

МЕХАНИКА, МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

УДК 537.226.82

К.Г. Добросельский, В.А. Антипин

Конверсия тепла в электрическую энергию

Приведен краткий обзор механизмов и материалов по преобразованию рассеянного в окружающей среде тепла в электрическую энергию. Показаны основные способы и направления исследования в этой области. В большей степени статья посвящена преобразованию низкопотенциального тепла путем использования пирозлектрических материалов.

Приведены материалы, которые могут быть использованы для эффективного преобразования теплоты в пирозлектричество. Рассмотрены физические принципы преобразования тепловой энергии в электрическую путем поляризации доменов под воздействием изменения температуры. Показано, что определяющую роль при этом играет пироккоэффициент преобразования теплоты в электрический заряд.

Приведены основные формулы для расчета тока, напряжения и энергии, из которых следует, что энергия заряда определяется пироккоэффициентом, амплитудой колебания температуры, площадью поверхности и толщиной элемента.

Генераторы электрической энергии с малыми токами потребления, которые в качестве источника энергии используют тепловые (температурные) колебания, могут быть применены в мобильных установках, к которым и относится железнодорожный транспорт.

Ключевые слова: *изменение температуры, пирозлектрик, спонтанная поляризация, пироккоэффициент, ток, напряжение.*

Рассеянная в окружающей среде энергия в настоящее время является предметом повышенного интереса в свете растущих энергетических потребностей общества, а также в качестве средства для создания автономных систем с автономным питанием.

Тепло от окружающей среды остается почти повсеместным и обильным источником энергии, которая, как низкопотенциальное тепло, часто теряется. Отработанное тепло относится к энергии, выделяемой в качестве побочного продукта систем охлаждения или циклов теплового насоса в соответствии с требованиями второго закона термодинамики [1, 2]. Его часто выпускают в атмосферу, реки, океаны или в виде горячих газов, или в виде горячей воды. Отработанное тепло можно разделить на три категории: низкий, средний и высокий класс отходов тепла с температурой от 27 до 205 °С, от 205 до 593 °С, и от 593 до 1 649 °С соответственно [3]. Высокопотенциальное отработанное тепло можно применять для повторного генерирования электроэнергии с использованием обычных термодинамических циклов. Например, дымовой газ, выпускаемый из газовых турбин, может быть использован для нагрева воды бытового и промышленного назначения. В отличие от высокого класса потери тепла от серверов, центров

обработки данных, панелей солнечной энергии и двигателей внутреннего сгорания являются источниками низкого и среднего класса отходов тепла. К сожалению, меньше всего решений существует для преобразования среднего и низкого классов тепловых отходов в пригодные для использования формы энергии.

Разработка энергоэффективных инженерных систем привлекла значительное внимание к утилизации теплоты [4–6]. Если отработанное тепло может быть эффективно переработано в полезные формы энергии, оно может выступать в качестве потенциального источника для удовлетворения растущего спроса на энергию. К сожалению, малые КПД препятствовали развитию таких устройств. Органические циклы Ренкина и двигатели Стирлинга были использованы для преобразования отходов тепла в механическую работу. В частности, двигатели Стирлинга нашли применение в различных приложениях, включая тепловые насосы, криогенное охлаждение и сжижение воздуха [4, 5]. В последнее время они были использованы в солнечных электростанциях и автомобилях. Теоретически двигатели Стирлинга могут достигать коэффициента Карно, но потери из-за утечки газа, трения и выделения в окружающую среду снижают их эффективность [5]. Кроме того, требуется дополни-

тельное преобразование механической энергии в электрическую с помощью электрического генератора. Термоэлектрические устройства используют эффект Зеебека для прямого преобразования разности температур на стыке двух разнородных металлов или полупроводников в электрическую энергию. Коммерческие термоэлектрические генераторы (ТЭГ) обладают коэффициентом полезного действия, как правило, около 5 % [6]. Низкий уровень эффективности может быть отнесен к внутренним ограничениям термоэлектрических материалов, имеющихся в природе, с сочетанием низкой теплопроводности, высокой электропроводности и большого коэффициента Зеебека. На сегодняшний день КПД современных термоэлектрических устройств, как правило, колеблется от 5 до 10 %. Считается реальным достичь в обозримом будущем значения КПД 15 % [7]. Удельная мощность современных ТЭГов составляет около 10 Вт/кг. На лабораторных установках при перепаде температур 500 К получены удельные мощности до 50 Вт/кг [8]. Дальнейший прогресс данного направления термоэлектрической генерации связан с улучшением свойств термоэлектрических материалов, в том числе за счет использования наноструктур [9].

Пироэлектрический сбор энергии [3], в котором колебания температуры преобразуются в электрическую энергию, – менее широко исследуемая отрасль; хотя возможность для преобразования тепловой энергии в электрическую с использованием сегнетоэлектрических материалов была рассмотрена достаточно давно [10, 11]. Есть целый ряд современных обзоров по пироэлектрическому извлечению энергии из материалов и систем, например [1, 12]. Большинство работ, посвященных пироэлектрическим материалам, концентрируется на использовании их в качестве теплового зондирования, ИК-обнаружения, тепловизионной и пожарной сигнализации, газовых анализаторов, мониторинга загрязнения [13, 14].

Пироэлектрические устройства преобразования энергии требуют пироэлектрического элемента (РЕ), расположенного между горячим и холодным источниками температуры. На практике энергия, вырабатываемая пироэлектрическим устройством, может быть реализована на внешней нагрузке или отпущена на

устройства хранения. Пироэлектрическое преобразование энергии предлагает новый и прямой способ переработки теплоты в электричество путем изменения температуры РЕ во времени, а также в электрический ток или напряжение [15]. Это делает возможным использование пироэлектрического эффекта для создания потока заряда с поверхности пироэлектрического материала в результате нагревания или охлаждения [13]. Очень небольшие изменения температуры (в милликельвинах) могут производить пироэлектрический ток (в нано- или микроамперах) [13], что позволяет широко использовать данный эффект в инфракрасной детекции для работы с изображениями и обнаружением движения, а также в качестве термометра.

Использование пироэлектрических материалов для сбора отработанного тепла было изучено как экспериментально, так и теоретически. Хотя ранние теоретические исследования предсказали низкую эффективность материалов, экспериментальные исследования [16, 17] показали значительно лучшие результаты. Тем не менее на сегодняшний день пока нет эффективного пироэлектрического преобразователя энергии.

Термоэлектрические материалы и системы вырабатывают электроэнергию от температурных градиентов (dT/dx), в то время как пироэлектрики вырабатывают энергию от колебаний температуры (dT/dt) и имеют некоторое сходство с тем, как пьезоэлектрические установки преобразовывают механические колебания ($d\sigma/dt$) в электричество. Пироэлектрические материалы представляют интерес, так как при правильных условиях они имеют потенциал, чтобы работать с высокой термодинамической эффективностью и, по сравнению с термоэлектричеством, не требуют громоздких радиаторов для поддержания температурного градиента.

Пиропреобразователи, как правило, работают на низких частотах, обычно меньше 1 Гц, поскольку время теплоподвода и время прогрева РЕ пропорциональны: h^2/a , где a – коэффициент теплопроводности. Попытки трансформировать градиент температуры в ее колебания привели к циклическому перемещению среды, омывающей поверхность РЕ [18]. Мощность, потребляемая в процессе накачки,

может быть относительно небольшой частью энергии (меньше 2 %), что позволит сделать процесс рентабельным [18, 19].

Встречающиеся в природе и быту изменения температуры, которые можно использовать для преобразования тепловой энергии, включают изменения температуры окружающей среды, выхлопные газы и естественные колебания температуры за счет конвекции, солнечной энергии, суточные колебания. Можно было бы устанавливать пирозлектрики на тепловых системах процессоров персональных компьютеров.

Пирозлектрический эффект и пирома- териалы. Пирозлектрики являются подклассом диэлектриков – веществ, плохо проводящих или совсем не проводящих электрический ток. Все пирозлектрики являются полярными материалами и обладают спонтанной поляризацией P_s при отсутствии приложенного электрического поля [13]. Примеры включают в себя поляризации, которые относятся к ионному склеиванию материалов, в результате чего поляризация может быть следствием кристаллической структуры, в то время как в кристаллических полимерах с ориентированными цепочками молекул это может быть связано с выравниванием поляризованных ковалентных связей [20].

Пироэффектом обладают, например, все сегнетоэлектрики [21], спонтанная поляризация которых зависит от температуры (ниже температуры Кюри). К наиболее сильным пирозлектрикам относятся: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN-PT), $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ (PZT) и триглицинсульфат (TGS). Наряду с прямым (первичным) пироэффектом, выделяют также вторичный пироэффект, обусловленный электромеханической связью. Изменение температуры вызывает деформацию материала, а деформация через пьезоэлектрический эффект влияет на электрическую поляризацию. В условиях неоднородных температурных полей присутствуют также и другие термоэлектромеханические явления, такие как термополяризационный эффект (отклик поляризации на градиент температуры) и флексоэлектрический эффект (отклик поляризации на градиент деформации) [22]. Эти различные эффекты могут иметь как сонаправленное

действие, так и противоположное. Поэтому оптимизация пирозлектрического устройства предполагает не только выбор материала, но и подбор правильных механических и температурных граничных условий, а также режимов.

Наличие спонтанной поляризации в материале приводит к наличию заряда на каждой поверхности материала и свободных зарядов, таких как ионы или электроны, которые притягиваются к заряженным поверхностям материала. Происхождение пирозлектрического эффекта вытекает из поведения поверхностного заряда при изменении температуры окружающей среды и из предположения, что уровень поляризации зависит от температуры материала [13]. Если пирозлектрик нагревается ($dT/dt > 0$), то наблюдается снижение его уровня спонтанной поляризации, так как диполи внутри материала теряют ориентацию из-за тепловых колебаний (рис. 1). Это падение уровня поляризации приводит к уменьшению количества свободных зарядов, связанных с поверхностью материала [12]. Если материал находится в условиях разомкнутой цепи, свободные заряды остаются на поверхности электрода и электрический потенциал возникает через материал [23]. Если материал находится в условиях короткого замыкания, то протекает электрический ток между двумя противоположными поверхностями материала. Аналогичным образом, если пирозлектрический материал охлаждается ($dT/dt < 0$), то диполи вернутся к прежней ориентации, что приведет к увеличению уровня спонтанной поляризации.

На рис. 1 показан пример уменьшения спонтанной поляризации сегнетоэлектрика с увеличением температуры и соответствующего увеличения пирокоэффициента (dP_s/dT). Поляризация уменьшается до нуля при температуре Кюри (T_c), при которой материал перестает быть пирозлектрическим, при этом пирокоэффициент значительно возрастает, поскольку материал начинает быстро терять свою поляризацию по мере приближения к T_c . В то время как потеря пьезоэлектрических свойств выше температуры Кюри является недостатком для преобразователей вибрационных машин, фазовый переход при температуре Кюри вызывает определенный интерес для пиро-

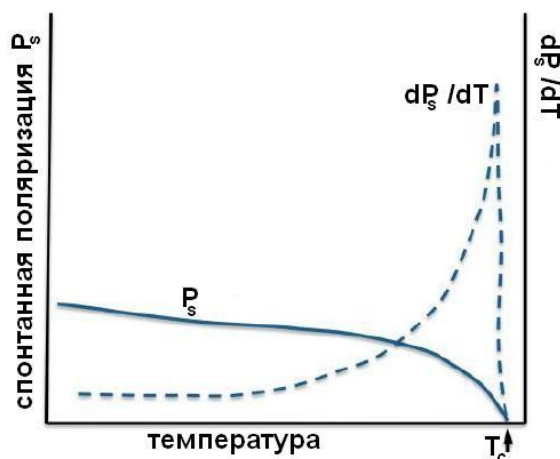


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s и пирокoeffициента P (dP_s/dT) сегнетоэлектриков (адаптировано из [14])

электрической конверсии, так как пирозлектрический материал имеет потенциал для получения большего количества электрической энергии [24]. Очевидной сложностью термического цикла выше и ниже температуры Кюри является необходимость повторно поляризовать сегнетоэлектрик при охлаждении ниже T_c ; обычно это достигается за счет применения электрического поля.

Уравнение (1) определяет связь между пирозлектрическим зарядом Q , генерируемым током I_p , скоростью изменения температуры dT/dt , площадью поверхности материала A и пирокoeffициентом p в условиях короткого замыкания с электродами, которые ориентированы по нормали к полярному направлению:

$$I_p = \frac{dQ}{dt} = pA \frac{dT}{dt}. \quad (1)$$

Пирозлектрический коoeffициент определяется по формуле

$$p = \left(\frac{dP_s}{dT} \right)_{\sigma, E}. \quad (2)$$

Нижние индексы σ и E соответствуют условиям постоянного механического напряжения и электрического поля соответственно. В то время как пирокoeffициент является векторной величиной, электроды, собирающие заряды, часто составляют нормаль к полярному направлению, поэтому измеряемая величина часто рассматривается как скаляр [14].

Рис. 2 изображает пирозлектрический эффект, происходящий в пирозлектрических пленках [13].

Спонтанная поляризация пластины привлекает свободные заряды, такие как электроны и ионы, к ее поверхности, как показано на рис. 2, а. Теперь рассмотрим случай, когда электроды прикреплены к верхней и нижней поверхностям пирозлектрической пленки и соединены с амперметром. В стационарном состоянии ($dT/dt = 0$) спонтанная поляризация остается постоянной и, следовательно, ток не течет через амперметр (см. рис. 2, б). Однако при повышении температуры ($dT/dt > 0$) электрические дипольные моменты теряют ориентацию, что приводит к уменьшению спонтанной поляризации (см. рис. 2, в). При охлаждении ($dT/dt < 0$) спонтанная поляризация возрастает и ток через амперметр меняет знак (см. рис. 2, г).

Несмотря на то что изменения температуры могут производить сравнительно небольшой пироток [13], его можно использовать для сбора энергии, преобразуя через электрические схемы. Для того чтобы максимизировать пироток в условиях короткого замыкания, пирозлектрик должен иметь большую площадь поверхности, большой пирокoeffициент и высокую скорость изменения температуры. Из (1) вытекает, что генерируемый ток не зависит от толщины элемента и пропорционален его площади, так как ток просто связан с поверхностным зарядом [14].

Так как существует требование для пирозлектрических материалов быть полярными и показывать уровень спонтанной поляризации,

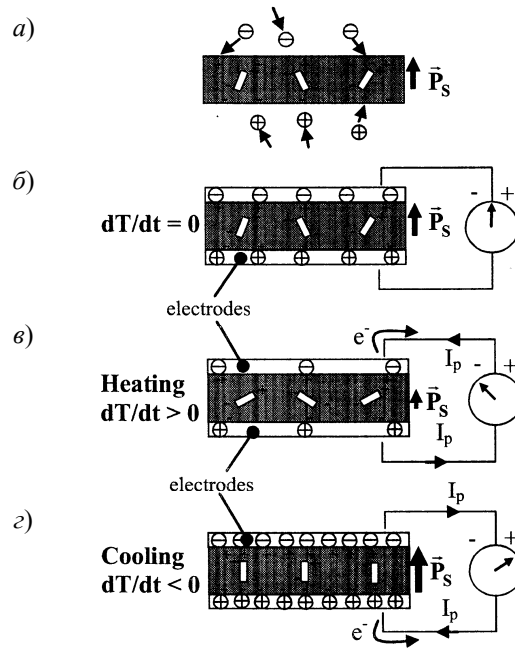


Рис. 2. Схема пьезоэлектрического образца:
а – сам по себе; б – с электродами, соединенными с амперметром при постоянной температуре;
в – при нагревании; г – при охлаждении (адаптировано из [13])

то все пьезоэлектрические материалы являются пьезоэлектрическими (пьезоэлектрики являются подклассом пьезоэлектрических материалов). Тем не менее не все пьезоэлектрики являются пьезоэлектриками. Такие материалы, как кварц, поляризованы только в результате механического напряжения. В сегнетоэлектрических пьезоэлектриках ориентация и знак спонтанной поляризации могут быть переключены путем изменения направления приложенного электрического поля. Эти сегнетоэлектрики являются подклассом пьезоэлектрических материалов.

Для готового пьезоэлектрического материала выражения для заряда, генерируемого напряжения и энергии, запасенной в пьезоэлектрическом материале, могут быть получены следующим образом. Из (1) следует, что пьезоэлектрический ток не зависит от толщины материала и зависит только от эффективной площади электрода. Интегрируя (1) по времени, суммарный заряд, связанный с изменением температуры ΔT , будет выражаться как

$$Q = pA\Delta T. \quad (3)$$

Так как пьезоэлектрические материалы являются типичными диэлектриками, их эквивалентная емкость C определяется

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{h}, \quad (4)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость в направлении поляризации при постоянном напряжении; h – толщина пьезоэлектрика.

Напряжение разомкнутой цепи (или холостого хода) U , получаемое на электродах, с учетом $Q = CU$ может быть выражено следующим образом:

$$U = \frac{p}{\epsilon_0 \epsilon} h \Delta T. \quad (5)$$

Из (5) следует, что напряжение на электродах зависит от толщины материала и инвариантно относительно площади электродов. Так как полная энергия, которая хранится в конденсаторе, $W = \frac{CU^2}{2}$, то, используя (4) и (5), количество энергии, запасенное в материале в конце изменения температуры, будет выражаться в виде

$$W = \frac{1}{2} \frac{p^2}{\epsilon_0 \epsilon} Ah (\Delta T)^2. \quad (6)$$

Выводы. В работе показано, что большую роль в выборе пьезоэлектрической системы играет материал, его толщина и площадь, а для получения большей электрической энергии важны величина и скорость изменения температуры. Не менее важными являются электрические

схемы для организации сбора энергии, так как генерируемые токи в системе малы.

По сравнению с другими формами сбора тепловой энергии использование пьезоэлектрических систем на практике менее изучено, тем более неспособность индуцировать большую частоту изменения температуры в настоящее время ограничивает количество энергии, кото-

рое может быть собрано. Однако если применять гибридные пиро- и пьезосистемы, использующие тепловые флуктуации и температурные градиенты для генерации механического напряжения, то можно усилением вторичного и третичного пьезоэлектрического эффекта получить большее количество электрической энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-19-00119 «Создание эффективного преобразователя низкопотенциального тепла в электроэнергию на основе пьезоэффекта».

Библиографический список

1. Review of pyroelectric thermal energy harvesting and new MEMs-based resonant energy conversion techniques / S.R. Hunter, N.V. Lavrik, S. Mostafa, S. Rajic, P.G. Datskos // Proc. SPIE. 2012. Vol. 8377. 83770D.
2. Lee F.Y., Navid A., Pilon L. Pyroelectric waste heat energy harvesting using heat conduction // Appl. Therm. Eng. 2012. Vol. 37. P. 30–37.
3. Turner W.C., Doty S. Energy Management Handbook. 6th ed. The Fairmont Press. Inc., Taylor & Francis Ltd. 2007. XIV. 909 p.
4. Liu B.T., Chien K.H., Wang C.C. Effect of working fluids on organic Rankine cycle for waste heat recovery // Energy. 2004. Vol. 29. № 8. P. 1207–1217.
5. Thombare D.G., Verma S.K. Technological development in the Stirling cycle engines // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2008. Vol. 12. P. 1–38.
6. Riffat S.B., Ma X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications // Appl. Therm. Eng. 2003. Vol. 23. № 8. P. 913–935.
7. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures / K. Biswas, I.D. Wu et al. // Nature. 2012. Vol. 489. P. 414–418.
8. Design of segmented thermoelectric generator based on cost-effective and light-weight thermoelectric alloys / H.S. Kim et al. // Materials Science and Engineering. 2014. Vol. 185. P. 45–52.
9. New directions for low-dimensional thermoelectric materials / M.S. Dresselhaus et al. // Adv. Mat. 2007. Vol. 19. P. 1043–1053.
10. Fatuzzo E., Kiess H., Nitsche R. Theoretical efficiency of pyroelectric power converters // J. Appl. Phys. 1966. Vol. 37. P. 510–516.
11. Hoh S.R. Conversion of thermal to electrical energy with ferroelectric materials // Proc. IEEE. 1963. Vol. 51. P. 838–845.
12. Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications / C.R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar et al. // Energy & Environmental science. 2014. Vol. 7. Is. 12. P. 3836–3856.
13. Lang S.B. Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool // Phys. Today. 2005. Vol. 58. P. 31–36.
14. Lang S.B., Das-Gupta D.K. Pyroelectricity: Fundamentals and Applications // Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices / ed. H.S. Nalwa. 2001. Vol. 4. P. 1–54.
15. Olsen R.B., Bruno D.A., Briscoe J.M. Pyroelectric conversion cycles // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 58. № 12. P. 4709–4716.
16. Olsen R.B., Bruno D.A., Briscoe J.M. Pyroelectric conversion cycle of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. № 11. P. 5036–5042.
17. Kouchachvili L., Ikura M. Pyroelectric conversion-effects of P(VDF-TrFE) preconditioning on power conversion // J. Electrostatics. 2006. Vol. 65. № 1. P. 182–188.
18. Sebald G., Guyomar D., Agbossu A. On thermoelectric and pyroelectric energy harvesting // Smart Mater. Struct. 2009. Vol. 18. 125006.
19. Nonlinear pyroelectric energy harvesting from relaxor single crystals / A. Khodayari, S. Pruvost, G. Sebald, D. Guyomar, S. Mohammadi // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2009. Vol. 56. P. 693–699.
20. Whatmore R.W. Pyroelectric devices and materials // Rep. Prog. Phys. 1986. Vol. 49. P. 1335–1386.
21. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука: Физматлит, 1995. 304 с.
22. Таганцев А.К. Пиро-, пьезо-, флексоэлектрический и термополяризационный эффекты в ионных кристаллах // Успехи физических наук. 1987. Т. 152. Вып. 3. С. 423–448.
23. Nano/microscale pyroelectric energy harvesting: challenges and opportunities / D. Lingam, A.R. Parikh, J. Huang, A. Jain, M. Minary-Jolandan // Int. J. Smart Nano Mater. 2013. Vol. 4. P. 229–245.

24. Navid A., Pilon L. Pyroelectric energy harvesting using Olsen cycles in purified and porous poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] thin films // Smart Mater. Struct. 2011. Vol. 20. 025012.

K.G. Dobroselsky, V.A. Antipin

Heat Conversion into Electrical Energy

Abstract. A brief review of the mechanisms and materials on the heat transformation dissipated in the environment into electrical energy is given. The main methods and directions of research in this field are shown. To a greater extent, the article is devoted to the transformation of low-potential heat by using pyroelectric materials.

Here are given materials that can be used to effectively convert heat into pyroelectricity. The physical principles of conversion of thermal energy into electrical energy by polarization of domains under the influence of temperature changes are considered. It is shown that the pyroelectric coefficient of heat conversion into electric charge plays the decisive role.

The main formulas for the calculation of current, voltage and energy are given, from which it follows that the charge energy is determined by the pyroelectric coefficient, the amplitude of the temperature fluctuation, the surface area and the thickness of the element.

Generators of electric energy with small consumption currents, where thermal (temperature fluctuations) are used as an energy source, can be used in mobile installations, which include rail transport.

Key words: *temperature change; pyroelectric; spontaneous polarization; pyroelectric coefficient; current; voltage.*

Добросельский Константин Геннадьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. E-mail: dobroselsky@mail.ru

Антипин Владимир Андреевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология транспортного машиностроения и эксплуатация машин» СГУПС. E-mail: vaantipin@mail.ru