



环球同此凉热——纳米工程和热物理专题编者按

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 70, 230102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.230102

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.230102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

专题: 纳米工程和热物理

环球同此凉热——纳米工程和热物理专题编者按

DOI: [10.7498/aps.70.230102](https://doi.org/10.7498/aps.70.230102)

从燧人氏钻木取火开始, 人类文明的发展就和“热能”息息相关. 现代科技史上, 瓦特改良的蒸汽机奠定了工业革命. 1822 年, 傅里叶提出导热定律和传热方程的数学解法, 由此发展的傅里叶变换广泛应用在诸如音频、图像处理等众多领域. 到了 20 世纪初, 普朗克关于黑体辐射的研究成为量子力学的开端. 2020 年开始的新冠病毒疫情之后, 利用高温杀灭空气中的病毒也获得不少关注.

作为一个历久弥新的学科, 在科技发展日新月异的今天, 关于热的基础研究和前沿应用也在不断推进. 2005 年, 《科学》杂志在创刊 125 周年之际提出的 125 个科学前沿问题中, 就包括地球这个巨系统的热能平衡问题: “温室效应会使地球温度上升多高?” 2021 年, 日裔美籍科学家真锅淑郎和德国科学家克劳斯·哈塞尔曼因“建立地球气候的物理模型、量化其可变性并可靠地预测全球变暖”的相关研究获得诺贝尔物理学奖. 同年, 上海交通大学携手《科学》杂志再次提出了 125 个科学新问题, 特别关注了“物质传热的极限是什么?” 这个热物理的基础问题. 可以预见, 对于热物理深层机理的研究必将引发新的技术革新.

在电力紧缺的今天, 全球约 60% 的能源都以废热的形式白白浪费. 从这个角度来讲, 热物理的进展对于我国最近强调的“碳达峰、碳中和”至关重要. 根据这一战略目标, 我国力争于 2030 年二氧化碳排放达到峰值, 2060 年实现碳中和. “双碳”目标与我国建成社会主义现代化强国的第二个百年奋斗目标相呼应. “十四五”作为“双碳”目标提出后的第一个五年规划期, 也是实现“双碳”目标的关键期和窗口期. 要实现这一伟大目标, 必须以能源科技创新为先导.

而在利用的和废弃的能源中, 占比最大的都是热能. 关于热能的研究涉及材料、电子器件、生物、能源等诸多学科, 纳米工程的引入为热物理的进展注入了新的活力. 除了废热回收, 微纳米电子器件、电池中的过热问题会直接影响其性能和使用寿命, 成为 5G、量子计算、芯片、电动汽车等国家战略技术领域目前的研究热点. 作为工程应用的基础, 我们对于热物理、尤其是纳米工程中热物理的认知还是远远不够的. 因此, 物理、工程、材料、电子等多学科的交叉研究将在上述新兴领域大有用武之地.

鉴于纳米关键热物理问题研究的挑战性与紧迫性, 《物理学报》特组织本专题, 并邀请国内外活跃在相关领域前沿的中青年专家撰稿, 从多个角度、跨学科、深入浅出地介绍最新热点研究成果并探讨基础科学和工程应用中的问题, 包括仿生辐射制冷、导热智能材料及应用、纳米相变材料与储热、量子技术需要的稀释制冷机、固体锂电池热管理、第三代半导体和芯片热管理、声子弱耦合与热输运和热调控等.

在此, 我们乐于和读者分享这些热物理的前沿进展, 也希望这些工作在不久的将来会深刻地影响人类的生活.

(客座编辑: 郝磐 亚利桑那大学; 杨诺 华中科技大学)

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Preface to the special topic: Nano engineering and thermophysics

DOI: [10.7498/aps.70.230102](https://doi.org/10.7498/aps.70.230102)



稀释制冷机及其中的热交换问题

付柏山 廖奕 周俊

Dilution refrigerator and its heat transfer problems

Fu Bai-Shan Liao Yi Zhou Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 230202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211760

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211760>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

专题: 纳米工程和热物理

稀释制冷机及其中的热交换问题*

付柏山¹⁾ 廖奕¹⁾ 周俊^{2)†}

1) (南方科技大学量子科学与工程研究院, 深圳 518055)

2) (南京师范大学物理科学与技术学院, 量子输运与热能科学中心, 南京 210023)

(2021 年 9 月 21 日收到; 2021 年 10 月 9 日收到修改稿)

在低温物理和量子信息科学等学科的研究中, 持续保持稳定的 mK 级低温是至关重要的. 稀释制冷机是用来获得极低温的制冷装置, 它利用了超流态 ^4He 与其同位素 ^3He 的混合溶液在超低温下的相分离效应. 热交换器的性能是决定连续循环工作制冷机性能的关键因素. 在极低温下, 氦与金属之间存在巨大的界面热阻(即卡皮查热阻), 利用多孔的烧结金属颗粒来提高接触面积, 可以有效地解决热交换问题. 因此, 研究极低温下金属颗粒与液氦之间的热交换, 并以此为指导研制高性能的银粉烧结换热器具有重要的应用价值.

关键词: 稀释制冷机, 界面热阻, 换热器**PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc**DOI:** 10.7498/aps.70.20211760

1 引言

很多前沿的科学研究工作需要极低温条件下进行, 因此研制能获得极低温的制冷设备是非常重要的. 稀释制冷机是可以连续稳定工作的一种制冷设备, 它为极端环境的物理实验研究提供了可靠的支撑, 特别是在当今迅速发展的量子科学(如量子超导计算、量子输运、量子传感、量子材料)以及航空航天、医疗、天文等领域发挥着重要的作用. 在极低温下, 液氦具有很多量子特性, 例如超流动性和极高的热导率. 特别地, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 混合液在一定条件下会发生分相, London^[1] 根据这一现象提出了分相制冷原理, 1965 年 Das 等根据这一理论制成了 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 稀释制冷机, 目前的稀释制冷机最低可达到大约 2 mK 的低温^[2]. 稀释制冷机经历了从间歇式制冷到连续式制冷的发展过程^[3,4]. 早期的稀释制冷机, 按照有无制冷剂可分为“湿式”和“干式”两种, 湿式是利用液氮及液氦来提供预冷, 干式则是利用机械制冷机来提供预冷^[5].

2 稀释制冷机

稀释制冷机的工作原理是以 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 溶液的相图为基础的, 如图 1 所示. 图中 $X = n_3/(n_3+n_4)$ 是 ^3He 的浓度, n_3 和 n_4 分别是溶液中 ^3He 和 ^4He 的克分子数. 以一定比例混合的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 气体经过预冷后, ^4He 气体首先液化, 在温度低于 3.19 K 时 (1 atm, 1 atm = 1.01×10^5 Pa) ^3He 也被液化, 进一步降温至 2.17 K 后出现超流态液氦. 当温度低于临界温度 $T_c = 0.87$ K 时, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的混合液将出现分相, 密度较小的 ^3He 浓相会浮在上层, 而密度相对较大的 ^3He 稀相会沉到下层. 值得注意的是, 在温度降至接近 0 K 时, 浓相中的 X 可以接近 100%, 但稀相中的 X 却不是 0, 而是 6.4%. 出现这一有限浓度的原因是 ^3He 原子和超流 ^4He 的结合能要比纯 ^3He 液体的结合能更低. 稀释制冷机的工作温度即在两相区(即图 1 中横虚线所示), 对给定工作温度, 稀相的浓度为 X_1 , 浓相的浓度为 X_2 .

稀释制冷机的核心部分主要由蒸馏室、连续换热器、中间冷板、银粉烧结换热器以及混合室等

* 国家自然科学基金重大项目(批准号: 11890703)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhounjunzhou@njnu.edu.cn

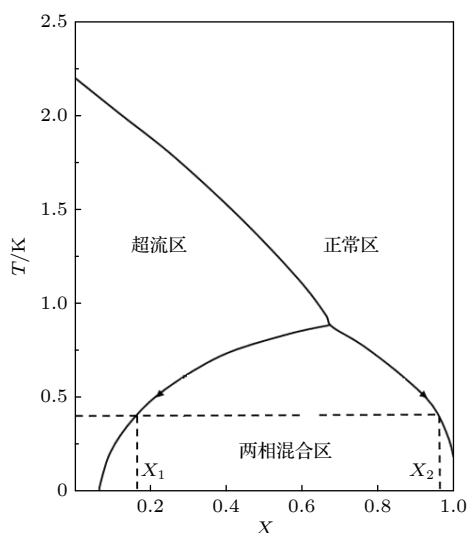


图 1 ^3He - ^4He 溶液相图, X 为 ^3He 的浓度

Fig. 1. Phase diagram of ^3He - ^4He solution, where X is the concentration of ^3He .

组成, 此外还包括真空腔、保持连续工作的抽吸循环气体处理系统, 如图 2 所示. 混合室下面稀相部分是与蒸馏室相通的, 在外部抽吸泵的作用下, 由于 ^3He 与 ^4He 饱和蒸气压的不同, 大量 ^3He 将被抽走. 与此同时, 在渗透压的作用下, 为了维持 ^3He 的浓度平衡, 混合室中的 ^3He 原子不断进入蒸馏室, 进一步破坏了两相分界面之间的动态平衡. 为了维持平衡, ^3He 原子从周围环境中吸收热量, 提高自身的能量, 从低焓值的浓相进入到高焓值的稀相, 从而完成从环境吸热降温的目的. 被蒸馏室上面的抽吸泵抽走的气体 (主要是 ^3He) 在过滤液氮阱中净化或增压再送回到稀释制冷机中, 通过换热器的降温又补充入混合室上面 ^3He 浓相中. 于是 ^3He 蒸气在蒸馏室上面不断被抽走, 经过换热冷却被送回混合室, 之后越过两相界面进入稀相, 最后在渗透压的作用下回流到蒸馏室的底部液体中, 至此完成整个稀释制冷机的工作循环 (如图 2 所示). 为了让稀释制冷机可靠地工作, 须要精准调控蒸馏室的温度和整个循环过程的混气流量. 稀释制冷机的制冷量 Q 主要由循环流量 n 与混合室冷板温度 T 决定, 其表达式为

$$Q = 84nT^2. \quad (1)$$

(1) 式表明制冷量与循环流量成正比, 但提高循环流量会导致大流量的室温混合气体被送回进入制冷机, 加大了制冷机的换热器的设计难度. 因此, 制冷机的设计需要合理地平衡制冷量和混合室温

度这两个重要参数, 仅强调一个指标对稀释制冷机都是不合理的.

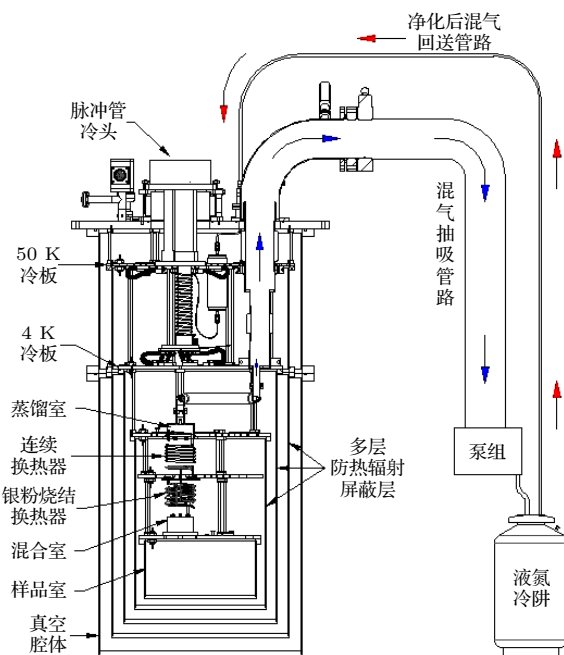


图 2 稀释制冷机原理图, 箭头方向表示 ^3He 流动方向

Fig. 2. Schematic diagram of dilution refrigerator (direction of arrows represent the flow direction of ^3He).

3 银粉烧结换热器

稀释制冷机的实物照片如图 3 所示, 其核心换热器是应用于极低温区的银粉烧结换热器, 其性能将决定制冷机能获得的最低温度. 众所周知, 当两种温度不同的物质接触时, 热量会从高温物质流向低温物质, 热流密度 (J) 的大小正比于温差 (ΔT):

$$J = \frac{\Delta T}{R_K}, \quad (2)$$

其中系数 R_K 称为界面热阻, 也被称为卡皮查热阻, 以此纪念前苏联著名低温物理学家 P. L. Kapitza, 它是单位温差下单位时间内通过单位面积的热量. 近年来, 关于界面热阻的研究取得了极大的进展^[6-11]. 稀释制冷机的工作温度在 1 K 以下, 此时实验测量和声学不匹配模型 (acoustic mismatch model, AMM) 都表明 R_K 大致正比于 T^3 , 也就是说随着温度的降低, 热阻会变得非常大^[12], 从而导致常规换热器在极低温下无法使用. 人们通过烧结金属颗粒的方法, 将金属与液氦的接触面积提高了几个数量级, 例如百纳米直径颗粒的比表面积可以达到 $10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (或 $1 \text{ m}^2/\text{g}$). 银是所有金属中导电性和

导热性最好的金属之一, 银的熔点低密度大, 比其他金属更易烧结, 所以目前普遍采用的是烧结银粉换热器^[13], 实物如图 3 所示. 用直径为数百纳米的银颗粒进行烧结, 烧结物内分布有众多的孔隙, 尺寸一般在微米或者亚微米级别, 目前尚无有效的检测方法. 考虑到³He 原子必须通过狭窄的连接通道在相邻的孔隙之间运动, 多孔结构形成的孔洞和通道的大小也是需要考虑的重要因素. 为了使热交换面积较大并且流动阻力较小, 需要寻找最佳的烧结结构.



图 3 超低温稀释制冷机系统及其关键换热部件: 连续换热器和银粉烧结换热器 (图片由南方科技大学量子科学与工程研究院提供)

Fig. 3. Ultra-low temperature dilution refrigerator system and its key components: Continuous heat exchanger and sintered Ag powder heat exchanger. (Image courtesy of Institute for Quantum Science and Engineering, Southern University of Science and Technology).

从理论的角度看, 烧结银粉换热器中除了比表面积的增加以外, 还涉及传热机理的变化. 当温度降低至 1 K 以下, ³He 会从普通液体逐渐转变成费米液体^[14], 常用的声学不匹配模型并不适用, 需要考虑³He 液体的量子效应, 因此必须采用朗道费米液体理论. 实验测量发现, 当温度低于 10 mK 时, 纯³He 液体与烧结银颗粒之间的界面热阻会显著降低^[15](如图 4 所示), 而且温度依赖关系会显著偏离 T^{-3} 关系, 这对提升换热器的效能是有利的. 这一转变的主要原因是烧结后互连接金属颗粒发生弹性形变时会产生低能振动模式, 即软声子模式, 该模式和³He 准粒子的相互作用会提供额外的界面导热通道^[16]. 除此以外, 银颗粒在制备过程中

往往会受到污染, 表面的局域磁性杂质 (如各种形式的氧原子和氧离子) 会和³He 的核自旋发生自旋-自旋耦合, 该耦合效应可以提供另一个导热通道. 界面热阻的磁场依赖实验已经证实了该磁性导热通道的存在^[17,18].

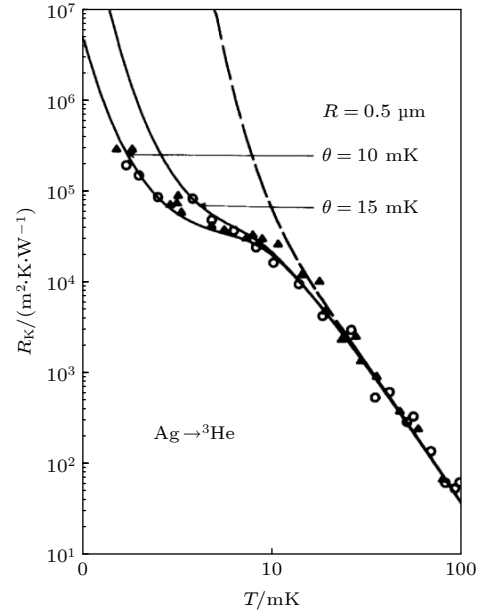


图 4 金属纳米颗粒与³He 液体之间的界面热阻. 圆点为实验值, 虚线为单金属颗粒计算值, 实线为考虑烧结颗粒中软声子模式后的计算值, 摘自文献^[16]

Fig. 4. Interfacial thermal resistance between metal nanoparticles and liquid ³He. The dot is the experimental value, the dashed line is the calculated value of single metal particles, and the solid line is the calculated value after considering the soft phonon mode in the sintered particles, which is extracted from the Ref. ^[16].

4 结 论

本文简要介绍了可以稳定维持极低温环境的稀释制冷机的工作原理和低温下使用的银粉烧结换热器中的热交换问题. 在稀释制冷机热交换器中, 烧结金属颗粒和³He 准粒子的热交换是至关重要的, 因此换热器性能直接决定了稀释制冷机所能达到的最低温度. 目前除了³He 与换热器的性能问题之外, 稀释制冷技术中的³He 冷循环也是一个挑战. 同时昂贵的³He 以及整个制冷系统体积的庞大, 限制了它们的广泛应用.

感谢日本北海道大学 Tsuneyoshi Nakayama 教授, 同济大学徐象繁教授、陈杰教授, 南京师范大学黄丹、武晓敏.

参考文献

- [1] London H 1951 *Proc. Int. Conf. on Low Temperature Physics* Oxford, UK, August 22–28, 1951 p157
- [2] Cao H 2021 *J. Low Temp. Phys.* **204** 175
- [3] Yan S S 1975 *Physics* **2** 111 (in Chinese) [阎守胜 1975 物理 **2** 111]
- [4] Wheatley J C 1968 *Am. J. Phys.* **36** 181
- [5] Zheng M W, Wei L J, Quan J, Lin P, Liang J T, Zhao M G 2020 *Low Temp. Phys. Lett.* **4** 211 (in Chinese) [郑茂文, 卫铃佼, 全加, 林鹏, 梁惊涛, 赵密广 2020 低温物理学报 **4** 211]
- [6] Deng C, Huang Y, An M, Yang N 2021 *Mater. Today Phys.* **16** 100305
- [7] Deng S, Xiao C, Yuan J, Ma D, Li J, Yang N, He H 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 101603
- [8] Xu D, Hanus R, Xiao Y, Wang S, Snyder G J, Hao Q 2018 *Mater. Today Phys.* **6** 53
- [9] Wang S, Xu D, Gurusathan R, Snyder G J, Hao Q 2020 *J. Materomics* **6** 248
- [10] Huang Y, Feng W, Yu X, Deng C, Yang N 2020 *Chin. Phys. B* **29** 126303
- [11] Xu Y, Wang X, Hao Q 2021 *Compos. Commun.* **24** 100617
- [12] Swartz E T, Pohl R O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 605
- [13] Frossati G, Godfrin H, Hebral B, Schumacher G, Thoulouze D 1978 *Proceedings of the Ultralow Temperatures Symposium* (Tokyo: Physical Society of Japan)
- [14] Cao L Z, Yan S S, Chen Z J 1999 *Cryogenics* (Hefei: Press of University of Science and Technology of China) p89 (in Chinese) [曹烈兆, 阎守胜, 陈兆甲 1999 低温物理学 (合肥: 中国科技大学出版社) 第89页]
- [15] Nakayama T 1989 *Prog. Low Temp. Phys.* **12** 115
- [16] Nishiguchi N, Nakayama T 1983 *Solid State Commun.* **45** 877
- [17] Osheroff D D, Richard R C 1983 *Phys. Rev. Lett.* **54** 1178
- [18] Hu Y, Stecher G J, Gramila T J, Richard R C 1996 *Phys. Rev. B* **54** R9639

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Dilution refrigerator and its heat transfer problems*

Fu Bai-Shan¹⁾ Liao Yi¹⁾ Zhou Jun^{2)†}¹⁾ (Institute for Quantum Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)²⁾ (Center for Quantum Transport and Thermal Energy Science, School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(Received 21 September 2021; revised manuscript received 9 October 2021)

Abstract

In the research of cryogenic physics and quantum information science, it is essential to maintain a steady low temperature of millikelvin regime continuously. Dilution refrigerator is a widely used refrigeration device to achieve extremely low temperature. It utilizes the phase separation effect of superfluid ^4He and its isotope ^3He mixed solution at ultra-low temperatures. The performance of heat exchanger is the key factor to determine the performance of continuous cycle refrigerating machine. At extremely low temperatures, there appears a huge interfacial thermal resistance between helium and metal (Kapitza resistance), and the problem of heat exchange can be effectively solved by using the porous sintered metal particles to increase the contact area. Therefore, it is of significance to study the heat exchange between metal particles and liquid helium at extremely low temperature and to develop the relevant high-performance sintered Ag powder heat exchanger.

Keywords: dilution refrigerator, interfacial thermal resistance, heat exchanger**PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc**DOI:** 10.7498/aps.70.20211760

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11890703).

† Corresponding author. E-mail: zhoujunzhou@njnu.edu.cn



第三代半导体材料及器件中的热科学和工程问题

程哲

Thermal science and engineering in third-generation semiconductor materials and devices

Cheng Zhe

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 70, 236502 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211662

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211662>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

专题: 纳米工程和热物理

第三代半导体材料及器件中的热科学和工程问题

程哲[†]

(伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校材料科学和工程系, 伊利诺伊 61801)

(2021 年 9 月 7 日收到; 2021 年 10 月 13 日收到修改稿)

简单回顾了半导体材料的发展历史, 并以基于氮化镓的高电子迁移率晶体管为例, 介绍了第三代半导体器件的产热机制和热管理策略. 以 β 相氧化镓为例, 简单讨论了新兴的超宽禁带半导体的发展和热管理挑战. 然后重点讨论了一些界面键合技术用于半导体散热的进展, 同时指出这些器件中大量存在的界面散热的工程难题背后的科学问题: 界面传热的物理解. 在回顾了之前界面传热的理论发展后, 指出了理解界面传热当前遇到的一些困难、机遇和方向.

关键词: 第三代半导体, 热管理, 界面**PACS:** 65.80.-g, 66.70.Df, 68.35.Dv, 73.40.Kp**DOI:** 10.7498/aps.70.20211662

1 引言

半导体技术的前几十年基本上是建立在第一代半导体材料(锗、硅)和第二代半导体材料(传统的三五族化合物, 比如砷化镓)上. 这些材料的禁带宽度都在 2.3 eV 以下. 即使宽的禁带宽度意味着能承受更高的击穿电压、更节能、所需材料更少, 宽禁带半导体的发展一直很艰难. 直到 19 世纪 80 年代后期至 90 年代, 氮化镓生长和掺杂技术的突破带来了光电器件的革命, 随后也被用于电子器件. 碳化硅在电子器件方面的研究则稍早于氮化镓. 以氮化镓和碳化硅为代表的第三代半导体电子器件在 2000 年以后, 特别是 2010 年之后, 开始走向成熟, 在功率和射频器件领域实现了一系列革新应用: 能源基础设施、可再生能源转换器、国防雷达和电子战技术、卫星通讯. 区别三代半导体的主要标准是其禁带宽度. 随着 5 G 通讯的发展, 基于第三代半导体的射频器件正大规模用于 5 G 基站. 同时, 射频和功率器件将大规模用于电动汽车的传感通信和电源转化. 与硅器件相比, 氮化镓器件的

延时可以减少到硅器件的 1/10 以下并且体积更加紧凑和节能. 在应用需求的催生下, 相关器件的频率和功率也越来越高, 热管理成为制约器件稳定性和寿命的一个技术瓶颈.

近年来, 各国政府在大力投入第三代半导体的同时, 也加大了对比第三代半导体禁带宽度更大的超宽禁带半导体的投入. 超宽禁带半导体, 比如氧化镓、氮化铝、金刚石和氮化硼, 也迎来了很多技术突破. 其中以氧化镓为代表的半导体器件在某些方面可能超越氮化镓和碳化硅器件, 有望成为世界上第七大半导体技术, 得到了大量的关注. 当然, 氧化镓也存在很多的技术挑战, 比如低导热系数和 p 型参杂. 氧化镓器件的热管理将成为其是否能规模化发展的一个重要技术指标.

2 半导体器件中的产热和热管理

半导体电子器件都会有焦耳热的产生, 电学特性往往是与热学和力学相耦合的, 所以热学、电学和力学协同设计成为未来技术发展的一个方向. 下面以基于氮化镓的高电子迁移率晶体管 (GaN

[†] 通信作者. E-mail: zcheng18@illinois.edu

HEMT) 为例, 讨论近节点的产热和热管理. 最新的金刚石基底 GaN HEMT 的近节点热流密度可以达到太阳表面热流密度的 10 倍以上. 节点温度直接关系到器件的寿命和稳定性, 进而影响整个设备的可靠性. 如图 1 所示, 栅极附近有大的电压变化, 热点存在于节点附近. 栅极附近产生的热通过高导热衬底散热/均热. 从热源到热沉的热阻有氮化镓层的热阻, 氮化镓与衬底的界面热阻, 还有衬底的热阻. 对于特定的器件结构, 氮化镓层的热阻无法改变. 所以研究集中在后 2 个热阻的减小上面. 对于 GaN HEMT, 在一些重要应用领域, 碳化硅衬底的器件 (GaN-on-SiC) 正在逐步取代硅衬底 (GaN-on-Si), 一个重要的原因就是考虑到碳化硅的导热系数 ($380 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 大于硅的导热系数 ($149 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

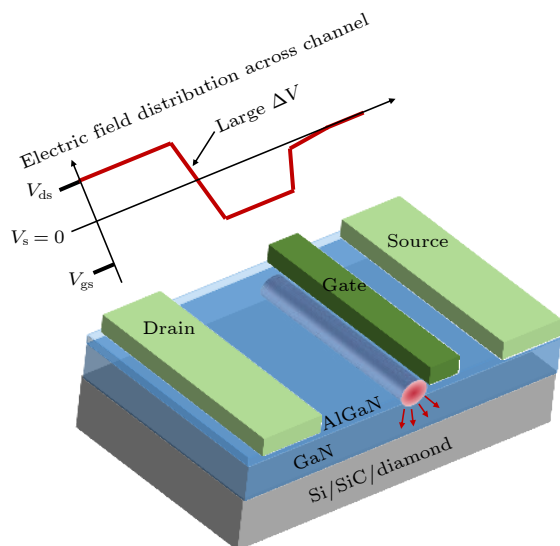


图 1 基于氮化镓的高电子迁移率晶体管的示意图和节点附近的电场分布. 热点位于栅极附近

Fig. 1. The schematic diagram of a GaN high electron mobility transistors (HEMT) and the electric field distribution across the channel. The hotspot is located close to the gate.

使用比碳化硅导热系数更高的金刚石作为衬底来散热, 金刚石衬底的氮化镓器件 (GaN-on-diamond) 也发展了十几年, 其中的难点仍在于金刚石的质量和金刚石和氮化镓异质结合的界面热阻. GaN-on-diamond 目前的工艺是在硅衬底上生长氮化镓器件, 然后把硅衬底腐蚀掉. 在去掉硅暴露出来的氮化镓上面生长一层保护层之后, 直接在上面利用气相沉积法生长金刚石^[1]. 接近氮化镓界面处的金刚石是纳米晶体, 其导热系数只有数

十 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 远小于金刚石单晶体的导热系数 ($>2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[2]. 氮化镓上面生长的保护层也增加了氮化镓和金刚石之间的界面热阻^[3].

超宽禁带半导体, 比如 β 相氧化镓 ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) 由于近十年来晶体生长技术的突破, 氧化镓可以从熔体中生长大单晶, 有望大规模供应成本低廉的单晶体^[4]. 氧化镓的超宽禁带使其拥有高击穿电压, 而且氧化镓的 n 型掺杂表现优异, 欧姆和肖特基接触也可以使用常规金属. 但是相比于其他的宽禁带半导体材料, 氧化镓由于其复杂的晶体结构导致其导热很低 ($10\text{--}27 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 而且具有很强的各向异性^[5]. 散热问题将会是阻碍大规模应用的一个短板. 所以, 要想将器件中的热量导出, 需要使用高导热系数的衬底^[6,7]. 如图 1 所示, 栅极附近产生的热量通过高导热衬底散热需要经过的热阻包括氧化镓本身的热阻. 因为氧化镓导热系数低, 自身的热阻就很大, 所以需要减小氧化镓的厚度来减小热阻. 如果在氧化镓衬底上面直接生长氧化镓器件, 将导致热积累而出现稳定性问题. 除了氧化镓的其他超宽禁带半导体, 氮化铝镓由于是合金, 所以导热系数也只有几十 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 但是氮化硼、氮化铝和金刚石的导热系数却很高.

3 高界面热导的异质键合界面

如图 1 所示, 器件上面的热点通过高导热衬底散热, 需要经过 3 个热阻: 半导体器件自身的热阻、器件和衬底界面的热阻、衬底的热阻. 一旦器件和衬底选定, 热阻即为固定值, 界面热阻在总热阻中的占比很大, 且可以通过研究来降低, 下文将重点讨论界面热阻.

为了将高导热材料结合到热点附近, 近年来作者和合作者们研究了一系列异质键合界面的界面热导, 发现常温直接键合技术可以将氮化镓和氧化镓直接在常温下键合到高导热衬底上, 并且键合的界面具有高界面热导, 这为相关器件的散热提供了除了生长以外的另外一条热管理技术路线. 我们成功把晶圆级别的氮化镓和碳化硅键合在一起, 其界面导热达到了文献中的最高值 ($230 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)^[8]. 键合的界面不仅去掉了直接生长界面所需的氮化铝缓冲层的热阻, 也去掉了直接生长界面附近低质量氮化镓, 键合的氮化镓具有高导热系数^[8]. 另外,

我们将单晶体金刚石和氮化镓在常温下键合, 得到了较高的界面热导 ($92 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), 计算结果显示冷却效果接近金刚石散热效果的极限值^[9]. 常温键合还可以最大程度减小高温操作可能带来的热应力问题. 相比于在氮化镓上使用气相沉积法生长多晶体或者纳米晶体金刚石, 键合法不需要保护层, 增大了界面热导^[9]. 并且直接把单晶体金刚石键合到氮化镓上面, 导热效率大幅度提升^[9]. 最近加州大学洛杉矶分校的胡永杰课题组^[10]报道了把氮化镓键合到砷化硼上面, 并得到了高界面热导 ($250 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), 在某些工况下面散热效果甚至超过了直接生长的多晶体金刚石, 但是高质量砷化硼晶体只能长到毫米尺寸且本身导电, 阻碍了真正的实际应用.

上面我们提到氧化镓器件不仅需要高的界面热导还需要自身很薄, 所以作者和合作者们报道了使用离子切割来剥离纳米级别的单晶体晶圆级别的氧化镓薄膜异质键合在高导热衬底上, 我们发现键合的界面具有高的界面热导^[11,12]. 同时, 最近有模拟研究提出, 还可以使用双面散热, 除了通过高导热衬底, 也可以额外通过栅极电极的金属来均热, 从上方将一部分热导出^[13].

以上散热策略有一个关键点, 即涉及大量的界面传热. 包括不同材料之间的界面: 金属和半导体、半导体和半导体界面; 不同生长条件下的界面: 键合、蒸镀、溅射、分子束外延、有机金属化学气相沉积法、氢化物气相外延等生成的界面. 总之, 界面传热对于半导体器件的热管理至关重要.

4 半导体器件中界面导热的科学问题

4.1 界面传热的物理解

界面传热涉及不同的能量载体、不同的运输机制、不同的界面结构细节. 对于界面传热的理解一直是一个难题. 关于界面传热的理论理解, 最开始的扩散失配模型 (DMM) 和声学失配模型 (AMM) 假设声子以一定的概率穿过界面, 从而完成热交换. 这两种模型无法考虑界面处的结构, 只是根据基于组成界面的两个材料的声子特性来计算声子透射率, 并且只能计算弹性过程. 后来发展出来的原子格林方程 (AGF) 可以考虑界面的细节, 但是很难计算非弹性过程对界面导热的影响, 并且计算量特别大^[14]. 前面提到的模型都是基于朗道模型

和声子透射概率. DMM 和 AMM 是基于声子气模型. 然而界面处是非对称结构, 而且往往真实的界面会有很多的结构混乱, 这与声子气模型的完美周期性晶格假设冲突. AGF 依然使用大块体材料的声子来描述界面导热. 所以界面处的热传输理论需要更好的模型和物理理解^[15]. 近年来, 也有一些研究者提出一些改进模型, 比如: 混合失配模型^[16]、交叉界面弱耦合模型^[17]、最大透射模型^[18]、散射调节声学失配模型^[19]和非谐波非弹性模型^[20]等.

随着分子动力学应用于界面传热的计算, 非弹性过程对界面热导的贡献可以被计算出来. 更多更丰富的振动模式在界面处被预测出来 (界面声子态), 它们完全与界面两侧材料的大块体声子特性完全不同, 并且对界面传热有很大的直接和间接的贡献. 界面声子态的理论预测和实验验证最近取得了很多的进展^[21–25]. 但是分子动力学计算本身是基于经典力学, 没有办法考虑量子效应, 对界面热导的预测在低温时影响较大. 界面传热的计算和使用的原子间作用势能有非常大的关系, 所以分子动力学的结果往往只能做定性的分析. 迄今为止, 一个完整的基于第一性原理的计算界面传热的理论模型还不存在, 这是一个巨大的挑战^[26].

4.2 界面传热的实验探索

实验结果发现, 界面的元素混合情况、结构混乱程度、界面结合力、化学键、晶体方向、粗糙度等都会影响界面传热^[27–29]. 目前完整考虑这些因素的理论计算模型较少^[30], 导致实验测量的界面往往和模型计算的界面不同. 这阻碍了对界面传热的理解. 不同的材料往往拥有不一样的晶格常数, 这使界面处的原子并不是完美的排列, 在真实的界面中结构缺陷或位错往往不可避免. 这些真实的界面结构可以激发理论科学家对界面传热的理解. 所以, 对界面进行高精度的材料结构表征尤其重要. 配合大量的实验数据, 通过机器学习或大数据的方法来寻找理解和预测界面传热的理论模型将成为可能.

目前实验测量的界面导热数据非常有限, 只有几十个界面被测量过, 其中绝大部分是通过时域热反射方法进行测量. 所以未来需要发展可以快速批量自动化测量界面导热的方法. 再者, 目前的界面导热测量仍然是基于经典傅里叶定律的数据分析, 未来发展可以测量单个声子模式界面热导的测量方法也是一个值得研究的方向.

参考文献

- [1] Cheng Z, Bougher T, Bai T, Wang S Y, Li C, Yates L, Foley B M, Goorsky M, Cola B A, Faili F, Graham S 2018 *ACS Appl. Mater. & Interf.* **10** 4808
- [2] Anaya J, Rossi S, Alomari M, Kohn E, Toth L, Pecz B, Hobart K D, Anderson T J, Feygelson T I, Pate B B, Kuball M 2016 *Acta Mater.* **103** 141
- [3] Yates L, Anderson J, Gu X, Lee C, Bai T, Mecklenburg M, Aoki T, Goorsky M S, Kuball M, Piner E L, Graham S 2018 *ACS Appl. Mater. & Interf.* **10** 24302
- [4] Reese S B, Remo T, Green J, Zakutayev A 2019 *Joule* **3** 903
- [5] Jiang P, Qian X, Li X, Yang R 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 232105
- [6] Cheng Z, Yates L, Shi J, Tadjer M J, Hobart K D, Graham S 2019 *APL Mater.* **7** 031118
- [7] Cheng Z, Wheeler V D, Bai T, Shi J, Tadjer M J, Feygelson T, Hobart K D, Goorsky M S, Graham S 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 062105
- [8] Mu F, Cheng Z, Shi J, Shin S, Xu B, Shiomi J, Graham S, Suga T 2019 *ACS Appl. Mater. & Interf.* **11** 33428
- [9] Cheng Z, Mu F, Yates L, Suga T, Graham S 2020 *ACS Appl. Mater. & Interf.* **12** 8376
- [10] Kang JS, Li M, Wu H, Nguyen H, Aoki T, Hu Y 2021 *Nat. Electron.* **17** 1
- [11] Cheng Z, Mu F, You T, Xu W, Shi J, Liao M E, Wang Y, Huynh K, Suga T, Goorsky M S, Ou X, Graham S 2020 *ACS Appl. Mater. & Interf.* **12** 44943
- [12] Cheng Z, Mu F, Ji X, You T, Xu W, Suga T, Ou X, Cahill D G, Graham S 2021 *ACS Appl. Mater. & Interf.* **13** 31843
- [13] Cheng Z, Shi J, Yuan C, Kim S, Graham S 2021 *Semiconduc. and Semimetals (Elsevier)* **107** 77
- [14] Dai J, Tian Z 2020 *Phys. Rev. B.* **101** 041301
- [15] Gaskins J T, Kotsonis G, Giri A, Ju S, Rohskopf A, Wang Y, Bai T, Sachet E, Shelton C T, Liu Z, Cheng Z, Foley B, Graham S, Luo T, Henry A, Goorsky M S, Shiomi J, Maria J P, Hopkins P E 2018 *Nano Lett.* **18** 7469
- [16] Zhang Y, Ma D, Zang Y, Wang X, Yang N 2018 *Front. in Energ. Res.* **6** 48
- [17] Deng C, Huang Y, An M, Yang N 2020 *Mater. Today Phys.* **16** 100305
- [18] Dames C, Chen G 2004 *J. of Appl. Phys.* **95** 682
- [19] Prasher R S, Phelan P E 2001 *J. Heat Transf.* **123** 105
- [20] Hopkins P E, Duda J C, Norris P M 2011 *J. Heat Transf.* **133** 062401
- [21] Chalopin Y, Volz S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 051602
- [22] Gordiz K, Henry A 2016 *Sci. Rep.* **6** 23139
- [23] Cheng Z, Li R, Yan X, Jernigan G, Shi J, Liao M E, Hines N J, Gadre C A, Idrobo J C, Lee E, Hobart K D, Goorsky M S, Pan X, Luo T, Graham S 2021 *Nat. Commun.* **12** 6901
- [24] Murakami T, Hori T, Shiga T, Shiomi J 2014 *Appl. Phys. Exp.* **7** 121801
- [25] Yang N, Luo T, Esfarjani K, Henry A, Tian Z, Shiomi J, Chalopin Y, Li B, Chen G 2015 *J. of Comput. and Theoret. Nanosci.* **12** 168
- [26] Muraleedharan M G, Gordiz K, Rohskopf A, Wyant S T, Cheng Z, Graham S, Henry A 2020 arXiv: 2011.01070
- [27] Cheng Z, Koh Y R, Ahmad H, Hu R, Shi J, Liao M E, Wang Y, Bai T, Li R, Lee E, Clinton E A, Matthews M C, Engel Z, Yates L, Luo T, Goorsky M S, Doolittle W A, Tian Z, Hopkins P E, Graham S 2020 *Commun. Phys.* **3** 1
- [28] Xu D, Hanus R, Xiao Y, Wang S, Snyder G J, Hao Q 2018 *Mater. Today Phys.* **6** 53
- [29] Wang S, Xu D, Gurunathan R, Snyder G J, Hao Q 2020 *J. of Materiomics* **6** 248
- [30] Hao Q, Garg J 2021 *ES Mater. & Manuf.* **14** 36

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Thermal science and engineering in third-generation semiconductor materials and devices

Cheng Zhe[†]

(*Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois 61801, USA*)

(Received 7 September 2021; revised manuscript received 13 October 2021)

Abstract

The history of semiconductor materials is briefly reviewed in this work. By taking GaN-based high electron mobility transistor as an example, the heat generation mechanisms and thermal management strategies of wide bandgap semiconductor devices are discussed. Moreover, by taking β -Ga₂O₃ as an example, the thermal management challenges of emerging ultrawide bandgap semiconductors are briefly discussed. The following discussions focus on the interfacial thermal transport which widely exists in the semiconductor devices mentioned above. The recent advancements in room-temperature wafer bonding for thermal management applications are summarized. Furthermore, some open questions about the physical understanding of interfacial thermal transport are also mentioned. Finally, the theoretical models for calculating thermal boundary conductance are reviewed and the challenges and opportunities are pointed out.

Keywords: third-generation semiconductors, thermal management, interfaces

PACS: 65.80.-g, 66.70.Df, 68.35.Dv, 73.40.Kp

DOI: [10.7498/aps.70.20211662](https://doi.org/10.7498/aps.70.20211662)

[†] Corresponding author. E-mail: zcheng18@illinois.edu



热智能材料及其在空间热控中的应用

曹炳阳 张梓彤

Thermal smart materials and their applications in space thermal control system

Cao Bing-Yang Zhang Zi-Tong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 014401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211889

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211889>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

专题: 纳米工程和热物理

热智能材料及其在空间热控中的应用*

曹炳阳[†] 张梓彤

(清华大学航天航空学院, 北京 100084)

(2021 年 10 月 11 日收到; 2021 年 11 月 29 日收到修改稿)

空间技术等高新领域对智能高效的热控制技术的需求日益提高, 而实现智能热控制技术的关键是要实现材料的热物性智能调控, 于是热导率可响应外场变化的热智能材料成为了研究的焦点. 本文梳理了热智能材料的最新研究进展, 从调控机理、调控幅度、应用价值等角度出发, 介绍了纳米颗粒悬浮液、相变材料、软物质材料、受电化学调控的层状材料和受特定外场调控的材料等不同种类热智能材料的研究现状, 以及以热智能材料为基础的智能热控部件在空间技术等领域的应用. 最后, 本文对热智能材料未来的研究方向进行了探讨.

关键词: 热智能材料, 热导率, 空间热控, 智能调控**PACS:** 44.10.+i, 44.90.+c**DOI:** 10.7498/aps.71.20211889

近年来, 随着科学技术的迅速发展, 航天航空、电子通讯、能源动力等领域对热控技术的要求日益提高^[1-3]. 国内外航天科技发展很快, 外太空存在极端的高低温、剧烈的温度波动等恶劣热环境, 这对航天器的热控技术提出了很高要求. 具体来讲, 外空间探测载荷的增加, 要求热控部件的质量尽量降低; 卫星设计寿命延长, 要求热控部件的能耗减小; 轨道类型差异大, 载荷设备精密度提高, 工作模式复杂, 要求热控系统能够适应复杂的空间外热流变化, 对精度和响应速度的要求提高. 目前主流的热控技术分为被动热控技术和主动热控技术^[4]. 被动热控技术发展较为成熟, 通常使用热控涂层、多层绝热部件和其他热控材料, 通过优化系统器件的布局 and 结构来改变、优化工作系统与环境间的热量交换. 但是, 被动热控制技术是一种开环控制技术, 在控制过程中控制系统得不到被控对象的温度反馈, 无法实时响应环境的温度变化, 可控性较低. 现有的主动热控制技术包括电加热器、百叶窗等, 多为单一的加热或者散热技术, 很难满足一些复杂的传热要求, 且能耗较高, 在寿命和响应

性方面仍然存在较大不足. 在空间技术领域, 对于温度敏感且环境温度波动大的载荷, 以及发热量大且工作温度范围要求严格的设备, 如通信终端、蓄电池等, 亟需更先进的热管理技术来满足其温度控制需求. 因此, 对能够实时响应外界环境变化、自主调节热流的智能热控技术的需求非常紧迫, 而实现智能热控制技术的关键是要实现材料的热物性智能调控.

对于热学性质的调控, 智能材料热导率的主动和可逆调节是关键. 其热导率(k)需要能根据外部刺激做出响应, 在开(高)/关(低)状态之间切换, 或连续改变热导率的大小(图 1). 衡量热智能材料最关键的指标, 是其响应前后热导率的最大变化幅度(r): $r = k_{\text{on}}/k_{\text{off}}$. 近些年, 已有不少研究者研发了不同的材料, 通过不同的操纵机制实现了对材料热导率的可逆调节. 本文将在后面介绍不同类型热智能材料的响应机理、调控幅度以及优缺点, 并将不同响应机理总结在图 2 中; 之后, 总结热智能材料的应用, 并对热智能材料的现存问题以及未来发展方向进行分析与探讨.

* 国家自然科学基金(批准号: 51825601, U20A20301)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn

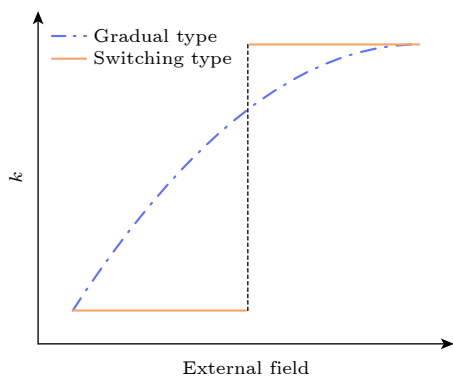


图 1 开关式及连续调节式热智能材料示意图

Fig. 1. Schematic of switching and gradual thermal smart materials.

纳米颗粒悬浮液: 低维纳米颗粒拥有卓越的热性能^[5,6], 如碳纳米管、石墨烯的热导率超过了 $1000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. 研究者将高导热纳米颗粒添加到传统换热工质 (如水、有机溶剂等) 中制备得到纳米颗粒悬浮液, 希望提高其导热性能. 但大量实验结果显示, 单纯的添加纳米颗粒对流体基质的热导率提升幅度有限^[7,8], 原因之一是低维纳米颗粒的性能具有各向异性, 其高导热性能需沿某一方向定向排列才能得到体现, 而纳米颗粒与流体基质间的界面热阻限制了系统热导率的提升^[9]. 无外场时, 纳米颗粒在流体中做布朗随机运动, 随机分散在基质中. 布朗运动实质是颗粒在液体中的扩散行为, 包

括平动扩散与旋转扩散, 纳米颗粒的旋转扩散与其定向行为直接相关. 本研究小组^[10–12]发展了计算纳米颗粒的扩散系数及扩散张量的方法, 验证了旋转扩散系数与颗粒定向性之间的关系, 模拟证明了电场下低维纳米颗粒会在溶液中转动并首尾相接形成链状结构, 形成有效导热网络 (图 2(a)). 此时, 热量的传输主要通过颗粒形成的网络进行, 热导率得到有效提升, 达到“热渗流”的效果^[9]. 在电场作用下, 低维纳米颗粒极化形成偶极子, 两个极化后的低维纳米颗粒受到库仑力作用而相互吸引, 形成链状结构. 在此基础上, 本研究小组^[13]利用石墨烯片状纳米颗粒作为悬浮颗粒, 利用电场作为外场调节, 实现了 $r = 1.4$ 的调节幅度, 其响应时间在毫秒量级. Philip 等^[14–16]利用 Fe_3O_4 铁磁性纳米颗粒作为悬浮颗粒, 磁场作为外场, 进行了一系列的实验研究, 他们发现, Fe_3O_4 铁磁颗粒-煤油系统在 $B = 101 \text{ G}$ 时, 调节幅度最高可达到 $r = 2.16$, 并根据颗粒的扩散弛豫时间计算系统的响应时间约为微秒量级. 同时, 也有研究者利用高热导率的碳纳米颗粒, 如石墨烯等来替代铁磁性颗粒. Sun 等^[17]利用石墨烯纳米片作为悬浮颗粒, 磁场作为外场, 在 $B = 425 \text{ G}$ 实现了 $r = 3.25$ 的调节幅度. 使用纳米颗粒悬浮液作为热智能材料, 响应速度快, 在毫秒量级, 能耗小, 并且可以连续调节热导率的变化.

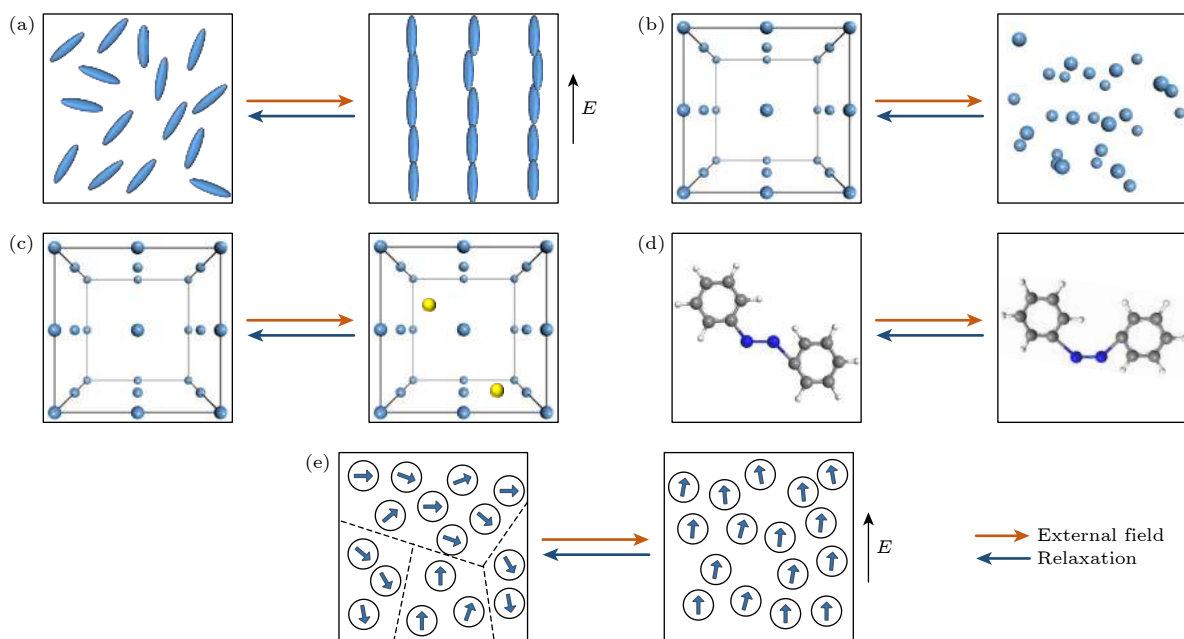


图 2 不同热智能材料响应机理示意图 (a) 纳米颗粒悬浮液; (b) 相变材料; (c) 层状材料; (d) 软物质材料; (e) 受电磁场调控的材料

Fig. 2. Schematic of physical mechanisms of thermal smart materials: (a) Nanoparticle suspensions; (b) phase change materials; (c) layered materials; (d) soft materials; (e) materials tuned by electric and magnetic field.

相变材料: 相变材料在相变温度处会发生相态变化, 使得自身的物质结构发生转变, 如图 2(b) 所示, 热导率也发生改变. 当温度回到原区间时, 其结构和热导率也会恢复原样, 从而实现了开关型热调控的效果. 按照相变形式, 相变材料可分为固-液、固-固、固-气、液-气四类^[18]. 由于固-气和液-气相变材料相变前后体积差异较大, 所以广泛研究与应用的主要是固-固与固-液两类相变材料. 固-固相变材料包含多种类型, 如金属-绝缘相变材料、相变存储材料、磁结构相变材料等, 由于转换前后均为固相, 材料性质稳定, 所以具有广泛的应用前景. 金属-绝缘体转变会大幅度地改变材料的电导率, 如 VO_2 在相变点 $T = 340 \text{ K}$ 附近电导率的变化可达到 10^5 量级. 考虑 Wiedemann-Franz (WF) 定律, 研究者希望 VO_2 的热导率也能在相变点处发生较大变化. 尽管 VO_2 体材料在相变点处热导率几乎没有变化^[19], 但 Kizuka 等^[20] 研究发现, 多晶 VO_2 纳米薄膜在相变点处面向热导率的变化幅度可达到 $r = 1.6$. 此外, Lee 等^[21] 发现, 在 VO_2 薄膜中掺杂少量的钨, 热导率可实现 $r = 1.5$ 的调控幅度. 相变存储材料主要由硫属化合物制备, 多为 GeSbTe (GST) 系合金, 可以在室温临界点下在不同相态间切换^[22,23]. 低温下, GST 为无定型相, 声子振动模式间的耦合为热传导做出了绝大部分贡献^[24], 热导率低; 随温度升高, GST 发生相转变, 变为六方相, 电子对导热的贡献增加, 热导率也得到提高, 由此可以实现 $r = 2$ 的调控幅度. 此外, 还有一些其它固-固相变材料, 如 Huesler 合金^[25,26], 作为磁结构相变材料, 在 $T = 300 \text{ K}$ 时可实现 $r = 1.6$ 的调控幅度. 固-液相变材料以液态基质中掺杂高导热固体颗粒的复合材料为主, 当液态基质在相变点凝固为针状晶体后, 内含的固体颗粒会沿晶界排列, 搭接形成有效的导热通路, 在低温下提升系统的热导率. Zheng 等^[27] 最早选用石墨烯-十六烷复合材料, 在 $T = 291 \text{ K}$ 下, 实现了 $r = 3.2$ 的调控幅度, 且调控范围经多次循环后没有明显变化. 后续研究结果表明, 将石墨烯片更换为其它低维碳材料, 基本都能取得类似的调节效果^[28–33]. 相变材料的响应速度与系统和环境的温差有关, 可通过调整外界制热/制冷功率来调整系统响应时间的快慢.

原子插层 (电化学调控): 对于具有层状结构的材料, 在其原子面之间插入新原子, 会改变材料的微观结构, 进而改变其热学性质. 通常将原子插入

层状材料的有序晶格中会导致其晶格产生缺陷, 如图 2(c) 所示, 使得声子散射增强, 材料热导率降低, 如锂离子的插入会导致石墨和 MoS_2 薄膜热导率的降低^[34–36]. 除利用静态插层技术改变材料热导率外, 目前通过电化学驱动, 使原子动态进出晶体结构的技术也得到了发展, 使层状材料的热导率可以进行可逆转换, 从而实现了智能调节的效果^[37]. Cho 等^[38] 发现, 对于电化学电池中的 LiCoO_2 薄膜电极, 在充放电循环中, LiCoO_2 进行了锂化与去锂化过程, 在 $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$ 与 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 间转化, 热导率发生可逆变化, 调节幅度可达到 $r = 1.46$, 但系统响应时间缓慢, 一次充放电循环长达数小时. 类似地, 对于二维材料黑磷^[39], 锂离子的浓度也会在充放电过程中发生变化, 导致其面向热导率发生可逆转变, 调节幅度达到 $r = 1.6$. Lu 等^[40] 利用 SCO 材料, 通过改变其两端的电极方向使 SCO 材料发生氢化或氧化, 在 BM-SCO (钙钛矿相), P-SCO (闪锌矿相) 和 H-SCO (高掺杂钙钛矿相) 三种不同的相态间转变, 从而实现了最高 $r = 10$ 的调控幅度, 但其调节过程仍需要数十分钟来完成. 使用电化学手段调控材料的热导率, 最大的问题在于其响应时间, 由于离子出入晶体的过程相对缓慢, 其调节过程可能长达几分钟甚至几小时.

软物质材料: 软物质材料的物态介于固态和流体之间, 液晶、橡胶等材料均为软物质材料^[41]. 软物质材料可在外界微小的作用下, 产生结构或性能上的显著变化, 如聚合物基团的构象转变等 (图 2(d)). 这种外界作用可以是力、热、光、电磁及化学扰动等^[42]. 此特性使软物质材料具有成为热智能材料的潜力. Shin 等^[43] 发现, 光敏型偶氮苯聚合物在可见光和紫外光的照射激发下, 偶氮苯基团的构象会在顺式和反式之间变化, π - π 堆积几何结构改变, 热导率也产生较大变化, 可实现 $r = 2.7$ 的调控幅度, 响应时间在十秒量级. Li 等^[44] 以热敏型聚合物聚异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 的稀释水溶液作为研究体系, 发现在其相变点 $T = 305 \text{ K}$ 附近, PNIPAM 链构象发生变化, 热导率调节幅度可达到 $r = 1.15$, 由于其为二阶相变, 响应时间快, 在毫秒量级. 类似地, Shrestha 等^[45] 发现, 结晶化的聚乙烯纳米纤维在温度临界点 $T = 420 \text{ K}$ 处, 部分聚合物链发生分段旋转, 从高度有序的全反式构象转变为具有旋转无序性的高切式与反式构象的混合, 热导率发生变化, 平均调节幅度高达 $r = 8$.

Zhang 和 Luo^[46] 针对聚乙烯纳米纤维进行了分子动力学模拟研究, 在机理上证实了聚合物链的分段旋转会导致链结构的无序, 从而影响声子沿分子链的传输, 使热导率下降. Shin 等^[47] 发现列相液晶在磁场作用下, 通过液晶单体的光聚合作用, 形成了定向的液晶网络, 在 $B = 0.4$ T 时实现了 $r = 1.4$ 的调控幅度, 响应时间为数百秒. Tomko 等^[48] 考虑生物大分子材料, 设计了具有串联重复序列的蛋白质, 其链结构可在水合作用下发生变化, 使热导率的调控幅度达到 $r = 4$, 响应时间为百秒量级. Feng 等^[49] 在水凝胶系统中实现了智能热开关, 在室温下调控幅度达到 $r = 3.6$, 并分析了含水量和内部结构变化对调控效果的影响. 软物质材料可对多种外部刺激作出反应, 响应性好, 但是自身热导率偏低, 一定程度上降低了其高调控幅度的应用价值, 其响应时间的跨度很广, 可从毫秒量级到数十分钟.

受特定外场调控的材料: 部分铁电材料可通过电场控制实现热导率的可逆调节. 铁电材料中铁电畴密度会影响声子输运^[50], 进而改变材料的热导率. 无外场时, 大量的畴区具有不同的极化方向, 施加电场后, 偶极子会沿电场方向排列, 如图 2(e) 所示, 使铁电畴壁密度降低, 畴壁引起的声子散射降低, 材料的热导率提高. Ihlefeld 等^[51] 选用多晶锆钛酸铅 (PZT) 双层薄膜作为研究系统, 施加电场降低了薄膜中纳米级铁电畴壁的密度, 使薄膜热导率提高. 外加 $E = 475$ kV/cm 的电场, 可实现 $r = 1.11$ 的调节幅度, 其响应时间在亚秒量级. 外加电场还会使部分铁电材料产生铁电相变^[52], 从而改变材料的热导率. Kalaidjiev 等^[53] 发现, 硫酸三甘肽在 $E = 4.2$ kV/cm 的电场下, 热导率会提高, 可实现 $r = 1.2$ 的调控幅度. Deng 等^[54] 通过电场影响有机铁电材料聚偏氟乙烯 (PVDF) 原子结构, 从而对其热导率进行调控, 调控幅度可达 $r = 1.5$. 此外, Deng 等^[55] 通过模拟发现, 通过电场调控氢键同样可以实现对有机尼龙的热导率改变, 调控幅度可达 $r = 1.5$.

对于磁场, WF 定律在磁场的存在下仍然成立, 经典磁电阻模型预测磁场会降低金属或半导体的电导率, 并因此降低热导率, 但对于室温下的大多数金属而言, 这种效应可以忽略不计^[56]. 但在铋和铋合金中观察到了较为明显的磁电阻效应, 对于铋化铋合金, 室温下施加 $B = 0.75$ T 的磁场, 可实

现 $r = 1.2$ 的调控幅度^[57]. 除经典磁电阻效应外, 当纳米尺度的金属铁磁体被非磁金属薄层隔开时, 会产生巨磁电阻效应^[58]. 当无外场时, 磁极矩无序排列, 材料电阻率较高, 施加磁场后, 磁极矩沿磁场方向排列, 材料电阻率降低, 并带动热导率提高. Kimling 等^[59] 发现, Co/Cu 多层薄膜的法向热导率在 $B = 0.2$ T 的情况下可实现 $r = 2$ 的调控幅度, 面向热导率可实现 $r = 1.2$ 的调控幅度, 其响应时间在微秒量级.

在应力作用下, 材料会发生构型变化, 引发材料性质的改变. 利用应力来调控材料的电学、光学、力学等性能已经比较成熟^[60–62]. 模拟方面, Li 等^[63] 利用分子动力学方法研究了应变场对二维硅材料热导率的影响, 表明当硅纳米线由拉伸状态转为压缩状态时, 其热导率会不断提高, 这是由于模态化声子的群速度和单独声子支的比热在纳米线压缩过程中均发生下降造成的. Yang 等对应力对一维材料的热导率影响进行了系统性研究, 包括二硫化钼纳米管^[64]、一维范德华异质结构 (碳-氮化硼纳米套管)^[65]、环氧树脂原子链^[66,67] 等, 发现应力可以高效调控一维材料的热导率, 调控幅度最高可达到 $r = 30$. 实验方面, Yu 等^[68] 研发了一种液态金属泡沫弹性体复合材料, 当应变率达到 400% 时, 可实现 $r = 3.5$ 的调控幅度. Du 等^[69] 制备了一种可压缩的开孔石墨烯复合泡沫材料, 当压缩率为 80% 时, 可实现 $r = 8$ 的调控幅度, 其调控时间在十分钟量级.

目前以热智能材料为基础的智能热控器件在空间技术等领域已有一定应用. 如将热开关器件应用在固态制冷循环^[70,71] 和余热处理^[72] 中, 可以减少循环过程中的能耗. 更广泛的应用是在热控系统中维持设备工作的热环境稳定. Ventura 等^[73] 提出了一种以纳米颗粒悬浮液为基础的磁驱动热开关, 无外场时, 纳米颗粒悬浮液从热源处吸收热量, 施加磁场后, 纳米颗粒悬浮液将热量从热源传输到散热器并释放. Yang 等^[74] 基于声子折叠效应, 提出了一种纳米结构热滑动变阻器^[75], 通过对石墨烯进行折叠与展开, 可以实现石墨烯热导率的连续变化, 模拟证明其调控幅度最高可达 $r = 3$. Du 等^[69] 利用石墨烯复合泡沫材料, 设计了热导率可随压力连续调节变化的变热阻器, 能够在环境温度连续变化约 10 K 或发热功率变化 2.7 倍的条件下, 稳定发热设备的工作温度. 本研究小组^[76] 基于受

电场调节的纳米颗粒悬浮液热智能材料, 设计并制备了变热阻器, 在变热阻器内部填充纳米颗粒悬浮液, 在其外部加载不同强度的电场, 使得热阻可随加载电场的强度不同而连续变化. 目前该变热阻器已经被应用到卫星蓄电池的热管理中^[77], 当蓄电池单体的热耗变化时, 对应调整电场的开关以及电场强度, 可使热阻的变化与蓄电池热耗变化同步, 从而维持蓄电池工作温度的稳定. 该变热阻器可使加热器功率降低 15%, 温度均匀性改进 8%, 同时可降低散热面积的需求, 并具有无机械部件、重量轻、耗能低、响应快等优点.

热智能材料的研究虽历经十数年, 但从调控机理、材料种类、热调控性能和工程应用等方面来看, 目前都还处于探索起步阶段. 从复合型材料、固液相变材料、软物质材料到纯固态材料, 材料的选择范畴不断加大; 从电磁驱动、相转变到各类外场激发, 调控的机理越来越丰富; 从传统的热控系统、非线性热控部件到声子计算机, 应用的前景也更加广阔. 目前热智能材料的热导率调控幅度也逐渐提高, 已在实验条件下得到接近 $r = 10$ 的结果. 当前大部分研究还处在机理探索阶段, 未能进入工业化应用, 主要原因是热智能材料还存在一些问题尚待解决. 例如, 相变材料对温度临界点的要求往往很严苛, 许多材料的转变点远高于或低于室温, 限制了其应用范围; 软物质材料尽管对外场响应好, 调控范围大, 但自身基础热导率很低, 一定程度上降低了其高调控范围的应用价值; 使用电化学方法调控层状结构材料的热导率, 响应时间很长, 至少在分钟量级以上, 无法适应需要快速调节的情况. 此外, 目前研究的重点是材料热导率的调控幅度, 但其它性能指标, 如循环性、响应时间、经济性、与现有热控系统的兼容性等, 在实际应用中也都有着重要意义. 未来, 自身热学性能优越的热智能材料将会得到更多研究关注, 如高性能纳米材料、固-固相变材料等, 能源动力领域的碳中和目标会对热智能材料提出很多非常迫切的需求, 而能够在不同热环境下均可稳定工作的热智能材料也是今后应用领域的挑战. 热智能材料的调控机理仍有待深入研究, 包括不同外场对材料微观结构的改变、微观导热机理等, 这既需要发展更先进的实验探测技术, 也需要导热理论的不断推进. 探索新型的热智能材料, 实现调控幅度和其综合性能的提升, 构建新型热功能器件, 仍然是今后最重要的努力方向.

参考文献

- [1] Wehmeyer G, Yabuki T, Monachon C, Wu J, Dames C 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 41304
- [2] Moore A L, Shi L 2014 *Mater. Today* **17** 163
- [3] Zhu W, Deng Y, Wang Y, Shen S, Gulfam R 2016 *Energy* **100** 91
- [4] Hou Z Q, Hu J G 2007 *Thermal Control Technology of Spacecraft* (2nd Ed.) (Beijing: Science and technology of China press) pp1–11 (in Chinese) [侯增祺, 胡金刚 2007 航天器热控制技术 (第 2 版) (北京: 中国科学技术出版社) 第 1—11 页]
- [5] Baughman R H 2002 *Science* **297** 787
- [6] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [7] Kleinstreuer C, Feng Y 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 229
- [8] Pil Jang S, Choi S U S 2007 *J Heat Trans.* **129** 617
- [9] Xu Y, Wang X, Hao Q 2021 *Compos. Commun.* **24** 100617
- [10] Dong R Y, Cao B Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 6120
- [11] Cao B Y, Dong R Y 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 034703
- [12] 董若宇, 曹鹏, 曹桂兴, 胡帆 杰, 曹炳阳 2017 *物理学报* **66** 014702
- [13] Zhang Z T, Dong R Y, Qiao D S, Cao B Y 2020 *Nanotechnology* **31** 465403
- [14] Philip J, Shima P D, Raj B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 203108
- [15] Philip J, Shima P D, Raj B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 043108
- [16] Shima P D, Philip J, Raj B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 133112
- [17] Sun P C, Huang Y, Zheng R T, Cheng G A, Wan Q M, Ding Y L 2015 *Mater. Lett.* **149** 92
- [18] Sharma A, Shukla A, Chen C R, Wu T N 2014 *Sustainable Energy Technol. Assess.* **7** 17
- [19] Berghund C N, Guggenheim H J 1969 *Phys. Rev.* **185** 1022
- [20] Kizuka H, Yagi T, Jia J, Yamashita Y, Nakamura S, Taketoshi N, Shigesato Y 2015 *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 053201
- [21] Lee S, Hippalgaonkar K, Yang F, Hong J, Ko C, Suh J, Liu K, Wang K, Urban J J, Zhang X, Dames C, Hartnoll S A, Delaire O, Wu J 2017 *Science* **355** 371
- [22] Lyeo H K, Cahill D G, Lee B S, Abelson J R, Kwon M H, Kim K B, Bishop S G, Cheong B K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 151904
- [23] Reifenberg J P, Panzer M A, Kim S, Gibby A M, Zhang Y, Wong S, Wong H S P, Pop E, Goodson K E 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 111904
- [24] Yang L, Cao B Y 2021 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **54** 505302
- [25] Batdalov A B, Aliev A M, Khanov L N, Buchel'nikov V d, Sokolovskii V V, Koledov V V, Shavrov V G, Mashirov A V, Dil'mieva E T 2016 *J. Exp. Theor. Phys.* **122** 874
- [26] Zheng Q, Zhu G, Diao Z, Banerjee D, Cahill D G 2019 *Adv. Eng. Mater.* **21** 1801342
- [27] Zheng R, Gao J, Wang J, Chen G 2011 *Nat. Commun.* **2** 550
- [28] Angayarkanni S A, Philip J 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 13972
- [29] Angayarkanni S A, Philip J 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 094306
- [30] Harish S, Ishikawa K, Chiashi S, Shiomi J, Maruyama S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 15409
- [31] Sun P C, Wu Y L, Gao J W, Cheng G A, Chen G, Zheng R T 2013 *Adv. Mater.* **25** 4938
- [32] Warzoha R J, Weigand R M, Fleischer A S 2015 *Appl. Energy* **137** 716
- [33] Wu Y, Yan X, Meng P, Sun P, Cheng G, Zheng R 2015 *Carbon* **94** 417
- [34] Issi J P, Heremans J, Dresselhaus M S 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1333
- [35] Zhu G, Liu J, Zheng Q, Zhang R, Li D, Banerjee D, Cahill D G 2016 *Nat. Commun.* **7** 13211

- [36] Qian X, Gu X, Dresselhaus M S, Yang R 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4744
- [37] Sood A, Xiong F, Chen S, Wang H, Selli D, Zhang J, McClellan C J, Sun J, Donadio D, Cui Y, Pop E, Goodson K E 2018 *Nat. Commun.* **9** 1267
- [38] Cho J, Losego M D, Zhang H G, Kim H, Zuo J, Petrov I, Cahill D G, Braun P V 2014 *Nat. Commun.* **5** 4035
- [39] Kang J S, Ke M, Hu Y 2017 *Nano Lett.* **17** 1431
- [40] Lu Q, Huberman S, Zhang H, Song Q, Wang J, Vardar G, Hunt A, Waluyo I, Chen G, Yildiz B 2020 *Nat. Mater.* **19** 655
- [41] Barnes H A 2000 *Chem. Eng. J.* **79** 84
- [42] Hu H Q, Gopinadhan M, Osuji C O 2014 *Soft Matter* **10** 3867
- [43] Shin J, Sung J, Kang M, Xie X, Lee B, Lee K M, White T J, Leal C, Sottos N R, Braun P V, Cahill D G 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116** 5973
- [44] Li C, Ma Y, Tian Z 2018 *ACS Macro Lett.* **7** 53
- [45] Shrestha R, Luan Y, Shin S, Zhang T, Luo X, Lundh J S, Gong W, Bockstaller M R, Choi S, Luo T, Chen R, Hippalgaonkar K, Shen S 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax3777
- [46] Zhang T, Luo T 2013 *ACS Nano* **7** 7592
- [47] Shin J, Kang M, Tsai T, Leal C, Braun P V, Cahill D G 2016 *ACS Macro Lett.* **5** 955
- [48] Tomko J A, Pena-Francesch A, Jung H, Tyagi M, Allen B D, Demirel M C, Hopkins P E 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 959
- [49] Feng H, Tang N, An M, Guo R L, Ma D K, Yu X X, Zang J F, Yang N 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 31003
- [50] Hopkins P E, Adamo C, Ye L H, Huey B D, Lee S R, Schlom D G, Ihlefeld J F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 121903
- [51] Ihlefeld J F, Foley B M, Scrymgeour D A, Michael J R, McKenzie B B, Medlin D L, Wallace M, Trolier-McKinstry S, Hopkins P E 2015 *Nano Lett.* **15** 1791
- [52] Chynoweth A G 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 78
- [53] Kalaidjiev K N, Mikhailov M P, Bozhanov G I, St. Stoyanov R 1982 *Phys. Status Solidi A* **69** K163
- [54] Deng S C, Yuan J L, Lin Y L, Yu X X, Ma D K, Huang Y W, Ji R C, Zhang G Z, Yang N 2021 *Nano Energy* **82** 105749
- [55] Deng S, Ma D, Zhang G, Yang N 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 24472
- [56] Ziman J M 1960 *Electrons and Phonons* (Britain: Oxford University Press) pp483–523
- [57] Yim W M, Amith A 1972 *Solid-State Electron.* **15** 1141
- [58] Yang F Y 1999 *Science* **284** 1335
- [59] Kimling J, Wilson R B, Rott K, Kimling J, Reiss G, Cahill D G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 144405
- [60] Ismail K, Nelson S F, Chu J O, Meyerson B S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 660
- [61] Chu M, Sun Y K, Aghoram U, Thompson S E 2009 *Annu. Rev. Mater. Res.* **39** 203
- [62] Vogelsang T, Hofmann K R 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 186
- [63] Li X, Maute K, Dunn M L, Yang R 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245318
- [64] Meng H, Ma D, Yu X, Zhang L, Sun Z, Yang N 2019 *Int. J. Heat Mass Transf.* **145** 118719
- [65] Meng H, Maruyama S, Xiang R, Yang N 2021 *Int. J. Heat Mass Transf.* **180** 121773
- [66] Wan X, Demir B, An M, Walsh T R, Yang N 2021 *Int. J. Heat Mass Transf.* **180** 121821
- [67] Li S H, Yu X X, Bao H, Yang N 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 13140
- [68] Yu D, Liao Y, Song Y, Wang S, Wan H, Zeng Y, Yin T, Yang W, He Z 2020 *Adv. Sci.* **7** 2000177
- [69] Du T, Xiong Z, Delgado L, Liao W, Peoples J, Kantharaj R, Chowdhury P R, Marconnet A, Ruan X 2021 *Nat. Commun.* **12** 163
- [70] Ma R, Zhang Z, Tong K, Huber D, Kornbluh R, Ju Y S, Pei Q 2017 *Science* **357** 1130
- [71] Smullin S J, Wang Y, Schwartz D E 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 093903
- [72] McKay I S, Wang E N 2013 *Energy* **57** 632
- [73] Puga J B, Bordalo B D, Silva D J, Dias M M, Belo J H, Araújo J P, Oliveira J C R E, Pereira A M, Ventura J 2017 *Nano Energy* **31** 278
- [74] Yang N, Ni X X, Jiang J W, Li B W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 093107
- [75] Song Q C, An M, Chen X D, Peng Z, Zang J F, Yang N 2016 *Nanoscale* **8** 14943
- [76] Cao B Y, Qiao D S 2018 ZL201810298324.6
- [77] Hu G J, Cao G X, Qiao D S, Cao B Y 2019 *J. Eng. Thermophys.* **40** 1380 (in Chinese) [胡帼杰, 曹桂兴, 乔德山, 曹炳阳 2019 工程热物理学报 **40** 1380]

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Thermal smart materials and their applications in space thermal control system^{*}

Cao Bing-Yang[†] Zhang Zi-Tong*(School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

(Received 11 October 2021; revised manuscript received 29 November 2021)

Abstract

Effective thermal control technologies are increasingly demanded in various application scenarios like spacecraft systems. Thermal conductivities of materials play a key role in thermal control systems, and one of the basic requirements for the materials is their reversibly tunable thermal properties. In this paper, we briefly review the recent research progress of the thermal smart materials in the respects of fundamental physical mechanisms, thermal switching ratio, and application value. We focus on the following typical thermal smart materials: nanoparticle suspensions, phase change materials, soft materials, layered materials tuned by electrochemistry, and materials tuned by specific external field. After surveying the fundamental mechanisms of thermal smart devices, we present their applications in spacecraft and other fields. Finally, we discuss the difficulties and challenges in studying the thermal smart materials, and also point out an outlook on their future development.

Keywords: thermal smart material, thermal conductivity, space thermal control, smart tuning**PACS:** 44.10.+i, 44.90.+c**DOI:** [10.7498/aps.71.20211889](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211889)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51825601, U20A20301).

[†] Corresponding author. E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn



纳米组装相变储热材料的热设计前沿

冯妍卉 冯黛丽 褚福强 邱琳 孙方远 林林 张欣欣

Thermal design frontiers of nano-assembled phase change materials for heat storage

Feng Yan-Hui Feng Dai-Li Chu Fu-Qiang Qiu Lin Sun Fang-Yuan Lin Lin Zhang Xin-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 016501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211776

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211776>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

专题: 纳米工程和热物理

纳米组装相变储热材料的热设计前沿*

冯妍卉[†] 冯黛丽 褚福强 邱琳 孙方远 林林 张欣欣

(北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083)

(2021 年 9 月 24 日收到; 2021 年 12 月 3 日收到修改稿)

本文简单回顾了固液相变储热材料发展历程, 重点针对纳米多孔定形相变材料, 从材料层面的研发设计, 到热物理层面的微观限域空间负载、结晶、导热机理, 乃至围绕异相/异质匹配提出的显著提升相变蓄热性能的强化手段进行了总结. 同时, 指出了目前受制于单一尺度孔径无法兼顾储释热的密度和速率的现状, 并探讨在此基础上借助新型多级尺度孔径的骨架材料以突破瓶颈的可能. 最后, 系统梳理了与之伴随的一系列亟待解决的科学问题、机遇和挑战.

关键词: 相变, 纳米组装材料, 热设计, 前沿**PACS:** 65.80.-g, 44.30.+v, 61.46.-w**DOI:** 10.7498/aps.71.20211776

1 引言

在“碳达峰、碳中和”的双碳目标下, 我国正加速构建以新能源为主体的新型能源体系. 储能作为支撑可再生能源发展的关键技术, 将迎来巨大发展机遇和前所未有的挑战. 以相变材料为核心的潜热式储热技术, 是储能领域的一个重要分支, 其最大潜力就在于可对口解决时间、空间或强度上的热能供给与需求不匹配问题, 对新能源开发利用关键技术攻坚、推进我国能源行业供给侧改革、推动能源生产和利用方式变革具有重要战略意义. 然而, 低碳、无碳的新能源由于间歇性、波动性导致的能量密度低等问题, 对储热材料与技术提出了更高的要求.

2 纳米孔组装相变材料的热特性与强化

纵观相变储热材料的发展, 从初期单纯无机或有机相变材料, 因受制于自身易腐蚀、易渗漏且导

热性能差等缺点, 而无法走向大规模应用. 进而采用多孔载体 (如多孔聚合物、多孔碳等)、微胶囊封装 (如高分子有机物、二氧化硅等) 开发定形相变材料以防止渗漏; 同时可借助载体较好的导热性能、力学性能等提升相变材料的综合性能^[1]. 于是, 近几年来, 相变储热材料的研究主要集中在多孔载体的精选和优化上, 例如选择孔径尺寸越来越小、孔道越来越规整、比表面积越来越大等结构上具有优势的载体材料 (介孔分子筛^[2]、金属有机骨架^[3]等), 或是选择能够强化蓄热性能的载体材料 (碳基的多孔材料^[4]), 进行复合相变储热材料试制备. 这种“载体先行试制备”相变复合材料研发初衷是希望借助结构优异 (具有更大蓄热容积)、导热性能优异的载体材料以获得高储能密度、高导热性能的复合材料, 但却由于缺乏对载体引入后所引发的相变芯体新结构、新性能的深入了解和准确把握, 往往导致制备的相变复合材料难以达到预期性能.

定形相变材料的研发总是重复试错的现状, 使研究者意识到亟待理清微纳米孔隙组装条件下, 异相异质相互作用对相变蓄传热行为与特性的影响

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0702300)、国家自然科学基金 (批准号: 51876007, 52176054) 和北京市自然科学基金 (批准号: 3192022) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

机制. 通过一系列集中于微纳米孔载体负载相变材料实验、机理的探索工作, 形成了微纳尺度异相/异质匹配机理的认识, 并提出了蓄热性能的强化手段 (图 1), 如, 通过骨架表面共价修饰促成骨架-芯材间氢键连接以强化负载 [5]; 通过三维连续网络骨架 (一次导热网络)、骨架-芯材间物理化学键合 (二次导热网络) 构筑多级传热通道, 有效补偿了芯材尺度效应引发的热导率下降 [6]; 通过孔道拓扑结构、界面作用能约束链段结晶构象和取向, 引导相变芯材利于结晶 [7].

利用高导热添加剂 (如金属纳米颗粒 [8]、碳纳米管、石墨烯碎片等) 分散在相变材料中以提升热导率, 是目前主要采用的强化传热手段. 需要注意的是, 由于界面两侧材料性质的差异, 界面导热能力要显著弱于材料本身的导热能力, 因此对于具有纳米结构的复合材料, 其内部的界面热阻对材料蓄热性能的影响不容忽视 [9–10]. 针对由空隙引起的界面热阻, 往往是通过向界面空隙处添加某种柔性材料 (热界面材料) [11–13]. 针对材料性质差异引起的界面热阻, 则是在界面处增加一种过渡材料, 这种过渡材料或者可以跟界面两侧的材料形成作用力更强的化学键, 或者其本身的性质介于界面两侧的材料之间, 本质上都是通过减小电子或声子散射降低传热热阻 [14–16].

3 储热材料热设计的前沿科学问题

通过对国内外相关工作的梳理, 可以看出多孔

基相变储热材料的制备和应用已具有一定的经验和基础, 也实现了宏观蓄热、传热性能的提升. 但更重要的是通过这些研究认识到, 受限于一尺度孔径, 材料性能难以实现突破性提升. 因此, 近年来研究者的目光被多级孔材料吸引: 分级的宏、微观尺度孔隙既发挥纳米尺度的封装优势又能规避其在储存量和结晶上的局限, 有望收获一类革新性的高存储量-高导热-高可靠性的相变储热材料. 随着多级孔碳 [17]、多级孔聚合物 [18]、等级孔陶瓷 [19,20] 等新型多孔材料的相继问世, 相变储热材料的性能也获得了令人瞩目的提升. 而如何制备多级层次分明、孔隙结构可控、有效孔容大的多级孔材料, 成为新的挑战. 与此同时, 仍有一系列未来值得探索的方向和亟待解决的关键问题:

1) 通过与仿生学的交叉融合, 借鉴自然界生物自身多维、多层次、多结构的本征特征, 有望获得既保持自然界生物精细层次构造, 又拥有人为设计的新特性的新型结构-功能一体化多级孔材料, 赋予相变组装材料超高的储释热性能, 以及重点解决因特殊结构引入的多尺度梯级孔隙空间相变传热传质基础问题.

2) 多孔定形相变储热材料目前大多集中于较低温 (30–130 °C), 对于中高温且具有更大储热密度的熔盐类相变材料关注极少. 而熔盐类储热材料最显著的易腐蚀、相分离、潮解特点, 能否借助多孔骨架得以缓解, 也是非常值得深入探讨的问题.

3) 利用异质掺杂、表面修饰在骨架-芯材界面内构造更强的物理化学作用力 (共价键/离子键/氢

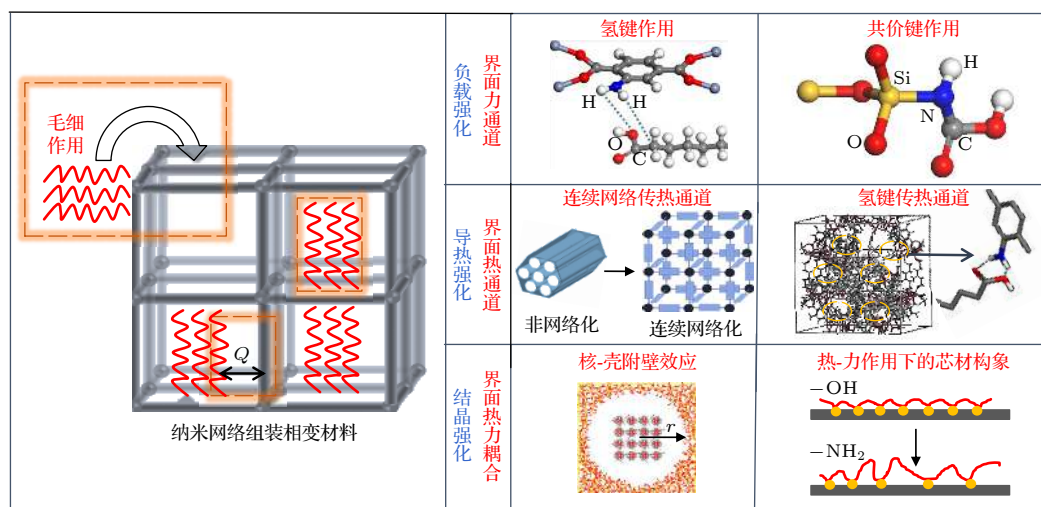


图 1 纳米孔组装相变材料机理探究工作

Fig. 1. Research on the mechanism of nanopore assembly phase change materials.

键), 是降低界面热阻、强化复合材料导热最直接有效的方法. 然而, 缺乏键合稳定性、共价/非共价关联对于相变点、潜热及比热等热物性影响的评估考量. 因此, 各类强化手段的有效性, 需要被更全面的证实或重新认识.

4) 润湿性是体现多孔骨架和相变芯材相容性的重要参数, 对复合相变材料的热传导性能和耐腐蚀性能影响很大. 初步研究表明, 润湿性越好, 相变芯材和多孔骨架之间的界面热阻越小, 但相变芯材对多孔骨架的腐蚀性却越强. 因此, 如何合理调控芯材和骨架的润湿性以平衡复合相变材料热传导和耐腐蚀性能是储热材料应用过程中的关键问题. 当前相关研究尚处于起步阶段, 润湿性与界面热阻和腐蚀速率的定量关系仍不明晰, 尚缺少可靠的准则指导相变芯材和多孔骨架的合理匹配.

5) 由于传统能源材料开发方法存在成本高、功率低、研发周期长等诸多挑战, 先进材料的筛选及其定量构效关系的建模已成为能源材料领域研究热点. 因此, 建立可靠且充足的储热材料热物性数据库, 并借助机器学习等人工智能方法进行材料设计和优化, 将在未来材料研发中发挥重要作用.

6) 纳米孔组装相变储热材料仍处于新材料的研发、性能测试阶段, 复杂、长周期的制备方法且极低的产量极大阻碍其商业化进程. 因此, 当前尤为迫切的是, 开发具有大规模生产潜力的新的合成方法, 开展新型材料-能量收集/转换系统-储能元件-储能系统的全链条研究, 深入探索新型相变材料在不同领域的实际使用性能, 为未来的商业生产和应用提供数据.

参考文献

- [1] Feng D, Feng Y, Qiu L, Li P, Zang Y, Zou H, Yu Z, Zhang X 2019 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **109** 578
- [2] Feng D, Li P, Feng Y, Yan Y, Zhang X 2021 *Micropor. Mesopor. Mat.* **310** 110631
- [3] Li A, Wang J, Dong C, Dong W, Atinafu D, Chen X, Gao H, Wang G. 2018 *Appl. Energ.* **217** 369
- [4] Yu Z, Feng Y, Feng D, Zhang X 2021 *Micropor. Mesopor. Mat.* **312** 110781
- [5] Feng D, Feng Y, Zang Y, Li P, Zhang X 2019 *Micropor. Mesopor. Mat.* **280** 124
- [6] Zhang J, Feng Y, Yuan H, Feng D, Zhang X, Wang G 2015 *Comp. Mater. Sci.* **109** 300
- [7] Feng D, Feng Y, Li P, Zang Y, Wang C, Zhang X 2020 *Micropor. Mesopor. Mat.* **292** 109756
- [8] Qiu L, Zou H, Wang X, Feng Y, Zhang X, Zhao J, Zhang X, Li Q 2019 *Carbon* **141** 497
- [9] Xu D, Hanus R, Xiao Y, Wang S, Snyder G, Hao Q 2018 *Mater. Today Phys.* **6** 53
- [10] Qiu L, Guo P, Kong Q, Tan C, Liang K, Wei J, Tey J, Feng Y, Zhang X, Tay B 2019 *Carbon* **145** 725
- [11] Xu Y, Wang X, Hao Q 2021 *Compos. Commun.* **24** 100617
- [12] Zheng K, Sun F, Zhu J, Ma Y, Li X, Tang D, Wang F, Wang X 2016 *ACS Nano*. **10** 7792
- [13] Zhou Y, Wu S, Zhu P, Wu F, Liu F, Murugadoss V, Winchester W, Nautiyal A, Wang Z, Guo Z 2020 *ES Mater. Manuf. Mass. Tran.* **7** 4
- [14] Chang G, Sun F, Wang L, Che Z, Wang X, Wang J, Kim M, Zheng H 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 26507
- [15] Wang S, Xu D, Gurunathan R, Snyder G, Hao Q 2020 *J. Materiomics*. **6** 248
- [16] Hao Q, Garg J 2021 *ES Mater. Manuf. Mass. Tran.* **14** 36
- [17] Feng D, Zang Y, Li P, Feng Y, Yan Y, Zhang X 2021 *Compos. Sci. Technol.* **210** 108832
- [18] Tang J, Yang M, Yu F, Chen X, Tan L, Wang G 2017 *Appl. Energ.* **187** 514
- [19] Wang H, Xu Q, Luo Q, Song Y, Tian Y, Chen M, Xuan Y, Jin Y, Jia Y, Li Y, Ding Y 2021 *Int. J. Heat. Mass. Tran.* **175** 121405
- [20] Feng D, Nan J, Feng Y, Yan Y, Zhang X 2021 *Int. J. Heat. Mass. Tran.* **179** 121748

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Thermal design frontiers of nano-assembled phase change materials for heat storage^{*}

Feng Yan-Hui[†] Feng Dai-Li Chu Fu-Qiang Qiu Lin
Sun Fang-Yuan Lin Lin Zhang Xin-Xin

(School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 24 September 2021; revised manuscript received 3 December 2021)

Abstract

The present paper briefly reviews the development progress of solid-liquid phase change materials, particularly the nano-porous shape-stabilized phase change materials. We outline the designs and syntheses of the heat storage functional materials and the thermophysical mechanism of loading, crystallization, and thermal transport in nano-confined space. Besides, the remarkable methods to enhance the heat storage and release performance of heterogeneous materials are included. However, at present, the single-size porous materials cannot satisfy the requirements for high heat storage/release rate and great thermal energy density simultaneously. Based on this, the novel hierarchical porous frameworks materials are explored to overcome these obstacles. For this purpose, some scientific problems, opportunities, and challenges are summarized at the end of this paper.

Keywords: phase change, nano-assembled materials, thermal design, frontiers

PACS: 65.80.-g, 44.30.+v, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.71.20211776

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFA0702300), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51876007, 52176054), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 3192022).

[†] Corresponding author. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

专题: 纳米工程和热物理

石墨烯基复合热界面材料导热性能研究进展*

安盟^{1)†} 孙旭辉¹⁾ 陈东升¹⁾ 杨诺^{2)‡}

1) (陕西科技大学, 机电工程学院, 西安 710021)

2) (华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

(2022 年 2 月 21 日收到; 2022 年 4 月 16 日收到修改稿)

随着微纳电子器件热功率密度的迅速增长, 控制其温度已成为电子信息产业发展和应用的迫切需求. 研发高性能热界面材料是热管理关键问题之一. 由于高导热特性, 石墨烯基复合热界面材料成为研究热点. 从原子尺度深入理解复合体系中声子输运机理, 有助于提升复合体系导热性能. 本文从石墨烯内热阻和复合体系界面热阻两方面介绍和讨论石墨烯复合体系导热的研究进展、导热机制以及调控方式. 最后对该方向研究成果和发展趋势进行总结和展望.

关键词: 热界面材料, 石墨烯复合体系, 热导率, 声子耦合**PACS:** 65.80.Ck, 62.23.Pq, 51.20.+d, 63.20.kg**DOI:** 10.7498/aps.71.20220306

1 引言

随着新兴的 5G 通信、物联网、新能源汽车电子、可穿戴设备、智慧城市、航空航天等科技的兴起, 芯片等器件朝着小型化、高功率密度、多功能化等方向发展. 高度集成化和先进封装技术有效地提高了芯片功率密度并缩小了散热空间, 致使热流分布不均匀和局部过热等散热问题成为制约高性能芯片开发的核心问题之一. 据统计^[1], 电子器件的温度每升高 10—15 °C, 芯片使用寿命将会降低 50%. 由此可见, 控制电子器件的温度已成为电子产业发展的迫切需求.

热界面材料广泛被用于集成电路封装和器件散热^[2], 通过填充电子芯片与散热器接触表面的微空隙及表面凹凸不平的孔洞来减少散热热阻. 制约散热的热阻 (R_{TIM}) 由两部分组成 (图 1): 热界面材料自身的热阻 (R_c) 和封装外壳与热界面材料的

界面热阻 (R_{int}). 目前商用的热界面材料^[3,4], 其界面热阻 R_{int} (10^{-7} — 10^{-6} m²·K/W), 远小于自身的 R_c (10^{-6} — 10^{-5} m²·K/W). 因此, 热界面材料是电子器件热管理系统的重要组成部分, 对提高散热效率和控制电子器件温度至关重要.

聚合物基复合材料具有良好的热机械性能, 且质量轻、韧性好、低成本和易加工等特性^[5–8]. 因此其全球市场份额占到热界面材料的 90% 以上. 聚合物基复合材料是聚合物基体和高导热填料组成的复合体系. 二维纳米材料热导率^[9–11] 远大于传统的填料, 例如石墨烯热导率高达 2000—3000 W/(m·K)^[12–15] (铜的 7—10 倍), 且具有高比表面积和高机械强度等优异的性质, 是极具应用前景的填料. 因此, 开发高性能石墨烯基复合体系的热界面材料已成为研究热点^[16–19].

石墨烯基复合体系热界面材料的导热性能取决于石墨烯有效热导率和石墨烯/基体界面热导. 石墨烯基复合体系中声子输运分为两个通道:

* 国家自然科学基金 (批准号: 52006130) 和陕西省自然科学基金基础研究项目 (批准号: 2020JQ-692) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: anmeng@sust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: nuo@hust.edu.cn

1) 基体→石墨烯的面外声子→石墨烯的面内声子-基体 (图 2(a)); 2) 基体→石墨烯的面外声子→基体 (图 2(b)). 分子模拟结果发现, 第一种声子输运通道的热阻比第二种通道高 30 倍^[20]. 对比发现石墨烯“面内声子-面外声子”的非平衡声子输运对石墨烯有效热导率的发挥具有重要作用. 从实验测量、理论分析及数值模拟方面均已证明了纳米尺度低维材料不同模式声子存在非平衡现象且对其热输运有重要影响^[21].

此外, 石墨烯与基体之间的化学结构、机械性能、物理性质等诸多差异^[22,23], 使得石墨烯基复合体系中存在大量的界面结构, 而界面是影响热输运的主要因素之一. 这使得纳米尺度界面热输运成为石墨烯基复合体系热传导的核心问题. 为了提高石

墨烯基复合体系的热传导特性, 本文将从石墨烯内非平衡的内热阻和复合体系界面热阻两个方面讨论复合体系中石墨烯与基体的声子耦合热阻.

2 石墨烯非平衡的内热阻

纳米尺度悬空石墨烯的非平衡声子输运引起科学界的关注. 通过原子尺度模拟在石墨烯中发现, 同一空间位置、沿不同方向振动的声子之间会出现不同温度, 即声子双温度现象 (图 2(b)). 这种现象源于不同模式之间较弱的耦合^[24,25], 往往在纳米低维结构中比较明显. 而在体块结构中强耦合使得很难发现这种非平衡现象. 石墨烯内部出现的声子弱耦合, 使得热在不同模式间传输会遇到阻碍.

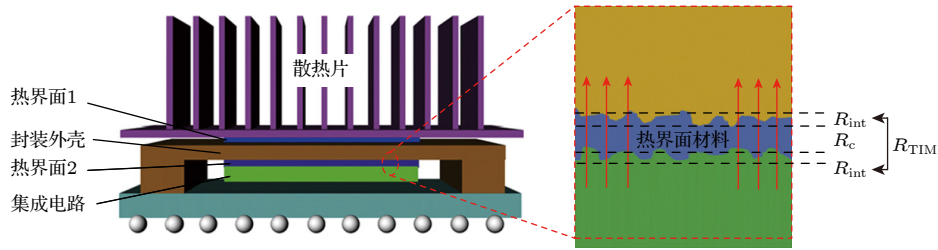


图 1 高功率密度集成电路散热示意图和热界面示意图

Fig. 1. The schematic diagram of high-power integrated chip for heat dissipation.

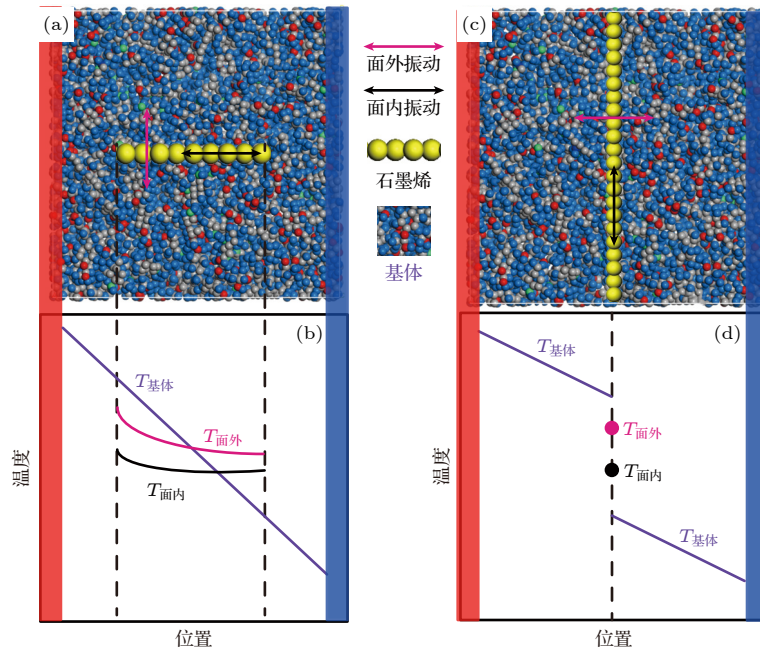


图 2 (a) 石墨烯基复合体系中石墨烯面内振动 (黑色箭头) 和面外振动 (红色箭头); (b) 复合体系中石墨烯内非平衡声子群温度; (c) 复合体系中界面石墨烯的面内振动 (黑色箭头) 和面外振动 (红色箭头); (d) 界面石墨烯的非平衡声子温度

Fig. 2. (a), (c) The schematic diagram of two types of graphene-based composites where in-plane (out-of-plane) phonon group is denoted as black arrow (red arrow); (b), (d) the temperature distribution of in-plane phonon group, out-of-plane phonon group in graphene and polymer.

对于不同模式具有温差的系统 (图 2(d)), 此类不同模式之间热输运存在热阻表现更为明显. 也就是需要考虑的内热阻问题, 定义为

$$R_{i,12} = J_{12}/\Delta T_{12} \quad (1)$$

式中, J_{12} 和 ΔT_{12} 分别是模式 1 到 2 的热流和二者温差. 通过建立声子间弱耦合解析模型, 可以定量描述和分析声子耦合强度的物理参数: 耦合因子和耦合长度 [24,26]. 耦合因子越小、耦合长度越长, 对应着内热阻越大.

国内外一些课题组也在石墨烯非平衡的内热阻方面有突出的成果和贡献 [24,26–29]. 美国德州大学 Shi 等 [29] 在研究拉曼法测量石墨烯热导率精度时也发现不同模式声子存在不同的温度, 即它们之间处于非平衡态. 普渡大学 Vallabhaneni 等 [27] 通过第一性原理模拟计算也表明, 悬空石墨烯面内声子与面外声子的弱耦合作用促使不同模式声子处于非平衡态. 此后, Feng 等 [30], 通过模拟提取了石墨烯的不同模式声子温度, 进一步从理论上研究不同模式声子非平衡态问题. 上海交通大学鲍华与普渡大学阮修林等计算发现, 当忽略石墨烯内非平衡声子输运, 基于激光辐照测量得到的悬空石墨烯热导率将被低估 1.4—2.6 倍 [27]. 此外研究者还发现在基于石墨烯的异质结中也存在非平衡声子输运现象, 例如: 石墨烯/氮化硼、石墨烯/硅等异质结 [31]. 因此, 石墨烯内声子非平衡现象严重影响其有效热导率和实验表征的准确性.

3 复合体系界面热阻

提高石墨烯基热界面材料导热性能, 除了上述内热阻问题, 还需考虑石墨烯/基体的界面热输运. 石墨烯基复合体系热导提高不显著, 主要源于在石墨烯和基体之间的界面影响声子输运, 并产生较大界面热阻. 大界面热阻的原因是多方面原因造成的 [32]. 石墨烯和基体之间的作用力通常比较弱, 远小于共价键. 石墨烯和基体之间存在纳米尺度的空隙, 空隙两段的原子之间几乎没有力的作用, 空隙同时降低了两种材料的接触面积和作用力. 即使完美接触的位置, 由于两种材料本征热输运性质的差异和声子本征模式不匹配也会造成热阻. 因此, 提高复合体系界面热导研究可归纳为增强界面处原子间相互作用力和提升界面处两材料的声子态密度匹配两个方面 [32–34].

3.1 调控界面间匹配度

基于界面结构增大声子的匹配也可有效提高界面热导. 较常见的界面结构方式有表面修饰官能团、自主装、包覆和渐变界面等, 其目的是为声子跨界面传输搭建“桥梁”, 从而降低界面热阻.

原子尺度模拟研究在这个方向做出较多探索性工作. 麻省理工学院 Lin 和 Buehler [35] 在石墨烯/辛烷基体界面加入有机小分子, 使得界面热导从 90 MW/(m²·K) 提高到 114 MW/(m²·K). Wang 等 [36] 通过在石墨烯表面修饰化学官能团, 使得声子向低频范围移动, 从而提高石墨烯和基体的声子态密度匹配和石墨烯复合材料热导率. 犹他大学 Zhang 等 [37] 利用石墨烯表面构建自组装分子层, 增大接触面积和提高声子匹配度, 模拟结果表明可将界面热导提高 43%. 此外, 石墨烯表面修饰分子层的形态、密度、相变等特性也直接影响界面热导 [38–40]. 除了模拟研究外, 实验工作也证明表面修饰可提升石墨烯/基体界面热导 [41]. Sun 等 [42] 在金膜/聚乙烯界面构筑与聚乙烯具有相近的化学组分和结构的自组装分子层 HS(CH₂)_nCH₃, 测量表明将界面热导提高 7 倍. Qiu 等 [43] 通过包覆碳纳米管阵列增加纳米管与散热器的接触面积, 测量发现包覆的纳米管阵列和散热器的界面热阻减小为未包覆的 1/50.

界面处两体系晶格失错和振动态密度不匹配使得声子在穿过界面时产生热阻抗 [44–49]. 研究发现原子尺度渐变层为两体系界面处声子输运构建了更好的过度桥梁, 提升体系间匹配度, 从而提高界面热导 [50–53]. Zhou 等 [52] 利用分子动力学模拟发现质量线性渐变界面可将界面热导提升六倍. Rastgarkafshgarkolaei 等 [53] 研究表明质量指数渐变界面层对界面热导提升效果强于线性渐变, 以及非弹性声子热化起对渐变界面层的界面热导起主导作用. Xiong 等 [45] 发现质量和耦合强度渐变界面可将一维原子链中的界面热导提升六倍. Ma 等 [50] 利用分子动力学研究了 3 种不同渐变硅/锗界面的热导, 结果也表明相指数渐变界面比线性渐变更有利于声子输运. 并讨论了在改变界面层厚度和层数时, 非弹性和弹性声子散射对界面导热的影响. 上述研究说明渐变过度层有助于提高界面热导, 但均对个别特定体系研究, 无法实现渐变分布的遍历搜索得到最优值.

机器学习有助于进行遍历性搜索, 最近被用于

优化纳米界面导热^[54–58]. Yang 等^[54]利用非平衡格林函数和贝叶斯优化算法优化了一维原子链的界面渐变层质量分布,得到了质量渐变优化界面热导的极值.极大值对应的质量分布近似为正弦曲线,而不是通常被研究的线性和指数分布.其物理机制主要源于其声子透射系数在高频范围具有更大的运输窗口;而非周期性质量分布界面的震荡特征声子透射系数导致最小界面热导.此外,机器学习也被用于研究多界面体系. Ju 等^[57]研究硅/锗界面层的排布,并发现实现界面热导最小值对应的非周期排布. Chowdhury 等^[58]利用模拟和遗传算法也发现具有最小的界面热导的多层随机结构.

3.2 调控界面间原子作用力

增强界面间原子相互作用力有利于热运输和声子透射,常见的原子间作用力从弱到强依次为:范德瓦耳斯力、离子键、氢键、共价键^[59],其中氢键作用力是范德瓦耳斯力的 10—100 倍^[60]、共价键是范德瓦耳斯力 1000 倍以上^[41].通常,复合体系中石墨烯和基体界面间相互作用为较弱的范德瓦耳斯力.增强界面原子间作用可有效增加石墨烯/基体间的导热通路,抑制界面声子散射,降低声子界面热阻^[17].该思路不同于经典声学失配模型 (AMM) 和漫散射失配模型 (DMM) 经典界面热传导理论模型中界面原子间作用力无穷大的假设^[32]. Zhang 等^[61]利用分子动力模拟方法发现, PVA/PMMA 混合构筑的梯度分布氢键界面可将界面热导提高 6.22 倍.与石墨烯/PMMA 界面相比,混合

氢键分布的界面从界面间作用强度和声子态密度匹配两个方面的物理机制提高了声子界面运输效率.圣母大学罗腾飞等的模拟结果发现,强共价键可将范德瓦耳斯力界面热导提升一个数量级^[62].此外,研究发现表面修饰分子层不仅提高了界面处声子态密度匹配,也可通过改变分子层末端官能团提高界面原子作用强度. Losego 等^[63]实验研究发现,相比于 CH_3 官能团界面,分子层末端沉积 $\text{SH}:\text{CH}_3$ 官能团的界面热导提高了 80%.以上研究结果均证明声子界面运输与界面原子间相互作用力呈正相关^[64].另外通过调控界面压力^[65]、界面粗糙度^[41]、界面处石墨烯的结构^[66–68]等方式也可增强界面间作用力,从而提高热导.

3.3 界面声子非平衡

上述界面间匹配度和原子间作用力的两种思路均基于界面处声子群处于平衡态,即声子群间耦合很强和稳态下不存在温差.如上文所述石墨烯中声子群间存在明显的非平衡内热组,因此界面处声子非平衡的问题需要考虑.如图 3,研究发现调控界面声子非平衡对面内异质界面和范德瓦耳斯异质界面热导均有重要影响^[30,31,69–72]. Wu 等^[69]模拟发现界面处的光学声子和声学声子具有不同的温度且处于非平衡,调节二者之间的耦合系数可改变界面热导,最大改变比例可达约 1/3. Feng 等^[30]发现石墨烯与氮化硼界面处弹道运输声子和扩散运输声子存在非常明显的非平衡态现象,这些研究为理解界面热导机制提供不同的角度.

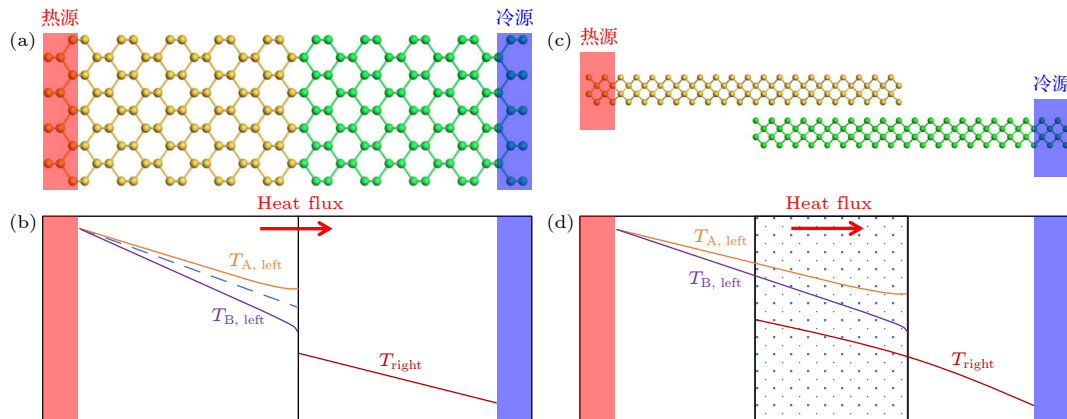


图 3 (a) 面内异质结构和 (c) 范德瓦耳斯界面原子模型; (b) 面内异质界面和 (d) 范德瓦耳斯界面在沿热流方向的温度分布, 其中左边系统声子群 A 和 B 均对系统导热有贡献且存在非平衡现象, 右边系统仅有一种声子群

Fig. 3. (a) The atomic structure models of in-plane heterointerface and (c) van der Waals heterointerfaces; the temperature distribution of phonon group A(b), $T_{A, \text{left}}$, phonon group B(d), $T_{B, \text{left}}$ in the left region and phonon group T_{right} in right region.

4 总结和展望

本文从两方面梳理了近期石墨烯基复合体系导热性能的研究: 石墨烯内热阻和石墨烯/基体界面热阻。详细介绍了石墨烯体系内声子耦合强度与内热阻的关系、界面间声子匹配度和声子作用力如何调控界面热阻、以及界面非平衡现象。本文有助于高导热性能的石墨烯复合体系热界面材料研发和导热基础问题的理解。

在高性能石墨烯热界面材料研究中仍存在如下困难和挑战: 1) 经典的声学失配和漫散射失配理论模型无法准确预测界面热阻, 近年来发展的混合失配模型^[44]和无序界面层模型^[73]等理论模型有待更多的实验结果证明; 2) 简谐近似的非平衡格林函数理论如果要更准确描述界面处声子输运行为, 加入非简谐作用的计算将有利于该方法在导热研究的应用^[54,74]; (3) 针对复杂界面结构界面热导的预测问题, 分子动力学模拟往往可以发挥自身优势。但是对于新材料会受限於缺少准确的经验势函数, 机器学习势函数将为解决这个问题提供帮助^[75,76]; 4) 传统描述复合体系导热的模型无法从原子尺度理解纳米填料内部、界面热输运机理以及构建纳米复合体系热阻网络。建立新型理论模型预测纳米复合体系导热较为重要和迫切。

参考文献

- [1] Sun R 2019 *J. Ind. Inf. Integration* **8** 1 (in Chinese) [孙蓉 2019 集成技术 **8** 1]
- [2] Yu W, Liu C, Qiu L, Zhang P, Ma W, Yue Y, Xie H, Larkin L S 2018 *Eng. Sci.* **2** 1
- [3] Liu C, Chen M, Yu W, He Y 2018 *ES Energy Environ.* **2** 31
- [4] Shahil K M F, Balandin A A 2012 *Solid State Commun.* **152** 1331
- [5] Huang C, Qian X, Yang R 2018 *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **132** 1
- [6] Xu Y, Wang X, Zhou J, Song B, Jiang Z, Lee E M Y, Huberman S, Gleason K K, Chen G 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar3031
- [7] Xi Q, Zhong J, He J, Xu X, Nakayama T, Wang Y, Liu J, Zhou J, Li B 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 104401
- [8] Yu X, Ma D, Deng C, Wan X, An M, Meng H, Li X, Huang X, Yang N 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 014401
- [9] Chang Z, Yuan K, Sun Z, Zhang X, Gao Y, Gong X, Tang D 2021 *Chin. Phys. B* **30** 034401
- [10] Ma D, Li X, Zhang L 2020 *Chin. Phys. B* **29** 126502
- [11] Wu X S, Tang W T, Xu X F 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 196602 (in Chinese) [吴祥水, 汤雯婷, 徐象繁 2020 物理学报 **69** 196602]
- [12] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [13] Xu X, Pereira L F, Wang Y, Wu J, Zhang K, Zhao X, Bae S, Tinh Bui C, Xie R, Thong J T, Hong B H, Loh K P, Donadio D, Li B, Ozyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 3689
- [14] Li P, Liu Y, Shi S, Xu Z, Ma W, Wang Z, Liu S, Gao C 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2006584
- [15] Gao J, Xie D, Wang X, Zhang X, Yue Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 251901
- [16] Xu X, Zhou J, Chen J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1904704
- [17] Xu X, Chen J, Zhou J, Li B 2018 *Adv. Mater.* **30** e1705544
- [18] Lewis J S, Perrier T, Barani Z, Kargar F, Balandin A A 2021 *Nanotechnology* **32** 142003
- [19] Yan Q, Alam F E, Gao J, Dai W, Tan X, Lv L, Wang J, Zhang H, Chen D, Nishimura K, Wang L, Yu J, Lu J, Sun R, Xiang R, Maruyama S, Zhang H, Wu S, Jiang N, Lin C T 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2104062
- [20] Huang X, Zhi C, Lin Y, Bao H, Wu G, Jiang P, Mai Y-W 2020 *Mat. Sci. Eng. R* **142** 100577
- [21] An M, Wang H, Yuan Y, Chen D, Ma W, Sharshir S W, Zheng Z, Zhao Y, Zhang X 2022 *Surf. Interfaces* **28** 101690
- [22] Xu Y, Wang X, Hao Q 2021 *Compos. Commun.* **24** 100617
- [23] Zhou Y, Wu S, Long Y, Zhu P, Wu F, Liu F, Murugadoss V, Winchester W, Nautiyal A, Wang Z, Guo Z 2020 *ES Mater. Manuf.* **7** 4
- [24] Deng C, Huang Y, An M, Yang N 2021 *Mater. Today Phys.* **16** 100305
- [25] Pan D K, Zong Z C, Yang N 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086302 (in Chinese) [潘东楷, 宗志成, 杨诺 2022 物理学报 **71** 086302]
- [26] An M, Song Q, Yu X, Meng H, Ma D, Li R, Jin Z, Huang B, Yang N 2017 *Nano Lett.* **17** 5805
- [27] Vallabhaneni A K, Singh D, Bao H, Murthy J, Ruan X 2016 *Phys. Rev. B* **93** 125432
- [28] Feng T, Yao W, Wang Z, Shi J, Li C, Cao B, Ruan X 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195202
- [29] Sullivan S, Vallabhaneni A, Kholmanov I, Ruan X, Murthy J, Shi L 2017 *Nano Lett.* **17** 2049
- [30] Feng T, Yao W, Wang Z, Shi J, Li C, Cao B, Ruan X 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195202
- [31] Feng T, Zhong Y, Shi J, Ruan X 2019 *Phys. Rev. B* **99** 045301
- [32] Chen J, Xu X, Zhou J, Li B 2022 *Rev. Mod. Phys.* **94** 025002
- [33] Huang Y, Feng W, Yu X, Deng C, Yang N 2020 *Chin. Phys. B* **29** 126303
- [34] Giri A, Hopkins P E 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903857
- [35] Lin S, Buehler M J 2013 *Nanotechnology* **24** 165702
- [36] Wang M, Galpaya D, Lai Z B, Xu Y, Yan C 2014 *Int. J. Smart Nano Mat.* **5** 123
- [37] Zhang L, Liu L 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 28949
- [38] Wang M, Hu N, Zhou L, Yan C 2015 *Carbon* **85** 414
- [39] Wang Y, Zhan H F, Xiang Y, Yang C, Wang C M, Zhang Y Y 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 12731
- [40] Liu C, Yu W, Chen C, Xie H, Cao B 2020 *Inter. J. Heat Mass Trans.* **163** 120393
- [41] Wei X, Zhang T, Luo T 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2283
- [42] Sun F, Zhang T, Jobbins M M, Guo Z, Zhang X, Zheng Z, Tang D, Ptasinska S, Luo T 2014 *Adv. Mater.* **26** 6093
- [43] Qiu L, Guo P, Kong Q, Tan C W, Liang K, Wei J, Tey J N, Feng Y, Zhang X, Tay B K 2019 *Carbon* **145** 725
- [44] Zhang Y, Ma D, Zang Y, Wang X, Yang N 2018 *Front. Energy Res.* **6** 48
- [45] Xiong Y, Yu X, Huang Y, Yang J, Li L, Yang N, Xu D 2019 *Mater. Today Phys.* **11** 100139

- [46] Ma D, Zhang G, Zhang L 2020 *J. Phys. DAppl. Phys.* **53** 434001
- [47] Hao Q, Garg J 2021 *ES Mater. Manuf.* **14** 36
- [48] Wang S, Xu D, Gurunathan R, Snyder G J, Hao Q 2020 *J. Mater.* **6** 248
- [49] Xu D, Hanus R, Xiao Y, Wang S, Snyder G J, Hao Q 2018 *Mater. Today Phys.* **6** 53
- [50] Ma D, Zhao Y, Zhang L 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 175302
- [51] Xiong G, Wang J-S, Ma D, Zhang L 2020 *EPL* **128** 54007
- [52] Zhou Y, Zhang X, Hu M 2016 *Nanoscale* **8** 1994
- [53] Rastgarkafshgarkolaei R, Zhang J, Polanco C A, Le N Q, Ghosh A W, Norris P M 2019 *Nanoscale* **11** 6254
- [54] Yang L, Wan X, Ma D, Jiang Y, Yang N 2021 *Phys. Rev. B* **103** 155305
- [55] Wan X, Feng W, Wang Y, Wang H, Zhang X, Deng C, Yang N 2019 *Nano Lett.* **19** 3387
- [56] Wan X, Ma D, Pan D, Yang L, Yang N 2021 *Mater. Today Phys.* **20** 100445
- [57] Ju S, Shiga T, Feng L, Hou Z, Tsuda K, Shiomi J 2017 *Phys. Rev. X* **7** 021024
- [58] Roy Chowdhury P, Reynolds C, Garrett A, Feng T, Adiga S P, Ruan X 2020 *Nano Energy* **69** 104428
- [59] Shanker A, Li C, Kim G H, Gidley D, Pipe K P, Kim J 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700342
- [60] Kim G-H, Lee D, Shanker A, Shao L, Kwon M S, Gidley D, Kim J, Pipe K P 2015 *Nat. Mater.* **14** 295
- [61] Zhang L, Liu L 2019 *Nanoscale* **11** 3656
- [62] Luo T, Lloyd J R 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2495
- [63] Losego M D, Grady M E, Sottos N R, Cahill D G, Braun P V 2012 *Nat. Mater.* **11** 502
- [64] Mehra N, Mu L, Ji T, Yang X, Kong J, Gu J, Zhu J 2018 *Appl. Mater. Today* **12** 92
- [65] Han H, Mérabia S, Müller-Plathe F 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1946
- [66] Xiong Y, W H, Gao J, Chen W, Zhang J, Yue Y 2019 *Acta Phys. Chim. Sin.* **35** 1150
- [67] Shen X, Wang Z, Wu Y, Liu X, He Y B, Kim J K 2016 *Nano Lett.* **16** 3585
- [68] Renteria J, Legedza S, Salgado R, Balandin M, Ramirez S, Saadah M, Kargar F, Balandin A 2015 *Mater. Design* **88** 214
- [69] Wu X, Luo T 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 014901
- [70] Mann D, Pop E, Cao J, Wang Q, Goodson K 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 1502
- [71] Maassen J, Lundstrom M 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 095102
- [72] Lu Z, Shi J, Ruan X 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 085107
- [73] Zhong J, Xi Q, Wang Z, Nakayama T, Li X, Liu J, Zhou J 2021 *J. App. Phys.* **129** 195102
- [74] Guo Y, Zhang Z, Bescond M, Xiong S, Nomura M, Volz S 2021 *Phys. Rev. B* **103** 174306
- [75] Cheng Z, Li R, Yan X, Jernigan G, Shi J, Liao M E, Hines N J, Gadre C A, Idrobo J C, Lee E, Hobart K D, Goorsky M S, Pan X, Luo T, Graham S 2021 *Nat. Commun.* **12** 6901
- [76] Mortazavi B, Podryabinkin E V, Roche S, Rabczuk T, Zhuang X, Shapeev A V 2020 *Mater. Horiz.* **7** 2359

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Research progress of thermal transport in graphene-based thermal interfacial composite materials^{*}

An Meng^{1)†} Sun Xu-Hui¹⁾ Chen Dong-Sheng¹⁾ Yang Nuo^{2)‡}

1) (*College of Mechanical & Electrical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China*)

2) (*School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 21 February 2022; revised manuscript received 16 April 2022)

Abstract

With the rapid increase of the thermal power density of microelectronic devices and circuits, controlling its temperature has become an urgent need for the development and application of the electronic industry. By virtue of the ultrahigh thermal conductivity of graphene, developing high-performance graphene-based composite thermal interface materials has attracted much research attention and become one of hot research topics. The understanding of phonon transport mechanism in graphene-based composites at atomic scale can be helpful to enhance the heat conductive capability of composites systems. In this review, focused on graphene-based thermal interfaces materials, the heat conduction mechanism and the regulating strategy are introduced on both the internal thermal resistance and interfacial thermal resistance. Finally, the research progress and opportunities for future studies are also summarized.

Keywords: thermal interfacial material, graphene composite, thermal conductivity, phonon coupling

PACS: 65.80.Ck, 62.23.Pq, 51.20.+d, 63.20.kg

DOI: 10.7498/aps.71.20220306

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52006130), and the Fundamental Research Funds for Shaanxi Province (Grant No. 2020JQ-692) .

[†] Corresponding author. E-mail: anmeng@sust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: nuo@hust.edu.cn

石墨烯基复合热界面材料导热性能研究进展

安盟 孙旭辉 陈东升 杨诺

Research progress of thermal transport in graphene-based thermal interfacial composite materials

An Meng Sun Xu-Hui Chen Dong-Sheng Yang Nuo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 166501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220306

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220306>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于界面原子混合的材料导热性能

Thermal conductivity of materials based on interfacial atomic mixing

物理学报. 2022, 71(9): 093102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211451>

不同周期结构硅锗超晶格导热性能研究

Thermal conductivities of different period Si/Ge superlattices

物理学报. 2021, 70(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201789>

含有倾斜界面硅/锗超晶格的导热性能

Thermal conductivity of Si/Ge superlattices containing tilted interface

物理学报. 2021, 70(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201807>

导热高分子聚合物研究进展

Research progress of polymers with high thermal conductivity

物理学报. 2022, 71(2): 023601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211876>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

石墨烯尺寸和分布对石墨烯/铝基复合材料裂纹扩展的影响

Effects of graphene size and arrangement on crack propagation of graphene/aluminum composites

物理学报. 2022, 71(13): 134702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212203>

专题: 纳米工程和热物理

热电空气消毒系统

季仁才¹⁾ 彭桂龙¹⁾ 徐振伟¹⁾ 杨诺^{1)†} 郝馨^{2)‡}

1) (华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

2) (亚利桑那大学航空航天与机械工程系, 亚利桑那州图森市 美国 85721-0119)

(2022 年 4 月 20 日收到; 2022 年 6 月 19 日收到修改稿)

流行性病毒严重影响着人类健康和社会正常运行, 因此有效杀灭病毒变得尤为重要。本文对热电空气消毒系统的传热性能进行研究, 该系统利用半导体热片具有冷热两端的特点, 可以实现对空气加热(可用于消毒)与冷却降温至舒适温度。测量结果显示流入系统的空气首先被升至 80 °C 进行消毒, 之后被冷却降温至 35 °C。该系统总的能量利用率最高可达 1.2。此外, 结合测量结果和数值计算, 本文分析了热电片级数、输入功率、空气流量以及边界保温等参数对系统传热性能和能量利用率的影响。该系统在公共卫生、医疗、和家庭等空气消毒领域具有应用潜力。实际消毒效果需要结合医学应用进一步研究。

关键词: 半导体热电, 空气消毒, 能量利用率, 冠状病毒**PACS:** 84.60.Rb, 85.80.Fi, 44.15.+a, 44.25.+f**DOI:** 10.7498/aps.71.20220757

1 引言

病毒具有较强的传染性, 严重影响着公共卫生和生命健康, 例如埃博拉^[1,2]、甲型 H1N1^[3,4]、天花^[5,6]、HIV^[7,8] 等病毒。有些种类病毒是通过空气等气溶胶等途径传播, 例如 SARS^[9,10] 和新型冠状病毒^[11,12]。根据世界卫生组织^[13] 和 coronavirus.app^[14] 的统计数据, 截止到 2022 年 2 月中旬, 新型冠状病毒导致全球累计确诊 421930425 例, 死亡 5891516 例。为阻断这类病毒传播, 有效杀灭空气中的病毒尤为重要。

空气消毒方法一般有紫外线、等离子、热消毒等^[15]。紫外线消毒无法照射到缝隙中的病毒, 而且会在空气中产生臭氧, 以及对人体容易造成损伤^[16,17]。而通过空气加热灭活病毒的方法具有简单、方便、快速、安全性高和经济性强等优点, 且可将缝隙中的病毒失活^[18]。

大多数病毒都不耐高温^[19–25], Wang 等^[20] 在 56 °C 下测试 30 min, 发现加热对 SARS-COV-2 灭活有效果。Chin 等^[22] 证明, 当温度升至 70 °C 时, SARS-COV-2 灭活所需的时间仅需要 5 min。Burton 等^[19] 测试了在 56–95 °C 范围内的消杀, 温度越高所需的消杀时间也越短, 95 °C 只需要 1–5 min 即可。上述工作证明热法消杀病毒可行, 且随着温度增高消毒效果增强、消杀时间缩短。

在热法消杀对病毒的基础上, 结合吸附过滤的方法会显著提高消毒效果。Trancossi 等^[26] 提出可以通过热力学、传热传质等方面的研究进行详细分析, 以显著减少大流行感染的影响和新的全面封锁的经济风险。Ren 等^[27] 设计并分析一种新型的基于 Ni 泡沫的加热过滤装置, 温度可达 100 °C 及以上, 降低 SARS-COV-2 等通过空气传播的风险。Correia 等^[28] 提出暖通空调系统如果使用不当可能会导致 SARS-COV-2 的传播, 同时 Rezaei 等^[29] 提出一种先进的洁净室系统, 该系统可以利用废气

† 通信作者。E-mail: nuo@hust.edu.cn

‡ 通信作者。E-mail: qinghao@email.arizona.edu

的回收热量从通风系统中消除冠状病毒. Shan 等^[30]提出一种具有优异自消毒性能和便携性的新型低成本电热面罩, 可以达到 80 °C 以上的高温, 杀死大部分附着在过滤层上的已知病毒.

然而, 热法消毒在应用中也存在相应的问题. 比如 Shan 等^[30]提出的一种加热过滤面罩、Ren 等^[27]设计的一种基于 Ni 泡沫加热过滤装置消毒后的高温空气无法直接呼吸、不符合人体的舒适温度, 使用中还需配合额外的冷却装置. 因此, 笔者前期的工作^[31]提出热电空气加热与冷却一体式消毒的方案. 热电器件在通电的情况下可以在两侧产生温差, 即通电时可以一侧制热、另一侧制冷, 符合加热消杀并且冷却降温的要求.

本文对热电空气消毒系统的温度变化和能量效率进行研究. 首先, 搭建热电空气加热与冷却一体式消毒系统. 其次, 研究系统半导体热电片数量、输入功率、空气流量、保温层厚度等参数对热电消毒系统温度和能量利用率的影响. 最后对比实际应用与仿真计算边界绝热情况的差别, 并提出系统在后续可优化和进一步研究的方向.

2 系统和方法

2.1 系统设计

热电消毒系统的三维结构如图 1 所示, 这个系统主要包括流体区、换热翅片和半导体热电片几个部分区域, 它是一个带挡板的长方体通道, 系统整体尺寸为 742 mm × 102 mm × 84 mm. 流体区, 简单来说工质就是空气, 空气在管道内流动的区域就是流体区. 换热翅片的作用是加强空气在流动时与壁面的换热, 从而能够更好地加热消毒和冷却降温. 另外在空气流动过程中, 翅片还可以对空气中的病毒起到一定的吸附作用. 肋基尺寸是 60 mm × 60 mm × 2 mm, 肋基上有 9 个板状肋片, 肋片厚度 1.25 mm, 间距 6.3 mm, 高度 18 mm. 半导体热电片的尺寸为 62 mm × 62 mm × 4.2 mm, 上下有两个陶瓷板, 中间有成对的半导体材料热电元件, 这些热电元件通过铜互相连接. 整个系统选择 10 个热电片, 标记为 TE01—TE10, 这种设计可以控制热电片的每一级通过小电流产生很小的壁温差, 使空气逐渐上升然后逐渐冷却, 由于电流较小, 耗功较少, 可以获得更高的系统性能系数. 流体从入口进入加热段, 如图中虚线所示, 经最后一个半

导体热电片 TE10 折流后进入冷却段, 然后流出, 总体呈现出英文字母 U 字形.

该系统具有以下特点: 1) 系统结合半导体热电片自身的特征及空气消毒净化的方式, 相应设计利用热电器件进行热端消毒冷端冷却应用一体化系统, 并对其主要部分如半导体热电片、空气消毒净化流道和空气输出流道的结构及其具体布置方式进行设计和研究, 相应的可充分利用半导体热电片同时制热、制冷的特点, 对空气进行高温消毒, 并将加热消毒后的空气温度冷却降至一定的温度; 2) 由于半导体热电片是一个个封装好的模块, 体积小便于扩展, 如图 1 所示是采用 10 块半导体热电片, 其实可根据具体的场景需要、温度需要进行加长和缩减, 系统具有良好的扩展性能; 3) 采用多个半导体热电片串联组成的系统, 可以实现空气温度逐渐上升和下降, 每一级半导体热电片热端和冷端温差小从而可以减少耗功, 提高能量利用率; 4) 可以在最后一个热电片热端加上过滤吸附装置, 比如熔喷布等, 采用热法消毒和过滤吸附相结合的方式, 使得病菌吸附在高温段, 降低加热时间的影响; 5) 这个系统只是其中一种应用, 可以推广到一大类热电加热冷却的系统和方法, 与不同的空气设备相结合, 如中央空调、空气净化器等设备.

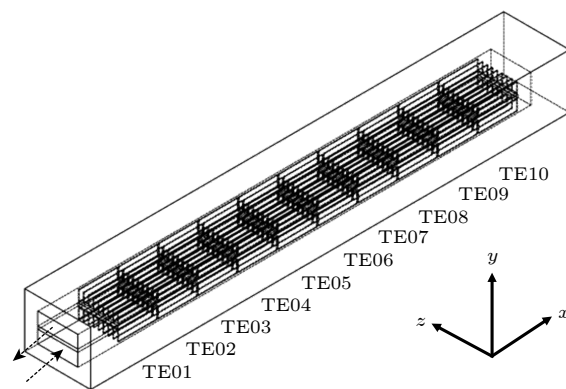


图 1 热电消毒系统结构示意图

Fig. 1. Diagram of thermoelectric disinfection system.

2.2 性能参数

由图 1 的结构模型和系统介绍可知, 热电消毒系统涉及热电帕尔贴效应和空气流动传热两个过程, 为衡量空气换热量多少, 认为空气的物性在温度变化不大时保持不变, 可根据测量的温度以及空气的物性进行计算:

$$Q = q_m C_p (T_2 - T_1), \quad (1)$$

其中 q_m 是空气流量, C_p 是空气定压比热, T_1 和 T_2 是空气在两个状态下的温度.

考虑到设计的装置同时利用热端与冷端两方面的温差来进行换热, 而大多数热电装置的应用都是用于制冷, 为衡量系统的设计情况, 除需要满足温度热端消杀冷端冷却的条件外, 还需要观察整个系统的能量利用率情况, 对于这个系统, 在这里定义系统的总能量利用率 COP^* 、冷端能量利用率 COP_c 和热端总能量利用率 COP_h :

$$COP^* = \frac{Q_c + Q_h}{W_{te}}, \quad (2)$$

$$COP_c = \frac{Q_c}{W_{te}}, \quad COP_h = \frac{Q_h}{W_{te}}, \quad (3)$$

其中 Q_c 和 Q_h 分别是空气在半导体热电片两端的换热量, W_{te} 是半导体热电片的输入功耗, 实际测量时可根据电源进行读取, 同样也可以根据下式进行计算:

$$W_{te} = S_m I \Delta T + I^2 R_m, \quad (4)$$

其中 S_m 和 R_m 分别是半导体热电片的总塞贝克系数和总电阻, I 是电流, ΔT 是半导体热电片两侧的温差.

2.3 系统搭建

根据图 1 的设计搭建实验测试系统, 主要包括半导体热电片、换热片、电源、风扇、流量计、热电偶、XPS 泡沫等 (如图 2 所示). 整个热电消毒测量系统由多个半导体热电片 TEC1-12730 (图 2(a)) 和换热翅片基本单元组成, 然后进行多级串联 (图 2(b)). 半导体热电片市场上可以购买到, Bi_2Te_3 热电材料的参数可以参考文献: $S = 2.06 \times 10^{-4} \text{ V/K}$, $\sigma = 100000 \text{ S/m}$, $\kappa = 1.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ [32]. 电源给半导体制冷片供电后, 红色线代表电源接正极, 黑色接负极, 在半导体热电片两侧分别涂上导热硅脂, 并涂上换热片加强换热壁面与空气流动的换热.

空气在换热片与 XPS 泡沫围成的通道内流动, 通道内部如图 2(b) 所示, 用风扇提供动力源. 风扇安装在冷端出口处, 风扇接通电源工作后, 对系统进行抽吸来促使系统内部的空气流动, 可以通过调节风扇的工作电压来控制系统的流量大小, 在热电消毒系统的热端进口部分安装流量计进行流量测量. 由于采用多个半导体热电片以及风扇, 需

要多个电源进行供电. 系统内部的温度分布, 在系统制作过程中可以在半导体制冷片壁面或者换热片肋片根部位置粘贴热电偶, 忽略热电偶与接触壁面的接触热阻, 用热电偶测量换热壁面的温度. 同时采用一定的方式固定热电偶, 使得热电偶悬空与空气接触, 测量空气在系统内部流经不同位置时的温度.



图 2 实验搭建测量平台实物图 (a) 单个半导体制冷片和换热片单元; (b) 多级半导体热电片组成通道; (c) 测量过程实物图; (d) 加厚保温层后测量实物图

Fig. 2. Physical diagram of the measurement platform built in the experiment: (a) A single semiconductor refrigeration element and heat exchange element unit; (b) the multi-stage semiconductor thermoelectric element constitutes a channel; (c) the physical diagram of the measurement process; (d) the physical diagram of the measurement after adding the insulation layer.

封装后的系统实物如图 2(c) 所示. 制作过程中, 为方便半导体热电片接通电源工作, 有很多导线在外接电源时穿透包裹的 XPS 泡沫. 为防止空气在 XPS 泡沫围成的管道中流动时存在泄露, 从而影响加热消杀效果以及流量检测的误差, 在导线附近以及泡沫裁剪拼接管道的连接处进行加胶密封. 分析边界散热的问题可以进一步在系统外侧包裹一层保温棉, 通过加厚的方式增加热阻减少散热. 在内部包含热电片的部分加保温棉, 加保温棉之后的实验装置如图 2(d) 所示.

2.4 仿真计算设置

实验过程中热电偶测试温度是点温度,为更好描述实验平台中流体在系统中的流动状况、温度场以及在实际测试过程中与环境的换热情况,构建与实物等比例的三维模型进行有限元仿真计算.模型中除固体传热、强制对流换热以外,还涉及系统与环境的散热即自然对流散热和辐射换热过程.涉及到自然对流过程,需要将系统放入大的环境当中,自然对流的仿真要求在重力方向上物体上方空间尺寸需要大于两倍的物体高度(y 向),前后左右环境的尺寸至少是系统长度和宽度的两倍(x 和 z 向).计算的模型以及划分的网格如图3所示,内部紫色的框部分是热电消毒系统的结构,外部黄色的框区域是环境空间,模型内部及周围需要进行一定的加密,外部环境可以疏一些.重力方向沿着负 y 轴方向.

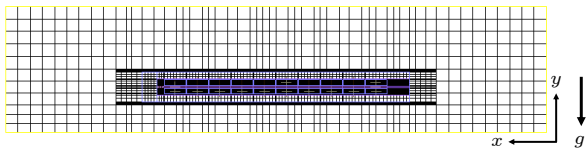


图3 热电消毒系统数值计算网格模型

Fig. 3. Numerical calculation grid model of thermoelectric disinfection system.

各个部件的材料以及物性条件见表1,边界条件设置入口流量以及每块半导体热电片两端的温度.流量的值是实验过程中通过流量计进行测量,多次记录流量计的测量值求取均值.温度值是通过热电偶进行测量,由于热电偶未测量所以半导体热电片的温度,对未测量的壁面温度可以根据前后位置的壁面温度进行线性插值.为验证计算的准确性,可以将计算的空气在不同位置的空气温度值与实验测量的相应位置的空气温度值进行比较分析.

表1 仿真模型材料物性

Table 1. Material properties of the simulation model.

材料及 部件	热导率/ (W·(m·K) ⁻¹)	密度/ (kg·m ⁻³)	比热/ (J·(kg·K) ⁻¹)	表面发 射率
半导体制 冷片	1.5	7700	154	0.9
铝换热片	201	2710	913	0.038
XPS保温 泡沫	0.03	25	2376.2	0.1
流体空气	0.0261	1.1614	1006.5	—

3 结果和讨论

3.1 功率对系统性能的影响

考虑到实验设备的复杂性和操作的便捷性,给处于工作状态的半导体热电片输入同样的电压,采用万用表测试半导体热电片的内阻为 $1\ \Omega$,在温度变化较小时,电阻变化不大,因此改变电压的大小来改变输入功率.将10个半导体热电片都接通电源工作,如图4(a)中的插图所示,TE01—TE10格子内有颜色填充表示都工作.空气流量固定为 $6.8\ \text{L/min}$,依次改变输入电压为 $1\ \text{V}$, $1.2\ \text{V}$, $1.3\ \text{V}$,用热电偶测量系统内部空气在不同位置处的温度,并将壁面温度作为边界条件进行仿真计算与实验的空气温度进行比较.

如图4(a)所示,测量和计算输入电压为 $1.3\ \text{V}$ 的温度,实线是计算的沿不同位置的空气温度,散点是热电偶测量的空气温度,发现仿真计算的温度与实验测量的温度相一致,误差小于10%,这也验证了仿真计算的准确性.从图中可以发现空气温度在热端不断升高,在冷端逐渐降低,实现热端加热消毒和冷端冷却的功能.将不同电压下的热端温度、冷端温度进行比较,如图4(c)所示.随着输入功率增大,热端温度从 $58.5\ ^\circ\text{C}$ 升至 $81.3\ ^\circ\text{C}$,冷端出口温度也有略微升高,从 $30.65\ ^\circ\text{C}$ 升至 $37.7\ ^\circ\text{C}$.热端温度升高明显有利于热端的消毒效果,冷端升高不明显便于出口冷却.计算的不同输入电压下的温度云图如图4(b)所示,也能观察到系统内部末端最后几级热电片、换热片、空气的温度随着电压升高也增加,并且功率增大时内部高温区域明显增加.

根据(1)式计算空气与壁面的换热量,结果如图4(d)所示,换热量随着功率增大而增大,主要归因于功率增大后空气温度的升高,温升、温降范围增大.将热端、冷端换热量与电源输出功率比值得到 COP^* ,发现 COP^* 随着功率增大而略微减小,从0.86下降到0.82, COP^* 值相比于绝热边界的计算结果 COP^* 降低很多,主要原因是该实验测试系统处于大的环境中,边界条件并不是绝热边界,系统内部大部分热量散失到环境中.从热阻角度分析,功率增大后系统内部平均温度增高,环境温度基本不变,系统内部与环境的温差变大,从图4(b)可以看出来,另外从系统内部到外部环境的导热热阻、对流换热热阻不变,加上辐射换热的影响,因而 COP^* 随着功率增大而减小.

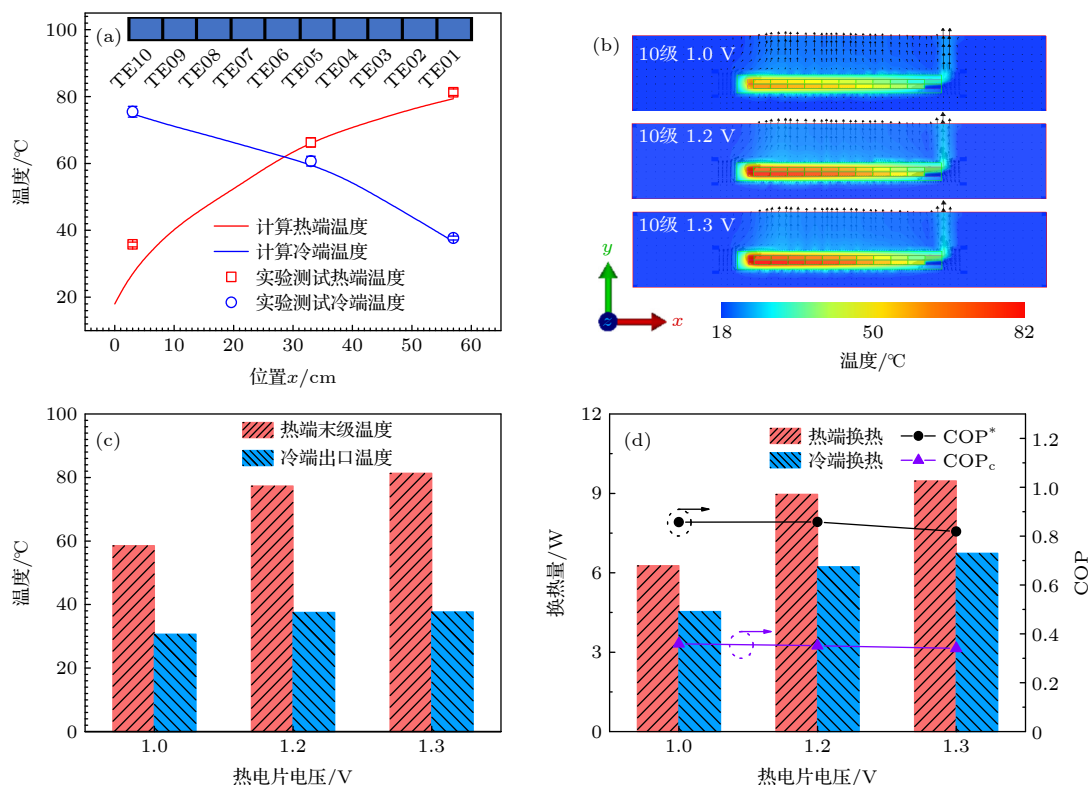


图 4 不同功率下实验测试和计算结果 (a) 电压 1.3 V 时不同位置的空气温度测试和计算; (b) 不同功率下计算的温度云图; (c) 不同功率下的温度比较; (d) 不同功率下的换热量和性能系数

Fig. 4. Experimental test and calculation results under different input powers. (a) Temperature measurement and calculation at different positions when the voltage is 1.3 V; (b) cloud diagram of temperature under different power; (c) comparison of temperature under different power; (d) heat exchange and COP under different power.

另外, 分析冷端的性能因子, 如图 4(d) 所示. 结果显示随着电压增大, 冷端的性能系数 COP_c 也在下降, 原因和上述 COP^* 的类似. 但 COP_c 的值在 0.36 左右, 相比于系统的整体性能系数 COP^* 较低, 这也体现该系统相比于制冷应用的优势, 利用冷热两端的热量, 性能系数高. 热端的性能系数可以用两者的差值来表示, 在 0.5 左右, 可以发现热端的热能利用对于系统的性能系数提高具有重要影响.

3.2 热电机数量对系统性能的影响

对工作的半导体数量进行分析, 分析不同半导体热电机数量同时工作的影响, 采用 3 个、6 个、8 个、10 个分别进行测试. 上述已经分析 10 个半导体热电机在不同功率下空气温度和能量利用率的情况, 同样, 在不改变实验系统结构的条件下, 分别对 3 个、6 个、8 个半导体热电机工作时进行测试, 对不同输入功率进行测量.

在电压不变时, 以输入电压 1.3 V 为例, 结果

如图 5 所示. 随着半导体热电机工作数量的增加, 热端温度也逐渐上升, 冷端温度有一些降低, 从 3 级到 10 级, 热端温度有 10—20 °C 的上升, 在功率大的时候增大的幅度更大, 冷端温度有 5—10 °C 的下降. 从温度的角度去理解, 可以发现半导体热电机数量增加对系统是有利的, 热端温度更高消杀效果更佳, 冷端温度低便于后续の利用. 但工作的级数相对较少时, 比如仅 3 级工作, 将不同电压下的热端温度、冷端温度进行比较, 随着输入功率增大, 热端温度从 48.9 °C 升至 58 °C, 消毒效果不太理想, 冷端出口温度也有略微升高, 从 38.8 °C 升至 45.3 °C, 主要原因是工作的数量少, 加热和冷却的距离短. 所以需要根据需求选择合适的半导体热电机数量.

对于 COP^* 的情况, 如图 5(b) 所示. 可以发现, 在电压不变时, 随着半导体热电机工作数量的增加, COP^* 的值呈现出先下降后上升的情况, 变化幅度不明显, 即半导体热电机工作级数的多少对系统 COP^* 的影响较小. 主要的原因是从空气温度随

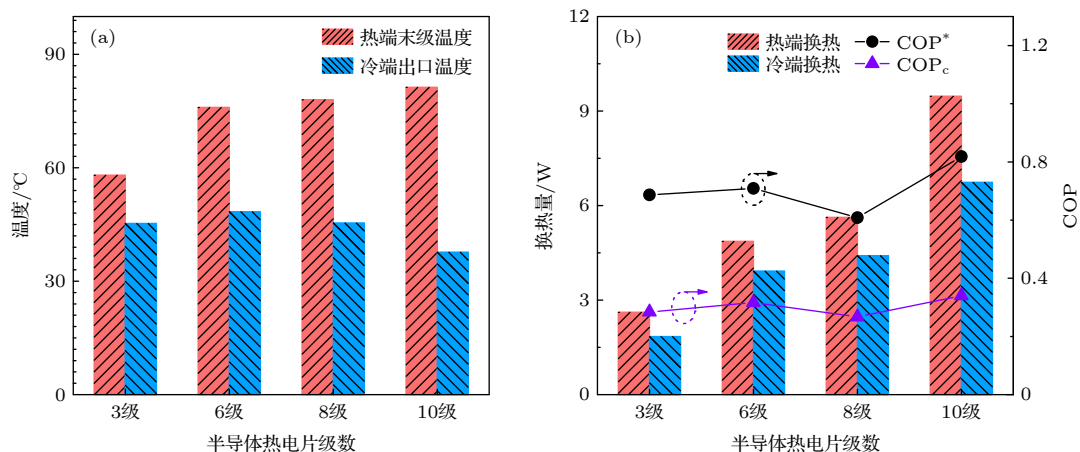


图 5 不同半导体热电片数量工作的影响 (电压 1.3 V) (a) 温度比较; (b) 换热量和性能系数

Fig. 5. The effect of the number of different semiconductor thermoelectric sheets (voltage 1.3 V): (a) Comparison of temperature; (b) heat exchange and COP.

流动位置 x 的变化可以看出, 基本是一个类似于线性的变化, 改变工作级数就改变加热和冷却的长度. 半导体热电片数量增加后, 空气流动距离增大, 加热和冷却的长度增大, 温度变化增大导致换热量增大, 与此同时半导体热电片数量增加, 耗电功率也增大, 多一块半导体热电片就多一份功耗, COP^* 基本维持在 0.8 左右. 对于冷端的性能系数 COP_c , 可以发现随着级数增加, 也基本影响较小.

3.3 空气流量对系统性能的影响

空气流量的大小也是影响系统温度和 COP^* 的重要因素, 调节风扇的工作电压来改变风扇的工作点, 进而改变实验系统入口的空气流量. 在风扇工作的额定电压范围内, 选取 6 组不同的流量, 半导体热电片工作数量为 10 级, 每级的电压为 1 V, 流量计监测流量的大小, 依次改变流量为 1.39 L/min, 3.03 L/min, 4.79 L/min, 5.74 L/min, 7.52 L/min, 8.91 L/min, 用电偶测量系统内部空气在不同位置处的温度, 并进行仿真计算与实验的结果进行比较.

图 6(a) 所示流量为 7.52 L/min 的实验测量和计算结果. 结果显示仿真计算的温度与实验测量的温度相一致. 从图 6 可以发现, 空气温度在热端逐渐升高, 在冷端逐渐降低, 实现热端加热消毒和冷端冷却的功能. 将不同流量下的热端温度、冷端温度进行比较, 如图 6(c) 所示. 随着流量增大, 热端温度呈现出先上升后几乎稳定不变, 再降低的趋势, 从 51.6 °C 升至 58 °C 左右, 流量为 8.91 L/min 时

温度降到 49.5 °C. 原因是流量增大时, 一方面是空气与壁面的换热系数增大, 这可从一些 Nu 与 Re 相关的实验经验公式中理解 [33,34], 经验公式中雷诺数的指数都大于 0, 换热增强温度就会升高. 另一方面流量增大, 流速继续增大, 空气流动过程中与壁面接触的时间短, 所以温度又降低, 若再进一步增大流量, 热端温度会进一步降低, 温度低于 56 °C 就会影响消毒的效果. 冷端出口温度几乎保持不变, 维持在 30 °C 左右, 计算的不同流量下的温度云图如图 6(b) 所示.

换热量和 COP^* 的结果如图 6(d) 所示, 在测试的流量范围内, COP^* 和 COP_c 随着流量增大而增大, COP^* 从 0.13 增至 0.98, COP_c 从 0.035 增至 0.41, 增大的原因主要是流量增大引起的换热量增大, 在温差相差不大和耗电功率几乎不变时 COP 就增大. 上面的温度分析可知, 流量进一步增大, 温度变化就会减小, 因而随着流量继续增大, 换热量和 COP^* 会呈现先上升再下降的趋势, 这里由于风扇工作电压的限制, 并没有实际测试更大流量的工况, 主要是流量为 8.91 L/min 时热端温度仅有 49.5 °C, 继续增大流量达不到消毒的效果, 因此满足消毒的要求是首先要考虑的, 在满足的同时要尽可能提高 COP^* .

3.4 保温对系统性能的影响

通过上面的计算发现, 制作的实验测量系统的能量利用率 COP^* 值与 Ji 等 [31] 绝热边界条件下的 COP^* 值相比并不是很高, 可能的原因是输入功

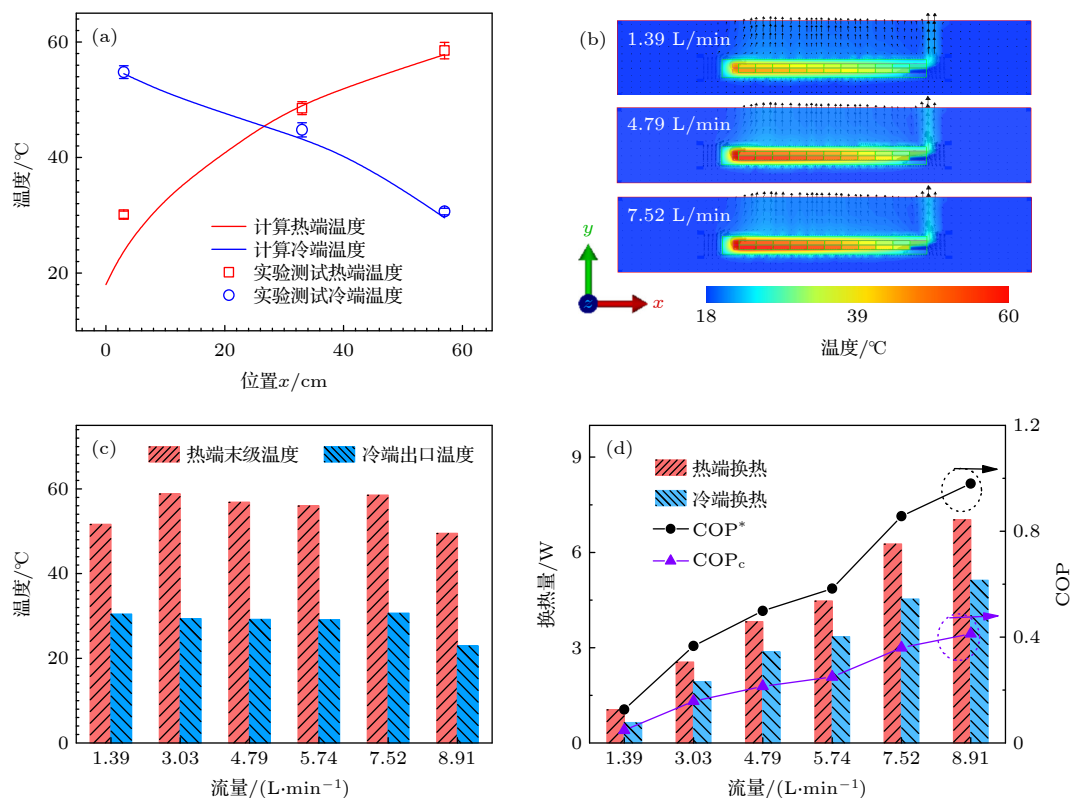


图 6 (a) 流量为 7.52 L/min 温度测试和计算; (b) 不同空气流量下的温度云图; (c) 不同空气流量下的温度; (d) 不同空气流量下的换热量和 COP^*

Fig. 6. (a) Temperature test and calculation with a flow rate of 7.52 L/min; (b) temperature cloud diagram under different air flow rates; (c) temperature under different air flow rates; (d) heat exchange and COP^* under different air flow rates.

率中有部分会散失到环境当中. 为探究边界散热的影响, 如图 2(d) 所示在实验测量系统外侧再包裹一层泡沫材料, 厚度从 1.5 cm 增加至 3 cm. 从而增加内部与环境的热阻, 用于减少热量损失.

保温层加厚后, 分别对 6 个、8 个、10 个半导体热片工作进行测试, 改变工作的半导体热片功率, 结果如图 7(c) 所示. 工作级数为 6 级时, 加保温层后电压 1 V 时热端温度可达 64.3 °C, 冷端出口温度 42.2 °C, 电压 1.2 V 时热端温度可达 79.6 °C, 冷端出口温度 47 °C. 可以发现, 在相同功率时, 加保温层后系统的热端温度更高, 这个很容易理解, 加厚保温层热阻增大, 散失到环境中的热量减小, 内部空气可以获得更多的热量提高自身的热能, 所以温度升高.

同样测量工作数量分别为 8 级和 10 级的加保温层后的工况, 结果如图 7(c) 所示. 在输入电压分别为 1 V 和 1.2 V 时, 8 级加厚保温层后的热端温度可达 69.9 °C 和 82.5 °C, 10 级的加厚保温层后的热端温度可达 67.4 °C 和 82.6 °C, 同样可以发现加保温层后热端温度是升高的, 升高 15% 左右. 热

端温度升高对系统的热端消毒是有利的, 即加厚保温层是有益于消毒效果.

上述流量的影响分析流量增大后热端温度就会影响消毒效果, 如空气流量为 8.9 L/min 时热端温度低于 50 °C. 加上保温层之后进行测试, 测试和计算结果如图 7(a) 所示. 加厚保温层后, 空气温度在热端不断升高, 在冷端逐渐降低, 实现热端加热消毒和冷端冷却的功能. 发现热端温度升高至 56.9 °C, 即加厚保温层对较大流量的温度条件也有利. 计算温度分布云图如图 7(b) 所示, 可以发现加厚保温层后, 高温区域范围增大, 有利于病毒的消毒.

将加厚保温层的结果与未加厚保温层的不同工况结果进行比较, 温度结果如图 7(c) 所示. 分析可以发现, 在工作级数、空气流量、输入功率某个因素相同时, 加厚保温层后的系统热端温度都有所提高, 热端温度比加厚保温层之前提高 10 °C 左右, 冷端温度仅提高 2—5 °C, 这有利于系统温度的条件.

能量利用率 COP^* 的结果如图 7(d) 所示. 柱状图比较可以观察到加厚保温层后的系统能量利

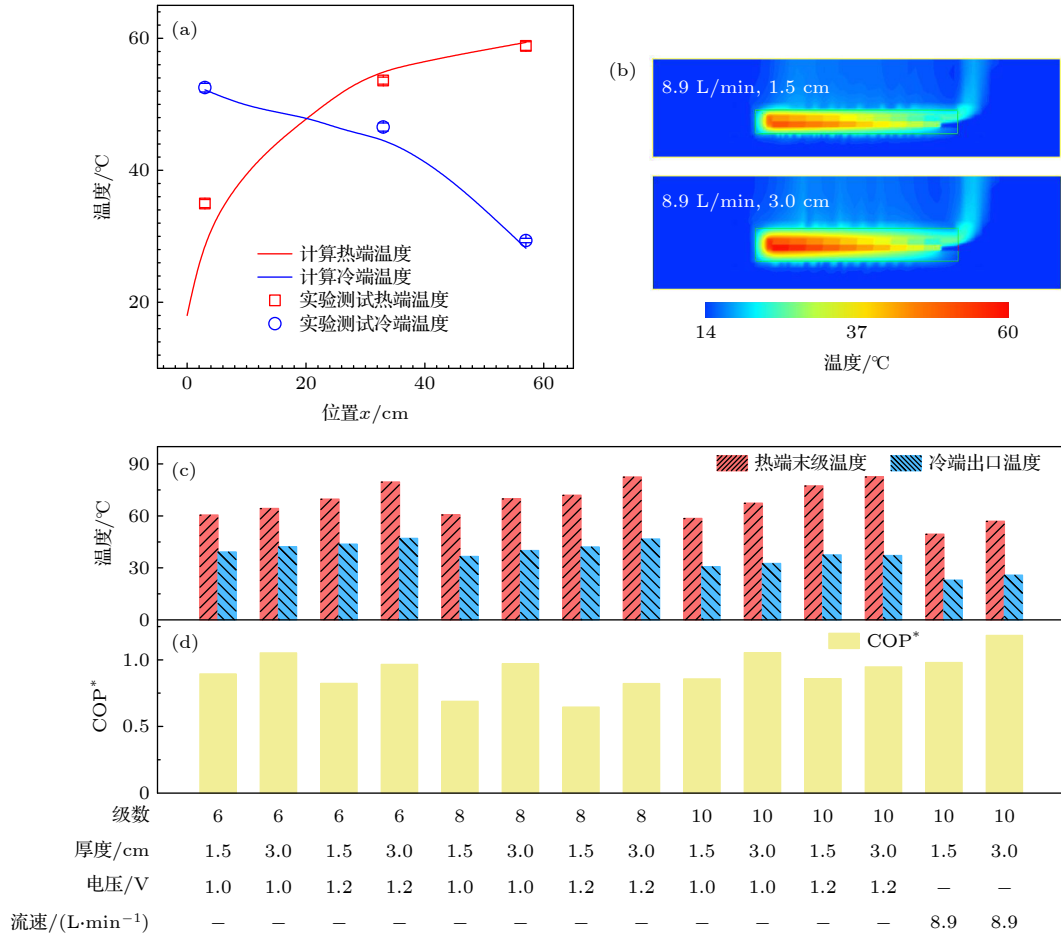


图 7 (a) 流量为 8.91 L/min 温度测试和计算; (b) 保温层加厚前后的温度云图; (c) 不同工况下加厚保温层前后的温度对比; (d) 不同工况下加厚保温层前后的 COP* 对比。

Fig. 7. (a) Temperature test and calculation with a flow rate of 8.91 L/min; (b) temperature cloud diagram before and after thickening of the thermal insulation layer; (c) comparison of temperatures before and after thickening the thermal insulation layer under different working conditions; (d) comparison of COP* before and after thickening the thermal insulation layer under different working conditions.

用率也有所提高, 从 0.8 提高到 1 左右, 提高幅度在 25% 左右, 尽管绝对值提高并不明显, 但也为系统的研究提供一种新的改进和优化的方向, 即增大系统的热阻、减小漏热损失是该系统实际应用的一个重要的因素。

3.5 系统散热分析

上面分析系统的输入功率并没有完全转化为空气的内能, 即系统边界存在散热, 有部分热量散失到环境中, 对具体散失的热量进行定量的计算和分析。通过两种方式进行计算, 第一种是直接计算, 从散热途径去考虑, 包括导热对流和辐射散热, 对流换热的方式是计算系统的热阻, 系统的热阻包括导热热阻和对流换热热阻, 再根据内部平均温度与环境温度的温差计算得到散热量; 辐射换热是根据

辐射换热四次方公式。另一种计算方式是根据能量守恒的原理, 根据热电偶测试的温度进行计算, 空气的内能增大, 即输入功率空气获得的内能, 再用总消耗的输入功率减去空气获得的能量就是散热量。

选取几个代表性的工况进行分析, 计算结果如图 8 所示, 包含工作级数、输入功率、保温层厚度、空气流量几个因素。首先, 可以发现两种方式计算的散热量的总值接近, 也就验证两种计算方式是正确的。其次, 通过两种计算方式可以知道总的散热量之外, 还可以知道辐射散热量的值, 如图 8 中橙色的柱, 可以发现辐射散热的值与导热对流散热的值处于相同的量级, 在研究自然对流散热时往往辐射的影响不能忽略。然后, 不同工况下系统内部平均温度越高, 散失到环境中的热量越多, 这个可以

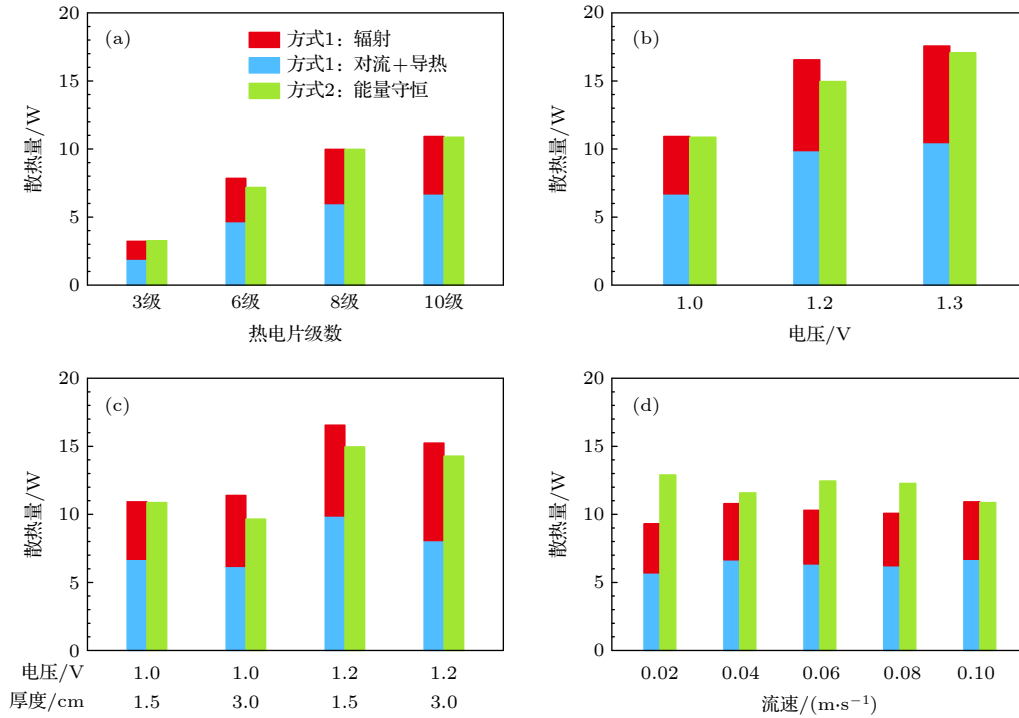


图 8 散热量计算 (a) 不同工作级数的影响 (其他因素是流速 0.1 m/s, 电压 1.0 V, 保温层厚度 1.5 cm); (b) 不同电压的影响 (其他因素是 10 级工作, 流速 0.1 m/s, 保温层厚度 1.5 cm); (c) 不同保温厚度的影响 (其他因素是 10 级工作, 流速 0.1 m/s); (d) 不同流速的影响 (其他因素是 10 级工作, 电压 1.0 V, 保温层厚度 1.5 cm)

Fig. 8. Heat dissipation calculation: (a) Influence of different working stages (other factors are flow velocity 0.1 m/s, voltage 1.0 V, insulation layer thickness 1.5 cm); (b) influence of different voltages (other factors are 10-stage operation, flow velocity 0.1 m/s), the thickness of the insulation layer is 1.5 cm); (c) the influence of different insulation thickness (other factors are 10-level work, the flow rate is 0.1 m/s); (d) the influence of different flow rates (the other factors are 10-level work, the voltage is 1.0 V, The thickness of the insulation layer is 1.5 cm).

理解为从系统内部到外部环境热阻变化不大, 内外温差越大, 散失到环境中的热量越多. 最后, 从计算的散热量值可以发现, 对于每一个工况而言, 散失到环境的热量占整个耗电输入功率的 90%, 相当大比例的能量被浪费, 原因还是多级系统的边界与大环境接触的面积较大, 系统的热阻相对较小. 这就需要在满足温度要求的同时, 要尽可能增大系统的热阻减小散热损失, 从而提高 COP*.

实验测试系统有热量散失, 但从温度的角度去理解, 热端温度可以达 60—90 °C, 冷端出口温度在 40 °C 左右, 增大功耗同样可以实现热端升温大热消毒冷端降温. 将耗功和 COP* 与 Ji 等 [31] 绝热边界进行比较, 温升变化大致相等, 结果如图 9 所示. 可以发现, 加厚保温层后散失到环境中的热量越少, 达到相同温度所需的总耗功率越小, 流速为 0.1 m/s 时的绝热边界耗功仅 1 W, 比相同情况的实验测试系统耗功节省 10 W, 因而 COP* 也可提高约 10 倍左右. 即图中 3 种工况, 实际工况加厚保温层前后, COP* 的值从 0.85 增至 1.05, 绝热边

界工况增至 9.2. 对于空气流量更大的情况, 笔者前期工作 [31] 计算绝热边界流速为 0.5 m/s 的工况, 需要更多的功耗, 因而 COP* 会降低, COP* 的值为 5.76. 另外还计算绝热边界下使用 ZT 值更大的热电材料 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, 在流速为 0.5 m/s 时, COP* 的

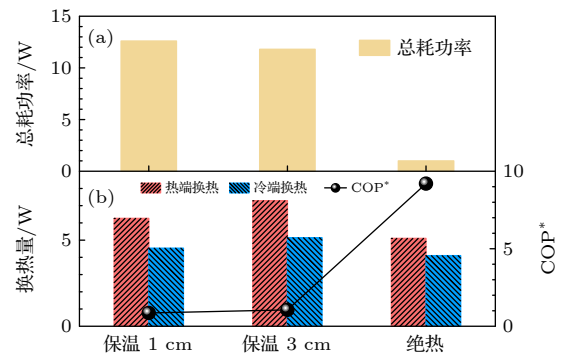


图 9 绝热边界与实际比较 (a) 耗功比较; (b) 换热量和 COP* 比较

Fig. 9. Comparison of adiabatic boundaries with reality: (a) Comparison of power consumption; (b) comparison of heat exchange and COP*.

值为 7.43. 因此, 增大系统的热阻减小散热损失、使用 ZT 值更大的热电材料, 对这个系统的应用更有利, 在该领域有更好的效果和应用前景.

4 总结和展望

本文通过数值计算和实验测量, 研究了热电空气加热与冷却一体式消毒系统的传热特性, 对半导体热电的应用进行扩展.

从温度角度验证了该系统的可行性, 并研究多个参数对系统能量利用率的影响:

1) 输入功率的影响. 随着输入功率增大, 热端温度从 58.5 °C 升至 81.3 °C, 高温对消毒效果有利, 但总能量利用率 COP^* 会有略微降低.

2) 热电片级数的影响. 工作级数从 3 级到 10 级, 热端温度上升 10—20 °C, 升温效果更佳. 同时, 冷端温度下降 5—10 °C, 利于空气降温. 系统总能量利用率数值变化不大.

3) 流量的影响. 测试的入口空气流量范围为 1.39—8.91 L/min. 随着流量的增大, 热端温度先从 51.6 °C 升至 58 °C, 后降至 49.5 °C. 在测试的流量范围内, COP^* 随着流量增大从 0.13 升到 0.98.

4) 边界保温的影响. 加保温层对系统工作有利, 热端温度比加保温层之前提高 10 °C 左右, 冷端温度仅提高 2—5 °C. COP^* 数值比不添加保温层也增大 20%, 减小系统与环境的漏热可明显提高能量利用率.

本文研究的热电消毒系统既能够对空气加热 (可用于消毒), 并进行冷却降温至舒适温度. 该系统具有: 体积小、易扩展和组装、无噪音、可靠性高、易控制等特点, 在空气消毒领域具有应用潜力. 本文仅从传热和能量相关角度进行验证和分析, 具体消毒效果需要结合医学应用进一步研究. 本文相关系统设计和内容受专利保护^[35–37].

参考文献

- [1] Baize S, Pannetier D, Oestereich L, Rieger T, Koivogui L, Magassouba N F, Soropogui B, Sow M S, Keita S, De Clerck H 2014 *N. Engl. J. Med.* **371** 1418
- [2] Feldmann H, Geisbert T W 2011 *The Lancet* **377** 849
- [3] Chidlow G, Harnett G, Williams S, Levy A, Speers D, Smith D W 2010 *J. Clin. Microbiol.* **48** 862
- [4] Hurt A C, Ernest J, Deng Y M, Iannello P, Besselaar T G, Birch C, Buchy P, Chittaganpitch M, Chiu S C, Dwyer D 2009 *Antiviral Res.* **83** 90

- [5] Ferguson N M, Keeling M J, John Edmunds W, Gani R, Grenfell B T, Anderson R M, Leach S 2003 *Nature* **425** 681
- [6] Gani R, Leach S 2001 *Nature* **414** 748
- [7] Control C F D 2011 *MMWR Morb. Mortal. Wkly. Rep.* **60** 1618
- [8] Douek D C, Brenchley J M, Betts M R, Ambrozak D R, Hill B J, Okamoto Y, Casazza J P, Kuruppu J, Kunstman K, Wolinsky S 2002 *Nature* **417** 95
- [9] Stadler K, Masignani V, Eickmann M, Becker S, Abrignani S, Klenk H-D, Rappuoli R 2003 *Nat. Rev. Microbiol.* **1** 209
- [10] Fouchier R A, Kuiken T, Schutten M, et al. 2003 *Nature* **423** 240
- [11] Prather K A, Wang C C, Schooley R T 2020 *Science* **368** 1422
- [12] Chen N, Zhou M, Dong X, Qu J, Gong F, Han Y, Qiu Y, Wang J, Liu Y, Wei Y 2020 *The Lancet* **395** 507
- [13] World Health Organization. Coronavirus disease (COVID-19) <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019> [2022-02-20]
- [14] <https://coronavirus.app> [2022-02-20] (in Chinese) [疫情监测 <https://coronavirus.app> [2022-02-20]]
- [15] Liu Y, Xie S S, Yang K, Cao Q L, Tian B P, Wang M G 2017 *Occupat. Health* **33** 1422 (in Chinese) [刘洋, 谢珊珊, 杨凯, 曹巧玲, 田葆萍, 王木根 2017 职业与健康 **33** 1422]
- [16] Boo Y C 2020 *Antioxidants* **9** 637
- [17] Narayanan D L, Saladi R N, Fox J L 2010 *Int. J. Dermatol.* **49** 978
- [18] Yap T F, Liu Z, Shveda R A, Preston D J 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 060601
- [19] Burton J, Love H, Richards K, Burton C, Summers S, Pitman J, Easterbrook L, Davies K, Spencer P, Killip M 2021 *J. Virol. Methods* **290** 114087
- [20] Wang T T, Lien C Z, Liu S, Selvaraj P 2020 MedRxiv 10.1101/2020.04.29.20085498 [Physics]
- [21] Pastorino B, Touret F, Gilles M, de Lamballerie X, Charrel R N 2020 BioRxiv 10.3390/v12060624 [physics]
- [22] Chin A W, Chu J T, Perera M R, Hui K P, Yen H-L, Chan M C, Peiris M, Poon L L 2020 *The Lancet Microbe* **1** e10
- [23] Pratelli A 2008 *Vet. J.* **177** 71
- [24] Darnell M E, Subbarao K, Feinstone S M, Taylor D R 2004 *J. Virol. Methods* **121** 85
- [25] Charm S E, Landau S, Williams B, Horowitz B, Prince A M, Pascual D 1992 *Vox Sang.* **62** 12
- [26] Trancossi M, Carli C, Cammistraro G, Pascoa J, Sharma S 2021 *Int. J. Heat Mass Transf.* **170** 120983
- [27] Yu L, Peel G K, Cheema F H, Lawrence W S, Bukreyeva N, Jinks C W, Peel J E, Peterson J W, Paessler S, Hourani M 2020 *Mater. Today Phys.* **15** 100249
- [28] Correia G, Rodrigues L, Da Silva M G, Gonçalves T 2020 *Med. Hypotheses* **141** 109781
- [29] Rezaei N, Jafari M, Nazari A, Salehi S, Talati F, Torab R, Nejad-Rahim R 2020 *AIP Adv.* **10** 085308
- [30] Shan X, Zhang H, Liu C, Yu L, Di Y, Zhang X, Dong L, Gan Z 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 56579
- [31] Ji R, Pan T, Peng G, Ma J, Yang N, Hao Q 2021 *Mater. Today Phys.* **19** 100430
- [32] Simons R, Ellsworth M, Chu R 2005 *J. Heat Transfer* **127** 76
- [33] Han J, Park J S, Lei C 1985 *J. Eng. Gas Turbines Power* **107** 628
- [34] Han J, Park J S 1988 *Int. J. Heat Mass Transf.* **31** 183
- [35] Yang N, Hao Q, Ji R C 2021 *Chinese Patent* CN 214 746 278 U (in Chinese) [杨诺, 郝馨, 季仁才 2021 中国专利 CN 214 746 278 U]

[36] Yang N, Hao Q, Ji R C Wang Y P Li Z W 2021 *Chinese Patent* CN 119 211 14 B(in Chinese)[杨诺, 郝馨, 季仁才, 王云鹏, 李忠伟 2021 *Patent* CN11921114 B]

[37] Yang N, Hao Q, Ji R C Ding Z D 2021 *Chinese Patent* CN 112 089 882 B (in Chinese) [杨诺, 郝馨, 季仁才, 定志东 2021 *Patent* CN112089882 B]

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Thermoelectric air disinfection system

Ji Ren-Cai¹⁾ Peng Gui-Long¹⁾ Xu Zhen-Wei¹⁾ Yang Nuo^{1)†} Hao Qing^{2)‡}

1) (*School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

2) (*Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721-0119, United States of America*)

(Received 20 April 2022; revised manuscript received 19 June 2022)

Abstract

Epidemic viruses seriously affect human health and the normal operation of society, so it is particularly important to effectively kill viruses. In this work, the thermal performance of a thermoelectric air disinfection system are studied. Utilizing the characteristics of semiconductor thermoelectric sheets with both cold and hot ends, the system can increase the air temperature by heating (could be used in sterilization), and then, reduce the temperature of the air by cooling. The measurement results show that the air temperature can be increased to 80 °C first, and then cooled to 35 °C. The total energy utilization rate of the system can reach up to 1.2. In addition, combined with the measurement results and numerical calculations, the parameters such as the number of thermoelectric element series, input power, air flow, and boundary insulation can be used to analyze their effects on the system performance. The system may have broad potential applications in public health, medical care, and household disinfection.

Keywords: semiconductor thermoelectricity, air disinfection, COP*, COVID-19

PACS: 84.60.Rb, 85.80.Fi, 44.15.+a, 44.25.+f

DOI: 10.7498/aps.71.20220757

† Corresponding author. E-mail: nuo@hust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: qinghao@email.arizona.edu

热电空气消毒系统

季仁才 彭桂龙 徐振伟 杨诺 郝馨

Thermoelectric air disinfection system

Ji Ren-Cai Peng Gui-Long Xu Zhen-Wei Yang Nuo Hao Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 168401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220757

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220757>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

评估新型冠状病毒地区防控效果的一种近似方法

Approximate method to evaluate the regional control efficacy of COVID-19

物理学报. 2020, 69(10): 100201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200441>

新型冠状病毒肺炎早期时空传播特征分析

Analysis on early spatiotemporal transmission characteristics of COVID-19

物理学报. 2020, 69(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200285>

流感病毒和冠状病毒的细胞表面结合与内化

Influenza virus and coronavirus: Cellular binding and internalization

物理学报. 2020, 69(20): 208701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201161>

稀薄空气中圆柱腔体内系统电磁脉冲的混合模拟

Hybrid modelling of cavity system generated electromagnetic pulse in low pressure air

物理学报. 2022, 71(5): 055201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211524>

新型冠状病毒肺炎的流行病学参数与模型

Epidemiological parameters and models of coronavirus disease 2019

物理学报. 2020, 69(9): 090202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200389>

基于连续感染模型的新冠肺炎校园传播与防控策略分析

Analysis of COVID-19 spreading and prevention strategy in schools based on continuous infection model

物理学报. 2020, 69(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201106>

导热高分子聚合物研究进展

刘裕芮 许艳菲

Research progress of polymers with high thermal conductivity

Liu Yu-Rui Xu Yan-Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 023601 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211876

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211876>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>

GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

物理学报. 2021, 70(4): 045101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201611>

含有倾斜界面硅/锗超晶格的导热性能

Thermal conductivity of Si/Ge superlattices containing tilted interface

物理学报. 2021, 70(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201807>

热智能材料及其在空间热控中的应用

Thermal smart materials and their applications in space thermal control system

物理学报. 2022, 71(1): 014401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211889>

III-V族硼基化合物半导体反常热导率机理

Origin of abnormal thermal conductivity in group III-V boron compound semiconductors

物理学报. 2021, 70(14): 147302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210797>

不同周期结构硅锗超晶格导热性能研究

Thermal conductivities of different period Si/Ge superlattices

物理学报. 2021, 70(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201789>

专题: 纳米工程和热物理

导热高分子聚合物研究进展*

刘裕芮¹⁾ 许艳菲^{1)2)†}

1) (马萨诸塞大学阿莫赫斯特分校机械与工业工程系, 阿莫赫斯特 01003)

2) (马萨诸塞大学阿莫赫斯特分校化学工程系, 阿莫赫斯特 01003)

(2021 年 10 月 9 日收到; 2021 年 11 月 12 日收到修改稿)

传统高分子聚合物是良好的电绝缘体和热绝缘体. 高分子聚合物具备质量轻、耐腐蚀、可加工、可穿戴、电绝缘、低成本等优异特性. 高分子聚合物被广泛应用于各种器件. 由于高分子材料的热导率比较低 ($0.1\text{--}0.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 热管理 (散热) 面临严峻的挑战. 理论及实验工作表明, 先进高分子材料可以具有比传统传热材料 (金属和陶瓷) 更高热导率. Fermi-Pasta-Ulam (FPU) 理论结果发现低维度原子链具有非常高的热导率. 广泛使用的聚乙烯热绝缘体可以被转变为热导体: 拉伸聚乙烯纳米纤维的热导率大约为 $104\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 拉伸的聚乙烯薄膜热导率大约为 $62\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 首先, 本文通过理论和实验结果总结导热高分子材料的传热机理研究进展, 并讨论了导热高分子聚合物的制备策略; 然后, 讨论了在传热机制及宏量制备方面, 高分子聚合物研究领域所面临的新挑战; 最后, 对导热高分子的热管理应用前景进行了展望. 例如, 导热高分子聚合物在耐腐蚀散热片、低成本太阳能热水收集器、可穿戴智能冷却服饰、电子绝缘却高导热的电子封装材料等领域具有不可替代的热管理应用前景.

关键词: 导热高分子, 热导率, 高分子导热机制, 热管理应用**PACS:** 36.20.-r, 44.10.+i, 66.70.-f, 72.20.i, 91.60.Ki**DOI:** 10.7498/aps.71.20211876

1 引言

高能量密度、高功率密度、高集成化器件需要优良的热管理^[1-4]. 过热导致器件性能和安全性能下降^[5]. 比如, 电动汽车的电池^[6,7]、5G 网络基础设施^[8]、LED 照明^[9]、电脑 CPU^[10] 等器件面临着高热通量 (高热流密度) 和温度分布不均匀的挑战^[11], 过热可能导致器件性能和寿命降低, 甚至有起火和爆炸危险^[12]. 导热材料在器件散热管理领域至关重要^[13-22]. 所有已知材料在室温下的热导率都分布在 $10^{-2}\text{--}10^3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 数量级^[5,13,23]. 相比于传统导热材料金属和陶瓷, 高分子聚合物因其质量轻、耐腐蚀、电绝缘、可塑性、低成本等的优异特性, 被广泛用于系统封装, 如芯片贴装^[3,24]. 但是,

普通高分子聚合物是良好的热绝缘体, 其热导率约在 $0.1\text{--}0.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[24-27], 导热性能不佳. 将绝热或低导热高分子聚合物转变成先进的导热聚合物将为解决散热问题提供新思路^[11,24-26,28-34].

值得注意的是, 常用低热导聚合物, 比如聚乙烯 (约 $0.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 的 C—C (碳-碳) 单键骨架与金刚石的 C—C 键有着类似之处^[4,15]. 金刚石是目前最好的导热材料之一, 其热导率可以高达约 $2000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[15]. 分子动力学模拟结果进一步表明, 单链聚乙烯可具有非常高的热导率 (约 $350\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 或在某些特定情况下热导率是无穷大)^[35,36]. 该模拟结果与 Fermi 等^[37] 讨论的一维热导体 non-ergodic 特性一致. 导热高分子聚合物不断被研发出来^[21,38-50]. 比如, Choy 等^[38] 研发了导热聚乙烯, Shen 等^[21] 研发了导热单根聚乙烯纳

* 美国阿莫赫斯特马萨诸塞大学教师启动基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yanfeixu@umass.edu

米纤维, 其热导率高达约 $104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Xu 等^[39] 研发了高导热性聚乙烯薄膜新材料, 其热导率约为 $62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 其热导率比金属 (304-stainless steel 约为 $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[51] 和陶瓷高 (aluminum oxide 约为 $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[52].

随着对微米纳米尺度传热机制研究的不断深入^[4,36,53], 研究人员对聚合物导热机制有了更深入的理解^[22,24,25,34,54,55], 聚合物热导率与结构参数之间的关系得到了进一步的阐释. 研究人员报道了高热导率的高分子聚合物材料, 在很多关键热管理应用中前景广阔.

2 导热高分子的研究进展

传统高分子聚合物的无序结构 (比如高分子链纠缠) 及缺陷 (比如高分子链末端、空隙、杂质, 见图 1) 等都会限制其热载流子的有效传输, 导致高分子聚合物高分子的热导率比较低 (约 $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[24]. 在过去的几十年里, 研究人员对高分子聚合物热传输机制, 尤其是对高分子聚合物的热导率与其不同尺度下结构参数 (从原子级到纳米级和微米级) 关系有了更深入的探索, 并进一步揭示了聚合物单体结构^[56]、原子间相互作用力、分子内/分子间相互作用力^[57]、高分子链刚度^[31]、高分子链取向^[39,58,59]、结晶度^[60]、晶体尺寸效应^[61]、高分子链链长^[62,63]、高分子链形态结构^[41,64–73]、交联密度^[74,75]、高分子分子量^[31]与热导率之间的关系.

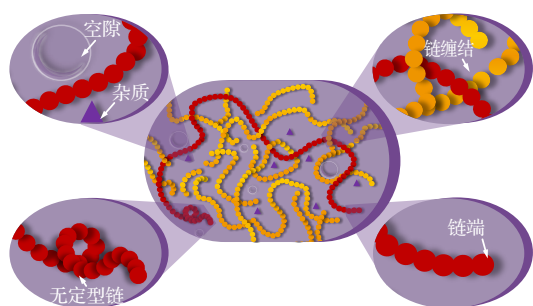


图 1 微纳尺度及原子尺度下的高分子结构. 高分子链末端、无定型链、链缠结、杂质等缺陷都可能成为热载流子散射点, 导致高分子聚合物高分子的热导率比较低 (约 $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[24]

Fig. 1. Polymer structures at micro-nano scale and atomic scale. Defects such as chain ends, amorphous chains, chain entanglement, impurities in polymers act as heat carrier scattering sites and hinder efficient thermal transport, result in relatively low thermal conductivity (about $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[24].

按照原子-弹簧模型, 一维高分子单原子链被简化为质量为 m 的小球被弹性系数为 K 的无质量弹簧连接起来的弹性链^[4,76,77]. 相邻原子间的相互作用力被看作是正比于相对位移的弹性恢复力, 原子的振动则可以用耦合谐振子表示. 这种一维谐波链中的声速 (v_s) 可以通过 (1) 式估算^[77]:

$$v_s \approx x \sqrt{\frac{K}{M}} = \sqrt{\frac{2\bar{E}}{M_b}}, \quad (1)$$

其中 x 是两个最近邻原子之间的距离; K 是最近邻原子之间的弹性常数; M 是原子的平均质量; M_b 是骨架原子的平均质量; $\bar{E}$ 是骨架的平均键能 ($\bar{E} = Kx^2/2$). 研究表明, 声速可以用来估计高分子聚合物的高温下的最低热导率^[78,79]. 含有更强的碳-碳共价键的一维度聚合物单晶, 骨架刚度大, 沿高分子链方向可以实现更有效的声子传输, 可以实现更高导热性^[24,31,33,65]. 在分子模拟结果表明沿链方向热导率在单晶聚乙烯 (PE, 约 $350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[35] 和聚乙炔 (PA, 约 $480 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 非常高^[80]. 聚乙烯纳米纤维^[21] (约 $104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和聚乙烯薄膜^[39] (约 $62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 中测得较高的热导率. 聚合物主链中碳碳共价键和其分子的有序性实现了高分子链方向. 目前许多导热高分子聚合物纤维制备策略是通过机械拉伸方法对聚合物链取向的优化, 并实现其热导率 (沿链长方向) 的提高. 在二维尺度的导热聚合物薄膜开发等方面, 也证实了通过优化取向能实现更高的面内热导率^[38,47,50]. 最近, Deng 等^[81,82] 提出有机材料导热调控的新方式, 通过电场调控有机材料 (尼龙和聚偏二氟乙烯) 的热导率.

高分子聚合物均方半径 (radius of gyration) 表征高分子分子链在空间的延伸程度. 具有更大的均方半径聚乙烯样品展示了更高的热导率^[63]. 分子量 (molecular weight, M_w) 是高分子聚合物性能表征的重要参数, 科研人员对聚合分子量与热导率与关系进行了深入的研究. 实验数据表明^[63,83], 聚乙烯的热导率随着分子量的增加而增加, 比如具有低分子量的聚乙烯 (M_w 约为 3.5×10^4), 其热导率约为 $1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[84]; 具有高分子量的聚乙烯 (M_w 约为 3×10^6), 热导率约为 $4.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[84]. 高分子链末端可以被看作是缺陷并对热载流子的运输有散射作用. 在给定质量下, 分子量更高的聚乙烯具有较少的链端, 可导致链端对热载流子的散射减少^[24]. 非共价键相互作用, 如氢键^[41,85]、离子

键^[57], 堆积相互作用 (π - π stacking)^[84]、范德瓦耳斯力等^[64,86] 也对高分子聚合物的热导率起着至关重要的作用. 比如 Kim 等^[41] 与 Xie 等^[85] 报道了氢键可以使聚丙烯酸 (PAA) 和聚乙烯醇 (PVA) 复合材料表现出高热导率^[41,85], Shanker 等^[57] 报道了离子化的聚电解质具有高热导率, Xu 等^[84] 报道了共轭聚噻吩材料具有高热导率. 最近 Yu 等^[86] 报道指出利用范德瓦耳斯力形成的限域效应能提高聚合物的热导率.

3 导热高分子制备策略

根据其构建对象, 目前制备先进导热高分子材料的策略可以分为自上而下 (top-down) 和自下而上 (bottom-up) 两大类. 自上而下法从聚合物本身入手, 主要包括机械拉伸处理^[21,38,39,43,47,58,87,88]、电纺法^[11,89–91]、模板辅助法^[31,45] 等. 机械拉伸处理下, 聚合物热导率随着拉伸比升高, 这是由于拉伸后趋于笔直和有序的高分子骨架更有利于热传导效率的提高. 以聚乙烯纳米纤维为例, 2010 年 Shen 等^[21] 报道了一种机械拉伸处理后的纳米纤维热导率可约达 $104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 这一热导率已经超过了包括铂、铁和镍在内的半数纯金属, 而块体聚乙烯的热导率通常只在 $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 数量级. 这一高导热性的实现有赖于拉伸作用对聚合物纤维链取向的改善, 纤维质量进一步趋近于“理想的”聚乙烯单晶.

除机械拉伸纤维外, 二维聚合物薄膜由于其独特的比表面积大的优势, 其在热交换等领域的应用潜力也吸引了研究人员的兴趣^[59,92,93]. 例如, 导热聚合物薄膜可为下一代热交换器提供新的可能性. 自从 Choy 等^[43] 首次报道高导热的聚乙烯薄膜以来 (约 $14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 基于机械拉伸策略开发的聚合物薄膜研究已经取得了许多突破^[38,47,50]. Xu 等^[39] 报道了一种高拉伸比下热导率约达到 $62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的聚乙烯薄膜, 拉伸作用下导热性的提高有赖于聚合物链取向的改善、分子链的伸展, 分子链有序性的提高, 以及结晶度和结晶尺寸等的提升.

聚合物喷射静电拉伸纺丝法简称电纺法, 也是一种常用制备导热高分子的方法. 通过在纺丝毛细管口和纤维收集装置之间施加强电场, 当静电力能够克服液滴表面张力时形成射流, 随着溶剂在纺丝

过程中蒸发, 形成连续的纳米纤维. 由于这一成型过程中聚合物纤维的链取向得到改善, 其沿纤维方向的热导率能得到显著增强^[11,89–91]. 2015 年, Ma 等^[46] 在 45 kV 的电压下制备的静电纺丝聚乙烯纳米纤维沿纤维轴向的热导率约为 $9.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相当于块体聚乙烯的 (约 $0.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 20 倍以上. 显微拉曼光谱的表征结果进一步证实了静电纺丝法对聚合物链取向和结晶度的影响与大幅提升的热导率之间的关系^[46]. 此外, Zhang 等^[83] 对聚合物电纺纤维的分子量与其热导率的研究发现, 随着聚乙烯纤维 M_w 从 35000 到 3000000, 其热导率持续上升, 这一结果可以归因于高分子量的聚乙烯纤维中更高的结晶度.

Cao 等^[45] 使用改进的纳米多孔模板润湿技术制备出了热导率在室温下高达为约 $26.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的高密度聚乙烯 (HDPE 纳米阵列). 这一纳米阵列分子链的高度取向可能源于剪切速率、振动扰动、易位、纳米限制和结晶的综合作用. 这一研究为探索如何提高聚合物本征导热性提供了更多可行的方向.

与自上而下法不同, 自下而上法从聚合物的结构单元 (单体) 入手, 通过聚合手段和条件调控高分子的导热性能, 主要包括模板辅助聚合法^[40] (template-assisted electrochemical polymerization) 和化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 等^[84]. 模板辅助聚合法是一种制备可控高分子纳米结构的有效策略, 基于这种方法制备的聚噻吩纳米纤维的热导率能够约达到 $4.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相当于传统块体聚噻吩热导率的 20 倍以上^[40]. 化学气相沉积法 (CVD) 广泛用于制备高纯度高性能薄膜的一类技术, 能够有效调控高分子的链结构和形貌, 目前基于化学气相沉积方法制备的聚噻吩薄膜达到了约 $2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的热导率^[84].

4 导热高分子研究面临的挑战

科研人员用分子模拟和实验数据证明高分子聚合物可以是良好的热导体, 并对其传热机制进行了研究. 但是聚合物传热的理论模型与实验进展间存在较大的差距 (图 2). 文献^[54] 中 1D, 2D 和 3D 样品热导率的模拟误差值为 10 次独立模拟结果平均值的标准偏差; 文献^[21] 中的误差值为多次测量平均值的标准偏差; 文献^[87] 包括了总接触热阻和

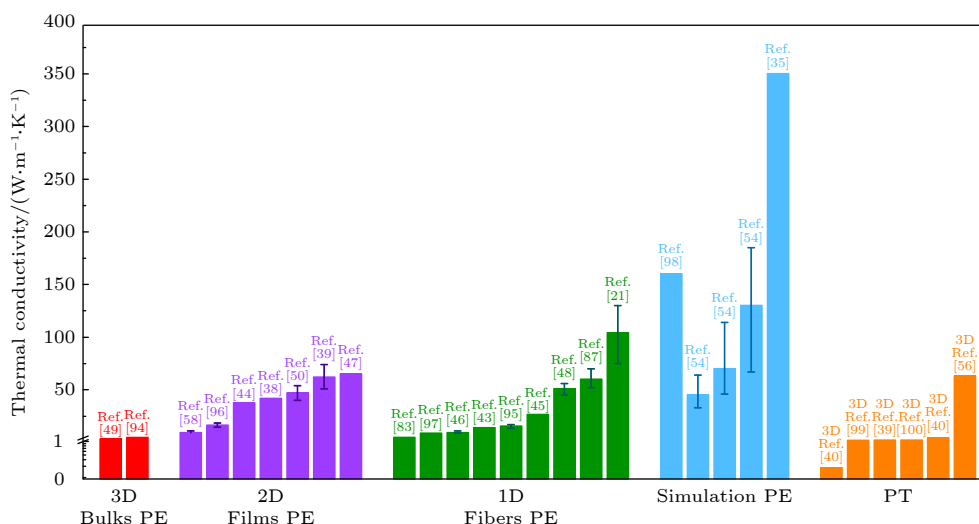


图2 室温下聚乙烯 (PE) 的热导率实验数据^[21,38,39,43–50,58,83,87,94–97]及模拟值^[35,54,98]; 室温下聚噻吩 (PT) 的热导率实验数据^[39,40,99,100]及模拟值^[56]

Fig. 2. Thermal conductivities of polyethylene at room temperature in experimental measurements^[21,38,39,43–50,58,83,87,94–97]and simulations^[35,54,98]. Thermal conductivities of polythiophene at room temperature in experimental measurements^[39,40,99,100]and simulations^[56].

测量纤维直径的误差; 文献 [48] 中误差值为 20 次重复测量平均值的标准偏差; 文献 [95] 中的误差值包括系统误差和热导率的标准偏差; 文献 [46] 中误差值包括纤维尺寸; 文献 [39] 中的误差值包括样品几何测量、辐射贡献和热分流测量误差; 包括来自数据处理的标准误差和整个样品的热导率变化. 文献 [58] 中的误差值包括数据处理标准误差和样品内的热导率变化. 很多理论热导率数值并未得到实验数据的证实, 高分子导热待传热机制需要进一步研究.

正如原子模拟结果所示, 结晶聚乙烯单链沿骨架方向有希望能达到很高的理论热导率^[35], 这一结果在 Fermi 等^[37]对一维热导体的非遍历特性讨论中也得到了支持. 不同理论模型对沿聚乙烯链方向热导率的预测分别高达约 $350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[35] 和 $130 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[54], 对聚乙烯薄膜和块体结晶聚乙烯的预测也达到了约 $70 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[54]. 基于理论计算的可喜结果似乎昭示着聚合物导热及其应用的光明前景. 然而, 所有上述理论模型均基于聚合物为晶体这一假设. 实际上, 很难制备理想的块体聚合物单晶. 由于聚合物复杂的无序结构, 模拟结果^[35,54,98]目前还不能用实验数据证明^[21,38,39,43–50,58,83,87,94–97] (图 2). 在结晶聚合物中, 沿链排列方向能实现高效的热传导^[21,24,87,98]. 然而, 在无定形或半结晶态的聚合物中, 无序结构会阻碍热量的有效传递^[24,25,32,33]. 例如聚合物链取向的随

机性、大量存在的缺陷, 如空隙、杂质和链端等, 都会导致热载流子的散射, 从而使热导率进一步降低^[29]. 迄今为止, 还没有确切的机制能够解释传热机制. 因此, 高分子聚合物的无序复杂结构给不同尺度下的传热机制研究带来了巨大的挑战. 比如, 高分子聚合物链的拓扑结构和热导率的定量影响并不明确; 高分子聚合物的链纠缠对热导率的定量影响并不明确.

除了高导热性外, 材料的使用寿命和稳定性也是限制其得到大规模应用的一大因素. 为了适应特定的热管理应用需求, 导热聚合物还需要高热稳定性和高熔点. 此外, 大规模投入使用的聚合物热管理材料必然需要实现对工业制造成本的优化, 目前, 机械拉伸法下制备的超高拉伸比纳米纤维热导率已经取得了可喜的数据, 但是制造成本大大地限制了其应用潜能.

5 总结与展望

本文简要回顾了导热高分子聚合物领域的最新发展. 讨论了聚合物中的传热机理, 分析了热导率与链结构之间的关系, 包括键强度、链取向、链刚度、分子量、结晶度等如何影响热导率, 介绍了制备导热高分子聚合物策略. 同时也提出了未来导热高导热聚合物高分子研究 (传热机制及宏量制备等方面) 面临的挑战. 导热聚合物具有其他材料无

法替代的独特优势,兼具质量轻、电绝缘性、耐腐蚀、高耐用性、可加工性、价格低和柔性,将为未来的热管理应用提供新的可能.例如,导热和电绝缘聚合物将为电子封装(例如LED封装)提供新的可能性,有效地解决LED电流过热问题可能导致LED发光效率低和寿命短的问题^[25,101];导热和耐腐蚀的聚合物薄膜将有望在广泛的应用中取代金属热交换器^[92,93];具有可控光学特性(比如具有良好的可见光反射率^[102–104],或者具有极优的辐射制冷性能^[105]、疏水性^[106]、透气性^[107,108]、及可穿戴性^[102,109,110]的导热聚合物将为可穿戴冷却产品提供新的机会.随着对聚合物热传输机理的理解取得的不断突破及导热聚合物制备策略的进展,我们相信,导热高分子聚合物凭借其独特的特性组合,在许多现有和不可预见的热管理领域中将大有可为.

参考文献

- [1] Moore A L, Shi L 2014 *Mater. Today* **17** 163
- [2] Schelling P K, Shi L, Goodson K E 2005 *Mater. Today* **8** 30
- [3] Pop E, Goodson K E 2006 *J. Electron. Packag.* **128** 102
- [4] Chen G 2005 *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons* (New York: Oxford University Press)
- [5] Li Y, Li W, Han T, Zheng X, Li J, Li B, Fan S, Qiu C W 2021 *Nat. Rev. Mater.* **6** 488
- [6] Hao M, Li J, Park S, Moura S, Dames C 2018 *Nat. Energy* **3** 899
- [7] Xia G, Cao L, Bi G 2017 *J. Power Sources* **367** 90
- [8] Feng C P, Yang L Y, Yang J, Bai L, Bao R Y, Liu Z Y, Yang M B, Lan H B, Yang W 2020 *Compos. Commun.* **22** 100528
- [9] Huaiyu Y, Koh S, van Zeijl H, Gielen A, Guoqi Z 2011 *J. Semicond.* **32** 014008
- [10] Siricharoenpanich A, Wiriyasart S, Srichat A, Naphon P 2019 *Case Stud. Therm. Eng.* **15** 100545
- [11] Xu Y, Wang X, Hao Q 2021 *Compos. Commun.* **24** 100617
- [12] Chen M, Dongxu O, Liu J, Wang J 2019 *Appl. Therm. Eng.* **157** 113750
- [13] Sklan S R, Li B 2018 *Natl. Sci. Rev.* **5** 138
- [14] Chen S, Wu Q, Mishra C, Kang J, Zhang H, Cho K, Cai W, Balandin A A, Ruoff R S 2012 *Nat. Mater.* **11** 203
- [15] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [16] Pop E, Varshney V, Roy A K 2012 *MRS Bull.* **37** 1273
- [17] Chen K, Song B, Ravichandran N K, Zheng Q, Chen X, Lee H, Sun H, Li S, Gamage G A G U, Tian F 2020 *Science* **367** 555
- [18] Tian F, Song B, Chen X, Ravichandran N K, Lü Y, Chen K, Sullivan S, Kim J, Zhou Y, Liu T H 2018 *Science* **361** 582
- [19] Kang J S, Li M, Wu H, Nguyen H, Hu Y 2018 *Science* **361** 575
- [20] Li S, Zheng Q, Lü Y, Liu X, Wang X, Huang P Y, Cahill D G, Lü B 2018 *Science* **361** 579
- [21] Shen S, Henry A, Tong J, Zheng R, Chen G 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 251
- [22] Qian X, Zhou J, Chen G 2021 *Nat. Mater.* **20** 1188
- [23] Lienhard J H, IV, Lienhard, John H, V 2019 *A Heat Transfer Textbook* (5th Ed.) (New York: Dover Publications)
- [24] Henry A 2014 *Annu. Rev. Heat Transfer* **17** 485
- [25] Chen H, Ginzburg V V, Yang J, Yang Y, Liu W, Huang Y, Du L, Chen B 2016 *Prog. Polym. Sci.* **59** 41
- [26] Anderson D 1966 *Chem. Rev.* **66** 677
- [27] Guo Y, Ruan K, Shi X, Yang X, Gu J 2020 *Compos. Sci. Technol.* **193** 108134
- [28] Choy C 1977 *Polymer* **18** 984
- [29] Mehra N, Mu L, Ji T, Yang X, Kong J, Gu J, Zhu J 2018 *Appl. Mater. Today* **12** 92
- [30] Chen G 2014 *Annu. Rev. Heat Transfer* **17** 1
- [31] Guo Y, Zhou Y, Xu Y 2021 *Polymer* **233** 124168
- [32] Wei X, Wang Z, Tian Z, Luo T 2021 *J. Heat Transfer* **143** 072101
- [33] Huang C, Qian X, Yang R 2018 *Mater. Sci. Eng., R* **132** 1
- [34] Xu X, Zhou J, Chen J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1904704
- [35] Henry A, Chen G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 235502
- [36] Chen G 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 555
- [37] Fermi E, Pasta P, Ulam S, Tsingou M 1955 *Report No. LA-1940* (New Mexico, United States: Los Alamos Scientific Lab.)
- [38] Choy C, Wong Y, Yang G, Kanamoto T 1999 *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37** 3359
- [39] Xu Y, Kraemer D, Song B, Jiang Z, Zhou J, Loomis J, Wang J, Li M, Ghasemi H, Huang X 2019 *Nat. Commun.* **10** 1771
- [40] Singh V, Bougher T L, Weathers A, Cai Y, Bi K, Pettes M T, McMenamin S A, Lü W, Resler D P, Gattuso T R 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 384
- [41] Kim G H, Lee D, Shanker A, Shao L, Kwon M S, Gidley D, Kim J, Pipe K P 2015 *Nat. Mater.* **14** 295
- [42] Gibson A, Greig D, Sahota M, Ward I, Choy C 1977 *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **15** 183
- [43] Choy C, Luk W, Chen F 1978 *Polymer* **19** 155
- [44] Mergenthaler D, Pietralla M, Roy S, Kilian H J M 1992 *Macromolecules* **25** 3500
- [45] Cao B Y, Li Y W, Kong J, Chen H, Xu Y, Yung K L, Cai A 2011 *Polymer* **52** 1711
- [46] Ma J, Zhang Q, Mayo A, Ni Z, Yi H, Chen Y, Mu R, Bellan L M, Li D 2015 *Nanoscale* **7** 16899
- [47] Ronca S, Igarashi T, Forte G, Rastogi S 2017 *Polymer* **123** 203
- [48] Zhu B, Liu J, Wang T, Han M, Valloppilly S, Xu S, Wang X 2017 *ACS Omega* **2** 3931
- [49] Huang Y F, Wang Z G, Yu W C, Ren Y, Lei J, Xu J Z, Li Z M 2019 *Polymer* **180** 121760
- [50] Pan X, Schenning A H, Shen L, Bastiaansen C W 2020 *Macromolecules* **53** 5599
- [51] Sweet J, Roth E, Moss M 1987 *Int. J. Thermophys.* **8** 593
- [52] Som S 2008 *Introduction to Heat transfer* (New Delhi: PHI learning Pvt. Ltd.)
- [53] Cahill D G, Ford W K, Goodson K E, Mahan G D, Majumdar A, Maris H J, Merlin R, Phillpot S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 793
- [54] Henry A, Chen G, Plimpton S J, Thompson A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 144308
- [55] Xiao M, Du B X 2016 *High Volt.* **1** 34
- [56] Zhang T, Wu X, Luo T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 21148
- [57] Shanker A, Li C, Kim G H, Gidley D, Pipe K P, Kim J 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700342

- [58] Robbins A B, Drakopoulos S X, Martin-Fabiani I, Ronca S, Minnich A J 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116** 17163
- [59] Cevallos J G, Bergles A E, Bar-Cohen A, Rodgers P, Gupta S K 2012 *Heat Transfer Eng.* **33** 1075
- [60] Sæther S, Falck M, Zhang Z, Lervik A, He J 2021 *Macromolecules* **54** 6563
- [61] Hansen D, Bernier G 1972 *Polym. Eng. Sci.* **12** 204
- [62] Liu J, Yang R 2012 *Phys. Rev. B.* **86** 104307
- [63] Wei X, Luo T 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 15523
- [64] Zhang T, Luo T 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 803
- [65] Subramanyan H, Zhang W, He J, Kim K, Li X, Liu J 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 095104
- [66] Zhang T, Luo T 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 094304
- [67] Wei X, Zhang T, Luo T 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 32146
- [68] Lin S, Cai Z, Wang Y, Zhao L, Zhai C 2019 *Comput. Mater. Sci.* **5** 126
- [69] Akatsuka M, Takezawa Y 2003 *J. Appl. Polym. Sci.* **89** 2464
- [70] Ruan K, Zhong X, Shi X, Dang J, Gu J 2021 *Mater. Today Phys.* **20** 100456
- [71] Wei X, Huang Z, Koch S, Zamengo M, Deng Y, Minus M L, Morikawa J, Guo R, Luo T 2021 *ACS Appl. Polym. Mater.* **3** 2979
- [72] Lee J, Kim Y, Joshi S R, Kwon M S, Kim G H 2021 *Polym. Chem.* **12** 975
- [73] Chen A, Wu Y, Zhou S, Xu W, Jiang W, Lü Y, Guo W, Chi K, Sun Q, Fu T 2020 *Mater. Adv.* **1** 1996
- [74] Kikugawa G, Desai T G, Keblinski P, Ohara T 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 034302
- [75] Knappe W, Yamamoto O 1970 *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **240** 775
- [76] Toberer E S, Zevalkink A, Snyder G J 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15843
- [77] Ma H, Ma Y, Tian Z 2019 *ACS Appl. Polym. Mater.* **1** 2566
- [78] Nomura R, Yoneyama K, Ogasawara F, Ueno M, Okuda Y, Yamanaka A 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 5205
- [79] Hsieh W-P, Losego M D, Braun P V, Shenogin S, Keblinski P, Cahill D G 2011 *Phys. Rev. B.* **83** 174205
- [80] Zhang T, Xu J, Luo T 2020 <https://arxiv.org/abs/2009.13708>
- [81] Deng S, Ma D, Zhang G, Yang N 2021 *J. Mater. Chem. A.* **9** 24472
- [82] Deng S, Yuan J, Lin Y, Yu X, Ma D, Huang Y, Ji R, Zhang G, Yang N 2021 *Nano Energy* **82** 105749
- [83] Zhang Y, Zhang X, Yang L, Zhang Q, Fitzgerald M L, Ueda A, Chen Y, Mu R, Li D, Bellan L M 2018 *Soft matter* **14** 9534
- [84] Xu Y, Wang X, Zhou J, Song B, Jiang Z, Lee E M, Huberman S, Gleason K K, Chen G 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar3031
- [85] Xie X, Li D, Tsai T H, Liu J, Braun P V, Cahill D G 2016 *Macromolecules* **49** 972
- [86] Yu X, Ma D, Deng C, Wan X, An M, Meng H, Li X, Huang X, Yang N 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 014401
- [87] Shrestha R, Li P, Chatterjee B, Zheng T, Wu X, Liu Z, Luo T, Choi S, Hippalgaonkar K, De Boer M P 2018 *Nat. Commun.* **9** 1664
- [88] Donovan B F, Warzoha R J, Cosby T, Giri A, Wilson A A, Borgdorff A J, Vu N T, Patterson E A, Gorzkowski E P 2020 *Macromolecules* **53** 11089
- [89] Richard-Lacroix M, Pellerin C 2013 *Macromolecules* **46** 9473
- [90] Canetta C, Guo S, Narayanaswamy A 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 104901
- [91] Lu C, Chiang S W, Du H, Li J, Gan L, Zhang X, Chu X, Yao Y, Li B, Kang F 2017 *Polymer* **115** 52
- [92] Laaber D, Bart H J 2015 *Chem. Ing. Tech.* **87** 306
- [93] Chen X, Su Y, Reay D, Riffat S 2016 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **60** 1367
- [94] Shi A, Li Y, Liu W, Lei J, Li Z M 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 245110
- [95] Wang X, Ho V, Segalman R A, Cahill D G 2013 *Macromolecules* **46** 4937
- [96] Ghasemi H, Thoppey N, Huang X, Loomis J, Li X, Tong J, Wang J, Chen G 2014 *Fourteenth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm)* Orlando Florida, USA, May 27–30, 2014 pp235–239
- [97] Ma J, Zhang Q, Zhang Y, Zhou L, Yang J, Ni Z 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 033101
- [98] Shulumba N, Hellman O, Minnich A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 185901
- [99] Roy A, Bougher T L, Geng R, Ke Y, Locklin J, Cola B A 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 25578
- [100] Rojo M M, Martín J, Grauby S, Borca-Tasciuc T, Dilhaire S, Martín-Gonzalez M 2014 *Nanoscale* **6** 7858
- [101] Hamidnia M, Luo Y, Wang X 2018 *Appl. Therm. Eng.* **145** 637
- [102] Tong J K, Huang X, Boriskina S V, Loomis J, Xu Y, Chen G 2015 *ACS Photonics* **2** 769
- [103] Hsu P C, Song A Y, Catrysse P B, Liu C, Peng Y, Xie J, Fan S, Cui Y 2016 *Science* **353** 1019
- [104] Peng Y, Chen J, Song A Y, Catrysse P B, Hsu P C, Cai L, Liu B, Zhu Y, Zhou G, Wu D S 2018 *Nat. Sustainability* **1** 105
- [105] Zeng S, Pian S, Su M, Wang Z, Wu M, Liu X, Chen M, Xiang Y, Wu J, Zhang M 2021 *Science* **373** 692
- [106] Yu X, Li Y, Wang X, Si Y, Yu J, Ding B 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 32078
- [107] Alberghini M, Hong S, Lozano L M, Korolovych V, Huang Y, Signorato F, Zandavi S H, Fucetola C, Uluturk I, Tolstorukov M Y 2021 *Nat. Sustainability* **4** 715
- [108] Wang Y, Liang X, Zhu H, Xin J H, Zhang Q, Zhu S 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1907851
- [109] Candadai A A, Weibel J A, Marconnet A M 2019 *ACS Appl. Polym. Mater.* **2** 437
- [110] Candadai A A, Nadler E J, Burke J S, Weibel J A, Marconnet A M 2021 *Sci. Rep.* **11** 8705

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Research progress of polymers with high thermal conductivity^{*}Liu Yu-Rui¹⁾ Xu Yan-Fei^{1)2)†}¹⁾ (*Mechanical & Industrial Engineering Department, University of Massachusetts Amherst, Amherst 01003, USA*)²⁾ (*Chemical Engineering Department, University of Massachusetts Amherst, Amherst 01003, USA*)

(Received 9 October 2021; revised manuscript received 12 November 2021)

Abstract

Developing thermally conductive polymers is of fundamental interest and technological importance. Common polymers have low thermal conductivities on the order of $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and thus are regarded as thermal insulators. Compared with the traditional heat conductors (metals and ceramics), polymers have unparalleled combined properties such as light weight, corrosion resistance, electrical insulation and low cost. Turning polymer insulators into heat conductors will provide new opportunities for future thermal management applications. Polymers may replace many metals and ceramics, serving as lightweight heat dissipators in electronics, refrigerators, and electrical vehicles.

In this review and perspectives, we discuss the research progress of thermal transport mechanisms in polymers and reveal the relations between thermal conductivity and polymer structural parameters such as bond strength, crystallinity, crystallite size, chain orientation, radius of gyration, and molecular weight. We discuss the advanced strategies for developing thermally conductive polymers by both bottom-up and top-down approaches. We highlight how thermally conductive polymers provide new opportunities for thermal management applications. Finally, we emphasize the future challenges to and opportunities for designing and synthesizing polymers with metal-like thermal conductivity and exploring the thermal transport physics in polymers. We believe that the thermally conductive polymers with their unparalleled combination of characteristics (light weight, electrical insulation, easy processability, corrosion resistance, etc.) promise to possess many existing and unforeseen thermal management applications.

Keywords: thermally conductive polymers, thermal conductivity, thermal transport mechanisms in polymers, thermal management applications

PACS: 36.20.-r, 44.10.+i, 66.70.-f, 72.20.i, 91.60.Ki

DOI: 10.7498/aps.71.20211876

* Project supported by the Faculty Startup Fund Support from University of Massachusetts Amherst, USA.

† Corresponding author. E-mail: yanfeixu@umass.edu



仿生辐射制冷的研究进展

阳润恒 安顺 尚文 邓涛

Research progress of bio-inspired radiative cooling

Yang Run-Heng An Shun Shang Wen Deng Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 024401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211854

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211854>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米光学辐射传热: 从热辐射增强理论到辐射制冷应用

Radiative heat transfer in nanophotonics: From thermal radiation enhancement theory to radiative cooling applications

物理学报. 2020, 69(3): 036501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191906>

基于辐射制冷-温室效应的热电系统性能分析

Performance analysis of thermoelectric system based on radiative cooling and greenhouse effects

物理学报. 2021, 70(21): 214401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210356>

绝缘体上铌酸锂薄膜片上光子学器件的研究进展

Research progress of photonics devices on lithium-niobate-on-insulator thin films

物理学报. 2020, 69(15): 157801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200302>

全固态磁制冷系统物理模型的研究进展

Research progress of physical model of full-solid-state magnetic refrigeration system

物理学报. 2019, 68(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191139>

矢量光共焦扫描显微系统纳米标准样品的制备与物理测量精度

Fabrication and physical measurement accuracy of nanoscale standard samples for vector beams confocal laser scanning microscopy

物理学报. 2019, 68(14): 148102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190252>

硅基光电子器件的辐射效应研究进展

Progress of radiation effects of silicon photonics devices

物理学报. 2019, 68(20): 204206 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190543>

专题: 纳米工程和热物理

仿生辐射制冷的研究进展*

阳润恒 安顺 尚文[†] 邓涛[‡]

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

(2021 年 10 月 7 日收到; 2021 年 12 月 1 日收到修改稿)

辐射制冷是一种通过光谱调控来实现降温的新型制冷技术, 相比于传统的主动制冷技术, 如吸收式制冷、压缩制冷等, 具有独特的优势, 在环境保护和能源利用方面具有重要意义. 本文首先从辐射制冷的基本原理出发, 介绍了自然界中生物所具有的辐射降温特性. 不同生物通过其材料、微观结构、行为等实现辐射制冷调控, 为人类探究新型辐射制冷材料和器件带来了启发. 本文也归纳了生物的辐射制冷机制, 总结了生物结构的优化方法, 并介绍了当前仿生辐射制冷的研究进展, 对仿生辐射制冷的研究方向、应用前景和材料制备方法进行了展望. 高功率、智能化的辐射制冷材料和器件是未来仿生辐射制冷的重要发展方向, 先进微纳加工技术的融入将使仿生辐射制冷在未来具有更广阔的市场和应用.

关键词: 辐射制冷, 仿生, 微纳加工**PACS:** 44.40.+a, 47.54.Fj, 87.85.jc**DOI:** 10.7498/aps.71.20211854

1 引言

随着温室效应和全球变暖问题逐渐加剧, 制冷技术在各个领域的应用愈发重要. 传统制冷技术伴随着大量的能源消耗和温室气体 (CO_2 , CH_4 , O_3 等) 的排放, 而辐射制冷作为新型冷却技术, 因具有环境友好、无外界能量消耗、静谧性良好以及降温舒适等优点逐渐受到人们的关注. 近年来, 微纳尺度材料的研究与制备实现了对可见光和红外光的同时调控, 日间辐射制冷技术得以实现, 这引发了辐射制冷的研究热潮, 各种用于辐射制冷的材料和体系, 如光子晶体^[1-3]、超材料^[4]、高发射聚合物薄膜^[5-9]或纤维材料^[10]、金属电解质系统^[11,12]等, 层出不穷, 在某些特殊情况下, 如高温, 基于有效介质理论设计的多层膜结构可以有效实现辐射制冷的目的^[13]. 另一方面, 自然界中许多生物经过

数亿年的生存斗争和进化, 为适应严苛的环境, 演化出特殊的散热结构、组织及器官. 人类可以从生物的散热结构和机制中获得灵感, 制备出具有高效辐射制冷性能的材料和体系以缓解能源和环境问题.

2 辐射制冷的基本原理

辐射制冷的基本原理是将地球的热量以热辐射的形式释放到宇宙, 形成地球的能量损耗^[14] (如图 1(a) 所示). 然而, 地面发射的电磁波在穿越大气层时, 会被大气中的混合气体吸收和散射, 使得一部分电磁波能量被吸收或重新返回到地面上. 当天气晴朗时, 存在一个大气透明窗口^[15], 如图 1(b) 所示, 8—13 μm 的电磁波在穿透大气时只有少量被吸收, 大部分以红外光的形式到达宇宙, 实现了地球能量的耗散, 达到降温的目的^[22,23]. 由于太阳

* 国家自然科学基金 (批准号: 51521004, 51973109, 51873105)、上海市教育委员会科研创新计划 (批准号: 2019-01-07-00-02-E00069) 和上海交通大学氢科学中心资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: shangwen@sjtu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: dengtao@sjtu.edu.cn

辐射中 95% 以上的能量集中在可见光及近红外波段, 故通过降低物体在可见光及近红外波段的吸收率 (使用高反射材料), 使太阳光热增益最小化, 强化日间辐射制冷效应, 同时提高物体在 8—13 μm 波段的发射率 (采用本征红外发射率高的材料), 使自身辐射热损耗最大化, 可得到最大的净辐射热损失, 有效地实现辐射制冷.

在自然界中, 许多生物具有精密的光热调节能

力 [16–21], 如图 1(c)–(h) 所示. 具有可调反射、可调吸收和动态红外辐射等特性, 不仅对生物的生存和进化具有重要意义, 也为人类探究仿生辐射制冷带来了灵感. 仿生辐射制冷的研究主要分为两个方面: 一方面对生物体本身的辐射制冷性能和机制进行研究; 另一方面以生物体的辐射制冷机制为启发, 人工设计制备具有优良辐射制冷性能的新材料及新体系.

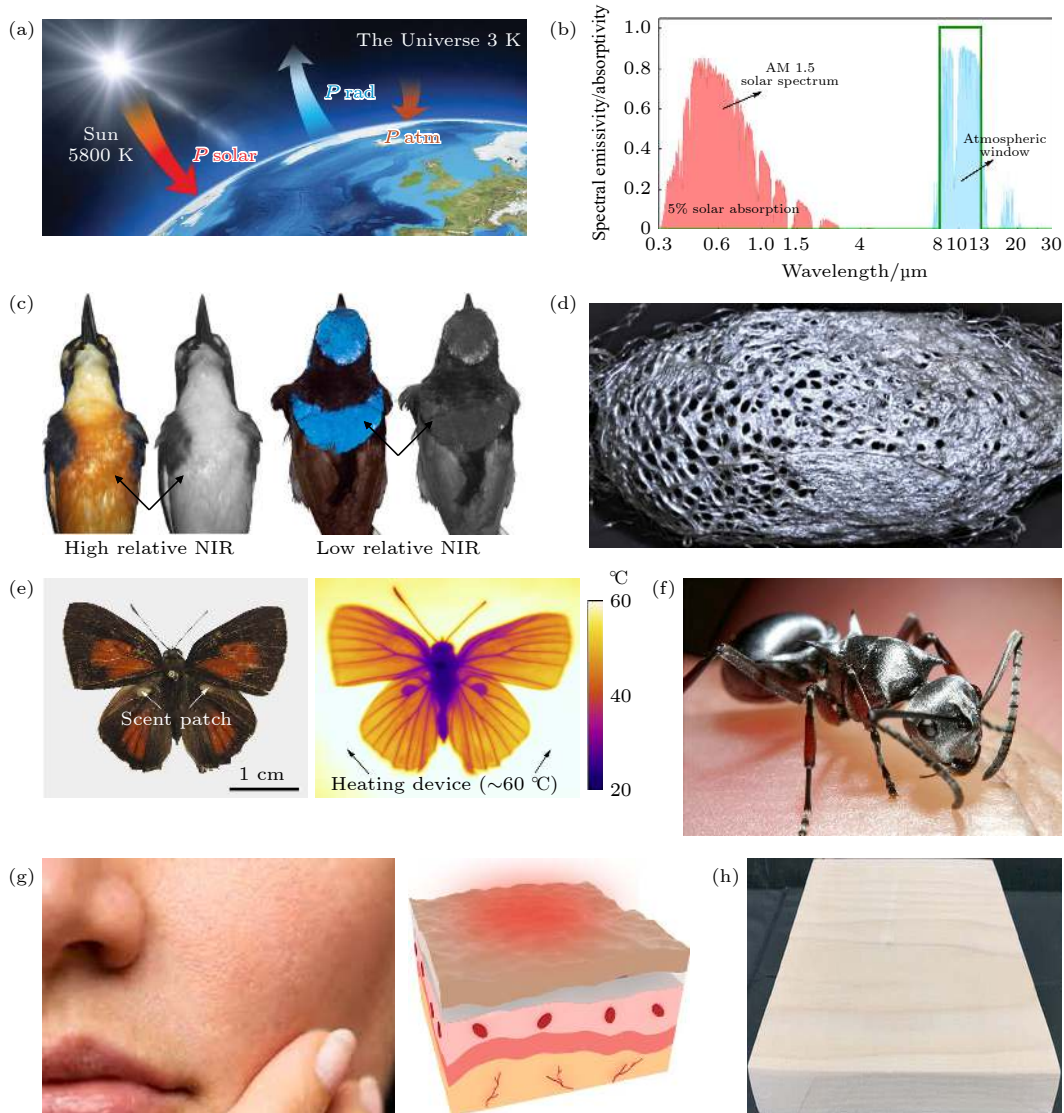


图 1 辐射制冷原理及自然界中对仿生辐射制冷具有启发性的生物和材料 (a) 发生在地球表面的辐射热流示意图 [14]. P_{solar} , 地球表面对太阳辐射的吸收; P_{rad} , 地球表面发射的热辐射; P_{atm} , 地球表面对大气热辐射的吸收. (b) AM 1.5 太阳光谱和典型的大气透明窗口 [15]. (c)–(h) 典型的具有辐射制冷特性的生物体和生物材料, 依次为具有不同近红外发射特性的鸟类 [16] (c), 彗星蛾蚕茧 [17] (d), 滴燕灰蝶及其红外图像 [18] (e), 撒哈拉沙漠银蚁 [19] (f), 人类皮肤褶皱及其结构示意图 [20] (g), 木材纤维 [21] (h)

Fig. 1. Principles of radiative cooling and the nature organism that are inspirational for bio-inspired radiative cooling: (a) Schematic of radiative energy flows occurring at the terrestrial surfaces [14]. P_{solar} , solar radiation absorbed by the terrestrial surfaces; P_{rad} , thermal radiation emitted by the terrestrial surfaces; P_{atm} , atmospheric thermal radiation absorbed by the terrestrial surfaces. (b) AM 1.5 solar spectrum and typical atmospheric window [15]. (c)–(h) Typical organisms and biomaterials with radiative cooling properties: (c) Birds with different near-infrared (NIR) emissivity [16]; (d) comet moth cocoon [17]; (e) butterfly *Rapala dioetas* and its infrared image [18]; (f) Saharan silver ant [19]; (g) human skin and the structural schematic [20]; (h) wood fiber [21].

3 自然界中的辐射制冷

在自然界中,天然高红外发射材料很难实现日间辐射制冷,因为它们在可见光波段也具备高的吸收率,所以生物往往通过进化出特殊微结构,与材料共同作用来实现自身温度的调控.昆虫是一种变温生物,在热带地区,热调节机制对昆虫的生存尤为重要.2019年,Xie等^[24]研究了热带雨林的白甲虫(图2(a)) *Goliathus goliatus*,其鳞片截面是一种壳/空心圆筒结构,该结构具备两种热调节效应:在可见光波段,通过薄膜干涉、Mie共振的协同效应,能够显著地增强可见光的全反射,而在中红外波段,这种结构又起到抗反射作用,从而提高中红外波段的吸收率和发射率,使甲虫能将热量以红外光的形式重新辐射到环境中.在两种调节效应的协同作用下,甲虫体温可降低7.8℃.类似的效果在其他热带生物体内也有体现.著名的撒哈拉沙漠银蚁(图2(b)) *Cataglyphis bombycina*^[25]的头部密排三角形毛发具有独特的辐射制冷特性,该结构通过Mie散射和全反射增强了可见光和近红外波段的反射,而在中红外波段毛发作为抗反射涂层又提高了发射率,使银蚁可通过黑体辐射有效地将热量散发到环境中.2020年,Zhang等^[26]探究发现天牛(图2(c)) *Neocerambyx gigas*的绒毛也具有良好的温度调节作用,其结构从根部到尖端形成向上的三角形,可有效地反射可见光并在中红外波段辐射自身能量.

蝴蝶作为一种典型多样化的昆虫一直备受人们关注,人们对于蝴蝶的辐射制冷也有相关的研究.如图2(d)所示,Anirudh等^[27]对比了4种热带和寒带蝴蝶翅膀鳞片上的“井字形”周期微结构,阐述了该结构的变化对蝶翅红外特性的影响以及对温度调节的重大作用.Tsai等^[29]研究了热带地区蝴蝶的热调节机制,蝶翅比热容小,容易过热,而蝶翅中含有活细胞的区域能维持较低的温度,表明蝴蝶可以选择性地降低一些结构的温度,如翼脉和雄性器官.此外,蝴蝶可利用翅膀感知可见光和红外辐射,通过行为来防止翅膀过热.Lou等^[18]研究了滴燕灰蝶 *Rapala dioetas* 的性斑鳞片的层次结构,这种结构增大了内表面积,强化了多重散射效应,导致鳞片具有高发射率,使蝴蝶利用有限体积的几丁质就能将热量有效地辐射到环境中.除了

红外波段,蝴蝶的可见光特性也为人类在辐射制冷领域带来新的启发.Liu等^[28]研究了蝴蝶的结构白度,发现尖翅银灰蝶(图2(e)) *Curetis acuta* Moore腹侧的亮银鳞片具有增强宽带反射的作用,这是鳞片上不规则的层间距和厚度引起的混色效应的结果,有助于降低蝴蝶的温度,具有良好的光热控制效果,为设计低能量、宽波段高反射的仿生辐射制冷材料提供了新的思路.

总之,生物的体温调节方式是复杂多样的,这取决于环境条件、生物的物理特性、行为和生理^[30].自然界是一个巨大的资源宝库,可源源不断地为仿生辐射制冷技术的研究和发展提供灵感和启发.

4 仿生辐射制冷材料和器件的研究进展

对生物所具有的辐射制冷性能的研究启发了人们设计和制备多种仿生辐射制冷材料和器件.Zhang等^[26]研究了天牛 *Neocerambyx gigas* 的辐射制冷机制,通过光热模拟对其绒毛结构进行了简化和优化,如图3(a)所示,制备出与生物结构相似的微金字塔阵列聚合物基体,并在其中随机嵌入陶瓷颗粒,形成高通量光子仿生制冷薄膜.该薄膜可以反射95%的太阳辐射,在中红外波段的发射率大于0.96,有效辐射制冷功率密度达到90.8 W/m²,在阳光直射下,薄膜温度可下降5.1℃.此外,该薄膜还具有良好的疏水性、柔韧性和较高的机械强度,在电子可穿戴器件的热管理领域具有广阔的应用前景.2018年,Krishna和Lee^[31]以闪蝶鳞片的微尺度树状结构为模型(图3(b)),设计了一种周期性结构材料,可以选择性地控制发射率,通过改变材料表面周期性结构的种类和排布,可以将陶瓷材料(具有高发射率)转变为反射材料,将金属材料(具备高反射率)转变为发射材料.其耦合波分析计算表明:优化设计的树状结构可以成为近乎完美的反射体或黑体,提供136 W/m²的净冷却功率密度或12 W/m²的净加热功率密度.在不同的应用场合下,这种结构可用于不同的热管理优化设计,其结构灵活性和光谱发射率可调节性为热管理技术提供了新的途径.蚕丝作为服装材料已有上千年的历史,其具备良好的辐射制冷性能.Choi等^[32]研究了家蚕 *Bombyx mori* 蚕丝的二维蛋白质结构,通过局部化的强反射与生物分子在红外波段的

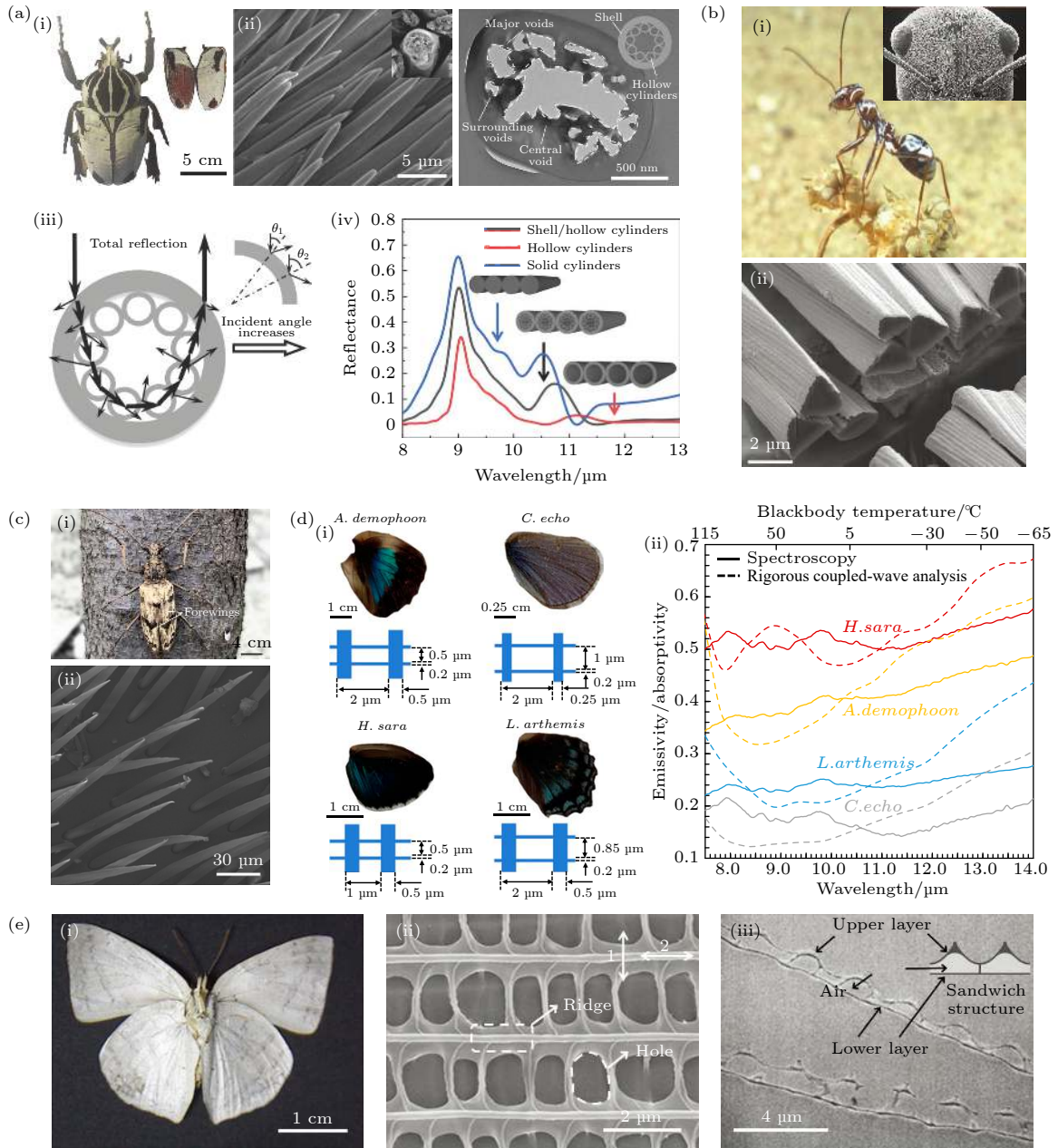
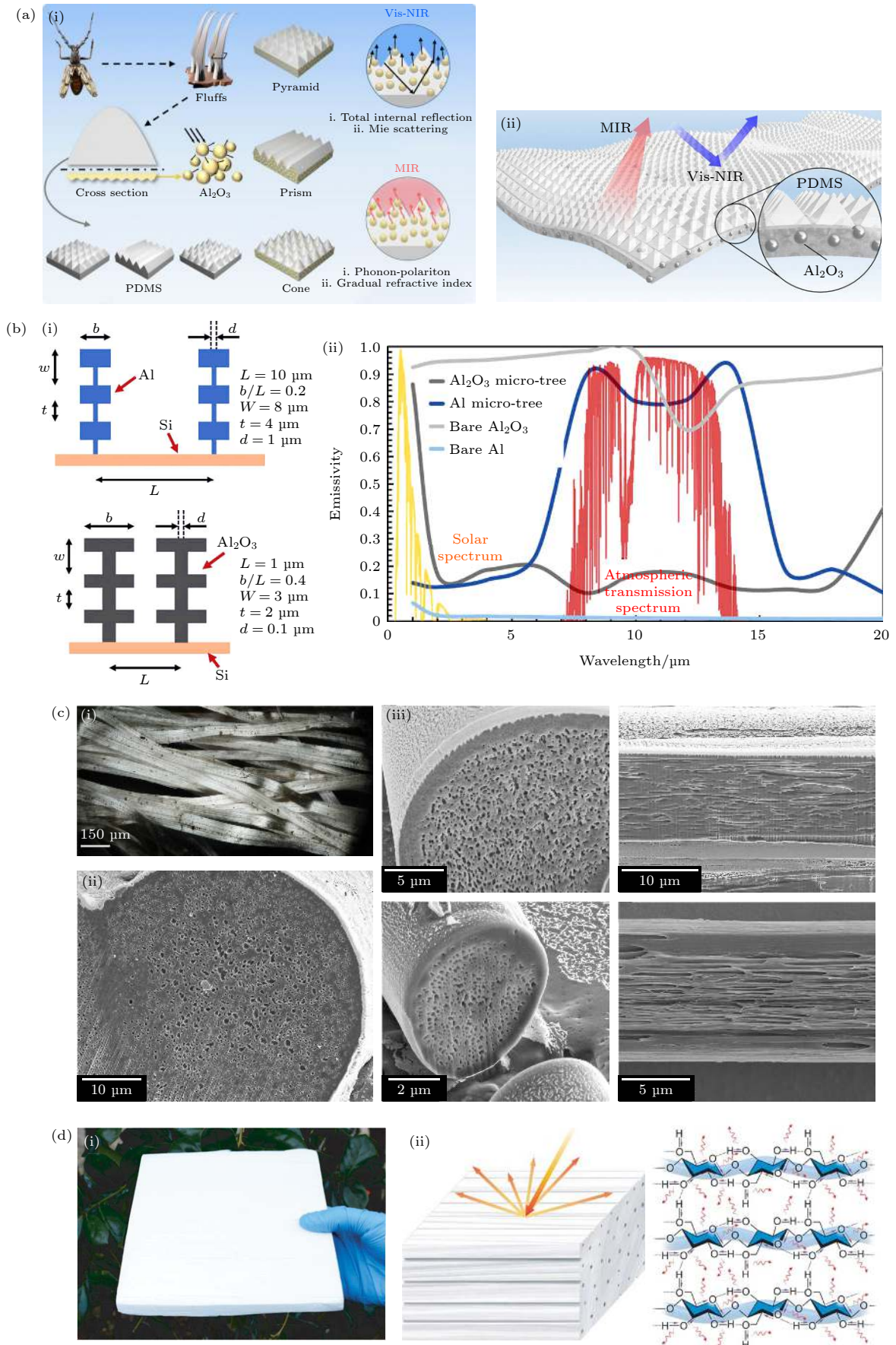


图2 不同种类昆虫的热调节生物结构 (a) 白甲虫 *Goliathus goliatus* 的体温调节机制^[24] (i) 白甲虫的光学照片, (ii) 鳞片的壳/空心圆筒结构的扫描电子显微镜图及横截面的透射电子显微镜图, (iii) 壳/空心圆筒结构内部全反射示意图, 插图为不同入射角 (θ_1 和 θ_2) 下的薄膜干涉, (iv) 中红外波段壳/空心圆筒结构、空心圆筒和实心圆筒的模拟反射光谱; (b) 撒哈拉沙漠银蚁 *Cataglyphis bombycinus*^[25] (i) 银蚁的光学照片和其头部的扫描电子显微镜图, (ii) 密排三角形毛发的扫描电子显微镜图; (c) 天牛 *neocerambyx gigas*^[26] (i) 天牛的光学照片, (ii) 天牛绒毛的扫描电子显微镜图; (d) (i) 四种不同蝶翅鳞片的“井字形”周期微结构模型及其 (ii) 在中红外波段的发射率^[27]; (e) 尖翅银灰蝶^[28] (i) 光学照片, (ii) 亮银色鳞片的扫描电子显微镜图, (iii) 亮银色鳞片横截面的透射电子显微镜图

Fig. 2. Thermoregulatory biological structure of different insect species. (a) Thermoregulatory mechanism of *Goliathus goliatus*^[24]: (i) Photograph of a male *Goliathus goliatus*; (ii) scanning electron microscopy (SEM) image of the shell / hollow cylinder structure and transmission electron microscopy (TEM) image of cross-section; (iii) schematic of total reflection in the shell / hollow cylinder structure, inset is the thin-film interference at different incident angles (θ_1 and θ_2); (iv) simulated reflectance spectra of shell/hollow cylinder structure, hollow cylinders and solid cylinders in the mid-infrared (MIR) band. (b) *Cataglyphis bombycinus*^[25]: (i) Optical photograph and SEM frontal view of the head; (ii) SEM image of the dense triangular hair. (c) *Neocerambyx gigas*^[26]: (i) Optical photograph; (ii) SEM image of the fluffs covering on the forewing. (d) (i) Periodic microstructure models of four different butterfly wing scales and (ii) their emission spectrum in the mid-infrared band^[27]. (e) Butterfly *Curetis acuta* Moore^[28]: (i) Optical photograph; (ii) SEM image of the central part of a silver scale, (iii) cross section TEM image of the silver scales.



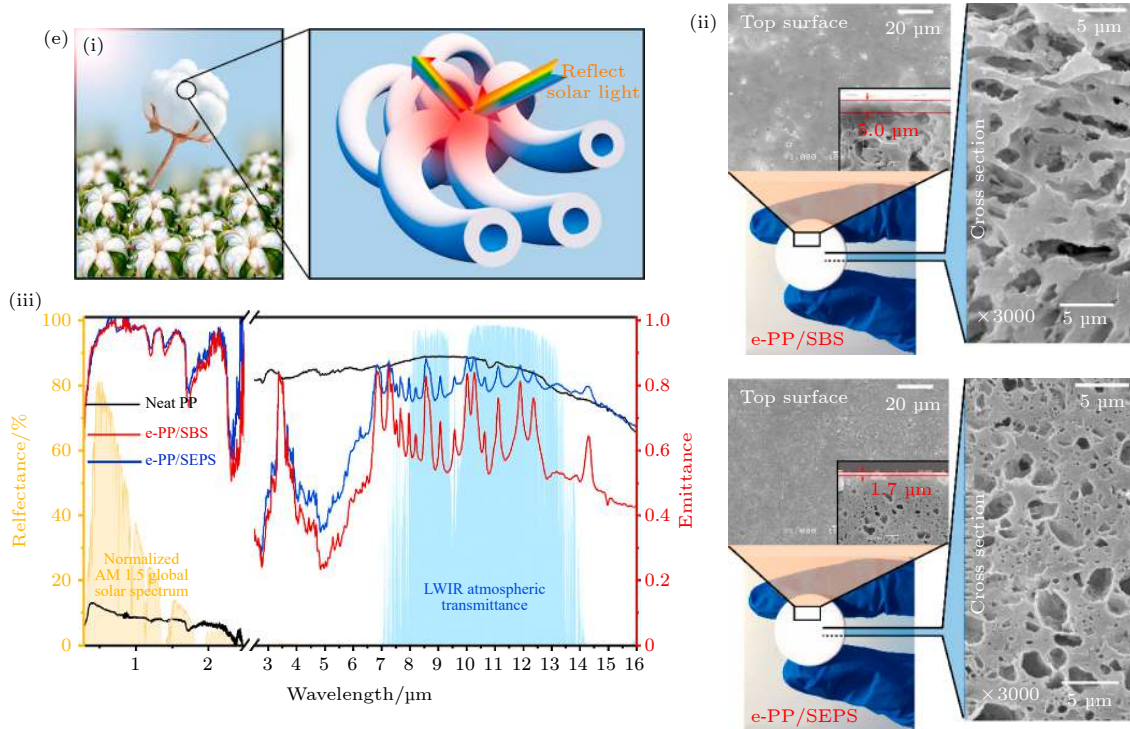


图 3 仿生辐射制冷材料及其制备 (a) 天牛绒毛的仿生模型^[26] (i) 从绒毛到仿生辐射制冷薄膜材料的生物启发示意图; (ii) 仿生辐射制冷薄膜的结构及其对可见光的反射和红外发射特性. (b) 用于辐射热管理的 (i) 微尺度树状结构及 (ii) 发射光谱^[31]. (c) 彗星蛾蚕丝^[17] (i) 蚕丝的光学显微镜图; (ii) 蚕丝横截面的扫描电子显微镜图; (iii) 含有高密度孔隙的再生丝素蛋白纤维 (上) 和聚偏二氟乙烯纤维 (下) 的横截面及纵截面的扫描电子显微镜图. (d) 对木材进行脱木素和致密化处理得到的辐射制冷结构材料^[21] (i) 光学照片; (ii) 对太阳光的散射和纤维素官能团分子振动导致的红外发射示意图. (e) 受天然纤维启发的辐射制冷材料^[33] (i) 棉花的光学照片及微观结构示意图; (ii) 两种微孔聚丙烯片材的顶部和横截面视图的显微照片; (iii) 微孔聚丙烯片材的反射和发射特性

Fig. 3. Bio-inspired radiative cooling materials and the fabrication of such materials. (a) The bio-inspired model from neocerambyx gigas^[26]: (i) Bio-inspired schematic diagram from fluff to radiative cooling film; (ii) structure of the radiative cooling film and its reflection characteristics for visible light and infrared emission. (b) (i) Micro-tree structures and (ii) their emissivity spectrum for radiation thermal management^[31]. (c) Comet moth cocoon fibers^[17]: (i) Optical microscopy image; (ii) SEM image of the transverse cross-section of a comet moth silk fiber; (iii) SEM images of the cross-section and longitudinal-section of regenerated silk fiber (upper) and polyvinylidene difluoride fiber (lower) containing high-density pores. (d) Wood for radiative cooling^[21]: (i) Optical photograph; (ii) schematic of the wood structure in scattering solar irradiance and infrared emission caused by molecular vibration of cellulose functional groups. (e) Radiative cooling materials inspired by the natural fibers^[33]: (i) Photograph of raw cotton and the schematic of its microstructure; (ii) micrographs showing top and cross-section views of the macroporous PP/SBS sheet and PP/SEPS sheet; (iii) reflection and emission characteristics of the macroporous PP sheets.

高发射率相结合,使蚕丝辐射的热量大于吸收的热量,具有良好的降温效果. Shi 等^[17]研究了彗星蛾防止茧内温度过高的机制,其蚕茧纤维呈现出明亮的银色金属光泽,纤维内部随机分布着孔隙大小接近可见光和近红外波长的孔洞,如图 3(c) 所示,可作为太阳光的散射中心,增强对太阳光的反射.此外,组成蚕茧的蛋白质具有高红外发射率 (0.88),使得彗星蛾蚕丝相对于家蚕蚕丝具有更好的辐射制冷效果.受此启发,Shi 等制备出基于再生丝素蛋白和聚偏二氟乙烯的仿生纳米结构纤维.前者的太阳反射率为 0.73,热发射率为 0.90,后者为 0.93 和 0.91.两种纤维均具备较好的辐射制冷性能,可

作为人体热管理生物相容性材料.此外,丝状空隙导致光的定向散射,可使光线沿纤维传播,为生物相容性材料进行光信号和图像传输开辟了道路.除了动物体系,植物体系也在仿生辐射制冷领域得到应用.2019 年, Li 等^[21]对木材进行完全脱木素和致密化处理,得到一种特殊的结构材料 (图 3(d)).材料中的纳米纤维对太阳辐射进行散射,在中红外波段有较强的发射,实现了白天和夜间持续辐射制冷,在建筑节能材料方面具有广阔的应用前景.此外,这种结构材料的机械强度高达 404.3 MPa,是天然木材的 8 倍以上,可广泛应用于工程实际中.2021 年, Yang 等^[33]受天然植物纤维结构启发

(图 3(e)), 通过相分离法在聚合物基体中构建了随机的三维孔隙. 利用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (styrene-butadiene-styrene, SBS) 和苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯 (styrene-ethylene-propylene-styrene, SEPS) 在聚丙烯 (polypropylene, PP) 中相容性的差别, 制备了两种内部具有不同孔隙的聚丙烯片材. 两种材料均能有效散射太阳光 (97%), 同时保持在中红外波段的高发射率 (0.81—0.67), 具有良好的辐射制冷效果, 在建筑节能领域具有潜在的应用价值.

当前, 仿生辐射制冷技术发展迅速且多元化, 通过研究生物材料、结构和行为等多种机制的协同关系, 各种新型仿生辐射制冷材料和器件层见叠出, 辐射制冷功率逐渐提高, 应用场景也不断拓展.

5 仿生辐射制冷的研究展望

仿生辐射制冷未来应朝向简单化、高功率、可调控、低成本、可大规模制造的方向发展. 当前限制辐射制冷材料和器件大规模应用的重要原因在于辐射制冷功率较低, 降温速度慢, 制冷效果不够理想等. 从生物的角度去思考, 自然界中, 许多生物进化出了非常完善的体温调节机制, 人们从这些结构和机制中获得启发, 模仿生物结构, 通过理论模拟对生物结构简化和优化, 制备出性能优异的辐射制冷材料. 同时, 将更多精巧的生物光热微结构集成到同一热控功能系统的设计中, 互相弥补, 扩展仿生辐射制冷材料和器件的波长作用范围, 达到更好的辐射制冷效果. 结合应用场景, 如作为服装材料, 还需要良好的透气性、亲肤性和色彩可调节性, 为此, 需要将辐射制冷性能和其他性能融合, 设计多重复合结构, 根据不同的应用场景智能化调控材料的辐射制冷特性. 此外, 随着各种先进材料制造工艺的出现, 将先进微纳加工技术融入到仿生辐射制冷材料的制备上, 能够实现仿生辐射制冷材料高效和低成本的大规模制造. 仿生辐射制冷是一个多学科创新交叉的研究领域, 需要各个领域的研究团队合力推进其发展和应用, 未来可期.

参考文献

- [1] Raman A P, Anoma M A, Zhu L, Rephaeli E, Fan S 2014 *Nature* **515** 540
- [2] Chen Z, Zhu L, Raman A X, Fan S 2016 *Nat. Commun.* **7** 13729
- [3] Zhu L, Raman A P, Fan S 2015 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **112**

- 12282
- [4] Hossain M M, Jia B, Gu M 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1047
- [5] Mandal J, Fu Y, Overvig A C, Jia M, Sun K, Shi N N, Zhou H, Xiao X, Yu N, Yang Y 2018 *Science* **362** 315
- [6] Huang Z, Ruan X 2017 *Int. J. Heat Mass Transfer* **104** 890
- [7] Zhai Y, Ma Y, David S N, Zhao D, Lou R, Tan G, Yang R, Yin X 2017 *Science* **355** 1062
- [8] Gentle A R, Smith G B 2010 *Nano Lett.* **10** 373
- [9] Hsu P C, Song A Y, Catrysse P B, Liu C, Peng Y, Xie J, Fan S, Cui Y 2016 *Science* **353** 1019
- [10] Zeng S, Pian S, Su M, Wang Z, Wu M, Liu X, Chen M, Xiang Y, Wu J, Zhang M, Cen Q, Tang Y, Zhou X, Huang Z, Wang R, Tunuhe A, Sun X, Xia Z, Tian M, Chen M, Ma X, Yang L, Zhou J, Zhou H, Yang Q, Li X, Ma Y, Tao G 2021 *Science* **373** 692
- [11] Liu T, Takahara J 2017 *Opt. Express* **25** A612
- [12] Zou C, Ren G, Hossain M M, Nirantar S, Withayachumnankul W, Ahmed T, Bhaskaran M, Sriram S, Gu M, Fumeaux C 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700460
- [13] Yu H, Zhang H, Dai Z, Xia X 2019 *ES Energy Environ.* **6** 69
- [14] Yin X, Yang R, Tan G, Fan S 2020 *Science* **370** 786
- [15] Zhao B, Hu M, Ao X, Chen N, Pei G 2019 *Appl. Energy* **236** 489
- [16] Medina I, Newton E, Kearney M R, Mulder R A, Porter W P, Stuart-Fox D 2018 *Nat. Commun.* **9** 3610
- [17] Shi N N, Tsai C C, Carter M J, Mandal J, Overvig A C, Sfeir M Y, Lu M, Craig C L, Bernard G D, Yang Y, Yu N 2018 *Light-Sci. Appl.* **7** 37
- [18] Lou C, An S, Yang R, Zhu H, Shen Q, Jiang M, Fu B, Tao P, Song C, Deng T, Shang W 2021 *APL Photonics* **6** 036101
- [19] Jeong S Y, Tso C Y, Wong Y M, Chao C Y H, Huang B 2020 *Sol. Energy. Mat. Sol. C.* **206** 110296
- [20] Cheng Z, Han H, Wang F, Yan Y, Shi X, Liang H, Zhang X, Shuai Y 2021 *Nano Energy* **89** 106377
- [21] Li T, Zhai Y, He S, Gan W, Wei Z, Heidarinejad M, Dalgo D, Mi R, Zhao X, Song J, Dai J, Chen C, Aili A, Vellore A, Martini A, Yang R, Srebric J, Yin X, Hu L 2019 *Science* **364** 760
- [22] Zhao D, Aili A, Zhai Y, Xu S, Tan G, Yin X, Yang R 2019 *Appl. Phys. Rev.* **6** 021306
- [23] Chu S, Cui Y, Liu N 2017 *Nat. Mater.* **16** 16
- [24] Xie D, Yang Z, Liu X, Cui S, Zhou H, Fan T 2019 *Soft Matter* **15** 4294
- [25] Shi N N, Tsai C C, Camino F, Bernard G D, Yu N, Wehner R 2015 *Science* **349** 298
- [26] Zhang H, Ly K C S, Liu X, Chen Z, Yan M, Wu Z, Wang X, Zheng Y, Zhou H, Fan T 2020 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 14657
- [27] Krishna A, Nie X, Warren A D, Llorente-Bousquets J E, Briscoe A D, Lee J 2020 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 1566
- [28] Liu X, Wang D, Yang Z, Zhou H, Zhao Q, Fan T 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900687
- [29] Tsai C C, Childers R A, Shi N N, Ren C, Pelaez J N, Bernard G D, Pierce N E, Yu N 2020 *Nat. Commun.* **11** 551
- [30] Stuart-Fox D, Newton E, Clusella-Trullas S 2017 *Phil. Trans. R. Soc. B* **372** 20160345
- [31] Krishna A, Lee J 2018 *Nanos. Microsc. Therm. Eng.* **22** 124
- [32] Choi S H, Kim S W, Ku Z, Visbal-Onufrak M A, Kim S R, Choi K H, Ko H, Choi W, Urbas A M, Goo T W, Kim Y L 2018 *Nat. Commun.* **9** 452
- [33] Yang Z, Sun H, Xi Y, Qi Y, Mao Z, Wang P, Zhang J 2021 *Sol. Energy. Mat. Sol. C.* **227** 111101

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Research progress of bio-inspired radiative cooling^{*}Yang Run-Heng An Shun Shang Wen[†] Deng Tao[‡]*(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)*

(Received 7 October 2021; revised manuscript received 1 December 2021)

Abstract

As a new type of cooling technology, radiative cooling achieves temperature reduction through spectral regulation. Compared with the traditional active cooling technologies such as absorption-based cooling and compression-based cooling, the radiative cooling offers unique advantages, which are of great significance in environmental protection and energy utilization. First of all, the basic principle of radiative cooling and the radiative cooling within the natural biological systems are introduced in this review. The biological systems achieve their regulations of radiative cooling through controlling the materials, microstructures and behaviors in the systems, which also provide inspiration for us to explore new radiative cooling materials and devices. We also summarize the various mechanisms of radiative cooling in the biological systems and the optimization of such cooling structures. The recent research progress of bio-inspired radiative cooling is also presented. At the end, the outlook of the research directions, potential applications, and the material fabrication approaches for bio-inspired radiative cooling are discussed. The radiative cooling materials and devices with high power output and intelligent control should be an important development direction of bio-inspired radiative cooling in the future. With the integration of advanced micro/nano fabrication technology, bio-inspired radiative cooling will have a broader market and much room of applications in the future.

Keywords: radiative cooling, bio-inspired, micro/nano fabrication**PACS:** 44.40.+a, 47.54.Fj, 87.85.jc**DOI:** 10.7498/aps.71.20211854

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51521004, 51973109, 51873105), the Scientific Research Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. 2019-01-07-00-02-E00069), and the Center of Hydrogen Science of Shanghai Jiao Tong University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: shangwen@sjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: dengtao@sjtu.edu.cn

全固态锂离子电池内部热输运研究前沿

吴成伟 谢国锋 周五星

Frontiers of investigation on thermal transport in all-solid-state lithium-ion battery

Wu Cheng-Wei Xie Guo-Feng Zhou Wu-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 026501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211887

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211887>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全固态电池中界面的结构演化和物质输运

Structural evolution and matter transportation of the interface in all-solid-state battery

物理学报. 2020, 69(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201160>

X射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用

Application of X-ray photoelectron spectroscopy to study interfaces for solid-state lithium ion battery

物理学报. 2021, 70(17): 178801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210180>

全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略

Anode interface in all-solid-state lithium-metal batteries: Challenges and strategies

物理学报. 2020, 69(22): 228805 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201218>

基于电化学-热耦合模型研究隔膜孔隙结构对锂离子电池性能的影响机制

Mechanism of influence of separator microstructure on performance of lithium-ion battery based on electrochemical-thermal coupling model

物理学报. 2019, 68(1): 018201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181726>

原位表征技术在全固态锂电池中的应用

Application of *in-situ* characterization techniques in all-solid-state lithium batteries

物理学报. 2021, 70(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210531>

锂离子电池电化学降阶模型性能对比

Comparative study of reduced-order electrochemical models of the lithium-ion battery

物理学报. 2021, 70(13): 138801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201894>

专题: 纳米工程和热物理

全固态锂离子电池内部热输运研究前沿*

吴成伟¹⁾²⁾ 谢国锋^{1)2)†} 周五星^{1)2)‡}

1) (湖南科技大学材料科学与工程学院, 湘潭 411201)

2) (新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

(2021 年 10 月 11 日收到; 2021 年 11 月 14 日收到修改稿)

本文简要阐述了全固态锂离子电池的特点及其内部热输运研究的意义. 介绍并总结了国内外与正极材料、负极材料、固态电解质, 以及电极与电解质界面热输运性质相关的实验和理论工作. 针对脱嵌锂过程对电极材料热导率的影响机理尚不明确, 非晶态转变对电极材料热输运研究的挑战, 界面热输运模型与方法不足等问题, 系统梳理了全固态锂离子电池内部热输运的重要前沿科学问题.

关键词: 热输运, 全固态锂离子电池, 固-固界面**PACS:** 65.80.-g, 44.10.+i, 68.35.-p**DOI:** 10.7498/aps.71.20211887

1 引言

锂离子电池具有能量密度高、使用寿命长等优点, 在便携式电子产品、电动汽车等领域应用越来越广泛. 传统液态锂离子电池的能量密度已经接近极限, 且存在易泄露、易腐蚀、易燃烧等安全问题, 使得具有更高能量密度、更长使用寿命和更好安全性的全固态锂离子电池成为研究热点^[1,2]. 全固态锂离子电池的主要组成部分为正极 (cathode)、负极 (anode) 和固态电解质 (solid state electrolyte), 如图 1 所示. 其工作原理与液态锂离子电池相似, 区别在于没有隔膜, 固态电解质在充当离子导体的同时, 也阻挡了电子的自由通过. 电池充放电过程中, 电化学反应放热及焦耳热不可避免, 尽管固态电解质相对于液态电解质具有更高的安全性, 然而随着电池结构不断优化, 封装体积进一步减小, 更高的能量密度意味着更加密集的产热, 如果电池内

部热输运性能不佳, 会导致工作温度急剧上升, 出现局部热点, 严重影响电池循环寿命, 甚至导致热失控^[3]. 因此, 深入理解全固态锂离子电池内部热输运微观机理, 对于改善散热问题, 提高安全性和稳定性具有非常重要的意义.

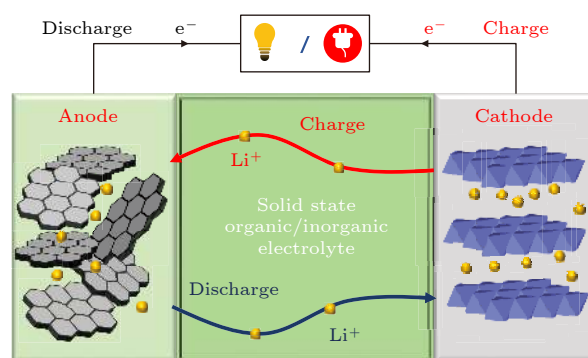


图 1 全固态锂离子电池结构以及充放电过程锂离子传输示意图

Fig. 1. All-solid-state lithium-ion battery structure and schematic diagram of lithium-ion transmission during charging and discharging.

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074115, 11874145) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xieguofeng@hnust.cn

‡ 通信作者. E-mail: wuxingzhou@hnu.edu.cn

2 锂离子电池热输运的实验与理论研究进展

电极材料和电解质材料的热导率, 以及电极与电解质之间的界面热阻是影响锂离子电池热输运性能最重要的因素, 研究人员从这两方面入手, 开展了一些工作. 高热导率材料作为负极基体材料可大幅提升负极热导率. Koo 等^[4]将空心 γ - Fe_2O_3 纳米颗粒直接沉积在碳纳米管层上, 使面内热导率达到 $141.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 面外热导率达到 $3.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 高热导率材料也可以与正极材料组合成复合电极来提升热输运性能. 例如, Lee 等^[5]将碳纳米管与钴酸锂颗粒组装成复合电极, 使面内热导率高达 $205.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; Koo 等^[4]将组分为 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 的三元合金微粒与碳纳米管混合, 实现面内热导率 $54.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和面外热导率 $3.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 凝胶聚合物电解质作为一种固体电解质, 低热导率严重限制了其应用. Vishwakarma 和 Jain^[6]通过在凝胶聚合物电解质中添加 $\text{BN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷纳米/微米颗粒, 将热导率提高 2.5 倍左右, 这种分散的两相介质体系的热输运可以用有效介质理论解释, 基于该理论模型, Vishwakarma 和 Jain^[6]通过电解质体积分数以及电解质和聚合物基体的热导率准确地预测了该体系的有效热导率. 聚环氧乙烷 (PEO) 基材料也是一种有潜力的固体电解质材料. Meng 等^[7]使用分子动力学模拟研究了 PEO 的热导率, 发现结晶度的提高可以显著提高 PEO 的热导率, 理想 PEO 晶体在室温下的热导率可达 $60.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比非晶 PEO 高 2 个数量级. 这些研究表明电极和电解质的热导率可以得到大幅度的提升, 甚至增幅可达 2—3 个数量级, 但这并不意味着电池内部传热问题迎刃而解, 有研究表明电池内部主要有效热阻来自于界面热阻^[3], 所以降低界面热阻对提升电池内部热输运性能具有重要的意义. 在理论研究方面, 基于弹性连续体假设的声学失配模型^[8]和扩散适配模型^[9]对人们理解固-固界面热输运问题提供了指导; 在计算模拟方面, 基于原子层面的晶格动力学、非平衡格林函数方法、分子动力学模拟和第一性原理计算成为研究界面热输运强有力的工具被广泛采用^[10–17]; 在材料应用方面, 主要通过加入过渡材料加强界面分子或原子的作用力来有效降低界面热阻, Dhakane 等^[18]

在正极材料和隔膜中添加 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES)、正丁基三甲氧基硅烷 (N-B TMS) 和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 作为分子桥接过渡层时的热传导性能, 结果表明, 在添加 APTES 情况下, 界面处的分子桥接导致界面热导提高了 250%.

3 全固态锂离子电池内部热输运的前沿科学问题

尽管目前人们已经开始关注全固态锂离子电池内部热输运性质的研究, 但这一领域仍处于起步阶段, 在探索过程中仍然存在许多的困难与挑战.

1) 在锂离子电池充放电过程中, 脱锂/嵌锂使得电极材料热导率发生明显变化^[19–21], 但是其影响热输运的机理尚不清楚. 揭示其中机理将有利于电极材料的热设计和性能改善.

2) 电极材料在锂离子脱嵌过程中, 可能会导致结构从晶体向非晶体的不可逆转变^[22–24], 深入理解非晶态材料的热输运性质对锂离子电池内部热管理非常重要. 但是由于长程结构有序的缺失, 经典的凝聚态物理范式不再适用, 这给非晶材料热输运性质的理论研究带来很大的困难.

3) 声学失配和扩散失配两个理论模型都是基于弹性连续体假设, 没有考虑界面处的原子结构, 所以大多数情况都不能准确预测电池内部固-固界面热阻. 在全固态锂离子电池中, 随着锂离子的脱出, 钴酸锂会发生从半导体到导体的转变^[25], 从而形成导体/半导体界面, 电子与声子相互作用或将对界面热输运性能产生重要影响. 深入研究纳米尺度下固-固界面热输运的机理, 发展更加科学和普适的理论模型仍具有很大的挑战.

参考文献

- [1] Yu Q, Liu Q, Wang Z Q, Li B H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228805 (in Chinese) [余启, 刘琦, 王自强, 李宝华 2020 物理学报 **69** 228805]
- [2] Gong Y, Gu L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226801 (in Chinese) [拱越, 谷林 2020 物理学报 **69** 226801]
- [3] Kantharaj R, Marconnet A M 2019 *Nanosci. Microsc. Therm.* **23** 128
- [4] Koo B, Goli P, Sumant A V, dos Santos Claro P C, Rajh T, Johnson C S, Balandin A A, Shevchenko E V 2014 *ACS Nano* **8** 7202
- [5] Lee E, Salgado R A, Lee B, Sumant A V, Rajh T, Johnson C, Balandin A A, Shevchenko E V 2018 *Carbon* **129** 702
- [6] Vishwakarma V, Jain A 2017 *J. Power Sources* **362** 219

- [7] Meng H, Yu X X, Feng H, Xue Z G, Yang N 2019 *Int. J. Heat Mass Transf.* **137** 1241
- [8] Little W A 1959 *Can. J. Phys.* **37** 334
- [9] Swartz E T, Pohl R O 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 2200
- [10] Young D A, Maris H J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3685
- [11] Tian Z, Esfarjani K, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 235304
- [12] Ong Z Y, Zhang G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 174302
- [13] Zhang W, Fisher T S, Mingo N 2006 *J. Heat Transfer* **129** 483
- [14] Feng T, Yao W, Wang Z, Shi J, Li C, Cao B, Ruan X 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195202
- [15] Feng T, Zhong Y, Shi J, Ruan X 2019 *Phys. Rev. B* **99** 045301
- [16] Sadasivam S, Waghmare U V, Fisher T S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 134502
- [17] Polanco C A, Lindsay L 2019 *Phys. Rev. B* **99** 075202
- [18] Dhakane A, Varshney V, Liu J, Heinz H, Jain A 2020 *Surf. Interfaces* **21** 10067
- [19] Cho J, Losego M D, Zhang H G, Kim H, Zuo J, Petrov I, Cahill D G, Braun P V 2014 *Nat. Commun.* **5** 4035
- [20] Hu S, Zhang Z, Wang Z, Zeng K, Cheng Y, Chen J, Zhang G 2018 *ES Energy Environ.* **1** 74
- [21] Qian X, Gu X, Dresselhaus M S, Yang R 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4744
- [22] Li H, Huang X J, Chen L Q, Zhou G W, Zhang Z, Yu D P, Mo Y J, Pei N, 2000 *Solid State Ionics* **135** 181
- [23] Hatchard T D, Dahn J R 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A838
- [24] Limthongkul P, Jang Y I, Dudney N J, Chiang Y M 2003 *Acta Mater.* **51** 1103
- [25] Reimers J N 1992 *J. Electrochem. Soc.* **139** 2091

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Frontiers of investigation on thermal transport in all-solid-state lithium-ion battery*

Wu Cheng-Wei¹⁾²⁾ Xie Guo-Feng^{1)2)†} Zhou Wu-Xing^{1)2)‡}¹⁾ (School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)²⁾ (Hunan Provincial Key Laboratory of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion, Xiangtan 411201, China)

(Received 11 October 2021; revised manuscript received 14 November 2021)

Abstract

This paper briefly describes the characteristics of all-solid-state lithium-ion battery and the significance of investigation on the internal thermal transport. The related experimental and theoretical works on the thermal transport properties of cathode materials, anode materials, solid-state electrolytes, and electrode-electrolyte interfaces are introduced and summarized. In view of the unclear mechanism of the influence of lithium insertion and extraction process on the thermal conductivity of electrode materials, the challenge of solid-state amorphization to the research of thermal transport, and the limitation of models and methods in heat transport across the interface, we systematically sort out the important scientific issues of thermal transport in all-solid-state lithium-ion battery.

Keywords: thermal transport, all-solid-state lithium-ion battery, solid-solid interface**PACS:** 65.80.-g, 44.10.+i, 68.35.-p**DOI:** 10.7498/aps.71.20211887

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074115, 11874145).

† Corresponding author. E-mail: xieguofeng@hnust.cn‡ Corresponding author. E-mail: wuxingzhou@hnu.edu.cn

纳米尺度热物理中的声子弱耦合问题

潘东楷 宗志成 杨诺

Phonon weak couplings in nanoscale thermophysics

Pan Dong-Kai Zong Zhi-Cheng Yang Nuo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 086302 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220036

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220036>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

表面低配位原子对声子的散射机制

Mechanism of phonon scattering by under-coordinated atoms on surface

物理学报. 2019, 68(8): 086501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190194>

III-V族硼基化合物半导体反常热导率机理

Origin of abnormal thermal conductivity in group III-V boron compound semiconductors

物理学报. 2021, 70(14): 147302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210797>

GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

物理学报. 2021, 70(4): 045101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201611>

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>

含有倾斜界面硅/锗超晶格的导热性能

Thermal conductivity of Si/Ge superlattices containing tilted interface

物理学报. 2021, 70(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201807>

专题: 纳米工程和热物理

纳米尺度热物理中的声子弱耦合问题

潘东楷¹⁾ 宗志成¹⁾²⁾ 杨诺^{1)†}

1) (华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

2) (中国石油大学 (华东) 新能源学院, 青岛 266580)

(2022 年 1 月 7 日收到; 2022 年 2 月 8 日收到修改稿)

纳米尺度热物理中的诸多新现象、新机制与声子弱耦合存在密切关联. 本文介绍了声子弱耦合机制, 以及相关的物理现象: 低维体系中热导率的尺寸效应、声子双温度现象和范德瓦耳斯堆叠界面的高热阻等. 同时概述了近年国内外学者对于这些新颖物理现象的前沿研究成果. 对声子弱耦合目前面临的问题, 例如理论模型如何加入声子波动性等, 进行了简要讨论和展望.

关键词: 声子输运, 声子弱耦合, 热导率**PACS:** 63.22.-m, 05.60.-k, 44.10.+i, 65.80.-g**DOI:** 10.7498/aps.71.20220036

1 引言

随着 21 世纪初人类工业进入纳米时代, 以芯片为代表的工业器件功率密度急剧增加, 散热瓶颈成为制约其发展的主要因素. 从科学的角度, 微纳尺度热传导具有区别于宏观的新现象、新理论和新方法的特点. 因此微纳尺度热管理成为科学家和工业界都关心的问题^[1-5]. 在芯片等器件的散热中, 普遍思路是利用本征热导率高的材料或高导热界面材料来帮助散热^[6,7]. 这类材料更多的是非金属低电导材料, 其中的主要热载流子是声子. 因此, 对声子输运的机理研究不仅能加深科学的认知, 而且有助于改善微纳尺度器件的热管理.

20 世纪中叶, 玻恩和黄昆合著的《晶格动力学》, 以格波量子 (声子) 的形式系统地对宏观体块晶体结构中的热能输运进行解释, 为其提供理论基础. 宏观体系中的声子输运, 往往被看作准粒子输运, 从而服从玻尔兹曼输运方程. 但在微观体系, 声子的波动性表现得也越来越明显^[8]. 此外, 在宏观体块结构中, 声子之间相互作用比较强、声子散

射也比较充分, 对热输运造成阻碍. 与之形成鲜明对比的是在低维纳米体系中, 出现的声子弱耦合, 即纳米体系中声子间相互作用远弱于宏观体系的情况^[9-14]. 而这方面的输运研究十分匮乏、迫切需要新理论和新方法.

目前弱耦合主要发生在低维纳米体系和范德瓦耳斯堆叠界面等情况中. 弱耦合机制对于声子输运的影响也是多方面的: 一方面弱耦合会减少体系内的声子散射, 从而利于提高热传导、获得较高本征热导率^[9,10]; 另一方面弱耦合也是阻碍纳米堆叠界面热传导的重要因素之一^[15,16]. 如图 1 所示, 目前在研究中发现的许多新现象、新机制都与声子弱耦合相关联, 比如热导率尺寸效应^[17,18], 声子双温度现象^[10,19], 梯度热导率现象^[20,21]和双通道热输运现象^[22,23]等, 后文将对这些现象以及其与弱耦合的关系进行介绍.

2 纳米体系内弱耦合

低维纳米体系的热导率会呈现出尺寸效应, 即热导率的数值会随着体系尺寸的变化而变化. 这种

† 通信作者. E-mail: nuo@hust.edu.cn

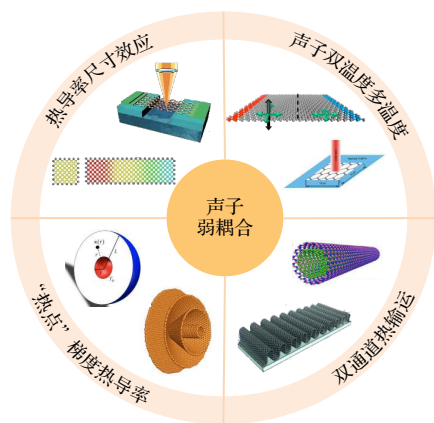


图1 与声子弱耦合紧密相关的多个低维纳米尺度导热的新物理现象^[10,17–23]

Fig. 1. The new physical phenomena in low dimensional heat conduction closely related to the phonon weak couplings^[10,17–23].

非傅里叶现象,很可能和体系中的声子弱耦合息息相关.一方面,和宏观体块材料相比,低维纳米体系原子总数(N)通常会明显减少.因此,体系中的声子本征模式总数($3N$)也显著减少.从而不同模式之间的相互作用和耦合就会变弱.另一方面,声子之间的散射也会大幅减少.多声子散射时需要服从能量守恒和准动量守恒定律,由于低维体系在不同维度方向上具有明显的各向异性,模式与模式间的差异非常大,因此对比三维宏观体系,低维纳米体系中的声子耦合会受到抑制,从而声子具有更长的平均自由程,这会对声子的输运造成显著影响.

低维纳米体系中声子较长的平均自由程会导致其更容易受到体系尺寸的限制,当体系尺寸小于平均自由程时,声子输运主要受到边界散射的影响,产生尺寸效应.尺寸效应主要表现为热导率随着尺寸的增大而持续增大.从20世纪末至21世纪初这方面的研究开始不断涌现,起初集中在一维和二维原子链模型的研究,并得到了热导率持续增大不收敛的结果^[24–30]以及不同于经典热扩散规律的现象^[31–37],从而引起人们对低维体系尺寸效应研究的兴趣.

之后,在准一维纳米体系(纳米线、纳米管等)中也发现了热导率的尺寸效应^[38–41].对硅纳米线的理论和模拟研究都发现其热导率随长度的增加而呈现幂指数(power law)持续增大^[40,41].近期通过对 NbSe_3 纳米线的测量,实验得到与模拟结果相吻合的增大趋势^[42].在碳纳米管和石墨烯纳米带的模拟研究中,也发现了热导率随着长度呈现

出幂指数增大^[38,43–46].之后的实验测量也观测到模拟中预测的热导率对尺寸依赖的结果^[47,48].

对二维材料热导率的研究中也存在尺寸依赖效应^[27,30,49].石墨烯,第一个被制备的二维材料,因为具有极高热导率(比金属热导率还高一个量级)而成为导热领域的研究热点^[50].由于石墨烯的二维对称性,导致面外声子(outplane phonons)与其他声子的相互作用受到限制,因此面外声子的散射率降低、自由程增长^[14,51,52],这也意味着其具有较高的导热能力.然而关于ZA支声子(平面外的声学声子)的热导率贡献目前尚存争议. Nika等^[53]提出以ZA支声子为代表的长波声子具有极高的热导率贡献. Bonini等^[54]也通过数值计算得出ZA支声子对石墨烯热导率贡献最大.但Feng等^[55,56]后续通过考虑四声子的模拟计算并发现石墨烯中ZA支为代表的长波声子对热导率的贡献并不高.此外,在尺寸与自由程可比时,边界散射明显影响声子输运,从而会出现尺寸效应^[53]. Xu等^[57]在实验测量中观测到石墨烯的面内热导率随着尺寸的增大呈现出收敛的增加趋势. Li等^[58]在 MoS_2 的数值模拟中也发现了其热导率的尺寸效应.而Zhu等^[59]发现在单层磷烯的不同方向上热导率呈现出对尺寸的不同依赖性.

上述结果明显与经典的傅里叶定律描述的热导率——一个不依赖于系统尺寸的物理量——相违背^[60].此外,也有模拟研究认为当足够长时,石墨烯和纳米管的热导率最终会收敛到特定值而不是随尺寸的增大不断增大^[61–64].总之,目前对于低维体系的研究都明确说明当尺寸小于声子自由程时,热导率会有明显尺寸依赖特性,并呈现持续增大的趋势.当尺寸远大于自由程时,热导率是继续增大还是收敛,仍然是一个开放的问题,值得继续讨论和研究.

单一纳米体系内部的声子弱耦合还会带来其他新颖的现象,例如声子多温度现象^[10,19,65]和梯度热导率^[20,21,66].同时由于体系内不同声子分支之间的散射强度不同,会出现不同声子分支之间的弱耦合,导致部分声子的散射率明显降低,这极大地有利于热输运的增强.

以石墨烯为例,由于受到对称性的影响,ZA支声子散射受到明显抑制^[52],因此导致相应的ZA支声子普遍具有较大的自由程,其中低频区的声子更为明显,也就出现了弱耦合的现象. An等^[10]

提出用双温度模型来处理不同声子群之间的耦合,在双温度模型中弱耦合的两个体系可以拥有不同的“温度”,这一点也在数值模拟中得到了验证.

近年来,我们和合作伙伴也关注到了纳米“热点”的热输运问题.在纳米石墨烯圆盘及碳纳米锥等结构中,发现了“热点”的梯度热导率现象^[21,66].使用隐式离散坐标法求解玻尔兹曼输运方程^[67,68],将“热点”问题的研究拓展到微米尺度的二维和三维结构,同样发现了其中的梯度热导率现象^[20].“热点”周围的梯度热导率与声子弱耦合存在密切关系,当体系内声子间的耦合作用增强时,梯度热导率现象逐渐减弱直至消失.

3 纳米体系间弱耦合

声子弱耦合机制还会影响在两个或多个纳米体系之间的热输运,例如范德瓦耳斯堆叠界面(vdw cross-interfaces)^[69,70]、一维纳米套管^[71,22]等.体系间一般通过较弱的力场(例如范德瓦耳斯力等)相互作用,因此体系间声子的耦合要远弱于体系内的声子耦合,声子的弱耦合在这些体系中也扮演了重要角色.

范德瓦耳斯堆叠界面指的是两个堆叠的低维结构之间形成的界面,与传统界面不同,范德瓦耳斯堆叠界面处的导热不只是界面法线方向的一维导热,也包括界面单侧的低维结构内部的导热,因此范德瓦耳斯堆叠界面的导热是一个二维导热过程^[72–75].例如两个堆叠的纳米带,在堆叠界面处的相互作用通常为范德瓦耳斯力,它远弱于纳米带内原子间的共价键.再加上界面两侧的不同种类纳米带的声子本征模式分布存在差异,这些都会阻碍界面处的声子输运.Feng等^[76]也通过基于弱耦合的方式对界面热传导建立了有效模型,展示了弱耦合在界面热传导中的影响,也通过该模型解释了实验测量CuPc堆叠界面的高热阻^[9,77].此后Deng等^[9]提出了对于范德瓦耳斯堆叠界面的完整弱耦合数学模型.

折叠二维材料(如折叠石墨烯)以及多层二维材料由于内部存在诸多范德瓦耳斯堆叠界面,也会受弱耦合机制的影响.折叠石墨烯因为在磁场下表现出特殊的电性质而得到关注^[78–82].同时折叠也是一种非常新颖独特、有效调控低频长波声子的调控机制,它与调控高频声子的诸多传统方式有很大

不同.通过对折叠石墨烯的模拟研究,发现其中的弱耦合机制影响着折叠对体系的热调控效果^[23,83].在多层二维材料的研究中也发现,无论是层间夹角还是张力都会对结构的声子输运性质以及相关的热、电性质造成显著的调控效果^[84,85],这也显示了声子弱耦合对于多层二维材料性质的影响.而一维纳米套管的不同直径纳米管之间由于范德瓦耳斯力的相互作用,也会产生声子弱耦合.在对一维纳米套管的研究中发现套管间相互作用的强弱会对声子的输运造成明显影响^[22,86],当套管间相互作用强度远超范德瓦耳斯力时,弱耦合变为更强的耦合作用,热导率会明显下降,说明声子输运受到阻碍.这也验证了声子弱耦合对于声子输运的重要影响.

4 总结和展望

综上所述,声子弱耦合作为微纳体系中观测到的新物理现象,在基础研究和电子、光电、热电等^[87–90]工业应用领域都展示出不可忽视的作用和研究价值.

一方面,一些低维纳米体系——比如石墨烯和六方氮化硼等——内部存在声子弱耦合机制.这些系统具有优异的导热特性,作为这些特性的重要影响因素,对弱耦合机制进行深入研究有利于对低维纳米体系的进一步理解和探索.但是目前对于低维纳米体系声子输运的研究更多的是实验测量和模拟计算结果,缺乏普遍接受的理论解析结果.

另一方面,纳米体系间的弱耦合源于结构特性,例如一维套管和二维折叠等结构内会形成大量的范德瓦耳斯堆叠界面.体系间的弱耦合也会为声子输运带来影响或提供调控.这些堆叠界面处的声子输运可以借助我们提出的声子弱耦合模型来理解和描述.然而声子弱耦合模型^[9]是建立在玻尔兹曼输运方程基础上的,也就意味着该模型仅适用于粒子输运情况.随着体系变小,纳米结构内的声子输运波动性越来越强^[8].因此,更精确的描述需要建立包含波动性输运的声子弱耦合模型,这有待进一步研究.

此外,当基础研究向应用研究推进时,会遇到跨尺度问题.跨尺度问题在研究方法上也面临挑战.因为缺少适应多个尺度的统一方法,不同的方法都有各自的假设和适用范围,例如:密度泛函的

绝热近似, 分子动力学的经典分布, 晶格动力学的零温假设和周期性边界条件, 玻尔兹曼输运方程的粒子性前提等. 现在通常简单地使用两种或多种方法联合模拟, 即先在微观尺度独立模拟计算, 再将结果传递到宏观尺度的模拟中进行计算. 但这样的方式存在明显问题, 简单的使用两种或多种方法联合模拟会带来适用性问题, 不同方法的假设之间会相互干扰甚至冲突, 降低最终结果的可靠性. 此外, 一些重要的实际体系无法使用联合模拟方法进行研究, 例如纳米结构的体块材料、纳米复合材料等.

目前从声子弱耦合角度开展的研究工作偏少, 相应的探索还处于初步阶段. 希望通过本文的探讨, 引起更多学者的兴趣和关注.

参考文献

- [1] Li N, Ren J, Wang L, Zhang G, Hänggi P, Li B 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1045
- [2] Chen G 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 555
- [3] Yang N, Xu X, Zhang G, Li B 2012 *AIP Adv.* **2** 041410
- [4] Xiao Y, Chen Q, Ma D, Yang N, Hao Q 2019 *ES Mater. Manuf.* **5** 2
- [5] Cahill D G, Braun P V, Chen G, Clarke D R, Fan S, Goodson K E, Keblinski P, King W P, Mahan G D, Majumdar A, Maris H J, Phillpot S R, Pop E, Shi L 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 011305
- [6] Razeeb K M, Dalton E, Cross G L W, Robinson A J 2018 *Int. Mater. Rev.* **63** 1
- [7] Bar-Cohen A, Matin K, Narumanchi S 2015 *J. Electron. Packag.* **137** 040803
- [8] Ma D, Arora A, Deng S, Xie G, Shiomi J, Yang N 2019 *Mater. Today Phys.* **8** 56
- [9] Deng C, Huang Y, An M, Yang N 2021 *Mater. Today Phys.* **16** 100305
- [10] An M, Song Q, Yu X, Meng H, Ma D, Li R, Jin Z, Huang B, Yang N 2017 *Nano Lett.* **17** 5805
- [11] Vallabhaneni A K, Singh D, Bao H, Murthy J, Ruan X 2016 *Phys. Rev. B* **93** 125432
- [12] Gu X, Fan Z, Bao H, Zhao C Y 2019 *Phys. Rev. B* **100** 064306
- [13] Seol J H, Jo I, Moore A L, Lindsay L, Aitken Z H, Pettes M T, Li X, Yao Z, Huang R, Broido D, Mingo N, Ruoff R S, Shi L 2010 *Science* **328** 213
- [14] Sullivan S, Vallabhaneni A, Kholmanov I, Ruan X, Murthy J, Shi L 2017 *Nano Lett.* **17** 2049
- [15] Ghosh S, Bao W, Nika D L, Subrina S, Pokatilov E P, Lau C N, Balandin A A 2010 *Nat. Mater.* **9** 555
- [16] Woods L M, Dalvit D A R, Tkatchenko A, Rodriguez-Lopez P, Rodriguez A W, Podgornik R 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 045003
- [17] Yang N 2009 *Ph. D. Dissertation* (Singapore: National University of Singapore)
- [18] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [19] Lu Z, Vallabhaneni A, Cao B, Ruan X 2018 *Phys. Rev. B* **98** 134309
- [20] Zhang C, Ma D K, Shang M Y, Wan X, Lü J T, Guo Z L, Li B W, Yang N 2022 *Mater. Today Phys.* **22** 100605
- [21] Ma D, Ding H, Wang X, Yang N, Zhang X 2017 *Int. J. Heat Mass Transf.* **108** 940
- [22] Meng H, Maruyama S, Xiang R, Yang N 2021 *Int. J. Heat Mass Transf.* **180** 121773
- [23] Song Q, An M, Chen X, Peng Z, Zang J, Yang N 2016 *Nanoscale* **8** 14943
- [24] Lepri S, Livi R, Politi A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1896
- [25] Prosen T, Campbell D K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2857
- [26] Lippi A, Livi R 2000 *J. Stat. Phys.* **100** 1147
- [27] Lepri S 2003 *Phys. Rep.* **377** 1
- [28] Dhar A 2008 *Adv. Phys.* **57** 457
- [29] Wang L, Hu B, Li B 2012 *Phys. Rev. E* **86** 040101
- [30] Xu X, Chen J, Li B 2016 *J. Phys. Condens. Matter* **28** 483001
- [31] Lepri S, Livi R, Politi A 2005 *Chaos Interdiscip. J. Nonlinear Sci.* **15** 015118
- [32] Yang N, Li N, Wang L, Li B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 020301
- [33] Li N, Li B, Flach S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 054102
- [34] Liu S, Hänggi P, Li N, Ren J, Li B 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 040601
- [35] Benenti G, Lepri S, Livi R 2020 *Front. Phys.* **8** 292
- [36] Lepri S, Livi R, Politi A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 040604
- [37] Wang M, Yang N, Guo Z Y 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 064310
- [38] Maruyama S 2002 *Phys. B Condens. Matter* **323** 193
- [39] Zhang G, Li B 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114714
- [40] Yang N, Zhang G, Li B 2010 *Nano Today* **5** 85
- [41] Wang M, Shan X, Yang N 2012 *Phys. Lett. A* **376** 3514
- [42] Yang L, Tao Y, Zhu Y, Akter M, Wang K, Pan Z, Zhao Y, Zhang Q, Xu Y Q, Chen R, Xu T T, Chen Y, Mao Z, Li D 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 764
- [43] Maruyama S 2003 *Microscale Thermophys. Eng.* **7** 41
- [44] Lepri S 2000 *Eur. Phys. J. B* **18** 441
- [45] Wang M, Guo Z-Y 2010 *Phys. Lett. A* **374** 4312
- [46] Majee A K, Aksamija Z 2016 *Phys. Rev. B* **93** 235423
- [47] Chang C W, Okawa D, Garcia H, Majumdar A, Zettl A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 075903
- [48] Lee V, Wu C H, Lou Z X, Lee W L, Chang C W 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 135901
- [49] Gu X, Wei Y, Yin X, Li B, Yang R 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 041002
- [50] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [51] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115427
- [52] Lindsay L, Li W, Carrete J, Mingo N, Broido D A, Reinecke T L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155426
- [53] Nika D L, Ghosh S, Pokatilov E P, Balandin A A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 203103
- [54] Bonini N, Garg J, Marzari N 2012 *Nano Lett.* **12** 2673
- [55] Feng T, Ruan X, Ye Z, Cao B 2015 *Phys. Rev. B* **91** 224301
- [56] Feng T, Ruan X 2018 *Phys. Rev. B* **97** 045202
- [57] Xu X, Pereira L F C, Wang Y, Wu J, Zhang K, Zhao X, Bae S, Tinh Bui C, Xie R, Thong J T L, Hong B H, Loh K P, Donadio D, Li B, Özyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 3689
- [58] Li W, Carrete J, Mingo N 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 253103
- [59] Zhu L, Zhang G, Li B 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214302
- [60] Liu S, Xu X F, Xie R G, Zhang G, Li B W 2012 *Eur. Phys. J. B* **85** 337
- [61] Park M, Lee S C, Kim Y S 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 053506
- [62] Barbarino G, Melis C, Colombo L 2015 *Phys. Rev. B* **91** 035416
- [63] Li Q Y, Takahashi K, Zhang X 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 179601

- [64] Barbalinardo G, Chen Z, Dong H, Fan Z, Donadio D 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 025902
- [65] Lu Z, Shi J, Ruan X 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 085107
- [66] Yang N, Hu S, Ma D, Lu T, Li B 2015 *Sci. Rep.* **5** 14878
- [67] Guo Y, Wang M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 134312
- [68] Zhang C, Guo Z, Chen S 2019 *Int. J. Heat Mass Transf.* **130** 1366
- [69] Yang J, Yang Y, Waltermire S W, Wu X, Zhang H, Gutu T, Jiang Y, Chen Y, Zinn A A, Prasher R, Xu T T, Li D 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 91
- [70] Hopkins P E 2013 *ISRN Mech. Eng.* **2013** 1
- [71] Xiang R, Inoue T, Zheng Y, Kumamoto A, Qian Y, Sato Y, Liu M, Tang D, Gokhale D, Guo J, Hisama K, Yotsumoto S, Ogamoto T, Arai H, Kobayashi Y, Zhang H, Hou B, Anisimov A, Maruyama M, Miyata Y, Okada S, Chiashi S, Li Y, Kong J, Kauppinen E I, Ikuhara Y, Suenaga K, Maruyama S 2020 *Science* **367** 537
- [72] Zhang H, Xiong S, Wang H, Volz S, Ni Y 2019 *EPL Europhys. Lett.* **125** 46001
- [73] Tian Z, Esfarjani K, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 235304
- [74] Yang Y, Chen H, Wang H, Li N, Zhang L 2018 *Phys. Rev. E* **98** 042131
- [75] Ju S, Shiga T, Feng L, Hou Z, Tsuda K, Shiomi J 2017 *Phys. Rev. X* **7** 021024
- [76] Feng W, Yu X, Wang Y, Ma D, Sun Z, Deng C, Yang N 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 25072
- [77] Xiong Y, Yu X, Huang Y, Yang J, Li L, Yang N, Xu D 2019 *Mater. Today Phys.* **11** 100139
- [78] Ni Z, Wang Y, Yu T, You Y, Shen Z 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235403
- [79] Feng J, Qi L, Huang J Y, Li J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 165407
- [80] Kim K, Lee Z, Malone B D, Chan K T, Alemán B, Regan W, Gannett W, Crommie M F, Cohen M L, Zettl A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245433
- [81] Prada E, San-Jose P, Brey L 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 106802
- [82] Rainis D, Taddei F, Polini M, León G, Guinea F, Fal'ko V I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 165403
- [83] Yang N, Ni X, Jiang J W, Li B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 093107
- [84] Zeng Y J, Feng Y X, Tang L M, Chen K Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 183103
- [85] Wu D, Huang L, Jia P Z, Cao X H, Fan Z Q, Zhou W X, Chen K Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 063503
- [86] Deng C, Yu X, Huang X, Yang N 2017 *J. Heat Transf.* **139** 054504
- [87] Song H, Liu J, Liu B, Wu J, Cheng H M, Kang F 2018 *Joule* **2** 442
- [88] Zhu X L, Yang H, Zhou W X, Wang B, Xu N, Xie G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 36102
- [89] Xie G, Ju Z, Zhou K, Wei X, Guo Z, Cai Y, Zhang G 2018 *npj Comput. Mater.* **4** 21
- [90] Xu K, Deng S, Liang T, Cao X, Han M, Zeng X, Zhang Z, Yang N, Wu J 2022 *Nanoscale* **14** 3078

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Phonon weak couplings in nanoscale thermophysics

Pan Dong-Kai¹⁾ Zong Zhi-Cheng¹⁾²⁾ Yang Nuo^{1)†}

1) (School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

(Received 7 January 2022; revised manuscript received 8 February 2022)

Abstract

With the development of nanoscale thermophysics, a vast number of novel phenomena have emerged, which closely relate to phonon weak couplings. The causes of phonon weak couplings mechanism and related physical discoveries are discussed in this article, including the size effect of low-dimensional systems, multi-temperature model, and van der Waals cross interfaces. Corresponding frontier researches are also summarized. The current problems of phonon weak couplings, such as how to add phonon wave-like behaviors into the theoretical model, are also briefly discussed and prospected.

Keywords: phonon transport, phonon weak couplings, thermal conductivity

PACS: 63.22.-m, 05.60.-k, 44.10.+i, 65.80.-g

DOI: 10.7498/aps.71.20220036

† Corresponding author. E-mail: nuo@hust.edu.cn



光热防冰防霜防雾表面近期研究进展

马维 李洋 姚舒怀 黄宝陵

Recent advances in solar-thermal surfaces for anti-icing/anti-frosting/anti-fogging

Ma Wei Li Yang Yao Shu-Huai Huang Bao-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 089201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212277

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212277>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于连续感染模型的新冠肺炎校园传播与防控策略分析

Analysis of COVID-19 spreading and prevention strategy in schools based on continuous infection model

物理学报. 2020, 69(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201106>

评估新型冠状病毒地区防控效果的一种近似方法

Approximate method to evaluate the regional control efficacy of COVID-19

物理学报. 2020, 69(10): 100201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200441>

表面等离激元光热效应研究进展

Research progress of surface plasmons mediated photothermal effects

物理学报. 2019, 68(14): 144401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190476>

二维冰相I的电子和光学性质

Electronic and optical properties of two-dimensional ice I

物理学报. 2021, 70(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210708>

石墨烯在金属表面防腐中的应用

Applications of graphene in anti-corrosion of metal surface

物理学报. 2021, 70(9): 098102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210349>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

专题: 纳米工程和热物理

光热防冰防霜防雾表面近期研究进展*

马维# 李洋# 姚舒怀† 黄宝陵‡

(香港科技大学机械与航空航天工程学系, 香港 999077)

(2021 年 12 月 9 日收到; 2022 年 1 月 11 日收到修改稿)

光热防冰防霜防雾表面作为一种新兴的技术, 因其出色的有效性和环境友好可持续的特点受到了各国学者的青睐. 本文聚焦太阳能光热防雾表面和超疏水太阳能光热防冰防霜表面的近期研究, 首先介绍太阳能光热表面及其机理, 然后分别介绍防雾领域和防冰防霜两个领域的主要工作. 以光热材料种类为分类依据总结不同光热材料表面的组成、制备方式、光学性能、疏水性能和防雾防冰防霜性能. 此外, 着重介绍了本联合课题组对光热表面的主要研究. 最后, 对光热防冰防霜防雾表面性能进行了总结与对比, 分析了光热表面目前的挑战与未来潜在的重要发展方向.

关键词: 光热转换, 防冰, 防霜, 防雾**PACS:** 92.40.vv, 88.40.-j, 92.60.Vb, 78.20.nb**DOI:** 10.7498/aps.71.20212277

1 引言

结冰、结霜和结雾都是低温环境中常见的自然现象, 其中以结冰结霜的危害最大. 户外基础设施如通信设备、电力输运线路、交通设施、风机叶片和飞行设备等表面的结冰结霜轻则影响设施设备的正常使用, 重则造成严重的系统性瘫痪和安全事故与隐患. 据报道, 2008 年 1 月的中国南方冰雪灾害导致大面积交通瘫痪、电力受损、电信通讯故障和供水取暖中断, 因灾造成直接经济损失达 1500 亿元以上, 因灾死亡 129 人. 同样地, 2021 年 2 月份发生在北美洲的冰雪灾害也造成了严重的直接与间接危害. 结雾发生在表面与环境温差较大且环境湿度较大时, 空气中的水汽凝结在透明或镜面物体如建筑物窗户、车窗、倒车镜、光学镜片、眼镜等的表面, 形成与可见光波长的尺寸相当的小液滴,

对人的视线和设备的使用造成直接影响. 因此, 解决户外物体表面的结冰、结霜和结雾问题对人类的生活和生产有极为重要的实际意义.

为了去除表面覆冰覆霜, 多种主动式的除冰方法被广泛使用, 如机械除冰^[1]、化学除冰^[2]、电热除冰^[3]等. 但这些主动式的除冰方法在使用的过程中暴露出很多缺点, 如低效率、高能耗、污染环境、作业危险等. 近年来, 若干种被动防结冰的表面被各国研究学者陆续地开发和报道, 包括超疏水表面^[4,5]、防冻表面^[6]和滑动表面^[7,8]. 其中, 由于防冰效果十分突出且易实现规模化生产, 超疏水表面获得了极大地关注. 更为重要的是, 将光热效应与超疏水表面相结合, 可以同时达到有效防冰与除冰的目的^[9,10]. 光照条件下, 光热超疏水表面可以吸收入射光将其转换为热能 (温升), 显著地增强了超疏水表面在低温条件下的防冰效果, 同时在光热效应与超疏水表面的协同作用下, 使低温快速除冰成为可能. 太阳

* 香港优配研究基金 (批准号: 16206020, 16213721)、香港科技大学智能传感器与环境技术中心 (批准号: IOPCF21EG01) 和河套深港科技创新合作区 (批准号: HZQB-KCZYB-2020083) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: meshyao@ust.hk

‡ 通信作者. E-mail: mebh Huang@ust.hk

能是一种储量最大、分布最广的绿色可再生光热源. 太阳能光热超疏水表面吸引了世界各地学者的广泛兴趣, 已成为目前除冰(霜)防冰(霜)领域最前沿的研究方向之一. 同时, 鉴于其优异的环保性和可持续性, 太阳能光热效应在除雾领域也获得了极大的关注^[11]. 将具有可见光透过性和近红外吸收性的光热材料涂覆于玻璃或镜面表面, 即可在太阳辐照下达到防雾除雾的目的, 并且保证目标表面具有一定的透光性. 本综述旨在系统性地总结近期太阳能光热表面在解决冰、霜、雾问题中的研究进展, 分析不同光热表面的光捕捉机理及除冰除霜除雾性能, 最后探讨目前太阳能光热表面面临的挑战与发展的前景.

2 太阳能光热表面及其机理

太阳能作为一种储量最大分布最广的绿色可再生资源, 长期以来被转换为多种能源形式供人类使用. 其中, 太阳能的光热转换基于光热材料吸收太阳能光子并将光子的能量转化为热能, 是历史最悠久, 应用最广泛的太阳能收集利用形式之一^[12,13]. 太阳能光热转换衍生出众多应用实例, 如太阳能集热器、太阳能驱动海水淡化、太阳能热发电、光热催化等^[14]. 截止 2018 年, 全球太阳能热利用的总容量超过 500 MW. 太阳能光热表面的光热转化能力通常用光热效率 $\eta_{\text{solar-th}}$ 来表征^[14]:

$$\eta_{\text{solar-th}} = \bar{\alpha} - \frac{\bar{\varepsilon}(T^4 - T_0^4)}{CI_{\text{solar}}}, \quad (1)$$

式中, T 和 T_0 分别为表面温度与环境温度, I_{solar} 和 C 分别为到达地球的太阳辐照强度 (根据 AM1.5 G 标准, 为 $1.0 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$) 和聚光强度系数, $\bar{\alpha}$ 和 $\bar{\varepsilon}$ 分别为表面的光谱平均太阳能吸收率和光谱平均红外发射率, 即

$$\bar{\alpha} = \frac{\int_{0.3 \mu\text{m}}^{4 \mu\text{m}} \alpha(\lambda) E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3 \mu\text{m}}^{4 \mu\text{m}} E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{\int_0^\infty \varepsilon(\lambda) E_b(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4}, \quad (3)$$

式中, $E_{\text{solar}}(\lambda)$ 为单波长太阳能强度, $E_b(\lambda, T)$ 为单波长黑体射强度, $\alpha(\lambda)$ 为单波长太阳能吸收率, $\varepsilon(\lambda)$ 为单波长发射率. 因此, 理想的太阳能光热表

面应同时具备以下特性: 1) 能够对具有宽光谱的太阳光实现高吸收并将其高效转换为热能, 即高的 $\bar{\alpha}$; 2) 具有热辐射管理能力以减少热量损失, 即低的 $\bar{\varepsilon}$; 3) 制备工艺简单, 成本低, 易实现规模化生产, 与非平面甚至复杂曲面有良好的兼容性^[15,16]. 常见的光热材料包括: 碳材料 (如炭黑、石墨、碳纳米管、氧化石墨烯等)^[17,18], 黑色金属氧化物 (如四氧化三铁、氧化铜等)^[10], 黑色聚合物 (如聚吡咯等)^[19], 纳米颗粒 (如金、银、铝纳米颗粒等)^[20], 二维 MXene^[21], 生物黑色素等^[22]. 这些光热材料的 $\eta_{\text{solar-th}}$ 往往不够理想, 因此各种基于共振模态的纳米结构策略被引入到太阳能光热表面的设计中^[14,20,23-26].

在低温环境中, 太阳能光热表面在太阳辐照下产生大量热量, 使表面温度远高于环境温度. 如果表面温度始终维持在冰点温度和露点温度以上, 则可有效防止表面结冰结霜和结雾. 但是在夜晚或低太阳辐照的白天, 光热表面的温度接近低温环境的温度, 容易发生结冰结霜. 针对这种情况, 研究者将超疏水特性和太阳能光热效应有机地结合起来, 开发出超疏水太阳能光热表面. 此类表面具有超疏水性, 即接触角大于 150° , 滚动角小于 10° , 因此可以有效防止液体在表面上的附着并延缓附着液体的结冰速度, 达到防冰的目的. 除此之外, 当冰霜覆盖的超疏水太阳能光热表面被太阳照射后, 底层界面处的冰霜开始融化形成水膜充当滑动层, 上层覆冰借助超疏水表面对水的排斥性, 在未融化时便在重力作用下滑落, 这大大地缩短了除冰除霜时间, 提高了效率.

3 太阳能光热表面在防雾防冰防霜领域的近期研究及其潜在应用

3.1 光热防雾表面研究进展

光热防雾的场景通常发生在透明表面, 因此光热防雾表面的设计原则是, 同时获得高的可见光透过率和高的光热转换效率. 由于太阳光的波长横跨紫外线, 可见光和近红外 3 个波段 ($0.28-2.50 \mu\text{m}$), 因此理想的太阳能光热防雾表面具有完美的波长选择性, 在 $0.38-0.76 \mu\text{m}$ 的可见光波段有 100% 的透过率, 在 $0.28-0.38 \mu\text{m}$ 的紫外波段和 $0.76-2.50 \mu\text{m}$ 的近红外波段有 100% 的吸收率, 但是实际中, 理想的表面是不存在的. 贵金属纳米颗粒如金、银等在入射光的作用下, 当颗粒表面的自由电

子振荡频率与入射光子的频率相等时,诱发了局域表面等离子体共振.共振效应会增强纳米颗粒与光子的相互作用,导致对应波长入射光子的吸收和散射效率都被增强.具有波长选择性吸收的金属纳米颗粒被广泛应用于光热转换中. Jonsson 等^[27]利用胶体平版印刷法将金和镍纳米颗粒沉积在玻璃上,在玻璃整体保持 75% 透光率的同时实现了 1 个太阳光下 8 °C 的温升.此光热表面均有潜在的防雾应用价值.为验证光热透明表面的防雾效果, Walker 等^[28]利用气相沉积法将金纳米颗粒和二氧化钛膜镀在玻璃表面制造了光热超表面 (metasurface),相比于染色玻璃,在透过率相近的前提下 (36% 和 33%),光热超表面对近红外部分太阳光 (750—1650 nm) 的吸收有着显著增强,因此光热超表面在 1 个标准太阳照射下的稳态温升比普通染色玻璃高出 130%.如图 1(a) 和图 1(b) 所示,在太阳光照射下,由于超表面的光热效应,相比未做任何处理的玻璃温度提升 3 °C.在防雾实验中,研究人员将该光热超表面与普通玻璃和常用防雾超亲水玻璃进行了对比.如图 1(c)—(e) 所示,在水蒸气过饱和条件下,普通玻璃和超亲水玻璃表面均有水雾覆盖,超亲水玻璃表面覆盖了一层均匀

的水膜,所以透过性相较于普通玻璃表面略好.而光热防雾表面在太阳光的照射下没有明显的雾覆盖,展现出最好的防雾性能.此后, Guo 等^[29]利用贵金属纳米颗粒的表面等离子体共振效应,通过调节金和银颗粒的含量比例来优化光热效率,将该最优比例的颗粒涂覆在玻璃上有着近 70% 的透光率,同时该表面在 1 个标准太阳照射下温度相对于室温提升 9.8 °C.以上均基于等离子体共振效应实现光热转换,但受限于金属纳米颗粒较窄的吸收带宽,这些表面的光热效率还有待进一步提高,以满足低温高湿度条件下的防雾要求.另外贵金属纳米颗粒的成本较高,限制了其大规模使用.

为显著地提高透光性和光热转换效率,同时降低制造成本,我们^[11]将近红外吸收较强的含铈三氧化钨纳米颗粒 (CWO) 和紫外吸收较强的苯并三唑 (BTA) 纳米颗粒与丙烯酸树脂混合,制造了高性能、高耐久、可大面积制造的光热防雾表面.如图 2(a) 和图 2(b) 所示,通过优化 CWO 颗粒的质量分数,该表面在可见光波段最高可获得 82% 的透过率,在紫外和近红外部分可实现大于 90% 的吸收,兼顾了透明性和光热性能.突出的波长选择性吸收和超高的光热性能使得该表面在 1 个标

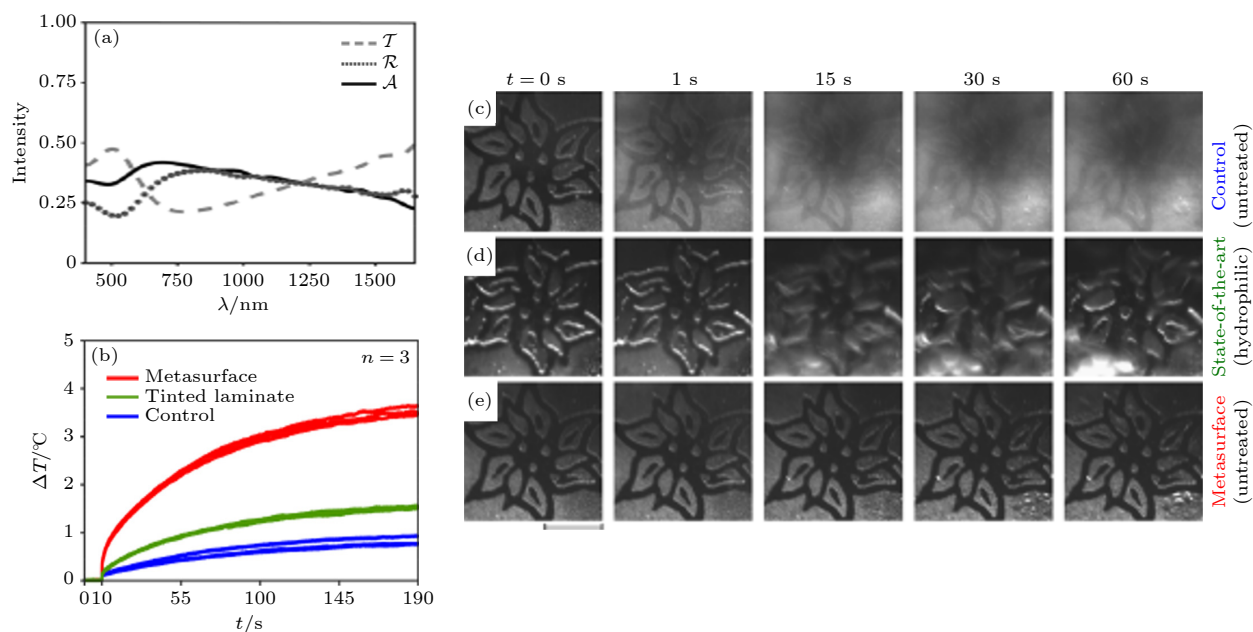


图 1 (a) 光热超材料的反射 (R)、透过 (T) 和吸收 (A) 光谱; (b) 玻璃、染色玻璃和超材料在光照下的温度时间响应; (c)—(e) 光照下的防雾表现 (c) 玻璃、(d) 亲水玻璃和 (e) 光热超材料^[28]

Fig. 1. (a) Reflection (R), transmission (T), and absorption (A) spectra of the metasurface; (b) sample temperature increase ΔT , over time t , for the metasurface, tinted laminate, and control glass samples; (c)–(e) antifogging performance enhancement by efficient sunlight absorbing; (c) the control, (d) hydrophilic, and (e) metasurface. Reproduced from Ref.^[28], with the permission of American Chemical Society.

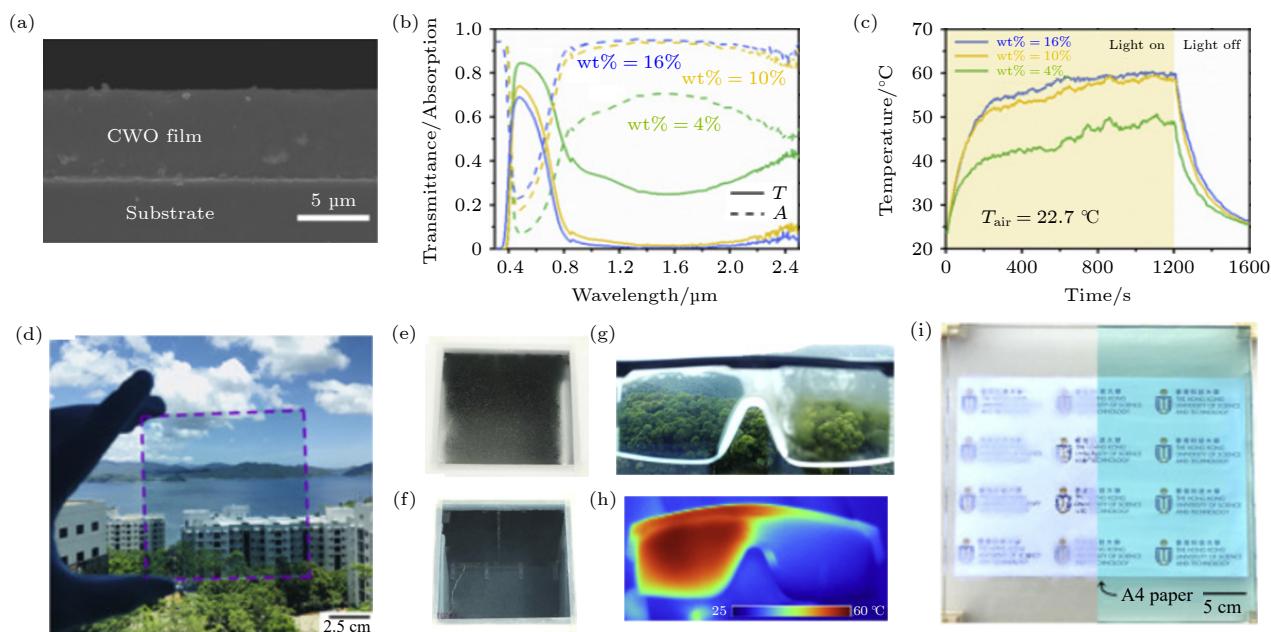


图 2 (a) 防雾表面截面图; (b) 不同 CWO 质量分数的表面光谱: 透过率 (T) 和吸收率 (A); (c) 不同 CWO 质量分数的表面在 1 个标准太阳光下的温度响应曲线; (d) 1 个 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的透明选择性光热表面 CWO 质量分数: 10%; (e), (f) 大面积样品的户外防雾测试: (e) 普通玻璃表面和 (f) 光热玻璃表面. 太阳光强: $0.9\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$; (g), (h) 光热表面 (左侧) 和未处理表面 (右侧) 在眼镜上的防雾效果; (i) 大面积玻璃上的防雾效果对比 ($30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$)^[11]

Fig. 2. (a) Cross-sectional SEM image of the as-fabricated coating; (b) transmittance (T) and absorption (A) spectra of the coating with various mass fraction of CWO NPs; (c) temperature responses of the coating with various mass fraction under 1-sun illumination; (d) a $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ transparent selective photothermal coating fabricated on a glass substrate. The mass fraction of CWO NPs is kept at 10%; (e), (f) outdoor antifogging test of the large-scale (e) control and (f) photothermal samples using a homemade freezing chamber. The solar intensity was $0.9\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$; (g), (h) antifogging demonstration (g) and (h) temperature response of a pair of safety goggles (left side: treated, right side: untreated); (i) anti-fogging demonstration of a $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ glass substrate (left side: untreated, right side: treated). Reproduced from Ref.^[11], with the permission of the authors.

准太阳光照射下的温度提升高达 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 2(c)). 在零下 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下, 该光热防雾表面依然保持高透明且没有结雾, 但普通玻璃已经完全结雾 (图 2(e) 和图 2(f)). 这种选择性吸收和透过且低成本容易涂覆的光热涂层可为建筑玻璃、眼镜等表面除雾提供了可靠的解决方案 (图 2(g)—(i)).

3.2 光热超疏水表面防冰防霜研究进展

太阳能作为一种可持续的清洁能源, 在除冰和除霜方面有着广阔的应用前景. 近年来, 光热效应成为了利用太阳光进行除冰除霜的主要手段. 例如 Dash 等^[30] 使用商用的光热转换金属陶瓷材料实现了在 1.8 个太阳光照射下于 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中的防冰融冰; Mitridis 等^[31] 通过溅射沉积法制造了 Au-TiO_2 半透明超表面, 通过表面等离子体共振效应实现了光热转换, 在 2.4 个太阳光强照射下, 表面形成的霜可以在 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下融化. 尽管以上光热表面可以实现低温下的融冰融霜, 但是融化过程较长且表面残留的融化水较多. 残留的水分会继

续吸收表面的热量直至被完全蒸发, 这延缓了未融化部分的融化速度, 更为严重的是, 当表面温度下降时, 残留水很容易再结冰形成冰核, 加速表面被冰层再次覆盖.

近期, 研究人员发现将光热表面和超疏水表面结合, 不仅可以有效提高表面除冰除霜的效率, 而且可以解决残留水问题. 光热超疏水表面利用了光热转换和超疏水表面的协同效应: 超疏水表面可在夜晚时减少或延迟冰霜的形成, 光热表面可在白天有效吸收太阳光并转换为热能, 提高表面温度使冰霜融化, 同时疏水表面可以有效去除融化后残留的水分, 从而进一步促进光热表面对太阳光的吸收, 维持表面的温度, 最终达到防冰防霜的效果. 光热超疏水表面通常需要满足以下条件: 1) 表面具有微纳米粗糙结构, 在低表面能处理后表面与水之间形成空气层, 实现超疏水效果; 2) 表面可以有效吸收太阳光并转换为热能, 常见的光热材料例如碳材料、金属纳米颗粒、黑色氧化物、聚合物材料、生物黑色素等均可实现对太阳辐照的吸收. 目前, 具有

单一功能的表面已被大量报道, 因此, 如何选择合适的光热材料, 提高其光热转换效率并同时兼顾超疏水性能就成了实现高效除冰的关键。

3.2.1 碳材料

Wu 等^[17]以廉价的蜡烛烟灰颗粒为光热材料, 报道了一种低成本高效率的超疏水光热表面。如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 该表面由蜡烛灰 (CS), SiO_2 包覆壳和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 组成, 其中蜡烛灰由尺寸 30—40 nm 相互链接的碳粒组成, 是天然超疏水材料 (静态接触角为 $161^\circ \pm 1^\circ$), 与此同时也是天然的光热材料。 SiO_2 包覆壳用于增强蜡烛灰的机械性能, 最后将疏水的 PDMS 连接到 SiO_2 包覆壳上得到最终的超疏水光热表面 (PSCS)。处理后的表面接触角增加到 $163^\circ \pm 1^\circ$, 在 1 个标准太阳光下温升达到了 53°C (图 3(c) 和图 3(d))。在对比除冰除霜实验中, PSCS 表面经过光照后, 冰

和霜都能快速融化并几乎没有水分残留, 而亲水的 SCS 光热表面需要更长的时间融化冰和霜, 而且最终表面仍存在融化水。因此, 该 PSCS 表面可以保持干燥, 有效避免水带来的反射率下降和热质量增加的问题, 从而减少了热损失 (图 3(e) 和图 3(f))。此外, 表面本身的疏水性有助于灰尘和其他污染物被融化的水或雨水冲走, 从而保持长期的高光热效率。

不同于此层层堆叠的制备方法, Liu 等^[18]采用喷涂法制备了一种基于碳材料的超疏水光热表面, 如图 3(g) 所示。该表面通过喷涂三氯硅烷 (PFOCTS) 修饰过的碳纳米管与聚氨酯 (PU) 的混合溶液, 得到了表面粗糙的超疏水光热涂层。该涂层在 1 个标准太阳光照下可在零下 30°C 的环境中使表面温度升高 50°C , 同时超疏水性在被氧等离子体破坏后, 可在太阳光照射下恢复, 具有良好的耐久性 (图 3(h))。

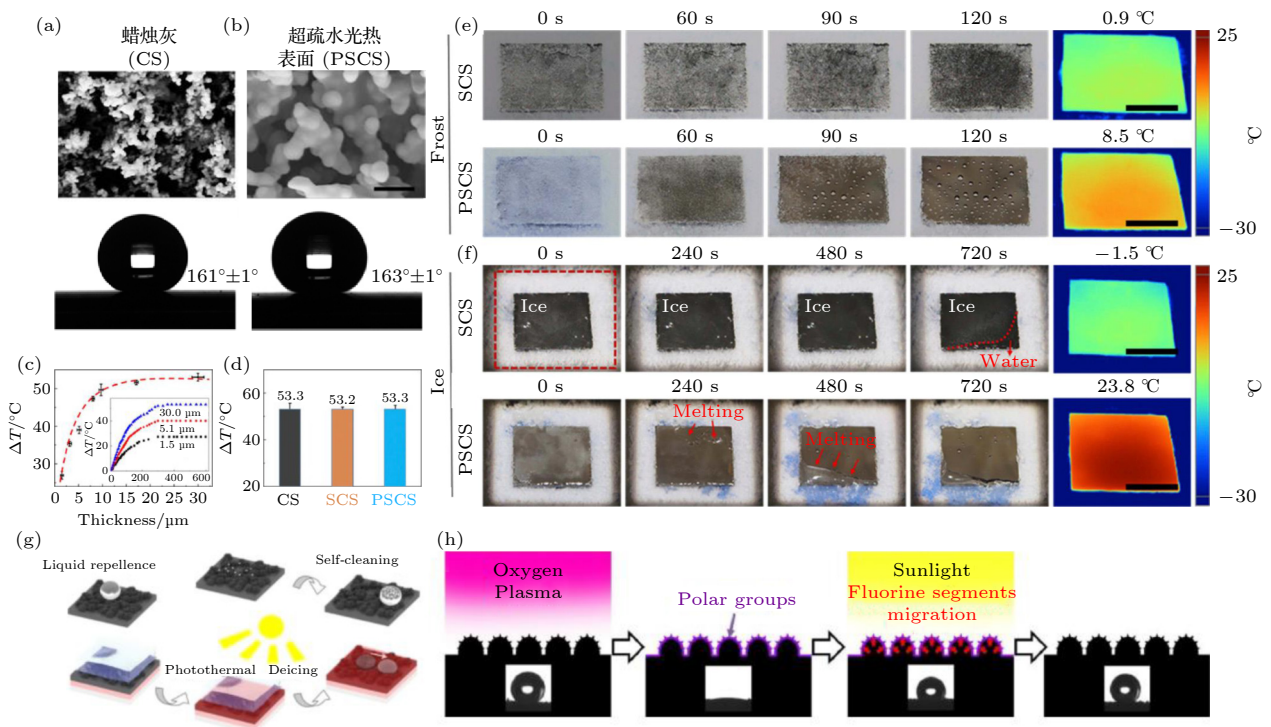


图 3 (a), (b) 蜡烛灰 (CS) 和超疏水光热表面 (PSCS) 的 SEM 和接触角图片^[17]; (c) 不同厚度的蜡烛灰在 1 个太阳光照下的温升曲线^[17]; (d) 蜡烛灰, 亲水光热表面和超疏水光热表面在 300 s 阳光照射后的温升对比^[17]; (e) 亲水和超疏水光热表面在 1 个太阳光下的除霜实验^[17]; (f) 亲水和超疏水光热表面在 1 个太阳光下的除冰实验^[17]; (g) 喷涂法制备超疏水除冰光热表面的原理图^[18]; (h) 光热表面超疏水性自修复机理^[18]

Fig. 3. (a), (b) SEM images and water contact angle of the structures of CS and PSCS; (c) temperature increases of surface under 1 sun^[17]; (d) temperature increases of CS, SCS and PSCS after illumination under 1 sun for 300 s, photothermally induced melting of frost and ice on SCS and PSCS surfaces under 1-sun illumination^[17]; (e) the melting of frost on the superhydrophilic SCS surface and superhydrophobic PSCS surface (A2)^[17]; (f) the melting of ice on the superhydrophilic SCS surfaces and superhydrophobic PSCS surface (Reproduced from Ref. [17], with the permission of United States National Academy of Sciences); (g) photothermal ice removal performance^[18]; (h) superhydrophobicity self-recovery mechanism of the photothermal coating. Reproduced from Ref.[18], with the permission of American Chemical Society.

3.2.2 黑色金属氧化物和黑色聚合物材料

为研究低温高湿极端环境下的防冰防霜问题, Zhang 等^[10] 使用超快脉冲激光沉积 (PLD) 技术, 制造出由多种黑色铁氧化物组成的微纳米多层结构表面 (CR-SAS). 如图 4(a) 所示, 该表面在宏观和微观尺度均表现出优异的超疏水特性, 在低表面能的作用下, 冷凝水滴在冻结之前从表面合并弹跳, 有利于表面保持干燥进而维持光热转换能力. 作者在零下 50 °C 的超低温和极高湿度 (冰过饱和度约为 260) 的环境下, 进行了防霜实验 (图 4(b)). 在 1 个标准太阳光照射下, 该表面温度维持在 0 °C 以上, 因此放置在极端条件下 180 min 后大部分表面没有霜形成, 而普通未处理表面仅仅在 10 min 后便形成了较厚的霜. 另外作者通过实验揭示了低温高湿极端环境下的表面结冰机制, 为进一步设计防冰材料提供了理论与技术支撑, 同时也为大型风力发电机组除冰提供了解决思路.

除了黑色的金属氧化物外, Xie 等^[19] 以黑色聚合物 (聚吡咯) 为原料制备了无氟的超疏水光热表面, 研究人员将聚吡咯通过氧化聚合的方法沉积

在 Attpulgite 纳米棒上, 再使用十六烷基三甲氧基硅烷做疏水处理, 将其与硅树脂混合后的溶液喷涂于铝板上得到纯黑色的超疏水光热表面, 如图 4(d) 所示. 该表面的接触角为 162.7°, 并且在 25 kPa 和 50 kPa 水冲击后表面依然维持良好的疏水性, 同时显示出涂层的致密性和稳定性. 该表面在 1 个标准太阳光照射下温升可达 52 °C (图 4(e)). 在表面积雪后, 该超疏水光热表面在户外光照 6 h 即可除掉表面的积雪. 另外研究人员将普通表面, 光热表面和超疏水光热表面同时放置在户外四周后, 普通表面和光热表面都积聚了大量的灰尘, 因而显著削弱了表面的吸光能力. 反之, 超疏水光热表面由于有着良好的自清洁特性, 表面保持清洁, 这有利于保持高效光热转换进而在低温条件下有效防霜防冰 (图 4(f) 和图 4(g)).

3.2.3 生物材料

如图 5(a) 和图 5(b) 所示, Xue 等^[22] 提取墨鱼墨囊中的黑色素作为光热材料, 加入氟化后的疏水二氧化硅颗粒制成喷涂材料, 制备了超疏水光热表面. 该表面在可见光有大于 90% 的吸收, 在 1 个标

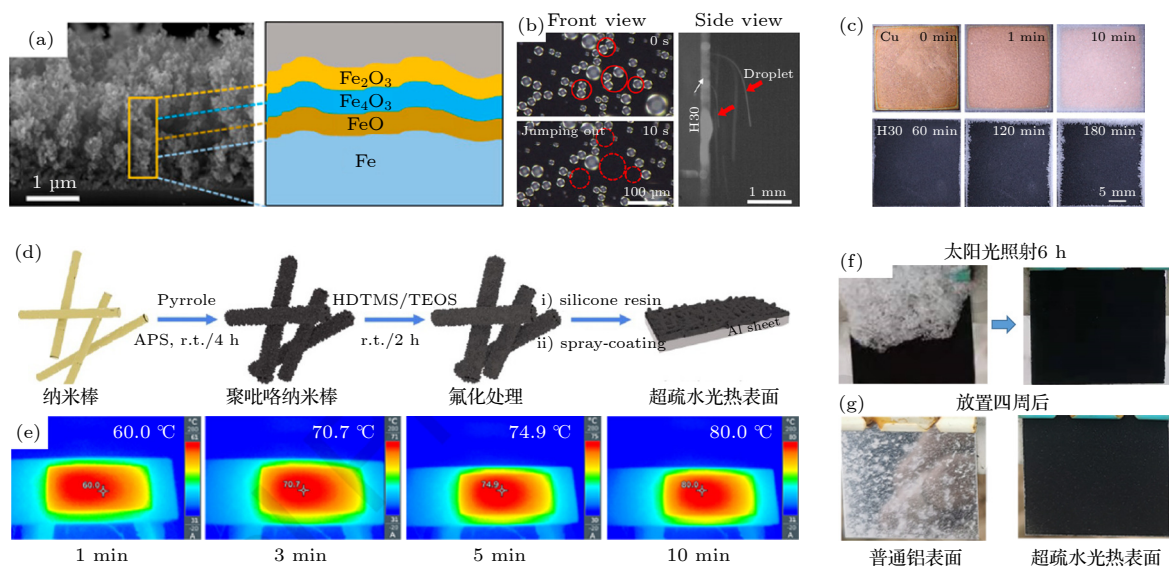


图 4 (a) CR-SASs 截面图和它的成分组成^[10]; (b) 冷凝液滴在超疏水光热表面上可以持续性的合并-弹跳最终脱离表面; (c) 在低温高湿的条件下铜和 CR-SASs 的防霜效果对比^[10]; (d) 超疏水黑色聚合物表面制备流程图^[19]; (e) 超疏水黑色聚合物表面的温度-时间变化图^[19]; (f) 超疏水黑色聚合物表面在太阳光照射 6 h 后融雪^[19]; (g) 普通铝表面和超疏水黑色聚合物表面放置四周后表面的防尘效果对比^[19]

Fig. 4. (a) Side-view images of CR-SASs and their surface composition^[10]; (b) condensed droplets can be continuously removed from CR-SASs through coalesced droplet jumping^[10]; (c) long-period photothermal experiment under the low-temperature and high-humidity condition for Cu and CR-SASs (Reproduced from Ref.[10], with the permission of United States National Academy of Sciences); (d) schematic preparation of the PPY/Attpulgite photothermal superhydrophobic coatings^[19]; (e) PPY photothermal superhydrophobic at certain time intervals^[19]; (f) active deicing test of PPY photothermal superhydrophobic surface^[19]; (g) PPY photothermal superhydrophobic surface and aluminum sheets after outdoor exposure for 4 weeks. Reproduced from Ref.[19], with the permission of Elsevier.

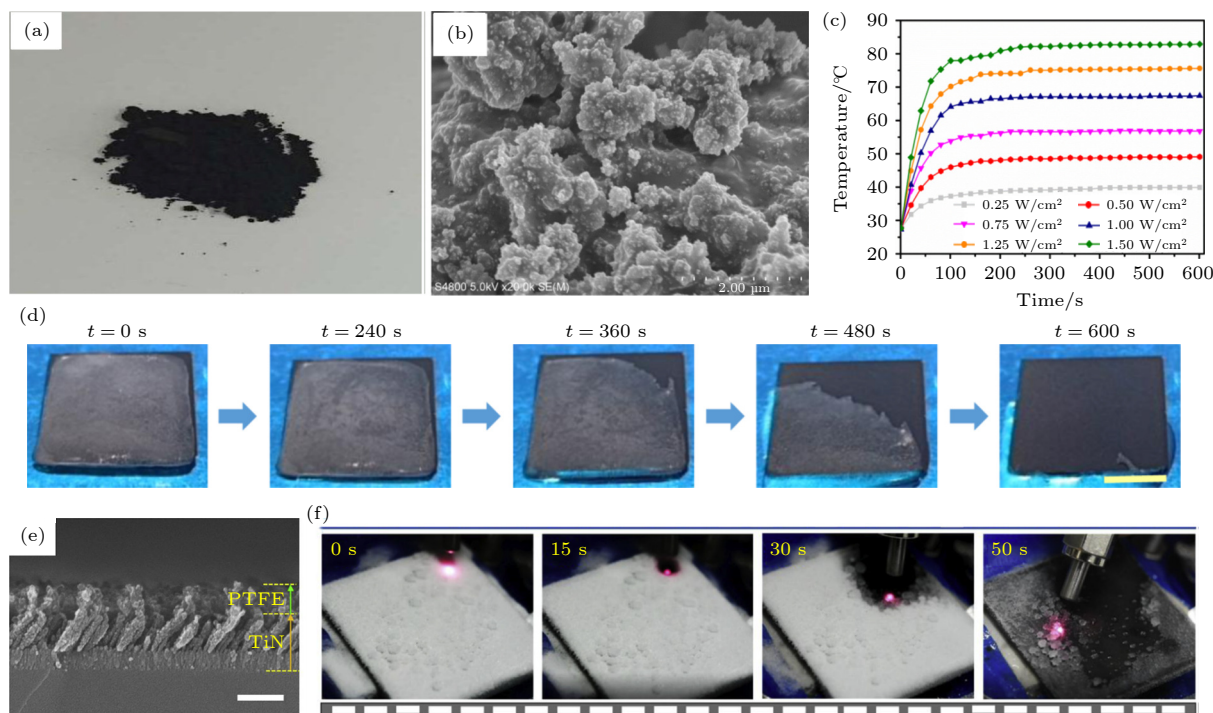


图 5 (a) 提取出的墨鱼黑色素粉末^[22]; (b) 超疏水光热表面的 SEM 照片^[22]; (c) 在不同太阳光强度下的温升曲线^[22]; (d) 在 1 个太阳光下超疏水光热表面的除冰过程^[22]; (e) 氮化钛-聚四氟乙烯截面图^[32]; (f) 氮化钛-聚四氟乙烯光热表面的激光除冰过程^[32]

Fig. 5. (a) Digital photograph of the powder of melanin nanoparticles^[22]; (b) SEM image of superhydrophobic photothermal coating^[22]; (c) Photothermal-heating curves of the superhydrophobic photothermal coating at different sunlight intensity^[22]; (d) optical images of photothermal deicing process on superhydrophobic photothermal coating under one sun irradiation (Reproduced from Ref. [22], with the permission of Elsevier); (e) cross-sectional SEM images of the TiN-PTFE film^[32]; (f) optical images of photothermal deicing processes on TiN-PTFE surface. Reproduced from Ref. [32], with the permission of Elsevier.

准太阳光照射下, 该表面温度升高 $32.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 5(c)). 在光热效应和超疏水的共同作用下, 该表面在零下 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件可将 3 mm 厚的冰片融化并移除, 且表面没有水分残留 (图 5(d)). 更值得注意的是, 该疏水表面除了除冰和自清洁性能, 还具有良好的稳定性. 在 150 g 落砂冲击实验和 5 L 水冲击实验后, 表面维持了良好的疏水性. 在不同 pH 条件和有机溶剂腐蚀后, 其表面接触角和滚动角均没有明显变化. 这些优点使得该表面具有令人期待的室外复杂环境下应用的潜力.

3.2.4 金属陶瓷材料

Ma 等^[32] 使用电子束蒸镀机, 在 Q235 钢基底上依次沉积氮化钛 (TiN) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 分别作为光热层与疏水层, 其横截面如图 5(e) 所示, 沉积后的表面接触角为 156° . 由于 TiN 本身的表面等离子体热效应, 该表面在 1 个标准太阳光照射下的温升为 $36\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可在 1.0 W/cm^2 (10 倍太阳光) 的 808 nm 红外激光照射下快速融霜 (图 5(f)). 此外, 由于 PTFE 的存在, 该光热表面可耐强酸强

碱及盐溶液腐蚀, 各种腐蚀性液滴滴在该表面上均保持球状. 同时, 进一步的测试表明, 该表面在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下也可维持良好的热稳定性, 同时也具有良好的机械稳定性.

3.3 光谱选择性超疏水光热表面

以上报道的光热超疏水表面均使用了直观上黑色的近黑体材料, 强调了对太阳光的高吸收, 却没有考虑近黑体材料在中红外波段的高热辐射损失导致总体光热转化效率的降低 (参考 (1) 式), 使得后续研究中的光热表面在 1 个标准太阳光下的温升没有显著提升, 到达了瓶颈. 此外, 结构复杂, 制作成本过高也成为了限制部分光热疏水表面规模化推广应用的重要因素.

为解决以上问题, 我们^[9] 制备了一种低成本选择性吸收的光热超疏水表面 (SHSSA), 该表面通过简单的化学刻蚀法及溶液旋涂法制备, 将氮化钛 (TiN) 光热纳米颗粒镶嵌在刻蚀后具有微纳结构的铝表面上, 在低表面能处理后得到具备高太阳吸收率和低红外发射率, 可极大地降低辐射热损失

的超疏水光热表面, 如图 6(a) 所示. 我们控制化学刻蚀和颗粒涂覆工艺以优化微纳米结构的形貌. 表面的疏水性和光谱选择性受刻蚀时间的影响: 当刻蚀时间过短, 微纳表面易被光热粒子填平失去超疏水性; 刻蚀时间过长会导致表面孔隙过大, 增强了对中红外光的吸收, 导致红外辐射率变大, 从而失去选择性 (如 SHB). 如图 6(b) 所示, 相比于非选择性类似黑体的碳材料 (发射率 96%), SHSSA 的红外发射率显著降低至 42%, 并因此在 1 个标准太阳照射下, 获得 71% 的光热转换效率 (参考 (1) 式),

显著高于普通黑体材料的 54%. 因此, 在 1 个标准太阳光下, SHSSA 表面温升达到了 61 °C, 远高于非选择性光热表面的 52 °C. 如图 6 所示, 接触角测试结果表明该表面接触角为 162°, 滚动角约为 5°, 展现出优异的疏水性. 得益于选择性吸收光热表面的高光热转换效率, 我们首次成功实现了在低至零下 60 °C 的极寒环境下的防冰. 在环境及底面温度均达到热平衡后 1000 s, 液滴在零下 60 °C 依然未完全结冰 (图 6(d)). 在进一步的除冰和除霜实验中, 我们发现该超疏水选择性光热表面能够

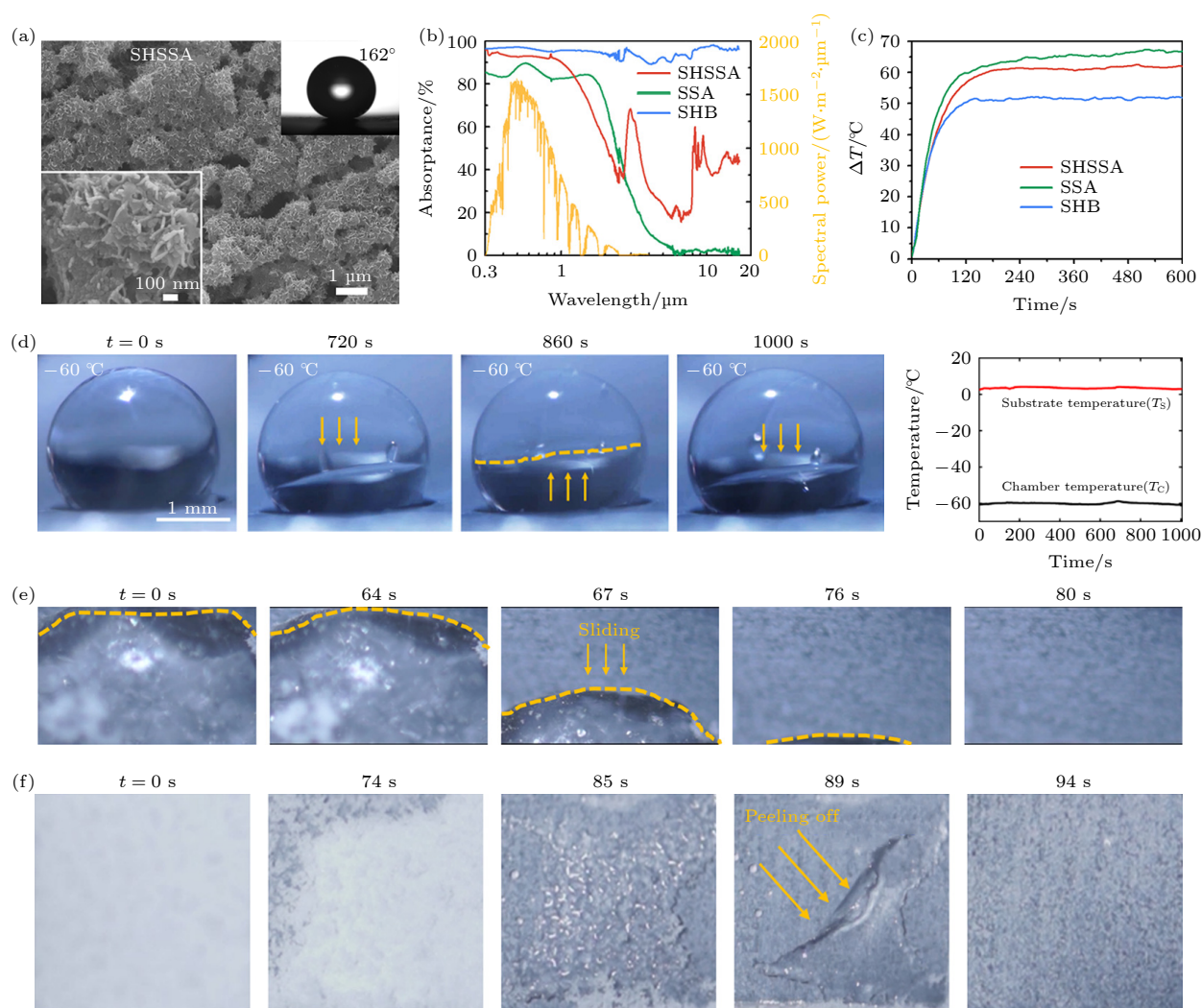


图 6 (a) 超疏水选择性光热表面 (SHSSA) 的 SEM 与接触角图片; (b) 超疏水选择性光热表面 (SHSSA), 选择性光热表面 (SSA) 和超疏水黑体 (SHB) 的紫外-可见光-红外吸收光谱; (c) SHSSA, SSA, 和 SHB 在 1 个太阳光照下的温度-时间变化; (d) 5 μL 液滴在环境温度稳定在零下 60 °C 时在太阳光照下的结冰过程; (e) 在 1 个太阳光照下的 SHSSA 的融冰过程; (f) 在 1 个太阳光照下 SHSSA 的融霜过程^[9]

Fig. 6. (a) SEM and contact angle measurement images of SHSSA; (b) UV-visible-IR absorbance spectra of SHSSA, SSA and SHB; (c) temperature increases (ΔT) of SHSSA, SSA, and SHB as a function of time under 1-sun illumination; (d) freezing process of a 5- μL droplet when the chamber temperature was adjusted to -60 °C. Time-zero is defined as the moment when the temperature reaches to the set temperature; (e) top-view image sequences showing the deicing process under 1-sun illumination on the SHSSA surface; (f) top-view image sequences showing the defrosting process under 1-sun illumination on the SHSSA surface. Reproduced from Ref. [9], with the permission of the authors.

在融化底部冰或霜后形成空气层, 帮助未融化的冰或霜快速滑落且无任何水分残留 (图 6(e) 和图 6(f)). 同时, 该表面超强的光热效应可实现快速融霜融冰, 保护了超疏水微纳结构, 在耐久性测试中该表面在多次除冰循环后疏水效果和光热效果均未受明显影响.

疏水性和光热效率是超疏水光热表面极为重要的性能指标, 具体以接触角和 1 个标准太阳下的稳态温升来表征. 表 1 总结了上述近期报道的超疏水光热表面的性能. 由于成功地抑制了红外热辐射损失, 我们报道的超疏水光热表面展现出了最高的光热转换效率, 同时也具有较强的超疏水性.

表 1 不同光热超疏水防冰表面综合性能比较
Table 1. Overall performance of various photothermal icephobic surfaces.

光热材料	疏水材料	接触角/(°)	$\Delta T/(^{\circ}\text{C})$	文献
蜡烛灰	PDMS	163	53	[17]
碳纳米管	三氯硅烷	155	50	[18]
黑色铁氧化物	氟硅烷	161	55.9	[10]
聚吡咯	疏水二氧化硅	162	52	[19]
墨鱼黑色素	疏水二氧化硅	160.3	32.6	[22]
氮化钛	聚四氟乙烯	156	36	[32]
氮化钛	氟硅烷	162	61	[9]

3.4 光热防冰防霜防雾表面在航空领域的潜在应用

如前所述, 防冰防霜防雾表面可以惠及多个领域. 本综述将以航空领域为例, 阐述光热防冰防霜防雾表面的应用价值与应用潜力. 飞机结冰结霜的现象在冬季严寒环境下十分常见, 主要发生在机翼、尾翼、螺旋桨和管道等处, 严重危害飞行安全. 历史上由于飞机结冰导致了多起空难, 如 4.2 俄罗斯飞机坠毁事件、美国全美航空 405 号航班事故、中国 11·21 包头空难等. 结冰结霜不仅发生在飞机高空飞行途中, 而且发生在停泊过程中, 因此航空领域对防冰和除冰的连续性和耐久性要求很高. 目前, 机械除冰和自带的空气加热系统是最常见的两种飞机除冰手段, 但都属于能源耗费型的除冰方式. 据报道, 每架飞机的除冰费用在 1000—10000 美元不等, 给航空公司造成了很大的经济负担. 同时, 为防止飞机机翼的二次结冰, 通常起飞前还需喷淋以乙二醇为原料的防冻剂. 但是, 防冻剂的防冻时间只有几十分钟, 这使得喷淋过程不得不在关

闭舱门后进行, 耽误了客机的起飞时间, 而且短暂的防冻时间也会造成一定的安全隐患. 因此, 超疏水光热表面在航空飞行器上表现出较大的应用潜力. 在地面停泊过程中, 超疏水表面可以有效防止水滴在飞机表面的附着, 从根本上降低结冰结霜的可能性, 另外即使有部分表面结冰, 在阳光照射下, 强劲的光热效应和疏水性可促使表面覆冰覆霜被快速融化和去除. 在空中飞行过程中, 虽然周围空气温度更低, 但超疏水光热表面可以利用比地面更强的太阳辐照从而实现防冰除冰. 即使在极端的气候下, 超疏水光热表面仍表现出一定的防冰与除冰能力, 这有望大大地缩减航空公司在除冰上的开支. 类似地, 航空飞行器在地面和空中飞行过程中都会遭遇窗户结雾的现象, 这对机组成员的视线造成严重影响, 同样危害飞行安全. 光热除雾涂层有望以节能环保的方式克服低温下窗户结雾的问题, 提升飞行体验, 保证飞行安全.

4 总结和展望

本文综述了本联合课题组及其他课题组近年来在光热防雾和超疏水光热防冰防霜领域的主要工作. 光热表面相较于传统的机械、化学和焦耳热在除冰除霜除雾领域有着成本低廉、安全省力、环境友好和可持续发展等优势. 目前, 光热防雾涂层多使用具有表面等离子体效应的金属纳米颗粒, 通过控制颗粒含量平衡可见光透过率与太阳光吸收率. 本联合课题组开发了光谱选择性吸收涂层, 使用铈三氧化钨和苯并三唑分别吸收近红外光和紫外光, 极大地提升表面光热效率的同时不影响可见光波段的透过率. 在光热防冰防霜领域, 目前超疏水光热表面最受研究者的青睐. 超疏水光热表面多采用直观的黑色材料与疏水材料组成双层结构或直接混合成悬浮液进行涂覆, 均可实现在低温环境中 1 个标准太阳下的防冰与融冰. 疏水材料的选择上, 可使用聚四氟乙烯来获得耐化学耐腐蚀的超疏水表面, 或使用疏水二氧化硅避免生物毒性等. 对于光热材料的选择, 可以从自然界中入手, 提取生物黑色素; 或者使用成本低廉的蜡烛灰等, 这样可以降低生产成本, 有利于规模化的制备. 但目前超疏水光热表面在超低温环境或弱光下的防冰与融冰依然极具挑战. 本联合课题组开发了超疏水光谱选择性光热表面可选择性吸收太阳光的同时反射

中远红外光, 获得了低的发射率并减少了表面的热辐射损失, 从而提升表面的光热转化效率, 最终实现了破纪录的零下 60 °C 防冰.

为响应国际和国家号召, 实现碳达峰和碳中和的伟大目标, 将清洁的、储量大的、分布广泛的太阳能应用在防冰防霜防雾领域具有极其长远的意义. 经过各国研究者过去十多年的不懈努力, 太阳能光热防冰防霜防雾领域在理论上和实验上都取得了巨大的突破, 也涌现出了多种有实际应用潜力的太阳能光热表面与涂层. 但是, 该领域目前仍然存在很多亟待解决的问题. 首先, 在防雾领域, 光热表面没有与被动防雾的方式如超疏水表面等有效结合起来, 导致在夜晚、低光照的早上和下午、或阴天依然会有结雾的现象. 另外, 光热防雾表面尚缺少合理的热管理, 如引入低发射率策略等. 其次, 在防冰防霜领域, 绝大多数的研究都集中在 1 个标准太阳下的防霜防冰防雾, 但是冰霜多发生在低太阳辐照的冬季, 因此研究可实现 0.5 个太阳甚至更弱光强下的光热防冰防霜表面是必要的. 再次, 目前已报道的光热防冰防霜材料和涂层虽然实现了在小尺寸静态平整表面上的防冰防霜, 但距离实际应用依然有一段路. 实际应用场景更为复杂多变, 如高压电线的复杂曲面, 高速旋转的风机叶片表面, 饱受摩擦的火车铁轨表面等. 这些复杂的非静态曲面对光热防冰防霜涂层提出了更严苛的要求, 如良好的热管理能力、耐冲击性、耐磨性、持久性等. 另外, 防冰防霜涂层应当使用廉价的材料和简单的能兼容复杂表面的涂覆工艺. 最后, 除冰除霜需求不再存在时, 如夏季高温强光条件下, 光热效应会使得表面产生过热现象, 可能会造成一定的隐患. 如何设计出能根据环境温度变化自行调节光热性能的智能表面也是接下来值得研究的方向. 综上所述, 开发可兼容复杂表面与动态应用环境的低成本智能可调节光热涂层是下一步研究的重点之一.

参考文献

- [1] Laforte J L, Allaire M A, Laflamme J 1998 *Atmos. Res.* **46** 143
- [2] Ramakrishna D M, Viraraghavan T 2005 *Water Air Soil Poll.* **166** 49
- [3] He X, Liu A, Hu X, Song M, Duan F, Lan Q, Xiao J, Liu J, Zhang M, Chen Y, Zeng Q 2016 *Nanotechnology* **27** 475709
- [4] Boreyko J B, Collier C P 2013 *ACS Nano* **7** 1618
- [5] Farhadi S, Farzaneh M, Kulinich S A 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 6264
- [6] Meister K, Ebbinghaus S, Xu Y, Duman J G, DeVries A, Gruebele M, Leitner D M, Havenith M 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 1617
- [7] Yin X Y, Zhang Y, Wang D A, Liu Z L, Liu Y P, Pei X W, Yu B, Zhou F 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 4237
- [8] Kim P, Wong T S, Alvarenga J, Kreder M J, Adorno-Martinez W E, Aizenberg J 2012 *ACS Nano* **6** 6569
- [9] Ma W, Li Y, Chao C Y H, Tso C Y, Huang B, Li W, Yao S 2021 *Cell. Rep. Phys. Sci.* **2** 100384
- [10] Zhang H Q, Zhao G L, Wu S W, Alsaied Y, Zhao W Z, Yan X, Liu L, Zou G S, Lv J Y, He X M, He Z Y, Wang J J 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **118** e2100978118
- [11] Li W, Lin C, Ma W, Li Y, Chu F, Huang B, Yao S 2021 *Cell Reports Physical Science* **2** 100435
- [12] Gao Y, Wang Z, Ding D, Li W, Ma Y, Hao Y, Zhang H 2019 *ES Energy Environ.* **5** 1
- [13] Qin C, Gong H, Sun C, Wu X 2022 *Engineered Science* **17** 224
- [14] Li Y, Lin C, Wu Z, Chen Z, Chi C, Cao F, Mei D, Yan H, Tso C Y, Chao C Y H, Huang B 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005074
- [15] Cao F, McEnaney K, Chen G, Ren Z F 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1615
- [16] Li Y, Lin C J, Huang J Y, Chi C, Huang B L 2021 *Glob. Chall.* **5** 2000058
- [17] Wu S W, Du Y J, Alsaied Y, Wu D, Hua M T, Yan Y C, Yao B W, Ma Y F, Zhu X Y, He X M 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 11240
- [18] Liu Y B, Wu Y, Liu Y Z, Xu R N, Liu S J, Zhou F 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 46981
- [19] Xie H, Wei J, Duan S, Zhu Q, Yang Y, Chen K, Zhang J, Li L, Zhang J 2022 *Chem. Eng. J.* **428** 132585
- [20] Li Y, Li D Z, Chi C, Huang B L 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 16481
- [21] Li Y, Xiong C, Huang H, Peng X, Mei D, Li M, Liu G, Wu M, Zhao T, Huang B 2021 *Adv. Mater.* **33** 2103054
- [22] Xue C H, Li H G, Guo X J, Ding Y R, Liu B Y, An Q-F, Zhou Y 2021 *Chem. Eng. J.* **424** 130553
- [23] Li Y, Lin C, Zhou D, An Y, Li D, Chi C, Huang H, Yang S, Tso C Y, Chao C Y H, Huang B 2019 *Nano Energy* **64** 103947
- [24] Li Y, Li D, Zhou D, Chi C, Yang S, Huang B 2018 *Solar RRL* **2** 1800057
- [25] Lin K-T, Lin H, Yang T, Jia B 2020 *Nat. Commun.* **11** 1389
- [26] Wu Z X, Xue W H, Liu Y J, Wei D, Wang J, Yin L, Wang Y M, Liu X J, Zhang Q, Cao F 2020 *Sol. Energy* **202** 115
- [27] Jonsson G, Tordera D, Pakizeh T, Jaysankar M, Miljkovic V, Tong L M, Jonsson M P, Dmitriev A 2017 *Nano Lett.* **17** 6766
- [28] Walker C, Mitridis E, Kreiner T, Eghlidi H, Schutzius T M, Poulikakos D 2019 *Nano Lett.* **19** 1595
- [29] Guo M, Gao L J, Wei Y, Ma Y, Yu J Y, Ding B 2021 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **219** 110796
- [30] Dash S, de Ruiter J, Varanasi K K 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat0127
- [31] Mitridis E, Schutzius T M, Sicher A, Hail C U, Eghlidi H, Poulikakos D 2018 *ACS Nano* **12** 7009
- [32] Ma L W, Wang J K, Zhao F T, Wu D Q, Huan Y, Zhang D W, Zhang Z J, Fu W Y, Li X G, Fan Y 2019 *Compos. Sci. Technol.* **181** 107696

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Recent advances in solar-thermal surfaces for anti-icing/anti-frosting/anti-fogging*

Ma Wei[#] Li Yang[#] Yao Shu-Huai[†] Huang Bao-Ling[‡]

(Department of Mechanical and Aerospace Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology,
Hong Kong 999077, China)

(Received 9 December 2021; revised manuscript received 11 January 2022)

Abstract

Icing, frosting, and fogging are all natural phenomena in cold climates, which bring a lot of inconvenience and safety problems to our daily life and industry when formed on the infrastructures. Solar-thermal anti-icing, anti-frosting or anti-fogging surfaces have attracted a lot of interest due to their effectiveness and green ecofriendly features in comparison with the conventional mechanical, thermal, and chemical methods. This short review aims at summarizing the recent progress of solar-thermal anti-fogging/anti-icing/anti-frosting surfaces. First of all, both the fundamental of solar-thermal energy conversion and the mechanism of solar-thermal anti-fogging/anti-icing/anti-frosting are introduced. After that, recent advances in solar-thermal anti-fogging surfaces, and superhydrophobic solar-thermal anti-icing/anti-frosting surfaces are summarized according to the categories of photothermal materials. The results of our collaborative research groups in this field are highlighted in this review. In the end, through comparing those reported surfaces, we point out the bottlenecks in the existing researches of this field, and suggest the potential significant research directions in the future.

Keywords: solar-thermal energy conversion, anti-icing, anti-frosting, anti-fogging

PACS: 92.40.vv, 88.40.-j, 92.60.Vb, 78.20.nb

DOI: 10.7498/aps.71.20212277

* Project supported by the Hong Kong General Research Fund, China (Grant Nos. 16206020, 16213721), the Center on Smart Sensors and Environmental Technologies in the Hong Kong University of Science and Technology, China (Grant No. IOPCF21EG01), and the Project of Hetao Shenzhen-Hong Kong Science and Technology Innovation Cooperation Zone, China (Grant No. HZQB-KCZYB-2020083).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: meshyao@ust.hk

[‡] Corresponding author. E-mail: mebhuang@ust.hk

专题: 纳米工程和热物理

混合失配模型预测金属/半导体界面热导*

宗志成¹⁾ 潘东楷¹⁾ 邓世琛¹⁾ 万骁¹⁾ 杨哩娜²⁾ 马登科³⁾ 杨诺^{1)†}

1) (华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

2) (北京理工大学宇航学院, 北京 100081)

3) (南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210000)

(2022 年 10 月 16 日收到; 2022 年 11 月 22 日收到修改稿)

声学失配模型和漫散射失配模型被广泛应用于界面热导的计算, 两种模型分别建立在极端光滑和粗糙界面的假设基础上. 由于实际界面结构与两种假设的区别较大, 造成两种模型预测结果与实际界面热导偏差较大. 近期提出的混合失配模型考虑了界面结构对声子镜面透射和漫散射透射比例的影响, 预测的准确度有所提高. 但该模型需要通过分子动力学模拟获取界面声子信息较为复杂. 为此, 本文通过引入测量的粗糙度数值简化混合失配模型, 并增加考虑界面结构对接触面积的影响, 实现对界面热导简单快捷、准确地预测. 基于该模型, 计算预测了金属 (铝、铜、金) 和半导体 (硅、碳化硅、砷化镓、氮化镓) 的界面热导. 并将铝/硅界面的结果与实验测量结果对比, 数据吻合较好. 该模型不仅有助于界面导热机理的理解, 而且利于与测量结果对比.

关键词: 界面热导, 界面热阻, 金属/半导体界面, 声学失配模型, 漫散射失配模型**PACS:** 44.10.+i, 63.20.D-, 63.20.kg, 68.35.-p**DOI:** 10.7498/aps.72.20221981

1 引言

现代电子器件尺寸的逐渐减小和功率密度的迅速增大, 使得散热已成为器件性能和可靠性的最重要挑战之一^[1-6]. 特别是在包含高密度界面结构的纳米器件和结构中, 其特征尺寸已缩小到能量载流子平均自由程的量级, 原子尺度界面热阻已经无法被忽视^[4,7-10], 频率更高、密度更大的微电子器件散热问题对增大界面热导的需求更为迫切^[11,12]. 深入理解金属/半导体界面的热输运对于热科学的基础和工程应用, 如半导体器件的热管理都是至关重要的.

近年来, 界面热输运已经成为学术界和工业界的研究热点^[13]. Deng 等^[3]用漫散射失配模型预测了 SiC/SiO₂ 和 Si/SiO₂ 的界面热导, 其预测值与

3-omega 实验的测量结果非常吻合. 分子动力学 (molecular dynamics, MD) 被广泛用于界面热输运的模拟, 如 Yang 等^[10]模拟了 Al/Si 界面的热输运, 并发现界面处原子的无序程度是影响界面声子运输的一个重要方面. Peng 等^[5]研究石墨烯/水界面时发现, 引入超晶格结构可以显著增强界面的热输运. Ren 等^[14]对于石墨烯/六方氮化硼范德瓦耳斯异质结构的研究表明, 层间旋转是控制范德瓦耳斯异质结构热输运的一种有效方法. 此外, Yang 等^[8]通过非平衡格林函数 (non-equilibrium Green function, NEGF) 方法和机器学习算法研究了一维原子链中间层质量分布对界面热导的影响, 计算了界面热导极值对应的质量分布. 纳米尺度下界面热输运极大依赖于界面结构^[13,14], 实验发现, 界面热阻和以下几种因素有关: 粗糙度^[15-18]、界面缺陷^[17,19,20]和生长方法^[21-23]等.

* 国家重点研发计划政府间联合项目 (批准号: 2018YFE0127800) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: nuo@hust.edu.cn

作为经典的界面热输运理论模型, 由于其简单易用, 声学失配模型 (acoustic mismatch model, AMM) 和漫散射失配模型 (diffuse mismatch model, DMM) 被广泛应用于界面热导的预测. 然而 AMM 和 DMM 分别建立在极端光滑和粗糙界面的假设基础上, 没有考虑具体界面结构, 其预测结果与实际界面热导有较大偏差. Zhang 等^[24] 提出了混合失配模型 (modified mismatch model, MMM), 考虑界面粗糙度及其对声子镜面透射和漫散射透射比例的影响, 对界面热导预测更准确, 但其需要借助 MD 模拟获取界面声子信息, 其复杂性限制被更广泛使用.

本文提出利用实验测量得到的粗糙度数值, 简化混合失配模型, 从而更方便快捷地对界面热导进行预测. 首先, 根据晶格动力学和第一性原理计算了金属 (铝、铜、金) 和半导体 (硅、碳化硅、砷化镓、氮化镓) 的声子热输运参数. 随后, 基于简化的混合失配模型, 计算预测了金属 (铝、铜、金) 和半导体 (硅、碳化硅、砷化镓、氮化镓) 的界面声子透射率和界面热导. 并将铝/硅界面热导的计算结果与实验测量结果对比, 计算准确度得到验证.

2 理论与方法

对于金属/半导体界面, 热的载流子包括声子和电子^[6]. 针对电子贡献率的问题, 研究者们开展了诸多工作, 如 Singh 等^[25] 基于 Bloch-Boltzmann-Peierls 公式的研究发现电子-声子耦合对界面热输运的贡献可以忽略; Hamaoui 等^[26] 通过频域光热辐射法研究发现, 对于金属/硅界面在高于 150 K 时界面热输运主要由声子主导; Giri 等^[27] 则通过时域热反射测量法研究发现, 对于金属/半导体界面, 只有当电子和声子之间处于高度非平衡的条件下, 界面上的电子-声子散射才会对界面热导有贡献. 因此, 电子-声子耦合对固-固界面热导的重要性仍存在争议^[28]. 当处于平衡条件下时, 在金属/非金属界面中电子对界面热导的贡献大多被认为可以忽略^[13]. 因此在本文中仅考虑了声子对界面热导的贡献.

根据 Landauer 公式的假设, 简化 A 和 B 是各向同性的德拜固体^[29]. 此时界面热导的理论模型计算结果 G_m 可以通过 (1) 式进行预测:

$$G_m = \frac{1}{4} \sum_j \int_0^{\omega_A^{\max}} D_A(\omega) \frac{\partial n(\omega, T)}{\partial T} v_{A,j} \alpha_{A \rightarrow B}(\omega) d\omega, \quad (1)$$

其中 ω 为频率; $\omega_A^{\max}$ 为材料 A 的声子色散关系截止频率; D_A 为声子态密度 (density of states, DOS); $n(\omega, T)$ 为玻色-爱因斯坦分布函数; v 为声子群速度; $\alpha_{A \rightarrow B}$ 为界面处声子透射系数; 下标 j 表示不同的声子模式. 由 (1) 式可知, 只需得到界面两侧材料的声子热输运参数和界面处的声子透射率 $\alpha_{A \rightarrow B}$, 即可得到理论界面热导 G_m . 在本文中, 声子热输运参数主要通过晶格动力学和第一性原理进行计算, 而界面处的声子透射率将采用理论模型进行计算.

AMM 和 DMM 作为经典的界面声子输运模型, 其计算公式为^[29]

$$\alpha_{\text{AMM}, A \rightarrow B} = \frac{4\rho_A v_A \rho_B v_B}{(\rho_A v_A + \rho_B v_B)^2}, \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{DMM}, A \rightarrow B} = \frac{\sum_j D_B v_{B,j}}{\sum_j D_A v_{A,j} + \sum_j D_B v_{B,j}}. \quad (3)$$

其中 ρ 为材料的密度.

AMM 假设界面仅发生透射和反射, 而 DMM 假设界面处发生漫散射, 但在实际情况中的固-固界面处, 声子会同时发生透射、反射和漫散射^[30,31]. 因此, MMM 中用一个假设的镜面参数 p 来表示声子在界面上的镜面透射比例, 则声子漫散射的比例为 $(1-p)$, 此时的声子透射率通过 AMM 和 DMM 的线性组合来定义^[24]:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{MMM}, A \rightarrow B} \\ = p \cdot \alpha_{\text{AMM}, A \rightarrow B} + (1-p) \cdot \alpha_{\text{DMM}, A \rightarrow B}. \end{aligned} \quad (4)$$

Ziman 等^[32] 曾指出镜面参数 p 与均方根粗糙度 η 和声子波长 λ 有关, 并将这种关系定义为

$$p = \exp\left(-\frac{16\pi^2 \eta^2}{\lambda^2}\right). \quad (5)$$

(5) 式的关键是界面处的粗糙度 η 的获得, Zhang 等^[24] 采用 MD 模拟了 Al/Si 界面, 并采用 DOS 来表征 η 的大小, 但 MD 复杂的建模与模拟时间使得 MMM 的使用极为复杂. 因此, 本文使用先前研究人员测量得到的粗糙度 η 代入 (5) 式中得到镜面参数 p , 进而可以简便使用 MMM 模型计算界面热导, 并与实验测量的结果进行对比验证.

此外, 在实际情况中界面处材料间接触通常存在孔隙、不是理想的完美接触, 因此实际接触面积将变小影响导热. 为了界面热导预测中增加孔隙对接触面积的影响, 本文引入修正接触面积的参数 S

(界面接触系数). 当界面处完美无孔隙时, $S = 1$; 对于实际情况, 界面处存在孔隙时, $S < 1$. 实际情况下的界面热导 G 可以表示为

$$G = S \cdot G_m, \quad (6)$$

其中 G_m 是理论模型计算得到的界面热导值; S 为界面接触系数, 当界面处无孔隙时, $S = 1$, 当界面处存在孔隙时, $S < 1$.

3 结果和讨论

金属 (Al, Cu, Au) 和半导体 (Si, SiC) 的色散关系及 DOS 使用晶格动力学软件 GULP^[33] 计算,

其中 Al 采用 Mei-Davenport^[34] 势函数, Cu 和 Au 使用 EAM^[35,36] 势函数, Si 使用 SW^[37] 势函数, SiC 使用 Tersoff^[38] 势函数. GaAs 和 GaN 的色散关系及 DOS 使用 VASP^[39] 结合 PHONOPY^[40] 计算. 以上 3 种金属和 4 种半导体材料的声子色散关系及 DOS 如图 1 和图 2 所示.

图 1 和图 2 中红色的曲线代表的是 DOS, 并进行了归一化处理. 金属 (Al, Cu, Au) 均为面心立方结构, 原胞中仅有一个原子, 因此色散关系曲线中仅有声学支, 截止频率由大到小依次为: Al (8.4 THz), Cu (8.1 THz), Au (3.8 THz). 对于半导体材料, 原胞中不止一个原子, 因此色散关系曲

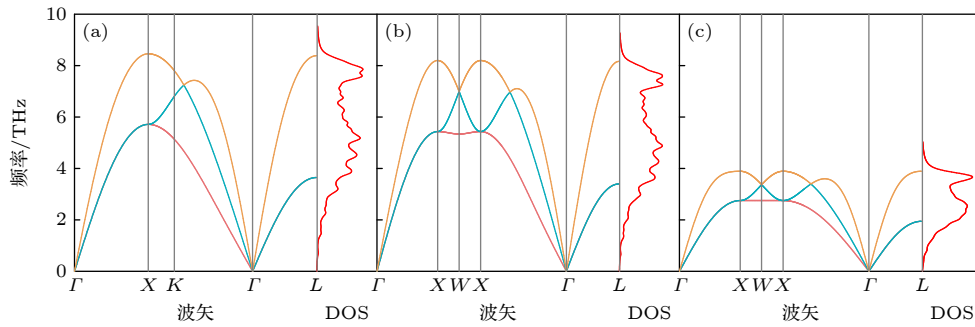


图 1 金属的声子色散关系和 DOS (a) Al; (b) Cu; (c) Au

Fig. 1. Phonon dispersion relations and DOS of metals: (a) Al; (b) Cu; (c) Au.

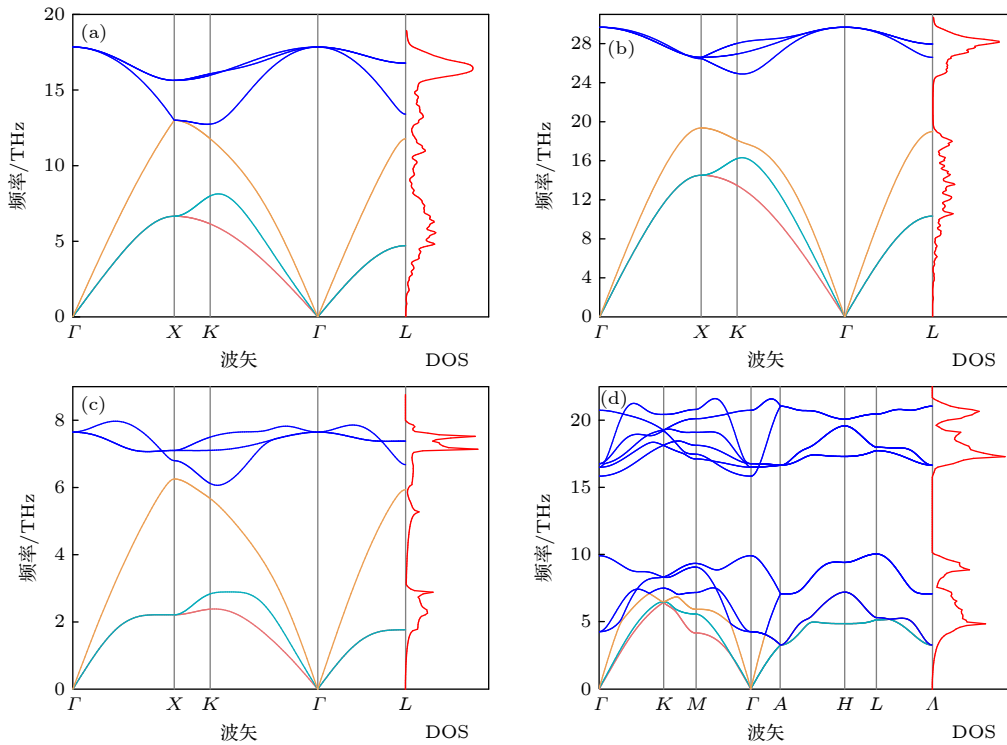


图 2 半导体的声子色散关系和 DOS (a) Si; (b) SiC; (c) GaAs; (d) GaN

Fig. 2. Phonon dispersion relations and DOS of semiconductors: (a) Si; (b) SiC; (c) GaAs; (d) GaN.

线中除了声学支还有光学支的存在. 由于在理论模型中, 界面仅考虑相同声子模式 j 间的作用, 因此对于半导体材料同样仅考虑声学支对界面热导的贡献, 截止频率由大到小依次为: SiC (20 THz), Si (13 THz), GaN (7.1 THz), GaAs (6.2 THz). 各模式的声子群速度 v_j 可由声子色散关系曲线得到 (声子群速度详见补充材料图 S1 和图 S2 (online)), 下面展示金属 Al 和半导体 (Si, SiC, GaAs, GaN) 界面热导的计算过程.

在计算界面声子透射率频谱之前, 首先需要确定声子传输的方向. 在理论模型计算界面热导 (G) 时 DMM 不存在方向性的问题, 即 $G_{\text{DMM},A \rightarrow B} = G_{\text{DMM},B \rightarrow A}$. 但 AMM 存在方向性的问题. AMM 中声子入射角和透射角服从 Snell 定律, 当材料 A 的声子群速度大于材料 B 的声子群速度时, 来自材料 A 的声子能以任意入射角通过界面传输. 而在反方向, 材料 B 的入射角不能超过临界角, 以避免全反射 [28,29]. 因此在本文 DMM 和 MMM 的计算中均选择声子群速度较大一侧向群速度较小一侧传输.

对于 Al 和半导体 (Si, SiC, GaAs, GaN) 可根据 (2)–(5) 式, 分别计算 AMM, DMM 和 MMM (粗糙度: 0.28 nm, 1.38 nm, 2.16 nm) 三种模型下的界面声子透射率频谱如图 3 所示, 同样可以计算金属 (Cu, Au) 和半导体 (Si, SiC, GaAs, GaN) 界面的声子透射率频谱 (详见补充材料图 S3 和图 S4 (online)). 对于 Al/Si, Al/GaAs 和 Al/GaN 界面, 在大多数频率下 AMM 计算所得的界面声子透射率要高于 DMM 的计算结果. 这是因为 AMM 假设入射界面处的声子通过镜面透射, 不发生散射, 因此透射概率由声学阻抗失配决定. 相反, DMM 假设界面是完全无序的, 所有声子都是扩散散射的. 而对于 Al/SiC 界面, 则是 DMM 计算结果更高, 而对于 Al/SiC 界面两侧材料阻抗失配较大, 此时 DMM 预测的结果大于 AMM 的结果 [29].

将声子输运参数和声子透射率代入 (1) 式中即可得到界面热导随温度变化的曲线. 此外, 在理论模型计算前, 参考界面接触力学理论 [41], 得到界面接触系数 S 与界面粗糙度的关系, 如图 4 所示. 其中, η_{max} 为界面两侧材料的原子间经验势函数截

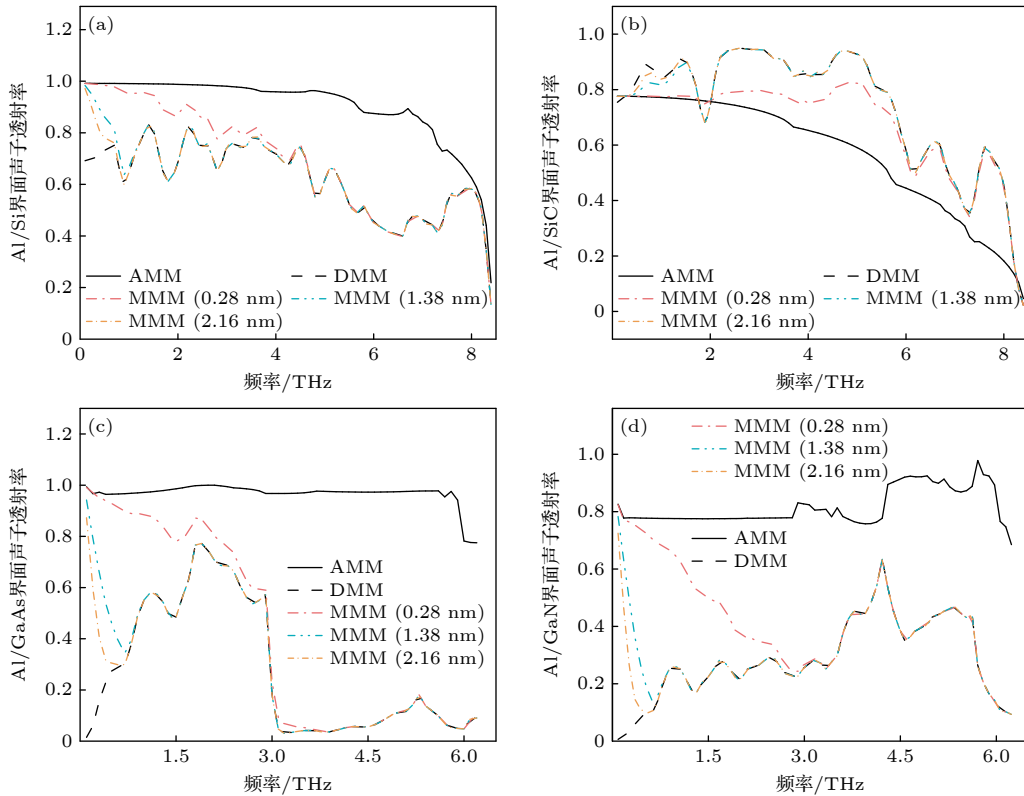


图 3 AMM, DMM 和 MMM (粗糙度: 0.28, 1.38, 2.16 nm) 三种模型计算界面声子透射率频谱对比 (a) Al/Si 界面; (b) Al/SiC 界面; (c) Al/GaAs 界面; (d) Al/GaN 界面

Fig. 3. Comparison of phonon transmittance spectra calculated by AMM, DMM and MMM (roughness: 0.28, 1.38, 2.16 nm): (a) Al/Si interface; (b) Al/SiC interface; (c) Al/GaAs interface; (d) Al/GaN interface.

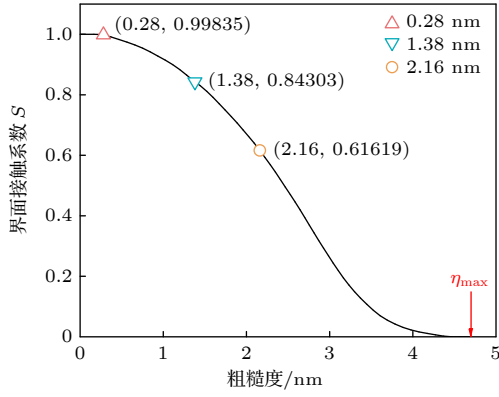


图4 界面接触系数 S 和粗糙度之间的关系, 其中 $\eta_{\max}$ 为界面两侧材料的原子间经验势函数截止半径, 当界面粗糙度大于这个值时, 认为界面接触系数趋近于 0, 对于 Al/Si 界面, 该值为 4.7 nm

Fig. 4. Relationship between interface contact coefficient S and roughness, where $\eta_{\max}$ is the cutoff radius of the interatomic empirical potential function of the materials on both sides of the interface. When the roughness of the interface is greater than this value, the interface contact coefficient is considered to approach 0, which is 4.7 nm for Al/Si interface.

止半径, 当界面粗糙度大于这个值时, 认为界面接触系数趋近于 0, 对于 Al/Si 界面, 该值为 4.7 nm (其他界面的 $\eta_{\max}$ 详见补充材料表 S1 (online)), 其他金属/半导体界面同样可采用上述方法得到界面接触系数 S 与界面粗糙度的关系。

将系数 S 代入 (6) 式中即可计算不同温度、不同粗糙度下的理论模型结果, 如图 5 所示. 并与 Al/Si 界面实验测量值进行对比, 得出结论: MMM 计算的界面热导值与实验测量值吻合度较高。

从图 5 可以看出, 界面热导的大小随着温度升高逐渐趋于饱和. 在此过程中, 声子群速度、DOS 和界面透射率均保持不变. 界面热导变化的原因是玻色-爱因斯坦分布, 在低温条件下, 只有低频声子对界面热导有贡献. 因此, 当温度升高时, 更多频率较高的声子被激发参与界面热输运, 从而增加了界面热导. 当温度足够大时, 激发的声子数饱和, 温度的升高将不会再使更多的声子参与界面热输运. 因此, 界面热导会处于饱和状态。

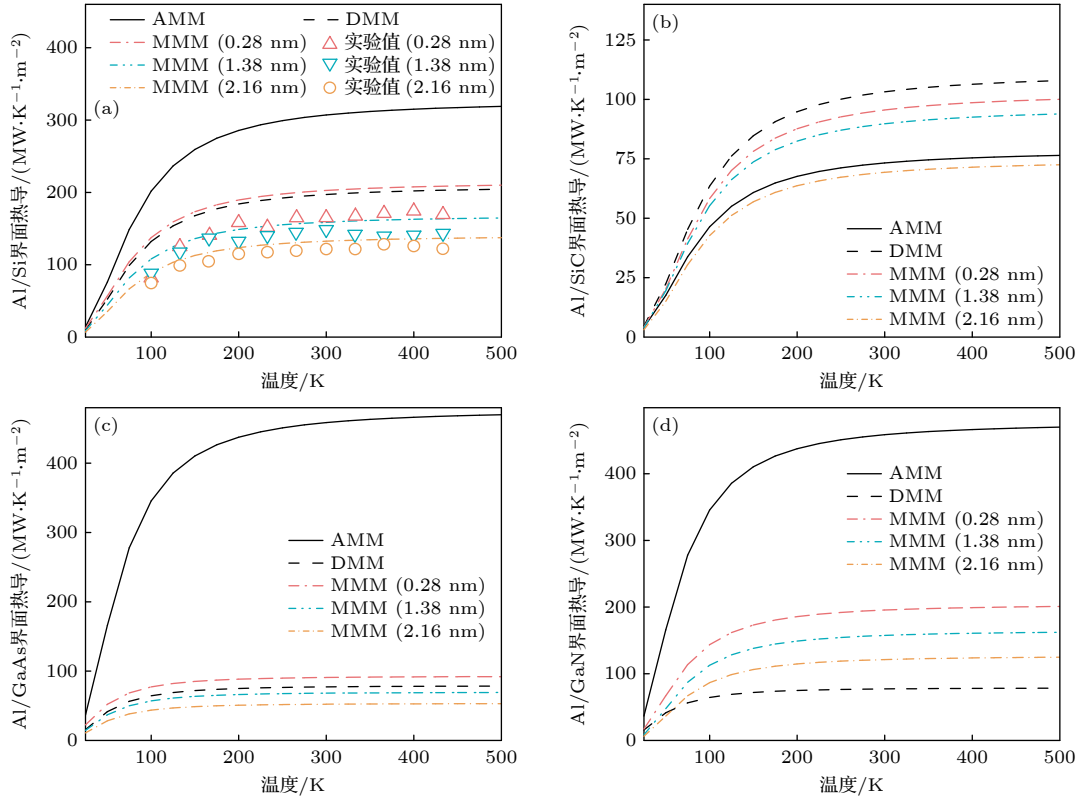


图5 AMM, DMM 和 MMM (粗糙度: 0.28, 1.38, 2.16 nm) 预测界面热导随温度的变化 (a) Al/Si 界面; (b) Al/SiC 界面; (c) Al/GaAs 界面; (d) Al/GaN 界面; 实验值来源于 Hopkins 等^[16]的测量

Fig. 5. Curves of interfacial thermal conductance predicted by AMM, DMM and MMM (roughness: 0.28, 0.53, 1.38 nm) models as a function of temperature: (a) Al/Si interface; (b) Al/SiC interface; (c) Al/GaAs interface; (d) Al/GaN interface. The experimental values were obtained from measurements made by Hopkins et al.^[16].

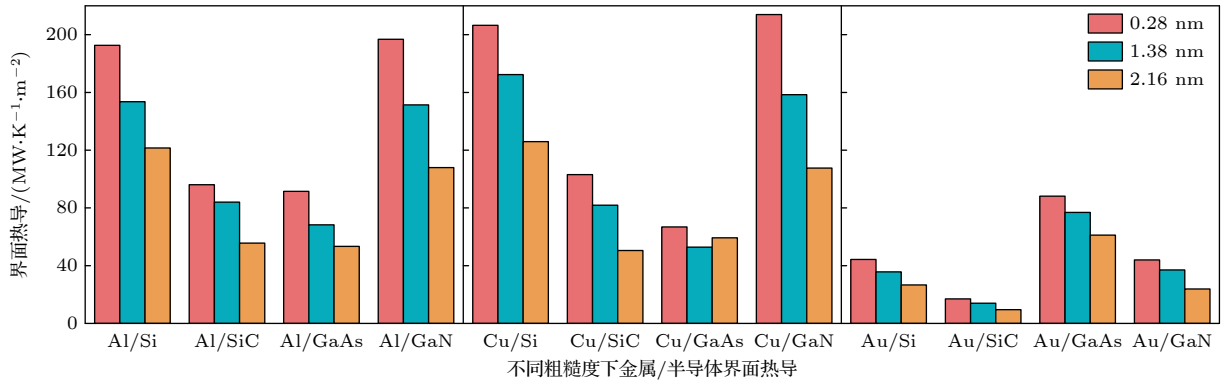


图6 MMM模型预测300 K时的金属(Al, Cu, Au)和半导体(Si, SiC, GaAs, GaN)界面热导, 其中粗糙度取值为0.28, 1.38, 2.16 nm

Fig. 6. Interfacial thermal conductance of metal (Al, Cu, Au) and semiconductor (Si, SiC, GaAs, GaN) interfaces predicted by MMM model at 300 K, roughness values: 0.28 nm, 1.38 nm, 2.16 nm.

对于其他金属(Cu, Au)和半导体(Si, SiC, GaAs, GaN)界面同样可根据上述流程计算界面热导随温度变化曲线(详见补充材料图S5和图S6(online)), 同时在理论模型计算时, 采用了图4中同样方法得到不同界面的接触系数 S , 以上界面热导在不同粗糙度下的计算结果如图6所示, 可以发现, 对于金属/半导体界面, 当粗糙度增大时, 界面热导普遍会减小, 这与前人的研究结论一致[15,16,18,28].

从图6可以发现, Al/半导体界面和Cu/半导体界面热导的预测结果十分相似, 但与Au/半导体界面相差较大. Al和Cu声子色散关系和DOS极其相似, 参与到界面热运输的声子频率近似, 但金的声子色散关系截止频率低, 使得只有较少的低频声子参与到界面热运输中. 同时可以看出在金属/半导体界面中, Al, Cu组成的金属/半导体界面热导要普遍更高, 主要原因是相比Au, 金属(Al, Cu)声子色散关系截止频率较高, 与半导体材料的DOS重合度高, 同时对于声子色散关系截止频率较高的金属, 如钼(Mo)[42]、铬(Cr)[43]、镍(Ni)[44]也可得到较高的界面热导; 而其他声子色散关系截止频率较低的金属, 如铂(Pt)[44]、钌(Ru)[45]、钨(W)[46]只能得到相对较低的界面热导.

而从半导体的角度对比发现, 在金属(Al, Cu)/半导体界面中, Si和GaAs组成的界面热导更高, 而热导率较高的SiC在金属/半导体界面中界面热导偏低, 主要是因为SiC的声学支截止频率远高于Al和Cu, 而Si和GaAs的声学支截止频率与Al和Cu相对接近, DOS重合度更大, 界面热运输中有更多声子参与. 声学支截止频率较低的半导体如氧化锌(ZnO)[47]、氧化镓(Ga_2O_3)[48]、磷化铟(InP)[49]则只能得到较低的界面热导. 而对于GaAs而言,

Au的色散关系截止频率更加近似, DOS重合度更高, 因此Au/GaAs界面热导要大于Au/半导体(Si, SiC, GaN)界面.

4 总结和展望

综上, 本文通过考虑界面粗糙度和界面结构对金属/半导体界面热导的影响, 提出预测界面热导的简化混合失配模型. 通过将铝/硅界面的预测结果与实验测量结果进行比较, 验证了简化混合失配模型的正确性. 基于该模型, 本文计算预测了金属(铝、铜、金)和半导体(硅、碳化硅、砷化镓、氮化镓)的界面热导, 计算结果表明金属/半导体界面热导会随温度的升高而增大, 但当温度较高时, 界面热导增幅减缓. 此外, 充分考虑界面结构的计算结果表明界面热导会随粗糙度的增大而降低. 简化混合失配模型具有使用简单、预测结果准确的特点, 有利于对界面热导预测以及实验测量结果进行对比和分析.

混合失配模型考虑了界面粗糙度的影响, 以实现较为精确的预测. 因其基于传统的声学失配模型和漫散射失配模型, 所以无法考虑高温时多声子散射过程对界面热阻的影响. 此外, 界面处的结构形变会导致出现新的界面声子模式[10,50,51], 进而影响界面热阻. 借助分子动力学, 混合失配模型可以考虑界面声子模式的影响[24]. 本文在简化模型的同时, 无法考虑界面声子模式的影响.

参考文献

- [1] Wei N, Zhou C, Li Z, Ou B, Zhao K, Yu P, Li S, Zhao J 2022 *Mater. Today Commun.* **30** 103147

- [2] Cui Y, Li M, Hu Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 10568
- [3] Deng S, Xiao C, Yuan J, Ma D, Li J, Yang N, He H 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 101603
- [4] Cahill D G, Braum P V, Chen G, Clarke D R, Fan S, Goodson K E, Koblinski P, King W P, Mahan G D, Majumdar A, Maris H J, Phillpot S R, Pop E, Shi L 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 011305
- [5] Peng X, Jiang P, Ouyang Y, Lu S, Ren W, Chen J 2021 *Nanotechnology* **33** 035707
- [6] Monachon C, Weber L, Dames C 2016 *Annu. Rev. Mater. Res.* **46** 433
- [7] Scott E A, Gaskins J T, King S W, Hopkins P E 2018 *APL Mater.* **6** 058302
- [8] Yang L, Wan X, Ma D, Jiang Y, Yang N 2021 *Phys. Rev. B* **103** 155305
- [9] Liu B, Khvesyuk V I, Barinov A A, Wang M 2022 *Int. J. Mech. Sci.* **218** 106993
- [10] Yang N, Luo T, Esfarjani K, Henry A, Tian Z, Shiomi J, Chalopin Y, Li B, Chen G 2015 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **12** 168
- [11] Rustam S, Schram M, Lu Z, Chaka A M, Rosenthal W S, Pfaendtner J 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 32590
- [12] Zhang P, Yuan P, Jiang X, Zhai S, Zeng J, Xian Y, Qin H, Yang D 2018 *Small* **14** 1702769
- [13] Giri A, Hopkins P E 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903857
- [14] Ren W, Ouyang Y, Jiang P, Yu C, He J, Chen J 2021 *Nano Lett.* **21** 2634
- [15] Duda J C, Hopkins P E 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 111602
- [16] Hopkins P E, Duda J C, Petz C W, Floro J A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 035438
- [17] Hopkins P E, Duda J C, Clark S P, Hains C P, Rotter T J, Phinney L M, Balakrishnan G 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 161913
- [18] Hopkins P E, Phinney L M, Serrano J R, Beechem T E 2010 *Phys. Rev. B* **82** 085307
- [19] Lee E, Zhang T, Yoo T, Guo Z, Luo T 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 35505
- [20] Park W, Sood A, Park J, Asheghi M, Sinclair R, Goodson K E 2017 *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **21** 134
- [21] Liang Y, Zhang B, Liu Z, Liu W 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **174** 121306
- [22] Xu Y, Kato R, Goto M 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 104317
- [23] Nylander A, Hansson J, Nilsson T, Ye L, Fu Y, Liu J 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 30992
- [24] Zhang Y, Ma D, Zang Y, Wang X, Yang N 2018 *Front. Energy Res.* **6** 00048
- [25] Singh P, Seong M, Sinha S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 181906
- [26] Hamaoui G, Horny N, Hua Z, Zhu T, Robillard J F, Fleming A, Ban H, Chirtoc M 2018 *Sci. Rep.* **8** 11352
- [27] Giri A, Gaskins J T, Donovan B F, Szejewski C, Warzoha R J, Rodriguez M A, Ihlefeld J, Hopkins P E 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 105105
- [28] Chen J, Xu X, Zhou J, Li B 2022 *Rev. Mod. Phys.* **94** 025002
- [29] Swartz E T, Pohl R O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 605
- [30] Kazan M, Bruyant A, Royer P, Masri P 2010 *Surf. Sci. Rep.* **65** 111
- [31] De Bellis L, Phelan P E, Prasher R S 2000 *J. Thermophys. Heat Transfer* **14** 144
- [32] Ziman J M 1960 *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford: Oxford University Press)
- [33] Gale J D, Rohl A L 2003 *Mol. Simul.* **29** 291
- [34] Mei J, Davenport J W 1992 *Phys. Rev. B* **46** 21
- [35] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [36] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [37] Stillinger F H, Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262
- [38] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9902
- [39] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [40] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [41] Mulakaluri N, Persson B N J 2011 *EPL* **96** 66003
- [42] Farber D L, Krisch M, Antonangeli D, Beraud A, Badro J, Occelli F, Orlikowski D 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 115502
- [43] Trampenau J, Petry W, Herzig C 1993 *Phys. Rev. B* **47** 3132
- [44] Dal Corso A 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 145401
- [45] Koh Y R, Shi J, Wang B, Hu R, Ahmad H, Kerdsonpanya S, Milosevic E, Doolittle W A, Gall D, Tian Z, Graham S, Hopkins P E 2020 *Phys. Rev. B* **102** 205304
- [46] Debernardi A, Alouani M, Dreyssé H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 064305
- [47] Serrano J, Manjón F J, Romero A H, Ivanov A, Cardona M, Lauck R, Bosak A, Krisch M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174304
- [48] Ghosh K, Singiseti U 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 072102
- [49] Fritsch J, Pavone P, Schroder U 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11326
- [50] Qi R, Shi R, Li Y, Sun Y, Wu M, Li N, Du J, Liu K, Chen C, Chen J, Wang F, Yu D, Wang E G, Gao P 2021 *Nature* **599** 399
- [51] Cheng Z, Li R, Yan X, Jernigan G, Shi J, Liao M E, Hines N J, Gadre C A, Idrobo J C, Lee E, Hobart K D, Goorsky M S, Pan X, Luo T, Graham S 2021 *Nat. Commun.* **12** 6901

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Mixed mismatch model predicted interfacial thermal conductance of metal/semiconductor interface^{*}

Zong Zhi-Cheng¹⁾ Pan Dong-Kai¹⁾ Deng Shi-Chen¹⁾ Wan Xiao¹⁾
Yang Li-Na²⁾ Ma Deng-Ke³⁾ Yang Nuo^{1)†}

1) (*School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

2) (*School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

3) (*School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210000, China*)

(Received 16 October 2022; revised manuscript received 22 November 2022)

Abstract

The acoustic mismatch model and diffuse mismatch model are widely used to calculate interfacial thermal conductance. These two models are respectively based on the assumption of extremely smooth and rough interfaces. Owing to the great difference between the actual interface structure and the two hypotheses, the predictions of these two models deviate greatly from the actual interfacial thermal conductance. The recently proposed mixed mismatch model considers the effect of interface structure on the ratio of phonon specular transmission to diffuse scattering transmission, and the prediction accuracy is improved. However, this model requires molecular dynamics simulation to obtain phonon information at the interface. In this work, the mixed mismatch model is simplified by introducing the measured roughness value, and the influence of interface structure on the contact area is taken into account to achieve a simple, fast and accurate prediction of interface thermal conductance. Based on this model, the interfacial thermal conductances of metals (aluminum, copper, gold) and semiconductors (silicon, silicon carbide, gallium arsenide, gallium nitride) are calculated and predicted. The results of Al/Si interface are in good agreement with the experimental results. This model is helpful not only in understanding the mechanism of interface heat conduction, but also in comparing with the measurement results.

Keywords: interfacial thermal conductance, interfacial thermal resistance, metal/semiconductor interface, acoustic mismatch model, diffuse mismatch model

PACS: 44.10.+i, 63.20.D-, 63.20.kg, 68.35.-p

DOI: 10.7498/aps.72.20221981

* Project supported by the National Key Research and Development Project of China (Grant No. 2018YFE0127800).

† Corresponding author. E-mail: nuo@hust.edu.cn

混合失配模型预测金属/半导体界面热导

宗志成 潘东楷 邓世琛 万骁 杨哩娜 马登科 杨诺

Mixed mismatch model predicted interfacial thermal conductance of metal/semiconductor interface

Zong Zhi-Cheng Pan Dong-Kai Deng Shi-Chen Wan Xiao Yang Li-Na Ma Deng-Ke Yang Nuo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 034401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221981

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221981>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非对称纳米通道内界面热阻的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interface thermal resistance in asymmetric nanochannel

物理学报. 2020, 69(22): 224701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200491>

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

考虑界面接触热阻的一维复合结构的热整流机理

Thermal rectification mechanism of one-dimensional composite structure with interface thermal contact resistance

物理学报. 2020, 69(5): 056501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191409>

稀释制冷机及其中的热交换问题

Dilution refrigerator and its heat transfer problems

物理学报. 2021, 70(23): 230202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211760>

纳米尺度金属-氧化物半导体场效应晶体管沟道热噪声模型

A channel thermal noise model of nanoscaled metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

物理学报. 2020, 69(5): 057101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191512>