Теплофизика и аэромеханика, 2016, том 23, № 2

УДК 537.32

Повышение добротности термоэлектрических материалов: новый теоретический подход

А.Х. Софи[1], Б. Абубакр[2], М.А. Шах[1]

[1]*Национальный технологический институт, Сринагар, Кашмир, Индия*

[2]*Технологический институт им. М.С. Рамайя, Бангалор, Карнатака, Индия*

E-mail: shifs237@gmil.com, shah@nitsri.net

В связи с нехваткой энергии во многих частях мира особую важность приобретают работы по исследованию и разработке термоэлектрических материалов. Эффективность термоэлектрического материала зависит от его добротности. Другими важными факторами при применении нового термоэлектрического материала являются его доступность, простота изготовления и стоимость. В настоящей работе представлена теоретическая модель для увеличения термоэлектрической эффективности.

Ключевые слова: термоэлектрическая эффективность, термоэлектрические параметры, экстремум, седловая точка, формы наночастиц.

Введение

Производство, сохранение и распределение энергии приобретает важное значение в современной жизни и является предметом постоянных поисков новых подходов в вопросах использования альтернативных энергетических ресурсов. Рост цен на энергоносители и истощение запасов ископаемого топлива усилил интерес к термоэлектрическим материалам. Термоэлектрический эффект, открытый в 1821 г. Т.Дж. Зеебеком, интересен с точки зрения науки и технологий, поскольку имеет широкий ряд приложений, от производства «чистой» энергии до приборов, регистрирующих фотоны. Термоэлектронные материалы могут быть очень полезны в решении проблемы дефицита энергии в рамках получения первичной электрической энергии или утилизации сбросового тепла [1, 2]. Чтобы разрабатываемые термоэлектрические материалы были эффективными, надо увеличить термоэлектрическую добротность (ZT) материала, только тогда будут в полной мере реализованы возможности термоэлектрогенераторных устройств. При этом важно оптимизировать ряд параметров для повышения термоэлектрического эффекта, таких как электропроводность, коэффициент Зеебека и теплопроводность кристаллических систем [3].

Термоэлектрический эффект обеспечивает возможность прямого и обратного превращения тепловой энергии в электрическую, что открывает путь к получению электроэнергии за счет утилизации тепловых потерь. Большие возможности для новых приложений появились в результате теоретического исследования термоэлектрического явления и в результате открытия новых термоэлектрических материалов. Среди новых приложений можно отметить электрические элементы питания для слуховых аппаратов и наручных часов [4, 5]; морские устройства для утилизации тепла, автомобильный транспорт [6] и космические аппараты [7–10]; микротепловые датчики [11]; охлаждение компьютерных элементов на основе комплементарных МОП-транзисторов [12]; аккумуляция рассеянной энергии и пр. [13]. Во всех перечисленных случаях важно знать главный параметр: безразмерную термоэлектрическую добротность ZT (где Z — добротность, а T — абсолютная температура), которая определяет эффективность цикла Карно по превращению тепла. Среди материалов с высоким ZT можно назвать наноструктурные термоэлектрические материалы со сверхрешеткой, системы на квантовых ямах, квантовых точках, квантовых проводах, а также нанокомпозиты [14, 15]. Безразмерная термоэлектрическая добротность определяется следующим образом: $ZT = \alpha^2\sigma T/\lambda = \alpha^2 T/\lambda\rho$ или $Z = \alpha^2\sigma/\lambda = \alpha^2/\lambda\rho$, где α, σ, λ, ρ, $\alpha^2\sigma$ и T — коэффициент Зеебека, электрическая проводимость, теплопроводность, сопротивление, фактор мощности (очень важен для высокой эффективности) и температура соответственно. Принимая соотношения $\alpha = dE/dT$, $R = \rho l/a$ и $K = \lambda a/l$, можно записать $ZT = (dE/dT)^2 T/RK$, где $E = \alpha T^2/2 + \beta T$, a, l — термоэлектродвижущаяся сила, площадь сечения и длина термоэлектрического материала соответственно [16–23]. В 1911 г. за счет увеличения величины дифференциального коэффициента Зеебека, увеличения электрической проводимости и снижения коэффициента теплопроводности двух ветвей устройства [9] была повышена эффективность термоэлектрических устройств. Оптимизация величин указанных взаимозависимых параметров явилась главным способом создания материалов с высоким ZT [2, 10, 19]. Высокая электропроводность материала уменьшает джоулево выделение тепла, в то время как низкая теплопроводность удерживает тепло в области контактов, что сохраняет высокий температурный градиент. Кроме того, достаточный коэффициент мощности (PF) обеспечивает высокое электрическое напряжение и большой ток [7, 17, 23]. Но эти ключевые параметры невозможно контролировать независимым образом, поскольку они зависят от электронной структуры и рассеяния носителей заряда (электронов и дырок). Коэффициент теплопроводности (λ) является единственным параметром, который учитывает и колебания решетки, и движение электронов: $\lambda = \lambda_{el} + \lambda_{latt}$, где λ_{el} — теплопроводность, обусловленная движением носителей заряда, и λ_{latt} — теплопроводность решетки [17]. Согласно законам классической физики, коэффициенты α, λ и σ взаимосвязаны таким образом, что невозможно увеличить один из коэффициентов, не затрагивая другие. Однако новый физический подход в низких размерностях позволит ввести независимый контроль параметров [13]. В настоящей работе сформулирована математическая модель для анализа воздействия параметров α, σ, λ, ρ, и $\alpha^2 T$ на термоэлектрическую эффективность.

Теоретическая модель

Термоэлектрическая добротность является важнейшим параметром при оценке эффективности превращения энергии в термоэлектрических материалах. За последние годы значения параметра ZT возросли до уровня $\approx 2{\div}2{,}4$ при комнатной температуре, но для практических целей требуется эффективность термоэлектрических материалов на уровне $ZT > 4$. Однако на сегодняшний день доступные для приобретения материалы имеют $ZT \sim 1$ [24–26].

В этом разделе представлена математическая модель для оценки параметра ZT. Так как ZT является функцией более чем двух переменных, проведем анализ, одновременно варьируя два фактора при неизменном третьем [27–30]. Целью исследования является оценка экстремума (максимума или минимума) параметра ZT при рассмотрении его во всей области переменных с использованием дифференциального подхода. Используем следующую систему обозначений: $r = f_{xx}$ и $t = f_{yy}$ — частные производные второго порядка, $s = f_{xy}$ — смешанная производная второго порядка. Для того чтобы функция имела минимум, необходимо чтобы $r > 0$ и $rt - s^2 > 0$, а условие максимума функции достигается при $r < 0$ и $rt — s^2 > 0$. Однако если $rt — s^2 = 0$, то нельзя сделать вывод о наличии экстремума, поэтому требуется другой подход. При $rt — s^2 < 0$ экстремум (максимумы или минимумы) не существует, и говорят, что функция имеет седловую точку. Запишем уравнение

$$ZT = \alpha^2\sigma T/\lambda \tag{1}$$

или

$$ZT = \alpha^2 T/(\lambda\rho). \tag{2}$$

Рассмотрим следующие случаи.

Варьирование по ρ и λ

Здесь $f_\rho = \partial(ZT)/\partial\rho = -\alpha^2 T/(\lambda\rho^2)$ и $f_\lambda = \partial(ZT)/\partial\lambda = -\alpha^2 T/(\lambda^2\rho)$.

$$f_{\rho\rho} = r = \partial^2(ZT)/\partial\rho^2 = 2\alpha^2 T/(\lambda\rho^3), \tag{3}$$

$$f_{\lambda\lambda} = t = \partial^2(ZT)/\partial\lambda^2 = 2\alpha^2 T/(\lambda^3\rho), \tag{4}$$

$$f_{\rho\lambda} = s = \partial^2(ZT)/\partial\rho\partial\lambda = \alpha^2 T/(\lambda^2\rho^2), \tag{5}$$

$$s^2 = \alpha^4 T^2/(\rho^4\lambda^4), \tag{6}$$

отсюда

$$rt - s^2 = 3\alpha^4 T^2/(\rho^4\lambda^4) > 0. \tag{7}$$

Варьирование по α и ρ

Здесь $f_\alpha = \partial(ZT)/\partial\alpha = 2\alpha T/(\lambda\rho)$ и $f_\rho = \partial(ZT)/\partial\rho = -\alpha^2 T/(\lambda\rho^2)$.

$$f_{\alpha\alpha} = r = \partial^2(ZT)/\partial\alpha^2 = 2T/(\lambda\rho), \tag{8}$$

$$f_{\rho\rho} = t = \partial^2(ZT)/\partial\rho^2 = 2\alpha^2 T/(\lambda\rho^3), \tag{9}$$

$$f_{\alpha\rho} = s = \partial^2(ZT)/\partial\rho\partial\alpha = -2\alpha T/(\lambda\rho^2), \tag{10}$$

$$s^2 = 4\alpha^4 T^2/(\rho^4\lambda^2), \tag{11}$$

отсюда

$$rt - s^2 = 4\alpha^2 T^2/(\rho^4\lambda^2) - 4\alpha^2 T^2/(\rho^4\lambda^2) = 0. \tag{12}$$

Варьирование по α и λ

Здесь $f_\alpha = \partial(ZT)/\partial\alpha = 2\alpha T/(\lambda\rho)$ и $f_\lambda = \partial(ZT)/\partial\lambda = -\alpha^2 T/(\lambda^2\rho)$.

$$f_{\alpha\alpha} = r = \partial^2(ZT)/\partial\alpha^2 = 2T/(\lambda\rho), \tag{13}$$

$$f_{\lambda\lambda} = t = \partial^2(ZT)/\partial\lambda^2 = 2\alpha^2 T/(\lambda^3\rho), \tag{14}$$

$$f_{\alpha\lambda} = s = \partial^2(ZT)/\partial\alpha\,\partial\lambda = -2\alpha T/(\lambda^2\rho), \tag{15}$$

$$s^2 = 4\alpha^2 T^2/(\rho^2\lambda^4), \tag{16}$$

отсюда

$$rt - s^2 = 4\alpha^2 T^2/(\lambda^4\rho^2) - 4\alpha^2 T^2/(\rho^2\lambda^4) = 0. \tag{17}$$

Варьирование по α и σ

Здесь $f_\alpha = \partial(ZT)/\partial\alpha = 2\alpha T\sigma/\lambda$ и $f_\sigma = \partial(ZT)/\partial\sigma = \alpha^2 T/\lambda$.

$$f_{\alpha\alpha} = r = \partial^2(ZT)/\partial\alpha^2 = 2\sigma T/\lambda, \tag{18}$$

$$f_{\sigma\sigma} = t = \partial^2(ZT)/\partial\sigma^2 = 0, \quad (19)$$

$$f_{\alpha\sigma} = s = \partial^2(ZT)/\partial\alpha\,\partial\sigma = 2\alpha T/\lambda, \quad (20)$$

$$s^2 = 4\alpha^2 T^2/\lambda^2, \quad (21)$$

отсюда

$$rt - s^2 = -4\alpha^2 T^2/\lambda^2 < 0. \quad (22)$$

Варьирование по λ и σ

Здесь $f_\lambda = \partial(ZT)/\partial\lambda = -\alpha^2 T\sigma/\lambda^2$ и $f_\sigma = \partial(ZT)/\partial\sigma = \alpha^2 T/\lambda$.

$$f_{\lambda\lambda} = r = \partial^2(ZT)/\partial\lambda^2 = 2\alpha^2\sigma T/\lambda^3, \quad (23)$$

$$f_{\sigma\sigma} = t = \partial^2(ZT)/\partial\sigma^2 = 0, \quad (24)$$

$$f_{\lambda\sigma} = s = \partial^2(ZT)/\partial\lambda\,\partial\sigma = -\alpha^2 T/\lambda^2, \quad (25)$$

$$s^2 = \alpha^4 T^2/\lambda^4, \quad (26)$$

отсюда

$$rt - s^2 = 0 - \alpha^4 T^2/\lambda^4 = -\alpha^4 T^2/\lambda^4 < 0. \quad (27)$$

Варьирование по λ и $\alpha^2\sigma$

Здесь $f_\lambda = \partial(ZT)/\partial\lambda = -\alpha^2\sigma T/\lambda^2$ и $f_{\alpha^2\sigma} = \partial(ZT)/\partial\alpha^2\sigma = T/\lambda$.

$$f_{\lambda\lambda} = r = \partial^2(ZT)/\partial\lambda^2 = 2\alpha^2\sigma/\lambda^3, \quad (28)$$

$$f_{\alpha^2\sigma\alpha^2\sigma} = t = \partial^2(ZT)/\partial(\alpha^2\sigma)^2 = 0, \quad (29)$$

$$f_{\lambda\alpha^2\sigma} = s = \partial^2(ZT)/(\partial\alpha^2\sigma\partial\lambda) = -T/\lambda^2, \quad (30)$$

$$s^2 = T^2/\lambda^4, \quad (31)$$

отсюда

$$rt - s^2 = 0 - T^2/\lambda^4 = -T^2/\lambda^4 < 0. \quad (32)$$

Результаты и обсуждение

В настоящем разделе обсуждаются данные, полученные для теоретической модели, в которой параметр ZT варьировался относительно пар переменных (ρ, λ), (α, ρ), (α, λ), (α, σ), (λ, σ) и $(\lambda, \alpha^2\sigma)$. Полученные результаты приведены в таблице.

Существование экстремума зависит от того, будет ли параметр $rt - s^2$ больше нуля, а также от природы параметра r: имеет он значение больше или меньше нуля. Когда функцию ZT варьируют относительно параметров ρ и λ, то и $rt - s^2$ и r положительны, что означает существование минимума. Именно существование минимума доказывает, что система находится в стабильном равновесии или в состоянии наименьшей энергии. Из теории роста кристаллов известно, что частица растет в направлении поверхности с высокой поверхностной энергией, и она огранена поверхностями с низкой поверхностной

Таблица

Данные теоретической модели, полученные при варьировании переменных

Номер	Варьируемые переменные	$rt - s^2$	Результат
1	ρ, λ	Больше нуля	Существует минимум
2	α, ρ	Равен нулю	Неопределенно
3	α, λ	Равен нулю	Неопределенно
4	α, σ	Меньше нуля	Существует седловая точка
5	λ, σ	Меньше нуля	Существует седловая точка
6	$\lambda, \alpha^2\sigma$	Меньше нуля	Существует седловая точка

энергией. Именно по этой причине картины рентгеновской дифракции для одномерных наноматериалов содержат одиночный и самый интенсивный пик (называемый предпочтительным направлением роста частицы) по сравнению с обычными объемными материалами, для которых пики являются менее интенсивными и менее узкими. С точки зрения теории Гиббса габитус кристаллов зависит от полной свободной энергии кристалла в равновесии с окружающей средой при постоянной температуре и давлении; для стабильного зародыша поверхностная энергия должна иметь минимальное значение для заданного объема (в предположении постоянства свободной энергии на единицу объема кристалла) [31–34]. В режиме синтеза наночастиц наблюдаются различные формы — сферы, наностержни, волокна, ленты, полые сферы, иглы и прочее, при которых достигаются состояния с минимальной свободной энергией Гиббса. По этой причине такие материалы могут играть важную роль в увеличении параметра ZT [35].

Если выражение $rt — s^2$ становится равным нулю, то невозможно сделать вывод о наличии экстремума, и ситуация требует более глубокого анализа. Когда функция ZT варьировалась относительно пар переменных (α, ρ) и (α, λ), было обнаружено, что выражение $rt - s^2$ равно нулю. Рассмотрим точку (a, b) такую, что в ее окрестности есть точки, где $ZT(\alpha, \rho)$ или $ZT(\alpha, \lambda)$ больше, чем $ZT(\alpha, b)$, а также точки, где $ZT(\alpha, \rho)$ и $ZT(\alpha, \lambda)$ меньше, чем $ZT(\alpha, b)$. Это означает, что $ZT(\alpha, b)$ не является экстремумом.

Далее, варьирование параметра ZT относительно пар перемененных (α, σ), (λ, σ) и (λ, $\alpha^2\sigma$) соответствует выражению $rt - s^2 < 0$, что означает отсутствие максимума или минимума, то есть существование седловой точки. Существование седловой точки означает, что эффект от (α и σ) или (λ и σ), или (λ и $\alpha^2\sigma$) уравновешивают друг друга при варьировании ZT относительно этих параметров. Также если представить ZT в форме $ZT = u + \mathrm{i}v$, то у седловой точки реальная часть u у ZT имеет максимум, и тогда (при применении условий Коши–Римана) мнимая часть комплексного числа v имеет минимум, и наоборот [30].

Выводы

Выполнен математический анализ функциональной зависимости термоэлектрической добротности в терминах частных производных по термоэлектрическим параметрам (коэффициент Зеебека, электрическая и тепловая проводимости), который позволяет определить возможные тенденции изменения добротности при поиске материалов с максимальной эффективностью. Представляется интересным анализ результатов моделирования, имея ввиду их связь с реальными функциональными термоэлектрическими материалами. Также было бы полезно наложить дополнительные ограничения на параметры α, σ, λ и попытаться применить метод множителей функции Лагранжа.

Авторы благодарят Миру Файзала и Софи Джамиля за их неоценимую помощь.

Список литературы

1. **Zhao L.D., Lo S.H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Kanatzidis M.G.** Ultralow thermal conductivity and high thermo electric figure of merit in SnSe crystals // Nature. 2014.Vol. 508, No. 7496. P. 373–377.
2. **Zhang P.X., Zhang G.Y., Lin C.T., Habermeier H.U.** New thermoelectric materials and new applications // Egypt J. Sol.. 2004. Vol. 27, No. 1. P. 1–7.
3. **Elsheikh M.H., Shnawah D.A., Sabri M.F.M., Said S.B.M., Hassan M.H., Bashir M.B.A., Mohamad M.** A review on thermoelectric renewable energy: principle parameters that affect their performance // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. Vol. 30. P. 337–355.
4. **Ma Y., Heijl R., Palmqvist A.E.** Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles // J. of Materials Sci. 2013. Vol. 48, No. 7. P. 2767–2778.
5. **Snyder G.J.** Small thermoelectric generators // The Electrochemical Society Interface. 2008. Vol. 17, No. 3. P. 54.
6. **Biswas K., He J., Blum I.D., Wu C.I., Hogan T.P., Seidman D.N., Kanatzidis M.G.** High-performance bulk thermoelectrics with all scale hierarchical architectures // Nature. 2012. Vol. 489, No. 7416. P. 414–418.

7. **NASA** Fact Sheet. Spacecraft Power for Cassini. NASA, 2009.
8. **Furlong R.R., Wahlquist E.J.** US space missions using radioisotope power systems // Nuclear News. 1999. Vol. 42. P. 26–35.
9. **Goldsmid H.J.** Introduction to thermoelectricity (Vol. 121). Springer Science and Business Media. 2009. 242 p.
10. **Alam H., Ramakrishna S.** A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials // Nano Energy. 2013. Vol. 2, No. 2. P. 190–212.
11. **Hung S.T., Wong S.C., Fang W.** The development and application of microthermal sensors with a mesh-membrane supporting structure // Sensors and Actuators A: Physical. 2008. Vol. 4, No. 1. P. 70–75.
12. **Allnatt A.R., Jacobs P.W.M.** The thermoelectric power of ionic crystals. Results for potassium chloride // Proc. Royal Soc. London. Series A: Mathematical and Physical Sci. 1962. Vol. 267, No. 1328. P. 31–44.
13. **Martn-Gonzalez M., Caballero-Calero O., Daz-Chao P.** Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. Vol. 24. P. 288–305.
14. **Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Ren Z.** High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys // Sci. 2008. Vol. 320, No. 5876. P. 634–638.
15. **Li J.F., Liu W.S., Zhao L.D., Zhou M.** High-performance nanostructured thermoelectric materials // NPG Asia Materials. 2010. Vol. 2, No. 4. P. 152–158.
16. **CRC Handbook of Thermoelectrics** / D.M. Rowe. CRC press. 2010.
17. **Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G.** New and old concepts in thermoelectric materials // Angewandte Chemie International Edition. 2009. Vol. 48, No. 46. P. 8616–8639.
18. **Bhandari C.M., Rowe D.M.** Theoretical analysis of the thermoelectric figure of merit // Energy Conversion and Management. 1980. Vol. 20, No. 2. P. 113–118.
19. **Poudeu P.F., Guguen A., Wu C.I., Hogan T., Kanatzidis M.G.** High figure of merit in nanostructured n-type KPb m SbTe m + 2 thermoelectric materials // Chemistry of Materials. 2009. Vol. 22, No. 3. P. 1046–1053.
20. **Poon S.J., Tritt T.M.** Recent trends in thermoelectric materials research II // Semiconductors and Semimetals. 2001. Vol. 70. P. 37.
21. **Singh J., Verma S.S.** Effect of operating parameters on the performance of thermocouples // Int. J. Applied Engng. Research. 2010. Vol. 5, No. 17. P. 2957–2964.
22. **Biswas K., He J., Zhang Q., Wang G., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G.** Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit // Nature Chemistry. 2011. Vol. 3, No. 2. P. 160–166.
23. **Francis O., Ikebudu Kingsley O., Okafor I.O.U.** Assessment of economic impact and efficiency of a combined gas turbine with a thermoelectric generator // Assessment. 2012. Vol. 3, No. 7. P. 1–6.
24. **Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B.** Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit // Nature. 2001. Vol. 413, No. 6856. P. 597–602.
25. **Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E.** Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices // Sci. 2002. Vol. 297, No. 5590. P. 2229–2232.
26. **Gao X., Uehara K., Klug D.D., John S.T.** Rational design of high-efficiency thermoelectric materials with low band gap conductive polymers // Computational Materials Sci. 2006. Vol. 36, No. 1. P. 49–53.
27. **Jain R.K., Iyengar S.R.K.** Advanced engineering mathematics. Narosa Pub. Hause, 2009. 266 p.
28. **Dass H.K.** Advanced engineering mathematics. S. Chand and Company, Limited, 2008. 1062 p.
29. **Grewal B.S., Grewal J.S.** Higher engineering mathematics (Vol. 8). Khanna Publishers. 2005.
30. **Arfken G.B., Weber H.J.** Mathematical methods for physicists international student edition. Academic Press, 2005. 1200 p.
31. **Mehranpour H., Ghamsari M.S., Askari M.** Nucleation and growth of TiO_2 nanoparticles // Nanomaterials. 2011. P. 3–26.
32. **Mehranpou H., Askari M., Ghamsari M.S., Farzalibeik H.** Study on the phase transformation kinetics of sol-gel drived TiO_2 nanoparticles // Nanomaterials. 2010. P. 31.
33. **Mullin J.W.** Crystallization. Butterworth-Heinemann, ISBN-0750648333, Oxford, 2001. P. 216–250.
34. **Jones A.G.** Crystal agglomeration and disruption // Crystallization Process Systems. Butterworth-Heinemann, ISBN-0750655208, Oxford. 2002. P. 155–190.
35. **Rao M.S.R., Singh S.** Nanoscience and Nanotechnology: Fundamentals to Frontiers. 2013.

Статья поступила в редакцию 18 ноября 1014 г.,
после переработки — 19 марта 2015 г.