

铁电固态热机的物理机制及应用

桂 治 轮

(清华大学化学与化学工程系)

能源是当今举世瞩目的重大问题。研制新型能源材料,探索节能新途径是物理学和材料科学研究中的重要课题。早在二十年代就有关于铁磁体作为工作物质的致冷机和热机(热引擎)的设想和实验^[1,2],但将铁电体用于致冷机和热机的研究则是近十几年才发展起来的。这种热机的特点是,工作物质是在居里温度附近工作的铁电介质。热机通过温差电效应和热电效应相结合,将热能直接转变为电能,而不要任何普通热机所需的复杂中间机械系统,还可以利用低温能源(如太阳能、地热和工厂废热)来发电。这是一种新的发电方式。人们在对其物理机制和材料问题研究的同时,着重在提高转换效率方面进行了探讨^[3-5]。据报道,如果选用适当材料,采用多级转换以及回热循环方法,理想效率可达30%左右^[5]。为了进一步开发这种新应用,应对其热力学基础,材料特别是提高热机效率方面的一些主要问题进行探讨。

一、固态热机工作原理

固态热机的热电循环过程如图1(a)所示,铁电体经过极化处理后铁电畴定向排列,电极

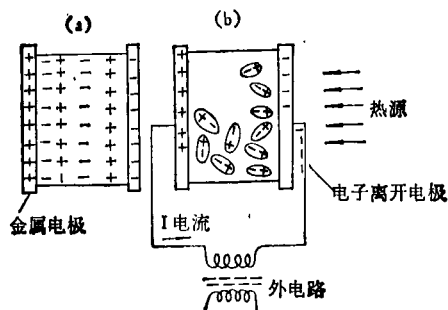


图 1
(a) 极化有序排列; (b) 极化无序排列

表面上的自由电荷会产生感应偶极矩。定向排列的电畴在介质表面形成的束缚电荷与电极表面的自由电荷相互屏蔽。也就是说,当电极表面上的电荷量为定值时,铁电畴的定向排列将会降低电极间的电压。当介质受到热脉冲的作用时,随熵值增加会使电畴排列无序化。当然,对介质加热的温度应低于居里温度 T_c , 以免自发极化 P_s 消失。当电畴无序排列时,假如不是与外电路相连,让电极表面电荷载向电路,铁电元件两端电压就会升高,因为这时介电常数降低了。但热脉冲的作用时间与电极表面电荷达最大值及开始使电流流向负载(或电感线圈)是协调的,热脉冲的作用将激励更大的电流,相当于铁电材料释放出全部极化能。然而,并非释放出来的全部电能都可直接利用,所能利用的只是吸入热脉冲所转化为电能部分的能量。这是因为其中大部分电能要维持固态热机的循环操作过程,以热的形式返回晶体,使之恢复原来的状态。

下面以图2表示电能产生的循环过程。

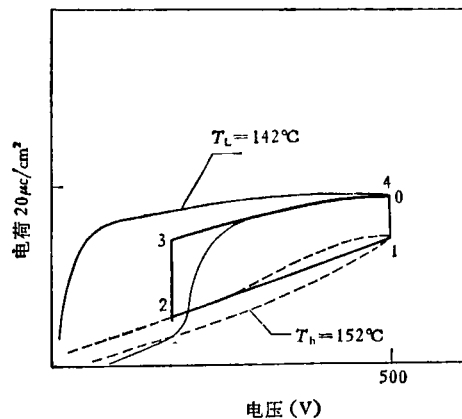


图 2 电能产生循环图^[6,7]
0,1,2,3,4为实验循环(粗线),细线为142°C,虚线为152°C时第一象限的电荷电压特性

循环从右上角开始,此时处于高压、低温态 T_L ,铁电元件随着加热放电,在达到最高温度 T_h 以后,元件借减小外电压而进一步放电.当作用电压降低并冷却时,元件可以充电,当铁电元件回到原来低温时,外电压即升至原来的高值.这样一个热电循环是以顺时针方向进行的.与电滞回线方向相反,所产生的电能等于

$$W_{out} = \oint Vdq = \text{图2面积.}$$

二、固态热机的热力学基础

固态热机热电能量转换过程应当遵循相变热力学的一般规律.众所周知,铁电体介电常数在 T_c 附近是非线性的,不仅与温度有关,而且与电场关系很大,所以应从经典静电学观点(自发极化、自发极化场、热容、比热、电及热传导特性)来分析铁电能量的存贮和转换.

当铁电晶体处在居里温度 T_c 以下时,具有自发极化,相应存在自发极化场,对单畴铁电晶体,在外场 $E = 0$ 和居里温度 T_c 附近,其能量密度为

$$U_s = \frac{1}{2} E_s P_s = \frac{1}{2} \beta P_s^2, \quad (1)$$

其中 E_s 为自发极化场, P_s 为自发极化强度,而

$$\beta = 4\pi T_c / C, \quad (2)$$

β 为平均场系数, $\beta = E_s / P_s$, 以 T_c 及居里常数 C 来表征.

按照热力学状态函数,吉布斯自由能的变化可以用来度量过程所做的功,则单位体积“铁电”吉布斯自由能为

$$G(E, T) = U \pm EP - TS, \quad (3)$$

其中 E, T 为独立变量, \pm 符号取决于 P 的相对方向. $T < T_c$ 时,若 $E < E_c$, P 可以取相同或相反符号,通常忽略弹性能,则在外场为零时

$$G(T) = U_s - TS_s, \quad (4)$$

$$\Delta G = G_s(T) - G_s(T_c). \quad (5)$$

在 $E = 0$ 时,铁电体的热容 ΔC_f 是熵 S_s 的导数,或由内能的导数给出,因此

$$\Delta C_f = C_{E=0} - C_p = T \left(\frac{dS_s}{dT} \right) - \frac{dU_s}{dT}. \quad (6)$$

在 $T \rightarrow T_c$ 过程中,积分并用公式(1)

$$\int_T^{T_c} dS_s = \int_T^{T_c} \frac{1}{T} \left(\frac{1}{2} \beta \frac{dP_s^2}{dT} \right) dT$$

因为在相变点附近

$$\frac{dP_s^2}{dT} = P_s^2 / \Delta T,$$

$$\therefore S_s(T_c) - S_s(T)$$

$$= -\frac{1}{2} \beta \left(\frac{P_s^2}{\Delta T} \right) \ln \frac{T_c}{T}$$

$$= -\frac{1}{2} \beta \left(\frac{P_s^2}{\Delta T} \right) \ln \left(1 - \frac{\Delta T}{T_c} \right)$$

$$\approx \frac{1}{2} \beta \left(\frac{P_s^2}{\Delta T} \right) \left(-\frac{\Delta T}{T_c} \right); \quad (7)$$

$$S_s(T_c) = 0. \quad (8)$$

极化强度对熵的贡献为

$$S_s(T) = \frac{1}{2} \beta P_s^2 \left(\frac{1}{T_c} \right). \quad (9)$$

将(9)代入方程(5)得到极化对自由能的贡献为

$$\Delta G = \frac{1}{2} \beta P_s^2 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) - \frac{1}{2} \beta P_s^2 \left(\frac{\Delta T}{T_c} \right). \quad (10)$$

方程(10)的准确性必须遵守或满足以下条件,即能量与自发应变的关系可忽略不计;材料为二级相变或接近二级相变的铁电体 ($T_1 - T_c / T_c \ll 1$, T_1 是实际一级相变温度);要求温度在 $T_c - \Delta T_0 < T < T_c$ 范围内,或非常接近 T_c ,以保证 dP_s^2/dT 接近常数.

所以在自发循环过程中,即 $E = 0$ 时,有用的功自发极化引起的自由能变化给出:

$$\Delta W = \frac{1}{2} \beta P_s^2 \left(\frac{\Delta T}{T_c} \right) - \Delta G, \quad (11)$$

其中 $\Delta T / T_c$ 为卡诺因子,因而能量转换的理想效率可以表示为

$$\eta = \frac{\Delta W_{out}}{Q_{in}} = \frac{\Delta W}{\int_{T_c - \Delta T}^{T_c} \rho C' dT}$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{1}{2} \left(\frac{\beta P_s^2 / \Delta T}{\rho \bar{C}'} \right) \frac{\Delta T}{T_c} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\beta M}{\rho \bar{C}'} \cdot \frac{\Delta T}{T_c}, \end{aligned} \quad (12)$$

此处 $\beta M / \rho \bar{C}'$ 为材料性能因子, $\beta M = \beta P_s^2 / \Delta T$; ρ 为密度, \bar{C}' 为平均比热。

另外通过计算^[3] 得到当供热时间为弛豫时间两倍时, 转换效率可达到热力学计算的理想值, 比功率输出

$$P_{out} / V \rho_c = \frac{1}{2} (\Delta T / T_c)^3 \frac{\beta M T_c}{\rho} (\beta / \rho_c), \quad (13)$$

其中 V 为体积, ρ_c 为电阻率。

由式 (12), (13) 可知, 为获得较大的转换效率必须有大的卡诺因子及大的材料性能因子。因此, 要得到比较高的效率, 在选择铁电材料时必须综合考虑上述两个方面。要使卡诺因子比较大, 就是要使铁电转换过程有较大的温度间隔, 这可以选用居里温度比较高的材料或采用多级转换。另外从性能因子可以看出, 应使 βM 因子尽可能大, 而 $\rho \bar{C}'$ 要尽可能地小, 以便达到最优的性能。此外, 还应有较低的电阻率 ρ_c 。

三、材料选择及热机的应用

热力学分析表明, 要得到热电高效率转换

的途径, 在于选择合适的材料, 使材料性能因子尽可能大, 使输入热 Q_{in} 尽可能小, 这取决于热流在热机中的控制——如回热循环法的应用及采用多级转换等。

1. 材料选择

由于固态热机无论在接近居里温度时释放出来的电荷及冷却后的低温重极化都是以热能直接转换为基础的, 所以具有高自发极化强度, 大的热释电(和电热的)系数和高相变温度均是选择介电功率转换体系的根据, 而且热阻抗应该低, 材料应有低的比热 C 及低密度, 文献 [6] 在提出一个品质因数 M 的基础上, 对转换效率进行估算

$$M = \frac{\beta P_s^2}{4C_p}, \quad (14)$$

而品质因数是转换效率的近似解^[6]。从公式 (14) 可知, M 正比于居里常数的倒数 β , β 值与晶格软化有关, 但对同样结构类型和弹性性质的材料, β 值相对为常数, 即使 P_s 和 T_c 可能有相当大的变化, 但在如钙钛矿等同一类材料中 β 值不会有显著的变化。

品质因数还与自发极化强度的平方 P_s^2 成正比, 在较高的工作温度下, 卡诺效率趋于最大, 所以要求热电材料有高的 P_s 和 T_c 值, 由于 T_c 时的 P_s 值缺乏数据, 因此可取室温时 P_s 值作为一级近似值。图 3^[6] 表示在 300K 时, P_s 值

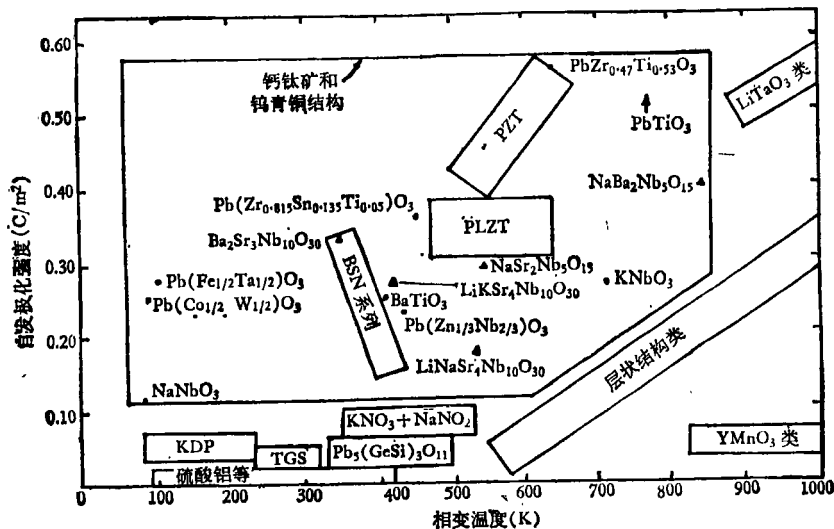


图 3 自发极化强度 P_s 与相变温度 T_c 关系图 (300K)^[6]

与 T_c 之间的关系。

从图 3 可以看出, 相应于不同类的铁电材料可以分几个区域, 如 $YMnO_3$ 类的组成, 有高的相变温度, 但自发极化强度低, 如 $< 0.1C/m^2$; 反之, 在同样温度范围内 $LiTaO_3-LiNO_3$ 类组成, 则具有高 P_s 值 (大约为 $0.5C/m^2$)。层状化合物一般相变温度较高, 但除了 Bi_2WO_6 和 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 外均具有较低的自发极化强度 P_s 。其它材料均如此。从图 3 还可以看出, P_s 和 T_c 数值中最有吸引力的材料类型为钙钛矿和钨青铜结构, 这包括铈酸锶钡系 BSN 和不同的 PZT 固溶体, 含锡的 PZST 和含镧的 PLZT。其中 PZST 是最有希望的系列, 其相变温度可以调节, 转换速度足够快, 电热冷却具有最大的测定值。因此, 在具体选用中, 可以根据不同的热源来选择不同相变温度的材料^[6,7]。如采用 $350^\circ C$ 左右的热源时, 可以利用聚集太阳能, 地热井及工厂废气等来得到, 最适宜的材料为掺 La 的 PLZT 铁电陶瓷; 若采用热源温度为 $100^\circ C$ 左右, 则以钛酸钡为宜。

品质因数中的其余参数将取决于极化强度为常数时热容的倒数, 这可以通过采用低密度的有机铁电体使 C_p 值较小, 但与陶瓷相比, 其 P_s 和 T_c 均较低, 有机铁电体稳定性也是一个问题。

此外, 某些情况下可以采用高 β 系数和低密度来补偿 P_s 。KDP 就是一例, η_{max} 可达 6.1%, $NaNO_2$ $\eta = 1.2\%$, 但是这两种材料在相变温度附近表现出比一般材料高一个数量级的比热, 但却使效率降低若干数量级。

然而, 用一定工艺制备的择优取向的多晶铁电陶瓷代替单晶材料, 可以降低成本, 简化工艺, 特别适用于多级转换。因为多晶材料可以在较宽的温度内提供各种居里温度, 便于通过不同样品的组合实现多级转换。

2. 回热循环^[5]法

在热机循环过程中, 减少从热源吸收的热量 Q_{in} , 可以提高效率。

$$\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}}, \quad Q_{in} = \int_{T_1}^{T_h} C(T, V) dT,$$

在非回热循环的情况可以假定 C 与 TV 无关, 则 $Q_{in} \approx C\Delta T$ 。图 4 所示为回热循环法, 它采用一种称“第二热力学介质”来减少热输入, 样品开始从高温热源接受少量的热 $q = C(T_h - T_1)$, 随着样品向下通到冷源, 许多小的热量

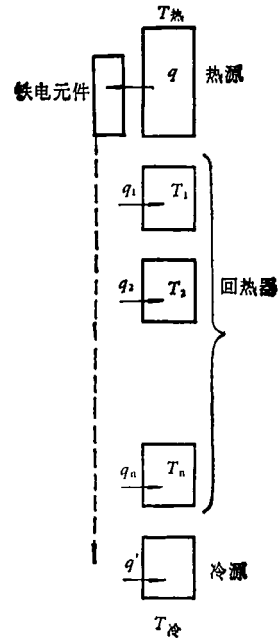


图 4 回热循环示意图^[5]

$q_1 \rightarrow q_n$ 传给回热器。当样品到达冷源时, 少量的热传给冷源, 铁电元件经历了从高温 $T_h \rightarrow$ 低温 T_c 的变化。当样品向上时, 从回热器逐级接受小的热量 q , 最后回到热源, 完成循环。在极慢的循环过程及大量的中间热源条件下, 系统效率可接近卡诺效率。

当使用回热循环时, 早期对非回热循环假定的输入热的近似值就不正确了, 电压和温度与热容有关或电压与偶极子长程有序相关的部分铁电熵有关, 即

$$S = -\frac{1}{2} \phi P^2, \quad (15)$$

式中 S 为偶极子有序熵, ϕ 为与温度电压无关的常数, P 为极化强度。铁电总熵可以分为晶格熵和有序偶极子项两部分。晶格熵与作用电场(电压)无关。晶格熵的变化(相当于热流)大于偶极子熵的变化。晶格熵在温度变化 $20^\circ C$ 时变化 $1.5 \times 10^3 J/m^3 K$, 而偶极子熵变化则小

于 $0.2 \times 10^{-3} \text{J/m}^3\text{K}$ 。偶极子熵相对的小,证明在非回热循环时假定输入热的情况是大体正确的。

但在考虑回热循环时情况则不同,此时晶格熵以可逆方式变化,与它有关的热流动可以重复应用。因此,不进入理想回热循环 Q_{in} 的计算中。现在输入热量的计算仅是与电压有关的有序偶极子熵部分,表明采用回热循环时输入热可以大大减小,从而显著提高效率。

3. 采用多级转换

材料选择固然重要,但单级转换效率总是低的。以掺 Sn 的 PZST 铁电陶瓷为例^[5,6,8] $T_c = 148^\circ\text{C}$, 假定相应温度间隔为 10K, 其 $\eta = 0.3\%$, $\eta_{*理} = 2.2\%$ 。但若采用多级转换,则可以在大得多的温度间隔里工作,相应于 20 级的热机 (10K/级), 从 $250-50^\circ\text{C}$, 其卡诺效率可达 38%, 实验中可观察到大约有 1/5 的热滞损失。因此,在理想多级回热释电-热电转换的热机中,在 $250-50^\circ\text{C}$ 间工作,其效率可达 30% 左右。

综上所述,铁电固态热机的研究具有重要意义。它把铁电物理的某些理论、材料结构以及实际工程应用较紧密地结合起来。铁电固态热机作为一种新型的发电方式,是一种有希望的能源材料。可以预计,随着铁电学和材料科学的发展,这一新的领域将有很好的发展前途。

参 考 文 献

- [1] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.*, **47-8** (1976), 3673.
- [2] W. A. Steyert, *J. Appl. Phys.*, **49-3** (1978), 1216.
- [3] J. A. Gonzalo, *Ferroelectrics*, **11** (1976), 423—430.
- [4] J. E. Drummond et al., *Ferroelectrics*, **27** (1980), 215—218.
- [5] R. B. Olsen et al., *Ferroelectrics*, **40** (1982), 17—27.
- [6] B. A. Tuttle et al., *Ferroelectrics*, **27** (1980), 219—222.
- [7] *Electronic Design*, **26-10** (1978), 52—55.
- [8] R. B. Olsen et al., *Ferroelectrics*, **38** (1981), 975—978.
- [9] 黄仲斌, 硅酸盐通报, 1(1982), 16—23.

(上接第 621 页)

1. 对铝、钢的测量结果

从表 1 中可看出用光学方法得到的泊松比与原方法所得值一致。

表 1 铝、钢材料泊松比测量结果

材料	b 毫米	2d 毫米	x/y	ν	用应变仪所测 ν 值
1#铝	25	4	0.592	0.35	0.32~0.36
2#铝	30	4	0.565	0.32	0.32~0.36
1#钢	30	4	0.524	0.27	0.24~0.30

2. C-C 材料的测量结果

从图 3 (c), (d) 可以看出, C-C 材料具有特殊性质,其弯曲变形不是马鞍形而是鼓球形,

等高线是比较长的同心椭圆。用弹性力学理论可以证明,椭圆图形表示泊松比是负值,其大小为椭圆短轴与长轴之比的平方,即

$$\nu = -(x/y)^2$$

经测量获得 C-C 材料泊松比 $\nu = -0.034$ 。

用激光全息干涉法测量泊松比,避免了高温和对材料表面进行抛光的麻烦,为非均匀材料和高温条件下的测量提供了新的途径。

参 考 文 献

- [1] Ichirou Yamaguchi and Hiroyoshi Saito, *Japanese Journal of Applied Physics*, **8-6**(1969).