials* 40 (5), 1062-1066 (2011).
 - W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao and X. Tang, Improved Thermoelectric Properties of Al-doped Higher Manganese Silicide Prepared by a Rapid Solidification Method, *J. Electronic Materials* 40 (5), 1233-1237 (2011).
 - A.J. Zhou, T.J. Zhu, X.B. Zhao, S.H. Yang, T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf and E. Mueller, Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions, *J. Electronic Materials* 39 (9), 2002-2007 (2010).
 - M.J. Yang, L.M. Zhang, L.Q. Han, Q. Shen and C.B. Wang, Simple Fabrication of Mg_2Si Thermoelectric Generator by Spark Plasma Sintering, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* 16, 277-280 (2009).
 - T. Sakamoto, T. Iida, A. Matsumoto, Ya. Honda, T. Nemoto, J. Sato, T. Nakajima, H. Taguchi and Y. Takanashi, Thermoelectric Characteristics of a Commercialized Mg_2Si Source Doped with Al, Bi, Ag, and Cu, *J. Electronic Materials* 39 (9), 1708-1713 (2010).
 - T. Sakamoto, T. Iida, Sh. Kurosaki, K. Yano, H. Taguchi, K. Nishio and Y. Takanashi, Thermoelectric Behavior of Sb- and Al-doped n-Type Mg_2Si Device under Large Temperature Differences, *J. Electronic Materials* 40 (5), 629-634 (2011).
 - R. Song, Y. Liu and T. Aizawa, Solid State Synthesis and Thermoelectric Properties of Mg-Si-Ge System, *J. Materials Science & Technology* 21 (5), 618-622 (2005).
 - Q. Zhang, J. He, T.J. Zhu et al. High Figures of Merit and Natural Nanostructures in $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ Based Thermoelectric Materials, *Applied Physics Letters* 93, 102109 (2008).
 - J. Zhou, X. Li, G. Chen and R. Yang, Semiclassical Model for Thermoelectric Transport in Nanocomposites, *Physical Review B* 82, 115308 (2010).
 - J. Tani, H. Kido, Thermoelectric Properties of Al-doped $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x \leq 0.1$), *J. Alloys and Compounds* 466, 335-340 (2008).
 - Y.-J. Shi, Q.-M. Lu, X. Zhang and J.-X. Zhang, Microstructure and Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicides, *J. Inorganic Materials* 26 (7), 691-695 (2011).
 - Анатычук Л.И. Термоелектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоелектрические материалы. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
 - L.N. Vikhor, L.I. Anatyshuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, *Energy Conversion and Management* 50, 2366-2372 (2009).
 - Вихор Л.Н. Компьютерное проектирование термоелектрических генераторных модулів / Л.Н. Вихор // Термоелектричество. – 2005. – №2. – С. 60 – 67.

Надійшла до редакції 18.01.2013.