

621.36

К59

МОСКОВСКИЙ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Л. С. Кокорев, В. В. Харитонов

**ПРЯМОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ
ЭНЕРГИИ**

МОСКВА 1977

ДАР 621,36

СТОЛЯРОВАЯ Э. ЛК53

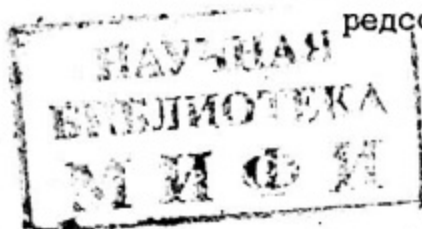
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Л. С. Кокорев, В. В. Харитонов

ПРЯМОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

Утверждено
в качестве учебного пособия
редсоветом института



Москва 1977

Кокорев Л. С., Харитонов В. В. Прямое преобразование энергии. Под ред. В. И. Субботина. Учебное пособие. Изд. МИФИ, 1977, 100 с.

В настоящем учебном пособии описаны физические принципы и основы расчета установок с прямым преобразованием энергии: термоэлектрическим, термоэмиссионным, фотоэлектрическим, электрохимическим и магнитогидродинамическим преобразованием тепловой, химической и лучистой энергии в электрическую. Для каждого типа преобразователя дан расчет КПД, удельной мощности и вольт-амперной характеристики, а также оптимизация параметров установки. В гл. 1 приведены основные понятия об электронных процессах в твердых телах, необходимые для описания преобразователей энергии различных типов.

В данном курсе использованы сведения из области общей и теоретической физики, неорганической химии, термодинамики, общей электротехники и электроники.

Данное учебное пособие представляет собой сокращенное изложение курса лекций, читаемого студентам факультета технической физики МИФИ. В полном объеме книга, дополненная главами о термоядерных энергетических установках, будет опубликована в Атомиздате в 1979 г.

Рисунков 39, таблиц 1, список литературы 10 названий.

Всего - 120
НПР - 120

В В Е Д Е Н И Е

В решениях XXV съезда КПСС задания по развитию энергетики поставлены на первое место среди других отраслей народного хозяйства, а также выдвинута задача совершенствования существующих и разработки новых способов преобразования энергии. Без мощной энергетической базы невозможно развитие современного производства. Производство энергии включает две основные проблемы: освоение и преобразование природных видов энергии в электрическую.

В таблице приведена оценка мировых энергетических ресурсов. Суммарное потребление энергии в мире в 1975 г. приблизительно равно $0,3 Q$ в год ($Q = 10^{21}$ Дж) и продолжает быстро расти. Ежегодное мировое потребление энергии в середине XXI в., по-видимому, стабилизируется на уровне $8-10Q$. Эти потребности в принципе могут быть обеспечены около 0,3% солнечной энергии, падающей на земную сушу. Однако использование энергии Солнца и других возобновляемых источников энергии трудно из-за необходимости концентрировать эти рассеянные и непостоянные виды энергии.

Мировые ресурсы энергии в единицах $Q = 10^{21}$ Дж

Возобновляемые (ежегодное поступление)		Невозобновляемые (разведанные запасы с учетом стоимости добычи)	
Солнце	3000	Химическое топливо:	
Температурные гра- диенты морей	200	уголь	200
Гидроэнергия	0,2	нефть	10
		газ	6

Возобновляемые (ежегодное поступление)		Невозобновляемые (разведанные запасы с учетом стоимости добычи)	
Фотосинтез	0,1	Ядерное топливо	
Геотермальная	0,02	(не дороже 250 долл/кг):	
Приливы	0,002	уран	$5 \cdot 10^6$
Ветер	0,0002	торий	$6 \cdot 10^6$
		дейтерий	10^9
		литий	$13 \cdot 10^6$

Запасы химического топлива (основного источника энергии на протяжении последних двух веков) ограничены. Поэтому для предстоящих десятилетий в качестве источника значительного количества энергии рассматривается ядерная, а в дальнейшем и термоядерная энергии.

На рис. 1 приведены возможные схемы преобразования внутренней энергии топлива в электрическую. По схеме I внутренняя энергия превращается в тепло. Затем тепло передается рабочему телу — пару или газу, которое за счет приобретенной кинетической энергии совершает работу, приводя в движение турбину и связанный с ней ротор электромеханического генератора. Данная схема реализуется в паротурбинных и газотурбинных циклах, дизель-генераторах. Стрелками II и III отмечены способы прямого преобразования энергии, в которых исключается использование механической ступени. К установкам, работающим по схеме II, относятся топливные элементы, фотоэлектрические преобразователи, а по схеме III — термоэлектрические, термоэмиссионные и магнитогидродинамические преобразователи. Исключение механической ступени дает ряд преимуществ: упрощение и удешевление производства энергии, увеличение надежности работы установки, возможность увеличения температуры цикла и КПД, бесшумность и др.

Разработка преобразователей энергии связана с глубокими физическими исследованиями электрических и тепловых свойств полупроводников и плазмы, которые служат основным рабочим материалом многих типов преобразователей. Создание топливных элементов в значительной степени зависит от разработки вопросов кинетики электрохимических реакций. При создании реальных конструкций преобразователей энергии ис-

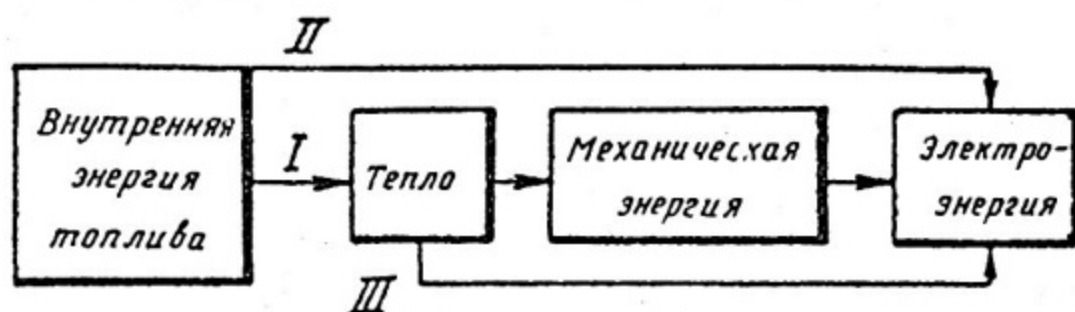


Рис. 1. Схемы преобразования внутренней энергии топлива в электроэнергию

пользуют достижения материаловедения, физики прочности, теплофизики и многих других научных дисциплин. Прямое преобразование энергии находится на стыке многих наук, и специалист в этой области должен иметь широкую научную и инженерную подготовку.

Г Л А В А 1

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Из квантовой механики известно, что энергия электрона в атоме принимает дискретные значения (рис. 2,а). При сближении атомов и образовании решетки твердого тела энергетические уровни расщепляются в энергетические зоны (рис. 2,б). Изображенная на рисунке верхняя зона, уровни которой коллективизированы, называется зоной проводимости. Нижележащая зона с локализованными уровнями вблизи атомов называется валентной зоной. Эти две зоны разделены запрещенной зоной.

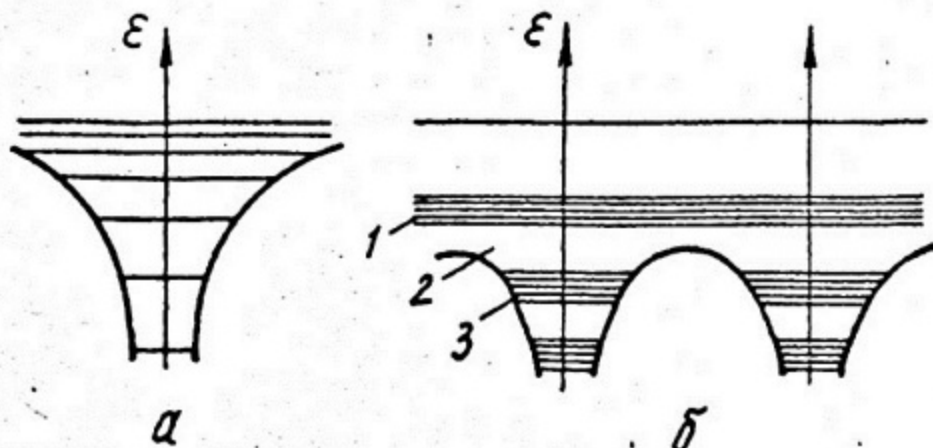


Рис.2. Энергетические уровни электродов:
а - в атоме; б - в твердом теле: 1 - зона проводимости, 2 - запрещенная зона, 3 - валентная зона

При температуре $T = 0$ электроны занимают все наименьшие уровни энергии. Верхний занятый уровень называется уровнем Ферми ϵ_F . Возможны два варианта заполнения зон

электронами. Если уровень Ферми находится внутри одной из разрешенных зон (валентной или проводимости) и часть зоны свободна от электронов, то имеем дело с металлом (рис. 3, а). Здесь электроны легко возбуждаются и приводятся в движение даже слабыми электрическими полями. Если электронами заполнена полностью только валентная зона, то имеем дело с диэлектриком (рис. 3, б). В зависимости от ширины запрещенной зоны $\Delta \epsilon$ диэлектрики условно делятся на два класса.

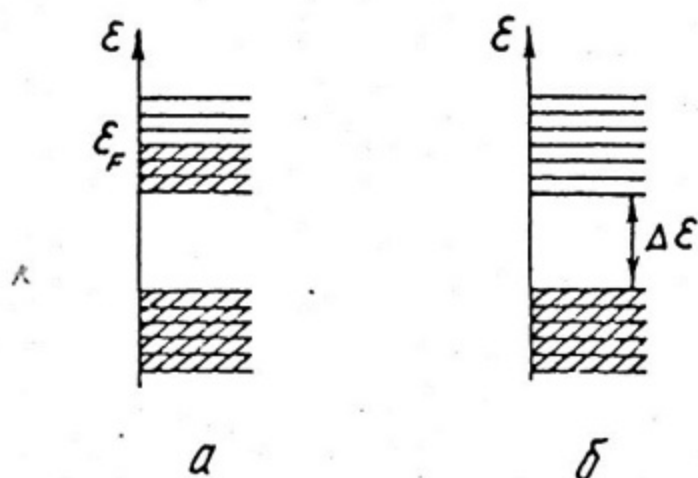


Рис. 3. Заполнение энергетических зон электронами при $T=0$ К:
а - в металле; б - в диэлектрике

При достаточно широкой запрещенной зоне ($\Delta \epsilon > 2$ эВ) вероятность перехода электрона в зону проводимости $\exp(-\Delta \epsilon/kT)$ слишком мала, такие диэлектрики называют изоляторами. При $\Delta \epsilon < 2$ эВ диэлектрик обладает свойствами полупроводника: под действием кванта света или теплового возбуждения электроны из валентной зоны могут быть переброшены в зону проводимости. На месте электрона в валентной зоне остается некомпенсированный положительный заряд - дырка (рис. 4, а). Беспримесный полупроводник называется собственным полупроводником.

Наличие примесных атомов в полупроводнике создает в пределах запрещенной зоны локальные энергетические уровни: донорные (ϵ_D) либо акцепторные (ϵ_A) (рис. 4, б). Донорные примеси служат поставщиками электронов в зону проводимости, тогда как акцепторные, захватывая электроны из

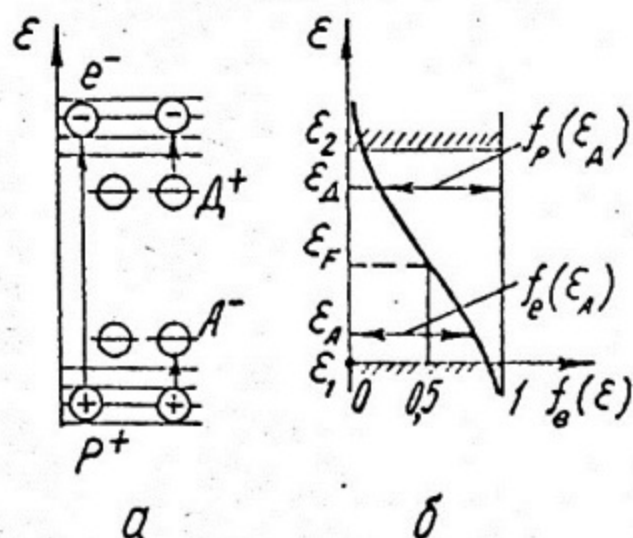


Рис.4. Электронные переходы:
 а - в примесном полупроводнике; б - распределение электронов по энергиям

валентной зоны, образуют в ней дополнительные дырки.

Найдем концентрацию носителей заряда (электронов и дырок) и положение уровня Ферми в примесном полупроводнике. Вероятность распределения электронов по энергии описывается функцией Ферми (рис. 4,б).

$$f_e(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}\right)} \quad (1)$$

Число энергетических уровней в зоне проводимости для единицы объема в элементарном интервале энергии определяется статистической суммой

$$d\Gamma_e = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{2\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} \sqrt{\epsilon - \epsilon_2} d\epsilon, \quad (2)$$

где m_e - масса электрона, импульс электрона $p = \sqrt{2m_e(\epsilon - \epsilon_2)}$ выражается через кинетическую энергию, отсчитываемую от дна зоны проводимости ϵ_2 .

На каждом энергетическом уровне в соответствии с принципом Паули может находиться $g_e = 2$ электрона. Тогда концентрацию электронов в зоне проводимости можно представить в виде

$$N_e = \int_{\epsilon_2}^{\infty} f_e(\epsilon) g_e d\Gamma_e(\epsilon). \quad (3)$$

При условии $\epsilon_2 - \epsilon_F \gg kT$ функцию Ферми (1) можно заменить распределением Больцмана $f_e \approx \exp\left(-\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}\right)$, интеграл в уравнении (3) сводится к табличному и окончательно имеем

$$N_e = C_e \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_F}{kT}\right), \quad (4)$$

где $C_e = g_e (2\pi m_e kT)^{3/2} / h^3$.

Для расчета концентрации дырок в валентной зоне необходимо иметь в виду, что на данном энергетическом уровне может находиться либо электрон, либо дырка. Это означает, что вероятность распределения дырок по энергии $f_p(\epsilon)$ определяется разностью

$$f_p(\epsilon) = 1 - f_e(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon}{kT}\right)}. \quad (5)$$

Таким образом, дырки, подобно электронам, подчиняются статистике Ферми-Дирака, но их энергия отсчитывается как бы в обратном направлении — вниз от уровня Ферми. Тогда для концентрации дырок можно записать выражение, аналогичное уравнению (3), принимая во внимание изменение направления отсчета энергии ϵ ,

$$N_p = \int_{-\infty}^{\epsilon_1} f_p(\epsilon) g_p d\Gamma_p(\epsilon).$$

Здесь ε_1 - потолок валентной зоны, $d\Gamma_p(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3} (2m_p)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_1 - \varepsilon} d\varepsilon$,

m_p - масса дырки, $g_p = 2$.

При условии $\varepsilon_F - \varepsilon_1 \gg kT$ интеграл может быть вычислен, и для концентрации дырок в валентной зоне получено выражение

$$N_p = C_p \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{kT}\right), \quad (6)$$

где $C_p = g_p (2\pi m_p kT)^{3/2} / h^3$.

Для собственного полупроводника, в котором отсутствуют дефекты и примеси, из уравнений (4), (6) и дополнительного условия электронейтральности $N_e = N_p$ следует

$$N_e = N_p = \sqrt{C_e C_p} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}\right),$$

где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ - ширина запрещенной зоны.

Если в единице объема полупроводника содержится N_d донорных атомов, валентные электроны которых расположены на уровне ε_d , то, умножая N_d на вероятность существования дырки на этом уровне, получаем концентрацию донорных положительных ионов

$$N_{d^+} = N_d f_p(\varepsilon_d) = N_d \left(1 + e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_d}{kT}}\right)^{-1}. \quad (7)$$

Аналогично концентрация акцепторных отрицательных ионов равна числу электронов, перешедших на акцепторный уровень ε_a из валентной зоны,

$$N_{a^-} = N_a f_e(\varepsilon_a) = N_a \left(1 + e^{\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{kT}}\right)^{-1}. \quad (8)$$

При всех электронных переходах внутри полупроводника материал в целом остается электронейтральным. Условие нейтральности выражает равенство отрицательных и положительных элементарных зарядов в единице объема

$$N_e + N_A^- = N_p + N_D^+ \quad (9)$$

В соответствии с уравнениями (4, 6, 8, 9) каждое слагаемое в уравнении (9) является функцией от уровня Ферми ϵ_f . Поэтому условие нейтральности является замыкающим уравнением, из которого находим зависимость уровня Ферми от температуры и концентрации донорных и акцепторных примесей. На рис. 5 показана качественная зависимость уровня Ферми от температуры для электронного и дырочного полупроводников.

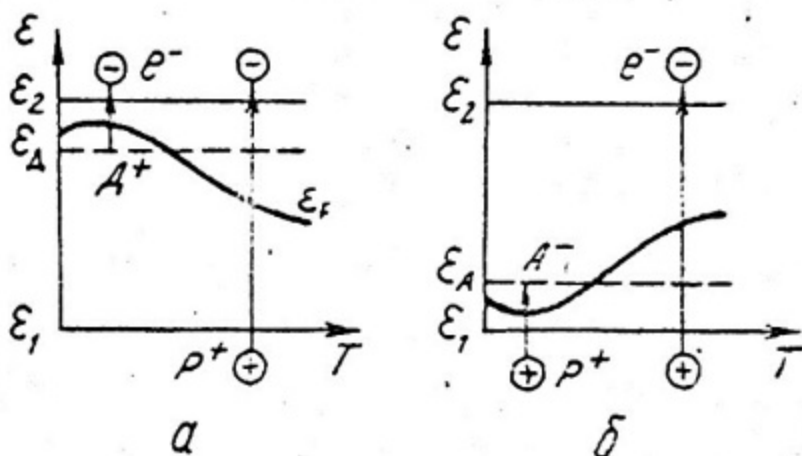


Рис. 5. Температурная зависимость уровня Ферми в полупроводниках:
а - электронном; б - дырочном

Для электронного полупроводника при низких температурах преобладают переходы с донорных уровней и уровень Ферми находится вблизи дна зоны проводимости. По мере увеличения температуры донорные атомы полностью ионизируются и основную роль играют переходы из валентной зоны. При этом уровень Ферми смещается в середину запрещенной зоны, как для собственного полупроводника. Аналогичные выводы можно сделать для дырочного полупроводника.

2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Определим связь между давлением, концентрацией и температурой электронного газа в полупроводнике. Из кинетической теории давление газа равно потоку импульса через единичную площадку. В частности, выделяя площадку, перпендикулярную оси x , запишем выражение для газокинетического давления электронного газа: $p_e = N_e m_e \bar{v}_x^2$, где \bar{v}_x^2 — усредненное по спектру значение квадрата компоненты скорости вдоль оси x .

При изотропном распределении по скоростям утроенная величина $m_e \bar{v}_x^2 / 2$ есть кинетическая энергия электрона $\bar{\epsilon}_k = \bar{\epsilon} - \epsilon_2$, отсчитываемая от дна зоны проводимости. Отсюда

$$p_e = \frac{2}{3} \bar{\epsilon}_k N_e. \quad (10)$$

Средняя кинетическая энергия электрона с учетом распределения по энергиям

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{N_e} \int_{\epsilon_2}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_2) f_e(\epsilon) g_e d\Gamma_e(\epsilon).$$

Используя распределение Больцмана для функции $f_e(\epsilon)$ в случае полупроводника и вычисляя интеграл с учетом уравнения (4), получаем

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT$$

и выражение для давления

$$p_e = N_e kT, \quad (11)$$

т.е. уравнение состояния идеального газа.

Аналогично для давления дырок в валентной зоне получим $p_p = N_p kT$.

Другим путем можно получить уравнение состояния электронного газа, используя термодинамические соотношения. Необходимо иметь в виду, что энергия Ферми $\epsilon_F(N_e, T)$, выраженная в функции от концентрации электронов и температуры,

представляет свободную энергию (изохорический термодинамический потенциал). В случае полупроводника из уравнения (4)

$$\epsilon_F = \epsilon_2 + \kappa T \ln [N_e / C_e(T)].$$

Из первого начала термодинамики для полного дифференциала свободной энергии следует уравнение

$$d\epsilon_F = -SdT - pdV,$$

где S — энтропия и $V = 1/N_e$ — удельный объем в расчете на один электрон.

Отсюда можно получить выражение для давления электронного газа

$$p_e = - \left[\frac{\partial \epsilon_F}{\partial V} \right]_T = N_e^2 \left[\frac{\partial \epsilon_F}{\partial N_e} \right]_T = N_e \kappa T$$

и энтропии

$$S = - \left[\frac{\partial \epsilon_F}{\partial T} \right]_{N_e} = \frac{3}{2} \kappa + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_F}{T}. \quad (12)$$

3. УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

Для описания усредненного коллективного движения электронов в твердом теле и плазме часто используют гидродинамическое приближение. Совокупность электронов рассматривают при этом как электронный газ, просачивающийся сквозь среду из ионов и нейтральных атомов. Движение электронного газа относительно решетки характеризуется усредненной скоростью \vec{u}_e , абсолютная величина которой обычно мала по сравнению со скоростью теплового движения частиц. Плотность электрического тока равна плотности потока электрического заряда

$$\vec{j} = -e N_e \vec{u}_e. \quad (13)$$

Уравнение движения электронного газа в гидродинамическом приближении (в форме уравнения Навье–Стокса) имеет вид:

$$m_e N_e \frac{d\vec{u}_e}{dt} = N_e \vec{F} - \nabla p_e + \mu_e \nabla^2 \vec{u}_e + N_e \vec{F}^c \quad (14)$$

Здесь выражение слева представляет силу инерции для единицы объема электронного газа, выражение справа — силы, действующие на единичный объем газа электронов: $N_e \vec{F}$ — сила внешнего поля (электромагнитного и гравитационного), ∇p_e — сила давления, $\mu_e \nabla^2 \vec{u}_e$ — сила вязкости, $N_e \vec{F}^c$ — сила сопротивления при движении электронного газа относительно решетки.

Силу сопротивления, действующую на один электрон \vec{F}^c , можно определить следующим образом. За период свободного пробега τ_e электрон полностью “забывает” направление первоначального движения вследствие рассеяния импульса при столкновениях с атомами и ионами. Так как сила по определению — производная от импульса по времени, то для силы сопротивления можно записать приближенное выражение:

$$\vec{F}^c = - \frac{m_e \vec{u}_e}{\tau_e}.$$

Пусть поле внешних сил задано в виде электрического поля $\vec{F} = -e\vec{E}$; рассматривается стационарное и установившееся движение электронного газа, т.е. можно пренебречь силами инерции, силы вязкости малы по сравнению с силами объемного сопротивления. Тогда уравнение (14) принимает вид:

$$0 = -e N_e \vec{E} - \nabla p_e - N_e \frac{m_e \vec{u}_e}{\tau_e}.$$

Решая последнее уравнение относительно скорости электронного газа, имеем

$$\vec{u}_e = -\nu_e \left(\vec{E} + \frac{1}{e N_e} \nabla p_e \right),$$

где $\delta_e = e\tau_e / m_e$ - подвижность электрона в среде.

Уравнение тока (13) принимает вид:

$$\vec{j} = \sigma \left(\vec{E} + \frac{1}{eN_e} \nabla p_e \right), \quad (15)$$

где $\sigma = eN_e \delta_e$ - коэффициент электропроводности.

Из уравнения (15) следует, что в создании электрического тока в проводнике помимо внешнего электрического поля участвует градиент давления электронного газа. В однородном изотермическом проводнике при отсутствии внешнего поля давление электронного газа постоянно в пределах тела.

Рассмотрим разомкнутый линейный проводник ($j = 0$), между концами которого поддерживается разность температур dT . Так как давление электронного газа из уравнения состояния является функцией температуры, то при этом возникает перепад давления электронного газа dp_e и уравновешивающее его термоэлектрическое поле, или перепад потенциала

$$d\varphi = \frac{1}{eN_e} dp_e = \frac{1}{eN_e} \frac{dp_e}{dT} dT.$$

Из этого выражения найдем коэффициент термо - ЭДС

$$\alpha_e = \frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{eN_e} \frac{dp_e}{dT}. \quad (16)$$

Отсюда следует, что описание движения электронов в гидродинамическом приближении позволяет объяснить возникновение термоэлектрического поля в неравномерно нагретом проводнике.

4. КОНТАКТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Условия в контакте сред играют существенную роль в работе установок с прямым преобразованием энергии. Здесь мы рассмотрим электрические и тепловые эффекты на границе

сред. Пусть приведены в контакт два электронных полупроводника 1 и 2 с различной концентрацией электронов, для определенности положим $N_{e1} > N_{e2}$. Вследствие разности давлений электронного газа в полупроводниках между ними устанавливается уравнивающий перепад потенциала V_K — контактная разность потенциалов, препятствующая дальнейшему переходу электронов из среды 1 в 2.

Односторонние плотности электрических токов через плоскость контакта, обусловленные тепловым движением электронов, запишутся в виде

$$j_1 = e N_{e1} v_e \exp(-eV_K/kT), \quad j_2 = e N_{e2} v_e,$$

где $v_e = \sqrt{kT/2\pi m_e}$ — средняя односторонняя скорость теплового движения для максвелловского распределения электронов по скоростям, экспоненциальное выражение в первом уравнении представляет вероятность перехода электрона через потенциальный барьер V_K благодаря тепловому возбуждению.

В состоянии равновесия односторонние токи равны $j = j_1 = j_2 = j_0$ — току обмена и $V_K = V_{K0}$ — равновесной контактной разности потенциалов

$$V_{K0} = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_{e1}}{N_{e2}}.$$

Из уравнения (4) концентрация электронов выражается через уровень Ферми в каждом из полупроводников. Тогда для равновесной контактной разности потенциалов получим выражение:

$$V_{K0} = \frac{\epsilon_{F1} - \epsilon_{F2}}{e} \quad (17)$$

Таким образом, равновесная контактная разность потенциалов численно равна разности уровней Ферми, измеренной в электронвольтах. Хотя уравнение (17) было получено для контакта полупроводников, оно имеет универсальную применимость для контакта любого типа сред.

В неравновесных условиях через контакт протекает результирующий ток, равный разности односторонних токов $j =$

$= j_1 - j_2$ и возникает смещение контактной разности потенциалов относительно равновесного значения $V = V_{k0} - V_k$ — потенциал поляризации. Элементарный расчет дает для результирующей плотности тока выражение

$$j = j_0 \left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right). \quad (18)$$

Уравнение (18) представляет типичную характеристику диода.

Так как давления электронного газа по обе стороны от плоскости контакта различны, то переход электрона через контакт можно рассматривать как фазовый переход при $T = \text{const}$. В соответствии с общим термодинамическим определением теплота фазового перехода q_L выражается через изменение энтропии

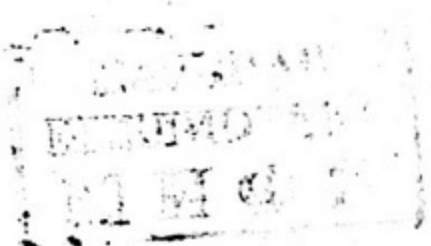
$$q_L = T \Delta S = T(S_2 - S_1).$$

Поскольку энтропия выражается через частную производную от свободной энергии $S = -(\partial \epsilon_F / \partial T)_{N_e}$, то

$$q_L = T \frac{\partial(\epsilon_{F1} - \epsilon_{F2})}{\partial T} = eT \frac{\partial V_{k0}}{\partial T}. \quad (19)$$

Таким образом, теплота фазового перехода (на один электрон) выражается через производную по температуре от равновесной контактной разности потенциалов. В частности для полупроводников, используя выражение (12) для энтропии, получаем для теплоты фазового перехода

$$q_L = \epsilon_{F1} - \epsilon_{F2} = eV_{k0}.$$



$$V_m = \alpha_{AB} (T_1 - T_2), \quad (20)$$

где α_{AB} — коэффициент термо-ЭДС цепи из проводников А и Б. Эффект Пельтье. При прохождении электрического тока, обусловленного наличием термо-ЭДС в цепи, в горячем спае поглощается, а в холодном выделяется поток тепла, пропорциональный току (теплота Пельтье)

$$Q_1 = I \Pi(T_1), \quad Q_2 = I \Pi(T_2), \quad (21)$$

где $\Pi(T_1)$ и $\Pi(T_2)$ — коэффициенты Пельтье для горячего и холодного спаев.

Эффект Томсона. При протекании тока через неоднородно нагретый проводник в нем поглощается или выделяется теплота Томсона, пропорциональная току и перепаду температуры. Дифференциальные теплоты Томсона имеют вид:

$$dQ_A = I \tau_A dT, \quad dQ_B = I \tau_B dT, \quad (22)$$

где τ_A и τ_B — коэффициенты Томсона для проводников А и Б.

Одно из мощных приложений феноменологической термодинамики — установление связи между тремя термоэлектрическими коэффициентами на основе первых двух начал термодинамики. Перемещение электронного газа по неизотермической замкнутой цепи образует круговой термодинамический цикл (рис. 6,б). На основании первого начала термодинамики полная работа замкнутого цикла выражается через круговой интеграл от подводимого тепла, которое определяется теплотой Пельтье и Томсона

$$I V_m = \oint dQ = Q_1 - Q_2 + Q_A - Q_B, \quad (23)$$

где интегральная теплота Томсона Q_A и Q_B выражается из уравнений (22)

$$Q_A = I \int_{T_2}^{T_1} \tau_A dT, \quad Q_B = I \int_{T_2}^{T_1} \tau_B dT.$$

Из уравнений (20, 21, 23) получим

$$\alpha_{AB}(T_1 - T_2) = \Pi(T_1) - \Pi(T_2) + \int_{T_2}^{T_1} (\tau_A - \tau_B) dT.$$

Переходя к пределу при $T_1 \rightarrow T_2$, получаем первое уравнение связи между термоэлектрическими коэффициентами

$$\alpha_{AB} = \tau_A - \tau_B + \frac{d\Pi}{dT}. \quad (23 \text{ а})$$

Для кругового обратимого термодинамического процесса энтропия, являющаяся функцией состояния, не изменяется

$$\oint dS = \Delta S_1 - \Delta S_2 + \Delta S_A - \Delta S_B = 0.$$

Изменение энтропии в расчете на один кулон электричества для горячего и холодного спаев соответственно

$$\Delta S_1 = \Pi_1 / T_1, \quad \Delta S_2 = \Pi_2 / T_2.$$

Для проводников изменение энтропии на один кулон получаем, используя дифференциальные теплоты (22),

$$\Delta S_A = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\tau_A dT}{T}, \quad \Delta S_B = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\tau_B dT}{T}.$$

В результате получим уравнение второго начала в виде:

$$\frac{\Pi(T_1)}{T_1} - \frac{\Pi(T_2)}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{\tau_A - \tau_B}{T} dT = 0.$$

Переходя к пределу при $T_1 \rightarrow T_2$, получаем второе дифференциальное уравнение связи между термоэлектрическими коэффициентами

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) + \frac{\tau_A - \tau_B}{T} = 0. \quad (23 \text{ б})$$

Из уравнений (23 а, 23 б), исключая коэффициенты Томсона, получаем связь между коэффициентами термо-ЭДС и Пельтье

$$\alpha_{AB} = \frac{\Pi}{T} \quad (24)$$

Из уравнений (23 б) и (24) разность коэффициентов Томсона выражается через коэффициент термо-ЭДС

$$\tau_A - \tau_B = -T \frac{d\alpha_{AB}}{dT}$$

Таким образом, первое и второе начала термодинамики устанавливают два уравнения связи между термоэлектрическими коэффициентами, поэтому на опыте достаточно измерить один из коэффициентов, например термо-ЭДС.

2. КПД ТЕРМОЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРА

Простейший термоэлектродгенератор (ТЭГ) представляет собой два столбика из разнородных материалов (рис. 7), спаи между которыми осуществляются при помощи коммутирующих пластин. Горячий спай имеет тепловой контакт с теплоотдатчиком, холодный - с теплоприемником.

КПД термоэлектродгенератора определяется отношением электрической мощности на нагрузке $P=IV$ к потоку тепла Q_1 , подводимого к горячему спаю $\eta = IV/Q_1$.

Поток тепла от теплоотдатчика Q_1 частично поглощается в горячем спае в виде теплоты Пельтье $I\Pi(T_1)$, а оставшаяся часть тепла представляет потери теплопроводностью через термостолбики Q_T :

$$Q_1 = I\Pi(T_1) + Q_T \quad (25)$$

Для расчета потерь тепла через один из термостолбиков запишем уравнение теплопроводности с внутренними источниками тепла, обусловленными джоулевым нагревом

$$\lambda_A \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{j^2}{\sigma_A} = 0,$$

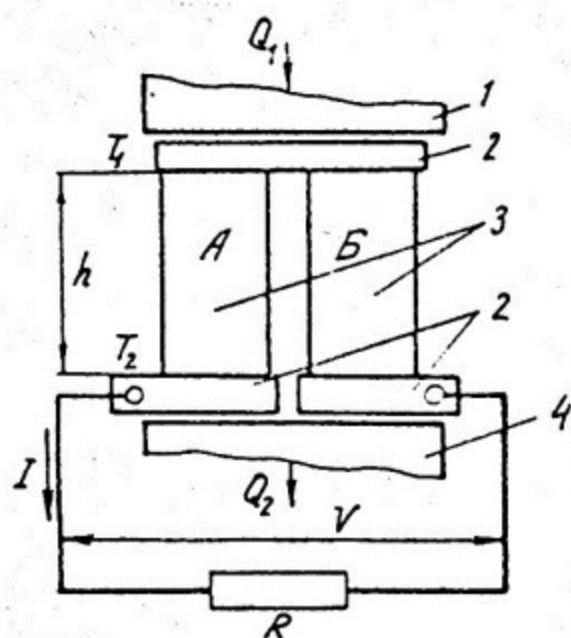


Рис.7. Схема термоэлемента:

- 1 - теплоотдатчик; 2 - коммутирующие пластины;
3 - термостолбики; 4 - теплоприемник

где $j = I/F_R$ - плотность тока;

F_A - сечение столбика А;

λ_A и σ_A - коэффициенты тепло- и электропроводности.

Решая уравнение теплопроводности с граничным условием

$T/x=0 = T_1$, $T/x=h = T_2$, найдем поток тепла на горячем спае

$$Q_{TA} = -\lambda_A F_A \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{\lambda_A F_A}{h} (T_1 - T_2) - \frac{1}{2} j^2 \frac{h F_A}{\sigma_A}.$$

Суммируя потери тепла для обоих столбиков, имеем

$$Q_T = Q_{TA} + Q_{TB} = K(T_1 - T_2) - \frac{1}{2} I^2 r, \quad (26)$$

где $K = (\lambda_A F_A + \lambda_B F_B) / h$ - коэффициент теплопередачи;

$r = h / \sigma_A F_A + h / \sigma_B F_B$ - внутреннее электрическое сопротивление термостолбиков.

Используя уравнения (25, 26), а также выражения для термо-ЭДС $V_m = \alpha \Delta T$, тока $I = V_m / (r + R)$ и напряжения на нагрузке $V = IR$, получаем выражение для КПД в виде:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_1} \frac{m}{1+m} \frac{1}{1 + \frac{Kr(1+m)}{\alpha^2 T_1} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_1} \frac{1}{1+m}} \quad (27)$$

Здесь $\Delta T = T_1 - T_2$ — перепад температуры; $m = R/r$ — отношение сопротивления нагрузки к внутреннему сопротивлению ТЭГ.

КПД (27) имеет максимум в зависимости от отношения сечений столбиков $F_A/F_B = y$, поскольку произведение

$$Kr = \frac{\lambda_A}{\sigma_A} + \frac{\lambda_B}{\sigma_B} + \frac{\lambda_B}{\sigma_A} y^{-1} + \frac{\lambda_A}{\sigma_B} y$$

имеет минимум в зависимости от этого отношения. Приравняв нулю производную $\partial(Kr)/\partial y = 0$, найдем оптимальное отношение сечений $y_{opt} = \lambda_B \sigma_B / \lambda_A \sigma_A$ и минимальное значение произведения коэффициента теплопередачи на внутреннее сопротивление

$$(Kr)_{min} = \left[\sqrt{\frac{\lambda_A}{\sigma_A}} + \sqrt{\frac{\lambda_B}{\sigma_B}} \right]^2$$

При оптимальных геометрических условиях в уравнении (27) для КПД можно выделить комплекс величин, являющихся физическими свойствами материалов термостолбиков

$\alpha^2 / (Kr)_{min} = Z$, называемый термоэлектрической добротностью.

Тогда выражение (27) принимает вид:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_1} \frac{m}{1+m} \frac{1}{1 + \frac{1+m}{2T_1} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_1} \frac{1}{1+m}} \quad (28)$$

КПД (28) имеет максимум в зависимости от m . Приравняв нулю производную $\partial\eta/\partial m = 0$, найдем оптимальное отношение внешнего и внутреннего сопротивлений

$$m_{opt} = M = \sqrt{1 + Z T_{cp}} ; \quad T_{cp} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

и максимальное значение КПД

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_1} \frac{M-1}{M+T_2/T_1} \quad (29)$$

В уравнении (29) первый сомножитель $\Delta T/T_1$ представляет термодинамический КПД цикла Карно, а второй — внутренний КПД, величина которого при заданных T_1 и T_2 целиком определяется термоэлектрической добротностью. На рис. 8 приведена зависимость КПД от Z . Заштрихованная область соответствует полупроводниковым материалам.

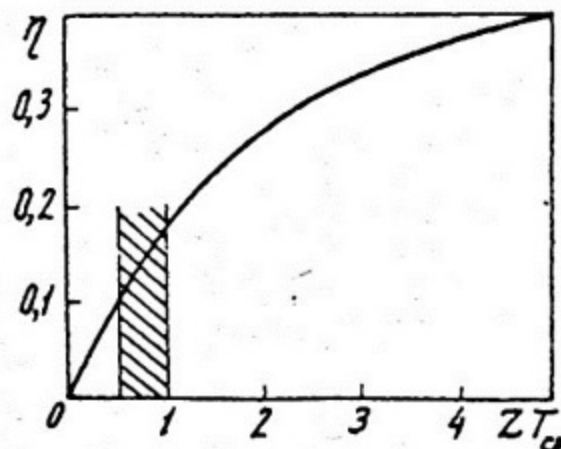


Рис. 8. КПД термоэлектродгенератора при $T_2/T_1 = 0,25$ в зависимости от произведения термоэлектрической добротности на среднюю температуру $T_{cp} = (T_1 + T_2)/2$

3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Уравнение движения электронного газа (15) запишем в виде

$$\nabla \varphi = \frac{1}{e N_e} \nabla p_e - \frac{\vec{j}}{\sigma}$$

или для дифференциального участка dx линейного проводника

$$d\varphi = \frac{1}{eN_e} dp_e - \frac{j}{\sigma} dx.$$

Интегрируя последнее уравнение по замкнутой цепи, получаем

$$\oint \frac{dp_e}{eN_e} = \oint \frac{j}{\sigma} dx.$$

Здесь правая часть представляет омическое падение напряжения в цепи (включая внешнюю нагрузку), а левая — ЭДС V_m . Вычислим ЭДС по отдельным участкам цепи из проводников А и Б и контактными переходами 1 и 2, имеющим температуры T_1 и T_2 (см. рис. 6,а),

$$V_m = \oint \frac{dp_e}{eN_e} = \frac{1}{e} \left(\int_{2A1} \frac{dp_e}{N_e} + \int_{A1B} \frac{dp_e}{N_e} + \int_{1B2} \frac{dp_e}{N_e} + \int_{2A} \frac{dp_e}{N_e} \right).$$

Здесь второй и четвертый интегралы через контактные переходы представляют контактные разности потенциалов, равные разности уровней Ферми при температурах T_1 и T_2 : $(\epsilon_{FB} - \epsilon_{FA})_{T_1}$ и $(\epsilon_{FA} - \epsilon_{FB})_{T_2}$. Тогда термо-ЭДС цепи V_m можно представить в виде разности термо-ЭДС для каждого из проводников $V_m = V_{mA} - V_{mB}$, где

$$V_{m(A,B)} = \frac{1}{e} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dp_e}{N_e} - \frac{\epsilon_F(T_1) - \epsilon_F(T_2)}{e}.$$

В пределе при $T_1 \rightarrow T_2$ получим выражение для коэффициента термо-ЭДС каждого из проводников

$$\alpha_{A,B} = \lim_{T_1 \rightarrow T_2} \left[\frac{V_{m(A,B)}}{T_1 - T_2} \right] = \frac{1}{eN_e} \frac{dp_e}{dT} - \frac{1}{e} \frac{d\epsilon_F}{dT}. \quad (30)$$

Ранее было получено для полупроводников уравнение состояния электронного газа (11) и выражение для равновесной концентрации электронов (4), используя которые можно преобразовать уравнение (30) к виду

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(2,5 + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_F}{kT} \right) = \frac{k}{e} \left[2,5 - \ln \frac{N_p}{C_p(T)} \right]. \quad (31)$$

Из уравнения (31) следует, что коэффициент термо-ЭДС электронного полупроводника уменьшается с повышением уровня Ферми или увеличением концентрации электронов в зоне проводимости.

4. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОБРОТНОСТЬ

Добротность термоэлектрической цепи, состоящей из столбиков А и Б, имеет вид:

$$Z_{AB} = \frac{\alpha_{AB}^2}{(Kr)_{min}} = \frac{\alpha_{AB}^2}{\left(\sqrt{\lambda_A / \sigma_A} + \sqrt{\lambda_B / \sigma_B} \right)^2}. \quad (32)$$

Коэффициент термо-ЭДС цепи α_{AB} может быть представлен в виде разности коэффициентов каждого из термостолбиков $\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$. Если столбики представляют собой полупроводники с различным типом проводимости (электронной и дырочной), то их термо-ЭДС (31) имеют противоположные знаки. Поэтому результирующая термо-ЭДС цепи из электронного n и дырочного p полупроводников представляет сумму абсолютных значений термо-ЭДС ветвей $\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_p = = \alpha_p + |\alpha_p|$. Отсюда следует, что наибольшее значение добротности может быть получено при использовании в качестве термостолбиков полупроводников с различным типом проводимости.

Представим для простоты, что $\alpha_A = |\alpha_B| = \alpha$, $\lambda_A = \lambda_B = \lambda$, $\sigma_A = \sigma_B = \sigma$, т.е. материалы отличаются только знаком проводимости. Тогда уравнение (32) примет вид:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (33)$$

Выражение (33) можно рассматривать в качестве термоэлектрической добротности материала. Материал с максимальной добротностью должен иметь максимальные значения α и σ и минимальное λ . Эти требования противоречивы. Действительно, с увеличением концентрации электронов N_p коэффициент термо-ЭДС (31) уменьшается, тогда как электропроводность $\sigma = e N_p v_e$ увеличивается. Существует некоторая оптимальная концентрация электронов, при которой термоэлектрическая добротность имеет максимум.

Для определения оптимальной концентрации электронов необходимо также учесть зависимость коэффициента теплопроводности от концентрации электронов. Теплопроводность полупроводников определяется двумя основными составляющими — электронной λ_e и решеточной λ_p

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_p.$$

Электронная составляющая теплопроводности связана с электропроводностью уравнением Видемана-Франца $\lambda_e = \sigma L T$, где число Лоренца $L = A(k/e)^2$, константа A примерно равна 1,5 для полупроводников.

Уравнение для добротности теперь можно записать в виде явной функции от концентрации электронов, используя выражения для α , σ и λ :

$$Z = \frac{1}{AT} \frac{[2,5 - \ln(N_e/C_e)]^2}{1 + \beta C_e/N_e}, \quad (34)$$

где $\beta = \lambda_p/C_e e v_e L T$.

На рис. 9,а представлена качественная зависимость α , σ , λ и Z от концентрации электронов. Вычисляя производную $\partial Z/\partial N_e$ и приравнявая ее нулю, получаем трансцендентное уравнение, определяющее оптимальную концентрацию электронов

$$2,5 - \ln(N_e/C_e) = 2(1 + N_e/\beta C_e). \quad (35)$$

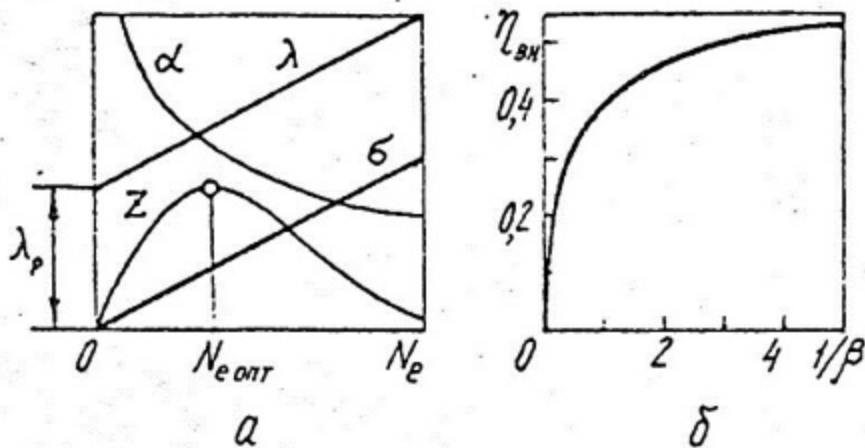


Рис.9. Свойства термоэлектрических материалов:
 а - зависимость термо-ЭДС α , электропроводности λ и теплопроводности λ и термоэлектрической добротности Z от концентрации электронов в n -полупроводнике; б - зависимость внутреннего КПД $\eta_{\text{вн}}$ от параметра $1/\beta$ для условия оптимума

Из уравнений (34, 35) следует, что максимальное значение $Z_{\text{max}}T$ определяется единственным параметром β (1, 9, б), причем для достижения максимальной добротности необходимо обеспечить минимальную теплопроводность решетки и максимальную подвижность электронов δ_e . Получение материалов или композиций с максимальной термоэлектрической добротностью представляет одну из фундаментальных задач физики твердого тела.

Г Л А В А III

ТЕРМОЭМИССИОННОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

1. ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

При нагревании твердого тела с его поверхности происходит испарение атомов и электронов. Поверхность тела в состоянии покинуть электроны, у которых кинетическая энергия поступательного движения в направлении нормали к поверхности превышает энергию связи $m v_x^2 / 2 > \epsilon_a$ (рис. 10). Ток эмиссии, полагая изотропным движение электронов в теле, запишем в виде

$$j_j = e \int_{2\pi} \frac{d\Omega}{4\pi} \int_{p_x=p_a}^{\infty} \frac{p_x}{m_e} f_e(p) g_e d\Gamma_e(p), \quad (36)$$

где $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ — элемент телесного угла; $p_a = \sqrt{2m_e \epsilon_a}$ — граничное значение импульса; $g_e = 2$; функции $f_e(p)$ и $d\Gamma_e(p)$ определены в гл. I (здесь энергия электрона отсчитывается от дна зоны проводимости).

Так как обычно выполняется условие $\epsilon_a - \epsilon_F \gg kT$, то функцию Ферми заменим распределением Больцмана $f_e(p) = \exp[-(\epsilon - \epsilon_F) / kT]$, где $\epsilon = p^2 / 2m_e$. Интегрирование по углу и импульсам в уравнении (36) приводит к уравнению Ричардсона для плотности тока эмиссии

$$j_j = A_0 T^2 e^{-\frac{W}{kT}}; \quad (37)$$

где $A_0 = 4\pi e m_e k^2 / h^3$ — теоретическая постоянная эмиссии;

$W = \epsilon_a - \epsilon_F$ — работа выхода электрона.

В действительности необходимо учесть, что часть надбарьерных электронов отражается от границы. Коэффициент

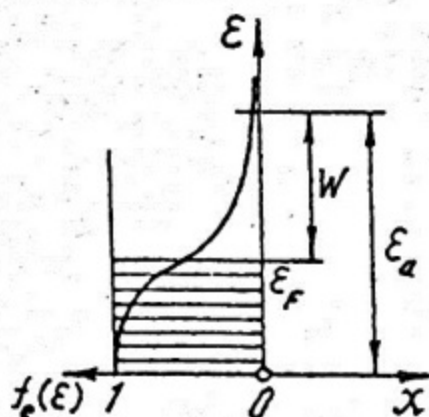


Рис. 10. Энергетическая диаграмма для электронов в металле при $T > 0$

прохождения D электроном прямоугольного потенциального барьера определяется в квантовой механике из решения одномерного уравнения Шредингера:

$$D = 4\rho_x\rho'_x / (\rho_x + \rho'_x)^2$$

где ρ_x и ρ'_x — импульсы электрона, падающего и прошедшего через границу. Учет отражения приводит к снижению постоянной эмиссии по сравнению с ее теоретическим значением $A = A_0 \bar{D}$, где осреднение осуществляется по спектру прошедших электронов.

Тугоплавкие металлы имеют работу выхода в пределах $W = 4,2 - 4,8$ эВ, и для достижения токов эмиссии в несколько A/cm^2 необходимо нагревать металл до 2–3 тыс. градусов. В связи с этим термоэмиссионные преобразователи относятся к высокотемпературным приборам.

2. ВАКУУМНЫЙ ТЕРМОЭМИССИОННЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ

Простейший термоэмиссионный преобразователь (ТЭП) представляет собой две параллельные пластины (электроды), разделенные вакуумным зазором, с различными температурами $T_1 > T_2$. Горячая пластина (катод) эмитирует электроны, которые благодаря тепловому движению достигают холодной пластины (анода) и поглощаются в ней. К электродам подключена нагрузка, через которую электроны возвращаются к катоду.

На рис. 11 показана потенциальная диаграмма электрона в межэлектродном зазоре для случая ускоряющего поля $W_1 > W_2 + eV$, где V — напряжение на нагрузке. Электроны, пере-

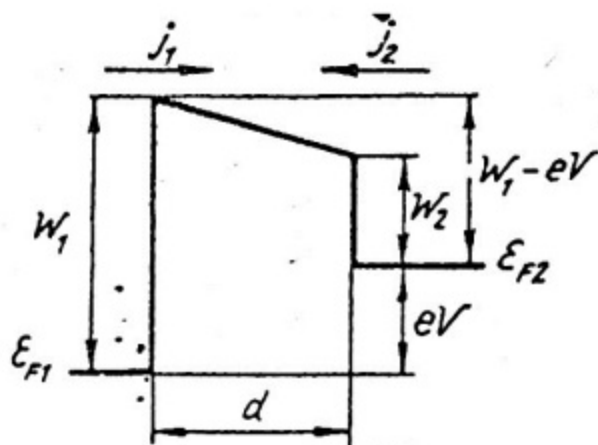


Рис. 11. Пространственно-энергетическая диаграмма электрона в межэлектродном зазоре вакуумного ТЭП

текающие с катода на анод, преодолевают в среднем потенциальный барьер, равный работе выхода катода W_1 , и создают плотность тока

$$j_1 = A T_1^2 \exp\left(-\frac{W_1}{k T_1}\right).$$

В обратном направлении электроны могут перейти с анода на катод, преодолевая потенциальный барьер $W_1 - eV$. Возникающий при этом обратный ток

$$j_2 = A T_2^2 \exp\left(-\frac{W_1 - eV}{k T_2}\right).$$

Результирующий ток равен разности прямого и обратного токов

$$j = j_1 - j_2 = A \left[T_1^2 e^{-\frac{W_1}{k T_1}} - T_2^2 e^{-\frac{W_1 - eV}{k T_2}} \right]. \quad (38)$$

Уравнение (38), выражающее связь между током и напряжением, есть вольт-амперная характеристика ТЭП. В режиме холостого хода $j = 0$ (внешняя цепь разомкнута)

напряжение достигает максимального значения и равно ЭДС

$$eV_m = W_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) + 2kT_2 \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (39)$$

В уравнении (39) второе слагаемое обычно мало по сравнению с первым, поскольку вывод уравнения Ричардсона основан на допущении $W_1 \gg kT_1$. Из уравнений (38, 39) уравнение вольт-амперной характеристики можно привести к виду:

$$j = j_1 \left[1 - \exp \left(- \frac{eV_m - eV}{kT_2} \right) \right],$$

соответствующему характеристике диода со смещением вдоль оси напряжений.

КПД термоэмиссионного преобразователя есть отношение полезной мощности jV , снимаемой с единицы поверхности катода, к плотности теплового потока q_1 , подводимого к катоду для поддержания его температуры T_1 : $\eta = jV/q_1$. Подводимый к катоду поток тепла частично затрачивается на испарение потока электронов q_{1e} , а остальная часть теряется излучением на анод $q_{изл}$ и теплопроводностью через коммутирующие провода. Уравнение энергобаланса ТЭП, пренебрегая потерями теплопроводности, запишем в виде

$$q_1 = q_{1e} + q_{изл}.$$

Отсчитывая энергию электронов от уровня Ферми катода, найдем поток тепла, уносимый испаряющимися электронами,

$$q_{1e} = \int_{2\pi} \frac{d\Omega}{4\pi} \int_{p_x=p_a}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \frac{p_x}{m_e} f_e(\epsilon) g_e d\Gamma_e(\epsilon).$$

Если для функции $f_e(\epsilon)$ воспользоваться распределением Больцмана, то можно вычислить двойной интеграл по углу и импульсам

$$q_{1e} = \frac{1}{e} j_1 (W_1 + 2kT_1). \quad (40)$$

Здесь выражение в скобках представляет теплоту испарения на один электрон, равную сумме работы выхода и кинетической энергии.

Потери тепла излучением

$$q_{\text{изл}} = \varepsilon_{\text{пр}} \sigma_0 (T_1^4 - T_2^4), \quad (41)$$

где приведенная степень черноты для плоского зазора $\varepsilon_{\text{пр}} = 1 / (1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1)$ выражается через степени черноты катода и анода; σ_0 - коэффициент излучения абсолютно черного тела.

КПД термоэмиссионного преобразователя с использованием уравнений (39, 40) получим в виде:

$$\eta = \frac{jV}{q_{\text{те}} + q_{\text{изл}}} = \frac{\Delta T}{T_1} \frac{V}{V_m} \frac{1}{1 + \frac{q_{\text{изл}} e}{jW_1} + \frac{2kT_1}{W_1}}. \quad (42)$$

Из уравнения (42) следует, что КПД термоэмиссионного преобразователя представляет произведение трех сомножителей соответственно термодинамического КПД Карно, электрического и внутреннего КПД. С увеличением температуры ток эмиссии возрастает быстрее потока тепла излучением, и внутренний КПД увеличивается.

Вакуумные ТЭП не нашли широкого применения в качестве генераторов энергии вследствие высокой скорости испарения материала катода при высоких рабочих температурах и ограничения тока из-за наличия отрицательного пространственного заряда облака испаряющихся электронов в межэлектродном зазоре.

Наличие отрицательного пространственного заряда приводит к появлению дополнительного потенциального барьера в зазоре между электродами (рис. 12,а). Для его оценки воспользуемся уравнением Гаусса в виде:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{\rho_e}{\varepsilon_0} = 0,$$

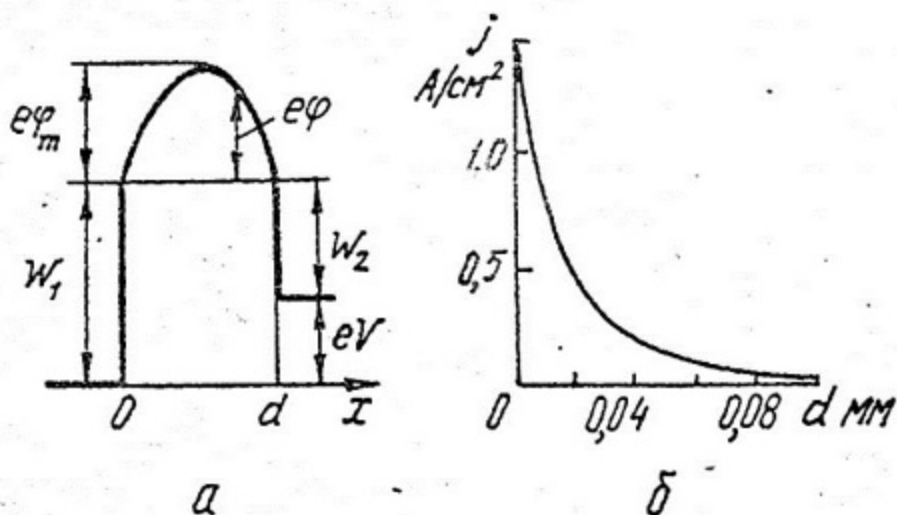


Рис.12. ТЭП с пространственным зарядом:
 а – распределение потенциальной энергии электрона в зазоре; б – зависимость плотности тока от межэлектродного зазора при $T_1 = 2600$ К, $W_1 = 4,5$ эВ

где плотность объемного заряда $\rho_e = -eN_e \approx j/v_e$; v_e – скорость теплового движения электронов.

Полагая приближенно $\rho_e \approx const$ и граничные условия в виде $\phi(x=0) = \phi(x=d) = 0$, получаем распределение потенциала в виде квадратичной параболы

$$\phi = \frac{j d^2}{2\epsilon_0 v_e} \left[\frac{x}{d} - \left(\frac{x}{d}\right)^2 \right],$$

причем высота потенциального барьера составит

$$\phi_m = j d^2 / 8\epsilon_0 v_e. \quad (43)$$

С учетом дополнительного потенциального барьера ток эмиссии с катода, выражаемый уравнением Ричардсона,

$$j_1 = AT_1^2 \exp\left(-\frac{W_1 + e\phi_m}{kT_1}\right). \quad (44)$$

Совместное решение уравнений (43, 44) при заданной температуре T_1 позволяет найти зависимость плотности тока j от ширины зазора d (рис. 12,б). Приведенная оценка показывает, что пространственный заряд существенно ограничивает ток эмиссии уже при зазорах $d \approx 0,01$ мм. При больших рабочих поверхностях такие малые зазоры практически невозможно осуществить без риска замыкания между электродами.

С целью компенсации отрицательного пространственного заряда электронов межэлектродный зазор ТЭП заполняют парами легко ионизируемого вещества — цезия.

3. МЕХАНИЗМЫ ИОНИЗАЦИИ ПЛАЗМЫ В МЕЖЭЛЕКТРОДНОМ ЗАЗОРЕ

В ТЭП имеют место два механизма образования плазмы: объемная и поверхностная ионизация.

Объемная ионизация осуществляется при столкновении с атомом быстрого электрона, кинетическая энергия которого превышает энергию ионизации атома. Процесс ионизации имеет вид обратимой химической реакции:



где a — атом;

i — ион;

e — электрон.

Обратный процесс представляет собой рекомбинацию при тройных столкновениях.

Скорость прямой реакции (45) или скорость ионизации Z_i выражается числом столкновений электронов с атомами в единице объема в единицу времени, заканчивающихся актом ионизации

$$Z_i = N_a N_e \sigma_e v_e \exp\left(-\frac{I}{kT}\right) = \alpha N_a N_e, \quad (46)$$

где N_a — концентрация атомов;

I — энергия ионизации атома;

α — константа скорости ионизации.

Эффективное сечение столкновений можно оценить приближенным выражением

$$\sigma_e = \pi r_0^2 \Gamma_e,$$

где r_0 — "радиус захвата", т.е. расстояние, на котором кинетическая энергия электрона равна потенциальной энергии кулоновского взаимодействия $3kT/2 = e^2/4\pi\epsilon_0 r_0$;

Γ_e — статистическая сумма, равная числу энергетических уровней в объеме сферы с радиусом r_0 :

$$\Gamma_e = \frac{4}{3} \pi r_0^3 (2\pi m_e kT)^{3/2} / h^3.$$

Скорость обратной реакции (45) или скорость рекомбинации Z_r пропорциональна вероятности тройных столкновений

$$Z_r = \beta N_i N_e^2, \quad (47)$$

— где β — константа скорости рекомбинации.

Скорость изменения концентрации электронов равна разности скоростей ионизации и рекомбинации

$$\frac{dN_e}{dt} = z_i - z_r = \alpha N_a N_e - \beta N_i N_e^2. \quad (48)$$

В состоянии термодинамического равновесия $z_i = z_r$ из уравнения (48) получим уравнение ионизационного равновесия, или уравнение Саха

$$\frac{N_i N_e}{N_a} = \frac{\alpha}{\beta} = K(T), \quad (49)$$

где $K(T)$ — константа химического (ионизационного) равновесия.

Из квантовой статистики следует выражение для константы ионизационного равновесия:

$$K(T) = \frac{g_e g_i}{g_a} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{I}{kT}},$$

где $g_e = 2$; g_i и g_a - статистические веса соответственно для электрона, иона и атома, т.е. число частиц на одном энергетическом уровне.

В низкотемпературной плазме щелочных металлов, имеющих один валентный электрон, $g_i = 1$, $g_a = 2$.

Из уравнения (49) и условия нейтральности плазмы $N_i = N_e$ следует выражение для равновесной концентрации электронов в плазме:

$$N_e = \sqrt{N_a K(T)}. \quad (50)$$

В ТЭП важную роль имеет поверхностная ионизация, заключающаяся в обмене электронами между атомами в плазме и поверхностью электродов. На рис. 13 показана потенциальная диаграмма электрона в системе атом - электрод: энергия связи электрона в твердом теле и атоме соответственно равна работе выхода W и энергии ионизации I . Ионизация атома заключается в переходе электрона с уровня $\epsilon_a = -I$ в атоме на уровень $\epsilon_M = -W$ в металле. Поэтому отношение равно-

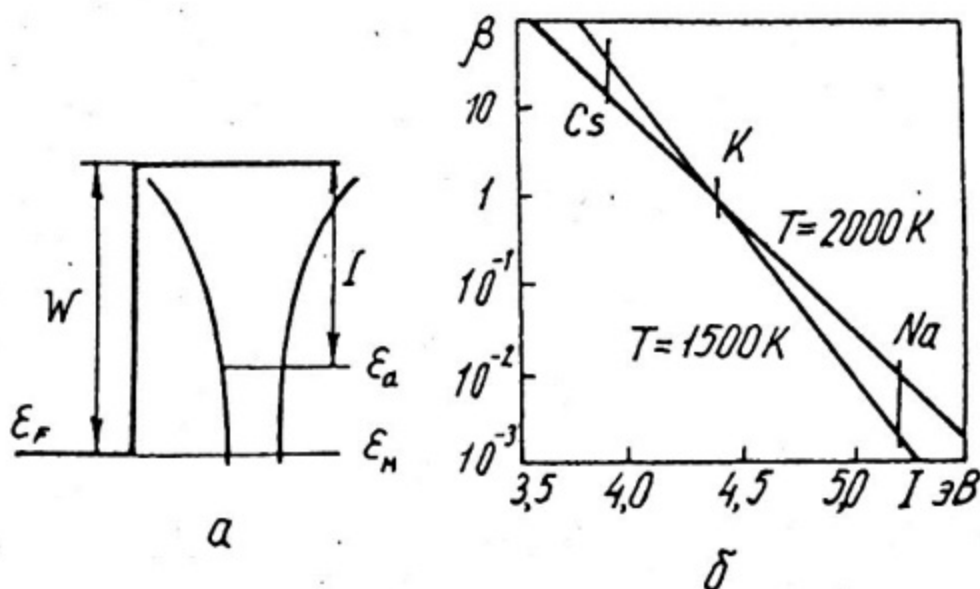


Рис. 13. Параметры контактной ионизации:

а - потенциальная диаграмма электрона в системе атом-электрод; б - степень ионизации плазмы в зависимости от энергии ионизации для катода из вольфрама

весных концентраций атомов и ионов вблизи поверхности равно отношению концентраций атомных электронов на уровнях ϵ_a и ϵ_M . Воспользовавшись распределением Больцмана по энергиям, получим это отношение

$$\frac{N_a}{N_i} = \frac{N_e(\epsilon_a)}{N_e(\epsilon_M)} = \frac{g_a \exp(-\epsilon_a/kT)}{g_i \exp(-\epsilon_M/kT)}$$

Поскольку $\epsilon_a - \epsilon_M = W - I$ и для щелочных металлов $g_a/g_i = 2$, то окончательно получим уравнение контактной ионизации — уравнение Саха-Ленгмюра

$$\beta = \frac{N_i}{N_a} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{W - I}{kT}\right). \quad (51)$$

Поверхностная ионизация осуществляется наиболее эффективно, если энергия ионизации меньше работы выхода твердой поверхности (рис. 13,б). Для вольфрамового катода, часто используемого в ТЭП, этому условию наилучшим образом удовлетворяет цезий.

4. ПЛАЗМЕННЫЙ ТЕРМОЭМИССИОННЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ

При введении цезия в межэлектродный зазор ТЭП образуется плазма. При относительно низких давлении пара цезия и температуре катода плазма образуется преимущественно вследствие контактной ионизации.

Важным свойством плазмы является ее электронейтральность (в среднем), благодаря этому осуществляется нейтрализация пространственного заряда электронного газа. Условия нейтральности плазмы могут нарушаться вблизи электродов, где возникают скачки потенциала. Для расчета протяженности области скачка потенциала воспользуемся уравнением Гаусса:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{\rho_e}{\epsilon_0} = 0,$$

где объемный заряд $\rho_e = e(N_i - N_e)$ определяется разностью концентраций ионов и электронов.

Распределение концентраций ионов и электронов в приэлектродном слое связано с потенциалом φ уравнениями Больцмана $N_i = \bar{N}_i \exp(-e\varphi/kT)$, $N_e = \bar{N}_e \exp(e\varphi/kT)$, причем в объеме плазмы вдали от электрода вследствие электронейтральности $\bar{N}_i = \bar{N}_e$. Уравнение Гаусса примет вид:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{2e\bar{N}_e}{\epsilon_0} \operatorname{sh} \frac{e\varphi}{kT} = 0. \quad (52)$$

Если выполняется условие $e\varphi \ll kT$, то можно заменить гиперболический синус его аргументом, и уравнение (52) запишется в виде

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{\varphi}{\ell_D^2} = 0, \quad (53)$$

где $\ell_D = \sqrt{\epsilon_0 kT / 2e^2 \bar{N}_e}$ — длина экранирования Дебая.

Из уравнения (53) $\varphi \approx \text{const} \exp(-x/\ell_D)$. Следовательно, длина экранирования определяет область нарушения электронейтральности плазмы. Например, для типичных условий в ТЭП $T_i = 1800$ К, $N_e = 10^{15}$ 1/см³ длина экранирования составит $\ell_D = 0,1$ мкм, т.е. приэлектродное падение потенциала происходит в тонком слое.

Плазма в зазоре состоит из электронов, ионов и нейтральных атомов. Для описания коллективного движения электронов и ионов используем гидродинамическое приближение (гл. I, п. 3). Рассматривая установившееся безынерционное движение в электрическом поле (без учета сил вязкости), уравнения движения электронов и ионов записываем в виде:

$$\left. \begin{aligned} 0 &= -\frac{dp_e}{dx} - eEN_e - N_e \frac{m_e u_e}{\tau_e}, \\ 0 &= -\frac{dp_i}{dx} + eEN_i - N_i \frac{m_i u_i}{\tau_i}, \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

где u_e, u_i — скорости электронного и ионного газов;
 τ_e, τ_i — периоды свободного пробега для электронов и ионов.

Парциальные давления электронного и ионного газов определяются уравнением состояния идеального газа

$$p_e = N_e k T_e, \quad p_i = N_i k T_i. \quad (55)$$

Здесь T_e, T_i — электронная и ионная температуры (в общем случае не совпадающие).

Из уравнений (54, 55) и условия нейтральности $N_i = N_e$ получим потоки частиц в плазме

$$\left. \begin{aligned} J_e = N_e u_e = \beta_e \left(-\frac{k T_e}{e} \frac{d N_e}{d x} + N_e \frac{d \varphi}{d x} \right), \\ J_i = N_i u_i = \beta_i \left(-\frac{k T_i}{e} \frac{d N_e}{d x} - N_e \frac{d \varphi}{d x} \right), \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

где $\beta_e = e \tau_e / m_e$; $\beta_i = e \tau_i / m_i$ — подвижности электронов и ионов в плазме.

Обычно поток ионов в плазме ТЭП мал по сравнению с потоком электронов, и с достаточно хорошим приближением можно принять $J_i = 0$. Принимая это условие, исключаем потенциал φ из системы уравнений (56) и получаем уравнение для потока электронов диффузионного типа:

$$J_e = -D \frac{d N_e}{d x}, \quad (57)$$

где $D = \frac{1}{e} \beta_e k (T_e + T_i)$ — эффективный коэффициент диффузии электронов в плазме.

В плоском зазоре ТЭП без объемной ионизации вследствие условия неразрывности $J_e = \text{const}$ и из уравнения (57) следует

$$J_e = D \frac{N_e' - N_e''}{d}, \quad (58)$$

где N_e' и N_e'' - концентрации электронов в плазме соответственно вблизи катода и анода за пределами областей скачков потенциалов (рис. 14,а).

Для определения тока в ТЭП к уравнениям переноса необходимо присоединить граничные условия на электродах.

Рассмотрим баланс потоков электронов и ионов на катоде в случае скачка потенциала $\Delta\varphi$, ускоряющего электроны в направлении плазмы (рис. 14,б). Результирующий поток

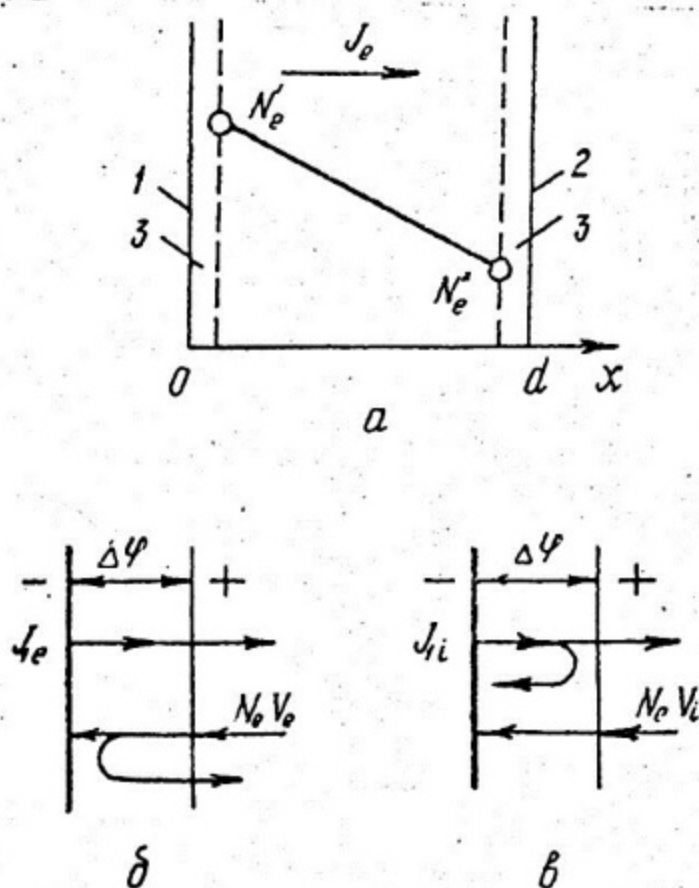


Рис. 14. Схема к расчету ТЭП в режиме без объемной ионизации:

а - распределение концентрации электронов в зазоре.:
 1 - катод, 2 - анод, 3 - приэлектродный лэнгмюровский слой;
 б - в - схемы электронных и ионных потоков на катоде при ускоряющем скачке потенциала

электронов равен разности потока эмиссии J_{1p} и обратного теплового потока электронов из плазмы на катод

$$J_e = J_{1e} - N_e' v_e \exp(-e \Delta \varphi / kT). \quad (59)$$

Экспоненциальный множитель в уравнении (59) учитывает долю быстрых электронов, преодолевающих потенциальный барьер $\Delta \varphi$.

Аналогичное выражение можно записать для потока ионов

$$J_i = J_{1e} \exp\left(-\frac{e \Delta \varphi}{kT}\right) - N_e' v_i, \quad (60)$$

где J_{1i} — поток эмиссии ионов с катода, равный тепловому потоку атомов на катод с коэффициентом β , определяемым уравнением Саха-Ленгмюра (51)

$$J_{1i} = \beta N_a v_a = \frac{7}{2} \exp\left(\frac{W-I}{kT}\right) N_a v_a. \quad (61)$$

При условии $J_i = 0$, исключая $\Delta \varphi$ из уравнений (59, 60), получаем поток электронов

$$J_e = J_{1e} \left(1 - N_e'^2 / N_{e0}^2\right), \quad (62)$$

где $N_{e0} = \sqrt{J_{1e} J_{1i} / v_e v_i}$ — равновесная концентрация — концентрация электронов в плазме при разомкнутой внешней цепи $J_e = 0$.

Из уравнений (60, 62) при $J_i = 0$ получим также скачок потенциала на катоде

$$\Delta \varphi = \frac{kT_1}{2e} \ln\left(\frac{\alpha}{1 - J_e / J_{1e}}\right),$$

где $\alpha = J_{1i} v_e / J_{1e} v_i$ — степень компенсации плазмы.

Степень компенсации α есть отношение концентраций ионов и электронов в непосредственной близости катода. Величина α определяет скачок потенциала на границе катода и плазмы. В равновесных условиях при $J_e = 0$

$$\Delta\varphi = \frac{kT_1}{2e} \ln \alpha. \quad (63)$$

Если $\alpha = 1$, то $\Delta\varphi = 0$, и такой режим называется компенсированным; при $\alpha < 1$ $\Delta\varphi \leq 0$ — недокомпенсированный режим (рис. 15). Если $\alpha > 1$ и $\Delta\varphi > 0$, то имеем дело с перекомпенсированным режимом. Степень компенсации зависит от давления паров цезия и температуры катода.

Вследствие более низкой температуры анода в первом приближении можно пренебречь обратным током эмиссии, и в качестве граничного условия на аноде принять J_e равным тепловому потоку электронов из плазмы

$$J_{1e} = N_e'' v_e. \quad (64)$$

Из уравнений (58, 62, 64), исключив концентрации N_e' и N_e'' , получим поток электронов в виде:

$$J_e = J_{e0} \sqrt{1 - J_e / J_{1e}}, \quad (65)$$

где $J_{e0} = N_{e0} v_e / (1 + v_e d / D)$ — электронный поток насыщения.

Как следует из уравнения (65), поток электронов J_e и ток в плазме ограничиваются двумя характерными потоками — насыщения J_{e0} и эмиссии J_{1e} или

$$J_e = \min(J_{e0}, J_{1e}).$$

Поток эмиссии формально выражается уравнением Ричардсона — $e J_{1e} = j_1$, однако, вследствие ряда сложных физических явлений на катоде в присутствии плазмы его величина оказывается неопределенной и может существенно превышать ричардсоновский поток эмиссии. Поэтому на практике поток электронов определяется потоком насыщения $J_e = J_{e0}$.

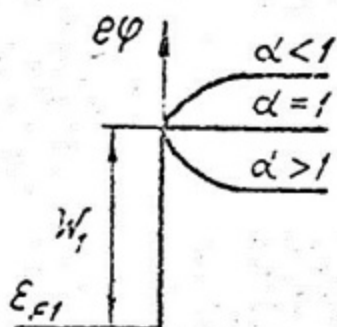


Рис. 15. Потенциальная энергия электрона вблизи катода при различных значениях степени компенсации

Одним из важных достижений теории плазменных ТЭП является доказательство существования оптимального режима работы преобразователя, при котором ток насыщения и электрическая мощность максимальны.

Из уравнения Саха (в виде 50) равновесная концентрация электронов увеличивается пропорционально квадратному корню из концентрации атомов. Коэффициент диффузии в уравнении (57) также зависит от концентрации атомов, так как входящий в подвижность электрона период свободного пробега электрона $\tau_e = 1/(\bar{v}_e N_a \sigma_{ea})$ (здесь σ_{ea} - сечение рассеяния электронов на атомах)

$$D = \frac{k(T_e + T_i)}{m_e \bar{v}_e N_a \sigma_{ea}},$$

где $\bar{v}_e = \sqrt{8kT_e/\pi m_e}$ - средняя скорость теплового движения электронов.

Явная зависимость потока насыщения от концентрации атомов имеет вид (рис. 16,а):

$$J_{e0} = v_e K^{1/2}(T) \frac{\sqrt{N_a}}{1 + CN_a}, \quad (66)$$

где $C = (v_e \bar{v}_e m_e \sigma_{ea} d) / k(T_e + T_i)$, средняя \bar{v}_e и средняя одно-сторонняя v_e скорости теплового движения связаны соотношением $v_e = \bar{v}_e/4$.

Приравнявая нулю производную $\partial J_{e0} / \partial N_a$, найдем оптимальную концентрацию атомов, при которой поток насыщения максимален: $(N_a)_{opt} = 1/C$. Для условий оптимума ширина межэлектродного зазора

$$d = \frac{\pi}{2} \frac{T_e + T_i}{T_e} \frac{1}{\sigma_{ea} (N_a)_{opt}}. \quad (67)$$

При $T_e \approx T_i$ в оптимальном режиме ширина межэлектродного зазора примерно равна утроенной величине свободного пробега электрона $(\ell_e)_{opt} = 1/\sigma_{ea} (N_a)_{opt}$.

В оптимальном режиме выражение для тока насыщения (66) имеет простой вид:

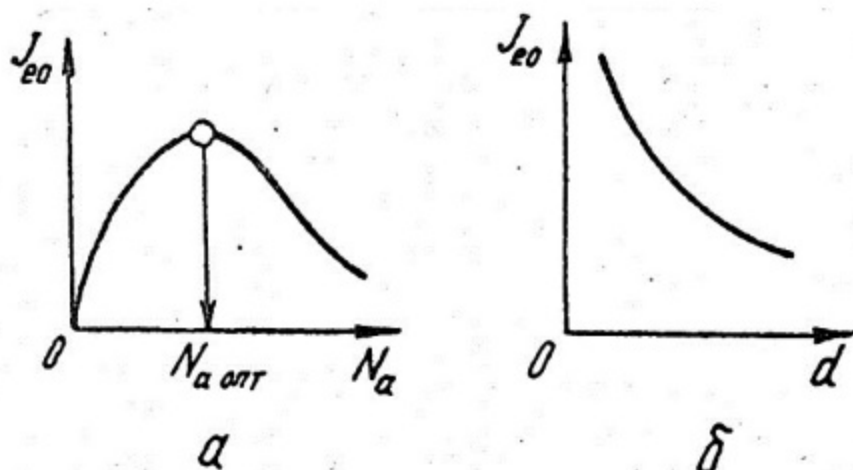


Рис. 16. Зависимости потока насыщения:
 а - от концентрации атомов в плазме; б - от ширины
 межэлектродного зазора в оптимальном режиме работы

$$J_{e0} = \frac{1}{2} v_e \sqrt{K(T) (N_a)_{\text{опт}}} = \frac{1}{2} N_{e0} v_e. \quad (68)$$

Из уравнений (67, 68) следует, что ток насыщения в оптимальном режиме увеличивается при уменьшении ширины зазора $(J_{e0})_{\text{опт}} \sim 1/\sqrt{d}$ (рис. 16,б). Поэтому на практике стремятся уменьшить зазор плазменного ТЭП, насколько это позволяет технология (около 0,2 - 0,4 мм).

Расчет мощности и КПД плазменного ТЭП приобретает простой физический смысл, если ввести фундаментальную характеристику плазмы - химический потенциал плазмы. Чтобы определить химический потенциал плазмы, раскроем в уравнении для скачка потенциала (63) степень компенсации α с помощью уравнений (37, 61)

$$\sqrt{\alpha} = \sqrt{\frac{J_{ii} v_e}{J_{ie} v_i}} = \sqrt{\frac{J_{ii} J_{ie}}{v_i v_e}} \cdot \frac{v_e}{J_{ie}} = \frac{e N_{e0} v_e}{A T_1^2} \exp\left(\frac{W_1}{k T_1}\right)$$

и получим выражение для скачка потенциала

$$e\Delta\varphi = kT_1 \ell n \sqrt{\alpha} = W_1 - kT_1 \ell n \frac{AT_1^2}{eN_{e0}v_e} \quad (69)$$

Скачок потенциала на катоде $\Delta\varphi$ есть контактная разность потенциалов между катодом и плазмой, а работа выхода W_1 есть уровень Ферми для электронов катода, отсчитываемый от состояния свободного электрона. Так как по определению контактная разность потенциалов равна разности уровней Ферми, находящихся в контакте сред (гл. 1, п.4), то последний член в уравнении (69) представляет собой не что иное как химический потенциал плазмы μ_1 , отсчитываемый от состояния свободного электрона

$$\mu_1 = kT_1 \ell n \frac{AT_1^2}{eN_{e0}v_e} \quad (70)$$

Здесь мы пришли к выражению для химического потенциала плазмы "длинным" путем, используя уравнения переноса, граничные условия на электродах, уравнения контактной ионизации и тока эмиссии. В действительности уравнение (70) для μ_1 можно получить непосредственно из квантовой статистики электронного газа в плазме. Если заменить постоянную эмиссии A ее теоретическим значением из уравнения (37) и концентрацию электронов N_{e0} выразить из уравнения Саха (50), то получим

$$\mu_1 = \frac{I}{2} + \frac{kT_1}{2} \ell n \frac{C_e(T)}{N_a}$$

где статистическая сумма $C_e = (2\pi m_e kT_1)^{3/2} / h^3$.

В последнее уравнение совершенно не входят характеристики катода, а только плазмы.

Из уравнений (68, 70) между током насыщения в оптимальном режиме и химическим потенциалом следует связь

$$j_{eo} = eJ_{eo} = \frac{1}{2} A T_1^2 \exp\left(-\frac{e\mu_1}{kT_1}\right), \quad (71)$$

т.е. ток насыщения в оптимальном режиме равен половине ричардсоновского тока эмиссии при использовании химического потенциала плазмы вместо работы выхода катода. Из этого можно сделать два вывода:

1. Ток в плазме ТЭП не зависит от материала катода при отсутствии ограничений со стороны тока эмиссии.

2. Расчет вольт-амперной характеристики, мощности и КПД плазменного ТЭП в оптимальном режиме можно выполнить по тем же уравнениям, что и вакуумного ТЭП (гл.Шп.2), если заменить в этих уравнениях работу выхода катода на химический потенциал плазмы.

Эти выводы хорошо подтверждаются результатами экспериментальных исследований.

5. ТЕРМОЭМИССИОННЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ С ОБЪЕМНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ

Выше был рассмотрен плазменный ТЭП без объемной ионизации, т.е. плазма возникла преимущественно за счет поверхностной ионизации. Вольт-амперная характеристика такого преобразователя по своей форме аналогична характеристике вакуумного ТЭП (рис.17,а). При определенных условиях — высокой температуре катода или больших падениях потенциала в межэлектродном зазоре — наблюдается зажигание дуги в плазме. По мере увеличения температуры катода точка зажигания дуги смещается в правую часть вольт-амперной характеристики (рис. 17,а). В режиме дугового разряда токи и мощность ТЭП значительно возрастают по сравнению с безразрядным режимом работы.

Горение дуги в плазме ТЭП отличается от классического дугового разряда тем, что падение потенциала в дуге может быть ниже потенциала ионизации газа. Рассмотрим критические условия зажигания дуги в ТЭП. При высокой температуре электронов T_e становится большой и скорость ионизации

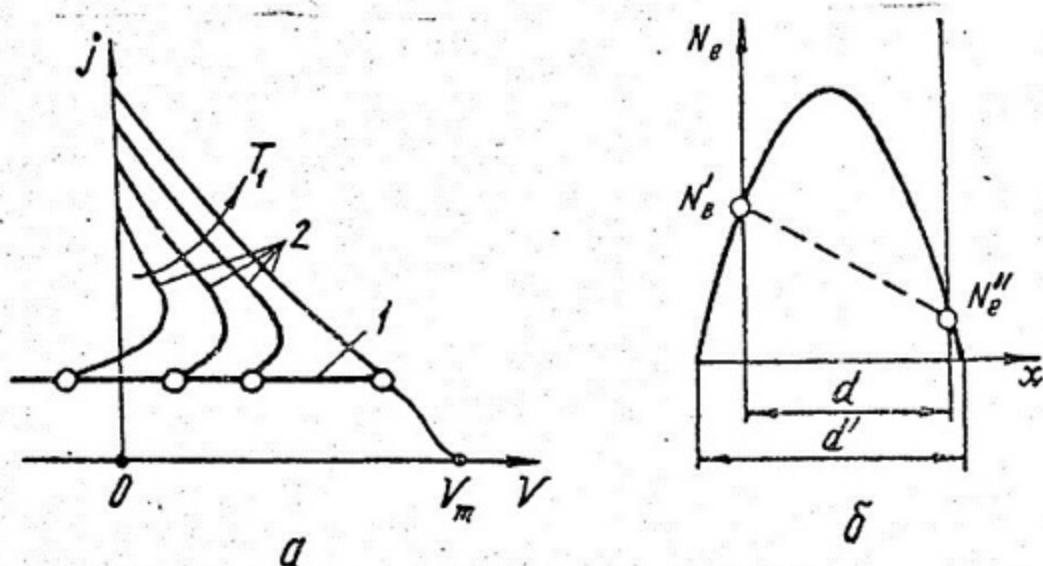


Рис. 17. Плазменный ТЭП в режиме низковольтного разряда:
 а - вольт-амперная характеристика для: 1 - безразрядного, 2 - дугового режима; б - распределение концентрации электронов в зазоре

в соответствии с уравнением (46). В стационарном, но термодинамически неравновесном режиме в плазме вследствие ионизации возникает объемный источник электронов, плотность которого описывается правой частью уравнения (48). Одномерное уравнение неразрывности для потока электронов при наличии объемных источников, учитывая условие нейтральности, записываем в виде:

$$\frac{dJ_e}{dx} = \alpha N_e N_a - \beta N_e^3, \quad (72)$$

где α и β - коэффициенты скорости ионизации и рекомбинации.

Вследствие высокой скорости рекомбинации ионов на поверхностях электродов концентрация электронов в плазме может быть существенно ниже равновесной, которая определяется температурой электронов в плазме $T_e > T_i$, и тогда вторым членом в правой части уравнения (72) можно пренебречь. Из уравнения (72) и уравнения диффузии электронов (57) получим

$$\frac{d^2 N_e}{dx^2} + \frac{N_e}{L_i^2} = 0, \quad (73)$$

где $L_i = \sqrt{D/2N_a}$ — параметр длины, называемый длиной ионизации.

Решение уравнения (73) имеет вид:

$$N_e = C_1 \sin(x/L_i) + C_2 \cos(x/L_i). \quad (74)$$

Учитывая интенсивную рекомбинацию ионов на электродах в качестве эффективных граничных условий к уравнению (74), принимаем равенство нулю концентраций электронов и ионов на экстраполированных границах плазменного зазора (рис. 17,б). Тогда в уравнении (74) $C_2 = 0$ и $\sin(d'/L_i) = 0$, где d' — экстраполированная ширина зазора, несколько превышающая геометрическую ширину. Критическое условие существования дуги запишется в виде:

$$d'/L_i = \pi.$$

Критическое условие более наглядно выражается температурой электронов T_e , входящей в экспоненциальный множитель константы скорости ионизации α в уравнение (46)

$$T_{e.kp} = \frac{I}{k} \left[\ln \left(\frac{\bar{v}_e \sigma_e N_a d'^2}{\pi^2 D} \right) \right]^{-1}. \quad (75)$$

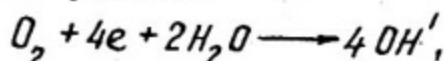
Таким образом зажигание низковольтной дуги в плазме ТЭП связано с нагревом электронного газа до критической температуры $T_{e.kp}$, выражаемой уравнением (75). В типичных условиях дуговых ТЭП температура электронов составляет 2000–2200 К и значительно превышает температуру катода и ионов плазмы. Вследствие высокой концентрации электронов в дуге существенно увеличивается электропроводность плазмы ТЭП, снижается ее омическое сопротивление, что в свою очередь приводит к увеличению тока и мощности.

Дуговой режим широко используется в практических разработках ТЭП, хотя теория низковольтных дуговых режимов в настоящее время не является законченной. Значительную долю неопределенности вносят граничные условия на электродах для неравновесной плазмы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

1. ПРИНЦИП РАБОТЫ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОГО
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Водородно-кислородный топливный элемент (ТЭ) конструктивно представляет собой три полости, разделенные газопроницаемыми пористыми электродами (рис. 18). Средняя полость заполнена электролитом (например, водным раствором КОН), а в крайние подается топливо – водород и окислитель – кислород в газообразном виде. На кислородном электроде (катоде) протекает реакция:



в которой молекула O_2 , отбирая электрон у катода, образует четыре иона гидроксила OH' , переходящие в раствор электролита.

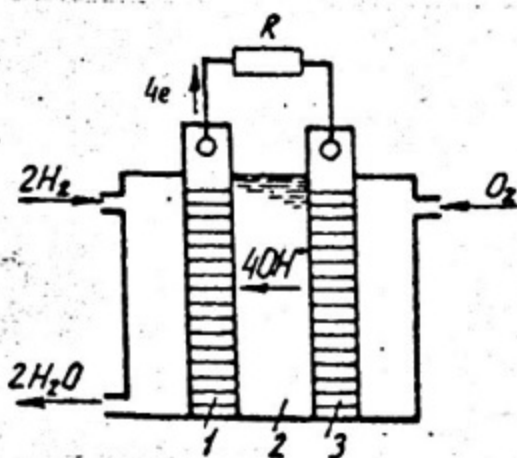
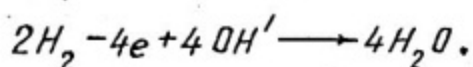


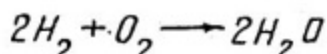
Рис. 18. Принципиальная схема водородно-кислородного ТЭ:
1 – анод; 2 – электролит; 3 – катод

На водородном электроде (аноде) осуществляется реакция:



Здесь две молекулы водорода передают четыре электрона аноду и, соединяясь с ионами гидроксила, образуют воду.

Суммарная реакция



представляет реакцию окисления водорода.

Полезная работа совершается электронами, перетекающими во внешней цепи через нагрузку на пути от анода к катоду. Электролит в реакции не участвует, но служит проводником ионов OH' , замыкающих ток в цепи. По мере работы ТЭ электролит разбавляется избыточным количеством воды, являющейся единственным продуктом реакции. Удаление воды из электролита осуществляется путем ее выпаривания.

Для удержания электролита от вытекания в газовые полости пористые электроды изготавливают двуслойными с различными размерами пор в слоях, причем к электролиту обращен слой с более мелкими порами.

В обычных гальванических элементах и аккумуляторах топливо и окислитель в виде твердых веществ (металлов и их солей) являются конструктивными элементами генератора и расходуются по мере выработки электроэнергии. В ТЭ электроды выполняют лишь роль катализатора электрохимической реакции и токоотводов. В принципе при помощи ТЭ можно преобразовать химическую энергию любого вида топлива в электрическую с соответствующим электролитом. В настоящее время, однако, достаточно освоенными считают лишь водородно-кислородный ТЭ. Работоспособность определяется главным образом термодинамикой и кинетикой химической реакции окисления.

2. ТЕРМОДИНАМИКА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Для обратимого химического процесса в ТЭ применим первое начало термодинамики

$$TdS = dI - Vdp + dW,$$

где S , I и V - энтропия, энтальпия и удельный объем в расчете на один моль окислителя;

W - электрическая работа.

Используя выражение для изобарического потенциала $\Phi = I - TS$, уравнение первого начала переписываем в виде:

$$dW = d\Phi - SdT + Vdp.$$

Так как химическая реакция в ТЭ протекает при условиях $p, T = const$, то

$$\Delta W = -\Delta\Phi. \quad (76)$$

Электрическая работа, совершаемая химическим процессом, равна убыли термодинамического потенциала.

С другой стороны, полная электрическая работа в замкнутой цепи в расчете на один моль окислителя

$$\Delta W = EzeN_A, \quad (77)$$

где E - ЭДС цепи;

z - валентность молекулы окислителя (для $O_2 z = 4$);

N_A - число Авогадро.

Произведение $F = eN_A = 9600$ к/(г·моль) есть число Фарадея. Из уравнений (76, 77) получим ЭДС химической реакции

$$E = -\frac{\Delta\Phi}{ze}, \quad (78)$$

где $\Delta\Phi$ - изменение термодинамического потенциала в химической реакции в расчете на один моль окислителя.

Например, в реакции $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ (ж) в стандартных условиях (атмосферное давление, $T = 298$ К) $-\Delta\Phi^0 = 4,76 \cdot 10^5$ Дж/(г·моль) и $E^0 = 1,24$ В.

Из первого начала термодинамики следует также уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\Phi = I + T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p,$$

которое можно записать для изменений термодинамического потенциала и энтальпии в химической реакции

$$\Delta\Phi = \Delta I + T\left(\frac{\partial\Delta\Phi}{\partial T}\right)_p.$$

Поскольку $-\Delta I = Q_p$ — теплота реакции, а $\Delta \Phi$ связано с ЭДС уравнением (78), то при помощи уравнения Гиббса-Гельмгольца можно выразить теплоту химической реакции через ЭДС:

$$Q_p = zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (79)$$

Изменение энтропии в химической реакции

$$\Delta S = - \left[\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial T} \right]_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (80)$$

Таким образом, измеряя ЭДС топливного элемента в зависимости от температуры при постоянном давлении, можно решить обратную задачу определения основных термодинамических характеристик химической реакции.

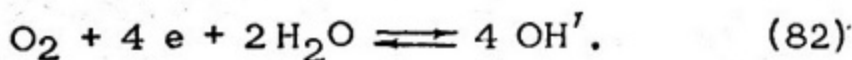
Термодинамический КПД топливного элемента можно определить как отношение работы обратимой химической реакции $\Delta W = -\Delta \Phi$ к теплоте реакции $Q_p = -\Delta I$. Так как по определению $\Delta \Phi = \Delta I - T\Delta S$, то выражение для термодинамического КПД принимает вид:

$$\eta_T = \frac{\Delta W}{Q_p} = 1 + \frac{T\Delta S}{Q_p}. \quad (81)$$

Например, для реакции окисления водорода в стандартных условиях $Q_p^0 = 571,6 \cdot 10^3$, $\Delta S^0 = -326,2$ Дж/(г·моль) и $\eta_T^0 = 0,83$. Так как $\Delta S < 0$, то с увеличением температуры КПД уменьшается и при $T = 100^\circ\text{C}$ составит $\eta_T = 0,77$, что превышает КПД современных тепловых циклов, основанных на сжигании топлива.

3. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОРИСТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Скорость электрохимической реакции и ток в водородно-кислородном ТЭ ограничивается главным образом процессами на катоде. Рассмотрим обратимую катодную реакцию



Всякая химическая реакция протекает в несколько стадий, из которых можно выделить химическую и диффузионную. Химическая стадия заключается в переходе электронов и установлении новых химических связей, диффузионная — в подводе реагентов и отводе продуктов реакции.

3.1. Химическая стадия реакции

Переход электрона из металлического катода в раствор связан с преодолением потенциального барьера φ_M , равного работе выхода (рис. 19). Падение потенциальной энергии электрона в растворе по отношению к поверхности электрода φ_S обусловлено энергией, выделяемой при образовании иона OH' и его гидратации. Отрицательные ионы OH' вследствие электростатических сил изображения притягиваются к катоду, образуя на его поверхности двойной электрический слой. Он аналогичен плоскому заряженному конденсатору, между обкладками которого (ионами и их изображениями в металле) возникает электродный потенциал ψ , замедляющий выход электронов из металла в раствор и ускоряющий переход электронов в обратном направлении.

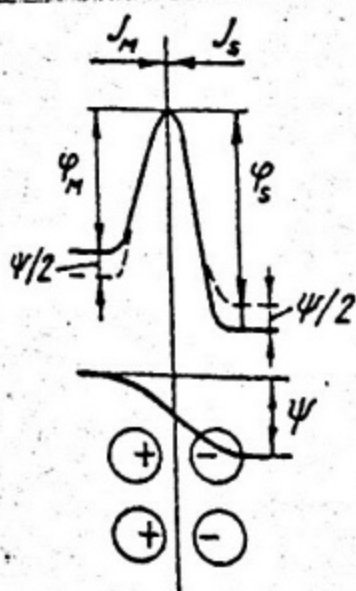


Рис. 19. Потенциальная диаграмма электрона в области перехода катод-электролит и ее сдвиг при наличии двойного электрического слоя

Приближенно можно принять, что падение потенциала в двойном слое распределено поровну между металлом и раствором. Тогда работа выхода электрона φ_M увеличивается на величину $0,5\psi$, а в обратном направлении φ_S уменьшается на ту же величину.

Запишем теперь скорость прямой реакции (82) в виде потока электронов с катода в раствор по закону действующих масс

$$J_M = K_1 \exp\left[-\frac{4e(\varphi_M + 0,5\psi)}{kT}\right] [O_2] [H_2O]^2$$

Здесь экспоненциальный множитель представляет вероятность перехода четырех электронов через потенциальный барьер, химические символы в квадратных скобках обозначают концентрации (или активности) соответствующих компонент, K_1 — константа скорости реакции.

Аналогичное выражение получим для скорости обратной реакции

$$J_S = K_2 \exp\left[-\frac{4e(\varphi_S - 0,5\psi)}{kT}\right] [KOH]^4$$

Здесь использовано условие нейтральности раствора электролита $[OH^-] = [K^+] = [KOH]$; K_2 — константа скорости обратной реакции.

Результирующий поток электронов равен разности прямого J_M и обратного потоков J_S

$$J = J_M - J_S = K_1' \exp\left(-\frac{2e\psi}{kT}\right) [O_2] [H_2O]^2 - K_2' \exp\left(\frac{2e\psi}{kT}\right) [KOH]^4$$

где приняты обозначения

$$K_1' = K_1 \exp(-4e\varphi_M/kT); \quad K_2' = K_2 \exp(-4e\varphi_S/kT).$$

В состоянии равновесия $J = 0$ (внешняя цепь разомкнута); $\psi = \psi_0$ — равновесный электродный потенциал и все концентрации также принимают равновесные значения, которые пометим индексом, например $[A]_0$. В этом состоянии односторонние потоки равны $J_M^0 = J_S^0 = J^0$ — потоку обмена.

При протекании тока (внешняя цепь замкнута на нагрузку) происходит сдвиг электродного потенциала и концентраций от их равновесных значений. Обозначим сдвиг электродного потенциала — потенциал поляризации через $\eta = \psi_0 - \psi$ и отношение концентраций к их равновесным значениям $[A]/[A]_0 = X_A$. Тогда получим выражение для результирующего потока электронов:

$$J = J_0 \left[\chi_{O_2} \chi_{H_2O}^2 \exp\left(\frac{2e\eta}{kT}\right) - \chi_{KOH}^4 \exp\left(-\frac{2e\eta}{kT}\right) \right].$$

Так как растворимость кислорода мала, а вода и щелочь в растворе находятся в избытке, то можно принять $\chi_{H_2O} \approx 1$ и окончательно получим уравнение скорости электрохимической реакции в виде:

$$J = J_0 \left[\chi_{O_2} \exp\left(\frac{2e\eta}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{2e\eta}{kT}\right) \right]. \quad (83)$$

3.2. Диффузионная стадия реакции

На рис. 20 схематически изображена граница между электролитом и газом O_2 в пределах одной поры. Характерной

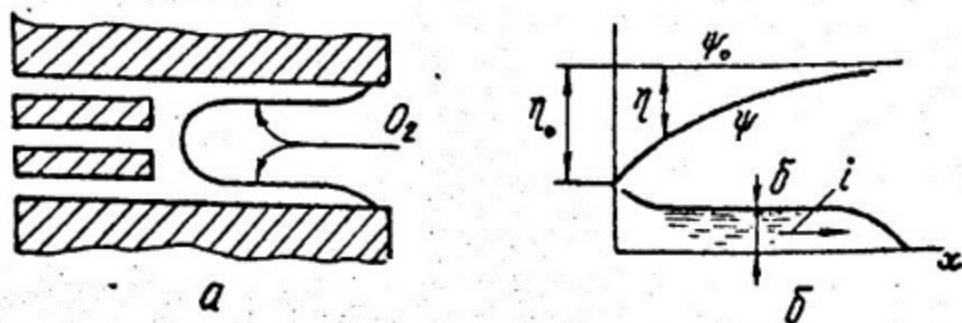


Рис. 20. Схема границы между электролитом и газом:
а - двуслойный пористый электрод; б - распределение потенциала по длине пленки электролита

особенностью этой границы является образование тонкой пленки электролита на смачиваемой внутренней поверхности поры. Проникая в пору, кислород растворяется в пленке электролита и в растворенном виде диффундирует по направлению к твердой поверхности. Уравнение потока диффузии молекул кислорода имеет вид:

$$J_{O_2} = \frac{D_{O_2}}{\delta} ([O_2]_0 - [O_2]),$$

где $[O_2]_0$ - концентрация растворенного кислорода на границе между электролитом и газом;

$[O_2]$ - концентрация на границе между электролитом и твердой поверхностью;

D_{O_2} - коэффициент диффузии молекул кислорода в растворе;

δ - толщина пленки электролита.

Диффузия молекул кислорода (с валентностью $Z = 4$) обеспечивает поток электронов на поверхности катода

$$J = 4J_{O_2} = J_m (1 - X_{O_2}), \quad (84)$$

где $J_m = 4[O_2]_0 D_{O_2} / \delta$ - максимально возможный поток электронов, ограничиваемый диффузией; $X_{O_2} = [O_2] / [O_2]_0$.

Из уравнений химической (83) и диффузионной (84) скоростей реакций, исключая отношение концентраций кислорода X_{O_2} , получаем выражение для потока электронов:

$$J = \frac{J_m [1 - \exp(-4e\eta/kT)]}{1 + (J_m/J_0) \exp(-2e\eta/kT)}. \quad (85)$$

Плотность тока на внутренней поверхности поры $j = eJ$ по уравнению (85) увеличивается с потенциалом поляризации η и ограничена скоростью диффузии.

Найдем теперь плотность тока на номинальной поверхности пористого электрода. В единичной поре интегральный ионный ток i связан с потенциалом поляризации η законом Ома:

$$i = -\sigma \Pi \delta \frac{d\eta}{dx},$$

где σ - электропроводность электролита;

Π - внутренний периметр крупной поры.

Так как интегральный ток включает ионы, образующиеся на поверхности поры, то уравнение неразрывности для тока имеет вид:

$$\frac{di}{dx} = -\pi j,$$

где $j = e J(\eta)$ — функция потенциала поляризации.

Из двух последних уравнений получим дифференциальное уравнение второго порядка для потенциала поляризации

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} = \frac{e}{\sigma\delta} J(\eta). \quad (86)$$

Порядок дифференциального уравнения (86) можно понизить с помощью тождественного преобразования $d^2\eta/dx^2 = \frac{1}{2} d(\eta')^2/d\eta$. Выполняя однократное интегрирование в пределах $(0, \eta)$ с использованием граничного условия $d\eta/dx = 0$ при $\eta = 0$ (пленка электролита неограниченной длины), получаем

$$\frac{d\eta}{dx} = -\sqrt{\frac{2e}{\sigma\delta} \int_0^{\eta} J(\eta) d\eta}.$$

Для границы пленки с электролитом ($x=0$) потенциал поляризации достигает наибольшего значения η_0 и равен потенциалу поляризации пористого электрода. Ток, стекающий при этом с поры в объем электролита,

$$i(x=0) = i_0 = -\pi\sigma\delta \left. \frac{d\eta}{dx} \right|_{x=0} = \pi\sqrt{2e\sigma\delta} \int_0^{\eta_0} J(\eta) d\eta.$$

При условии $e\eta_0 \gg kT$ интеграл в правой части приближенно равен $J_m \eta_0$ и, раскрывая J_m из уравнения (84), получаем окончательное выражение для тока, выходящего из единичной поры,

$$i_0 = \pi\sqrt{8e\sigma} [O_2]_0 D_{O_2} \eta_0.$$

Этот ток не зависит от толщины пленки электролита δ .

Номинальная плотность тока с единицы поверхности пористого электрода $j_{\text{НОМ}}$ равна произведению тока с единичной поры i_0 на число пор n , приходящихся на единицу поверхности электрода. Приближенно для цилиндрических пор $n = 4/\pi d^2$ и $\Pi = \pi d$, тогда

$$j_{\text{НОМ}} = \frac{8}{d} \sqrt{8e\sigma D_{O_2} [O_2]_0 \eta_0} \quad (87)$$

Номинальная плотность тока увеличивается при уменьшении диаметра пор, увеличении электропроводности электролита (для электролита КОН наблюдается максимум электропроводности при весовой концентрации около 30%) и повышении давления кислорода, поскольку с повышением давления растворимость газов растет.

Если пренебречь незначительной поляризуемостью анода по сравнению с катодом, то напряжение на клеммах топливного элемента $V = E - \eta_0$ равно разности ЭДС и потенциала поляризации катода. Уравнение вольт-амперной характеристики тогда примет вид:

$$j_{\text{НОМ}} = C_0 \sqrt{E - V},$$

где константа

$$C_0 = 8 \sqrt{2e\sigma D_{O_2} [O_2]_0} / d.$$

Например, при $d = 10^{-5}$ м, $\sigma = 10^2$ 1/(Ом·м), $D_{O_2} = 3 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $[O_2]_0 = 5 \cdot 10^{23}$ 1/м³ (при $p = 1$ ата) получим значение константы $C_0 = 17,7$ А/см² В^{1/2}.

4. РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

В водородно-кислородном ТЭ продукт реакции — вода. Воду можно вновь разложить на кислород и водород, которого нет в природе в свободном состоянии, например при помощи электролиза. Электролиз можно осуществить непосредственно в ТЭ, если использовать обратимость химических реакций и пропускать ток в обратном направлении по сравнению с режимом

генератора. При таком способе восстановления химического горючего ТЭ выполняет роль аккумулятора электроэнергии с емкостью, ограничиваемой лишь объемом резервуара для хранения водорода.

Можно разложить продукт реакции нагреванием его до высокой температуры, при которой происходит интенсивная диссоциация соединения на первичные компоненты, и осуществить таким образом замкнутый цикл по топливу (и окислителю). ТЭ в цикле полного восстановления (регенерации) топлива называется регенеративным. Так как состояние топлива в замкнутом регенеративном цикле не изменяется, а для регенерации топлива необходимо подводить тепло (например, от ядерного реактора), то регенеративный ТЭ представляет собой преобразователь тепловой энергии в электрическую. Его термодинамический КПД определяется температурами подвода и отвода тепла и не превышает КПД цикла Карно.

На рис. 21 в качестве примера изображена схема регенеративного ТЭ, в котором используется реакция образования гидроксида лития из металлического лития и газообразного

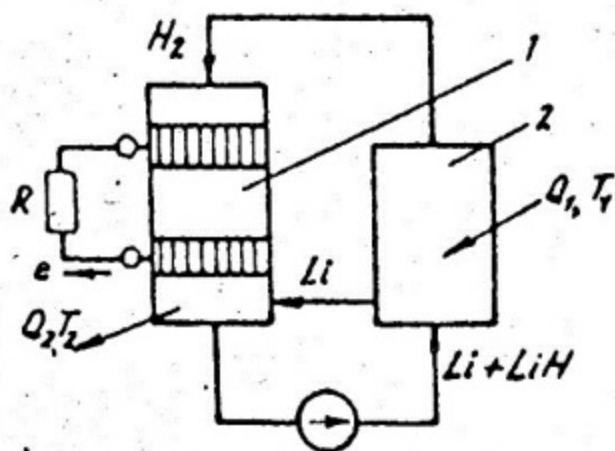
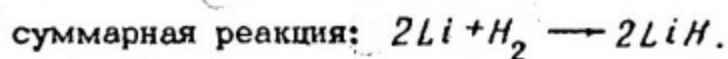
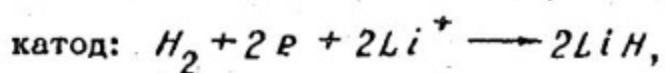
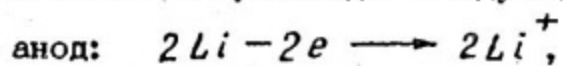


Рис.21. Схема регенеративного ТЭ:
1 — электролит; 2 — регенератор топлива

водорода. Электролитом является расплавленная эвтектическая смесь лития с одним из галогенидов лития при температуре $450-570^{\circ}\text{C}$. Так как литий — более сильный восстановитель, чем водород, то здесь водородный электрод является катодом в отличие от водородно-кислородного ТЭ.

В системе происходят следующие реакции:



Разложение гидрида лития в регенераторе происходит с подводом тепла при более высокой температуре около $850^{\circ}C$.

Г Л А В А У
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗЛУЧЕНИЯ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ

1. ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ И ДИФФУЗИЯ
 НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Поглощение в полупроводнике кванта электромагнитного излучения с энергией $h\nu > \Delta\varepsilon$, превышающей ширину запрещенной зоны, приводит к образованию пары фотоносителей заряда: электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне (рис. 22, а). Спектральный поток квантов $\Phi_{\nu 0}$, падающий

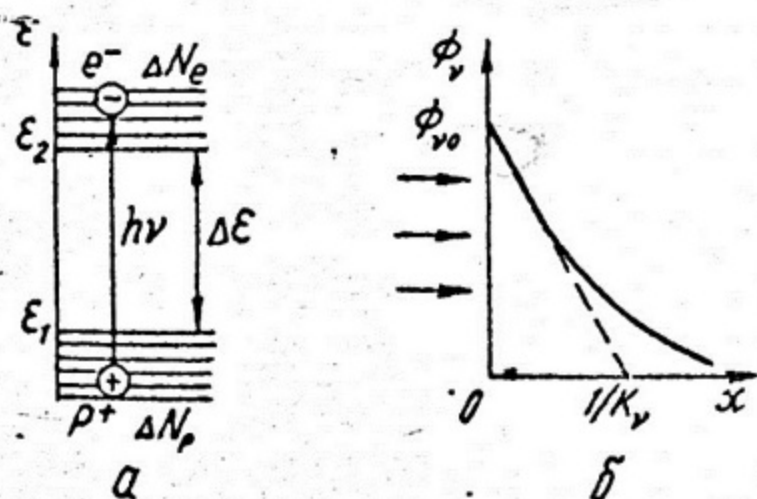


Рис. 22. Схема поглощения излучения в полупроводнике:
 а - электронные переходы; б - ослабление светового потока,

перпендикулярно к поверхности полупроводника, ослабляется вследствие поглощения по экспоненциальному закону $\Phi_{\nu} = \Phi_{\nu 0} \exp(-k_{\nu} x)$, где k_{ν} - спектральный коэффициент поглощения (рис. 22, б). Отсюда получим плотность генерации пар-

число пар фотоносителей, возникающих в единицу времени в единице объема освещенного полупроводника

$$g_v = \beta k_v \Phi_v, \quad (88)$$

где β - квантовый выход, т.е. число пар фотоносителей, образующихся при поглощении одного кванта с $h\nu > \Delta\varepsilon$ (обычно $\beta \approx 1$).

Электрон в зоне проводимости, перемещаясь по объему полупроводника, имеет вероятность встретиться и рекомбинировать с одной из дырок в валентной зоне. Скорость рекомбинации фотоэлектронов равна числу столкновений электронов с дырками в единичном объеме в единицу времени, заканчивающихся актом рекомбинации:

$$g_r = \Delta N_e N_p (\overline{\sigma_{ep} v}) = \Delta N_e / \tau_e, \quad (89)$$

где ΔN_e - концентрация фотоэлектронов;

N_p - концентрация дырок;

σ_{ep} и v - сечение рекомбинации и скорость относительного теплового движения (усреднение проводится по спектру распределения частиц по скоростям);

τ_e - время жизни электрона в зоне проводимости.

При неравномерном распределении концентрации в объеме возникает поток фотоэлектронов по закону диффузии

$$J_e = -D_e \text{grad}(\Delta N_e), \quad (90)$$

где D_e - коэффициент диффузии электронов в полупроводнике.

Уравнение неразрывности для газа фотоэлектронов с учетом источника и потерь электронов в зоне проводимости вследствие эффектов генерации и рекомбинации:

$$\frac{d(\Delta N_e)}{dt} + \text{div } \vec{J} = g_v - \frac{\Delta N_e}{\tau_e}. \quad (91)$$

Из уравнений (90, 91) получим уравнение одномерной стационарной диффузии

$$D_e \frac{d^2(\Delta N_e)}{dx^2} - \frac{\Delta N_e}{\tau_e} + g_v = 0. \quad (92)$$

Аналогичное уравнение можно также получить для фото-дырок в валентной зоне

$$D_p \frac{d^2(\Delta N_p)}{dx^2} - \frac{\Delta N_p}{\tau_p} + g_v = 0, \quad (93)$$

где ΔN_e — концентрация фотодырок в валентной зоне;
 D_p и τ_p — коэффициент диффузии и время жизни дырок.

Рассмотрим теперь процессы при освещении области p - n -перехода, т.е. вблизи поверхности контакта полупроводников с электронной и дырочной проводимостями. Ось x направим по нормали к поверхности раздела полупроводников.

На поверхности раздела полупроводников с электронной и дырочной проводимостями возникает контактная разность потенциалов, препятствующая переходу основных носителей заряда (электронов в n -полупроводнике и дырок в p -полупроводнике) через плоскость контакта. В то же время неосновные носители (фотоэлектроны в p -полупроводнике и фотодырки в n -полупроводнике) беспрепятственно проникают через p - n -переход, поскольку для них электрическое поле в области контакта ускоряющее. Для неосновных носителей плоскость контакта является абсолютно поглощающей поверхностью, поэтому граничное условие в плоскости контакта ($x = 0$) запишем в виде:

$$\Delta N_e = 0, \quad \Delta N_p = 0 \quad \text{при } x = 0.$$

Решения дифференциальных уравнений (92, 93) с нулевыми граничными условиями получим в виде (рис. 23):

$$x > 0: \Delta N_e = g_v \tau_e [1 - \exp(-x/L_e)],$$

$$x < 0: \Delta N_p = g_v \tau_p [1 - \exp(x/L_p)],$$

где $L_e = \sqrt{D_e \tau_e}$; $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ — длины диффузии электронов и дырок.

Потоки фотоносителей через $p-n$ -переход, обусловленные диффузией,

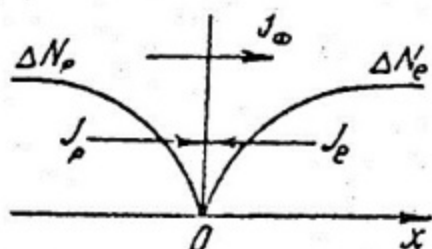
$$x = 0: \quad J_e = -D_e \frac{d \Delta N_e}{dx} = -g_v L_e,$$

$$J_p = -D_p \frac{d \Delta N_p}{dx} = +g_v L_p.$$

Отсюда фототок, обусловленный потоками неосновных фотоносителей заряда через $p-n$ -переход,

$$x = 0:$$

$$j_\phi = -eJ_e + eJ_p = eg_v(L_e + L_p). \quad (94)$$



Величина фототока через $p-n$ -переход по уравнению (94) пропорциональна освещенности в пределах области, прилегающей к переходу, с протяженностью, равной сумме длин диффузии.

2. ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФОТОДИОДА

Рассмотрим цепь с двумя $p-n$ -переходами, замкнутую на внешнюю нагрузку (рис. 24). При затемненных переходах в изотермической цепи ток равен нулю, так как нет причин нарушения симметрии цепи. Если один из переходов освещен, то в цепи возникает ЭДС и ток. Помимо фототока J_ϕ в цепи при отличной от нуля температуре возникает ток, обусловленный тепловым возбуждением основных носителей и направленный навстречу фототоку.

Ток теплового возбуждения электронов и дырок через освещенный $p-n$ -переход с контактной разностью потенциалов V_k имеет вид:

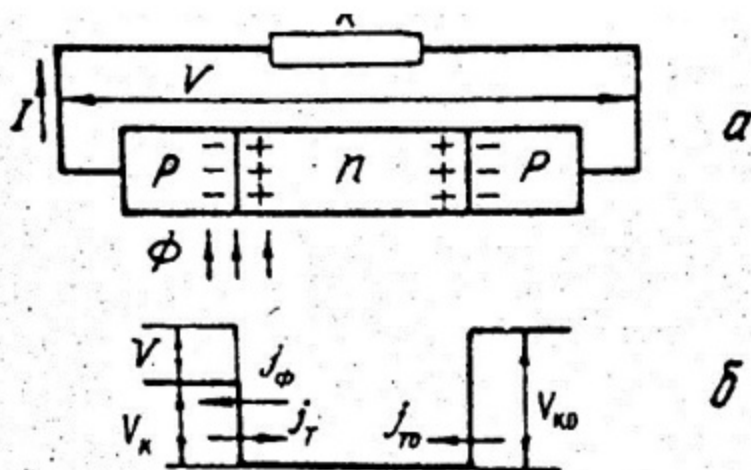


Рис.24. Схема фотодиода:

а - цепь с двумя $p-n$ -переходами, замкнутая на внешнюю нагрузку; б - потенциальная диаграмма электрона

$$j_{\Gamma} = e(N_e v_e + N_p v_p) \exp(-eV_{\kappa}/kT),$$

где $v_e = \sqrt{kT/2\pi m_e}$; $v_p = \sqrt{kT/2\pi m_p}$ - средние односторонние скорости теплового движения электронов и дырок. Экспоненциальный множитель выражает вероятность перехода через потенциальный барьер, создаваемый контактной разностью потенциалов.

Аналогичное выражение запишем для плотности тока через затемненный переход с контактной разностью потенциалов $V_{\kappa 0}$:

$$j_{\Gamma 0} = e(N_e v_e + N_p v_p) \exp(-eV_{\kappa 0}/kT).$$

Результирующий ток в цепи, обусловленный тепловым движением электронов и дырок, представляет ток утечки

$$j_y = j_{\Gamma} - j_{\Gamma 0} = j_{\Gamma 0} \left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right), \quad (95)$$

где $V = V_{к0} - V_{к}$ напряжение на нагрузке без учета омического падения напряжения на внутреннем сопротивлении диода.

Ток через нагрузку равен разности фототока j_{ϕ} и тока утечки j_{y}

$$j = j_{\phi} - j_{y} = j_{\phi} - j_{г0} \left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right). \quad (96)$$

Уравнение (96) представляет собой вольт-амперную характеристику фотодиода. ЭДС найдем при разомкнутой внешней цепи $j = 0$

$$V(j=0) = V_{т} = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{j_{\phi}}{j_{г0}} \right). \quad (97)$$

Если выполняется условие $j_{\phi} \gg j_{г0}$, то уравнение для ЭДС фотодиода (97) можно преобразовать к виду

$$V_{т} = V_{к0} - \frac{kT}{e} \ln \frac{j_{г0}}{j_{\phi}}, \quad (98)$$

где $j_{г0} = e(N_e v_e + N_p v_p)$.

Максимальная величина контактной разности потенциалов $V_{к0}$ не превышает ширину запрещенной зоны $eV_{к0} \leq \Delta \epsilon$. ЭДС фотодиода по уравнению (98) увеличивается с ростом освещенности и уменьшается с температурой. Для повышения освещенности p - n -перехода один из электродов изготавливают в виде тонкого покрытия (рис. 25).

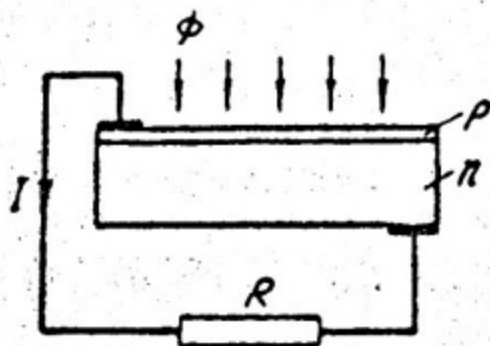


Рис. 25. Схема элемента фотоэлектрического преобразователя

3. КПД ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Выполним расчет КПД фотоэлектрического преобразователя (ФЭП) на примере солнечного фотоэлемента. Максимальная величина КПД фотоэлектрического преобразователя зависит от спектра электромагнитного излучения и ширины запрещенной зоны полупроводника. Солнце можно рассматривать как абсолютно черный излучатель с температурой поверхности около 6000 К. На внешней границе атмосферы интегральный поток энергии солнечного излучения составляет $S = 1,35 \text{ кВт/м}^2$. Интегральный поток электромагнитной энергии связан с плотностью потока квантов Φ_ν и их энергией $h\nu$

$$S = \int_0^{\infty} \Phi_\nu h\nu d\nu.$$

Полезную работу в ФЭП могут совершать лишь кванты с энергией $h\nu > \Delta\varepsilon$, при этом максимальная полезная работа на один квант не превышает ширины запрещенной зоны (остальная часть энергии кванта $h\nu - \Delta\varepsilon$ теряется бесполезно на нагрев полупроводника). Тогда максимальная теоретическая работа в расчете на единицу облучаемой поверхности ФЭП

$$P_m = \int_{\nu_m}^{\infty} \Phi_\nu \Delta\varepsilon d\nu,$$

где $\nu_m = \Delta\varepsilon/h$ — граничная частота.

Из двух уравнений получим теоретический КПД фотоэлектрического преобразователя

$$\eta_m = \frac{P_m}{S} = \frac{\nu_m \int_{\nu_m}^{\infty} \Phi_\nu d\nu}{\int_0^{\infty} \Phi_\nu \nu d\nu} \quad (99)$$

На рис. 26 показана зависимость теоретического КПД от ширины запрещенной зоны полупроводника. Максимальное значение КПД достигается при ширине запрещенной зоны около 1,5 эВ. Наиболее подходящий полупроводник для солнечного ФЭП — кремний, для которого $\Delta\varepsilon = 1,12 \text{ эВ}$ и $\eta_m = 23\%$.

КПД фотоэлектрического преобразователя ниже теоретического значения, поскольку:

часть квантов отражается от поверхности полупроводника и работу может совершать лишь доля квантов \bar{A} , равная среднему коэффициенту поглощения в области частот $\nu \geq \nu_m$;

часть фотоносителей заряда рекомбинирует в объеме полупроводника, не достигая $p-n$ -перехода, причем потери увеличиваются с увеличением толщины поверхностного слоя полупроводника;

потери создает также ток утечки, возрастающий с увеличением температуры. Полезную работу совершает доля тока, протекающая через нагрузку $j / j_{\phi} < 1$;

протекание тока через тонкий внешний полупроводниковый слой приводит к потерям на джоулев нагрев, возрастающим с уменьшением толщины слоя.

Эти потери снижают КПД кремниевых солнечных батарей примерно вдвое по отношению к теоретическому значению. Его увеличение достигается применением специальных оптических покрытий, оптимизацией толщины поверхностного слоя полупроводника, а также снижением температуры ФЭП.

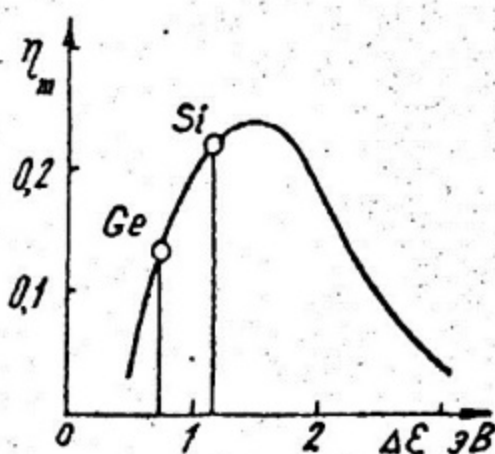


Рис. 26. Зависимость КПД идеального ФЭП от ширины запрещенной зоны

Г Л А В А У 1
МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

1. ПРИНЦИПЫ МГД-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

Пусть через канал прямоугольного сечения, помещенный в магнитное поле с индукцией B , проклевывается со скоростью v проводящая среда (рис. 27). Перпендикулярные магнитному полю стенки канала электроизолирующие, а две

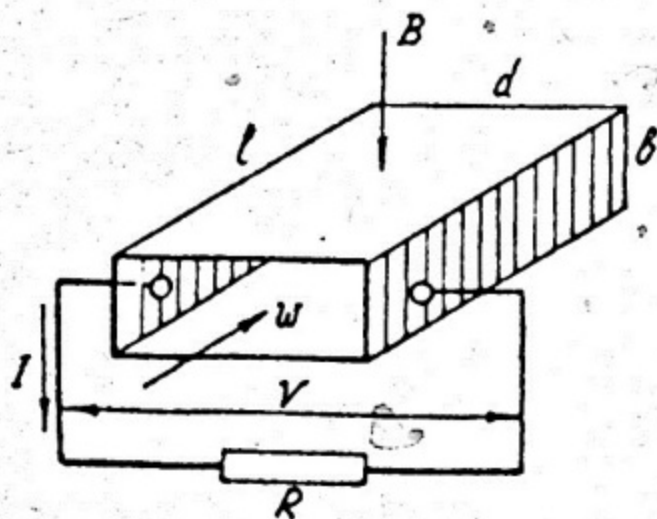


Рис. 27. Схема канала МГД-генератора

другие противоположные стенки, изготовленные из проводящего материала, служат электродами и подключены к нагрузке. По закону индукции Фарадея в движущемся проводнике возникает ЭДС V_m и обусловленный ею ток I в замкнутой цепи

$$V_m = v B d, \quad I = (V_m - V)/r,$$

где внутреннее сопротивление канала $r = d/\sigma v l$;

d, δ и l — геометрические размеры канала; σ — электропроводность движущейся среды.

Введем коэффициент нагрузки как отношение напряжения на электродах к ЭДС $k = V/V_m$ и найдем электрическую мощность на нагрузке:

$$P = IV = k(1-k)\sigma v^2 B^2 V_0. \quad (100)$$

Здесь $V_0 = v\ell d$ — объем канала, а выражение перед ним представляет электрическую мощность, снимаемую с единицы объема канала, или удельную электрическую мощность.

При движении проводника с током в магнитном поле возникает сила электромагнитного торможения, или сила Лоренца:

$$F = IBd = (1-k)\sigma v B^2 V_0.$$

Для проталкивания потока проводящей среды через магнитное поле в МГД-канале необходимо затратить механическую работу в единицу времени (мощность на прокачивание):

$$N = Fv = (1-k)\sigma v^2 B^2 V_0. \quad (101)$$

Из уравнений (100, 101) получим электрический КПД η_3 МГД-канала как отношение электрической мощности на нагрузке к затрачиваемой механической мощности на прокачивание

$$\eta_3 = \frac{P}{N} = k,$$

т.е. электрический КПД фарадеевского МГД-канала равен коэффициенту нагрузки.

Максимальная электрическая мощность МГД-канала по уравнению (100) достигается при коэффициенте нагрузки $k = 1/2$, тогда как максимальный электрический КПД соответствует $k = 1$ при нулевой удельной мощности. Очевидно, рабочие режимы МГД-генератора заключены в пределах $1/2 < k < 1$.

Из рассмотренной простой схемы следует, что собственно МГД-генератор — преобразователь механической энергии проводящей среды в электрическую подобно электромашинному. Если в электроэнергию нужно преобразовать тепло, вырабатываемое, например, в ядерном реакторе, то рабочее тело МГД-генератора помимо высокой электропроводности должно обеспечивать термодинамический цикл преобразования тепловой энергии в механическую энергию потока. Этим требованиям удовлетворяет плазма, или ионизированный газ.

На рис. 28 в качестве примера приведена схема МГД-установки, в которой источник тепла — газофазный реактор. Рабочее тело — водород с легко ионизируемыми добавками, нагреваемый в активной зоне, МГД-канал выполняет одновременно роль сопла, в котором преобразуется тепловая энергия, сообщаемая рабочему телу, в механическую и электрическую виды энергии. Термодинамический цикл плазменной МГД-установки (рис. 29) близок к циклу газотурбинной установки.

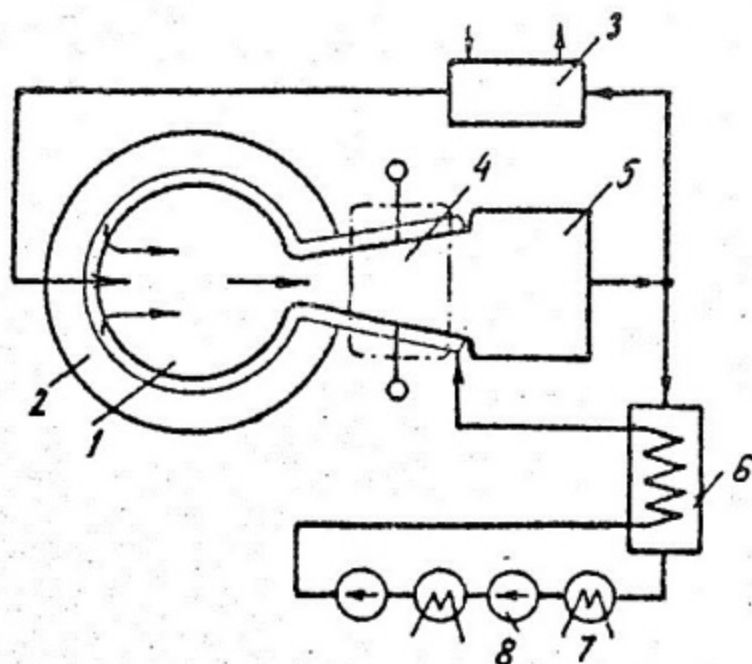


Рис. 28. Схема плазменной МГД-установки с газофазным реактором;

1 — активная зона; 2 — отражатель; 3 — отбор продуктов реакции и загрузка свежего топлива; 4 — МГД-генератор; 5 — диффузор; 6 — регенератор тепла; 7 — холодильник; 8 — компрессор

Для увеличения термодинамического КПД цикла используется регенерация тепла. Отсутствие движущихся механических частей в высокотемпературной части установки позволяет повысить термодинамическую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. Газофазный реактор имеет ряд преимуществ: малая избыточная реактивность, свойственная гомогенным реакторам; большой отрицательный коэффициент реактивности вследствие высокого коэффициента термического

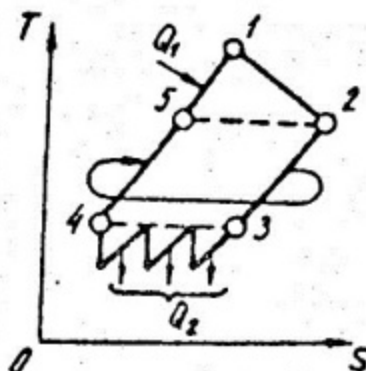


Рис. 29. TS - диаграмма плазменной МГД-установки с регенерацией тепла:

1 - 2 - расширение в МГД-канале; 2 - 3 - изобарическое охлаждение в регенераторе; 3 - 4 - сжатие в многоступенчатом компрессоре; 4 - 5 - изобарический нагрев в регенераторе; 5 - 1 - изобарический нагрев в реакторе

расширения газа; газофазный реактор позволяет осуществлять нагрев рабочего тела до высоких температур благодаря отсутствию твердых конструкционных материалов в активной зоне; возможна непрерывная перегрузка активной зоны. Основной недостаток, препятствующий реализации рассмотренной схемы, - высокая радиационная и химическая активность установки.

В настоящее время успешно работает МГД-установка У-25 по открытому циклу в Институте высоких температур АН СССР, в которой плазменным рабочим телом являются продукты сгорания органического топлива - природного газа с присадкой калия в виде ионизирующей добавки.

В качестве рабочего тела МГД-генераторов могут использоваться расплавленные металлы, обладающие чрезвычайно высокой электропроводностью. На рис. 30 изображена схема жидкометаллической двухфазной МГД-установки с сепарацией пара. Преобразование тепловой энергии в механическую осуществляется посредством сопла, в котором происходит расширение двухфазной смеси. После сопла пар отделяется и поступает в конденсатор, а жидкий металл с высокой скоростью поступает в МГД-канал. Из-за практически нулевой электропроводности пара в области рабочих температур установки не-

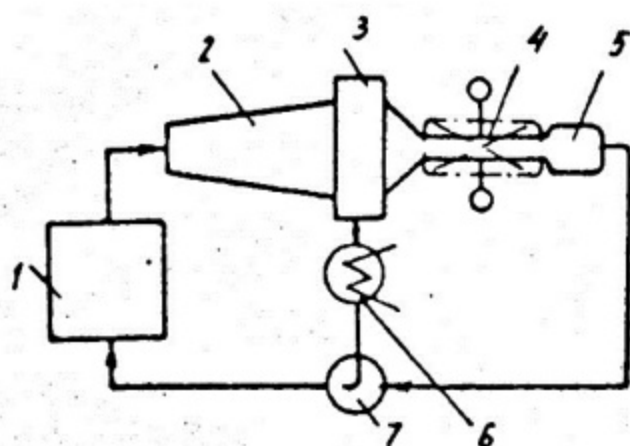


Рис.30.Схема двухфазной жидкометаллической МГД-установки:

1 - парогенератор; 2 - двухфазное сопло; 3 - сепаратор; 4 - МГД-генератор; 5 - диффузор; 6 - конденсатор ;
7 - эжекторный насос

обходимо разделить потоки пара и жидкого металла. Термодинамический цикл двухфазной жидкометаллической МГД-установки (рис. 31) представляет "усеченный" цикл Ренкина при значениях весовых паросодержаний около 0,1-0,2. Основные проблемы реализации подобной МГД-установки - снижение необратимых потерь и повышение эффективности разгона и сепарации двухфазной смеси.

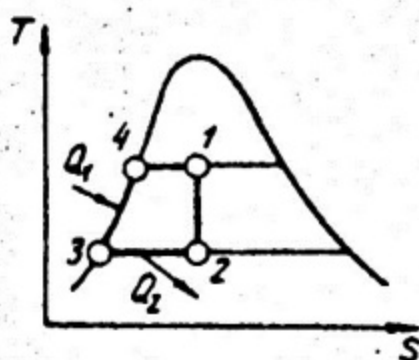


Рис. 31. $T\text{-}S$ - диаграмма двухфазной жидкометаллической МГД-установки:

1-2 - расширение в сопле; 2-3 - конденсация пара; 3-4-1 - нагрев и испарение металла

2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛАЗМЫ

Запишем уравнение движения электронного газа в плазме, используя гидродинамическое приближение (см. гл. 1, п. 3) без учета сил вязкости

$$m_e N_e \frac{d\vec{u}_e}{dt} = -e N_e (\vec{E} + [\vec{u}_e \vec{B}]) - \nabla p_e - N_e \frac{m_e (\vec{u}_e - \vec{u}_i)}{\tau_e} \quad (102)$$

Скорость ионного газа принимаем равной скорости потока плазмы вследствие низкой подвижности ионов по сравнению с электронами. Тогда, используя условие электронейтральности плазмы, записываем выражение для плотности тока:

$$\vec{j} = e N_e (\vec{u}_i - \vec{u}_e) = -e N_e (\vec{u}_e - \vec{u}) \quad (103)$$

Для установившегося безынерционного движения электронного газа, опуская силу инерции, из системы уравнений (102, 103) получим уравнение тока

$$\vec{j} + \beta_e [\vec{j} \vec{B}] = \sigma \vec{E}^* \quad (104)$$

где подвижность электрона $\beta_e = e\tau_e/m_e$, коэффициент электропроводности $\sigma = e\beta_e N_e$; напряженность эффективного электрического поля $\vec{E}^* = \vec{E} + [\vec{u} \vec{B}] + \nabla p_e / e N_e$.

Умножая уравнение (104) один раз скалярно и другой раз векторно на индукцию \vec{B} и используя правило раскрытия двойного векторного произведения, решаем уравнение (104) относительно плотности тока:

$$\vec{j} = \frac{\sigma}{1 + \beta^2} \left\{ \vec{E}^* + \beta_e^2 \vec{B} (\vec{E}^* \vec{B}) - \beta_e [\vec{E}^* \vec{B}] \right\}, \quad (105)$$

где $\beta_e B = \beta$ — постоянная Холла.

Рассмотрим два частных случая уравнения тока:

1) при совпадающих направлениях электрического и магнитных полей $\vec{E}^* \parallel \vec{B}$ получим $\vec{j} = \sigma \vec{E}^*$, т.е. обобщенный закон Ома;

2) при скрещенных электрическом и магнитном полях $\vec{E} \perp \vec{B}$ имеем

$$\vec{j} = \frac{\sigma}{1 + \beta^2} (\vec{E}^* - \beta_e [\vec{E}^* \vec{B}]). \quad (106)$$

В соответствии с уравнением (106) вектор плотности тока равен сумме двух составляющих, одна из которых имеет направление эффективного электрического поля, а другая ортогональна направлениям электрического и магнитного полей и представляет собой ток Холла (рис. 32).

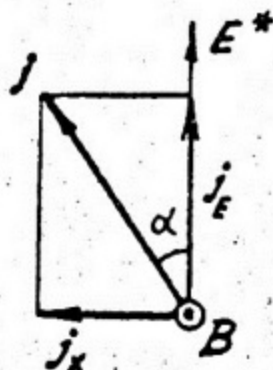


Рис. 32. Диаграмма токов в плазме для скрещенных электрического и магнитного полей

Из отношения абсолютных величин этих составляющих следует, что постоянная Холла β равна тангенсу угла между направлениями тока и электрического поля.

Определим теперь коэффициент электропроводности плазмы с ионизирующими присадками. Пусть плазма состоит из электронов, атомов нейтрального газа, атомов и ионов присадки с концентрациями соответственно N_e , N_0 , N_s и $N_i = N_e$. В качестве присадки обычно используют щелочные металлы, имеющие наименьшее значение энергии ионизации. Полагая, что ионизируются лишь атомы присадки, записываем уравнение Саха в виде:

$$N_e = \sqrt{N_s K(T)}, \quad (107)$$

где константа ионизационного равновесия $K(T) = (2\pi m_e kT)^{3/2} / h^3 e^{-I_s/kT}$;

I_s — энергия ионизации атомов присадки.

Частота столкновений электрона с тяжелыми частицами (атомами и ионами) в плазме

$$1/\tau_e = \bar{v}_e (N_i \sigma_{ei} + N_s \sigma_{es} + N_0 \sigma_{e0}),$$

где σ_{ei} , σ_{es} и σ_{eo} - сечения рассеяния электрона соответственно на ионах, атомах присадки и нейтрального газа.

Коэффициент электропроводности плазмы выразим через сечения рассеяния

$$\sigma = e \nu_e N_e = \frac{e^2 \tau_e N_e}{m_e} = \frac{e^2}{m_e \nu_e} \frac{N_e}{N_e \sigma_{ei} + N_s \sigma_{es} + N_o \sigma_{eo}} \quad (108)$$

Здесь использовано условие электронейтральности плазмы и концентрация электронов описывается уравнением Саха (107).

Из уравнения (108) получим частные выражения коэффициента электропроводности в двух предельных случаях:

1) пусть преобладающим является рассеяние электронов на атомах, а рассеянием на ионах можно пренебречь (слабо ионизованная плазма)

$$N_o \sigma_{ei} \ll (N_s \sigma_{es} + N_o \sigma_{eo}).$$

Тогда из уравнений (107, 108) получим

$$\sigma = \frac{e^2 K^{1/2}}{m_e \nu_e} \frac{\sqrt{N_s}}{N_s \sigma_{es} + N_o \sigma_{eo}}.$$

В зависимости от концентрации атомов присадки N_s коэффициент электропроводности имеет максимум (рис. 33, а).

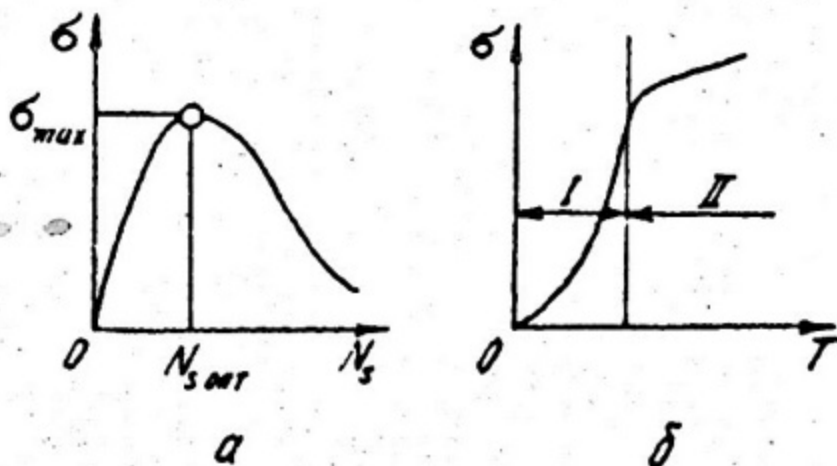


Рис. 33. Зависимость электропроводности плазмы от:

а - концентрации атомов присадки; б - температуры;

1 - область преобладающего рассеяния на атомах; II - область преобладающего рассеяния на ионах

Оптимальную концентрацию N_s находим, приравнявая нулю производную $\partial\sigma/\partial N_s$:

$$N_{s\text{ опт}} = N_s \sigma_{e0} / \sigma_{es}.$$

Максимальный коэффициент электропроводности при этом

$$\sigma_m = \frac{e^2}{m_e \bar{v}_e \sqrt{N_0}} \frac{K(T)^{1/2}}{2\sqrt{\sigma_{es} \sigma_{e0}}}. \quad (109)$$

экспоненциально возрастает с температурой (рис. 33,б);

2) противоположным случаем является преобладающее рассеяние на ионах

$$N_e \sigma_{ei} \gg (N_s \sigma_{es} + N_0 \sigma_{e0}).$$

При этом условии коэффициент электропроводности из уравнения (108)

$$\sigma = \frac{e^2}{m_e \bar{v}_e \sigma_{ei}} \quad (110)$$

не зависит от концентрации электронов и является степенной функцией температуры $\sigma \sim T^{3/2}$ (кулоновское сечение убывает с температурой как $\sigma_{ei} \sim 1/T^2$).

3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ МГД-ГЕНЕРАТОРОВ

В МГД-канале вкладом термо-ЭДС можно пренебречь по сравнению с ЭДС, индуцируемой движением проводящей среды. Эффективное электрическое поле при этом

$$\vec{E}^* = \vec{E} + [\vec{v} \vec{B}]. \quad (111)$$

Пусть скорость среды направлена по оси x , магнитное поле по оси z и токи в плазме протекают в плоскости (x, y) (рис. 34). Запишем уравнение тока (106) в компонентах по осям x и y :

$$\left. \begin{aligned} j_x &= \frac{\sigma}{1+\beta^2} [E_x - \beta(E_y - vB_z)], \\ j_y &= \frac{\sigma}{1+\beta^2} [E_y - vB_z + \beta E_x]. \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

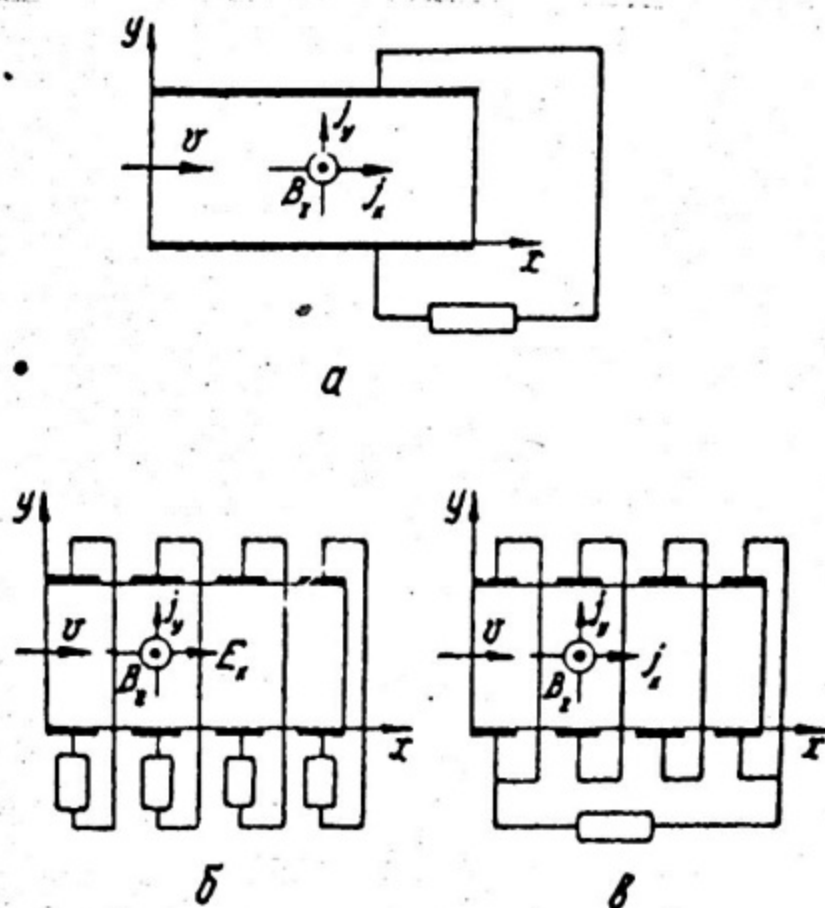


Рис.34. Схемы МГД-генераторов:

а - генератор Фарадея со сплошными электродами; б - генератор Фарадея с секционированными электродами; в - генератор Холла

Токи в МГД-генераторе протекают как вдоль, так и поперек канала. Генератор Фарадея со сплошными электродами (рис. 34,а) не имеет продольного электрического поля, так как электрод представляет собой эквипотенциальную поверхность $E_x = 0$. Уравнение тока (112) при этом упрощается:

$$j_x = - \frac{\sigma}{1 + \beta^2} \beta (E_y - v B_z),$$

$$j_y = \frac{\sigma}{1 + \beta^2} (E_y - v B_z).$$

В режиме холостого хода $j_y = 0$ максимальная напряженность поперечного электрического поля $E_y^{max} = v B_z$. Введем локальный коэффициент нагрузки как отношение напряженности электрического поля к его максимальному значению $k = E_y / E_y^{max} = E_y / (v B_z)$. С использованием коэффициента нагрузки компоненты тока запишутся в виде:

$$j_x = \frac{\beta}{1 + \beta^2} \sigma v B_z (1 - k); \quad j_y = - \frac{1}{1 + \beta^2} \sigma v B_z (1 - k).$$

Удельная мощность генератора ρ_v равна скалярному произведению плотности тока на напряженность электрического поля, взятому с обратным знаком,

$$\rho_v = (-\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}) = -j_y E_y = \frac{k(1-k)}{1 + \beta^2} \sigma v^2 B_z^2. \quad (113)$$

Эффект Холла снижает удельную мощность генератора Фарадея со сплошными электродами, поэтому этот тип генератора применим только при малых значениях постоянной Холла $\beta^2 \ll 1$.

Если определить потери на джоулев нагрев плазмы

$$q_v = \frac{j^2}{\sigma} = \frac{1}{\sigma} (j_x^2 + j_y^2) = \frac{(1-k)^2}{1 + \beta^2} \sigma v^2 B_z^2,$$

то можно заметить, что эффект Холла во столько же раз $(1+\beta^2)$ снижает потери на нагрев плазмы.

Электрический КПД генератора

$$\eta_g = \frac{\rho_v}{\rho_v + q_v} = k$$

не зависит от эффекта Холла и равен коэффициенту нагрузки.

Влияние эффекта Холла на удельную мощность фарадеевского МГД-генератора исключаем, применяя секционирование электродов и подключая нагрузку к каждой паре электродов в отдельности (рис. 34,б). При идеальном секционировании продольный ток в канале отсутствует $J_x = 0$, и уравнение тока (112) принимает вид:

$$E_x = \beta(E_y - vB_z), \quad j_y = \sigma(E_y - vB_z).$$

Вводя коэффициент нагрузки $k = E_y / (vB_z)$, получаем

$$\rho_v = -j_y E_y = k(1-k)\sigma v^2 B_z^2.$$

Таким образом, секционирование электродов исключает влияние эффекта Холла на удельную мощность, но при этом возникает продольное электрическое поле Холла

$$E_x = -\beta(1-k)vB_z.$$

Длина канала обычно на порядок превышает его ширину и при больших β напряжение между концами канала может значительно превышать рабочее напряжение.

Если постоянная Холла велика $\beta^2 \gg 1$, то для выработки электроэнергии в МГД-генераторе выгоднее использовать продольный холловский ток J_x . Для этого секционированные электроды попарно закорачивают, а нагрузку подключают к паре крайних электродов (рис. 34,в). Здесь вследствие короткого замыкания в поперечном направлении $E_y = 0$ и уравнение (112) примет вид:

$$J_x = \frac{\sigma}{1+\beta^2} (E_x + \beta v B_z),$$

$$j_y = \frac{\sigma}{1+\beta^2} (-v B_z + \beta E_x).$$

В режиме холостого хода $j_x = 0$, $E_x^{max} = -\beta v B_z$. Вводя коэффициент нагрузки $k = E_x / E_x^{max} = -E_x / (\beta v B_z)$, уравнение тока перепишем в виде:

$$j_x = \frac{\delta}{1 + \beta^2} \beta v B_z (1 - k),$$

$$j_y = -\frac{\delta}{1 + \beta^2} v B_z (1 + k \beta^2).$$

Удельная мощность генератора Холла

$$P_v = (-\vec{J} \vec{E}) = -j_x E_x = \frac{\beta^2}{1 + \beta^2} k(1 - k) \delta v^2 B_z^2. \quad (114)$$

При больших значениях постоянной Холла $\beta^2 \gg 1$ удельная мощность генератора Холла не отличается от соответствующей величины генератора Фарадея с секционированными электродами.

Затраты мощности на прокачивание проводящей среды через магнитное поле

$$L_e = -v j_y B_z = \frac{\delta}{1 + \beta^2} (1 + k \beta^2) v^2 B_z^2.$$

Отсюда найдем электрический КПД

$$\eta_g = \frac{P_v}{L_e} = \frac{k(1 - k) \beta^2}{1 + k \beta^2}.$$

В зависимости от коэффициента нагрузки электрический КПД η_g имеет максимум, а в пределе при $\beta^2 \rightarrow \infty$ $\eta_g \approx 1 - k$ максимальные значения КПД достигаются при малых коэффициентах нагрузки.

При расчетах удельной мощности и КПД канала распределение скорости и токов предполагаем равномерным по сечению канала. Потерями на вязкое трение потока пренебрегаем. Распределение скорости и трение на стенках канала в маг-

нитном поле можно найти из решения уравнений магнитной гидродинамики.

4. ДВУМЕРНОЕ МГД-ТЕЧЕНИЕ В ПЛОСКОМ КАНАЛЕ

В уравнение движения Навье-Стокса для вязкой электропроводной жидкости в магнитном поле войдет объемная сила Лоренца

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = [\vec{J}\vec{B}] - \nabla\rho + \mu \nabla^2 \vec{v}, \quad (115)$$

где μ - коэффициент динамической вязкости жидкости.

Уравнение тока в отсутствие эффекта Холла запишется в виде обобщенного закона Ома:

$$\vec{J} = \sigma(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}]). \quad (116)$$

Пусть скорость потока перпендикулярна направлению магнитного поля $\vec{v} \perp \vec{B}$. Тогда выражение для силы Лоренца, используя уравнение (116), получаем в виде:

$$[\vec{J}\vec{B}] = \sigma([\vec{E}\vec{B}] - \vec{v}B^2).$$

Для установившегося стационарного течения $d\vec{v}/dt = 0$ сила инерции выпадает из уравнения движения

$$\mu \nabla^2 \vec{v} - \sigma B^2 \vec{v} = \nabla\rho - \sigma[\vec{E}\vec{B}]. \quad (117)$$

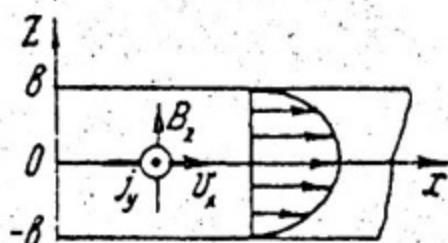
В случае установившегося течения в плоском канале (рис. 35) поле продольной скорости v_x определяется единственной координатой z . Тогда уравнение (117) для продольной компоненты скорости будет иметь вид:

$$\mu \frac{d^2 v_x}{dz^2} - \sigma B^2 v_x = \frac{d\rho}{dx} - \sigma E_y B_z. \quad (118)$$

Решение уравнения (118) при постоянной правой части, удовлетворяющее граничному условию $v_x = 0$ на стенках канала $z = \pm b$, получим в виде

$$v_x(\zeta) = C \left[1 - \frac{\text{ch}(Ha\zeta)}{\text{ch}(Ha)} \right], \quad (119)$$

где число Гартмана $Ha = b\sqrt{6B^2/\mu}$ — магнитогидродинамический критерий; $\zeta = z/b$ — безразмерная координата; C — константа интегрирования.



Константу C в уравнении (119) определим из условия нормировки распределения скорости на среднюю расходную скорость

$$\bar{v}_x = \int_0^1 v_x d\zeta = C \left[1 - \frac{\text{th}(Ha)}{Ha} \right].$$

Рис. 35. Схема к расчету двумерного МГД-течения в плоском канале

На рис. 36 изображен профиль относительной скорости $v/v_{\text{макс}} = v_x(\zeta)/v_x(0)$ с числом Гартмана в качестве параметра. Для малых значений числа Гартмана $Ha \rightarrow 0$, используя два члена разложения гиперболического косинуса, получаем закон Пуазейля для относительного распределения скорости $v/v_{\text{макс}} = 1 - \zeta^2$. С увеличением Ha профиль скорости становится все более заполненным и при $Ha \rightarrow \infty$ принимает прямоугольную форму. Одновременно увеличивается градиент скорости и вязкие напряжения на стенке канала.

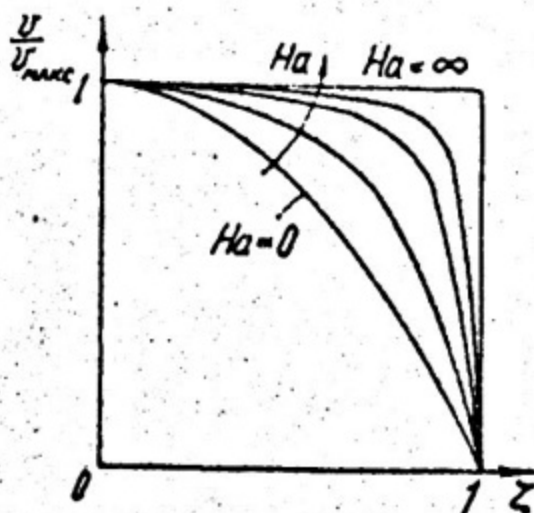


Рис. 36. Профиль относительной скорости при различных числах Гартмана

Касательные напряжения τ_w на стенке канала определим из уравнения (119), используя закон вязкого трения Ньютона

$$\tau_w = \mu \left. \frac{d\bar{v}_x}{dz} \right|_{z=b} = - \frac{\mu \bar{v}_x}{b} \cdot \frac{Ha \operatorname{th}(Ha)}{1 - \operatorname{th}(Ha)/Ha}$$

При $Ha \gg 1$ выражение для касательного напряжения упрощается

$$\tau_w = - \frac{\mu \bar{v}_x}{b} Ha \quad (120)$$

Градиент давления в направлении потока жидкости определяем, интегрируя уравнение (118) по высоте канала и вводя коэффициент нагрузки $k = E_y / v_x \beta_z$,

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\tau_w}{b} - \sigma \bar{v}_x \beta_z^2 (1-k) \quad (121)$$

Два слагаемых в правой части уравнения (121) представляют компоненты градиента давления, обусловленные вязким трением и электромагнитным полем, соответственно $(dp/dx)_{tr}$ и $(dp/dx)_e$. Отношение силы электромагнитного торможения к силе трения из уравнений (120, 121):

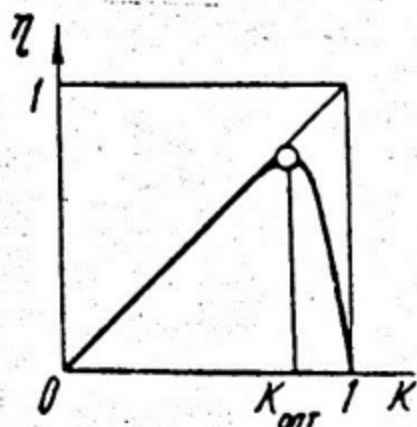
$$\frac{(dp/dx)_e}{(dp/dx)_{tr}} = Ha(1-k)$$

В случае короткого замыкания $k = 0$ это отношение равно числу Гартмана.

Внутренний КПД МГД-канала η_i найдем как отношение удельной электрической мощности к затратам энергии на прокачивание жидкости против сил электромагнитного торможения и трения

$$\eta_i = \frac{P_{\nu}}{L_e + L_{tr}} = \frac{P_{\nu}}{-v_x \left[\left(\frac{dp}{dx} \right)_e + \left(\frac{dp}{dx} \right)_{tr} \right]} = k \frac{1}{1 + 1/|Ha|(1-k)} \quad (122)$$

В соответствии с уравнением (122) внутренний КПД имеет максимум в зависимости от коэффициента нагрузки (рис. 37). Приравнявая нулю производную $d\eta_i/dk$, найдем оптимальный коэффициент нагрузки при $Ha \gg 1$ $k_{opt} = 1 - 1/\sqrt{Ha}$



и максимальный КПД канала

$$\eta_i^{max} = (1 - 1/\sqrt{Ha}) / (1 + 1/\sqrt{Ha}).$$

Например, при $Ha = 100$, $k_{opt} = 0,9$ и $\eta_i^{max} = 0,8$.

Рис. 37. Зависимость внутреннего КПД МГД-канала от коэффициента нагрузки с учетом трения на стенке

5. РАСЧЕТ КАНАЛА ПЛАЗМЕННОГО МГД-ГЕНЕРАТОРА

Для расчета МГД-канала необходимо составить систему уравнений движения, энергии, неразрывности потока и состояния рабочего тела. Гидродинамическое уравнение движения плазмы в магнитном поле включает объемную силу Лоренца:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla p + [\vec{J}\vec{B}] - \vec{f}_{вязк}, \quad (123)$$

где отнесенная к единице объема сила вязкости в среднем приводит к торможению потока в канале.

Умножив уравнение (123) скалярно на вектор скорости плазмы \vec{v} , получим уравнение механической энергии

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{v^2}{2} \right) = \vec{v} \nabla p - L_e - q_{v,вязк}. \quad (124)$$

Здесь работа против силы электромагнитного торможения $L_e = -\vec{v}[\vec{j}\vec{B}]$; плотность внутренних источников тепла, создаваемая диссипацией механической энергии (в среднем для потока) $q_{\nu, \text{вязк}} = (\vec{v}\vec{j}_{\text{вязк}})$.

Уравнение тока (104), опуская составляющую термо-ЭДС в эффективном электрическом поле, запишем в виде:

$$\vec{j} + b_e[\vec{j}\vec{B}] = \sigma(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}]). \quad (125)$$

Работа силы Лоренца L_e математически представляет собой смешанное векторно-скалярное произведение трех векторов. Выполняя круговую перестановку векторов и используя уравнение (125), получаем

$$L_e = \vec{j}[\vec{j}\vec{B}] = (-\vec{j}\vec{E}) + \vec{j}^2/\sigma. \quad (126)$$

Два слагаемых в правой части уравнения (126) — удельная мощность $P_\nu = (-\vec{j}\vec{E})$ и плотность внутренних источников тепла, обусловленная джоулевой диссипацией электрической энергии,

$$q_{\nu, \text{дж}} = j^2/\sigma.$$

Выполненное преобразование L_e позволяет записать уравнение механической энергии (124) в виде:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{v^2}{2} \right) + \vec{v} \nabla p = -P_\nu - q_{\nu, \text{дж}} - q_{\nu, \text{вязк}}. \quad (126 \text{ а})$$

Преобразование внутренней энергии и тепла в работу посредством изменения состояния рабочего тела выражает первое начало термодинамики

$$dq = di - \frac{1}{\rho} dp. \quad (127)$$

Здесь dq, di — дифференциальные количества тепла и энтальпии, отнесенные к 1 кг рабочего тела, последний член — дифференциальная механическая работа — также в расчете на 1 кг.

От дифференциалов в уравнении (127) перейдем к субстанциональным производным по времени

$$\rho \frac{dQ}{dt} = \rho \frac{di}{dt} - \frac{dp}{dt}.$$

Здесь член слева равен количеству тепла, подводимого к рабочему телу единичного объема в единицу времени путем теплопроводности $-\operatorname{div} \vec{q}$ и действия внутренних источников тепла q_v :

$$\rho \frac{dQ}{dt} = q_v - \operatorname{div} \vec{q}.$$

Субстанциональная производная от давления по времени может быть представлена в виде суммы частной и конвективной производных

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} \nabla p.$$

Для стационарного поля давления $\partial p / \partial t = 0$ и первое начало термодинамики принимает вид дифференциального уравнения:

$$\vec{v} \nabla p = \rho \frac{di}{dt} + \operatorname{div} \vec{q} - q_v. \quad (126 \text{ б})$$

Исключая из уравнений (126 а) и (126 б) работу сил давления, получаем уравнение термодинамики потока:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(i + \frac{v^2}{2} \right) = -p_v - \operatorname{div} \vec{q} + (q_v - q_{v, \text{дж}} - q_{v, \text{вязк}}).$$

Плотность внутренних источников тепла q_v включает в себя все виды нагрева, в том числе и диссипативные (трение и джоулев нагрев). Поэтому член в скобках будет равен плотности внутренних источников, не связанных с диссипативными потерями (например, с теплотой химических или ядерных реакций в потоке), и уравнение термодинамики потока окончательно примет вид:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(i + \frac{v^2}{2} \right) = -p_v + q'_v - \operatorname{div} \vec{q}. \quad (128)$$

Сумма энтальпии i и кинетической энергии потока $v^2/2$ равна полной энергии 1 кг рабочего тела, называемой энтальпией торможения:

$$i + \frac{v^2}{2} = i_*$$

Дифференциальные уравнения (124, 128) представляют систему независимых уравнений движения и энергии.

В инженерных расчетах МГД-каналов обычно пользуются одномерными уравнениями движения и энергии. Переход к уравнениям одномерного стационарного движения и энергии можно выполнить формально заменой оператора $\frac{d}{dt} = \frac{v}{dx}$

и объемных составляющих энергии и сил их среднеинтегральными величинами в данном сечении потока. При больших числах Гартмана $Ha \gg 1$ профиль скорости является достаточно равномерным (см. п. 4), и локальная скорость в ядре потока близка к средней скорости. При $Ha \gg 1$ можно также пренебречь силами вязкого сопротивления по сравнению с силой электромагнитного торможения. С целью упрощения задачи допустим, что течение в потоке адиабатическое, т.е. отсутствуют внутренние источники тепла $q_v' = 0$ и подвод тепла теплопроводностью от стенок канала $(div \vec{q})_{ср} = 0$. Система одномерных уравнений движения и энергии при сделанных допущениях запишется в виде:

$$\left. \begin{aligned} \rho v \frac{dv}{dx} &= - \frac{d\rho}{dx} + j_y B, \\ \rho v \frac{d}{dx} \left(i + \frac{v^2}{2} \right) &= - \rho v \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

Здесь ось x направлена вдоль канала (рис. 38), средняя скорость v , плотность тока j_y и индукция магнитного поля B взаимно ортогональны.

Удельную электрическую мощность выразим через работу силы электромагнитного торможения и электрический КПД

$$\rho v = - \eta_j j_y v B.$$

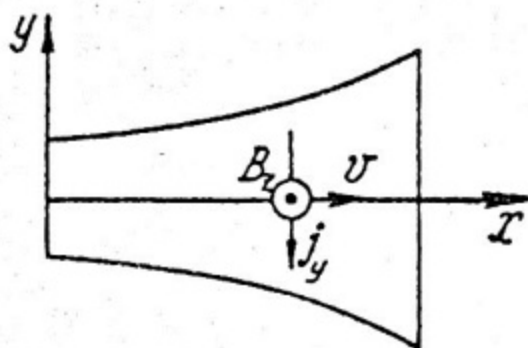


Рис. 38. Схема к расчету канала плазменного МГД-генератора

Пользуясь последним уравнением, из системы (129) исключим члены с электромагнитными величинами и получим уравнение в дифференциалах

$$di + (1 - \eta_3) d\left(\frac{v^2}{2}\right) = \frac{\eta_2}{\rho} d\rho. \quad (130)$$

В идеальном газе для описания состояния потока можно перейти к трем параметрам: температуре T , давлению P и числу Маха $M = v/a$, равному отношению скорости потока к локальной скорости звука a .

Энтальпия, плотность, газовая постоянная и скорость звука в идеальном газе выражаются соотношениями:

$$i = C_p T, \quad \rho = P/RT, \quad R = C_p - C_v, \quad a = \sqrt{\alpha RT},$$

где адиабатическая сжимаемость $\alpha = C_p/C_v$; C_p и C_v — удельные теплоемкости соответственно при постоянных давлении и объеме.

Отсюда получим отношение кинетической энергии к энтальпии газа как функцию от числа Маха

$$\frac{v^2}{2i} = \frac{v^2}{2C_p T} = \frac{\alpha - 1}{2} M^2.$$

Уравнение (130) устанавливает связь между тремя термодинамическими параметрами i , ρ и кинетической энергией $v^2/2$. Один из параметров может быть выбран произвольно, например, $v = \text{const}$ или $i = \text{const}$ и т.д. Здесь в ка-

честве примера мы рассмотрим расчет канала с постоянным числом Маха. Уравнение (130) для потока идеального газа с постоянным числом Маха приведем к виду дифференциального уравнения политропического процесса

$$n \frac{dT}{T} = \frac{d\rho}{\rho}, \quad (131)$$

где показатель политропы—

$$n = \frac{x}{\eta_3(x-1)} \left[1 + (1-\eta_3) \frac{x-1}{2} M^2 \right].$$

Из уравнения (131) и уравнения состояния получим зависимость давления и плотности от температуры

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left[\frac{T}{T_1} \right]^n, \quad \frac{\rho}{\rho_1} = \left[\frac{T}{T_1} \right]^{n-1},$$

где ρ_1 , T_1 и ρ_1 — давление, температура и плотность газа в потоке на входе в канал.

Одномерное уравнение неразрывности для стационарного потока выражает постоянство расхода газа по длине канала

$$G = \rho v F = \rho_1 v_1 F_1,$$

где F , F_1 — текущее сечение канала и сечение на входе.

Отсюда найдем связь между сечением канала и температурой плазмы

$$\frac{F}{F_1} = \frac{\rho_1 v_1}{\rho v} = \left(\frac{T}{T_1} \right)^{-n+1/2}.$$

Зависимость термодинамических параметров потока и сечения от продольной координаты получим из уравнения энергии (129)

$$\rho v \frac{d}{dx} \left(i + \frac{v^2}{2} \right) = -\rho v = -k(1-k) \sigma v^2 \theta^2, \quad (132)$$

где полная энтальпия потока идеального газа выражается через число Маха и температуру

$$i_s = i + \frac{v^2}{2} = c_p \left(1 + \frac{x-1}{2} M^2 \right) T. \quad (133)$$

Применяя разделение переменных, уравнение (132) приведем к виду

$$dx = -x_1 \frac{\rho b_1 v_1}{\rho_1 b v} d \frac{T}{T_1}, \quad (134)$$

где выделен комплекс величин x_1 , с размерностью длины, зависящий от параметров на входе в канал,

$$x_1 = \frac{c_p \left(1 + \frac{x-1}{2} M^2 \right)}{\kappa(1-\kappa) B^2} \cdot \frac{\rho_1 T_1}{b_1 v_1}.$$

Расчет коэффициента электропроводности в низкотемпературной плазме (гл. У1, п. 2), как и экспериментальные измерения, хорошо аппроксимируются функцией $b = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{I}{2kT}\right) / \sqrt{\rho}$, которая, в свою очередь, в ограниченном интервале температур может быть заменена степенной функцией температуры

$$b = \text{const} T^m / \sqrt{\rho}.$$

Значения показателя степени при температуре в низкотемпературной плазме обычно велики $m = 10 - 12$.

Таким образом, все члены в правой части уравнения (134) могут быть представлены степенными функциями температуры. Вводя обозначение для безразмерной температуры $T/T_1 = \psi$ имеем $\rho/\rho_1 = \psi^n$, $\rho/\rho_1 = \psi^{n-1}$, $v/v_1 = \psi^{1/2}$, $b/b_1 = \psi^{m-n/2}$. Интеграл уравнения (134) связывает длину канала x с безразмерной температурой $\psi = T/T_1$

$$x = \frac{x_1}{s-1} (\psi^{1-s} - 1),$$

где $s = m - \frac{3}{2}(n-1)$.

Отсюда получим зависимость температуры потока от продольной координаты

$$\psi = \frac{T}{T_1} = \left[1 + (s-1) \frac{x}{x_1} \right]^{1/s}. \quad (135)$$

Выполненный расчет канала позволяет определить все параметры потока плазмы с постоянным числом Маха в зависимости от координаты по длине сопла.

В заключение определим оптимальное число Маха, при котором удельная мощность канала максимальна, и соответственно объем канала будет минимальным при заданной интегральной электрической мощности. В выражении для удельной мощности

$$P_{\nu} = k(1-k)\sigma v^2 \beta^2 \quad (136)$$

определим зависимость коэффициента электропроводности σ и скорости потока от числа Маха при заданной полной энергии потока $i_{\nu} = c_p T_{*}$, где T_{*} — температура торможения. Из уравнения (133) отношение T/T_{*} определим как функцию числа Маха

$$\frac{T}{T_{*}} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2} \quad (137)$$

Уравнение (136) преобразуем к виду:

$$P_{\nu} = k(1-k)\sigma_{*} \alpha_{*}^2 \beta^2 \cdot \frac{\sigma}{\sigma_{*}} \left(\frac{\alpha}{\alpha_{*}}\right)^2 M^2,$$

где σ_{*} , α_{*} — коэффициент электропроводности и скорость звука, отнесенные к давлению p_{*} и температуре торможения T_{*} .

Для адиабатического процесса торможения имеем соотношения:

$$\frac{p}{p_{*}} = \left(\frac{T}{T_{*}}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}, \quad \frac{\sigma}{\sigma_{*}} = \left(\frac{T}{T_{*}}\right)^m \left(\frac{p}{p_{*}}\right)^{1/2}, \quad \left(\frac{\alpha}{\alpha_{*}}\right)^2 = \frac{T}{T_{*}}.$$

Отсюда найдем удельную мощность как функцию числа Маха

$$P_{\nu} = k(1-k)\sigma_{*} \alpha_{*}^2 \beta^2 \cdot \frac{M^2}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma}{2}}},$$

где показатель степени $\alpha = m + 1 - \frac{\alpha}{2(\alpha-1)}$.

Зависимость P_v от M имеет максимум (рис. 39). Приравняв нулю производную $\partial P_v / \partial M$, найдем оптимальное число Маха

$$M_{\text{opt}} = \frac{2}{\sqrt{2m(\alpha-1)-\alpha}}$$

Например, при $m = 10$ и $\alpha = 5/3$ (одноатомный газ) получим $M_{\text{opt}} = 0,59$, при $\alpha = 7/5$ (двухатомный газ) $M_{\text{opt}} = 0,78$. В обоих случаях оптимальное число Маха дозвуковое.

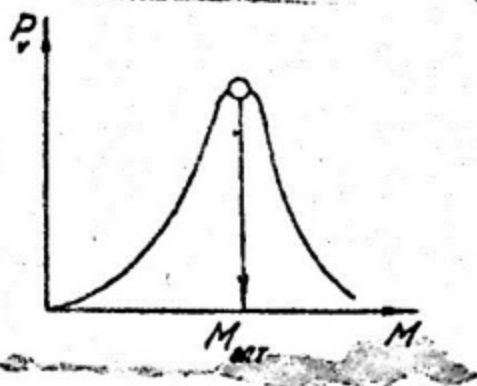


Рис. 39. Зависимость удельной мощности P_v МГД-канала от числа Маха

с увеличением кинетической энергии уменьшается температура и с ней коэффициент электропроводности, являющийся экспоненциальной функцией температуры.

Спадающая часть кривой — зависимость удельной мощности от числа Маха — физически объясняется тем, что при заданной полной энергии потока $i_e = c_p T + v^2/2$

Основные формулы

1. Функция Ферми (вероятность распределения электронов по энергиям)

$$f(\epsilon) = 1 / \left[1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}\right) \right],$$

где ϵ_F - уровень Ферми.

2. Статистическая сумма для электронов в зоне проводимости

$$C_e(T) = 2(2\pi m_e kT)^{3/2} / h^3.$$

3. Плотность тока термоэлектронной эмиссии (уравнение Ричардсона)

$$j_s = A_0 \bar{D} T^2 \exp(-W/kT),$$

где теоретическая постоянная эмиссии

$$A_0 = 4\pi e m_e k^2 / h^3 = 120 \text{ А/см}^2;$$

\bar{D} - средний коэффициент прохождения потенциального барьера; W - работа выхода электрона.

4. Уравнение Саха

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = \frac{g_e g_i}{g_a} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right),$$

где N_e, N_i, N_a ; g_e, g_i, g_a - концентрации и статистические веса для электронов, ионов и атомов ($g_e = 2$); I - энергия ионизации.

5. Уравнение Саха-Ленгмюра для контактной ионизации

$$\beta = \frac{N_i}{N_a} = \frac{g_i}{g_a} \exp\left(\frac{W-I}{kT}\right).$$

6. Длина экранирования

$$\ell_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{2e^2 N_e}}$$

Основные физические константы

1. Заряд электрона

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

2. Масса свободного электрона

$$m_e = 9,10 \cdot 10^{-31} \text{ кг.}$$

3. Постоянная Планка

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с.}$$

4. Постоянная Больцмана

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}.$$

5. Диэлектрическая постоянная вакуума

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/В м.}$$

6. Число Фарадея

$$F = 96500 \text{ Кл/(г}\cdot\text{моль).}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Г. Н. Непосредственное превращение различных видов энергии в электрическую и механическую. М., Госэнергоиздат, 1963.
 2. Васильев А. М., Ландсман П. П. Полупроводниковые фотопреобразователи. М., "Советское радио", 1971.
 3. Ноффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1960.
 4. Куландин А. А., Тимашев С. В., Иранов В. П. Энергетические системы космических аппаратов. М., "Машиностроение", 1972.
 5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., "Наука", 1964.
 6. Стильбанс Л. С. Физика полупроводников. М., "Советское радио", 1967.
 7. Топливные элементы. Под ред. В. Митчела. М., "Судостроение", 1966.
 8. Физические основы термоэмиссионного преобразования энергии. Под ред. И. П. Стаханова. М., Атомиздат, 1973.
 9. Франк-Каменецкий Д. А. Лекции по физике плазмы. М., Атомиздат, 1964.
 10. Чанг Ш. Преобразование энергии. М., Атомиздат, 1965.
-

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
<u>Глава I. Уравнения состояния и движения электронного газа в твердых телах</u>	
1. Электронные состояния	6
2. Уравнения состояния	12
3. Уравнения движения	13
4. Контактные переходы	15
<u>Глава II. Термоэлектрическое преобразование энергии</u>	
1. Термодинамика термоэлектрического генератора . . .	18
2. КПД термоэлектродгенератора	21
3. Статистическая теория термоэлектричества	24
4. Термоэлектрическая добротность	26
<u>Глава III. Термоэмиссионное преобразование энергии</u>	
1. Термоэлектронная эмиссия	29
2. Вакуумный термоэмиссионный преобразователь	30
3. Механизмы ионизации плазмы в межэлектродном за- зоре	35
4. Плазменный термоэмиссионный преобразователь	38
5. Термоэмиссионный преобразователь с объемной иони- зацией	47
<u>Глава IV. Электрохимическое преобразование энергии</u>	
1. Принцип работы водородно-кислородного топливного элемента	50
2. Термодинамика топливного элемента	51
3. Основы электрохимической кинетики топливного эле- мента с пористыми электродами	53

4. Регенеративный топливный элемент	59
---	----

Г л а в а У. Преобразование энергии излучения
в электрическую

1. Внутренний фотоэффект и диффузия неосновных носителей заряда	62
2. Вольт-амперная характеристика фотодиода	65
3. КПД фотоэлектрического преобразователя	68

Г л а в а У1. Магнитогидродинамическое преобразование энергии

1. Принципы МГД-преобразования энергии	70
2. Электропроводность плазмы	75
3. Основные типы МГД-генераторов	78
4. Двумерное МГД-течение в плоском канале	83
5. Расчет канала плазменного МГД-генератора	86
Приложения	95
Список литературы	98

Л. С. Кокорев,
В. В. Харитонов

Прямое преобразование энергии

Редактор О. А. Сафронова
Техн. редактор Г. Н. Зайкина
Корректор Н. Н. Смолина

Л-80735 Подписано в печать 16/ХП 1977 г.
Формат 60x84 1/16 Объем 6,25 п.л. Уч.-изд.л. 5,25
Цена 25 коп. Тираж 200 экз. Изд. № 005-1 Заказ 1439

Типография МИФИ, Каширское шоссе, д.1