

Czesław Kuś
Samodzielny Zakład Fizyki
Wyższej Szkoły Pedagogicznej
w Krakowie

WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA EFEKTYWNOŚCI TERMoeLEKTRYCZNEJ
NIOBIANU SODU

W S T Ę P

Ważnymi dziedzinami zastosowania zjawiska termoelektrycznego są termoelektryczne generatory prądu i elementy chłodnicze. Teoria sprawności ogniw termoelektrycznych została podana przez Altenkircha i Joffego [1-3].

Oceniając przydatność materiału na budowę ogniwa termoelektrycznego należy wyznaczyć wartość efektywności termoelektrycznej materiału "z" określonej wzorem:

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (1)$$

gdzie:

α - współczynnik Seebecka

σ - właściwe przewodnictwo elektryczne

λ - współczynnik właściwego przewodnictwa cieplnego.

Sprawność generatora zdefiniowana jako stosunek energii wydzielonej na oporze zewnętrznym do energii doprowadzonej do gorącego końca jest dana wyrażeniem 3 :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{M - 1}{M + \frac{T_2}{T_1}} \quad (2)$$

gdzie:

$$M = \sqrt{1 + 0,5z(T_1 + T_2)}$$

Człon pierwszy wzoru (2) $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ jest sprawnością Carnota, człon drugi charakteryzuje obniżenie tej sprawności z powodu strat ciepła, wynikających z przewodnictwa ciepła i ciepła Joule'a. Wielkości te są wyrażone przez "z". Im wartość M jest większa, czyli im większe jest "z" oraz $T_1 + T_2$, tym mniejsze jest obniżenie sprawności w porównaniu ze

sprawnością obiegu Carnota. Podwyższenie więc temperatury T_1 złącza gorącego powoduje wzrost sprawności.

Podobnie jak szereg innych materiałów o strukturze perowskitu nio-bianu sodu charakteryzuje się znaczną wartością współczynnika Seebecka. Ponadto materiał ten może być używany w zakresie wyższych temperatur /np. do $1000^{\circ}\text{C}/$. Te właściwości przemawiałyby za możliwością wykorzystania go do budowy termoelektrycznych generatorów energii. Do pełnej oceny przydatności materiału do tego celu niezbędna jest jeszcze znajomość przewodnictwa elektrycznego i cieplnego.

W stanie czystym NaNbO_3 wykazuje małe przewodnictwo elektryczne. Kierując się wynikami uzyskanymi dla BaTiO_3 [4] badano w tej pracy możliwość pożądanego wzrostu σ pod wpływem domieszek La_2O_3 . Celem niniejszej pracy jest ocena możliwości wykorzystania niektórych związków typu ABO_3 o strukturze perowskitu w termoelektrycznych przetwornikach energii cieplnej na elektryczną. Ocenę tę przeprowadzono na przykładzie NaNbO_3 .

TECHNIKA EKSPERYMENTU I UZYSKANE WYNIKI

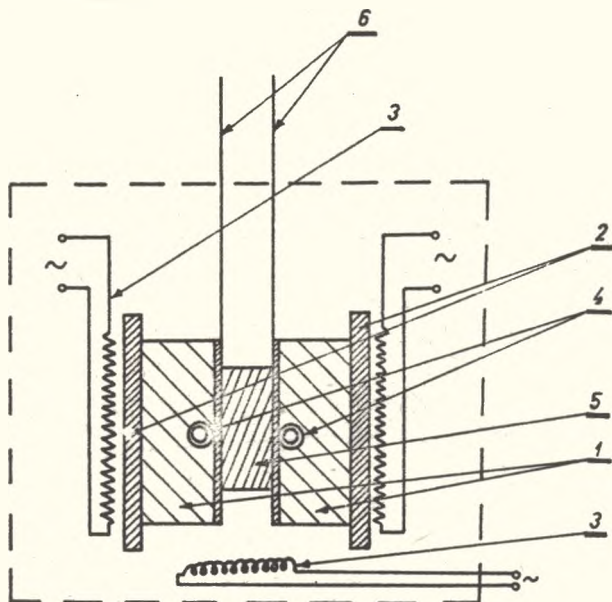
a/ Technologia próbek

Polikrystaliczne próbki NaNbO_3 otrzymano drogą syntezy czystych do analizy Na_2CO_3 i Nb_2O_5 , po wymieszaniu tych składników w stosunku stechiometrycznym i uformowaniu próbek pod ciśnieniem $5 \frac{\text{T}}{\text{cm}^2}$. Spiekano je wstępnie w temperaturze 850°C przez 3 godziny. Następnie dwukrotnie rotacyjnie je, prasowano i spiekano w temperaturze 1100°C przez 3 godziny i 1250°C przez 4 godziny. Dla uzyskania próbek z domieszką lantanu dodano odpowiednią ilość La_2O_3 do trzeciego spieku. Uzyskano próbki ceramiczne w formie krążków o średnicy 1 cm. Na próbki wyszlifowane do grubości 0,2 cm, nanoszono elektrody z platyny przez wtapianie odpowiedniej pasty.

b/ Pomiar współczynnika Seebecka

Układ pomiarowy przedstawia rys. 1. Próbka umieszczona była między dwoma platynowymi elektrodami, które ogrzewano przy pomocy dwóch oddzielnych grzałek. Grzałki te umożliwiały regulację różnicy temperatur między powierzchniami próbki. Temperaturę układu mierzono przy pomocy dwóch termopar Pt-Pt Rh. Do pomiaru sił termoelektrycznych służyły jako doprowadzenia dwa przewody platynowe zakończone blaszkami platynowymi mającymi elektryczny kontakt z elektrodami próbki. Całość znajdowała się w termostacie pozwalającym osiągnąć i utrzymać żadaną temperaturę. Aby wyznaczyć współczynnik Seebecka dla układu metal- NaNbO_3 -metal mie-

rzono siłę termoelektryczną przy danych wartościach gradientu temperatury i w różnych temperaturach średnich układu. Pomiar siły termoelektrycznej przeprowadzono metodą kompensacyjną.



Rys. 1

Schemat umocowania próbki

1 - bloki metalowe, 2 - izolacja elektryczna, 3 - grzałki, 4 - termopary Pt-PtRh, 5 - próbka z elektrodami, 6 - platynowe przewody pomiarowe

W stosowanym układzie pomiarowym /rys. 1/ ważną rolę odgrywają trzy charakterystyczne temperatury i jedna różnica temperatur

T_1 - temperatura odniesienia całego układu pomiarowego /równa temperaturze zimnych złącz termopar $T_1 = 0/$

T_2 i T_3 - temperatury poszczególnych złącz metal-ferroelektryk-metal

ΔT - stanowiąca różnicę temperatur poszczególnych złącz metal-ferroelektryk-metal

$$\Delta T = T_3 - T_2 \quad (3)$$

Wytwarzając gradient temperatury ΔT i zmieniając go co do wartości i znaku w granicach od 0-30°C mierzono wielkość siły termoelektrycznej.

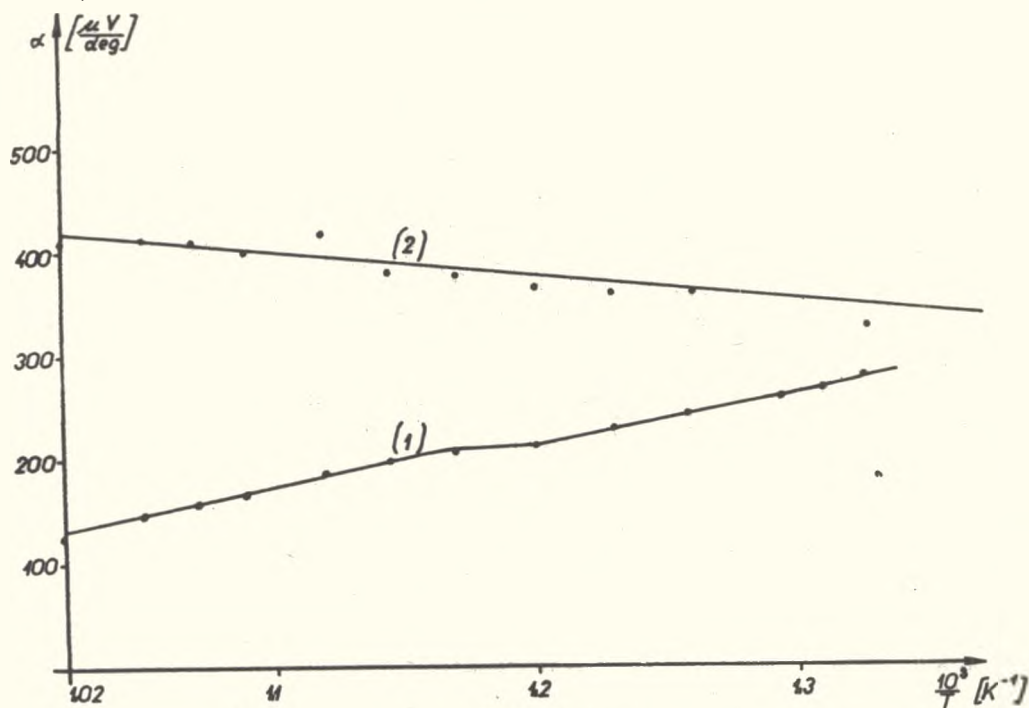
Korzystając z wyznaczonych doświadczalnie zależności $E_x(\Delta T)$ przy

$$T_{sr} = \frac{T_2 + T_3}{2} = \text{const}$$

wyznaczono współczynnik Seebecka dla różnych temperatur średnich układu.

Na podstawie znaku siły termoelektrycznej stwierdzono, że w badanym zakresie temperatur występuje przewodnictwo typu "n" dla NaNbO_3 i "p" dla $\text{NaNbO}_3 + 0,2\%$ mol La_2O_3 .

W badanym zakresie temperatur obserwujemy dla czystego NaNbO_3 zmniejszenie wartości współczynnika Seebecka z temperaturą /rys.2 krzywa 1/.



Rys. 2

Wykres zależności $\alpha = \alpha / \frac{1}{T_{sr}}$

Krzywa 1 - dla NaNbO_3 ; krzywa 2 - dla $\text{NaNbO}_3 + 0,2\%$ mol La_2O_3

Natomiast dla $\text{NaNbO}_3 + 0,2\%$ mol La_2O_3 wartość α rośnie z temperaturą /rys. 2 krzywa 2/.

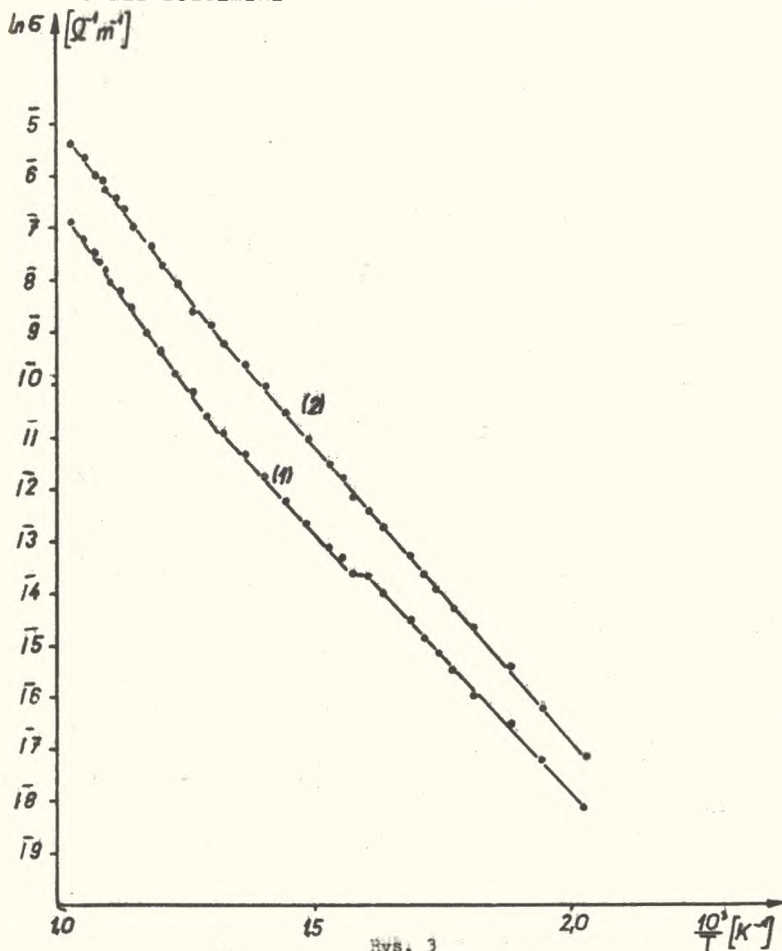
c/ P o m i a r p r z e w o d n i c t w a e l e k t r y c z n e g o

Wartość przewodnictwa elektrycznego σ wyznaczono z charakterystyk prądowo-napięciowych dla obszaru, gdzie jest spełnione prawo Ohma. Na rys. 3 przedstawiono zależność $\ln \sigma = \sigma(\frac{1}{T})$. Przewodnictwo elektryczne zmienia się zatem z temperaturą w tych zakresach temperatur dla których zależność jest liniowa według wzoru:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\psi}{kT}} \quad (4)$$

gdzie:

- σ - wartość przewodnictwa w danej T
- σ_0 - wartość przewodnictwa przy $T \rightarrow \infty$
- ψ - energia aktywacji nośników prądu
- k - stała Boltzmana

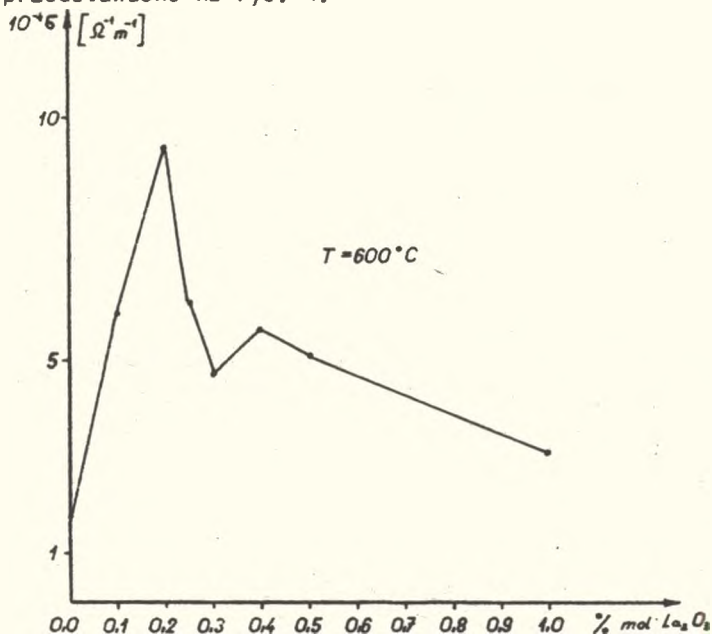


Wykres zależności $\ln \sigma = \sigma_0 / T_{sr}$

Krzywa 1 - dla NaNbO_3 , krzywa 2 - dla $\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3$

Dla podwyższenia przewodnictwa elektrycznego wprowadzono małe ilości domieszek La_2O_3 w oczekiwaniu, że podobnie jak to ma miejsce w BaTiO_3 [4] nastąpi duży wzrost przewodnictwa elektrycznego tych próbek.

Zależność przewodnictwa elektrycznego od procentowej zawartości domieszek przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4
Wykres zależności σ od procentowej zawartości domieszek La_2O_3 dla $T = 600^\circ\text{C}$

Widzimy, że maksymalne przewodnictwo uzyskuje się dla próbki $\text{NaNbO}_3 + 0,2 \text{ mol } \text{La}_2\text{O}_3$. Wzrost przewodnictwa nie jest jednak tak duży jakiego oczekiwano.

d/ Technika pomiaru współczynnika przewodnictwa cieplnego metodą stanu ustalonego

Układ pomiarowy przedstawiono na rys. 5. Próbka umieszczona była między dwoma walcami niklowymi. W większym z walców umieszczono grzejnik G. Na powierzchniach walców wykonano otwory, w których umieszczono termopary do pomiaru temperatur T_1 , T_2 i T_3 . Po pewnym czasie od chwili włączenia grzejnika ustala się równowaga dynamiczna, w której całkowita energia wytworzona przez grzejnik jest przekazywana do otoczenia o temperaturze T_0 przez zewnętrzne powierzchnie wynoszące odpowiednio S_1 , S_p i S_2 . Przyjmowanie tej energii przez otoczenie następuje zgodnie ze wzorem Newtona

$$\dot{Q}_i = a(T_i - T_0)S_i \quad (5)$$

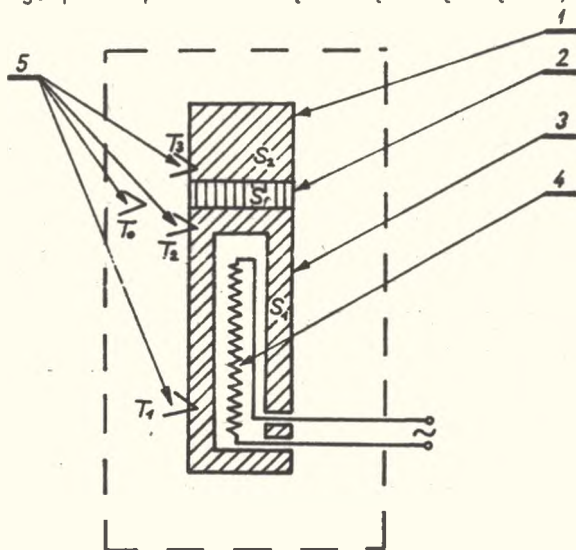
gdzie $i = 1, 2, 3$

Całkowita energia dostarczona przez grzejnik w jednostce czasu musi być równa energii przechodzącej w jednostce czasu przez zamkniętą powierzchnię otaczającą grzejnik, czyli:

$$P = \sum \dot{Q} = aS_1(T_1 - T_0) + aS_p\left(\frac{T_2 + T_3}{2} - T_0\right) + aS_2(T_3 - T_0) \quad (6)$$

Strumień ciepła płynący przez powierzchnię przekroju próbki M jest równy sumie strumienia:

- 1/ wypływającego przez połowę zewnętrznej powierzchni próbki $\frac{S_p}{2}$ oraz
- 2/ wypływającego przez powierzchnię zewnętrzną krążka /rys. 5/.



Rys. 5

Układ do pomiaru przewodnictwa ciepła

1 - wałek dociskowy, 2 - badana próbka, 3 - wałek grzejny, 4 - spirala grzejna, 5 - termopary

Zależność tę można zapisać wzorem:

$$\dot{Q}_M = a \frac{S_p}{2} \left(\frac{T_2 + T_3}{2} - T_0 \right) + aS_2 (T_3 - T_0) \quad (7)$$

gdzie:

\dot{Q}_M - strumień płynący przez przekrój próbki o polu powierzchni S
 S_p - zewnętrzna powierzchnia próbki

$\frac{T_2 + T_3}{2}$ - temperatura średnia próbki

Strumień ten można wyrazić wzorem:

$$\varrho_M = \lambda S \frac{T_2 - T_3}{h} \quad (8)$$

gdzie:

S - powierzchnia próbki prostopadła do strumienia

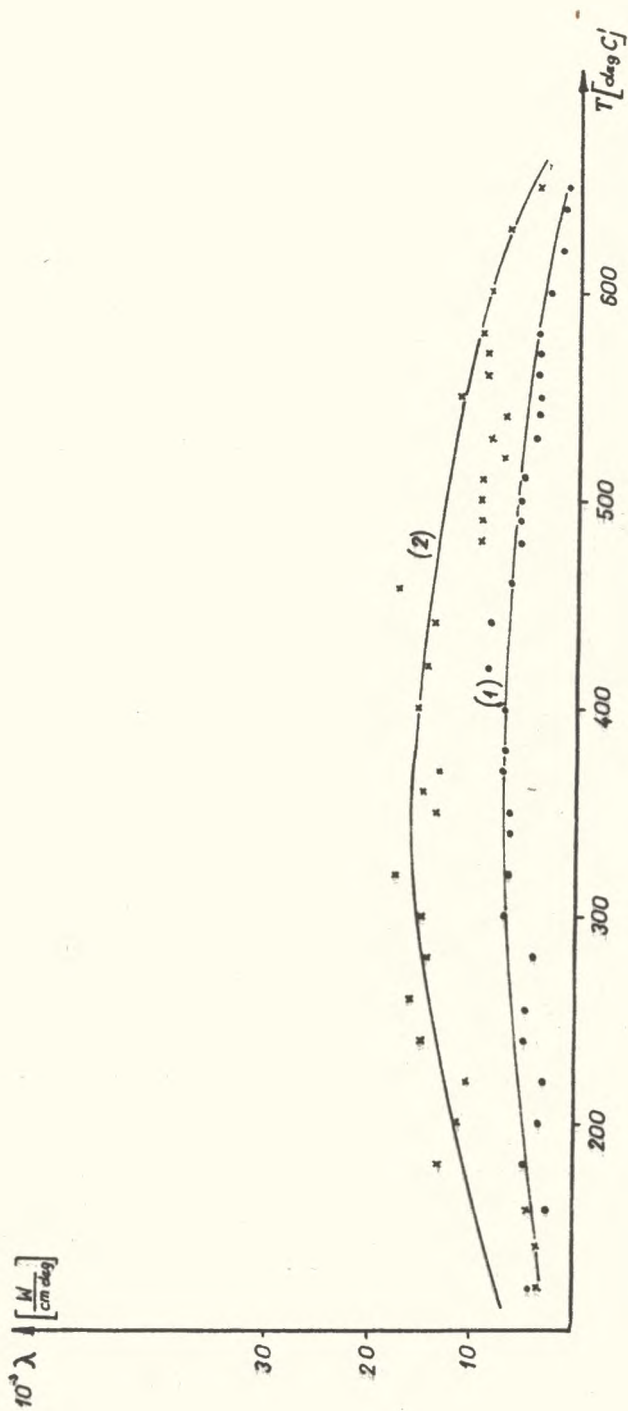
h - grubość próbki

λ - współczynnik przewodnictwa ciepła

Rozwiązując układ równań /6, 7, 8/ otrzymamy wzór na współczynnik przewodnictwa ciepła.

$$\lambda = Ph \frac{\left[\frac{S_1}{2} \left(\frac{T_2 + T_3}{2} - T_0 \right) + S_2 (T_3 - T_0) \right]}{S (T_2 - T_3) \left[S_1 (T_2 - T_0) + S_p \left(\frac{T_2 + T_3}{2} - T_0 \right) + S_2 (T_3 - T_0) \right]} \quad (9)$$

Zmieniając wartość T_0 dokonano pomiaru λ w zakresie temperatur od 100°C do 650°C. Temperaturową zależność λ przedstawiono na wykresie /rys. 6/. Krzywa 1 przedstawia przewodnictwo cieplne próbki $\text{NaNbO}_3 + 0,2\%$ mol La_2O_3 , krzywa 2 przewodnictwo czystego NaNbO_3 . Przewodnictwo to wykazuje słabą zależność od temperatury, stąd wniosek, że składowa elektronowa przewodnictwa cieplnego jest mała w porównaniu ze składową fononową.



Rys. 6

Wykres zależności $\lambda = \lambda/T/$ Krzywa 1 - dla $NaNbO_3 + 0,2\%$ mol La_2O_3 , krzywa 2 - dla $NaNbO_3$

D Y S K U S J A

Na budowę generatorów termoelektrycznych poszukuje się materiałów o małej przewodności cieplnej oraz małej zależności tej przewodności od temperatury.

Badany niobian sodu czysty jak i domieszkowany posiada przewodność cieplną o wartości rzędu przewodności innych materiałów stosowanych na generatory termoelektryczne [5].

Wyznaczona przewodność cieplna w obszarze antyferroelektrycznym nieznacznie rośnie ze wzrostem temperatury, natomiast w paraelektrycznym maleje ze wzrostem temperatury. Próbka zawierająca domieszki La_2O_3 wykazuje w całym przedziale temperatur przewodność cieplną mniejszą od przewodności czystego NaNbO_3 . Podobne zjawisko zmniejszania się przewodności cieplnej ze wzrostem temperatury przy tej samej ilości domieszki $\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ a także w stałej temperaturze przy wzroście ilości domieszki obserwowano w BaTiO_3 [9, 10].

W badanych próbkach czystych i domieszkowanych nie obserwuje się wyraźnych anomalii na krzywych przewodnictwa cieplnego w okolicy punktu Curie. Podobny przebieg zjawiska obserwowano w PbZrO_3 [11]. W próbkach BaTiO_3 i PbTiO_3 stwierdzono występowanie wyraźnych zmian przewodnictwa w punkcie Curie [9, -11].

Zmiany przewodnictwa cieplnego wraz ze zmianą temperatury zależą od dwóch współdziałających czynników, mianowicie: od zmiany symetrii sieci i zmiany amplitudy drgań jonów. Wzrost symetrii sieci powoduje wzrost przewodnictwa, natomiast wzrost drgań jonów powoduje jego obniżenie.

W zależności od tego, który z czynników przeważa obserwujemy wzrost lub maleńie przewodnictwa wraz z temperaturą. W naszym przypadku w obszarze antyferroelektrycznym powinien przeważać czynnik pierwszy, natomiast w paraelektrycznym czynnik drugi [11].

Przy ocenie przydatności substancji na generator termoelektryczny zwraca się uwagę na wartość współczynnika Seebecka. Najodpowiedniejsza dla tego celu jest wartość zawarta w granicach od 100-500 $\frac{\mu\text{V}}{\text{deg}}$ [6, 7]: Dysponując wyznaczonymi wartościami α , σ i λ obliczono dla temperatur 600 i 660°C współczynnik efektywności termoelektrycznej. I tak dla NaNbO_3 o temperaturze 600°C $Z = 4,9 \cdot 10^{-12} \frac{1}{\text{deg}}$ w temperaturze 660°C $Z = 2,56 \cdot 10^{-11} \frac{1}{\text{deg}}$, natomiast dla $\text{NaNbO}_3 + 0,2\%$ mol La_2O_3 w temperaturze 600°C $Z = 2,2 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{deg}}$ a w temperaturze 660°C $Z = 1,36 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\text{deg}}$. Uzyskane wartości są zbyt małe dla uzyskania odpowiedniej sprawności generatora [8]. Przyczyną małej wartości "z" jest zbyt mała wartość przewodnictwa elektrycznego badanego materiału. Przewodnictwo to jednak rośnie exponencjalnie wraz z temperaturą.

Ekstrapolując uzyskane wyniki doświadczalne do temperatury około 1100°C uzyskuje się dostatecznie dużą wartość przewodnictwa elektrycznego σ a tym samym "z" przy nieznacznej zmianie α .

W związku z tym badana substancja w temperaturze powyżej 1000°C mogłaby być wykorzystana na generator termoelektryczny, gdyby temperaturowe zmiany mierzonych wielkości tego materiału przebiegały w tej temperaturze, podobnie jak w temperaturach w których przeprowadzono pomiary.

Autor pragnie złożyć serdeczne podziękowanie kierownikowi Zakładu Fizyki Doświadczalnej UŚ Panu Prof. dr hab. J. Hańderkowi za pomoc i cenne rady w czasie wykonywania tej pracy.

L I T E R A T U R A

- [1] E. Altenkirch, Phys. Zs 10, 560, 1909.
- [2] E. Altenkirch, Phys. Zs 12, 920, 1911.
- [3] A. F. Joffe, Fizika półprzewodników, AH CCCP 1957.
- [4] O. J. Saburi, Phys. Soc. Japan 14, 9, 1959.
- [5] Celent of Thermoelectricity - state of the Art, Electronic Industries 18, 7, 1959.
- [6] A. F. Joffe, Półprzewodnikowyje termoelementy, AH CCCP 1956.
- [7] E. A. Kolienko, L. S. Stilbans, Półprzewodniki w nauce i technice, AH CCCP, Moskwa II 217.
- [8] C. M. Kelly, Thermoelectric generations High Temperature, Technology Proceedings of an International symposium 1959 Ny-Toronto-London.
- [9] F. F. Kodżespirow, FTT 3, 381, /1961/.
- [10] By Ikushi Yoshida, Journal of the Phys society of Japan vol. 15 N. 12, 2211 /1960/.
- [11] By Ikushi Yoshida, Shoichiro Nomura and Shozo Sawada J. Phys. Soc. Japan 13 /1958/ 1550-1551.

Cz. Kuś

Institute of Physics, Teachers' Training College, Kraków

DETERMINATION OF THE THERMO-ELECTRIC EFFICIENCY COEFFICIENT OF SODIUM NIOBATE

To evaluate the possibilities of using sodium niobate in thermo-electric converters transforming heat energy into electric energy, the temperature changes of electric conductivity, of Seebeck coefficient and of the thermal conductivity of sodium niobate NaNbO_3 in clear state and with the admixture of La_2O_3 have been examined.

The obtained results have been used to calculate the coefficient of thermo-electric efficiency of the examined materials.

Ч. Кусь

Кафедра физики Педагогического института в Кракове

Определение коэффициента термоэлектрической эффективности
ниобата натрия

Для оценки возможности использования ниобата натрия в термоэлектрических преобразователях тепловой энергии в электрическую исследовались температурные изменения электропроводности, коэффициента Зеебека и теплопроводности ниобата натрия без примесей и с примесью La_2O_3 . Полученные данные использовались для расчета коэффициента термоэлектрической эффективности исследованных материалов.