

05;12

## Термодинамическая оценка эффективности охлаждения посредством электрокалорической твердотельной линии

© О.В. Пахомов,<sup>1</sup> С.Ф. Карманенко,<sup>2</sup> А.А. Семенов,<sup>2</sup> А.С. Старков,<sup>1</sup> А.В. Еськов<sup>1</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий, 191002 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), 197376 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: SFKarm@mail.ru

(Поступило в Редакцию 8 октября 2009 г.)

Рассматривается термодинамический цикл Стирлинга в твердотельной охлаждающей линии, включающей два сегнетоэлектрических конденсатора, проявляющих электрокалорический (ЭК) эффект. Получены выражения, определяющие холодильный коэффициент и термодинамическую эффективность ЭК охлаждающей линии относительно цикла Карно. Численные оценки для сегнетоэлектрических конденсаторов титаната бария-стронция позволили определить эффективность охлаждения при изменении температуры  $\Delta T = 2$  К. При исходной температуре 272 К эффективность составляет 0.6 Carnot, что существенно превышает эффективность паракомпрессионных холодильников. Из приведенного анализа следует, что термодинамический к.п.д. ЭК-охладителя определяется характером температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика.

### Введение

Твердотельные преобразователи тепловой энергии и энергосберегающие технологии охлаждения представляют собой весьма актуальное направление для исследований и разработок во многих лабораториях и компаниях на протяжении десятков лет. Основное преимущество твердотельного охлаждения заключается в значительно большей плотности твердого тела по сравнению с плотностью пара и газа в паракомпрессионных устройствах. Изменение энтропии на единицу объема в твердых материалах в 6–8 раз выше, чем в газе [1], что позволяет существенно сократить габариты холодильников при сохранении их холодопроизводительности и создавать миниатюрные преобразователи тепловой энергии.

Среди термических физических явлений в твердом теле следует выделить превращение тепловой энергии в сегнетоэлектрическом материале [2], которое происходит в результате пирозлектрического и электрокалорического эффектов. Высокая эффективность сегнетоэлектрических преобразователей основана на том, что нагрев и охлаждение рабочего тела являются практически обратимыми термодинамическими циклами [2–4].

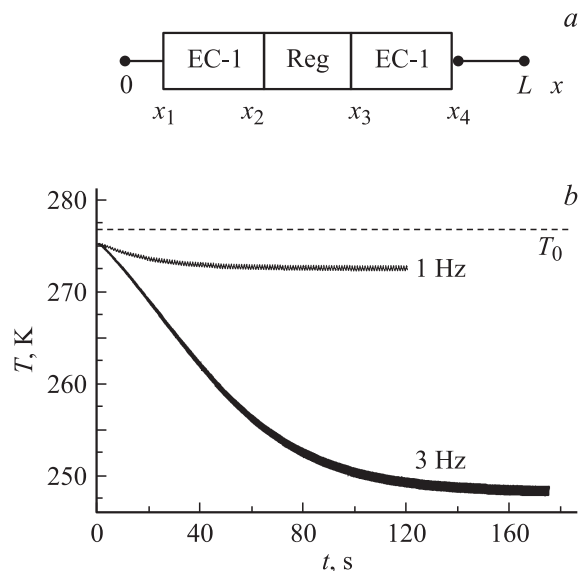
До недавнего времени считалось, что электрокалорический (ЭК) метод охлаждения является малоэффективным и практически непригодным для создания охладителей [4,5]. Однако теоретические и экспериментальные достижения в области материаловедения, пленочной технологии сегнетоэлектриков, появившиеся в последние годы [5–9], свидетельствуют о том, что пленочные конденсаторы на основе перовскитных, релаксорных и полимерных [10] материалов способны обеспечивать температурный эффект при единичном переключении более 10 К. Вместе с этим ключевым направлением в процессе создания твердотельного охладителя являет-

ся построение эффективного термодинамического цикла системы тепловых преобразователей. Термодинамический анализ тепловых процессов в сегнетоэлектрическом преобразователе энергии с тепловыми ключами рассматривался, например в работах [11,12]. Однако для определения эффективности работы преобразователя очень важна последовательность (динамика) процессов переключения ЭК-элементов, форма прикладываемого напряжения, что ранее, по нашим сведениям, не рассматривалось в литературе.

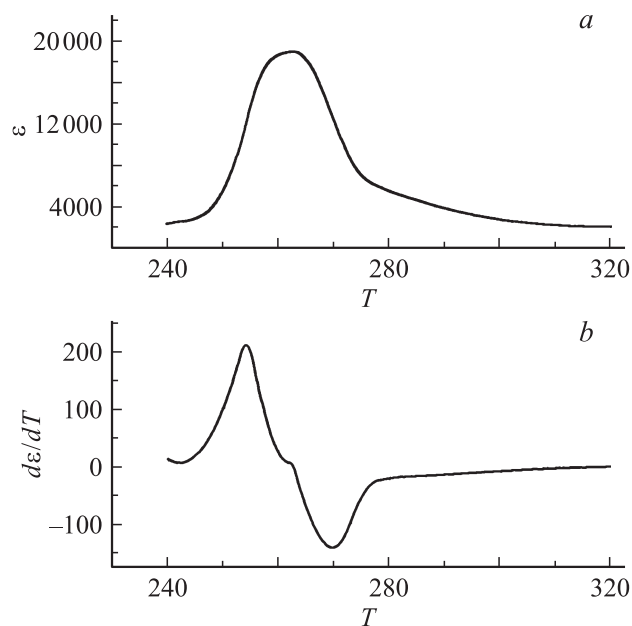
Важным обстоятельством для выбора режимов работы тепловой линии является задание рабочего температурного интервала, в котором происходит эффективное тепловое превращение. Оценки работы [13] показывают, что вблизи фазового перехода для широкого класса материалов эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую стремится к эффективности цикла Карно. Какой температурный интервал является наиболее эффективным для ЭК-охлаждения в конденсаторе? Этот вопрос рассматривается в настоящей работе, посвященной термодинамической оценке эффективности преобразования электрической энергии в твердотельной охлаждающей линии, включающей сегнетоэлектрические конденсаторы, при воздействии электрических импульсов.

### Модель охлаждающей линии

Ранее, в работах [14,15], нами был проведен анализ тепловых процессов в охлаждающей линии, включающей два ЭК-элемента и три тепловых проводника (рис. 1, а). Численное моделирование проводилось с помощью метода конечных элементов. В результате было показано, что в рассматриваемой твердотельной



**Рис. 1.** *a* — схематическое изображение твердотельной линии, содержащей два сегнетоэлектрических конденсатора (электрокалорических элемента); *b* — изменение температуры свободного конца линии ( $x = 0$ ) при противофазных гармонических переключениях конденсаторов.



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и ее производной от температуры для сегнетоэлектрического конденсатора на основе керамики BST.

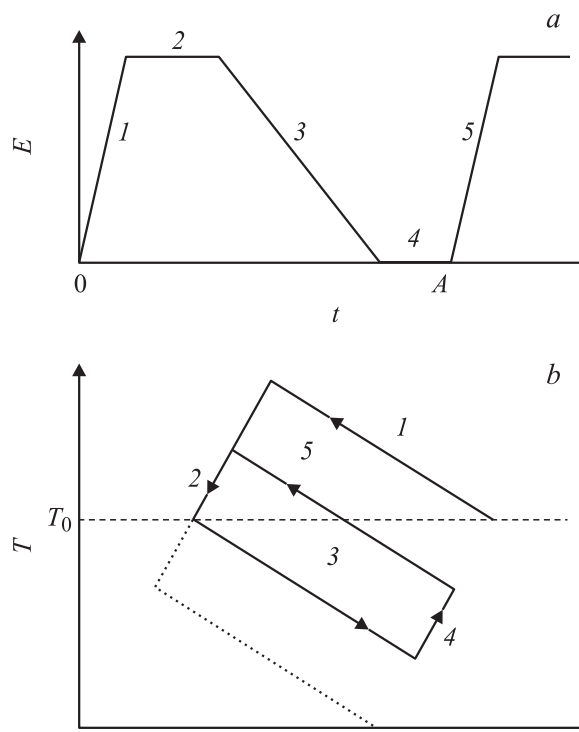
линии формируется установившийся температурный режим и градиент температуры, направленный от источника к стоку тепловой энергии (см. рис. 1, *b*). При использовании сегнетоэлектрических конденсаторов на основе керамики титаната бария-стронция  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (BST) изменение температуры на холодном конце линии достигает 25 К при условии идеального теплоотвода.

Необходимым условием работы твердотельной линии является согласование режимов работы конденсаторов по максимуму производной диэлектрической поляризации  $dP/dT$  или диэлектрической проницаемости  $d\varepsilon/dT$  по температуре.

На рис. 2 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики BST и ее производной по температуре. Наиболее эффективно сегнетоэлектрический конденсатор работает как ЭК-элемент в параэлектрической фазе при температуре экстремума зависимости  $d\varepsilon/dT(T)$ . Поэтому целесообразно применять такие сегнетоэлектрические конденсаторы, у которых температура экстремума зависимости  $d\varepsilon/dT(T)$  повышается друг относительно друга в направлении „источник–сток“.

Форма гармонического сигнала, приложенного к конденсаторам в рассчитанной нами математической модели, не являлась оптимальной. В данной работе проводится анализ влияния формы электрического сигнала, приложенного к конденсаторам, на эффективность охлаждения. Для проведения анализа цикла переключений в твердотельной линии, представленной на рис. 1, *a*, были приняты следующие условия и допущения.

i) Включение и выключение ЭК-элементов происходит посредством подачи периодических импульсов электрического напряжения (см. рис. 3). Для работы охладителя необходим сдвиг по времени между последовательностями импульсов, подаваемых на первый и второй ЭК-элементы. Сдвиг по времени работы конденсатора составляет величину, кратную тепловой постоянной,



**Рис. 3.** Форма переключающих импульсов по стадиям (*a*); изменение термодинамического цикла в соответствии со стадиями переключения (*b*).

которая равна

$$\tau = \frac{L^2 \rho C}{\lambda},$$

где  $L$ ,  $\rho$ ,  $C$ ,  $\lambda$  — длина (толщина), плотность, теплоемкость, коэффициент теплопроводности сегнетоэлектрика.

ii) Процессы заряда и разряда протекают либо адиабатно, либо изотермически. Тепловая и электрическая длительность фронта импульса в указанных случаях могут отличаться на несколько порядков. Если длительность фронта много меньше, чем тепловая постоянная процесса перехода из одного энергетического состояния в другое, то процесс заряда (разряда) протекает адиабатно. Если время заряда значительно больше тепловой постоянной, то процесс заряда (разряда) протекает изотермически.

iii) Тепловые потери и диссипация электрической энергии пренебрежимо малы и не учитываются при рассмотрении.

iv) Изменение температуры при адиабатном заряде конденсатора больше, чем изменение температуры при его адиабатном разряде. Выполнение этого условия обеспечивается положением рабочей точки, которая выбирается на участке убывания функции  $d\varepsilon/dT(T)$ , в области отрицательного экстремума зависимости, представленной на рис. 2, *b*. Тогда из известного соотношения для адиабатного ЭК-эффекта [16]:

$$\Delta T_{ad} = \int \frac{T}{C_E} \left( \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon(T) \right) E dE = \int \frac{T}{C_E} \gamma(T) E dE$$

вытекает справедливость допущения, в котором теплоемкость ЭК-элемента при заданной напряженности электрического поля  $C_E$  имеет следующее выражение [16]:

$$C_E = C_0 + E^2 T \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}. \quad (1)$$

В уравнении (1) приведена  $C_0$  — теплоемкость конденсатора без учета воздействия электрического поля.

v) Между конденсаторами, температура которых периодически изменяется во времени, происходит регенеративный теплообмен через тепловой проводник. Поэтому будем считать данный элемент линии регенератором, имеющим температуру  $T_R$ . Подобное допущение используется при термодинамическом анализе регенеративных циклов Стирлинга и Эриксона [14,17].

## Термодинамический анализ циклов охлаждения в установившемся режиме

Рассмотрим циклическую последовательность процессов в сегнетоэлектрическом охладителе с учетом принятых допущений. Будем рассматривать изменение среднеобъемной температуры конденсаторов при включении и выключении напряженности электрического поля в установившемся режиме. В этом случае переходными

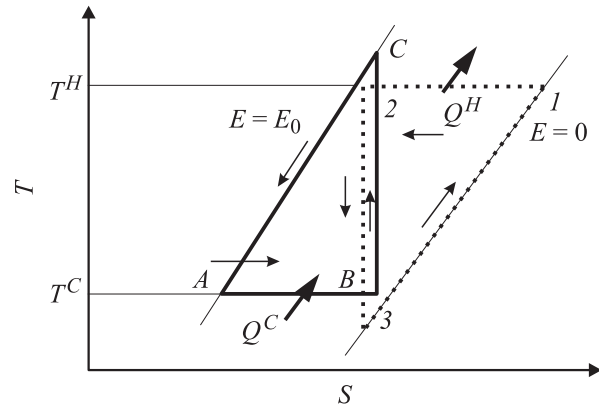


Рис. 4. Термодинамический цикл переключения ЭК элементов в твердотельной линии. Элемент „Cold“ имеет цикл  $A-B-C$ , а элемент „Hot“ имеет цикл  $1-2-3$ .

процессами можно пренебречь и считать, что температура каждого конденсатора будет отклоняться от своего стационарного значения лишь в результате внешнего воздействия. Следовательно, в установившемся режиме сегнетоэлектрик совершает термодинамический цикл, образованный тремя процессами — изотермическим, адиабатным и процессом теплообмена при постоянной напряженности. Указанные термодинамические процессы представлены в диаграмме температура–энтропия на рис. 4, на котором точка  $C$  расположена выше точки 2, а точка 3 — ниже точки  $B$ . Первая точка расположена выше вследствие допущения (iv), а вторая точка (3) расположена ниже, поскольку разность температурных уровней, на которых находятся два элемента в стационарном состоянии, меньше электрокалорического температурного эффекта.

Первый элемент „Cold“ совершает цикл  $A-B-C$ , а второй „Hot“ — цикл  $1-2-3$ , причем процессы происходят со сдвигом по времени, определяемым по тепловой постоянной конденсаторов. Различие данных элементов заключается в том, что „Cold“ изотермически разряжается с поглощением теплоты и адиабатно заряжается с повышением температуры, а элемент „Hot“ изотермически заряжается с выделением тепла и адиабатно разряжается с понижением температуры. Приведенные выше допущения являются основой для проведения термодинамического анализа и оценки эффективности охлаждения и холодильного коэффициента  $\Psi$  для процессов переключения конденсаторов в твердотельной линии. Рассмотрим циклическую последовательность процессов в охлаждающем устройстве при указанных выше допущениях.

В процессе изотермического разряда при контакте с тепловыми проводниками ( $A-B$ ) происходит поглощение тепла ЭК-элементом „Cold“. От охлаждаемого объекта при температуре  $T^C = T^A$  (температура, соответствующая точке  $A$ ) отводится теплота  $Q_C$ , определяемая в соответствии с [3] следующим образом:

$$Q_C = T_A \left( \frac{\partial \varepsilon(T_A)}{\partial T} \right)_E E^2. \quad (2)$$

Элемент „Hot“ в период после разряда нагревается от температуры  $T_3^H$  до температуры  $T_B^C$  (на начальном участке процесса 3–1). В процессе B–C происходит диабатный заряд элемента „Cold“ и его температура увеличивается от  $T_B^C$  до температуры  $T_C^C > T^H$ . В процессе 3–1 элемент „Hot“ продолжает нагреваться при постоянной напряженности электрического поля от температуры  $T_3^H$  до  $T_1^H = T_2^H = T_H$ . В следующий момент ЭК элемент „Cold“ заряжен при температуре  $T_C^C = T_H$ . Температура регенератора имеет среднее значение  $T_R < T_H$ . В процессе 2–3 элемент „Hot“ адиабатически разряжается и его температура уменьшается от температуры  $T_2^H$  до температуры  $T_3^H$ . Это приводит к тому, что на краях регенератора появляется разница температуры и в регенераторе возникает тепловой поток, направленный от элемента „Cold“ к элементу „Hot“, обусловленный теплопроводностью материала.

В процессе C–A, из-за возникшего градиента, происходит охлаждение заряженного конденсатора „Cold“ при постоянной напряженности электрического поля от температуры  $T_B^C$  до температуры  $T_A^C = T_C^C = T_C$ . В процессе 1–2 происходит изотермический заряд конденсатора „Hot“, в результате чего в окружающую среду отводится теплота  $Q_H$ , равная

$$Q_H = T_H \left( \frac{\partial \varepsilon(T_H)}{\partial T} \right)_E E^2. \quad (3)$$

Теплота  $Q_H > Q_C$ ; на одном конце регенератора температура равна  $T_H$ , а на другом —  $T_B^C > T_H$ , следовательно имеет место тепловой поток внутри регенератора от элемента „Cold“ к элементу „Hot“. Затем цикл повторяется.

Возможность проведения процессов C–A и 2–3 определяется следующим: регенератор за короткий промежуток времени с одной своей стороны получает количество тепла  $Q_{REG}$ , а с другой стороны теряет теплоту  $Q'_{REG}$ , через определенное время система должна прийти к тепловому равновесию, которое характеризуется отсутствием градиентов. Однако в рассматриваемом процессе постоянно имеет место градиент температуры, который обусловлен различием в граничных условиях для элементов „Hot“ и „Cold“. Процессы C–A и 3–1 рассмотрены при решении задачи теплопроводности, в которой регенератор рассматривается как теплопроводящий стержень с начальной температурой  $T_R$ , при периодическом действии локальных источников с фазовым сдвигом и с несимметричными граничными условиями [14].

Из решения следует, что в установившемся режиме имеет место постоянство температуры в середине регенератора и происходят колебания температуры на его концах, причем данные колебания имеют сдвиг по времени. Следовательно, регенератор, температура которого уменьшилась за счет охлаждения при адиабатном разряде элемента „Hot“, полностью поглощает теплоту, которая вошла в регенератор в процессе нагрева адиабатного разряда элемента „Cold“ и, в соответствии с принятыми выше допущениями, вернется к начальной температуре.

Величина отводимой энергии равна  $Q = C_E(T_3^H - T_A^C)$ . Этот процесс происходит, потому что цикл 1–2–3 опережает цикл A–B–C. Следовательно, соотношение теплоемкости и теплопроводности регенератора будет определять нижний температурный уровень —  $T_C$ .

Термодинамическое исследование физических процессов осуществляется, как правило, одним из двух способов: методом циклов (круговых процессов) или методом термодинамических потенциалов. Определим теоретически холодильный коэффициент рассмотренного охладителя, следуя методу термодинамических циклов. Согласно данному способу анализа, необходимо найти количество тепловой энергии, которое получает сегнетоэлектрик при низкой температуре и количество тепловой энергии, которое отдает сегнетоэлектрик при высокой температуре. Разность этих энергий есть работа цикла, а отношение теплоты, получаемой сегнетоэлектриком, к работе есть мера эффективности для данного термодинамического цикла — холодильный коэффициент. Абсолютная термодинамическая эффективность температурного цикла определяется как отношение холодильного коэффициента к холодильному коэффициенту цикла Карно.

Для каждого конденсатора тепло может подводиться или отводиться в процессе изотермического разряда или заряда либо после быстрого адиабатного изменения температуры. Обозначим адиабатное изменение температуры элемента „Cold“ через  $\Delta T_{ad}^C$ , а изменение температуры при адиабатном охлаждении элемента „Hot“ —  $\Delta T_{ad}^H$ . Тогда к элементу „Hot“ подводится количество теплоты  $Q_1^H$  и отводится  $Q_2^H$

$$\Delta Q_1^H = C_0^H(T_1^H - T_3^H),$$

$$\Delta Q_2^H = \Delta Q_H = T_H \left( \frac{\partial \varepsilon(T_H)}{\partial T} \right)_E E^2.$$

Работа цикла  $L^H$ , который совершает элемент „Hot“, равна  $L^H = \Delta Q_2^H - \Delta Q_1^H$ . К элементу „Cold“ подводится количество теплоты  $Q_1^C$  и отводится  $Q_2^C$

$$\Delta Q_1^C = C_E^C(T_C^C - T_A^C),$$

$$\Delta Q_2^C = \Delta Q_C = T_A \left( \frac{\partial \varepsilon(T_A)}{\partial T} \right)_E E^2.$$

Работа цикла  $L^C$ , который совершает элемент „Cold“, равна  $L^C = \Delta Q_2^C - \Delta Q_1^C$ . Общая работа  $L_\Sigma$  всего цикла определяется суммой

$$L_\Sigma = L^C + L^H = \Delta Q_2^C - \Delta Q_1^H = \Delta Q_C - \Delta Q_H.$$

Данный результат получен из условия полного теплообмена в регенераторе

$$\Delta Q_1^H = \Delta Q_1^C, \quad C_0^H(T_1^H - T_3^H) = C_E^C(T_C^C - T_A^C)$$

или, используя принятые ранее обозначения, получим следующее равенство:

$$C_0^H \Delta T_{ad}^H = C_E^C \Delta T_{ad}^C.$$

Последнее равенство выполняется, несмотря на то что  $\Delta T_{ad}^C < \Delta T_{ad}^H$ , поскольку величина теплоемкости сегнетоэлектрика зависит от напряженности электрического поля, причем  $C_E^C > C_0^H$ . Нагрев элемента „Hot“ происходит в отсутствие электрического поля, а охлаждение элемента „Cold“ при напряженности поля  $E$ . Теплоемкость может быть рассчитана из выражения

$$C_E^C = C_0(T_C) + E^2 T_C \frac{\partial^2 \varepsilon(T_C)}{\partial T^2}.$$

Найдем значение холодильного коэффициента  $\Psi$ :

$$\Psi = \frac{\Delta Q_C}{L_\Sigma} = \frac{\Delta Q_C}{\Delta Q_H - \Delta Q_C},$$

в котором для изотермического ЭК-эффекта рассчитывается величина энергии  $\Delta Q$ :

$$\Delta Q = \int T \left( \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon(T) \right) E dE = \int T \gamma(T) E dE \approx T \gamma(T) E^2.$$

Исключив  $E^2$ , получим выражение для определения холодильного коэффициента:

$$\Psi = \frac{T_C \gamma(T_C)}{T_H \gamma(T_H) - T_C \gamma(T_C)}.$$

Тогда выражение для термодинамического к.п.д.  $\eta$  вычисляется по стандартной формуле

$$\eta = \frac{\Psi}{Carnot},$$

где

$$Carnot = \frac{T_C}{T_H - T_C}.$$

Вариант разложения температурной зависимости производной диэлектрической проницаемости  $\gamma(T) = d\varepsilon/dT(T)$ , приведенной для титаната бария (см. рис. 2), представляет собой степенной ряд, включающий численные коэффициенты до степени  $T^4$ :

$$\gamma(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 - gT^4.$$

Значения указанных коэффициентов подбираются с помощью аппроксимации графической зависимости функции  $\gamma(T)$  с использованием метода наименьших квадратов. На основании выполненной аппроксимации были получены численные коэффициенты ряда и значения холодильного коэффициента твердотельной линии, сформированной на основе сегнетоэлектрической керамики титаната бария-стронция BST,  $\Psi/Carnot$ , где  $Carnot$  — холодильный коэффициент идеального цикла Карно при заданной температуре.

При температуре холодного конденсатора („Cold“), равной 272.5 К, и значении  $\Delta T = 0.5$  К эффективность охлаждения равна  $\eta = 0.57$ , где  $\Delta T$  — диапазон изменения температуры при одном цикле переключения ( $T_H - T_C$ ). При температуре 271.5 К и  $\Delta T = 0.5$  К значение эффективности составляет  $\eta = 0.1$ . Если принять, что  $\Delta T = 2$  К и температура холодного конденсатора равна 271.5 К, то эффективность составляет  $\eta = 0.6$ .

## Заключение

Термодинамический анализ процесса охлаждения в твердотельной линии, включающей два ЭК-конденсатора, показал, что максимальное значение эффективности твердотельного охладителя достигается при значениях температуры вблизи отрицательного экстремума температурной зависимости производной диэлектрической проницаемости. Проведены оценки термодинамической эффективности ЭК-преобразователя. Если принять, что диапазон изменения температуры в термодинамическом цикле  $\Delta T = 2$  К, а температура холодного („Cold“) конденсатора BST равна 271.6 К, то эффективность составляет 0.6 *Carnot*. Полученное значение существенно превышает значения эффективности пароконденсационных холодильных преобразователей энергии.

Для того чтобы достичь охлаждения в широком температурном интервале, целесообразно использовать каскадное соединение. В этом случае твердотельная охлаждающая линия является одним из элементов холодильного каскада, связывающего охлаждаемый объект и тепловой сток (теплообменник). Для повышения эффективности каскадного охладителя ЭК-элементы изготавливаются из материалов с повышающейся температурой Кюри (и точкой перегиба) от элемента к элементу. С точки зрения термодинамической эффективности, поиск материалов с большой величиной температурного ЭК-эффекта не является самым актуальным направлением исследований и разработок твердотельных холодильников. Гораздо более важно, на наш взгляд, подбор материалов с пологой зависимостью  $\gamma(T)$  в области экстремума функции, а также возможность варьировать критическую температуру сегнетоэлектрика в широком диапазоне. Указанным требованиям наиболее соответствуют твердые растворы сегнетоэлектриков, например перовскит BST и релаксорные материалы, такие как PMN-PT, т.е. такие материалы, в которых возможно управлять значением критической температуры в широком диапазоне посредством изменения состава материала.

Работа выполнена в рамках программы АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“, проект 2.1.2/5063.

## Список литературы

- [1] Bulat L.P. // Thermoelectricity. 2007. № 3. P. 15–21.
- [2] Автономные криорефрижаторы малой мощности / Под ред. В.М. Бродянского. М.: Энергоиздат, 1984. 208 с.
- [3] Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. М.: Энергоатомиздат, 1986. 207 с.
- [4] Осипов Э.В. Твердотельная криогеника. Киев: Наук. думка, 1977. 240 с.
- [5] Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., & Mathur N.D. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 242 912.
- [6] Guyomar D., Sebald G., Guiffard B., Seveyrat L. // J. Physics. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39 P. 4491.

- [7] *Karmanenko S.F., Pakhomov O.V., Prudan A.M., Starikov A.S., Es'kov A.V.* // J. Europ. Ceramic Soc. 2007. Vol. 27. P. 3109.
- [8] *Старков А.С., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В., Еськов А.В., Семикин Д., Hagberg J.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1422.
- [9] *Флеров И.Н., Михалева Е.А.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 3. С. 461.
- [10] *Neese B., Lu S.G., Baojin Chu, and Zhang Q.M.* // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 042 910.
- [11] *Sinyavskii Yu.V.* // Chemical and Petroleum Eng. 1995. Vol. 31. P. 501.
- [12] *He J., Chen J., Zhou Y., Wang J.* // Energy Conversion and Manag. 2002. Vol. 43. P. 2319.
- [13] *Morozovska A.N., Eliseev E.A., Svechnikov G.S., Kalinin S.V.* // Mat. Sci. (cond-mat.mtrl-sci). 2009. < arXiv:0908.2311v1 >.
- [14] *Пахомов О.В., Старков А.С., Карманенко С.Ф., Еськов А.В.* // Вестн. Междунар. академии холода. 2007. Вып. 2. С. 31.
- [15] *Еськов А.В., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В., Старков А.С.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1483.
- [16] *Камья Ф.М.* Импульсная теория теплопроводности. М.: Энергия, 1972. 272 с.
- [17] *Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского.* Л.: Наука, 1985. 396 с.