

V. Термоэлектрические преобразователи

РАЗРАБОТКА ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ И ТЕРМОБАТАРЕЙ С ПОВЫШЕННЫМ КПД

Тереков А.Я.

ОАО НПП «Квант», Москва, Россия

При создании термоэлектрических источников электрической энергии перед разработчиками ставятся, в основном, три задачи:

1. Разработка элементной базы, т.е. термоэлементов и термобатарей с максимально возможным КПД.
2. Получение преобразователей с возможно большими значениями максимальной электрической мощности.
3. Создание термоэлектрического источника с как можно большим значением срока службы.

Для решения вышеперечисленных задач используются различные технологии получения полупроводниковых материалов и термоэлементов и разнообразные конструкции ветвей и самих термоэлементов, в их серийном производстве наибольшее распространение получил метод порошковой металлургии и основанная на этом методе кассетная технология, в которой сборочная кассета, выполненная из теплоэлектропроводных материалов, служит в дальнейшем (при прессовании) конструктивными деталями термоэлемента и термобатареи. Технология отличается высокой производительностью и позволяет получать как однокаскадные, так и многокаскадные ветви термоэлементов, но с удельными характеристиками, уступающими термоэлементам, изготовленным из полупроводниковых материалов, полученных, например, методом экстракции.

Рассмотрим причины, которые снижают эффективность термоэлементов, полученных методом порошковой металлургии.

При нагреве ветви термоэлемента испытывают изгиб (Δh), который с учетом усиления одностороннего сжатия термоэлемента (т.е. поджима его к теплоприемнику и радиатору) – ρ определяется по формуле:

$$\Delta h = \frac{L^2 \alpha (T_r - T_x)}{4h} \left(1 - \frac{\rho}{E \alpha (T_r - T_x)} \right), \quad (1)$$

где

L – линейные размеры термоэлемента,

α – коэффициент термического расширения материала ветви,

T_r – температура горячего спая коммутационной шины термоэлемента.

T_x – температура холодного спая,

h – высота термоэлемента,

E – модуль Юнга материала ветви термоэлемента.

Даже однокаскадные термоэлементы представляют собой многослойную конструкцию. Изгиб ветвей термоэлемента вызывает растяжение полупроводникового, антидиффузионного и коммутационного материалов в зоне горячего спая и сжатие их в той части ветви, которая примыкает к холодному спая. Используемые в термоэлементах полупроводниковые материалы, например, халькогениды висмута, свинца, германия, олова, лучше работают на сжатие, чем на растяжение. По-видимому, этим объясняется неудовлетворительное состояние термоэлектрического материала (завышенное сопротивление) вблизи горячего спая и по границам между материалом и антидиффузионным барьером и коммутационной шиной.

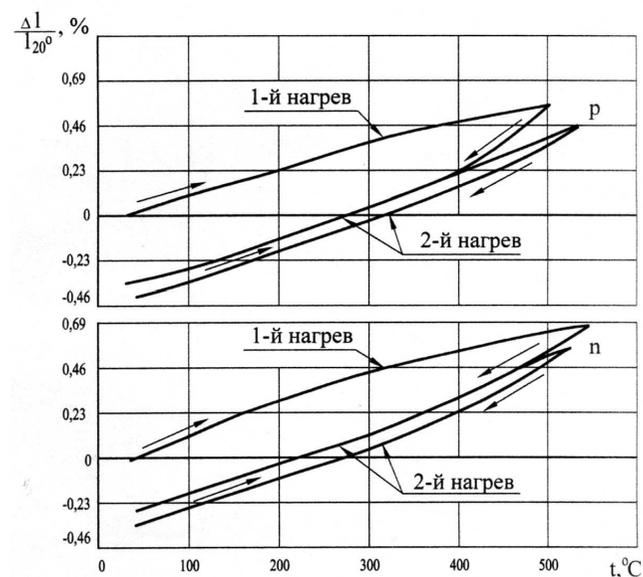


Рис.1 Дилатометрические кривые материала n-ветви (халькогенид свинца) и p-ветви (халькогенид германия) при первом и втором нагреве.

Дополнительным фактором, вызывающим рост сопротивления в термоэлементах, является упругое последствие, возникающее в материалах ветвей после горячего прессования. На рис.1 представлены в качестве примера дилатометрические исследования для n и p – ветвей среднетемпературного термоэлемента, изготовленного из халькогенида свинца и германия. Упругое последствие характерно для всех материалов, полученных методом горячего прессования.

Вышеупомянутые причины приводят к возникновению дополнительных напряжений нормальных кривых (отрывных) и касательных, что является существенным фактором, снижающим энергетические характеристики термоэлементов, термобатарей и их кпд. На рис. 2 представлена схема термоэлемента для среднетемпературного термоэлектрического модуля с температурой эксплуатации до 650 °С. Рассмотрены три варианта изготовления термоэлементов и на их базе модулей. Во всех трех вариантах n-ветвь изготовлена из теллурида свинца, а p-ветвь выполнена в трех вариантах: первый – каскадный на основе теллурида германия (АДБ - антидиффузионный барьер), второй – тоже каскадный, но с использованием теллурида олова (легированного) и нижний – на основе Bi_2Te_3 , третий вариант – p-ветвь содержит только теллурид олова (легированный).

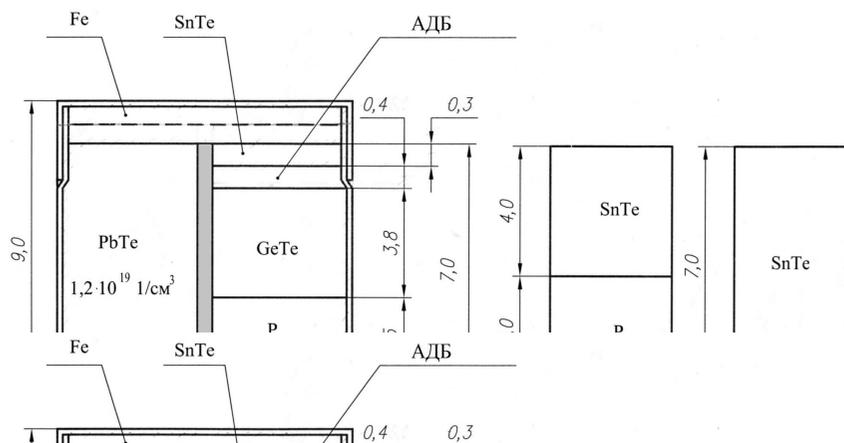


Рис.2 Схема термоэлемента и вариантов p-ветви $S_{T_3}=9,9 * 10,7$ мм.

На основе этих термоэлементов были изготовлены три варианта термоэлектрических модулей по обычной касетной технологии. В

таблице 1 представлены результаты расчета и экспериментальные данные по всем трем вариантам. Термоэлементы во всех вариантах изготовлены методом порошковой металлургии по касетной технологии. Как видно из таблицы, имеет место значительное расхождение между расчетными значениями энергетических характеристик модулей и экспериментом при всех трех температурах горячего спая (450, 550, 650 °С).

Таблица 1
Характеристики модулей с различными вариантами p-ветви (1,2,3)

T_r	E_n (В)	E_p (В)	R_n Ом·10 ⁻³	R_p Ом·10 ⁻³	W_n (Вт)	W_p (Вт)	E_n/E_p	R_n/R_p	W_n/W_p	Вариант p-ветви
450	5,45	5,58	0,295	0,266	25,17	29,3	1,023	1,11	0,85	3
	6,55	6,82	0,335	0,284	32,01	40,94	1,041	1,18	0,78	2
	7,95	8,25	0,350	0,338	45,14	50,34	1,037	1,04	0,90	1
550	7,9	8,14	0,320	0,311	48,75	53,26	1,03	1,03	0,91	3
	9,2	9,10	0,329	0,321	64,31	64,5	1,011	1,02	0,996	2
	11,0	11,6	0,345	0,342	87,68	98,36	0,989	1,01	0,89	1
650	10,5	10,8	0,350	0,348	78,75	83,8	0,97	1,01	0,939	3
	12,0	11,5	0,400	0,396	90,0	83,5	1,043	1,01	1,08	2
	13,0	13,53	0,390	0,381	108,3	120,1	0,96	1,02	0,90	1

Примечание: э – эксперимент, p – расчет, T_r и T_x (70°С) - температура на теплопроводах.

Экспериментальные исследования проводились при усилии одностороннего сжатия ТЭМ, равного 30-35 кг/см², и наименьшее расхождение наблюдалось при максимальной температуре горячего спая. Это послужило поводом для проведения дополнительного градиентного прессования термоэлементов уже в составе герметичного термоэлектрического модуля ТЭМ при повышенной температуре и увеличенном давлении одностороннего сжатия ТЭМ до 70 кг/см².

Как видно из рис.3, градиентное прессование в вакууме или инертном газе внутри герметичного чехла позволяет существенно улучшить характеристики ТЭМ за счёт его изготовления в условиях, приближенных к эксплуатации по термическим напряжениям, и полностью их нивелировать по отрицательному воздействию на

конструкцию термоэлемента и улучшить показатели ТЭМ по энергетическим характеристикам и в итоге по КПД преобразования.

На рис.4 представлены результаты дополнительного градиентного прессования термоэлементов в составе ТЭМ, выполненное в НПП «Квант», и значения по мощности этих ТЭМ, изготовленных в ОАО «ПОЗИТ» по обычной технологии (работа выполнялась в 2004-2005 г.).

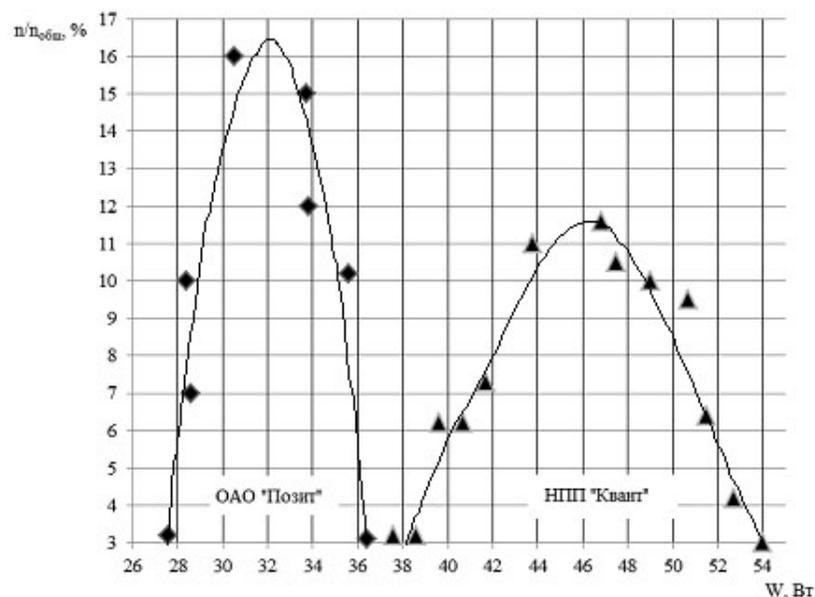


Рис. 4 Распределение по мощности ТЭМ, изготовленных методом градиентного прессования (Квант) и обычного прессования (Позит).

n – количество изготовленных ТЭМ определенной мощности; $n_{общ}$ – общее количество ТЭМ в изготовленной партии.

Улучшение по мощности достигает 60%, предложение проверено на сотнях ТЭМ. При этом КПД на термобатареях достигает 13%, а на ТЭМ – 11,0÷11,5%, при этом увеличивается и срок службы, имеется подтвержденный результат – 10 лет. Стендовое тестирование в ТЭМ после столь длительной эксплуатации в составе ТЭГ на газопроводе в Сибири показало, что ТЭМ полностью сохранили свои энергетические характеристики, значение по КПД также находится на прежнем уровне и составляет 11% против 9% у ТЭМ, полученных по традиционной технологии.