

# Установившееся распределение температуры при электрокалорическом охлаждении

И.А. Старков<sup>1,2</sup>, М.А. Мишнёв<sup>1</sup>, А.С. Старков<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

**Аннотация:** исследовано решение уравнения теплопроводности, которое описывает электрокалорический эффект в слое сегнетоэлектрика. Аналитически показано, что при периодическом воздействии электрического поля температура слоя состоит из осциллирующей и медленно изменяющейся частей. Получено приближённое уравнение для описания изменения средней температуры при переходе к установившемуся режиму. Для слоя из титаната бария построены зависимости распределения температуры при различных начальных условиях. Результаты вычислений хорошо согласуются с имеющимися в литературе, показывая, что наибольшее изменение температуры наблюдается вблизи фазового перехода.

**Ключевые слова:** электрокалорический эффект, уравнение теплопроводности, твердотельный охладитель, сегнетоэлектрики, титанат бария, температура фазового перехода.

## 1. Введение

Системы преобразования энергии и термостабилизации предусматривают весьма существенные капиталовложения в оборудование и инфраструктуру в любой развитой экономике. На настоящий момент основным недостатком подобных устройств является их высокая стоимость по причине дорогостоящих составляющих и низкая эффективность. Нет никаких сомнений в том, что кардинальное усовершенствование технологии преобразования энергии принесло бы огромную экономическую выгоду. Такое улучшение должно идти в двух направлениях. Во-первых, повышение эффективности и экологичности имеющихся методов преобразования. Во-вторых, создание принципиально новых подходов и реализация уже имеющихся теоретических разработок. Использование термопреобразователей энергии на основе твёрдотельных наноструктур соответствует перечисленным критериям стратегии развития.

Наиболее перспективным из возможных вариантов преобразования тепловой энергии, на наш взгляд, является использование калорических эффектов, из которых наиболее просто управлять электрокалорическим эффектом (ЭКЭ). Наибольших значений ЭКЭ достигает в материалах, обладающих сильной зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры. К таким веществам относятся сегнетоэлектрики. Ввиду этого основной задачей расчёта преобразователя энергии следует считать воздействие периодического электрического поля на сегнетоэлектрический материал. Предполагается, что зависимость поляризации от электрического поля определяется уравнением Ландау-Гинзбурга, а распределение температуры – уравнению теплопроводности. Подобная задача является общепринятой математической моделью твердотельных преобразователей энергии и неоднократно рассматривалась в литературе [1, 2, 3, 4]. Вычисление распределения температуры в имеющихся работах осуществлялось методом конечных элементов. Для задач оптимизации параметров этот метод непригоден, так как требует огромного количества машинного времени. Вызвано это наличием сильных температурных осцилляций. Среднее значение температуры за период при этом медленно меняется и после сотен циклов становится постоянным. Естественно, что для оценки

эффективности достаточно знать именно это установившееся значение. В данной работе для расчёта температурного поля предлагается использовать асимптотические методы, использующие малость ЭКЭ. В качестве примера предлагаемой методике найдено координатная зависимость установившейся температуры для титаната бария.

## 2. Распределение температуры в сегнетоэлектрическом материале

Распределение температуры в электрокалорическом (ЭК) слое описывается дифференциальным уравнением [3]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + (bT + c)e(t), \quad (1)$$

где  $T$  – температура, отсчитываемая от температуры окружающей среды,  $t$  – время,  $x$  – координата, отсчитываемая от границы слоя,  $a$  – коэффициент температуропроводности. Коэффициенты  $b$  и  $c$  получены при линейаризации электрокалорического коэффициента. Они считаются независимыми от температуры. Функция  $e(t)$  связана с напряжённостью электрического поля  $E(t)$  соотношением  $e(t) = dE/dt$ . Левый конец слоя  $x=0$  граничит с охлаждаемым веществом, от которого идёт постоянный тепловой поток  $q$ . На правой границе слоя  $x=l$  происходит теплообмен с окружающей средой по закону Фурье. Указанные физические условия при  $x=0$  и  $x=l$  могут быть записаны как граничные условия

$$\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = -q \quad T|_{x=l} = 0. \quad (2)$$

Здесь  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности. В качестве начального значения температуры примем значение, которое устанавливается в слое при отсутствии внешнего поля

$$T|_{t=0} \equiv T_q = \frac{q(l-x)}{\lambda}. \quad (3)$$

Цель данной работы – нахождение распределения установившейся температуры в слое по заданной зависимости электрического поля от времени.

Для получения численных значений коэффициентов в уравнении (1) можно использовать модель Ландау-Гинзбурга (ЛГ) или определять их из экспериментальных данных. Начнём с теоретических значений. Согласно модели ЛГ, зависимость поляризации от электрического поля описывается соотношением

$$E = a_0(T - T_C)P + a_2P^3 + a_3P^5, \quad (4)$$

где  $T_C$  – температура Кюри,  $a_0, a_2, a_3$  – коэффициенты Гинзбурга-Ландау. Из данного уравнения нетрудно найти первую и вторую производную от поляризации по температуре

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{-a_0P}{a_0(T - T_C) + 3a_2P^2 + a_3P^4} = -a_0 \frac{\partial P}{\partial E} = -a_0P\chi_{\text{abs}}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} = \left[ \frac{a_0P^2(6a_2 + 20a_3P^2)}{(a_0(T - T_C) + 3a_2P^2 + a_3P^4)^2} - \frac{a_0}{a_0(T - T_C) + 3a_2P^2 + a_3P^4} \right] \frac{\partial P}{\partial T}. \quad (6)$$

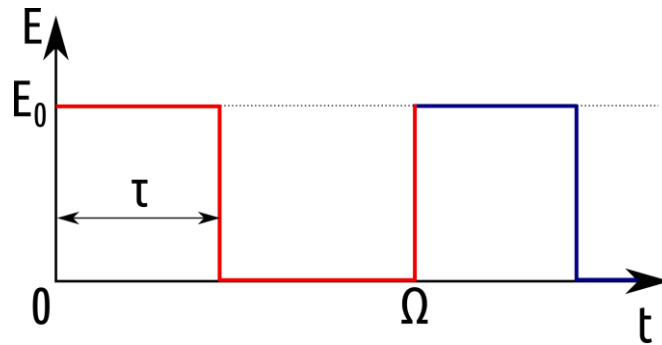


Рисунок 1. Периодическая форма импульса электрического поля, подаваемого на образец.

Коэффициенты в этих уравнениях для множества сегнетоэлектриков известны, но можно выразить их через  $\chi_{\text{abs}}$  – абсолютную диэлектрическую восприимчивость. Искомые коэффициенты  $b$ ,  $c$  получаются при линеаризации зависимости ЭК коэффициента  $\gamma = -\frac{T}{C} \frac{\partial P}{\partial T}$  выразить через эти производные следующим образом

$$c = \frac{T_r}{C_0} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{P=P_0}, \quad b = \frac{\partial}{\partial T} \frac{T}{C_0} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{P=P_0, T=T_r}. \quad (7)$$

или

$$c = -\frac{T_r}{C_0} a_0 P_0 \varepsilon_{\text{abs}}, \quad b = -\frac{T_r}{C_0} a_0 P_0 \varepsilon_{\text{abs}} \left[ \frac{a_0 P_0^2 (6a_2 + 20a_3 P_0^2)}{(a_0 (T_r - T_C) + 3a_2 P_0^2 + a_3 P_0^4)^2} - \frac{a_0}{a_0 (T_r - T_C) + 3a_2 P_0^2 + a_3 P_0^4} \right]. \quad (8)$$

Здесь  $T_r$  – комнатная температура,  $P_0$  – спонтанная поляризация,  $C$  – теплоёмкость.

Вторым способом получения коэффициентов  $b$  и  $c$  является экспериментальный, используя (7). Для этого способа учитывается линейная зависимость между поляризацией и напряжённостью электрического поля  $P = \chi E$ . Производная поляризации по температуре в этом случае определяется через производную диэлектрической проницаемости по температуре  $\partial P / \partial T = \chi / \partial T$ .

### 3. Асимптотическое решение уравнения теплопроводности

Так как изменение температуры при электрокалорическом эффекте мало, то коэффициенты  $bT$  и  $c$  в уравнении (1) также являются малыми. При этом предположении решение задачи (1), (2) можно отыскивать в виде ряда

$$T = T_0 + T_1 + T_2 + \dots \quad (9)$$

При подставлении (9) в (1) и (2) для коэффициентного ряда получаем рекуррентную последовательность уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_0}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T_0}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial T_1}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + (bT_0 + c)e(t), \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + bT_1 e(t), \\ \dots \end{array} \right. \quad (10)$$

Функцию  $e(t)$  будем считать периодической с периодом  $\Omega = 2\pi / \omega$  и разложим во временной ряд Фурье

$$e(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e_n e^{i\omega n t}, \quad e_n = \int_0^{2\pi/\omega} e(t) e^{-i\omega n t} dt. \quad (11)$$

Для периодической функции  $E(t)$  равной постоянному значению  $E_0$  на участке от 0 до  $\tau$  и 0 вне его (см., рисунок 1)

$$e_n = \frac{E_0}{2\pi} (1 - e^{-i\omega n \tau}), \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (12)$$

Так как  $e(t)$  есть производная от периодической функции  $E(t)$ , то её среднее значение равно 0, т.е.  $e_0 = 0$ . Нетрудно проверить, что  $T_0$  от времени не зависит и совпадает с установившемся состоянием  $T_0 = T_q$ . Последующие члены ряда (9) от времени зависят. Слагаемые  $T_1$  и  $T_2$  являются осциллирующими по времени и представимы в виде рядов Фурье

$$T_1 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} T_{1n}(x) e^{i\omega n t}, \quad T_2 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} T_{2n}(x) e^{i\omega n t}. \quad (13)$$

Отметим, что средние значения этих двух коэффициентов отличаются:  $T_{10} = 0$ , а  $T_{20} \neq 0$ . Именно слагаемое  $T_{20}$  описывает установившееся изменение температуры при электрокалорическом эффекте. Вначале определим коэффициенты  $T_{1n}$ , они являются решениями уравнения

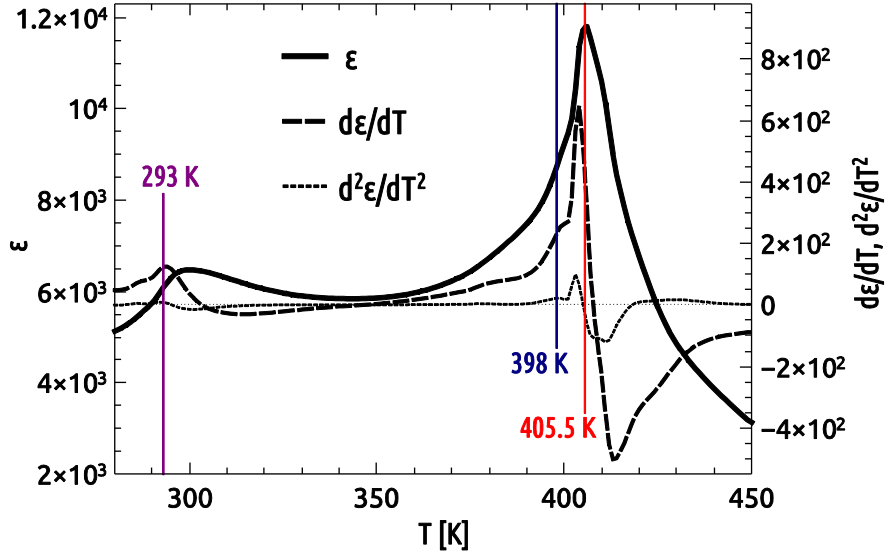
$$i\omega T_{1n} = a \frac{d^2 T_{1n}}{dx^2} + (bT_q + c)e_n, \quad (14)$$

удовлетворяющими граничным условиями (2), в которых положено  $q = 0$ . Решение неоднородного уравнения (14) запишем в виде

$$T_{1n} = \frac{bT_q + c}{i\omega} e_n + T_{1nc} \operatorname{ch}\left(\beta_n \frac{x}{l}\right) + T_{1ns} \operatorname{sh}\left(\beta_n \frac{x}{l}\right), \quad (15)$$

где  $\beta_n = l\sqrt{i\omega/a}$ .  $\alpha_n = l\sqrt{n\omega/2a}$ . Корень из мнимой единицы задаём как  $\sqrt{i} = (1+i)/\sqrt{2}$ . Из условия на границе  $x=0$ , учитывая тождество  $\lambda \partial T_q / \partial x = -q$ , находим:

$$T_{1ns} = \frac{bql}{i\omega\beta_n\lambda} e_n. \quad (16)$$



**Рисунок 2.** Температурная зависимость  $\varepsilon$ ,  $\partial\varepsilon/\partial T$ ,  $\partial^2\varepsilon/\partial T^2$  для титаната бария, использованная при расчёте коэффициентов  $b$  и  $c$ .

Граничные условия при  $x=l$  даёт возможность найти коэффициент  $T_{1nc}$

$$T_{1nc} = -\frac{ce_n}{in\omega \operatorname{ch}\beta_n} - T_{1ns} \operatorname{th}\beta_n. \quad (17)$$

После определения коэффициентов  $T_{1ns}$  и  $T_{1nc}$  перейдем к определению коэффициента  $T_{20}$ . Он является решением уравнения:

$$\frac{d^2 T_{20}}{dx^2} + b \sum_{n=-\infty}^{\infty} T_{1n} e^{-n} = 0, \quad (18)$$

удовлетворяющим таким же граничным условиям, что и  $T_{1n}$ . Зависимость от координаты в сумме имеется только в  $T_{1n}$ . Ввиду этого решение (18) имеет вид

$$T_{20} = -\frac{b}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-n} \left[ \frac{l^2 T_{1nc}}{\beta_n^2} \operatorname{ch}\left(\beta_n \frac{x}{l}\right) + \frac{l^2}{\beta_n^2} T_{1ns} \operatorname{sh}\left(\beta_n \frac{x}{l}\right) + \frac{c}{in\omega} \frac{x^2}{2} + \frac{b}{in\omega} \left( -\frac{q}{\lambda} \frac{x^3}{6} + \frac{ql}{\lambda} \frac{x^2}{2} \right) \right] + C_1 x + C_2, \quad (19)$$

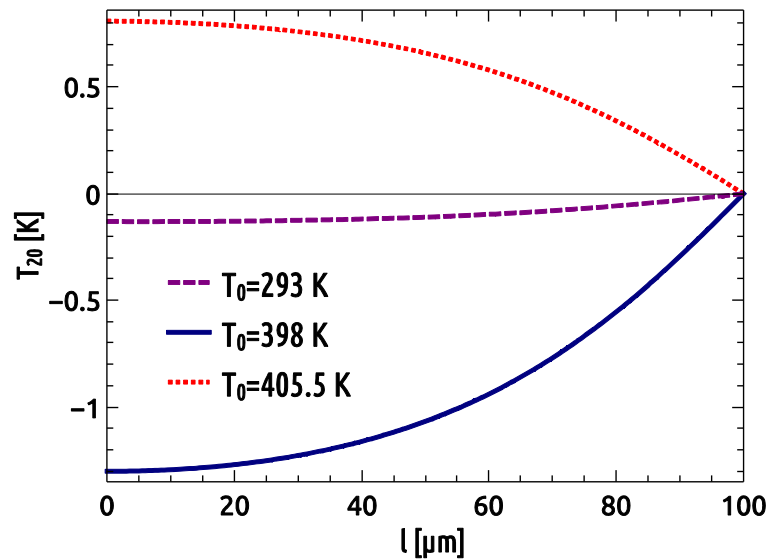
Постоянные  $C_1$  и  $C_2$  определяется из граничных условий

$$C_1 = \frac{b}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} l e^{-n} \frac{T_{1ns}}{\beta_n} - \frac{q}{l}, \quad (20)$$

$$C_2 = \frac{b}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-n} \left( \frac{l^2 T_{1nc}}{\beta_n^2} \operatorname{ch}\beta_n + \frac{l^2}{\beta_n^2} T_{1ns} \operatorname{sh}\beta_n + \frac{cl^2}{2in\omega} + \frac{bql^3}{3in\omega \lambda} \right) - C_1 l. \quad (21)$$

Таким образом, для нахождения установившейся температуры, можно не решать дифференциальное уравнение (1) с сильно осциллирующим тепловым источником, а ограничиться нахождением суммы ряда (19).

Полученные результаты позволяют определить время выхода на установившийся



**Рисунок 3.** Зависимость изменения устоявшейся температуры от координаты при различных начальных условиях.

режим. Для этого из функции  $T_2$  выделим ту часть  $T_{20}(t, x)$ , которая не осциллирует, а релаксирует к установившемуся состоянию  $T_{20}(x)$ . Определим новую неизвестную функцию равенством  $\mathcal{G}(t, x) = T_{20}(t, x) - T_{20}(x)$ . Тогда из уравнения (10) следует, функция, что  $\mathcal{G}$  удовлетворяет следующему однородному уравнению теплопроводности с начальным распределением температуры

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial x^2}, \quad \mathcal{G}(x, 0) = -T_{20}(x), \quad (22)$$

и однородным граничным условиям (2). Можно показать, что уравнение (2) также может быть получено при использовании метода двухмасштабных разложений.

## 5. Выводы и результаты

На основе вышеописанной модели были проведены численные расчёты изменения температуры для титаната бария. Коэффициенты  $b, c$  находились из экспериментальных данных работы [5] при линеаризации зависимости  $\chi / \partial T$ . Графики зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и её производных по температуре, необходимые для вычисления коэффициентов  $b$  и  $c$  изображены на рисунке 2. Производные по температуре от абсолютной диэлектрической проводимости  $\chi$  отличаются от производных  $\varepsilon$  на постоянный множитель  $\varepsilon_0$ , где  $\varepsilon_0$  есть электрическая постоянная.

При расчётах теплоёмкость титаната бария считалась постоянной, не зависящей от величины электрического поля. Величина теплового потока на итоговое изменение температуру не влияет. Это следует из линейности задачи. Результаты расчётов приведены на рисунке 3. Для сравнения были рассмотрены три начальные температуры  $T_0 = 293, 398, 405.5$  К. Из приведённых зависимостей следует, что изменение температуры сильно зависит от начальной температуры, которая указана на рисунке 2. Эта величина может быть как положительной, так и отрицательной. Наибольшее изменение температуры зафиксировано вблизи точки фазового перехода, причём для докритических температур (в сегнетофазе) происходит уменьшение температуры, а в области закритических температур образец нагревается. Экстремальные значения температуры достигаются в достаточно узком

температурном диапазоне, что не позволяет достигнуть значительного охлаждения или нагревания. Ввиду этого целесообразно добиваться расширения фазового перехода, используя различные добавки. Другой возможностью является использование многоступенчатого охлаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (**проект № 19-79-10074**).

#### Список литературы

1. Karmanenko S. F. et al. Layered ceramic structure based on the electrocaloric elements working as a solid state cooling line //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – №. 8-9. – P. 3109-3112.
2. Starkov I. A., Starkov A. S. Modeling of efficient solid-state cooler on layered multiferroics //IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2014. – Т. 61. – №. 8. – P. 1357-1363.
3. Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling //Electrocaloric Materials. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – P. 183-223.
4. Starkov A. S., Pakhomov O. V., Starkov I. A. Parametric enhancement of electrocaloric effect by periodically varying external field //Technical Physics Letters. – 2011. – Т. 37. – №. 12. – С. 1139-1141.
5. Kinoshita K., Yamaji A. Grain size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics //Journal of applied physics. – 1976. – Т. 47. – №. 1. – P. 371-373.