

POSSIBILITĂȚI DE CREȘTERE A EFICIENȚEI TERMOELECTRICE

Autor: Silvia ANDRONIC, masterandă USM
Conducător științific: dr. hab. prof. univ. Anatolie CASIAN

Universitatea Tehnică a Moldovei

Email: andronic_silvia@yahoo.com,

Rezumat: *Thermoelectric effects are those that refer to direct transformation of the temperature difference into an electrical energy and inversely. These effects are applied in thermoelectric devices that are used in different domains and have much more promising prospects in the future. The values for the thermoelectric figure of merit are analyzed and presented. Now, for the thermoelectric figure of merit values of the order of 3.8 have been measured. In the same time, the highest value of $ZT = 20$ were predicted theoretically.*

Cuvinte cheie: *efecte termoelectrice, material termoelectric, efectul Seebeck, efectul Peltier, parametru termoelectric de calitate*

1. Introducere

Efectele termoelectrice sunt fenomene fizice, în care căldura este transformată direct în energie electrică și invers. Aceasta înseamnă, că dacă capetele unui conductor au temperaturi diferite (noi spunem, că este aplicată o diferență de temperatură), atunci la capetele lui va apărea și o tensiune electrică. Și invers, dacă la capetele lui este aplicată o tensiune electrică, atunci va apărea și o diferență de temperatură. Efectele termoelectrice sunt întrebuițate pe larg în aplicările tehnice și au o perspectivă de aplicare foarte promițătoare.

Există trei efecte termoelectrice: efectul Seebeck, efectul Peltier și efectul Thomson. Primele două efecte vor fi considerate mai detaliat. Efectul Thomson este mai specific, el constă în faptul că dacă printr-un conductor trece curent electric, iar capetele lui au temperaturi diferite, atunci în conductor în afară de căldura Joule care întotdeauna încălzește conductorul, se degajă sau se absoarbe (în dependență de material) o căldură suplimentară. Efectul Thomson are puține aplicări practice și aici nu va fi discutat.

2. Efectul Seebeck

Efectul Seebeck constă în apariția unei tensiuni electrice într-un circuit din conductori (semiconductori) diferiți, când contactele dintre aceștia au temperaturi diferite. Electronii de la capătul fierbinte cu temperatura T_1 mai ridicată au energie cinetică mai mare și apare un proces de difuzie a lor spre capătul rece al conductorului, temperatura căruia este T_2 mai joasă. Concentrația electronilor la capătul rece crește, iar la cel fierbinte descrește. Astfel, capătul rece se încarcă negativ, iar capătul fierbinte pozitiv. În conductor apare un câmp electric E interior, care creează un flux invers de drift al electronilor. În starea staționară aceste două fluxuri se echilibrează. În circuitul deschis apare o diferență de potențial V , care poate fi măsurată cu un voltmetru. La diferențe de temperatură $\Delta T = T_1 - T_2$ mici în raport cu T_1 și T_2 vom avea

$$V = \alpha_{12}(T_1 - T_2) \quad (1)$$

unde α_{12} este coeficientul Seebeck al circuitului. Se poate de pus $\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$, unde α_1 și α_2 sunt coeficienții Seebeck ai ambelor materiale din circuit. În metale coeficientul Seebeck este mic, iar în semiconductori este cu mult mai mare. Dacă circuitul este format dintr-un metal și dintr-un semiconductor, atunci putem prezenta $V = \alpha(T_1 - T_2)$, unde α este coeficientul Seebeck al semiconductorului.

Efectul Seebeck are mai multe aplicații practice, dintre care vom enumera:

1. Măsurarea temperaturii obiectelor cu ajutorul termocuplurilor - termometre cu și fără contact. Există o varietate largă de astfel de termometre pentru măsurări într-un interval larg de temperatura de la 0.001 până la 2000C. Se aplică în industria metalurgică, de prelucrare a metalelor, unde regimul de temperatură este foarte important și trebuie monitorizat pe tot timpul procesului. Temperatura poate fi măsurată de la distanță foarte rapid și precis, chiar și a obiectelor în mișcare. Pe această bază se produc și termometre medicale. În

ultimii ani o întrebuințare tot mai largă obțin termometrele medicale fără contact. Ele exclud posibilitatea contaminării și răspândirii maladiilor prin contactul termometrului cu pacienții.

2. Detectarea radiației infraroșii (IR) cu ajutorul detectoarelor de IR. Pe baza sistemelor de termocupluri se construiesc detectoare de IR, termovizoare care servesc la obținerea imaginii termice a obiectelor în spectrul de unde roșii îndepărtat, unde alte detectoare nu pot fi aplicate. În prezent termografia se utilizează pe larg în medicină.

3. Transformarea directă a energiei termice în cea electrică – generatoare termoelectrice. Se folosesc în primul rând ca surse de energie la supravegherea și monitorizarea automată a conductelor de gaze și petrol în regiunile îndepărtate de liniile electrice, la protejarea catodică a țevilor din conducte. Se construiesc diferite tipuri de generatoare termoelectrice cu radioizotopi ca surse de căldură, care pot fi utilizate atât în aplicații cosmice cât și în cele terestre. În ultimii ani a apărut un domeniu nou de aplicare a generatoarelor termoelectrice - recuperarea parțială a energiei termice, care se pierde fără a fi folosită în metalurgie, în stațiile termoelectrice, în motoarele cu ardere internă și în alte cazuri.

3. Efectul Peltier

Efectul Peltier constă în încălzirea sau răcirea contactelor între doi conductori (semiconductori) dacă prin circuit trece curent electric. Acesta este invers efectului Seebeck. Cantitatea de căldură Q , care se absoarbe sau se degajă la joncțiunea a doi conductori (semiconductori) I și II este proporțională cu intensitatea curentului în circuit I :

$$Q = \Pi_{12}I, \quad (2)$$

unde Π_{12} este coeficientul Peltier al joncțiunii. Efectul Peltier se explică prin faptul, că electronii transportă nu numai sarcină electrică, dar încă și energie, inclusiv energie cinetică și energie potențială. În prezența curentului electric în conductor apare un anumit flux de energie. Intensitatea curentului în întreg circuitul este aceeași, însă fluxul de energie este diferit. Dacă la trecerea prin joncțiune electronii trec de la energii mai mici într-un conductor la energii mai mari în al doilea conductor, atunci neajunsul de energie ei îl iau de la joncțiune și aceasta se răcește. Dacă însă electronii trec de la energii mai mari la energii mai mici, atunci surplusul de energie ei îl degajă la joncțiune și aceasta se încălzește. De aceea căldura este sau absorbită, sau degajată. În semiconductori coeficientul Peltier este cu mult mai mare decât în metale. Se poate demonstra, că $\Pi = \alpha T$, și deci este suficient de studiat α .

Efectul Peltier servește la construirea aparatelor de răcire, micro și mini frigider. Acestea au avantaje evidente: nu au părți în mișcare și pot servi lung timp, pot fi făcute de dimensiuni mici și relativ la un cost redus, funcționează fără zgomot, nu cer deservire tehnică. Se produc și mini frigider portative, care se alimentează de la acumulatorul automobilului.

În prezent utilizarea pe larg a dispozitivelor termoelectrice este limitată de eficacitatea joasă a lor. Aceasta este limitată de eficacitatea joasă a materialelor termoelectrice existente, care este la rândul său determinată de valoarea parametrului termoelectric adimensional de calitate ZT a materialului

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa, \quad (3)$$

unde α este coeficientul Seebeck, σ este conductivitatea electrică, T este temperatura, κ este conductivitatea termică a materialului. Actualmente, materialele termoelectrice cele mai comercializate, atât de tip n la fel și de tip p , sunt obținute pe baza cristalelor Bi_2Te_3 . Ele au $ZT \sim 0,7 - 1$, însă este prea puțin. Pentru ca dispozitivele termoelectrice să fie economic competitive cu cele obișnuite sunt necesare materiale ieftine cu $ZT \geq 3$. După cum se vede din (3), se cere ca materialul dat să posedă valori cât mai mari ale lui α și σ , și valori cât mai reduse ale lui κ la temperatura T . Însă mărirea conductivității electrice duce, ca regulă, la micșorarea coeficientului Seebeck și la creșterea conductivității termice, iar mărirea coeficientului Seebeck duce la micșorarea conductivității electrice. Este necesar de a căuta și studia materiale noi cu proprietăți fizice mai complicate, care să permită de a înlătura aceste contradicții. Savanții lucrează intens în această direcție. Au fost obținute și studiate un șir de materiale și structuri termoelectrice noi, inclusiv structuri cu dimensiuni reduse ale spectrului purtătorilor de sarcină – bidimensionale (superrețele cuantice), unidimensionale (fire cuantice), zero dimensionale (cristale cu puncte cuantice) și materiale masive nanostructurate.

Evoluția parametrului ZT în ultimii 60 de ani este descrisă în Fig. 1. Se vede că timp de aproximativ 50 de ani creșterea parametrului ZT a fost destul de modestă. Valoarea $ZT = 1$ mulți ani rămânea cea mai înaltă. În ultimul timp, în legătură cu criza resurselor energetice au fost investite sume mari pentru cercetări științifice întru căutarea și studierea materialelor termoelectrice noi, mai eficiente.

S-au obținut rezultate în această direcție, valoarea lui ZT a atins 3,5 și chiar 3,8 (ultimul rezultat). Însă, aceste structuri sunt foarte sofisticate și scumpe. Totuși este foarte important că s-a ajuns la asemenea rezultate și au fost obținute valori pentru ZT mai mari decât trei și chiar aproape de patru. Pe viitor, când vor fi obținute materiale noi cu eficiență termoelectrică mult mai ridicată, decât în prezent, dispozitivele termoelectrice, care pot fi considerate și ca pompe de căldură, vor fi pe larg utilizate pentru a încălzi clădirile prin pomparea căldurii în ele din bazine subterane, unde căldura a fost acumulată în timpul cald sau chiar de afară, de la frig. Transportarea căldurii cu dispozitivele termoelectrice va fi mai ieftină și mai confortabilă, decât crearea ei prin arderea combustibilului.

La catedra de mecanică teoretică a Universității Tehnice a Moldovei au fost efectuate cercetări teoretice și modelate materiale organice cvasiunidimensionale în care se prezic valori ale parametrului ZT de ordinul 20. Rezultatele modelării parametrului termoelectric de calitate sunt prezentate în figurile de mai jos. Calculele au fost efectuate la temperatura camerei $T_0 = 300$ K ca funcție de energia Fermi ε_F exprimată în unități de $2w$, $0 \leq \varepsilon_F \leq 2$, unde w este energia de transfer a electronului de la o moleculă la cea mai apropiată în lungul firelor moleculare.

În Fig. 2 este reprezentată dependența parametrului termoelectric de calitate ZT de energia Fermi ε_F pentru diferite valori ale parametrului D , care descrie împrăștierea purtătorilor de sarcină pe impurități și $\gamma = 1$, unde γ reprezintă raportul amplitudinilor a două interacțiuni mai importante electron-fofonice. Cu cât D este mai mic, cu atât cristalul este mai pur. Maximumul lui ZT atinge valoarea de 5,5. Este bine pronunțată dependența lui ZT de D . Din grafic se vede că valoarea parametrului termoelectric de calitate ZT se mărește odată cu creșterea purității cristalului, dar chiar și în cel mai puțin pur cristal maximumul lui ZT este mai mare ca 2..

În Fig. 3 este reprezentată dependența lui ZT de ε_F pentru $\gamma = 1,5$. Se observă că ZT atinge valoarea 21 în cel mai pur cristal, care este cea mai înaltă valoare calculată în asemenea cristale de tip- p . Parametrii termoelectrice care corespund celei mai înalte valori ale lui ZT sunt: $\sigma = 2.1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $S = 292 \mu\text{V/K}$, $\kappa^e = 25 \text{ mW/cmK}$, $\kappa = 35 \text{ mW/cmK}$. Observăm, că valorile lui σ și S sunt destul de mari. Conductivitatea termică κ a crescut și ea, dar nu semnificativ.

Dacă vom continua să mărim parametrul γ până la $\gamma = 2$, (Fig. 4) valoarea maximă a lui ZT în cel mai pur

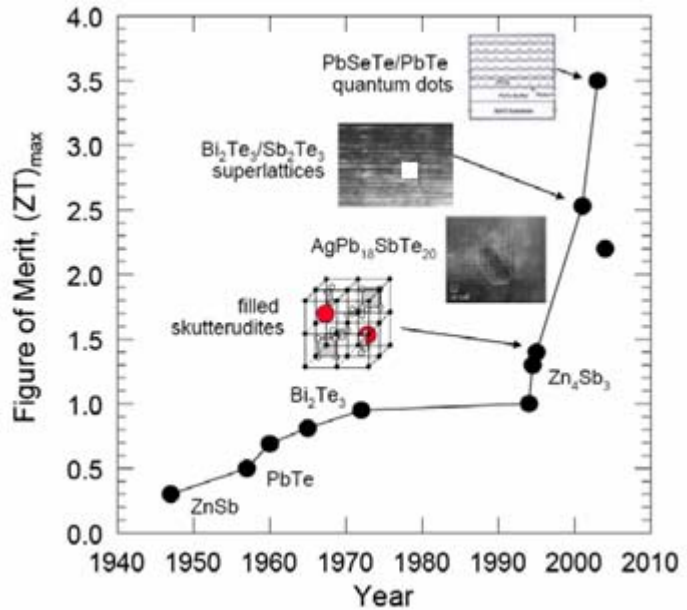


Fig.1

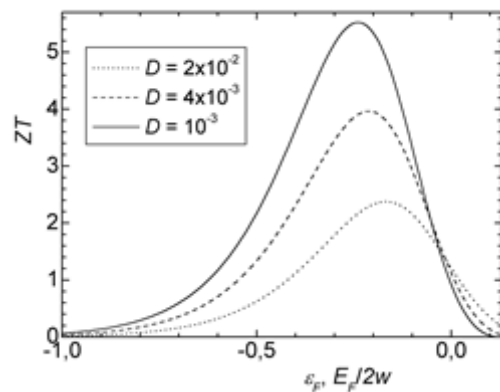


Fig. 2

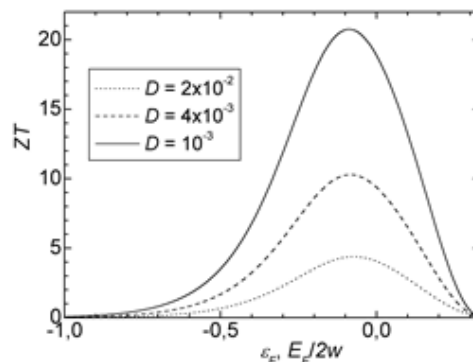


Fig. 3

crystal rămâne înaltă, dar este diminuată la 15 și este deplasată spre energia Fermi $\varepsilon_F = 0,1$ în interiorul benzii de conducție. În crystalul cu puritate mai mică, maximumul este diminuat până la 3,5. Aceste valori ale lui ZT de asemenea sunt foarte bune. Intervalul energiei Fermi pentru care ZT este mai mare decât unitatea este extins până la $\varepsilon_F = 0,4$.

Cu creșterea de mai departe a parametrului γ până la $\gamma = 5$, factorul termoelectric de putere $\alpha^2\sigma$ din (3) continuă să scadă dar partea electronică din conductivitate termică este de asemenea diminuată, astfel încât maximumul lui ZT rămâne la 15. Aceasta înseamnă că asemenea cristale cvasiunidimensionale sunt materiale termoelectrice foarte promițătoare.

În concluzie putem menționa că în prezent studiile teoretice și experimentale al efectelor și materialelor termoelectrice sunt importante și actuale. Se cere de a căuta și studia materiale noi cu valori ale parametrului termoelectric de calitate ZT cât mai mari posibile. Acum materialele termoelectrice cele mai comercializate obținute pe baza cristalelor Bi_2Te_3 au valori mici ale lui ZT $\sim 0,7 - 1$. În mod teoretic se prezic valori ale parametrului ZT de ordinul 20. Pentru ca dispozitivele termoelectrice să fie economic competitive cu cele obișnuite este necesar de a avea materiale ieftine cu $ZT \geq 3$. Valori ZT $\sim 3,8$ au fost obținute, dar în structuri prea sofisticate și scumpe.

Recent o echipă de savanți de la catedra de mecanică teoretică a Universității Tehnice a Moldovei sub conducerea prof. universitar A. Casian, împreună cu o echipă de savanți de la Institutul de Chimie a suprafeței al Academiei de Științe a Ucrainei sub conducerea prof. universitar B. Gorelov, au câștigat prin concurs un proiect internațional, finanțat de Uniunea Europeană prin intermediul STCU (Science and Tehnology Centre in Ukraine) destinat obținerii și cercetării materialului organic nanostructurat de iodură de tetratiotetracenă conform parametrilor, calculați la Chișinău. Proiectul este prevăzut pentru o perioadă de doi ani. Se așteaptă, că cercetările intense în acest domeniu vor da posibilitatea de a obține în scurt timp materiale termoelectrice performante și ieftine.

Bibliografie

1. Casian, A. *Efectele termoelectrice: fenomene fizice și aplicări practice*, Fizica și tehnologiile moderne, vol.9, nr.3-4, 2011.
2. Casian, A.; Dusciac, V.; Dusciac, R. *Low dimensional organic compounds as promising thermoelectric materials*, Proc. of 5th Europ. Conf. on Thermoelectrics, Odessa, Ukraine, 41-46, 2007.

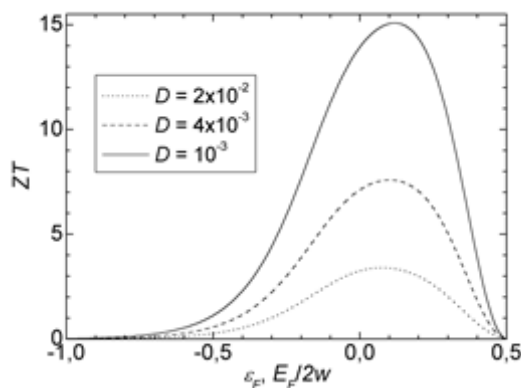


Fig. 4