

УДК 546:537.322.11

ДО 190-РІЧЧЯ ВІДКРИТТЯ ЕФЕКТУ ЗЕСБЕКА

Козьма А.А.^{1,2}, Переш Є.Ю.¹, Барчій І.Є.¹, Сабов М.Ю.¹

¹ДВНЗ “Ужгородський національний університет”,

хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46;

²НДІ Фізики та хімії твердого тіла ДВНЗ “УжНУ”, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46.

Anton_Kozma@yahoo.com

Виснаження природних запасів традиційних енергоресурсів (нафти, газу, вугілля тощо) стимулює наукові розробки, які відносяться до альтернативної енергетики: рекуперация електроенергії з відпрацьованого тепла та одержання холоду з електричного струму. Такі перетворення енергії відбуваються за допомогою термоелектричних матеріалів.

Необхідно відмітити, що екологічний та економічний зиск від впровадження таких матеріалів важко переоцінити: вони дозволяють безпечно для навколишнього середовища генерувати електроенергію з паразитного тепла АЕС і ТЕС, підприємств металургійної та хімічної промисловості, двигунів внутрішнього згорання, що може призводити до заощадження 20-25 % палива на транспортних засобах. Крім того, термоелектричні охолоджувачі характеризуються високою надійністю та тривалим часом експлуатації (не менше 25 років).

Водночас, поява термоелектричних матеріалів з відтворюваними показниками термоелектричної добротності, із $ZT \geq 3$, призведе до їх тотального застосування в багатьох сферах промисловості та побуту, а також до створення надпровідникової електроніки, де в якості матеріалів для процесорів ЕОМ, замість напівпровідників використовуватимуть надпровідники – обчислювальна здатність таких машин зросте на порядки порівняно з кращими сучасними аналогами [1].

У 2011 році виповнюється 190 років з часу відкриття ефекту Зеебека – явища, при

якому відбувається перетворення теплової енергії в електричну. Цей ефект названо на честь німецького дослідника Томаса Зеебека, який відкрив термоелектрорушійну силу [2]. Вважається, що з цього часу бере свій початок термоелектрика.

Томас Йохан Зеебек (9.04.1770-10.12.1831 рр.) – народився в м. Ревель (Таллінн). Навчався в Берлінському та Геттінгенському університетах. В 1802 році здобув ступінь доктора. Член Берлінської (1814 р.) та Паризької (1825 р.) Академії наук.

Зеебек зробив декілька відкриттів в оптиці (явища поляризації в одно- та двовісних кристалах, відкритті одночасно з французьким фізиком Біо, а раніше – Брюстером в 1813 р. та Волластоном в 1814 р.), акустиці (вплив руху тіла, яке звучить на висоту тону), у вченні про тепло (розподіл теплових променей в сонячному спектрі). Зеебек багато працював над вивченням хімічної дії світла та встановив, що ця дія не закінчується відразу після припинення освітлення, а продовжується і в темноті протягом деякого часу. Перший застосував залізні ошурки для визначення форми силових ліній магнітного поля. Перевідкрив інфрачервоні промені, намагнічування заліза та сталі поблизу провідника зі струмом. Особливе його досягнення – відкриття в **1821 р. термоелектричних струмів** [3].

Найвагоміше своє відкриття Зеебек зробив при дослідженні магнітного поля Землі. Його дослідни зводились до наступного: два стрижні із бісмуту або

стибію та міді приводилися у контакт і нагрівалися з одної сторони. В результаті спостерігалось виникнення магнітного поля, яке фіксувалося відхиленням магнітної стрілки. З цього досліду Зеєбек зробив висновок, що різниця температур, в місцях контакту металевого ланцюга, призводить до вивільнення магнетизму – спричиняє магнітні дії [2]. При цьому величина і напрямок впливу на магнітну стрілку залежали від ступеня нагріву і від матеріалу, з якого був сформований досліджуваній контур. Зеєбек назвав цей ефект термомагнетизмом. На його думку, магнітні властивості Землі на різних її ділянках пов'язані з дією різниці температур між полюсами та екватором або південними вулканами та північними льодовиками [4]. Таким чином, Томас Зеєбек помилково трактував результати власних досліджень.

Важливо відмітити, що поряд із Зеєбеком співвідкривачами термоелектричного ефекту можна вважати Ерстеда та Вольта.

Його сучасник – Ханс Крістіан Ерстед (1777–1851 рр.) довів, що явище, яке спостерігав Зеєбек, має не магнітну, а електричну природу. Він ввів термін “термоелектрика”, створив перший термоелемент та винайшов першу термоелектричну батарею (генератор) на основі пари металів плумбум-бісмут. Таким чином, Ерстед першим правильно пояснив термоелектричні досліди, але не піддавав сумнівам пріоритет Зеєбека, як першовідкривача.

Необхідно відмітити, що вже в 1794–1795 рр. досліди з цілеспрямованого виявлення термоелектрорушійних сил, які виникають під дією різниці температур, ставив Алессандро Вольта (1745–1827 рр.). Винахідник гальванічного елемента встановив, що термоелектричний ефект генерації термо-ЕРС виникає під дією різниці температур. Завдяки цим дослідженням саме італійського науковця небезпідставно можна вважати першовідкривачем термоелектрики [5].

В подальші роки термоелектрика розвивалася не надто стрімко, але нагромаджувалися важливі експериментальні факти, які обумовили її майбутню перспективу.

Нижче наведено основні етапи історії розвитку термоелектричних досліджень [6].

1823 р. – Антуан Беккерель (1788–1878 рр.) створює термоелемент для дослідження температурної залежності термо-ЕРС мідь-залізної термопари, а в 1826 році виготовляє першу термопару з двох різних зразків платини.

Георг Ом (1787–1854 рр.) вперше використовує термобатарею в якості стабільного джерела електроенергії для дослідження електричних ланцюгів і формулювання свого закону (гарячі спаї занурював у доведену до кипіння воду, а холодні тримав у льодяній воді).

1830 р. – Леопольд Нобілі вперше використовує термопари для вимірювання температури.

1834 р. – Жан-Шарль Пельтьє (1785–1845 рр.) відкриває ефект, який названо на його честь. Він пропускав електричний струм через стружку бісмуту, з підключеними до неї мідними провідниками: один матеріал нагрівався, а інший – охолоджувався.

1838 р. – досліди Емілія Ленца з краплиною води, яка поміщалася на контакті двох провідників (бісмуту та стибію): при пропусканні струму в одному напрямі краплина води замерзала, а при зміні напрямку струму – танула. Було встановлено, що при проходженні струму через контакт двох різнорідних провідників в одному напрямі тепло виділялося, а в другому – поглиналося. Таке явище назвали ефектом Пельтьє. З'явилася теорія, яка описувала термоелектричні ефекти.

1856 р. – Флайт запропонував термоелектричний ряд із мінералів, металів і сплавів, в який входив найбільш відомий термоелектричний сплав бісмут-телур.

Вільям Томсон (лорд Кельвін) відкрив нове термоелектричне явище: при проходженні електричного струму по однорідному провіднику, вздовж якого наявний градієнт температури, виділяється або поглинається тепло в залежності від напрямку струму. Він також вивів чотири важливі рівняння (співвідношення Кельвіна), які пов'язують всі три термоелектричні ефекти, а саме коефіцієнти Зеєбека, Пельтьє та Томсона.

До 1879 р. були сконструйовані досить потужні термоелектричні батареї та генератори.

1885 р. – Джон Релей сформулював основні вимоги до матеріалів для термоелектричних батарей: високі значення коефіцієнта термо-ЕРС (коефіцієнта Зеєбека або термосили (позначають α або S)) і електропровідності (σ) та низькі значення теплопровідності (χ або κ). Він вперше запропонував використовувати ефект Зеєбека для генерування електроенергії.

1886 р. – перші систематичні дослідження термопар Анрі Ле Шательє на основі різних сплавів платини та родію. Термопара “сплав платина+10 % родію – чиста платина” виявилася найбільш стабільною і була використана в термічному аналізі мінералів. З цього часу бере свій початок сучасна термоелектрична термометрія та промислове виробництво термоелектричних термометрів.

На початку ХХ століття термоелектричні пристрої за електричною ефективністю на одиницю затраченого тепла конкурували з першими динамо-машинами.

1909 р. – німецький інженер Е. Альтенкірх показав, що ефективність термоелектричного матеріалу пропорційна квадрату α і ефективними є ті матеріали, у яких відношення σ/χ не підпорядковується закону Відемана-Франца. Альтенкірх ввів поняття холодильного коефіцієнта та Z – ефективності (добротності) термоелектричного матеріалу. Він експериментально показав, що ефект Пельтьє на металічних спаях характеризується невисоким ККД, через досягнення невеликої різниці температур. Саме тому, на думку Альтенкірха, відповідний ефект на металічних термоелементах ніколи не знайде практичного застосування.

Цікаво відмітити, що під час Другої світової війни в арміях СРСР та США, через відсутність альтернативи, використовували металічні термоелементи з ККД $\sim 0,2$ % [4].

1922 р. – одержання та стандартизація опорного електрода із дуже чистої платини Pt-27.

1927 р. – перша міжнародна угода по практичній температурній шкалі, яка в інтервалі температур від 650 до 1064°C (точки плавлення золота) відтворювалась за

допомогою термопари платинородій-10%-платина.

1947 р. – Марія Телке створила перший термоелектричний генератор енергії (на основі сульфїду плюмбуму з надлишком Плюмбуму та Сульфур) з ККД 3,3 % [4].

1949 р. – Абрам Федорович Йоффе (академік АН СРСР, уродженець Полтавщини) створює теорію фізики та хімії твердого тіла (напівпровідникових термоелементів). Параметри речовини, які характеризують її напівпровідникові властивості (ефективна маса носіїв заряду, ширина забороненої зони та ін.), визначаються ближнім порядком, а саме природою хімічного зв'язку, координаційним числом, величиною міжатомних відстаней. Дальній порядок (основа зонної теорії напівпровідників) визначає умови руху вільних носіїв заряду в твердих і рідких тілах. Роль ближнього порядку в формуванні електронних властивостей напівпровідника отримала назву критерія Йоффе-Регеля.

На основі робіт Релея, Альтенкірха та Йоффе було запропоновано вираз, який характеризує ефективність термоелектричного перетворення енергії:

$$Z = \frac{\alpha^2 \times \sigma}{\chi},$$

де розмірність термоелектричної добротності (Z) – обернена температура (K^{-1}).

В багатьох випадках використовують безрозмірний параметр ZT :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \times \sigma \times T}{\chi},$$

де Z або ZT – термоелектрична добротність, α – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність, T – робоча температура, χ – теплопровідність.

Експериментальні роботи та теоретичні напрацювання А.Ф. Йоффе дозволили термоелектриці вийти на новий якісний рівень – розпочалося використання на практиці напівпровідникових термоелементів, які виявилися в десятки разів ефективнішими, ніж металічні [7].

1953 р. – виготовлено перший

термоелектричний холодильник або тепловий насос.

В наш час для промислових матеріалів досягнуто значення $ZT = 1.0-1.5$. Кращі термоелектричні елементи характеризуються ККД 8-12 %, що не дозволяє їм, на даний час, конкурувати у великій енергетиці з тепловими машинами. На рис. 1 наведено значення термоелектричної добротності

деяких промислових та перспективних матеріалів, які працюють в різних температурних інтервалах. Навіть для кращих зразків $ZT < 2$. Однак, для деяких сучасних лабораторних матеріалів заявлені значення ZT коливаються в межах 2-3 [8], проте для більшості з них результати не відтворюються [1].

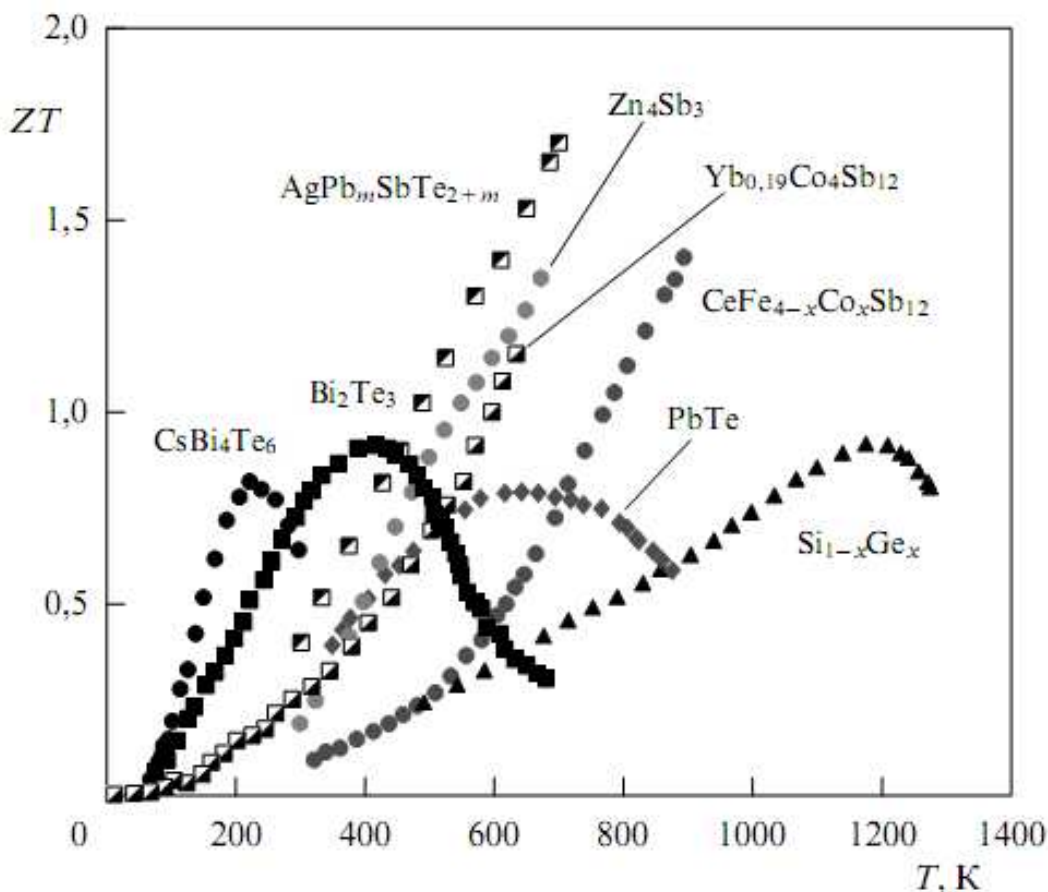


Рис. 1 Термоелектрична добротність використовуваних на практиці та перспективних матеріалів [8, 9].

Подальший розвиток термоелектрики спрямований по двом основним напрямкам: пошук нових напівпровідникових матеріалів з оптимальними термоелектричними параметрами та розробка способів покращення характеристик уже відомих термоелектриків.

До перспективних термоелектричних матеріалів відносять [1]:

1) Наноматеріали (надгратки та наноккомпозити на основі “класичних”

($\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Se}_3)$, $\text{PbTe}(\text{Se})$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{Se}_3)$) та новітніх термоелектричних матеріалів);

2) сплави Si-Ge (тверді розчини $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$);

3) комплексні халькогеніди зі складною структурою (PbBi_4Te_7 , CsBi_4Te_6);

4) комплексні халькогеніди складу $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ (A^{I} – K, Rb, Cs; B^{III} – Sb, Bi; X^{VI} – Se, Te);

5) заповнені скутерудити з загальною формулою RM_4X_{12} (R – найчастіше лантанод; M – Fe, Co, Ru, Os; X – P, As, Sb);

б) супрамолекулярні клатрати;

- 7) розупорядковані напівпровідники складу $AgB_m^{IV}SbX_{m+2}^{VI}$ ($B^{IV} - Ge, Sn, Pb; X^{VI} - Se, Te$);
- 8) інтерметаліди;
- 9) керамічні оксидні матеріали;
- 10) органічні напівпровідники;
- 11) сполуки Талію.

Окремо слід відмітити талійвмісні халькогенідні матеріали. За своїми хімічними властивостями Талій подібний до групи лужних металів (в сполуках переважно проявляє ступінь окиснення +1). Крім того, введення атомів Талію до відповідних фаз дозволяє збільшувати їх електропровідність та зменшувати теплопровідність, що може призводити до збільшення значень термоелектричної добротності матеріалів. За попередніми даними, теплопровідність деяких талійвмісних матеріалів наближається до значень ~ 0.5 Вт/м \times К і менше [1, 10]. Для порівняння: мінімальні значення теплопровідності використовуваних на практиці халькогенідів бісмуту-стибію коливаються в межах 1.0-2.0 Вт/м \times К.

Оптимізація термоелектричних властивостей матеріалів здійснюється з використанням таких підходів [8]:

- 1) вибір оптимальних концентрацій носіїв струму шляхом легування;
- 2) спрямований вплив на ширину забороненої зони (змінюючи склад твердих розчинів в межах області гомогенності);
- 3) модифікація хімічного складу твердих розчинів;
- 4) зменшення теплопровідності при використанні евтектичних матеріалів (евтектичні композиції);
- 5) збільшення розсіювання фононів на наноструктурованих матеріалах, надгратках, квантових дротинах, наноконкомпозитах та в системах з квантовими ямами.

Вітчизняні науковці дають вагомий внесок у розвиток термоелектричних досліджень. Зокрема, під керівництвом Лук'яна Івановича Анатичука (академік НАН України, президент Міжнародної термоелектричної академії, до складу якої входять провідні спеціалісти з 20 країн світу: США, Англії, Франції, Японії, Італії, Росії, України та інших) розроблено теплові насоси у системах регенерації води для космонавтів

на орбітальних станціях. Інститут термоелектрики (м. Чернівці), який очолює Л.І. Анатичук, взяв участь у розробці потужних кондиціонерів для підводних човнів Франції. Створено особливо надійні модулі охолодження для європейської космічної системи мікрогравітації та модулі для охолодження чутливих сенсорів для систем орієнтації європейських штучних супутників Землі. Розроблено ефективні блоки для побутових холодильників, як альтернативу фреоновим компресорним агрегатам. В Україні видається міжнародний науковий журнал "Термоелектрика" (головний редактор – Л.І. Анатичук), який розповсюджується у 43 країнах світу і є першим та єдиним, на даний час, фаховим виданням з термоелектрики.

Впродовж останніх років науковцями кафедри неорганічної хімії ДВНЗ "УжНУ" проводиться цілеспрямований пошук нових вискоелефективних термоелектричних матеріалів, зокрема на основі талійвмісних халькогенідів. На даний час виконуються дві держбюджетні теми по цьому науковому напрямку: "Складні функціональні матеріали в системах $A^{III}-B^{III-V}-C^{VI(VII)}$: фізико-хімічні основи одержання та властивості" (2009–2011 рр.) №0109U000874 (керівник – доктор хімічних наук, професор Переш Євген Юлійович) та "Нові конструкційні матеріали для термоелектричних перетворювачів енергії на основі складних халькогенідів металів III-IV групи періодичної системи" (2011–2012 рр.) №0111U001650 (керівник – доктор хімічних наук, професор Барчій Ігор Євгенович). Проводяться роботи по дослідженню характеру фізико-хімічної взаємодії компонентів в системах $A-B-D$, $A_2D-BD_2-C_2D_3$, $A_2D-BD-C_2D_3$, $A-B-C-D$ (де $A - Tl, Cu, Ag$; $B - Ge, Sn, Pb, Ti$; $C - Sb, Bi$; $D - S, Se, Te$), які слугують надійною науковою основою при виборі складів та технологічних умов синтезу нових матеріалів на основі проміжних сполук, твердих розчинів та евтектичних сплавів. Отримано низку патентів на нові термоелектричні матеріали та способи оптимізації їх термоелектричних властивостей. Кращі із них (в температурному інтервалі 400-600 К) володіють рекордними або близькими до таких значеннями термоелектричної

добротності ($ZT \sim 2$) порівняно з відомими халькогенідними термоелектриками. При цьому, на відміну від багатьох сучасних матеріалів, вони характеризуються високою технологічністю, відтворюваністю результатів та стабільною роботою протягом тривалого часу.

При підготовці статті використано матеріали XIII Міжнародного форуму по термоелектриці (Київ, 10-13 лютого 2009 року).

Література

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – Т.77, №1. – С. 3-21.
2. Seebeck T.J. Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz // Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zur Berlin / Physikalische Klasse /. – 1822-1823. – P. 265-377.
3. Храмов Ю.А. Физики: Биографический справочник. – М.: Наука, 1983. – 400 с.
4. Йоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.-Л., 1956. – 105 с.
5. Пасторино Дж. Алессандро Вольта и его роль в термоэлектричестве // Термоэлектричество. – 2009. – №1. – С. 7-10.
6. Из истории термоэлектричества: (по материалам XIII Международного форума по термоэлектричеству “Киев-2009”) / Улановский А.А. – режим доступа к статье: <http://www.otc.obninsk.com/thermo-electric.php>.
7. Анатычук Л.И. К истории применения полупроводников в термоэлектричестве // Термоэлектричество. – 2002. – №4. – С. 7-10.
8. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, №8. – С. 821-838.
9. Tritt T.M., Subramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena and Applications: A Bird's Eye View // MRS Bulletin. – 2006. – V.31, №3. – P. 188-194.
10. McGuire M.A., Reynolds T.K., Disalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides // Chemistry of Materials. – 2005. – V.17, №11. – P. 2875-2884.

TO 190 YEARS OF DISCOVERING THE SEEBECK EFFECT

Kozma A.A., Peresh E.Yu., Barchij I.Y., Sabov M.Yu.

A short review of history of discovering the Seebeck effect and history of thermoelectric researches is resulted till now. The analysis of thermoelectric good quality of the best modern materials is carried out and the ways of optimization of their thermoelectric parameters are shown. The prospect of practical application of new thermoelectric materials and their role for power savings and working out of alternative energy sources is shown.