

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОНОМНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРОВ

Тронеv О.С., Кульков В.Г.

*Филиал национального исследовательского университета «МЭИ» в г. Волжском
(404110 г. Волжский, просп. Ленина, 69), e-mail: oleg-tronev@yandex.ru*

В предлагаемой работе рассматривается актуальность и перспективы использования термоэлектрических преобразователей энергии. Интерес к проблеме обусловлен развитием технологий получения современных материалов и необходимостью поиска альтернативных источников энергии. Приводятся примеры областей их практического использования как в промышленности, так и в бытовой сфере деятельности человека. Отмечаются преимущества их применения в сравнении с источниками электроэнергии других типов. Приводятся элементы физики базовых термоэлектрических эффектов. Имеющиеся в настоящее время преобразователи тепловой энергии в электрическую имеют довольно низкий коэффициент полезного действия. Существенно повысить его можно путем использования современных материалов, которые можно применять для изготовления термоэлектрических контактов. Они должны иметь особые электронные и структурные свойства. Первые из них могут быть реализованы в тугоплавких полупроводниковых соединениях, вторые – в материалах с наномасштабным размером структурных элементов, таких как кристаллиты или составляющие композитной структуры. Последние могут быть одномерно армированными (волокнистые) или трехмерно армированные. В работе затрагиваются вопросы термической стабильности нанокристаллических и нанокompозитных материалов. Основными процессами, приводящими к укрупнению зерна и механической релаксации, являются миграция границ зерен и фаз и зернограничное проскальзывание. Термодинамическим стимулом укрупнения зерна является стремление системы к уменьшению общей площади границ зерна, то есть, доли атомов, принадлежащих граничной фазе. Кроме этого возможны процессы округления межзеренных границ без существенного роста зерна. Это приводит к появлению равноосных зерен. Отмечается, что стабилизирующим фактором для микроструктуры может являться введение примесей, сегрегирующихся на границах зерен.

Ключевые слова: энергия, термоэлектрический преобразователь, наноструктурные материалы.

PROSPECTS OF USE OF INDEPENDENT THERMOELECTRIC GENERATORS

Tronev O.S., Kul'kov V.G.

*Branch of National Research University "Moscow Power Engineering Institute" in Voljskiy
(404110 Voljskiy, Lenin str., 69), e-mail: oleg-tronev@yandex.ru*

In the offered work the relevance and the prospects of use of thermoelectric converters of energy is considered. Interest in a problem is caused by development of technologies of receiving modern materials and need of search of alternative energy sources. Examples of fields of their practical use both in the industry, and in a household field of activity of the person are given. Advantages of their application in comparison with sources of the electric power of other types are noted. Elements of physics of basic thermoelectric effects are given. The converters of thermal energy which are available now in electric have quite low efficiency. It is essential to raise him it is possible by use of modern materials which can be applied to production of thermoelectric contacts. They have to have special electronic and structural characteristics. The first of them can be realized in refractory semiconductor connections, the second – in materials with a nanolarge-scale size of structural elements, such as crystallites or components of composite structure. The last can be one-dimensional reinforced (fibrous) or is three-dimensional reinforced. In work the questions of thermal stability of nanocrystal and nanocomposite materials are raised. The main processes leading to integration of grain and a mechanical relaxation are migration of borders of grains and phases and zernogranichny slipping. A thermodynamic incentive of integration of grain is the aspiration of system to reduction of total area of borders of grain, that is, shares of the atoms belonging to a boundary phase. Besides processes of rounding of mezhzerenny borders without the essential growth of grain are possible. It leads to emergence of ravnoosny grains. It is noted that for a microstructure introduction of the impurity which are segregated on borders of grains can be the stabilizing factor.

Keywords: energy, thermoelectric converter, nanostructural materials.

Развитие современной техники и технологий тесно связано с поиском альтернативных источников энергии, в первую очередь электрической. Актуальным остается фактор увеличения объёма её производства. Кроме того, приоритетной целью является уход от традиционного использования углеводородного сырья и выработка энергии экологически чистым путём. Это диктуется возможностью истощения традиционных энергетических ресурсов на Земле. В наши дни усилия прогрессивных исследователей направлены на развитие «зеленой» энергетики, в которой особенно остро нуждается вся планета.

Обозначенным целям удовлетворяет такой источник энергии как термоэлектрическое ее преобразование. Оно основано на использовании практически любых источников теплового потока, даже при небольших перепадах температур, малоэффективных с других точек зрения их применимости. При этом попутно решается параллельная проблема утилизации излишнего теплового загрязнения окружающей среды. Последнее обстоятельство в последние годы является весьма актуальным в связи с ростом озабоченности мировой индустрии экологическими проблемами. В качестве исходной тепловой энергии, которую следует преобразовать в электрическую, можно использовать широкий спектр ее источников. Здесь можно ограничиться стандартной энергией, получаемой в маломощной топке, но возможно применение и менее традиционных, даже экзотических источников. К ним можно отнести и тепловую энергию, получаемую при нагреве твердой поглощающей поверхностью Солнцем, и утилизацию тепловых потерь в трубопроводах, печных трубах, выхлопных трубах автомобилей и другие.

Среди различных термоэлектрических эффектов выделяю следующие три. Зеебек установил, что в цепи, состоящей из двух разнородных проводников, возникает ЭДС, если контакты этих проводников поддерживаются при различных температурах. В таком случае ЭДС называется термоэлектродвижущей. В относительно узком интервале она пропорциональна разности температур контактов:

$$V_1 = \alpha * (T_2 - T_1)$$

α — термоэлектрическая способность пары;

T_2 — температура холодного контакта

T_1 — температура горячего контакта

Удельная термоэлектрическая способность обычно является нелинейной функцией температуры, однако при использовании термопары в качестве источника энергии это обстоятельство не имеет принципиального значения. Это может быть важным только в случае использования термопары в качестве измерителя температуры или в устройствах автоматики.

Поглощение или выделение теплоты при прохождении электрического тока в месте спая двух разнородных проводников называется эффектом Пельтье. Количество выделяемого тепла и его знак зависят от силы тока, вида контактирующих веществ и времени прохождения тока.

$$Q_{\text{п}} = \Pi * I * t$$

Π — коэффициент Пельтье

I — сила тока

t — время протекания тока

Поскольку количество выделяемой теплоты зависит от первой степени силы тока, эффект является обратимым. Иначе говоря, если пропускать ток в обратном направлении, то на том же самом контакте имеет место поглощение теплоты. В общем случае в замкнутой электрической цепи имеется два контакта, и при прохождении тока на одном из них теплота выделяется, а на другом поглощается. Как правило, в практическом смысле обычно используется только один из контактов.

Эффект Томсона заключается в том, что в неравномерно нагретом однородном проводнике с постоянным током будет выделяться или поглощаться дополнительная теплота в зависимости от направления тока. Количество теплоты Томсона пропорционально времени, силе тока и перепаду температуры (ее градиенту), зависит от направления тока.

$$Q_{\text{т}} = \tau * I(T_2 - T_1)t$$

τ — коэффициент Томсона

Направления практического применения такого преобразования достаточно разнообразны: от энергообеспечения космических аппаратов, питания оборудования газо- и нефтепроводов, морских навигационных систем до бытовых генераторных устройств [7].

Практическое применение термоэлектрических преобразователей многообразно. Следует в этой связи отметить следующие области:

- автономные источники питания электроэнергии для обеспечения работоспособности котельных агрегатов, установок по переработке отходов и др.;
- использование в полезных целях отводимого от различных двигателей и силовых установок (автомобильных, корабельных и др.) тепла, которое бесполезно рассеивается;
- обеспечение питанием разнообразных устройств электроники, телеметрии и автоматики на объектах, удаленных от линий электропередачи, например, в геологических партиях;

- преобразование тепла природных источников, таких, например, как геотермальных вод, гейзеров, солнечной радиации, в электрическую энергию;
- источники питания для катодной защиты нефте- и газопроводов;
- измерение тепловых потоков (тепломеры).

К серьезным преимуществам использования такого вида преобразователей можно отнести следующие факторы:

- длительная работа без трудоемкого технического обслуживания;
- использование теплоты от любых источников тепловой энергии;
- полная независимость от среды использования;
- эксплуатация независимо от расположения в пространстве;
- отсутствие механически движущихся частей;
- использование одноступенчатой статической системы преобразования первого рода.

Несмотря на все достоинства, отмеченные преобразователи широкого распространения не получили, особенно в промышленных масштабах, из-за крайне низкого КПД (5-7%, даже для полупроводниковых материалов) [1].

Материалы, из которых создаются термопары, разнообразны, но не все они одинаково эффективны. Коэффициент полезного действия металлических термопар: незначителен и достигает в лучшем случае десятых долей процента. Это связано с нерациональной тратой большого количества тепловой энергии, подводимого к спаю и малым значением термоэлектрической способности пары [3]. Так как в металлах концентрация свободных электронов практически остаётся неизменной в широком диапазоне температур, и их кинетическая энергия мало зависит от температуры, то возникающая диффузия электронов такова, что образующаяся разность потенциалов незначительна.

В полупроводниках, в отличие от металлов, наблюдается более активный рост количества носителей тока с увеличением температуры, и соответственно увеличение кинетической энергии. Именно эти важные отличия дают возможность наблюдать в них термоэлектродвижущие силы в десятки раз превышающие, чем действуют в металлах [3]. Происходит процесс переноса электронов из более горячей зоны, в менее горячую, где их концентрация понижена.

Для того, чтобы материал сохранял желаемые свойства при более высоких температурах, необходимо, чтобы он имел более широкую запрещенную зону и высокую температуру плавления. Такие материалы называются – тугоплавкими полупроводниками.

В корне изменить сложившуюся ситуацию могли бы разработка и внедрение новых материалов для термопреобразователей. Весьма эффективными в этом отношении являются

материалы с наноразмерной структурой. К ним относятся нанокристаллические и нанокпозиционные материалы с размерами основных структурных элементов, таких как кристаллиты или области второй фазы, порядка нескольких десятков нанометров. Основа работы первых из них состоит в изменении параметров электронной подсистемы, в частности энергии Ферми в металлах. Применение вторых требует развитие теоретических представлений о влиянии внутренних поверхностей раздела на электронные и энергетические характеристики этих материалов. Серьезной проблемой на этом пути является низкая термическая стабильность наноструктурных материалов. Под действием повышенных температур инициируются процессы рекристаллизации с укрупнением зерна. Механизмом этого феномена является повышенная скорость миграции границ зерен и фаз [4, 5]. Известно, что миграционная подвижность границ растет с температурой. В цитируемых работах получены аналитические выражения для скорости миграции границ в зависимости от температуры и типов их атомной структуры. Нестабильность свойств таких материалов связана с неравновесностью структуры и наномасштабным размером зерна. В результате нанокристаллическая структура преобразуется в субмикрорекристаллическую, а при высоких температурах наиболее неравновесные системы стремятся к переходу в микрорекристаллическую с размером зерна порядка микрон. Вторым типом релаксационных процессов является межзеренное проскальзывание [6], наиболее легко осуществляемое при температурах выше половины термодинамической температуры плавления материала. Этот тип деформации в определенной степени полезен для сохранения исходной структуры, поскольку снимает в значительной степени внутренние напряжения, т.е. действует в благоприятном направлении по сравнению с миграцией границ.

Скорость обоих типов происходящих процессов можно в значительной степени снизить путем введения в материал контролируемого количества примеси [1, 2]. Примесные атомы сегрегируются преимущественно на границах зерен, уменьшая их энергию. Примесь является своеобразным стопором для миграционных зернограницных процессов. При этом структура материала с ультрамелким зерном стабилизируется. Важно учитывать, что существующие технологии приготовления наноструктурных материалов приводят к появлению в большинстве случаев границ раздела в структурно неравновесном состоянии. При этом возникают границы общего типа, с малой долей специальных границ, имеющих низкую обратную плотность совпадающих узлов. Такие границы обозначаются как несоизмерные [5, 2]. Общепринятым признаком неравновесности границ зерен является наличие дальнедействующего поля механических напряжений, создаваемых ими. Еще одним существенным их свойством является значительная величина избыточного свободного объема на неравновесных границах зерен. Первый из этих факторов может приводить к

сдвигу энергетических состояний носителей заряда в обратном пространстве. Вторым фактором может приводить к смещению или образованию новых энергетических состояний в запрещенной зоне, подобно тому, как это имеет место в случае вакансий. Поскольку такая структура материала является неравновесной, она изменяется с течением времени, что изменяет характеристики термоэлектрических контактов.

В случае сегрегации примесных атомов на границах зерен или фаз они также могут создавать новые энергетические уровни, в том числе и в запрещенной зоне. Это в равной степени относится как к гомогенным в химическом отношении материалам, таким как нанокристаллическим или субмикроструктурным, так и материалам в химическом отношении неоднородным. К последним относятся композиционные материалы, в частности наноконкомпозиты. Для адекватного описания электронных явлений в контактах двух или более материалов необходимо учитывать и анизотропию их армирования. Это может быть волокнистая, слоистая или объемная структура.

Таким образом, практическое применение открытых два века назад основных термоэлектрических эффектов в настоящее время становится все более актуальным, а новые технологии получения современных материалов позволяют считать, что у термоэлектрических источников энергии есть привлекательная судьба в будущем.

Список литературы

1. Даринский Б.М., Кульков В.Г. Межкристаллитное скольжение вдоль границ, содержащих примеси // Письма в Журнал технической физики. – 1992. – Т. 18, № 2. – С. 65-68.
2. Даринский Б.М., Кульков В.Г., Шаршаков И.М. Влияние межзеренного проскальзывания на концентрацию примеси в границе // Известия АН. Сер. физическая. – 1993. – Т. 57, № 1. – С. 129-130.
3. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. М.: Высшая школа. – 1977. – 288 с.
4. Кульков В.Г., Поляков А.С. Двумерная атомная модель миграции несоизмерной межзеренной границы наклона // Ползуновский альманах. – № 1-2. – 2007. – С. 97-100.
5. Кульков В.Г., Поляков А.С. Атомный механизм миграции несоизмерной границы наклона // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – № 11. – С. 42-47.
6. Кульков В.Г. Межзеренное скольжение по границе с уступами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 8. – С. 84-87.

7. Шостаковский П. Термоэлектрические источники альтернативного электропитания
// Компоненты и технологии. – № 12. – 2010. – С. 131-138.