

17. ТЕРМОДИНАМІКА БЕЗМАШИННОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕНЕРГІЇ

- Класифікація та ефективність процесів перетворення енергії
- Цикл термоелектричного генератора
- Цикл термоелектронного перетворювача
- Хімічні джерела струму, паливні елементи та сонячні батареї
- Енергетичні установки з МГД-генераторами

Аналіз термодинамічних аспектів теплосилових газових та парових циклів, показує, що їх термічний к.к.д., включно з найбільш довершеними схемами, не перевищує 45–50 %, тобто майже половина отриманої при спалюванні палива теплоти розсіюється в навколишнє середовище. Тому є зрозумілим прагнення знайти такі способи отримання корисної роботи, які би дозволили суттєво підвищити їх ефективність. Серед цих способів найбільш перспективними є процеси безпосереднього перетворення енергії палива в електроенергію.

Установки, в яких перетворення теплоти палива на корисну роботу відбувається без таких проміжних стадій, як перетворення теплоти на кінетичну енергію потоку робочого тіла, а кінетичної енергії цього потоку – на кінетичну енергію обертання ротора турбіни і зв'язаного з ним ротора електрогенератора, називають установками **прямого перетворення теплоти в електроенергію**.

До цих установок, насамперед, відносять термоелектричні установки (термогенератори) та термоелектронні перетворювачі (термоелементи). Зазвичай, до них окремою групою, відносять і установки з магнітогідродинамічними генераторами (МГД-генератори), але певною мірою це має умовний характер, хоча цей спосіб перетворення енергії є найбільш перспективним для промислової енергетики. Перетворення енергії за допомогою МГД-генератора забезпечує загальний термічний к.к.д. установок в межах 65–70 %, що обумовлено використанням значно більшого температурного інтервалу, ніж у звичайному паросиловому циклі, за рахунок підвищення початкової температури робочого тіла (1500 °C і вище).

До установок прямого перетворення енергії відносять і так звані паливні елементи, в яких безпосередньо в електроенергію перетворюється хімічна енергія палива (омінаючи стадію її перетворення в теплоту), а також фотоелектричні перетворювачі. У цих установках, навіть у реальних умовах, к.к.д. може бути досить близьким до одиниці (до 90 %). Крім цього, слід зауважити, що до хімічних джерел струму також відносять такі пристрої, як гальванічні елементи та акумулятори.

Хімічні джерела струму окрім високого к.к.д. перетворення енергії, мають ще низку безсумнівних переваг – вони автономні, екологічно нешкідливі, малочутливі до вібрацій та зміни температури, безшумні у роботі, не мають рухомих та швидкозношуваних частин.

Деяко окремо стоять фотоелектричні перетворювачі. Справа в тому, що в них джерелом теплоти виступає не енергія палива, а сонячне випромінювання, яке відносять до відновних джерел енергії. Однак, на сьогодні перетворення сонячної енергії в електроенергію за допомогою фотоелектричних перетворювачів є найбільш динамічним напрямом розвитку відновної енергетики. Цьому значно сприяє набутий досвід їх позитивного

практичного використання і постійне вдосконалення технології виготовлення сонячних елементів та пов'язане з цим підвищення їх к.к.д., а також зниження собівартості.

З урахуванням цих особливостей розглянемо термодинамічні аспекти роботи пристроїв та установок прямого перетворення енергії на корисну роботу.

17.1. Класифікація та ефективність процесів перетворення енергії

Людині в її діяльності необхідні різні форми енергії: механічна – для приведення в рух механізмів та засобів переміщення; теплова – для опалення споруд та приміщень, а також виконання низки технологічних процесів; променева – для освітлення і т.д.

Іноді для цього можуть безпосередньо використовуватися природні енергетичні явища, наприклад, сонячне випромінювання для освітлення житла або нагрівання води, течія води для приводу в рух коліс водяних млинів тощо. Однак, частіше за все, необхідно перетворювати певну природну форму енергії, наприклад, хімічну палива, на більш доцільну форму енергії, яку можна корисно застосувати. У корисну зовнішню роботу може бути перетворена не лише теплота, але й інші види існуючих форм енергії, наприклад, електромагнітна (променева), внутрішня енергія хімічно-реагуючих речовин тощо. Оскільки, при цьому, у більшості випадків, корисну зовнішню роботу прагнуть отримати у формі енергії електричного струму, як таку, що найбільш легко трансформувати, то розглянемо та класифікуємо способи прямого отримання саме цієї форми енергії.

Також, слід відмітити, що додатковими підставами для використання цих способів перетворення енергії, окрім їх значно більшої ефективності, може бути наступне:

- нова форма енергії може більше підходити для передбачуваного використання;
- отримання більш зручної форми енергії, у випадку її передачі на далекі відстані;
- краща можливість розподілу отриманої енергії;
- більш зручніша форма при її акумуляванні;
- забезпечення можливості більш кращого регулювання енергоприймачів.

Відповідні засоби, пристрої та установки, що використовують при цьому, носять назву **перетворювачів енергії**. Вони, як правило, виконують дві основні функції: перетворюють енергію одного виду чи форми в іншу або змінюють характерні показники (параметри) для однієї і тої самої форми енергії.

Пристрої та засоби, які перетворюють енергію різних видів, крім теплової, безпосередньо в електричну, називають **установками прямого перетворення енергії**, а пристрої та засоби, які перетворюють безпосередньо тільки теплову енергію в електричну, – установками **прямого перетворення теплоти в електроенергію**.

Варіант можливої схеми ланцюжка перетворення енергії наведено на рис. 17.1.

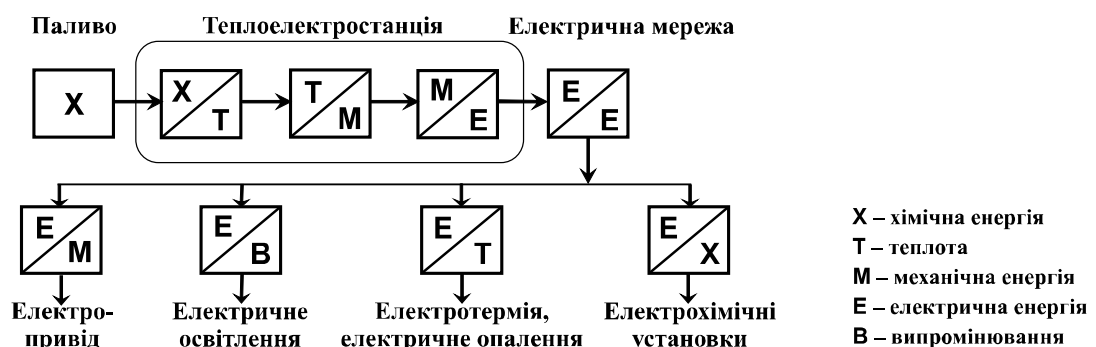


Рис. 17.1 – Приклад ланцюжка перетворення енергії органічного палива

Серед всього різноманіття технологій та установок прямого перетворення теплової енергії виділимо наступні, що отримали найбільш широке використання:

- термоелектричний генератор (термогенератор);
- термоелектронний генератор (термоемісійний перетворювач);
- електрохімічний генератор (паливний елемент);
- термофотоелектричний перетворювач (сонячна батарея);
- магнітогідродинамічне перетворення енергії (МГД-генератор);
- технології використання енергії термоядерних реакцій (на цій основі людством

освоєно три технологічні методи: а) спонтанне ділення радіоактивних штучних ізотопів, яке використовують у пристроях та установках, що повинні працювати в автономному режимі; б) регульована ланцюгова реакція ділення важких ядер; в) реакція синтезу легких ядер).

Процес перетворення енергії в перерахованих пристроях не обов'язково має бути циклічним, як це має місце у будь-яких проточних двигунах (рідинний або повітряний ракетні двигуни). Безперервність дії перетворювачів забезпечується своєчасним поповненням запасів робочої речовини або потоками енергії.

Незамкнутість процесу прямого перетворення енергії зменшує обмеження, які накладає другий закон термодинаміки на термічний к.к.д. теплового двигуна, який передбачає обов'язкову передачу частини теплоти Q_2 від термодинамічного робочого тіла до теплоприймача, наприклад, навколишньому середовищу.

Незважаючи на відмінності теплових двигунів (в яких теплота, що виділяється під час згорання палива, частково перетворюється на корисну зовнішню роботу, а частково передається тілам-теплоприймачам у якості компенсації) та прямих перетворювачів енергії, співвідношення для визначення їхнього к.к.д. можуть бути подані в однаковому вигляді, якщо під поняттям к.к.д. розуміти відношення отриманого корисного ефекту (як правило, зовнішньої корисної роботи) до первинних затрат теплової чи інших видів енергії.

Для зручності подальших перетворень введемо поняття **потоку енергії** J_E – величини, що відповідає кількості енергії за одиницю часу.

Якщо число циклів теплового двигуна за одиницю часу дорівнює N , то потік енергії у вигляді теплоти, що підводиться від джерела теплоти до термодинамічного робочого тіла за одиницю часу, можна записати у вигляді залежності $J_E = N \cdot Q_1$, а потік енергії, що відводиться за одиницю часу у вигляді теплоти від робочого тіла до теплоприймача (навколишнього середовища) – $J_Q = N \cdot Q_2$.

З урахуванням знака теплоти к.к.д. теплового двигуна записується у вигляді:

$$\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{NQ_2}{NQ_1} = 1 - \frac{J_Q}{J_E}. \quad (17.1)$$

У випадку прямого перетворення енергії вираз для к.к.д. набуде вигляду:

$$\eta = \frac{J_L}{J_E}, \quad (17.2)$$

де J_L – корисна зовнішня робота за одиницю часу (потужність); J_E – потік енергії, що надходить на перетворювач.

Відповідно до першого закону термодинаміки корисна зовнішня робота перетворювача дорівнює різниці між енергією, що вводиться у перетворювач J_E та теплою, яку він віддає зовнішньому середовищу J_Q , тобто:

$$J_L = J_E - J_Q. \quad (17.3)$$

Підставивши цей вираз у залежність (17.2), отримаємо для нашого випадку:

$$\eta = 1 - \frac{J_Q}{J_E}, \quad (17.4)$$

що збігається із співвідношенням (17.1), яке справедливе стосовно теплового двигуна.

Загальну залежність для к.к.д. теплового двигуна та прямого перетворювача енергії у випадку перебігу в них оборотних процесів може бути отримано і з використанням поняття *потоку ентропії* J_S – її зміни в елементі за одиницю часу τ :

$$J_S = \frac{1}{\tau}(S_1 - S_2).$$

Якщо відведення теплоти від двигуна або перетворювача енергії здійснюється у навколишнє середовище, що має температуру T_0 , то:

$$J_Q = N \cdot T_0(S_1 - S_2) = T_0 \cdot J_S = N \cdot Q_2, \quad (17.5)$$

де N – кількість виконаних циклів двигуна за одиницю часу.

У розглянутому випадку залежність для оцінки к.к.д. оборотних процесів у двигуні та для прямого перетворювача енергії буде мати такий вигляд:

$$\eta = 1 - \frac{T_0 J_S}{J_E}. \quad (17.6)$$

У випадку здійснення в двигуні чи в перетворювачі необоротних процесів, теплота, що відводиться у навколишнє середовище Q_2 , зростає на величину $T_0 \Delta S_{\text{необр}}$, тобто:

$$Q_{2\text{необр}} = Q_2 + T_0 \Delta S_{\text{необр}}. \quad (17.7)$$

Підставляючи цей вираз у загальне співвідношення для к.к.д., отримаємо вираз для оцінки ефективного к.к.д.:

$$\eta_{\text{еф}} = 1 - \frac{Q_{2\text{необр}}}{J_E} = \eta - \frac{T_0 \Delta S_{\text{необр}}}{J_E} \quad (17.8)$$

або

$$\eta_{\text{еф}} = 1 - \frac{T_0 J_S}{J_E} - \frac{T_0 \Delta S_{\text{необр}}}{J_E}. \quad (17.9)$$

Найбільш важливими і характерними показниками перетворення енергії є вхідна та вихідна потужність, які в електротехніці позначають символом P_1 та P_2 , відповідно. За номінальну потужність зазвичай приймають вихідну потужність, яка відповідає деяким номінальним умовам роботи, що задаються при проектуванні перетворювача.

Різниця вхідної та вихідної потужностей P_1 та P_2 дорівнює втратам потужності перетворювача:

$$\Delta P = P_1 - P_2, \quad (17.10)$$

а відношення вихідної потужності до вхідної називають коефіцієнтом корисної дії:

$$\eta = P_2 / P_1. \quad (17.11)$$

Максимальна теоретична ефективність перетворення в будь-яку іншу форму енергії (тобто найбільший к.к.д. перетворення) дорівнює одиниці. Однак, якщо первинною формою енергії виступає теплота, то це неможливо в принципі (суперечить другому началу).

Окрім вхідної та вихідної потужностей, перетворювачі можуть характеризуватися й іншими величинами. Для електричних перетворювачів такими характерними величинами виступають, наприклад, напруга, сила струму, частота входу або виходу.

При виборі перетворювачів важливо знати їх розміри, масу, вартість, надійність, термін експлуатації, експлуатаційні затрати і вплив на навколишнє середовище. При порівнюванні перетворювачів користуються також і різними питомими показниками, наприклад:

- номінальна потужність на одиницю маси P_n/m ;
- номінальна потужність на одиницю об'єму P_n/V ;
- вартість на одиницю номінальної потужності C/P_n .

При виборі способів перетворення енергії і типів перетворювачів завжди порівнюють між собою їх економічність та окупність. Іншими словами, перетворювач енергії повинен бути економічно доцільним.

Економічність не завжди означає дешевизну, а найчастіше – мінімально можливу суму всіх витрат на придбання та експлуатацію перетворювача за весь період використання, враховуючи при цьому і витрати на енергію, матеріали, робочу силу, демонтаж та утилізацію.

17.2. Цикл термоелектричного генератора

На термоелектричних явищах базується робота термоелектричних генераторів, а також холодильних машин зовсім іншого типу – на твердотільній основі, які не мають рухомих частин і можуть працювати практично необмежений час. До числа цих явищ відносять ефекти Зеебека, Пельтьє та Томсона. Ці ефекти пов'язані як з перетворенням теплоти на електроенергію, так і навпаки – енергії електричного струму на холод. У певному сенсі можна вважати, що ці ефекти однакові, оскільки причина всіх термоелектричних явищ полягає у зміщенні теплової рівноваги у потоці носіїв, тобто відмінність середньої енергії потоку електронів від енергії Фермі – рівня енергії основного стану системи. Енергія Фермі – одне з центральних понять фізики твердого тіла, вона еквівалентна хімічному потенціалу системи в її основному стані при абсолютному нулі температури.

Ефект Зеебека або як його ще називають – прямий термоелектричний ефект, полягає в тому, що якщо в розімкнутому електричному колі, яке складається з двох послідовно з'єднаних, різнорідних провідників, на одному з контактів підтримувати температуру T_1 (гаряча спайка), а на другому – температуру T_2 (холодна спайка), то за умови, що $T_1 \neq T_2$, на кінцях провідників виникне різниця потенціалів (рис. 17.2, а).

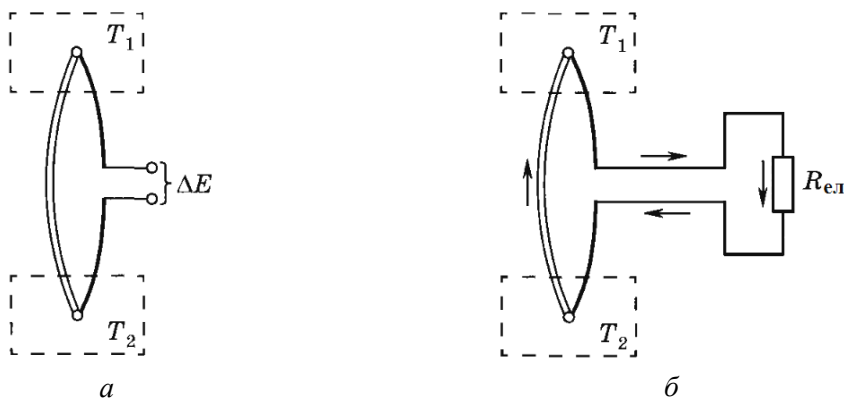


Рис. 17.2 – Схематичне представлення ефекту Зеебека (а) і схема термоелемента (б)

Вперше це явище виявив і дослідив німецький фізик Томас Йоган Зеебек (1770–1831). У своїй доповіді 21 грудня 1821 р., на засіданні Берлінської академії наук, він доповів про спостереження за відхиленням магнітної стрілки компаса біля замкнутого електричного кола, яке складалося з двох різнорідних провідників, і одна скрутка якого нагрівалась.

Томас Зеебек називав цей ефект “термомагнетизмом”, оскільки він вважав, що під впливом різниці температур у різнорідних провідниках, з’єднаних між собою, відбувається виділення вільного магнетизму. Але це є дещо спірним тлумаченням явища, і тому сьогодні використовують іншу термінологію. Різницю потенціалів називають **термоелектрорухомою силою** (термоЕРС), електричне коло, в якому вона виникає – **термоелектричним колом**, а різнорідні матеріали з яких воно складається – **термоелектроди**, **термоелементи** або **термопари**, і тільки саме явище залишилося пов’язане з іменем першовідкривача.

Якщо замкнути контакти цього термоелектричного кола через будь-який електричний опір, то в ньому з’явиться електричний струм (див. рис. 17.2, б), а різниця потенціалів буде пропорційна різниці температур спайок:

$$\Delta E = (\alpha_{13} - \alpha_{23})\Delta T \quad (17.12)$$

або в диференціальній формі

$$dE = (\alpha_{13} - \alpha_{23})dT, \quad (17.12, a)$$

де E – величина термоЕРС; α_3 – коефіцієнт пропорційності Зеебека, що залежить від матеріалів провідників і який має найбільше значення при використанні в якості поєднаних елементів p – n -провідників. Він характеризується слабкою залежністю від температури і при розгляді спрощених задач приймають його незалежність від температури.

З виразу (17.12, а) випливає, що коефіцієнт α_3 чисельно дорівнює термоЕРС, яка виникає в колі за різниці температури спайок, що дорівнює одному градусу, тому його ще називають диференціальною термоЕРС для заданої речовини. Коефіцієнт зазвичай вимірюється у вольтах (або мілівольтах) на градус (В/град).

Значення термоЕРС, для деяких найбільш часто використовуваних пар металів, наведено у таблиці 17.1.

Таблиця 17.1 – ТермоЕРС для окремих пар металів (мВ)

Температура гарячого спаю, °С	Величина термоЕРС			Температура гарячого спаю, °С	Величина термоЕРС		
	П-Пр	Fe-Кон	Си-Кон		П-Пр	Fe-Кон	Си-Кон
100	0,64	5	4	600	5,22	33	–
200	1,64	11	9	700	6,26	39	–
300	2,32	16	15	800	7,33	45	–
400	3,25	22	21	1000	9,57	–	–
500	4,22	27	–	1500	15,50	–	–

Примітка. П-Пр – платина–платина + 10 % родію; Fe-Кон – залізо – константан (60 % Cu + 40 % Ni); Си-Кон – мідь–константан.

Виникнення термоЕРС у цих електричних колах обумовлене трьома причинами:

1) температурною залежністю рівня Фермі, що формує появу **контактної** складової. Якщо дві спайки термоелемента знаходяться при одній і тій самій температурі, то контактні різниці потенціалів однакові і направлені в різні сторони, тобто компенсують один одного. Якщо ж температура різна, то будуть різні і внутрішні контактні різниці потенціалів. Це приводить до порушення електричної рівноваги і виникнення контактної термоЕРС;

2) дифузії носіїв заряду від гарячого кінця до холодного, що визначає **об’ємну** складову і яка виникає із-за неоднорідного розподілу температури в провіднику. Якщо

градієнт температури підтримується постійним, то через провідник буде проходити постійний потік теплоти. В металах перенесення теплоти здійснюється в основному рухом електронів провідності – виникає дифузійний потік електронів, направлений проти градієнта температури. У результаті концентрація електронів на гарячому кінці зменшиться, а на холодному – зросте. В середині провідника виникне електричне поле, направлене проти градієнта температури;

3) процесом захоплення електронів фононами, який дає ще одну складову – **фононну**. Фонон – це квазічастинка або квант енергії кристалічної хвилі – узгоджені коливання атомів у комірці, що поширюються у тілі зі швидкістю звуку. Саме вони забезпечують теплопровідність твердого тіла, чим більша кількість теплоти, тим більше число фононів. За наявності градієнта температури вздовж провідника виникає дрейф фононів від гарячого кінця до холодного. Ударяючись з електронами, вони надають їм направлений рух, захоплюючи їх за собою. У результаті біля холодного кінця провідника буде накопичуватися від’ємний заряд (а на гарячому – додатний) до того часу, поки різниця потенціалів, що виникає, не зрівняється з ефектом захоплення.

Необхідно відмітити, що фононна і дифузна складові термоЕРС мають один і той самий знак, тоді як контактна термоЕРС, як правило, протилежна їм за знаком.

Друге термоелектричне явище, обернене ефекту Зеебека, отримало свою назву від прізвища французького годинникаря Жака Шарля Пельтьє (1785–1845), який виявив його у 1834 році, а дослідив – через кілька років (у 1838 р.) Емілій Християнович Ленц (1804–1865). Він поміщав краплину води у заглибину на стику двох стрижнів з вісмуту та сурми і пропускав через них електричний струм. Залежно від напрямку струму краплина води або перетворювалася на лід, або танула.

Суть **ефекту Пельтьє** полягає в тому, що при пропусканні постійного струму через термоелемент, який складається з двох різнорідних провідників, у місці контакту виділяється (або поглинається, залежно від напрямку струму), окрім джоулевої теплоти, ще деяка додаткова кількість теплоти – **теплота Пельтьє**, в результаті чого відбувається зміна температури спайок. Це пояснюється виникненням контактної різниці потенціалів між провідниками з різними характеристиками, яка у свою чергу індукуює внутрішнє контактне електричне поле. Якщо через контакт протікає електричний струм, то це поле буде або сприяти його проходженню, або навпаки – перешкоджати. Якщо струм тече проти напрямку поля, то зовнішнє джерело має затратити додаткову енергію, яка виділяється в контакті і викликає його нагрівання. І навпаки, коли напрям струму збігається з напрямом контактного поля, то він підтримується цим полем, яке здійснює роботу з переміщення зарядів. Необхідна для цього енергія відбирається від речовини, що приводить до її охолодження у місці контакту.

Ефект Пельтьє найбільш яскраво виражений в електричних колах, що утворені з електронних (*n*-тип) і діркових (*p*-тип) напівпровідників. У цьому випадку ефект має інше пояснення. Коли електрони переходять з матеріалу *p*-типу у матеріал *n*-типу через електричний контакт, то їм доводиться переборювати енергетичний бар’єр і відбирати для цього енергію у кристалічної ґратки (холодна спайка), і навпаки, при переході з матеріалу *n*-типу в матеріал *p*-типу електрони віддають енергію ґратці (гаряча спайка). При цьому кількість теплоти, яка поглинається чи виділяється у спайці, а також її знак, залежать від виду речовин, що контактують, сили струму I та часу його протікання $d\tau$:

$$dQ_{\pi} = \pi_{1-2\pi} \cdot I \cdot d\tau, \quad (17.13)$$

де $\pi_{1-2\pi}$ – коефіцієнт пропорційності або коефіцієнт Пельтьє для заданого контакту, який зв’язаний з абсолютними коефіцієнтами Пельтьє $\pi_{1\pi}$ та $\pi_{2\pi}$ контактуючих матеріалів.

Також при цьому приймають, що струм тече від першого зразка до другого, і при виділенні теплоти Пельт'є маємо: $Q_p > 0$, $\pi_{1-2p} > 0$, а $\pi_{1p} > \pi_{2p}$. У випадку же поглинання теплоти Пельт'є, її вважають від'ємною і, відповідно, $Q_p < 0$, $\pi_{1-2p} < 0$ та $\pi_{1p} < \pi_{2p}$.

Третім ефектом, який відноситься до термоелектричних явищ, є **ефект Томсона**, описаний британським фізиком-термодинаміком Уільямом Томсоном у 1851 році. Він полягає в тому, що при проходженні електричного струму через провідник (або напівпровідник), в якому утворюється градієнт температури, як доповнення до теплоти Джоуля, виділяється або поглинається (залежно від напрямку струму) деяка додаткова кількість теплоти (теплота Томсона).

Нерівномірний нагрів початково однорідного провідника змінює його властивості, що робить речовину неоднорідною. Тому, по суті, ефект Томсона – це своєрідний ефект Пельт'є, тільки з тією різницею, що неоднорідність викликана не відмінностями хімічного складу провідників, а різницею температури:

$$Q_\tau = \tau_\tau \cdot j \cdot \frac{dT}{dx}, \quad (17.14)$$

де Q_τ – теплота Томсона, яка виділяється (або поглинається) за одиницю часу в одиниці об'єму провідника (питома теплова потужність); τ_τ – коефіцієнт Томсона, який залежить від природи провідника і його температури; j – щільність струму; dT/dx – градієнт температури вздовж провідника.

Закон Томсона в інтегральній формі визначає повну кількість теплоти, яка виділяється (або поглинається) для всього об'єму провідника за час τ :

$$Q_\tau = \tau_\tau \cdot \Delta T \cdot I \cdot \tau. \quad (17.15)$$

При цьому, ефект Томсона вважається додатнім, якщо електричний струм, що тече в напрямі градієнта температури, викликає нагрівання провідника ($Q_\tau > 0$), і від'ємним, якщо при тому самому напрямі струму відбувається його охолодження ($Q_\tau < 0$).

Пояснення явища у першому наближенні полягає в наступному. Відомо, що енергія вільних електронів залежить від температури, тому на гарячому кінці провідника електрони будуть мати більш високу енергію ніж на холодному. Також щільність вільних електронів зростає при підвищенні температури, внаслідок чого виникає їх потік від гарячого кінця до холодного. Для металу, в якому протікає електричний струм та існує градієнт температури і за умови, що напрям струму відповідає напрямку руху електронів від гарячого кінця до холодного, при їх переході вони передають надлишкову енергію навколишнім атомам (виділяється теплота), а при зворотному напрямі струму, проходячи з більш холодної ділянки до гарячої, поповнюють свою енергію за рахунок енергії атомів (теплота поглинається).

Для напівпровідників зі змішаною провідністю пояснення цього явища дещо складніше, оскільки градієнт температури суттєво впливає на концентрацію носіїв і це викликає додаткові дифузійні потоки електронів. Але при цьому необхідно враховувати, що в напівпровідниках за наявності струму, електрони і “дірки” рухаються назустріч один одному і теплові потоки, що вони переносять, будуть компенсуватися. Тому, в результаті, при досягненні рівності концентрації та рухомості електронів і дірок теплота Томсона не виділяється ($Q_\tau = 0$). Як наслідок цього, в речовинах зі змішаною провідністю ефект Томсона виявляється несуттєвим.

На завершення відмітимо, що усі ці ефекти ув'язані між собою, що можна встановити проаналізувавши взаємозв'язок їх характерних коефіцієнтів, наприклад, коефіцієнт Томсона τ_τ зв'язаний з коефіцієнтами Пельт'є π_p та Зеебека α_z наступною залежністю:

$$\tau_T = -\frac{\partial \pi_{II}}{\partial T} + \alpha_3 = -T \frac{\partial \alpha_3}{\partial T}. \quad (17.16)$$

Ця залежність носить назву *співвідношення Томсона*.

Приступимо тепер до аналізу процесів, які відбуваються в термогенераторі, і оцінимо ефективність його роботи. Як і будь-яка інша теплова машина, термоелектрогенератор може перетворювати теплоту в роботу, якщо будуть наявні джерела теплоти з різними температурами. У нашому випадку такими джерелами виступає:

- гаряча спайка або гаряче джерело (T_1);
- холодна спайка або холодне джерело (T_2).

Окрім розглянутих трьох термоелектричних ефектів, при протіканні електричного струму в колі термоелемента за одиницю часу виділяється енергія у формі теплоти Джоуля:

$$Q_{Дж} = I^2 \cdot R, \quad (17.17)$$

де R – електричний опір у колі, яке складається з двох послідовно з'єднаних термоелементів.

Відбувається також передача теплоти від гарячого джерела до холодного за рахунок теплопровідності Q_T по двох електродах, кількість якої визначається за виразом:

$$Q_T = \frac{\lambda_1 \cdot f_1 + \lambda_2 \cdot f_2}{l} \cdot (T_1 - T_2), \quad (17.18)$$

де λ_1, f_1 та λ_2, f_2 – коефіцієнти теплопровідності матеріалів та площі поперечних перерізів термоелектродів, відповідно; T_1 та T_2 – температури гарячого та холодного кінців, відповідно; l – довжина, яка приймається однаковою для обох термоелементів.

Теплопровідність характеризує інтенсивність молекулярного поширення теплоти в матеріалі і чисельно відповідає теплоті, що переноситься через одиницю поверхні за одиницю часу і одиничному градієнті температури. В твердому тілі теплота поширюється за допомогою двох різних механізмів. У металах її основним носієм є вільні електрони, які можна вважати ідеальним одноатомним газом. Значення цієї теплопровідності пов'язане з електропровідністю за законом Відемана–Франца–Лоренца (він встановлює залежність між теплопровідністю, електропровідністю і абсолютною температурою). З цього закону випливає, що якщо зменшити потік теплоти, використовуючи матеріали з більш низькою теплопровідністю, то це автоматично веде до збільшення електричного опору провідників. Перенесення теплоти за допомогою коливного руху атомів або у вигляді пружних звукових хвиль (фононами) не виключається, але її частка незначна, порівняно з перенесенням енергії електронами. Загальна теплопровідність твердого тіла представляє собою суму теплопровідностей, обумовлену носіями теплоти (електронами) та решітковою теплопровідністю.

З іншого боку, за наявності в колі термогенератора зовнішнього споживача потужності, що має опір R , виконується корисна зовнішня робота, яка визначається виразом:

$$L_{\text{ц}} = I^2 \cdot R. \quad (17.19)$$

У цій залежності силу струму можна визначити за співвідношенням:

$$I = E(r + R), \quad (17.20)$$

де E – термоЕРС в електричному колі; r – внутрішній опір термоелемента, який визначається виразом $r = (\rho_1 \cdot f_1 + \rho_2 \cdot f_2)/l$.

У цій формулі ρ_1 та ρ_2 – питомі електричні опори провідників.

Відношення r/R називають параметром навантаження і позначають буквою m .

Якщо прийняти середнє значення коефіцієнта α_3 в інтервалі температур від T_1 до T_2 , тобто $\alpha_3 = (\alpha_{13} + \alpha_{23})/2$, то відповідно до (17.12, а), $E = \alpha_3(T_1 - T_2)$ і $I = \alpha_3(T_1 - T_2)/[r(m + 1)]$, а вираз для корисної роботи набуде вигляду:

$$L_y = \frac{\alpha_3^2 (T_1 - T_2)^2 m}{r(m + 1)^2}. \quad (17.21)$$

Термічний к.к.д. генератора визначається за загальним співвідношенням:

$$\eta_t = \frac{L_y}{\sum Q_{\text{затр}}}, \quad (17.22)$$

де $\sum Q_{\text{затр}}$ – сума теплоти, що відбирається від гарячого джерела і яка включає:

$$\sum Q_{\text{затр}} = Q_{\text{п}} + Q_{\text{т}} + \frac{Q_{\text{Дж}}}{2} + Q_{\text{т}}, \quad (17.23)$$

де $Q_{\text{п}}$ – теплота Пельт'є; $Q_{\text{т}}$ – теплота, передана за рахунок теплопровідності; $Q_{\text{Дж}}$ – теплота Джоуля; $Q_{\text{т}}$ – теплота Томсона.

Теплота Пельт'є визначається наступним виразом:

$$Q_{\text{п}}(T_1) = \pi_{\text{п}} \cdot I = \alpha_3 T_1 I = \frac{\alpha_3^2 T_1 (T_1 - T_2)}{r(m + 1)}. \quad (17.24)$$

Теплота, передана теплопровідністю по двох термоелектродах, визначається за формулою (17.18).

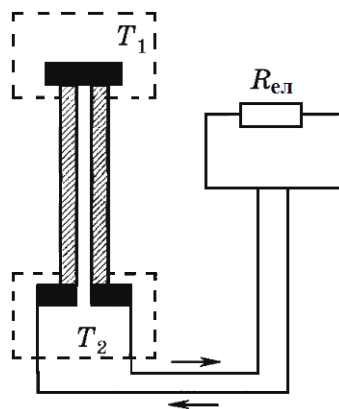


Рис. 17.3 – Схема з'єднання термоелектричного модуля

Для теплоти Джоуля прийнято, що вся теплота, що виділяється, розподіляється порівно між гарячими та холодними джерелами. Зазвичай, термоелектричне коло виконують не так, як це наведено на рис. 17.2, б, а так, як це показано на рис. 17.3 – коло частіше всього розривають не в середині одного з термоелектродів, а в холодній спайці, що є більш вдалим у конструктивному відношенні. З'єднання термоелектродів у гарячому та холодному спаях зазвичай виконують за допомогою так званих комутаційних пластин (заштриховані на рис. 17.3), які виконуються з електропровідних матеріалів, наприклад, з міді. В термоелектрогенераторі окремі термоелементи можуть з'єднуватися в один ланцюг або послідовно, або паралельно – залежно від характеру споживача енергії.

Теплота Томсона:

$$Q_{\text{т}} = I \int_{T_2}^{T_1} \tau_{2\text{т}} \cdot dT - I \int_{T_2}^{T_1} \tau_{1\text{т}} \cdot dT = I \int_{T_2}^{T_1} (\tau_{2\text{т}} - \tau_{1\text{т}}) dT. \quad (17.25)$$

Відповідно до виразу (17.15) і, вважаючи, що $\alpha_3(T_1) = \alpha_3(T_2) = \alpha_{\text{ср}}$, маємо:

$$Q_T = I \cdot \int_{T_2}^{T_1} \left(-T \frac{d\alpha}{dT} \right) dT = I \cdot T_{cp} \int_{T_2}^{T_1} -d\alpha = 0, \quad (17.26)$$

тобто відведення теплоти Томсона одним електродом компенсується підведенням теплоти іншим електродом.

Якби в термоелектрогенераторі не було б незворотних втрат (до них відносять джоулеву теплоту та теплоту, передану теплопровідністю), то корисна робота відповідала би виразу (17.21), а підведена теплота – тільки теплоті Пельтьє, і значення термічного к.к.д. повністю збіглося би з формулою термічного к.к.д. для циклу Карно.

У нашому випадку, з урахуванням наявних тепловиділень, підставивши ці значення у (17.22), після нескладних перетворень отримуємо:

$$\begin{aligned} \eta_t &= \frac{\frac{\alpha_3^2 (T_1 - T_2)^2 m}{r(m+1)^2}}{\frac{\alpha_3^2 T_1 (T_1 - T_2)}{r(m+1)} + \frac{(\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2)(T_1 - T_2)}{l} + \frac{\alpha_3^2 (T_1 - T_2)^2}{2r(m+1)^2}} = \\ &= \frac{\frac{T_1 - T_2}{T_1}}{1 + \frac{(\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2)r(m+1)^2}{T_1 m l \alpha_3^2} + \frac{T_1 - T_2}{2T_1 m}}. \end{aligned} \quad (17.27)$$

З одержаного виразу випливає, що термічний к.к.д. термогенератора залежить від температури гарячого та холодного джерел, параметра навантаження m та фізичних властивостей електродних матеріалів (λ , ρ , α_3). Співмножник $(T_1 - T_2)/T_1$ у правій частині рівняння фактично представляє собою термічний к.к.д. циклу Карно для заданого інтервалу температур. Другий співмножник завжди менше одиниці, оскільки враховує незворотні втрати внаслідок теплопровідності та виділення джоулевої теплоти. Значення величини $[(\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2)r]/l \cdot \alpha_3^2$ залежить тільки від властивостей матеріалу і розмірів термоелектродів.

Якщо позначити параметр $l \cdot \alpha_3^2 / (\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2)r$ через Z , то можна стверджувати, що термічний к.к.д. буде тим більший, чим більший параметр Z , який ще називають **термоелектричним показником якості** матеріалів термоелектричного кола.

Максимальне значення Z залежить від співвідношення f_1/f_2 . Екстремум цієї залежності має вигляд:

$$Z_{\max} = \frac{\alpha_3}{\sqrt{\rho_1 \cdot \lambda_1} + \sqrt{\rho_2 \cdot \lambda_2}}. \quad (17.28)$$

При $\rho_1 \approx \rho_2$ та $\lambda_1 \approx \lambda_2$ отримаємо $Z_{\max} = \alpha_3^2 / 4 \cdot \rho \cdot \lambda$.

Дослідження впливу параметра навантаження m на термічний к.к.д. показує, що він досягає свого максимального значення при:

$$m_{\max} = \sqrt{Z \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) + 1}. \quad (17.29)$$

У цьому випадку значення термічного к.к.д. буде наступним:

$$\eta_t = \frac{\eta_{\text{Карно}}}{1 + \frac{2(1 + m_{\text{max}})}{Z \cdot T_1}}. \quad (17.30)$$

Якщо виразити параметр Z через співвідношення (17.29), то отримаємо:

$$\eta_t = \frac{\eta_{\text{Карно}} (m_{\text{max}} - 1)}{m_{\text{max}} + \frac{T_2}{T_1}}. \quad (17.31)$$

Перспективи створення ефективних термоелектрогенераторів визначаються можливістю отримання матеріалів термоелектродних пар з високим значенням параметра Z . При цьому важливо, щоб ці матеріали були стійкі за високих температур. Необхідно відмітити, що метали або їх сплави мають невеликі значення Z , тому такими матеріалами можуть бути напівпровідники на основі телуру, як Bi_2Te_3 (для них $Z = 1 \dots 3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$), або PbTe ($Z = 0,5 \dots 2 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$), які можуть працювати в діапазоні температур $200 \dots 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Однак недоліком цих матеріалів є їх невисока термічна стійкість – температура плавлення Bi_2Te_3 дорівнює $584 \text{ }^\circ\text{C}$, а PbTe – $922 \text{ }^\circ\text{C}$. Це обмежує можливості їх використання.

В перспективі необхідно провести дослідження з метою створення нових термоелектричних матеріалів, які би мали високі значення таких важливих характеристик:



- коефіцієнт теплопровідності. $[\lambda] - \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$;
- електропровідність (величина обернена питомому електроопору). $[\sigma] - \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
- коефіцієнт Зеебека (коефіцієнт термоЕРС). $[\alpha_z] - \text{мВ}/\text{К}$;
- термоелектричний показник якості. $[Z] - \text{град}^{-1}$;
- термоелектрична добротність $Z \cdot T$ (критерій Іоффе), безрозмірна величина.

Підсумовуючи викладене, можна зробити висновок, що існують три різні способи управління ефективністю термоелектричних генераторів:

- 1) вибором матеріалів, які забезпечують високе значення добротності Z ;
- 2) вибором геометричних параметрів, які відповідають мінімальному значенню добутку $\Lambda \cdot r$ (де Λ – загальна теплопровідність провідників – $\Lambda = (f_1 \cdot \lambda_1) / l_1 + (f_2 \cdot \lambda_2) / l_2$, а r – їх внутрішній опір). Цей мінімум досягається у випадку коли $\Lambda \cdot r = \left(\sqrt{\lambda_1 / \sigma_1} + \sqrt{\lambda_2 / \sigma_2} \right)^2$;

- 3) вибором відповідного опору зовнішнього навантаження, відносно до внутрішнього опору пристрою, тобто вибором оптимального значення параметра m .

Термоелектричний ефект Зеебека використовується у вимірювальній техніці: найбільш поширені прості прилади для вимірювання різниці температур – термопари, які представляють собою термоелектричне коло, в якому виникає термоЕРС, якщо спайки знаходяться при різних температурах. Вимірявши термоЕРС і знаючи температуру однієї із спайок термопари, можна визначити температуру середовища, в якому розміщена друга спайка (зрозуміло, що для цього необхідно знати коефіцієнт α_z , значення якого визначають попереднім градуванням).

Основні переваги термопар як вимірювачів температури:

- простота конструкції та виготовлення і надійність в експлуатації;
- малі розміри, що дозволяє виконувати вимірювання температури в точці;
- низька теплоємність;
- швидке встановлення теплової рівноваги, тобто мала інерційність вимірювань;
- висока точність вимірювання (до $0,01$ градуса).

До недоліків термопар можна віднести їх низьку чутливість із-за невеликої термоЕРС, особливо в області низьких температур; необхідність мати реперну температуру для неробочої спайки, від сталості якої залежить точність вимірювання.

Термоелектричний ефект в принципі може бути використаний і для отримання електроенергії. Вперше питання про створення термоелектричного генератора поставив у 1885 році англійський фізик Дж. Уільям Релей (1842–1919). Однак довгий час ця ідея не реалізовувалась внаслідок того, що відомі на той час термоелектродні матеріали дозволяли створювати термоелектричні генератори з досить низьким термічним к.к.д. (2–3 %). У 1929 році радянський фізик, академік Абрам Федорович Іоффе (1880–1960), акцентував увагу на значну перспективу для використання з цією метою напівпровідникових термоелектродів. Подальші його роботи, а також його послідовників, повністю підтвердили це припущення. Незважаючи на порівняно невисокий к.к.д. ($\approx 12\text{--}18\%$), термоелектрогенератори є досить зручними, завдяки простоті будови, відсутності рухомих деталей та компактності і саме вони отримали досить широке застосування.

Ще більш перспективними є термоелектродні матеріали на основі боридів та карбідів. Використання цих матеріалів дозволяє створювати термоелектрогенератори з к.к.д. у межах до 15...20 %, але на сьогодні напівпровідники цього типу досліджені ще недостатньо.

З іншого боку, особливо слід відмітити доцільність використання термоелектрогенераторів у поєднанні з джерелами теплоти порівняно низького температурного потенціалу, стосовно яких термічний к.к.д. звичайного паросилового циклу дуже низький. З цієї точки зору розрізняють такі види термоелектрогенераторів:

1. **Паливні** – використовують теплоту від спалювання органічного палива (природний газ, нафта, вугілля) і теплоту від горіння піротехнічних сумішей.
2. **Радіоізотопні** – працюють на теплоті, отриманій від розпаду ізотопів (розпад неконтрольований і робота їх визначається періодом напіврозпаду).
3. **Атомні** – за рахунок теплоти атомного генератора (уранові, плутонієві, торієві). Як правило, тут термоелектрогенератор виступає другим або третім ступенем перетворення.
4. **Сонячні** – на теплоті від сонячних колекторів (дзеркал, лінз, теплових труб).
5. **Утилізаційні** – працюють на енергії з будь-яких джерел, які виділяють так звану теплоту скидання (вихлопні та пічні гази), промислові вентиляційні відходи тощо.

Унікальні властивості термоелектричних джерел енергії, а саме відсутність рухомих частин, можливість використання низькопотенціальної теплоти, повна екологічна чистота і виключна зручність в управлінні, визначили їх однозначні переваги у використанні в якості автономних джерел енергії. Ці генератори можна використовувати на космічних об'єктах, в медицині, в морських навігаційних системах, на газопроводах, інформаційних технологіях та в багатьох інших галузях.

Висока надійність і простота конструкції термоелектричних генераторів роблять їх застосування незамінним у випадках, коли можливість тривалої роботи генератора без обслуговування, без зміни палива, без втрати потужності є більш важливим ніж його к.к.д. Тому термоелектрогенератори застосовують:

- 1) в електричних модулях космічних кораблів, які знаходяться на орбітах достатньо віддалених від Сонця, де фотоелектричні перетворювачі вже неефективні;
- 2) у налагоджувальних циклах стаціонарних електростанцій;
- 3) як електрогенератори для нафтовидобувних станцій (включно з морськими платформами);
- 4) як джерело електроенергії, необхідної для відкриття клапанів у паливних газо-нагрівних системах. Після загорання розпалювального факела, термоелектричні генератори починають виробляти електроенергію, яка подається на механізми відкриття головного клапана подачі газу;
- 5) як аварійні джерела електроенергії широкого діапазону використання.

Ще однією сферою застосування термоелектрики є створення холодильних машин. Це пов'язано з екологічними проблемами, які викликають традиційні холодильні машини (порушення озонового шару від фреонових викидів, парниковий ефект в атмосфері і т.д.).

Термоелектрохолодильники – це принципово новий клас виробів – вони безшумні, в них відсутня вібрація, виключна надійність, можливість достатньо швидкого охолодження, висока точність регулювання, відсутність потреби у технічному обслуговуванні тощо.

Колосальною перевагою термоелектрогенераторів є їх надзвичайно мала маса, особливо якщо врахувати, що вона включає в себе не тільки генератор, але і “паливо”, необхідне для їх тривалого функціонування.

Саме тому за прогнозами спеціалістів, термоелектрогенератори – один з перспективних напрямів нетрадиційної відновної енергетики.

17.3. Цикл термоелектронного перетворювача

Основною причиною низьких значень термічного к.к.д. термоелектрогенераторів є незворотний характер процесу перенесення теплоти від гарячого джерела до холодного із-за теплопровідності термоелектродів. Суттєво знизити ці втрати і за рахунок цього підвищити коефіцієнт добротності Z поки що не вдається. Саме тому, підвищений інтерес викликають термоелектронні (термоемісійні) перетворювачі, які можна розглядати як термоелектрогенератори, в яких гаряча і холодна спайки розділені між собою деяким вакуумним проміжком. Наявність цього проміжку виключає можливість перенесення теплоти теплопровідністю, а електричний струм у колі підтримується за рахунок емісії електронів – явища випускання електронів з поверхні твердих тіл або рідин.

Розрізняють декілька типів емісії:

- **термоелектронна** – виникає в твердому тілі внаслідок нагріву його поверхні;
- **електростатична (автоелектронна)** – обумовлена наявністю біля поверхні тіла дуже сильного електричного поля. Додаткової енергії електронам при цьому не надається, однак за рахунок зміни форми потенціального бар'єра, вони набувають здатності покидати поверхню тіла;
- **фотоелектронна** – виліт електронів з речовини під дією падаючого на її поверхню зовнішнього електромагнітного випромінювання, іноді її називають холодною емісією;
- **вторинна електронна** – випускання електронів поверхнею твердого тіла при її бомбардуванні зовнішнім потоком первинних електронів;
- **іонно-електронна** – випускання електронів поверхнею металів при їх бомбардуванні іонами;
- **вибухово-електронна** – випускання електронів в результаті локальних вибухів мікроскопічних областей поверхні твердого тіла;
- **кріогенно-електронна** – випускання електронів ультрахолодними, охолодженими до критичних температур поверхнями. Явище поки що малодосліджене.

У нашому випадку будемо розглядати тільки термоемісійне перетворення теплової енергії в електричну, нехтуючи особливостями явища, пов'язаного з іншими видами емісії.

Принцип дії термоелектронного (термоемісійного) перетворювача заснований на властивості металу в нагрітому стані випускати (емітувати) зі своєї поверхні електрони. Відкрита Томасом Едісоном у 1883 році термоелектронна емісія знайшла практичне застосування тільки в XX столітті – перший термоемісійний перетворювач теплової енергії в електричну був продемонстрований у 1956 році.

Пояснимо основні терміни, які будуть використовуватися в подальшому. Зазвичай в інженерній електроніці під терміном “анод” розуміють позитивний електрод, а під тер-

міном “катод” – від’ємний. Але це не досить точно. В перекладі з грецької $\pi\upsilon\omicron\delta\omicron\varsigma$ та $\pi\acute{\alpha}\pi\omicron\delta\omicron\varsigma$ – позначають “дорога вгору” і “дорога вниз”, відповідно. Стосовно до електротехніки ці слова позначають просто напрям “в” і напрям “з” приладу (розуміючи умовний напрям руху електричного струму). Таким чином, у термоелектронному перетворювачі анодом виступає електрод, через який струм поступає в пристрій, а катодом – електрод, через який він витікає. Тому можна було би подумати, що анод дійсно є електродом, який під’єднаний до плюсової клеми джерела напруги. Але в гальванічній батареї електричний струм умовно витікає з позитивного електрода, який при цьому називають катодом. Тому, щоб виключити цю невизначеність і спростити термінологію, для термоemisійних пристроїв часто застосовують такі терміни: “емітер” електронів – для катода і “колектор” – для анода. З точки зору термодинаміки, емітер – це верхнє джерело теплоти, а колектор – поглинач теплоти або нижнє джерело.

Як відомо з фізики, у металі є вільні електрони, але вихід їх за межі металу не дозволяє наявність потенціального бар’єра, величина якого дорівнює різниці енергій електрона за межею металу і всередині нього (енергії Фермі). Для того, щоб перебороти цей бар’єр і вивести електрон з металу у зовнішнє середовище, необхідно затратити певну роботу, яку називають **роботою виходу**.



Мінімальна енергія, що необхідна для виходу електрона з поверхні металу або напівпровідника і яка виступає деяким аналогом теплоти випаровування, називається роботою виходу.

Робота виходу відрізняється для різних речовин і є достатньо великою – від одного до декількох електрон-вольт. У таблиці 17.2 наведені основні термоemisійні властивості деяких матеріалів, що найбільш часто використовують у термоелектронних приладах.

Таблиця 17.2 – Властивості деяких термоелектронних емітерів

Назва матеріалу	Робота виходу ϕ_0 , еВ	Става емісії A , А/м ² град ²	Температура точки плавлення, К	Температурний коефіцієнт, еВ/К
Платина Pt	5,12–5,93	320,0	2045	0,000114
Нікель Ni	5,04–5,35	300,0	1726	0,000120
Хром Cr	4,50	480,0	2130	0,000079
Вольфрам W	4,32–5,22	600,0	3683	0,000060
Молибден Mo	4,36–4,95	550,0	2890	0,000067
Тантал Ta	4,00–4,80	550,0	3269	0,000067
Торій/вольфрам	2,63	30,0	–	–
Окис барію + окис хрому	1,03	0,1	–	0,000318
Цезій Cs	2,14	–	302	0,000810

Відношення роботи виходу до заряду електрона визначає потенціал (напругу) який має те саме числове значення, що і робота виходу, виражена в електрон-вольтах. Хоча це і не зовсім точно, під роботою виходу в подальшому будемо розуміти і енергію, і потенціал, як це прийнято в більшості областей електроніки.

Робота виходу залежить від природи поверхні емітера. Якщо робота виходу з поверхні гарячого емітера більша, ніж з поверхні холодного колектора, то їх різниця може бути виділена на зовнішньому навантаженні, в якості електроенергії. Так, якщо робота виходу емітера дорівнює 3 еВ, а колектора – 2 еВ, то напруга на зовнішньому опорі буде 1 В.

Електрони, які вилітають з емітера, акумулюються колектором доти, поки забезпечується їх стікання, а це можливо тільки при організації зовнішнього кола з певним опором, через яке буде проходити електричний струм, виконуючи корисну роботу. Енергія, яка буде виділятися в зовнішньому колі, у кінцевому підсумку зв’язана з нагрівом емітера,

тобто термоемісійний перетворювач виступає в якості теплової машини. І хоча його коефіцієнт корисної дії обмежений к.к.д. циклу Карно, перетворювач має низку переваг, а саме:

1) він виробляє безпосередньо електричну енергію, а не механічну, як це властиво іншим тепловим машинам;

2) працює за високих температур а, отже, і відповідно з великим значенням к.к.д. циклу Карно;

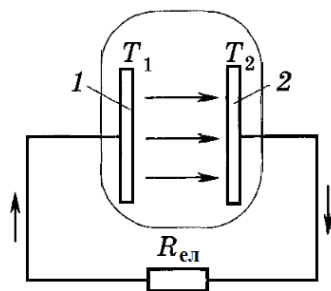
3) використовує високотемпературну теплоту, що сприяє спрощенню конструкції поглиначи теплоти і дає можливість використовувати його як машину верхнього рівня (додатковий пристрій до звичайної теплової машини);

4) працює за високої щільності енерговиділення, що забезпечує компактність конструкції і дозволяє обмежити витрату дорогих конструкційних матеріалів;

5) працює за низьких тисків і за відсутності рухомих частин.

Для кращого розуміння принципів роботи термоемісійних перетворювачів необхідно розглянути окремо два основних процеси, які супроводжують їх функціонування, а саме: а) теплова емісія електронів з поверхні твердого тіла; б) перенесення емітованих електронів через міжелектродний простір.

На якісному рівні явище термоелектронної емісії легко зрозуміти. У металах або напівпровідниках, за температури вище абсолютного нуля, вільні електрони знаходяться у стані хаотичного руху, а їх функція розподілу за швидкостями виступає функцією температури. За достатньо високих температур окремі електрони набувають енергії, якої вистачає для того, щоб подолати сили, які утримують їх у твердому тілі. Однак, недостатньо щоб електрони мали енергію, більшу енергії вильоту, вони також повинні мати саме надлишок кінетичної енергії, яка зв'язана з компонентою швидкості, нормальної до емітуючої поверхні, і завдяки тунельному ефекту електрони можуть покинути тіло.



17.4 – Схема термоемісійного перетворювача

Термоелектронний перетворювач найпростішої форми складається з двох металевих поверхонь, які розділені вакуумним проміжком (рис. 17.4). На поверхні емітера 1 (катод) підтримується температура T_1 , а поверхня колектора 2 (анод) має температуру T_2 , причому $T_1 > T_2$. Джерело теплоти може мати будь-яку природу – полум'я, концентроване сонячне випромінювання, за рахунок ядерного розпаду тощо.

Геометрія пристрою впливає на його роботу, тому обмежимося найпростішою конфігурацією – два паралельні плоскі електроди.

Внаслідок різниці температур від емітера до колектора буде переходити більше електронів, ніж у зворотному напрямі. Процес на емітері можна умовно розглядати як “випаровування”, а на колекторі – як “конденсацію” електронів (при конденсації буде виділятися теплота). Якщо замкнути пластини на зовнішній опір, то в ланцюгу виникне електричний струм. Якщо електрони, що випускаються емітером вільно розсіюються в навколишньому розрідженому об'ємі, то щільність емісії експотенціально залежить від роботи виходу і визначається формулою Річардсона–Дешмана, яка виведена теоретично на основі квантової статистики для електронного газу:

$$j = A \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0}{k_B T}\right), \text{ А/см}^2, \quad (17.32)$$

де $A = 120,4 \text{ А/см}^2 \text{ К}^2$ – постійний множник (термоемісійна стала, яку іноді називають постійною Зоммерфельда і яка теоретично має бути однаковою для всіх металів);

T – температура емітера за абсолютною шкалою Кельвіна; ϕ_0 – робота виходу електронів; k_B – стала Больцмана.

Таку назву рівняння (17.32) отримало на честь англійського фізика Оуена Уїлланса Річардсона (1879–1959), який за свої роботи в області термоелектронної емісії отримав у 1928 році Нобелівську премію з фізики, та американського вченого Саула Дешмана.

Необхідно відмітити, що цю формулу Річардсон вивів у 1901 р. на основі класичного представлення про природу твердого тіла, а доповнив її Дешман у 1923 р. – на основі квантових постулатів.

Щільність струму термоемісії характеризує емісійну здатність катода, яка залежить від його природи та температури. З формули (17.32) випливає, що зниження роботи виходу різко підвищує емісію електронів з твердого тіла, наприклад, при $T = 1160$ К, тобто при $k_B T = 0,1$ еВ, зниження роботи виходу з 3 еВ до 1 еВ приводить до зростання щільності струму насичення j майже в $5 \cdot 10^8$ раз.

Робота виходу для різних матеріалів змінюється в межах від 1 еВ до 5 еВ та суттєво залежить від стану поверхні електродів. Унаслідок різниці температури від катода до анода буде виходити більше електронів, ніж в зворотному напрямі. У випадку, якщо електрони, емітовані катодом, накопичуються на аноді, робота виходу ϕ_0 вже не буде забезпечувати попадання електронів з катода на анод, так як необхідно долати додаткову різницю потенціалів V_a , що виникає між пластинами. Позначимо роботу виходу для емітера символом ϕ_1 , а для колектора – ϕ_2 . Зі схеми розподілу потенціалів між ними (рис. 17.5, а) випливає, що потенціальний бар'єр для електронів катода дорівнює сумі $\phi_2 + V_a$, тому щільність струму між катодом та анодом буде визначатися виразом:

$$j_k = AT_1^2 \exp\left(-\frac{\phi_2 + V_a}{k_B T_1}\right) = AT_1^2 \cdot e^{\frac{-\phi_1}{k_B T}} \cdot e^{\frac{-\Delta}{k_B T_1}}, \quad (17.33)$$

де $\Delta = \phi_2 + V_a - \phi_1$ (індекси знизу: “к” – катод, “а” – анод); e – основа натурального логарифма ($e \approx 2,718$). Оскільки $\Delta > 0$, то величина $e^{-\Delta/k_B T_1}$ показує, яка частка електронів, що переборює потенціал ϕ_1 , досягає анода.

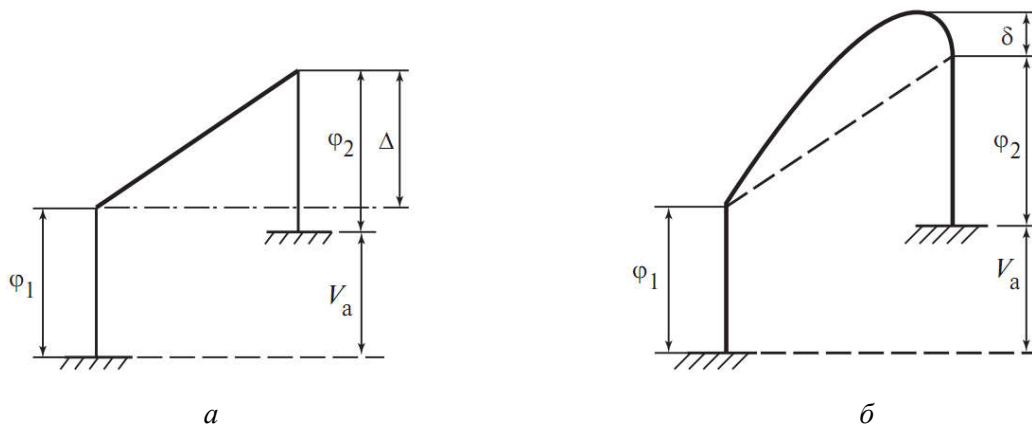


Рис. 17.5 – Розподіл електричного потенціалу між пластинами термоемісійного перетворювача

Одночасно зі струмом емісії від катода до анода починає протікати протилежний за напрямом електричний струм, щільність якого визначається виразом:

$$j_a = AT_2^2 \exp\left(-\frac{\Phi_2}{k_B T_2}\right). \quad (17.34)$$

З рис. 17.15, *a* видно, що електронам, емітованим з анода, необхідно проходити потенціальний бар'єр, що дорівнює тільки роботі виходу Φ_2 .

Через малу щільність електронів у міжелектродному просторі густина протилежно направлених струмів j_k та j_a не виявляє помітної протидії одна до іншої. Відповідно до закону електричного кола для постійного струму (закону Кірхгофа) сила результуючого струму j дорівнює різниці сил протилежно направлених струмів, тобто:

$$j = j_k - j_a \quad (17.35)$$

або

$$j = A \cdot T_1^2 \exp\left(-\frac{\Phi_2 + V_a}{k_B T_1}\right) - A \cdot T_2^2 \exp\left(-\frac{\Phi_2}{k_B T_2}\right). \quad (17.35, a)$$

Якщо f_Σ – площа поверхні анода і катода, то сила струму у ланцюгу термоелектронного перетворювача буде визначатися виразом $I = j f_\Sigma$, а корисна робота, дорівнює електроенергії, яка поглинається зовнішнім споживачем і визначається за формулою:

$$L_u = I^2 R_{\text{ел}} = I \cdot V_a. \quad (17.36)$$

У реальних термоемісійних перетворювачах, розподіл потенціалів в зазорі між емітером і колектором суттєво відрізняється від лінійного (див. рис. 17.5, *a*), внаслідок виникнення в зазорі так званого **просторового від'ємного заряду**, який формується електронною “хмариною”, що знаходиться в ньому. За наявності цього заряду, розподіл потенціалів зазвичай має вигляд, наведений на рис. 17.5, *б*. У цьому випадку потенціальний бар'єр ще більше зростає (на величину позначену на рисунку через δ), що природно призводить до зменшення струму j .

Просторовий заряд значно зменшує ефективність термоемісійних перетворювачів, тому однією з основних задач при їх розробці є всебічне зниження його величини. Це досягається двома способами: за рахунок зменшення зазору між катодом і анодом (в експериментальних зразках зазор має розмір до 0,1 мм, але виготовляти такі пристрої з великою площею електродів досить складно) або за рахунок зміни схеми перетворювача (у пристрій вводять позитивні іони парів цезію, які компенсують просторовий заряд). Оскільки вони конденсуються на більш холодній поверхні колектора, то робота виходу останнього зазвичай близька до роботи виходу цезію, що відповідає величині 1,81 eV).

Термічний к.к.д. термоелектронного перетворювача підраховується звичайним способом:

$$\eta_t = \frac{L_u}{Q_1}, \quad (17.37)$$

де L_u – електроенергія, віддана зовнішньому споживачу; Q_1 – кількість теплоти, відведеної від гарячого джерела до колектора.

Величина Q_1 складається з теплоти, затраченої на забезпечення емісії електронів з поверхні емітера (тобто на “випаровування” електронів) та теплоти, що передається випромінюванням від емітера до колектора.

Розглянутий термоелектронний генератор, що виконаний за принципом перетворення теплоти в енергію електричного поля, не відрізняється від теплового двигуна. Тому

термічний к.к.д. розглянутого перетворювача завжди менший, ніж к.к.д. циклу Карно. Навіть за температур емітера в межах 1100–1200 °С, к.к.д. термоемісійних перетворювачів становить 6–18 %. Однак, простота їх конструкції, компактність та мала маса роблять їх перспективними для подальшого застосування.

Найбільш добре вивченими виступають вакуумний, квазівакуумний та дифузний режими термоемісії. Для дугового режиму емісії на сьогодні поки що відсутня прийнята теоретична модель і неможливе здійснення керованого експерименту, хоча цей режим є одним з найбільш перспективних для промислового використання.

Термоемісійні прилади, які колись були “серцем” електроніки, все ще займають у ній значне місце. Термоемісійна електроніка є основою радіоламп, які використовують у більшості надпотужних радіо- та телепередатчиків, електронно-променевих трубках осцилографів, у телевізійних і комп’ютерних моніторах. Термоемісійні процеси відіграють суттєву роль у роботі більшості електронних ламп мікрохвильового діапазону, таких як клістри, магнетрони та лампи з біжучою хвилею. Термоемісійні процеси можна ефективно використовувати для нанесення тугоплавких матеріалів на поверхню деталей тертя, надпровідних плівок у вузлах прискорювальної електронної техніки, а також для отримання нанокристалічних покриттів.

Ще одним варіантом використання явища термоемісійного перетворення енергії є генерація електроенергії для використання у полярних районах, під водою та в космосі.

Термоелектронні перетворювачі в останні роки привертають пильну увагу у зв’язку з розвитком техніки високотемпературних ядерних реакторів. Справа в тому, що найбільш придатним гарячим джерелом енергії теплоти для цих перетворювачів є тепловиділяючі елементи (твели). Розрахунки показують, що маса і габарити такої атомної електростанції найбільш оптимально підходить для використання її на космічних об’єктах для живлення бортової апаратури та електродвигунів. Крім цього, ядерні реактори на космічних апаратах використовують у випадках, коли необхідну кількість енергії неможливо отримати іншими способами, до прикладу, за допомогою сонячних батарей або ізотопних джерел.

Першим у світі такий агрегат був запропонований в колишньому СРСР (1970 р.) – “Топаз”, потужністю до 10 кВт. Перший реальний зразок перетворювача був запущений у космос у 1987 р. на супутнику “Космос 1818” і пропрацював біля півроку. Загальна кількість об’єктів з аналогічними генеруючими установками, які були виведені у космос, становило 32 апарати, хоча останнім часом роботи з їх розробки призупинені. На сьогодні їх розрахунковий ресурс – біля 20 років, за відносно невеликого к.к.д. (10–15 %).

Види термоелектричних (термоемісійних) перетворювачів як енергетичних установок, що встановлювалися на космічних апаратах:

1. SNAP – перший американський термоелектричний генератор-реактор, який був запущений 3 квітня 1965 р. Теплова потужність реактора становила 40 кВт, а електрична – не перевищувала 650 Вт. Успішно пропрацював 43 дні, але в цілому виявився недостатньо вдалим дослідом, оскільки його робота супроводжувалася чисельними високовольтними пробоями, що порушили роботу бортової апаратури. Крім цього, із-за помилкової команди були скинуті деталі захисного огороження реактора, що призвело до його незворотного глушення.

2. “Ромашка” – радянський термоелектричний реактор-перетворювач на швидких нейтронах з тепловою потужністю 40 кВт. Термоелектричний перетворювач на кремній-германієвих напівпровідникових електродах був розроблений та виготовлений у Сухумському ФТІ і видавав потужність до 800 Вт. Випробовування агрегату були завершені в середині 1966 р., вже після смерті С.П. Корольова, однак у космосі використаний не був.

3. “Бук” – наступна ядерна енергетична установка, що була запущена в космос 3 жовтня 1970 р. на супутнику радіолокаційної розвідки УС-А – серії радянських супутни-

ків, що входили до складу системи морської космічної розвідки і ціленаправлення “Легенда”. Електрична потужність установки становила 3 кВт при тепловій потужності 100 кВт. Ресурс установки становив 120–130 діб роботи.

4. “Топаз” (“Тополь” або “Топаз-2”) – найбільш вдала ядерна енергетична конструкція з термоемісійним перетворювачем. Вперше виведена на орбіту 2 лютого 1987 р. у складі експериментального апарату “Плазма-А”, що був призначений для зв’язку з торговими та військовими кораблями. Вихідна потужність, залежно від моделей, коливалася в межах від 5 кВт до 6,6 кВт. Розрахунковий ресурс роботи – 1 рік.

17.4. Хімічні джерела струму, паливні елементи та сонячні батареї

На сьогодні людина використовує для своїх потреб в основному хімічну енергію викопного природного палива, яка перетворюється на електроенергію за допомогою паросилових установок, а на механічну – в двигунах внутрішнього згорання. Ці способи конверсії хімічної енергії мають суттєві недоліки: низький коефіцієнт корисного перетворення і великий обсяг шкідливих викидів, значною мірою відповідальних за забруднення зовнішнього середовища. Класичні установки не можуть бути використанні у багатьох областях техніки, наприклад, у системах, які працюють у космосі або в портативних пристроях. Саме тому здійснюються інтенсивні пошуки нових шляхів перетворення енергії.

Одним з найбільш перспективних методів може бути використання хімічних джерел електроенергії – пристроїв прямого перетворення хімічної енергії, до переваг яких необхідно віднести високий к.к.д., безшумність у роботі, нешкідливість, портативність тощо.

При аналізі цих джерел необхідно враховувати взаємозв’язок наступних аспектів:

- 1) механізм генерації електричної енергії у них;
- 2) їх основні характеристики, у т.ч. електричні та експлуатаційні.

У хімічних джерелах енергії утворення електроенергії відбувається за рахунок зменшення вільної енергії струмоутворювальних електричних процесів. Ці процеси є окисно-відновною реакцією, в якій окисник і відновник просторово відділені один від одного. Напівреакція окиснення здійснюється на аноді, а напівреакція відновлення – на катоді. Вивільнені на аноді електрони через зовнішнє електричне коло (електричний опір) потрапляють на катод, де вони витрачаються на відновлення окисника. Іонне перенесення зарядів забезпечується електролітом та розчинником. Регулюючи параметри зовнішнього електричного кола, можна керувати проходженням самодовільної окисно-відновної реакції. Однак, далеко не всі такі реакції можуть бути використані у цих джерелах – складний комплекс електрохімічних, технологічних та економічних вимог суттєво знижує кількість реакцій, які можна застосувати.

Найбільш поширеними активними речовинами анода (від’ємного електрода) виступають такі метали, як: свинець, цинк, залізо, кадмій, магній, літій, які окиснюються до оксидів, гідроксидів і солей. Іноді, з цією метою, використовують водень або гідразін. В якості катода (позитивного електрода) використовують оксиди або гідроксиди металів (PbO_2 , MnO_2 , NiOOH , Ag_2O , HgO), які в процесі струмоутворення відновлюються до металу або оксиду з більш низьким ступенем окиснення. Електрохімічні характеристики найбільш часто застосовуваних активних речовин та їх реакції наведено в таблиці 17.3.

Природа та особливості наведених в таблиці реакцій визначають характеристику хімічного джерела енергії. Як видно з неї, рекордно високі значення питомої енергії реалізуються в системі $\text{H}_2\text{--O}_2$. Але потрібно зазначити, що зберігання цих газів вимагає або громіздких балонів, або використання енергоємної криогенної техніки. Ці обставини зводять нанівець теоретично високі характеристики системи. Тому реально найбільш високі параметри мають літієві (до 555 Вт год/кг) та срібно-цинкові (до 250 Вт год/кг) джерела.

Таблиця 17.3 – Електрохімічні характеристики активних речовин

Активна речовина	Електроліт	Схема електродної реакції	Стандартний потенціал реакції E° , В	Теоретична питома ємність, А год/кг
Від'ємні електроди (аноди)				
Zn	KOH	$\text{ZnO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2e^-$	-1,245	0,82
	NH_4Cl	$\text{Zn}^\circ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763	0,82
Pb	H_2SO_4	$\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2e^-$	-0,359	0,26
	HClO_4	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0,126	0,26
Fe	NaOH	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2e^-$	-0,877	0,96
Cd	KOH	$\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2e^-$	-0,809	0,48
Mg	NaCl	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2,363	2,20
Li	LiOH	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$	-3,045	3,86
H_2	H_2SO_4	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,000	26,59
	KOH	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	0,828	26,59
$\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KOH	$\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-1,160	3,34
Позитивні електроди (катоди)				
PbO_2	H_2SO_4	$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	1,685	0,22
MnO_2	KOH	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-$	0,350	0,31
	NH_4Cl	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,230	0,62
NiOOH	KOH	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	0,490	0,29
AgO	KOH	$\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,607	0,43
HgO	KOH	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098	0,25
CuCl	NaCl	$\text{CuCl} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137	0,27
O_2	H_2SO_4	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229	3,35
Cl_2	ZnCl_2	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358	0,76
H_2O_2	KOH	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0,880	1,58

Практична значущість хімічних джерел струму визначається сукупністю електричних, експлуатаційних та економічних характеристик, якими вони володіють. Від цієї сукупності залежить широта сфери застосування та масштаби промислового виробництва цих джерел.

Найважливіші параметри хімічних джерел струму – **електричні характеристики**, до яких, в першу чергу, відносять:

– **електрорухова сила E** – різниця термодинамічних потенціалів джерела за рівноважних умов, які визначають на основі термодинамічних даних з використанням рівняння Гіббса–Гемгольца. Також вона може визначатися термодинамічними функціями цих електрохімічних процесів, у вигляді рівняння Нернста. За нормальних умов (при $T = 298 \text{ K}$ і $p = 1 \text{ кПа}$) ця величина дорівнює різниці стандартних електродних потенціалів E° катода та анода і наводиться у довідниках (див. табл. 17.3). Електрорухова сила характеризує не стільки саме джерело, скільки електродні реакції, які відбуваються в ньому. Чим вище її значення, тим кращі електричні характеристики джерела;

– **напруга розімкненого кола $U_{\text{рк}}$** – термін, який почав використовуватися останнім часом і за своєю суттю близький до поняття електрорухої сили. Він визначає суму гальванічних потенціалів на межі різних металів зовнішнього електричного кола. Дуже рідко буває, коли $E = U_{\text{рк}}$, частіше – $E > U_{\text{рк}}$. Ця обставина пояснюється або нестехіометричністю активних речовин, або варіаціями складу електроліту;

– **напруга розряду** U_n – напруга розряду за визначеного режиму (заданих певного струмового навантаження та певної навколишньої температури). Це параметр, який визначає основні характеристики джерела. Розрізняють початкову U_n і кінцеву напруги U_k ;

– **розрядна ємність** C – кількість електрики, яку джерело віддає при розряджанні до досягнення заданої кінцевої напруги. Якщо розряд виконують стабілізованим струмом, то ємність визначається як добуток сили струму на тривалість розряду. Ємність залежить від маси реагентів, які знаходяться в джерелі, та ступеня їх перетворення; вона падає при зниженні температури або зростанні розрядного струму.

Існує поняття **номінальної ємності**, віднесеної до чітко регламентованих умов. Номінальна ємність гарантується виробником і майже завжди входить до умовного позначення джерела струму. Одиницею виміру ємності є ампер-година. З точки зору експлуатації хімічного джерела струму його ємність є важливою, але недостатньою характеристикою пристрою. Існують споживачі, для яких необхідні пікові електричні потужності протягом коротких проміжків часу. Яскравим прикладом такого споживача є стартер двигуна внутрішнього згорання. Для запуску двигуна необхідний струм у сотні ампер, яке джерело повинне віддати у зовнішнє коло. Для цього воно повинне мати низький електричний внутрішній опір, який включає **омічну** та **поляризаційну** складові. У процесі розряду джерела повний опір у більшості випадків зростає за рахунок зміни складу поверхневого шару електродів та електроліту, який заповнює пори електродної системи. Величина опору залежить від розмірів та конструкції джерела струму. Зазвичай, чим воно більше, тим нижче його внутрішній опір, і тим більша потужність.

Для порівняльної оцінки хімічних джерел енергії використовують параметр **питомої потужності** – кількості електричної енергії, яка відноситься на одиницю маси або об'єму джерела. Ці величини вимірюються у Вт год/кг або Вт год/дм³, відповідно.

У процесі експлуатації хімічних джерел енергії їх електричні характеристики погіршуються – падає середня напруга розряду, зменшується ємність джерела, зростає внутрішній опір тощо. Тому, другою групою важливих параметрів цих джерел енергії виступають **експлуатаційні характеристики**, до яких відносять:

– **строк служби** або **працездатність джерела** – визначається інтервалом часу, протягом якого воно зберігає свої паспортні характеристики. Стосовно акумуляторів, то їх працездатність часто оцінюють числом **зарядно-розрядних циклів**, які повинна витримувати акумуляторна батарея;

– **збереженість заряду** – це властивість джерела утримувати ємність під час зберігання при розімкнутій зовнішній мережі. Мірою втрати ємності за час зберігання виступає величина **відносного саморозряду джерела**:

$$S_{\tau} = \frac{C_0 - C_{\tau}}{C_0} \cdot 100 \%,$$

де C_0 – ємність джерела в попередньому циклі “заряд–розряд”; C_{τ} – ємність після проходження часу τ за того самого режиму розряду (при розрахунку саморозряду первинних джерел величину C_{τ} порівнюють з усередненою ємністю тої самої виробничої партії).

Саморозряд зазвичай проходить найбільш інтенсивно на початковій стадії зберігання. Причини, які викликають саморозряд, досить різноманітні. Вони пов'язані як з електрохімічними властивостями, так і з конструктивними особливостями джерела. Так, до прикладу, якщо хімічні джерела струму входять до складу батареї і з'єднані послідовно, то можлива втрата ємності за рахунок витоків струму. При цьому замкнуте електричне коло виникає за рахунок появи на торцях струмопровідних містків, які формуються плівкою електроліту або атмосферного конденсату;

– **економічні показники енергії**. Вони також відіграють суттєву роль в оцінці хімічних джерел. Зрозуміло, що вартість електроенергії, яка вироблена ними значно вища порівняно з енергією, що виробляється сучасними гідро- чи теплоелектростанціями. Однак, наявність специфічної ніші для використання робить їх незамінними. Розвиток сучасних електронних приладів, авіаційної, ракетної і космічної техніки потребує не тільки зростання обсягів їх виробництва, але й суттєвого покращення характеристик хімічних джерел струму.

На сьогодні хімічні джерела струму використовують в усіх областях техніки. Кількість елементів та акумуляторів, які виробляються щорічно у світі, визначається мільярдами одиниць. При одночасному їх включенні можна отримати електричну потужність, яка еквівалентна потужності електростанцій нашої планети (біля 10^9 кВт). При цьому, зрозуміло, треба мати на увазі, що на відміну від безперервно працюючих електростанцій, хімічні джерела працюють короткочасно, з перервами. Електроенергія вироблена ними суттєво менша, порівняно з електроенергією, що видається електростанціями.

Історично склався розподіл всіх хімічних джерел електроенергії на три великі групи: первинні, вторинні та паливні елементи (рис. 17.6).



Рис. 17.6 – Схема класифікації хімічних джерел електричного струму

Первинні джерела, у свою чергу, умовно розділені на дві підгрупи. Перша – це гальванічні елементи тривалої експлуатації, серед яких найбільше поширення отримали сольові або лужні системи. У сольових елементах використана система Лекланше, активними речовинами для якої є цинк та двоокис марганцю, а електроліт – водний розчин хлористого амонію. Пізніше хлористий амоній був замінений лугом. Сольові елементи більш прості у виробництві і характеризуються простотою та надійністю. Лужні елементи мають кращі розрядні характеристики, але вони складні за конструкцією і більш трудомісткі у виготовленні. Питомі характеристики лужних елементів приблизно у двічі вищі ніж для сольових елементів такого самого розміру та маси, у міру зростання розрядного струму ця перевага збільшується у п'ять–шість разів.

Останнім часом для первинних джерел використовують високонадійні літій-йодні елементи з твердим електролітом із йодистого літію. Суттєво високі електричні параметри цих джерел дозволяють помітно зменшити їх розміри і масу. Вони відрізняються універсальністю характеристик і знаходяться поза конкуренцією при використанні в кардіостимуляторах, що вживлюють у грудну клітину пацієнта, в системах захисту пам'яті ЕОМ, електронних системах сигналізації, військовій промисловості тощо.

До другої підгрупи відносять так звані резервні елементи. Призначення резервних елементів полягає в тому, що у певний момент часу вони включаються для виконання поставленої задачі. Зазвичай, період вичікування має тривалий термін, тому важливе уникнення контакту електродів з електролітом, щоб запобігти появі корозійних процесів. Для цього електроліт або зберігають в окремій ампулі, яку розбивають в момент включення джерела в електричне коло, або, якщо в якості електроліту використовують розплави солей, то вони знаходяться у твердому стані. Введення в дію джерела з такими солями від-

бувається за рахунок його швидкого розігріву, коли сіль починає плавитись, виконуючи при цьому функції електроліту. Такі джерела називають тепловими або розігрівними.

В основу класифікації хімічних джерел енергії покладені електродні системи. Первинні хімічні джерела допускають лише однократне використання розміщених в них електродних матеріалів. Повністю розряджений первинний елемент до подальшої роботи не придатний. На рис. 17.7 наведені найбільш відомі схеми первинних елементів і батарей.

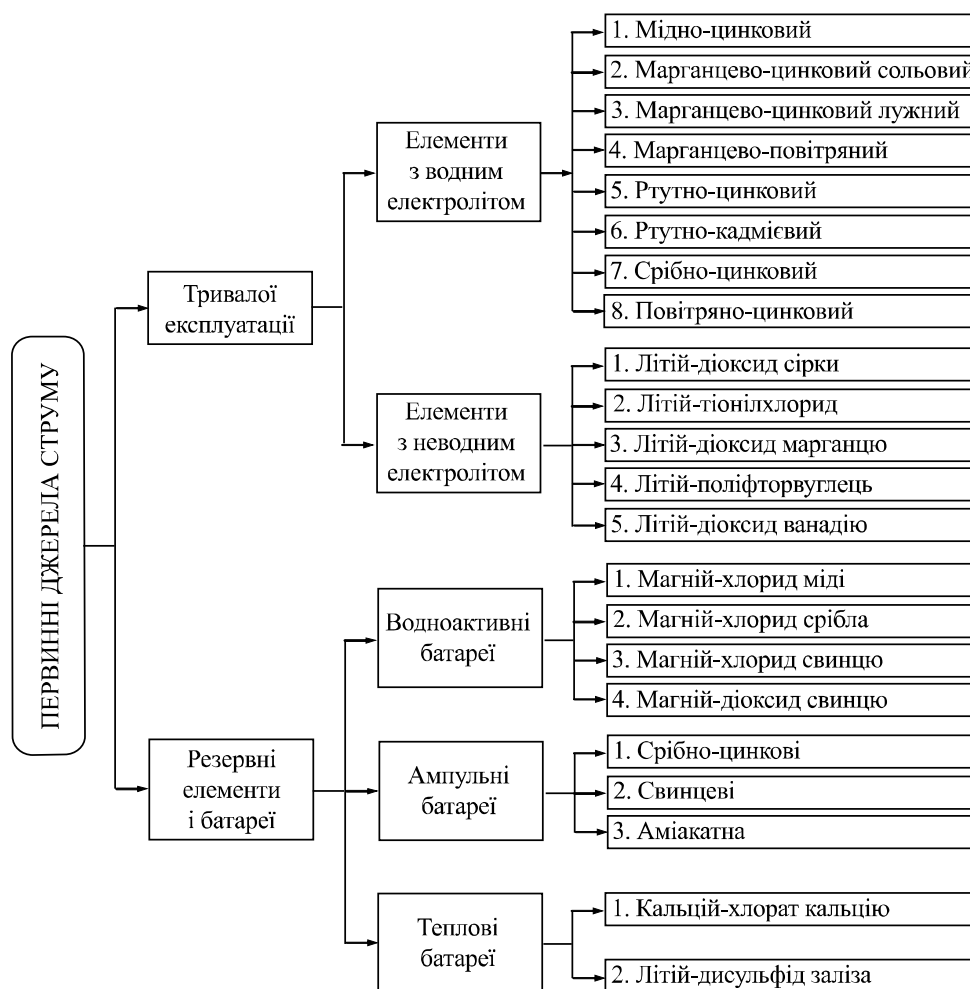


Рис. 17.7 – Класифікація первинних джерел енергії

Працездатність вторинних хімічних джерел струму після розрядження може бути відновлена шляхом зарядки, тобто пропусканням постійного електричного струму через акумулятор у напрямі зворотному тому, в якому проходив струм при розрядженні. Якщо конструктивно і технологічно побудувати джерело таким чином, щоб електроди могли працювати оборотно, то воно може працювати безперервно протягом багатьох циклів. Перевага акумуляторів перед первинними елементами полягає ще в тому, що їх активні речовини (нерідко дорогі) можуть працювати сотні і тисячі раз. Однак, далеко не кожна електродна система, яка використовується в первинних джерелах знаходить застосування в акумуляторах. Так, наприклад, марганцева система (як сольова, так і лужна) не придатна для використання у вторинних джерелах, через незворотність реакцій, які відбуваються на

марганцевому катоді. Спрощена класифікація вторинних хімічних джерел струму, яка побудована за типом застосованого електроліту, наведена на рис. 17.8.

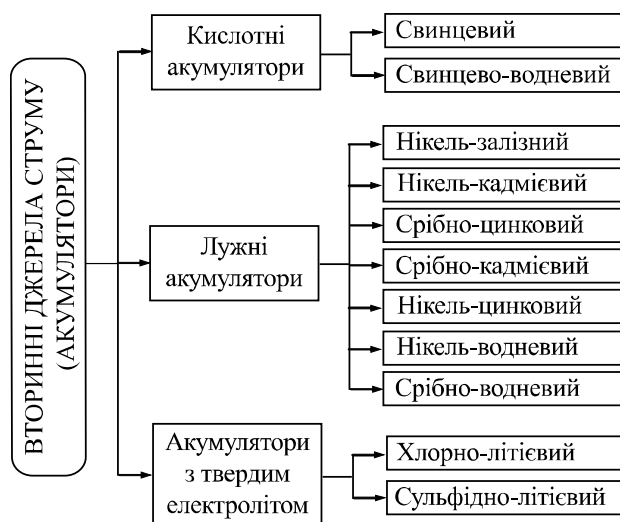


Рис. 17.8 – Класифікація вторинних хімічних джерел електроструму

Паливний елемент (електрохімічний генератор) – це електрохімічний прилад, в якому реагенти поступають до електродів ззовні, в міру їх витрачання, а продукти реакції безперервно відводяться від електродної системи. Запас реагентів може бути як завгодно великим, і теоретично ці пристрої можуть працювати необмежений час. Напруга розряду паливних елементів характеризується виключною стабільністю, а електродні системи – мають низьку поляризованість. Паливні елементи взагалі відносять до первинних хімічних джерел струму, але для їх роботи необхідні різні допоміжні системи, які забезпечують підготовку і підведення реагентів, відведення продуктів реакції, підтримку теплового режиму, зберігання активних речовин тощо. Тому їх відносять до окремого типу хімічних джерел струму і розглядають як електрохімічні генератори.

Принцип дії паливних елементів був описаний у 1839 р. англійським вченим-хіміком Уільямом Гроуе (1811–1896), який встановив, що процес електролізу оборотний, тобто водень і кисень можна об'єднати в молекулу води без горіння, але з виділенням теплоти та електроенергії. Свій прилад, в якому вдалось провести цю реакцію, вчений назвав “газовою батареєю” і це був перший паливний елемент. Він складався з цинкового та платинових електродів, розміщених у розчині сірчаної кислоти і розділених пористою перегородкою. Однак, в наступні 100 років ця ідея практичного застосування не знайшла.

У 1937 році професор Ф. Бекон розпочав роботу над своїм паливним елементом. До кінця 1950 року він розробив батарею з 40 одиниць паливних елементів, яка мала загальну потужність 5 кВт. Цю батарею можна було використовувати для забезпечення енергією зварювального апарату або вантажопідйомника. Вона працювала за високих температур – у межах 200 °C і вище та тисках 20–40 бар. Крім того, батарея була досить масивною.

Ще одним варіантом застосування таких джерел була розробка середньотемпературного електрохімічного генератора з нікелевими двошаровими електродами і потужністю 1,4 кВт, для космічного апарата “Аполлон” (США). Електролітом паливного елемента, який входив в генератор, був 85-процентний розчин КОН за робочої температури 200...260 °C. Напруга, яку він виробляв, становила від 1,1 В до 0,9 В, в інтервалі щільності струму від 0,25 кА/м² до 1,0 кА/м². Кисень та водень зберігали у зрідженому стані в криостатах. Під час

роботи паливного елемента при виробленні 1 кВт год електроенергії утворювалося біля 400 г води, яка використовувалася у системі життєзабезпечення космонавтів.

На сьогодні розроблено декілька різновидностей кисне-водневих паливних елементів – з вільним і матричним електролітом, з капілярною діафрагмою, з іонообмінною мембраною, низько- та середньотемпературні (табл. 17.4).

Таблиця 17.4 – Типи розроблених паливних елементів

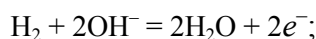
Тип паливного елемента	Реакція на аноді	Електроліт	Реакція на катоді	Температура, °C
Лужний	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	КОН	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	200
З протонно-обмінною мембраною	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e^-$	Протонно-обмінна мембрана	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	80
Метанольний	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^-$	—	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	60
На основі ортофосфорної кислоти	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e^-$	Фосфорна кислота	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	200
На основі розплаву карбонату	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4e^-$	Розплавлений карбонат	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4e^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	650
Твердотільний оксидний	$2\text{H}_2 + 2\text{O}_2^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	Суміш оксидів	$\text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$	1000

Електрохімічні системи, які використовуються у паливних елементах, мають високий термодинамічний к.к.д., причому для деяких з них теоретичний к.к.д. становить більше 100 %. Наприклад, температурні коефіцієнти dE/dT реакцій взаємодії гідрозіну з пероксидом водню та метану з азотною кислотою становлять 0,34 мВ/град та 1,64 мВ/град, що відповідає для них значенням к.к.д. 105 % та 183 %, відповідно. Фактичний к.к.д. значно нижчий, і для кращих зразків паливних елементів він може знаходитися в межах від 50 % до 75 %.

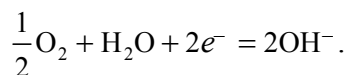
Найбільший розвиток отримали киснево-водневі паливні елементи як найбільш енергоємні та компактні. Розглянемо більш детально їх роботу.

Паливний елемент являє собою електрохімічний прилад, в якому хімічна енергія палива перетворюється безпосередньо в електричну енергію. У якості палива тут використовують рідкі та газоподібні активні речовини, наприклад, кисень та водень. Використання цих речовин визначається їх значною активністю та доступністю, а продукт реакції (вода) легко виводиться із системи. За рахунок підведення енергії ззовні ці речовини в паливних елементах окиснюються і дають електричний струм, тобто відбувається процес, зворотний електролізу води. У схемі з рідким електролітом (див. рис. 17.9, а), наприклад, з розчином КОН, відбуваються наступні реакції:

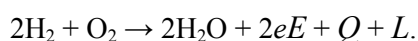
– на водневому електроді 4



– на кисневому електроді 3



Сумарна реакція має вигляд:



Як бачимо, у результаті цих реакцій електрод 4, який пропускає відновник 1 – газоподібний водень, заряджається від'ємно, а електрод 3, що контактує з окисником 2 (газоподібний кисень), заряджається позитивно. Під час замикання зовнішнього кола 6, різниця потенціалів, що утворилася, забезпечує появу електричного струму, а переміщення іонів у рідкому електроліті 5, замикає ланцюг електричного струму.

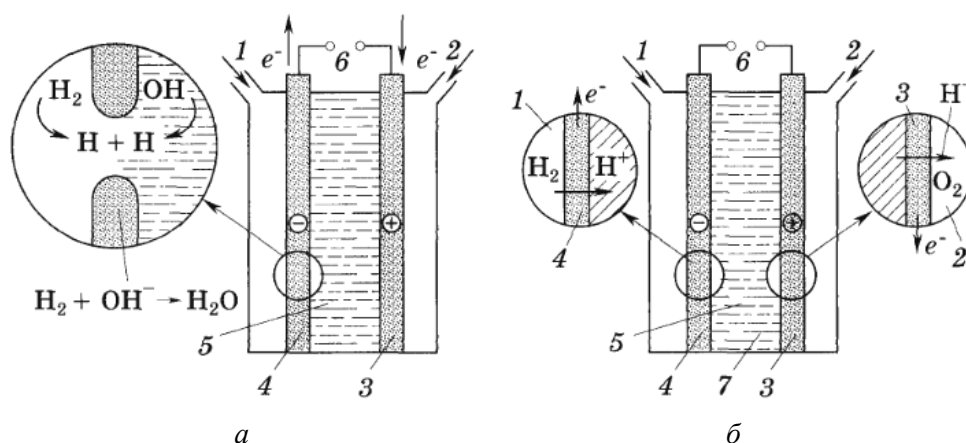


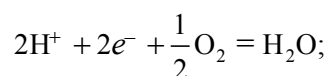
Рис. 17.9 – Схема та принцип роботи паливного елемента

На сьогодні більш розповсюдженими є паливні елементи з твердим електролітом (див. рис. 17.9, б), які працюють при високій температурі (700...1000 °С) і застосовуються в основному для стаціонарних установок, потужністю від 1 кВт і більше. Наявність іонообмінної мембрани 7 (кераміка на базі діоксиду цирконію), що розділяє електроди 4 та 3, і яка пропускає лише іони водню H^+ , але не пропускає його атоми, приводить до здійснення наступних реакцій:

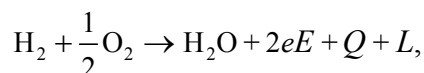
– на водневому електроді 4



– на кисневому електроді 3



а сумарна реакція має вигляд:



тобто практично нічим не відрізняється від сумарної реакції у паливному елементі з рідким електролітом. При цьому, в ході хімічної реакції проходить вивільнення електричної та теплової енергії, і затрачається робота L , яка пов'язана з введенням у пристрій робочих тіл H_2 та O_2 . Робота L саме затрачається, оскільки водень і кисень знаходяться у газоподібному стані, а продукт реакції (вода) – у рідкому.

Розрахунок теплової енергії здійснюється методами хімічної термодинаміки.

Процес, який проходить у паливному елементі вважають зворотним ізобарно-ізо-термічним. Тому, з урахуванням рівняння Гіббса–Гельмгольца, можна записати:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (17.38)$$

Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу $\Delta G_{p,T}$ відповідає роботі переносу електричного заряду $n \cdot \Phi_A$, де n – валентність; $\Phi_A = 96485,3$ Кл/моль – постійна Фарадея. Отже:

$$\Delta G_{p,T} = -n \cdot \Phi_A \cdot E = -96485,3n \cdot E, \quad (17.39)$$

де E – електрорухома сила. Знак “мінус” показує, що позитивне значення електрорухомої сили відповідає зменшенню потенціалу $\Delta G_{p,T}$.

Підставивши рівняння (17.38) у (17.39), отримаємо:

$$\Delta G_{p,T} = -96485,3n \cdot E = \Delta H_{p,T} - 96485,3n \cdot T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (17.40)$$

або

$$E = -\frac{\Delta H_{p,T}}{96485,3} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (17.41)$$

Зміна ентальпії в ізобарному процесі є теплою реакції, тобто $\Delta H_{p,T} = Q_p$. Температурний коефіцієнт електрорухомої сили визначається виразами (17.39) та (17.41), з урахуванням чого:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -\frac{(\partial \Delta G_{p,T} / \partial T)_p}{96485,3 \cdot n}. \quad (17.42)$$

Співвідношення між величинами $\Delta G_{p,T}$ та $\Delta H_{p,T}$ визначає знак похідної $(\partial E / \partial T)_p$. Коли $(\partial E / \partial T)_p = 0$, то $\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T}$, і паливний елемент працює без теплообміну. При $(\partial E / \partial T)_p < 0$, то $\Delta G_{p,T} < \Delta H_{p,T}$, і, відповідно, робота менша теплоти, а надлишок теплоти або віддається в навколишнє середовище, або витрачається на нагрівання пристрою. У випадку, коли $(\partial E / \partial T)_p > 0$, то теплота відбирається з навколишнього середовища ($\Delta H_{p,T} < \Delta G_{p,T}$).

Робота паливного елемента оцінюється **коефіцієнтом ефективності перетворення**, який визначається відношенням напруги елемента до значення електрорухомої сили, при відсутності зовнішнього електричного опору. Напруга на клемі паливного елемента залежить від щільності струму і робочої температури, що визначається експериментально.

Ефективність паливного елемента оцінюють виразом (17.2), де потік підведеної до нього енергії J_E буде визначатися втратою ентальпій хімічних реагентів за одиницю часу:

$$J_E = \frac{1}{\tau} (H_1 - H_2). \quad (17.43)$$

Потік корисної зовнішньої роботи J_L визначається добутком сили струму I на різницю потенціалів ΔE :

$$J_L = I \cdot \Delta E. \quad (17.44)$$

Аналізуючи роботу паливного елемента, можна зробити висновок, що за механізмом перетворення енергії він подібний до гальванічного елемента. Є лише дві відмінності: по-перше, у гальванічному елементі запас активних речовин витрачається у міру його роботи без відновлення, а у паливному елементі активні матеріали безперервно поповнюються за рахунок їх підведення ззовні; по-друге, маємо різний стан активних речовин – у гальванічних елементах використовують тільки тверді речовини, а у паливних – рідкі та газоподібні.

Ще одним способом безмашинного трансформування енергії в електричну є застосування напівпровідникової фотоелементної технології. Її залучення для перетворення світлової (у нашому випадку – сонячної) енергії в електричну отримало значний розвиток завдяки використанню у космічній апаратурі. З часом напівпровідникові фотоелементи знайшли своє місце в енергозабезпеченні інших об'єктів – від побутових до промислових.

Перетворення сонячного випромінювання в електроенергію може здійснюватися двома основними способами – **фототермічним** (перетворення світлової енергії спочатку на теплову, а потім, за необхідності – на електричну) і **фотоелектричним** (пряме перетворення випромінювання в електроенергію). За прогнозами Європейської Асоціації фотовольтаїки (EPIA) сонячна енергетика в майбутньому витіснить нафтову та атомну енергетику. Сьогодні в Європі інтенсивно використовують сонячні фотоелектричні установки, наприклад, за 2012 рік сумарна потужність діючих геліоенергетичних (грец. ηλιος – сонце) установок виросла на 31 ГВт, перетнувши межу в 100 ГВт. Ці установки виробляють стільки ж енергії, як 16 великих теплових чи атомних електростанцій.

Сонячна батарея – це пристрій для безпосереднього перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну енергію. Термін “сонячна батарея” – це розмовна назва сонячного фотоелектричного модуля, який складається з множини окремих елементів, з'єднаних між собою у групу (батарею). В основі її роботи лежить **вентильний фотоефект** – явище виникнення електрорухомої сили (фотоЕРС) при освітленні структури, що скомпонована з різномірних елементів. Складовими цих елементів можуть бути:

- метал і напівпровідник (контакт Шотткі);
- два напівпровідники з різним типом провідності (*p-n*-перехід або валентна зона);
- два напівпровідники, які розрізняються за хімічним складом (гетероструктура).

Вперше явище виникнення електрорухомої сили було встановлено у контактах Шотткі, виготовлених на основі металічної міді та закису міді ($\text{Cu-Cu}_2\text{O}$). Оскільки к.к.д. таких пристроїв становив кілька відсотків, то широкого застосування вони не набули. Практичне застосування сонячні батареї отримали, коли на заміну контактам Шотткі прийшли германієві, а потім кремнієві фотоелементи з *p-n*-переходом, зі значно більшим к.к.д.

В основі вентильного фотоефекта лежать два фундаментальних явища – внутрішній фотоефект і просторовий розподіл різномірних нерівноважних носіїв заряду.



Внутрішній фотоефект – це явище генерації нерівноважних носіїв заряду при опроміненні напівпровідника електромагнітним випромінюванням з енергією квантів достатньої для такої генерації.

Іншими словами – повинна виконуватися порогова умова **червоної межі фотоефекту**, тобто енергія кванта світла має бути більшою деякої характеристичної енергії $h_{\text{п}}\nu \geq \epsilon_{\text{черв}}$, де $h_{\text{п}} = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж с – стала Планка. У випадку власної фотопровідності ця енергія відповідає ширині забороненої зони ($\epsilon_{\text{черв}} = \epsilon_g$), а у випадку домішкової – енергії іонізації домішкового центру ($\epsilon_{\text{черв}} = \epsilon_i$).

Максимальний к.к.д. сонячних батарей можливий тільки у випадку власної фотопровідності, тобто тоді, коли при поглинанні кванта світла відбувається перехід електрона з валентної зони у зону провідності, і виникає пара нерівноважних носіїв заряду – електрон та “дірка” (позитивний іон). Ці нерівноважні носії просторово не розділені і фотоЕРС не виникне, поки вони не будуть рознесені у просторі.

При контакті матеріалів з різною роботою виходу, інжекція електронів завжди відбувається з матеріалу, у якого менша робота виходу, в матеріал з більшою роботою виходу, зокрема, для напівпровідників при утворенні *p-n*-переходу електрони інжектуються із приконтактного шару електронного напівпровідника у приконтактний шар “діркового” напівпровідника. При цьому в *n*-області створюється некомпенсований позитивний об'єм-

ний заряд, утворений іонізованими донорними домішками, а в p -області – від’ємний об’ємний заряд, утворений акцепторами, що захопили інжектовані електрони.

Розглянемо детально процес розділення нерівноважних носіїв заряду на p - n -переході (рис. 17.10, а). При освітленні p -області випромінювання поглинається і в ній генеруються електронно-діркові пари. Оскільки концентрація і тих і інших носіїв максимальна біля поверхні, вони дифундують у глибину до p - n -переходу. Електрони (неосновні носії в p -області) перекидаються контактним полем в n -область, заряджаючи її від’ємно. Для основних носіїв заряду (у нашому випадку це “дірки”) на границі існує потенціальний бар’єр, який вони не можуть подолати і тому залишаються в p -області, заряджаючи її позитивно. Таким чином, електричне поле контакту просторово розділяє нерівноважні електрони та “дірки”, що утворюються під дією світла.

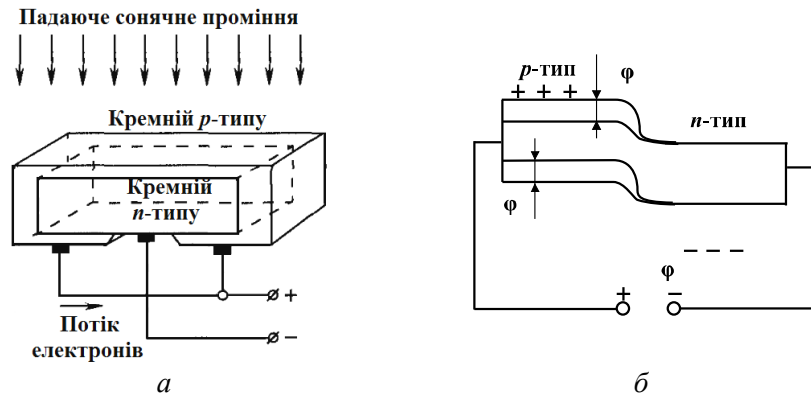


Рис. 17.10 – Конструктивна схема фотоелектричного елемента з p - n -переходом

Попадаючи в n -область, електрони зменшують позитивний об’ємний заряд в ній, а “дірки”, що залишилися в p -області, зменшують об’ємний від’ємний заряд. Це еквівалентно подачі на p - n -перехід прямого зміщення ϕ , що знижує потенціальний бар’єр на величину $e \cdot \phi$, де e – заряд електрона (див. рис. 17.10, б).

Переміщення електронів через p - n -перехід утворює фотострум $-I_\phi$. Оскільки він створюється неосновними носіями, йому надають знак “мінус”. Зниження бар’єра веде до зростання струму основних носіїв, який у фотоелементах називають **струмом витоку**:

$$I_v = I_s \cdot \exp \frac{e \cdot \phi}{k_B \cdot T},$$

де $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана; T – абсолютна температура. Струм від неосновних носіїв визначають за формулою:

$$I_s = \frac{e \cdot D_n \cdot n_p}{L_n} + \frac{e \cdot D_p \cdot p_n}{L_p},$$

де D_n, D_p – коефіцієнти дифузії електронів і “дірок”, відповідно; L_n, L_p – дифузійна довжина носіїв заряду, вона може бути інтерпретована як середня відстань, яку проходять нерівноважні носії заряду до їх рекомбінації з носіями протилежного знаку; n_p, p_n – концентрації неосновних носіїв заряду – відповідно концентрація електронів у зоні провідності p -області та “дірок” – у валентній зоні n -області.

Таким чином, через перехід протікають: а) фотострум $-I_{\phi}$; б) струм основних носіїв I_b ; в) струм неосновних носіїв $-I_s$. Повний струм через p - n -перехід буде дорівнювати:

$$I = I_s \left(\exp \frac{e \cdot \Phi}{k_B \cdot T} - 1 \right) - I_{\phi}. \quad (17.45)$$

У першому наближенні можна вважати фотострум пропорційним освітленості фотоелемента. Максимальна величина фотоЕРС не може бути більшою величини $\Phi_{\max} \approx \epsilon_g/e$. Фактично, в силу прийнятих допущень, вона приблизно складає $2\epsilon_g/3e$. У фотоелементів з кремнію та шириною забороненої зони $\epsilon_g \approx 1$ еВ, вона дорівнює $\Phi_{\max} \approx 600$ мВ; з германію – $\Phi_{\max} \approx 400$ мВ; з арсеніду галію – $\Phi_{\max} \approx 1$ В.

Для отримання великих напруг фотоелементи підключають послідовно один до одного, для отримання великих струмів – паралельно, формуючи таким чином сонячну батарею. Максимальний к.к.д. сонячної батареї при оборотному перебігу процесу буде визначатися виразом:

$$\eta = 1 - T_0 \frac{J_s}{J_E}. \quad (17.46)$$

Якщо прийняти для збереження умови оборотності процесу умову, що температура сонячної батареї практично дорівнює температурі навколишнього середовища T_0 і вважати щільність потоку променевої енергії рівною $J_E = \sigma T^4$, де $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) і за щільності потоку ентропії $J_s = (4/3)\sigma T^3$, то отримаємо:

$$\eta = 1 - T_0 \frac{(4/3)\sigma \cdot T^3}{\sigma \cdot T^4} = 1 - \frac{4T_0}{3T}. \quad (17.47)$$

Температура рівноважного сонячного випромінювання $T \approx 6000$ К. З формули (17.47) випливає досить високе значення термічного к.к.д. – до 94 %, однак у реальних умовах через необоротність процесів передачі променевої енергії, к.к.д. сонячних батарей значно менший (у межах до 30 %).

На сьогодні виробляють фотоелементи наступних типів: 1) кремнієві; 2) на основі складних гетероструктур; 3) тонкоплівкові халькогенідові; 4) аморфні кремнієві; 5) фотохімічні; 6) органічні; 7) багатоплівкові.

Для ефективної роботи сонячних елементів необхідне виконання певних умов:

- оптичний коефіцієнт поглинання активного шару напівпровідника має бути достатньо великим, щоб забезпечити використання більшої частини енергії сонячного світла;
- генеровані при освітленні електрони та “дірки” повинні ефективно збиратися на контактних електродах з обох сторін активного шару;
- елемент повинен мати значну висоту бар’єра в напівпровідниковому переході;
- повний опір сонячного елемента (без опору навантаження) повинен бути малим для того, щоб зменшити втрати потужності (джоулеву теплоту) в процесі його роботи.

Виробництво структур на основі монокристалічного кремнію, які би відповідали цим вимогам, – процес технологічно складний і дорогавартісний. Саме тому найбільше поширення отримали сплави на основі аморфного кремнію (a-Si/H), арсенід галію і полікристалічні напівпровідники. Перші сонячні елементи на цій основі були створені у 1975 р. Оптичне поглинання аморфного кремнію у 20 разів більше ніж кристалічного, тому для ефективного поглинання видимого світла достатньо плівки $\delta = 0,5$ – $1,0$ мкм, замість дорогавартісних кремнієвих підкладок $\delta = 300$ мкм. Крім того, завдяки новим технологіям отримання тонких плівок аморфного кремнію великої площі, стали зайві операції різання, шлі-

фування та полірування. Вироби на основі аморфного кремнію виготовляють за більш низьких температур ($\approx 300^\circ\text{C}$), тому можна використовувати дешеві скляні підкладки, що зменшує витрату кремнію у 20 разів.

Поки що максимальний к.к.д. сонячних елементів на основі аморфного кремнію складає 12 %, що дещо нижче ніж для кристалічних кремнієвих ($\approx 15\%$). Однак не виключено, що з розвитком технологій, к.к.д. цих елементів досягне теоретичної межі в 16 %.

Найбільш прості конструкції сонячних елементів з аморфного кремнію створені на основі структури “метал–напівпровідник” (діод Шотткі). Незважаючи на відносну простоту, їх реалізація досить проблематична – металічний електрод має бути прозорим і рівномірним за товщиною, а всі стани на межі “метал–аморфний кремній” – стабільні у часі. При використанні скляних підкладок на них наносять прозору для світла провідну оксидну плівку з SnO_2 , In_2O_3 або $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$, що дозволяє освітлювати елемент через скло (рис. 17.11, *a*, *б*).

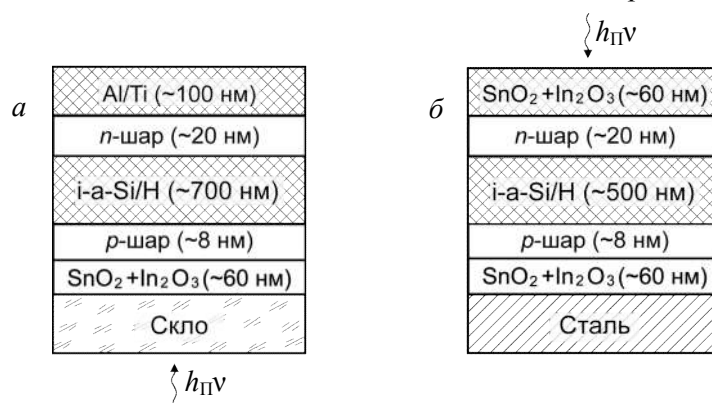


Рис. 17.11 – Типова структура сонячних елементів на основі аморфного кремнію

Дешевизна і простота виготовлення фотоелементів з аморфного кремнію зробили їх найбільш масовими і популярними. Однак є області, де основну роль відіграють інші фактори – високий к.к.д., малі масо-габаритні параметри, стійкість до жорстких зовнішніх впливів тощо. Зокрема, такі вимоги висувають до сонячних батарей космічних апаратів. Ці батареї виготовляють на основі бінарних, потрійних і більш складних напівпровідникових сполук, таких як арсенід галію (GaAs), телурид кадмію (CdTe), діселенід міді–індію (CuInSe_2) тощо (рис. 17.12, *a*, *б*).

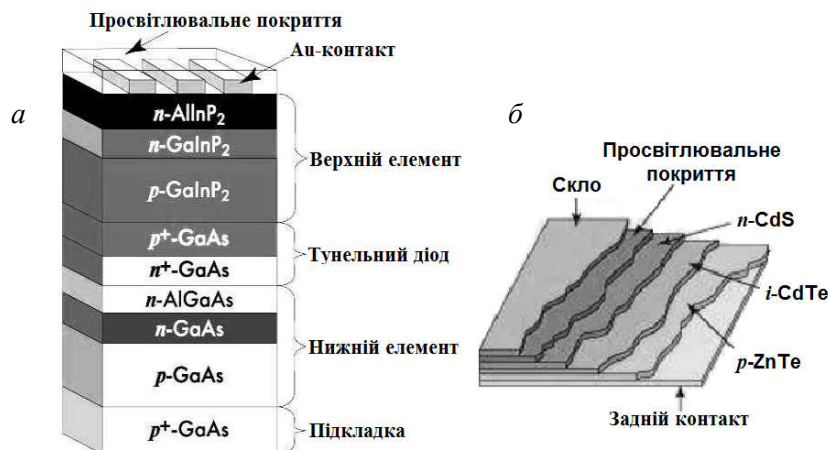


Рис. 17.12 – Сонячні батареї на основі напівпровідникових гетероструктур: *a* – $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$; *б* – $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$

На рис. 17.13 наведені різні варіанти таких батарей для космічних апаратів, з якого видно, що за однакової потужності, більший к.к.д. і, відповідно, менші розміри, мають елементи, виготовлені на основі складних напівпровідникових сполук.

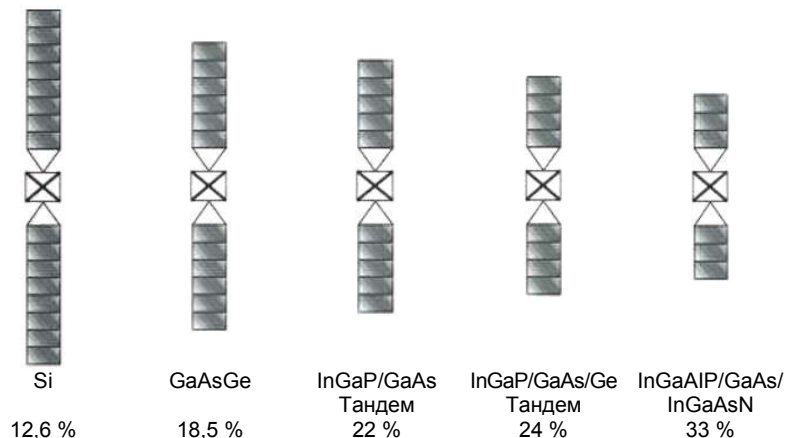


Рис. 17.13 – Порівняння розмірів сонячних батарей для космічних апаратів (цифри внизу – коефіцієнт корисної дії)

Серед сонячних батарей особливе місце займають батареї на основі органічних матеріалів. Мініатюрні джерела енергії такого типу можуть бути вживлені під шкіру людини з метою стійкої роботи пристроїв імплантованих в організм, наприклад, кардіостимуляторів. Така батарея у 15 разів тонша волосини людини і може заряджатися, навіть якщо на шкіру нанесуть сонцезахисний засіб. К.к.д. сонячних елементів на основі діоксиду титану (TiO_2), покритого органічним фарбником, досить високий і становить $\approx 11\%$. Також, до прикладу, для сонячних батарей на контакті Шотткі використовують фталоціанін – органічний напівпровідник p -типу, який має високу фотопровідність у видимій частині спектра та термічну стабільність. Досить перспективним для органічних сонячних батарей на основі гетероструктур є використання фуллерена C_{60} . Фуллерен – молекулярна сполука, що належить до класу алотропних форм вуглецю, напівпровідник з шириною забороненої зони $\sim 1,5$ еВ, що має сильне поглинання у короткохвильовій області сонячного спектра. У цих елементах підкладкою можуть бути полімерні плівки.

Ціни на сонячні батареї, за останні 20 років, знизились у 30–40 разів і продовжують знижуватись, що робить їх використання досить перспективним та рентабельним. Вартість 1 кВт-год електроенергії, виробленої за допомогою сонячних батарей, у 1970 році становила 60 дол., у 1980 р. – 1 дол., сьогодні – 20–25 центів, завдяки чому попит на них щорічно зростає на 25 %. Сучасну екологічно чисту економіку вже неможливо уявити без енергії, отриманої за допомогою безмашинних технологій. Безумовно майбутнє – за джерелами відновної енергії.

17.5. Енергетичні установки з МГД-генераторами

У другій половині XX ст., завдяки розробці методів отримання низькотемпературної плазми та стійких до високих температур конструкційних матеріалів, виникли сприятливі умови для проектування енергетичних установок з магнітогідродинамічними (МГД) генераторами. У низці країн були розпочаті інтенсивні науково-дослідні та конструкторські роботи, направлені на створення МГД-генераторів для теплових електростанцій.

Віднесення МГД-генераторів до установок прямого перетворення теплоти в електроенергію є дещо умовним. Насамперед, у цих генераторах теплота, що виділяється при згоранні палива, витрачається на нагрівання робочого тіла, а воно в свою чергу, розширюючись у соплі, набуває при цьому значної кінетичної енергії, і тільки потім ця кінетична енергія, а також ентальпія, перетворюється в каналі МГД-генератора на електроенергію, тоді як в інших варіантах прямого перетворення, проміжні стадії нагріву та прискорення – відсутні. Тому МГД-генератор більш правильно називати пристроєм безмашинного перетворення теплоти на електроенергію, підкреслюючи цим ту обставину, що на відміну від звичайних турбогенераторів, у МГД-генераторах відсутні рухомі частини. Останнє дозволяє працювати за більш високої початкової температури, яка, як правило, складає 2500–3000 °С, тоді як у парових турбінах вона не перевищує 650 °С, а в газових – 700–800 °С. Ця відмінність є принциповою перевагою МГД-генераторів, яка забезпечує їх ефективність.

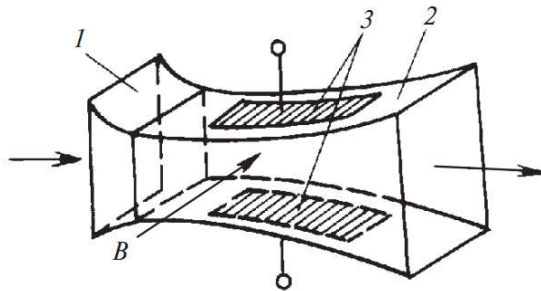


Рис. 17.14 – Принципова схема магнітогідродинамічного генератора

ррюється у розгінному соплі 1, набуваючи досить великої швидкості (≈ 1000 м/с), та надходить у канал 2 генератора, який знаходиться у зовнішньому магнітному полі, яке створюється за допомогою спеціальної магнітної системи 3 і силові лінії B якого перпендикулярні до осі каналу та напрямку швидкості руху потоку газу.

Як відомо з електродинаміки, при перетині провідником силових ліній магнітного поля у цьому провіднику виникає ЕРС, за рахунок формування протилежно направлених потоків носіїв зарядів – вільних електронів і позитивних іонів. Оскільки частково іонізований газ є електропровідним середовищем, то при його русі у магнітному полі також виникає ЕРС і електричний струм, який протікає у напрямі, перпендикулярному до площини, яка проходить через вектори швидкості газу та індукції магнітного поля. У результаті, у робочому об'ємі МГД-генератора генерується електроенергія, яка відводиться з електродів 3, що підключені до зовнішнього навантаження. Таким чином, в МГД-генераторі здійснюється перетворення енергії рухомого робочого тіла безпосередньо в електроенергію, без проміжних перетворень.

Розглянемо детальніше окремі важливі характеристики робочого тіла, що застосовується в енергетичних установках з МГД-генераторами.

Загалом, робочим тілом МГД-генераторів можуть слугувати: а) електроліти; б) рідкі метали; в) плазма. Плазма як робоче тіло може формуватися з продуктів згорання органічного палива; з інертних газів, які мають присадки з лужних металів або їх солей; власне з парів лужних металів, а також з двофазних сумішей парів і рідких лужних металів.

Історично перші МГД-генератори використовували в якості робочого тіла електроліти – електропровідні рідини. Ідея використання рідкого провідника була вперше висунута Майклом Фарадеєм у 1832 р., коли він встановив, що у рухомому провіднику, який знаходиться під дією магнітного поля, виникає електричний струм, однак не зумів виконати

практичну конструкцію, яка б показала працездатність гіпотези. Пізніше, в 1851 р. англійський вчений Уільям Волластон зумів заміряти електрорухомиху силу, індуковану приливними хвилями в Ла-Манші, але відсутність достатніх знань з електрофізичних властивостей рідини довго гальмувало використання цього ефекту на практиці. Крім того, результати наступних досліджень показали, що розігнати потік електроліту до надзвукових швидкостей досить складно, а без цього к.к.д. генератора надзвичайно низький. Тому подальші експерименти здійснювались з високошвидкісними потоками іонізованого газу і, говорячи про перспективи використання МГД-генераторів, необхідно мати на увазі, що мова буде йти виключно про плазмові їх різновидності.

У результаті дослідження розвивалися за двома основними напрямками:

- застосування ефекту індукування ЕРС для визначення швидкості руху електропровідного середовища (наприклад, в електромагнітних витратомірах);
- генерування електричної енергії на основі використання іонізованих середовищ.

Незважаючи на те, що перші патенти на генерування електрики МГД-генератором з використанням іонізованого газу були отримані ще у 1907–1910 роках, запропоновані конструкції на практиці були недосяжні, оскільки не існувало матеріалів, які могли би працювати в газовому середовищі за температури 2500–3000 °С.

Створення конструкцій МГД-генераторів стало можливим тільки після формування нової науки – *магнітної гідродинаміки*, основні закони якої були формалізовані у 1944 році шведським вченим Ханесом Альфвенем при вивченні поведінки космічної плазми. Працездатні МГД-генератори були створені тільки у 1950-х роках, завдяки розвитку теорії магнітної гідродинаміки, фізики плазми, досліджень в області фізики високих температур і появи жаростійких матеріалів, які застосовувалися у ракетній техніці. Джерелом плазми з температурою 2700 °С у першому МГД-генераторі, побудованому в США (1959 р.), був плазмотрон, який працював на аргоні з присадкою лужного металу. Подальші конструкції МГД-генераторів переважно застосовують плазмовий стан речовини.

Як відомо, плазмою називається речовина, яка знаходиться частково або повністю в іонізованому стані. Плазма є нормальною формою існування речовини за температури більше 10^5 К і тому її називають четвертим станом речовини. На рис. 17.15 показана зміна стану різних хімічних елементів залежно від температури.

При збільшенні температури всі хімічні елементи послідовно проходять наступні стани: від твердої або рідкої фази 9, через випаровування 7, дисоціацію 8 та іонізацію 5 до плазми 6, і далі – після завершення іонізації 4, ядерних реакцій 2 і розпаду ядер 3 – до плазми 1, яка складається тільки з протонів та електронів.

Таким чином, плазма складається з позитивно і від'ємно заряджених частинок, а також з нейтральних атомів. Оскільки від'ємний заряд електронів у ній нейтралізується позитивним зарядом іонів, то плазма достатньо великих об'ємів є електрично нейтральною. Для її характеристики використовують поняття *ступеня іонізації*, який характеризує коефіцієнт іонізації: $\alpha = n/N$, де n – кількість заряджених частинок; N – загальне число іонів та атомів.

Плазма має одну визначальну температуру, якщо вона знаходиться в стані повної термодинамічної рівноваги. Така рівновага встановлюється у закритих системах при від-

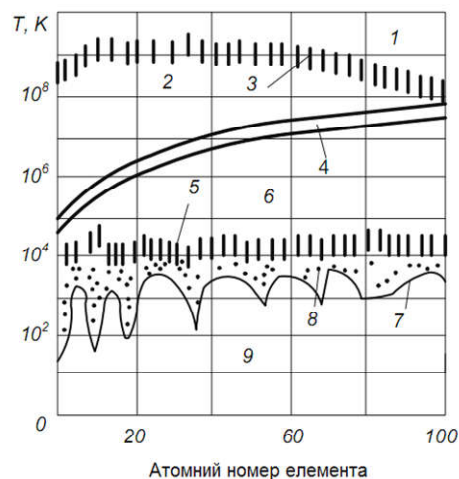


Рис. 17.15 – Зміна стану речовини залежно від її температури

сутності випромінювання. Якщо плазма розміщена в сильному магнітному полі, то вона за своїми властивостями значно відрізняється від незамагніченої плазми, причому ці властивості суттєво розрізняються у різних напрямках (існує так звана анізотропія плазми). Особливо різко анізотропія плазми проявляється в таких процесах, як дифузія, електропровідність, теплопровідність тощо. Кожен з цих процесів оцінюють у двох напрямках – вздовж і поперек магнітного поля. Відмітимо, що магнітне поле не впливає на рух заряджених частинок вздовж нього і значно обмежує їх рух у поперечному напрямі.

Для оцінки впливу магнітного поля на термодинамічні параметри плазми розглянемо систему, у якій магнітне поле H направлене вздовж осі Z , а струм, щільністю j , тече вздовж осі X (рис. 17.16).

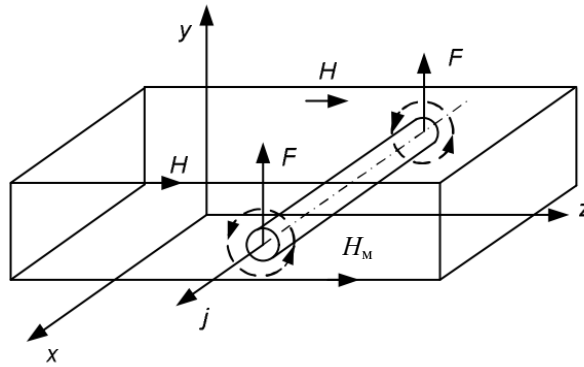


Рис. 17.16 – До визначення впливу магнітного поля на параметри плазми

Якщо магнітне поле буде змінюватись тільки в поперечному напрямі, то на провідник зі струмом буде діяти сила F , що направлена по осі Y , перпендикулярно до векторів напруженості магнітного поля H_M і щільності струму j , величина якої визначається виразом:

$$F = -\text{grad} \left(\frac{H_M^2}{8\pi} \right). \quad (17.48)$$

Отриманий вираз показує, що ця сила направлена в бік зменшення магнітного поля і за своїм видом аналогічна силі тиску. Таким чином, повний тиск і повна внутрішня енергія плазми у магнітному полі визначається з наступних співвідношень:

$$p_{\text{пл}} = p_0 + p_M = p_0 + (H_M^2 / 8\pi), \quad (17.49)$$

$$U_{\text{пл}} = U_0 + \frac{H_M^2}{8\pi \cdot \rho}, \quad (17.50)$$

де p_0 та U_0 – тиск та внутрішня енергія плазми при $H_M = 0$; ρ – щільність плазми.

Якщо допустити, що зміна напруженості магнітного поля пропорційна зміні щільності (тобто $H_M / \rho = \text{const}$), то зміну внутрішньої енергії та ентальпії плазми визначають так:

$$dU_{\text{пл}} = dU_0 + \frac{H_M^2}{8\pi \cdot \rho^2} \cdot d\rho, \quad (17.51)$$

$$dh_{\text{пл}} = dh_0 + \frac{H_M^2}{4\pi \cdot \rho^2} \cdot d\rho. \quad (17.52)$$

Питома потужність МГД-генератора пропорційна провідності робочого тіла, квадрату його швидкості в каналі і квадрату напруженості зовнішнього магнітного поля. З цих співвідношень зрозуміло, що чим більша провідність, температура і потужність магнітного поля, тим вища вихідна потужність генератора. Для газоподібного робочого тіла у діапазоні температури 1800–2800 °С, провідність пропорційна його температурі в 11–13 степені і обернено пропорційна кореню квадратному від тиску. Швидкість потоку в каналі МГД-генератора також змінна в широкому діапазоні – від дозвукової до надзвукової. Збільшення швидкості робочого тіла досягається за рахунок зростання відношення тисків по довжині каналу. Статичний тиск на вході в канал зазвичай приймають близьким до атмосферного, що має певні переваги, які полягають у наступному:

- тиск після дифузора повинен бути достатнім для того, щоб проштовхнути робоче тіло через усі елементи газодинамічного тракту, на крайній випадок до димососа, який розміщений перед димовою трубою;

- зниження тиску в каналі дозволяє підняти електропровідність робочого тіла;

- зниження тиску збільшує параметр Холла, а це визначає схему генератора.

Індукція магнітного поля визначається конструкцією магнітів і обмежується 2 Тл – для сталених магнітів та 6–8 Тл – для надпровідних магнітних систем.

К.к.д. перетворення МГД-генератора визначається відношенням отриманої корисної електричної потужності до ентальпії потоку робочого тіла на вході в канал:

$$\eta_t = \frac{I \cdot U}{h_{\text{вх}}}, \quad (17.53)$$

де I – сила струму; U – напруга; $h_{\text{вх}}$ – ентальпія потоку на вході в канал.

Так як електрична потужність представляє собою роботу, виконану газом, то можна записати $I \cdot U = h_{\text{вх}} - h_{\text{вих}}$, де $h_{\text{вих}}$ – ентальпія потоку на виході з каналу МГД-генератора.

Процес течії робочого тіла можна прийняти адіабатним (k – показник адіабати) і, використовуючи середнє значення теплоємності в діапазоні температур від $T_{\text{вх}}$ (на вході в канал) до $T_{\text{вих}}$ (на виході з каналу), к.к.д. генератора можна записати через співвідношення:

$$\eta_t = \frac{h_{\text{вх}} - h_{\text{вих}}}{h_{\text{вх}}} = 1 - \frac{T_{\text{вих}}}{T_{\text{вх}}} = 1 - \left(\frac{p_{\text{вих}}}{p_{\text{вх}}} \right)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (17.54)$$

Значення ентальпій $h_{\text{вх}}$ та $h_{\text{вих}}$ отримують з виразів:

$$h_{\text{вх}} = \sum \frac{h_{i \text{ вх}} \cdot p_{i \text{ вх}}}{\mu_{\text{вх}} \cdot p_{\text{вх}}}; \quad h_{\text{вих}} = \sum \frac{h_{i \text{ вих}} \cdot p_{i \text{ вих}}}{\mu_{\text{вих}} \cdot p_{\text{вих}}},$$

де $\mu_{\text{вх}} = \sum \mu_{i \text{ вх}} \cdot p_{i \text{ вх}} / p_{\text{вх}}$; $\mu_{\text{вих}} = \sum \mu_{i \text{ вих}} \cdot p_{i \text{ вих}} / p_{\text{вих}}$; μ_i , p_i та h_i – відповідно, молярна маса, тиск та молярна ентальпія компонентів іонізованого газоподібного робочого тіла.

Ентропія газу на вході в канал МГД-генератора визначається виразом:

$$s_{\text{вх}} = \sum \frac{s_i - R \cdot \ln(p_{\text{вх}} / p_0) \cdot p_i}{\mu_{\text{вх}} \cdot p_{\text{вх}}}, \quad (17.55)$$

де s_i – табличне значення ентропії компонентів газу, яке визначають за температури $T_{\text{вх}}$ і віднесене до деякого початкового тиску p_0 (тиск у камері згорання).

Для визначення температури на виході з каналу МГД-генератора можна виходити зі сталості ентропії потоку $s_{\text{вх}} = s_{\text{вих}}$ (за умови рівноважної течії). Це означає, що зміна складу робочого тіла слідує за зміною тиску та температури.

На сьогодні існує значна кількість конструктивних схем магнітогідродинамічних установок, призначених для виробництва електроенергії (рис. 17.17).

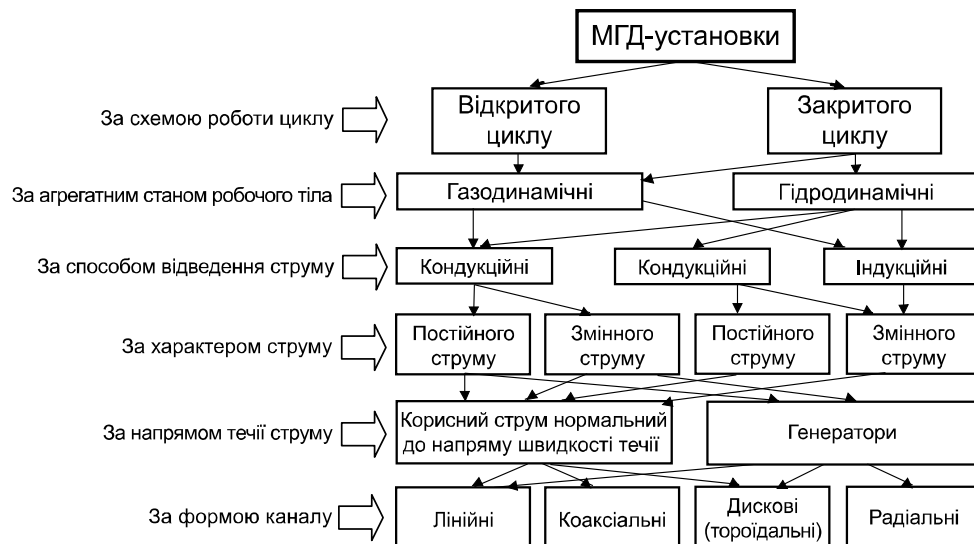


Рис. 17.17 – Класифікаційна схема магнітогідродинамічних генераторів

За тривалістю роботи МГД-генератори розділяють на дві групи – тривалого періоду роботи та короткочасної дії. Останні, додатково можуть бути імпульсними (з тривалістю імпульсу кілька десятків секунд) та вибуховими (тривалість імпульсу 0,1–1 мс). Джерелами теплоти в МГД-генераторах можуть виступати реактивні двигуни, ядерні реактори, а також спеціальні теплообмінні пристрої.

За типом організації робочого циклу виділяють установки:

– **відкритого циклу** (робоче тіло – продукти горіння палива змішані з присадками (лужними металами), – проходить через робочу камеру генератора, очищається від присадок і викидається в атмосферу);

– **закритого циклу** (робоче тіло подається у теплообмінник (отримує теплову енергію, що виникає при спалюванні палива), поступає в робочу камеру генератора, проходить через компресор і замикаючи цикл, повертається назад у теплообмінник).

За способом відведення отриманої електроенергії розрізняють генератори:

– **кондукційні** – генерують постійний або пульсуючий струм (залежно від величини зміни магнітного поля або швидкості руху робочого тіла). У робочому тілі, яке проходить через поперечне магнітне поле, виникає електричний струм, який замикається на зовнішню мережу через рухомі електроди, що вмонтовані у бокові стінки камери на шляху потоку;

– **індукційні** – генерують тільки змінний струм. У цих генераторах електроди відсутні і необхідне створення рухомого вздовж каналу магнітного поля.

За способом з'єднання електродів виділяють генератори:

– **фарадєївські** – електроди виконані суцільними або розділені на секції, що дозволяє зменшити циркуляцію струму через них, а також вздовж каналу (для зменшення ефекту Холла). У результаті носії заряду рухаються перпендикулярно до осі каналу на електроди і в зовнішнє коло. Чим більший ефект Холла, тим на більше число секцій необхідно розділяти електроди, причому кожна пара електродів повинна замикатися на свій зовнішній опір N , що значно ускладнює конструкцію установки (рис. 17.18, а). Свою назву цей генератор отримав тому, що струм на електродах протікає по напрямку індуктованої за законом Фарадея електрорухомої сили (на осі Y);

– **холлівські** – електроди розташовані один напроти іншого і короткозамкнуті. Напруга знімається вздовж каналу за рахунок наявності поля Холла. Застосування таких генераторів найбільш вигідно за великих магнітних полів. За рахунок наявності повздовжнього електричного поля, можна отримати значну напругу на виході генератора (рис. 17.18, б);

– **серієсні (рамкові)** – електроди з'єднані діагонально. Суть такого діагонального з'єднання полягає у тому, що за рахунок існування “холлівської” і “фарадеївської” ЕРС результуючий вектор направлений під деяким кутом до осі каналу. Напрямок, який перпендикулярний цьому вектору, виявляється еквіпотенціальним. Таким чином, електроди a_1 та b_3 , a_2 та b_4 і т.д. також розміщені на еквіпотенціалі і можуть бути закорочені (рис. 17.18, в).

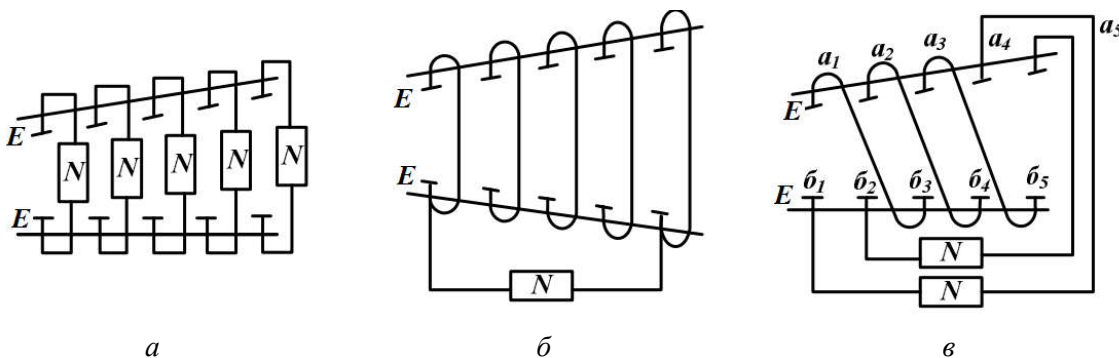


Рис. 17.18 – Варіанти схем з'єднання електродів МГД-генератора:

а – лінійно-секційне (“фарадеївське”); *б* – лінійний генератор Холла; *в* – серієсне (діагональне)

Надійність та тривалість роботи електродів є загальною проблемою для всіх форм каналів. За температури середовища до $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$ і канали, і електроди досить недовговічні, оскільки не повністю вирішені проблеми міцності та стійкості їх матеріалів.

Теоретично існують п'ять напрямів промислового використання МГД-установок:

1. Теплові електростанції на продуктах горіння палива (відкритий цикл). Такі установки найбільш прості конструктивно і мають найближчу перспективу для використання.
2. Атомні електростанції з МГД-генератором на інертному газі, що нагрівається в ядерному реакторі (закритий цикл). Перспективність цього напрямку залежить від успіхів у розвитку ядерних реакторів з температурою робочого тіла більше $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Термоядерні електростанції безнейтронного циклу з МГД-генератором на високо-температурній плазмі (на сьогодні така можливість є чисто теоретична).
4. Цикли з рідинно-металічним МГД-генератором, які характеризуються малими розмірами і високими енергетичними параметрами за рахунок значно більшої електропровідності рідких металів (на 4–5 порядків вище, ніж для частково іонізованого газу). Вони є перспективними для спеціальних транспортних енергетичних установок порівняно невеликої потужності, однак поки що знаходяться на стадії лабораторних досліджень.
5. Гіперзвукові авіаційні системи з числом Маха $M > 4$, приводи насосів і дроселів в ядерній енергетиці; бортові системи живлення космічної техніки; джерела високовольтного струму на короткі проміжки часу, наприклад, для геологічних досліджень, для живлення електродігрівачів аеродинамічних труб тощо.

Серед усіх запропонованих варіантів найбільше поширення з 1970-х років отримали кондукційні лінійні МГД-генератори на продуктах згорання викопного органічного палива з присадками лужних металів.

Розглянемо більш детально роботу теплосилових енергетичних установок з МГД-генераторами, які можуть, як уже зазначалося, виконуватись за двома схемами – відкритого або закритого циклу.

Енергетична установка з МГД-генератором, що працює за відкритою схемою, наведена на рис. 17.19, *а*, а її термодинамічний цикл – на рис. 17.19, *б*.

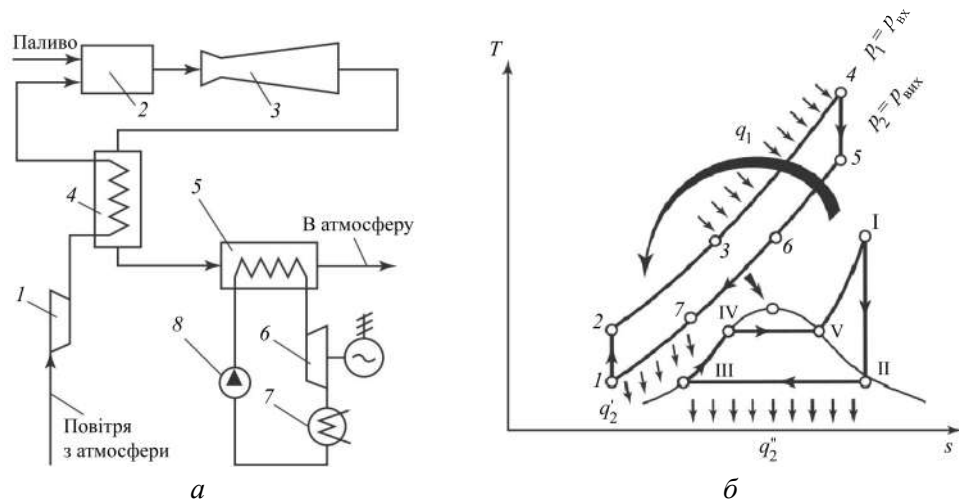


Рис. 17.19 – Бінарна енергетична установка з МГД-генератором відкритого циклу:
а – принципова схема; *б* – термодинамічний цикл у T - s -координатах

Атмосферне повітря стискується компресором *1* до тиску p_1 , проходить повітрянагрівач *4*, де підігрівається до температури 1500–2000 °С і надходить у камеру згорання *2*. Сюди також поступає паливо. Згорання суміші відбувається за постійного тиску $p_1 = \text{const}$ з утворенням продуктів згорання, з температурою 2500–3000 °С. Перед розгінним соплом МГД-генератора, для підвищення рівня іонізації, у потік продуктів згорання вводять іонізуючі добавки (натрій або калій). У робочому каналі МГД-генератора іонізовані продукти згорання адіабатно розширюються від стану з тиском p_1 і температурою T_1 (на вході) до тиску p_2 і температури T_2 (на виході), виконуючи при цьому технічну роботу (виробляють електроенергію). Продукти згорання, що виходять з МГД-генератора мають досить високу температуру (в межах 2300–2400 °С), тому вони проходять спершу через регенеративний повітрянагрівач *4*, а потім поступають у парогенератор *5*, де віддають додаткову кількість теплоти воді, що циркулює у пароводяному контурі установки. Отримана пара поступає у парову турбину *6*, де розширюючись, виконує корисну роботу. Після цього волога пара конденсується у конденсаторі *7* і далі насосом *8* знову направляється у парогенератор *5*. Продукти згорання, пройшовши парогенератор *5*, охолоджуються до температури в межах 150 °С, після чого викидаються в атмосферу.

Термодинамічний цикл МГД-установки в T - s -координатах наведений на рис. 17.19, *б*. Тут $1-2-3-4-5-6-7-1$ – МГД-частина, а $I-II-III-IV-V$ – пароводяна частина циклу. У цій діаграмі $1-2$ – процес адіабатного стиснення у компресорі від тиску p_1 до тиску p_2 ; $2-3-4$ – ізобарне підведення теплоти в циклі при $p_1 = \text{const}$ (тут $2-3$ – підведення теплоти у повітрянагрівачі, а $3-4$ – підведення теплоти у камері згорання); процес $4-5$ – адіабатне розширення з виконанням роботи в МГД-генераторі; $5-6-7-1$ – ізобарне відведення теплоти в циклі при $p_2 = \text{const}$ (тут $5-6$ – відведення теплоти до повітря у повітрянагрівачі, $6-7$ – відведення теплоти до води у парогенераторі, а $7-1$ – відведення теплоти з продуктами згорання, що викидаються в атмосферу).

У пароводяній частині циклу: $I-II$ – адіабатне розширення пари з виконанням корисної роботи; $II-III$ – конденсація пари з відведенням теплоти у конденсаторі ($p_{II} = \text{const}$); $III-IV-V-I$ – ізобарне підведення теплоти до води у парогенераторі ($p_I = \text{const}$).

Як видно з T - s -діаграми на цьому рисунку, верхня частина циклу МГД-установки аналогічна циклу газотурбінних установок із згоранням за постійного тиску і частковою регенерацією теплоти при адіабатному стисненні повітря. Розглянута установка представляє собою по суті одну з різновидностей бінарних установок, де в якості нижньої частини теплосилового циклу використана пароводяна система.

Цикли на рис. 17.19, б побудовані для різних кількостей робочого тіла – пароводяний цикл для 1 кг води, а цикл з МГД-генератором – для m кг робочого тіла.

Значення m можна визначити за T - s -діаграмою. Дійсно, теплота, що передається воді у парогенераторі відводиться від газу на ділянці 6–7 ізобари $p_2 = \text{const}$, отже:

$$m(h_6 - h_7)\eta_t^{\text{II}} = h_1 - h_{\text{III}},$$

де η_t^{II} – к.к.д. пароперегрівача, який враховує теплові втрати цього теплообмінника.

Звідси $m = \frac{h_1 - h_{\text{III}}}{(h_6 - h_7)\eta_t^{\text{II}}}$, і тоді термічний к.к.д. циклу МГД-установки:

$$\eta_t^{\text{МГД}} = \frac{m \cdot l_{\text{МГД}} + l_{\text{вод}}}{mq_1}, \quad (17.56)$$

де $l_{\text{МГД}}$ та $l_{\text{вод}}$ – виконана робота в МГД- та паротурбінній частинах циклу, відповідно; q_1 – теплота, яка підведена до 1 кг робочого тіла в МГД-циклі.

З урахуванням позначень, прийнятих на рис. 17.19, б, рівняння (17.56) можна подати у вигляді:

$$\eta_t^{\text{МГД}} = \frac{m(h_4 - h_5 - h_2 + h_1) - (h_1 - h_{\text{II}})}{m(h_4 - h_3)}. \quad (17.57)$$

Значення ентальпій відповідає точкам на рис. 17.19, б.

Для МГД-установок, які працюють з відкритим циклом, приймають параметри робочого тіла, що приблизно відповідають параметрам газотурбінних циклів, але їх термічний к.к.д. ($\eta_t = 0,7$) вищий на 10–15 % від к.к.д. кращих паро- або газотурбінних установок.

На рис. 17.20, а наведена схема МГД-установки, яка працює за закритим циклом.

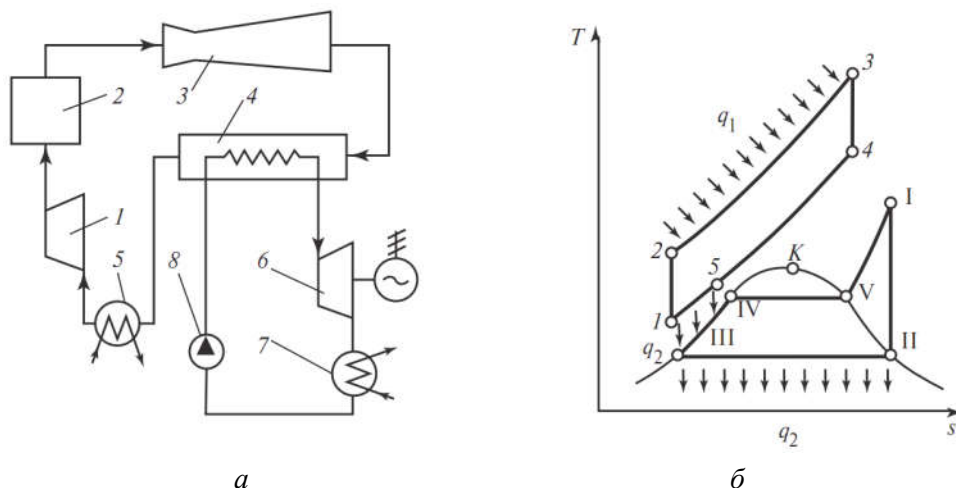


Рис. 17.20 – Бінарна енергетична установка з МГД-генератором закритого циклу:
а – принципова схема; б – термодинамічний цикл у T - s -координатах

У цій установці, на відміну від попередньої, робоче тіло зберігається в тепло-силовому контурі незмінним. Це дозволяє приймати в якості робочого тіла будь-який газ, що найбільш підходить за своїми фізичними властивостями, а не тільки повітря та продукти згорання – єдине можливе робоче тіло в установках відкритого циклу. Крім того, ця схема дозволяє виключити забруднення навколишнього середовища. В якості гарячого джерела теплоти у закритому циклі може бути використаний ядерний реактор.

Робоче тіло стискається компресором 1 від тиску p_1 до p_2 і подається в ядерний реактор 2, де нагрівається від температури T_2 до T_3 . Після цього воно поступає в МГД-генератор 3, в якому, виконуючи корисну роботу, адіабатно розширюється від тиску p_2 до тиску p_1 . Після цього, як і у відкритому циклі, робоче тіло поступає у парогенератор 4, де передає теплоту воді – робочому тілу пароводяного контуру. Оскільки температура робочого тіла на виході із парогенератора 4 все ж дещо висока для того, щоб подавати його у компресор, то воно додатково охолоджується у водяному теплообміннику 5. Елементами пароводяного контуру є турбогенератор 6, конденсатор 7 та живильний насос 8.

Термодинамічний цикл МГД-установки, яка працює за закритою схемою, наведений на рис. 17.20, б. Позначення у нижній пароводяній частині циклу такі самі, як і на рис. 17.19, б. Щодо верхньої частини циклу, то тут 1–2 – адіабатне стиснення в компресорі; 2–3 – ізобарний процес підведення теплоти ($p_1 = \text{const}$); 3–4 – адіабатне розширення з виконанням роботи в МГД-генераторі; 4–5–1 – ізобарний ($p_2 = \text{const}$) процес відведення теплоти (відповідно, 4–5 – у паровій турбіні, а 5–1 – у водяному теплообміннику).

Слід відмітити, що в якості робочого тіла МГД-установки, яка працює за закритим циклом, найбільш часто використовують аргон або гелій. Ці гази мають певну особливість – за більш низьких температур, чим при застосуванні продуктів згорання, вони з добавками цезію або калію забезпечують більшу електропровідність, ніж електропровідність продуктів згорання. Так, при використанні гелію з добавкою парів цезію, в якості верхньої температури можна прийняти температуру $T_3 = 2000^\circ\text{C}$, за якої електропровідність буде такою самою, як і для продуктів згорання з температурою 2500°C . Ця обставина спрощує задачу створення МГД-генераторів з використанням сучасних конструкційних матеріалів.

Термічний к.к.д. МГД-установки закритого циклу також визначається за формулою (17.56) або:

$$\eta_{\text{т МГД}} = \frac{m(h_3 - h_4 - h_2 + h_1) + (h_1 - h_{\text{II}})}{m(h_3 - h_2)}. \quad (17.58)$$

Значення ентальпій відповідає точкам на рис. 17.20, б.

Термічний к.к.д. МГД-установок закритого циклу визначається залежністю (17.58) і може досягати 0,65. Таким чином, закрита схема, так само як і відкрита, забезпечує високу ефективність.

На рис. 17.21, а наведена ще одна схема установки закритого циклу. Її відмінність від попередньої полягає у тому, що вона працює не як бінарна, а за послідовною схемою: МГД-генератор та газова турбіна. У цій схемі газ під тиском p_1 подається в ядерний реактор 1, де до нього підводиться теплота q_1 . Потім газ направляється в МГД-генератор 2, де адіабатно розширюючись до тиску p_2 , виконує корисну роботу (виробляє електроенергію). Вийшовши з МГД-генератора, газ поступає у регенеративний теплообмінник 3, а далі – у водяний охолоджувач 4. Після охолоджувача, газ стискається компресором 5 до тиску $p_3 > p_1$ і знову поступає в теплообмінник 3, де нагрівається за рахунок теплоти, що віддається газом, який покинув канал МГД-генератора. У подальшому, нагрітий газ з тиском p_3 поступає на вхід турбіни 6. Адіабатно розширюючись у ній від тиску p_3 до тиску p_1 , газ виконує додаткову корисну роботу, після чого знову поступає у ядерний реактор.

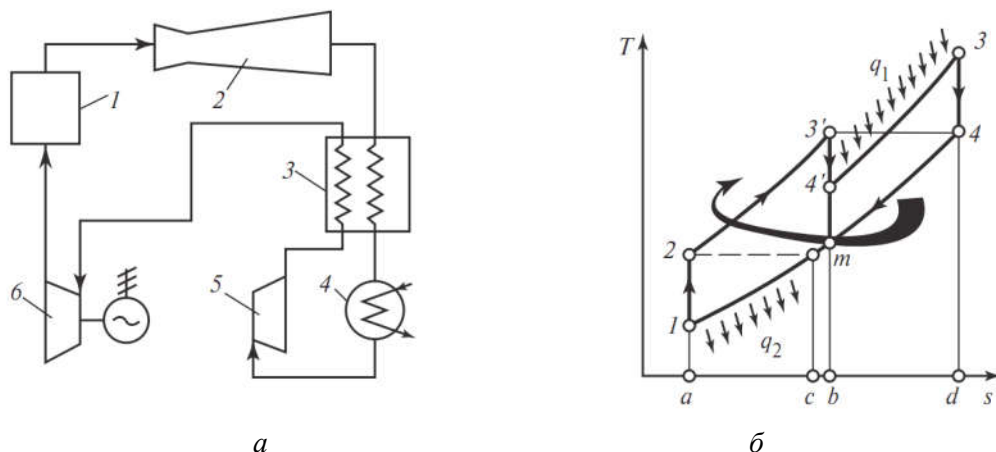


Рис. 17.21 – Енергетична установка з МГД-генератором послідовної дії:
 а – принципова схема; б – термодинамічний цикл у T - s -координатах

Цикл цієї установки в T - s -координатах наведений на рис. 17.21, б. Тут 1–2 – адіабатне стиснення газу в компресорі від тиску p_2 до тиску p_3 ; 2–3' – ізобарний ($p_3 = \text{const}$) нагрів газу в теплообміннику; 3'–4' – отримання корисної роботи в газовій турбіні; 4'–3 – ізобарне ($p_1 = \text{const}$) підведення теплоти q_1 у реакторі; 3–4 – корисна робота в МГД-генераторі; 4– m –1 – ізобарне ($p_2 = \text{const}$) відведення теплоти, у т.ч.: 4– m – відбір теплоти у регенеративному теплообміннику (очевидно, що площа a –2–3'– b – a дорівнює площі c – m –4– d – c); m –1 – відведення теплоти q_2 у водяному охолоджувачі.

У деяких випадках ця схема, яка також забезпечує достатньо високий ефективний к.к.д. установки, може бути переважною.

В МГД-установках закритого циклу, крім плазми інертних газів, можна використовувати рідкі метали. З урахуванням значної густини робочого тіла (як правило, це суміш натрію та калію) ці установки можуть генерувати досить велику електричну потужність на одиницю об'єму, що особливо важливо для космічних апаратів, оснащених ядерним реактором. Однак, рідинно-металічні МГД-установки поки що існують у дослідних зразках, оскільки найбільшою складністю для них є забезпечення високої швидкості рідкого металу. Різноманітні прискорювальні пристрої, спроектовані з цією метою, – сепараторні та інжекторні, – мають к.к.д., який становить, у кращому випадку, близько 10 %. Крім того, застосування натрію в якості компонента суміші вимагає абсолютної герметичності конструкції.

Про переваги МГД-установок відомо достатньо, але у статусі перспективних для енергетики вони знаходяться вже понад 50 років. Усі теоретичні дослідження були виконані у 50–70-х роках минулого століття, однак, до широкого промислового використання ці установки так і не дійшли, через наявні технічні та технологічні проблеми:

- їх виготовлення потребує дорогих конструкційних жаростійких матеріалів;
- вони формують постійний струм, який для перетворення у змінний, потребує наявності складних інверторних систем;
- труднощі при створенні надзвичайно сильних магнітних полів;
- складність розігріву плазми вище 2500°C для отримання високої провідності.

Тому створені на сьогодні енергоблоки з МГД-генераторами демонструють, перш за все, рівень досягнутих технологій, ніж економічну доцільність. Оскільки ідеальним робочим тілом для МГД-генераторів є плазма термоядерного синтезу, то все це в сукупності відсовує використання таких установок на віддалену перспективу.

Контрольні питання

1. У чому полягають переваги використання способів прямого перетворення енергії? Вкажіть максимально можливий к.к.д. перетворення енергії.
2. Які параметри можуть бути використані для характеристики способів прямого перетворення? Що таке установки прямого перетворення енергії?
3. Перерахуйте та коротко охарактеризуйте напрями отримання електроенергії безмашинними способами перетворення енергії. Для чого необхідне перетворення енергії?
4. Суть явища термоелектрики. Перерахуйте основні її фізичні механізми.
5. Ефект Зеебека. Інтегральна та диференціальна (питома) термоЕРС. Складові термоЕРС. Причини відмінностей термоЕРС для металів та напівпровідників.
6. Що таке ефект Пельтьє? Де використовують це явище? Дайте визначення коефіцієнта Пельтьє. Одиниці його виміру. Залежність величини коефіцієнта Пельтьє від температури.
7. Що таке термоелектрична добротність? Які параметри її визначають?
8. Які хімічні сполуки є основою для створення термоелектричних матеріалів? Сфери їх використання. Основні переваги термопар при вимірюванні температури.
9. Чому відбувається нагрівання (охолодження) спайок термопар при проходженні через них електричного струму?
10. Поясніть механізм утворення об'ємної, контактної і фотонної складових термоЕРС.
11. У чому полягає фізична сутність ефектів Зеебека, Пельтьє та Томсона? Поясніть зміст закону Відемана–Франца–Лоренца.
12. Конструкція і робота термоелектричного генератора. Основні параметри, що визначають при їх розрахунку. Де їх використовують? Від чого залежить к.к.д. термоелектрогенератора і яке його орієнтовне значення? У якому випадку к.к.д. термоелектрогенератора відповідає к.к.д. циклу Карно?
13. Перерахуйте відомі вам типи емісій. Який тип емісії використовують в термоелектронних перетворювачах? Назвіть їх основні переваги.
14. Що таке робота виходу? Що характеризує щільність струму термоемісії? Запишіть формулу для її визначення.
15. Чому у реальних термоемісійних перетворювачах розподіл потенціалів у зазорі між емітером і колектором відрізняється від лінійного? Що таке просторовий лінійний заряд?
16. Найважливіші параметри хімічних джерел струму. Що таке збереженість заряду? У чому полягає механізм генерації електричної енергії у хімічних джерелах струму?
17. Схема класифікації хімічних джерел струму. Яку роль відіграють резервні елементи та батареї? Принцип дії паливного елемента. Чим він відрізняється від звичайного гальванічного елемента? Як оцінити ефективність його роботи? Який максимальний к.к.д. можна отримати в паливному елементі та чому?
18. Дайте визначення поняття “сонячна батарея”. На яких структурах можливе виникнення явища вентильного фотоефекту? Поясніть, у чому полягає явище внутрішнього фотоефекту. Що таке власна фотопровідність? Наведіть класифікацію типів фотоелементів.
19. Що таке струм витоку? З яких складових формується повний струм, що протікає через $p-n$ -перехід? Використовуючи формулу для повного струму через $p-n$ -перехід і закон Ома для зовнішнього кола, отримайте формулу для ЕРС вентильного фотоелемента.
20. Перерахуйте основні фактори, які визначають ефективність роботи сонячної батареї.
21. На чому заснована робота МГД-генератора? Наведіть його принципову схему. Чому при використанні МГД-генератора можна отримати великі значення к.к.д.?
22. Наведіть і обґрунтуйте поняття високо- та низькотемпературної плазми в МГД-генераторах. Які способи використовуються для підвищення іонізації плазми?
23. Опишіть роботу принципової схеми енергетичної установки з МГД-генератором.
24. Охарактеризуйте цикл бінарної енергетичної установки з МГД-генератором.