

УДК 621.362.2

Володимир Білінський-Слотило, Роман Мочернюк, Дмитро Скутельник

Інститут термоелектрики НАН та МОНМС України, Україна

ПРОЕКТУВАННЯ СЕКЦІЙНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ MgSi / MnSi

Volodymyr Bilynskij-Slotylo, Roman Mochernyuk, Dmytro Skutelnyk

DESIGNING OF SEGMENTED THERMOELECTRIC MODULES BASED ON MgSi / MnSi MATERIALS

В останні десятиліття, у зв'язку з підвищенням попиту на енергоносії та екологічно безпечні генеруючі пристрої, все більшу увагу привертає рекуперація відходів промислового тепла за допомогою термоелектрики. Термоелектричні перетворювачі не мають рухомих частин, можуть функціонувати тривалий час у екстремальних умовах, що забезпечує таким термоелектричним джерелам енергії високу надійність.

Для широких практичних застосувань термоелектричних матеріалів поряд з вимогою високої ефективності (безрозмірна термоелектрична добротність на рівні одиниці) важливими показниками є дешевизна вихідних компонентів, механічна міцність і екологічна безпека. Всім цим вимогам повною мірою відповідають термоелектричні матеріали на основі силіцидів, серед яких найбільш перспективними є тверді розчини на основі Mg_2Si . Однак до теперішнього часу ще не розроблено ефективний матеріал р-типу на основі сполуки магнію з елементами четвертої групи, тому альтернативою став силіцид марганцю, який характеризується подібними фізико-хімічними, механічними і вартісними параметрами.

Метою даного дослідження є вибір матеріалів на основі силіцидів магнію і марганцю з різним ступенем легування, оцінка термоелектричних властивостей та комп'ютерне моделювання секційних термоелектричних модулів на їх основі з використанням методів теорії оптимального керування [1].

За результатами аналізу літературних даних вибрано ряд термоелектричних матеріалів на основі силіцидів n- і р-типів провідності з високими значеннями добротності. Для розрахунків використано їх експериментально виміряні температурно-концентраційні залежності α , σ , κ .

За вітку n-типу провідності обрано:

- $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$ ($0.005 \leq x \leq 0.01$), отриманий шляхом плавлення вихідних компонентів з подальшим гарячим пресуванням [2]. Максимальна добротність ZT складає 0.62 при 675 K 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 [3]. Максимальна добротність $ZT \approx 1.0$ при 640 K для складу $x=0.025$.

За вітку р-типу провідності обрано:

- $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ ($0 \leq x \leq 0.003$), отриманий за допомогою індукційної плавки спресованих порошків вихідних компонентів з подальшим іскровим плазмовим спіканням [4]. Максимальна добротність $ZT \approx 0.65$ при 850 K 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 [5]. Максимальна добротність $ZT \approx 0.6$ при 830 K для складу $x=0.8$.

Експериментальні концентраційно-температурні залежності термоелектричних параметрів описували двомірними поліномами, коефіцієнти яких вводили в комп'ютерну програму, як вхідні дані.

Результати розрахунків одно- та двосекційних термоелектричних модулів на основі силіцидів для робочого інтервалу температур 323-773 K, які містять 32 термоелементи, висотою віток 5.6 мм і площею перерізу 4×4 мм² зведено в таблицю. Величини контактних опорів в розрахунках приймали рівними $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

Матеріали ві-ток		$Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x / Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$	$Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x / Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$	$Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x / Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$	$Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x / Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$
Односекційні модулі					
К-ція домішок	x_n	0.008	0.008	0.025	0.025
	x_p	0.0021	0.8	0.00203	1.04
P, Вт		8	7.27	15.77	13.74
η , %		4.2	4.17	6.55	6.18
Двосекційні модулі					
К-ція домішок	$x_n^{гар}$	0.00825	0.008	0.027	0.02675
	$x_n^{хол}$	0.0074	0.00725	0.0255	0.02575
	$x_p^{гар}$	0.00204	0.92	0.0021	0.98
	$x_p^{хол}$	0.0018	0.8	0.00165	0.896
Висоти секцій, мм	$\ell_n^{гар}$	2.8	2.8	3.2	3.2
	$\ell_n^{хол}$			2.4	2.4
	$\ell_p^{гар}$			2.4	2.4
	$\ell_p^{хол}$			3.2	3.2
P, Вт		12.7	11.4	20.4	17.6
η , %		6.27	6.12	8.47	7.98

Аналіз результатів наведених в таблиці показує, що найкращі термоелектричні характеристики (ефективності складають ~6.5% серед односекційних та ~8.5% серед двосекційних модулів) спостерігаються при виборі у якості матеріалів n- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ та p- $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$. Видно, що використання двох секцій у термоелектричних генераторних модулях на основі $Mg_2Si/MnSi$ з робочим інтервалом температур 323-773 К, порівняно з односекційними, дозволяє збільшити їх ефективність в 1.3-1.5 раз. Такі значення ефективності модулів при низькій вартості використаних матеріалів, порівняно з відомими (PbTe, TAGS), дозволяє розширити можливості та області практичного використання термоелектричних перетворювачів теплової енергії в електричну.

Література

1. Анатичук Л.И., Вихор Л.Н. Термоэлектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. – Черновцы: Букрек, 2012. – 182с.
2. Du Zh., Zhu T., Zhao X. Enhanced thermoelectric properties of $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42}$ compounds by Bi doping // Materials Letters. Vol. 66, No.1. 2012. P.76-78.
3. Liu W., Zhang Q., Tang X., Li H., Sharp J. Thermoelectric Properties of Sb-Doped $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ // Journal of Electronic Materials. Vol. 40, No.5. 2011. P.1062-1066.
4. Luo W., Li H., Fu F., Hao W., Tang X. Improved Thermoelectric Properties of Al-Doped Higher Manganese Silicide Prepared by a Rapid Solidification Method // Journal of Electronic Materials. Vol. 40, No.5. 2011. P.1233-1237.
5. Zhou A.J., Zhu T.J., Zhao X.B., Yang S.H., Dasgupta T., Stiewe C., Hassdorf R., Mueller E. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions // Journal of Electronic Materials. Vol. 39, No.9. 2010. P.2002-2007.