

Što su i kako se istražuju termoelektrični materijali?

Ante Bilušić¹

Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti i odgojnih područja, Nikole Tesle 12, Split

Ana Smontara²

Institut za fiziku, Bijenička 46, Zagreb

Termoelektrični koeficijenti

Razvitak i funkcioniranje svakog društva i svake civilizacije temelji se na crpljenju i iskorištavanju energije. Danas se većina energije dobiva izgaranjem *fosilnih goriva* (ugljen, nafta, zemni plin) i *cijepanjem* (fisijom) *atoma*. Ti su energetske izvori istodobno i izvori onečišćenja okoliša. Svima je poznato da se pretjeranim izgaranjem fosilnih goriva u zadnjih stotinjak godina toliko povećala koncentracija takozvanih *stakleničkih plinova* u Zemljinoj atmosferi da je pokrenut proces sveobuhvatnih klimatskih promjena čijim manifestacijama, na žalost, sve češće svjedočimo. Nuklearni otpad, nusproizvod cijepanja atomskih jezgara, ostaje radioaktivan još tisućama godina. Zato ga treba skladištiti u posebno sagrađene spremnike radi prostornog ograničenja štetnog utjecaja radioaktivnosti. Ovi ekološki problemi dovode do potrebe iznalaženja novih izdašnih energetskih izvora s kojima bi prestala potreba za korištenjem za okoliš štetnih energenata. Primjerice, znanstvenici istražuju iskorištavanje energije vjetra, morskih mijena, biljnih ulja, sunca, vodika i drugih plinova. Svima im je, još uvijek, zajedničko svojstvo slaba iskorištenost uložene energije.

Termoelektrični materijali još su jedan potencijalni novi izvor energije. Fizikalna pojava na kojoj se temelji rad termoelektričnog generatora i hladila naziva se *Peltierovom pojavom*, a uočio ju je Francuz Jean Peltier još davne 1834. godine. Peltierova pojava blisko je povezana s još dvije: Seebeckovom (nazvane po Estoncu njemačkog podrijetla Seebecku koji ju je prvi uočio 1821. godine) i Thomsonovom pojavom (otkrio ju je 1855. godine Englez William Thomson, koji se poslije nazvao lordom Kelvinom). Što su i kako se mogu objasniti spomenute tri pojave? Zamislimo metalnu žicu čiji krajevi nisu kratko spojeni niti je između njih spojen izvor električnog napona. Pretpostavimo da je duž žice, na primjer grijanjem jednog njezina kraja, ostvarena temperaturna razlika. Posljedica je toga narušavanje termodinamičke ravnoteže: slobodni elektroni koji se nalaze u toplijem dijelu žice imaju veću energiju od onih u hladnijem dijelu. Radi toga dolazi do difuzije elektrona iz toplijeg u hladniji kraj žice, zbog čega nastaje električno polje s pozitivnim polom na toplijem, a negativnim na hladnijem dijelu žice. Pojavom električnog polja dolazi do ponovne uspostave stanja termodinamičke ravnoteže. Između nametnoga temperaturnoga gradijenta $\vec{\nabla}T$ ³ i stvorenoga električnog polja $\vec{E}$ postoji linearna veza:

$$\vec{E} = S \cdot \vec{\nabla}T \quad (1)$$

gdje je S *Seebeckov koeficijent* i ovisan je o materijalu. Važno je napomenuti da su vektori $\vec{\nabla}T$ i $\vec{E}$ usmjereni u različitim smjerovima pa je Seebeckov koeficijent metala po definiciji negativan. Za bolje razumijevanje Peltierove pojave promotrimo sliku 1. Na njoj su slovima 'a' i 'b' označeni različiti metali, spojeni u dvjema točkama, A i B. Zamislimo da je između

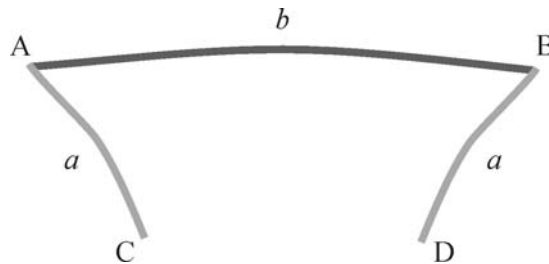
¹ bilusic@pmfs.hr

² ana@ifs.hr

³ Gradijent $\vec{\nabla}$ je usmjerena prostorna derivacija. U ovom slučaju $\vec{\nabla}T$ predstavlja smjer razlike temperatura između dva kraja.

točaka C i D spojen izvor elektromotorne sile. Peltier je uočio da protjecanjem struje kroz spojište dvaju različitih metala dolazi do primanja ili oslobađanja topline, ovisno o smjeru struje. Kako to objasniti? Tok električne struje znači tok čestica naboja (u slučaju metala radi se o elektronima). Uz naboj, čestice imaju i energiju, pa je tok naboja popraćen i tokom energije. Možemo pretpostaviti da je veza između toka (drugim riječima, struje) naboja i energije linearna:

$$\vec{j}_E = \Pi \cdot \vec{j}, \quad (2)$$



Slika 1 Sklop od dva različita metala kojim je u tekstu objašnjen princip rada termoelektričnog hladila/generatora.

gdje je s $\vec{j}_E$ označena struja energije, a s $\vec{j}$ struja naboja. Koeficijent proporcionalnosti Π naziva se *Peltierovim koeficijentom*. On je, poput Seebeckova, karakteristika materijala te u različitim materijalima jednaka struja naboja nije popraćena i jednakom strujom energije. Zbog toga na spojištu dvaju različitih materijala dolazi do otpuštanja ili primanja energije u vidu topline. Ako, primjerice, električna struja ide iz točke C u D preko točaka A i B (s time da je Peltierov koeficijent materijala 'a' Π_a veći od Π_b), na spojištu A toplina će biti oduzimana okolini (drugim riječima, okolina će se hladiti) – dobili smo termoelektrični hladnjak. Za iznos topline Q vrijedi:

$$Q \propto |\Pi_a - \Pi_b| \cdot |\vec{j}|. \quad (3)$$

Vrlo je važno primijetiti da će na drugom spoju (na slici 1 označenim slovom B), zbog toga što sada imamo tok struje iz materijala s manjim iznosom Π_b u materijal s većim Π_a , ista količina topline Q biti predana okolini.

Zamislamo sada sljedeću situaciju: Između točaka C i D nije spojen naponski izvor nego neko trošilo, a između točaka A i B nametnut je temperaturni gradijent. Tada se, prema relaciji (1), između točaka stvara električni napon, koji može biti iskorišten za napajanje trošila. Dobili smo termoelektrični generator napona!

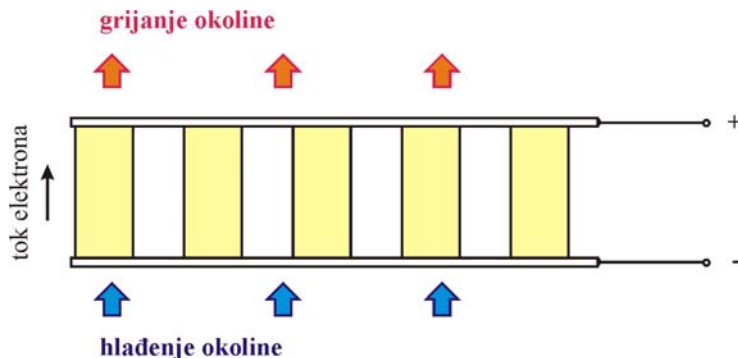
Thomsonova pojava objedinjuje Seebeckovu i Peltierovu: kada je na neki neizolirajući materijal nametnuto i električno polje (zbog čega teče električna struja) i gradijent temperature (zbog čega struji toplina), javlja se grijanje, odnosno hlađenje, ovisno o međusobnim smjerovima vektora električnog polja i temperaturnog gradijenta. Thomson (odnosno lord Kelvin) našao je i funkcionalnu vezu između Seebeckova i Peltierova koeficijenta:

$$\Pi = S \cdot T, \quad (4)$$

gdje je T temperatura izražena u Kelvinovoj skali.

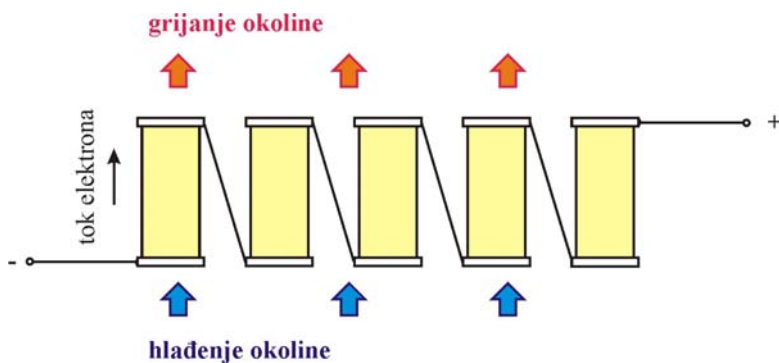
Termoelektrični hladnjaci i generatori

Kako na temelju činjenica izrečenih u prijašnjem poglavlju napraviti termoelektrični hladnjak, odnosno generator? Prva ideja koja pada na pamet jest paralelno spojiti cijeli niz termoelektrika⁴ i kroz njih puštati struju (slika 2). Mana je takve konstrukcije vrlo malen otpor



Slika 2 Niz paralelno spojenih termoelektrika. Ovakvo termoelektrično hladilo ne bi funkcioniralo zbog stvaranja velike količine Jouleove topline.

sklopa, zbog čega već za vrlo malen vanjski napon (reda nekoliko milivolti) sklopom prođe struja od nekoliko ampera. Jouleova toplina nastala protjecanjem tako velike struje termoelektrikom (a sjetimo se da je Jouleova toplina proporcionalna kvadratu struje!) bi poništila bi učinke hlađenja. Rješenje u smislu smanjenja broja paralelno spojenih termoelektrika nije dobro jer termoelektrici koji su danas u uporabi nisu (još) dovoljno efikasni. Drugo je rješenje spajanje termoelektrika ne u paralelni, nego u serijski spoj, kao na slici 3. Ukupan otpor serijskog spoja velikog broja termoelektrika nije više toliko velik kao u slučaju paralelnog spoja i nastala Jouleova toplina ne poništava učinke hlađenja. Međutim, ovdje se javlja jedan drugi izvor poništavanja učinka hlađenja. To su metalne žice kojima su termoelektrici međusobno serijski spojeni. Metali su dobri vodiči topline i, na primjeru slike 3, toplinu stvorenu u gornjem dijelu sklopa dovode u donji, ohlađeni dio.

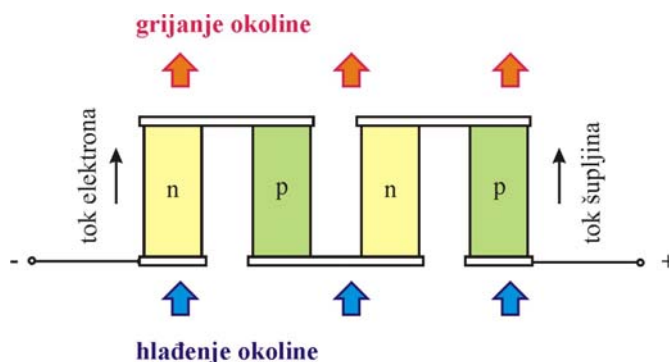


Slika 3 Niz serijski spojenih termoelektrika. Ovakvo termoelektrično hladilo ne bi funkcioniralo zbog kratkog spajanja toplih i hladnih dijelova sklopa.

Kako riješiti ove probleme? Prisjetimo se da smo u razmatranjima Peltierova učinka uzimali u obzir metal kojemu su nositelji naboja negativno nabijene čestice - elektroni. Zamislimo sada materijal kojemu naboj nose pozitivno nabijene čestice. Tada priča o Seebeckovu, Peltierovu i

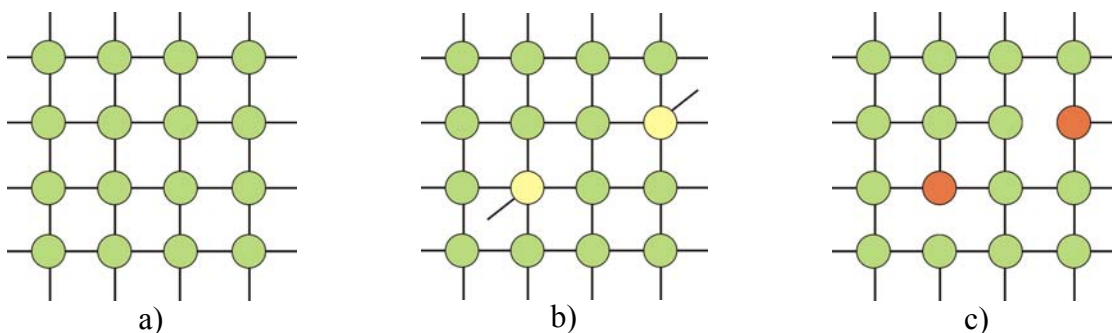
⁴ Materijali prikladni za izgradnju termoelektričnih hladnjaka/generators nazivaju se termoelektrici. O svojstvima koja takvi materijali trebaju imati, piše više u poglavlju 'Faktor izvrsnosti'.

Thomsonovu učinku, ispričana u prvom poglavlju, ostaje nepromijenjena uz jednu iznimku: smjer električne struje je suprotan. Primjerice, zamislimo da na slici 1 želimo u točki A ohladiti okolinu, a u materijalima *a* i *b* su nositelji naboja pozitivno nabijene čestice. Tada bi smjer struje morao biti suprotan smjeru struje da u materijalima *a* i *b* naboj prenose negativne čestice. Dakle, rješenje nam se nameće: upotrijebiti takve termoelektrike koji mogu imati i pozitivne i negativne nositelje naboja te ih spojiti serijski. Na slici 4 shematski je prikazano tipično termoelektrično hladilo u kojemu su serijski spojeni naizmjenično termoelektrici n- i p-tipa (n-tip označava one termoelektrike u kojima električnu struju provode negativno, a p-tip pozitivno nabijene čestice).



Slika 4 Princip rada termoelektričnog hladila

Materijali kojima je relativno jednostavno mijenjati vrstu nositelja naboja jesu *poluvodiči*. Na slici 5a dvodimenzionalno je prikazana kristalna rešetka nekog poluvodiča. Tipični je predstavnik poluvodiča silicij čiji su atomi četverovalentni. Namjernim onečišćavanjem četverovalentnog silicija nekim peterovalentnim elementom (primjerice fosforom), atomi fosfora zauzmu jedno od mjesta na kojima je prije bio atom silicija. Za gradnju veza sa susjednim atomima atomu fosfora potrebna su samo četiri elektrona te peti valentni elektron



Slika 5 Dio slike označen slovom a) označava zamišljeni dvodimenzionalni četverovalentni poluvodič. Srednja slika prikazuje stvaranje viška slobodnih elektrona onečišćenjem peterovalentnim atomom. Ako se četverovalentna matrica onečisti trovalentnim atomom, nastaju šupljine - manjak negativnog naboja (slika c)

ostaje nesparen i postane slobodan; nastao je poluvodič n-tipa kojemu su nositelji naboja negativno nabijeni elektroni (slika 5 b). Ako se četverovalentna matrica onečisti trovalentnim atomima (npr. borom), jedna njegova valencija ostaje prazna te se na tome mjestu stvara takozvana šupljina, odnosno manjak negativnog naboja. Ta šupljina može biti popunjena nekim valentnim elektronom koji gradi međuatomne veze na nekome drugome mjestu. Time

je stvorena šupljina na mjestu koje je napustio valentni elektron te se šupljina (odnosno pozitivno nabijena čestica) giba; dobiven je poluvodič p-tipa.

Faktor izvrsnosti

Kada je neki materijal prikladan za termoelektrike? Prvo, potrebno je od njega moći dobiti n- i p-tip električne vodljivosti. Drugo, pretvorba toplinske energije u električnu (i obrnuto) treba biti što efikasnija. To je svojstvo materijala opisano Peltierovim koeficijentom Π , odnosno Seebeckovim koeficijentom S , međusobno povezanim relacijom (4), u smislu da je poželjno da njihov apsolutni iznos bude što veći. Treće, čestice – nositelji naboja moraju što je moguće lakše putovati termoelektrikom. Ako to nije tako, čestice se češće sudaraju s atomima koji grade termoelektrik, pri čemu predaju dio svoje energije termoelektriku. Drugim riječima, termoelektrik se zagrijava (Jouleova toplota), čime se narušavaju učinci Peltierova hlađenja. U materijalima koji imaju veći električni otpor stvara se više Jouleove topline. Zato je poželjno da termoelektrik ima što manju električnu otpornost ρ , odnosno što veću električnu vodljivost σ . Naposljetku, kako je jedan kraj termoelektrika topliji od drugoga, duž njega nastaje temperaturni gradijent. Da bi se smanjio tok topline s toplijeg na hladniji kraj termoelektrika, sam termoelektrik treba što slabije voditi toplinu. Drugim riječima, mora imati što je moguće manji koeficijent toplinske vodljivosti κ (κ je, u slučaju vođenja topline, analogan električnoj vodljivosti σ pri vođenju električne struje). Sve to matematički se može sažeti u takozvanom *faktoru izvrsnosti* ZT termoelektrika, definiranim ovako:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T. \quad (6)$$

Postići visoku vrijednost ZT po samoj je definiciji proturječno: nešto što dobro vodi električni naboj (odnosno ima veće vrijednosti Seebeckova koeficijenta S i električne otpornosti σ), nužno dobro vodi i toplinu (dakle, ima veći koeficijent toplinske vodljivosti κ). Do sada su se najkorisnijim termoelektricima pokazali spojevi iz obitelji telurita (bizmut-teluriti Bi_2Te_3 , odnosno kompleksni teluriti poput CsBi_4Te_6 i Tl_9BiTe_6). Znanstvenici su stalno u potrazi za novim potencijalnim termoelektricima i za sada su najizgledniji kandidati koji pripadaju obitelji takozvanih *klatrata*, *skuterudita* i *kvazikristala*.

Primjena termoelektrika

Na tržištu postoje termoelektrična hladila. Budući da su upotrebljavani termoelektrici male iskoristivosti, i hladila su male snage hlađenja. Najčešće se koriste u ručnim hladnjacima i kao hladila elektroničkih sklopova. Termoelektrični generatori primjenu su našli u svemirskim letjelicama: za izvor topline koristi se radioaktivni izotop (obično plutonij-238) koji se, zbog spontanog radioaktivnog raspada, zagrijava te se ta toplota koristi za stvaranje temperaturne razlike duž rubova sklopa termoelektrika. Spomenimo da je niz sondi poslanih u dubine Sunčeva sustava (*Voyager*, *Viking*, *Pioneer*, *Galileo*) godinama slao (a neki šalju i dan-danas) svoje signale zahvaljujući svojim termoelektričnim generatorima.

Literatura

- [1] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Temple Press Books Ltd., London, 1964.
- [2] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [3] <http://www2.jpl.nasa.gov/galileo/>
- [4] <http://www.tellurex.com/12most.html>

