

УДК 544.032.4

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ В МИКРОСРЕЗЕ БИОКОМПОЗИТА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2023 г. Н. С. Камалова¹*, Н. Н. Матвеев¹, Н. Ю. Евсикова¹, В. И. Лисицын¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова”, Воронеж, Россия

*E-mail: meetvgtu3@vgtu.vrn.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом формализованного моделирования выявлен сложный характер зависимости параметров процесса перестройки микроструктуры биокompозита от градиента температуры. На основе анализа динамики изменения разности потенциалов, формирующейся вдоль толщины микросреза древесины березы, определены параметры процесса поляризации биокompозита для различных градиентов температуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702320, EDN: JSWUNO

Для развития технологий рекуперации энергии актуальной задачей является расширение спектра материалов для возможного преобразования тепловой энергии в электрическую. В настоящее время принцип работы подавляющего большинства устройств для преобразования тепловой энергии в электрическую основан на эффектах Зеебека, Пельтье, Томсона, Ричардсона [1, 2], в которых наличие градиента температуры в структурах разного типа стимулирует перераспределение носителей заряда. Растет число работ, посвященных разработке термополяризационных преобразователей энергии [3–5] и поиску перспективных для этого материалов [6, 7]. Исследования в области альтернативных источников электроэнергии привели к использованию пьезогенераторов электрической энергии для преобразования механической энергии в электрическую [8]. Нам представляется, что в качестве такого материала может использоваться древесина, являющееся природным биокompозитом.

Молекулярные кристаллы целлюлозы — волокнообразующей этого биокompозита обладают пироэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами, при этом коэффициент теплового расширения аморфного наполнителя (лигнина) в десятки раз превышает подобную характеристику для кристаллитов целлюлозы, которые находятся в нескольких кристаллических состояниях [9]. Лигнин в древесной матрице образует с нецеллюлозными углеводами (гемицеллюлозами) общую сетку с помощью валентных связей [10]. Изуче-

ние воздействия на химический состав, структуру и свойства древесины различных агрессивных химических и физических факторов позволяют моделировать строение древесины как взаимопроникновение сеток углеводов и лигнина (см. рис. 1) [11].

Результаты исследований, опубликованные в работах [12–14], подтверждают тот факт, что в тонких срезах природной древесины в неоднородном температурном поле формируется разность потенциалов, величина которой зависит от градиента температуры в исследуемых образцах, и показывают целесообразность рассмотрения возможности использования биокompозита природного происхождения — древесины для создания основы материалов для термопреобразователей энергии. Однако в [12–14] не было учтено влияние на механизм образования разности потенциалов надмолекулярной организации и структуры аморфной части отдельных слоев клеточных стенок матрицы древесины, образованной лигнином и гемицеллюлозами.

В представленной работе впервые предлагается механизм образования разности потенциалов в микросрезах древесины в неоднородном температурном поле с учетом изменений в структуре ее аморфной части и показаны результаты измерения разности потенциалов в микросрезах древесины березы при различных градиентах температуры вдоль толщины образцов.

В специально разработанной экспериментальной установке микросрез древесины березы (толщиной $h \sim 100$ мкм) помещался между мас-

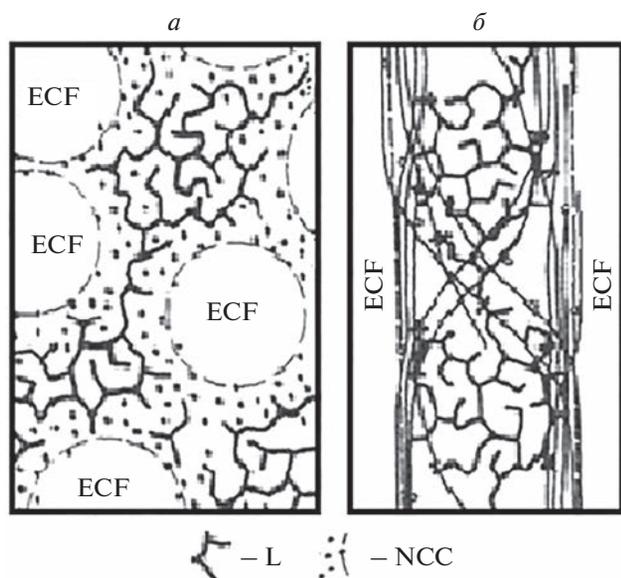


Рис. 1. Схема строения древесинного вещества вторичной оболочки клеточных стенок древесины березы: поперечный срез (*a*); продольный срез (*b*). Условные обозначения: ECF – элементарные фибриллы целлюлозы; L – лигнин; NCC – нецеллюлозные углеводы (гемицеллюлозы).

сивными электродами плоского конденсатора измерительной ячейки [12]. Нижний электрод нагревался с постоянной скоростью. Вследствие низкой по сравнению с металлами теплопроводности древесины в образце возникло неоднородное температурное поле, градиент температуры которого регулировался изменением скорости нагрева нижнего электрода (β , $\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$). Эксперименты выявили нелинейный характер динамики разности потенциалов (результаты измерений показаны на рис. 2 маркерами четырех цветов, соответствующих разным скоростям нагрева нижнего электрода β), что объясняется наличием в биокомпозите кристаллической составляющей целлюлозы и стеклообразного лигнина, имеющих различные реологические характеристики.

Моделирование механизма формирования разности потенциалов следует основывать на базовом предположении, что термополяризация биокомпозита в неоднородном температурном поле обусловлена несколькими ориентационными процессами гетерозарядов [12–14]. К этим процессам относятся:

1) пьезоэлектрический и пироэлектрический эффекты в кристаллитах целлюлозы вследствие теплового расширения лигнина и постоянного градиента температуры вдоль толщины микро-среза;

2) ориентационная поляризация кинетических фрагментов лингоуглеводной матрицы в

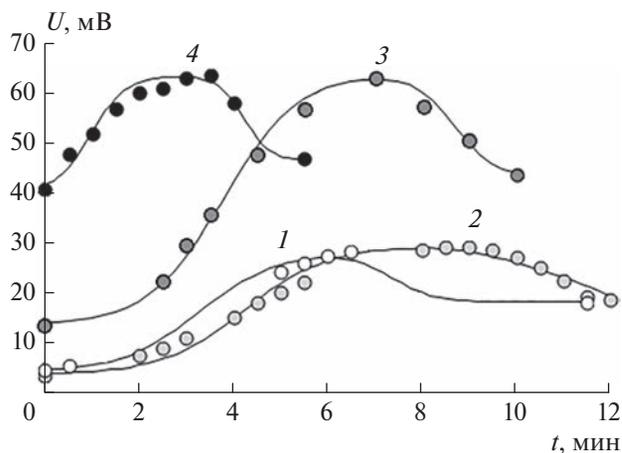


Рис. 2. Данные измерений (○) и результаты вычислительного эксперимента (—) разности потенциалов, возникающей в образцах древесины с активным формированием сетки узлов зацепления при различных скоростях нагревания нижнего электрода: 1 – $\beta = (0.45 \pm 0.03) \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$; 2 – $\beta = (0.52 \pm 0.03) \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$; 3 – $\beta = (3.5 \pm 0.1) \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$; 4 – $\beta = (4.1 \pm 0.7) \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

возникающем электрическом поле термического происхождения;

3) формирование узлов зацепления в лингоуглеводной матрице, “замораживающей” подвижность кинетических фрагментов.

Комплексный характер рассматриваемого эффекта требует использования средств формализованного моделирования для выявления механизмов формирования разности потенциалов в древесине в неоднородном температурном поле. Поскольку рассматриваемая система является частично самоорганизующейся, целесообразно моделировать динамику процесса в рамках неравновесной термодинамики.

В рамках такого подхода модельные соотношения для процессов 2) и 3) следует формировать, анализируя изменение энтропии S_i с использованием соотношения Больцмана $S_i = k_B \ln W_i$ ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$), где логарифм термодинамической вероятности W_i определим соотношением

$$\ln W_i = \theta_i \left(\ln \frac{\Delta N_i}{N_i^*} - \ln \frac{N_i^* - \Delta N_i}{N_i^*} \right), \quad (1)$$

где i – порядковый номер процесса, ΔN_i – увеличение количества поляризованных кинетических фрагментов ($i = 2$) или узлов зацепления ($i = 3$), N_i^* – их максимально возможное количество в условиях проведения эксперимента. Параметр θ_i характеризует количество термодинамических состояний групп макромолекул в поляризованной фазе или в сетке узлов зацепления. обосно-

Таблица 1. Результаты моделирования динамики формирования разности потенциалов в образцах древесины березы в неоднородном температурном поле

β , К · мин ⁻¹	ME	ε , %	τ_2 , мин	U_{02} , мВ	η_2	τ_3 , мин	U_{03} , мВ	η_3	U , мВ	τ , мин
0.45 ± 0.03	0.992	5.56	0.833	0.41	0.042	0.440	0.41	0.1	18.5	1.27
0.52 ± 0.03	0.971	5.8	0.909	0.2	0.039	0.540	0.4	0.435	27.4	1.45
3.5 ± 0.1	0.992	2.9	0.769	0.4	0.020	0.440	0.4	0.048	43.0	1.21
4.1 ± 0.7	0.922	17.1	0.370	0.2	0.043	0.280	0.2	0.059	46.5	0.65

вание соотношения (1) базируется на том факте, что в процессе ориентационного упорядочения в текущий момент времени дипольный момент кинетических фрагментов, может быть, либо отличен от нуля, либо нет. С учетом соотношения (1) для изменения энтропии, вследствие ориентационной поляризации кинетических фрагментов макромолекул линго-углеводной матрицы образца, площадь поверхности которого σ , в неоднородном температурном поле с градиентом $\Delta T/h$ и теплопроводностью λ , можно записать

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= k_B \frac{1}{W_2} \frac{dW_2}{dt} \\ &= \frac{k_B \theta_2 N_2^*}{\Delta N_2 (N_2^* - \Delta N_2)} \frac{d(\Delta N_2)}{dt} = \frac{\lambda \sigma \Delta T}{hT}, \end{aligned} \quad (2)$$

где T – температура окружающей среды. После некоторых преобразований соотношение (2) можно преобразовать к виду:

$$\frac{d(\Delta N_2)}{\Delta N_2 (1 - \eta_2 \Delta N_2)} = \alpha_2 dt, \quad (3)$$

где $\eta_2 = 1/N_2^*$; $\alpha_2 = \lambda \sigma \Delta T / (k_B T \theta_2)$ имеет размерность, обратную времени, и определяется процессами самоорганизации в условиях эксперимента. Дифференциальное уравнение (3) имеет аналитическое решение с начальным условием: $\Delta N_2 = \Delta N_{02}$ при $t = 0$ (ΔN_{02} – число кинетических фрагментов, ориентированных в момент начала формирования термоэлектрической фазы в образце).

Для относительного изменения числа узлов зацепления ΔN_3 можно по аналогии получить

$$\frac{d(\Delta N_3)}{\Delta N_3 (1 - \eta_3 \Delta N_3)} = \alpha_3 dt, \quad (4)$$

где параметр $\alpha_3 = 1/\tau_3$ определяется длительностью процессов формирования узлов зацепления τ_3 , а η_3 – долей узлов зацепления на начальный момент процесса формирования физической сетки. Поскольку величина поляризованности прямо пропорциональна числу ориентированных кинетических фрагментов, а образование узлов зацепления уменьшает их количество, то в приближении плоского конденсатора [14] с учетом

аналитических решений уравнений (3) и (4) получаем соотношение для оценки разности потенциалов U_s , возникающей в образце древесины в неоднородном температурном поле:

$$\begin{aligned} U_s &= U_1 + \frac{U_{02} \exp(\alpha_2 t)}{1 + \eta_2 (\exp(\alpha_2 t) - 1)} - \\ &- \frac{U_{03} \exp(\alpha_3 (t - t_0))}{1 + \eta_3 (\exp(\alpha_3 (t - t_0)) - 1)}, \end{aligned} \quad (5)$$

где U_1 – разность потенциалов, формируемая пьезоэлектрическим и пироэлектрическим откликом; параметр U_{02} зависит от доли кинетических фрагментов макромолекул целлюлозы, упорядоченных в момент формирования U_1 ; U_{03} определяется возникновением в момент времени t_0 узлов зацепления.

Соотношение (5) является базовым для вычислительного эксперимента по определению параметров U_1 , U_{02} , U_{03} , τ_2 , η_2 , τ_3 и η_3 , которое осуществлялось с помощью критерия эффективности Нэша-Сатклиффа (ME) по результатам экспериментальных исследований [15]

$$ME = 1 - \frac{\sum_n (U(t)_n^{\text{emp}} - U(t)_n)^2}{\sum_n (U(t)_n^{\text{emp}} - U(t)_{\text{mean}})^2}, \quad (6)$$

где $U(t)_n^{\text{emp}}$ – данные измерений разности потенциалов в образце; $U(t)_n$ – результаты вычислительного эксперимента по соотношению (5); $U(t)_{\text{mean}}$ – среднее значение $U(t)_n^{\text{emp}}$. Идентификация параметров осуществлялась при условии максимума критерия ME [15].

В табл. 1 приведены параметры модели, полученные в результате вычислительного эксперимента, и максимальная величина критерия $ME \geq 0.9$, что свидетельствует о достаточно высоком уровне приближения модели к результатам, наблюдаемым в эксперименте. Выяснилось, что основной вклад в величину ME вносит ошибка измерения скорости изменения температуры (ε , %) (табл. 1).

На рис. 3а показана зависимость формируемой в образцах древесины березы при $t \rightarrow \infty$ разности потенциалов U от скорости нагревания

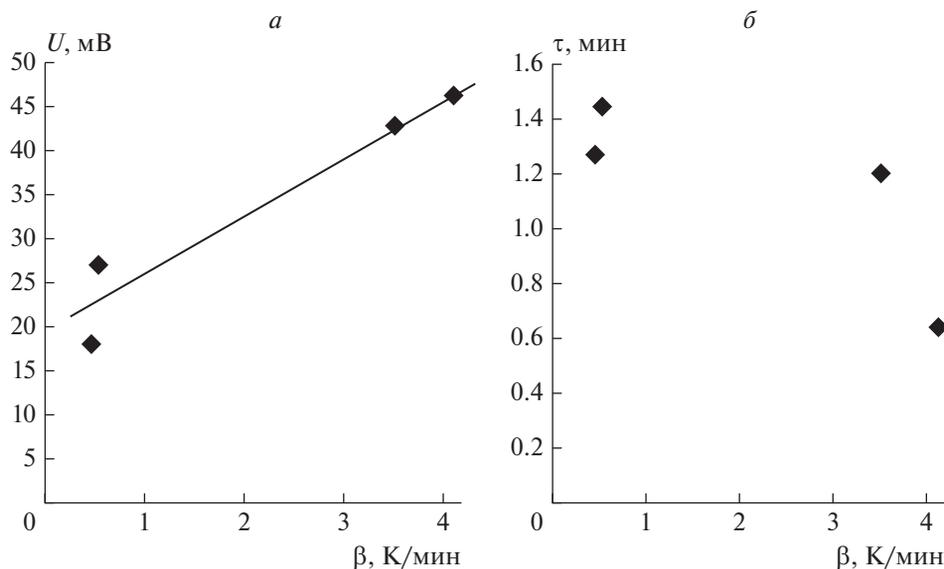


Рис. 3. Результаты анализа данных вычислительного эксперимента: разность потенциалов, формируемая в образце при различных скоростях нагревания нижнего электрода (а); длительность процесса формирования разности потенциалов в образце при различных скоростях нагревания нижнего электрода (б).

нижнего электрода β , которая определяется соотношением

$$U = U_1 + \frac{U_{02}}{\eta_{02}} - \frac{U_{03}}{\eta_{03}}. \quad (7)$$

Из рис. 3а видно, что зависимость разности потенциалов $U(\beta)$ и, следовательно, от градиента температуры в образце имеет практически линейный характер, как у известных термоэлектрических материалов [2].

На рис. 3б приведена зависимость длительности процесса формирования разности потенциалов в образцах τ от скорости нагревания нижнего электрода, показывающая, что τ нелинейно убывает с увеличением β .

Таким образом, результаты вычислительного эксперимента показали, что величина разности потенциалов, формируемой вдоль толщины образцов, изготовленных из поперечных микросрезов древесины березы влажностью не более 8%, в неоднородном температурном поле практически линейно возрастает при увеличении градиента температуры. Кроме того, сочетание вычислительного эксперимента и данных экспериментальных измерений позволяет определять параметры, характеризующие перестройку микроструктуры биокомпозита, стимулированную воздействием окружающей среды.

Исследование выполнено в рамках темы государственного задания Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестаковский П. // Новые технологии. 2010. № 12. С. 131.
2. Грднев С.А., Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Шуваев А.С. // Альтерн. энерг. и экология. 2013. № 01/2(118). С. 117.
3. Kumar A., Vaish R., Kumar S. et al. // Energy Technol. 2018. V. 6. No. 5. P. 943.
4. Ryu H., Kim S.-W. // Small. 2021. V. 17. No. 9. Art. No. 1903469.
5. Zhang D., Wu H., Bowen C.R., Yang Y. // Small. 2021. V. 17. No. 51. Art. No. 2103960.
6. Солнышкин А.В., Сергеева О.Н., Шустова О.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 9. С. 7; Solnyshkin A.V., Sergeeva O.N., Shustova O.A. et al. // Techn. Phys. Lett. 2021. V. 47. No. 6. P. 466.
7. Popravko N.G., Sidorkin A.S., Korotkov L.N. et al. // Ferroelectrics. 2022. V. 591. No. 1. P. 100.
8. Чуприн А., Гаврилов Р., Генералов С., Никуфоров С. // Наноиндустрия. 2016. № 2(64). С. 48.
9. Баженов В.А. Пьезоэлектрические свойства древесины. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
10. Эриньи П.П. // Химия древесины. 1977. № 1. С. 8.
11. Erins P., Cinite V., Jakobsons M., Gravitis J. // Appl. Polym. Symp. 1976. No. 26. P. 1117.
12. Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Пласт. массы. 2022. Т. 1. № 1–2. С. 34.
13. Matveev N.N., Nguyen H.T., Kamalova N.S. et al. // St. Petersburg Polytech. State Univer. J. Phys. Math. 2018. V. 11. No. 3. P. 9.
14. Matveev N.N., Kamalova N.S., Evisikova N.Yu. et al. // Ferroelectrics. 2018. V. 536. No. 1. P. 187.
15. Nash J.E., Sutcliffe J.V. // J. Hydrology. 1970. V. 10. No. 3. P. 282.

**Dynamics of potential difference changes
in a biocomposite microsection for different temperature gradients**

N. S. Kamalova^a, *, N. N. Matveev^a, N. Yu. Evsikova^a, V. I. Lisitsyn^a

^aVoronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, 394087 Russia

**e-mail: meetvgltu3@vglta.vrn.ru*

The method of formalized modeling revealed the complex nature of the dependence of the parameters of the process of rearrangement of the biocomposite microstructure on the temperature gradient. Based on the analysis of the dynamics of changes in the potential difference formed along the thickness of the birch wood microcut, the parameters of the biocomposite polarization process for various temperature gradients have determined.