



Кавей Г.

НОВИЙ МЕТОД ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ З ВІДПРАЦЬОВАНОВОГО ТЕПЛА ЗА ДОПОМОГОЮ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ПІНИ

Кавей Г.

(Центр дослідження матеріалів і енергій,
п/я 14155-4777, Тегеран, 11369, ІРАН)

-
- Термоелектричні модулі з об'ємними елементами призначені головним чином для відводу відпрацьованого тепла з гарячого середовища. Тепло, зокрема відпрацьоване тепло, відводиться від поверхні твердих тіл і газоподібних середовищ. Термоелектричні модулі у вигляді термопар (р і n типів) звичайно створюються з об'ємних термоелектричних елементів, розташованих між двома плоскими керамічними пластинами. Нові розроблені відкриті й закриті пористі пінисті структури – це перспективна конструкція термоелектричних модулів для перетворення відпрацьованого тепла, що відводиться від гарячої об'ємної поверхні або джерел газоподібних середовищ. Можна передбачити, що завдяки великій пористості й площі поверхні піниста структура порівняно з її об'ємним аналогом виявиться ефективнішим вирішенням для відводу тепла. Термоелектричні піни були розроблені, виготовлені й охарактеризовані. Пористі піни як репліки $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ і порошку повареної солі синтезовані за різних температур у системі гарячого штампуння. Вихідні речовини отримані механічним легуванням, а нові структури охарактеризовані за допомогою диференціального термічного аналізу, рентгенівської дифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії й класифікації розмірів часток порошків. Коефіцієнт Зеєбека, електропровідність, відносна щільність і теплопровідність пін були виміряні або оцінені емпірично.

Вступ

Виробництво термоелектричних (ТЕ) модулів із традиційних матеріалів добре відоме й поширене в промисловості [1]. Однак виготовлення модулів на основі пінистих матеріалів з'явилося нещодавно, і повідомлення про їхні робочі характеристики малочисельні. Піниста природа ТЕ елементів і технічні умови обробки, що включають температуру навколишнього середовища, ускладнюють процес їх виготовлення й роблять його відмінним від виготовлення традиційних ТЕ модулів. У пропонованій праці ми описуємо: (I) процес виготовлення ТЕ модулів на основі телуриду вісмуту й пінистих матеріалів $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ і (II) сіль як елемент реплікованої сировини. Пористі пінисті структури дають можливість розробляти ефективні ТЕ модулі для джерел відпрацьованого тепла, включаючи газоподібні середовища. Більша площа фізичного контакту ТЕ пінистих елементів з гарячими середовищами робить їх ефективними генераторами електроенергії [2].

Проте пористі ТЕ матеріали – добрі кандидати для утримання фононів (коливаний ґратки) з метою зменшення теплопровідності, якщо пори досить малі. Робочі характеристики модулів і можливі фактори, що обмежують їхню теоретичну продуктивність, розглянуті в праці [3]. Вводиться параметр, що описує якісні характеристики модулів, який відомий як виробничий коефіцієнт, що являє собою сукупний ефект різних факторів, що беруть участь у процесі виготовлення; модулі оцінюються й порівнюються з іншими модулями, про які повідомлялося раніше.

Відмічалось, що незвичайний характер зміни як електронних властивостей, так і властивостей теплопередачі термодинамічно стійких систем, істотно впливає на еволюцію

конденсованих середовищ [4 – 5]. Справді, температурна залежність електропровідності [6], коефіцієнта Зеебека [7] і теплопровідності [8 – 9] переконливо вказує на те, що ТЕ сплави мають бути розташовані на границі між металами й напівпровідниками [10]. Пошук нових високоякісних ТЕ матеріалів являє собою складне завдання [11]. Ефективність ТЕ пристроїв залежить від коефіцієнтів переносу складових матеріалів і може бути належним чином виражена через добротність, обумовлену безрозмірним виразом

$$\theta \equiv ZT = \frac{T\sigma\alpha^2}{\kappa_e + \kappa_{ph}}, \quad (1)$$

де T – температура, σ – електропровідність, α – коефіцієнт Зеебека, а κ_e і κ_{ph} – відповідно електронна й граткова фононна теплопровідність. У зв'язку із цим виникає цікаве питання: чи може нерівномірність властивостей переносу бути належним чином збалансована в рівнянні (1), щоб одержати перспективну стехіометрію для ТЕ застосувань. Така можливість останнім часом обговорюється в літературі з погляду низки експериментальних результатів [12].

Експериментальна частина

Як вихідні матеріали були отримані Bi , Te і Sb з високим ступенем чистоти (99.999 %) [13]. Для оцінки ступеня чистоти й хімічного елементарного аналізу застосовувався індуктивно зв'язаний плазменно-мас-атомно-емісійний спектрофотометр (ICP-AES, модель ARL 3410 +). Атомна абсорбційна спектроскопія (ААС) показала наявність у зразках часточок небажаних елементів. Аналізи було здійснено з декількома елементами (Cu , Fe , Ni , Pb і S) із застосуванням графітової печі типу 932 плюс, GBC.

Порошки були зважені в стехіометричному співвідношенні $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$, а потім завантажені в чашу з нержавіючої сталі (125 мол) за вагового співвідношення куль і порошку 10:1. П'ять куль із високохромистої нержавіючої сталі діаметром 20 мм знаходилися в атмосфері аргону під тиском 3 атм. Експерименти з кульовим здрібнюванням здійснювалися в планетарному шаровому млині зі швидкістю обертання чаші й основного диска 275 і 525 обертів у хвилину відповідно упродовж 5, 10 і 15 годин. Зразки вилучалися з перервами в процесі здрібнювання в шаровому млині різної тривалості для проведення аналізу. Було отримано порошок сплаву зі співвідношенням розмірів часток [64 % із коміркою 80 меш (200 мкм^2) / 36 % і із коміркою 60 меш (250 мкм^2)].

Поварена сіль (хлорид натрію $NaCl$ з розміром часток порошку 150 – 212 мкм і 99.0 % чистоти) була обрана як елемент репліцированої сировини. Хлорид натрію був подрібнений у планетарному шаровому млині із чашею з нержавіючої сталі упродовж 20 годин. Здрібнювання в шаровому млині виконувалося зі швидкістю обертання чаші 270 обертів за хвилину. Діаметр куль у шаровому млині становив 17 мм, а вагове співвідношення куль і порошку становило 10:1. Розміри кристалітів можна оцінити за допомогою чотирьох різних методів [14 – 15]. Розміри часток отриманого порошку були визначені за допомогою системи "Fritsch Gmbh analysette 22". Розміри більше 30% популяції часток для $NaCl$ становили 4 – 8 мкм.

Щільності $NaCl$ і $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ відповідають 2.17 і $6.80 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [16]. Вони були призначені для розрахунків відносної ваги ТЕ матеріалу/ $NaCl$ і досягнення певної пористості. Термоелектричну піну було оброблено змішаним подрібненим механічно легованим порошком $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ і порошками $NaCl$. Вагове співвідношення $2.04 / 1.52$ ТЕ матеріалу / $NaCl$ розраховано для одержання ТЕ піни відносною пористістю 70 % (див. таблицю 1). Відносна пористість змінюється не тільки шляхом регулювання відносної ваги ТЕ матеріалу / $NaCl$, але також за допомогою варіювання розміру елементарної частки матеріалів [2].

Таблиця 1

Теоретичні й практичні аспекти досягнення пористості в певній експериментальній конфігурації за $T = 300$ °С.

Експеримент							Теорія			
Відносна пористість матеріалу	$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	$NaCl$	Відносна пористість	Відносна щільність	Маса піни	Залишок $NaCl$	Теоретична відносна щільність	$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	$NaCl$	Розмір
63%	2.516	0.0684	62%	38%	2.5844	5%	37%	2.516	1.3671	1 см ³
65%	2.38	0.1128	64%	367%	2.4928	8%	35%	2.38	1.41	1 см ³
70%	2.04	0.076	69%	31%	2.116	5%	30%	2.04	1.52	1 см ³
75%	1.7	0.0813	74%	26%	1.7814	5%	25%	1.7	1.63	1 см ³

Змішаний механічно легований порошок і сіль об'ємом 1 см³ у різних співвідношеннях ТЕ матеріалу / $NaCl$ (див. таблицю 1) зазнали пресування в гарячому вигляді під тиском 500 МПа у сталевій формі. Було отримано пінисті зразки із закритими комірками розміром $5 \times 10 \times 20$ мм³. Квазістатичний одноосовий стиск впливав на поперечний переріз 5×20 мм. Таким чином, напрямок сили (поздовжній напрямок) застосовувався по довжині 10 мм у всіх зразках у межах контрольованого переміщення рамки гідравлічного навантаження. Усі випробування здійснювалися в поздовжньому й поперечному напрямках. Поздовжній і поперечний напрямки – це всі напрямки, що пролягають паралельно й перпендикулярно напрямку пресування зразка відповідно. Гаряче пресування здійснювалось за температур 300, 400 і 500 °С и тиску 500 МПа в атмосфері аргону впродовж однієї хвилини. Стиск повторювався кілька разів за обох температур для досягнення високого ступеня ущільнення. Така повільна швидкість спікання дає можливість уникнути внутрішніх напружень і мікротріщин, що призводить до утворення ідеальних компактних кристалітів (від поверхні до серцевини). Щільність зразків вимірялася на кожній стадії гарячого пресування. Ця процедура зупиняє процес розкладання піни, видаляючи з неї сіль. Властивості піни багато в чому залежать від тривалості пресування [2]. Для справжнього дослідження система пресування не може перебувати під навантаженням упродовж тривалого часу. Проте несправності системи пресування не дають нам контролювати тимчасові ефекти.

Гарячепресований зразок кип'ятили у воді упродовж 2 годин з метою видалення $NaCl$ із сировинної піни. Це дозволяє одержати чисту ТЕ піну.

Заздалегідь встановлена відносна щільність піни вимірювана методом Архімеда за допомогою системи балансу (Mettler-Toledo Модель AG285). Відносна щільність піни з урахуванням її об'ємних аналогів становила близько 30 %. Розумне відхилення від реальної величини відносної щільності показує, що приблизно 5 – 7 % $NaCl$ залишилося в піні. Порошок $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ хімічно стійкий до стиску й будь-якого нагрівання в наявності $NaCl$ для зв'язування часток, що дозволяє нам працювати із системою гарячого пресування. Тиск і вміст у прес-формі

регулюються таким чином, що роблять можливим одержувати щільно впаковані зразки.

Ідентифікація фаз спечених компактів проводилася за допомогою рентгенівської дифрактометрії (РД) [у системі Philips X'pert, (30 кВ і 25 мА) дифрактометра з $CuK\alpha$ випромінюванням ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) з розміром кроку 0.02 і часом на крок 1 с]. Морфологія спеченого матеріалу в поздовжньому й поперечному перерізах вивчалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) (Cambridge-30S скануючого електронного мікроскопа (СЕМ), що працює за 25 кВ) для виявлення фаз, що утворюються, і мікрофотографії поверхонь.

Ефективність пінистих структур як ТЕ галузі була вивчена за різних температур спікання в процесі простого опису характеристик піни (рис. 1). Функція була оптимальною для зразка за 500 °С під тиском 500 МПа. У конфігурації кола з полум'ям газowego пальника Бенсона як джерела тепла, термопарою й мілівольтметром як вимірювальних систем було встановлено, що піна має напругу розімкнутого кола 10 мВ за 300 °С і прикладений градієнт температур 200 °С.

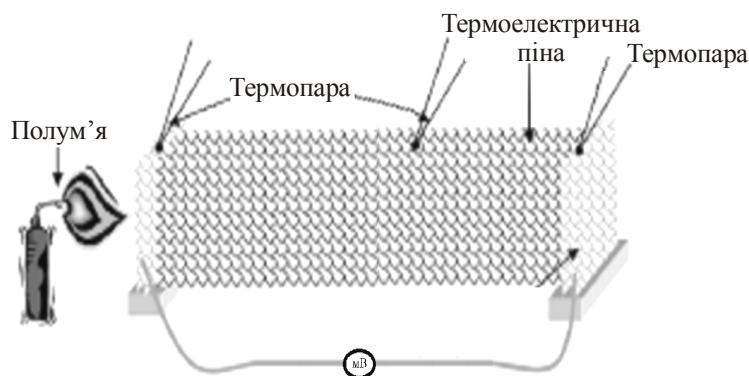


Рис. 1. Проста система для опису характеристик піни. Функція була оптимальною для зразків за 500 °С під тиском 500 МПа. Конфігурація ланцюга з полум'ям газowego пальника Бенсона в якості джерела тепла, термопарою й вольтметром в якості вимірювальних систем.

Вимірювання напруги Зеебека здійснюється за нагрівання одного кінця й появи результуючої напруги між двома кінцями віток. Напруга Зеебека вимірюється безпосередньо на піні відповідно до [17]. Електропровідність досліджувалася методом, рекомендованим в [18]. Оскільки на поверхнях було багато порожнеч, електричні контакти для піни було виготовлено шляхом нанесення срібної фарби приблизно до 2 мм довжини на обох кінцях. Теплопровідність (κ) зразків вимірювана в поздовжньому напрямку за допомогою обладнання, розробленого в нашій лабораторії [19]. Нарешті, добротність ($Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$) розраховувалася для температурних діапазонів спікання, як згадувалося вище.

Результати й обговорення

Для того щоб оцінити вплив процесу механічної сплавки на формування й поведінку порошку Bi_2Te_3 , а потім $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$, отримані порошки Bi_2Te_3 через різні проміжки часу піддавалися диференціальному термічному аналізу зі швидкістю нагрівання $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$ на повітрі. У тільки що отриманому зразку ендотермічний пік за 270 °С відповідає плавленню вісмуту [20], а інший екзотермічний пік за 418 °С відповідає утворенню Bi_2Te_3 . Це підтверджується негативною ентальпією утвореного Bi_2Te_3 ($-119.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), що відповідає величині тепла, яке виділяється за реакції вісмуту й телуру [20]. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) тільки що отриманих (відразу після змішування) і механічно легованих порошків Bi_2Te_3

через різні проміжки часу (після 10 годин і 5 годин здрібнювання) представлені на рис. 2. У 10-годинному процесі за виготовленням сполуки велосся повне спостереження. На рис. 3 зображено морфологію механічно легованих порошоків, які були отримані протягом 10-годинного здрібнювання в шаровому млині. Щільна мікроструктура зерен порошку, розміром часток яких у більше ніж 30 % випадків становлять від 20 до 40 мкм, очевидна. На рис. 4 показано морфологію поверхні ТЕ піни з відносною пористістю 70 % за 500 °С температури гарячого пресування. На зображенні можна відзначити щільну структуру, утворену на поверхні, а розмір пор становив порядку 2.5 мкм.

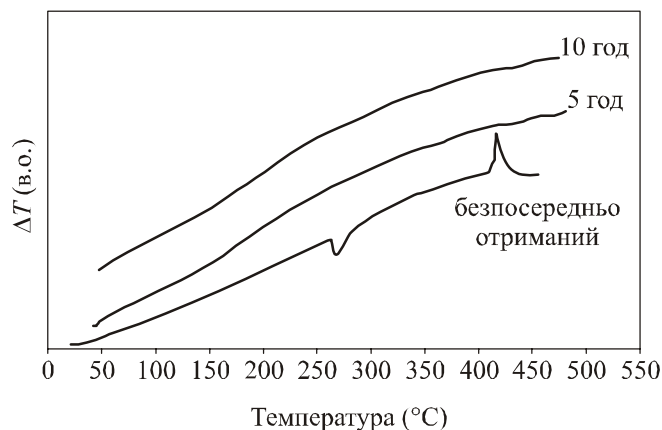


Рис. 2. Диференціальний термічний аналіз (ДТА) типового утворення сполуки Bi_2Te_3 .

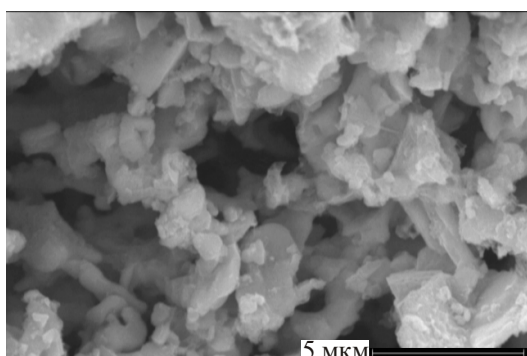


Рис. 3. Морфологія механічно легованого порошку, виготовленого упродовж 15 годин у шаровому млині.

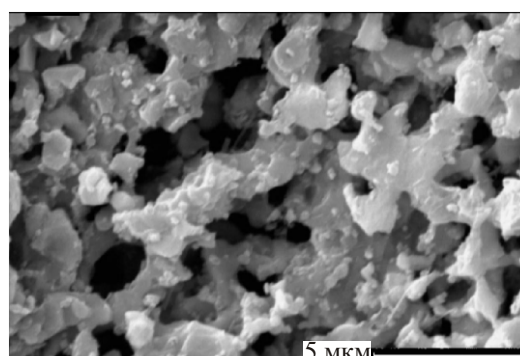


Рис. 4. Морфологія поверхні ТЕ піни з відносною пористістю 70 % за температури гарячого пресування 500 °С. Розмір пор становить порядку 2.5 мкм.

На даному етапі зразки були досліджені методами рентгенівської дифрактометрії. На рис. 5 показано дифрактограму кристалізованої піни $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$, всі піки позначені на фазах $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ і $NaCl$ без наявності домішок. Для визначення пінистої структури на дифрактограмі слід зазначити, що основні піки для кристала $NaCl$ перебувають при $2\theta = 27.5, 31.7, 42.5, 51.5$ і $68.5, 2\theta$ гради [21], а для ТЕ матеріалу – при $2\theta = 17.5, 28, 38, 45$ і $57, 2\theta$ гради. У таблиці 2 наведено різні параметри, які вимірялися в різних температурних режимах. Таблиця показує, що збільшення температури гарячого пресування призводить до збільшення щільності й електропровідності через розширення порожнеч і зниження коефіцієнта Зеєбека.

Таблиця 2

Різні фізичні параметри, вимірювані для ТЕ пінистого модуля за різних температур гарячого пресування

Параметри	T_1 (300 °C)	T_2 (400 °C)	T_3 (500 °C)
α (мкВ / К)	189	187	186
σ (Ом·см) ⁻¹	95	106	120
κ (Вт·см ⁻¹ К ⁻¹)	1.3	–	–
ρ / ρ_0 (%)	30	30.5	31

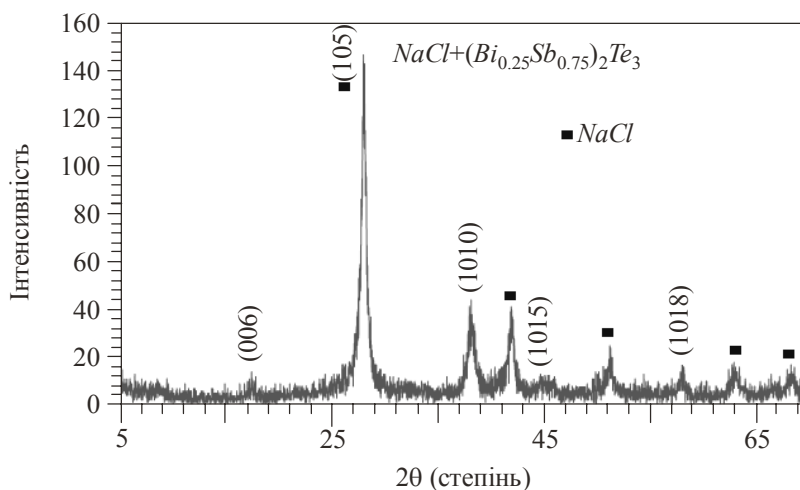


Рис. 5. Дифрактограма кристалізованої піни $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$.

Перспектива

Як відзначено у праці [22], передбачається, що пори однорідні, а куби з довжиною кромки l розділяються шириною $2w$. При цьому кожна комірка складається з кубічного простору, оточеного стінкою товщиною w . Для $l \approx 2w$ електричні й теплові потоки є лінійними. Проте у реальній піні пори будуть зовсім відрізнятися від пор у передбачуваній моделі, але вплив на властивості переносу зберігається.

Теплопровідність κ_p пор, що містять газ, звичайно набагато менша, ніж теплопровідність κ_s ТЕ матеріалу. У цьому випадку теплопровідність K_o (ефективна провідність пористого матеріалу кожної комірки) виражається в такий спосіб:

$$K_c = \frac{\kappa l}{\kappa / \kappa_p + 2w/l} + \frac{\kappa l [(1 + 2w/l)^2 - 1]}{1 + 2w/l}. \quad (2)$$

Ефективна теплопровідність – це локальна об'ємно-усереднена теплопровідність, використовувана для рідко-наливних матриць з допущенням локальної теплової рівноваги між твердою й рідкою фазами. Ефективна теплопровідність не тільки є функцією пористості й теплопровідності кожної фази, але дуже чутлива до мікроструктури [23]. Оскільки теплопровідність газу в порах порівняно з теплопровідністю ТЕ матеріалу була незначною, теплопровідність кожної комірки (K_s – теплопровідність твердого матеріалу) буде виражена як [24]

$$K_s = \frac{\kappa l [(1 + 2w/l)^2 - 1]}{1 + 2w/l}, \quad (3)$$

де відносна теплопровідність $K_{rel} = K_C / K_s$. Це аналогічно співвідношенню добротності Z_p пористого матеріалу й Z_o зразка максимальної щільності. Х.Дж.Голдсмід розрахував це співвідношення для порожнеч, заповнених повітрям, вуглекислим газом і криптоном. Він показав, що в цих трьох випадках добротність зменшується, так само як і коефіцієнт пористості p . Коефіцієнт пористості p визначається як співвідношення електропровідності матеріалу максимальної щільності й електропровідності пористого матеріалу. Оскільки електропровідність газів всередині пор є незначною,

$$p = \frac{(1 + 2w)^2}{(1 + 2w)^2 - l^2}. \quad (4)$$

Добротність знижується приблизно на 20 % за коефіцієнта пористості 10, якщо пори заповнені повітрям, і ті ж 20 % за аналогічного коефіцієнта пористості, який становить менше 10 %, якщо використовується газ криптон.

Висновки

Перспективи пінистих структур досить багатообіцяючі. За допомогою ТЕ піни можна проектувати унікальні й ефективні ТЕ модулі, зокрема для спеціальних джерел тепла. ТЕ піни також становлять інтерес для заміни об'ємних ТЕ елементів у традиційних конструкціях модулів. Розглянутий процес одержання піни з високоефективних термоелектричних матеріалів і концепція застосування пінистих структур для відводу відпрацьованого тепла з газоподібних середовищ. Більша площа поверхні й оптимальна пористість піни 70 % дають можливість забезпечити ефективний відвід тепла в порівнянні з об'ємними матеріалами. Термоелектричний матеріал $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ був оброблений як репліка сольової піни й випробуваний як термоелектричний генератор. У простій конструкції термоелектричного модуля напруга розімкнутого кола 10 мВ була виміряна за 300 °С і прикладеного температурного градієнта 200 °С.

Література

1. B.I. Ismail, W.H. Ahmed, TE Power Generation Using Waste-Heat Energy as an Alternative Green Technology, Recent Patents on Electrical Engineering, 2, 27 – 39 (2009).
2. E.S. Reddy, J.G. Noudem, C. Goupil, Open Porous Foam Oxide Thermoelectric Elements for Hot Gases and Liquid Environments, Energy Conversion and Management 48(4), 1251 – 1254 (2007).
3. K. Vafai, Handbook of Porous Media (CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2005).
4. A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, Stable Icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re Alloys, Mater. Trans. Jpn. Inst. Metal. 31, 98 – 103 (1990).
5. C. Janot, Conductivity in Quasicrystals via Hierarchically Variable-Range Hopping, Phys. Rev. B 53, 181 – 191 (1996).
6. O. Rapp, in: Physical Properties of Quasicrystals, Springer Series in Solid-State Physics, Vol. 126, ed. by Z.M.Stadnik (Springer, Berlin, 1999).
7. F. Giraud, T. Grenet, C. Berger, P. Lindqvist, C. Gignoux, G. Fourcaudot, Resistivity, Hall Effect and Thermopower in AlPdMn and AlCuFe Quasicrystals, Czech. J. Phys. 46, 2709 – 16 (1999).
8. J.W. Sharp, C.B. Sales, D.G. Mandrus, B.C. Chakoumakos, Thermoelectric Properties of Tl_2SnTe_5 and Tl_2GeTe_5 , Appl. Phys. Lett. 74 (25), 3794 – 96 (1999).
9. P.A. Kalugin, M.A. Chernikov, A. Bianchi, H.R. Ott, Structural Scattering of Phonons in Quasicrystals, Phys. Rev. B 53, 14145 – 51 (1996).

10. R. Tamura, A. Waseda, K. Kimura, H. Ino, Semiconductor-like Transport in Highly Ordered Al-Cu-Ru Quasicrystals, Phys. Rev. B 50, 9640 – 43 (1994).
11. T.M. Tritt, Thermoelectric Materials: Holey and Unholey Semiconductors, Science 283, 804 – 805 1999.
12. A.L. Pope, T.M. Tritt, M.A. Chernikov, M. Feuerbacher, Thermal and Electrical Transport Properties of the Single-Phase Quasicrystalline Material: $Al_{70.8}Pd_{20.9}Mn_{8.3}$ Appl. Phys. Lett. 75, 1854 – 1856 (1999).
13. M.A. Karami, M. Sc. Thesis (Material and Energy Research Center, Iran, 2006).
14. H.P. Klug, L. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials (John Wiley & Sons, New York, USA, 1974).
15. M. Herrmann, H. Fietzek, Investigation of the Micro Structure of Energetic Crystals by Means of X-Ray Powder Diffraction, Advances in X-ray Analysis 48, 52 – 58 (2005).
16. David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th ed (2007).
17. A.V. Petrov, V.A. Kutasov, Thermoelectric Properties of Semiconductors (New York, 1964).
18. G.M. Kavei, A. Karami, Fabrication and Characterization of the *p*-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ Thermoelectric Crystals Prepared via Zone Melting, Bull. Mater. Sci. 29 (7), 659 – 663 (2006).
19. G. Kavei, Y. Zare, A. Seyyedi, Tentative Designs for Measurements of Absolute Value of Thermal Conductivity of Semi-Conducting Thermoelectric Elements, J. Thermoelectricity 2, 57 – 61 (2008).
20. O. Kubaschewski, Materials Thermochemistry, 6-th ed. (Pergamon Press, Oxford, 1993).
21. J.W. Anthony, R.A. Bideaux., K.W. Bladh, M.C. Nichols, Handbook of Mineralogy (Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, USA, 1990).
22. H.J. Goldsmid, Porous Thermoelectric Materials, Materials 2, 903 – 910 (2009).
23. M. Kaviany, Principles of Heat Transfer in Porous Media (Springer, New York, 1991).
24. A.M. Druma, M.K. Alam, C. Druma, Surface Area and Conductivity of Open-Cell Carbon Foams, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering 5(1), 73 – 86 (2006).

Надійшла до редакції 19.09.2011.