

УДК 621.362.2

**В. Михайловський, докт. фіз.-мат. наук; В. Білінський-Слотило;
Р. Мочернюк; Д. Скутельник**

Інститут термоелектрики НАН та МОНМС України

ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРНИХ МОДУЛІВ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ MgSi/MnSi

Резюме. Представлено результати комп'ютерного проектування секційних термоелектричних модулів, модулів на основі функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ), а також каскадних структур з матеріалів на основі MgSi/MnSi. Визначено оптимальні концентрації легуючих домішок для матеріалів секцій і віток, оптимальні функції неоднорідності термоелектричних перетворювачів енергії та значення термоелектричних параметрів у каскадних перетворювачах, використанням яких забезпечується досягнення максимальної ефективності термоелектричних генераторних модулів у діапазоні температур 323 – 773 К. Показано, що максимальна ефективність односекційних модулів з матеріалів на основі силіцидів складає $\eta \approx 6.5\%$, двосекційних та модулів з ФГМ – $\eta \approx 8.5\%$, а каскадних структур – $\eta \approx 8.1\%$. Встановлено, що для виготовлення секційного модуля необхідно затратити в 1.28 рази більше матеріалу, ніж для каскадного модуля за умови отримання однакової вихідної потужності.

Ключові слова: термоелектрика, перетворювачі енергії, секційний термоелемент, каскадний термоелектричний модуль, ефективність.

V. Mikhailovsky, V. Bilynskij-Slotylo, R. Mochernyuk, D. Skutelnik

DESIGNING OF THERMOELECTRIC GENERATOR MODULES BASED ON MgSi/MnSi MATERIALS

Summary. Constantly increasing demand for energy sources and environmentally friendly generators results in the growing interest in the industrial waste heat recuperation with the help of thermoelectrics. To apply thermoelectric materials widely their high efficiency is a must, but the low cost of the initial components, their mechanical stability and ecological safety are also of great importance. Therefore, the search for the low-cost materials with high thermoelectric parameters and the design of thermoelectric generator modules on their base belong to major topical tasks. A number of silicide-based thermoelectric materials that satisfy the above mentioned requirements have been chosen as a result of literature data analysis.

The results of computer simulation of sectional thermoelectric modules, functionally grades materials (FGM) based modules, as well as stage structures from silicide-based materials for industrial waste heat recuperation and that of internal combustion engines and alike are presented in this work. For calculations, the experimentally measured temperature concentration dependencies of the thermoEMF coefficient, electric and thermal conductivities of the materials investigated were used.

The optimal concentrations of doping impurities for the material of sections and legs were defined, together with the optimal functions of inhomogeneity of thermoelectric energy converters and the values of thermoelectric parameters in cascade converters. By use of the said converters maximum efficiency is reached for the thermoelectric generator modules in the temperature range of 323-773 K. Thus, single-stage silicide-based modules performance equals $\eta \approx 6.5\%$, that of two-stage and FGM based modules are $\eta \approx 8.5\%$, and $\eta \approx 8.1\%$ for multi-stage structures. To produce the sectional module must be expended by 1.28 more material as compared to cascade module at the same output power.

Key words: thermoelectricity, energy converters, segmented thermoelement, multi-stage thermoelectric module, efficiency.

Постановка проблеми. В останні десятиліття, у зв'язку з підвищенням попиту на енергоносії та екологічно безпечні генеруючі пристрої, все більшу увагу привертає рекуперация відходів промислового тепла за допомогою термоелектрики. Термоелектричні перетворювачі не мають рухомих частин, можуть функціонувати тривалий час в 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 найперспективнішими є тверді розчини на основі Mg_2Si [1]. Однак донині ще не розроблено ефективного матеріалу р-типу на основі сполуки магнію з елементами четвертої групи. Тому альтернативою йому є силіцид марганцю, який характеризується подібними фізико-хімічними, механічними і вартісними параметрами. Отже, пошук дешевих матеріалів з високими термоелектричними параметрами та проектування термоелектричних генераторних модулів на їх основі є актуальним завданням.

Аналіз відомих досліджень і публікацій. За результатами аналізу літературних даних [2 – 13] 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 коефіцієнта термоелектрорушійної сили, електропровідності та теплопровідності.

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 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 [3]. Максимальна добротність $ZT \approx 1.0$ при 640 К 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 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 [5]. Максимальна добротність $ZT \approx 0.6$ при 830 К для складу $x = 0.8$.

Метою даного дослідження є вибір матеріалів на основі силіцидів магнію і марганцю з різним ступенем легування, оцінювання властивостей каскадних структур та комп'ютерне моделювання секційних термоелектричних модулів із використанням методів теорії оптимального керування [14, 15].

Постановка завдання. За результатами попереднього аналізу для досліджень вибрано такі матеріали: $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42-x}Bi_x$, $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$, $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$, $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1.733}$. Використовуючи методи комп'ютерного матеріалознавства, необхідно визначити оптимальні властивості термоелектричних матеріалів для наведених вище структур, а саме: оптимальні неоднорідності для функціонально-градієнтних матеріалів, оптимальні значення термоелектричних параметрів матеріалів для секційних та каскадних структур з метою покращення ККД при температурах, що відповідають рекуперації теплових відходів.

Комп'ютерні методи визначення оптимальних характеристик цих матеріалів є важливими, оскільки емпіричний шлях підбору матеріалів, що часто використовуються у технологіях термоелектричних матеріалів, є малопродуктивним.

Секційні генераторні модулі. Експериментальні концентраційно-температурні залежності термоЕРС, електропровідності та теплопровідності матеріалів 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 К, які містять 32 термоелементи, висотою віток 5.6 мм і площею перерізу 4x4 мм² наведено в таблиці 1. Величини контактних опорів у розрахунках приймали рівними 5·10⁻⁵ Ом·см².

Таблиця 1

Параметри одно- та двосекційних генераторних модулів з матеріалів на основі MgSi/MnSi при T_{hot} = 773 К, T_c = 323 К

Матеріали віток		Mg ₂ Si _{0.58} Sn _{0.42-x} Bi _x / Mn(Al _x Si _{1-x}) _{1.80}	Mg ₂ Si _{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 _x Si _{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	ℓ _n ^{гар}	2.8	2.8	3.2	3.2
	ℓ _n ^{хол}			2.4	2.4
	ℓ _p ^{гар}			2.4	2.4
	ℓ _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 отриманих результатів показує, що використання двох секцій у термоелектричних генераторних модулях на основі Mg₂Si/MnSi з робочим інтервалом температур 323 – 773 К, порівняно з односекційними, дозволяє збільшити їх ефективність в 1.3 – 1.5 раза, а найкращі термоелектричні характеристики (ефективності складають ~6.5 % серед односекційних та ~8.5 % серед двосекційних модулів) спостерігаються при використанні матеріалів n-Mg₂(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x та p-Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}. З урахуванням отриманих результатів важливим є визначення впливу розподілу концентрації домішок уздовж висот віток саме з таких матеріалів (рис. 1).

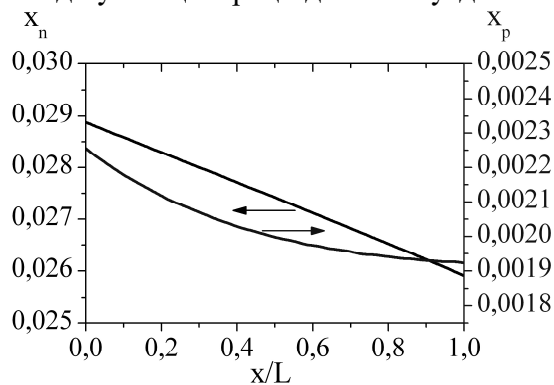


Рисунок 1. Розподіл концентрації легуючих домішок уздовж висоти віток модуля з функціонально-градієнтних матеріалів на основі n- Mg₂(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x / p- Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}

Figure 1. Distribution of the impurity concentration along module legs based on n-Mg₂(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x / p-Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80} functionally graded materials

За таких умов (рис. 1) ефективність модуля з функціонально-градієнтних матеріалів складає 8.53 %, а генерована електрична потужність – 19.9 Вт, що не надає йому значної переваги перед своїм двосекційним аналогом.

На рис. 2 представлені теоретично отримані залежності ефективності в різних температурних інтервалах односекційного модуля на основі n- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{0.075}Sb_{0.025}$ / p- $Mn(Al_{0.0203}Si_{0.9797})_{1.80}$.

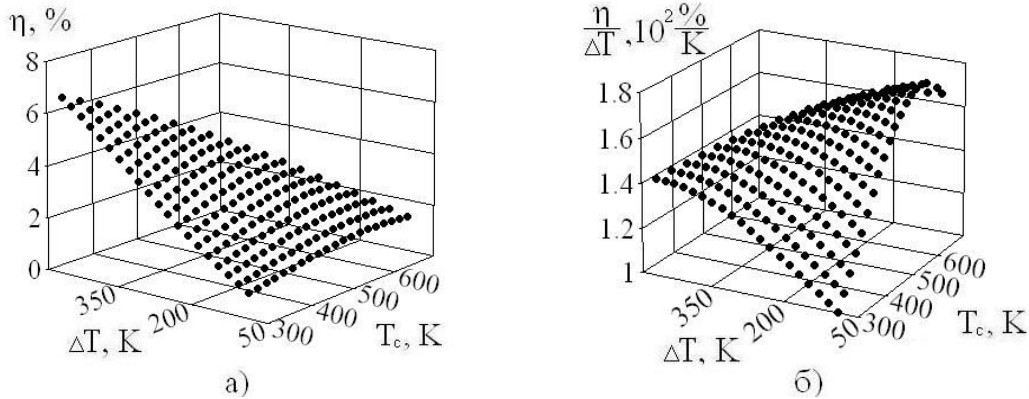


Рисунок 2. Залежність ефективності η (а) та відносної ефективності $\eta/\Delta T$ (що досягається при різниці температур на 1 градус) (б) односекційного модуля на основі n- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{0.075}Sb_{0.025}$ / p- $Mn(Al_{0.0203}Si_{0.9797})_{1.80}$ від температури холодної сторони T_c при різних інтервалах температур ΔT

Figure 2. Dependence of the efficiency η (a) and relative efficiency $\eta/\Delta T$ (which is achieved at temperature difference of 1 degree) (b) one-section module based on n- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{0.075}Sb_{0.025}$ / p- $Mn(Al_{0.0203}Si_{0.9797})_{1.80}$ on the cold side temperature T at different temperature range ΔT

Найбільша ефективність модуля спостерігається в інтервалі температур $\Delta T = 470$ К (рис. 2а). На рис. 2б представлено результати розрахунків відносної ефективності в межах кожного заданого діапазону: в найширшому інтервалі температур $\Delta T = 470$ К відносна ефективність складає $1.43 \cdot 10^{-2} \%/K$ при $T_c = 300$ К; найкраща відносна ефективність $1.75 \cdot 10^{-2} \%/K$ ($T_c = 583$ К та $T_c = 603$ К) спостерігається при $\Delta T = 110$ К; за різниці температур $\Delta T = 150$ К – $\eta/\Delta T = 1.73 \cdot 10^{-2} \%/K$ ($T_c = 563$ К); для $\Delta T = 200$ К – $\eta/\Delta T = 1.7 \cdot 10^{-2} \%/K$ ($T_c = 543$ К); для $\Delta T = 250$ К – $\eta/\Delta T = 1.67 \cdot 10^{-2} \%/K$ ($T_c = 503$ К). Отже, такі односекційні модулі доцільно використовувати у меншому інтервалі при вищій температурі холодної сторони. Для покращення характеристик двосекційних модулів досліджені матеріали можна ефективно використовувати у гарячих секціях, за умови вибору для холодних секцій матеріалів на основі Bi_2Te_3 .

Каскадні генераторні модулі. Результати розрахунків двокаскадних модулів різних конструкцій за умови послідовного з'єднання холодного і гарячого каскадів, а також теплової та електричної узгодженості каскадів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри двокаскадних генераторних модулів (площею 40×40 мм²) з матеріалів на основі $MgSi-MnSi$ при $T_{hot} = 773$ К, $T_c = 323$ К

№ з/п	Параметр			Значення параметра
1	Параметри матеріалів	Холодний каскад	Вітка n- типу	n- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ [2] $x=0.0255$
			Вітка p- типу	p- $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ [3] $x=0.00165$
		Гарячий каскад	Вітка n- типу	n- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ [2] $x=0.027$
			Вітка p- типу	p- $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ [3] $x=0.0021$
2	Висоти віток у холодному і гарячому каскадах, мм			3

Закінчення таблиці 2

3	Кількість пар віток у холодному і гарячому каскадах	48
4	Площі перерізу віток у холодному і гарячому каскадах, мм ²	1.8×4.3
5	Електрична потужність, Вт	10.2
6	Ефективність, %	8.13

З наведених даних бачимо, що ефективність генераторного модуля, у якого в обох каскадах обрано матеріали на основі MgSi/MnSi, складає ~8.1%. Залежності ефективностей та площ поперечного перерізу від міжкаскадної температури двокаскадного модуля на основі MgSi/MnSi наведено на рис. 3.

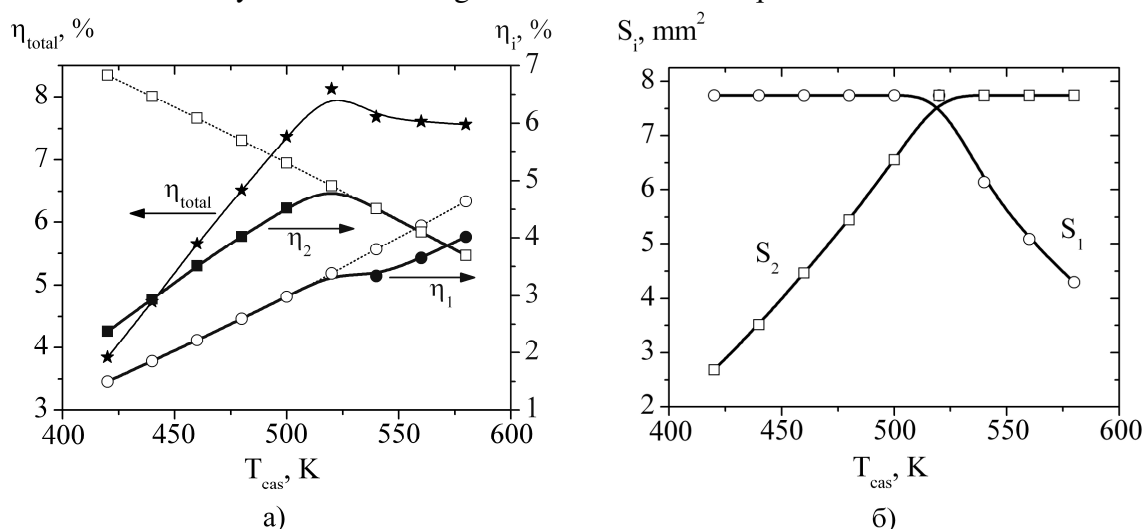


Рисунок 3. Температурні залежності параметрів двокаскадного модуля на основі MgSi/MnSi при $T_{hot} = 773$ K, $T_c = 323$ K: а) ефективностей кожного каскаду (η_1 та η_2) і загальної ефективності (η_{total}); б) площ поперечних перерізів віток холодного (S_1) та гарячого (S_2) каскадів, при яких забезпечуються ефективності каскадів, показаних пунктиром в (а)

Figure 3. Temperature dependence of the parameters of two-stage module based on MgSi/MnSi at $T_{hot} = 773$ K, $T_c = 323$ K: a) efficiency of each stage (η_1 and η_2) and overall efficiency (η_{total}); b) cross-sectional area of cold (S_1) and hot (S_2) stages legs at which are provided the stages efficiency are shown dotted in (a)

Криві ефективностей кожного каскаду для заданих розмірів двокаскадного модуля на основі MgSi/MnSi показані суцільними лініями (рис. 3а): при меншій міжкаскадній температурі ефективність гарячого каскаду η_2 зменшується внаслідок втрат струму (каскади з'єднані послідовно); при більшій міжкаскадній температурі ефективність холодного каскаду η_1 уже не зростає монотонно. На рис. 3б наведено залежності площ поперечних перерізів віток у каскадах від міжкаскадної температури, що відповідають залежностям ефективностей каскадів, показаних пунктирними лініями на рис. 3а. З наведених залежностей бачимо, що максимальна ефективність $\eta_{total} \approx 8.1\%$ двокаскадного модуля, робочий інтервал якого 323 – 773 K, досягається за міжкаскадної температури 520 K, при якій площі поперечних перерізів віток обох каскадів однакові.

Висновки. Методами комп'ютерного проектування визначено оптимальні матеріали для секційних та каскадних генераторних модулів з матеріалів на основі MgSi/MnSi на рівень температур гарячої сторони 773 K.

Використання двох секцій у модулях на основі MgSi/MnSi, порівняно з односекційними, дозволяє збільшити їх ефективність в 1.3 – 1.5 рази. Оцінювання

ефективності кращого односекційного модуля в різних інтервалах температур показує, що такі модулі раціонально використовувати при температурах холодної сторони 503 К і вище.

Дослідження секційних та каскадних структур показали, що при використанні для каскадів і секцій аналогічних матеріалів ККД двокаскадного модуля не перевищує ККД модуля з двосекційних віток. Показано, що для виготовлення двосекційного модуля необхідно затратити в 1.28 раза більше термоелектричного матеріалу, ніж для каскадного модуля за умови отримання однакової вихідної потужності.

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.

Conclusions. The optimal materials for multi-section and multi-stage generator modules from the MgSi/MnSi-based materials for the hot side temperature level of 773 K have been defined.

The use of two sections in MgSi/MnSi-based modules allows to multiply their efficiency by 1.3 – 1.5 as compared to single-section ones. The estimation of the best single-section module in different temperature ranges made possible to determine that the modules under research are more efficient when used at the cold side temperatures of 503 K and more.

The studies of section and cascade structures have shown that efficiency of multi-stage module does not exceed efficiency of multi-section module at application for stages and sections similar materials. Shown that for produce sectional module must be expended by 1.28 more thermoelectric material as compared to cascade module at the same output power.

Such values for modules efficiency at the low cost of materials used as compared to the well-known ones (PbTe, TAGS), allow to expand the possibilities and areas of practical application of thermoelectric converters of the thermal energy into electric one.

Список використаної літератури

1. Fedorov, M.I. Silicides / M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev // Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano. Edited by D.M. Rowe. CRC Press. – 2006. – P. 31 – 14.
2. Du Zh. Enhanced thermoelectric properties of $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42}$ compounds by Bi doping / Zh. Du, T. Zhu, X. Zhao // Materials Letters.– 2012.– Vol. 66, No. 1. – P. 76 – 78.
3. Thermoelectric Properties of Sb-Doped $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ / W. Liu, Q. Zhang, X. Tang [et al.] // Journal of Electronic Materials.– 2011.– Vol. 40, No. 5. – P. 1062 – 1066.
4. Improved Thermoelectric Properties of Al-Doped Higher Manganese Silicide Prepared by a Rapid Solidification Method / W. Luo, H. Li, F. Fu [et al.] // Journal of Electronic Materials.– 2011.– Vol. 40, No. 5. – P. 1233 – 1237.
5. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions / A.J. Zhou, T.J. Zhu, X.B. Zhao [et al.] // Journal of Electronic Materials.– 2010.– Vol. 39, No. 9.– P. 2002 – 2007.
6. Simple fabrication of Mg_2Si thermoelectric generator by spark plasma sintering / M.J. Yang, L.M. Zhang, L.Q. Han [et al.] // Indian Journal of Engineering and Materials Sciences.– 2009.– Vol. 16. – P. 277 – 280.
7. Thermoelectric Characteristics of a Commercialized Mg_2Si Source Doped with Al, Bi, Ag, and Cu / T. Sakamoto, T. Iida, A. Matsumoto [et al.] // Journal of Electronic Materials.– 2010.– Vol. 39, No. 9. – P. 1708 – 1713.
8. Thermoelectric Behavior of Sb- and Al-Doped n-Type Mg_2Si Device Under Large Temperature Differences / T. Sakamoto, T. Iida, Sh. Kurosaki [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2011. – Vol. 40, No. 5. – P. 629 – 634.
9. Song, R. Solid State Synthesis and Thermoelectric Properties of Mg-Si-Ge System / R. Song, Y. Liu, T. Aizawa // Journal of Materials Science & Technology. – 2005. – Vol. 21, No. 5. – P. 618 – 622.
10. High figures of merit and natural nanostructures in $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ based thermoelectric materials / Q. Zhang, J. He, T.J. Zhu [et al.] // Applied Physics Letters. Vol. 93 Issue 10 – 2008. – P 102109-1 – 102109-3.
11. Semiclassical model for thermoelectric transport in nanocomposites / J. Zhou, X. Li, G. Chen [et al.] // Physical Review B.82 – 2010. – P. 115308-1 – 115308-16.

12. Tani J. Thermoelectric properties of Al-doped $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x \leq 0.1$) / J. Tani, H. Kido // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – 466. – P. 335 – 340.
13. Microstructure and Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicides / Y.-J. Shi, Q.-M. Lu, X. Zhang [et al.] // Journal of Inorganic Materials. – 2011. – Vol. 26, No. 7. – P. 691 – 695.
14. Анатычук, Л.И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов [Текст] / Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк. – Черновцы: Прут, 1992. – 264 с.
15. Анатычук, Л.И. Термоэлектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы [Текст] / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор. – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.

Отримано 25.01.2013