

Билинский-Слотыло В.Р., Вихор Л.Н., Михайловский В.Я.

Институт термоэлектричества НАН Украины и МОНмолодежиспорта Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРНЫХ МОДУЛЕЙ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДОВ *Mg* И *Mn*

*Представлены результаты компьютерного проектирования генераторных модулей из секционных и функционально-градиентных термоэлементов, а также каскадных структур из материалов на основе силицидов *Mg* и *Mn*. Определены оптимальные концентрации легирующих примесей для материалов секций и оптимальные распределения примесей для термоэлементов из функционально-градиентных материалов (ФГТМ). Рассчитаны оптимальные значения термоэлектрических параметров материалов для двухкаскадных генераторных модулей, которые обеспечивают максимальный КПД при перепаде температур 323 – 773 К. Показано, что максимальный КПД модулей из однородных материалов на основе силицидов достигает 6.5 %, модулей из двухсекционных термоэлементов – 8.5 % и двухкаскадных генераторов – 8.1 %. Использование материалов на основе Bi_2Te_3 для холодных секций или холодного каскада модуля повышает КПД до 10 %.*

Ключевые слова: генераторные модули, рекуперация тепла, преобразователи энергии, эффективность.

*The results of computer simulation of segmented 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 segments 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-segment 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 segments or for cold stage of the module, can improve their efficiency up to $\sim 10 \%$.*

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

Введение

Термоэлектрический способ прямого преобразования тепловой энергии в электрическую широко применяется для утилизации тепловых отходов различных промышленных установок и двигателей внутреннего сгорания [1, 2]. Уровень температур таких источников тепла достигает 800 – 900 К. Поэтому разработка и изготовление высокоэффективных, дешевых, экологически безопасных термоэлектрических преобразователей энергии (генераторных модулей) для рекуператоров тепла с рабочим температурным диапазоном 300 – 800 К является актуальной задачей.

Для генераторных модулей необходимо применять термоэлектрические материалы, температурная зависимость добротности Z которых достигает максимального значения в рабочем интервале температур генератора. Кроме этого для широких практических применений термоэлектрических материалов наряду с требованием высокой добротности важными показателями является дешевизна исходных компонентов, механическая прочность и экологическая безопасность. Для генераторных модулей с рабочими температурами в интервале 300 – 800 К этим требованиям в полной мере соответствуют термоэлектрические материалы на основе силицидов отдельных металлов (Mg , Mn , Fe) [3 – 5], среди которых наиболее перспективными являются легированные твердые растворы на основе $MgSi$ и $MnSi$ n -типа и p -типа проводимости соответственно. Эти соединения характеризуются близкими по величине физико-химическими, механическими и стоимостными параметрами и потому могут использоваться в качестве материалов для изготовления генераторных термоэлементов среднетемпературного диапазона.

Целью данного исследования являются расчеты оптимального уровня легирования для силицидов магния и марганца и оценка характеристик генераторных модулей из однородных, секционных, функционально-градиентных и каскадных структур на основе этих материалов.

Оптимизация материалов и модулей из однородных, секционных и функционально-градиентных термоэлементов на основе $MgSi$ и $MnSi$

Технологии изготовления образцов и результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств силицидов на основе магния и марганца приведены в ряде научных публикаций [6 – 17]. Анализ этих результатов показал, что принимая во внимание высокие значения добротности эффективными для генераторных термоэлементов могут быть следующие материалы:

для ветвей n -типа проводимости

– $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$ ($0.005 \leq x \leq 0.01$), полученный путем плавления исходных компонентов с последующим горячим прессованием [6]. Максимальная добротность ZT такого легированного висмутом силицида достигает 0.62 при 675 К для состава $x = 0.0075$.

– $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ ($0.02 \leq x \leq 0.03$), полученный путем двухступенчатой твердотельной реакции с последующим искровым плазменным спеканием [7]. Максимальная добротность этого легированного сурьмой силицида $ZT \approx 1.0$ при 640 К для состава $x = 0.025$.

для ветвей p -типа проводимости:

– $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ ($0 \leq x \leq 0.003$), полученный с помощью индукционной плавки спрессованных порошков исходных компонентов с последующим искровым плазменным спеканием [8]. Максимальная добротность такого силицида марганца, легированного алюминием, $ZT \approx 0.65$ при 850 К для состава $x = 0.0015$.

– $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$ ($0.2 \leq x \leq 1.6$), полученный с помощью индукционной плавки с последующим горячим прессованием [9]. Максимальная добротность таких легированных германием образцов $ZT \approx 0.6$ при 830 К для состава $x = 0.8$.

Экспериментальные зависимости термоЭДС α , электропроводности σ и теплопроводности κ этих материалов от температуры T и концентрации соответствующих примесей x использовались для расчетов оптимальных характеристик генераторных модулей в режиме максимального КПД. Расчеты проводились компьютерными методами, разработанными на основе теории оптимального управления [18 – 20]. Концентрационно-температурные

зависимости α , σ , κ аппроксимировались двумерными полиномами в виде $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x, T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x, T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x, T)$. Коэффициенты полиномов вводились в компьютерную программу, как исходные данные для проектирования термоэлектрических модулей.

Результаты расчетов оптимальных значений концентраций примесей в силицидах для однородных и двухсекционных термоэлементов и параметров генераторных модулей на основе этих материалов в режиме максимального КПД при рабочих температурах 323 – 773 К приведены в таблице 1. Оценка параметров выполнена для модулей размером $40 \times 40 \text{ мм}^2$, которые содержат 32 термоэлемента с высотой ветвей $L = 5.6 \text{ мм}$ и площадью сечения $4 \times 4 \text{ мм}^2$. Величины контактных сопротивлений в расчетах принимали равными $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Таблица 1

Оптимальные значения концентрации примесей в силицидах Mg и Mn и параметры генераторных модулей на их основе при перепаде температур 323 – 773 К

Материалы ветвей		<i>n</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>n</i> -тип
		$Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$	$Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$	$Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$	$Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$
Параметры		<i>p</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>p</i> -тип
		$Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$	$Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$	$Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$	$Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$
Модули с однородными ветвями					
Оптимальная концентрация примесей	x_n	0.008	0.008	0.025	0.025
	x_p	0.0021	0.8	0.00203	1.04
Мощность, Вт		8	7.3	15.8	13.7
КПД, %		4.2	4.2	6.5	6.2
Модули с двухсекционными ветвями					
Оптимальная концентрация примесей	$x_n^{зар}$	0.00825	0.008	0.027	0.02675
	$x_n^{хол}$	0.0074	0.00725	0.0255	0.02575
	$x_p^{зар}$	0.00204	0.92	0.0021	0.98
	$x_p^{хол}$	0.0018	0.8	0.00165	0.896
Высоты секций, мм	$\ell_n^{зар}$	2.8	2.8	3.2	3.2
	$\ell_n^{хол}$			2.4	2.4
	$\ell_p^{зар}$			2.4	2.4
	$\ell_p^{хол}$			3.2	3.2
Межсекционная температура, К	T_n	547	550	505	507
	T_p	545	539	582	580
Мощность, Вт		12.7	11.4	20.4	17.6
КПД, %		6.3	6.1	8.5	8.0

Анализ полученных результатов показывает, что КПД модулей из двухсекционных термоэлементов в 1.3 – 1.5 раза превышает КПД модулей из однородных материалов. Максимальный КПД приблизительно 8.5 % достигается на модулях из двухсекционных термоэлементов, выполненных из материалов $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ *n*-типа проводимости и $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ *p*-типа. Поэтому именно эти соединения целесообразно использовать для создания функционально-градиентных термоэлектрических материалов, которые формируются за счет

неоднородного распределения примесей.

На рис. 1 показаны рассчитанные компьютерными методами оптимальные распределения концентрации сурьмы x_n вдоль ветви n -типа проводимости из $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ и концентрации алюминия x_p вдоль ветви p -типа из $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$. По расчетам максимальный КПД модуля из таких ФГТМ при перепаде температур 323 – 773 К достигает 8.5 %, а мощность 19.9 Вт, что фактически не обеспечивает модулю из ФГТМ преимущество по сравнению с его аналогом из двухсекционных термоэлементов.

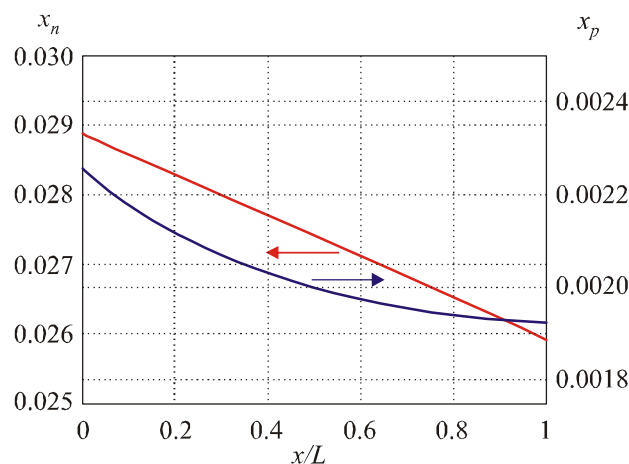


Рис. 1. Оптимальные распределения концентрации сурьмы x_n вдоль ветви n -типа проводимости из $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ и концентрации алюминия x_p вдоль ветви p -типа из $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ в генераторных модулях. $x/L = 0$ соответствует холодной стороне ветки.

Результаты оптимизации модулей из материалов на основе *Bi-Te* и силицидов *Mg* и *Mn*

Общеизвестно, что в диапазоне температур 300 – 450 К наиболее эффективными материалами для термоэлектрических генераторов являются соединения на основе *Bi-Te*. Поэтому рациональными моделями генераторных модулей с рабочим интервалом температур 323 – 773 К являются следующие:

- модули с двухсекционными ветками, в которых низкотемпературные секции выполнены из материалов на основе *Bi-Te*, а высокотемпературные – из силицидов *Mg* и *Mn*;
- двухкаскадные модули с низкотемпературным каскадом на основе *Bi-Te* и высокотемпературным на основе силицидов *Mg* и *Mn*.

Результаты расчетов параметров модулей из двухсекционных ветвей приведены в таблице 2. Здесь представлены оптимальные значения характеристик (электропроводности σ и термоЭДС α) материалов на основе *Bi-Te* n - и p -типа проводимости для низкотемпературных секций и концентраций примесей x_n , x_p в силицидах *Mg* и *Mn* для высокотемпературных секций. Электрические мощности и КПД были рассчитаны для модулей двух разных конструкций. Получено, что используя для холодных секций материалы на основе *Bi-Te* вместо силицидов можно повысить КПД с 8.5 % до 9.6 % (модуль № 1). Оптимизация конструкции модуля путем поиска оптимальных соотношений высот секций и оптимальной площади сечения ветвей позволяет достичь КПД 10 % (модуль № 2). При этом затраты термоэлектрических материалов для этой конструкции модуля уменьшаются в 2.5 раза.

Таблица 2

Параметры генераторных модулей из двухсекционных ветвей из материалов на основе Bi-Te и силицидов Mg и Mn при рабочем перепаде температур 323 – 773 К

Параметр			Значение параметра	
			Модуль № 1	Модуль № 2
Параметры материалов секций	холодная	$n\text{-}(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легированный I_2 [19]	$\sigma_n(300\text{ K}) = 1340\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_n(300\text{ K}) = 187\text{ мкВ/К}$	
		$p\text{-}(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легированный Pb [19]	$\sigma_p(300\text{ K}) = 1680\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_p(300\text{ K}) = 164\text{ мкВ/К}$	
	горячая	$n\text{-}Mg_2(Si_{0.3}\text{-}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ [7]	$x_n = 0.027$	
		$p\text{-}Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ [8]	$x_p = 0.00195$	
Высоты секций, мм	холодная	$n\text{-}(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легированный I_2 [19]	$\ell_n = 2.4$	$\ell_n = 0.9$
		$p\text{-}(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легированный Pb [19]	$\ell_p = 3.2$	$\ell_p = 0.9$
	горячая	$n\text{-}Mg_2(Si_{0.3}\text{-}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ [7]	$\ell_n = 3.2$	$\ell_n = 2.1$
		$p\text{-}Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ [8]	$\ell_p = 2.4$	$\ell_p = 2.1$
Температура на границе секций, К		T_n	526	473
		T_p	582	480
Количество пар ветвей			32	48
Площадь сечения ветвей, мм ²			4 × 4	1.8 × 4.3
Электрическая мощность P , Вт			22.9	30.8
КПД η , %			9.6	10

Результаты расчетов параметров двухкаскадных модулей разных конструкций при последовательном соединении холодного и горячего каскадов, а также тепловой и электрической согласованности каскадов приведены в таблице 3. В модуле № 3 для обоих каскадов использованы материалы на основе силицидов. В модулях № 4 и № 5 для низкотемпературного каскада предлагается Bi-Te. В таблице 3 представлены оптимальные для каждого из каскадов значения параметров материалов на основе Bi-Te и оптимальные концентрации примесей в силицидах Mg и Mn, а также рассчитанные значения мощностей и КПД модулей. Зависимости КПД и мощности модулей № 3 и № 4 от температуры горячей поверхности модулей показаны на рис. 2.

Использование в низкотемпературном каскаде материалов на основе Bi-Te вместо силицидов и оптимизация конструкции могут обеспечить КПД таких модулей на уровне 10 %. Отметим, что для изготовления модуля № 4 необходимо затратить в 2.5 раза меньше материала, чем для модуля № 5, а его эффективность и мощность при этом выше.

Таблица 3

Параметры двухкаскадных генераторных модулей из материалов на основе силицидов Mg и Mn и Bi-Te при рабочем перепаде температур 323 – 773 К

Параметр		Значение параметра		
		Модуль № 3	Модуль № 4	Модуль № 5
Параметры материалов	холодный каскад	$n\text{-Mg}_2(\text{Si}_{0.3}\text{-Sn}_{0.7})_{1-x}\text{Sb}_x$ [7] $x = 0.0255$	$n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$, легированный 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] $x = 0.00165$	$p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$, легированный Pb [19] $\sigma_p(300 \text{ K}) = 1570 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ $\alpha_p(300 \text{ K}) = 175 \text{ мкВ/К}$	
	горячий 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] $x = 0.00203$	
Высоты ветвей, мм	холодный каскад	3		
	горячий каскад	3	3	5.6
Количество пар ветвей	холодный каскад	48		
	горячий каскад	48	48	32
Площадь сечения ветвей, мм ²	холодный каскад	1.8 × 4.3		
	горячий каскад	1.8 × 4.3	1.8 × 4.3	4 × 4
Межкаскадная температура, К		518	501	489
Электрическая мощность, P, Вт		10.2	11.9	8.9
КПД η , %		8.1	10.2	9.4

Из приведенных данных следует, что при использовании для каскадов и секций аналогичных материалов КПД двухкаскадных модулей фактически не превышает КПД модулей из двухсекционных ветвей.

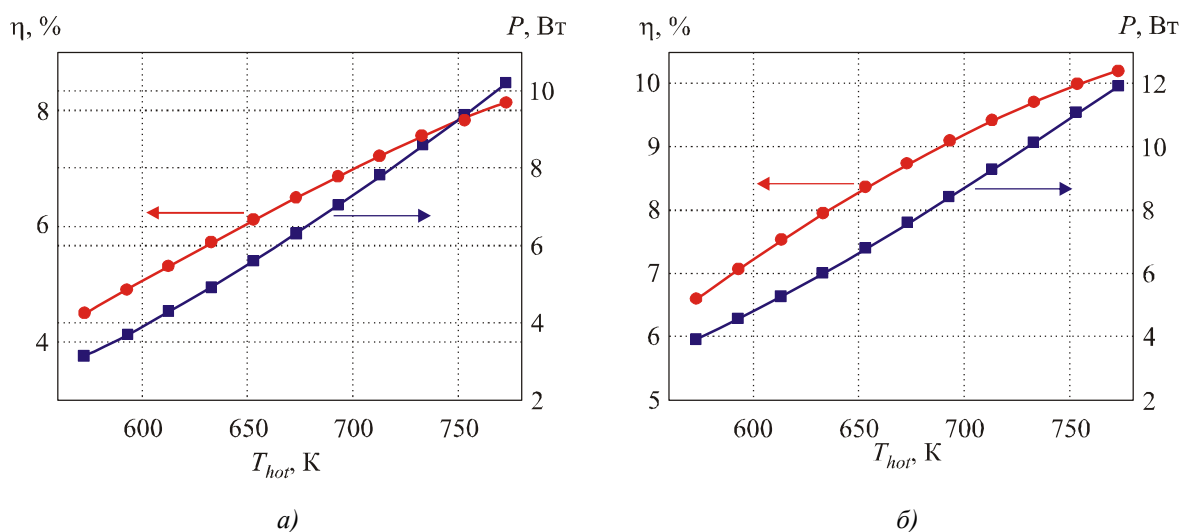


Рис. 2. Зависимости КПД η и электрической мощности P двухкаскадных модулей № 3 (а) и № 4 (б) от температуры горячей поверхности модуля $T_{гор}$. Температура холодной поверхности модуля $T_c = 323$ К.

Выводы

Методами компьютерного моделирования определены оптимальные состав и концентрации примесей в силицидах Mg и Mn , которые обеспечивают максимальный КПД генераторных модулей из этих материалов при рабочем перепаде температур 323 – 773 К.

Применение в модулях на основе силицидов Mg и Mn двухсекционных или ФГТМ-ветвей вместо однородных материалов позволяет увеличить их КПД в 1.3 – 1.5 раза. Заменой силицидов в низкотемпературных секциях ветвей на теллурид висмута можно обеспечить повышение КПД до 10 %.

Исследование двухкаскадных структур показали, что использование в холодном каскаде материалов на основе $Bi-Te$, а в горячем силицидов магния и марганца позволяет обеспечить преобразование тепловой энергии в интервале температур 323 – 773 К с КПД ~10 %.

Такие значения эффективности генераторных модулей при относительно низкой стоимости силицидов позволяют расширить возможности и области практического использования термоэлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую.

Литература

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.
4. 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.
5. M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, Silicides, *CRC Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*, Ed. by D.M. Rowe, (2006), p. 31-1 – 31-14.

6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. J. Zhou, X. Li, G. Chen and R. Yang, Semiclassical Model for Thermoelectric Transport in Nanocomposites, *Physical Review B* 82, 115308 (2010).
16. 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).
17. 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).
18. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
19. L.N. Vikhor, L.I. Anatyshuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, *Energy Conversion and Management* 50, 2366-2372 (2009).
20. Вихор Л.Н. Компьютерное проектирование термоэлектрических генераторных модулей / Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. – 2005. – №2. – С. 60 – 67.

Поступила в редакцию 18.01.2013.