

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. Дашевский<sup>1</sup>, П.П. Константинов<sup>2</sup>, С.Я. Скипидаров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ЗАО „Ферротек Норд“,  
109383 Москва, Россия

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

<sup>3</sup> 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

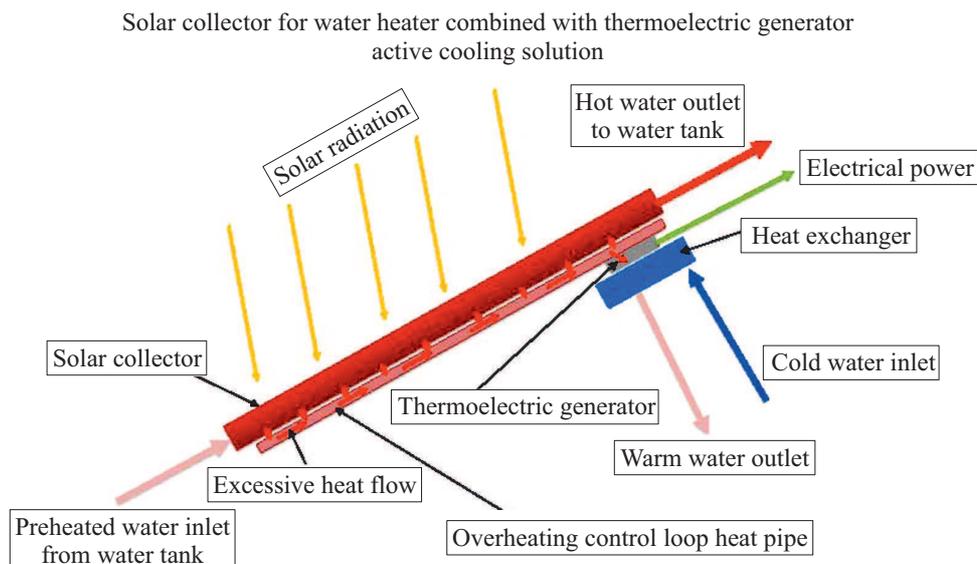


Рис. 1. Схема солнечного коллектора с термоэлектрическим генератором (ТЭГ).

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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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  $\text{HNO}_3$ .

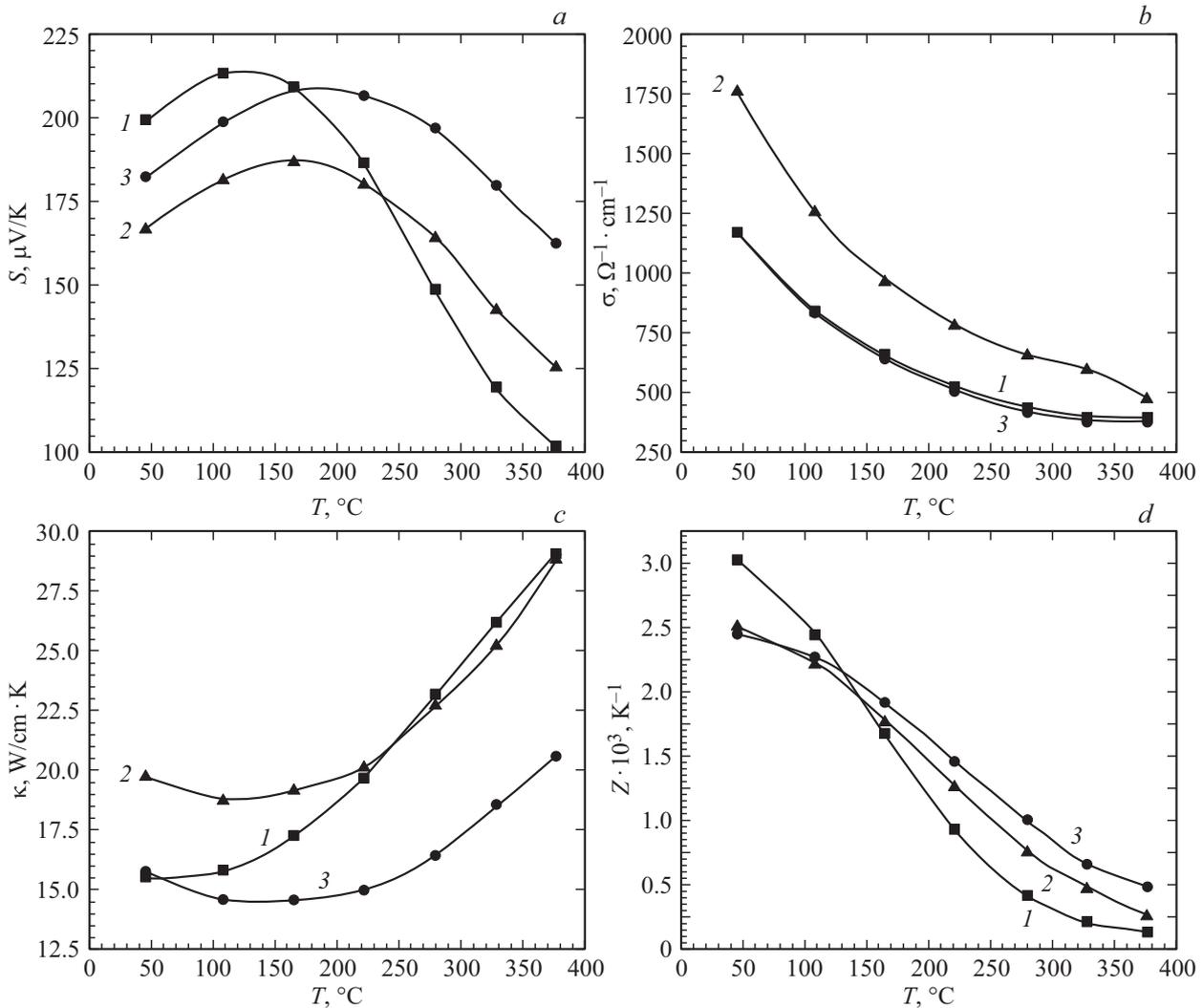
При экструзии плоскости спайности выстраиваются строго параллельно оси экструзии. Кроме того, пластическая деформация в условиях высокого гидростатического давления обеспечивает эффективное залечивание структурных дефектов и получение поликристаллов с

размерами зерен около  $10\text{ мкм}$  и плотностью выше 96% от плотности монокристалла. В настоящее время технология экструзии становится основной промышленной технологией получения материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

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  $350^\circ\text{C}$  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  $\sigma$  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  $\sigma$  (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.

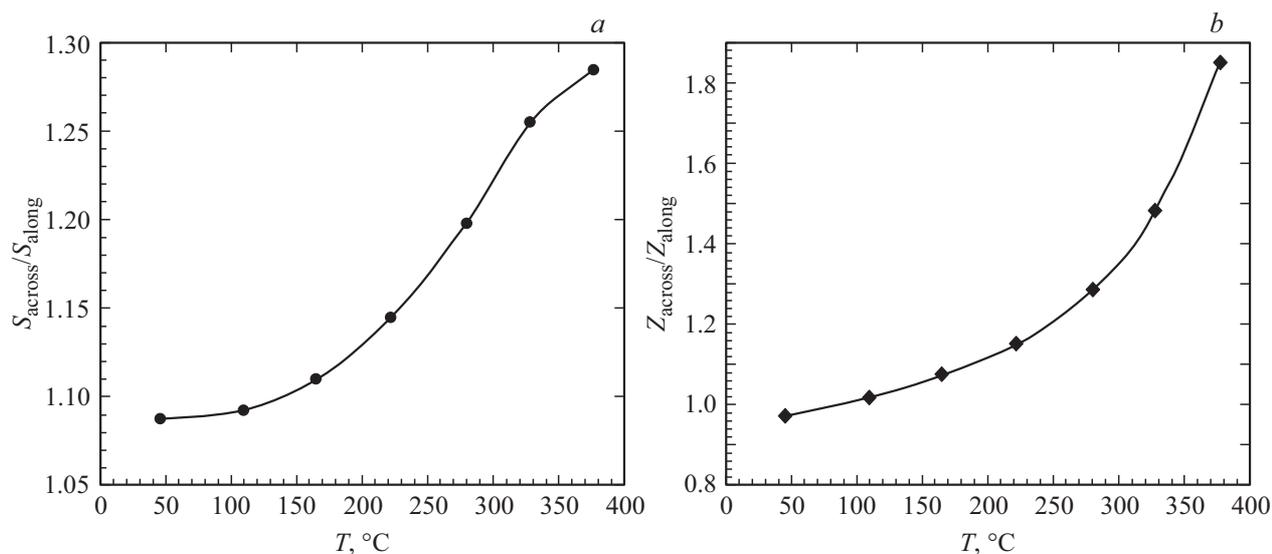
температурные зависимости анизотропии коэффициента Зеебека,  $S_{\perp}/S_{\parallel}$  (рис. 3, a), и эффективности  $Z_{\perp}/Z_{\parallel}$  (рис. 3, b), подтверждают соображения о том, что с повышением температуры направление максимальной эффективности  $Z$  в материалах  $p$ -типа проводимости на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  (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. Dashevsky<sup>1</sup>, P.P. Konstantinov<sup>2</sup>, S.Ya. Skipidarov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ferrotec Nord Corporation,  
109383 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> 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.