

УДК 621.315.592

XVI Международная конференция „Термоэлектрики и их применения — 2018“ (ISCTA 2018), Санкт-Петербург, 8–12 октября 2018 г.

Новое направление применения термоэлектрических преобразователей энергии

© З.М. Дашевский¹, П.П. Константинов², С.Я. Скипидаров³

¹ ЗАО „Ферротек Норд“,
109383 Москва, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „РусТек“,
109383 Москва, Россия

E-mail: dashevsky.45@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2019 г.

В окончательной редакции 11 марта 2019 г.

Принята к публикации 11 марта 2019 г.

В южных странах, включая европейские государства, нашли широкое применение солнечные коллекторы, которые используют в качестве дополнительной системы нагрева воды. Однако недостатком таких систем является то, что с увеличением температуры воды значительная часть солнечной энергии не может быть использована и рассеивается в окружающую среду. Предлагается использовать тепловые отходы при высокой температуре, которые подаются к термоэлектрическому генератору, работающему на перепаде температур между горячей водой в солнечном коллекторе и холодной водой, подаваемой в радиатор с другой стороны термоэлектрического генератора. В этом случае появляется новое приложение термоэлектрических преобразователей, в которых он может выступать не только как источник электрической энергии, но и как источник низкопотенциального тепла, поступающего из радиатора. Суммарный коэффициент преобразования в таких устройствах может достигать 90%. Показано, что использование в термоэлектрическом генераторе *p*-типа ветвей с ориентацией, альтернативной традиционной, где плоскости спайности ветвей параллельны направлению теплового потока, приводит к повышению термоэлектрической эффективности в среднем на 25% в интервале температур 100–300°С.

DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47859.39

1. Введение

В настоящее время остро стоит вопрос о поиске альтернативных и возобновляемых источников энергии. Одним из решений этой проблемы является использование термоэлектрических преобразователей. Развитие термоэлектричества как одного из видов прямого преобразования энергии ограничено в основном относительно низкой эффективностью преобразования энергии.

В связи с этим основное внимание исследователей в этой области сосредоточено на решении двух проблем:

— повышение термоэлектрической эффективности в широком интервале рабочих температур 50–1000°С;

— поиск новых приложений термоэлектрических преобразователей, в которых он может выступать не только как источник электрической энергии, но и как источник низкопотенциального тепла. В этом случае суммарный коэффициент преобразования в таких устройствах может достигать 90%.

В южных странах практически в каждом доме можно встретить солнечные коллекторы, которые используются в качестве дополнительной системы нагрева воды.

Солнечные коллекторы легко подключаются к основной системе, давая возможность экономить на других ресурсах (таких как газ, уголь) до 60%. Водонагреватели на солнечных коллекторах работают следующим образом. Теплоноситель, нагретый солнцем, поступает в теплообменник, расположенный в накопительном баке. Чаще всего используют баки-аккумуляторы с двумя теплообменниками, сделанными из меди. Благодаря естественной конвекции горячая вода поднимается вверх, а холодная поступает вниз. Максимальная эффективность солнечного коллектора около 80%, и она уменьшается до 50% с увеличением температуры воды. Поэтому значительная часть солнечной энергии не может быть использована и рассеивается в окружающую среду. В наиболее эффективных солнечных коллекторах установлено специальное температурное ограничительное устройство на основе тепловых труб. Это устройство начинает рассеивать тепло, когда температура достигает предела (100–150°С).

Предлагается использовать тепловые отходы при высокой температуре, которые подаются к термоэлектрическому генератору (ТЭГ), работающему на перепаде

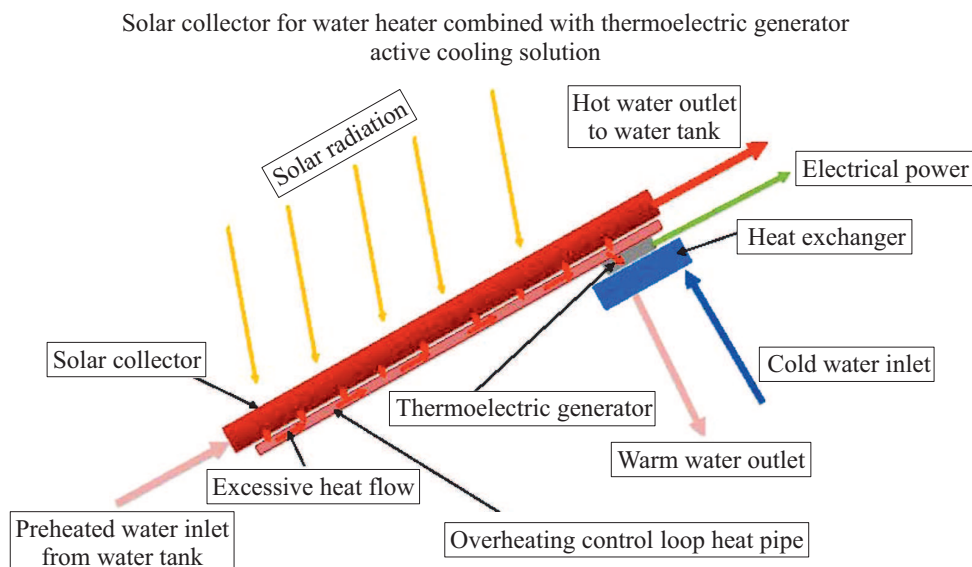


Рис. 1. Схема солнечного коллектора с термоэлектрическим генератором (ТЭГ).

температур между горячей водой в солнечном коллекторе и холодной водой, подаваемой в радиатор с другой стороны ТЭГ. Подогретая вода в радиаторе до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ возвращается потребителю. Схема солнечного коллектора с утилизацией бросового тепла за счет ТЭГ показана на рис. 1.

Данная работа посвящена поиску путей повышения эффективности ТЭГ для этих целей за счет оптимизации низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 , имеющих максимальную термоэлектрическую эффективность Z в рабочем интервале температур $50\text{--}300^\circ\text{C}$.

2. Изготовление образцов

При выборе технологии изготовления материалов на основе Bi_2Te_3 необходимо учитывать требования получения направленных поликристаллов, поскольку эти материалы обладают анизотропией электропроводности и теплопроводности из-за своей слоистой структуры [1,2]. Были изучены материалы на основе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ p -типа проводимости. Твердые растворы различных составов получали методом экструзии, который заключается в горячем выдавливании через фильеру [3,4]. Метод горячей экструзии состоял из нескольких этапов. Синтезированный материал дробили, брикетировали и отжигали. Отожженные брикеты загружали в подогреваемый контейнер и продавливали через фильеру. Полученные прутки отжигали в атмосфере инертного газа. Исследовалась микроструктура поперечного сечения и боковой поверхности образцов после их травления в течение 20 с в 50%-м водном растворе HNO_3 .

При экструзии плоскости спайности выстраиваются строго параллельно оси экструзии. Кроме того, пластическая деформация в условиях высокого гидростатического давления обеспечивает эффективное залечивание структурных дефектов и получение поликристаллов с

размерами зерен около 10 мкм и плотностью выше 96% от плотности монокристалла. В настоящее время технология экструзии становится основной промышленной технологией получения материалов на основе Bi_2Te_3 .

Традиционно при использовании низкотемпературных материалов ветви термоэлементов вырезаются таким образом, чтобы плоскости спайности в ветвях были параллельны тепловому потоку. Для ветвей n -типа, в которых анизотропия Z близка к 2, это полностью оправдано, поскольку это направление максимальной эффективности Z . Однако для p -ветвей это условие не обязательно. Действительно, при комнатной температуре эффективность вдоль плоскостей спайности несколько ($\sim 10\%$) выше, чем поперек, но с повышением температуры появляются неосновные носители — электроны. Для оценки термоэлектрической эффективности Z p -материала в области высоких температур до 350°C в зависимости от ориентации кристалла были вырезаны образцы $18 \times 10 \times 10\text{ мм}$ вдоль и поперек плоскостей спайности (оси экструзии) из слитка материала $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, имевшего коэффициент Зеебека $S = 157\text{ мкВ/К}$ и электропроводность $\sigma = 1850\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

В диапазоне температур $50\text{--}380^\circ\text{C}$ были измерены коэффициент Зеебека S , электропроводность σ и теплопроводность k . Измерения всех трех свойств были выполнены одновременно с помощью оригинальной установки [5]. На рис. 2, $a\text{--}c$ представлены полученные зависимости, где индексами 2 и 3 отмечены кинетические коэффициенты, измеренные в образцах, вырезанных вдоль и поперек оси экструзии, т.е. вдоль S_\perp и S_\parallel , поперек плоскостей спайности. Рассчитанная величина Z приведена на рис. 2, d . Построенные по этим результатам

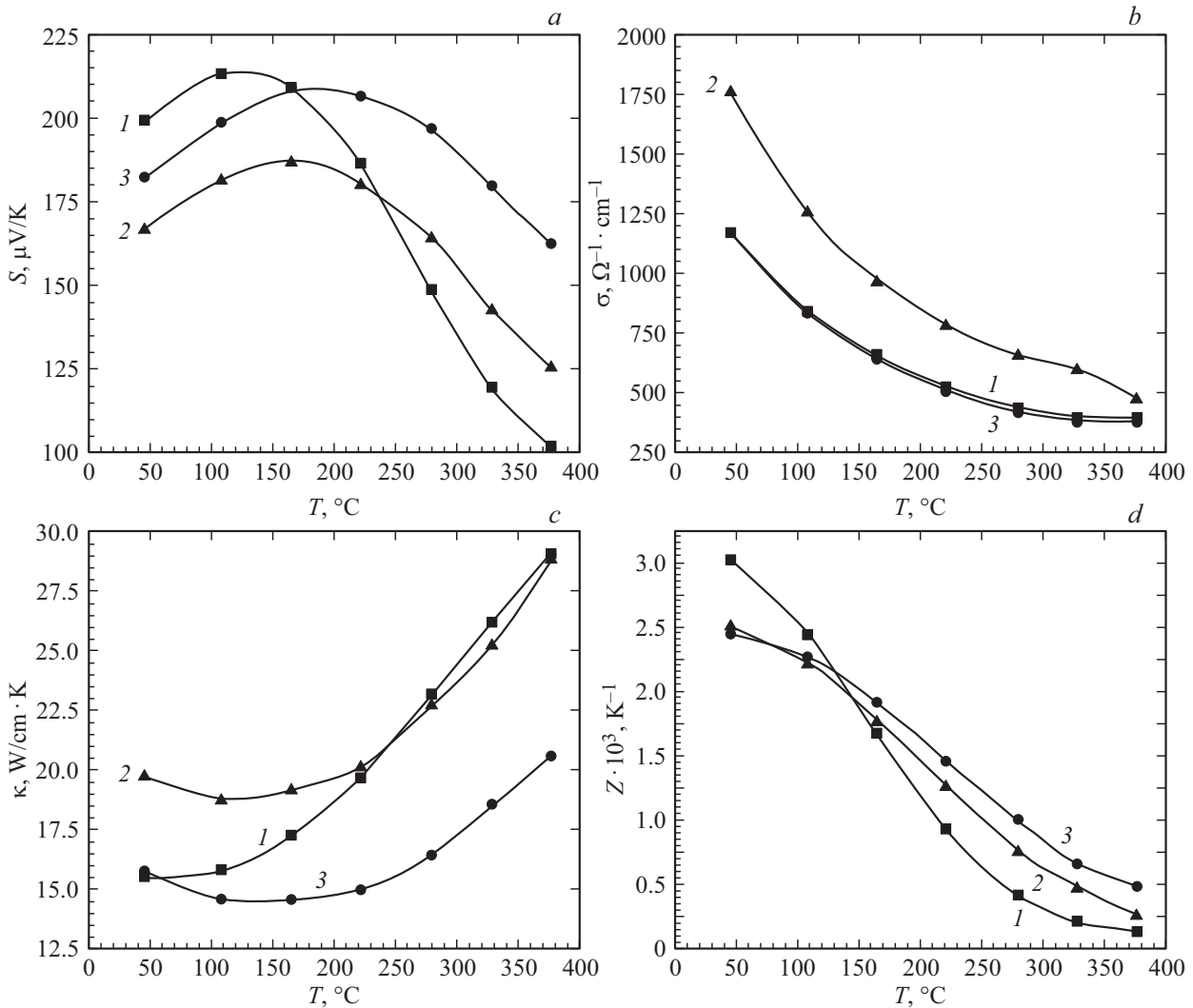


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека S (a), электропроводности σ (b), теплопроводности k (c) и термоэлектрической эффективности Z (d) экструдированных кристаллов $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. 1 — „холодильный материал“, 2 — „генераторный материал“, вырезанный вдоль оси экструзии (вдоль плоскостей спайности); 3 — „генераторный материал“, вырезанный перпендикулярно оси экструзии.

температурные зависимости анизотропии коэффициента Зеебека, S_{\perp}/S_{\parallel} (рис. 3, a), и эффективности Z_{\perp}/Z_{\parallel} (рис. 3, b), подтверждают соображения о том, что с повышением температуры направление максимальной эффективности Z в материалах p -типа проводимости на основе Bi_2Te_3 может измениться. На рис. 2 и 3 приведены под индексом 1 температурные зависимости кинетических коэффициентов для образца с меньшим уровнем легирования: $S = 183 \text{ мкВ/К}$ и $\sigma = 1270 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Присутствие носителей второго знака создает встречную электродвижущую силу, снижающую общий коэффициент Зеебека в соответствии с формулой

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}, \quad (1)$$

где индексы n и p относятся к параметрам для электронов и дырок соответственно. Подвижность электронов

выше подвижности дырок, а концентрация их растет экспоненциально с температурой, что приводит к резкому снижению коэффициента Зеебека и к еще более быстрому снижению Z , поскольку S входит в формулу для эффективности в квадрате. Следует отметить, что коэффициент Зеебека изотропен в Bi_2Te_3 , несмотря на анизотропию его кристаллической структуры [1]. Из формулы (1) следует, что в случае присутствия носителей второго знака в кристаллах с анизотропией подвижности зарядов коэффициент Зеебека также будет анизотропным. Отсюда же видно, что для того чтобы свести к минимуму эффект от присутствия неосновных носителей, необходимо выбирать ориентацию кристалла с минимальной величиной подвижности неосновных носителей в этом направлении. Для твердого раствора на основе Bi_2Te_3 направление с минимальной подвижностью электронов находится в направлении, перпендикулярном плоскости спайности. Это означает, что для тер-

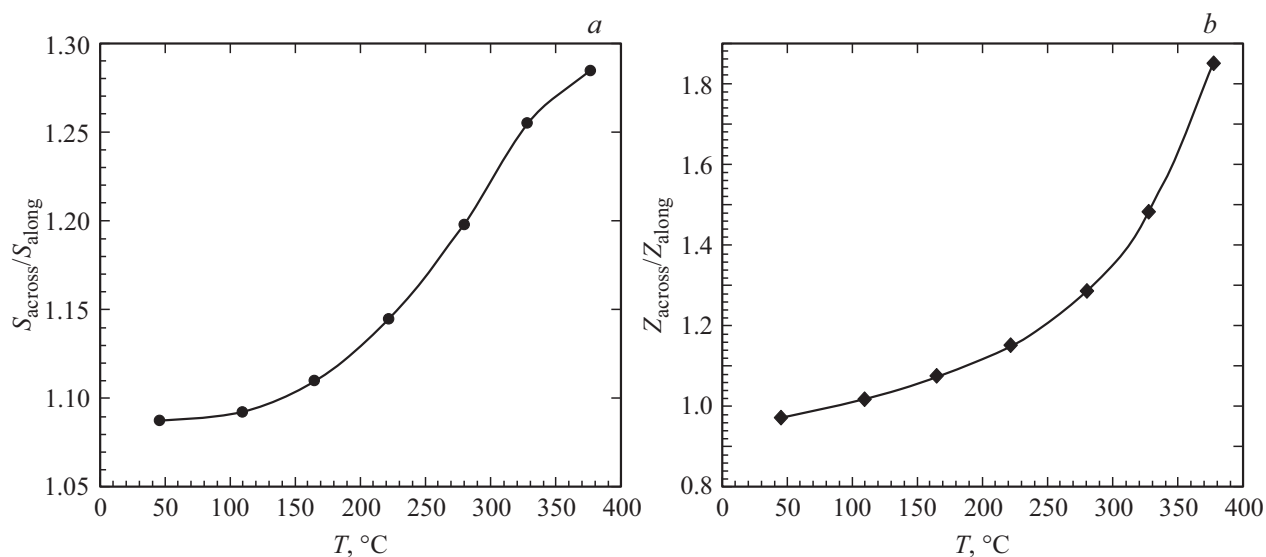


Рис. 3. Температурные зависимости анизотропии коэффициента Зеебека S_{\perp}/S_{\parallel} (a) и термоэлектрической эффективности Z_{\perp}/Z_{\parallel} (b) для кристаллов $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

моэлемента, работающего в области температур начала собственной проводимости, ветви p -типа проводимости должны вырезаться в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности.

4. Заключение

1. Предложена принципиальная возможность использования термоэлектрических преобразователей в солнечных коллекторах горячей воды для утилизации бросового тепла. В этом случае термоэлектрический преобразователь (генератор) является источником как электрической энергии, так и источником низкопотенциального тепла, поступающего из радиатора. Суммарный коэффициент преобразования в таких устройствах может достигать 90%.

2. Показано, что в области начала собственной проводимости $T \geq 100^\circ\text{C}$ для кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ p -типа проводимости, вырезанных перпендикулярно плоскостям спайности, коэффициент Зеебека выше, чем коэффициент Зеебека кристаллов, вырезанных вдоль плоскостей спайности. Этот эффект приводит к более высоким значениям термоэлектрической эффективности Z_{\perp} , чем Z_{\parallel} , в области температур 100–300°C.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [2] H.J. Goldsmid. *Introduction to thermoelectricity*. Springer series in Materials science (Berlin, Springer Verlag, 2016) v. 121, p. 79.
- [3] L.D. Ivanova, V.S. Zemskov, S.Ya. Skipidarov, Ni.I. Duvankov. *Inorg. Mater.*, **44** (7), 687 (2008).

- [4] W.J. Jung, I.H. Kim. *J. Electron. Mater.*, **47** (6), 3136 (2017).
- [5] M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. *Proc. 8th Int. Conf. Thermoelectric energy conversion* (Nancy, France, 1989) p. 45.

Редактор Г.А. Оганесян

New way of application for thermoelectric energy converters

Z.M. Dashevsky¹, P.P. Konstantinov², S.Ya. Skipidarov³

¹ Ferrotec Nord Corporation,
109383 Moscow, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

³ RusTec LLC,
109383 Moscow, Russia

Abstract In south countries, solar collectors are widely used as an additional water heating system. However, the disadvantage of such systems is that with increasing water temperature, a significant part of solar energy can't be used and dissipated into the environment. It is proposed to use thermal waste heat at high temperature, which is fed to a thermoelectric generator (TEG), operating at a temperature difference between hot water in the solar collector and cold water, supplied to the radiator on the other side of the TEG. This is a new application of thermoelectric converters, in which it can act not only as a source of electrical energy, but also as a source of low-potential heat coming out from the radiator. In this case, the total conversion efficiency in such devices can reach 90%. It has been shown, that using p -type legs with planes of cleavage perpendicular to the heat flux direction, instead of traditional parallel orientation, results in increase of thermoelectric efficiency by average of 25% in the temperature range 100–300°C.