

GENERATORY TERMoeLEKTRYCZNE

TOMASZ WARTANOWICZ (WARSZAWA)

Wykaz ważniejszych oznaczeń

I	natężenie prądu elektrycznego,
k	opór cieplny termoelementu,
l	długość łącznika,
$m = R/r$,	
M	optymalna wartość m ,
P	moc uzyskana z termoelementu,
Q_d	ciepło doprowadzone do układu,
Q_o	ciepło oddane otoczeniu przez układ,
Q_p	ciepło przenoszone drogą przewodzenia od gorących do zimnych spoeń,
$Q_{\pi g}$	ciepło Peltiera pochłaniane przez gorące spojenie,
Q_T	ciepło Thomsona wydzielane w obu łącznikach,
r	oporność elektryczna obu łączników,
R	oporność elektryczna obciążenia,
S_n, S_p	pole przekroju poprzecznego łącznika typu N i P ,
T_g	temperatura gorącego spojenia termoelementu lub gorącej elektrody termoelementu,
T_z	temperatura zimnych końców termoelementu lub zimnej elektrody termoelementu,
$\bar{T} = (T_g + T_z)/2$,	
$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$	— współczynnik Joffego (dobroci materiału),
α	współczynnik Seebecka,
η	sprawność cieplna generatora,
η_c	sprawność obiegu Carnota,
κ_n, κ_p	przewodność cieplna łącznika typu N i P ,
σ_n, σ_p	przewodność elektryczna łącznika typu N i P .

1. Wstęp

Ponad 140 lat temu odkryto zjawiska termoelektryczne i stwierdzono możliwość wykorzystania ich do bezpośredniego przetwarzania ciepła w energię elektryczną.

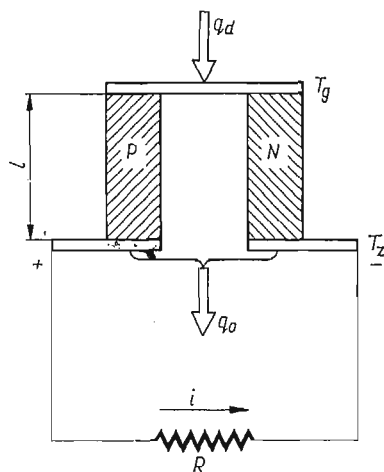
Pierwszym odkrywcą zjawiska powstawania siły termoelektrycznej był T. J. SEEBECK [1], który zaobserwował przepływ prądu elektrycznego w zamkniętym obwodzie złożonym z różnych przewodników, gdy miejsca połączeń mają różne temperatury. Ponadto Seebecka uważa się za konstruktora pierwszego generatora termoelektrycznego; jednakże nie doceniał on swego odkrycia, jak również mylnie je interpretował. W 12 lat po odkryciu Seebecka francuski zegarmistrz PELTIER [2] wykrył efekt polegający na wydzielaniu się albo pochłanianiu (zależnie od kierunku prądu) ciepła na granicy dwóch różnych przewodników przy przepływie prądu. Natomiast termodynamiczną analizę zjawisk termo-

elektrycznych podał po raz pierwszy THOMSON [3] w r. 1854. Oprócz tego zasługą Thomsona jest odkrycie następnego zjawiska — tzw. efektu Thomsona. Polega ono na wydzielaniu się albo pochłanianiu ciepła przy przepływie prądu w jednorodnym przewodniku, w którym istnieje gradient temperatury. Dalszym badaczem rozwijającym teorię generatorów termoelektrycznych był ALTENKIRCH [4], który w r. 1909 wykazał, że za pomocą znanych wówczas przewodników nie można było uzyskać większych sprawności niż 0,1%. W związku z tym termoelektryczność znalazła zastosowanie jedynie w technice pomiarowej (głównie pomiar temperatury przy pomocy termoelementów).

Dopiero po drugiej wojnie światowej, szczególnie począwszy od ostatnich kilkunastu lat, nastąpił dynamiczny rozwój materiałów półprzewodnikowych, który umożliwił praktyczne zastosowanie generatorów termoelektrycznych do celów energetycznych. Wyrazem tego jest cały szereg prac opublikowanych w tym czasie, omawiających zarówno podstawy teoretyczne jak i zagadnienia związane z technologią i konstrukcją generatorów termoelektrycznych. Przykładowo można wymienić m. in. prace JOFFE'GO [5-7], KAYE'GA i WELSHA [8], CADOFFA i MILLERA [9] oraz SNYDERA [10].

2. Charakterystyka energetyczna generatorów termoelektrycznych półprzewodnikowych

Najprostszy termoelement składa się z dwóch prętów połączonych mostkiem metalowym. Przewodnictwo jednego z prętów ma charakter dziurowy (typ P), a drugiego



Rys. 1

elektronowy (typ N). Do gorących spójń doprowadzane jest ciepło Q_d , natomiast zimne końce oddają otoczeniu niewykorzystaną część ciepła Q_0 . Schemat elementarnego generatora termoelektrycznego przedstawia rys. 1.

Sprawność cieplną takiego generatora można określić jako stosunek mocy elektrycznej oddawanej w obwodzie zewnętrznym, tj.

$$(2.1) \quad P = I^2 R$$

do ilości ciepła dostarczonego do układu Q_d

$$(2.2.1) \quad \eta = P/Q_d.$$

Ciepło Q_d obejmuje następujące składniki:

- 1) ciepło Peltiera pochłaniane przez gorące spojenie

$$Q_{\pi_g} = aIT_g;$$

2) nieodwracalną stratę ciepła drogą przewodnictwa cieplnego od gorących spojeń do zimnych końców

$$Q_p = k(T_g - T_z),$$

gdzie k jest oporem cieplnym obu gałęzi termoelementu, tzn.

$$k = (\kappa_p S_p + \kappa_n S_n) \frac{1}{l};$$

- 3) połowę ciepła Joule'a zwróconą źródłu zasilającemu, tj.

$$\frac{1}{2} I^2 r,$$

gdzie r jest oporem elektrycznym obu gałęzi termoelementu:

$$r = \left(\frac{1}{\sigma_p S_p} + \frac{1}{\sigma_n S_n} \right) l.$$

Ponadto należałoby uwzględnić ciepło Thomsona wydzielane w każdej gałęzi termoelementu:

$$Q_T = \pm \int_{T_z}^{T_g} T \frac{da}{dT} I dT.$$

W przypadku kiedy przebieg funkcji $a_n(T)$ i $a_p(T)$ jest identyczny, również gdy a nie zależy od temperatury, wówczas

$$Q_T = 0.$$

Jednakże powyższe przypadki prawie nigdy nie występują, a przybliżone uwzględnienie ciepła Thomsona sprowadza się do przyjęcia średniej wartości współczynnika Seebecka tj.

$$a = \frac{a_p + a_n}{2}.$$

Uwzględniając powyższe zależności w równaniu (2.2.1), rugując I i mając na uwadze wzór na siłę elektromotoryczną określoną przez różnicę temperatur można ostatecznie otrzymać wyrażenie na sprawność

$$(2.2.2) \quad \eta = \eta_c \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{1}{ZT_g} (m+1) - \frac{T_g - T_z}{2T_g} \frac{1}{m+1}}$$

lub

$$(2.2.3) \quad \eta = \eta_c \eta$$

gdzie $\eta_c = (T_g - T_z)/T_g$ jest sprawnością obiegu Carnota, $m = R/r$, $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ oznacza współczynnik charakteryzujący własności fizyczne materiału, z którego wykonany jest termoelement, wprowadzony przez Joffego, η_b sprawność egzergetyczna.

Wartości przekrojów obu gałęzi termoelementu S_p i S_n dobiera się w ten sposób, aby współczynnik Joffego Z był maksymalny dla danego materiału.

Z warunku

$$\frac{dZ}{d\left(\frac{S_p}{S_n}\right)} = 0$$

mamy

$$(2.3) \quad Z_{\max} = \frac{\alpha^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_g}} + \sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n}}\right)^2},$$

któremu odpowiada optymalny stosunek przekrojów

$$(2.4) \quad \frac{S_p}{S_n} = \sqrt{\frac{\kappa_n \sigma_n}{\kappa_p \sigma_p}}.$$

Jak wynika z wyrażenia (2.3), współczynnik Z jest jedynie zależny od własności fizycznych materiału, z którego wykonany jest termoelement, niezależny natomiast jest od jego wymiarów geometrycznych.

Oprócz tego można dobrać parametr m z punktu widzenia maksymalnej sprawności cieplnej termoelementu. Wykorzystując warunek $\partial\eta/\partial m = 0$ otrzymamy

$$(2.5) \quad M = (m)_{opt} = \sqrt{1 + Z\bar{T}},$$

gdzie

$$\bar{T} = \frac{1}{2} (T_g + T_z).$$

Podstawiając wartość M do równania (2.2.2) uzyskamy ostatecznie

$$(2.6) \quad \eta_{\max} = \eta_c \frac{M-1}{M + \frac{T_z}{T_g}}.$$

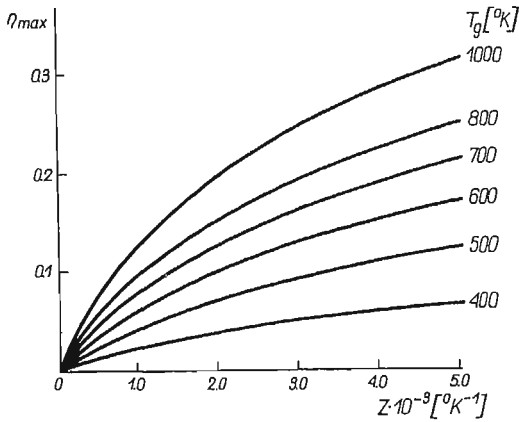
Termoelement osiąga maksymalną moc przy $R = r$ lub $m = 1$, czemu odpowiada sprawność

$$(2.7) \quad \eta_{p \max} = \eta_c \frac{2}{3 + \frac{8}{ZT_g} + \frac{T_z}{T_g}}.$$

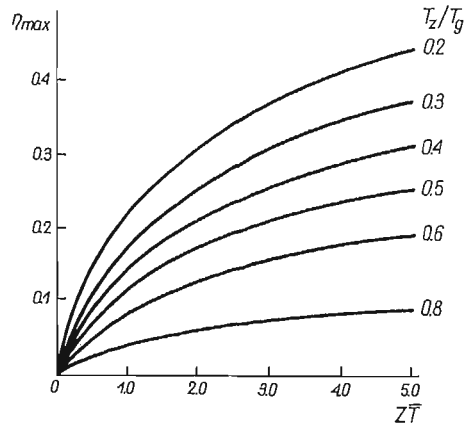
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zależność sprawności η_{\max} od Z i od $Z\bar{T}(1)$ dla rozmaitych wartości temperatury T_g (przy czym T_z w obu przypadkach było równe 300°K).

(1) Ostatnio coraz częściej współczynnik dobroci materiału definiuje się jako $Z\bar{T}$, co wydaje się słuszne, gdyż charakteryzuje on jednocześnie jego własności fizyczne i zakres temperatury pracy. Ponadto niektóre ośrodki badawcze (m. in. General Electric Co) określają współczynnik dobroci jako $M = \eta \frac{1}{\eta_c}$; wielkość ta, jak łatwo się zorientować, przedstawia stopień nieodwracalności procesu wymiany ciepła czyli sprawność egzergetyczną η_b .

W celu uzyskania większej sprawności lub większej mocy na jednostkę masy termoelementu należy dążyć do stosowania możliwie wysokiej temperatury T_g i materiałów op użyłm Z przy jednoczesnej możliwie najniższej temperaturze T_z . Większość materia-

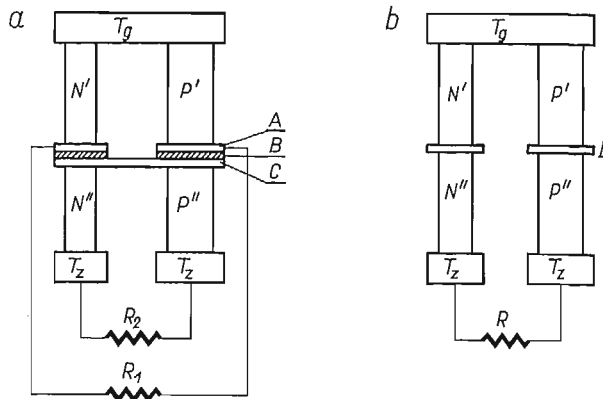


Rys. 2



Rys. 3

łów termoelektrycznych ma stosunkowo wysokie Z jedynie w ograniczonym zakresie temperatur; dlatego też generator pracujący w szerokim zakresie temperatur jest zbudowany z termoelementów o odmiennych materiałach, odpowiednio dobranych. Można to zrealizować dwoma metodami: stosując układ kaskadowy (rys. 4a) lub segmentowy (rys. 4b). Jeśli założy się, że nie ma spadku temperatury na izolatorze w urządzeniu



Rys. 4. A,C,D — materiały o wysokim przewodnictwie elektrycznym i ciepłym, B — izolator o wysokim przewodnictwie ciepłym

kaskadowym, wówczas jest ono bardziej wydajne niż segmentowe i sprawność jego wzrasta wraz z liczbą stopni; a więc najbardziej wydajnym urządzeniem powinien być generator posiadający nieskończoną liczbę stopni. Sprawność takiego generatora kaskadowego wynosi [11]

$$(2.8) \quad \eta_{\infty} = 1 - \exp \left[- \int_{T_z}^{T_g} \epsilon(T) \frac{dT}{T} \right],$$

gdzie

$$\varepsilon(T) = \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+1}$$

3. Aktualny stan rozwoju generatorów termoelektrycznych

Ostatnie lata charakteryzują się niezwykle dynamicznym rozwojem generatorów termoelektrycznych. Fakt ten można uzasadnić tym, że obecnie istnieje bardzo duże zapotrzebowanie na lekkie, małowabarytowe i niezawodne w działaniu źródła energii elektrycznej; tych właśnie cech oczekuje się od generatorów termoelektrycznych. Przykładem różnorodnego zastosowania generatorów termoelektrycznych może być zestawienie zrealizowanych dotychczas i opracowanych izotopowych generatorów typu SNAP⁽²⁾, podane w tablicy 1. Ponadto w tablicy 2 przedstawiono dotychczasowe osiągnięcia oraz

Tablica 1. Pracujące i opracowywane generatory termoelektryczne z izotopowym źródłem ciepła (typu SNAP)

SNAP Nr	Moc (W)	Zastosowanie	Paliwo	Projekto- wany czas życia	Stan rozwoju
3	2,7	Zasilanie satelitów: Transit 4A i 4B	Pu 238	5 lat	na orbicie
3M-1	5	Meteorologia	Sr 90	2 lata	w eksploatacji
7A	10	Nawigacja	Sr 90	10 lat	w eksploatacji
7B	60	Nawigacja	Sr 90	10 lat	w eksploatacji
7C	10	Zasilanie stacji meteorologicznej	Sr 90	10 lat	w eksploatacji
7D	60	Zasilanie stacji meteorologicznej	Sr 90	10 lat	w eksploatacji
7E	6,5	Sygnalizacja	Sr 90	10 lat	w eksploatacji
7F		Nawigacja	Sr 90	10 lat	w eksploatacji
9A	25	Zasilanie satelitów	PU 238	5 lat	na orbicie
11	25	Sonda księżycowa	Cm 242	40 dni	dostarczenie w 1966
15A	0,001	Bronie jądrowe	PU 238	5 lat	w opracowaniu
15B	0,001	Bronie jądrowe	Pu 238	5 lat	w opracowaniu
17	30	Satelita komunikacyjny	Sr 90	3-5 lat	w opracowaniu
19	20	Sonda kosmiczna	Pu 238	5 lat	w opracowaniu
21	10	Zasilanie urządzeń głębinowych	Sr 90	5 lat	w opracowaniu

przewidywania na przyszłość w dziedzinie rozwoju generatorów termoelektrycznych. Oprócz tego w następnej tablicy podano przykładowo szczegółową charakterystykę dla kilku generatorów termoelektrycznych.

Aktualnie znane materiały termoelektryczne umożliwiają osiągnięcie sprawności generatora równej 18,3% [10] — dotyczy to układów kaskadowych o nieskończonej liczbie stopni dla temperatur $t_g = 1030^\circ\text{C}$ i $t_z = 30^\circ\text{C}$. Jak wiadomo, rzeczywiście otrzymanywane

(2) SNAP—System for Nuclear Auxiliary Power—numer nieparzysty dotyczy generatorów z radioizotopowym źródłem ciepła, natomiast numer parzysty dotyczy generatorów opartych na wykorzystaniu reaktora jądrowego jako źródła ciepła.

Tablica 2. Ogólna charakterystyka generatorów termoelektrycznych

Nazwa własności	Wartość liczbową
Maksymalna sprawność teoretyczna	Sprawność Carnota
Sprawność aktualnie osiągnięta	2–10% [12]
Przewidywana sprawność przy uwzględnieniu rozwoju	10% [13], 15% [12]
Moc elektryczna obecnie uzyskiwana	do 5 kW [12], [14]
Przewidywana moc elektryczna jednostki w 1980	do 200 kW [13]
Moc właściwa (uwzględniając tylko układ przetwarzający)	0,016–0,05 W/g [12]
Temperatura gorących spoiń	450–800°C [12]
Temperatura zimnych spoiń	20–200°C [12]
Czas pracy bez przeglądu	Od 100 dni do wielu lat [12]
Aktualny jednostkowy koszt budowy (w dolarach)	2000 dol./kW [13]
Przewidywany jednostkowy koszt budowy w roku 1980	200–500 dol./kW [13]

sprawności są o połowę mniejsze [12–13], a przyczyn tego stanu należy dopatrywać się w nierozwiązaniu w należyтым stopniu kilku zasadniczych problemów, związanych z budową generatorów [15–18]. Spośród tych problemów można wymienić następujące:

3.1. Oporność kontaktowa. Występowanie oporności kontaktowej złącza pogarsza działanie urządzenia powodując spadek sprawności w stosunku do przewidywanej teoretycznie. Wykonanie dobrego złącza jest niezwykle trudne. Obecnie jedną z powszechnie stosowanych metod łączenia materiałów termoelektrycznych jest lutowanie ultradźwiękowe; spoinienie wykonane w ten sposób ma opór kontaktowy rzędu $5 \cdot 10^{-5}$ do $2 \cdot 10^{-4}$ Ω/cm^2 , przy czym dokładne metody laboratoryjne pozwalają na uzyskanie jeszcze mniejszego oporu, tj. $2 \cdot 10^{-7}$ do 10^{-6} Ω/cm^2 [18]. Ponadto złącze powinno się odznaczać odpornością na wysokie temperatury, natomiast lut nie powinien dyfundować do materiałów łączonych oraz charakteryzować się wysoką przewodnością cieplną.

3.2. Wybór układu konstrukcyjnego. Jak już wiadomo z p. 2 generatory termoelektryczne buduje się według dwóch zasadniczych systemów, mianowicie w układzie kaskadowym i segmentowym (segmented device). Urządzenia kaskadowe (rys. 4a) zostały poprzednio scharakteryzowane ogólnie; należy jeszcze wymienić główne wady występujące w tego typu urządzeniach: straty cieplne i elektryczne na spoiniach lutowanych oraz stosunkowo wysokie straty cieplne na izolatorach elektrycznych oddzielających od siebie poszczególne stopnie kaskady. Aby uniknąć tej ostatniej wady, należy budować generatory w układzie segmentowym.

Zwiększenie użytecznego zakresu temperatur dla danego materiału można dokonać przez zmianę koncentracji domieszek. Na rysunku 5 podano wykres współczynnika Z dla danego podstawowego materiału w funkcji temperatury T dla kilku wartości poziomów domieszkowych, względnie ten sam wykres może przedstawiać trzy odmienne materiały o różnych poziomach domieszkowych. Użyteczny współczynnik Z odpowiada punktom znajdującym się na obwiedni tych krzywych. Jak z tego wykresu wynika, dzięki

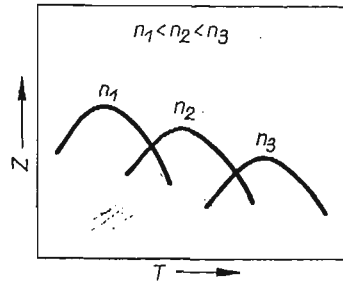
Tablica 3. Charakterystyka szczegółowa niektórych generatorów termoelektrycznych

Własności	Typ generatora		Układ z radioizotopami		Układ z reaktorem jądrowym		Eksperymentalny generator termoelektryczny
	SNAP 3	SNAP 9	SNAP 10	SNAP 10A			
Sprawność ogólna (%)	5,5	5,5	2,7	1,6	4,7		
Moc elektryczna (W, kW)	5,3 W	14,5 W	254 W	0,5 kW	5 kW		
Jednostkowa pojemność energetyczna (Wh/g)	7	1570	brak danych	brak danych	brak danych		
Moc jednostkowa (W/g)	0,0016	0,0027	0,004	0,0011	brak danych		
Temperatura gorących spoeń (°C)	590	480	614	brak danych	600		
Temperatura zimnych spoeń (°C)	200	115	344	brak danych	50		
Czas pracy bez przeglądu	3 miesiące	6 lat	brak danych	1 rok (okres żywotności)	10.000 godzin		
Źródło energii (paliwo)	Po 210	Pu 238	symulator elektryczny	U-ZrH (mieszanka uranu i wodoru cyrkonu)			
Waga (kg)	2,3	5,4	63,5	2,50	brak danych		
Rok budowy	1959	przypuszczalnie 1961 (brak danych)	1962 (układ eksperymentalny)	budowa na ukończeniu	1960		
Konstruktor	Minnesota Mining i Manufacturing Co USA	USA	Westinghouse Electric Co USA	USA	Westinghouse Electric Co USA		
Źródło informacji	[12], [15]	[12]	[16]	[17]	[14]		

odpowiedniej konstrukcji gałęzi termoelementów można znacznie zwiększyć sprawność generatora przez rozszerzenie użytecznego zakresu temperatur. Istnieją dwie zasadnicze metody wykonania takich gałęzi. Pierwsza z nich polega na oddzielnym przygotowaniu odpowiedniej liczby elementów z różnych materiałów lub z tego samego materiału, lecz o różnych koncentracjach domieszkowych, a następnie zlutowanie ich w formie odpowiedniej gałęzi termoelementu (rys. 6a). Jednakże opory kontaktowe złączy występujące w segmentowych gałęziach wpływają na spadek sprawności. Oprócz tego powstaje dość

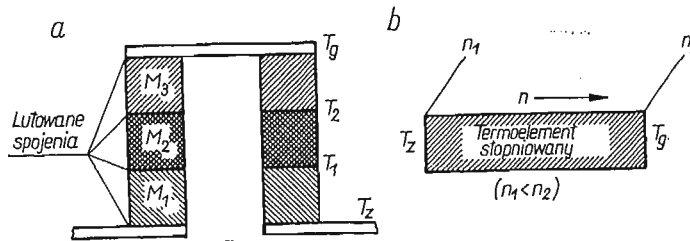
trudny problem mechaniczny spowodowany różnymi wartościami współczynnika rozszerzalności łączonych elementów.

Druga metoda (nie zrealizowana dotychczas praktycznie), polega na wykonaniu jednolitej gałęzi termoelementu z danego materiału, w którym stopniuje się domieszki



Rys. 5

(rys. 6b), w wyniku czego uzyskuje się ciągłą zmianę koncentracji domieszek wzdłuż długości łącznika. Metoda ta, choć eliminuje ujemne cechy poprzedniej, stwarza nowe trudności natury technologicznej, do których należy zaliczyć: 1) trudności w wykonaniu łącznika o żądanym gradiencie składu, gdyż domieszki będą dyfundować w taki sposób, aby wyrównać gradient koncentracji, 2) występowanie dyfuzji w niskich temperaturach.



Rys. 6

3.3. Problem materiału. Materiały termoelektryczne powinny charakteryzować się następującymi właściwościami:

- 1) wysokim współczynnikiem Joffego Z ,
- 2) odpowiednimi własnościami mechanicznymi, tj. wytrzymałością w wysokich temperaturach i minimalnym współczynnikiem rozszerzalności,
- 3) odpowiednimi własnościami chemicznymi,
- 4) odpowiednimi własnościami elektrycznymi,
- 5) odpornością na działanie promieni radioaktywnych.

Problem materiałowy będzie szczegółowo omówiony w następnym punkcie.

3.4. Źródło ciepła. Problem właściwego wyboru rodzaju źródła ciepła i jego konstrukcji ma decydujący wpływ zarówno na niezawodność działania urządzenia, jak i na ogólną sprawność. Ostatnio, z uwagi na rozwój energetyki jądrowej, coraz większe zainteresowanie budzi źródło ciepła jądrowe, a szczególnie — izotopowe (por. tablica 1).

4. Aktualny stan rozwoju materiałów termoelektrycznych

4.1. Ogólna charakterystyka materiałów półprzewodnikowych. W celu zilustrowania obecnego poziomu rozwoju materiałów termoelektrycznych półprzewodnikowych przedstawiono tablicę 4 wg Jaumota [18], obejmującą najciekawsze rodzaje materiałów.

Tablica 4. Zestawienie najbardziej obiecujących materiałów termoelektrycznych półprzewodnikowych

Materiał termoelektryczny półprzewodników	Optymalna temperatura pracy (°C)	Maksymalne wartości $Z \cdot 10^{-3}$ (°K ⁻¹)
Związki grupy I-VI Ag z Te i Se	do 600	Ag ₂ Te-1,3 Ag ₂ Se-2,5 AgSbTe ₂ -1,9
Związki grupy III-V Ga i In z As i Sb	do 700	InGaAs-1 (stop)
Związki grupy IV-VI Ge i Pb z Se i Te	PbTe do 550 GeTe do 650	PbTe-3 GeTe-1,2
Związki grupy V-VI Bi i Sb z Se i Te	Bi ₂ Te ₃ do 350 Sb ₂ T ₃ do 350	Bi ₂ Te ₃ +Sb ₂ Te-4
Związki grupy I-III-VI (budowa chalkopiryty) Ag, Cu-Ga-Se, Te	550	CuGaTe ₂ -3
Związki ziem rzadkich Ce, Sa, Gd, Th z O, S, Se, Te	1000	Ce ₃ S ₄ -1

Z przedstawionej tablicy można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Jak do tej pory nie znaleziono dostatecznie dobrego materiału odpornego na wysoką temperaturę, co jest szczególnie ważne ze względu na tak atrakcyjne źródła ciepła jak energia słoneczna i nuklearna. Co prawda, ostatnio pokłada się dość duże nadzieje w związkach krzemu (tzw. krzemki, nie wymienione w tablicy). Przykładem takiego materiału może być stop BC [19], którego trwałość jest dostatecznie duża do temperatury 980°C, a własności termoelektryczne są również zadowalające.

2. Dziwnym wydaje się fakt, że takie materiały jak Bi₂Te₃ i PbTe są nadal jeszcze do chwili obecnej podstawowymi składnikami związków termoelektrycznych (szczególnie Bi₂Te₃). Jednakże znaczny postęp w dziedzinie półprzewodników termoelektrycznych na pewno je niedługo wyeliminuje. Takim przypuszczalnym «następcą» wymienionych składników podstawowych wydaje się być selenek gadolinu Gd₃Se₃ [18] o niezwykle wysokim $Z = 45 \cdot 10^{-3} \text{ °K}^{-1}$. Jak dotąd nikomu nie udało się potwierdzić tych wyników.

3. Wszystkie dobre stopy i związki obejmują VI grupę, szczególnie chodzi tu o tellur, który jest trudno dostępny i drogi. Ostatnie wyniki badań siarczków ziem rzadkich pozwalają przypuszczać, że w przyszłości będą one mogły zastąpić tellur. Ponadto należy podkreślić, że większość powszechnie używanych półprzewodników jest nieodporna na działanie promieni radioaktywnych.

4.2. Ogólna charakterystyka soli stopionych na tle półprzewodników. Efektem poszukiwań nowych rozwiązań urządzeń do bezpośredniego przetwarzania ciepła w energię elektryczną są termoogniwa na stopionych solach. Stopione sole były przedmiotem badań od dawna, lecz jedynie od strony zjawisk elektrochemicznych w nich zachodzących; natomiast dopiero w r. 1960 SUNDHEIM [20] jako pierwszy wskazał na możliwość wykorzystania ich jako materiału termoelektrycznego do budowy generatorów termoelektrochemicznych ⁽³⁾ [21].

Stopione sole wykazują kilka niezwykle korzystnych właściwości w porównaniu z półprzewodnikami, mianowicie:

- 1) stosunkowo wysoki współczynnik Seebecka $\alpha = 0,3-2,0 \text{ mV}/^\circ\text{K}$ (dla półprzewodników $\alpha_{\text{max}} = 0,3 \text{ mV}/^\circ\text{K}$);
- 2) względnie niska przewodność cieplna $\kappa = 0,001-0,01 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$;
- 3) jak wykazały badania eksperymentalne zarówno współczynnik α jak i przewodność κ nie zależą od temperatury, natomiast przewodność elektryczna rośnie monotonnie z temperaturą;
- 4) niewrażliwość na działanie promieniowania radioaktywnego,
- 5) możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur,
- 6) stosunkowo duża liczba związków i kombinacji materiałów wskazuje na słusność przewidywań co do możliwości zbudowania wysokosprawnych urządzeń.

Jak wynika z wyżej wymienionych właściwości, pojedyncze termoogniwo może posiadać stosunkowo wysokie napięcie i w związku z tym wystarczy mniejsza ich ilość dla uzyskania określonego woltażu w przeciwieństwie do termoelementów półprzewodnikowych.

Jednakże termoogniwa charakteryzują się również pewnymi niekorzystnymi cechami, które towarzyszą bezpośredniemu przetwarzaniu energii. Wśród tych cech można wymienić następujące jako najistotniejsze:

1. Stopione sole odznaczają się niską przewodnością elektryczną $\sigma = 1-10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, co znacznie wpływa na zmniejszenie współczynnika dobroci Z . Pomimo tego ZITO [22] uważa, że można znaleźć sole, dla których $Z = 10 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

2. Każda elektroda metalowa ma ograniczoną żywotność z uwagi na występującą w termoogniwie reakcję elektrodową. Tę cechę można by częściowo zlikwidować przez zastosowanie pomocniczego urządzenia dla zamiany elektrod w ogniwie, tj. zimnej na gorącą i odwrotnie lub w pewnych przypadkach przez dobór odpowiednich kombinacji materiałów i określoną konstrukcję ogniwa, aby nie było potrzeby okresowego odwracania np. przez zastosowanie elektrod gazowych [23-24].

3. Specyfika konstrukcyjna termoogniwa związana ze stopioną solą jako materiałem termoelektrycznym ciekłym.

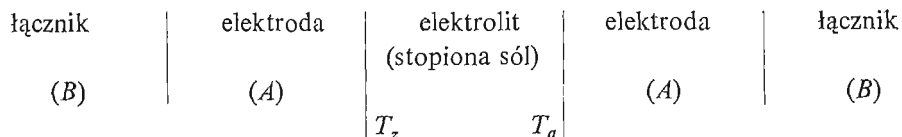
5. Ogólna zasada działania termoogniwa na stopionej soli

Zasada działania termoogniwa polega na wykorzystaniu efektu Peltiera w stopionej soli, tzn. istnienie różnicy temperatur pomiędzy elektrodami chemicznie symetrycznego

⁽³⁾ Generator termoelektrochemiczny oznacza baterię termoogniw; natomiast określenie «elektrochemiczny» podkreśla, że przepływowi prądu towarzyszą zarówno reakcje elektrochemiczne jak i przepływ ciepła.

ogniwa, w którym obie elektrody są wykonane z tego samego materiału, powoduje powstawanie potencjału termogalwanicznego, zwanego krócej termopotencjałem (STEM). Podstawową różnicą w odniesieniu do klasycznego termoelementu półprzewodnikowego jest to, że przepływowi prądu elektrycznego przez termoogniwo towarzyszy transport materiału jednej z elektrod.

Ogólny schemat takiego termoogniwa można przedstawić w sposób następujący:



Elektroda A jest odwracalna względem jednego z jonów stopionej soli. W związku z tym elektroda może być metalowa albo gazowa. Jak wykazało wielu badaczy, m. in. SENDEROFF [23] i ZIRO [22], dzięki stosowaniu elektrod gazowych uzyskuje się wyższe współczynniki Seebecka α .

Opisane ogniwo jest szczególnym przypadkiem bardzo ogólnego zjawiska termoelektrycznego, związanego z kontaktem pomiędzy odmiennymi przewodnikami elektrycznymi w gradience temperatury. Prace WAGNERA [25], LANGEGO [26] i in. wykazały teoretyczną równowagę pomiędzy termoogniwami a termoelementami metalicznymi lub półprzewodnikowymi, co pozwala stosować prawa i zależności matematyczne dotyczące tych ostatnich w odniesieniu do pierwszych.

Szczegółowe omówienie teoretycznej analizy pracy termoogniwa, jak również wyniki badań eksperymentalnych podał autor w pracach [27–30], ostatnio ukazała się również interesująca praca D. C. WHITE'A i innych [24] dotycząca doświadczeń z termoogniwem, w którym zastosowano elektrody gazowe.

Termoogniwa na stopionych solach wydają się być obiecującym źródłem energii elektrycznej. Stosunkowo skąpe wyniki dotychczasowych badań zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych nie pozwalają przewidzieć ściśle kierunku przyszłych zastosowań praktycznych.

Literatura cytowana w tekście

1. T. J. SEEBECK, Reports of the Prussian Academy of Science, 1882.
2. M. PELTIER, *Nouvelles experience sur la caloricit  des courants electriques*, Annales de Chemie et de Phys., **56** (1834), 371–386.
3. W. T. THOMSON (Lord Kelvin), *Collected papers*, J. University Press, Cambridge 1882, 232.
4. E. ALTENKIRCH, *Über den nutzeffekt der Thermos ule*, Phys. Zeit., **10** (1909), 560.
5. A. F. JOFFE, *Półprzewodniki w fizyce współczesnej* (tłum. z ros.), PWN, Warszawa 1956.
6. A. Ф. ИОФФЕ, *Полупроводниковые термоэлементы*, Изд. АН СССР 1960.
7. А. Ф. ИОФФЕ, Л. С. СТИЛЬБАНС, Е. К. ИОРДАНИШВИЛИ, Т. С. СТАВИЦКАЯ, *Термоэлектрическое охлаждение*, Изд. АН СССР, 1956.
8. J. KAY, J. A. WELSH (wyd. zbior. pod ich red.), *Direct conversion of heat to electricity*, rozdz. D. *Semiconductor devices*, N. York 1960.
9. J. B. CADOFF, E. MILLER (wyd. zbior. pod ich red.), *Thermoelectric materials and devices*, N. York 1960.
10. N. W. SNYDER (wyd. zbior. pod jego red.), *Energy conversion for space power*, vol. 3, rozdz. A. *Thermoelectricity*, N. York 1961.

11. P. EGLI, (wyd. zbior. pod jego red.) *Thermoelectricity*, artyk. C. ZENERA, *Theory of cascaded heat engines*, N. York 1960.
12. P. VINGET, *Utilisation de l'énergie nucléaire pour la production d'électricité par conversion électrochimique*, *Energie Nucléaire*, 6, 1 (1964), 3.
13. National Power Survey Advisory Committee, Report No. 7 (1963), USA.
14. M. O. FISHER, J. C. KASTOVICH, W. C. MORELAND, T. M. CARRY, *Experimental 5 kW thermoelectric generator*, *Advanced Energy Conversion*, 2 (1962), 275.
15. R. J. WILSON, *Operational and system testing of a SNAP III thermoelectric generator*, *Advanced Energy Conversion*, 2 (1962), 287.
16. P. S. MERRIL, D. A. FOREJT, P. E. PITYK, G. SPIRA, P. E. KNESSER, *SNAP-10 experimental thermoelectric generator*, *Advanced Energy Conversion*, 2 (1962), 281.
17. *Stan i program jądrowych generatorów mocy SNAP*, *Postępy Techniki Jądrowej*, 7 (1964), 657.
18. L. MARTON (wyd. zbior. pod jego red.), *Advances in electronics and electron physics* — artykuł F. E. JR. JAUMOTA: *Thermoelectricity*, N. York 1962.
19. *New alloy generates more power*, *Iron Age*, 188, 23 (1961), 121.
20. T. B. CADOFF, E. MILLER (wyd. zbior. pod ich red.), *Thermoelectric materials and devices*, rodz. 14, B. SUNDHEIM: *Molten salts as thermoelectric materials*, N. York 1960.
21. T. WARTANOWICZ, *Analiza właściwości energetycznych termoogniwa na stopionych solach jako urządzenia do bezpośredniego przetwarzania ciepła w energię elektryczną*, Warszawa 1965 (praca doktorska), 1.
22. R. JR. ZITO, *Thermogalvanic energy conversion*, *A. J. A. A. Journal* 1, 9 (1963), 2133.
23. S. SENDEROFF i R. J. BRETZ, *Ionic transport entropy in nonisothermal molten silver chloride cells*, *J. Electrochem. Soc.*, 1 (1962), 56.
24. H. P. MEISSNER, D. C. WHITE and G. D. UHLRICH, *Thermocells-effect of pressure on voltage*, *Advanced Energy Conversion*, 5, 3 (1965) 205.
25. C. WAGNER, *Ann. Phys.*, 3 (1929), 629.
26. E. LANGE, *Zeit. Physik Chem.*, 209 (1958), 162.
27. T. WARTANOWICZ, *The theoretical analysis of a molten salt thermocell as a thermoelectric generator*, *Advanced Energy Conversion*, 4, 3 (1964), 149.
28. T. WARTANOWICZ, *The analysis of performance of a molten salt thermogenerator*, *Arch. Budowy Maszyn*, 2, 12 (1965), 179.
29. T. WARTANOWICZ, *The analysis of performance and the experimental investigations of the molten salt thermocell as a thermoelectrochemical energy converter*, *Bull. Acad. Polon. Sci., Série Sci. Tech.*, 10, 13 (1965), 547.
30. T. WARTANOWICZ, *The analysis of energy properties of molten salt thermocell as a generator for direct conversion of heat into electric energy*, *Arch. Budowy Maszyn*, 1, 13 (1966), 3.

Р е з ю м е

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ

В настоящей работе представлен обзор достижений в развитии термоэлектрических генераторов. Обсужден уровень развития конструкции термогенераторов и технологии термоэлектрических материалов. Указываются также возможности использования этого рода источников электрической энергии для практических целей.

Кроме того кратко рассматривается специальный тип термоэлектрического генератора, так наз. термоэлектрохимический генератор.

S u m m a r y

THERMOELECTRIC GENERATORS

The paper presents the survey of the development of the thermoelectric generators. The present stage in the development of the design of the thermogenerators and thermoelectric materials is given. The possibilities of practical applications of these electric energy sources are shown. Also, a special kind of thermoelectric generator, called the thermoelectrochemical generator, is briefly described.

KATEDRA TEORII MASZYN CIEPLNYCH
INSTYTUTU TECHNIKI CIEPLNEJ POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Praca została złożona w Redakcji dnia 18 stycznia 1966 r.
