

■ N A N O M A T E R I A L I ■

Materiali nanostrutturati per applicazioni termoelettriche

S. Ceresara

Da circa un decennio, i materiali termoelettrici sono oggetto di un rinnovato interesse da parte di molte industrie ed enti di ricerca. La motivazione principale è legata alla possibilità, avanzata in sede teorica, di poter migliorare decisamente l'efficienza dei dispositivi termoelettrici ricorrendo a sistemi a bassa dimensionalità. Nel presente lavoro, dopo alcuni richiami sugli effetti termoelettrici, viene presentata una rassegna dello "stato dell'arte" dei materiali termoelettrici nanostrutturati, quale emerge dai risultati presentati agli ultimi due convegni internazionali di termoelettricità.

Parole chiave: nanomateriali, energia, rassegna

INTRODUZIONE

Lo sviluppo delle applicazioni termoelettriche è iniziato negli anni '30, con l'avvento dei materiali termoelettrici semiconduttori, principalmente ad opera della scuola russa [1]. Le applicazioni hanno riguardato essenzialmente il settore militare e sono tuttora rigorosamente segrete.

In occidente, in particolare negli U.S.A., l'attività di ricerca e sviluppo della termoelettricità è iniziata nell'immediato dopoguerra, ed è stata intensa fino all'inizio degli anni '60, quando oltre 100 società erano attive in questo settore. Dieci anni più tardi, la termoelettricità vedeva impegnate solo una decina di società, fino ad arrivare a solo due industrie, Melcor e Marlow, attive all'inizio degli anni '90. Questo progressivo disimpegno era motivato dalla constatazione che, nonostante la scoperta di nuovi materiali, l'efficienza dei generatori termoelettrici rimaneva invariabilmente un ordine di grandezza inferiore rispetto a quanto erroneamente previsto alla fine degli anni '50.

A partire dal 1993 si è nuovamente acceso l'interesse per la termoelettricità: questa volta a trainare l'attività di ricerca è una previsione teorica [2, 3]: l'efficienza dei dispositivi termoelettrici può essere notevolmente incrementata (anche di un fattore 4) attraverso l'impiego di sistemi a bassa dimensionalità, cioè facendo ricorso a materiali termoelettrici nanostrutturati.

Nel presente lavoro, dopo un breve richiamo ai fenomeni termoelettrici, descriviamo lo "stato dell'arte" in questo settore, quale emerge dai risultati presentati agli ultimi due convegni internazionali di termoelettricità, svoltisi rispettivamente a Pamplona (3-4 ottobre 2002) e a La Grande Motte-Montpellier (17-21 agosto 2003).

RICHIAMI DI TERMOELETTRICITÀ

In questo paragrafo richiamiamo i tre effetti termoelettrici e le modalità di impiego dei dispositivi termoelettrici (refrigerazione e generazione di potenza).

A) Effetto Seebeck

Consideriamo due materiali, A e B, uniti da due giunzioni, mantenute a diverse temperature, T e $T + \Delta T$, come illustrato nella Fig.1. Se il circuito è chiuso attraverso un voltmetro, si misura una f.e.m. data da: $V = \alpha_{AB} \cdot \Delta T$, dove α_{AB} , è il coef-

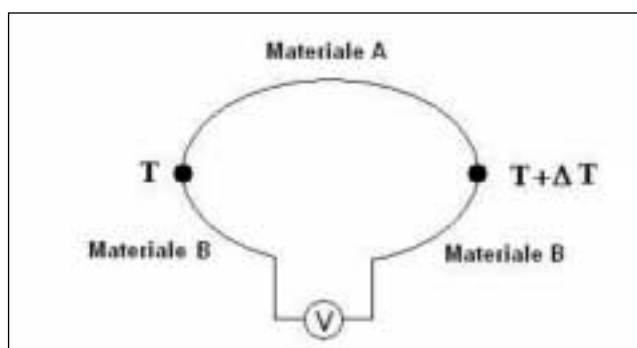


Fig. 1- Effetto Seebeck

Fig. 1 Seebeck effect

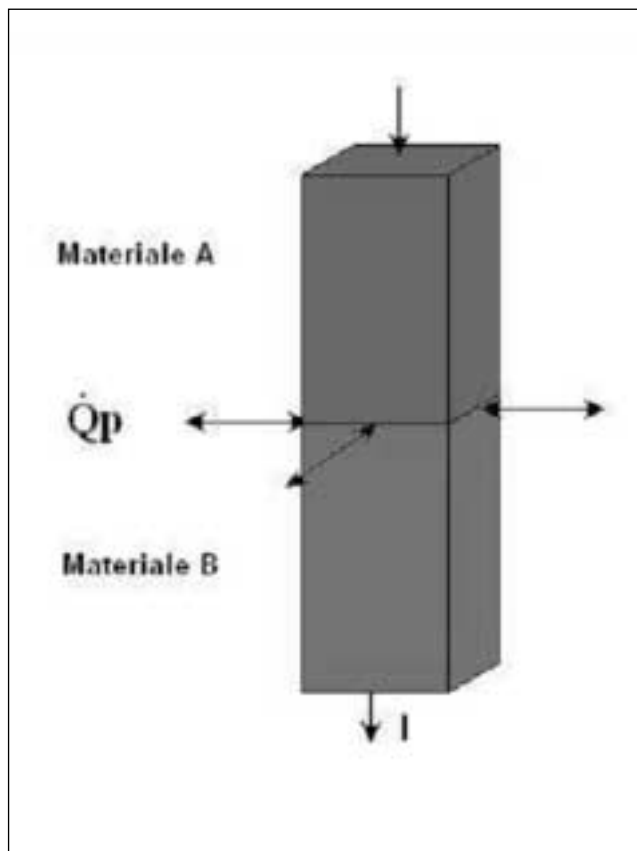


Fig. 2 - Effetto Peltier

Fig. 2 - Peltier effect

S. Ceresara - EDISON S.p.A., Milano

Memoria presentata alla Giornata di studio
"Materiali nanostrutturati: processi, proprietà, applicazioni", Milano, 3 ottobre 2003

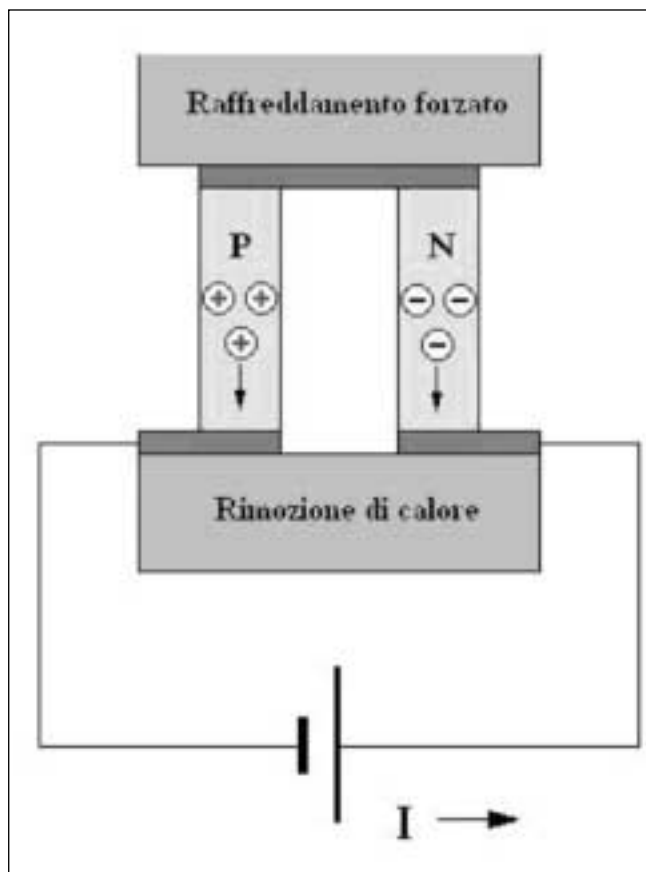


Fig. 3 - Modalità di refrigerazione.

Fig. 3 - Cooling mode.

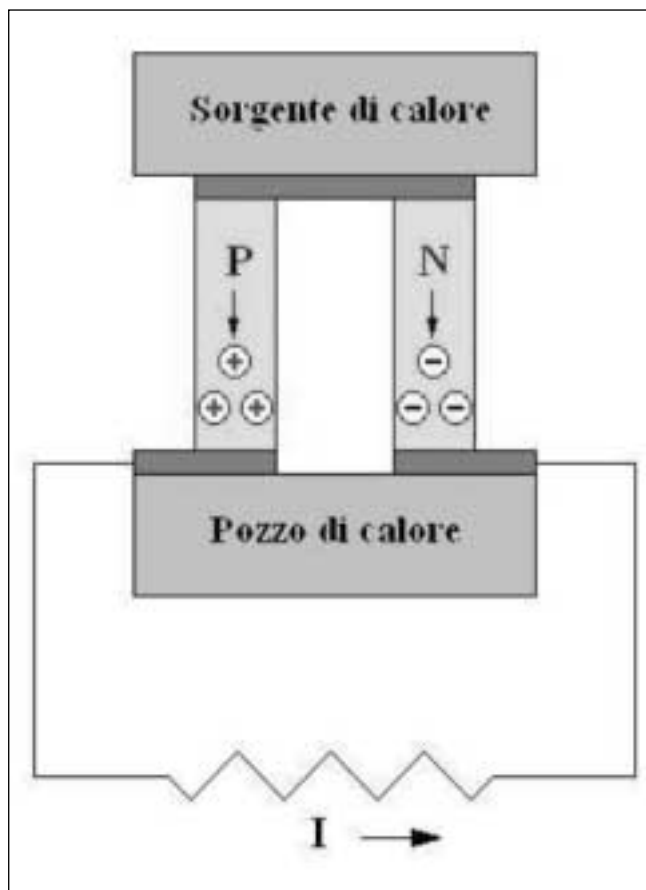


Fig. 4 - Modalità di generazione di potenza.

Fig. 4 - Power generation mode.

ficiente di Seebeck della coppia A, B ed è definito positivo se la corrente fluisce da A a B alla giunzione calda.

Si può dimostrare che $\alpha_{AB} = (\alpha_A - \alpha_B)$, vale a dire il coefficiente di Seebeck è una proprietà intrinseca di ciascun materiale.

Se A e B sono rispettivamente semiconduttori di tipo p e n, α_A è positivo e α_B è negativo; in questo caso, $V = (\alpha_A + \alpha_B) \cdot \Delta T$. Malgrado l'effetto Seebeck sia stato scoperto nel 1821, il suo utilizzo per la misura di temperatura fu introdotto solo nel 1888, ad opera di Le Chatellier, con la termocoppia Pt/PtRh.

B) Effetto Peltier

Supponiamo di fare fluire una corrente elettrica, I, attraverso la giunzione di due materiali, A e B, come illustrato nella Fig.2. Un flusso di calore, dQ/dt (energia per secondo) è generato, od assorbito, alla giunzione, dipendentemente dalla direzione della corrente, pari a $dQ/dt = \pi_{AB} I = \alpha_{AB} TI$. (cfr. paragrafo successivo).

C) Effetto Thompson

Un conduttore percorso da una corrente elettrica, I, e sottoposto ad un gradiente di temperatura, dT/dx, è sede di una potenza termica, generata o assorbita, data da: $dQ/dt = \tau I dT/dx$, dove τ è il coefficiente di Thompson. Esso è considerato positivo se viene assorbito calore quando la direzione del gradiente di temperatura è la stessa della direzione convenzionale della corrente elettrica.

I tre coefficienti α , π , e τ sono legati dalle relazioni di Kelvin: $\pi = \alpha T$; $\tau = T d\alpha/dT$.

D) Modalità di refrigerazione

Quando la corrente elettrica circola come indicato nella Fig.3, gli elettroni nella gamba n e le buche nella gamba p migrano dalla giunzione alla base, trasportando calore e raffreddando la giunzione stessa. Il calore viene smaltito alla base mediante opportuno scambiatore di calore.

E) Modalità di generazione di potenza

Quando la giunzione è riscaldata, come illustrato nella Fig.4, entrambi i tipi di portatori di carica maggioritari migrano alla base (trasportando calore) e generano una f.e.m. I dispositivi termoelettrici, ad eccezione delle termocoppie usate in pirometria, utilizzano i "moduli termoelettrici", illustrati nella Fig.5.

Essi sono ottenuti collegando elettricamente in serie e termicamente in parallelo un elevato numero (dell'ordine del centinaio) di coppie n/p. Notare le dimensioni ridotte dei dispositivi, che sono in grado di generare un salto di temperatura di 50÷60 °C tra le due piastre.

COMPOSTI TERMOELETTRICI

La Tab.I illustra i composti termoelettrici attualmente utilizzati nelle diverse applicazioni. In particolare, per temperature da -60 a 150 °C, si impiegano composti ternari a base di

Materiali	Applicazione
Antimoniuro di bismuto	refrigerazione
tellururo di bismuto (Bi ₂ Te ₃)	refrigerazione
tellururo di piombo (PbTe)	generazione di potenza
silicio-germanio (Si _{1-x} Ge _x)	generazione di potenza
Skutterudite (CoSb ₃)	generazione di potenza

Tab. I - Composti termoelettrici.

Tab. I - Thermoelectric compounds.

Bi, Sb, Te e quaternari (con Se che sostituisce parzialmente Te), appartenenti alla famiglia dei calcogenuri, con composizioni ottimizzate in funzione del campo di temperatura di interesse. Il composto skutterudite è attualmente oggetto di intensa attività di ricerca, come materiale per le alte temperature, in sostituzione della lega Si-Ge.

APPLICAZIONI

Le principali applicazioni della termoelettricità sono riportate di seguito:

- generatori a radioisotopi per sonde spaziali
- refrigeratori per sensori a infrarosso
- refrigeratori domestici, portatili, da automobile
- refrigeratori per apparecchiature scientifiche
- controllo di temperatura nei microprocessori
- generatori portatili, per uso militare, o per zone remote.

Si tratta essenzialmente di applicazioni di nicchia, per le quali è richiesta un'elevata affidabilità e compattezza; va inoltre sottolineato che i dispositivi termoelettrici sono ecologici e silenziosi.

Per quanto riguarda le applicazioni spaziali, ricordiamo che la navicella spaziale Galileo, disintegratasi nell'atmosfera di Giove, il 21 Settembre 2003, era equipaggiata con generatori termoelettrici a radioisotopi, che hanno funzionato ininterrottamente per 14 anni.

Va rilevato che, malgrado la limitata efficienza (si veda il paragrafo successivo), questi dispositivi possono essere vantaggiosamente impiegati per la generazione di energia elettrica quando la sorgente di calore è praticamente a costo zero (waste heat) [4].

Il costo di un modulo per refrigerazione si aggira intorno a 0,3 Euro/watt. Il mercato mondiale è di circa 100÷150 milioni di Euro/anno.

EFFICIENZA DEI DISPOSITIVI TERMOELETRICI

Riportiamo le formule che esprimono l'efficienza dei dispositivi termoelettrici [5], C.O.P. (Coefficient Of Performance) per i refrigeratori ed il rendimento, η , per i generatori:

REFRIGERATORI: $C.O.P. = (\gamma T_f - T_c) / [(T_c - T_f) (1 + \gamma)]$

GENERATORI: $\eta = (1 - T_f / T_c) \cdot (\gamma - 1) / (\gamma + T_f / T_c)$

dove :

$\gamma = (1 + ZT)^{1/2}$

$T = (T_c + T_f) / 2$

$Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$,

T_c, T_f = temperature del giunto caldo e freddo, rispettivamente

α = coefficiente di Seebeck

σ = conducibilità elettrica

λ = conducibilità termica totale, somma del contributo elettronico e fononico.

Come si può rilevare, l'efficienza dei dispositivi termoelettrici dipende dal fattore di merito adimensionale ZT. Purtroppo, da oltre 30 anni, il valore massimo di ZT, per i materiali bulk, rimane intorno a 1, anche se non esistono limiti fisici a tale fattore. Con $ZT \approx 1$, l'efficienza massima non supera il 10% dell'efficienza di Carnot.

La figura 6 illustra perché è difficile incrementare ZT per un materiale termoelettrico tridimensionale "convenzionale", cioè non nanostrutturato; in effetti, si può osservare che σ diminuisce qualora si cerchi di aumentare α .

In pratica, il massimo di ZT corrisponde sempre ad una concentrazione dei portatori di carica intorno a $10^{19} / \text{cm}^3$.

La Fig. 7 illustra l'andamento di ZT in funzione della temperatura per diversi materiali.

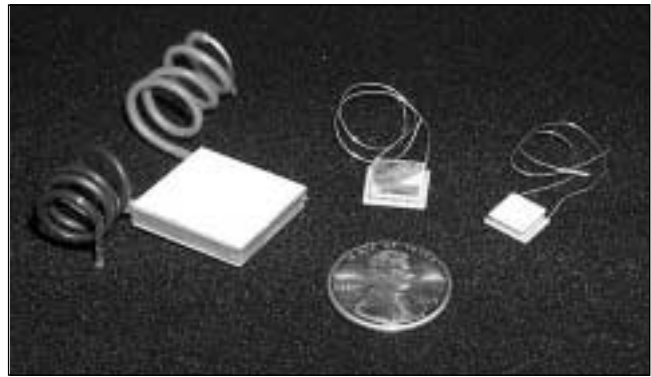


Fig. 5 - Moduli termoelettrici.

Fig. 5 - Thermoelectric modules.

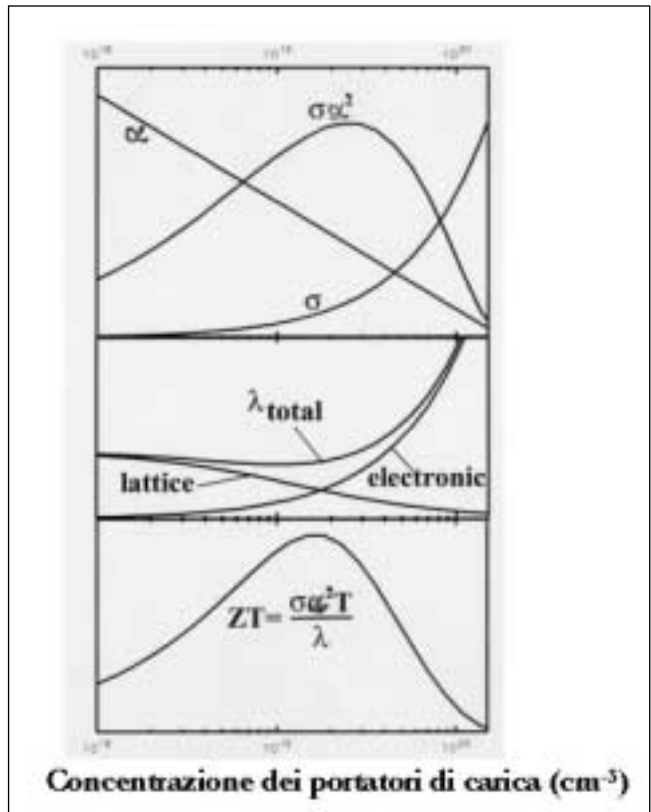


Fig. 6 - Andamento di $\alpha, \sigma, \lambda, ZT$, in funzione della concentrazione dei portatori di carica.

Fig. 6 - α, σ, λ and ZT vs. carrier concentration.

Va rilevato che i valori massimi di ZT, in alcuni calcogenuri, raggiungono circa 1,2.

MATERIALI NANOSTRUTTURATI

Come anticipato nell'introduzione, da circa un decennio, è stato previsto teoricamente un aumento di ZT in materiali termoelettrici nanostrutturati (2). In realtà, tale risultato può essere ottenuto attraverso due meccanismi, nei materiali a bassa dimensionalità.

Il primo meccanismo prevede la realizzazione di nanostrutture bidimensionali, a strati sovrapposti ("superlattice"): le interfacce sarebbero in grado di bloccare i fononi in misura maggiore degli elettroni, in modo da ridurre la conducibilità termica nei confronti di quella elettrica. E' proprio questo il meccanismo che ha portato, nell'ottobre 2001 a raggiungere un vero "breakthrough" nel valore di ZT [6]; si è stato infatti

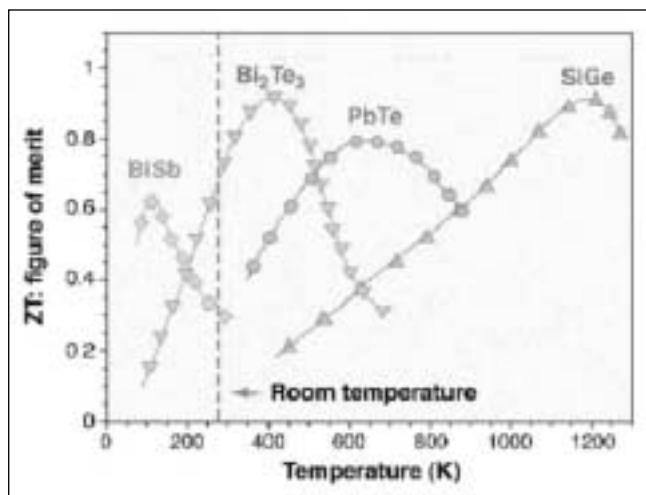


Fig. 7 - Andamento di ZT in funzione di T

Fig. 7 - ZT vs. T

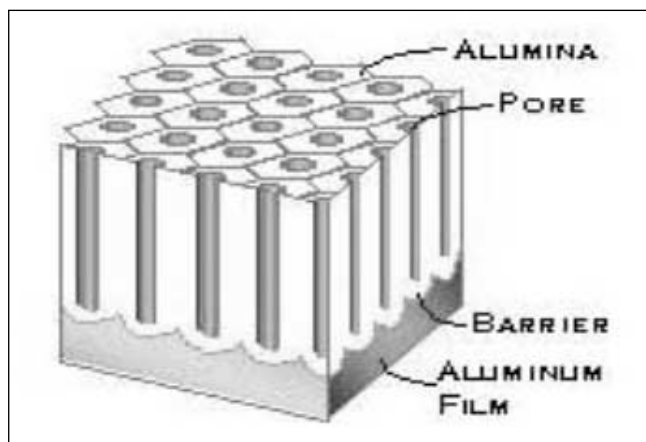


Fig. 8 - Al₂O₃ "template"

Fig. 8 - Al₂O₃ "template"

ottenuto $ZT = 2,3$ a 300 K in un super-reticolo costituito dall'alternanza di film di Bi_2Te_3 (1 nm) e Sb_2Te_3 (5 nm).

Il secondo meccanismo [2, 3] è basato su considerazioni di meccanica quantistica: se gli elettroni sono confinati in una struttura con dimensioni fisiche inferiori all'estensione spaziale della loro funzione d'onda, le quantità α , σ e λ non sono più correlate come nei reticoli tridimensionali, ma possono variare indipendentemente, rendendo così possibile un aumento di Z.

La teoria prevede che nelle strutture monodimensionali (quantum wires) l'incremento di Z sia maggiore rispetto al caso bidimensionale (quantum well). Questa considerazione ha spinto diversi gruppi di ricerca a realizzare nanofili termoelettrici.

I nanofili devono essere monocristallini, con un diametro ≤ 10 nm; inoltre devono presentare uniformità di sezione e una massima regolarità quando sono assemblati a formare un fascio.

Una tecnica molto utilizzata per creare questa struttura fa ricorso all'impiego di film di ossido di Al poroso (Al_2O_3 template); in particolari condizioni sperimentali, è infatti possibile ottenere, attraverso l'ossidazione anodica, un film di ossido con una distribuzione di pori assai regolare, come illustrato nella Fig.8.

Questi pori possono essere riempiti con il materiale termoelettrico, sia attraverso l'iniezione di materiale fuso, sia mediante deposizione elettrochimica.

Seguendo questa seconda alternativa, i ricercatori del Jet

Propulsion Laboratory (Pasadena, U.S.A.), sono riusciti a realizzare nanofili di Bi_2Te_3 di 40 nm di diametro e di 50 μm di lunghezza. I risultati preliminari, presentati in occasione del 7° European Workshop on Thermoelectrics, svoltosi a Pamplona (Spagna) dal 3 al 4 ottobre 2002, hanno indicato una notevole riduzione della conducibilità termica; chiaramente, effetti quantistici sono possibili solo se il diametro è inferiore a 10 nm.

In occasione della "22nd International Conference on Thermoelectrics", svoltasi al La Grand Motte (Montpellier, Francia) dal 17 al 21 agosto 2003 alcuni gruppi di ricerca hanno presentato lavori sui nanofili termoelettrici, senza tuttavia fornire alcun valore di ZT. È plausibile che la tecnica di riempimento dei pori di allumina presenti problemi quando il diametro dei pori scende a valori di 10 nm.

Per quanto riguarda le nanostrutture bidimensionali, negli Abstracts della suddetta Conferenza, i ricercatori della società americana "Hi Z" avevano preannunciato un nuovo record di $ZT = 4,1$ a $T = 523$ K, in una termocoppia ottenuta alternando strati (10 nm di spessore) di B_4C e B_9C per la gamba p e strati di Si e di lega $Si_{0,8}-Ge_{0,2}$ per la gamba n. Purtroppo il lavoro non è stato presentato, pertanto il risultato dichiarato è poco attendibile.

La Conferenza di Montpellier ha invece registrato un notevole progresso per quanto attiene ai materiali nanostrutturati bulk.

Infatti, nell'ambito del progetto europeo "NANOTHERMEL" (1/1/2001-31/12/2003), sono stati ottenuti interessanti risultati su un campione di skutterudite $CoSb_3$ massiccio nanostrutturato. Il campione, drogato con Ni e Te, è stato realizzato mediante consolidamento sotto pressione uniaxiale a caldo di polveri nanometriche. Queste sono state ottenute mediante processi chimici (co-precipitazione di precursori, calcinazione e riduzione in idrogeno a 450 °C).

Su questo campione è stato misurato un valore di $ZT = 0,65$ a 700 K, in assenza dei "rattling atoms". Per comprendere la funzione dei rattling atoms, è necessario riferirsi alla Fig. 9, che illustra il reticolo della skutterudite.

La cella elementare, cubica, contiene 32 atomi, 24 di Sb e 8 di Co. La cella contiene inoltre due cavità interstiziali che possono accomodare due atomi, liberi di vibrare indipendentemente dagli altri: i rattling atoms.

Nei materiali bulk, quando i rattling atoms appartengono al gruppo delle terre rare, la conducibilità termica si riduce di un ordine di grandezza.

Nel campione di skutterudite nanostrutturato, una prima riduzione della conducibilità termica si è già verificata come risultato della dimensione nanometrica dei grani; l'aggiunta dei rattling atoms può comportare un ulteriore abbassamento della conducibilità termica, con conseguente aumento di ZT.

METODI PER CONSOLIDARE LE POLVERI

Oltre che con processi chimici, le polveri di dimensione nanometrica possono essere prodotte anche per macinazione di materiali massicci; in alcuni lavori, reperibili in letteratura, le polveri di materiale termoelettrico nanostrutturate sono preparate per alligazione meccanica delle polveri degli elementi.

Indipendentemente dalla tecnica di produzione, è importante che il consolidamento delle polveri nanometriche stesse sia realizzato con un processo che non ne alteri la dimensione.

Un processo, raccomandato dal National Institute for Standards and Technology, è basato sulla compattazione magnetodinamica. In questo metodo, la polvere è inserita all'interno di un contenitore, situato al centro di una bobina (elettromagnete).

Ad ogni impulso di corrente nella bobina corrisponde un im-

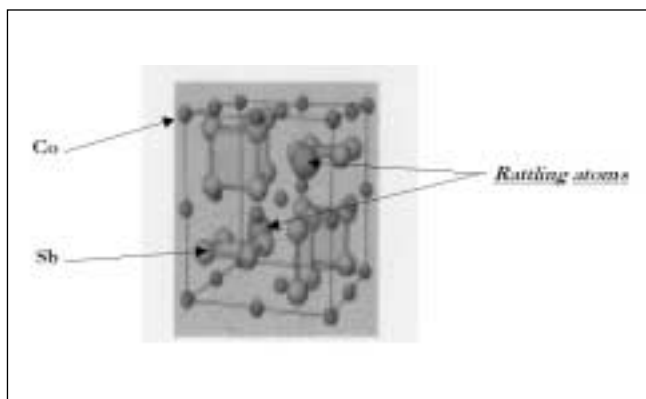


Fig.9 - Reticolo della skutterudite

Fig.9 - Skutterudite lattice

pulso di pressione elettromagnetica che compatta le particelle di polvere. Il vantaggio di questo processo consiste nel fatto che la pressione è radiale, pertanto si esercita uniformemente lungo l'intera lunghezza del campione.

Una diversa tecnica per consolidare le polveri, molto utilizzata in Giappone, è lo "spark plasma sintering" (S.P.S.), che accoppia forte pressioni a scariche elettriche ad elevata intensità (fino a 8000 A, 10 V).

Una macchina S.P.S. è illustrata nella Fig.10. All'inizio del 2003, la commercializzazione di queste macchine era la seguente: 28 unità in Giappone, una negli Stati Uniti e due in Europa (Dresda e Stoccolma).

CONCLUSIONI

I materiali termoelettrici nanostrutturati costituiti da superreticoli hanno dimostrato la possibilità di migliorare l'efficienza di conversione dei microconvertitori: si può prevedere un loro impiego già nel breve termine.

Per applicazioni di potenza, è indispensabile ricorrere alla messa a punto di materiali massicci nanostrutturati. La ricerca è solo agli inizi, ma i risultati preliminari sono incoraggianti. L'obiettivo di ottenere valori di ZT pari a 4 appare oggi più realistico.

Con questo valore di ZT, i dispositivi termoelettrici raggiungerebbero il 30% dell'efficienza di Carnot, paragonabile a quella presentata dagli attuali frigoriferi domestici a compressore.

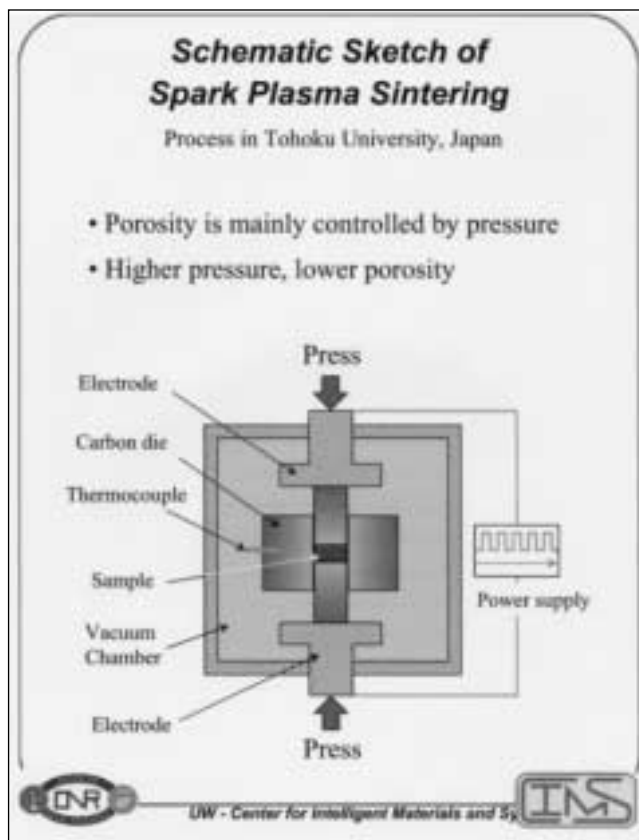


Fig. - 10 Macchina per S.P.S.

Fig. - 10 Equipment for S.P.S.

BIBLIOGRAFIA

1. A.F. Ioffe, "Semiconductor Thermoelements and Thermo-electric Cooling," ed. Infosearch, London, 1957.
2. L.D.Hicks, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev., 47 (1993) p.12727
3. L.D. Hickc, M.S. Dresselhaus, Phis. Rev., 47 (1993) p. 16631
4. D.M.Rowe, Gao Min, Journal of Power Source, 73 (1998) p.193
5. D.M.Rowe, C.M. Bhandari, "Modern Thermoelectrics", ed. Holt, Rinehart, and Winston, London, 1983
6. R. Venkatasubramanian et al., Nature, 413 (2001) p.597

A B S T R A C T

NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS

Keywords: nanomaterials, energy, review

Last decade has seen a revival of interest for thermoelectric materials, as tested by the considerable amount of research going in this field all over the world. The main reason for

this comes from the expectation, theoretically predicted (2), for a large improvement in the efficiency of thermoelectric devices through the introduction of low dimensionality systems.

In this paper, after recalling the basic principles of thermoelectricity, an overview is given of the "state of the art" concerning nanostructured thermoelectric materials, mainly at the light of the results presented at the two last international meetings on thermoelectricity.