

05

## Оценка термодинамической эффективности твердотельного охладителя на основе мультикалорического эффекта

© А.С. Старков<sup>1</sup>, О.В. Пахомов<sup>1</sup>, В.В. Родионов<sup>2</sup>, А.А. Амиров<sup>2,3</sup>,  
И.А. Старков<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Междисциплинарный центр „FunMagMa“, Институт физико-математических наук и информационных технологий Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: ferroelectrics@ya.ru

Поступило в Редакцию 9 ноября 2017 г.

Исследована эффективность использования мультикалорического эффекта ( $\mu$ СЕ) в твердотельных охлаждающих системах и проведено сравнение с одиночными калорическими эффектами. Предложенный подход проиллюстрирован на примере цикла Брайтона для  $\mu$ СЕ и магнитокалорического эффекта. На основе проведенных экспериментов для двухслойного композита  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}-\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  построена зависимость относительной эффективности от температуры и дана оценка температурного диапазона, где  $\mu$ СЕ имеет преимущество над магнитокалорическим эффектом. Осуществлено сравнение разработанной теории мультикалорического эффекта с экспериментальными данными.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.06.45766.17116

В настоящее время твердотельное охлаждение привлекает все большее внимание исследователей всего мира благодаря преимуществам перед традиционными (парокомпрессионными) методами. Твердотель-

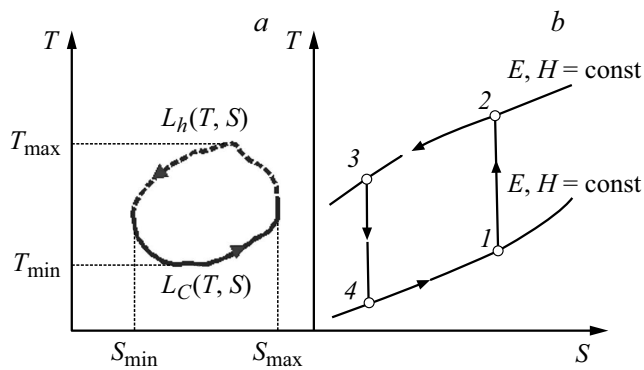


Рис. 1. *a* — обратный термодинамический цикл, *b* — обратный цикл Брайтона.

ное охлаждение разделяется на две части: термоэлектрическое [1] и основанное на калорических эффектах [2]. Поскольку эффект Пельтье, лежащий в основе работы термоэлектрического охладителя, является необратимым, его эффективность составляет не более 7% от эффективности цикла Карно. Гораздо более эффективным является охлаждение, основанное на калорических эффектах [2,3]. Для рабочих тел, обладающих магнитокалорическим эффектом (МСЕ), эффективность составляет порядка 70% [4], для охладителей на основе электрокалорического эффекта (ECE) — 62% [5], что существенно превосходит соответствующие значения для парокомпрессионных холодильников и воздушных холодильных машин (20% [1]). Однако, несмотря на высокую эффективность, технология охлаждения, основанная на калорических эффектах, широкого распространения не получила из-за высокой стоимости материалов и отсутствия надежных и высокопроизводительных тепловых ключей. Ввиду этого было предложено использовать не одиночный калорический эффект, а согласованное действие нескольких физических полей, приводящих к появлению мультикалорического эффекта ( $\mu$ СЕ) [3]. В этом случае возможно увеличение эффективности, но количественно этот вопрос ранее не рассматривался.

Одной из основных характеристик эффективности любого охладителя является безразмерный холодильный коэффициент *COP* (coefficient of performance). Он определяется как отношение количества теплоты

$Q_C$ , отнятой от охлаждаемого объекта (холодопроизводительности), к работе  $W$ , затраченной на организацию цикла:  $COP = Q_C/W$ . Для произвольного термодинамического цикла, описываемого в системе координат  $(S, T)$  замкнутой кривой  $L$ ,  $COP$  выражается следующим образом:  $COP = \int_{L_C} T dS / \oint_L T dS$ . Здесь  $S$  — энтропия,  $T$  — температура,  $L_C$  — нижняя половина  $L$  (рис. 1). Например, для цикла Карно кривая  $L$  является прямоугольником, для цикла Брайтона — криволинейной трапецией (рис. 1, *b*). Интегрирование в криволинейном интеграле, как и для всех холодильных машин, осуществляется против часовой стрелки. Величина  $COP$  является не вполне объективной, так как при малых разностях температур в цикле она может быть сколь угодно большой. Ввиду этого для оценки эффективности цикла  $L$  обычно используют относительные коэффициенты  $\eta = 100\% \cdot COP_L / COP_{Carnot}$ , где  $COP_{Carnot}$  — холодильный коэффициент цикла Карно.

В качестве примера расчета эффективности термодинамического цикла для мультикалорика рассмотрим линейный сегнетомагнетик, свободная энергия которого  $F$  имеет вид

$$F = \frac{P^2}{2\varepsilon_0\chi_e} + \frac{M^2}{2\mu_0\chi_m} + \alpha MP - EP - MH. \quad (1)$$

Здесь  $P$  — поляризация,  $M$  — намагниченность,  $E$  и  $H$  — напряженности электрического и магнитного полей,  $\varepsilon_0$  и  $\mu_0$  — электрическая и магнитная постоянные,  $\alpha$  — магнитоэлектрический коэффициент. Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\chi_e$ ,  $\chi_m$  предполагаются не зависящими от полей  $E$ ,  $H$ , но они зависят от температуры  $T$ . Именно температурная зависимость этих коэффициентов и обуславливает наличие калорических эффектов [3]. Из условия экстремальности (1) находим связь между  $E$ ,  $P$ ,  $H$ ,  $M$

$$E = \frac{P}{\varepsilon_0\chi_e} + \alpha M, \quad H = \frac{M}{\mu_0\chi_m} + \alpha P. \quad (2)$$

Для имеющихся материалов магнитоэлектрическое взаимодействие является малым [6]:  $\alpha^2 \varepsilon_0 \mu_0 \chi_e \chi_m < 1$ . Введем еще один магнитоэлектрический коэффициент  $\beta = \alpha^2 \varepsilon_0 \mu_0 \chi_e \chi_m$  и перепишем равенство (2) в виде

$$P = \varepsilon_0\chi_e E - \beta H, \quad M = -\beta E - \mu_0 H. \quad (3)$$

Выписанные соотношения позволяют найти тепловые характеристики сегнетомагнетика. Наиболее просто находится энтропия  $S$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{P^2}{2\varepsilon_0\chi_e^2} \frac{\partial\chi_e}{\partial T} + \frac{M^2}{2\mu_0\chi_m^2} \frac{\partial\chi_m}{\partial T} + MP \frac{\partial\alpha}{\partial T}. \quad (4)$$

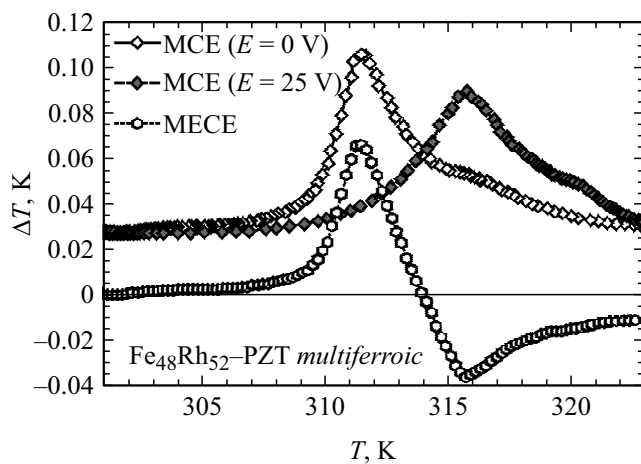
Из (4) следует, что изменение энтропии при изотермическом процессе состоит из трех слагаемых, каждое из которых отвечает соответствующему калорическому эффекту. Первое задает ЕСЕ, второе — магнитоэлектрокалорический эффект (МЕСЕ), третье — МСЕ. Теплоемкость  $C$  обычным образом находится из энтропии и представляется в виде суммы двух слагаемых:  $C = C_0 + \Delta C$ ,  $\Delta C = T\partial S/\partial T$ , где  $C_0$  — теплоемкость в отсутствие поля. В теории Ландау  $C_0$  считается линейной функцией температуры [7], но для комнатных температур при малом изменении температуры в цикле можно считать  $C_0$  постоянной. Пироэлектрический и пиромагнитный коэффициенты имеют вид

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \varepsilon_0 \frac{\partial\chi_e}{\partial T} - H \frac{\partial\beta}{\partial T}, \quad \frac{\partial M}{\partial T} = -E \frac{\partial\beta}{\partial T} - \mu_0 \frac{\partial\chi_m}{\partial T}. \quad (5)$$

Полученные формулы (4), (5) позволяют выписать уравнения для основных термодинамических процессов

$$dS = \frac{C}{T} dT + \frac{\partial P}{\partial T} dE + \frac{\partial M}{\partial T} dH, \\ dT = -\frac{T}{C} \left( \varepsilon_0 \frac{\partial\chi_e}{\partial T} E dE + \mu_0 \frac{\partial\chi_m}{\partial T} H dH - \frac{\partial\beta}{\partial T} d(EH) \right). \quad (6)$$

Первое из уравнений (6) описывает изменение энтропии, а второе — изменение температуры в адиабатическом процессе. Применим выведенные соотношения для нахождения эффективности цикла Брайтона, который часто встречается как в газовых [1], так и в магнитных охладителях [8]. Будем рассматривать этот цикл для рабочего тела, обладающего  $\mu$ СЕ. Цикл Брайтона состоит из двух адиабат  $1-2$  и  $3-4$  и двух изополевых кривых  $2-3$ ,  $4-1$  (рис. 1, *b*). В дальнейшем значения физических величин в четырех угловых точках цикла будем снабжать соответствующими индексами. Изменения температуры  $T_2-T_1$ ,  $T_3-T_4$  могут быть рассчитаны по формуле (6). На участках  $2-3$ ,  $4-1$  внешние поля постоянны и изменение температуры мало. Следовательно, теплоемкость на этих отрезках можно считать постоянной, а зависимость

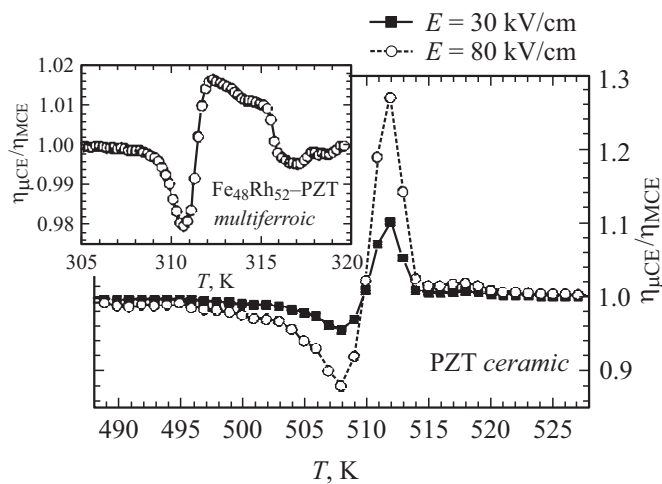


**Рис. 2.** Зависимость калорических эффектов от температуры для двухслойного композита FeRh–PZT.

$T(S)$  — линейной, например  $T = T_4 + (S - S_4)/C_{41}$ . Тогда интегралы в определении  $COP$  (1) можно заменить на площади соответствующих трапеций. В результате получаем приближенную формулу для вычисления  $COP$

$$COP = \frac{T_1 + T_4}{T_2 + T_3 - T_1 - T_4}. \quad (7)$$

По известным значениям  $COP$  и  $COP_{Carnot}$  легко находится относительная эффективность  $\eta$ . Величины, входящие в формулу (7), могут быть получены на основе экспериментальных данных. Поскольку естественные сегнетомагнетики обладают малым магнитоэлектрическим коэффициентом [7], был изготовлен двухслойный композит, один из слоев которого обладал пьезоэлектрическими, а другой — магнито-стрикционными свойствами. Композит состоял из слоя пьезоэлектрика  $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$  (PZT) и слоя магнитного материала  $Fe_{48}Rh_{52}$ . Сплавы семейства Fe–Rh относятся к одним из перспективных магнитокалорических материалов [9], а выбор состава  $Fe_{48}Rh_{52}$  в качестве магнитного слоя обоснован обнаружением в нем рекордной величины МСЕ в области комнатных температур в магнитном поле 8 Т [10]. Каждый из слоев имел толщину 0.2 мм. Для описанного композита была



**Рис. 3.** Температурная зависимость отношения термодинамических эффективностей для PZT-керамики. На вставке — такая же зависимость для композита FeRh–PZT.

исследована температурная зависимость изменения температуры  $\Delta T_{\text{MCE}}$  при MCE для магнитного поля 0.62 Т. Затем к образцу прикладывалось электрическое поле 25 В и измерялось изменение температуры  $\Delta T_{\mu\text{CE}}$  при  $\mu\text{CE}$ . Кроме того, были проведены измерения зависимости магнито-электрического коэффициента от температуры. На основе проведенных измерений на рис. 2 была построена зависимость МЕСЕ от температуры. В результате обработки экспериментальных данных было получено, что величина МЕСЕ, найденная на основе экспериментальных данных по формуле  $\Delta T_{\text{МЕСЕ}} = \Delta T_{\mu\text{CE}} - \Delta T_{\text{MCE}}$ , с высокой степенью точности совпадает с теоретической величиной, вычисленной по формуле (6). Это подтверждает правильность выбранной модели (3), (7) для описания  $\mu\text{CE}$ . При расчетах ЕСЕ пренебрегали, так как фазовый переход в PZT происходит вдали от комнатных температур. На основе полученных результатов был построен график отношения эффективностей  $\eta_{\mu\text{CE}}$  и  $\eta_{\text{MCE}}$  для  $\mu\text{CE}$  и MCE (рис. 3). Из него следует, что использование  $\mu\text{CE}$  в цикле может как увеличивать, так и уменьшать  $\eta$ , причем область увеличения  $\eta$  расположена в малом интервале от 312 до 314 К,

а сама величина  $\eta$  увеличивается не более чем на 2%. Вызвано это тем обстоятельством, что рассматриваемые эффекты являются малыми. Так, изменение температуры при  $\mu$ СЕ и МСЕ не превосходит 0.12 К. Аналогичные расчеты для естественного сегнетомагнетика  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ , выполненные на основе теоретической зависимости  $\beta(T)$  [3], показывают, что  $\eta_{\mu\text{СЕ}} > \eta_{\text{МСЕ}}$  в широком диапазоне от 240 до 350 К. Правда, само изменение эффективности не превосходит 1%. В описанных материалах увеличение эффективности  $\mu$ СЕ происходит за счет взаимодействия электрического и магнитного полей. Аналогичный эффект можно ожидать в пьезоэлектрических материалах. Действительно, пьезоэлектрорический эффект в PZT, обусловленный температурной зависимостью пьезоэлектрических коэффициентов, может достигать нескольких градусов [11]. Рассчитанная по приведенной в настоящей работе методике разница эффективностей  $\mu$ СЕ и МСЕ может составлять до 30% (рис. 3) в диапазоне от 510 до 515 К.

Таким образом, слоистые структуры являются весьма перспективным материалом для эффективных твердотельных охладителей. Физические свойства слоев должны быть подобраны так, чтобы коэффициенты, описывающие взаимодействие различных полей (магнитоэлектрические, пьезоэлектрические и пьезомагнитные), имели температурную зависимость. Механизмы увеличения эффективности в таких структурах имеют наглядную физическую природу. Результаты расчетов по выведенным в работе формулам показали увеличение эффективности в PZT при использовании  $\mu$ СЕ на 30% по сравнению с ЕСЕ, что позволяет надеяться на разработку высокоэффективных твердотельных охладителей на основе  $\mu$ СЕ в ближайшее время.

Работа выполнена при поддержке Ассоциации „Глобальная энергия“ (грант № МГ-2017/04/2), а также госпрограммы для университетов РФ (субсидия 074-U01) и госзаданий № 0203-2016-0009, 11.4942.2017/6.7.

## Список литературы

- [1] Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. Изд. дом МЭИ, 2016. С. 427.
- [2] Флеров И.Н. // Изв. СПб. гос. ун-та низкотемпературных и пищевых технологий. 2008. № 1. С. 41–63.
- [3] Старков А.С., Старков И.А. // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. В. 2. С. 297–303.

- [4] *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications. CRC Press, 2016. 476 p.
- [5] *Пахомов О.В., Карманенко С.Ф., Семенов А.А., Старков А.С., Еськов А.В.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 8. С. 80–85.
- [6] *Пятаков А.П., Звездин А.К.* // УФН. 2012. Т. 182. В. 6. С. 593–620.
- [7] *Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. В. 10. С. 556–560.
- [8] *Kitanovski A., Egolf P.W.* // Int. J. Refrig. 2006. V. 29. N 1. P. 3–21.
- [9] *Chirkova A., Skokov K.P., Schultz L., Baranov N.V., Gutfleisch O., Woodcock T.G.* // Acta Mater. 2016. V. 106. P. 15–21.
- [10] *Aliiev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Grechishkin R.M., Kaul' A.R., Sampath V.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. N 20. P. 202407.
- [11] *Старков А.С., Старков И.А.* // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 9. С. 1739–1743.