

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
И ФОТОНИКА

УДК 621.362.1

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СЕЛЕНИД ОЛОВА (SnSe)
КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ СОЕДИНЕНИЕ

© 2022 г. Р. Л. Беленчук¹, П. В. Дунаев¹, Д. А. Шилько^{1,*}, А. С. Черных¹

¹Военный инновационный технополис «ЭРА», Анапа, Россия

*E-mail: shilko-da@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 20.03.2022 г.

Принята к публикации 20.03.2022 г.

Представлен методологический подход к выбору и использованию эффективного термоэлектрического материала для повышения КПД термоэлектродгенераторов при температуре 300–600°C и повышения конкурентоспособности термоэлектричества среди традиционных и альтернативных источников получения и преобразования энергоресурсов. Основным требованием к термоэлектрическим устройствам для конкуренции с традиционными электрогенераторами является значение термоэлектрической добротности, которое должно составлять $ZT \geq 2$. Другим требованием является рабочая температура. Максимальное значение термоэлектрической добротности возможно получить только в определенном диапазоне рабочих температур конкретного материала. По результатам проведенного исследования предлагается использовать селенид олова (SnSe) взамен применяемого сегодня теллурида висмута (Bi_2Te_3). Замена соединения Bi_2Te_3 с $ZT = 1$ на SnSe с $ZT = 3.1$ способна привести к увеличению КПД термоэлектродгенератора с 6 до 20% в рабочем диапазоне температур 300–600°C.

DOI: 10.56304/S2782375X22040039

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические материалы (ТЭМ) – сплавы металлов или химические соединения, обладающие термоэлектрическими свойствами. ТЭМ используют для преобразования отработанного тепла в электричество и охлаждения.

ТЭМ для термогенерации применяют в автономных источниках питания, катодной защите нефте- и газопроводов, утилизации бросового тепла электростанций, двигателях внутреннего сгорания, мусороперерабатывающих заводах, электропитании бортовых систем космических аппаратов.

ТЭМ для охлаждения используют в микроэлектронике, лазерной технике, медицинской технике, телекоммуникационных шкафах, кондиционерах специального назначения.

Современные термоэлектродгенераторы (ТЭГ) преобразуют не более 8% тепловой энергии в электричество. В настоящее время для улучшения эффективности преобразования ведется поиск новых ТЭМ с высоким значением параметра

добротности ZT , который определяется по формуле [1]:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k}, \quad (1)$$

где σ – электропроводность, См/м, S – коэффициент Зеебека, мкВ/К, k – теплопроводность, Вт/(м · К), T – температура, °С.

Проанализировав формулу, можно понять, что для увеличения ZT и улучшения КПД ТЭГ необходимо либо увеличивать коэффициент Зеебека, либо одновременно снижать теплопроводность и увеличивать электропроводность.

Цель исследования – разработать методологический подход к выбору и использованию эффективного и доступного ТЭМ для повышения КПД ТЭГ при температуре 300–600°C и $ZT \geq 2$.

Проведенное исследование показало, что в настоящее время самым применяемым ТЭМ является теллурид висмута ($ZT = 1$) [2].

На рынке существуют ТЭМ, которые способны выдать добротность $ZT \geq 2$. Однако они являются многосоставными и сложными в производ-

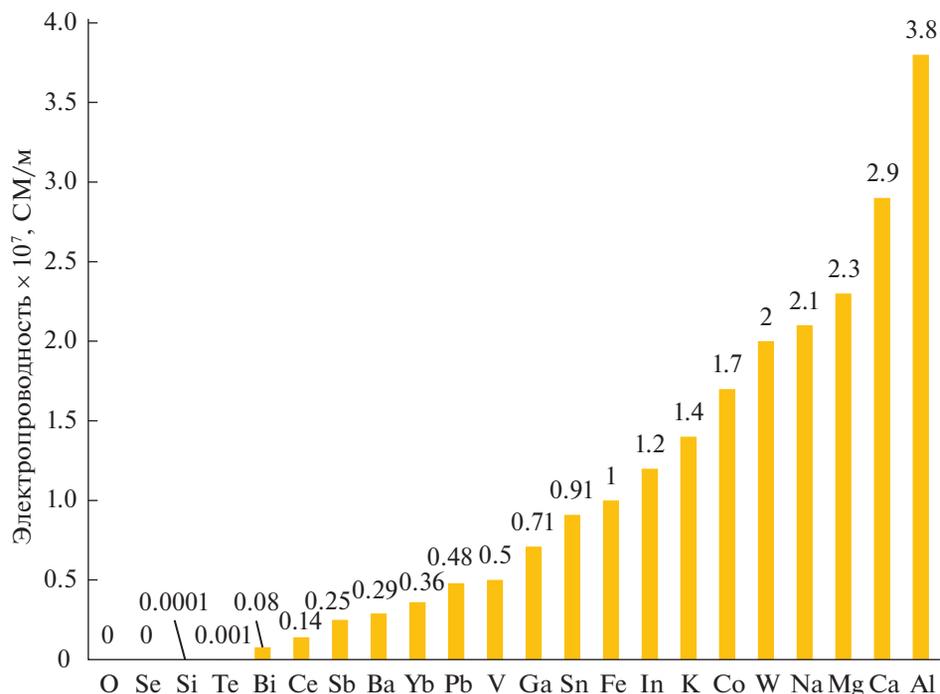


Рис. 1. Анализ электропроводности химических элементов.

стве. Сегодня к перспективным ТЭМ можно отнести:

- скуттерудиты ($ZT \approx 1.4$);
- клатраты ($ZT \approx 0.87$ при 597°C для $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$);
- оксидные термоэлектрики ($ZT = 1.2\text{--}2.7$ при $T > 600^\circ\text{C}$ для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$);
- сплавы Гейслера ($ZT \approx 1$ для NbCoSn , VFeSb);
- нанокomпозиты ($ZT = 2.2$ при 527°C для $\text{AgPb}_{2n}\text{SbTe}_{2n+2}$);
- селениды ($ZT \approx 3.1$ при 510°C для SnSe) [3].

Уникальные и новые сплавы не выходят на рынок из-за неоднозначной корреляции между теоретическими и натурными исследованиями термоэлектрических соединений (сплавов). Действительно эффективное термоэлектрическое соединение возможно синтезировать только опытным путем, что повышает общие капитальные вложения, трудозатраты и дороговизну промышленного производства уникальных эффективных сплавов.

МЕТОДЫ

Анализ электропроводности и теплопроводности химических элементов представлен на рис. 1, 2 [4]. Выполнена оценка стоимости химических элементов (рис. 3) и их распространения в природе (табл. 1). В результате определены коли-

чественные показатели концентрации элементов для земной коры и залежи элементов на территории России [5].

Были определены и сопоставлены перспективные ТЭМ по их показателям термоэлектрической добротности (рис. 4) [3, 6, 7].

Сравнение и выбор лучшего ТЭМ проводили относительно теллурида висмута (Bi_2Te_3). В результате максимальное значение ZT показал селенид олова (SnSe).

Сравним параметры селенида олова и теллурида висмута, приведенных в табл. 2.

Проанализировав данные табл. 2 видим, что:

- процент нахождения в земной коре олова и селена выше, чем висмута и теллура, однако в России невысокие запасы селена;
- электропроводность олова более чем в 11 тыс. раз больше, чем у висмута;
- теплопроводность олова больше, чем у висмута и теллура;
- суммарная стоимость олова и селена на 36.7% ниже, чем одного теллура.

Отметим, что олово и селен в разной степени добываются в России. На сегодня в нашей стране существует 271 месторождение олова, однако объекты остаются забалансовыми из-за низкого спроса на отечественном рынке и дороговизны добычи. По запасам олова в мире Россия занимает 5 место (2.16 млн т), хотя наша страна добывает около 0.2% общемирового объема (~ 1500 т/г.) [8].

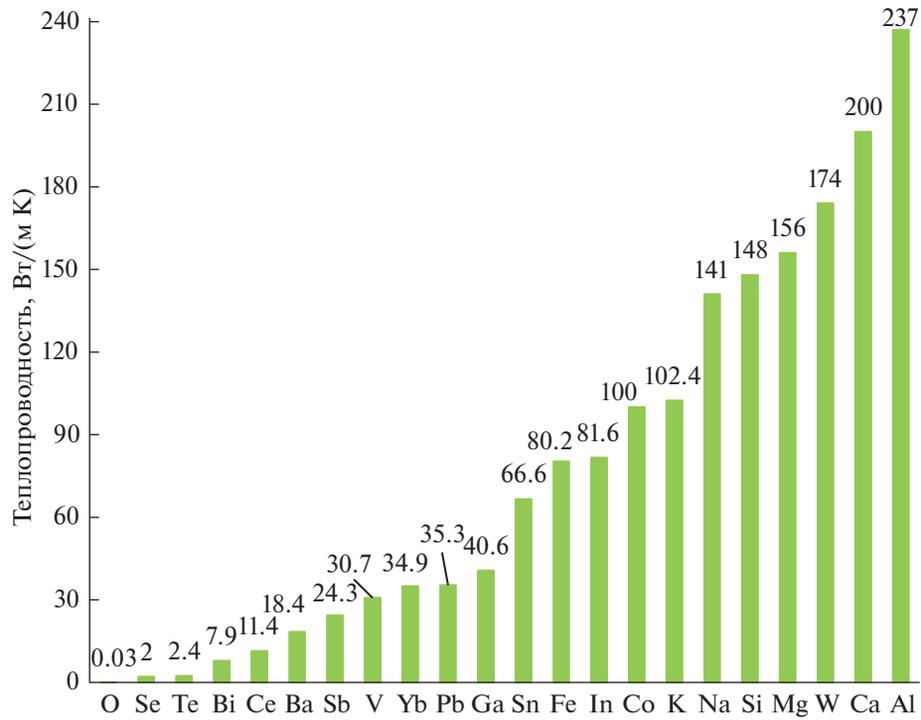


Рис. 2. Анализ теплопроводности химических элементов.

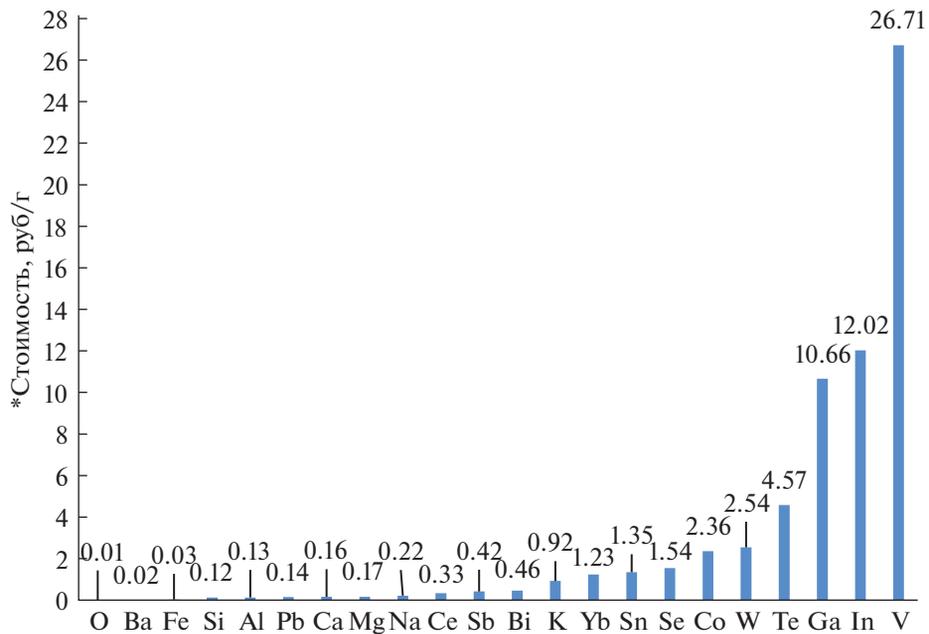


Рис. 3. Стоимость элементов за 1 грамм.

Добычей селена занимаются 15 стран, Россия занимает шестое место. Запасов селена в месторождениях России около 20 тыс. т. Основные

промышленные источники селена – шламы, образующиеся при электролитической очистке анодов меди. Крупные производители селена в Рос-

Таблица 1. Распространение химических элементов в земной коре и распространение в России

| Элемент | В коре, % | В России, тыс. т. |
|---------|-----------|---------------------|
| Te | 0.000001 | 21 |
| Se | 0.000005 | 20 |
| In | 0.00001 | 0.2 |
| Bi | 0.00002 | 150 |
| Yb | 0.000033 | |
| Sb | 0.00005 | 322 |
| Ce | 0.0005 | 40 |
| Ga | 0.0015 | 150 |
| Pb | 0.0016 | 9.2 |
| Co | 0.003 | 250×10^6 |
| Sn | 0.004 | 2000 |
| W | 0.015 | 250 |
| V | 0.015 | 13900 |
| Ba | 0.05 | 165000 |
| Mg | 1.93 | 2300 |
| K | 2.4 | 15×10^6 |
| Na | 2.63 | |
| Ca | 3.39 | |
| Fe | 5.08 | 110.3×10^6 |
| Al | 7.5 | 400×10^3 |
| Si | 25.3 | |
| O | 49.5 | |

сии: “Норильский никель” (около 80 т/г.), УГМК (до 110 т/г.) и Русская медная компания (до 15 т/г.) [9].

Получение селенида олова происходит благодаря прямому сплавлению элементов Sn (селенида) и Se (олова) при температуре 880°C . Однако важно обеспечить равномерное распределение и скорость возрастания температуры (не более 1°C в минуту). Сплав необходимо выдерживать в момент образования селенида и не перегревать выше точки ликвидуса более чем на 50°C . Для наилучшего перемешивания сплавов необходимо применять вибрационное перемешивание на частотах 50–100 Гц. Также важно, чтобы исходные и конечные материалы не реагировали с материалом ампул или тигля. Объем заполнения – не менее 50% [10].

Таким образом, при производстве высококачественных и эффективных термоэлектрических сплавов на основе селенида и олова целесообразно использовать промышленную индукционную плавильную печь, так как она способна удовлетворить все перечисленные особенности производства.

Однако при описанном методе производства селенида олова существует весомый недостаток – наличие оксидов в составе олова, которые ухудшают теплопроводность конечного ТЭМ.

В 2017 г. были убраны оксиды из олова и снижена теплопроводность поликристаллического селенида олова [11]. Для очистки металла проводили следующие процедуры:

– нагревали олово в атмосфере водорода и аргона до 200°C в течение 6 ч, а затем помещали в вакуум и плавил при температуре 1000°C еще 6 ч;

– удаляли черный налет (диоксид олова) с поверхности олова, образовавшийся после охлаждения и застывания, а процедуру очистки повторя-

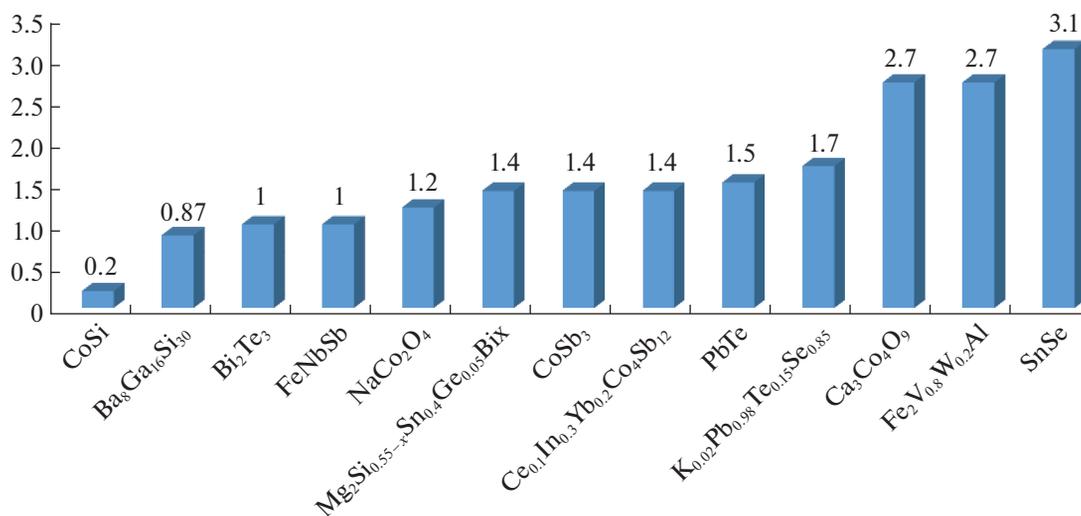
**Рис. 4.** Перспективные ТЭМ.

Таблица 2. Параметры SnSe и Bi₂Te₃

| Элемент | В коре, % | В России, тыс. т | $\sigma \times 10^7$, см/м | k , Вт/(м · К) | Цена, руб./г |
|---------|-----------|------------------|-----------------------------|------------------|--------------|
| Bi | 0.00002 | 150 | 0.08 | 7.9 | 0.46 |
| Te | 0.000001 | 21 | 0.001 | 2.4 | 4.57 |
| Sn | 0.004 | 2×10^3 | 0.91 | 66.6 | 1.35 |
| Se | 0.000005 | 20 | 0 | 2 | 1.54 |

ли до тех пор, пока диоксид олова не перестал появляться (в опыте потребовалось всего 3 раза);

– из очищенного олова получили селенид олова и еще раз нагрели его в атмосфере аргона и водорода в течение 6 ч.

При этом чистота селена на термоэлектрические свойства продукта почти не влияла, поэтому для него никаких дополнительных очисток не проводили. Наличие диоксида олова контролировали с помощью просвечивающей растровой электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии, результаты которой представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, в образцах, обработанных водородом, диоксид олова не обнаружен, а вот в контрольных образцах он был очень хорошо виден: на границах зерен концентрация кислорода доходила до 15%.

Данная процедура помогла снизить теплопроводность на 39.5% при 500°C, тем самым термоэлектрическая добротность ZT селенида олова увеличилась до 3.1.

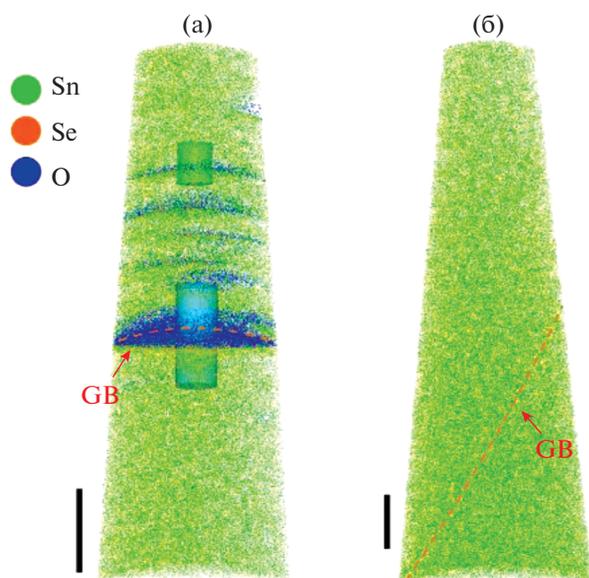


Рис. 5. Реконструкция элементного состава на основе данных атомно-зондовой томографии: а – неочищенный образец, б – очищенный.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение селенида олова как более эффективного ТЭМ с $ZT = 3.1$ вместо теллурида висмута с $ZT = 1$ способно увеличить КПД ТЭГ с 8 до 20% при рабочем температурном диапазоне 300–600°C (а именно при температуре 510°C). При этом олово – более распространенный материал в России, чем висмут и теллурид.

ТЭГ с термоэлектрическим модулем на основе селенида олова (SnSe) в указанном температурном диапазоне могут использоваться в сталелитейном производстве, в качестве альтернативного источника питания, обеспечивающего бесперебойную работу средств военного назначения, рекуперации тепла автомобилей, космической и газовой отраслях, тем самым повышая их рентабельность [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование расширяет применение ТЭГ с использованием селенида олова вместо теллурида висмута, что позволяет увеличить КПД ТЭГ до 20% при температуре 510°C.

Увеличение КПД происходит за счет того, что электропроводность σ олова в 11 тыс. раз больше, чем у висмута, что увеличивает знаменатель в (1). Однако положительный эффект электропроводности снижается из-за высокого показателя теплопроводности k : $k_{Sn}/k_{Te} = 27.75$, $k_{Sn}/k_{Bi} = 8.43$. В результате удалось добиться добротности $ZT = 3.1$.

Уменьшение теплопроводности k для селенида олова – это отдельная задача для современного материаловедения, которая позволит расширить применение данного ТЭМ. Уже проводились исследования, которые позволяют при получении селенида олова снизить теплопроводность отдельно для олова, убрав оксиды из состава конечного продукта.

В нашей стране добывается около 213 т селена в год и 1500 т олова в год, при этом не добывая данные материалы на полную мощность. Суммарная стоимость олова и селена на 36.7% ниже, чем одного теллура, что создает возможность производить ТЭМ для ТЭГ по сниженной цене.

ТЭГ может использоваться в важных для нашей страны отраслях: сталелитейной, газовой, космической. Обзор ресурсов страны демонстри-

рует возможность для наладки собственного производства термоэлектрических элементов в рамках импортозамещения.

Общий рынок термоэлектрических генераторов, по прогнозам, вырастет с 406 миллионов долларов США в 2021 г. до 635 миллионов долларов США к 2026 г. Средний рост рынка составит 9.4% в год [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яковлева Г.Е.* Дис. “Исследование влияния замещений в катионной и анионной подрешетках на термоэлектрические свойства диселенида вольфрама”... канд. физ-мат. наук: 02.00.04. Новосибирск: Ин-т. неорганич. химии им. А.В. Николаев, 2019. 111 с.
2. *Воронин А.И.* Дис. “Физические основы получения анизотропных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы модифицированным методом Бриджмена и формирования термоэлементов на их основе”... канд. физ-мат. наук: 01.04.10. М.: МИСиС, 2017. 171 с.
3. *Ховайло В.В., Воронин А.И., Зуева В.Ю. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 6. С. 752. <https://doi.org/10.21883/FTR.2017.06.44550.09>
4. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева. <https://periodic.artlebedev.ru/>
5. Цены на химические элементы. https://wiki-chem.ru/wiki/Prices_of_chemical_elements
6. *Кузнецова В.С., Новиков С.В., Ниченаметла Ч.К. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 6. С. 784. <https://doi.org/10.21883/FTR.2019.06.47729.38>
7. *Иванова Л.Д.* // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 7. С. 948.
8. Ресурсы России. <https://nedradv.ru/nedradv/ru/resources>
9. *Кульчицкий Н.А., Наумов А.В.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2015. № 3. С. 40. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-3-40-48>
10. Селенид олова. https://wiki2.info/Селенид_олова
11. *Lee Y.K., Ahn K., Cha J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139 (31). P. 10887.
12. *Баранов В.Б.* // Научно-образовательный потенциал молодежи в решении актуальных проблем XXI века. 2020. № 16. С. 54.
13. 2019 Global Automotive Thermoelectric Generator Market: Focus on Materials, Components, Vehicle Type, and Region – Analysis and Forecast (2022–2028). 2019. 129 p.