

РАЗРАБОТКА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕЛЕНИДА МЕДИ

Инглизян П. Н., Лазба Б. А., Михеев В. К., Новиньков В. В.,
Снапян А. Х., Щедров Е. Р.

ООО «ЭРА СФТИ» Абхазия
E-mail: sfti-era@mail.ru

Селенид одновалентной меди является высокотемпературным термоэлектрическим материалом р-типа проводимости. Характерной особенностью его является высокая подвижность меди: коэффициент диффузии меди в нем $\sim 10^{-3}$ см²/с, т. е. такой же, как в жидкости.

Термоэлектрическая эффективность селенида меди вдвое превышает эффективность используемых в ТЭГах в настоящее время кремний – германиевых сплавов р-типа. Другим его преимуществом является дешевизна, отсутствие в его составе дефицитных и экологически опасных компонентов.

Практическое использование селенида меди тормозится ложным представлением о причинах выделений меди на холодном конце р-ветвей и нестабильности их термоэлектрических характеристик при высокотемпературных испытаниях. Эти явления объяснялись термодиффузионным переносом меди.

Проведенные в СФТИ исследования позволили определить истинные причины деградации селенида меди. Они связаны с условиями проведения испытаний (наличием кислорода в газовой среде испытательной камеры, возможности сублимации и химического взаимодействия с контактирующими металлами) и физическими и физико-химическими особенностями селенида меди (высокой подвижностью меди, инконгруэнтным характером сублимации, высоким значением коэффициента термического расширения (КТР), наличием фазового перехода) и другими особенностями диаграммы состояния селенида меди.

Учет возможных механизмов деградации селенида меди позволил создать сплавы с добавками переходных металлов (Cd, Zn, Zr, Mn и др.), обладающие повышенной стабильностью термоэлектрических характеристик в окислительной среде и в условиях сублимации. Так, например, сплав Cu-Cd-Se сохраняет термоэлектрические характеристики стабильными при ресурсных

испытаниях в течение 10000 ч в перепаде 500-700°C и после 120 термоциклов с нагревом до 500-700°C, и охлаждением до комнатной температуры. Сплавы, содержащие добавки S, Zr, Mn, имеют максимальное значение термоэлектрической эффективности $\sim (1,2-1,3) \cdot 10^{-3}$ град⁻¹, что на $\sim 10\%$ выше, чем у Cu_{2-x}Se.

Особенности селенида меди в большинстве случаев не позволяют использовать контакты прижимного типа или типа впрессованных в ветвь термоэлемента проволок [1] и существенно снижают список металлов и полуметаллов, которые могут быть использованы в качестве коммутации к ним.

Был предложен способ коммутирования селенида меди с использованием антидиффузионного слоя из антимонида элемента из группы железа или их смеси, непосредственно примыкающего к селениду меди, а металлические токопроводы выполнены из сплава Cu₂AlNi или антимонида кобальта. Было показано, что полуэлементы из сплава Cu-Cd-Se с такой коммутацией удовлетворительно выдерживают ресурс 0,5 года в перепаде 700-500°C и 10 термоциклов (с нагревом до температур на горячем конце 700°C, на холодном - 500°C и охлаждением до комнатной температуры при скорости изменения температуры ~ 15 град/мин).

Все это позволило приступить к созданию коммутированных ветвей термоэлементов на основе селенида меди. Были изготовлены коммутированные ветви термоэлементов из селенида меди и каскадированные ветви селенид меди-теллурид германия и проведены их ресурсные испытания (рис. 1). За всё время испытаний (~ 12000 часов, полтора года) термоэлектрическая эффективность остается стабильной. Незначительное изменение Z на начальном этапе испытаний – результат формовки или окисления.

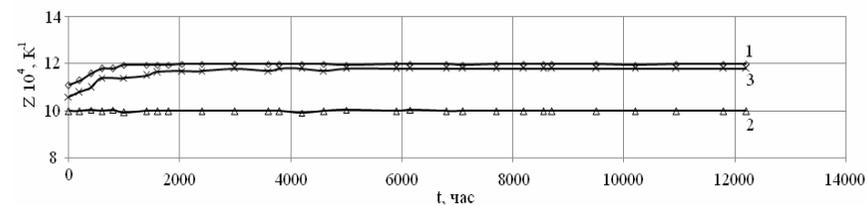


Рис. 1 Зависимость параметра термоэлектрической эффективности коммутированных ветвей термоэлементов от времени испытаний.

1 – в перепаде 700~500°C; 2 – в перепаде 800-160°C; 3 – каскадированная ветвь селенид меди – теллурид германия в перепаде 500-60°C.

Были изготовлены ТЭБ с п-ветвью из сплава кремний-германий и второй вариант, с ветвью п-типа из теллурида свинца. Ветвь из селенида меди выполнена с упрочняющими металлическими прослойками толщиной ~0,2мм и содержит на торцах антидиффузионный слой между ветвью и коммутационной пластиной (токопроводом). Между токопроводом и торцом ветви из селенида меди установлен гибкий элемент связи. Токопровод между ветвями п- и р-типа выполнен в виде зига.

Термобатареи изготовленные из сплавов р-тип Cu-Cd-Se и п- Si-Ge в интервале температур 690÷560°C имеют КПД $\eta=1,65-1,7\%$, что на ~35% выше, чем на ТЭБ из сплавов Si-Ge п- и р-типа проводимости в том же интервале температур (таблица). Термоэлектрическая эффективность селенида меди р-типа вдвое превышает эффективность кремний-германиевого сплава р-типа.

Таблица

Характеристики термоэлектрических батарей с селенидом меди.

№ варианта ТЭБ	Конструкция ТЭБ	Длина ветви, см		Сечение ветви, см ²	
		п-тип	р-тип	п-тип	р-тип
1	р- ветвь из селенида меди, п- ветвь – кремний-германий	0,23	0,61	1,04	1,04
2	р- ветвь из селенида меди с антидиффузионными и упрочняющими прослойками, п- ветвь – кремний-германий	0,23	0,61	1,04	1,04
3	из сплавов кремний-германий п- и р-типа	0,76	0,76	1,04	1,04
№ варианта ТЭБ	Конструкция ТЭБ	T _г , °C	T _х , °C	η , %	Число термоциклов, выдерживаемых ТЭБ без изменения характеристик
1	р- ветвь из селенида меди, п- ветвь – кремний-германий	690	560	1.7	5
2	р- ветвь из селенида меди с антидиффузионными и упрочняющими прослойками, п- ветвь –	690	560	1.65	10

	кремний-германий				
3	из сплавов кремний-германий п- и р-типа	690	560	1.25	-

Таким образом, ветвь из селенида меди может быть использована в паре с п-кремний-германий, замещая кремний германиевую ветвь р-типа, содержащую дорогостоящий германий.

В сегментированной ТЭБ, содержащей в качестве п-ветви PbTe, сегмент из Bi-Se-Te и в р-ветви Cu_{2-x}Se, теллурид германия и сегмент из Bi-Se-Te, были получены КПД 10,6÷11,1 %, в перепаде 600÷60°C. Ресурсные испытания такой ТЭБ в течение 1,5 лет показали их высокую стабильность – характеристики оставались практически неизменными.

Использование гибких термоэлементов связи и многослойной конструкции ветви термоэлемента из селенида меди позволили получить ТЭБ, удовлетворительно выдерживающие 10 термоциклов.

КПД термобатареи с ветвью п-типа из теллурида свинца и ветвью р-типа из селенида меди, достигает 4% в перепаде температур 550-340°C. При использовании надставки из селенида меди над теллуридом германия в двухкаскадной ТЭБ из низко и среднетемпературных материалов удалось повысить рабочую температуру ТЭБ до 550-600°C и, таким образом, более эффективно использовать его энергетические возможности и достичь КПД ~10,6÷11,1%.

Ресурсные испытания каскадированной ветви GeTe-Cu_{2-x}Se и ТЭБ с р-ветвью Cu_{2-x}Se показали высокую стабильность их термоэлектрических характеристик в течение всего времени испытаний, составляющего 1,5 года.

Выводы

1. Разработаны термоэлектрические батареи с р-ветвью из селенида меди, п-ветвью из сплава кремний-германий, с гибким элементом связи между токопроводом и р-ветвью. В одном из вариантов ветвь из селенида меди выполнена в виде многослойной конструкции с металлическими упрочняющими прослойками толщиной ~0,2 мм. Термобатареи удовлетворительно выдерживают 10 термоциклов и имеют КПД 1,65-1,7% в перепаде 690-560°C и сохраняют свои характеристики в течение 1,5 лет ресурсных испытаний – всего времени испытаний. Таким образом, замещение в термоэлектрической батарее из кремний-германиевых сплавов ветви р-типа из кремний-германия на ветвь из селенида меди привело к повышению КПД на 35 %, а также снизило использование дорогостоящего германия.

2. Проведены испытания ТЭБ с ветвями р-типа – Cu-Cd-Se и n-ветвь – PbTe в перепаде 550÷340°C. КПД батареи составляет 4%, характеристики в ресурсе – стабильные. При этом пропадает необходимость использования в качестве р-ветви теллурид-германия, содержащий дорогостоящий германий и экологически вредный теллур.

3. Разработана термоэлектрическая батарея с каскадированной р-ветвью селенид меди – теллурид германия и n-ветвью из теллурида свинца с КПД ~10,6÷11,1 %. Батарея состоит из сегментов р-типа – Cu_{2-x}Se, теллурида германия, и Bi-Sb-Te (р-тип); n-ветвь состоит из сегментов PbTe и низкотемпературного Bi-Te-Se. Каскадный модуль выдерживает 6 термоциклов без изменения характеристик. В течение 1,5 лет испытаний (всего проведенного времени испытаний) в перепаде 500-60°C характеристики модуля практически стабильны. Проведены ресурсные испытания ветвей термоэлементов из селенида меди и каскадированной ветви селенид меди – теллурид германия в течение 12000 ч в перепадах температуры 800-160°C, 700-500°C, 500-400°C. За все время испытаний термоэлектрические характеристики ветвей практически оставались неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хемпл Е. Пат. США № 4029520 от 28.05.74