



铁电体热释电循环的能量转换机理

曹万强¹, 沈孟^{1,2}, 张清风¹, 陈勇^{1,2*}, 郭全胜^{1*}

1. 湖北大学材料科学与工程学院, 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062;

2. 湖北大学物理与电子科学学院, 武汉 430062

* 联系人, E-mail: chenrong@hubu.edu.cn; qguo@hubu.edu.cn

2022-07-22 收稿, 2022-08-11 修回, 2022-09-15 接受, 2022-09-19 网络版发表

国家自然科学基金(51872079)资助

摘要 环境中的废热可以被铁电体在变温和变电场的热释电循环中转换为电能。然而, 铁电体的极化强度随外界条件的变化一直是待解的难题。本文根据电场作用下铁电体中偶极子在三维空间转动的唯象理论, 引入偶极子的耦合效应解决了极化强度在一定初始条件下随温度和电场的变化规律, 推导出了奥尔森热释电循环中温度和电场对极化强度和热释电转换效率的影响规律。通过数值模拟得到如下结论: 热释电循环的等高温线与电滞回线的上曲线重合; 等低温线在电滞回线的中线与上线之间, 由所加最大电场决定; 热释电循环时, 低温端的温度越接近居里点, 以及高温端的温度略高于居里点, 会有较高且较为稳定的热释电转换效率。上述结论与实验结果基本相符。

关键词 铁电体, 能量转换, 热释电循环, 极化强度, 热释电

全球能源生产会产生大量的“废热”。长久以来, 人们一直在考虑对“废热”的利用, 并提出了各种基于能量转换材料的解决方案, 如热电材料^[1]和热释电材料^[2,3]。与热电材料相比, 热释电材料所具有的优势主要表现在3个方面: (1) 为各种低功率自供电系统提供能量^[4,5]; (2) 热释电材料能够将电磁辐射的大部分光谱(X射线、紫外线、红外、微波和太赫兹)能量转化为电能^[6,7]; (3) 当温度高达1200°C时, 热释电材料在电能输出的稳定性方面具有优势^[8]。

铁电体加电场后会增大热释电性^[9], 通过热与电的循环将热量转换为电能。由于热释电能量转换可以在地球和太空中得到广泛应用, 人们在材料^[10,11]和热释电循环两个方面进行了广泛研究, 有望提供低成本和高功率密度的发电机。在材料研究方面, 已经对铁电晶体^[12]、铁电聚合物^[13]、铁电陶瓷^[14,15]和薄膜^[16]进行了

深入研究。在热释电循环方面, 循环方式的改进促进了转换效率不断提高。

图1示出了典型的热释电转换奥尔森(Olsen)循环, 由2个等温和2个等电场过程构成。具体步骤为: 在初始温度 T_L (低温)先对铁电体加电场到 $E_{\max}$, 其状态设为1点; 保持电场强度 $E_{\max}$ 不变, 升温到 T_H (高温), 其状态为2点; 维持温度 T_H 等温放电, 降低电场强度到 $E_{\min}$ 或零, 该状态为3点; 保持电场强度 $E_{\min}$ 不变, 降温到 T_L (低温), 其状态为4点; 最后在 T_L 温度增加电场到 $E_{\max}$ 返回1点, 从而完成等电-等温-等电-等温的循环。两个对外放电和两个充电的过程之和为对外放电, 放电量为回线的面积。严格地说, 电卡效应的存在会导致等温过程不能严格存在; 然而, 等温过程与绝热过程的差异不大, 应用时可以忽略两者的差异。

热力学循环可以在熵-温度空间或电荷-电场空间

引用格式: 曹万强, 沈孟, 张清风, 等. 铁电体热释电循环的能量转换机理. 科学通报, 2023, 68: 972–980

Cao W Q, Shen M, Zhang Q F, et al. Mechanism of energy conversion of ferroelectric in pyroelectric cycle (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 972–980, doi: 10.1360/TB-2022-0786

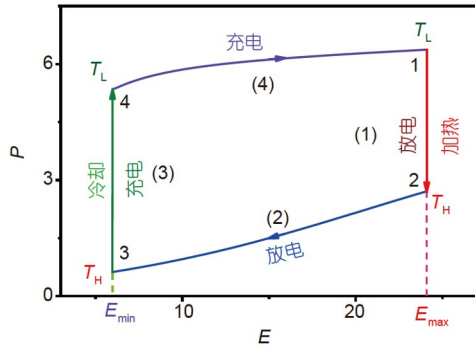


图1 (网络版彩色) 2个等温线和2个等电场线构成的奥尔森(Olsen)循环. (1) 在高电场时吸热升温及对外放电; (2) 与高温热源接触时降低电场放电(下曲线); (3) 在低电场时放热降温及充电; (4) 在低温时增加电场及充电(上曲线). 回线内围成的面积等于一次热循环过程对外释放的电能

Figure 1 (Color online) Two isotherm lines and two iso-electric field lines composing an Olsen cycle. (1) Discharging at high electric field on heating; (2) discharging at high temperature on reducing electric field (bottom curve); (3) charging at low electric field on cooling; (4) charging at low temperature on increasing electric field (top curve). The electric energy released during a thermal cycle is the area enclosed by four loops

中实施^[17], 循环的热释电转换效率可以表示为^[3]

$$\eta = W_{\text{out}} / Q_{\text{in}} = (W_{\text{ideal}} - W_{\text{loss}}) / (C\Delta T + Q_{\text{intrinsic}} + Q_{\text{leak}}), \quad (1)$$

其中, W_{out} 是输出的电功率, Q_{in} 是在高温时输入的热量, W_{ideal} 是每个循环输出的理想电功率. W_{loss} 是每个循环中各种能量损耗之和. $Q_{\text{intrinsic}}$ 是本征极化强度变化吸收的热量, 为运转热机所需的热力学基本量. Q_{leak} 为转换器的热量流失. 在原理上, 可以先不考虑 W_{loss} 和 Q_{leak} 以得到理想结果.

在图1所示的第(1)步铁电体吸热的过程中, 极化强度减小并对外放电. 尽管极化强度的变化会产生熵增大的电卡效应, 但其变化与吸热相比可以忽略^[10,18]. 且当电场较大时偶极子均沿电场方向取向, 吸热过程导致偶极子转向的电卡效应会更弱. 因而, 热释电转换效率简化为^[19]

$$\eta = W_{\text{ideal}} / C\Delta T. \quad (2)$$

在热力学中, 高温 T_H 与低温 T_L 之间的卡诺循环理想效率为 $(T_H - T_L) / T_H$. 当热释电循环的效率达到理想效率时, 用标度效率(scaled efficiency, η_s)的100%表示^[10]. 其定义是

$$\eta_s = (T_H / \Delta T) (W_{\text{ideal}} / C\Delta T), \quad \Delta T = T_H - T_L. \quad (3)$$

在热释电循环具体的实施方案中, 有各种电场和

温度依次变化的方式. 由此产生了大量的实验结果. 在对实验结果的分析中, 公认了高温等温过程是电滞回线的上曲线. 然而, 对低温等温过程却没有统一的认识. 因此, 难以从理论上研究每个热释电循环所转换的能量和效率.

在本文的理论研究中, 设定外加电场在两个极值之间线性增加或减少, 伴随线性加热和冷却的两个过程, 实现热释电循环. 对于铁电材料, 相变是其主要特征, 在相变点会产生电场诱导增大的极化强度现象. 基于我们前期得到的电滞回线在不同温度下的变化规律^[20], 以及铁电材料中场致增强模式对热释电性能的影响^[9], 本文利用三维偶极子转动模型, 通过引入偶极子的耦合效应, 研究了在一定初始条件下, 电场和温度变化对极化影响的理论结果; 分别得到了循环中4个阶段极化强度的变化规律, 用数值模拟的方法直观地展示了电场强度对循环过程的影响, 更正了现有的循环模型; 得到了高温点和低温点的温度对热释电转化效率的影响规律, 为不同热环境下选择合适的热释电转换用铁电材料提供了依据.

1 热释电循环过程的理论分析

根据三维铁电体模型得到的二阶相变铁电体的电滞回线及其介电常数和热释电系数与温度和电场的研究基础^[9], 将该理论拓展到变温和变电场的条件, 可以得到热释电循环过程的理论结果.

三维铁电体模型是以三维吉布斯自由能为基础, 通过推导计算得到滞后的极化强度与电场和温度的关系. 其基本表达式为

$$G = \rho_+ G_+ + \rho_- G_- + 4\rho_v G_v, \quad \rho_+ + \rho_- + 4\rho_v = 1, \quad (4)$$

其中, “+”、“-”和“v”分别指正向、反向和垂直于电场方向, ρ_+ 、 ρ_- 和 ρ_v 分别表示3个方向偶极子的取向概率. 对于二级相变铁电体($T_c = T_0$), T_0 为居里-外斯温度. 3个方向的吉布斯自由能函数分别为

$$G_+ = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P_+^2 + \frac{1}{4}\beta P_+^4 - EP_+, \quad P_+ > 0, \quad (5)$$

$$G_- = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P_-^2 + \frac{1}{4}\beta P_-^4 - EP_-, \quad P_- < 0, \quad (6)$$

$$G_v = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4. \quad (7)$$

当 $E=0$ 时, $P_{+0}=P_0=-P_{-0}$ 和 $\rho_+=\rho_-=\rho_v=1/6$. 下标0表示平衡状态时的数值.

当电场 E 正向增大后, 3个方向的极化强度可以分

别由 G 对 P 的一阶导数为零的平衡值得到. 而平衡时的 G 为能谷, 利用该3个能谷值, 考虑偶极子的概率服从 Boltzmann 分布:

$$\rho_+ = \exp(-G_+/kT) / [\exp(-G_+/kT) + \exp(-G_-/kT) + 4\exp(-G_v/kT)], \quad (8)$$

$$\rho_- = \exp(-G_-/kT) / [\exp(-G_+/kT) + \exp(-G_-/kT) + 4\exp(-G_v/kT)]. \quad (9)$$

E 增大时, ρ_+ 增大, ρ_- 和 ρ_v 均减小. 对应于偶极子从其他方向转向到电场方向. 当出现了电场方向平行排列的偶极子时, 会产生耦合效应, 从而在 E 方向影响吉布斯自由能, 用 G_{++} 表示:

$$G_{++} = \frac{1}{2}\alpha_0(T-T_0)P_{++}^2 + \frac{1}{4}\beta P_{++}^4 - J(\rho_+ - \rho_-)P_{++}^2 - EP_{++}, \quad (J>0, P_{++}>0), \quad (10)$$

其中, J 和 P_{++} 分别是耦合系数和畴的极化强度, 即耦合的偶极子形成了畴. 畴的耦合强度还与平行排列的偶极子概率相关, 即实际的耦合强度为 $J(\rho_+ - \rho_-)$. 由此, 可以导出 P_{++0} :

$$\frac{\partial G_{++}}{\partial P_{++}} = [\alpha_0(T-T_0) - 2J(\rho_+ - \rho_-)]P_{++} + \beta P_{++}^3 - E = 0, \quad (11)$$

故耦合使部分 P_{+0} 变成了 P_{++0} , 从而形成了滞后的电滞回线.

铁电体的定义是具有多个偶极子的取向方向, 且可以相互转动; 而热释电体的定义为仅有一个不动的方向. 当部分偶极子转动到电场方向并形成固定取向的畴后, 此部分偶极子具有热释电特性. 铁电体外加电场后形成了铁电体与热释电体的混合体, 当所有偶极子均在电场方向时为热释电体. 热释电效应分为: 热释电体的本征性和铁电体加电场后的偶极子转动与热释电性两种热释电效应的结合. 本文主要研究后者.

热释电循环依次为: 高电场升温、高温降低电场、低电场降温 and 低温增加电场4个过程. 用推导铁电体电滞回线效应的方法, 考虑过程的进行与初始状态相关, 影响过程的物理量为耦合强度和各方向偶极子的概率. 进行了如下分析.

(1) 高电场升温过程. 初始状态为最大电场极化状态, 温度升高会对极化状态的畴产生影响, 即耦合的偶极子数量和耦合强度. 由施加外电场后产生铁电畴时的平衡条件可导出相对于临界电场 E_c 时的极化强度:

$$P_t = \rho_-(P_{+0} + P_{-0}) + (\rho_+ - \rho_-)P_{++0}, \quad E < E_c, \quad (12)$$

$$P_t = \rho_+ P_{++0}, \quad E \geq E_c, \quad (13)$$

其中, $E_c = 2\beta(\alpha_0(T_0 - T)/3\beta)^{3/2}$, $T \leq T_0$, P_t 是两电极间测量的极化强度, 只有正和反电场方向的偶极子有贡献, 垂直于电场方向的偶极子没有贡献. 正反取向概率 ρ_+ 和 ρ_- 随温度变化的规律服从式(8)和(9), 导致耦合强度为 $J(\rho_+ - \rho_-)$ 且随温度变化, 从而影响了测量的极化强度 P_t . 在此加热过程中, 铁电体吸收热量升温, 极化强度下降.

(2) 高温降低电场过程. 在温度恒定条件下, 降低电场的过程就是电滞回线中从最大电场 $E_{\max}$ 向零的变化. 其特点是整个过程的耦合强度不变, 由初始状态决定. 也就是说, 尽管正反方向的偶极子数量会发生变化, 但这种变化不影响耦合强度. 并且, 这种耦合强度只对电场方向的畴起作用, 对其他方向的偶极子不起作用:

$$G_{++} = \frac{1}{2}\alpha_0(T-T_0)P_{++}^2 + \frac{1}{4}\beta P_{++}^4 + \frac{1}{6}\gamma P_{++}^6 - J_{\text{High}}P_{++}^2 - EP_{++}, \quad (14)$$

式中, J_{High} 表示高温时的耦合强度. 利用式(12)和(13)可以得到极化强度, 其中的取向概率分别由式(8)和(9)求得, 畴的极化强度 P_{++0} 由式(14)的一阶偏导数得到. 此步为图1的放电过程, 极化强度急剧减小.

(3) 低电场降温过程. 保持电场强度同时降温是一个“冷冻极化”的过程, 能够将高温的极化状态保持到低温. 相比于在低温加电场, 有更好的极化效果. 因而在该过程中, 降低温度导致了极化强度增大.

耦合系数 J 本身是温度 T 和 $E_{\max}$ 的函数, 温度越低及 $E_{\max}$ 越大则 J 越大. 降温过程会导致 J 增大; 同时, 由式(8)和(9)可以得到降低温度会增大 $\rho_+(T)$ 和减少 $\rho_-(T)$ 的规律, 使 $\rho_+(T) - \rho_-(T)$ 增大. 因而, 整个过程分为两个阶段: 初始阶段具有类似于电滞回线中处于滞后阶段的特征, 保持初始高温条件下的耦合强度不变. 在温度降低的过程中, 随着偶极子取向概率的变化, 使耦合强度随温度的下降而增大.

(4) 低温增加电场过程. 耦合强度取决于两个因素: 耦合系数 J 与过程相关的正反偶极子概率之差 $(\rho_+(E) - \rho_-(E))$ 的乘积, 即耦合强度为 $J(\rho_+(E) - \rho_-(E))$. 电场增大会导致 $\rho_+(E) - \rho_-(E)$ 增大, 从而使耦合强度增大, 畴的作用增大. 然而, 温度越低, 极化强度的变化越小, 如图1的充电过程.

利用上述4步的原理, 通过耦合强度与净电场方向的偶极子概率, 求解式(5)~(7)和式(11)的吉布斯自由能,

再利用式(12)和(13)可以得到不同温度下的极化强度电滞回线和热循环回线。

2 结果与讨论

当热循环的参量发生变化时, 循环的回线也会发生相应变化, 从而影响热释电能量转换效率. 设铁电体的材料参量一定, 居里温度 $T_c=400$ K. 同时, 忽略温度和电场变化对铁电体热容量的影响, 设为常量. 通过数值模拟, 先了解电场对热释电系数的影响, 再考查温度对热循环的影响效果.

热释电系数是铁电体产生热释电转化的基本指标, 为极化强度对温度的一阶导数 $p_{\text{pyro}} = \Delta P / \Delta T$. 此式的含义是, 当出现温度梯度时会产生极化强度的变化, 由此导致样品加电场的两表面产生感应电荷, 引起外电流而对外放电. 因而, 热释电系数越大, 产生能量转换的效率也会更大.

从起点开始, 每个 P - E 回线由3条曲线组成. 从 $E=0$ 开始增大电场到 E , 形成了第一条曲线, 由于其在回线中心, 为了表示方便, 称之为“中线(central-line)”. 电场反向变化: $E_{\text{max}} \rightarrow 0 \rightarrow -E_{\text{max}}$, 由于极化强度较大, 在回线的上方, 可以称之为“上线(up-line)”. 反之, 电场正向变化: $-E_{\text{max}} \rightarrow 0 \rightarrow E_{\text{max}}$, 由于极化强度相对较小, 处于回线的下方, 可以称之为“下线(down-line)”. 仅考虑第一象限, 存在上、中、下3条线, 且 E_{max} 不同, 回线的大小和形状也不同. 回线的上线与纵坐标的交点为剩余极化强度, 且 E_{max} 越大, 剩余极化强度也越大.

图2展示了所加的最大电场对循环过程的影响. 循环的第一个过程为 E_{max} 升温, 3个不同最大电场的过程用实线表示(箭头线表示方向); 循环的第二个过程为 T_H 温度降低电场(循环的下线), 电场 E_{max} 越低, 极化强度越小, 即曲线越向下. 尽管如此, 不同 E_{max} 的所有过程均与回线的上线重合. 循环的第二个过程为 E_{min} 降温, 设置 $T_L=360$ K及 $T_H=400$ K(T_c)和电场 $E_{\text{min}}=5$ V/cm及 $E_{\text{max}}=15, 25, 35$ V/cm. 用插图绘出了低温 T_L 时3个 E_{max} 作用下的电滞回线上线和下线, 其第一象限的曲线在图中用线段表示, 作为对循环过程的参考. 另外, 图2中的左侧还增加了低温360 K的电滞回线中线, 用短划线表示. 比较图中 $E_{\text{min}}=5$ V/cm的3个过程, $E_{\text{max}}=15$ V/cm的过程与其回线的中线相交于A点, 之后的等温 T_L 过程与回线中线重合; $E_{\text{max}}=35$ V/cm的过程与其回线的中线相交于C点, 之后的等温 T_L 过程与回线上线重合; $E_{\text{max}}=$

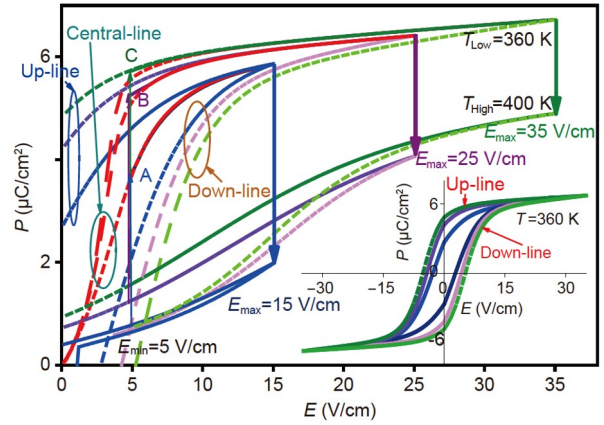


图2 (网络版彩色)最大电场 E_{max} 的大小(15, 25, 35 V/cm)对热释电循环过程的影响. 3个循环过程均用带箭头的实线表示, 设 $T_L=360$ K和 $T_H=400$ K(T_c). 插图为 T_L 时不同 E_{max} 的电滞回线, 显示了回线的上线和下线的变化. 图中的虚线对应插图回线在第一象限的部分. 图左侧的3条短划线分别表示在 $T_L=360$ K分别加3个 E_{max} 电场形成的电滞回线的中线, 与 $E_{\text{min}}=5$ V/cm的3个过程分别交于A、B、C三点, 用于展示循环过程在相关回线中的位置

Figure 2 (Color online) Impacts of magnitude of the maximum electric field E_{max} (15, 25, 35 V/cm) on processes of pyroelectric cycle. Three cycles are represented in solid lines with arrows by setting $T_L=360$ K and $T_H=400$ K(T_c). The inset is hysteresis loops at the T_L with three different E_{max} , showing the changes in upper and bottom lines in the loops. The dashed lines in the figure correspond to the first quadrant of the inset. The three short lines on the left side of figure respectively in the $T_L=360$ K represent the three central lines of the hysteresis loop by the three E_{max} , which intersect with the three process of the $E_{\text{min}}=5$ V/cm respectively to A, B, and C, used to demonstrate the position of the cycling process in the relevant loop

25 V/cm的过程与其回线的中线相交于B点, 之后的等温 T_L 过程从回线中线快速变换到上线. 由此得出结论: E_{max} 越大, 起点值越接近上线, 并随电场的增大而快速地趋向上线.

图2给出了固定一个低电场($E_{\text{min}}=5$ V/cm)和3个高电场($E_{\text{max}}=15, 25, 35$ V/cm)的循环回线, 均用实线及箭头表示. 为了将上述回线与相应的电滞回线比较, 先在循环回线的左侧绘出了3条短线段, 分别从0到A、B、C三点, 它们表示对初始状态的铁电体分别施加3个不同电场产生电滞回线的初始曲线. 其次, 用虚线段标记了低温360 K和高温400 K电滞回线在第一象限的数值模拟结果. 结果表明, 当 $E_{\text{max}}=15$ V/cm时, 循环第4步低温等温加电场的过程基本上与电滞回线的中线重合; 当 $E_{\text{max}}=35$ V/cm时, 循环第4步的过程接近电滞回线的上线; 而 $E_{\text{max}}=25$ V/cm时低温等温加电场的过程起始与接近电滞回线的中线, 电场增大后很快与上线重合. 其结论是: E_{max} 越大, 起点值越接近上线, 并随电场的

增大而快速地趋向上线。

根据图1的循环步骤规律, 图2中循环的第(3)和第(4)步随施加最大电场 $E_{\max}$ 变化的原因是: 如果 $E_{\max}$ 越小, 则电场减小到零时产生的剩余极化强度也越小。如果在高温时剩余极化强度接近零, 则降低温度后剩余极化强度仍然接近零; 如果在高温时的剩余极化强度接近饱和, 则降低温度后的剩余极化强度也接近饱和。两者差异极大, 前者使第(4)步沿中线上升, 而后者使第(4)步沿上线上升。由此可以理解, $E_{\min}=5$ V/cm的极化强度接近几乎为零的剩余极化强度, 循环第(3)步保持电场降温到 T_L 时仍然有着较低的数值。因而可以理解, 在 T_H 温度, 当 $E_{\max}=15$ V/cm时, 在近似为零的极化强度增大电场如同电滞回线的中线变化。而当 $E_{\max}=35$ V/cm时, 在 $E_{\min}=5$ V/cm的极化强度接近电滞回线最大的剩余极化强度, 循环第(3)步保持电场降温到 T_L 时极化强度接近上线, 因而第(4)步电场增大时极化强度几乎沿上线变化。

目前的研究尚未能统一地描述循环中的低温等温过程, 如有研究用近中线的曲线^[19]或回线的下线^[10,21]描述; 还有用回线的上线^[2,22]描述该过程。因此, 本文通过推导模拟出了与所加最大电场相关的奥尔森热循环过程。

基于以上分析, 可以得出温度影响热循环性能的结果。设定居里温度 $T_c=400$ K, 外加最大电场 $E_{\max}=30$ V/cm和最小电场 $E_{\min}=5$ V/cm。最低温度为320 K, 分别考虑低温点远离、接近和等于 T_c 时的热释电转化效率。一次循环过程中, 两个等电场过程和两个等温过程分别用两个图表示。

相对于 $T_c=400$ K, $T_L=320$ K时的状态相当于远离居里温度。对 T_H 温度从350~440 K每隔10 K做一个热循

环, 得到如图3(a), (b)所示的结果。

图3(a)中的曲线显示了两个保持温度的等电场过程, 所有曲线与电滞回线的上线重合: 第(2)步中, T_H 温度越低, 极化强度越大, 变化较平稳; 反之, 温度越高, 极化强度越小, 变化也平稳; T_c 时极化强度随电场的变化最大。第(4)步为 $T_L=320$ K时的等温增加电场, 所有曲线重合。图3(b)中的曲线显示了两个等温过程: 第(1)步的升温过程, 变化到高温部分的极化强度与低温段重合; 而第(3)步保持低电场的降温过程中, T_c 以下的铁电相从温度为400 K开始减小的极化强度与从较低温开始减小的部分重合。然而到顺电相后, 温度越高, 极化强度的下降越大。

图3(c)显示了热循环的效率与 T_H 温度的关系。实际热效率 η 在超过 T_c 的温度420 K时为极大, 原因是外加电场使有效的居里温度上升, 如介电常数谱也会显示介电峰移向高温。标度热效率 η_s 随温度的上升表现为: 在低温时急剧降低, 到了 T_c 附近变化平稳, 高于 T_c 后再次下降。

当低温点 $T_L=360$ K时, 高温点从380 K开始每隔5 K的热循环过程如图4所示。图4(a), (b)的变化规律与图3(a), (b)的变化规律完全相同。图4(c)中, 热效率 η 随温度上升均匀增大, 且在415 K时为极大, 标度热效率增大了1倍以上。

当低温点为居里温度时, 高温端每隔5 K的热循环过程如图5所示。图5(a), (b)的变化规律与图4(a), (b)的变化规律不再相同。由于顺电相的电滞回线为单一曲线, 且极化强度的变化与 T_H 相关, 因而在图5(a)低温点的等电场变化中出现了 T_H 越低, 极化强度在低电场部分越大的现象。图5(b)中的第(3)步中出现了与之对应的变化: 高温端温度越低极化强度相对越大的现象。图

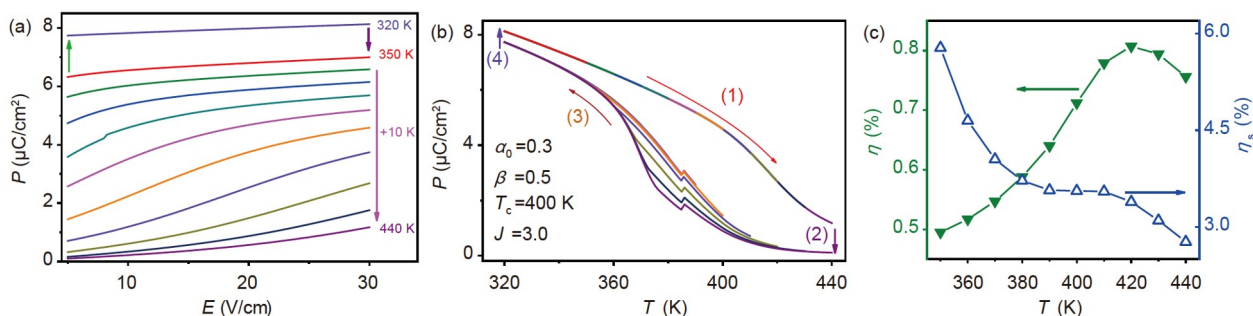


图3 (网络版彩色) $T_L=320$ K及 $T_H=350\sim 440$ K间隔10 K的热释电循环过程. (a) 热循环过程中第(2)和(4)步极化强度的变化; (b) 热循环过程中第(1)和(3)步极化强度的变化; (c) 热效率 η 和标度热效率 η_s 随温度的变化关系

Figure 3 (Color online) Pyroelectric cycle processes at $T_L=320$ K and $T_H=350\sim 440$ K with interval of 10 K. Changes in polarization: (a) At steps (2) and (4); (b) at steps (1) and (3); (c) relations of η and η_s with temperature

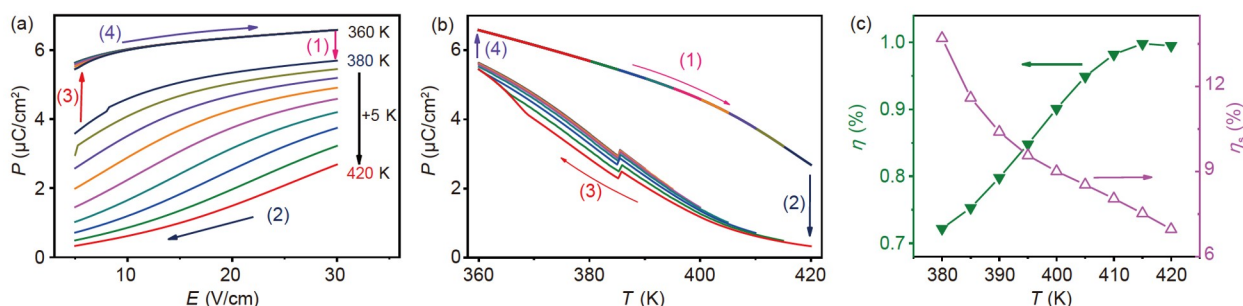


图4 (网络版彩色) $T_L=360$ K及 $T_H=380\sim 420$ K间隔5 K的热释电循环过程. (a) 循环过程中第(2)和(4)步极化强度的变化; (b) 循环过程中第(1)和(3)步极化强度的变化; (c) 循环过程的热效率 η 和标度热效率 η_s

Figure 4 (Color online) Pyroelectric cycle processes at $T_L=360$ K and $T_H=380\sim 420$ K with interval of 5 K. Changes in polarization: (a) At steps (2) and (4); (b) at steps (1) and (3); (c) relations of η and η_s with temperature

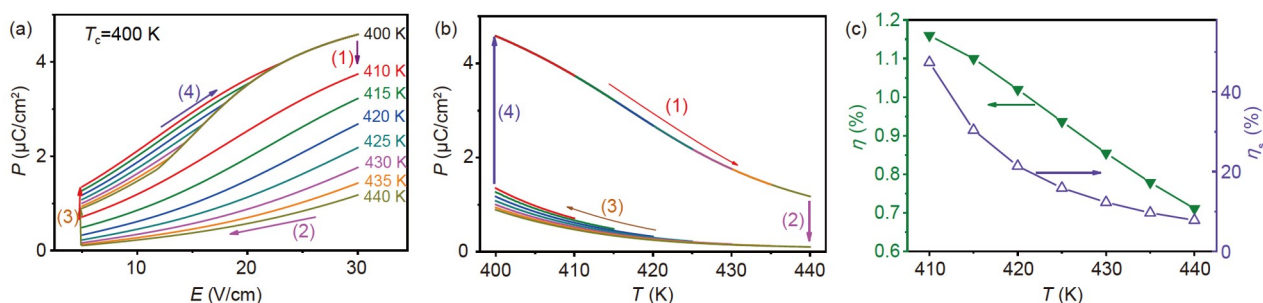


图5 (网络版彩色) $T_L=400$ K及 $T_H=410\sim 440$ K间隔5 K的热释电循环过程. (a) 循环过程中第(2)和(4)步极化强度的变化; (b) 循环过程中第(1)和(3)步极化强度的变化; (c) 循环过程中热效率 η 和标度热效率 η_s 随温度的变化关系

Figure 5 (Color online) Pyroelectric cycle processes at $T_L=400$ K and $T_H=410\sim 440$ K with interval of 5 K. Changes in polarization: (a) At steps (2) and (4); (b) at steps (1) and (3); (c) relations of η and η_s with temperature

5(c)中, 热效率 η 随温度上升而下降, 在410 K时为极大. 标度热效率在相同温度区间有了极大的提升. 整体热释电循环性能有了明显的增强.

由于在热循环过程中热效率 η 是反映热释电转换的标志性指标, 将3个过程中的曲线合在一起比较, 得到了图6的结果. 从低温端点分析, 当 $T_L=320$ K时, 当高温端处于居里温度以上40 K温区时, 转换效率较大; 当 $T_L=360$ K时, 转换效率有了进一步提升, 峰值略向低温端移动, 变化较为平稳; 当 $T_L=400$ K时, 热释电转换效率随温度上升急剧下降. 在最低的温度410 K时为最大.

上述理论结果可以与报道的实验结果作为对比. 在 $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 铁电陶瓷中^[23], 经过 4 kV mm^{-1} 极化后, 样品出现了低温介电峰, 随Zr含量从25%、20%减小到0, 峰温从38、55°C不断增加. 在热释电转化的测试实验中, 当热释电转化的温度范围在低温25°C到高温50°C之间时, 转化效率在Zr含量为25%时最高, 其次是20%, 并随Zr含量的增加依次减小.

由于高温端的50比38°C的介电峰略高, 符合理论预期的最大值; 而55°C及以上的介电峰相当于居里温度高于热释电循环中的高温, 因而热释电转换效率依次下降. 在 $(0.68\text{PMN-}0.32\text{PT})$ 弛豫铁电体中^[10], 居里温度为

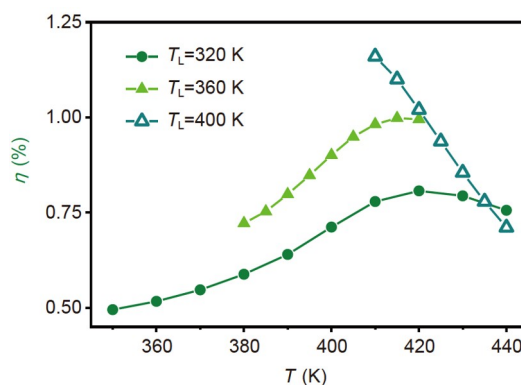


图6 (网络版彩色) T_L 分别为320、360和400 K时, 热效率 η 的比较. 数据源自图3(c), 4(c)和5(c)

Figure 6 (Color online) Comparisons of thermal efficiency η for T_L at 320, 360, and 400 K, respectively. The data are stemmed from Figs. 3(c), 4(c) and 5(c)

125°C, 低温点为25°C, 在高温点从35~115°C变化的热循环过程中, 能量密度表现出随高温点升高而增大及标度效率反之减小的规律, 与理论结果完全一致. 在Si掺杂的HfO₂电容器中^[24], 当Si的比例分别是5.6%(mol)、4.3%(mol)和3.8%(mol)时, 其居里温度从50°C开始依次升高; 当热循环的低温点 T_L 为298 K, 上述3个样品的单位循环能量密度曲线从高到低依次下降, 典型值是在温差为80 K时分别约为4.8、3.2和1.0 J/cm³. 上述3个不同材料的实验结果均与图3(c)中高温点低于400 K的规律相同: 居里温度越接近低温点, 能量收集密度或循环效率越高.

铁电体的极化强度存在如下规律: 居里点附近的极化强度最小, 并随温度的降低逐渐增大; 与此变化相反的是, 在电场作用下, 居里点附近的极化强度随温度的变化率最大, 并随温度的降低其变化率逐渐减小. 而热释电效应反映的是极化强度随温度的变化率, 因而在居里点最大, 导致的热释电温度转换效率也最大, 由此可以理解上述理论结果和实验现象.

热电材料主要研究提高材料的ZT值, 即高的塞贝克系数, 高的电导率与低的导热系数. 在材料的微纳结构、制备方法、量子效应、超晶格和理论研究等方面均进行了长期深入的探索. 热释电能量转化的研究涉及材料与循环, 相比前者在实验和理论研究两个方面均有待加强. 本文研究了在奥尔森循环下铁电体的热释电能量转化, 得到了初步的理论结果, 对今后的实验和应用提供了有益的建议.

在热循环过程中所施加的外电场会消耗能量, 补充能量的方法是当铁电体升温时, 对外输出的电流对电容器充电作为外电场. 即在一个循环过程中, 部分能量作为消耗, 其余能量作为电能储存起来.

由于本文不涉及温度和电场的变化速率, 因而没有考虑热循环的频率对热释电转换功率密度的影响. 实验证实, 热循环的速率对功率密度的影响是: 先增大后减小. 速率过快, 非平衡性的增大导致了热释电转换能量密度的降低.

3 结论

热释电循环的形状与所加电场相关. 在平衡状态下, 高温等温降低电场的过程与电滞回线的上线重合. 低温等温增加电场的过程与所加的最大电场相关: 电场较小时, 等温线与电滞回线的中线重合; 适当增大电场, 则起点位于中线与上线之间, 并随电场的增大而快速地趋向上线; 电场越大, 起点值越接近上线.

热释电循环的效率与低温温度、高温温度和居里温度相关. 当低温温度低于居里温度时, 低温温度越接近居里温度, 以及高温温度越高, 效率越高, 并在温度超过居里温度一定幅度时达到最大. 当高和低的温度接近居里温度时, 有最大的热释电转化效率, 但随高温温度的升高而减小. 无论各种温度如何变化, 标度效率均呈现出随温度升高而减小的规律. 因此, 保持高温温度略高于居里温度会有较高且较为稳定的热释电转换效率.

参考文献

- 1 Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, 321: 1457–1461
- 2 Bowen C R, Taylor J, LeBoulbar E, et al. Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3836–3856
- 3 Olsen R B, Bruno D A, Briscoe J M. Pyroelectric conversion cycles. *J Appl Phys*, 1985, 58: 4709–4716
- 4 Shen M, Hu L, Li L, et al. High pyroelectric response over a broad temperature range in NBT-BZT: SiO₂ composites for energy harvesting. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41: 3379–3386
- 5 He H, Lu X, Hanc E, et al. Advances in lead-free pyroelectric materials: A comprehensive review. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 1494–1516
- 6 Batra A K, Aggarwal M D, Guggilla P, et al. Pyroelectric Materials for Uncooled IR Detectors: Processing, Properties and Applications. NASA Technical Memorandum, NASA/TM-2010-6373, 2010. 1–71
- 7 Aggarwal M D, Batra A K, Guggilla P, et al. Pyroelectric Materials for Uncooled IR Detectors: Processing, Properties, and Applications. NASA NASA/TM, 216373, 2010. 1–81
- 8 Khodayari A, Mohammadi S, Guyomar D. Pyroelectric Energy Harvesting: Fundamentals and Applications. Saarbruecken: VDM Publishing, 2011
- 9 Chen Y, Duan W Y, Li M K, et al. Mechanisms of pyroelectric coefficients in intrinsic mode and electric field enhancement mode for ferroelectrics (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 2112–2119 [陈勇, 段文燕, 黎明轲, 等. 铁电体热释电系数的本征和场致增强模式的机理. 科学通报, 2020, 65: 2112–2119]
- 10 Pandya S, Wilbur J, Kim J, et al. Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films. *Nat Mater*,

- 2018, 17: 432–438
- 11 Wang Q, Bowen C R, Lewis R, et al. Hexagonal boron nitride nanosheets doped pyroelectric ceramic composite for high-performance thermal energy harvesting. *Nano Energy*, 2019, 60: 144–152
- 12 McKinley I M, Kandilian R, Pilon L. Waste heat energy harvesting using the Olsen cycle on $0.945\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.055PbTiO_3 single crystals. *Smart Mater Struct*, 2012, 21: 035015
- 13 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, 20: 025012
- 14 Lee F Y, Ryul Jo H, Lynch C S, et al. Pyroelectric energy conversion using PLZT ceramics and the ferroelectric-ergodic relaxor phase transition. *Smart Mater Struct*, 2013, 22: 025038
- 15 Sebald G, Pruvost S, Guyomar D. Energy harvesting based on Ericsson pyroelectric cycles in a relaxor ferroelectric ceramic. *Smart Mater Struct*, 2007, 17: 015012
- 16 Bhatia B, Cho H, Karthik J, et al. High power density pyroelectric energy conversion in nanometer-thick BaTiO_3 films. *Nanoscale Microscale Thermophys Eng*, 2016, 20: 137–146
- 17 Hanrahan B, Smith A, Bhatia B. Pyroelectrics on purpose: A perspective on generation vs harvesting. *Appl Phys Lett*, 2022, 120: 120503
- 18 Pan R K, Pan Y L, Chen Y, et al. Influence of ferroelectricity and dipole turning on electrocaloric effect (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2020, 50: 037701 [潘瑞琨, 潘一路, 陈勇, 等. 铁电性和偶极子转向对电卡效应的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 037701]
- 19 Olsen R B, Brown D D. High efficiency direct conversion of heat to electrical energy-related pyroelectric measurements. *Ferroelectrics*, 1982, 40: 17–27
- 20 Cao W Q, Chen G L, Chen Y, et al. Polarization energy storage effect of ferroelectrics (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 930–938 [曹万强, 陈甘霖, 陈勇, 等. 铁电体的极化储能效应. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 930–938]
- 21 Bhatia B, Damodaran A R, Cho H, et al. High-frequency thermal-electrical cycles for pyroelectric energy conversion. *J Appl Phys*, 2014, 116: 194509
- 22 Luo L, Jiang X, Zhang Y, et al. Electrocaloric effect and pyroelectric energy harvesting of $(0.94-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 - $x\text{SrTiO}_3$ ceramics. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37: 2803–2812
- 23 Shen M, Li W, Li M Y, et al. High room-temperature pyroelectric property in lead-free BNT-BZT ferroelectric ceramics for thermal energy harvesting. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39: 1810–1818
- 24 Hoffmann M, Schroeder U, Künne C, et al. Ferroelectric phase transitions in nanoscale HfO_2 films enable giant pyroelectric energy conversion and highly efficient supercapacitors. *Nano Energy*, 2015, 18: 154–164

Summary for “铁电体热释电循环的能量转换机理”

Mechanism of energy conversion of ferroelectric in pyroelectric cycle

Wanqiang Cao¹, Meng Shen^{1,2}, Qingfeng Zhang¹, Yong Chen^{1,2*} & Quansheng Guo^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Ministry of Education for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Key Laboratory of Ferro & Piezoelectric Materials and Devices of Hubei Province, Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;

² School of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan 430062, China

* Corresponding authors, E-mail: chenyong@hubu.edu.cn; qguo@hubu.edu.cn

“Waste heat” in the environment can be converted into electric energy by the Seebeck effect of semiconductor and pyroelectric effect of ferroelectrics ascribed to induction effect of polarization by electric field applied, energy conversion originates from the difference of polarization hysteresis electric field (P - E) loops between two different temperatures. Two isothermal processes and two iso-electric field processes form a pyroelectric cycle. By absorbing and releasing heat between two thermal reservoirs, a ferroelectric change its polarization successively so as to convert heat into electricity in a thermal-electric cycle, similar to the Carnot cycle. Output electric energy is the area enclosed by the cycle. For a constant high temperature environment, how to design a ferroelectric with proper Curie temperature and how to set cycling condition to match the temperatures to enlarge the area of a cycle are the two crucial problems. Experiment researches on pyroelectric energy conversion have been performed since the 1960s. The theoretic research was limited on simple expressions due to the difficulty on solving P - E loop.

The P - E loop of ferroelectrics stems from rotation of dipoles and polarization hysteresis. In three-dimensional ferroelectrics, Gibbs free energies in the orientation directions of dipoles change with applied electric field differently, which causes changes in probabilities of dipole in different directions, i.e., rotation effect of dipoles. By introducing a coupling factor in the parallel dipoles the hysteresis effect was solved. The above solutions are extended to pyroelectric cycle to solve the problems referring to two isothermal processes and two iso-electric field processes with different initial condition. By combining the rotation effect and coupling effect that the coupling strength between dipoles is proportional to the rotated dipoles in the field direction during the field increasing process and persists to the same value in the field withdrawing process, mechanisms of polarization hysteresis are derived as several formulae. By editing a software program, numerical simulation method is used by setting values to the parameters to obtain evolution of polarization in the four processes of a cycle.

Simulated result provides path of a cycle, depending on the maximal electric field ($E_{\max}$). For a P - E loop in the first quadrant, there is a middle-curve rises from zero point to the top point of the loop, and an up-curve reduces from the top point to the remnant polarization at the zero field. In a cycle for a large enough $E_{\max}$, the iso-low temperature process passes along the up-curve in the opposite direction, while for a smaller $E_{\max}$, the process starts between the middle-curve and the up-curve and then transforms to the up-curve with the increase in the field because of impact of the small remnant polarization produced by $E_{\max}$.

The efficiency of pyroelectric cycling depends on cycling temperatures relative to Curie temperature and magnitude of the fields. High temperature is set above or below Curie temperature, and low temperature is set much below Curie temperature. Results show that when the low temperature is closer to Curie temperature, and high temperature is slightly higher than Curie temperature, pyroelectric energy conversion efficiency is higher and stable. When the high and low temperatures are close to the Curie temperature, the maximum pyroelectric conversion efficiency is obtained, but it decreases with the increase of the high temperature rapidly. A scaled efficiency, the efficiency relative to the Carnot cycle, decreases with the increase of temperature.

ferroelectrics, energy conversion, pyroelectric cycle, polarization, pyroelectric

doi: [10.1360/TB-2022-0786](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0786)