



中国工程热物理学会
Chinese Society of Engineering Thermophysics

2023 年度传热传质学术年会 论文集

热传导分册

中国工程热物理学会
2023·北京

三元碳酸熔盐热物性能理论预测及 实验研究

安周建*, 毛帅, 杜小泽, 张东
(兰州理工大学 能源与动力工程学院, 甘肃 兰州 730050)
(Tel: 15210585174 Email: anzhoujian@lut.edu.cn)

摘要: 为解决碳酸盐在高温下易分解和工作温度范围窄的问题, 本研究通过理论计算了三元碳酸盐 A ($31.5\text{wt}\%\text{Na}_2\text{CO}_3-31.5\text{wt}\%\text{Li}_2\text{CO}_3-37\text{wt}\%\text{K}_2\text{CO}_3$) 的配方, 并通过实验验证。此外还制备了四组不同配比的碳酸盐, 并检测其热物性。结果表明, 样品 A 的综合热物性较好, 其熔点和相变潜热分别为 395.57°C 和 322.06J/g 。固相比热容随温度的升高而增加, 液相比热容保持在 $1.5\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 左右。样品 A 的分解温度和热导率分别为 885.73°C 和 $1.325\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。最后, 在 600°C 下保温 20 小时, 在室温至 600°C 冷却/加热 20 次, 混合物表现出良好的热稳定性。

关键词: 三元碳酸盐, 热物性, 理论计算, 稳定性

0 前言

随着对传统化石燃料需求的增加, 将出现环境污染和化石燃料供应不稳定等严重问题。由于可再生能源的波动性和间歇性, 新能源和可再生能源的开发和利用可能会带来断电的风险。因此, 稳定可靠的储能单元在可再生能源系统中起着关键作用^[1-6]。太阳能以其取之不尽、用之不竭和清洁可再生的优势在新能源中发挥着至关重要的作用。光热发电技术是一种利用太阳能资源进行发电的重要技术, 具有规模大、单位成本低、环境友好等特点, 从而发展迅速^[7]。熔盐是聚光型太阳能热发电(CSP)中常见的传热和储热介质, 具有蒸汽压低、工作温度区间较宽、成本低和腐蚀性低等优点。

只有在更高的操作温度下, 朗肯循环才会展现出高效的作用, 氟化盐、氯化盐和碳酸盐是常见的高温储热材料。然而, 氟化物在由固相到液相的转化过程中具有较大的体积膨胀^[8], 热导率较低, 而且氟离子具有毒性, 必须在闭合系统中使用。氯化物具有很强的腐蚀性, 在潮湿的环境中几乎可以腐蚀所有金属, 因此很难找到合适的储存管道或容器材料^[9]。而碳酸盐具有价格低、熔解热大、腐蚀性小和热稳定性好等优点, 成为下一代聚光型太阳能热发电系统具有潜力的传热和蓄热材料。目前, 二元碳酸盐 ($62\%\text{Li}_2\text{CO}_3-38\%\text{Na}_2\text{CO}_3$, 摩尔比) 受到广泛应用, 熔点为 488°C , 分解温度超过 800°C ^[10]。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52206087; 52130607); 甘肃省重点研发计划项目 (23YFGA0066; 22YF7GA163); 甘肃省教育厅产业支撑计划项目 (2022CYZC-21; 2021CYZC-27); 兰州理工大学博士科研启动经费项目 (061907) 和兰州理工大学红柳优秀青年项目的联合资助。

^[11]。Reddy and Mantha^[12; 13]利用基于聚变吉布斯能的热力学计算设计了高温稳定的熔盐($\text{LiF-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$), 以提高能量转换效率。Ge 等^[14]选择 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 作为相变材料, 表明该相变材料可以提供良好的热稳定性和化学稳定性。Jo 等^[15]分析了 14 种不同比例的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 的二元碳酸盐, 结果表明, 碳酸锂对比热容有很大的依赖性。碳酸锂(Li_2CO_3)和碳酸钾(K_2CO_3)以 62:38 的摩尔比得出具有低熔点和高相变潜热^[16]。Li 等^[17]采用静态熔融法将 Li_2CO_3 引入 Na_2CO_3 中制备二元碳酸熔盐, 分析了它们的相变参数和动态特性, 并测试了热稳定性和循环稳定性。与二元碳酸盐相比, 三元碳酸盐 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (4:4:2, 质量比)具有相对较低的熔点和较高的操作温度^[18], 并且 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 熔融碳酸盐由于其热稳定性和化学稳定性好、分解温度高、腐蚀性低、相变潜热高等优点^[19; 20], 被认为是一种很有前途的候选材料, 可将该碳酸盐作为传热和储热材料应用于聚光型太阳能热发电装置中^[21]。丁等^[22]测量了三元碳酸盐($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$)的热性能, 发现三元碳酸盐的储热能力比二元碳酸盐显著提高, 熔点降低, 更有利于工业规模化利用。在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3=32.1:33.4:34.5$ 质量比的组成下, 碳酸盐的最低熔点约为 400°C ^[23]。Sang 等^[24]发现根据摩尔比可以容易地获得三元共晶碳酸盐 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 。Wu 等^[25]通过合成 36 种组成比例不同的 Li-Na-K 三元碳酸盐, 研究了该三元碳酸盐的热稳定性。 $\text{K}_2\text{CO}_3(20\text{wt.}\%)\text{-Li}_2\text{CO}_3(10\text{wt.}\%)\text{-Na}_2\text{CO}_3(70\text{wt.}\%)$ 的熔点和比热容分别为 400°C 和 $1.67\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ 。

与二元碳酸盐相比, 三元碳酸盐具有更低的熔点和更高的分解温度。然而, 目前研究的大多数碳酸盐仍然有一些不足^[26-28], 如具有较窄的操作温度范围、低的相变潜热和相对较少的复合盐比例的理论计算。大多数学者通过改变熔盐比例来寻找最佳的混合盐, 这不仅花费很长的时间, 而且结果不是很准确。

本研究的目的是制备出操作温度范围更宽、相变潜热更大的新型混合碳酸盐。利用相图计算了混合熔盐的最佳制备比例($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3=31.5:31.5:37\text{wt}\%$), 并获得了共晶混合物的熔点。随后, 基于理论预测的熔盐比例展开实验研究, 通过实验验证了理论计算的准确性。此外, 通过改变碳酸钠和碳酸锂的含量, 制备了四组不同比例的混合碳酸盐。通过检测这些混合盐的热物理性质, 证明 $\text{K}_2\text{CO}_3(37\text{ wt.}\%)\text{-Li}_2\text{CO}_3(31.5\text{ wt.}\%)\text{-Na}_2\text{CO}_3(31.5\text{ wt.}\%)$ 的综合热物理性能是最优的。

1 方法的描述

1.1 熔融盐的制备

碳酸钠(Na_2CO_3 , 分析纯, $\geq 99.0\%$), 碳酸钾(K_2CO_3 , 分析纯, $\geq 99.0\%$)购买于国药集团试剂有限公司, 碳酸锂(Li_2CO_3 , 分析纯, $\geq 99.8\%$)购买于兰州嘉特星工贸有限公司。表 1 列举了这些材料的基础参数。

本文采用相图计算的方法, 从理论上计算了三元碳酸盐的配比以及熔点。根据相图计算的理论配比, 进行了实验研究, 并调整碳酸钠和碳酸钾的含量, 制备出四种不同比例的混合碳酸盐。通过检测这几组碳酸盐的物理性质, 找到了具有最佳综合热物性的混

合碳酸盐，并进行了后续的相关研究。表 2 列举了通过改变熔融盐含量得到的几组混合盐比例。不同比例的碳酸盐分别用 A、B、C、D 和 E 表示，以备后续方便描述。

表 1 样品的基本参数

样品	熔点(°C)	分解温度(°C)	组成百分比 (%)	成本 元/ 千克
K ₂ CO ₃	898	1333.6	AR≥99.0	66
Na ₂ CO ₃	852	1600	AR≥99.0	58
Li ₂ CO ₃	723	1342	AR≥99.8	390

表 2 混合熔融盐的质量比

样品	质量比
A	Na ₂ CO ₃ : Li ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃ =31.5:31.5:37
B	Na ₂ CO ₃ : Li ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃ =33:30:37
C	Na ₂ CO ₃ : Li ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃ =35:28:37
D	Na ₂ CO ₃ : Li ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃ =30:33:37
E	Na ₂ CO ₃ : Li ₂ CO ₃ : K ₂ CO ₃ =28:35:37

将这些单组分熔盐在干燥箱中 120°C 的温度下干燥 3 小时以去除多余水分，盐干燥后按比例混合，在刚玉坩埚中充分搅拌，然后将混合盐在马弗炉中以 10°C/min 的升温速率从环境温度加热至 600°C，并恒温 3 小时。待混合盐完全融化后，倒入容器中，自然冷却至环境温度，最后使用研磨棒在研钵中研磨成细粉末以备后续使用。实验制备过程如图 1 所示。

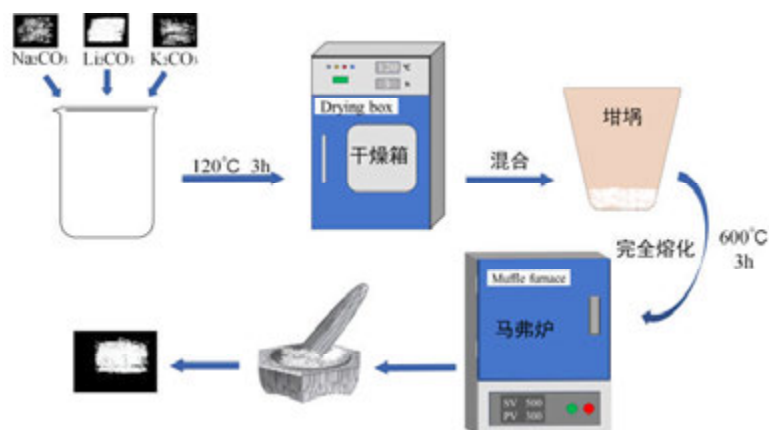


图1 混合碳酸盐制备流程

图2展示了使用相图计算的三元混合熔盐配比的结果。将三元碳酸盐依次输入相图计算软件中，设置好温度区间，该软件会根据数据库生成三元碳酸盐的等温线图，三条等温线相交的点对应的温度即为三元碳酸盐共晶温度。根据平行四边形法则，过相交的点到三条坐标轴依次画出平行四边形，与坐标轴的交点即为三元碳酸盐分别对应的摩尔分数。即共晶盐的最佳摩尔比为 Na_2CO_3 : Li_2CO_3 : K_2CO_3 =30:43:27 mol.%。由摩尔质量与各自的相对分子质量相乘得到的就是各自对应的质量分数。从而得到碳酸盐的质量比为 Na_2CO_3 : Li_2CO_3 : K_2CO_3 =31.5:31.5:37 wt.%，所得三元碳酸盐的熔点为 397.76°C 。

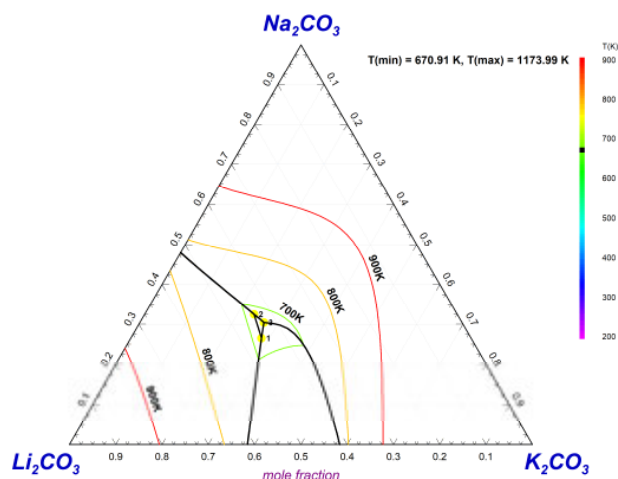


图2 Na_2CO_3 - Li_2CO_3 - K_2CO_3 三元相图

1.2 测量仪器和方法

在本研究中，使用了大量的检测方法来验证热力学性质，检测仪器和方法如下。

1.2.1 熔点和相变潜热

通过使用差示扫描量热仪(DSC200F3, 耐驰, 德国)检测了不同比例的碳酸盐的熔化温度和相变潜热。样品的质量范围为 5-10mg, 温度测量范围为 50-450°C, 加热速率为 10°C/min, 在整个测量过程中, 选择氮气作为保护气体, 流速保持在 50ml/min, DSC 仪器的温度测量偏差小于±0.05°C。

同样的使用差示扫描量热仪(DSC200F3, 耐驰, 德国)检测样品的比热容, 该过程在氮气气氛下进行, 流速为 20ml/min。将大约 15mg 的样品放入坩埚内部, 使样品与坩埚底部之间充分接触。将两个重量相同的铝坩埚作为基线样品放置在样品支架中。随后, 将单晶蓝宝石加热并放置在铝盘中作为参考样品。同样, 样品也在相同的过程中进行了测量。该过程重复三次, 并基于热容比法计算混合熔盐的比热, C_p 的表达式在公式(1)中表示为:

$$C_p(\text{sam}) = \frac{C_p(\text{ref}) \cdot m(\text{ref})}{m(\text{sam})} \times \frac{D(\text{sam}) - D(\text{bas})}{D(\text{ref}) - D(\text{bas})} \quad (1)$$

式中, $D(\text{sam})$ 、 $D(\text{ref})$ 和 $D(\text{bas})$ 分别为待测样品、对照样品和基准空坩埚的 DSC 信号, (m W); $m(\text{sam})$ 和 $m(\text{ref})$ 是待测样品和参考样品的质量, g; $C_p(\text{ref})$ 是标准样品的比热容, J/(g · K)。

1.2.2 X 射线衍射

所制备的不同比例的样品通过 X 射线衍射(XRD, D8 Advance, 布鲁克, 瑞典)仪器进行检测。该仪器用于分析混合碳酸盐的晶体结构, 扫描范围为 20-90°, 扫描速率为 5°(2θ) min⁻¹, 扫描模式为连续扫描, 工作电压为 40kV, 工作电流为 40mA。衍射光谱中的许多特征峰可以表明研究中制备的混合熔盐的组成。

1.2.3 热稳定上限温度

为了表征热稳定性, 采用热重分析仪(TG 8000, 耐驰, 德国)来检测碳酸盐在氮气气氛中的温度耐受性。在本研究中, 将原始值的 3%重量损失定义为热稳定性极限^[25]。热重实验中所装样品的量为 15mg, 天平的准确度和精密度分别为±0.02 和 0.001%, 天平的灵敏度分别为 0.1μg, 测量的温度范围为 30-1000°C, 加热速率为 10°C/min。

1.2.4 热导率测量

当在聚光型太阳能发电系统中用作传热和储热材料时, 热导率会显著影响热传递速率。大多数材料的热导率测量都是基于激光闪光分析仪, 该分析仪首先测量材料的热扩散系数, 然后通过公式计算热导率。与大多数测量方法不同, 本文使用的方法是制备两块相同尺寸的圆片, 并在导热仪中直接测量热导率。使用热导率仪(TC3100, 夏溪, 中国)对混合熔盐的热导率进行了分析。其测量范围和准确度分别为 0.001-2.0 W/(m · K) 和±3%。使用瞬态热线法进行检测, 在开始之前, 为了降低接触热阻, 对样品进行抛光, 将传感器探针放置在两个样品之间, 然后用 500g 的重物按压样品和传感器, 使其接触良好。

1.2.5 高温稳定性和循环稳定性测量

作为 CSP 装置中使用的传热和储热材料, 稳定性是一个必须认真考虑的因素, 在实际应用中, 传热和蓄热材料被反复加热和冷却。在本研究中, 混合盐的大温差热冲击实

验是在马弗炉中进行的，将熔盐保持在 600℃的恒温下 30min，然后取出并在室温下冷却 30min，这是 1 次循环。总共进行了 20 次循环，每 5 个循环取样一次进行物性检测。同时，还对熔盐材料的长期热稳定性进行了实验研究。在 600℃的工作条件下进行了长期热稳定性实验。用马弗炉将三元共晶碳酸盐加热至 600℃，然后在该温度下分别保持 1h、3h、6h、10h 和 20h 后，取样进行热物性检测。

2 结果和讨论

2.1 共晶温度和相变潜热

采用差示扫描量热法测定了不同配比的三元碳酸盐的熔化温度和相变潜热。图 3 展示了样品的熔化过程 DSC 热流曲线，负热流意味着样品在熔化过程中吸收了热量，峰的面积代表样品在熔化期间吸收的相变潜热，大的峰值表示样品发生了固-液相变。测量结果表明，每组样品的熔点分别为 395.57℃、396.77℃、396.78℃、395.68℃和 396.32℃。根据 An 等^[29]和 Olivares 等^[30]报道的三元体系的熔化温度分别为 396.8℃和 401℃，说明该检测结果是准确的。样品 A 的熔化温度为 395.57℃，这一结果与以前的文献值一致。每个样品在熔化过程中吸收的潜热分别为 322.06、221.61、200.61、198.26 和 302.55J/g。可以看出，几组样品的相变焓波动相对较大，原因是这几组样品中的 Li_2CO_3 含量相对较大。另一个原因是，一些三元碳酸盐样品在放置过程中吸收了水分，这影响了相变焓的测定。样品 A 在相变过程中吸收了最大潜热。因此，样品 A 是太阳能光热发电中更具潜力的储热材料。

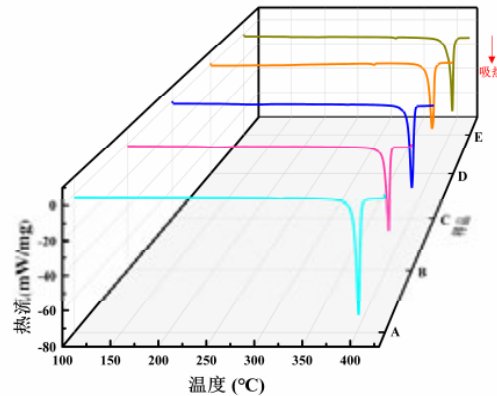


图 3 测定样品的 DSC 曲线

上述结果表明，样品 A 是最合适的选择。通过理论计算，样品 A 的熔点为 397.76℃，与实验相比误差仅为 0.55%，验证了理论计算的准确性。它展现出最好的储热能力，在较低的运行温度下可以避免管道堵塞的风险，使其成为下一代 CSP 中潜在的储热材料。

2.2 比热容

比热容是直接决定熔盐基传热材料吸热或放热能力的关键参数。图 4 分别表示共晶碳酸盐在固相(330-380℃)和液相(445-493℃)中的比热容变化。图 4(a)展示了三元碳酸盐在固相中的比热容曲线。可以看出，随着温度的升高，各组的比热容增加，样品 B、D

和 E 的比热容在 365-380°C 范围内迅速增加。当温度达到 380°C 时，三组的比热容分别为 2.33、2.84 和 2.76 J/(g · K)。这是由 Li_2CO_3 的高比热容引起的。随着温度的升高，比热容在 1.38-1.84 J/(g · K) 之间变化。

随后，对三元碳酸盐液相的比热容进行了相关研究。图 4(b) 展示了液相的比热容曲线。从曲线中可以看出，样品 D 和 E 的比热容随着温度的升高而缓慢增加，样品 A、B 和 C 的比热容分别在 1.5、1.6 和 1.9 J/(g · K) 附近波动。

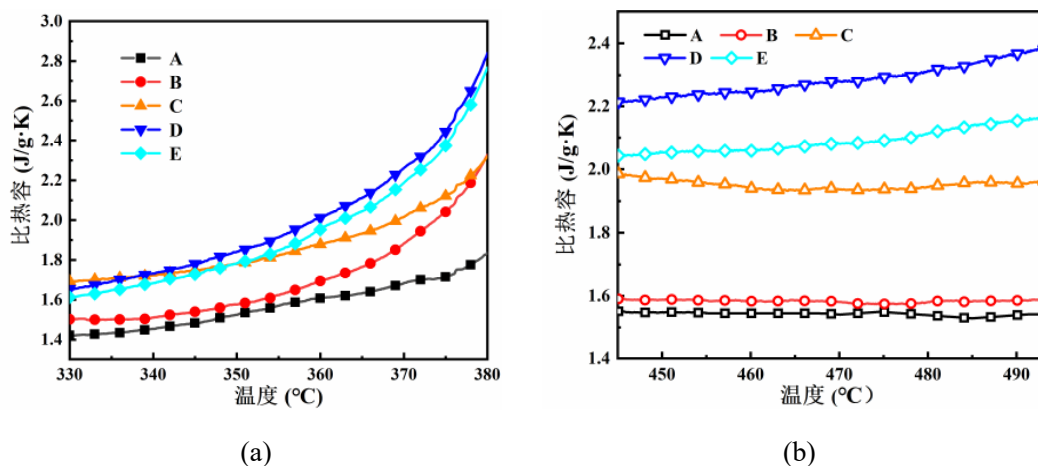


图 4 碳酸盐的比热容在不同温度区间的变化 (a) 固相 (b) 液相

综上所述，无论是在固相还是液相中，样品 A 的比热容都是最低的，约为 1.5 J/(g · K)。因此，在后续的研究中，该三元碳酸盐的比热容可以通过其他手段进一步提高，以满足 CSP 电厂中三元碳酸盐作为储热材料的需求。

2.3 X 射线衍射图谱

不同配比的三元碳酸盐熔化过程中的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 5 所示。在五条 XRD 图谱曲线中观察到各种衍射反射。在 21.5°、28.0°、29.2°、29.5°、32.4°、37.2°、39.6° 和 40.5° 处出现的强衍射反射分别被认为是 Li_2CO_3 的立方晶体的特征平面所致。在 29.2° 和 32.8° 处的衍射反射可以证明 Na_2CO_3 晶体的存在，而在 34.6° 的衍射反射较弱。 K_2CO_3 在 29.5°、32.8°、37.2°、39.6° 和 40.5° 处具有特殊的衍射反射峰。根据 XRD 检测结果，三元共晶碳酸盐的主要成分为 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和 Li_2CO_3 。

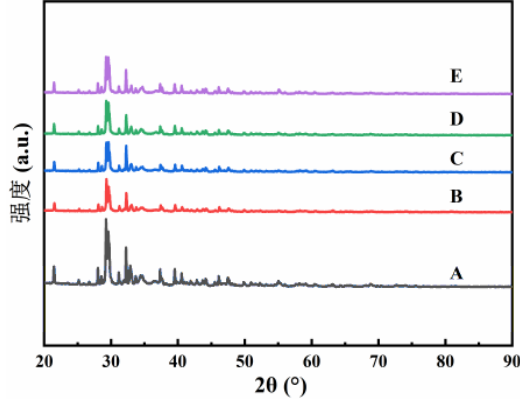


图 5 碳酸熔盐 X 射线衍射图谱 (20-90°)

不同组分对应的衍射反射基本一致，没有出现其他明显的衍射峰。这是因为三种碳酸盐具有相似的晶体结构和较大的晶体间隙，因此它们可以在高温熔融状态下有效地形成共晶体系。此外，还可以观察到样品 A 在不同衍射角处的衍射强度略高于其他样品的衍射强度。总之，基于上述讨论，每组中不同比例的样品之间只进行了简单的物理混合，没有发生化学反应。

2.4 热稳定温度

热稳定性在从熔点到分解温度的工作温度区间中占主导地位。本研究采用热重分析仪确定了三元碳酸盐热稳定性的温度上限。不同比例的三元碳酸盐的重量变化曲线如图 6 所示。从图中可以看出，当温度从 50°C 升高到 650°C 时，基本上没有质量损失，这表明三元碳酸盐在此期间是稳定的。三元碳酸盐在 800°C 以上质量出现明显下降，因此，三元碳酸盐的操作温度应低于 800°C。当质量损失达到 3% 时，样品 A、B、C、D 和 E 的热分解温度分别为 885.73、863.88、850.3、870.5 和 856.57 °C。图 6 中的变化表明，它们的分解温度非常接近，在 850-900°C 的温度范围内，大多数开始分解，质量迅速下降。此外，当温度高于 750°C 时，样品 A 的质量损失率降低，导致曲线略有波动。这是因为在样品的加热过程中，盐沿着坩埚壁溢出的量较少。由此可以看出样品 A 的工作温度范围较宽 ($\Delta T=490.16^\circ\text{C}$)，从而证明了样品 A 具有良好的热稳定性。

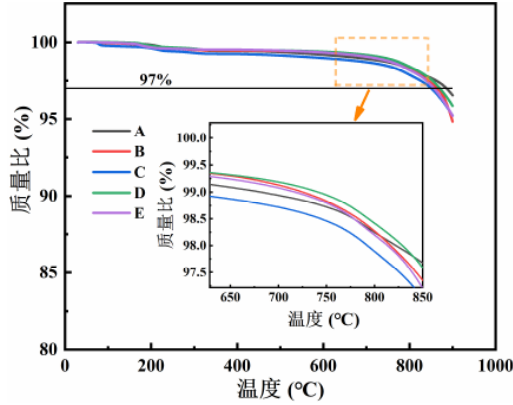


图 6 不同比例的三元碳酸盐的热重曲线

总之，从以上结果可以看出，几种熔盐表现出优异的耐热性，特别是样品 A 的耐热性最好。因此，样品 A 可以作为良好的储热和传热材料应用于下一代 CSP 系统。

2.5 导热系数

导热系数是熔盐用作储热和传热介质的关键因素。在 30℃环境中检测到的不同比例碳酸盐的导热系数如图 7 所示。从图中可以看出，样品 A 的导热系数最高，为 1.325 W/(m·K)。通过改变碳酸钠和碳酸锂的含量导致制备的三元混合盐的热导率下降，与样品 A 相比，样品 B、C、D 和 E 的热导率分别下降了 26.2%、24.6%、38.8%和 17.9%。但是样品 A 的导热系数还有待提高，后续还可以通过其他方法进一步改善碳酸盐的导热系数。

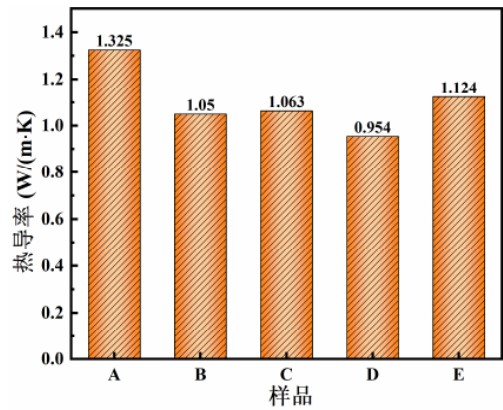


图 7 不同比例的三元碳酸盐的热导率变化

因此，当 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 的质量比为 31.5:37:31.5 时，三元碳酸盐的导热性能最优。此时，该碳酸盐可以作为 CSP 系统中优良导热材料。

2.6 长期高温热稳定性

熔盐作为传热和储热材料的大规模实际应用需要良好的长期热稳定性。将混合物在 600℃的工作条件下分别恒温 1、3、6、10 和 20h，以验证碳酸盐在高温下的长期热稳定性。混合碳酸盐($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$, 31.5:37:31.5, 质量比)的熔点和相变潜热的变化如图 8 所示。

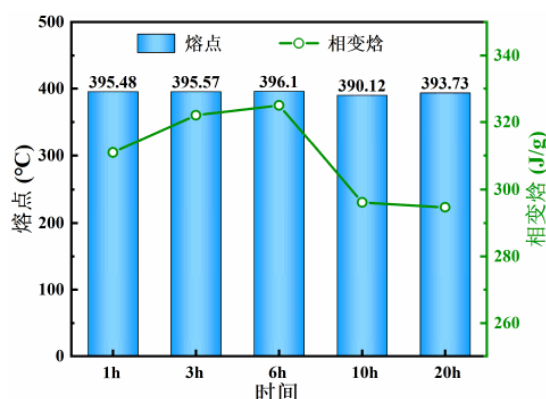


图 8 保温不同时间碳酸盐的熔点和相变潜热的变化

由上图可知，当三元碳酸盐保温 20h 后，熔点从 390.12°C 变化到 396.1°C，随着保温时间的延长三元碳酸盐熔点没有显著变化，最大波动仅为 1.5%。因此，可以得出结论，随着保温时间的延长，三元碳酸盐的高温热稳定性良好。在 600°C 下保温 1、3、6、10 和 20h，相变潜热分别为 310.91、322.06、325.0、296.17 和 294.70 J/g，最大波动为 10.3%。因此，三元碳酸酯在长期高温保温条件下，其熔点和相变潜热没有明显变化。相对而言，这种三元碳酸盐的相变潜热较高，可以作为 CSP 装置中的优良传热和储热材料。因此，当混合碳酸盐经过长期高温保温时，其热稳定性良好。在保温过程中观察到了几次波动，这些波动的原因可能是样品和仪器底部之间的间隙影响了测量结果，尽管熔盐混合均匀，但由于仪器敏感，略微的差异也会对结果产生影响。

2.7 大温差循环稳定性

本文还研究了三元碳酸盐的循环稳定性，以评价其长期使用性能。三元碳酸盐 ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$, 31.5:37:31.5, 质量比) 在 1、5、10、15 和 20 次循环后的相变温度和相变潜热的变化如图 9 所示。

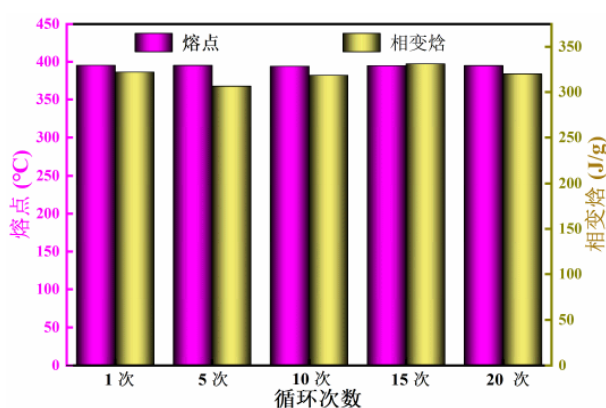


图 9 不同循环次数对应的三元碳酸盐的熔点和相变潜热的变化

从图 9 中可以看出，混合盐在经历 1、5、10、15 和 20 次大温差冷却/加热冲击后的相变温度分别为 395.48、395.35、394.17、394.98 和 395.12°C。它们的相变温度稳定在

395°C左右, 最大变化 0.3%。随着热冲击次数的增加, 熔盐的熔点没有明显的增加, 甚至低于原熔盐的熔点。因此, 当混合熔盐在大温差下经受冷/热冲击时, 对相变温度几乎没有影响。

类似地, 三元碳酸盐经历不同的大温差冷却/加热冲击循环后, 相变潜热分别为 322.06、306.48、318.44、331.24 和 320J/g。混合碳酸盐的潜热变化不大, 处于合理水平。因此, 从 600°C到室温, 三元碳酸盐熔盐在大温差循环中表现出良好的稳定性, 并且其性能随着温度的突然下降基本保持不变。

3 总 结

将理论计算与实验方法相结合, 制备了不同配比的混合熔融盐, 提出了一种温度范围宽、稳定性好的新型三元碳酸盐。具体研究结果如下:

- (1) 本文首先利用理论计算得到了一种新的混合盐 A($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$, 31.5:37:31.5, 质量比), 熔点为 397.76°C。基于这一比例开展了实验研究, 实验得出混合盐的熔点为 395.57°C, 与理论计算相比误差仅为 0.55%, 验证了理论计算的准确性。
- (2) 在这个比例的基础上, 改变碳酸钠和碳酸锂的含量, 再次制备了四组不同比例的混合盐。检测了它们的热物性能, 可以观察到混合盐 A 的熔点(395.57°C)最低, 相变潜热(322.06J/g)最高。
- (3) 与样品 B、C、D 和 E 相比, 混合碳酸盐 A 的比热容最低。在固相温度范围内, 随着温度的升高, 比热容从 1.38J/(g · K)缓慢增加到 1.84J/(g · K)。在液相温度范围内, 比热容基本保持在 1.5J/(g · K)。
- (4) 通过 XRD 表征, 几种混合碳酸盐被证明只进行了物理混合, 没有发生化学反应。并且通过检测, 样品 A 的导热系数为 1.325W/(m · K), 可作为 CSP 装置的优良导热材料。
- (5) TG 结果表明, 熔盐在 N_2 气氛下 800°C前不会发生热分解, 随着温度的升高, 熔盐的稳定性下降。混合盐的热分解温度最高为 885.73°C, 操作温度范围为 490.16°C。
- (6) 样品 A 在恒定高温(600°C)下保温 20h 和经历 20 次大温差循环(室温至 600°C)后, 热物性相对稳定, 表现出良好的长期稳定性和大温差循环热稳定性。

参考文献

- [1] Li Xiang, Wu Shuang, Wang Yang, et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of An Innovative Molten Salt for Thermal Energy Storage (TES). *Applied Energy*, 2018, 212: 516-526
- [2] Tian Heqing, Du Lichan, Wei Xiaolan, et al. Enhanced Thermal Conductivity of Ternary Carbonate Salt Phase Change Material With Mg Particles for Solar Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, 2017, 204: 525-530
- [3] Wu Yuting, Li Ying, Lu Yuanwei, et al. Novel Low Melting Point Binary Nitrates for Thermal Energy

- Storage Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 164: 114-121
- [4] Zhou Dan, Eames Philip. A study of A Eutectic Salt of Lithium Nitrate and Sodium Chloride (87–13%) for Latent Heat Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 167: 157-161
- [5] Zou Lulu, Chen Xia, Wu Yuting, et al. Experimental Study of Thermophysical Properties and Thermal Stability of Quaternary Nitrate Molten Salts for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 190: 12-19
- [6] 王铁营. 基于碳酸盐高温定型相变储热材料的制备及性能研究: [博士论文]. 北京: 华北电力大学, 2021
Wang Tieying. Preparation and Performance Study of Carbonate High Temperature Shaped Phase Change Thermal Storage Materials: [Ph.D. Thesis]. Beijing: North China Electric Power University, 2021
- [7] Zhang Ludi, Chen Xia, Wu Yuting, et al. Effect of Nanoparticle Dispersion on Enhancing The Specific Heat Capacity of Quaternary Nitrate for Solar Thermal Energy Storage Application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157: 808-813
- [8] Vignarooban K, Xu Xinhai, Arvay A, et al. Heat Transfer Fluids for Concentrating Solar Power Systems – A Review. *Applied Energy*, 2015, 146: 383-396
- [9] Vignarooban K, Xu Xinhai, Wang K, et al. Vapor Pressure and Corrosivity of Ternary Metal-chloride Molten-salt Based Heat Transfer Fluids for Use in Concentrating Solar Power Systems. *Applied Energy*, 2015, 159: 206-213
- [10] 艾文明. 碳酸盐纳米流体的制备及其热物性研究: [硕士论文]. 北京: 北京工业大学, 2019
Ai Wenming. Preparation and Thermophysical Properties of Carbonate Nanofluids: [M.D. Thesis]. Beijing: Beijing University of Technology, 2019
- [11] 任楠. 混合碳酸盐和低熔点熔盐的配制与热物性实验研究: [硕士论文]. 北京: 北京工业大学, 2011
Ren Nan. Preparation and Thermophysical Properties Experimental Study of Mixed Carbonate and Low Melting Point Molten Salt: [M.D. Thesis]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011
- [12] Wang Tao, Mantha Divakar, Reddy Ramana G. Novel Low Melting Point Quaternary Eutectic System for Solar Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, 2013, 102: 1422-1429
- [13] Wang T, Mantha Divakar, Reddy Ramana G. Novel High Thermal Stability $\text{LiF-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ Eutectic Ternary System for Thermal Energy Storage Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 140: 366-375
- [14] Ge Zhiwei, Ye Feng, Cao Hui, et al. Carbonate-salt-based Composite Materials for Medium- and High-temperature Thermal Energy Storage. *Particuology*, 2014, 15: 77-81
- [15] Jo Byeongnam, Banerjee Debjyoti. Thermal Properties Measurement of Binary Carbonate Salt Mixtures for Concentrating Solar Power Plants. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2015, 7(3)
- [16] Janz G J, Allen C B, Bansal N P, et al. PHYSICAL PROPERTIES DATA COMPILATIONS RELEVANT TO ENERGY STORAGE - 2. MOLTEN SALTS: DATA ON SINGLE AND MULTI-COMPONENT SALT SYSTEMS. National Bureau of Standards, National Standard Reference Data Series, 1979, (61 pt 2)

- [17] 李月锋. 高温相变材料 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 循环热稳定性分析. 储能科学与技术, 2013, 2(4)
Li Yuefeng. Analysis of Thermal Stability of High Temperature Phase Change Material $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ During Cyclic Heating. Energy Storage Science and Technology, 2013, 2(4)
- [18] Sang Lixia, Liu Tia. The Enhanced Specific Heat Capacity of Ternary Carbonates Nanofluids With Different Nanoparticles. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 169: 297-303
- [19] Xu Ben, Li Peiwen, Chan Cholik. Application of Phase Change Materials for Thermal Energy Storage in Concentrated Solar Thermal Power Plants: A Review to Recent Developments. Applied Energy, 2015, 160: 286-307
- [20] Zhao C.Y, Wu Z.G. Thermal Property Characterization of A Low Melting-temperature Ternary Nitrate Salt Mixture for Thermal Energy Storage Systems. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(12): 3341-3346
- [21] Zhang Zhaoli, Yuan Yanping, Ouyang Liping, et al. Enhanced Thermal Properties of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ Nanofluids With Nanoalumina for Heat Transfer in High-temperature CSP Systems. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 128(3): 1783-1792
- [22] 廖敏, 魏小兰, 丁静, 等. LNK 碳酸熔盐热物性能研究. 太阳能学报, 2010, 31(7)
Liao Min, Wei Xiaolan, Ding Jing, et al. Study on Thermophysical Properties of LNK Carbonate Molten Salt. Acta Energetica Solaris Sinica, 2010, 31(7)
- [23] Peng Qiang, Yang Xiaoxi, Ding Jing, et al. Design of New Molten Salt Thermal Energy Storage Material for Solar Thermal Power Plant. Applied Energy, 2013, 112: 682-689
- [24] Sang Lixia, Cai Meng, Zhao Yangbo, et al. Mixed Metal Carbonates/Hydroxides for Concentrating Solar Power Analyzed With DSC and XRD. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 140: 167-173
- [25] Wu Yuting, Ren Nan, Wang Tao, et al. Experimental Study on Optimized Composition of Mixed Carbonate Salt for Sensible Heat Storage in Solar Thermal Power Plant. Solar Energy, 2011, 85(9): 1957-1966
- [26] Mao Qianjun. Recent Developments in Geometrical Configurations of Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Plant. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 59: 320-327
- [27] Tao Y.B., Lin C.H., He Y.L.. Preparation and Thermal Properties Characterization of Carbonate Salt/Carbon Nanomaterial Composite Phase Change Material. Energy Conversion and Management, 2015, 97: 103-110
- [28] Wang Tingyu, Wang Shuangfeng, Luo Ruilian, et al. Microencapsulation of Phase Change Materials With Binary Cores and Calcium Carbonate Shell for Thermal Energy Storage. Applied Energy, 2016, 171: 113-119
- [29] An Xuehui, Cheng Jinhui, Zhang Peng, et al. Determination and Evaluation of The Thermophysical Properties of An Alkali Carbonate Eutectic Molten Salt. Faraday Discuss, 2016, 190: 327-341
- [30] Olivares Rene I., Chen Chunlin, Wright Steven. The Thermal Stability of Molten Lithium-Sodium-Potassium Carbonate and The Influence of Additives on The Melting Point. Journal of Solar Energy Engineering, 2012, 134(4)

基于数据驱动的离子热渗透能量转换的深度学习预测

郭子凌, 朱黄祎, 屈治国

(热流科学与工程教育部重点实验室, 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049)

(Tel: 029-82668543, Email: zgqu@mail.xjtu.edu.cn)

摘要: 离子热渗透能量转换 (i-TOEC) 通过盐差和温度梯度下的离子选择性迁移, 将渗透能和热能转换成电能。目前的研究主要通过优化膜材料和新型热调控方法来提高其发电性能, 并且传统的经验关联式没有完全考虑能量转换过程中相关参数, 无法实现 i-TOEC 性能的精准预测。本文提出了一种基于数据驱动的 i-TOEC 深度学习预测方法, 以解决泊松-能斯特-普朗克 (P-N-P) 方程与传热方程耦合的复杂非线性关系。基于不同的数据集和衰减算法, 训练了四个深度神经网络 (DNN) 模型来对比突出本文所采用大数据库、学习率衰减和权重衰减方法的优越性。DNN 1 模型在 i-TOEC 预测中表现出最佳性能, 预测准确率超过 98%, 标准差低于 1%。比较有限元方法 (FEM) 和 DNN 模型的预测结果耗时之比, 加速比最高可达 1.64×10^5 , 极大地减少了计算时间和成本。此外, 基于预训练的 DNN 1 模型建立了 300000 个样本的新数据库, 通过多元线性回归得到了 i-TOEC 的通用关联式。所拟合扩散电势、功率和效率的决定系数 R^2 分别为 0.83、0.86 和 0.80, 体现出所拟合关联式的有效性。本文提出的 i-TOEC 的预测模型及相应关联式, 可以减轻实验负担, 一定程度上促进工程应用。

关键词: 热渗透能量转换, 深度神经网络, 多元回归, 关联式, 性能预测。

0 前言

离子盐差发电是以浓度梯度驱动离子载能子迁移并选择性定向通过多孔纳米膜形成离子电流, 将吉布斯自由能转换成电能的能量转换方式。离子定向迁移过程能量转换效率高(理论效率可达 50%), 可为低品位能源(盐差能、太阳能等)的利用提供新的途径^[1]。离子渗透发电的物理本质是以电解液离子和纳米多孔介质分别作为载能子和热质传输载体的耦合离子迁移、热量传递和能量转换过程。温度梯度下的离子盐差发电涉及到浓度场、电势场、速度场、温度场^[2]。其包含众多影响参数, 如通道参数、工质参数、传热参数等, 而性能参数主要为扩散电势、功率和效率^[3]。

离子热渗透能量转换过程是复杂的物理现象之一, 由耦合的非线性偏微分方程组控制, 包括 P-N-P 方程、连续性方程、纳维-斯托克斯 (N-S) 方程和能量守恒方程。传统的求解方法如有限元法需要大量的时间和计算资源来解决输入和输出参数之间的复杂关系。受益于学习大数据内部规律的强大能力, 深度学习方法最近在处理回归问题上取得了巨大成功。尤其是在预测复杂的物理现象方面, 深度学习为传统方法提供了有效的代理模型, 成为求解物理问题的全新范式。Wang 等人^[4]提出了一个样本自放大的深度学习模型来预测具有不同边界条件的多孔介质的温度场和有效导热系数。与格子玻尔兹曼方法的

结果相比,有效导热系数的相对误差为 0.7-22.8%,结果表明该预测模型具有良好的精度。该模型通过提取多孔介质的结构拓扑信息,有效地反映了多孔结构与相应热物性之间的高维非线性关系。同时,DNN 被广泛用于优化虚拟电厂的性能^[5]和预测可再生能源系统的效率。A. Ab-Belkhair 等人^[6]为光伏和风能系统建立了 DNN 预测模型,从而提高了系统的可靠性和发电质量。Zamee 等人^[7]提出了一种新型的自适应神经网络算法来预测风力涡轮机能源系统的功率输出。与传统的训练方法相比,WTES 的预测误差减少了 80.514%,表明其在能耗和发电量预测方面的良好应用前景。此外,Lu 等人^[8]开发了一个无监督的深度学习框架来预测电池的健康状态,89.4%的样本的绝对误差小于 3%。通过组合使用一群 DNN 来获得可靠的健康状态预估,其中每个 DNN 可以从源标签和退化特征的领域不变性中学习跨数据集知识。受热能和电能中成功的 DNN 应用的启发,建立 DNN 模型来快速准确地预测 i-TOEC 系统是有必要的。

此外,关联式可以明确地反映输入和输出之间的关系,在实际工程应用中具有十分重要的价值。例如,Jamil 等人^[9]对海水淡化系统的进行了经济性分析,同时开发了适用于每个组件的成本平衡方程。该经验公式可以考虑整个工厂不同组件的布局,为优化脱盐系统的提供了有效工具。同样,基于性能标准(如传质系数、除湿/再生率和热效率)的经验关联式被用来指导关键部件的设计,以改善液体干燥剂冷却系统的传热和传质性能^[10]。Yin 等人^[11]建立了一个半经验公式来预测具有纳米限域效应的三维球体纳米多孔介质中的气体扩散率。该公式考虑了体扩散率、平均克努森数和孔隙率的影响,可以方便、快速地预测相应的气体扩散率。同时,多元线性回归作为一种统计分析和多项式拟合的构建方法,可以通过建立有理表达式来研究回归系数和各因素的重要特征,从而对系统进行预测和优化。因此,本文将采用多元线性回归方法应用于 i-TOEC 系统以获得相应输出性能的关联式,从而指导离子热渗透能量转换过程。

1 i-TOEC 数学模型与原理

1.1 控制方程

基于纳米通道的离子热渗透能量转换过程由 P-N-P 方程与连续性方程、N-S 方程和传热方程耦合描述如表 1 所示。

表 1 控制方程

方程名称	数学描述
泊松方程	$-\nabla \varepsilon \cdot \nabla \phi = F \sum_{i=1}^2 c_i z_i$
能斯特-普朗克方程	$\mathbf{J}_i = u \mathbf{c}_i - D_i \nabla c_i - \frac{D_i z_i F c_i}{R_g T} \nabla \phi - \frac{2 D_i \alpha_i c_i}{T} \nabla T, \quad \nabla \cdot \mathbf{J}_i = 0$
连续性方程	$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$
纳维-斯托克斯方程	$-\nabla p + \nabla \mu \cdot \nabla \mathbf{u} - F \left(\sum_{i=1}^2 c_i z_i \right) \nabla \phi - \frac{1}{2} \nabla \phi ^2 \nabla \varepsilon = 0$

流体能量方程	$\frac{1}{a} \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla^2 T + \frac{\sigma_f}{k_f} \nabla \phi ^2$
固体能量方程	$k_s \nabla^2 T = 0$

其中, ε 为介电常数, ϕ 为电势, F 为法拉第常数, c_i , z_i , D_i , α_i , J_i 分别为离子浓度, 价电荷数, 离子扩散系数, 简化 *Soret* 系数, 离子通量 ($i=1$ 表示阳离子, $i=2$ 表示阴离子), u 为速度, R_g 为通用气体常数, T 为温度, p 为压力, μ 为动力粘度, a 为热扩散率, k_f 为流体导热系数, k_s 为固体导热系数, σ_f 为流体电导率, σ 为纳米通道表面电荷密度。

1.2 几何及物理模型

图 1 表示基于纳米通道的 i-TOEC 几何及物理模型模型的旋转对称计算域, 分别用 1 至 9 的数字来描述边界条件。将 i-TOEC 系统作为一个可逆电池, 其中电极被忽略, 输出性能可以通过在两端施加电压差来获得。因此, 边界 1 和 2 提供恒定的浓度、温度和电势梯度。边界 3、4 和 5 是固体-液体界面。此外, 边界 6、7 和 8 是外部边界。边界 9 是旋转对称边界。

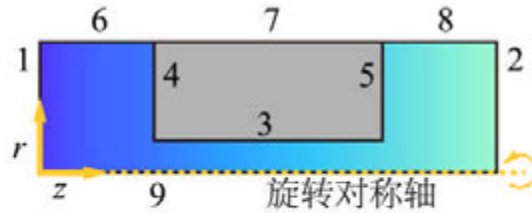


图 1 基于纳米通道的 i-TOEC 几何及物理模型

1.3 边界条件

边界条件如表 2 所示。其中 c 是离子浓度, $\mathbf{n}$ 是单位法向量。 C_h 和 C_l 分别为高浓度和低浓度, T_a 和 T_b 分别是高浓度侧和低浓度侧的温度, V 和 σ 是电压和纳米通道表面电荷密度。

表 2 边界条件

边界标号	静电场	温度场	浓度场	速度场
1	$\phi = 0$	$T = T_a$	$c = C_h$	$p = 1 \text{ atm}$
2	$\phi = V$	$T = T_b$	$c = C_l$	$p = 1 \text{ atm}$
3	$-\varepsilon \mathbf{n} \cdot \nabla \phi = \sigma$	$-k_f \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = -k_s \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}}$	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i = 0$	$\mathbf{u} = 0$

4, 5	$-\varepsilon \mathbf{n} \cdot \nabla \phi = 0$	$-k_f \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = -k_s \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}}$	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i = 0$	$\mathbf{u} = 0$
6, 8	$-\varepsilon \mathbf{n} \cdot \nabla \phi = 0$	$-k_f \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = 0$	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i = 0$	$\mathbf{u} = 0$
7	-	$-k_s \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = 0$	-	-
9	$\nabla_r \phi = 0$	$\nabla_r T = 0$	$\nabla_r \mathbf{J}_i = 0$	$\nabla_r \mathbf{u} = 0$

1.4 性能参数

i-TOEC 系统的发电性能由扩散电势 E_{diff} ，渗透电流 I_{osm} ，最大输出功率 P_{max} 和最大效率 η_{max} 来表征，其表达式如公式 (1) 至 (3) 所示。

$$I = \int_A F \left(\sum_i z_i \mathbf{J}_i \right) \cdot \mathbf{n} dA \quad (1)$$

$$P_{\text{max}} = E_{\text{diff}} I_{\text{osm}} / 4 \quad (2)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{(2t_+ - 1) E_{\text{diff}}}{\left[R \ln C_h^{T_a} / C_l^{T_b} + (\Delta \mu_{T_a}^{\ominus} - \Delta \mu_{T_b}^{\ominus}) \right] / F} \quad (3)$$

通过在两端施加不同的外加电压 V ，电流 I 由以下公式 (1) 计算，其中 A 是纳米通道的横截面积。扩散电势 E_{diff} 为 $I = 0$ 时的电压值，渗透电流 I_{osm} 为 $V = 0$ 时的电流值。最大效率 η_{max} ，定义为最大输出功率与吉布斯自由能之比，由公式(3)得到。

根据上述描述，基于纳米通道的 i-TOEC 能量转换的输入和输出的关系如下：

$$(E_{\text{diff}}, P_{\text{max}}, \eta_{\text{max}}) = f(C_h, C_l, T_a, T_b, \sigma, L, R, D_1, D_2, \varepsilon_m, k_s) \quad (4)$$

2 DNN 理论与网络架构

最近，深度学习在目标分类、图像识别、信息检索和许多跨学科领域得到了广泛的应用。DNN 是任何连续函数的万能逼近器，只要神经网络足够大、足够深，就有能力近似拟合出任何想要的函数。因此，本文采用了一种数据驱动的方法来实现 i-TOEC 发电性能的在线预测，从而提供大量数据用以关联式拟合。

2.1 数据集准备与处理

尽管 DNN 在回归预测中具有较高的准确性，但同时具有一些不可避免的局限性。首先，网络训练需要大量的数据，这样才能较好拟合出大数据之间的高维非线性关系。本文训练数据集的获取通过使用基于商业软件 COMSOL Multiphysics 5.6 的有限元方法仿真获得。

另一个限制是，机器学习的预测性能在很大程度上取决于所提供数据的质量、数据特征的提取和预处理方式。显然，提取的特征不好可能会限制传统机器学习方法的性能^[12]。为了解决这样的问题，提高 DNN 预测的性能，我们通过公式 (5) 将输入数据归一

化到 (0, 1) 区间。归一化后, 可以加快梯度下降以寻找最优解的速度, 同时增强了训练过程的收敛性。

$$x^* = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (5)$$

其中, x 表示样本数据原始值, $x_{\min}$ 表示样本数据的最小值, $x_{\max}$ 表示样本数据最大值。

2.2 DNN 结构

本文使用 Pytorch 框架实现神经网络的相关搭建, 所采用的 DNN 的网络结构如图 2 所示。该神经网络由许多神经元层层叠加组成, 上一层的输出作为下一层的输入。DNN 由全连接层构成主要框架, 利用各层神经元组成的权重矩阵, 通过一系列的矩阵乘法, 在所有的输入和输出单元之间建立非线性的映射关系。它由输入层、隐藏层和输出层三部分组成, 其中输入层接受 11 个变量的输入参数, 经过逐层的特征提取, 最终的输出由两个参数组成, 即神经网络的回归结果。同时, 经过测试, 我们最终选择了 6 个隐藏层, 每个隐藏层有 6000 个单元, 作为隐藏层。

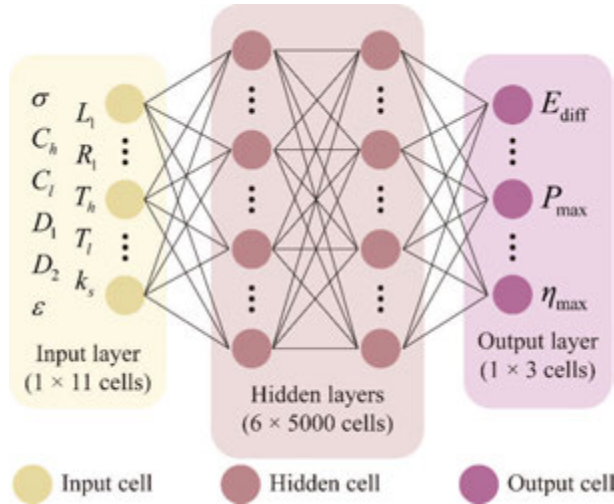


图 2 具有 11 个输入和 3 个输出参数的 DNN 结构。

2.3 DNN 计算过程

DNN 的前向传播过程如公式 (6) 至 (8) 所示

$$\mathcal{NN}^0(\mathbf{x}) = (\mathbf{x}) = (C_h, C_l, T_a, T_b, \sigma, L, R, D_1, D_2, \varepsilon_m, k_s, k_f) \quad (6)$$

$$\mathcal{NN}^l(\mathbf{x}) = \sigma(\mathbf{W}^l \mathcal{NN}^{l-1}(\mathbf{x}) + \mathbf{b}^l) \quad (7)$$

$$\mathcal{NN}^n(\mathbf{x}) = \mathbf{W}^n \mathcal{NN}^{n-1}(\mathbf{x}) + \mathbf{b}^n = (E_{\text{diff}}, P_{\text{max}}, \eta_{\text{max}}) \quad (8)$$

其中, $\mathbf{X}$ 为输入向量, 代表 11 个变量; $\sigma()$ 为非线性激活函数, 在本工作中设置为整流线性单元 (ReLU) 以增加非线性; $NN()$ 为该层的输出; 上标 l 表示隐藏层的个数, 0 表示

输入层， n 表示输出层； $\mathbf{W}$ 为权重矩阵， $\mathbf{b}$ 为神经网络的偏置。

损失函数和误差公式如公式 (9) 所示。损失函数使用均方误差 (MSE)，误差函数使用平均相对误差 (MRE)，选择使用自适应矩估计 (Adam) 作为 DNN 模型的优化算法，它已被证明是在各种不同情况下进行深度学习优化的稳健选择。此外，在训练过程中还采用了学习率衰减和权重衰减的方法，可以使得网络更好地实现全局最优，避免过拟合。学习率被设定为 $0.001 / (1 + epoch \times \beta)$ ，其中 $epoch$ 是训练次数， β 是学习率衰减率。通过上述方式，可以避免出现局部最小值附近振荡的现象，使损失历史曲线更加平滑，在优化过程中更快地收敛。而优权重衰减是指在损失函数中加入 L2 正则化项，可以使学习的权重参数的元素更接近于零，从而避免梯度爆炸。因此，加入正则化项后的损失函数如公式 (10) 所示。

$$\mathcal{L}_{MSE} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2$$

$$Error = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right)$$
(9)

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{MSE} + \frac{\lambda}{2} \mathbf{w}^T \mathbf{w}$$
(10)

其中， m 是训练集的样本数；下标 i 表示第 i 个样本； y_i 是目标输出， $\hat{y}_i$ 是 DNN 的预测输出； λ 是权重衰减系数。

DNN 中的超参数，如权重或偏置，通过最小化损失函数的逆向过程进行迭代优化，这被称为反向传播。最后，通过不断训练直至收敛，误差小于既定数值后，表明模型已经初步训练完毕。

此外，由于使用监督学习的方式，将数据集按照 80 % 和 20 % 的比例分成两部分，即训练集和测试集。训练模型时，训练集使用损失函数来衡量拟合效果，测试集使用误差公式来验证 DNN 的预测效果。

3 结果与讨论

3.1 DNN 超参数对比

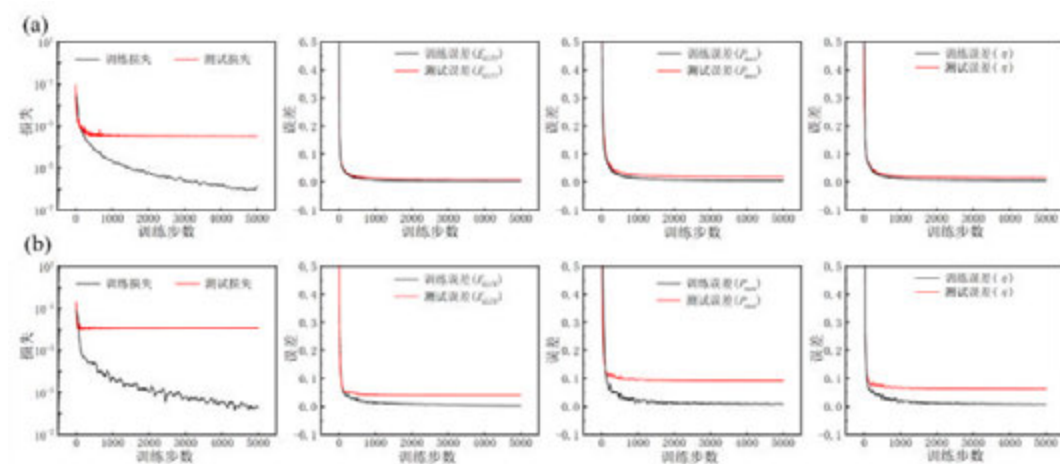
DNN 模型拥有多个超参数，包括训练次数、学习率、批次大小、层数和神经元数等，这些参数对模型质量起着重要作用。表 3 列出了四种 DNN 模型以拟合公式 (5)，预测 i-TOEC 系统的发电性能。其中，四种 DNN 模型均采用第 2.2 节中提到的相同的网络结构，并拥有相同的训练次数、批次大小和学习率，分别为 5000、512、0.0001。DNN 1 和 DNN 2 采用了学习率衰减和权重衰减方法，在 DNN 3 和 DNN 4 中，权重衰减被设置为 0。此外，DNN 1 和 DNN 3 采用数据库 2，即 30000 个样本的数据集，而 DNN 2 和 DNN 4 采用数据库 1，即 10000 个样本的数据集。

表 3 四种 DNN 模型的参数设置

模型	训练	批次	学习率	学习率	权重衰减	数据库
----	----	----	-----	-----	------	-----

	次数	大小	衰减				
DNN 1	5000	512	0.0001	0.01	1e-8		数据库 2 (30000 个样本)
DNN 2	5000	512	0.0001	0.01	1e-8		数据库 1 (10000 个样本)
DNN 3	5000	512	0.0001	0	0		数据库 2 (30000 个样本)
DNN 4	5000	512	0.0001	0	0		数据库 1 (10000 个样本)

图 3 描述了 DNN 1、DNN 2、DNN 3 和 DNN 4 的 $P_{\max}$ ， $\eta_{\max}$ ， E_{diff} 的训练和测试误差随训练步数的变化情况，分别对应于图 5a、5b、5c 和 5d。总体来说，四种 DNN 模型的所有训练误差都很小，而测试误差和训练误差之间的差异则有所不同。误差差距按 DNN 1、DNN 3、DNN 2 和 DNN 4 的依次递增，反映了准确度的下降。受益于大数据对 DNN 模型的需求，拥有 30000 个样本的 DNN 1 和 DNN 3 拥有相对较低的误差。通过比较 DNN 1 和 DNN 2 的误差，再次验证了大数据库的优势。DNN 4 的表现最差，因为它有很大的误差和过拟合现象。通过比较 DNN 2 和 DNN 4 的误差，学习率衰减和权重衰减有利于提高模型的泛化能力。此外，与 DNN 3 和 DNN 4 粗糙的误差线相比，学习率衰减和权重衰减使 DNN 1 和 DNN 2 的误差线平滑，反映了模型的稳定性。总而言之，具有大样本、学习率衰减和权重衰减的 DNN 模型在 i-TOEC 预测中出现了很好的潜力。



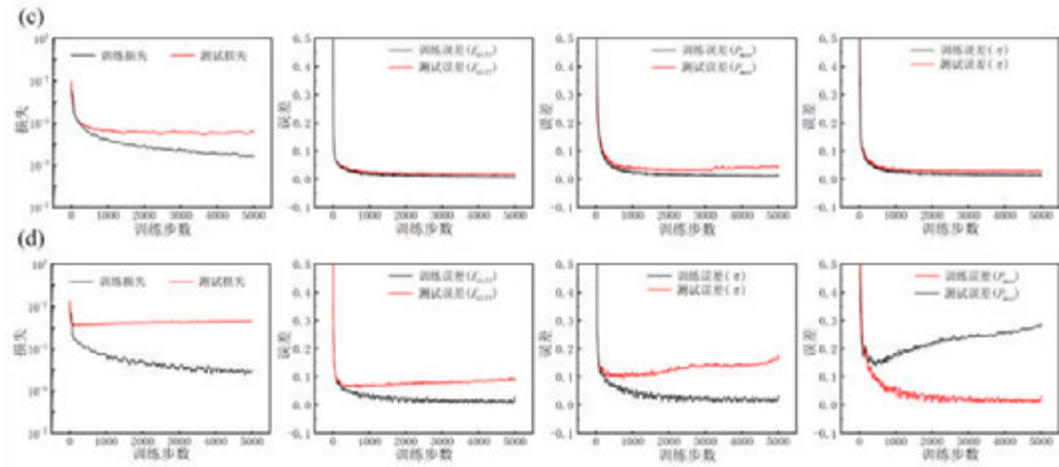


图 3 四种不同模型的对比 (a) DNN 1, (b) DNN 2, (c) DNN 3, and (d) DNN 4.

3.2 DNN 预测性能和计算效率

为了描述 i-TOEC 的预测性能, 分析了测试数据集预测结果的准确度和标准差。图 4 显示了四个 DNN 模型的 E_{diff} , P_{max} , η_{max} 预测准确度, 其中标准差以误差条的形式给出。由图 4 可知, 每个模型的预测精度随着 E_{diff} , P_{max} , η_{max} 的顺序增加, 因为 P_{max} 和 η_{max} 的表达中包括 E_{diff} 的相关计算, 具有较高的复杂度。此外, DNN 1 拥有最好的预测结果, 其最高准确率超过 98 %, 标准差小于 0.09 %。尽管 DNN 2 拥有中等的准确率, 但其标准差在各模型中达到最小的 0.04 %。DNN 1 和 DNN 2 的低标准差说明了由学习率衰减和权重衰减带来的模型稳定性和准确性的提高。此外, DNN 3 的准确率略低于 DNN 1, 但 DNN 3 的最大标准偏差为 0.9 %, 比 DNN 1 大一个数量级。DNN 4 表现出最差的预测和稳定性, 从反面证实了 DNN 1 的优势。

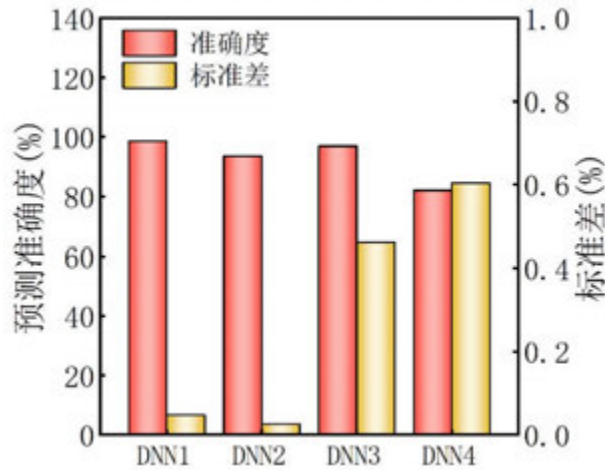


图 4 四种 DNN 预测的准确度和标准差

表 4 列举了四种 DNN 模型的计算效率, 以说明通过 GPU 加速的时间和资源成本。

本文所使用的计算机配置为英特尔酷睿处理器 i7-9700K CPU 3.6 GHz 和英伟达 Quadro GV100 GPU，内存为 64 GB，RAM 为 64 GB。训练时间包括在总历时中模型训练和测试的总时间。测试时间是根据训练后的模型预测测试数据集所需的总时间。训练和测试时间受样本量的影响很大。具体来说，由于样本的增加量相同，DNN 1 和 DNN 3 的时间成本是 DNN 2 和 DNN 4 的三倍。内存用量与模型的复杂性有关。由于额外的学习率衰减和权重算法，DNN 1 和 DNN 2 的内存用量略高于 DNN 3 和 DNN 4。同时，对比了使用有限元方法(FEM)仿真和 DNN 1 预测单工况结果的时间，如图 5 所示。由图可知，FEM 方法的平均耗时为 218 s，而 DNN 1 的平均耗时仅为 1.33 ms，其加速率高达 1.64×10^5 。这意味着用 FEM 模拟一个案例所需的时间 DNN 1 可以用来预测 1.64×10^5 个案例，极大地减少了计算时间和成本。因此，DNN 1 拥有最佳的预测性能和可接受的计算资源成本，在 DL 和 i-TOEC 系统之间建立了一座桥梁。

表 4 DNN 模型的计算效率

模型	训练时间 (s)	测试时间 (s)	内存使用 (MB)
DNN 1	11590	8.5	1657.7
DNN 2	3921	2.8	1652.0
DNN 3	10963	7.9	1641.0
DNN 4	3754	2.6	1640.1

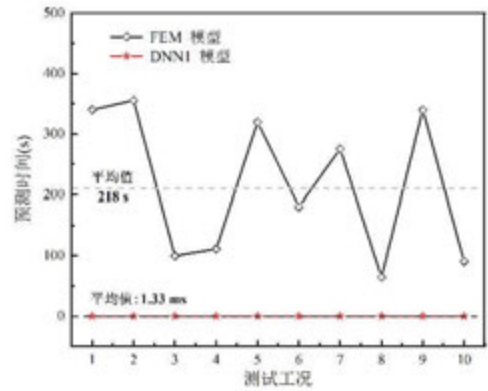


图 5 DNN1 和 FEM 预测性能对比

3.3 i-TOEC 关联式拟合

有时，为了确定参数关系用以实际的工程应用，需要明确的关联式来指导分析设计。然而，关联式的构建需要大量的样本，而深度学习为这一需求提供了有效的解决途径。使用 3.2 节中获得的具有较高预测精度的预训练 DNN 1 模型，生成大量的样本构成新数据库，可以实现输入参数与输出性能的多元线性回归，从而进行相关性分析。

3.3.1 多元线性回归

多元线性回归是一种可以找到两个或多个自变量和预测变量之间的函数关系（模型

或方程)的方法,可以有效地构建关联式。其预测变量的表达式如公式 (11) 所示。

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_p X_p \quad (11)$$

其中, Y 是预测变量; $X_1, X_2, X_3 \cdots X_p$ 是回归变量; $\beta_1, \beta_2 \cdots \beta_p$ 是回归系数。

公式 (12) 中的 R^2 是线性回归过程中的十分重要的参数。它是对自变量被因变量的变化所解释的程度的度量。如果以百分比计算, 0.75 意味着我们的模型可以解释预测变量 75 % 的变化。因此, 可以通过决定系数 R^2 来判断与一组给定观测值的拟合质量。

$$R^2 = \left[\text{Cor}(Y, \hat{Y}) \right]^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (12)$$

其中 $\text{Cor}(Y, \bar{Y})$ 为相关系数; $\sum (y_i - \hat{y}_i)$ 和 $\sum (y_i - \bar{y}_i)$ 分别为残差和以及总平方和。

此外, 我们采用普通最小二乘法通过编程的方式实现对每个输入变量的权重估计和多元线性回归。为了减少参数个数, 将参数无量纲化后拟合得到的关联式如公式 (13) 至 (15) 所示。

$$\lg E_{\text{diff}}^* = 0.148 \lg \frac{C_1}{C_2} - 0.262 \lg \frac{F^2 R^2 C_1}{\varepsilon R_g T_m} + 0.317 \lg \frac{FoR}{\varepsilon R_g T_m} + 0.391 \lg \frac{D_1}{D_2} + 0.13 \lg \frac{L}{R} - 0.000 \lg \frac{k_r}{k_s} - 0.019 \lg \frac{T_a}{T_b} - 0.530 \quad (13)$$

$$\lg P_{\text{max}}^* = 0.634 \lg \frac{C_1}{C_2} - 0.741 \lg \frac{F^2 R^2 C_1}{\varepsilon R_g T_m} + 1.062 \lg \frac{FoR}{\varepsilon R_g T_m} + 0.662 \lg \frac{D_1}{D_2} + 0.112 \lg \frac{L}{R} + 0.001 \lg \frac{k_r}{k_s} - 0.057 \lg \frac{T_a}{T_b} + 0.591 \quad (14)$$

$$\lg \eta = -0.484 \lg \frac{C_1}{C_2} - 0.743 \lg \frac{F^2 R^2 C_1}{\varepsilon R_g T_m} + 0.736 \lg \frac{FoR}{\varepsilon R_g T_m} + 1.270 \lg \frac{D_1}{D_2} + 0.344 \lg \frac{L}{R} - 0.006 \lg \frac{k_r}{k_s} - 2.067 \lg \frac{T_a}{T_b} - 1.438 \quad (15)$$

其中, T_m 为平均温度; $E_{\text{diff}}^* = (FE_{\text{diff}})/(R_g T_m)$ 为无量纲扩散电势, $P_{\text{max}}^* = (P_{\text{max}} L)/(R_g T_m D_1 C_1 R^2)$ 为无量纲输出功率。

3.3.2 相关性分析

为了评估所拟合的关联式, 对应的相关性分析如图 5 所示。图 5 中的散点表示 i-TOEC 输出性能的原始值和估计值的差异。实线表示散点的决定系数, 以 R^2 表示, 破折线表示 $R^2=1$ 的最佳拟合, 以帮助直观地显示拟合偏差。 E_{diff}^* , P_{max}^* , η_{max} 的决定系数 R^2 分别为 0.83、0.86 和 0.80, 这意味着通过多元线性回归得到的因变量的变化量可以由自变量解释的程度为 83 %、86 % 和 80 %。换句话说, 决定系数反映了关联式的线性拟合程度。如图 5 所示, E_{diff}^* , P_{max}^* 的散点均匀地分布在实线的两边, 从而获得了更高的决定系数和更精确的拟合度。而 η_{max} 的散点呈现一定程度的曲率, 这是因为参数之间的相互关系复杂, 线性拟合程度适中。总的来说, 所拟合的关联式具有相对较高的决定系数, 可以适用于工程应用。

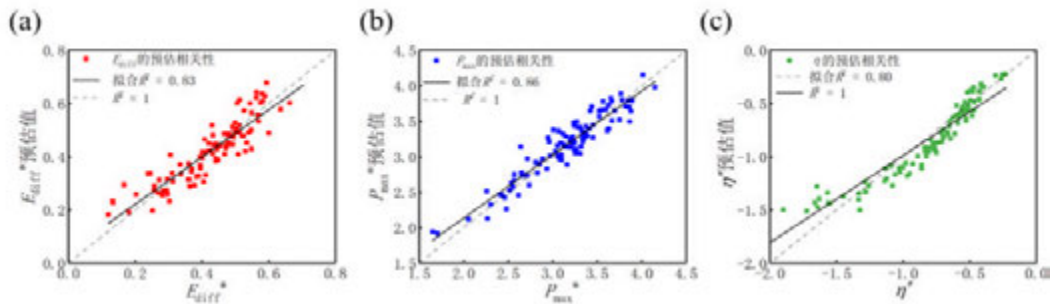


图 5 拟合关联式相关性分析

4 结 论

本文基于数据驱动建立了一种预测 i-TOEC 性能的深度学习模型，通过仿真获得数据集，同时采用学习率衰减和权重衰减方法获得预测准确率超过 99 % 的 DNN 1 模型。接着使用预训练的 DNN 1 模型，构建超过 300000 样本数量的数据库用以构建关联式。采用多元线性回归拟合出预测 i-TOEC 的关联式，主要研究结果如下：

(1) 在选取大数据集，学习率衰减和权重衰减的情况下，DNN 1 拥有最佳的预测性能，准确率超过 98 %，可以成为预测 i-TOEC 能效的代理模型和构建回归数据集方法。

(2) DNN 1 模型同时拥有预测精度和预测效率，对比使用有限元方法和 DNN 1 模型的耗时，加速比最高达 1.64×10^5 ，极大地减少了计算时间和成本。

(3) 为了方便工程上的应用，利用多元线性回归拟合出的 i-TOEC 关联式具有较高的可靠性，其中性能参数 E_{diff}^* ， P_{max}^* ， η_{max} 的决定系数 R^2 分别为 0.83、0.86 和 0.80。

参考文献

- [1] Long R, Kuang Z, Liu Z, et al. Temperature regulated reverse electrodialysis in charged nanopores[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 561: 1–9.
- [2] Long R, Luo Z, Kuang Z, et al. Effects of heat transfer and the membrane thermal conductivity on the thermally nanofluidic salinity gradient energy conversion[J]. Nano Energy, 2020, 67: 104284.
- [3] Ren Q, Chen K, Zhu H, et al. Nanoparticle enhanced salinity-gradient osmotic energy conversion under photothermal effect[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 251: 115032.
- [4] Wang M, Wang H, Yin Y, et al. Temperature field prediction for various porous media considering variable boundary conditions using deep learning method[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2022, 132: 105916.
- [5] Abdolrasol M G M, Hussain S M S, Ustun T S, et al. Artificial Neural Networks Based Optimization Techniques: A Review[J]. Electronics, 2021, 10(21): 2689.
- [6] Ab-BelKhair A, Rahebi J, Abdulhamed Mohamed Nureddin A. A Study of Deep Neural Network Controller-Based Power Quality Improvement of Hybrid PV/Wind Systems by Using Smart Inverter[J]. A. Álvarez-Gallegos. International Journal of Photoenergy, 2020, 2020: 1–22.
- [7] Zamee M A, Won D. Novel Mode Adaptive Artificial Neural Network for Dynamic Learning: Application

in Renewable Energy Sources Power Generation Prediction[J]. *Energies*, 2020, 13(23): 6405.

- [8] Lu J, Xiong R, Tian J, et al. Deep learning to estimate lithium-ion battery state of health without additional degradation experiments[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2760.
- [9] Jamil M A, Shahzad M W, Zubair S M. A comprehensive framework for thermoeconomic analysis of desalination systems[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 222: 113188.
- [10] Wen T, Lu L. A review of correlations and enhancement approaches for heat and mass transfer in liquid desiccant dehumidification system[J]. *Applied Energy*, 2019, 239: 757–784.
- [11] Yin Y, Qu Z, Zhu C, et al. Visualizing Gas Diffusion Behaviors in Three-Dimensional Nanoporous Media[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(3): 2075–2086.
- [12] Yoshua Bengio, Aaron Courville, Pascal Vincent, Representation learning: a review and new perspectives, *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 2013,35 (8) :1798–1828.

未知热源传热体系温度响应时空关联模型

王广军, 陈泽弘, 陈红*, 吉亚兰

(低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆大学能源与动力工程学院, 重庆 400044)

(Tel: 023-65103512, Email: wangguangjun@cqu.edu.cn)

摘要: 未知热源传热体系温度场重构问题具有广泛的工程背景。定量描述传热体系空间点温度响应的时空关联, 在解决未知热源传热体系温度场重构问题上是有意义的。一个线性传热体系, 温度场对于任意热源具有确定的单位阶跃响应, 即任意空间点温度的响应过程之间存在确定的、与热源强弱无关的时空关联。本文建立了传热体系温度响应时空关联模型(response spatiotemporal correlation model, RSTCM), 从理论上揭示了体系空间点温度响应之间固有的定量关系。通过数值试验, RSTCM 得到验证。

关键词: 传热; 未知热源; 温度响应; 时空关联模型

0 前言

具有未知热源的传热过程, 广泛存在于复合材料固化成型、肿瘤热疗和金属冶炼等诸多技术领域。监测此类领域传热过程瞬态温度场具有切实的意义^[1-4]。然而, 此类温度场都面临无法直接测量的困难。根据可观测的温度信息对未知温度场进行重构, 是获取传热体系温度场信息的重要手段^[5, 6]。

针对温度场的重构问题, 目前存在两种基本研究思路, 分别为基于传热学反问题(inverse heat transfer problem, IHTP)的方法和基于状态观测器(state observer, SO)理论的方法。基于 IHTP 的方法^[7-10], 根据传热体系可观测温度, 反演未知热源, 进而利用反演结果, 通过传热过程基本方程重构未知温度场。基于 SO 理论的方法^[11-13], 首先需要以准确的传热体系热源模型作为支撑, 进一步通过传热模型离散化, 构造体系的状态空间模型, 最后利用观测的温度在线重构未知温度场。

上述两类方法的基本思路均以传热体系热源的反演结果或准确的热源模型作为温度估计的先决条件。在许多场合, 多个未知输入无法反演, 或者有效的热源模型难以建立^[14, 15]。因此, 对于具有未知热源的传热体系, 已有温度场估计理论的可靠性难以保证。

如果可以建立传热体系空间点处温度响应之间的直接联系, 则有可能在不依赖体系输入的前提下, 利用部分可观测温度估计体系的完整温度场。事实上, 根据线性系统理论, 对于线性传热体系, 虽然内、外热源等输入的大小可能是未知的, 但温度场对于输入的单位阶跃响应是确定的。这一事实说明, 任意空间点温度的响应之间存在确定的、与体系输入大小无关的时空关联机制。

对于传热体系空间点温度响应在时间和空间上潜在的关联, 本文建立了传热体系温度的响应时空关联模型(response spatiotemporal correlation model, RSTCM), 从理论上揭

示体系任意空间点温度响应之间定量的时空关联。根据传热过程机理，建立传热过程时空映射关系的外部描述，并在此基础上，构造温度响应时空关联矩阵，建立体系任意空间点温度之间的 RSTCM。此外，针对传递体系温度的 RSTCM 的病态特征，建立了温度响应时空关联矩阵的正则优化构造方案。通过数值试验讨论 RSTCM 的合理性。

1 未知热源传热体系模型

在空间区域 $\Omega = \{(x, y) | 0 \leq x \leq L_x, 0 \leq y \leq L_y\}$ 上，定义了一个线性传热体系(图 1)。 $\phi_1(\tau)$ 和 $\phi_2(\tau)$ 是体系上的两个未知热源，二者所在的区域分别为 Ω_1^s 和 Ω_2^s 。体系的边界 $\partial\Omega$ 与外界进行对流换热。

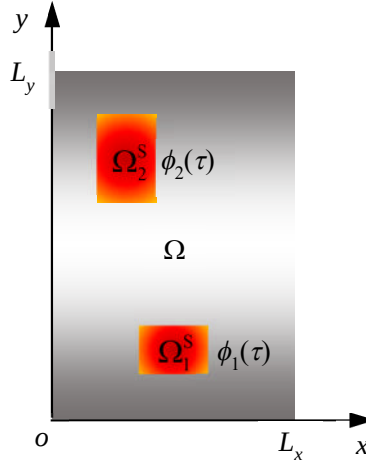


图 1 传热体系示意图

上述体系传热过程的控制方程为：

$$\rho c \frac{\partial T(\tau, x, y)}{\partial \tau} = \lambda \cdot \left[\frac{\partial T(\tau, x, y)}{\partial x} + \frac{\partial T(\tau, x, y)}{\partial y} \right] + \phi(\tau, x, y), \quad (x, y) \in \Omega. \quad (1)$$

初始条件和边界条件分别为：

$$T(0, x, y) = T_{\text{ini}}(x, y), \quad (x, y) \in \Omega, \quad (2)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(\tau, x, y)}{\partial n} = h \cdot [T(\tau, x, y) - T_{\text{amb}}], \quad (x, y) \in \partial\Omega, \quad (3)$$

在以上诸式中， ρ 为密度； c 为比热容； λ 为导热系数； $T_{\text{ini}}(x, y)$ 为初始温度场； n 为边界 $\partial\Omega$ 的外法线方向； h 为对流换热系数； T_{amb} 为环境温度； $\phi(\tau, x, y)$ 为热源，其满足：

$$\phi(\tau, x, y) = \begin{cases} \phi_b(\tau), & (x, y) \in \Omega_b^s, \quad b \in \{1, 2\} \\ 0, & \text{else} \end{cases}. \quad (4)$$

2 传热体系温度响应时空关联

对于线性传热体系，温度场对于任意的热源具有确定的单位阶跃响应，即任意空间点温度的响应过程之间存在确定的、与热源强弱无关的时空关联。为了定量地揭示传热

体系温度响应的这一关联机制，借助传热过程映射关系的外部描述，建立任意两个空间点温度之间的响应时空关联模型(response spatiotemporal correlation model, RSTCM)。

2.1 传热过程映射关系外部描述

温度场阶跃响应模型是传热过程映射关系的一种外部描述。本文根据温度场阶跃响应模型，明确传热过程任意空间点温度响应之间的定量关系，建立对应的 RSTCM。

2.1.1 温度场阶跃响应模型

给定采样周期 $\Delta\tau$ ，记第 k 个离散时刻 τ_k 为当前时刻。对于正整数 r ，构造 $\tau = \tau_{k-r}$ 时热源 $\phi_b(\tau_{k-r})$ ($b \in \{1, 2\}$)的热源增量向量 $\Delta\phi(\tau_{k-r}) = [\Delta\phi_1(\tau_{k-r}), \Delta\phi_2(\tau_{k-r})]^T$ 。

根据叠加原理[16]，建立传热体系在 R 步关联时域内，热源 $\Delta\phi(\tau_{k-r})$ 到温度场 $T(\tau_{k-r+1}, x, y)$ ($r \in \{1, 2, \dots, R\}$)的阶跃响应模型：

$$\mathbf{T}_{k-R}(x, y) = \hat{\mathbf{T}}_{k-R}(x, y) + \mathbf{A}(x, y) \cdot \Delta\Phi_{k-R}, (x, y) \in \Omega, \quad (5)$$

其中， $\Delta\Phi_{k-R}$ 是由 R 步热源增量向量 $\Delta\phi(\tau_{k-r})$ ($r \in \{1, 2, \dots, R\}$)构成的输入增量时序向量； $\mathbf{T}_{k-R}(x, y)$ 是由温度场 $T(\tau_{k-r+1}, x, y)$ ($r \in \{1, 2, \dots, R\}$)构成的温度场时序向量，而 $\hat{\mathbf{T}}_{k-R}(x, y)$ 是由未受 $\Delta\Phi_{k-R}$ 影响的温度场 $\hat{T}(\tau_{k-r+1}, x, y)$ ($r \in \{1, 2, \dots, R\}$)构成的温度场时序向量； $\mathbf{A}(x, y)$ 是由阶跃响应系数向量 $\alpha_r(x, y)$ ($r \in \{1, 2, \dots, R\}$)构成的阶跃响应矩阵。各向量和矩阵分别为：

$$\Delta\Phi_{k-R} = [\Delta\phi(\tau_{k-R})^T, \Delta\phi(\tau_{k-R+1})^T, \dots, \Delta\phi(\tau_{k-1})^T]^T,$$

$$\mathbf{T}_{k-R}(x, y) = [T(\tau_{k-R+1}, x, y), T(\tau_{k-R+2}, x, y), \dots, T(\tau_k, x, y)]^T,$$

$$\hat{\mathbf{T}}_{k-R}(x, y) = [\hat{T}(\tau_{k-R+1}, x, y), \hat{T}(\tau_{k-R+2}, x, y), \dots, \hat{T}(\tau_k, x, y)]^T,$$

$$\mathbf{A}(x, y) = \begin{bmatrix} \alpha_1(x, y) & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \alpha_2(x, y) & \alpha_1(x, y) & \dots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_R(x, y) & \alpha_{R-1}(x, y) & \dots & \alpha_1(x, y) \end{bmatrix},$$

$$\alpha_r(x, y) = [a_{r,1}(x, y), a_{r,2}(x, y)], r \in \{1, 2, \dots, R\},$$

在阶跃响应系数向量 $\alpha_r(x, y)$ 中， $a_{r,1}(x, y)$ 和 $a_{r,2}(x, y)$ 分别为温度场对热源 $\phi_1(\tau)$ 和 $\phi_2(\tau)$ 的阶跃响应系数。

2.1.2 温度场阶跃响应模型增量形式

阶跃响应模型(式(5))中存在温度场零热源响应 $\hat{\mathbf{T}}_{k-R}(x, y)$ 。 $\hat{\mathbf{T}}_{k-R}(x, y)$ 取决于早于 τ_{k-R} 时刻的热源。这里采用本文作者建立的阶跃响应模型增量形式^[15]，通过热源时域扩展，消除温度场零热源响应 $\hat{\mathbf{T}}_{k-R}(x, y)$ 的影响，为后续建立 RSTCM 提供支撑。

温度场阶跃响应模型(式(5))的增量形式为：

$$\Delta\mathbf{t}_{k-R}(x, y) = \mathbf{G}(x, y) \cdot \Delta\Phi_{k-(2R-1)}, (x, y) \in \Omega. \quad (6)$$

在式(6)中, $\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x, y) = \mathbf{T}_{k-R}(x, y) - \mathbf{T}_{(k-1)-R}(x, y)$ 为温度场增量时序向量; $\mathbf{G}(x, y)$ 为时域扩展的映射关系矩阵^[15]:

$$\mathbf{G}(x, y) = \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{a}_R(x, y) & \Delta \mathbf{a}_{R-1}(x, y) & \cdots & \Delta \mathbf{a}_1(x, y) & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \Delta \mathbf{a}_R(x, y) & \cdots & \Delta \mathbf{a}_2(x, y) & \Delta \mathbf{a}_1(x, y) & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \Delta \mathbf{a}_R(x, y) & \Delta \mathbf{a}_{R-1}(x, y) & \cdots & \Delta \mathbf{a}_1(x, y) \end{bmatrix},$$

在映射关系矩阵 $\mathbf{G}(x, y)$ 中, $\Delta \mathbf{a}_r(x, y)$ ($r \in \{1, 2, \cdots, R\}$) 为:

$$\Delta \mathbf{a}_r(x, y) = \mathbf{a}_r(x, y) - \mathbf{a}_{r-1}(x, y), \quad r \in \{1, 2, \cdots, R\}. \quad (7)$$

在式(6)中, 映射关系矩阵 $\mathbf{G}(x, y)$ 集中地反映了热源到温度场的时空映射规律, 决定了传热体系的动态特征。

2.1.3 阶跃响应函数方程

映射关系矩阵 $\mathbf{G}(x, y)$ 由阶跃响应系数 $a_{r,1}(x, y)$ 和 $a_{r,2}(x, y)$ ($r \in \{1, 2, \cdots, R\}$) 构成, 而 $a_{r,1}(x, y)$ 和 $a_{r,2}(x, y)$ 则取决于阶跃响应函数 $a_b(\tau, x, y) = \partial T(\tau, x, y) / \partial \phi_b(\tau)$ ($b \in \{1, 2\}$)。阶跃响应函数 $a_b(\tau, x, y)$ 与热传导过程方程(式(1)-(3))之间存在确定的对应关系。

为了确定阶跃响应函数 $a_b(\tau, x, y)$, 将式(1)-(3)的等号两端同时对 $\phi_b(\tau)$ ($b \in \{1, 2\}$) 求导, 建立阶跃响应函数方程:

$$\rho c \frac{\partial a_b(\tau, x, y)}{\partial \tau} = \lambda \cdot \left[\frac{\partial a_b(\tau, x, y)}{\partial x} + \frac{\partial a_b(\tau, x, y)}{\partial y} \right] + \begin{cases} 1 & \text{if } (x, y) \in \Omega_b^s \\ 0 & \text{else} \end{cases}, \quad (8)$$

$$\tau \in (\tau_0, \tau_R], \quad (x, y) \in \Omega, \quad b \in \{1, 2\}$$

$$a_b(\tau_0, x, y) = 0, \quad (x, y) \in \Omega, \quad (9)$$

$$-\lambda \frac{\partial a_b(\tau, x, y)}{\partial n^c} = h \cdot a_b(\tau, x, y), \quad \tau \in (\tau_0, \tau_R], \quad (x, y) \in \partial \Omega. \quad (10)$$

采用有限容积方法求解阶跃响应函数方程, 确定阶跃响应函数 $a_b(\tau, x, y)$, 并按以下关系获得阶跃响应系数 $a_{r,1}(x, y)$ 和 $a_{r,2}(x, y)$:

$$a_{r,b}(x, y) = a_b(\tau_r, x, y), \quad r \in \{0, 1, \cdots, R\}, \quad b \in \{1, 2\}, \quad (11)$$

其中, $\tau_r = r \cdot \Delta \tau$ 。

式(8)-(11)表明, 传热体系阶跃响应系数 $a_{r,1}(x, y)$ 、 $a_{r,2}(x, y)$ 均与对应的热源 $\phi_1(\tau)$ 、 $\phi_2(\tau)$ 的大小无关。由此可知, 任意空间点温度响应之间存在确定的、与热源强弱无关的时空关联机制。基于这一事实, 接下来, 从理论上推导传热体系空间点温度之间的 RSTCM。

2.2 温度响应时空关联模型

2.2.1 两个空间点温度响应时空关联模型

在空间区域 Ω 上任取两个空间点 (x_m, y_m) 和 (x_n, y_n) , 利用前述温度场阶跃响应模型的增量形式(式(6)), 获得 (x_m, y_m) 和 (x_n, y_n) 处的映射关系:

$$\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_m, y_m) = \mathbf{G}(x_m, y_m) \cdot \Delta \mathbf{\Phi}_{k-(2R-1)}, \quad (12)$$

$$\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_n, y_n) = \mathbf{G}(x_n, y_n) \cdot \Delta \Phi_{k-(2R-1)}. \quad (13)$$

为了建立空间点 (x_m, y_m) 和 (x_n, y_n) 处温度之间的 RSTCM, 对式(12)两端同时左乘矩阵 $\mathbf{G}(x_m, y_m)$ 的转置矩阵 $\mathbf{G}(x_m, y_m)^T$:

$$\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_m, y_m) = \mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m) \cdot \Delta \Phi_{k-(2R-1)}. \quad (14)$$

进一步, 对式(14)的等号两端左乘矩阵 $[\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)]$ 的逆矩阵 $[\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)]^{-1}$, 得:

$$\Delta \Phi_{k-(2R-1)} = [\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)]^{-1} \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_m, y_m). \quad (15)$$

将式(15)代入式(13), 建立空间点 (x_m, y_m) 和 (x_n, y_n) 处温度之间的 RSTCM:

$$\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_n, y_n) = \Theta \cdot \Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_m, y_m). \quad (16)$$

式(16)中的矩阵 Θ 称为温度的响应时空关联矩阵:

$$\Theta = \mathbf{G}(x_n, y_n) \cdot [\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)]^{-1} \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)^T. \quad (17)$$

式(16)和式(17)表明, 传热体系任意两个空间点温度响应之间存在与体系热源强弱无关的时空关联机制。

进一步, 作为 RSTCM(式(16))的一个特例, 讨论空间点 (x_m, y_m) 和 (x_n, y_n) 重合(即 $x_m = x_n$ 且 $y_m = y_n$ 时)的情况。

此时, 由式(17)得:

$$\Theta = \mathbf{G}(x_m, y_m) \cdot [\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)]^{-1} \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)^T \quad (18)$$

对式(18)两端左乘矩阵 $\mathbf{G}(x_m, y_m)$ 的转置矩阵 $\mathbf{G}(x_m, y_m)^T$:

$$\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \Theta = \mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m) \cdot [\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)]^{-1} \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)^T. \quad (19)$$

由于矩阵 $[\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)]$ 和矩阵 $[\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)]^{-1}$ 互逆, 得:

$$\mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \Theta = \mathbf{G}(x_m, y_m)^T. \quad (20)$$

在式(20)两端左乘矩阵 $\mathbf{G}(x_m, y_m)$:

$$\mathbf{G}(x_m, y_m) \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)^T \cdot \Theta = \mathbf{G}(x_m, y_m) \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)^T. \quad (21)$$

在式(21)两端左乘 $[\mathbf{G}(x_m, y_m) \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)^T]$ 的逆矩阵 $[\mathbf{G}(x_m, y_m) \cdot \mathbf{G}(x_m, y_m)^T]^{-1}$, 得:

$$\Theta = \mathbf{E}, \quad (22)$$

其中, $\mathbf{E}$ 是单位阵。

可见, 当 $x_m = x_n$ 且 $y_m = y_n$ 时, 温度响应时空关联矩阵 Θ 是单位阵 $\mathbf{E}$, 即对于 RSTCM, 当空间点 (x_m, y_m) 和 (x_n, y_n) 重合时, 空间点 (x_m, y_m) 的温度增量时序向量 $\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_m, y_m)$ 与空间点 (x_n, y_n) 的温度增量时序向量 $\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_n, y_n)$ 相等。该结果从一个侧面说明了前述

RSTCM 的合理性。

2.2.2 多个空间点温度响应时空关联模型

将前述任意两个空间点温度的 RSTCM 推广为任意多个空间点温度的 RSTCM。

在空间区域 Ω 上任意地分别取 M 个空间点 (x_m, y_m) ($m \in \{1, 2, \dots, M\}$) 和 N 个空间点 (x_n, y_n) ($n \in \{1, 2, \dots, N\}$)。利用空间点 (x_m, y_m) 和 (x_n, y_n) 的温度增量时序向量 $\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_m, y_m)$ 和 $\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_n, y_n)$ ，分别地构造 M 维温度增量时序向量 $\Delta \mathbf{T}_{k-R, M}$ 和 N 维温度增量时序向量 $\Delta \mathbf{T}_{k-R, N}$ ：

$$\Delta \mathbf{T}_{k-R, M} = [\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_1, y_1)^T, \Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_2, y_2)^T, \dots, \Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_M, y_M)^T]^T, \quad (23)$$

$$\Delta \mathbf{T}_{k-R, N} = [\Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_1, y_1)^T, \Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_2, y_2)^T, \dots, \Delta \mathbf{T}_{k-R}(x_N, y_N)^T]^T. \quad (24)$$

根据式(6)，建立关于温度增量时序向量 $\Delta \mathbf{T}_{k-R, M}$ 和 $\Delta \mathbf{T}_{k-R, N}$ 的映射关系：

$$\Delta \mathbf{T}_{k-R, M} = \mathbf{G}_M \cdot \Delta \Phi_{k-(2R-1)}, \quad (25)$$

$$\Delta \mathbf{T}_{k-R, N} = \mathbf{G}_N \cdot \Delta \Phi_{k-(2R-1)}, \quad (26)$$

其中， $\mathbf{G}_M = [\mathbf{G}(x_m, y_m)]_{M \times 1}$ ； $\mathbf{G}_N = [\mathbf{G}(x_n, y_n)]_{N \times 1}$ 。

M 个空间点 (x_m, y_m) ($m \in \{1, 2, \dots, M\}$) 和 N 个空间点 (x_n, y_n) ($n \in \{1, 2, \dots, N\}$) 存在 RSTCM：

$$\Delta \mathbf{T}_{k-R, N} = \Theta \cdot \Delta \mathbf{T}_{k-R, M}, \quad (27)$$

在式(27)中，响应时空关联矩阵 Θ 为：

$$\Theta = \mathbf{G}_N \cdot (\mathbf{G}_M^T \cdot \mathbf{G}_M)^{-1} \cdot \mathbf{G}_M^T. \quad (28)$$

2.2.3 基于正则优化的响应时空关联矩阵构造

响应时空关联矩阵 Θ 完整地反映了传热体系任意空间点温度响应在时间和空间上的对应关系，由映射关系矩阵 $\mathbf{G}_M$ 和 $\mathbf{G}_N$ 决定。然而，映射关系矩阵 $\mathbf{G}_M$ 和 $\mathbf{G}_N$ 的条件数可能很大，温度的响应时空关联问题通常是病态的。

针对温度的 RSTCM 的病态问题，本文采用正则优化技术确定响应时空关联矩阵 Θ ，将温度响应时空关联问题转化为良性问题。对应的正则优化目标函数为：

$$\min L(\Delta \Phi_{k-(2R-1)}) = \|\Delta \mathbf{T}_{k-R, M} - \mathbf{G}_M \cdot \Delta \Phi_{k-(2R-1)}\|^2 + \gamma \cdot \|\Delta \Phi_{k-(2R-1)}\|^2, \quad (29)$$

其中， $\|\cdot\|$ 是欧几里得范数； γ 是正则化参数。

令 $L(\Delta \Phi_{k-(2R-1)})$ 对 $\Delta \Phi_{k-(2R-1)}$ 求导，并取 $d[L(\Delta \Phi_{k-(2R-1)})]/d(\Delta \Phi_{k-(2R-1)}) = 0$ ，得：

$$\Delta \Phi_{k-(2R-1)} = (\mathbf{G}_M^T \cdot \mathbf{G}_M + \gamma \cdot \mathbf{E}_{2R-1})^{-1} \cdot \mathbf{G}_M^T \cdot \Delta \mathbf{T}_{k-R, M}, \quad (30)$$

其中， $\mathbf{E}_{2R-1}$ 是 $(2R-1)$ 阶单位阵。

根据式(26)、式(27)和式(30)，构造基于正则优化技术的响应时空关联矩阵 Θ ：

$$\Theta = \mathcal{G}_N \cdot (\mathcal{G}_M^T \cdot \mathcal{G}_M + \gamma \cdot \mathbf{E}_{2R-1})^{-1} \cdot \mathcal{G}_M^T. \quad (31)$$

需要注意，由式(31)构造的响应时空关联矩阵 Θ 与热源增量时序向量 $\Delta \Phi_{k-(2R-1)}$ 无关。

3 数值试验结果及讨论

3.1 数值试验条件

对于图 1 所示的传热体系，令长和高分别为 $L_x = 0.075 \text{ m}$ 和 $L_y = 0.15 \text{ m}$ ，导热系数为 $\lambda = 43.5 \text{ W/(m} \cdot \text{°C)}$ ，密度为 $\rho = 7850 \text{ kg/m}^3$ ，比热容为 $c = 445 \text{ J/(kg} \cdot \text{°C)}$ ，初始温度场为 $t_{\text{ini}}(x, y) = 0 \text{ °C}$ ($(x, y) \in \Omega$)，对流换热系数和环境温度分别为 $h = 60 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{°C)}$ 和 $t_{\text{amb}} = 20 \text{ °C}$ 。

取传热体系两个未知热源所在区域的几何中心点 c_1 、 c_2 和热源以外区域的 4 个空间点 d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 ，通过建立这些空间点之间的关联，验证 RSTCM。6 个空间点 c_1 、 c_2 、 d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 的坐标见表 1。

表 1 c_1 、 c_2 、 d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 空间点的坐标

空间点	c_1		c_2	
(x, y) m	(0.0375, 0.05)		(0.0175, 0.1075)	
空间点	c_1	c_2	c_3	c_4
(x, y) m	(0.0375, 0)	(0.0375, 0.075)	(0, 0.075)	(0.075, 0.075)

数值试验过程中，空间网格在 x 方向和 y 方向的大小分别为 $\Delta x = 5 \times 10^{-3} \text{ m}$ 和 $\Delta y = 5 \times 10^{-3} \text{ m}$ ，时间步长为 $\Delta \tau = 10 \text{ s}$ 。

以温度响应估计结果的瞬时平均误差 $AE(\tau)$ 和 $ARE(\tau)$ 为指标，评价 RSTCM：

$$AE(\tau) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{n=1}^N [t^{\text{est}}(\tau, x_n, y_n) - t^{\text{exa}}(\tau, x_n, y_n)]^2}, \quad (32)$$

$$ARE(\tau) = AE(\tau) / \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{n=1}^N [t^{\text{exa}}(\tau, x_n, y_n) - t_{\text{ini}}(x_n, y_n)]^2}, \quad (33)$$

其中，上标 est 和 exa 分别表示估计值和真实值。

3.2 热源形式的影响

本部分考察热源形式对 RSTCM 的影响。假定不同的热源形式 Case 1 和 Case 2，并建立空间点 c_1 和 c_2 的温度响应与空间点 d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 处温度响应之间的 RSTCM。根据改 RSTCM，利用 d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 的真实温度响应估计 c_1 和 c_2 的温度响应。取关联时域和正则化参数分别为 $R = 30$ 和 $\gamma = 1 \times 10^{-15}$ 。

$$\begin{aligned} \text{Case 1:} \quad \phi_1(\tau) &= \begin{cases} 0 \text{ W/m}^3, & \tau < 0 \text{ s} \\ 5.0 \times 10^6 \text{ W/m}^3, & \tau \geq 0 \text{ s} \end{cases}, \\ \phi_2(\tau) &= \begin{cases} 0 \text{ W/m}^3, & \tau < 0 \text{ s} \\ 3.5 \times 10^6 \text{ W/m}^3, & \tau \geq 0 \text{ s} \end{cases}. \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned}
\phi_1(\tau) &= \begin{cases} 0 \text{ W/m}^3, & \tau < 0 \text{ s} \\ \chi(\tau) \cdot 5.0 \times 10^6 \text{ W/m}^3, & \tau \geq 0 \text{ s} \end{cases}, \\
\phi_2(\tau) &= \begin{cases} 0 \text{ W/m}^3, & \tau < 0 \text{ s} \\ \chi(\tau) \cdot 3.5 \times 10^6 \text{ W/m}^3, & \tau \geq 0 \text{ s} \end{cases}, \\
\chi(\tau) &= \begin{cases} 1.0, & 0 \text{ s} \leq \tau < 1000 \text{ s} \\ 0.9, & 1000 \text{ s} \leq \tau < 3000 \text{ s} \\ 1.1, & \tau \geq 3000 \text{ s} \end{cases}
\end{aligned} \quad (35)$$

图 2 是 Case 1 下根据 RSTCM 获得的空间点 c_1 和 c_2 处温度响应的估计结果及瞬时估计误差。空间点 c_1 和 c_2 处温度响应的估计结果与真实温度响应吻合良好。在不同时刻，空间点 c_1 和 c_2 处温度响应的估计误差均保持在较低水平。可见，当传热体系受到恒定输入作用时，RSTCM 能够有效地关联两组空间点的温度响应。

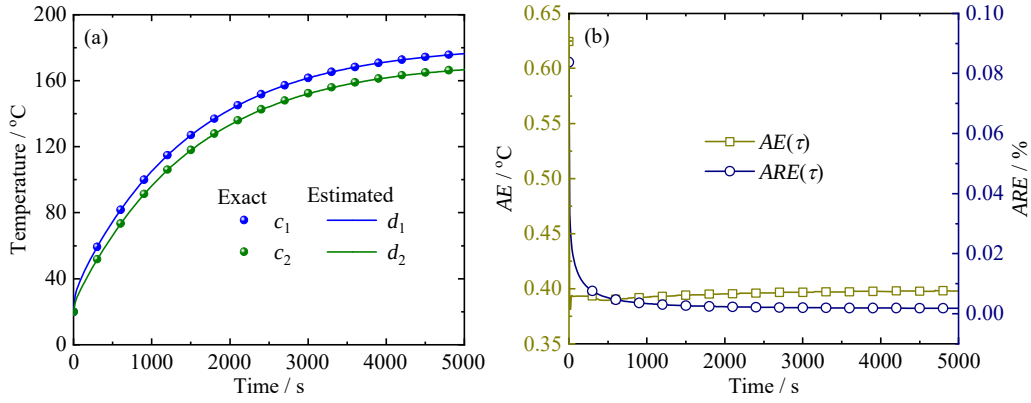


图 2 Case 1 下空间点 c_1 和 c_2 处温度响应的估计结果及瞬时估计误差：(a)估计结果；(b)瞬时估计误差

Case 2 下空间点 c_1 和 c_2 处温度响应的估计结果及对应的瞬时估计误差如图 3。空间点 c_1 和 c_2 处温度响应的估计结果能够准确地跟踪对应的真实温度响应。体系热源阶跃变化瞬间，温度响应的估计误差略有增大，随后迅速降低。可见，传热体系输入变化对 RSTCM 的性能无明显影响。

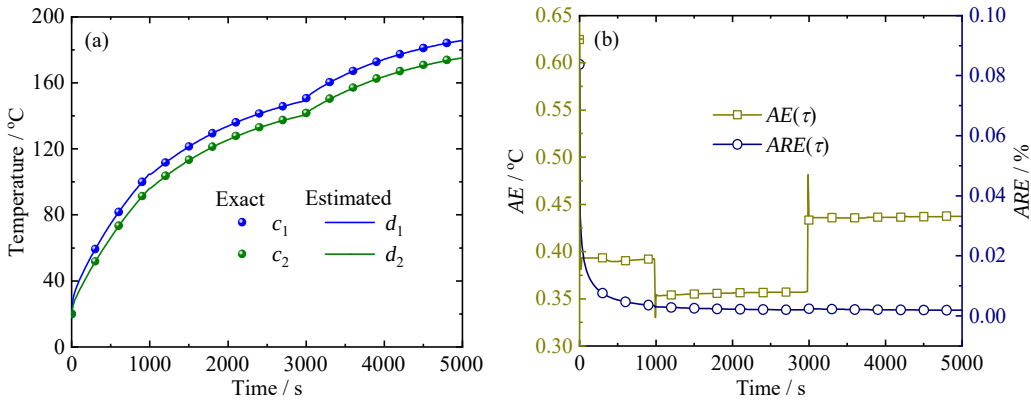


图 3 Case 2 下空间点 c_1 和 c_2 处温度响应的估计结果及瞬时估计误差：(a)估计结果；(b)瞬时估计误差

3.3 空间点数的影响

在前述数值试验中，RSTCM 利用 4 个空间点 d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 对应的真实温度响应准确地估计了另外 2 个空间点 c_1 和 c_2 的温度响应。本部分通过改变空间点数目，建立不同的 RSTCM，讨论空间点数对 RSTCM 的影响。为此，建立了两个 RSTCM，记为 Correlation I 和 Correlation II，具体为：Correlation I. 空间点 c_1 、 c_2 与空间点 d_1 、 d_2 、 d_3 之间的 RSTCM；Correlation II. 空间点 c_1 、 c_2 与空间点 d_2 、 d_3 之间的 RSTCM。采用空间点 d_1 、 d_2 、和 d_3 的真实温度响应，分别根据 Correlation I 和 Correlation II 估计空间点 d_1 和 d_2 的温度响应。

数值试验过程中，热源形式为 Case 1，并取关联时域和正则化参数分别为 $R=30$ 和 $\gamma=1\times 10^{-18}$ 。

Correlation I 和 Correlation II 下空间点 d_1 和 d_2 处温度响应的估计结果如图 4。Correlation I 和 Correlation II 下空间点 d_1 和 d_2 处温度响应的估计结果均与真实温度响应吻合。可见，RSTCM 能够描述传热体系空间点不同的关联方式。

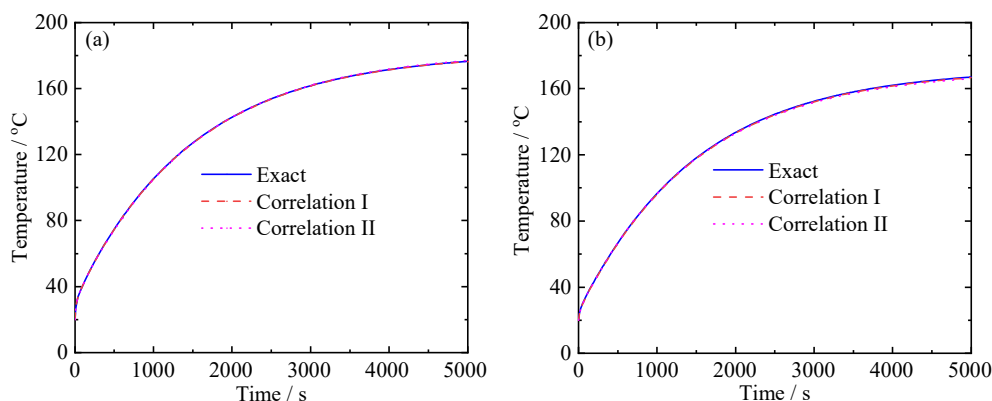


图 4 Correlation I 和 Correlation II 下空间点 d_1 和 d_2 处温度响应的估计结果. (a) d_1 ; (b) d_2

4 结 论

以传热过程时空映射关系的外部描述为基础，建立了温度的响应时空关联模型 (response spatiotemporal correlation model, RSTCM)，从理论上定量地揭示了传热体系空间点温度响应存在确定的时空关联机制，且该机制与内、外热源等体系输入无关。

RSTCM 描述了体系空间点温度响应在时间和空间上的直接联系。对于未知热源传热体系的温度场重构研究，该模型提供了有力的支撑。

通过数值试验，讨论了传热体系热源形式及空间点数对 RSTCM 的影响，反映了该模型的合理性。

参考文献

- [1] Tian N, Fang H, Wang Y. 3-D Temperature Field Reconstruction for a Lithium-Ion Battery Pack: A Distributed Kalman Filtering Approach. IEEE Transactions on Control Systems Technology, 2019, 27(2): 847-854.
- [2] 范文杰, 徐广昊, 于泊宁, 等. 基于电化学阻抗谱的锂离子电池内部温度在线估计方法研究. 中国

电机工程学报. 2021, 41(09): 3283-3293.

- [3] Behnaz Gheflati, Nadia Naghavi. Computational Study of Nanoparticle Assisted Hyperthermia in Tumors Embedded with Large Blood Vessels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 151: 119415.
- [4] 丁安心, 李书欣, 倪爱清, 等. 热固性树脂基复合材料固化变形和残余应力数值模拟研究综述. *复合材料学报*, 2017, 34(03): 471—485.
- [5] Wen S, Qi H, Niu Z, Wei L, Ren Y. Efficient and Robust Prediction of Internal Temperature Distribution and Boundary Heat Flux in Participating Media by using the Kalman Smoothing Technique. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 147: 118851.
- [6] Krane P, Cuadrado D, Lozano F, et al. A. Marconnet, Sensitivity Coefficient-Based Inverse Heat Conduction Method for Identifying Hot Spots in Electronics Packages: A Comparison of Grid-Refinement Methods. *Journal of Electronic Packaging*, 2022, 144(1): 011008.
- [7] Lv C, Wang G, Chen H. Inverse Determination of Thermal Boundary Condition and Temperature Distribution of Workpiece During Drilling Process. *Measurement*, 2021, 171: 108822.
- [8] Lv C, Wang G, Chen H. Estimation of Time-dependent Thermal Boundary Conditions and Online Reconstruction of Transient Temperature Field for Boiler Membrane Water Wall. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 147: 118955.
- [9] Sun S, Ji Y, Chang Z, et al. Application of Stochastic Particle Swarm Optimization Algorithm for Noninvasive Determination of Temperature-Dependent Thermal Properties of Biological Tissue. *Heat Transf Res*, 2022, 53(11): 45-60.
- [10] 张立广, 屈惠明. 红外无损探测中多宗量多热源反演问题的研究. *物理学报*, 2015, 64(10):108104.
- [11] Xie Y, Li W, Hu X, et al. An Enhanced Online Temperature Estimation for Lithium-Ion Batteries. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 2020, 6(2): 375-390.
- [12] Xiao T, Li X. Eigenspectrum-based Extended Luenberger Observers for a Class of Distributed Parameter Systems. *Journal of Process Control*, 2020, 96: 15-22.
- [13] Tian N, Fang H, Wang Y. 3-D Temperature Field Reconstruction for a Lithium-Ion Battery Pack: A Distributed Kalman Filtering Approach. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 2019, 27(2): 847-854.
- [14] Sun L, Jin Y, You F. Active Disturbance Rejection Temperature Control of Open-cathode Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Applied Energy*, 2020, 261: 114381.
- [15] Chen Z, Wang G, Chen H, et al. Direct Estimation of Transient Temperature Field of Heat Transfer System based on Mapping Characteristics Fuzzy Clustering. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 190: 122787.
- [16] Camacho E, Bordons C. *Model Predictive Control*, Springer-Verlag, London, 2007.

聚乙烯醇基柔性复合导热膜的制备及研究

陈燕杰, 马清怡, 董华蕊, 陈立飞*, 赵雪玲¹

(上海第二工业大学, 上海 200120)

(Tel: +86 021 50214461, Email: lfchen@sspu.edu.cn)

摘要: 本研究以聚乙烯醇(PVA)为基体, 使用一种快速无污染的方法制备了含银纳米粒子(Ag NPs)修饰氮化铝(AlN)导热填料(Ag/AlN)的柔性复合导热膜。结果表明, Ag/AlN与PVA的良好相容性对PVA复合薄膜的热导率、热稳定性、抗穿刺和抗拉伸性能起到了良好的作用。当Ag NPs的负载量为10 mol%, 复合薄膜的导热系数达到 $0.771 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 同比提高101.3%。此外, 复合导热膜抗穿刺强度可达143.4 N, 抗拉伸强度达85.52 Mpa。所制备的复合导热薄膜可广泛应用于电子器件热界面管理。

关键词: 复合导热薄膜; 银纳米粒子; 氮化铝; 协同效应; 导热系数

0 前言

聚合物具有良好的绝缘性能、化学稳定性和柔韧性, 且成本低廉且易于加工, 因此在电子电气工业中得到广泛应用^[1,2]。然而, 由于高分子材料的导热性能较差, 单独使用高分子材料难以满足电子电气器件对传热和散热的高要求。在聚合物基材中加入的导热填料可以提高材料的导热性。金属填料具有优良的导热性, 少量的金属填料能使聚合物保持一定的绝缘性, 而大量的金属填料则会导致绝缘性能的下降。陶瓷填料具有较高的导热性和优良的绝缘性, 但陶瓷填料在聚合物基材中的分散性较差^[3]。当导热填料的用量过高时, 复合物粘度会增加, 加剧填料与基板之间的界面热阻^[4]。

越来越多的研究发现, 利用金属填料和非金属填料的协同作用可以进一步提高复合薄膜的导热性能^[5]。如果仅将两种导热填料简单混合, 很可能会导致金属颗粒沉积的问题, 在非金属导热填料表面负载金属颗粒可以避免这个问题。目前, 许多陶瓷基复合填料的研究都是采用化学沉积的方法将银纳米粒子(Ag NPs)负载在导热填料表面, 以提高复合材料的导热性能。Yang等^[6]通过化学沉积法在氧化铝(Al_2O_3)表面沉积Ag NPs, 制备了氧化铝-聚多巴胺/天然橡胶化合物。天然橡胶化合物的面外导热系数增加到 $0.20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 比纯天然橡胶($0.10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)高两倍。Chen等^[7]将Ag NPs化学沉积的氮化硼(BN)添加到邻苯二甲腈树脂中, 制备的复合材料的导热系数比不含金属颗粒的复合材料高3.33倍。Zhao等^[8]采用真空辅助过滤法制备了Ag NPs沉积氮化硼/芳纶纳米纤维(BN@TA@Ag/ANF)复合薄膜, 当导热填料为40 wt%时, 其面内热导率高达 $12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。这些研究结果为提高聚合物基复合薄膜在电子器件中的散热性能提供了有效的策略, 为未来高导热材料的设计和制备铺平道路, 然而, 这些方法较为繁琐, 不利于后续的大规模生产。

Lin等^[9]通过将醋酸银(CH_3COOAg)与碳纳米管(CNT)直接混合, 然后在惰性气体中加热, 成功制备了Ag NPs-CNT。无需任何还原剂即可大量制备金属纳米粒子修饰的导热填料的“混合加热”方法快速、简单、无污染。并且研究表明, 该方法可以扩展到在不同的基材表面沉积其他金属或金属氧化物。目前还没有关于通过混合-加热法在陶瓷填料表面负载金属纳米粒子的研究报道。该方法可用于制备银纳米粒子修饰陶瓷填料, 作为导

¹ 基金项目: 上海市科委扬帆计划(17YF1406600); 上海市教委晨光计划(18CG68)

热填料有助于提高复合薄膜的导热性能。使用这种复合薄膜可实现电子设备更有效的传热和散热，在电子器件中具有广阔的应用前景。

氮化铝（AlN）陶瓷材料具有优异的导热性能（ $120 \sim 380 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）、绝缘性能好、价格低廉，被广泛用作导热填料^[10]。本文采用醋酸银（ CH_3COOAg ）和氮化铝（AlN），采用上述混合加热法制备银/氮化铝（Ag/AlN）导热填料。并以聚乙烯醇（PVA）为基材制备复合导热薄膜。实验证实了以 Ag NPs 修饰的 AlN 作为导热填料可以提高 PVA 复合薄膜的热导率、热稳定性和抗穿刺能力。为电子器件散热提供了一种新的实验思路。

1 实验过程

1.1 实验材料

氮化铝（AlN），粒径： $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ，AR 纯，99.9%；乙酸银（ CH_3COOAg ）AR 纯，99.9%；聚乙烯醇（PVA），AR 纯，以上材料均购自上海阿达玛斯试剂有限公司，去离子水（ H_2O ），I 级，实验室自制。

1.2 Ag NPs 修饰 AlN 的复合导热填料的制备

取一定量的 AlN 和 CH_3COOAg 放入球磨罐中，在球磨机中以 400 rpm 球磨 20 min，达到充分混合均匀的目的。将混合物在管式炉中高温加热。加热温度设定为 400°C ，持续保温 2 h。通过改变 CH_3COOAg 的用量，得到不同 Ag NPs 含量的 Ag/AlN 复合材料，根据 CH_3COOAg 的含量，将样品分别命名为 5 mol% Ag/AlN、10 mol% Ag/AlN 和 20 mol% Ag/AlN。

1.3 聚乙烯醇（PVA）复合导热薄膜的制备

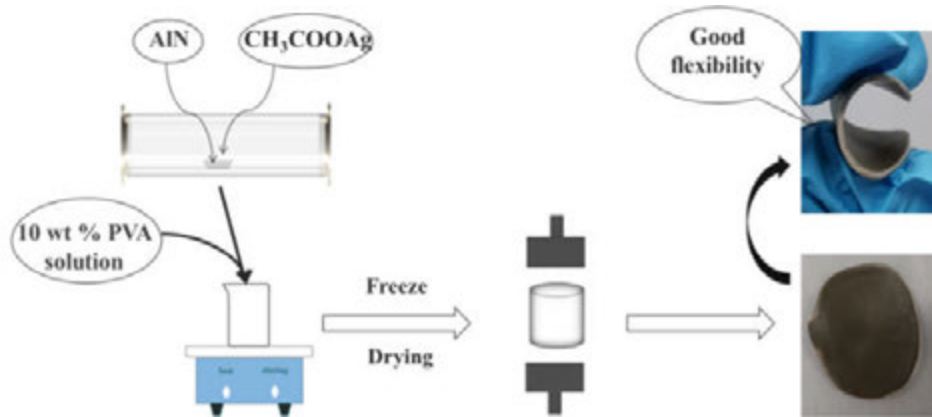


图 1 添加 Ag/AlN 复合导热填料的 PVA 复合导热薄膜的制备

Fig. 1 Preparation of PVA Composite thermal conductive film with Ag/AlN as thermal filler

图 1 显示了具有 Ag/AlN 导热填料的 PVA 复合导热薄膜的制备过程。首先，配制 10 wt% 的 PVA 水溶液。其次，按照导热填料与 PVA 的质量比(1:10)，将一定量的导热填料与 PVA 混合加热 3 h，然后冷冻干燥 36 h。最后在 25 Mpa、 80°C 下热压 10 min 制得 PVA 复合导热薄膜，根据不同含量的导热填料，样品分别命名为 PVA、PVA+AlN、PVA+5 mol% Ag/AlN、PVA+10 mol% Ag/AlN、PVA+20 mol% Ag/AlN。

1.4 实验表征

扫描电子显微镜（SEM）用于表征热填料样品的形貌。通过能谱仪（EDS）分析样品的表面元素分布。通过 X 射线光电子能谱（XPS）获得样品的化学成分。通过 X 射线衍射（XRD）进一步分析样品的相组成和晶体结构。使用色散拉曼光谱仪（RS）进行拉曼光谱研究样品的应力变化，激发源选择为 532 nm。通过紫外-可见分光光度计（UV-Vis-NIR）测量导热填料样品的紫外吸收。聚乙烯醇复合薄膜的热导率（ $K, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）可由下式计算，

$$K = \frac{1}{A} \times \frac{t}{R}$$

其中 R ($\text{W}\cdot\text{K}^{-1}$) 为热导率测试仪(LW-9389)采用稳态热流法测得的热阻值。 T (mm) 为试样的平均厚度, A (mm^2) 为传热面积。用于热导检测的样品为直径 3.5 cm、厚度约 0.75 ± 0.05 mm 的圆形薄膜。对于同一复合材料, 测试了三层薄膜, 并采用平均导热系数。采用 TGA-DTA (德国 Trisch 公司) 研究了导热复合薄膜在氮气中的热分解过程, 分析了导热复合薄膜的热稳定性。设置升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温范围为 $25\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通过自动拉力试验机测试样品的穿刺强度。穿刺针由不锈钢制成, 直径为 1.0 mm, 针头为半球形, 半径为 0.5 mm。穿刺试验的速度设定为 100 mm/min。起始距离为 450 mm, 样品尺寸大于 20 mm。测试抗拉强度时, 需要将试样剪成长条状, 然后, 测量样品的实际宽度、厚度和距离。在标准距离内的三个点测量宽度和厚度, 取平均值。拉伸试验的速度设定为 10 mm/min。穿刺和拉伸试验按照 GB/T10004-2008 实验标准进行。

2 结果与讨论

2.1 Ag/AlN 导热复合填料的表征与分析

当温度高于分解温度时, 金属醋酸盐可以完全分解成金属纳米粒子^[11]。将 AlN 和 CH_3COOAg 直接混合加热制备 Ag/AlN 导热复合填料。在图 2a 中观察到 AlN 颗粒略呈球形。复合材料的放大图像清楚地显示了 AlN 表面上负载有 Ag NPs。表面的 Ag NPs 大部分在 11 nm 左右, 还有一些更小的颗粒 (图 2a₁)。EDS 用于图 2a₁ 所示区域的元素分析。图 2b 是包含所有元素 (Al、N 和 Ag) 的 EDS 能谱, 表明 Ag NPs 成功沉积在 AlN 表面。图 2c-e 分别是 Ag、N、Al 的元素分布图, 进一步说明 Ag NPs 均匀地修饰到 AlN 的表面。

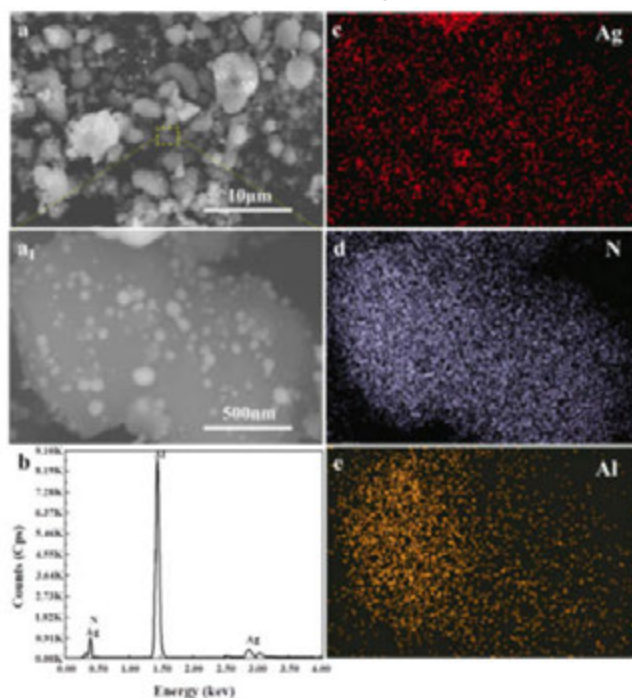


图 2 (a)和(a₁) 5 mol% Ag/AlN 的 SEM 图; (b) (a₁)的 EDS 能谱图; (c)、(d)和(e) 5 mol% Ag/AlN 的元素分布图

Fig. 2 (a) and (a₁) SEM images of 5 mol% Ag/AlN; (b) EDS energy spectra of (a₁); (c), (d) and (e) EDS elemental mapping of 5 mol% Ag/AlN

图 3 清楚地显示了分别为 10 mol% Ag/AlN 和 20 mol% Ag/AlN 的不同放大率的 SEM 图像。可以看出, AlN 颗粒呈略带球形的形状。从图 3a₁ 和 3b₁ 可以清楚地发现, 装饰量越大, AlN 表面的 Ag NPs 的尺寸越大。10 mol% 的 Ag/AlN 和 20 mol% 的 Ag/AlN 的 Ag NPs 的最大尺寸分别达到约 100 nm 和 200 nm。如图 3b₁ 和 3b₂ 所示, 20 mol% Ag/AlN 的 Ag 纳米颗

粒出现了结块。也许这是因为 CH_3COOAg 在 AlN 表面没有很好地分散，或者在 Ag NPs 形成之初，由于其敏感性和高比表面积，纳米粒子相互吸引。图 3b₃ 显示， Ag/AlN 略有结块。

对 5 mol% Ag/AlN 进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析，在光谱中可以检测到 Ag 、 Al 、 N 、 O 和游离 C 元素 (图 4a)。如图 4a₁ 所示， Ag 3d 5/2 和 3d 3/2 的峰分别位于 368.1 eV 和 374.1 eV。两个峰之间的结合能差为 6 eV，这进一步表明 AlN 表面的 Ag NPs 以零价态存在，并且 Ag NPs 成功沉积在 AlN 表面^[12]。在 Al 的光谱图中， Al-N 的 2p 峰出现在 74.6 eV (图 4a₂)。而 Al-O 的峰出现在图中的 75.9 eV 处，因为 AlN 在室温下很容易转变为非晶 Al_2O_3 结构。 Al_2O_3 的用量很少，这也有助于提高导热性。

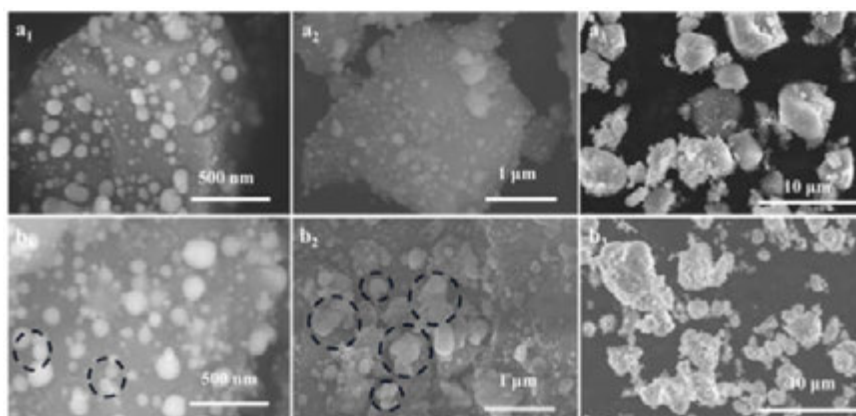


图 3 10 mol% Ag/AlN (a₁, a₂, a₃) 和 20 mol% Ag/AlN (b₁, b₂, b₃) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of 10 mol% Ag/AlN (a₁, a₂, a₃) and 20 mol% Ag/AlN (b₁, b₂, b₃)

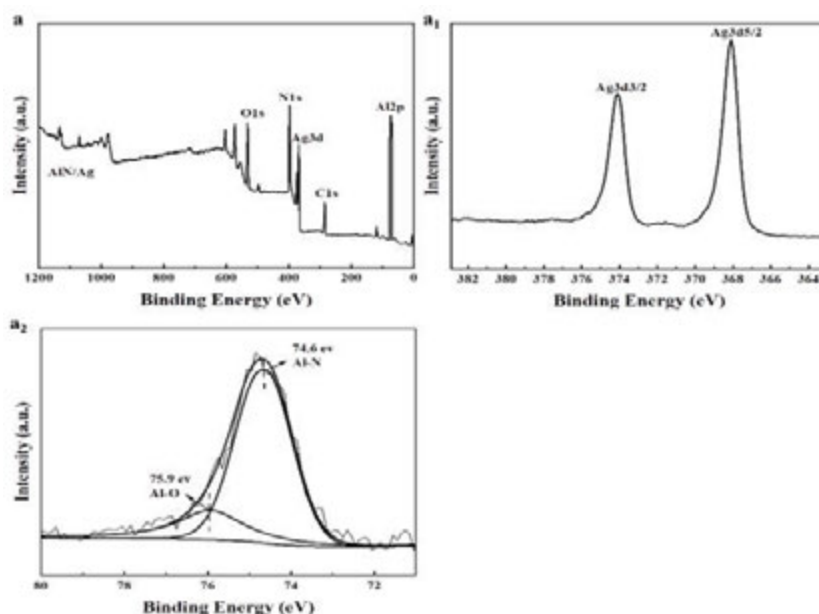


图 4 (a) Ag/AlN 样品的 XPS 光谱图; (a₁) Ag/AlN 样品的 Al 2p 和 (a₂) Ag 3d 高分辨 XPS 光谱图

Fig. 4 (a) XPS spectra of Ag/AlN samples; (a₁) Al 2p and (a₂) Ag 3d high-resolution XPS spectra of Ag/AlN samples

如图 5a 所示， Ag/AlN 的 XRD 图显示银的特征光谱在 38.14° 、 44.35° 、 64.51° 和 77.47° 附近，对应于 (111)、(200)、(220) 和 Ag 的 (311) 晶面。 AlN 的 (101) 晶面对应的衍射峰也出现在 38.14° 附近。在该位置随着 Ag NPs 沉积的增加， Ag NPs 的衍射峰逐渐增大，并且越来越明显。这也表明 AlN 表面 Ag NPs 的含量增加了。相对地， AlN 的衍射峰逐渐减弱。为了清楚地显示 38.14° 附近的衍射峰被放大并显示在图 5a₁ 中。 AlN 的衍射峰由左侧虚线圈出，与纯 AlN 相比，峰略有偏移。原因是从 Jade 软件的计算结果表明，随着 Ag NPs 的

沉积,对峰位影响较大的参数略有变化。这些参数包括 AlN 的晶格常数和微观应力。AlN 微观应力的变化也可以从拉曼光谱的测试中得到证实。在图 5a₁ 中,Ag 的衍射峰被右侧虚线圈出,并且峰强度明显增加。Jade 软件显示 Ag 衍射峰的半峰全宽(FWHM)增加。FWHM 的变化与 Ag NPs 的尺寸有关。Jade 软件计算的结果表明,Ag NPs 的尺寸有所增加,这可以通过 UV-Vis-NIR 光谱得到证实。

图 5b 显示了 AlN 和 5 mol% Ag/AlN 产生的拉曼(RS)光谱,激发波长为 532 nm。固体中的拉曼效应源于晶格振动(光学声子)对光的非弹性散射。根据 Γ 点的因子群分析,在布里渊区中心,纤锌矿结构的声学声子可还原为一个 A1、一个 E1、两个 E2 和两个 B 声子模式。在这些模式中,A1 模式是极性模式,由于长程宏观电场,分为传播平行纵向(LO)和传播垂直横向(TO)分量,即 A1(LO)和 A1(TO)^[13]。根据文献^[14],AlN 拉曼光谱中 614cm^{-1} 和 658cm^{-1} 频率的散射峰分别属于 A1(TO)和 E2 模式。E2 代表两种 E2 模式之一。然而,在 5 mol% Ag/AlN 的 RS 光谱中,两种光学振动模式分别出现在 1370.5cm^{-1} 和 1597cm^{-1} 处,表明两个散射峰的频率向高波数方向移动。并且表明与 AlN 相比,Ag/AlN 的半峰宽明显增加。基于 E2 散射峰的变化可以反映晶体缺陷和内应力^[15],散射峰位置发生位移的原因是用 Ag NPs 改性后,AlN 晶体的内应力增加。上述 XRD 也证实了负载 Ag NPs 后 AlN 微观应力的变化。随着 Ag NPs 沉积在 AlN 表面,Ag NPs 与 AlN 之间存在压应力,这表明 AlN 晶体中的压应力发生了变化。由于 AlN 具有耐高温、热稳定性好的特点,压应力的变化不会破坏其自身的六方纤维晶体结构。

在图 5c 中,紫外/可见/近红外光谱显示了 Ag NPs 的等离子体激元带^[16]。研究发现,随着 Ag NPs 负载量的增加,银等离子体带从 395 nm 移动到 405 nm,这与 Ag NPs 尺寸的增加是一致的,进一步证实了 AlN 表面 Ag NPs 的尺寸随着 Ag 纳米粒子负载量的增加而增大。

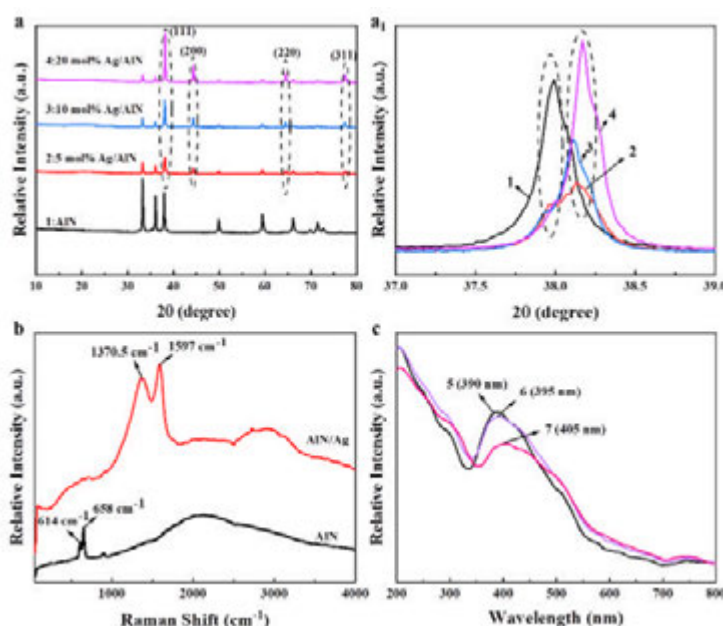


图 5 (a) Ag/AlN 的 XRD 光谱图, (a₁) 是 (a) 中局部放大后的 XRD 衍射谱图; (b) AlN 和 Ag/AlN 的 RS 光谱图; (c) 5 mol% Ag/AlN (线段 5)、10 mol% Ag/AlN (线段 6) 和 20 mol% Ag/AlN (线段 7) 的 UV-Vis-NIR 光谱图

Fig. 5 (a) XRD patterns and (a₁) locally amplified XRD diffraction pattern of Ag/AlN; (b) Raman spectra of AlN and Ag/AlN; (c) UV/vis/NIR spectra of 5 mol%Ag/AlN (line 5), 10 mol%Ag/AlN (line 6), and 20 mol%Ag/AlN (line 7)

2.2 PVA 复合导热薄膜的 SEM 表征分析

图 6 是不同 PVA 复合导热薄膜的表面形貌图, 可以看到, 图中白色部分为导热填料。相较于 AlN 填充的 PVA 复合导热薄膜, Ag/AlN 填充的 PVA 复合导热薄膜表面上白色的部分明显减少。说明 Ag NPs 的加入改善了导热填料和基材之间的相容性, 使得导热填料在基材中能够均匀分散。当 Ag NPs 负载量达到 20 mol% 的时候 (如图 6d), 复合导热薄膜的表面出现裂纹。在前面导热填料的分析中可知, 导热填料表面的金属纳米粒子会发生聚集, 且随着金属纳米粒子的负载量增加, AlN 复合导热填料之间的团聚现象越严重。当金属负载量超过一定量时导热填料在基材中的分布起到负面作用, 导致团聚过大, 应力过大, 导热膜表面出现裂痕。

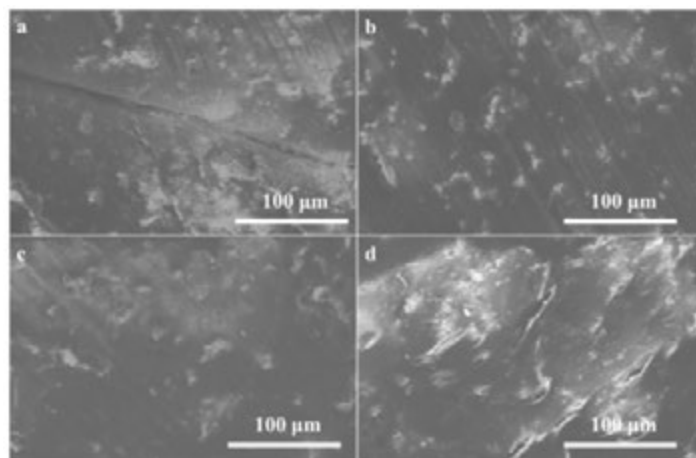


图 6 (a) PVA+AlN; (b) PVA+5 mol% Ag/AlN; (c) PVA+10 mol% Ag/AlN; (d) PVA+20 mol% Ag/AlN 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of (a)PVA+AlN; (b)PVA+5 mol% Ag/AlN; (c)PVA+5 mol% Ag/AlN; (d) PVA+5 mol% Ag/AlN

2.3 Ag NPs 负载量对 PVA 复合导热薄膜的机械性能的影响

采用自动拉伸试验机对 PVA 复合导热薄膜进行了抗穿刺强度以及抗拉强度实验, 如图 7 所示。图 7a 和 7b 中的数字序号从小到依次是 PVA、PVA+AlN、PVA+5 mol% Ag/AlN、PVA+10 mol% Ag/AlN、PVA+20 mol% Ag/AlN。穿刺强度是指在穿刺试验中完全刺穿复合导热薄膜所需要的力。由于 AlN 本身具有良好的力学性能, 在 PVA 中加入 AlN 可以起到增韧效果^[17]。从图 7a 可以看出, PVA 复合导热薄膜所需要的穿刺力大于纯 PVA 薄膜所需要的穿刺力, 并且随着 Ag NPs 含量的增加而提高。当导热填料为 10 mol% Ag/AlN 时, 导热填料与基材的相容性增强, 穿刺所需要的力达到最大值 143.4 N, 这意味着 10 mol% Ag/AlN 的 PVA 复合导热薄膜具有较强的抗穿刺能力, 不易破裂。当 Ag/AlN 用量为 20 mol% 时, 穿刺强度降低。结果表明, 添加 20 mol% Ag/AlN 的复合膜抗穿刺性能较差。原因在于 Ag NPs 的团聚对复合导热薄膜的机械性能也会产生影响。导热填料的团聚会使应力集中在填料周围, 加速了 PVA 复合导热薄膜中裂纹的产生和扩展, 这在前文关于 PVA 复合导热薄膜的 SEM 图 (图 6) 中也有提到, 从而导致抗穿刺性能变差。以上说明导热填料在基体中分散良好, 可提高复合导热膜的抗穿刺性能。从图 7b 中发现, 随着金属粒子负载量的增大, 复合导热膜的拉伸强度变大, 而伸长率变小, 20 mol% Ag/AlN 的 PVA 复合导热薄膜的拉伸强度达到最大 (85.52 Mpa), 伸长率则最小 (13%), 说明 Ag NPs 的增加, PVA 复合导热膜的刚性变大, 柔韧性变差。通过穿刺强度以及抗拉强度实验可以得到, 10 mol% Ag/AlN 的 PVA 复合导热膜的抗穿刺能力良好, 具有一定的柔韧性, 力学性能相对较好。

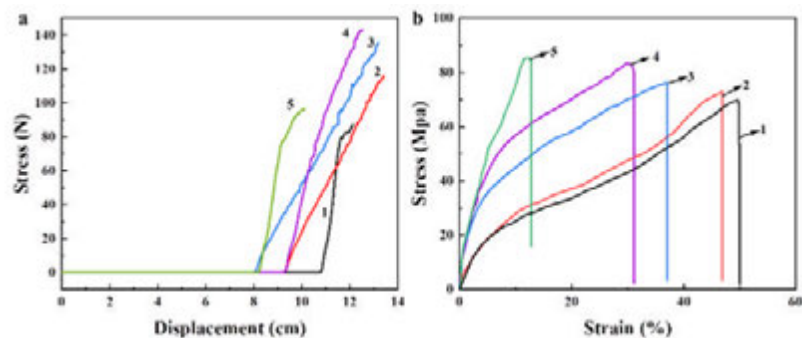


图 7 PVA 复合导热薄膜的 (a) 穿刺强度曲线; (b) 抗拉强度曲线; 其中 (1) 为 PVA, (2) 为 PVA+AlN, (3) 为 PVA+5 mol% Ag/AlN, (4) 为 PVA+10 mol% Ag/AlN, (5) 为 PVA+20 mol% Ag/AlN

Fig. 7 (a) Puncture strength and (b) tensile strength of (1) PVA, (2) PVA+AlN, (3) PVA+5 mol% Ag/AlN, (4) PVA+10 mol% Ag/AlN, (5) PVA+20 mol% Ag/AlN

2.4 Ag NPs 负载量对 PVA 复合导热薄膜的热稳定性能的影响

图 8a 和 8b 分别为 PVA 复合导热薄膜的 DTG 和 TGA 曲线。由图 8a 的 DTG 曲线可知, 主要分解阶段出现在 250~380 °C 之间 (图 8a₁)。此过程中, 薄膜的热分解主要受 PVA 本身的影响。羟基脱水发生在 PVA 分子链内部。PVA 链中羟基与氢发生消除反应, 消除水等小分子^[18]。在此过程中相应的失重率低于 63.92% (图 8b)。可以看出, 当失重率低于 27.9% 时, 导热薄膜的热分解完全受 PVA 本身的影响。不同复合导热膜的分解温度基本相同。当质量损失在 53.05~63.92% 之间时, Ag NPs 和 AlN 起主要作用。从图 8a₁ 也可以看出, Ag/AlN 填充复合膜的最大分解速率小于添加 AlN 的复合膜和纯 PVA 导热膜的最大分解速率。结果说明, Ag/AlN 复合膜具有较好的热稳定性, 这归因于 Ag/AlN 导热填料与 PVA 基材具有良好的相容性和相互作用。导热填料能够很好地分散在 PVA 基体中, 阻碍聚合物进一步热分解。从而降低了热分解速率, 提高了热稳定性。第二分解阶段为 380~500 °C, 主要与主链自由基的断裂有关^[18]。在失重率相同的情况下, 随着 Ag/AlN 导热填料含量的增加 (从 0 增加到 10 mol%), 复合导热膜的热分解温度逐渐升高。在 500 °C 时复合膜的热分解完全完成, Ag/AlN 复合膜的最终失重率显著降低。热分解温度和最终失重的变化主要是由于 AlN 本身具有良好的热稳定性和银的热导率较高。

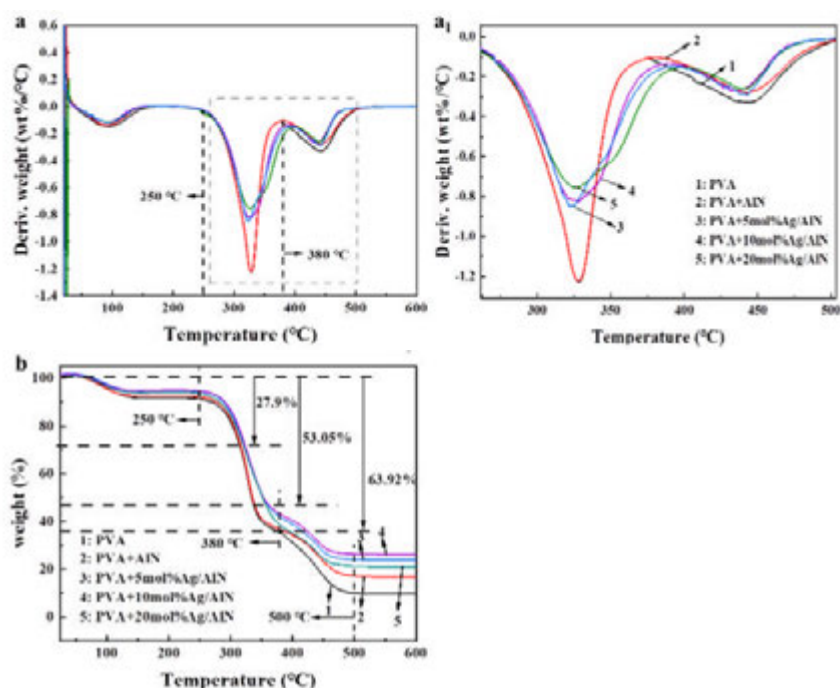


图 8 不同导热膜的 (a) DTG 曲线; (a₁) 是 (a) 中标出部分的放大图; (b) TGA 曲线

Fig. 8 (a) DTG curves; (a₁) the enlarged image of the framed part of (a); (b) TGA curves of the samples

2.5 Ag NPs 负载量对 PVA 复合导热薄膜导热性能的影响

对 PVA 复合导热膜的热导率进行测试, 结果如图 9a 所示。当导热填料含量在 10 wt% 时, 添加 PVA+10 mol% Ag/AlN 的复合导热膜的导热系数最大, 达到 $0.771 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 比纯 PVA 膜 ($0.383 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 提高约 101.3%, 比 AlN 填充的 PVA 复合膜 ($0.57 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 提高约 35.3%。AlN 和 Ag 的高导热特性有助于增强 PVA 复合材料的导热性能。Ag NPs 均匀地沉积在 AlN 表面, 在 AlN 和 PVA 链之间起桥梁作用。Ag 纳米颗粒促进了导热填料在 PVA 中的分散, 为声子传输路径搭建了桥梁, 减少了导热填料与基体之间的界面声子散射。当沉积的 Ag NPs 数量从 5 mol% 增加到 10 mol%, 纳米颗粒尺寸增大, 减小了界面处的声阻抗失配作用, 促进了基质内部有效导热网络的形成, 提高了界面之间的声子传递。当 Ag NPs 的负载量增加到 20 mol% 时, 导热填料自身团聚现象明显不能很好地分散在 PVA 基材中, 导致导热填料和 PVA 基材之间的界面热阻增大, 使得复合膜的导热系数下降到 $0.693 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。在 PVA 复合导热薄膜的一侧设置热源, 每隔 15 秒用热电偶记录另一侧的温度。温度结果如图 9b 所示。可以看出, 填充导热填料的复合导热膜的表面温度 (被记录的一侧) 明显升高。当 Ag/AlN 含量为 10 mol% 时, 复合导热膜表面温度最高。温度变化趋势与复合薄膜导热系数变化趋势相对应。

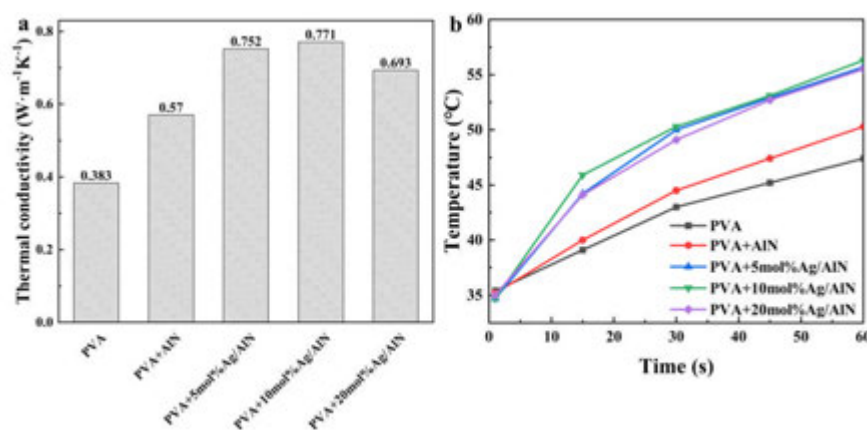


图 9 (a) PVA 复合导热薄膜的热导率; (b) PVA 复合导热薄膜远离热源一侧的温度随时间的变化

Fig. 9 (a) Thermal conductivity of PVA, PVA+AlN, PVA+5 mol%Ag/AlN, PVA+10 mol%Ag/AlN, PVA+20 mol%Ag/AlN; (b) The time-dependent temperatures of the cold side of composite films

2.6 PVA 复合导热薄膜的热管理应用

使用如图 10a 所示的装置进行薄膜的应用试验。将导热薄膜放置在与万用表相连的热电器件上方, 并将石蜡等储热材料封装在底部平整的容器内。待石蜡在 80°C 的温度下加热至完全液态化, 然后迅速将装满石蜡的容器放在导热膜上, 并实时记录下万用表上出现的电压。注意在每次加热石蜡之前, 它需要完全凝固, 温度降至室温 (20°C)。以相同的导热膜为基底, 重复上述步骤三次, 并取其平均电压。从图 10b 可以看出, 随着复合导热膜成分的变化, 输出电压的变化趋势与复合导热膜热导率的变化趋势相对应。导热系数高的复合导热膜能够快速传热, 在相同的时间内能将更多的热量传递给热电器件以输出更高的电压。因此, 以 10 mol% Ag/AlN 作为热填料时, 复合薄膜的导热系数最高, 热电子器件的输出电压也最大。所制备的复合薄膜可作为热界面材料, 为电子器件进行热管理。

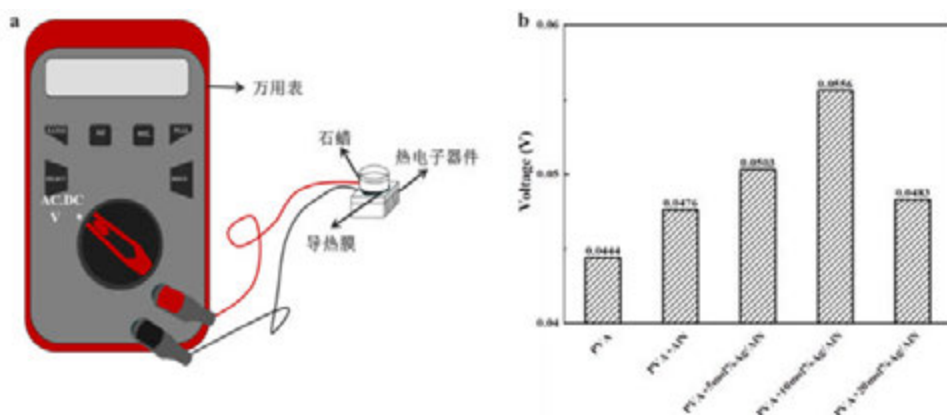


图 10 (a) PVA 复合导热薄膜的应用试验示意图; (b) 不同 PVA 复合导热薄膜作为衬底获得的电压

Fig. 10 (a) Schematic about application tests of PVA composite films; (b) Voltages obtained by using different PVA composite thermally conductive film

3 结论

Ag NPs 修饰的 AlN 采用快速无污染的方法制备, 其中将 CH_3COOAg 和 AlN 混合并加热至 CH_3COOAg 的分解温度。当 Ag/AlN 作为导热填料时, Ag NPs 在 AlN 表面的良好分散以及 Ag NPs 与 AlN 之间的协同作用提高了 PVA 复合导热薄膜的导热性、热稳定性和抗穿刺性。与纯 PVA 薄膜 ($0.383 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 和 PVA 复合膜 ($0.57 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。所制备的复合薄膜可作为热界面材料, 将热量从储能器快速传递到需热侧。添加 10 mol% Ag/AlN 的 PVA 复合膜的分解温度和最终残留质量最高, 表明其热稳定性优于其他复合薄膜。此外, 适量的 Ag NPs 沉积在 AlN 表面, 提高了复合导热膜的抗穿刺能力。10 mol% Ag/AlN 复合导热膜的抗穿刺强度达到最大值 143.4 N, 拉伸强度达到 85.52 Mpa。添加 10 mol% Ag/AlN 复合导热膜的刚性有所提高, 同时保持较好的柔韧性。

参考文献

- [1] Hsissou R, Seghiri R, Benzekri Z, et al. Polymer composite materials: A comprehensive review[J]. Composite structures, 2021, 262: 113640.
- [2] 王君, 刘锦辉, 范德松. 高温还原氧化石墨烯膜及其导热性能[J]. 工程热物理学报, 2020, 41(01): 180-185. WANG Jun, LIU Jinhui, FAN Desong. High temperature reduction graphene oxide film and its thermal conductivity[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, 41(01): 180-185.
- [3] Dalle Vacche S, Michaud V, Damjanovic D, et al. Improved mechanical dispersion or use of coupling agents? Advantages and disadvantages for the properties of fluoropolymer/ceramic composites[J]. Polymer. 2018, 154: 8-16.
- [4] 王瑾玉, 张永海, 魏进家. 功率器件热界面材料研究进展[J]. 工程热物理学报, 2022, 43(10): 12. WANVG Jinyu, ZHANG Yonghai, WEI Jinjia. Research progress of thermal interface materials for power devices[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43(10): 12.
- [5] Wu W, Liu H, Wang Z, et al. Formation of thermal conductive network in boron nitride/polyvinyl alcohol by ice-templated self-assembly[J]. Ceramics International, 2021, 47(23): 33926-33929.
- [6] Lee W, Kim J. Highly thermal conductive and electrical insulating epoxy composites with a three-dimensional filler network by sintering silver nanowires on aluminum nitride surface[J]. Polymers, 2021, 13(5): 694.
- [7] Yang D, Ni Y, Liang Y, et al. Improved thermal conductivity and electromechanical properties of natural rubber by constructing Al_2O_3 -PDA-Ag hybrid nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2019, 180: 86-93.

- [8] Chen X, Qu X, Chen J, et al. Effect of highly thermally conductive Ag@BN on the thermal and mechanical properties of phthalonitrile resins[J]. *High Performance Polymers*, 2022, 34(3): 273-281.
- [9] Zhao L, Liao C, Liu Y, et al. A combination of aramid nanofiber and silver nanoparticle decorated boron nitride for the preparation of a composite film with superior thermally conductive performance[J]. *Composite Interfaces*, 2022, 29(4): 447-463.
- [10] Meng X, Yu H, Wang L, et al. Recent Progress on fabrication and performance of polymer composites with high thermal conductivity[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(11): 2100434.
- [11] Lin Y, Watson K A, Fallbach M J, et al. Rapid, solventless, bulk preparation of metal nanoparticle-decorated carbon nanotubes[J]. *ACS nano*, 2009, 3(4): 871-884.
- [12] Agrawal A, Satapathy A. Development of a heat conduction model and investigation on thermal conductivity enhancement of AlN/epoxy composites[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 51: 573-578.
- [13] Lin Y, Baggett D W, Kim J W, et al. Instantaneous formation of metal and metal oxide nanoparticles on carbon nanotubes and graphene via solvent-free microwave heating[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, 3(5): 1652-1664.
- [14] Ji C, Wang Y, Ye Z, et al. Ice-templated MXene/Ag-epoxy nanocomposites as high-performance thermal management materials[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(21): 24298-24307.
- [15] Bergman L, Dutta M, Balkas C, et al. Raman analysis of the E1 and A1 quasi-longitudinal optical and quasi-transverse optical modes in wurtzite AlN[J]. *Journal of applied physics*, 1999, 85(7): 3535-3539.
- [16] Kuball M, Demangeot F, Frandon J, et al. Thermal stability of GaN investigated by Raman scattering[J]. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 1999, 4(S1): 653-658.
- [17] Baek SH, Jeong H, Ryu SS. AlN with high strength and high thermal conductivity based on an MCAS-Y2O3-YSZ multi-additive system[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(3): 898-904.
- [18] Rowe AA, Tajvidi M, Gardner DJ. Thermal stability of cellulose nanomaterials and their composites with polyvinyl alcohol (PVA)[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(3): 1371-1386.

液态金属热物性分子动力学模拟研究

杜海怡, 施娟*, 陈振乾

(东南大学能源与环境学院, 南京, 210096)

(Tel: 15295523767, Email: shi_juan@seu.edu.cn)

摘要: 液态金属是近年来异军突起的新兴功能物质, 对推进热管理技术水平具有巨大潜力。本文以镓基液态金属和镓基液态金属纳米流体为研究对象, 基于分子动力学模拟和实验研究深入探讨了液态金属和液态金属纳米流体的原子热运动及其热导率的变化规律, 系统地分析了体系温度、合金成分以及纳米颗粒对液态金属热性能的影响机理。同时, 结合液态金属流动特性, 提出了优选液态金属参数, 为液态金属在流动换热领域的应用提供理论支撑。

关键词: 液态金属; 纳米流体; 分子动力学; 热导率

0 前言

随着电子器件不断向小型化和集成化发展, 热障问题对器件高性能运行的阻碍作用日益凸显^{[1][5]}。为持续推进电子器件的高性能发展, 研究应对高热流密度电子器件的热管理新材料、新技术、新方法是当下急需解决的关键问题。近年来, 镓及其合金等室温液态金属因其特殊的金属特性和流体特性受到先进热管理领域的越来越广泛关注, 目前已渗透到自然科学和工程技术的诸多领域。金属的导热性能远高于非金属材料, 但缺乏可变形性。而镓基液态金属这类新型功能材料虽为金属, 但其熔点低、沸点高, 在室温至高温环境下均能维持液态, 这有助于其在不同温度工况下实现稳定高效的传热。此外, 镓基液态金属具有优异的热物性, 尤其是其热导率可超过 $16.5 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 是解决高热流密度散热问题的理想流动工质。已有大量研究表明镓基液态金属在流动传热领域具有巨大的散热潜力和广泛的应用价值, 镓基液态金属的应用突破了传统散热方法的性能限制, 为高集成、高功率电子器件的热障问题提供了一种全新的解决方案^{[6]-[8]}。

热导率反映了物质的热传导能力, 是影响材料热传输性质的关键参数。镓基液态金属固有的高热导率比传统冷却工质水高出两个数量级, 这一特性赋予了镓基液态金属流体优异的对流换热能力, 打破了传统冷却技术的能力极限^{[8][11]}。深入探究镓基液态金属热导率的影响因素和影响机理, 有助于更好的扩展其工程应用范围。当前镓基液态金属热导率的相关研究主要基于宏观尺度下的实验测量, 而镓基液态金属的化学特性活跃, 易发生腐蚀现象和氧化反应, 实验中的不可控因素往往会导致研究结果存在一定的偏差^{[12][15]}。此外, 由于镓基液态金属组成成分的多样性, 目前镓基液态金属热物性的研究对象较为分散, 已有文献中镓基液态金属的物性参数尚不统一, 并且对镓基液态金属热导率的变化规律和影响因素尚缺少系统且深入的探究。与实验研究相比, 模拟计算的不可

控因素更少，且更加经济高效，被广泛应用于材料性能研究领域。模拟研究镓基液态金属的热导率对提供系统且准确的物性数据以及深入揭示热导率的影响机理极具重要意义，并且能够为进一步强化液态金属热物性提供重要的理论支持。

分子动力学方法是一种基于牛顿力学的热力学计算方法，在材料物性参数计算中具有较高的准确性和有效性^{[16][21]}，应用分子动力学方法从微观尺度探究材料的物理特性是近年来的一大前沿课题^{[22]-[26]}。尤其是，材料的热传导从本质上归因于微观尺度下粒子的热运动，该尺度下的能量传输机理难以在宏观尺度上进行精确的分析，而分子动力学模拟方法则为微观尺度下热传导机理研究提供了一条有效途径，并已取得了一定的研究进展^{[27]-[31]}。Shabib 等人^[32]利用非平衡分子动力学方法研究了 Cr 的浓度和倾斜晶界对 Fe-Cr 合金热导率的影响。Andriyevsky 等人^[33]则揭示了碳化硅中硅和碳以及氮化镓中镓和氮的振动杂化程度与热导率的关系。Nenuwe 等人^[34]使用非平衡分子动力学方法分别计算了 GaAs (110) /GaAs (100) 和 GaAs/InAs 界面的热导率、热界面电阻和热晶粒电导率。Bosoni 等人^[35]则基于分子动力学方法预测了相变化合物 GeTe 超薄结晶纳米线的热导率。分子动力学方法从热物性的本质出发，有助于深入揭示微观层面的能量传输机理，以及构建宏观热学特性与微观结构的关系，是计算材料热导率和探讨热导率影响机制的有效途径。然而，现有的研究尚未涉及镓基液态金属的热物性，液态金属热物性的变化规律、影响因素及强化机制尚缺少系统且深入的探究。同时，液态金属在微观层面的能量传输机理以及液态金属宏观热学特性与微观结构之间的关联仍有待厘清。

立足于电子元器件高性能发展需求，本文以液态金属和液态金属纳米流体作为研究对象，对液态金属和液态金属纳米流体的原子热运动及其热导率的变化规律和影响机理开展分子动力学模拟和实验研究。建立晶格三维物理模型，基于反向非平衡分子动力学方法计算镓基液态金属和镓基液态金属纳米流体的热导率，并追踪原子在微观尺度下的热运动轨迹，分析体系温度、合金成分以及纳米颗粒对液态金属热性能的影响机制。

1 模拟方法和模型建立

1.1 反向非平衡分子动力学方法

Müller-Plathe^[36]于 1997 年首次提出的反向非平衡分子动力学方法在计算材料的热导率方面得到了广泛的应用。其工作原理是在交换模拟单元中不同区域内原子的速度矢量，以施加热通量并测量相应的温度梯度，从而计算热导率。为了施加热通量和计算温度分布，模型沿热流方向被均匀地划分为 N 个部分。区域 0 被设定为热区，区域 $N/2$ 被设定为冷区。在模拟过程中，将冷区最快原子的速度矢量与热区最慢原子的速度矢量以预定的时间间隔进行速度矢量交换。由于冷区最快的原子比热区最慢的原子具有更多的动能，因此实现了从冷区向热区的能量转移。与此同时，体系会自发将能量从热区域流动到冷区域。最终，当能量交换的能量抵消了热区域和冷区域之间的温度梯度时，体系达到了稳态^[36]。当热原子的质量等于冷原子时，可以由动量交换公式和动量守恒公式得到：

$$v_1' = -v_1 + 2 \frac{m_1 v_1 + m_t v_t}{m_1 + m_t} \quad (1)$$

$$v_t' = -v_t + 2 \frac{m_1 v_1 + m_t v_t}{m_1 + m_t} \quad (2)$$

$$m_l v_l' + m_r v_r' = m_l v_l + m_r v_r \quad (3)$$

其中, v_l 是热区最慢的原子速度, v_r 是冷区最快的原子速度, m_l 是冷原子的质量, m_r 是热原子的质量。原子的动量交换伴随着能量的转化, 热源和冷源沿热流方向交换的总热量 Q 通过对原子的总能量求和得到, 沿着热流方向产生的热通量 J 则通过将总热量 Q 除以模拟时间 Δt 和模型的横向尺寸 A 来获得。根据傅里叶定律, 热导率 k 的表达式为:

$$J = \frac{Q}{A \cdot \Delta t} \quad (4)$$

$$T = \frac{\sum_{i=1}^n m_i v_i^2}{3 n_{\text{atom}} k_B} \quad (5)$$

$$k = - \frac{J}{\frac{dT}{dx}} \quad (6)$$

其中, m_i 和 v_i 是第 i 项原子的质量和速度, n_{atom} 是原子数量, k_B 是玻尔兹曼常数, 取值 1.38×10^{-23} J/K, 负号表示传热是从高温到低温。

1.2 力场和势函数

当基于分子动力学方法计算物性参数时需调用力场, 力场的选择与模拟结果的准确性有着密切的联系。本文的模拟计算基于 UFF 力场开展, 模拟系统内粒子间的相互作用由 Lennard-Jones (LJ) 和 Coulombic 项的组合来描述^[37]:

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (7)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (8)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (9)$$

其中, r_{ij} 、 ε_{ij} 、 ε_0 、 σ_{ij} 、 q_i 和 q_j 分别表示粒子间距、LJ 井深、真空辐射率、有限长度以及 i 和 j 两点上粒子所带的电荷。其中, ε_{ij} 和 σ_{ij} 基于 Lorentz-Berthelot 混合法则求得。

1.3 系综和热浴方法

本文的模拟分别使用了正则系综 (NVT) 和微正则系综 (NVE)。当使用 NVT 系综开展模拟计算时, 需要设置一个恒温器。Berendsen 恒温器方法是将系统与一个恒定的外部热浴耦合, 通过吸收或释放热浴中的能量来调节系统的温度。Berendsen 恒温器方法的算法简单, 并且计算速度快。此外, 当系统远离平衡状态时, 它能使系统尽快从非平衡状态进入稳定状态。因此, 本文采用 Berendsen 恒温器方法来控制系统的温度。

1.4 模型构建和几何优化

本文首先在 Materials Studio 软件中构建了原子百分比为 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}\text{-Cu}$ 和 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}\text{-Cu}$ 的三维模型, 如图 1 所示。 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}\text{-Cu}$ 模型的尺寸为 $42.45 \times 44.34 \times 92.22 \text{ \AA}^3$, 参数为 $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 90^\circ$ 和 $\gamma = 61.397^\circ$ 。 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}\text{-Cu}$ 模型的尺寸为 $43.70 \times 51.07 \times 108.03 \text{ \AA}^3$, 参数为 $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 90^\circ$ 和 $\gamma = 64.666^\circ$ 。铜纳米颗粒的粒径设置为 $10 \text{ \AA}$, 体积分数分别设置为 1%、3%、5%、7% 和 9%。液态金属纳米流体模型中均匀选取 3 个液态金属原子和 3 个铜原子, 以选取原子的模拟平均值代表体系内液态金属原子和铜原子的热运动特性。在模拟过程中, 体系先后进行 4000000 步的 NVT 弛

豫和 64000000 步的 NVE 弛豫,再通过统计学方法得到原子的热运动轨迹和平均自由程。模拟压力设置为 0 GPa, 时间步长为 1 fs, 模拟力场为 UFF 力场。

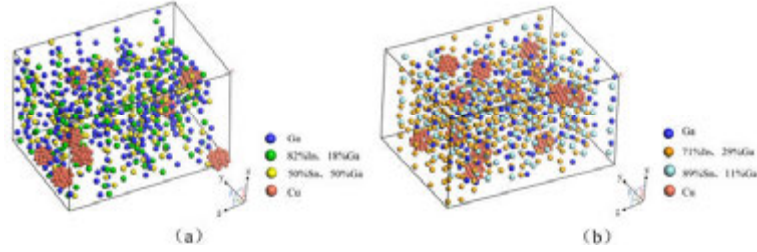


图 1 液态金属纳米流体三维模型

(a) $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}\text{-Cu}$ ($\phi_p=3\%$) 模型; (b) $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}\text{-Cu}$ ($\phi_p=3\%$) 模型

1.5 模型形态验证

为了确定本文研究对象在 305 ~ 598 K 温度范围内的状态,进行了 DSC 实验来确认镓锡合金的熔点。通过差示扫描量热仪 (NETZSCH DSC 200 F3) 获得合金的相变过程。实验测量结果如图 2 (a) 和 (b) 所示。上侧的曲线对应的是吸热过程,下面的曲线对应的是散热过程。结果表明, $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 和 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 的熔点分别为 285.3 K 和 284.4 K, 本文研究温度范围内不涉及相变。同时,图 2(c) ~ (j) 显示了 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 和 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 在 305 K ~ 598 K 的温度范围内的三维结构,可以看出模型内部存在无序结构,这表明在该温度范围内,合金维持为液态,与实验测量结果相符。

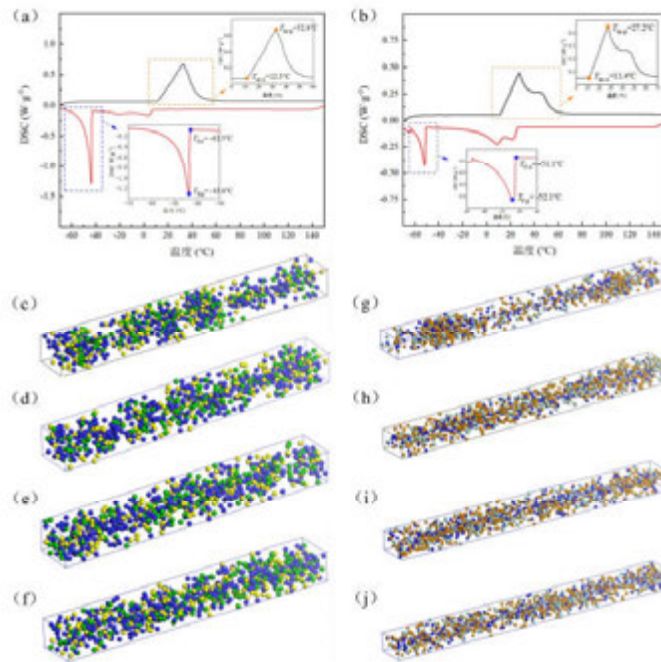


图 2 GaInSn 合金的 DSC 曲线和不同温度下的三维结构

(a) $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 的 DSC 曲线; (b) $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 的 DSC 曲线; $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 在 (c) 305 K、(d) 401 K、(e) 508 K 和 (f) 598 K 时的三维结构; $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 在 (g) 305 K、(h) 401 K、(i) 508 K 和 (j) 598 K 时的三维结构

2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒体积分数对原子热运动的影响

图 3 (a) 显示了含有不同体积分数铜纳米颗粒的 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}\text{-Cu}$ 在 305 K 温度下 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 原子和 Cu 原子的平均自由程。从中可以看出, Cu 原子的平均自由程远低于 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 原子,这主要是因为铜纳米颗粒为固态,其原子热运动受限于稳固的金属键,而 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 在 305 K 工况下为液态,其原子热运动程度更为剧烈。同时,从图中可以发现,随着纳米颗粒体积分数的增加, $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 原子和 Cu 原子的平均自由程均呈下降的趋势。尤其是,在液态金属中添加体积分数为 1% 的铜纳米颗粒后, $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 原子的平均自由程显著减小。结合 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 原子和 Cu 原子在 NVE 弛豫过程中的运动轨迹,可以发现,纳米颗粒占据了一部分液态金属原子的热运动空间,缩小了液态金属原子的热运动范围,进而导致液态金属原子的平均自由程随纳米颗粒体积分数的增加而减小。

此外,在原子热运动的过程中,铜纳米颗粒会发生团聚现象,并且该现象随着纳米颗粒体积分数的增加而愈发显著。需要指出的是,该团聚现象是短暂的,随着颗粒间相互作用势的变化,纳米颗粒的团聚和分散两种状态交替进行。当纳米颗粒体积分数为 1% 时,由于纳米颗粒在液态金属中较为分散,颗粒间作用势能接近 0,热运动过程中并没有明显的颗粒团聚现象。当纳米颗粒体积分数大于 3% 后,液态金属纳米流体中出现了小范围的纳米颗粒团聚。而当纳米颗粒体积分数达到 9% 时,随着颗粒间相互作用势的增大,部分纳米颗粒形成了链状聚集结构。纳米颗粒的团聚进一步限制了 Cu 原子的热运动范围,因此, Cu 原子的平均自由程呈现出随纳米颗粒体积分数增加而减小的趋势。

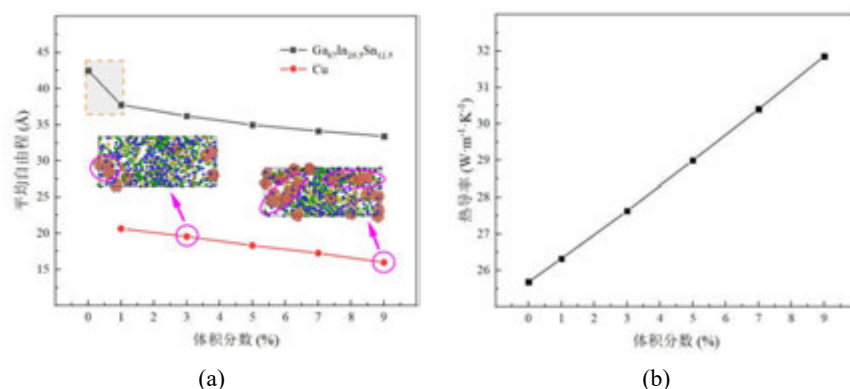


图 3 纳米颗粒体积分数对 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}\text{-Cu}$ 热物性的影响

(a) 原子平均自由程; (b) 热导率

2.2 纳米颗粒体积分数对热导率的影响

由原子热运动定理可知,原子平均自由程越大,热运动越剧烈,导热性能越佳。但从图 3 (b) 可以发现,在 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 中添加铜纳米颗粒有助于提升流体的热导率,且随纳米颗粒体积分数的增加而增加,这与图 3 (a) 中原子热运动的模拟结果并不相符。这里需要指出的是,纳米流体内液态金属原子的热运动范围随纳米颗粒体积分数的增大而减小,因此,在较大的纳米颗粒体积分数下,尽管液体金属原子的平均自由程缩短了,但增大了原子间的碰撞几率,提升了原子热运动的剧烈程度。同时,研究^{[38],[39]}指出纳米

颗粒本身及其在热流方向上的链状聚集能够形成有效导热通路，有助于加速热传递。因此，随着纳米颗粒体积分数的增大，液态金属纳米流体的热导率呈上升趋势。

2.3 合金成分对原子热运动和热导率的影响

图 4 (a) 显示了不同温度下液态金属纳米流体 ($\phi_p=3\%$) 和纯液态金属的原子平均自由程。从图中可以发现，液态金属原子和铜原子的平均自由程均随温度的升高而升高，这表明提升体系温度能有效增强原子热运动的剧烈程度。此外， $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}\text{-Cu}$ 液态金属纳米流体的原子平均自由程高于 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}\text{-Cu}$ 液态金属纳米流体，并且两者之间的差距在高温条件下（体系温度为 598 K）更为明显，这与纯液态金属原子平均自由程的变化趋势相同，表明 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}\text{-Cu}$ 在高温条件下具有更好的热传导性能。同时，从图 4 (a) 中可以发现，升高温度对原子热运动的强化程度受纳米颗粒的影响较小。当体系温度从 305 K 升温至 598 K， $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 和 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}\text{-Cu}$ 中 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 原子平均自由程分别提升了 34.92% 和 36.31%， $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 和 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}\text{-Cu}$ 中 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 原子平均自由程分别提升了 50.67% 和 41.46%。

图 4 (b) 显示了 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 和 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 的热导率随温度的变化，模拟计算和实验测量的误差分别为 0.10 % ~ 6.75 % 和 1.24 % ~ 8.25 %。其中，热导率基于热导率测试仪 (NETZSCH LFA 467) 测量。从图 4 (b) 中可以看出，两种液态金属的热导率均随温度的升高而升高，并与原子平均自由程的研究结果一致，均表明 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 在高温下具有更加优异的热导率。在 401 ~ 598 K 的温度范围内， $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 的热导率比 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 平均高出了 14.06%，在 549 K 时两者的热导率相差最大，为 4.92 W/(m·K)。这主要是由于合金成分的影响， $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 中 In 原子和 Sn 原子在合金内的占比达到了 57.75%，而 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 中 In 原子和 Sn 原子的占比仅为 33%。铟和锡的热导率高于镓，这导致 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 具有更高的热导率。此外，如图 4 (a) 所示，提升 In 原子和 Sn 原子在合金内的比例增加了原子间相互碰撞的几率，对合金内原子的热运动起到了促进作用，进一步强化了材料的导热性能。

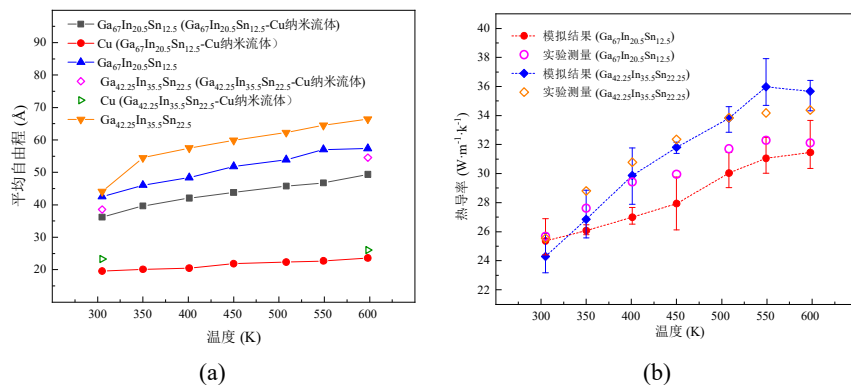


图 4 合金成分对液态金属纳米流体热物性的影响

(a) $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 和 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 的原子平均自由程随温度的变化；(b)

$\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 和 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 的热导率随温度的变化

需要注意的是，分子动力学模拟计算和实验测量表明， $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 和 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 在 305 K 和 350 K 工况下的热导率相近。结合 DSC 实验可以得知，该现

象主要是由于在较低温度下，合金内部产生了大量的双原子团簇 Sn_2 ，很大程度上抑制了原子的热运动。尤其是在 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 中，其中锡元素的成分较高，对原子热运动的抑制效果更为显著。然而，随着温度的升高，双原子团簇 Sn_2 逐渐分解，对原子热运动的抑制作用消失，体现为 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 在高温条件下表现出优异的导热性能。

2.4 合金成分对液态金属流动性能的影响

当液态金属作为流动工质时，除了考虑流体的导热性能外，还需综合考虑其流动性能。由于液态金属的氧化特性、腐蚀性及其较高的实验成本，难以基于常规的粘度测量仪测试其流动性能，因此，本文搭建了液滴滚动实验台以表征液态金属的流动性，如图 5 所示。在室温环境下 (26°C)，将相同质量的液态金属液滴滴在水平的玻璃板上，将玻璃板倾斜，记录液态开始滚动的角度。研究发现， $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 液滴在玻璃板上呈三角形形状，与光滑圆形的 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 液滴形成鲜明的对比。同时，将 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 液滴静置在室温环境下呈现为半固态，这可能是由于双原子团簇 Sn_2 对结构的影响。此外，实验测量得出 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 液滴和 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 液滴分别在 34.9° 和 68.2° 角度下开始滚动，这表明 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 的粘度远大于 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ ，当以 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 为流动工质时，散热系统具有更大的流动阻力。综合考虑材料的导热性能和流动性能，在流动换热的相关研究中， $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 是优选的流动工质基液。

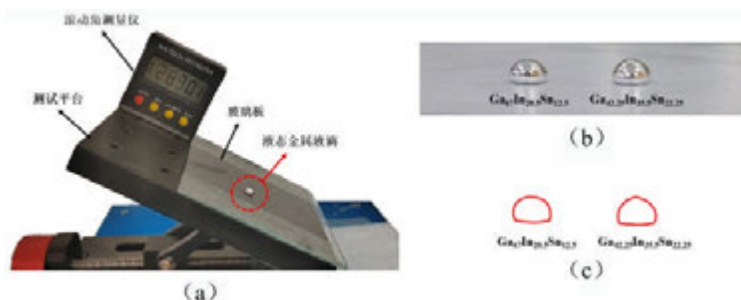


图 5 液态金属流动性能测试

(a) 液滴滚动实验台实物图；(b) $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 和 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 液滴；(c) $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 和 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$ 液滴轮廓示意图

3 结 论

本文构建了微观尺度下镓基液态金属纳米流体的三维模型，基于反向非平衡分子动力学方法模拟研究了原子热运动特性以及体系温度、合金成分和纳米颗粒对液态金属热性能的影响机理。同时，结合液态金属流动性能测试，提出了液态金属优选参数。得出以下主要结论：

(1) 随着纳米颗粒体积分数的增加，液态金属原子的热运动空间不断缩小，液态金属原子的平均自由程呈下降趋势。铜纳米颗粒的团聚现象也随纳米颗粒体积分数的增加而愈发显著，限制了铜原子的热运动范围，进而减小了铜原子的平均自由程。然而，纳米颗粒体积分数的增加提升了液态金属原子间的碰撞几率，增强了液态金属原子热运动的剧烈程度。同时，铜纳米颗粒本身及其在热流方向上的链状聚集形成了有效导热通路，有助于加速热传递。因此，提升纳米颗粒体积分数，能有效强化液态金属纳米流体

的导热性能。

(2) 液态金属纳米流体中所有原子的平均自由程均随温度的升高而升高, 提升体系温度能有效增强原子热运动的剧烈程度。其中, $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}\text{-Cu}$ 的液态金属原子和铜原子的平均自由程均高于 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}\text{-Cu}$, $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}\text{-Cu}$ 在高温条件下具有更好的热传导性能。

(3) 镓基液态金属的成分对热物性有很大影响。在 401 ~ 598 K 的温度范围内, $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 的热导率高于 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$, 这是由于 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 中具有高热导率的铟和锡占比更大。但在低温条件下, 锡成分含量较高的 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 内易形成 Sn_2 团簇结构, 严重抑制了原子的热运动, 进而恶化了合金的导热性能。同时, $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 的粘度远大于 $\text{Ga}_{67}\text{In}_{20.5}\text{Sn}_{12.5}$, 以 $\text{Ga}_{42.25}\text{In}_{35.5}\text{Sn}_{22.25}$ 为流动工质时会产生较大的流动阻力。

该研究对液态金属和液态金属纳米流体在流动换热领域的应用以及纳米流体的参数优化设计提供一定的帮助, 对推进液体金属纳米流体热控技术具有指导性意义。

参考文献

- [1] 杨小虎, 刘静. 液态金属高性能冷却技术: 发展历程与研究前沿[J]. 科技导报, 2018, 36(15): 54-66.
Yang X H, Liu J. Advanced liquid metal cooling: Historical developments and research frontiers[J]. Science & Technology Review, 2018, 36(15): 54-66.
- [2] 黄志澄. 从美国国防太空战略看“星链”的军事应用[J]. 太空探索, 2021(11): 68-73.
Huang Z C. The military application of "Starlink" from the U.S. defense space strategy[J]. Space Exploration, 2021(11): 68-73.
- [3] 方勇. 2020 年国外航天发展重要进展[J]. 卫星应用, 2021(01): 15-19.
Fang Y. Important progress in foreign space development in 2020[J]. Satellite Application, 2021(01): 15-19.
- [4] 姚伟, 范含林. 未来航天器高功率密度载荷的热控制技术[J]. 航天器工程, 2005, 14(03): 21-25.
Yao W, Fan H L. Thermal control technology for high power density loads on future spacecraft[J]. Spacecraft Engineering, 2005, 14(03): 21-25.
- [5] 丁祎明, 陈满堂, 徐栗. 航天电子设备冷却技术概述[J]. 科技创新导报, 2019, 16(02): 2-3.
Ding Y M, Chen M T, Xu L. Overview of avionics cooling technologies[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2019, 16(02): 2-3.
- [6] Gao Y, Wang L, Li H, et al. Liquid metal as energy transportation medium or coolant under harsh environment with temperature below zero centigrade[J]. Frontiers in Energy, 2014, 8: 49-61.
- [7] Yang X H, Liu J. Liquid metal enabled combinatorial heat transfer science: toward unconventional extreme cooling[J]. Frontiers in Energy, 2018, 12: 259-275.
- [8] Deng Y, Jiang Y, Liu J. Low-melting-point liquid metal convective heat transfer: A review[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 193: 117021.
- [9] Yang X H, Liu J. Advances in liquid metal science and technology in chip cooling and thermal management[M]//Advances in heat transfer. Elsevier, 2018, 50: 187-300.

- [10] Zhang X D, Liu J. Perspective on liquid metal enabled space science and technology[J]. Science China Technological Sciences, 2020, 63(7): 1127-1140.
- [11] Wang Q, Yu Y, Liu J. Preparations, characteristics and applications of the functional liquid metal materials[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(5): 1700781.
- [12] Plevachuk Y, Sklyarchuk V, Eckert S, et al. Thermophysical properties of the liquid Ga-In-Sn eutectic alloy[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(3): 757-763.
- [13] Yu S, Kaviany M. Electrical, thermal, and species transport properties of liquid eutectic Ga-In and Ga-In-Sn from first principles[J]. The Journal of chemical physics, 2014, 140(6): 064303.
- [14] Plevachuk Y, Sklyarchuk V, Shevchenko N, et al. Electrophysical and structure-sensitive properties of liquid Ga-In alloys[J]. International Journal of Materials Research, 2015, 106(1): 66-71.
- [15] 谢开旺, 马坤全, 刘静, 等. 二元室温金属流体热导率的理论计算与实验研究[J]. 工程热物理学报, 2009 (10): 1763-1766.
Xie K W, Ma K Q, Liu J, et al. Theoretical and experimental study of thermal conductivity of low-melting-point binary alloys[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009 (10): 1763-1766.
- [16] Li S, Ren H, Zhang Y, et al. Thermal conductivity of two types of 2D Carbon allotropes: A molecular dynamics study[J]. Nanoscale Research Letters, 2019, 14: 1-11.
- [17] Zhang L Y, Wang Z H. Molecular dynamics simulation of thermal transport process of liquid metal[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015,32(1) :25-30.
- [18] Gong X F, Yang Q R, Yao E R, et al. Molecular dynamics simulation on structure and thermal conductivity of pentaerythritol at high temperature[J]. Journal of Qingdao University (E & T),2019,34(02):107-111.
- [19] Gong X F, Yang Q R, Yao E R, et al. Molecular dynamics study on thermal conductivity of graphene/pentaerythritol phase change composite materials [J]. Journal of Functional Materials,2020,51(01):1214-1220.
- [20] Zhou J J, Xie W T, Sheng R R, et al. First-principle calculation of thermal properties of SiC crystal and Al-SiC crystal[C]. The 8th International Conference on Molecular Simulations and Informatics Technology application. 2016:579-585.
- [21] Sharma S, Tiwari S K, Shakya S. Mechanical properties and thermal conductivity of pristine and functionalized carbon nanotube reinforced metallic glass composites: A molecular dynamics approach[J]. Defence Technology,2021,17(01):234-244.
- [22] Mao Y C, Xiong Y H, Yue Y N. Numerical simulation of thermal conductivity of silicon carbon crystal by non-equilibrium molecular dynamics [J]. Journal of University of Jinan (Science and Technology),2019,33(01):15-21.
- [23] Chilukoti H K, Zhou T H, Ardham V R, et al. Thermal energy transport across the interface between phase change material n-heneicosane in solid and liquid phases and few-layer graphene[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2019,123(48): 29192-29202.
- [24] Gao Y Y, Müller-Plathe F. Increasing the thermal conductivity of graphene-polyamide-6,6 nanocomposites by surface-grafted polymer chains: calculation with molecular dynamics and

- effective-medium approximation[J]. The journal of physical chemistry. B, 2016, 120(7): 1336-1346.
- [25] Algaer E A., Müller-Plathe F. Molecular dynamics calculations of the thermal conductivity of molecular liquids, polymers, and carbon nanotubes[J]. Soft Materials, 2012, 10(1-3): 42-80.
- [26] Zhang M M, Lussetti E, de Souza L E S, et al. Thermal conductivities of molecular liquids by reverse nonequilibrium molecular dynamics[J]. The journal of physical chemistry. B, 2005, 109(31): 15060-15067.
- [27] Chilukoti H K, Zhou T, Ardham V R, et al. Thermal energy transport across the interface between phase change material n-heneicosane in solid and liquid phases and few-layer graphene[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(48): 29192-29202.
- [28] Gao Y, Müller-Plathe F. Increasing the thermal conductivity of graphene-polyamide-6, 6 nanocomposites by surface-grafted polymer chains: Calculation with molecular dynamics and effective-medium approximation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(7): 1336-1346.
- [29] Algaer E A, Müller-Plathe F. Molecular dynamics calculations of the thermal conductivity of molecular liquids, polymers, and carbon nanotubes[J]. Soft Materials, 2012, 10(1-3): 42-80.
- [30] Zhang M, Lussetti E, de Souza L E S, et al. Thermal conductivities of molecular liquids by reverse nonequilibrium molecular dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(31): 15060-15067.
- [31] Sharma S, Tiwari S K, Shakya S. Mechanical properties and thermal conductivity of pristine and functionalized carbon nanotube reinforced metallic glass composites: A molecular dynamics approach[J]. Defence Technology, 2021, 17(1): 234-244.
- [32] Shabib I, Abu-Shams M, Khan M R. Lattice thermal conductivity of Fe-Cr alloys with $\langle 001 \rangle$ tilt boundaries: An atomistic study[C]//ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. American Society of Mechanical Engineers, 2014, 46583: V009T12A088.
- [33] Andriyevsky B. Comparative molecular dynamics studies of Si, GaN and SiC thermal conductivity[J]. Przegląd Elektrotechniczny, 2015, 9: 5-8.
- [34] Nenuwe O N, Agbalagba O E. Thermal transport properties in GaAs (110)/GaAs (100) and GaAs/InAs interfaces by reverse non-equilibrium molecular dynamics[J]. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 2019, 23(10): 1901-1906.
- [35] Bosoni E, Campi D, Donadio D, et al. Atomistic simulations of thermal conductivity in GeTe nanowires[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 53(5): 054001.
- [36] Müller-Plathe F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity[J]. The Journal of chemical physics, 1997, 106(14): 6082-6085.
- [37] Kelkar M S, Rafferty J L, Maginn E J, et al. Prediction of viscosities and vapor-liquid equilibria for five polyhydric alcohols by molecular simulation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 260(2): 218-231.
- [38] Li Z R, Hu N, Fan L W. Nanocomposite phase change materials for high-performance thermal energy storage: A critical review[J]. Energy Storage Materials, 2022.
- [39] Zhang Z T, Cao B Y. Thermal smart materials with tunable thermal conductivity: Mechanisms, materials, and applications[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2022, 65(11): 117003.

基于一步热还原法的金属石墨烯气凝胶制备及其高效太阳能界面蒸发性质的研究

吴雯婧, 朱群志*, 刘倩文, 袁博

上海电力大学能源与机械工程学院, 中国上海, 201306

Tel:13371895985, Email: zhuqunzhi@shiep.edu.cn

摘要：采用一步热还原法制备金属石墨烯醇凝胶，通过冷冻干燥技术得到金属石墨烯气凝胶。采用水热处理方法使得气凝胶的上下表面形成不对称的润湿性和粗糙度。上层疏水，下层亲水的特性加速水不断被输送到界面进行蒸发。在一个太阳强度下，金属石墨烯气凝胶的蒸发速率为 $1.75 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，光热转换效率为 93.17%。由于气凝胶特殊的三维结构，内部具有相互连接的微孔状外观，增加了蒸发面积。金属石墨烯气凝胶在金属纳米粒子的电场介导蒸发机制和石墨烯全光谱的热介导蒸发机制的在双重作用下，光热转换效率显著提高。金属石墨烯气凝胶在界面蒸发获取淡水方面表现出色，是为研究太阳能界面蒸发提供一种实用的方法。

关键词：石墨烯气凝胶；金属纳米颗粒；光热转化效率；界面水蒸发；

1 前言

随着世界人口的进一步增加，缓解淡水资源短缺和环境污染问题迫在眉睫。中东、非洲甚至一些偏远地区和国家的淡水资源都相当匮乏^[1]。值得注意的是，这些地区常年干旱，太阳能资源充足。太阳能资源开发利用不受地区限制，不需要开采、运输和再加工。它们甚至不会产生任何碳排放，是最清洁的能源之一^[2]。传统的太阳能蒸发依靠昂贵的聚光器来提高光的浓度，通过这种方式，可以收集到高强度的太阳辐射能，收集到的能量被用来无差别地加热整个水体，使其达到沸点并产生蒸汽^[3, 4]。这种方法不仅成本高、系统复杂，而且大量浪费辐射能，效率低。

太阳能驱动的界面蒸发是生产淡水最方便、最有效的方法之一。太阳能驱动界面蒸发是利用可漂浮在水体上的光热材料吸收太阳光辐射，再将其转化为热能。这些热量正好用来加热两相交界处的浅层水，使其迅速蒸发。这种降太阳能的收集和蒸发过程固定在两相交界处的方法，可以有效避免大面积水体漫反射造成的光损失，也可以防止入射能量加热整个水体，同时减少了对流传热和热传导引起的热损失^[5]。

一般来说，光热材料可分为以下几类：金属纳米颗粒材料^[6]（金、银、铜、铂和钴等）；半导体材料^[7]（PB@CF 纳米晶体、 Ti_2O_3 、 Cu_7S_4 、 MoO_3 和 Al_2O_3 等）；高分子材料^[8]（聚吡咯、聚多巴胺等）；碳基材料^[9]（石墨烯、碳纳米管和碳化生物质等）。其中，金属纳米颗粒被广泛应用于太阳能光热转换领域。当入射光子频率与金属纳米粒子传导电子的整体振动频率相匹配时，金属纳米粒子的吸收光谱中就会产生一个极强的共振峰^[10]。例如，基于碳基材料的金属纳米粒子可以达到远高于水沸点的高温，从而促进周围水的蒸发。碳基材料通过晶格振动产生能量。由于电子的能级间隔很近，碳基材料对太阳光有很强的捕光能力。此外，碳基材料被认为是最有前途的光热材料之一，因为它们广泛存在于自然界中，无毒且成本低廉。这是因为石墨烯内部具有多层堆叠结构。这种结构可以增加太阳光在其内部的折射次数，提高光的利用率。石墨烯本身具有亲水性。但其表面容易受到底层和水面的污染，从而表现出疏水性。将石墨烯与多孔金属基体耦合，含氧基团的引入不仅能提供更好的化学稳定性，还能为合成石墨烯材料提供表面改性活

性位置和较大的比表面积^[11]。因此,将具有高吸收和高隔热性能的石墨烯基材料与金属纳米颗粒耦合是太阳能界面蒸发器的最佳选择之一。

本研究以提高太阳能界面蒸发效率为目标。提出采用一步水热还原法将氧化石墨烯粉末还原成石墨烯凝胶。最后,真空冷冻干燥得到的金属石墨烯气凝。复合气凝胶内部垂直疏松的孔隙结构为水的运输和蒸汽的逸散提供了有效的通道。微孔互联结构增加了内蒸发面积,可以减少光反射和漏光,大大提高了蒸发效率和光热转换效率。在一个太阳强度的照射下,可以获得高水蒸发率和高光热转换效率分别为 $1.75 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 93.17%。

2 实验

2.1 银-石墨烯气凝胶的制备

实验所需试剂包括:氧化石墨烯粉末(wt%>98%)由 Adamas 提供;硝酸银溶液(AgNO_3)由伟业计量提供,浓度为 5g/L;碱式硝酸铜粉末(wt%>99%)由 Adamas 提供,铜含量为 52%;乙二醇溶液由 Adamas 提供。

首先,配置浓度为 5mg/mL 的 GO 的乙二醇分散液;然后,配置浓度为 0.02g/mL 的 AgNO_3 的乙二醇分散液。具体制备过程如图 2-1 所示,将两种前驱液倒入反应釜中,高温高压反应 24h,得到复合醇凝胶。与去离子水进行 24h 的溶液置换将前驱体中的醇全部置换出来得到复合水凝胶,最后运用冷冻干燥技术得到完整的复合气凝胶样品。通过控制 AgNO_3 的用量,以获得不同银颗粒负载量的复合气凝胶样品,将其分别命名为 GA、1-Ag/GA、2-Ag/GA、3-Ag/GA、4-Ag/GA (银负载量分别为 0wt%、7.9wt%、15.88wt%、23.81wt%和 31.75wt%)。



图 2-1 金属石墨烯制备流程

2.2 银-石墨烯气凝胶的表征

通过扫描电子显微镜^[12] (SEM, QUANTA200s) 观察复合气凝胶内部的孔道形貌与结构特征。采用透射电子显微镜^[13] (TEM, Tecnai G2 F20 S-Twin) 观察银纳米颗粒在石墨烯片层之间的负载情况。通过热重分析^[14] (TGA, SDT Q600), 测定复合气凝胶的稳定性, 可进一步确认复合气凝胶中银的实际负载量。通过拉曼光谱^[15] (InVia) 分析材料内部的晶体结构, 确定氧化石墨烯的还原程度。采用 X 射线衍射分析仪^[16] (D/MAXRD) 分析复合材料的中银纳米颗粒是否稳定。采用 UV-3600 对复合材料进行吸光度测试, 测试复合材料的吸光性能^[17]。

2.3 银-石墨烯气凝胶光热性能

在太阳能驱动界面蒸发技术的探索阶段, 建立评价不同界面蒸发器性能优劣的关键参数十分重要。

2.3.1 水蒸发速率

$$v = \frac{dm}{S \cdot dt} \quad (1)$$

其中, m 为光照实验前后整个水体的质量变化; S 为光照射面积, 计算公式如公式 2 所示; t 为光照时间;

$$S = 2\pi r^2 + 2\pi rh \quad (2)$$

为了后续对不同银负载量的复合气凝胶光热性能评价, 在制备阶段控制不同样品的体积规格一致, 均为外形规整的圆柱体。

2.3.2 光热转换效率

$$\eta = \frac{\dot{m} h_{LV}}{C_{opt} q_i} \quad (3)$$

其中, $\dot{m}$ 为单位面积样品在单位时间内水蒸发质量变化量; h_{LV} 为蒸发过程中水发生相变需要的焓变量 (本实验中取定值 2260J/g); C_{opt} 为光学浓度; q_i 为太阳辐射功率 (实验在一个太阳强度下进行取 1000 W/m^2)

2.4 太阳能界面蒸发实验

实验台的搭建如图 2-2 所示。采用德国

Atlas-Constant8000 的太阳模拟器作为模拟光源, 选用标准的 AM1.5G 光谱滤光片, 调节到一个太阳强度, 对不同的样品进行界面水蒸发实验。烧杯外壁用泡沫包裹, 减少辐射热损失。将复合材料放在水面之上, 使用精度为 0.1mg 的电子天平 (HZK-FA210) 测量蒸发过程中整个水体的质量变化。使用 FLUKE VT06 红外热成像仪对不同时刻样品进行温度记录。使用热电偶记录样品表面温度变化。水蒸发实验中所用的为模拟海水, 每次实验前都重新配置保证水体的稳定。实验过程中, 环境温度 20~25℃, 湿度 55~65%。每个样品实验三次, 取平均值进行计算。



图 2-2 界面蒸发实验平台

3 结果与讨论

3.1 银-石墨烯气凝胶的表征

通过热重测试可以判断复合气凝胶的稳定性以及金属银的实际含量。如图 3-1 (a) 所示, 为四种不同银负载量的复合气凝胶在 40~800℃ 下的质量随温度变化曲线图。40~300℃ 一般是结晶水蒸发造成的质量损失, 300~500℃ 是由于复合气凝胶中的石墨烯与银剧烈燃烧造成的质量损失。随着银含量的增加, 质量达到稳定的温度降低, 这表明银可能充当了催化剂加速气凝胶的燃烧。通过热重曲线计算, 四个样品中银负载量, 如表 1 所示。

表 1 Ag/GA 中的 Ag 含量

样品	剩余量 (wt%)	Ag ₂ O (wt%)	Ag (wt%)
Pure GA	7.7	—	—
1-Ag/GA	16.52	8.82	8.2
2-Ag/GA	24.62	16.92	15.74
3-Ag/GA	33.27	25.57	23.80
4-Ag/GA	40.22	32.52	30.24

出现理论负载量与实际负载量有轻微差距的原因: 1) 人为误差; 2) Ag 在空气中极易容易氧化, 在燃烧过程中损失了极少量的 Ag。

1-Ag/GA 的拉曼光谱图如图 3-1 (b) 所示。图中有两个非常明显的峰分别是位于 1349.75cm⁻¹ 处的 D 峰和位于 1584.30cm⁻¹ 处的 G 峰。D 峰代表了石墨烯结构的无序性, 是由芳香环中的 sp² 碳原子的对称伸缩振动引起的。G 峰是 sp² 碳原子之间的拉伸振动引起的^[18]。I_D/I_G=1.27, 说明气凝胶内部的相对缺陷强度, 进一步说明银纳米颗粒作为石墨烯片层之间的交联剂促进了石墨烯的自组装反应。除此之外, 石墨烯的特征峰还有 G' 峰, 位于 2682.36cm⁻¹ 处, 呈现对称矮峰样貌。

1-Ag/GA 的 XRD 测试图如图 3-1 (c) 所示。图中有五个明显尖锐的特征峰, 与石墨烯的 XRD 图谱相比, 在 2θ=23.4° 处是石墨烯的一个特征衍射峰, 对应的是石墨烯 (002) 晶面。这表明一步热水还原法可以成功将氧化石墨烯还原成为石墨烯并且高温高压下并没有破坏石墨烯本身的晶体结构。此外, 在 38.10°、44.09°、64.36° 和 77.29° 处还出现了 4 个特征衍射峰。参照面心立方晶格 (Face Center Cubic, FCC) 标准中的银纳米颗粒的特征衍射峰 (JCPDS NO.04-0783) 发现, 这四个特征衍射峰是独属纳米银的特征峰, 分别对应 (111)、(200)、(220) 和 (311) 4 个晶面^[19]。这表明当 Ag⁺ 和氧化石墨烯在水热还原法下混合完全, 成功将银纳米颗粒负载到石墨烯气凝胶的空间骨架之上。

如图 3-1 (d) 所示, 为不同银-石墨烯样品在太阳全光谱范围 (250~2500nm) 内的吸光率。银-石墨烯气凝胶的透射率均保持在 0 附近, 反射率约为 10%~30%。由于气凝胶表面不是光滑完整的, 表面布满大小不一的孔洞, 而且内部更是互相交联的微孔结构, 使得复合气凝胶表面有良好的捕获光的能力, 而当入射光进入复合气凝胶内部会发生多重折射, 这也解释了为什么反射率均较低的原因。通过分析发现, 复合气凝胶的吸光能力随着银负载量的增加而增加。4-Ag/GA 的吸光率在全光谱范围内均在 90% 左右。

Ag/GA 优异的吸光吸能不仅归因于石墨烯本身在全光谱内优异的吸光能力，还有银纳米颗粒的等离子共振效应。双重作用协同下，银纳米颗粒不仅作为局部热源，而且还作为随时间变化的增强电场的带电粒子，后者对周围水分子的运动有更加显著的影响，对促进水蒸发速率有重要作用。

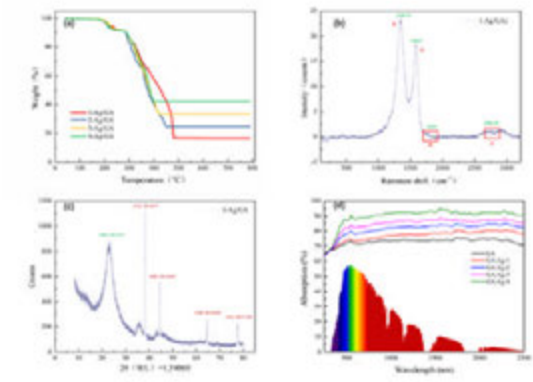


图 3-1 (a) 不同复合气凝胶质量随温度变化曲线；(b) 1-Ag/GA 的拉曼曲线图；(c) 1-Ag/GA 的 XRD 曲线图；(d) 不同复合气凝胶在太阳全光谱范围内的吸光能力曲线图。

作为界面蒸发材料，复合气凝胶的亲水性也大大影响了整个蒸发系统的蒸发速率。对复合气凝胶进行水接触角测试以表征其亲水性。当水运输速率大于水蒸发速率后，界面蒸发过程中才能自发进行下去，这就需要复合气凝胶底部为亲水性。而当水运输速率过快会在材料表面形成一层水膜，这就会导致光漫反射，这就需要复合气凝胶顶部为疏水性。图 3-2 为复合气凝胶顶部的水接触随时间变化图。300s 后接触角减小约 5%，相对变化非常小，经过测试发现气凝胶顶层具有良好的疏水性。

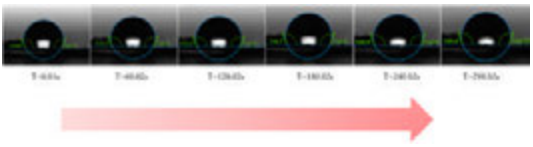


图 3-2 复合气凝胶顶部的水接触随时间变化实物图

为了更加详细且直观展示复合气凝胶的润湿性，如图 3-3 所示，顶层与底层同时存在着显著的接触角差异。底层的水接触不随时间变化，始终保持着 0° ，这表明底层

的亲水性非常有利于水运输。顶层水接触角随时间逐渐变小，但始终大于 100° ，这就避免水在顶层堆积，造成光浪费。造成这种差异的原因是在高温高压下反应釜内，前驱液表面的蒸汽压力过大，会产生大量大小不一的孔隙，导致了气凝胶顶层的疏水性^[20]。

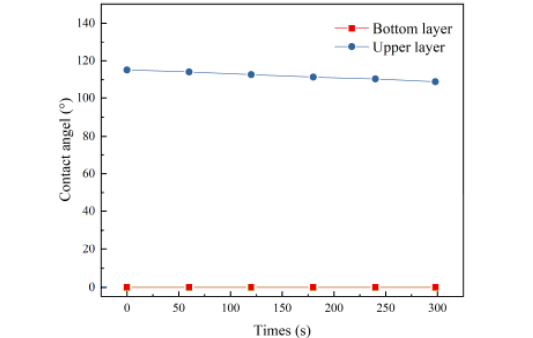


图 3-3 复合气凝胶顶部与底部水接触角随时间变化曲线

如图 3-4 所示是不同复合气凝胶的 SEM 测试图。

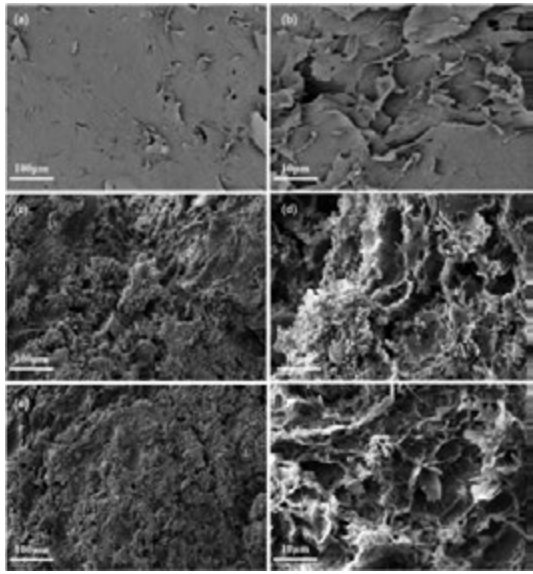


图 3-4 不同复合气凝胶的 SEM 图

(a) ~ (b) 是从水平角度拍摄的 1-Ag/GA 的表面形貌图，远看相对平整，但是放大倍率之后发现表面呈现疏松多孔结构。为了更加直观观察到复合气凝胶内部的丰富的孔隙结构，从气凝胶的横截面拍摄。(c) ~ (d) 是不同倍率下的 3-Ag/GA 的 SEM 图像，(e) ~ (f) 是不同倍率下 4-Ag/GA 的 SEM 图像。可以清楚地观察到，随着银负载量的增加复合气凝胶内部的微孔密度增大，银纳米颗粒促进了石墨烯片层之间的交联^[21]。复

合气凝胶内部互相交联的孔隙结构具有多种功能：1)增加了内部蒸发面积，这能大大促进水蒸发速率；2)提供蒸汽逸出通道，带走大部分热量，保证蒸发过程自行进行；3)提供水运输通道；4)增强隔热效果。

如图 3-5 所示，为不同复合气凝胶的 TEM 测试图。

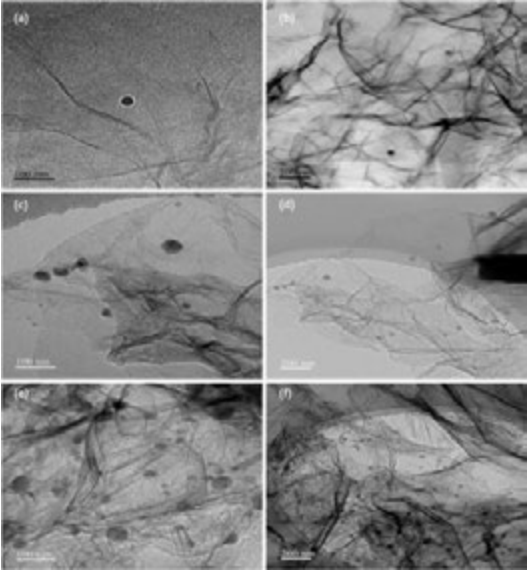


图 3-5 不同复合气凝胶 TEM 测试图

分别在两个倍率下拍摄的了 1-Ag/GA、3-Ag/GA 和 4-Ag/GA 三个样品。从图中可以清楚地看出，银纳米颗粒稳定地分散在石墨烯网络层上。随着银负载量的增加，可以观察到的银纳米颗粒也随之增加，且未发生粒子团聚现象。

3.2 界面水蒸发实验

3.2.1 不同金属组成的复合气凝胶的光热性能比较

实验通过监测光照实验过程中整个水体质量变化与复合气凝胶温度，分析并计算不同复合气凝胶的光热性能。在本章实验中，采用 2.1 章节的方法制备了 23.80wt%的 Cu/GA，另外选取 3-Ag/GA (23.80wt%) 和 GA 进行对比试验，模拟海水作为对照组。

如图 3-6 (a) 所示是样品表面温度随时间变化曲线图。在实验进行 5min 后，三个复合气凝胶的温度分别达到了 28.2℃、32.4℃ 和 36.5℃，10min 后样品表面的温度持续上升直到光照实验结束，最高温度分别达到了 59.6℃、69.9℃ 和 75.7℃。从图 3-7 中，发现热量大部分都集中在复合气凝胶处，周围的

水体并未产生较高热量。通过比较两种金属石墨烯气凝胶与纯石墨烯气凝胶光照 60min 后的温度，发现金属的等离子体共振效应确实可以有效提高复合材料表面的温度。稳定负载在石墨烯片层上的铜和银纳米粒子可以用过等离子体共振效应将吸收的光能转化为局部热源，所以材料表面温度显著提高^[22]。然而，铜在空气中很容易被氧化。同时，银纳米颗粒的等离子体增强效果本身就远高于铜纳米颗粒，这也解释了为什么相同质量分数的金属复合气凝胶，Ag/GA 比 Cu/GA 升温更快。

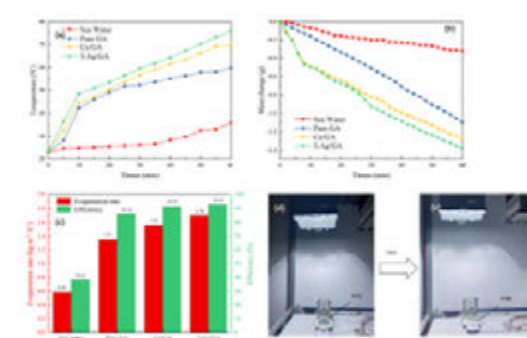


图 3-6 不同金属组成复合气凝胶光热实验测试图

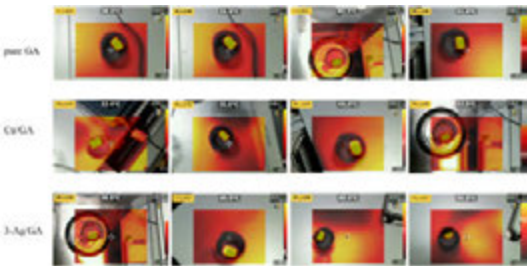


图 3-7 红外温度成像图（分别拍摄于光照实验开始 5min、7min、10min 和 25min 时）

如图 3-6 (b) 所示是在不同复合气凝胶作用下，整个水体质量随时间变化的曲线图。电子天平与计算机连接，实时记录水体质量的变化。在一个太阳强度的照射下，模拟海水的质量在照射 60min 后减少了约 0.3252g。GA、Cu/GA 和 Ag/GA 在 60min 后分别减少了约 1.099g、1.275g 和 1.386g。与模拟海水相比提交了 238%、291% 和 327%。如图 3-6 (c) 所示是利用公式 (1) 和 (3) 计算的模拟海水和三种复合材料的蒸发速率与光热转换效率。石墨烯在全光谱范围内优异的光热性能与金属纳米颗粒的等离子体效应

协同作用下,可以显著提高水蒸发速率和光热转换效率^[23]。三维多孔金属石墨烯材料,内部孔隙相互交联,内部蒸发面积蒸大,水蒸发速率提高。气凝胶由于本身密度低、比表面积高等优秀特质,可以实现在水面上长时间自由漂浮,稳定地进行界面蒸发。该实验证明了金属组成的复合石墨烯气凝胶是确实可以有效提高蒸发器效率。

3.2.2 不同金属负载量对复合气凝胶光热性能的影响

实验方法与 3.2.1 一致。图 3-8 (a) 所示为不同银负载量复合气凝胶材料表面温度随时间变化的曲线图。1-Ag/GA 的温度变化曲线与 GA 较为一致,但随着银负载量的增加温度变化越为明显。直至实验结束,最高温度分达到了 59.6°C, 59.9°C, 70.2°C, 75.7°C 和 75.9°C。分析 1-Ag/GA 与 GA 的升温曲线发现,只有当纳米颗粒周围的增强电场强度足够高的时候,才能显示出在蒸发过程中的促进作用;否则,会被热扩散效应所掩盖^[24]。从温度变化图可以看出,银的负载量越高,复合气凝胶表面温度越高。图 3-8 (b) 所示为在不同银负载量作用下,整个水体质量随时间变化的曲线图。在一个太阳强度照射下, 60min 后水体质量分别减少 1.190g、1.313g、1.386g 和 1.409g。图 3-8 (c) 是公式 (1) 和 (3) 计算得到的水蒸发速率与光热转换效率对比图。当银含量达到 31.75wt% 时,水蒸发速率与光热转换效率均达到最大值。4-Ag/GA 的水蒸发速率是模拟海水的 2.97 倍,提高了 197%。通过计算分析可以推断出,随着银负载量的增加,复合气凝胶的光热性能越来越好。但对比 3-Ag/GA 与 4-Ag/GA 的温度曲线与水蒸发速率,发现随着银负载量的增大,并不能一直高效增加其光热性能。这是因为金属纳米颗粒可能会阻碍入射光进入石墨烯气凝胶的底部,光无法全部吸收,严重的可能会导致复合气凝胶光热性能下降。图 3-8 (d) 为 4-Ag/GA 的实物图,它可以完全立在花蕊之上,且花蕊不发生任何形变。该实验证明了金属石墨烯气凝胶可以大大提高界面蒸发速率。

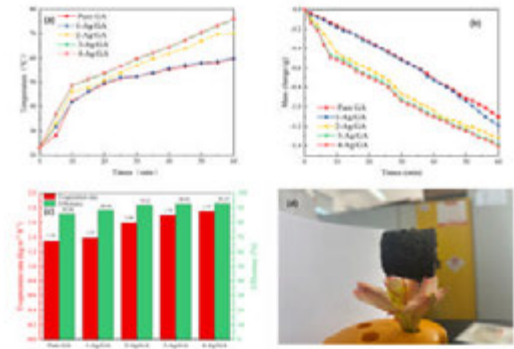


图 3-8 不同银负载量复合气凝胶光热实验测试图

3.2.3 金属石墨烯气凝胶光照稳定性测试

性能良好的界面蒸发器材料不仅需要具备优异光热转换性能与各高效的水蒸发速率,同时材料的稳定性也是评估其性能优劣的一项重要指标。在本章实验中,将 4-Ag/GA 置于模拟海水之上,在一个光照强度下,照射 60min,观察整个体系的质量变化,计算得出对应的水蒸发速率。重复同样的操作 12 次,对比 12 次蒸发速率的变化,得出金属-石墨烯气凝胶的稳定耐久性。

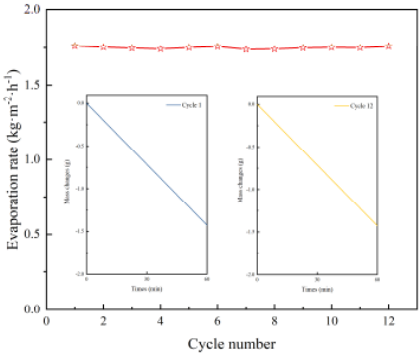


图 3-9 4-Ag/GA 循环 12 次水蒸发速率变化曲线图

经过 12 次循环实验, 4-Ag/GA 的水蒸发速率稳定在 1.762—1.759 kg·m⁻²·h⁻¹; 这表明金属-石墨烯气凝胶与隔热金属-石墨烯气凝胶都具有良好的循环稳定性与耐久性。

3.3 国内外研究对比

如表 2 所示,本表列举了国内外一些有金属与碳基材料相关的光热材料蒸发速率与光热转换效率对比数据,经过对比发现,本研究制备的 Ag/GA 复合气凝胶材料具有优异的光热性能,能够有效提高界面蒸发器性能。

表 2 国内外金属/碳复合材料的光热性能对比

光热材料名称	蒸发速率 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	光热转换效率 (%)	参考文献
Co-CN-WA	1.52	92.42%	[25]
碳纳米纤维增强碳气凝胶 (CNFA)	3.82	95.5%	[26]
嵌入硒化铜 铜纳米 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片	1.43	90.04%	[27]
CuCr_2O_4	2.48	——	[28]
Cu 纳米点嵌入 n 掺杂 (Cu/C)	1.63	82%	[29]
Ag/硅藻土@ 聚苯乙烯泡沫 (Ag/D)	1.39	92.2%	[30]
Ag/GA	1.75	93.17%	本实验

4 结论

总之,通过一步热还原法与冷冻干燥技术,制备了一种用于海水淡化的高效光吸收材料和太阳能蒸发器 Ag/GA。事实证明,金属纳米粒子可以通过等离子共振效应产生的增强电场,更加直接地影响水分子,进一步增加复合材料的水蒸发速率与光热转化性能。实验结果表明,Ag/GA 的水蒸发速率可以达到 $1.75\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,光热转换效率可以达到 93.17%。与之前报道的单纯碳基太阳蒸发器相比有所提高。这项作为金属石墨烯气凝胶可以作为高效太阳界面蒸发器和后续优化金属石墨烯气凝胶蒸发器提供了可行的证明。

参考文献

[1] BICHET A, HINGRAY B, EVIN G, et al. Potential impact of climate change on solar resource in Africa for photovoltaic energy: analyses from CORDEX-AFRICA climate experiments [J]. Environ Res Lett, 2019, 14(12).

[2] MUBIRU J, BANDA E J K B, D'UJANGA F, et al. Assessing the distribution of monthly mean hourly

solar irradiation at an African Equatorial site [J]. Energy Convers Manage, 2007, 48(2): 380-3.

[3] MENG Z, LI Z, LI Y, et al. Novel nanofluid based efficient solar vaporization systems with applications in desalination and wastewater treatment [J]. ENERGY, 2022, 247.

[4] WANG Q, QIN Y, JIA F, et al. Recyclable Fe_3O_4 @Polydopamine (PDA) nanofluids for highly efficient solar evaporation [J]. Green Energy Environ, 2022, 7(1): 35-42.

[5] TAO P, NI G, SONG C, et al. Solar-driven interfacial evaporation [J]. Nat Energy, 2018, 3(12): 1031-41.

[6] CI S, WEN Z, MAO S, et al. One-pot synthesis of high-performance Co/graphene electrocatalysts for glucose fuel cells free of enzymes and precious metals [J]. Chem Commun, 2015, 51(45): 9354-7.

[7] SUN Z, ZHONG Y, DONG Y, et al. Plasmonic Near-Infrared Photoconductor Based on Hot Hole Collection in the Metal-Semiconductor-Metal Junction [J]. Molecules, 2022, 27(20).

[8] COATS J P, COCHEREAU R, DINU I A, et al. Trends in the Synthesis of Polymer Nano- and Microscale Materials for Bio-Related Applications [J]. Macromol Biosci.

[9] YANG S, ZHANG A, REN T, et al. Surface Mechanism of Carbon-Based Materials for Catalyzing Peroxide Degradation of Organic Pollutants in Water [J]. Prog Chem, 2017, 29(5): 539-52.

[10] CHENG X, KONG Y, GAO Y, et al. One-step construction of P(AM-DMDAAC)/GO aerogel evaporator with Janus wettability for stable solar-driven desalination [J]. Sep Purif Technol, 2022, 303.

[11] ZANG L, SUN L, ZHANG S, et al. Nanofibrous hydrogel-reduced graphene oxide membranes for effective solar-driven interfacial evaporation and desalination [J]. Chem Eng J, 2021, 422.

[12] LIBERMAN L, KLEINERMAN O, DAVIDOVICH I, et al. Micrograph contrast in low-voltage SEM and cryo-SEM [J]. Ultramicroscopy, 2020, 218.

[13] JIN H H, CHO H D, KWON S C, et al. Modified preparation technique of TEM sample for various TEM analyses of structural materials [J]. Mater Lett, 2012,

89: 133-6.

- [14] OTERO M, GOMEZ X, GARCIA A I, et al. Non-isothermal thermogravimetric analysis of the combustion of two different carbonaceous materials - Coal and sewage sludge [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2008, 93(2): 619-26.
- [15] ZóLYOMI V, KOLTAI J, KÜRTI J. Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene [J]. *physica status solidi (b)*, 2011, 248(11): 2435-44.
- [16] DRABAVIČIUS A, NAUJOKAITIS A, STALNIONIS G, et al. Photoelectrochemical, Raman spectroscopy, XRD and photoluminescence study of disorder in electrochemically deposited kesterite thin film [J]. *J Alloys Compd*, 2020, 824: 153853.
- [17] AVOURIS P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(11): 4285-94.
- [18] YAGHOBIAN F, KORN T, SCHULLER C. Frequency Shift in Graphene-Enhanced Raman Signal of Molecules [J]. *ChemPhysChem*, 2012, 13(18): 4271-5.
- [19] ZHOU T, CHEN F, LIU K, et al. A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite [J]. *Nanotechnology*, 2010, 22(4): 045704.
- [20] WANG C, GUO H D, LENG S Z, et al. Regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of aluminosilicate zeolites: a review [J]. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2021, 46(4): 330-48.
- [21] SUN Q F, LU Y, LIU Y X. Growth of hydrophobic TiO₂ on wood surface using a hydrothermal method [J]. *J Mater Sci*, 2011, 46(24): 7706-12.
- [22] CATCHPOLE K. Plasmons for enhancing solar cells; proceedings of the 2010 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, F, 2010 [C]. IEEE.
- [23] BROWN M D, SUTTEWONG T, KUMAR R S S, et al. Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells Using Core-Shell Metal-Insulator Nanoparticles [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(2): 438-45.
- [24] ZHAO C, AN W, ZHANG Y, et al. Impact of enhanced electric field on light-induced evaporation process of plasmonic nanofluid [J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2022, 189: 122708.
- [25] ZHAO Y, YOU D, YANG W, et al. Cobalt nanoparticle-carbon nanoplate as the solar absorber of a wood aerogel evaporator for continuously efficient desalination [J]. *ENVIRONMENTAL SCIENCE-WATER RESEARCH & TECHNOLOGY*, 2022, 8(1): 151-61.
- [26] YAN J, WU Q, WANG J, et al. Carbon nanofiber reinforced carbon aerogels for steam generation: Synergy of solar driven interface evaporation and side wall induced natural evaporation [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 641: 1033-42.
- [27] WANG Y, NIE J, HE Z, et al. Ti₃C₂T_x MXene Nanoflakes Embedded with Copper Indium Selenide Nanoparticles for Desalination and Water Purification through High-Efficiency Solar-Driven Membrane Evaporation [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(4): 5876-86.
- [28] GUO H, SONG Y, PENG H, et al. High-evaporation rate solar evaporator based on CuCr₂O₄ coated sponges with 3D interconnected pores [J]. *Mater Lett*, 2020, 279.
- [29] XU J, XU F, QIAN M, et al. Copper nanodot-embedded graphene urchins of nearly full-spectrum solar absorption and extraordinary solar desalination [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 425-31.
- [30] FANG J, LIU Q, ZHANG W, et al. Ag/diatomite for highly efficient solar vapor generation under one-sun irradiation [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(34): 17817-21.

基于深度学习势对硅掺杂氧化镓热输运性质的研究

吴静, 刘星志, 刘德欢*, 杨荣贵*

(华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074)

(Tel: 15082123049, Email: jwu123@hust.edu.cn)

摘要: 具有超宽带隙的 β 相氧化镓 (β -Ga₂O₃), 在半导体电子与能源领域具有广泛的应用前景。通常, 为了实现高电导率, 不可避免地需要进行 n 型和 p 型掺杂。在本文中, 我们成功开发了一个统一的神经网络势 (NNP), 以准确描述本征和硅掺杂的 β -Ga₂O₃ 的声子性质。硅掺杂剂的存在不仅提供了额外的声子-缺陷散射通道, 还导致局域化振动模式的增加, 限制了声子寿命和声子发射率, 大大降低了热导率。本研究为开发基于 β -Ga₂O₃ 的高功率器件提供了有深入见解的指导。

关键词: β -Ga₂O₃; 神经网络势; 声子局域化; 热导率

0 前言

与硅相比, 第三代半导体具有承受高击穿电压的能力, 使其在当今电子产品中具有吸引力^[1-5]。例如, 著名的材料如氮化镓(GaN)和碳化硅(SiC)由于其宽带隙特性而在高功率器件中得到了广泛应用^[6-9]。 β -Ga₂O₃ 具有低生产成本和更高带隙(~ 4.8 eV)的特点, 与六角形 GaN (~ 3.4 eV)和 4H-SiC (~ 3.3 eV)相比^[10-15], 能承受更高的击穿电压和显著的热稳定性。 β -Ga₂O₃ 的独特性使其能够在电子器件领域中经受极端条件^[16-19]。然而, 高功率晶体管经常在散热方面遇到问题, 导致性能下降或设备损坏, 原因是通道/漏极接触区域出现高度局域化的纳米尺度热点^[20, 21]。因此, 必须对 β -Ga₂O₃ 以及其化合物的声子输运有一个基本的理解, 以增强纳米电子器件的热管理。

单斜晶体 β -Ga₂O₃ 是最稳定的相, 如图 1 (a)所示, 先前的研究已经揭示 β -Ga₂O₃ 的热导率是各向异性^[22-25]。时域热反射 (TDTR) 测量的实验结果表明, 在 300K 时热导率分别为 9.5 ± 1.8 、 22.5 ± 2.5 和 13.3 ± 1.8 W/m-K^[26]。从采用了求解玻尔兹曼输运方程 (BTE) 的第一性原理方法的结果^[27], 可以看出在[010]方向上光学模式对热导率有约 50% 的贡献, 大的三声子散射相空间导致沿[100]、[010]和[001]三个方向的热导率分别为 12.73、20.00 和 17.80 W/m-K。具体而言, 在[010]方向上, 光学模式的贡献显著, 大约占到热导率的 50%。然而, 这种方法处理力常数与温度相对恒定, 为了更深入地了解温度引起的晶格非谐性对力常数的影响, 尤其是在室温以上的温度, 以及声子重整化效应对热输运的影响。分子动力学模拟 (MD) 为考虑这种晶格非谐性和评估声子重整化效应对热输运的影响提供了有价值的工具, 其报道的结果为 10.68、20.78 和 12.61 W/m-K^[28] 更接近实验值。

但是这些报道都集中在未经掺杂的 β -Ga₂O₃ 上, 意味着在晶体领域中未引入缺陷或杂质, 因此考虑的载流子浓度较低。在实际的电子应用中, 通过掺杂来增加电子或空穴浓度, 使半导体在近室温下导电。因此它们需要掺杂或合金化来增强态密度, 这在电子器件中具有重要的价值, 并为在室温下使价带中的热激发电子过渡到导带提供机会。 β -Ga₂O₃ 可以通过 IV 族元素 (即硅^[29-32]、锗^[33-35]和锡^[36-38]) 被掺杂成简并的 n 型。有趣的是, 并非所有这些元素都显著改善了电学性质。例如, 掺锡的 β -Ga₂O₃ 的电导率仅约为 1.0 S/cm^[39], 显示了在晶体管和热电转换中使用的限制。另一方面, 掺硅的 β -Ga₂O₃ 具有高室温电导率, 达到了创纪录的 2500 S/cm^[29], 几乎是 n 型硅的两倍, 这使它成为电子器件有吸引力的选择。

尽管许多研究关注将杂质引入 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体以提高电子导电性，但对杂质如何抑制晶格热运输的研究仍然不足。原子级的格林函数结合密度泛函理论(DFT)输入，提供了计算由缺陷^[40]和杂质^[41]引起的声子自能的准确框架。这种方法需要费时的数学处理，通常涉及多变量积分、求和和微分。这些计算需要大量的计算资源和时间，这可能限制了其在实践中的应用。此外，考虑到晶体势能中由于杂质存在而引起的扰动，需要一个大的元胞，导致计算需求急剧增加。MD 模拟是研究有缺陷系统中热运输的另一种工具^[42-44]。这些模拟可以轻松处理数万个原子，可以包括在实际条件下晶体中的掺杂浓度。此外，已经证明基于 Green-Kubo 理论的平衡态分子动力学模拟(EMD)计算得到的热通量自相关函数对系统的大小相对不敏感^[45]。然而，MD 模拟的一个众所周知的缺点是经验性原子间势的不可传递性，这取决于选择的模型和参数化，因此它们的准确性有时可能受到质疑。最近，神经网络势(NNP)的发展使得在计算效率和准确性之间取得平衡成为可能，从而提高了 MD 结果的可靠性。NNP 的核心是通过原子位置描述符的平滑重叠来重建势能面(PES)。通过在所需区域的相空间上获得足够的采样数据来实现。然后使用 NN 算法来精确地插值任意结构的能量和力。已经开发出许多 NNP 模型，可以准确预测各种材料的热性质，包括低维材料^[46, 47]、半导体^[48, 49]和纳米结构^[50, 51]。

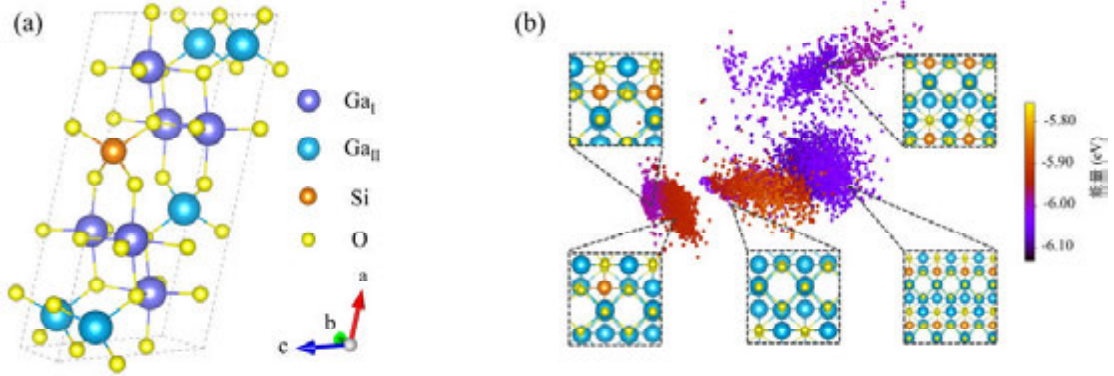


图 1. (a) 在 T_d 配位 Ga 位点掺杂 Si 的单斜晶系 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶体结构，显示 Ga 原子位于 T_d (Ga_I ，紫色) 和 O_h (Ga_{II} ，蓝色) 配位。(b) 描述训练集的 PCA 图，其中包含 $\beta\text{-(Si}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 的 3013、100、502、499 和 2866 个结构，其中 x 分别 0、0.016、0.031、0.063 和 0.125。每个点代表 160 个原子的构型，插图表示构型的代表性构型，颜色表示原子能量。

在这项研究中，我们开发了一个统一的 NNP，可以准确模拟 $\beta\text{-(Si}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ，根据先前的实验工作^[29]，其中 Si 替代 T_d 配位的 Ga 位点图 1 (a)，以及本征的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。除了传统 NNP 和 DFT 的能量和力的结果比较外，还预测了包括声子色散和散射率在内的声子性质。结果显示，开发的 NNP 模型能够准确地描述未掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的声子色散。此外，对于掺硅的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ，NNP 成功地描述新声子分支引发局域化的声子模式。使用 EMD 模拟方法，NNP 在热导率计算结果方面与已报道的计算和实验结果展示出了极佳的一致性。对于 $\beta\text{-(Si}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ，与未掺杂状态相比，热导率明显降低。为了研究潜在的机制，我们进行了声子模式分析，揭示了声子寿命、声子发射率和声子参与率的下降是热导率降低的原因，这些发现为因掺杂、缺陷和晶界等多种因素导致的热导率降低提供了深入指导。

1 计算方法

1.1 深度神经网络的训练

为了收集具有第一性原理精度的训练数据，采用了 Vienna ab initio simulation package (VASP)^[52]，使用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[53]进行了第一性原理计算。对于能量收敛阈值为 10^{-6} eV 的自洽计算(scf)，动能截断设置为 600 eV，k-网格为 $1 \times$

1 × 1。为了得到一个统一的 NNP，我们采用了 DP-GEN 软件^[54]的主动学习框架来收集训练集。首先，初始训练集来自于 50 K 下的 β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ ($x = 0.016$ 和 0.125) 和本征 β -Ga₂O₃ 的从头分子动力学(AIMD)模拟，晶格常数通过缩放因子 0.98、1 和 1.02 进行了改变，同时引入了 0.03 Å 的原子扰动。其次，我们使用 DeepPot-SE 描述符^[55]训练了四个 NNP 模型，其中嵌入层网络大小为 (30, 60)，拟合层网络大小为 (240, 240, 240)，截断半径为 6 Å。最后，我们使用训练好的四个 NNP 模型进行了分子动力学模拟，以探索所需的相空间，包括 β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ ($x = 0.016, 0.031, 0.063$ 和 0.125) 和本征的 β -Ga₂O₃，如果构型的力偏差在信任范围[0.05, 0.2]内，将被标记。然后，我们对标记的构型进行 scf 计算，并将其添加到初始训练集中。

1.2 热导率计算

我们通过 Green-Kubo 公式进行了 EMD 模拟，计算不同掺杂浓度下的 β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ 以及本征 β -Ga₂O₃ 的热导率：

$$\kappa = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle J(0)J(t) \rangle dt, \quad (1)$$

其中， V 为模拟系统的体积， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为温度， $\langle \rangle$ 表示时间平均， J 为热流，计算如下：

$$J = \frac{1}{V} \sum_i (E_i \mathbf{v}_i - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{v}_i), \quad (2)$$

其中， E_i 是原子的势能， $\mathbf{v}_i$ 是速度， $\mathbf{S}_i$ 是维里应力张量。 $\mathbf{S}_i$ 的计算是原子相对位置 $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ 与相邻原子位置的势能导数的外积：

$$\mathbf{S}_i = \sum_j (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \otimes \frac{\partial E_i}{\partial (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (3)$$

为了准确计算热导率，使用 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 软件^[56]结合准确训练的 NNP，进行了一系列的 EMD 模拟。模拟盒子的构建考虑了尺寸效应，扩胞大小为 $4 \times 13 \times 7$ ，总共包含 7280 个原子。在所有三个方向上应用周期性边界条件。模拟分为多个阶段，首先使用等压等温系综使系统在零压下平衡。这个平衡过程持续了 1 ns，并且时间步长为 1.0 fs。在平衡后，模拟过渡到正则系综，并继续进行额外的 1 ns。在微正则系综中获得了热流信息，总共持续了 20.0 ns。这个模拟的时间段允许足够的采样和热流性质的收敛。通过对从 20 个独立的 EMD 模拟获得的热流数据进行平均，计算了热流自相关函数(HFACF)，这个平均过程增强了结果的统计准确性并减少了潜在的偏差。最后，使用方程(1)计算了热导率。

2 结果分析

2.1 势函数的测试

为了获得足够的训练集，我们按照上述步骤进行了 34 次迭代，图 1(b)展示了最终的 6980 个训练构型的主成分分析图。随后，我们使用学习率为 0.95 和 1000000 个训练步，训练了一个精确的 NNP 模型。在使用训练好的 NNP 模型进行 MD 模拟之前，评估模型的特性非常重要，这可以通过将 NNP 的结果与从 DFT 获得的结果进行比较来实现。用于比较的测试集包括 880 个 β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ ($x = 0.125$) 和本征 β -Ga₂O₃ 构型，这些构型没有包含在训练集中。图 2(a)和图 2(b)分别描述了能量和力的比较结果。对于能量，所有的点都沿着对角线分布，这表明 NNP 模型成功重构了 β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ ($x = 0.125$) 和本征 β -Ga₂O₃ 的势能面，其均

方根误差 (RMSE) 分别为 3.85 meV/atom 和 0.58 meV/atom。关于力的计算, 从 NNP 模型得到的力与 DFT 计算非常吻合, β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ ($x = 0.125$) 和本征 β -Ga₂O₃ 的 RMSE 值分别为 75.36 meV/Å 和 43.67 meV/Å。预测的能量和力低的 RMSE 值, 表明使用 NNP 准确地重构了势能面, 这在预测热导率的中起着关键作用。

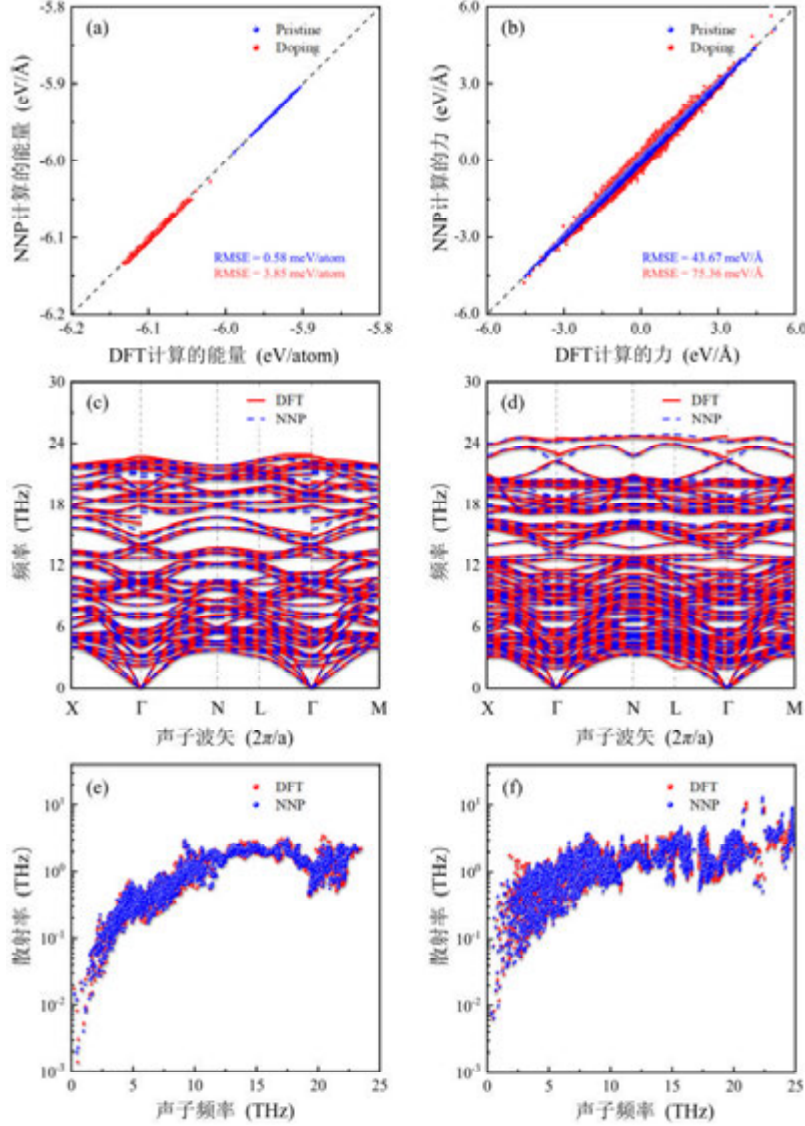


图 2. 本征和 β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ 的 DFT 与统一 NNP 之间的比较。包含 880 种构型测试集上的 (a) 总能量和 (b) 原子间力, (c) 和 (d) 声子色散关系, (e) 和 (f) 三声子过程引起的散射率。

2.2 声子色散关系的计算

为了进一步评估 NNP 模型描述晶格动力学的能力, 我们沿高对称路径计算了声子色散曲线。所需的简谐力常数是通过有限位移方法计算, 其中相应的原子相互作用力是使用与开发的 NNP 模型结合 LAMMPS 计算的。如图 2(c)所示, NNP 模型准确地重现了本征 β -Ga₂O₃ 的声子色散曲线, 与使用 PBE 泛函获得的 DFT 结果一致。同样, 在图 2(d)中, NNP 模型中 β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ ($x = 0.125$) 的声子色散曲线与 DFT 结果一致。这些结果表明 NNP 模型可以有效捕捉晶格振动。

值得注意的是, 与本征 β -Ga₂O₃ 相比, β -(Si_xGa_{1-x})₂O₃ ($x = 0.125$) 的声子色散曲线在大约 17THz 处显示出明显的带隙。这个有趣的现象可以归因于硅杂质的引入, 这些杂质扰乱了晶

体结构的固有周期性，并阻碍了特定频率下声子的传播。因此，声子在晶格内局域化，形成了一个独特的带隙。大约在 13 THz 和 19 THz 附近出现的平坦分支进一步表明存在局域化的声子模式。此外， β -($\text{Si}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 的高频声子分支比本征 β - Ga_2O_3 更多。根据晶格动力学理论，背后的机制是轻质的硅原子取代了较重的 T_d 位置的镓原子。这个现象还表明，由于主体-掺杂剂质量差异显著，质量无序效应在掺杂的 β - Ga_2O_3 中占主导地位。除了简谐特性，还对非简谐散射项进行了测试。图 2(e) 和 2(f) 中显示了对本征和 β -($\text{Si}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ ($x = 0.125$) 中由三声子过程引起的散射率，这些散射率是使 NNP 和直接的 DFT 计算进行计算的。结果与直接的 DFT 计算结果非常吻合，进一步突显了 NNP 在预测热传导性质方面的准确性和可靠性。对于 β -($\text{Si}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ ，与本征状态相比，散射率增加。这可以归因于杂质作为声子的额外点缺陷散射中心。散射率可以表示为 $\tau^{-1} = \tau_U^{-1} + \tau_d^{-1} + \tau_{e-ph}^{-1}$ ，其中 τ_U^{-1} ， τ_d^{-1} 和 τ_{e-ph}^{-1} 分别是晶体非谐振散射率、声子-缺陷散射率和电子-声子散射率。在掺杂剂原子上的声子-缺陷散射，是主要机制对散射率做出了显著贡献。

2.3 声子热导率分析

为了进一步考察 NNP 模型描述原子振动的能力，我们进行了 EMD 模拟来计算热导率。图 3(a) 展示了在 300 K 下计算得到的本征 β - Ga_2O_3 的结果。当关联时间达到 140 ps 时，热导率趋于稳定。图中的每条线代表 20 次独立模拟的平均值，阴影区域表示标准偏差。我们观察到 β - Ga_2O_3 的热导率在三个方向上均呈各项异性，分别为 9.54 ± 1.03 W/m-K、 18.91 ± 1.65 W/m-K 和 13.34 ± 1.61 W/m-K。计算结果与先前报道的 MD 模拟结果 ($\kappa_{[100]} = 10.68$ W/m-K, $\kappa_{[010]} = 20.78$ W/m-K, $\kappa_{[001]} = 12.61$ W/m-K)^[28] 以及 TDTR 测量结果 ($\kappa_{[100]} = 9.5 \pm 1.8$ W/m-K, $\kappa_{[010]} = 22.5 \pm 2.5$ W/m-K, $\kappa_{[001]} = 13.3 \pm 1.8$ W/m-K)^[26] 一致。这种一致性进一步强化了 NNP 模型在准确描述原子振动和声子-声子散射方面的可靠性，从而能够精确预测热传导性质。

为了进一步研究不同掺杂浓度对热导率的影响，我们研究了三个掺杂浓度 ($x = 0.002$ 、0.016 和 0.125)，如图 3(b)、3(c) 和 3(d) 所示。热导率在仅有少量掺杂 ($x = 0.002$) 后迅速下降，特别是在 [100] 和 [010] 方向。这种现象可以归因于晶体有序性的破坏，这是由于硅原子的引入而引起的，导致了有效的局域质量无序性的形成。随着掺杂浓度增加到 $x = 0.016$ ，局域质量无序性增强，导致晶格非谐性增强。在所有方向上，与本征晶体系统相比，热导率下降了超过 50%，尤其是 [100] 方向从 9.54 W/m-K 降低到 4.35 W/m-K。在掺杂浓度 $x = 0.125$ 的情况下，热导率进一步降低，[100] 和 [001] 方向的最终值约为 3 W/m-K。这些发现表明，由于硅原子的掺杂效应，声子热传导受到了显著的破坏。为了全面了解掺杂效应，图 3(e) 展示了热导率与掺杂浓度之间的关系。它显示了热导率对掺杂浓度非常敏感，导致在所有晶体方向上热导率显著降低。

图 3(f) 显示了对本征 β - Ga_2O_3 的热导率随温度的变化，与 TDTR 结果进行了比较。尽管在 [100] 和 [010] 方向上存在轻微差异，但使用 BTE 方法的 NNP 结果趋势与 DFT 结果非常一致，特别是在 [001] 方向上。然而，MD 结果更接近实验，在整个温度范围内，三个晶体方向的热导率低于从头计算的结果，这与先前报道的结果一致^[28]。这种差异的一个可能解释是 BTE 方法仅考虑三声子相互作用，可能会导致热导率被高估，而 MD 自然包括所有阶数的声子散射。此外，值得注意的是，使用 BTE 方法得到的 [010] 和 [001] 方向的热导率几乎是相同的，尤其是在 NNP 结果的情况下。然而，与 MD 模拟和实验测量获得的结果相反，在这两个方向上观察到明显的差异。因此，另一个原因可能是 BTE 方法难以处理复杂的晶胞结构^[28]。

为了深入研究温度对掺杂效应的影响，我们在图 3(g) 中展示了 β -($\text{Si}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ ($x = 0.125$) 的热导率。与本征 β - Ga_2O_3 相比，在掺杂浓度 $x = 0.125$ 的情况下，热导率随着温度的增加呈现下降趋势，在整个研究温度范围内降低约 80% 左右。因此，晶格中的硅杂质作为缺陷导致

了声子-缺陷散射的出现，从而显著抑制了热导率。

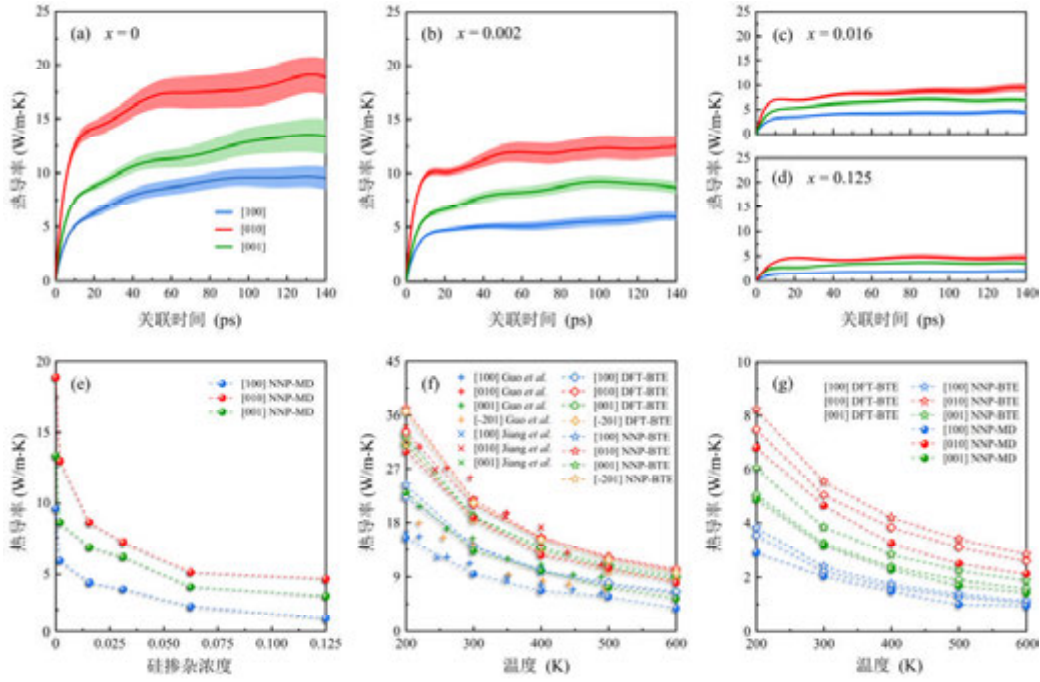


图 3. 计算的含有 7280 个原子的本征和掺杂 Si 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的热导率。(a-d) 使用 NNP 的 GK 方法，将原始和 $\beta\text{-(Si}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ (0.002、0.016 和 0.125) 的热导率作为相关时间的函数。每条结果线都是 20 次独立模拟的平均值。(e) 计算出的热导率与硅掺杂浓度的关系。(f) 本征的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的热导率随温度变化，并且与报道的实验值相比。(g) $\beta\text{-(Si}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($x=0.125$) 热导率随温度变化。

2.4 声子局域化分析

为了探索 $\beta\text{-(Si}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($x=0.125$) 热导率降低的潜在机制，我们使用谱能量密度 (SED) 方法^[57]来计算声子模式信息，表示如下：

$$\Phi(k, \omega) = \frac{1}{4\pi\tau_0 N_l} \sum_a^3 \sum_j^{N_j} m_j \times \left| \int_0^{t_0} v_a(jl, t) \cdot e^{ik \cdot r_0^l} \cdot e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (4)$$

其中， τ_0 是积分时间， m 是原子质量， v_a 是原子速度， N_l 是系统中的总原子数， N_j 是单元胞中的原子数。为了获得声子寿命，我们使用洛伦兹函数对 SED 进行拟合：

$$\Phi(k, \omega) = \frac{I}{1 + [(\omega - \omega_c)/\gamma]^2}, \quad (5)$$

其中， I 是峰值强度， ω_c 是峰值中心的频率， γ 是半峰宽，声子寿命由 $1/2\gamma$ 给出。

在掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中，声子寿命相对于本征的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 减少了大约一半的幅度，如图 4(a) 所示。掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 具有更多通道，包括声子-声子散射和声子-缺陷散射，因为硅原子的出现使其成为缺陷，从而导致了热导率的降低。另一方面，对声子输运的进一步研究采用了谱分解方法^[58, 59]，如图 4(b) 所示。发现掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的声子输运显著减少，与本征的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相比。比较掺杂和本征的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 曲线后，可以注意到这两种模式的差异遍布整个频率范围。主要差异集中在低频和中频范围，特别是低频范围，高频范围的差异较小。这种现象可以理解为局域化的结果，它减弱了声子的寿命，并使声子表现出较弱的传播特性，通常对应于较低的声子发射率。声子作为传热的载体输运较少，导致其传热能力降低，从而降低了热导率。

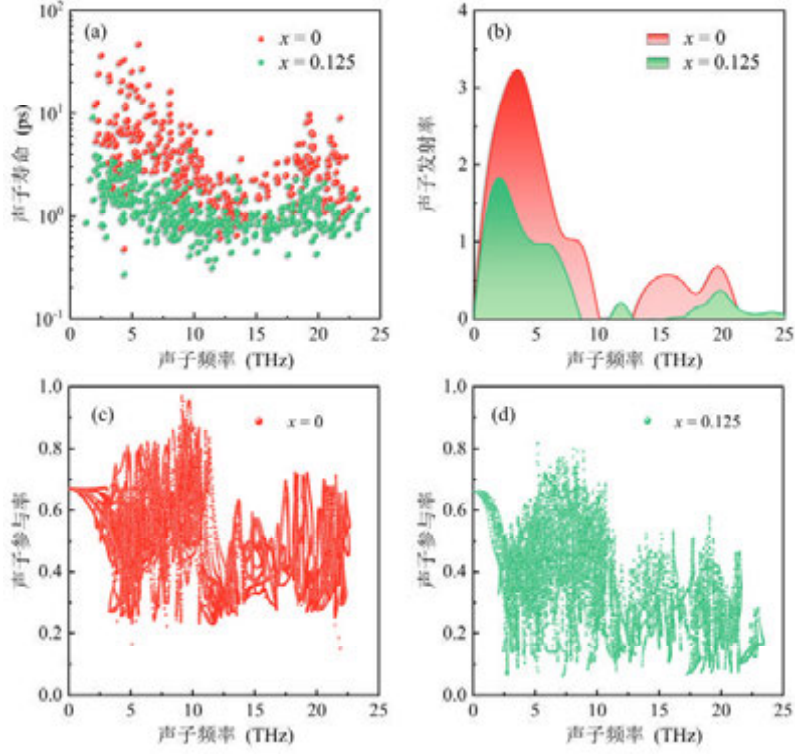


图 4. 本征和 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 的 (a) 声子寿命, (b) 声子发射率比较, (c) 本征 β -Ga₂O₃ 声子参与率, (d) Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 声子参与率。

为了进一步理解硅掺杂效应引起的局域声子模式,我们基于二阶力常数计算声子参与率。根据 Seyf 和 Henry 的工作^[60], 声子参与率能够区分声子振动并描述在局域化状态 ($O(1/N)$) 和非局域化状态($O(1)$)之间变化的状态, 定义如下^[61]:

$$PR_{\lambda} = \frac{(\sum_i \varepsilon_{ia,\lambda}^* \varepsilon_{ia,\lambda})^2}{N \sum_i (\varepsilon_{ia,\lambda}^* \varepsilon_{ia,\lambda})^2}, \quad (6)$$

其中, $\varepsilon_{ia,\lambda}$ 是对应于 λ -th 正常模式的声子特征向量分量, N 是系统中所有原子的数量。图 4(c)和图 4(d)分别展示了 Si 掺杂和本征 β -Ga₂O₃ 的声子参与率结果。分析发现硅原子掺杂到 β -Ga₂O₃ 中, 引入了几种对晶格振动的影响。首先, 在频率小于 1.0 THz 时, 参与率值保持相对稳定, 表明掺杂的硅原子对长晶格波振动影响较小。这种相似性也可以在声子频谱的低频区域图 2(c)和图 2(d)中观察到, 在这里, 掺杂的 β -Ga₂O₃ 展示了与本征态相当的色散关系。其次, 在 1.0 到 25.0 THz 的频率范围内, 掺杂的 β -Ga₂O₃ 表现出明显的参与率降低。这种降低表明硅原子的存在导致了中长波到短波之间的负面振动。这些振动阻碍了能量的运输或导致振动幅度的减小。此外, 掺杂的 β -Ga₂O₃ 中的局域声子表现出明显的低参与率值。这一观察表明, 仅在硅原子附近的原子积极参与晶格振动, 而大多数原子保持相对不活跃。这些发现揭示了掺杂材料中晶格振动的复杂动态及其对热导率的影响。

3 总结

在本研究中, 我们开发了一个统一的 NNP 模型, 用于研究掺杂和本征的 β -Ga₂O₃ 声子热输运性质。由于 Si 原子的存在, 导致晶格的质量混乱, 训练的 NNP 捕捉到了局域化的声子模式。在 12.5% 的掺杂浓度下, β -Ga₂O₃ 的热导率在室温下降低了 76%, 这是由于声子-缺陷散射的结果。为了弄清楚潜在的物理机制, 声子模式分析揭示了声子寿命和声子发射率的显著降低, 这源于 Si 原子的存在导致晶体有序性的破坏, 从而建立了有效的局域无序, 阻

碍了声子的热输运。我们的研究结果为理解 Si 掺杂 β -Ga₂O₃ 对热导率的影响提供了基本认识，同时证明了使用 NNP 进行分子动力学模拟在研究不同材料的热输运性质时是一个强大的工具。

参考文献

- [1] Zhang, H. *et al.* Progress of Ultra-Wide Bandgap Ga₂O₃ Semiconductor Materials in Power MOSFETs. *IEEE Trans. Power Electron.* **35**, 5157–5179 (2020).
- [2] Shenai, K. High-Density Power Conversion and Wide-Bandgap Semiconductor Power Electronics Switching Devices. *Proc. IEEE* **107**, 2308–2326 (2019).
- [3] Pearton, S. J. *et al.* A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews* **5**, 011301 (2018).
- [4] Chow, T. P. Wide bandgap semiconductor power devices for energy efficient systems. in *2015 IEEE 3rd Workshop on Wide Bandgap Power Devices and Applications (WiPDA)* 402–405 (IEEE, 2015).
- [5] Cao, Y., Pomeroy, J. W., Uren, M. J., Yang, F. & Kuball, M. Electric field mapping of wide-bandgap semiconductor devices at a submicrometre resolution. *Nat Electron* **4**, 478–485 (2021).
- [6] Braga N, Mickevicius R, Gaska R, *et al.* Simulation of gate lag and current collapse in gallium nitride field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4780–4782 (2004).
- [7] Xiong K, Park S H, Song J, *et al.* Single crystal gallium nitride nanomembrane photoconductor and field effect transistor. *Advanced Functional Materials.* **24**, 6503–6508 (2014).
- [8] Wu Y Q, Ye P D, Capano M A, *et al.* Top-gated graphene field-effect-transistors formed by decomposition of SiC. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 092102 (2008).
- [9] Unarunotai S, Murata Y, Chialvo C E, *et al.* Transfer of graphene layers grown on SiC wafers to other substrates and their integration into field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 202101 (2009).
- [10] Yadava, N. & Chauhan, R. K. Review—Recent Advances in Designing Gallium Oxide MOSFET for RF Application. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9**, 065010 (2020).
- [11] Johnson, J. M. *et al.* Unusual Formation of Point-Defect Complexes in the Ultrawide-Band-Gap Semiconductor β -Ga₂O₃. *Phys. Rev. X* **9**, 041027 (2019).
- [12] Sasaki, K. *et al.* Device-Quality β -Ga₂O₃ Epitaxial Films Fabricated by Ozone Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Express* **5**, 035502 (2012).
- [13] Mang, A., Reimann, K. & Rübenacke, St. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Communications* **94**, 251–254 (1995).
- [14] Lünig, J., Eisebitt, S., Rubensson, J.-E., Ellmers, C. & Eberhardt, W. Electronic structure of silicon carbide polytypes studied by soft x-ray spectroscopy. *Phys. Rev. B* **59**, 10573–10582 (1999).
- [15] Chung, G. Y. *et al.* Effect of nitric oxide annealing on the interface trap densities near the band edges in the 4H polytype of silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1713–1715 (2000).
- [16] Yan, X., Esqueda, I. S., Ma, J., Tice, J. & Wang, H. High breakdown electric field in β -Ga₂O₃/graphene vertical barristor heterostructure. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 032101 (2018).
- [17] Islam, A. E. *et al.* 500 °C operation of β -Ga₂O₃ field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **121**, 243501 (2022).
- [18] Higashiwaki, M. *et al.* Depletion-mode Ga₂O₃ metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on β -Ga₂O₃ (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 123511 (2013).
- [19] Bhattacharyya, A. *et al.* 4.4 kV β -Ga₂O₃ MESFETs with power figure of merit exceeding 100 MW cm⁻². *Appl. Phys. Express* **15**, 061001 (2022).
- [20] Zhang, H., Guo, Z. & Lu, Y. Enhancement of Hot Spot Cooling by Capped Diamond Layer Deposition for Multifinger AlGaIn/GaN HEMTs. *IEEE Trans. Electron Devices* **67**, 47–52 (2020).

- [21] Soleimanzadeh, R., Khadar, R. A., Naamoun, M., van Erp, R. & Matioli, E. Near-junction heat spreaders for hot spot thermal management of high power density electronic devices. *Journal of Applied Physics* **126**, 165113 (2019).
- [22] Zheng, Y. & Seo, J.-H. A simplified method of measuring thermal conductivity of β -Ga₂O₃ nanomembrane. *Nano Ex.* **1**, 030010 (2020).
- [23] Zhang, Y. *et al.* Thickness-dependent thermal conductivity of mechanically exfoliated β -Ga₂O₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **116**, 202101 (2020).
- [24] Slomski, M., Blumenschein, N., Paskov, P. P., Muth, J. F. & Paskova, T. Anisotropic thermal conductivity of β -Ga₂O₃ at elevated temperatures: Effect of Sn and Fe dopants. *Journal of Applied Physics* **121**, 235104 (2017).
- [25] Guo, Z. *et al.* Anisotropic thermal conductivity in single crystal β -gallium oxide. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 111909 (2015).
- [26] Jiang, P., Qian, X., Li, X. & Yang, R. Three-dimensional anisotropic thermal conductivity tensor of single crystalline β -Ga₂O₃. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 232105 (2018).
- [27] Yan, Z. & Kumar, S. Phonon mode contributions to thermal conductivity of pristine and defective β -Ga₂O₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 29236–29242 (2018).
- [28] Li, R. *et al.* A deep neural network interatomic potential for studying thermal conductivity of β -Ga₂O₃. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 152102 (2020).
- [29] Zhang, J. *et al.* Deep UV transparent conductive oxide thin films realized through degenerately doped wide-bandgap gallium oxide. *Cell Reports Physical Science* **3**, 100801 (2022).
- [30] Zhang, F. *et al.* Toward controlling the carrier density of Si doped Ga₂O₃ films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 102105 (2016).
- [31] Villora, E. G., Shimamura, K., Yoshikawa, Y., Ujiie, T. & Aoki, K. Electrical conductivity and carrier concentration control in β -Ga₂O₃ by Si doping. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202120 (2008).
- [32] Leedy, K. D. *et al.* Highly conductive homoepitaxial Si-doped Ga₂O₃ films on (010) β -Ga₂O₃ by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 012103 (2017).
- [33] Yu, M. *et al.* First principles investigation of photoelectric properties of Ga₂O₃ Doped with group IV elements (Si, Ge, Sn). *Materials Today Communications* **34**, 105127 (2023).
- [34] Moser, N. *et al.* Ge-Doped β -Ga₂O₃ MOSFETs. *IEEE Electron Device Lett.* **38**, 775–778 (2017).
- [35] Ahmadi, E. *et al.* Ge doping of β -Ga₂O₃ films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Express* **10**, 041102 (2017).
- [36] Zhang, Y., Yan, J., Zhao, G. & Xie, W. First-principles study on electronic structure and optical properties of Sn-doped β -Ga₂O₃. *Physica B: Condensed Matter* **405**, 3899–3903 (2010).
- [37] Polyakov, A. Y. *et al.* Compensation and persistent photocapacitance in homoepitaxial Sn-doped β -Ga₂O₃. *Journal of Applied Physics* **123**, 115702 (2018).
- [38] Heinemann, M. D., Berry, J., Teeter, G., Unold, T. & Ginley, D. Oxygen deficiency and Sn doping of amorphous Ga₂O₃. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 022107 (2016).
- [39] Orita, M., Ohta, H., Hirano, M. & Hosono, H. Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4166–4168 (2000).
- [40] Mingo N, Stewart D A, Broido D A, *et al.* Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles. *Phys. Rev. B.* **77**, 033418 (2008).
- [41] Stewart D A, Savic I, Mingo N. First-principles calculation of the isotope effect on boron nitride nanotube thermal conductivity. *Nano letters.* **9**, 81-84 (2009).
- [42] Joyner J, Oliveira E F, Yamaguchi H, *et al.* Graphene supported MoS₂ structures with high defect density for an efficient HER electrocatalysts. *ACS applied materials & interfaces.* **12**, 12629-12638 (2020).

- [43] Zahedi R K, Shirazi A H N, Alimouri P, *et al.* Mechanical properties of graphene-like BC₃; a molecular dynamics study. *Computational Materials Science*. **168**, 1-10 (2019).
- [44] Mortazavi B, Madjet M E, Shahrokhi M, *et al.* Nanoporous graphene: A 2D semiconductor with anisotropic mechanical, optical and thermal conduction properties. *Carbon*, **147**, 377-384 (2019).
- [45] Zhang, X. *et al.* Thermal conductivity of silicene calculated using an optimized Stillinger-Weber potential. *Phys. Rev. B*. **89**, 054310 (2014).
- [46] Wu, J., Zhou, E., Qin, Z., Zhang, X. & Qin, G. Accessing negative Poisson's ratio of graphene by machine learning interatomic potentials. *Nanotechnology* **33**, 275710 (2022).
- [47] Zhang, L., Wang, H., Car, R. & E, W. Phase Diagram of a Deep Potential Water Model. *Phys. Rev. Lett.* **126**, 236001 (2021).
- [48] Li, R., Lee, E. & Luo, T. A unified deep neural network potential capable of predicting thermal conductivity of silicon in different phases. *Materials Today Physics* **12**, 100181 (2020).
- [49] Tang, Jialin, *et al.* Competition between phonon-vacancy and four-phonon scattering in cubic boron arsenide by machine learning interatomic potential. *Phys. Rev. Materials* **7**, 044601 (2023).
- [50] Mortazavi, B. *et al.* Machine-learning interatomic potentials enable first-principles multiscale modeling of lattice thermal conductivity in graphene/borophene heterostructures. *Mater. Horiz.* **7**, 2359–2367 (2020).
- [51] Huang, Zixuan, *et al.* First-principles based deep neural network force field for molecular dynamics simulation of N–Ga–Al semiconductors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **25**, 2349-2358 (2023).
- [52] Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
- [53] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Phys. Rev. Letters* **80**, 891 (1998).
- [54] Zhang, Y. *et al.* DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models. *Computer Physics Communications* **253**, 107206 (2020).
- [55] Wang, H., Zhang, L., Han, J. & E, W. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics. *Computer Physics Communications* **228**, 178–184 (2018).
- [56] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of computational physics* **117**, 1-19 (1995).
- [57] Thomas, J. A., Turney, J. E., Iutzi, R. M., Amon, C. H. & McGaughey, A. J. H. Predicting phonon dispersion relations and lifetimes from the spectral energy density. *Phys. Rev. B* **81**, 081411 (2010).
- [58] Sääskilahti, K., Oksanen, J., Tulkki, J. & Volz, S. Role of anharmonic phonon scattering in the spectrally decomposed thermal conductance at planar interfaces. *Phys. Rev. B* **90**, 134312 (2014).
- [59] Sääskilahti, K., Oksanen, J., Volz, S. & Tulkki, J. Frequency-dependent phonon mean free path in carbon nanotubes from nonequilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. B* **91**, 115426 (2015).
- [60] Seyf, H. R. & Henry, A. A method for distinguishing between propagons, diffusions, and locons. *Journal of Applied Physics* **120**, 025101 (2016).
- [61] Yao, Y. *et al.* Thermal conduction mechanism of ferroelastic Zr-Y-Yb-Ta-Nb-O high-entropy oxides with glass-like thermal conductivity. *J Am Ceram Soc.* **105**, 4360–4374 (2022).

空间目标热特性的相似分析研究

刘柱¹，李斌¹，杨振暄¹，贺志宏¹，牛青林²，董士奎¹

1 哈尔滨工业大学，空天热物理工业和信息化部重点实验室，哈尔滨，150001

2 中北大学，机电工程学院，太原，030051

Tel: 0451-86412108, Email: dongsk@hit.edu.cn

摘要：本文以飞行在大气以外极高真空环境的空间目标为研究对象，从相似原理的角度切入，开展空间目标热特性分析研究，建立典型空间目标热响应特性无量纲化分析方法，提取无量纲相似准则数；通过空间目标热特性传递过程的参数灵敏度分析，获得参数灵敏度；在此基础上，利用空间目标热响应特性相似分析方法指导目标参数设计及热特性主动控制。

关键词：空间目标；热特性；相似原理；灵敏度分析

0 前言

空间目标飞行在大气以外极高真空环境，探测视场内背景较为清洁，相比大气层以内干扰少、红外辐射信号清晰，所以空间目标表面的红外辐射信号对于目标探测和识别具有十分重要的意义。实际物体发射出的红外辐射信号取决于物体表面温度和物体表面材料的光学性质，研究空间目标表面温度的时空特性分布对于红外辐射信号具有重要价值，有关空间目标热特性规律研究是当前热点问题^[1-2]。

空间目标识别需要获得目标热响应时空特性“差异”，由差异构造“特征”，进而实现对目标材质、几何尺度等多类关键参数分类和辨识。虽然“差异”一定存在，但由于假目标、诱饵等手段导致寻找“差异”并构造特征是非常困难的。但是，从另外一个角度看，“差异”和“相似”是有互余性质的，寻找“差异”也可以转换为寻找“相似”问题。因此，对于空间目标分类识别而言，探寻其热响应特性的“相似”规律具有重要意义。另一方面，对于目标分类识别来说，本质上是从空间目标热特性传输机制与特性规律入手，研究多要素耦合传递特性与规律问题^[3-4]，研究目标表面温度的时空分布和演化特性是关键核心问题^[5]。因此，探索目标参数对热特性传递过程的影响具有重要价值。

鉴于此，本文从相似原理角度出发，探索空间目标的设计参数如何选择和控制问题，利用相似原理为空间目标参数设计作指导，为目标热响应特性的主动控制提供简明有效的设计原则。

1 空间目标传热过程的相似性分析

利用相似分析法推导空间目标在宇宙背景环境下热交换过程的相似特征数，对实际模型和缩比模型相似分析， p 代表实际模型， m 代表缩比模型， K_s 代表相似倍数（缩比关系），控制方程中各物理量的缩比关系如下所示：

基金项目：国家自然科学基金青年科学基金(52006203)

$$\begin{aligned}
x_p &= K_l x_m, y_p = K_l y_m, z_p = K_l z_m \\
\tau_p &= K_\tau \tau_m \\
c_p &= K_c c_m \\
\rho_p &= K_\rho \rho_m \\
\varepsilon_p &= K_\varepsilon \varepsilon_m \\
\alpha_p &= K_\alpha \alpha_m \\
T_p &= K_T T_m, (T_0)_p = K_T (T_0)_m \\
\lambda_p &= K_\lambda \lambda_m \\
(q_{out})_p &= K_{q_{out}} (q_{out})_m, (q_{in})_p = K_{q_{in}} (q_{in})_m
\end{aligned} \tag{1}$$

由三维非稳态导热方程可得：

$$\begin{aligned}
\rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial \tau_p} &= \lambda_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial x_p^2} + \lambda_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial y_p^2} + \lambda_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial z_p^2} \\
-\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial \vec{n}_p} \Big|_{r_p=(r_{out})_p} &= (\alpha q_{out})_p - \varepsilon_p \sigma (T_p^4 - (T_E^4)_p) \\
-\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial \vec{n}_p} \Big|_{r_p=(r_{in})_p} &= (q_{in})_p \\
T_p \Big|_{\tau_p=0} &= (T_0)_p
\end{aligned} \tag{2}$$

将缩比关系式(1)带入实际模型控制方程(2)得到控制方程为：

$$\begin{aligned}
\frac{K_\rho K_c K_T}{K_\tau} \rho_m c_m \frac{\partial T_m}{\partial \tau_m} &= \frac{K_\lambda K_T}{K_l^2} (\lambda_m \frac{\partial^2 T_m}{\partial x_m^2} + \lambda_m \frac{\partial^2 T_m}{\partial y_m^2} + \lambda_m \frac{\partial^2 T_m}{\partial z_m^2}) \\
-\frac{K_T K_\lambda}{K_l} \lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial \vec{n}_m} \Big|_{r_m=(r_{out})_m} &= K_\alpha K_{q_{out}} (\alpha q_{out})_m - K_\varepsilon K_T^4 (\varepsilon_m \sigma (T_m^4 - (T_E^4)_m)) \\
-\frac{K_T K_\lambda}{K_l} \lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial \vec{n}_m} \Big|_{r_m=(r_{in})_m} &= K_{q_{in}} (q_{in})_m \\
K_T T_m \Big|_{\tau_m=0} &= K_T (T_0)_m
\end{aligned} \tag{3}$$

根据量纲和谐定理得到空间目标传热过程相似需要满足的特征数为：

$$Fo = \frac{\alpha \tau}{l^2}, \quad \Pi_1 = \frac{\lambda T / l}{\varepsilon \sigma T^4}, \quad \Pi_2 = \frac{\lambda T / l}{\alpha q_{out}}, \quad \Pi_3 = \frac{\lambda T / l}{q_{in}} \tag{4}$$

由相似定理可得：只要保证所有特征数相等，相似模型经过相似的过程得到的温度变化规律相同，具体数值可能不同，但无量纲温度变化曲线完全相同。所以在理论上，保证真假目标满足相似关系，利用特征数相等指导模型间物性参数选择以及结构尺寸控制，使真假目标具有相似的热响应特性变化规律，进而实现目标热响应特性的主动控制。

2 空间目标表面温度的参数灵敏度分析

严格满足相似的目标模型代表一类目标，同类目标具有相似的温度变化规律，但由于实际缩比限制，不能保证所有特征数完全相等（完全相似），所以随着模型的复杂化完

全相似几乎不可能存在，模型设计只能向所有特征数尽大可能相等的方向近似，由于这种相似近似性导致相似模型间温度转换存在误差，所以引入灵敏度分析方法研究各参数对空间目标表面温度的影响，进而量化模型间的相似近似性给空间目标表面温度带来的影响。

2.1 参数灵敏度方程构建

本文采用基于灵敏度方程的灵敏度分析法^[6-7]（直接求导法）。直接求导法的核心思想是将控制方程两端直接对所研究变量求导得到关于所研究参数的灵敏度方程，求解该方程得到灵敏度系数。

本章主要研究发射率、吸收率、反照率以及导热系数的温度灵敏度系数。首先，给出三维非稳态常系数导热方程的隐式离散格式：

$$a_p T_p^1 = a_E T_E^1 + a_W T_W^1 + a_N T_N^1 + a_S T_S^1 + a_U T_U^1 + a_D T_D^1 + a_p^0 T_p^0 + b \quad (5)$$

式中各项分别为：

$$\begin{aligned} a_E &= \frac{\lambda_E}{\Delta x_E} \Delta y \Delta z; a_W = \frac{\lambda_W}{\Delta x_W} \Delta y \Delta z; a_N = \frac{\lambda_N}{\Delta y_N} \Delta x \Delta z; a_S = \frac{\lambda_S}{\Delta y_S} \Delta x \Delta z; \\ a_U &= \frac{\lambda_U}{\Delta z_U} \Delta y \Delta x; a_D = \frac{\lambda_D}{\Delta z_D} \Delta y \Delta x; a_p^0 = \frac{\rho c}{\Delta t} \Delta x \Delta y \Delta z; \\ a_p &= a_E + a_W + a_N + a_S + a_U + a_D + a_p^0; \\ b &= \begin{cases} (\alpha q_{out} - \varepsilon \sigma T^4) \Delta y \Delta z & \text{out} \\ 0 & \text{middle} \\ q_{in} \Delta y \Delta z & \text{in} \end{cases} \end{aligned} \quad (6)$$

公式(5)对所研究参数求导得到相应的温度灵敏度方程，得到各参数灵敏度方程依次为：

(1) 发射率灵敏度方程

$$\begin{aligned} a_p \frac{\partial T_p^1}{\partial \varepsilon} &= a_E \frac{\partial T_E^1}{\partial \varepsilon} + a_W \frac{\partial T_W^1}{\partial \varepsilon} + a_N \frac{\partial T_N^1}{\partial \varepsilon} + a_S \frac{\partial T_S^1}{\partial \varepsilon} + a_U \frac{\partial T_U^1}{\partial \varepsilon} + a_D \frac{\partial T_D^1}{\partial \varepsilon} + a_p^0 \frac{\partial T_p^0}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial b}{\partial \varepsilon} \\ \frac{\partial b}{\partial \varepsilon} &= \begin{cases} E_{earth} X_{ET} A - \sigma T^4 A - 4\varepsilon \sigma T^3 A (\partial T / \partial \varepsilon) & \text{out} \\ 0 & \text{middle} \\ 0 & \text{in} \end{cases} \end{aligned} \quad (7)$$

(2) 吸收率灵敏度方程

$$\begin{aligned} a_p \frac{\partial T_p^1}{\partial \alpha} &= a_E \frac{\partial T_E^1}{\partial \alpha} + a_W \frac{\partial T_W^1}{\partial \alpha} + a_N \frac{\partial T_N^1}{\partial \alpha} + a_S \frac{\partial T_S^1}{\partial \alpha} + a_U \frac{\partial T_U^1}{\partial \alpha} + a_D \frac{\partial T_D^1}{\partial \alpha} + a_p^0 \frac{\partial T_p^0}{\partial \alpha} + \frac{\partial b}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial b}{\partial \alpha} &= \begin{cases} G A_n + \rho G X_{SET} A - 4\varepsilon \sigma T^3 A (\partial T / \partial \alpha) & \text{out} \\ 0 & \text{middle} \\ 0 & \text{in} \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

(3) 反照率灵敏度方程

$$a_p \frac{\partial T_p^1}{\partial \rho_{\text{Ref}}} = a_E \frac{\partial T_E^1}{\partial \rho_{\text{Ref}}} + a_W \frac{\partial T_W^1}{\partial \rho_{\text{Ref}}} + a_N \frac{\partial T_N^1}{\partial \rho_{\text{Ref}}} + a_S \frac{\partial T_S^1}{\partial \rho_{\text{Ref}}} + a_U \frac{\partial T_U^1}{\partial \rho_{\text{Ref}}} + \dots$$

$$a_D \frac{\partial T_D^1}{\partial \rho_{\text{Ref}}} + a_p^0 \frac{\partial T_p^0}{\partial \rho_{\text{Ref}}} + \frac{\partial b}{\partial \rho_{\text{Ref}}} \quad (9)$$

$$\frac{\partial b}{\partial \rho_{\text{Ref}}} = \begin{cases} G\alpha X_{\text{SET}} A - 4\varepsilon\sigma T^3 A (\partial T / \partial \rho_{\text{Ref}}) & \text{out} \\ 0 & \text{middle} \\ 0 & \text{in} \end{cases}$$

(4) 导热系数灵敏度方程

$$a_p^1 \frac{\partial T_p^1}{\partial \lambda} = a_E \frac{\partial T_E^1}{\partial \lambda} + a_W \frac{\partial T_W^1}{\partial \lambda} + a_N \frac{\partial T_N^1}{\partial \lambda} + a_S \frac{\partial T_S^1}{\partial \lambda} + a_U \frac{\partial T_U^1}{\partial \lambda} + a_D \frac{\partial T_D^1}{\partial \lambda} + a_p^0 \frac{\partial T_p^0}{\partial \lambda} + \dots$$

$$\frac{(T_E^1 + T_W^1)}{\Delta x} \Delta y \Delta z + \frac{(T_U^1 + T_D^1)}{\Delta y} \Delta x \Delta z + \frac{(T_N^1 + T_S^1)}{\Delta z} \Delta y \Delta x - \dots$$

$$\left(\frac{2}{\Delta x} \Delta y \Delta z + \frac{2}{\Delta y} \Delta x \Delta z + \frac{2}{\Delta z} \Delta y \Delta x \right) T_p^1 + \frac{\partial b}{\partial \lambda} \quad (10)$$

$$\frac{\partial b}{\partial \lambda} = \begin{cases} -4\varepsilon\sigma T^3 A (\partial T / \partial \lambda) & \text{out} \\ 0 & \text{middle} \\ 0 & \text{in} \end{cases}$$

2.2 灵敏度计算结果分析

空间目标物性参数及边界条件如表 1 所示。

表 1 目标材料物性参数及边界条件

参数	数值
运行时间 (s)	2000
初始温度 (K)	300
球头半径 (m)	[0.07,0.08]
导热系数 (W/m·K)	100
密度 (kg/m ³)	2600
比热容 (J/kg·K)	900
底圆厚度 (m)	0.01
锥高 (m)	1.4
锥体厚度 (m)	0.01
锥角 (°)	7.8
发射率	0.8
吸收率	0.672
内热流 (W/m ²)	0
太阳辐射热流 (W/m ²)	1353
地球辐射热流 (W/m ²)	220
太阳反照率	0.35

假定目标在距离地面 120 公里高度上飞行，目标自旋速度为 60 度/秒，环境为正午工况，温度监测点分别在球头、底圆、锥身上靠近中心处各取一点，在锥身上对称的周向再取一点，观察不同监测点的灵敏度系数变化规律。

采用直接求导法计算各参数的温度灵敏度系数，如图 1 所示：

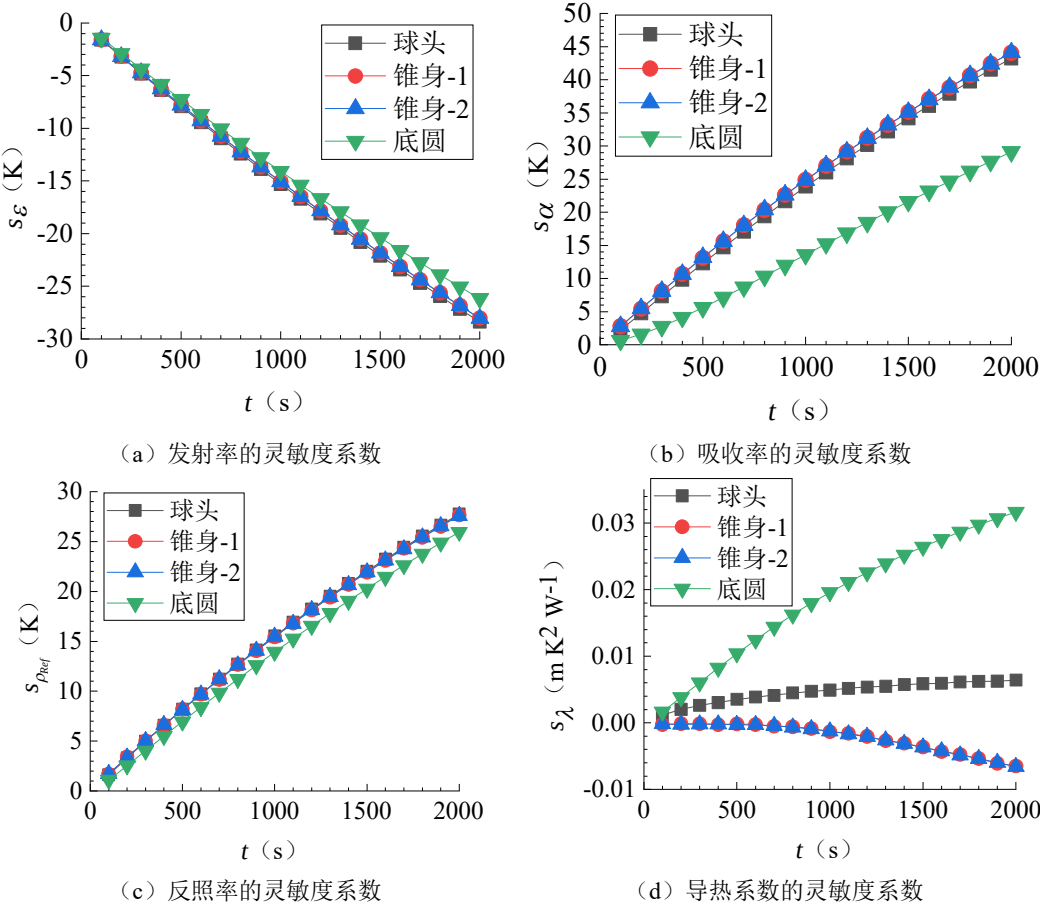


图 1 不同计算方法的发射率灵敏度系数

为了比较各个参数对目标表面温度的影响程度，引入参数相对变化量。当各参数的相对变化率都为 1% 时，在该工况下各参数对表面温度影响程度排序依次为：吸收率>发射率>反照率>导热系数，前三个参数的灵敏度数量级相近且远大于导热系数。

2.3 灵敏度方程的相似性研究

下面验证灵敏度方程的相似性，通过相似分析法推导灵敏度方程的特征数，从理论验证；通过直接求导法求解相似模型间的灵敏度系数，分析计算结果从实际验证。

实际模型和完全相似模型（相似一）参数如表 2 所示。除了表中参数外，其他参数均与实际模型参数相同。

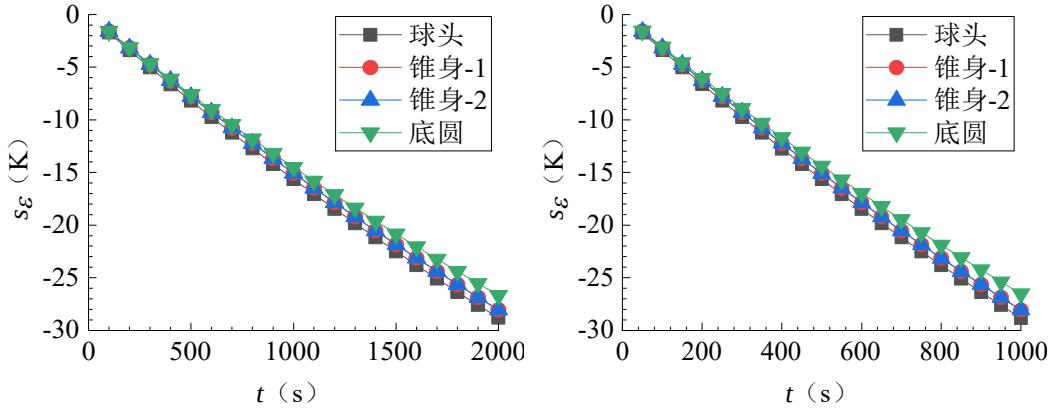
表 2 实际模型与相似模型参数表

参数	实际模型	相似一
运行时间 (s)	2000	1000
导热系数 (W/m·K)	100	50
球头半径 (m)	[0.07,0.08]	[0.035,0.04]
锥高 (m)	1.4	0.7
厚度 (m)	0.01	0.005

(1) 发射率的灵敏度方程相似性

由相似分析法导出的相似特征数为：

$$Fo = \frac{a\tau}{l^2}, \quad \Pi_1 = \frac{\lambda s_\varepsilon / l}{E_{earth}}, \quad \Pi_2 = \frac{\lambda s_\varepsilon / l}{\sigma T^4}, \quad \Pi_3 = \frac{\lambda / l}{\varepsilon \sigma T^3}, \quad \Pi_4 = \frac{\lambda s_\varepsilon / l}{\frac{\partial q_{in}}{\partial \varepsilon}} \quad (11)$$



(a) 实际模型的发射率灵敏度系数

(b) 相似模型的发射率灵敏度系数

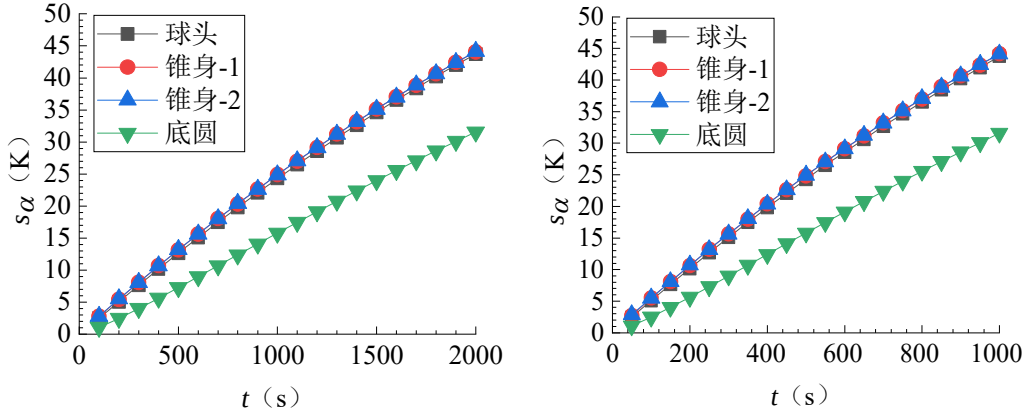
图2 不同模型的发射率灵敏度系数

(2) 吸收率的灵敏度方程相似性

由相似分析法导出的相似特征数为：

$$Fo = \frac{a\tau}{l^2}, \quad \Pi_1 = \frac{\lambda s_\alpha / l}{G}, \quad \Pi_2 = \frac{\lambda s_\alpha / l}{\rho_{Ref} G}, \quad \Pi_3 = \frac{\lambda / l}{\varepsilon \sigma T^3}, \quad \Pi_4 = \frac{\lambda s_\alpha / l}{\frac{\partial q_{in}}{\partial \alpha}} \quad (12)$$

通过直接求导法求解相似模型间的灵敏度系数如图3所示。



(a) 实际模型的吸收率灵敏度系数

(b) 相似模型的吸收率灵敏度系数

图3 不同模型的吸收率灵敏度系数

由以上灵敏度方程相似特征数推导可以看出：部分特征数是共同包含的； q_{in} 与其他参数无关求导为 0，所以带有内热源的特征数不考虑；余下的特征数都带有灵敏度项，初始时参数没变化所以初始参数灵敏度为 0，所以可以由传热过程相似推出灵敏度方程相似，从理论上证明了灵敏度方程的相似关系。

由直接求导法计算得到的参数灵敏度系数对比分析可以看出：参数灵敏度变化完全相同，从实际上证明了灵敏度方程的相似关系。

3 近似相似模型间温度转化方法

当相似模型与实际模型完全相似时，通过相似缩比转换得到相似模型的温度分布；但由于实际缩比的限制，完全相似实际上存在困难，所以引入参数分析法^[8-10]。当相似模型与实际模型近似相似时，需要两步：（1）利用相似缩比转换得到完全相似模型的表面温度分布；（2）再通过参数分析法将完全相似模型的表面温度分布修正相似近似性引起的温度变化得到近似相似模型的表面温度分布。

3.1 参数分析法介绍

本文采用参数分析法中的 Taylor 级数法实现相似模型间温度转换。利用 Taylor 级数在原始设计方案的设计参数 x 邻域内对所研究参数展开，建立参数分析模型。假设温度 T 在设计参数 x 的微小范围任意阶可导，则改变参数后的温度分布的泰勒展开式为：

$$T^2 = T^1 + \left(\frac{\partial T}{\partial X^1}\right)^T (X^2 - X^1) + (X^2 - X^1)^T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial (X^1)^2}\right)^T (X^2 - X^1) + \dots + \frac{1}{m!} \left[\left(\frac{\partial}{\partial X^1}\right)^T (X^2 - X^1)\right]^m T^1 (X^2 - X^1) + R_m \quad (13)$$

式中： $T = [T_1, T_2, \dots, T_m]$ ， T_i 表示不同的监测点温度向量；

$X = [X_1, X_2, \dots, X_n]$ ， X_i 表示不同设计参数；

R_m 为 m 阶 Taylor 展开式的余项。

Taylor 级数法需要已知原始设计点的温度时空分布和对应点的温度灵敏度系数。当设计参数变化很小时，温度转换精度较高，想获得更高精度的温度特性，需要求解高阶

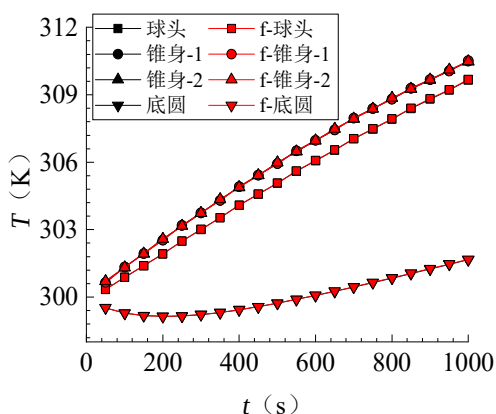
的灵敏度系数，减少截断误差。

3.2 近似相似模型间温度转换

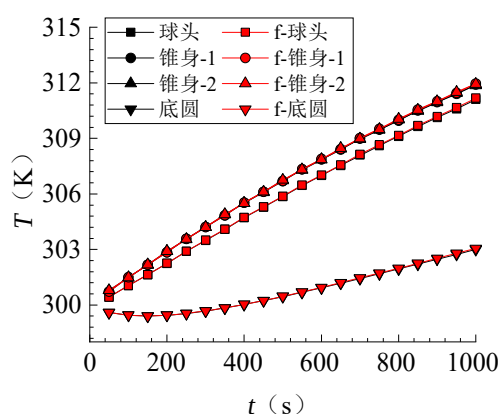
本文以模型间输入参数的相对欧式距离来表示模型间相似的偏离程度，并根据工程实际需求的转换精度设定相对欧式距离的取值范围来定义满足近似相似的参数区间。为了初步探索近似相似模型间温度转换方法，本文假设相对欧式距离小于 1 的模型为近似相似模型。

本节实际模型和相似模型的具体参数与表 2 相同。现假设只将相似一模型的发射率和吸收率改变形成近似相似一模型，并将实际计算的表面温度分布与近似相似时由灵敏度系数转换得到的表面温度分布对比分析，并给出相应的转换误差。

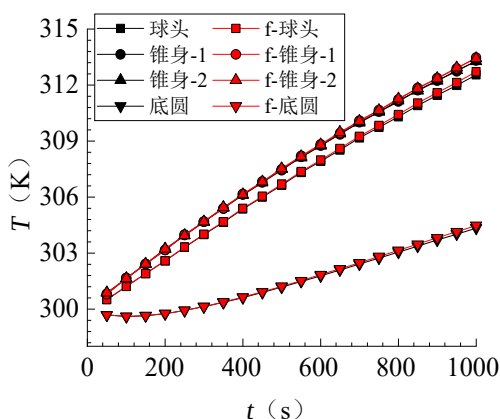
(1) 改变发射率由 0.8 到 0.5，以 0.05 为步长，分别计算各个发射率的表面温度并与相似转换得到的表面温度对比分析。由公式错误!未找到引用源。计算最大相对欧式距离为 0.375，满足本文定义的近似相似概念。



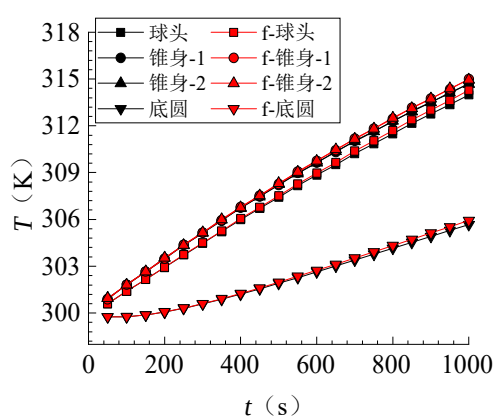
(a) 发射率为 0.75 的温度对比



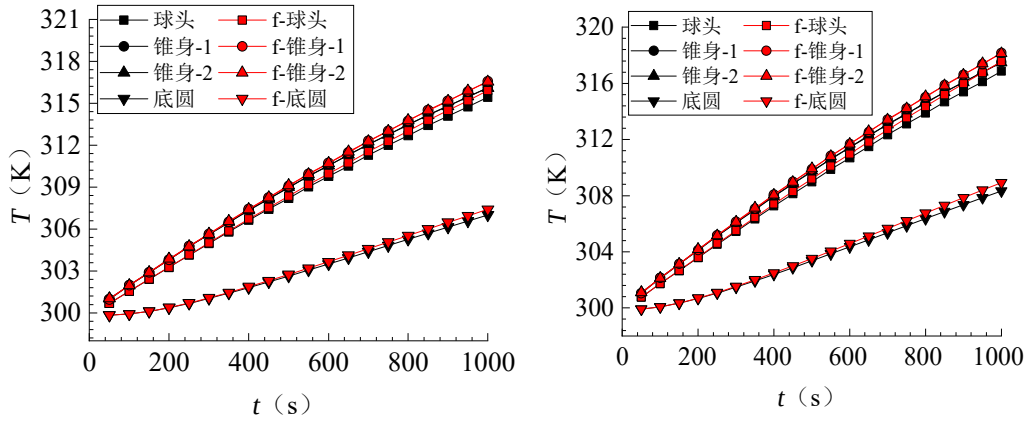
(b) 发射率为 0.7 的温度对比



(c) 发射率为 0.65 的温度对比



(d) 发射率为 0.6 的温度对比



(e) 发射率为 0.55 的温度对比

(f) 发射率为 0.5 的温度对比

图 4 不同发射率的转换温度与实际计算温度对比图

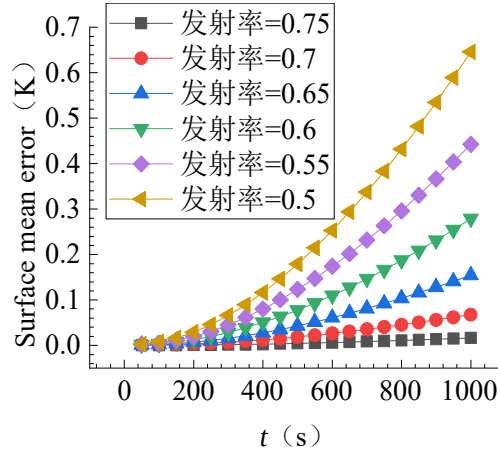


图 5 表面的转换温度与实际计算温度平均误差随时间变化图

由以上两组对比图可以看出，随着相似程度的不断减小，由相似转换得到的表面温度误差越来越大。一方面由于本文求出的灵敏度系数为一阶灵敏度系数，转换得到的温度只是一阶近似温度，所以误差与 Taylor 公式截断的阶数有关，提高灵敏度系数的阶数可以更好逼近真实值，减少转换误差；另一方面由于本文求出的灵敏度系数为局部灵敏度系数，只能在一定范围内适用，所以近似相似模型与实际模型的相似程度越大，由 Taylor 级数法转换得到的温度越准确。

4 结论

本文以飞行在大气以外极高真空环境的空段目标为研究对象，从相似原理的角度切入，开展空间目标热特性分析研究，建立典型空间目标热响应特性无量纲化分析方法，提取无量纲相似特征数，通过空间目标热特性传递过程的参数灵敏度分析，明细各参数对表面温度场的影响规律和机制，在此基础上，利用空间目标热响应特性相似分析方法指导目标参数设计及热特性主动控制。总结如下：

- (1) 通过直接求导法分别求解了发射率、吸收率、反射率以及导热系数的温度灵敏

度系数；通过比较得出在本文工况下各参数对表面温度影响程度排序依次为：吸收率>发射率>反射率>导热系数，前三个参数的灵敏度数量级相近且远大于导热系数。

（2）通过推导温度灵敏度方程的相似特征数从理论上验证了灵敏度方程的相似性；利用直接求导法求解相似模型的参数灵敏度系数，从实际上验证了相似模型灵敏度系数之间的相似关系。

（3）利用实际模型的温度分布和导致近似相似的参数的温度灵敏度系数量化由于相似近似性给表面温度带来的影响，最终实现由实际模型到近似相似模型的温度转换，并给出了温度转换误差以及提高温度转换精度的措施。

参考文献

- [1] Zhouwei Z, Yaosen L, Wang Y, et al. Development overview of Russian ballistic missile and missile defense system[C]//International Conference on Mechanical Design and Simulation (MDS 2022). SPIE, 2022, 12261: 252-263.
- [2] FREEDMAN L. SALT 50 Years On: Strategic Theory and Arms Control [J]. SURVIVAL, 2022, 64(2): 55-80.
- [3] Okoń-Fąfara M, Wajszczyk B. Implementation of tactical ballistic missile tracking[C]//Radioelectronic Systems Conference 2019. SPIE, 2020, 11442: 105-114.
- [4] 李乔扬,陈桂明,许令亮.弹道导弹突防技术现状及智能化发展趋势[J].飞航导弹,2020(07):56-61.
Li Qiaoyang, Chen Guiming, Xu Lingliang. Current situation and intelligent development trend of ballistic missile penetration technology [J]. Aerospace Missile,2020(07):56-61.
- [5] 李享,李劲东,孙鹤枝,杨乐.空间目标温度与红外特性影响因素研究[J].激光与红外,2019,49(12):1436-1441.
Li Xiang, Li Jindong, Sun Hezhi, Yang Le. Study on the influence factors of space target temperature and infrared characteristics [J]. Laser & Infrared,2019,49(12):1436-1441.
- [6] 姚晓蕾. 突防措施下中段弹头的红外辐射特性分析[D].南京理工大学,2010.
Yao Xiaolei. Analysis of Infrared Radiation Characteristics of Warhead under penetration Measures [D]. Nanjing University of Science and Technology,2010.
- [7] 顾元宪,周业涛,陈飏松,林巍.基于灵敏度的热传导辨识问题求解方法[J].土木工程学报,2002(03):94-98.
Gu Yuan-xian, Zhou Ye-tao, Chen Bia-song, Lin Wei. Sensitivity based method for Heat conduction Identification Problem [J]. Chinese Journal of Civil Engineering,2002(03):94-98.
- [8] Paul Dvorak.One model,one mesh,hundreds of results [J],Machine Design.1999,(10):76-80.
- [9] SDRC.I-DEAS VGX for analysis:Variational analysis using high order derivatives [R],2000:1-10
- [10] D H,Brown Associates,Inc.SDRC's variational analysis :A design analysis breakthrough [R],1999,(1):1-5.

碳纤维增强复合材料超声焊接过程声热转化研究

王娅琼, 王栋明, 饶政华*, 周天

(中南大学能源科学与工程学院, 长沙 410083)
(Tel: 13548589247, Email: raoz@csu.edu.cn)

摘要: 本文基于超声波在异种材料接触界面的透射与反射理论, 推导超声波作用下聚合物材料内声热转化的功率关系式, 并以此解释碳纤维增强热塑性复合材料超声波焊接实验的传热现象。结果表明, 超声作用下黏弹性材料的声热转化能力主要与其损耗模量、杨氏模量和密度有关, 其产热量还与输入能量、焊头和底模的杨氏模量和密度相关。焊接过程中, 随着材料特征温度接近玻璃化转变温度, 材料损耗因子升高、声阻尼系数增大, 其声热转化能力最强; 当特征温度高于玻璃化转变温度, 声热转化因子降低, 材料产热量取决于输入的超声能量。

关键词: 碳纤维增强热塑性复合材料, 超声波焊接, 声热转化, 热传递

0 前言

碳纤维增强热塑性复合材料 (CFRTP) 具有比强度高、比刚度高、抗疲劳抗蠕变性能好、可回收性好以及对人体无害性等优点而成为重要的新型轻质材料之一^[1], 也是改善结构部件性能的关键材料, 在交通运输、航空航天、基础建设、能源等领域具有广阔的应用前景^[2]。超声波焊接 (USW) 由于其快速、不需要其他粘合剂、焊接表面损伤小和清洁等特点, 被认为是 CFRPT 的理想连接技术^[3]。

超声波焊接属于热焊接^[4]。焊接开始后, 高频机械振动通过焊头传递到焊件连接面, 由于复合材料导热性较低, 热量在界面处聚集, 焊件被加热融化, 在一定的压力作用下冷却凝固后实现材料连接^[5-6]。目前, 复合材料超声波焊接的研究以实验为主^[7]。Gao 等^[8]验证了 4 mm 厚的 30 wt.% CF/PA6 复合材料在无 ED 情况下的可焊性。Goto 等^[9]实验研究了斜纹编织层压板使用平板导能槽时焊接能量对 USW 过程的影响, 发现焊接能量越大, 最大承受载荷越高。Wang 等^[10]研究了焊接能量对与焊接效率、融化面积与压痕的影响。然而, 实验研究主要基于力学分析, 由于焊接过程的封闭性, 焊接过程中的超声振动传递规律及界面处转化特性无法准确预测。目前直接用于研究声热转化的声传播模型主要基于上下板材料相同的情况, 即不考虑板间界面处声波的反射现象。根据超声传递理论, Khmelev 等^[11]建立了声学模型计算热塑性材料焊接区域的能量损耗, 模型假设部分声波在界面处发生透射, 其余全部在界面处反射至上板。为了能反映界面处的能

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 52176094)

量耗散现象, Zhi 等^[12]引入界面吸收系数模拟了 30 wt.% CF/PA66 焊接时超声波在界面处被吸收的量。基于此模型, Li 等^[13]推导了 4 个焊接阶段的声传递方程, 并预测了不同接触条件下(表面抛光处理等) USW 接头的质量。然而, 以上模型并未充分考虑超声波在异种材料接触界面上发生的反射和透射现象。本文在充分考虑超声波的反射和透射现象的基础上, 建立 USW 声热转化理论模型, 研究超声波的传播路径以及能量传递和转化机理。实验观测了 CF/PA6 超声波焊接的多参数耦合现象, 并利用声热耦合理论解释了焊接接头的形成机制。

1 实验方法

实验板件由 30%质量分数的短切碳纤维增强尼龙 6 复合材料(30 wt.% CF/PA6)颗粒经过压模工艺制作而成, 板件尺寸为 200 mm × 100 mm × 2.5 mm (长×宽×厚)。材料的比热容由 DSC 进行测量; 采用 DMA 得到低频率情况下的温度谱, 根据时温等效理论计算得 20 kHz 频率下材料的储能模量和损耗模量。如图 1 所示, 基体材料 PA6 融化温度为 219.6 °C, 复合材料 CF/PA6 玻璃化转化温度为 116.43 °C。当材料从高弹态向粘流态转变时, 由于分子结构的变化, 材料内部存在着大量的局部运动与弛豫过程。这些局部运动与弛豫过程会导致材料中能量耗散机制复杂化, 从而造成热容波动。

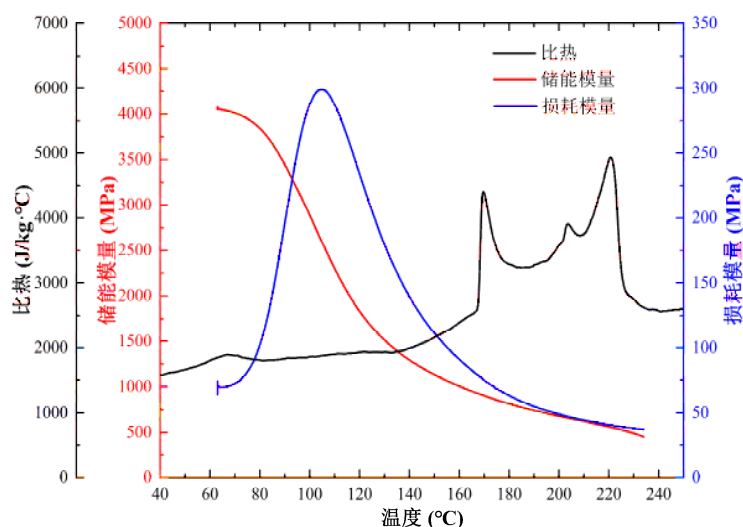


图 1 20 kHz 下 CF/PA6 的储能模量、损耗模量和比热容的测量结果

Figure 1 The measured storage modulus, loss modulus and specific capacity of CF/PA6 at the ultrasonic frequency of 20 kHz

超声波焊接实验装置由超声焊接设备、温度测量子系统及强度测量子系统构成, 如图 2 所示。所有试样均采用美国杜肯公司 iQ 伺服超声波焊机进行焊接, 钛合金焊头高 20 mm, 直径为 18 mm。超声振动频率和最大振幅分别为 20 kHz 和 40 μm。焊机设定为能量模式, 力触发方式。焊接实验中, 上下板件放入底模中并用压边圈对其进行固定以防止其移动。焊头的位移, 焊接压力及功率等由焊机传感器采集并记录。温度测量子系

统包括热电偶和数据记录仪组成。直径为 0.01 mm 的 K 型热电偶固定于待焊板件中心位置。热电偶连接日本 HIOKI 高精度记录仪记录焊件中心温度随时间的变化情况，记录间隔为 10 ms。

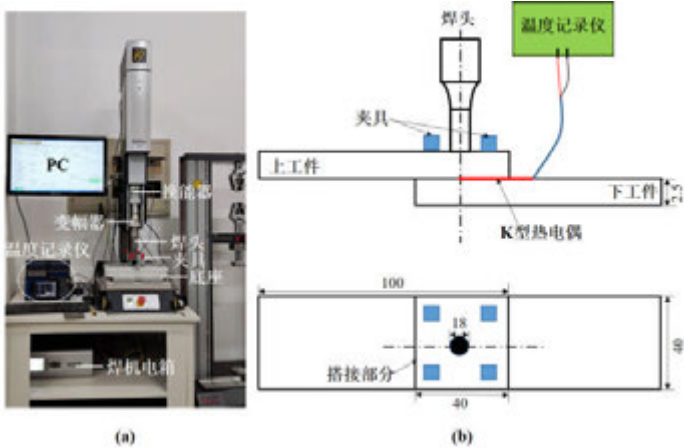


图 2 CF RTP 超声波焊接实验：(a) 超声波焊接系统；(b) 温度测量示意图

Figure 2 The experimental set-up for USW of CF RTP: (a) USW machine and (b) schematic of temperature measurement and single lapped welding (dimension in mm, not in scale).

2 声热转化理论模型构建

超声波焊接的一个声传播循环要经过 3 个界面（即：界面 1—焊头与上板接触面；界面 2—上下板交界面；界面 3—下板和底模接触面）和 2 块板件。超声波从一个介质传播到另一个介质时，会在界面处发生反射和透射现象，在黏弹性聚合物材料板件内发生声波的衰减，使得声能转化为热能。Khmelev 等^[11]根据超声波传递特点，建立了同种材料的超声波焊接模型。本文在 Khmelev 模型的基础上建立了异种材料超声波焊接声传播模型，模型示意图和声传播路径如图 3 所示。

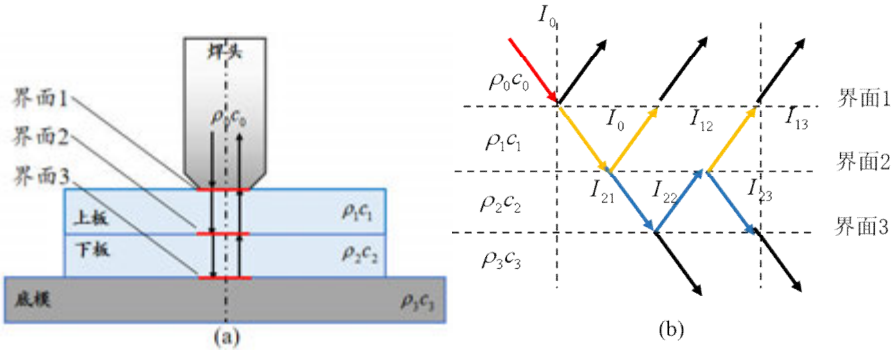


图 3 聚合物材料超声波焊接：(a) 声传播基本模型示意图，(b) 声传播路径示意图

Figure 3 Ultrasonic welding of polymer materials: (a) a schematic diagram of the basic model of sound propagation, (b) a schematic diagram of the sound propagation path

由于焊头与上板件紧密接触，因此认为超声波发生器产生的声能全部无损地经过界面 1。焊机产生的功率为 P ，焊头与上板件接触面积为 A_0 ，因此作用于界面 1 的声强 I_0 可表示为：

$$I_0 = \frac{P}{A_0} \quad (1)$$

根据声传播原理，声波在界面处的反射系数 η_i 和透射系数 d_i 可计算为：

$$\eta_i = \left(\frac{r_i - r_{i-1}}{r_i + r_{i-1}} \right)^2 \quad (2)$$

$$d_i = 1 - \eta_i = \frac{r_{i-1}}{r_i} \left(\frac{2r_i}{r_i + r_{i-1}} \right)^2 \quad (3)$$

式中 $i = 0, 1, 2, 3$ 分别对应焊头、上板材料、下板材料和底模， r 为介质的特性声阻抗，仅与介质的密度和声速有关：

$$r_i = \rho_i s_i = \rho_i \sqrt{\frac{E_i}{\rho_i}} \quad (4)$$

式中 ρ 为密度； s 为声速， E 为杨氏模量。经过界面 1 射入上板材料的能量密度为：

$$I_{11} = I_0 d_1 \quad (5)$$

当声波穿过黏弹性聚合物材料时会发生声波的衰减作用，其中散射衰减和吸收衰减（黏滞衰减）造成能量损失。散射衰减和吸收衰减均有介质的性质有关，且遵循指数衰减规律，其在厚度为 l 的介质中的声功率耗损可描述为：

$$P_l = P e^{-\lambda l} \quad (6)$$

式中 λ 为声阻尼系数，可表示为：

$$\lambda_i = \frac{f \tan \delta_i}{c_i} \quad (7)$$

式中 f 为超声振动频率； $\tan \delta$ 为材料的损耗因子，即损耗模量与存储模量之比。

则上板由于入射声波 I_{11} 的衰减而产生的能量可表示为：

$$W_{11} = (I_{11} - I_{11} e^{-\lambda_l l}) A \quad (8)$$

式中 A 为材料熔化面积。因此，当发生声波的衰减后经过界面 2 的声强为：

$$I_{02} = I_{11} e^{-\lambda_l l} \quad (9)$$

同样地，声波经过界面 2 时也会由于上下板材料声阻抗不同而发生声波的反射和透射现象。则其反射回上板的声强可表示为：

$$I_{12} = I_{02}\eta_2 \quad (10)$$

上板由于反射波 I_{12} 的衰减而产生的能量可表示为 W_{12} 。由于上下板材料为 PA6 及其 CF/PA6 复合材料，二者声阻抗差异不大，射向界面 2 的声波大部分由于透射作用进入下板材料，少部分反射回到上板。由于再次回到上板的部分占比不大，其经过上板的声吸收作用后所剩的能量更低。因此假设该路径的声波经过聚合物材料的声吸收作用后，剩余声波全部透射到上板之外，而不再发生反射现象。

另一方面，声波经由界面 2 进入下板，又经过衰减后到达界面 3，界面 3 的入射声波和反射声波在下板内发生声吸收现象损耗的能量分别为 W_{21}, W_{22} 。同时，声波再次经过界面 2 时，假设该路径的声波经过材料的声吸收作用后不再发生反射现象，因此，上板和下板由于声波的衰减作用损耗的能量分别为：

$$W_1 = W_{11} + W_{12} + W_{13} \quad (11)$$

$$W_2 = W_{21} + W_{22} + W_{23} \quad (12)$$

超声焊接过程中声能转化为热能的功率为上板和下板由于声波的衰减作用损耗的能量之和，整理得：

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 \\ &= I_0 d_1 [(1 - e^{-\lambda_1 l})(1 + \eta_2 e^{-\lambda_1 l} + d_2^2 \eta_3 e^{-(\lambda_1 + 2\lambda_2)l}) + d_2 e^{-\lambda_1 l} (1 - e^{-\lambda_2 l})(1 + \eta_3 e^{-\lambda_2 l} + \eta_2 \eta_3 e^{-2\lambda_2 l})] A \end{aligned} \quad (13)$$

式中，当焊头确定时， I_0 由瞬时功率决定，而瞬时功率与焊接时间密切相关；另外， λ 为与时间、温度均相关的量。因此，声热转化功率可表示为：

$$\begin{aligned} W &= I_0(t) d_1 [(1 - e^{-\lambda_1(T,t)l})(1 + \eta_2 e^{-\lambda_1(T,t)l} + d_2^2 \eta_3 e^{-(\lambda_1(T,t) + 2\lambda_2(T,t))l}) \\ &\quad + d_2 e^{-\lambda_1(T,t)l} (1 - e^{-\lambda_2(T,t)l})(1 + \eta_3 e^{-\lambda_2(T,t)l} + \eta_2 \eta_3 e^{-2\lambda_2(T,t)l})] A \end{aligned} \quad (14)$$

由式(14)可知，超声波焊接过程中的能量转化功率主要与板件的动力学特性（损耗因子和杨氏模量）和厚度有关，同时还与焊头和底模的材料特性（密度和杨氏模量）有关。对于特定的超声波焊接实验装置，焊头、底模材料、超声振动频率即可确定，则声热转化功率与输入功率线性相关。为得到聚合物材料内部的声热转化情况，定义声热转化因子 κ 为：

$$\kappa = \frac{W}{I_0 d_1} \quad (15)$$

显然，声热转化因子去除了输入能量的影响，能直接量化超声作用下材料内部的产热的量。且其仅与板件的杨氏模量、损耗模量和密度相关。

3 结果与讨论

3.1 CF/PA6 超声波焊接实验的传热现象分析

图 4 和图 5 为典型工况下，无导能槽 CF/PA6 复合材料超声波焊接过程参数（包括焊接压力、功率、界面中心温度和焊头位移）的变化情况。焊接能量为 600 J，振幅为最高振幅的 90%（36 μm ），焊头速度为 0.3 mm/s，触发压力为 200 N。为便于分析，本文将焊头运动方向定为正方向，焊头位移为焊接开始后焊头向下移动的距离，图中虚线为焊头完全按照设定速度向下运动时的理论位移值。根据压力、功率和界面中心温度的变化特征，将焊接过程划分为 4 个阶段。阶段 I 以焊接压力的上升为特征；阶段 II 为焊接压力开始下降至超声起振结束；当两板界面中心温度达到熔点时，阶段 III 结束；此后直到焊接振动过程结束均定义为阶段 IV。如图 4-5 所示，阶段 I 达到触发压力后，超声波发生器开始工作，振幅呈线性增大，因此焊接功率也线性增大。与此同时，伺服焊机焊头基本按照设定的速度向下匀速运动，随着焊头持续向下运动，两板间隙逐渐减小。该阶段时间短，焊接功率很低，板件间产热很少，因此温度几乎没有变化，材料始终为固态。阶段 II，随着振幅的持续增大，焊接功率持续上升直到起振阶段结束。此时，紧密接触的上下两板界面间在超声的作用下会产生微小位移，从而产生摩擦热，材料中心温度开始缓慢升高；当温度升高至玻璃化转变温度附近时，温度迅速升高。根据分段产热观点，此时黏弹热变为主要热源，而摩擦热随着材料的软化逐渐降低。阶段 III，焊头下行速率低于设定值（焊头位移增长速率低于预设位移增长速率），焊接压力也开始逐渐增加，说明焊头下方材料硬度降低的速率较低（即发生软化的材料量少），因此功率持续升高以提供足够的瞬时能量来促进材料熔化。同时，由于 CF/PA6 在熔点附近比热容迅速增大（如图 1），其温升速率减慢。阶段 IV，两板间材料开始发生熔化现象后，中心温度持续快速增长。此时由于温度的升高，材料损耗模量急剧减小（如图 1）。

考虑 USW 过程中的锤击效应时，可以将黏弹性耗散产生的热量表示为^[14]：

$$Q_v = \frac{\alpha_h^2 f E'' \varepsilon^2}{2} \quad (16)$$

式中 α_h 为锤击系数，如果没有锤击发生时， $\alpha_h=1$ ； f 为超声振动频率； E'' 为材料的损耗模量； ε 为周期内循环应变。

因此，根据式(16)，该区域黏弹产热减小，但其周围未融化区域仍然有较大的黏弹热产生，导热作用使中心温度快速升高。为了避免持续快速升温造成温度过高，功率逐渐下降。当温度增大到最高值并保持稳定一段时间后，压力增大速率开始逐渐减小，焊头运动速率再次大于设定值，说明高温下材料快速熔化，焊头下方熔化材料量大。高温的熔化材料在焊头持续的挤压下会溢出焊接区域，中心温度开始下降。

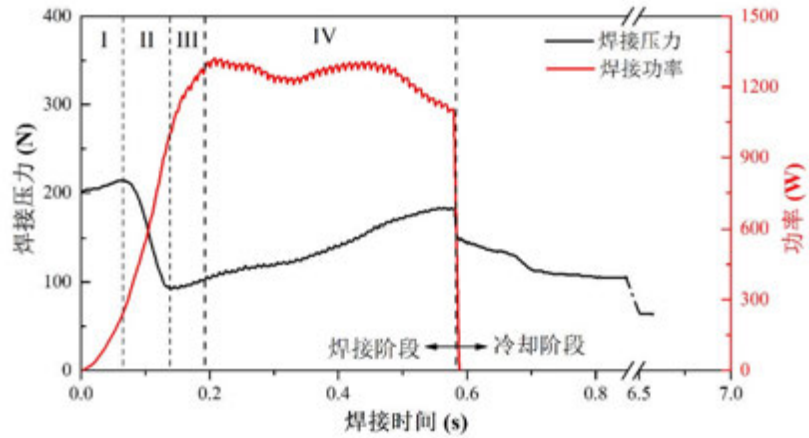


图 4 典型工况下 CF/PA6 复合材料超声波焊接过程焊接压力和功率的变化

Figure 4 Variations of welding pressure and power of CF/PA6 during ultrasonic welding under the typical condition

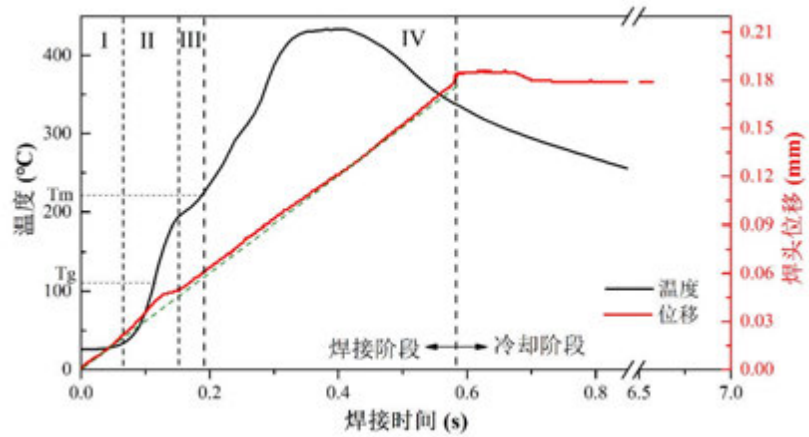


图 5 典型工况下 CF/PA6 复合材料超声波焊接过程中心温度和焊头位移随时间变化关系图

Figure 5 The center temperature and horn displacement of CF/PA6 during ultrasonic welding under the typical condition

3.2 CF/PA6 超声波焊接过程的声热转化机理分析

以上所述 4 个阶段的产热情况可以由声热转化理论模型进行计算。计算时，将各阶

段的平均温度定为特征温度，将平均功率定为特征功率，板件损耗模量和杨氏模量为特征温度所对应的值（如图 1）。由于当温度高于熔点时，材料已发生熔化现象，此时损耗因子和杨氏模量已没有实际物理意义，因此当特征温度高于材料的熔点时，取熔点对应的损耗因子和杨氏模量。表 1 为声热耦合模型中不同焊接阶段关键参数取值和计算结果。图 6 为四个阶段声热转化功率和声热转化因子变化图。

表 1 典型工况下 CF/PA6 超声波焊接不同阶段声热转化功率计算表

Table 1 Acoustic and thermal conversion power calculation of CF/PA6 without energy director during ultrasonic welding under the typical condition

参数	阶段 I	阶段 II	阶段 III	阶段 IV
焊接时间（s）	0.068	0.082	0.038	0.403
特征温度（℃）	30.58	136.60	214.07	372.08
特征功率（W）	98.34	673.48	1199.46	1249
杨氏模量（Mpa）	4100	1358	596.26	562.22
损耗因子	0.01	0.12	0.07	0.06
声阻尼	0.111	2.128	2.043	1.804

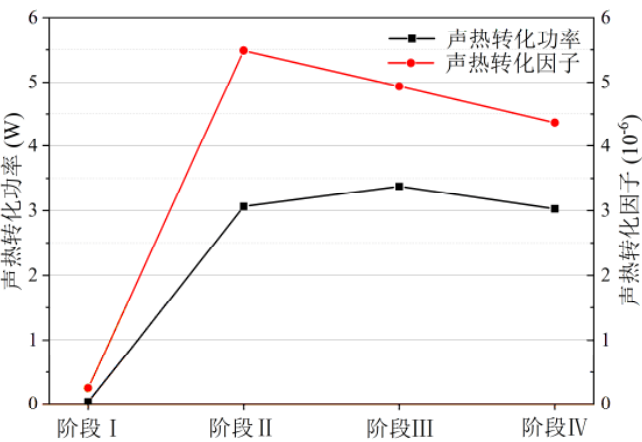


图 6 典型工况下 CF/PA6 伺服超声波焊接四个阶段声热转化功率和因子

Figure 6 Acoustic and thermal conversion power and factor of CF/PA6 during ultrasonic welding under the typical condition

由图 6 可知，阶段 I 材料温度低时杨氏模量大，根据公式(5)和(8)，高杨氏模量使得声阻尼系数非常小，此时焊接功率也低，因此声热转化因子和声热转化功率都非常小，这与图 5 中温度极缓慢的升高相一致。阶段 II，此时随着温度的升高，杨氏模量降低；

且此阶段特征温度接近于 CF/PA6 的玻璃化转变温度，材料的损耗因子也高，因此，声阻尼系数最高，声热转化因子也最高，说明此时材料声热转化能力最强，该阶段温升也较大，这与上文提到的玻璃化转变温度附近黏弹产热最大相一致。阶段 III，随着温度的升高，尽管杨氏模量一直持续降低，但损耗因子降低的程度对声阻尼的影响更大，声阻尼和声热转化因子都有所降低，但由于此阶段特征功率较大，声热转化功率最大。阶段 IV，由于声热转化因子进一步降低，虽然特征功率最高，但声热转化功率略低于阶段 II。这说明阶段 II 的温升主要得益于材料内部声热转化的能力，而阶段 III 和 IV 的温升则主要得益于高的输入能量。

4 结论

本文根据超声波在异种材料接触界面的透射和反射理论，推导了超声波焊接声热转化理论模型，解析超声波的传播和衰减路径，得到了超声波作用下聚合物材料内声热转化的功率关系式。实验测得了典型工况下无导能槽 CF/PA6 伺服超声波焊接过程参数。以焊接压力、功率和界面中心温度的特征点，将超声波焊接过程划分为 4 个典型阶段，并利用声热转化模型，分析了无导能槽超声波焊接热塑性材料接头形成过程的传热机制。结果表明，超声作用下黏弹性材料的声热转化能力主要与其损耗模量、杨氏模量和密度有关，而其产热量还与输入能量、焊头和底模的杨氏模量和密度紧密相关。阶段 I，由于材料杨氏模量大、焊接功率较低，因此声热转化因子和声热转化功率都非常小；阶段 II，随着温度的升高，杨氏模量降低，同时此阶段特征温度接近于 CF/PA6 的玻璃化转变温度，材料的损耗因子增大，因此声阻尼系数最高，材料的声热转化能力也最高。阶段 III，声阻尼和声热转化因子均降低，但因为此阶段特征功率较大，其声热转化功率最大。阶段 IV，声热转化因子进一步降低，虽然特征功率最高，但声热转化功率略低于阶段 II。结果表明，焊接材料在达到玻璃化转变温度之前的温升主要取决于材料内部声热转化的能力，而在达到玻璃化转变温度之后的温升主要取决于输入的超声能量。

参考文献

- [1] Mubashir, S., Muttana, S. B. Carbon fibre composites: Outlook for the automobile sector [J]. Automotive Technology Review, 2012, 1:18–23.
- [2] Mayyas A, Qattawi A, Omar M, et al. Design for sustainability in automotive industry: A comprehensive review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(4): 1845-1862.
- [3] Bhudolia S K, Gohel G, Leong K F, et al. Advances in Ultrasonic Welding of Thermoplastic Composites: A Review [J]. Materials, 2020, 13(6): 1284.

- [4] Ensminger D, Bond L J. Ultrasonics: fundamentals, technologies, and applications. CRC press, 2011.
- [5] Gutnik V G, Gorbach N V, Dashkov A V, et al. Some Characteristics of Ultrasonic Welding of Polymers [J]. Fibre Chemistry, 2002, 34(6):426–432.
- [6] Sancaktar E. Polymer adhesion by ultrasonic welding [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1999, 13(2): 179-201.
- [7] Wang Y, Rao Z, Liao S, et al. Ultrasonic welding of fiber reinforced thermoplastic composites: Current understanding and challenges. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 149(106578).
- [8] Gao Y H, Zhi Q, Lu L, et al. Ultrasonic Welding of Carbon Fiber Reinforced Nylon 66 Composite Without Energy Director [J]. Journal of Manufacturing Science & Engineering Transactions of the Asme, 2018, 140(5): 051009.
- [9] Goto K, Imai K, Arai M, et al. Shear and tensile joint strengths of carbon fiber-reinforced thermoplastics using ultrasonic welding. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 116: 126-137.
- [10] Wang K, Shriver D, Li Y, et al. Characterization of weld attributes in ultrasonic welding of short carbon fiber reinforced thermoplastic composites. Journal of Manufacturing Processes, 2017, 29: 124-132.
- [11] Khmeley V N, Slivin A N, Abramov A D. Model of Process and Calculation of Energy for a Heat Generation of a Welded Joint at Ultrasonic Welding Polymeric Thermoplastic Materials [C]//Electron Devices & Materials, Edm 07 Siberian Russian Workshop & Tutorial on. IEEE, 2007.
- [12] Zhi Q, Lu L, Liu Z, et al. Influence of Horn Misalignment on Weld Quality in Ultrasonic Welding of Carbon Fiber/Polyamide 66 Composite [J]. Welding Journal, 2018, 97(5): 133s - 143s.
- [13] Li Y, Liu Z, Shen J, et al. Weld Quality Prediction in Ultrasonic Welding of Carbon Fiber Composite Based on an Ultrasonic Wave Transmission Model [J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2019, 141(8): 081010.
- [14] Tutunjian S, Eroglu O, Dannemann M, et al. A numerical analysis of an energy directing method through friction heating during the ultrasonic welding of thermoplastic composites [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2019, 33(11): 089270571983310.

空间惯性传感器的温度影响初步分析

郝佳¹, 魏福龙¹, 鄢星宇¹, 马金龙¹, 周泽兵^{2*}, 罗小兵^{1*}

(1. 华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 华中科技大学物理学院引力中心, 湖北 武汉 430074)

(1. Tel: 13971460283, Email: luoxb@hust.edu.cn;

2. Tel: 13971353913, Email: zhouzb@hust.edu.cn)

摘要: 天琴计划是我国自主提出的空间引力波探测计划, 其核心探测部件惯性传感器会受到温度干扰, 需深入分析温度扰动对加速度测量的影响。本文基于传统热管控温方案, 通过建立系统传热仿真模型得到温度信号并转换到频域, 计算出目标带宽内加速度噪声水平。结果表明, 温度控制为 $0.13\text{K/Hz}^{1/2}@1\text{mHz}$ 时, 对加速度噪声贡献大小依次为出气、辐射计和辐射压效应, 总噪声在 1mHz 时最大, 为 $3.6 \times 10^{-12} \text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$, 与天琴目标 $10^{-15} \text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$ 相比, 存在 3 个多数量级的差距, 需要进一步提高温度控制要求。

关键词: 天琴计划; 惯性传感器; 温度扰动; 加速度噪声

0 前言

高精度的引力波探测计划是未来基础科学领域最前沿的研究课题之一。爱因斯坦的广义相对论中曾预言引力波的存在^[1], 2016 年, 位于美国的地基激光干涉引力波天文台 (LIGO) 宣布第一次直接探测到 13 亿光年以外的两个黑洞碰撞产生的引力波^[2], 证实了引力波的存在。与地基引力波探测器相比, 空间引力波探测可排除各种地面噪声 (如地震噪声等) 的干扰, 具有更高的灵敏度, 并能实现更低频信号的捕获。天琴计划作为我国自主提出的空间引力波探测计划, 目标是探测中低频段 ($1\text{mHz} \sim 0.1\text{Hz}$) 的引力波^[3]。天琴引力波探测器是由三个绕地球运行的航天器组成的三星系统激光干涉仪, 当有引力波信号通过时, 激光干涉测量系统感知到惯性传感器内部悬浮的检验质量间的微小加速度变化, 并利用这些变化获取关于引力波的信息^[4], 更深入地研究宇宙演化过程。在低频下引力波信号极其微弱, 为了达到高精度探测需求, 天琴计划任务要求残余加速度噪声不能超过 $10^{-15} \text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{K}^{1/2})$ ^[5]。为实现这一目标, 天琴需排除各种物理噪声的干扰, 如磁场扰动、静电力噪声、温度扰动等。其中温度扰动主要来源于地球通量, 太阳辐射变化及星内元件功耗变化等, 在天琴计划初步误差预算中起着重要影响^[3]。

惯性传感器中温度效应所致噪声主要包括辐射计效应、辐射压效应、出气效应及热弹性形变效应。其电极外壳温度波动引起的热弹性形变会使检验质量所处位置的局部静电力场产生瞬时波动, 从而干扰加速度的测量, 但是初步估计这种静电力波动引起的加速度噪声可以忽略不计^[6]。以前三种温度效应为主要研究对象, Schumaker^[7]等人基于欧空局和美国国家航空航天局的 LISA 计划概述了扰动方式, 给出粗略的加速度噪声估计

值。Carbone^[8]基于 LISA 计划的先行卫星 LISA Pathfinder 建立了无限大平板模型, 给出含修正系数的温度扰动与加速度噪声的关系式。Gibert Gutiérrez^[9]给出了 LISA Pathfinder 卫星中不同压强下各温度扰动对加速度噪声的大致贡献值。综上, 研究者主要基于国外 LISA 及其先行卫星 LISA Pathfinder 展开研究, 而天琴计划作为国内首批引力波探测计划, 与国外 LISA 等探测目标及惯性传感器设计有明显差异, 需要开展温度扰动对加速度噪声的影响研究。

实际航天器内温度传感器数量有限, 仅从传统热管控温方案的在轨实验数据中, 难以直接获得电容极板相对面间完整的温差信号作为噪声估计的输入条件, 必须综合在轨实验数据及数值仿真获得完整准确的温度场。综上, 本文首先分析传统热管控温方案的惯性传感器中存在的温度扰动与加速度噪声的关系, 给出适用的噪声关系式。其次建立惯性传感器整体传热模型, 将稀薄气体等效简化为低热导率固体层, 求解出电极外壳相对面间的温度差信号。最后利用低频段噪声估计频谱分析算法(Logarithmic frequency axis Power Spectral Density, LPSD)实现时频转换, 给出频域温度扰动信号, 并定量计算出各温度效应对加速度噪声的影响水平, 并与目前已有的在轨数据进行对比, 为未来天琴计划的热控设计提供依据。

1 理论和方法

1.1 温度效应噪声理论模型

1.1.1 模型假设

如图 1 所示, 将惯性传感器内部简化为电极外壳-真空腔体-自由悬浮检验质量的立方体结构, 电极外壳为钼金属立方体, 检验质量为边长 50mm 的金铂合金立方体, 两者之间有 5mm 的真空腔, 以减少气体流动对系统加速度测量的影响。壁面均采用镀金薄层, 降低表面发射率, 减少真空层向检验质量的热量传递。分析温度效应影响时, 将相对面两电极外壳作为无限大平板模型, 假设惯性传感器的系统平均温度为 T_0 。电极外壳材料热导率高, 且表面温度扰动微弱 ($\sim 50\text{mK} / \sqrt{\text{Hz}}$), 假设面上的温差波动远小于 T_0 。此外, 由于检验质量材料的热导率 ($314\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 远高于高真空绝热层的等效热导率 ($1.87\times 10^{-9} \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 假设在 T_0 温度下检验质量是等温的。

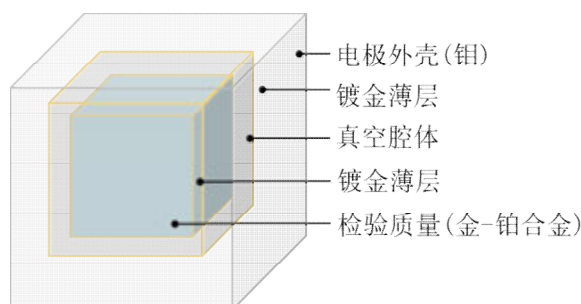


图 1 惯性传感器三维模型

Fig.1 Three-dimensional model of an inertial sensor

1.1.2 辐射计效应

辐射计效应由气体分子作用力产生, 只出现在稀薄气体中, 当电极外壳相对面间存

在温度梯度时，气体分子与板之间的相互作用会使气体从热的一侧流向冷的一侧，从而产生压差作用在检验质量上，产生噪声力，图 2(a)为辐射计效应作用示意图。辐射计作用力可用自由分子状态下气体的蒸腾理论来估计，电极外壳-检验质量系统中，无限大平板间距离可以忽略，当两板处于不同的平均温度 T_1 和 T_2 时，两平板间压力的近似解为^[8]:

$$P_{pl} = \frac{P}{2} \left(\sqrt{\frac{T_1}{T_0}} + \sqrt{\frac{T_2}{T_0}} \right) \quad (1)$$

式中， P 为系统中的压强，以天琴中真空度为 10^{-5} Pa 为例； T_0 为系统平均温度，取值为 293K。将该压力分别在检验质量两相对面上积分并线性化处理，引入修正系数，根据牛顿第二定律可得辐射计效应产生的加速度为^[8]:

$$a_{RM} = \frac{1}{4} \alpha_{RM} \frac{PA_{TM}}{m_{TM} T_0} \Delta T \quad (2)$$

式中， α_{RM} 为几何及维度误差的修正，取值 1.25^[8]； A_{TM} 为检验质量相对面面积，取值 $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ； ΔT 为相对面间的温差； m 为检验质量的质量，取值 2.5kg。

1.1.2 辐射压效应

辐射压效应由辐射压力产生，当电极外壳相对面间存在温度梯度时，辐射表面发射的热光子的动量不对称导致检验质量表面热辐射压力的不对称，产生噪声力，图 2(b)为辐射压效应作用示意图。辐射压作用力可用玻尔兹曼定律来估计，假设无限大平板为漫灰表面，两平板间辐射压力为^[10]:

$$P_{RP} = \frac{2\sigma}{3c} T_0^4 \quad (3)$$

式中， σ 为 Stefan-Boltzmann 常数， c 为光速。将该压力分别在检验质量两相对面上积分并线性化处理，引入修正系数，根据牛顿第二定律可得辐射压效应产生的加速度为^[8]:

$$a_{RP} = \frac{8\sigma}{3c} \alpha_{RP} \frac{A_{TM} T_0^3}{m_{TM}} \Delta T \quad (4)$$

式中， α_{RP} 用来解释 Trento 大学在扭摆实验中观察到的附加效应。

1.1.3 出气效应

出气效应由表面出气压力产生，暴露在给定压力的大气中的表面会与环境发生粒子交换，使得吸附在电极外壳内壁面上的分子逃逸出去。当电极外壳相对面间存在温度梯度时，检验质量表面放气速率不对称导致压力不对称，产生噪声力，图 2(c)为出气效应作用示意图。粒子交换很大程度上取决于温度和粒子种类，在低压下，分子的出气速率 Q_{rate} 由放气预因子 Q_0 和活化温度 Θ_{OG} 定义^[9]:

$$Q_{rate}(T) = Q_0 \exp\left(-\frac{\Theta_{OG}}{T}\right) \quad (5)$$

不同的粒子具有不同的放气速率，取平均放气参数作为近似值，由于出气效应本身会被检验质量到电极外壳出气孔的出气路径上的阻力所抑制，故类比于欧姆定律 $U = IR$ ，将其等效成压差等于流量除以流导，可得相对面间的压力差为:

$$\Delta P = \frac{\Delta Q_{rate}(T)}{C_{eff}} \quad (6)$$

式中, C_{eff} 是等效流导, 包括检验质量两侧和电极外壳壁中的孔的路径的流导率, 取 $4.3 \times 10^{-2} \text{ m}^{-3} / \text{s}$ 。将电极外壳中的力和温度线性化后得到出气效应产生的加速度与相对面温差的关系^[8]:

$$a_{OG} = A_{TM} \frac{Q_{rate}(T_0)}{C_{eff} m_{TM}} \frac{\Theta_{OG}}{T_0^2} \Delta T \quad (7)$$

式中 Q_{rate} 和 Θ_{OG} 分别取为 $Q_{rate} = 1.4 \text{ nJ/s}$, $\Theta_{OG} = 30000 \text{ K}$ 。

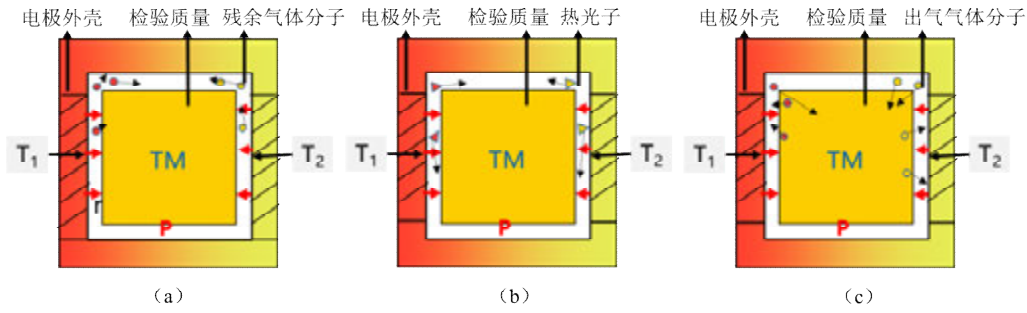


图 2 各效应作用原理图(a)辐射计效应; (b)辐射压效应; (c)出气效应

Fig.2 The principle diagram of each effect(a) Radiometer effect; (b) Radiation pressure effect;

(c) Outgassing effect

1.2 数值仿真

1.2.1 传热路径分析

惯性传感器及其热控制系统的整体模型如图 3 所示, 惯性传感器搭载于安装基准板上, 在加速度测量过程中, 惯性传感器内部检验质量的相对位置、速度和加速度都会受到温度干扰从而稳定性降低, 为此采用主动热控制系统对温度进行调控。当温度较高需要散热时, 系统所产生的热量通过安装板下表面贴的热管快速传导至散热板, 再通过辐射传热排出到外太空中; 当温度较低需要加热时, 安装板上的热源受继电器调控产生热量, 通过安装板传递给系统。包括惯性传感器在内, 整个热控及机械连接系统整体尺寸约 $800 \times 400 \times 400 \text{ mm}$ 。

1.2.2 稀薄气体等效传热模型

真空腔内传热方式以真空中的辐射传热与稀薄气体导热为主, 其中稀薄气体导热过程复杂, 尺度小, 涉及参数众多, 无法在模拟中直接求解, 故将其等效为热导率极低的固体导热层, 如图 4 所示, 所需参数有热导率 k , 密度 ρ 及定压热容 c_p 。

当腔体真空度为 10^{-5} Pa 时, 内部空气处于自由分子状态, 其稀薄气体热导率可由式 (8) 计算得出^[11]:

$$k = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \sqrt{\frac{R}{8\pi M T}} \cdot P \cdot \alpha \cdot \delta \quad (8)$$

式中, γ 为定压热容与定容热容之比, 对于空气取值为 1.4; R 为气体常数, 取值为 $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; M 为摩尔质量, 对于空气取值为 29 g/mol ; T 为真空腔内的平均温度, 取值

293K; P 为真空腔内的压强; α 为气体的热适应系数, 对于空气取值为 0.85^[12]; δ 为两表面的间隙即真空腔的厚度, 取值为 5mm。

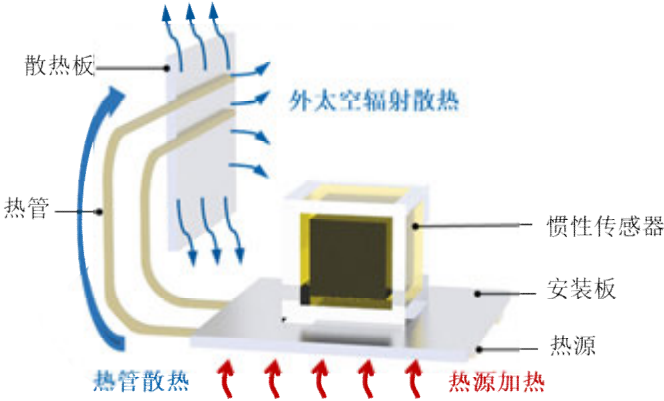


图 3 空间惯性传感器整体模型
Fig.3 The overall model of the space inertial sensor

理想气体状态方程在稀薄气体中依然适用, 则稀薄气体密度可由式(9)计算得出:

$$\rho = \frac{P}{RT} \tag{9}$$

定压热容是指在压力不变的情况下, 单位质量的物质升高 1K 需要吸收的热量, 当压力为 10^{-5}Pa 时表示单位体积内的分子数减少, 但单位质量的分子数仍保持不变, 故高真空层的定压热容与大气压时差别不大。综上, 稀薄气体等效为固体所需的热物性参数如表 1 所示。

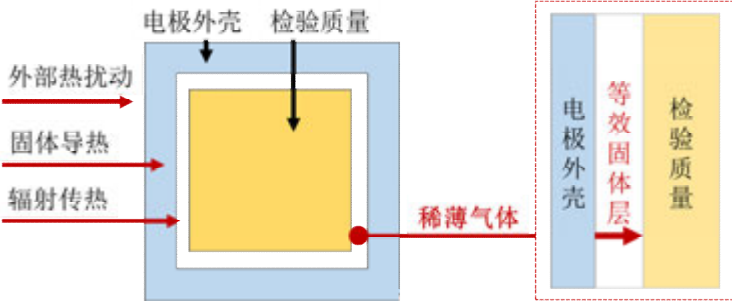


图 4 高真空层等效传热模型
Fig.4 Equivalent heat transfer model of high vacuum layer

表 1 真空度 10^{-5} Pa 稀薄气体的等效热物性参数
Table 1 Equivalent thermal properties of rarefied gas at 10^{-5} Pa

热物性	数值	单位
热导率	1.87×10^{-9}	$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
密度	1.2×10^{-10}	kg/m^3
定压热容	1.004×10^3	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

1.2.3 热仿真方法

采用有限元方法对惯性传感器整体热控制系统的传热过程进行数值仿真，为简化数值计算过程，补充以下假设：1) 惯性传感器内抽真空，可忽略空气的对流换热；2)除真空腔外忽略其他辐射换热；3)假设参与辐射的表面均为漫灰表面。基于以上假设，该系统可简化为一个瞬态的传热过程，由导热微分方程(10)和表面对表面辐射方程(11)描述：

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \nabla T) + q \quad (10)$$

式中， ρ 为材料密度， c 为材料的定压比热容， k 为材料的等效导热系数， T 为温度， q 为热源单位时间体密度。

$$q_r = J - G = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} (E_b(t) - J) \quad (11)$$

式中， q_r 为辐射热流密度， J 为单位时间内离开固体表面单位面积的总辐射能，单位为 W/m^2 ； G 为单位时间内投射到固体表面单位面积的总辐射能，单位为 W/m^2 ； ε 为表面发射率，模型中相关表面均有镀金涂层，取为 0.02； E_b 为固体表面的黑体辐射力，是与温度相关的函数。

将系统的三维模型导入有限元仿真软件，并按照表 2 定义各部件的材料及热物性。给定安装板和散热板的在轨实测温度数据作为边界条件，如图 5 所示。采用四面体网格进行网格划分，并进行了网格无关性检验，如表 3 所示。考虑到计算精度和计算资源，选取网格数量为 122 万网格进行计算求解。对于瞬态求解器，时间步长为 0.5min，输出结果的总时长为 420min。为提高计算精度，采用较小的容差因子 0.0001，并实时显示残差及求解结果。

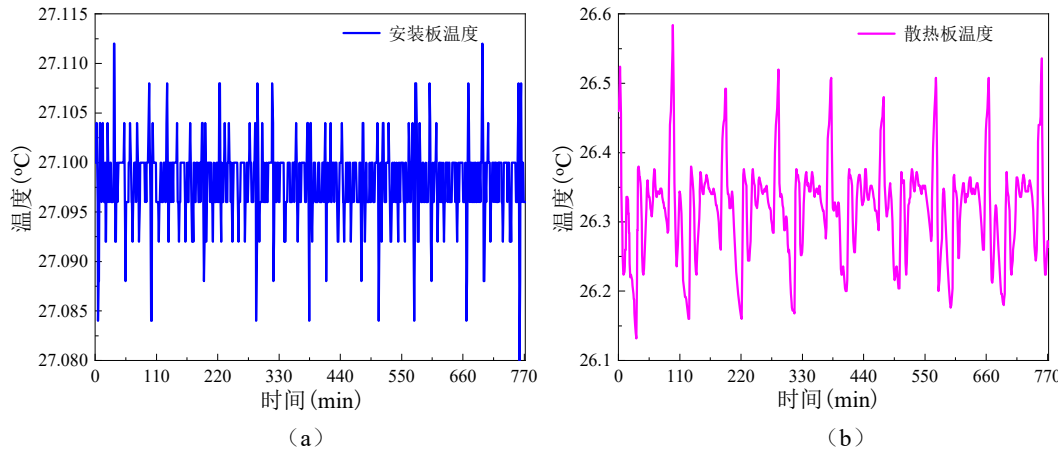


图 5 温度边界数据图(a)安装板温度实测数据；(b)散热板温度实测数据；

Fig.5 Temperature boundary data (a) The measured data of the temperature of the installation plate;

(b) The measured data of the temperature of the heat dissipation plate

表 2 惯性传感器各部件材料热物性参数

Table 2 Thermal properties of each component of the inertial sensor

名称	材料名称	热导率 W/(m·K)	密度 kg/m ³	比热容 J/(kg·K)
安装板及散热板	7075 铝合金	130	2810	960
热管	铜氨热管	20000	8960	390
加热片	硅	16.5	2145	1136
支撑架	钛合金	22	4510	530
钉子	不锈钢	7850	44.5	475
电极外壳	钼	138	10200	250
检验质量	金-铂合金	314	20000	130
真空层	稀薄空气	1.87×10^{-9}	1.2×10^{-10}	1004

表 3 网格无关性检验

Table 3 Grid independence verification

网格数	电极外壳 下表面温度(°C)	电极外壳 上表面温度 (°C)	差值温度 (°C)
620744	27.1382	27.1351	0.0031
1225535	27.1439	27.1426	0.0013
1458842	27.1452	27.1439	0.0013
1568981	27.1467	27.1454	0.0013

1.3 低频段噪声估计频谱分析算法

对于噪声的测量与评估,通常可以从时域和频域两个方面进行,时域主要用来测量和收集引力波及各种噪声信号,但微弱的引力波信号往往容易湮没在各种噪声中,故需要通过频域来提取和识别分析引力波信号^[13]。本文采用 LPSD 算法分析频域特性,相较于其他方法,该噪声评估方法对不同的傅里叶分析频率采用不同的频率分辨率,并将数据分段处理,可以解决大数据量、宽频带情况下容易出现的数据衔接不连续、较高频率段出现毛刺的问题^[14]。LPSD 算法的具体步骤如图 6 所示,主要包括对数频率的选取、数据的分段处理和功率谱的归一化操作等。

根据奈奎斯特采样定理^[15],算法中对于频率范围的要求为:

$$\frac{f_s}{N} \leq f_{\min} < f_{\max} \leq \frac{f_s}{2} \quad (12)$$

式中, f_s 为采样频率, N 为数据总量, $f_{\min}$ 为频率范围的最小值, $f_{\max}$ 为频率范围的最

大值。为满足天琴计划的测量带宽 $1\text{mHz}\sim 0.1\text{Hz}$ ，本文中由数值模拟给出温度信号的采样率为 $1/3\text{Hz}$ ，总数据点为 8410 个。

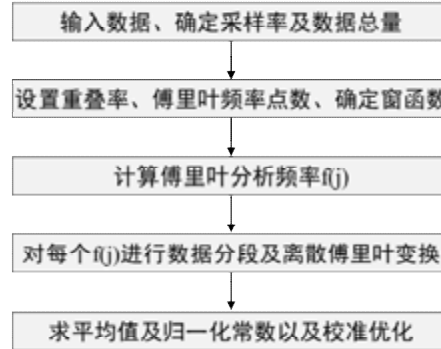


图 6 LPSD 算法流程图^[13]

Fig.6 LPSD algorithm flow chart

2 结果及分析

2.1 时域温度分析

图 7 为第 420min 时空间惯性传感器的温度云图。由于电极外壳材料的高导热特性，电极外壳上下表面温度差很小($\sim 0.007\text{K}$)。安装板上的温度受热控制系统的作用而十分均匀，整体温度大约在 $300.15\sim 300.45\text{K}$ 之间。对于散热板而言，温度明显低于安装板，是整个系统中的“低温区”，温度约为 299.52K 。热管上的温度从安装板侧到冷却板侧逐渐降低，与两板相比，热管上的温度梯度更大，温度变化更为剧烈。安装板上的热量可以通过高导热热管快速传导至冷却板并散出。

图 8 为电极外壳上下相对表面的温度差在 $0\sim 420\text{min}$ 内的变化。从图中可以看出，仿真计算获得的温差曲线有周期性波动，与温度边界周期波动类似，温差波动周期为 5750s ，从温度数据的极值范围来看，最大温差为 0.0076K ，远小于温度边界条件波动幅值($\sim 0.02\text{K}$)，幅值的衰减幅度约 2.5 倍，说明通过主动热控制系统的调制之后，温度波动幅值有明显降低。

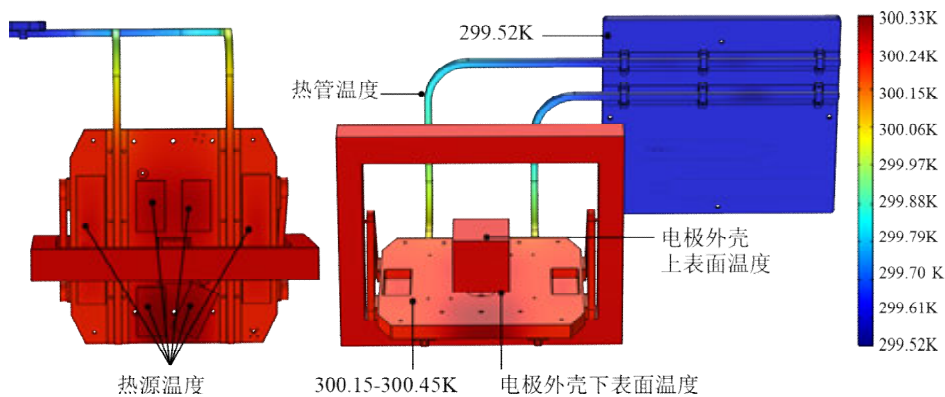


图 7 第 420 分钟温度分布图

Fig.7 Temperature distribution at 420 min

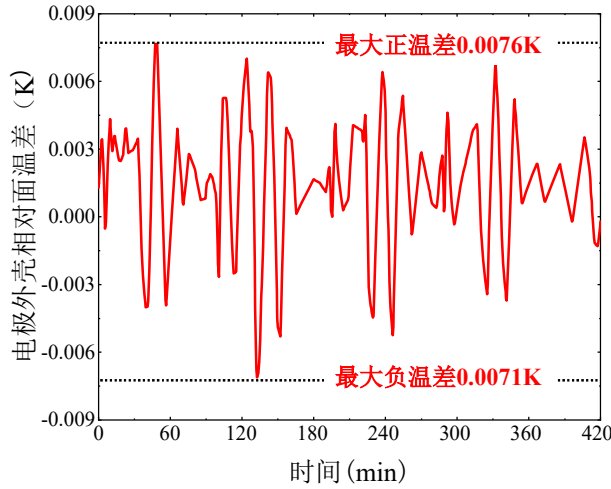


图 8 电极外壳相对面间温差信号图

Fig.8 The temperature difference signal diagram between the relative surface of the electrode shell

2.2 频域温度分析

结构各位置的时域温度信号通过 LPSD 算法分析, 可得到各温度扰动功率谱如图 9 所示。可以看出散热板的温度扰动功率谱最大, 说明其扰动最剧烈, 这是因为其参与外太空的辐射换热, 而安装板受到主动热控制系统的调控后, 相较于散热板有更好的温度稳定性。电极外壳整体温度扰动在目标带宽基本小于安装板上的扰动, 这是因为安装板的测点在其下表面而电极外壳位于安装板上表面, 中间存在导热和安装板自身的热积累, 使温度传到安装板上表面时扰动减小。在电极外壳内部, 其下表面温度扰动较上表面更高, 这是因为热量从电极外壳下表面传到上表面时也存在导热和内部检验质量的热累积, 使温度传到电极外壳上表面时温度扰动减小。

针对本文计算加速度噪声所需的电极外壳相对面温差信号, 其温差功率谱在天琴计划的测量带宽内呈下降趋势, 在低频 10^{-3}Hz 温度功率谱出现峰值, 此时温度信号的能量最强, 为 $1.3 \times 10^{-1} \text{K} / \text{Hz}^{1/2}$; 随着频率的增加, 温度信号能量逐步衰减, 到高频上界 0.1Hz 时约为 $10^{-5} \text{K} / \text{Hz}^{1/2}$, 低频下的扰动上限比高频下高出约 4 个数量级, 说明对于天琴而言, 在低频下温度扰动更剧烈, 故低频温度波动是天琴未来热控设计需重点关注的问题。

2.3 加速度噪声分析

根据 1.1 节公式(2)(4)(7)中给出的各温度效应与加速度噪声的关系及相关参数, 可计算出在真空腔真空度 10^{-5}Pa 时各温度效应引起的每 K 温差下对检验质量非保守力值, 记为 β , 单位为 pN/K , 如表 4 所示。可以看出, 出气效应对测量的干扰最大, β 达到 28.4pN/K , 其次是辐射计(26.7pN/K)和辐射压效应(10.1pN/K)。在三种效应中, 辐射计效应是对真空气体压强敏感的温度效应, 如果真空腔内压强在 10^{-6}Pa , 相比 10^{-5}Pa 减小一个数量级时, 此时其 β 也将减小一个数量级, 仅为 2.67pN/K , 相对于其他温度效应很小可忽略不计。

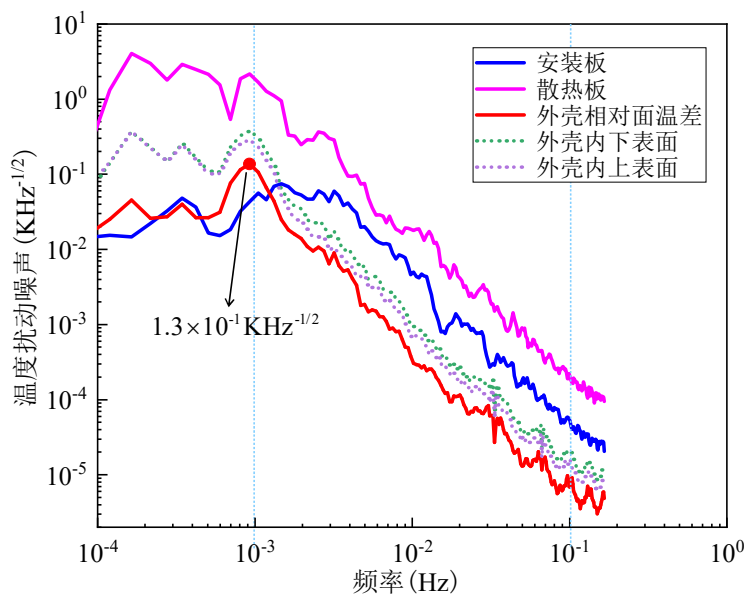


图 9 温度扰动功率谱图

Fig.9 Power spectrum diagram of temperature disturbance

在辐射压效应中，由于真空腔间距相对于检验质量尺寸不可忽略，且辐射压效应与相关表面的辐射性质有关，引入系数 α_{RP} 对公式进行修正。当表面进行镀金处理等增强发射率时，热光子会在吸附前撞击多个表面，使检验质量受到的力更加均匀，抑制辐射压效应。出气效应对气体分子数和种类敏感，活化温度低的粒子会比活化温度高的粒子具有更高的出气速率，可以通过预热惯性传感器减小出气效应，另外如果排气装置能尽可能排出真空腔体内存在以及出气效应中脱附的气体分子，可减小温度扰动产生的干扰。

表 4 10^{-5} Pa 时 β 值

Table 4 β at 10^{-5} Pa

温度效应	$\beta(\text{pN/K})$
辐射计效应	26.7
辐射压效应	10.1
出气效应	28.4
总温度效应	65.2

将温差扰动代入前面分析给定的关系式中，得到加速度噪声功率谱，如图 10 所示。可以看出出气对加速度噪声的影响最大，接下来依次是辐射计效应和辐射压效应。三种效应导致的加速度噪声均在所求范围内呈现下降趋势，与温度扰动的衰减情况类似，说明在低频下加速度噪声较高频更大。总噪声功率谱幅值在 10^{-3}Hz 时最大为 $3.57 \times 10^{-12} \text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$ 。

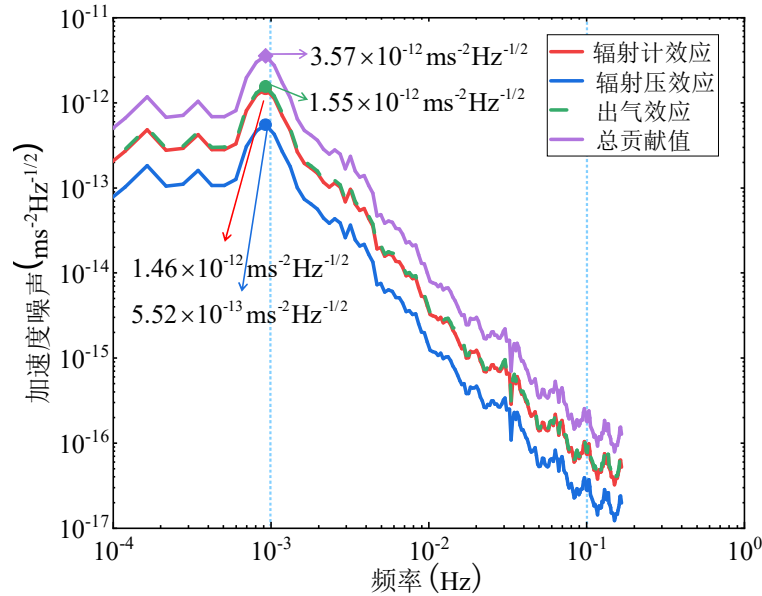


图 10 加速度噪声功率谱图

Fig.10 Power spectrum diagram of acceleration noise

2.4 与已有在轨测试结果对比

将本文结果与目前已有的在轨试验结果进行对比, 如表 5 所示。LISA Pathfinder 卫星是 LISA 计划的先行卫星, 于 2015 年发射升空, 其在轨测试显示^[16], 在温度控制为 $10^{-3}\text{K}/\text{Hz}^{1/2}@1\text{mHz}$ 的条件下, 温度效应对受力的贡献值系数 β 为 20pN/K , 温度扰动对加速度产生的噪声在 0.1Hz 时低于 $1 \times 10^{-15}\text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$ 。天琴一号卫星是天琴工程的首颗技术示范卫星, 于 2019 年发射升空^[17], 第一轮在轨试验获得的加速度噪声中卫星残余加速度在 0.1Hz 时约为 $1 \times 10^{-10}\text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$ 。本文在温度控制为 $0.13\text{K}/\text{Hz}^{1/2}@1\text{mHz}$ 的条件下, 计算得到温度扰动的加速度噪声值在 0.1Hz 时为 $1.82 \times 10^{-16}\text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$, 结果量级接近; 在 10^{-3}Hz 时加速度噪声最大, 为 $3.57 \times 10^{-12}\text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$, 与天琴计划要求的 $10^{-15}\text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$ 相比, 存在 3 个多数量级的差距, 这也意味着还需要进一步提高温度控制要求, 理论分析对空间引力波探测而言, 需要对惯性传感器环境温度控制达到 $10^{-5}\text{K}/\text{Hz}^{1/2}$ 数量级。

表 5 已有在轨测试结果与本结果对比

Table 5 The comparison between the existing on-orbit test results and present results

来源	温控水平@1mHz	0.1Hz 时加速度噪声值
LISA Pathfinder 卫星	$10^{-3}\text{K}/\text{Hz}^{1/2}$	$1 \times 10^{-15}\text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$
天琴一号	$0.025\text{K}/\text{Hz}^{1/2}$	$1 \times 10^{-10}\text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$
本文结果	$0.13\text{K}/\text{Hz}^{1/2}$	$1.82 \times 10^{-16}\text{m}/(\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$

3 结 论

本文基于传统热管控温方案, 分析了温度扰动对空间惯性传感器加速度测量的影

响，建立了温度扰动与加速度噪声的关系，结合数值模拟与时频转换计算得出各温度效应引起的加速度噪声值，主要结论如下：

- (1) 惯性传感器中各温度效应产生的加速度噪声可归纳为温度扰动功率谱密度与各效应非保守作用力系数 β (pN/K) 的乘积，受温度扰动和系数 β 的共同影响。
- (2) 基于理想状态即系数 β 取常数时，各温度效应对加速度噪声贡献的相对大小仅与大小 β 有关，从大到小依次为出气效应($1.55 \times 10^{-12} \text{ m} / (\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$)、辐射计效应($1.46 \times 10^{-12} \text{ m} / (\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$)和辐射压效应($5.52 \times 10^{-13} \text{ m} / (\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$)。
- (3) 受温度扰动功率谱密度的影响，三种效应引起的加速度噪声均在所求范围内呈现下降趋势，说明在低频下温度扰动的影响较高频更大。总噪声在 10^{-3} Hz 时最大，为 $3.57 \times 10^{-12} \text{ m} / (\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$ ，与天琴目标 $10^{-15} \text{ m} / (\text{s}^2 \cdot \text{Hz}^{1/2})$ 相比，存在 3 个多数量级的差距。
- (4) 三种效应引起的噪声可通过减小温度扰动或减小各 β 值进行衰减。采用对辐射计效应减小压强，对辐射压效应增强相关表面发射率，对出气效应通过干燥装置尽可能提前排出气体分子等方式减小对加速度测量的影响。

致谢

感谢国家重点研发计划(2022YFC2204401)的经费支持。

参考文献

- [1] Jonathon Baird. Experiments with LISA Pathfinder: cosmic rays and fundamental physics[D]. Imperial College London, 2018.
- [2] Benjamin-P Abbott, Abbott Richard, Abbott T-D, et al. Observation of gravitational waves from a binary black hole merger[J]. Physical Review Letters, 2016, 116(6): 61102.
- [3] Jun Luo, Chen Li-Sheng, Duan Hui-Zong, et al. TianQin: a space-borne gravitational wave detector[J]. Classical and Quantum Gravity, 2015, 33(3): 35010-35028.
- [4] 胡越欣, 张立华, 高永, 等. 空间引力波探测航天器关键技术分析[J]. 航天器工程, 2022, 31(4): 1-7. HU Yue-Xin, ZHANG Li-Hua, GAO Yong, et al. Key Technology Analysis of Space Gravitational Wave Detection Spacecraft[J]. Spacecraft Engineering, 2022, 31(4): 1-7.
- [5] Gong Yungui, Jun Luo, Bin Wang. Concepts and status of Chinese space gravitational wave detection projects[J]. Nature Astronomy, 2021, 5(9): 881-889.
- [6] R-T Stebbins, Bender P-L, Hanson J, et al. Current error estimates for LISA spurious accelerations[J]. Classical and Quantum Gravity, 2004, 21(5): S653-S660.
- [7] Bonny-L Schumaker. Disturbance reduction requirements for LISA[J]. Classical and Quantum Gravity, 2003, 20(10): S239-S253.
- [8] Ludovico Carbone, Cavalleri A, Ciani G, et al. Thermal gradient-induced forces on geodesic reference masses for LISA[J]. Physical Review D, 2007, 76(10): 102003.
- [9] Ferran Gibert Gutiérrez. Thermal diagnostics experiments for LISA Pathfinder[D]. Netherlands: Aerospace Science and Technology, 2015.
- [10] Miquel-Nofrarias Serra. Thermal Diagnostics in the LISA Technology Package Experiment[D].

Universitat de Barcelona, 2007.

- [11] 程进杰, 朱建炳, 李正清. 低温容器高真空多层绝热性能分析[J]. 低温与超导, 2013, 41(02): 11-14.
CHENG Jin-Jie,ZHU Jian-Bing,LI Zheng-Qing. Analysis of High Vacuum Multilayer Insulation Performance of Cryogenic Vessel[J] Cryogenics and Superconductivity, 2013, 41(02): 11-14.
- [12] Xin-Chun Hu, Li Xiao-Hong, Wang Yan, et al. Fundamentals of the orbit and response for TianQin[J]. Classical and Quantum Gravity, 2018, 35(9): 95008.
- [13] 李番, 王嘉伟, 高子超, 等. 面向空间引力波探测的激光强度噪声评估系统[J]. 物理学报, 2022, 71(20): 371-379.
LI Fan,WANG Jia-Wei,GAO Zi-Chao,et al. Laser Intensity Noise Evaluation System for Space Gravitational Wave Detection[J].Physical Science Journal, 2022, 71(20): 371-379.
- [14] Michael Tröbs, Heinzl Gerhard. Improved spectrum estimation from digitized time series on a logarithmic frequency axis[J]. Measurement, 2006, 39(2): 120-129.
- [15] Abdul-J Jerri. The Shannon sampling theorem—Its various extensions and applications: A tutorial review[J]. Proceedings of the IEEE, 1977, 65(11): 1565-1596.
- [16] M Armano, Audley H, Auger G, et al. Sub-Femto-g Free Fall for Space-Based Gravitational Wave Observatories: LISA Pathfinder Results[J]. Physical Review Letters, 2016, 116(23): 231101.
- [17] Jianwei Mei, Bai Yan-Zheng, Bao Jiahui, et al. The TianQin project: current progress on science and technology[J]. Progress of Theoretical and Experimental Physics, 2021, 2021(5): 5A-107A.

非晶硅材料微观结构与热输运的调控研究*

李有田¹，罗小平¹，熊世云^{2*}，易红亮^{1*}

(1. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院，黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 广东工业大学 材料与能源学院，广东省 广州市 510006)

(1. Tel: 13504814242, Email: yihongliang@hit.edu.cn)

(2. Tel: 15250468709, Email: syxiong@gdut.edu.cn)

摘要：由于非晶结构的无序性，非晶硅材料的热导率较低且传热机理较为复杂，这并不利于器件的热管理。本文采用分子动力学方法结合机器学习势函数，使用原子沉积的方法构建了非晶硅模型。通过径向分布函数等方法对有序度进行了表征，给出了沉积参数与有序度之间的联系。此外，本文对非晶模型的热导率进行了计算与谱分解，分析了结构与热输运性质之间的潜在联系。该工作有望促进对非晶材料中热输运机理的理解，给出非晶材料热管理的方法。

关键词：微纳尺度传热；非晶硅；热导率调控；结构有序度；分子动力学

0 前言

非晶态是自然界物质的重要形态之一。非晶态物质是典型的包含多体相互作用的非平衡体系，其组成单元之间存在相互作用^[1]。但不同于晶态物质，其空间结构不存在周期性。这种结构的无序性导致了非晶物质在电学、热力学性质等方面与晶体之间的巨大差异。非晶硅作为一类非常重要的非晶态物质，由于其优异的光电性质与成熟的制备工艺，有着广泛的应用前景^[2, 3]。此外，由于非晶硅结构较为简单，使其成为了研究非晶微观结构与物性之间潜在关系的首选材料^[4]。另一方面，由于非晶结构的复杂性与多样性，对于非晶物性的研究充满了困难与挑战。

在热学性质方面由于周期性的缺乏，声子气理论在非晶态物质中变得不再适用，需要建立新的模型对其传热机理进行充分的解释。其中较为著名的是 1993 年 Allen 与 Feldman 所提出的 AF 理论^[5, 6] (Thermal conductivity of disordered harmonic solids)。他们在谐波近似的条件下将非晶材料中的振动模式按照频率分为了传播子(propagons)、扩散子(diffusons)与定域子(locons)三类，以对每类振动模式的热输运性质进行详细的区分。但 AF 理论低估了传播子对于非晶热输运过程的影响，所预测的非晶热导率值偏低。近年来也有部分学者考虑了非谐性对 AF 理论进行了完善^[7]，非晶硅中的热输运机理得到了进一步的揭示。

目前已有大量的实验获取到了非晶硅样品，自从 1976 年 Spear 等人通过辉光放电法第一次制备出了非晶硅薄膜以来^[8]，各国学者通过溅射沉积法^[9, 10]、化学气相沉积法^[11]以及电子束蒸发^[12]等多种方法获得了包括块体、薄膜与纳米管在内的各式非晶硅结构。样品的热导率可以通过时域热反射^[13]等多种方法精确测得，但在不同环境下获得的样品热导率数值差异较大，因此通过实验很难发掘样品微观结构与热输运性质之间的潜在联系。随着计算机技术的迅速发展，分子动力学与第一性原理计算等数值模拟方法成为了构建两者之间关系的重要手段。第一性原理计算十分昂贵，且目前算力所能构建的模型尺寸远远不足以对非晶材料的多样性进行全面的表征。分子动力学方法的计算成本相对较低廉，但根据晶体结构的实验结果所总结的经验势函数对于非晶结构并不可靠。近年来兴起的机器学习势函数成为

* 基金项目：国家自然科学基金 (No. U22A20210, No. 12174276, No. 52106083)

了经验势函数的优良替代品^[14]，使得分子动力学在非晶材料方面的应用价值大大提高。

在数值模拟中，材料性质的正确表征的前提是对其结构进行合理且正确的构建。目前常用构建非晶模型的方法包括 WWW 键交换算法^[15]与熔化-淬火^[16-18]的方法。前者获得结构的物理意义并不明确，而后者仅能通过改变淬火速率对模型进行有限的调整。得益于机器学习势函数的发展，使用分子动力学方法对非晶结构的表面进行准确表征成为了可能。

综上，在本文中我们将通过原子沉降的方法构建多个独立的非晶硅模型，使用齐次非平衡分子动力学与谱分解的方法对其热学性质进行分析，以探寻非晶硅结构有序度与其热输运性质之间的潜在关系。

1 非晶硅模型的构建与热导率计算

1.1 模拟原子沉降的方法构建非晶硅的理论模型

原子沉降方法获得非晶硅模型的流程可以简单概括如下：构建基底并在基底上添加缺陷以更好地进行沉降，之后将基底放入恒温恒容系综(NVT)进行一段时间的弛豫以获得稳定结构。构建 n 种不同的原子基团便于选取，将主体程序放入循环，在每个循环中随机抽取不同的几种原子基团，在一定范围内赋予初始速度进行沉降，循环大小即为沉降步数。当沉降厚度达到基本要求后，结束循环。去除基底以及 z 方向上表面沉降不平整部分，以获得最终的分析结构。图 1 给出了模拟流程的示意图。

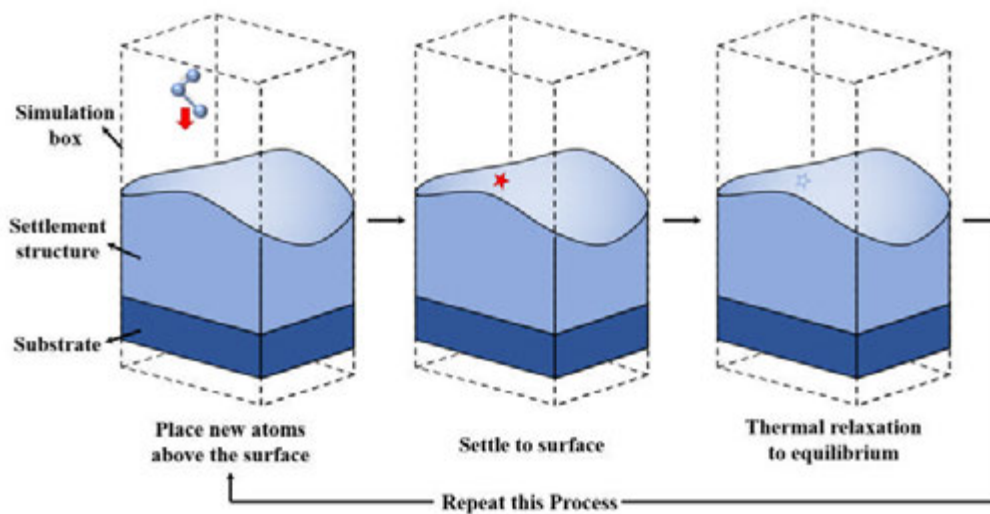


图 1 原子沉降过程示意图

Fig. 1 The atomic deposited process.

1.2 固体热输运性质计算理论模型

在分子动力学中，常用的热导率计算方法包括基于 Green-Kubo 理论的平衡分子动力学方法(EMD)^[19]，基于傅里叶导热定律的非平衡分子动力学方法(NEMD)^[20]以及基于线性响应与微扰理论的齐次非平衡分子动力学方法(HNEMD)^[21, 22]。在计算效率方面，HNEMD 与 NEMD 方法要远高于 EMD 方法。但对于目标尺寸较长的系统，使用 HNEMD 方法进行计算时需要对驱动力的大小选值进行测试，在保证计算结果收敛的前提下尽可能的选择大驱动力值，以使计算结果尽快达到收敛，节约计算时间。

在本文中，我们通过 HNEMD 方法对非晶硅样品的热导率进行了计算^[21]。该方法需要施加一外部驱动力 $\vec{F}_e$ 以使得系统达到一个非平衡状态，每个粒子的额外受力 $\vec{F}_i^{ext}$ 可以表示为

[21]:

$$\vec{F}_i^{\text{ext}} = E_i \vec{F}_e + \vec{F}_e \cdot \mathbf{W}_i \quad (1)$$

其中, E_i 是粒子 i 的总能量 $\mathbf{W}_i$ 是粒子 i 的 3×3 位力矩阵, 其可以表示为[23]:

$$\mathbf{W}_i = \sum_{j \neq i} \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{ij}} \otimes \vec{r}_{ij} \quad (2)$$

在线性响应状态下, 热流 $\vec{J}$ 的非平衡系综平均值 $\langle \vec{J} \rangle_{ne}$ 与 $\vec{F}_e$ 有如下的线性关系[23, 24]:

$$\frac{\langle \vec{J}(t) \rangle_{ne}}{TV} = \bar{\kappa} \cdot \vec{F}_e \quad (3)$$

这里 κ 是热导率张量, T 是系统温度, V 为系统体积。

在固体中, 样品的瞬时热流可以表示为[22]:

$$J_i = \sum_{j \neq i} \vec{r}_{ij} \left(\frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{ij}} \cdot \vec{v}_i \right) \quad (4)$$

这里 v_i 为第 i 个原子的速度, 根据前文中对于位力矩阵的定义, 将式(2)代入式(4)中:

$$J_i = \mathbf{W}_i \cdot \vec{v}_i \quad (5)$$

位力矩阵定义的引入可以简化热流与其相关量的计算。

在 NEMD 与 HNEMD 方法的基础上, 我们可以继续对热导率进行谱分解。首先我们可以将位力-速度相关函数表示如下[24]:

$$\bar{K}(t) = \sum_i \langle \mathbf{W}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t) \rangle \quad (6)$$

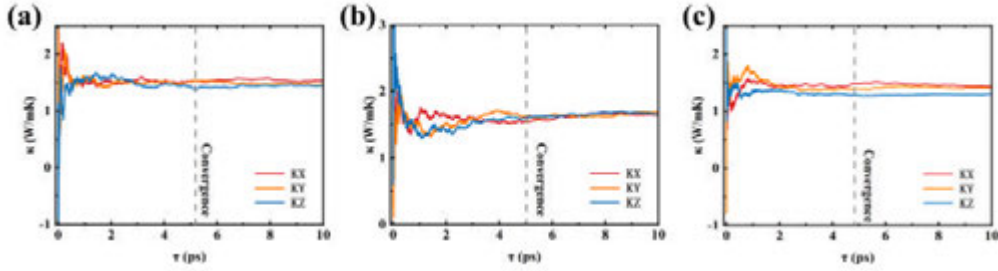


图 2 三次独立的 HNEMD 计算所得非晶硅模型热导率结果, 灰色虚线表示热导率已达到收敛值。基底温度与沉降速率分别选取为: (a) 300 K, 5 Å/ps; (b) 300 K, 10 Å/ps; (c) 500 K, 10 Å/ps

Fig. 2 Amorphous silicon model thermal conductivity results obtained from three independent HNEMD calculations. The gray dashed lines indicate the thermal conductivity to reach the convergence value. The substrate temperature and deposition rate are chosen as: (a) 300 K, 5 Å/ps; (b) 300 K, 10 Å/ps and (c) 500 K 10 Å/ps.

当 $t=0$ 时 $\bar{K}(t)$ 即为瞬时热流(式(4))。对式(5)进行傅里叶变换[22]以得到:

$$\tilde{\bar{K}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \bar{K}(t) \quad (7)$$

$$\bar{K}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \tilde{\bar{K}}(\omega) \quad (8)$$

令式(7)中的 $t = 0$, 我们可以得到如下的非平衡热流的谱分解结果[24]:

$$\bar{J} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{\bar{K}}(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} [2\tilde{\bar{K}}(\omega)] \quad (9)$$

将式(8)代入式(2), 谱热导率可以表示为[24]:

$$\kappa(\omega) = \frac{2\tilde{\bar{K}}(\omega)}{V T \vec{F}_e} \quad (10)$$

且该方向的总热导率:

$$\kappa = \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \kappa(\omega) \quad (11)$$

使用 HNEMD 方法可以快速准确的计算出模型的热导率大小，本文中的部分计算结果见图 2(a)-(c)。当热导率随时间的平均值收敛后，即可得到准确的模型热导率值。

2 计算结果及分析

2.1 非晶硅模型结构有序度表征

本文主要研究了基底种类、基底温度以及沉积速率等对于所得 a-Si 样品的影响。所有的分子动力学模拟中均使用 Yan 等人在 2021 年所开发的 NEP 机器学习势函数^[24]，分子动力学模拟均通过 GPUMD 软件包来实现^[25]。沉降过程中的晶体基底选取包含 5760 个硅原子的金刚石构型的晶体硅，为了使沉降原子可以与基底进行更好的作用，在晶体基底的上表面随机删去了部分原子并进行一定时间的热弛豫，以达到添加缺陷的目的。非晶基底选取尺寸为 97.7526 Å×97.7526 Å×25 Å 的 a-Si 进行模拟，该结构通过熔化-淬火的方式得到。沉降原子均匀随机地放置在基底上方，并赋予其竖直向下的初速度。沉积模拟中使用 Nose-Hoover 热浴器^[26]控制基底温度。沉降原子对基底进行冲击时会导致基底出现 z 方向的位移，最终会导致整体的沉降结构获得向下的速度从而导致沉降过程的失败。因此，基底最底层部分被“冻结”（不因其他原子的作用而发生位置改变）以吸收沉积原子带来的多余能量。

我们首先使用晶体硅基底进行了沉降模拟，所得模型如图 3(a)所示，红色部分为晶体基底，白色部分为沉降后的非晶硅结构。可以看出在沉降初期位置（红白原子界面）的硅原子排列十分整齐，有疑似结晶的现象出现。图 3(b)中结构密度随着沉积厚度的分布图，c-Si 为晶体基底沉降，a-Si 为非晶基底沉降。从图 3(b)中可以看出，初始沉降的结构密度要远高于该结构平均值 2.23 g/cm³，即部分结晶的出现产生了较为致密的结构。此外，图 3(c)中对于径向分布函数 RDF 计算结果也明显看到了 4.2 Å 附近的第三峰值集中，更印证了部分结晶的这一观点。当沉降厚度达到 10 Å 以上时，结构才逐渐失去长程有序度，得到了较为纯净的非晶硅结构。我们推测是晶体基底的选用会对沉积模拟产生一定的影响，当沉降原子与基底作用时，基底充当了类似晶核的作用。使得沉积原子团保留了部分基底结构的“记忆”，更容易发生结晶。

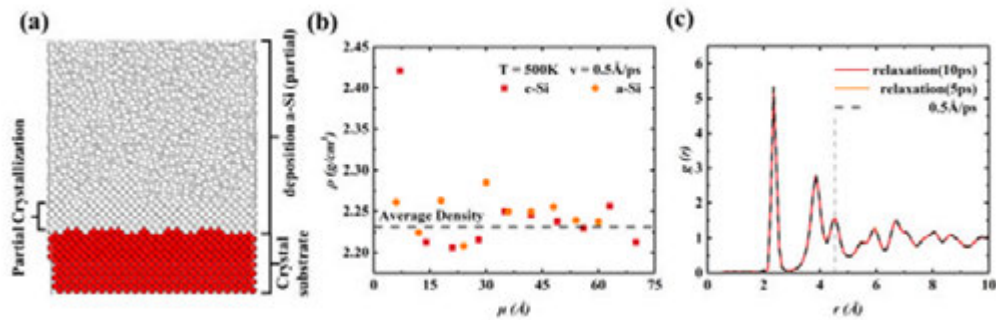


图 3 晶体基底沉降模拟结果：(a) 使用晶体硅基底的原子沉降示意图，红色为晶体基底，白色为沉降结构；(b) 沉降结构的沿 z 方向密度分解结果，其中 a-Si 为非晶基底，c-Si 为晶体基底；(c) 沉降结构与热弛豫 5 ps 及 10 ps 后的结构 RDF 曲线对比

Fig. 3 Simulation results of crystal substrate deposited: (a) Schematic diagram of atomic decomposition using a crystalline silicon substrate, with the crystalline substrate in red and the decomposed part in white; (b) Density decomposition results along the z-direction of the decomposed structure, where a-Si is the amorphous substrate and c-Si is the crystalline substrate; (c) Comparison of the RDF curves of the decomposed structure with those of the structure after thermal relaxation of 5 ps and 10 ps.

另一方面，出现这种现象的原因也有可能受模拟时长的影响。即随着模拟时间的增加，基底附近的沉降原子在平衡位置做微小的振动，在晶体基底的作用下结构会向着结晶的方向转变。在这种情况下，体系的结晶程度会随着模拟时间的推移而增加，甚至当模拟时间足够长时整体的沉降体系可能都转变为晶体硅结构。为测试模拟时长是否会同时导致结晶现象的出现，我们将使用晶体基底，沉降速率为 $0.5 \text{ \AA/ps}$ 的模拟体系整体取出，在 Nose-Hoover 链恒温器的控制下对模型进行了 5 ps 及 10 ps 弛豫，并计算对比了三种结构的 RDF 曲线。若曲线中的峰值出现了明显集中，则代表着弛豫时间对于体系结晶也非常重要，RDF 对比结果如图 3 (c)。三条曲线基本重合，随着弛豫的进行未发生峰值的聚集或发散。因此，模拟时长的增加不会对系统结构产生明显的影响，部分结晶的来源仅是沉降原子与基底之间的作用，进而导致构型上出现了类似晶体的性质。为防止结晶对所模拟的非晶结构产生较大影响，后续将选择使用熔化-淬火得到的非晶结构作为沉降的基底。经测试选择非晶硅基底后，这种部分结晶的现象消失。为获得纯净非晶结构，后续将使用非晶硅基底进行模拟过程。

在基底温度方面，我们分别选择了 300 K，500 K，700 K 和 900 K 的温度进行研究，沉降速率选取为 $5 \text{ \AA/ps}$ 。模型的短程有序度 SRO 通过径向分布函数 RDF 与键角分布函数 ADF 进行了表征^[27]，中程有序度 MRO 通过最短原子环统计与二面角分布进行了表征，其结果见图 4。其中 RDF 可以与实验测量获得的结构因子 $S(Q)$ 通过傅里叶变换进行比对从而验证结构的正确性，对比结果见图 4(a)。可以看出二者拟合较好，且所获模型的密度均在 2.23 g/cm^3 上下浮动，这与实验下获得样品的密度 ($\sim 2.28 \text{ g/cm}^3$) 相近。综上，我们认为沉降法所获模型的正确性较高。

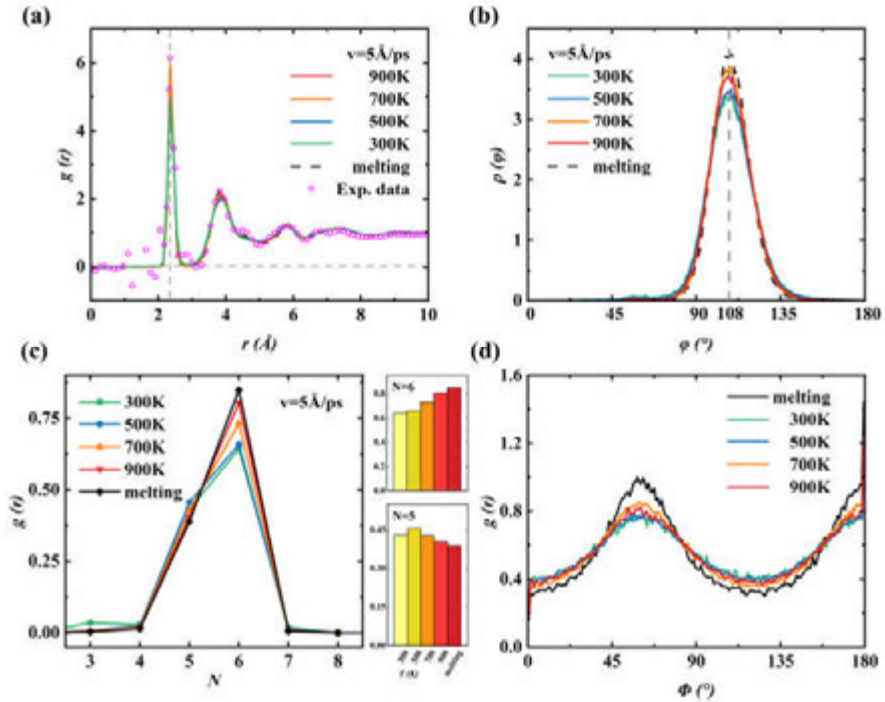


图 4 不同基底温度的沉降结构有序度表征：(a) 径向分布函数；(b) 键角分布函数进行表征；(c) 最短原子环统计；(d) 二面角分布

Fig. 4 Order parameters characterization of the deposited at different substrate temperatures: (a) Radial distribution function; (b) Bond angle distribution function for characterization; (c) Shortest atomic ring statistics; (d) Dihedral angle distribution

当基底温度在 700 K 以下时，RDF 曲线第一个峰值随温度的升高而升高，且峰值位置没有出现偏移。在第二峰值处也出现了同样的趋势，这表明高基底温度可以得到较高有序度的结构。当基底温度进一步升高到 900 K 时，第一个峰值并未继续升高，在第二峰值处反而略有下降。在 ADF 曲线中也出现了相似的情况，这表明 700 K 的基底温度足以为体系提供一个足够高的能量，使其充分完成弛豫，得到较为有序的结构。此时再次对基底进行升温，对生成结构的 SRO 基本没有影响。

在 MRO 的对比方面，六元环分布随着基底温度的升高其占比明显升高，但在 900 K 下仍低于熔化-淬火结构。二面角分布方面四个温度下差异不大，700 K 与 900 K 下的分布略为集中。此外，对比 300 K 与 500 K 的基底温度下获得的模型，我们发现对于两者的四种有序度表述均十分相近，这一定程度上代表着两种结构的相似性。我们认为，出现这种现象的原因是 500K 的基底温度仍相对较低，无法为沉降原子提供足够的能量达到更稳定的构型。因此，若要通过升高基底温度的方式对非晶硅模型的结构有序度进行调控，至少需要 700 K 的高温。

此外，我们进行了不同沉积速率的模拟，我们分别选用了 0.5 Å/ps、1 Å/ps、5 Å/ps 与 10 Å/ps 的沉降速率在 500 K 的基底温度下进行了模型的构建。但对结构的表征结果发现，沉降速率对于所获模型的有序度影响与改变基底温度相比变化较小（图 5(a)）。即使进一步增大沉降速率至 100 Å/ps 与 150 Å/ps 时结构有序度也不会出现较大变化。我们认为对于非晶硅这种以四配位原子为主的非晶结构，沉降速率对其的影响是较为局域的，故并不会对整体的有序度产生较大改变。

但值得注意的是，当使用不同沉降速率时原子沉积的机理会发生变化。速率较低时沉降原子当接触到基底时会“漂浮”在基底表面，层层堆叠实现了非晶结构的生长。速率增大后部分原子动能较大，可以植入到基底中较为深入的部分，并会与周围的原子发生碰撞并产生一定的影响。另一方面，当沉降速率较低时，沉积结构中可能会出现较大的原子团簇聚集的现象，最终导致模型中出现较大的缺陷。小速率下获得的沉降结构模型如图 5(b)-(c)所示。可视化程序由 OVITO 软件包提供^[28]，原子根据 z 方向坐标进行着色。减小沉降团簇尺寸至 1~5 个原子可以很好的解决该问题。

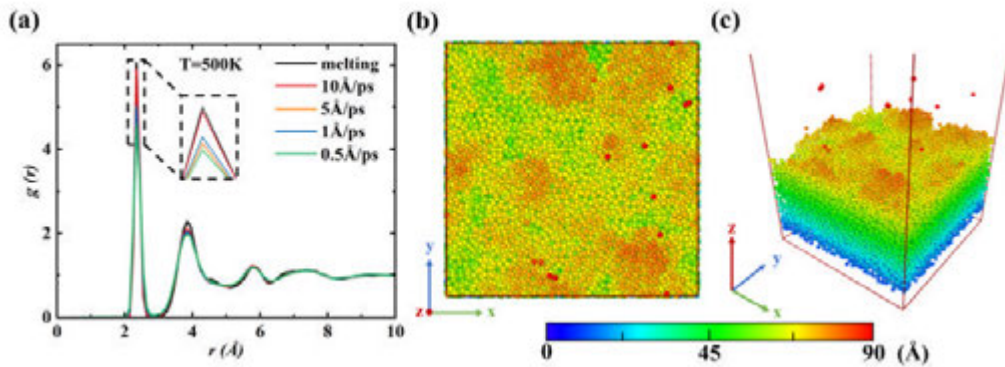


图 5 不同沉降温度的沉降结构模拟结果：(a) 不同沉降速率下所获结构的 RDF 对比；(b) 小速率下的沉降模型的可视化结构（俯视）；(c) 小速率下的沉降模型的可视化结构（整体）

Fig. 5 Simulation results of deposited structure with different settling temperatures: (a) Comparison of RDF of the structures obtained at different decomposition rate; (b) Visualization of the structure of the deposition model at small rates (overlook); (c) Visualization of the structure of the deposition model at small rates (overall).

上述模拟表明，模拟原子基团沉降的过程可以获得较为合理的非晶硅结构。但沉降方法

随机性较高，模型内容容易产生较大的内应力与缺陷。若对较低基底温度下获得的样品进行不发生相变的二次升温过程，或将进一步提高结构的有序度并消除结构中的缺陷。为此，我们先对模型的相变温度进行了估计，对非晶硅模型升温过程中的密度与势能随温度的变化如图 6(a)-(b)。模型的密度与势能分别在 1187~1298 K 与 1190~1300 K 的温度范围，表明了体系发生相变的温度区间。故二次升温热弛豫的研究将选取 10 Å/ps 的沉降速率、300 K 的基底温度以及 700 K 与 900 K 的升温幅度。

二次升温热弛豫后的体系与初始结构相比内应力得到了有效的降低，且结构的 sp^3 杂化率分别比之前提高了 1.54% (700 K) 和 1.76% (900 K)。其结构有序度也有着明显的改善，这表明二次升温过程可以有效的消除结构的缺陷与内应力，获得更为稳定的结构。对于二次升温结构与同基底温度下进行沉降结构的有序度对比见图 6(c)-(e)。在 RDF 曲线中两种方式并无明显差异。而在 ADF 曲线中，900 K 的温度下两方法的计算结果较为一致，在 700 K 的温度下两者的差异较为明显。这说明 700 K 的升温幅度，并不足以使得系统进行充分的热弛豫。在环统计的分析中，两温度下的六元环占比均出现了明显的差异，而在二面角分布的对比中两温度下却又均拟合地较好。这表明热弛豫过程对于较多原子的有序度修正方面效果较弱，而对于较少原子的小结构的修正能力较强。对于较大的原子环结构，破坏原有的 n 元环并使其改变为六元环所需克服的能垒较高。另一方面，在沉降阶段中即开始构成六元环所需的能量相对较低，在较高能量下更容易直接生成六元环结构。在两者的共同作用下，导致了改变基底温度时模型内六元环相较于二次升温热弛豫模型的更集中分布。

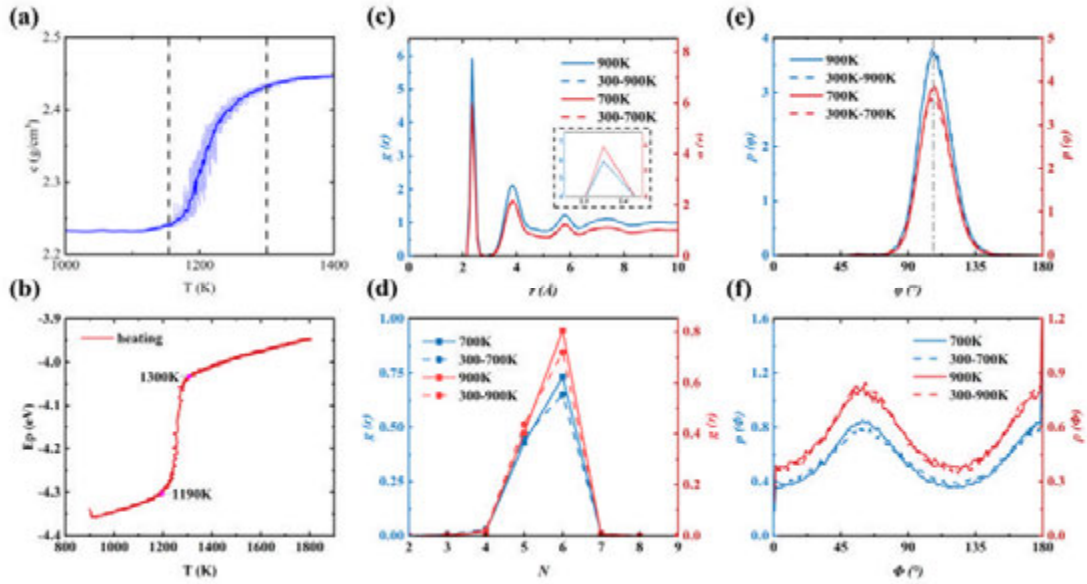


图 6 二次升温热弛豫过程：(a) 模型密度随温度的变化；(b) 模型势能随温度的变化；(c) 径向分布函数；(d) 最短原子环统计；(e) 键角分布函数；(f) 二面角分布进行表征

Fig. 6 Secondary heating thermal relaxation process: (a) Variation of mass density energy as a function of temperature; (b) Variation of potential as a function of temperature; (c) Radial distribution function; (d) The shortest atomic ring statistics; (e) Bond angle distribution function; (f) Dihedral angle distribution.

2.2 非晶硅模型热导率的计算

对于基底温度不同以及二次升温过程的沉降模型，使用 HNEMD 方法计算所得的热导率如表 1 所示。各个模型 X、Y 方向上的热导率值均相近，表现出了非晶硅模型横向的各向同性。其热导率计算值分布在 1.1~1.8 W/(m·K) 的区间，与实验上测得的 1~2 W/(m·K) 的热导

率符合较好^[29,30]。从表中可以看出随着基底温度的升高，结构热导率呈现逐渐上升的趋势。在 700 K 后热导率增幅减小，这与高温下结构 SRO 与 MRO 的收敛有关。相比于沉降速率对于模型热导率的改变，改变基底温度对其的影响更为突出。对比 900 K 与 300 K 的结构，在高基底温度下热导率较后者提高了 34.1 %。这也印证了结构有序度与模型热输运性质之间的关联性。其热导率会随着有序度的升高而提高。

对于二次升温热弛豫结构，与不同基底温度的计算结果横向对比可以发现，同温度下二次升温后结构热导率略低于基底温度不同的结构。在 700 K 和 900 K 的两种温度下，二次升温结构热导率仅有改变基底温度结构的 80.68 %和 96.86 %。这是由于二次升温仅会在小范围内对不合理的结构进行有限的修正，而基底温度的改变会影响整个模型范围。但当热弛豫温度足够高时，其对结构有序度的修正程度也会明显的增强。此外，当升温至 700 K 时热导率并不会产生非常显著的影响（升高约 3.25 %）。结合之前对于结构有序度的分析，在不发生相变的情况下对非晶硅结构进行二次升温热弛豫的优化，使其获得足够的能量至少需要 900 K 的环境温度，使得不合理的原子结构越过势垒达到稳定状态。即若要通过二次升温的方式对沉降模型结构进行有序度以及热导率方面的调控，至少要将温度升高至 900 K 后，模型才会出现显著的改善。

表 1 基底温度不同以及二次升温过程的沉降模型热导率计算结果
Table1 Thermal conductivity of the deposited structure at different substrate temperatures and secondary heating process.

基底温度 (K)	沉降速率 (Å/ps)	X 方向热导率 (W/(m·K))	Y 方向热导率 (W/(m·K))
300	5	1.154	1.238
500	5	1.419	1.469
700	5	1.656	1.623
900	5	1.750	1.726
二次升温(700 K)	\	1.336	1.315
二次升温(900 K)	\	1.695	1.699

我们使用谱热流分解的方法获得了具有频率的热导率，并根据 AF 理论^[5,6]以及 Lv 等人的研究成果^[7]，将类声子的传播模式和扩散模式的分界定为 2 THz，扩散模式与局域模式的分界定为 16 THz。对于基底温度不同的结构，其谱热导率分解结果见图 7(a)-(b)。可以看到在 300~700 K 的温度下，热导率的差异主要来源于传播子贡献随基底温度的升高，扩散子的贡献略有升高，但与传播模式相比其变化较小。当温度继续升高至 900 K 时，结构传播子对热导率的总贡献与 700 K 下相比几乎没有差异。但在 900 K 的基底温度下，4~6 THz 的扩散子对于导热的贡献产生了进一步的加强。另一方面，传播子峰值位置并没有明显的温度依赖性。在 500 K 以下第一峰值位置出现蓝移，而在持续升温后传播子的峰值反而向着低频方向移动。在高温下热载流子的第一峰值位置出现在 0.75 THz 附近，在低温峰值处的频率对热导率的贡献没有明显变化。这意味着升高基底温度对结构的改变会首先导致 1~2 THz 的热载流子被激发，更多的参与热输运。

进一步升高基底温度时，高频传播子达到饱和，更多低频的传播子被激发，导致了模型整体热导率的升高。当基底温度进一步升高时，结构 MRO 增加，SRO 的变化较小。此时传播子的贡献达到饱和，更多的扩散子被激发参与了热输运过程。从图 7(b)中可以看出，基底温度在 700 K 以下时传播子对于热导率的贡献比重基本呈线性增加，传播模式在热输运中的

比重逐渐升高。当继续升温至 900 K 时，传播子的贡献基本持平，扩散模式对热运输的贡献明显升高导致传播子贡献占比的下降。结合之前对沉降体系结构的分析，700 K 与 900 K 结构有序度表征上的差异主要体现在最短原子环统计上，而其他表征基本相同。这可能意味着传播模式对体系 SRO 的变化比较敏感，而扩散模式主要与体系 MRO 有关。

基底温度不同结构与二次升温结构之间的横向对比如图 7(c), (d)所示。可以发现在 900 K 的温度下两种方法所得热导率的差异不大，二次升温结构的传播子贡献略高。相反，对于 700 K 的温度，热导率的差异就变得非常明显。二次升温结构的热导率值要远远低于基底温度初始选用 700 K 的结构。在图 7(c)中的可以看出差别来源主要是频率小于 2 THz 的传播子。频率较大的扩散子对于热导率的贡献基本持平。热导率的变化趋势与结构有序度的变化十分相似，即 700 K 的二次升温幅度可以较好的提高模型的 MRO，但由于此时的原子在各个方向均被近邻原子束缚，原子结构的重新调整需要更大的能量，而 700 K 的退火能量不足以使得结构的 SRO 发生明显变化(图 6(c)-(f))，从而导致结构内低频传播子改变不大。

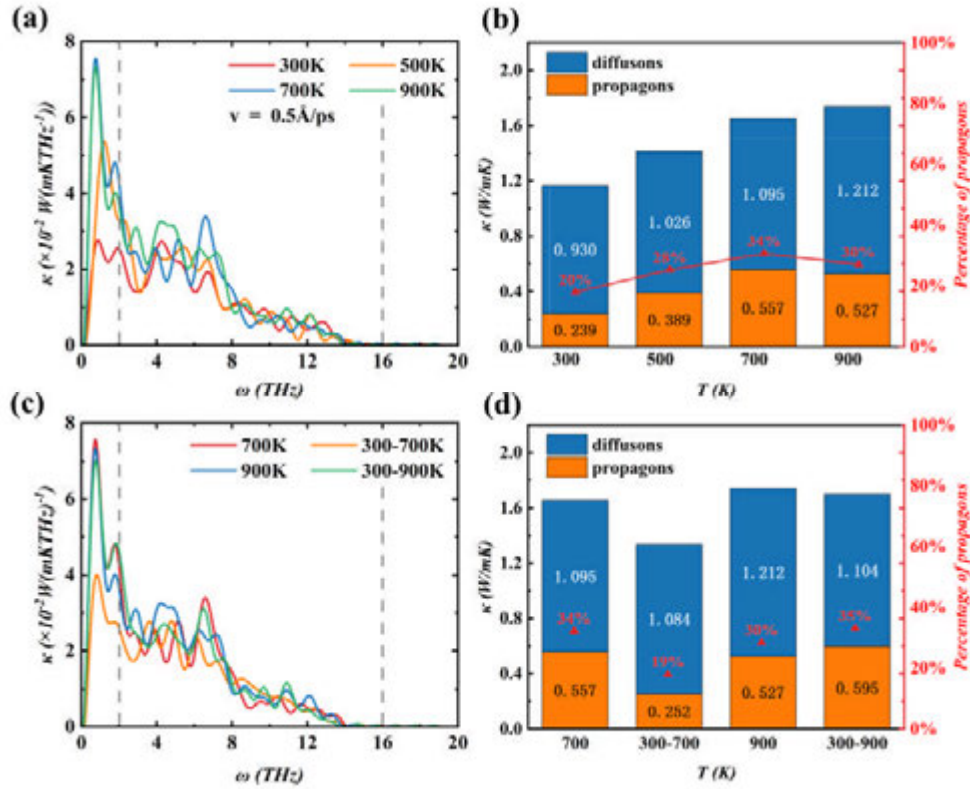


图 7 热导率的谱热导分解结果：(a) 不同基底温度的谱热导分解；(b) 不同基底温度下的热载流子贡献占比；(c) 二次升温过程与相同温度下谱热导的对比；(d) 二次升温过程与相同温度下热载流子贡献占比的对比

Fig. 7 Spectrally decomposed thermal conductivity of the deposited structures: (a) Decomposition of spectral thermal conductivity at different substrate temperatures; (b) Percentage of hot carrier contribution at different substrate temperatures; (c) Comparison of the secondary heating process with the spectral thermal conductivity at the same temperature and (d) Comparison of the secondary heating process with the percentage of hot carrier contribution at the same temperature.

上述现象很好的印证了有序度与非晶硅中热运输性质的强相关性，我们对于模型热运输性质的分析表明结构 SRO 的增加会增强低频传播子的热运输过程，而结构的 MRO 更多的是通过影响 4~7 THz 的扩散子从而影响导热。由于传播子的频率较低，热运输距离较大，故模型 SRO 的升高会有有效的降低传播子的散射过程，从而导致其贡献的升高。与之相比，扩

散子的频率较高, 传输距离较短, 故对结构 MRO 的变化可能会更加敏感, 但其同时也会随着结构 SRO 的增加而略有升高。

3 结论

在本文中, 我们使用经典分子动力学模拟, 通过原子基团沉降的方法进行了非晶硅模型的制备。我们通过更换基底材料、改变沉降速率和基底温度等方法模拟获得了多个独立的非晶硅模型。之后, 我们对结构的短程、中程有序度进行了表征。通过对沉降结构进行了不发生相变二次升温热弛豫过程, 有效地降低了沉降结构中的应力, 获得了更为均匀, 稳定的非晶硅模型。

通过齐次非平衡分子动力学方法以及谱热流分解的方法对上述模型进行了表征, 给出了热导率随结构有序度以及制备参数的变化规律。对于尺寸为 10 nm 左右的纯净非晶硅模型, 其热导率的计算值均在 1~2 W/(m·K) 之间, 符合前人实验的研究成果。

最后, 我们通过谱热流分解的方法细化了各类热载流子对于非晶硅中热输运过程的贡献。将不同模型的谱热流分解结果进行了综合比对, 给出了传播子与结构短程有序度, 扩散子与结构中程有序度之间的关系, 对非晶材料中的传热机理进行了进一步的解释。

参考文献

- [1] 管鹏飞, 王兵, 吴义成, 等. 不均匀性: 非晶合金的灵魂 [J]. 物理学报, 2017, 66: 159-200
- [2] 郝会颖, 孔光临, 曾湘波, 等. 非晶/微晶相变域硅薄膜及其太阳能电池 [J]. 物理学报, 2005: 3327-3331
- [3] 王庆. 薄膜太阳能电池的进展和展望 [J]. 化工管理, 2020, 546: 100-101
- [4] 汪卫华. 非晶合金材料发展趋势及启示 [J]. 中国科学院院刊, 2022, 37: 352-359
- [5] Feldman J L, Kluge M D, Allen P B, et al. Thermal conductivity and localization in glasses: Numerical study of a model of amorphous silicon [J]. Phys Rev B Condens Matter, 1993, 48(17): 12589-12602.
- [6] Allen P B, Feldman J L, Fabian J, et al. Diffusons, locons and propagons: character of atomic vibrations in amorphous Si [J]. Philosophical Magazine B, 1999, 79(11-12): 1715-1731.
- [7] Lv W, Henry A. Direct calculation of modal contributions to thermal conductivity via Green-Kubo modal analysis [J]. New Journal of Physics, 2016, 18(1).
- [8] Spear W, Comber P L. Electronic properties of substitutionally doped amorphous Si and Ge [J]. Philosophical Magazine, 1976, 33(6): 935-949.
- [9] Pompe G, Hegenbarth E. Thermal conductivity of amorphous Si at low temperatures [J]. physica status solidi (b), 1988, 147(1): 103-108.
- [10] Cahill D G, Fischer H E, Klitsner T, et al. Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1989, 7(3): 1259-1266.
- [11] Cahill D G, Katiyar M, Abelson J R. Thermal Conductivity of a-Si:H Thin Films [J]. Phys Rev B Condens Matter, 1994, 50(9): 6077-6081.
- [12] Moon S J. Determination of Thermal Conductivity of Amorphous Silicon Thin Films via Non-Contacting Optical Probing [J]. Key Engineering Materials, 2006, 326-328: 689-692.
- [13] Liu X, Feldman J L, Cahill D G, et al. High thermal conductivity of a hydrogenated amorphous silicon film [J]. Phys Rev Lett, 2009, 102(3): 035901.
- [14] Bartók A P, Kermode J, Bernstein N, et al. Machine learning a general-purpose interatomic potential for silicon [J]. Physical Review X, 2018, 8(4): 041048.
- [15] Wooten F, Winer K, Weaire D. Computer generation of structural models of amorphous Si and Ge [J]. Phys Rev Lett, 1985, 54(13): 1392-1395.
- [16] Park M, Lee I-H, Kim Y-S. Lattice thermal conductivity of crystalline and amorphous silicon with and without isotopic effects from the ballistic to diffusive thermal transport regime [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(4).
- [17] Lv W, Henry A. Examining the Validity of the Phonon Gas Model in Amorphous Materials [J]. Sci Rep, 2016, 6: 37675.
- [18] Deringer V L, Bernstein N, Csányi G, et al. Origins of structural and electronic transitions in disordered silicon [J]. Nature, 2021, 589(7840): 59-64.
- [19] Mohd Tamidi A E, Sasajima Y. The Relationship between Nanocluster Precipitation and Thermal Conductivity in Si/Ge Amorphous Multilayer Films: Effects of Cu Addition [J]. Journal of Nanomaterials, 2016, 2016: 1-7.
- [20] Evans D J. Homogeneous NEMD algorithm for thermal conductivity—Application of non-canonical linear response theory [J]. Physics Letters A, 1982, 91(9): 457-460.
- [21] Fan Z, Dong H, Harju A, et al. Homogeneous nonequilibrium molecular dynamics method for heat transport and spectral decomposition with many-body potentials [J]. Physical Review B, 2019, 99(6): 064308.

- [22] Gabourie A J, Fan Z, Ala-Nissila T, et al. Spectral decomposition of thermal conductivity: Comparing velocity decomposition methods in homogeneous molecular dynamics simulations [J]. *Physical Review B*, 2021, 103(20): 205421.
- [23] Fan Z, Pereira L F C, Wang H-Q, et al. Force and heat current formulas for many-body potentials in molecular dynamics simulations with applications to thermal conductivity calculations [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(9): 094301.
- [24] Fan Z, Zeng Z, Zhang C, et al. Neuroevolution machine learning potentials: Combining high accuracy and low cost in atomistic simulations and application to heat transport [J]. *Physical Review B*, 2021, 104(10): 104309.
- [25] Fan Z, Chen W, Vierimaa V, et al. Efficient molecular dynamics simulations with many-body potentials on graphics processing units [J]. *Computer Physics Communications*, 2017, 218: 10-16.
- [26] Evans D J, Holian B L. The Nose–Hoover Thermostat [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 83(8): 4069-4074.
- [27] 高廷红 杨 谢 姚. 非晶态微观结构常用的表征方法研究 [J]. *纳米科技*, 2015, 12: 8
- [28] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool [J]. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, 2009, 18(1): 015012.
- [29] Volz S, Feng X, Fuentes C, et al. Thermal conductivity measurements of thin amorphous silicon films by scanning thermal microscopy [J]. *International journal of thermophysics*, 2002, 23: 1645-1657.
- [30] Moon S, Hatano M, Lee M, et al. Thermal conductivity of amorphous silicon thin films [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(12): 2439-2447.

基于 Autoencoder 结合机器学习模型预测 热电优值

徐莹莹^{1,2}, 王继芬^{1,2}

(1. 上海第二工业大学, 资源与环境工程学院, 上海 201209;

2. 上海先进热功能材料工程技术研究中心, 上海 201209)

(Tel: 13818933500, wangjifen@sspu.edu.cn)

摘要: 机器学习 (machine learning, ML) 预测热电优值 (thermoelectric figure of merit, ZT) 是一种有前途的方法。本研究采用自动编码器 (autoencoder, AE) 和 LightGBM 相结合的方法, 10 次交叉验证的 R^2 为 0.94, 表明本模型可靠的准确性。对 130000 份材料进行了大致的预测, 确定了 13 种具有较高 ZT 值的材料, 4 个是现有的热电材料, 9 个是未来实验研究和验证的理想候选材料。通过调整模型超参数和利用 AE 来提高数据质量, 解决了小数据集的局限性, 为广泛筛选有前景的材料提供了一种有效的策略。

关键词: 热电材料; 热电优值; 自编码器; LightGBM; 温度

0 前言

热电 (thermoelectric, TE) 材料是一种可将热能和电能相互转换的功能材料。1823 年发现的塞贝克效应^[1]和 1834 年发现的珀耳帖效应^[2]为 TE 能量转换器和 TE 制冷的应用提供了理论依据^[3]。如图 1 (a) 所示, 当温度梯度 (ΔT) 应用于由 n 型 (电子传输) 和 p 型 (空穴传输) 元件组成的 TE 对时, 热端的移动电荷载流子扩散到冷端, 产生静电势 (ΔV), 这被称之为塞贝克效应^[1]。塞贝克系数 ($S = \Delta V / \Delta T$) 是其中一个重要参数。相反, 如图 1 (b) 所示。当一个电压施加到 TE 对上时, 载流子试图通过在一个连接器上吸收能量并在另一个连接器上释放能量来恢复电子平衡, 这种效应称为珀耳帖效应^[2]。

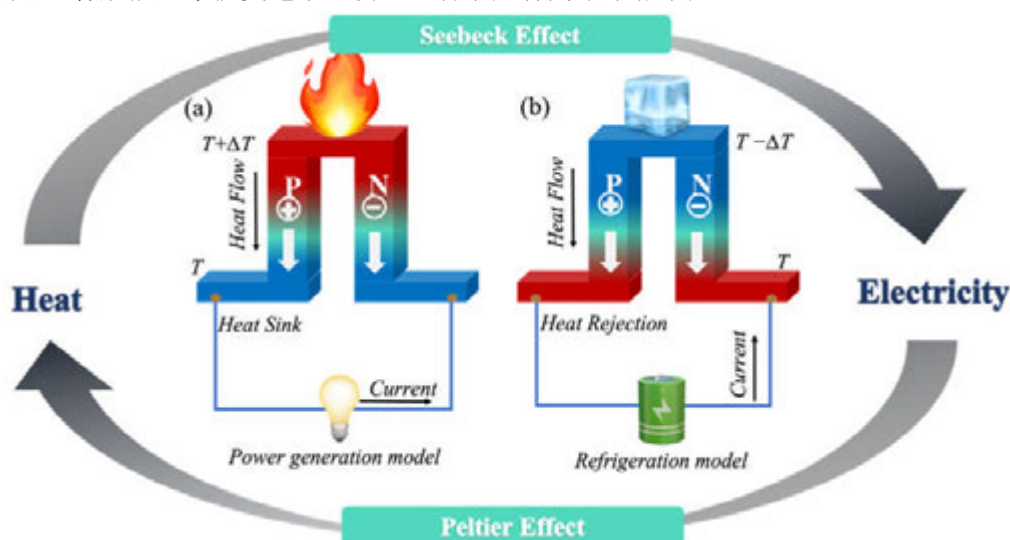


图 1 热电效应示意图

基金项目: 该工作受国家自然科学基金 (No. 51776116, 52176081) 和上海市科技计划 (No. 22010500600) 资助。

在可持续发展的研究中,人们广泛关注的领域是如何减少臭氧的消耗、减少温室气体的排放以及降低化石燃料的使用。近几年,将工业过程中产生的废热和住宅供暖中的废热高效转化为电力的潜在技术备受瞩目。这项技术的独特之处在于,在热电转换的过程中,没有任何气体排放和其他污染物的产生,这使得它不仅能够满足当今社会不断增长的能源需求,同时也能够减少对环境造成的污染物排放所带来的损害^[4-5]。热电领域的核心是利用 TE 材料实现废热转换为电能的高效技术。TE 技术基于塞贝克效应和珀尔帖效应,具有无运动部件、高可靠性和可扩展性等优点^[6-8]。它为废弃物的资源回收利用提供了解决方案,目前已经在商业化应用中得到广泛应用,如温差发电、热电制冷、激光二极管冷却器以及汽车和卡车余热回收发电设备^[9-10]。人们通常用无量纲的热电优值 (thermoelectric figure of merit, ZT) 来评价材料的 TE 性能,一般情况下 ZT 值利用公式来进行评估:

$$ZT = \frac{(S^2 \sigma)}{k}, (k = k_e + k_l) \quad (1)$$

其中 S 是塞贝克系数,σ 是电导率,T 是绝对温度,k_e 和 k_l 分别代表电子热导率和晶格热导率。TE 材料的性能取决于其 ZT 值,ZT 值越高表示材料性能越好,与器件的效率成正比。然而,ZT 表达式中的输运系数相互耦合,控制这些参数是一个复杂的问题。例如 σ 的提高通常伴随着 S 的降低,这导致 TE 材料的 ZT 值一般难以得到大幅度的提高^[11-12]。过去几十年来,材料的研究依赖于经验实验,但由于实验方法的成本与时间消耗,科学家们逐渐采用第一性原理^[13]、密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[14-16]和机器学习 (machine learning, ML)^[17-18]方法来进行材料研究。DFT 方法和 ML 方法各有优缺点。DFT 虽然可以获得大量数据集,但所使用的计算设备成本较大且所有材料的性能无法被完整的计算^[19],而本文采用的 ML 方法可以低成本有效地搜索巨大的空间^[20]。

ML 可以基于数据集学习隐藏在其中的规则,并建立模型进行相应的预测。与传统的材料设计方法相比,ML 优势在于其高效的算法能够加速材料的发现^[21]。由于 ZT 预测的准确性和可靠性受到数据质量、特征选择、模型选择和训练等多个因素的影响。因此,在进行 ZT 预测时,需注意数据的真实性和有效性,并结合领域知识对模型进行合理的设计和优化。对于 TE 材料,ML 方法通常用于预测塞贝克系数、功率因数、电导率、能带结构、晶格导热系数、载流子浓度范围和带隙。例如 Furmanchuk 等人^[22]使用随机森林模型来预测 300K 至 1000K,不同温度下的塞贝克系数。Yuan 等人^[23]提出了一种可以在任意载流子浓度下快速预测塞贝克系数的神经网络模型。Qin 等人^[25]构建了用于预测导热率的 15 个模型,其中神经网络模型在预测材料导热系数方面比其他模型表现更好。然而,由于数据集较小导致精度较低。这些 ML 方法很少用于预测 TE 材料的 ZT 值^[24-26]。在本研究工作中,基于材料的组成成分,而不是固定材料的 TE 性能,采用一种更通用更新颖的方法,利用自动编码器^[27] (autoencoder, AE)从高维 TE 材料特征数据中提取数据的主要特征,降低了重要特征的损失,提高了特征表示的学习能力。最后,我们还考虑到了温度对 ZT 的影响。

1 方法

1.1 数据集的获取

用于机器学习的数据需要包含给定材料的结构信息和其他物理特性,这些数据一般通过实验研究、理论计算或者材料数据库获得。随着计算机技术在材料领域的应用发展,材料数据库的数据基本满足此项目的实验需求。

本文数据为实验所测得的材料 ZT 值,而非依赖于 DFT 研究。通过从已发表的文章实验数据中获取训练数据集来支持研究工作,数据集包含了不同材料的 ZT 值以及与之相关的温度测量数据。为了扩展数据集还结合了加州大学圣巴巴拉分校的热电材料数据库,最终获得了包括 866 种不同化合物在内的 7265 条数据。如图 2 所示,在 50 K 到 1300 K 区间范围内所记录的 ZT 值范围由~0.001 到~2.7。从图 3 的直方图也可以清晰的看出大部分 TE 材料

的 ZT 值是小于 1 的，而一些高于 1.5 的材料仅占 12.8%(93 例)。如图 4，就组成而言，收集到的材料中占比最高的由 4 个元素构成(392 例)。此外，如图 5，在这些材料的组合中发现了 63 种不同的元素，其中 Sb 是贡献最大的元素。预测数据取自 Materials Project (MP) 数据库中的包含初始数据中出现过的元素所组成的材料，但由于稀土元素不稳定且难以提取，在本项工作中预测数据过滤掉了稀土元素。

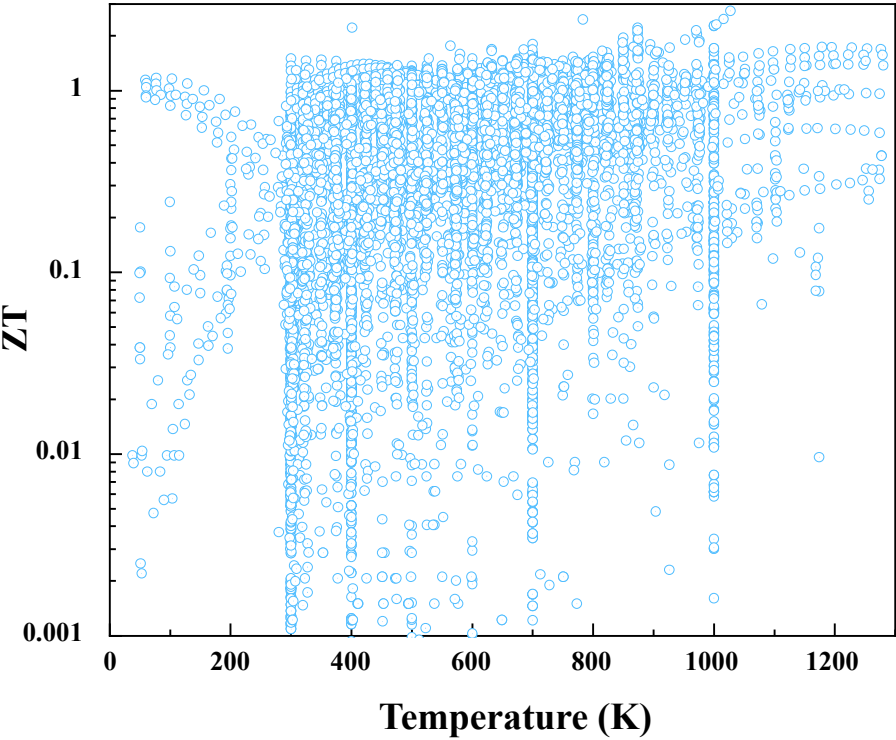


图 2 收集的初始数据集中温度所对应的 ZT 值

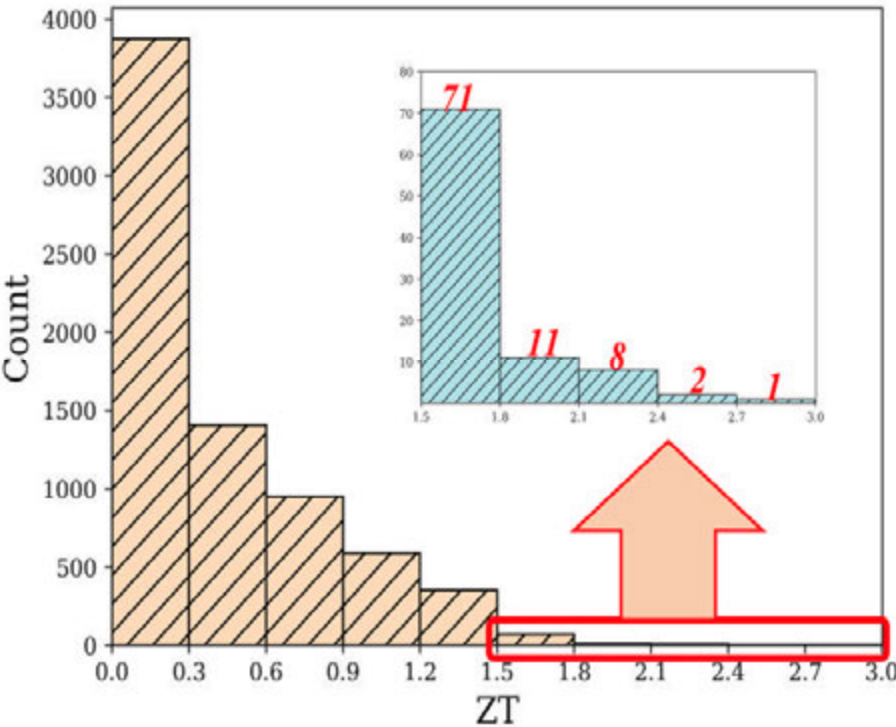


图 3 初始数据集 ZT 值的分布

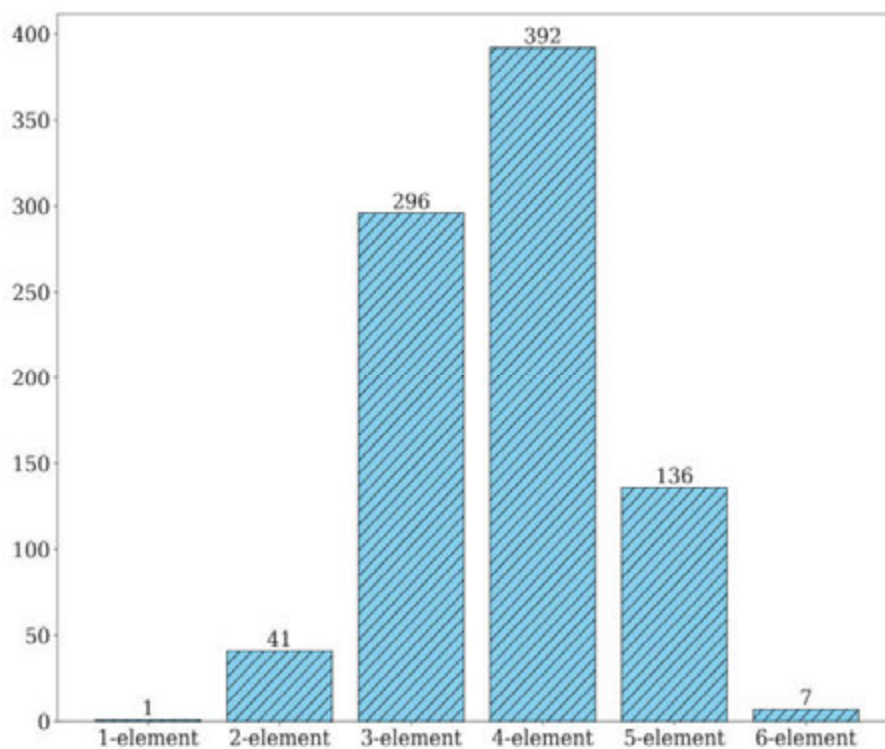


图 4 统计不同元素数量构成的化合物

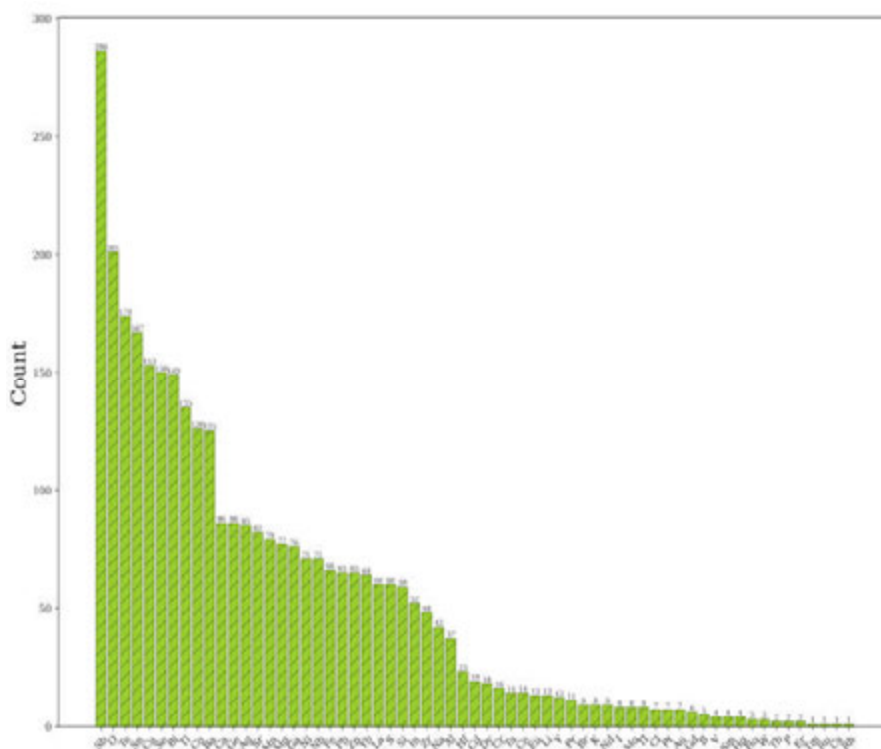


图 5 初始数据集材料中元素的占比

1.2 特征生成

对于晶体材料,通常使用包含组成成分和晶体结构相关特征的混合特征集来描述学习过程中的材料^[28]。在本工作中,初始数据集中收集的大多数材料都不是纯相,因此只使用组成成分特征而不是混合集。为了最大化利用要使用的数据集,只提取这些材料的组成特征。

Matminer^[29]中的 Magpie^[34]是一个用于材料特征提取和分析的 Python 库，它提供了一系列函数和工具，用于从晶体结构数据中提取有关化学元素、结构、组成和性质的特征信息。本文利用 Magpie 从化学式中计算了 145 个初始特征。这些特征的计算基于化学元素的不同性质，例如元素在周期表中的位置、价层电子（s、p、d 和 f）以及来自氧化过程的化学计量属性和物理化学性质，如电负性、离子特性和熔点等。

1.3 特征工程

在 ML 过程中不需要 TE 领域的专业知识，但合适的输入特征数量是至关重要的。而传统的特征工程在过滤冗余特征的过程中，可能会损失掉部分重要特征，我们希望尽可能降低重要特征的损失。自编码器（autoencoder, AE）^[27]是一种神经网络，它将输入数据编码重构为输出数据，由于能够对潜在变量进行非线性降维，因此可以有效地实现此目标。

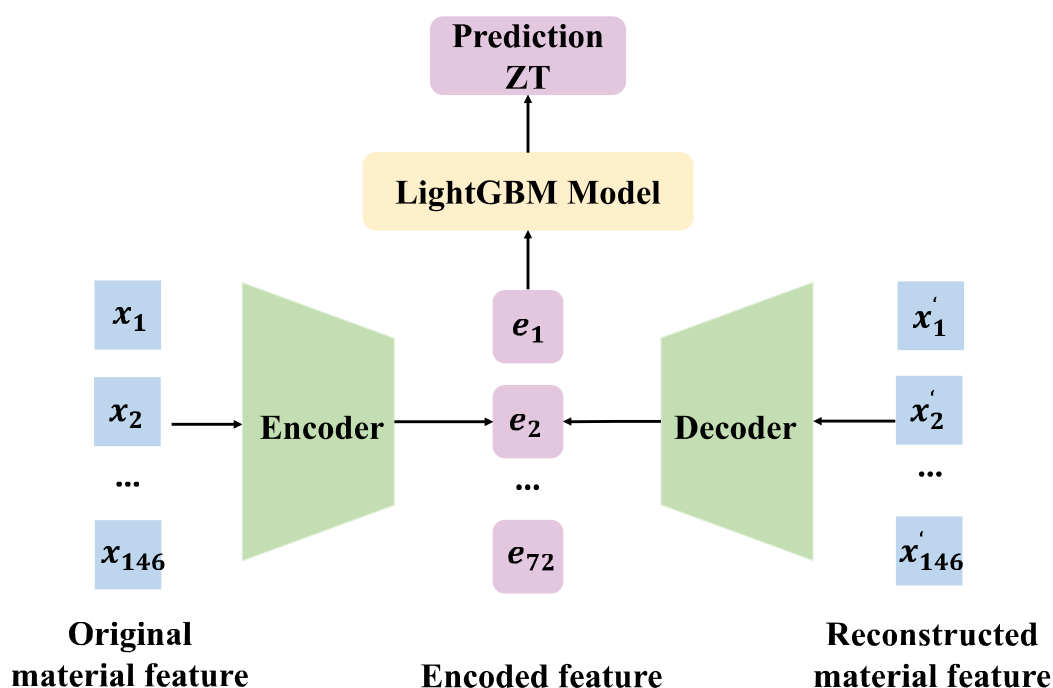


图 6 自动编码器流程示意图

1.4 预测模型

LightGBM 是一种实现梯度提升决策树（gradient boosting decision tree, GBDT）算法的框架^[30]，支持高效的并行训练、更快的训练速度、更低的内存消耗、更好的准确性以及分布式支持快速处理海量数据。其采用了一种生长策略的方法（名为 leaf-wise），该策略会优先选择具有更大梯度的叶子节点来进行分裂以更好地拟合数据集。然而这种策略的缺点是可能会导致过度拟合，因为它倾向于生成更深的决策树。为了避免 LightGBM 中的过拟合问题，可调优的超参数包括“num_leaves”（每棵树的叶子数）、“max_depth”（树的最大深度）和“learning_rate”（用于平衡类的权重）。

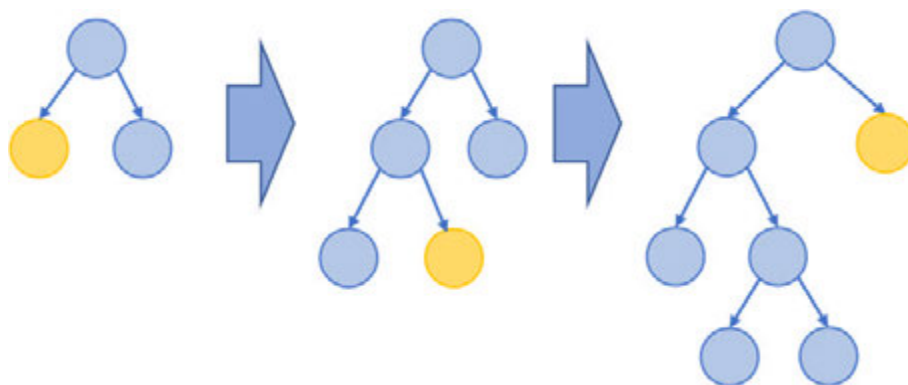


图 7 按叶子结点生长示意图

2 结果分析

本文建立的优化预测 LightGBM 模型的检验结果为 $R^2=0.94$ 。该结果显示, LightGBM 模型表现出合理的准确度。得分高于 Xu 等人^[29]使用随机森林建立了 ZT 预测模型 (0.9), 这种差异可以归因于三点。首先, 在本学习过程中使用的 TE 材料的数据量较大 (866)。如图 1 中的数据特征所示, 学习过程中包含的材料组合范围越广, 目标模型的学习结果越有效。其次可能与使用的 LightGBM 算法有关, 它采用具有深度限制的叶向算法。叶向算法的优势在于可以减少误差, 在相同的分叉次数下获得更好的准确率。最为重要的一点是, 本研究降维所用的 AE 模型作为一种神经网络, 可以提取更有效的新特征, 这类似于主成分分析 (PCA), 但 AE 性能更强。AE 输入与输出的神经元数目是完全一致的, 隐层神经元数目比较少, 这样可以使网络提取到更重要的特征, 而不是将输入直接复制到输出里。

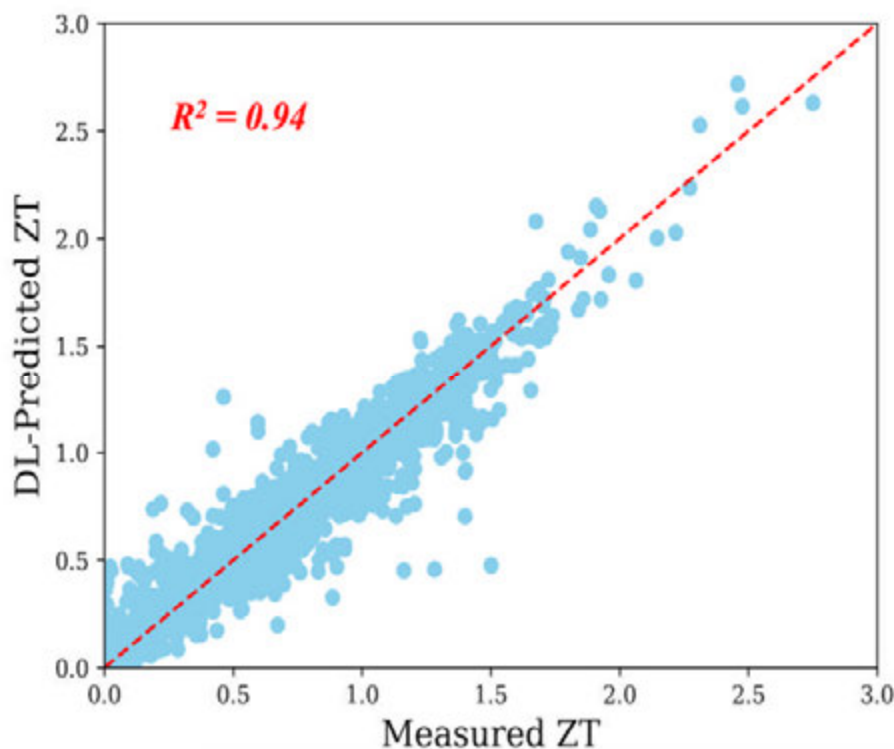


图 8 本文所建立模型的测试结果

利用实验合成的 TE 材料 $\text{Nb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}^{[31]}$ 、 $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}^{[32]}$ 和 $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}^{[33]}$ 的热电现象进一步验证了本模型的可靠性。图 9 是实验测得的 ZT 值和 ML 预测的 ZT 值的对

比图。从图 9 可以看出，这些材料实验所得的 ZT 值随着温度的升高而升高。研究所采用的 ML 方法预测所得到的 ZT 值也随着温度的升高而升高，这与实验所得的趋势结果相符合。这表明所建立的模型能够成功地再现所研究的 TE 材料的热电行为。

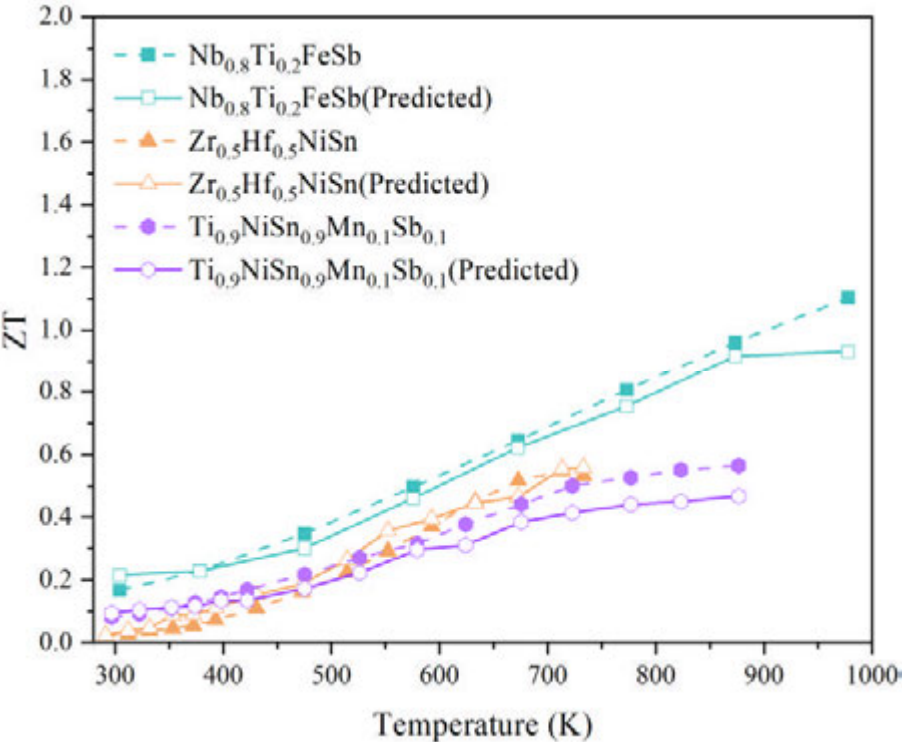


图 9 实验测得的 ZT 值和 ML 预测的 ZT 值

在通过测试和实验案例结果证实其准确性和可靠性后，本模型被纳入拥有 TE 性能的数据集下的大规模预测过程。利用该模型固定在 600K 温度下对 130,000 条热电相关材料进行预测，保留包含初始数据集中存在的化学元素的材料。出于成本、环境、可替代性和性能优化的考虑，过滤掉包含稀土元素的材料，得到了 8 条有希望的候选材料（如表 1 所示）。调查得知其中 3 个候选材料已经被确认为热电材料，5 个候选材料则是未来实验研究和验证的理想选项。

由于 600 K 属于低温范畴，因此本研究更进一步预测了 300 K 到 1300 K 下候选材料在温度上的表现，如图 10 和图 11 所示。从图 10 和图 11 可以看出，预测的几种材料中 CrAgSe₂ 和 Zn₁₃Sb₁₀ 的 ZT 值预测结果较差，在 800K 处这两个材料性能表现趋于平稳，其中 CrAgSe₂ 在 600 K 处 ZT 值出现大幅提升在 1140 K 处 ZT 值出现小幅提升后开始缓慢下降。Zn₁₃Sb₁₀ 性能表现一般，在 700 K 到 940 K 趋于稳定 950 K 开始缓慢下降。AgSb(Te₈Pb₇)₂ 性能表现较好，其在 720K 处 ZT 值最佳。In(CoSb₃)₁₆ 和 In(CoSb₃)₂₀ 的 ZT 值分别在 630K 和 660K 急速上升，在 700K 处达到峰值。

表 1 由 ML 模型确定的在 600 K 下最有希望的 13 个候选材料

Mp_Id	Formula	ZT_Pred	Loss	Appear
mp-1229237	AgSb(Te ₈ Pb ₇) ₂	1.12688345	0.00020297	No
mp-1224696	In(CoSb ₃) ₁₆	0.91337961	0.00000346	No
mp-1224652	In(CoSb ₃) ₂₀	0.92669754	0.00000326	No
mp-570708	CrAgSe ₂	0.77861700	0.00030800	No
mp-570748	Zn ₁₃ Sb ₁₀	0.77646689	0.00000736	No
mp-1191566	Zn ₆ Sb ₅	0.84995277	0.00010936	Yes
mp-1008903	MgAgSb	0.75991116	0.00032392	Yes

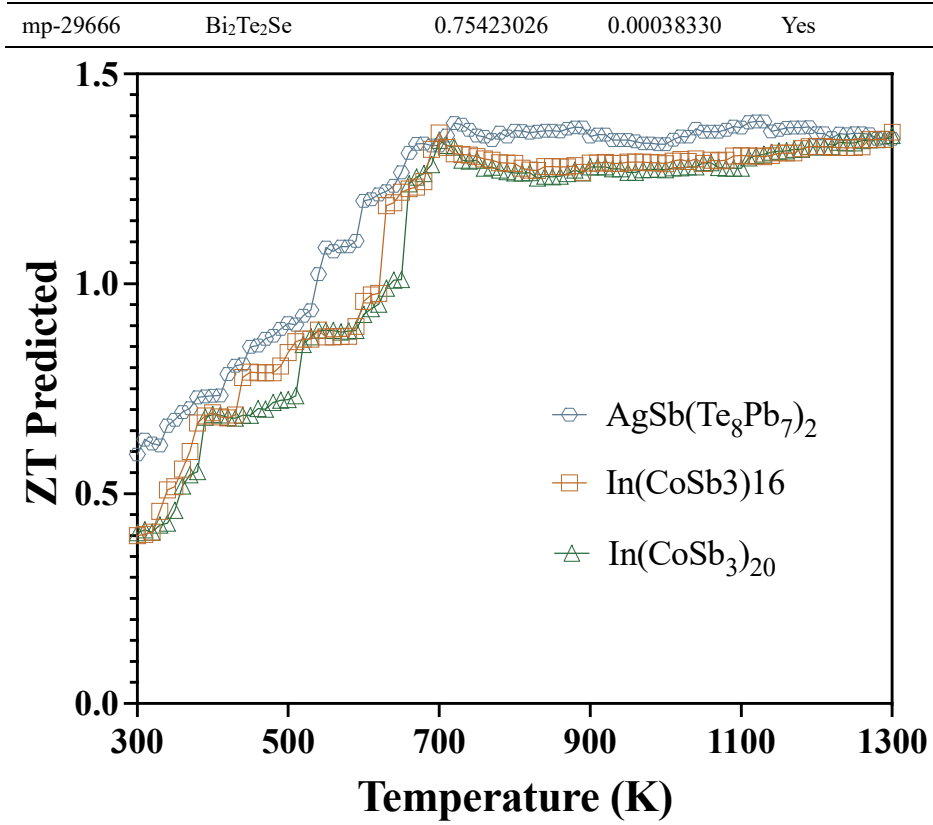


图 10 理想热电材料 $\text{AgSb}(\text{Te}_8\text{Pb}_7)_2$ 、 $\text{In}(\text{CoSb}_3)_{16}$ 和 $\text{In}(\text{CoSb}_3)_{20}$ 在 300 K 到 1300 K 下的表现。

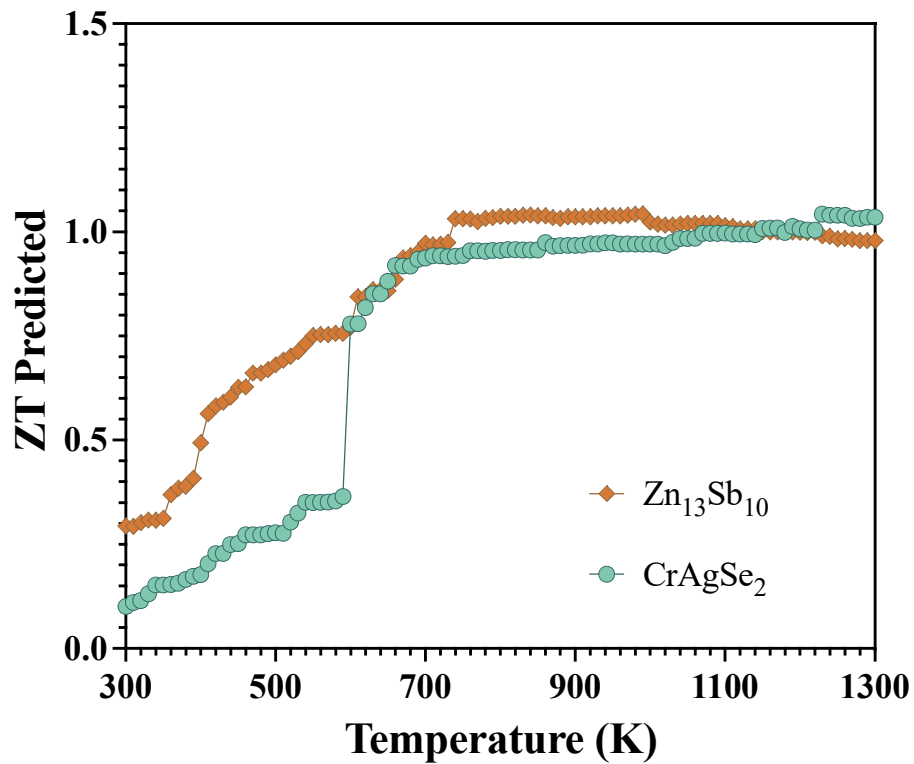


图 11 理想热电材料 CrAgSe_2 和 $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$ 在 300 K 到 1300 K 下的表现。

考虑到表 1 所得到的理想候选材料的 ZT 值表现并不是很好，可能是因为 600 K 属于低温范畴。故利用该模型固定在 1300 K 温度下进行预测，得到了 8 条有希望的候选材料（如

表 2 所示)。调查得知其中 1 个候选材料已经被确认为热电材料，7 个理想候选材料中有 3 个 ($\text{In}(\text{CoSb}_3)_{16}$ 、 $\text{In}(\text{CoSb}_3)_{20}$ 和 $\text{AgSb}(\text{Te}_8\text{Pb}_7)_2$) 出现在了表 1 中。

表 2 由 ML 模型确定的在 1300 K 下最有希望的 8 个候选材料

Mp_Id	Formula	ZT_Pred	Loss	Appear
mp-1224696	$\text{In}(\text{CoSb}_3)_{16}$	1.36109675	0.00019169	No
mp-1224652	$\text{In}(\text{CoSb}_3)_{20}$	1.35295262	0.00018907	No
mp-1229237	$\text{AgSb}(\text{Te}_8\text{Pb}_7)_2$	1.34569625	0.00047861	No
mp-673655	Cu_9Se_5	1.23946414	0.00026267	No
mp-684605	$\text{Cu}_{17}\text{Se}_{10}$	1.20610896	0.00039410	No
mp-684970	$\text{Cu}_{19}\text{Se}_{11}$	1.2045173	0.00035107	No
mp-1227035	$\text{Co}_{10}\text{SnSb}_{30}$	1.00431583	0.00040291	No
mp-684525	Cu_2Se	1.28126969	0.00018054	Yes

通过 AE 结合 LightGBM 方法对理想候选材料进行 600 K 到 1300 K 区间范围内 ZT 值预测，预测结果如图 12 和图 13 所示。从图 12 可以看出，预测的三种材料中 Cu_9Se_5 预测的 ZT 值表现较好，大约在 1100 K 左右接近峰值后慢慢趋于稳定。 $\text{Cu}_{17}\text{Se}_{10}$ 和 $\text{Cu}_{19}\text{Se}_{11}$ 表现出来的结果是类似的，重合度也较高， Cu_9Se_5 、 $\text{Cu}_{17}\text{Se}_{10}$ 和 $\text{Cu}_{19}\text{Se}_{11}$ 三种材料可能是由于组成元素一致使得其结果表现趋势相似。这个表现也在图 13 的 $\text{In}(\text{CoSb}_3)_{16}$ 和 $\text{In}(\text{CoSb}_3)_{20}$ 的变化图中可以看出。在 1300 K 下预测理想候选材料中 $\text{Co}_{10}\text{SnSb}_{30}$ 表现最为平淡处于 760 K 到 1120 K 和 1160 K 到 1300 K 这两个范围内处于缓慢上升趋势。

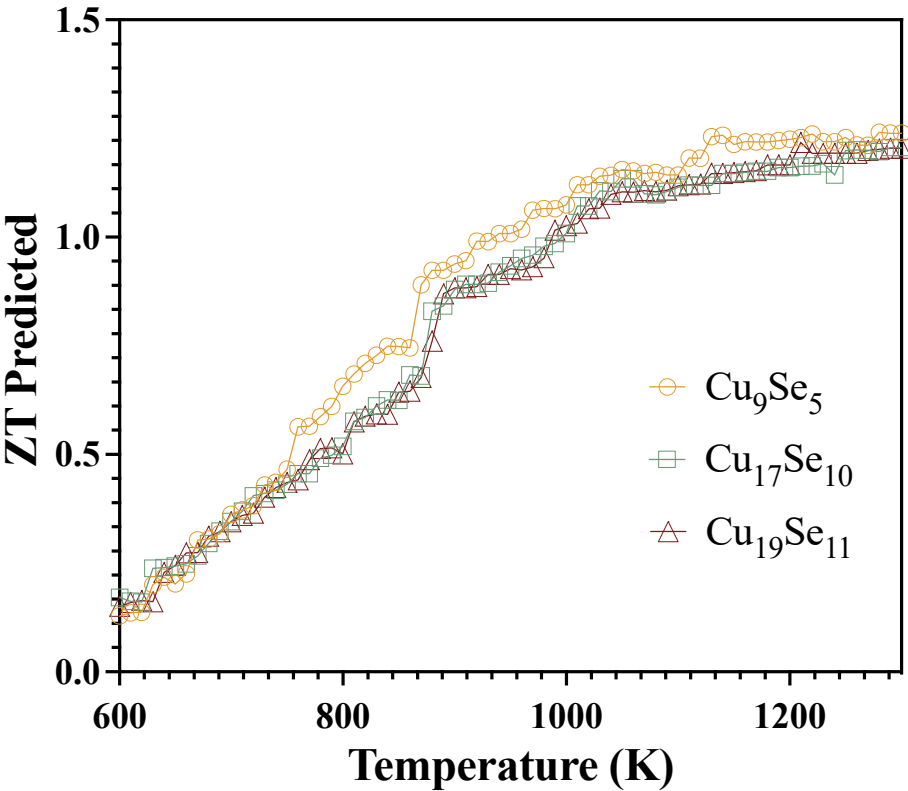


图 12 理想热电材料 Cu_9Se_5 、 $\text{Cu}_{17}\text{Se}_{10}$ 和 $\text{Cu}_{19}\text{Se}_{11}$ 的 ZT 值在 600 K 到 1300 K 下的表现。

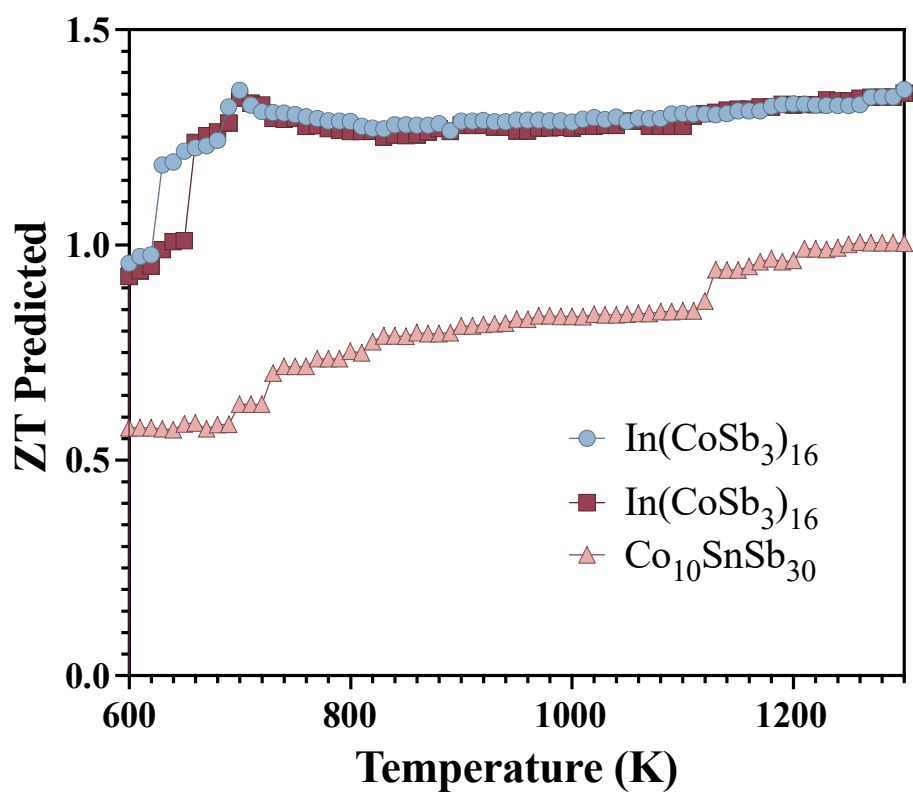


图 13 理想热电材料 $\text{In}(\text{CoSb}_3)_{16}$ 、 $\text{In}(\text{CoSb}_3)_{20}$ 和 $\text{Co}_{10}\text{SnSb}_{30}$ 的 ZT 值在 600 K 到 1300 K 下的表现。

上述四张图皆在高温处表现出较好的热电性能,通过对预测结果中已经发现了的热电材料进行 300 K 到 1300 K 下的预测。如图 14 可以看出,高性能热电材料确实会在高温下表现出更好的热电性能。

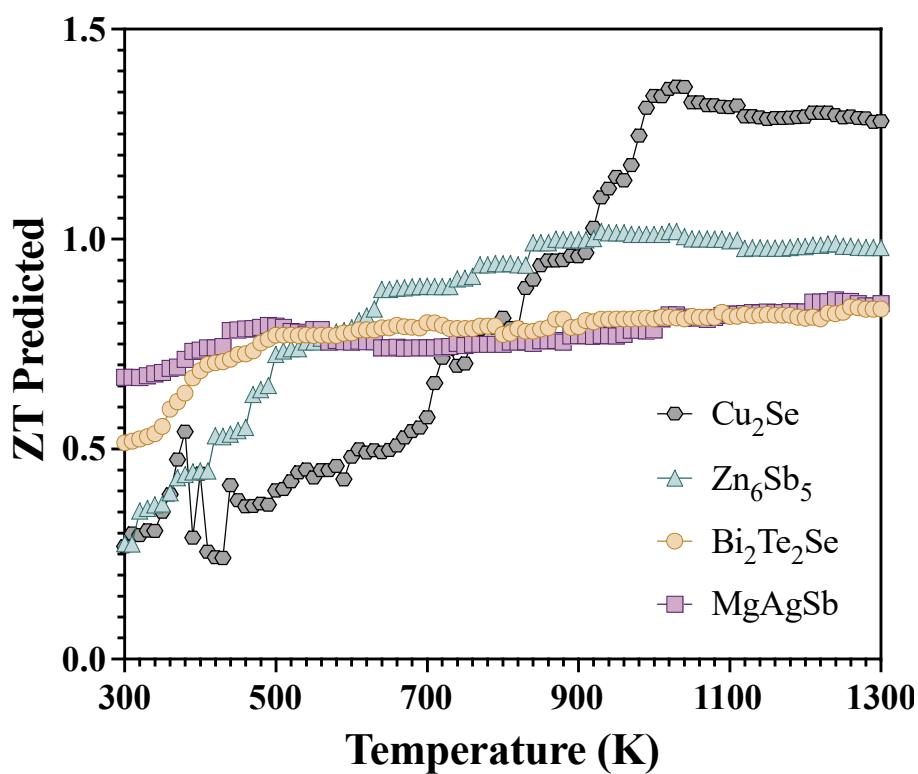


图 14 600 K 和 1300 K 下预测出的真实热电材料的 ZT 值在 300 K 到 1300 K 下的表现。

3 结论

经过实验数据和结合 AE 和 LightGBM 的机器学习方法,成功构建了一种准确判断并预测热电材料性能的模型。通过对比实验结果和模型预测的对应关系,验证了该模型的高准确性。利用该模型对 130,000 条热电相关材料进行预测,出于成本、环境、可替代性和性能优化的考虑,过滤掉包含稀土元素的材料,对最终的 38414 条数据进行 ZT 值筛选,得到了 13 条有希望的候选材料,并调查了温度相关性。其中,4 个候选材料已经被确认为热电材料,而 9 个候选材料则是未来实验研究和验证的理想选项。因此,基于该模型,我们能够快速识别新型热电材料。考虑到材料数据库的快速发展,这种通过调整模型超参数和利用 AE 来提高数据质量的方法,不仅为寻找新型热电材料提供了有效的途径,还为广泛筛选有前景的材料提供了一种有效的策略。

参考文献

- [1] Gao Y W, He Y Z, Zhu L L. Impact of grain size on the Seebeck coefficient of bulk polycrystalline thermoelectric materials[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(1): 16-21.
- [2] Uchida K, Daimon S, Iguchi R, et al. Observation of anisotropic magneto-Peltier effect in nickel[J]. Nature, 2018, 558(7708): 95-99.
- [3] Li J F, Liu W S, Zhao L D, et al. High-performance nanostructured thermoelectric materials[J]. NPG Asia Materials, 2010, 2(4): 152-158.
- [4] Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. Science, 2008, 321(5895): 1457-1461
- [5] Gayner C, Kar K K, Kim W. Recent progress and futuristic development of PbSe thermoelectric materials and devices[J]. Materials today energy, 2018, 9: 359-376.
- [6] Biswas K, He J, Ivan D Blum, Chun-I Wu, Timothy P Hogan, David N Seidman, Vinayak P Dravid, and Mercouri G Kanatzidis. Highperformance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. Nature, 2012, 489(7416): 414-418.
- [7] Baranowski L L, Warren E L, Toberer E S. High-temperature high-efficiency solar thermoelectric generators[J]. Journal of electronic materials, 2014, 43: 2348-2355.
- [8] Eichhorn R L. A review of thermoelectric refrigeration[J]. Proceedings of the IEEE, 1963, 51(5): 721-725.
- [9] Felgner F, Exel L, Nesarajah M, et al. Component-oriented modeling of thermoelectric devices for energy system design[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2013, 61(3): 1301-1310.
- [10] Gayner C, Kar K K. Recent advances in thermoelectric materials[J]. Progress in Materials Science, 2016, 83(OCT.):330-382.
- [11] He W, Zhang G, Zhang X, et al. Recent development and application of thermoelectric generator and cooler[J]. Applied Energy, 2015, 143(apr.1):1-25.
- [12] Martin J, Tritt T, Uher C. High temperature Seebeck coefficient metrology[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(12): 121101-121101.
- [13] Oh K, Chang D, Park I, et al. First-principles investigations on sodium superionic conductor Na₁₁Sn₂PS₁₂[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(16): 6066-6075.
- [14] Gao Y, Wang X, Ma J, et al. Selecting substituent elements for Li-rich Mn-based cathode materials by density functional theory (DFT) calculations[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(9): 3456-3461.
- [15] Harb M, Cavallo L, Basset J M. Major difference in visible-light photocatalytic features between perfect and self-defective Ta₃N₅ materials: a screened coulomb hybrid dft investigation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(36): 20784-20790.

- [16] Tamukong P K, Khait Y G, Hoffmann M R. Accurate dissociation of chemical bonds using DFT-in-DFT embedding theory with external orbital orthogonality[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2017, 121(1): 256-264
- [17] Xu Q, Li Z, Liu M, et al. Rationalizing perovskite data for machine learning and materials design[J]. The journal of physical chemistry letters, 2018, 9(24): 6948-6954.
- [18] Mansouri Tehrani A, Oliynyk A O, Parry M, et al. Machine learning directed search for ultraincompressible, superhard materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(31): 9844-9853.
- [19] Camacho-Zuniga C, Ruiz-Trevino F A. A new group contribution scheme to estimate the glass transition temperature for polymers and diluents[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2003, 42(7): 1530-1534.
- [20] Liu Y, Wu J M, Avdeev M, et al. Multi-layer feature selection incorporating weighted score-based expert knowledge toward modeling materials with targeted properties[J]. Advanced Theory and Simulations, 2020, 3(2): 1900215.
- [21] Schmidt J, Marques M R G, Botti S, et al. Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science[J]. npj Computational Materials, 2019, 5(1): 83.
- [22] Furmanchuk A, Saal J E, Doak J W, et al. Prediction of seebeck coefficient for compounds without restriction to fixed stoichiometry: A machine learning approach[J]. Journal of computational chemistry, 2018, 39(4): 191-202.
- [23] Yuan H M, Han S H, Hu R, et al. Machine learning for accelerated prediction of the Seebeck coefficient at arbitrary carrier concentration[J]. Materials Today Physics, 2022, 25: 100706.
- [24] Xu Y, Jiang L, Qi X. Machine learning in thermoelectric materials identification: Feature selection and analysis[J]. Computational Materials Science, 2021, 197: 110625.
- [25] Qin G, Wei Y, Yu L, et al. Predicting lattice thermal conductivity from fundamental material properties using machine learning techniques[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(11): 5801-5810.
- [26] Jaafreh R, Seong K Y, Kim J G, et al. A deep learning perspective into the figure-of-merit of thermoelectric materials[J]. Materials Letters, 2022, 319: 132299.
- [27] Hinton, G. E., Salakhutdinov, R. R. (2006). Reducing the dimensionality of data with neural networks. Science (New York, N.Y.), 313(5786), 504–507.
- [28] Jaafreh R, Kang Y S, Hamad K. Lattice thermal conductivity: an accelerated discovery guided by machine learning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(48): 57204-57213.
- [29] Ward L, Dunn A, Faghaninia A, et al. Matminer: An open source toolkit for materials data mining[J]. Computational Materials Science, 2018, 152: 60-69.
- [30] Liang W, Luo S, Zhao G, et al. Predicting hard rock pillar stability using GBDT, XGBoost, and LightGBM algorithms[J]. Mathematics, 2020, 8(5): 765.
- [31] Huang Z, Yin L, Hu C, et al. Low contact resistivity and long-term thermal stability of Nb_{0.8}Ti_{0.2}FeSb/Ti thermoelectric junction[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 40: 113-118.
- [32] Shutoh N, Sakurada S. Thermoelectric properties of the Tix (Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{1-x}NiSn half-Heusler compounds[J]. Journal of alloys and compounds, 2005, 389(1-2): 204-208.
- [33] Berry T, Fu C, Auffermann G, et al. Enhancing thermoelectric performance of TiNiSn half-Heusler compounds via modulation doping[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(16): 7042-7048.
- [34] Ward L, Agrawal A, Choudhary A, et al. A general-purpose machine learning framework for predicting properties of inorganic materials. npj Comput Mater 2: 16028[J]. 2016.

铜铝复合材料轧制工艺对界面金属间化合物生成及热力性质的影响

李佳若, 褚福强*, 冯妍卉*

(北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 10083)

(Email: chufq@ustb.edu.cn, yhfeng@me.ustb.edu.cn)

摘要: 本文采用分子动力学方法对铜铝材料在不同轧制铜铝尺寸比, 退火温度下界面金属间化合物生成进行研究, 并探讨对界面热力性能的影响。随着铜铝尺寸比的增加, 界面层金属间化合物的生成先增加后降低, 在尺寸比为晶格常数比时金属间化合物最多。随着退火温度的升高, 界面处金属间化合物的生成量逐渐增加。金属间化合物的增加可以提升界面层等效声子热导率, 也会降低剪切强度。同时位错密度也会影响声子散射和力学性能, 需要综合分析。

关键词: 铜铝复合材料; 分子动力学模拟; 金属间化合物; 声子热导率; 剪切强度

0 前言

铜铝复合材料同时具备铜和铝的高导电性、高导热性、耐腐蚀性和轻质等特点, 且极大程度的降低了材料的成本, 可以极大程度的实现以铝代铜的目标[1-3]。因此铜铝复合材料(Copper/Aluminum composite, Cu/Al) 在冶金、能源、航空航天和电子等行业具有极具广泛的应用[4-6]。目前铜铝材料主要的制备工艺包括冷轧复合、铸轧复合、连铸复合等[7-9], 其中轧制复合因其生产成本低、效率高而得到了广泛的研究和应用[10-12]。而轧制复合工艺中, 轧制和退火过程会在界面处产生金属间化合物, 严重影响材料的性能[13-15]。因此对轧制及退火过程金属间化合物的生成及对热力性能的研究极为重要。

目前, 针对 Cu/Al 的轧制复合已经进行了许多的研究。Kim 等人的研究表明, 轧制态 Cu/Al 在 400°C 退火时首先会在界面形成 Al_2Cu 和 Al_4Cu_9 两层金属间化合物, 而后随着退火时间的不断增加, 界面逐渐变为 Al_2Cu 、 Al_4Cu_9 和 $AlCu$ 三层金属间化合物[16]。Chen 等研究了不同退火温度和时间对轧制 Cu/Al 界面结合强度的影响, 结果表明, 随着退火时间的增加, Cu/Al 的界面结合强度先增加再降低[17]。

尽管在铜铝复合材料轧制工艺的研究已经有所进展, 但这些研究主要集中在实验方面, 这就导致不能清楚的得到轧制和退火过程中结构和性质的变化。而随着计算机和分子动力学的逐渐发展, 分子动力学模拟方法已经被证明可以从原子层面解释原子在不同情况下的扩散及金属间化合物的生成。如 Wen 等研究了退火对空位缺陷铝附近原子晶格结构的影响及缺陷的演变, 发现退火对晶格的影响与空位的大小有关[18]。Wang 等模拟了 Cu/Al 界面在富铝侧 (Al_2Cu -Al) 和富铜侧 (Cu - Al_4Cu_9) 的强度, 发现富铝侧力学性

能较弱，说明断裂一般从界面处铝侧开始[19]。

回顾之间的文献，尽管已在铜铝复合材料性质的微观模拟方面取得了一定的进展，然而对于轧制及退火中金属间化合物的生成分析仍然不足，金属间化合物对界面热力学特性定量关系尚不明确。综上，本文采用分子动力学模拟方法对铜铝复合材料在不同轧制铜铝比和退火温度下界面金属间化合物的生成及热、力性能进行研究，计算不同轧制铜铝比，退火温度对界面金属间化合物生成情况，分析金属间化合物对界面热、力性能的影响，并统计了位错密度，讨论其对剪切强度和声子散射的定量关系。研究结果将为轧制及退火工艺制备铜铝复合材料提供一定的指导。

1 研究方法

1.1 Cu/Al 模型及分子动力学模拟

采用开源软件 Lammmps 进行分子动力学模拟，并采用 OVITO 软件对结果进行可视化分析。Cu/Al 模型包括上侧的铝区域和下侧的铜区域，如图 1 所示。初始模型采用铜和铝在 X 和 Y 方向尺寸相同，而 Z 方向不同的 Cu(m)-Al(n)模型。其中铜在 X 和 Y 方向的尺寸为 $28 a_{Cu} \times 28 a_{Cu}$ ，铝在 X 和 Y 方向的尺寸为 $25 a_{Al} \times 25 a_{Al}$ ，m 和 n 代表铜和铝在 Z 方向上的晶胞数，铜晶胞的晶格常数 a_{Cu} 为 0.3615 nm，铝晶胞的晶格常数 a_{Al} 为 0.4082 nm，通过改变 m 和 n 的大小得到不同尺寸比的 Cu/Al 模型，如图 1(a)和(b)显示了 Cu10-Al22 和 Cu22-Al10 两种铜铝尺寸比模型。本文选用 Cai 等[20]提出的嵌入原子(embedded atom method, EAM)势函数，可以综合考虑金属中电子云密度的作用，已经被证明很好的描述金属间原子的相互作用[21-22]。

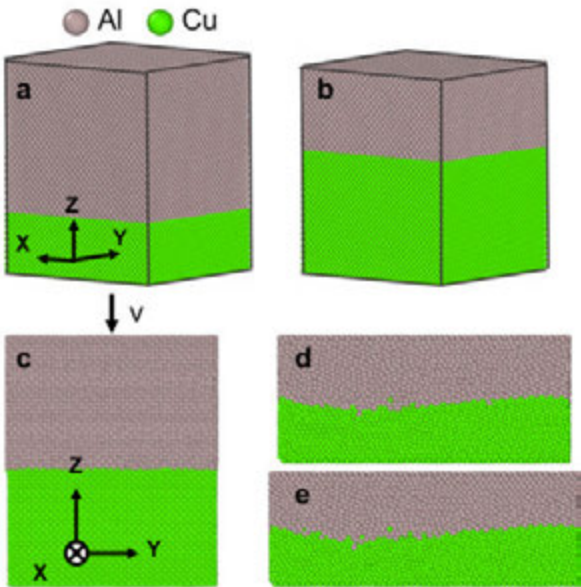


图 1 Cu/Al 模拟模型。铜铝比为(a) Cu10-Al22；(b) Cu22-Al10 时初始模型结构。(c) 轧制模拟示意图。压下率为(d) 0.5；(e) 0.55 时模型变化

Fig.1. Cu/Al simulation model. The initial model structure when the size ratio of copper to aluminum is (a) Cu10-Al10; (b) Cu22-Al10. (c) Schematic diagram of the rolling simulation. The model changes when the reduction ratio is (d) 0.5; (e) 0.55

对不同模型在 300 K 下 Z 方向进行均匀压缩以模拟轧制过程，如图 1(c)所示，应变速率为 0.005 ps^{-1} ，图 1(d)和(e)显示了压下率为 0.5 和 0.55 时模型变化。为了模拟不同退火温度对 Cu/Al 性能的影响，通过文献调研，本文将退火过程分为升温、保温、降温三个阶段[18, 23]。其中升温阶段将模型温度从 300 K 升至设定温度，保温阶段将模型在设定温度保持一端时间，降温阶段将温度从设定温度降为 300 K，升温、保温、降温三个阶段的时间均为 0.5 ns。在模拟过程中采用的时间积分步长为 1 fs，在轧制和退火模拟过程保持 X 和 Y 方向的压力为 1 个大气压，模拟中在 X 和 Y 方向采用周期性边界条件，同时，沿垂直 Z 方向固定铜底部和铝顶部的 3 层原子。

1.2 界面金属间化合物的生成

由于铜铝在复合过程会在界面生成大量的金属间化合物，因此对界面金属间化合物生成的分析极为重要，本文采用了 X 射线衍射模拟 (X-ray Diffraction, XRD)，径向分布函数 (radial distribution function, RDF)，势能分析分析界面金属间化合物的生成。XRD 是指使用 X 光射线入射晶体时，不同晶体会产生不同方位与强度的衍射线，根据产生的衍射线可以判断未知材料所含有的结构，Coleman 基于 XRD 原理，成功在 Lammmps 中实现了 XRD 模拟[24]。RDF 定义了每个系统原子的不同相邻原子的位置，本质上是被计算组的原子数密度和其平均密度的比值，可以通过不同结构的 RDF 的对比来判断材料的组成部分，也可以根据 RDF 的大小判断结构的有序度[25]。

当给定一定原子后，为了确定这些原子所属的相，可以将它的势能与对应该相的结构中相同种类的原子势能进行比较，当势能相一致或接近时，便可认为这些原子处于该相，故通过统计 Cu/Al 模型中与金属间化合物同种原子所处势能的原子个数便可大致统计出生成的金属间化合物数量[26]。

由于轧制过程铜铝材料界面处会相互扩散形成界面层，因此对界面层的判定极为重要。本文认为当一种材料内部区域中另一种原子含量超过 5%时，便将该区域处于界面层。基于界面层及其厚度的定义，可进一步计算界面层的性质。

1.3 界面热力特性计算

本文采用非平衡分子动力学计算界面声子(NEMD)方法计算界面层等效声子热导率，非平衡分子动力学计算界面层声子传热性能时，一般通过对材料施加热流来使材料内部产生温度梯度，再根据界面层的温度梯度计算界面层的声子传热[27-28]。具体模拟流程为，对轧制后的模型在 300 K 下进行弛豫，然后在 NVE 系综下进行计算，通过在一端施加热流 ΔE ，另一端减少相同的热流来实现顶热流的过程，本文热端和冷端的厚度均为 0.6 nm，热流大小为 80 ev/ps。界面层等效声子热导率基于傅里叶导热定律计算

$$k = \frac{\Delta EL}{\Delta T A} \quad (1)$$

其中， $\Delta E/A$ 是施加热流密度； A 为界面处的横截面积； $\Delta T/L$ 为界面层内部的温度梯度； ΔT 为界面层在 z 方向的温差； L 为界面层厚度。

本文通过剪切的方式来模拟不同情况下 Cu/Al 力学性能的变化。通过对铝侧顶部施加沿 X 轴方向的应变来实现剪切模拟,并通过剪切过程的应力-应变曲线得到剪切强度,剪切强度是材料力学性能的重要判断标准。本文采用剪切变形速率为 0.001 ps^{-1} ,并在剪切过程中保持压力为一个大气压。

2 结果与讨论

2.1 不同轧制铜铝尺寸比对金属间化合物生成的影响

本节选用轧制压下率为 0.55 时结构作为研究对象,分析了不同轧制铜铝尺寸比对界面金属间化合物的影响。因为不同铜铝尺寸比下铜和铝的原子数不同,故研究纯铜或纯铝的 RDF 并不能很好的反应金属间化合物的生成规律,因此选用铜铝间的 RDF 随不同铜铝尺寸比的变化。图 2 (a)显示了界面处铜铝原子间 RDF 随铜铝尺寸的变化,发现随着铜尺寸占比的增加,铜对铝的 RDF 先降低后升高,并在 Cu16-Al16 模型即铜铝尺寸比为晶格常数比时 RDF 最小,说明铜铝原子排列相对无序,更容易相互复合形成金属间化合物,此时界面处生成较多的金属间化合物。之后进行势能分析以进一步验证该结论,图 2 (b) 给出了不同铜铝尺寸比下界面处铜原子的势能分布,并在图中给出了金属间化合物对应势能。图 2 (c)统计了图 2 (b)中处于金属间化合物对应势能的铜原子数以对金属间化合物的生成进行定量分析,可以看出随着铜铝尺寸比的逐渐增加,生成金属间化合物的铜原子数先增加后降低,并在铜铝尺寸比为晶格常数比时取得最大值,说明此时在界面处生成了较多的金属间化合物,这与图 2 (a) RDF 的结果相一致。图 2 的结果共同说明了在铜铝尺寸比为晶格常数比时轧制会导致界面处铜铝原子扩散更为充分,在界面处生成较多的金属间化合物。

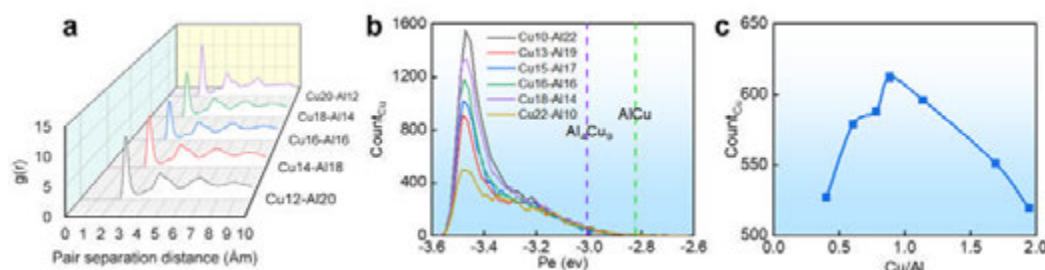


图2 不同铜铝比下金属间化合物生成分析。不同铜铝比下(a) 界面处铜铝之间 RDF; (b) 界面处铜原子势能; (c) 生成金属间化合物的铜原子个数的变化。

Fig.2. Analysis of intermetallic compound formation under different size ratio of Cu to Al. variation of (a) the RDF between Cu and Al at the interface; (b) the potential energy of copper atoms at the interface; (c) the number of copper atoms generated into intermetallic compounds for different size ratio of Cu to Al

2.2 不同轧制退火温度对金属间化合物生成的影响

本节采用 Cu16-Al16 模型研究了压下率为 0.55 时不同退火温度对界面金属间化合物生成的影响,图 3 (a)展示了轧制及不同退火温度下界面处铝原子之间的 RDF。可以看出,随着退火温度的增加, RDF 逐渐下降,说明随着退火温度的增加,界面处铝的原子排列无序度增加,更容易发生扩散形成金属间化合物,且随着退火温度的升高,界面处金属

间化合物的生成量也逐渐增加。为了进一步验证图 3 (a)的结论, 图 3 (b) 给出了轧制态及不同退火温度下界面处铝原子的势能分布及处于金属间化合物对应势能, 并基于此, 在图 3 (c)中统计了处于金属间化合物对应势能的铝原子数。图 3(c)的结果显示了退火后生成金属间化合物的铝原子个数有所增加, 说明退火能够促进界面金属间化合物的生成。同时随着退火温度的上升, 生成金属间化合物的铝原子数也不断增加, 说明随着温度的升高, 更多的铜铝原子形成了金属间化合物, 这与实验中随着退火温度的增加, 界面层厚度逐渐增加的结果相符[29]。这是因为随着温度的增加, 铜原子和铝原子所含能量增加, 从而有更多的原子能够突破扩散能的势垒, 实现扩散迁移, 相互结合形成金属间化合物[30]。

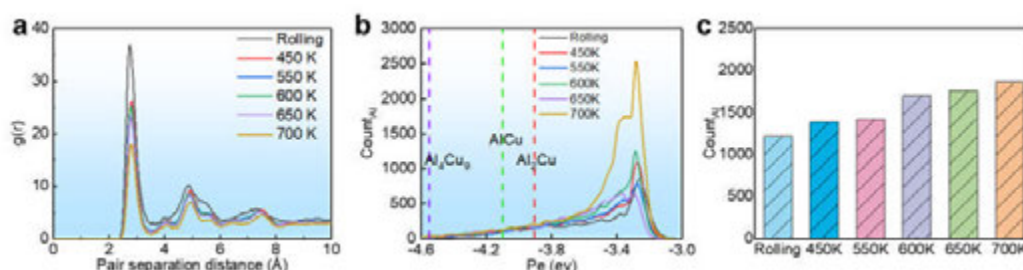


图 3 不同退火温度下铜铝金属间化合物生成分析。不同退火温度下界面处(a) 铝原子之间 RDF; (b) 铝原子势能; (c) 生成金属间化合物的铝原子个数的变化

Fig.3. Analysis of the generation of copper-aluminum intermetallic compounds at different annealing temperatures. Changes of (a) RDF between Al atoms, (b) potential energy of Al atoms, and (c) number of Al atoms for the formation of intermetallic compounds at the interface at different annealing temperatures.

2.3 不同轧制工艺下界面热、力性能的变化

本节研究了不同铜铝比, 退火及退火温度对 Cu/Al 界面热力性能的影响, 并与 2.1, 2.2 节界面金属间化合物的生成相结合分析界面热、力性能变化原因。图 4 (a)显示了界面层等效声子热导率随铜铝尺寸比的变化, 发现随着铜铝尺寸比的逐渐增加, 界面层等效声子热导率先增加后降低, 在铜铝尺寸比接近晶格常数比时取得最大值。图 4 (b)给出了剪切强度随铜铝尺寸比的变化, 发现剪切强度的变化与界面层等效热导率变化规律相反, 即随着铜铝尺寸比的增加, 剪切强度先减低后增加, 在铜铝尺寸比接近晶格常数比时取得最小值。根据图 2 结果可以看出, 随着铜铝尺寸比的增加, 界面处生成的金属间化合物先增加后减少, 这些金属间化合物的生成可以让界面的连接更为紧密, 使得铜铝界面的温度分布更为连续, 从而降低界面处的声子散射, 导致界面层等效声子热导率增加。同时脆硬金属间化合物的产生会导致界面处的力学强度有所降低, 从而导致剪切强度降低, 因此产生了界面层等效声子热导率和剪切强度变化趋势相反的情况。界面层金属间化合物的生成现象可以很好的解释界面层等效声子热导率和剪切强度的变化。

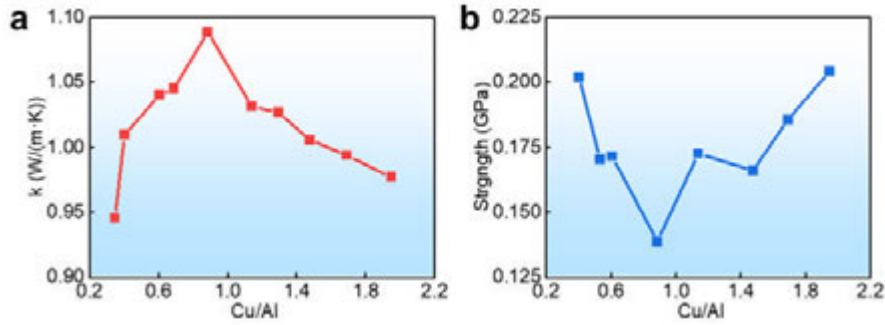


图 4 不同铜铝比下界面热、力性能变化。(a) 界面层等效声子热导率; (b) 剪切强度

Fig.4. Variation of interfacial thermal and force properties for different size ratio of Cu to Al. (a)

Equivalent phonon thermal conductivity of the interfacial layer. **(b)** Shear strength

最后研究了退火及退火温度对界面热、力性质的影响，同样采用 Cu₁₆-Al₁₆ 模型进行分析。图 5(a)显示了 Cu/Al 在不同退火温度下界面层等效声子热导率的变化，可以发现随着退火温度的升高，界面层等效声子热导率先降低后升高，并在 600 K 时取得最小值，但总的来看退火对界面层等效声子热导率的影响较小，变化不明显。图 5 (b)给出了不同退火温度对剪切性能的影响，得到退火可以大幅度提升剪切强度，并且随着退火温度的上升，剪切强度先增加后降低，在 600 K 时剪切强度最达到最大值，这与实验中在接近 400℃时剪切强度最大相匹配[6, 19]。结合图 3 中 Cu/Al 金属间化合物的生成随退火温度的增加而增加可以发现，在退火温度小于 600 K 时，界面层热、力性能的变化与金属间化合物的变化与之前的分析结果相反，因此需要进一步分析，这里选用位错密度作为进一步分析的参数。图 5 (c)给出了 Cu/Al 退火前模型的位错密度，发现退火可以显著增加位错密度，并且随着退火温度的增加，位错密度先增加后降低，在 600 K 时取得最大值，与界面层等效声子热导率成反比，与剪切强度成正比。由于位错密度的增加会增加声子散射，降低声子传热[31]。因此 Cu/Al 位错密度的变化可以很好的解释界面层等效声子热导率的变化，并且由于位错对声子散射的影响相对较小，因此界面层等效声子热导率的变化幅度不大。

位错对力学性能也有着显著的影响，当位错密度较大时，随着位错密度的增加，材料的强度也有所增加，这是因为当位错密度较大时，随着位错密度的增加，位错之间相互交错，从而阻碍了位错的滑移，增加了材料的强度[32-33]。因此，退火后 Cu/Al 位错密度的大幅增加导致了材料的剪切强度的增加，而随着退火温度的增加，位错密度的变化趋势与剪切强度的变化趋势相同，即位错密度与剪切强度成正相关，这证明了位错密度的强化作用，也可以很好的解释剪切强度的变化。

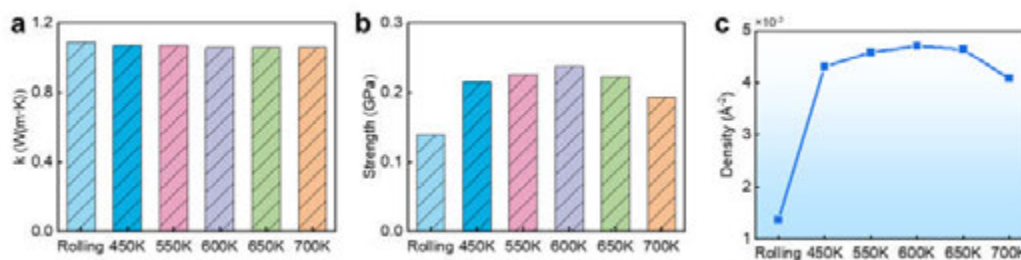


图5 不同退火温度下界面热、力性能变化。(a) 界面层等效声子热导率；(b) 剪切强度；(c) 位错密度

Fig.5. Changes in thermal and force properties of the interface at different annealing temperatures. (a) Equivalent phonon thermal conductivity of the interface layer. **(b)** Shear strength. **(c)** Dislocation density

3 结 论

本文采用分子动力学模拟研究了不同轧制铜铝尺寸比和退火温度条件下 Cu/Al 界面金属间化合物的生成，计算并分析了不同条件下界面层等效声子热导率和剪切强度。主要结论如下：

(1) 分析了不同轧制铜铝比和退火温度对 Cu/Al 界面处金属间化合物的生成的影响。Cu/Al 界面金属间化合物的生成随铜铝尺寸比的增加先增加后降低，并在晶格常数比时生成最多的金属间化合物。退火会导致金属间化合物的生成有所增加，并且随着退火温度的升高，金属间化合物的生成逐渐增加。

(2) 考察了不同铜铝尺寸比及退火温度对 Cu/Al 界面层等效声子热导率和剪切强度的影响。Cu/Al 界面层等效声子热导率随铜铝尺寸比增加先增加后降低，在晶格常数比时取得最大值，而剪切强度具有相反的趋势。退火对界面层等效声子热导率影响较小，但总体来说随着退火温度升高，界面层等效声子热导率先降低后增加，在 600 K 时取得最小值。但退火对剪切性能的影响较大，且与界面层声子传热的关系相反。

(3) 探索了 Cu/Al 金属间化合物对界面层等效声子热导率和剪切强度的影响，并引入了位错密度进行进一步分析。金属间化合物的生成会导致界面层等效声子热导率增加，但脆硬的金属间化合物会降低剪切强度。同时位错密度的增加会增加声子散射，降低声子传热，但会增加剪切强度，因此在分析时需要综合考虑两种因素。

参考文献

- [1] X. Li, Y. Yang, Y. Xu, et al. Deformation behavior and crack propagation on interface of Al/Cu laminated composites in uniaxial tensile test. *Rare Metals*, 2020, 39(3): 296-303.
- [2] M. Honarpisheh, M. Asemabadi, M. Sedighi. Investigation of annealing treatment on the interfacial properties of explosive-welded Al/Cu/Al multilayer. *Materials & Design*, 2012, 37: 122-127.
- [3] D. Chen, H. Zhang, H. Li, et al. Study on Microstructure and Properties of Ultra-thin Cu/Al Composite Sheets Using the Cold-Rolled Composite Method at the Microscale. *Metals*, 2023, 13(4): 780.
- [4] Y. Wang, R. Song, J. Yanagimoto, et al. Effect of heat treatment on bonding mechanism and mechanical

- properties of high strength Cu/Al/Cu clad composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 801: 573-580.
- [5] H. Jiao, S. Jiao, W. Song, et al. Cu-Al Composite as the Negative Electrode for Long-life Al-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(15): A3539-A3545.
 - [6] H. Li, W. Chen, L. Dong, et al. Interfacial bonding mechanism and annealing effect on Cu-Al joint produced by solid-liquid compound casting. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 252: 795-803.
 - [7] M.K.G. Shiran, G. Khalaj, H. Pouraliakbar, et al. Multilayer Cu/Al/Cu explosive welded joints: Characterizing heat treatment effect on the interface microstructure and mechanical properties. *Journal of Manufacturing Processes*, 2018, 35: 657-663.
 - [8] H. HUANG, Y. DONG, M. YAN, et al. Evolution of bonding interface in solid-liquid cast-rolling bonding of Cu/Al clad strip. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(5): 1019-1025.
 - [9] L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, et al. Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(6): 1468-1473.
 - [10] I. Kim, S.I. Hong. Mechanochemical joining in cold roll-cladding of tri-layered Cu/Al/Cu composite and the interface cracking behavior. *Materials & Design*, 2014, 57: 625-631.
 - [11] R. Jamaati, M.R. Toroghinejad. Effect of friction, annealing conditions and hardness on the bond strength of Al/Al strips produced by cold roll bonding process. *Materials & Design*, 2010, 31(9): 4508-4513.
 - [12] I. Kim, S.I. Hong. Effect of heat treatment on the bending behavior of tri-layered Cu/Al/Cu composite plates. *Materials & Design*, 2013, 47: 590-598.
 - [13] P. Eslami, A. Karimi Taheri, M. Zebardast. A Comparison Between Cold-Welded and Diffusion-Bonded Al/Cu Bimetallic Rods Produced by ECAE Process. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22(10): 3014-3023.
 - [14] E. Hug, N. Bellido. Brittleness study of intermetallic (Cu, Al) layers in copper-clad aluminium thin wires. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(22-23): 7103-7106.
 - [15] T. Lee, Y. Lee, K. Park, et al. Mechanical and asymmetrical thermal properties of Al/Cu composite fabricated by repeated hydrostatic extrusion process. *Metals and Materials International*, 2015, 21(2): 402-407.
 - [16] M.J. Kim, K.S. Lee, S.H. Han, et al. Interface strengthening of a roll-bonded two-ply Al/Cu sheet by short annealing. *Materials Characterization*, 2021, 174: 111021.
 - [17] C. Chih-Yuan, C. Hao-Long, H. Weng-Sing. Influence of Interfacial Structure Development on the Fracture Mechanism and Bond Strength of Aluminum/Copper Bimetal Plate. *Materials Transactions*, 2006, 47(4).
 - [18] Y. Wen, W. Yunxin, G. Hai. Molecular dynamics simulations of the effects of annealing on the micro residual stress induced by vacancy defects in aluminum crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 546: 125754.
 - [19] X. Wang, G. Cheng, Y. Zhang, et al. On the Evolution of Nano-Structures at the Al-Cu Interface and the Influence of Annealing Temperature on the Interfacial Strength. *Nanomaterials*, 2022, 12(20): 3658.
 - [20] J. Cai, Y.Y. Ye. Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys. *Physical Review B*, 1996, 54(12): 8398-8410.

- [21] A.Y. Nikonov, A.I. Dmitriev, D.V. Lychagin, et al. Numerical Study and Experimental Validation of Deformation of <111> FCC CuAl Single Crystal Obtained by Additive Manufacturing. *Metals*, 2021, 11(4): 582.
- [22] Y. Lu, J. Song, J.Y. Huang, et al. Surface dislocation nucleation mediated deformation and ultrahigh strength in sub-10-nm gold nanowires. *Nano Research*, 2011, 4(12): 1261-1267.
- [23] S. Wang, K. Komvopoulos. Structure evolution during deposition and thermal annealing of amorphous carbon ultrathin films investigated by molecular dynamics simulations. *Scientific Reports*, 2020, 10(1).
- [24] S.P. Coleman, M.M. Sichani, D.E. Spearot. A Computational Algorithm to Produce Virtual X-ray and Electron Diffraction Patterns from Atomistic Simulations. *Jom*, 2014, 66(3): 408-416.
- [25] S.D. Chen, A.K. Soh, F.J. Ke. Molecular dynamics modeling of diffusion bonding. *Scripta Materialia*, 2005, 52(11): 1135-1140.
- [26] F. Baras, O. Politano. Molecular dynamics simulations of nanometric metallic multilayers: Reactivity of the Ni-Al system. *Physical Review B*, 2011, 84(2): 24113.
- [27] F. Müller-Plathe. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(14): 6082-6085.
- [28] W.G. Hoover. Nonequilibrium molecular dynamics. *Nuclear Physics A*, 1992, 545(1): 523-536.
- [29] X. Fu, R. Wang, Q. Zhu, et al. Effect of Annealing on the Interface and Mechanical Properties of Cu-Al-Cu Laminated Composite Prepared with Cold Rolling. *Materials*, 2020, 13(2): 369.
- [30] S.Y. Liu, A.Q. Wang, S.J. Lu, J.P. Xie, High-performance Cu/Al laminated composites fabricated by horizontal twin-roll casting, *Materialwiss. Werkstofftech.*, 49 (2018) 1213-1223.
- [31] Y. Cheng, M. Nomura, S. Volz, et al. Phonon–dislocation interaction and its impact on thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(4): 40902.
- [32] H. Fan, Q. Wang, J.A. El-Awady, et al. Strain rate dependency of dislocation plasticity. *Nature Communications*, 2021, 12(1).
- [33] Z. Li, J. Zhang, Y. Zhai, et al. Dynamic mechanisms of strengthening and softening of coherent twin boundary via dislocation pile-up and cross-slip. *Materials Research Letters*, 2022, 10(8): 539-546.

自湿润流体并联平板热管传热性能 实验研究

张世龙¹, 张东伟², 沈超^{1*}, 崔凯东¹, 张博文¹, 陈义波¹, 田果¹

(1. 郑州大学土木工程学院, 郑州 450001)

2. 郑州大学机械与动力工程学院, 郑州 450001)

(Tel: 0371-67781680, Email: shenchao@zzu.edu.cn)

摘要: 本文实验研究了 5wt% 正丁醇水溶液和纯水两种工质在并联平板热管中的传热性能。实验分别采用了 2mm、4mm 和 6mm 管径的并联平板热管, 在不同倾角 (-15° ~ 90°) 状态下进行并联平板热管的性能测试。结果表明, 10W 至 20W 加热功率下, 4mm 管径的并联平板热管具有最小的热阻; -15° 和 0° 的倾角时, 自湿润流体与纯水相比在并联平板热管中的传热热阻有明显下降; 10W 的加热功率时, 所有运行倾角状态下, 自湿润流体与纯水相比在并联平板热管中的传热热阻均有明显下降。

关键词: 热管、自湿润流体、传热性能、安装角度

0 前言

电子技术是信息时代的基础, 在当今社会中具有十分重要的作用。随着电子器件高性能化和微型化发展, 电子器件的热流密度逐步升高, 散热的难度也随之加大, 电子器件内部温度升高会严重影响设备性能、稳定性和使用寿命, 因此散热技术已经成为制约电子技术发展的瓶颈之一。

热管是一种高效的非能动传热器件, 利用内部工质的相变来传递热量。它具有导热系数高、结构简单和可靠性高等优点, 在电子设备散热领域得到广泛应用。然而, 传统热管管外换热系数低降低了其总体传热性能。为了提高热管管外换热性能, Shen 等^[1]在重力热管常规结构的基础上, 提出一种新型平板平行流热管, 对平板平行流热管的传热性能进行实验研究, 结果表明与相似条件下振荡热管相比, 平板平行流热管具有更好的传热性能。在此基础上, Shen 等^[2]开发一种新型平行流热管换热器, 并实验研究了其在空调中的节能性能, 实验结果表明, 平板平行流热管换热器具有优良的传热性能和工作稳定性, 是一种很有前景的空调节能热交换器。国内外的学者对热管和自湿润流体的性能方面进行了广泛研究。自湿润流体是一种特殊的流体, 其表面张力表现出先降低后增加的趋势。这种独特的表面张力变化趋势使得自湿润流体在特定的温度范围内具有出色的润湿特性^[3]。自湿润流体的概念最早由 Abe 等人^[4]在研究某些高碳稀醇水溶液的传热特性时提出。这些溶液由于各组分的沸点不同, 易挥发的组分会优先发生沸腾, 导致气液界面形成组分浓度梯度, 该梯度引起表面张力梯度, 同时在气液界面产生的温度梯度也会引起表面张力梯度。在双重表面张力梯度的作用下, 液体形成了自发的 Marangoni 对流, 使得液体在局部产生超高温区域的流动。这种现象可以起到润湿烘干部位, 增强沸腾传热的作用。使用自湿润流体作为工质时, 可以显著提高热管的工作极限和热传输

性能, 并且能够克服传统重力热管在微重力环境下工质回流不足的问题。Hu 等^[5] 研究了自湿润流体对微振荡热管的增强传热效应, 并进行了自湿润流体与去离子水的物性比较。结果显示, 自湿润流体因其表面张力随温度升高而增加的特性, 能自动润湿热区域, 显著降低微振荡热管的热阻, 提高工质的循环效率。Fumoto 等^[6]进行了微脉动热管传热性能的实验研究。结果显示, 在低加热功率下, 自湿润流体在微脉动热管中出现了稳定振荡运动。而在高加热功率下, 自湿润流体的导热系数明显高于其他流体。Bai 等^[7]研究了自湿润纳米流充液率对脉动热管换热性能的影响, 实验结果表明 50%的充液率为最佳充液率。Wu 等^[8]使用聚四氟乙烯灯芯结构的自湿润流体改进循环热管系统, 相对于水-镍系统, 总热阻减半, 热流密度增加 50%以上, 同时降低了热管的工作温度和压力, 提高了稳定性和安全性。Bineeta 等^[9]对垂直方向设计的四圈脉动热管的强化传热参数进行实验研究, 结果表明 0.1wt%的己醇水溶液在脉动热管中运行时热阻小于去离子水在脉动热管中运行时的热阻。黄清军等^[10]研究了以 5° 倾角充注 0.2wt%正庚醇溶液作为自湿润流体工质的热管的传热性能和散热能力。结果显示, 使用 0.2wt%正庚醇水溶液代替水, 可以将热管的传热极限提高至 600W 以上, 且在高功率情况下有效降低热管的热阻。Savino 等^[11]研究了普通自湿润流体和自湿润纳米流体作为工质时重力热管的传热性能, 结果表明充注自湿润纳米流体的热管比充注普通自湿润流体的热管具有更好的传热性能。辛公名等^[12]实验研究了 5wt%正丁醇水溶液自湿润流体在微小倾斜角度下与水的传热性能对比, 实验结果表明, 在倾角为 0° 时, 自湿润流体相比水在重力热管中具有更低的热阻和更大的传热极限, 表现出更好的传热性能。而在其他小角度倾斜情况下, 自湿润流体同样显著提高了重力热管的传热极限, 但也会导致热阻增加。这意味着自湿润流体在不同倾斜角度下对重力热管的传热性能产生不同的影响。Zheng 等^[13]采用流体体积 VOF 模型对封闭微腔中的二元流体的 Marangoni 对流进行了数值研究, 研究结果表明对于自湿润流体, 由于其特殊的表面张力特性, 其液相质量流量和努塞尔数要比其他流体大得多, 有更多的冷凝液体回流到热区, 使得热区的热性能得到了改善。Boubaker 等^[14]对多孔介质中的相变现象进行了实验研究, 测试的工作液为不同浓度的纯水和正丁醇水溶液, 实验结果表明, 采用自湿润流体作为工质可以显著降低套管温度, 提高毛细管蒸发器的性能。Abe Yoshiyuki 等^[15]研究以自湿润流体为工质的热管在微重力条件下的性能, 结果表明无芯热管在低重力条件下使用自湿润具有优异的传热性能。为拓宽并联平板热管在微重力情况下的应用情况, 本文对充注 5wt%正丁醇水溶液的自湿润流体和水分别在 2mm、4mm 和 6mm 的并联平板热管, 倾角为-15°、0°、30°、60° 和 90° 下的传热特性进行实验研究, 研究结果为拓展并联平板热管换热器在微小角度下的应用具有重要的指导意义。

1 自湿润流体的制备及热物性参数

1.1 自湿润流体的制备

本文取正丁醇水溶液作为研究对象, 正丁醇为无色液体, 有酒精味, 表 1 为正丁醇的物理性质。本文制备质量分数为 5wt%的正丁醇水溶液, 制取 500g 溶液用于实验, 故称取 25g 正丁醇溶液和 475g 纯水进行混合, 混合后用超声波振荡器进行 40min 振荡, 至两种液体均匀混合。

表 1 正丁醇物理性质

工质	沸点/℃	熔点/℃	密度 g/cm ³	20℃时在水中的溶解度
正丁醇	117.7	-90.2	0.81	7.7wt%

1.2 自湿润流体的物性参数

自湿润流体最大的特点在于自湿润流体的表面张力随温度变化趋势与一般流体不同，从而推动流体流回高温区域。Chen 等^[16]采用 Wilhelmy 吊片法，测量了不同浓度下的异丙醇、正丁醇和正戊醇水溶液在 25℃ 到 65℃ 温度范围内的表面张力值，从中我们可以得到体积分数为 6.2% 的正丁醇水溶液的表面张力与温度的拟合多项式：

$$\sigma = 0.085t^2 - 0.692t + 40.964 \tag{1}$$

图 1 是体积分数为 6.2% 的正丁醇水溶液表面张力随温度变化拟合多项式图

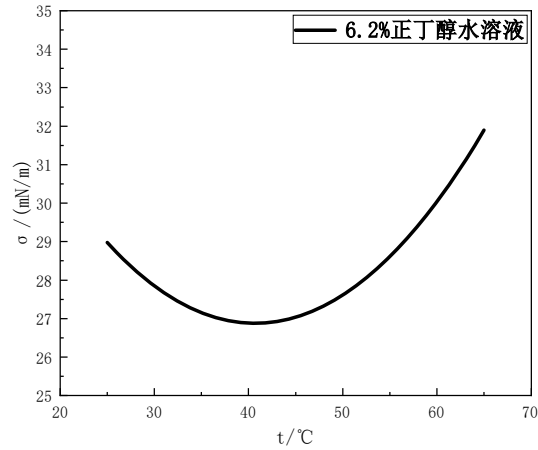


图 1 表面张力随温度变化拟合多项式图

2 实验装置以及数据处理

2.1 实验装置

并联平板热管是一种新型热管，如图 2 所示，热管中各竖向管路均通过蒸发段底部和冷凝段顶部的横向管路连通，在管内形成了多个回路。工质在管内流动时阻力明显降低，降低了热管的驱动温差从而降低热管传热热阻。此外，通过多个回路的相互连接，并联平板热管能够确保足够的液相工质回流至蒸发段，即使蒸发段受热不均匀也不会发生局部烧干现象。这种设计在一定程度上提高了热管的传热极限，并使其工作机理融合了重力热管和脉动热管的特点。本文采用了三种管径的并联平板热管，参数如表 2 所示。并联平板热管由铝板加工而成，利用铣床在铝板上刻出管道，并通过将其与背板进行焊接来实现密封。热管的整体尺寸为 350mm×60mm×8mm。并联平板热管分为蒸发段、绝热段和冷凝段三部分，其蒸发段、绝热段和冷凝段长度分别为 100mm。

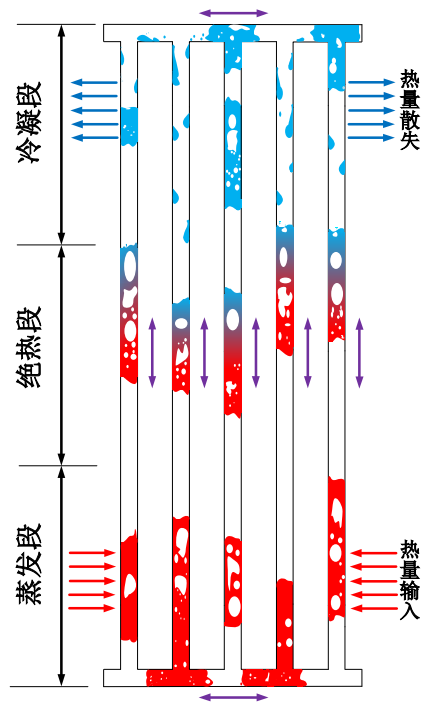


图 2 并联平板热管工作原理图

表 2 并联平板热管样品参数

实验 样品	并联平板热管尺寸参数 mm			
	管长	管径	管间距	槽深
1	300	2	6	3
2	300	4	4	3
3	300	6	2	3

图 3 为并联平板热管传热性能测试系统示意图，该系统由加热系统、冷却系统、并联平板热管系统和温度采集系统组成。加热系统利用 100mm×60mm 的硅橡胶加热带对蒸发段进行加热，通过连接变压器实现对加热功率的控制。冷却系统由精宏 DKB-2215 低温型恒温水箱和水泵所组成，恒温水箱中的恒温冷却水在水泵的作用下通过冷凝段的冷却水槽带走冷凝段的热量，最终流回恒温水箱中。恒温水箱的控制精度为 0.1℃，实验中冷却水温的温度设置为 20℃。热管的蒸发段外部包裹石棉，同时热管外部包裹保温棉以减少系统与环境的热量交换。温度采集系统由 T 型热电偶、数据采集器和工控电脑组成。实验中将热电偶与安捷伦数据采集器 34970A 连接，通过对应软件进行温度的采集，采集时间间隔为 10s。T 型热电偶测点布置如图 3 所示。其中蒸发段布置 9 个测点，绝热段和冷凝段分别设置 6 个测点，同时在冷却水槽进出口分别设置一个热电偶。

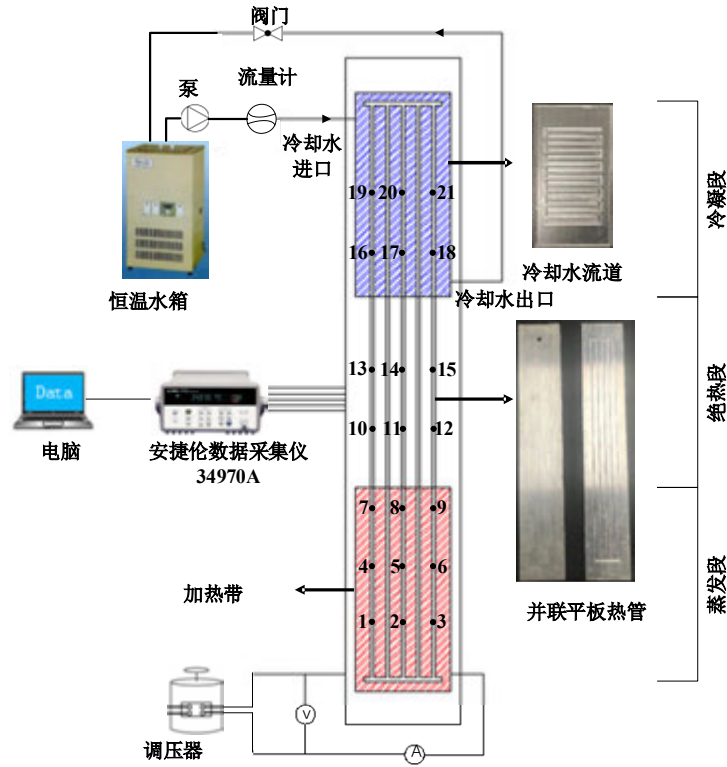


图3 并联平板热管传热性能测试系统实验图

2.2 实验数据处理

根据并联平板热管运行特点，本文主要通过分析不同工况下热管表面温度的变化和传热热阻来评价其传热效果。并联平板热管的传热热阻 R 定义为：

$$R = \frac{T_{e,av} - T_{c,av}}{Q} \quad (2)$$

式中 $T_{e,av}$ ， $T_{c,av}$ 分别为并联平板热管蒸发段和冷凝段的平均温度，K； Q 为蒸发段输入热量，W。

并联平板热管蒸发段布置 9 个测点，其平均温度 $T_{e,av}$ 为：

$$T_{e,av} = \frac{\sum T_i}{9}, i = 1, 2, \dots, 9 \quad (3)$$

并联平板热管冷凝段布置 6 个测点，其平均温度 $T_{c,av}$ 为：

$$T_{c,av} = \frac{\sum T_i}{6}, i = 16, 17, \dots, 21 \quad (4)$$

本实验中 $Q = UI$ ，其中 U 和 I 分别为电路中电压值（V）和电流值（A）。

作为衡量并联平板热管传热性能的主要指标，传热热阻越小，表征并联平板热管传热性能越好。并联平板热管每排的平均温度为此排三个测点的平均值，如图 3 中所示。

2.3 不确定度分析

由于实验条件和测量方法的不确定性会导致测量结果存在一点的误差，为了评估测量结果的可靠性和准确性，对实验结果进行了误差分析。所用 T 型热电偶的精度为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ，电流表的精度为 0.01A，电压表精度为 0.1V 传热热阻 R 的相对不确定度用下式计算：

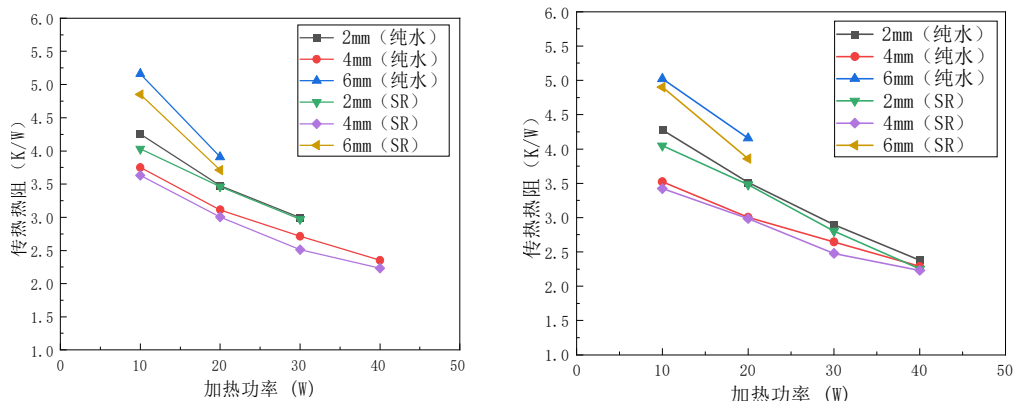
$$\delta R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial Q} \delta Q\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial T} \delta T\right)^2} \quad (5)$$

计算得到传热热阻 R 的最大误差为 3.56%。

3 实验结果分析

3.1 不同管径下自湿润流体热管的传热性能

图 4 显示，使用纯水和自湿润流体，管径为 2mm、4mm 和 6mm 的并联平板热管在不同安装角度下，随着加热功率增加，热阻下降。在 10W~20W 的加热功率范围内，4mm 管径的并联平板热管无论使用自湿润流体还是纯水，具有最低的热阻，其次是 2mm 管径的，而 6mm 管径的热管热阻最大。出现这种现象的原因是，工质在 2mm 管径的并联平板热管中流动阻力较大，在低加热功率下难以形成脉动现象，造成了热阻较大的现象，而 6mm 管径的并联平板热管内的工质较多，在低加热功率下工质沸腾程度有限难以形成脉动现象，造成了热阻较大。当自湿润流体作为工质，在 0° 倾角下运行时，10W 加热功率下 4mm 并联平板热管传热热阻相较于 2mm 与 6mm 并联平板热管分别减小了 21.5%和 42.6%。随着功率的增加，6mm 并联平板热管传热热阻快速下降，其下降速率远超 2mm 和 4mm 并联平板热管。从图 4（a）和图 4（b）中可以看出，并联平板热管在 -15° 和 0° 的倾角下运行时，自湿润流体相较于纯水降低热阻的效果更加明显，然而从图 4（c）、图 4（d）和图 4（e）来看，并联平板热管在 30° 、 60° 和 90° 的倾角下运行时，自湿润流体相较于纯水降低热阻的效果不够明显，出现这种现象的原因是，在较大的倾角下运行时冷凝液回流至蒸发段受表面张力的影响相较于重力的作用较小，因此，纯水和自湿润流体二者返回蒸发段作用力的大小几乎相同，导致二者并联平板热管的传热量趋于相同，从而使得二者热阻趋于相同。



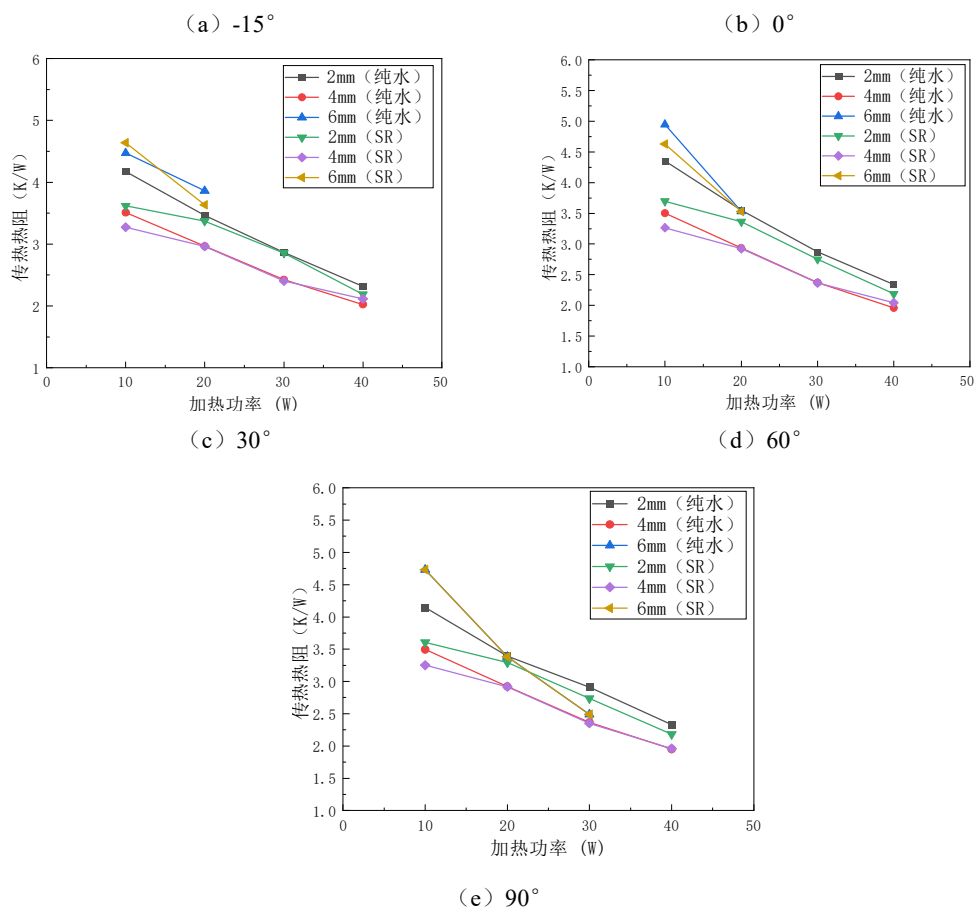
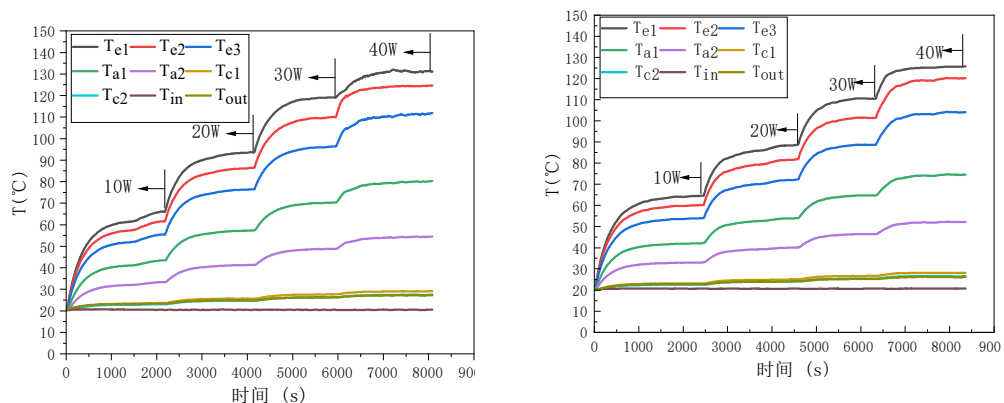


图4 不同管径在不同倾角下传热热阻随加热功率变化

3.2 不同倾角和功率下自湿润流体热管传热性能分析

图5显示了在 -15° 和 90° 倾角下,纯水和自湿润流体在4mm管径的并联平板热管中壁面温度随加热功率变化的曲线。在 -15° 倾斜角下,自湿润流体的蒸发段温度明显低于纯水,因为在这一角度下,自湿润流体有助于液体回流至蒸发段。而在 90° 垂直角度下,只在10W加热功率下自湿润流体的蒸发段温度低于纯水,因为在垂直角度下,液体主要依靠重力回流,表面张力几乎不起作用,所以两者蒸发段温度相近。



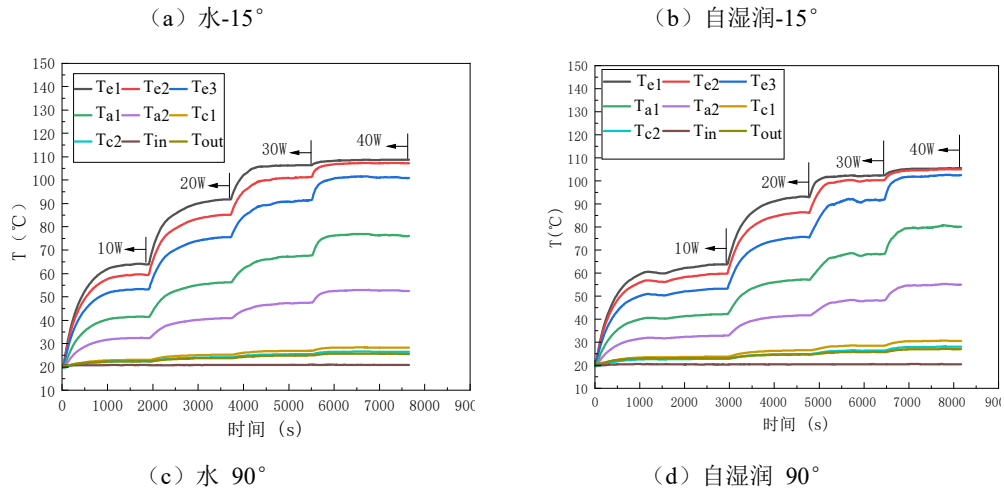


图 5 -15° 和 90° 倾角不同工质并联平板热管壁面温度随加热功率变化

图 6 为以纯水和自湿润流体为工质，4mm 管径的并联平板热管在不同功率的状态下传热热阻随倾角的变化关系。从图 6 中可以看出，随着倾角逐渐加大，自湿润和纯水在并联平板热管中的传热热阻都呈下降趋势，当并联平板热管在-15° 和 0° 的倾角下运行时，自湿润流体作为工质时相较于纯水降低热阻的效果更加明显，30W 加热功率下 4mm 并联平板热管在-15° 和 0° 倾角下运行时，自湿润流体在并联平板热管中传热热阻相较于纯水分别降低了 8% 和 6.6%，这是由于在-15° 和 0° 倾角的状态下，在并联平板热管中没有重力回流作用，但自湿润流体中各组分的不同沸点导致低沸点组分率先沸腾，形成了组分浓度梯度。由于低浓度组分的较大表面张力，它们自发地从冷端移向热端，同时，温度梯度引发表面张力梯度和 Marangoni 对流，推动液体流向高温区域，有助于工质回流至蒸发段，提高沸腾传热效率。同时，从图 6 中看出，随着倾角逐渐增大，自湿润流体与纯水在并联平板热管稳定运行时的热阻之间的差距逐步减小，其原因是随着倾角的增大，重力在冷凝液体回流中起到越来越大的作用，表面张力在回流中的作用相对应的越来越小，因此二者热传输性能逐渐趋同。从图 6 (a) 中可以看出，当加热功率为 10W 时，无论倾角如何变化，以自湿润流体作为工质时，相比纯水在并联平板热管中传热热阻的下降都更明显，10W 加热功率下 4mm 并联平板热管在 90° 倾角下运行时，自湿润流体相较于纯水传热热阻降低了 7.5%，这是因为加热功率为 10W 时，蒸发段温度较低，正丁醇的沸点较高，在加热功率较低时，正丁醇沸腾的不够剧烈，水沸腾的更为剧烈，此时自湿润溶液中的浓度梯度较大，因此由浓度梯度引起的表面张力梯度也随之增大，液体自发的润湿高温区域促进工质回流，增强了并联平板热管的传热性能。从图 6 (b) 和图 6 (c) 中可以看出，当加热功率为 20W 和 30W 时，随着倾角的增大，自湿润流体和纯水在并联平板热管中的传热热阻之间的差距逐渐减小。随着功率的增加，并联平板热管蒸发段的温度不断上升，正丁醇的沸腾随着温度的升高变得更加剧烈，此时自湿润流体中的浓度梯度较小，从而使表面张力梯度较小，因此表面张力对工质回流起到的促进作用减弱，此时自湿润流体和纯水二者在并联平板热管中传热热阻相近。从图 6 (d) 中可以看出，当加热功率为 40W，倾角为 30°、60° 和 90° 时，以纯水为工质的并联平板热管热阻小于以自湿润流体为工质的并联平板热管热阻。当加热功率为 40W 时，蒸发段温度较高，此时纯水和正丁醇都较为剧烈，由于纯水的汽化潜热远大于

正丁醇汽化潜热，纯水在汽化时可以带走更多的热量，同时，由于倾角大于 30° 之后，表面张力在液体回流中起到的作用越来越小，因此以纯水为工质的并联平板热阻小于以自湿润流体为工质的并联平板热阻。

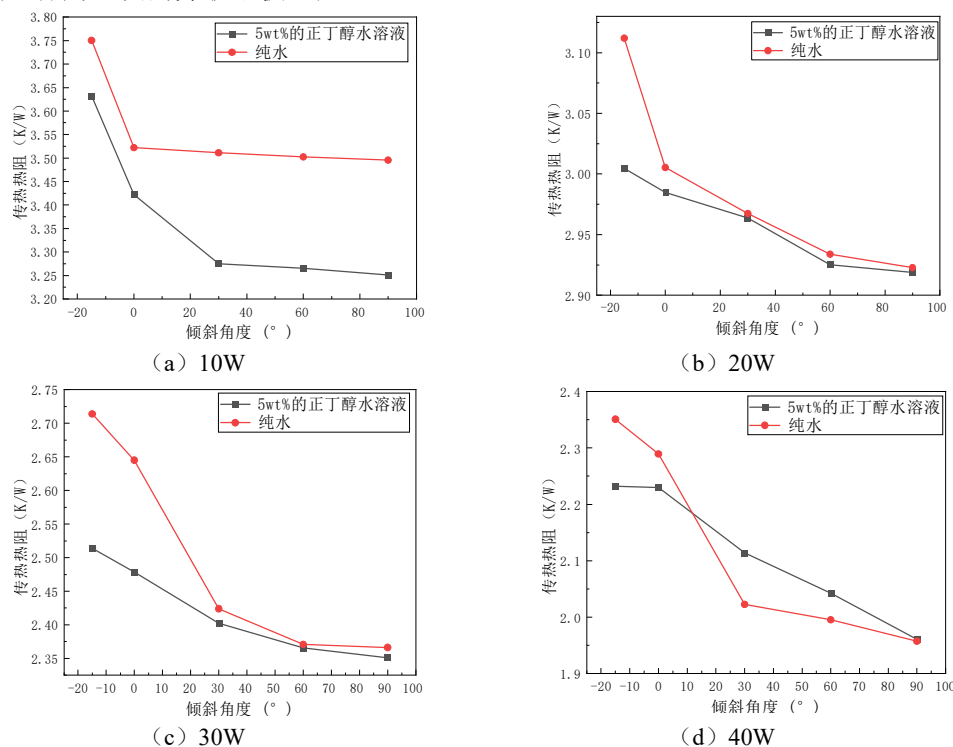


图6 并联平板热管传热热阻随倾角变化

4 结论

本文搭建了并联平板热管性能测试试验台，采用了 5wt%正丁醇水溶液自湿润流体和纯水作为并联平板热管工质，探究不同管径、不同倾角和不同功率下，充注自湿润流体的并联平板热管的传热性能。实验结果表明：

1) 在 10W~20W 的加热功率下，自湿润流体和纯水在 4mm 管径的并联平板热管中的传热热阻最低。自湿润流体作为工质时，在倾角为 0° ，加热功率为 10W，4mm 并联平板热管传热热阻相较于 2mm 与 6mm 并联平板热管分别减小了 21.5%和 42.6%。

2) 在 -15° 和 0° 的倾角时，与纯水相比，自湿润流体在并联平板热管中的传热热阻的下降更明显。30W 加热功率下 4mm 并联平板热管在 -15° 和 0° 倾角下运行时，自湿润流体在并联平板热管中传热热阻相较于纯水分别降低了 8%和 6.6%。在其他倾角状态下，随着加热功率的上升，自湿润流体和纯水在并联平板热管中的传热热阻的差距逐渐减小。

3) 在 10W 的加热功率时，所有安装角度下，与纯水相比，自湿润流体在并联平板热管中的传热热阻的下降较更明显。10W 加热功率下 4mm 并联平板热管在 90° 倾角下运行时，自湿润流体相较于纯水传热热阻降低了 7.5%。在其他加热功率时，随着倾角的增加，自湿润流体和纯水在并联平板热管中的传热热阻差距的逐渐减小。

本论文得到中国国家留学基金和河南省高层次人才国际化培养项目资助

参考文献:

- [1] Chao S, Yizhe Z, Zhuxuan W, et al. Experimental investigation on the heat transfer performance of a flat parallel flow heat pipe[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 168.
- [2] Shen C, Zhang B, Zhang D, et al. Experimental study on the parallel-flow heat pipe heat exchanger for energy saving in air conditioning[J]. Journal of Building Engineering, 2023: 106842.
- [3] R V, G P. Study of the heat of reversible adsorption at the air-solution interface. II. Experimental determination of the heat of reversible adsorption of some alcohols[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1973, 42 (2).
- [4] Yoshiyuki A, Akira I, Kotaro T. Microgravity experiments on phase change of self-rewetting fluids[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2004, 1027.
- [5] Hu Y, Liu T, Li X, et al. Heat transfer enhancement of micro oscillating heat pipes with self-rewetting fluid[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 70.
- [6] Fumoto K, Sasa M, Okabe T, et al. Research on Heat Transfer Performance of the Open-Loop Micro Pulsating Heat Pipe with Self-Rewetting Fluids[J]. Microgravity Science and Technology, 2019, 31 (3).
- [7] Bai L, Su X, Ren W, et al. Influence of filling ratio on heat transfer performance of pulsating heat pipe with self-rewetting nanofluid[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 199 (3).
- [8] Wu S-C, Lee T-J, Lin W-J, et al. Study of self-rewetting fluid applied to loop heat pipe with PTFE wick[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 119: 622-628.
- [9] Bineeta S, Pradeep K. Heat transfer enhancement in pulsating heat pipe by alcohol-water based self-rewetting fluid[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2021, 22.
- [10] 黄清军, 孙东方, 陶成, et al. 大功率自湿润流体热管传热性能研究[J]. 工程热物理学报, 2019, 40 (02): 263-269.
- [11] Paola RD, Savino R, Gattia DM, et al. Self-rewetting carbon nanofluid as working fluid for space and terrestrial heat pipes[J]. Journal of nanoparticle research: An interdisciplinary forum for nanoscale science and technology, 2011, 13 (11).
- [12] 辛公明, 秦秋杨, 张鲁生, et al. 小角度下自湿润流体重力热管传热特性[J]. 工程热物理学报, 2015, 36 (06): 1282-1285.
- [13] Zheng Z, Zhou L, Du X, et al. Numerical investigation on Marangoni convection of binary fluids in a closed microcavity[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 88.
- [14] Boubaker R, Harmand S, Ouenzerfi S. Effect of self-rewetting fluids on the liquid/vapor phase change in a porous media of two-phase heat transfer devices[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 136.
- [15] Yoshiyuki A. Terrestrial and microgravity applications of self-rewetting fluids[J]. Microgravity Science and Technology, 2007, 19 (3-4).
- [16] 陈淑玲, 刘鹏飞, 朱志强, et al. 几种醇类水溶液表面张力的实验研究[J]. 北京交通大学学报, 2008, (01): 112-115.

R513A 在水平螺纹管内的冷凝换热性能

路镇阳, 黄理浩, 陶乐仁, 陶雪豹, 刘德, 张苏韩

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

(Tel:15216756086, Email:15216756086@163.com)

摘要: 在不同冷凝温度和质量流速等条件下研究 R513A 的换热管内冷凝换热性能。研究得出: R513A 在螺纹管内的冷凝换热系数和压降值均高于光滑管。管径越小, 冷凝温度越低, 管内冷凝换热系数越大, 压降越大。60 齿的螺纹管内的冷凝换热系数比 65 齿的高, 压降比 65 齿的低, 过多的螺纹条数会增加壁厚、增加换热热阻并更大程度上阻碍了流体的流动。此外, 在光滑管内, R134a 比 R513A 的冷凝换热系数高 11%-35%; 在螺纹管中, 二者差值在 -3%~+9% 内浮动; R513A 的压降比 R134a 的低大约 4.5%-16%。

关键词: R513A; 冷凝; 螺纹管; 换热系数; 压降

0 前言

随着现代工业的飞速发展, 环境问题也显得越发尖锐。在《基加利修正案》中, 将部分高 GWP 的氢氟烃(HFCs)纳入了监控目录, 并列出了各国淘汰 HFCs 的时间表^[1]。R513A 是由 R134a 和 R1234yf 以 44/56 的比例掺混而成的混合制冷剂, 其 ODP 为 0, GWP 为 631。由于 R513A 的部分物性参数和 R134a 较为相近, 并且其属于共沸制冷剂, 无温度滑移, 因此被人们考虑作为 R134a 的替代制冷剂。近年来国内外许多学者也对 R513A 的换热性能以及替代 R134a 的可行性方面做了研究分析。

陈裕博等^[2]设计搭建了制冷剂液相黏度测试系统, 以此开展对 R513A 的液相黏度特性的进一步研究。王红燕等^[3]和 Zhang 等^[4]在双螺杆压缩机系统中对 R513A 和 R134a 的性能表现进行了实验研究和对比分析, 证明了 R513A 作为替代制冷剂的可行性。陈梦等^[5]和 Belman 等^[6]在家用冰箱系统中通过试验比较了 R513A 和 R134a 的运行参数和整体性能, 结果表明 R513A 在家用冰箱系统中具有较好的替代效果。

此外, 为了提高能源利用率, 如何提高换热器的性能受到广泛关注。由于强化管在两相流换热器中可以增强传热效果, 近年来被学者们所深入研究^[7-8]。顾宗保等^[9]和王嘉程等^[10]对 R410A 在光管和湍流纹管内的冷凝换热性能进行了实验研究, 分析了干度和质量流速对换热性能的影响。张建国等^[11]研究了 R410A 在不同水平强化管内的冷凝换热性能, 分析得出环状流流态、较大的螺旋角以及较低的冷凝温度均可使传热效果增强。Kim 等^[12]对低质量流速下 R404A 在外径为 7 mm 的光滑管和螺纹管的冷凝换热和压降特性进行了实验研究, 得出当质量流速和干度增加时, 冷凝 HTC 和压降均增加; 同时压降惩罚因子(0.99-1.27)和换热增强因子(1.21-1.96)也与质量流速的变化成正相关。

通过文献调研可以发现, 相对于光管来说, 强化管能够较为显著地提升换热性能。

基金项目: 上海市动力工程多相流动与传热重点实验室资助项目(2019KJFZ201)

学者们大多集中在对 R410A 等三代制冷剂在管内换热性能的研究，而对新型环保制冷剂 R513A 在管内强化换热方面的研究工作较少，相关数据较为匮乏。本文选取 R134a 及其替代制冷剂 R513A 作为循环工质，在不同质量流速和饱和温度等条件下，研究其在外径为 12.7 mm 及 9.52 mm 的光管和螺纹管内的冷凝换热性能和压降特性，从而更深入地了解 R513A 的换热特性以及制冷剂在内螺纹管中的传热机理。

1 实验装置及方法

1.1 实验装置

管内冷凝换热实验系统示意图如图 1 所示。整个循环系统可分为三大部分，分别是制冷剂侧循环回路、在试验段冷凝制冷剂蒸汽的冷却水回路以及为整个系统提供冷量的乙二醇溶液循环回路。其中，测试段的冷却水和制冷剂为逆流换热，以保证换热的稳定充分。

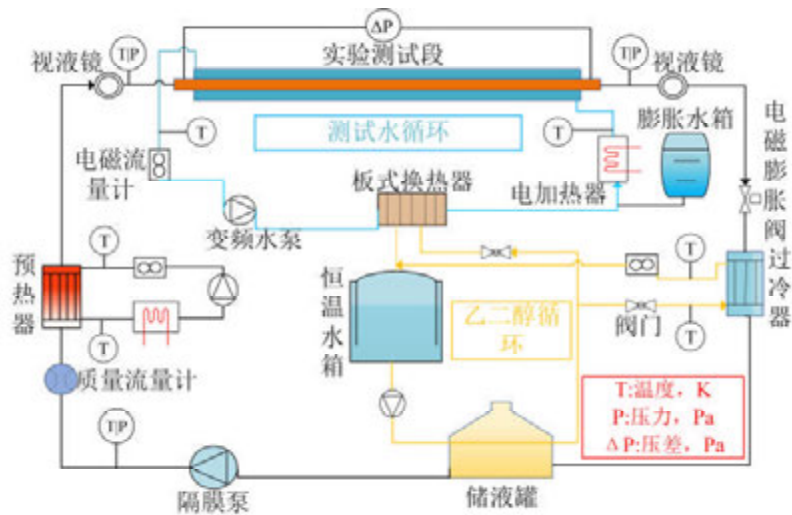


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 测试样管及实验工况

本实验选取的测试管为外径为 12.7 mm 和 9.52 mm 的光滑管和内螺纹管，其中螺纹管的内部结构如图 2 所示（管型参数见表 1）。实验的工况范围如下：饱和温度为 33℃、35℃、38℃和 40℃；外径为 12.7mm 的管内制冷剂质量流速 (G_r) 为 50~170 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ，外径为 9.52 mm 的管内质量流速 (G_r) 为 90~210 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ；水侧流量为 1.0 m^3/h ；测试段制冷剂进口过热度约为 3~7℃，出口过冷度约为 3~5℃。

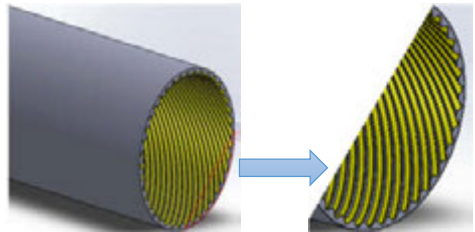


图 2 螺纹管内部结构视图

Fig. 2 Internal view of the micro-fin tube

表 1 测试管的具体参数

Tab. 1 Specifications of test tubes

编号	管型	有效管长/ mm	外径 / mm	底壁厚/ mm	齿数	齿顶角/ °	螺旋角/ °	齿高 / mm	面积扩展比
1#	光滑管	2000	12.7	0.7	/	/	/	/	/
2#	螺纹管	2000	12.7	0.45	65	50	18	0.228	1.50
3#	螺纹管	2000	12.7	0.42	60	52	18	0.23	1.46
4#	光滑管	2000	9.52	0.5	/	/	/	/	/
5#	螺纹管	2000	9.52	0.31	65	53	18	0.14	1.40
6#	螺纹管	2000	9.52	0.36	60	50	18	0.17	1.47

1.3 数据处理

管内冷凝实验中，计算制冷剂侧冷凝传热系数采用的是热阻分离法。

水平测试管的总传热系数 K 的计算公式为：

$$K = \frac{Q_{\text{avg}}}{A_o \cdot \Delta T_m} \quad (1)$$

式中： Q_{avg} —水侧和制冷剂侧的换热量的平均值，kW； A_o —换热管外表面积， m^2 ； ΔT_m —管内外的平均传热温差，K；

水侧传热系数 h_w 的计算式为 Gnielinski 关联式^[13]：

$$h_w = \frac{(f/2)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7\sqrt{f/2}(Pr^{2/3} - 1)} \left(\frac{\mu_f}{\mu_w}\right)^{0.14} \frac{\lambda_w}{d_e} \quad (2)$$

式中： Pr —平均水温下的普朗特数， Re —平均水温下的雷诺数； d_e —水力直径，m； λ_w —平均温度下水的导热系数， $\text{kW}/(\text{m}\cdot\text{k})$ ； μ_f —水流中心温度下的动力粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ； μ_w —水在壁面温度下的动力粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ； f —水侧的摩擦系数；

采用热阻分离法，制冷剂侧的换热系数 h_r 可表示为：

$$h_r = \frac{1}{A_i \left(\frac{\Delta T_m}{Q_{\text{avg}}} - \frac{1}{A_o h_w} - \frac{d_o \ln(d_o/d_i)}{2\lambda A_o} \right)} \quad (3)$$

式中： A_i —测试管的内表面积， m^2 。

2 实验结果及分析

2.1 换热性能的分析

2.1.1 不同制冷剂的传热系数对比

R513A 和 R134a 在 12.7mm 的测试管内的换热系数如图 3 所示，质量流速为 50~170

$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ，冷凝温度为 38°C 。两种制冷剂的相关物性参数如表 2 所示。由图 3 可知，R134a 和 R513A 在测试管内的冷凝换热系数有所差异：

(1)在光滑管内，R134a 比 R513A 的换热系数高约 11%~35%。这是由于相同温度下 R134a 的潜热值、液体比热容以及液态热导率都大于 R513A，R134a 的热量传输较大；并且 R134a 的液体密度大于 R513A 而气体密度小于 R513A，使得 R134a 在管内流动时气液相速度差更大，轴向剪切力更大，扰动更为剧烈，换热系数更高。

(2)在螺纹管内，R134a 与 R513A 的换热系数较为接近，差值在-3%~+9%内浮动，且仅在质量流速为 $50\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 时出现较大差距，原因如下：由于螺纹结构的存在，管内形成凹陷腔体，冷凝液聚积较多，底部液膜较厚，而 R513A 的表面张力和黏度都比 R134a 低，在轴向剪切力的作用下液膜更易被减薄和破坏，管内侧换热热阻减小，换热效果增强。因此相对于光滑管，随着质量流速的增加，R513A 在内螺纹管内的强化换热效果更为明显，弥补了相对于 R134a 而言 R513A 的潜热值较低等缺陷。

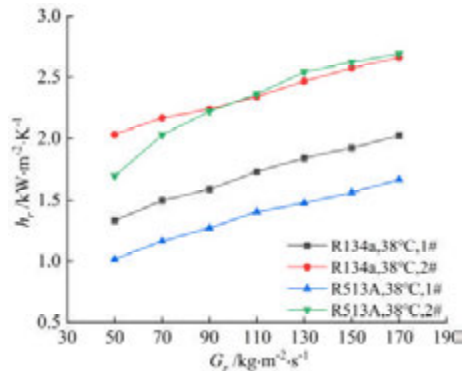


图 3 R513A 和 R134a 的冷凝换热系数

Fig. 3 Heat transfer coefficients of R513A and R134a

表 2 R513A 和 R134a 的物性参数

Tab. 2 Thermal parameters of R513A and R134a

参数	R134a	R513A	R513A	R513A	R513A
温度/ $^{\circ}\text{C}$	38	33	35	38	40
液体密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1155.8	1110.6	1102.7	1090.6	1082.3
气体密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	47.114	44.323	46.909	51.041	53.794
液体比热容/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	1.48	1.44	1.45	1.47	1.48
液体热导率/ $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	75.64	67.925	67.217	66.16	65.45
液体动力黏度/ $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	165.9	155.21	151.44	145.9	142.3
液体动力黏度/ $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	12.27	11.767	11.842	11.96	12.05
表面张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	6.38	6.0158	5.7715	5.4098	5.1719
汽化潜热/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	147.06	152.31	150.44	147.06	145.59

2.1.2 不同管径的传热系数对比

R513A 在冷凝温度为 38°C 、外径为 12.7mm 和 9.52mm 的光滑管以及螺纹管内的冷凝换热系数如图 4 所示。由图可知，管径越小，R513A 的冷凝换热系数越大，原因如下：

当制冷剂在管内流动时，主要受到竖直方向的重力、水平方向的剪切力以及自身的表面张力的影响。在管径较大时，重力起主导作用，此时冷凝液在重力的作用下积聚在管道底部，并形成较厚的液膜，增大了传热的热阻。而在管径较小时，起主导作用的则是表面张力以及轴向剪切力，在两种力共同作用下液膜受到更大程度地拉伸，厚度降低，管内侧换热热阻减小。

此外，较小的管径可以改善管内流体的分布：由于重力的影响降低，在离心力的作用下，冷凝液会更为均匀地分布在管壁上；并且小管径有利于气相的收束集中，使蒸汽沿着管道中心区域汇集，从而延长换热系数最高的环状流的长度，使平均换热系数得到显著增加。

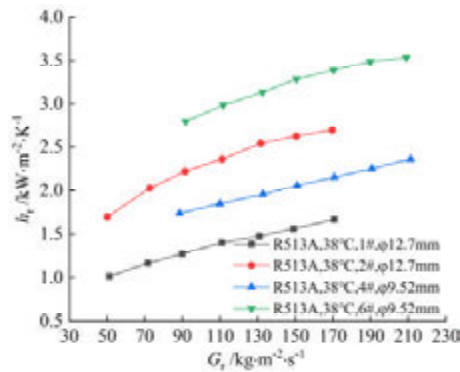


图 4 不同管径下的冷凝换热系数

Fig. 4 Heat transfer coefficients under different tube diameters

2.1.3 内螺纹管和光管的传热系数对比

R513A 在光滑管和螺纹管内的冷凝换热系数如图 5 所示。由图可知，相比于光滑管，内螺纹管对管内冷凝换热有一定的强化效果。其中，R513A 在外径为 12.7 mm 的螺纹管内的冷凝换热系数为光滑管中的 1.61-1.99 倍，在外径为 9.52 mm 的螺纹管内的强化倍率为光滑管中的 1.46-1.62 倍。原因如下：

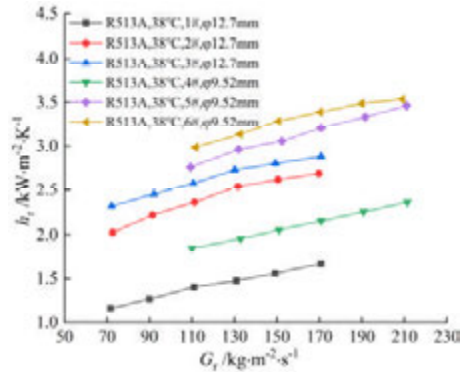


图 5 光管和强化管的冷凝换热系数

Fig. 5 Heat transfer coefficients of smooth tubes and microfin tubes

(1) 如表 1 所示，管 2#、3#、4#和 6#相对于同管径光滑管的面积扩展倍率分别为 1.50、1.46、1.40 和 1.47，因此在内螺纹管中，管内的 R513A 与壁面的接触面积更大，

换热面积更大，换热更充分。

(2) 强化管内部的螺纹结构会对冷凝液膜有一定的拉伸作用，在表面张力和轴向剪切力的共同作用下，管内侧换热热阻减小，换热效果有所提升。

(3) 凸出的螺纹结构使得管内的流体受到的扰动更加剧烈，湍流效应更强，更易形成二次回流；并且螺纹阵列会导致二次流在惯性力的作用发生混合与分离，增强换热效果。

2.1.4 不同冷凝温度下的传热系数对比

不同冷凝温度下 R513A 在外径为 12.7mm 的强化管和光管内的冷凝换热系数如图 6 所示。R513A 在 33℃、35℃、38℃和 40℃下的相关物性见表 2。

由图可知，冷凝温度越低，制冷剂侧对流换热系数越高，产生此规律的原因如下：

(1) 冷凝温度降低，R513A 的液相密度和黏度增加，气相密度和黏度降低，密度差和黏度差变大导致气液相之间的流速差变大、轴向剪切力增加，气液相界面的摩擦加剧，扰动也更加剧烈。(2) 冷凝温度降低，R513A 液体的热导率增加，液膜热阻减小，换热管内外侧热量交换提升。(3) 冷凝温度降低，R513A 的汽化潜热值升高，在冷凝时可以放出更多热量，增强换热效果。

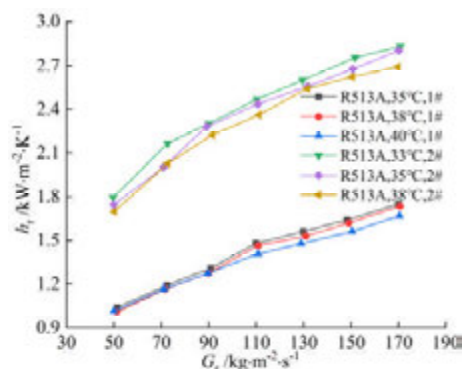


图 6 不同冷凝温度下的冷凝换热系数

Fig. 6 Heat transfer coefficients under different condensation temperatures

2.1.5 不同齿数的传热系数对比

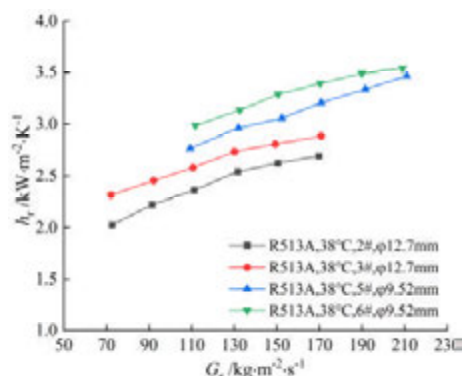


图 7 不同齿数下的冷凝换热系数

Fig. 7 Heat transfer coefficients under different numbers of starts

不同齿数下 R513A 在螺纹管内的冷凝换热系数如图 7 所示，其中 2#和 5#强化管的

齿数为 65, 3#和 6#强化管的齿数为 60。由图可知, 当管径相同时, 60 齿的螺纹管内的冷凝换热系数较高, 原因如下:

螺纹结构使管内形成凹陷腔体, 由于重力的作用, 冷凝液体在凹陷部分会形成积聚, 管内底部液膜厚度增加; 当齿数到达一定界限之后, 随着齿数的增加, 螺纹对流体的扰动增强幅度下降, 同时螺纹之间的间距减小, 底部液膜受到拉伸和破坏的程度降低, 并不利于积聚液体的排出, 换热热阻较大。此外, 齿数增加会使管壁的平均厚度增加, 管壁导热热阻变大, 阻碍了管内外流体的换热, 换热效果减弱。

2.2 压降的分析

流体在水平直管道内的压降分为摩擦压降和加速压降两部分。

2.2.1 质量流速对压降的影响

不同质量流速下的冷凝压降如图 8 所示。由图可知, 随着质量流速的增加, 各测试管内的压降值也在增大。这是因为随着质量流速增加, 管道内气相和液相流速均变大, 黏性剪切力增大, 气液相界面之间以及液体与管壁之间的摩擦压降也随之增大; 此外, 气液相速度差而形成的加速压降也会随着质量流速的增加而增大。

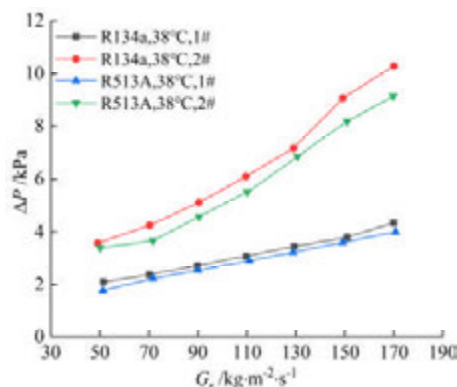


图 8 不同质量流速下的压降

Fig. 8 Pressure drop under different mass fluxes

2.2.2 R513A 和 R134a 压降的对比

由图 8 可知, 同根测试管内 R513A 的压降低于 R134a: 在 12.7mm 的光管内差值为 -5%~-16%, 在 12.7mm 的强化管内差值为 -4.5%~-13.5%, 这与它们自身的物性有关。在相同冷凝温度下: R134a 的气液相黏度均比 R513A 高, 管内流体受到的阻力更大, 压力损失更大; 并且 R134a 的气液密度差大于 R513A, 所以 R134a 会形成较大的气液流速差, 导致相界面之间的摩擦和扰动更为剧烈, 压降更大。

2.2.3 强化管和光滑管内压降的对比

R513A 在外径为 12.7 mm 和 9.52 mm 的光滑管和内螺纹管内的压降如图 9 所示。由图可知, 在相同的管径下, R513A 在强化管内的压降值要明显高于在光滑管内的压降值。因为强化管内部凸起的螺纹结构会对管内流体起到较强的扰动效果, 气液相界面之间的波动更为剧烈, 湍流程度更大, 制冷剂液膜与管壁之间的剪切作用增强, 摩擦压降更大。

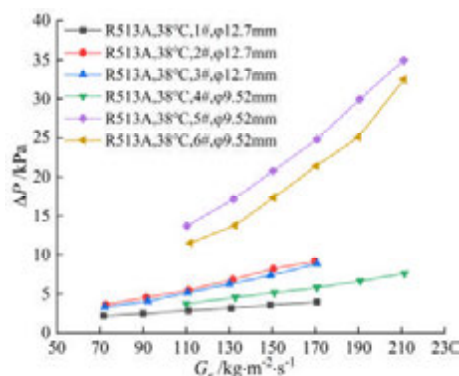


图 9 不同管径下的压降

Fig. 9 Pressure drop under different tube diameters

2.2.4 管径对压降的影响

由图 9 可知, 在同类型的换热管中, 管径越小, R513A 在管内的压降值越大。这是因为, 在相同的质量流速下, 当管径减小时, 流体之间以及流体与管壁之间的轴向剪切力和流体自身的表面张力的影响程度增加, 间接增强了螺纹对流体的阻碍作用, 导致流体在管径较小的螺纹管内扰动以及摩擦而造成的能量损失更大, 管内压降增大。

2.2.5 冷凝温度对压降的影响

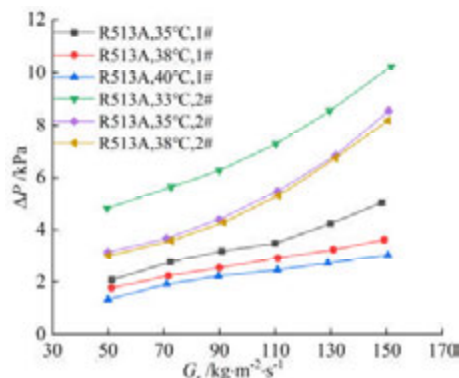


图 10 不同冷凝温度下的压降

Fig. 10 Pressure drop under different condensation temperatures

在不同的冷凝温度下, 管内 R513A 的压降的变化趋势如图 10 所示。由图可知, 冷凝温度越低, 测试管内的冷凝压降越高。

在表 2 中可以看出, 当饱和温度降低时, R513A 的液体密度上升, 气体密度下降, 气液密度差增大造成管内气液流速差增大, 导致气液相界面之间的摩擦更为剧烈, 摩擦压降增加; 随着冷凝温度降低, R513A 液体的黏度增大, 流体流动阻力增大, 流动损失增加, 压降增大。因此, 管内压降随冷凝温度的降低而增加。

2.2.6 齿数对压降的影响

R513A 在不同齿数的螺纹管内的压降如图 11 所示。由图可知, 在同种管径下, R513A 在齿数为 65 的内螺纹管内产生的压降要高于在 60 齿的螺纹管内产生的压降。这

是因为当制冷剂流过时，凸起的螺纹会阻碍流体的流动，从而造成一定的能量损失；而当齿数增多时，在同一截面内凸起的部分增加，对制冷剂的流动起到了更大的阻碍效果，导致压降增大。

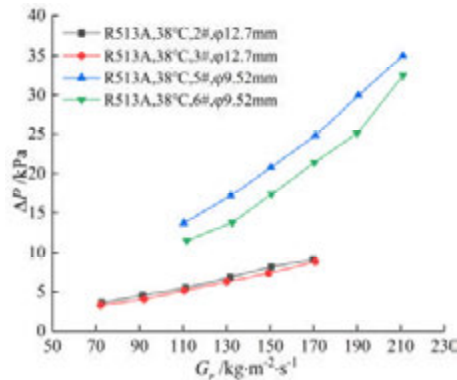


图 11 不同齿数下的压降

Fig. 11 Pressure drop under different numbers of starts

3 结 论

1. R513A 在 12.7mm 和 9.52mm 的螺纹管内的冷凝换热系数都明显高于光滑管，强化倍率分别为 1.61-1.99 倍以及 1.46-1.62 倍；R513A 在强化管内的压降值要明显高于在光滑管内的压降值。螺纹管内较强的扰动效果在增强换热性能的同时也增大了能量损失。

2. 管径越小，管内冷凝换热系数越大，压降越大。当管径相同时，60 齿的螺纹管内的冷凝换热系数比 65 齿的高，压降比 65 齿的低，过多的螺纹条数会增加壁厚、增加换热热阻并更大程度上阻碍了流体的流动。

3. 冷凝温度越低，R513A 在管内冷凝换热系数越大，管内冷凝压降也越大。随着冷凝温度的降低，R513A 的潜热值、气液流速差、热导率均变大，强化了换热，但更加剧烈的扰动和摩擦也增大了压力损失。

4. 在光管内，R134a 比 R513A 的换热系数高 11%~35%；在螺纹管中，二者差值在 -3%~+9% 内浮动，相对于光滑管，R513A 在螺纹管内的强化效果更为明显；相同质量流速时，R513A 的压降比 R134a 的低大约 4.5%-16%。因此可以考虑将 R513A 作为 R134a 的替代制冷剂。

参考文献

- [1] BIRMPILI T. Montreal Protocol at 30: The governance structure, the evolution, and the Kigali Amendment[J]. Comptes rendus - Geoscience, 2018, 350(7): 425-431.
- [2] 陈裕博, 杨昭, 武晓昆, 等. R513A 的饱和液相黏度特性研究[J]. 化工学报, 2021, 72(11): 5502-5509. CHEN Yu-bo, YANG Zhao, WU Xiao-kun, et al. Study on the saturated liquid viscosity characteristics of R513A[J]. CIESC Journal, 2021, 72(11): 5502-5509.
- [3] 王红燕, 章立标, 白新成, 等. R513A 替代 R134a 应用于螺杆式冷水(热泵)机组的试验研究[J]. 制冷与空调, 2021, 21(04): 76-81. WANG Hong-yan, ZHANG Li-biao, BAI Xin-cheng, et al. Experimental study on R513A in substitution for R134a applied to screw water chilling (heat pump) packages[J]. Refrigeration and Air-Conditioning,

2021, 21(04): 76-81.

- [4] ZHANG Zhiping, WANG Ying, WU Xiaokun, et al. Theoretical and experimental research on the performance of twin screw compressor using R513A as R134a replacement[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering, 2021, 235(2): 170-177.
- [5] 杨梦, 张华, 秦延斌, 等. 混合制冷剂 R134a/R1234yf (R513A)与 R134a 热力学性能对比及实验[J]. 化工进展, 2019, 38(03): 1182-1189.
- YANG Meng, ZHANG Hua, QIN Yan-bin, et al. Thermodynamic performance comparison and experimental study of mixed refrigerant R134a/R1234yf (R513A) and R134a[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(03): 1182-1189.
- [6] BELMAN A J M, HEREDIA A Y, PARDO C D, et al. Experimental evaluation of R513A as a low GWP refrigerant to replace R134a in a domestic refrigerator[J]. International Journal of Refrigeration, 2022, 142: 148-155.
- [7] SUN Zhichuan, LI Wei, GUO Ruiheng, et al. Condensation heat transfer in horizontal three dimensional two-layer two-side enhanced tubes[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 127:141-145.
- [8] GUO Sipu, WU Zan, LI Wei, et al. Condensation and evaporation heat transfer characteristics in horizontal smooth, herringbone and enhanced surface EHT tubes[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 85:281-291.
- [9] 顾宗保, 郭雨, 李蔚, 等. 水平管内冷凝换热实验研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(04): 80-87.
- GU Zong-bao, GUO Yu, LI Wei, et al. Experimental study on condensation heat transfer inside horizontal tubes. [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(04): 80-87.
- [10] 王嘉程, 孙志传, 石绮云, 等. 水平涟漪纹管及光管管内冷凝换热机理实验研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2023, 44(01): 102-110.
- Wang Jia-cheng, SUN Zhi-chuan, SHI Qiyun, et al. Experimental study on condensation heat transfer mechanism in horizontal 1EHT tube and smooth tube[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2023, 44(01): 102-110.
- [11] 张建国, 黄理浩. R410A 在 7 mm 水平强化管内冷凝传热性能的实验研究[J]. 低温工程, 2022, 246(02): 71-76.
- ZHANG Jian-guo, HUANG Li-hao. Experimental study on condensation heat transfer performance of R410A in 7 mm horizontal single-side enhanced tube[J]. Cryogenics, 2022, 246(02): 71-76.
- [12] KIM N H, GOOK H H, LEE B M. Condensation heat transfer and pressure drop of R-404A in 7.0 mm O.D. smooth and microfin tube at low mass fluxes[J]. International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration, 2018, 26(1).
- [13] GNIELINSKI V. New equations for heat and mass transfer in turbulent pipe and channel flow[J]. International Chemical Engineering, 1976, 16(2): 8-16.

纳米流体流动聚集及热导率增强的格子 Boltzmann 方法模拟研究

武顺杰¹, 张立志¹

(1. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510641)

(Tel: 18171851998, Email: cewusj@mail.scut.edu.cn)

摘要: 本研究采用格子 Boltzmann 方法模拟了纳米流体中颗粒运动聚集以及热导率增强的特性。在动力学模型中, 对纳米颗粒的受力进行了分析, 通过离散单元法模拟了颗粒间的聚集和沉降过程。在热力学模型中, 利用修正的迁移模型解决颗粒与基液间的共轭热传递问题, 并通过计算热通量得到了纳米流体的热导率。模拟结果发现, 颗粒体积分数增大、粒径减小以及纵横比增大, 均会使热导率得到提升。通过与实验和有效介质理论对比, 验证了模拟的正确性。

关键词: 纳米流体; LBM 模拟; 颗粒聚集沉降; 热导率增强。

0 前言

纳米流体是近 20 年来, 逐渐发展起来的功能流体, 是一种特殊的强化传热技术^[1,2]。固体颗粒的导热系数比液体大几个数量级, 因此可以大幅提升换热能力。同时, 纳米颗粒成功消除了颗粒长时间悬浮的稳定性问题, 其均匀、稳定的分散使导热介质的流动换热性能有了很大的提升^[3]。纳米流体中颗粒的动力学行为, 包括颗粒的布朗运动、颗粒的聚集, 以及颗粒簇的运动和沉降等, 都会对强化传热性能造成影响^[4]。但纳米流体的热物性参数变化规律、流动和换热特性都与常规流体工质明显不同, 经典理论建立的常规尺度颗粒悬浮液热物性参数预测模型无法对纳米流体的传热特性做出准确预测。因此, 从纳米流体流动的复杂过程以及颗粒迁移、团聚等动力学角度, 对纳米流体的强化传热模型进一步研究具有重要意义。

一些学者已经对纳米流体的流动聚集行为以及热导率的模拟进行了研究。Maxwell 最早利用电磁学^[5]给出了计算球形颗粒均匀分布的连续相介质有效导热公式。之后 Bruggeman 对 Maxwell 模型进行了修正^[6], 用以更好地计算高体积分数下颗粒间的相互作用对热导率的影响。发展至今, 许多学者^[7]都在他们的基础上提出了半经验公式, 更加全面地考虑了, 例如颗粒团聚、颗粒形貌和固液界面等因素的影响。然而, 这些模型大多只是对实验结果的拟合, 只是代表性因素的参数带入, 无法从机理上解释纳米流体的流动和导热特性。因此, 必须从本构化出发, 考虑纳米流体中颗粒运动和热传导的机理, 从而得到准确的纳米流体运动及导热模型。本研究通过对颗粒的受力和共轭传热进行分析, 采用 LBM 数值模拟的方法建立了纳米流体的动力学和热力学模型, 对纳米流

*基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51936005)。

体中颗粒的运动聚集以及热导率的增强特性进行了模拟。此外还研究了颗粒体积分、粒径和形貌对热导率的影响，并与实验和有效介质理论进行了对比

1 纳米流体运动与导热的格子 Boltzmann 模型

1.1 格子 Boltzmann 基本模型

格子 Boltzmann 方法是一种描述分布函数的介观方法，具有易于处理边界条件、天然的并行性、计算效率高等优点，在计算流体动力学和热力学中是一种较好的数值模拟方法。通过求解 Boltzmann 方程并运用分布函数和宏观流动变量的关系可以模拟计算出流场中的诸多物理量状态。并且在某些情况下，例如对于纳米流体中分散的纳米颗粒，流体不满足连续介质假设，宏观的 NS 方法无法进行正确的描述时，作为介观方法的格子 Boltzmann 方法仍然能对这些流体系统进行描述，并且作为联系宏观与微观的物理量提供了可行性和现实性。

Boltzmann 方法的碰撞算子项是关于分布函数的非线性积分，因此对其直接求解很困难。在格子 Boltzmann 方法的发展过程中，很多学者提出了比较成熟的模型，用于简化方程的求解。在本研究中，使用应用最为广泛的 Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) 模型，其通过分布函数的离散化和碰撞操作来模拟流体的宏观行为，并且以一个简单的算子 Ω_f 代替 Boltzmann 方程中的碰撞项。代替算子 Ω_f 假设分子的碰撞是一个熵增过程，即碰撞使分布函数 f 趋近于平衡态条件 f^{eq} ， Ω_f 与 f 与 f^{eq} 的差值成正比：

$$\Omega_f = -\frac{1}{\tau}(f - f^{eq}) \quad (1)$$

式中， $\frac{1}{\tau}$ 是平均碰撞频率， τ 被称为松弛时间。

因此得到 Boltzmann 方程的简化形式，即 Boltzmann-BGK 方程：

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \vec{c}_i \cdot \nabla f_i = -\frac{1}{\tau}(f_i - f_i^{eq}) \quad (2)$$

对该方程的求解需在时间和空间进行离散，离散化的 Boltzmann-BGK 方程为：

$$f_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\vec{x}, t) = -\frac{1}{\tau}[f_i(\vec{x}, t) - f_i^{eq}(\vec{x}, t)] \quad (3)$$

式中， $f_i(\vec{x}, t)$ 为 t 时刻 $\vec{x}$ 位置的分布函数， $f_i^{eq}(\vec{x}, t)$ 为局部平衡态分布函数。

在每一个时间步内，式 (3) 的演化方程可以分成两步，即碰撞 (式 4) 和迁移 (式 5) 过程：

$$f_i^+(\vec{x}, t) = f_i(\vec{x}, t) - \frac{1}{\tau}[f_i(\vec{x}, t) - f_i^{eq}(\vec{x}, t)] \quad (4)$$

$$f_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i^+(\vec{x}, t) \quad (5)$$

Boltzmann-BGK 模型的平衡态分布函数 f_i^{eq} 计算为：

$$f_i^{eq} = \omega_i \rho \left[1 + \frac{(\vec{c}_i \cdot \vec{u})}{c_s^2} + \frac{(\vec{c}_i \cdot \vec{u})^2}{2c_s^4} - \frac{u^2}{2c_s^2} \right] + O(u^3) \quad (6)$$

式中， ω_i 为权系数， c_s 是格子声速， $\vec{c}_i$ 为离散速度。

为了获得平衡态分布函数，我们需要确定权系数 ω_i 。在众多离散多速度模型中，应用最广泛的是 Qian 等人^[8]在 1992 年提出的 DnQb 模型，其中 n 为空间维度， b 为离散速度数。在本文的模拟中，采用三维数值模拟，D3Q15 模型，其离散速度的结构示意图如图 1 所示，离散速度为：

$$\vec{c}_i = \begin{cases} (0,0,0), & i = 0 \\ (\pm 1, 0, 0)c, (0, \pm 1, 0)c, (0, 0, \pm 1)c, & i = 1 - 6 \\ (\pm 1, \pm 1, \pm 1)c, & i = 7 - 14 \end{cases}$$

权系数 ω_i 为：

$$\omega_i = \begin{cases} 2/9, & i = 0 \\ 1/9, & i = 1 - 6 \\ 1/72, & i = 7 - 14 \end{cases}$$

格子声速 $c_s = \frac{c}{\sqrt{3}}$ ，则式（6）的平衡态分布函数可以计算为：

$$f_i^{eq} = \omega_i \rho \left[1 + \frac{3(\vec{c}_i \cdot \mathbf{u})}{c^2} + \frac{9(\vec{c}_i \cdot \mathbf{u})^2}{2c^4} - \frac{3u^2}{2c^2} \right] \quad (7)$$

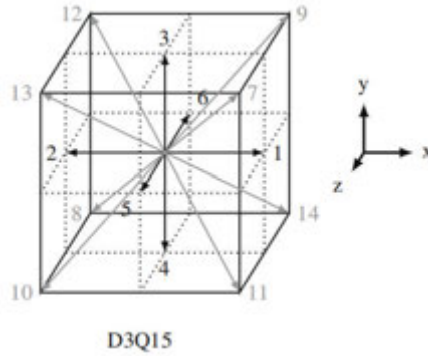


图 1 D3Q15 离散速度模型示意图

1.2 纳米流体的动力学模型

从微观或介观角度分析，纳米流体属于固、液混合的非连续两相体系，因此纳米流体的动力学模型主要对内部纳米颗粒与基液及颗粒间的作用力进行分析。在这些作用力的影响下，基液中悬浮的纳米颗粒不断地运动，产生聚集、沉降和无规则运动，形成了纳米流体的独特性质。与传统的悬浮毫米或微米级固体颗粒的两相流相比，由于纳米颗粒的小尺寸效应，常规研究中忽略的范德华力、布朗运动的随机力等也要考虑在内。

在纳米流体的动力学模型中，考虑纳米颗粒的重力、浮力、相间阻力、布朗运动的随机力以及颗粒间的相互作用力（范德华力与静电斥力、弹性力）。

（1）重力、浮力

在纳米流体中，纳米颗粒受到自身的重力 F_g 和基液的浮力 F_{buo} ：

$$F_g = \frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho_p g \quad (8)$$

$$F_{buo} = -\frac{1}{6}\pi d_p^3 \rho_f g \quad (9)$$

式中， d_p 为颗粒直径， ρ_p 和 ρ_f 分别为颗粒和基液的密度， g 为重力加速度。

(2) 相间阻力

纳米颗粒与流体间发生相对运动会产生来自基液的阻力 F_d ：

$$F_d = -3\pi\mu d_p \Delta u \quad (10)$$

式中， μ 为流体的动力学粘度， Δu 为纳米颗粒与基液的速度差。

(3) 布朗运动的随机力

在纳米流体中，大量分子会做激烈的热运动，纳米颗粒在流体分子的撞击作用下会产生随机热扰动作用力，开始做不停的无规则运动。我们将这种方向随机变化的运动称为布朗运动，纳米颗粒所受的随机布朗力 F_{brown} 表达式为：

$$F_{brown} = \delta \sqrt{\frac{\pi S_0}{\Delta t}} \quad (11)$$

式中， δ 为均值为 0，方差为 1 的高斯随机数； Δt 代表计算时间步长， S_0 为谱密度，其计算为：

$$S_0 = \frac{216\nu k_B T}{\pi^2 \rho_f d_p^5 \left(\frac{\rho_p}{\rho_f}\right)^2 C_c} \quad (12)$$

式中， ν 为基液的运动粘度， k_B 为玻尔兹曼常数（ 1.38×10^{-23} J/K）， T 为温度， C_c 为对斯托克斯阻力定律的修正因子，计算为：

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} (1.257 + 0.4e^{-(1.1d_p/2\lambda)}) \quad (13)$$

式中， λ 为分子的平均自由程。

(4) 颗粒间相互作用力（DLVO 理论）

DLVO（Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek）理论是描述颗粒间相互作用的理论模型，主要考虑范德华力 F_{vdw} 和静电作用力 F_{ele} 。意图如图 2 所示，颗粒的总位能等于范德华吸引位能和静电排斥位能之和。纳米颗粒间的吸引势能和排斥势能是颗粒发生聚集和分散的重要原因。

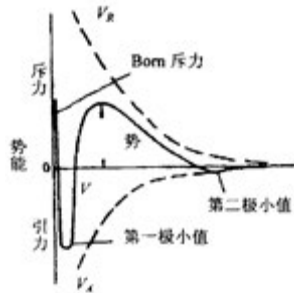


图 2 DLVO 理论示意图

纳米颗粒所受到的范德华力 F_{vdw} 为颗粒-颗粒间 F_{vdw_pp} 和颗粒-壁面间 F_{vdw_pw} 的范德华力之和:

$$F_{vdw} = F_{vdw_pp} + F_{vdw_pw} \quad (14)$$

对于颗粒-颗粒间的范德华力 F_{vdw_pp} :

$$F_{vdw_pp} = \frac{A}{6D^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (15)$$

$$F_{vdw_pw} = \frac{AR}{6D^2} \quad (16)$$

式中, $A = \pi^2 C_{vdw} \rho_1 \rho_2$ 为 Hamaker 常数, C_{vdw} 是与原子对势能相关的系数, D 为两个表面的距离, R 为颗粒半径。

在纳米流体中, 纳米颗粒可能会吸附基液中的离子而带上电荷, 当两个颗粒间的距离较小时, 它们间的双电子层会出现重叠, 从而改变了双电层的电势和电荷分布, 产生较强的静电排斥力 F_{ele} :

$$F_{ele} = -\frac{64\pi R n_0 k_B T \gamma^2}{\epsilon^2 D} \exp(-\epsilon H) \quad (17)$$

式中, n_0 为溶液中电解质的浓度, ϵ 是离子氛半径的倒数, H 是颗粒间的最小距离。

(5) 颗粒间弹性力

当纳米颗粒与颗粒或者墙壁发生接触时由于形变会产生弹性力 F_{ela} , 其由纳米颗粒的刚度 Kn 和形变量 $\Delta\delta$ 决定:

$$F_{ela} = -Kn \cdot \Delta\delta \quad (18)$$

综上所述, 纳米颗粒所受的合力 $F = F_g + F_{buo} + F_d + F_{brown} + F_{vdw} + F_{ele} + F_{ela}$ 。通过使用离散单元法 (DEM, Discrete Element Method) 将纳米颗粒离散为独立的个体, 使用牛顿第二定律描述其运动, 包括位置、速度和旋转等。

$$m \frac{dv_p}{dt} = F_g + F_{buo} + F_d + F_{brown} + F_{vdw} + F_{ele} + F_{ela} \quad (19)$$

对于纳米流体动力学特性的模拟, 计算区域使用长方体流场, 边界条件采用无滑移标准反弹格式。流场的模拟采用 1.1 节所述的 BGK D3Q15 模型, 纳米流体的动力学模型的离散化 Boltzmann-BGK 方程为:

$$f_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\vec{x}, t) = -\frac{1}{\tau_f} [f_i(\vec{x}, t) - f_i^{eq}(\vec{x}, t)] \quad (20)$$

式中, f_i 和 f_i^{eq} 分别为速度分布函数和速度平衡分布函数, 纳米流体的流场动力学宏观物理量密度 ρ 和速度 u 计算为:

$$\rho = \sum_{i=0}^{14} f_i \quad (21)$$

$$\rho u = \sum_{i=0}^{14} f_i c_i \quad (22)$$

1.3 纳米流体的热力学模型

在介观尺度的模拟上，纳米流体被看做是由基液和纳米颗粒组成的两相混合物，纳米颗粒的热导率要远大于基液的热导率，因此纳米颗粒的存在大幅增大了流体内的导热能力。如图 3 所示，对于纳米流体动力学特性的模拟，计算区域使用正方体流场，左右面使用恒温边界条件，温度分别为 T_2 和 T_1 ，其余四个侧面均采用绝热边界条件：

$$T|_{x=0} = T_2, \quad T|_{x=L} = T_1 \quad (23)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}|_{y=0} = \frac{\partial T}{\partial z}|_{y=L} = \frac{\partial T}{\partial y}|_{z=0} = \frac{\partial T}{\partial y}|_{z=L} = 0 \quad (24)$$

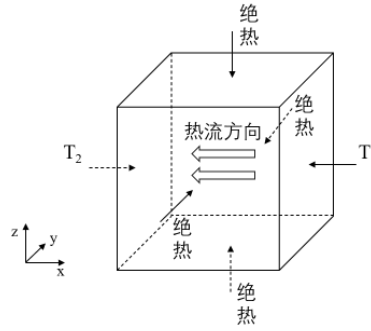


图 3 计算域的导热模型

热力学模拟采用 1.1 节所述的 BGK D3Q15 模型，纳米流体的热力学模型的 Boltzmann-BGK 方程为：

$$g_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - g_i(\vec{x}, t) = -\frac{1}{\tau_g} [g_i(\vec{x}, t) - g_i^{eq}(\vec{x}, t)] \quad (25)$$

式中， g_i 为温度分布函数， g_i^{eq} 为温度平衡分布函数。纳米流体的热力学宏观物理量温度 T 和热通量 q 计算为：

$$T = \sum_{i=0}^{14} g_i \quad (26)$$

$$q = \rho c_p \frac{\tau_g - 0.5}{\tau_g} \sum_{i=0}^{14} g_i c_i \quad (27)$$

当纳米流体的温度场达到平衡后，有效热导率 k_{eff} 可以计算为：

$$k_{eff} = \frac{L \int q dA}{\Delta T \int dA} \quad (28)$$

式中， q 为在温差 ΔT 驱动下，穿过长度为 L ，截面积为 dA 的热通量。

在每一个时间步内，式（25）的演化方程可以分成两步，即碰撞（式 29）和迁移（式 30）过程：

$$g_i^+(\vec{x}, t) = g_i(\vec{x}, t) - \frac{1}{\tau_g} [g_i(\vec{x}, t) - g_i^{eq}(\vec{x}, t)] \quad (29)$$

$$g_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = g_i^+(\vec{x}, t) \quad (30)$$

然而，对于不同热物性的介质间的共轭热传递问题，需要满足两个条件，即共轭边界温度连续 $T_w|_f = T_w|_p$ 和热流密度连续 $q_w|_I = q_w|_{II}$ 。在采用整场求解方法时，固体与

流体区的热导率采取各自的实际值,但是固体区的比热容必须等于流体区的比热容之值,才能保证耦合界面处的热流密度连续。在格子 Boltzmann 方法中也发展出了一些特殊方法来保证共轭传热问题的准确性^[9]。例如,在能量控制方程中引入额外的源项以纠正两种材料之间的热容差异^[10];利用焓公式将温度的能量守恒方程转换为类似于焓的对流扩散方程,并且引入额外的源项,近似计算共轭界面处的热熔梯度^[11];对微观分布函数的演化过程进行修正^[12]。在本研究中使用一种具有二阶精度的 Dirichlet Neumann 边界方案处理纳米颗粒和基液的共轭传热问题^[13]。在热传递的共轭界面上(如图 4 所示),温度的连续性和通量在本质上得到满足。式(30)的迁移过程被修正:

$$g_{\alpha}(x_s, t + \Delta t) = A_1^s g_{\alpha}^+(x_s, t) + A_2^s g_{\alpha}^+(x_{ss}, t) + A_3^s g_{\alpha}^+(x_s, t) + B_1^s g_{\alpha}^+(x_f, t) + B_2^s g_{\alpha}^+(x_{ff}, t) + B_3^s g_{\alpha}^+(x_f, t) \quad (31)$$

$$g_{\alpha}(x_f, t + \Delta t) = A_1^f g_{\alpha}^+(x_f, t) + A_2^f g_{\alpha}^+(x_{ff}, t) + A_3^f g_{\alpha}^+(x_f, t) + B_1^f g_{\alpha}^+(x_s, t) + B_2^f g_{\alpha}^+(x_{ss}, t) + B_3^f g_{\alpha}^+(x_s, t) \quad (32)$$

式中, A_1^s 、 A_2^s 、 A_3^s 、 B_1^s 、 B_2^s 、 B_3^s 、 A_1^f 、 A_2^f 、 A_3^f 、 B_1^f 、 B_2^f 、 B_3^f 均为 $\Delta\delta x$ 的函数,如图 4 所示, $\Delta\delta x$ 即为共轭界面处流体侧所占的网格长度。

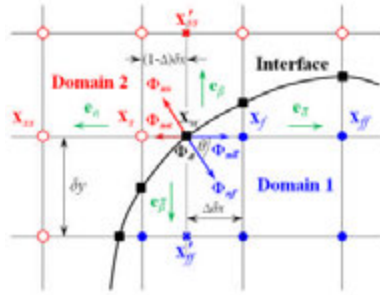


图 4 共轭传热界面示意图^[13]

2 流动特性与热导率模拟结果及分析

2.1 纳米流体聚集及沉降特性

首先对纳米颗粒的运动特性进行了模拟,发现纳米颗粒主要存在聚集和沉降两个现象。在计算域大小为 $N_x \times N_y \times N_z = 160 \text{ l.u.} \times 80 \text{ l.u.} \times 80 \text{ l.u.}$ 的流场中,随机分布 50 个直径为 8 个格子大小的纳米颗粒。如图 5 所示,颗粒受到布朗力的作用会在流场中做随机运动,当运动到颗粒与颗粒间距离较近时,在较强的范德华吸引力的作用下,两个颗粒会逐渐吸附在一起。之后,在弹性力的作用下,颗粒-颗粒逐渐达到力平衡,最终成为一个稳定的聚集结构。最终,越来越多的颗粒会聚集而形成较大的聚集体。在重力的作用下,聚集体加速沉降,纳米流体顶部的颗粒浓度逐渐减小,而底部越来越多的颗粒发生沉降,纳米流体的有效导热增强浓度逐渐发生衰减。

在实验中也观测到了颗粒聚集和沉降过程对纳米流体性质的影响^[14]。如图 6 所示,随着时间的变化,由于聚集沉降作用,纳米流体中的颗粒浓度逐渐变小,对于聚集严重

的纳米流体，浓度甚至降低至 50% 以下。同时，颗粒聚集会在增强导热后由于沉降作用，逐渐降低纳米流体的热导率。

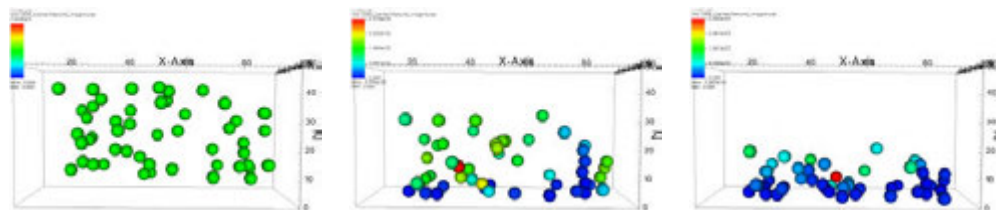


图 5 纳米颗粒的聚集和沉降过程模拟

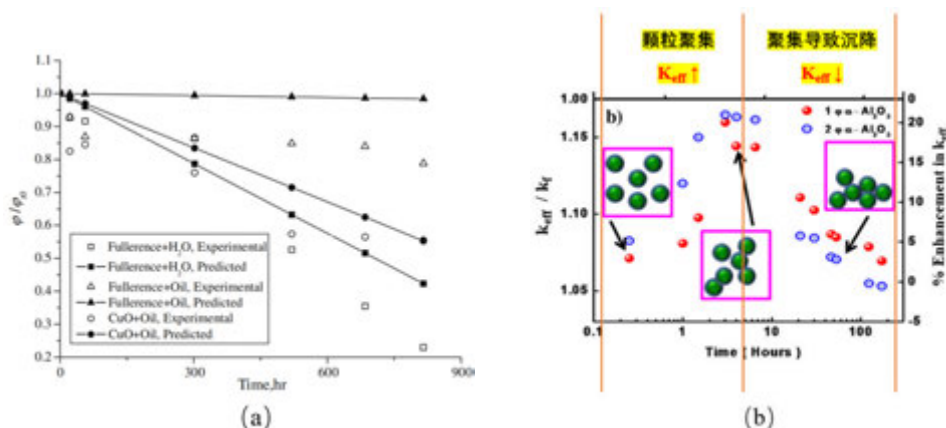


图 6 纳米颗粒的聚集沉降对 (a) 颗粒浓度和 (b) 纳米流体热导率的影响^[14]

2.2 纳米流体热导率增强特性

2.2.1 有效介质理论模型 (EMT) 对比

在纳米流体的热导率计算中，Maxwell 通过考虑空间均匀的电磁响应，运用有效介质理论 (Effective Medium Theory, EMT) 推导出了纳米流体热导率的均一化模型^[5]。在 EMT 中假设颗粒均匀分布并且具有较低的体积分数，利用基液的热导率、颗粒的热导率和体积分数即可计算出纳米流体的热导率。之后 Bruggeman 对 EMT 模型进行了修正^[6]，从而可以更好地计算高体积分数下颗粒间的相互作用对热导率的影响。为了验证所构建的热力学模型的正确性，首先与 Maxwell 和 Bruggeman 提出的 EMT 理论进行验证，对比了不同体积分数下小径多数和大径少数颗粒的纳米流体热导率模拟结果。

如图 7 所示，在颗粒体积分数 $V = 1\% - 6\%$ 下模拟了小径多数和大径少数颗粒的纳米流体热导率。在计算域大小为 $N_x \times N_y \times N_z = 90 \text{ l.u.} \times 90 \text{ l.u.} \times 90 \text{ l.u.}$ 的场中，均匀分布 $2 \times 2 \times 2$ 或 $13 \times 13 \times 13$ 个颗粒，粒径大小变化以保证颗粒的体积分数。颗粒与基液的热导率之比为 50。模拟结果和 EMT 计算结果如图 8 所示，可以看出从低体积分数到较高体积分数，模拟结果都与 EMT 计算结果展示出了很好的一致性。特别是在体积分数较低的情况下 (1 和 2%)，小径多数、大径少数模拟结果和 EMT 计算结果基本一致。同时，模拟结果还表明在相同的体积分数下，颗粒的排布方式不同也会对热导率产生一定的影响。大径少数颗粒在一定程度上可以看做是小径多数颗粒发生的特殊聚集，这种聚集方式让纳米流体展现出了更高的热导率。

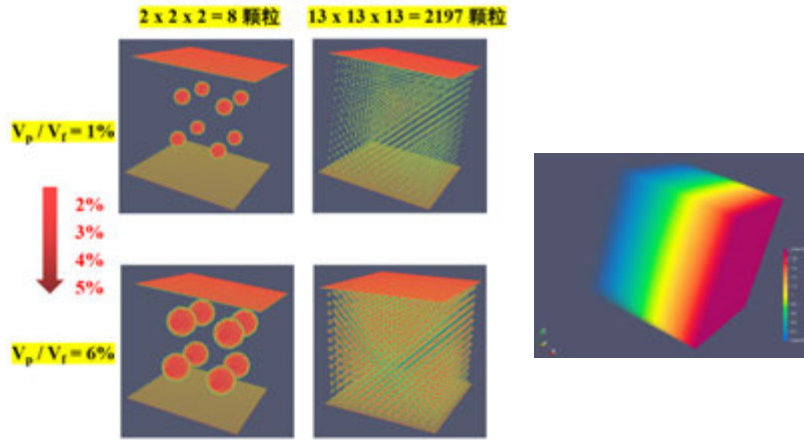


图 7 不同体积分数下小径多数和大径少数的颗粒均匀分布示意图

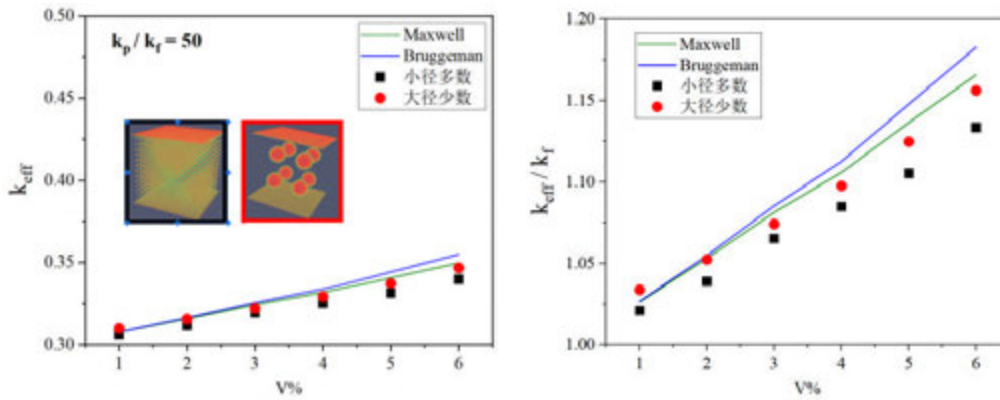


图 8 不同体积分数下小径多数和大径少数颗粒的纳米流体热导率模拟结果对比

2.2.1 热导率影响因素研究

在验证了所构建热力学模型的正确性之后，对影响纳米流体热导率的主要影响因素，包括颗粒体积分数、粒径和形貌进行了研究，并将模拟结果与 EMT 理论和实验结果进行了对比。

(1) 体积分数

如图 9 所示，体积分数为 4.0% 和 1.0% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EG}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 、 CuO/EG 、 $\text{CuO}/\text{H}_2\text{O}$ 纳米流体的热导率模拟结果显示，热导率随着颗粒的体积分数的增加而增加，增幅分别为 4.84%、7.18%、4.23% 和 10.89%。同时，模拟结果与 EMT 计算和实验结果展现出了较好的一致性。图 10 展示出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Methanol}$ 和 $\text{SiO}_2/\text{Methanol}$ 纳米流体热导率随体积分数变化的模拟结果。结果表明，随着颗粒体积分数的增长，纳米流体的热导率发生了一定程度的增大，模拟结果与 EMT 理论展示除了很好的一致性。然而在高体积分数下，实验结果观察到的热导率增强超过了模拟和 EMT 的预测。这是由于模拟和 EMT 假设颗粒在流场中均匀分布而不存在相互作用力，而在真实的情况下，随着体积分数的增大，颗粒间的聚集等相互作用显著增大，更有效地促进了热量的传递。模拟与实际情况下热导率的差异在众多文献中也被提及^[15,16]，对于能够产生较强颗粒间相互作用的纳米流体，

需进一步在模型中考虑颗粒聚集的影响。

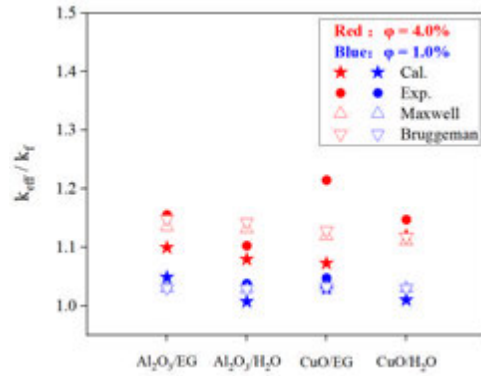


图 9 不同体积分数的纳米流体热导率模拟结果对比^[17]

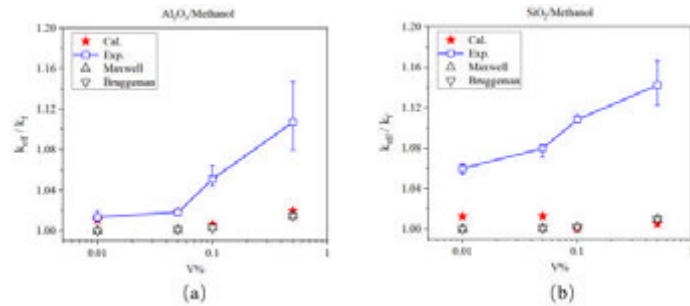


图 10 不同体积分数的 (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Methanol}$ 和 (b) $\text{SiO}_2/\text{Methanol}$ 纳米流体热导率模拟结果对比^[18]

(2) 纳米颗粒直径

颗粒直径是影响纳米流体热导率的重要参数之一，图 11 显示了颗粒直径对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 纳米流体热导率的影响。模拟结果表明，随着 Al_2O_3 粒径的增大，纳米流体热导率略微减小。在 0.5% 体积分数下，对于粒径为 20 nm、50 nm 和 100 nm 的纳米流体，热导率的增强分别为 1.026、1.012 和 1.005。原因在于，在相同的浓度条件下，较小的粒径具有更大的固液接触面积，有助于增强热量的传递。模拟结果与 EMT 理论及实验结果基本一致，但在高浓度下由于实际情况中 20 nm 较小颗粒的运动和聚集，实验展现出了更高的热导率增强效果。

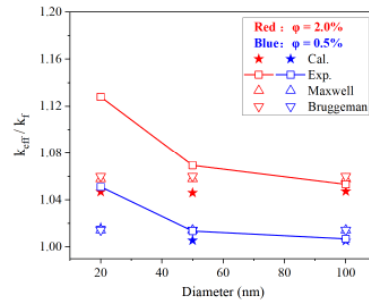


图 11 不同颗粒直径的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 纳米流体热导率模拟对比^[19]

(3) 颗粒形貌

颗粒的形貌（纵横比）会影响流场中各个方向的热量传递，从而对纳米流体的热导

率产生影响。图 12 展示了球形、x 方向排布（热流方向）和 z 方向排布的圆柱形 TiO_2 粒子在流体中的模拟排布。其中球形 TiO_2 粒子直径为 15 nm，纵横比 $A = 1$ ；x/z 方向排布的圆柱形 TiO_2 粒子大小为 ($\varnothing 10 \text{ nm}$, 40 nm)，在热流方向上，纵横比为 $A = 4/0.25$ 。模拟结果如图 13 所示，在相同的体积分数下，纳米流体热导率的增大幅度为：x 方向排布圆柱形 ($A = 4$) > 球形 ($A = 1$) > x 方向排布圆柱形 ($A = 0.25$)。例如，对于体积分数为 1% 的纳米流体，热导率增强分别为 1.12、1.09 和 1.02，同时随着体积分数的增加，这一差距被逐渐放大。纳米流体的热导率随着在热流方向纵横比的增大而增大，原因在于，在热流方向上具有更长形貌的纳米颗粒，能够提供更多更有效的热量传递路径，从而纳米流体的热导率。

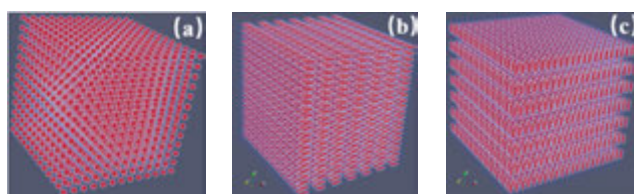


图 12 不同形貌的 TiO_2 /水纳米流体粒子均匀分布示意图 (a) 球形；(b) x 方向排布的圆柱；(c) z 方向排布的圆柱

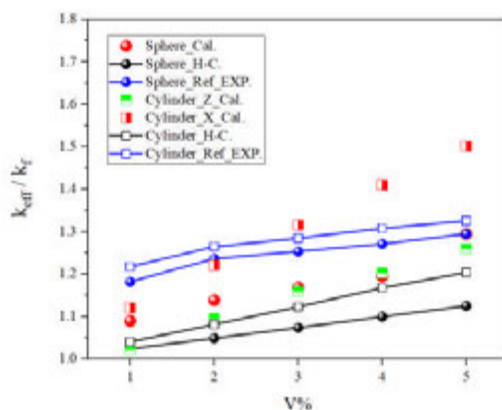


图 13 球形和圆柱形的 TiO_2 /水纳米流体热导率模拟对比^[20]

3 结 论

本研究通过考虑纳米流体中颗粒的受力分析和与流体间的共轭传热问题，利用格子 Boltzmann 方法模拟了纳米流体的颗粒运动聚集和热导率增强特性，并与有效介质理论模型 (EMT) 进行了对比验证，研究了纳米颗粒的体积分数、粒径以及形貌纵横比对纳米流体热导率增强的影响。主要结论如下：

(1) 在纳米流体的动力学模型中，颗粒受到重力、浮力、相间阻力、布朗运动产生的随机力、颗粒间及颗粒与壁面间的范德华力、静电斥力以及弹性力的作用，模型使用离散单元法来计算纳米颗粒的位置、速度以及旋转。模拟结果发现，在这些力的作用下悬浮的纳米颗粒在基液中不断地无规则运动，最终发生聚集和沉降而导致纳米流体中颗粒的浓度逐渐降低。

(2) 对于纳米流体的热力学模型,颗粒与基液间的共轭热传递问题需要满足共轭边界温度连续和热流密度连续条件。模型中使用修正的迁移模型来解决不同热物性介质间的共轭热传递问题。

(3) 纳米流体的热导率模拟结果与 EMT 展示出了很好的一致性,对于影响热导率的主要因素,模拟结果与实验结果展示出了较好的一致性。模拟结果表明,颗粒的体积分数增大、粒径减小以及热流方向纵横比增大,会使纳米流体热导率的增强得到提升。

参考文献

- [1] Hong T K, Yang H S, Choi C J. Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids[J]. Journal of Applied Physics, 2005,97(6):280-441.
- [2] Murshed S, Leong K C, Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂—water based nanofluids[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2005,44(4):367-373.
- [3] 贾东, 蔡淑红, 李献强, et al. 纳米流体导热介质研究进展[J]. 材料导报, 2021,35(S02):10.
- [4] Jiang W, Ding G, Hao P, et al. Modeling of nanoparticles' aggregation and sedimentation in nanofluid[J]. Current Applied Physics, 2010,10(3):934-941.
- [5] Merrill W M, Diaz R E, Lore M M, et al. Effective medium theories for artificial materials composed of multiple sizes of spherical inclusions in a host continuum[J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 1999,47(1):142-148.
- [6] Bruggeman D A G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen[J]. Annalen der Physik, 1935,416(7):636-664.
- [7] Angayarkanni S A, Philip J. Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015,225:146-176.
- [8] Qian Y H, Humières D D, Lallemand P. Lattice BGK Models for Navier-Stokes Equation[J]. Europhysics Letters, 1992,17(6):479.
- [9] Korba D, Wang N, Li L. Accuracy of interface schemes for conjugate heat and mass transfer in the lattice Boltzmann method[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020,156:119694.
- [10] Karani H, Huber C. Lattice Boltzmann formulation for conjugate heat transfer in heterogeneous media[J]. Physical Review E, 2015,91(2):023304.
- [11] Chen S, Yan Y Y, Gong W. A simple lattice Boltzmann model for conjugate heat transfer research[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017,107:862-870.
- [12] Yoshida H, Kobayashi T, Hayashi H, et al. Boundary condition at a two-phase interface in the lattice Boltzmann method for the convection-diffusion equation[J]. Physical Review E, 2014,90(1):013303.
- [13] Li L, Chen C, Mei R, et al. Conjugate heat and mass transfer in the lattice Boltzmann

equation method[J]. Physical Review E, 2014,89(4):043308.

- [14] Jiang W, Ding G, Peng H, et al. Modeling of nanoparticles' aggregation and sedimentation in nanofluid[J]. Current Applied Physics, 2010,10(3):934-941.
- [15] Glory J, Bonetti M, Helezen M, et al. Thermal and electrical conductivities of water-based nanofluids prepared with long multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Physics, 2008,103(9).
- [16] Assael M J, Metaxa I N, Arvanitidis J, et al. Thermal Conductivity Enhancement in Aqueous Suspensions of Carbon Multi-Walled and Double-Walled Nanotubes in the Presence of Two Different Dispersants[J]. International Journal of Thermophysics, 2005,26(3):647-664.
- [17] Lee S, Choi S U-S, Li S, et al. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles[J]. Journal of Heat Transfer, 1999,121(2):280-289.
- [18] Pang C, Jung J-Y, Lee J W, et al. Thermal conductivity measurement of methanol-based nanofluids with Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012,55(21):5597-5602.
- [19] Teng T-P, Hung Y-H, Teng T-C, et al. The effect of alumina/water nanofluid particle size on thermal conductivity[J]. Applied Thermal Engineering, 2010,30(14):2213-2218.
- [20] Murshed S M S, Leong K C, Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂—water based nanofluids[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2005,44(4):367-373.

10nm 尺度氮化镓局域热点的传热测量

黄德钊¹, 孙强胜¹, 黄小娜¹, 徐岫², 岳亚楠^{1,2,*}

¹水力机械过渡过程教育部重点实验室, 动力与机械学院, 武汉大学, 武汉, 430072

²机械与汽车工程学院, 上海工程技术大学, 上海, 201620

(Tel: 18164101110, Email: yyue@whu.edu.cn)

摘要: 以氮化镓 (GaN) 为代表的第三代宽禁带半导体材料在功率半导体、微纳电力电子器件等领域具有重要的应用, 而电子器件中广泛存在的纳米尺度热点 (小于 100nm) 极大地降低器件热安全阈值, 是热安全隐患的重要来源。因此研究纳米尺度热点、充分理解纳米尺度热源的声子导热行为具有重要意义。由于光学衍射效应, 基于激光的热测量方法较难应用于纳米尺度传热测量, 而电学方法中, 扫描热显微镜技术受制于纳米接触热阻的问题也有较大的热测量误差。因此, 纳米热点的可控生成及温度测量一直是工程热物理领域研究的热点和难点。本文针对该难题发展的针尖增强拉曼测热技术, 同时解决了纳米热点的生成及测温难题, 实现了 10nm 尺度热点的传热研究。研究发现由于声子输运的影响, 纳米尺度下热点的局部热导率远低于宏观热导率值。进一步结合光热耦合模拟和分子动力学研究, 分析了声子在纳米尺度热点处的弹道输运行为, 并测算出声子平均自由程, 研究发现氮化镓声子平均自由程随温度降低的现象。该研究发展的方法将针尖近场增强效应和拉曼测热技术相结合, 实现了 10nm 尺度非接触温度测量和激光定点加热, 论文关于声子弹道输运的理论成果还可以用于研究其他器件热安全问题。

关键词: 拉曼热测量; 纳米针尖; 弹道热输运

0 前言

氮化镓 (GaN) 是一种新型第三代宽禁带半导体材料^{1,2}, 其禁带宽度大、热导率高, 能承受超高电流和功率密度, 在光电子领域具有巨大潜力。然而, 电子、光电器件的失效率与器件工作温度呈指数关系^{3,4}, 高功率 GaN 电子器件的设计往往受制于其自加热效应。因此, 受限空间高热流热管理已成为解决微纳器件发展瓶颈的关键技术。傅里叶传热定律描述了热传输特征长度远大于材料声子平均自由程 (MFP) 的热扩散过程。但如果温度热点尺度足够小, 这将导致热点区域热量的准弹道热输运现象。非扩散热载流子将经历不充分的碰撞从热源传出, 傅里叶定律不再适用于纳米尺度的热传输规律描述。Goodson 等人⁵通过在硅膜中制备微米级别的电阻器进行加热, 诱导硅膜内强烈的弹道热传输现象, 为弹道声子传输导致的额外温度升高提供了实验证据。在另一项实验中, Cahill 等人⁶在时域热反射法 (TDTR) 测量半导体合金热导率的实验中, 将准弹道热传输与热导率随调制频率的变化联系起来。可见当热点区域发生纳米尺度弹道热输运时,

材料的热导率将急剧降低, 制约局部热点能量向外扩散, 热点温度将进一步升高。

Goodson 等人通过在硅膜中制备微米级别的电阻器进行加热^{7,8}, 由于 100–200 K 下硅的 MFP 在 2~10 μm 之间, 微米热源的尺寸与 MFP 相当, 这将诱导硅内强烈的弹道热传输现象, 电阻器的温度与傅里叶定律预测值出现严重的偏离。实验观察到的额外温升为弹道热传输机理提供了实验证据。当 MFP 比热源尺寸大 30 倍时, 温升将超过傅里叶定律的预测值得 60%。为研究声子弹道热输运对材料热导率影响, Cahill 等人通过时域热反射法 (TDTR) 测量不同的光照频率下半导体合金 (GaP、GaAs) 的热导率, 将准弹道热输运现象与热导率随激光调制频率的变化联系起来。同时表明平均自由程长于热穿透深度的声子将以弹道热输运的方式穿过温度梯度, 对热导率的实验测量的没有贡献, 通过测量热导率随调制频率的变化即可获得不同自由程的声子对热导率贡献分布。此外, Maire 研究了⁹不同温度下硅纳米线 (NWs) 的热传输机制, 室温下, NWs 的热导率与其长度无关, 表明热量传输过程为纯扩散传热形式。然而, 温度降至 4 K 时, 由于内部声子散射过程不充分和镜面散射的存在, NWs 中热量传输状态从扩散传热到弹道输运的转变, 导致的热流受阻, 材料热导率也随之降低。

综上所述, 在针尖-样品传热系统中, 针尖诱导样品形成的纳米热点将以弹道热输运的形式将热量扩散出热源区域。由于声子能量扩散不充分, 热流传输受阻将会导致样品表面异常的温升, 这极大地降低了微纳电子器件、功能器件的热安全阈值, 对器件运行产生重要的安全隐患。基于针尖增强拉曼光谱的近场热测量技术是产生纳米温度热点和研究纳米尺度材料热输运特性的非接触式方法^{10,11}, 其有效的消除接触热阻不确定性带来的影响。同时结合针尖的近场增强效应和拉曼热测量技术^{12–14}, 设计并发展了针尖增强拉曼热测量技术, 实现 10 nm 级温度热点的产生和温度探测。为进一步理解 GaN 中的弹道热输运机理和研究其热导率与特征长度依赖性, 本文将首先探究热点产生的机理以及传热和温升的规律, 随后基于 GaN 中的弹道热输运规律, 开发测量材料声子平均自由程的拉曼光谱方法, 并通过声子玻尔兹曼输运方程数值求解验证其准确性。旨在为实际 GaN 电子器件的设计和使用中, 减少温度热点的产生, 进行合理的热管理提供热物理学方面的参考和依据。研究样品内纳米热点传热特性将对减少温度热点的产生有着重要意义, 也为进行合理的热管理提供热物理学方面的参考和依据。

1 实验系统

1.1 拉曼热测量实验搭建

针尖增强拉曼热测量实验系统如图 1 所示。该实验系统由拉曼光谱测量部分和镀 Au 针尖-样品系统组成, 主要包括拉曼光谱仪、共焦显微探头、532 nm 激光器、镀 Au 针尖、GaN 样品及高精度位移台和控制计算机等装置组成。图中激光采用侧面照明的方式聚焦于针尖和基底样品相接触的位置, 绿色光路代表波长为 532 nm 的连续波入射激光, 实现样品的稳态加热以及稳定的拉曼信号激发, 黄色光路代表 GaN 样品表面的拉曼散射光。532 nm 激光由固态连续激光器 (CW 激光器) 产生, 通过扩束器宽化和一系列反射

镜、滤波片的反射和滤光后，最终由共焦显微镜探头聚焦照射在镀 Au 针尖和 GaN 基底的接触点。共焦显微探头兼具聚焦入射激光和收集样品拉曼散射光的作用，由其收集的拉曼散射光经滤波片过滤去除反射光和环境噪音，通过狭缝、光栅将拉曼散射光进行波长展开最终由光谱仪进行光谱分析。拉曼光谱仪在收到不同波长的拉曼散射光后进行光电转换，根据光强大小转换为与之对应的电信号，最后由配套的光谱处理软件进行拉曼光谱数据的展现和处理。这里共焦显微探头通过光纤接口分别与入射激光和光谱仪相连，以便更换激光源和光谱仪。本研究采用的共焦显微探头型号是 BAC102 长焦镜头，由必达泰克（B&W TEK）公司生产，焦距~10 mm，聚焦光斑~50 μm 。拉曼光谱仪分辨率约为 2.15 cm^{-1} ，测量范围为 0.45 ~3000 cm^{-1} 。为实现激光聚焦位置的精准调整，针尖增强拉曼热测量实验系统搭配了用于固定共焦显微探头的 x-y-z 位移台，位移精度为 1 μm 。同时镀 Au 的 AFM 针尖和 GaN 基底由原子力显微镜的运动控制系统调控，实现纳米级别精度的运动调节。

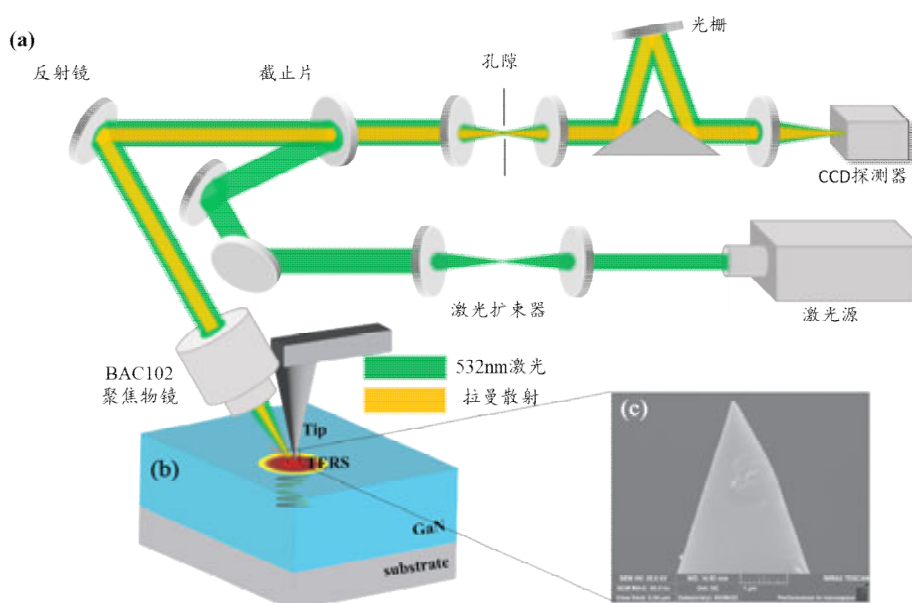


图 1 针尖增强拉曼热测量系统示意图 (a) 拉曼光谱光学系统；(b) GaN 基底样品；(c) 镀 Au 针尖的 SEM 图

532 nm 入射激光一方面与镀 Au 针尖发生强烈的等离激元共振，诱导 GaN 基底在近场区域下对入射光的强吸收，光热转化形成纳米热点。另一方面其作为探测激光激发 GaN 的拉曼散射，并由近场光学增强效应实现放大处理。通过自行搭建的针尖增强拉曼热测量系统，采用镀有 20 nm Au 膜的 AFM 针尖，在功率为 4.5 mW 的 532 nm 激光下进行热测量实验。裸 Si 针尖和镀 Au 针尖下方的 GaN 样品拉曼光谱，相比于裸 Si 针尖，镀 Au 针尖下方 GaN 样品的拉曼特征峰强度提升 63.8%，验证了 Au 层与激光等离激元共振对拉曼信号的增强效应，镀 Au 针尖也提供更好的空间热分辨率。通过拟合拉曼特征峰即可获取裸 Si 针尖和镀 Au 针尖下方 GaN 峰位分别位于 564.0065 cm^{-1} 和 563.84239 cm^{-1} ，根据温度校准实验中得到的温度-拉曼位移关系，便可得到 4.5 mW 激光照射下局

部温升分别为 6.33 K 和 14.68 K。相同的激光功率下，镀 Au 针尖诱导 GaN 样品对入射光能量进行更有效地吸收，从而产生更高的局部温度，温升约是裸 Si 针尖下方 GaN 样品的 2 倍。

1.2 样品特征及实验细节

本研究中，用于针尖增强拉曼热测量的针尖是镀 Au 膜 AFM 针尖，其由内部的硅芯和外层的 Au 纳米镀层组成。硅内芯是 ScanSens 公司 CSG01 型号的商用原子力显微镜（AFM）探针，其材料为单晶硅，由基座、悬臂梁和针尖构成。单根微型悬臂梁从硅基座延伸出，并在其末端位置生长出 AFM 探针的针尖。裸 Si 针尖详细尺寸参数为：针尖尖端等效半径为 10 nm，半锥角约为 10° ，针尖高度约为 15 μm ；悬臂梁尺寸为：长度约 450 μm ，宽度约 50 μm ，厚度约 2 μm 。根据上一章针尖近场增强数值计算可知，裸硅 AFM 针尖为更好的适用于针尖增强拉曼热测量实验，需在其表面镀上能与 532 nm 激光发生强烈等离激元效应的 Au 层。Au 镀层厚度为 20 nm，由常州鸿明仪器科技有限公司 HM-ETD-2000C 离子磁控溅射镀膜设备在裸 AFM 针尖上进行镀膜。

1.3 实验细节

为精准调整激光的聚焦位置和计算激光功率密度分布，测量激光的束腰半径即焦点处的激光斑点尺寸显得极其重要，常用方法有刀片法和 CCD 法。尽管 CCD 法具有更高的测量精度，但该方法仅适用于小功率激光，对于大功率光束测量，CCD 相机会出现饱和现象，如果使用衰减器，则会导致光束失真。与 CCD 法相比，刀片法具有方便实用、操作简单和适用于大功率光束测量等优点。本研究采用刀片法进行光斑直径测量，BAC102 长焦镜头聚焦激光并垂直照射在激光功率计上，一片刃口锋利的刀片由精度为 1 μm 的 x-y-z 位移台固定在聚焦镜头与激光功率计之间，位移台可控制刀片升降（即 z 方向运动）和垂直于激光束方向做切割光束运动。当刀片未遮挡激光光束时，激光功率计测量全光束功率。当刀片刃口切割光束至距光束中心 L 时，刀片遮挡部分激光，测量此时激光功率占全光束功率的百分比为 $P(L)\%$ ($P(L)\% < 50\%$)，当刃口移动到 -L 位置时（与 L 位置对称），未被刀片遮挡的激光功率所占为 $1-P(L)\%$ 。刀片移动过程中激光功率计测量值归一化随着刀片逐渐切割光束，功率占比由 100% 逐渐减小到 0%。激光光斑大小可以通过测量激光功率的 90% 和 10% 对应的位置来计算，或者通过激光功率测量值对刀片移动距离（x 方向）求导得到一条高斯曲线，然后最大强度的 $1/e^2$ 对应位置之间的距离就是光斑直径。

激光束的最小光斑（半径约 33.9 μm ）大于纳米针尖的高度 15 μm ，因此需要调整激光位置以确保其精准聚焦照射于针尖尖端与 GaN 相接触的区域，从而减少 GaN 基底非针尖接触区域的额外照射和避免照射在 AFM 悬臂梁和针尖基座上对实验的影响。本实验中，首先原子力显微镜的运动控制系统调控镀 Au 的 AFM 针尖趋近 GaN 样品直至与其接触，然后调整激光使其精准聚焦于两者相接触的区域。这里激光聚焦位置可由激光

下 AFM 针尖的光学投影和瑞利散射信号强度协同调节和确定。由于 532 nm 激光在 Au 中的光学穿透深度为 13.7 nm，入射激光无法穿透 AFM 针尖表面 20 nm 厚的 Au 层，同时也不能激发 Si 芯的拉曼信号，所以在聚焦位置调整中无法通过针尖的拉曼信号来辅助确定，只能通过瑞利散射信号进行判定。拉曼光谱分析中,520 cm⁻¹ 附近没有硅拉曼峰，也表明来自硅针尖的拉曼信号可忽略不计。

激光聚焦于针尖与 GaN 接触区域的详细过程为:精度为 1 μm 的位移台控制 BAC102 显微探头运动，先粗略的找到激光下针尖的光学位置。由于瑞利散射强度与样品受辐照区域的面积直接相关，在找到光学位置后利用瑞利散射强度来确定激光的聚焦位置和聚焦程度。首先激光照射在悬臂梁上，当瑞利散射信号最强时悬臂梁聚焦最佳。然后，控制光斑沿悬臂方向（图中 x 轴方向）移动并到达针尖底座，接着沿着 y 轴调整，使得光斑由针尖底座向尖端移动，并由瑞利散射信号强弱判断是否聚焦到尖端，最终当瑞利散射信号最弱和刚好可以检测到 GaN 的拉曼信号时，激光精准聚焦于针尖尖端与 GaN 接触的区域。在上述激光聚焦位置调整过程中，为避免对纳米针的加热效应，激光功率应保证存在明显瑞利散射信号和拉曼信号的情况下尽可能低，这里激光功率为 1 mW，并保证其在这个调整过程中稳定输出。

2 纳米热点温度测量和 GaN 材料弹道热输运研究

2.1 纳米热点加热及其温度测量

将波长为 532 nm 的连续激光（CW）聚焦于针尖尖端与 GaN 接触的区域，针尖与 GaN 之间的近场区域内发生强烈的等离子体共振，电磁场强度数量级增强。这不仅诱导 GaN 基底对入射光能量的强吸收同时也增强纳米尺度物质激发的拉曼信号。由于强烈的电磁场增强，GaN 表面光吸收和光热转化增强并产生 10 nm 级别的纳米热点，解决了如何产生热点的问题。同时近场增强效应放大纳米尺度区域的拉曼信号，突破传统光学的衍射极限，实现 10nm 级空间分辨率的温度探测。实验中每次测量的积分时间为 20 s，以获取更多的 GaN 样品拉曼信号，同时各激光功率下的拉曼光谱数据都进行 5 次测量后取平均以减小实验误差。

图 2 为不同激光功率（4.5、5.0、6.4、8.3、10.5、12.1、13.8 mW）照射下，置于裸 Si 针尖和镀 Au 针尖下方的 GaN 样品拉曼光谱。随着激光功率的增加，拉曼散射概率增大导致来自样品表面的信号增强，同时由于激光照射引起 GaN 基底的局部加热效应，相应的振动模式被软化，导致拉曼特征峰的峰值发生偏移。这里应当注意的是高达 13.8 mW 的激光功率没有对样品造成破坏，并且 GaN 拉曼位移依旧保持对温度的线性依赖性。通过对比图 2（a）和（b）可以发现相同功率的激光以相同的入射角度照射下，镀 Au 针尖下方 GaN 样品的拉曼特征峰强度是裸 Si 针尖的 1.638 倍，验证了 Au 层与激光等离子共振对拉曼信号的增强效应，同时镀 Au 针尖也提供更好的空间热分辨率。

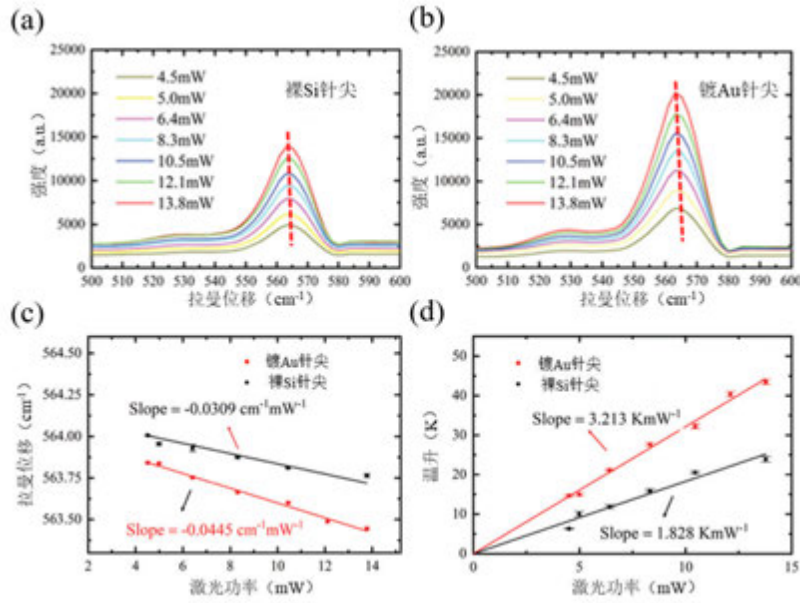


图2 不同激光功率时，裸 Si 针尖下方 (a) 和镀 Au 针尖下方 (b) GaN 样品拉曼光谱 (c) GaN 样品拉曼位移随激光功率的变化关系；(d) 不同激光功率下 GaN 的温升

GaN 样品拉曼位移与激光功率的线性关系可以描述为 $\omega = \chi_p(P_2 - P_1) = \chi_p \Delta P$,

其中 χ_p 是拉曼位移-激光功率系数。裸 Si 针尖和镀 Au 针尖下 GaN 样品的线性拟合系数

χ_p 分别为 -0.0309 和 $-0.0445 \text{ cm}^{-1} \text{ mW}^{-1}$ 。更大的 χ_p 意味着相同的激光功率下，镀 Au 针尖诱导 GaN 样品对入射光能量进行更有效地吸收，从而导致更高的局部温度。为准确知道纳米热点的温度，需通过特征峰的拉曼位移根据温度校准实验中得到的温度-拉曼位移关系式转换得到。图 2 清楚地表明 GaN 表面热点的温度随激光功率的增强而增加，拟合温度-功率系数分别为 3.213 和 1.828 K mW^{-1} 。

13.8 mW 的激光功率下，镀 Au 针尖引起的温升（约 40 K ）远高于裸 Si 针尖引起的温升值（约 20 K ），约提升 2 倍，结果与上述讨论相符，反映 GaN 表面等离子体共振对能量吸收的增强。激光照射下，裸 Si 针尖下方 GaN 样品的温升主要来自入射光的加热效应，可以通过简单的半无限大介质表面局部热源的热传导模型近似估计。在半无限大介质表面半径为 a 的局部圆形恒定热通量下，

该圆形区域内温升可以计算为： $\theta = 2q_0 a / (\pi k)$ ，其中 k 是 GaN 材料的热导率， q_0 是

热通量： $q_0 = \alpha \cdot \eta \cdot Q / \pi a^2$ ， a 是光斑半径， Q 是入射激光能量， α 是 GaN 对激光的

吸收率， η 是增强因子，并且 θ 是热平衡加热区域的温升。激光光斑尺寸约为 $60 \mu\text{m}$ ，

恒定热通量可由入射激光的加热功率（13.8 mW）计算得出。GaN 在室温下的热导率为 $\sim 185 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。根据上述热传导模型预测的温度升高为 20K，接近拉曼实验中裸 Si 针尖下方 GaN 样品的温升（21 K）。因此，在裸 Si 针尖下方的有限区域中的热传递过程遵循标准的热扩散机制；然而镀 Au 针尖下方区域异常的温度升高是否源于弹道热输运仍然是一个悬而未决的问题。

2.2 弹道热输运机理研究

纳米尺度热点一般指 100 nm 及以下尺度大小的热点，在微纳电子器件、功能器件中广泛存在。局部热点对器件运行产生重要的安全隐患，极大地降低了热安全阈值。由于材料的热导率与声子自由程密切相关，而当热点尺度与声子自由程相当或更小时，其声子散射能量扩散不充分，产生弹道热输运效应，导致热导率的降低，进一步影响局部热点能量扩散。因此实现纳米尺度热点的测温，并理解其能量输运机制具有重要意义。为探究镀 Au 针尖下 GaN 样品纳米尺度热点产生的机理以及传热和温升的规律，对针尖-GaN 基底温模型进行电磁场计算并根据光热转换为相应的热源分布，进一步展开温度场计算。针尖与下面的 GaN 基底间距 $d = 0$ ，即相互接触。镀 Au 针尖被 $E_0 = 1 \text{ V/m}$ 的线性 p 偏振入射波从一侧照射，入射波长 $\lambda = 532 \text{ nm}$ ，入射角 $\theta = 10^\circ$ （入射光波矢与 x 轴之间的角度，实验中以 10° 的角度入射）。完全匹配层（PML）包围整个计算域防止边界处的反射，进一步还原真实的实验环境。基于 COMSOL 的有限元法，对 $600 \times 600 \times 800 \text{ nm}^3$ 的矩形计算域数值求解麦克斯韦方程。

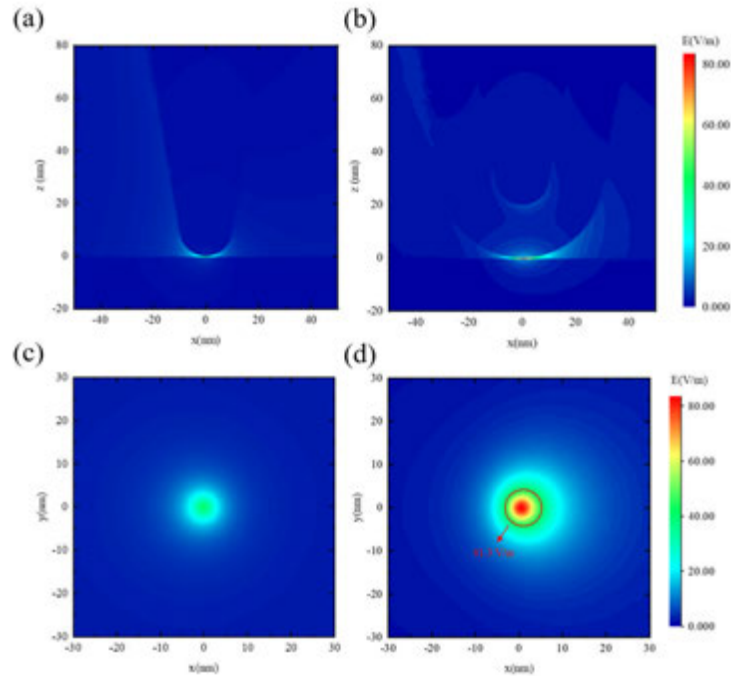


图 3 (a) 镀 Au 针尖-GaN 基底系统模型；针尖-样品系统纵截面电场分布 (a) 裸 Si 针尖；(b) 镀 Au 针尖；GaN 基底表面电场分布 (c) 裸 Si 针尖；(d) 镀 Au 针尖

图 3 (a) 和 (b) 分别为裸 Si 针尖-GaN 基底和镀 Au 针尖-GaN 基底系统近场区域 (y = 0) 内电场分布的纵截面图。当极化激光照射针尖时, 极化电场驱使 Au 表面的自由电子运动并将其限制在针尖尖端, 形成等离子体。在避雷针效应和等离激元共振作用下, 接触点区域周围的电场强度大大增强。在接触点附近的 10 nm 区域, 无论是针尖还是样品都观察到强场的增强, 并由接触点向针尖和 GaN 样品内部急剧降低。相比于 Si 针尖-GaN 基底系统, 镀 Au 针尖诱导的电场增强效应更加明显。同时在 GaN 基底内部产生更强的光学穿透和光吸收, 是纳米热点产生的关键。为定量分析增强效应, 采用第四章引入的局部增强因子 $M_{loc} = I_{loc}/I_0 = (E_{loc}/E_0)^2$ 来阐述系统中的局部增强。其中, I_{loc} 、 I_0 表示近场下局部光学强度和入射光强度, E_{loc} 、 $E_0 = 1 \text{ V/m}$ 分别表示近场下局部电场强度和入射电场强度, E_{loc} 由麦克斯韦方程组直接计算得出。电磁场强度最大的位置 (即“热点”) 位于针尖和 GaN 基底的接触点, 该位置局部电场强度 $E_{max} = 83.25 \text{ V/m}$, 最大的局部增强因子为: $M_{loc} = I_{loc}/I_0 = (E_{loc}/E_0)^2 = 6929.80$, 这与先前报告的结果接近。

图 3 (c) 和 (d) 分别是近场下裸 Si 针尖和镀 Au 针尖下方 GaN 基底表面 (z = 0) 的电场分布。GaN 表面的电场分布呈现以“热点”为中心的圆形分布, 由于光照的不对称性, “热点”位置发生偏离。同时在 GaN 基底中距“热点”约 5 nm 处衰减到最大增强因子的一半, 即 $E_{loc} < E_{max}/2$ 。在距“热点”10 nm 范围内快速下降, 最终趋近入射电场 1 V/m 。由此可见镀 Au 针尖与 532 nm 激光发生等离激元共振, 强烈的近场增强效应将入射光能量集中在接触点附近 10 nm 区域, 为纳米尺度加热并形成温度热点提供条件。

本研究实验设置和扫描热显微镜 (SThM) 不同的地方在于: SThM 是在针尖上镀上热电偶层, 以电加热的形式加热针尖并向下方基底传热, 传热的物理过程复杂并且热阻较大, 引入了极大的不确定性。本研究中, 聚焦激光束与针尖 Au 层发生强烈的相互作用, 在镀 Au 纳米针尖下方的基底内产生高度局域化的热区, 实现基底的热加工或者热测量。该过程中基底局域化的热区的热量主要扩散至其内部, 针尖与样品之间可以认为没有热量交换, 物理过程相对于 SThM 比较简单。

上述分析发现针尖与样品之间热量交换很小可以忽略, GaN 热点的热量主要扩散到样品的内部。因此, 为理解实验中镀 Au 针尖下方 GaN 局部区域的异常温升, 仅需考虑 10nm 级别温度热点在其内部的热扩散过程。在下面分析中, GaN 基底被单独取出进行分析, 通过电磁场与样品的相互作用转化为热源场, 进一步数值计算出温度场解释 GaN 内异常温升。

当入射激光功率为 13.8 mW 时, 聚焦光斑尺寸约 $60\mu\text{m}$, 进一步可计算得到入射光强度 $I_0 = 4.9 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ 。光强与电场强度的关系符合: $I = 0.5n\epsilon_0 E^2$, 其中 I 为入射光强, n 为折射率, 空气折射率为 1, ϵ 为介电常数, c_0 和 E 分别是光速和电场强度。根据入射光强度 I_0 便可计算出归一化电场强度 $E_0 = 6.1 \times 10^4 \text{ V/m}$ 。基于 Poynting 定理,

当光穿过吸收介质时, 介质内局部产热率可通过下式计算: $q_{loc} = 0.5\epsilon_0\omega\text{Im}[\epsilon(\omega)]E_{loc}^2$

其中, ϵ_0 是真空介电常数, ω 是入射平面波的角频率, $\text{Im}[\epsilon(\omega)]$ 是入射频率下 GaN 介电函数的虚部 (称为消光系数), 而 E_{loc} 是局部电场强度。由于局部增强因子 $M_{loc} = I_{loc}/I_0 = (E_{loc}/E_0)^2$, 局部电场强度便可以根据 $E_{loc}^2 = M_{loc} \times E_0^2$ 计算。

在 532 nm 激光照射下，裸 Si 针尖和镀 Au 针尖下方 GaN 基底内接触点区域热源密度分布。两者的热源密度分布呈现半椭球分布与图 3 中的电场强度分布一致，同时由于入射光的不对称照明，针尖诱导的光学增强分布不均匀，进一步导致 x 方向上热源密度的不对称分布。Au 针尖下方 GaN 样品的热源密度在接触点处达到其最大值 $\sim 6 \times 10^{15} \text{ W/m}^3$ ，在 x-y 平面内（图中 x 轴方向）热渗透深度约 6 nm，而在 z 轴方向，热穿透深度约为 4 nm，随后热源密度在其内部快速下降。与之相比，裸 Si 针尖下方 GaN 基底的热源密度较小，热渗透较浅，和实验结果一致。根据热源密度分布分析发现，大量的热能集中于在针尖-样品接触点的 10 nm 区域内，这些能量将扩散到 GaN 样品内部。

根据上述光热转化得到 GaN 样品内部的热源密度分布，结合半无限大介质转热模型便能数值计算出 GaN 的温度分布。这里认为 GaN 的传热过程满足传统的傅里叶传热定律，数值计算可得：当入射激光功率为 13.8 mW 时，光照范围内的平均温度为 310 K（即计算理论值 $T_{\text{theory}} = 310 \text{ K}$ ），远低于实验测量得到的温度 340K（ $T_{\text{experiment}} = 310 \text{ K}$ ）。由于 $T_{\text{theory}} \neq T_{\text{experiment}}$ ，需要考虑纳米尺度下，热点的传热规律是否还满足传统的傅里叶传热定律。

大量的热能集中在 GaN 样品与镀 Au 针尖相接触的局部区域，形成 10 nm 级别的热源。相比于室温下 GaN 的声子平均自由程 100~1000 nm，热源的特征长度短得多，将导致热源附近声子无法在该小空间内达到热平衡。因此，纳米热点传热不再遵循经典的傅里叶传热定律，预计 GaN 样品内部传热行为将符合弹道热输运。进一步采用局部热导率 k_{eff} 变化的傅里叶传热定律近似弹道热输运过程，通过设置 GaN 材料的热导率 k_{eff} 分布，数值计算便可求出 GaN 的温度分布。由于有效局部热导率 k_{eff} 的分布与材料本身的声子平均自由程（MFP）相关，不同的 MFP， k_{eff} 分布也会相应变化，最终得到的温度分布也不尽相同。当入射激光功率为 13.8 mW 时，在不同 MFP 下光照范围内 GaN 样品的平均温度。图中当 GaN 的 MFP = 500nm 时，平均温度为 339.9 K；当 MFP = 1000 nm 时，平均温度为 342.8 K。上述实验和理论计算结果表明，由于热载流子的弹道热输运现象，GaN 样品局部有效热导率远低于块体材料的热导率，所以实验中镀 Au 针尖相对于裸 Si 针尖其下方的 GaN 样品中才观察到异常的温升（40K）。当 MFP = 579.98 nm 时，Au 针尖下方的 GaN 样品温升为 340.37 K，与实验值一致。

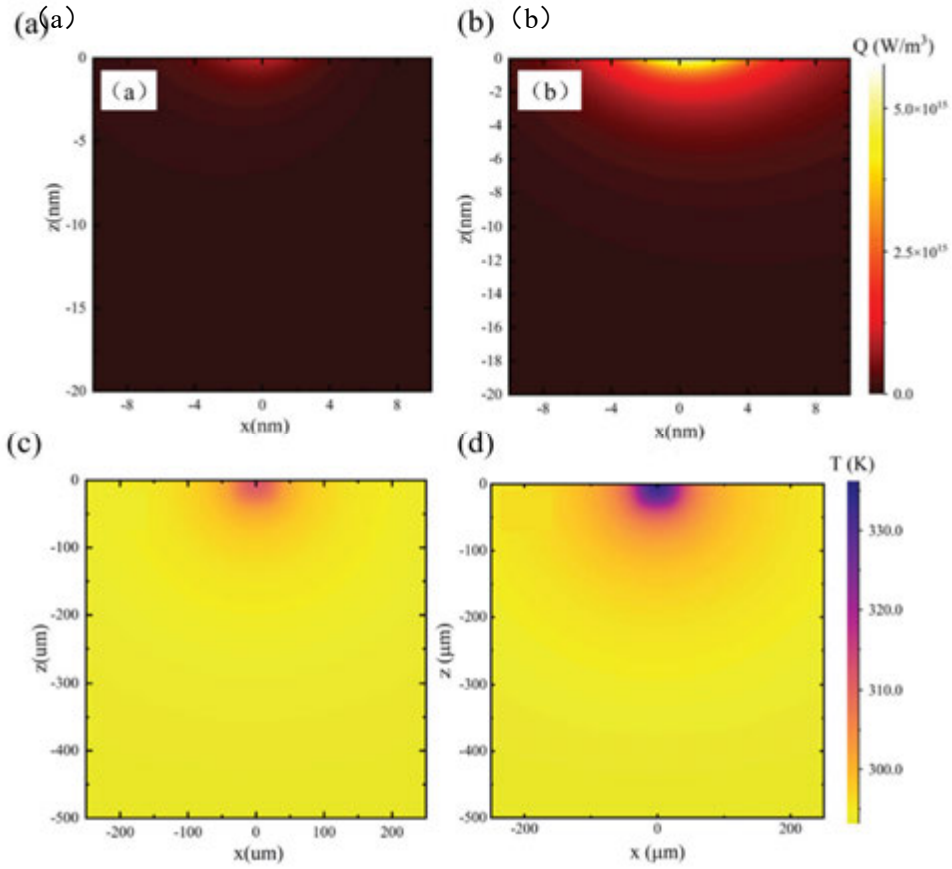


图 4 GaN 基底纵截面 ($y=0$) 热源场分布 (a) 裸 Si 针尖; (b) 镀 Au 针尖;
GaN 纵截面 ($y=0$) 温度分布 (c) 裸 Si 针尖; (d) 镀 Au 针尖

3 单晶 GaN 材料的声子平均自由程研究

纳米尺度的热源以弹道热运输的形式向周围传输热量并形成相应的温度分布, 该过程中材料的声子平均自由程起到决定性作用。基于上述研究中材料的局部热导率 k_{eff} 的分布与本身的声子平均自由程的相关性, 以及 GaN 局部热导率和其温度分布的对应关系, 本文进行 GaN 材料的声子平均自由程实验测量。在纳米尺度小体积内由于没有足够的散射来建立热平衡条件, 本研究采用局部热导率 k_{eff} 分布的传统傅里叶传热定律近似弹道热运输过程, 通过设置不同的 GaN 的声子平均自由程, 便可得到与之对应的局部热导率分布, 进一步数值计算出光照范围内 GaN 样品的平均温度。图 5 (a) 为在不同的激光功率下, GaN 样品局部的平均温度随其声子平均自由程变化的曲线, 与实验温度数据对比插值便可以确定不同功率导致的不同的温度下的声子平均自由程。

不同激光功率 (4.5、5.0、6.4、8.3、10.5、12.1、13.8 mW) 下, 针尖拉曼实验测量 GaN 热点的温度为 311.62 K、311.89 K、318.12 K、324.59 K、329.12 K、337.31 K 和 340.37 K。通过插值得到相应温度下 GaN 的声子平均自由程为: 797.37 nm, 810.18 nm, 648.55

nm, 814.79 nm, 760.43 nm, 344.81 nm 和 579.98 nm, 如图 5 (b) 所示。实验测量结果表明 GaN 的声子平均自由程在 400~800 nm, 与其他的研究结果 200~1000 nm 相符^{15,16}。同时从图中可以发现随着 GaN 的温度的升高, 声子平均自由程呈略微下降的趋势, 这暗示着 GaN 的热导率也相应降低。通过以上实验测量与数值计算相结合, 揭示了纳米尺度材料的弹道热输运行为, 并通过拉曼方法实现材料声子平均自由程的测量。第一性原理方法是基于量子力学基本原理, 在经过近似处理后, 对薛定谔 (Schrodinger) 方程进行直接求解的计算方法。该方法不使用任何拟合的实验参数, 仅利用核外电子与原子核的相互作用及其运动规律。相比于半经验的方法, 该方法计算量大、计算时间更长, 但是计算结果更加精确。随着密度泛函理论 (DFT) 的提出, 不再需要严格的求解体系中每一个原子的运动, 通过观察电子的平均密度就能实现多电子体系问题的求解, 这样通过简单的电子密度来表示多电子波函数和薛定谔方程, 极大的简化计算。计算出多粒子体系的基态电子密度后便可以获取该体系的所有物性参数。

材料的导热能力由电子导热和声子导热两部分贡献, 而在半导体和绝缘体中, 声子导热对材料导热性能起主导作用, 即晶格振动为主要的贡献。声子传输特性与声子行为 (频率、速度、散射率等) 息息相关, 而这些声子的固有属性在很大程度上由原子间的力常数决定, 玻尔兹曼输运方程 (Boltzmann Transport Equation, BTE) 便是基于固体物质原子间的力常数来研究声子行为的重要方法。ShengBTE 是一款求解声子玻尔兹曼输运方程来计算声子热导率 (晶格热导率) 的软件, 其以二阶和三阶原子间力常数作为输入, 输出材料的晶格热导率以及声子频谱等相关信息。其中, 原子间力常数可以通过第一性原理计算软件 (VASP) 计算得到, 二阶力常数计算依靠 Phonopy 软件包, 三阶力常数可由自带的 thirdorder.py 脚本计算得到。

为验证上述实验测量得到的声子平均自由程的准确性, 本文通过第一原理计算出二阶和三阶原子间力常数, 通过声子玻尔兹曼输运方程数值求解 GaN 材料的声子平均自由程分布以及晶格热导率。本研究采用 Materials Studio 软件构建 GaN 的晶体结构, 包含 2 个 Ga 原子和 2 个 N 原子, 理想结构为六方纤锌矿结构。在此基础上, 对 GaN 晶胞扩胞形成超晶胞结构。超晶胞越大, 对计算机的硬件要求也就越高, 综合考虑晶胞体积大小和计算机性能, 建立 $4 \times 4 \times 4$ 超晶胞结构以减小边界效应的不利影响并提高精度。在 VASP 软件中使用 $4 \times 4 \times 4$ q-网格, 通过有限位移法分别算得二阶、三阶力常数。进一步利用第一性原理计算得到的上述力常数对声子 BTE 进行数值求解, 其中求解过程在 ShengBTE 软件中进行, 网格密度为 $12 \times 12 \times 12$ 。不断迭代最终得到收敛的声子分布和热导率。图 5 为第一性原理计算得到 GaN 不同频率下声子的 MFP 谱, 进一步求得累积热导率随声子 MFP 的变化规律如图 5 (b) 所示。对于 GaN 体材料, 300 K 下其热导率加权后的 MFP 为 768.6 nm, 该值与上述针尖增强拉曼热测量技术测量值接近, 验证了拉曼实验测量声子平均自由程的准确性。此外, 图 5 (b) 还展示了主要影响热导率的声子 MFP 分布。室温下, 热导率主要由平均自由程大于 500 nm 的声子贡献的, 只有少部分热导率来自平均自由程短于 50 nm 的声子。针尖增强拉曼热测量技术产生的加热区域尺寸约为 20 nm, 因此, 预计该区域的热导率会显著降低, 进一步导致加热区域的温度会大幅升高。

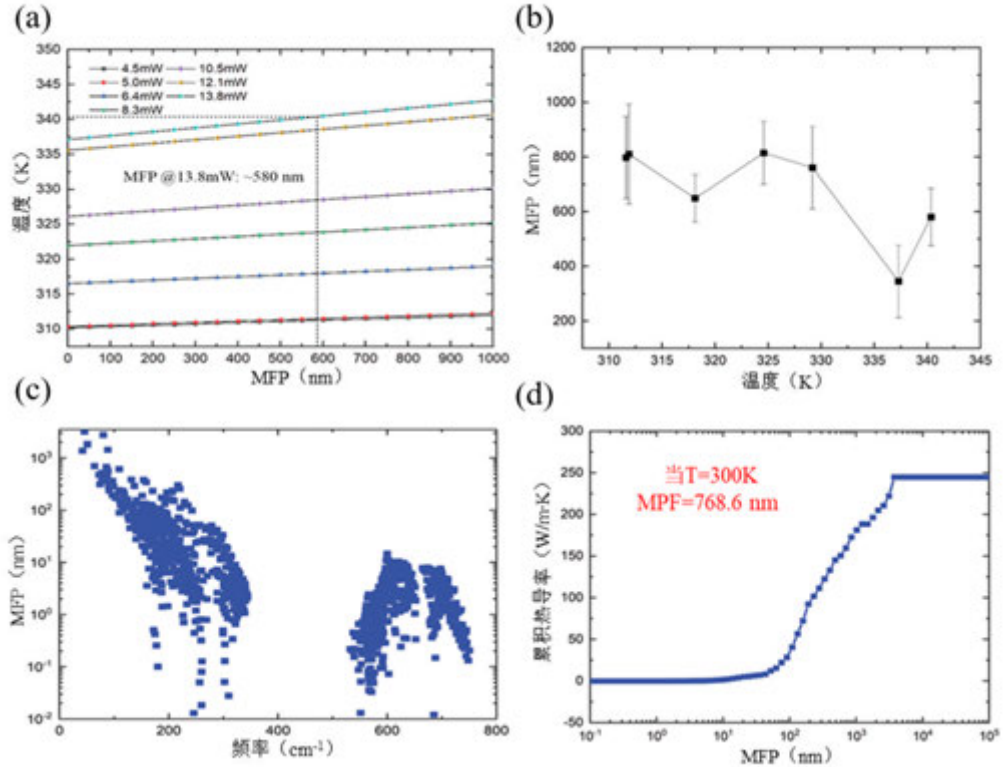


图 5 (a) 不同激光功率下, GaN 样品局部平均温度随 MFP 的变化曲线; (b) 不同温度下 GaN 的声子平均自由程 (c) 300K 下 GaN 不同振动频率声子的 MFP 分布; (d) GaN 累积导热率随声子 MFP 的变化关系

4 结 论

本文围绕针尖增强拉曼热测量实验及纳米温度热点引起的弹道热运输机理展开研究。基于针尖增强拉曼热测量技术,对比研究镀 Au 针尖和裸 Si 针尖下方 GaN 样品的拉曼信号,发现其强度增强 1.638 倍,验证 Au 层与激光等离子共振有效的增强拉曼信号,同时镀 Au 针尖也表现出更高的空间热分辨率。13.8 mW 的激光照射下,镀 Au 针尖和裸 Si 针尖下方 GaN 样品的拉曼位移分别是 563.76 cm⁻¹ 和 563.43 cm⁻¹,根据上一章热校准实验得到的温度-拉曼位移关系式,发现镀 Au 针尖引起 GaN 样品的温升(约 40 K)远高于裸 Si 针尖引起的温度升高值(约 20 K),提升约 2 倍。该结果与上一章近场增强模拟相符,反映镀 Au 针尖下 GaN 表面等离子体共振对能量吸收的增强。采用数值计算方法进一步探究纳米尺度温度热点产生的机理以及传热和温升的规律。通过针尖-样品系统电磁场模拟,发现镀 Au 针尖下电磁场强度最大的位置是针尖顶部和 GaN 基底的接触点, $E_{\max} = 83.25$ V/m。GaN 表面电场分布呈现以“热点”为中心的圆形分布,但由于光照的不对称性,“热点”位置发生偏离。距“热点”约 5 nm 处衰减到最大增强因子的一半, 10 nm 范围内快速下降,最终趋近入射电场 1 V/m。强烈的近场增强效应将入射光能量集中在

接触点附近 10 nm 区域, 为形成纳米尺度加热及温度热点提供条件。发现 GaN 样品局域化热区的热量主要扩散到其内部, 针尖与样品之间可以认为没有热量交换。同时考虑到纳米温度热点传热不再遵循经典的傅里叶传热定律, 采用局部热导率变化的傅里叶传热定律近似弹道热输运过程进行温度场模拟。实验结果和模拟计算表明, 由于温度热点附近能量扩散不充分, 热载流子为弹道热输运, 纳米尺度下 GaN 样品局部有效热导率远低于块体材料的热导率, 导致镀 Au 针尖相对于裸 Si 针尖其下方的 GaN 样品中出现异常的温升。基于本文研究中材料的局部热导率与自身的声子平均自由程的相关性, 以及局部热导率和其温度分布的对应关系, 通过拉曼方法实现材料声子平均自由程的测量。实验测量结果表明 GaN 的声子平均自由程在 400~800 nm, 同时随着温度升高, 声子平均自由程由略微下降的趋势。通过第一原理计算出原子间力常数, 并由声子玻尔兹曼输运方程数值求解 GaN 的声子平均自由程分布以及晶格热导率, 300 K 时 GaN 的 MFP 为 768.6 nm, 与实验测量值接近, 验证拉曼方法测量材料声子平均自由程的准确性。

参考文献 (五号字)

- (1) Al-Zuhairi, O.; Shuhaimi, A.; Nayan, N.; Azman, A.; Kamarudzaman, A.; Alobaidi, O.; Ghanim, M.; Abdullah, E. T.; Zhu, Y. Non-Polar Gallium Nitride for Photodetection Applications: A Systematic Review. *Coatings* **2022**, *12* (2). <https://doi.org/10.3390/coatings12020275>.
- (2) Jabbar, H. D.; Fakhri, M. A.; Jalal AbdulRazzaq, M. Gallium Nitride –Based Photodiode: A Review. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *42*, 2829–2834. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.729>.
- (3) Maity, S.; Ramanan, C.; Ariese, F.; MacKenzie, R. C. I.; von Hauff, E. In Situ Visualization and Quantification of Electrical Self-Heating in Conjugated Polymer Diodes Using Raman Spectroscopy. *Advanced Electronic Materials* **2022**, *n/a* (n/a), 2101208. <https://doi.org/10.1002/aelm.202101208>.
- (4) Arivazhagan, L.; Nirmal, D.; Reddy, P. P. K.; Ajayan, J.; Godfrey, D.; Prajoon, P.; Ray, A. A Numerical Investigation of Heat Suppression in HEMT for Power Electronics Application. *Silicon* **2021**, *13* (9), 3039–3046. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00647-3>.
- (5) Sverdrup, P. G.; Sinha, S.; Asheghi, M.; Uma, S.; Goodson, K. E. Measurement of Ballistic Phonon Conduction near Hotspots in Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (21), 3331–3333. <https://doi.org/10.1063/1.1371536>.
- (6) Koh, Y. K.; Cahill, D. G. Frequency Dependence of the Thermal Conductivity of Semiconductor Alloys. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (7), 075207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075207>.
- (7) Chou, T.-H.; Lindsay, L.; Maznev, A. A.; Gandhi, J. S.; Stokes, D. W.; Forrest, R. L.; Bensaoula, A.; Nelson, K. A.; Sun, C.-K. Long Mean Free Paths of Room-Temperature THz Acoustic Phonons in a High Thermal Conductivity Material. *Phys. Rev. B* **2019**, *100* (9), 094302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.094302>.
- (8) Hu, Y.; Zeng, L.; Minnich, A. J.; Dresselhaus, M. S.; Chen, G. Spectral Mapping of Thermal Conductivity through Nanoscale Ballistic Transport. *Nature Nanotechnology* **2015**, *10* (8), 701–706. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.109>.

- (9) Minnich, A. J.; Johnson, J. A.; Schmidt, A. J.; Esfarjani, K.; Dresselhaus, M. S.; Nelson, K. A.; Chen, G. Thermal Conductivity Spectroscopy Technique to Measure Phonon Mean Free Paths. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (9), 095901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.095901>.
- (10) Ghosh, S.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Pokatilov, E. P.; Nika, D. L.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (15), 151911. <https://doi.org/10.1063/1.2907977>.
- (11) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8* (3), 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
- (12) Braun, O.; Furrer, R.; Butti, P.; Thodkar, K.; Shorubalko, I.; Zardo, I.; Calame, M.; Perrin, M. L. Spatially Mapping Thermal Transport in Graphene by an Opto-Thermal Method. *npj 2D Materials and Applications* **2022**, *6* (1), 6. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00277-2>.
- (13) Behranginia, A.; Hemmat, Z.; Majee, A. K.; Foss, C. J.; Yasaei, P.; Aksamija, Z.; Salehi-Khojin, A. Power Dissipation of WSe₂ Field-Effect Transistors Probed by Low-Frequency Raman Thermometry. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (29), 24892–24898. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04724>.
- (14) Lundh, J. S.; Zhang, T.; Zhang, Y.; Xia, Z.; Wetherington, M.; Lei, Y.; Kahn, E.; Rajan, S.; Terrones, M.; Choi, S. 2D Materials for Universal Thermal Imaging of Micro- and Nanodevices: An Application to Gallium Oxide Electronics. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, *2* (9), 2945–2953. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00574>.
- (15) Zheng, F.; Wang, L.-W. Ultrafast Hot Carrier Injection in Au/GaN: The Role of Band Bending and the Interface Band Structure. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (20), 6174–6183. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b02402>.
- (16) Jiang, Y.; Cai, S.; Tao, Y.; Wei, Z.; Bi, K.; Chen, Y. Phonon Transport Properties of Bulk and Monolayer GaN from First-Principles Calculations. *Computational Materials Science* **2017**, *138*, 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.012>.

异质结构 MoS₂-MoSe₂ 热电材料热导率及声子输运机制研究

熊涵娉, 聂显铎*, 赵力*, 邓帅

(中低温热能高效利用教育部重点实验室, 天津大学, 天津 300350, 中国)

(Tel:18811349681, Email: xhnie@tju.edu.cn)

摘要: 层间范德华力调控与异质结构是降低材料热导率并提高热电性能的有效方法。通过分子动力学模拟和密度泛函理论研究了双层 MoSe₂, 双层 MoS₂ 和异质结构 MoS₂-MoSe₂ 的热传递。随着范德华作用强度的增加, 双层 MoSe₂ 和双层 MoS₂ 的热导率都呈现单调下降趋势, 而 MoS₂-MoSe₂ 异质结构呈现趋势为先上升后下降。热导率的计算结果为双层 MoSe₂ 最高, 其次是异质结构 MoS₂-MoSe₂, 双层 MoS₂ 最低。主导传热的特性: 体积比热、声子群速度和声子寿命与热导率趋势相同, MoS₂ 对于异质结构的影响贡献更大。

关键词: MoS₂, MoSe₂, 异质结构, 热导率, 声子

0 前言

近年来, 不断增加的能源消耗和日益严重的环境问题对可再生能源技术的发展提出了更高的要求。由于热量无处不在, 且浪费的能量主要并最终热的形式存在, 因此探索废热的回收利用至关重要^[1]。热电材料和器件作为最简单的直接能源转换技术之一, 被认为是解决全球能源危机问题的有前景的候选材料^[2-5], 并已被广泛应用于可穿戴设备、生物医学、网络通信和其他领域。由于高性能的热电材料构成了热电转换技术的基础, 因此, 研究具有高热电特性潜力的新热电材料或优化现有热电材料的热电特性是至关重要的^[6]。

热电材料的热电转换效率可由无量纲优值 ZT 决定:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (1)$$

其中 S 是塞贝克系数, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ_e 和 κ_l 分别是电子和晶格热导率。由于半导体中晶格振动占主导地位, 因此 κ_e 可以忽略不计^[7]。目前, 大量的研究集中在通过操纵晶体结构来降低热导率以获得更高的 ZT , 这已被证明是提高材料热电特性的有效技术^[8, 9]。此外, 与三维材料相比, 由于声子会被层间的界面散射, 导致较低的晶格热导率, 因此二维材料可能具有更高的 ZT ^[10]。因此, 调节现有二维热电材料的结构是获得高性能热电器件的一项潜在技术。

作为一类新型的层状二维材料, 二维过渡金属二卤化物 (TMDCs) 可表示为 MX_2 ($M=Mo, W, Ti, X=S, Se, Te$), 由于其相对较高的电导率、较低的热导率、较高的塞贝克系数以及固有热电参数的广泛可调性, 已被证明是先进热电材料的理想候选材料

[11, 12]。除了孔隙率设计[13, 14]、掺杂[15]、晶界[16]和缺陷[17]等调节热导率的方式外，层间的弱范德华连接使层间耦合强度调节和异质结构[18, 19]成为调节二维材料热导率的可靠方法。

早期的研究表明，通过直接影响声子耦合，较强的范德华相互作用可以激活更多参与跨界面传热的声子，从而导致更大的界面热导率[20, 21]。Ma 等人[21]和 Yang 等人[22]发现，当范德华相互作用变大时，面内热导率最初会增加，随后会下降。但根据 Han 等人[20]和 Wu 等人[23]的研究，面内热导率随着范德华相互作用的增强而呈现单调的下降趋势。面内热导率随范德华相互作用强度的变化存在争议。

根据声子动理论，热导率可以表示为公式 2[24]：

$$k = \frac{1}{3} C_P v^2 \tau \quad (2)$$

其中 C_P 是体积比热容， v 是声子群速度， τ 是声子寿命。因此， C_P 、 v 和 τ 主导着热传递。

为了解决上述问题，我们选择了有前景的 TMDCs：双层 MoSe₂，双层 MoS₂，并构建了 MoS₂-MoSe₂ 异质结构，通过分子动力学模拟和密度泛函理论系统地研究了其传热特性。首先用分子动力学模拟方法详细评估了尺寸效应并计算了材料热导率。随后，通过调整范德华相互作用参数，研究了层间耦合强度对双层 MoSe₂，双层 MoS₂，MoS₂-MoSe₂ 异质结构的影响。最重要的是，通过使用密度泛函理论研究了上述结构的 C_P 、 v 和 τ ，有效地揭示了热传输影响的基本机制。这将为进一步阐明二维材料的热传递和提高二维 TMDCs 的 ZT 提供有效的指导。

1 模型与模拟

1.1 分子动力学模拟

分子动力学模拟是在大规模原子/分子大规模并行仿真器（LAMMPS）软件包[25]中实现的。为了描述单层内部的原子相互作用，使用了 Jiang[26]建立的优化的 Stillinger-Weber 势，该势已被证明可以重现 TMDCs 的热特性[27-29]。相邻两层之间的范德华相互作用是由 Lennard-Jones (LJ) 势描述的：

$$u_{LJ} = 4\varepsilon_{ij}\chi \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

其中 ε 是阱深， r 是原子间距离， σ 是平衡距离。LJ 势的参数列于表 1，并从通用力场（UFF）表中获得[30]。为了调整层间耦合强度，引入了耦合强度参数 χ ，并使其值从 0 到 4 变化， χ 的值越大表明范德华相互作用越强。

表 1 层间 LJ 相互作用参数

原子类型 1	原子类型 2	σ (Å)	ε (eV)
S	S	3.5950	0.01187
Mo	Mo	2.7190	0.00243
S	Mo	3.1570	0.02489
Se	Se	3.7450	0.01264

Se	Mo	3.1920	0.00554
----	----	--------	---------

图 1 展示了双层 MoSe_2 ，双层 MoS_2 和 $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$ 异质结构的晶胞结构，其晶格常数分别为 $3.5 \text{ \AA}$ ， $3.19 \text{ \AA}$ 和 $3.26 \text{ \AA}$ 。由于分子动力学模拟需要矩形晶胞，因此对原始晶胞做如下变换：

$$\vec{b}_1 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2, \vec{b}_2 = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2 \quad (4)$$

其中， $\vec{a}_1$ 和 $\vec{a}_2$ 为变换前晶胞的基本向量， $\vec{b}_1$ 和 $\vec{b}_2$ 为变换后矩形晶胞的基本向量。通过对变换后的矩形晶胞在长和宽方向进行复制，从而获得所需尺寸的双层 MoSe_2 ，双层 MoS_2 和 $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$ 异质结构。

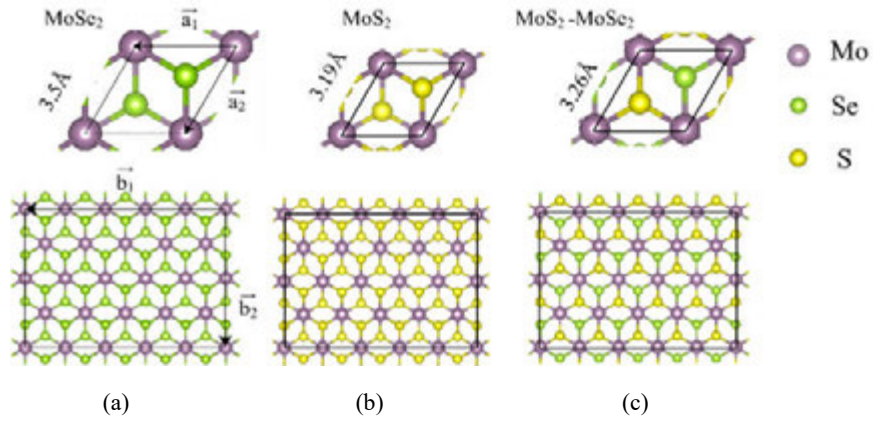


图 1 (a) 双层 MoSe_2 ，(b) 双层 MoS_2 ，(c) $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$ 异质结构的原始晶胞和变换后矩形晶胞的结构示意图

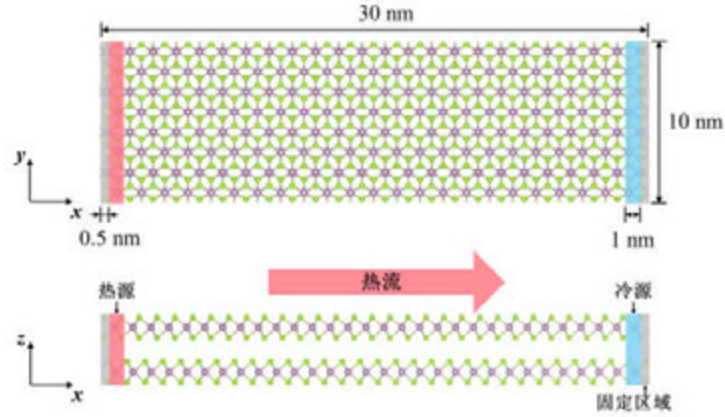


图 2 分子动力学模拟过程示意图

在本模拟中， x 、 y 和 z 方向的边界是非周期性的边界条件。时间步长为 1 fs 。首先，为了实现样品的初始平衡并获得相对稳定的结构，模拟箱在 NVE 系综中被弛豫了 0.1 ns 。随后，创建了一个长度为 1 nm 的热源和一个冷源，以获得热通量和温度梯度来计算热导率。此外，为了限制样品的相对滑动，在热源和冷源的相邻两端各提供了长度为 0.5 nm 的固定区域。模拟过程的设置如图 2 所示。Langevin 热浴被应用于热源和冷源，弛豫时间为 1.5 ns ，以控制温度分别达到 400 K 和 200 K 。随后，在 NVE 系综下运行了 5 ns

以产生线性温度分布。图 3 描述了长度为 20nm 的 MoSe₂ 样品的典型温度分布，红线部分代表用于确定温度梯度的线性区域。最后，热导率可以用傅里叶定律来计算：

$$k = -\frac{q}{(w \times d)\nabla T} \quad (5)$$

其中， q 是热通量， ∇T 是温度梯度， w 和 d 分别是样品在热通量方向的横截面的宽度和厚度。

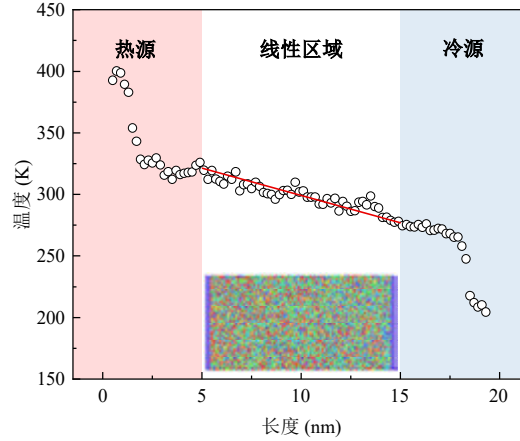


图 3 长度为 20nm 的 MoSe₂ 温度分布示意图

1.2 密度泛函理论

通过密度泛函理论计算了双层 MoSe₂，双层 MoS₂，MoS₂-MoSe₂ 异质结构的 C_P ， v 和 τ ，以进一步分析热传导的机制。广义梯度近似(GGA)与 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)模型被用来描述交换相关的相互作用^[31, 32]。为了准确表示层间的范德华力，采用了 Grimme 的 DFT-D3 方法进行范德华修正^[33]。

对于密度泛函理论计算，首先应对结构进行优化，直到力收敛在 10^{-6} V/Å 之内。平面波基的截止能量被设定为 500eV，所有动能小于这个量的平面波都将被考虑。一个 $10 \times 10 \times 2$ 的 Monkhorst-Pack k 点网格被用于第一布里渊区的积分。声子色散和 C_P 是通过 Phonopy 计算 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞获得的^[34]。声子寿命 τ 是通过 Phono3py 计算 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞获得的^[35]。

2 结果与讨论

2.1 尺寸效应

以往的分子动力学模拟中研究了纳米结构热导率的尺寸效应，其长度可达数百纳米^[36-38]。这归因于在热源和冷源界面上发生的声子散射。当样品尺寸小于材料声子平均自由程时，声子为弹道输运，热导率值随着材料长度的增加而增加；当样品尺寸比声子平均自由程长得多时，声子就会发生扩散性热传输，在这种情况下，热导率接近一个恒定值。为了解决热导率随长度变化的影响，并使热导率达到与实验相同的数量级，必须将材料的长度推广至无穷大。

由于以前的研究表明，材料宽度对热导率的影响很小^[39]。因此，将双层 MoSe₂，双层 MoS₂，MoS₂-MoSe₂ 异质结构的宽度固定为 10nm，并使长度在 20、25、30、35 和 40nm

变化，用于评估温度在 300K 下的尺寸效应。热导率和样品长度之间的线性拟合函数被用于推导长度为无限长时候的热导率 k_{∞} ^[38]:

$$\frac{1}{k_{\infty}} = M \left(\frac{1}{l_{\infty}} + \frac{2}{L_z} \right) \quad (6)$$

其中 M 是线性拟合函数的斜率， L_z 是材料的横向尺寸， l_{∞} 是 L_z 推算到无限长时的有效声子平均自由程。计算出的热导率和线性拟合结果展示于图 4。如图 4a 所示，当长度在 20nm 至 40nm 范围内变化时，计算出的热导率随着系统长度的增加而单调地增加，且双层 MoSe_2 的热导率最大，其次是 MoS_2 - MoSe_2 异质结构，双层 MoS_2 的热导率最小。根据公式 5，推导了材料长度为无限长时候的热导率。图 4b 展示了三种材料的线性拟合曲线，通过将拟合曲线在 x 轴处的斜率取倒数，计算出双层 MoSe_2 ， MoS_2 - MoSe_2 异质结构和双层 MoS_2 的 k_{∞} 在 300K 时分别为 $29.02 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $25.22 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $15.98 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

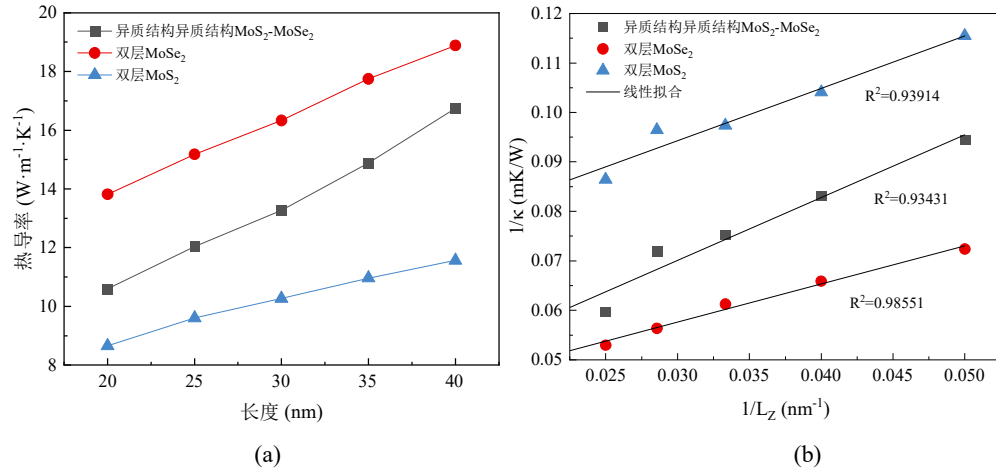


图 4 双层 MoSe_2 ，双层 MoS_2 ， MoS_2 - MoSe_2 异质结构在 300K 时的尺寸效应。(a) 热导率与长度的关系；(b) $1/k$ 和 $1/L_z$ 的拟合关系。黑色实线是线性拟合的结果。

2.2 热导率的机理分析

2.2.1 声子能量色散曲线与声子群速度对热导率的影响

通过密度泛函理论计算了双层 MoSe_2 ，双层 MoS_2 ， MoS_2 - MoSe_2 异质结构的声子能量色散曲线，以进一步了解热传输的影响机制。图 5 显示了布里渊区中沿 Γ - M - K - Γ 方向的色散曲线。为了确认理论方法的准确性，首先获得了单层 MoSe_2 的声子色散曲线，如图 5(a)所示，对于原始晶胞为 3 个原子的单层 MoSe_2 ，声子色散曲线有 9 个声子分支，其中 LA、TA、ZA 是声学模式，LO、TO、ZO、LO'、TO'、ZO' 是光学模式，验证了模型和模拟的可靠性。由于材料的声子色散曲线都不存在虚频，证明了材料是稳定的。对于具有 6 个原子原始晶胞的双层 MoSe_2 ，双层 MoS_2 和 MoS_2 - MoSe_2 异质结构，声子分支的数量增加到 18。单层 MoSe_2 和双层 MoSe_2 的频率分布为 0-10THz，双层 MoS_2 和 MoS_2 - MoSe_2 异质结构的频率分布为 0-14THz，可以看出 MoS_2 对于异质结构的声子能量色散影响更大。

根据式 7 可知，声子群速度取决于色散曲线的斜率，因此它们被计算出来用于进一步分析：

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} \quad (7)$$

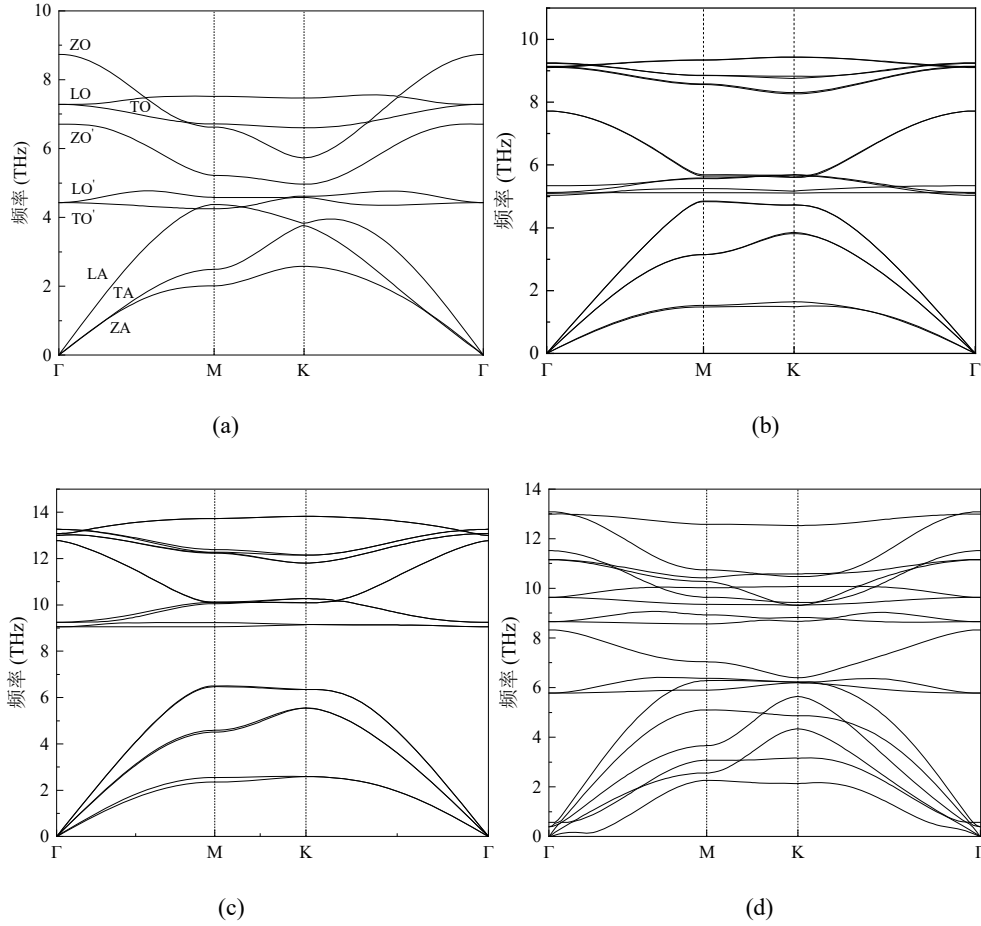


图 5 (a) 单层 MoSe₂, (b) 双层 MoSe₂, (c) 双层 MoS₂, (d) MoS₂-MoSe₂ 异质结构的声子能量色散曲线。

由于热输运主要由声学声子控制，表 2 展示了双层 MoSe₂，双层 MoS₂，MoS₂-MoSe₂ 异质结构 LA、TA、ZA 声子支的声子群速度，可以看出，对于 LA、ZA 声子支，双层 MoSe₂ 的群速度均最大，其次是 MoS₂-MoSe₂ 异质结构，双层 MoS₂ 的声子群速度均最小。其中 LA 声子支的群速度差异最大，说明其对热输运的影响贡献更大。

表 2 双层 MoSe ₂ ，双层 MoS ₂ ， MoS ₂ -MoSe ₂ 异质结构的声子群速度			
结构	v_{LA} (km·s ⁻¹)	v_{TA} (km·s ⁻¹)	v_{ZA} (km·s ⁻¹)
双层 MoSe ₂	4.94	3.70	2.13
双层 MoS ₂	3.51	2.66	1.27
MoS ₂ -MoSe ₂ 异质结构	4.27	2.13	1.38

2.2.2 声子寿命对热导率的影响

图 6 显示了双层 MoSe_2 ，双层 MoS_2 ， MoS_2 - MoSe_2 异质结构的声子寿命。双层 MoSe_2 的声子寿命主要分布在大约 3-6THz 的低频区域，其数值主要在 0-60ps 之间。对于双层 MoS_2 和 MoS_2 - MoSe_2 异质结构，声子寿命主要分别分布在 6-9THz 和 4-8THz 的低频区域，而数值分别在 0-20ps 和 0-40ps 范围内。可以看出，双层 MoSe_2 的声子寿命最大，其次是 MoS_2 - MoSe_2 异质结构，双层 MoS_2 的声子寿命最小，且 MoS_2 - MoSe_2 异质结构的声子寿命的频率分布范围和数值大小均处于双层 MoSe_2 和双层 MoS_2 之间。声子寿命的下降会导致 Umklapp 散射的增强，从而使热导率降低。

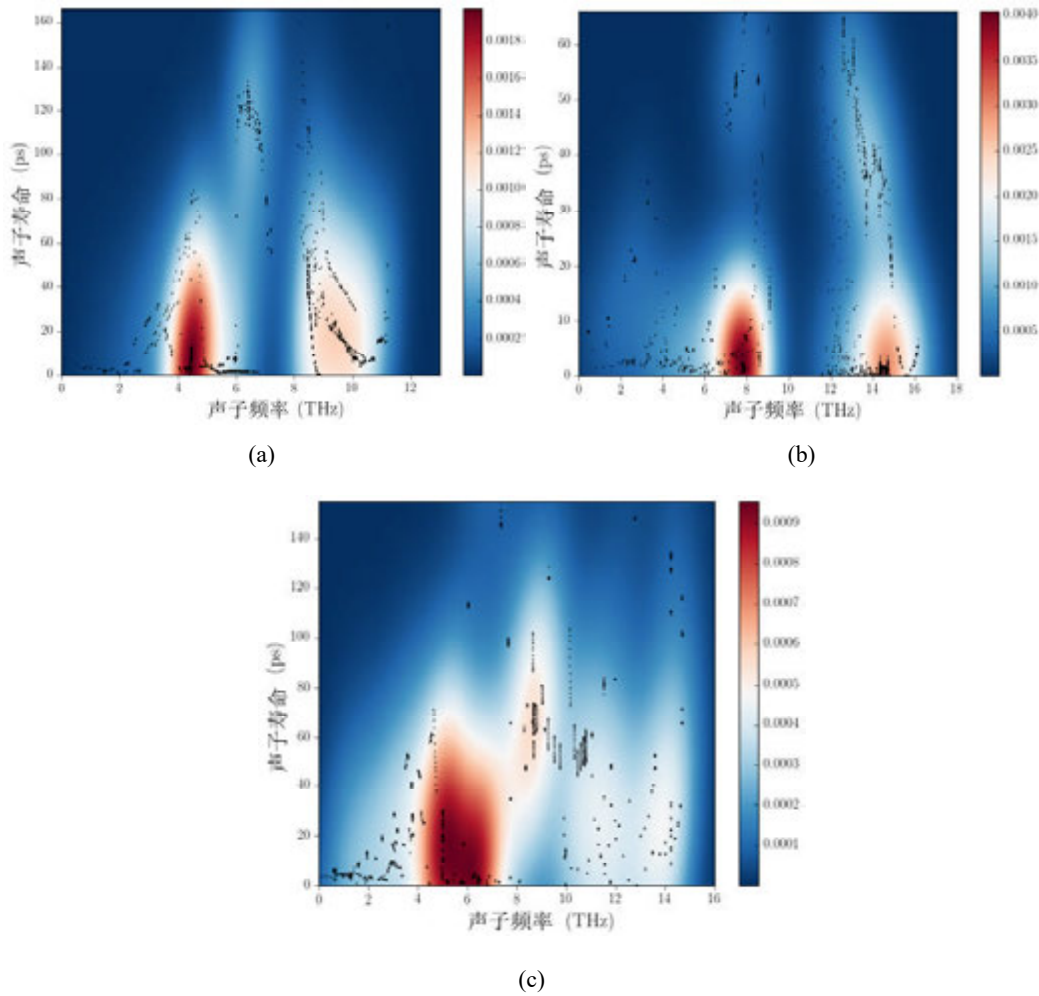


图 6 (a) 双层 MoSe_2 ，(b) 双层 MoS_2 ，(c) MoS_2 - MoSe_2 异质结构的声子寿命。

2.2.3 体积比热容对热导率的影响

图 7 展示了双层 MoSe_2 ，双层 MoS_2 ， MoS_2 - MoSe_2 异质结构在温度为 0 至 500K 范围内的体积比热容。随着温度的升高，三种结构的体积比热容都表现出迅速增加并随后趋于平稳的趋势。在任何温度下，双层 MoSe_2 具有最高的热容量，其次是 MoS_2 - MoSe_2 异质结构和双层 MoS_2 。特别地，在 300K 温度下双层 MoSe_2 ， MoS_2 - MoSe_2 异质结构的体积比热容分别为 $133.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $127.23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $119.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

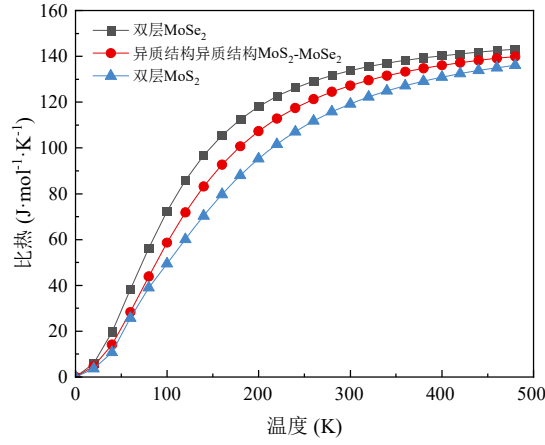


图7 双层 MoSe₂, 双层 MoS₂, MoS₂-MoSe₂ 异质结构的体积比热随温度的变化。

2.3 范德华相互作用强度对热导率的影响

为了研究范德华相互作用强度对传热的影响, 使耦合强度参数 χ 从 0 到 4 范围内变化, 计算了长度为 20nm 的双层 MoSe₂, 双层 MoS₂ 和 MoS₂-MoSe₂ 异质结构的热导率。图 8 中可以看到不同材料随耦合强度参数的变化规律。随着范德华相互作用强度的增加, 双层 MoSe₂ 和双层 MoS₂ 的热导率都呈现单调的下降趋势, 这是由于在较强的层间耦合强度下, 声子耦合增强, 导致 Umklapp 散射的增加, 从而抑制了热传输。然而, MoS₂-MoSe₂ 异质结构的热导率在 χ 从 0 变化至 0.5 时单调上升, χ 从 0.5 变化至 4 时单调下降, 呈现出与纯质结构不同的变化趋势。特别地, 当 χ 从 0 到 0.5 变化时, 双层 MoSe₂, 双层 MoS₂ 和 MoS₂-MoSe₂ 异质结构对应的热导率变化率分别为 0.17%、2.06%、和 0.37%, 表明异质结构对范德华相互作用的敏感性更强。

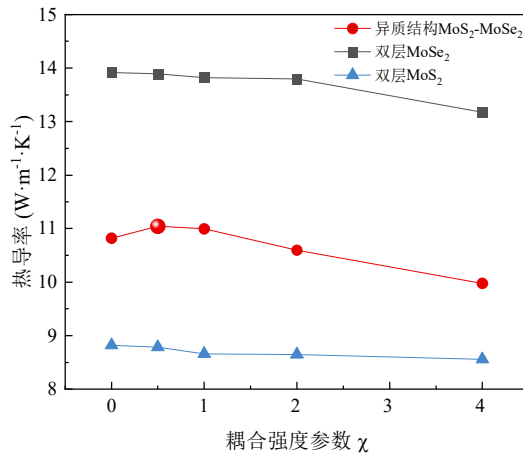


图8 双层 MoSe₂, 双层 MoS₂ 和 MoS₂-MoSe₂ 的热导率随层间耦合强度的变化。

3 结论

利用分子动力学模拟计算了在温度为 300K 时双层 MoSe₂, 双层 MoS₂ 和 MoS₂-MoSe₂ 异质结构的热导率, 并探究了层间耦合强度对上述结构热导率的影响。此外, 通过密度泛函理论全面考察了 C_P , ν 和 τ 对热传导的影响机制, 主要的结论可以总结如下:

(1) 在温度为 300K 时, 随着长度在 20nm 至 40nm 变化, 三种材料热导率均随着长度的增加而增大, 且双层 MoSe_2 的热导率最高, 其次为 MoS_2 - MoSe_2 异质结构, 双层 MoS_2 的热导率最低。利用线性拟合函数, 推导出长度为无限长时双层 MoSe_2 , MoS_2 - MoSe_2 异质结构和双层 MoS_2 的 k_∞ 在 300K 时分别为 $29.02 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $25.22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $15.98 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

(2) 在声子能量色散曲线中, 双层 MoSe_2 的频率分布为 0-10 THz, 双层 MoS_2 和 MoS_2 - MoSe_2 异质结构的频率分布均为 0-14 THz, MoS_2 对于异质结构的声子能量色散影响更大。对于主导传热的参数 C_P , v 和 τ , 均是双层 MoSe_2 对应的值最高, 其次为 MoS_2 - MoSe_2 异质结构, 双层 MoS_2 对应的值最小, 与三种材料热导率的相对大小关系相同。 C_P , v 和 τ 三者的共同作用是双层 MoSe_2 热导率最高, 其次是 MoS_2 - MoSe_2 异质结构, 双层 MoS_2 的热导率最低的原因。

(3) 随着范德华相互作用强度的增加, 双层 MoSe_2 和双层 MoS_2 的热导率都呈现单调的下降趋势。而 MoS_2 - MoSe_2 异质结构的热导率在耦合强度参数 χ 从 0 变化至 0.5 时单调上升, χ 从 0.5 变化至 4 时单调下降, 呈现出与纯质结构不同的变化趋势, 并且异质结构对范德华相互作用的敏感性更强。

基金项目: 该工作得到了国家自然科学基金的支持 (批准号: 52206019)。

参考文献

- [1] He J, Tritt T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward[J]. Science, 2017,357(6358).
- [2] Pichanusakorn P, Bandaru P. Nanostructured thermoelectrics[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2010,67(2-4):19-63.
- [3] Shi X, Zou J, Chen Z. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices[J]. Chemical reviews, 2020,120(15):7399-7515.
- [4] Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G. Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials[J]. Chem Rev, 2016,116(19):12123-12149.
- [5] Tritt T M, Subramanian M A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View[J]. MRS bulletin, 2006,31(3):188-198.
- [6] Yang J, Xi L, Qiu W, et al. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory - experiment perspective[J]. npj Computational Materials, 2016,2(1).
- [7] Balandin A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. Nature Materials, 2011,10(8):569-581.
- [8] Saha S, Banik A, Biswas K. Few-Layer Nanosheets of n-Type SnSe_2 [J]. Chemistry - A European Journal, 2016,22(44):15634-15638.
- [9] Zhao K, Duan H, Raghavendra N, et al. Solid - State Explosive Reaction for Nanoporous Bulk Thermoelectric Materials[J]. Advanced Materials, 2017,29(42):1701148.

- [10] Dresselhaus M S, Hicks L D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit[J]. Physical Review B, 1993,47(19):12727-12731.
- [11] Buscema M, Barkelid M, Zwiller V, et al. Large and Tunable Photothermoelectric Effect in Single-Layer MoS₂[J]. Nano Letters, 2013,13(2):358-363.
- [12] Yan R, Simpson J R, Bertolazzi S, et al. Thermal Conductivity of Monolayer Molybdenum Disulfide Obtained from Temperature-Dependent Raman Spectroscopy[J]. ACS Nano, 2014,8(1):986-993.
- [13] Niubo M, Formosa J, Maldonado-Alameda A, et al. Magnesium phosphate cement formulated with low grade magnesium oxide with controlled porosity and low thermal conductivity as a function of admixture[J]. CERAMICS INTERNATIONAL, 2016,42(13):15049-15056.
- [14] Sumirat I, Ando Y, Shimamura S. Theoretical consideration of the effect of porosity on thermal conductivity of porous materials[J]. JOURNAL OF POROUS MATERIALS, 2006,13(3-4):439-443.
- [15] Xiong F, Tan H B, Xia C, et al. Strain and Doping in Two-Dimensional SnTe Nanosheets: Implications for Thermoelectric Conversion[J]. ACS APPLIED NANO MATERIALS, 2020,3(1):114-119.
- [16] Feng B, Li Z X, Zhang X. Effect of grain-boundary scattering on the thermal conductivity of nanocrystalline metallic films[J]. JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS, 2009,42(5).
- [17] Yang Y, Cao J, Wei N, et al. Thermal Conductivity of Defective Graphene Oxide: A Molecular Dynamic Study[J]. Molecules, 2019,24(6):1103.
- [18] Chen Y, Sun M. Two-dimensional WS₂/MoS₂ heterostructures: properties and applications[J]. Nanoscale, 2021,13(11):5594-5619.
- [19] Zhang M, Tang G H, Li Y F, et al. Phonon Thermal Properties of Heterobilayers with a Molecular Dynamics Study[J]. International Journal of Thermophysics, 2020,41(5).
- [20] Han D, Wang X, Ding W, et al. Phonon thermal conduction in a graphene – C₃N heterobilayer using molecular dynamics simulations[J]. Nanotechnology, 2019,30(7):75403.
- [21] Ma H, Babaei H, Tian Z. The importance of van der Waals interactions to thermal transport in Graphene-C₆₀ heterostructures[J]. Carbon, 2019,148:196-203.
- [22] Yang Y, Ma J, Yang J, et al. Molecular Dynamics Simulation on In-Plane Thermal Conductivity of Graphene/Hexagonal Boron Nitride van der Waals Heterostructures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022,14(40):45742-45751.
- [23] Wu X, Han Q. Phonon Thermal Transport across Multilayer Graphene/Hexagonal Boron Nitride van der Waals Heterostructures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021,13(27):32564-32578.
- [24] Qian X, Zhou J, Chen G. Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials[J]. Nat Mater, 2021,20(9):1188-1202.
- [25] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995,117(1):1-19.
- [26] Jiang J. Misfit Strain-Induced Buckling for Transition-Metal Dichalcogenide Lateral Heterostructures: A Molecular Dynamics Study[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2019,32(1):17-28.
- [27] Ding W, Han D, Zhang J, et al. Mechanical responses of WSe₂ monolayers: a molecular dynamics study[J]. Materials Research Express, 2019,6(8):85071.

- [28] Gong F, Ding Z, Fang Y, et al. Enhanced Electrochemical and Thermal Transport Properties of Graphene/MoS₂ Heterostructures for Energy Storage: Insights from Multiscale Modeling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018,10(17):14614-14621.
- [29] Susarla S, Manimunda P, Morais Jaques Y, et al. Deformation Mechanisms of Vertically Stacked WS₂/MoS₂ Heterostructures: The Role of Interfaces[J]. ACS Nano, 2018,12(4):4036-4044.
- [30] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992,114(25):10024-10035.
- [31] Burke K, Ernzerhof M, Perdew J P. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. Physical Review Letters, 1996,77(18):3865-3868.
- [32] Joubert D, Kresse G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999,59(3):1758-1775.
- [33] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010,132(15):154104.
- [34] Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science[J]. Scripta Materialia, 2015,108:1-5.
- [35] Chaput L, Tanaka I, Togo A. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones[J]. Physical Review B, 2015,91(9):94306.
- [36] Hong Y, Ju M G, Zhang J, et al. Phonon thermal transport in a graphene/MoSe₂ van der Waals heterobilayer[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018,20(4):2637-2645.
- [37] Nie X, Xue J, Zhao L, et al. Tuning lattice thermal conductivity of bilayer and trilayer molybdenum disulfide thermoelectric materials through twist angles[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022,194:123005.
- [38] Salaway R N, Zhigilei L V. Molecular dynamics simulations of thermal conductivity of carbon nanotubes: Resolving the effects of computational parameters[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014,70:954-964.
- [39] Zhang M, Tang G H, Li Y F, et al. Phonon Thermal Properties of Heterobilayers with a Molecular Dynamics Study[J]. International Journal of Thermophysics, 2020,41(5).

热物性偏差对梯度型防热材料传热性能影响研究

蔡兴考 1,2, 杨肖峰 1,2, 肖光明, 杜雁霞 1

(1 中国空气动力研究与发展中心, 四川 绵阳 621000)

(2 空天飞行空气动力科学与技术全国重点实验室, 四川 绵阳 621000)

(Tel:15008181670, Email:314992621@qq.com)

摘要: 随着热防护需求的发展, 单一材料或者普通复合材料已经无法满足防热系统的多功能要求, 使得飞行器防隔热材料采用梯度复合材料逐渐成为一种发展趋势。本文采用 TVD 格式的数值传热求解器, 对梯度型防热复合材料的传热性能开展数值研究, 通过两种典型工况对比了三种典型物性分布对材料传热性能的影响, 研究了物性偏差对三种典型物性分布材料温度预测结果的影响, 结果表明: 梯度型防热复合材料能够有效起到保护舱内热环境的作用, 二次型和指数型物性变化的热防护效果优于直线型物性分布, 物性偏差对二次型和指数型物性分布造成的温度精度损失略低于直线型物性分布; 按某飞行试验热流数据加载, 物性每偏差 10%约造成 2.5%左右的温度预测精度损失, 按 50kW/m^2 固定热流加载, 物性每偏差 10%约造成 3%左右的温度预测精度损失。

关键词: 热防护; 梯度复合材料; 结构传热; 数值计算; 热物性。

0 前言

热防护系统是飞行器关键系统之一, 是一个复杂的多功能系统, 需要同时满足防热、隔热、轻量化以及力学性能优异等多方面的要求^[1]。在目前材料体系中, 采用一种材料或者多种材料按照传统的方式进行复合无法满足系统的多功能要求, 因此, 需要在结构的尺度进行复合, 即将不同的复合材料进行组合, 设计成多层结构, 使得不同的复合材料在不同的结构位置实现不同的功能, 从而使结构作为一个整体满足多功能的要求^[2], 如图 1~图 2 所示为某飞行试验搭载过的隔热梯度复合材料, 其表面为致密的陶瓷层, 亚表面为过渡陶瓷层, 表层材料具有较高的抗氧化性, 底部为多孔的轻质 C/C 材料。

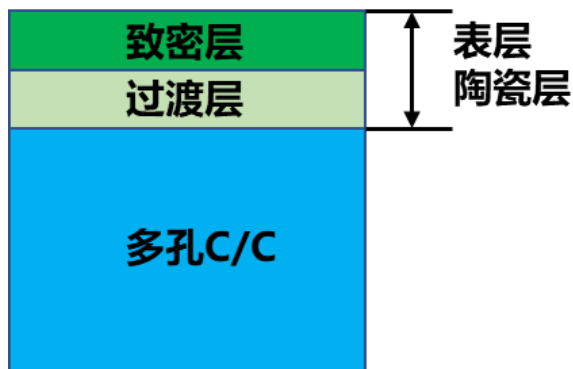


图1 隔热梯度复合材料结构示意图



图2 抗氧化陶瓷层结构示意图

防隔热梯度材料由于材料的性能参数连续变化, 在热应力缓和、避免热应力集中、释放残余热应力等方面具有极大的优势。但梯度材料内部物性的非均匀性, 使得在对其进行热传导方面的计算时难度很大, 并且得到的结果精度低^[3-5], 因此, 国内外众多研究学者寻求建

立合适的方法来对隔热梯度材料进行可行并高效的数值计算。基于均匀化方法^[6]的多尺度分析方法被成功应用于预测不同复合材料结构的物理和力学性能^[7-10]。通过引入随机样本单胞模型,提出了基于有限元方法的统计多尺度分析方法,用于预测颗粒或孔洞随机分布复合材料的热传导性能^[7]。

梯度性复合材料的物性参数大多通过实验测得,也可以通过理论近似获得,常见的方法有混合平均法和微观力学法^[11],但无论通过哪种方式,都难以得到准确的物性参数,这就使得我们在做数值计算时,给定的材料物性与实际情况存在偏差,从而对材料的传热性能预测产生偏差。在工程实践中,对材料传热性能预测一般都有精度要求,而材料物性偏差会降低材料传热性能的预测精度,因此开展热物性偏差对梯度性复合材料传热性能影响研究是十分必要的。本文通过与不锈钢材料对比分析,研究了梯度型隔热材料的隔热效果,对比了不同物性分布对材料传热性能的影响。通过两种典型工况,对三种物性分布的梯度复合材料进行物性偏差对传热性能影响分析,得到了不同物性偏差程度造成的传热性能预测精度损失情况,相关结果可为梯度型隔热材料设计研制和评估提供理论依据。

1 研究方法

1.1 数值方法

本文采用三维热传导方程来对结构温度场进行数值计算,在三维直角坐标系下,守恒形式的导热方程可写为:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (1)$$

其中 ρ 为材料的密度, c_p 为材料的比热, κ 为材料的导热系数, T 为固体结构场温度变量。

计算方法方面,本文对隔热梯度复合材料传热性能的计算使用中国空气动力研究与发展中心计算空气动力研究所开发的 FL-CAPTER 软件平台^[12]计算,该软件平台已在高超声速化学非平衡计算、表面催化传热等方面获得了广泛运用^[13-16],并具备求解结构温度场的计算模块。本文使用总变差减小(TVD)格式的有限体积法对三维热传导方程进行离散,在时间方向上,采用 Runge-Kutta 显式方法推进。

1.2 模型与边界条件

本文所研究的隔热梯度复合材料结构尺寸如图 3 所示。材料表面尺寸为 80mm×80mm,底面尺寸为 85mm×80mm,厚度为 30mm,边角处倒圆半径为 5mm。

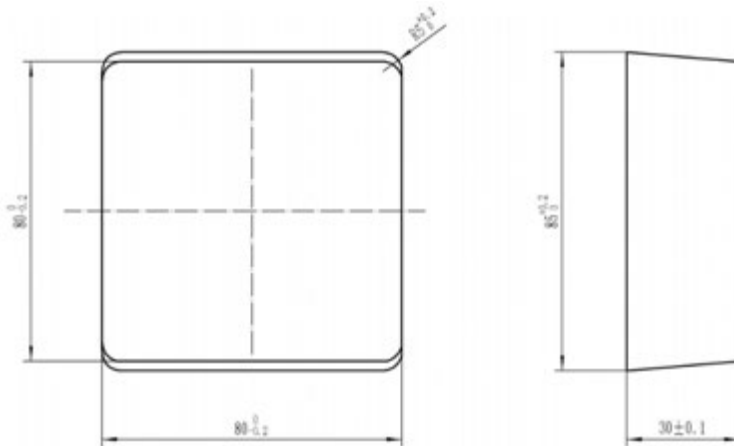


图3 隔热梯度复合材料结构尺寸图

由于所研究的复合材料在几何结构上具有对称性,选择材料的 1/2 建立计算模型,并在四周包裹不锈钢材料。计算模型及边界条件如图 4 所示,材料表面给定热流量,其余表面

设为绝热边界，不锈钢与复合材料之间设为交界面。为研究不同位置处材料的热响应特性，沿复合材料厚度方向选取了 4 个温度监测点（如图 4 所示）以观察不同厚度位置处的温度变化情况，4 个温度检测点距离受热面的距离分别为 0mm、3mm、11mm、20mm。在复合材料与不锈钢材料交界处，为了较为清晰的捕捉到横向导热的影响，对网格进行了局部加密处理，计算模型受热面的网格分布如图 5 所示。

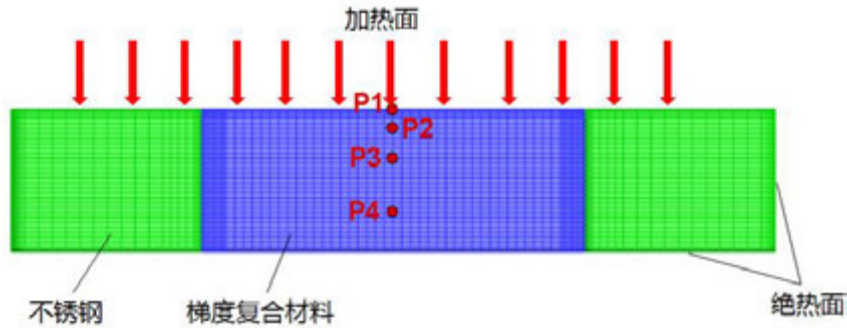


图4 边界条件设置

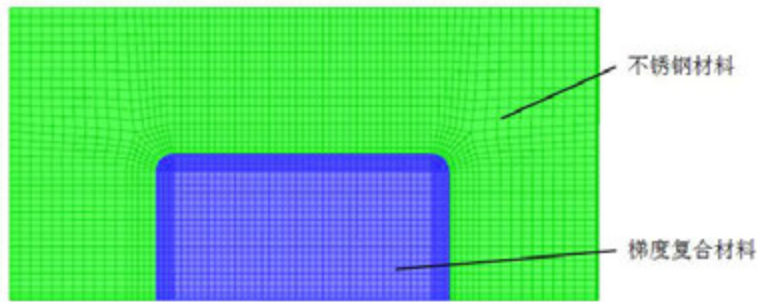


图5 受热面的网格分布

对于材料表面的加热条件，本文采用了两种热流条件，一种是根据某飞行试验获取的反演热流数据加载到受热面，用以研究真实飞行工况下梯度复合材料传热性能，图 6 为飞行试验获取的热流数据。另一种是表面给定 50kW/m^2 的固定热流，用以研究在表面随时间均匀受热条件下梯度复合材料传热性能。

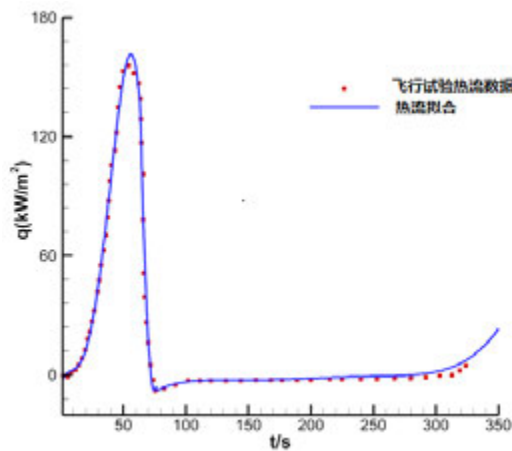


图6 飞行试验获取的热流数据

2 计算条件

对于梯度复合材料来说,物性随空间的非均匀性是影响结构传热的关键因素之一。本文根据某飞行试验所搭载的梯度复合材料所测得的热物性(25℃条件下最大值为 $1.228\text{W/m}\cdot\text{K}^{-1}$,最小值为 $0.163\text{W/m}\cdot\text{K}^{-1}$),分别按直线型、二次型和指数型拟合得到材料沿厚度方向的物性变化,图7给出了三种方式的热物性参数变化曲线,公式(2)给出了3种材料导热系数随厚度 z 的变化关系。通过对三种不同方式物性变化的数值模拟,得到不同方式物性变化对梯度型隔热材料传热性能的影响规律。

$$\begin{cases} \lambda = 1.228 - 0.0367z, & \text{直线型} \\ \lambda = 1.53 \times 10^{-3} z^2 - 8.26 \times 10^{-2} z + 1.228, & \text{二次型} \\ \lambda = 1.228 e^{-0.076z}, & \text{指数型} \end{cases} \quad (2)$$

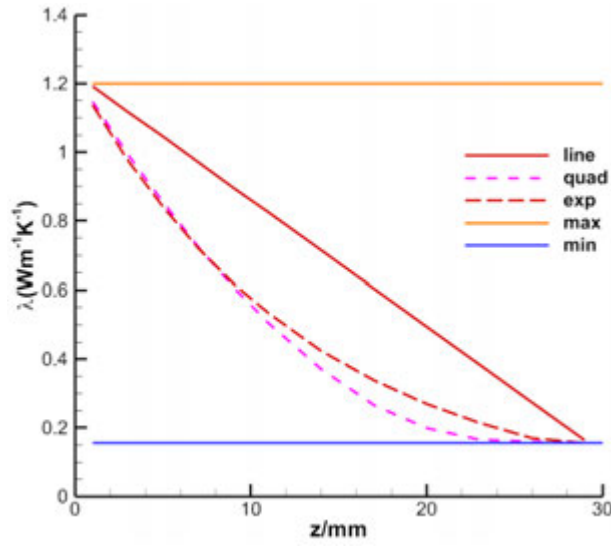


图7 热物性分布

本文的要点是研究热物性偏差对梯度型隔热材料传热性能的影响,因此需要在上述设置的三种物性分布的基础上,对材料物性进行偏差处理,图8给出了物性偏差的处理方式,即在基准物性的基础上对材料物性整体增加和降低。通过对比物性偏差之后与基准物性所得结果的差异来分析物性偏差对梯度型隔热材料传热性能的影响。

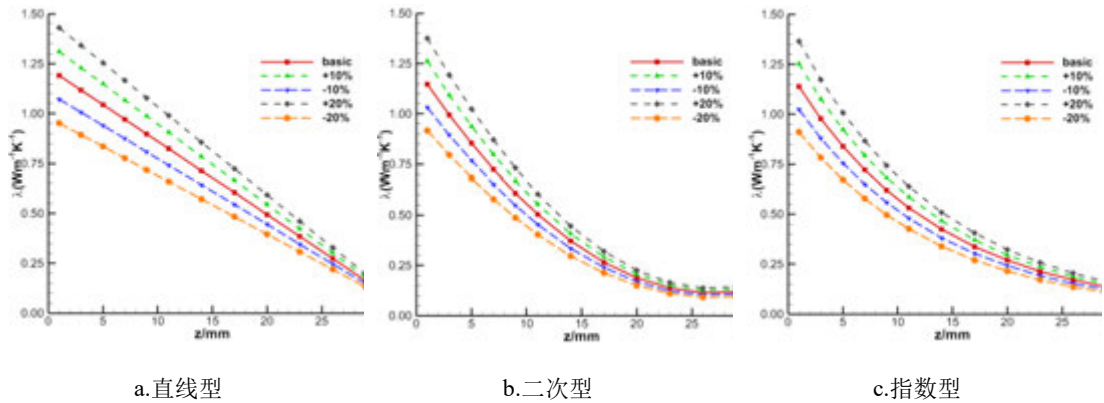


图8 物性偏差示意

3 结果与分析

3.1 梯度型隔热材料传热性能分析

为了研究梯度型隔热材料的防隔热性能,本文以二次型物性分布为例进行说明,如图9所示,图中给出了以某飞行试验获得的热流数据作为输入载荷,加热60s和100s时的材料纵截面及表面温度响应云图。可以看出相比于四周包裹的不锈钢材料,梯度型隔热材料能有效的将气动输入的热量阻隔在材料表层,有利于通过辐射传热向外环境散热,从而起到保护舱内热环境的作用。加热60s时为飞行热载荷输入的峰值,此时梯度型隔热材料表面的温度远高于不锈钢材料表面的温度,气动加热产生的热量尚未传递至材料内表面;加热100s时,外部飞行热流输入载荷为负值,材料已经处于对外散热的冷却状态,前期气动载荷产生的热量一部分通过表面辐射对外散热,另一部分继续向材料里层传递。此时梯度型隔热材料表面的温度依旧高于不锈钢材料表面的温度,对外辐射散热的效率也高于不锈钢材料;在材料里层,可以看出四周的不锈钢材料的热量已经传递至材料的内表面,将会对舱内的热环境产生影响,而梯度型隔热材料内表面依旧保持初始温度,说明梯度型隔热材料能够有效地保护舱内热环境不受气动加热产生的热载荷的影响。从图9中还可以看出,在梯度型隔热材料 and 不锈钢材料交界处存在强烈的横向导热,在材料表层热量从梯度型隔热材料向不锈钢材料横向传导,在材料里层热量从不锈钢材料向梯度型隔热材料横向传导,但横向导热对梯度型隔热材料中心区域的影响很小,只在交界处有明显热量交换。

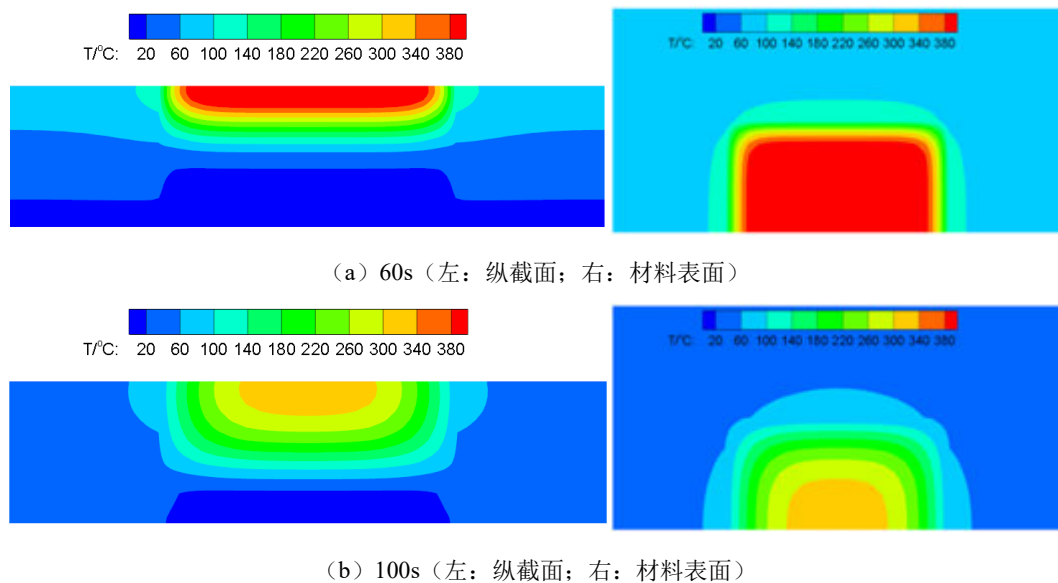


图9 材料热响应云图

图10为表面给定 50kW/m^2 的固定热流加热100s时,以基准物性得到的三种不同方式物性变化梯度型隔热材料中心线沿厚度方向的温度变化情况。图中横坐标 z 表示与材料表面(受热面)的距离,可以看出,直线型分布的温度变化趋势比二次型和指数型平缓,在材料表层(厚度 $<10\text{mm}$),直线型物性分布的温度低于二次型和指数型,到了材料里层(厚度 $>10\text{mm}$),直线型物性分布得到的温度高于二次型和指数型。产生这种现象的原因是二次型和指数型物性分布在材料表层的变化梯度较大,材料导热系数急剧下降,导致热量在材料表层难以快速向材料内部传导,而直线型物性分布材料的物性变化梯度相对较小,材料表层热量向内部传递相对较快,因此在材料表层直线型物性分布得到的温度低于二次型和指数型;在材料里层,由于内壁面为绝热边界,热量无法进一步从材料内壁面向舱内传递,直线型物性分布热量向材料内部传递快于二次型和指数型,导致热量在材料里层堆积,所以在材料里层直线型物性分布得到的温度高于二次型和指数型。

从热防护的角度来看,材料内壁面温度越低,对舱内热环境的防护作用越好,从计算结果可以看出,二次型和指数型物性变化的热防护效果更好。但从温度分布来看,二次型和指

数型分布材料计算得到的温度沿厚度方向的变化比直线型物性分布陡峭，材料内外表面的温差相对较大，这将导致材料结构内部的热应力增大，因此，在设计梯度型防热材料时，除了要考虑材料的防隔热效果，还应考虑材料所能承受的极限应力，防止结构内部因为温度载荷过高导致对结构的力学破坏。

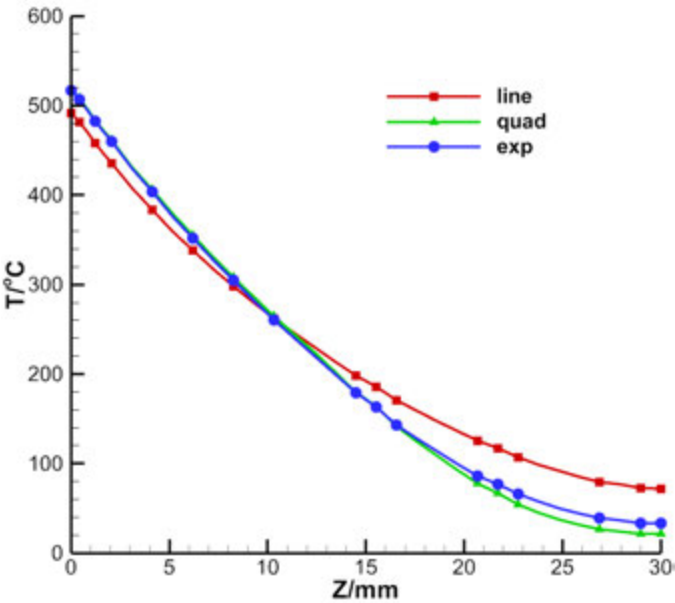
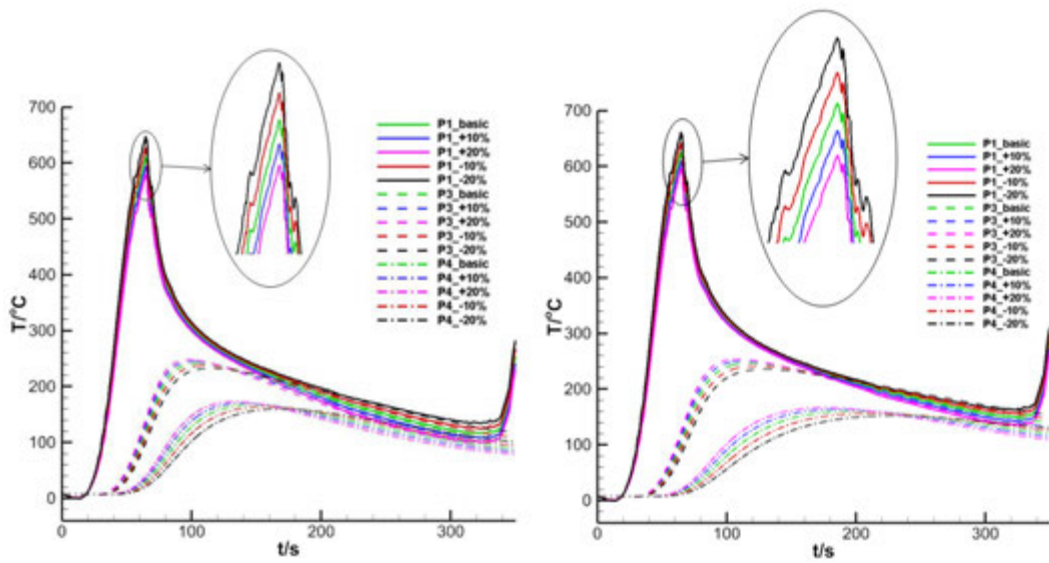


图10 材料中心线沿厚度方向的温度变化情况

3.2 物性偏差引起的传热预测精度损失

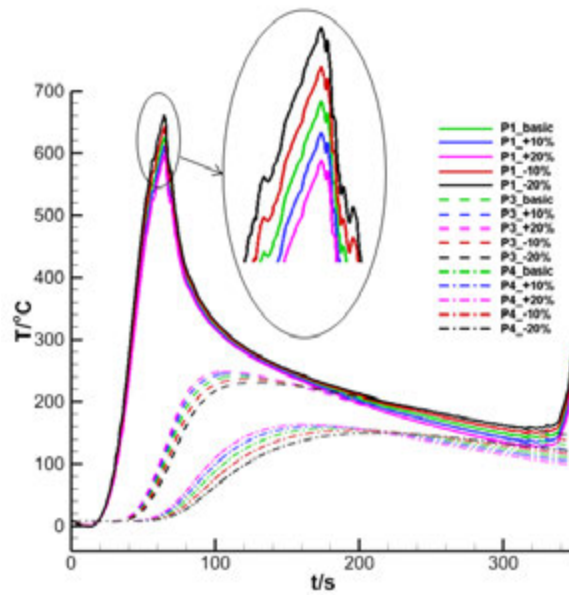
针对梯度性复合材料的物性参数难以准确获取, 本文通过两种典型工况, 对三种物性分布的梯度复合材料进行了物性偏差对传热性能影响分析, 得到了物性偏差程度造成的传热性能预测精度损失情况。

1) 工况 1: 输入热流为某飞行试验获得的热流数据。图 11 为物性偏差后三种物性分布数值计算得到的监测点处温度随时间的变化曲线, 可以看出, 物性偏差造成的影响主要表现在监测点 P1 (距离受热面 0mm) 的峰值处, 在材料内部监测点 P3 (距离受热面 12mm) 和 P4 (距离受热面 20mm) 处, 物性偏差造成的影响主要是加快或阻止表面受热产生的热量向材料里层的传导, 在温度数值上的影响没有材料表面那么大。与基准物性相比, 对于直线型物性分布, 10%的物性偏差最大带来 17.3℃的预测偏差, 造成 2.84%的精度损失; 20%的物性偏差最大带来 36.9℃的预测偏差, 造成 6.05%的精度损失。对于二次型物性分布, 10%的物性偏差最大带来 16.9℃的预测偏差, 造成 2.70%的精度损失; 20%的物性偏差最大带来 36.0℃的预测偏差, 造成 5.76%的精度损失。对于指数型物性分布, 10%的物性偏差最大带来 16.9℃的预测偏差, 造成 2.69%的精度损失; 20%的物性偏差最大带来 36.1℃的预测偏差, 造成 5.76%的精度损失。具体情况参见表 1~3。通过计算结果分析可以发现, 物性偏差对二次型和指数型物性分布造成的精度损失十分接近, 并且小于直线型物性分布的精度损失。



(a) 直线型

(b) 二次型



(c) 指数型

图11 监测点处材料温度响应

表1 直线型物性分布物性偏差造成的精度损失

物性偏差	峰值温度 (°C)	与基准值温度差 ΔT (°C)	精度损失
基准物性	610.2	--	--
+10%	594.7	-15.5	2.54%
-10%	627.5	+17.3	2.84%
+20%	580.8	-29.4	4.82%
-20%	647.1	+36.9	6.05%

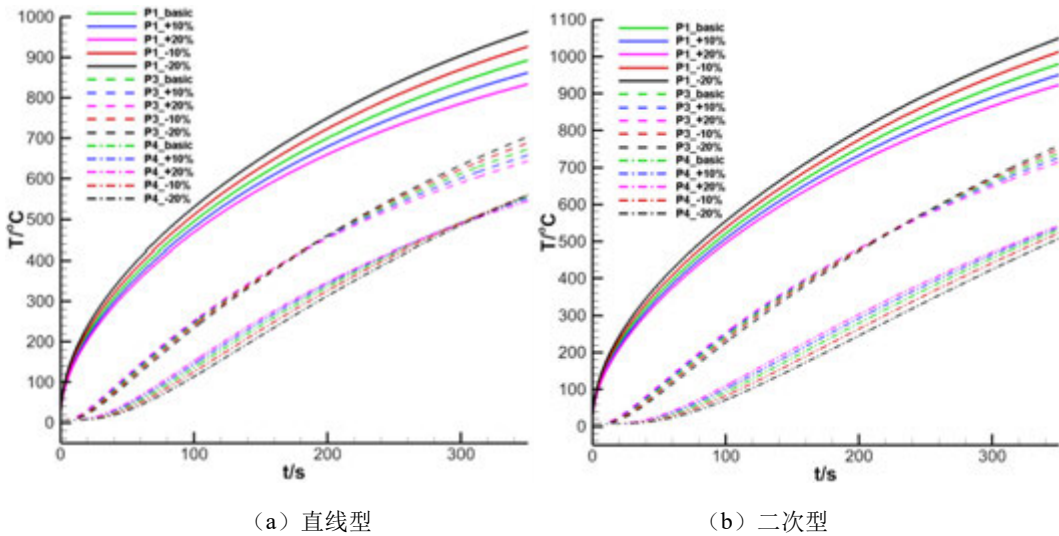
表2 二次型物性分布物性偏差造成的精度损失

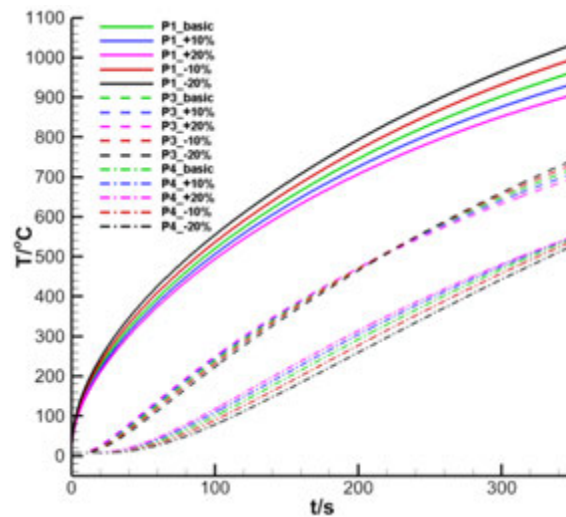
物性偏差	峰值温度（℃）	与基准值温度差 ΔT （℃）	精度损失
基准物性	624.9	--	--
+10%	609.8	-15.1	2.42%
-10%	641.8	+16.9	2.70%
+20%	596.3	-28.6	4.57%
-20%	660.9	+36.0	5.76%

表3 指数型物性分布物性偏差造成的精度损失

物性偏差	峰值温度（℃）	与基准值温度差 ΔT （℃）	精度损失
基准物性	626.6	--	--
+10%	611.5	-15.1	2.41%
-10%	643.5	+16.9	2.69%
+20%	597.9	-28.7	4.58%
-20%	662.7	+36.1	5.76%

2)工况 2：输入热流为 50kW/m^2 固定热流。图 12 给出了物性偏差后三种物性分布数值计算得到的监测点处温度随时间的变化曲线，可以看出，物性偏差对材料表面的温度预测影响最大。对于监测点 P1，由于材料被持续加热，没有冷却过程，所以物性偏差的影响随着加热时间增加会逐渐增大；在材料内部，物性偏差引起的温度偏差较小。为了对物性偏差造成的温度预测精度损失进行定量描述，选取加热 300s 的计算结果进行分析，具体结果如表 4~6 所示。与基准物性相比，对于直线型物性分布，10%的物性偏差最大带来 30.6°C 的预测偏差，造成 3.64%的精度损失；20%的物性偏差最大带来 64.7°C 的预测偏差，造成 7.71%的精度损失。对于二次型物性分布，10%的物性偏差最大带来 29.0°C 的预测偏差，造成 3.16%的精度损失；20%的物性偏差最大带来 61.2°C 的预测偏差，造成 6.68%的精度损失。对于指数型物性分布，10%的物性偏差最大带来 29.3°C 的预测偏差，造成 3.25%的精度损失；20%的物性偏差最大带来 62.0°C 的预测偏差，造成 6.87%的精度损失。





(c) 指数型

图12 监测点处材料温度响应

表4 直线型物性分布物性偏差造成的精度损失 (t=300s)

物性偏差	监测点 P1 温度 (°C)	与基准值温度差 ΔT (°C)	精度损失
基准物性	839.1	--	--
+10%	811.1	-28	3.36%
-10%	869.7	+30.6	3.64%
+20%	785.4	-53.7	6.40%
-20%	903.8	+64.7	7.71%

表5 二次型物性分布物性偏差造成的精度损失 (t=300s)

物性偏差	监测点 P1 温度 (°C)	与基准值温度差 ΔT (°C)	精度损失
基准物性	915.9	--	--
+10%	889.5	-26.4	2.88%
-10%	944.9	+29.0	3.16%
+20%	865.1	-50.8	5.55%
-20%	977.1	+61.2	6.68%

表6 指数型物性分布物性偏差造成的精度损失 (t=300s)

物性偏差	监测点 P1 温度 (°C)	与基准值温度差 ΔT (°C)	精度损失
基准物性	902.4	--	--
+10%	875.6	-26.8	2.97%
-10%	931.7	+29.3	3.25%
+20%	851.1	-51.3	5.68%
-20%	964.4	+62.0	6.87%

4 结论

本文通过两种典型工况,研究了梯度型隔热材料的防隔热效果,分析了三种典型物性分布对材料传热性能的影响,研究了物性偏差对三种典型物性分布材料温度预测结果的影响,得到了一下几点结论:

(1) 梯度型隔热材料能有效的将气动输入的热量阻隔在材料表层,有利于通过辐射传热向外环境散热,能够有效起到保护舱内热环境的作用。

(2) 二次型和指数型物性变化的热防护效果优于直线型物性分布;物性偏差对二次型和指数型物性分布造成的温度精度损失略低于直线型物性分布。

(3) 按照某飞行试验获得的热流数据加载,物性偏差 10%约造成 2.5%左右的温度预测精度损失,物性偏差 20%约造成 5%左右的温度预测精度损失;按照 50kW/m² 固定热流数据加载,物性偏差 10%约造成 3%左右的温度预测精度损失,物性偏差 20%约造成 6%左右的温度预测精度损失。

参考文献

- [1]. 桂业伟,唐伟,杜雁霞. 临近空间高超声速飞行器热安全 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2019
- [2]. 孟松鹤, 金华, 王国林, 杨强, 陈红波. 热防护材料表面催化特性研究进展. 航空学报, 35(2), 2014.
- [3]. 黄志强, 韩要闯, 聂玉峰. 功能梯度材料热传导的统计多尺度边界元分析 [J]. 航空工程进展, 2018 (02): 177-07.
- [4]. 刘英凯, 程站起. 功能梯度材料热传导问题的近场动力学模型 [J]. 力学季刊, 2018 (01): 254-53
- [5]. LIU Qi, MING Pingjian, ZHAO Haiyang. A High Order Control Volume Finite Element Method for Transient Heat Conduction Analysis of Multilayer Functionally Graded Materials with Mixed Grids [J]. Journal of Thermal Science Vol.29, No.1 (2020) 144-158
- [6]. Bensoussan A, Lions J L, Papanicolaou G. Asymptotic analysis for periodic structures [M]. Rhode Island: American Mathematical Society, 2011
- [7]. Li Youyun, Long Shuyao. A finite element model based on statistical two-scale analysis for equivalent heat transfer parameters of composite material with random grains [J]. Applied Mathematical Modelling ,2009,33(7): 3157-3156
- [8]. Han Fei, Cui Junzhi, Yu Yan. The statistical second-order two-scale method for thermo-mechanical properties of statistically inhomogeneous materials [J]. Computational Materials Science, 2009,46: 654-659
- [9]. Dong Hao, Cui Junzhi, Nie Yufeng. Second-order two-scale computational method for nonlinear dynamic thermo-mechanical problems of composites with cylindrical periodicity [J]. Communications in Computational Physics, 2017,21(4):1173-1206
- [10]. Yang Zhihao, Ma Liang, Ma Qiang. Multiscale nonlinear thermo-mechanical coupling analysis of composite structures with quasi-periodic properties [J]. CMC-Computers Materials & Continua, 2017,53:219-248
- [11]. 曹蕾蕾, 裴建中, 张春国, et al. 基于混合 Trefftz 有限梯度元法的功能梯度材料热传导数值模拟 [J]. 中国科技论文, 2015, 10(02):222-226
- [12]. 桂业伟, 刘磊, 代光月, et al. 高超声速飞行器流-热-固耦合研究现状与软件开发 [J]. 航空学报, 2017, 38(7):
- [13]. 杨肖峰, 唐伟, 张昊元等. 火星进入器高超声速化学非平衡特性数值计算研究 [J]. 载人航天, 2016, 22(06):694-699. DOI:10.16329/j.cnki.zrht.2016.06.005.
- [14]. 杨肖峰, 肖光明, 桂业伟等. 考虑非平衡效应的对流换热特性耦合模拟及热壁修正新思路 [J]. 化工学报, 2020, 71(S2):152-160.
- [15]. 杨肖峰, 李芹, 杜雁霞等. 高超声速飞行器界面多相催化数值研究进展 [J]. 航空学报, 2021, 42(12):1-19.
- [16]. 杨肖峰, 李芹, 杜雁霞等. 高焓气流下表面跨尺度催化传热过程的 CFD/RMD 耦合计算方法探究 [J]. 工程热物理学报, 2022, 43(03):804-810.

基于丙酮基氧化铝纳米流体的平行 流热管传热性能实验研究

张博文¹, 张东伟², 沈超^{1*}, 张世龙¹, 崔凯东¹, 陈义波¹, 罗松³

(1. 郑州大学土木工程学院, 郑州 450001

2. 郑州大学机械与动力工程学院, 郑州 450001

3. 浙江大学能源工程学院, 杭州 310027)

(Tel: 0371-67781680, Email: shenchao@zzu.edu.cn)

摘要: 本文研究了 0.5wt.% 的丙酮基氧化铝纳米流体和纯丙酮两种工质在不同管径、充液率下丙酮基氧化铝纳米流体平行流热管传热性能变化规律。结果表明: 6mm 丙酮基氧化铝平行流热管表现出最好的均温性、运行稳定性以及最小的运行热阻及高功率的工况下应选择相对较大管径的纳米流体热管; 在 6mm 管径下 50% 充液率的热管传热性能最好, 而在 2mm 管径下 30% 充液率的热管换热能力相对更强。

关键词: 电子器件散热; 丙酮基氧化铝纳米流体; 平行流热管; 传热性能

0 引言

近年来, 电子器件日益小型化且功率密度迅速增长, 散热问题备受关注。数据显示, 超过 55% 的电子器件无法正常工作是由于高温引起的。然而, 现代电子产品和集成电路正面临着高达 $300\text{W}/\text{cm}^3$ 的热流密度散热问题, 同时元器件尺寸不断缩小, 高功耗处理器中的晶体管密度已经达到每平方厘米 200 亿个。显然, 电子器件散热管理已成为迫切需要解决的技术难题^[1-3]。因此, 开发紧凑、高效、低阻的散热技术对于解决电子器件的散热问题具有重要的现实意义。

热管由于其高效的传热性能而在电子器件散热领域得到了广泛的应用。然而, 传统热管管外换热系数低降低了其总体传热性能。为了提高热管管外换热性能, Shen 等^[4]在重力热管常规结构的基础上, 提出一种新型平板平行流热管, 对平板平行流热管的传热性能进行实验研究, 结果表明与相似条件下振荡热管相比, 平板平行流热管具有更好的传热性能。在此基础上, Shen 等^[5]开发一种新型平行流热管换热器, 并实验研究了其在空调中的节能性能, 实验结果表明, 平板平行流热管换热器具有优良的传热性能和工作稳定性, 是一种很有前景的空调节能热交换器。国内外学者对热管换热技术的强化开展了大量的研究, 近些年已有许多学者证实了纳米流体悬浮液对于提高热导率和增强热管换热的显著作用^[6-9]。Kim 等^[10]对丙酮基 Al_2O_3 纳米流体平板热管的热阻进行了实验研究, 发现纳米颗粒在蒸发段芯上形成的薄多孔层是降低热管热阻的关键。Kaya^[11]研究了氧化铜纳米流体两相闭式热虹吸管的热性能, 结果表明氧化铜纳米颗粒降低了蒸发段壁面温度和热管热阻。Keshavarz 等^[12]实验研究了由外长 190mm 的直铜管和 1mm 厚的烧结圆形管组成的热管在分别充注纳米流体浓度为 0%, 1wt.% 和 3wt.% 时热管的传热性能。总结了 Al_2O_3 纳米流体能够在液固界面处形成气泡, 纳米颗粒轰击气泡使得流体气泡成核尺寸变小, 从而明显降低热管热阻和壁面温差, 且热效率相比纯水热管得到提升的结论。Ghorabae 等^[13]通过比较蒸馏水和有无表面活性剂混合的纳米流体热虹吸热管的热阻和热效率, 分析结果证实提高纳米流体的浓度或使用表面活性剂能够减小蒸发段的热阻和壁温。当工质为纯水的时候其最优倾斜角是 60° , 工作流体是纳米流体其最佳

基金项目: 国家自然科学基金 (52108100); 河南省科技攻关项目 (No. 222102320051)

倾斜角是 90°。Qu 等^[14]研究了水基 Al_2O_3 纳米流体不锈钢振荡热管在不同的充液率、氧化铝颗粒质量分数和加热功率对热管总热阻的影响。实验结果表明：加入氧化铝纳米颗粒对振荡热管热性能的强化作用突出，且当氧化铝颗粒质量分数为 0.9 wt.% 时，热管的传热性能达到最佳，同时在此质量分数下，70% 的充液率、58.8 W 的加热功率条件下，纳米流体的最大热阻相比纯水降低了 0.14K/W。在热管蒸发段处发生的氧化铝纳米颗粒沉降导致蒸发段表面条件发生变化，是纳米流体换热性能增强的主要原因。Zhao 等^[15]实验研究了加入氧化铜纳米流体并使用烧结毛细芯（孔径小于丝网毛细芯，更适合环形热管）的环形热管的启动性能、加热负荷影响和性能退化试验，并测试了环形热管的热阻变化情况。实验结果表明：纳米流体降低了环形热管热阻，且烧结毛细芯不会被纳米颗粒堵塞。同时，纳米流体的工质增大了热管启动的热负荷范围，纳米流体的工质相比于蒸馏水工质在变加热负荷下具有更快的响应速度和更小的温度波动。Zhang 等^[16]基于高速摄像机搭建了纳米流体脉动热管可视化实验平台，探究了热管中二氧化硅纳米流体的流态变化以及纳米颗粒浓度对热管换热性能的影响。实验观察管中相态变化发现低输入功率时去离子水的流态主要是弹状流，高输入功率下流态以环状流为主。纳米颗粒提高了热管内工质的瞬时速度和驱动力，防止了干烧现象。同时，在特定的纳米流体浓度下热管的换热性能才会实现进一步优化。为了强化平行流热管换热性能，本文对充注 0.5wt.% 丙酮基氧化铝纳米流体和纯丙酮分别在 2mm、4mm 和 6mm 的平行流热管，充液率为 30%、40% 和 50% 下的传热特性进行实验研究，研究结果为强化并联平板热管换热器换热性能具有重要的指导意义。

1 实验

1.1 纳米流体的制备

本实验采用两步法，即先获取氧化铝纳米颗粒，随后使纳米颗粒与丙酮溶液混合，最后经过超声波清洗机（6h）的振荡作用使氧化铝纳米颗粒均匀稳定的分散在丙酮溶液中，纳米流体试样如图 1 所示，配置好的 Al_2O_3 纳米流体静置 24 小时后未发现明显的分层现象，认为符合实验要求，纳米流体的热物性参数如表 1 所示。



图 1 0.5wt.% 纳米流体试样

表 1 丙酮基氧化铝纳米流体的物性参数

基液	密度， ρ	比热容， C_{pl}	导热率， λ_l	动力粘度， ν
	kg / m^3	$\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	$\text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$	$10^{-6} \text{m}^2 / \text{s}$
丙酮基氧化铝纳米流体	795.125	2.333	0.171	0.325

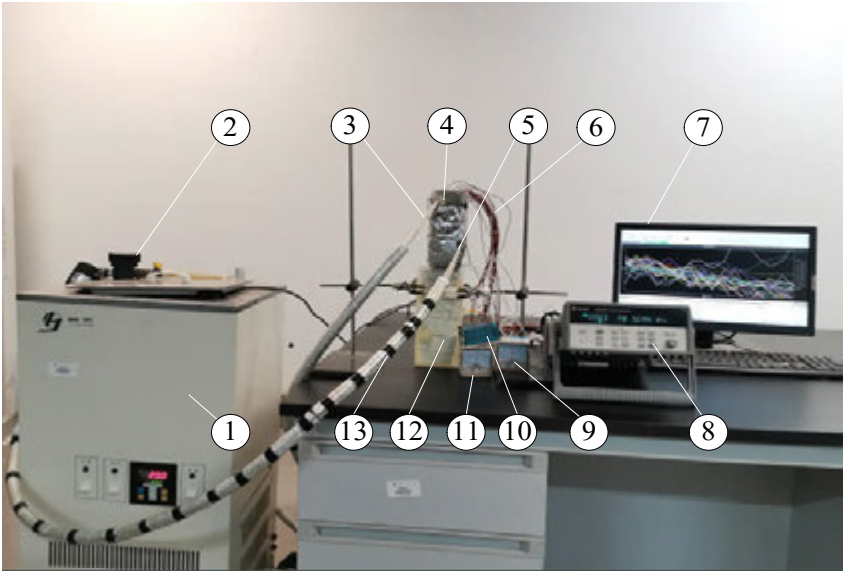
1.2 实验装置

实验采用三种不同管径的平行流热管结构参数见表 2，用铣床加工制成的平行流热管包括蒸发段、绝热段和冷凝段三部分，其背部安装有纳米流体充注阀。

表 2 平行流热管结构尺寸参数表

管径（mm）	管长（mm）	管间距（mm）	槽深（mm）
2	304	2	3
4	308	4	3
6	312	6	3

图 2 为平行流热管换热特性实验台，实验台包含平行流热管、加热装置、冷却系统以及数据采集装置四部分。丙酮基氧化铝平行流热管外部均匀包裹保温棉，加热装置由大小为 100mm×60mm 的硅橡胶加热带、电流表、电压表、调压器及若干导线组成。通过改变电压值调整加热带施加在热管蒸发段的加热功率。冷却系统采用水冷技术，粘结在热管冷凝段的冷却水槽道由有机玻璃板加工而成，通过 JY-PG3508 型水泵加压将精宏 DKB-2215 型恒温水槽的 20℃冷水通入冷却水槽道带走热管冷凝段的热量。数据采集装置由一台电脑、一台安捷伦数据采集器 34970A 和 23 根 T 型热电偶连接而成，采集时间间隔为 10s。如图 3 所示，热电偶测点分别布置在平行流热管蒸发段 9 个、绝热段 6 个、冷凝段 6 个以及冷却水进出口各 1 个。



1-恒温水槽; 2-涡轮流量计; 3-冷却水出口; 4-平行流热管; 5-冷却水进口; 6-热点偶; 7-计算机; 8-安捷伦数据采集仪; 9-电流表; 10-调压器; 11-电压表; 12-保温棉; 13-保温管;

图 2 平行流热管换热特性实验台

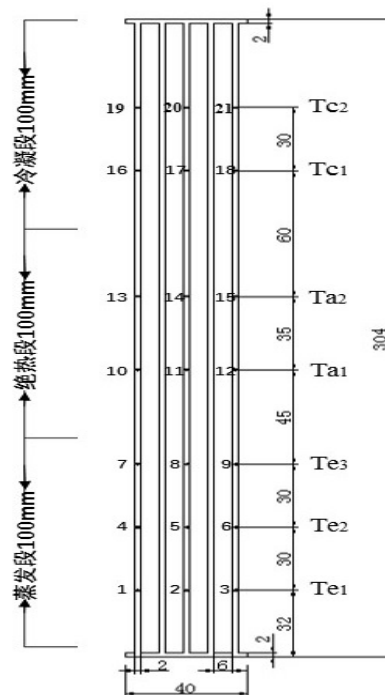


图 3 T 型热电偶测点分布示意图

本文主要研究丙酮基氧化铝以及在该工质下改变管径、充液率等工况对平行流热管热阻及换热规律的影响，表 3 为本文实验工况。

表 3 本文实验工况表

实验参数	平行流热管
管径	2mm、4mm、6mm
加热功率	30W、60W、90W、120W、150W、180W
充液率	30%、40%、50%
倾斜角度	90°
工质	丙酮、丙酮基氧化铝纳米流体

1.3 实验数据处理及不确定度分析

1.3.1 数据处理

丙酮基氧化铝平行流热管的整体运行热阻是评价其换热能力强弱的重要指标，其计算式为：

$$R = \frac{T_{e,av} - T_{c,av}}{Q} \quad (1)$$

式中， $T_{e,av}$ 为蒸发段平均温度，K； $T_{c,av}$ 为冷凝段平均温度，K； Q 为加热功率，W。

丙酮基氧化铝纳米流体强化作用率为

$$E = \frac{R_f - R_{nf}}{R_f} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_f 为纯丙酮运行热阻, K/W, R_{nf} 为丙酮基氧化铝纳米流体运行热阻, K/W。

1.3.2 不确定度分析

为了保障实验结果的准确性与可靠性,对热管温度的测量结果进行不确定性分析是十分必要的。实验中标定后的 T 型热电偶精度为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$, 电压表和电流表的精度分别为 0.1V 和 0.01A, 安捷伦数据采集仪的测量精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 计算得到加热功率不确定度为 1.16%

实验计算得运行热阻的相对不确定度为:

$$\frac{\delta R}{R} = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_e}{T_e - T_c}\right)^2 + \left(\frac{\delta T_c}{T_e - T_c}\right)^2} \quad (3)$$

由上述计算式可得运行热阻相对不确定度为 1.37%, 小于 2%, 误差范围可接受。

2 实验结果与讨论

2.1 工质的影响

图 4 和图 5 分别为 6mm 和 2mm 管径平行流热管在 50%充液率下充注纯丙酮与 0.5wt.%丙酮基 Al_2O_3 纳米流体的热管壁面温度分布情况图。从图中可以看出,两种工质下的平行流热管由于吸收热量,蒸发段温度上升,管内工质蒸发上升至冷凝段,释放出潜热后冷凝为液态工质回流至蒸发段,因此冷凝段温度呈现出缓慢上升的变化趋势,直至热管内部达到动态平衡状态时蒸发段和冷凝段温度保持稳定。6mm 热管蒸发段的三个测点温度相似近乎重叠,表现出了热管蒸发段良好的均温性。同时纯丙酮热管在 30W 加热功率下启动时,蒸发段与冷凝段温度恒定,绝热段温度持续缓慢上升,说明 30W 功率下达到稳定运行需要的时间更长。充注纯丙酮时 2mm 热管蒸发段运行均温性远不如纳米流体,不同加热功率下都出现了一些温度波动,这是因为丙酮基氧化铝纳米流体更高的传热系数增强了热管的吸热放热过程,汽化核心数增加,气泡半径减小,有益于平行流热管的平稳运行。综合来看,与纯丙酮相比,纳米流体工质热管的启动性能更好、热响应快、可以快速的达到稳定运行状态,且丙酮基氧化铝纳米流体在稳定运行时壁面温度更低,蒸发段与冷凝段的平均温差相对较小,热管表现出较好的均温性,这说明丙酮基氧化铝纳米颗粒对平行流热管换热所具有的强化作用。

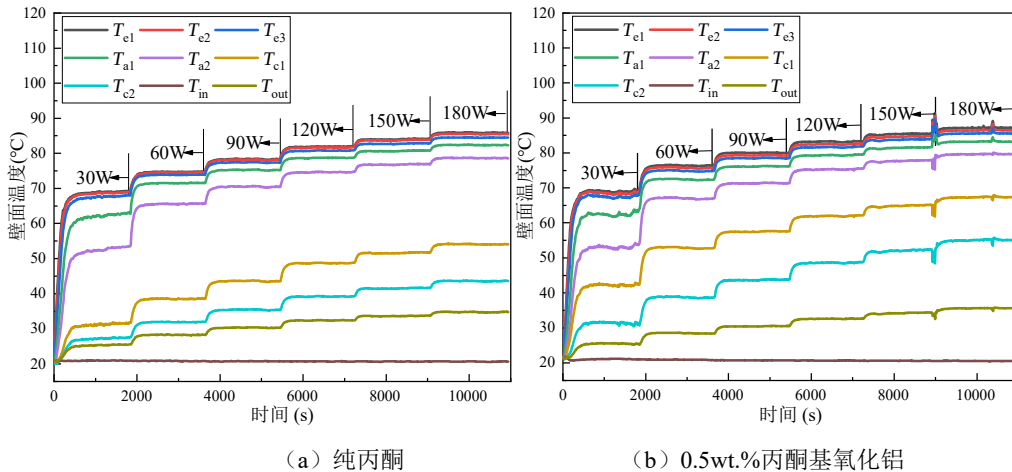


图 4 不同工质 6mm 平行流热管运行时的壁面温度

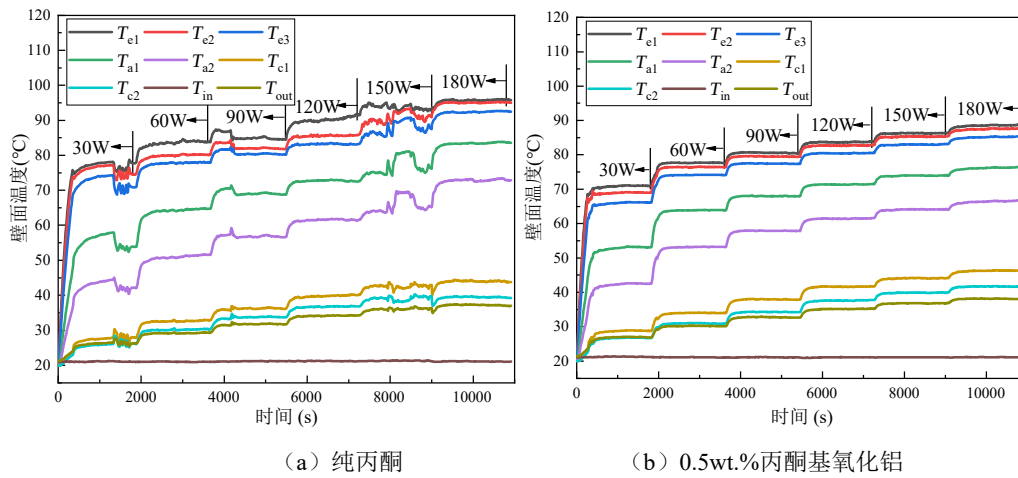


图5 不同工质 2mm 平行流热管运行时的壁面温度

图6为6mm和2mm管径平行流热管在50%充液率下分别充注纯丙酮与0.5wt.%丙酮基 Al_2O_3 纳米流体的热管运行热阻随功率变化曲线。从图中可以看出,0.5wt.%丙酮基 Al_2O_3 纳米流体热管的运行热阻整体上明显低于丙酮热管,这是因为加入 Al_2O_3 纳米颗粒后的丙酮热导率提高,使得液态工质在蒸发段更高效的吸收热量,并且纳米颗粒在管内对液体工质的扰动作用抑制了冷凝段冷凝液膜的形成,强化了冷凝段与冷却水之间的对流换热,有利于丙酮蒸气的液化回流,且纳米颗粒在管内的布朗运动强化了热管内部的互激振荡作用,增加了丙酮核化沸腾的核化数,这成为了纳米流体热管稳定运行时蒸发段温度更低、换热能力更强的原因之一。当加热功率升至180W时,与纳米流体相比,丙酮热管性能得到更大提升,由于丙酮比热容小、低沸点和低汽化潜热的特性,热管内部沸腾相变过程随着功率增加而愈发剧烈,丙酮自身的表面张力和动力粘度较小,高功率下丙酮热管的热阻进一步降低,但剧烈的纳米颗粒碰撞运动使得颗粒之间形成团聚的概率增大,削弱了纳米颗粒强化换热的效果,因此当加热功率从150W升至180W时,6mm纳米流体平行流热管运行热阻几乎不再改变,说明其已达到该工况下的热管传热极限。

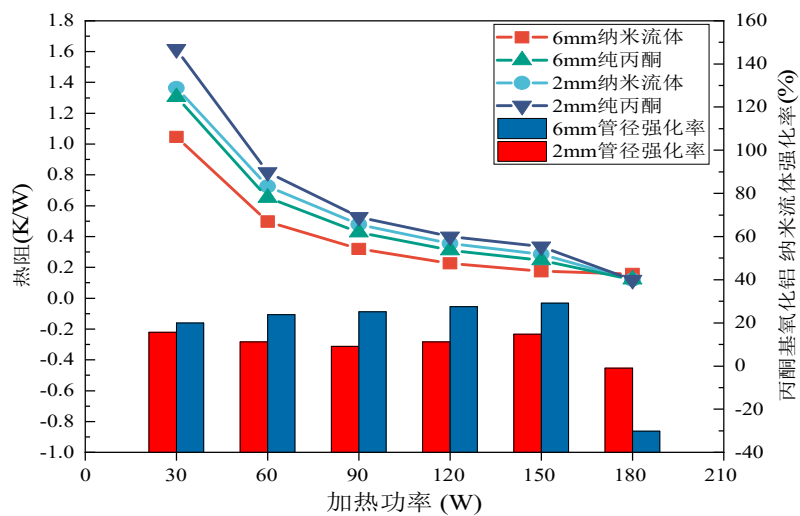


图6 不同工质平行流热管随加热功率变化的热阻和强化率变化情况

2.2 充液率的影响

充液率代表平行流热管内部丙酮基氧化铝纳米流体的体积占热管总容积的比值,其值大小对于热管的运行性能有着不可忽视的影响。从图 7 的不同充液率下热阻随加热功率变化的情况可以看出,对于 6mm 丙酮基氧化铝热管,50%充液率热管的热阻最低,其传热性能明显好于其他充液率。然而 30%与 40%充液率热管的热阻在 90W 及更小的加热功率下无明显差异,在 120W 及较高功率下运行时 40%充液率热管热性能强于 30%充液率热管,其原因是在低功率下两种充液率下热管尚能稳定运行,热管内部气泡生成、核化与沸腾的速率较慢,流动阻力较小,液体的蒸发、被驱动上升和冷凝回流的过程较为顺畅,同时也使得热阻在这两种充液率下无明显差异;高功率下 30%充液率热管内部蒸发速率加快,蒸汽流速加快,促进了冷凝段的冷凝液生成。但与 40%充液率相比,30%充液率蒸发段含液量小,难以快速带走加热段的热量,不利于热量在热管内迁移过程的进行。对于 2mm 丙酮基氧化铝热管而言,50%充液率的运行热阻相对较大,原因是纳米颗粒间的布朗运动作用下蒸发段气泡形成、脱离壁面频率加快,气液两相在更小的管径内相向而行,更大的气液剪切力增大了流动阻力,高充液率下气液相变空间较小,容易形成长气塞和液柱堵塞情况,既不利于工质的蒸发、蒸气的流动,也不利于冷凝液的回流,因此该工况下低充液率反而能提供更为充足的气液相变完成热量的传递。综合而言,实际工程应用中更高的充液率适用于较大管径的热管,对于小管径的热管则需要适当降低其充液率保证较好的传热能力。

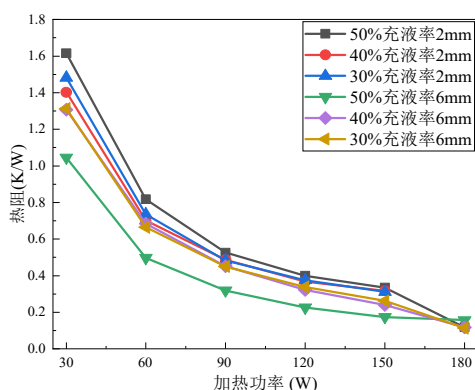


图 7 不同充液率下丙酮基氧化铝热管垂直放置时随加热功率变化的运行热阻

2.3 管径的影响

不同的平行流热管管径对于工质在管内的蒸发沸腾、冷凝回流、气泡生成核化和破裂、气泡尺寸大小以及工质流动的流型和流态衍变规律都有显著影响。图 8 为 6mm、4mm、2mm 丙酮基氧化铝纳米流体平行流热管在 50%充液率工况下的壁面温度分布图。由图可知,丙酮基氧化铝平行流热管的蒸发段与冷凝段温差随着热管管径的减小而逐渐增大,这是因为相同工况下,管径越大的热管含有的液体工质越多,同时其冷凝段换热面积也更大,导致吸热能力与放热能力更强,因此 6mm 管径热管拥有较好的均温性。管径尺寸对蒸气的产生、生长、长大和破裂过程都有着密切的影响,随着 Al_2O_3 纳米颗粒的加入,热管内壁面形成一层纳米颗粒薄层,纳米颗粒起到汽化核心的作用并对气液交界面形成扰动,气泡的生成与脱离更加剧烈和频繁,有利于提高热管传热性能。在 6mm 热管中由于管径较大,相同充液率下管内工质的容积增大,气泡生成的数量增多,加剧了气液两相流在管内的互激振荡,流动阻力较小,工质蒸发冷凝的循环过程相对稳定。但随着管径逐步减小至 4mm 和 2mm,气泡的生长尺寸受限,气液两相流之间的剪切力增大,流动阻力升高,各管路间会形成长气塞阻碍冷凝液回流过程。同时小管径内更容易产生不均匀的压力分布,不利于平行流热管中均压管对工质的二次分配,抑制了管内

的两相传热过程。

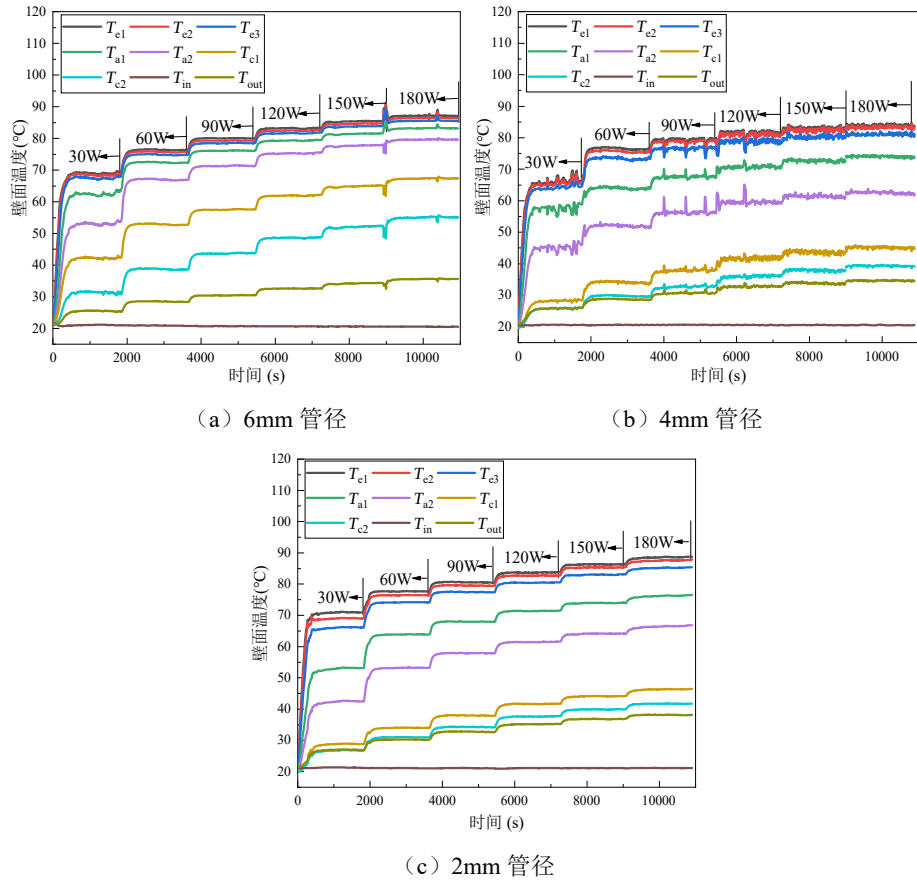


图 8 不同管径丙酮基氧化铝平行流热管壁面温度分布

从图 9 可知，与 4mm、2mm 平行流热管相比较，6mm 平行流热管具有最小的传热热阻与较好的传热能力，但其在 180W 高功率下已经达到传热极限，4mm 与 2mm 热管仍然具有热阻降低的趋势，说明这两种管径下丙酮基纳米流体热管具有更高的传热极限，能够在高功率下表现出更好的换热性能。在实验得到的中也发现，小管径热管由于相同充液率下液态工质质量少，工质达到沸腾状态所需要吸收的热量较少，因此相同工况热功率下管内振荡更加剧烈，4mm 管径下热管壁面温度出现了不同程度的波动振荡、运行稳定性相对较差。2mm 管径下由于纳米颗粒之间和纳米颗粒与管壁之间的碰撞更加剧烈，热管保持了稳定运行状态，但受限与液态工质质量小导致在高功率下出现了热管底部干烧等现象。这意味着实际工程应用中，高功率的工况下选择相对较大管径的纳米流体热管更有利于实现传热能力最大化。

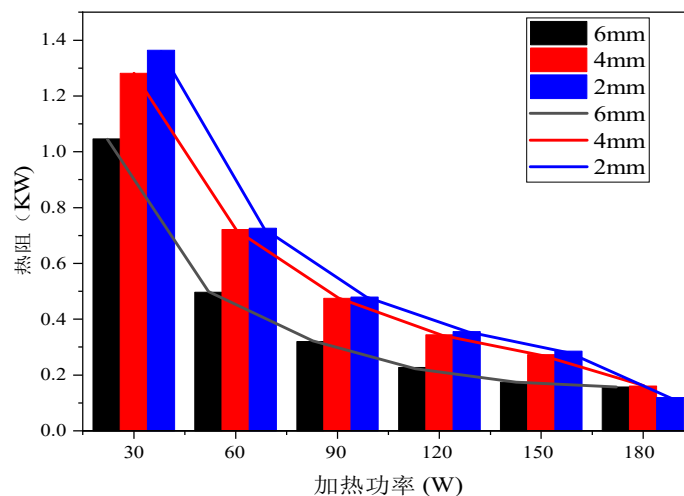


图9 不同管径丙酮基氧化铝纳米流体热管下热阻随加热功率变化图

2.4 可视化分析

错误!未找到引用源。为静置一周纳米流体热管的运行情况。可以看出，纳米颗粒的加入，工质内的气泡核化数增多了，纳米流体的表面张力较小，气泡的逸出速率增大，并且气泡的气液交界面处有纳米颗粒吸附的现象发生，在纯基液中加入纳米颗粒，改变了气泡的核化数，增大了气泡的逸出速率；颗粒间的布朗运动增加了气液界面的扰动，减小了工质与壁面之间的接触角，增强了工质的润湿性，工质在管间的振荡频率和幅度都有所提升，使热管的均温性得到了改善，强化了热管的传热性能；通过静置一周的热管观察，虽然纳米颗粒的团聚现象可能会在微观尺度上影响了热管内部的流动性，但整体热管依然能够执行其基本运行，即将热量从蒸发端传递到冷凝段。这种观察结果对于热管在实际应用中的可靠性非常重要。它意味着热管可以在一定程度上容忍内部材料变化或团聚现象，而不会丧失其核心功能，即热传递。

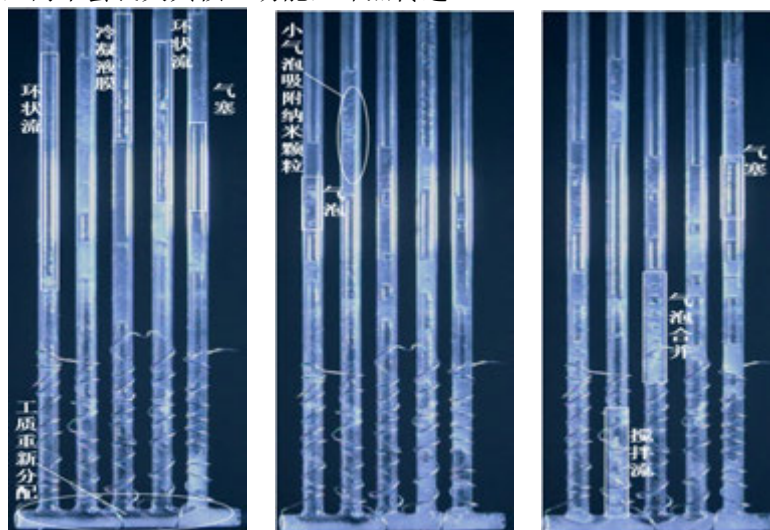


图10 丙酮基氧化铝纳米流体热管的运行情况

3 结论

本文研究了丙酮基氧化铝纳米流体工质及充注该纳米流体时不同管径、充液率等影

响因素下丙酮基氧化铝纳米流体平行流热管换热特性的变化规律, 主要结论如下:

1) 丙酮基氧化铝纳米流体对平行流热管的换热能力具有明显的强化作用, 纳米颗粒充当了平行流热管的气化核心, 提高了气泡的生成、长大和脱离壁面的频率, 颗粒间的碰撞与振荡作用, 降低了热管的运行热阻。小管径下纳米颗粒主要起到了减小热管温度波动, 提高热管传热极限的作用。

2) 充液率对不同管径的热管影响不同。6mm 管径下 50% 充液率的热管传热性能比 40% 和 30% 分别增强了 29.26%、29.10%, 而在 2mm 管径下 30% 充液率的热管换热能力相对更强, 尽管其在大功率下易出现干烧现象, 但纳米颗粒的加入有助于解决干烧问题, 提高平行流热管运行时的稳定性。

3) 6mm 丙酮基氧化铝平行流热管表现出了最好的均温性、运行稳定性以及最小的运行热阻, 且最大强化作用率为 29.15%, 随着管径逐步减小至 4mm 和 2mm, 管内活动空间逐步变得狭小, 气泡的生长尺寸受限, 气液两相流之间的剪切力增大, 流动阻力升高, 高功率工况下选择相对较大管径的纳米流体热管更有利于实现传热性能最大化。

本论文得到中国国家留学基金和河南省高层次人才国际化培养项目资助。

参考文献

- [1] 段斐帆, 涂淑平. 电子设备散热的新技术[J]. 工业加热, 2021, 50 (11): 63-68.
- [2] 李广义, 张俊洪, 高键鑫. 大功率电力电子器件散热研究综述[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41 (11): 8-14.
- [3] 吴波, 张丰华, 王婉人, 等. 电子设备无源强化散热结构应用进展[J]. 机械研究与应用, 2021, 34 (02): 210-212.
- [4] Chao S, Yizhe Z, Zhuxuan W, et al. Experimental investigation on the heat transfer performance of a flat parallel flow heat pipe[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 168.
- [5] Chao S, Bowen Z, Dongwei Z, et al. Experimental study on the parallel-flow heat pipe heat exchanger for energy saving in air conditioning[J]. Journal of Building Engineering, 2023: 106842.
- [6] Choi S U S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles[C]// Developments and Applications of Non-Newtonian Flows. New York: ASME, FED - Vol.231 /MD-1995(66):99-103.[J].
- [7] 赵忠超, 张东辉, 陈育平, 等. 纳米流体强化传热实验研究进展[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2011, 25 (01): 44-48.
- [8] Jyothi Sankar PR, Venkatachalapathy S, Asirvatham LG. Thermal performance enhancement studies using graphite nanofluid for heat transfer applications[J]. Heat Transfer, 2020, 49 (5): 3013-3029.
- [9] Xuan Y, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids[J]. International Journal of Heat and Fluid Transfer, 2000, (21) : 58-64.
- [10] Kim HJ, Lee S-H, Kim SB, et al. The effect of nanoparticle shape on the thermal resistance of a flat-plate heat pipe using acetone-based Al₂O₃ nanofluids[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 92: 572-577.
- [11] Kaya M. An experimental investigation on thermal efficiency of two-phase closed thermosyphon (TPCT) filled with CuO/water nanofluid[J]. Engineering Science and Technology, an International Journal, 2020, 23 (4): 812-820.
- [12] Keshavarz Moraveji M, Razvarz S. Experimental investigation of aluminum oxide nanofluid on heat pipe thermal performance[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2012, 39 (9): 1444-1448.
- [13] Ghorabae H, Emami MRS, Shafahi M. Effect of Nanofluid and Surfactant on Thermosyphon Heat Pipe Performance[J]. Heat Transfer Engineering, 2019, 41 (21): 1829-1842.
- [14] Qu J, Wu H-y, Cheng P. Thermal performance of an oscillating heat pipe with Al₂O₃-water nanofluids[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2010, 37 (2): 111-115.
- [15] Zhao T, Ma Z, Zhang Z, et al. Experimental investigation of a loop heat pipe with a flat evaporator and cupric oxide nanofluids as working fluid[J]. Energy Reports, 2021, 7: 7693-7703.
- [16] Zhang D, He Z, Guan J, et al. Heat transfer and flow visualization of pulsating heat pipe with silica nanofluid: An experimental study[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 183: 122100.

Si_{1-x}Ge_x 纳米线中的声子热输运研究*

张薇¹，郭洋裕¹，熊世云^{2*}，易红亮^{1*}

(1. 哈尔滨工业大学，黑龙江省 哈尔滨市 150001)

(2. 广东工业大学，广东省 广州市 510006)

(Tel: 15250468709, Email: syxiong@gdut.edu.cn)

(Tel: 13504814242, Email: yihongliang@hit.edu.cn)

摘要：热输运在不同领域中起着至关重要的作用，如余热利用、热障涂层和微电子散热等。本文利用非平衡格林函数法研究了具有随机无序结构的 Si_{1-x}Ge_x 纳米线中的声子热输运特性。研究发现在不同 Ge 浓度下，低频声子的弹道输运可延伸至 2 μm。虽然低频弹道声子的频率范围随 Ge 浓度的增加而缩减，但其弹道输运特性使得其对热输运的相对贡献反而逐渐增加。此外，无序的 Ge 分布将促使中高频声子在较宽的频率范围产生局域化，且局域化频率范围随 Ge 浓度的增加向低频移动。本文的研究增进了对低维纳米材料热输运的理解，为利用安德森局域化来控制热流提供了思路。

关键词：声子热输运；无序系统；非平衡格林函数；局域化

0 前言

近年来，有很多纳米结构被证明可以基于声子共振和能带折叠来调控热传导，例如纳米线^[1,2]、薄膜^[3,4]、超晶格^[5,6]、非晶态结构^[7]等。与无限均匀介质不同，由于点缺陷引起的干涉效应，无序介质中的波（即多重散射波）存在不同的输运区域，即弹道输运、扩散输运和局域化^[8]。声子与不同结构之间的相互作用及其行为可以用声子的波长和平均自由程两个物理量来描述^[9]。如果系统的尺寸比声子平均自由程大得多，则系统进入宏观扩散输运区，此时热扩散方程适用，热导率只与材料本身的性质有关，不随系统的特征尺寸变化；如果尺寸与声子平均自由程相当或小于平均自由程，则声子处于准弹道或弹道输运范围。在弹道区，材料的热导率与系统的尺寸成线性关系^[9,10]。如果材料中某些特征尺寸进一步与波长相当，则声子的波动效应将不可忽略，无序介质中相干声子的后向散射会引起安德森局域化这一波动现象，且在非晶态材料^[11]和合金^[12]等无序介质中广泛存在。

质量无序系统是研究局域化的良好平台，因为弹性散射在其热输运中占主导地位，而引起局域化效应的相干后向散射只有在所有散射都是弹性时才完全有效。根据瑞利散射理论，原子尺度缺陷引起的声子散射强度反比于声子波长的四次方。由于合金中的晶格缺陷可视为原子尺度，所以可以有效地散射短波(高频)声子，而对长波(低频)声子无效。据此，高频声子容易出现局域化效应，低频声子则可能呈现为弹道输运。随机无序系统中的声子局域化特征主要表现为两种，一是透射系数的指数下降^[13]，二是热导率随长度出现极大值^[14]。目前，局域化效应已经在少数几种无序结构中被观测到，例如，在同位素无序的碳纳米管中，虽然无法通过热导率观察到局域化效应^[13]，但声子透射直方图的对数分布可以说明局域化区域的大致范围^[15]。此外，随机嵌入纳米点的周期性超晶格的热导率随长度出现最大值，这一突破性进展使局域化效应可以在实验中被直接观测^[14]。在梯度 Si/Ge 超晶格中，当长程无序度足够大时，热导率会随系统长度出现极小值^[16]。此外，最近的一项研究表明，在室温下，宽带安德森局域化导致非周期超晶格的热导率急剧下降 98%，并且可以直接从指数衰减的透

* 基金项目：国家自然科学基金（No. U22A20210, No. 12174276）

射系数中拟合得到模式局域化长度^[17]。尽管已经存在上述的相关研究，但声子局域化效应在随机无序低维材料中的影响因素以及频率范围尚不明确。

另外，与块体材料不同，低维纳米材料的纳米尺度截面使得其热导率呈现出独特的尺寸依赖性^[18]。在过去的几十年里，一维或准一维纳米材料中的超扩散行为以及热导率的幂律发散现象受到了广泛的关注^[19]。碳纳米管和氮化硼纳米管的热导率均表现出长度依赖行为，且热导率随着管长的增加而发散^[10]。Si 纳米线 (NWs) 中也存在类似的热导率发散现象，并且该现象的长度范围可延伸至 $1.1\ \mu\text{m}$ ^[20]，这可能与部分长波声子的弹道输运有关。此外，SiGe NWs 比 Si NWs 表现出更强的长度依赖性，原因在于点缺陷对高频声子的强烈散射^[21]。最近的一项研究通过实验证明在 $2 \sim 10\ \mu\text{m}$ 长度范围内，SiGe NWs 的热导率几乎与长度无关，这一结论与先前报道的在 SiGe NWs 中几微米范围内的弹道热输运完全不同。因此，目前长度为微米级的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 中声子弹道输运与扩散输运的分界线尚不明确。

本文应用非平衡格林函数 (NEGF) 方法，通过计算长度为 $1\ \text{nm} \sim 2\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 中不同频率下的声子透射系数，研究了 SiGe NWs 中的低频声子模的弹性散射强度对 Ge 的浓度、NWs 长度的依赖性。我们发现，即使 Ge 浓度高至 50%，仍存在低频声子模在长度为 $2\ \mu\text{m}$ 的 NWs 中几乎不发生弹性散射，表现为弹道输运。此外，尽管弹道声子的频率范围随 Ge 浓度增加而逐渐缩小，但其对热导率的贡献反而有所增加。此外，我们基于安德森局域化的特点，展现了不同 Ge 浓度下， $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 中安德森局域化声子模的存在并给出了其频率范围随浓度的变化。本文的结论一方面可以用于低热导率的材料设计，包括热电材料、保温材料和热障涂层等，另一方面可以通过避免局域化来指导微电子等领域中高热导率的应用。

1 非平衡格林函数计算模型

图 1 给出了 Ge 原子随机配置的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 模型。系统的截面尺寸为 $6a \times 6a$ ($a = 0.543\ \text{nm}$ ，为晶格常数)，包括左、右两个端口以及中心散射区。左、右端口均为单晶 Si 纳米线，长度为 $2a$ ；中心散射区为 SiGe 合金纳米线，长度为 $0.5\ \text{nm} \sim 2000\ \text{nm}$ 。与先前的研究一致^[22]，由于具有相似的晶体结构，我们假设 Si 和 Ge 原子具有相同的原子间作用力，仅考虑二者间的质量差异 (Si 和 Ge 的原子质量分别为 28.08 和 72.63)，并对 Si 和 Ge 原子应用相同的晶格常数和力常数，从而消除系统中非谐散射的影响，重点研究弹性散射对系统热输运的影响。力常数通过 Si 的 Tersoff 势函数^[23]对原子位移进行差分得到。

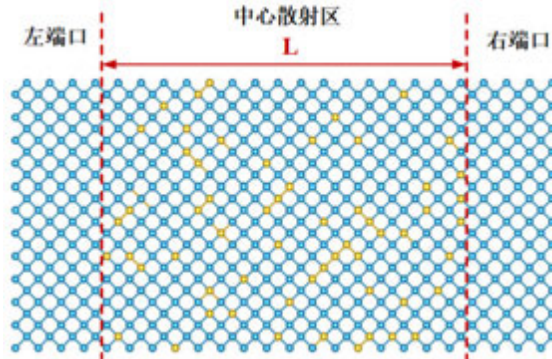


图 1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 纳米线的非平衡格林函数计算示意图，包括左、右两端口和中心散射区

FIG. 1. Schematic section for NEGF calculation with left and right leads and central scattering region.

非平衡格林函数最初用于研究电子输运^[24]，后来 Mingo 等人将其发展到声子热输运领域^[25]。在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 中，质量差引起的合金散射是主要的散射机制^[26]，本文主要讨论了

弹性散射引起的热输运，忽略了影响较小的非谐性。因此，系统中原子的运动完全由其质量归一化力常数矩阵 $\mathbf{K}$ 决定，原始矩阵 $\bar{\mathbf{K}}$ 根据势能的解析二阶导计算得到：

$$K_{ab} = \frac{\bar{K}}{\sqrt{M_a M_b}} = \frac{1}{\sqrt{M_a M_b}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_a \partial u_b}, \quad (1)$$

下标 a 和 b 表示自由度， M 表示原子质量， U 表示势能。在简谐近似下，系统的总推迟格林函数方程可表达为：

$$\left[(\omega + i\eta)^2 I - \mathbf{K} \right] \mathbf{G} = I, \quad (2)$$

其中 I 是单位矩阵， η 是一个非常小的正实数， $\mathbf{K}$ 是质量归一化力常数矩阵。为方便后续计算，将两端口的影响以自能的形式引入中心散射区：

$$\sum_{\alpha}^r = V^{C\alpha} g_{\alpha}^r V^{\alpha C}, \quad \alpha = L, R, \quad (3)$$

$$g_{\alpha}^r = \left[(\omega + i\eta)^2 I - K^{\alpha} \right]^{-1}, \quad (4)$$

其中， $\sum_{\alpha}^r$ 表示左、右端口的推迟自能， $V^{C\alpha}$ 和 $V^{\alpha C}$ 为复共轭矩阵，表示左、右端口与中心散射区之间的耦合力常数矩阵， g_{α}^r 为孤立的半无限大端口 α 的格林函数^[27,28]， K^{α} 表示左或右端口的力常数矩阵。由此可得中心散射区的推迟格林函数为：

$$\mathbf{G}^r = \mathbf{G}^{CC} = \left[(\omega + i\eta)^2 I - K^C - \sum_L^r - \sum_R^r \right]^{-1}, \quad (5)$$

在一个完美的纳米结构中，单一声子模的透射率为 1，但对于大多数存在缺陷的结构，由于缺陷对声子的散射，单一声子模的透射率小于 1。总透射率等于所有粒子的透射率之和。根据单粒子非平衡格林函数，系统的总透射系数表示为：

$$T(\omega) = \text{Trace}(\mathbf{G}^r \Gamma_L \mathbf{G}^a \Gamma_R) \quad (6)$$

中心散射区的超前格林函数是推迟格林函数的复共轭，即 $\mathbf{G}^a = (\mathbf{G}^r)^{\dagger}$ 。 $\Gamma_{\alpha} (\alpha = L, R)$ 表示左、右端口的展宽函数：

$$\Gamma_{\alpha} = i \left(\sum_{\alpha}^r - \sum_{\alpha}^a \right) = -2 \text{Im} V^{C\alpha} g_{\alpha}^r V^{\alpha C} \quad (7)$$

根据 Landauer 输运理论^[29]，从高温热源到低温热源的热流 J 以及热导 σ 可表示为：

$$J = \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{2\pi} [\eta_{hot} - \eta_{cold}] \Xi(\omega) d\omega \quad (8)$$

$$\eta = [\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^{-1} \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{J}{\Delta T} = \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{2\pi} \Xi(\omega) \frac{\partial \eta(\omega)}{\partial T} d\omega \quad (10)$$

其中， ω 分别表示声子频率， $\eta_{hot(cold)}$ 为热(冷)源的玻色-爱因斯坦分布函数。 $\Xi(\omega)$ 是频率为 ω 时的声子透射系数。在公式 (10) 中，热导 σ 为透射系数对所有频率的积分。据此，热导

率可以通过 $\kappa = \sigma L / S$ 计算得到，其中 S 为纳米线的截面积， L 为纳米线的长度。

2 计算结果及分析

2.1 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 纳米线中的声子输运机制

图 2 展示了长度为 50 ~ 100 nm 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 随频率的透射系数。由于 SiGe NWs 的热导率随 Ge 浓度变化为 U 型分布，因此我们选择了热导率变化较大的 Ge 浓度：1% 和 5%，以及系统混乱度较大而热导率变化较小 Ge 浓度：10% 和 50%。结果表明，随着 Ge 浓度 x 的增加以及 NWs 长度的增加，声子的截止频率均有明显的降低。对于 Ge 浓度较低的 $\text{Si}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ NWs 和 $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ NWs，1 THz 以下的极低频声子的透射系数为常数，这表明这些声子在系统中没有发生弹性散射，表现为弹道输运。而对于 Ge 浓度较大的 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ NWs 和 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ NWs，部分低频声子的透射系数出现较为明显的下降，弹道声子的频率范围明显缩小。此外，从图 2 中可以看出， $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的中高频声子透射系数随长度呈指数下降，这是声子局域化的重要特征^[16]，Ge 浓度越高，这一现象越明显。

为进一步探究 1 THz 以下的极低频声子能否在微米级长度的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 中仍保持弹道输运，以及 Ge 浓度增加引起的弹道声子的频率范围缩减，我们计算了 1000 nm 和 2000 nm 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 中 0.165 ~ 0.742 THz 低频声子的透射系数，如图 3 所示。对弹道声子而言，透射系数与 NWs 的长度无关，即热导随长度无变化。图 3 中，由于弹性散射的增强，Ge 浓度越高，长度对透射系数的作用越明显。当 Ge 浓度为 1% 时，0.66 THz 以下的低频声子透射系数在 3% 的误差范围内保持不变，也就是说，其几乎都不发生散射，纯弹道声子模可以延伸至 2000 nm；当 Ge 浓度为 5% ~ 10% 时，只有 0.5 THz 以下的声子可以在 2000 nm 的纳米线中保持弹道输运；而当 Ge 浓度增加到 50% 后，0.4 ~ 0.75 THz 的声子透射系数出现较明显的下降，且下降幅度随频率不断增大，标志着声子开始转变为扩散输运。尽管如此，0.4 THz 以下的声子透射系数仍在 2000 nm 的系统中保持弹道输运。虽然弹道声子的频率范围随 Ge 浓度的增加而缩小，但其对热导率的贡献反而有所增加，后文将进一步分析该现象。

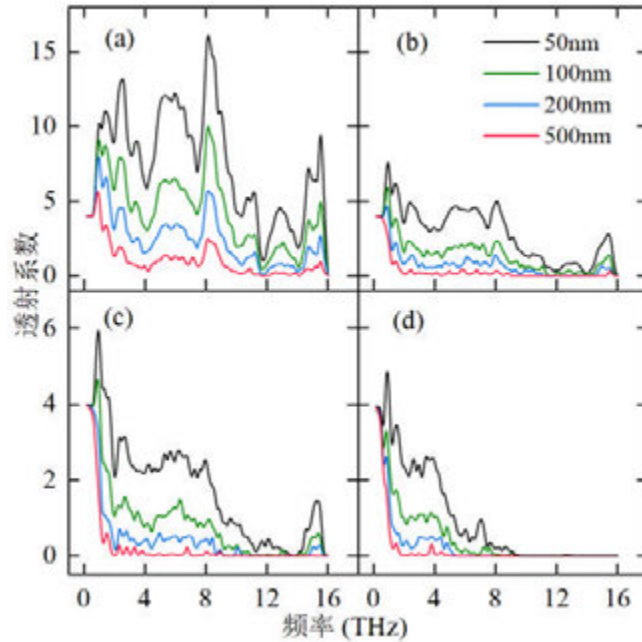


图 2 长度为 50 ~ 500 nm 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的声子透射系数：(a) $x = 0.01, 0.05$ ；(b) $x = 0.1, 0.5$

FIG. 2. Phonon transmission in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs with length from 50 nm to 500 nm, where x values of 0.01, 0.05 (a)

and 0.1, 0.5 (b).

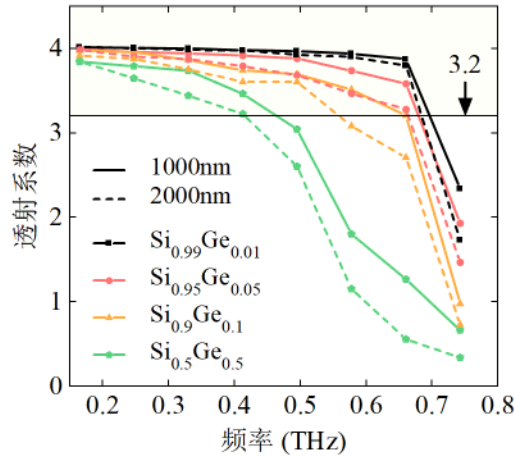


图 3 长度为 1000 nm 和 2000 nm 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 声子透射系数

FIG. 3. Phonon transmission for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs with lengths of 1000 nm and 2000 nm.

2.2 热导率的影响因素分析

如图 4 所示，为了观察整个频率范围声子对热导率的贡献及其传播方式，我们引入了 500nm, 1000nm 和 2000nm 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的累计热导率曲线，并对比了不同 Ge 浓度 x 下的差异。随着 Ge 浓度的增加至 50%，频率小于 0.4THz 的低频弹道声子对总热导率的贡献迅速增加到~40%，而大于 4.5 THz 的声子对热导率的贡献接近 0%，这归因于瑞利散射导致的平均自由程大幅减小。值得注意的是，在图 4(b)和图 4(c)中，随着 NWs 长度增加，上述现象更为显著。图 4(c)中展示了长度为 2000 nm 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的归一化累计热导率，当 Ge 浓度从 1%增加到 50%，低频弹道声子对热导率的贡献由 42%增加到 67%。这主要是由于 Ge 浓度的增加造成体系中更多的质量缺陷，使中高频声子被散射而局域化，进而导致中高频声子对热导率的贡献大幅降低；而低频声子由于其平均自由程较长，可以不受质量缺陷的干扰，因此 Ge 浓度的增加会大大增强其对热运输的贡献。

此外，我们在归一化累积热导率曲线中观察到中高频声子的热导率平台。如图 4 所示，随着 Ge 浓度的增加，1 ~ 15 THz 范围内的曲线斜率逐渐减小，表明中高频局域态声子对热运输的贡献减小。有趣的是，图 4(a)中长度为 500 nm 的 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ NWs 中，由于局域化变得足够强，在 1~5 THz 观测到多个热导率平台。图 4(c)中，随着 NWs 长度的增加，热导率平台在 Ge 浓度低至 1%的 $\text{Si}_{0.09}\text{Ge}_{0.01}$ NWs 中出现，而与图 4(a)不同，这些平台出现在 2.8 ~ 12.5 THz 这一更宽的频率范围，且每个平台的宽度也大幅增加。这表明低浓度 NWs 中局域态声子主要分布在较高的频率，且存在于很宽的频率范围。

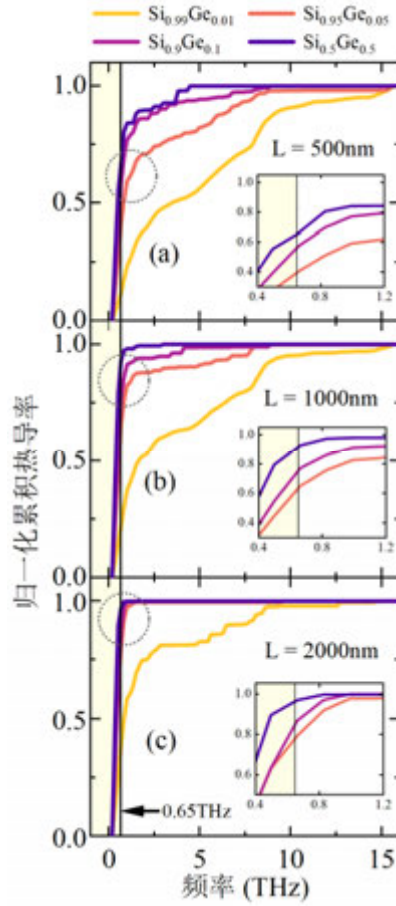


图 4 不同长度下 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的归一化累积热导率: (a) 500 nm; (b) 1000 nm; (c) 2000 nm

FIG. 4. Normalized thermal conductivity accumulations for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs with lengths of 500 nm (a), 1000 nm (b), and 2000 nm (c).

为进一步明确弹道和局域态声子对热导率的贡献,我们在图 5 中展示了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的总热导率,以及低频($< 0.65\text{THz}$)声子和中高频($0.65\text{--}16\text{THz}$)声子贡献的热导率随长度的变化。当频率小于 0.65THz 时,纳米线只存在四种声学声子模,而超过当频率 0.65THz 时,会出现更容易散射的折叠声子模,因此选择 0.65THz 为分界线进行分析。如图 5(a)所示,总热导率随长度的增加而增加,但在长度为 $20\sim 200\text{nm}$ 时曲线的斜率大幅降低,对于 $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ NWs, $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ NWs 和 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ NWs, 总热导率在 $50\sim 100\text{nm}$ 范围基本保持恒定。由图 5(b)可知,低频声子贡献的热导率随长度线性增加,这是弹道运输的特征,对于长度为 1000nm 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs, 这些低频声子的热导率贡献分别占总热导率的 21.84% , 65.07% , 77.12% , 92.92% , 相应的 x 分别等于 0.01 , 0.05 , 0.1 , 0.5 。特别的是,图 5(b)中 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ NWs 的低频声子贡献的热导率随长度的增加不是完全线性的,在 $200\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ 时曲线斜率有轻微的减小,表明这一频率范围内的声子不是纯弹道运输,这与图 3 的结论相吻合。图 5(c)中,中高频声子贡献的热导率随长度出现极大值,这是声子局域化的显著特征。除 $\text{Si}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}$ NWs 外,极大值均出现在 50nm 左右处。热导率的变化表明弹道、扩散、局域三种声子运输机制存在竞争关系,在小于 50nm 的 NWs 中,弹道和扩散声子在热运输中占优,而大于 50nm 的 NWs 中局域态声子逐渐占优。对于 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ NWs, 当长度增加到 1000nm 时,中高频声子贡献的热导率几乎等于 0 , 可以认为其已经完全局域化。

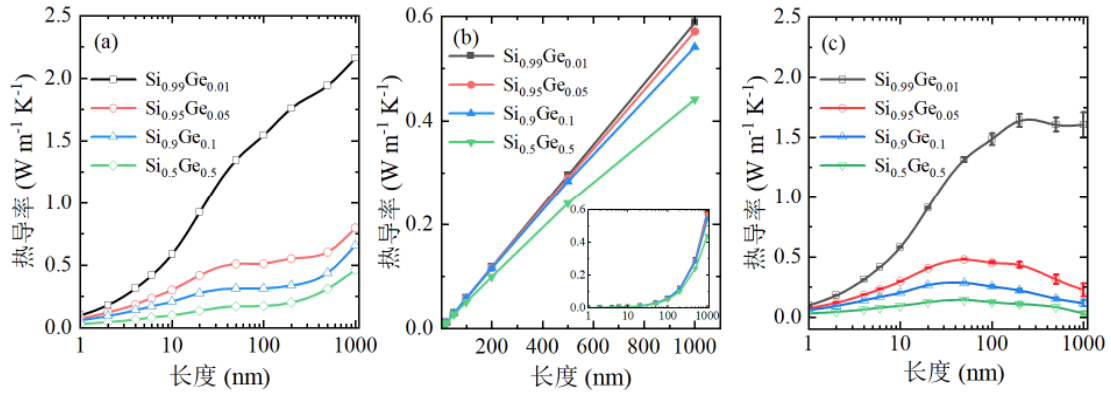


图5 室温下 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 热导率的长度依赖性(a)总热导率；(b) 低频(< 0.65 THz)声子贡献的热导率，插图为采用对数 x 轴绘制相同的数据；(c) 中高频 ($0.65 \sim 16$ THz) 声子贡献的热导率，垂直误差线表示五次计算所得结果的误差范围

FIG. 5. (a) Total thermal conductivity of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs as a function of length at room temperature. (b) The thermal conductivity contributed by low-frequency phonons (< 0.65 THz). The insert shows the same plot with a logarithm x-axis. (c) Thermal conductivity contributed by mid- and high- frequency phonons ($0.65 \sim 16$ THz). The vertical error lines represent the margin of error for the results obtained from five calculations.

2.3 声子输运的特征长度及局域化分析

声子的热输运机制本质上是由平均自由程 (l_{MFP})，局域化长度 (ξ) 与系统长度 (L) 之间的关系决定的。对于弹道 ($L \ll l_{\text{MFP}}$) 和扩散 ($l_{\text{MFP}} \ll L \ll \xi$) 声子，可以很好地被包含 l_{MFP} 的方程描述： $\bar{T}(\omega) = N(\omega) / (L / l_{\text{MFP}})$ ，其中 $N(\omega)$ 表示没有质量缺陷的完美 Si NWs 中的声子模数量。类似地，局域态声子可以被关于 ξ 的方程描述： $\ln \bar{T}(\omega) = -L / \xi(\omega)$ 。我们对上述两个方程进行线性拟合，得到了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 各频率下的平均自由程和局域化长度，如图 6 所示。此外，通过准一维系统中托马斯关系 $\xi_T \sim N l_{\text{MFP}}$ 得到了与 l_{MFP} 相关的局域化长度 ξ_T ，可以用于验证拟合结果的准确性。我们只考虑了小于 10 THz 的声子，是因为更高频率的声子透射系数几乎为 0，拟合结果存在较大误差。从图 6 可知，1 THz 以下的低频声子的平均自由程比我们研究的系统尺寸大 2~3 个数量级，符合弹道输运的基本特征；而频率为 1 THz 以上声子 l_{MFP} 和 ξ 均快速下降并在更高的频率下保持相对稳定。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 中频率为 1 THz 以上声子 l_{MFP} 的平均值，分别为 251 nm, 149 nm, 109 nm, 98 nm，相应的 x 为 0.01, 0.05, 0.1, 0.5。结合图 4 可知，当 NWs 的长度为局域化长度的 5~10 倍时，累计热导率会在中高频出现局部平台，这一量化结论对于纳米材料的热导率调控具有一定的指导作用。

如图 7 所示，我们引入了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的谱热导率在不同长度和频率下的分布图，安德森局域化导致 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的谱热导率随长度出现极大值，我们将每个频率下的热导率归一化，黑色实心圆表示不同频率下的归一化热导率极大值，黑色实线表示归一化热导率极大值对应长度的二次拟合。对于本文所研究的任一 Ge 浓度的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs，小于 1 THz 的弹道声子的光谱热导率均在 2000 nm 处达到极大值，这与前述结论互相印证。随着 Ge 浓度的增加，在 2000 nm 达到热导率极大值的声子模数量大幅减少。除了小于 1 THz 的声子模外，Ge 浓度的增加使得几乎所有声子模的光谱热导率在较短的长度出现极大值，表明这些声子模均存在不同程度的局域化现象。此外，Ge 浓度越高，极大值所在的长度相对越短，表明了局域化现象的增强。通常，高频声子更容易发生局域化，而随着 Ge 浓度的增加，截

止频率逐渐向低频迁移，从而使越来越多的中低频声子出现局域化效应。

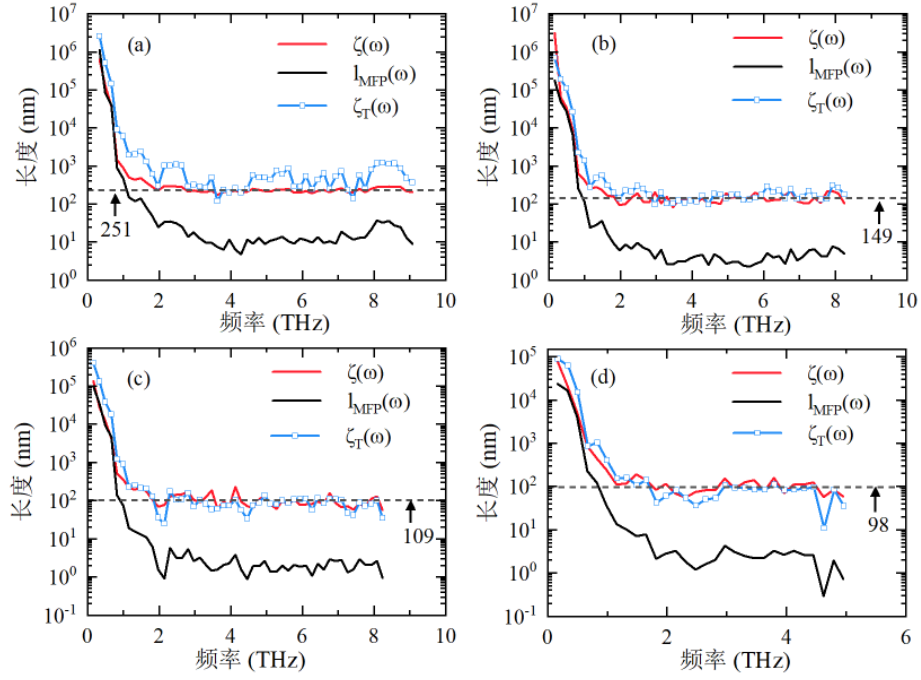


图 6 不同 Ge 浓度下 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的平均自由程 (l_{MFP}) 和局域化长度 (ξ): (a) $x = 0.01$; (b) $x = 0.05$; (c) $x = 0.1$; (d) $x = 0.5$

FIG. 6. Mean free path and localization length versus frequency dependence for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs, x equals 0.01 (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.5 (d), respectively.

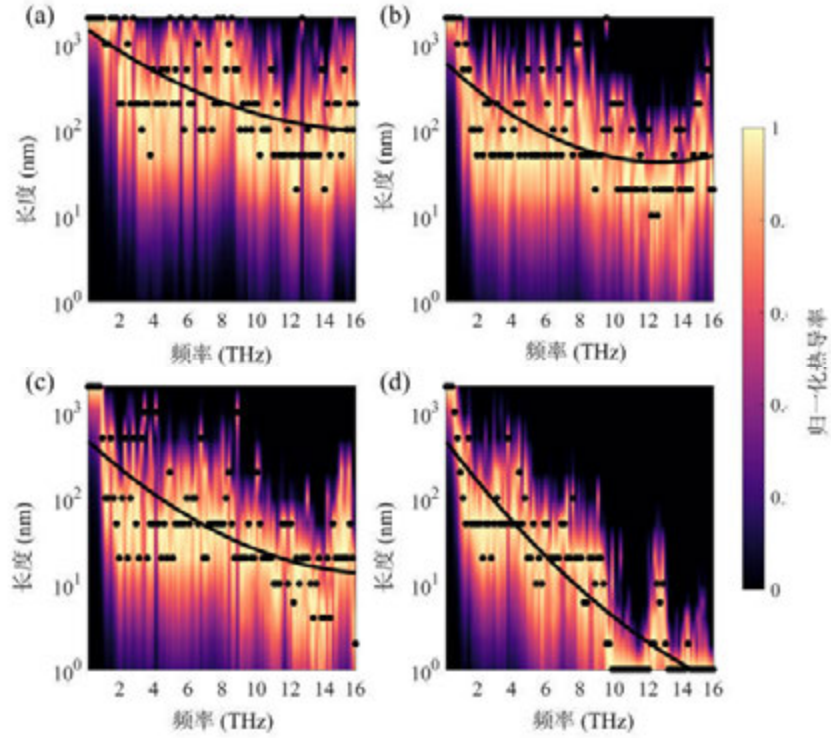


图 7 不同 Ge 浓度的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 在室温下的归一化谱热导率: (a) $x = 0.01$; (b) $x = 0.05$; (c) $x = 0.1$; (d) $x = 0.5$, 黑色实心圆表示归一化热导率极大值, 黑色实线表示归一化热导率极大值对应长度的二次拟合

FIG. 7. Spectral normalized thermal conductivity versus length of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs at room temperature, x

equals 0.01 (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.5 (d), respectively. The black solid circle represents maximum thermal conductivity. The black solid line represents quadratic fit of the maximum normalized thermal conductivity.

3 结论

本文结合 NEGF 和 Landauer 输运理论进行数值计算, 阐明了不同频率下声子模的输运方式以及纳米线长度、Ge 元素浓度对 SiGe NWs 热导率的影响。首先明确了具有随机无序结构的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 中弹道输运可以至少保持到 2 μm 。随着 Ge 浓度的增加, 弹道声子的频率范围逐渐缩小, 而弹道声子对热导率的相对贡献逐渐增加。其次, 我们从 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NWs 的透射系数的指数下降、累计热导率的平台以及热导率随长度出现极大值三个方面证明了声子的安德森局域化, 并且将累计热导率平台与拟合的局域化长度相关联, 得到了准一维纳米材料中通过热导率观测局域化声子的长度范围。本文还通过归一化谱热导率随长度的极大值提供了局域化声子的频率范围, 明确了 Ge 浓度的增加使更多中低频声子局域化。

本文的结论对一维或准一维材料中热导率发散现象以及局域化效应的深层理解具有重要意义, 此外, 本文的研究结果也可以扩展到纳米管、薄膜等其他低维材料中, 这可能会激励人们进一步探索具有随机无序结构的低维纳米材料中的热输运机制以及热流调控方法。

参考文献

- [1] XIONG S, SÄÄSKILAHTI K, KOSEVICH Y A, et al. Blocking Phonon Transport by Structural Resonances in Alloy-Based Nanophononic Metamaterials Leads to Ultralow Thermal Conductivity[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(2): 025503.
- [2] 黄雪, 王照亮. GaAs 纳米线晶格热导率温度和尺度效应及声子非弹性散射[J]. *热科学与技术*, 2019, 18(6): 444-450.
- [3] BRAUN J L, BAKER C H, GIRI A, et al. Size effects on the thermal conductivity of amorphous silicon thin films[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(14): 140201.
- [4] 陈慧, 魏志勇, 陈伟宇, 等. 掺杂硅纳米薄膜法向热导率的分子动力学模拟[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2017, 47(3): 490-494.
- [5] SAHA B, KOH Y R, FESER J P, et al. Phonon wave effects in the thermal transport of epitaxial TiN/(Al,Sc)N metal/semiconductor superlattices[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(1): 015109.
- [6] 刘祎璇, 蔡庄立, 赵长颖, 等. 随机硅-锗超晶格高通量筛选和热导率优化[J]. *工程热物理学报*, 2023, 44(3): 743-748.
- [7] ZHOU Y. Assessing the quantum effect in classical thermal conductivity of amorphous silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 129(23): 235104.
- [8] DATTA S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [9] CHEN G. *Nanoscale energy transport and conversion: a parallel treatment of electrons, molecules, phonons, and photons*[M]. New York: Oxford University Press, 2005.
- [10] BAO H, CHEN J, GU X, et al. A Review of Simulation Methods in Micro/Nanoscale Heat Conduction[J]. *ES Energy & Environment*, 2018.
- [11] LUNDGREN N W, BARBALINARDO G, DONADIO D. Mode localization and suppressed heat transport in amorphous alloys[J]. *Physical Review B*, 2021, 103(2): 024204.
- [12] MAGDÁU I B, ACKLAND G J. Infrared Peak Splitting from Phonon Localization in Solid Hydrogen[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(14): 145701.
- [13] SAVIĆ I, MINGO N, STEWART D A. Phonon Transport in Isotope-Disordered Carbon and Boron-Nitride Nanotubes: Is Localization Observable?[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(16): 165502.
- [14] LUCKYANOVA M N, MENDOZA J, LU H, et al. Phonon localization in heat conduction[J]. *Science Advances*, 2018, 4(12): eaat9460.
- [15] YAMAMOTO T, SASAOKA K, WATANABE S. Universality and Diversity in a Phonon-Transmission Histogram of Isotope-Disordered Carbon Nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(21): 215503.
- [16] GUO Y, BESCOND M, ZHANG Z, et al. Thermal conductivity minimum of graded superlattices due to phonon localization[J]. *APL Materials*, 2021, 9(9): 091104.
- [17] HU R, TIAN Z. Direct observation of phonon Anderson localization in Si/Ge aperiodic superlattices[J]. *Physical Review B*, 2021, 103(4): 045304.
- [18] ZHANG Z, CHEN J. Thermal conductivity of nanowires[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(3): 035101.
- [19] YANG L, PRASHER R, LI D. From nanowires to super heat conductors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(22): 220901.
- [20] YANG N, ZHANG G, LI B. Violation of Fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires[J]. *Nano Today*, 2010, 5(2): 85-90.

- [21] XIE G, GUO Y, WEI X, et al. Phonon mean free path spectrum and thermal conductivity for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(23): 233901.
- [22] GUO Y, BESCOND M, ZHANG Z, et al. Quantum mechanical modeling of anharmonic phonon-phonon scattering in nanostructures[J]. Physical Review B, 2020, 102(19): 195412.
- [23] TERSOFF J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems[J]. Physical Review B, 1989, 39(8): 5566-5568.
- [24] KELDYSH L V. Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave[J]. J. Exp. Theor. Phys., 1965, 20(5): 1307-1314.
- [25] MINGO N, YANG L. Phonon transport in nanowires coated with an amorphous material: An atomistic Green's function approach[J]. Physical Review B, 2003, 68(24): 245406.
- [26] KIM H, KIM I, CHOI H jin, et al. Thermal conductivities of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowires with different germanium concentrations and diameters[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(23): 233106.
- [27] 谢忠祥. 低维纳米结构中的热输运与热电性质研究[D]. 湖南大学, 2012.
- [28] 陈晓彬, 段文晖. 低维纳米材料量子热输运与自旋热电性质——非平衡格林函数方法的应用[J]. 物理学报, 2015, 64(18): 86-106.
- [29] LANDAUER R. Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction[J]. IBM Journal of Research and Development, 1957, 1(3): 223-231.

采用差分 3ω 法直接测量聚酰亚胺薄膜面内热导率

任超 徐瑞 张延辉 蒋勤猛 王建立*

(东南大学机械工程学院江苏省微纳生物医疗器械重点实验室, 南京, 211189)

(Tel: 025-52090501, Email: wangjianli@seu.edu.cn)

摘要: 开发了一种新型的差分 3ω 方法来测量微米薄膜的面内热导率。在这种方法中, 使用界面材料和安培力实现加热线和待测薄膜样品的接触和分离。在接触前后分别对加热线两端进行直流测量和交流测量, 并通过比较接触前后的 3ω 电压得出由待测薄膜引入的热阻抗。即使接触情况和接触热阻未知, 可以通过热阻抗实部与加热频率对数的斜率直接给出薄膜的面内导热系数。为了验证方法的可靠性, 以聚酰亚胺薄膜为例, 在不同温度下对其面内热导率进行了多次重复测量, 结果表面其热导率随着温度的上升不断增大, 并比对了相关的测量结果。

关键词: 聚酰亚胺薄膜; 热导率; 3ω 法; 热阻抗。

0 前言

聚酰亚胺是一种高性能的工程聚合物材料, 以主链中的酰亚胺结构命名^[1]。聚酰亚胺还具有优异的热稳定性、力学性能、耐辐射性、低吸湿性和化学稳定性, 因此聚酰亚胺薄膜是作为 ILD 材料的理想选择^[2]。目前, 聚酰亚胺薄膜已广泛应用于微电子行业, 如航空航天和军事集成电路的粒子屏蔽层、5G 手机的天线材料、微机电 (MEMS) 工艺材料等^[3], 集成电路和半导体器件的性能在很大程度上取决于薄膜的热物性等参数^[4]。然而由于寄生热损失和微传感器加工的困难^[5], 准确方便地测量薄膜的热物性仍然具有挑战性。

在过去的几十年中, 已经开发了几种技术来表征薄膜的热物性, 包括热反射成像法^[6-7], 时域热反射法 (TDTR)^[8-9], 激光闪光法^[10-11], 微拉曼法^[12-13], 扫描热显微镜法 (SThM)^[14-15] 和 3ω 法^[16-17] 等。热反射法是基于热图像提供的温度分布, 然后通过拟合公式得到薄膜的热导率, 但是需要提前了解样品的热容等额外参数。在时域热反射法方法中, 热导率是通过反射率随温度的变化来测量的, 但是有许多其他输入参数 (如激光光斑尺寸、换能器层的热导率、样品堆中每一层的厚度和热容) 会影响信号, 产生较大的不确定性。激光闪光法是将闪光能量沉积在薄膜样品的前表面, 记录距样品后表面一定距离处的温升信号进行分析, 通常很难直接获得薄膜样品的热导率。在微拉曼法中, 对于给定的激光加热功率, 拉曼峰位置和局部温升与样品的导热系数有关, 然而拉曼峰位置的不确定性将产生显著的随机误差。使用 SThM 法进行热导率测量通常涉及热探头和样品之间的机械接触和传热。但是结果可能会受到样品形貌和测量系统本身等因素的影响, 对实验环境和实验者要求较高。而在 3ω 方法中, 仅从温度振荡实部的斜率与加热频率的对数直接拟合出材料的导热系数, 辐射热损失的影响得到显著抑制, 数据处理的简单性使 3ω 方法成为测量薄膜热导率的最常用技术之一。

本文基于 3ω 方法, 提出了一种无需额外参数即可直接测量薄膜面内导热系数的方法。在交叉结构测量微米线热物性^[18]的基础上, 把待测微米线替换成薄膜样品。利用安培力和界面材料实现加热线与薄膜的接触和分离, 在真空环境下对加热线两端进行两次直流加热和交流加热, 比较接触前后的 3ω 电压得出由待测薄膜引入的热阻抗, 并通过拟合出热阻抗实部与加热频率对数的斜率直接给出薄膜的面内导热系数。

1 实验原理

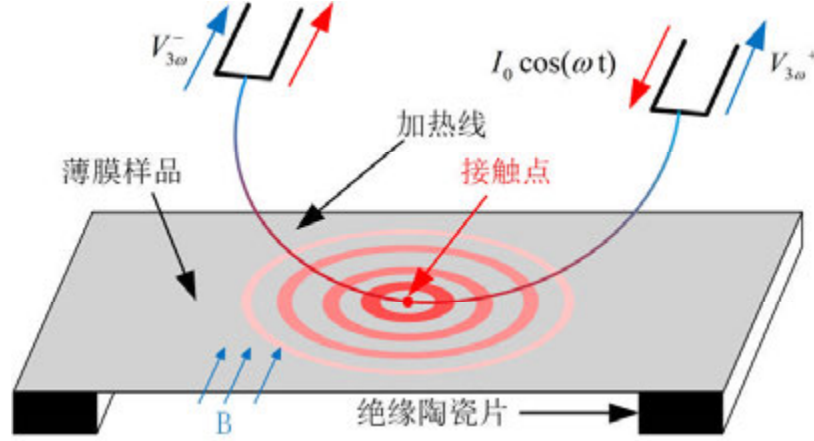


图 1 实验测量原理图

本方法基于交叉结构测量微米线的热导率和热扩散率，测量传感器接触待测薄膜前后的三倍频电压，直接测量出待测微米薄膜的热物性，其中微米线既作温度计，又用作加热器。图 1 显示了测量聚酰亚胺薄膜面内热导率实验的原理图。加热线的两端固定在恒温热沉上，待测薄膜样品的两端粘在绝缘陶瓷片上，中间悬空。加热线倾斜于磁场方向一个角度以保证安培力的方向向下，加热线和薄膜样品通过一个小的接触点连接。首先通过自加热 3ω 法校正加热线自身的热物性，再给加热线通过相对较大的直流电流，在安培力和接触点界面材料的帮助下实现加热线和待测薄膜样品的搭接，在接触时，部分热量通过接触点流入待测薄膜，加热线的温升降低，再次向加热线通入交流电。通过比较搭接前后加热线的三倍频电压，再线性拟合热阻抗和频率对数可以直接求解出聚酰亚胺薄膜热导率。

在非接触的情况下，加热线中通入交流电 $I_0 \cos(\omega t)$ ，沿加热线方向的一维非稳态导热方程^[19]为

$$\frac{1}{\alpha_h} \frac{\partial \Delta T_h}{\partial t} = \frac{\partial^2 \Delta T_h}{\partial x_h^2} + \frac{2I^2 R_{e0}}{\lambda_h l_h S_h} \cos^2(\omega t) \quad (1)$$

其中 I 为电流有效值， λ_h 和 α_h 分别为加热线热导率和热扩散系数， $\alpha_h = \lambda_h / (\rho C_p)_h$ ， ρC_p 为加热线的体积热容， l_h 和 S_h 分别为加热线的长度和横截面积， R_{e0} 为加热线在初始环境温度下的电阻。求解式 (1) 得到的温升表达式中包含稳态温升和频率为 2ω 的温度振荡项两部分，即可表示为

$$\Delta T_h = \Delta T_{dc} + \text{Re}[u_h e^{i2\omega t}] \quad (2)$$

其中 $\text{Re}[\]$ 表示复数解的实部， i 为虚函数， u_h 为加热线温度的振荡量。当仅考虑温度振荡量时，加热线的平均温度振荡项可以求解为

$$\overline{u_h(2\omega)} = \frac{I^2 R_{e0} R_h}{\beta_h l_h^2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\beta_h} l_h} \tanh\left(\frac{\sqrt{\beta_h} l_h}{2}\right) \right] \quad (3)$$

其中 $\beta_h = i2\omega / \alpha_h$ ， R_h 为加热线热阻， $R_h = l_h / (\lambda_h S_h)$ 。

在接触时，加热线的部分热量通过接触点传递至待测薄膜，仅考虑薄膜的径向热流传递，在频域中薄膜的热传导方程^[20]可以表示为

$$\frac{\partial^2 u_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_s}{\partial r} - i\left(\frac{2\omega}{\alpha_s} + i\frac{2h_s}{\lambda_s d_s}\right)u_s = 0 \quad (4)$$

其中 λ_s 和 α_s 分别为待测薄膜的热导率和热扩散系数, h_s 待测薄膜表面辐射换热系数, $h_s \approx 4\varepsilon_s \sigma T_0^3$, ε_s 为发射率, σ 为 Stefan-Boltzmann 常数, d_s 为待测薄膜的厚度。方程(4)的温度振荡解可表示为

$$u_s = QK_0 \left(\sqrt{\frac{2\omega}{\alpha_s}} i - \frac{2h_s}{\lambda_s d_s} r \right) \quad (5)$$

其中 Q 为常数, K_0 为 0 阶第二类修正贝塞尔函数。结合在加热线和待测薄膜在触点上的热流连续条件和边界条件

$$-\lambda_h S_{h1} \frac{\partial u_{h1}}{\partial x_{h1}} \Big|_{x_{h1}=l_{h1}} - \lambda_h S_{h2} \frac{\partial u_{h2}}{\partial x_{h2}} \Big|_{x_{h2}=l_{h2}} = \frac{u_{h1}(l_{h1}) - u_s(b)}{R_c} \quad (6)$$

$$\lambda_h S_{h1} \frac{\partial u_{h1}}{\partial x_{h1}} \Big|_{x_{h1}=l_{h1}} + \lambda_h S_{h2} \frac{\partial u_{h2}}{\partial x_{h2}} \Big|_{x_{h2}=l_{h2}} = 2\pi r d_s \lambda_s \frac{du_s}{dr} \Big|_{r=b} \quad (7)$$

其中 b 和 R_c 分别是接触点的接触半径和接触热阻, u_{h1} 和 u_{h2} 分别为接触点两端加热线的平均温度振荡项, l_{h1} 和 l_{h2} 分别为接触点到加热线两端恒温热沉的长度, S_{h1} 和 S_{h2} 分别为接触点两边加热线的横截面积。求解计算可以得到接触待测薄膜之后加热线的平均温升

$$\begin{aligned} \bar{u}_h = & \frac{I^2 R R_h}{\beta_h^2 l_h^2} \left\{ 1 - \frac{1}{\beta_h l_h} \left[\cosh(\beta_h l_{h2}) - 1 \right] \frac{e^{-\beta_h l_{h1}} - e^{-\beta_h l_{h2}}}{\sinh(\beta_h l_{h2})} + 2 - e^{-\beta_h l_{h1}} - e^{-\beta_h l_{h2}} \right. \\ & \left. + \left[\cosh(\beta_h l_{h1}) - 1 + \frac{\sinh(\beta_h l_{h1})}{\sinh(\beta_h l_{h2})} \cosh(\beta_h l_{h2}) - 1 \right] \right. \\ & \left. \times \frac{\frac{\chi_s}{R_h} \frac{(1 - e^{-\beta_h l_h})}{\sinh(\beta_h l_{h2})} + \frac{1}{\beta_h l_h} (1 - e^{-\beta_h l_{h1}})}{\frac{\chi_s}{R_h} \frac{\sinh(\beta_h l_h)}{\sinh(\beta_h l_{h2})} + \frac{1}{\beta_h l_h} \sinh(\beta_h l_{h1})} \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

其中 χ_s 是由待测薄膜引入的热阻抗。

$$\chi_s = R_c - \frac{1}{2\pi d_s \lambda_s} \left[\frac{1}{2} \ln \omega - \frac{1}{2} \ln \alpha_s + \ln b - \frac{1}{2} \ln 2 + \gamma + i \frac{\pi}{4} \right] \quad (9)$$

其中 γ 为 Euler 常数。可以发现热阻 χ_s 的实部与频率 $\ln \omega$ 存在线性关系, 且薄膜热导率 λ_s 与其斜率呈反比。最终, 热线两端 3 倍频电压分量的表达式为

$$V_{3\omega} = \frac{1}{2} I R_{e0}' \left[\operatorname{Re}(\bar{u}_h) \cos(3\omega t) - \operatorname{Im}(\bar{u}_h) \sin(3\omega t) \right] \quad (10)$$

其中 $\operatorname{Im}[\cdot]$ 表示复数解的虚部, R_{e0}' 为加热线每变化 1K 所对应电阻的变化量, $R_{e0}' = (dR_e/dT)_{T0}$ 。

在测量实验过程中, 在非接触的情况下, 对单根加热线先进行直流加热, 测量平均温升随加热功率的变化曲线, 之后进行交流加热, 测量 3 倍频电压随频率变化的曲线, 通过公式(3)校正加热线的热物性。然后利用安培力和界面材料实现加热线和待测薄膜的接触, 再次对加热线通入直流电和交流电, 使用加热线的平均温升来监测接触条件。只要两个部件接触, 加热线的电阻就会明显降低, 因为部分热量流过悬浮膜。最后根据公式(8)和公式(9)拟合出热阻 χ_s 的实部随 $\ln \omega$ 的线性关系, 通过两者的斜率就可以求解出薄膜热导率 λ_s , 测量和数据

处理过程如图 2 所示。

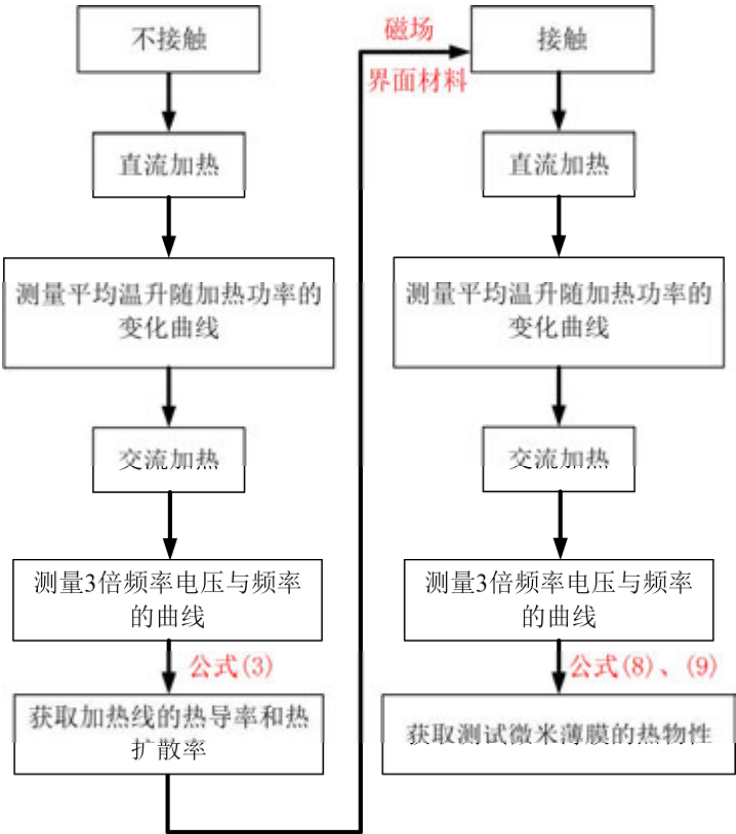


图 2 微米薄膜面内热导率测量流程图

2 实验

图 3 给出了微米薄膜面内热导率测量实验系统的原理图。在该实验中，使用 Pt 线作为加热器和传感器，将直径为 $20\ \mu\text{m}$ ，长度约 $13\ \text{mm}$ 的 Pt 线焊在 $1\ \text{mm}$ 直径的铜柱上。铜柱热容远大于加热线和待测线，因此可作为恒温热沉。薄膜样品的两端粘在绝缘陶瓷片上，中间端悬空。真空硅脂(道康宁)被用作界面材料，为了保证 $\text{Re}[\chi_s]$ 和 $\ln(\omega)$ 的线性关系，界面材料的用量需要足够少，其接触半径应远小于薄膜的渗透长度。因此首先将少量的真空硅脂粘在加热线的中间，然后将样品装入自制真空腔中，通过分子泵组 (HiCube 80 Classic/DUO 5M) 持续抽真空至 $1 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ ，消除对流换热的影响。采用四点法对加热线进行测量，直流测量时，使用恒流源 (Agilent B2901A) 给加热线通入不同电流，使用数字万用表 (Agilent 3458A) 测量电压。交流测量时，采用锁相放大器 (SR7265) 输出不同频率 ($0.1\text{--}1\ \text{Hz}$) 的交流信号，通过放大电路和同一个锁相放大器测量加热线两端的 3 倍频电压，在非接触的条件下，加热线的导热系数和热扩散率由公式 (3) 推导。之后，将相对较大的直流电通入加热线，在磁场下利用安培力与待测薄膜样品接触，借助界面材料，即使磁场关闭，也可以在两个部件之间形成稳定的接触。在接触条件下，再次施加相同频率的交流电流。根据公式 (8)，加热线两端的三倍频电压用于提取薄膜样品引入的热阻 χ_s 。最后，根据方程 (9)，薄膜的面内热导率 λ_s 可以通过使用 χ_s 实部与 $\ln(\omega)$ 的斜率来获得。为了方便真空腔体内外的信号线间切换，将加热线的四焊盘电极和所有测试仪表均接入矩阵开关 (Agilent 34904A)。矩阵开关和所有测试仪表均用 GPIB 线接入自动仪器控制程序 (LabVIEW)，提高了测量过程的可靠性。

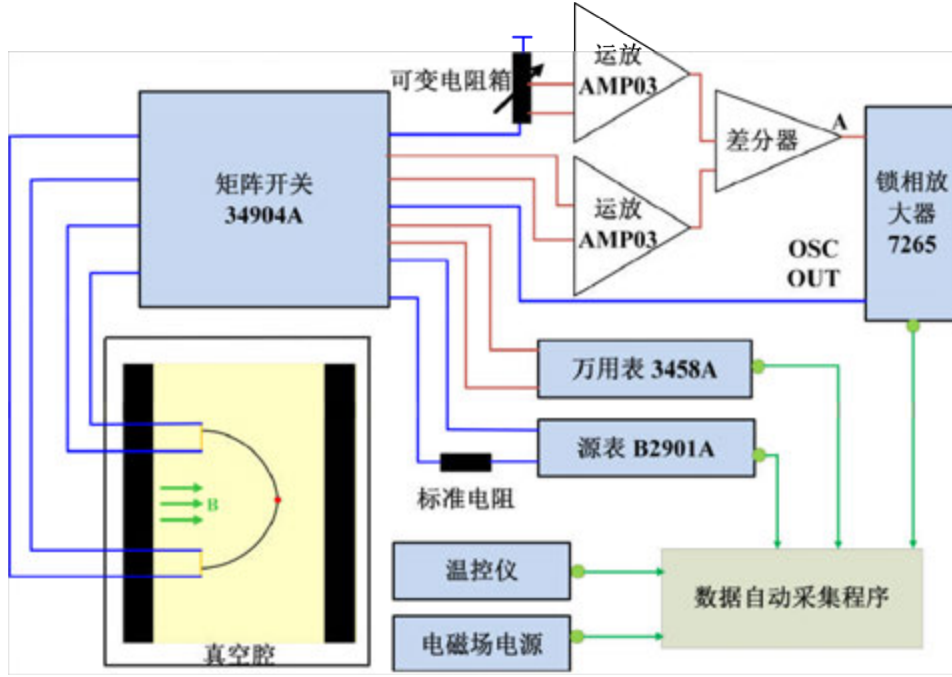


图 3 实验系统原理图

3 结果与讨论

为了验证微分 3ω 法测量待测微米薄膜面内热导率准确性, 选取直径 $20\ \mu\text{m}$ 、长度约 $13\ \text{mm}$ 的 Pt 微米线作为加热线, 厚度为 $8\ \mu\text{m}$ 的聚酰亚胺(Kapton)薄膜作为待测薄膜。在相同的真空度 ($1\times 10^{-4}\text{Pa}$) 和不同的环境温度下, 多次重复进行非稳态测量, 得到不同接触情况下的热阻与频率对数的关系。为了方便比较待测线搭接前后的交流测量结果, 引入两个无量纲参数, 分别为无量纲传热系数

$$Z = \frac{2V_3}{I^3 R_{e0} R_{e0}' R_h} \quad (11)$$

和无量纲频率

$$L_h = l_h \sqrt{\frac{2\omega}{\alpha_h}} \quad (12)$$

其中 V_3 为 $V_{3\omega}$ 的幅值。

表 1 加热线和待测薄膜的尺寸和室温热物性参数

样品	加热线					T (K)	λ_s ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
	d_h (μm)	l_{h1} (mm)	l_{h2} (mm)	λ_h ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	α_h ($10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)		
Kapton 薄膜	20.0	6.94	6.41	65.92	2.94	131	0.47
				66.66	2.79	151	0.50
				67.62	2.72	191	0.63
				68.22	2.68	212	0.69
				68.54	2.65	276	0.81
				71.27	2.63	299	0.86

表(1)给出了不同温度下加热线和聚酰亚胺薄膜的热物性参数, 可以看出加热线的热导率随着温度的升高而变大, 热扩散率与之变化相反, 而聚酰亚胺薄膜面内热导率随着温度的升高不断增大。为了验证实验的可靠性, 先测量了室温下(299K)聚酰亚胺薄膜的面内热导率, 在第一次测试中, 加热线通过磁场中的安培力和界面材料与薄膜样品形成接触, 之后通入交

流电流测量薄膜热导率，然后使用反向的安培力使加热线和薄膜分离，第二次测试可以重复上述操作。为了验证实验的普适性，借助温控仪和液氮测量了不同温度下(131K~299K)聚酰亚胺薄膜的面内热导率。

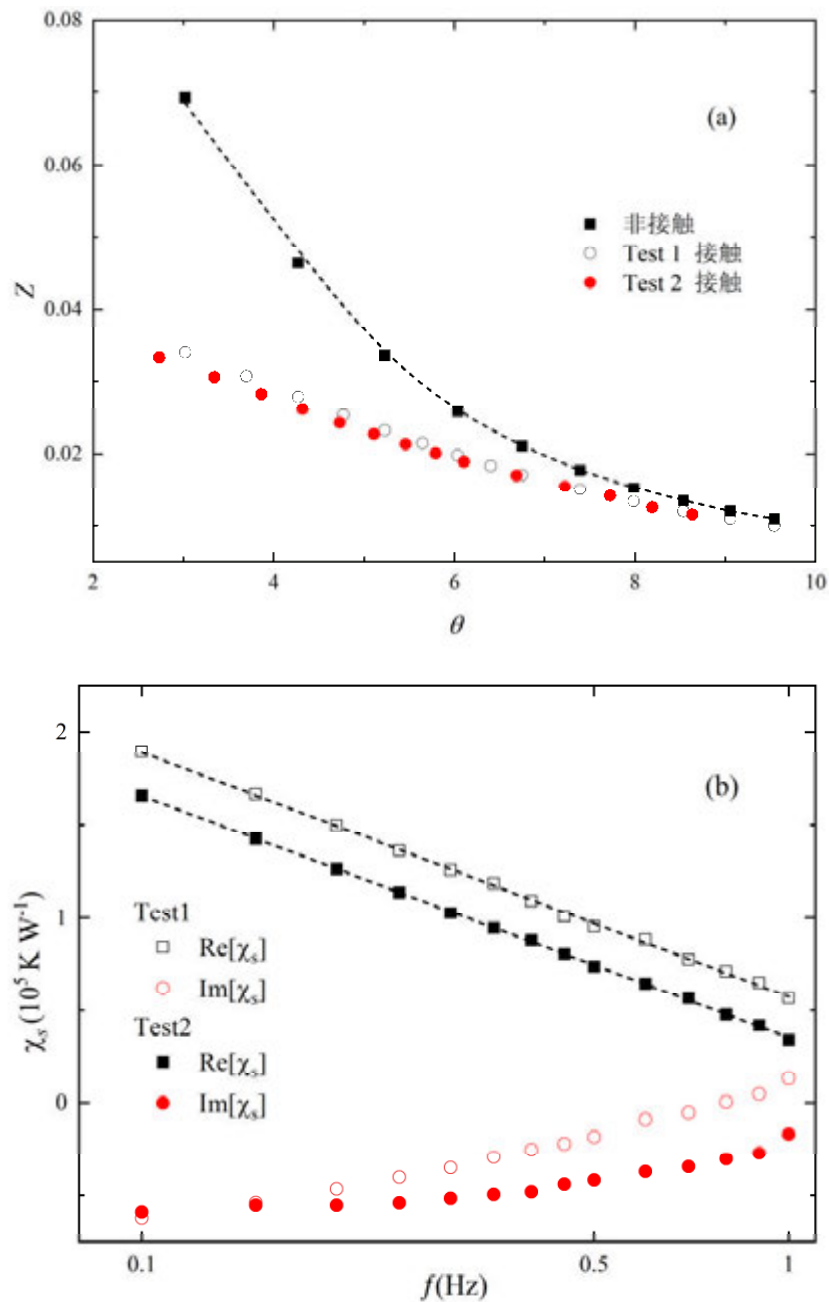


图 4 Kapton 薄膜测量结果 (a) 不同接触情况下无量纲传热系数与无量纲频率的关系 (b) 不同接触情况下热阻与频率的关系

图 4 给出了室温下(299K)聚酰亚胺薄膜两次实验的测量结果。图 4(a) 给出了两次测试下无量纲传热系数与无量纲频率的关系，未接触时无量纲传热系数比接触时的无量纲传热系数大，因为加热线与薄膜接触时部分热流流向待测薄膜，两次测试下的无量纲传热系数几乎拟合在同一条曲线上。图 4(b) 给出了两次测试下热阻随频率对数的关系，虽然两次测试时的接触情况不同，热阻的大小不同，但是热阻的实部与频率对数可以拟合成一条直线，且两次测试结果的斜率几乎保持一致，这也反映出两次测试下得到的薄膜面内热导率几乎是相等的，为 $0.86 \pm 0.01 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

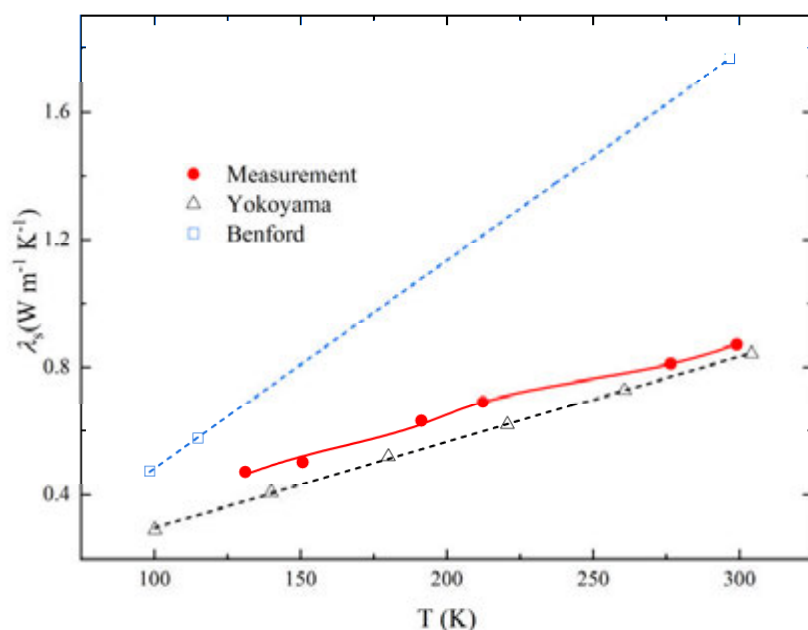


图 5 Kapton 薄膜面内热导率随温度的变化

为了验证实验结果的正确性, 比较了 Yokoyama^[21]和 Benford^[22]的测量结果。图 5 给出了不同温度下聚酰亚胺薄膜面内热导率随温度的变化和测量结果对比。在本次实验中, 每个温度下至少进行了两次测量, 并且获得了几乎相同的结果。聚酰亚胺薄膜面内热导率随着温度的上升而升高, 不同温度 (131K~299K) 下的测量结果为 (0.47W m⁻¹K⁻¹~0.87 W m⁻¹K⁻¹), 实验测量结果介于 Yokoyama 和 Benford 的结果之间, 考虑到不同薄膜制造工艺的影响, 测量的热导率数据存在差异。

4 结论

在交叉结构测量微米线的基础上, 开发一种基于差分 3ω 法直接测量微米薄膜面内热导率的新方法。微米铂线用作加热线和传感器, 在安培力和界面材料的作用下, 实现加热线和待测薄膜的接触和分离, 通过给接触薄膜前后的加热线通入交流电流, 得到加热线的热导率和热扩散率以及热阻抗和频率对数的关系, 通过拟合直线的斜率来直接得到薄膜的面内热导率。最后以厚度为 8 μm 聚酰亚胺薄膜为例, 进行了多次重复测量, 为了验证结果的准确性, 测量了不同温度下薄膜的热导率。实验结果表明, 虽然加热线和待测薄膜的接触情况, 接触热阻的大小都不同, 但最终得到的热导率的结果是相近的。

参考文献

- [1] Tao K, Qin F, Li Y, et al. Fabrication and mechanical, electrical properties study of polyimide films curing at low-temperature condition assisted by microwave. *High Performance Polymers*, 2022, 34(9): 998-1008.
- [2] Sun G, Zhang S, Yang Z, et al. Fabrication and mechanical, electrical properties study of isocyanate-based polyimide films modified by reduced graphene oxide. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143: 105611.
- [3] Li Y, Sun G, Zhou Y, et al. Progress in low dielectric polyimide film—A review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 172: 107103.
- [4] Delan A, Rennau M, Schulz S E, et al. Thermal conductivity of ultra low-k dielectrics. *Microelectronic engineering*, 2003, 70(2-4): 280-284.
- [5] Zhao D, Qian X, Gu X, et al. Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials. *Journal of Electronic Packaging*, 2016, 138(4): 040802.
- [6] Braun J L, Olson D H, Gaskins J T, et al. A steady-state thermoreflectance method to measure thermal conductivity. *Review of Scientific Instruments*, 2019, 90(2): 024905.

- [7] Maize K, Ezzahri Y, Wang X, et al. Measurement of thin film isotropic and anisotropic thermal conductivity using 3ω and thermoreflectance imaging: 2008 Twenty-fourth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium. IEEE, 2008: 185-190.
- [8] Jiang P, Qian X, Yang R. Tutorial: Time-domain thermoreflectance (TDTR) for thermal property characterization of bulk and thin film materials. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(16): 161103.
- [9] Wang X, Chen Z, Sun F, et al. Analysis of simplified heat transfer models for thermal property determination of nano-film by TDTR method. *Measurement Science and Technology*, 2018, 29(3): 035902.
- [10] Gembarovic J, Wang H, Apostolescu S, et al. In-plane thermal diffusivity measurement of highly thermal conductive thin films by the flash method: 2018 34th Thermal Measurement, Modeling & Management Symposium (SEMI-THERM). IEEE, 2018: 197-199.
- [11] Ohta H, Shibata H, Waseda Y. New attempt for measuring thermal diffusivity of thin films by means of a laser flash method. *Review of scientific instruments*, 1989, 60(3): 317-321.
- [12] Huang S, Ruan X, Fu X, et al. Measurement of the thermal transport properties of dielectric thin films using the micro-Raman method. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 2009, 10(1): 7-16.
- [13] Périchon S, Lysenko V, Remaki B, et al. Measurement of porous silicon thermal conductivity by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(8): 4700-4702.
- [14] Pylkki R J, Moyer P J M P J, West P E W P E. Scanning near-field optical microscopy and scanning thermal microscopy. *Japanese journal of applied physics*, 1994, 33(6S): 3785.
- [15] Zhang Y, Zhu W, Borca-Tasciuc T. Thermal conductivity measurements of thin films by non-contact scanning thermal microscopy under ambient conditions. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(3): 692-702.
- [16] Cahill D G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method. *Review of scientific instruments*, 1990, 61(2): 802-808.
- [17] Kim J H, Feldman A, Novotny D. Application of the three omega thermal conductivity measurement method to a film on a substrate of finite thickness. *Journal of applied physics*, 1999, 86(7): 3959-3963.
- [18] Chen H, Sun H, Chen L, et al. Simultaneous measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of individual microwires by using a cross-wire geometry. *Review of Scientific Instruments*, 2022, 93(2): 024901.
- [19] Lu L, Yi W, Zhang D L. 3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements. *Review of scientific instruments*, 2001, 72(7): 2996-3003.
- [20] Jaeger J C, Carslaw H S. *Conduction of heat in solids*. (No Title), 1959.
- [21] Yokoyama H. Thermal conductivity of polyimide film at cryogenic temperature. *Cryogenics*, 1995, 35(11): 799-800.
- [22] Benford D J, Powers T J, Moseley S H. Thermal conductivity of Kapton tape. *Cryogenics*, 1999, 39(1): 93-95.

机械挤压诱发锂离子电池内部短路行为特征实验研究

安周建*, 时天禄, 杜小泽, 张东
(兰州理工大学 能源与动力工程学院, 甘肃 兰州 730050)
(Tel:15210585174, Email: anzhoujian@lut.edu.cn)

摘要: 本文以圆柱形锂离子电池为研究对象, 对不同荷电状态的圆柱形锂离子电池进行压缩加载实验, 记录实验现象, 测量电池温度、电压与质量等参数, 研究了电池在载荷作用过程中的力学响应、电压变化、温度变化以及电极材料微观结构变化特征。结果表明, 随 SOC 增加, 电池的最大承载能力增大, 电池的质量损失率增加, 电池发生短路时所对应的位移形变减小; 电池 SOC 越高, 电池平均温升速率越快, 当 SOC 高于 60% 时, 电池在发生变形后会出现爆炸喷火等剧烈的热失控现象, 且 SOC 越高导致的热失控越严重; 根据电极的电子显微扫描图像, 发现短路会导致石墨颗粒破裂、隔膜闭合、电解液在正极颗粒表面氧化。

关键词: 锂离子电池, 热失控, 机械挤压, 内部短路, 荷电状态

0 前言

能源危机和“3060 目标”需求加速了现代交通工具的电动化进程。以新型绿色储能系统为动力源的电动汽车保有量在世界范围内表现出了快速增长的趋势^[1]。锂离子电池以其长寿命、高能量密度、低自放电率和高安全性等优点, 已经成为电动汽车动力源的首选^[2; 3]。然而, 锂离子电池的高能量密度使其在发生事故时更加危险, 一旦发生热失控, 会在短时间内释放出大量能量, 从而导致巨大的自放电电流、温度升高以及灾难性的火灾和爆炸。已有的研究对锂离子电池的热失控触发条件和热失控特征进行了广泛的研究^[4], 结果表明, 电气滥用、热滥用和机械滥用都可能导致热失控^[5]。

由于新能源汽车的电池组通常用作底盘, 电池组在车辆行驶过程中可能会受到各种机械冲击。车辆碰撞过程中电池单体的过度变形和严重失效会导致内部短路, Xia 等^[6]针对特定的驾驶场景调查了异物进入新能源汽车底盘的情况, 他们的模拟表明电池组底盘和内部电池可能会严重变形。Feng 等^[7]认为机械滥用是电动汽车发生热失控的主要原因之一。据统计, 由内部短路造成的电动汽车发生热失控的比例约为 56%^[8]。此外, 电动汽车在使用过程中, 电池不断经历充放电循环, 电池的 SOC (0%-100%) 随时变化, 研究锂离子电池在不同 SOC 下的机械行为非常重要。然而, 目前开展不同 SOC 的相关研究大都基于低 SOC, Xu 等^[9]在电池 SOC 为 0 时, 研究了压缩载荷下圆柱形锂离子电池的机械和电化学行为, 获得了压缩过程中载荷应力-应变、电压-应变、温度-应变关系。

因此, 探究不同 SOC 对电池单体在机械载荷下力学响应的影响及影响机制非常有必要。本文以圆柱形锂离子电池为研究对象, 对不同 SOC 圆柱形锂离子电池进行压缩加载实验, 研究了电池在载荷作用过程中的力学响应、电压变化、温度变化以及电极材料微观结构变化特征。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52206087; 52130607); 甘肃省重点研发计划项(23YFGA0066; 22YF7GA163); 甘肃省教育厅产业支撑计划项目(2022CYZC-21; 2021CYZC-27); 兰州理工大学博士科研启动经费项目(061907)和兰州理工大学红柳优秀青年项目的联合资助。

1 实验

1.1 电池样品

实验采用的是天津力神公司生产的 18650 型 NCM 电池，如图 1 所示，NCM 电池型号为 LR1865SK，标称容量为 2600mAh，电池的详细规格参数如表 1 所示。



图 1 LR1865SK 电池

表 1 电池规格参数

名称	LR1865SK
正极材料	NCM
标称容量	2600mAh
标称电压	3.6V
充电截止电压	4.2V±0.03V
放电截止电压	2.75V
充电截止电流	50mA±5mA

实验测试平台系统如图 2 所示，包括数据采集系统（Keysight DAQ970A）、电池测试系统（Neware CT-4008-5V50A）、防爆保温箱（高鑫 GX-3000-80LHB20）、电池挤压针刺试验机（GX-5067-BSM）和计算机。

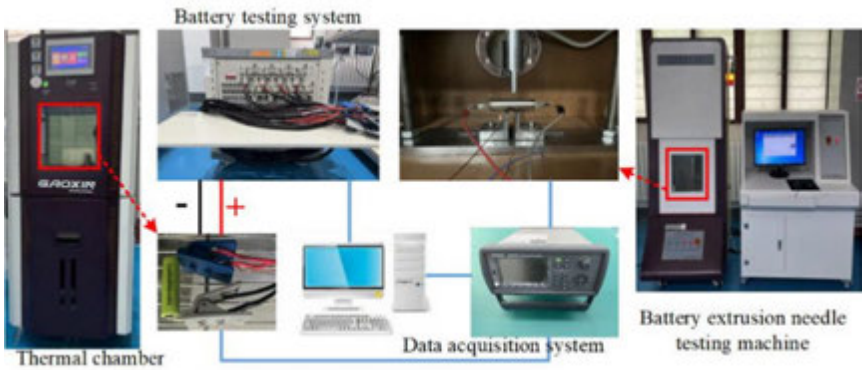


图 2 测试平台系统图

电池激活方法按照电池厂商推荐的充/放电倍率，使用恒流-恒压 (CC-CV) 充电程序循环 5 次激活电池，电池激活的充/放电步骤如表 2 所示。之后，电池以 0.5C 倍率放电至特定的 SOC。选取 6 种 SOC，即 0%、20%、40%、60%、80%和 100%。电池特定 SOC 放电完成后，静置 2 小时，以确保电池内部和外部之间达到热平衡。

表 2 充/放电程序

工步	NCM
1	搁置 10min
2	恒流充电 0.5C, 4.2V
3	恒压充电 4.2V, 50mA
4	搁置 10min
5	恒流放电 1C
6	循环次数 5 次

1.2 实验方法及步骤

实验加载设备为 GX-5067-BSM 电池挤压针刺试验机, 模拟施加在锂离子电池上的滥用外部机械载荷, 进行挤压载荷加载实验。此外, 电池挤压针刺试验机在电池发生热失控时可以及时排烟, 以确保实验安全进行。电池挤压针刺试验机最大载荷为 20 kN, 位移测量分辨力为 0.05 mm, 加载速率设置为 2 mm/min 以提供准静态机械加载, 排除应变率和惯性效应影响。加载过程中实时记录位移、载荷、电压、电池表面温度、环境温度。

电池电压由 GX-5067-BSM 自身电压传感器测量, 测量范围 0-10V, 电压显示精度 0.1mV, GX-5067-BSM 还可以提供电压-时间和力-位移曲线的原始数据。电池表面温度由使用 Kapton 胶带粘贴在电池表面的 K 型热电偶测量和数据采集仪 Keysight DAQ970A 记录, K 型热电偶测量范围为 -200℃~1300℃, 分辨率为 0.1℃, 数据采集仪记录频率为 2 Hz, 精度为 0.01℃。温度测点示意图如图 3 所示, 沿电池轴向, 从正极至负值依次布置 3 个测点。电池出现故障失效电压降为 0, 实验停止。为保证实验结果的准确性, 每组实验重复三次, 误差控制在 3%以内。在实验结束后, 对电池做 CT 检测和 SEM 扫描。此外, 实验开始和结束时, 采用电子分析天平称量并记录实验前后锂离子电池质量。

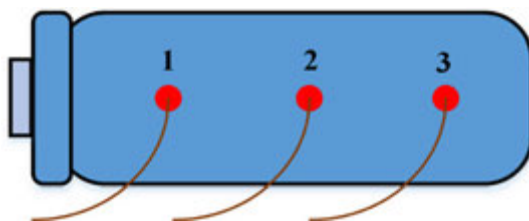


图 3 温度测点示意图

2 结果与讨论

实验选取 0%、20%、40%、60%、80%和 100%共 6 种不同 SOC 电池进行挤压实验, 图 4 为不同 SOC 电池在加载过程中的载荷-位移变形曲线。可以看出, SOC 对电池的承载能力影响显著。电池的最大载荷随着 SOC 的增大而增大, SOC100%电池比 SOC0%电池的最大载荷提高了 16.67%。这是因为在充电过程中源源不断的 Li^+ 从正极分离出来嵌入石墨负极的孔隙中, 对于正极来说, Li^+ 的缺失只是造成电位的变化, 正极结构并未受到太大影响, 而对负极而言, Li^+ 嵌入石墨孔隙中会造成负极结构膨胀, 使得电池的承载能力增强。 Li^+ 的嵌入使石墨结构更硬, Li^+ 和碳原子之间可能形成额外的键^[10]。参考文献^[11]使用密度泛函理论揭示了石墨的杨氏模量在锂化为 LiC_6 时增加了三倍, 并且杨氏模量与锂浓度呈线性关系。

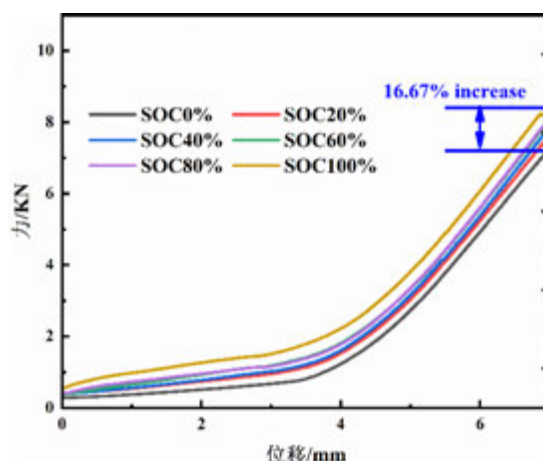


图4 不同 SOC 电池在加载过程中的载荷-位移变形曲线

电池呈现出的 SOC 影响也可以从内应力的角度来解释,图5所示为内应力机理示意图。充电过程中, Li^+ 从正极活性颗粒脱出, 嵌入负极活性颗粒, 正极体积减小, 负极体积增大, 负极体积变化大于正极, 电池涂层整体表现为体积膨胀。此外, 圆柱电池金属外壳和圆柱电池卷芯的紧密卷绕结构使得外层对内层有很强的约束力, 导致电池刚度随 SOC 增大而增大。

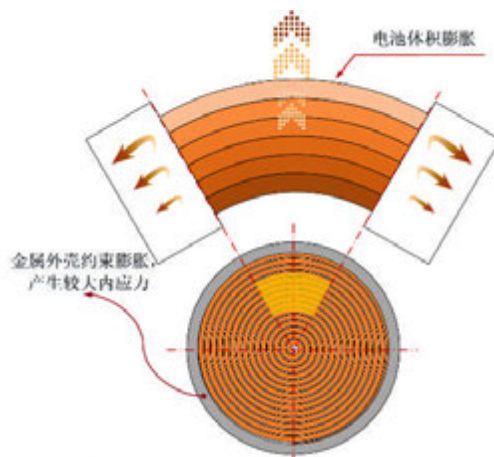


图5 内应力机理示意图

圆柱形锂电池是以钢芯为中心按照隔膜-正极-隔膜-负极顺序卷绕而成的。隔膜是一种具有多孔结构的高分子聚合物薄膜, 显著的各向异性导致其在薄弱的方向容易受到破坏, 它将正极和负极分开以避免内部短路。电池发生机械变形会导致内部的隔膜、电极等材料被破坏, 引发电池正负电极之间直接接触, 从而造成内部短路导致失效故障, 短路产生的大量热量也会诱发电池内部热失控。如图6所示, 为原始电池和挤压实验后电池的 CT 图, 可以明显的看到, 挤压实验结束后, 电池结构发生了剪切破坏, 内部隔膜发生破裂, 使得正负极直接接触导致内部短路。

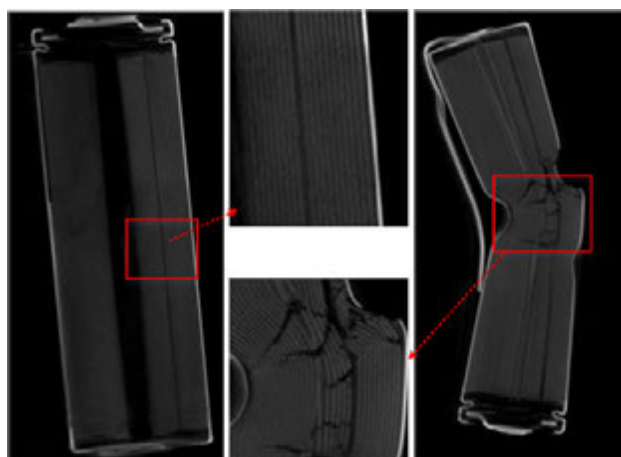


图 6 原始电池和挤压实验后电池的 CT 检测

在本研究中，低 SOC（0%、20%、40%）在挤压实验后是安全的，高 SOC（60%、80%、100%）电池发生热失控。不同 SOC 电池在压缩过程中结构完整性全部遭到破坏，在挤压过程中电池开始发出嘶嘶声，伴有电解液流出，并从破裂之处喷出少量白色蒸汽，蒸汽可能是电解质、热反应产生的气体或二者都有。低 SOC（0%、20%、40%）在挤压实验后是安全的，这是因为在挤压作用下电池内部隔膜被破坏，电解液与正负极材料发生氧化分解反应，产生烟雾与可燃性气体，由于电池内部温度未达到可燃性气体的燃点，所以没有发生明显的起火现象。当电池 SOC 达到 60%以后时，电池在压缩过程中出现爆鸣现象，破裂部位在蒸气释放的同时还会喷出火花、易燃颗粒和火焰，发生热失控。图 7 为挤压实验后不同 SOC 电池，经热失控后电池（SOC60%、SOC80%、SOC100%）形状发生较大变化，电池壳体表面碳化、变黑。



图 7 挤压实验后的锂离子电池

挤压引起的锂离子电池热失控是极高温度和易燃活性材料共同作用的结果。在电池形成内部短路后，由于电化学反应产生的热量和气体，电池内部的压力急剧增加，导致外壳破裂后，高温下的电极材料和电解液与空气接触，处于短路状态的电极材料的活泼性接近于金属锂，与氧接触会立即燃烧并引燃电解液、隔膜等，并从断裂处喷射出去。一方面，电池和活性材料的热稳定性会随着 SOC 的降低而降低。Wang 等^[12]发现随着负极嵌锂量的增加， Li_xC_6 分解和 Li_xC_6 -电解质反应的活化能呈下降趋势，而放热呈上升趋势。 Li_xC_6 /粘合剂反应和阴极/电解质反应的热产生随 SOC 线性增加^[13; 14]。另一方面，挤压后电池的焦耳热产生量随 SOC 的增加而增加，也是高 SOC 发生热失控的重要原因^[15]。

图 8 是不同 SOC 电池在压缩过程中电压与位移变形的对应关系。六条曲线表现出相似的下降趋势。电池在压缩到一定变形量后电压发生突降并趋近于零，说明电池内部发生了内

部短路。对比曲线还发现，SOC 越高，电池发生短路时所对应的变形量越小，说明电池在受到外力挤压发生变形时，高 SOC 电池更容易发生内部短路。

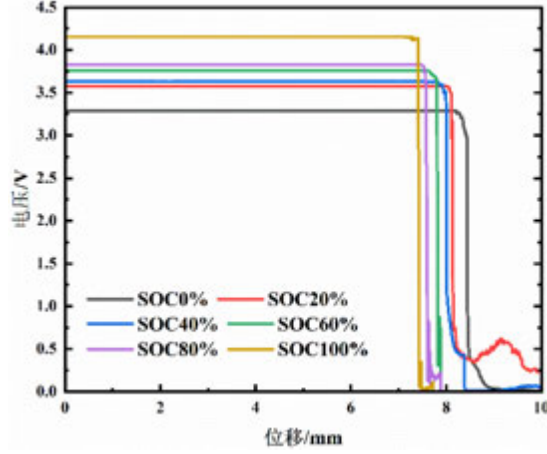


图 8 不同 SOC 电池电压-位移变形曲线

六种不同 SOC 锂离子电池实验中的表面最高温度与电池位移变形的关系曲线，如图 9 所示。加载后期电池温度在短时间内迅速升高，60%SOC、80%SOC 和 100% SOC 温度曲线近似垂直上升。0%SOC、20%SOC、40%SOC、60%SOC、80%SOC 、100% SOC 对应电池最高温度依次为 35.48℃、124.32℃、129.07℃ 、372.16℃、470.07℃、444.18℃，平均温升速率为 0.54 °C/s, 2.10 °C/s, 2.45 °C/s, 21.92 °C/s, 37.39 °C/s, 52.85 °C/s。观察到电池发生内部短路后，电池最大温升速率与 SOC 呈正相关，而最高温度的与 SOC 依赖性是很特别的，80% SOC 电池对应的最高温度高于 100% SOC 电池，这似乎与我们之前推测 SOC 越高的电池越危险相矛盾。虽然存在异常值，但总体而言，随着 SOC 的升高，电池的最高温度升高。

对于锂离子电池，造成电池局部高温的主要是内部短路开始时，正负极接触时间极短，瞬时电流非常大造成的。之后，电池最高温度由短路的持续时间 t 、电流 I 和电阻 R_{in} 决定^[16]如下所示，最高温度因电池而异，无法准确控制。

$$m_c C_p (T - T_0) = I^2 R_{in} t + \Phi_{ht} t \quad (1)$$

式中， m_c 是电池的总质量，kg； C_p 表示电池比热容， $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ； T 表示电池温度，K； T_0 是环境温度，K； Φ_{ht} 表示传热量，W。因此，对于不同的电池和不同的测试， t 、 I 和 R_{in} 取值的随机性导致焦耳热不同，进而导致电池最高温度不同。此外，不同 SOC 电池中锂含量不同，初始化学反应的热量不同也可能影响电池的最高温度。因此，100% SOC 的电池可能具有更高的焦耳热，但反应活性材料发生变化，较低的反应热导致电池最高温度降低。可以合理地推测 80% SOC 电池对应的最高温度高于 100% SOC 可能是锂迁移和反应热变化的结果。在机械滥用条件下，多层锂离子电池的失效是一个具有随机特性的快速过程，该过程与电池 SOC、机械性能、热-电性能以及电化学性能成分相关。可以确定的是，高 SOC 会导致的热失控更严重，温升速率更快。在锂离子电池的储存和运输过程中建议使用较低 SOC 的锂离子电池。

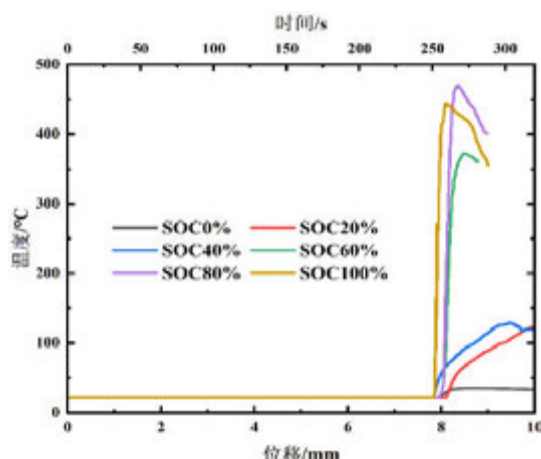


图 9 不同 SOC 电池最高温度-位移变形曲线

由电子分析天平测量可得，单节全新电池的平均质量为 46.50g，在进行挤压实验后，不同 SOC 电池平均质量和质量损失率见表 3。电池 SOC 越高，电池的质量损失率越大，100%SOC 电池质量损失率高达 30.58%。这是因为锂离子电池 SOC 状态较高时会导致正负极材料的反应活性升高和热稳定性下降，因此在挤压后的热失控过程中电池内部会出现大量气体从电池的外壳破裂处泄压，喷出大量气体和颗粒物质。Wang 等^[17]通过 X 射线能谱仪分析可以发现，这些颗粒物质主要的元素为 C、O、Al、Mn 和 Ni，这表明这些颗粒物质主要来自负极的活性物质颗粒和正极活性物质在高温分解后出现的产物，以及铝箔在高温熔化后喷出形成的小颗粒。

表 3 实验前后电池质量对比

序号	SOC/%	实验前电池质量/g	实验后电池质量/g	质量损失率/%
1	0	46.5	44.09	5.18
2	20	46.5	43.01	7.51
3	40	46.5	42.40	8.82
4	60	46.5	38.12	18.02
5	80	46.5	33.30	28.39
6	100	46.5	32.28	30.58

发生内部短路后，电池内部的电化学反应剧烈。此外，副反应发生的可能性也随着 SOC 的升高而升高。电化学反应速率可能超过电极中 Li⁺的脱嵌速率，这导致电极活性材料和隔膜的不可逆损坏。这里选择拆解正常的 40% SOC 电池的电极和实验后 40% SOC 电池的电极进行比较。拆解电池后，将其快速密封并转移至充满氩气的环境中，并用扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope, SEM）对拆解得到的负极、隔膜和正极进行电极扫描。对应的 SEM 图像如图 10 所示。纯石墨的结构呈层状，表面光滑，相互重叠，尺寸主要为 5-20 μm ^[18]。原始负极的 SEM 图像显示，圆形颗粒聚集在石墨表面，块状石墨表面以及石墨之间的空隙被一些白色填料填充，这可能是石墨中嵌入的活性易燃材料，如图 10（a）所示。发生内部短路后的负极石墨仍然呈现出一些层状结构，但是在内部短路过程中，所有填料都消失并被消耗掉，留下如图 10（b）所示的黑色块状表面和黑色块状空隙空间。石墨的熔点接近 4000 K^[9]，因此它可以承受内部短路发生并保持黑色块状。此外，还可以观察到石墨的开裂。

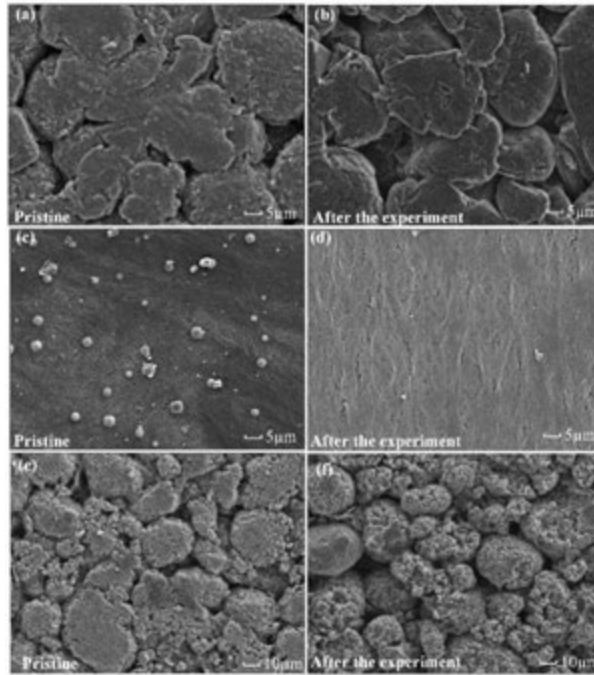


图 10 电极 SEM 图：（a）（b）负极；（c）（d）隔膜；（e）（f）正极

在隔膜中，多孔结构在图 10（c）中清晰可见，随着内部短路的发生，聚乙烯纤维部分断裂且隔膜出现可见的裂纹，部分多孔结构关闭，隔膜孔隙的破裂和关闭是由于内部短路后电池内部高温导致隔膜熔化并不可逆地堵塞了隔膜的孔隙。

正极材料观察到颗粒数目增多以及部分颗粒表面变得粗糙，部分正极材料颗粒表面出现了沉积物。内短路后电池的正极材料颗粒表面出现沉积物，主要源于内短路过程中电解液在正极颗粒表面的氧化。

3 结论

本文以圆柱形锂离子电池为研究对象，对不同荷电状态的单体电池进行压缩加载实验，研究了锂离子电池在载荷作用过程中的力学响应、电压变化、温度变化以及电极材料微观结构变化特征，得出如下结论：

（1）随 SOC 增加，电池的最大承载能力增大，电池的质量损失率增加，SOC100%电池比 SOC0%电池的最大载荷提高了 16.67%，100%SOC 电池质量损失率高达 30.58%。

（2）电池 SOC 越高，电池平均温升速率越快，0%SOC、20%SOC、40%SOC、60%SOC、80%SOC 以及 100%SOC 对应的平均温升速率依次为 0.54 °C/s, 2.10 °C/s, 2.45 °C/s, 21.92 °C/s, 37.39 °C/s, 52.85 °C/s；当 SOC 高于 60%时，电池在发生变形后会出现爆炸喷火等剧烈的热失控现象，且 SOC 越高导致的热失控越严重

（3）根据电极 SEM 图像发现，电池发生内短路后出现石墨颗粒破裂、隔膜闭合以及电解液在正极颗粒表面氧化等现象。

参考文献

- [1] Sacchi R, Bauer C, Cox B, et al. When, where and how can the electrification of passenger cars reduce greenhouse gas emissions[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 162: 112475.
- [2] Xiong R, Ma S, Li H, et al. Toward a Safer Battery Management System: A Critical Review on Diagnosis and Prognosis of Battery Short Circuit[J]. iScience, 2020, 23(4): 101010.
- [3] Lai X, Chen Q, Tang X, et al. Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective[J]. eTransportation, 2022, 12: 100169.

- [4] Li H, Zhou D, Zhang M, et al. Multi-field interpretation of internal short circuit and thermal runaway behavior for lithium-ion batteries under mechanical abuse[J]. *Energy*, 2023, 263: 126027.
- [5] Bai J, Wang Z, Gao T, et al. Effect of mechanical extrusion force on thermal runaway of lithium-ion batteries caused by flat heating[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 507: 230305.
- [6] Xia Y, Wierzbicki T, Sahraei E, et al. Damage of cells and battery packs due to ground impact[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 78-97.
- [7] Feng X, Ren D, He X, et al. Mitigating Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries[J]. *Joule*, 2020, 4(4): 743-770.
- [8] Chen Z, Xiong R, Sun F. Research Status and Analysis for Battery Safety Accidents in Electric Vehicles[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2019, 55(24): 93-104.
- [9] Xu J, Jia Y, Liu B, et al. Coupling Effect of State-of-Health and State-of-Charge on the Mechanical Integrity of Lithium-Ion Batteries[J]. *Experimental Mechanics*, 2018, 58(4): 633-643.
- [10] Xu J, Liu B, Hu D. State of Charge Dependent Mechanical Integrity Behavior of 18650 Lithium-ion Batteries[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 21829.
- [11] Yue Q, Guo H, Hector L G, et al. Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(5): A558-A566.
- [12] Wang Q, Sun J, Yao X, et al. Thermal Behavior of Lithiated Graphite with Electrolyte in Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(2): A329.
- [13] Biensan P, Simon B, Peres J P, et al. On safety of lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, s 81–82: 906-912.
- [14] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(1): 81-100.
- [15] Mao B, Chen H, Cui Z, et al. Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 122: 1103-1115.
- [16] Zhu X, Wang H, Wang X, et al. Internal short circuit and failure mechanisms of lithium-ion pouch cells under mechanical indentation abuse conditions: An experimental study[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 455: 227939.
- [17] 王淮斌, 李阳, 王钦正, 等. 三元锂离子动力电池热失控及蔓延特性实验研究[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(05): 663-675.
WANG Huai-bin, LI Yang, WANG Qin-zheng, et al. Experimental study on the thermal runaway and its propagation of a lithium-ion traction battery with NCM cathode under thermal abuse[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(05): 663-675.
- [18] Zheng Y, He Y-B, Qian K, et al. Deterioration of lithium iron phosphate/graphite power batteries under high-rate discharge cycling[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 270-279.
- [19] Savvatimskiy A I. Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963–2003)[J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1115-1142.

低熔点合金基柔性热界面材料传热性能与可靠应用研究

刘钊, 王秋旺, 褚雯霄*

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 西安, 710049)

(Tel: 17791305163, Email: wxchu84@xjtu.edu.cn)

摘要: 本文对不同热界面材料的接触热阻进行了实验研究。详细分析了接触压力对以不同的金属为基体的低熔点合金热界面材料热阻的影响。在非常高的接触压力下, 穿孔铜箔基底会吸附液态金属使其不泄露。然而, 它的热阻高于单层铜箔基底的样品。随后对打孔铜箔基底进行参数分析, 以获得具有最低热阻的孔隙率和液态金属重量。选择了三种不同的打孔铜箔基底, 均具有直径为 1mm 的孔, 孔隙率分别为 34.91%、19.63% 和 12.57%。孔隙率为 19.63% 的打孔铜箔基底上刷涂 1.018g 重量的低熔点合金制成的样品表现出最低的测试热阻。该样品在 24MPa 下的热阻仅为 0.008K/W。并对铜箔基底低熔点合金热界面材料进行了柔性测试, 测试结果显示, 铜箔基底低熔点合金热界面材料在柔性 and 回弹能力方面表现出良好的性能。

关键词: 接触热阻, 热界面材料, 低熔点合金, 可靠封装

0 前言

随着半导体集成电路的发展, 晶体管的尺寸持续缩小, 导致芯片的功率密度不断增加。这种趋势使得芯片的散热问题变得严峻且需要被高度重视。据预测, 未来十年内这种情况将持续存在[1]。因此, 为进一步提升芯片的功率密度, 采用有效的冷却策略显得尤为关键。在电子设备的热路径中, 发热元件与热沉宏观接触界面的实际接触面积在微观层面上只占标称面积的 1-5%[2], 而其余部分由气隙填充。图 1 展示了界面处的接触热阻示意图。由于空气导热性非常低, 散热器和发热元件间的连接处可能存在较大的界面接触热阻[3], 使用热界面材料成为一种有效的解决方案。通常, 所选用的热界面材料需要具有优异的导热性, 并能在接触压力下填充气隙的柔软特性[4]。然而, 实际应用中的热界面材料无法完全填充气隙[5], 导致小气穴在界面材料的两侧形成。

热界面材料在商业市场上的分类包括热润滑脂[6]、聚合物热垫[7]、金属基热界面材料[8]等。传统的热界面材料如热润滑脂和聚合物热垫可以将界面热阻有效降低到约 0.2-0.3 K·cm²/W 的范围。而金属基热界面材料可以将热阻降低到更低的水平, 液态金属是金属基热界面材料中最典型的材料。其因出色的导热性能而受到研究人员广泛关注。另一方面, 随着折叠屏幕、柔性可穿戴设备等便携式装备的发展, 对界面材料的柔性要求更高; 目前较少热界面材料具备柔韧性, 难以在保持柔性的同时, 维持接触面间隙的接触热阻最小。

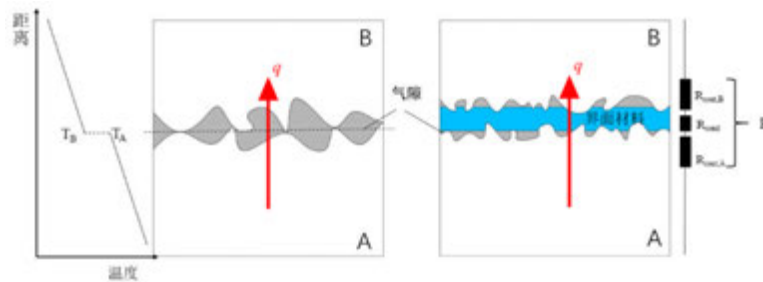


图1 界面热阻的示意图和热界面材料的应用

Chu 等人[9]采用低熔点合金作为热界面材料,降低了光纤与铜散热器之间的接触热阻,将热阻从 $6.5\text{--}8.2\text{ K}\cdot\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$ 降低到 $0.004\text{--}0.013\text{ K}\cdot\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$ 。但是并没有涉及如何防止液态金属在使用过程中的泄露问题。Gao 等人[10]开发了一种基于镓金属的热界面材料,将氧化镓均匀混合在液态镓金属中,改善了其润湿性,增强了粘附性,但是氧化物颗粒会影响导热,对导热性能产生负面效果。Chu 等人[11]详细研究了低熔点合金热界面材料在降低接触热阻方面的作用。他们提出了一种新型的热界面材料,采用了低熔点合金和环形金属密封的组合,以解决熔融低熔点合金可能出现的溢出和位错问题。通过这种封装式热界面材料,在 550 kPa 的接触压力下,成功将接触热阻降低至 $0.0332^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{W}^{-1}$ 。但是这一结构不具备柔性属性,不能应用于特殊表面。

综上所述,为了解决液态金属泄漏问题并提升热传导性能,同时兼顾热界面材料柔性属性,本文开发了一种基于低熔点合金的热界面材料,并引入了铜箔基板作为衬底。同时,利用标准的界面热阻测试仪器,对具有不同孔隙率和低熔点合金涂层重量的穿孔铜箔基板样品进行了实验研究,以探究其在不同接触压力的性能。通过优化的结构设计,我们成功实现了界面接触热阻的大幅降低,并且低熔点合金并没有发生泄露。并且证明了此种热界面材料具有柔性属性,适用于不同形状的表面。

1 实验方法

1.1 测试样品的制备

本文中讨论的实验样品是由基底上下表面涂覆低熔点合金所组成的。基片包括铜箔基片和穿孔铜箔基片两种类型。在本节中,我们将重点介绍这些热界面材料的制备方法。首先,我们将介绍所需低熔点合金的制备过程和其热物性特性。在本研究中,我们使用了熔点温度为 72°C ,成分为 $66.3\%\text{ In}$ 和 $33.7\%\text{ Bi}$ 的合金[11]。首先,我们按照这一比例将金属单质的 In 和 Bi 进行称重,并将其放入石墨坩埚中。然后,将石墨坩埚放入真空加热炉中,并加热至高于合金的熔点温度,从而得到所需的合金材料。该合金的物性参数详见表 1。

表 1 LMTA 的热物性

金属成分	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	潜热 (kJ/kg)	密度 (kg/m^3)	比热 ($\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)	导热系数 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)
$\text{In}66.3\text{Bi}33.7$	72	32.5	8200	0.88	28.8

为了提供熔化低熔点合金所需的热量并将金属基片加热到高于低熔点合金熔点的温度,我们使用了一个恒温加热台作为加热源。如图 2 所示,在准备样品的制备过程中,

由于需要在两面涂覆低熔点合金，我们首先使用铝箔胶带将金属基片固定在石墨板上，以保证其不直接接触加热表面。这样做旨在确保涂层的均匀性和低熔点合金涂层的平整性。



图 2 不同单层金属基材的实验样品：(a)铜箔基底；(b)打孔铜箔基底

液态金属通常在与基材接触时表现出较差的润湿性和粘附性，在大多数表面润湿性极差，且显示出高“非平衡”（静态）接触角[12]。为了改善低熔点合金在金属基材上的粘附性，我们使用刷子蘸取液态金属，并将其刷涂在金属基材上。通过反复的刷涂过程，液态金属在金属基底上的润湿性得到明显的改善。如图 2 所示，得到的实验样品表面光滑，液态金属的润湿性得到了改善。在样品制备过程中，使用了高纯度铜箔($\text{Cu} \geq 99.99\%$)作为铜箔基底，打孔铜箔基底则是在此基础上采用激光打孔技术制作而成。

1.2 测试方法

在实验中，我们采用了符合美国材料与试验协会（ASTM）D5470 标准的热阻测试方法[13]。根据标准，测试仪器由一个冷计量棒和一个热计量棒组成，其中安装热电偶来计算传热量。热源置于最底部提供热量，然后通过热计量棒、试样、冷计量棒传递热量，最终由连接水循环的散热器带走。水冷回路由冷水机、水泵组成。液压装置与压力传感器安装在最顶部，提供可调节的接触压力。在计量棒上，热电偶以垂直等距离的方式排列。热计量棒上表面的温度 (T_H) 可以通过 T_1 和 T_2 之间的温度差来计算。冷计量棒下表面的温度 (T_C) 可以从 T_3 和 T_4 之间的温差计算出来[11]：

$$T_H = T_2 - (T_1 - T_2) \quad (1)$$

$$T_C = T_3 + (T_3 - T_4) \quad (2)$$

试样的接触热阻可以通过以下公式计算：

$$R = \frac{T_H - T_C}{Q} \quad (3)$$

对建成的实验平台开展全面的误差分析，结果表明表明，以量化设备测量试样的接触热阻的总不确定度在可接受的范围内。根据测量的精度和校准情况，影响因素及其不确定度[14]见表 2。

表 2 影响因素与其不确定度

影响因素	不确定度
压力	$\pm 1\text{kg}$
用热电偶采集的温度	$\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$
热电偶布置距离	$\pm 1\text{mm}$
冷热计量棒的横截面积	$\pm 0.1\%$
热量损失	1.5%

2 结果与分析

2.1 接触热阻测试

完成制样与实验设备调试之后，对多种热界面材料进行热阻测试。图 3 展示了不同热界面材料的热阻随着压力变化的曲线。随着接触压力的增加，我们观察到几乎所有样品的接触热阻明显降低。这是由于压力的增加导致微观空洞的减少，使界面相对光滑。尤其是在较高的接触压力下，融化的低熔点合金能更充分地填充界面间隙中的空气。此外，我们还发现这些热界面材料在实验中共享一个共同特点：在较低的压力下，压力的增加对热阻的减少有着显著的影响，然而随着压力的进一步增加，这种影响逐渐减弱。较大的压力会导致热界面材料从弹性变为塑性变形，最终压力对热阻的影响可以被忽略不计[14]。刷有低熔点合金的铜箔基底和刷有低熔点合金的打孔铜箔基底的热阻明显低于低熔点合金薄片。在所有热界面材料中，刷有低熔点合金的铜箔基底样品表现出最低的热阻。在 24MPa 的压力下，该样品的热阻值仅为 0.011K/W。相比之下，熔点为 72℃ 的低熔点合金薄片在相同压力下的热阻为 0.22 K/W。

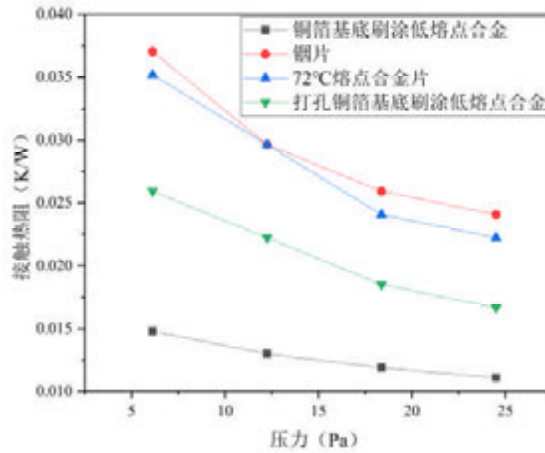


图 3 不同界面材料接触热阻随接触压力变化图

在实验过程中，低熔点合金在熔化和挤压的作用下容易发生泄漏，这对电子设备来说是致命的。热阻最低的铜箔基底样本发生了泄露，如图 4(a) 所示。铜薄片和未经任何限制的低熔点合金片也发生了泄露，如图 4(b)和(c)所示。然而，打孔铜箔基底在实验中展现了良好的防溢出性能。由于其表面具有孔隙结构，如图 4(d)所示，可以吸收熔融金属液，避免了泄漏的问题。然而，打孔铜箔基底的孔隙结构也导致了热传导路径的减小，进而增加了热阻。因此，下一步的研究方向将着重于优化打孔铜箔基底的孔隙率以及低熔点合金涂层的重量，以改善这种基材制备的样品的界面热阻性能。

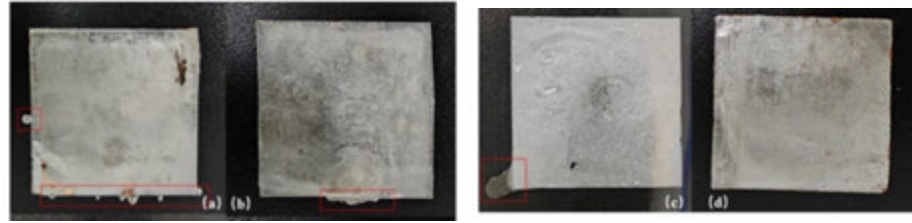


图 4 (a)铜箔基底；(b)纯铜薄片；(c)纯 72℃熔点的低熔点合金；(d)打孔铜箔基底

2.2 改善打孔铜箔基底热阻的参数化研究

为了探究不同孔隙密度对打孔铜箔的影响，制作圆心距分别为 1.5 毫米、2 毫米和 2.5 毫米的三种打孔铜箔基底。研究了铜箔基体样品中穿孔的相对数量，即孔隙率，并用符号 σ 表示。圆心距为 1.5 毫米、2 毫米和 2.5 毫米的打孔铜箔基体的孔隙率分别为 34.91%、19.63%和 12.57%。使用低熔点合金在上述金属基体上进行了双面刷涂制样，并对其进行了热阻测试。图 5 展示了测试结果。发现它们的热阻结果相差不大，在给定的压力条件下，多孔率对于打孔铜箔基体样品的热阻影响较小。值得注意的是，这一结论是不考虑结构强度的基础上得到的，实际应用时，应根据结构强度的角度考虑孔隙度的影响，合理选取基底。

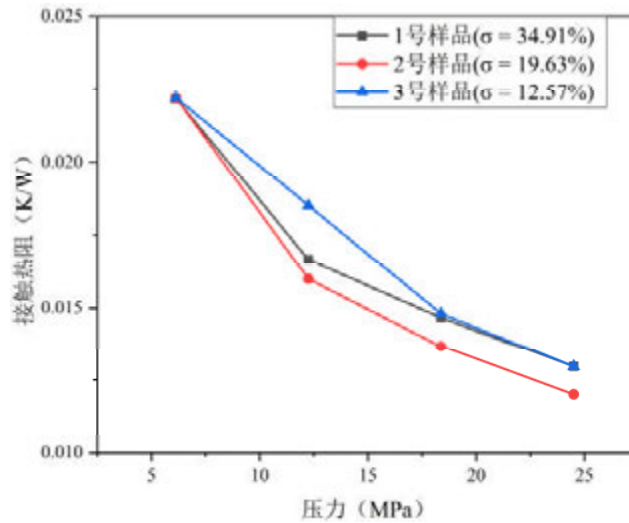


图 5 打孔铜箔热界面材料多孔率对其接触热阻的影响

在样品制备过程中，确保铜箔基底完全覆盖低熔点合金是至关重要的。由于孔隙率的不同，每个样品中低熔点合金的承载能力存在差异，导致刷涂低熔点合金的重量不同。为了研究这种差异对打孔铜箔基底样品的热阻的影响，我们对每个基材刷上了不同重量的低熔点合金，并进行了热阻测试。由于液态金属的润湿性和样品需要切割成特定尺寸，刷涂质量难以准确控制。

图 6 (a)、(b) 和 (c) 分别对应于刷涂不同重量低熔点合金的 1 号样品、2 号样品和 3 号样品的热阻测试图。可以发现，在不同的打孔铜箔基底上，热阻随着刷涂重量的增加变化规律是不同的，但是每种样品均存在最佳刷涂重量相应的最低热阻值。1 号基底，刷涂低熔点合金的最低热阻在 1.03 克左右。在 24MPa 的压力下，热阻为 0.009 K/W。

2 号基底，刷涂低熔点合金的最低热阻在 1.018 克左右。在 24MPa 的压力下，热阻为 0.008 K/W。3 号基底，刷涂低熔点合金的最低热阻约为 1.118 克。在 24MPa 的压力下，热阻为 0.01 K/W。三种基底热阻值均低于单层铜箔基底的样品，其中在不同的压力下，1 号样品的热阻比带有单层铜箔基底的样品低 15%到 20.5%。对于 2 号样品和 3 号样品，降低幅度分别为 31.2%至 28.4%和 12.5%至 11.7%。这表明在铜箔基底上打孔以便吸附更多重量的低熔点合金能够显著改善界面热阻性能。在每个打孔铜箔基底上，找到了承载最佳低熔点合金刷涂重量的样品。其中，2 号样品的界面热阻最低，在 24MPa 的压力下，仅为 0.008 K/W，并且没有发生泄漏。

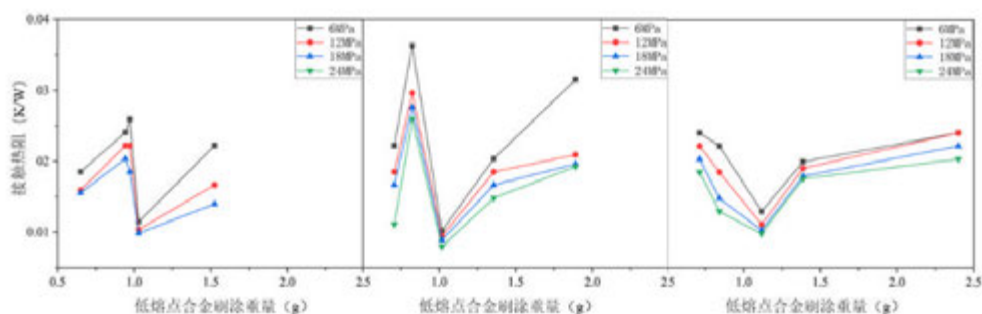


图 6 不同孔隙率的打孔铜箔基底热界面材料分别刷涂不同重量的低熔点合金的界面热阻随接触压力变化

2.3 低熔点合金基界面材料柔性特性分析

低熔点合金基界面材料的柔、弹特性是评估其在应用中的柔性形变和回弹能力的重要指标。柔性主要是指能够在受力时发生变形而不发生破裂。这一特性使其能够适应不同形状和曲率的表面。回弹能力是指能够在去除外力后部分或完全恢复其原始形状。这种能力对于确保界面的长期稳定性和有效的热传导至关重要。

为了评估不同热界面材料的柔性特性，进行了弯曲实验。首先，将各种热界面材料弯曲成圆弧形，并施加外力以保持其形状，持续一个小时候，撤去外力。结果显示，所有材料均能恢复到平直状态，表明它们具有较好的柔性。进一步进行了 135° 角的弯曲实验，持续一个小时候后再撤去外力。

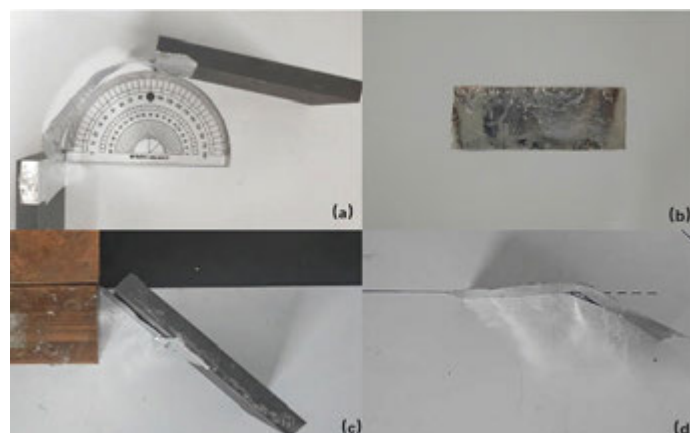


图 7 (a)弯曲不同曲率柔性测试；(b)完成柔性测试之后的样品；(c)弯折成 135° 角；(d)完成弹性测试

之后的样品

对铜箔和打孔铜箔基底进行柔性和弹性测试，不同的热界面材料在弯曲和回弹方面存在差异，将实验结果整理如表 3 所示。上述四种低熔点合金热界面材料均具有回弹性能，其中最薄的铜箔基底样品展现出了更好的回弹性能。打孔铜箔因均具有更强的吸附液态金属的能力，所以厚度比单层铜箔基底的样品要大，这也就导致了其回弹能力的略微下降。然而，由于单层铜箔基底在较高的接触压力下容易溢出，因此更适用于低接触压力下的复杂弯曲表面的应用场景。相反，打孔铜箔基底样品由于具备良好的防溢出性能和优异的导热性能，更适用于面临较大接触压力和发热严重的场景。

表 3 热界面材料回弹能力实验结果汇总

样品种类	厚度 (mm)	弯折角度	撤力后角度	回弹角度
铜箔基底样品	0.03	135°	158.9°	23.9°
打孔铜箔 1 号	0.08	135°	155.1°	20.1°
打孔铜箔 2 号	0.08	135°	154.9°	19.9°
打孔铜箔 3 号	0.09	135°	154.8°	19.8°

3 结 论

本文通过实验的方法，研究了一种具有高导热与柔性特性的低熔点合金基热界面材料。主要结论如下：

1) 实验制备了刷有双层低熔点合金的铜箔基底和打孔铜箔基底样品，并利用标准热阻测试装置对这些样品在不同接触压力下进行了热阻测试。所有热界面材料的接触热阻随着接触压力的增加而下降。然而，在更高的接触压力下，接触热阻的下降趋势变得不太明显。

2) 采用单层铜箔基底的热界面材料样品具有最低的接触热阻，但低熔点合金在高压下可能会被挤压溢出。然而，在较高的压力下，打孔铜箔基底样品没有发生低熔点合金泄漏。因此，对打孔铜箔基底样品进行了多孔率和低熔点合金刷涂重量的参数分析。对于 1, 2, 3 号基底来说，界面热阻在刷涂低熔点合金的质量分别为 1.03g, 1.018g, 1.118g，在 24MPa 的压力下，其热阻分别为 0.009 K/W, 0.008 K/W, 0.01 K/W。以上的打孔铜箔基底样品均未发生泄露。

3) 铜箔和打孔铜箔基底低熔点合金热界面材料能够在一定范围内承受弯曲而不发生破坏并且去除外力后恢复原始形状。在被弯折成固定角度并持续一段时间后，撤去外力，热界面材料有一定的回弹特性，可以很大程度地恢复原来的形状。

参考文献

- [1] Hoefflinger, B., ITRS 2028—International Roadmap of Semiconductors, in Chips 2020 Vol. 2. 2016. p. 143-148.
- [2] E.Marschall, T.H.M.a., Application of the modified Greenwood and Williamson contact model for the prediction of thermal contact resistance Wear, 1991.
- [3] Lambert, M.A. and L.S. Fletcher, Review of Models for Thermal Contact Conductance of Metals. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1997. 11(2): p. 129-140.
- [4] Cui, Y., M. Li, and Y. Hu, Emerging interface materials for electronics thermal management:

experiments, modeling, and new opportunities. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020. 8(31): p. 10568-10586.

- [5] Gwinn, J.P. and R.L. Webb, Performance and testing of thermal interface materials. *Microelectronics Journal*, 2003. 34(3): p. 215-222.
- [6] C.P. Chiu, G.L.S., Y.D. Chung, Thermal modeling of grease-type interface material in PPGA application. Thirteenth Annual IEEE. Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium, IEEE, Austin, TX, USA, 28-30 Jan., 1997.
- [7] Feng, C.-P., et al., Recent advances in polymer-based thermal interface materials for thermal management: A mini-review. *Composites Communications*, 2020. 22.
- [8] Chu, W.-X., M. Khatiwada, and C.-C. Wang, Investigations regarding the influence of soft metal and low melting temperature alloy on thermal contact resistance. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2020. 116.
- [9] Chu, W.-X., H.-Y. Lin, and C.-C. Wang, Experimental Study on Thermal Contact Resistance Improvement for Optical Fiber by Using Low-Melting Temperature Alloy. *Journal of Electronic Packaging*, 2020. 142(1).
- [10] Gao, Y. and J. Liu, Gallium-based thermal interface material with high compliance and wettability. *Applied Physics A*, 2012. 107(3): p. 701-708.
- [11] Chu, W.-X., P.-H. Tseng, and C.-C. Wang, Utilization of low-melting temperature alloy with confined seal for reducing thermal contact resistance. *Applied Thermal Engineering*, 2019. 163.
- [12] Handschuh-Wang, S., et al., Is There a Relationship between Surface Wettability of Structured Surfaces and Lyophobicity toward Liquid Metals? *Materials (Basel)*, 2020. 13(10).
- [13] Standard Test Method for Thermal Transmission Properties of Thermally Conductive Electrical Insulation Materials. 2017.
- [14] Zhao, J.-W., et al., Effects of surface roughness, temperature and pressure on interface thermal resistance of thermal interface materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019. 140: p. 705-716

平板热管吸液芯结构对热管热阻特性研究

刘振宇, 文紫薇, 方亚楠, 史波*

(南京航空航天大学, 南京 210016)

(Tel: 18790219220, Email: liuzhenyu@nuaa.edu.cn)

摘要: 平板热管作为一种轻便、高效的传热器件被广泛应用于电子设备散热中, 同时电子设备的小型化进一步推动了平板热管的发展。而吸液芯作为为热管提供毛细抽吸力的关键部分, 对热管传热性能影响较大。因此, 本文通过数值计算及仿真对平板热管的传热性能进行探究, 结果表明: 平板热管毛细芯的孔隙率对毛细芯热阻影响较大。

关键词: 平板热管, 吸液芯, 热阻, 孔隙率

0 前言

散热问题一直备受各行各业的关注, 其中以电子工业领域尤为突出, 主要是因为有过半以上的电子设备失效是因为散热问题导致的^[1]。电子元器件在工作时, 会产生废热, 如不能及时将其排出, 其运行温度会上升。而当电子元器件工作温度超过正常区间时, 其性能和可靠性会受到影响, 相关数据表明, 温度每升高 1°C, 其可靠性会降低 5%左右。^[2]平板热管由于其扁平结构特征, 很好地解决了一些平面结构发热器件在高热通量^[3]条件下的热管理问题, 热管利用相变式散热, 热运输效率高、热扩散能力强, 明显优于传统导热材料, 可以在较长的热循环时间内增强电子部件的冷却, 同时提供了非常低的热阻, 这有助于最小化温度梯度, 从而最大程度地减少热点和过热^[4]。在电子器件^[3]、数据中心、航空航天等领域中得到十分广泛的应用^[5-6]。

热管的作用包括热运输和热扩散两种, 热运输是将热量运输至利于排散或利用的区域, 热扩散是将集中高密度的热流扩散成大面积低密度的热流^[7]。

为了提高平板热管的传热性能, 众多学者从工质、充液率^[6]、吸液芯结构^[8]、放置方式^[9]和加热功率等方面开展了广泛的研究。吸液芯作为平板热管最为核心的部件, 其性能参数直接影响平板热管的性能, 其功能是通过毛细作用使冷凝后的工作液体回流到蒸发段^[10]。热管内部的吸液芯结构具有多种形式^[11]。热管的传热性能极大程度上是由吸液芯提供的毛细力以及工作液体的回流速率所决定, 目前针对吸液芯的输运特性有较多讨论及研究, 但针对于毛细芯在传热性能中的影响却为数不多, 针对于热管传热性能, 更多停留在传统圆管公式推算和实验探究。

因此, 本文分析平板热管中各部件在热管总体热阻所占比重, 分析平板热管内部温度分布, 并且建立蒸汽腔流阻和热阻关系式, 通过建立平板热管二维模型, 通过计算流体力学 (CFD) 探究孔隙率对毛细芯热阻的影响。

1 平板热管传热理论模型及流动特性

1.1 平板热管蒸汽流阻特性理论分析

蒸汽腔流阻可通过 Hagen-Poiseuille 方程进行计算, 但该方程一直用于圆热管的流阻计算, 为求解平板热管的流阻引入了 Po 数对蒸汽的压降进行计算。为了更清晰地分析平板热管蒸汽的流阻特性, 本节依据纳维-斯托克斯(N-S)方程进行展开, 根据边界条件求解蒸汽的流动阻力。在笛卡尔坐标系下建立的计算模型如图 1 所示。

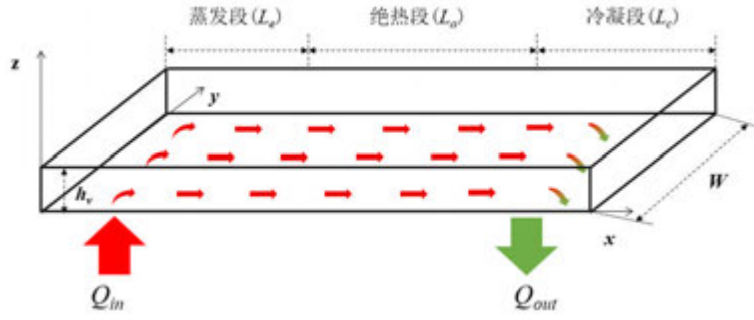


图1 流阻计算模型

假设蒸汽腔中的流动为理想条件下三维的稳定流动，忽略重力的影响，则 N-S 方程可写为：

$$u_x \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

$$u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_y}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

$$u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_z}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

在平板热管的蒸汽流中，沿轴向的流动占主要部分，且轴向的压力梯度比厚度方向和宽度方向大得多。为了简化计算，做如下假设：

- 1) 忽略宽度方向和厚度方向的压力梯度，即：

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0; \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

- 2) 只考虑 x 方向的流速，即：

$$u = u_x, u_y = u_z = 0 \quad (5)$$

平板热管中蒸汽相的连续性方程可写作：

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

根据式（4）和式（5）可以将式（6）简化为：

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

则 N-S 方程可以简化为：

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (8)$$

在平板热管中，蒸汽腔的厚度远小于其宽度，假设在宽度方向的速度变化为 0，则有：

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = 0, \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = 0 \quad (9)$$

将式（9）带入吸液芯流动压降公式，可得：

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \quad (10)$$

由上式可以知道，压力梯度与厚度方向的速度变化有关。将上式沿厚度方向两次积分

可以得到:

$$u = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} z^2 + c_1 z + c_2 \quad (11)$$

如果不考虑气液交界面上两相之间的剪切作用,可以假设蒸汽腔中的蒸汽流在上方固壁面处的速度和气液交界面的速度均为 0, 则边界条件为:

$$z = h_v, u = 0 ; z = 0, u = 0 \quad (12)$$

将边界条件带入式 (11) 可求得积分方程中的待定系数, 则蒸汽的流速分布为:

$$u = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} (z^2 - \frac{1}{4} h_v^2) \quad (13)$$

将蒸汽腔中质量流量写成沿厚度方向的积分形式:

$$q_m(x) = \int_0^{h_v} \rho u W dz \quad (14)$$

把式 (13) 带入上式并求积分可得:

$$q_m(x) = -\frac{\rho W}{12\mu} \frac{dp}{dx} h_v^3 \quad (15)$$

可求得蒸汽腔内蒸汽的压力分布为:

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{12\mu_v q_m(x)}{h_v^3 \rho_v W} \quad (16)$$

其中热管的传热功率与质量流量和相变潜热之间成正比, 为

$$Q = q_m \cdot h_{fg} = \rho u A h_{fg} \quad (17)$$

将式 (17) 带入上式 (16) 并沿热管的有效长度积分, 可得:

$$\Delta p_v = \frac{12\mu_v Q L_{eff}}{h_v^3 \rho_v h_{fg} W} \quad (18)$$

1.2 多孔介质源项

能量方程的处理:

能量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\vec{\tau}_{eff} \cdot \vec{v})) + S_h \quad (19)$$

多孔介质对能量方程修正:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma \rho_f E_f + (1 - \gamma) \rho_s E_s) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho_f E_f + p)) = \nabla \cdot [k_{eff} \nabla T - (\sum_i h_i \vec{J}_i) + (\vec{\tau} \cdot \vec{v})] + S_f^h \quad (20)$$

对于多孔介质流动, fluent 仍然解标准能量输运方程, 只是修改了对流项和时间导数项。对对流项的计算采用了有效对流函数, 时间导数项则计入了固体区域对多孔介质的热惯性效应。多孔区域的有效热传导率 k_{eff} 是综合了流体的热传导率、固体的热传导率和吸液芯的体积分数计算得到, 以丝网吸液芯为例:

$$k_{eff} = \left(\frac{\beta - \varepsilon}{\beta + \varepsilon} \right) k_l \quad (21)$$

$$\beta = (1 + \frac{k_s}{k_l}) / (1 - \frac{k_s}{k_l}) \quad (22)$$

上式中, k_s 是铜丝网结构的导热系数, W/(m · k); k_l 是液态工质的导热系数, W/(m · k); ε 为丝网吸液芯的的体积分数。

1.3 平板热管热阻模型

平板热管的热阻主要包括导热热阻、相变热阻和流动热阻三个部分。由于平板热管各个方向的截面均为矩形且主要研究的是轴向流动，假定加热块和热沉沿热管对称位置放置，为简化计算，将以上平板热管简化为二维模型。如图 2 所示为平板热管内部热量运转示意图和热阻简化示意图。过程 1 是热量在热管外壁的传递，一部分通过壁面传递到吸液芯，一部分沿外壁长度方向直接传递到冷凝段（过程 9）。过程 2 是热量在吸液芯和工质的浸润层的传递，同外壁相同，也有部分热量沿长度方向传递（过程 8）。过程 3 是气液界面的相变换热过程，过程 4 是蒸汽在蒸汽腔中的流动过程。对应的过程 5、过程 6 和过程 7 分别是在冷凝段的相变过程、吸液芯与工质浸润层的导热和外壁的导热。则对应的 R_1 和 R_7 为壁面导热热阻， R_2 和 R_6 是浸润在工质中的吸液芯层的导热热阻， R_3 和 R_5 是相变换热热阻， R_4 是蒸汽流动热阻。通过沿平板热管长度方向外壁导热和浸润在工质中的吸液芯层的导热的热量相对较小，则对应的热阻 R_8 和 R_9 也不计入平板热管的总热阻中。则平板热管的整体热阻可表示为：

$$R_{\text{total}}=R_1+R_2+R_3+R_4+R_5+R_6+R_7 \quad (23)$$

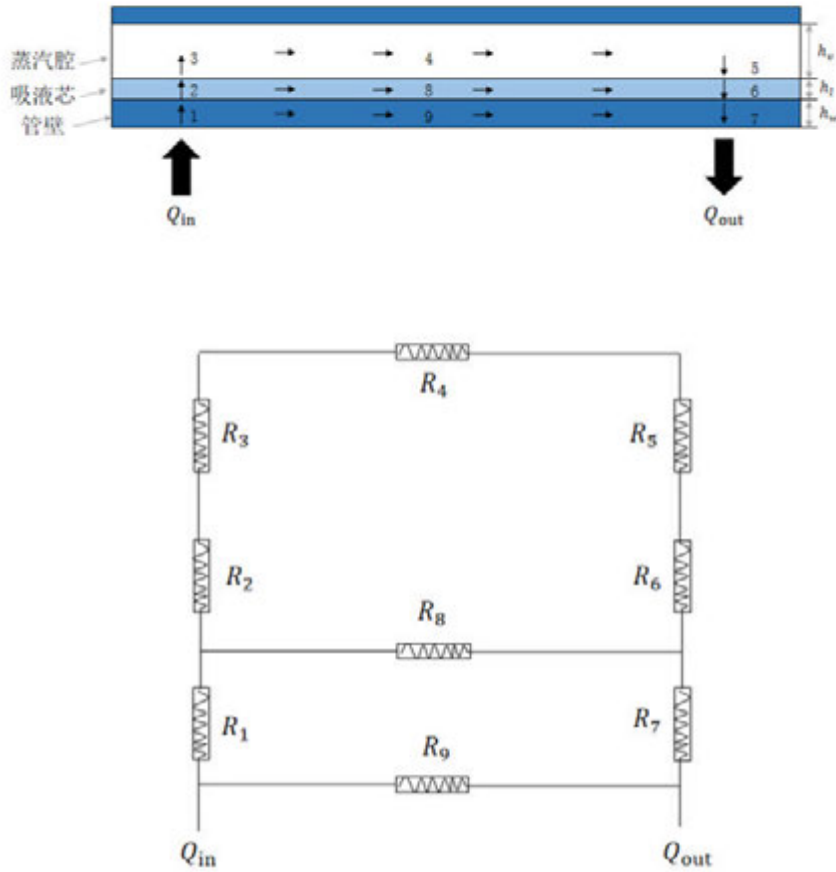


图 2 平板热管热量传递和热阻网络图

壁面的导热热阻计算为：

$$R_1 = \frac{h_w}{\lambda A_e} \quad (23)$$

$$R_7 = \frac{h_w}{\lambda A_c} \quad (24)$$

式中， A_e 和 A_c 分别为平板热管蒸发段加热块和冷凝段冷却块的面积。
浸润在工质中的吸液芯层的导热热阻：

$$R_2 = \frac{h_l}{k_{eff} A_e} \quad (25)$$

$$R_6 = \frac{h_l}{k_{eff} A_c} \quad (26)$$

气液相界面的相变热阻主要包括蒸发传热热阻和冷凝传热热阻。考虑一个液体表面，分子通过蒸发将会有连续的物质通量离开表面。如果液体与表面以上的蒸汽处于平衡状态，则相等的分子通量将从蒸汽中返回到液体中，不会有质量的净损失或净增益。然而，当表面因蒸发而失去质量时，表面以上的蒸汽压力和温度显然必须小于平衡值。同样，要使净凝结发生，蒸汽压力和温度必须高于平衡值。温度下降的幅度可以估计如下，首先考虑界面附近的蒸汽，温度为 T_v ，分子质量为 M 时，蒸汽的平均速度 V 由动力学理论给出：

$$V = \sqrt{\frac{8k_B T_v}{\pi M}} \quad (27)$$

式中为玻尔兹曼常数。

单位面积上的热流量是^[12]：

$$q_i = \frac{M h_{fg} n V}{4} \quad (28)$$

对于理想气体：

$$p_v = n k_B T_v \quad (29)$$

由上式可得到在气液界面流入气相和液相的热流量分别为：

$$\begin{cases} p_l h_{fg} \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T_l}} \\ p_v h_{fg} \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T_v}} \end{cases} \quad (30)$$

则在气液相界面传递的热流量净值为：

$$q = p_l h_{fg} \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T_l}} - p_v h_{fg} \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T_v}} \quad (31)$$

式中 $T_l = T_v$ ，为饱和温度，可化简上式为：

$$q = \frac{(p_l - p_v) h_{fg}}{\sqrt{2\pi R T_v}} \quad (32)$$

使用 Clapeyron 方程：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h_{fg}}{(v_v - v_l) T_v} \quad (33)$$

假设蒸汽为理想气体，液体体积忽略不计，则式(30)可化简为：

$$q = \frac{\Delta T h_{fg}^2 p_v}{(2\pi R_g T_v)^{0.5} R_g T_v^2} \quad (34)$$

由 $R = \Delta T / Q$ 可得蒸发热阻

$$R_3 = \frac{(2\pi R_g T_v)^{0.5} R_g T_v^2}{h_{fg}^2 p_v A_e} \quad (35)$$

同理可得冷凝传热热阻：

$$R_5 = \frac{(2\pi R_g T_v)^{0.5} R_g T_v^2}{h_{fg}^2 p_v A_c} \quad (36)$$

蒸汽流动阻力计算根据小节 1.1 内容推导，根据 Clausius-Clapeyron 饱和气体状态方程可得蒸汽腔两端温差为：

$$\Delta T_v = \frac{R_g T_v^2}{p_v h_{fg}} \Delta p_v \quad (37)$$

将式(18)代入可得：

$$\Delta T_v = 12QR_g \frac{\mu_v T_v^2}{\rho_v p_v h_{fg}^2} \frac{l_{eff}}{h_v^2 w} \quad (38)$$

则蒸汽腔的蒸汽流动热阻为：

$$R_4 = 12R_g \frac{\mu_v T_v^2 l_{eff}}{\rho_v p_v h_{fg}^2 h_v^3 w} \quad (39)$$

以祖帅飞^[13]实验用平板热管为例，多孔吸液芯为单层丝网，充注纯酒精工质，并使用相同的加热和冷却模块，设定工作温度为 40℃，计算各部分热阻占比，结果如表 1 所示。

表 1 热管各部分热阻占比值

热阻	R ₁ ,R ₇	R ₂ ,R ₆	R ₃ ,R ₅	R ₄
占比	1%	72.4%	24%	2.6%

从壁面导热热阻 R₁, R₇ 和相变换热热阻 R₃, R₅ 的计算公式可得，当热管的外壁面厚度、材料和热管的工作温度确定时，这部分的热阻值不变。吸液芯厚度和蒸汽腔厚度的变化会影响浸没在工质中的吸液芯热阻和蒸汽流动热阻。由 R₄ 的计算公式可得其热阻值与腔体厚度的三次方成反比，当腔体厚度减小时，热阻值增大。这与李聪^[14]建立的热阻模型变化趋势相似。由 R₂, R₆ 在总热阻所占比例可知，在给定热管尺寸的时吸液芯传热能力会极大影响热管的传热性能，且其热阻值与吸液芯厚度成正比，随着吸液芯厚度的增大其热阻值也增大。结合式（21）中多孔介质热传导率可知，孔隙率同样会影响吸液芯的热阻。因此需要对孔隙率对吸液芯的热阻影响进行探究。

2. 数值仿真计算

2.1 理论基础

在吸液芯中，液体的回流依靠毛细芯的毛细作用。若要模拟吸液芯中的毛细作用，必须要考虑两相间的表面张力。表面张力是由于流体中分子间的吸引力产生的。以热管吸液芯中相变过程产生的气泡为例，稳态时气泡中分子受到的合力应为零。在气泡表面分子间作用力的合力沿径向向内，整个球面上的合力在径向上的分量的作用是使表面收缩，从而增加了表面凹面的压力。表面张力是一种只作用于表面的力，在这种情况下需要维持平衡。它的作用是平衡径向向内的分子间吸引力和径向向外的压力梯度。可以采用连续表面力（CSF）模型来模拟气液两相的表面张力。连续表面力（CSF）模型由 Brackbill 等人提出，CSF 模型将表面张力解释为跨界面的连续的三维效应。在数值仿真时，表面张力效应通过在动量方程中添加一个源项来实现。

假设沿表面的表面张力是恒定的，并且只考虑垂直于界面的力的特殊情况，如式(40)所示。可以看出，两表面上的压差取决于表面张力系数和两个正交方向的液膜半径 R₁、R₂。

$$p_2 - p_1 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (40)$$

其中，p₁ 和 p₂ 是两相分界面两边的两种流体的压力。表面曲率是由界面处表面法线的局部梯度计算的。设 n 为表面法向量，定义为 α_q 的梯度，即相 q 的体积分数

$$\mathbf{n} = \nabla \alpha_q \quad (41)$$

曲率 k 由单位法线的散度定义:

$$k = \nabla \alpha_q \quad (42)$$

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|} \quad (43)$$

表面张力可以用表面上的压力跃变来表示。表面上的力可以用散度定理表示为体积力。这个体积力是源项，加入到动量方程中。它的形式如下:

$$F_{vol} = \sum_{i < j} \sigma_{ij} \frac{\alpha_i \rho_i K_j \nabla \alpha_j + \alpha_j \rho_j K_i \nabla \alpha_i}{\frac{1}{2}(\rho_i + \rho_j)} \quad (44)$$

这个表达式允许在单元附近有超过两个相的力的平滑叠加。如果一个单元中只有两种相， $K_i = -K_j, \nabla \alpha_i = -\nabla \alpha_j$ 方程简化如下:

$$F_{vol} = \sigma_{ij} \frac{\rho K_i \nabla \alpha_i}{\frac{1}{2}(\rho_i + \rho_j)} \quad (45)$$

热管的传热过程主要依靠气液两相的潜热交换，相变过程是其换热的重点。相变换热的过程十分复杂，若采用三维模型进行数值模拟，考虑到热管传热方式的特殊性，难以对模型进行对称处理或周期处理；网格数量也将十分庞大，求解的收敛性不好，难以得到准确的数值结果。因此本文对平板热管模型进行简化，采用二维蒸汽腔模型进行数值模拟，简化后的模型如图 3 所示。模型分为蒸发段、绝热段、冷凝段三部分，蒸发段长 20mm，绝热段长 40mm，冷凝段长 20mm，简化后忽略管壁厚度，热管整体高为 4mm，其中吸液芯高度为 1mm，内部工质为纯水。



图 3 平板热管仿真模型

为了使数学模型合理、便于求解，做如下假设：

- (1) 水蒸气和水均为不可压缩流体；
- (2) 气相均为水蒸气；
- (3) 忽略壁面的导热

2.2 仿真求解设置

本章中所采用的热管二维模型是规则的矩形，可以采用四边形网格进行网格划分，用四边形网格可以保证整体网格质量均大于 0.9。操作压力设置为 80°C 水的饱和压力 0.047376MPa。

各壁面均采用无滑移固体壁面。在仿真时将加热段壁面设置为热流边界条件，为 5w/cm²，冷凝部分的壁面设置为 Convection 边界条件，对流换热系数可根据式(44)进行求解。

$$h = \frac{Q}{A_c \cdot (T_w - T_\infty)} \quad (46)$$

式中， Q 为冷凝段输出的热量，在热管稳定工作时，冷凝段输出的热量可近似等于工质吸收的热量。 T_w 为稳态时热管壁面温度，取 35°C； T_∞ 为环境温度，设置为 26.85°C。 A_c 为冷却段的面积。

本文中实验和数值模拟所采用的平板热管均为铝-水平板热管，壁面材料设置为铝，吸

液芯材质设置为铜。在仿真时考虑工质水的密度和表面张力系数^[15]随温度的变化。在 UDF 中使用 DEFINE_PROPERTY 宏，添加材料物性随温度变化的多项式，在设置材料属性时将对应的属性修改为定义的项即可。多项式表达式如下：

$$\rho_{water} = 919.8 - 0.923T - 0.0022T^2 \quad (47)$$

$$\sigma = 0.12166 - 0.00016718T \quad (48)$$

水为主相，水蒸气为次相。为了符合热管工作的工况，将水的饱和温度修改为 353K。

2.3 仿真结果及分析

图 4 是蒸汽腔高 3mm、吸液芯高度为 1mm、孔隙率为 0.5，充液率为 100%的平板热管初始时刻和 10s 后的气液两相体积分数云图。从图中可以看出，在加热端加载热量后，相变过程开始进行。左侧蓝色区域内有气泡产生，这说明工质水正逐渐蒸发。

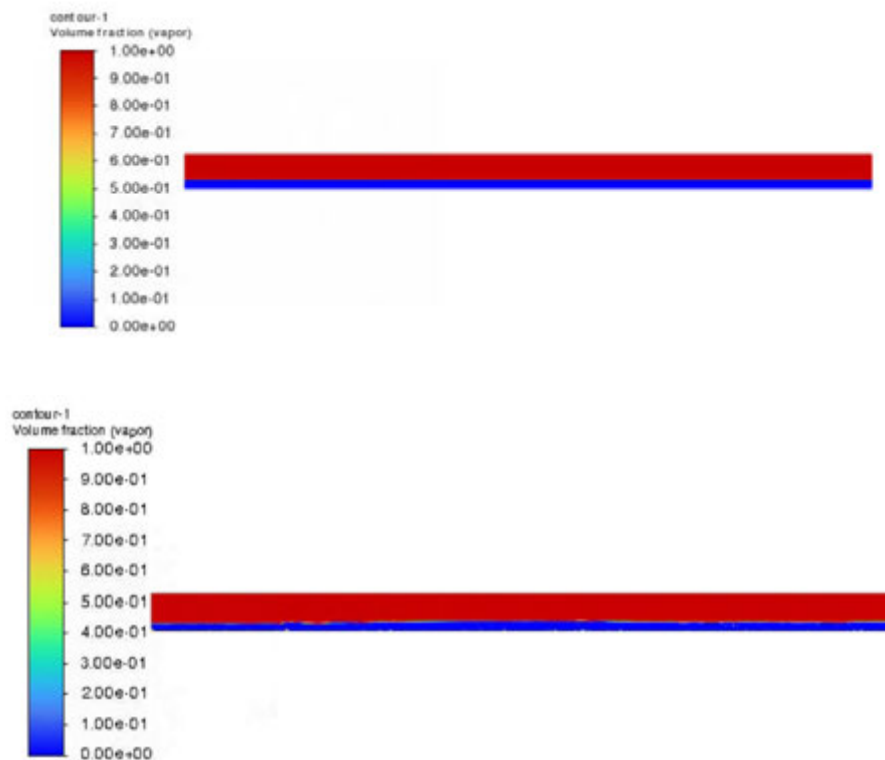


图 4 气液两相体积分布云图

图 5 为 30s 时平板热管的温度分布云图，可以看到蒸发端的温度最高，冷凝段的温度最低，整个热管内温度分布较为均匀。在蒸发端的液体吸收热量温度逐渐上升，发生相变后在蒸汽腔中输运，随后在输运路径和冷凝段发生相变，冷凝为液体。

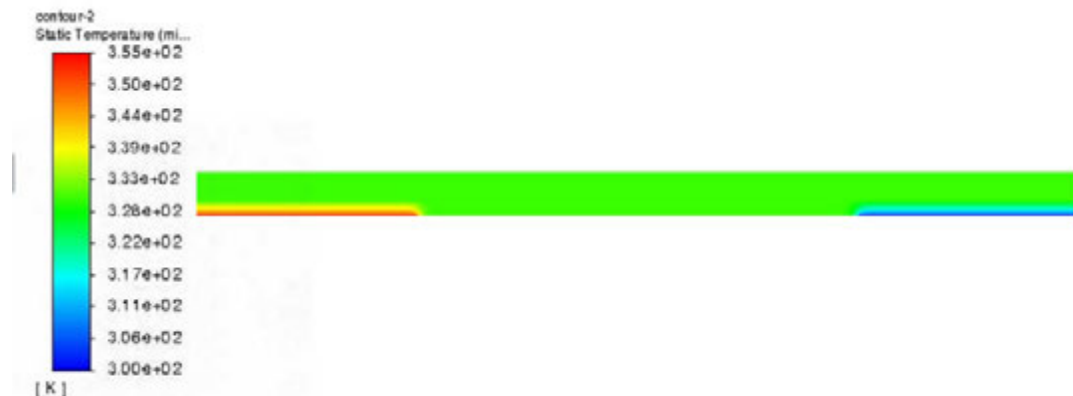


图 5 温度云图

图 6 为加热段功率为 $5\text{w}/\text{cm}^2$ 时毛细芯有效热传导率随孔隙率的变化趋势。可以看到，随孔隙率升高，有效热传导率逐渐降低。这是由于在充液率一定时，孔隙率越高，水的体积占比越高，而水的热传导率远远低于作为毛细芯的铜骨架，这成为有效热传导率逐渐降低的重要原因。

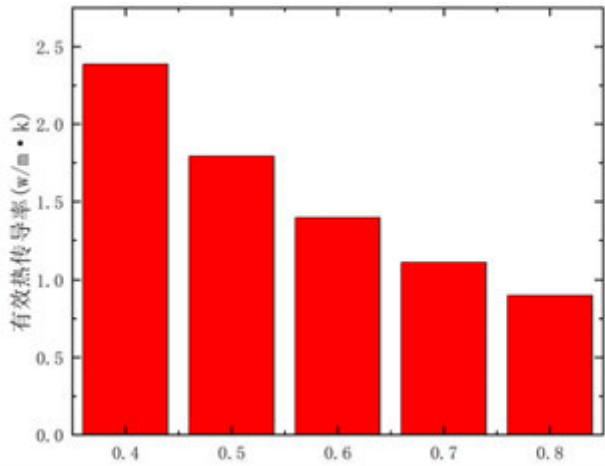


图 6 有效热传导率随孔隙率变化

将毛细芯对应蒸发段中心底端设为测温点 1，将毛细芯对应蒸发段中心顶端设为测温点 2，过后处理的 probe 功能测量指定点的温度数据，图 7 为加热段功率为 $5\text{w}/\text{cm}^2$ 、加热 5s 时测温点温差和吸液芯导热热阻随孔隙率的变化趋势，可以看到，随孔隙率增加，测温点温差逐渐增大，且吸液芯的导热热阻也随之增大。由式(25)可知，在加热功率一定时，有效热传导率越低，吸液芯导热热阻越大，而这也与热阻的基本定义契合，即加热功率一定时，温差与热阻成正比例关系。

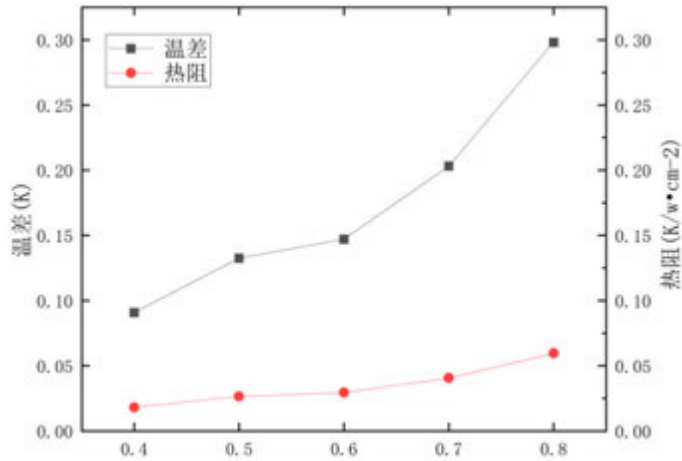


图 7 测温点温差和吸液芯导热热阻随孔隙率变化

4 结论

本文着力于建立平板热管内部蒸汽流阻模型，联立起蒸汽流阻和蒸汽腔热阻的关系，分析作为毛细芯的多孔介质的能量源项，并建立热管内部整体热阻网络，进行数值研究和仿真验证，得到如下结论：

(1) 在热管内部热阻网络中,毛细芯的导热热阻所占比重最大,是影响平板热管传热能力的最主要因素,常规热阻分析中考虑了吸液芯厚度对热阻的影响,但是忽略了孔隙率的影响。

(2) 在加热功率一定时,毛细芯的导热热阻会随孔隙率的增大而降低,因此在保证热管传热能力的同时,需要将毛细芯孔隙率适度降低以减小热管整体热阻,这有助于避免热管传热能力的降低和局部出现热点。

4 参考文献

- [1] Garimella S V. Advances in mesoscale thermal management technologies for microelectronics[J]. Microelectronics Journal, 2006, 37(11): 1165-1185.
- [2] Chen X P, Ye H, Fan X, et al. A review of small heat pipes for electronics[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 96:1-17
- [3] Tang H, Tang Y, Wan Z, et al. Review of applications and developments of ultra-thin micro heat pipes for electronic cooling[J]. Applied Energy, 2018, 223: 383-400.
- [4] Souad H., Raymond S., Michel F., Transient cooling of electronic components by flat heat pipes[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(11-12): 1877-1885.
- [5] Chen X, Ye H, Fan X, et al. A review of small heat pipes for electronics[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 96: 1-17
- [6] Tang H, Tang Y, Yuan W, et al. Fabrication and capillary characterization of axially micro-grooved wicks for aluminium flat-plate heat pipes[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 129: 907-915.
- [7] 马同泽, 候增祺. 热管 [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [8] Lurie S A, Rabinskiy L N, Solyaev Y O. Topology optimization of the wick geometry in a flat plate heat pipe[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 128: 239-247
- [9] Moon S H, Park Y W, Rhi S H. The carbon wire bundle's constructing as a capillary wick in the flat thin heat pipe[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 126: 1177-1184.
- [10] 鲁得浦. 用于多点热源热控技术的多蒸发器回路热管研究[D].中国科学院大学(中国科学院上海技术物理研究所),2021.DOI:10.27581/d.cnki.gksjw.2021.000002.
- [11] 崔卓. 基于微细受限空间内气液流动调控的超薄平板热管传热特性研究[D].北京交通大学,2022.DOI:10.26944/d.cnki.gbfju.2022.000065.
- [12] REAY D A, KEW P A. Heat pipes[M]. 6th ed. Oxford: Elsevier, 2014: 1-251
- [13] 祖帅飞. 基于丝网芯的超薄平板热管传热传质特性研究[D].华南理工大学,2021.DOI:10.27151/d.cnki.ghnl u.2021.002155.
- [14] 李聪. 基于不同热负荷的超薄均热板传热传质特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [15] 魏生贤,胡粉娥,时有明.水的表面张力系数与温度的新关系式研究[J].曲靖师范学院学报,2015,34(03):11-15+22.

非均匀光照下太阳能热电发电系统实验研究

龙英平, 殷二帅*, 李强, 杨树
(南京理工大学能源与动力工程学院, 南京 210094)
(TEL:18886353439, Email:1727865924@qq.com)

摘要: 由高倍聚光引起的非均匀光照对太阳能热电系统性能有着较大的影响, 但相关研究仅停留在理论阶段。本文建立了聚光太阳能热电系统的实验装置, 测试了不同光照均匀度下太阳能热电系统的性能, 研究了辐照均匀度、器件结构和冷却方式对非均匀辐照运行的系统性能的影响。研究发现: 随着辐照均匀度的增大, 系统性能先增大后减小, 系统在辐照均匀度为 41.5% 时获得了最高 1.503% 的发电效率, 与辐照均匀度为 92.4% 时的系统相比, 效率提升了 3.6%。热电结构和冷却方式不会改变辐照均匀度对太阳能热电系统的影响。当采用水冷冷却时, 与风冷相比, 在相同辐照均匀度条件下, 热电器件温差可增长 10°C, 太阳能热电系统发电效率提升约 0.1%。

关键词: 太阳能热电系统; 非均匀光照; 辐照均匀度; 热电发电

0 前言

太阳能热电发电系统可将太阳能直接转换为电能, 因其结构简单、无部件机械运动、没有噪音和副产物等优点, 具有很好的应用前景。为了提高太阳能热电发电系统的效率, 通常使用菲涅尔透镜将太阳能汇聚在太阳能热电系统的热侧, 以提高发电温差。但汇聚的光斑通常是不均匀的^[4], 且光斑形状为圆形, 而市面上的商业热电器件大多为矩形形状, 造成热电器件热侧接收到的光照不可避免的是非均匀的。

不均匀光照会使热电材料表面温度分布不均匀, 从而产生热应力, 可能导致热电器件性能下降甚至失效。一些学者针对非均匀辐照对太阳能热电系统热应力的影响进行了研究。例如, Ming 等人^[1]研究了非均匀热通量对热电发电机热应力的影响, 结果表明, 材料物性参数随温度变化对系统输出功率的影响是不可忽略的。此外, 非均匀热通量对热电器件输出特性影响也十分显著, 热通量均匀度越小, 热端表面温度分布不均匀性越大, 极值温度越高, 高温区越小, 开路电压越低。Wu 等人^[3]则对热电模块的热力学和热应力性能进行了数值分析, 结果表明温度分布不均产生的高应力对设备的预期寿命具有决定性影响。

另一部分学者研究了菲涅尔聚光透镜所汇聚的不均匀光斑^[4]对太阳能热电系统的发电性能的影响。例如, Yin 等人^[5]的研究结果表明太阳辐照的不均匀性对温度分布和电压分布有很大的影响。在其研究的辐照不均匀范围内, 系统最大输出功率下降了 1.4%。Ge 等人^[6]对非均匀光照对太阳能热电的影响也进行了模拟研究。结果表明随着 TEG 热

*基金项目: 国家自然科学基金 (NO. 52006102)、江苏省自然科学基金 (No. BK20200489)

端热流不均匀性的增加，模块中心温度逐渐升高，最大温差高达 46.2 K，输出功率降低了 3.8%。Shittu 等人^[7]通过有限元方法对非均匀光照条件下分段式和非分段式的太阳能热电发电机进行了数值研究，结果表明在非均匀光照条件下，分段式的太阳能热电机有更高的输出功率。随后，他们又提出了将相变材料置于热电材料热端的方法^[8]，可一定程度降低非均匀光照对非分段式太阳能热电发电系统的影响。当前，尚未有学者通过实验研究非均匀光照对太阳能热电系统的影响，其研究难点主要在于不同均匀度的稳态光照条件模拟以及非均匀条件下热电温度及功率输出特性的表征。

由于当前不均匀光照对太阳能热电发电系统的影响研究仅停留在理论阶段，研究结论缺乏相应实验结果支撑，且现有的理论研究通常使用模块化热通量或者高斯分布等方法模拟不均匀光照，这与实际光照不符。因此，本文搭建了聚光太阳能热电发电实验装置，对非均匀光照对太阳能热电发电系统进行了实验研究。讨论了在改变辐照均匀度条件时，辐照均匀度、器件结构和冷却方式对系统性能的影响规律。

1 系统描述

图 1 为搭建的太阳能热电发电系统的测试装置，主要组件包括：氙灯、反光罩、菲涅尔透镜、热电器件和冷却装置。这些组件至上而下布置在同一条中心轴上。氙灯发射的光源被反光罩反射成平行光，随后经菲涅尔透镜聚集到热电系统表面。热电器件热侧表面涂有吸热涂层，以吸收太阳能并转换为热能。一部分系统吸收的热能可被热电器件转化为电能，剩余的热能将被冷却系统带走。

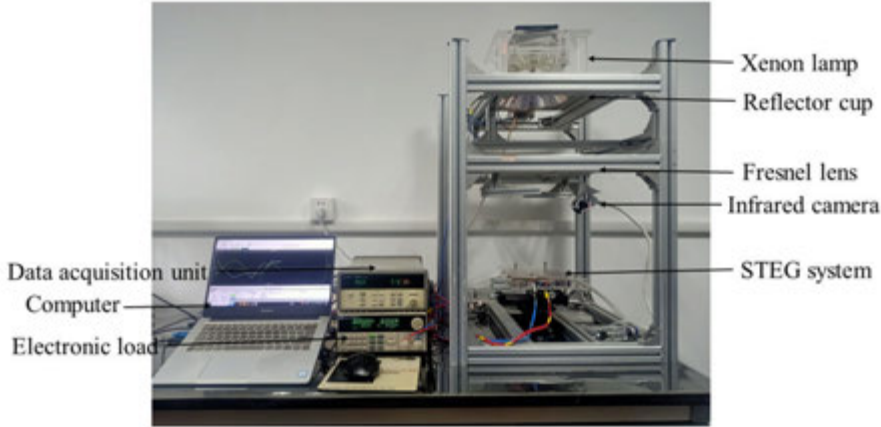


图 1 太阳能热电发电系统的测试装置

为降低界面接触热阻，热电器件与冷却装置通过热界面材料连接。实验中热电器件的冷侧的冷却方式分别采用风冷和水冷，如图 2 所示。图 2(a)所展示的为风冷装置，由风冷翅片和一个风扇组成，风速为 2.8 m/s，散热方式为强制对流换热。而图 2(b)所展示的为水冷装置，其循环水水温设置为 20℃，流速为 2 L/min。实验中所用热电器件为江西纳米克热电电子股份有限公司生产的商业碲化铋热电器件^[10]，型号为 TEPI-1264-3.4 和 TEPI-12635-3.4。系统设备的参数如下表 1 所示。

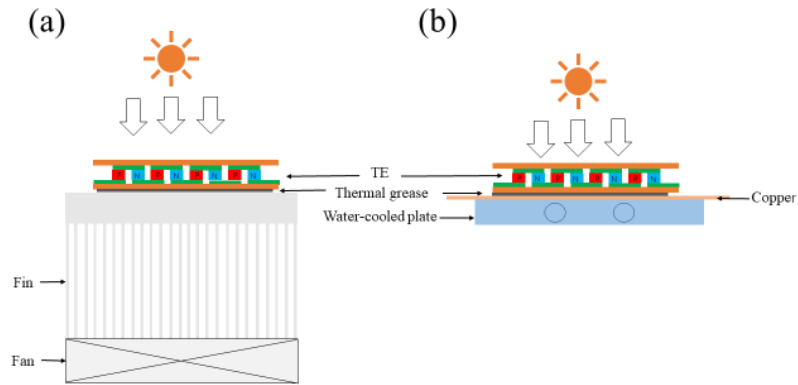


图 2 冷却方式示意图：(a) 风冷 (b) 水冷

表 1 设备参数

设备	尺寸
TEP1-1264-3.4	40 mm×40 mm×3.4 mm
TEP1-12635-3.4	35 mm×35mm×3.4 mm
热电偶对数	126 对
铜板	160 mm×160 mm
水冷板	60 mm×60 mm×10 mm
矩形翅片	120 mm×120 mm×60 mm
	肋片间距：2.0 mm，肋片厚度：1.2 mm，肋数：38
热电器件表面涂层	太阳能吸收率：90%，最高耐温：500℃
热界面材料	导热率：8.5 W/m/K
菲涅尔透镜	焦距：297 mm

2 实验方法

2.1 测量设备与方法

实验过程中，氙灯产生的太阳光汇聚在热电器件热侧表面，为系统提供能量。热电系统的输入功率 P_{input} 通过激光功率计测量，热电器件的输出功率 P_{output} 则通过电子负载测量获得。使用红外热像仪对热电热侧进行实时测温，可获得器件稳定后的热侧最高温度 T_h 。冷侧的温度 T_c 则通过 K 型热电偶测量，并由数据采集单元采集。测量设备的型号和不确定度见下表 2。

表 2 测量设备及其不确定性^[9]

测量参数	测量设备	不确定性
输入光照功率	激光功率计	2%
热端温度	Xtherm II 热像仪(T3Pro)	±2℃
冷端温度	K 型热电偶(OMEGA TT-K-30-SLE)	±0.1 °C
	数据采集单元(Keysight Technology Inc)	

	34972A)	
输出功率	电子负载(ITECH IT8511+)	$\pm(0.025\%+0.0045)V$ $\pm(0.05\% + 0.015)A$

实验中，非均匀光照的变化是通过调节热电器件的热侧表面和菲涅尔聚光透镜之间的距离实现的，在单个热电器件的实验中，每次距离调整的步长为 3.0 mm。图 3 是实验中通过调节器件热侧与菲涅尔透镜的距离所形成的光斑变化实物图和热侧红外温度分布图。可以看到，随着热电器件与聚光器距离的减小，热电热侧接受到的光斑的直径减小，光斑愈发耀眼，热侧最高温度也随之升高。

太阳能热电系统的发电效率 η 定义为：

$$\eta = \frac{P_{output}}{P_{input}} \tag{1}$$

本文将辐照均匀度定义为光斑面积与电池热端面积之比，记为 $V_{Irradiation\ uniformity}$ 。辐照均匀度的值越小，光斑越小，光照越不均匀：

$$V_{Irradiation\ uniformity} = \frac{A_{illumination}}{A_{teg}} \times 100\% \tag{2}$$

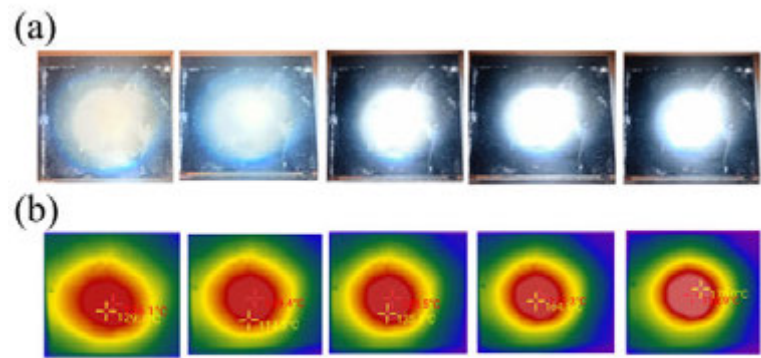


图 3 输入功率为 16.8 W 时，(a)不同辐照均匀度(从左至右辐照均匀度分别为 81.3%、66.4%、50.2%、38.9%和 32.9%)实物图；(b)热侧红外温度分布

2.2 温度校验及误差分析

本文所有的实验均在室内完成，室内温度维持在 25℃左右。为了验证热像仪测温的准确性，比较了热像仪实测的温度与 K 型热电偶测得的温度，结果如图 4 所示。可以发现，高测量精度的 K 型热电偶测出的温度和热像仪测出的温度相差在 1℃以内，因此可以认为热像仪显示的最高温度为热电热侧最高温度。

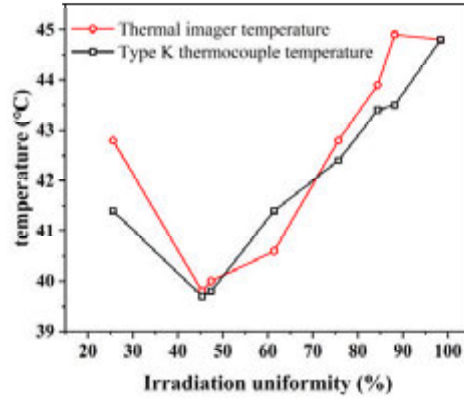


图4 K型热电偶温度和热像仪温度的分布比较

采用扰动观测法进行最大功率追踪，随后对稳定后的系统温度和功率进行测试。其中功率的测量不确定度采用 ISO 标准误差传递函数计算获得，为 0.93%^[12]，而测量输入功率的激光功率计不确定度为 2%，由系统发电效率计算公式：

$$\eta = \frac{P_{\text{output}}}{P_{\text{input}}} \quad (3)$$

可以计算得到系统发电效率的相对误差为：

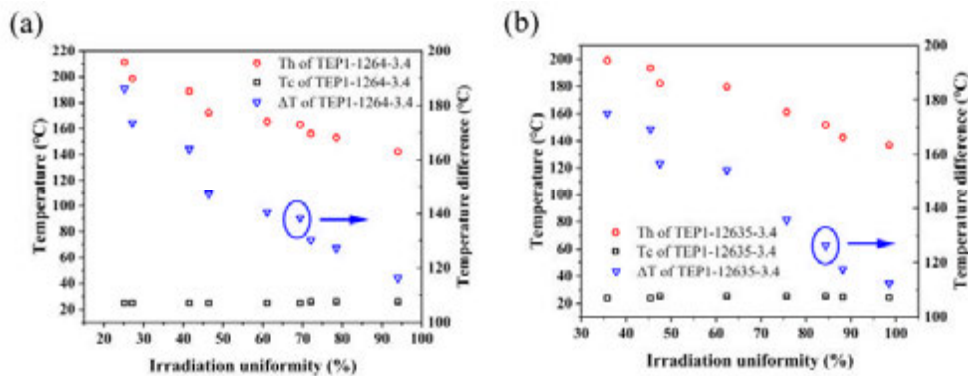
$$\delta_{\eta} = \sqrt{\delta_{P_{\text{output}}}^2 + \delta_{P_{\text{input}}}^2} \times 100\% = \sqrt{0.93^2 + 2^2} \times 100\% \approx 2.2\% \quad (4)$$

因此，实验测得的太阳能热电系统发电效率在可接受的误差范围内。

3 结果分析与讨论

3.1 辐照均匀度对系统性能的影响

首先，测试了水冷散热条件下，改变辐照均匀度时两个型号热电器件的温度和系统性能，结果如图 5 所示。从图 5(a)和 5(b)可以看出，热电器件冷侧温度均稳定分布在 24°C 左右，而随着辐照均匀度的增大，光斑直径的增大，器件热侧的最高温度逐渐减小，即辐照均匀度的增大会减小太阳能热电系统的发电温差。对于采用 TEP1-1264-3.4 型号热电器件的太阳能热电系统，当辐照均匀度从 25.2%增大到 94.0%时，热电器件温差从 186.2°C降低到了 116.3°C。而对于采用 TEP1-12635-3.4 型号热电器件的太阳能热电系统，当辐照均匀度从 35.8%增大到 98.5%时，热电器件温差从 175.1°C降低到了 112.4°C。



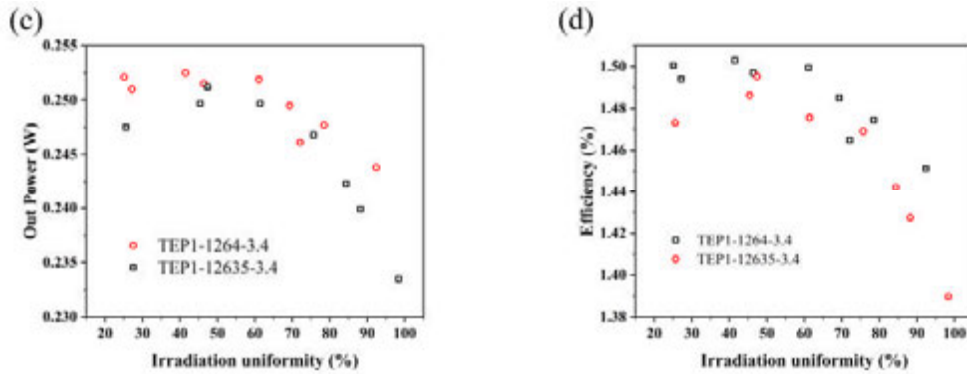


图5 输入功率为 16.8 W、水冷散热条件下, TEPI-1264-3.4 和 TEPI-12635-3.4 的实验结果: (a)TEPI-1264-3.4 冷侧温度及热侧最高温度和温差; (b) TEPI-12635-3.4 冷侧温度及热侧最高温度和温差; (c) 输出功率; (d)发电效率

图 5(c)的结果表明, 发电温差的变化使系统输出性能也随之改变。随着辐照均匀度的增大, 系统的输出性能首先有略微增大的趋势, 随后逐渐减小。当辐照均匀度增大至近 100%时, 系统的输出功率最小。这意味着存在最佳的光照不均匀度, 使得系统输出性能最佳。从图 5(d)所示的系统发电效率的分布可以发现, 采用 TEPI-12635-3.4 热电器件的太阳能热电发电系统的最佳辐照均匀度为 47.4%, 最高发电效率为 1.495%, 与辐照均匀度为 98.4%时测得的 1.390%的最低效率相比, 效率提升了 7.6%。而对于采用 TEPI-1264-3.4 型号热电器件的系统来说, 其最高效率为 1.503%, 此时最佳的辐照均匀度为 41.5%; 与 92.4%辐照均匀度时的 1.451%效率相比, 提升了 3.6%。

3.2 冷却方式对系统性能的影响

为了探究冷却方式对非均匀光照下系统的影响规律, 在不同散热方式下对采用 TEPI-1264-3.4 型号热电器件的系统进行了实验, 实验结果分别如图 6 所示。图 6(a)给出了热电器件的冷侧温度和热侧最高温度的分布, 可以发现, 两种散热条件下的热电器件热侧最高温度的分布相似, 差距不大, 但在水冷散热条件器件的冷侧温度总是低于风冷散热条件下的冷侧温度。因此使用水冷散热的太阳能热电系统将具有更大的发电温差, 如图 6(b)所示。相同辐照均匀度条件下, 采用水冷冷区的热电器件可以实现与风冷相比大 10°C左右的温差。图 6(c)结果表明, 使用水冷散热时系统的输出功率均分布在使用风冷时的上方, 通过计算发现, 此时热电器件的输出功率高出风冷散热条件时约 7%。系统的发电效率分布和输出功率分布是一致的, 在所测辐照均匀度内, 采用水冷将太阳能热电系统发电效率提升约 0.1%。

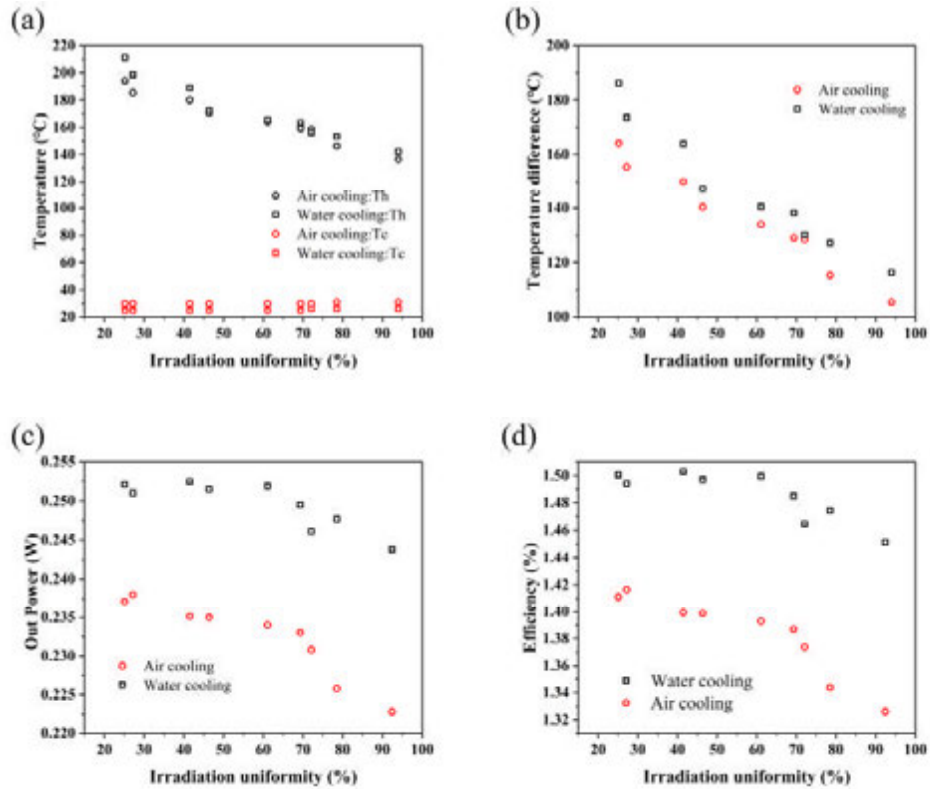


图 6 输入功率为 16.8 W、不同散热条件下，TEP1-1264-3.4 的实验结果：(a) 器件热侧最高温度与冷侧温度输出功率；(b) 系统温差；(c) 输出功率；(d)发电效率

4 结论与展望

本文搭建了聚光太阳能热电发电系统实验装置，研究了光斑均匀度对系统温度、功率和效率的影响规律，并分析了不同器件结构和冷却方式的影响。研究发现，随着辐照均匀度的增大，系统性能先增大后减小。当辐照均匀度增大至近 100%时，系统的输出功率最小。系统在辐照均匀度为 41.5%时获得了最高 1.503%的发电效率，与辐照均匀度为 92.4%时的系统相比，效率提升了 3.6%。热电结构和冷却方式不会改变辐照均匀度对太阳能热电系统的影响。当采用水冷冷却时，与风冷相比，在相同辐照均匀度条件下，热电器件温差可增长 10°C，太阳能热电系统发电效率提升约 0.1%。

参考文献

- [1] Bachhav C Y, Sonawwanay P D. Study on design and performance enhancement of Fresnel lens solar concentrator[J]. 2021, 71: 113-133.
- [2] Ming T Z, Wang Q K, et al. The Influence of Non-Uniform High Heat Flux on Thermal Stress of Thermoelectric Power Generator[J]. Energies. 2015, 8(11): 12584-12602.
- [3] Wu Y J, Ming T Z, Li X H, et al. Numerical simulations on the temperature gradient and thermal stress of a thermoelectric power generator[J]. Energy Conversion Management. 2014, 88: 915–927.
- [4] Bachhav C Y, Sonawwanay P D. Study on design and performance enhancement of Fresnel lens solar concentrator[J]. 2021, 71: 113-133.
- [5] Yin E S, Li Q, Xuan Y M, et al. Effect of non-uniform illumination on performance of solar thermoelectric generators[J]. Frontiers in Energy. 2018, 12: 239-248.
- [6] Ge M H, Xuan Z W, Zhang G Y, et al. Effect of non-uniform heat flux on solar thermoelectric generator[J]. Energy Reports. 2022, 8: 296-301.
- [7] Shittu S, Li G, Xuan Q, et al. Electrical and mechanical analysis of a segmented solar thermoelectric generator under non-uniform heat flux[J]. Energy, 2020, 199(117433).
- [8] Shittu S, Li G, Xuan Q, et al. Transient and non-uniform heat flux effect on solar thermoelectric generator with phase change material[J]. Applied Thermal Engineering. 2020:115206.
- [9] Yin E S, Li Q, Xuan Y M. Feasibility analysis of a tandem photovoltaic-thermoelectric hybrid system under solar concentration[J]. Renewable Energy. 2020, 162: 1828-1841.
- [10] <http://thermonamic.com.cn/cn/products.asp?cid=383>.
- [11] Yin E S, Li Q, Xuan Y M. Feasibility analysis of a tandem photovoltaic-thermoelectric hybrid system under solar concentration[J]. Renewable Energy. 2020, 162: 1828-1841.
- [12] Yin E, Li Q, Xuan Y. Experimental optimization of operating conditions for concentrating photovoltaic-thermoelectric hybrid system[J]. Journal of Power Sources, 2019, 422: 25–32.

基于 LMC 算法的颗粒-纤维增强多组分 复合材料等效热导率预测

姜泉, 朱传勇, 钱增辉, 巩亮*

(中国石油大学(华东)石大山能新能源学院, 山东 青岛 266580)

(联系电话: 15589881910, E-mail: lgong@upc.edu.cn)

摘 要:

颗粒-纤维增强复合材料等效热导率的准确预测, 对于材料设计以及其高效利用具有重要价值。本文提出了颗粒势场法, 构建了颗粒-弯曲纤维复合材料模型, 进而采用格子蒙特卡洛方法(Lattice Monte Carlo, LMC)方法对其等效热导率进行计算, 探究了填料分布、体积分数等因素对该类复合材料等效热导率的影响规律。研究表明: 纤维的分布、体积分数对等效热导率具有较大影响, 单一高导热颗粒体积分数的增加时, 等效热导率并不会增加反而会降低。

关键词: 格子蒙特卡洛方法, 多组分复合材料, 等效热导率, 弯曲纤维

0 前言

颗粒-纤维多组分增强复合材料因其独特的热学、力学等特性, 已被广泛的应用于结构、航天、建筑、导热等诸多领域^[1~2]。例如, 电子器件散热常用的聚合物热界面材料, 其具有优异的性能, 但由于聚合物的低导热性限制了它在该领域的应用, 故常采用向其中掺杂高导热的金属颗粒和纤维的方法提高它的导热性能^[3]; 另外, 对于高温热防护中的气凝胶材料, 由于其具有较大的脆性和红外透射率, 为了提高其性能, 通常将具有一定长径比的纤维和遮光剂颗粒掺入其中, 形成颗粒-纤维杂化复合材料^[4~5]。因此, 对于颗粒-纤维复合材料等效热导率的准确预测, 对于材料设计 and 应用具有重要意义。

对于双组分复合材料等效热导率的计算已有很多学者采用分析方法提出了各种计算公式及模型。目前, 有多种常用热导率计算模型, 对于球形或方形颗粒增强材料, 有 Maxwell-Garnett(M-G)模型、渗透模型、Bruggeman 对称(BSM)模型和 Bruggeman 非对称(BAM)模型等^[6~7], 对于纤维增强材料有 Springer-Tasi 模型、Agari 模型等^[8]。这些模型探究了复合材料的热导率与基体材料、填料热导率、填料尺寸、体积分数等关系, 但这些模型在应用中具有一定的局限性。除了理论模型外, 数值模拟也被常用于复合材料等效热导率预测, 对于颗粒-纤维增强复合材料, Zhu 等^[9~10]通过 LBM 方法对直纤维和颗粒增强复合材料的等效热导率进行了计算, 探究了填料分布、体积分数以及计算过程等因素对复合材料等效热导率的影响。但 Zhu 没有考虑纤维弯曲对复合材料等效热导率的影响, 而在实际应用中, 复合材料中的纤维具有一定的弯曲度, 目前对于弯曲纤维-颗粒增强材料复合材料等效热导率的研究相对较少, 其内部传热影响因素有待探究。

因此, 本文首先通过建立纤维-颗粒增强复合材料的物质模型, 采用格子蒙特卡洛方法 (Lattice Monte Carlo, LMC) 数值模拟方法对颗粒-纤维复合材料等效热导率进行分析, 探究了不同因素对材料等效热导率的影响规律。

1 颗粒-纤维增强复合材料物理模型的构建

颗粒-纤维增强复合材料是由基体、纤维和球形颗粒组成, 对其物理模型的重构是下一步工作的基础^[11~13]。在本文中, 假设模型结构中生成的纤维和颗粒之间互不接触, 纤维是由一系列相互接触、连续的球形颗粒组成。颗粒-纤维增强复合材料模型生成主要包括颗粒模型构建和纤维模型构建两个步骤, 其主要过程如下所示:

a) 颗粒增强材料模型的构建

- 1) 选取复合材料的一部分作为计算模型, 将模型计算区域按照一定网格数量离散化;
- 2) 随机选择计算区域内一点作为颗粒球体中心, 判断该点与已生成颗粒中心点的距离, 若距离小于颗粒直径, 则表示颗粒间相互接触, 重复步骤 2), 否则, 进行下一步;
- 3) 遍历模型计算区域, 判断每个网格节点的与颗粒中心的距离, 若其小于颗粒半径, 将该点赋予 1, 表示该点属于颗粒材料, 否则继续遍历网格节点;
- 4) 重复 2)、3) 步骤, 累计属于颗粒材料的网格节点数量, 直到颗粒体积分数达到预设值。

b) 颗粒-纤维复合材料模型构建

- 1) 在 a) 步骤生成颗粒增强材料模型的基础上, 随机选择计算区域边界外一点, 作为纤维中心线的起始点;
- 2) 在选定纤维的起始点之后, 赋予纤维主方向 u_1 , 主方向由球坐标角度参数 (θ, φ) 决定, 主方向中的极角坐标 θ 概率密度分布函数 $g_\beta(\theta)$ 由 β 参数控制, 其具体分布情况见图 1, 具体公式为:

$$g_\beta(\theta) = \frac{\beta \sin \theta}{2[1 + (\beta^2 - 1) \cos^2 \theta]^{3/2}}, \varphi = \text{rand}() \cdot 2\pi \quad (1)$$

式中: θ —球坐标中的极角; φ —球坐标中的方位角; $\text{rand}()$ —生成 0~1 之间的随机数;

- 3) 在选定纤维主要方向之后, 为实现纤维具有一定的弯曲度, 以便能够很好得与球形颗粒契合, 采用颗粒势场算法, 即模拟一定范围内的球形颗粒对纤维生成的斥力形象。具体过程为, 在纤维中心线生成点, 遍历计算区域内所有颗粒中心, 计算与该点的距离, 距离大小决定了该点所受的斥力, 最后计算该点所受的总斥力向量 u_2 :

$$u_2 = 100 \cdot \sum_{j=1}^n \exp\left(-\frac{d_j}{5}\right) \cdot n_j \quad (2)$$

式中: d_j —纤维生成点与第 j 个颗粒之间的距离; n —生成颗粒的总数量; n_j —纤维生成点与第 j 个颗粒之间的位置向量差所构成的单位向量, 表现为斥力向量;

- 4) 纤维中心线下一点的位置由以下式子决定:

$$r_{i+1} = r_i + \frac{c_1 \cdot u_1 + c_2 \cdot u_2}{\|c_1 \cdot u_1 + c_2 \cdot u_2\|} \cdot D \quad (3)$$

式中： r_i, r_{i+1} —组成纤维中心线的第 $i, i+1$ 点的位置坐标； c_1, c_2 —向量的优化参数，表明主方向向量与斥力向量分别在总向量中的占比，在本文中，设置 $c_1=2$ ，若 $c_2=1$ ，表示纤维为弯曲纤维，若 $c_2=0$ ，表明颗粒对纤维无影响，即纤维为直纤维； D —组成纤维中心线的点之间距离，设置为 1；

- 5) 重复 3)、4) 步骤直到满足纤维所设定的长度，值得注意的是，当纤维位置超过离散区域时，纤维会被截断，另外在纤维生成过程中，时刻判断生成的纤维中心点与已有颗粒、纤维之间的距离，若两者之间接触，则删除该纤维，回到步骤 1)。之后遍历计算区域内的纤维周围节点，若节点与纤维距离小于组成纤维的颗粒半径，则对该节点赋 2，否则，继续遍历下一个节点；
- 6) 重复 1) - 5) 步骤，累计属于纤维材料的网格节点数量（计算区域内的节点），直到纤维体积分数达到预设值。

经上述步骤所生成的颗粒-弯曲纤维增强复合材料模型见图 2 所示。

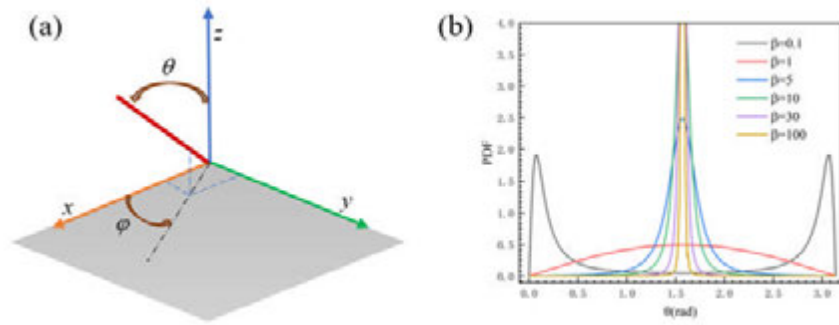


图1 球坐标向量及 β 分布函数示意图

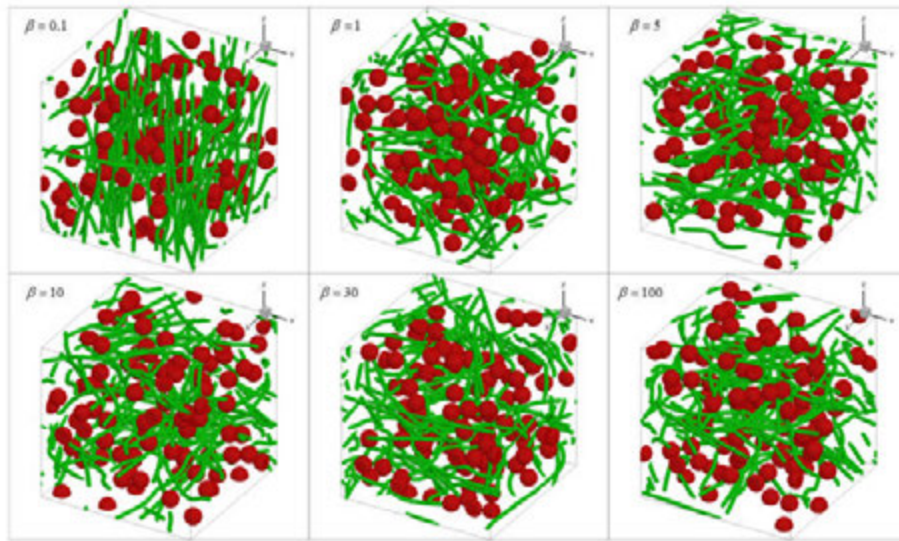


图2 弯曲纤维-颗粒增强材料模型示意图

2 格子蒙特卡洛算法

格子蒙特卡洛方法(Lattice Monte Carlo , LMC)^[14~16]被广泛用于研究多相复合材料热扩散和质量扩散等问题, 蒙特卡洛模拟属于计算数学的一个分支, 是使用随机数以及以概率和统计理论方法为基础的一种计算方法, LMC 是蒙特卡洛模拟的一种形式, 其专注于追踪大量虚拟能量粒子的热量扩散矢量, 相比于有限元分析法以及 LBM 方法, 其具有计算速度快、操作简单等优点, 因此本文采用 LMC 算法对复合材料热导率进行分析。

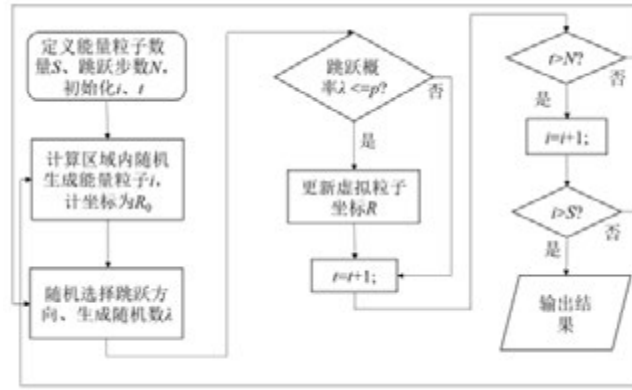


图3 LMC 算法计算流程图

LMC 的基本原理和实施方法如下：起初能量粒子在计算域中随机生成，之后随机选择粒子运动方向，根据跳转概率 p 决定是否在已选的方向上跳转，并更新跳转步数以及所处位置较起点的位置向量，在满足设置跳转步数 N 之后，选择下一个粒子直到满足粒子数 S 的要求，具体过程如图 3 所示。

复合材料物质结构的有效热量扩散系数 D_{eff} 可直接由爱因斯坦扩散方程得出：

$$D_{\text{eff}} = \frac{\langle R^2 \rangle}{2 \cdot d \cdot t} \quad (4)$$

式中： R —粒子在时间 t 内的位移矢量； d —维度数， $d=1, 2, 3$ ； t —粒子位移相对应的时间。

根据 Fiedler 等^[17]的改进格子蒙特卡洛方法，有效热量扩散系数 D_{eff} 可表示为：

$$D_{\text{eff}} = \frac{\langle R^2 \rangle}{N} \cdot \frac{\lambda_{\text{max}}}{I_{\text{eff}}} \quad (5)$$

式中： λ_{max} —复合材料中的热导率最大值； N —单个粒子的跳转步数，定向热导率计算中为粒子在该方向上的跳转步数。 I_{eff} 为物质结构的有效热惯性可以表示为：

$$I_{\text{eff}} = (\rho C_p)_{\text{eff}} = \sum_{j=1}^n \rho_j C_{p_j} f_j \quad (6)$$

式中： ρ_j —复合材料中，第 j 相组分的密度； C_{p_j} —复合材料中，第 j 相组分的定压比热容； f_j —复合材料中，第 j 相组分的体积分数。

进而，可由方程（5），（6）推导出复合材料的等效热导率：

$$\lambda_{\text{eff}} = D_{\text{eff}} \cdot I_{\text{eff}} = \frac{\langle R^2 \rangle}{N} \cdot \lambda_{\text{max}} \quad (7)$$

对于两相物质组成的复合材料，跳转概率的计算依赖于能量粒子所处的位置以及随机选择跳转方向后下一步节点的性质，例如在由 A、B 相组成的两相复合材料中，其对应的热导率为 λ_A 和 λ_B ，最初能量粒子 i 在计算域中的位置被随机生成，之后随机选择粒子的跳转方向，得到与起始节点相邻的目标节点，值得注意的是计算域采用周期性计算区域。能量粒子的跳转概率由起始节点和目标节点的热导率定义，对于 A 相，跳转概率被定义为：

$$p_A = \lambda_A / \lambda_{\text{max}} \quad (8)$$

对于 B 相，跳转概率被定义为：

$$p_B = \lambda_B / \lambda_{\text{max}} \quad (9)$$

若起始节点和目标节点分别属于两相物质，则跳转概率为 p_{AB} 其值可以取 p_A 、 p_B 或两者中间值，在本文中，两相之间界面处的跳转概率被定义为：

$$p_{AB} = 2 \cdot p_A \cdot p_B / (p_A + p_B) \quad (10)$$

3 LMC 算法关键参数的确定及验证

本文选用单一球形颗粒增强材料的物质模型，用来筛选验证 N 值和 S 值对计算结果的影响。模型中球形颗粒体积分数 $\varphi_p=0.1$ ，其模型示意图如图 4 所示：

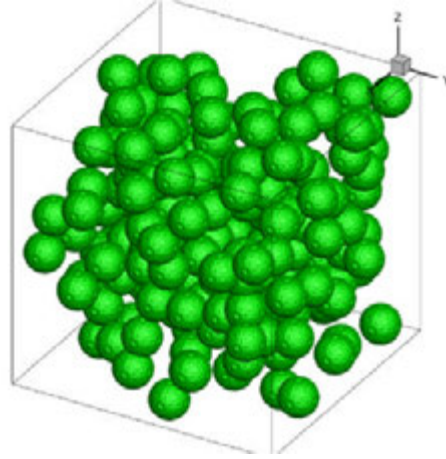


图4 球形颗粒验证模型示意图

在 LMC 算法中有两个关键的参数，即跳转步数 N 和虚拟粒子数 S ，为得到一个较为理想的数值模拟结果，要求其中 N 的取值必须足够大，以保证粒子有足够的机会探索整个物质结构，另外，为保证计算结果的准确性，必须要求拥有足够多的粒子数量 S 。然而，随着 N 值和 S 值的增加，其模拟时间也在成倍的增加，因此，选择合适 N 值和 S 值对数值计算尤为重要，关键参数的筛选要求既能保证计算结果的准确性，又能尽可能的减少计算时间，除此之外，还对 LMC 算法进行了网格独立性验证。

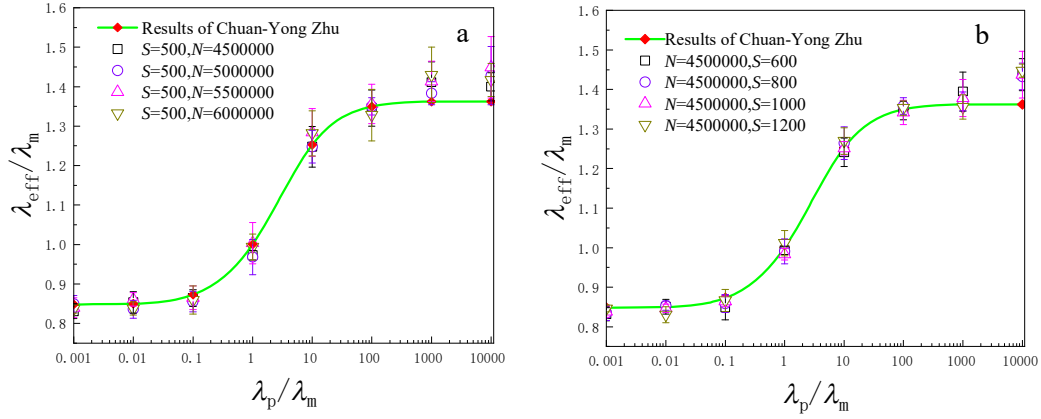


图5 LMC 计算结果 (a、N 值变化, b、S 值变化)

由图 5 可知, LMC 算法与文献中^[9]使用的 LBM 算法得出的结论一致, 随着复合材料中颗粒与基体之间热导率比值的增大, 复合材料整体与基体等效热导率之比呈现出先增大到一定程度后趋于某一定值, 这表明了 LMC 算法的正确性。其在热导率比值较大时存在的差距, 可能是由于颗粒增强材料模型的构建模型有所差异, 由图 5.a 可知, 当 N 值变化时, 复合材料的等效热导率变化不明显, 表明了 N 为较小值时, 已经能够满足要求, 因此本文中, N 取值为 4500000。由图 5.b 可知, 当 S 值增大时, 其模拟计算结果更加趋近于正确结果。图 6.a 为不同 S 值计算结果的标准差, 其随着 S 值的增大, 意味着同一结构计算结果之间的标准差逐渐减小, 当 S 取值 1000 时其标准差值为 2.6%, 因此, 为减少不必要的计算时间, 本文中 S 取值为 1000。另外, 对 LMC 算法进行了网格独立性验证, 其结果如图 6.b 所示, 表明网格数量对其计算结果无影响, 这是因为在该算法中采用的是周期性边界条件, 本文中网格数量设定为 201·201·201。

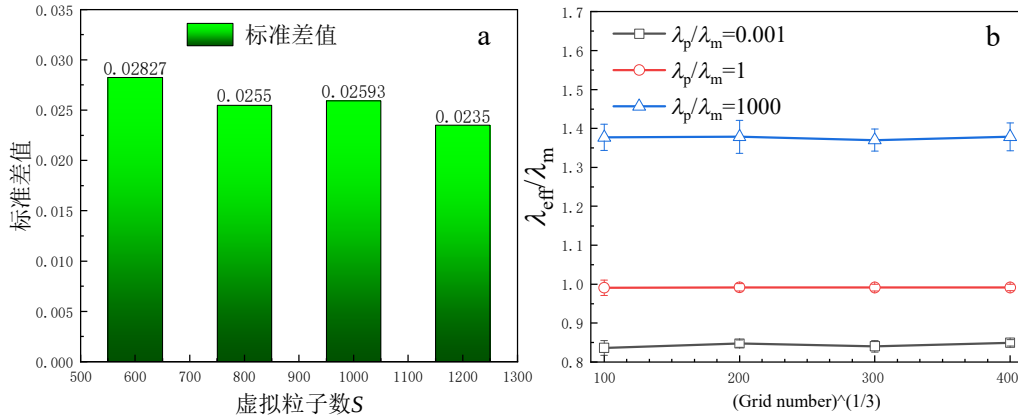


图 6 标准差值及网格独立性验证(a、S 值变化计算标准差, b、网格独立性验证)

另外, 限定虚拟能量粒子的随机运动方向或仅计算其在某一限定方向上的位移大小后, LMC 算法可用于定向热导率的计算。两相材料串并联的等效热导率可根据以下方程计算:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_1 \phi_1 + \lambda_2 (1 - \phi_1) \quad (11)$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{\phi_1}{\lambda_1} + \frac{1-\phi_1}{\lambda_2} \quad (12)$$

式中：下标 1、2 分别代表不同相物质。

在本次的计算案例中 1 相的填充率 $\phi_1 = 0.2$ ，LMC 串并联的计算结果与理论模型一致，验证结果如图 7 所示：

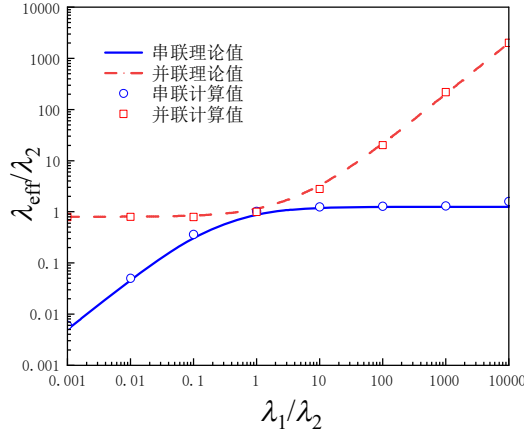


图7 LMC 算法串并联验证

4 结果与讨论

4.1 β 值对复合材料等效热导率的影响

为研究不同纤维主方向朝向对弯曲纤维-颗粒增强复合材料等效热导率的影响，在本次计算案例中，弯曲纤维和颗粒的体积分数均为 5%，颗粒粒径与纤维宽度之比为 5，设置颗粒热导率 λ_p 与纤维热导率 λ_f 相同，在计算过程中，仅取虚拟能量粒子在 z 方向上的位移距离，即计算 z 方向上的定向热导率，为减少计算误差，计算过程中的数据点分别计算 5 次，取其平均值作为最终结果。弯曲纤维-颗粒增强复合材料在 z 方向上的等效热导率随 β 值的变化计算结果如图 8 所示：

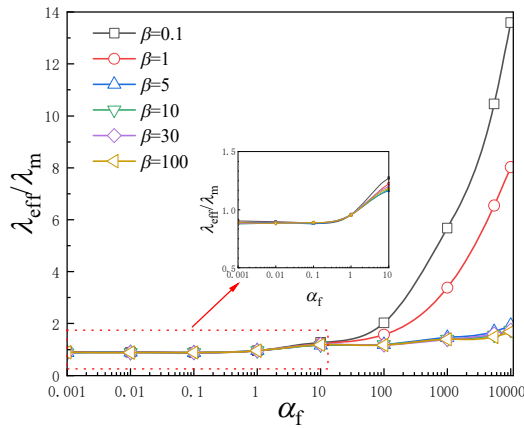


图8 复合材料等效热导率随 β 值变化计算结果

图 8 中横坐标为纤维-基体热导率之比即 $\alpha_f = \lambda_f/\lambda_m$ ，纵坐标为复合材料整体与基体热导率之比。由图 8 可知，复合材料等效热导率随着填料-基体热导率之比增加而增加，

当填料-基体热导率比较小时，复合材料热导率趋于一个定值，当填料-基体热导率比较大时 ($\alpha_f > 10$)， β 值的影响较为显著，在 $\beta=0.1$ 时，复合材料的热导率明显较高。这是因为，此时纤维的生成方向与热量传递方向相同，热量可以沿着纤维传递，当 $\beta=1$ 时，纤维方向可以看作是随机生成，其复合材料等效热导率低于 $\beta=0.1$ 时生成的模型，高于 $\beta>1$ 时生成的模型，当 $\beta>1$ 时，纤维的分布方向与热量传递方向相互垂直，此时热量主要沿着复合材料基体传递，致使其热导率较小，当 β 值继续增大时，复合材料热导率随 β 值的变化较小，这是因为此时纤维生成方向与热量传递方向垂直，方向变化范围较小。

4.2 填料体积分数对复合材料等效热导率的影响

为研究复合材料中的填料体积分数对其等效热导率的影响，在本次计算案例中，为使纤维生成方向随机分布，设置 $\beta=1$ ，颗粒和纤维热导率取同一值与上节相同，颗粒粒径与纤维宽度之比为 5，计算复合材料在 x 方向上的定向热导率，为减少计算误差，计算过程中的数据点分别计算 5 次，取其平均值作为最终结果。在复合材料中颗粒与纤维的体积分数相同，其等效热导率随填料体积分数的影响计算结果如图 9 所示：

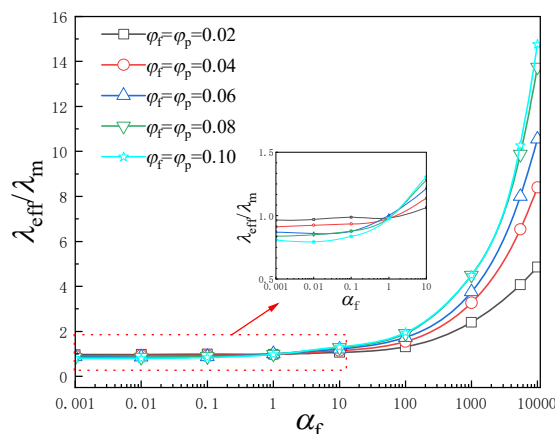


图9 填料体积分数对复合材料等效热导率的影响

由图 9 可知，复合材料的等效热导率随着填料-基体热导率之比增加而增加，在填料-基体热导率比 $\alpha_f > 1$ 时，复合材料等效热导率随着填料体积分数的增加而增加，在填料-基体热导率比较大时，这种变化趋势更为明显，当 $\alpha_f < 1$ 时，复合材料等效热导率随着填料体积分数的增加而减小。与文献中^[10]通过 LBM 方法对直纤维-颗粒复合材料热导率的计算结果相比，弯曲纤维-颗粒复合材料在相同条件下的等效热导率较小，这是因为相对于直纤维，弯曲纤维的传热路径较长，致使其热阻增加，热导率减小。

4.3 颗粒和纤维单一体积分数变化对复合材料等效热导率的影响

在上述讨论中，颗粒与弯曲纤维的体积分数相同，为研究颗粒和纤维单一体积分数对复合材料等效热导率的影响，在本次计算案例中，为纤维生成方向随机分布设置 β 值为 1，颗粒和纤维热导率取同一值，颗粒粒径与纤维宽度之比为 5，计算复合材料在 x 方向上的定向热导率，为减少计算误差，计算过程中的数据点分别计算 5 次，取其平均值作为最终结果。图 10 和图 11 的计算结果分别为不同颗粒体积分数（纤维体积分数为 5%）和不同弯曲纤维体积分数（颗粒体积分数为 5%）下的复合材料等效热导率。

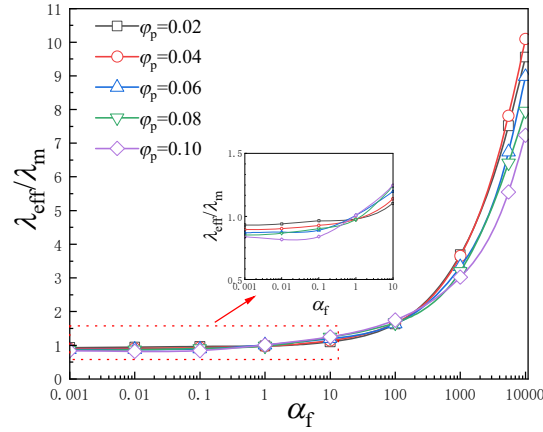


图10 颗粒体积分数对复合材料等效热导率的影响

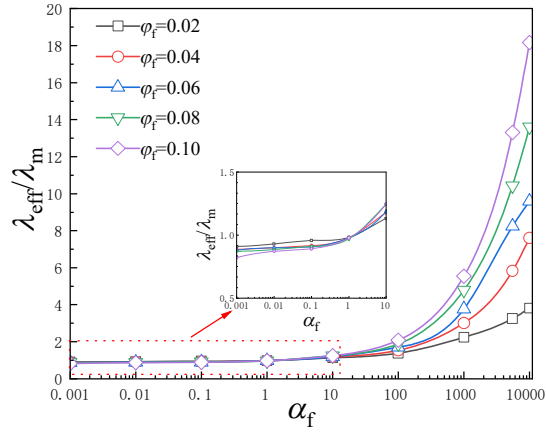


图11 不同弯曲纤维体积分数对复合材料等效热导率的影响

由图 10 可知，复合材料的等效热导率随着填料-基体热导率之比增加而增加，在填料-基体热导率比较大时，当颗粒体积分数大于 4%，即 $\alpha_p > 0.04$ 时，复合材料的等效热导率随着颗粒体积分数的增加而减小，当颗粒体积分数小于 0.04，即 $\alpha_p < 0.04$ 时，复合材料的等效热导率随着颗粒体积分数的增加而增加，在颗粒体积分数为 4% 时，复合材料的等效热导率取得最高值。这是因为在高导热填料复合材料中的热量主要在填料中传递，在弯曲纤维体积分数固定的条件下，颗粒体积分数较小时，颗粒的分布对弯曲纤维的整体弯曲程度影响较小，热量传递效果随着颗粒体积分数的增加而增加。当颗粒体积分数继续增大，导致计算区域内颗粒的数量增多，其分布情况对纤维的弯曲程度影响较大，由于纤维的过度弯曲，会导致热量传输路径的增加，致使其热阻增加，此时，高导热颗粒填料体积分数增加对热量传递加强的效果要小于纤维弯曲程度加大导致热量传递减弱的效果，最终表现为复合材料热导率的减小。

由图 11 可知，在颗粒体积分数固定的条件下，复合材料等效热导率变化趋势与图 9 相同，在 $\alpha_f > 1$ 时，随着纤维体积分数的增加而增加，与图 10 相比可知，纤维要比颗粒更能对复合材料等效热导率产生影响。

4.4 总结

本文在对颗粒-纤维多组分复合材料模型重构的基础上，通过格子蒙特卡洛方法

(LMC)预测分析了复合材料内部填料分布、体积分数等因素对其等效热导率的影响,主要结论如下:

1)、在填料-基体热导率之比小于 1 时,纤维方向对复合材料等效热导率无明显影响,热导率趋于定值,当填料-基体热导率之比大于 1 时,纤维方向会对复合材料等效热导率产生较大影响,纤维方向与热量传递方向相同时等效热导率达到最大值。

2)、复合材料等效热导率随着填料体积分数的增加,其越能表现出填料热导率性质,相对于颗粒而言,纤维对复合材料等效热导率影响较大。

3)、在颗粒-弯曲纤维复合材料中固定纤维体积分数为5%,在高热导率比时,随着颗粒体积分数的增加,由于颗粒对纤维弯曲的影响,复合材料的等效热导率呈现出先增大后减小的趋势,在颗粒体积分数为 4%时取得最大值。

参考文献

- [1] Ali N, Shihab S, Mohamed M. Mechanical and Physical Characteristics of Hybrid Particles/Fibers-Polymer Composites: A Review[J]. MATERIALS TODAY-PROCEEDINGS, 2022,62(1):178-183.
- [2] Sen D, Nayak C, Sudhakar K G, Birla S. Mechanical Properties of Fabricated Hybrid Composites Infused with Heat-Treated Alkali Sisal Fiber and Sic Particles: A Quantitative Analysis[J]. Polymer Bulletin, 2021,78(8):4629-4648.
- [3] Hu Y, Chen C, Wen Y, Xue Z, Zhou X, Shi D, Hu G, Xie X. Novel micro-Nano epoxy composites for electronic packaging application: Balance of Thermal Conductivity and Processability[J]. Composites Science and Technology, 2021,209:9.
- [4] Fang W, Zhang H, Chen L, Tao W. Numerical predictions of thermal conductivities for the silica aerogel and its Composites[J]. Applied Thermal Engineering, 2017,115:10.
- [5] He Y, Xie T. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel Insulation Material[J]. Applied Thermal Engineering, 2015,81:23.
- [6] Prasher R. Thermal Interface Materials: Historical Perspective, Status, and Future Directions[J]. Proceedings of the Ieee, 2006,94(8):1571-1586.
- [7] Wang H J, Yi X S. Effects of interfacial thermal barrier resistance and Particle Shape and Size On the Thermal Conductivity of Aln/Pi Composites[J]. Composites Science and Technology, 2004,64(10-11):6.
- [8] 高智芳. 纳米填料和高导热高分子复合材料的制备及其性能研究[D]: 天津大学, 2013.
Gao Zhifang. Study on the preparation and properties of nano fillers and high thermal conductivity polymer composites [D]: Tianjin University, 2013
- [9] Zhu C, Yang W X, Xu H B, Ding B, Gong L, Li Z Y. A General Effective Thermal Conductivity Model for Composites Reinforced by Non-Contact Spherical Particles[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2021,168.
- [10] Zhu C, Yu G, Ren X, Huang B, Gong L. Modelling of the Effective Thermal Conductivity of Composites Reinforced with Fibers and Particles by Two-Step Homogenization Method[J]. Composites Science and Technology, 2022,230(P1).
- [11] Kallel H, Joulain K. Design and Thermal conductivity of 3D artificial cross-Linked random Fiber Networks[J]. Materials & Design, 2022,220:16.
- [12] Chapelle L, Levesque M, Brondsted P, Foldschack M R, Kusano Y. Generation of non-Overlapping fiber architecture[J]. 20TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 2015:12.
- [13] Altendorf H, Jeulin D. Random-Walk-Based stochastic modeling of three-Dimensional fiber systems[J]. Physical Review E, 2011,83(4):10.
- [14] Fiedler T, Murch G E, Belova I V. Solving Complex Thermal and Mass Transport Problems with the Lattice Monte Carlo Method[M], 2010:1476-1481.
- [15] Fiedler T, Solorzano E, Garcia-Moreno F, Oechsner A, Belova I V, Murch G E. Lattice monte carlo and Experimental analyses of the Thermal Conductivity of Random-Shaped Cellular Aluminum[J]. Advanced Engineering Materials, 2009,11(10):5.
- [16] Fiedler T, Belova I V, Murch G E. On the thermal properties of expanded perlite - Metallic syntactic foam[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015,90:6.
- [17] Fiedler T, Belova I V, Rawson A, Murch G E. Optimized Lattice Monte Carlo for Thermal Analysis of Composites[J]. Computational Materials Science, 2014,95:207-212.

以自组装单分子层改善相变材料与金属间的界面传热

单子毓, 安盟, 马维刚, 张兴, 张海

(清华大学, 北京市 100084)

(Tel: 13811987258, Email: maweigang@tsinghua.edu.cn)

摘要: 相变材料与掺混颗粒或吸附骨架间的界面热阻不利于它们构成的复合结构的传热, 其改善方式亟待研究。我们计算了不同温度下金和赤藓糖醇间的界面热阻。鉴于各温度时界面热阻都很高, 我们使用自组装单分子层改善界面传热, 并发现带羧基的自组装单分子层改善最多 (7-9 倍)。随着温度升高, 界面热导在低于赤藓糖醇熔点时显著增加, 越过熔点后略微降低, 并发现, 最明显的影响因素是界面结合能。这项工作为设计在各温度下均导热良好的复合相变材料提供了思路。

关键词: 相变材料, 界面传热, 自组装单分子层, 界面结合能。

0 前言

在“双碳”目标下, 为减少化石燃料排放的温室气体, 太阳能^[1, 2]和风能^[2]等可持续能源已并将持续受到广泛关注。在可持续能源的各种相关技术中, 使用相变材料 (PCM) 来储热备受关注, 因其可帮助随天气波动的可持续能源匹配上电网的稳定性需求^[7-10]。由于低成本、高储能密度和较稳定的相变温度范围, 固液相变材料受到了广泛关注^[8, 9]。然而, 大多数相变材料的热导率通常低于 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这严重阻碍了相变材料中的传热, 限制了其大规模应用^[1]。

最常用的提高 PCM 热导率的策略是引入微米或纳米级掺混颗粒, 如高热导率的碳材料、氮化硼、金属纳米颗粒和金属氧化物^[3, 4, 6, 7]。此外, 各种三维吸附骨架, 如金属或碳基的多孔结构也已被用于封装 PCM, 并可有效改善 PCM 的传热效果^[3, 4, 6, 7]。然而, 较大的界面热阻 (ITR) 会降低相变材料和掺混颗粒或吸附骨架间的有效传热^[7, 8, 9]。

界面传热通常取决于界面两侧材料的声子谱匹配度^[10, 11]。自组装单分子层 (SAM) 可使金和 PCM (十六烷或石蜡) 间的界面热导 (ITC) 提高约 7 倍, 因为 SAM 可有效桥接界面两侧的声子谱失配, 从而促进跨界面传热^[28]。由于结构差异, 相变前后相变材料的声子谱通常有很大的变化。相变材料在液态时通常比固态时与金属间有更高的 ITC^[10]。界面结合能是界面传热的另一大影响因素^[11-13]。相变材料和掺混颗粒或吸附骨架间的界面通常只有范德华力, 因此 ITR 很大^[14]。将金属表面功能化以改善亲水性, 从而增加界面结合能, 这个方法已被发现可有效改善金属和水或多羟基化合物间的界面传热^[13]。不过涉及相变材料状态变化时, 影响因素的相对贡献尚不清楚。同时, 进行界面改性时, 也需要研究如何保证液态和固态时传热都能得到改善。

采用非平衡分子动力学（NEMD）模拟，我们研究了多元醇固液相变材料（赤藓糖醇）和金属（金）在不同温度下的 ITC。以巯基[-SH]连接金层、羧基[-COOH]连接赤藓糖醇层的 SAM 分子在赤藓糖醇的熔点附近增加 ITC 幅度最大（7-9 倍）。同时，随着温度的升高，ITC 在赤藓糖醇的熔点以下显著增加，在熔点以上则略有下降。我们分析发现，带来传热改善的最直接因素是界面结合能的增加，即 SAM 分子 6-巯基戊酸 [HS-(CH₂)₄-COOH] 中的 -COOH 和赤藓糖醇里的羟基[-OH]之间形成的氢键。

1 模拟流程

本文以金作为金属，以赤藓糖醇作为固液相变材料进行研究（图 1（a））。赤藓糖醇在 117-122℃ 的中温区域熔化潜热高达 340 kJ/kg，且没有相分离，也没有腐蚀性^[15]。为研究金—赤藓糖醇界面传热改性，四种带硫醇的 SAM 分子，即 1-己硫醇 [HS-(CH₂)₄-CH₂CH₃]，6-氨基-1-戊硫醇 [HS-(CH₂)₄-CH₂NH₂]，6-巯基-1-戊醇 [HS-(CH₂)₄-CH₂OH] 和 6-巯基戊酸 [HS-(CH₂)₄-COOH]，被用来改性金表面，其分子结构如图 1（b）所示。为简便起见，它们在下文中分别称为 -CH₃ SAM、-NH₂ SAM、-OH SAM 和 -COOH SAM。我们特意选择了所有碳链形式和长度相同的硫醇，以排除碳链形态的影响，从而保证 SAM 与界面两侧的结合状态是 ITC 变化的唯一决定因素^[16]。

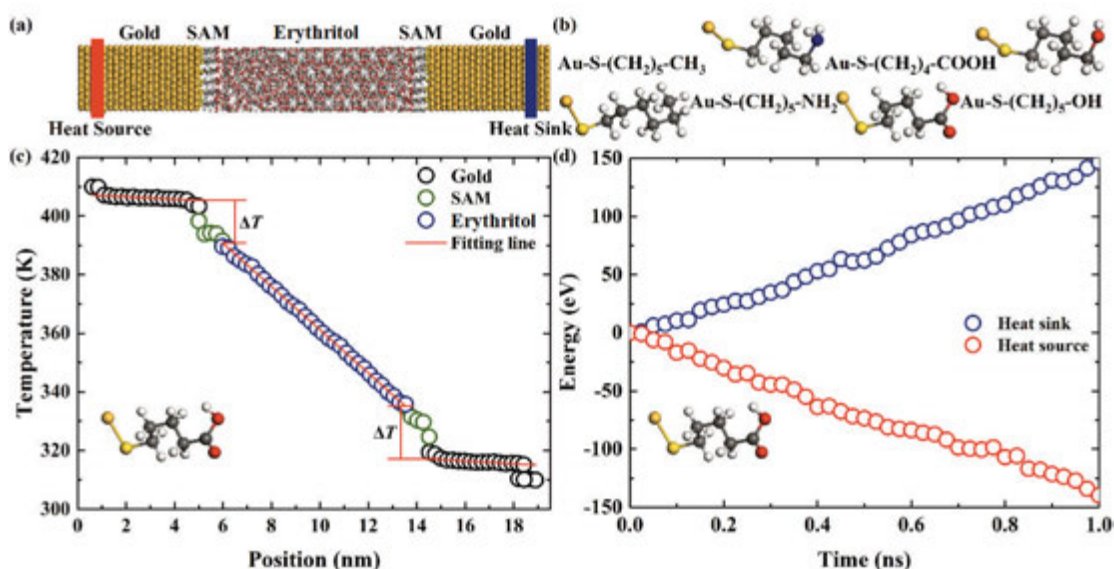


图 1（a）具有 -COOH SAM 的平衡状态的模拟系统，对于热源和热汇，恒温器分别设置为 410 和 310 K。（b）各种 SAM 分子的分子结构。（c）平衡状态下的温度分布及（a）中 ΔT 的定义。（d）分别在（a）中热源和热汇处的热能交换随时间的积累。

Morse 势^[17]被我们用来模拟金原子之间以及硫原子和金原子间的相互作用^[18]。金原子和除硫原子外的原子间的相互作用，采用的是稍作调整的通用力场（UFF）^[11]。只涉及有机分子，即 SAM 分子和赤藓糖醇分子的相互作用，采用的是一致价力场（CVFF）来模拟^[19]。以上所有的模拟均使用开源软件“大规模原子分子并行模拟器（LAMMPS）”来计算^[20]。

如图 1（a）所示，所有组分排列形成金—赤藓糖醇界面。两个金层各包含 21 片以

面心立方（FCC）最密堆积排列的金原子。每个 SAM 分子都吸附在（1 1 1）表面的 FCC 位置，硫原子与金原子结合^[21]。两个金层之间的 320 个赤藓糖醇分子沿着它们的碳链方向排列。

在图 1（a）所示的 NEMD 模拟中，使用朗之万恒温器将两个恒温区的温度分别设置为 410 K（热源）和 310 K（热汇）。选取 100 K 这么大的温差是为了在界面附近提供更好的温度收敛，因为温差太小不利于准确测量界面温度跃变（ ΔT ），从而难以精确计算 ITC。上述热源和热汇的温度选择下，界面温度恰好接近赤藓糖醇的熔点。

在 NEMD 模拟前，在各坐标轴方向均采用周期性边界条件。模拟系统首先在 360 K、1 atm 下平衡 250 ps，随后在相同温度下正则系综弛豫 125 ps。然后，在 z 方向的两端固定最后两片金原子，并在 z 轴上应用收缩包裹边界条件。这是因为在先前的周期性边界条件下可能出现从热源经周期边界到热汇的能量泄露，这样处理后则可迫使所有热能均通过金—赤藓糖醇界面来传输。在随后执行的整个 10 ns 的微正则系综中，使用最后 8 ns 的数据来计算 ITC。我们使用前述模拟流程同样计算了具有各种 SAM 基团或没有 SAM 的模拟系统在各温度（至少有 300、400 和 500 K）下的 ITC。

图 1（c）显示了带-COOH SAM 的平衡状态下模拟系统的典型稳态温度曲线和 ΔT 的定义，热源和热汇的恒温器分别设置为 410 和 310 K。如图 1（d）所示，热通量（ Q ）是由热源和热汇的朗之万恒温器的能量输入和输出速率计算的，作为两条线斜率的绝对值。如图 1（c）所示，界面处的 ΔT 采用温度拟合线到金和赤藓糖醇的边缘的延长线来计算。对于在大约 400 K 下带-COOH SAM 的模拟系统，用以下公式来计算 ITC（ G ）：

$$G = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1)$$

然后，这样的计算过程至少重复三次，以获得最终接受的数据。

2 结果与讨论

2.1 通过各种自组装单分子层促进界面传热

如图 2 所示，计算表明所有模拟的 SAM 均可效地促进金—赤藓糖醇界面的传热。这与相关研究在量级规模与变化趋势上一致^[13]。通过各种 SAM 改善传热的效果对比如下：-CH₃ SAM < -NH₂ SAM < -OH SAM < -COOH SAM。

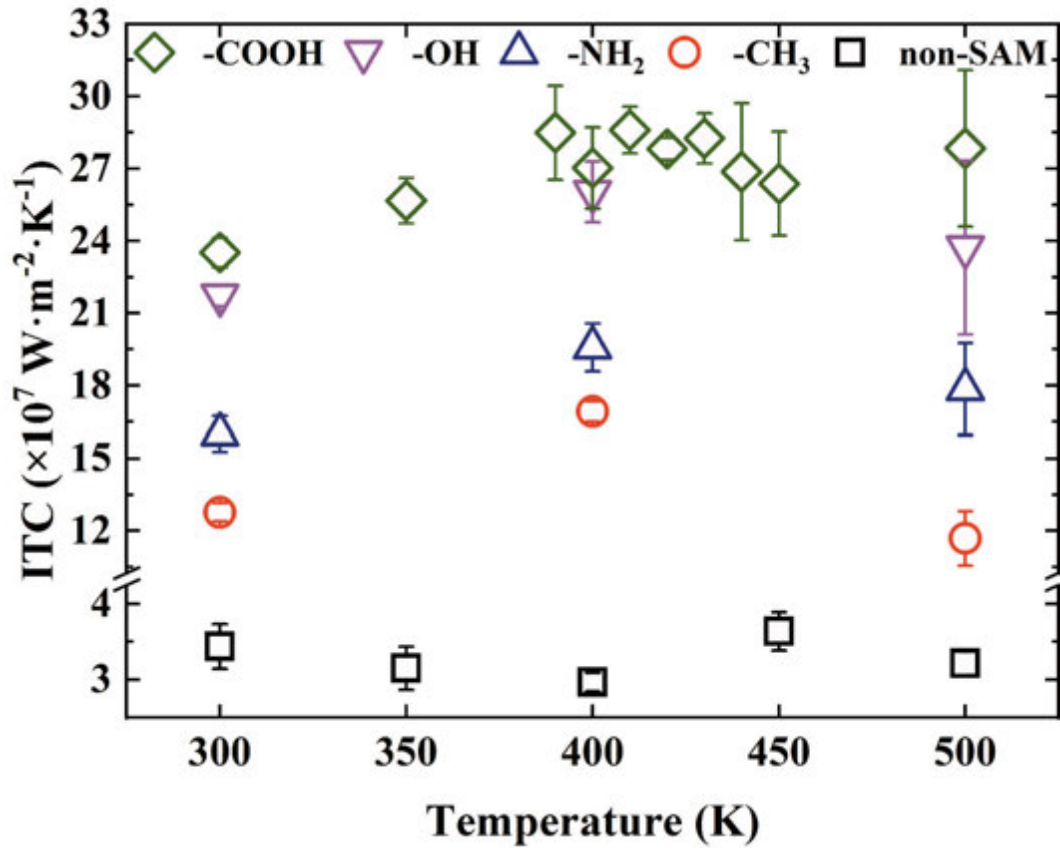


图2 在不同温度下算得的不同模拟系统的 ITC。

在比较图 3 (a) 和 (b) 中各种平衡状态下的模拟系统的温度曲线之后，可以发现金—SAM—赤藓糖醇界面的总 ΔT 比未经改性的金—赤藓糖醇界面小得多。定性地看，用 SAM 改性金表面后， ΔT 显著降低。这表明每个金—SAM 界面的 ITR、每个 SAM—赤藓糖醇界面的 ITR 和每个 SAM 的热阻的总和远低于每个未经改性的金—赤藓糖醇界面的 ITR。

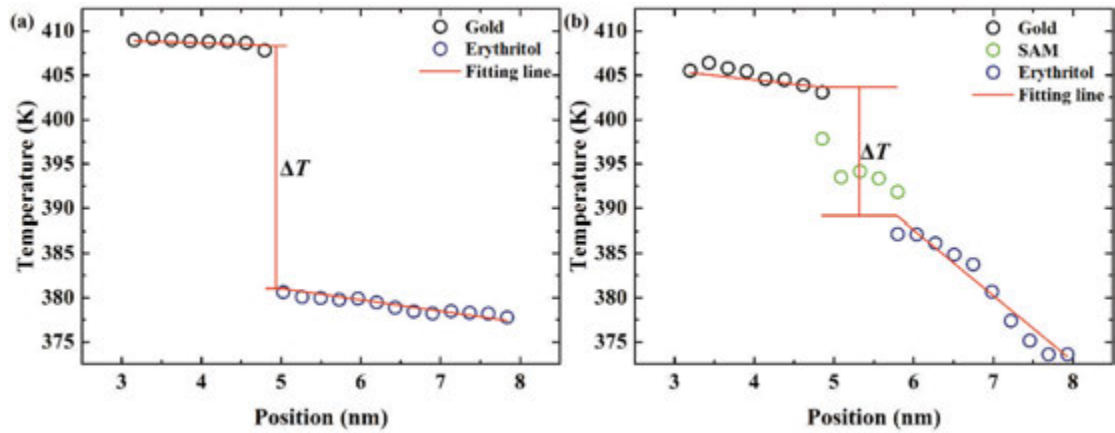


图3 (a) 无 SAM 和 (b) 有 -COOH SAM 的界面附近的平衡状态下的温度分布及 ΔT 定义，其中热源和热汇的恒温器分别设置为 410 和 310 K。

各种模拟系统在不同温度下的界面能如图 4 (a) 所示。金与 SAM 和赤藓糖醇分子之间的声子谱匹配在图 4 (c) 和图 4 (d) 中展示，其中声子态密度 (PDOS) 的计算如下：

$$D(\omega) = \frac{\sum_i m_i}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \langle v_i(\tau) \cdot v_i(0) \rangle. \quad (2)$$

这样，界面两侧的 PDOS 重叠度计算为：

$$PDOS \text{ overlap} = \frac{\int_0^{\infty} PDOS_{\text{left}}(f) PDOS_{\text{right}}(f) df}{\int_0^{\infty} PDOS_{\text{left}}(f) df \int_0^{\infty} PDOS_{\text{right}}(f) df}. \quad (3)$$

从图 4 (d) 可见，与未经改性的金相比，将 SAM 附着到金上可以极大地提高 PDOS 重叠度，使得界面两侧的声子谱更加匹配。这揭示了未经改性的金—赤藓糖醇界面的 ITC 低的部分原因。

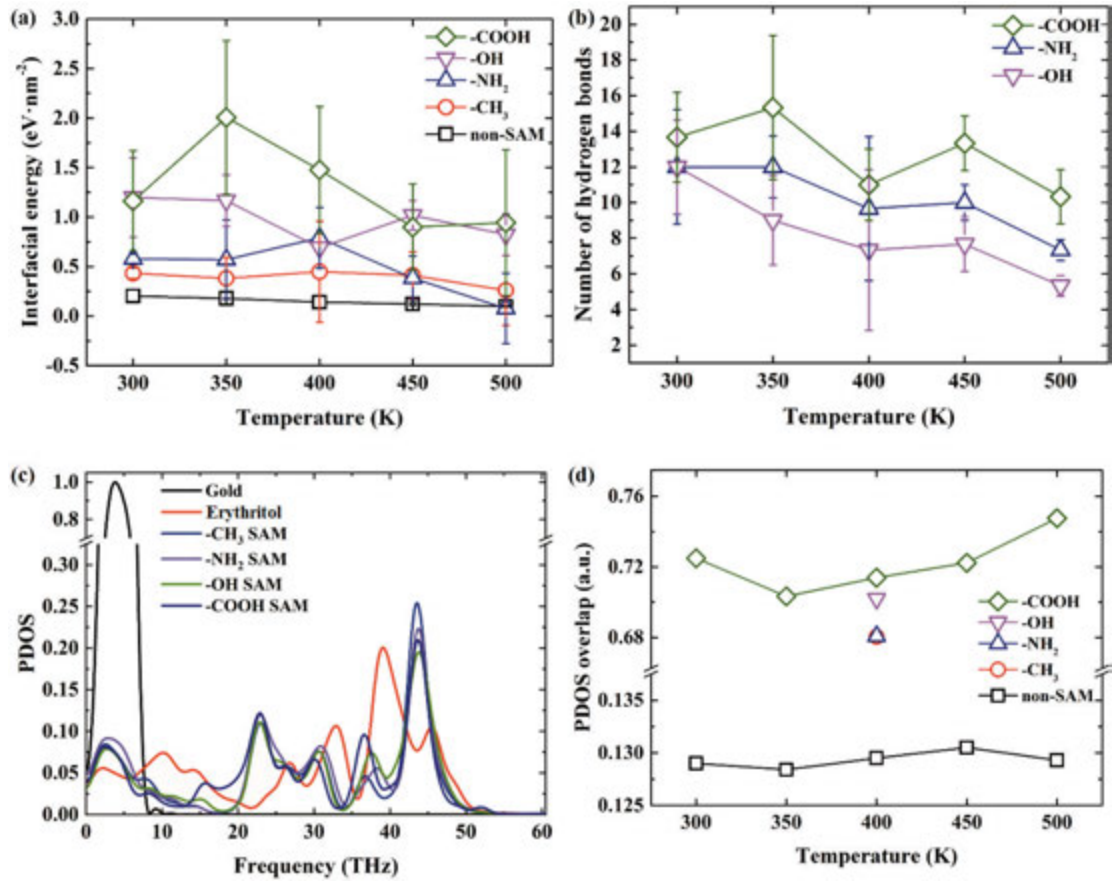


图 4 (a) 不同温度下不同模拟系统的界面结合能。(b) 在不同温度下具有 -NH₂ SAM、-OH SAM 和 -COOH SAM 的模拟系统中的氢键数目。(c) 金、赤藓糖醇和各种 SAM 在 400 K 的 PDOS。(d) 各种模拟系统在各温度下的 PDOS 重叠度。

如图 5 (b) 所示, 各种模拟单元的 ITC 与相应界面的界面能正相关。因此, 更强和更稳定的界面相互作用可以有效地促进改善金—赤藓糖醇界面的传热。然而, 如图 5 (c) 所示, 尽管各种模拟系统的 ITC 和 PDOS 重叠度大致正相关, 但是对于用 SAM 改性过的模拟系统, 随着 ITC 的增加, PDOS 重叠度变化不明显。因此, 声子谱匹配度对通过各种 SAM 改性的界面的 ITC 的增强没有明显的影响。

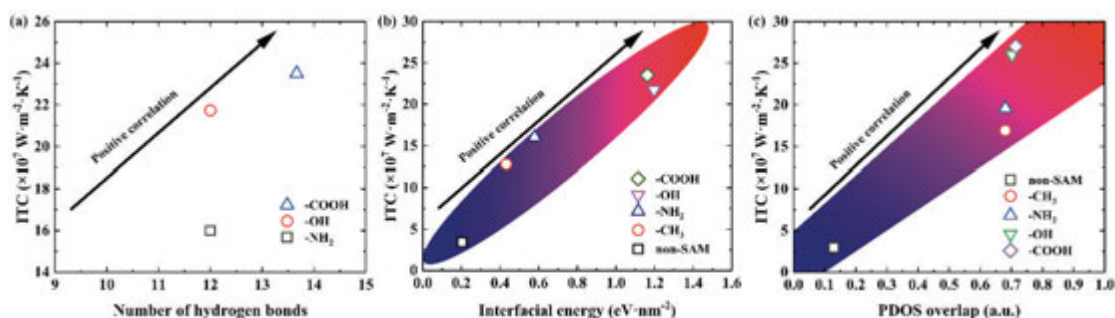


图 5 在 400 K 下, 各模拟系统中 ITC 与 (a) 氢键数目, (b) 界面结合能和 (c) PDOS 重叠度的关系

2.2 温度对界面热能传输的影响

图 2 还显示了金和赤藓糖醇在不同温度下的 ITC。在低于赤藓糖醇熔点时, ITC 随着温度的升高而增加, 但增量逐渐减小。当赤藓糖醇从热端到冷端逐渐融化时, ITC 随着温度的升高略有下降。

图 6 (a) 显示了在不同温度下, 在带-COOH SAM 的模拟系统中赤藓糖醇的 PDOS 变化。在比赤藓糖醇熔点低 300 和 350 K 时, PDOS 谱线在高频 (35-50 THz) 都有三个峰。而在高于赤藓糖醇熔点的温度下, 只有两个峰出现在这个频率范围内。原因应该在与赤藓糖醇的融化。而图 6 (b) 显示了-COOH SAM 在不同温度下的 PDOS 变化。可以发现, 在低于赤藓糖醇熔点的 300 和 350 K 时, 每条 PDOS 线的两个最高峰值保持在其它线之上, 并且随着温度的升高而升高, 而在高于赤藓糖醇熔点的温度时, 两个最高峰值随着温度的升高而降低。这种现象也应该与赤藓糖醇的融化有关。

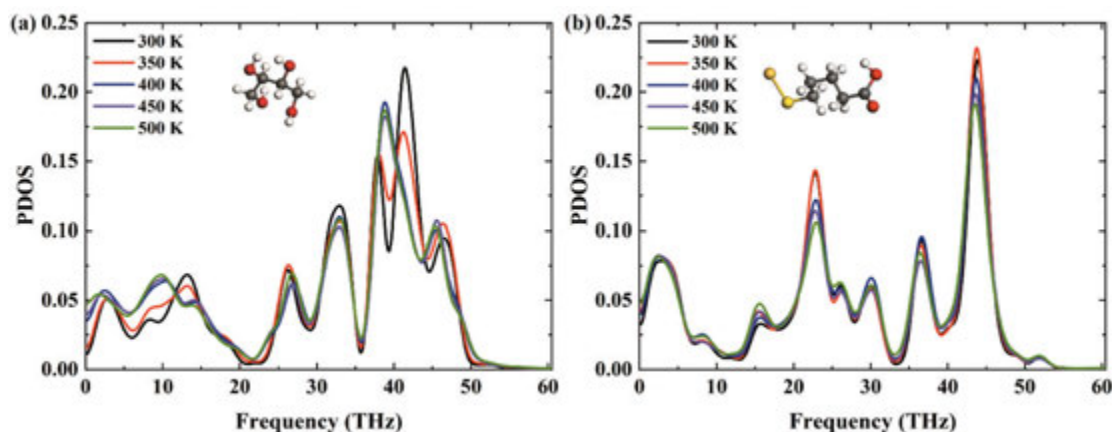


图 6 (a) 赤藓糖醇在不同温度下在带-COOH SAM 的模拟系统中的 PDOS。(b) 不同温度下-COOH SAM 的 PDOS。

4 结论

通过 NEMD, 我们发现 SAM 可显著降低赤藓糖醇与金之间的 ITC, 其中-COOH SAM 的效果最显著。这是因为-COOH 和赤藓糖醇之间的界面结合能最强。同时, 随着温度升高, ITC 在赤藓糖醇的熔点以下随着温度的升高显著增加, 在熔点以上略有下降。因此, 在金掺混颗粒或吸附骨架上预生长-COOH SAM 可显著提高赤藓糖醇基储热元件的整体热导率。进一步, 通过合理添加碳支链, 增加基团数量, 从而增加氢键数, 可能会继续提高界面结合能, 从而进一步改善传热。此外, SAM 分子中的-COOH 可以与赤藓糖醇分子发生酯化反应, 形成更稳定的共价键, 这也是进一步提高 ITC 的另一种思路。

参考文献

- [1] Y. Zhang, J. Tang, J. Chen, Y.H. Zhang, X. Chen, M. Ding, W. Zhou, X. Xu, H. Liu, G. Xue, Accelerating the solar-thermal energy storage via inner-light supplying with optical waveguide, *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3456.
- [2] H. Liu, X. Ma, H. Wang, F. Song, H. He, Optimization on solar heat pump combined with wind power thermal storage heating system, *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2022, 43(10): 104-112.
- [3] V. Goel, A. Saxena, M. Kumar, A. Thakur, A. Sharma, V. Bianco, Potential of phase change materials and their effective use in solar thermal applications: a critical review, *Applied Thermal Engineering*, 219(A) (2023) 119417.
- [4] M.I. Khan, F. Asfand, S.G. Al-Ghamdi, Progress in research and development of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar power, *Applied Thermal Engineering*, 2023, 219(B): 119546.
- [5] G. Wang, Z. Tang, Y. Gao, P. Liu, Y. Li, A. Li, X. Chen, Phase change thermal storage materials for interdisciplinary applications, *Chemical Reviews*, 2023, Article ASAP.
- [6] 杨瑜锳, 夏永鹏, 徐芬, 孙立贤, 管彦洵, 廖鹿敏, 李亚莹, 周天昊, 劳剑浩, 王瑜, 王颖晶. 赤藓糖醇相变储热材料研究进展. *化工进展*. 2022, 41(08): 4357—4366
YANG Yukai, XIA Yongpeng, XU Fen, SUN Lixian, GUAN Yanxun, LIAO Lumin, LI Yaying, ZHOU Tianhao, LAO Jianhao, WANG Yu, WANG Yingjing. Research progress of erythritol phase change materials for thermal storage. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(08): 4357-4366
- [7] 马超, 王静, 冀志江, 王永超, 解帅, 李衍, 李飞. 赤藓糖醇基复合相变材料的研究进展. *材料导报*. 2021, 35(11): 11180—11187+11208
MA Chao, WANG Jing, JI Zhijiang, WANG Yongchao, XIE Shuai, LI Kan, LI Fei. A review of erythritol-based composite phase change materials. *Materials Reports*, 2021, 35(11): 11180-11187+11208
- [8] X. Zhou, Y. Xu, X. Zhang, D. Xu, Y. Linghu, H. Guo, Z. Wang, H. Chen, Large scale underground seasonal thermal energy storage in China, *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 102026.
- [9] P. Cheng, X. Chen, H. Gao, X. Zhang, Z. Tang, A. Li, G. Wang, Different dimensional nanoadditives for thermal conductivity enhancement of phase change materials: Fundamentals and applications, *Nano Energy*, 2021, 85: 105948.
- [10] X. Zheng, X. Wang, T. Zhang, X. Zhang, H. Chen, Study on the interfacial thermal conductance between

metals and phase change materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 168(48): 120823.

- [11] X. Wei, T. Zhang, T. Luo, Molecular fin effect from heterogeneous self-assembled monolayer enhances thermal conductance across hard-soft interfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 33740-33748.
- [12] F. Sun, T. Zhang, M.M. Jobbins, Z. Guo, X. Zhang, Z. Zheng, D. Tang, S. Ptasinska, T. Luo, Molecular bridge enables anomalous enhancement in thermal transport across hard-soft material interfaces, *Advanced Materials*, 2014, 26(35): 6093-6099.
- [13] T. Zhang, A.R. Gans-Forrest, E. Lee, X. Zhang, C. Qu, Y. Pang, F. Sun, T. Luo, Role of hydrogen bonds in thermal transport across hard/soft material interfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 33326-33334.
- [14] S.T. Huxtable, D.G. Cahill, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Barone, M. Usrey, M.S. Strano, G. Siddons, M. Shim, P. Keblinski, Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions, *Nature Materials*, 2003, 2(11): 731-734.
- [15] S. Tomassetti, A. Aquilanti, P.F. Muciaccia, G. Coccia, C. Mankel, E.A.B. Koenders, G. Di Nicola, A review on thermophysical properties and thermal stability of sugar alcohols as phase change materials, *Journal of Energy Storage*, 2022, 55(B): 105456.
- [16] T. Luo, J.R. Lloyd, Non-equilibrium molecular dynamics study of thermal energy transport in Au-SAM-Au junctions, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(1-3): 1-11.
- [17] K.M. Koliwad, P.B. Ghate, Morse-potential evaluation of second- and third-order elastic constants of some cubic metals, *Physical Review*, 1967, 157(3): 463-466.
- [18] I.-H. Sung, D.-E. Kim, Molecular dynamics simulation study of the nano-wear characteristics of alkanethiol self-assembled monolayers, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2005, 81(1): 109-114.
- [19] P. Dauber-Osguthorpe, V.A. Roberts, D.J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A.T. Hagler, Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system, *Proteins-Structure Function and Genetics*, 1988, 4(1): 31-47.
- [20] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [21] C. Gunawan, M. Lim, C.P. Marquis, R. Amal, Nanoparticle-protein corona complexes govern the biological fates and functions of nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(15): 2060-2083.

机器学习辅助研究 MOFs 热导率构效关系

林元创 李炜* 吴伟雄

(暨南大学, 珠海, 519070)

Email: lorigin@stu2021.jnu.edu.cn

摘要: 金属有机骨架 (Metal-organic Frameworks, MOFs) 的热导率通常需要通过实验测量来获取。然而, 由于单晶 MOFs 的获取困难, 实验装置复杂且测量成本高, 导致热导率的测量效率极低。本研究在之前的研究基础上, 采用高通量分子动力学模拟计算 MOFs 的热导率, 并将 MOFs 的基本结构性质和分子传热路径等信息作为描述符, 利用支持向量机 (SVR)、多层感知机 (MLP)、决策树 (DT)、随机森林 (RF)、直方图梯度提升机 (HGBR)、梯度提升机 (GBR) 等多种机器学习算法进行热导率预测, 探究 MOFs 结构与热导率的构效关系。结果显示, GBR 模型表现出最佳的预测效果 ($R^2 \approx 0.91$)。

关键词: 金属有机骨架; 分子动力学模拟; 热导率; 构效关系; 机器学习

0 前言

金属有机骨架 (MOFs) 是由无机金属单元 (如金属离子、团簇或链) 与有机配体 (如羧酸盐、磷酸酯或含氮配体等) 连接而成的材料之一, 具有极强的多孔性^[1]。MOFs 具备许多优势, 如良好的热稳定性、高比表面积、低密度和高度有序的纳米孔道^[2], 因此在气体吸附与分离^[3,4]、热泵^[5,6]、催化^[7]、电池^[8-10]等各领域得到了广泛应用。在这些应用中, 热导率起着关键作用^[11]。然而, 由于 MOFs 的结构多样性, 其结构组成与热导率之间的构效关系仍然是一个重要难题。

近年来, 研究人员广泛使用分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟来研究材料热导率。通过在原子水平上对热传递进行数值模拟, MD 模拟提供了一种计算金属有机骨架材料热导率的方法, 其特点是简单且能够并行执行多个模拟。通过采用 MD 模拟计算 MOFs 的热导率, 我们能够在大规模 MOFs 样本的情况下显著减少实验研究所需的时间成本。然而, 尽管时间成本相对减少, 但对大量 MOFs 的热导率进行模拟仍然需要巨大的计算时间。此外, 目前仍有许多 MOFs 的力场模型尚未得到合适的描述, 这意味着这些 MOFs 无法通过分子模拟研究其热导率。

在过去众多研究中, 研究人员发现 MOFs 的热导率与其结构特征密切相关。例如, Babaei 等人^[12]根据 IRMOF-1、FeBDP 和 MOFs-74 的三种 MOFs 的结构特征, 模拟并构建了三种孔结构 (立方孔、三角形孔道和六边形孔道), 并对其热导率进行了研究。结果表明, 在无吸附剂的情况下, 随着孔径的增大, 热导率会降低。以立方孔结构为例, 当孔径为 1 nm 时, 平均热导率约为 $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 而当孔径增大到 2 nm 时, 平均热导率

基金项目: 高通量筛选基于金属/共价有机骨架材料的新型吸附式热泵工质对(11621039); (包干制) 基于吸附式热泵动态性能评估的材料-器件-系统一体化耦合模拟筛选研究(32223015);

降至 $0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。Islamov 等人^[13]使用 MD 模拟研究了有机连接体缺陷对 HKUST-1 热导率的影响。结果显示，即使是 1% 的缺陷密度也会使热导率降低 40%，而如果缺陷密度达到 5%，热导率将显著降低（约 70%）。即使在低缺陷密度下，连接体缺陷也会大幅降低 HKUST-1 的热导率，凸显了 MOF 内部结构对其热导率的重要性。Cheng 等人^[14]从分子拓扑结构的角度重点分析了材料的最佳传热路径，并研究了其对材料热导率的影响。研究结果显示，材料最优传热路径的有效系数（每个传热向量在其方向上的投影与实际传热路径长度之比）越大，材料的热导率越高。

鉴于 MOFs 结构组成与热导率之间存在密切相关性，本研究采用 MOFs 的基本结构特征以及传热路径的影响参数作为描述符，训练支持向量机 (SVR)、多层感知机 (MLP)、决策树 (DT)、随机森林 (RF)、直方图梯度提升机 (HGBR)、梯度提升机 (GBR) 等多种机器学习算法对 MOFs 的热导率进行预测。通过利用 MOFs 简单的结构特征来预测复杂的热导率性质，我们能够节省大量获取热导率所需的时间成本，同时也为研究 MOFs 的结构组成与热导率之间的构效关系提供了新的思路。

1 方法

1.1 MOFs 数据库及其结构特性

本研究使用了 CoRE-MOF 数据库 1.0 版本，其中包含了 2932 种具有高精度密度衍生静电和化学 (Density Derived Electrostatic and Chemical, DDEC) 电荷的 MOFs。在预筛选阶段，我们排除了 1264 种比表面积为 0 以及含无序原子的结构。随后，在分子动力学模拟中，我们进一步排除了出现原子游离和化学键断裂等不稳定现象的 MOFs。最终，我们保留了 1214 种 MOFs，以便进一步分析其构效关系，如图 1 所示为所选 MOFs 数据库的热导率及其数量分布。

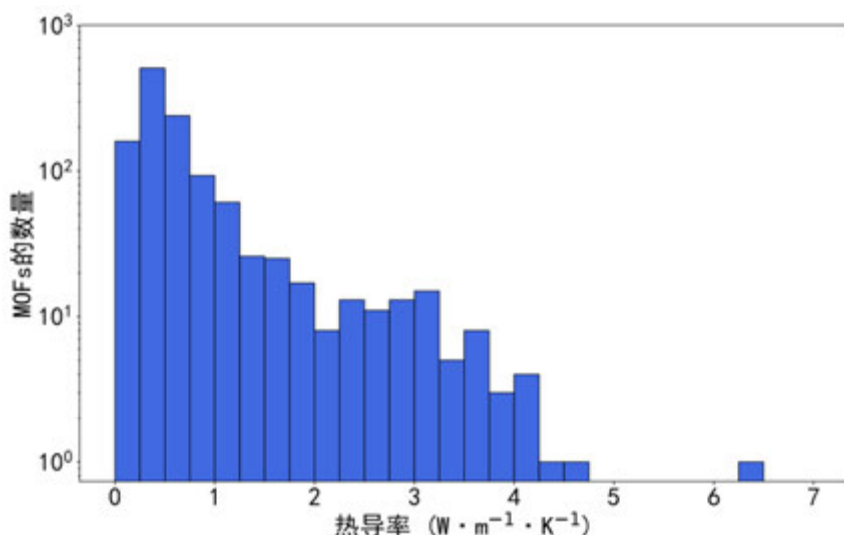


图 1 MOFs 数据库热导率及其数量分布

此外，在晶体多孔材料分析软件 Zeo++ 中，我们利用半径为 $1.86 \text{ \AA}$ 的氮气探针球体对以上 1214 种 MOFs 的结构特性进行了计算。这些结构特性包括最大自由孔孔径 (Largest Cavity Diameter, LCD)、受限孔直径 (Pore Limiting Diameter, PLD)、比表面积

(Accessible Surface Area, ASA)、孔隙率(Void Fraction, VF)、孔容(Available Pore Volume, V_a) 和密度 (ρ)。

1.2 分子动力学模拟

在本研究中，我们利用 LAMMPS 对 MOFs 的热导率进行了计算。计算过程采用平衡分子动力学模拟和基于波动耗散定理的 Green-Kubo 公式。热导率 κ 的定义如式 1 所示。

$$\kappa_i = \frac{1}{k_B V T^2} \int_0^\infty \langle J_i(0) \cdot J_i(t) \rangle dt \quad (1)$$

式 1 中， V 为模拟晶胞单元的体积， T 为温度， J_i ($i = x, y, z$) 为模拟系统的热流，其中 x, y, z 指的是热流传输的三个方向。 k_B 是玻尔兹曼常数， $\langle \rangle$ 表示集合平均值，而 $J_i(0) \cdot J_i(t)$ 被定义为热流自相关函数，它显示了时间 0 和 t 时热流之间的相关强度。每个方向的热流 J_i ($i = x, y, z$) 和相应的热导率 κ_i ($i = x, y, z$) 可以同时从一个模拟中获得，最终 MOFs 的热导率 κ 是三个方向上热导率 κ_i ($i = x, y, z$) 的平均值。

1.3 机器学习方法

机器学习是计算机科学的一个子领域，它通过收集数据集并使用算法构建统计模型来提取关于实际问题的信息^[15]。通过机器学习算法的预测，我们能够更方便地分析 MOFs 的结构组成与热导率之间的构效关系。

本研究使用了 10 折交叉验证的方法来评估模型的预测精度。我们按照 8: 2 的比例将数据集分为训练集和测试集，并对所有数据进行训练，观察预测值与真实值之间的拟合程度。我们使用决定系数 (R^2) 作为评估机器学习预测精度的指标，其计算如公式 2 所示。其中，SSR 表示预测值与平均值之间的误差平方和，SSTO 表示实际值与平均值之间的误差平方和，SSE 表示实际值与预测值之间的误差平方和。具体而言， $\hat{y}$ 表示机器学习训练的预测值， $\bar{y}$ 代表数据的平均值， y 代表初始输入的实际值。 R^2 的值越大，表示机器学习预测的精度越高，通常在 0 到 1 之间取值。

$$R^2 = \frac{SSR}{SSTO} = 1 - \frac{SSE}{SSTO} = \frac{\sum (\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum (y - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum (y - \hat{y})^2}{\sum (y - \bar{y})^2} \quad (2)$$

2 结果与讨论

本研究利用 Python 对 MOFs 数据库的晶体学信息文件进行了进一步分析，包括结构信息和拓扑结构等。我们以晶胞中每个平面中最近的金属原子作为起始点，通过广度优先遍历算法寻找最优的传热路径，其中 x, y, z 三个方向中有效系数 L_i (每个传热向量在其方向上的投影与实际传热路径长度之比) 最大的路径为最优传热路径，如图 2 中所示的红色箭头所示路径。选择金属原子作为起始点的原因是因为在晶体传热中，低频声子起主导作用^[16]，而金属原子在低频区域的声子态密度普遍较高。如图 3 所示，可以观察到在(a)ADIQEL 材料中，Co 原子在低频区域的声子态密度最高，而在(b)ATIBOU 中，则是 Mn 原子在低频区域的声子态密度最高。因此，选择金属原子作为起始点能够更好

地捕捉到传热路径中的重要信息。

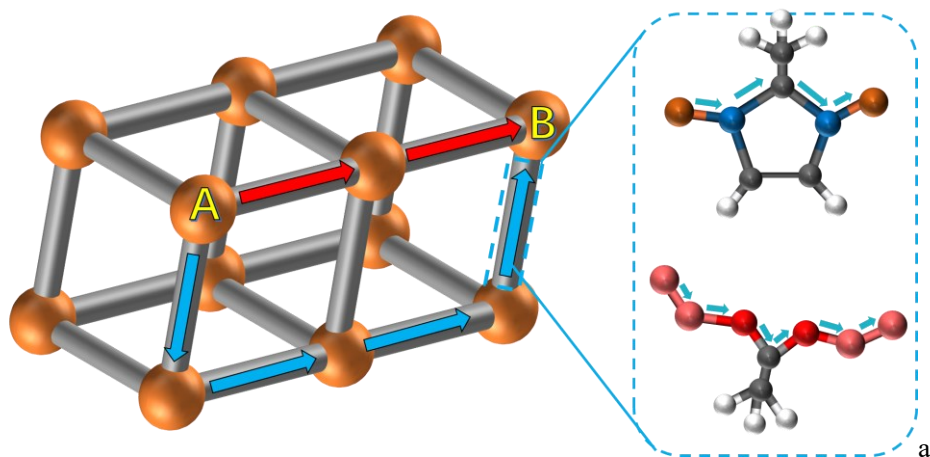


图 2 MOFs 晶体内不同传热路径示意图

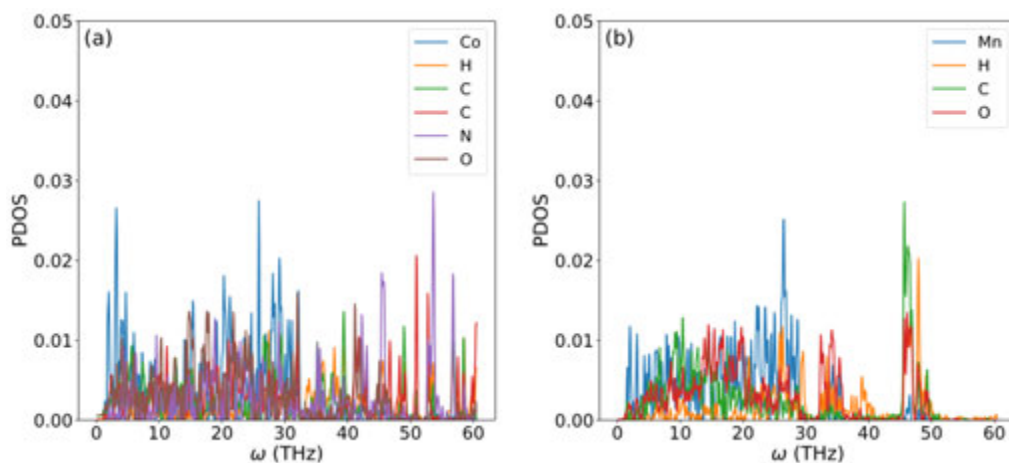


图 3 各原子的声子态密度图(a)ADIQEL (b)ATIBOU

在得到最优路径后，我们对其进行了统计分析，包括有效系数 L_i 、最优传热路径的相似路径条数 N_i 、各传热方向的横截面积 S_i 、最优传热路径的金属比例 R_{mi} 以及三个传热路径上金属原子间直线距离的平均值 D_m 。这些统计量被用作机器学习预测模型的输入描述符，其中 i 表示 x 、 y 、 z 三个方向。

图 4 展示了 SVR、DT、MLP、RF、HGBR 和 GBR 这六种机器学习模型对热导率的预测结果与真实值之间的对比情况。横坐标表示通过分子动力学模拟计算获得的 MOFs 材料热导率的模拟值，纵坐标表示各个机器学习模型对该材料热导率的预测值。图中的上方直方图展示了实际热导率值在不同区间内的分布情况，而右侧直方图则表示预测热导率值在不同区间内的分布情况。总体而言，这些机器学习模型的预测效果都表现较好。其中，GBR 模型的预测准确性最高 ($R^2 \approx 0.91$)，其次是 HGBR ($R^2 \approx 0.87$)、RF ($R^2 \approx 0.86$)、MLP ($R^2 \approx 0.85$)、DT ($R^2 \approx 0.62$) 和 SVR ($R^2 \approx 0.56$)。

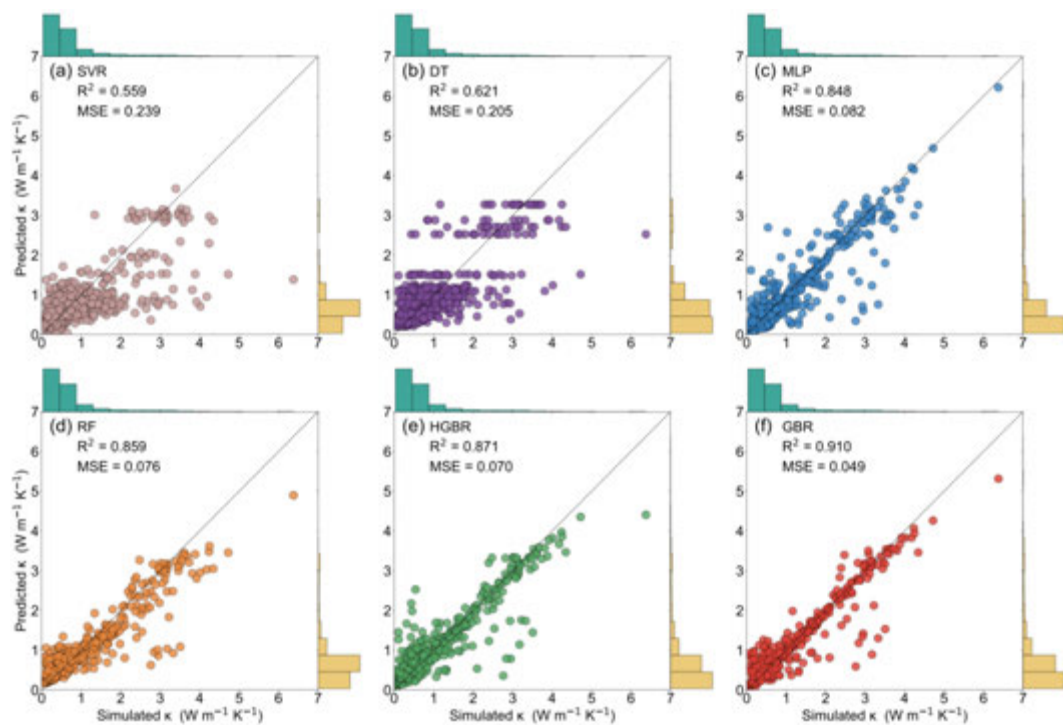


图4 六种机器学习算法对 MOFs 热导率的预测值与 MD 的模拟值对比

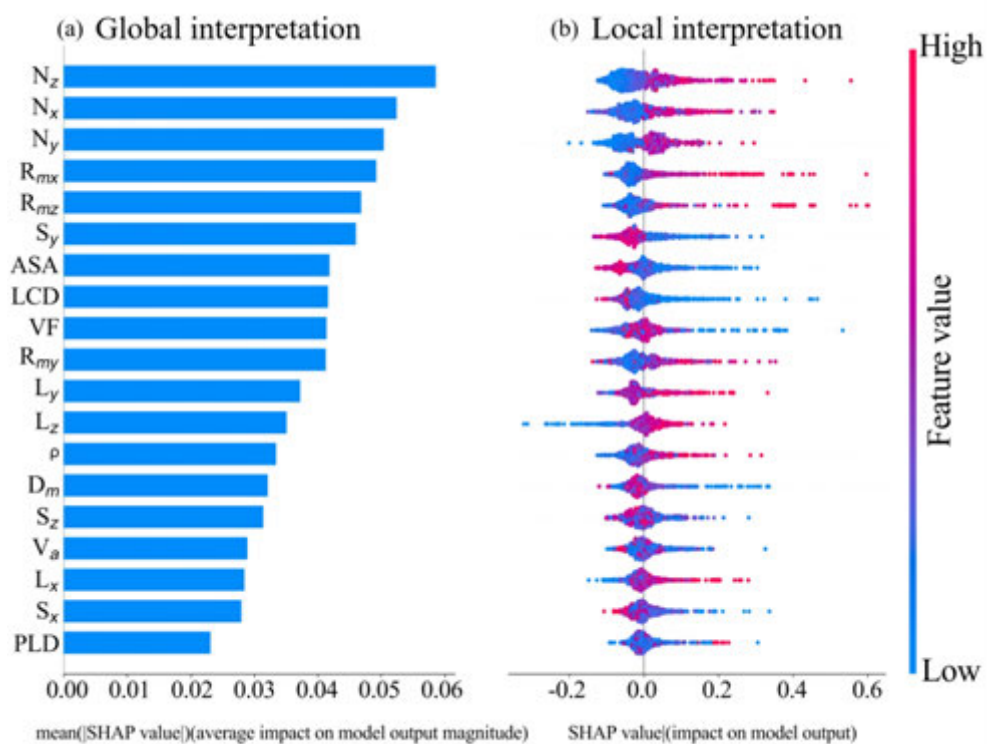


图5 (a)GBR 模型的全局解释（平均特征重要性）和(b)局部解释（SHAP 值分布）

针对 GBR 模型, 我们计算了所有特征的 SHAP 值, 如图 5 所示。图 5 (a) 为全局解释图, 展示了所使用的 19 种特征的平均重要性。整体而言, 每种特征的重要性相差不大, 说明这 19 种特征对 MOFs 热导率的影响都比较重要。此外, N_z 、 N_x 、 N_y 的重要性排名前三, 说明在 MOFs 晶体传热中, 最优传热路径的相似路径条数对热导率的影响相对较明显。图 5 (b) 展示了所有特征的 SHAP 值分布, 其中红点表示较大的数值, 蓝点表示较小的数值。例如, 特征 N_i ($i=x, y, z$) 的 SHAP 值分布中, 零刻度线右边大多为红点, 说明 N_i 与热导率呈正相关趋势, N_i 越大, 热导率越高; LCD 的 SHAP 值分布中, 零刻度线右边以蓝色点居多, 说明 LCD 与热导率更倾向于负相关, LCD 越大, 热导率越低。

4 结 论

本文使用分子动力学模拟对 MOFs 热导率进行了高通量计算, 然后训练了支持向量机(SVR)、多层感知机(MLP)、决策树(DT)、随机森林(RF)、直方图梯度提升机(HGBR)、梯度提升机(GBR)等多种机器学习算法对热导率进行预测。在结构性质的基础上, 引入传热路径上的影响参数, 预测精度较高。本文基于高通量筛选和 MOFs 热导率与结构组成的构效关系进行了机器学习训练, 可以进一步推广到其他纳米多孔材料的研究。

参考文献

- [1] Han L, Budge M, Alex Greaney P. Relationship between thermal conductivity and framework architecture in MOF-5. *Computational Materials Science*, 2014, 94: 292-297
- [2] Altintas C, Altundal O F, Keskin S, et al. Machine Learning Meets with Metal Organic Frameworks for Gas Storage and Separation. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2021, 61 (5): 2131-2146
- [3] Li J-R, Kuppler R J, Zhou H-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38 (5): 1477-1504
- [4] Ghazvini M F, Vahedi M, Nobar S N, et al. Investigation of the MOF adsorbents and the gas adsorptive separation mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (1): 104790
- [5] Wanigarathna D K, Gao J, Liu B. Metal organic frameworks for adsorption-based separation of fluorocompounds: a review. *Materials Advances*, 2020, 1 (3): 310-320
- [6] Liu Z, Li W, Moghadam P Z, et al. Screening adsorbent-water adsorption heat pumps based on an experimental water adsorption isotherm database. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5 (4): 1075-1084
- [7] Chen L, Xu Q. Metal-organic framework composites for catalysis. *Matter*, 2019, 1 (1): 57-89
- [8] Zheng Y, Zheng S, Xue H, et al. Metal-organic frameworks for lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (8): 3469-3491
- [9] Ye Z, Jiang Y, Li L, et al. Rational design of MOF-based materials for next-generation rechargeable batteries. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 1-37
- [10] Shen M, Ma H. Metal-organic frameworks (MOFs) and their derivative as electrode materials for lithium-ion batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 470: 214715
- [11] Wieme J, Vandenbrande S, Lemaire A, et al. Thermal engineering of metal-organic frameworks for adsorption applications: a molecular simulation perspective. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11

(42): 38697-38707

- [12] Babaei H, Mcgaughey A J, Wilmer C E. Effect of pore size and shape on the thermal conductivity of metal-organic frameworks. *Chemical science*, 2017, 8 (1): 583-589
- [13] Islamov M, Babaei H, Wilmer C E. Influence of Missing Linker Defects on the Thermal Conductivity of Metal–Organic Framework HKUST-1. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (50): 56172-56177
- [14] Cheng R, Li W, Wei W, et al. Molecular Insights into the Correlation between Microstructure and Thermal Conductivity of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (12): 14141-14149
- [15] Burkov A. The hundred-page machine learning book[M]. Quebec City, QC, Canada: Andriy Burkov, 2019
- [16] 于泽沛, 冯妍卉, 冯黛丽, 张欣欣. 三维石墨烯-碳纳米管复合结构热导率的分子动力学模拟. *化工学报*, 2020, 71(4): 1822-1827
YU Zepei, FENG Yanhui, FENG Daili, ZHANG Xinxin. Thermal conductivity of three dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid structure: molecular dynamics simulation[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(4): 1822-1827

BC₂N 超硬异构晶体声子热输运特性研究

饶勇超, 鞠生宏, 赵长颖

(上海交通大学, 中英国际低碳学院, 上海, 201306)

(Tel: 021-80160860, Email: shenghong.ju@sjtu.edu.cn)

摘要: 晶体中化学键类型与强度直接影响声子热输运性能, 本研究基于第一性原理声子热输运计算综合分析了三种 BC₂N 异质金刚石结构的声子热输运行为。相比于高对称的晶体相, 低对称性的 C121 结构其晶格热导率呈现断崖式下降, 其归因于 C121 相中 C-C 共价键异质键合作用导致结构中横向声子热传输受到极大的抑制。此外, 通过晶体轨道哈密顿布居数分析, C121 相中存在极弱的 C-C 成键态。尽管在 C121 相中也存在相比于 R3m 和 P222₁ 相更强的 B-N 和 C-N 键, 但结构中极弱的 C-C 键会导致声子软化、极强的晶格非简谐性和低弹性模量。这些因素增强了 C121 相中声子与声子间的散射作用, 从而抑制其晶格热导率。本研究从物理层面解释了不同晶体相 BC₂N 结构中声子热输运行为的巨大区别, 为设计具有可调控热导率的功能材料和器件提供了理论指导。

关键词: 异质金刚石 BC₂N; 声子输运; 第一性原理计算; 成键强度

0 前言

超硬材料广泛应用于各种工业器件中^{[1][2]}。为克服超硬金刚石易与铁反应、易氧化以及合成困难等缺点^[4], 大量的理论和实验工作致力于寻找性能更优的新型超硬材料。在相关研究过程中, 二元 B-N 和 C-N 化合物在抗氧化性能方面显示出优于金刚石的优势^[5]。此外, 由于碳同素异形体与 BN 异构体间相似的晶体结构和晶格常数, 碳与氮化硼混合制备的三元硼碳氮 (B-C-N) 化合物为设计新型超硬材料打开机遇之窗。截止目前, 在超高压力和温度下几种不同化学计量的 B-C-N 三元化合物已被成功合成, 例如: BCN^[6], BC₂N^[7], BC₄N^[8]和 BC₆N^[9]。其中, 具有极高维氏硬度 (76 GPa) 的立方 BC₂N 极大地引起了研究人员的关注^{[10][11]}。但在 BC₂N 化合物中, 由于其晶格位点内 B、C、N 三类原子的质量很接近, 因此在实验上确定这种三元化合物中精确原子排列仍然是一项艰巨的挑战。与此同时, 演化算法和第一性原理计算也被用于设计和搜索超硬材料。例如, R3m 型 BC₂N 已通过粒子群优化算法成功预测出来, 且相比于其它具有不同空间群的 BC₂N 结构而言, R3m 型 BC₂N 平均原子能量更低且结构更稳定, 其维氏硬度高达 71 GPa, 仅次于金刚石^[12]。

BC₂N 异常高的机械硬度来源于结构中原子间的 sp³ 成键以及轻元素之间更多更强的共价键特性。原子间强的相互作用通常表明晶体结构在机械应力下难以发生结构变形。此外, 更强的原子间相互作用通常会增加声速, 进而提高材料的晶格热导率。因此, 搜

基金项目: 国家自然科学基金(No. 52006134)资助

索和设计具有高性能的超硬导热材料是材料科学和凝聚态物理学中反复出现的研究主题。据报道,除了已知的金刚石和立方氮化硼外,超硬 R3m 型 BC₂N 异质金刚石结构也具备高达 2100 Wm⁻¹K⁻¹ 的室温热导率^[13],高于体型 BAs。然而,低对称性的正交 BC₂N 相其热导率仅介于 784-1392 Wm⁻¹K⁻¹ 之间^[14]。鉴于 BC₂N 晶体中不同的原子间成键强度,理论揭示不同类型 BC₂N 中原子结合强度对机械强度和晶格热输运调控作用利于有效设计下一代超硬导热材料。

在这项工作中,我们使用第一性原理密度泛函理论 (DFT) 计算和玻尔兹曼输运理论对三种 BC₂N 异构体包括 R3m、P222₁ 和 C121 型的声子热输运进行对比且系统的研究。与 R3m 和 P222₁ 型声子热输运行为不同的是,C121 相不仅声子热导率远低于前者,而且该体系中横向声学支表现出异常的热输运能力。通过晶体轨道哈密顿布居数 (COHP) 分析发现 C121 相横向声学分支 (TA1) 异常的热输运行为可归因于结构中异质的 C-C 成键。这种不寻常的行为在晶格内引入了晶体的不均匀性,导致 C121 型 BC₂N 相比于 R3m 和 P222₁ 相更强的声子散射和非简谐相互作用。此外,使用经验 Slack 模型与使用晶格动力学计算得到声子热导率具有较高的一致性。此项工作为设计具有较高机械强度的新型导热材料提供了有价值的理论指引和方向。

1 模型与方法

本文使用 VASP 软件包计算电子和声子能带^[14]。采用根据 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法参数化的广义梯度近似 (GGA) 函数来表示离子核和价电子之间的相互作用。选取平面波截止能量为 600 eV, 10×10×10 的 Monkhorst-pack *k* 点网格用于自洽场和非自洽场的计算。能量和力的收敛阈值设置为 10⁻⁶ eV 和 10⁻³ eV/Å。通过密度泛函微扰理论 (DFPT) 和有限位移法分别计算简谐和非简谐相互作用力常数 (IFCs), 并使用 SHENGBTE 软件^[15]基于迭代法求解声子玻尔兹曼输运方程 (BTE)。在 BTE 框架下^[17], 热导率 (*k*) 表达为,

$$k = \frac{1}{\Omega} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} \frac{\partial N_{\lambda}}{\partial T} v_{\lambda}^2 \tau_{\lambda} \quad (1)$$

其中 $\hbar$ 为约化普朗克常数, ω 为声子频率, Ω 为晶胞体积, N_{λ} 为声子玻色-爱因斯坦分布, T 为温度, v 为声子群速度。 τ 为声子寿命, 由 Matthiessen 规则确定,

$$\tau_{\lambda}^{-1} = \tau_{3ph}^{-1} + \tau_{4ph}^{-1} + \tau_{iso}^{-1} \quad (2)$$

其中 τ_{3ph}^{-1} 为三声子散射率, τ_{4ph}^{-1} 为四声子散射率, τ_{iso}^{-1} 为同位素散射率。二阶、三阶和四阶 IFCs 分别由 PHONOPY^[18]、THIRDORDER.PY^[15]和 FOURTHORDER.PY^[19]结合 VASP 计算获得。图 1 和表 1 给出了三种 BC₂N 异构体力常数计算测试和细节。为解释不同异构体中原子间的成键强度,使用 LOBSTER 软件^[20]进行 COHP 分析。在 VASPKIT^[21]数据分析中,使用应变-应力法计算弹性常数,并基于 Voigt-Reuss-Hill 近似^[22]估算体积模量、剪切模量和杨氏模量。

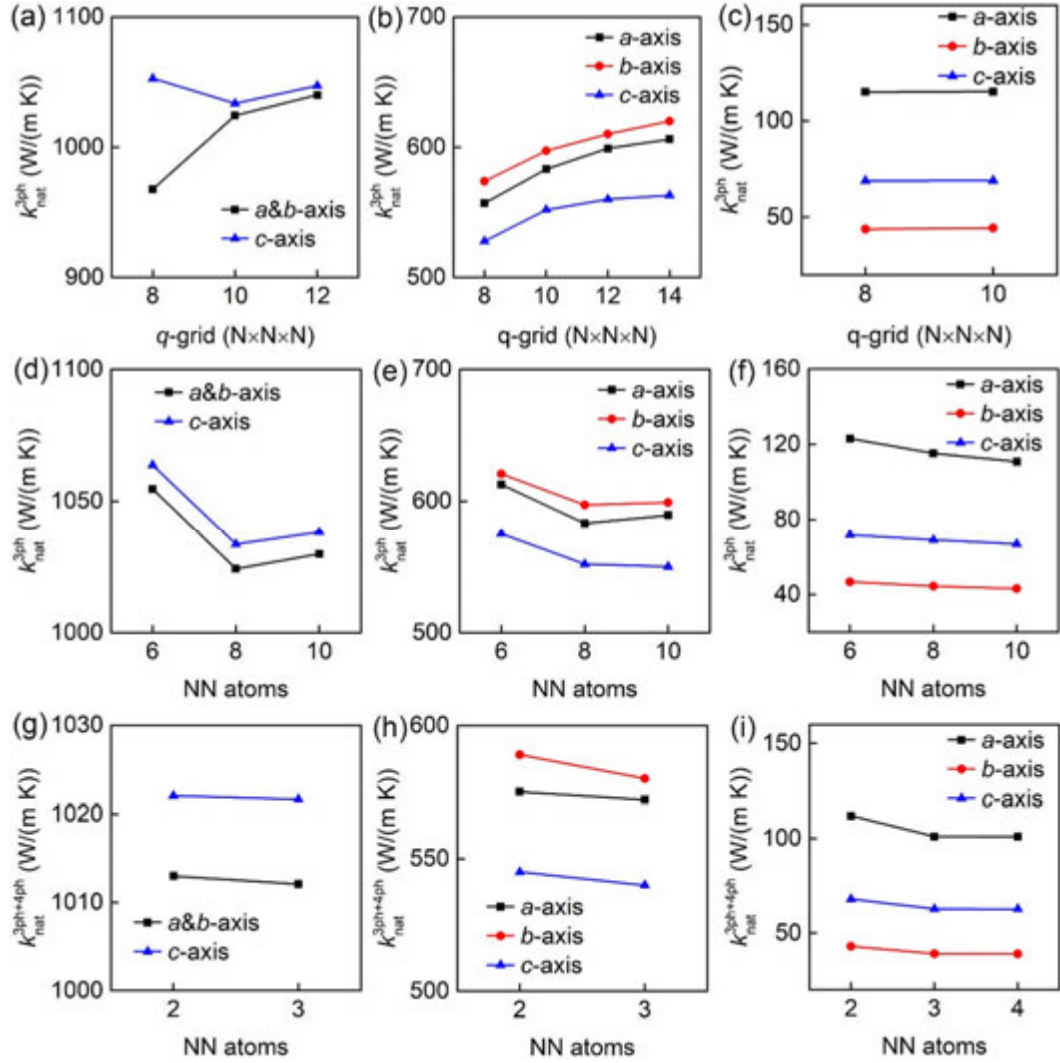


图 1 R3m、P222_1 和 C121 型 BC₂N 中 (a) (b) (c) 热导率计算 q 点密度, (d) (e) (f) 三阶力常数计算近邻距离, (g) (h) (i) 四阶力常数计算近邻距离测试。

表 1 力常数计算设定细节

体系	二阶力常数	三阶力常数		三阶力常数		q 点网格 大小
	超胞大小	超胞大小	近邻距离	超胞大小	近邻距离	
R3m	5×5×5	4×4×4	8 th	4×4×4	2 nd	10×10×10
P222_1	4×4×4	3×3×3	8 th	3×3×3	2 nd	10×10×10
C121	4×4×4	3×3×3	8 th	3×3×3	2 nd	8×8×8

2 结果与讨论

本工作对比研究了三种三元 BC₂N 结构包括三角型 R3m、正交型 P222_1、单斜型 C121 的声子热导率。图 2 为考虑三声子散射和同位素散射的声子热导率随温度的变化

关系，R3m 相的热导率比 C121 相高近 50 个数量级。不考虑同位素散射的 R3m 型显现出极高的室温热导率，高达 $2224 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，这与之前 DFT 计算的结果（ $2100^{[13]}$ 和 $2073 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1[23]}$ ）高度吻合。热导率居中的为 P222_1 相，其沿 a 轴方向考虑同位素散射的室温热导率为 $583 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。如图 3 所示，我们也对三类 BC_2N 中的同位素效应进行了分析。具备极高热导率的 R3m 相中存在较强的同位素散射，这与之前报道的高导热材料 BAs 和 c-GaN 中强的同位素散射效应类似^[13]。此外，声子-声子散射率随温度升高而增加，而声子-同位素散射率与温度无关，这导致高导热的 BC_2N 中同位素效应百分数随温度升高而降低。然而，同位素效应在 C121 晶型中几乎可以忽略，由于其同位素散射强度比三声子散射强度低两个数量级。在考虑高阶四声子散射后，三种类型 BC_2N 结构的热导率降低幅度极小，在 BC_2N 结构中微弱的四声子散射强度是由于化合物中组成元素质量的微小差异而导致声子谱中无带隙引起的。

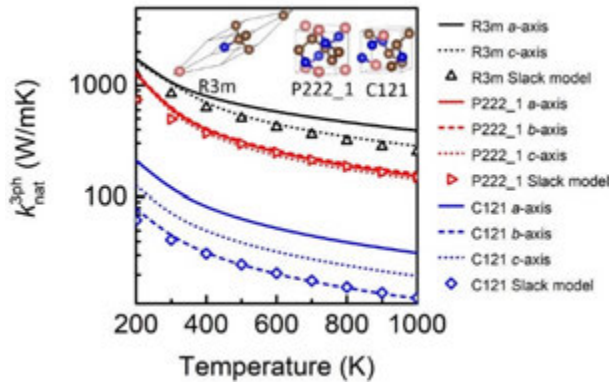


图 2 R3m、P222_1 和 C121 型 BC_2N 沿 a 轴（实线）、 b 轴（虚线）和 c 轴（点线）方向的声子热导率随温度变化曲线，三角形和正方形符号标识为 Slack 模型计算的声子热导率

为解释不同晶型 BC_2N 中热输运能力的巨大差异，我们从声子色散和散射两个层面进行了研究和讨论。图 4（a）给出了 TA1、TA2、LA（纵向声学支）和光学支对总热导率贡献率随温度变化曲线。大体上，声学声子的贡献随温度的升高而降低，而光学声子的贡献却随温度的升高而升高。为解释此现象，我们对比了 300、600 和 900 K 下的声学声子和光学声子散射率随温度的变化趋势，发现随着温度的升高，光学声子散射的增强速率相较于声学声子增长的速率更低。因此，随着温度的升高，声学模式的热导率下降得更明显。此外，与具有超高或高热导率的 R3m 和 P222_1 相不同，C121 相中 TA1 模式在整个温度范围内表现出异常低的热输运能力，其对声子热传输的贡献微不足道。从图 4（b）可以看出，在 300 K 时，C121 中 TA1 模式的贡献百分比仅为 6.08%，该值远低于 R3m (35.94%) 和 P222_1 (41.34%) 相。

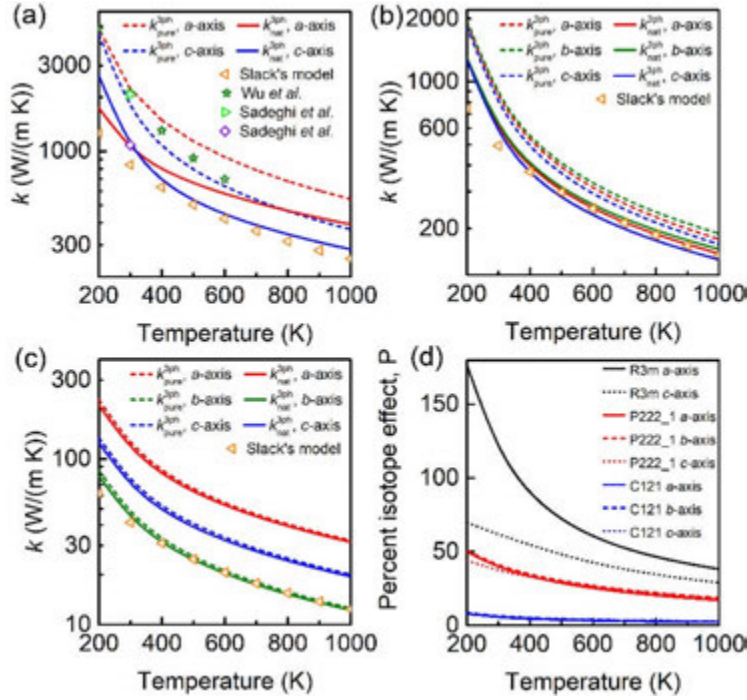


图 3 (a) R3m, (b) P222_1 和 (c) C121 型 BC₂N 沿晶体主轴方向的声子热导率随温度变化曲线 (虚线和实线分别为不考虑和考虑同位素散射后的热导率), (d) 同位素效应百分比随温度变化关系, $P = (k_{\text{pure}} / k_{\text{nat}} - 1) \times 100\%$. Ref. 1 and 2 为[13][23]

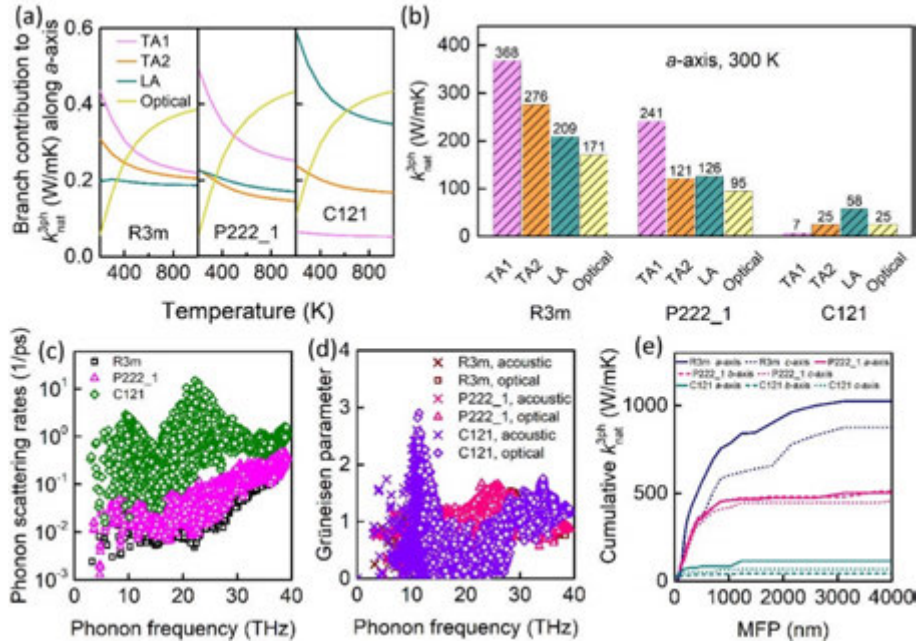


图 4 (a) TA1、TA2、LA 和光学声子对热导率的贡献率随温度变化关系, (b) 300 K 温度下 TA1、TA2、LA 和光学声子对热导率的贡献率, (c) 声子散射率, 和 (d) Grüneisen 参数, (e) 300 K 温度下声子平均自由程 (MFP) 与其累积热导率的关系曲线

为了进一步揭示 C121 相低的声子热导率和其 TA1 声学模式异常的热输运现象，图 4 (c) 为不同 BC₂N 构型中总散射率随声子频率变化关系。可以很直观地发现，相比于 R3m 和 P222₁ 两相，C121 中的声子产生大量声子散射通道，增加了其散射率，并极大地抑制了其声子输运能力。此外，沿高对称点 M-A 方向的声学支非常平坦，在 11 THz 附近存在一个强的散射峰值。我们也对各声学分支的散射率进行了分析和讨论，确定了此散射峰值主要是由 TA1 横向声学支主导的。声子散射产生于声子间的非简谐相互作用，且声子的非简谐强度决定了声子散射的强度。非简谐性强度通常可以通过 Grüneisen 参数确定，该参数为晶体体积随温度变化的量化物理量。图 4 (d) 是 300 K 下 Grüneisen 数，对于 C121 相，在 11 THz 附近也存在着一个异常的峰值，表明此处的声学支具有极强的非简谐强度，即此处声子受到较强的散射相互作用，这是 C121 相中声子热传导受到抑制的关键原因。此外，图 4 (e) 为累积声子热导率随最大平均自由程的变化关系。从中我们可以看到 C121 相的最大 MFP 限制在 200 nm 左右，而 R3m 和 P222₁ 相的最大 MFP 分别高达 2600 和 850 nm。相比于 R3m 相，P222₁ 相有更大的散射相空间。总的来讲，在低对称性的 C121 型 BC₂N 结构中，平坦的声子支分布导致了其相比于高对称 R3m 和 P222₁ 相更高的声子散射率，从而其热导率远低于高对称性的 BC₂N。我们也发现在 C121 结构中，在 11 THz 附近存在极强的非简谐相互作用。于是，在后面的研究中，我们对在此频率附近极强的声子非简谐作用从原子成键角度作进一步的分析和讨论。

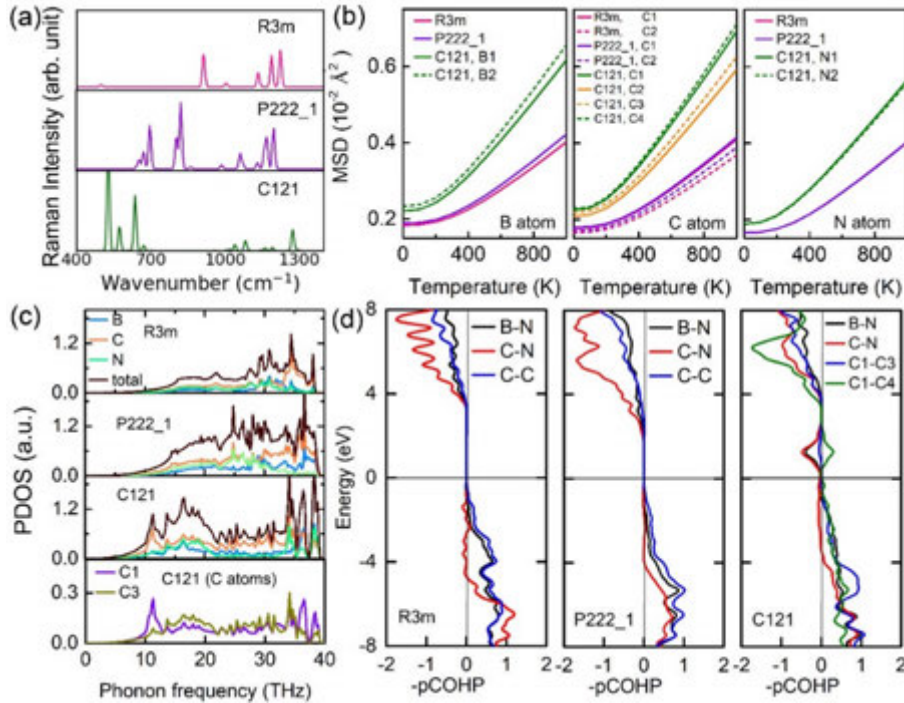


图 5 (a) 模拟计算拉曼光谱图，(b) 与温度相关的原子均方位移，(c) 元素分解和总的声子投影态密度，(d) 晶体轨道哈密顿布居数，费米能级设定为 0 eV

晶体中原子成键的性质和强度直接决定材料的晶格热导率大小。一般地，复杂的晶体构型以及弱的成键强度预示着强的非简谐强度和低的晶格热导率^[24]。R3m, P222_1 和 C121 相 BC₂N 中原胞各由 4, 8, 8 个原子组成。原子之间的化学键在拉曼光谱中表现为特定频率的偏移和相应的峰位高低。图 5 (a) 为三种 BC₂N 异构体的模拟拉曼光谱图，相比于原子数更少且对称性更高的 R3m 相，P222_1 和 C121 相的拉曼峰更多。此外，随着晶体对称性由高到低，拉曼峰频率向低频处迁移。这表明三种 BC₂N 相中成键强度的差异，尽管其由相同的元素组成。图 5 (b) 给出了原子均方位移随温度变化关系，C121 相中所有原子的均方位移都比 R3m 和 P222_1 相中的大。在分析原子成键轨道强弱之前，我们先给出了元素分解和总的声子投影态密度，如图 5 (c) 所示。在声子频率为 11 THz 附近存在较大的声子态积累，导致了此处强的非简谐强度，且此强峰主要由 C-C 键贡献的。在 C121 型 BC₂N 结构中，有两类 C-C 键（C1-C3 和 C1-C4，已标记的原子结构图在图 6 中所示）。表 2 为三种异构体结构中各类型键键长和对应的结合强度，C121 相中 B-N 和 C-N 具有较强的原子间相互作用强度，然而其 C-C 键强度低于 R3m 和 P222_1 相，特别是键长较长的 C1-C4。在 C121 中不管是同类型还是不同类型化学键都存在较大的差别。此外，弱的 C-C 键可能为 C121 中低晶格热导率的关键原因。

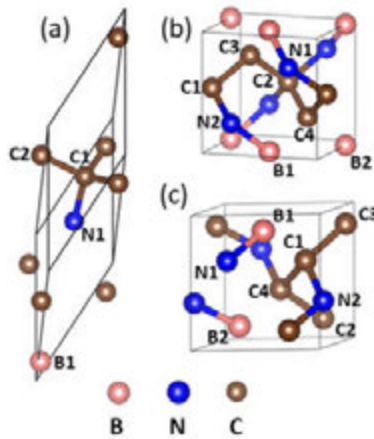


图 6 原子标记的晶体结构图

表 2 R3m, P222_1 和 C121 BC₂N 中 B-N、C-N 以及 C-C 键长及其共价键强度

类型	成键性质	B-N	C-N	C-C
R3m	键长 (Å)	1.56	1.53	1.55
	键能 (eV/Å ²)	20.81	23.47	26.39
P222_1	键长 (Å)	1.59	1.56	1.54
	键能 (eV/Å ²)	18.86	19.58	25.49
C121	键长 (Å)	1.46	1.43 (C1-N2)	1.57 (C1-C3) 1.75 (C1-C4)
	键能 (eV/Å ²)	28.33	30.12	21.21 1.45

表 3 R3m, P222_1 和 C121 BC₂N 中 B-N、C-N 以及 C-C 成键对晶体轨道哈密顿布居数积分 (-ICOHP)

-ICOHP (eV/pair)	B-N	C-N	C-C	
R3m	8.63	8.96	9.57	
P222_1	8.30	8.69	9.70	
C121	10.70	11.83 (C1-N2)	-9.60 (C1-C3)	-5.89 (C1-C4)

为进一步分析 BC₂N 结构中成键特性, 我们计算了三种结构成键对的轨道哈密顿布居数, 如图 5 (d) 所示, 一般地-COHP 峰值越高, 即对应的成键强度越大。可以很直观地发现, 在 C121 相中, C1-C4 成键对的曲线 (绿色) 更加平坦。表 3 为各成键对的晶体轨道哈密顿布居数积分 (-ICOHP), 此数值越大, 代表成键强度越高, C121 中 C1-C4 成键对小的-ICOHP 验证了其弱的成键强度。图 7 对 BC₂N 中不同类型 C-C 键间的电荷局域分布做可视化呈现, 相较于 R3m 和 P222_1 中的 C-C 键以及 C121 中的 C1-C3 键, C121 中 C1-C4 键间的电荷局域非常弱, 也证实了 C1-C4 极其弱的成键强度。横向声学分支 TA1 在 Γ 处振动模式沿 C1-C4 成键方向, 进一步确定了 TA1 异常低的晶格热输运贡献是由于 C1-C4 弱的成键强度造成的。

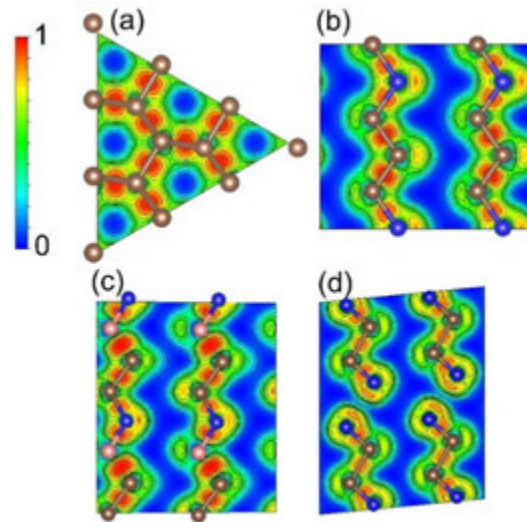


图 7 沿 C-C 键做面切割的电荷局域化分布函数 (ELF), (a) R3m, (b) P222_1, (c) C121, C1-C3, (d) C121, C1-C4。

3 结论

本文基于第一性原理和玻尔兹曼输运方法对比讨论了三种异构结构的导热和机械性质。强的声子散射作用和非简谐强度导致低对称性 C121 相 BC₂N 晶体的热导率远低于 R3m 和 P222_1 相。此外, C121 相中横向声学支 TA1 表现出异常低的热输运特性。基于成键强度和晶体轨道哈密顿布居数分析, 发现在 C121 结构中存在明显的原子间成键强度的巨大差异, C1-C4 键合强度相对较弱, 尽管其 B-N 和 C-N 相较于 R3m 和 P222_1

相中的更强，但在 BC_2N 结构中，C-C 的强度对材料声子热输运性能起关键作用。特别的，低频区异常强的非简谐相互作用是由于弱 C1-C4 键引起的。本研究为设计新型兼具导热和机械强度性能考量的超硬材料提供了相关理论依据。

参考文献

- [1] Boland, J. Materials Science: Diamond Gets Harder. *Nature* 2014, 510, 220.
- [2] Lu C., Li Q., Ma Y., Chen C. Extraordinary Indentation Strain Stiffening Produces Superhard Tungsten Nitrides. *Phys. Rev. Lett.* 2017, 119, 115503.
- [3] Zou Y., Wang X., Chen T., Li X., Qi X., Welch D., Zhu P., Liu B., Cui T., Li B. Hexagonal-Structured ϵ -NbN: Ultra- Incompressibility, High Shear Rigidity and a Possible Hard Superconducting Material. *Sci. Rep.* 2015, 5, 10811.
- [4] Chung H.-Y., Weinberger M. B., Levine J. B., Kavner A., Yang J.-M., Tolbert S. H., Kaner R. B. Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure. *Science* 2007, 316, 436.
- [5] Andrievski R. A. Superhard Materials Based on Nanostructured High-Melting Point Compounds: Achievements and Perspectives. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001, 19, 447.
- [6] Lei W., Qin S., Liu D., Portehault D., Liu Z., Chen Y. Large Scale Boron Carbon Nitride Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Capabilities. *Chem. Commun.* 2013, 49, 352.
- [7] Knittle E., Kaner R. B., Jeanloz R., Cohen M. L. High-Pressure Synthesis, Characterization, and Equation of State of Cubic C-BN Solid Solutions. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1995, 51, 12149.
- [8] Hubáček M., Sato T. Preparation and Properties of a Compound in the B-C-N System. *J. Solid State Chem.* 1995, 114, 258.
- [9] Kawaguchi M., Wakukawa Y. Synthesis of Graphite-like Material of Composition BC_6N by CVD at High Temperature. *Carbon* 1999, 37, 147.
- [10] Zhao Y., He D. W., Daemen L. L., Shen T. D., Schwarz R. B., Zhu Y., Bish D. L. Superhard B-C-N Materials Synthesized in Nanostructured Bulks. *J. Mater. Res.* 2002, 17, 3139.
- [11] Solozhenko V. L., Andrault D., Fiquet G., Mezouar M., Rubie D. C. Synthesis of Superhard Cubic BC_2N . *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 1385.
- [12] Liu L., Zhao Z., Yu T., Zhang S., Lin J., Yang G. Hexagonal BC_2N with remarkably high hardness. *J Phys. Chem. C* 2018, 122, 6801-6807.
- [13] Wu H., Fan H., Hu Y. *Ab initio* determination of ultrahigh thermal conductivity in ternary compounds. *Phys. Rev. B* 2021, 103, L041203.
- [14] Ju S., Yoshida R., Liu C., Wu S., Hongo K., Tadano T., Shiomi J. Exploring diamondlike lattice thermal conductivity crystals via feature-based transfer learning. *Phys. Rev. Mater.* 2021, 5, 053801.
- [15] Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 11169.
- [16] Li W., Carrete J., Katcho N. A., Mingo N. ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons. *Comput. Phys. Commun.* 2014, 185, 1747.

- [17] Omini M., Sparavigna A. An iterative approach to the phonon Boltzmann equation in the theory of thermal conductivity, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1995, 212, 101.
- [18] Togo A., Oba F., Tanaka I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures, *Phys. Rev. B* 2008, 78, 134106.
- [19] Han Z., Yang X., Li W., Feng T., Ruan X. Four-Phonon: An extension module to ShengBTE for computing four-phonon scattering rates and thermal conductivity, *Comput. Phys. Commun.* 270, 108179 (2022).
- [20] Deringer V. L., Tchougreeff A. L., Dronskowski R. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) Analysis As Projected from Plane-Wave Basis Sets. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 5461–5466.
- [21] Wang V., Xu N., Liu J. C., Tang G., Geng W. T. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Comput. Phys. Commun.* 2021, 267, 108033.
- [22] Hill R. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* 9852, **65**, 349.
- [23] Sadeghi S. N., Allaei S. M. V., Zebarjadi M., Esfarjani, K. Ultra-high lattice thermal conductivity and the effect of pressure in superhard hexagonal BC_2N . *J Mater. Chem. C*, 2020, 8, 15705-15716.
- [24] Zeier W. G., Zevalkink A., Gibbs Z. M., Hautier G., Kanatzidis M. G., Snyder, G. J. Thinking like a chemist: intuition in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 6826-6841.
- [25] Slack G. J. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity *Phys. Chem. Solids* 1973, 34, 321.

基于砂箱的含水层储能系统传热特性研究

黄立涵, 李文欣, 陈振乾*

(东南大学能源与环境学院, 南京, 210096)

(Tel:15651892015, Email:220210555@seu.edu.cn)

摘要: 本文基于有限元分析方法, 结合已有的含水层砂箱实验台, 提出了一种单侧取水口的新型井管结构。建立含水层储能系统三维非稳态传热模型, 研究了计算域尺寸和井管结构对含水层储能特性的影响。研究表明: 现有的含水层砂箱实验台的壁面边界会对实验结果产生影响, 同时存在一个与实际模型差异最大的时间, 约为周期时间的 35%; 采用单侧取水口井管结构的含水层储能系统运行时抽水温度变化小, 使系统取能量提升达 13.9%, 储能效率提升达 19.6%。

关键词: 含水层储能, CFD, 储能效率

0 前言

地下含水层储能 (Aquifer Thermal Energy Storage, 简称 ATES) 是利用地下岩层的孔隙、裂隙和岩溶溶洞等地下空隙, 采用管井回灌的方法将冷水或热水灌入含水层将热量或冷量储存在井周围的含水层中, 在需要的时候再将储存的热量或冷量开发出来^[1]。含水层储能不仅可以提高能源利用效率, 还可以防止热污染和预防地面沉降, 对于扩大可再生能源的利用效率有重要意义。^[2, 3]

目前, 国内外学者已经进行了比较充分的地下含水层储能研究, 大部分集中在井间距、运行时间、抽水流量等对抽水温度的影响。现有的数值模拟研究大多基于 Fluent、Modflow、Feflow 等软件, 建立相应的含水层系统模型, 研究 ATES 系统运行时含水层内的情况。Sarkhi^[4]等采用有限差分法对立柱井(SCW)的性能进行了一维参数的研究, 模拟了取热工况下, 质量流率、远端温度、多孔介质孔隙率对出口温度的影响, 结果表明出口温度随质量流率和土壤孔隙率的增加而降低, 而随着远端温度的升高而升。而 Nguyen^[5]开发了一种耦合传热和地下水流动的 SCW 二维对称模型, 分别进行了 12 小时恒定热负荷运行的短期模拟、5 组不同排放比的 24 小时实验, 探究了进水温度(EWT)及出水温度(LWT)的变化。结果表明, 随着排气比的增加, EWT 逐渐降低。Choe^[6]等建立了尺寸为 200m × 200m × 140m 的立柱井系统(SCW)三维模型, 使用 Fluent 软件模拟了 SCW 的排放、泵送和注入过程。当排放流量增大时, 取热工况泵送水温度逐渐增大。Deng^[7]等人基于立柱井周围地下水流动和传热的数值模型, 提出了一种改进导热系数的方法来解释地下水流动。对于对井含水层储能, 也有许多学者进行了相关的模拟及实验研究。Gringarten^[8]等针对不同的回灌流量、含水层厚度、初始储层温度和井距影响条件分别进行定量模拟研究与分析。结果表明, 除回灌量和井对之间的距离外, 含水层厚度对热贯通的时间影响比较显著; 而含水层的储水率和渗透系数对热贯通的影响并不显著。Paksoy 等^[9]应用 CONFLOW 程序, 在限定井间水位变化幅度同时保证不发生热贯通的条件下, 确定了井群之间的最小距离。Tenma 等^[10]建立一个理想的对井模型, 利用 FEHM 软件对不同的开采与回灌量、水井滤管长度与位置和运行周期情况进行定量对比模拟。在实验方面, 大多数学者采用了砂箱来模拟承压含水层, 进行对井含水层抽水回灌实^[11-14]。

含水层储能效率是分析 ATEs 系统储能效果的一个重要指标,定义为从地下水中提取的总能量中储存于地下的能量的占比^[15]。系统的设计参数、运行工况的不同都会改变 ATEs 运行时地下含水层的温度分布,从而影响整个系统的储能效率。在实际运行中,如果土壤渗透性良好,且回灌区与开采区之间的距离很近,则很容易导致抽水井发生“热贯通”,^[16]在井周围形成局部水流循环,加速温度场的变化,不利于储能,含水层储能系统的效率将直接受抽水区和回灌区温差变化的影响。同时,地下温度的局部温度持续大幅变化,有可能导致某些地下水组分发生变化,加速抽灌井的结垢和堵塞,影响 ATEs 系统正常运行。

综上所述,数值模拟对于探究含水层中地下水的流动和传热情况具有重要作用。而在 ATEs 的抽水灌水过程中,地下水的流动和传热会影响到系统的储能效果。因此,本文基于已有的室内砂箱含水层实验台建立三维数值模型,模拟 ATEs 系统的取热及释热工况,分析区域边界、地下水渗流状况对地下温度分布的影响,砂箱实验台的实验结果形成验证。同时,提出一种单侧取水口的优化井结构,并通过模拟研究其对系统储能效率的提升效果,为实际工程设计和优化提供参考。

1 含水层储能模型

1.1 含水层储能实验台

根据几何相似与准则数相似设计了含水层砂箱实验台,砂箱尺寸 1.5 m x 0.8 m x 1.5 m,热源井直径 11cm,分布于砂箱中心点两侧 30cm 处,井的 0.1m-0.75m 高处开孔作为取水区。利用恒温循环器模拟负荷端提供等温水,与抽灌水通过换热器进行热交换。流体通过抽灌水井的打孔区域进行循环流动,砂箱两侧的储水夹层与高位水箱配合提供地下水渗流补水。

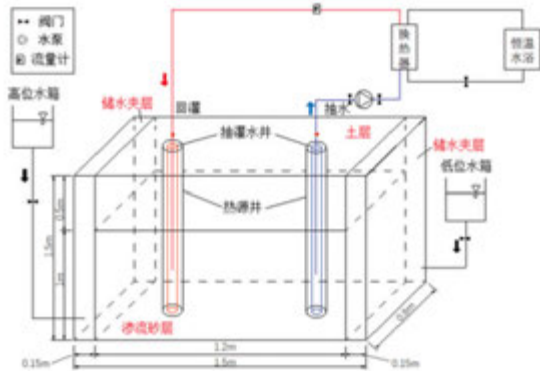


图 1 含水层储能实验台几何模型

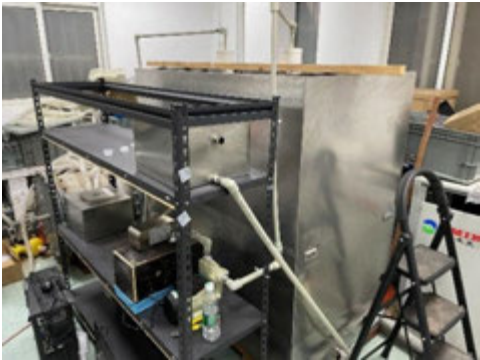


图 2 含水层储能实验台实物图

本文根据热贯通发生原理,提出一种抽灌水井的取水口优化结构如图 3 所示。不同于普通井管的完整侧面取水口,该结构在取水区高度相同的条件下,取冷热井的相对外侧作为单侧取水口,减少抽灌水井之间的直接流动。

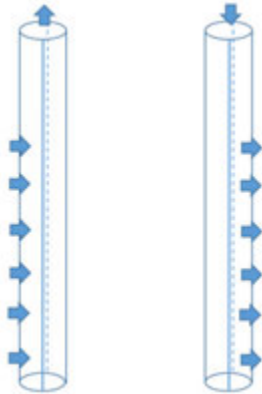


图 3 单侧取水口模型

1.2 三维模型

抽灌水与土壤换热过程是复杂的非稳态换热过程，为便于地下含水层换热模拟分析，简化计算，作出如下假设^[7]。

- 1) 地下水渗流压差只存在于一个方向，且对于模拟区域两侧压差一定。
- 2) 循环流体、井管、回填材料和土壤之间不存在接触热阻。
- 3) 各向同性，即在传热过程中，含水层砂土、循环流体介质的物性参数和成分保持不变。
- 4) 忽略辐射换热、空气对流换热以及土壤边界换热，除渗流压差边界外均视为绝热边界。

(1) 基础模型

在实验台基础上，建立了含水层储能实验台的三维瞬态传热模型，如图 4 所示。

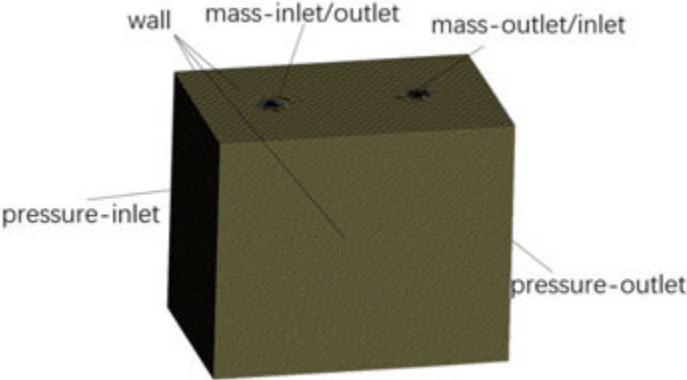


图 4 实验台三维模型(含网格)

含水层储能系统的相关参数如表 1 所示。

表 1 套管式换热器的几何参数	
参数	数值
井管直径	0.11m
抽灌水区域长度	0.65m
含水层厚度	1m
土壤孔隙率	0.3
砂土粒径	0.0003m
抽水流量	0.5kg/s

由于在含水层储能系统运行时，抽灌水井周围区域的温度流场分布较为复杂，所以本模型使用 ICEM 软件划分不等距的网格。对于较稳定的含水层区域，网格距离取 0.01m，而对井区 0.15m 范围内的网格进行加密处理，网格距离取 0.001m，含水层具体参数以常规地质数据为参照进行设计。

(2) 大边界模型

由于实验场地的限制，现有的砂箱实验台边界都较小，边界为壁面边界，而并非实际含水层的自由扩散边界。为了更真实地反映实际地下含水层储能情况，我们在原模型基础上建立了一个 5000mm*3000mm 的大边界模型。模型保持其他条件不变，仅改变边界大小。建立模型如图 5 所示。

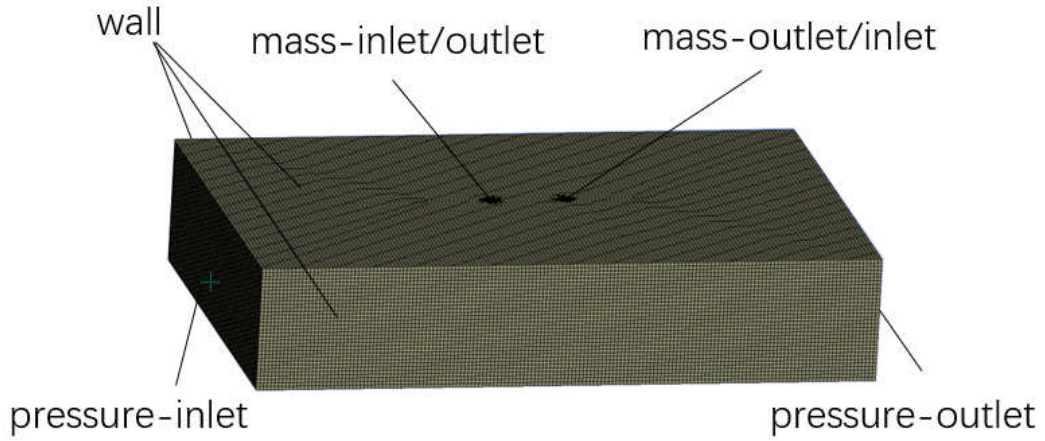


图 5 大边界三维模型(含网格)

1.3 数学模型

含水层储能系统一般采用承压含水层, 假定其水平方向等厚的循环水流为湍流, 抽灌水流为不可压缩流体, 含水层为孔隙均质介质。

根据连续性方程、动量方程及能量方程可以得到含水层内地下水的三维流动基本方程:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x M \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y M \frac{\partial H}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z M \frac{\partial H}{\partial z} \right) = \mu_s M \frac{\partial H}{\partial \tau} \quad (1)$$

其中 K_x , K_y , K_z 为 x , y , z 方向的主渗透系数(m/d); M 为含水层厚度(m); H 为水头(m); μ_s 为释水率($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^2$)。

地下水的渗流方程为:

$$\frac{\partial(n\rho)}{\partial t} = \nabla \left[\frac{\rho k}{\mu} (\nabla p + \rho g \nabla z) \right] + \rho q \quad (2)$$

其中, n 为土壤孔隙率; p 为流体压强(Pa); ρ 为流体密度(kg/m^3); μ 为动力粘度($\text{kg/m} \cdot \text{s}$); q 为流体进入介质的体积通量($\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)。

评价含水层储能系统储能能力的一个重要指标是储能量, 即从地下抽取的总能量, 计算式为:

$$Q_e = \sum (t_o - t_i) G \rho c_p \quad (3)$$

其中, t_i , t_o 分别为抽水温度和回灌水温度, $^{\circ}\text{C}$; G 为质量流量, kg/h ; ρ 为地下水密度, kg/m^3 ; c_p 为水的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。

根据抽水温度与地下水初始温度可以计算得到储存于地下的能量:

$$Q_c = \sum (t_o - t_0) G \rho c_p \quad (4)$$

其中, t_0 为地下水初始温度, $^{\circ}\text{C}$; G 为质量流量, kg/h ; ρ 为地下水密度, kg/m^3 ; c_p 为水的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。

含水层储能系统的储能效率是分析 ATES 系统储能效果的一个重要指标, 其计算式为:

$$\eta = \frac{Q_c}{Q_e} \quad (5)$$

1.4 边界设置及模拟工况

灌水井的灌水区设置为 mass-inlet, 抽水井的抽水区设置为 mass-outlet, 流体流量的值根据工作情况设置条件。对于地下渗流边界设置为 pressure-inlet, 并根据试验工况设置两端压差。将含水层上下表面、非渗流边界面, 及抽灌水井非抽灌水区域表面设置为 wall, 并设置为绝热边界, 内部各表面传热方式选择耦合边界 coupled。流体区域设置为 fluid, 固体区

域设置为 solid。采用 $k-\varepsilon$ 模型，数值计算运行步长为 5s，计算总步数为 140 步，总计算时间为 700s。

各模型均进行连续的夏-冬-夏-冬(S-SW-SWS-SWSW)四个工况运行，初始地温设置为 15℃，夏季释热工况回灌温度设置为 22℃，冬季取热工况回灌温度设置为 8℃，渗流边界补水温度为 15℃，具体参数如表所示。

表 2 工况设置

工况	回灌温度 (℃)	初始地温 (℃)	补水温度 (℃)	运行流量 (kg/s)
S	22	15	15	0.5
SW	8	15	15	0.5
SWS	22	15	15	0.5
SWSW	8	15	15	0.5

2 结果分析

2.1 区域边界对温度场的影响

2.1.1 温度分布

由于取水口位置位于 $H=0.1\text{m}$ 至 $H=0.75\text{m}$ 米处，所以取 $H=0.5\text{m}$ 平面作为反映系统运行时含水层温度分布的参照进行研究。图 6 展示了在 4 个工况结束时的原模型(a)与大边界模型(b)含水层温度分布情况。两个模型的热影响半径均为 0.6m 左右，但实验台模型的热边界已经扩散至壁面边界，而新建立的实际模型热锋面与冷锋面不受边界的影响，可以自由扩散，温度集中度较高，温度分布较规则。

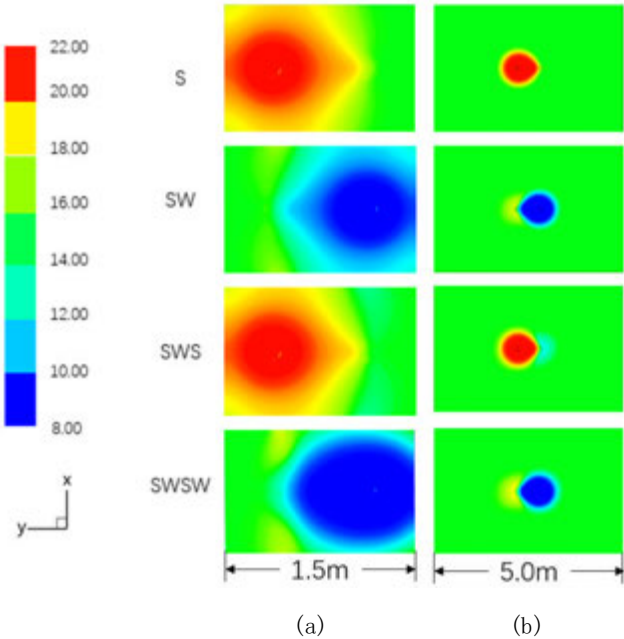


图 6 (a)实验台模型与(b)大边界模型温度场分布

2.1.2 抽水温度

连续运行四个工况后，可以得到实验台模型与大边界模型运行时的抽水温度，如图 7 所示。对于实验台模型，在已储存冷量或热量的工况下，温度很快发生变化，而大边界模型在 200-300s 时才开始发生大幅变化。可以推测由于实验台模型壁面边界影响，回灌的冷量或热量更快到达抽水端，加剧了热贯通现象。同时，除第一个未储能的夏季工况外，两模型的抽水温度差均在 245s 时达到最大值，分别为 6.22℃、5.44℃、6.00℃，因此在系统运行至周期

时间的 35%时实验台模型与接近实际的大边界模型的储能模拟结果差异最大。

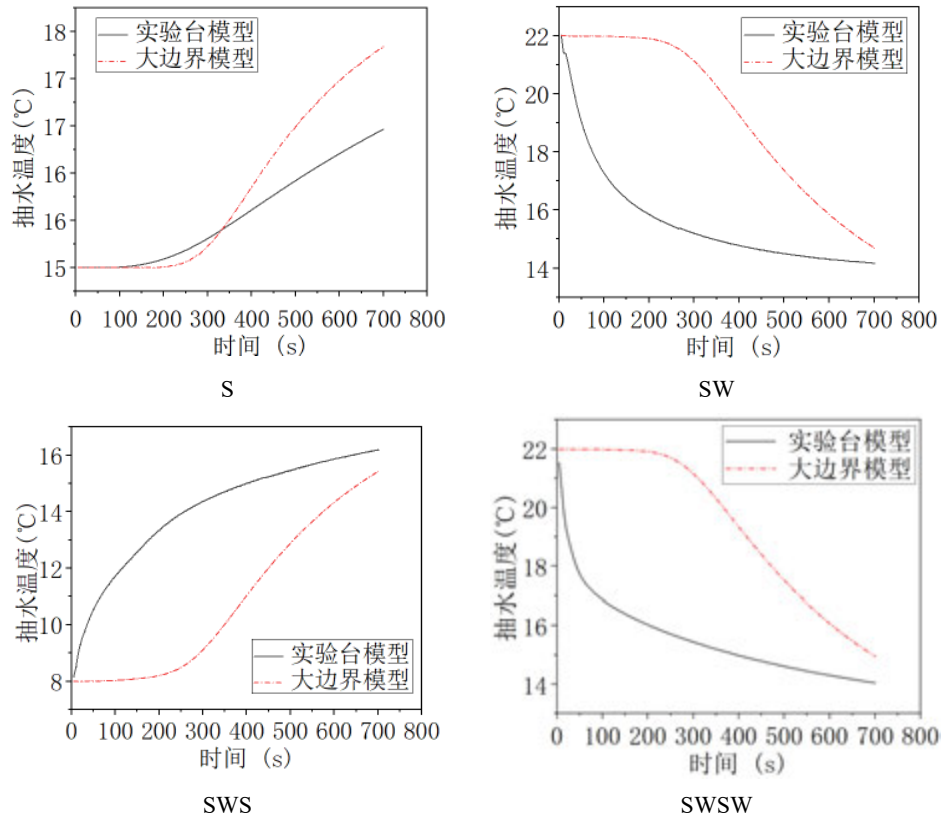
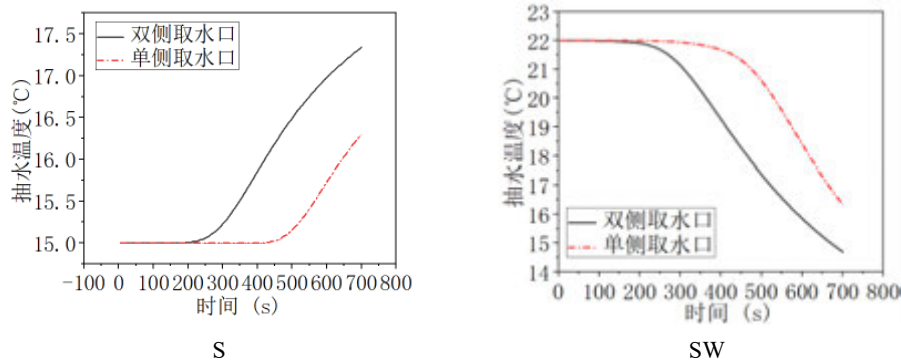


图 7 分别采用实验台与大边界模型计算的抽水温度

2.2 取水口结构优化

2.2.1 抽水温度

通过图 8 中与普通井管模型的抽水温度对比，可以看出，使用单侧取水口结构的条件下，在系统运行时储能井的温度变化较慢。双侧结构各工况的抽水温度在 25-40s 时开始发生变化，而单侧结构的抽水温度在 400s 后才开始发生变化。在 2 个夏季工况运行结束时，单侧取水口结构的抽水温度分别比双侧结构低 1.04°C 和 1.61°C；在 2 个冬季工况运行结束时，双侧结构的抽水温度已经下降至 15°C 以下，而单侧结构的抽水温度均维持在 16°C 以上。



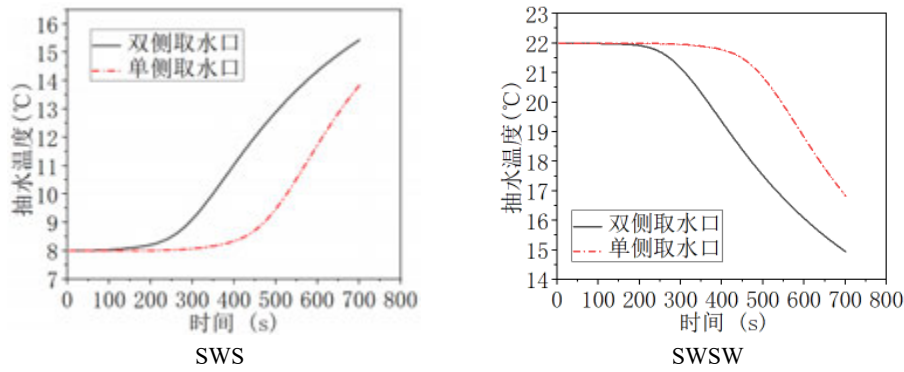


图8 单侧/双侧取水口结构含水层储能系统抽水温度

2.2.2 储能量及储能效率

通过计算得到储能相关评价指标如表3所示,可以看出对于四个工况,单侧井管的总抽取能量、储存量、以及储能效率都要高于普通的双侧井管结构。四个工况下单侧井管结构的抽取能量分别较普通井管结构提高了9.8%、12.6%、13.9%、13.0%。在已储能的三个工况下,单侧井管结构的储能效率相较于普通井管模型分别提高了17.6%,19.6%,17.9%。可见,单侧取水口结构对于含水层储能系统的储能量及储能效率都有明显提升,可以有效改善含水层的储能效果。

表3 单/双侧取水口结构对比

工况	井管结构	Q_e (MJ)	Q_c (MJ)	η (%)
夏季 S	双侧	9080.4	—	—
	单侧	9969.2	—	—
冬季 SW	双侧	16746.7	6467.8	38.6
	单侧	18853.3	8563.3	45.4
夏季 SWS	双侧	16498.2	6230.0	37.8
	单侧	18786.8	8496.8	45.2
冬季 SWSW	双侧	16879.0	6589.5	39.0
	单侧	19073.2	8783.1	46.0

3 结论

基于已有的含水层储能实验台,建立了三维数值模型,同时提出了一种单侧取水的井管结构,对不同边界大小的含水层和不同取水口结构的井管进行了模拟。通过一系列工况的模拟结果,得到地下含水层温度分布情况以及抽水温度的变化情况,分析了含水层储能实验台与实际模型的差异以及单侧取水井管结构对含水层储能效果的提升。本研究得出的结论总结如下:

(1) 现有的含水层砂箱实验台的壁面边界会对实验结果产生影响,使得实验结果与实际模型存在差异。由于壁面会阻止热边界的扩散,实际模型实验台模型的温度集中度较高,温度分布较规则。同时,对于已储能工况,砂箱实验台的抽水温度比实际模型变化速度快且变化幅度大。在245s时三个季节工况两模型的抽水温差达到最大,分别为6.22℃、5.44℃、6.00℃。即存在一个实验模型与实际模型抽水温度差最大的时间(约为周期时间的35%),此时砂箱实验台与实际模型差异最大。

(2) 本文提出的单侧取水井管结构对含水层储能效果的提升有显著作用,该井管结构在运行时的抽水温度变化均小于在各相同工况下的普通井管结构,且运行结束时的抽水温度较初始抽水温度的变化幅度也较小。通过计算得到,该井管结构下的取能量较普通井管最高提高了13.9%,储能效率较普通井管最高提高了19.6%。

本研究为含水层储能实验及储能效率提升提供了参考,结果表明在含水层储能砂箱实验

台实验中应考虑边界带来的影响,以及单侧取水井管结构可以有效提升对井含水层储能系统的储能效果。

参考文献

- [1]王锦程, 万曼影, 马捷. 地下含水层储能技术的应用条件及其关键科学问题 [J]. 能源研究与信息, 2003, 19(4): 229-35.
- [2]郭小波. 地下含水层储能和地下水热泵系统中地下水回路与回灌技术现状 [J]. 暖通空调, 2004, 34(1): 19-22.
- [3]尹玉龙. 中国地热资源及其潜力评估 [J]. 科技与创新, 2018, (5): 57-8.
- [4]Al-Sarkhi A, Abu-Nada E, Nijmeh S, et al. Performance evaluation of standing column well for potential application of ground source heat pump in Jordan [J]. Energy Conv Manag, 2008, 49(4): 863-72.
- [5]Nguyen A, Pasquier P, Marcotte D. Thermal resistance and capacity model for standing column wells operating under a bleed control [J]. Renew Energy, 2015, 76: 743-56
- [6]Choe T G, Ko I J. Method of simulation and estimation of SCW system considering hydrogeological conditions of aquifer [J]. Energy Build, 2018, 163: 140-8.
- [7]Deng Z, Rees S J, Spitler J D. A model for annual simulation of standing column well ground heat exchangers [J]. HVAC&R Res, 2005, 11(4): 637-55.
- [8]Gringarten, A. C. and Sauty, J. P., A theoretical study of heat extraction from aquifers with uniform regional flow. Journal of Geophysical Research, Vol.80, No.35:4956-4962.
- [9]PAKSOY H O, ANDERSSON O, ABACI S, et al. Heating and cooling of a hospital using solar energy coupled with seasonal thermal energy storage in an aquifer [J]. Renewable Energy 19, 2000, (19): 117-122.
- [10]Tenma N, Yasukawa K, Zyvoloski G. Model study of the thermal storage system by FEHM code [J]. Geothermics. 2003, 32: 603-607.
- [11]Sanaz Saeid, Rafid Al-Khoury, Hamidreza M. Nick, et al. Experimental numerical study of heat flow in deep low-enthalpy geothermal conditions [J]. Renewable Energy, 2014, 62: 716-730
- [12]宋士琨. 低温地热田开采与回灌物理模拟试验研究 [D]; 中国地质大学 (北京), 2007.
- [13]何朋朋. 含水层水热运移试验研究 [D]; 中国地质大学 (北京), 2011.
- [14]宋伟. 单井循环地下换热系统地下水流动及其传热特性研究 [D]; 哈尔滨工业大学, 2014.
- [15]刘雪玲, 李宁, 刘立伟. 地下含水层储能效果及经济性分析. [J]. 煤气与热力, 2009, 29(6): 4-6.
- [16]Gringarten, A. C. and Sauty, J. P., A theoretical study of heat extraction from aquifers with uniform regional flow. Journal of Geophysical Research, Vol.80, No.35:4956-4962.
- [17]Kipp, K L. Guide to the Revised Head and Solute Transport Simulator : HST3D-Version 2, Denver, Colorado, 1997, 1-149.

电场调控芳纶聚合物热导率

宋江南¹, 陈东升¹, 陈海峰¹, 安盟^{1,*}, 马维刚²

(1. 陕西科技大学, 机电工程学院, 西安 710021;

2. 清华大学, 工程力学系热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100091)

(Tel: +86-18292021431, Email: anmeng@sust.edu.cn)

摘要: 能源、电气和电子技术的快速发展对聚合物及其复合材料的热导率提出了更高的要求。然而, 聚合物的热导率数值仍然难以达到期望值。本文利用分子动力学模拟研究了不同电场强度下芳纶聚合物的热导率调控。结果表明, 电场强度达到 14V/nm (y 方向) 时, 芳纶聚合物的结构发生极化。极化后, 其 y 方向的热导率出现升高的趋势, 而 x 和 z 方向的热导率降低。最后, 通过声子振动态密度和声子谱能量密度分析了热导率的变化机理。

关键词: 热导率; 芳纶聚合物; 分子动力学模拟; 电场调控。

0 前言

热管理对电子设备的重要性在各个行业中越来越受到关注, 例如锂离子电池^[1-4], 电加热纸^[5], 和柔性电子器件^[6]。由于其低成本、轻质、绝缘和出色的柔韧性等优点, 聚合物和聚合物基复合材料广泛应用于热管理材料中^[7]。然而, 商业聚合物的热导率通常在 0.1 至 0.5 Wm⁻¹K⁻¹ 的范围内, 这对于高功率电子设备的要求来说是不理想的^[8-9]。因此, 提高聚合物材料的热导率对于解决高功率设备的散热问题非常重要。

通常情况下, 可以通过引入具有高热导率的材料以复合结构的形式来显著提高聚合物的热导率^[10-11]。Wu 等人^[12]制备了氮化硼纳米片与一维刚性杆状芳纶纳米纤维的复合结构, 其面内热导率可达到 46.7 Wm⁻¹K⁻¹。因此, 在复合材料中构建聚合物与高热导材料之间的连续热传导路径对于降低复合材料的热阻非常重要。Yao 等人^[13]报道了桥型 1D/2D 液晶热传导网络, 以增强芳纶复合膜的热导率。此外, 通过在分子水平上修改聚合物的分子形态, 也可以增强非晶态聚合物的热导率^[14-19]。大量研究表明, 定向排列的聚合物纤维在轴向方向上能够良好地传导热量, 这是因为聚合物链的有序排列可以有效减少声子散射, 并提高聚合物纤维的热导率^[20-21]。目前, 已经提出了各种合成策略来改善聚合物的分子形态的有序结构, 例如机械拉伸^[22-23]和静电纺丝^[24-25]。除了调控聚合物的排列方式外, 调节聚合物链之间的相互作用对于优化聚合物体系的热导率也非常重要。先前的研究发现, 电场可以显著调控尼龙和聚偏二氟乙烯的热导率^[18-19]。

作为柔性聚合物材料的代表, 芳纶聚合物是柔软和可弯曲的聚合物体系。因此, 研究电场是否可以调节柔性聚合物体系的热导率是非常有趣的。在实际工程中, 由于其出

色的机械性能和电气绝缘性能，芳纶聚合物被广泛应用于各种电气应用中，包括高速列车电机、变压器和电池隔膜等。值得注意的是，芳纶聚合物材料通常在高频高压的电场中运行，这会由于焦耳热效应而导致设备温度升高。因此，探究芳纶聚合物在不同电场条件下的热传导能力，揭示芳纶聚合物热导率的调控机制，对于设备的使用寿命和行业安全至关重要。

在我们的研究中，选择芳纶聚合物作为刚性聚合物系统的代表，以探究在电场作用下刚性聚合物体系的热传导性质。首先，利用分子动力学模拟方法计算了在无电场条件下，非晶态和有序排列的芳纶聚合物结构的热导率并讨论了它们的热导率随温度的变化。其次，我们的研究还包括在不同电场下对芳纶聚合物热导率的系统研究，以及通过声子振动态密度和光谱能量密度分析声子特性。从这项研究中获得的见解将对指导刚性聚合物体系的热导率调控具有重要价值。

1 模拟方法

使用平衡分子动力学^[26-28]模拟方法计算了非晶态和晶态芳纶聚合物体系的热导率。在模拟单元的三个方向上应用周期性边界条件。聚合物一致力场（Polymer Consistent Force Field, PCFF）^[29-30]被用于描述芳纶体系中的原子间相互作用，包括键、角和二面角的相互作用以及长程范德华和静电的非键相互作用。PCFF 力场已被广泛应用于研究聚合物和聚合物基复合材料的热学性质，并成功地复现了实验结果^[31-35]。在我们的研究中用于描述芳纶聚合物体系的 PCFF 力场参数详见附录信息（表 S1）。我们采用标准的 Ewald 求和方法^[36]来计算库仑力的长程相互作用，误差限定在 10^{-4} 。使用速度 Verlet 算法对模拟系统的原子运动方程进行积分^[37]。时间步长被设置为 0.25fs，计算 Lennard-Jones 和 Coulomb 力的长程相互作用的截断半径被设置为 10 Å^[18]。所有的分子动力学模拟都是使用 LAMMPS 软件包^[38]实现的。

图 1 展示了我们所模拟的三种芳纶聚合物模型的建造过程。芳纶聚合物体系的原子结构模型是由芳纶聚合物单体构建而成的，该单体由氢、氧、碳和氮原子组成，如图 1(a) 所示。非晶态芳纶聚合物体系的模拟单元由 25 条芳纶聚合物链构成，每条链含有 20 个单体，模拟单元的尺寸为 $4.58 \times 4.58 \times 4.58 \text{ nm}^3$ 。为了完全消除非晶态芳纶聚合物系统中的应变，首先对系统的能量进行最小化，以找到能量最低的构型。能量最小化后，在 NPT（等压等温）系综下将体系的温度从 300K 加热到 600K，进行 1.2ns 的模拟。随后，继续在 NPT 系综下保持温度 600K 模拟 600ps 以得到完全松弛的非晶态芳纶。所有 NPT 系综的压力均设置为 1 个大气压。在此过程中，记录分子链的平均回转半径（ R_g ）来量化芳纶聚合物分子链的松弛程度。如图 2 所示， R_g 随着温度的升高而逐渐增大最后达到收敛，对应于芳纶聚合物分子链的拉伸程度随温度升高而增加最后达到收敛。在 1.2ns 之后持续震荡收敛，此时已经得到了稳定的芳纶聚合物链。然后在 NPT 系综下模拟 500ps 将体系淬火到目标温度 300K，得到稳定的非晶态结构，如图 1（d）所示。最后，将得到的稳定非晶态结构在 NVE 系综下模拟 200ps 以记录热流并计算热导率。在计算热导率的时候，将采样间隔和相关时间分别设置为 2fs 和 20ps。

对于晶态芳纶纤维，首先根据晶体芳纶的晶格常数^[39]构建单个晶胞（ $a = 7.87 \text{ Å}$, $b = 5.18 \text{ Å}$, $c = 12.9 \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$ ）。然后经过尺寸收敛性验证之后（详见附录信息，图 S2），

确定最终模拟尺寸，选择扩胞数为 $5 \times 8 \times 8$ 。初始的晶态芳纶模型在能量最小化之后，继续在 NPT 和 NVE 系综下分别模拟 100ps，温度和压力分别设置为 300K 和 1 个大气压，得到结构稳定的晶态芳纶模型，如图 1（b）和图 1（e）所示。最后，将稳定的晶态芳纶模型在 NPT 和 NVE 系综下模拟各 100ps，此时在 y 方向施加电场从而得到极化的晶态芳纶模型，如图 1（c）和图 1（f）所示。

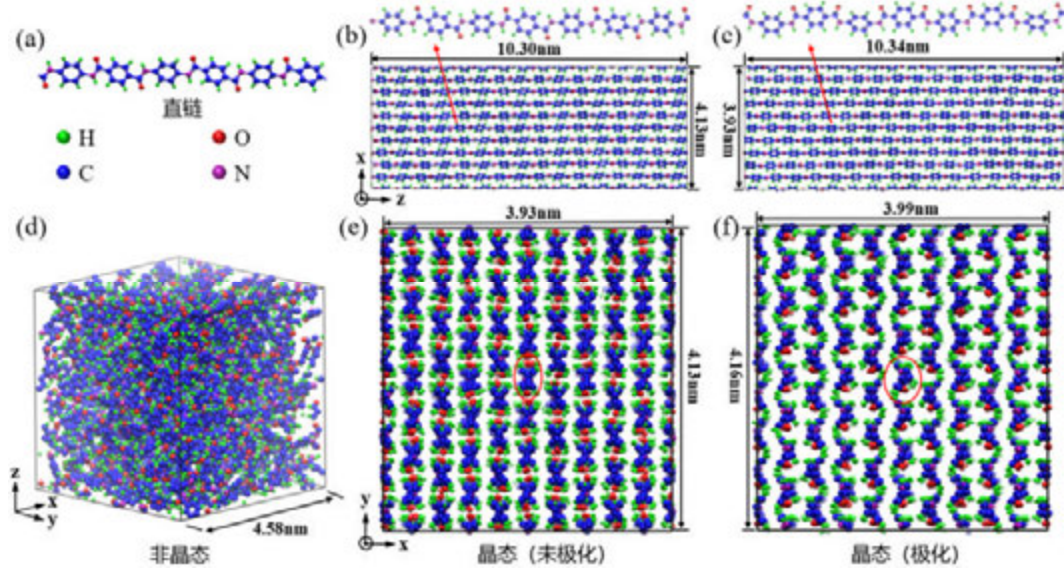


图 1 三种芳纶聚合物模型图。(a) 芳纶单链，绿色、红色、蓝色和紫色原子分别代表氢原子、氧原子、碳原子和氮原子，(d) 芳纶非晶态结构模型图，芳纶晶态未极化 (b) 俯视图和 (e) 侧视图。芳纶晶态极化 (c) 俯视图和 (f) 侧视图。

Fig. 1. The three types of atomic models of aramid polymer systems. (a) single straight chain, where the green, red, blue and purple atoms denote the hydrogen, oxygen, carbon and nitrogen atoms, respectively, (d) amorphous aramid polymer simulation cell, (b) the top view and (e) side view of unpoled aramid crystalline structure (c) top view and (f) side view of poled aramid polymer crystalline structure.

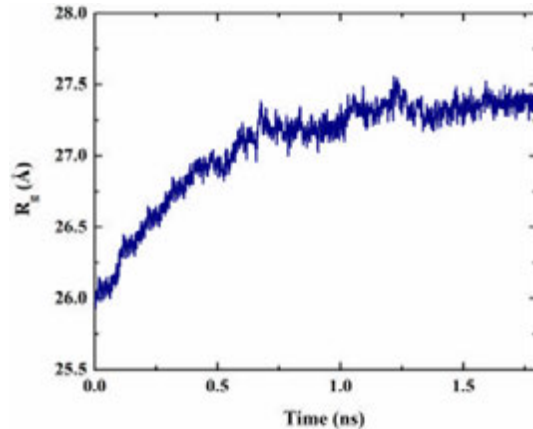


图 2 平均回转半径

Fig. 2. The averaged radius of gyration

2 结果与讨论

我们使用平衡分子动力学模拟系统地研究了非静态、晶态（未极化）和晶态（极化）的热导率。图 3（a）显示了各向同性非晶态体系的归一化热流自相关函数和热导率随相关时间的收敛性，这分别是三个方向的值进行平均得到的。为了得到更精确的结果，所有的热导率计算我们都进行了 5 次不同初始速度的平均。归一化热流自相关函数在 2.5ps 内逐渐收敛到零，之后一直稳定。根据 Green-Kubo 公式计算出非晶态的热导率为 $0.16 \pm 0.01 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。晶态结构三个方向的归一化热流自相关函数随相关时间的收敛性见附录信息（图 S1）。

图 3（b）对比了计算出的芳纶非晶态结构和晶态结构的热导率。晶态结构 x、y、z 三个方向的热导率分别为 0.48 ± 0.01 、 0.81 ± 0.02 和 $10.13 \pm 0.05 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，计算结果与文献相近^[12]。对于芳纶聚合物来说，其晶态结构的热导率沿分子链方向最大，其次是 y 方向，最后是 x 方向，但均比非晶态结构的热导率高。

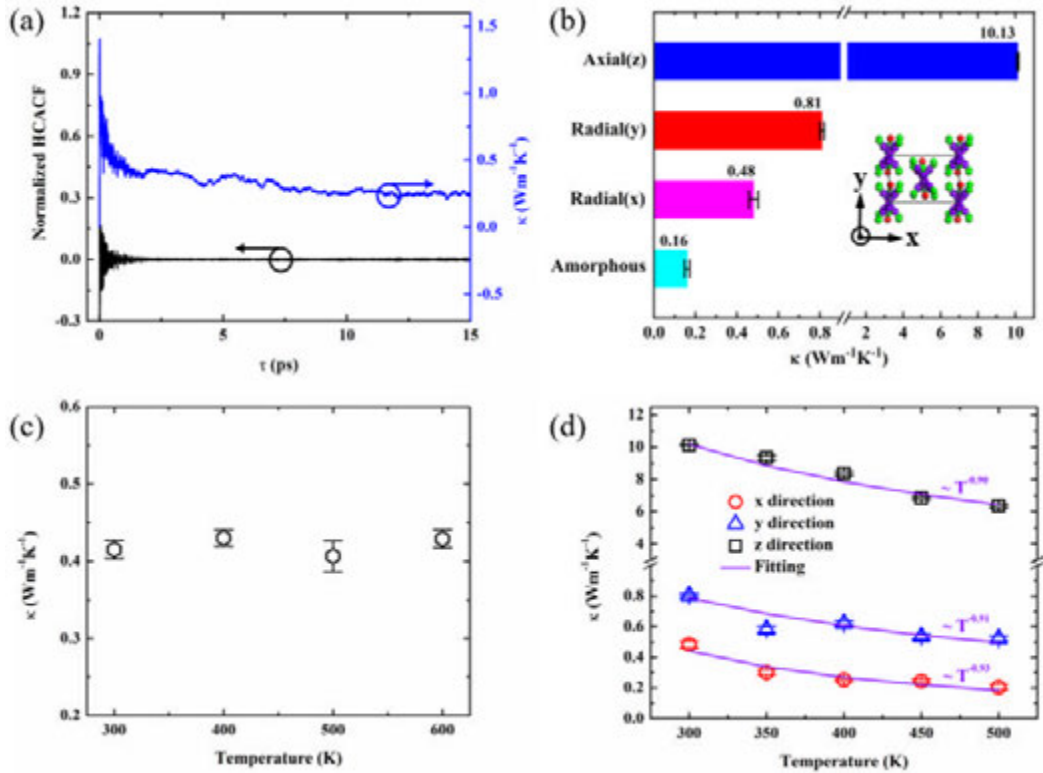


图 3 （a）芳纶非晶态结构的归一化热流自相关函数和热导率随相关时间的变化，（b）芳纶非晶态结构和晶态结构的热导率对比，（c）非晶态结构热导率的温度效应，（d）晶态结构热导率的温度效应。

Fig. 3. (a) Normalized heat current auto-correlation function (HCACF) and thermal conductivity of amorphous aramid polymer, (b) thermal conductivity of amorphous aramid polymer and unpoled aramid crystalline, temperature effect of amorphous aramid polymer (c) and unpoled aramid crystalline(d).

此外，我们计算并分析了芳纶非晶态结构和晶态结构热导率随温度的变化。结果如图 3（c）和图 3（d）所示，非晶态结构热导率不随温度的变化而变化，而晶态结构三个方向的热导率均与温度呈负相关，相关性分别为 $\kappa_x \propto T^{-0.93}$ 、 $\kappa_y \propto T^{-0.91}$ 和 $\kappa_z \propto T^{-0.9}$ 。

对于非晶聚合物体系来说，温度的升高不会增加非晶结构中的声子散射^[21]，所以非晶聚合物的热导率与温度无关。在完美晶体中，热导率与温度的典型依赖关系是 $\kappa \propto T^{-1}$ ，但是在芳纶晶态结构中，其三个方向热导率的温度依赖关系均比完美晶体小。这是因为高温下聚合物的形态变化比完美晶体更严重，不仅存在三声子散射，还包括非谐性和高阶声子散射，所以聚合物热导率的温度依赖关系与完美晶体不同^[40]。

随后，我们计算了不同电场强度下的芳纶晶态结构的热导率。如图 4（a）所示，随着电场强度的增大，y 方向和 z 方向导热系数先增大后减小，z 方向导热系数先减小后保持稳定。更重要的是，根据电场作用下芳纶聚合物的微观形态变化，可以确定当电场强度达到 14 V/nm 时，芳纶聚合物将发生极化。所以我们重点关注芳纶晶态结构热导率在极化前后的变化，0v/nm、14v/nm 和 18v/nm 三种情况。为了探究极化前后导热系数的变化机理，我们计算了未极化晶态和极化晶态结构的二面角分布，如图 4（b）所示。对于芳纶晶态结构中的苯环，未极化结构中苯环与苯环之间（U-B-B）和极化结构中苯环与苯环之间（P-B-B）的二面角分布基本不变，说明苯环在极化前后不发生转动。相反，对于芳纶晶态结构中的酰胺基团，未极化结构中苯环与酰胺基之间（U-B-A）和极化结构中苯环与酰胺基之间（P-B-A）的二面角分布发生巨大变化。在极化之后，酰胺基发生 180 度转动。由于苯环的限制，即使酰胺基旋转半圈，芳纶聚合物的微观形态也不会发生很大的变化，依旧保持晶态结构。极化后酰胺基更容易在 y 方向形成氢键，从而增加了 y 方向的导热系数，这与文献报道的结果相似^[19]。

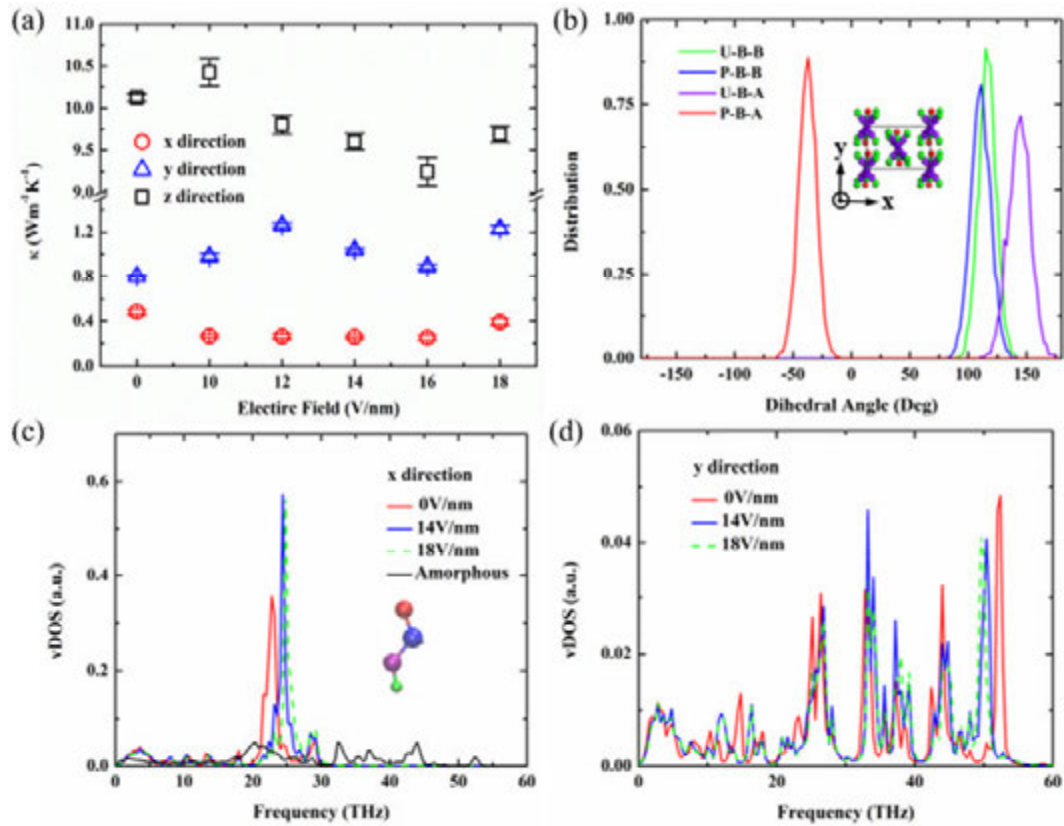


图 4 （a）芳纶晶态结构在不同电场强度下的热导率，（b）极化前后，芳纶晶态结构中的二面角分

布，极化前后，芳纶晶态结构中酰胺基的声子态密度 (c) x 方向和 (d) y 方向。

Fig. 4. (a) Thermal conductivity of aramid polymer along all directions in different electric fields; (b) dihedral angle distributions of unpoled aramid crystalline and poled aramid crystalline; phonon vibrational density of state (vDOS) of amide group of unpoled aramid crystalline and poled aramid crystalline in (c) x; (d) y direction.

为了进一步分析芳纶聚合物在非晶态、非极化晶态和极化晶态结构下的热导率变化机理，我们分别计算了其各自结构中酰胺基和苯环的声子态密度(vDOS)。图 4 (c) 给出了非晶结构和极化前后酰胺基在 x 方向的声子态密度。首先，非晶结构酰胺基的声子态密度峰值最低，某一频率下的声子容易向相邻频率散射，所以非晶结构的热导率最低。其次，晶态结构在极化之后峰值明显增加并且发生蓝移，降低了声子散射，酰胺基对 x 方向的热导率贡献增加。图 4 (d) 给出了极化前后酰胺基在 y 方向的声子态密度，极化前后并没有发生太大变化。酰胺基在 z 方向上的声子态密度在附录信息中 (图 S3)。非晶结构和极化前后苯环在三个方向的声子态密度在图 5 (a) 中给出。对于非晶态结构而言，苯环的声子态密度峰值相对于晶态而言最低，容易发生声子散射，导致热导率最低。对于晶态结构而言，极化之后苯环的声子态密度在 x 方向上峰值降低，y 方向上峰值明显增大，z 方向上低频段峰值升高但是高频段峰值降低。综合分析酰胺基和苯环的声子态密度，可以得出芳纶聚合物的非晶态热导率最低，晶态结构极化之后，x 和 z 方向的热导率略微降低，但是 y 方向的热导率略微升高，与计算结果一致。

最后，我们计算了极化前后晶态结构 z 方向的声子频谱能量密度 (SED) 来更进一步分析芳纶晶态结构在极化前后的热传导机理，如图 5 (b) 和 (c) 所示。通过对比可以发现，极化之后，在黑色椭圆区域中，沿着布里渊带边缘到中心的方向，未极化晶态的光学分支光谱清晰，而极化晶态的光学分支光谱逐渐衰减。另一方面，极化后黑色椭圆内的红色区域面积减小。这两个现象说明极化之后声子寿命更短，也就意味着 z 方向的热导率比极化之前低。

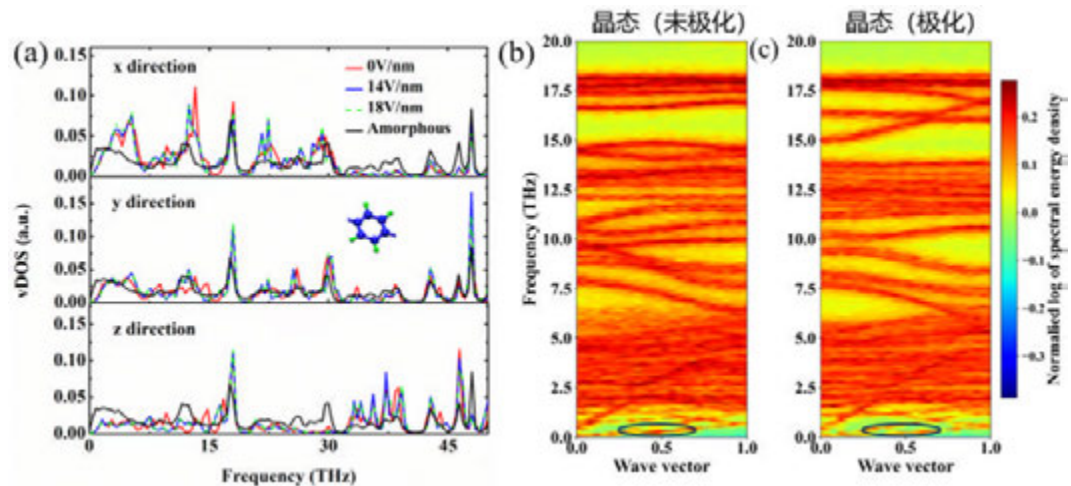


图 5 (a) 极化前后，芳纶晶态结构中苯环在三个方向上的声子态密度，z 方向上的声子谱能量密度 (b) 芳纶晶态结构未极化和 (c) 芳纶晶态结构极化。

Fig. 5. (a) The phonon vibrational density of state (vDOS) of benzene rings of unpoled aramid crystalline and

poled aramid crystalline in all directions; SED map of unpoled aramid crystalline (b) and poled aramid crystalline (c) along z direction.

3 结 论

综上所述, 我们首先通过分子动力学模拟研究了微形貌和结构极化对芳纶聚合物传热的影响。晶态结构的热导率明显高于非晶态结构的热导率, 因此, 提高分子链的排列顺序可以提高芳纶聚合物的导热性能。然后在 y 方向施加电场得到了极化的芳纶聚合物晶态结构并计算了对应的热导率, 对比发现极化之后 y 方向上热导率升高, 但在 x 和 z 方向上, 热导率降低。最后通过二面角分布、声子态密度和声子谱能量密度定量分析了热导率变化的机理。我们的研究可以为调控芳纶聚合物的传热性能提供见解。

参考文献

- [1] Bandhauer T M, Garimella S, Fuller T F. A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(3): R1.
- [2] Koo B, Goli P, Sumant A V, et al. Toward Lithium Ion Batteries with Enhanced Thermal Conductivity[J]. ACS Nano, 2014, 8(7): 7202-7207.
- [3] Ramadesigan V, Northrop P W C, De S, et al. Modeling and Simulation of Lithium-Ion Batteries from a Systems Engineering Perspective[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(3): R31.
- [4] Yang Y, Huang X, Cao Z, et al. Thermally conductive separator with hierarchical nano/microstructures for improving thermal management of batteries[J]. Nano Energy, 2016, 22: 301-309.
- [5] Yang B, Ding X, Zhang M, et al. Scalable electric heating paper based on CNT/Aramid fiber with superior mechanical and electric heating properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224: 109242.
- [6] Moore A L, Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. Materials Today, 2014, 17(4): 163-174.
- [7] Ngo I-L, Jeon S, Byon C. Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 98: 219-226.
- [8] Chen H, Ginzburg V V, Yang J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 59: 41-85.
- [9] Hansson J, Nilsson T M J, Ye L, et al. Novel nanostructured thermal interface materials: a review[J]. International Materials Reviews, 2018, 63(1): 22-45.
- [10] Yujun G, Zhongliang L, Guangmeng Z, et al. Effects of multi-walled carbon nanotubes addition on thermal properties of thermal grease[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 74: 358-367.
- [11] Du H, Qi Y, Yu W, et al. T-shape ZnO whisker: A more effective thermal conductive filler than spherical particles for the thermal grease[J]. International Journal of Heat and Mass

Transfer, 2017, 112: 1052-1056.

- [12] Wu K, Wang J, Liu D, et al. Highly Thermoconductive, Thermostable, and Super-Flexible Film by Engineering 1D Rigid Rod-Like Aramid Nanofiber/2D Boron Nitride Nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(8): 1906939.
- [13] Yao B, An L, Zhu H, et al. Thermal management and waste heat recovery of electronics enabled by highly thermoconductive aramid composites with bridge-type 1D/2D liquid-crystalline thermal conduction networks[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 276: 116603.
- [14] Xu X, Chen J, Zhou J, et al. Thermal Conductivity of Polymers and Their Nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): 1705544.
- [15] Xu Y, Kraemer D, Song B, et al. Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1771.
- [16] Henry A, Chen G. High Thermal Conductivity of Single Polyethylene Chains Using Molecular Dynamics Simulations[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(23): 235502.
- [17] Shen S, Henry A, Tong J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(4): 251-255.
- [18] Deng S, Yuan J, Lin Y, et al. Electric-field-induced modulation of thermal conductivity in poly(vinylidene fluoride)[J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105749.
- [19] Deng S, Ma D, Zhang G, et al. Modulating the thermal conductivity of crystalline nylon by tuning hydrogen bonds through structure poling[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(43): 24472-24479.
- [20] Yu X, Li R, Shiga T, et al. Hybrid Thermal Transport Characteristics of Doped Organic Semiconductor Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Tosylate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(43): 26735-26741.
- [21] Meng H, Yu X, Feng H, et al. Superior thermal conductivity of poly (ethylene oxide) for solid-state electrolytes: A molecular dynamics study[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 137: 1241-1246.
- [22] Zhao J, Tan A C, Green P F. Thermally induced chain orientation for improved thermal conductivity of P(VDF-TrFE) thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(41): 10834-10838.
- [23] Liu J, Yang R. Tuning the thermal conductivity of polymers with mechanical strains[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(17): 174122.
- [24] Zhong Z, Wingert M C, Strzalka J, et al. Structure-induced enhancement of thermal conductivities in electrospun polymer nanofibers[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(14): 8283-8291.
- [25] Canetta C, Guo S, Narayanaswamy A. Measuring thermal conductivity of polystyrene nanowires using the dual-cantilever technique[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(10): 104901.
- [26] An M, Demir B, Wan X, et al. Predictions of Thermo-Mechanical Properties of Cross-

- Linked Polyacrylamide Hydrogels Using Molecular Simulations[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2019, 2(3): 1800153.
- [27] McGaughey A J H, Kaviani M, 'Phonon Transport in Molecular Dynamics Simulations: Formulation and Thermal Conductivity Prediction', in *Advances in Heat Transfer*, ed. by George A. Greene, James P. Hartnett†, Avram Bar-Cohen and Young I. ChoElsevier, 2006), pp. 169-255.
 - [28] Yu X, Ma D, Deng C, et al. How Does van der Waals Confinement Enhance Phonon Transport?*[J]. *Chinese Physics Letters*, 2021, 38(1): 014401.
 - [29] Sun H. Ab initio characterizations of molecular structures, conformation energies, and hydrogen-bonding properties for polyurethane hard segments[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(22): 5924-5936.
 - [30] Sun H, Mumby S J, Maple J R, et al. An ab Initio CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(7): 2978-2987.
 - [31] Liu J, Alhashme M, Yang R. Thermal transport across carbon nanotubes connected by molecular linkers[J]. *Carbon*, 2012, 50(3): 1063-1070.
 - [32] Clancy T C, Gates T S. Modeling of interfacial modification effects on thermal conductivity of carbon nanotube composites[J]. *Polymer*, 2006, 47(16): 5990-5996.
 - [33] Hu L, Desai T, Keblinski P. Determination of interfacial thermal resistance at the nanoscale[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(19): 195423.
 - [34] Shenogin S, Bodapati A, Xue L, et al. Effect of chemical functionalization on thermal transport of carbon nanotube composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(12): 2229-2231.
 - [35] Shenogin S, Xue L, Ozisik R, et al. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(12): 8136-8144.
 - [36] Kolafa J, Perram J W. Cutoff Errors in the Ewald Summation Formulae for Point Charge Systems[J]. *Molecular Simulation*, 1992, 9(5): 351-368.
 - [37] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(1): 637-649.
 - [38] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
 - [39] Northolt M G. X-ray diffraction study of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres[J]. *European Polymer Journal*, 1974, 10(9): 799-804.
 - [40] Zhang T, Luo T. Morphology-influenced thermal conductivity of polyethylene single chains and crystalline fibers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(9): 094304.

声子弹道输运对氮化镓晶体管电学性能的影响

沈阳, 曹炳阳

(清华大学航天航空学院, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 中国北京 100084)

(Tel: +86-10-6279-4531, Email: caoby@tsinghua.edu.cn)

摘要: 本文结合 TCAD 电热仿真和声子蒙特卡罗 (MC) 模拟, 研究了氮化镓 (GaN) 高电子迁移率晶体管 (HEMT) 中的自热效应。通过在 TCAD 仿真中重建 MC 预测的沟道温度分布, 分析了声子弹道输运对器件漏极电流退化的影响。结果表明自热引起的漏极电流下降主要与法向弹道效应相关。虽然由热源尺寸和声子自由程相关的引起的弹道效应会显著提高栅极下方靠近漏极一侧的温度, 但由于该区域电子速度在高电场的作用下发生饱和, 导致其几乎不受温度的影响。此外, 本文讨论了器件热设计中应考虑的因素, 以减少器件最高温度以及减轻自热效应对电学性能退化的影响。

关键词: GaN HEMT, 电热仿真, 声子蒙特卡罗模拟

0 前言

氮化镓 (GaN) 高电子迁移率晶体管 (HEMT) 由于其高电子迁移率、高击穿电压和优异的热稳定性等出色性能, 已成为高频和高功率应用中的理想器件[1]。然而, 由于 GaN HEMTs 的功率密度很高, 显著的自热效应不仅会引起可靠性问题, 还会通过温度依赖的材料特性如电子迁移率等严重影响器件的电气性能[2, 3]。在 GaN HEMTs 中, 电子主要在 AlGaN/GaN 异质结处形成的二维沟道中运动, 也被称作二维电子气 (2DEG)。GaN HEMTs 的电学性能受自热效应的影响发生退化, 主要是由于二维电子气迁移率由温度升高而降低。因此, 为定量认识自热效应对器件电学性能的影响, 关键是要准确预测各种情况下的沟道温度分布。

在 GaN HEMTs 中, 热量主要在 GaN 层顶部的 2DEG 区域产生, 且热源尺寸远小于器件的整体长度和宽度, 因此在近结热输运过程中存在显著的扩展热阻[4]。同时, 由于 GaN 缓冲层的厚度和热源尺寸与声子平均自由程 (MFP) 相当, 这会导致傅立叶定律失效[5]。声子-边界散射可以降低 GaN 薄膜的热导率, 而与热源相关的声子弹道输运则可以进一步增加热点温度[6]。有关 GaN HEMTs 中的声子输运的研究表明, 弹道效应可以导致更陡峭的温度分布, 并产生局部热点[7, 8]。最近的研究还表明, 由于焦耳热分布与偏置电压显著相关, 声子弹道效应的强度表现出相当大的偏置依赖性[9]。

基金项目: 国家自然科学基金 (20-58-53017, 51825601)

有关声子弹道效应对沟道温度分布的影响已经在一些研究中进行了探讨，然而，目前尚缺乏声子弹道效应对器件电学性能退化影响的系统研究。器件自热效应引起的主要影响之一就是漏极电流的降低，基于傅里叶定律，目前有了较多的电热仿真研究[10-14]。然而在不同偏置电压下，这些电热仿真的预测结果与实验值吻合都非常良好。考虑到声子弹道效应会显著影响沟道的温度场分布，这进一步增大了研究 GaN HEMTs 的电学性能退化与声子弹道效应之间联系的必要性。

本研究通过 TCAD 电热仿真和声子蒙特卡罗(MC)模拟研究了 GaN HEMTs 中的自热效应。通过采用两个等效热导率，在 TCAD 模拟中重建了 MC 模拟得到的沟道温度分布。分别分析了法向弹道效应和与热源相关的弹道效应对不同几何尺寸的 GaN HEMTs 漏极电流退化的影响。同时，本文探讨了减少最大器件温度和减轻自热效应的热设计因素。本研究旨在加强对声子弹道输运对 GaN HEMTs 电学性能退化影响的理解，并预期为更好的器件设计提供相关见解。

1 模拟体系及方法

研究的 HEMT 器件结构如图 1 所示[15]，由五层组成。从上到下分别是 SiN 钝化层， $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 势垒层，掺杂浓度为 $N_d = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，非故意掺杂的 $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 间隔层，掺杂浓度为 $N_d = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，GaN 缓冲层，以及 SiC 衬底。隔层的厚度分别为 50 nm、18 nm、2 nm、2 μm 和 10 nm。HEMT 的栅长为 $L_g = 100 \text{ nm}$ ，源、漏接触区域的长度相同，均为 $L_{sg} = L_{gd} = 0.95 \mu\text{m}$ 。器件使用 Sentaurus TCAD 搭建并进行模拟，在模拟中采用漂移扩散模型 (DDM) 描述电子输运过程。分别采用 Masetti 模型[16]和 Canali 模型[17]来描述电子迁移率的掺杂依赖性，以及温度和电场的依赖性。详细的设置信息可参考文献[18, 19]。图 2 展示了 TCAD 仿真得到的 HEMT 输出特性曲线。可以看到在考虑自热效应后，器件的漏极电流 (I_d) 降低并与实验结果取得了良好的一致性。

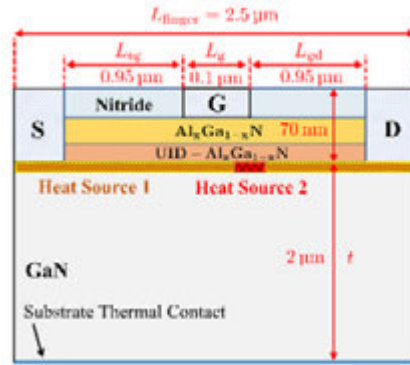


图 1 GaN HEMT 器件结构示意图

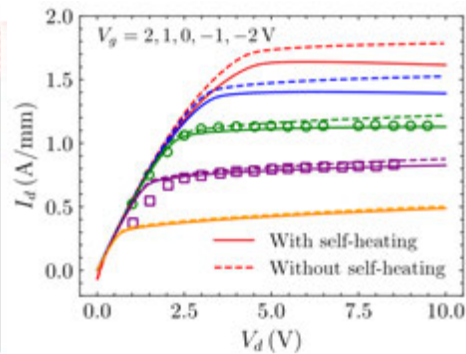


图 2 器件输出曲线，曲线：TCAD 仿真；符号：实验

在通过 TCAD 电热仿真得到焦耳热分布后，即可将其用作声子 MC 模拟中的声子发射源。详细的模拟过程可参考文献[9]。模拟中忽略了 AlGaIn/GaN 界面上方的结构，只考虑了 GaN 和 SiC 层，并采用漫射失配模 (DMM) 描述 GaN 和 SiC 之间的界面声子穿透率[20]。在 MC 模拟中采用了 Born-von Karman 模型来描述 GaN 和 SiC 的色散关系，角频率 ω 和波矢 k 之间的关系可以描述为 $\omega(k) = \omega_m \sin(\pi k / 2k_m)$ ，其中 $k_m = (6\pi^2 n)^{1/3}$ ，

n 表示原胞的体积密度。采用 Matthiessen 定则计算总弛豫时间 $\tau^{-1} = \tau_l^{-1} + \tau_U^{-1} = A\omega^4 + B\omega^2 T \exp(-C/T)$ ，其中 A, B, C 为常数，可通过拟合热导率随温度变化的曲线得到[21]。本文仿真中所采用的声子色散及弛豫时间参数如表 1 所示。模型计算的 GaN 和 SiC 的体材料热导率分别为 220 W/mK 和 350 W/mK，与实验值吻合良好。

表 1 声子色散及弛豫时间参数

参数 (单位)	GaN	SiC
k_0 ($1 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$)	10.94	8.94
ω_m ($1 \times 10^{13} \text{ rad/s}$)	3.50	7.12
a_D ($\text{\AA}$)	2.87	3.51
A ($1 \times 10^{-45} \text{ s}^3$)	5.26	1.00
B ($1 \times 10^9 \text{ s/K}$)	1.10	0.596
C (K)	200	235

2 结果与讨论

2.1 沟道温度分布

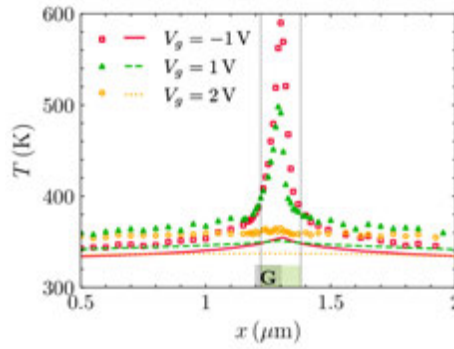


图 3 在 $P_{\text{diss}} = 5 \text{ W/mm}$ 时，MC 模拟及使用体材料热导率的 FEM 仿真预测的不同偏压下沟道温度分布。电压偏置分别为 $(V_g, V_d) = (-1 \text{ V}, 6.7 \text{ V}), (1 \text{ V}, 4.1 \text{ V})$ 和 $(2 \text{ V}, 3.8 \text{ V})$ 。图中标出了栅极和高场区域的位置

图 3 展示了在功耗均为 $P_{\text{diss}} = 5 \text{ W/mm}$ 时，MC 模拟及采用体材料热导率的有限元 (FEM) 仿真预测得到的不同偏置下沟道温度分布。在整个通道内，由于声子弹道效应 MC 模拟得到的温度始终高于 FEM 的预测结果。此外，温度差异程度呈现出了显著的偏置性，且在沟道的不同区域差异程度明显不同。在栅极下方靠近漏极的一侧，MC 模拟预测的温度明显高于 FEM，且呈现出强烈的偏置依赖性。而在高场区域以外，MC 和 FEM 之间的差异相对较小，且偏置依赖性并不十分明显。这种差异来自于不同的声子弹道运输机制，由声子-边界散射引起的法向弹道效应仅依赖于 GaN 薄膜的厚度，可以同时均匀地提高整个沟道温度[5]。然而，当热源的尺寸与 MFP 相当时，大小相关的球形效应依赖于热发生的分布，并主要提高热源温度[9]。因此，低场区域的温度主要受到法向弹道效应的影响，而栅极下方靠近漏极一侧边缘处的高场区域，则与由高度集

中的产热引起的弹道效应显著相关。因此，准确地反映这两种弹道效应，对于准确预测沟道温度分布至关重要。

法向弹道效应已经有相对较为深入的研究，并可以采用与厚度相关的薄膜等效热导率来进行有效的建模[22, 23]。为了反映热源尺寸相关的弹道效应对温度场的影响，首先要准确了解不同偏置电压下器件的产热分布。为此，Chen 等提出了双热源模型[19]，如图 1 所示。双热源模型将整个沟道的产热分为两个部分：热源 1 (HS1) 和热源 2 (HS2)。HS1 的长度与沟道长度相当， $L_{HS1} = L_{\text{finger}}$ ，HS2 位于栅极下方靠近漏极边缘的位置，长度为 $L_{HS2} = 0.16 \mu\text{m}$ 。当器件处于线性区时，即 V_d 小于饱和电压 V_{dsat} 时，功耗均匀地分布在 HS1 区域中。当 $V_d > V_{dsat}$ 时，HS1 中的功耗保持不变，而新的热量仅在 HS2 区域中产生。双热源模型可以表示为：

$$\begin{cases} P_1 = I_d V_d, P_2 = 0, & V_d \leq V_{dsat} \\ P_1 = I_d V_{dsat}, P_2 = I_d (V_d - V_{dsat}), & V_d > V_{dsat} \end{cases} \quad (2)$$

P_1 和 P_2 分别代表 HS1 和 HS2 中的产热功率，模型被证明适用于具有不同几何参数的器件。

由于 L_{HS1} 相对较大，HS1 中的产热仅会导致微弱的弹道效应，只有当功耗开始集中于 HS2 区域时，由热源尺寸引起的弹道效应才开始变得显著。因此，为了探究法向弹道效应和与热源尺寸相关的弹道效应对沟道温度的影响，我们可以分别采用两个等效热导率。首先，对整个 GaN 层采用与薄膜厚度相关的法向有效热导率 k_{film} ，该热导率可以使用 Majumdar 提出的模型进行计算。此外，在 HS2 区域设置极低的热导率 k_{HS2} ，以考虑热源相关的弹道效应对局域温度的影响。对于本文所采用的声子性质，计算得到的 k_{film} 为 115 W/mK， k_{HS2} 选取为 8 W/mK。

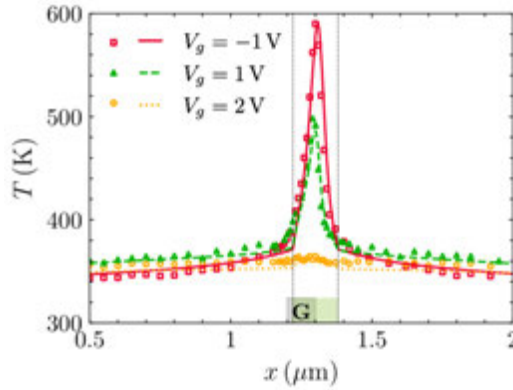


图 4 MC 模拟和使用两个等效热导率的 FEM 在不同偏置下预测的沟道温度分布，

$$P_{\text{diss}} = 5 \text{ W/mm}$$

图 4 显示了 MC 模拟和基于等效热导率的 FEM 预测得到的沟道温度分布，二者在所有的偏置下都呈现良好的一致性。当 $V_g = 2 \text{ V}$ 时，由于此时沟道处于完全导通状态，几乎所有的热量都在 HS1 中产生，这也导致了一定的弹道效应，因此 FEM 的预测结果

略低于 MC 的结果。然而总体的一致性表明，两个等效热导率成功地捕捉了声子弹道输运对 GaN HEMT 通道温度的影响。接下来可以重新进行电热 TCAD 仿真，以分析漏极电流退化的情况。

2.2 由热源引起的弹道效应的影响

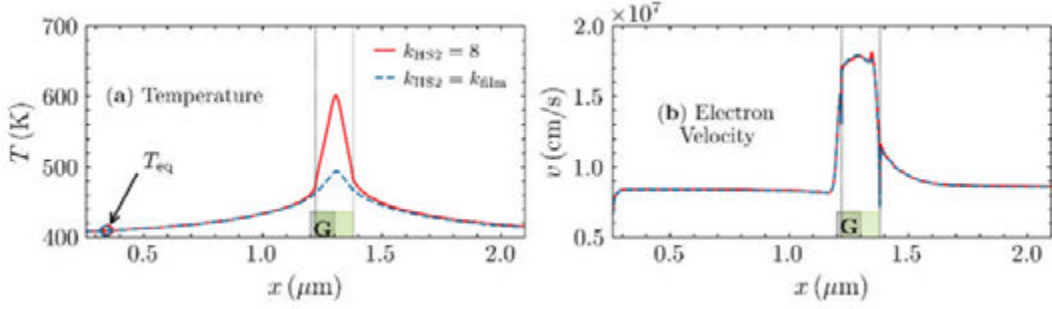


图 5 $L_g = 100$ nm 的 HEMT，在不同 k_{HS2} 设置下 $V_g = 0$ V 和 $V_d = 10$ V 时的 (a) 沟道温度分布以及 (b) 电子速度分布

图 5 展示了沟道温度和电子速度的分布，如图 5 (a) 所示，通过设置一个较低的 k_{HS2} ，TCAD 仿真成功地捕捉到了由热源引起的弹道效应引起的局域温度上升。然而，尽管 HS2 区域温度存在显著差异，沟道内的电子速度分布保持不变。这主要是因为电子速度同时受到电场和温度的影响。在低电场下，电子迁移率主要受声子散射的影响，其值随着温度的升高而降低。而当电场强度足够强时，电子的漂移速度达到饱和值 v_{sat} ，其值与温度呈弱相关。为定性分析，Chen 等提出了一个适用于 GaN HEMTs 电子漂移速度的近似模型[18]，

$$\begin{cases} \mu_0(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-\alpha} E, \text{ low-field} \\ v_{sat}, \text{ high-field} \end{cases} \quad (3)$$

T_0 为参考温度 300 K， $\alpha = 1.5$ 为拟合系数。使用式 (3)，可以很好地理解图 5 中的模拟结果。在 HS2 区域，电场强度非常高，以至于电子速度达到饱和，几乎不受温度变化的影响。而与热源相关的弹道效应主要存在于 HS2 区域中，几乎不影响远离热源的区域，如图 4 所示。在其他模拟工作中也观察到了相同的现象[7, 8, 24, 25]。因此，尽管 GaN HEMTs 中的与热源尺寸相关的弹道效应可以显著提高热点温度，但对沟道电子速度及相应的漏极电流退化影响较小。

为了关联漏极电流退化的强度和沟道温度的关系，Chen 等人提出了一个等效沟道温度 T_{eq} 。当器件处于温度为 $T_{uniform}$ 的均匀热浴中时，若其漏极电流与同一偏置下考虑自热效应后电热仿真的预测结果相同时，则 $T_{uniform}$ 定义为该偏置下的 T_{eq} ，

$$T_{eq}(V_{GS}, V_{DS}) = T_{uniform}(V_{GS}, V_{DS})|_{I_{DS, self-heating} = I_{DS, uniform}} \quad (4)$$

T_{eq} 可以用于衡量自热效应引起的器件漏极电流退化的强度。图 5 (a) 中标记了沟道内温度等于 T_{eq} 的位置。不同 k_{HS2} 设置下 T_{eq} 的位置几乎相同，且均远离热点区域。这进

一步说明了 HEMT 器件漏极电流退化的强度主要由低场区域所控制，而这部分区域的温度几乎不受到由热源尺寸相关的弹道运输的影响。图 6 比较了不同偏置和不同 k_{HS2} 设置下 T_{eq} 和最大温度 T_{max} 随总功耗的变化。 T_{max} 和 T_{eq} 都随着 P_{diss} 的增长而增加，而 T_{max} 要远高于同等功耗下的 T_{eq} ，并展现出强烈的偏置依赖性。当 V_d 超过 V_{dsat} 时，热量开始在具有较小宽度的 HS2 区域中产生。即使不考虑与热源宽度相当的声子弹道效应，即在 $k_{\text{HS2}} = k_{\text{film}}$ 的情况下，也可以观察到 T_{max} 随 P_{diss} 变化规律在线性区和饱和区中的明显差异。这表明，由热源宽度减小而引起的扩展热阻的增加本身就可以导致最高温度的显著升高和强烈的偏置依赖性。通过比较使用不同 k_{HS2} 设置下的 T_{max} ，可以声子弹道运输进一步提高了 T_{max} ，并增强了偏置依赖性。而与 T_{max} 相反， T_{eq} 几乎不受偏置电压影响，也不受与热源相关的声子弹道效应的影响，这进一步说明了自热效应引起的器件漏极电流退化主要由远离热点的低场区域所控制。

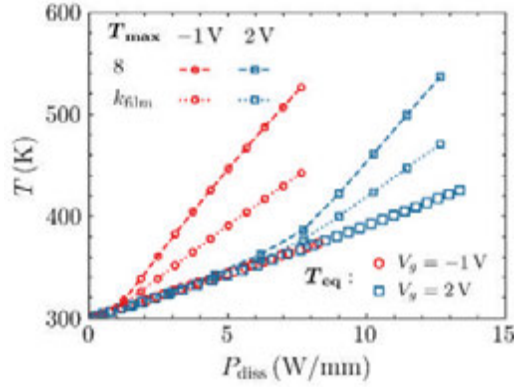


图 6 不同 k_{HS2} 下， $L_g = 100 \text{ nm}$ 的 HEMT 器件中 T_{max} 和 T_{eq} 随 P_{diss} 的变化

为了进一步验证上述分析，我们对具有更长栅极和栅源/栅漏间距的 HEMT 器件进行了分析。图 7 展示了 $L_g = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ， $L_{\text{sg}} = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ， $L_{\text{gd}} = 3 \text{ }\mu\text{m}$ 的 HEMT 器件沟道内的温度和电子速度分布。对于长栅 HEMT，大部分栅控区域场强仍然相对较低，其中的电子迁移率仍然在较大程度上受到温度效应的影响。此时，沟道电阻由源接入区域和栅控的低场部分共同决定，如图 7 (a) 所示， T_{eq} 的位置出现在栅极靠近源极一侧的边缘。然而，高场区域仍然位于栅极下方靠近漏极一侧的边缘，宽度几乎与 L_{HS2} 相同。因此，即使对于长栅 HEMT，与热源相关的弹道效应仍然仅会提高栅极下方靠近漏极一侧的最高温度，而几乎不影响器件的电学性能。

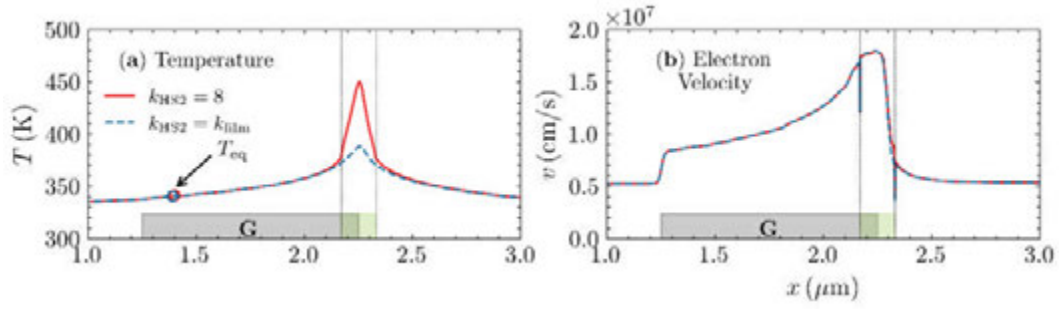


图 7 $V_g = 0$ V, $V_d = 10$ V 时, $L_g = 1$ μm, $L_{sg} = 1$ μm, $L_{gd} = 3$ μm 的 HEMT 器件的沟道 (a) 温度和 (b) 电子速度分布

2.3 法向弹道效应的影响

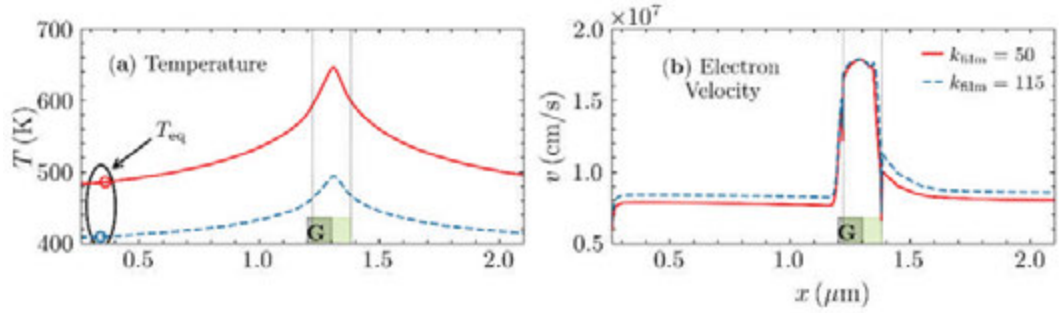


图 8 不同薄膜热导率设置下, $L_g = 100$ nm 的 HEMT 的沟道 (a) 温度和 (b) 电子速度分布

法向弹道效应可以均匀地提高整个沟道温度, 其影响可以用薄膜的等效热导率来反映。为了定性地分析其对器件漏极电流退化的影响, 选取不同 k_{film} 值进行了 TCAD 电热仿真。图 8 展示了薄膜热导率分别设置为 115 W/mK 和 50 W/mK 时, 沟道的温度场和电子速度的分布。由于整个沟道的温度都受到了影响, 因此此时不同情况下沟道的电子速度分布有着显著的不同。

图 9 (a) 显示了模拟得到的器件输出电流。当 k_{film} 选取的值较小时, 自热效应引起的漏极电流退化显著增强。电流退化现象在 $V_g = 2$ V 时最为明显, 因为此时热量主要耗散在 HS1 中, 低场区域的温度更容易受到影响。图 9 (b) 展示了不同情况下 T_{eq} 随 P_{diss} 的变化。较低的 k_{film} 会导致相同 P_{diss} 下的 T_{eq} 更高。然而, T_{eq} 在不同薄膜热导率设置下仍然是偏置无关的, 因为不同的薄膜热导率只会改变沟道温度的绝对值。如图 8 (a) 所示, 不同设置下 T_{eq} 位置几乎相同, 只有 T_{eq} 的绝对值有所不同。

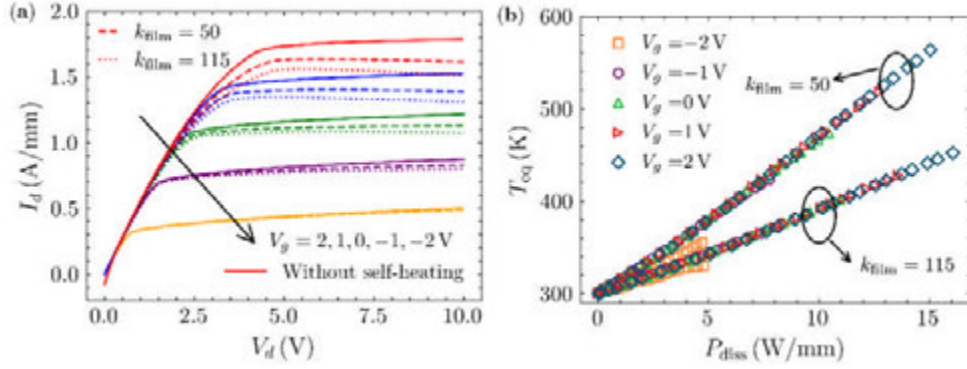


图9 不同薄膜热导率下, $L_g = 100$ nm的 HEMT 器件的 (a) 输出特性和 (b) 在不同偏置下 T_{eq} 随 P_{diss} 的变化

根据以上分析, 对于横向的 GaN HEMT 器件, 自热效应和声子弹道效应的相关影响可以得到清晰的理解。我们可以定义两个指标 T_{max} 和 T_{eq} 来评估器件的热性能。 T_{max} 通常用于定义器件的总热阻, 用于衡量器件的可靠性, 法向弹道效应和与热源相关的弹道效应的同时影响, 同时呈现出高度的偏置依赖性。 T_{eq} 用于衡量自热效应引起的电学退化的强度, 主要受到法向弹道效应的影响。由于它更接近于沟道平均温度, 因此它几乎是偏置无关的, 尤其对于短栅 HEMT 器件。提高器件的可靠性及减轻自热效应引起的电学性能退化, 本质上是改进器件设计以降低 T_{max} 和 T_{eq} 。

3 结 论

本文中, 我们通过结合 TCAD 电热仿真和声子 MC 模拟, 研究了 GaN HEMT 中的自热效应。通过设置两个等效热导率, 我们将 MC 预测的温度分布在 TCAD 中实现了重建, 并以此分析了弹道效应对器件漏极电流退化的影响。模拟结果表明, 由热源尺寸与声子 MFP 相当的弹道效应会显著增加栅极下方靠近漏极一侧高场区域的温度。然而, 由于高场区的电子速度几乎达到饱和且几乎与温度无关, 这种弹道效应对器件的漏极电流退化几乎没有影响。另一方面, 由声子-边界散射引起的法向弹道效应会同时提高整个沟道的温度, 从而会显著影响器件的电学特性。可以使用两个指标标准来测量 HEMT 器件的热性能, 即 T_{max} 和 T_{eq} , 分别用于评估器件的可靠性和自热效应引起的电学性能退化的强度。 T_{max} 同时受两种弹道效应的影响, 而 T_{eq} 则主要受到法向弹道效应的影响。这个工作提供了对横向 HEMT 器件中, 声子弹道效应对器件电学性能退化影响的了解, 并有利于器件设计以实现更好的电性能及热性能的表现。

参考文献

- [1] HAZIQ M, FALINA S, MANAF A A, et al. Challenges and opportunities for high-power and high-frequency AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistor (HEMT) applications: A review[J]. Micromachines, 2022, 13(12): 2133.
- [2] PADMANABHAN B, VASILESKA D, GOODNICK S. Reliability concerns due to self-heating effects in

- GaN HEMTs[J]. *Journal of Integrated Circuits and Systems*, 2013, 8(2): 78-82.
- [3] RANJAN K, ARULKUMARAN S, NG G, et al. Investigation of self-heating effect on DC and RF performances in AlGaIn/GaN HEMTs on CVD-diamond[J]. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2019, 7: 1264-1269.
- [4] RAZAVI M, MUZYCHKA Y, KOCABIYIK S. Review of advances in thermal spreading resistance problems[J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2016, 30(4): 863-879.
- [5] HUA Y C, LI H L, CAO B Y. Thermal spreading resistance in ballistic-diffusive regime for GaN HEMTs[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, 66(8): 3296-3301.
- [6] CHEN G. Non-fourier phonon heat conduction at the microscale and nanoscale[J]. *Nature Reviews Physics*, 2021, 3(8): 555-569.
- [7] VERMEERSCH B, RODRIGUEZ R, SIBAJA-HERNANDEZ A, et al. Thermal modelling of GaN & InP RF devices with intrinsic account for nanoscale transport effects[C]//2022 International Electron Devices Meeting (IEDM). IEEE, 2022: 15-3.
- [8] HAO Q, ZHAO H, XIAO Y. A hybrid simulation technique for electrothermal studies of two-dimensional GaN-on-SiC high electron mobility transistors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(20): 204501.
- [9] SHEN Y, CHEN X S, HUA Y C, et al. Bias dependence of non-Fourier heat spreading in GaN HEMTs[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2022, 70(2): 409-417.
- [10] CHAKRABORTY S, AMIR W, SHIN J W, et al. Explicit thermal resistance model of self-heating effects of AlGaIn/GaN HEMTs with linear and non-linear thermal conductivity[J]. *Materials*, 2022, 15(23): 8415.
- [11] NIGAM A, BHAT T N, RAJAMANI S, et al. Effect of self-heating on electrical characteristics of AlGaIn/GaN HEMT on Si (111) substrate[J]. *AIP Advances*, 2017, 7(8): 085015.
- [12] BENBAKHTI B, SOLTANI A, KALNA K, et al. Effects of self-heating on performance degradation in AlGaIn/GaN-based devices[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2009, 56(10): 2178-2185.
- [13] CHATTOPADHYAY M K, TOKEKAR S. Thermal model for DC characteristics of AlGaIn/AlGaIn HEMTs including self-heating effect and non-linear polarization[J]. *Microelectronics Journal*, 2008, 39(10): 1181-1188.
- [14] KUZMIK J, JAVORKA P, ALAM A, et al. Investigation of self-heating effects in AlGaIn-GaN HEMTs[C]//2001 International Symposium on Electron Devices for Microwave and Optoelectronic Applications. EDMO 2001 (Cat. No. 01TH8567). IEEE, 2001: 21-26.
- [15] JATAL W, BAUMANN U, TONISCH K, et al. High-frequency performance of GaN high-electron mobility transistors on 3C-SiC/Si substrates with Au-free ohmic contacts[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2014, 36(2): 123-125.
- [16] MASETTI G, SEVERI M, SOLMI S. Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1983, 30(7): 764-769.
- [17] CANALI C, MAJNI G, MINDER R, et al. Electron and hole drift velocity measurements in silicon and their empirical relation to electric field and temperature[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1975, 22(11): 1045-1047.
- [18] CHEN X, BOUMAIZA S, WEI L. Self-heating and equivalent channel temperature in short gate length

GaN HEMTs[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2019, 66(9): 3748-3755.

- [19] CHEN X, BOUMAIZA S, WEI L. Modeling bias dependence of self-heating in GaN HEMTs using two heat sources[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2020, 67(8): 3082-3087.
- [20] WARZOHA R J, WILSON A A, DONOVAN B F, et al. Applications and impacts of nanoscale thermal transport in electronics packaging[J]. Journal of Electronic Packaging, 2021, 143(2).
- [21] CHEN G. Nanoscale energy transport and conversion: a parallel treatment of electrons, molecules, phonons, and photons[M]. Oxford University Press, 2005.
- [22] HUA Y C, CAO B Y. Slip boundary conditions in ballistic–diffusive heat transport in nanostructures[J]. Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, 2017, 21(3): 159-176.
- [23] HUA Y C, CAO B Y. Phonon ballistic-diffusive heat conduction in silicon nanofilms by Monte Carlo simulations[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 78: 755-759.
- [24] DONMEZER N, GRAHAM S. The impact of noncontinuum thermal transport on the temperature of AlGaIn/GaN HFETs[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2014, 61(6): 2041-2048.
- [25] HAO Q, ZHAO H, XIAO Y, et al. Electrothermal studies of GaN-based high electron mobility transistors with improved thermal designs[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 116: 496-506.

不同自由度椭圆柱涡激运动与传热特性的研究

王用威, 王治云, 万家福, 王楠
(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)
(Tel: 13795452737, Email: wangzhiyun@usst.com.cn)

摘要: 为研究涡激运动对钝体换热性能的影响, 采用 CFD 方法模拟了两种不同轴长比(AR)的椭圆柱在不同自由度下发生涡激运动时流场内的流动与传热特性。椭圆柱具有横向自由度和 Z 方向的转动自由度。结果表明: 转动自由度的存在显著的影响椭圆柱的横向振动响应, 对于轴长比为 0.5 的椭圆柱, 涡激转动显著提升了椭圆柱的换热特性, 对于轴长比为 2.0 的椭圆柱, 在 $U_r = 3 \sim 7$ 的范围内, 涡激转动抑制了热量的传递; $U_r \geq 8$ 时, 涡激转动对传热有积极作用。

关键词: 涡激运动; 转动自由度; 传热; 折合速度

Abstract: To study the effect of vortex-induced motion on the heat transfer performance of a blunt body, the flow and heat transfer characteristics within the flow field of two elliptic cylinders with different axial length ratio (AR) under different degrees of freedom when vortex-induced motion occurs are simulated by CFD method. The elliptical cylinders have transverse degrees of freedom and rotational degrees of freedom in the z -direction. The results show that the presence of the rotational degrees of freedom significantly affects the transverse vibration response of the elliptical cylinder. For an elliptical cylinder with an axial length ratio of 0.5, the vorticity-induced rotation significantly enhances the heat transfer characteristics of the elliptical cylinder, and for an elliptical cylinder with an axial length ratio of 2.0, the vorticity-induced rotation suppresses the heat transfer in the range of $U_r = 3$ to 7; for $U_r \geq 8$, the vortex rotation has a positive effect on heat transfer.

Keywords: vortex-induced motion; rotation degrees of freedom; heat transfer; reduced velocity

0 前言

钝体扰流是自然界和工程实践中常见的物理现象, 如水流过桥梁、海洋立管, 气流掠过飞机、汽车等。当流体流经钝体时, 会出现边界层的分离和涡脱落现象, 交替产生的周期性涡流会对钝体产生周期性变化的流体力, 从而引起结构的运动^[1]。涡激运动包括涡激振动(Vortex-induced vibration, VIV)和涡激转动(Vortex-induced rotation, VIR)。钝体具有多种截面形式, 主要包括圆型、椭圆型、方型、翼型等。目前针对不同截面形式的钝体绕流产生涡激振动的问题已经有了大量的研究, 其中关于圆柱绕流^[2, 3]最为丰富。而相较于圆柱来说, 椭圆柱在一定条件下具有更低的流动阻力, 且在相同体积下, 能够布置更多的换热面积。在工程实践领域, 椭圆柱越来越多的被应用到地铁站的空调机组, 发电站的空冷系统、冷水机组的诱导期系统等等。目前大部分学者考察涡激振动传

热特性的研究更多的是针对于圆柱这一结构，对于椭圆柱来说，更多的则是聚焦于绕流状态下的换热特性^[4]以及涡激振动时的流动特性^[5]。

除了涡激振动以外，涡激转动也是和工程领域密切相关的重要问题，国内外的学者为更好的揭示 VIR 的机理也进行了相关的研究。康庄和倪问池^[6]发现了具有旋转自由度的圆柱发生涡激转动时可以发生艏摇现象，艏摇频率和横向振动频率一致。Madani^[7]等人通过数值模拟的方法展示了雷诺数为 100 时具有转动自由度的圆柱的转动响应现象，发现由于马格努斯效应，旋转显著增加了非定常升力。Ryu 和 Iaccarino^[8]数值研究了刚性方柱的涡激旋转，揭示了六种不同的动力响应和耦合涡旋模式。可见对于钝体绕流产生涡激转动的研究并不新鲜，相比之下，对于 VIV 和 VIR 耦合响应的研究仍不多见，在此基础上同时关注到换热特性的研究更为少见。本文针对具有横向自由度和旋转自由度的恒温单椭圆柱的流固耦合问题进行研究，分析了两种轴长比的椭圆柱在不同折合速度下的运动特性和温度场的分布。

1 数值方法

1.1 计算模型

计算区域和椭圆柱结构如图 1 所示，为避免边界对流体流动的影响，计算区域尺寸取 $50D \times 30D$ ^[9]， D 为椭圆柱等效直径($D=b/a$)， a 和 b 分别为椭圆柱 x 方向和 y 方向上的半轴长。椭圆柱中心距速度入口边界 $10D$ ，距出口边界 $40D$ ，上下边界距椭圆柱中心均为 $15D$ 。椭圆柱可简化为质量-弹簧振子模型，具有横向自由度和 Z 方向旋转自由度。假设两个方向上的弹簧具有相同的固有频率($f_n = f_{n\theta}$)和相同的阻尼比($\xi = \xi_\theta$)，椭圆柱的面积固定为 $A = \pi ab = \pi/4$ 。

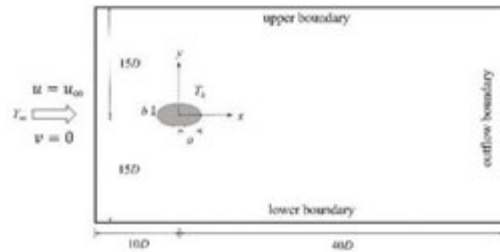


图 1 椭圆柱涡激运动的计算模型

Fig.1 Calculation model of vortex-induced motion of elliptic cylinder

1.2 控制方程和边界条件

二维、不可压缩、常物性、非稳态、粘性流体在笛卡尔坐标系下的无量纲控制方程组为：

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} + U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} + U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Theta}{\partial X} + V \frac{\partial \Theta}{\partial Y} = \frac{1}{Pr \cdot Re} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Y^2} \right) \quad (4)$$

式中：

$$X = x/D, \quad Y = y/D, \quad \tau = t/(D/u_\infty), \quad P = p/(\rho u_\infty^2), \quad \Theta = (T - T_\infty)/(T_h - T_\infty)$$

其中 X, Y 为无量纲坐标, τ 为无量纲时间, U 和 V 是速度在 x 和 y 方向上的分量, P 为压强, Θ 为无量纲温度, T_∞ 为流体温度, T_h 为椭圆柱温度, ρ 为流体密度, Pr 为普朗特数, Re 为雷诺数。

椭圆柱运动的无量纲控制方程可描述为：

$$\frac{d^2 X^*}{d\tau^2} + \frac{4\pi\xi}{U_r} \frac{dX^*}{d\tau} + \frac{4\pi^2}{U_r^2} X^* = \frac{C_D}{2m^*} \quad (5)$$

$$\frac{d^2 Y^*}{d\tau^2} + \frac{4\pi\xi}{U_r} \frac{dY^*}{d\tau} + \frac{4\pi^2}{U_r^2} Y^* = \frac{C_L}{2m^*} \quad (6)$$

$$\frac{d^2 \theta}{d\tau^2} + \frac{4\pi\xi_\theta}{U_{r\theta}} \frac{d\theta}{d\tau} + \frac{4\pi^2}{U_{r\theta}^2} \theta = \frac{C_M}{2I^*} \quad (7)$$

式中：

$$X^* = x^*/D, \quad Y^* = y^*/D, \quad \xi = c/(2\sqrt{k \cdot m}), \quad \xi_\theta = c_\theta/(2\sqrt{k_\theta \cdot I}), \quad U_r = u_\infty/(f_n D),$$

$$U_{r\theta} = u_\infty/(f_{n\theta} \cdot D), \quad f_n = \sqrt{(k/m)}/2\pi, \quad f_{n\theta} = \sqrt{(k_\theta/I)}/2\pi, \quad m^* = m/(\rho D^2),$$

$$I^* = I/(\rho D^4), \quad C_D = 2F_D/(\rho u_\infty^2 D), \quad C_L = 2F_L/(\rho u_\infty^2 D), \quad C_M = 2F_M/(\rho u_\infty^2 \cdot D^2)$$

其中, X^*, Y^* 为椭圆柱在 x 和 y 方向上的位移, θ 为转动角度, ξ 和 ξ_θ 为阻尼比, U_r 和 $U_{r\theta}$ 为折合速度, f_n 和 $f_{n\theta}$ 为固有频率, k 和 k_θ 为弹性系数, m^* 为质量比, I^* 为转动惯量比, I 为转动惯量, C_D 为阻力系数, C_L 为升力系数, C_M 为转矩系数。考虑到转动自由度, 有: $U_r = U_{r\theta}$, $I^* = m^*(a^2 + b^2)/(4D^2)$ 。

初始时刻高温流体由左端流入流场, 流经低温的椭圆柱并与之发生换热。流动工质选取空气, Pr 数为 0.7, 所设置的边界条件无量纲化后为: 入口为速度入口($U = 1, V = 0, \Theta = 0, \partial P/\partial X = 0$), 上下采用对称边界($\partial U/\partial Y = 0, V = 0, \partial P/\partial Y = 0, \partial \Theta/\partial Y = 0$), 椭圆柱表面为无滑移条件($U = 0, V = 0, \Theta = 1$), 出口为压力出口($\partial U/\partial X = 0, \partial V/\partial X = 0, P = 0, \partial \Theta/\partial X = 0$), 初始时刻($U = 0, V = 0, P = 0, \Theta = 0, X^* = 0, Y^* = 0$)。

1.3 求解方法

本文选用动网格方法中 6DOF 模型并嵌入 UDF 的方法来实现网格域的迭代更新, 进而实现不同自由度下的流体流动和固体运动之间的耦合计算。采用 SIMPLE 算法进行速度-压力耦合修正, 选用 QUICK 格式进行对流项的离散, 固体的运动方程采用四阶龙

格-库塔方法求解, 根据局部努塞尔数 Nu 的大小来考察系统内部对流换热的强烈程度。

局部努塞尔数 Nu 、表面平均努塞尔数 Nu_s 和时间平均努塞尔数 Nu_A 的表达式分别为:

$$Nu = \frac{h \cdot D}{\lambda}, \quad Nu_s = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} Nu d\theta', \quad Nu_A = \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\tau_c} Nu_s d\tau \quad (8)$$

式中: h 为对流换热系数, λ 为导热系数, θ' 为椭圆柱的位置角, τ_c 是一个稳定周期。

时间步长固定为 0.005, 使得库朗数(C_n)最大值不超过 0.5。在 1 个时间步长内, 当表面平均努塞尔数 Nu_s 的相对偏差小于 10^{-5} 时, 可认为该迭代收敛。

1.4 计算网格

计算域整体选用非均分的结构化四边形网格, 为提高计算精度, 对圆柱壁面附近及尾流区域进行加密处理, 如图 2 所示。在 $U_r=4$, $m^*=5$, $AR=0.5$ 的工况下, 选用 4 套不同密度的网格进行网格独立性验证, 结果如表 1 所示。根据最大横向振幅 Y_{max}/D , 最大转动角度 θ_{max} , 时间平均努塞尔数 Nu_A , 升力系数的均方根值 C_L' 和转矩系数的均方根值 C_M' , 平均阻力系数 $\bar{C}_D$ 来检验网格质量。从表 1 可以看出, 随着网格数的增大, 各参数的变化趋势都变缓, 当网格数为 G3 时, 各参数的相对误差均小于 1.8%, 综合考虑计算精度和效率, 本文选用 G3 的网格进行数值模拟。

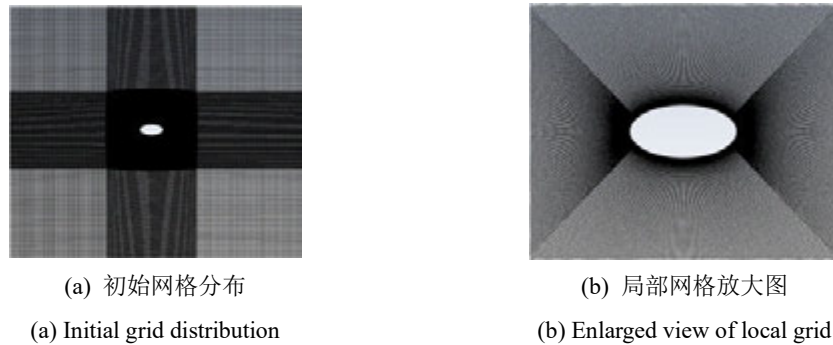


图 2 计算域网格

Fig. 2 Calculation domain grid

表 1 网格独立性验证

Table 1 Grid independence verification

编号	网格数	Y_{max}/D	$\theta_{max}(rad)$	Nu_A	C_L'	$\bar{C}_D$	C_M'
G1	74324	0.3772	0.5043	6.7634	0.2461	1.3276	0.3193
		(0.438%)	(0.338%)	(0.071%)	(1.737%)	(0.312%)	(2.070%)
G2	118404	0.3770	0.5041	6.7619	0.2460	1.3285	0.3187
		(0.374%)	(0.298%)	(0.048%)	(1.727%)	(0.240%)	(1.881%)
G3	148204	0.3765	0.5034	6.7634	0.2458	1.3278	0.3152
		(0.229%)	(0.159%)	(0.071%)	(1.631%)	(0.297%)	(0.76%)
G4	176244	0.3756	0.5026	6.7586	0.2419	1.3317	0.3128

1.5 数值方法验证

为保证本文所采用数值方法的准确性,针对 $Re = 150$, $AR = 2$ 、 $m^* = 10$ 、 $\xi = \xi_\theta = 0.003$ 的工况,对二自由度椭圆柱涡激运动问题进行模拟,与采用不同数值方法的文献^[10]中的结果进行对比,如图 3、图 4 所示。在考虑的所有折合速度下,最大横向振幅和最大转动角度与文献结果对比的平均误差分别为 2.22%、4.39%。可以看出本文结果 Y_{max}/D 、 θ_{max} 和文献结果吻合良好,可证明数值方法的准确性。

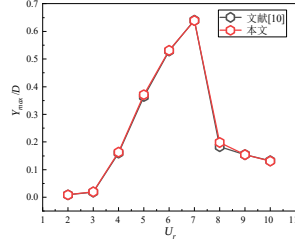


图 3 不同折合速度下最大横向振幅对比

Fig. 3 Comparison of maximum transverse amplitude at different U_r

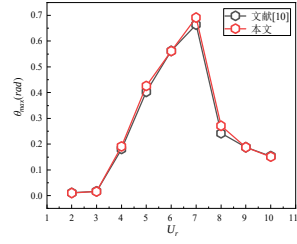


图 4 不同折合速度下最大转动角度对比

Fig. 4 Comparison of maximum rotation angle at different U_r

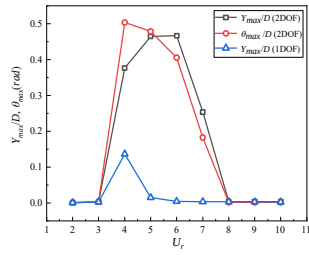
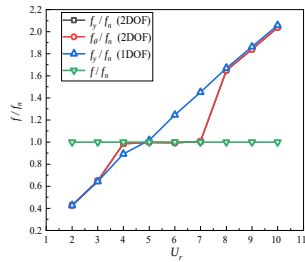
2 结果和讨论

2.1 计算工况

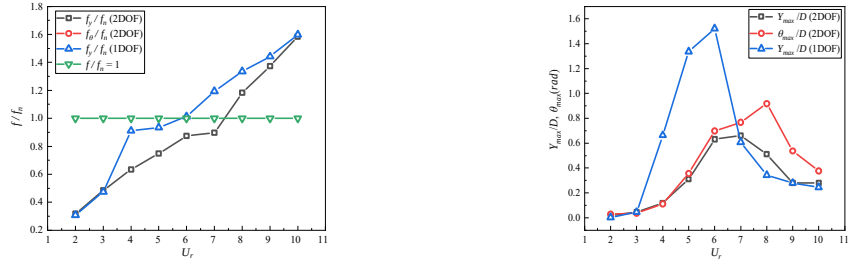
本次数值计算中,所考虑的质量比 $m^* = 5$,为获得较大的振幅和转动角度,设定阻尼比 $\xi = \xi_\theta = 0$,雷诺数 $Re = 150$,针对了两种轴长比($AR = 0.5$ 、 2.0)的椭圆柱进行模拟。

2.2 振动和频率响应

两种 AR 的椭圆柱在不同自由度下的频率和运动响应如图 5 所示,可以看出,所有情形下横向振动频率 f_y 和转动频率 f_θ 是完全一致的。同时,也揭示了升力和扭矩的变化具有相同的频率,这与文献^[10]中所发现的现象一致。另外,由于转动自由度的存在,椭圆柱的横向振动受到显著的影响。



(a) $AR = 0.5$



(b) $AR = 2.0$

图 5 不同自由度下椭圆柱频率和运动响应

Fig. 5 Frequency and motion response of elliptic cylinder with different DOF

对于涡激运动问题，锁定现象是一个非常显著的特征，当椭圆柱的运动频率接近结构的固有频率时，可认为发生锁定现象。根据图 5 左图可以发现，在 $AR=0.5$ 时，2DOF 的椭圆柱的锁定区间约为 $4 \leq U_r \leq 7$ ，相比于 1DOF 时(锁定区间约为 $4 \leq U_r \leq 6$)，有明显的增宽。当 $AR=2.0$ 时，其锁定区间约为 $5 \leq U_r \leq 8$ ，与 1DOF 时相比，同样出现了增宽现象。在锁定区间外，2DOF 椭圆柱的横向振幅和转动幅度都很小，几乎可以忽略不计，进入锁定区间后，椭圆柱的横向振动和转动逐渐剧烈，均随着 U_r 的增大先增加，远离锁定区间后减小。值得注意的是，在 $AR=0.5$ 、1DOF 的情况下，当 $U_r=5$ 时，虽然此时的振动频率接近固有频率，但横向振动幅度却很小，这是由于振动过程中出现了“拍振”现象，导致椭圆柱的横向响应减小。

在本文所研究的质量比 $m^*=5$ 的情况下，对于 $AR=0.5$ 的椭圆柱，在 1DOF 的情况下， $U_r=4$ 时，最大横向振幅为 $Y_{max}/D=0.136$ ，而在 2DOF 情况下，最大横向振幅却达到了 $Y_{max}/D=0.377$ 。在 $U_r=5$ 时，这一变化更为明显，2DOF 时的最大横向振幅与只有横向自由度时相比，成倍数的增长。可以看出，由于转动自由度的存在，明显的加强了横向振动响应，这一发现与文献[10]得出的结论类似。

当 AR 增大到 2.0 后，由于转动自由度的存在，与 $AR=0.5$ 时相比，横向振动响应表现出相反的趋势。在 1DOF 的情况下，最大振幅为 $Y_{max}/D=1.521$ ，相比于转动情况下降了一半以上，这主要是由于升力波动的影响。在考虑的所有折合速度下，椭圆柱的最大横向振幅和最大转动角度与 $AR=0.5$ 时相比均有所提升，这是由于椭圆柱轴长比的改变，边界层分离点前移，尾涡的强度更强，从而增强横向振动和转动。

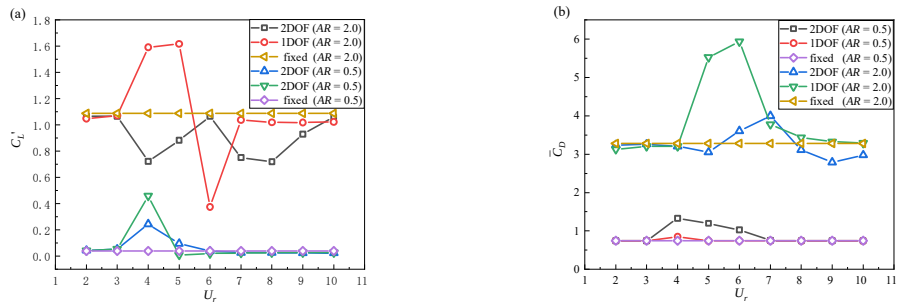


图 6 不同 U_r 下升力系数的均方根值和平均阻力系数变化情形

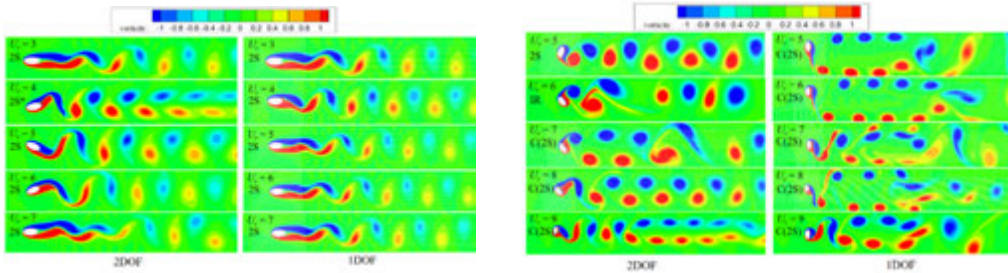
Fig. 6 Variation of C_L' and $\bar{C}_D$ under different U_r

图 6 给出了两种不同 AR 的圆柱的升力系数的均方根值和平均阻力系数随折合速度的变化情况。对于所有的 1DOF 的情况， C_L' 随着 U_r 的增加达到峰值后，在离开锁定区间之前迅速下降至最低点，随后再次增大，并逐渐向固定情况时靠近。最大升力系数与最大 Y_{max}/D 并非完全对应，这是由于运动幅值不仅与升力系数有关，同时也受流体与固体运动之间发生的能量传递的影响。对于 2DOF 情形， $AR=0.5$ 时 C_L' 的变化趋势同最大横向振幅相似，均随着折合速度增大先增加后减小。 $AR=2.0$ 时，由于转动自由度的存在，较大幅度的旋转响应对 C_L' 的变化趋势产生了影响，与 1DOF 时相比，升力系数曲线的下降是减少圆柱横向振幅的部分原因。

从图 6(b)中可以发现，所有情况下的平均阻力系数随 U_r 的变化趋势与横向振动响应的变化趋势相似，在锁定区间内达到最大值，远离锁定区间之后开始减少，逐渐接近固定情况。对于 $AR=2.0$ 的圆柱，由于转动自由度的存在，与 1DOF 时相比，锁定区域的平均阻力系数有所降低，可以解释为 1DOF 的圆柱在较大幅度的横向振动的作用下，圆柱尾部低压区域有所增加，从而增大平均阻力系数。

图 7(a)展示了 $AR=0.5$ 时充分发展的涡量场。对于 2DOF 的情况下，可以看出尾涡脱落的模式是以经典的 2S 模式为主，当 U_r 从 3 增加到 4 时，进入圆柱的锁定区间，圆柱的横向振动和转动更加剧烈，尾迹明显变宽，在后端形成两排平行的涡街。随着 U_r 的不断增加，其转动幅度减弱，尾流区出现交替脱落的漩涡，这是因为圆柱的有限旋转只会对尾迹产生有限的影响。在 1DOF 的情况下，涡脱落模式都是典型的 2S 模式，在 $U_r=4$ 时，与其他情况不同的是，由于圆柱横向振动的幅度较大，其剪切层更容易脱落，在尾迹区形成大小相等，方向相反的交错涡街。

$AR=2.0$ 时充分发展的涡量场如图 7(b)所示。对于所有的 1DOF 情况，显著的特征是，在锁定区间内，由于圆柱的横向振幅较大，在近尾迹区所脱落的两种涡首先表现为两排间距较宽的平行涡街，随后在远尾迹区旋转方向相反的尾涡发生撞击，旋转方向相同的尾涡融合，逐渐形成交错排列的涡街，这种模式称为 C(2S)模式。当 U_r 进一步增大后，横向振幅减小，平行涡街的区域变窄。加入转动自由度之后，在 $U_r=6$ 时，尾涡模式由 2S 模式转变为一条不规则的 IR 模式的涡街，转动的存在导致近尾迹区漩涡的撞击更加剧烈，表示涡的演变受到旋转运动的影响。随着 U_r 的增大，涡脱落模式演变为平行和交错排列共存的 C(2S)模式。



(a) $AR=0.5$

(b) $AR=2.0$

图 7 不同折合速度下椭圆柱的涡量云图

Fig. 7 Vorticity contours of elliptic cylinder at different U_r

2.3 传热特性

为了探究涡激振动与涡激转动对椭圆柱换热的影响，图 8 给出了两种不同 AR 下椭圆柱的时间平均努塞尔数的变化情况。可以看出，在所考虑的 U_r 的范围内，随着轴长比的扩大，椭圆柱的 Nu_A 多数有所提升，表明适当的增大椭圆柱的轴长比是有利于换热的。在 $AR=0.5$ 的情况下，单自由度运动的椭圆柱的 Nu_A 的变化趋势与 Y_{max}/D 的变化趋势相似，均在 $U_r=4$ 时取得最大，随着折合速度的进一步增大逐渐变小。这是由于发生锁频现象时，椭圆柱的运动幅度较大，从而使得流体冲刷椭圆柱的相对速度变大，导致传热充分。在 2DOF 的情况下，在锁定区间内，椭圆柱的 Nu_A 较单自由度时均有所提升，在 $U_r=4$ 时，二者之间相差最大，说明此时涡脱落的趋势得到增强，椭圆柱与冷流体之间的换热更充分。对比固定情况下，两种自由度的椭圆柱在各自的锁定范围内，其 Nu_A 均有所提升。

当椭圆柱的轴长比增大为 $AR=2.0$ 时，对于 1DOF 的情况，椭圆柱的 Nu_A 随 U_r 的变化趋势与横向振动响应随 U_r 的变化趋势类似。在锁定区间内，椭圆柱的横向振动剧烈，加速周围流体的扰动，破坏边界层的形成，降低传热热阻，从而增大 Nu_A 。与固定情况相比，在 $U_r=6$ 时增幅最大，为 16.06%。当转动自由度介入后，在 $U_r=2\sim4$ 的范围内，椭圆柱的横向振幅和转动幅度都较小，转动自由度并没有对 Nu_A 造成较大的波动，两种不同自由度的椭圆柱的 Nu_A 都比较接近固定情况时的 Nu_A 。在 $U_r=5\sim7$ 的范围内，2DOF 的椭圆柱的转动幅度逐渐增大，与 1DOF 时相比，转动响应不仅降低了椭圆柱的横向振幅，也降低了 Nu_A 。在 $U_r=6$ 时， Nu_A 的降幅达到最大，为 17.99%。这是由于在此折合速度范围内，横向振动和转动耦合响应，在椭圆柱的背流区域内，从顶部和底部周期性脱落的涡在转动自由度的作用下向中间区域挤压，加厚了热边界层，导致 Nu_A 降低。

当 U_r 增大到 8 时，2DOF 的椭圆柱的 Nu_A 和 θ_{max} 均达到峰值，与 1DOF 时相比， Nu_A 提升了 7.41%。这是因为在此折合速度下，1DOF 的椭圆柱横向振动响应较弱，传热能力接近固定情况的椭圆柱。而对于 2DOF 的椭圆柱， Y_{max}/D 开始减小，较大的转动幅度对流体流动的影响占主导地位，减少了椭圆柱背流区域内漩涡的挤压，减薄了热边界层的厚度，从而对换热有积极作用。随着 U_r 的进一步增大，两种不同自由度的椭圆柱的 Nu_A 逐渐接近固定情况。

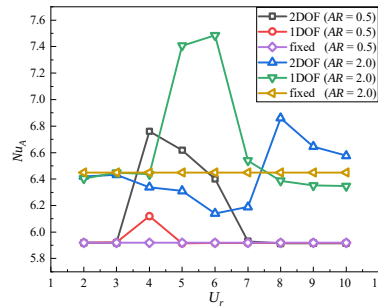


图 8 时间平均努塞尔数随折合速度的变化

Fig. 8 Variation of the Nu_A with U_r

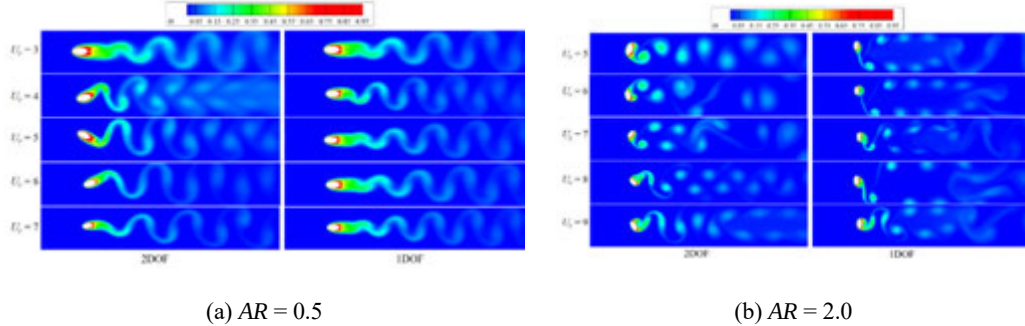


图 9 不同折合速度下椭圆柱的温度云图

Fig. 9 Temperature contours of elliptic cylinder at different U_r

图 9(a)给出了在不同 U_r 下, $AR = 0.5$ 时椭圆柱的温度云图, 可以看出不同自由度下的椭圆柱与冷流体的换热过程并不相同。在 $U_r = 4$ 时, 左图的传热过程优于右图。在转动自由度的影响下, 椭圆柱的迎流区域发生周期性改变, 扩大了冷流体正面冲刷椭圆柱的面积, 增强了椭圆柱表面与周围流体之间的剪切作用, 加快了尾涡的脱落, 从而改变热边界层的发展, 增强流体与固体之间的热量交换。 $AR = 2.0$ 的椭圆柱在不同 U_r 下的温度云图如图 9(b)所示。1DOF 的椭圆柱在较大的横向振动的影响下, 尾迹区两排间距较宽的涡街对流动剪切层的分离有加速作用, 促进了冷流体与椭圆柱之间的热量交换。2DOF 的椭圆柱在 $U_r = 5 \sim 7$ 的范围内, 运动表现为横向振动和转动的耦合响应, 近椭圆柱区域不同性质的尾涡的相互撞击阻碍了流动剪切层的分离, 降低了涡流对椭圆柱表面附近的热流体的输运作用, 造成热流体的堆积, 无法及时的将热量传递到尾部区域。

4 结 论

本文通过对不同自由度下的等温椭圆柱涡激振动与转动耦合传热的过程进行数值模拟, 研究了两种不同轴长比的椭圆柱的运动响应和传热特性, 得到如下结论:

1. 椭圆柱涡激振动响应频率和涡激转动响应频率完全一致, 转动自由度对涡激振动产生显著的影响, 对于不同 AR 的椭圆柱, 转动自由度均加宽了锁定区域的范围。
2. 在研究的 U_r 下, 对于 $AR = 0.5$ 的椭圆柱, 转动自由度对横向涡激振动响应起激励作用, 最大横向振幅的提升可达 3.4 倍。对于 $AR = 2.0$ 的椭圆柱, 转动自由度对横向涡激振动起抑制作用, 在 $U_r = 6$ 时, 降幅达一半以上。
3. 不同 AR 的椭圆柱在不同自由度下的传热特性互不相同。对于 $AR = 0.5$ 的椭圆柱, 在锁定区间范围内其换热特性均有所提升, $U_r = 5$ 时, 2DOF 的椭圆柱的时间平均努塞尔数与 1DOF 时相比可提高 10.63%。对于 $AR = 2.0$ 时, 1DOF 的椭圆柱在锁定区间内的换热能力优于固定情况下, 换热能力最大可提升 16.06%, 2DOF 的椭圆柱在 $U_r = 5 \sim 7$ 的范围内的换热能力被抑制, $U_r \geq 8$ 后, 换热能力与固定情况相比有所提升。

参考文献

- [1] CHUNG M. On characteristics of two-degree-of-freedom vortex induced vibration of two low-mass circular cylinders in proximity at low Reynolds number [J]. National Kaohsiung Marine University, Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, No142, Haijhuang Rd, Nanzih District, Kaohsiung, 811, Taiwan, 63277, 2017, Vol.65: 220-45.
- [2] JAUVTIS, N., WILLIAMSON, et al. The effect of two degrees of freedom on vortex-induced vibration at low mass and damping [J]. Sibley School of Mechanical and Aerospace Engineering, Upson Hall Cornell University, 2004, Vol.509(No.0): 23-62.
- [3] KLAMO J T, LEONARD A, ROSHKO A. On the maximum amplitude for a freely vibrating cylinder in cross-flow [J]. Journal of Fluids and Structures, 2005, Vol.21(NO.4): 429-34.
- [4] 翟红岩. 轴长比对椭圆柱绕流及传热特性影响研究 [D]; 青岛科技大学, 2018.
ZHAI Hong-Yan. Influence of axial length ratio on flow and heat transfer characteristics of elliptic cylinder [D]; Qingdao University of Science and Technology, 2018.
- [5] 马国强. 低雷诺数下椭圆柱流致振动研究 [D]; 哈尔滨工业大学, 2019.
MA Guo-Qiang. Study of fluid induced vibration of elliptic cylinder at low Reynolds number [D]; Harbin Institute of Technology, 2019.
- [6] 康庄, 倪问池. 考虑旋转自由度的涡激振动数值模拟研究 [J]. 振动与冲击, 2018, 37(09): 185-9+220.
KANG Zhuang, NI Wen-Chi. Numerical simulation of vortex-induced vibration considering rotational degrees of freedom [J]. Journal of Vibration and Shock, 2018, 37(09): 185-9+220.
- [7] HOSSEIN M S, JAN W, HAMID B. INVESTIGATING THE EFFECT OF ROTATIONAL DEGREE OF FREEDOM ON A CIRCULAR CYLINDER AT LOW REYNOLDS NUMBER IN CROSS FLOW [M]. 2011.
- [8] RYU S, IACCARINO G. Vortex-induced rotations of a rigid square cylinder at low Reynolds numbers [J]. Sibley School of Mechanical and Aerospace Engineering, Upson Hall Cornell University, 2017, Vol.813(No.0): 482-507.
- [9] ZHAO M, TONG F, CHENG L. Numerical simulation of two-degree-of-freedom vortex-induced vibration of a circular cylinder between two lateral plane walls in steady currents(Article) [J]. School of Computing, Engineering and Mathematics, University of Western Sydney, Locked Bag 1797, Penrith, NSW 2751, Australia; School of Civil and Resource Engineering, University of Western Austral, 2012, Vol.134(No.10): 104501.
- [10] WANG H, ZHAI Q, CHEN K. Vortex-induced vibrations of an elliptic cylinder with both transverse and rotational degrees of freedom(Article) [J]. Journal of Fluids and Structures, 2019, Vol.84: 36-55.

基于 SmMnO_3 钙钛矿的直接驱动太阳能 热化学 CO_2 转化

高轲, 刘向雷

(南京航空航天大学, 南京 210016)

([Tel:13057607260](tel:13057607260), Email: gaokee@nuaa.edu.cn)

摘 要

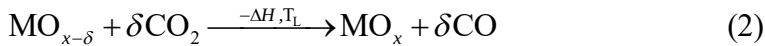
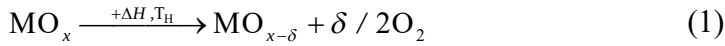
太阳能热化学二氧化碳分解是减少环境污染和缓解能源危机的有前途的途径。然而, 传统的氧化还原材料受到二氧化碳产量低、反应动力学慢和循环稳定性差的限制, 导致太阳能燃料转换效率低。在这里, Ca 和 Al 掺杂的 SmMnO_3 钙钛矿被用于高性能太阳能热化学 CO_2 循环。 $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ 的平均 CO 产量在 1350 /1100 °C 循环下高达的 595.56 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 。在相同条件下, CO 产量约为未掺杂 SmMnO_3 的 4.22 倍, 并且在多次循环中保持稳定。超高 CO 产率可归因于反应机理从固态表面反应(F2)转变为体扩散模型(D2)。这项作为高性能太阳能热化学 CO_2 循环提供了新的方法, 使其具有高 CO 产率、良好的循环稳定性和小的循环温差。

关键词

太阳能; 太阳能燃料; CO_2 循环; 钙钛矿。

0 前言

在过去的几十年中, 传统化石燃料的大量使用导致了严重的全球变暖和能源危机问题, 而人类活动对清洁和可持续燃料的需求不断增加[1-3]。将 CO_2 转化为燃料是解决当前这一困境的有效途径, 世界各地都在研究各种 CO_2 转化途径, 如电化学[4,5]、光化学[6]、热化学[7,8]。在这些方法中, 太阳能热化学二氧化碳在两步氧化还原循环中的分解由于选择性高、太阳光谱利用范围广和操作条件简单而备受关注, 具体描述如下, 并如图 1a 所示[9,10]:



在这项工作中, Ca 和 Al 掺杂的 SmMnO_3 被用于高性能热化学 CO_2 分解。本文研究了基于 SmMnO_3 的不同 Ca、Al 掺杂比的氧化还原性能, 发现最佳的 Sm/Ca 和 Mn/Al 比分别为 0.6:0.4 和 0.8:0.2, 即 $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ 。在 1350/1100 °C 循环温度下, CO 产量达到创纪录的 595.56 $\mu\text{mol g}^{-1}$, 约为未掺杂 SmMnO_3 的 4.22 倍。并且在多次循环循环中没有发现明显的退化。同时也研究了不同还原和氧化温度对 $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$

的 CO_2 热化学分解性能的影响，揭示了固相反应机理。

1 实验部分

1.1 样品制备

所有基于 SmMnO_3 的钙钛矿粉末样品都是通过使用柠檬酸作为络合剂的溶胶-凝胶法合成的。 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 无需进一步纯化即可用作金属前体。柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)与金属阳离子的摩尔比保持在 1.5:1。首先，根据相应的化学式计算和称量前体，然后将前体和柠檬酸一起溶解在装有 100 mL 去离子水的烧杯中。然后在连续搅拌下将混合溶液加热至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 。去离子水蒸发后混合物变成溶胶。之后，将溶胶在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24h，然后研磨成粉末并在空气中在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉中煅烧 6h，以消除有机物。最后，将钙钛矿样品转移到玛瑙研钵中并收集起来用于后续的热化学测试和表征。

1.2 循环性能测试

所有被测的样品的重量取 0.2g，并在实验装置中测试四个循环，如图 1b 所示。高温管式炉内的空气首先由真空泵抽出。之后，将大流量的高纯度 Ar (99.999%)吹扫到管式炉中 1 h 以降低氧气分压，然后将 Ar 流量设置为 200 mL min^{-1} 2h。然后，可以运行热化学循环。之后，将每个样品以 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的加热速率加热到 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ，并以 200 mL min^{-1} 的 Ar 恒定流速在相同温度下保持 60 分钟。再氧化过程在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 90 分钟，Ar 和 CO_2 (99.999%) 分别控制在 100 mL min^{-1} 的流速 (50% CO_2 和 50% Ar)，然后 CO_2 与具有氧空位的粉末反应生成释放 CO。还原氧化过程中产生的 O_2 和 CO 的检测浓度采用 O_2 检测仪 (YF-A01) 和 CO 检测仪 (CH-H-CO1000) 检测，均通过标准气体校准，保证测量准确性。

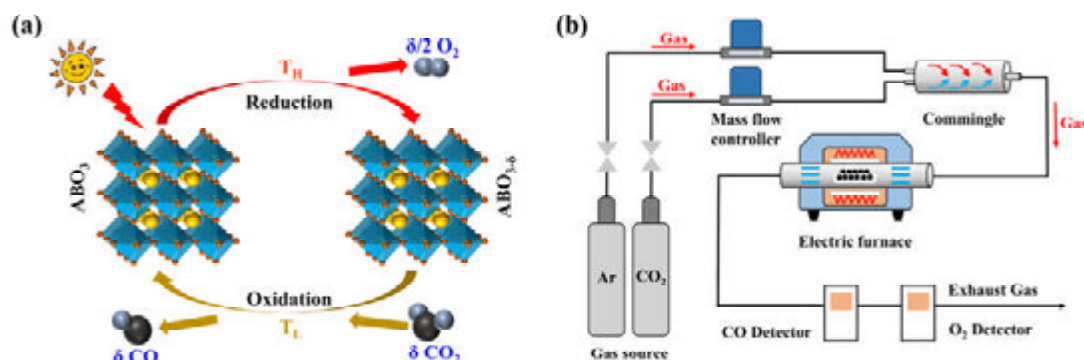


图 1 (a) 太阳能热化学分解 CO_2 生产 CO 的反应示意图； (b) 氧化还原循环的实验流程图

2 结果与讨论

2.1 Ca 在 A 位掺杂

所制备样品的太阳能热化学 CO_2 分解性能由 O_2 和 CO 检测器记录。如图 2a 所示， O_2 释放的开始温度强烈依赖于 Ca 掺杂的比例。开始释放温度随着钙掺杂含量的增加而显著降低，从 $1205\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $1173\text{ }^\circ\text{C}$ (20 atom%) 降低到 $1114\text{ }^\circ\text{C}$ (40 atom%)。图 2b 显示了再氧化过程中 CO 的生成速率随时间的变化，对 $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ，可以清楚地看到 CO 的生成速率在短时间内迅速上升，之后缓慢下降。 SmMnO_3 的 CO

产率呈缓慢上升趋势,达到峰值 ($0.0267\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) 后基本保持不变。同时,随着 Ca 掺杂剂从 0 增加到 0.4,CO 峰值产率上升,当 Ca 含量为 40 atom%时,产率最高可达 $0.416\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。对于较高的 Ca 掺杂量,这里不选取 $\text{Sm}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 和 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 进行讨论,因为这些样品在煅烧过程中会与 Al_2O_3 坩埚发生反应。因此,可以清楚地发现,在 A 位 Ca 掺杂的最佳含量为 40 atom%。

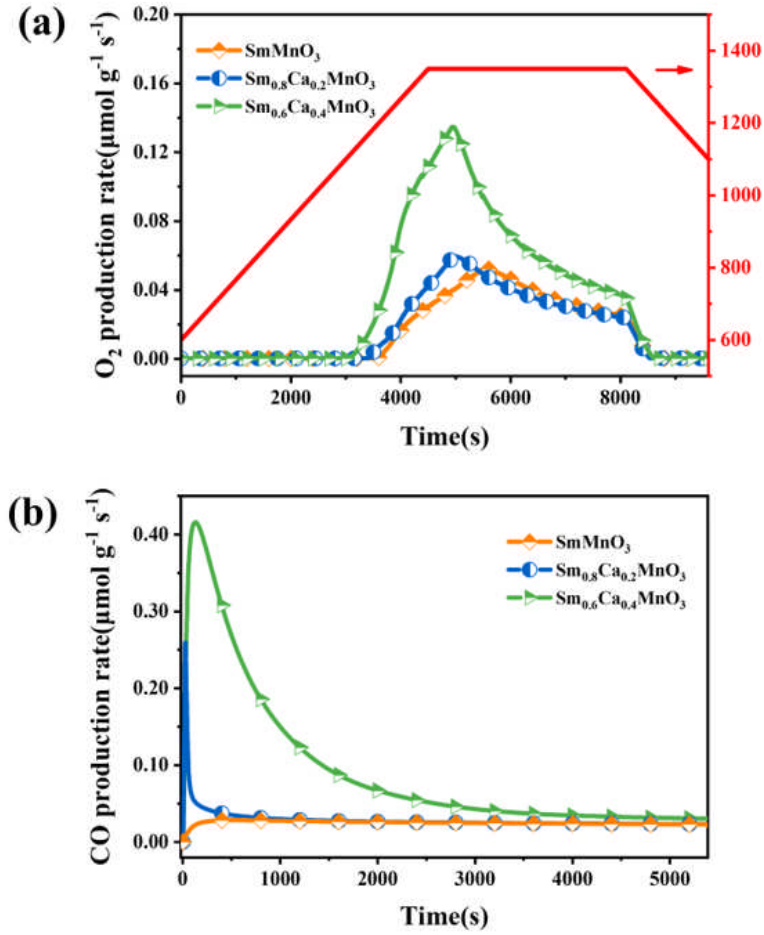


图2 在第二次循环中 (a) 氧气和(b)一氧化碳随时间的变化曲线

2.2 Al 在 B 位掺杂

这里讨论和分析了不同 Al 掺杂含量对 CO_2 热化学分解的影响。在固定测试条件 ($T_{\text{red}}=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $T_{\text{oxi}}=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下, $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$ 和 0.8) 的 CO/O_2 产率和总 CO/O_2 产率的结果为如图 3 所示。从图 3a 可以清楚地看出, SCMA20 的 O_2 峰值产率为 $0.176\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$, 约为 SCMA80 ($0.072\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) 的 2.44 倍。其次是 SCMA40 ($0.142\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) 和 SCMA60 ($0.107\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$)。同时, O_2 和 CO 的峰值产率随着 Al 掺杂量的增加而降低 (图 3a 和 3b)。此外, 比较四个循环, 可以注意到 O_2 和 CO 产量在最后三个循环中基本保持稳定, 除了第一个循环略有波动 (图 3c 和 3d)。因此, 这里讨论和分析了最后三个循环中的总 O_2 和 CO 产量。可以注意

到, SCMA20 的最高 O_2 产率为 $379.83 \mu\text{mol g}^{-1}$, 最高 CO 产率为 $595.56 \mu\text{mol g}^{-1}$, 比 $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($519.99 \mu\text{mol g}^{-1}$) 高 $75.57 \mu\text{mol g}^{-1}$ 。相同的条件。这表明在 B 位掺杂 Al 可提高总 O_2 和 CO 产率。随着 Al 掺杂量增加到 40%, CO 峰产率从 $0.447 \mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ (SCMA20) 降低到 $0.348 \mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ (SCMA40), CO 总产率从 595.56 降低 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 至 $510.64 \mu\text{mol g}^{-1}$ 。当 Al 掺杂比例进一步增加时, 总 O_2 产率和 CO 产率都变低, 如图 3c 和 3d 所示。

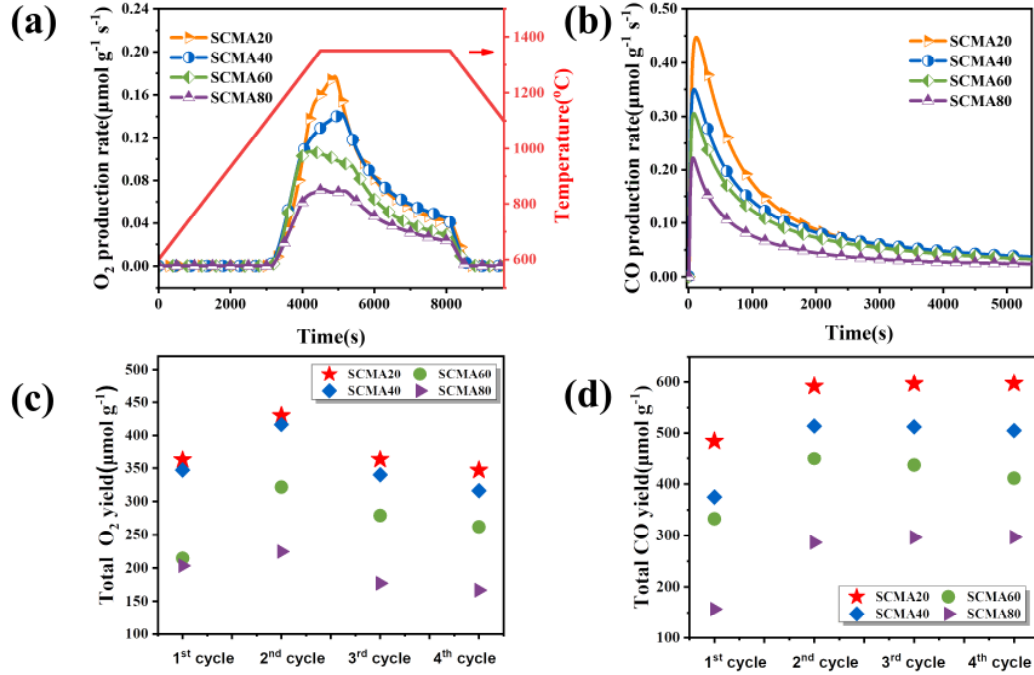


图3 第二个循环中 $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$ 和 0.8) 的实时 (a) O_2 和(b) CO 生成速率曲线。后三个循环中的平均 (c) O_2 和 (d) CO 产量。

2.3 反应动力学分析

为了进一步揭示高 CO 产率的反应机理, 选择未掺杂的 SmMnO_3 和性能最好的 SCMA20, 分析了它们在 1100°C 下的氧化反应动力学。氧化步骤的反应度 α 可表示为:

$$\alpha = \frac{\int_0^t C_{\text{CO}}(t) dt}{\int_0^{5400} C_{\text{CO}}(t) dt} \quad (1)$$

式中, t 为氧化反应过程的实时时间, $C_{\text{CO}}(t)$ 为 CO 的实时浓度值; 同时, 动力学反应速率 ($d\alpha/dt$) 由 Arrhenius 方程定义和计算如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

$$d\alpha / dt = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

式中, A 为指前因子, E_a 为表观活化能, R 为气体常数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 为氧化反应温度, $f(\alpha)$ 为由 α 定义的机理函数, $k(T)$ 为随反应温度变化的速率常数。同时, 利用理

论动力学模型拟合实验数据，得到了动力学参数和归一化速率数据。因此，可以将 Eq.(3) 转化为 Eq.(4)，如下：

$$(d\alpha/dt)/(d\alpha/dt)_{\alpha=0.5} = f(\alpha)/f(0.5) \quad (4)$$

固相反应动力学模型结合主图法进行 CO_2 裂解动力学分析。如图 4 所示，以 SmMnO_3 为例，其曲线与整个氧化步骤的零级反应动态反应(F0)吻合较好，说明 SmMnO_3 的 CO_2 裂解过程是由表面反应决定的。对于 SCMA20，当 $\alpha < 0.3$ 时，与二级反应模型(F2)相比，可以清楚地看到归一化速率数据具有良好的线性拟合。当 $\alpha > 0.3$ 时，实验数据与二维扩散反应模型(D2)吻合较好。这种由 F2 模型向 D2 模型的过渡现象表明，在表面固相反应结束后，由体扩散控制的氧化反应继续进行。因此，根据动力学分析结果，SCMA20 的超高 CO 产率可归因于反应机理由固态表面反应向体扩散模型的转变。

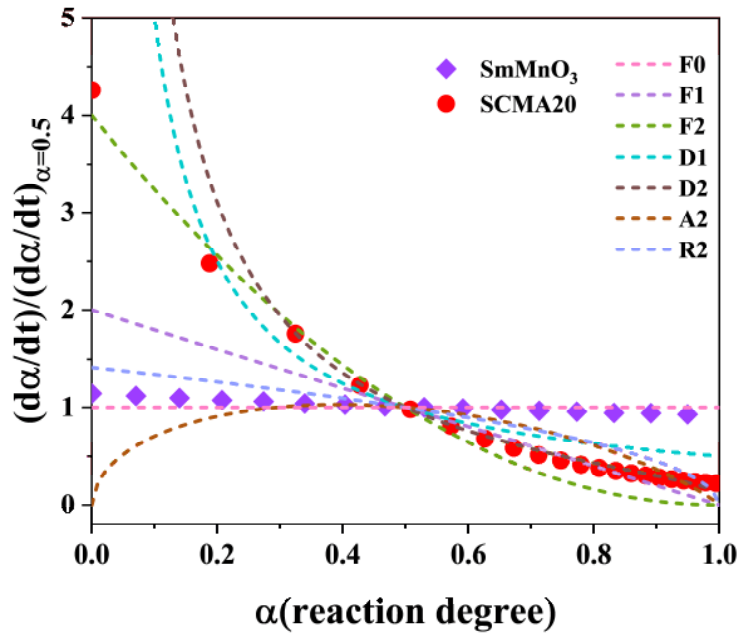


图 4 在 1100 °C 下的归一化 CO 产率数据与不同的固态反应模型比较。

4 结 论

在这项工作中，提出了基于 Ca 和 Al 掺杂的钙钛矿的直接太阳能驱动热化学 CO_2 分解，以在较小的温度波动内实现高 CO 产率。优化 Ca 和 Al 元素的掺杂量后， $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ 的最高 CO 产率为 $595.56 \mu\text{mol g}^{-1}$ ，是未掺杂 SmMnO_3 ($140.97 \mu\text{mol g}^{-1}$) 的 4.22 倍。在相同条件下，并且在多次循环中保持稳定。 $\text{Sm}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ 优异的氧化还原性能可归因于反应机理从固态表面反应向体扩散模型的转变。这项作为高性能太阳能热化学 CO_2 分解提供了新的方法，具有高 CO 产率、良好的循环稳定性和小的反应温差。

参考文献

- [1] T. Ma, L. Wang, C. Chang, J.S. Akhatov, M. Fu, X. Li, A comparative thermodynamic analysis of

- isothermal and non-isothermal CeO₂-based solar thermochemical cycle with methane-driven reduction, *Renew. Energy* 143 (2019) 915-921.
- [2] Huibin, Du, Na, Li, Marilyn, A., Brown, Yuenuan, Peng, Yong, A bibliographic analysis of recent solar energy literatures: The expansion and evolution of a research field, *Renew. Energy* 66 (2014) 696-706.
- [3] M. Khezri, A. Heshmati, M. Khodaei, Environmental implications of economic complexity and its role in determining how renewable energies affect CO₂ emissions, *Appl. Energy* 306 (2022) 117948.
- [4] X. Jing, L. Subiao, L. Jing-li, In-situ generated hydroxides realize near-unity CO selectivity for electrochemical CO₂ reduction, *Chem. Eng. J.* 24 (2021) 133785.
- [5] S.J. Park, M.H. Joo, J.Y. Maeng, C.K. Rhee, J.-G. Kang, Y. Sohn, Electrochemical Ce³⁺/Ce⁴⁺ and Eu²⁺/Eu³⁺ interconversion, complexation, and electrochemical CO₂ reduction on Thio-Terpyridyl-Derivatized Au electrodes, *Appl. Surf. Sci.* 576 (2021) 151793.
- [6] S.H. Li, M.Y. Qi, Y.Y. Fan, Y. Yang and Y.J. Xu, Modulating photon harvesting through dynamic non-covalent interactions for enhanced photochemical CO₂ reduction, *Appl. Catal. B: Environ.* 292 (2021) 120157.
- [7] Steven, Chu, Arun, Majumdar, Opportunities and challenges for a sustainable energy future, *Nature* 488(7144) (2012) 294-303.
- [8] Y. Lu, L. Zhu, C. Agrafiotis, J. Vieten, C. Sattler, Solar fuels production: Two-step thermochemical cycles with cerium-based oxides, *Prog. Energy. Combust.* 75 (2019) 100785.
- [9] G. Takalkar, R.R. Bhosale, F. Almomani, Thermochemical splitting of CO₂ using Co-precipitation synthesized Ce_{0.75}Zr_{0.2}M_{0.05}O_{2-δ} (M=Cr, Mn, Fe, CO, Ni, Zn) materials, *Fuel* 256(15) (2019) 115834.1-115834.9.
- [10] S. Abanades, P. Charvin, F. Lemont, G. Flamant, Novel two-step SnO₂/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 6021-6030.

PEG@PVA/GO 同轴相变纤维的制备及储热特性研究

徐瑾*, 陈龙, 何燕

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东青岛 266061)

(Tel: 18661453228, Email: lancyxu2013@163.com)

摘要: 本文以具有高相变焓的聚乙二醇为核层相变材料, 聚乙烯醇为壳层支撑材料, 水为壳核层溶剂, 氧化石墨烯为纳米粒子, 通过静电纺丝技术制备 PEG@PVA/GO 同轴相变纤维。研究发现, 微量的 GO 不会破坏纤维结构, 当负载量增至 1wt%、1.5wt%时, 纤维表面出现轻微的“起球”现象, 直径变大。随着 GO 负载量的增加, 相变纤维熔融温度逐渐降低, 当 GO 负载量为 1.5wt%时, 制备的 PEG@PVA/GO 相变纤维具有良好的热稳定性, 在经历 500 次热循环测试后, 熔融焓由 82.54J/g 减少到 78.87J/g, 约损失 4.4%, 封装效率由 40.3%降低到 38.5%, 多次循环后未发现 PEG 泄露问题, 在熔融过程中仍能保持一致的熔融行为, 可在工作环境中长期使用。随着 GO 负载量的增加, 纤维膜之间形成了更多的热量传递路径, 相变纤维的热导率由纯膜的 0.227W/(m·K)提高至 0.441 W/(m·K)。

关键词: 静电纺丝, 同轴相变纤维, 氧化石墨烯, 储热性能

0 前言

随着世界经济的快速发展和人口数量的持续增长, 社会对于能源的需求量与日俱增。而煤、石油及天然气为代表的常规化石能源生成周期长, 在使用过程中向大气排放大量二氧化碳, 造成温室效应以及严重的环境污染^[1,2]。因此, 提高现有能源利用效率以及大力发展新型环保能源是解决能源问题及由此引起的环境问题的必要手段。当前, 太阳能、地热能、风能、水能以及生物质能等可再生能源在发展过程中面临着季节性、间歇性以及时空不匹配等问题。因此, 大力发展清洁的能源存储材料以及高效、科学的储能技术对解决能源利用过程中不匹配问题显得至关重要^[3,4]。

热能存储技术作为一种重要的储能技术, 通过对热量的储存和释放可以有效的解决能源利用过程中供需不平衡的矛盾。其中, 热能存储方式主要包括显热存储、化学热存储及潜热存储三种^[5,6]。潜热存储技术是利用相变材料在相变温度范围内发生相变进行热量的存储及释放, 目前已广泛应用于工业余热回收、太阳能存储、智能纺织品、电子器件散热及建筑节能等领域^[7,8]。

相变材料 (PCM) 具有能量存储密度大、相变过程接近恒温、化学稳定性好及成本较低等优点, 是材料及能源科学领域中的研究热点^[9,10], 是储能技术中最有效、最有前景的研究领域之一, 其中聚乙二醇 (PEG) 作为一种常用的固-液有机相变储热材料, 具有储热密度高、无毒性、无腐蚀性、相变温度可选范围广等优点。然而, 液相泄漏和导

热性差等问题限制了其实际应用，这也是此类相变材料面临的共性问题^[11-13]。同轴静电纺丝技术通过将 PCM 溶解作为芯层纺丝液，支撑材料溶解作为壳层纺丝液制备芯-壳结构相变纤维，在制备工艺上可控性更强，具有更好的封装效果。目前，静电纺丝法制备具有核-壳结构的同轴储能纤维成为热点。然而在同轴纤维封存技术中，尽管核-壳相变纤维可以对相变材料进行有效的封装，但由于壳层聚合物导热性较差影响了外部热量与芯层相变材料的热量传递，对相变过程中热量传递起阻碍作用，不利于相变纤维在外界温度变化时及时做出反应，在调温过程中的传热性能较差。

近年来，随着纳米技术快速兴起，将高导热纳米粒子添加到相变纤维中是提高相变纤维热导率最常用、最有效的方法之一。将高导热纳米粒子负载到相变纤维中，一方面可以提高相变纤维的热导率，另一方面纳米粒子也可以对相变纤维起到支撑与保护作用。在本文中，选用具有优良力学及热学性能的氧化石墨烯（GO）^[14-17]作为导热填料直接分散到壳层聚乙烯醇（PVA）纺丝液中，由于 GO 表面含有大量含氧极性基团，可在 PVA 水溶液中分散相对均匀。通过同轴静电纺丝成功制备出了 PEG@PVA/GO 相变纤维，研究了 GO 对相变纤维微观形貌、化学结构、储热特性、热稳定性、热可靠性、热导率和热响应速率的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

GO (片径为 0.4-10 μm , 厚度 < 2 nm), 凯纳碳素新材料股份有限公司; PEG, $M_n=4000$, 国药集团化学试剂有限公司; PVA, $X_n=1750$, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 电导率 3.25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 实验室自制。

1.2 核-壳相变纤维的制备

(1) PEG 溶液及 PVA/GO 溶液的配制

将一定质量的 PEG 用去离子水溶解，密封后室温下磁力搅拌 2 h 得到质量分数为 45wt% 的 PEG 水溶液。将一定质量的 PVA 用去离子水溶解，在室温下磁力搅拌 1 h 使 PVA 充分溶胀，将其移入水浴锅中，水浴温度维持 90 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h，制备出 10wt% 的 PVA 水溶液。随后分别将质量分数(m_{GO} : m_{PVA})为 0.5wt%、1wt%、1.5wt% 的 GO 加入到制备的 PVA 水溶液中，密封后在常温下超声 2 h，后磁力搅拌 2 h，静置一段时间，待溶液中气泡消除后备用。

(2) PEG@PVA/GO 核-壳相变纤维的制备

将配置好的 PEG 水溶液及 PVA/GO 水溶液分别注入 10 mL 的注射器中，倒置注射器一段时间后直至注射器内的气泡排出。随后，将两支注射器连接到同轴喷头，同轴喷头连接到高压电源的正极。同轴喷头外针内径与外径分别为 1.4 mm 和 1.8 mm，内针内径与外径为 0.51 mm 和 0.82 mm。在接地的滚动收集器上包裹一层锡纸作为纳米纤维收集装置。纺丝电压设定为 20 kV，针尖和滚动收集器之间的距离设定为 12 cm，壳层纺丝液进液速度设定为 0.3 mL/h，核层纺丝液进液速度设定为 0.06 mL/h。收集器转速设定为 300 rpm，环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 左右，相对湿度在 45%-50% 之间。制备的纳米纤维膜在室温下真空干燥，去除残余溶剂。

1.3 分析表征

(1) 形貌分析：采用 SEM (SU8010, 日本日立公司) 对纤维的表面形貌进行表征。加速电压 5 kV, 随机选取 100 根纤维, 后采用 Image J 测量纤维平均直径。借助 TEM (HT7800, 日本日立公司) 对复合纤维的结构形貌进行表征, 加速电压设定为 80 kV。

(2) 化学基团和物相分析：使用 FTIR (NICOLET iS50, 赛默飞世尔科技有限公司) 对纤维化学结构进行测试, 扫描波数设定为 $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 。使用 XRD (Rigaku MinFlex600, 日本理学株式会社) 对各样品的物相进行分析。扫描范围设定为 $2\theta=5\text{--}90^\circ$, 扫描速率设定为 $10^\circ/\text{min}$, 工作电压设定为 40 kV, 工作电流设定为 200 mA。

(3) 储热性能测试：使用差示扫描量热仪 (DSC1, 梅特勒-托利多有限公司) 对相变纤维膜的储热性能进行测试, 温度范围 $0^\circ\text{C}\text{--}80^\circ\text{C}$, 加热和冷却速率 5 K/min , 氮气流量设定为 50 mL/min 。

(4) 热稳定性测试：采用热重分析仪 (TG 209F3, 德国 NETZSCH 公司) 在氮气氛围下 (40 mL/min) 对复合纤维膜的热稳定性进行测试, 温度范围为 $50^\circ\text{C}\text{--}600^\circ\text{C}$, 加热速率为 20 K/min 。

(5) 热循环可靠性测试：使用 DSC 测试纤维膜的热循环稳定性, 加热和冷却速率 20 K/min , 温度范围 $0^\circ\text{C}\text{--}80^\circ\text{C}$ 。分别记录热循环 100 次、200 次、300 次、400 次和 500 次后相变纤维的热性能数据。

(6) 热导率分析：利用导热系数测试仪 (TC 3000, 西安夏溪公司) 对各个样品在 30°C 条件下进行导热系数测试。

(7) 调温特性：调整高低温箱温度, 使样品在 $10^\circ\text{C}\text{--}80^\circ\text{C}$ 之间进行加热-冷却循环, 通过数据记录仪 (安捷伦 34970 温度记录仪、34908A 数据采集卡) 记录下夹在纤维膜中的热电偶温度得到温度-时间热响应曲线, 时间间隔为 10 s。

2 结果与讨论

2.1 PEG@PVA/GO 核-壳相变纤维的形貌分析

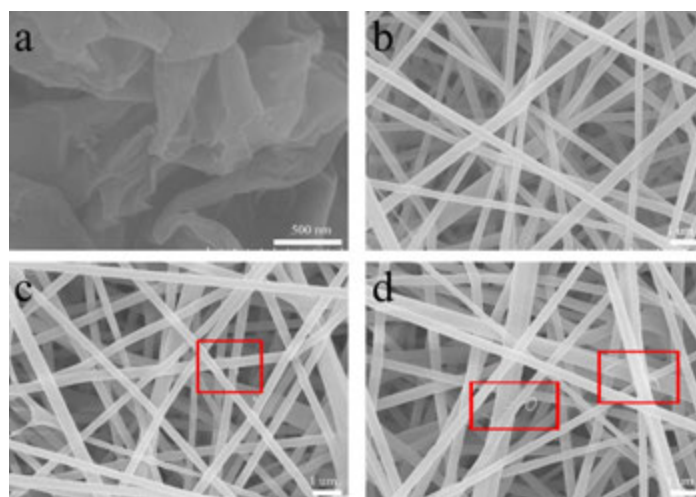


图 1 不同 GO 含量的同轴相变纤维形貌图 (a) GO, (b) 0.5wt%, (c) 1wt%, (d) 1.5wt%

图 1 给出了 GO 和 GO 含量为 0.5wt%、1wt%、1.5wt% 的 PEG@PVA/GO 相变纤维图像。可以看出, GO 表面呈现褶皱状, 并存在大量折叠, 这是由于在 GO 中存在大量

含氧基团且含氧基团分布不均匀，以 sp^2 杂化的 C 原子被以 sp 杂化的 C-O 分隔，并且以 sp^3 杂化的 C 原子会发生扭曲变为四面体结构。从图 1(b-d)看出，加入微量 GO 后相变纤维表面仍能保持轴向直径相对均匀的圆柱状，纤维间交联现象较少，无珠状纤维产生。当负载量为 1wt%、1.5wt%时，纤维表面出现轻微的“起球”现象，如图 1(c)(d)中方框部分所示，这是由于随着 GO 含量的增大，纺丝液的均一性降低，纺丝液滴在拉伸形成纤维的过程中，液滴各处电导率不一，因此会在纤维表面产生“起球”现象。

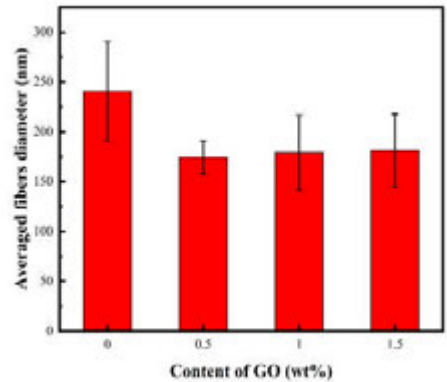


图 2 不同 GO 含量的同轴相变纤维直径图 (a) 0wt%，(b) 0.5wt%，(c) 1wt%，(d) 1.5wt%

如图 2 所示，每组样品随机选取 100 根纤维并计算其平均直径及标准偏差，无添加的相变纤维平均直径为 240 ± 50 nm，当添加 0.5wt% 的 GO 时，纤维平均直径降低为 174 ± 17 nm，这是由于微量 GO 的负载提高了纺丝液电导率，改善纺丝液性质，使纺丝液滴拉伸形地成纤维直径减小，标准偏差降低，纤维均匀性改善。当 GO 负载量为 1wt%、1.5wt% 时，纤维直径变大，这是由于 GO 会提高纺丝液的浓度及粘度，从而使纤维直径变大，但直径仍低于无 GO 负载的纤维。

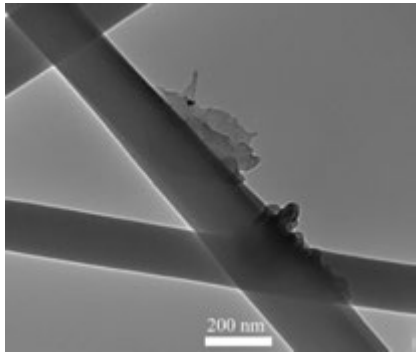


图 3 GO 负载量为 1.5wt% 的同轴纤维 TEM 图

为验证 GO 是否负载到相变纤维中，在 TEM 下对负载量为 1.5wt% 的相变纤维形貌进行观察。如图 3 所示，相变纤维仍保持核-壳结构，GO 成功负载到相变纤维上，部分裸露在相变纤维表面，这是因为 GO 片径较大，尽管在静电纺丝过程中可以弯折折叠，但由于纺丝时间较短，不能完全嵌入相变纤维内部。结合 SEM 图像可知，相变纤维负载微量 GO 不会对纤维整体形貌产生影响。

2.2 相变纤维化学结构分析

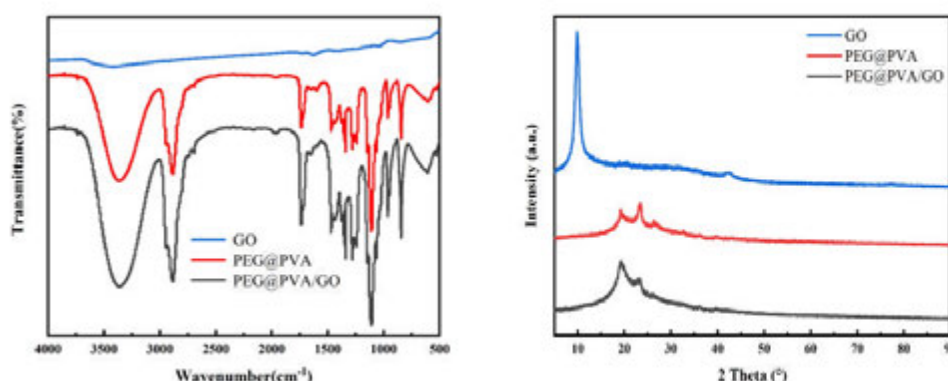


图4 样品的FTIR和XRD图

为探究GO的加入是否会对相变纤维的化学结构产生影响,采用FTIR对纤维膜进行表征,如图4所示。从图中可以看出,GO在波数为 3435 cm^{-1} 处存在较宽的特征吸收峰,对应GO中的-OH的伸缩振动,在 1730 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应C=O键伸缩振动,波长 1628 cm^{-1} 处吸收峰是由层间水分子振动引起, 1039 cm^{-1} 处吸收峰对应于C-O键伸缩振动。因此,在GO层间存在大量含氧基团及氢键,有利于GO在PVA水溶液中的分散。在PEG@PVA/GO的红外光谱中,所有特征吸收峰的位置与PEG@PVA一致,这表明GO的加入不会对相变纤维的化学结构产生影响,由于GO的负载量较低,因此在红外光谱中GO的特征峰会PVA、PEG的特征吸收峰覆盖。

为进一步验证相变纤维成分,采用XRD对GO和相变纤维膜的结构进行了表征。在GO的XRD曲线中,在 2θ 为 10.1° 处存在着较强的特征衍射峰,对应于GO的(001)晶面,说明GO的氧化程度较高。PVA的特征衍射峰存在于 2θ 为 19.8° 附近,PEG的特征衍射峰存在于 2θ 为 19.3° 和 23.5° 附近。在PEG@PVA的XRD曲线中,特征衍射峰位置与PEG和PVA衍射峰位置相匹配,并且没有新的峰出现。随着GO的负载,在PEG@PVA/GO相变纤维膜的XRD曲线中,PEG在 19.3° 和 23.5° 处的两个特征峰仍存在,说明GO的负载不会影响PEG的结晶性能。此外,GO在 2θ 为 10.1° 处的特征峰并没有出现在相变纤维中,这是由于GO在相变纤维中的负载量较少,特征衍射峰相对较弱。说明在静电纺丝过程中,PEG与PVA没有发生化学反应,与FTIR结果一致。

2.3 相变纤维的储热性能

纯PEG和PEG@PVA相变纤维在升温过程中均出现一个吸热峰,降温过程中均出现一个放热峰,GO-0.5、GO-1、GO-1.5在升降温过程中具有与之相似的吸放热特性,是一种可逆的相变纤维材料。PEG@PVA的熔融温度为 62.81°C ,当GO负载量为0.5wt%时,比未负载GO时约降低 2.5°C ,即相变纤维在外界温度高于熔融温度时,更容易吸收热量。这是由于GO作为导热增强剂,可以加速热量由外界环境传递到纤维内部。同时随着GO负载量的提高,相变纤维熔融温度逐渐降低。PEG@PVA的熔融焓为 86.40 J/g ,随着GO的负载,相变纤维的焓值有轻微降低,这是由于GO作为纤维中的一部分在此过程中不具备储能能力。当GO负载量为1.5wt%时,相变纤维的熔融焓为 82.54 J/g ,封装效率为40.3%,相比于PEG@PVA相变纤维,约降低4.5%。总体而言,微量GO的负

载对相变纤维的焓值影响较小，可以降低相变纤维的熔融温度，可作为一种提高相变纤维热传递效率的有效策略。

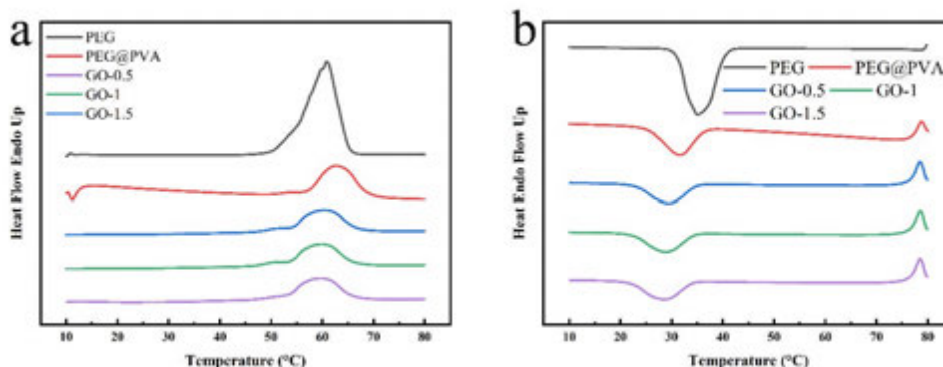


图 5 PEG 和不同 GO 含量的 PEG@PVA/GO 的 DSC 曲线

表 1 PEG、PEG@PVA、GO-0.5、GO-1、GO-1.5 的热物性参数

样品	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PEG	60.87	204.63	35.05	187.93
PEG@PVA	62.81	86.40	31.65	86.04
GO-0.5	60.30	81.91	29.37	73.45
GO-1	59.80	83.32	28.87	76.81
GO-1.5	59.63	82.54	28.53	76.07

2.4 相变纤维的热稳定性

样品的 TG 和 DTG 曲线如图 6 所示，相应的热降解参数见表 2。 T_{on} 为样品的起始热分解温度， T_{d1} 和 T_{d2} 分别为热分解第一阶段和第二阶段最大热分解速率处的坐标， T_{off} 为结束热分解温度。

GO-0.5、GO-1、GO-1.5 纤维膜保持了与 PEG@PVA 相似的 TG 与 DTG 曲线，在温度低于 200°C 所有样品的质量损失主要是由于纤维膜表面存在的水分及纤维膜内部的自由水蒸发导致。所有纤维膜的热解过程主要包括两个阶段：第一阶段为 260°C-350°C 之间 PVA 分子中碳链的分解(C-C 键主链和 C-O 键的断裂分解)，第二阶段为 350°C-550°C 之间对应着 PVA 分子中剩余-OH 的热分解和 PEG 分子链的降解。GO-0.5、GO-1、GO-1.5 的热起始降解温度均低于 PEG@PVA，这说明 GO 在此过程中加快了热量的传递。另一方面，所有相变纤维在 DTG 曲线中第一个峰、第二个峰处坐标及热分解结束温度都接近，说明 GO 的加入对相变纤维的热降解过程影响较小。相变纤维在实际工作中的温度一般不会超过 100°C，而 GO-0.5、GO-1、GO-1.5 纤维膜热起始降解温度均远高于 100°C，在 100°C 下只有部分水蒸气的蒸发。因此，制备的 PEG@PVA 相变纤维具有良好的热稳定性。

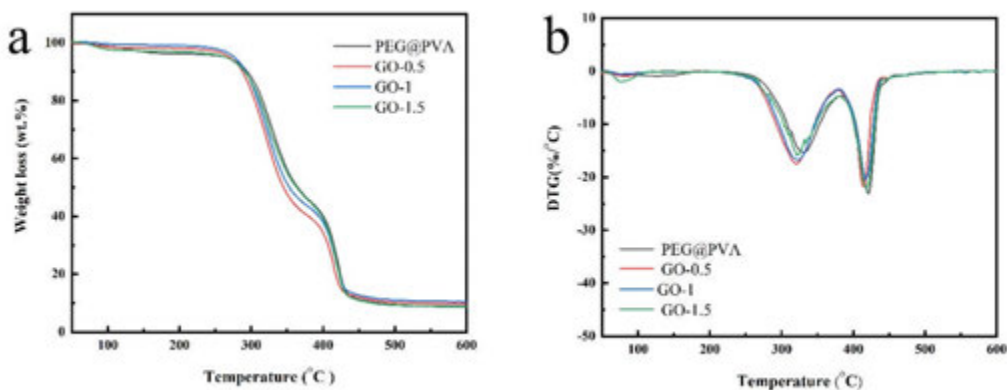


图 6 PEG@PVA 、GO-0.5、GO-1、GO-1.5 的(a)TG 和(b)DTG 曲线

表 2 PEG@PVA 、GO-0.5、GO-1、GO-1.5 的热降解参数

样品	$T_{on}(^{\circ}\text{C})$	$T_{d1}(^{\circ}\text{C}, \%/min)$	$T_{d2}(^{\circ}\text{C}, \%/min)$	$T_{off}(^{\circ}\text{C})$
PEG@PVA	275.3	(330.4,-15.33)	(420.9,-23.01)	534.9
GO-0.5	270.5	(319.4,-17.64)	(414.1,-21.77)	530.5
GO-1	268.2	(320.1,-16.52)	(417.8,-20.3)	528.8
GO-1.5	267.5	(321.6,-15.82)	(418.0,-22.20)	527.0

2.5 相变纤维的热可靠性

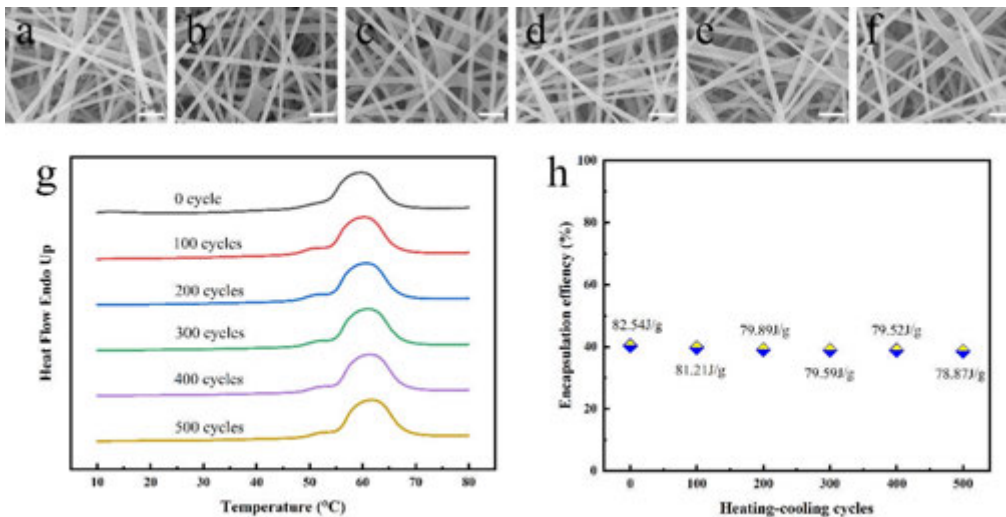


图 7 GO-1.5 的热循环测试: a-f) 0、100、200、300、400、500 次热循环后 SEM 图片, g) DSC 升温曲线, h) 熔融焓及封装效率

在实际工作中, 相变纤维的热可靠性和长期重复使用性非常重要。对 GO-1.5 相变纤维在 10°C 和 80°C 之间进行了 100、200、300、400 和 500 次加热-冷却循环, 并对热循环前后相变纤维的形貌及 DSC 曲线进行记录。由图 8(a-f)可知, 在经过 500 次热循环

测试后，相变纤维仍能保持表面光滑的圆柱状形态，这意味着将 GO 负载到相变纤维壳层，GO 和 PVA 同时作为纤维壳层有效的将 PEG 封装在纤维内部，多次热循环后 PEG 未从纤维内泄露。此外，从图 8(g-h)可以发现，在经过多次热循环后，GO-1.5 相变纤维在熔融过程中仍能保持一致的熔融行为，熔融温度基本不变，DSC 曲线无明显变化。在 500 次热循环后，GO-1.5 相变纤维的熔融焓只有轻微的减少，由 82.54 J/g 减少到 78.87 J/g，约损失 4.4% 焓值，封装效率由 40.3% 降低到 38.5%。这表明 GO-1.5 相变纤维在经历多次吸放热过程后，仍能保持大部分蓄热能力，可在工作环境中长期使用。

2.6 相变纤维的热导率

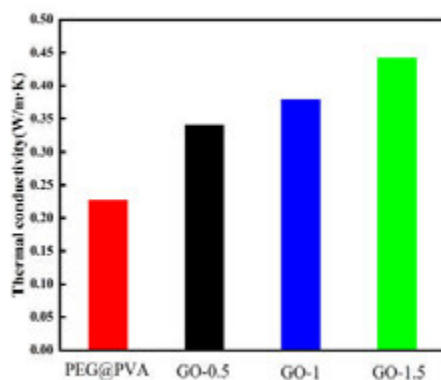


图 8 PEG@PVA、GO-0.5、GO-1、GO-1.5 的热导率

热导率是衡量复合 PCM 在实际工作中储热及放热效率的一个重要指标。利用导热仪测试了 PEG@PVA、GO-0.5、GO-1、GO-1.5 纤维膜的热导率，测试结果如图 9 所示。PEG@PVA 纤维膜的热导率为 0.227 W/(m·K)，GO-0.5、GO-1、GO-1.5 相变纤维膜的热导率均高于此值，这说明将 GO 负载到相变纤维壳层可以有效提高纤维膜的热导率。其中，GO-0.5 纤维膜热导率为 0.341 W/(m·K)，比 PEG@PVA 纤维膜热导率提高了 50%。GO-1 纤维膜热导率为 0.378 W/(m·K)，比 PEG@PVA 纤维膜热导率提高了 67%。GO-1.5 纤维膜热导率为 0.441 W/(m·K)，比 PEG@PVA 纤维膜热导率提高了 94%。随着 GO 负载量的增加，相变纤维热导率不断变大，这是由于在纤维膜之间形成了更多的热量传递路径。在 DSC 测试结果中相变纤维熔融温度随 GO 负载量的增加而降低，即相变纤维更容易发生相变存储热量，这与热导率测试结果相一致。因此，将 GO 负载到相变纤维中有效地提高了纤维的热导率。

2.7 相变纤维的调温性能

PEG@PVA、GO-1.5 相变纤维膜的调温特性通过测试纤维膜在熔融及结晶过程中的温度-时间曲线来表征。PEG@PVA、GO-1.5 相变纤维膜的温度-时间曲线如图 9 所示，图 9(a)为升温过程曲线，(b)为降温过程曲线。

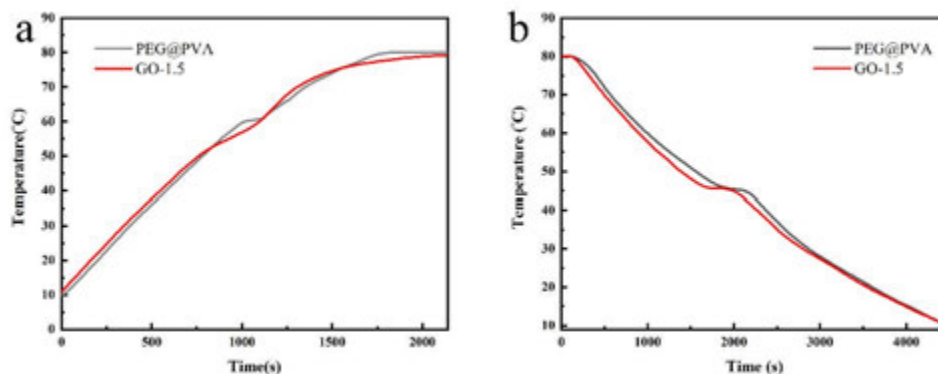


图9 PEG@PVA、GO-1.5 的调温曲线 (a)升温过程, (b)降温过程

PEG@PVA 纤维膜和 GO-1.5 纤维膜在升降温过程中均出现了温度缓冲平台, 意味着在温度平台处相变纤维中的 PEG 发生相变进行潜热的存储与释放, PEG@PVA 纤维膜在升温过程中温度缓冲平台出现在 60°C 左右, 持续时间约 120s, GO-1.5 在升温过程中温度缓冲平台出现在 54°C -59°C 之间, 比 PEG@PVA 纤维膜温度缓冲平台出现时间早, 且在此区间内温度变化速率较 PEG@PVA 纤维膜大。在相变过程结束后, GO-1.5 纤维膜的升温速率也较 PEG@PVA 纤维膜高。在降温过程中 PEG@PVA 纤维膜的温度缓冲平台出现在 45°C 左右, 持续时间约 300s。GO-1.5 纤维膜在降温过程中的温度-时间曲线与 PEG@PVA 纤维膜接近, 在相变完成后温度快速降至高低温箱设定温度。相比于升温过程, 降温过程较缓慢, 且温度缓冲平台出现时间也较长, 这是由于高低温箱内升降温速率不同导致。GO-1.5 纤维膜在升降温过程中的温度变化速率均略高于 PEG@PVA 纤维膜, 这表明将 GO 负载到相变纤维可以提高相变纤维膜的热导率, 加快相变纤维在升降温过程中的储放热速率, 提高相变纤维的热管理性能。

4 结论

(1)在 GO 负载量为 0.5wt%、1wt%、1.5wt%时, 相变纤维具有核-壳结构并保持纤维表面光滑的良好形貌, 在 TEM 下观察到 GO 成功负载到相变纤维中。GO、PEG、PVA 之间化学相容性良好, 属于物理结合。

(2) 负载有 GO 的 PEG@PVA/GO 相变纤维膜的熔融温度均低于 PEG@PVA 纤维膜, 且热导率有一定程度提高, 在调温过程中升降温速率也较 PEG@PVA 纤维膜高。因此, 将 GO 负载到相变纤维可有效提高纤维膜储放热速率。GO-1.5 的熔融焓为 82.54 J/g, 封装效率为 40.3%, 略低于 PEG@PVA。在经过多次热循环实验后, 熔融焓约损失 4.5%, 仍能保持绝大部分相变能力, 且负载有 GO 的相变纤维热起始分解温度较高, 可在工作场景中长期使用。

参考文献

- [1] Yu Yan, He Lifang, Lu Peng, et al. Preparation, Performances and Applications of Multi-functional Photoluminescence Form-stable Phase Change Materials. *Polymer*, 2020, 189: 122211
- [2] Huang Hao, Shi Tongyu, He Rui, et al. Phase-Changing Microcapsules Incorporated with Black

Phosphorus for Efficient Solar Energy Storage. *Advanced Science*, 2020, 7: 2000602

- [3] Tan Yunzhi, Xiao Yu, Chen Rui, et al. High Latent Heat and Recyclable Form-stable Phase Change Materials Prepared via a Facile Self-template Method. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125265
- [4] Chen Tao, Liu Chao, Mu Peng, et al. Fatty Amines/Graphene Sponge Form-Stable Phase Change Material Composites with Exceptionally High Loading Rates and Energy Density for Thermal Energy Storage. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 382:122831
- [5] Sheng Nan, Zhu Ruijie, Dong Kaixin, et al. Vertically Aligned Carbon Fibers as Supporting Scaffolds for Phase Change Composites with Anisotropic Thermal Conductivity and Good Shape Stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 4934–4940
- [6] Yang Haiyue, Wang Siyuan, Wang Xin, et al. Wood-based Composite Phase Change Materials with Self-cleaning Superhydrophobic Surface for Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, 2020, 261:114481
- [7] Cai Zhuodi, Liu Jian, Zhou Yanxue, et al. Flexible Phase Change Materials with Enhanced Tensile Strength, Thermal Conductivity and Photo-thermal Performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 219:110728
- [8] Meng Yao, Zhao Yuezheng, Zhang Yuang, et al. Induced Dipole Force Driven PEG/PPEGMA Form-stable Phase Change Energy Storage Materials with High Latent Heat. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390:124618
- [9] Kou Yan, Sun Keyan, Luo Jipeng, et al. An Intrinsically Flexible Phase Change Film for Wearable Thermal Managements. *Energy Storage Materials*, 2021, 34:508-514
- [10] Xia Yongpeng, Zhang Huanzhi, Huang Pengru, et al. Graphene-oxide-induced Lamellar Structures used to Fabricate Novel Composite Solid-solid Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362:909-920
- [11] Li Yang, Li Yaqiong, Huang Xiubing, et al. Graphene-CoO/PEG Composite Phase Change Materials with Enhanced Solar-to-thermal Energy Conversion and Storage Capacity. *Composite Science and Technology*, 2020, 195: 108197
- [12] Zhang Yuang, Wang Jiasheng, Qiu Jinjing, et al. Ag-graphene/PEG Composite Phase Change Materials for Enhancing Solar-thermal Energy Conversion and Storage Capacity. *Applied Energy*, 2019, 237: 83-90
- [13] Meng Yao, Zhao Yuezheng, Zhang Yuang, Tang Bingtao. Induced Dipole Force Driven PEG/PPEGMA Form-stable Phase Change Energy Storage Materials with High Latent Heat. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124618
- [14] 陈艳华, 朱丽霞. PVA/氧化石墨烯纳米复合纤维制备及性能研究. *浙江纺织服装职业技术学院学报*, 2016, 4: 10-14
- [15] 李洋. 丙烯酸树脂-正十二烷醇相变微胶囊的制备、表征、改性及热能储存特性. 淮南: 安徽工业大学, 2019
- [16] 易波, 赵运涛, 李静, 等. 电纺聚酰亚胺/氧化石墨烯复合纳米纤维膜的制备及性能研究. *化工新型材料*, 2019, 47(5): 64-68
- [17] 王智鹏, 杨雪珂, 王幸尊, 等. 静电纺丝法制备氧化石墨烯/聚偏氟乙烯复合纳米纤维. *国际纺织导报*, 2018, 10: 14-16

转角调控 Graphene/MoS₂ 异质结构热导率

孟锴¹, 宋江南¹, 王泽群¹, 安盟^{1,*}, 马维刚²

(1. 陕西科技大学, 机电工程学院, 西安 710021;

2. 清华大学, 工程力学系热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100091)

(Tel: +86-18292021431; Email: anmeng@sust.edu.cn)

摘要: 随着二维材料的兴起, 对异质结构和扭转电子学的研究急剧增加。石墨烯和二硫化钼组装成的异质结构因优异的性能而引起人们关注。本文通过分子动力学模拟方法, 研究不同扭转角度下石墨烯/二硫化钼异质结构面内热导率及界面热阻, 结果表明未扭转时热导率最高, 扭转 49.1° 时热导率最低, 界面热阻随层数增加而降低一个数量级。并从势能面、应力分布和声子态密度的角度分析其内部机理, 对于热电材料等领域中异质结构的研究具有重要意义。

关键词: 石墨烯/二硫化钼异质结构; 转角; 界面热阻; 热导率; 分子动力学

0 前言

自 2004 年成功制备出石墨烯^[1]以来, 以石墨烯为代表的二维层状材料受到了广泛关注。石墨烯凭借其出色的力学^[2-4]、化学^[5,6]和热学性能^[7,8]迅速发展, 并被授予“最强二维材料”称号。二维材料面内原子通过强共价键相连, 而层与层之间则由弱范德华力 (vdW) 相互作用。随着机械组装技术的进步^[9,10], 我们可以堆叠不同的二维层状材料, 根据实际需求构建范德华异质或同质结构。通过范德华相互作用将二维材料以一定的层间距离固定在一起, 通常可以获得超越单一材料性能, 因此具有广阔的应用前景。在半导体和电子器件领域, 为了实现高效的热管理, 对异质结构内部热传输机制的研究尤为重要。

石墨烯(graphene)的零带隙缺陷严重限制了其在半导体领域的发展。研究人员发现, 将石墨烯与具有非零带隙材料耦合可以克服这一限制。二硫化钼 (MoS₂), 作为一种典型的具有非零带隙的过渡金属二硫化物^[11], 可与石墨烯耦合并应用于场效应晶体管 (FET) 器件^[12,13]。通常, 石墨烯具有极高的热导率^[14], 而二硫化钼热导率^[15]较低, 因此耦合而成的石墨烯/二硫化钼异质结构内部新型热传输行为引起了人们极大的关注。研究发现, 石墨烯/二硫化钼双层异质结构的无限长度热导率^[16]为 1037 Wm⁻¹K⁻¹, 界面热导为 5.8 MWm⁻²K⁻¹。武鑫等人^[17]计算出单层石墨烯和二硫化钼的热导率分别为 1458.7 Wm⁻¹K⁻¹ 和 55.27 Wm⁻¹K⁻¹, 在 300 K 时的异质结构界面热导为 8.95 MWm⁻²K⁻¹。三层石墨烯/二硫化钼异质结构^[18]热导率可以高达 85.5 Wm⁻¹K⁻¹, 几乎是纯二硫化钼 (约 15Wm⁻¹K⁻¹) 的六倍。然而, 目前对于石墨烯/二硫化钼异质结构中层数变化对内部声子传输机制的影响尚未完全理解。

令人惊讶的是, 当异质结构中的二维材料稍做旋转时, 会产生 “Moiré pattern” (莫尔纹) ^[19,20], 导致双层材料的性质发生显著变化, 如超导性^[21-23]或超润滑性^[24,25]。这催生了一个新的研究领域 “twistronics” (扭转电子学)。实质上, 当异质结构材料中存在层间扭转时, 层间原子的相互作用力和势能发生改变, 导致不同的能带结构和声子传输。曹原等人^[26]指出, 当两层石墨烯结构以 1.1° 的魔角组装在一起时, 会出现许多新奇的电子现象。通过精确控制扭转角度, 可以操纵电子能带结构, 产生平带超导性。随后, 该团队构建了一个 “nanosandwich” (纳米三明治) 结构^[27], 即上下两层石墨烯以相同角度扭转以保持对称性。在该结构中没有观察到能量损失, 表明这种三明治结构也是一种超导材料。后续大量研究表明, 二维异质结构的热导率很大程度上取决于扭转角度^[14,28-31]。因此, 本文提出了一种基于改变石墨烯/二硫化钼异质结构的层数和扭转角度的双重控制方法, 用于研究和分

析热传输机制。

本文利用非平衡分子动力学模拟 (NEMD) 方法和激光瞬态加热法, 研究了不同扭转角度下石墨烯/二硫化钼异质结构的面内热导率和界面热阻。结果表明, 精确控制调控异质结构热传输的有效方法。此外, 增加异质结构的层数也是控制热传输的有效途径。通过分析不同扭转角度下的势能面、应力分布和声子态密度, 探讨了内部传输机制, 为异质结构的内部机理研究提供了理论指导。

1 研究方法

本文采用非平衡分子动力学 (NEMD) 方法来计算具有不同扭转角度的单层石墨烯和二硫化钼异质结构的平面热导率。使用 SW 势函数^[32]来描述钼原子和硫原子之间的相互作用, 使用 Tersoff 势函数^[33]来描述石墨烯中碳原子之间的相互作用力。石墨烯和二硫化钼之间的相互作用由非键层间相互作用 12-6 Lennard-Jones (LJ) 势函数描述:

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中 r_{ij} 表示原子 i 和 j 之间的距离, ε 表示能量参数 (eV), σ 表示距离参数 (Å)。本文中, $\varepsilon_{C-S} = 7.355 \text{ meV}$, $\sigma_{C-S} = 3.219 \text{ Å}$, $\varepsilon_{C-Mo} = 3.325 \text{ meV}$, $\sigma_{C-S} = 2.818 \text{ Å}$ 。石墨烯/二硫化钼异质结构的热导率 k 可以通过傅里叶定律进行计算,

$$k = \frac{Q}{A \cdot \nabla T} \quad (2)$$

其中, A 代表石墨烯和二硫化钼的传热面积, ∇T 代表温度梯度, Q 代表热流,

$$Q = \frac{\Delta E_{in} + \Delta E_{out}}{2\Delta t} \quad (3)$$

其中, ΔE_{in} 和 ΔE_{out} 分别表示每个时间步长 Δt 中从每个热浴输入的能量和输出的能量。图 1(a) 显示了当扭转角度为 0° 时, 通过 NEMD 计算得到的石墨烯/二硫化钼异质结构的示意图。两端的灰色区域是固定原子, 左侧的红色区域是高温热源, 右侧的蓝色区域是低温冷源。采用 Langevin 热浴在两端设置高温 $T_h = 300 \text{ K}$ 和低温 $T_c = 100 \text{ K}$, 使热量从高温向低温传递, 形成温度梯度。在模拟中, 时间步长设定为 0.5 fs 。首先进行能量最小化以消除系统内部应力。然后采用等温-等压(NPT)系综进一步弛豫石墨烯/二硫化钼异质结构, 持续时间为 250 ps , 并在 Nosé-Hoover 恒温器下使系统在 200 K 下达到平衡。之后, 采用正则系综(NVT)使系统进一步弛豫 100 ps 。最后, 采用微正则系综(NVE)下持续 100 ps 。在达到平衡状态后, 持续记录 5 ns 的输入热源和输出冷源和温度分布。确保得到稳定的热流分布和线性的温度分布。

3 结果与讨论

2.1 面内热导率

本文采用非平衡分子动力学(NEMD)方法计算了石墨烯/二硫化钼异质结构的热导率。扭转后的石墨烯/二硫化钼不同角度最小晶胞尺寸如表 1 所示。为了使模型大小一致, 最终系统尺寸 L 确定为 55.46 nm , 宽度 W 为 4.92 nm , 间隔为 5.9 Å , 在 x 和 y 方向应用周期性边界条件以消除边界效应, z 方向设定为 20 nm , 以避免原子与系统之间的相互作用。分别记录了二硫化钼层、石墨烯层和双层异质结构的温度分布图 1(b)和能量分布图 1(c)。结果表明, 二硫化钼的初始热导率为 $55.83 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 与先前的研究结果一致^[15,34]。石墨烯的热导率为 $1458.33 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 石墨烯/二硫化钼异质结构的热导率为 $450.05 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。与纯二硫化钼相比, 异质结构的热导率增加了八倍, 仅为石墨烯的三分之一。这表明异质结构对热导率的调控非常显著。为了减小模拟中的误差, 我们对具有不同初始条件的三次独立模拟结果进行了平均。

表 1.不同角度晶胞尺寸及扩胞倍数

Table 1. Cell size and expansion factor at different angles

Twist angle(°)	Length(nm)	Width(nm)	X*Y
0	55.4684	4.9272	26*4
10.9	55.0297	5.7770	22*2
21.1	54.7408	5.9262	16*2
30.0	55.2464	4.3497	44*2
40.9	55.2487	4.1302	13*1
49.1	55.0308	4.3327	33*3
60.0	55.1824	4.9271	26*2

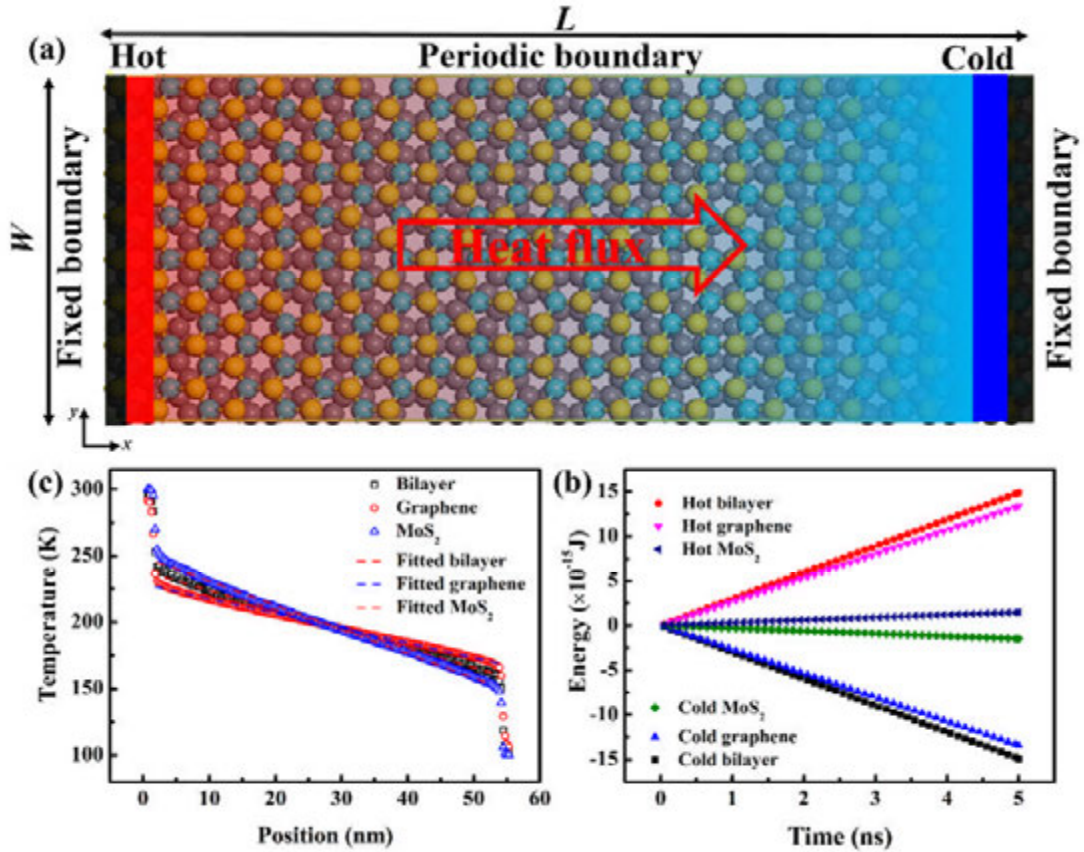


图 1.石墨烯/二硫化钼异质结构热导率的非平衡分子动力学(NEMD)方法的示意图(a)。系统长度为 55.46 nm, 碳原子和硫原子之间的距离为 5.9 Å。在 200 K 下, 对石墨烯、二硫化钼和双层异质结构进行了 NEMD 模拟(b)。虚线表示线性拟合的温度梯度。石墨烯、二硫化钼和双层异质结构的能量随时间的演化(c)。

Figure 1. Schematic of the non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) method for calculating the thermal conductivity of graphene/MoS₂ heterostructures (a). The system length is 55.46 nm, the distance between C and S is 5.9 Å. NEMD simulations were performed for graphene, MoS₂, and bilayer heterostructures at a steady-state temperature of 200 K(b). The dashed line represents the linearly fitted temperature gradient. The energy evolution of graphene, MoS₂, and bilayer heterostructures over time(c).

为了探究扭转角度对热输运的影响, 我们将石墨烯固定不动, 二硫化钼扭转不同的角度 θ (10.9°, 21.1°, 30°, 40.9°, 49.1°, 60°), 图 2 展示了不同扭转角度的晶格结构。

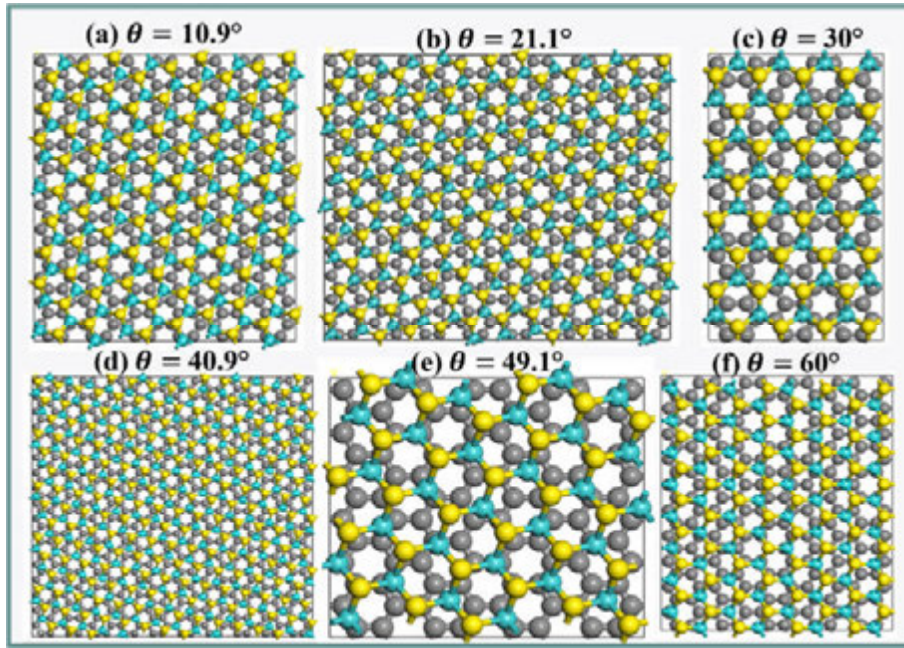


图 2. 扭转角为 (a) $\theta = 10.9^\circ$, (b) $\theta = 21.1^\circ$, (c) $\theta = 30^\circ$, (d) $\theta = 40.9^\circ$, (e) $\theta = 49.1^\circ$, (f) $\theta = 60^\circ$ 的晶格结构。

Figure 2. Lattice structure with twist angle of (a) $\theta = 10.9^\circ$, (b) $\theta = 21.1^\circ$, (c) $\theta = 30^\circ$, (d) $\theta = 40.9^\circ$, (e) $\theta = 49.1^\circ$, (f) $\theta = 60^\circ$.

图 3 为不同扭转角度下扭转层二硫化钼、未扭转层石墨烯和双层异质结构的热导率。从图中可以明显看出，扭转角度对热导率有着重要影响。二硫化钼受扭转角度影响热导率呈周期性变化，而石墨烯没有转动，热导率的变化主要受扭转后的二硫化钼的晶格匹配程度影响，并且双层异质结构与石墨烯变化趋势相似，这表明石墨烯对热导率的贡献在异质结构中占主导地位。在 $\theta = 21.1^\circ$ 时，二硫化钼的最大热导率可达到 $55.84 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，而在 $\theta = 10.9^\circ$ 时，热导率仅为 $43.89 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。石墨烯在 $\theta = 40.9^\circ$ 时达到最大热导率 $1474.68 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。双层异质结构在 $\theta = 49.1^\circ$ 时具有最小热导率 $440.22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。扭转角度的不同导致二硫化钼和石墨烯之间晶格匹配的差异性，影响声子散射从而导致热导率变化。

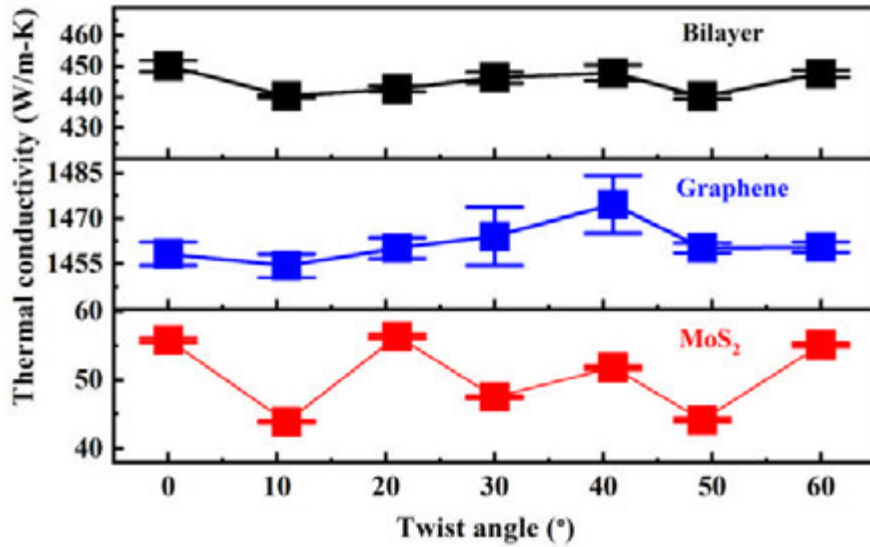


图 3. 扭转层二硫化钼(a)、未扭转层石墨烯 (b) 和双层异质结构 (c) 的热导率结果，分别对应 $\theta = 0^\circ$, $\theta = 10.9^\circ$, $\theta = 21.1^\circ$, $\theta = 30^\circ$, $\theta = 40.9^\circ$, $\theta = 49.1^\circ$ 和 $\theta = 60^\circ$ 。

Figure 3. The thermal conductivity results of twisted MoS₂ (a), untwisted graphene (b), and bilayer heterostructure

(c) for $\theta = 0^\circ, \theta = 10.9^\circ, \theta = 21.1^\circ, \theta = 30^\circ, \theta = 40.9^\circ, \theta = 49.1^\circ$, and $\theta = 60^\circ$.

不同的应力也会导致不同的界面相互作用^[35]。因此，我们计算了不同角度下的石墨烯层的应力分布，如图 4 所示。我们比较了 $\theta = 0^\circ$ 、 $\theta = 10.9^\circ$ 、 $\theta = 49.1^\circ$ 和 $\theta = 60^\circ$ 时四种情况。从图中可以清楚地观察到，在 0° 和 60° 时，应力较小且分布更均匀。这是因为在 $\theta = 60^\circ$ 时，石墨烯晶格与二硫化钼晶格匹配良好。然而，当 $\theta = 10.9^\circ$ 和 $\theta = 49.1^\circ$ 时，二硫化钼和石墨烯之间的晶格失配较大，导致应力较高且分布不均匀。较小且更均匀的应力分布导致更好的热传输性能，这解释了为什么在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 60^\circ$ 时热导率较高。

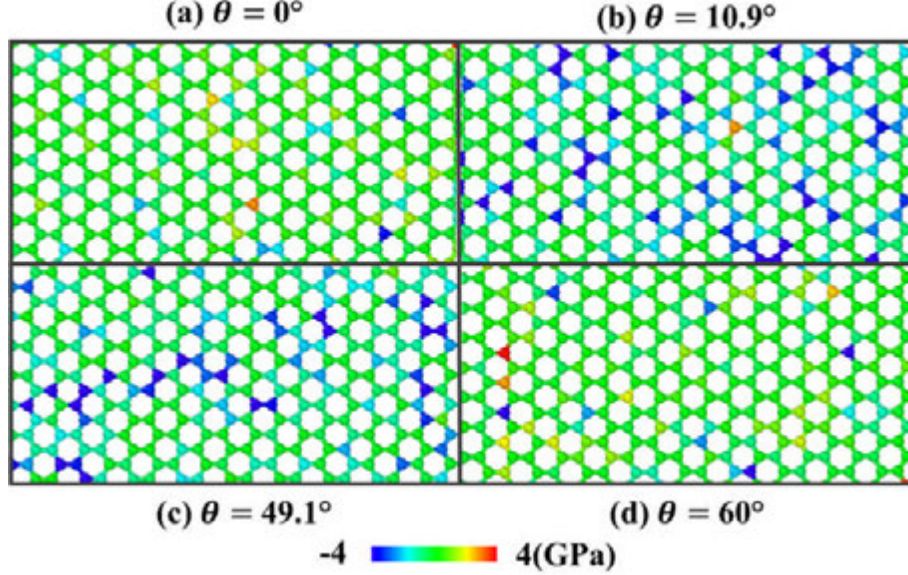


图 4. $\theta = 0^\circ$ 时的应力分布(a), $\theta = 10.9^\circ$ 时的应力分布(b), $\theta = 49.1^\circ$ 时的应力分布(c), 以及 $\theta = 60^\circ$ 时的应力分布(d)。

Figure 4. Stress distribution at $\theta = 0^\circ$ (a), $\theta = 10.9^\circ$ (b), $\theta = 49.1^\circ$ (c), and $\theta = 60^\circ$ (d).

2.2 面外热阻

为了研究平面外方向的热传输机制，我们采用了瞬态加热法来计算界面热阻，这种方法已被广泛用于研究各种二维系统的界面热阻^[36-38]。我们构建了单层石墨烯和单层二硫化钼异质结构（ 1×1 层石墨烯/二硫化钼），如图 5(b)所示，三层石墨烯和三层二硫化钼异质结构（ 3×3 层石墨烯/二硫化钼），如图 5(c)所示，以及五层石墨烯和五层二硫化钼异质结构（ 5×5 层石墨烯/二硫化钼），如图 5(d)所示，以研究不同扭曲角度和层数对界面热阻的影响。系统尺寸 $x \times y$ 确定为 $12.80 \text{ nm} \times 12.32 \text{ nm}$ ， z 方向保持为 20 nm 。二硫化钼层之间的距离为 $6.5 \text{ \AA}$ ，石墨烯层之间的距离为 $3.4 \text{ \AA}$ 。二硫化钼使用 SW 势函数，石墨烯层内使用 Tersoff 势函数。层间相互作用使用 LJ 势函数描述。二硫化钼和石墨烯之间的相互作用也使用 LJ 势函数描述。在本文中， $\epsilon_{Mo-Mo} = 0.838 \text{ eV}$, $\sigma_{Mo-Mo} = 2.551 \text{ \AA}$, $\epsilon_{S-Mo} = 0.033 \text{ eV}$, $\sigma_{S-Mo} = 2.931 \text{ \AA}$, $\epsilon_{C-C} = 2.62 \text{ meV}$, $\sigma_{C-C} = 3.4 \text{ \AA}$ 。对于碳原子与硫和钼原子之间的相互作用，采用了算术混合法则。

首先，在 NPT 系综下对系统进行了 250 ps 的弛豫，然后在 NVT 系综下进行了 50 ps 的弛豫，然后切换到了 NVE 系综。在系统完全平衡之后，使用激光将石墨烯层加热 50 fs ，将石墨烯层的温度迅速提高 200 K 。此时，石墨烯的温度较高，热量自主地向二硫化钼层流动，直到达到新的稳态。我们记录了这个过程中的温度和能量变化。界面热交换与温度之间的关系可以表示为

$$\frac{\partial E_t}{\partial t} = \frac{A(T_{\text{graphene}} - T_{\text{MoS}_2})}{R} \quad (4)$$

其中, E_t 表示时间 t 时刻石墨烯层的总能量, A 表示平面内的热交换面积, T_{graphene} 和 T_{MoS_2} 分别表示未扭转石墨烯层和扭转二硫化钼层的温度。图 6(a)显示了扭曲角为 0° 的石墨烯/二硫化钼异质结构上施加 50 fs 激光后温度和总能量的变化。对方程进行时间 t 积分, 如下所示

$$E_t = E_0 + \frac{A}{R} \int_0^t (T_{\text{graphene}} - T_{\text{MoS}_2}) dt \quad (5)$$

其中, E_0 表示未扭转层二硫化钼的初始能量。通过进一步拟合, 可以得到斜率 (A/R) , 如图 6(b)所示, 扭曲角为 0° 的 1×1 层石墨烯/二硫化钼异质结构的界面热阻为 $2.21 \times 10^{-7} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ 。为确保结果的准确性, 我们对三种不同初始条件下的独立计算进行了平均处理。

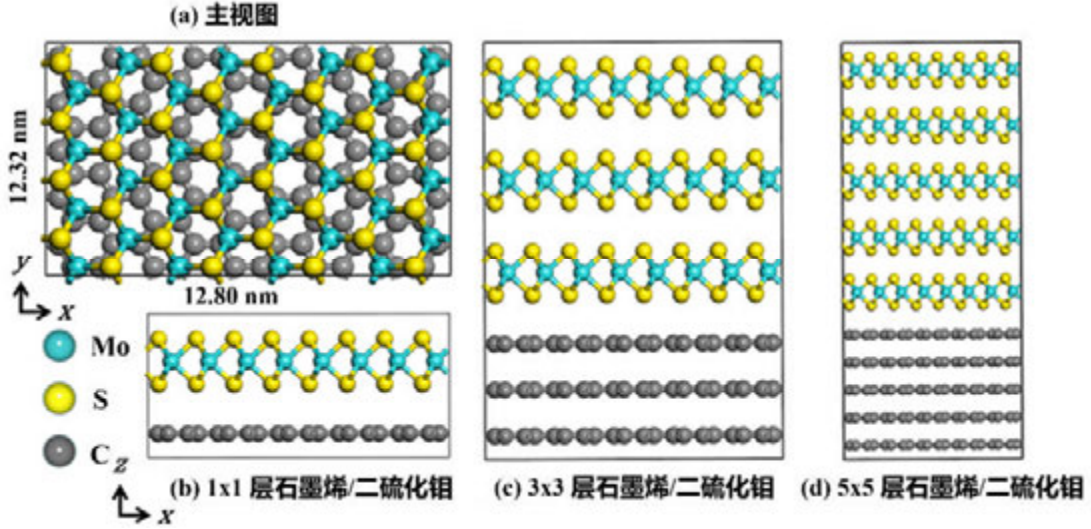


图 5. 在 $\theta = 0^\circ$ 时的晶体晶格结构俯视图(a), 在 x 方向上的最终计算尺寸为 12.80 nm, y 方向上的尺寸为 12.32 nm, 周期性边界条件。 1×1 层石墨烯/二硫化钼的侧视图(b)。 3×3 层石墨烯/二硫化钼的侧视图(c)。 5×5 层石墨烯/二硫化钼的侧视图(d)。蓝色球代表钼原子, 黄色和灰色球分别代表硫原子和碳原子。

Figure 5. Top view of the crystal lattice structure at $\theta = 0^\circ$ (a) with final calculated dimensions of 12.80 nm in the x -direction and 12.32 nm in the y -direction, with periodic boundary conditions. Side view of the 1×1 layer graphene/MoS₂ (b). Side view of the 3×3 layer graphene/MoS₂ (c). Side view of the 5×5 layer graphene/MoS₂ (d). Blue spheres represent molybdenum atoms (Mo), yellow and gray spheres represent sulfur atoms (S) and carbon atoms (C), respectively.

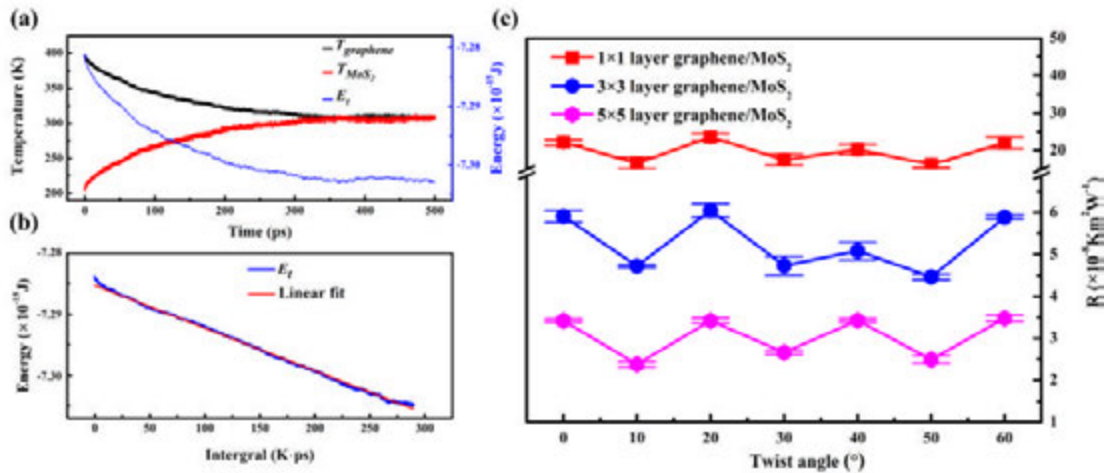


图 6. 在 50 fs 激光加热后, 石墨烯和二硫化钼层的温度变化和能量变化情况(a)。对石墨烯和二硫化钼层之间的温差进行积分(b), 通过线性拟合 (红线) 获得界面热阻。 1×1 层石墨烯/二硫化钼 (红色), 3×3 层石

墨烯/二硫化钼（蓝色），5×5 层石墨烯/二硫化钼（品红色）的界面热阻。

Figure 6. The temperature changes of graphene and MoS₂ layers and the energy changes after 50 fs laser heating (a). The temperature difference between graphene and MoS₂ layers was integrated (b), and the interface thermal resistance was calculated by linear fitting (red line) of the slope. Interface Thermal Resistance for 1×1 layer graphene/MoS₂ (red), 3×3 layer graphene/MoS₂ (blue), and 5×5 layer graphene/MoS₂ (magenta).

所有的界面热阻结果汇总在图 6(c)中，显然，界面热阻随扭转角度的不同而变化。当二硫化钼扭转 10.9°，30° 和 49.1° 时，与石墨烯的界面耦合程度是相对较好的，有利于声子热输运。对于 1×1 层石墨烯/二硫化钼异质结构，扭转角为 10.9° 时，最小热阻为 $1.63 \times 10^{-7} \text{ Km}^2 \text{ W}^{-1}$ ，扭转角为 21.1° 时，最大热阻值为 $2.35 \times 10^{-7} \text{ Km}^2 \text{ W}^{-1}$ 。随着异质结构中层数的增加，界面热阻减小。当系统尺寸小于声子的平均自由程（MFP）^[42,43]时，声子呈现出球状传输特性，系统尺寸对热传输增强的影响更为显著。当系统尺寸较大或与 MFP 相当时，声子传播转变为扩散传输，系统尺寸对热传输的影响略微增强。我们在之前的研究中也得出了类似的结论。为了比较，我们在表 2 中总结了几种常见的异质结构或同质结构的界面热阻。

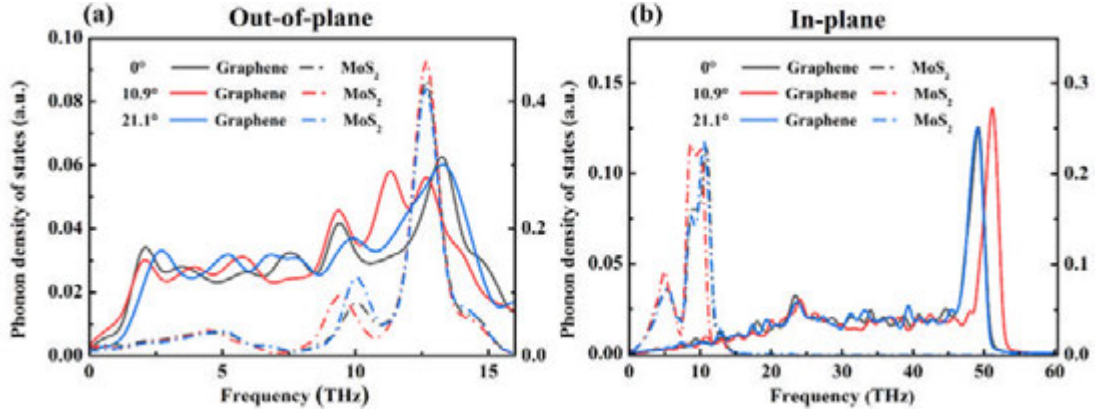


图 7. 在 $\theta = 0^\circ$ ， $\theta = 10.9^\circ$ 和 $\theta = 21.1^\circ$ 下，1×1 层石墨烯/二硫化钼异质结构的面外（a）和面内（b）声子态密度。

Figure 7. 1×1 layer graphene/MoS₂ out-of-plane (a), and in-plane (b) phonon density of states at $\theta = 0^\circ$, $\theta = 10.9^\circ$, and $\theta = 21.1^\circ$.

表 2. 常见异质结构或同质结构的界面热阻

Table 2. Interfacial thermal resistance of common heterostructures or homostructures

References	Materials	T (K)	$R (\times 10^{-8} \text{ Km}^2 \text{ W}^{-1})$
Liu et al. ^[16]	Graphene/MoS ₂	200-500	8.3-25
An et al. ^[28]	BP/BP	300	1.99-2.66
Einalipour et al. ^[41]	Graphene/C ₃ N	100-600	0.5-2
Wei et al. ^[42]	Graphene/Graphene	400-1200	0.021-0.025
Our work	Graphene/MoS ₂	200	2.37-23.5

为了更好地研究石墨烯/二硫化钼异质结构中的声子传输机制，我们计算了声子态密度（PDOS）^[43]，可以通过对原子速度自相关函数（VACF）进行傅里叶变换来获得。

$$PDOS_{ia}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v_{ia}(t) v_{ia}(0) \rangle e^{-2\pi i \omega t} dt \quad (6)$$

其中， ω 是振动的角频率， a 表示 x、y 和 z 方向， v_i 表示第*i*个原子的速度， $\langle \rangle$ 表示系综平均， t 表示单位时间间隔。

图 7 显示了在 $\theta = 0^\circ$ ， $\theta = 10.9^\circ$ 和 $\theta = 21.1^\circ$ 下石墨烯和二硫化钼的平面内和面外的声子态密度。石墨烯和二硫化钼的重叠区域在 0-16 THz 之间，这表明低频声子在界面热传输中起主导作用。因此，我们绘制了 0-16 THz 范围内石墨烯和二硫化钼的面外声子态密度。可以清楚地观察到石墨烯在 0 THz 附近， $\theta = 10.9^\circ$ 比 0° 的态密度有明显的增强作用，而 $\theta = 21.1^\circ$ 的态密度则有一定的抑制效果；在 9 THz 处， $\theta = 10.9^\circ$ 的峰值明显高于 0° ，并且在 12 THz 附近出现了一个新的峰值，这表明， $\theta = 10.9^\circ$ 时低频声学声子在传热过程中创建了新的热传输通道，增强了热传输从而减小了界面热阻。从二硫化钼的面外态密度中可以看出， $\theta = 10.9^\circ$ 在 5 THz 和 13 THz 峰值有略微的增强。然而，我们可以将 $\theta = 21.1^\circ$ 在二硫化钼态密度中的轻微增强归因于石墨烯在石墨烯/二硫化钼异质结构中对热传输的主导贡献。

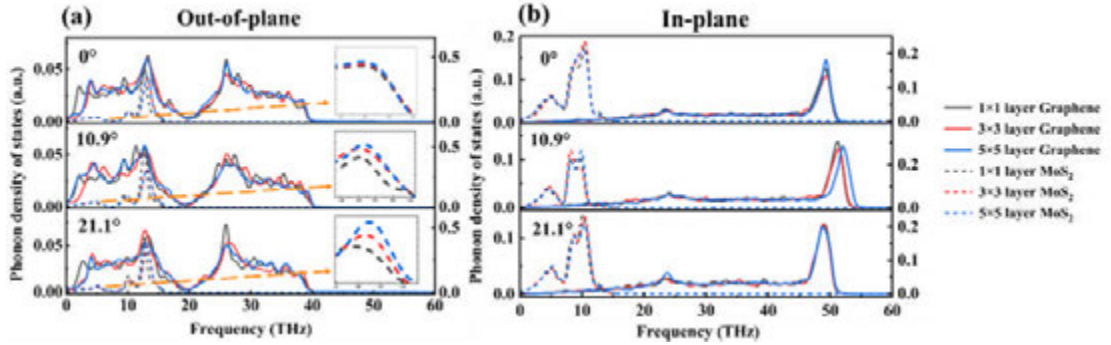


图 8. 在 $\theta = 0^\circ$ ， $\theta = 10.9^\circ$ 和 $\theta = 21.1^\circ$ 下石墨烯（实线）和二硫化钼（虚线）的垂直于平面的（a）和平面内的（b）声子态密度，其中包括 1x1 层石墨烯/二硫化钼（黑色）、3x3 层石墨烯/二硫化钼（红色）和 5x5 层石墨烯/二硫化钼（蓝色）。

Figure 8. Out-of-plane (a) and in-plane (b) phonon density of states for graphene (solid lines) and MoS₂ (dashed lines) at $\theta = 0^\circ$, $\theta = 10.9^\circ$, and $\theta = 21.1^\circ$, with 1x1 layer graphene/MoS₂ (black), 3x3 layer graphene/MoS₂ (red), and 5x5 layer graphene/MoS₂ (blue).

如图 8 所示，我们比较了 1x1 层石墨烯/二硫化钼、3x3 层石墨烯/二硫化钼和 5x5 层石墨烯/二硫化钼异质结构界面处石墨烯和二硫化钼的声子态密度。仍然使用 0° 、 10.9° 和 21.1° 的扭转角进行对比。从图 8(a) 可以看出，随着异质结构层数的增加，界面石墨烯层的态密度在 5-10 THz 频率范围内有所增强。图 8(a) 中的插图显示了二硫化钼在 5 THz 附近的态密度放大图，也可以看出随着异质结构层数的增加，3x3 层和 5x5 层二硫化钼在 5 THz 处的峰值均有所增加。因此，我们可以得出结论：层数增加会增强石墨烯和二硫化钼低频声子态密度的强度，从而增加声子对热传输的贡献。界面热阻总体趋势是随着层数增加而减小。

人们通常使用势能面（PES）来描述原子之间的相互作用力^[44,45]，为了更好地分析石墨烯和二硫化钼之间的热传输现象，我们通过势能面分析其内部的热输运现象。首先以一定的速度沿着 y 和 x 方向移动石墨烯一段时间，并记录势能。如图 9(a) 所示，我们计算了在扭转角度分别为 10.9° 、 21.1° 和 49.1° 时，1x1 层石墨烯/二硫化钼、3x3 层石墨烯/二硫化钼和 5x5 层的石墨烯/二硫化钼的势能面之间的能量差 (ΔE)。图 9(b) 展示了相应的势能面。对于 1x1 层石墨烯/二硫化钼，从图中可以看出，在 $\theta = 10.9^\circ$ 时， $\Delta E = 0.079$ meV，在 $\theta = 21.1^\circ$

时, $\Delta E = 0.018$ meV, 在 $\theta = 49.1^\circ$ 时, $\Delta E = 0.069$ meV。能量差越大, 结构稳定性越高。当原子振动时, 需要克服更大的能垒, 导致相对位移较小, 有利于热传输, 从而使热导率增大。因此, 在 $\theta = 10.9^\circ$ 和 $\theta = 49.1^\circ$ 下的界面热阻较 $\theta = 21.1^\circ$ 相比更低。3×3 层石墨烯/二硫化钼和 5×5 层石墨烯/二硫化钼表现出类似的趋势。此外, 随着层数的增加, 界面石墨烯层的势能也增加, 导致石墨烯和二硫化钼之间的相互作用力增强, 使得界面热阻随层数增加而整体降低。

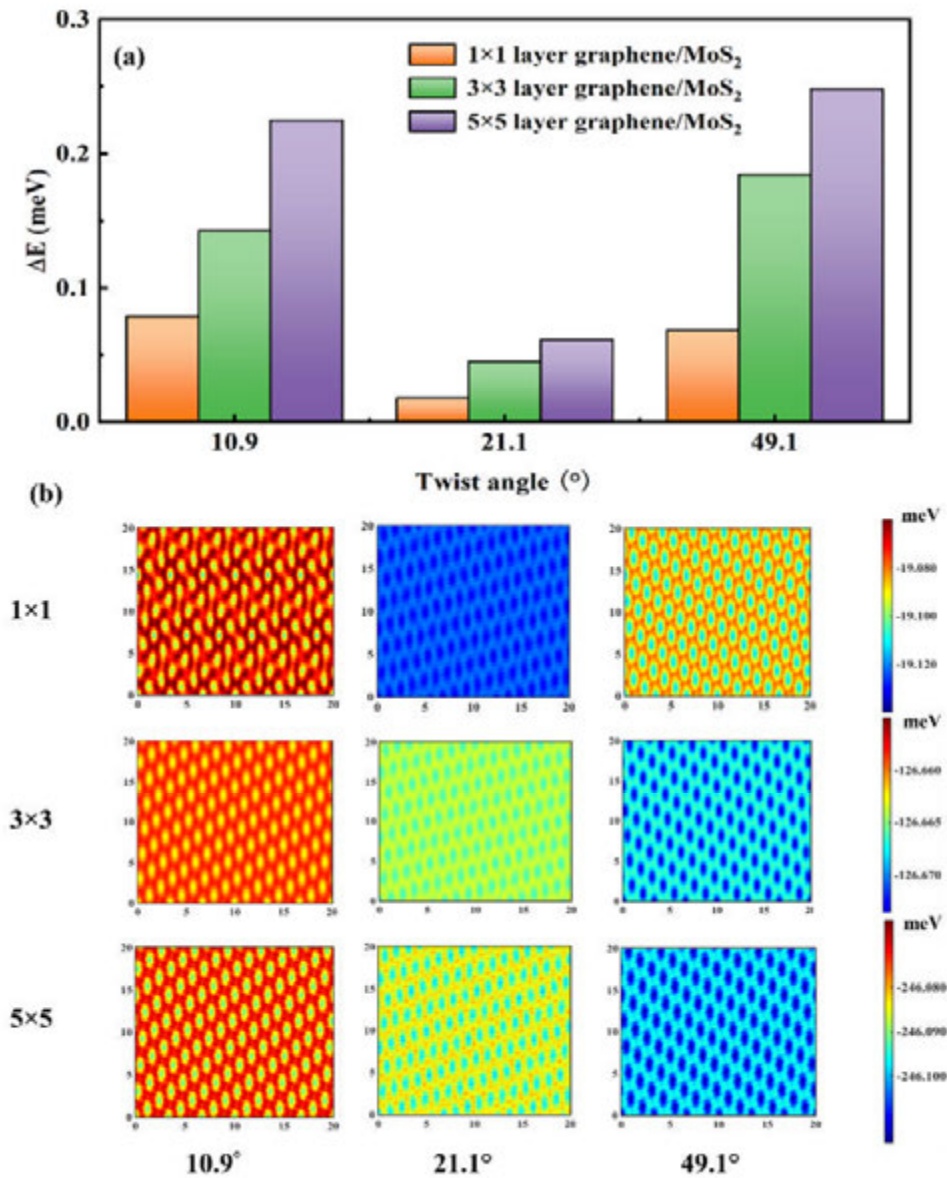


图 9.1×1 层石墨烯/二硫化钼、3×3 层石墨烯/二硫化钼和 5×5 层石墨烯/二硫化钼 2 异质结构在 $\theta = 10.9^\circ$, $\theta = 21.1^\circ$ 和 $\theta = 49.1^\circ$ 下的势能差(a)。1×1 层石墨烯/二硫化钼、3×3 层石墨烯/二硫化钼和 5×5 层石墨烯/二硫化钼在 $\theta = 10.9^\circ$, $\theta = 21.1^\circ$ 和 $\theta = 49.1^\circ$ 下的势能面(b)。

Figure 9. The energy difference (ΔE) between the potential energy surfaces of 1x1 layer graphene/MoS₂ (orange), 3x3 layer graphene/MoS₂ (green), and 5x5 layer graphene/MoS₂ (purple) at $\theta = 10.9^\circ$, $\theta = 21.1^\circ$, and $\theta = 49.1^\circ$ (a). The potential energy surface graphs of 1x1 layer graphene/MoS₂, 3x3 layer graphene/MoS₂, and 5x5 layer graphene/MoS₂ at $\theta = 10.9^\circ$, $\theta = 21.1^\circ$, and $\theta = 49.1^\circ$ (b).

3 总结

本研究利用非平衡分子动力学模拟计算了不同扭转角度下石墨烯/二硫化钼异质结构的

热导率，并利用激光加热方法计算了不同层数和扭转角度的异质结构的界面热阻。研究发现不同的扭转角度对热导率有不同的影响，异质结构的热导率最大降低约 $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。此外，界面热阻对扭转角度的响应也不同，在扭转角度为 10.9° 时降低了 26%，增加层数也可以将界面热阻降低一个数量级。通过分析声子态密度和势能面，不同的扭转角度和层数可以影响低频声子态密度，从而以不同程度增强或抑制声子对热传输的贡献。势能面的变化也验证了不同角度和层数下界面热阻的变化。本研究为异质结构内部的热传输研究提供了一些见解。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [3] Rajasekaran G, Narayanan P, Parashar A. Effect of point and line defects on mechanical and thermal properties of graphene: a review[J]. Critical reviews in solid state and materials sciences, 2016, 41(1): 47-71.
- [4] Javvaji B, Budarapu P R, Sutrarak V K, et al. Mechanical properties of graphene: molecular dynamics simulations correlated to continuum based scaling laws[J]. Computational Materials Science, 2016, 125: 319-327.
- [5] Singh A K, Singh R S, Singh A K. Recent developments in chemical doping of graphene using experimental approaches and its applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24(11): 2200259.
- [6] Kumar N A, Baek J B. Doped graphene supercapacitors[J]. Nanotechnology, 2015, 26(49): 492001.
- [7] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [8] Hu J, Ruan X, Chen Y P. Thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons: a molecular dynamics study[J]. Nano letters, 2009, 9(7): 2730-2735.
- [9] Wang L, Meric I, Huang P Y, et al. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material[J]. Science, 2013, 342(6158): 614-617.
- [10] Cui X, Lee G H, Kim Y D, et al. Multi-terminal transport measurements of MoS_2 using a van der Waals heterostructure device platform[J]. Nature nanotechnology, 2015, 10(6): 534-540.
- [11] Eda G, Yamaguchi H, Voiry D, et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS_2 [J]. Nano letters, 2011, 11(12): 5111-5116.
- [12] Larentis S, Tolsma J R, Fallahzad B, et al. Band offset and negative compressibility in graphene- MoS_2 heterostructures[J]. Nano letters, 2014, 14(4): 2039-2045.
- [13] Roy T, Tosun M, Kang J S, et al. Field-effect transistors built from all two-dimensional material components[J]. ACS nano, 2014, 8(6): 6259-6264.
- [14] Ouyang W, Qin H, Urbakh M, et al. Controllable thermal conductivity in twisted homogeneous interfaces of graphene and hexagonal boron nitride[J]. Nano Letters, 2020, 20(10): 7513-7518.
- [15] Krishnamoorthy A, Rajak P, Norouzzadeh P, et al. Thermal conductivity of MoS_2 monolayers from molecular dynamics simulations[J]. AIP Advances, 2019, 9(3).
- [16] Liu B, Meng F, Reddy C D, et al. Thermal transport in a graphene- MoS_2 bilayer heterostructure: a molecular dynamics study[J]. RSC advances, 2015, 5(37): 29193-29200.
- [17] Wu S, Wang J, Xie H, et al. Interfacial thermal conductance across graphene/ MoS_2 van der Waals heterostructures[J]. Energies, 2020, 13(21): 5851.
- [18] Gong F, Ding Z, Fang Y, et al. Enhanced electrochemical and thermal transport properties of graphene/ MoS_2 heterostructures for energy storage: Insights from multiscale modeling[J]. ACS applied materials & interfaces,

2018, 10(17): 14614-14621.

- [19] Xiao Y, Liu J, Fu L. Moiré is more: Access to new properties of two-dimensional layered materials[J]. *Matter*, 2020, 3(4): 1142-1161.
- [20] Campanera J M, Savini G, Suarez-Martinez I, et al. Density functional calculations on the intricacies of Moiré patterns on graphite[J]. *Physical review B*, 2007, 75(23): 235449.
- [21] Christos M, Sachdev S, Scheurer M S. Superconductivity, correlated insulators, and Wess–Zumino–Witten terms in twisted bilayer graphene[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(47): 29543-29554.
- [22] An L, Cai X, Pei D, et al. Interaction effects and superconductivity signatures in twisted double-bilayer WSe₂[J]. *Nanoscale horizons*, 2020, 5(9): 1309-1316.
- [23] Cea T, Guinea F. Coulomb interaction, phonons, and superconductivity in twisted bilayer graphene[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(32): e2107874118.
- [24] Jin B, Chen G, Zhao J, et al. Coupling effect of boundary tribofilm and hydrodynamic film[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(3).
- [25] Wei Y, Ru G, Qi W, et al. Interlayer Friction in Graphene/MoS₂, Graphene/NbSe₂, Tellurene/MoS₂ and Tellurene/NbSe₂ van der Waals Heterostructures[J]. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 2022, 8: 879561.
- [26] Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 43-50.
- [27] Park J M, Cao Y, Watanabe K, et al. Tunable strongly coupled superconductivity in magic-angle twisted trilayer graphene[J]. *Nature*, 2021, 590(7845): 249-255.
- [28] Zhang Y, An M, Song D, et al. Phonon magic angle in two-dimensional puckered homostructures[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(37): 12741-12750.
- [29] Nie X, Zhao L, Deng S, et al. How interlayer twist angles affect in-plane and cross-plane thermal conduction of multilayer graphene: A non-equilibrium molecular dynamics study[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 137: 161-173.
- [30] Ren W, Ouyang Y, Jiang P, et al. The impact of interlayer rotation on thermal transport across graphene/hexagonal boron nitride van der Waals heterostructure[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(6): 2634-2641.
- [31] Kim S E, Mujid F, Rai A, et al. Extremely anisotropic van der Waals thermal conductors[J]. *Nature*, 2021, 597(7878): 660-665.
- [32] Jiang J W. Parametrization of Stillinger–Weber potential based on valence force field model: application to single-layer MoS₂ and black phosphorus[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(31): 315706.
- [33] Wu X, Han Q. Maximum thermal conductivity of multilayer graphene with periodic two-dimensional empty space[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 191: 122829.
- [34] Chen D, Chen H, Hu S, et al. Influence of atomic-scale defect on thermal conductivity of single-layer MoS₂ sheet[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154875.
- [35] Zhang Z, Hu S, Chen J, et al. Hexagonal boron nitride: a promising substrate for graphene with high heat dissipation[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(22): 225704.
- [36] Zhang J, Hong Y, Wang X, et al. Phonon thermal properties of transition-metal dichalcogenides MoS₂ and MoSe₂ heterostructure[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(19): 10336-10344.
- [37] Hoshian S, Jokinen V, Somerkivi V, et al. Robust superhydrophobic silicon without a low surface-energy hydrophobic coating[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(1): 941-949.
- [38] Han D, Wang X, Ding W, et al. Phonon thermal conduction in a graphene–C₃N heterobilayer using molecular dynamics simulations[J]. *Nanotechnology*, 2018, 30(7): 075403.
- [39] Song Q, An M, Chen X, et al. Adjustable thermal resistor by reversibly folding a graphene sheet[J]. *Nanoscale*,

2016, 8(32): 14943-14949.

- [40] An M, Wang H, Yuan Y, et al. Strong phonon coupling induces low thermal conductivity of one-dimensional carbon boron nanotube[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 28: 101690.
- [41] Einalipour Eshkalak K, Sadeghzadeh S, Molaei F. Interfacial thermal resistance mechanism for the polyaniline (C₃N)-graphene heterostructure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(26): 14316-14326.
- [42] Wei Z, Ni Z, Bi K, et al. Interfacial thermal resistance in multilayer graphene structures[J]. Physics Letters A, 2011, 375(8): 1195-1199.
- [43] Wu X, Han Q. Phonon thermal transport across multilayer graphene/hexagonal boron nitride van der Waals heterostructures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(27): 32564-32578.
- [44] Vazirisereshk M R, Ye H, Ye Z, et al. Origin of nanoscale friction contrast between supported graphene, MoS₂, and a graphene/MoS₂ heterostructure[J]. Nano letters, 2019, 19(8): 5496-5505.
- [45] Kwon H Y, Morrow Z, Kelley C T, et al. Interpolation methods for molecular potential energy surface construction[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2021, 125(45): 9725-9735.

应用高温热管的高速飞行器前缘热防护数值仿真研究

张倩¹, 谭思聪^{1*}, 高莹莹², 姜玉雁¹, 郭聪¹

(1. 北京理工大学机械与车辆学院能源与动力工程系, 北京, 100081;

2. 北京航天长征飞行器研究所, 北京, 100048;)

(*通讯作者: Tel:010-68913772, Email: tansicong@bit.edu.cn)

摘要: 高温热管具有良好的均温性、优秀的导热能力, 因此在航空航天领域超高声速飞行器头部和前缘热防护问题上, 相对于现有的烧蚀方案外提供了一种新的选择。相比烧蚀, 疏导式高温热管可以显著降低驻点的温度并且不会改变气动外形。本文对应用高温热管的高速飞行器前缘热防护问题进行了数值模拟, 分析了热冲击时间对前缘温度的影响。仿真结果表明, 在高速来流气动加热下, 热管虽然可以降低驻点的温度, 但由于没有热汇, 较长时间持续加热下热管温度会持续升高, 超出高温热管的壳体材料使用温度范围。基于此提出一种高温热管与水相变耦合热防护方法, 水相变后带走热量, 可承受超过 100 s 的高密度热流冲击, 并维持热管平均温度不超过 1100 K。

关键词: 高温热; 热防护; 飞行器前缘

0 前言

热管是一种依靠管内工质相变而将热量从一端传至另一端的传热元件。根据工作温度的不同, 热管可分为常温热管、中温热管以及高温热管。自 1963 年第一根热管问世以来^[1], 许多学者一直在进行热管的研究。经过几十年的不断发展, 热管系统得到了不断的改进和完善。

高温热管在航空航天领域被视为热防护结构的关键部件, 在飞行器热防护应用中备受各国军工研究机构的重视。它主要用于飞行器的头锥部、机翼前缘等高温区域。一种混合式热防护技术方案最早是由美国 NASA-Langley 研究中心提出的, 他们将高温热管与固体碳碳材料相结合, 研制了多款内置前缘形高温热管^[2-4]。如图 0.1 所示, 经过大量的试验之后, NASA-Langley 研究中心总结出了最有效的混合式热防护结构和内置前缘形高温热管结构。这种高温热管结构采用呈“D”形横截面, 内部填充钠单质以作工质, 热管内表面铺设多层叠加的不锈钢丝网作为毛细芯。经过测试, 结果表明该前缘形高温热管群结构具有出色的热防护效果。其最高运行温度能维持在 1500 °C 以下, 相对于烧蚀结构, 疏导式热管热防护结构还能有效地减轻总重量。

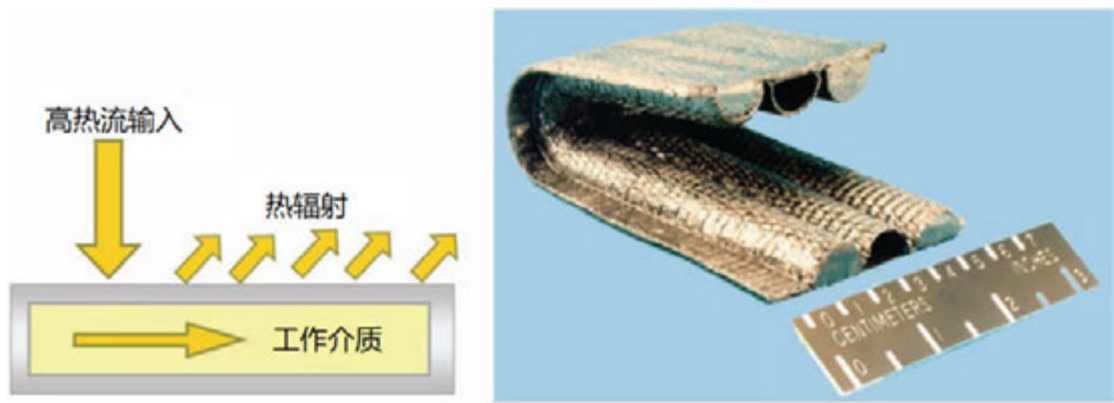


图 0.1 高温热管热防护机理示意图及样件^[2]

此外，在涡轮叶片冷却方面，高温热管的应用也很广泛。2013 年郭青青^[5]等人首先对高温热管用于涡轮叶片冷却的可行性进行了分析，结果表明高温热管热流密度可满足涡轮叶片冷却需求。随后占丽媛^[6]等人进行了热管冷却和冲击冷却对燃气轮机导叶的比较研究，模拟结果表明，在使用热管冷却时，叶片尾缘的温度分布更加均匀，并且在相同的主流条件下，热管冷却的效果优于冲击冷却。

本文提出了一种新的利用高温热管的热防护形式，首先通过分析热冲击时间对热管温度峰值的影响，发现当没有热汇时，较长时间高热流输入下 ($>100s$)，热管的温度会超出其使用温度范围，基于此我们提出一种高温热管与水相变耦合热防护的技术方案，并用仿真验证了其可行性。

1 热管原理与理论分析

1.1 高温热管工作原理

常规碱金属高温热管工作于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上，与中低温热管不同，其工作介质一般为低沸点的液态金属（钾、钠、锂等碱金属）或其合金，管壳材料以不锈钢及其它耐高温材料为主。由于高温热管的工作温度以及工质特性，其所表现出来的特性与普通热管有很大的差异，其当量导热系数是普通热管的几倍甚至几十倍，钠热管的当量导热系数甚至可达 $10^{5[7-9]}$ 。但是高温热管工作原理与中低温毛细芯热管相同，从宏观上可将高温热管分为蒸发段、绝热段（绝热段可视情况取舍）和冷凝段。常见毛细芯热管的工作原理如图 1.1 所示。

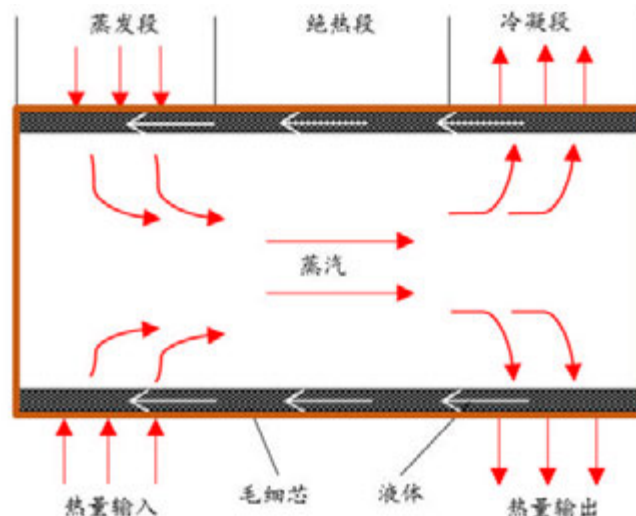


图 1.1 热管原理示意图

在热管工作时，热源作用在蒸发段，热量通过蒸发段壳体和毛细芯的导热加热毛细芯中的液体使得发生汽液相变，一般汽液相变发生在毛细芯表面，热流密度超过一定限度后，毛细芯内部产生气泡^[10]。管内工质在蒸发段蒸发，使得蒸发段蒸汽腔内压力升高，在压差的推动下蒸汽到达冷凝段，并在冷凝段冷凝为液体，液体则通过内壁面的毛细芯的毛细作用回流至蒸发段，至此完成气液两相循环。热管正是通过这种汽液两相的变换与循环流动，完成热量的传递。与普通热管不同的是，普通热管工作时只存在气-液相变过程，而高温热管在工作过程中除了存在气-液相变过程外，在启动时可能还会出现固-液相变过程。

1.2 热防护边界条件

热壁热流和热壁温度计算

飞行器在大气层中以超高音速飞行时，飞行器前缘和表面的空气会受到强烈的挤压和摩擦作用。此时气体的动能被转化为热能，这导致周围的空气温度将会急剧上升，从而在飞行器前缘壁面和空气之间形成巨大的温差，导致热量迅速向飞行器壁面传递。“气动加热”即指这种由于物体在高速飞行时受到大气层的压缩和摩擦作用而导致的加热现象。在进行气动加热计算时，静压和比焓是最容易确定的两个参数。这两个参数确定后，其余的物性参数便可通过查找曲线或热力学函数表得到。在工程设计中，通常有两种方法可以获得热力学参数：一是将函数表的数据存放在计算中，进行插值求解；另一种方式是找出这些曲线的拟合公式进行计算。本文采用拟合公式对气动加热过程进行计算。

在杨炳尉等人^[11-13]的研究中，给出了如何通过冷壁热流 q_c 、滞止焓 h_r 以及压力去求取实际热流，忽略对流加热和壁面辐射以外的热流输入，则热壁热流和表面温度的关系可以用如下公式表示^[14, 15]：

$$q_n = q_c \left(1 - \frac{h_w}{h_r} \right) - \sigma \varepsilon T_w^4 \quad (1-1)$$

式(1-1)中： q_n 代表热壁热流，即传热防热层的净热流密度，单位： W/m^2 ； q_c 代表冷壁热流，即防护层表面在热力学温度为 0K 时的热流密度，单位： W/m^2 ； h_w 、 h_r 分别为在表面壁温下和气体滞止温度下的气体焓值，单位为： kJ/kg ； ε 为防热层表面辐射系数，常取 0.8-0.85； σ 为斯忒藩-玻尔兹曼常数，其值为 $5.67 W/(m^2 \cdot K^4)$ ； T_w 为物体表面壁温（热力学温标），单位为： K 。

式(1-1)右边第一项表示表面温度修正后的气动加热热流密度，第二项是辐射散热热流密度。在马赫数不高的情况下，热壁热流的公式(1-1)可以简化为公式(1-2)来计算：

$$q_n = q_c \left(1 - \frac{T_w}{T_r} \right) - \sigma \varepsilon T_w^4 \quad (1-2)$$

式中： $\frac{T_w}{T_r}$ 为壁面温度与气体滞止温度之比。

计算实际热壁面热流的思路如下：

- ① 根据式(1-2)，首先求取 T_r 。根据文献^[16]，已知滞止焓和压力可用如下公式求取滞止温度。

热力学温度

$$T_r = f(p, h) \quad (1-3)$$

式中： p 为静压，单位为 Pa， h 比焓，单位为 kJ/kg

当 $167.5 < h \leq 1881.1$ 时

$$T_r = 1.2432 h^{0.9614} \quad (1-4)$$

当 $1881.1 < h \leq 46055.0$ 时

$$T_r = 1.748 \times 10^3 \left[0.31469 \ln \left(\frac{h}{4.1868} \right) - 0.9221 \right]^a \quad (1-5)$$

式中: $a = 2.410 + 7.0964 \times 10^{-2} \ln \left(\frac{p}{101325.0} \right)$

② 当知道滞止温度 T_r 后, 根据实际热流 q_c 和壁面温度 T_w 进行仿真计算耦合求解。

在某飞行器工作状态下, 其头部驻点的滞止焓和冷壁热流之间的关系可近似如图 1.2 和图 1.3。其中热流边界条件, 在侧面和背面部分分别为正面的 25% 和 15%, 而来流滞止焓相同。

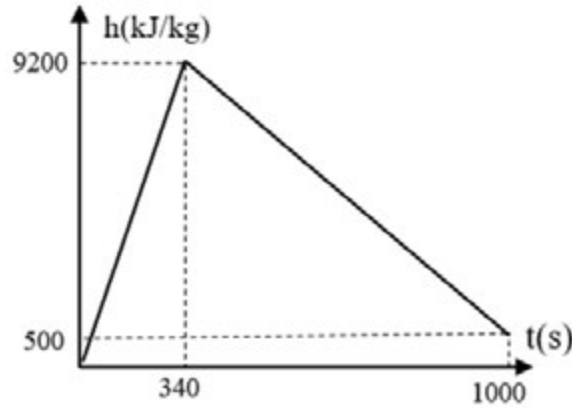


图 1.2 滞止焓近似拟合

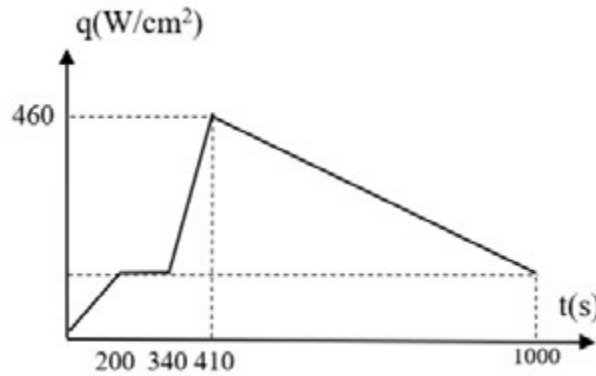


图 1.3 头部冷壁热流近似拟合

2 数值模拟与结果分析

2.1 模型建立与边界条件

(1) 数值计算模型

采用瞬态计算, 固体域控制方程如下:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} = 0 \quad (2-1)$$

能量项采用二阶迎风格式进行空间离散, 能量方程的残差限设置为 10^{-7} , 能量方程亚松弛因子采用默认值 1。数值计算采用商用软件 Fluent 15.0 双精度求解器进行瞬态求解。时间步长设置为 0.1s, 步数为 10000, 最大迭代次数为 20。在计算迭代过程中对壁面温度以及热流值等参数进行监控, 并分析在气动加热过程中各参数随时间的变化情况。

对时间步长进行独立性验证, 对驻点最高平均温度进行监测, 发现在时间步长为 0.05s 时, 误差小于 0.04%, 时间步长为 0.5s 及以上时, 误差大于 0.15%。因此在时间步长为 0.1s

时可近似认为温度为精确值。若步长取得太小会大大增加计算周期，若步长取得太大又会影响计算精度，综合考虑取时间步长为 0.1s。

(2) 模型建立

建立模型形状如图 2.1 所示，灰色部分为壳体，蓝色部分为热管。热管模型总长度 313 mm，前缘球体半径 25 mm，后缘宽 225 mm。

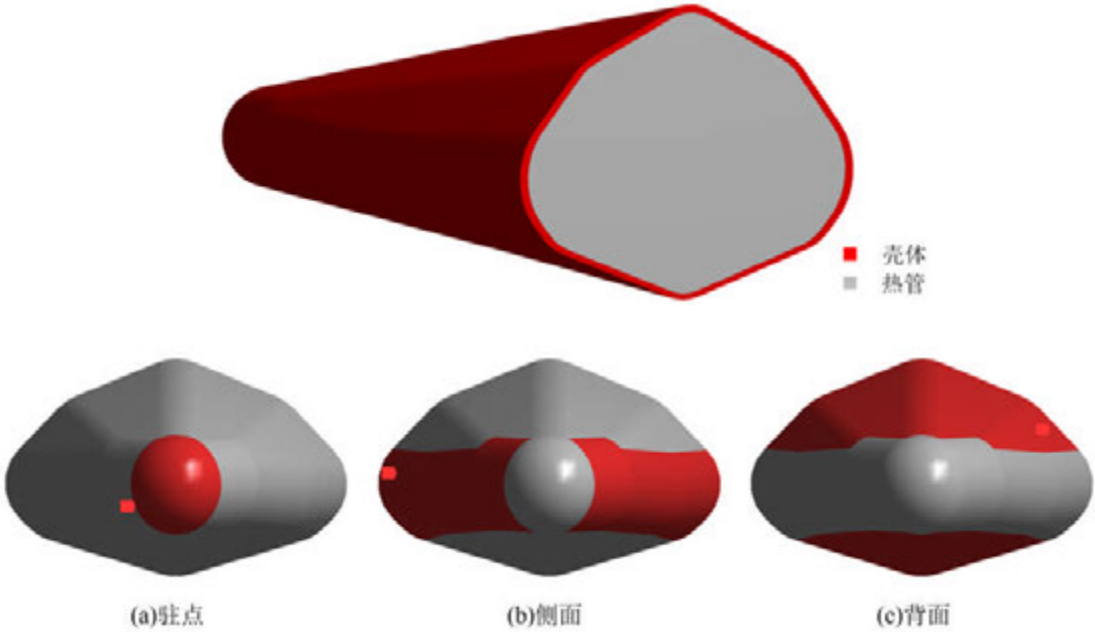


图 2.1 热管仿真几何模型

计算设置保持头部外壳厚度一致，壁厚均为 3 mm。外部壳层材料为高温钢，高温钢高温下导热系数设定为 $30 \text{ W/(K} \cdot \text{m)}$ ，热管内部当量导热系数设置为 $40000 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ^[8, 9, 17]。

(3) 网格生成

该计算中只有导热，所以网格尺寸影响不大，选用 ANSYS mesh 生成网格，并做了网格无关性验证，发现当外部壳层网格尺寸设置为 1 mm，内部最小尺寸设置为 2 mm 时，计算结果相差小于 0.5%。

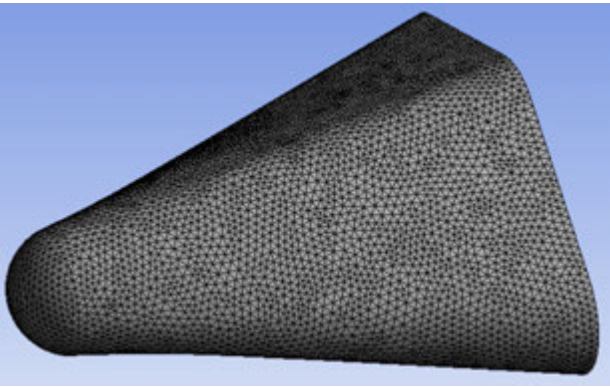


图 2.2 计算模型非结构化四面体网格

(4) 边界条件简化

超声速钝锥体绕流流场如图 2.3 所示。在激波层内，高温空气对壁面的辐射加热主要来自于该点所在的切平面与激波面所包围的那部分称为“气帽”的空气区域。因此可将热管的边界条件分为三部分，前缘驻点冷壁热流密度最高，而侧面与背面的冷壁热流密度相对小很

多。将侧面冷壁热流密度设为前缘驻点的 25%，背部冷壁热流设定为前缘驻点的 15%，加热的热量以辐射形式散失。将式(1-2)气动加热热流和辐射写成自定义函数导入求解器边界条件进行计算，求解器选用 Fluent 15.0。

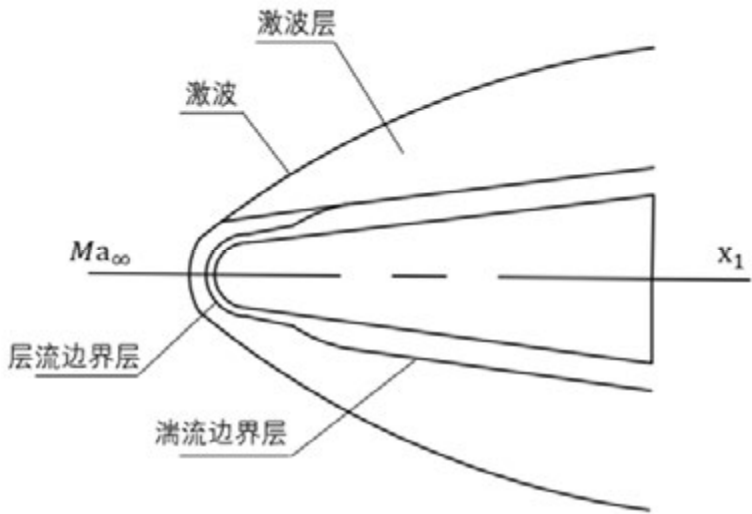


图 2.3 超声速钝锥体扰流流场示意图

2.3 仿真结果分析

图 2.4、2.5 分别为计算获得的温度变化曲线与热流曲线。观察图 2.4 以及图 2.5 可得到驻点最高温度出现在 436 s 时刻，2025 K，而最高热流时刻在 410 s，最高温度时刻相比于最高热流时刻稍有延迟。同时，由图 2.4 可以看到，驻点、侧面以及背面的温度在热管的作用下，其温度非常接近，温差小于 200 K。

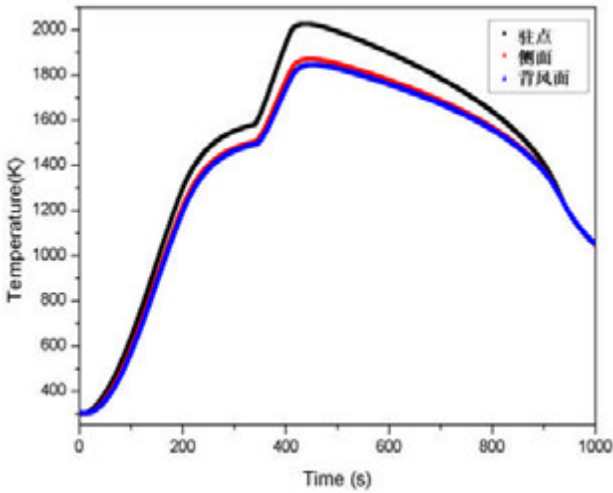


图 2.4 热管面平均温度随时间变化曲线

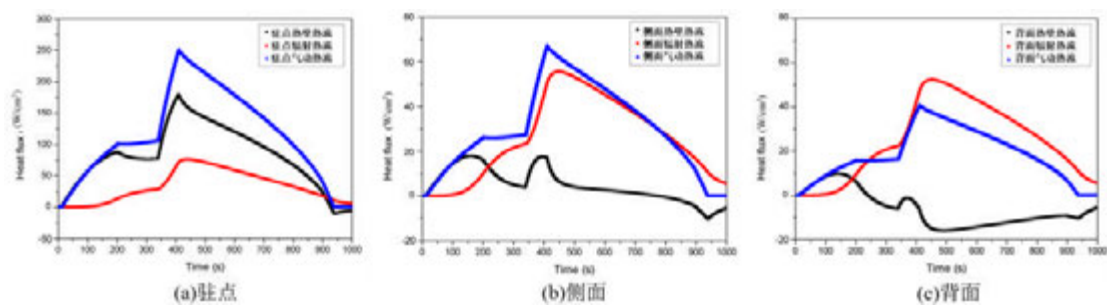


图 2.5 热流随时间变化曲线

从热流和温度曲线可以看出，热量主要从驻点输入，从背面通过辐射散失。在 340 s 到 410 s 热流骤然升高的时间段，随着时间的增加，温度不断上升。但由于热流极高，热流与温度存在一个延迟效应，因此热流达到最高时，平均温度还未达到最高，稍滞后于最高热流。

取 436 s 和 1000 s 时刻的温度云图。由图 2.6-2.7 的温度云图显示出，热管温度分布均匀性良好，且温度延迟小。

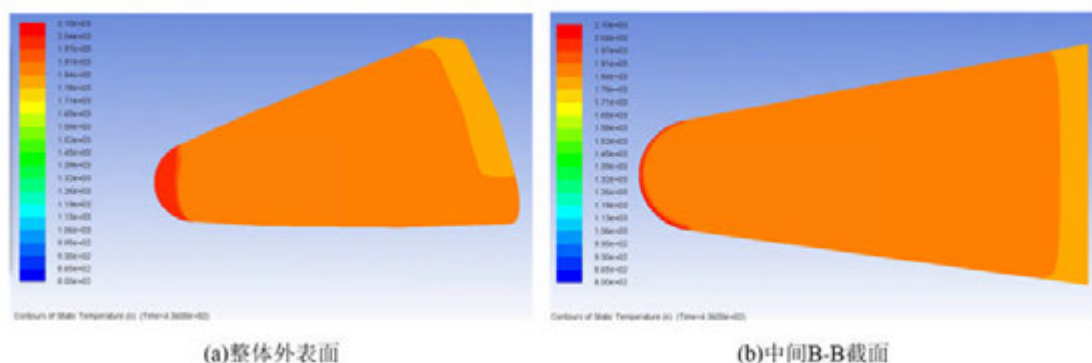


图 2.6 436 s 时刻温度分布云图

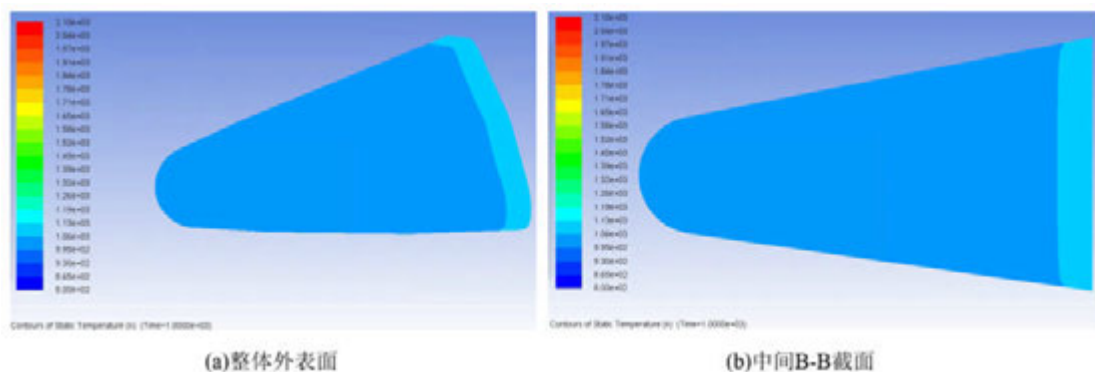


图 2.7 1000 s 时刻温度分布云图

2.4 问题简化和热冲击仿真

从上述结果发现，热管温度开始骤升是在热流骤升时，即滞止焓开始降低时，与前期关系不大，可以通过简化焓和热流来研究热管最高温度的决定因素。简化滞止焓和冷壁热流随时间变化曲线如图 2.8、2.9 所示。

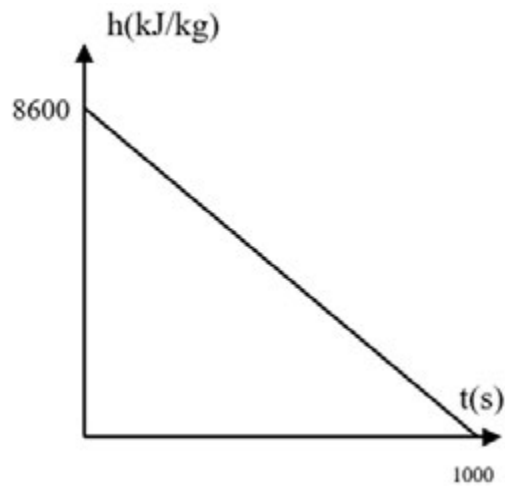


图 2.8 滞止焓近似拟合

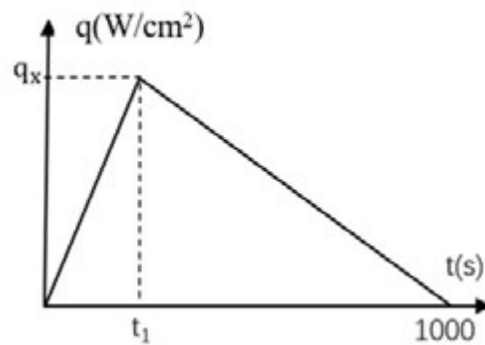


图 2.9 头部冷壁热流近似拟合

设定整个热管初始温度 500 K，设定热流从 0 骤然升高到 q_x ，升高时间为 t_1 ，对应滞止焓从 8600 kJ/kg 一直降低。将升高时间 t_1 设定为 100 s，最高热流分别为 400 W/cm²、200 W/cm²、150 W/cm²。计算结果如图 2.10-2.11 所示。

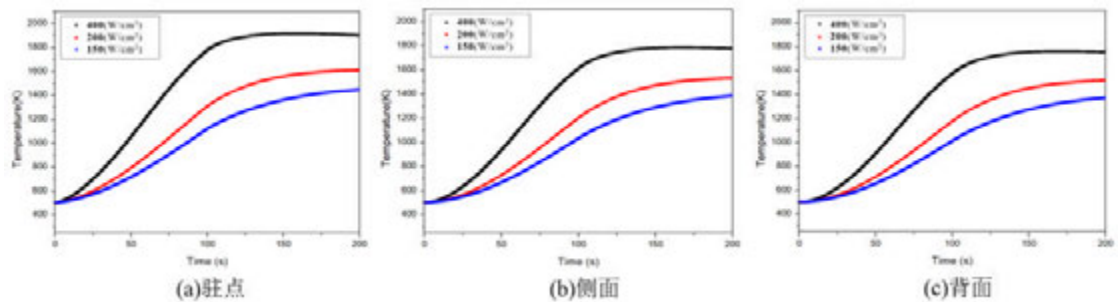


图 2.10 温度随时间变化曲线

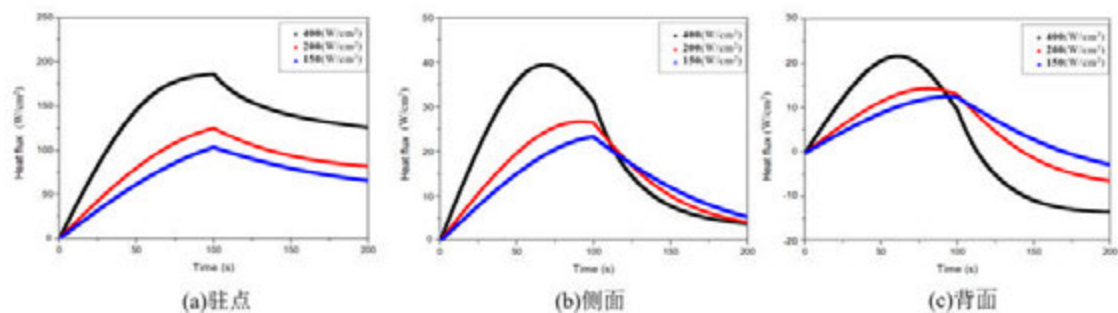


图 2.11 热流随时间变化曲线

观察背面温度和热流曲线，当热管温度小于 1600 K 左右时，由于热管所有面上净热流均为正值，这意味着输入均大于输出，因此热管温度一直上升，驻点最高温度仅仅取决于输入热量的多少；而当温度大于 1600 K 时，热管其它面上净热流值为正而背面净热流为负，此时可考虑通过增大热管背面面积散热，将热管温度尽可能控制在 1600 K 附近；同时当冷壁热流在 100 s 达到峰值 150 W/cm^2 的计算中，达到热流峰值时，热管驻点温度为 1445 K，仍未达到驻点最高温度，该结论与上述最高温度与最高热流之间存在延迟效应结论相同。

从上述分析可以看出，热管承受热流冲击，并尽可能控制温度是可行的，但无法承受较长时间的高热流加热，这是因为辐射散失热量远小于输入热量，而没有其他热汇可做热量输出。

2.5 高温热管与水相变耦合热防护

(1) 模型建立

从上述计算中可得高温热管无法承受长时间的热流冲击，主要是由于热管的作用只是将前缘驻点的热量传导至整个前缘，单靠热管的辐射散热远远不够，缺乏其它有效的散热途径。基于此本文提出可利用热管和水相变耦合散热进行热防护，水相变带走热量作为热汇。由于热管蒸汽腔的阻力极小，无需较大空间，即热管做成一个壳层，将热管内部挖空，设置一储水腔体，如图 2.12 所示。在热管的作用下，驻点的热量传导至整个前缘，同时热量通过横向传导至热管内壁面，而水在热管内壁面进行相变换热的过程可有效将热管内热量带走，从而降低前缘整体平均温度。为了保证高温热管在气动加热下温度不过低以能够启动，需要在水与热管之间设置一层低导热材料，此处计算假设使用陶瓷层，陶瓷层的厚度应当适宜以保证热管和冷却水之间维持一定温差。

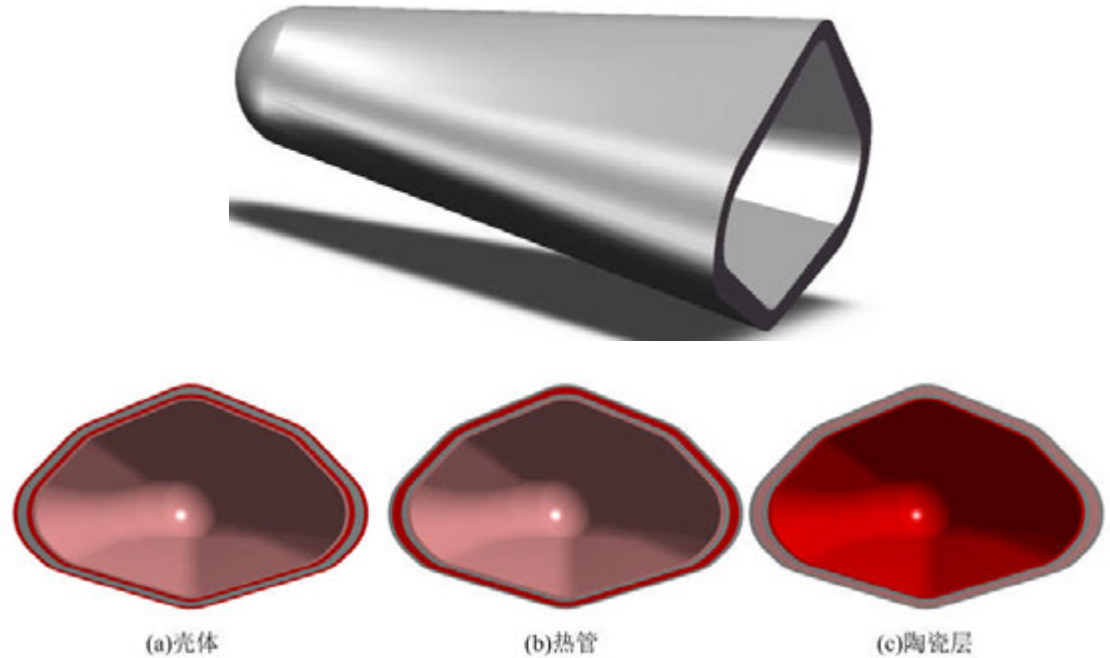


图 2.12 热管优化模型图

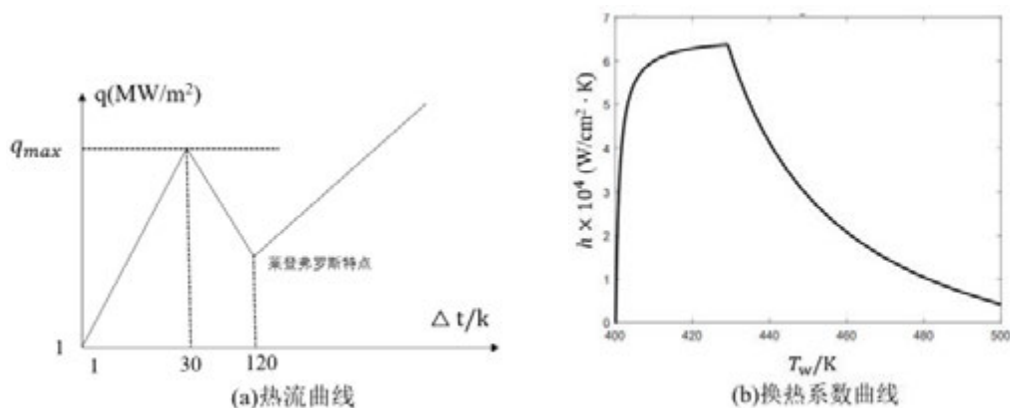


图 2.13 简化近似拟合的沸腾换热热流曲线以及换热系数曲线图

(2) 边界条件设置

该热管在 2.4 bar 的条件下工作，水在该状态下的沸点为 399.15 K，将陶瓷散热面设定为第三类边界条件，换热系数 h 随陶瓷散热表面温度变化，

内壁面的换热系数根据简化水的沸腾换热热流曲线^[18]求得。简化的沸腾曲线和换热系数如图 2.13(a)、(b)所示。

(3) 模拟结果分析

图 2.14 为计算获得的温度变化曲线。观察图 2.14 可得到驻点最高温度出现在 414 s 时刻，1100 K。相比于未增加水与热管相变耦合方案，最高温度下降了 925 K。从上述分析可得到，以热管能承受最高温度 1273 K(1000 °C)为限，水与热管相变耦合能在热管成功启动的同时还能承受较长时间的热流冲击。

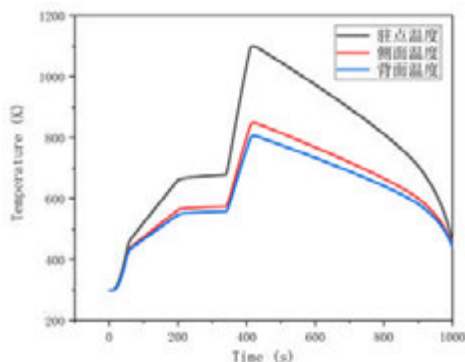


图 2.14 热管表面平均温度随时间变化曲线图

图 2.15 为陶瓷散热面的温度变化，观察图 2.15、2.16(b)可得到在陶瓷层的作用下，此处陶瓷层的导热系数设为 $1.6 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ，陶瓷层厚度设为 1 mm，结果表明陶瓷层能维持两侧温差 200 K 以上。结果表明陶瓷与水接触面温度保持在 400-420 K 之间，沸腾换热始终处于核态沸腾阶段。

取 418 s 和 1000 s 时刻的温度云图，观察图 2.16-2.17 的温度云图，可得到热管仍具有良好的均温性，温度延迟小，整体平均温差不超过 300 K，与未提供热汇热管相比温差略大，其原因是在模型建立时将热管增长导致背面面积增大。

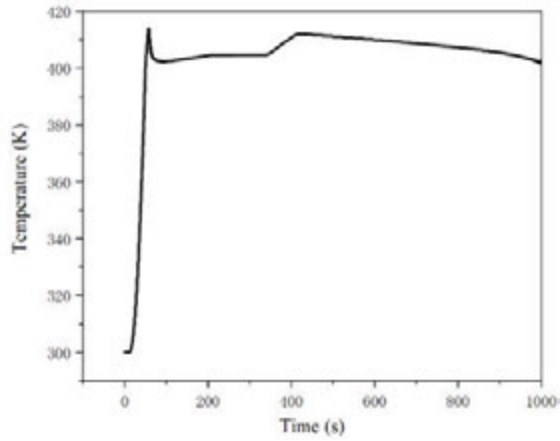


图 2.15 陶瓷散热面温度随时间变化曲线图

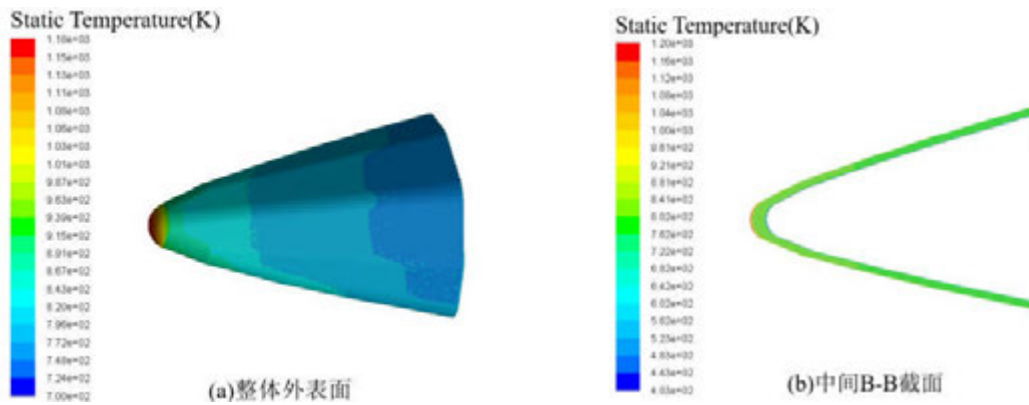


图 2.16 414 s 时刻热管温度分布云图

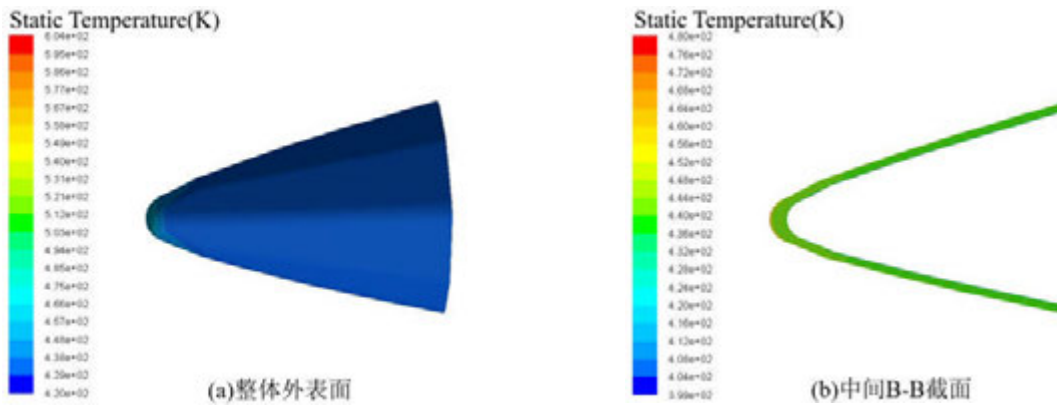


图 2.17 1000 s 时刻热管温度分布云图

所需冷却水量按下式计算：

$$M = \frac{Q}{\gamma} \quad (2-2)$$

式中，热量 Q 通过对图 2.18 的平均热流曲线积分所得， $Q = A \int_0^{1000} q dt$ ，其中耦合面面积 $A=199.377 \text{ cm}^2$ ； γ 为水的潜热，2.4 bar 下水的潜热为 2185 kJ/kg；求得所需水量为 3.84 kg。

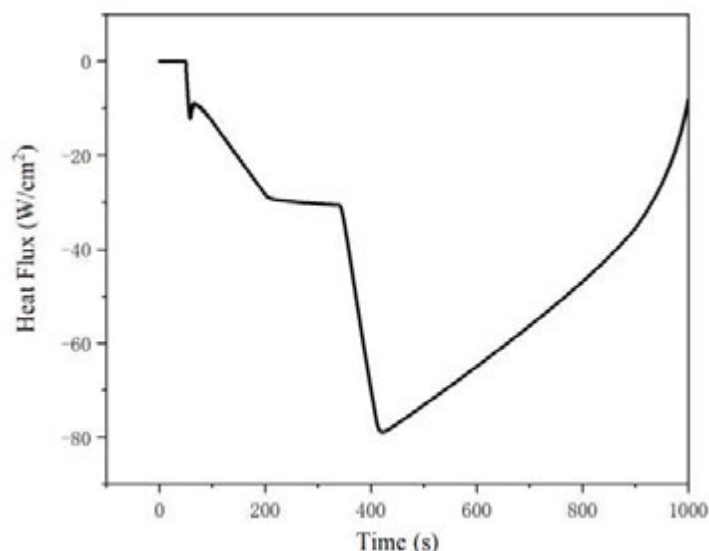


图 2.18 陶瓷散热面热流随时间变化曲线图

从上述分析可看出,利用高温热管与水相变耦合使热管达到工作温度的同时还能承受较长时间的热流冲击的方案是可行的。热管整体平均温度不超过 1100 K, 单点最高温度不超过 1200 K, 处于热管材料许用范围, 并且所需携带的水量也较少。

3 结 论

- (1) 热管的温度峰值与热流峰值之间存在一个延迟效应, 温度峰值稍滞后于热流峰值。这是因为虽然净热流从峰值开始下降, 但仍旧为正, 从驻点传导热量小于净热流, 所以热管温度仍在升高; 但在热管的作用下, 可将热管整体平均温差维持在 200 K 以下;
- (2) 热管温度<1600 K 左右时, 热管所有面上净热流均为正值, 热管辐射散热远小于输入热量, 热管温度持续升高。只有热管大于 1600 K, 辐射热量才有超过加热量的可能, 使得热管温度降低, 而 1600 K 超过了高温热管使用温度范围;
- (3) 通过给高温热管增加热汇, 将高温热管与水相变耦合可将热管最高温度控制在 1103 K 以下, 所需水量 3.84 kg。以热管能承受最高温度 1273 K(1000 °C)为限, 该方案可使热管很好的满足其强度要求的同时, 还能承受更长时间的热流冲击。

参考文献

- [1] GROOVER G M, COTTER T P, ERICKSON G F. Structures of Very High Thermal Conductance, J. Appl. Phys. 35, 1990-91 [J]. Journal of Applied Physics, 1964, Vol: 35(6): 1990-1.
- [2] CAMARDA C J, GLASS D E. Thermostructural applications of heat pipes for cooling leading edges of high-speed aerospace vehicles [J]. Nasa Sti/recon Technical Report N, 1992.
- [3] GLASS D E, CAMARDA C J, MERRIGAN M A, et al. Fabrication and Testing of a Leading-Edge-Shaped Heat Pipe [J]. Journal of Spacecraft & Rockets, 1998, 36(6): 921-3.
- [4] STEEVES C A, HE M Y, KASEN S D, et al. Feasibility of Metallic Structural Heat Pipes as Sharp Leading Edges for Hypersonic Vehicles [J]. Journal of Applied Mechanics, 2009, 76(3): 031014.
- [5] 郭青青, 刘李雅. 高温热管用于涡轮叶片冷却可行性分析 [J]. 科技信息, 2013, (16): 157-8.
- [6] 占丽媛, 李玉华, 姜玉雁, et al. 燃气轮机涡轮导叶热管冷却效果对比研究 [J]. 中国科学院大学学报, 2014, 31(06): 846-50.
- [7] 陈伟, 张红, 庄骏. 小型高温热管研究及应用 [J]. 能源研究与利用, 2000, (06): 28-31.

- [8] 卫光仁, 柴宝华, 韩冶, et al. 高温钠热管传热性能试验研究 [J]. 原子能科学技术, 2021, 55(06): 1039-46.
- [9] 赵蔚琳, 庄骏, 张红. 钠热管的性能试验研究 [J]. 化工装备技术, 2004, (01): 25-7.
- [10] LI C, PETERSON G P, LI J, et al. The Visualization of Thin Film Evaporation on Thin Micro Sintered Copper Mesh Screen [J]. 2008.
- [11] 杨柄尉. 气动加热计算方法 [J]. 14 所技术报告, 1980.
- [12] 杨柄尉等译. 飞行器气动加热和防热计算手册 [J]. 1978.
- [13] 范绪箕. 气动加热与热防护系统 [M]. 气动加热与热防护系统, 2004.
- [14] 雷延花, 徐敏, 陈士槽. 高超音速飞行器气动加热计算 [J]. 上海航天, 2001, 18(5): 4.
- [15] 王智勇, 巨亚堂, 黄世勇. 结构热试验中冷壁热流边界模拟方法研究 [J]. 航天器环境工程, 2008, (1): 3.
- [16] 王国雄. 弹头技术 [Z]. 北京: 宇航出版社. 1993
- [17] VASILIEV L L. Heat pipes in modern heat exchangers [J]. Applied Thermal Engineering, 2005, 25(1): 1-19.
- [18] 章熙民, 任泽霈, 梅飞鸣. 传热学 (第五版) [M]. 传热学 (第五版), 2007.

脉冲功率芯片的热电瞬态制冷实验与仿真研究

张鹏¹, 吴永佳^{1,2*}, 陈森¹, 职聪聪¹, 明廷臻^{1,2*}

1. 武汉理工大学土木工程与建筑学院, 430070, 武汉

2. 武汉理工大学海南研究院, 572025, 三亚

Tel: 18186157207 Email: yjwu2019@whut.edu.cn

摘要: 硅基芯片的峰值温度一般要求不超过 120 °C, 随着高性能芯片动态功率密度的不断增加, 现有散热技术难以满足芯片当前热管理需求。热电制冷器因其具有无制冷剂、制冷密度大、体积小、可靠性高、可精确控制温度等特点, 在芯片热管理应用中具有显著优势。本文搭建了一个热电制冷片集成芯片的散热实验台, 采用陶瓷加热片模拟芯片的动态发热功率进行实际工况的仿真模拟, 探究了脉冲电压大小、脉冲时间、脉冲波段、功率密度等参数对热电瞬态制冷性能的影响。实验结果表明, 当加热片发热功率的脉冲幅度为 48 W 时, 对热电制冷片施加 9 V 的电压脉冲时, 芯片的峰值温度能够显著下降 15.7 °C。实验结果与仿真结果之间的偏差较小, 进一步验证了热电瞬态制冷仿真模拟的准确性。同时, 本文还探索了热电瞬态制冷对功率芯片峰值温度的控制效果, 为利用热电瞬态制冷效应控制功率芯片的峰值温度打下了坚实基础。

关键词: 热电瞬态制冷, 芯片散热, 脉冲电压

0 前言

随着芯片的小型化、集成化和高功率化快速发展, 芯片的散热问题日益突出^[1]。当芯片处于峰值功率工作时, 短时间内会产生大量热量, 需要及时有效地散热, 以保持芯片的温度在安全范围内。否则, 芯片表面温度会急剧上升, 可能对其内部元件造成不可逆的损坏, 甚至导致整个系统的失效^[2]。且相关研究表明, 芯片失效的原因有一半以上都是与热相关联的^[3]。因此, 为了保证芯片长期高效的运行, 研究和控制芯片的散热变得至关重要。而传统的自然对流或强迫对流散热已无法满足高功率芯片的散热要求^[4]。同时由于芯片尺寸的减小和功能集成的增加, 散热器件的空间受到限制, 一些高热流密度的散热装置, 如液冷微通道、喷射冷却和超薄热管冷却系统等因其价格昂贵、体积大及可靠性等问题在芯片冷却方面无法达到经济实用的效果, 这对传统的制冷方式提出了严峻的挑战^[5]。

热电制冷是一种极有前景的固态制冷技术, 在塞贝克效应和珀耳帖效应的作用下, 能实现电能和热能的直接转换, 其有着制冷密度大、无移动部件、小型化、可靠性、可精确控制温度和环境友好等特点, 使其成为解决高功率芯片散热需求的一种重要技术选择^[6, 7]。特别地, 当对热电模块施加数倍于稳态的瞬态脉冲电压时, 热电模块冷端温度 T_c 会短暂降低到稳态温度以下, 这就是脉冲过冷现象^[8]。自从该现象发现以来, 研究者

们为提升制冷器件的瞬态制冷能力做了大量研究。Gupta 等^[9]通过建立计算模型,研究了超薄热电制冷器件稳态和瞬态工作模式对芯片热点温度降低的影响。分析表明,除了通过稳态电流实现的冷却外,瞬态脉冲可以非常有效地降低芯片热点温度。热接触电阻和电接触电阻对热电制冷器件的性能起着至关重要的作用,因为较大的接触效应可以消除珀尔贴制冷量。与超薄热电制冷器件的稳态运行相比,这些接触效应对超薄热电制冷器件的瞬态冷却热点的影响更高。Sulliva 等^[10]研究了集成在芯片电子封装内多个超薄热电制冷器件的脉冲制冷效应。考虑到超薄热电制冷器件中所消耗的总能量、芯片上的峰值温度、热点温度超调和热点脉冲冷却过程中的恢复时间等关键参数,他们研究了各种脉冲形状以获得最佳的电流脉冲形状,从而有效地运行超薄热电制冷器件。结果表明,与恒流脉冲相比,平方根脉冲剖面有着最大的最大冷却能力,并且能量消耗只有恒流脉冲电流的一半。此外,研究发现通过瞬态电流脉冲可以使热点的温度保持在阈值以下。Ren 等^[11]研究了在不同脉冲条件和材料特性的多孔硅基薄膜热电制冷器件中珀尔贴效应、焦耳效应和汤姆逊效应在时间和空间上的相互作用。他们的模拟显示了瞬态制冷效应在焦耳热扩散之前由珀尔贴效应主导,并且具有各向异性导热系数的多孔硅不利于在横向上扩散,而在垂直方向上可以快速散热。根据局部温度分布,汤姆逊效应增强了瞬态制冷效应。在 1000 W/cm^2 热流密度下,多孔硅基热电装置稳态运行时将温度从 117°C 降低到 102°C ,而在瞬态制冷运行时短暂地降到了 100°C 。在多孔硅中加入相变材料可以进一步提高其瞬态冷却性能,相变材料的熔化过程延迟了温度超调。在多孔硅中加入相变材料可以进一步提高其瞬态冷却性能,并且相变材料的熔化过程延迟温度超调。各向异性、比热和潜热对瞬态冷却性能起着重要作用。他们的研究表明,具有各向异性特性的侧向热电器件有望用于芯片热点的动态热管理。Shen 等^[12]提出了一种分析电压脉冲对热电瞬态制冷效应的数学模型及其求解算法。在求解模型时考虑了热端对流换热系数和冷端冷负荷等现实边界条件。数值模拟结果表明,当稳态输入电压发生阶跃变化时,会出现瞬态过冷现象。然而,由于焦耳效应和珀尔贴效应的共存,最小过冷温度不能达到以前学者所报道的接近绝对零度。在最佳热端对流换热系数时实现最小过冷温度和过冷温度的最大持续时间。而冷端冷负荷只影响过冷温度的最大持续时间。

以上研究内容分析了脉冲电压大小和形状、接触效应等因素对热电薄膜的散热能力的影响,证明了基于热电薄膜的瞬态制冷效应在对电子器件的热管理方面有着巨大的潜力。然而,对于高功率芯片,其在脉冲功率下的温度剧烈升高,最终达到峰值温度,对芯片峰值温度的控制有待研究。在本研究中,我们设计并搭建了一个利用热电瞬态制冷对动态功率芯片的温度控制效果测试实验台,用陶瓷加热片模拟动态功率芯片工作状态,以研究热电制冷片(TEC-12706)对芯片峰值温度的控制性能。同时还按照实际工况进行仿真模拟,以验证数学模型的准确性。系统地研究了脉冲电压大小、脉冲时间、功率密度等参数对 TEC 瞬态制冷控制芯片峰值温度的性能影响。我们的研究结果为进一步设计并制造高性能 TEC 来有效控制当代动态功率芯片温度打下了坚实的基础。

1 实验

1.1 实验方案

本实验装置主要包括四个部分,分别是电加热模块、热电制冷模块、散热模块和温

度采集模块。电加热模块由一块陶瓷加热片和一台可编程的直流电源(SP150VBC1000W)组成。其中加热片作为热源，以模拟动态功率电子芯片的工作情况，其尺寸为 $30\times30\times2\text{ mm}^3$ ，电阻约为 $3\text{ }\Omega$ 。由于加热片电阻会随着温度的升高而增大，经实测，对其通入 14 V 电压时，其功率为 48 W 。热电制冷模块由一块热电制冷片和一台可编程的直流电源(SP75VBC1000W)组成。实验采用赛格瑞公司生产的常规热电制冷片(TEC-12706)，其尺寸为 $40\times40\times3.8\text{ mm}^3$ 。该热电制冷片由 127 对 p、n 型热电偶臂串联而成，通过焊接铜片连接电偶臂，形成连续的电流通路，其性能参数如表 1 所示，各组件的具体尺寸如表 2 所示。散热模块是一块水冷板，其尺寸为 $40\times40\times12\text{ mm}^3$ ，主要作用是给 TEC 热端散热，防止 TEC 工作时热端产生的热量回流至冷端，保证热电模块的制冷效率。温度采集模块选用一台 12 通道热电偶测温仪进行温度记录，其精度为 $\pm0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

表 1 TEC-12706 性能参数

型号	最大电流(A)	最大电压(V)	最大温差($^\circ\text{C}$)	最大制冷功率(W)
TEC-12706	6.0	15.8	68.0	55.0

表 2 TEC-12706 组件详细尺寸参数

名称	尺寸(mm)
陶瓷板厚度	0.8
电偶臂厚度	1.6
导流片厚度	0.3
陶瓷板横截面积	40×40
电偶臂横截面积	1.4×1.4
导流片横截面积	3.8×1.4

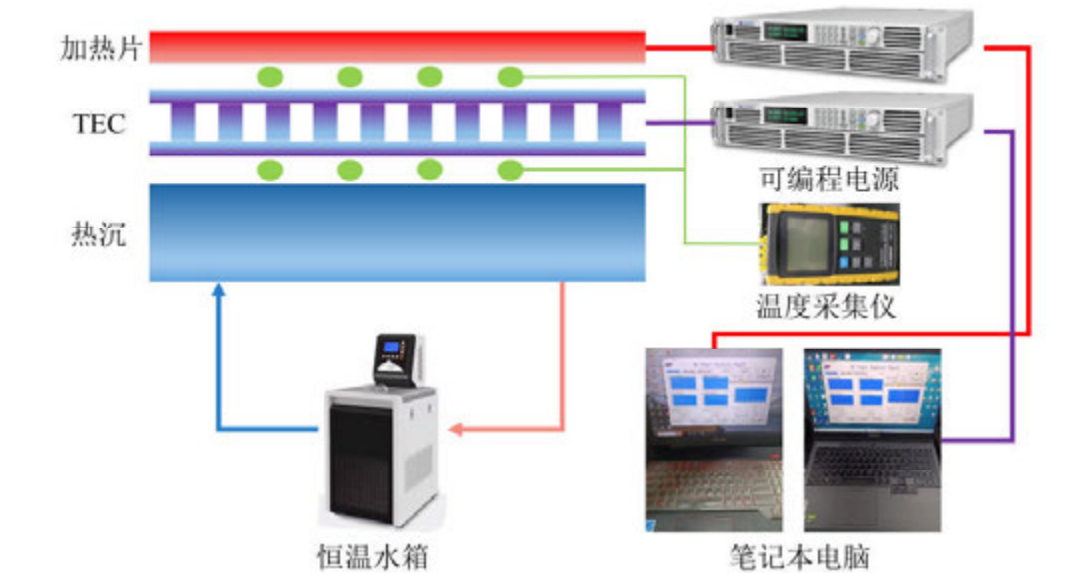


图 1 实验系统连接示意

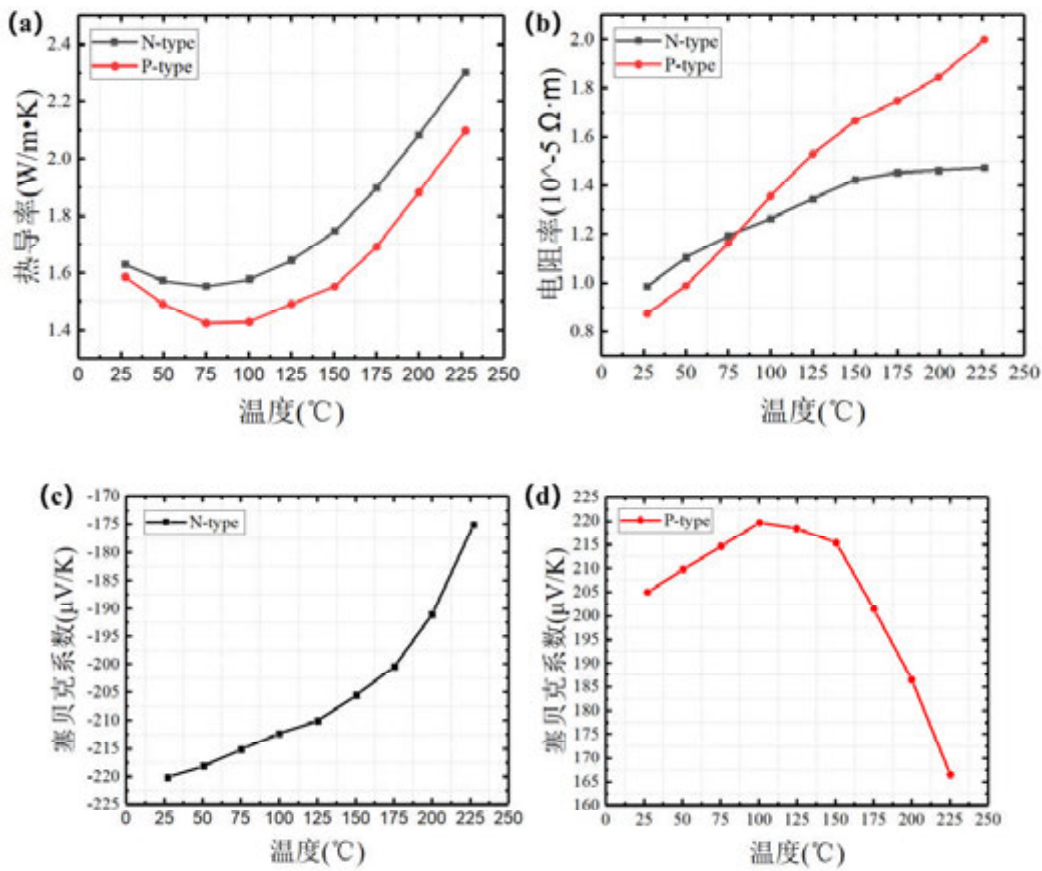


图2 电偶臂对的材料参数(a为p、n型电偶臂的导热率；b为p、n型电偶臂的电阻率；c为n型电偶臂的塞贝克系数；d为p型电偶臂的塞贝克系数)

按图1所示，将各模块连接起来，搭建实验台。两台直流电源通过USB与计算机相连接，对电源波形进行设置，以控制加热片和TEC的脉冲电压。在加热片与TEC冷端、TEC热端与水冷板之间各均匀布置4个热电偶测温探头，其中的间隙采用导热硅脂填充。布置完热电偶测温计，自上而下将加热片、热电制冷片和水冷板组装起来。为防止环境因素影响热电制冷效果，将组装好的装置放入提前刻好的挤塑板凹槽内，通过拧紧螺丝的方式使各部件紧密贴合。实验所用热电材料数据来源于厂商官网，如图2所示。

1.2 实验步骤

确认实验台搭建完成后，在无风无阳光直射的实验室内进行测试实验，以减小外在环境对实验的影响。具体实验步骤如下：

(1) 将各个模块连接好，包括直流电源与加热片、热电制冷片的连接好，使其形成闭合回路；还有恒温槽进出口与水冷板连接，保证水路循环且无漏水现象。

(2) 设置两台直流脉冲电源的输出电压波形，直流电源1输出脉冲电压为14V，直流电源2输出脉冲电压以9V为例，如图3所示；同时设置恒温槽内水温为25 °C并开启循环。

(3) 通过观察热电偶测温计的读数，待到系统运行稳定且温度读数均为25 °C时。同

时运行两台直流电源，并同时记录温度，待到脉冲电压结束，停止记录温度并结束实验。等待系统降温至 25℃后，重复 1-3 步骤，进行下一组测试。

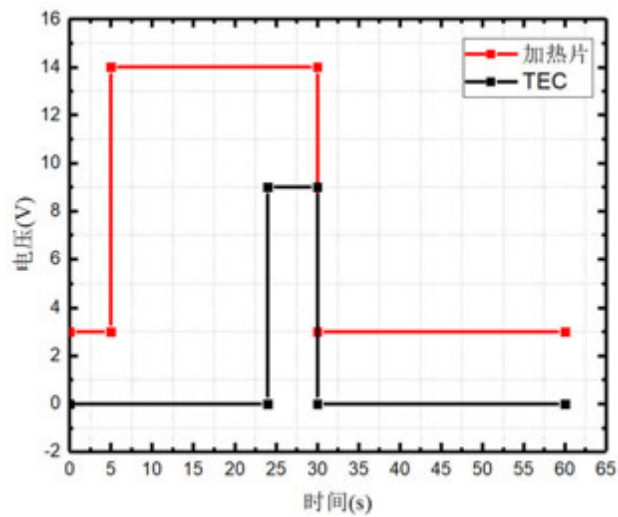


图 3 加热片和热电模块脉冲电压随时间变化

2 仿真模型

2.1 几何模型

采用该多物理场瞬态模型，通过 ANSYS 软件建立了实验热电模块对应的数值模拟，并将实验数据与模拟结果进行比较。此模拟中，陶瓷发热片、热电制冷片、水冷头的尺寸以及材料属性均与实验条件相同，其三维模型如图 4 所示。除了 1.1 所述电偶臂的关键材料参数外，本文所涉及如陶瓷加热片、水冷头和热电制冷片其他部件的材料性质如表 3 所示。

表 3 模型中的材料热导率

材料	导热系数(W/(m·K))
陶瓷板	25.0
铝	237.5
铜	400.0

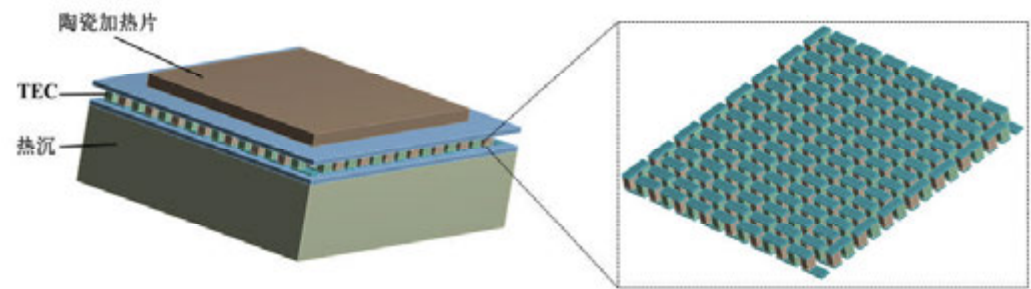


图 4 数值模拟几何模型

2.2 数学模型

在热电模块的热分析中，主要包括三种热，分别是珀耳帖热、焦耳热和傅里叶导热；

其中珀耳帖热包括珀耳帖吸热和珀耳帖放热。

$$Q_{pc} = \alpha_{pn} I T_c \quad (1)$$

$$Q_{ph} = \alpha_{pn} I T_h \quad (2)$$

$$Q_j = I^2 R \quad (3)$$

$$Q_{con} = \kappa (T_h - T_c) \quad (4)$$

方程 1 表示的是电偶臂冷端吸热量, α_{pn} 为电偶臂对的塞贝克系数、 T_c 为电偶臂冷端温度、 I 为电流。方程 2 表示的是电偶臂热端放热量, T_h 为电偶臂热端温度。方程 3 为焦耳热量, R 为电阻。方程 4 为傅里叶导热量, κ 为导热系数。通过整理上面的方程, 可得到热电模块的冷端制冷量(Q_c)、热端的放热量(Q_h)和热电模块所消耗的功率 P 如方程 5~7 所示^[13]。

$$Q_c = \alpha_{pn} I T_c - \frac{1}{2} I^2 R - \kappa (T_h - T_c) \quad (5)$$

$$Q_h = \alpha_{pn} I T_h + \frac{1}{2} I^2 R - \kappa (T_h - T_c) \quad (6)$$

$$P = \alpha_{pn} I (T_h - T_c) + I^2 R \quad (7)$$

2.3 边界条件的设置

由于热电制冷片在实际工作中的传热比较复杂, 考虑到一些因素对计算结果影响很小, 为节约计算资源, 对模型做出如下假设:

(1)除热电制冷片冷、热端面和水冷板底部散热面外, 其余边界面均设置为绝热边界条件;

(2)除电偶臂外, 其他材料的物性参数不随温度变化而变化;

(3)忽略热电制冷片中电偶臂的接触热阻与接触电阻。

为了模拟动态功率加热片真实的工作情况, 加热片的热流密度分为三个阶段。如图 5 所示, 加热片在 0-5 s 和 30-60 s 时间段内的功率为 $Q_1=3$ W, 在 5-30 s 时间段内的功率为 $Q_2=48$ W。此外, 对热电制冷片的电压入口施加脉冲电压, 出口接地, 电势为 0 V, 利用热电瞬态制冷效应冷却加热片。施加到热电制冷片的脉冲电压也分为三个阶段, 脉冲电压在 0-24 s 和 30-60 s 时间段内为 0 V, 在 24-30 s 时间段内为 0-15 V (考虑到热电制冷片最大允许电压为 15.8 V, 图中以 9 V 为例)。由于加热片在峰值功率下持续运行一段时间后, 温度达到峰值, 所以在脉冲功率结束之前对热电制冷片施加脉冲电压。热电片热端的散热器采用对流传热边界条件进行设置, 本研究设置为接近水冷(强迫对流的)等效传热系数 $1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ^[14]。环境温度设定为 25 °C。

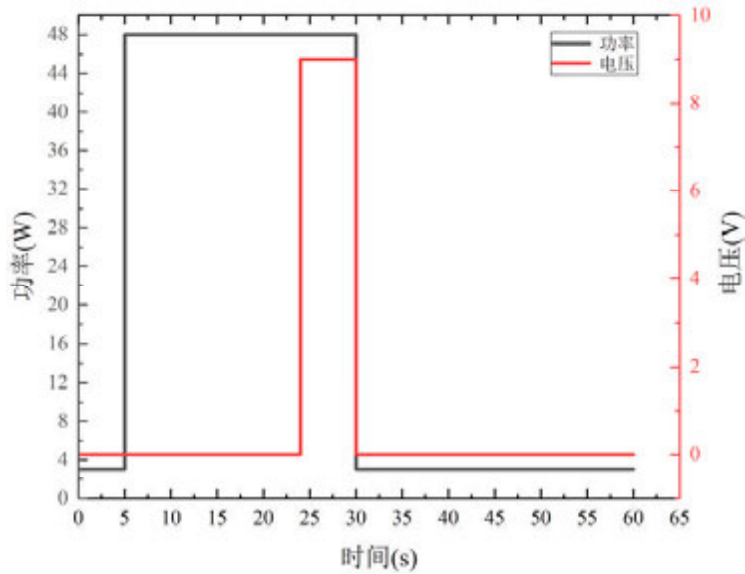


图5 加热片脉冲功率与热电模块脉冲电压随时间变化

2.4 网格无关性验证与实验验证

为了验证热电瞬态制冷数值模拟的网格无关性，在 ANSYS 设置完全相同的条件下，分别计算网格数为 24613、36943、89164 的案例。从图 6（a）中可以看出，三种网格数量下的芯片温度计算结果几乎相同，说明数值模拟结果与网格数量无关。本文选取网格数为 24613 进行数值计算。

图 6（b）为不同脉冲电压对陶瓷发热片的峰值温度影响的实验和数值模拟结果对比图，实验和模拟结果基本吻合。为了更好的可视化，选取了未对热电模块施加脉冲电压和施加 9 V 脉冲电压的结果。当未对热电模块施加脉冲电压时，加热片实验峰值温度为 118.7 °C，模拟峰值温度结果为 124.5 °C，相对误差为 4.9%；施加脉冲电压时，加热片实验峰值温度下降了 15.7 °C，模拟峰值温度下降了 15.8 °C。模拟陶瓷加热片的温度比实验陶瓷发热片的温度偏高，这是由于实验对整个装置的保温措施存在缺陷，导致部分热量散失到环境中，从而使陶瓷发热片的温度偏低。

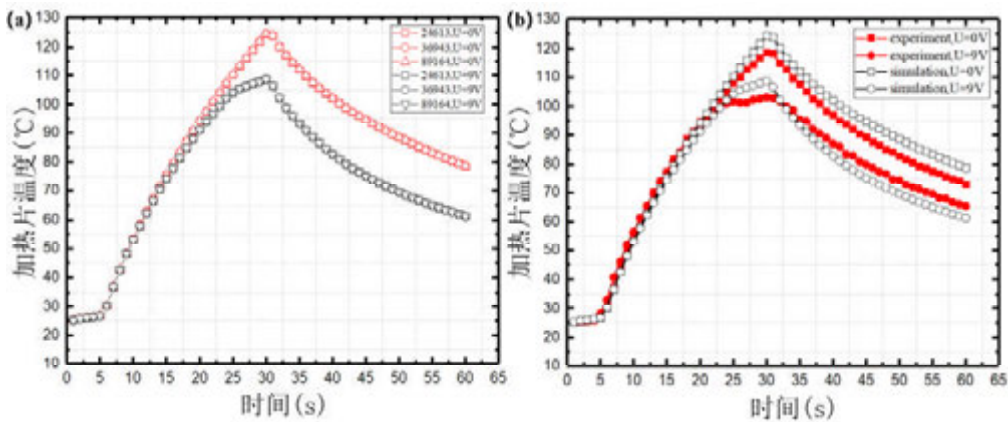


图6 数值模拟验证（a 为网格无关性验证，b 为实验验证）

3 结果与讨论

3.1 热电瞬态制冷性能实验研究

图 7 为不同脉冲电压对陶瓷发热片的温度影响的实验结果。结果表明对热电模块施加脉冲电压为 3 V、6 V、9 V、12 V 和 15 V 五种情况下，加热片的峰值温度下降的最大值分别为 9.9 °C、12.6 °C、15.7 °C、15.5 °C和 14.8 °C。由此可以看出过大或者过小的脉冲电压不利于对陶瓷发热片温度的控制，选择合适的脉冲电压大小对陶瓷发热片的温度控制有重要意义。除此之外功率大小对热电器件的冷却性能也有着重要影响，较高的功率会导致加热片的峰值温度更高，而硅基芯片工作峰值温度一般要求低于 120°C^[15]。如表 4 所示，不同功率下对热电片施加 9 V 的脉冲电压时，加热片峰值温度的降低量变化的实验和模拟结果。在功率较高的情况下，加热片内的温度下降更为显著，热电制冷片的瞬态制冷能力更有效，峰值温度下降 11~18 °C，这将显著提高现代芯片的可靠性和性能。

表 4 不同脉冲热流密度下加热片的峰值温度与温降

陶瓷加热片脉冲功率 (W)	加热片峰值温度(°C)		加热片峰值温降(°C)	
	实验结果	模拟结果	实验结果	模拟结果
38	94.3	103.8	11.6	14.3
42	106.4	112.1	12.8	14.9
48	118.7	124.5	15.7	15.8
55	130.4	139.1	15.8	16.9
60	141.6	149.5	15.9	17.7

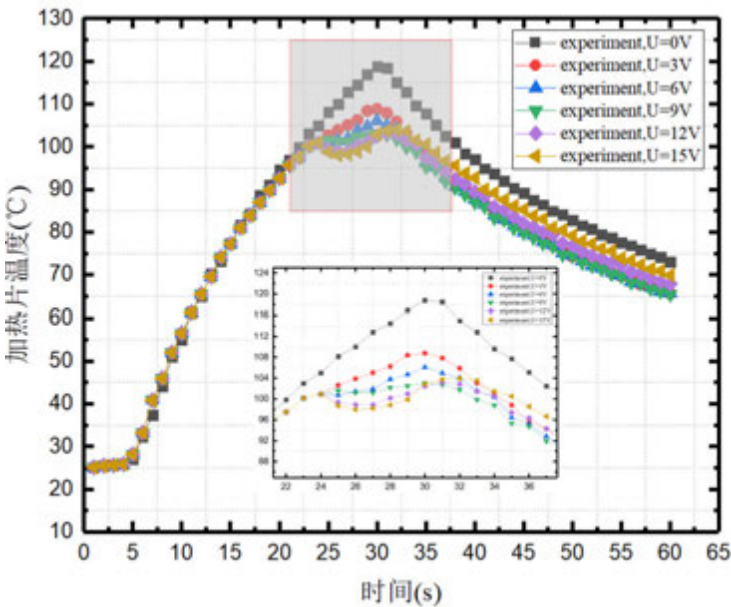


图 7 不同脉冲电压对陶瓷加热片的温度影响实验结果

3.2 热电瞬态制冷性能数值模拟研究

数值模拟的准确性已在 2.4 节得到证明，进而通数值模拟来预测实验结果，以缩短

实验周期。图 8 所示为对热电模块施加脉冲时间长短对加热片温度的影响模拟结果。脉冲功率等边界条件与前述一致，分别控制电压脉冲时间为 3s、4s、5s、6s、7s、8s、9s。当脉冲电压时间从 3s 增加到 9s 时，加热片的峰值温度分别降低了 11.5℃、13.0℃、14.4℃、15.8℃、17.2℃、18.5℃和 19.8℃。在脉冲时间更长的情况下，加热片内的温度下降更为显著，热电制冷片的瞬态制冷能力显得更有效，考虑到较长的脉冲时间会消耗更多的电能同时也会产生更多的焦耳热，对于长期运行的电子器件会浪费能源，我们要适当选取脉冲时间以保证加热片（芯片）峰值温度不超过可高效工作的安全温度即可。

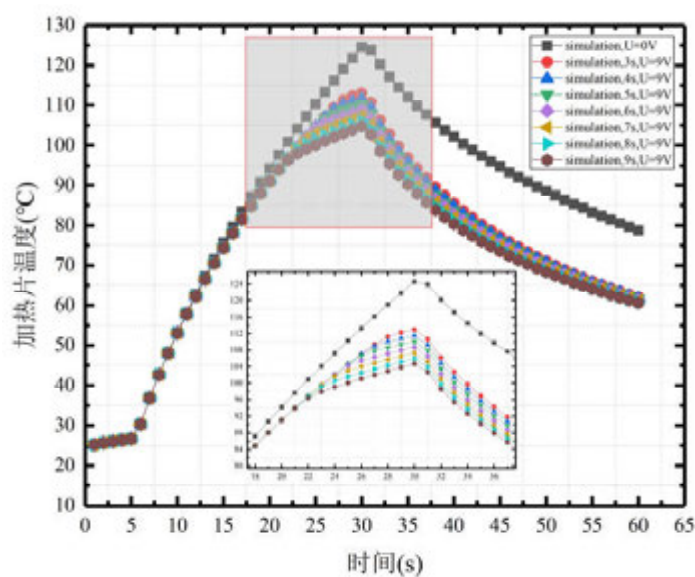


图 8 对热电模块施加脉冲时间长短对陶瓷加热片温度的影响

4 结论

本文进行了块体热电模块的瞬态制冷效应对陶瓷加热片峰值温度控制的实验，并建立相同规格尺寸的仿真模型进行数值模拟计算。实验数据与数值模拟结果吻合良好，不仅证明了热电瞬态制冷仿真模拟的正确性，也证实了热电瞬态制冷对动态功率芯片峰值温度控制的可行性。本文研究结果表明：

(1) 随着脉冲电压从 0V 增加到 15V，热电制冷片的冷却性能不断增强。当脉冲电压增到 9V 以上时，陶瓷加热片峰值温度下降超过了 15℃，这为利用热电瞬态制冷技术控制芯片峰值温度的可行性提供了强有力的事实依据。

(2) 陶瓷加热片的热流密度越高，热电制冷片的制冷效果越好，加热片热流密度从 38W 提高至 60W，其峰值温度有超过 11~18℃的温降，说明热电瞬态制冷在抵消动态功率所带来的热量十分有效。

(3) 随着对热电模块施加脉冲电压时间的增长，加热片峰值温度下降越明显。以 1s 为增量，在 3~6s 时热电制冷片冷却效果显著增强；6~9s 加热片温降达 15℃以上。

参考文献

[1] Hao X, Peng B, Xie G, et al. Efficient on-chip hotspot removal combined solution of

- thermoelectric cooler and mini-channel heat sink [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 100: 170-178.
- [2] Bahun I, Sunde V, Jakopovic Z. Estimation of insulated-gate bipolar transistor operating temperature: Simulation and experiment [J]. *Journal of Power Electronics*, 2013, 13(4): 729-736.
 - [3] Anandan S S, Ramalingam V. Thermal management of electronics: A review of literature [J]. *Thermal Science*, 2008, 12(2): 5-26.
 - [4] Ebadian M A, Lin C X. A review of high-heat-flux heat removal technologies [J]. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme*, 2011, 133(11).
 - [5] 刘芳, 杨志鹏, 袁卫星, et al. 电子芯片散热技术的研究现状及发展前景 [J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(23): 163-169.
 - [6] Yilmazoglu M Z. Experimental and numerical investigation of a prototype thermoelectric heating and cooling unit [J]. *Energy and Buildings*, 2016, 113: 51-60.
 - [7] Zhu L, Tan H, Yu J. Analysis on optimal heat exchanger size of thermoelectric cooler for electronic cooling applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 76: 685-690.
 - [8] Ma M, Yu J. A numerical study on the temperature overshoot characteristic of a realistic thermoelectric module under a current pulse operation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 72: 234-241.
 - [9] Gupta M P, Sayer M h S, Mukhopadhyay S, et al. On-chip peltier cooling using current pulse; proceedings of the 2010 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, F 2-5 June 2010, 2010 [C].
 - [10] Sullivan O, Gupta M P, Mukhopadhyay S, et al. Thermoelectric coolers for thermal gradient management on chip; proceedings of the ASME 2010 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, F, 2010 [C].
 - [11] Ren Z, Kim J C, Lee J. Transient cooling and heating effects in holey silicon-based lateral thermoelectric devices for hot spot thermal management [J]. *Ieee Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology*, 2021, 11(8): 1214-1222.
 - [12] Shen L M, Xiao F, Chen H X, et al. Numerical and experimental analysis of transient supercooling effect of voltage pulse on thermoelectric element [J]. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*, 2012, 35(4): 1156-1165.
 - [13] Rowe D M. Thermoelectrics handbook [J]. *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, 2005.
 - [14] Li P, Cai L, Zhai P, et al. Design of a concentration solar thermoelectric generator [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, 39(9): 1522-1530.
 - [15] Liu D, Zhao F-Y, Wang H-Q, et al. Turbulent transport of airborne pollutants in a residential room with a novel air conditioning unit [J]. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*, 2012, 35(5): 1455-1472.

基于激光闪光法的高温熔盐导热系数 与吸收系数联合反演

陈浩, 徐志涛, 张勇*, 艾青, 帅永

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(Tel: 0451-86412674, Email: yong_zhang@hit.edu.cn)

摘要: 熔盐半透明的性质使其在高温下的容积热辐射效应显著, 致使基于热扩散原理的激光闪光法难以准确获取高温熔盐导热系数。本文充分考虑测试过程的耦合热传递机制, 构建了一维激光闪光法测试条件下熔盐内导热-辐射耦合传热模型, 基于有限体积法和最小移动二乘无网格法, 对能量方程和辐射传递方程求解, 获得了样品吸收系数、导热系数、边界发射率和脉冲宽度对顶部温升信号的影响规律, 采用合适的样品厚度、发射率实现了导热系数与吸收系数的联合反演。本文为高温熔盐热物性测试仪器的研发提供了理论基础。

关键词: 导热-辐射耦合, 激光闪光法, 导热系数, 吸收系数, 联合反演

0 引言

熔盐由于其粘度低、工作温度范围宽 (400~1200K)、传热性能好、蓄热能力强等一系列优点, 已成为当前最具潜力的高温传热蓄热介质和先进反应堆工质, 在太阳能和核电站中具有不可替代的地位。而熔盐半透明的性质使其在高温下的容积热辐射效应显著[1], 并且随着工作温度的需求越来越高, 这一效应愈加显著, 现有的仪器不能准确测量其导热系数[2], 这对它在工程中的大规模使用造成了困扰。

激光闪光法作为一种非接触、快速响应、高精度的测量方法, 在测量半透明介质导热系数方面具有广泛的应用前景。国内学者[3]基于激光闪光法的立式热扩散率测量装置实现了室温至 1600°C 的热扩散率测量, 最终测量结果与德国物理技术研究院参考数据的偏差小于 1%, 但未涉及辐射参数的测量。已有研究在计算上主要假设条件[4]: (1)热流分布在试样内是一维的; (2)试样表面没有热损失; (3)激光脉冲能量被试样正面均匀全吸收; (4)激光脉冲宽度足够小; (5)试样均匀不透明。但实际测量中, 由于边界热传导、气氛对流、热辐射等因素引起的热损耗以及光脉冲宽度不可忽略等因素, 特别是对于液体或半透明固体, 高温下内部热辐射不可忽略, 导致这些假设条件基本很难实现[5-6]。2011 年俄国 V.Khokhlov 等[7]用 STA449C 同步热分析仪测量了 LiF、NaF、KF 等氟化盐的熔点、熔化焓、比热等, 对于导热系数则采用稳态同轴圆筒法。氟化盐导热系数的实验结果与预测结果差异较大, 主要是由于经验公式选用不当以及测量实验误差造成的, 尤其是测量过程中并未考虑热辐射效应的影响。最新研究表明[8], 考虑容积辐射的温度响应计算结果与测量值更符合。

本文采用移动最小二乘近似无网格法和有限体积法结合 (Move Least Square Meshless Methods and Finite Volume Method, MLSM-FVM), 求解一维半透明介质中的导热-辐射耦合传热问题, 并通过改变边界条件模拟激光闪光法, 得到样品顶部的温度响应曲线, 研究了吸收系数 κ_a 、导热系数 k 、边界发射率 ε 以及脉冲宽度 t_p 对温度响应曲线的影响。通过共轭梯度法, 结合正问题求解方法 MLSM-FVM, 联合反演样品的导热系数与吸收系数, 并研究了样品厚度 L 、边界发射率 ε 对反演精度与效率的影响。

*资助项目: 国家自然科学基金 (No. 52227813)

1 数理模型

1.1 一维导热—辐射耦合传热模型

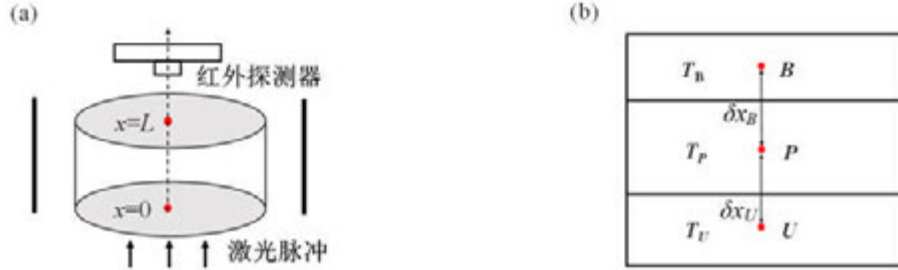


图 1. 激光闪光法物理模型 (a) 测试原理 (b) 离散节点示意图

图 1(a)为激光闪光法原理简单示意图。该方法将短脉冲的激光束聚焦在待测材料表面上，激光脉冲的能量引起材料表面温度的瞬时升高。随后，通过测量上表面温度随时间的变化，可以推导出材料的导热系数。瞬态温度响应的特征取决于材料的导热性能，因此通过分析温度响应曲线，可以计算得到导热系数。在坩埚两侧涂上灰色发射涂层，四周为加热腔，样品厚度为 L ，底部通入激光脉冲信号 $P(t)$ ，在顶部采集温升曲线。一维瞬态辐射—导热耦合传热能量方程可表示为：

$$\rho c \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \nabla \cdot q(x,t) \quad (1)$$

式中 ρ 为密度 (kg/m^3)， c 为比热 ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)， λ 为导热系数 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)， $\nabla \cdot q(x,t)$ 为辐射源项，边界条件表达式如下：

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = -QP(t) + \frac{\varepsilon(T_0)\sigma}{\lambda} (T_{x=0}^4 - T_0^4) + h(T_{x=0} - T_f) \quad (2a)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} = -\frac{\varepsilon(T_0)\sigma}{\lambda} (T_{x=L}^4 - T_0^4) - h(T_{x=L} - T_f) \quad (2b)$$

式中， Q 为激光的热流密度， $P(t)$ 为峰值为 1、宽度为 t_p 的矩形波脉冲信号， T_0 为周围环境温度， $\varepsilon(T_0)$ 为 T_0 温度时边界的发射率， $\sigma = 5.6703 \times 10^{-8}$ 为斯蒂芬-玻耳兹曼常数， h 为对流换热系数， T_f 为外界流体温度。在时间间隔 $[t, t + \Delta t]$ 内，对式(1)采用全隐格式进行差分：

$$\rho c (T_p - T_p^0) \Delta x = \left(\lambda \frac{T_B - T_p}{\delta x_B} - \lambda \frac{T_p - T_U}{\delta x_U} \right) \Delta t + (S_C + S_P T_p) \Delta x \Delta t \quad (3)$$

式中， B 、 U 分别为控制体 P 上下相邻的控制体，如图 1(b)所示， δx_B 、 δx_U 分别为控制体节点 P 到 B 、 U 的距离， T_B 、 T_P 、 T_U 分别为控制体节点 B 、 P 、 U 的温度， T_p^0 为节点 P 上一时刻的温度， Δt 为时间步长。 S_C 与 S_P 的表达式将在后面的内容中给出。

熔盐为半透明介质，其内部热辐射传输的发射、吸收、散射过程由辐射传输方程描述，其在 s 方向上的表达式为：

$$\frac{dI(s,t)}{ds} = -\beta I(s,t) + \kappa_a n^2 I_b(s,t) + \frac{\kappa_s}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} I(s,t) \Phi(s,t) d\Omega \quad (4)$$

式中 $\beta = \kappa_a + \kappa_s$ ， κ_a 、 κ_s 分别为位置 s 处的衰减系数(m^{-1})、吸收系数(m^{-1})与散射系数(m^{-1})， n 为半透明介质的折射率， I_b ($\text{W}/(\text{m}^3 \cdot \text{sr})$) 为 s 位置处的黑体光谱辐射强度， $\Phi(s,t)$ 为散射相函数。

引入投射辐射 $G = \int_{4\pi} Id\Omega$ 。结合式(3)和(4)，给出 S_C 与 S_P ：

$$S_p = 4\kappa_\alpha n^2 \sigma T_p^3, S_c = -\kappa_\alpha G \quad (5)$$

纯净熔盐熔融后基本不存在悬浮粒子，并采用超声气泡消除技术，内部光散射可以忽略，考虑辐射吸收即可，即 $\kappa_s = 0$ ， $\beta = \kappa_\alpha$ ，式(4)可写为：

$$\frac{dI}{ds} + \beta I = S \quad (6)$$

式中， $S = \kappa_\alpha n^2 I_b(s, t)$ 。对于不透明边界，吸收率与发射率之和为 1，即 $\rho_w + \varepsilon_w = 1$ ，因此辐射边界条件为：

$$I_w^m = \varepsilon_w I_b + \frac{1 - \varepsilon_w}{\pi} \sum_{n_w \cdot s^{m'} > 0} |n_w \cdot s^{m'}| I_w^m w^{m'}, n_w \cdot s^m < 0 \quad (7)$$

式中， ε_w 为壁面发射率（通过碳化、黑化等技术处理，可视为已知）， n_w 为壁面外法向矢量， $s^{m'}$ 为方向 m' 上的单位方向向量， $w^{m'}$ 为权重系数，与离散坐标有关。

本文使用移动最小二乘近似无网格法(Move Least Square Meshless Methods, MLSM)对辐射强度方程进行离散求解，与能量方程的有限体积离散共用一套节点网格。基于移动最小二乘节点基函数 $N_i(x)$ 对辐射强度进行近似展开[9]：

$$\tilde{I}^m(x) = \sum_{i=1}^N N_i(x) I_i^m(x) \quad (8)$$

式中， m 为离散方向数， $\tilde{I}^m(x)$ 为通用函数 $\tilde{I}^m(x)$ 的拟合函数， $N_i(x)$ 为节点基函数。

将公式(8)带入式(5)得到辐射传递方程离散形式：

$$\beta(x) I^m(x) \approx \sum_{i=1}^N N_i(x) \beta_i I_i^m, S(x) \approx \sum_{i=1}^N N_i(x) S_i(x) \quad (9a)$$

$$\sum_{i=1}^N (\mu^m \cdot \nabla N_i(x) + \beta_i N_i(x)) I_i^m = \sum_{i=1}^N N_i(x) S_i(x) \quad (9b)$$

式中， μ^m 为 m 方向上的方向余弦。由节点基函数 $N_i(x)$ 和式(6)得到辐射边界条件离散形式：

$$\sum_{i=1}^N N_i(x_w) I_i^m = \varepsilon_w I_b + \frac{1 - \varepsilon_w}{\pi} \sum_{n_w \cdot s^{m'} > 0} |n_w \cdot s^{m'}| I_w^m w^{m'} \quad (10)$$

1.2 共轭梯度法

导热系数和吸收系数的联合反演是通过优化目标函数得到的，本问题中的目标函数为测量点处计算的各时间的温度值与真实系数的温度值的差的平方和：

$$J(k, \kappa_\alpha) = \sum_{i=1}^N [T_i(k, \kappa_\alpha) - T_i^*]^2 \quad (11)$$

其中， N 为所取时间点数， $T_i(k, \kappa_\alpha)$ 为 i 时间点猜测物性系数下的温度值， T_i^* 为真实系数条件下 i 时间点的温度值。

作为数学优化算法中最有效的算法之一，共轭梯度法仅需利用一阶导数的信息，实现各个共轭方向的搜索[10]。本文采用共轭梯度法对目标函数(11)采取数学优化技术，以求取极小值。下面结合物理模型介绍共轭梯度法。

在时频图上取 N 个时间点的温度值 $T(T_1, T_2, \dots, T_N)$ ，猜测的初始导热系数 k 、吸收系数 κ_α ，共轭梯度法迭代一次， k 、 κ_α 值更新，以 k 为例：

$$k^{i+1} = k^i - \alpha^i d^i \quad (12a)$$

$$d^i = \nabla J^T(k^i) + \beta^i d^{i-1} \quad (12b)$$

$$\beta^i = \frac{\nabla J(k^i) \nabla J^T(k^i)}{\nabla J(k^{i-1}) \nabla J^T(k^{i-1})}, \beta^0 = 0 \quad (12c)$$

式中, α^i 为搜索步长, d^i 为下降方向向量, β^i 为共轭系数。目标泛函的梯度为:

$$\nabla T(k) = \frac{\partial T(k)}{\partial k} \approx \sum_{m=1}^N \frac{T^m(k^{i+1}) - T^m(k^i)}{k^{i+1} - k^i} \quad (13a)$$

$$\frac{\partial J(k)}{\partial k} = 2 \sum_{m=1}^N (T^m(k) - T^{m*}) \frac{\partial T(k)}{\partial k} \quad (13b)$$

式中 $\nabla T(k)$ 为灵敏度系数, 灵敏度表征响应参数对反演参数变化的灵敏程度, 在这里指的是所取时间点处的温度对导热系数 k 的变化率, 即温度对导热系数的导数。 T^{m*} 为真实导热系数下的温度分布。本文采用的全局差分法得到灵敏度值, 即在式(13a)中, 使用差分法近似偏导, 给灵敏度的计算带来了误差。定义平均相对误差和最大相对误差:

$$Ae = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \left| \frac{T_i(k) - T_i^*}{T_i^*} \right| \times 100\% \quad (14a)$$

$$Me = \max \left(\left| \frac{T_i(k) - T_i^*}{T_i^*} \right| \times 100\% \right) \quad (14b)$$

第 i 次的搜索步长 α^i 为:

$$\alpha^i = \alpha_{cf} \frac{\sum_{m=1}^N [T^m - T^{m*}] \nabla T^m(r^i) d^i}{\sum_{m=1}^N [\nabla T^m(r^i) d^i]^2} \quad (15)$$

α_{cf} 为步长控制因子。 κ_α 值更新方式同理。

对于一般的反问题求解, 需要设定迭代误差 ε , 当满足要求 $J < \varepsilon$ 时即停止迭代。但是在工程问题中, 目标泛函减少到一定值后 J 变化不明显, ε 一般取很小的正值, 本文取 10^{-8} 。因此为了得到最终的优化结果, 采用如下迭代准则:

$$|J(k^i, \kappa_\alpha^i) - J(k^{i-1}, \kappa_\alpha^{i-1})| < \varepsilon \quad (16)$$

2 结果与讨论

2.1 模型验证

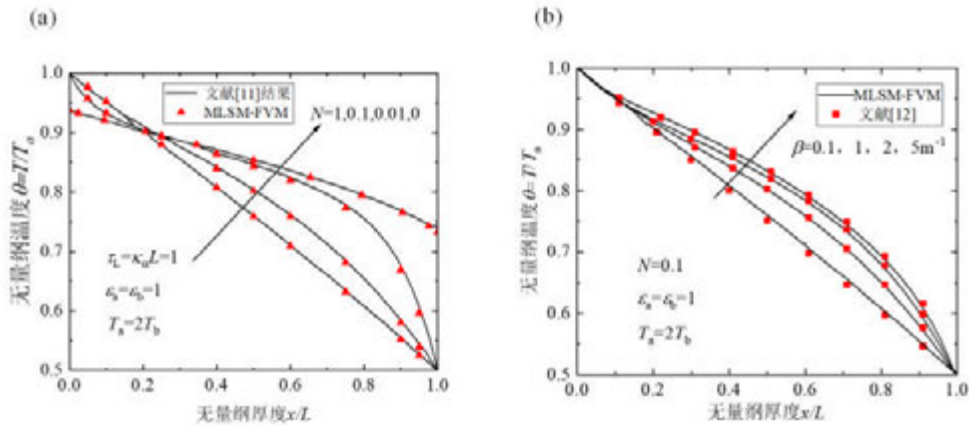


图 2. 辐射导热耦合计算验证 (a) 不同辐射—导热耦合参数 $N = \kappa_a k / 4n^2 \sigma T_a^3$, (b) 不同消光系数 β

首先对本文发展的 MLSM 与 FVM 结合求解导热—辐射耦合传热进行验证，基于线性样品长度 L 的光学厚度为 $\tau = \kappa_a L$ 。底部壁温 $T_a = 1000\text{K}$ ，顶部壁温 $T_b = 500\text{K}$ 。图 2(a)为采用 100 个空间网格，8 个离散角度，时间步长选取为 0.01s，对辐射—导热耦合系数 $N = 0$ (纯辐射情况)、0.01、0.1 和 1.0 的情况进行 MLSM-FVM 求解，给出了无量纲温度计算结果。通过与文献[11]中的结果进行对比，可以看出 MLSM-FVM 求解结果与文献[11]中求解结果吻合很好，验证了导热与辐射耦合计算模型和方法的正确性。图 2(b)在耦合系数 $N = 0.1$ 的情况下，分别对消光系数 $\beta = 0.1、1、2$ 和 5m^{-1} 的情况进行 MLSM-FVM 求解，同样给出了无量纲温度计算结果。通过与文献[12]中的结果进行对比，再次验证了 MLSM-FVM 正确性与准确性。

2.2 激光闪光法模拟结果

改变两侧边界条件，假设每束激光能量恒为 $E = 5\text{J}$ ，光斑面积 $S = 0.0001\text{m}^2$ ，环境温度与起始温度均为 800K ，取脉冲宽度 $t_p = 0.1\text{s}$ ，可得热流密度 $Q = E/(S \cdot t_p)$ 。使用 MLSM-FVM 对激光闪光法过程进行计算。

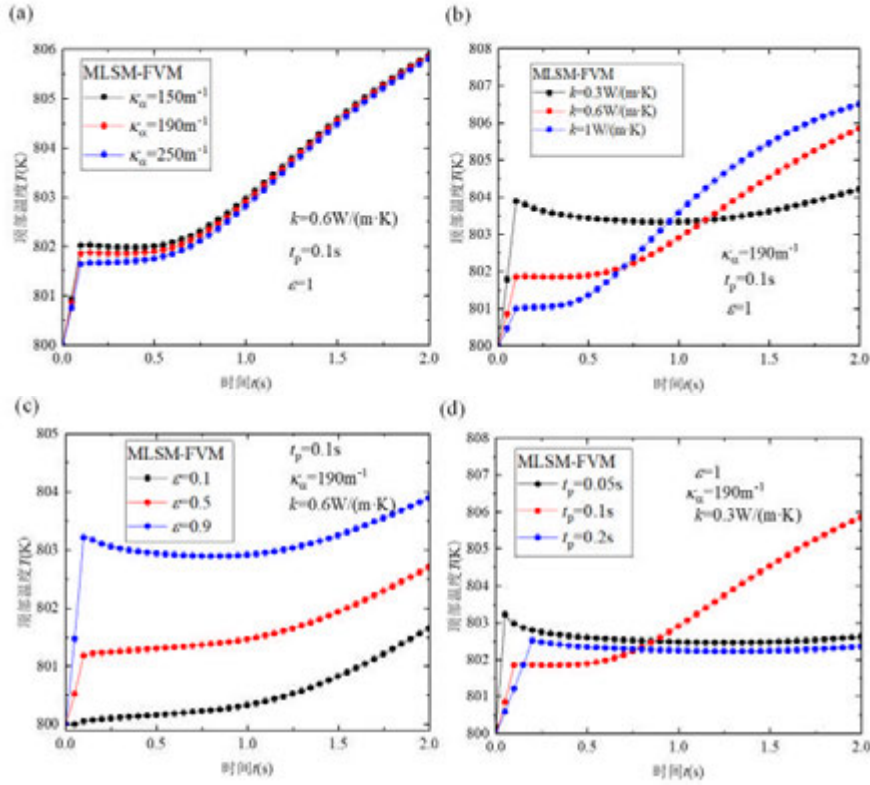


图 3. 不同参数对温升信号影响 (a) 吸收系数 κ_a , (b) 导热系数 k , (c) 发射率 ε 和(d) 脉冲时间 t_p

图 3(a)分别给出了吸收系数 $\kappa_a = 150, 190$ 和 250m^{-1} 的温度分布曲线，可以看出吸收系数 κ_a 主要对脉冲宽度处，即 $t = t_p$ 时的温度值有影响，且温度值随着 κ_a 的减小而增大，对其他的传热过程影响不大。 κ_a 的增大提高介质对辐射能量的吸收能力，增大了辐射的影响，辐射衰减效应增强，使得温度传导到顶面时降低，引起的温升更小。图 3(b)分别给出了导热系数 $k = 0.3, 0.6$ 和 $1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的温度分布曲线，可以看出导热系数 k 对温度分布的影响较大，随着 k 的减小，辐射项占据主导，较短的时间内使热量传递至上表面，使得温升增大；另一方面，导热能力降低，热传导的速度变慢，体现在

k 越小, 温度变化趋于平缓。图 3(c) 分别给出了边界发射率 $\varepsilon = 0.1, 0.5, 0.9$ 的温度分布曲线, 可见不同发射率条件下温升曲线是整体平移的, 由于边界发射率的增大, 公式(10)描述的边界发射能力越强, 激光强度也等比例的通过熔盐内部热辐射传输过程贡献至上表面, 使得温升数值更大。图 3(d) 分别给出了脉冲宽度 $t_p = 0.05, 0.1$ 和 0.2s 的温度分布曲线, 可以看出在 $t_p = 0.05, 0.1\text{s}$ 时, 脉冲宽度越小, 可以产生越集中和明确的温升效应。而 $t_p = 0.2\text{s}$ 时, 脉冲宽度大, 由于热扩散效应, 能量传递时间延长, 导致温升效应模糊化, 造成图 3(d) 中的反常。因此对于具体的问题要采用合适的脉冲宽度。

2.3 导热系数与吸收系数的联合反演

2.3.1 样品厚度 L 的影响

假设半透明介质顶部对环境存在对流与辐射散热, 每束激光能量恒为 $E = 1\text{J}$, 光斑面积 $S = 0.0001\text{m}^2$, 环境温度与起始温度均为 800K , 对流散热热流恒为 20W/m^2 。取脉冲宽度 $t_p = 0.001\text{s}$, 可得热流密度 $Q = E / (S \cdot t_p) = 1 \times 10^7\text{W/m}^2$ 。取时间点数 $N=50$, 从 0.0001s 到 0.0050s , 时间间隔为 0.0001s 步长控制因子 $\alpha_{cf} = 0.5$, 导热系数和吸收系数的初始值分别为 $0.2\text{W/(m}\cdot\text{K)}$ 和 100m^{-1} , 赋给导热系数的增量为 $\Delta k = 0.2\text{W/(m}\cdot\text{K)}$, 吸收系数的增量为 $\Delta \kappa_a = 45\text{m}^{-1}$ 。其他参数设置为: 边界发射率 $\varepsilon = 1$, 反演的目标导热系数 $k = 0.6\text{W/(m}\cdot\text{K)}$, 目标吸收系数 $\kappa_a = 190\text{m}^{-1}$ 。图 5 为样品厚度分别取为 $L = 0.001, 0.0015$ 和 0.002m 进行反演得到的温度迭代变化结果。

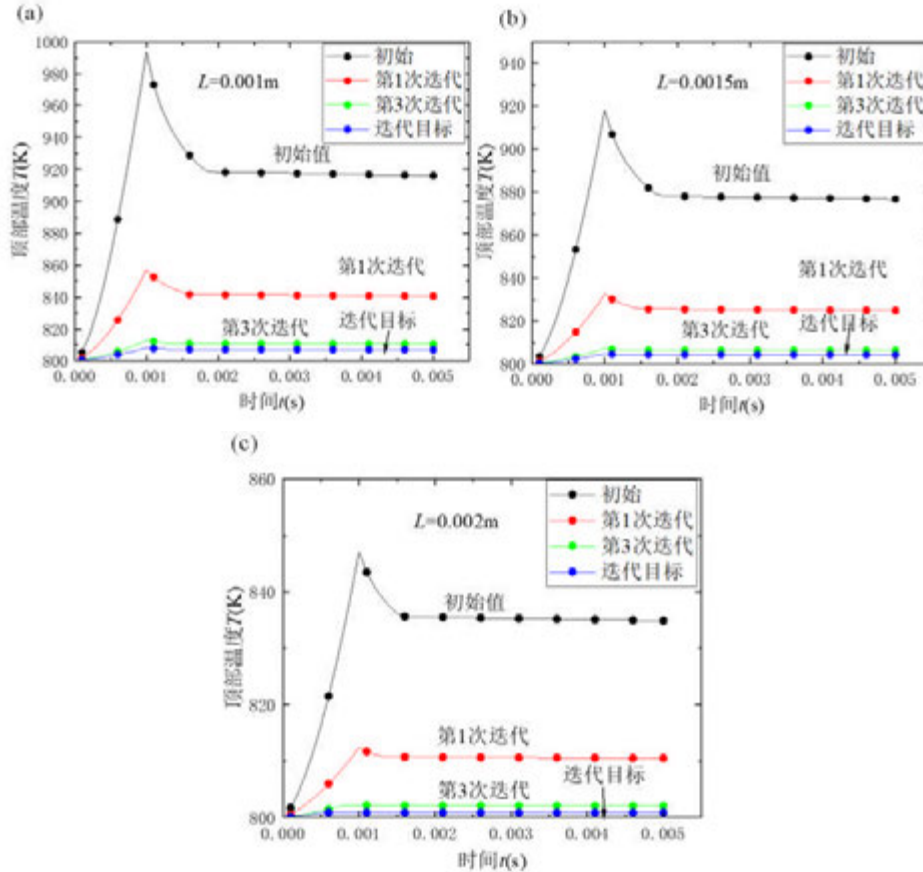


图 4. L 取不同值的迭代过程 (a) $L = 0.001\text{m}$, (b) $L = 0.0015\text{m}$ 和 (c) $L = 0.002\text{m}$

通过图 4(a)、(b)和(c)的对比可见: 随着 L 的增大, 迭代的初始值温度值减小; 反

演迭代过程中，随着猜测导热系数 k 与吸收系数 κ_a 的增大，更新的温升曲线不断接近真实系数的温度曲线。在共轭梯度法中，猜测系数的增量受步长控制因子 α_{cf} 控制，并且随着迭代的进行，增量越来越小。这也解释了图 4 中第三次迭代的温度曲线较上次迭代的温度曲线变化的幅度越来越小。表 1 为三种样品厚度下反演迭代次数及误差结果，可以看出，随着样品厚度增大，迭代次数和最终结果相对误差不是正相关的，样品厚度 $L=0.0015\text{m}$ 时迭代次数最多，但平均相对误差最小，反演精度最高，而 $L=0.002\text{m}$ 时迭代次数最少，但最终结果相对误差最大。因此在实际测试反演时，要综合精度和计算时间要求设置样品的测试厚度。

表 1 不同样品厚度反演迭代次数及误差

$L(\text{m})$	最大迭代次数	平均相对误差 $Ae(\times 10^{-9})$	最大相对误差 $Me(\times 10^{-9})$
0.001	14	10.26	11.33
0.0015	16	6.87	8.56
0.002	11	14.58	19.12

2.3.2 边界发射率 ε 的影响

固定样品厚度 $L=0.0015\text{m}$ ，分别取边界发射率 $\varepsilon=0.1, 0.5, 0.9$ ，其余条件和 2.3.1 节参数一致。图 6 为联合反演迭代过程的上表面温升变化。

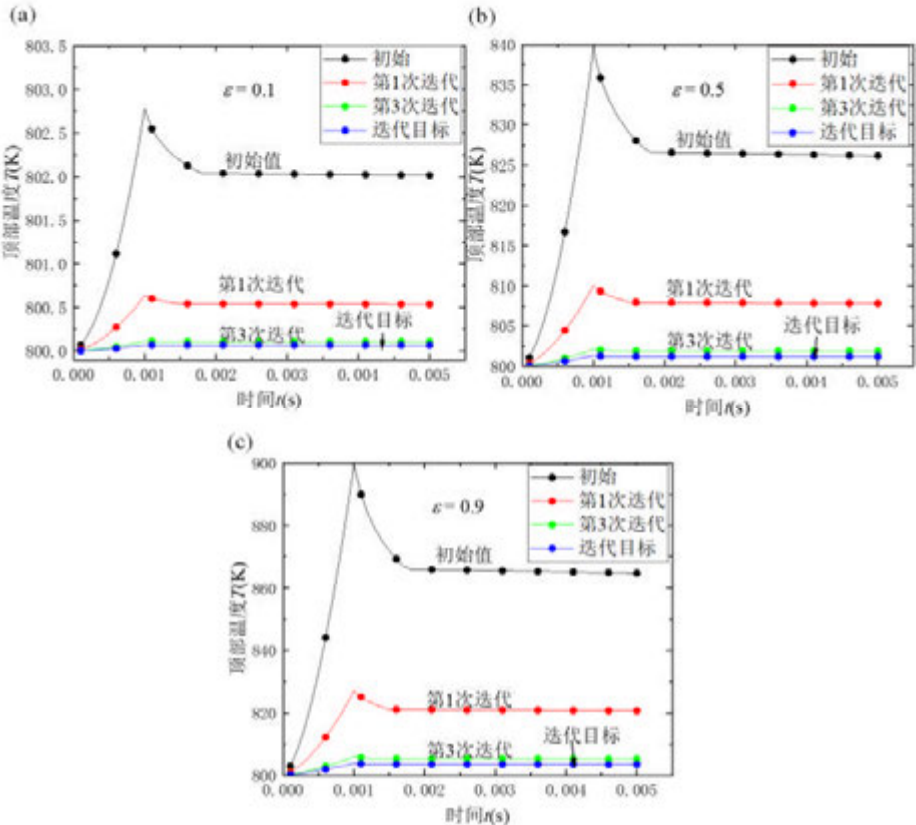


图 5. ε 取不同值的迭代过程 (a) $\varepsilon=0.1$, (b) $\varepsilon=0.5$ 和 (c) $\varepsilon=0.9$

通过对图 5(a)、(b)和(c)的对比可见：随着 ε 的增大，迭代的初始值温升值增大；反演迭代过程中的规律与图 4 反映的规律一致。表 2 为不同边界发射率反演迭代次数和误差数值，可以看出，随着 ε 增大，迭代次数和相对误差都增大，意味着反演精度和效率都降低，因此在激光闪光法结合导热-辐射耦合模型测试框架下，较低的发射率

对参数的高效高精度联合反演有利。

表 2 不同边界发射率反演迭代次数及误差

ε	最大迭代次数	平均相对误差 $Ae(\times 10^{-9})$	最大相对误差 $Me(\times 10^{-9})$
0.1	10	5.71	6.85
0.5	13	6.35	7.85
0.9	14	16.88	20.00

3 结论

本文在传统热扩散原理激光闪光法物性测试原理的基础上，考虑了高温熔盐容积热辐射效应。基于 MLSM-FVM 实现了一维半透明介质导热与辐射耦合换热正问题的求解。通过改变边界条件，模拟了半透明介质热物性参数测量仪器的激光闪光法测试过程，研究了吸收系数 κ_a 、导热系数 k 、边界发射率 ε 以及脉冲宽度 t_p 对温度响应曲线的影响。研究发现，吸收系数 κ_a 和边界发射率 ε 主要影响顶面的脉宽处温升，并且随着 κ_a 的增大(ε 的减小)，脉宽处温升减小；导热系数 k 主要影响脉宽处温升及后续温度变化速度， k 越大，温升越小，但是后续升温越迅速；脉冲宽度 t_p 影响脉宽处温升的变化， t_p 越小，温升越高。进而通过构建目标泛函，使用共轭梯度法实现了半透明介质导热系数和热辐射吸收系数的联合反演，研究了样品厚度 L 和基底发射率对反演效率和精度的影响，发现反演精度随样品厚度的变化呈现非单调变化特性，存在最佳样品厚度；发现 ε 越大，反演所需迭代次数增多，平均和最大相对误差越大，反演的精度越低。本研究提出了基于激光闪光法的导热与热辐射物性联合反演模型，为高温熔盐热物性参数高精度测试仪器的自主研制提供了理论基础。

参考文献

- [1] M.R. Zhang. Experimental study on leakage characteristics and thermal stability and corrosiveness of molten salt storage tank [D]. Zhejiang University, 2023.
- [2] Liang Hao. Research on measurement method of emissivity and inversion calculation of absorption coefficient of high temperature molten salt [D]. Harbin Institute of Technology, 2017.
- [3] Yang Xinyuan. Research on vertical thermal diffusivity measuring device based on laser flash method [J]. Measuring technique, 2019, 39(02):22-25.
- [4] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. Journal of Applied Physics, 1961, 32 (9):1679.
- [5] E.J. Carr. Rear-surface integral method for calculating thermal diffusivity from laser flash experiments. Chemical Engineering Science, 2019, 199: 546-551.
- [6] M Beck, D Wang. Accounting for penetration of laser heating in flash thermal diffusivity experiments, Journal of Heat Transfer, 1999, 121: 15-21.
- [7] NA N. Aircraft Nuclear Propulsion Project Quarterly Progress Report for Period Ending December 31, nited States: N. p, 1957[J].
- [8] A Lunev, V Zborovskii, T Aliev. Complexity matters: Highly-accurate numerical models of coupled radiative-conductive heat transfer in a laser flash experiment. International Journal of Thermal Sciences, 2021, 160: 106695.
- [9] J.M. Zhao, J.Y. Tan, L.H. Liu. A second order radiative transfer equation and its solution by meshless method with application to strongly inhomogeneous media [J]. Journal of Computational Physics, 2013, 232(1): 431-455.
- [10] Ping Xiong, Jian Deng, Tao Lu, Qi Lu, Yu Liu, Yong Zhang, A sequential conjugate gradient method to estimate heat flux for nonlinear inverse heat conduction problem. Annals of Nuclear Energy, Volume 149, 2020, 107798, ISSN 0306-4549.
- [11] Modest M F. Radiative Heat Transfer-4ed, 2022, 2003:423-448.
- [12] Mishra S C, Roy H K. Solving Transient Conduction and Radiation Heat Transfer Problems Using the Lattice Boltzmann Method and the Finite Volume Method[J]. Journal of Computational Physics, 2007, 223(1): 89-107.

圆柱耦合涡流发生器失稳与混沌特性研究

兰晨阳, 王坤, 范元鸿, 胡金琦, 闵春华*

(河北工业大学能源与环境工程学院, 河北省热科学与能源清洁利用技术重点实验室, 天津, 300400)

(*Tel: 02260435795, Email: chmin@hebut.edu.cn)

摘要: 研究了圆柱耦合涡流发生器诱导流场内部形成丰富流态转变、失稳和分岔等现象的机理, 分析了流场结构对传热特性的影响。结果表明, 旋涡的形成和破碎导致系统进入混沌状态, 其强烈的初值敏感性打破了再循环区域的封闭性, 最终发生分岔现象使二次流呈放射状汇入不同流域。这加强了流体的运输和混合机制, 系统的对流换热大幅增强, 同时表明混沌运动对强化对流换热的影响具有延迟性。与 RVG 相比, CRVG 处于混沌状态时有效提升换热 15%。

关键词: 混沌对流, 强化传热, 初值敏感性, 涡流发生器

0 前言

目前, 强化换热现象主要关注流场、热场之间相互作用所引发的具有独特流动现象与传热过程的复杂多场耦合问题。由于流场的复杂性及其内部存在的丰富流态转变、失稳和分岔等现象, 目前的相关研究工作还十分匮乏, 这极大地阻碍了强化换热领域的应用和发展。

涡发生器是一种被动强化换热元件, 被广泛用于加强换热^[1-3]。Jacobi 和 Shah^[4]和 Fiebig^[5]均表明纵向涡比横向涡具有更好的传热特性。Zhou 等^[6]研究了涡流发生器翼型对换热性能的影响。矩形翼强化换热效果最好, 但压力损失最大。Song 等^[7-8]发现两排三角小翼涡流发生器产生的两个反向旋转纵向涡可以在一定程度上强化换热。目前比较常用的强化换热手段主要是改变涡流发生器形状、排列方式、数量等参数。由于涡流发生器生成的流场难以把控, 强化传热特性具有一定偶然性。同时, 湍流的强烈非线性特征, 湍流区的对流换热机理研究更为困难。

混沌是确定性系统内在随机性的固有表现, 描述的是非线性动力学系统在驱动参数进入某一范围后所表现出的独特状态^[9-11], 因此受到了研究者的广泛关注^[12-14]。Ghaedamini 等^[15]研究波纹状微通道内的流动与传热特性, 发现通道内的波纹结构能诱导产生强烈的混沌对流, 对流传热能力最多可提高 80%。Jarrahi 等^[16]采用扭曲管和脉动流相结合的方法诱导混沌对流, 从而增强流体的混合。Cimarelli 和 Angeli^[17]研究了垂直通道内自然对流由稳定对流特性到混沌对流的路径。1971 年, Ruelle 和 Takens^[18]通过引入奇怪吸引子的概念, 证明了系统在经过三次准周期分岔后足以产生混沌解, 提出了第一条混沌转捩路径即 Ruelle-Takens 路径。目前研究发现, 混沌对流能够增强流体混合特性

进而强化对流换热，同时准周期分叉是混沌转捩的主要路径之一。混沌行为表现出的独特非线性特征，有望揭示流动非线性失稳的内在规律，为湍流在对流换热系统中的独特形成机制提供重要的科学依据，具有较高的理论分析价值。

在特定条件下，某些系统会进入周期性振荡状态甚至是具有混沌特征的非规则振荡状态。目前，圆柱耦合涡流发生器所产生的非稳态振荡现象的研究尚无文献提及，其产生该现象的原因尚不明确。本工作将对这一现象进行系统的研究和分析，揭示其内部机理及动力学特征，分析可能对其造成影响的相关因素，探索其潜在的工程应用前景。

1 数值计算方法

1.1 物理模型

所示为圆柱耦合涡流发生器（CRVG）的计算域模型。矩形通道长 $L = 120 \text{ mm}$ ，宽 $W = 30 \text{ mm}$ ，高 $H = 10 \text{ mm}$ 。圆柱（CYL）直径 $d = 5 \text{ mm}$ ，高为 8 mm ，距入口 $L_1 = 50 \text{ mm}$ ，放置通道中心位置，分别距上下壁面 1 mm 。矩形涡流发生器（RVG）长 $l = 10 \text{ mm}$ ，高 5 mm ，攻角 $\beta = 30^\circ$ ，距热壁面前端 $S = 10.5 \text{ mm}$ 。底部红色区域为加热壁面， $L_2 = 70 \text{ mm}$ 。

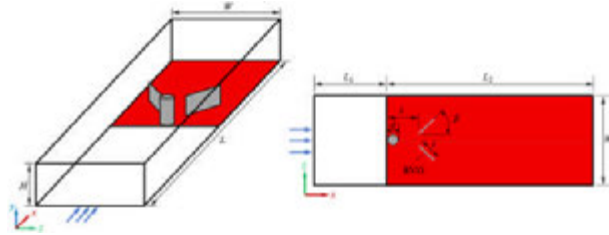


图 1 计算域模型

1.2 控制方程及边界条件

存在 CRVG 的情况下，对通过通道的三维、瞬态和湍流的空气流进行了计算。流动被视为不可压缩的，空气的物理性质不变。连续性方程、动量方程、能量方程和湍流方程可以表示如下。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i + F_i \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j c_p T) = k \frac{\partial^2 T}{\partial x_j^2} \quad (3)$$

式中，各项含义： p ， g_i ， τ_{ij} ， ρ 和 F_i 分别表示压力、重力加速度、粘性应力张量、流体密度和 i 方向的体积力； c_p ， k 和 T 分别表示空气的比热、热导率和温度。

采用 RNG $k-\varepsilon$ 模型：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_k \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_\varepsilon \mu_{eff} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} - R_\varepsilon + S_\varepsilon \quad (5)$$

式中, G_k 和 G_b 分别表示平均速度梯度和浮力引起的湍流动能。 Y_M 表示可压缩湍流中波动膨胀对总耗散率的贡献。 a_k 和 a_ε 分别是 k 和 ε 有效普朗特数的倒数。 S_k 和 S_ε 是源项。

入口边界条件为速度入口, 出口边界条件为压力出口。壁面采用无滑移边界条件。通道底部为定热流密度 $q = 1800 \text{ W/m}^2$ 的均匀加热壁面。其余壁面均为绝热壁面。通道入口的空气温度为 $27 \text{ }^\circ\text{C}$, 气流速度为 9 m/s , 所对应雷诺数 (Re) 为 9242。

1.3 参数定义

本工作所涉及 Re 数、对流换热系数 h 定义如下:

$$Re = \frac{\rho u D_h}{\nu} \quad (6)$$

$$h = \frac{q}{T_w - T_f} \quad (7)$$

式中, T_w 是热壁面温度; T_f 是空气温度。

对于非稳态流动算例为保证结果与时间无关, 应计算足够长时间内的平均值, 即时均对流换热系数 h_{av} 。

$$h_{av} = \frac{1}{T} \int_0^T h dt \quad (8)$$

2 混沌分析方法

混沌指在确定性系统中出现的一种貌似无规则, 类似随机的现象。混沌不是简单的无序而是没有明显的周期和对称, 但却具有丰富的内部层次的有序结构, 是非线性系统中的一种新的存在形式。为分析混沌的内在规律及其对换热的影响, 本工作研究工作主要涉及的非线性动力学分析方法包括: 傅里叶频谱、相空间重构、关联维数等, 下面将逐项进行介绍。

2.1 傅里叶频谱

通过快速傅里叶变换将时域内难以分辨特征的序列转换到易于识别的频域是信号处理技术中常用的分析方法。对于周期为 t_0 的时间函数 $f(t)$ 进行傅里叶级数展开:

$$f(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)] \quad (9)$$

其中, $\omega_0 = 2\pi/t_0$ 为角频率, n 为整数, a_0 为常数, a_n 和 b_n 分别表示余弦和正弦分量:

$$a_0 = \frac{1}{t_0} \int_{-2/t_0}^{2/t_0} f(t) dt \quad (10)$$

$$a_n = \frac{2}{t_0} \int_{-2/t_0}^{2/t_0} f(t) \cos n\omega_0 t dt \quad (11)$$

$$b_n = \frac{2}{t_0} \int_{-2/t_0}^{2/t_0} f(t) \sin n\omega_0 t dt \quad (12)$$

根据欧拉公式可以将式(9)写成指数形式:

$$f(t) = \frac{1}{t_0} \int_{-2/t_0}^{2/t_0} f(t) e^{-jn\omega_0 t} dt \quad (13)$$

其中, j 为虚部单位。对于非周期信号, 由于其可以视为某种周期无限大的周期信号, 令 $n\omega_0 = n\Delta\omega = \omega$, 若 $t_0 \rightarrow \infty$ 则上式可以写成:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{j\omega t} d\omega \quad (14)$$

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-j\omega t} dt \quad (15)$$

上式即为非周期信号的傅里叶变换, 其中 $F(\omega)$ 称为 $f(t)$ 的频谱密度函数。对于有限长的信号, 有:

$$F(\omega) = \int_0^t f(t) e^{-j\omega t} dt \quad (16)$$

不同的系统状态分别对应于不同的傅里叶频谱特性: 当系统处于标准周期振荡状态时, 时间信号内只包含一个周期信号, 因此在频谱内只存在单一主频及其谐波峰值; 当系统处于拟周期振荡或者周期分岔状态时, 频谱内将会出现不止一个(有限多个)主频峰值及其谐波或次谐波; 而当频谱中出现无数个峰值且具有连续性特征时, 说明此时系统中的流动表现出了类似混沌的特征。

2.2 相空间重构

时间序列是可以测得的与系统性质有关的某一变量(温度、压力、速度等)随时间变化的一组数据。对时间序列 $\{x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n, \dots\}$ 进行处理, 可以在高维空间中提取和恢复出系统原来的规律。本文利用 C-C 方法同时计算时间延迟 τ 和嵌入维数 m , 这在一定程度减小了时间延迟 τ 和嵌入维数 m 选择上的主观性, 保证了相空间重构的准确性。

重构相空间:

$$Y(t_i) = [x(t_i), x(t_i + \tau), x(t_i + 2\tau), \dots, x(t_i + (m-1)\tau)], i = 1, 2, \dots \quad (17)$$

混沌吸引子作为混沌系统的特征之一, 体现着混沌系统的规律性, 意味着混沌系统最终会落入某一特定的轨迹之中, 存在这种特定轨道的系统处于混沌状态; 吸引子轨迹为一封闭的曲线时, 系统处于周期状态或拟周期状态; 吸引子轨迹最终区域某一定点时, 系统处于稳定状态。

2.3 关联维数 D

关联维数描述的是时间序列的分形特征, 是流体动力学系统相关自由度数量的一种度量。

$$C_n(r) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \theta\left(r - |Y_{t_i} - Y_{t_j}|\right) \quad (18)$$

$$D_{GP} = \frac{\ln C_n(r)}{\ln r} \quad (19)$$

其中, θ 为 Heaviside 阶跃函数; $C_n(r)$ 表示 n 维相空间的关联积分; N 表示 n 维相空间的点数; D_{GP} 为嵌入维数; 在对数坐标系下, 取时间序列自相关函数 $C_n(r)$ 与 r 的关系曲线中线性相关度较高的部分做最小二乘拟合, 得到对嵌入维数不存在依赖性的斜率即为系统对应的关联维数 D 。一般来说, 标准单周期振荡流的关联维数为 1, 拟周期振荡流的关联维数为 2, 而混沌的关联维数是一个大于 2 的分数, 也称分数维。分数维越大, 系统的非线性程度越高。

3 结果与讨论

3.1 模型验证

网格独立性验证如图所示, 可以看出, 网格数量 N 从 9.8×10^5 增加到 1.34×10^6 时, 平均对流换热系数差异在 0.07% 以内。为节省计算资源, 本文采用的网格数约为 1.34×10^6 。为了验证本文数值方法的准确性, 将模拟结果于 Luo^[19] 的实验结果进行对比。采用与文献中相同的边界条件和几何模型, 结果如图所示。可以看出, Nu 的相对误差在 4.29% 以内, 模拟结果可靠。

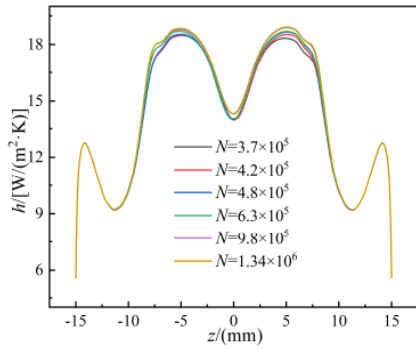


图 2 网格无关性验证

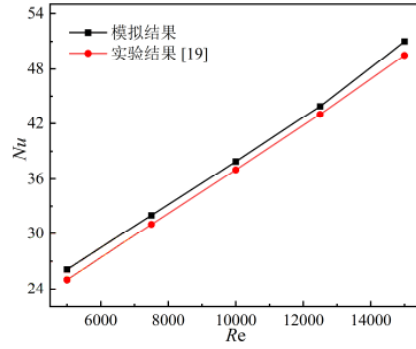


图 3 模型验证

3.2 流动和换热分析

图 4 所示为通道内布置 CYL (圆柱)、RVG (涡流发生器)、CRVG (圆柱+涡流发生器) 以及 SMO (光滑通道) 时壁面对流换热系数 (h) 随时间演化曲线。与其他工况不同, CRVG 表现出非定常的特点, 系统最终处于充分发展的非规则振荡状态。进一步获取了 CYL、RVG、CRVG、SMO 四种工况下在 1–5 s 内的时均对流换热系数 (h_{av}), 如图 5 所示。可以看出, CRVG 换热效果明显优于其他三种工况, 与 RVG 相比可有效提升换热 15%。

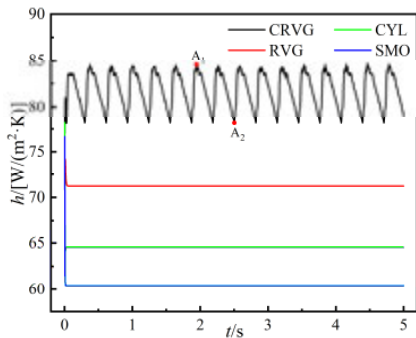


图 4 对流换热系数 h 时间演化曲线

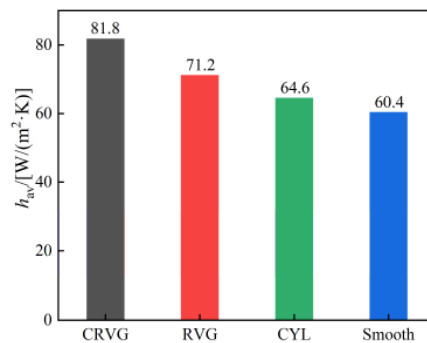


图 5 时均对流换热系数

系统对流换热强度的改变，必然与流场结构及流动强度的变化相关。为揭示这一系列演化过程中的流场变化及内部机理，研究涡流发生器边缘诱导旋涡结构特性，获取了不同侧边形成的涡流流线，如图 6 所示。可以发现，当流线扫掠经过 VG 的 a、b、c 三边时，形成沿主流向通道下游流动的纵向涡。由于速度的锐减，VG 上游底部边界层与壁面分离，在 d 边附近产生三维流动分离。由于流动分离，VG 前端面形成了涡流并分成两列纵向涡与下游其他纵向涡合并。纵向涡增强了流体在流动方向上的混合和输送，并破坏流动边界层的生长，可以有效地引起传热增强。

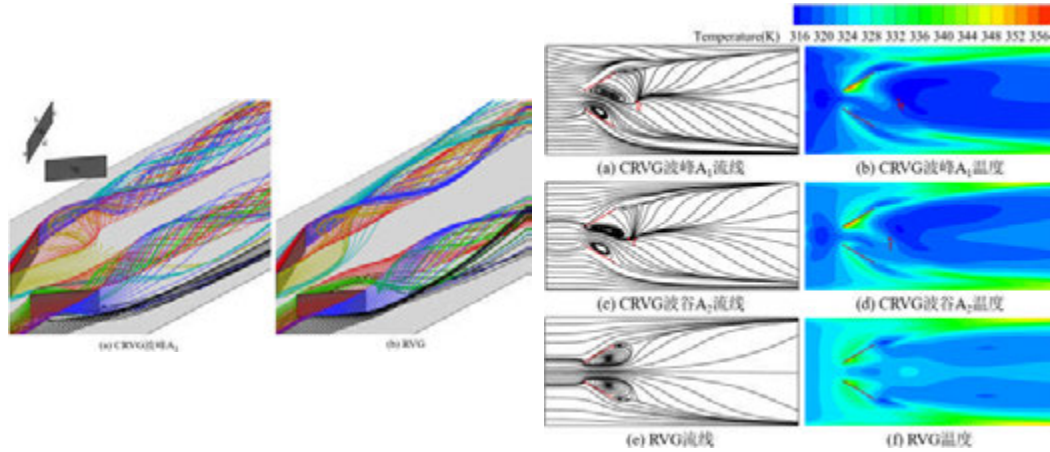


图 6 涡流流线

图 7 流线及温度分布

与 RVG 相比，CRVG 纵向涡的螺旋度更高，螺旋区域面积也较大。CRVG 涡流整体呈非对称结构， vg_2 产生的纵向涡强度更高，因其强大的卷吸作用而使 vg_1 部分流体汇入其中，实现了旋涡间流体的混合和输送。RVG 涡流呈对称结构，两列纵向涡流线封闭。可以得出结论，不同边缘产生的纵向涡对边界层的扰动和流体混合是强化换热的主要因素。CRVG 产生的纵向涡强度更高，范围更广，且实现了旋涡间流体的输送和混合，所以其换热整体优于 RVG。

此外，VG 后侧会形成二次涡流，二次涡流被限制在 VG 后端面的再循环区域内，此处流体运输和混合相对较差。随后二次涡流流出在循环区域，并与下游较强的纵向涡混合。二次涡流流出再循环区的位置可用于判断再循环区的大小。所示为 CRVG 波峰 A_1 、波谷 A_2 及 RVG 的热壁面温度分布及 $y=1\text{mm}$ 截面流线分布情况。上方小翼为 vg_1 ，下方小翼为 vg_2 。CRVG 后端面存在一大一小的再循环区域。 vg_2 的再循环区面积小，二次涡与纵向涡可快速混合，改善了 vg_2 后端面的换热情况。 vg_1 表现为一纵向细条状再循环区域，这些二次涡流经过一段时间循环后在下游 e 点($x=75.5\text{mm}$)和 f 点($x=72.5\text{mm}$)呈放射状汇入其他流体区域。该处流体运输和混合剧烈，由温度分布观察到下游形成月牙状的低温包络区。值得注意的是，波峰 A_1 时刻上游近壁面流体因二次涡流的汇入，在 vg_1 后方形成一系列新的纵向涡，加强了流体换热。RVG 在 a 边附近的再循环区域面积较大，导致该二次涡与较远的纵向涡合并。同时，与 CRVG 不同该区域流线封闭，流体运输相对较弱。c 边附近的再循环区域面积小，并且二次涡可以快速与纵向涡合并，换热得以加强。

综上所述，CRVG 流场整体呈非对称性，二次涡流导致的再循环区域的封闭性被打破，纵向涡间流体流动方向不再固定，较强的混合和运输机制，最终使系统的对流换热

大幅度增强。

3.3 混沌对流特性分析

平衡态经某点在其另一侧变为新的稳定定态和不稳定态，并在不稳定区域发生进一步流态转变的现象称为分岔现象，而该点则称为分岔点。分岔现象是非线性系统所特有的性质，是混沌的重要标志。由观察到，e、f 点之前流体自再循环区域沿相同方向流出，处于平衡状态。e、f 点之后平衡态被打破，该股流体流向发生了不同程度的转变而呈现出放射性特征。e 点和 f 点即可看作分岔点，此处流体表现出了分岔现象。

所示是 CRVG 在波峰 A_1 和波谷 A_2 时刻，分岔点前($x=70.5\text{mm}$)后($x=80.5\text{mm}$)截面处的流线分布。相同颜色表示同一流域内的所有流线，蓝、绿、红流域分别用 B、G、R 表示。可以看出，波峰 A_1 时刻通道内存在三个流域，波谷 A_2 时刻存在两个流域。B 流域漩涡的生成和破碎，是系统进入复杂混沌状态的原因。分岔点前，波峰时刻 G、R 流线封闭处于相对稳定状态；波谷时刻因漩涡卷吸作用，G 流域流线自 R 流域外边界进入，实现了向 R 流域的被动运输。此过程分岔后，B 和 R 流域自 G 流域中心进入，实现了流体在不同流域之间的主动运输，加强了流体的运输和混合，强化了对流换热。

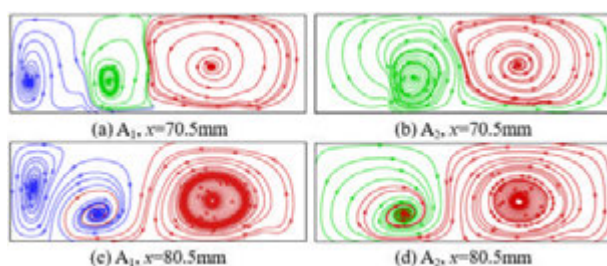
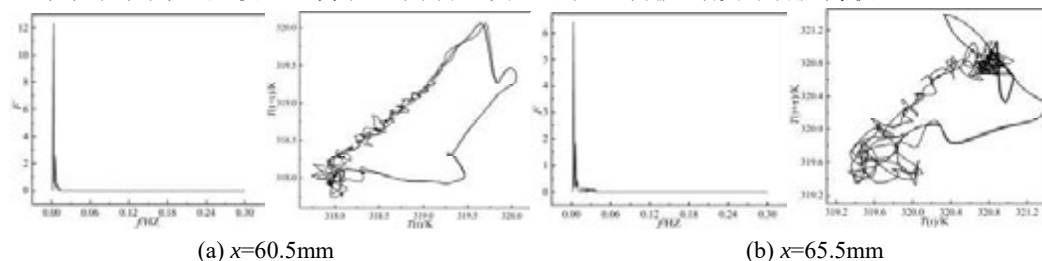


图 8 CRVG 波峰 A_1 、波谷 A_2 分岔点前后截面流线

为便于分析系统的非定常流动特性，选取热壁面 x 轴 $x=60.5\text{mm}$ 、 $x=65.5\text{mm}$ 、 $x=70.5\text{mm}$ 、 $x=75.5\text{mm}$ (分岔点)、 $x=77.5\text{mm}$ 、 $x=115.5\text{mm}$ 的温度时间序列进行分析。通过傅里叶频谱图、温度相空间轨迹对系统状态进行说明。 $x=60.5\text{mm}$ 到 $x=75.5\text{mm}$ 沿程方向，傅里叶频谱的不可通约频率数量增大，温度相空间轨迹大量分离和折叠，吸引子轨道的规律性逐渐消失，表现出了混沌吸引子的特征。 $x=77.5\text{mm}$ 时傅里叶频谱的不可通约频率减少，温度相空间轨迹的分离和折叠程度减弱。 $x=115.5\text{mm}$ 时，温度相空间轨迹表现为两环闭合轨道，系统处于拟周期振荡状态。可以发现，涡流发生器下游相邻位置系统表现为混沌状态，并在远离涡流发生器位置转捩到拟周期振荡状态。



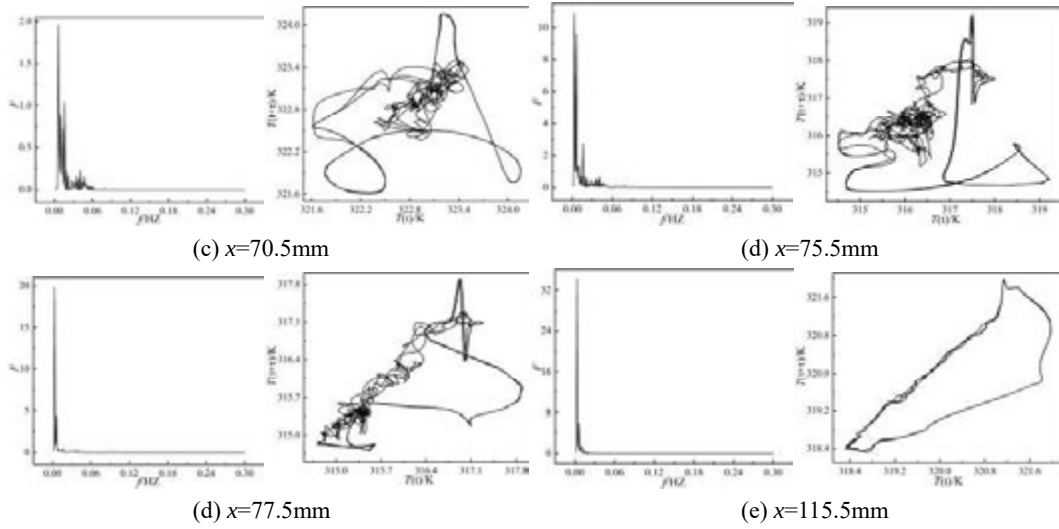


图 9 傅里叶频谱图(左)及温度相空间轨迹(右)

旋涡的生成和破碎使系统进入了非稳态振荡状态。而混沌的初值敏感性打破了再循环区域的封闭性，使系统表现出倍周期分岔现象，二次流最终呈放射状汇入不同流域。

3.4 混沌与换热特性分析

为通道内布置 CYL（圆柱）、RVG（涡流发生器）、CRVG（圆柱+涡流发生器）以及 SMO（光滑通道）时壁面时均对流换热系数（ h_{av} ）沿 x 轴方向分布。沿程边界层厚度的增加，使 SMO 的 h_{av} 逐渐减小。CYL 尾迹二次流区域速度较低，换热效果差，下游表现为两列纵向涡，有效破坏边界层的生长，换热得到加强。RVG 端距流速大，有利于减薄边界层， h_{av} 逐渐增大。后端面二次流区域流速减小， h_{av} 逐渐减小。下游纵向涡合并，强度增加，换热效果增强。CRVG 时 h_{av} 在 $x=70.5\text{mm}$ 处出现转折并大幅提升，在 $x=77.5\text{mm}$ 时达到顶峰，此后沿 x 轴方向逐渐减小。值得注意， $x=85.5\text{mm}$ 后方小段距离内的下降速率有所减慢。与 CYL 和 RVG 相比，CRVG 沿程换热效果整体较好，同时能有效改善 RVG 后端面二次流区域的换热情况。

需要强调和说明的是，拟周期振荡与混沌的转换过程的相空间轨迹都具有混沌吸引子的特征，此类混沌特性的判定存在一定困难。为进一步说明时均对流换热系数的跳跃性增大及下降速率减缓的现象，有必要采用一些混沌判据对其进行定量分析。此处使用非线性动力学技术关联维数 D 对混沌状态进行定量表征。

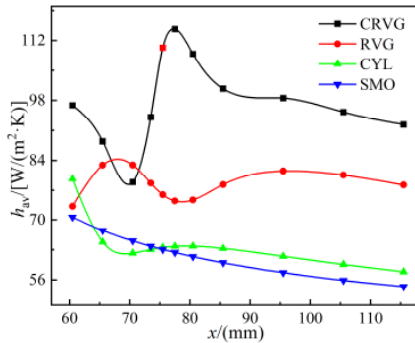


图 10 沿 x 轴方向时均对流换热系数 h_{av}

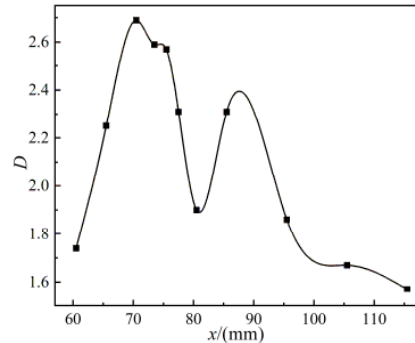


图 11 CRVG 关联维数 D 曲线

所示为 CRVG 关联维数 D 沿 x 轴方向的变化曲线。可以看出 $x=63\text{mm}$ 附近 D 已经

到达 2, 说明系统已经进入混沌状态。随后沿 x 轴方向 D 逐渐增大, 系统非线性程度越高, $x=70.5\text{mm}$ 时系统进入强烈混沌状态。此时混沌强烈的初值敏感性特征而加强的流体运输和混合在增强换热的过程中占主导地位, 其后方时均对流换热系数表现出了跳跃性增大的趋势。 $x=77.5\text{mm}$ 时 $D=2.31$, 非线性程度较弱。系统处于弱混沌状态, 流体运输和混合减弱。此时纵向涡沿流线方向强度减弱, 边界层的生长所造成的换热减弱现象占主导地位, 后方时均对流换热系数逐渐减小。 $x=83\text{mm}$ 附近系统再次从拟周期振荡状态转换到弱混沌状态, 流体运输和混合较小程度增大, 后方时均对流换热系数下降速率有所减慢。

当混沌运动在增强换热过程占据主导地位时, 下游流体对流换热强度有所加强。这说明混沌强化对流换热具有延迟性, 只能强化下游流体对流换热。

4 结论

本工作揭示了圆柱耦合涡流发生器诱导流场内部形成丰富流态转变、失稳和分岔等现象的机理, 分析了流场结构对传热特性的影响, 得到如下结论:

- (1) 当 CRVG 系统处于混沌状态时, 与 RVG 相比可有效提升换热 15%。
- (2) 旋涡的生成和破碎最终导致系统进入混沌状态。此时 CRVG 流场整体呈非对称性, 再循环区域的封闭性被打破。
- (3) 混沌的初值敏感性特征是强化对流换热的关键。倍周期分岔现象, 使二次流呈放射状汇入不同流域, 较强的混合和运输机制, 使系统的对流换热大幅度增强。
- (4) 混沌运动强化对流换热存在空间延迟性。强化对流换热依赖初值敏感性强化的下游流体运输和混合作用。

参考文献

- [1] Brandner PA, Walker GJ, Hydrodynamic performance of a vortex generator, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2003, 27 (5): 573 - 582.
- [2] Kwak KM, Torii K, Nishino K, Heat transfer and pressure loss penalty for the number of tube rows of staggered finned-tube bundles with a single transverse row of winglets, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2003, 46 (02): 175 - 180.
- [3] Pesteei SM, Subbarao PMV, Agarwal RS, Experimental study of the effect of winglet location on heat transfer enhancement and pressure drop in fin-tube heat exchangers, *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25 (11 - 12): 1684 - 1696.
- [4] Jacobi AM, Shah RK, Heat transfer surface enhancement through the use of longitudinal vortices: a review of recent progress, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1995, 11: 295 - 309.
- [5] Fiebig M, Embedded vortices in internal flow: heat transfer and pressure loss enhancement, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 1995, 16: 376 - 388.
- [6] 周国兵, 张于峰, 齐承英, 王艳, 几种翼型涡流发生器强化换热及流阻性能的实验研究, *天津大学学报*, 2003, 6: 735 - 738.

Zhou Guobing, Zhang Yufeng, Qi Chengying, Wang Yan, *Experimental Investigation of Heat Transfer*

Enhancement and Pressure Drop of Some Wing-Type Vortex Generators, *Journal of Tianjin University*, 2003(6): 735 - 738.

- [7] Song Kewei, Liu Song, Wang Liangbi, Interaction of counter rotating longitudinal vortices and the effect on fluid flow and heat transfer, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 93: 349 - 360.
- [8] Lotfi B, Sundén B, Wang Qiuwang, An investigation of the thermo-hydraulic performance of the smooth wavy fin-and-elliptical tube heat exchangers utilizing new type VGs, *Applied Thermal Engineering*, 2016, 162: 1282 - 1302.
- [9] 王永庆, 董其伍, 刘敏珊, C 型混沌结构中传热强化的数值分析, *热能动力工程*, 2008, 23(6): 635 - 640.
Wang Yongqing, Dong Qiwu, Liu Minshang, Numerical analysis of heat transfer enhancement in C-type chaotic structures, *Thermal power engineering*, 2008, 23(6): 635 - 640.
- [10] Anxionnaz-Minvielle Z, Tochon P, et al, Implementation of 'chaotic' advection for viscous fluids in heat exchanger/reactors, *Chemical Engineering and Processing*, 2017, 113: 118 - 127.
- [11] Yada N, Kundu P, Paul S, Pal P, Different routes to chaos in low Prandtl-number Rayleigh-Bénard convection, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 2016, 81: 261 - 267.
- [12] Li K, Xun Bo, Hu WR, Some bifurcation routes to chaos of thermocapillary convection in two-dimensional liquid layers of finite extent, *Physics of Fluids*, 2016, 28(5): 054106.
- [13] Mercader I, Batiste O, et al, Bifurcations and chaos in single-roll natural convection with low Prandtl number. *Physics of Fluids*, 2005, 17(10): 104108.
- [14] Lefèvre A, Mota JPB, Rodrigo AJS, Saadjan E, Chaotic advection and heat transfer enhancement in Stokes flows, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2003, 24: 310 - 321.
- [15] Ghaedamini H, Lee PS, Teo CJ, Enhanced transport phenomenon in small scales using chaotic advection near resonance, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 77: 802 - 808.
- [16] Jarrahi M, Castelain C, Peerhossaini H, Mixing enhancement by pulsating chaotic advection, *Chemical Engineering and Processing*, 2013, 74: 1-13.
- [17] Cimarelli A, Angeli D, Routes to chaos of natural convection flows in vertical channels, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2017, 81: 201 - 209.
- [18] Ruelle D, Takens F, On the nature of turbulence, *Communications in Mathematical Physics*, 1971, 20(3): 167 - 192.
- [19] Luo Lei, Wen Fengbo, Wang Lei, et al, Thermal enhancement by using grooves and ribs combined with delta-winglet vortex generator in a solar receiver heat exchanger, *Applied Energy*, 2016, 183:1317 - 1332.

基于随机游走法的热特性参数重建研究

李嘉璐, 朱泽宇, 张志祥, 高包海, 任亚涛, 齐宏*

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

(Tel: 0451-86412638, Email: qihong@hit.edu.cn)

摘要: 本文在利用蒙特卡罗-随机游走法求解导热正问题的基础上, 利用 CMA-ES 算法对二维矩形计算域进行热特性参数反演研究。通过给定计算域不同位置、不同数量的初始温度以及不同分布的内热源, 并分别施加 0%、1%、3% 的误差, 观察壁面温度和介质导热系数的反演情况, 同时考虑了平均运行时间。结果表明, 对于计算域布置 10 个测点的情况, 已知的测点温度越靠近边界且测点数量为 3 个时得到的反演结果较为理想, 且内热源分布并不影响反演结果。

关键词: 导热反问题; 蒙特卡罗方法; 随机游走法; 协方差矩阵自适应进化策略

0 前言

随着我国航空航天事业的发展, 对航天器温度的控制越来越受到关注。为了研究航天器热控图层的在轨退化规律、各种空间因素(如太阳辐射等)对航天器上热控产品的影响以及航天器姿态控制发动机的羽流热效应, 需要获得航天器在轨飞行时的外热流数据面临迫切需求^[1]。

随着科学技术的发展和电子计算机的发明, 研究人员在二十世纪四十年代中期提出蒙特卡罗方法(Monte Carlo Method, MCM), 并广泛应用于热物性测量、物理工程、原子弹工程等许多复杂的物理计算系统中^[2,3]。基于蒙特卡罗方法求解热传导问题, 使用随机数的放大, 可解决具有尽可能多几何复杂性的问题。这种方法能够在不考虑其他现有网格点的情况下获得固体中各向异性点的温度。在蒙特卡罗方法中, 不需要离散化, 也不考虑问题的几何形状、边界条件和未知点的位置, 任何任意点的温度都可以以期望的精度得到^[4,5]。

从二十世纪末到近些年来, 导热反问题的工程应用迅速扩展到各个领域, 反问题方法是根据可观测量值反演系统变化规律的数学物理方法, 在航空航天领域例如: 导弹制导、火箭推进系统故障等得到应用^[6]。求解导热反问题的方法不断从各个领域引进并不断得到发展, 得到了诸多反演未知参数的优化算法。其中较为常用的有共轭梯度法^[7,8]、遗传算法^[9]等。本文反问题计算基于协方差矩阵自适应进化策略(Covariance Matrix Adaptive Evolution Strategy, CMA-ES)算法, 与传统的优化算法不同, CMA-ES 算法不需要使用梯度就可对目标函数进行优化, 主要用于求解连续域中困难的非线性、非凸、黑箱优化问题, 被典型地应用于无约束或有界的约束优化问题^[10,11]。

本文将围绕导热正问题及其反问题进行研究，首先利用蒙特卡罗方法来求解导热正问题，在利用测试函数验证 CMA-ES 算法进行反演计算具有可行性的基础上，进行合理的计算域分析，找出最合理的测量温度的位置、测量温度的数量，探究不同内热源对于计算结果的影响，具体研究路线如图 1。

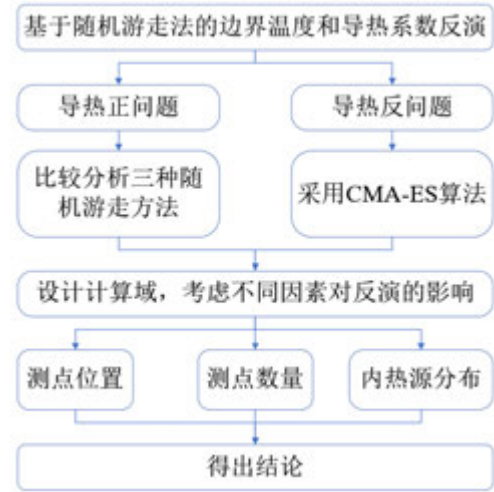


图 1 基于随机游走法导热反问题研究路线图

1 基于蒙特卡罗-随机游走法的热特性重建理论

1.1 基于蒙特卡罗-随机游走法的正演模型

蒙特卡罗方法在数学上是通过构造符合一定规则的随机数来解决问题的。通过输入随机数，得到随机答案，然后解决问题。可用蒙特卡罗方法处理的问题有两类，第一类称为概率性问题，第二类称为确定性问题，根据随机过程的行为和结果来确定是哪一类问题。蒙特卡罗方法从理论上来讲，需要通过大量的实验才能生成较为精确的结果，但随着计算机技术的发展，大量繁复的数学推导和计算过程被省去，原本费时费力的实验也可以在计算系统的加持下快速解决，这些优点是蒙特卡罗方法在近年来被广泛应用。

蒙特卡罗解题过程主要有三步：首先将所求的问题转化为概率问题，构造概率模型，要求的问题恰好是这个概率模型的某个参数；然后根据构建的概率模型生成随机样本；最后统计各个样本的结果，根据样本的最后结果来给出所求问题的近似解。使用蒙特卡罗方法求解指定点温度计算是按照以下步骤进行的：

- (1) 在研究区域中选定粒子，放置在一个随机位置 (x, y) ；
- (2) 对粒子位置坐标进行无规则的改变，使粒子温度发生改变；
- (3) 计算统计此时粒子温度；
- (4) 比较此时粒子温度是否与指定温度一致，决定粒子位置是否继续进行无规则改变；
- (5) 若粒子达到指定温度，被边界吸收，计算记录此时粒子的温度；若粒子温度与指定温度不符，则产生一个新的随机位置，一直继续下去，直到粒子被吸收。

蒙特卡罗方法中的随机游走模型核心概念是指任何进行无规则游走的粒子在游走到下一个位置的过程中，其所携带的守恒量，每一个都遵循相应的分散运输规律，这种

游走接近于布朗运动，但有一定限制，是布朗运动理想的数学状态。随机游走模型的第一步是随机数的生成。真实的随机数是以不确定的方式生成的，不可预测，也不可重复。当前用于求解微分方程的标准蒙特卡罗方法有很多不足之处，归根结底是由于随机游走模式的相对不灵活的性质导致的，从而要预先选择步长和网格点的位置。这种类型的随机游走叫做固定随机游走。由于在蒙特卡罗研究中的“随机”不是传统意义上的随机。它通常用于序列，其中一旦被确定，在统计意义上就不是随机的，但可以具有一些性质，这些性质类似于随机序列的性质，故而有时候被称为“伪随机数”。一般来说，随机游走有三种类型：

- (1) 固定随机游走(Fixed Random Walk, FRW): 粒子步长是固定并预先指定的，且粒子运动的方向限制在预先指定的方向上。
- (2) 半浮动随机游走(Semi Floating Random Walk, SFRW): 粒子步长固定并预先设定，但粒子运动方向不受限制，这意味着所有角度的移动都是可能的，是随机确定的。
- (3) 全浮动随机游走(Full Floating Random Walk, FFRW): 粒子步长没有预先指定，并且在每一步都会发生改变，粒子运动方向也不受限制，这意味着所有角度的移动都是可能的，是随机确定的。

固定随机游走技术计算时间长，难以处理不规则边界处的复杂边界条件。但这种方法能够处理瞬态问题。另外两种类型与边界形状或条件相关，计算时间较固定随机游走减少。在上述每种类型下，都是当粒子达到指定温度时，其运动终止；换句话说，粒子被边界吸收。当粒子被吸收时，计算相应点的温度。

1.1.1 固定随机游走(FRW)

参考区域为一个任意形状的具有边界曲线的二维区域，如图 2 所示。大小为 $\Delta x \times \Delta y$ 的网格叠加在该区域上，使得边界在平均值上近似于一个点上。在该区域还存在内部提及热源 q 。

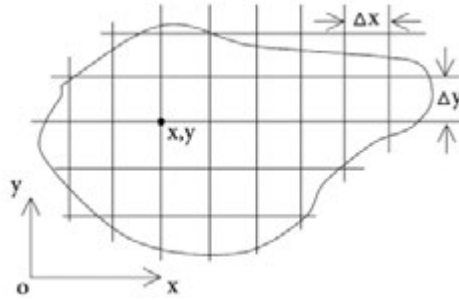


图 2 具有叠加网络的任意形状二维区域

该问题的导热控制微分方程如下

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{q}{k} = 0 \quad (1)$$

其中 T 为温度，K； q 为热源， W/m^3 ； k 为热导率， $W/(m \cdot K)$ 。

在利用蒙特卡罗方法求解该问题时，首先要得到公式(1)中偏微分方程的等价有限差分，将式(1)的连续导数替换为其有限差分近似，可得离散化的代数方程(设 $\Delta x = \Delta y$)^[12]

$$T(x,y) = \frac{1}{4} [T(x+\Delta x, y) + T(x-\Delta x, y)] + \frac{1}{4} [T(x, y+\Delta y) + T(x, y-\Delta y)] + \left(\frac{\Delta x^2}{4k} \right) q \quad (2)$$

公式(2)可以改写成

$$T(x,y) = P_{x+} T(x+\Delta x, y) + P_{x-} T(x-\Delta x, y) + P_{y+} T(x, y+\Delta y) + P_{y-} T(x, y-\Delta y) + \left(\frac{\Delta x^2}{4k} \right) q \quad (3)$$

其中, P_{x+} , P_{x-} , P_{y+} , P_{y-} 表示分别到 $(x+\Delta x, y)$, $(x-\Delta x, y)$, $(x, y+\Delta y)$, $(x, y-\Delta y)$ 点不同方向的概率系数, 对于公式(4), 这些系数都等于 $1/4$

$$P_{x-} = P_{x+} = P_{y-} = P_{y+} = 1/4 \quad (4)$$

概率系数是非负的, 且必须满足公式(5)

$$P_{x-} + P_{x+} + P_{y-} + P_{y+} = 1 \quad (5)$$

综上所述, 图 1 的二维问题可以描述为: 一个粒子被放置在 (x,y) 点, 以这个点为原点。假设该粒子可在四个方向上运动, 可利用概率系数来确定质点运动方向。每个方向上的概率可以用 P_{x+} , P_{x-} , P_{y+} , P_{y-} 来表示。粒子选定一个随机数, 并根据随机数确定迭代的下一个位置, 并将该位置确定为新的原点, 然后继续下去。

FRW 法允许粒子在网格线上移动, 步长是预先设定好的, 粒子运动限制在上下左右的四个方向固定之一。但 FRW 在边界条件为任意曲面时容易出现如图 3 的困难, 这是因为有限差分的网格不满足直角边界。

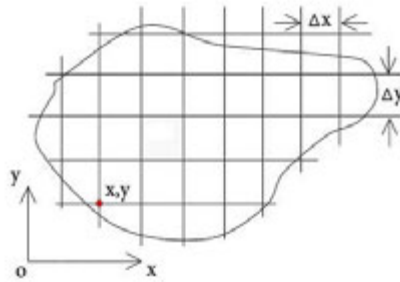


图 3 在不规则形状几何中使用 FRW 的难度

1.1.2 半浮动随机游走(SFRW)

这种类型随机游走方法^[12]的特点是步长(r_w)为预先指定, 但粒子运动的方向不受限制并在每个步骤中随机确定。半浮动随机游走的基础可以通过考虑半径为 r_w , 中心为 (x,y) 的齐次二维区域的精确解来推导, (x,y) 处的温度可以用下式近似表示为边界上的温度分布 $T(r,w)$

$$T(x, y) = \int_0^1 T(r, \omega) dF(\omega) \quad (6)$$

其中 ω 是圆上的角坐标， F 是概率分布函数 $F = \omega / 2\pi$ 。

由于 $dF/d\omega = 1/2\pi$ 是常数，它表明对于基本弧长 $d\omega$ ，概率 dF 与 ω 无关。公式(6)指出相对于位于圆心的随机行走粒子，圆上的每个角 ω 都是相同的，这一解释为求解方程(1)提供了一种新的方法。

假设一个随机行走粒子在某个点 (x_i, y_i) ，下一步执行如下：一个圆圈以 (x_i, y_i) 为中心，半径等于预先分配的步长 r_w 。下一步，粒子从 (x_i, y_i) 到任意随机选择的圆角位置，通过产生随机数得到随机角，并将其乘以 2π 。新位置的坐标表示 (x_{i+1}, y_{i+1}) 。这些坐标表示为

$$x_{i+1} = x_i + r_w \cos(\omega_i) \quad (7)$$

$$y_{i+1} = y_i + r_w \sin(\omega_i) \quad (8)$$

从点 (x_{i+1}, y_{i+1}) 开始，按照这个步骤继续进行，直到粒子 i 到达固定边界。在计算限制方面。当粒子位于 $r_{\min}$ 厚度处时，可以终止随机游走。如图 4 所示。在 SFRW 方法中，步长 r_w 是固定的，因此该步长必须在 $r_{\min}$ 区间内。较小的 r_w 需要更长的计算时间，结果的精度更好。

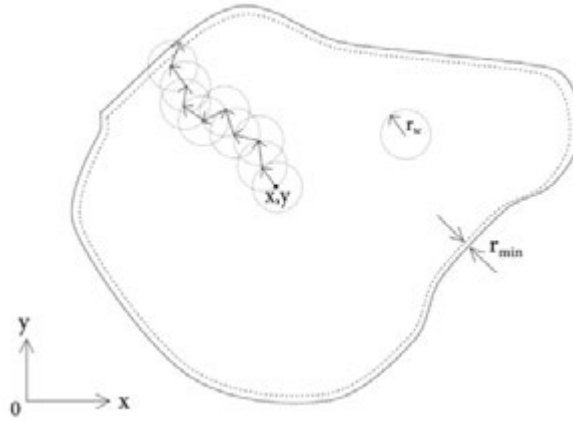


图 4 典型的 SFRW 原理图

1.1.3 全浮动随机游走(FFRW)

在这种方法中，既没有预先指定随机行走的步长，也没有预先指定粒子运动的方向。假设随机行走粒子 i 最初位于点 (x_i, y_i) 处。根据 FFRW 方法，粒子 i 的下一步可以由下式给出

$$x_{i+1} = x_i + r_i \cos(\omega_i) \quad (9)$$

$$y_{i+1} = y_i + r_i \sin(\omega_i) \quad (10)$$

如前面所示，如 (x_{i+1}, y_{i+1}) 所示，它位于以 ω_i 为角度的圆上。圆心位于 (x, y) 点。半径 r_i 的确定方法为点 (x_i, y_i) 与边界之间的最短距离，而 ω_i 是一个分布在 $0 \leq \omega_i \leq 2\pi$ 范围

内的随机角。写出外边界路径方程，然后确定任意点到问题边界的最近距离，最近距离即为半径。在每一个瞬时位置，构造一个半径等于该点到边界之间的最短距离的圆，粒子移动到圆上的任何等概率角的位置。图 5 图形化地说明了上述过程。在此方法中，温度的算法类似于 SFRW，区别在于圆的半径不是固定的，它们对于粒子的每一步都是变化的^[13]。这种方法对具有复杂几何形状的问题具有较好的求解性能，而且计算速度快。

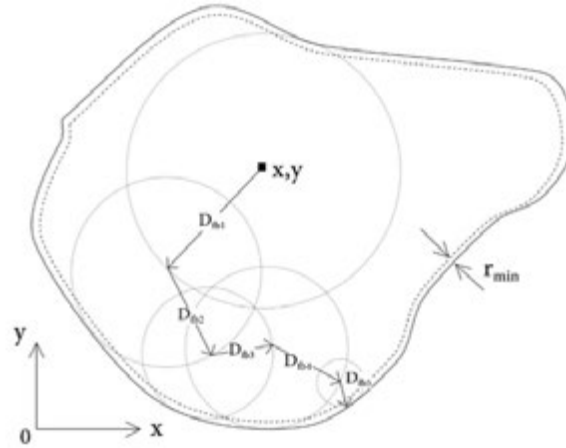


图 5 典型的 FFRW 原理图

1.1.4 边界条件

热传导方程解中最重要的问题是指定边界条件，因为内部节点的温度受边界条件的影响。通常，热传导方程是唯一的，其解取决于边界条件。边界条件指定区域边界处的温度或热通量，初始条件指定时间坐标原点处介质中的温度分布。在蒙特卡罗方法中，边界条件可划分如下^[14]：

(1) 吸收边界

考虑具有恒定温度的边界。在这种情况下，当随机行走粒子到达边界时，随机行走终止，或者换句话说，粒子被吸收，并记录该点的壁温。

(2) 反射边界

假设热通量在边界规定如下

$$\frac{\partial T}{\partial n} = -\frac{q}{k} \quad (11)$$

其中， n 是正热流的方向， q 是每单位时间和面积传递到人体内的热量。

通过使用泰勒级数直到二阶，将得到

$$T_{wall} = T_{\Delta x} + \left(\frac{q}{k}\right)\Delta x + \left(\frac{q}{2k}\right)\Delta x^2 \quad (12)$$

其中， $T_{\Delta x}$ 是位于 Δx 距离处的位置处的温度。

在概率方面，该方程表示，如果粒子位于具有规定热通量的边界处，则其被反射回距离 Δx 的区域，并对量 $\left(\frac{q}{k}\right)\Delta x + \left(\frac{q}{2k}\right)\Delta x^2$ 进行记录。

(3) 对流边界

考虑用温度为 T_∞ 的特定冷却剂冷却的物体。对流边界条件如下

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_{wall} - T_\infty) \quad (13)$$

其中， h 是传热系数， T_{wall} 是边界温度。

通过再次应用泰勒级数，可以得出以下方程

$$T_{wall} = \frac{1}{1+B_i} T(x-\Delta x) + \frac{B_i}{1+B_i} T_\infty + \frac{1}{1+B_i} \frac{q}{2k} \Delta x^2 \quad (14)$$

$$P_x = \frac{1}{1+B_i}, P_\infty = \frac{B_i}{1+B_i}, B_i = \frac{h\Delta x}{k} \quad (15)$$

对流边界壁温未知，当粒子到达边界时，重新生成随机数。如下：

① 如果： $0 < e \leq P_x$ ，粒子向左移动并继续随机行走。

② 如果： $P_x < e < 1$ ，颗粒向右移动并被吸收，计算 T_∞ 。

为了考虑对流边界中体积热源的影响，在两种情况下都计算了一个 $(\Delta x^2 / 2(1+B_i)k)q$ 。

$$S_{(m+1)} = S_{(m)} + \Delta x^2 \frac{q}{2(1+B_i)k} \quad (16)$$

$$S_{(m)} = S_{(m+1)} \quad (17)$$

当颗粒吸收在流体中时，流体温度随体积热源的影响计算如下

$$T_{(i+1)} = T_{(i)} + T_\infty + S_{(m)} \quad (18)$$

然后，对于下一个粒子，计数的温度更新为

$$T_{(i)} = T_{(i+1)} \quad (19)$$

简单地说，部分处于对流边界条件下的粒子吸收并且部分反射。

(4) 两介质边界

考虑两种具有不同性质的材料，根据图 6，彼此接触。



图 6 两种相互接触的介质

考虑到界面边界的能量守恒，将得到

$$-k_A \frac{\partial T}{\partial x} = -k_B \frac{\partial T}{\partial x} \quad (20)$$

其中， k_A 是介质 A 的热导率， k_B 是介质 B 的热导率。

当颗粒到达两种材料之间的边界时，它可能被反射或传递到第二种介质。再次采用泰勒系列，可以得到

$$T_{cb} = \frac{1}{k_A + k_B} (k_A T(x - \Delta x) + k_B T(x + \Delta x) + \Delta x^2 (q_A + q_B)) \quad (21)$$

其中 T_{cb} 是界面温度， q_A 和 q_B 分别是介质 A 和 B 中的体积热源。根据公式

$$P_{x+} = \frac{k_B}{k_A + k_B}, P_{x-} = \frac{k_A}{k_A + k_B} \quad (22)$$

界面壁温未知，当粒子到达界面时，重新生成随机数。解释是：如果粒子到达界面，它以概率 P_{x-} 反射到介质 A，并以概率 P_{x+} 反射到介质 B。根据上述讨论，可以得出

- ① 如果： $0 < e \leq P_{x-}$ ，粒子反射到介质 A 随机行走继续。
- ② 如果： $P_{x-} < e < 1$ ，粒子进入介质 B 随机行走继续。

1.2 协方差矩阵自适应进化策略(CMA-ES)

本文采用协方差矩阵自适应进化策略(CMA-ES)求解反问题，其在计算机图形学、机器学习中被广泛应用并表现出优异性能。在本研究中，需要利用温度的偏微分方程来实现二维图形边界条件(边界热流)的反演。下面简要介绍 CMA-ES 算法的理论基础^[15]。

更新分布参数 $m^{(g)}$ 、 $C^{(g)}$ 和 $\sigma^{(g)}$ 是该算法的核心。搜索分布均值 $m^{(g)}$ ，其更新通过选择和重组实现。搜索分布的新均值是从样本 $x_1^{(g+1)}$ ， $x_2^{(g+1)}$ ， $\dots$ ， $x_\lambda^{(g+1)}$ 中选择 μ 个点的加权平均值：

$$m^{(g+1)} = \sum_{i=1}^{\mu} w_i x_{i:\lambda}^{(g+1)} \quad (23)$$

式中，从 $\mu \leq \lambda$ 表示亲代种群数量； $w_{i=1 \dots \mu}$ 表示重组的正权重系数。

协方差矩阵 $C^{(g)}$ ，其更新是通过基于秩 μ 更新和秩 1 更新的协方差矩阵自适应实现的。秩 μ 更新的目的是使协方差矩阵的估计对于小种群数量是可靠的。秩 1 更新是指在有限的情况下，每一代只有一个用于更新协方差矩阵的搜索点基于协方差矩阵自适的 $C^{(g)}$ 更新的最终表达式为：

$$C^{(g+1)} = \left[1 + c_1 \delta(h_\sigma) - c_1 - c_\mu \sum_{i=1}^{\lambda} \omega_i \right] C^{(g)} + c_1 P_c^{(g+1)} [P_c^{(g+1)}]^T + c_\mu \sum_{i=1}^{\lambda} \omega_i y_{i:\lambda}^{(g+1)} [y_{i:\lambda}^{(g+1)}]^T \quad (24)$$

式中， $c_\mu \leq 1 - c_1$ 表示协方差矩阵秩 μ 更新的学习率； $c_1 \leq 1 - c_\mu$ 表示协方差矩阵秩 1 更新的学习率； h_σ 表示单位阶梯函数； $P_\sigma^{(g+1)}$ 表示第 $g+1$ 代的演化路径。步长 $\sigma^{(g)}$ 更新的最终表达式是基于共演化路径的矩阵范数 $\|P_\sigma^{(g+1)}\|$ 和其期望长度 $E\|N(0, I)\|$ ，即：

$$\sigma^{(g+1)} = \sigma^{(g)} \exp \left[\frac{c_\sigma}{d_\sigma} \left(\frac{\|P_\sigma^{(g+1)}\|}{E\|N(0, I)\|} - 1 \right) \right] \quad (25)$$

式中， $d_\sigma \approx 1$ 表示是步长更新的阻尼参数； I 表示单位矩阵。

2 正问题算法验证及反问题算法比较

2.1 全浮动随机游走 (FFRW)

验证过程是考虑一个半径为 R 的圆，考虑这个物体内部有内热源 q ，边界条件分为定温边界、反射边界(定热流)、绝热边界和对流边界。圆半径为 4 mm，内热源 q 为 $3.5 \times 10^8 \text{ W/m}^3$ ，热导率 k 取 $3.75 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ，边界外环境温度为 290 K，边界与环境的对流换热系数 h 为 $3.4 \times 10^4 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ 。全浮动随机游走中，步长和粒子运动方向都是随机确定的。设置单个测试点采样数量为 10000，选择步长的最小值为半径的 2×10^{-7} ，设定 x 方向和 y 方向离散的网格数为 100。对测试点 1~9 进行温度获取，并利用 FEM 对 FFRW 方法进行验证，将其在不同边界条件下的测试点温度与 FEM 结果进行比较，得出的结果分别如图 8(a)~(d)所示。

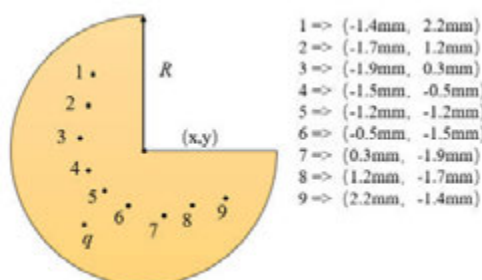
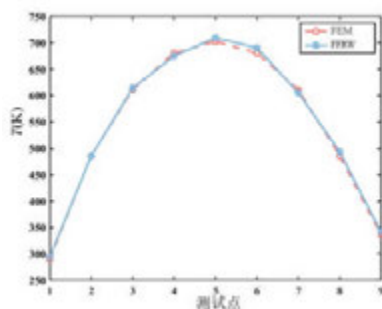
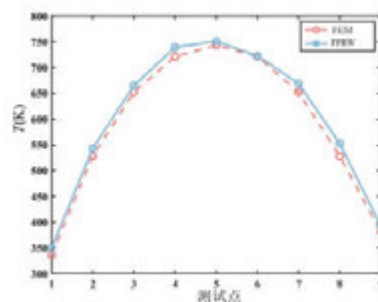


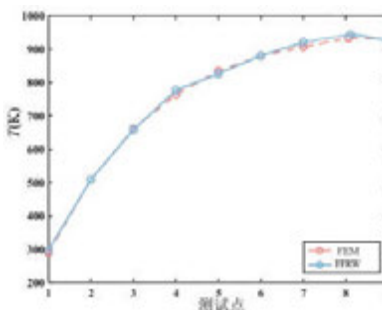
图 7 算法分析计算域



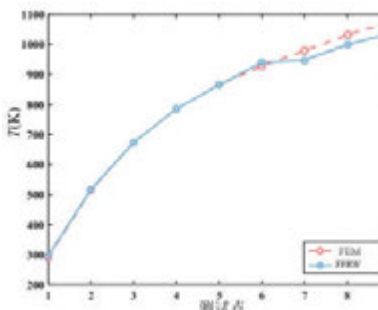
(a) 定温条件



(b) 对流换热条件



(c) 绝热条件



(d) 定热流条件

图 8 FFRW 方法下随机粒子的点温度以及与 FEM 结果对比图

在定温和对流边界条件下，随机粒子的点温度 1~4 位置逐渐上升，在测试点 5 达到

峰值后呈下降趋势。定温条件下 FFRW 法计算得出的结果和 FEM 得出的结果差距不大，对流条件下计算结果略高，但整体拟合性较好。在绝热和定热流边界条件下，随机粒子的点温度 3 测试点 1~9 逐渐上升。绝热条件下测试点 1~3 拟合较好，定热流边界条件下，测试点 1-5 得出的结果拟合较好，之后测试点计算温度略高，二者整体拟合效果较好。

2.2 协方差矩阵自适应进化策略(CMA-ES)

利用六个标准测试函数 Booth 函数、Bukin 函数、Griewank 函数、Levy 函数、Rastrigin 函数以及 Schaffer 函数，对比分析差分进化算法(DE)和协方差矩阵自适应进化策略(CMA-ES)在求解复杂非线性问题的优劣。表 1 中统计了两种算法独立运行 50 次的平均运行时间。对比发现，CMA-ES 对部分适体，计算时间略大于 DE，但整体而言，计算时间要比 DE 算法短，从计算时间角度考虑，CMA-ES 计算效率更高，更具有优势性。

表 1 两种算法独立运行的平均运行时间统计

函数	维度	DE	CME-ES
Booth	2	1.11±0.0013	0.55±0.0029
Bukin	2	1.13±0.0078	1.80±0.0120
Griewank	2	1.13±0.0011	1.32±0.3504
Levy	2	1.16±0.0170	0.60±0.1604
Rastrigin	2	1.14±0.0026	0.85±0.0046
Schaffer	2	1.12±0.0020	0.92±0.0258

表 2 是对两种算法的独立运行计算结果的统计。可以看出 DE 减少了计算步骤，有效地降低了计算时间，但也降低了算法的适用性。与之相比，CMA-ES 具有更广的适用性，对于六种测试函数，均能得到较好结果。CMA-ES 能够精确寻优，该算法的求解能力受目标函数以及目标解的影响程度较小，明显优于差分进化算法。

表 2 两种算法独立运行的计算结果统计

函数	维度	DE		CMA-ES	
		X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
Booth	2	1.00×10 ⁰	3.00×10 ⁰	1.00×10 ⁰	3.00×10 ⁰
		±4.40×10 ⁻¹²	±4.53×10 ⁻¹²	±1.26×10 ⁻¹⁶	±1.15×10 ⁻¹⁶
Bukin	2	-1.00×10 ¹	-1.00×10 ⁰	-1.00×10 ¹	-1.00×10 ⁰
		±4.12×10 ⁻¹	±1.64×10 ⁻²	±3.11×10 ⁻¹	±1.25×10 ⁻²
Griewank	2	-2.00×10 ⁻²	-9.76×10 ⁻³	1.21×10 ⁻⁹	-1.13×10 ⁻⁹
		±5.50×10 ⁻³	±1.04×10 ⁻²	±5.65×10 ⁻¹⁶	±1.06×10 ⁻¹⁵
Levy	2	1.00×10 ⁰	1.00×10 ⁰	1.00×10 ⁰	1.00×10 ⁰
		±7.12×10 ⁻¹⁴	±1.02×10 ⁻¹²	±2.15×10 ⁻¹⁶	±4.20×10 ⁻¹⁵
Rastrigin	2	1.18×10 ⁻⁵	1.08×10 ⁻³	3.72×10 ⁻¹⁰	3.97×10 ⁻¹¹
		±1.46×10 ⁻⁸	±5.87×10 ⁻⁵	±1.05×10 ⁻¹⁸	±1.06×10 ⁻¹⁸
Schaffer	2	5.92×10 ⁻²	1.13×10 ⁻²	3.32×10 ⁻⁸	1.29×10 ⁻⁸
		±2.04×10 ⁻¹	±2.10×10 ⁻¹	±2.69×10 ⁻¹³	±1.77×10 ⁻¹³

3 不同因素对反演壁面温度及导热系数的影响

3.1 测点温度位置的影响

本文研究的是在均匀介质中，已知部分内部温度点，求解外部边界条件。利用 CMA-ES 算法，对如图 9 所示的情况进行分析。考虑计算域为一个二维矩形，其大小为 $0 \leq x \leq 0.5\text{m}$ ， $0 \leq y \leq 1\text{m}$ 。设定该计算域中导热系数 λ 一定，它的左边界为定温 T ，上下边界为 $0.5T$ ，右边界为绝热边界，在计算域内部存在内热源 q_i 满足公式(26)，其在计算域中的分布如图 10 所示。在右边界上分布有测试点 1~10，已知各个测试点的温度，反演计算导热系数 λ 和边界温度 T_w ($^{\circ}\text{C}$)。在 2.1 节和 2.2 节进行反演计算时，计算结果的标准值均为左边界定温 $T = 500\text{K}$ ，导热系数 $\lambda = 1\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，内热源均为 q_i 。

$$q_i = 250 \times (30 \times |x - 0.5|^2 + |y - 0.5|^2) \quad (26)$$

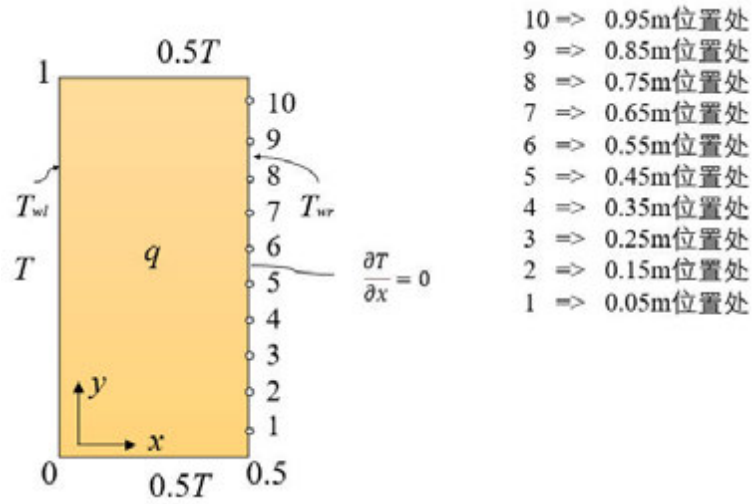


图 9 二维矩形计算域及测点分布

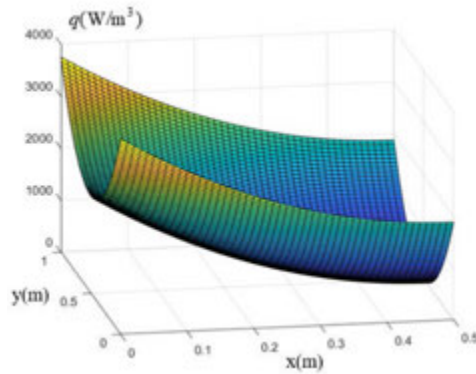


图 10 二维矩形计算域中 q_i 分布图

为了更好的反演得到导热系数 λ 和边界温度 T ，需要确定当已知内部温度处在整体计算域的哪个位置时有着更有的计算效果。因此，对测试点 1~10 进行分析，将任意相邻两点组合计算，由于整个计算域在拓扑逻辑上对称，只计算前 6 个位置的组合。在实

际温度测量的过程中, 不可避免会出现测量误差, 因此设置误差为 0、1%、3%, 分别统计在三种误差下, 每组位置的反演结果, 对每种情况独立运行 10 次。所得的每组位置在不同误差下的反演结果如表 3 所示。

表 3 不同位置的相邻两测点组合在不同误差下的重建结果统计

测试点组合	反演参数	误差 0%	误差 1%	误差 3%
1-2	$T(K)$	$500.00 \pm 1.05 \times 10^{-25}$	500.80 ± 8.31	499.81 ± 15.47
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$1.00 \pm 1.77 \times 10^{-29}$	$1.03 \pm 6.40 \times 10^{-3}$	$0.97 \pm 1.75 \times 10^{-2}$
2-3	$T(K)$	$500.00 \pm 2.80 \times 10^{-25}$	501.54 ± 9.03	498.08 ± 16.30
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$1.00 \pm 2.80 \times 10^{-29}$	$1.06 \pm 6.91 \times 10^{-3}$	$0.97 \pm 1.73 \times 10^{-2}$
3-4	$T(K)$	$500.00 \pm 5.37 \times 10^{-25}$	495.00 ± 9.95	498.02 ± 17.94
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$1.00 \pm 1.33 \times 10^{-28}$	$0.91 \pm 7.23 \times 10^{-2}$	$0.96 \pm 1.12 \times 10^{-2}$
4-5	$T(K)$	$500.00 \pm 1.06 \times 10^{-24}$	503.00 ± 17.78	500.93 ± 26.08
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$1.00 \pm 2.93 \times 10^{-28}$	$1.06 \pm 7.80 \times 10^{-2}$	$1.06 \pm 1.33 \times 10^{-2}$
5-6	$T(K)$	$500.00 \pm 8.44 \times 10^{-23}$	499.98 ± 27.59	499.93 ± 27.15
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$1.00 \pm 2.57 \times 10^{-26}$	$1.02 \pm 1.22 \times 10^{-2}$	$0.97 \pm 1.60 \times 10^{-2}$

从表 3 中可以看出, 在误差为 0 时, 任意相邻两位置处的结果与标准值相同, 且方差极小, 即在不存在误差的理想情况下, 可以通过测量任意位置温度来获得结果。在误差为 1%和 3%时, 计算结果与标准值的差值大于误差为 0 时, 但其偏差均在合理范围内, 多次计算取平均值, 不影响计算结果的实际运用。对于同一位置, 随着误差的增大, 计算结果得出的数据方差增大, 数据稳定性变差。综合分析三种误差情况, 对比发现, 选取的测试点位置越接近计算域中间, 其计算产生的误差越大, 计算数据越不稳定。其中由于越接近计算域中间, 其测试点的温度差值越小, 在存在误差的情况下, 使用中间测试点作为已知条件时, 反演问题容易从正定问题变为欠定问题, 从而影响结果的计算。故测试点 1 和测试点 2 在应用上表现最好, 这一结论将继续应用于后续计算中。

3.2 测点温度数量的影响

在 3.1 节确定了在计算导热系数和边界温度的时候应选择中间的测试点 1 和测试点 2 的位置, 但仅仅计算了两个相邻的点。在实际的工程运用中, 需要明确在较好位置测量多少个温度才能更高效、更准确的得到目标导热系数和边界温度。本节将对这个问题进行讨论。

本节沿用 3.1 的靠近边界结果最好的结论, 分别以测试点 1 和测试点 2 为原点, 向靠近计算域中心的位置逐渐取值, 及分三种情况进行研究, 测试点 1、2, 测试点 1、2、3 和测试点 1、2、3、4, 代表已知 2、3、4 个内部温度, 在三种误差下, 对不同数量的 T , 分别进行结果重建, 每种情况独立运行 20 次, 统计平均计算结果和平均计算时间。所得的不同数量的 T 在不同误差下的反演结果如表 4 所示。

表 4 不同数量测点温度在不同误差下的反演计算结果统计

测点	反演参数	误差 0%	误差 1%	误差 3%
测点 1、2	$T(K)$	$500.00 \pm 1.24 \times 10^{-25}$	499.40 ± 8.49	498.40 ± 18.77
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$1.00 \pm 5.00 \times 10^{-30}$	$0.98 \pm 1.06 \times 10^{-2}$	$0.96 \pm 1.26 \times 10^{-2}$
测点 1、2、3	$T(K)$	$500.00 \pm 1.30 \times 10^{-25}$	499.87 ± 4.83	500.30 ± 14.46
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$1.00 \pm 1.00 \times 10^{-30}$	$1.01 \pm 7.36 \times 10^{-3}$	$1.02 \pm 1.22 \times 10^{-2}$
测点 1、2、3、4	$T(K)$	500.00 ± 0	499.13 ± 3.90	500.70 ± 13.51
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	1.00 ± 0	$0.98 \pm 3.04 \times 10^{-3}$	$1.03 \pm 1.06 \times 10^{-2}$

表 4 中统计了 3 种情况在不同的误差下独立运行 20 次的平均计算结果统计。从表中可以看出,在任何误差、任何已知温度数量都可以得出比较好的结果。在同一误差下,随着已知温度的增多,重建结果更加准确。已知两个测试点和已知三个测试点对比,三个测试点的计算结果数值方差明显变小,计算得出的结果更加稳定。已知三个测试点和已知四个测试点,计算结果数值方差变化不大,计算结果稳定性近似。且同一情况下,随着误差的增大,计算结果的方差也增大。

表 5 不同测点数量在不同误差下平均运行时间(s)统计

测点	误差 0%	误差 1%	误差 3%
测点 1、2	$7.06 \pm 9.92 \times 10^{-2}$	10.04 ± 29.55	16.70 ± 19.18
测点 1、2、3	$7.30 \pm 1.42 \times 10^{-1}$	17.59 ± 9.70	18.90 ± 17.76
测点 1、2、3、4	$7.43 \pm 5.83 \times 10^{-2}$	$18.68 \pm 3.88 \times 10^{-1}$	19.52 ± 16.98

表 5 中统计了 3 种情况在不同的误差下独立运行 20 次的平均运行时间,对比发现,误差一定时,随着点数的增加,计算得出结果所需的时间也增加。其中,已知 2 个和 3 个测试点时,算法的平均运行时间变化比较大,最高在误差为 1%时,平均运行时间变化达到了 7.55 s,而比较已知 3 个和 4 个测试点的运行时间,最大变化为 1.09 s,相对较小。综合考虑,当测点为 1、2、3 的时候,即已知温度为 3 个,算法计算的效率最高,得出的结果与标准设定值的偏差也在可接受的范围内。

3.3 不同内热源分布的影响

在前两节的研究中,内热源是给定的 q_1 (见 3.1 节),但不同的内热源的对于求解壁面温度及导热系数是否有影响还是个未知问题,因此,将在本节进行讨论。

在计算域内部存在内热源 q_1 满足公式(26), q_2 满足公式(27), q_3 满足公式(28)。

$$q_2 = 500 \times (30 \times |x - 0.5|^2 + |y - 0.5|^2) \quad (27)$$

$$q_3 = 250 \times (30 \times |x - 0.5|^2 + 2 \times |y - 0.5|^2) \quad (28)$$

q_2 、 q_3 在计算域中的分布如图 11 所示。

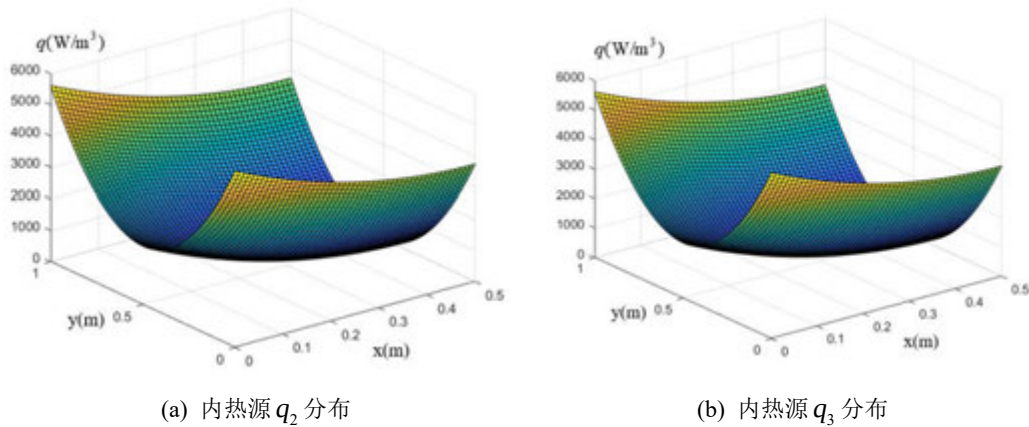


图 11 二维矩形计算域内热源分布图

在三种误差下，对不同的内热源，分别进行结果重建，每种情况独立运行 20 次，所得的不同内热源在不同误差下的反演结果如表 6 所示。在不同分布的内热源下，不论是反演壁面温度还是介质导热系数，计算方差都在可接受范围，且三种分布的计算方差的差别也并不明显，即，内热源分布对反演结果并无太大影响，也说明了该算法在反演不同内热源的情况具有较好的适用性。

表 6 不同内热源分布在不同误差下计算结果统计

内热源	反演参数	误差 0%	误差 1%	误差 3%
q_1	$T(K)$	$500.00 \pm 1.30 \times 10^{-25}$	499.87 ± 4.83	500.30 ± 14.46
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$1.00 \pm 1.00 \times 10^{-30}$	$1.01 \pm 7.36 \times 10^{-3}$	$1.02 \pm 1.22 \times 10^{-2}$
q_2	$T(K)$	500.00 ± 0	500.76 ± 5.58	501.47 ± 16.90
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	1.00 ± 0	$1.01 \pm 1.49 \times 10^{-3}$	$0.98 \pm 2.65 \times 10^{-2}$
q_3	$T(K)$	500.00 ± 0	499.35 ± 9.62	497.85 ± 14.66
	$\lambda(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	1.00 ± 0	$1.00 \pm 3.67 \times 10^{-3}$	$1.01 \pm 9.66 \times 10^{-3}$

4 结 论

本文首先介绍了蒙特卡罗-随机游走法求解导热正问题的具体原理，比较分析三种游走方法，其中全浮动随机游走(FFRW)具有较好的求解性能。接着阐述不同的边界条件对内部节点的温度的影响，以及协方差矩阵自适应进化策略(CMA-ES)的核心原理。并对 FFRW 正问题算法与 FEM 方法进行了理论模型验证，并利用 6 种测试函数对 CMA-ES 反问题算法进行拟合测试，验证和测试结果较为理想。本文的核心计算部分通过建立以二维矩形为计算域的计算模型，分别研究已知不同测点位置处的温度、已知不同测点数量的温度以及已知不同内热源分布的情况对于反演壁面温度和导热系数的影响。研究结论如下：

(1) 在研究已知不同测点位置温度的影响时，设置了 10 个测点，分别对相邻两测点组合，计算 5 种测点情况，分别在 0%、1%、3%误差下的 10 次独立运行结果，得出靠

近边界处的测点组合(即 1-2 测点组合)温度已知的情况,反演壁面温度和介质导热系数的计算方差相对较小,反演结果较为理想。

(2) 在研究不同数量测点的温度影响时,分别对三种情况(已知测点温度:测试点 1、2;测试点 1、2、3;测试点 1、2、3、4)进行研究,三种情况分别代表已知 2、3、4 个内部温度,并使其分别在 0%、1%、3%误差下独立运行 20 次,统计平均计算结果和平均计算时间,得出已知 3 个温度的情况反演效果较好。

(3) 在考虑不同分布内热源的影响时,对 3 种不同的内热源分布情况在 0%、1%、3%误差下独立运行 20 次进行计算,3 种情况的计算方差变化并不明显,即内热源分布并不影响反演结果,算法对于不同的内热源分布具有较好的适用性。

参考文献

- [1] 宋馨,张有为,刘自军.反演航天器在轨瞬态外热流的导热反问题[J].北京:北京航空航天大学学报,2015,41(11):2061-2066
- [2] Chen C H, Jacobse L, McKelvey K, et al. Voltammetric scanning electrochemical cell microscopy: dynamic imaging of hydrazine electro-oxidation on platinum electrodes[J]. Analytical chemistry, 2015, 87(11): 5782-5789
- [3] Zhang X, Sheng Q, Zheng J. Preparation of tubular HNTs@ PDA-Au nanocomposites and its electrocatalysis of hydrazine[J]. Nano, 2018, 13(02): 1850019
- [4] Herrera F L, Sepúlveda A T. Stochastic approach to spacecraft thermal control subsystem[R]. SAE Technical Paper, 2000
- [5] 杨沪宁,钟奇.航天器热模型蒙特卡罗法修正论述[J].航天器工程,2009,18(3):53-58
- [6] 张天宇,董长虹.基于自适应反演法的导弹直/气复合制导[J].北京航空航天大学学报,2013,39(7):902-906
- [7] 宋馨,张有为,马巨印.反演高温腔体内壁面温度波动的辐射边界导热反问题[J].热科学与技术,2016,15(02):104-108
- [8] Marcelo J. Colaco, Helcio R. B. Orlande. Comparoson of different versions of the conjugate gradient method of function estimation[J]. Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, 1999, 36(2)
- [9] 李楠.基于遗传算法的瞬态非线性热传导反问题研究[D].大连:大连理工大学,2014:21-23
- [10] Storn R, Price K. Differential evolution-a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces[J]. Journal of global optimization, 1997, 11(4): 341
- [11] Hansen N. The CMA evolution strategy: a comparing review[J]. Towards a new evolutionary computation: Advances in the estimation of distribution algorithms, 2006: 75-102
- [12] 余兵.差分进化算法及其应用[D].西安:西安工程大学,2007:25-27
- [13] Talebi S, Gharehbash K, Jalali H R. Study on random walk and its application to solution of heat conduction equation by Monte Carlo method[J]. Progress in Nuclear Energy, 2017, 96: 18-35
- [14] 熊平.圆柱骤冷沸腾表面热流密度反演及沸腾传热特性研究[D].北京:北京化工大学,2021:20-25
- [15] 张俊友.碳烟颗粒及团簇形貌特征多参数光学诊断方法研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021:35-37

多级界面海水淡化的能量效率综合分析

陈雨诗¹, 鲍华^{1, 2}

(1. 上海交通大学密西根学院, 上海 200241; 2. 上海交通大学溥渊未来技术学院, 上海 200241)

(Tel: 18602157012, Email: hua.bao@sjtu.edu.cn;)

摘要: 本文建立了一个基于能量守恒的传热传质模型, 对多级界面海水淡化的能量效率进行了综合分析。分析证明, 系统在理想条件下存在着 894% 的效率上限, 主要受到淡水中无法避免的感热损失的限制。此外, 展示了一个典型的十级蒸馏系统在实验室尺度下可以达到 232% 的效率。通过分析能量损失发现了另一个重要的热传递项, 即蒸发器吸收海水的毛细纸芯, 它也会导致显著的热损失。我们还发现通过增强内部对流流动, 如增加蒸发面积, 可以提高系统效率。

关键词: 太阳能、多级界面蒸发、海水淡化、能量效率

0 前言

淡水短缺是人类社会可持续发展面临的日益紧迫的挑战。海水淡化利用了地球丰富的海水资源, 是目前解决这一问题的一种有前景的策略^[1]。近些年, 随着对光热界面蒸发材料和结构的研究和开发, 太阳能可以直接通过光-热转化在空气-水界面薄水层处得到高效率的利用, 在太阳能海水淡化领域具有很大的应用潜力和前景, 因而得到了广泛的关注^[2-3]。然而, 单级界面海水淡化系统的能量转换效率有限, 主要是由于冷凝水蒸汽的潜热浪费。为了解决这个问题, 最近的研究集中在改善能量转换效率上, 通过回收水蒸汽冷凝的潜热和采用多级界面蒸馏来提高能量转换效率。

近年来, 人们在提高多级界面海水淡化效率方面做出了重要努力。2018 年, Chiavazzo^[4]等人在早期的一项示范中展示了一个基于膜的十级蒸馏系统, 在电加热条件下实现了 218% 的太阳能转化效率。2020 年, 上海交通大学的 Xu^[5]等人提出了一套多级界面蒸发的装置, 突破单级海水淡化蒸发效率, 十级界面蒸发系统获得了 385% 的光热效率^[6]。目前大多数的研究侧重于实验研究, 但从理论角度提供的指导相对较少。特别地, 关于多级界面蒸馏的能效, 有两个基本问题尚未解决。首先, 人们直观地认为多级界面蒸馏的能效可以高于 100%, 因为热能可以回收。那么能量转换效率的上限是多少呢? 其次, 多级界面蒸馏的主要能量损失是什么, 如何进一步提高能效?

在这项工作中, 我们通过对多级界面海水淡化系统中的能量效率进行详细分析, 主要回答了上述两个基本问题。我们建立了一个基于热传递和物质传递原理的模型, 同时分析了理想和实际条件下的能量效率。同时, 我们也确定了主要的能量损失机制。这些

发现有望从材料和系统设计的角度指导进一步提高多级界面海水淡化的能量效率。

1 系统描述

多级界面海水淡化系统具体结构如图 1 所示。该系统由顶部的太阳能吸收器和多级界面蒸馏器构成。太阳能吸收器直接吸收太阳能进行光热转换，将热量传导到光热模块，每一级蒸馏器都是边长为 a ，厚度为 b 的构造，由一个蒸发端（毛细管芯）和一个由空气层隔开的冷凝器组成。其中，最后一级的冷凝端接有散热肋片，以保持其温度接近周围环境，从而确保每级的蒸汽压梯度大。在毛细作用力下，水通过隔热层中布置的水汽输运通道从下到上逐渐浸润蒸发端，并在蒸发端积聚成薄薄的表水层。蒸汽穿过蒸发端和冷凝端之间的空气隙，通过冷凝释放热能。每一级冷凝后的清水被收集起来，同时释放的热能被转移到下一级驱动蒸发，实现焓循环。

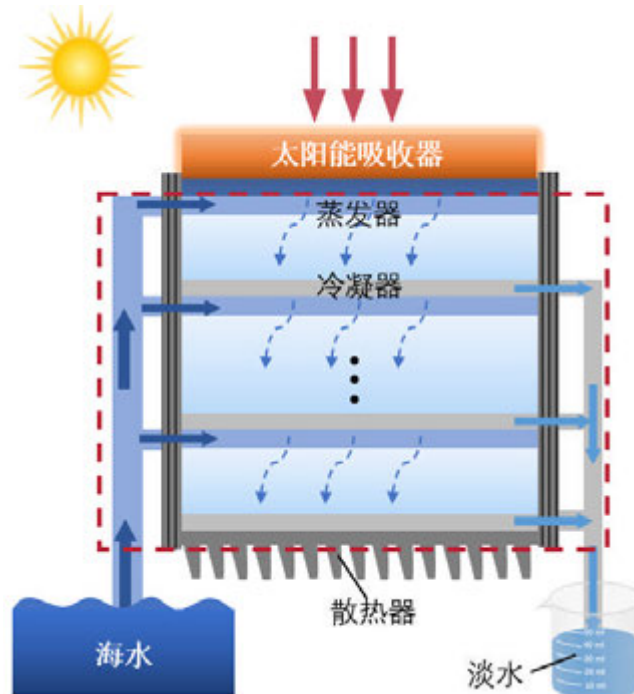


图 1 多级界面海水淡化系统结构示意图

2 模型方法

建立了多级界面海水淡化系统的二维数值模型，如图 2 所示。入射太阳光谱被太阳能吸收器吸收，进行光热转换。转换的热量被多级界面蒸馏装置吸收，来循环各蒸馏阶段的水蒸气冷凝潜热。本节包括能量方程构建、模型性能评估。

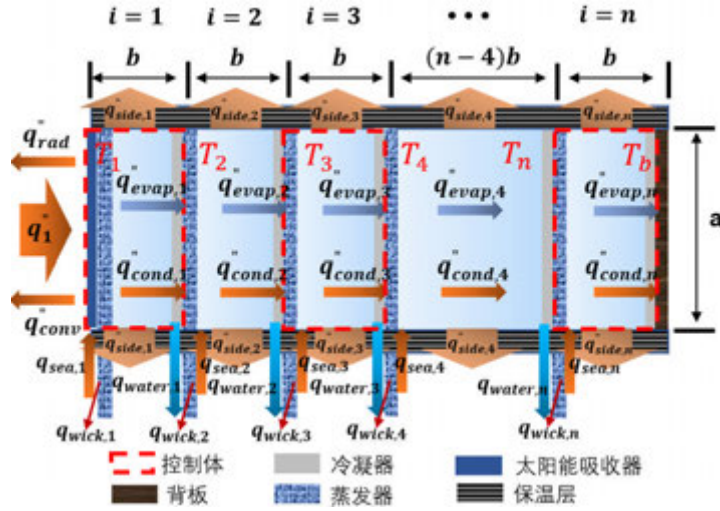


图 2 多级界面海水淡化系统能流图

考虑到一些实际问题的影响，为了便于模型的建立和求解，在合理情况下提出建立模型的假设条件：

- (1) 该装置处于稳态运行状态。
- (2) 毛细管吸头的输水能力足够高，可以防止干涸。
- (3) 内部壁具有高导热性，对蒸汽不透水且薄。
- (4) 由于相邻两个阶段之间的温差很小，每个阶段的辐射传热可以忽略不计。
- (5) 由于具有较大的长宽比，热和质量的一维传输是主导的。
- (6) 太阳能蒸馏装置是密闭的，没有蒸汽或液体溢漏。
- (7) 最后一级的温度保持在室温。

2 传热传质模型

由图 2 所示的系统能流图，可以列出每一级的能量平衡方程，其中 i 表示蒸馏级数：

$$\begin{cases} a^2 q''_{sun} = a^2 (q''_{rad} + q''_{conv} + q''_{cond,i} + q''_{evap,i}) + q_{water,i} - q_{sea,i} + 4abq''_{side,i} + q_{wick} & (i=1) \\ a^2 q''_i = a^2 (q''_{cond,i} + q''_{evap,i}) + q_{water,i} - q_{sea,i} + 4abq''_{side,i} + q_{wick} & (i>1) \\ q''_{i+1} = q''_{cond,i} + q''_{evap,i} \end{cases} \quad (1)$$

其中， a 、 b 分别表示装置的边长和厚度。

吸收器表层的辐射热损：

$$q''_{rad} = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_\infty^4) \quad (2)$$

式 (2) 中， ε 是吸收器发射率，Stefan-Boltzmann 常数 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$ 。 T_∞ 是大气环境温度。 T_1 是太阳能吸收器温度。

吸收器表层的对流传热表示为：

$$q''_{conv} = h_a (T_1 - T_\infty) \quad (3)$$

式 (3) 中， h_a 表示空气的对流传热系数。

对于界面蒸馏器来说，通过循环各蒸馏阶段的水蒸气冷凝潜热，来获得高效率的海

水淡化。界面蒸馏器每一级向下一级的热传导可由 Fourier 公式^[7]来求得：

$$q''_{cond,i} = k_a \frac{T_i - T_{i+1}}{b} \quad (4)$$

式(4)中， k_a 是级间空气层的导热系数， b 是级间空气层厚度， T_i 表示第*i*级界面蒸馏组件的温度。

每一级的海水从蒸发端向下一级的冷凝端汽化所携带的热通量：

$$q''_{evap,i} = h_{vap} m''_{evap,i} \quad (5)$$

式(5)中， h_{vap} 表示水的汽化潜热值。 $m''_{evap,i}$ 表示蒸发质量通量，可以用菲克定律来求得：

$$m''_{evap,i} = -D_a \frac{dc}{dx} \approx D_a \frac{c_e - c_c}{b} \quad (6)$$

其中 D_a 是质量扩散系数。 c_e 和 c_c 分别是蒸发端和冷凝端上的饱和蒸汽浓度，由蒸发端和冷凝端的温度决定。

每一级的周壁绝热层的散热损失：

$$q''_{side,i} = \frac{\bar{T}_i - T_\infty}{R_{side}} \quad (7)$$

式(7)中，每一级的周壁平均温度 $\bar{T}_i = \frac{T_i + T_{i+1}}{2}$ ， R_{side} 表示为每单位面积周壁绝热层与周围空气的总热阻，通过下式获得：

$$R_{side} = \frac{1}{h_a} + \frac{t}{k_t} \quad (8)$$

式(8)中， t 表示周壁绝热层厚度， k_t 表示周壁绝热层的导热系数。

流入第*i*级的海水的显热可以表示为：

$$q_{sea,i} = a^2 C_w \dot{m}_{evap,i} T_a \quad (9)$$

其中， C_w 是水的比热容。 T_a 是环境温度，用于表示海水的温度。

每级的淡水流出装置带走的显热可以表示为：

$$q_{water,i} = a^2 C_w \dot{m}_{evap,i} T_{i+1} \quad (10)$$

因此，由于每个阶段的水流入和流出引起的系统水热损失可以表示为： $q_{water,i} - q_{sea,i}$ 。

为了模拟吸水纸芯的热传递，我们将其视为一根在热传递分析中已有充分研究^[7]的无限长肋片。由于吸水纸芯通常是从装置突出的一部分，同时存在对外界的对流和蒸发热损失。各级由纸芯带走的热损失可以表示为：

$$q_{wick,i} = \sqrt{h_{eff} P k_{wick} A_c} (T_i - T_a) \quad (11)$$

式(11)中， P 和 A_c 分别是纸芯的周长和横截面积。纸芯的宽度 w 等于蒸发器边长 a ，远大于其厚度 s ，周长可以近似表示为 $P = 2a$ ，横截面积为 $A_c = a \times s$ 。 h_{eff} 是等效传热系数，稍后会讨论。 k_{wick} 是纸芯的热导率，可以通过下式计算得到：

$$k_{wick} = \phi k_{cotton} + (1 - \phi) k_{water} \quad (12)$$

式(12)中 k_{cotton} 和 k_{water} 分别表示纸巾和水的导热率，分别取值 0.1 和 0.5 W/(mK)。 ϕ 表示纸巾的孔隙率，取值为 0.5。

由于吸水纸芯向环境散失的热量包括两个部分：对流和蒸发。在对流部分中，对流传热系数与前壁保持一致。由于蒸发和对流同时发生，可以使用 Dunkle 公式^[8]来确定蒸发部分的热量：

$$q''_{evap} = 0.0163 \times h_c (P_i - \phi P_i) \quad (13)$$

其中, $\varphi = 45\%$ 表示相对湿度, 而每一级纸芯的温度可以表示为 $T_{wick} = \frac{T_i + T_a}{2}$ 。此外, 蒸发能量可以使用蒸发传热系数 h_e 来确定:

$$q''_{evap} = h_e (T_{wick} - T_a) \quad (14)$$

因此, 对于同时发生对流和蒸发热损失的吸水纸芯, 它的等效对流传热系数可以表示为:

$$h_{eff} = h_c + h_e = h_c (1 + \frac{h_e}{h_c}) \quad (15)$$

模型的效率是评价一个系统的最主要也最直接的指标。在建立的该多级界面海水淡化系统的数学模型中, 主要是光热效率的分析。系统的光热效率即界面蒸馏器将太阳能转化为蒸汽的效率, 表示为总蒸发量与输入太阳能的比值:

$$\eta_{th} = \frac{q''_{evap}}{q''_{sun}} \quad (16)$$

3 结果与讨论

3.1 理想条件下的系统效率

为了确定多级界面蒸馏的效率上限, 我们首先假设理想条件, 忽略所有可避免的热损失。除了第一级太阳能的输入和最后一级向环境的热损失外, 装置内部的热量和质量传递仅涉及每一级的海水进流和淡水流出。根据热量和质量传递过程, 多级界面蒸馏器的能量平衡方程可以进行如下简化:

$$a^2 q''_i = a^2 (q''_{cond,i} + q''_{evap,i}) - q_{sea,i} + q_{water,i} \quad (17)$$

理想条件下的模拟参数如表 1 所示。

表 1 理想条件下的模拟参数

参数	数值
太阳辐照强度 $q''_{sun} (W/m^2)$	1000
装置前壁边长 $a (m)$	0.1
级间空气层厚度 $b (m)$	0.005
环境温度 $T_a (^\circ C)$	25
扩散系数 $D_a (m^2/s)$	3.0×10^{-5}
水的汽化潜热 $h_{vap} (KJ/kg)$	2394
空气导热系数 $k_a (W/m K)$	0.026
水的比热容 $C_w (J/Kg K)$	4200

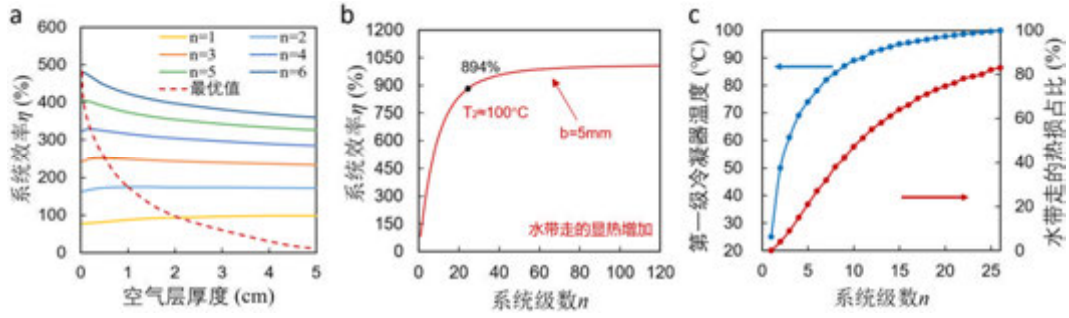


图3 理想条件下的系统效率: (a) 空气层厚度 b 对系统光热效率的影响, 存在一个峰值位置 b , 在该位置达到最大效率 η ; (b) 级数 n 对系统光热效率的影响。在这里, 我们选择 $b = 5\text{ mm}$ 来确保间隙大于冷凝器上的液滴尺寸。当 $n > 26$ 时, 第一级冷凝器的温度大于 100°C , 效率达到 894%, 被定义为效率上限; (c) 第一级冷凝板壁温和水热损失比随级数 n 的变化而变化。

装置的边长 a 、空气层厚度 b 和级数 n 是理想条件下需要优化的结构参数。在该条件下, 因为系统的热传递假设是一维的, 所以效率不受边长 a 的影响。因此, 设计参数仅为空气层厚度 b 和级数 n 。我们可以求解多级界面蒸馏的能量效率方程 (17) 来获得能量效率。如图 3a 展示了太阳能蒸发效率 η 随着空气层厚度 b 在 $n = 1-6$ 级数下的变化情况。对于图 3a 中每个固定的 n 值, 存在一个相应的峰值位置 b , 该位置下达到最大效率 η 。这是因为当 b 较小时, 级间热传导占主导地位并带走更多的热损失。然而, 当 b 较大时, 级间热蒸发占据热传递的主导地位。随着 b 的增加, 级间蒸汽扩散距离增加, 导致蒸发效率降低。这导致蒸汽流速的降低, 最终导致系统效率的下降。图 3a 中的虚线表示实现最大效率的 b 的最优值。随着级数 n 的增加, b 的最优值逐渐变小。然而, 在实际情况下, 考虑到需要分离蒸发的盐水和冷凝的淡水, 级间空气层厚度不能太小。因此, 我们选择 $b = 5\text{ mm}$ 来确保空气层厚度大于后续分析中冷凝器上的一般液滴尺寸。图 3b 显示了级数 n 对效率的影响。由图可知, 系统效率随 n 的增加先增加后稳定。我们将最大的 n 取为 26, 因为当 n 超过 26 时, 系统第一级冷凝器的温度高于 100°C , 这是不实际的, 因为当水的温度高于 100°C 时水蒸气将不能冷凝为液体被收集。此时在该级数下, 系统效率达到了 894%, 这可以被视为效率的上限。此外, 效率的增长不呈线性趋势 (图 3b 中的红虚线), 这是因为冷凝水存在不可避免的显热损失。这样的结果是可以预期的, 因为当级数 n 增加时, 冷凝的淡水温度更高, 因此从系统中带走更多能量。我们用图 3c 说明了这样的结果。图中显示了第一级冷凝器的温度 (即 T_2) 随着级数增加而增加。同时, 水热损失的比例随着级数的增加而增加, 导致效率趋于稳定。简而言之, 在系统没有热损失的情况下, 多级界面蒸馏的能量效率最终受到从冷凝的淡水中带走的显热损失的限制。

3.2 实验条件下的系统效率

由于理想条件在实际实验中难以实现, 我们现在考虑实际条件下多级界面蒸馏的能量效率。在实际情况下, 需要考虑其他的热传递机制, 包括吸收器前壁的对流和辐射热

损失，每一级的周壁热损失，以及来自吸水纸芯的传热传质损失。实际条件下的能量平衡方程由方程(1)给出。由于现有的多级系统的实验研究已经经过一定的系统设计优化，我们选择了常见的实验条件来模拟实验结果^[6]。例如，商业高选择性吸收涂层（TiNOX energy）具有较高的太阳吸收率（ $\alpha = 0.97$ ）和较低的热辐射率（ $\varepsilon = 0.03$ ），通常用于太阳吸收器。保温容器选择典型的保温材料（如聚苯乙烯泡沫），厚度为 t ，其热导率为 0.022 W/(m K) 。本研究使用的实际条件下的模拟参数列于表 2 中。

表 2 实验条件下的模拟参数

参数	数值
太阳辐照强度 $q_{sun} (W/m^2)$	1000
装置前壁边长 $a (m)$	0.1
级间空气层厚度 $b (m)$	0.005
环境温度 $T_a (^\circ\text{C})$	25
扩散系数 $D_a (m^2/s)$	3.0×10^{-5}
水的汽化潜热 $h_{vap} (KJ/kg)$	2394
空气对流换热系数 $h_a (W/m^2K)$	5.37
纸芯厚度 $s (m)$	0.002
纸芯导热系数 $k_{wick} (W/m K)$	0.3
空气导热系数 $k_a (W/m K)$	0.026
水的比热容 $C_w (J/Kg K)$	4200

为了研究在实际条件下的能效上限，我们优化了系统的结构参数（ a 和 b ）和级数（ n ）。空气层厚度的变化趋势与理想条件下的情况类似。然而，在实际条件下增加空气层厚度会增加侧壁的热损失，因此应选择较小的空气层厚度。同样，我们选择 $b = 5 \text{ mm}$ 以确保间隙大于冷凝器上的液滴尺寸。之后我们求解方程（1）来探索 a 和 n 的影响。边长对系统效率的影响如图 4a 所示。可以看到，当 a 增加时，能量效率也增加。这是因为当 a 较大时，侧壁热损失变得不那么重要。当 a 进一步增加时，周边热损失逐渐变得可以忽略，导致可实现的太阳蒸汽转化效率趋于稳定（图 4a 中的橙色区域）。在这里，我们还观察了不同级数（ $n = 1-5$ ）下 a 的影响。我们的结果表明，随着级数的增加，系统效率提高，需要更大的 a 值才能达到平稳期。

接下来，我们考虑级数 n 如何影响能量效率。图 4b 展示了在 a 分别设为 5、10、20 和 30 的实验条件下，系统效率随级数的变化情况。同样，在级数增加时，太阳蒸汽转化效率也会增加，然后稳定下来。为了进一步验证我们的模拟结果，我们在这里固定 $a = 10 \text{ cm}$ ，因为这个值在文献中比较常见。当 $n > 11$ 时，效率为 232%，这是在实际条件下计算得出的效率值，这是因为吸水纸芯的热损失所占比例的增加。

为了进一步探索影响系统效率的内在热传递机制，我们计算了热损失与 n 的关系，并在图 4c 中展示了结果。需要注意的是，具体的输出热损失包括吸液芯、水、前壁对流以及最后一级流向环境的导热损失和蒸发损失，统称为最后一级的热损失。此外，较大比例的最后一级能量表明前几个级别中的大部分能量也分配给了内部蒸发热。“其他”项指的是侧壁热损和吸收器热损，由于已经在先前的实验研究中进行了优化，因此相对较小。从图 4c 可以看出，随着级数的增加，最后一级热损失呈明显下降趋势，这是因为最后两个级别之间的温差逐渐减小。其他热损失逐渐增加，特别是纸芯带走的热损。当 $n > 11$ 时，纸芯热损占比超过 50%，这就是实验条件下系统效率达到 232% 并随后稳定的原因。因此，通过一些绝缘方法减少吸水纸芯的热损失是很重要的。

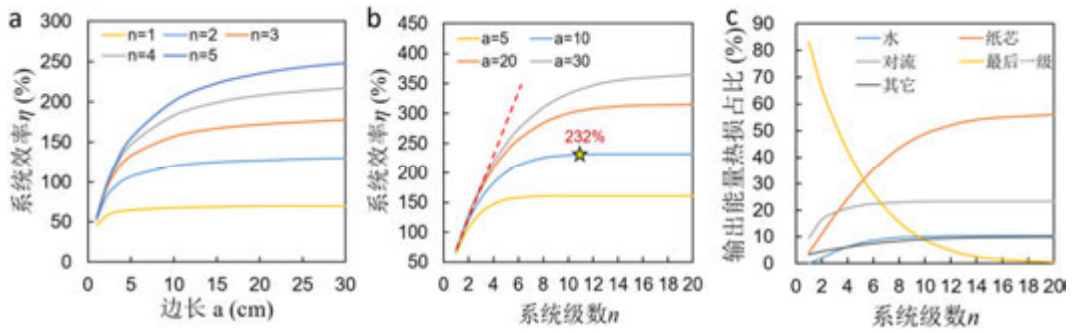


图 4 实验条件下的系统效率：(a) 边长 a 对太阳能蒸发效率的影响；(b) 级数 n 对太阳能蒸发效率的影响。此处我们选择 $b = 5 \text{ mm}$ 和 $a = 10 \text{ cm}$ 。当 $n > 11$ 时，效率稳定在 232%，这是在实验条件下计算得出的效率；(c) 输出热损失比随级数 n 的变化情况。

3.3 增强内部流动

在我们之前的分析中，级间的传热传质通常被假设为纯粹通过传导和扩散进行。这个假设在空气层厚度较小时（即雷诺数低于对流开始的临界值）被认为是有效的^[7]。然而，一些最近的研究表明，在界面蒸馏系统内部也存在对流流动。例如，Li 等人已经表明，向蒸发器添加肋片（如图 5a 所示）可以将系统蒸发效率提高约 1.6 倍^[9]。一些实验表明，增加多级界面蒸馏中的倾斜角度可以改善性能^[10,11]。这些发现表明，即使在小尺度的多级系统中，内部对流仍然可以影响性能，类似于单级太阳能蒸馏器^[12]。

为了研究可能的内部对流效应，我们定量计算了包含对流的能效。级间的对流传热可以表示为：

$$q_{\text{conv}} = h_c (T_i - T_{i+1}) \quad (18)$$

通过类比传热和传质模型，Dunkle^[8]根据它们的关系提出了一个修正的蒸发速率公式：

$$q_{\text{evap}} = 0.0163 \times h_c N a^2 (P_i - P_{i+1}) \quad (19)$$

其中 h_c 是自然对流传热系数。 N 是由于蒸发器上增加肋片而引起的蒸发面积比率。

为了进一步提高蒸发效率，我们可以通过增加蒸发面积比率 N 和内部对流传热系数 h_c 来增强内部流动。为了研究这两个参数如何影响能量效率，我们将扩散方程（即方程（4）和方程（5））中的热传递率替换为上述的对流方程。然后，可以使用与上述计算相

同的方法来计算能量效率。

我们首先考虑增加肋片（增加 N ）的效果，如图 5a 所示。我们最初选择 h_c 的值为 5。关于 h_c 变化对效率的影响将在稍后讨论。图 5b 显示了在给定条件下，当 n 为 3、5 和 10 时，蒸发面积比对太阳能光热蒸发效率的影响。可以观察到，当蒸发面积增加（ N 增加）时，系统效率逐渐增加。当级数较大时，增幅更为显著。似乎可以将 N 增加到非常大的值以实现极高的效率。然而，情况并非如此，因为肋片本身也会作为热阻，并不能保证使用肋片总是能提高传热效率。在实际设计中，通常建议使用间距紧密的薄肋片，但必须满足额外的条件：肋片之间的间隙不应过小，以致严重阻碍流体流动并降低对流传热系数。肋片的间距不应小于边界层厚度的两倍^[13]。因此，我们考虑一个多级系统的一般情况，根据边界层厚度效应以及多级界面蒸馏系统尺寸计算得出通过增加肋片所能达到的最大蒸发面积增加大概为 7 倍。如果在这种情况下，肋片的布置超过最佳数量，肋片间停滞空气分子的边界层将减缓热量的移除，并产生阻塞效应，反而影响系统性能。

此外，通过增加内部对流传热系数 h_c ，还有其他方法可以提高系统效率，例如改变俯仰方向上的倾斜角度和增加风扇。在这里，我们选择 h_c 在自然对流条件下在 5-25 W/m²K 的范围内变化，并研究其在 n 为 3、5 和 10 时对系统性能的影响，如图 5c 所示。可以看到，增加内部流动可以有效提高系统效率，这与之前的实验结果一致。因此，通过增强内部流动可以对多级界面海水淡化系统的能量效率进行后续优化。

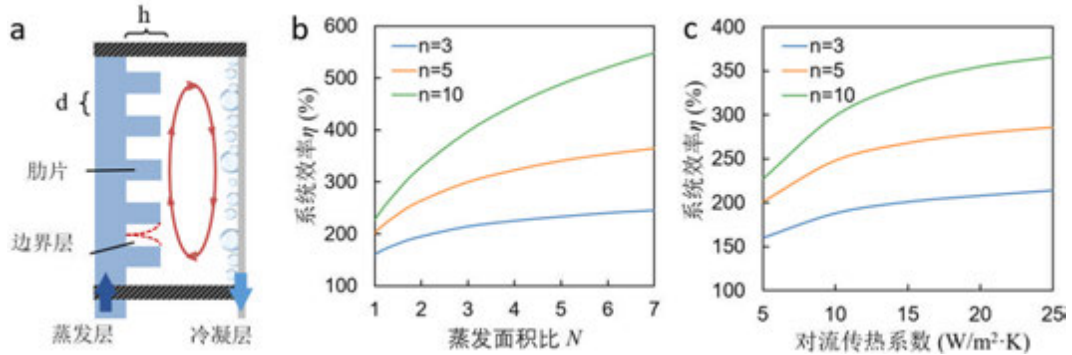


图5 提高内部流动以提高系统效率：(a) 通过肋片增加蒸发面积的示意图；(b) 在给定条件下蒸发面积比对太阳能蒸发效率的影响；(c) 对流传热系数对太阳能蒸发效率的影响。

4 结 论

本文进行了多级界面蒸馏能效的全面理论分析。当消除所有可避免的热损失时，能效在级数为 26 时达到了 894% 的上限，进一步增加级数理论上可以将能效提高至 1008%，但会使第一级冷凝器的温度超过 100°C。能效的上限最终受到冷凝淡水的感热损失的限制。在实际条件下，几何参数和级数都会影响能效。具体而言，随着边长 a 的增加，能效会先增加然后趋于稳定。当将边长 a 固定为 10 cm 时，能效在级数增加到 11 时达到了计算值 232%。我们还定量说明了在实验条件下热损失的影响，包括来自最后一组、对流、纸芯、水和其他方面的损失。此外，结果定量地表明增强级间对流可以进一步提高能效。

参考文献

- [1] Kabeel, A., and El-Agouz, S. (2011). Review of researches and developments on solar stills. *Desalination* 276, 1-12.
- [2] Pang, Y., Zhang, J., Ma, R., Qu, Z., Lee, E., and Luo, T. (2020). Solar-thermal water evaporation: a review. *ACS Energy Letters* 5, 437-456.
- [3] Tao, P., Ni, G., Song, C., Shang, W., Wu, J., Zhu, J., Chen, G., and Deng, T. (2018). Solar-driven interfacial evaporation. *Nature energy* 3, 1031-1041.
- [4] Chiavazzo, E., Morciano, M., Viglino, F., Fasano, M., and Asinari, P. (2018). Passive solar high-yield seawater desalination by modular and low-cost distillation. *Nature Sustainability* 1, 763-772. 10.1038/s41893-018-0186-x.
- [5] Zhang, L., Xu, Z., Bhatia, B., Li, B., Zhao, L., and Wang, E.N. (2020). Modeling and performance analysis of high-efficiency thermally-localized multistage solar stills. *Applied Energy* 266. 10.1016/j.apenergy.2020.114864.
- [6] Xu, Z., Zhang, L., Zhao, L., Li, B., Bhatia, B., Wang, C., Wilke, K.L., Song, Y., Labban, O., Lienhard, J.H., et al. (2020). Ultrahigh-efficiency desalination via a thermally-localized multistage solar still. *Energy & Environmental Science* 13, 830-839. 10.1039/c9ee04122b.
- [7] Incropera, F.P., DeWitt, D.P., Bergman, T.L., and Lavine, A.S. (1996). *Fundamentals of heat and mass transfer* (Wiley New York).
- [8] Dunkle, R. (1961). Solar water distillation: the roof type still and a multiple effect diffusion still. pp. 895.
- [9] Li, Y., Cheng, S., Jin, B., Yu, Z., and Gu, R. (2022). Designing 3D ribbed evaporating layer of solar-driven multistage desalination device for enhanced evaporation performance. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 53, 102586.
- [10] Lee, G.-R., Cho, S.-H., Lim, B.-J., Choi, S.-M., and Park, C.-D. (2021). Experimental study on a novel multi-effect diffusion solar distiller with wick-free plate. *Solar Energy* 230, 250-259.
- [11] Bai, B.-L., Du, S., Li, M.-J., Xue, X.-D., and Tao, W.-Q. (2022). A novel solar-driven water and electricity cogeneration integrated system by multistage vaporization enthalpy recycling. *Desalination* 542, 116040.
- [12] Luo, X., Gu, X., Shi, J., Zhao, C., and Bao, H. (2022). Thermal design strategy for enhanced freshwater harvesting with interfacial evaporation. *Applied Thermal Engineering* 216, 119104.
- [13] Soule, C.A. (2002). Optimization of Fin Spacing: How Close Is Too Close? *Power Electronics Technology*.

考虑火积耗散的自适应启发式算法的换热网络优化研究

段欢欢^{1,2}, 肖媛¹, 黄晓璜¹, 崔国民^{1*}

(1. 上海理工大学能源与动力工程学院, 上海, 200093)

(2. 河南牧业经济学院能源与智能工程学院, 郑州, 475400)

(Tel: +86-13213184366, Email: dhyiluo@163.com)

摘要: 换热网络优化问题研究至今取得了很大进展, 但是也存在着收敛速度过快、易陷入局部陷阱等共性技术瓶颈。本文提出一种考虑火积耗散的自适应启发式方法, 实现了通过监测优化中内部热量利用状态适时调整优化路径。引入火积耗散概念, 建立并验证考虑内部公用工程的系统火积耗散指标; 当系统火积耗散增大时选取处于耦合关系的换热器建立当前个体的模糊反向结构, 对于提高流体内部能量利用率, 获得匹配关系更加合理的换热网络结构具有重要意义。

关键词: 换热网络; 火积耗散; 模糊反向结构; 自适应

0 前言

化工行业作为能源密集型产业, 在对石油材料等进行炼制过程中, 通过对催化裂化设备、蒸馏装置等之间形成热联合, 可有效节约燃料和降低生态环境污染问题。热交换器的有效配置可最大化利用冷、热流体内部能量, 减少对外部能源的需求[1]。大型化工系统往往包含化学加工过程、热回收网络和公用工程系统, 该系统的能量综合往往是通过构造可以描述多种系统方案的物理模型, 该模型既包含所有设备的热量、流量等参数, 还包括在给定操作条件下单元设备是否存在的 0-1 变量, 如分级超结构[2]、棋盘模型[3]、节点非结构模型[4]等。数学模型由目标函数、约束条件所构成, 从系统角度整体考虑能量的供求关系和结构关系, 借助优化技术达到全过程系统能量的优化综合。

随着问题规模的扩大, 换热网络综合全局最优化问题变得更加复杂[5]。目前, 广泛应用于 HENs 的优化方法分为三类: 以夹点法为代表的热力学方法、数学规划法和启发式方法。目前成功应用于热联合问题并取得有效进展的启发式方法有微分进化算法[6]、粒子群算法[7]、遗传算法[8]、模拟退火算法[9]、强制进化随机游走算法(RWCE)[10]及在基本启发式算法基础上的一系列改进算法。

过增元等[11]从热电比拟角度, 提出新的物理量“火积”, 描述了物体具有的传递热量的总能力; 王如竹团队[12]将火积耗散理论引入低品位余热利用, 指出火积方法能够指导和评价换热网络优化; 赵婷婷[13]以临氢降凝装置换热网络的能量利用效率为例, 指出火积可解决焓分析法不能进行换热网络匹配的问题和受基准态选择影响的问题。但是鲜有学者结合火积方法指导启发式算法优化换热网络。

目前, 换热网络优化技术开发及改进主要围绕模型和算法展开, 不断取得了新突破但是也遇到前所未有的瓶颈。如启发式算法的快速收敛这一特性是否有利于全局优化; 优化过程中不同策略或算法的结合能够相互取长补短, 但是优化是一个复杂性系统问题, 在优化的什么时期、优化到什么程度对当前结构进行扰动尚无明确的指导方法。本文从系统优化中能量利用的角度出发, 首先以火积耗散理论为指导, 将其作为优化过程中的导向参数, 引导优化路径的及时转换; 其次, 针对优化中存在耦合关系的换热器, 提出模糊对立策略对当前结构

进行扰动。综上，基于启发式方法首次提出考虑火积耗散的模糊对立方法，从促进连续变量优化和结构扰动两个角度，尝试进一步提升换热网络优化质量。

1 模型描述

1.1 节点非结构模型及目标函数

本文采用有分流节点非结构模型，该模型以节点的形式表示换热器位置，冷节点、热节点在满足温度约束的条件下皆可随机匹配生成新的换热单元，极具灵活性，当冷热流体末端未达到目标温度要求时，需要辅助添加热公用工程、冷公用工程。假设热流体主节点数 $ND_H = 3$ ，分流数 $NF_H = 2$ ，分节点数 $NFD_H = 1$ ；冷流体主节点数 $ND_C = 3$ ，分流数 $NF_C = 2$ ，分节点数 $NFD_C = 1$ 。以热流股为例，图中换热器 $Q(a)$ 、 $Q(b)$ 、 $Q(c)$ 分别表示为 $Q(1,2,11)$ 、 $Q(2,3,2,1)$ 、 $Q(3,2,1,1)$ 。

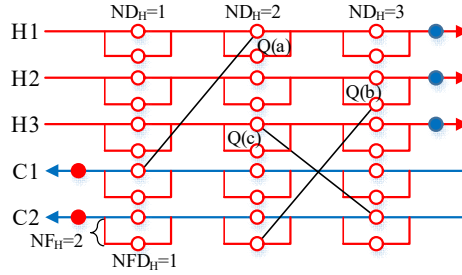


图1 有分流节点非结构模型

换热网络以最小年综合费用（TAC）为优化目标，如式（1）所示。

$$TAC = \sum_{i=1}^{N_H} \sum_{d=1}^{ND_H} \sum_{k=1}^{NF_H} \sum_{l=1}^{NFD_H} Z_{i,d,k,l} \cdot (F_{fix_ex} + C_{ex} \cdot A_{i,d,k,l}^{\beta}) + \sum_{i=1}^{N_H} Z_i \cdot (F_{fix_u} + C_{cu} \cdot A_{cu,i}^{\beta} + OC_{cu} \cdot Q_{cu,i}) + \sum_{j=1}^{N_C} Z_j \cdot (F_{fix_u} + C_{hu} \cdot A_{hu,j}^{\beta} + OC_{hu} \cdot Q_{hu,j}) \quad (1)$$

式中 F_{fix_ex} 、 F_{fix_u} 表示固定投资费用；ex、cu、hu表示换热器、冷公用工程、热公用工程；C表示面积费用系数；A表示换热设备的换热面积；OC表示公用工程的运行费用；Q表示公用工程的换热量；Z表示是否存在换热设备，若存在，Z为1，否则，Z为0。上角标 β 表示面积费用指数；下角标i、d、k、l分别表示换热器热流股、主节点、分支和分节点编号；j表示冷流股的编号。温度约束及能量平衡方程详见文献[14]。

1.2 RWCE 算法优化换热网络

RWCE 算法原理简单，全局搜索能力强，在进化中个体独立进化，无信息交流，在初始结构为空结构基础上，通过个体随机游走进化、新单元生成、选择性接受差解等操作，完成个体的更新。算法的具体优化步骤在文献[15]已有介绍。此外，个体进化阶段既有连续变量优化又伴随整型变量优化，对结构中换热负荷不为零的节点，对换热量按照一定概率差异化进化。公式如下：

$$\begin{cases} Q'_{i,d,k,l} = Q_{i,d,k,l} + (1 - 2\alpha) \cdot \beta \cdot \Delta L & \text{if } \omega_1 < \gamma_1 \\ Q'_{i,d,k,l} = Q_{i,d,k,l} & \text{else} \end{cases} \quad (2)$$

式中： ΔL 表示换热量的最大游走步长， $Q'_{i,d,k,l}$ 、 $Q_{i,d,k,l}$ 分别表示换热单元游走前后的换热量； α 、 β 、 γ_1 为0-1之间随机数。

2 考虑火积耗散的自适应启发式算法

2.1 有分流换热网络中的火积耗散

热量传递过程中存在不可逆性，则火积将被耗散，根据过增元[11]提出的火积的定义，且换热网络中比定容热容 C_v 比定压热容 C_p 基本相等，则换热网络中流体的火积可表示为：

$$E_h = \frac{1}{2}MC_vT^2 = \frac{1}{2}MC_pT^2 = \frac{1}{2}CPT^2 \quad (3)$$

其中, E_h 表示物体的火积, $\text{kJ} \cdot \text{K}$; M 表示流体质量流量, kg/s ; CP 是流体的热容流率, kW/K 。

物体的火积表示对外传热的能力, 当其与有温差的物体接触时, 传递热量的能力可用火积表示[16, 17]。结合上述物理定义, 胡帼杰[18]提出了系统的火积和可用火积概念, 在换热网络优化中, 通过冷热流股的合理匹配, 尽可能减小外部公用工程的消耗, 达到考虑年经济成本最优, 为了让冷流体能够最大程度利用系统内热流股的能量, 此时系统的火积耗散应尽可能降低[17]。换热网络优化中每条流体的初始温度、目标温度、热容流率、传热系数均已给定, 通过热、冷流体之间进行多次热交换, 有助于它们分别达到目标温度。对于有分流换热网络, 当冷热流体之间违反温度约束时, 采用的处理办法之一是以内部公用工程代替换热器。对于此种情况, 计算公用工程的火积与正常情况下略有不同, 具体如式所示:

$$E_{hi,T} = \frac{1}{2}CP_i(T_{hi,in}^2 - T_{hi,target}^2) \quad (4)$$

$$E_{cj,T} = \frac{1}{2}CP_j(T_{cj,in}^2 - T_{cj,target}^2) \quad (5)$$

$$E_{NHU,j} = \frac{1}{2}CP_j(T_{cj,out}^2 - T_{cj,target}^2) \quad (6)$$

$$E_{NCU,i} = \frac{1}{2}CP_i(T_{hi,target}^2 - T_{hi,out}^2) \quad (7)$$

$$E_{NHU-Uj} = \frac{1}{2}CP_j \times SPC(j, p, m, n) \times (TC_{j,p,m,n}^2 - TC_{j,p,m,n+1}^2) \quad (8)$$

$$E_{NCU-Ui} = \frac{1}{2}CP_i \times SPH(i, d, k, l) \times (TH_{i,d,k,l}^2 - TH_{i,d,k,l+1}^2) \quad (9)$$

其中, $T_{hi,in}$ 、 $T_{hi,target}$ 、 $T_{hi,out}$ 分别分别是热流体 i 的进口温度、目标温度、与冷流体进行热交换后最终的出口温度; $E_{hi,T}$ 、 $E_{cj,T}$ 分别表示热流体 i 、冷流 j 理论上的火积; $E_{NHU,j}$ 、 $E_{NCU,i}$ 表示热、冷公用工程火积; E_{NCU-U} 、 E_{NHU-U} 分别表示内部冷、热公用工程的火积耗散; SPH 、 SPC 表示热、冷流体分流比; TC 、 TH 表示冷热节点的温度。

换热网络中火积耗散则是热流体中不能被冷流股利用的热量, 将换热网络中所有流股考虑在内, 则所有热流股看做一条热流体, 所有冷流股看做一条冷流体, 则有分流换热网络的火积耗散公式如下:

$$E_{ediss} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_H} (E_{hi,T} - E_{NCU,i} - E_{NCU-Ui}) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_C} (E_{cj,T} - E_{NHU,j} - E_{NHU-Uj}) \quad (10)$$

该方法综合考虑冷热流体温差、热容流率, 计算方式简单, 相比热容均匀性因子或者温差均匀性因子来说, 避免了挨个计算换热器的对数平均温差。当系统的火积耗散越小时, 换热网络内部的换热效能则认为越高, 对于一个整体性能较优的网络结构而言, 当其年综合成较低时, 该网络内部的冷热流体也具有较高的换热效能, 以此为出发点, 在优化过程中监测整个换热网络的热量交换能力, 获取更优质的网络结构, 提升换热网络综合优化质量。

2.2 火积耗散与换热网络性能

为了验证换热网络火积耗散与性能之间的关系, 以 H4C5 算例[19]为例, 物流数据如表 1 所示。采用基本 RWCE 算法进行优化, 参数设置如下: $ND_H = ND_C = 6$, $NF_H = NF_C = 2$, $NFD_H = NFD_C = 1$, 迭代 1×10^8 步后, 系统火积耗散值与性能的变化曲线如图 2 所示。可以发现, 随着最优解费用的不断下降, 系统火积耗散值总体上呈不断下降趋势, 同时, 当最优解有更新的时候单元数目增呈现出大或减小的变化, 单元数的波动表明最优结构发生了扰

动,对照单元数区曲线和火积耗散曲线可看出,系统的火积耗散值与结构是存在强对应关系;此外,观察火积耗散曲线可看出,局部出现火积耗散值与最优解费用变化相反的情况,对比观察 IT=30 万步和 IT=40 万时,单元数目没有发生变化,最优解费用从 2973597 \$/yr 下降到 2969527 \$/yr,但是系统的火积耗散值从 2081605 升高到 2204128,这说明当前结构的热效能利用程度不高,虽然年综合费用有所降低但是当前结构的流股匹配关系还有较大优化空间。

表 1 H4C5 算例的物性参数表

stream	$T^{in}/^{\circ}\text{C}$	$T^{out}/^{\circ}\text{C}$	$FC_p/\text{kW}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	$h/\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$
H1	327	40	100	0.5
H2	220	160	160	0.4
H3	220	60	60	0.14
H4	160	45	400	0.3
C1	100	300	100	0.35
C2	35	164	70	0.7
C3	85	138	350	0.5
C4	60	170	60	0.14
C5	140	300	200	0.6
HU	330	250	-	0.5
CU	15	30	-	0.5

设备年度投资折算费用=2000+70×A \$/yr

热公用工程单位费用=60 \$/kW/yr

冷公用工程单位费用=6 \$/kW/yr

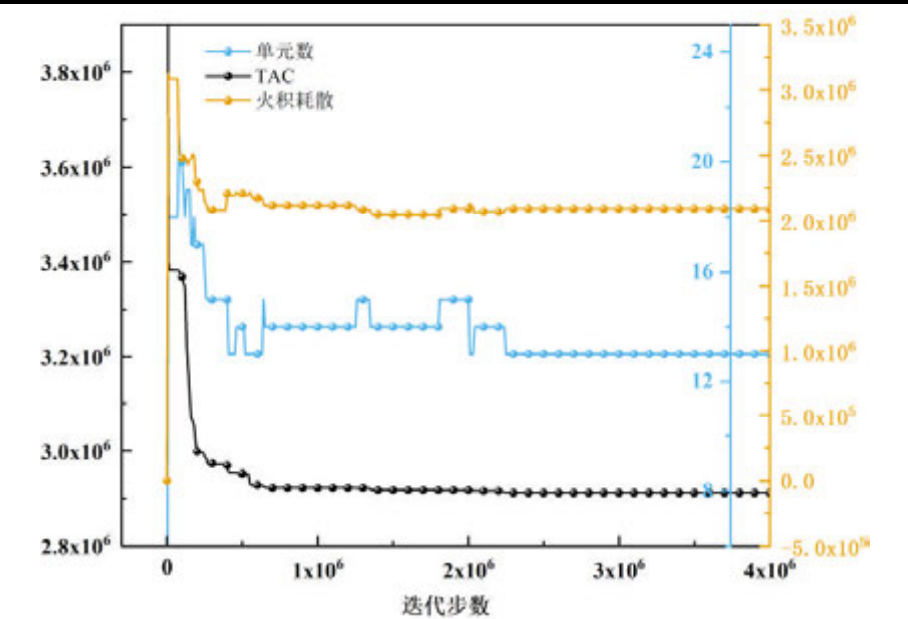


图 2 系统火积耗散与换热网络性能关系

同时选取文献中算例 H4C5 的不同结构,分别计算火积耗散值,验证火积耗散与性能之间的对应关系。文献[19]采用双层遗传算法求解,获得的无分流网络结构如图 3(a)、3(b)所示,费用分别是 TAC=2,942,000 \$/yr 和 2,935,000 \$/yr。文献[20]采用带有大步长增强策略的 RWCE 算法优化该算例获得的有分流结构费用是 2,901,696 \$/yr,网络结构如图 4 所示。本次优化获得的结构配置关系如图 5 所示,四个换热网络结构的火积耗散值比较见表 2。

表 2 算例 H4C5 不同结构火积耗散比较

图名	Q_{HU} (kW)	Q_{CU} (kW)	Area (m ²)	units	TAC (\$/yr)	E_{ediss}
图 3(a)	24572.0	32292.0	17799.2	9	2942013.3	2295344.9
图 3(b)	24495.0	32215.0	17744.6	10	2935112.8	2279625.7
图 4	24454.4	32172.8	17305.6	10	2901696.1	1941993.7
图 5	24930.4	32650.3	16904.5	11	2909037.	2075253.9

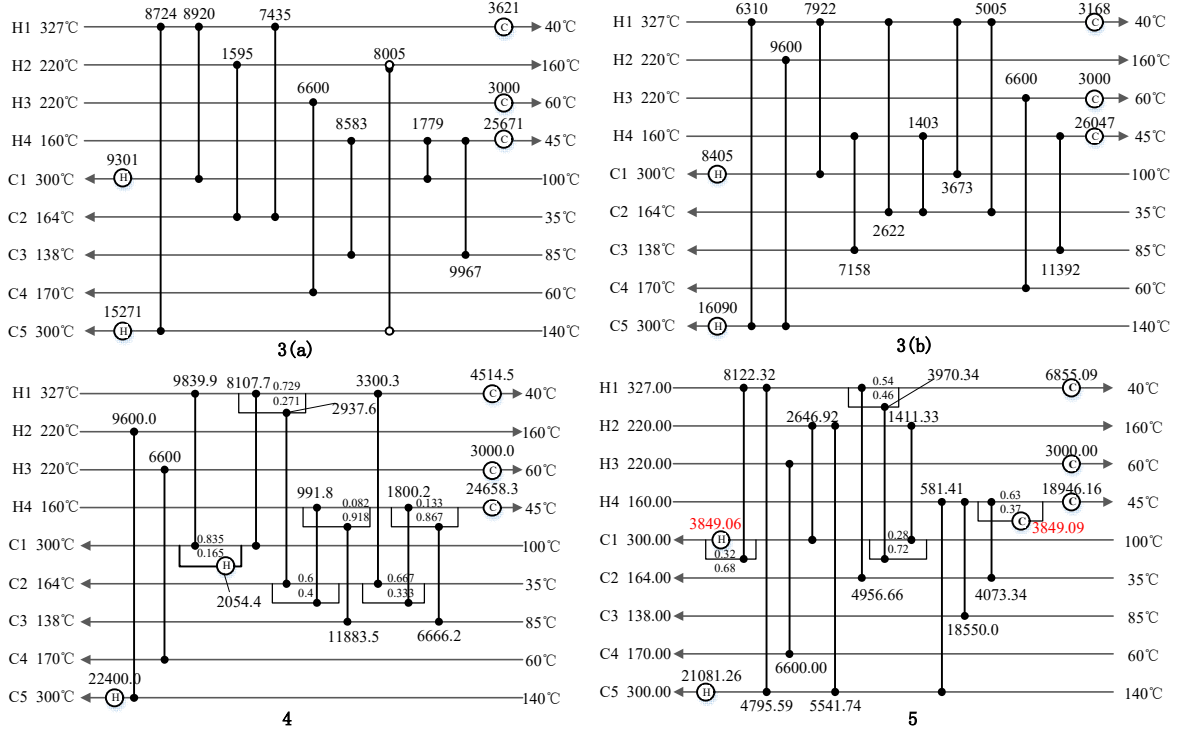


图 3(a)-5 不同换热网络结构

观察上述结构可发现，图 3 两个结构换热器个数相差 1，但是费用值却下降了 6900.5 \$/yr，网络结构的火积耗散值降低了 15719.2，且外部公用工程量均有所下降，说明冷热流体之间进行了更为充分的热交换；继续对比图 4 和图 3(b)，图 4 结构更为复杂，且存在内部公用工程和分流结构，冷热流体换热更加充分，年综合费用下降了 33416.7 \$/yr，系统的火积耗散值降低了 353897.1，图 5 结构和图 4 结构情况类似，均有内部公用工程和分流，对比火积耗散和费用，均表明本文建立的换热网络火积耗散值能够有效反应换热网络性能，随着火积耗散的降低，网络内部热量得到了更加充分的利用，流股匹配结构更为合理，更有利于获得经济成本更优的网络结构。

2.3 模糊反向学习策略

采用 RWCE 算法对 H4C5 算例进行优化，通过图 2 性能曲线可看出，当 IT=56 万步候，优化逐步陷入停滞阶段，最优解下降幅度较小，且到 IT=225 万步后，算法难以搜寻到更优的网络结构，算法不可避免地遇到局部解问题。为了进一步探究本质原因，本文分别对比分析 IT=136 万步时 TAC=2916659 \$/yr，和 IT=206 万步时 IT=2909992 \$/yr 的两个结构，如图 6、图 7 所示。图中虚线表示当前结构与最优结构图 5 中匹配关系不同的换热器，可看出，图 6 中有 H1C5、H3C5、H3C4 等 6 个换热器与最优结构中换热器位置不同，而随着优化的深入，图 7 与图 5 相比，增加了 H3C5 换热器，少了 H4C5 换热器，结构逐渐出现固化现象，此时若仍旧按照当前优化路线继续进行，则意味着个体陷入局部解的几率较大。

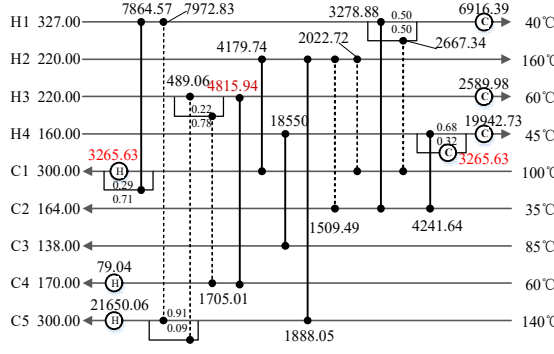


图 6 迭代至 136 万时网络配置结构

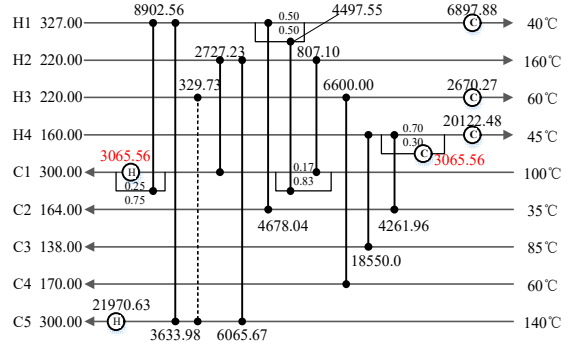


图 7 迭代至 206 万时网络配置结构

为了打破稳固的流股匹配关系，从连续变量角度出发，热负荷的变化会引起流股上其他换热器负荷相应发生变化，继而引起有耦合关系的其他流股上热负荷重新分配，此时在连续变量进化的基础上，同步增大接受差解概率，直至最优解有新的突破时候，接受差解概率回归原值。因此，本文尝试通过建立当前结构的模糊反向结构，解决结构固化问题。反向学习的基本概念是由加拿大学者 Tizhoosh 在 2005 年[21]提出，Rahnamayan 等人[22]在 2006 年首次将反向学习的概念应用于微分进化算法。然而严格的点对点的对立有可能使对立解附近的优质解被忽略，本文采用一种模糊对立的方式：对于当前结构中的换热器，随机选取有耦合关系的换热器之一按照式（11）进行模糊对立，对立后的热负荷值不是一个确定的值，而是在当前解和对立解之间随机确定。一方面削弱了热负荷占有强势地位的换热器的竞争作用，另一方面充分发挥启发式算法的随机性能，增强算法的全局搜索能力。其中 $Q_{i,i1,i2,i3}^{min}$ 为热负荷下限值， $Q_{i,i1,i2,i3}^{max}$ 为热负荷上限值， $Q_{i,i1,i2,i3}^{ave}$ 表示该流股的平均热负荷。

$$Q_{i,d,k,l}^{op} = Q_{i,d,k,l} + \delta \times ABS(Q_{i,d,k,l}^{max} + Q_{i,d,k,l}^{min} - 2Q_{i,d,k,l}) \quad \text{if } Q_{i,d,k,l} \leq Q_{i,i1,i2,i3}^{ave} \quad (11-a)$$

$$Q_{i,d,k,l}^{op} = \delta \times (Q_{i,d,k,l}^{max} + Q_{i,d,k,l}^{min} - Q_{i,d,k,l}) \quad \text{if } Q_{i,d,k,l} > Q_{i,i1,i2,i3}^{ave} \quad (11-b)$$

3 自适应模糊对立方法优化换热网络

结合上述分析，在基础 RWCE 算法基础上，本节提出自适应模糊对立方法。以火积耗散为导向参数，当系统火积耗散增大时，一定概率建立当前个体的模糊反向个体，同时增大接受差解概率，发挥反向个体在打破关联结构方面的积极作用，促进优化路径发生变化。当系统火积耗散减小时，小概率不接受当前个体，并继续采用基础 RWCE 算法继续进化，在以年综合费用为优化目标的同时能够最大程度兼顾热回收。算法流程图如图 8 所示。

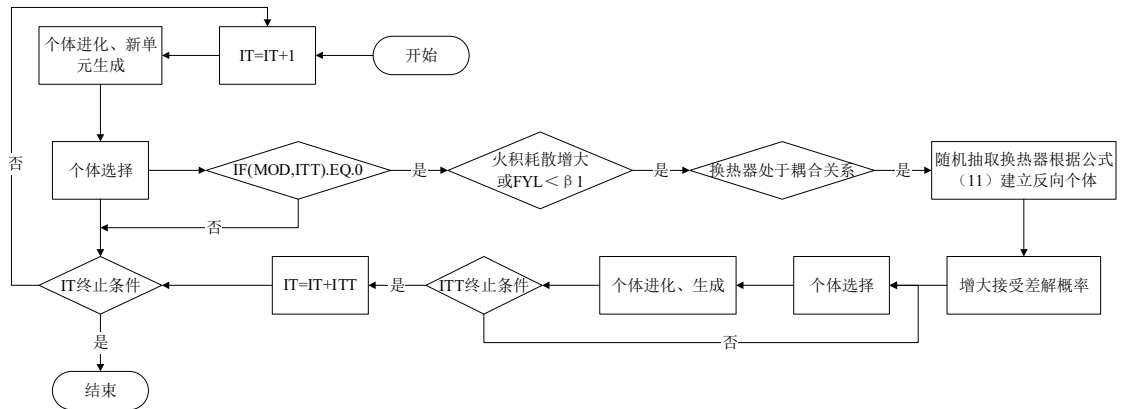


图 8 带有火积耗散的自适应 RWCE 算法流程图

采用本文方法继续对 H4C5 算例进行优化，算法基本参数设置与上文一致，此外， $\beta 1 = 0.02$ ， $ITT = 50$ 万，优化后的结构如图 9 所示，年综合费用 2899811 \$/yr，相比基础算法优化结果得到了进一步降低，表明本文方法在个体近乎陷入停滞时能够促进优化持续进行的有

效性。

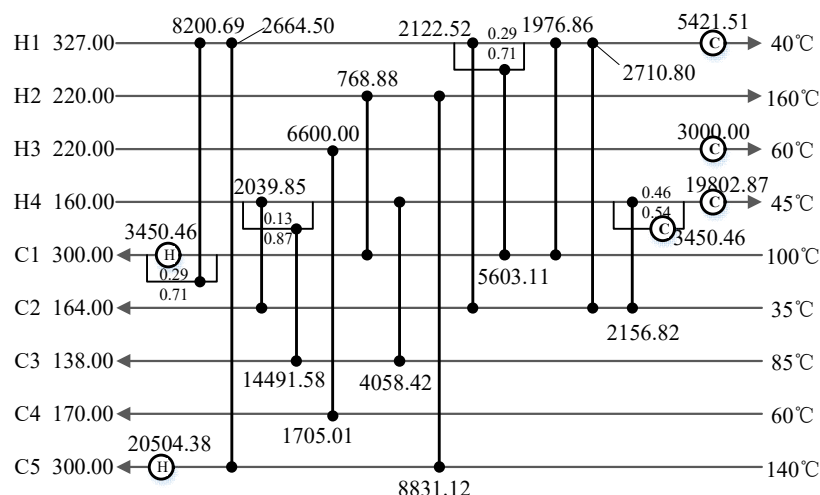


图9 采用自适应模糊对立RWCE方法优化后的结构费用2899811\$/yr

4 结论

本文基于RWCE算法优化有分流换热网络提出了一种新的考虑火积耗散的自适应启发式算法,构建了适用于换热网络优化的模糊反向学习策略。运用火积的概念建立了有内部公用工程的换热网络系统火积耗散计算方法,并分别计算文献中已发表的不同最优结构的火积耗散进行验证,探究了系统火积耗散与换热网络性能之间的关系;针对优化中个体结构逐渐趋于一致加速了算法的收敛问题,以火积耗散增大为导向参数适时建立当前个体的模糊反向结构,并增大接受差解概率,给予新结构充足的进化空间,提高了算法的全局搜索能力,通过H4C5算例计算,结果表明本文方法在实现以年综合费用为优化目标的同时能够最大程度兼顾热回收。

参考文献

- [1] L.V. Pavão, C. B. B. Costa, M. A. S. S. Ravagnani. Multiple utilities targeting in energy integration considering rigorous temperature-enthalpy relations, *Chemical Engineering Science*, 2023, 276: 118763.
- [2] T.F. Yee, I.E. Grossmann, Z. Kravanja. Simultaneous optimization models for heat integration—I. Area and energy targeting and modeling of multi-stream exchangers, *Computers & Chemical Engineering*, 1990,14: 1151-1164.
- [3] 陆贞, 崔国民, 张勤, 等. 棋盘模型在换热网络优化中的应用, *化学工程*, 2007,35: 16-28.
- [4] 徐玥, 崔国民. 应用结构摄动策略的有分流换热网络优化, *计算物理*, 2020, 37: 734-44.
- [5] B. Feyli, H. Soltani, R. Hajimohammadi, et.al, A reliable approach for heat exchanger networks synthesis with stream splitting by coupling genetic algorithm with modified quasi-linear programming method, *Chemical Engineering Science*, 2022, 248: 117140.
- [6] M. Gorji-Bandpy, H. Yahyazadeh-Jelodar, M. Khalili. Optimization of heat exchanger network, *Applied Thermal Engineering*, 2011, 31: 779-784.
- [7] 严丽娣, 霍兆义, 尹洪超. 粒子群算法最优同步综合换热网络, *化工进展*, 2009,28:439-42.
- [8] M.C. Aguitoni, L.V. Pavao, P.H. Siqueira, L. Jimenez, M.A.D.S. Ravagnani. Heat exchanger network synthesis using genetic algorithm and differential evolution, *Computers & Chemical Engineering*, 2018,117: 82-96.
- [9] 魏关锋, 钱宇, 姚平经. 多流股换热器网络综合方法在原油预热系统中的应用, *过程工程学报*, 2007,7: 566-73.

-
- [10] Y. Xiao, G. Cui. A novel Random Walk algorithm with Compulsive Evolution for heat exchanger network synthesis, *Applied Thermal Engineering*, 2017, 115: 1118-1127.
- [11] 过增元, 梁新刚, 朱宏晔. (火积)——描述物体传递热量能力的物理量, *自然科学进展*, 2006, 16: 1288-1296.
- [12] 杜帅, 徐震原, 王如竹, 杨纯. (火积)方法在低品位工业余热利用的换热网络优化中的应用研究, *中国科学*, 2021, 51: 1197-1207.
- [13] 李林, 蒋宁, 盛颂恩, 高增梁. 基于(火用)损耗的换热网络优化方法研究进展, *轻工机械*, 2011, 29: 117-121.
- [14] 刘薇薇, 崔国民, 张璐, 等. 一种应用于换热网络综合的阻尼优化方法, *化工学报*, 2022, 73: 2060-72.
- [15] 孙涛, 崔国民, 陈家星, 等. 采用分流比差异优化策略的 RWCE 算法优化换热网络, *工程热物理学报*, 2019, 40: 183-190.
- [16] 赵甜, 陈群. 火积的宏观物理意义及其应用, *物理学报*, 2013, 23: 214-220.
- [17] 夏力, 冯园丽, 项曙光. (火积)理论及其在化工过程节能中的应用进展, *化工学报*, 2016, 67: 7.
- [18] 胡帼杰, 曹炳阳, 过增元. 系统的(火积)与可用(火积), *科学通报*, 2011, 56: 1575-77.
- [19] F. Peng, G. Cui. Efficient simultaneous synthesis for heat exchanger network with simulated annealing algorithm, *Applied Thermal Engineering*, 2015, 78: 136-149.
- [20] Y. Xiao, T. Sun, G. Cui. Enhancing strategy promoted by large step length for the structure optimization of heat exchanger networks, *Applied Thermal Engineering*, 2020, 173: 115199.
- [21] Tizhoosh, R. H. Opposition-Based Learning: A New Scheme for Machine Intelligence, in: *International Conference on International Conference on Computational Intelligence for Modelling, Control & Automation*, 2005, 1: 695-701.
- [22] S. Rahnamayan, H.R. Tizhoosh, M.M. Salama. Opposition-based differential evolution, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 2008, 10: 64-79.

多维纳米颗粒协同强化三元碳酸盐热物性的实验研究

许美杨, 魏高升*, 黄超, 崔柳, 杜小泽
(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

(Tel: 010-61773873, Email: gaoshengw@ncepu.edu.cn)

摘要: 熔融盐具有液态温度范围广、储热能力强等优点, 在太阳能热利用领域得到广泛应用。熔融盐的显著缺点是热导率低, 添加纳米颗粒可有效强化熔融盐的传热能力。本文以三元碳酸盐为基盐, 分别添加零维 Al_2O_3 纳米颗粒、一维多壁碳纳米管、二维石墨烯片, 并采用不同组合的多维纳米颗粒, 制备新型复合熔融盐材料, 采用激光脉冲法在不同温度下测量复合碳酸盐液态下的热扩散率, 分析多维纳米颗粒强化三元碳酸盐热物性的效果。实验结果表明, 零维氧化铝纳米颗粒和二维石墨烯片具有协同强化作用。在添加零维氧化铝纳米颗粒的基础上, 额外添加 0.5% 质量分数的二维纳米石墨烯片, 复合碳酸盐的热扩散率最大可提升 54.08%, 且制备的复合碳酸盐稳定性更好。

关键词: 纳米颗粒, 熔融盐, 传热强化, 热扩散率

0 前言

随着人类社会的发展, 能源需求日益增长。使用传统化石能源带来的环境污染问题也更加严峻, 因此, 清洁能源, 如核能和太阳能, 变得越来越重要。熔融盐储热是一种利用熔融盐的高比热容和高相变潜热来储存和释放热能的技术。它具有储热密度高、储热温度范围广、储热效率高、环境友好等优点^[1], 可适用于多种热源的储热。作为一种理想的储热介质, 熔融盐储热技术的发展受到了国内外广泛关注, 目前已经在太阳能塔式发电、太阳能槽式发电、太阳能菲涅尔发电等领域得到了应用, 在核能、工业余热回收等领域也展现出了巨大的潜力^[2-4]。

然而, 熔融盐的低热导率等缺点也容易造成传/储热系统规模过大、传储热效率低等问题。因此, 近年来针对熔融盐热物性的改性研究逐渐增多, 尤其是在熔融盐中添加各类纳米颗粒形成复合熔融盐材料以提高其热导率^[5-8]。纳米颗粒按照维度可以划分为零维(三个方向上都受到纳米尺度的限制)、一维(只在两个方向上受到纳米尺度的限制)和二维(只在一个方向上受到纳米尺度的限制)三种。Wei 等^[9]使用激光闪射法对添加零维 MgO 纳米颗粒的太阳盐 ($\text{NaNO}_3:\text{KNO}_3 = 60:40$, wt.%) 的热导率进行了测量, 实验结果表明复合熔融盐热导率的最大提升幅度可达 62.1%。Myers 等^[10]向 $\text{NaNO}_3:\text{KNO}_3$ 共晶盐中添加不同质量分数的零维 CuO 纳米颗粒, 其研究结果表明复合熔融盐的热导率提升幅度最大可达 50%。Dokutovich 等^[11]向三元碳酸盐 ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3 = 43.5\%:31.5\%:25.0\%$, mol.%) 中添加零维 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 实验结果表明复合熔融盐的

热导率随 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒添加体积分数增大而增大。

虽然向熔融盐中添加零维或一维纳米颗粒可有效提升其热导率，但当添加浓度过高时，也会出现削弱效果。Awad 等^[12]向太阳盐中分别添加零维 Fe_2O_3 和 CuO 纳米颗粒，实验结果表明，分别添加两种零维纳米颗粒的复合熔融盐均出现了热导率先增大后降低的现象，热导率降低是由纳米颗粒团聚或沉淀引起的。Madathil 等^[13]采用瞬态平面热源法测量了三元硝酸盐-零维 CuO 纳米颗粒复合熔融盐的热导率，测量结果表明复合熔融盐的热导率随添加 CuO 纳米颗粒的质量分数先增大后降低，最佳添加比例为 0.5%，热导率降低可能是由纳米颗粒分散不均匀导致的。Yuan 等^[14]向二元碳酸盐中添加不同质量分数的一维多壁碳纳米管，实验结果表明复合熔融盐的热导率随着多壁碳纳米管质量分数的增大也是先增大后减小的，在添加 0.75% 多壁碳纳米管时达到最大值 $1.04\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，此时热导率提升幅度为 50.72%。而在低温材料中，有研究发现二维纳米颗粒可以与零维纳米颗粒形成良好的传热网络，提高复合材料的热导率^[15-18]，但在高温相变熔融盐领域鲜有相关的研究报道。

本文选用三元碳酸盐 ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Na}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3 = 40\%:30\%:30\%$, wt.%) 作为基盐，分别制备了零维和多维复合碳酸盐材料。通过添加不同维度的纳米颗粒，研究多维纳米颗粒对三元碳酸盐热物性的强化效果。利用二维纳米颗粒比表面积大、易于分散的优点，研究二维和零维纳米颗粒对碳酸盐热扩散率的热物性协同强化作用。

1 实验材料及实验方法

1.1 纳米颗粒复合熔融盐的制备

实验中采用的熔融盐为 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3(40\text{-}30\text{-}30\text{ wt.}\%)$ ，采用的高导热强化纳米颗粒分别为零维氧化铝纳米颗粒、一维多壁碳纳米管和二维纳米石墨烯片，使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscope)观测三种纳米颗粒的微观结构，结果如图 1 所示。可以发现，氧化铝纳米颗粒的平均粒径为 30 nm，多壁碳纳米管直径为 5-15 nm，长度为 10-30 μm ，然而两种颗粒在常态下都表现出明显的团聚现象，特别是多壁碳纳米管容易发生缠绕结节。纳米石墨烯片分散较好，厚度为 4-20 nm，平均直径 5-10 μm 。鉴于纳米颗粒出现团聚的现象，实验中采取超声波震荡的方式实现纳米颗粒在基盐中的均匀分散。

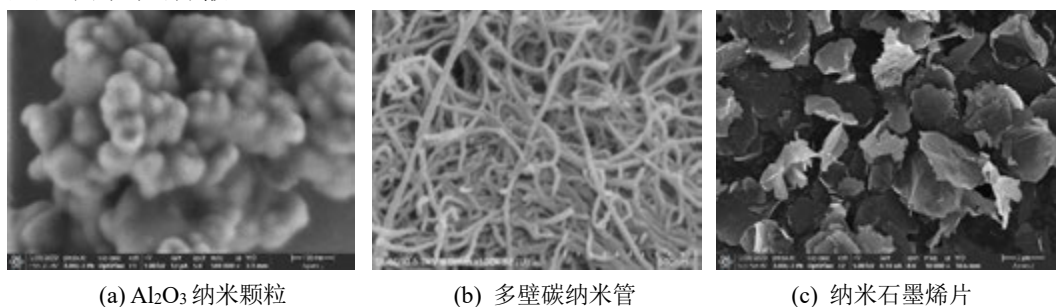


图 1 三种纳米颗粒的扫描电镜图

实验采用两步法中的水溶法制备纳米颗粒复合熔融盐，制备流程如图 2 所示。首先，按比例称量三种碳酸盐并将其放置于烧杯中，随后加入去离子水并将三元碳酸盐充分溶解。接着，分别按比例将零维氧化铝纳米颗粒、一维多壁碳纳米管和二维纳米石墨烯片

置于碳酸盐溶液中，将溶液置于超声波震荡仪中震荡 1 小时以使纳米颗粒充分分散。经过搅拌、蒸发和烘干处理，制得单纳米颗粒复合碳酸盐材料。其次，将质量分数为 1%、配比为 1: 1 的不同维度纳米颗粒置于碳酸盐溶液中，经过搅拌、蒸发和烘干处理，制得多维纳米颗粒复合碳酸盐材料；将不同质量分数（0.5%、1%、1.5%、2%）的零维氧化铝纳米颗粒和 0.5% 的二维纳米石墨烯片一同置于碳酸盐溶液中，经过搅拌、蒸发和烘干处理，制得二维和零维纳米颗粒协同的复合碳酸盐材料。



图 2 水溶法制备三元碳酸盐复合材料流程图

1.2 测试原理及方法

常用的热导率测试方法可分为稳态法和瞬态法，激光闪射法是瞬态法中的一种测试方法，最早由 Parker^[19]提出，因其测量时间短且所需的样品较少，激光在样品中产生的不均匀温度场所引起的对流换热弱，因此逐渐在液体热导率测量中得到应用，本文所采用的激光闪射法设备为耐驰公司生产的 LFA457 激光闪射法导热仪。实验中，在一定的设定温度下，由激光源在瞬间发射脉冲激光，均匀照射在样品下表面，使其表面吸收光能后温度瞬时升高，通过红外检测器连续测量上表面中心部位的相应温升过程，得到温度与时间的关系曲线，根据 Parker 公式，计算得到热扩散率：

$$\alpha = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

式中 α 、 d 、 $t_{1/2}$ 分别为样品的热扩散率、样品厚度和接收激光脉冲后样品上表面温度升至最大值的一半所需要的时间，测量得到的这些参数即可通过式(1)计算样品的热扩散率。得到热扩散率后，使用热导率与热扩散率的换算公式：

$$\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot \rho \quad (2)$$

式中 λ 、 c_p 、 ρ 分别为样品的热导率、比热容和密度，计算可得所测样品的热导率。

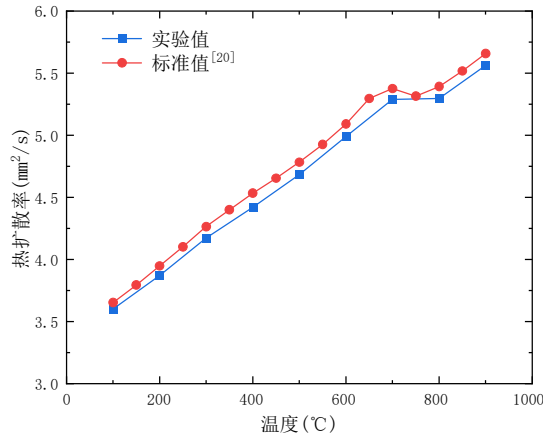


图3 不同温度下 Inconel-600 的热扩散率

论文首先采用激光闪射法导热仪对标准试样 Inconel-600 的热扩散率进行了测量,以确定该仪器的准确性。测量得到的 Inconel-600 热扩散率如图 3 所示,测试中选择的 Inconel-600 直径为 12.58mm,厚度为 2mm。测试结果显示,Inconel-600 的热扩散率与标准值^[20]的偏差小于 5%。

2 零维纳米颗粒复合碳酸盐热物性研究

2.1 三元碳酸盐热扩散率及热导率

使用激光闪射法导热仪对三元碳酸盐的热扩散率进行了测量,测试结果如图 4(a)所示。测试结果显示,实验所配置的三元碳酸盐材料的热扩散率随温度升高而降低。三元碳酸盐比热容 C_p 和密度 ρ 可分别由文献中的拟合公式 (3) 和公式 (4) 计算得到^[21, 22],最后根据式 (2) 计算碳酸盐热导率并与文献值^[23-25]对比如图 4(b)所示,实验所测得的数据处于文献测量范围之内。

$$C_p = 1.54 + 0.116 \times 10^{-3} T \quad (3)$$

$$\rho = 2.27 - 0.434 \times 10^{-3} T \quad (4)$$

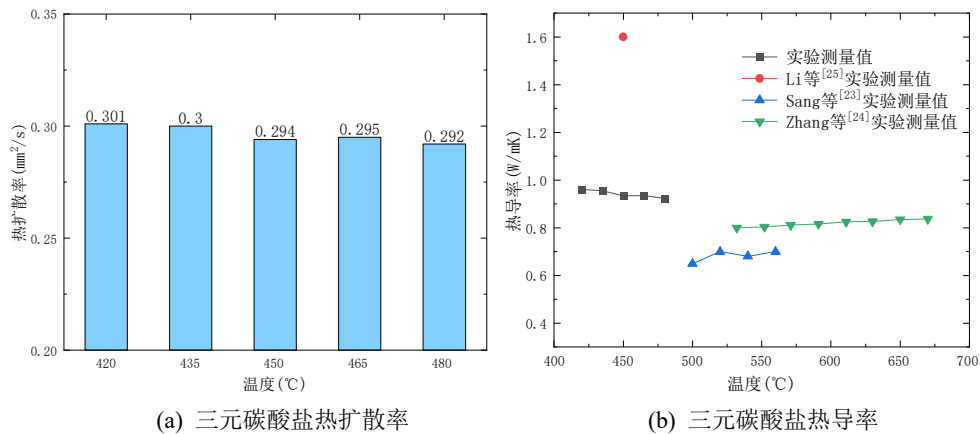


图4 不同温度下三元碳酸盐热扩散率及热导率

2.2 零维 Al_2O_3 纳米颗粒的强化效果

对添加质量分数为 0.5%、1%、1.5% 和 2% 的零维 Al_2O_3 纳米颗粒复合碳酸盐材料的热扩散率进行了测量，测试所得的热扩散率如图 5(a) 所示。测试结果表明，添加 1% 的 Al_2O_3 纳米颗粒时复合碳酸盐的热扩散率达到最大，热扩散率最大提升幅度为 21.92%；添加 0.5% 和 1.5% 纳米颗粒的样品稳定性不佳，测得的热扩散率随温度升高时的波动较大；添加 2% Al_2O_3 纳米颗粒的复合熔融盐材料甚至出现了热扩散率削弱的情況。如图 5(b) 所示，在 450℃ 时，分别添加 0.5%、1%、1.5%、2% 的 Al_2O_3 纳米颗粒后，复合碳酸盐的热扩散率分别提升了 11.56%、21.77%、5.10% 和 -3.06%。当纳米颗粒质量分数较小时，由于纳米颗粒本身的布朗运动及颗粒表面形成的压缩边界层，使得复合熔融盐的热导率提升明显^[26]；当纳米颗粒质量分数过大时，纳米颗粒形成的团聚体容易发生沉降，阻碍了热量的进一步传递，从而导致复合熔融盐的热导率下降。

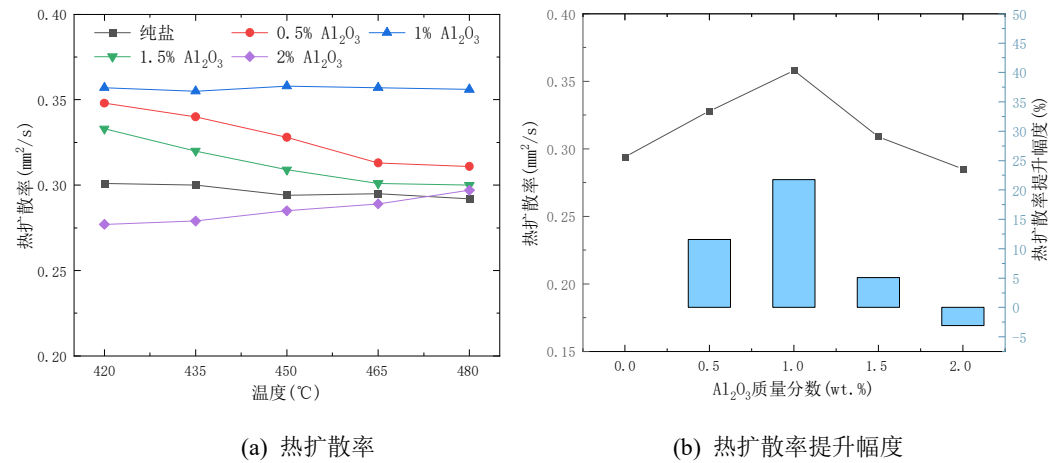
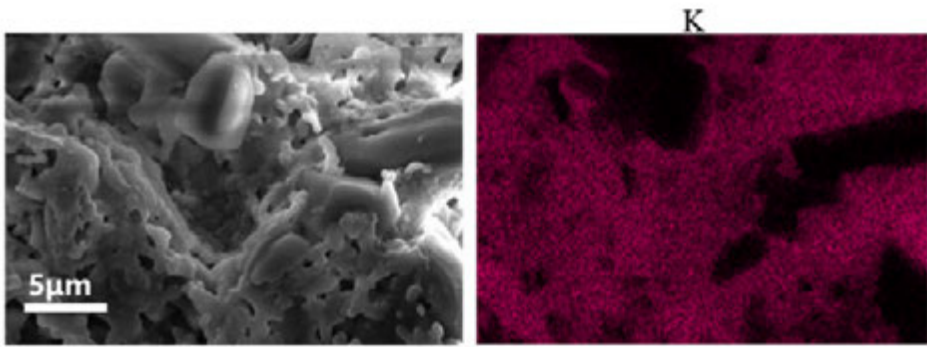


图 5 不同温度下添加不同质量分数 Al_2O_3 纳米颗粒的复合碳酸盐热扩散率及热扩散率提升幅度

使用能谱分析仪(EDS, Energy Dispersive Spectrometer)分析样品中所含元素种类及其分布情况，图 6 为添加 1% Al_2O_3 纳米颗粒复合碳酸盐的能谱图，由 Al 元素的分布可以看出，其在复合材料中分布较为均匀，说明水溶法所制备的样品具有良好的分散性。此外，将 Al 元素的 EDS 分布情况与 SEM 图像对照可知，形貌与元素分布对应性较好，证明了 EDS 分析的准确性。



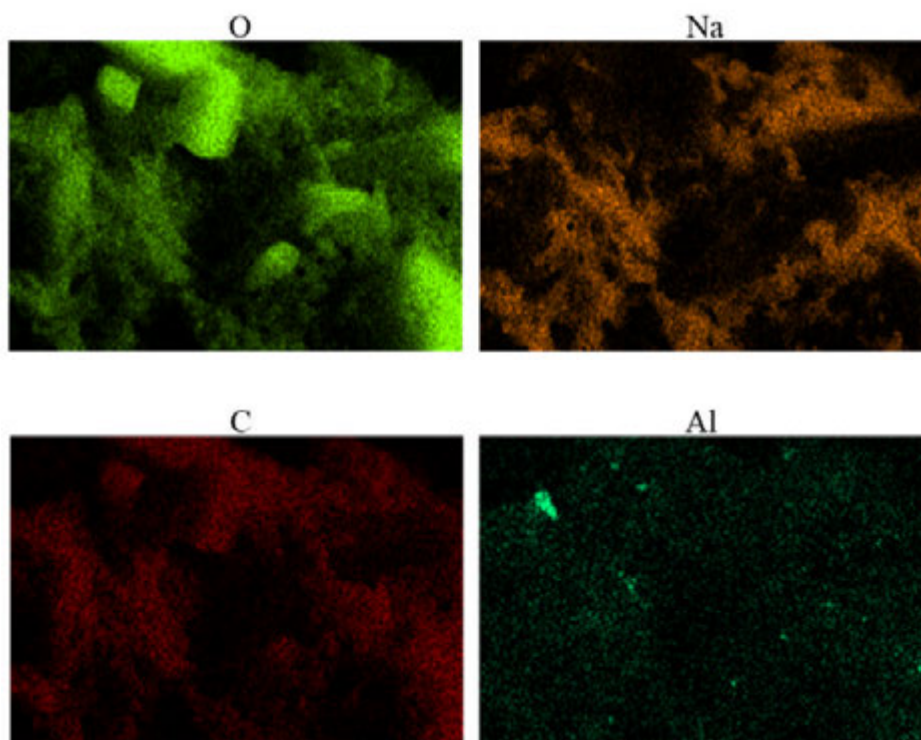


图 6 添加 1% Al_2O_3 纳米颗粒复合碳酸盐的能谱图

3 多维纳米颗粒复合碳酸盐热物性研究

3.1 多维纳米颗粒协同热物性强化

向三元碳酸盐中添加不同维度的纳米颗粒，探究多维纳米颗粒对熔融盐热扩散率的影响。选取 1% 的质量分数，按照 1:1 的配比制备三种添加不同维度纳米颗粒的复合碳酸盐材料，其热扩散率测试结果如图 7 所示。测试结果表明，添加零维 Al_2O_3 纳米颗粒和二维纳米石墨烯片的样品热扩散率最大提升幅度为 42.85%，略低于只添加纳米石墨烯片的复合碳酸盐样品；而添加 Al_2O_3 纳米颗粒和多壁碳纳米管，以及添加多壁碳纳米管和纳米石墨烯片样品的热扩散率则没有起到强化效果。

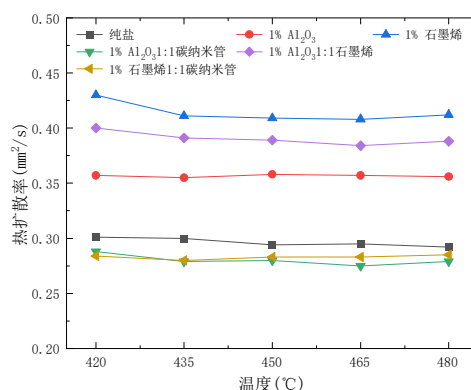


图 7 不同温度下添加 1% 不同维度纳米颗粒的复合碳酸盐热扩散率

通过观察一维多壁碳纳米管的扫描电镜图像，可以看到，实验使用的多壁碳纳米管

材料已经发生缠绕、团聚的现象，使用超声波震荡仪难以将其分散，导致热量积聚在团聚体中难以继续传输，因此实验中一维多壁碳纳米管材料与零维 Al_2O_3 纳米颗粒、二维纳米石墨烯片的协同作用不佳，导致 Al_2O_3 纳米颗粒和多壁碳纳米管以及添加多壁碳纳米管和纳米石墨烯片的样品热扩散率并没有得到提升。

3.2 零维和二维纳米颗粒的协同热物性强化

利用二维纳米材料比表面积大、易于分散的优势，可以减弱零维纳米颗粒沉降的程度。实验在添加不同质量分数（0.5%、1%、1.5%、2%）的零维氧化铝纳米颗粒的基础上，额外添加 0.5% 质量分数的二维纳米石墨烯片，研究零维和二维纳米颗粒的协同热物性强化作用。测试结果如图 8 (a) 所示。测试结果表明，在添加固定质量分数的石墨烯时，添加不同质量分数的 Al_2O_3 纳米颗粒均可提升复合碳酸盐的热扩散率，且随着 Al_2O_3 纳米颗粒添加量的增多而逐渐变大；添加多维颗粒的样品热扩散率随温度升高时波动较小，稳定性得到强化。如图 8 (b) 所示，在 450℃ 时，分别添加质量分数为 0.5%、1%、1.5%、2% 的 Al_2O_3 纳米颗粒后，相比于只添加 0.5% 纳米石墨烯片的样品，复合碳酸盐的热扩散率分别提升了 5.135%、11.08%、18.92% 和 22.43%；相比于三元碳酸盐基盐，热扩散率最大提升了 54.08%。这是由于具有高比表面积特性的二维纳米石墨烯片可以将零维 Al_2O_3 纳米颗粒分隔开来，有效避免了 Al_2O_3 纳米颗粒的沉降，增强了 Al_2O_3 纳米颗粒的稳定性，同时 Al_2O_3 纳米颗粒可以填充在纳米石墨烯片之间，形成更加稳固的导热网络，从而强化了复合碳酸盐内部的传热结构，提高了热扩散率。

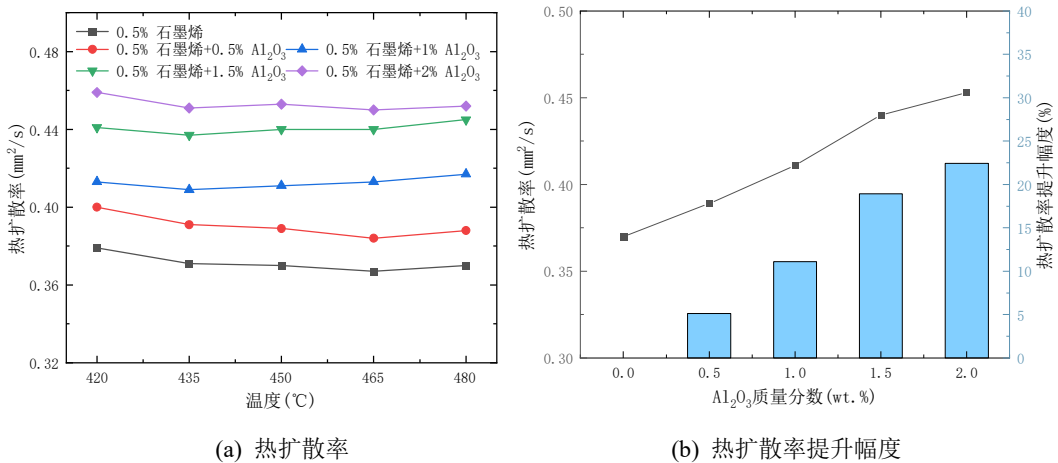


图 8 不同温度下添加 0.5% 石墨烯与不同质量分数 Al_2O_3 颗粒的热扩散率及提升幅度

4 结论

本文基于水溶法，以三元碳酸盐 ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3 = 40\%:30\%:30\%$, wt.%) 作为基盐，制备了添加不同质量分数的零维氧化铝纳米颗粒复合碳酸盐材料，研究零维纳米颗粒对碳酸盐热物性的强化特性，并在此基础上研究多维纳米颗粒的协同热物性强化作用，通过实验研究，得到如下主要结论：

1) 纳米复合碳酸盐材料的热扩散率会随着添加零维氧化铝纳米颗粒的质量分数增大先增大后降低，在添加质量分数为 1% 时最大，此时热扩散率提升幅度为 21.92%；添加质量分数为 0.5% 和 1.5% 的样品热扩散率随温度的波动较大，纳米颗粒的稳定性不佳；

在添加质量分数为 2%时，纳米复合碳酸盐材料的热扩散率出现了削弱现象；

2) 由于零维氧化铝纳米颗粒和二维石墨烯颗粒之间的热物性协同强化作用，添加配比为 1: 1 多维纳米颗粒的复合碳酸盐热扩散率最大提升幅度可达 42.85%；

3) 添加二维纳米石墨烯片可以有效解决零维三氧化二铝纳米颗粒浓度过高时出现的热导率下降问题。在添加零维氧化铝纳米颗粒的基础上，额外添加 0.5%质量分数的二维纳米石墨烯片，复合碳酸盐的热扩散率最大可提升 54.08%，且复合碳酸盐的稳定性更好。

参考文献

- [1] Jankowski N. R., Mccluskey F. P. A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering[J]. *Applied Energy*, 2014, 113:1525-1561
- [2] Zhou C., Wu S. Medium- and high-temperature latent heat thermal energy storage: Material database, system review, and corrosivity assessment[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(2):621-661
- [3] Liu M., Saman W., Bruno F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(4):2118-2132
- [4] Kenisarin M. M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(3):955-970
- [5] Wu Y., Li J., Wang M., et al. Preparation and Thermophysical Properties of High Thermal Conductive Solar Salt/MWCNTs Composite Materials[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(15):4521-4527
- [6] Zhang Z., Yuan Y., Ouyang L., et al. Enhanced thermal properties of $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ nanofluids with nanoalumina for heat transfer in high-temperature CSP systems[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(3):1783-1792
- [7] Saranprabhu M. K., Rajan K. S. Copper-dispersed solar salt: An improved phase change material for thermal energy storage[J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 716:179302
- [8] Vasu A., Hagos F. Y., Noor M. M., et al. Corrosion effect of phase change materials in solar thermal energy storage application[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 76:19-33
- [9] Wei X., Yin Y., Qin B., et al. Preparation and enhanced thermal conductivity of molten salt nanofluids with nearly unaltered viscosity[J]. *Renewable Energy*, 2020, 145:2435-2444
- [10] Myers P. D., Alam T. E., Kamal R., et al. Nitrate salts doped with CuO nanoparticles for thermal energy storage with improved heat transfer[J]. *Applied energy*, 2016, 165:225-233
- [11] Dokutovich V. N., Khokhlov V. A., Zakir'Yanova I. D. Thermal conductivity of composite materials: Alkali carbonate-based melts filled with fine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 119:365-371
- [12] Awad A., Navarro H., Ding Y., et al. Thermal-physical properties of nanoparticle-seeded nitrate molten salts[J]. *Renewable Energy*, 2018, 120:275-288

- [13] Madathil P. K., Balagi N., Saha P., et al. Preparation and characterization of molten salt based nanothermic fluids with enhanced thermal properties for solar thermal applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 109:901-905
- [14] Yuan F., He Y., Li M., et al. Study on the theoretical calculation method for the effective thermal conductivity of carbon nanotube composite molten salt for solar energy application[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 238:111631
- [15] Lee Sanchez W. A., Huang C., Chen J., et al. Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy Composites Filled with Al₂O₃/Boron Nitride Hybrids for Underfill Encapsulation Materials[J]. *Polymers*, 2021, 13(1):147
- [16] Bian W., Yao T., Chen M., et al. The synergistic effects of the micro-BN and nano-Al₂O₃ in micro-nano composites on enhancing the thermal conductivity for insulating epoxy resin[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168:420-428
- [17] Liu M., Chiang S., Chu X., et al. Polymer composites with enhanced thermal conductivity via oriented boron nitride and alumina hybrid fillers assisted by 3-D printing[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(13):20810-20818
- [18] Yetgin H., Veziroglu S., Aktas O. C., et al. Enhancing thermal conductivity of epoxy with a binary filler system of h-BN platelets and Al₂O₃ nanoparticles[J]. *International journal of adhesion and adhesives*, 2020, 98:102540
- [19] Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., et al. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity[J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(9):1679-1684
- [20] Blumm J., Lindemann A., Niedrig B. Measurement of the thermophysical properties of an NPL thermal conductivity standard Inconel 600[J]. *High Temperatures-High Pressures*, 2003, 35/36(6)
- [21] An X., Cheng J., Zhang P., et al. Determination and evaluation of the thermophysical properties of an alkali carbonate eutectic molten salt.[J]. *Faraday discussions*, 2016, 190
- [22] 程进辉. 传蓄热熔盐的热物性研究[D]. 中国科学院研究生院（上海应用物理研究所）, 2014
Cheng Jinhui. Study on Molten Salt Thermophysical Properties for Heat Transfer and Storage[D]. Shanghai Institute of Applied Physics of CAS, 2014
- [23] Sang L., Ai W., Wu Y., et al. Enhanced specific heat and thermal conductivity of ternary carbonate nanofluids with carbon nanotubes for solar power applications[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 44(1):334-343
- [24] Zhang X., Wicaksono H., Fujiwara S., et al. Accurate measurements of thermal conductivity and thermal diffusivity of molten carbonates[J]. *High Temperatures-High Pressures*, 2002, 34(6):617-625
- [25] Li M., Jin B., Ma Z., et al. Experimental and numerical study on the performance of a new high-temperature packed-bed thermal energy storage system with macroencapsulation of molten salt phase change material[J]. *Applied Energy*, 2018, 221:1-15
- [26] Prasher R., Phelan P. E., Bhattacharya P. Effect of Aggregation Kinetics on the Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions (Nanofluid)[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(7):1529-1534

等离子体增强高效太阳能驱动海水淡化

郭浩翔¹, 孙旭辉¹, 燕鹏¹, 高泽¹, 安盟^{1,*}, 马维刚²

(1. 陕西科技大学, 机电工程学院, 西安 710021;

2. 清华大学, 工程力学系热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100091)

(Tel: +86-18292021431; Email: anmeng@sust.edu.cn)

摘要: 太阳能海水淡化是一项有前途和可持续的淡水生产战略。但是设计在浓盐水中确保蒸发速率和阻盐性能的蒸发器仍具有挑战性。本文报道了一种新型太阳能蒸发器, 在盐水中减少水蒸发能量需求的同时表现出优异的脱盐性能。通过带相反电荷的聚电解质静电络合成吸光铜基水凝胶, 其中氧化铜作为光吸收剂, 利用等离子共振效应提高了蒸发速率。结果表明, 在一个太阳下的模拟海水中, 蒸发速率达到了惊人的 $3.93 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 其具有耐盐性, 适合长期用于淡水获取。本研究为下一代太阳能海水淡化装置的研制开拓了新思路。

关键词: 海水淡化; 聚电解质; 蒸发速率; 耐盐性。

0 前言

随着全球人口增长和工业化迅速发展, 淡水资源匮乏成为现代社会面临的最严峻的挑战之一^[1]。预计到本世纪末, 如果温室气体排放没有得到适当控制, 全球气温可能上升 2 K。全球多达五分之一的人口可能受到淡水短缺的影响^[2]。因此, 为了缓解淡水回收压力, 减少污水排放对环境的影响, 反渗透^[3,4]和超滤^[5,6]等多种水处理技术已经被应用到海水淡化中。但是, 这些传统技术或多或少存在不可避免的缺陷, 如高能源消耗、潜在的环境污染和高成本的基础设施建设。面对这些挑战, 开发高效和具有成本效益的海水淡化技术是迫切需要的, 以减少能源消耗和提高淡水生产。由于太阳能具有绿色、低成本和可持续的特点, 利用太阳能蒸发器进行海水淡化是一项有前途的技术。理想的太阳能蒸汽发生器应该具有高的光热转换能力, 良好的热管理以及能有效输送水分的多孔通道。因此, 学者们已经开发了许多先进的界面蒸发材料, 如碳泡沫和碳化的生物质材料^[7,8], 多孔气凝胶^[9], 三维木支架^[10,11], 和水凝胶复合材料^[12,13]。然而, 在实际海水淡化过程中, 太阳能蒸发器面临两大严峻的挑战, 一个是随着持续的水蒸发, 盐水中的盐离子在蒸发表面积累结晶, 阻碍蒸汽逸出并减弱光的吸收, 另一方面是光热转换能力。

目前提出了三种策略来防止蒸发过程中的盐结晶。第一种是疏水化, Janus 膜由亲水层和疏水层组成, 通过疏水改性将水限制在光热层下, 提高太阳能蒸发器的耐盐性^[14,15]。但是, 光热界面和蒸发界面的分离抑制了热量传递到水中而降低了蒸发速率。第二种方法是设计具有毫米级大型通道的蒸发器, 高的导水率带走了额外的盐离子并再溶解, 但

同时会从光热表面带走了大量的热量^[16,17]。而且,这些毫米孔不可避免地会导致部分光线穿过蒸发器降低吸收率,难以实现高效蒸发。第三种方法是通过控制海水输送途径,将盐结晶限制在蒸发器边缘。张等人^[18]首次报道了盐定域结晶蒸发器,通过控制水从光热表面流出,将盐晶体限制在水流的末端。然而,定向水流同样会带走大量热量,从而降低蒸发速率。总的来说,上述办法虽具有一定成效,但是这些蒸发器仍在自然光条件下蒸发速率低,在浓盐水中耐盐性能差,这主要归因于材料-水或材料-离子相互作用不足。由于水蒸气的持续逸出,蒸发器内部的盐离子浓度会不断增加,进而产生水合作用为后续蒸发构建壁垒。因此,需要开发一种能对特定离子进行强选择性吸附的新型材料,在浓盐水中实现高效蒸发。

蒸发器的光热转换能力会直接影响太阳能水蒸发的性能。基于现有的研究,等离子体纳米材料凭借独特的局域表面等离子体共振效应,成为太阳能光热转换领域备受关注的一种材料。贵金属如金^[19]、银^[20]、铂^[21]等由于它们的等离子体共振特性使其在吸收、散射和传输光线时表现出独特的光学性质,但高昂的价格限制了实际应用。所以人们将目光放在廉价且易得的非贵金属及其氧化物上,而氧化铜纳米颗粒由于无毒、丰富、高光吸收系数和低带隙能量(1.4~2.3 eV)等优点而备受关注^[22,23],促使其成为低成本高性能蒸发器的潜在候选者。

在此,制备了一种基于带相反电荷聚合物链的多孔复合水凝胶(PCH)作为蒸发器的基础,实现了连续、稳定、高效的太阳能脱盐。以氧化铜纳米颗粒(CuO)作为吸光层,同时利用其独特的表面等离子体共振效应,迅速提高表面温度,起到了太阳能-热转换的关键作用,最终形成PCH/CuO的吸光铜基水凝胶(LACH)。亲水网络和多孔通道可以通过毛细作用力连续提供快速补水。由于水合作用,水凝胶中的聚合物链可以通过氢键捕获附近的水分子形成结合水,而远离聚合物链的自由水(FW)表现出与体块水相同的特性^[24,25],在结合水和FW之间存在弱相互作用的中间水(IW)^[26,27]。在盐水中蒸发时,离子屏蔽了带相反电荷的聚合物链之间的静电吸引,使凝胶内部吸水溶胀,促成了具有更多IW的水合聚合物网络以增强水的蒸发。该LACH蒸发器在模拟海水(3.5 wt% NaCl溶液)中的蒸发速率高达 $3.93 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,能效达93.5%,通过在真实海水和自然光强下的海水淡化实验证明了LACH的长期耐用性和稳定性。

1 实验与方法

1.1 材料

实验中所用的N,N,N-三甲基-3-(2-甲基烯丙酰氨基)-1-氯化丙铵(MPTC)和4-苯乙炔磺酸钠(NaSS)购自阿拉丁。纳米氧化铜(CuO)购自麦克林。 α -酮戊二酸购自中国上海源叶科技有限公司。氯化钠,无水乙醇均购自中国天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

在NaSS(1 M)和MPTC(1 M)中分别添加0.1 mol% α -酮戊二酸作为引发剂,在365 nm, 7.5 mW/cm^2 的紫外光下照射12小时,聚合成PNaSS和PMPTC。将所得溶液分别在无水乙醇中沉淀,并置于80°C烘箱中干燥,得到PNaSS和PMPTC粉末。将聚合物在去离子水中溶解成0.1 M(相对于单体)的PNaSS和PMPTC溶液。将100 mL PMPTC和100 mL PNaSS缓慢滴加进200 mL去离子水中并充分搅拌混合30分钟,静置两小时

后使其从絮状物逐渐变成白色络合物（PCH）。将白色的 PIC 水凝胶浸泡在 200 mL 不同浓度的 CuO 溶液中，通过超声振动使其完全扩散。将得到黑色的 LACH 放入大量去离子水中透析，洗去多余的氧化铜。（图 1）

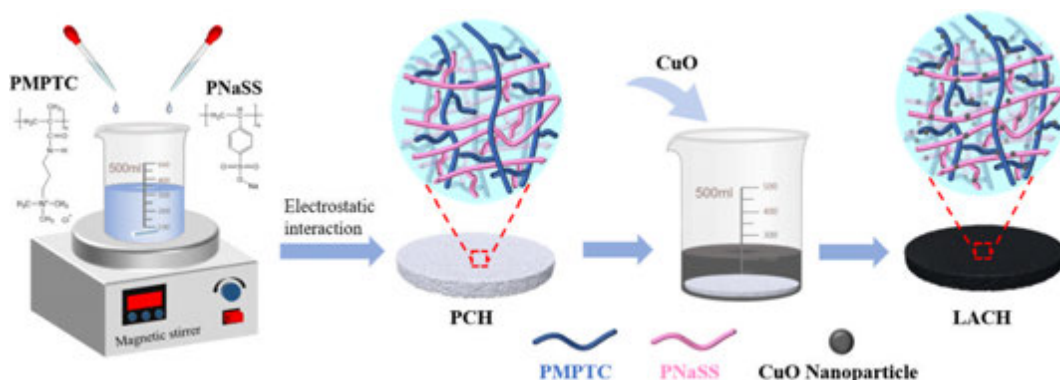


图 1 LACH 制备流程示意图

1.3 表征

使用显微共焦激光拉曼光谱仪（Renishaw-invia 英国 Renishaw）在 532nm 激光下分析材料中水的状态。使用扫描电子显微镜（SEM, VEGA3 Tescan）在 10kV 下运行观察水凝胶的微观结构，在进行 SEM 表征之前，通过溅射法进行喷金。使用紫外-可见-近红外光谱仪（Agilent Cary 5000）测定 LACH 的光吸收性能。使用动态接触角测量仪测量水滴的吸收过程。使用能谱仪（EDAX Octane Prime 美国 EDAX）获取材料中铜元素的信息。

1.4 太阳能蒸发测试

剪裁一定大小的圆形 LACH，并取相同大小的聚苯乙烯隔热泡沫放置在 LACH 和体块水之间，使其漂浮在 50 mL 玻璃烧杯中的纯水（或不同浓度的盐水）上。暴露在太阳模拟器即氙灯光源（CEL-S500，北京中教金源）产生的 1 个太阳光照下，使用光功率计（CEL-FZ-A，北京中教金源）测量太阳能密度。用精度为 0.001 g 的精密天平（PX423ZH/E, Ohaus）测量蒸发过程中的质量变化。为了减小初始温度变化对蒸发速率产生影响，待 1 个太阳光照下照射 30 分钟后再测量稳定的蒸发速率。用红外热像仪（Flir E4）记录蒸发过程中的温度变化。

2 结果与分析

2.1 材料表征与润湿性分析

水的运输速率对孔径的分布有很强的依赖性，通过扫描电子显微镜对附着不同质量浓度氧化铜（0，0.4%，0.8%，1.2%，1.6%）的 LACH 微观结构进行了表征（图 2a），观察到存在有多个微腔和一些中孔，直径从几微米到几十微米大小不一的孔隙结构，有利于通过毛细作用力快速吸收水分并逸出产生的蒸汽，这对于太阳能海水淡化中不断补充水分是至关重要的。这种高度多孔的结构可以增加表面积和吸附能力，有利于更高效地去除海水中的盐分，提高蒸发效率。此外，通过能谱图（EDS）观察内部铜（Cu）元素的分布信息，证明了氧化铜纳米颗粒在交联聚合物网络中均匀分布（图 2b）。

太阳能海水淡化需要在 200~2500 nm 的太阳光谱范围内具有较高的吸收率和较低的

透过率和反射率^[28]。我们分别测试了 PCH 和附着四种不同浓度氧化铜的 LACH 光吸收率。该水凝胶在紫外光（200-380 nm）和可见光（380-760 nm）内均表现出高的吸收率（>95%），但由于近红外区域的太阳光辐射能量非常低，导致了吸光率略微减小。总体上，在整个紫外-可见-近红外光范围（200-2500 nm）内，平均吸收率保持在 85%以上（图 2c）。值得一提的是，不同掺杂的 LACH 在紫外-可见光区域吸光率非常接近，而在近红外光区域的吸光率却随着氧化铜掺杂量的进一步增加而略微降低，这可能是因为测试受样品表面平滑度影响较大，氧化铜掺杂越多，水凝胶表面越不平整，这就增强了样品表面的散射现象，因此会出现光吸收率随氧化铜掺杂量增加而有所降低的现象^[29]。为了提高蒸发速率和能量效率，需要水在 LACH 中快速运输。接触角的变化可以反映出水凝胶的亲水性和水运输速率，通过测量水滴落到样品表面小于 10 度的低接触角以及不足 1 秒的浸没时间充分证明了 LACH 的超亲水性（图 2d）。这些优点为蒸发器在太阳能海水淡化中的实际应用奠定了基础。

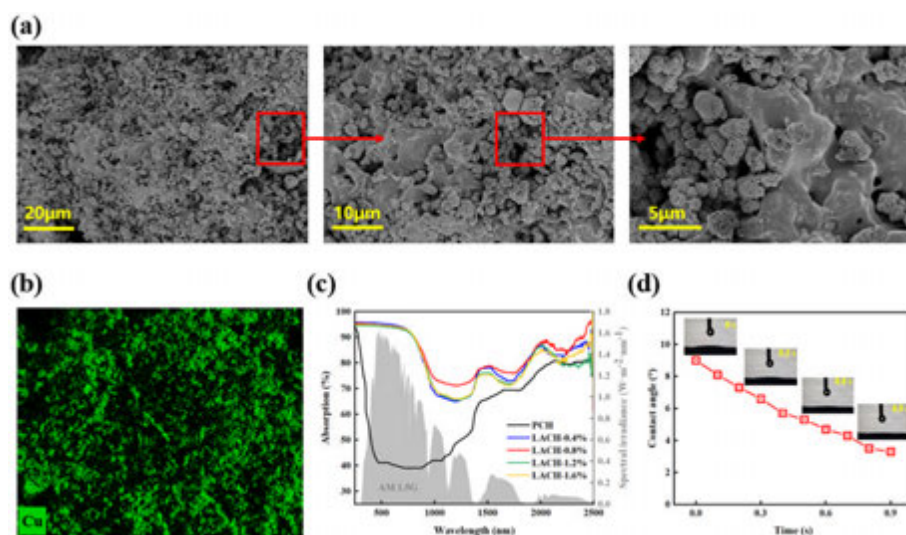


图2 (a) 不同放大倍数下 LACH 的 SEM 图像。(b) 均质凝胶结构的 EDS 图像。(c) 不同浓度 CuO 掺杂前后 LACH 水凝胶的紫外-可见-近红外光谱。(d) 通过接触角测试 LACH 的亲水性。插图为一滴水浸没 LACH 的过程。

2.2 材料的热管理分析

除了良好的水运路径外，有效的热管理也是保证太阳能驱动高效界面蒸发的关键因素^[7,30]。图 3a 是太阳能蒸发器的整体示意图，黑色的 LACH 蒸发器呈现“帽”结构，四周的“腿”浸入体块水中保证 LACH 中水定向持续的供应。低热导率（ $0.04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）的聚苯乙烯隔热泡沫被放置在 LACH 和体块水之间，作为支撑体使其漂浮在水面，同时减少了光热吸收面到体块水间的热损失。其中，氧化铜可以吸收大量太阳光并转化为热量蒸发上层水，而未加热的水则通过内部毛细力从底层传递到上层。通过红外摄像机记录了在 1 sun 模拟光照下 LACH 蒸发表面和体积水的温度变化趋势（图 3b），进而评价蒸发器的光热特性。在前 10 分钟内 LACH 表面温度由最初的 20.8°C 迅速增长到 48.9°C ，随后在 60 分钟内逐渐达到平稳。相比之下，相同阶段下体块水的温度变化不大，仅仅从

21.1 °C略微上升到 25.4 °C。同时,图 3c 的红外照片也展现了温度分布状况,证明了 LACH 的局部加热。二者温差明显可能存在两个原因:一方面,由于 LACH 的高吸收率,大部分的太阳光都被吸收,而只有少量用于加热体块水。另一方面是有效的热管理。水凝胶的低热导率结构确保大量热量被限制在蒸发界面,减少光吸收层向体块水及环境的热量损失,进而提高蒸发速率。

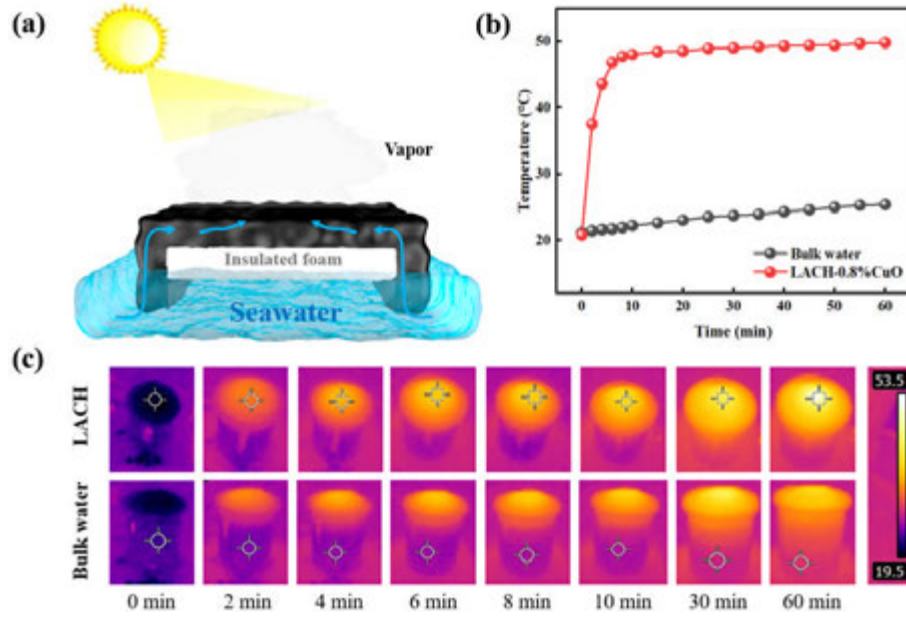


图3 (a) LACH 蒸发器的整体示意图。(b) LACH 表面和体块水在 60 分钟内的温度变化。(c) 1 sun 下不同时间点温度分布的红外图像。

2.3 材料的蒸发性能测试

为了优化 LACH 的蒸发性能,起初评估了不同氧化铜浓度的 LACH 在一个太阳光强下的蒸发速率。考虑到世界海水平均浓度约为 3.5 wt%,而死海的最高盐浓度为 10%,因此研究中使用了从 3.5 wt%到 10.5 wt%不等的 NaCl 溶液来模拟实际海水浓度,记录了附着不同氧化铜浓度(0.4%, 0.8%, 1.2%和 1.6%)的蒸发器的质量变化。如图 4a 所示,一个模拟太阳光照射 1 小时,纯水作为体块蒸发的重量损失仅为 $0.33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$,低的效率主要由于水的光吸收能力低^[31]。相同条件下,附着 0.8% CuO 的 LACH 具有最优的蒸发性能,一小时内,在 0, 3.5 wt%, 7 wt%和 10.5 wt%盐水中质量变化分别为 3.72, 3.93, 2.86 和 $2.06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$,因此被用于后续探究。此外,系统对比了不同浓度氧化铜的 LACH 于不同盐水中的蒸发速率,如图 4b 所示。

另一个评价蒸发器性能的重要参数是能量转换效率 (η), 定义为公式 (1) ^[7]:

$$\eta = \frac{\dot{m} * h_e}{C_{opt} * P_0} \quad (1)$$

其中, $\dot{m}$ 是达到稳定时的质量通量, C_{opt} 是蒸发面上的光学浓度, P_0 是太阳光辐射功率 ($1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$)。 h_e 为 LACH 中水的等效蒸发焓。在相同的功率输入 U_{in} 下, 水的当量汽化焓可通过公式 (2) ^[32]:

$$U_{in} = h_e * m_g = h_0 * m_0 \quad (2)$$

其中 m_g 是 LACH 在黑暗环境中的质量变化， h_0 和 m_0 是体块水的蒸发焓和质量变化。如图 4c 所示，LACH-0.8% CuO 在 3.5 wt% 盐水中的等效蒸发焓为 $930 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，对应的能量转换效率为 93.5%，这与蒸发速率的变化趋势一致。在不同盐浓度中，LACH-0.8% 的蒸发速率和能量转换效率基本优于其它太阳能蒸发器，如图 4d 所示。

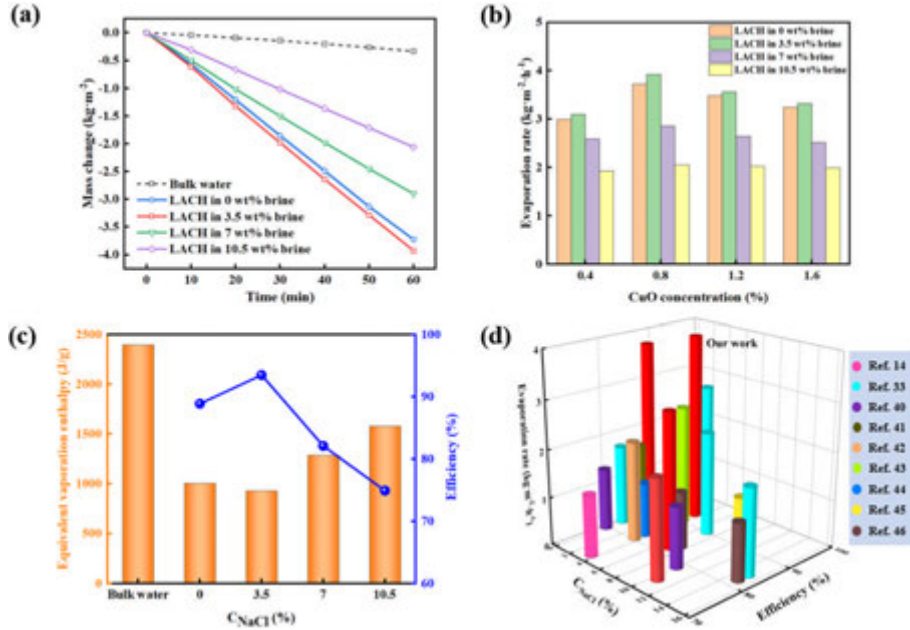


图 4 (a) LACH 蒸发器在不同浓度盐水中的质量随时间的变化。(b) 不同 CuO 含量的 LACH 在不同浓度盐水中的蒸发速率。(c) 体块水和不同盐水中 LACH 的等效蒸发焓及相应的蒸发效率。(d)

LACH 与其它研究材料的性能对比^[14,33,40,41,42,43,44,45,46]。

此外，增强太阳光强可以促使更高的蒸发速率。如图 5a 所示，在 0.5, 1.0, 1.5 和 $2.0 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 的辐照下，水在单位面积下质量变化均成线性趋势，60 min 后分别减少了 1.75, 3.93, 5.27 和 $6.10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。LACH 蒸发器相应的蒸发速率分别为 1.75, 3.93, 5.27 和 $6.10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，分别是黑暗条件下海水自然蒸发速率 ($0.11 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 的 15.9, 35.73, 47.91 和 55.45 倍 (图 5b)。

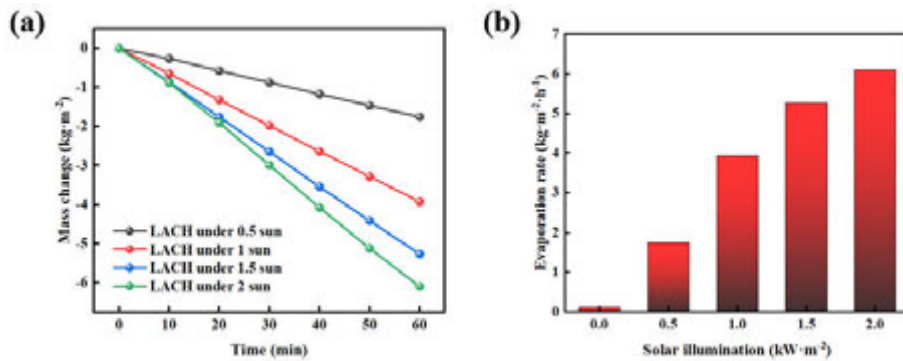


图 5 (a) 0.5、1.0、1.5、 $2.0 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 光照下的质量变化和 (b) 相应的蒸发速率。

2.4 材料的水状态分析

LACH-0.8%CuO 在盐水中增强太阳能海水淡化性能的因素之一与其内在分子组成和核心骨架 PCH 的盐响应特性有关。引入的盐离子会削弱 PCH 的结合强度，导致内部网络结构更柔软并增加水合作用^[33-35]。因此研究 LACH-0.8%CuO 内部的水状态和更多的形态变化具有重要意义。我们测试了拉曼光谱，分析来自不同盐水的 LACH-0.8%CuO 的 O-H 伸缩区域，揭示了水分子中氢键的区别^[26]。图 6a 测试了 3.5 wt% 盐水中 LACH-0.8%CuO 的拉曼光谱。位于 3197 cm^{-1} 和 3442 cm^{-1} 处的峰指具有四个氢键的自由水(FW)，其中两个质子和两个孤对电子参与氢键，而 3552 cm^{-1} 和 3625 cm^{-1} 处的峰对应于 IW 与周围水分子呈弱氢键。因此，与 FW 相比，IW 在水凝胶中更具活性，并且蒸发所需的能量更少。通过分析拉曼光谱中的 O-H 伸缩，我们计算了不同盐水浓度下 IM 与 FW 的比率。如图 6b 所示，IW:FW 从纯水中的 0.21 大幅增加到 3.5 wt% 盐水中的 0.47，然后随着盐浓度的进一步升高略有下降，表明水分子在 3.5 wt% 离子浓度下可以最大程度活化，减少了蒸发的总能量需求。

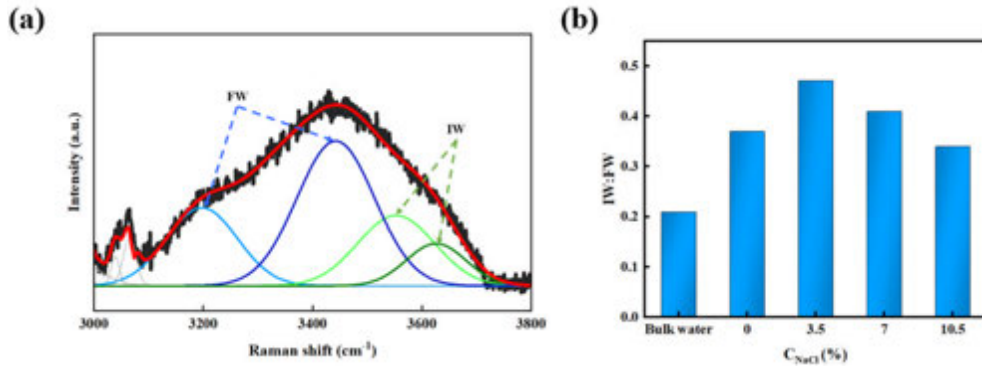


图 6 (a) LACH 在 3.5 wt% 盐溶液中 O-H 拉曼光谱与拟合曲线。(b) 不同盐水中 LACH 的 IW 与 FW 的比值。

2.5 材料的水净化测试

待达到稳定的蒸发速率后，评估了蒸发器的耐盐性能。将一克固态盐晶体加到位于 3.5 wt% NaCl 盐水上的 LACH-0.8%CuO 表面，然后用太阳能模拟器 ($1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) 照射，观察蒸发器表面的变化及盐晶体对蒸发性能的影响。添加的盐晶体在表面形成近饱和的 NaCl 溶液，使我们能够研究苛刻盐度条件下的耐盐性^[16,36]。通过计算质量随时间变化曲线的斜率，每 30 分钟记录一次质量变化。如图 7a 所示，加入盐晶体后蒸发器的蒸发速率仍基本维持不变。更有趣的是，尽管在表面放置了大量的盐，但是仅在一小时后便完全溶解到下端模拟海水中（图 7a 插图），同时保证了蒸汽的正常产出。LACH-0.8%CuO 蒸发器卓越的耐盐能力可能是由于以下两个原因：首先，加入的固体盐能在蒸发器的上表面迅速溶解，这归因于模拟海水中的盐离子能够有效被蒸发器聚合物链上的离子基团捕获，从而形成局部的高盐区域。因此，额外加入的盐使表面盐水浓度接近饱和点，而下端的体块盐水是未饱和的，进而建立了蒸发器与体块盐水的渗透压差，加速了淡水的泵送。其次，在海水淡化过程中分层多孔结构提供了快速的水补充，加速盐的交换^[16,33,37]。

为了评估 LACH-0.8%CuO 实际情况中的脱盐能力，我们使用了一个真实的海水样

本（收集来自黄海），演示了基于 LACH-0.8%CuO 的太阳能蒸发性能，并使用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）评估了收集的蒸馏水质量。如图 7b 所示，结果表明净化后海水中四种主要离子（ Na^+ ， Mg^{2+} ， K^+ 和 Ca^{2+} ）的浓度显著降低约 2 至 3 个数量级，均低于通过基于膜和蒸馏的海水淡化技术获得的值^[38]，符合世界卫生组织的饮用水标准，展现了其在太阳能驱动去除盐分方面的潜力^[39]。此外，为了证明 LACH-0.8%CuO 蒸发器在恶劣海水条件下的蒸发性能，先将其放入 PH 值为 14 的 NaOH 溶液中，发现淡化后的水蒸气 PH 值为 7，呈中性（图 7c）。由于氧化铜易溶于酸，因此采用了水解显酸性的 FeCl_3 盐溶液来验证其在酸性环境下的蒸发性能，同样能产生 PH 值接近中性的蒸馏水（图 7d），这均表明其在多种工作环境下稳定的净化能力。

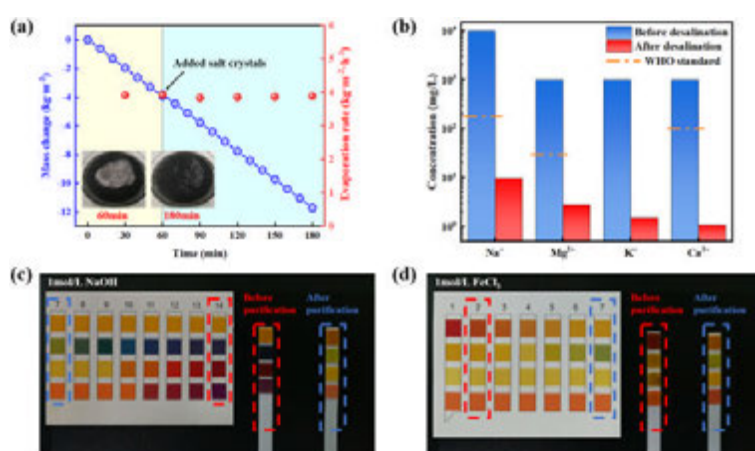


图 7 (a) 表面添加 0.1 g 盐晶体前后，LACH 蒸发器的质量随时间的变化及相应的蒸发速率。插图分别为 60 分钟时将盐晶体添加到 LACH 表面及 180 分钟后被吸收后的照片。(b) 净化前后海水样品中四种主要离子的浓度。(c) 在强碱环境和 (d) 酸性盐溶液中的蒸发性能。

2. 6 材料的耐久性及户外测试

蒸发性能的长期稳定性也是评价蒸发器性能的重要参数。通过在真实海水中连续长期作业来测试耐盐性能，如图 8a 所示。在一个太阳的照射下，LACH-0.8%CuO 蒸发器在 6 个小时中的蒸发速率保持相对稳定，平均值约为 $3.81 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，说明蒸发器没有被盐晶体损坏。此外，还进行了为期 7 天的循环试验，以评估蒸发器的耐久性。蒸发器每天在一个标准太阳光下照射 6 小时，其余时间处于黑暗状态，模拟昼夜交替。图 8b 展示了在 7 天的测试中，蒸发器稳定蒸发了 3.5 wt% 的海水，质量呈线性变化，斜率几乎保持一致，最终计算得到蒸发速率保持在 $3.73\text{-}3.84 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 范围内。经长期蒸发后，光热表面无盐结晶现象，表明 LACH-0.8%CuO 具有良好的耐久性，在长期的太阳能海水淡化中具有良好的应用前景。

为了验证 LACH-0.8%CuO 蒸发器在现实天气条件和海水中的淡水产能，我们采用自制的蒸馏水收集装置进行了室外实验并实时记录了所有数据（图 8c）。蒸发装置整体呈小房子状，蒸发器与实验室实验相同，放置在风挡室内，用于消除自然风对流对蒸发的影响，而顶部的盖子则充当冷凝器（图 8c 插图）。实验于当地时间 9:00 开始，17:00 结束。考虑到自然光照强度和环境温度的因素，得到的实际淡水产率仍然是令人满意的，

总共实验八个小时内淡水产量接近 $10\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ，可满足两户居民每日推荐饮水量。这均表明我们的蒸发器在实际条件下能有效地抵抗盐积累，具有大规模生产淡水的巨大潜力。

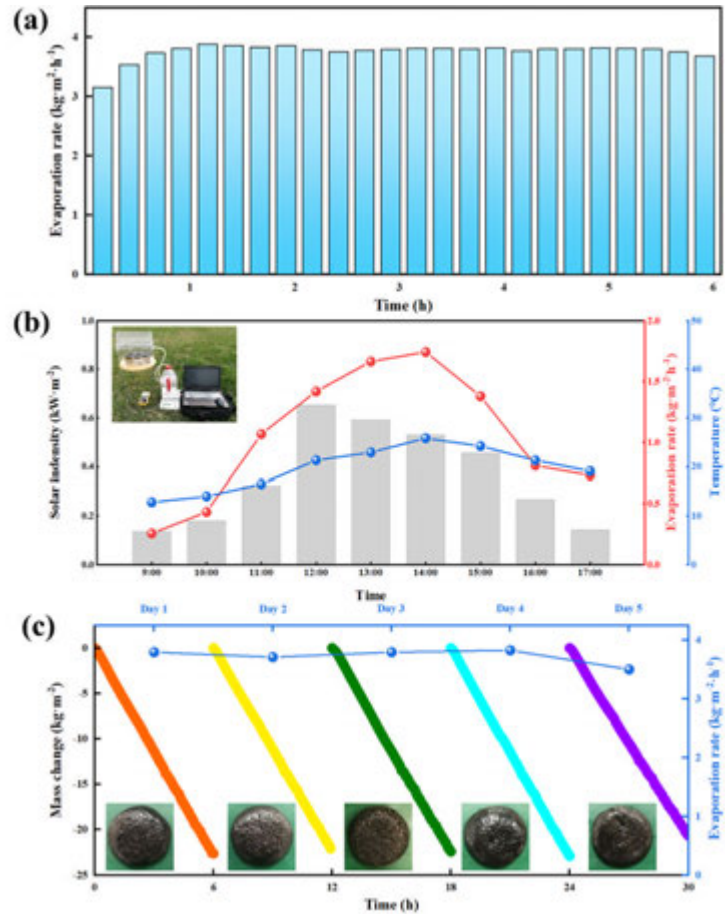


图 8 (a)在海水中 6 小时的蒸发速率。(b)在 5 天的循环实验中，蒸发水的质量变化和相应蒸发速率。插图实验后的蒸发器表面。(c) 户外实验时光强、蒸发速率、温度随时间的变化图。插图自制户外太阳能海水淡化装置实物图。

3 结 论

综上所述，我们开发了一种具有优异蒸发性能的吸光铜基水凝胶，用于高效的海水太阳能海水淡化。由于独特的聚合物骨架结构与盐离子之间的相互作用，活性水分子大大降低了蒸发的总能量需求。高吸光率，快速的水输送和良好的热管理的协同作用有助于实现高效且耐盐的蒸发器。盐水中的蒸发速率和能量效率分别高达 $3.93\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 93.5%，能够在实际海水环境和自然光下快速稳定地生产淡水。优异的蒸发性能展现了 LACH 在太阳能海水淡化领域长期稳定且低成本的巨大潜力，IW 的加速蒸发为应对淡水危机提供了一种新的方法。

参考文献

- [1] M. Elimelech, W. A. Phillip. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*, 2011, 333:712--717
- [2] Schiermeier, Q. The Parched Planet: Water on Tap. *Nature*, 2014, 510(7505):326-328
- [3] A. Alsheghri, S. A. Sharief, S. Rabbani, N. Z. Aitzhan. Design and Cost Analysis of a Solar Photovoltaic Powered Reverse Osmosis Plant for Masdar Institute. *Energy Procedia*, 2015, 75:319-324
- [4] S. M. Shalaby, Reverse Osmosis Desalination Powered by Photovoltaic and Solar Rankine Cycle Power Systems: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 73:789-797
- [5] X. Fan, Y. Tao, L. Wang, X. Zhang, Y. Lei, Z. Wang, H. Noguchi. Performance of an Integrated Process Combining Ozonation with Ceramic Membrane Ultra-Filtration for Advanced Treatment of Drinking Water. *Desalination*, 2014, 335:47-54
- [6] R. Gopal, S. Kaur, Z. Ma, C. Chan, S. Ramakrishna, T. Matsuura. Electrospun Nanofibrous Filtration Membrane. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281:581-586
- [7] H. Ghasemi, G. Ni, A. M. Marconnet, J. Loomis, S. Yerci, N. Miljkovic and G. Chen. Solar Steam Generation by Heat Localization. *Nature Communications*, 2014, 5:4449
- [8] N. Xu, X. Hu, W. Xu, X. Li, L. Zhou, S. Zhu and J. Zhu. Mushrooms as Efficient Solar Steam-Generation Devices. *Advanced Materials*, 2017, 29(28):1606454
- [9] X. Hu, J. Zhu. Tailoring Aerogels and Related 3D Macroporous Monoliths for Interfacial Solar Vapor Generation. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(3):1907234
- [10] M. Zhu, Y. Li, F. Chen, X. Zhu, J. Dai, Y. Li, Z. Yang, X. Yan, J. Song, Y. Wang. Plasmonic Wood for High-Efficiency Solar Steam Generation. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(4):1701028
- [11] C. Jia, Y. Li, Z. Yang, G. Chen, Y. Yao, F. Jiang, Y. Kuang, G. Pastel, H. Xie, B. Yang. Rich Mesosstructures Derived from Natural Woods for Solar Steam Generation. *Joule*, 2017, 1(3):588-599
- [12] P. Zhang, F. Zhao, W. Shi, H. Lu, X. Zhou, Y. Guo, G. Yu. Super Water-Extracting Gels for Solar-Powered Volatile Organic Compounds Management in the Hydrological Cycle. *Advanced Materials*, 2022, 34(12):2110548
- [13] Y. Guo, W. Guan, C. Lei, H. Lu, W. Shi, G. Yu. Scalable Super Hygroscopic Polymer Films for Sustainable Moisture Harvesting in Arid Environments. *Nature Communications*, 2022, 13:2761
- [14] W. Xu, X. Hu, S. Zhuang, Y. Wang, X. Li, L. Zhou, S. Zhu and J. Zhu. Flexible and Salt Resistant Janus Absorbers by Electrospinning for Stable and Efficient Solar Desalination. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14):1702884
- [15] R. Hu, J. Zhang, Y. Kuang, K. Wang, X. Cai, Z. Fang, W. Huang, G. Chen and Z. Wang. A Janus Evaporator with Low Tortuosity for Long-Term Solar Desalination. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7:15333-15340
- [16] S. He, C. Chen, Y. Kuang, R. Mi, Y. Liu, Y. Pei, W. Kong, W. Gan, H. Xie, E. Hitz, C. Jia, X. Chen, A. Gong, J. Liao, J. Li, Z. J. Ren, B. Yang, S. Das and L. Hu. Nature-Inspired Salt Resistant Bimodal Porous Solar Evaporator for Efficient and Stable Water Desalination. *Energy Environmental Science*, 2019, 12:1558-1567
- [17] Y. Kuang, C. Chen, S. He, E. M. Hitz, Y. Wang, W. Gan, R. Mi and L. Hu. A High-Performance Self-Regenerating Solar Evaporator for Continuous Water Desalination. *Advanced Materials*, 2019, 31(23):1900498
- [18] Y. Xia, Q. Hou, H. Jubaer, Y. Li, Y. Kang, S. Yuan, H. Liu, M. W. Woo, L. Zhang, L. Gao, H. Wang and X. Zhang. Spatially Isolating Salt Crystallisation from Water Evaporation for Continuous Solar Steam Generation and Salt Harvesting. *Energy Environmental Science*, 2019, 12:1840-1847
- [19] K. Bae, G. Kang, S.K. Cho, W. Park, K. Kim, W.J. Padilla. Flexible Thin-Film Black Gold Membranes with Ultrabroadband Plasmonic Nanofocusing for Efficient Solar Vapour Generation. *Nature Communications*, 2015, 6:10103
- [20] Chen, J. Feng, Z. Li, P. Xu, X. Wang, W. Yin, M. Wang, X. Ge, Y. Yin. Space-Confined Seeded Growth of Black Silver Nanostructures for Solar Steam Generation. *Nano Letters*, 2019, 19(1):400-407
- [21] M. Wang, P. Wang, J. Zhang, C. Li, Y. Jin. A Ternary Pt/Au/TiO₂-Decorated Plasmonic Wood Carbon for High-Efficiency Interfacial Solar Steam Generation and Photodegradation of Tetracycline. *ChemSusChem*, 2019, 12(2):467-472
- [22] Foo W J, Zhang C, Ho G W. Non-Noble Metal Cu-Loaded TiO₂ for Enhanced Photocatalytic H₂ Production. *Nanoscale*, 2013, 5(2):759
- [23] An B, Zhang J Z, Cheng K, Ji P F, Wang C, Lin W B. Confinement of Ultrasmall Cu/ZnO_x Nanoparticles in Metal-Organic Frameworks for Selective Methanol Synthesis from Catalytic Hydrogenation of CO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(10):3834-3840
- [24] P. Batys, Y. Zhang, J. L. Lutkenhaus and M. Sammalkorpi. Hydration and Temperature Response of Water Mobility in Poly(diallyldimethylammonium)-Poly(sodium 4-styrenesulfonate) Complexes.

- Macromolecules, 2018, 51(20):8268–8277
- [25] P. Batys, S. Kivisto, S. M. Lalwani, J. L. Lutkenhaus and M. Sammalkorpi. Comparing Water-Mediated Hydrogen-Bonding in Different Polyelectrolyte Complexes. *Soft Matter*, 2019, 15(39):7823-7831
 - [26] X. Zhou, F. Zhao, Y. Guo, B. Rosenberger and G. Yu. Architecting Highly Hydratable Polymer Networks to Tune the Water State for Solar Water Purification. *Science Advances*, 2019, 5(6):eaaw5484
 - [27] F. Zhao, Y. Guo, X. Zhou, W. Shi, G. Yu. Materials for Solar-Powered Water Evaporation. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(5):1-14
 - [28] Y. Guo, X. Zhou, F. Zhao, J. Bae, B. Rosenberger, G. Yu. Synergistic Energy Nanoconfinement and Water Activation in Hydrogels for Efficient Solar Water Desalination, *ACS Nano*, 2019, 13(7):7913-7919
 - [29] Qu Jian, Zhang Ruomei, Tian Min. Photo-Thermal Properties of Hybrid CuO-MWCNT/H₂O Nanofluids. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(06):2125-2131
 - [30] L. Zhou, X. Li, G. W. Ni, S. Zhu and J. Zhu. The Revival of Thermal Utilization from the Sun: Interfacial Solar Vapor Generation. *National Science Review*, 2019, 6(3):562-578
 - [31] Qian Yang, Chao Xu, Fuxian Wang, Ziye Ling, Zhengguo Zhang and Xiaoming Fang, A High-Efficiency and Low-Cost Interfacial Evaporation System Based on Graphene-Loaded Polyurethane Sponge for Wastewater and Seawater Treatments. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(10):7223-7232
 - [32] X. Zhou, Y. Guo, F. Zhao, W. Shi, G. Yu. Topology-Controlled Hydration of Polymer Network in Hydrogels for Solar-Driven Wastewater Treatment. *Advanced Materials*, 2020, 32(52):2007012
 - [33] F. Zhu, L. Wang, B. Demir, M. An, Z. L. Wu, J. Yin, R. Xiao, Q. Zheng, J. Qian. Accelerating Solar Desalination in Brine through Ion Activated Hierarchically Porous Polyion Complex Hydrogels. *Materials Horizons*, 2020, 7(12):3187-3195
 - [34] J. B. Schlenoff, A. H. Rmaile and C. B. Bucur. Hydration Contributions to Association in Polyelectrolyte Multilayers and Complexes: Visualizing Hydrophobicity. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(41):13589-13597
 - [35] J. B. Schlenoff, M. Yang, Z. A. Digby and Q. Wang. Ion Content of Polyelectrolyte Complex Coacervates and the Donnan Equilibrium. *Macromolecules*, 2019, 52(23):9149-9159
 - [36] G. Ni, S. H. Zandavi, S. M. Javid, S. V. Boriskina, T. A. Cooper and G. Chen. A Salt-Rejecting Floating Solar Still for Low-Cost Desalination. *Energy Environmental Science*, 2018, 11, 1510-1519
 - [37] J. Zeng, Q. Wang, Y. Shi, P. Liu and R. Chen. Osmotic Pumping and Salt Rejection by Polyelectrolyte Hydrogel for Continuous Solar Desalination. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(38):1900552
 - [38] L. Zhou, Y. Tan, J. Wang, W. Xu, Y. Yuan, W. Cai, S. Zhu, J. Zhu, 3D Self-Assembly of Aluminium Nanoparticles for Plasmon-Enhanced Solar Desalination. *Nature Photonics*, 2016, 10:393–398
 - [39] S. Wu, G. Xiong, H. Yang, B. Gong, Y. Tian, C. Xu, Y. Wang, T. Fisher, J. Yan, K. Cen, T. Luo, X. Tu, B. Zheng and K. Ostrikov. Multifunctional Solar Waterways: Plasma-Enabled Self-Cleaning Nanoarchitectures for Energy-Efficient Desalination. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(14):1901286
 - [40] N. Xu, J. Li, Y. Wang, C. Fang, X. Li, Y. Wang, L. Zhou, B. Zhu, Z. Wu, S. Zhu, J. Zhu. A Water Lily-Inspired Hierarchical Design for Stable and Efficient Solar Evaporation of High-Salinity Brine. *Science Advanced*, 2019, 5(7): eaaw7013
 - [41] X. Han, L. Zang, S. Zhang, T. Dou, L. Li, J. Yang, L. Sun, Y. Zhang and C. Wang. Hydrophilic Polymer-Stabilized Porous Composite Membrane for Water Evaporation and Solar Desalination. *RSC Advanced*, 2020, 10(5):2507-2512
 - [42] L. Hao, N. Liu, H. Bai, P. He, R. Niu, J. Gong. High-Performance Solar-Driven Interfacial Evaporation through Molecular Design of Antibacterial, Biomass-Derived Hydrogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608:840-852
 - [43] C. Li, B. Zhu, Z. Liu, J. Zhao, R. Meng, L. Zhang, Z. Chen. Polyelectrolyte-Based Photothermal Hydrogel with Low Evaporation Enthalpy for Solar-Driven Salt-Tolerant Desalination. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431:134224
 - [44] Z. Yu, Y. Li, R. Gu, J. Song, S. Cheng, J. Chu. Polymeric Solid Wastes for Efficient and Stable Solar Desalination and the Outdoor Clean Water Production Performance Prediction. *Separation and Purification Technology*, 2022, 301:121938
 - [45] R. Hu, J. Zhang, Y. Kuang, K. Wang, X Cai, Z. Fang, W. Huang, G. Chen and Z. Wang. A Janus Evaporator with Low Tortuosity for Long-Term Solar Desalination. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7, 15333-15340
 - [46] W. Zhang, X. Chen, G. Zhang, J. Li, Q. Ji, C. Hu.. Salt-Rejecting Anisotropic Structure for Efficient Solar Desalination via Heat-mass Flux Decoupling. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8, 12089-12096

一种基于边界条件转移的多模型 自适应反演方案

吕财, 李艳鹏, 吴学红, 曹沅, 刘勇
(郑州轻工业大学能源与动力工程学院, 郑州 450002)
(Tel: 0371-86608936, Email: lvcai@zzuli.edu.cn)

摘要: 针对时变对流换热系数的反演问题, 本文建立了一种基于边界条件转移的多模型自适应反演 (multiple model adaptive inverse based on boundary condition transfer, BCT-MMAI) 方案。首先, 根据拟定的对流换热系数 (特征量) 离散点, 实现非线性传热系统线性子空间的分割, 并建立与各线性子空间对应的温度预测子模型; 其次, 根据已有的多模型自适应反演 (MMAI) 方案对系统的部分边界条件进行反演; 进一步, 根据 MMAI 方案的反演结果获得特征量离散点对应的观测偏差信息。最后, 借助于观测偏差信息对特征量离散值进行加权综合, 间接产生时变对流换热系数的辨识结果。利用数值仿真试验分析了待反演量数目、环境温度、未来时间步数以及温度测量误差对反演结果的影响, 并与自适应顺序函数法 (ASFSM) 进行了对比, 证实了本文所提出的反演方案的有效性。

关键词: 对流换热系数; 反问题; 边界条件转移; 多模型; 自适应

0 前言

热工系统中对流换热系数分布的估计是许多工程问题的主要内容^[1,2]。通过测量局部传热系数可以深入了解流场、验证相关关系和测试传热设备的性能^[3]。例如, 连铸过程二冷区的不合理冷却会使铸坯内部产生裂纹和疏松, 严重影响铸坯质量。通过对二冷区喷水换热系数的研究, 有助于提高铸坯的质量和连铸效率^[4]。再比如, 为了节约能源, 翅片表面局部对流换热系数的估计成为设计高性能板翅管换热器的重要内容^[5]。然而在实际的工作条件下, 由于各种复杂的流动和换热过程, 使得局部对流换热系数难以直接准确获得。此时, 借助传热学反问题方法, 利用便于获得的部分温度测量信息反演局部对流换热系数, 是一种方便有效的方法。

传热学反问题是一类不适定性问题^[6]。主要表现在, 较小的输入数据观测误差极有可能在反演过程中被显著放大, 从而导致反演结果的不稳定。为了有效解决该问题, 在过去的几十年中, 提出和发展了多种有价值的研究方法^[7-23]。其中, 顺序函数法 (SFSM) 在非稳态导热反问题中得到了广泛应用^[24-26]。然而, 它需要假定未来一段时间内未知量的变化形式, 从而影响反演结果的准确性^[27]。针对这一问题, Wang 等^[28,29]结合系统预测控制思想, 建立了一种基于动态矩阵控制 (DMC) 的反演方法, 实现了非稳态导热系统多个热边界条件的同时反演。与 SFSM 相比, DMC 反演方案无需假定待反演参数在未

来的变化形式,降低了反演结果对于观测信息的依赖性,提高了反演结果的可靠性。

目前,对流换热系数的反演方案主要分为两大类^[30]。第一类为间接反演方法,即将对流换热系数的反演简化为对流边界的等效热流反演。然后依据牛顿冷却公式,求出对流换热系数。基于这种处理方案,文献[31-36]反求了不同对象的表面对流换热系数。需要指出的是,在上述方案中,由于是对等效分布热流进行反演,因此对于多维传热系统需要布置较多的温度测点。第二类为直接反演方法,即直接反演对流换热系数。Osman 和 Beck^[37]采用 SFSM 反演了淬火实验中冷却介质和淬火球体之间的时变对流换热系数;Huang 和 Tsai^[38]根据红外热像仪模拟测量的翅片表面温度分布,利用最速下降法(SDM)和商业软件 CFX4.4 对板翅片管换热器的局部时变对流换热系数进行了估算;Su 和 Hewitt^[39]采用 Alifanov 迭代正则化方法反演了加热线管外表面强迫对流的时变对流换热系数;Razzaghi 等^[40]采用共轭梯度和伴随方法反求了二维垂直板上的时空分布对流换热系数。在上述各方案中,由于是对对流换热系数的直接求解,系统输入与输出之间的映射关系会随着对流换热系数的变化而发生改变。此时,传热系统是一类非线性系统^[37]。一方面,相对于线性传热系统,非线性传热系统反问题的不适定性更加突出^[11,41];另一方面,直接应用已有的传热学反问题方法(如梯度类优化方法,顺序函数法等)研究此类传热反问题,需要在每一时刻对热边界条件与温度测点间的灵敏度系数矩阵进行反复求解,反演过程将面临较大的计算成本^[26,42]。

为了有效解决上述问题,Wang 等^[43,44]提出了一种多模型自适应反演(multiple model adaptive inverse, MMAI)方案。基于非线性特征参数(如特征温度或热源位置),实现传热系统线性子空间的划分和线性模型的综合调度。该方案在提高反演过程计算效率的同时具有良好的自适应能力。然而应当指出的是,在上述的多模型自适应反演方案中,传热系统的非线性特征参数(如特征温度或热源位置)能够在线观测。进而可以根据特征参数来判断线性子模型和实际传热系统的瞬时匹配程度。但这个前提在一些传热系统中可能无法成立。例如,在存在未知对流换热边界条件的传热系统中,对流换热系数的变化是导致系统呈现非线性的重要因素(非线性特征参数),同时也常常是需要进行反演的重要参数,即该传热系统的非线性特征量是不可在线观测的待反演参量。因此,直接应用 MMAI 方案反演时变对流换热系数将会出现无法判断线性子模型和实际传热系统瞬时匹配程度的问题。

针对上述问题,本文建立了一种基于边界条件转移的多模型自适应反演(multiple model adaptive inverse based on boundary condition transfer, BCT-MMAI)方案。首先,根据拟定的对流换热系数(特征量)离散点,实现非线性传热系统线性子空间的分割,并建立与各线性子空间对应的温度预测子模型;其次,根据已有的多模型自适应反演方案对系统的部分热边界条件进行反演;进一步,根据 MMAI 方案的反演结果获得特征量离散点对应的观测偏差信息。最后,借助于观测偏差信息对特征量离散值进行综合加权,间接产生时变对流换热系数的辨识结果。

文中利用数值仿真试验验证了上述方法的可行性,并与自适应顺序函数方法(adaptive sequential function specification method, ASFSM)^[20]进行了比较。讨论并分析了待反演量数目、环境温度、未来时间步数以及温度测量误差对反演结果的影响。结果表明,

本文建立的边界条件转移多模型自适应反演方案能够有效反演时变的对流换热系数，解决了一般 MMAI 方案反演时变对流换热系数时无法判断线性子模型和实际传热系统瞬时匹配程度的问题。此外，BCT-MMAI 方案提高了反演过程的计算效率，并具有良好的自适应能力。

1 传热模型

考虑图 1 所示的二维非稳态导热系统。在图 1 中， Ω 为对象的计算空间域；对象的下表面 Γ_B 绝热，右表面 Γ_R 与环境存在对流换热，上表面 Γ_U 和左表面 Γ_L 分别受到瞬态热流 $q_1(t)$ 和 $q_2(t)$ 的作用。

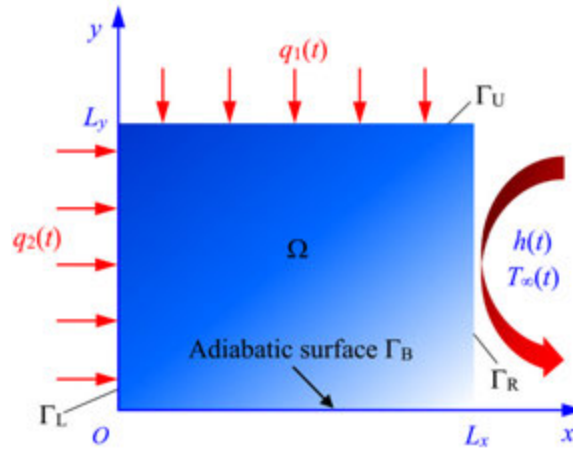


图 1 二维非稳态导热系统

假定导热过程中材料的热物性参数保持恒定，则传热问题的控制方程和定解条件分别为：

$$\rho c \frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T(\mathbf{x}, t)) \quad (\mathbf{x}, t) \in \Omega \times [0, t_f] \quad (1)$$

$$T(\mathbf{x}, 0) = T_0(\mathbf{x}) \quad \mathbf{x} \in \Omega \quad (2)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = h(t) [T(\mathbf{x}, t) - T_\infty(t)] \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_R \times [0, t_f] \quad (3)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = q_1(t) \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_U \times [0, t_f] \quad (4)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = q_2(t) \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_L \times [0, t_f] \quad (5)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = q_3(t) \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_B \times [0, t_f] \quad (6)$$

式中， $\mathbf{x} = (x, y)$ 为空间坐标向量； ρ 、 c 和 λ 分别为密度、比热容和导热系数； n 为对应表面的外法线方向； $h(t)$ 为时变的对流换热系数； $T_\infty(t)$ 为环境温度； t_f 为仿真结束时间； $T_0(\mathbf{x})$ 为初始温度。需要指出的是，式(6)中 $q_3(t) = 0$ ，这样书写主要是为了后面表述的方便。

2 非线性传热反问题描述

对于上述的二维非稳态传热系统，如果方程组(1)~(6)中的其它条件均已知，而对流

换热系数 $h(t)$ 、边界热流 $q_1(t)$ 和 $q_2(t)$ 未知，通过布置于对象内部 3 个热电偶的温度测量信息来估计未知的热边界条件构成了对应的传热学反问题。当采用顺序反演方案时，需要根据测点 m ($m = 1, 2, 3$) 在时刻 $k, k+1, \dots, k+R-1$ 的测量值来辨识 q_1^k 、 q_2^k 和 h^k 。这里的 R 为预定的未来时间步数， q_1^k 、 q_2^k 和 h^k 分别为 $q_1(t)$ 、 $q_2(t)$ 和 $h(t)$ 在 k 时刻的估计值。

记 $\mathbf{z} = [z_1, z_2, z_3, z_4]^T = [q_1, q_2, q_3, h]^T$ 。如果将 $q_1(t)$ 、 $q_2(t)$ 、 $q_3(t)$ 和 $h(t)$ 作为系统的输入，测点 m 处的温度作为系统的输出，则系统输入与输出的灵敏度函数定义如下：

$$X_i(\mathbf{x}, t) = \partial T(\mathbf{x}, t) / \partial z_i^k \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (7)$$

式中， $X_i(\mathbf{x}, t)$ 反映了热边界条件 z_i^k 对温度场 $T(\mathbf{x}, t)$ 的影响程度。将方程组(1)~(6)对 z_i^k 求导，则在时间段 $[t_k, t_{k+R-1}]$ 内 $X_i(\mathbf{x}, t)$ 满足下列方程组：

$$\rho c \frac{\partial X_i(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla X_i(\mathbf{x}, t)) \quad (\mathbf{x}, t) \in \Omega \times [t_k, t_{k+R-1}] \quad (8)$$

$$X_i(\mathbf{x}, t_{k-1}) = 0 \quad \mathbf{x} \in \Omega \quad (9)$$

$$-\lambda \frac{\partial X_i(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = \begin{cases} h(t)X_i(\mathbf{x}, t) & \text{if } i \neq 4 \\ T(\mathbf{x}, t) - T_\infty(t) + h(t)X_i(\mathbf{x}, t) & \text{if } i = 4 \end{cases} \quad (10)$$

$$-\lambda \frac{\partial X_i(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = \begin{cases} 1 & \text{if } i = 1 \\ 0 & \text{if } i \neq 1 \end{cases} \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_U \times [t_k, t_{k+R-1}] \quad (11)$$

$$-\lambda \frac{\partial X_i(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = \begin{cases} 1 & \text{if } i = 2 \\ 0 & \text{if } i \neq 2 \end{cases} \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_L \times [t_k, t_{k+R-1}] \quad (12)$$

$$-\lambda \frac{\partial X_i(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = \begin{cases} 1 & \text{if } i = 3 \\ 0 & \text{if } i \neq 3 \end{cases} \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_B \times [t_k, t_{k+R-1}] \quad (13)$$

由方程组(8)~(13)可以看出， $X_i(\mathbf{x}, t)$ 与 $h(t)$ 有关。因此，系统输入与输出之间的映射关系会随着 $h(t)$ 的变化而发生改变。本质上，该传热系统是一类非线性系统。倘若直接采用已有的顺序反演方案，需要在每一时刻对灵敏度系数进行求解，从而增加了反演过程的计算量。另一方面，由式(8)~(13)可以看出，若 $h(t)$ 为已知的定值，则系统输入 $q_1(t)$ 、 $q_2(t)$ 和 $q_3(t)$ 与系统输出之间的映射关系将不再发生改变。此时，可将非线性系统转变为线性系统。

3 基于边界条件转移的多模型自适应反演方案

3.1 边界条件转移

对于一般的 MMAI 方案，其应用的前提是传热系统的非线性特征参数能够在线观测，进而可以根据特征参数来判断线性子模型和实际传热系统的瞬时匹配程度。然而，本文的时变对流换热系数是导致系统呈现非线性的重要因素（非线性特征参数），同时也是需要进行反演的参数，即该传热系统的非线性特征量是不可在线观测的待反演参量。故无法采用一般的 MMAI 方案来反演本文的未知热边界条件。为此，本文采用一种边界条件转移的手段，以期能够较好地解决上述问题。

具体而言，本文将对 $h(t)$ 的反演转移为对边界热流 $q_3(t)$ 的反演，即同时反演 $q_1(t)$ 、 $q_2(t)$ 和 $q_3(t)$ 。然后基于各线性子模型对 $q_3(t)$ 的反演结果和真实值的偏差构建各线性子模型的加权系数。最后，借助于该加权系数对特征量离散值进行综合加权，间接产生时变

对流换热系数的辨识结果。

3.2 预测子模型集的建立

由于传热系统的灵敏度系数随对流换热系数的变化而变化，这里通过选取一组典型对流换热系数 θ_s ($s = 1, 2, \dots, N$) (图2)，根据式(1)~(6)建立多个局部线性传热模型，构成非线性传热系统的线性化子模型集 Ψ ：

$$\Psi = \{M_s(\theta_s) \mid s = 1, 2, \dots, N\} \quad (14)$$

式中， θ_s 为选定的特征参数点； $M_s(\theta_s)$ 表示由特征参数点 θ_s 确定的线性传热模型。

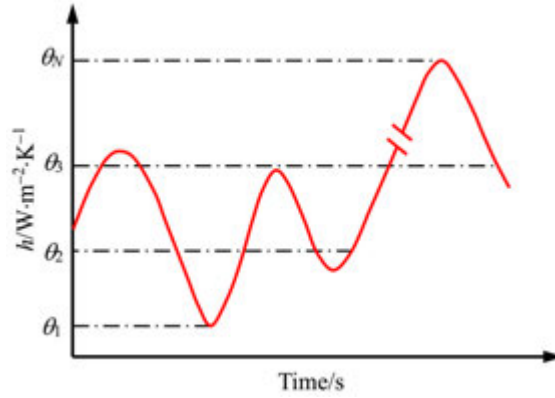


图2 特征变量选取示意图

线性子模型 $M_s(\theta_s)$ 反映了在特定的对流换热系数下，热流 $\tilde{z}_{l,s}^{k+j}$ ($l = 1, 2, 3; j = 0, 1, \dots, R-1$) 与测点处温度之间的定量关系。根据线性系统叠加原理，对于给定的一组边界热流增量 $\Delta \tilde{z}_{l,s}^{k+j}$ ，测点处的温度预测值可表示为：

$$\tilde{T}_{m,s}^{k+j|k} = \bar{T}_{m,s}^{k+j|k} + \sum_{l=1}^3 (\tilde{\phi}_{m,s}^l(j+1) \Delta \tilde{z}_{l,s}^k + \tilde{\phi}_{m,s}^l(j) \Delta \tilde{z}_{l,s}^{k+1} + \dots + \tilde{\phi}_{m,s}^l(1) \Delta \tilde{z}_{l,s}^{k+j}) \quad (15)$$

式中， $\tilde{T}_{m,s}^{k+j|k}$ 为由线性子模型 $M_s(\theta_s)$ 获得的测点 m 在 $k+j$ 时刻的温度预测值，其上标 $k+j|k$ 表示在 k 时刻对 $k+1$ 时刻的预测； $\bar{T}_{m,s}^{k+j|k}$ 为当 $\Delta \tilde{z}_{l,s}^k = \Delta \tilde{z}_{l,s}^{k+1} = \dots = \Delta \tilde{z}_{l,s}^{k+j} = 0$ 时的温度值； $\tilde{\phi}_{m,s}^l(j+1)$ 为灵敏度系数。

进一步，将上述方程转化为矩阵方程，可得：

$$\tilde{\mathbf{T}}_s = \bar{\mathbf{T}}_s + \tilde{\mathbf{A}}_s \Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s \quad (s = 1, 2, \dots, N) \quad (16)$$

式中，各相关向量和矩阵的具体定义如下：

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{T}}_s &= [\tilde{\mathbf{T}}_s^k, \tilde{\mathbf{T}}_s^{k+1}, \dots, \tilde{\mathbf{T}}_s^{k+R-1}]^T & \tilde{\mathbf{T}}_s^{k+j} &= [\tilde{T}_{1,s}^{k+j|k}, \tilde{T}_{2,s}^{k+j|k}, \dots, \tilde{T}_{3,s}^{k+j|k}]^T \\ \bar{\mathbf{T}}_s &= [\bar{\mathbf{T}}_s^k, \bar{\mathbf{T}}_s^{k+1}, \dots, \bar{\mathbf{T}}_s^{k+R-1}]^T & \bar{\mathbf{T}}_s^{k+j} &= [\bar{T}_{1,s}^{k+j|k}, \bar{T}_{2,s}^{k+j|k}, \dots, \bar{T}_{3,s}^{k+j|k}]^T \\ \Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s &= [\Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^k, \Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^{k+1}, \dots, \Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^{k+R-1}]^T & \Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^{k+j} &= [\Delta \tilde{z}_{1,s}^{k+j}, \Delta \tilde{z}_{2,s}^{k+j}, \Delta \tilde{z}_{3,s}^{k+j}]^T \end{aligned}$$

$$\tilde{\mathbf{A}}_s = \begin{bmatrix} \tilde{\phi}_s(1) & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \tilde{\phi}_s(2) & \tilde{\phi}_s(1) & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{\phi}_s(R) & \tilde{\phi}_s(R-1) & \cdots & \tilde{\phi}_s(1) \end{bmatrix} \quad \tilde{\phi}_s(j+1) = \begin{bmatrix} \tilde{\phi}_{1,s}^1(j+1) & \tilde{\phi}_{1,s}^2(j+1) & \tilde{\phi}_{1,s}^3(j+1) \\ \tilde{\phi}_{2,s}^1(j+1) & \tilde{\phi}_{2,s}^2(j+1) & \tilde{\phi}_{2,s}^3(j+1) \\ \tilde{\phi}_{3,s}^1(j+1) & \tilde{\phi}_{3,s}^2(j+1) & \tilde{\phi}_{3,s}^3(j+1) \end{bmatrix} \quad \mathbf{0} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

3.3 灵敏度系数

根据式(7)，可定义子模型 $M_s(\theta_s)$ 输入与输出的灵敏度函数如下：

$$X_s^l(\mathbf{x}, t) = \partial T(\mathbf{x}, t) / \partial z_{l,s}^k \quad (l = 1, 2, 3) \quad (17)$$

进一步，根据式(8)~(13)， $X_s^l(\mathbf{x}, t)$ 满足下列方程组：

$$\rho c \frac{\partial X_s^l(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla X_s^l(\mathbf{x}, t)) \quad (\mathbf{x}, t) \in \Omega \times [t_k, t_{k+R-1}] \quad (18)$$

$$X_s^l(\mathbf{x}, t_{k-1}) = 0 \quad \mathbf{x} \in \Omega \quad (19)$$

$$-\lambda \frac{\partial X_s^l(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = \theta_s X_s^l(\mathbf{x}, t) \quad (20)$$

$$-\lambda \frac{\partial X_s^l(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = \begin{cases} 1 & \text{if } l = 1 \\ 0 & \text{if } l \neq 1 \end{cases} \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_U \times [t_k, t_{k+R-1}] \quad (21)$$

$$-\lambda \frac{\partial X_s^l(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = \begin{cases} 1 & \text{if } l = 2 \\ 0 & \text{if } l \neq 2 \end{cases} \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_L \times [t_k, t_{k+R-1}] \quad (22)$$

$$-\lambda \frac{\partial X_s^l(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = \begin{cases} 1 & \text{if } l = 3 \\ 0 & \text{if } l \neq 3 \end{cases} \quad (\mathbf{x}, t) \in \Gamma_B \times [t_k, t_{k+R-1}] \quad (23)$$

由方程组(18)~(23)可知， $X_s^l(\mathbf{x}, t)$ 只与特征变量 θ_s 有关，因此可以预先计算。这里通过有限容积法和高斯-赛德尔(Gauss-Seidel)迭代法求解方程组(18)~(23)，得到灵敏度函数的离散值，进而按下式来确定测点 m 处的灵敏度系数：

$$\tilde{\phi}_{m,s}^l(j+1) = X_s^l(\mathbf{x}_m, t_{k+j}) \quad (m = 1, 2, 3) \quad (24)$$

3.4 滚动优化

在 k 时刻，通过优化最优热边界条件分量 $\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s$ ，使子模型 $M_s(\theta_s)$ 在未来时域内的温度预测值尽可能接近系统的温度测量值。最优热边界条件补偿量分量 $\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s$ 由以下二次型性能指标确定：

$$\min J(\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s) = (\mathbf{Y} - \tilde{\mathbf{T}}_s)^T (\mathbf{Y} - \tilde{\mathbf{T}}_s) + (\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s)^T \mathbf{A} (\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s) \quad (25)$$

式中， $\mathbf{Y} = [\mathbf{Y}^k, \mathbf{Y}^{k+1}, \mathbf{Y}^{k+2}, \dots, \mathbf{Y}^{k+R-1}]^T$ 为测量温度矩阵， $\mathbf{Y}^{k+j} = [Y_1^{k+j}, Y_2^{k+j}, Y_3^{k+j}]^T$ ， Y_m^{k+j} 为测点 m 在 $k + j$ 时刻的温度测量值； $\mathbf{A} = \text{diag}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}, \dots, \boldsymbol{\alpha})$ 为正则化参数矩阵， $\boldsymbol{\alpha} = \text{diag}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ ， α_1 、 α_2 和 α_3 分别为与 $q_1(t)$ 、 $q_2(t)$ 和 $q_3(t)$ 对应的正则化参数，用来平衡反演结果的稳定性和精确性[8,28]。

将式(25)对 $\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s$ 求导，并令 $dJ(\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s) / d(\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s) = 0$ ，得到热边界条件补偿量分量的最优估计值：

$$\Delta \tilde{\mathbf{Z}}_s = \left(\tilde{\mathbf{A}}_s^T \tilde{\mathbf{A}}_s + \mathbf{I} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{A}}_s^T \left[\mathbf{Y} - \bar{\mathbf{T}}_s \right] \quad (26)$$

在 k 时刻, 我们只需根据式(26)确定瞬时热边界条件分量 $\Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^k$ 。到下一时刻, 按同样的方法求得 $\Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^{k+1}$, 此所谓“滚动优化”的策略。由式(26)得到 $\Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^k$ 的估计值为:

$$\Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^k = \mathbf{d} \left(\tilde{\mathbf{A}}_s^T \tilde{\mathbf{A}}_s + \mathbf{I} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{A}}_s^T \left[\mathbf{Y} - \bar{\mathbf{T}}_s \right] \quad (27)$$

式中, $\mathbf{d} = [\mathbf{d}_1, \mathbf{0}, \dots, \mathbf{0}]_{1 \times R}$, $\mathbf{d}_1$ 为 3 阶单位矩阵。

3.5 特征变量及滚动优化结果的加权综合

线性子模型 $M_s(\theta_s)$ 仅反映了传热系统在 θ_s 邻域的响应特性。这里分别对边界热流补偿量分量 $\Delta \tilde{\mathbf{z}}_{1,s}^k$ 和 $\Delta \tilde{\mathbf{z}}_{2,s}^k$ 进行加权综合, 获得待反演热流猜测值的瞬时补偿量:

$$\Delta q_1^k = \mathbf{W}^k \left[\Delta \tilde{\mathbf{z}}_{1,1}^k, \Delta \tilde{\mathbf{z}}_{1,2}^k, \dots, \Delta \tilde{\mathbf{z}}_{1,N}^k \right]^T \quad (28a)$$

$$\Delta q_2^k = \mathbf{W}^k \left[\Delta \tilde{\mathbf{z}}_{2,1}^k, \Delta \tilde{\mathbf{z}}_{2,2}^k, \dots, \Delta \tilde{\mathbf{z}}_{2,N}^k \right]^T \quad (28b)$$

同理, 通过对特征变量 θ_s 进行加权综合, 获得待反演对流换热系数猜测值的瞬时补偿量:

$$\Delta h^k = \mathbf{W}^k \left[\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N \right]^T \quad (28c)$$

式(28)中, $\mathbf{W}^k = [w_1^k, w_2^k, \dots, w_N^k]$ 为综合加权矩阵, 其中的 w_s^k 表示线性子模型 $M_s(\theta_s)$ 在 k 时刻的权重系数, 且满足:

$$\sum_{s=1}^N w_s^k = 1 \quad (s = 1, 2, \dots, N) \quad (29)$$

权重系数 w_s^k 反映了线性子模型 $M_s(\theta_s)$ 在 k 时刻与实际传热系统的瞬时匹配程度。由于 $h(t)$ 的变化未知, 因此不能直接利用特征变量 θ_s 与实际对流换热系数的偏差来判断各线性子模型与实际传热系统的瞬时匹配程度。这里考虑利用 $\Delta \tilde{\mathbf{z}}_{3,s}^k$ 与实际绝热边界条件的偏差来构造加权系数 w_s^k 。

在 k 时刻, 由各子模型获得的绝热边界的反演值与真实值的偏差为:

$$L_s^k = \left| \left(q_3^{k-1} \right)_{\text{exa}} + \Delta \tilde{\mathbf{z}}_{3,s}^k - \left(q_3^k \right)_{\text{exa}} \right| \quad (30a)$$

式中, $(q_3^k)_{\text{exa}}$ 为 $q_3(t)$ 在 k 时刻的真实值。由于 $(q_3^k)_{\text{exa}} = (q_3^{k-1})_{\text{exa}} = 0$, 故上式可表示为:

$$L_s^k = \left| \Delta \tilde{\mathbf{z}}_{3,s}^k \right| \quad (s = 1, 2, \dots, N) \quad (30b)$$

显然, 距离 L_s^k 愈大, 子模型 $M_s(\theta_s)$ 与实际传热系统的瞬时匹配程度愈小, 对应的加权系数 w_s^k 应愈小, 反之亦然。另一方面, 考虑到实际对流换热系数只能在任意 2 个相邻的子模型之间变化, 因此可考虑只有偏差最小的 2 个子模型参与加权计算。

设 L_a^k 和 L_b^k 分别对应集合 $\{L_1^k, L_2^k, \dots, L_N^k\}$ 中最小、次最小的 2 个距离偏差, 则本文采用下列的归一化模型估算 w_s^k :

$$w_s^k = \begin{cases} L_b^k / (L_a^k + L_b^k) & \text{if } s = a \\ L_a^k / (L_a^k + L_b^k) & \text{if } s = b \\ 0 & \text{if } s \neq a, \text{ and } s \neq b \end{cases} \quad (31)$$

根据式(28)及(31)获得各边界条件猜测值的补偿量之后,按下式更新获得待反演的热边界条件:

$$q_1^k = q_1^{k-1} + \Delta q_1^k \quad (32a)$$

$$q_2^k = q_2^{k-1} + \Delta q_2^k \quad (32b)$$

$$h^k = h^{k-1} + \Delta h^k \quad (32c)$$

3.6 反演流程

综上, BCT-MMAI 方法的计算流程如下:

- ① 拟定对流换热系数的离散点 θ_s , 并根据式(18)~(24)预先计算出灵敏度系数;
- ② 初始化参数 $\mathbf{z}^0$, 设置 $k = 1$;
- ③ 建立当前时刻下未来 R 步测点处的温度输出预测子模型;
- ④ 根据式(27)获得热流补偿量分量 $\Delta \tilde{\mathbf{z}}_s^k$;
- ⑤ 根据式(30)和式(31)更新综合加权矩阵 $\mathbf{W}^k$;
- ⑥ 根据式(28)产生边界热流及对流换热系数的补偿量;
- ⑦ 根据式(32)获得边界热流及对流换热系数的反演结果, 并输出 q_1^k 、 q_2^k 和 h^k ;
- ⑧ 判断是否满足停止条件, 即 $t \geq t_f$; 若满足, 则停止计算; 若不满足, 则令 $k = k + 1$, 然后返回步骤③。

4 仿真结果及讨论

4.1 仿真试验条件

传热对象尺寸: $L_x = 0.1 \text{ m}$, $L_y = 0.2 \text{ m}$; 对象材料为 AISI 4340 钢材, 其热物性参数为: $\lambda = 44.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, $\rho = 7850 \text{ kg/m}^3$, $c = 475 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$; 初始温度 $T_0(\mathbf{x}) = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; 根据网格无关性验证结果, 取离散空间网格数 $I_x = 50$, $I_y = 100$; 时间步长 $\Delta t = 0.5 \text{ s}$ 。

根据反演的需要, 设置了 3 组不同数目的待反演量。未知变量及对应的温度测点布置方案见表 1。

表 1 不同情形下的待反演量及测点布置

Cases	Unknown variables	Measurement points		
		TC1	TC2	TC3
Case A	$h(t)$	$(9L_x/10, L_y/10)$	—	—
Case B	$h(t), q_1(t)$	$(9L_x/10, L_y/10)$	$(4L_x/5, 19L_y/20)$	—
Case C	$h(t), q_1(t), q_2(t)$	$(9L_x/10, L_y/10)$	$(4L_x/5, 19L_y/20)$	$(L_x/10, L_y/2)$

假定变对流换热系数为如下三种函数形式:

$$h(t) = 600 + 2200 |\sin(\pi t/50)| \text{ (W/(m}^2 \cdot \text{K))} \quad (33a)$$

$$h(t) = \begin{cases} 50t + 600 \text{ (W/m}^2 \cdot \text{K)} & t < 44 \text{ s} \\ -50t + 5000 \text{ (W/m}^2 \cdot \text{K)} & 44 \text{ s} \leq t < 70 \text{ s} \\ 1500 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)} & t \geq 70 \text{ s} \end{cases} \quad (33b)$$

$$h(t) = 600 + 2000(1 - e^{-0.02t}) + 800 \sin(\pi t/45) \text{ (W/(m}^2 \cdot \text{K))} \quad (33c)$$

边界热流 $q_1(t)$ 、 $q_2(t)$ 和环境温度 $T_\infty(t)$ 分别按式(34)~(36)给定：

$$q_1(t) = 20(1 - e^{-0.02t}) + 10 \sin(\pi t/45) \text{ (kW/m}^2\text{)} \quad (34)$$

$$q_2(t) = 20 \sin(\pi t/100) \text{ (kW/m}^2\text{)} \quad (35)$$

$$T_\infty(t) = 300 + 60 \sin(\pi t/100) \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (36)$$

此外，为了模拟真实的测量温度，在仿真试验中，按下式给定热电偶 m 处温度的“测量值”：

$$Y_m^k = (T_m^k)_{\text{exa}} + \omega \sigma \quad (37)$$

式中， ω 为区间 $[-2.576, 2.576]$ 内服从标准正态分布的随机数， σ 为温度测量误差的标准差； $(T_m^k)_{\text{exa}}$ 为测点 m 处温度的精确值，在仿真试验时，根据式(33)~(36)给定的实际边界条件，通过求解传热方程组(1)~(6)确定。

为了评估本文反演方案的准确性，引入反演结果的均方根误差 S 及相对平均误差 η ：

$$S = \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left((z^k)_{\text{exa}} - z^k \right)^2} \quad (38)$$

$$\eta = \sqrt{\frac{\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left((z^k)_{\text{exa}} - z^k \right)^2}{\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left((z^k)_{\text{exa}} \right)^2}} \quad (39)$$

其中， K 为总时间离散点数； $(z^k)_{\text{exa}}$ 为未知热边界条件 $z(t)$ 在 k 时刻的真实值。

利用前述的 BCT-MMAI 方案对边界 Γ_R 的时变对流换热系数进行反演，并与自适应顺序函数法(ASFSM)^[20]进行比较。数值试验中涉及的正则化参数 α 由文献[28]给定的方法确定。

本文所有的数值试验均是在同一台计算机 (Intel (R) Core (TM) i5-4590 CPU and 4 GB RAM) 上运行的。

4.2 边界条件转移多模型自适应反演

取子模型数目 $N = 2$ ，对应的子模型集为： $\Psi = \{M_1(600), M_2(2900)\}$ 。取未知量的数目为 1 (i.e., Case A)，在 $\sigma = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $R = 3$ 的条件下分别对式(33)所示的时变对流换热系数进行反演。采用本文 BCT-MMAI 方案获得的反演结果见图 3。

由图 3 可知，对于不同变化形式的时变对流换热系数，本文的 BCT-MMAI 方案均可以获得良好的反演结果，证明了本文反演方案的有效性。在本文下述的数值仿真试验中，均取相同的子模型。

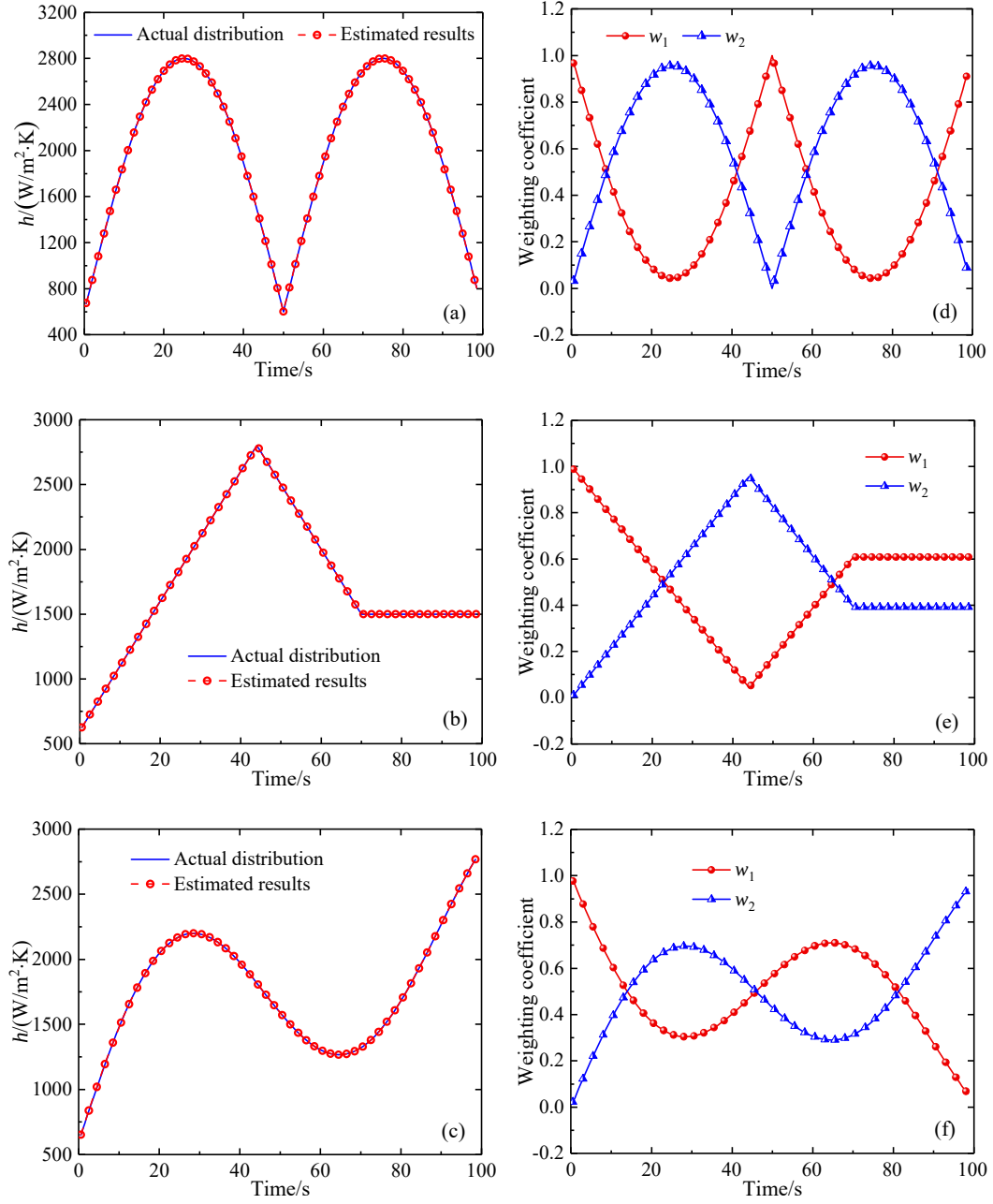


图3 不同对流换热系数形式下采用 BCT-MMAI 方案获得的反演结果（左）及对应的权系数变化（右）

4.3 待反演量数目的影响

取测量标准差 $\sigma = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，未来时间步数 $R = 2$ 。针对表 1 所示的不同未知量进行反演，考察待反演量数目对反演结果的影响。采用 ASFSM 和本文 BCT-MMAI 方案获得的反演结果见图 4；对应的计算时间及反演误差见表 2。

由图 4 及表 2 可知，在给定的条件下，ASFSM 和本文的 BCT-MMAI 方案均能够获得良好的反演结果。其中，BCT-MMAI 方案在保证反演精度的前提下提高了反演过程的计算效率。这主要是由于 ASFSM 需要每一时刻对灵敏度系数进行求解，增加了反演过

程的计算量。与之相比，本文的 BCT-MMAI 方案根据各子模型与实际传热系统的瞬时匹配程度，对各补偿量分量进行加权综合，实现热边界条件的在线反演。由于不需要在每一时刻对灵敏度系数进行刷新，从而提高了反演过程的计算效率。此外，随着待反演量数目的增加，两种方案计算效率的对比更加明显。上述研究结果表明，本文的 BCT-MMAI 方案具有良好的自适应能力。

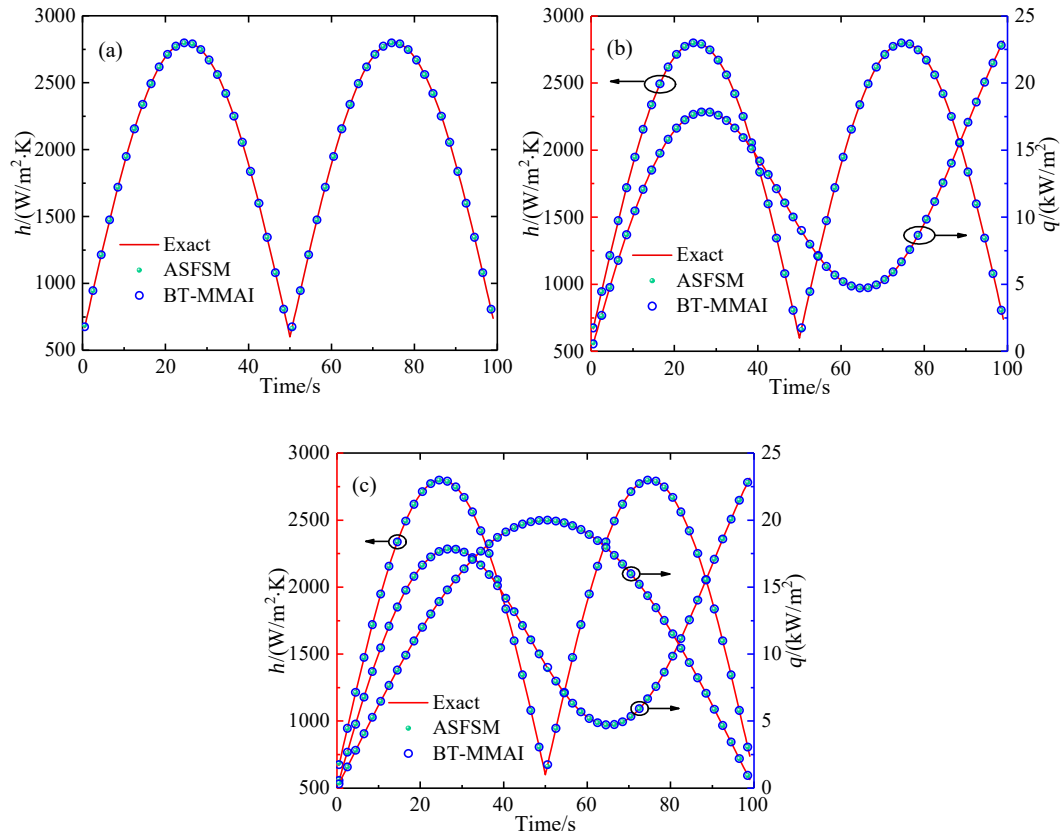


图 4 热边界条件反演结果：(a) Case A，(b) Case B 和(c) Case C

表 2 不同反演量数目下两种方法的计算时间及反演误差比较

Cases	Method	Computing time (s)	$h(t)$		$q_1(t)$		$q_2(t)$	
			S_h (W/m ² ·K)	η (%)	S_{q1} (W/m ²)	η (%)	S_{q2} (W/m ²)	η (%)
Case A	ASFSM	86.75	3.23	0.15	—	—	—	—
	BCT-MMAI	61.18	0.84	0.04	—	—	—	—
Case B	ASFSM	110.15	3.23	0.15	33.71	0.26	—	—
	BCT-MMAI	62.02	0.84	0.04	16.00	0.13	—	—
Case C	ASFSM	136.43	3.24	0.15	33.71	0.26	6.53	0.046
	BCT-MMAI	61.60	0.84	0.04	16.00	0.13	0.65	0.005

4.4 未来时间步数的影响

取待反演量的数目为 3 (i.e., Case C), 在 $\sigma = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 分别取 $R = 3$, $R = 5$, $R = 10$, $R = 15$ 和 $R = 20$ 来讨论未来时间步数的选取对反演结果的影响。不同方法获得的反演结果见图 5; 对应的计算时间及反演误差见表 3。

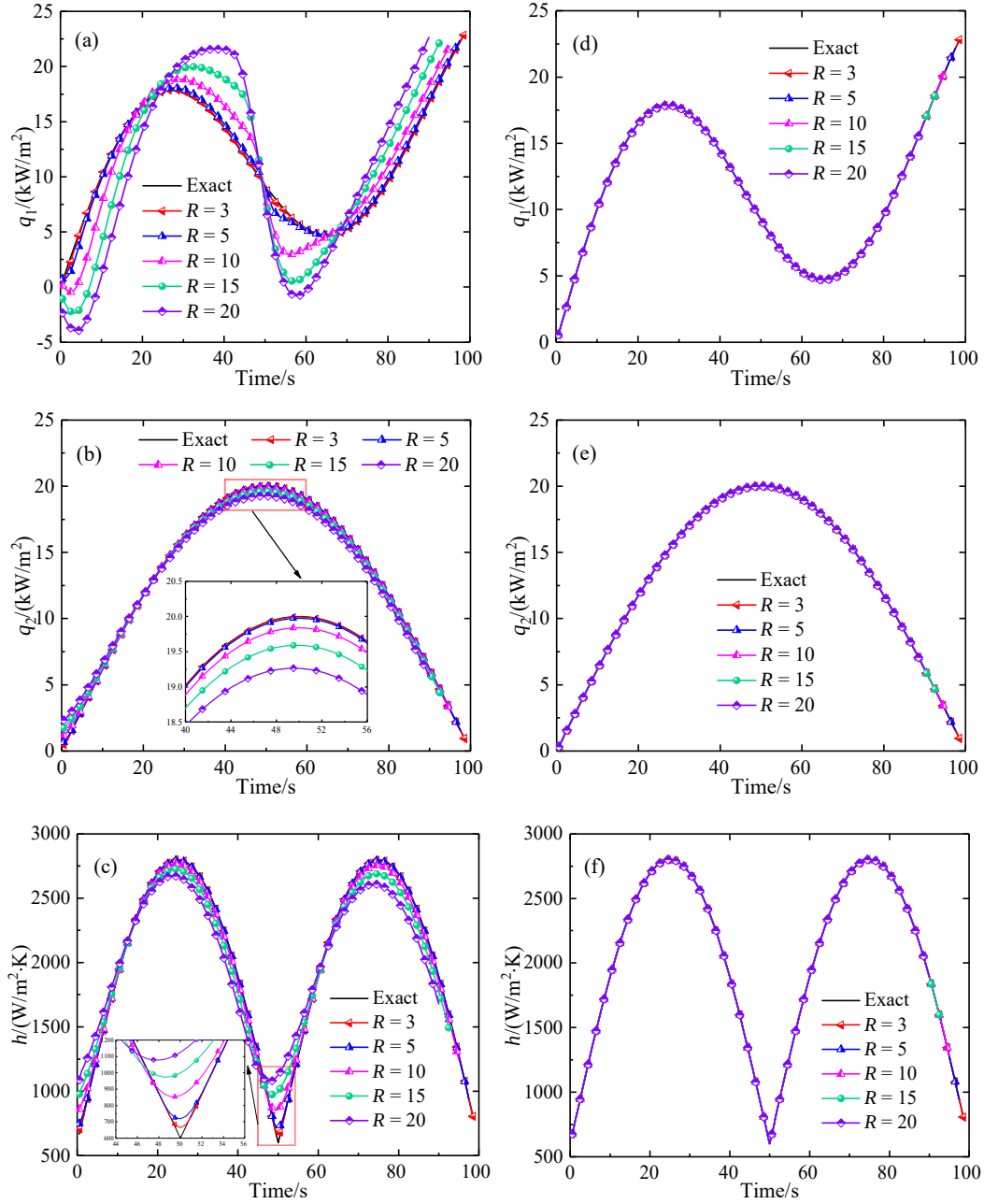


图 5 不同未来时间步数时采用 ASFSM (左) 和 BCT-MMAI 方案 (右) 获得的反演结果

由图 5 及表 3 可以看出, 当未来时间步数较小时, ASFSM 和 BCT-MMAI 方案均能够获得较为满意的反演结果。其中, BCT-MMAI 方案在保证反演精度的前提下提高了反演过程的计算效率。随着 R 的进一步增大, ASFSM 的反演结果逐渐变差, 而本文的 BCT-MMAI 方案仍然能够获得满意的反演结果。产生上述结果的主要原因在于, ASFSM

是通过在未来一段时间内对非线性系统进行线性化来实现热边界条件的在线反演。当 R 较大时，增大了非线性系统近似线性化的误差，导致反演结果的精度降低。上述研究结果表明，本文建立的 BCT-MMAI 方案降低了未来时间步数对于反演结果的影响。

表 3 不同未来时间步数下两种方法的计算时间及反演误差比较

R	Method	Computing time (s)	$h(t)$		$q_1(t)$		$q_2(t)$	
			S_h (W/m ² ·K)	η (%)	S_{q1} (W/m ²)	η (%)	S_{q2} (W/m ²)	η (%)
3	ASFSM	199.54	5.80	0.27	109.99	0.87	13.31	0.09
	BCT-MMAI	85.86	0.84	0.04	16.02	0.13	0.65	0.005
5	ASFSM	325.00	13.88	0.65	425.56	3.39	35.00	0.24
	BCT-MMAI	136.79	0.84	0.04	16.08	0.13	0.64	0.004
10	ASFSM	640.09	54.30	2.52	1.94×10^3	15.87	154.11	1.06
	BCT-MMAI	260.40	0.85	0.04	16.27	0.13	0.63	0.004
15	ASFSM	936.56	117.42	5.40	3.77×10^3	31.44	364.49	2.48
	BCT-MMAI	379.50	0.86	0.04	16.48	0.14	0.62	0.004
20	ASFSM	1222.50	192.67	8.82	5.33×10^3	45.22	648.05	4.36
	BCT-MMAI	495.45	0.87	0.04	16.67	0.14	0.61	0.004

4.5 环境温度的影响

由式(10)可以看出，对流换热系数 $h(t)$ 对系统温度场的影响还和环境温度 $T_\infty(t)$ 有关。因此，环境温度一定程度上反映了系统的非线性程度。这里保持 $T_\infty(t)$ 的函数形式不变，即： $T_\infty(t) = 300 + \beta \sin(\pi t / \varphi)$ 。通过改变 β 和 φ 的取值来考察不同环境温度对反演结果的影响。仿真试验时给定的其它参数为： $\sigma = 0^\circ\text{C}$ ， $R = 5$ ，未知变量的数目为 3 (i.e., Case C)。图 6 给出了 β 和 φ 取不同值时的环境温度变化；图 7 给出了不同方法获得的反演结果；表 4 给出了对应的计算时间及反演误差。

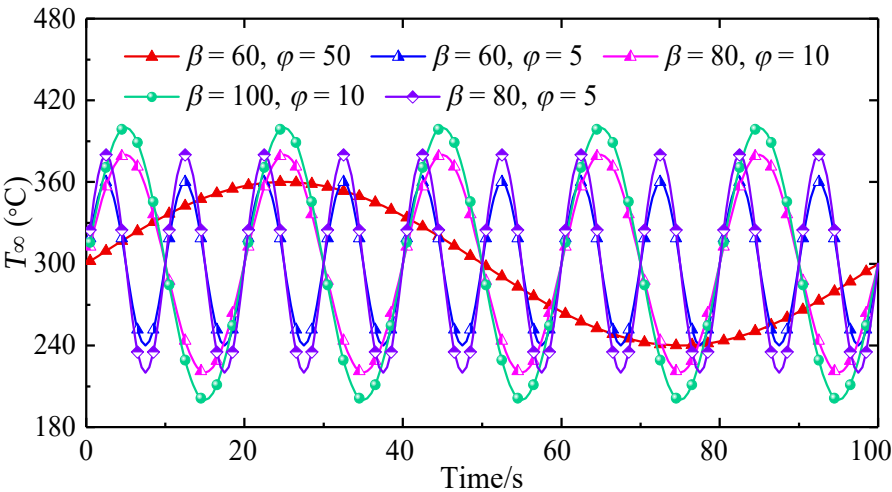


图 6 不同变化的环境温度

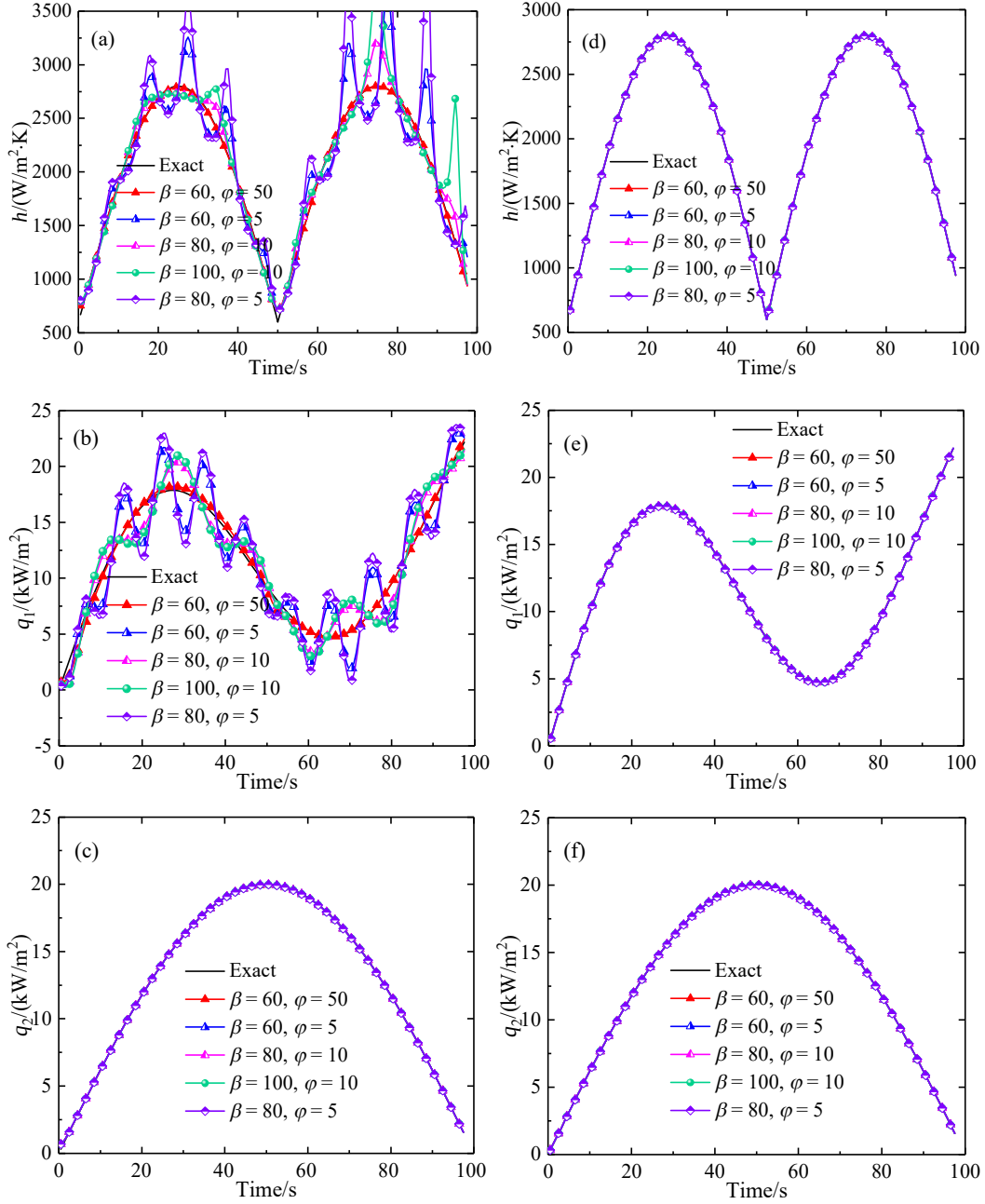


图7 不同环境温度时采用 ASFSM（左）和 BCT-MMAI 方案（右）获得的反演结果

由图 6、图 7 及表 4 可知，当环境温度变化较为缓慢（较小的 β 和较大的 φ ）时，ASFSM 和本文的 BCT-MMAI 方案均能够获得良好的反演结果。当环境温度的变化较为剧烈（较大的 β 和较小的 φ ）时，ASFSM 的反演结果逐渐变差，而本文的 BCT-MMAI 方案仍然能够获得良好的反演结果。

产生上述结果的原因在于：变化剧烈的环境温度导致系统输入与输出之间的灵敏度系数变化剧烈，从而增加了系统的非线性程度。当 R 一定时，较快的环境温度变化增加了系统近似线性化的误差。因此，ASFSM 的反演结果容易受到环境温度变化的影响。

与之相比，本文的 BCT-MMAI 方案则降低了环境温度对反演结果的影响。

表 4 不同环境温度下两种方法的计算时间及反演误差比较

β, φ	Method	Computing time (s)	$h(t)$		$q_1(t)$		$q_2(t)$	
			S_h (W/m ² ·K)	η (%)	S_{q1} (W/m ²)	η (%)	S_{q2} (W/m ²)	η (%)
$\beta = 60$	ASFSM	322.46	13.98	0.65	390.14	3.10	34.45	0.24
$\varphi = 50$	BCT-MMAI	136.34	0.86	0.04	14.98	0.12	0.59	0.004
$\beta = 60$	ASFSM	321.71	246.19	11.53	2.12×10^3	16.85	33.99	0.24
$\varphi = 5$	BCT-MMAI	135.40	1.04	0.05	17.92	0.14	0.56	0.004
$\beta = 80$	ASFSM	320.72	102.79	4.81	1.38×10^3	10.98	33.99	0.24
$\varphi = 10$	BCT-MMAI	136.12	1.14	0.05	18.05	0.14	0.56	0.004
$\beta = 100$	ASFSM	320.97	265.39	12.43	1.69×10^3	13.41	33.95	0.24
$\varphi = 10$	BCT-MMAI	136.96	1.44	0.07	19.52	0.16	0.57	0.004
$\beta = 80$	ASFSM	323.49	495.78	23.22	2.79×10^3	22.22	33.94	0.24
$\varphi = 5$	BCT-MMAI	136.03	1.49	0.07	20.15	0.16	0.56	0.004

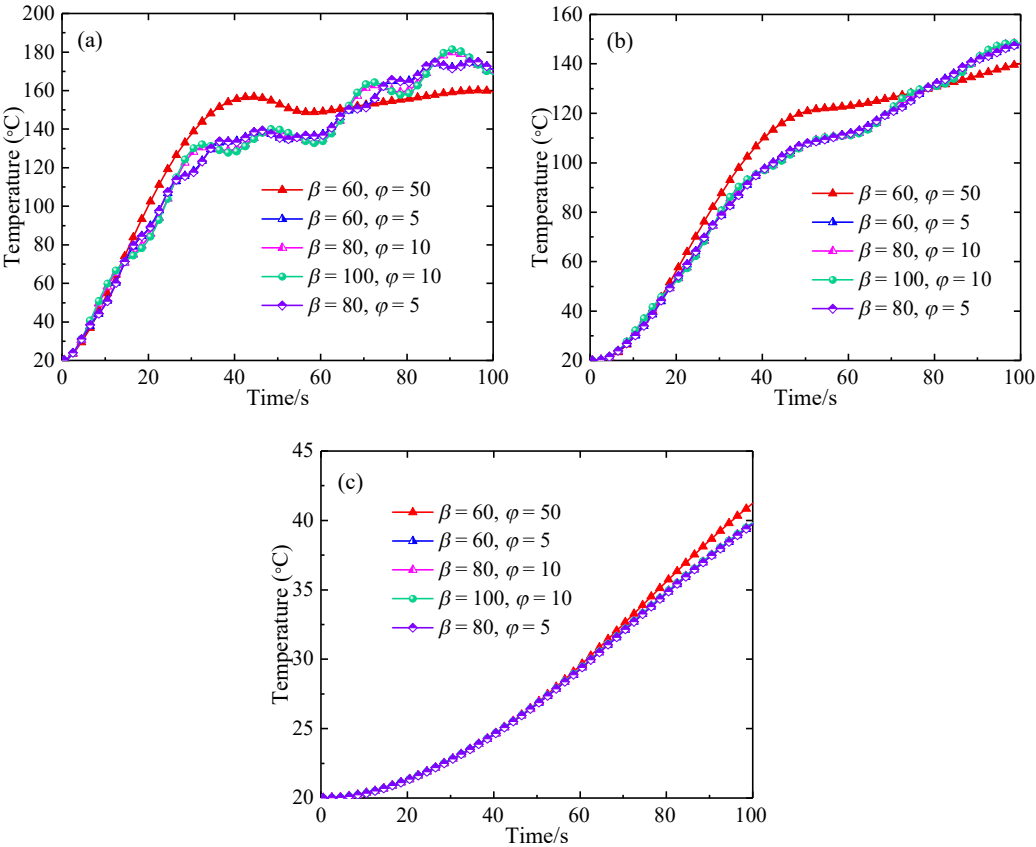


图 8 不同环境温度时的温度测量信息: (a) TC1, (b) TC2 和(c) TC3

值得指出的是，由图 7 (c)可知，采用 ASFSM 获得的热流 $q_2(t)$ 的反演结果几乎不受

环境温度的影响。这主要是因为，就本文的研究对象而言，热流 $q_2(t)$ 离对流换热边界较远，受环境温度变化的影响较小。为了说明这一点，图 8 给出了不同环境温度下测点处的温度响应。由图 8 可以看出，TC3 处的温度响应受环境温度变化的影响最小。因此热流 $q_2(t)$ 的反演结果几乎不受环境温度的变化而变化。

4.6 测量误差的影响

取未知量的数目为 3 (i.e., Case C), 在 $R = 5$ 的条件下, 分别取 $\sigma = 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $\sigma = 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 来讨论温度测量误差对反演结果的影响。不同方法获得的反演结果见图 9; 对应的计算

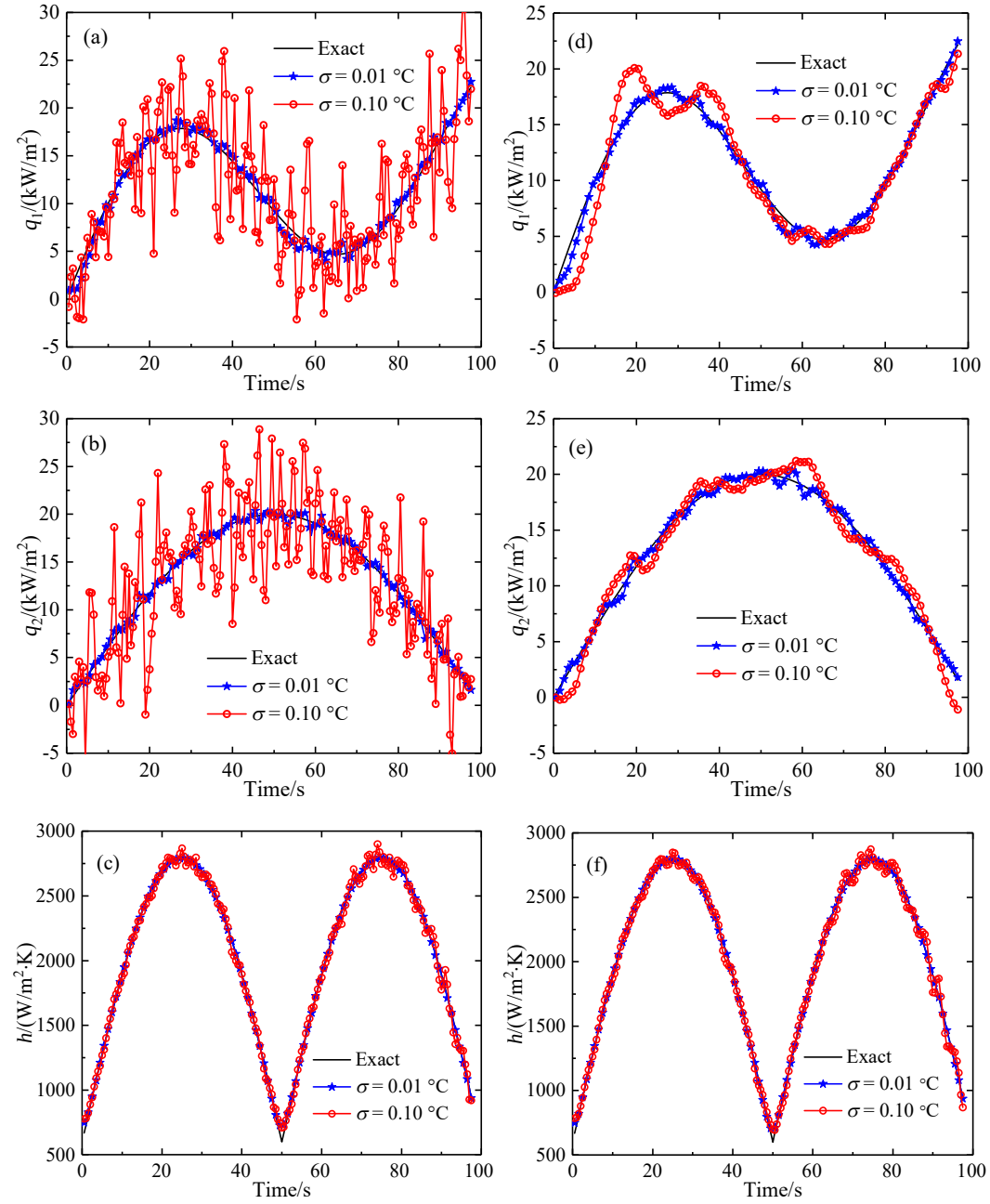


图 9 不同测量误差时采用 ASFSM (左) 和 BCT-MMAI 方案 (右) 获得的反演结果

表 5 不同测量误差时两种方法的计算时间及反演误差比较

$\sigma (^{\circ}\text{C})$	Method	Computing time (s)	$h(t)$		$q_1(t)$		$q_2(t)$	
			S_h (W/m ² ·K)	η (%)	S_{q1} (W/m ²)	η (%)	S_{q2} (W/m ²)	η (%)
0.01	ASFSM	323.14	14.59	0.68	595.52	4.74	419.72	2.93
	MMAI	136.94	11.92	0.56	514.73	4.09	378.54	2.64
0.10	ASFSM	324.77	45.03	2.11	4.39×10^3	34.93	4.44×10^3	30.98
	MMAI	135.95	44.54	2.09	1.83×10^3	14.55	1.18×10^3	8.24

时间及反演误差见表 5。

由图 9 及表 5 可知, 当温度测量误差较小时, ASFSM 和本文的 BCT-MMAI 方案均能够获得较为稳定的反演结果。其中, BCT-MMAI 方案在保证反演精度的前提下提高了反演过程的计算效率。随着温度测量误差的进一步增大, ASFSM 由于偏离了最优的未来时间步数, 反演结果的稳定性降低, 反演精度低于本文的 BCT-MMAI 方案。对于 ASFSM 而言, 此时需要增大未来时间步数, 以便能够较好地抑制测量误差。上述研究结果表明, 本文建立的 BCT-MMAI 方案具有较好的抗干扰能力。

另一方面, 由图 9 还可以看出, 在不同的测量误差下, 对流换热系数 $h(t)$ 的反演结果优于热流 $q_1(t)$ 和 $q_2(t)$ 的反演结果。这是因为, 反演过程中 $h(t)$ 对测量温度的灵敏度系数较大, 抗干扰能力较强。

5 结 论

本文针对时变对流换热系数的反演问题, 提出了一种基于边界条件转移的多模型自适应反演(BCT-MMAI)方案。利用数值仿真试验分析了待反演量数目、环境温度、未来时间步数以及温度测量误差对反演结果的影响, 并与自适应顺序函数法(ASFSM)进行了比较, 得到以下主要结论:

(1) 本文建立的 BCT-MMAI 方案能够有效反演时变的对流换热系数, 解决了一般 MMAI 方案反演时变对流换热系数时无法判断线性子模型和实际传热系统瞬时匹配程度的问题。

(2) 对于非线性传热反问题而言, 待反演量数目影响反演过程的计算效率。与 ASFSM 相比, 本文的 BCT-MMAI 方案在保证反演精度的前提下提高了反演过程的计算效率。随着待反演量数目的增加, 这种对比结果更加明显。

(3) 环境温度的变化影响对流换热系数的反演结果。与 ASFSM 相比, 本文的 BCT-MMAI 方案降低了环境温度对热边界条件反演结果的影响。

(4) 本文的 BCT-MMAI 方案保留了一般 MMAI 方案的优点, 即降低了未来时间步数对反演结果的影响, 且对测量误差具有一定的抗干扰能力。

参考文献

- [1] Rainieri S, Pagliarini G. Data filtering applied to infrared thermographic measurements intended for the estimation of local heat transfer coefficient[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2002, 26: 109-114.

- [2] Bazán F S V, Bedin L, Bozzoli F. Numerical estimation of convective heat transfer coefficient through linearization[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 102: 1230-1244.
- [3] Freund S, Kabelac S. Investigation of local heat transfer coefficients in plate heat exchangers with temperature oscillation IR thermography and CFD[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53: 3764-3781.
- [4] Wang Z, Yao M, Wang X, et al. Inverse problem-coupled heat transfer model for steel continuous casting[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214: 44-49.
- [5] Huang C H, Yuan I C, Ay H. An experimental study in determining the local heat transfer coefficients for the plate finned-tube heat exchangers[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009, 52: 4883-4893.
- [6] Beck J V, Blackwell B, St. Clair Jr. C R. *Inverse heat conduction: ill-posed problems*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- [7] Tikhonov A N, Arsenin V Y. *Solutions of Ill-posed Problems*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- [8] Bozzoli F, Cattani L, Rainieri S, et al. Estimation of the local heat-transfer coefficient in the laminar flow regime in coiled tubes by the Tikhonov regularisation method[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 72: 352-361.
- [9] Parwani A K, Talukdar P, Subbarao P M V. Estimation of inlet temperature of a developing fluid flow in a parallel plate channel[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2012, 57: 126-134.
- [10] Cui M, Zhu Q, Gao X. A modified conjugate gradient method for transient nonlinear inverse heat conduction problems: a case study for identifying temperature-dependent thermal conductivities[J], *ASME Journal of Heat Transfer*, 2014, 136: 091301.
- [11] Cui M, Yang K, Xu X, et al. A modified Levenberg-Marquardt algorithm for simultaneous estimation of multi-parameters of boundary heat flux by solving transient nonlinear inverse heat conduction problems[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 97: 908-916.
- [12] Hafid M, Lacroix M. An inverse heat transfer method for predicting the thermal characteristics of a molten material reactor[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 108: 140-149.
- [13] Hafid M, Lacroix M. Inverse heat transfer prediction of the state of the brick wall of a melting furnace[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 110: 265-274.
- [14] Mohebbi F, Sellier M, Rabczuk T. Estimation of linearly temperature-dependent thermal conductivity using an inverse analysis[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2017, 117: 68-76.
- [15] Liu F. A modified genetic algorithm for solving the inverse heat transfer problem of estimating plan heat source[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, 51: 3745-3752.
- [16] Tian N, Sun J, Xu W, et al. Estimation of unknown heat source function in inverse heat conduction problems using quantum-behaved particle swarm optimization[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54: 4110-4116.
- [17] Czél B, Gróf G. Inverse identification of temperature-dependent thermal conductivity via genetic algorithm with cost function-based rearrangement of genes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, 55: 4254-4263.

- [18] Zhang B, Qi H, Sun S, et al. Solving inverse problems of radiative heat transfer and phase change in semitransparent medium by using Improved Quantum Particle Swarm Optimization[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 85: 300-310.
- [19] Udayraj, Mulani K, Talukdar P, et al. Performance analysis and feasibility study of ant colony optimization, particle swarm optimization and cuckoo search algorithms for inverse heat transfer problems[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 89: 359-378.
- [20] Beck J V, Litkouhi B, Clair C R S. Efficient sequential solution of the nonlinear inverse heat conduction problem[J]. Numerical Heat Transfer, 1982, 5(3): 275-286.
- [21] Wang G, Zhu L, Chen H. A decentralized fuzzy inference method for solving the two-dimensional steady inverse heat conduction problem of estimating boundary condition[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54: 2782-2788.
- [22] Li Y, Wang G, Chen H, et al. A decentralized fuzzy inference method for the inverse geometry heat conduction problem[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 106: 109-116.
- [23] Wang G, Wan S, Chen H, et al. A double decentralized fuzzy inference method for estimating the time and space-dependent thermal boundary condition[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 109: 302-311.
- [24] Tunnell J W, Torres J H, Anvari B. Methodology for estimation of time-dependent surface heat flux due to cryogen spray cooling[J]. Annals of Biomedical Engineering, 2002, 30: 19-33.
- [25] Nakamura T, Kamimura Y, Igawa H, et al. Inverse analysis for transient thermal load identification and application to aerodynamic heating on atmospheric reentry capsule[J]. Aerospace Science and Technology, 2014, 38: 48-55.
- [26] Wang G, Zhang L, Wang X, et al. An inverse method to reconstruct the heat flux produced by bone grinding tools[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2016, 101: 85-92.
- [27] Lin S M, Chen C K, Yang Y T. A modified sequential approach for solving inverse heat conduction problems[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004, 47: 2669-2680.
- [28] Li Y, Wang G, Chen H. Simultaneously regular inversion of unsteady heating boundary conditions based on dynamic matrix control[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 88: 148-157.
- [29] Li Y, Wang G, Chen H. Simultaneously estimation for surface heat fluxes of steel slab in a reheating furnace based on DMC predictive control[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 80: 396-403.
- [30] Osman A M, Beck J V. Nonlinear inverse problem for the estimation of time-and-space-dependent heat-transfer coefficients[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1989, 3: 146-152.
- [31] Chantasiriwan S. Inverse heat conduction problem of determining time-dependent heat transfer coefficient[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000, 42: 4275-4285.
- [32] Louahlia-Gualous H, Panday P K, Artioukhine E A. Inverse determination of the local heat transfer coefficients for nucleate boiling on a horizontal cylinder[J]. ASME Journal of Heat Transfer, 2003, 125: 1087-1095.
- [33] Cattani L, Maillet D, Bozzoli F, et al. Estimation of the local convective heat transfer coefficient in pipe flow using a 2D thermal Quadrupole model and Truncated Singular Value Decomposition[J].

International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 91: 1034-1045.

- [34] Bazán F S V, Bedin L, Bozzoli F. Numerical estimation of convective heat transfer coefficient through linearization[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 102: 1230-1244.
- [35] Wang X, Wang G, Chen H, et al. Real-time temperature field reconstruction of boiler drum based on fuzzy adaptive Kalman filter and order reduction[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2017, 113: 145-153.
- [36] Bazán F S V, Bedin L, Bozzoli F. New methods for numerical estimation of convective heat transfer coefficient in circular ducts[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2019, 139: 387-402.
- [37] Osman A M, Beck J V. Investigation of transient heat transfer coefficients in quenching experiments[J], ASME Journal of Heat Transfer, 1990, 112: 843-848.
- [38] Huang C H, Tsai Y L. A transient 3-D inverse problem in imaging the time-dependent local heat transfer coefficients for plate fin[J]. Applied Thermal Engineering, 2005, 25: 2478-2495.
- [39] Su J, Hewitt G F. Inverse heat conduction problem of estimating time-varying heat transfer coefficient[J]. Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, 2004, 45(8): 777-789.
- [40] Razzaghi H, Kowsary F, Ashjaee M. Derivation and application of the adjoint method for estimation of both spatially and temporally varying convective heat transfer coefficient[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 154: 63-75.
- [41] Khajepour S, Hematiyan M R, Marin L. A domain decomposition method for the stable analysis of inverse nonlinear transient heat conduction problems[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 58: 125-134.
- [42] Samadi F, Kowsary F, Sarchami A. Estimation of heat flux imposed on the rake face of a cutting tool: A nonlinear, complex geometry inverse heat conduction case study[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2012, 39: 298-303.
- [43] Wang G, Lv C, Chen H, et al. A multiple model adaptive inverse method for nonlinear heat transfer system with temperature-dependent thermophysical properties[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 118, 847-856.
- [44] Lv C, Wang G, Chen H, et al. Estimation of the moving heat source intensity using the multiple model adaptive inverse method[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2019, 138: 576-585.



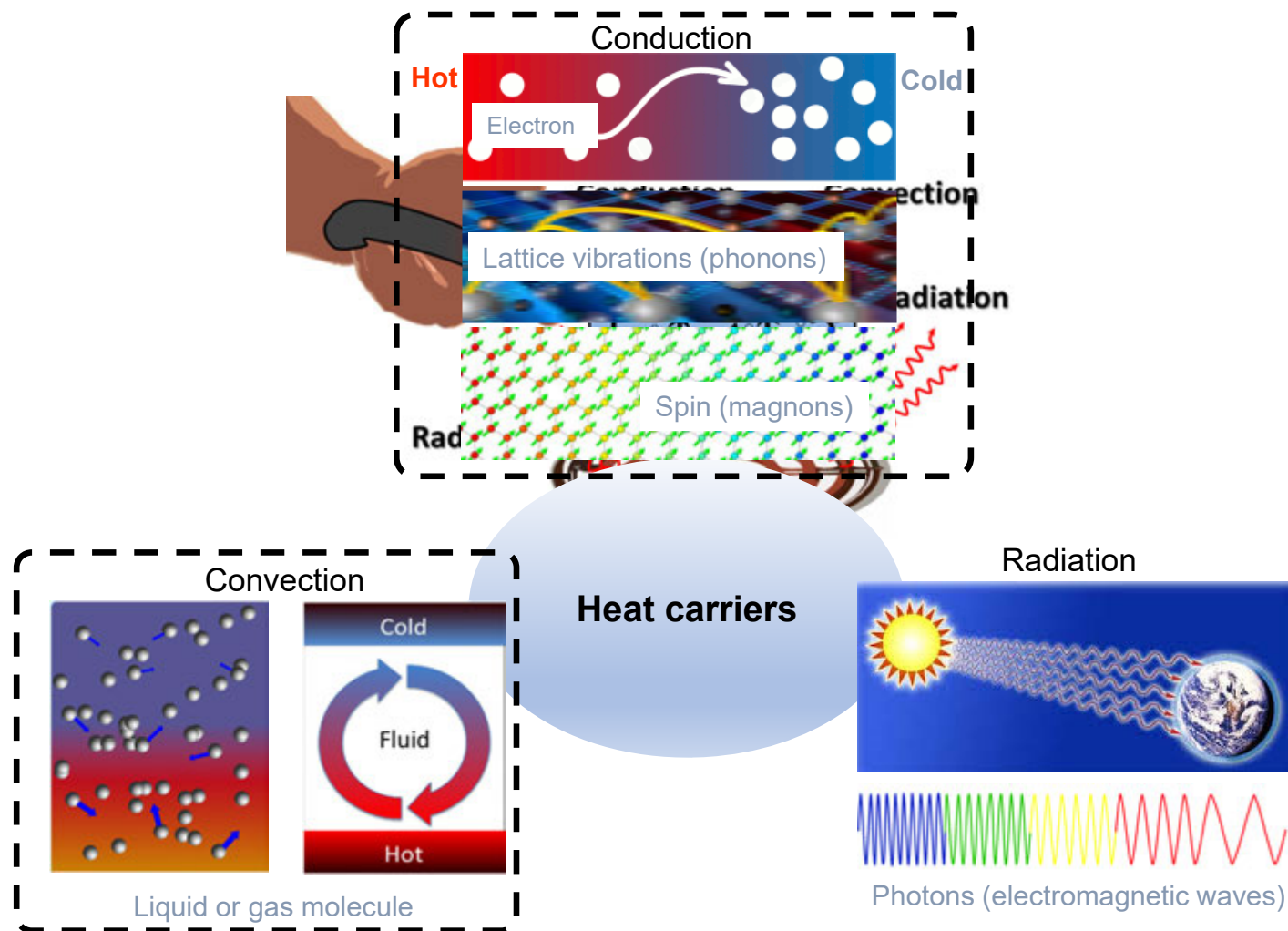
Thermal Transport Spectroscopy in Complicated Systems: Algorithm and Applications

Yanguang Zhou

Mechanical and Aerospace Engineering Department, HKUST

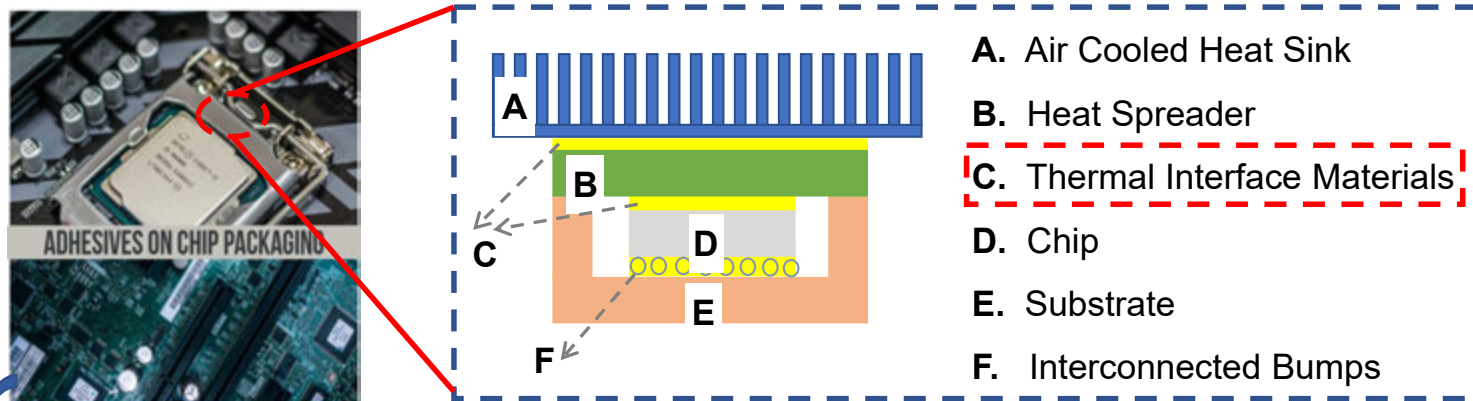
Date: 11/06/2023

Principal heat carriers

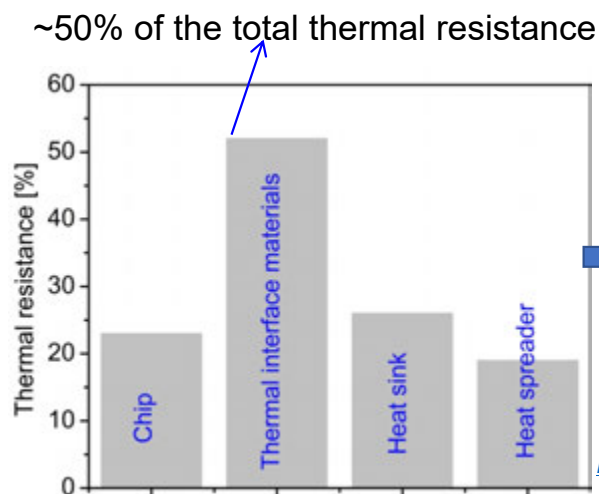


Quantitatively characterizing the interfacial thermal transport

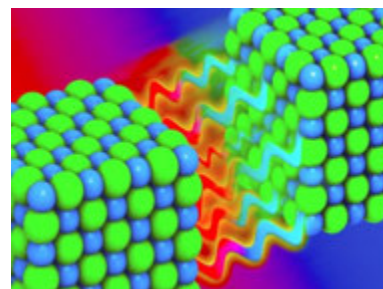
Crucial challenges in microelectronics



<https://www.electronics-cooling.com/2006/08/packaging-challenges-for-high-heat-flux-devices/>

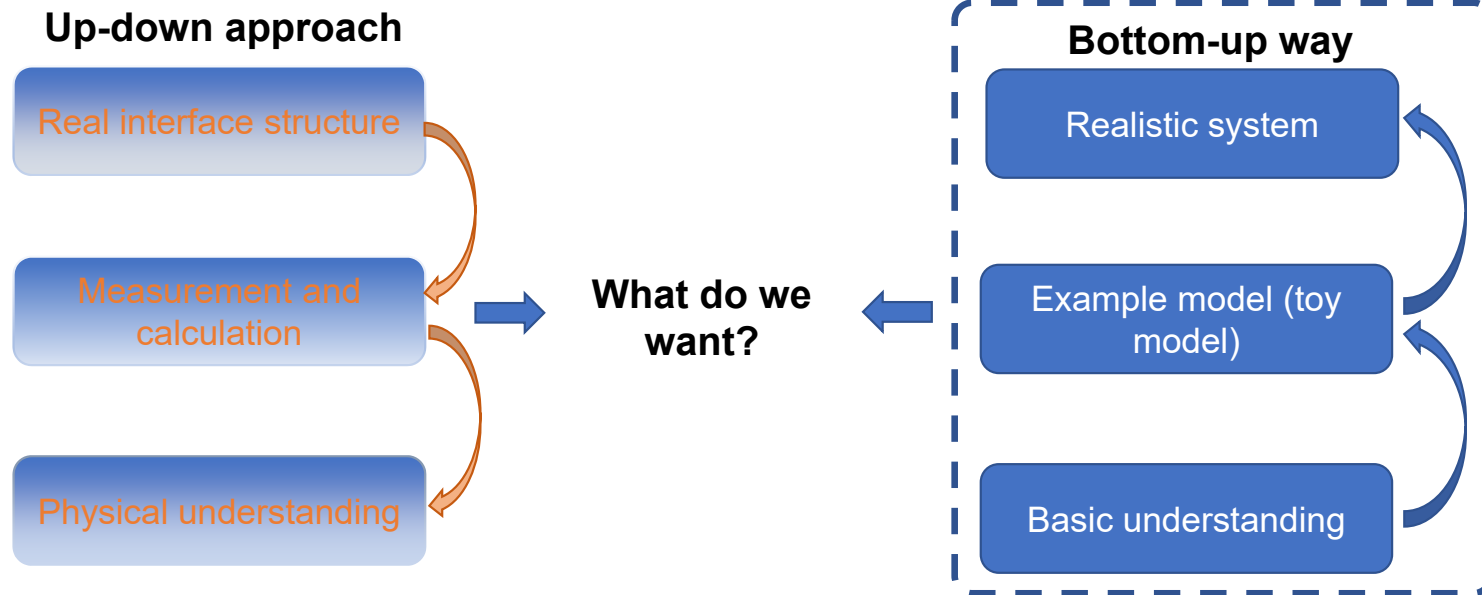


What is key point?

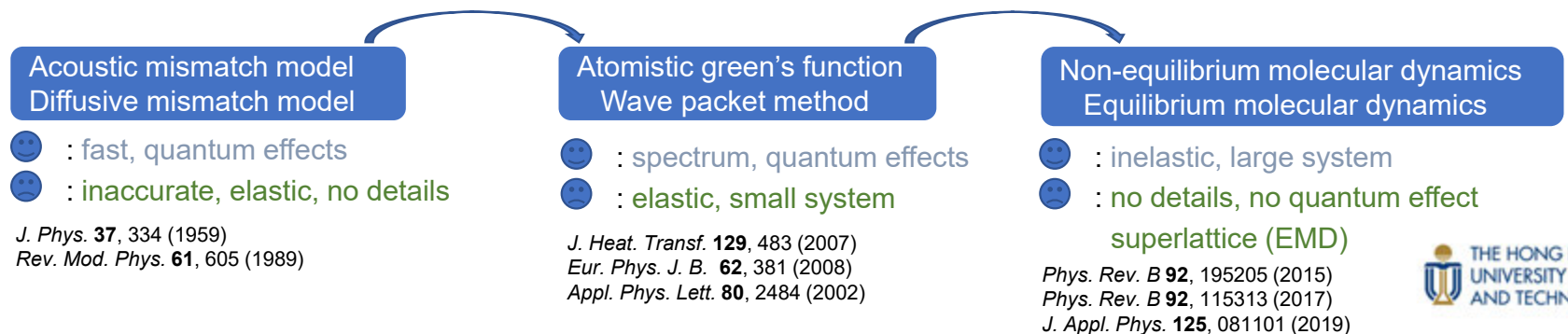


IBM Zurich Research Laboratory, <https://www.zurich.ibm.com/>

How to design the interfacial thermal transport properties?



Methodologies for interface transport calculation:



Frequency domain direct decomposed method (FDDDM)

Fourier's law: $\kappa = \frac{Q_x^S}{SVT}$ or $G = \frac{Q_x^S}{S\Delta T}$

https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_conduction

$$Q_x^S = \sum_{j \in R} \sum_{i \in L} Q_{ij}^S = \sum_{j \in R} \sum_{i \in L} \left\langle \sum_{\alpha} F_{ji}^{\alpha}(t) \cdot v_i^{\alpha}(t) \right\rangle = \sum_{j \in R} \sum_{i \in L} \lim_{\tau \rightarrow 0} \left\langle \sum_{\alpha} F_{ji}^{\alpha}(\tau) \cdot v_i^{\alpha}(0) \right\rangle$$

Y. Zhou and M. Hu, *Rev. B* **92**, 195205 (2015) and *Phys. Rev. B* **92**, 115313 (2017)

$$C_{ij}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{C}_{ij}(\omega) e^{-i\omega\tau} \frac{d\omega}{2\pi}$$

$$\tilde{C}_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{ij}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau$$

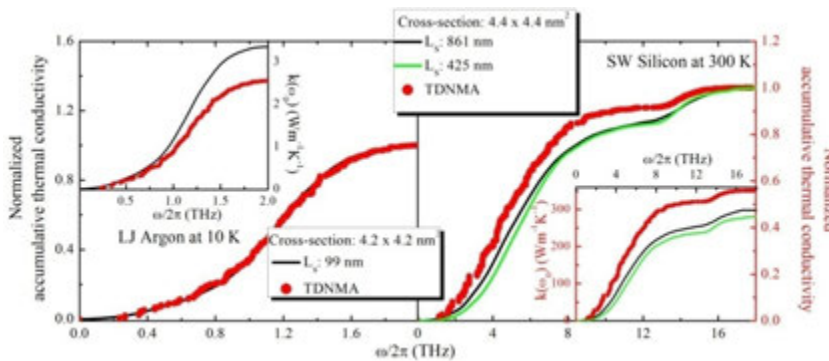
$$C_{ij}(\tau) = \left\langle \sum_{\alpha} F_{ji}^{\alpha}(\tau) \cdot v_i^{\alpha}(0) \right\rangle$$

Fourier transfer

Inverse Fourier transfer

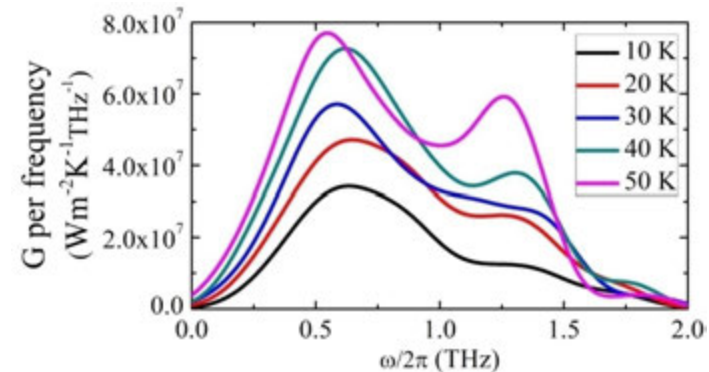
$$Q_x^S = \sum_{j \in R} \sum_{i \in L} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{ij}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \frac{d\omega}{2\pi} = \sum_{j \in R} \sum_{i \in L} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\alpha} F_{ji}^{\alpha}(\omega) \cdot v_i^{\alpha*}(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$$

Validation examples:



TDNMA: time domain normal mode analysis, *Phys. Rev. B* **79**, 224305 (2009)

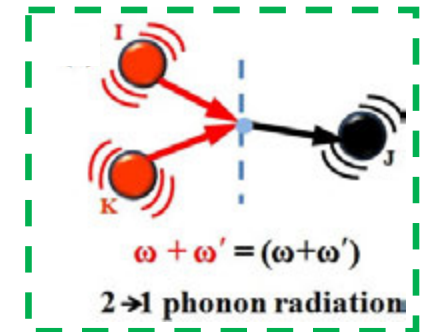
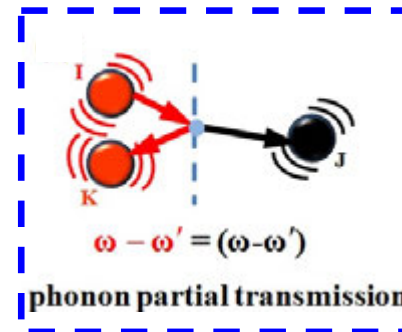
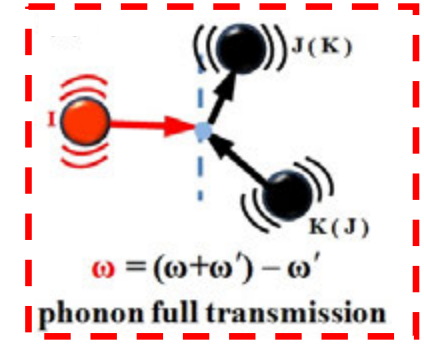
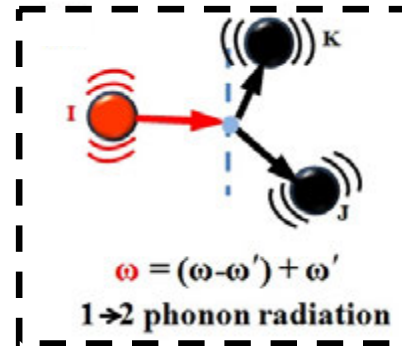
Application:



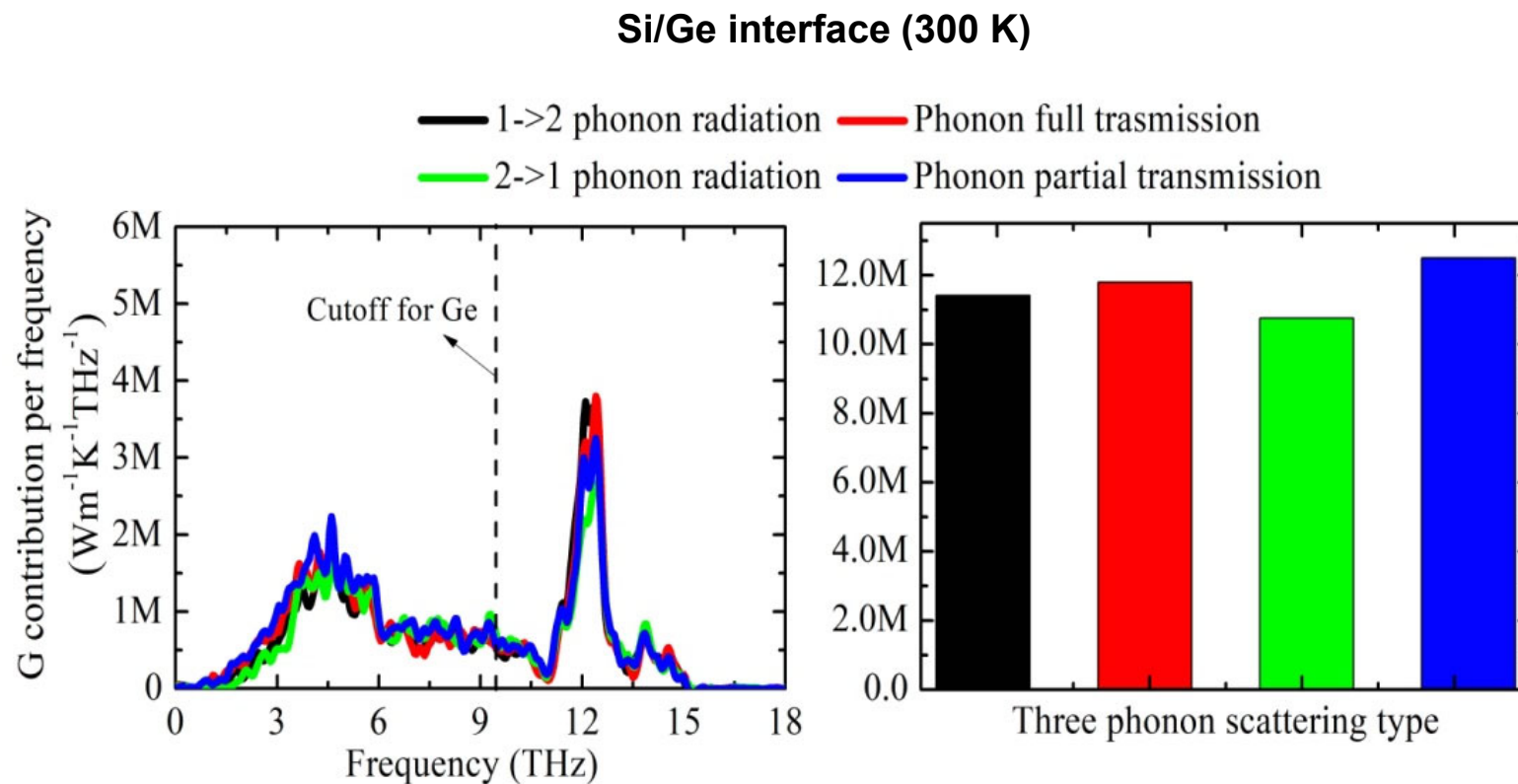
Ar-heavy Ar (4 x mass) interface
Phys. Rev. B **92**, 115313 (2017)

The power of FDDDM: three-phonon scatterings

$$\begin{aligned}
 &= Q_{x,3}^S(\omega) \leftarrow F_{ij} \approx -\sum_{\alpha\beta} \left(\Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta + \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_k \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_j^\beta u_k^\gamma \right) \\
 &+ \text{Re} \left\{ \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_k \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle \tilde{v}_i^{\alpha*}(\omega) \tilde{u}_j^\beta(\omega - \omega') \tilde{u}_k^\gamma(\omega') \rangle d\omega'}{(\omega - \omega')\omega'} \frac{d\omega'}{2\pi} \right\} \\
 &+ \text{Re} \left\{ \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_k \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle \tilde{v}_j^{\beta*}(\omega) \tilde{u}_i^\alpha(\omega - \omega') \tilde{u}_k^\gamma(\omega') \rangle d\omega'}{(\omega - \omega')\omega'} \frac{d\omega'}{2\pi} \right\} \\
 &- \text{Re} \left\{ \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_k \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle \tilde{v}_i^{\alpha*}(\omega) \tilde{u}_j^{\beta*}(\omega + \omega') \tilde{u}_k^\gamma(\omega') \rangle d\omega'}{(\omega + \omega')\omega'} \frac{d\omega'}{2\pi} \right\} \\
 &- \text{Re} \left\{ \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_k \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle \tilde{v}_j^{\beta*}(\omega) \tilde{u}_i^{\alpha*}(\omega + \omega') \tilde{u}_k^\gamma(\omega') \rangle d\omega'}{(\omega + \omega')\omega'} \frac{d\omega'}{2\pi} \right\}
 \end{aligned}$$



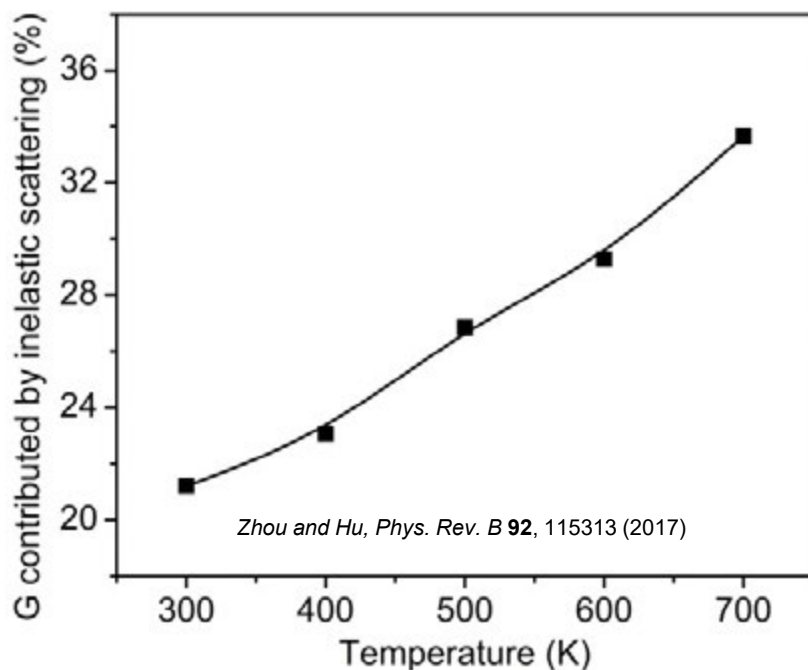
The power of FDDDM: three-phonon scatterings



Zhou and Hu, *Phys. Rev. B* **92**, 115313 (2017)

The power of FDDDM: anharmonic contributions

Three-phonons contribution (Si/Ge)



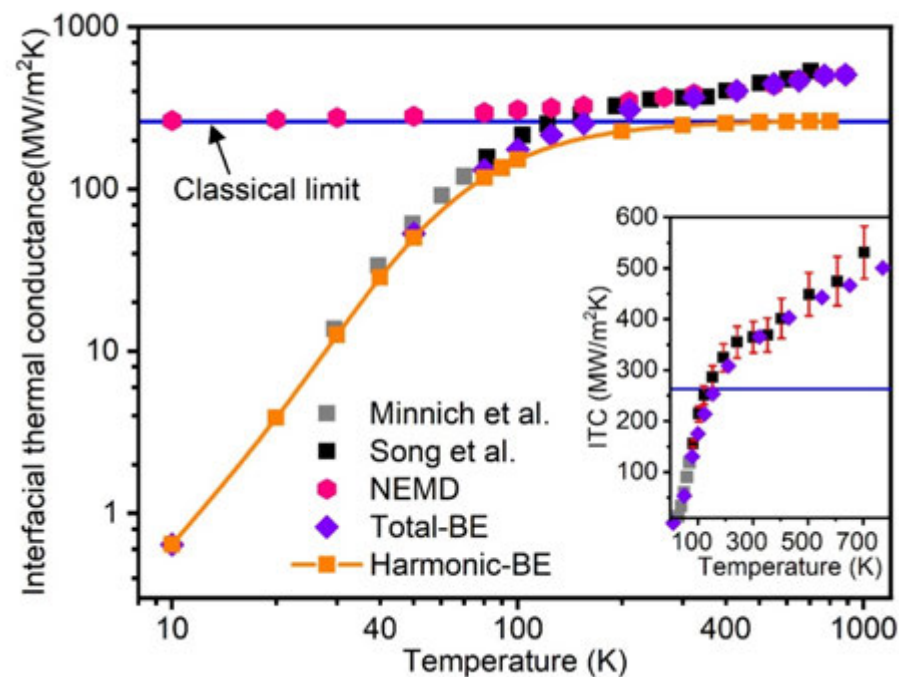
Experimental proof: Nature Commu. **6**, 6578 (2015)

Extension

$$Q_{L \rightarrow R}(\omega) = 2 \sum_{i \in L} \sum_{j \in R} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_i} \right|_{\tau} \vec{v}_i(0) - \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_j} \right|_{\tau} \vec{v}_j(0) \right] e^{-i\omega\tau} d\tau$$

Across-interface effects

All high-order phonons contribution (Si/Al)

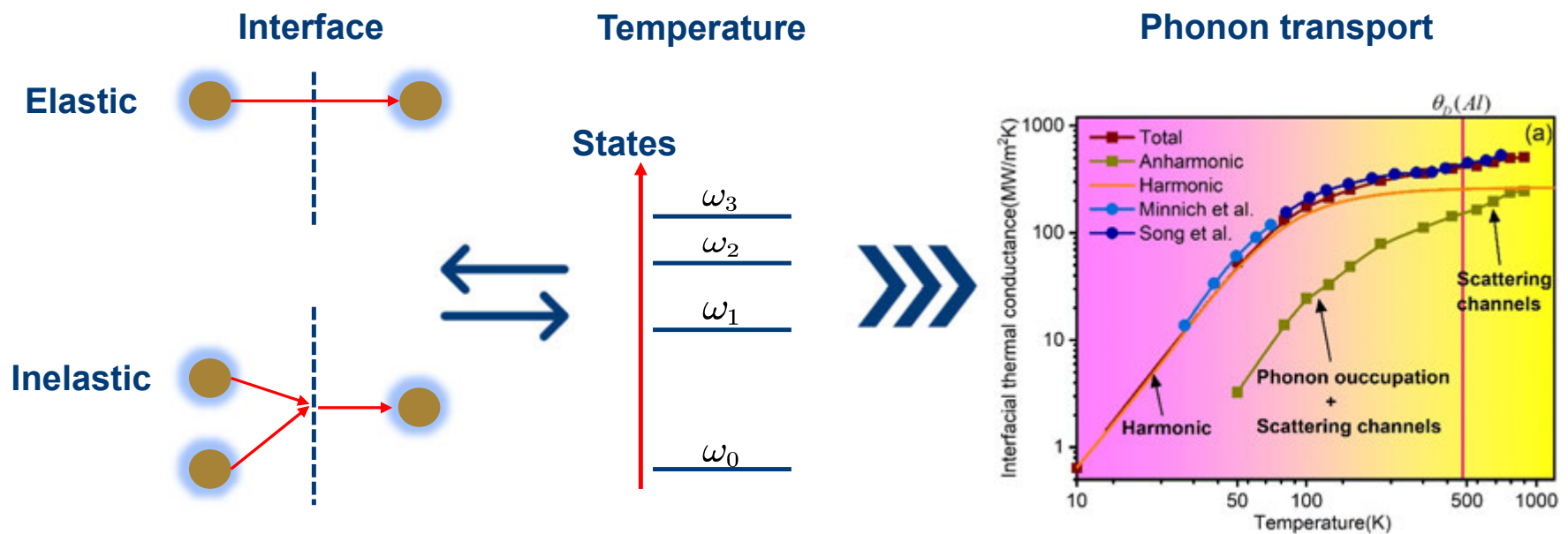


Xu, Fan, Li and Zhou, Int. J. Heat Mass Transf. **201**, 123628 (2023)

Minnich, PRL **107**, 095901 (2011); Song, Nat. Commun. **13**, 4091 (2022)

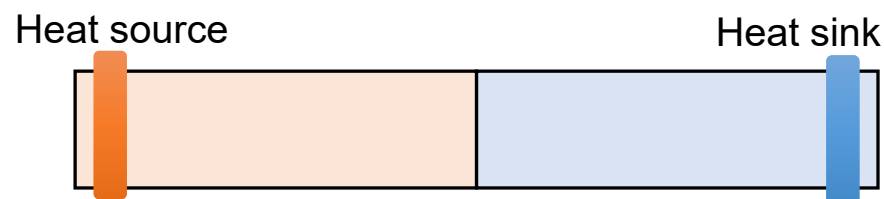
Concluding remarks

1. A computational frame is developed to capture the thermal transport process at interface.
2. Anharmonic phonon scattering process at interface can be quantified.
3. Anharmonic phonon scattering process contributes largely to the thermal conductance.



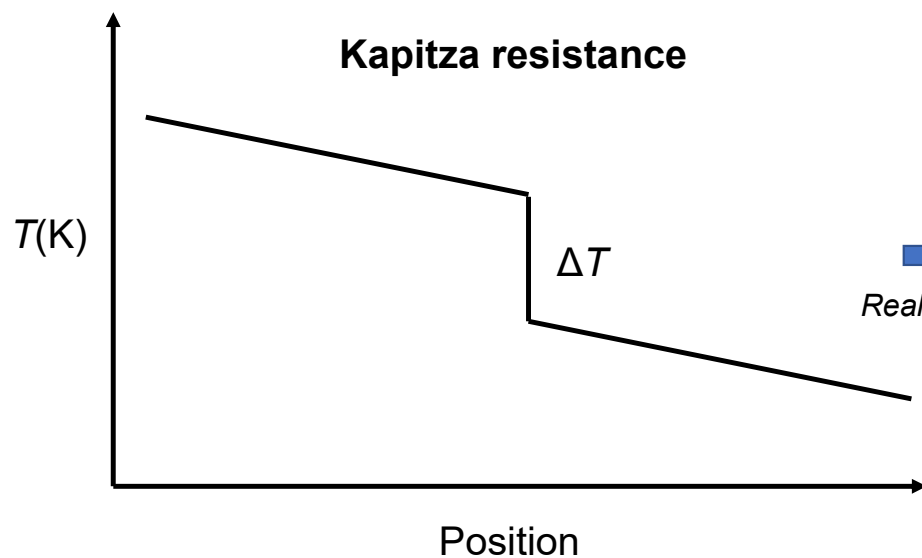
Xu, Fan, Li and Zhou, *Int. J. Heat Mass Transf.* **201**, 123628 (2023)
 Zhou and Hu, *Phys. Rev. B* **92**, 195204 (2015); *Phys. Rev. B* **92**, 195205 (2015);
Phys. Rev. B **92**, 115313 (2017)

Issues in interfacial thermal transport

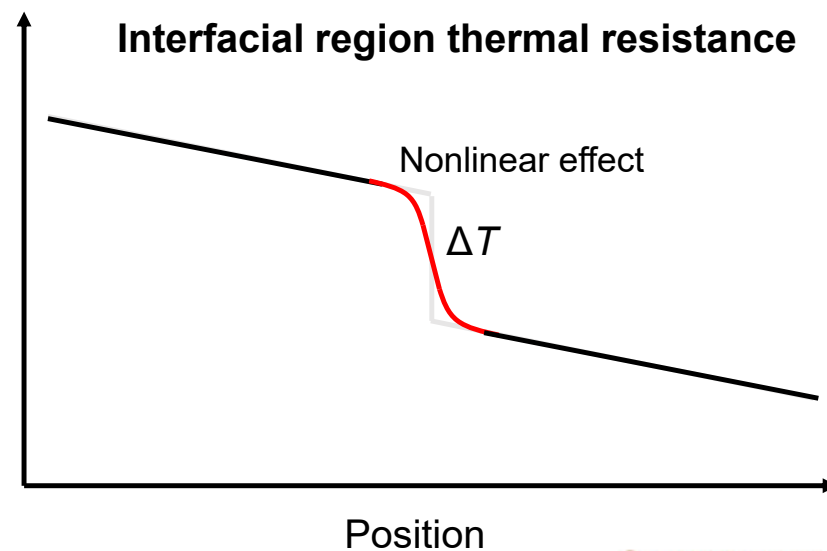


Fourier's law: $G = \frac{Q_x^s}{S\Delta T}$

https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_conduction



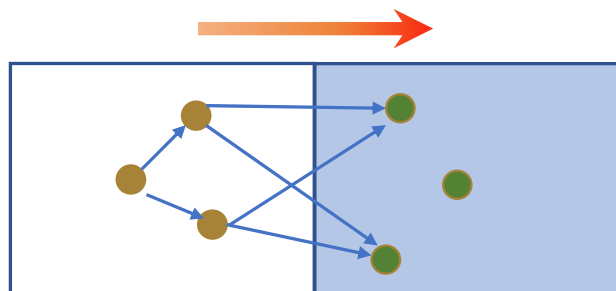
Real situation



How does the near interface effect contribute to interfacial thermal transport?

General heat current across the interfaces

Heat current in NEMD simulations



Net energy exchange rate

$$Q_{left \rightarrow right} = \frac{\partial H_{Right}}{\partial t} - \frac{\partial H_{Left}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_i^N \left(m_i \vec{v}_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} + \frac{\partial \Phi_i}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} \right)$$

$$\frac{\partial H_{Left}}{\partial t} = \sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \left(\sum_{i' \in Left}^{N_{Left}} \frac{\partial \Phi_i}{\partial \vec{r}_{i'}} \frac{\partial \vec{r}_{i'}}{\partial t} + \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \frac{\partial \Phi_i}{\partial \vec{r}_j} \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial t} \right)$$

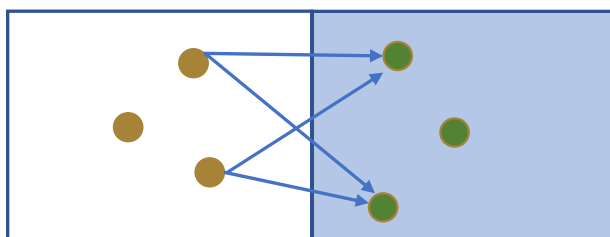
$$\frac{\partial H_{Right}}{\partial t} = \sum_{j \in Right}^{N_{Right}} \left(\sum_{i \in Left}^{N_{Left}} \frac{\partial \Phi_j}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} + \sum_{j' \in Right}^{N_{Right}} \frac{\partial \Phi_j}{\partial \vec{r}_{j'}} \frac{\partial \vec{r}_{j'}}{\partial t} \right)$$

Full spectral heat current in NEMD simulations

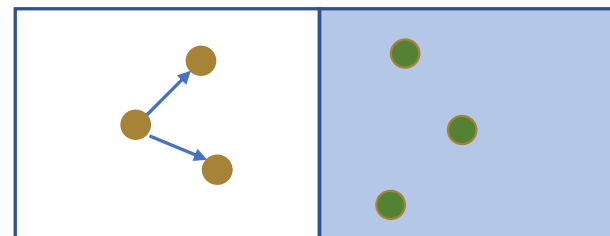
$$Q_{L \rightarrow R}(\omega) = \underbrace{2 \sum_{i \in L} \sum_{j \in R} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_i} \Big|_{\tau} \vec{v}_i(0) - \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_j} \Big|_{\tau} \vec{v}_j(0) \right\rangle e^{-i\omega\tau} \right]}_{\text{Across-interface effects}} + \underbrace{2 \sum_{j, j' \in R} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{j'}} \Big|_{\tau} \vec{v}_{j'}(0) \right\rangle \right]}_{\text{Near-interface effects}} - 2 \sum_{i, i' \in L} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_{i'}} \Big|_{\tau} \vec{v}_{i'}(0) \right\rangle \right]$$

Physical descriptions

$$\begin{aligned}
 Q_{L \rightarrow R}(\omega) = & \underbrace{2 \sum_{i \in L} \sum_{j \in R} \operatorname{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_i} \middle|_{\tau} \vec{v}_i(0) - \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_j} \middle|_{\tau} \vec{v}_j(0) \right\rangle e^{-i\omega\tau} \right]}_{\text{Across-interface effects}} \\
 & + \underbrace{2 \sum_{j, j' \in R} \operatorname{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_{j'}} \middle|_{\tau} \vec{v}_{j'}(0) \right\rangle \right]}_{\text{Near-interface effects}} - 2 \sum_{i, i' \in L} \operatorname{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_{i'}} \middle|_{\tau} \vec{v}_{i'}(0) \right\rangle \right]
 \end{aligned}$$

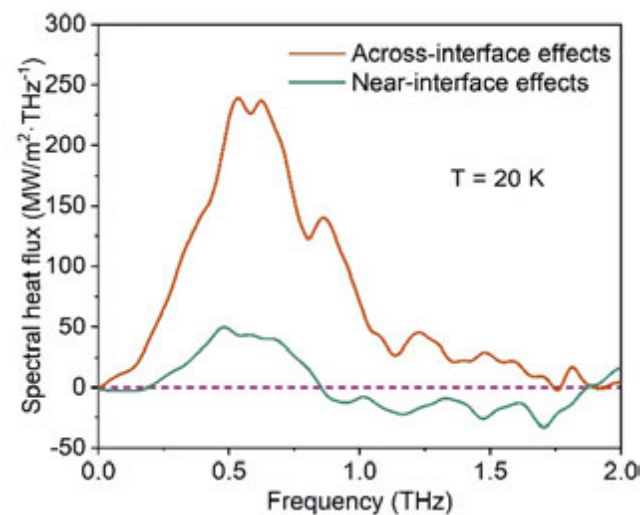
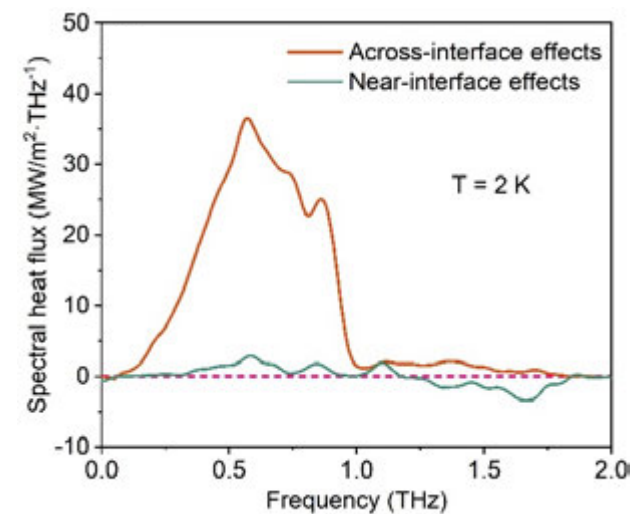
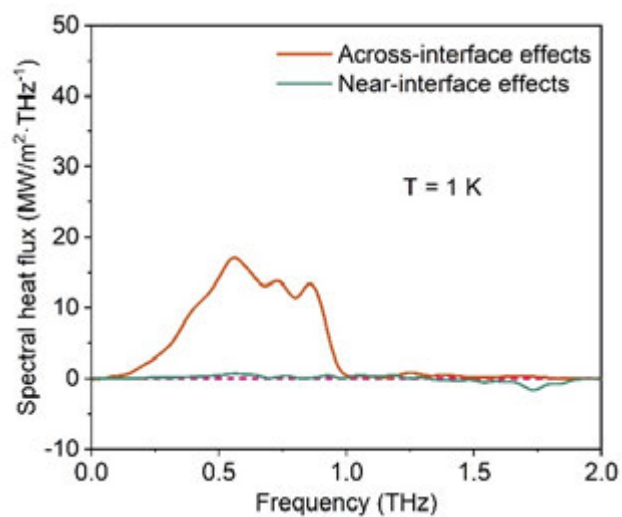
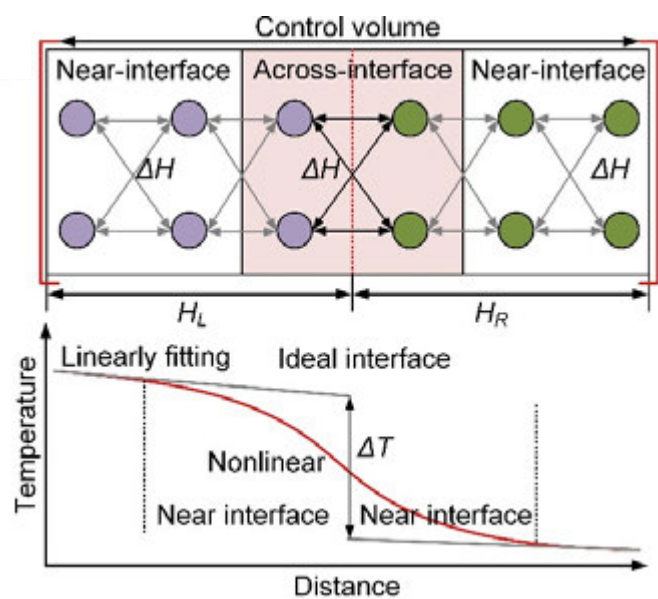


Cross interface channel



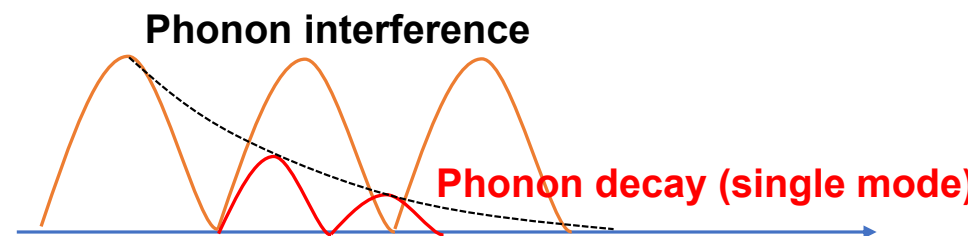
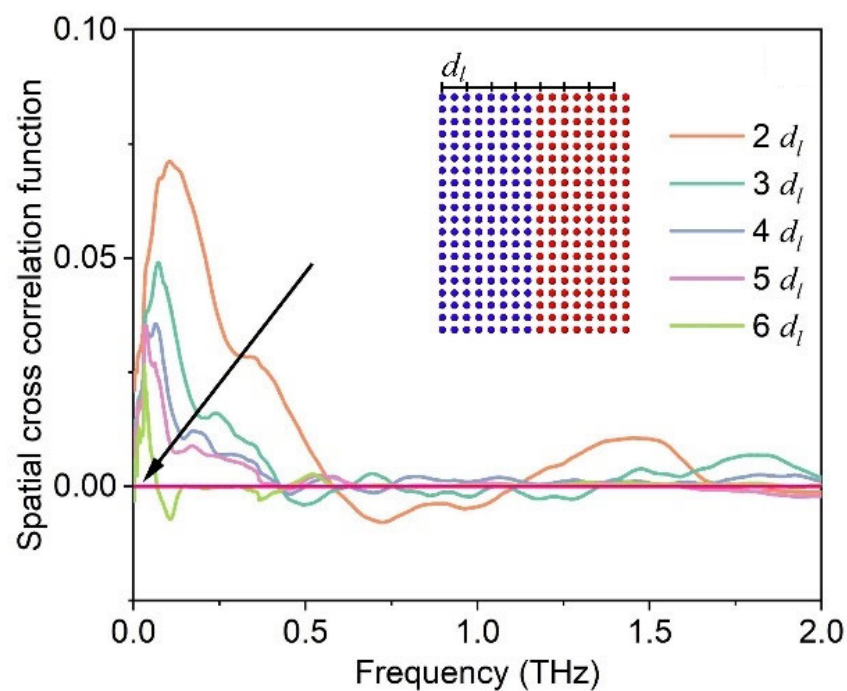
Near interface channel

Example system: Ar/Heavy Ar interfaces



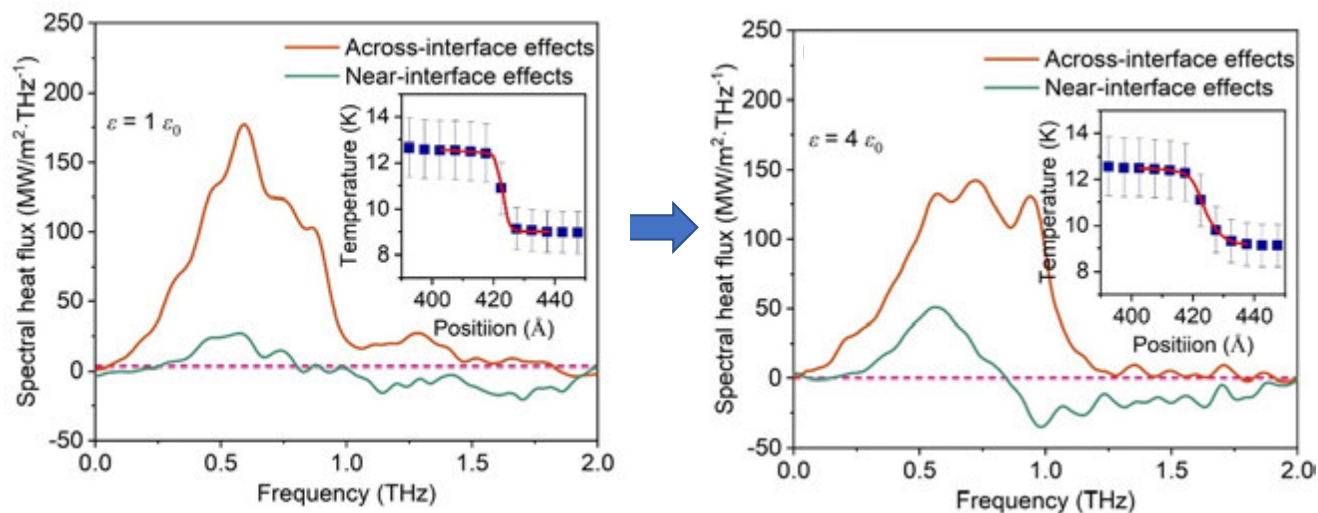
How it benefits the interfacial thermal transport

$$\Gamma(z_m, z_n, \tau) = \frac{1}{k_B T N_{\perp}} \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} \sum_{\gamma}^{N_b} \sqrt{m_i^{\gamma} m_j^{\gamma}} \langle \vec{v}(\vec{r}_i^{0\gamma}, t) \vec{v}(\vec{r}_j^{0\gamma}, t + \tau) \rangle \cdot \\ \delta[(\vec{r}_i^0 - \vec{r}_j^0) \cdot \vec{e}_{\perp 1}] \delta[(\vec{r}_i^0 - \vec{r}_j^0) \cdot \vec{e}_{\perp 2}] \delta[\vec{r}_i^0 \cdot \vec{e}_{\parallel} - z_m] \delta[(\vec{r}_j^0 \cdot \vec{e}_{\parallel} - z_n)]$$



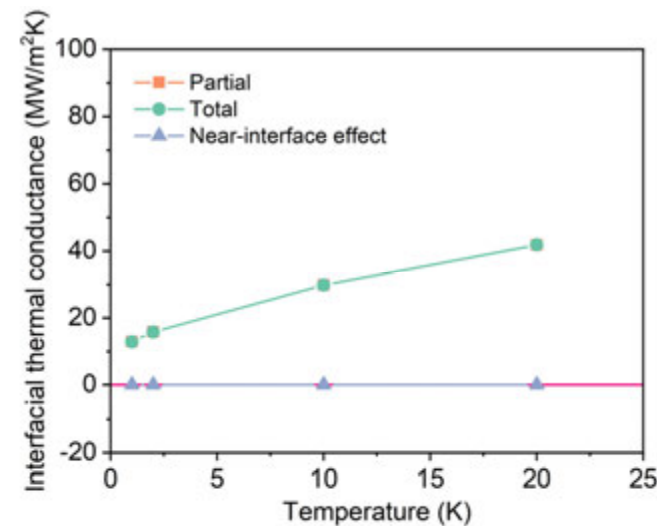
The effect of nonlinear temperature profile

Increase the interfacial interaction

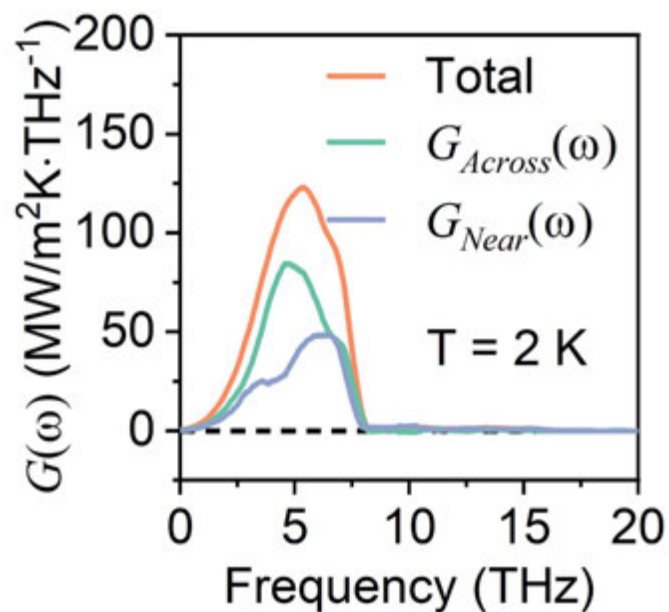


- Nonlinear effect will increase the interference and scatterings
- The interference and scatterings are offset

Contribution from near interface effect

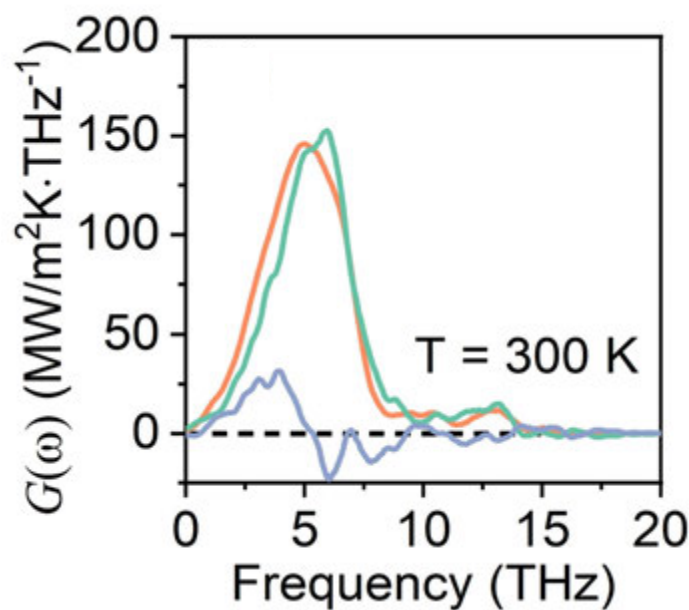


Real system: Cu/Si interfaces

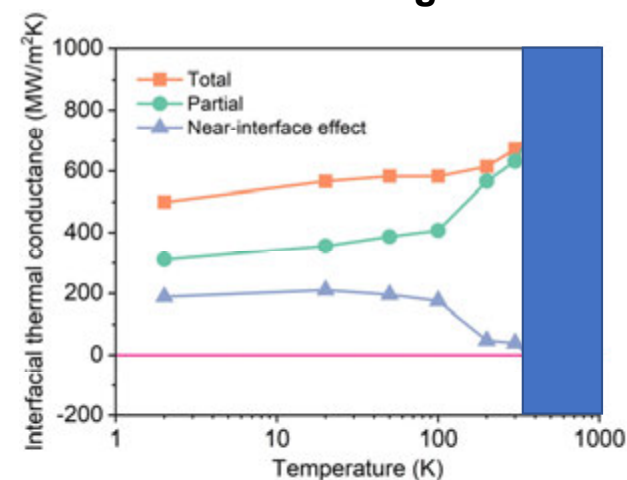


Low temperature: harmonic

High temperature: interference and scattering

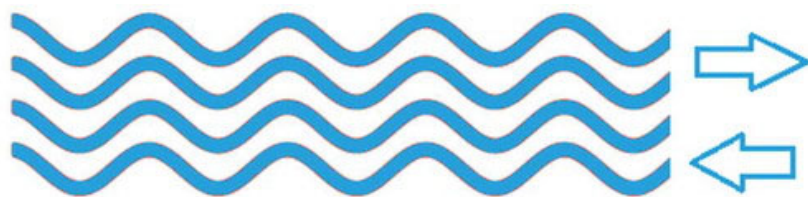


Competition: interference and scattering

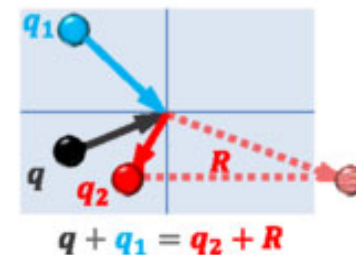
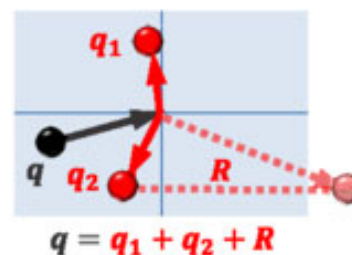


Concluding remarks

1. Low frequency phonons in the near interface will interfere with phonons cross the interfaces.
2. High frequency phonons in the near interface will scatter the phonons cross the interfaces.
3. The contribution from near interface effect is resulted from the competition between phonon interference and scatterings.



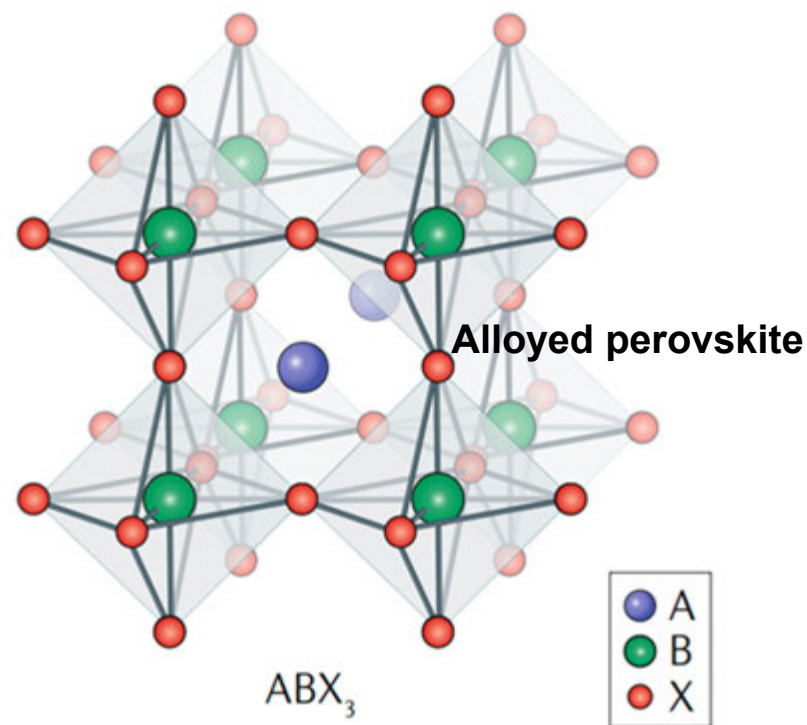
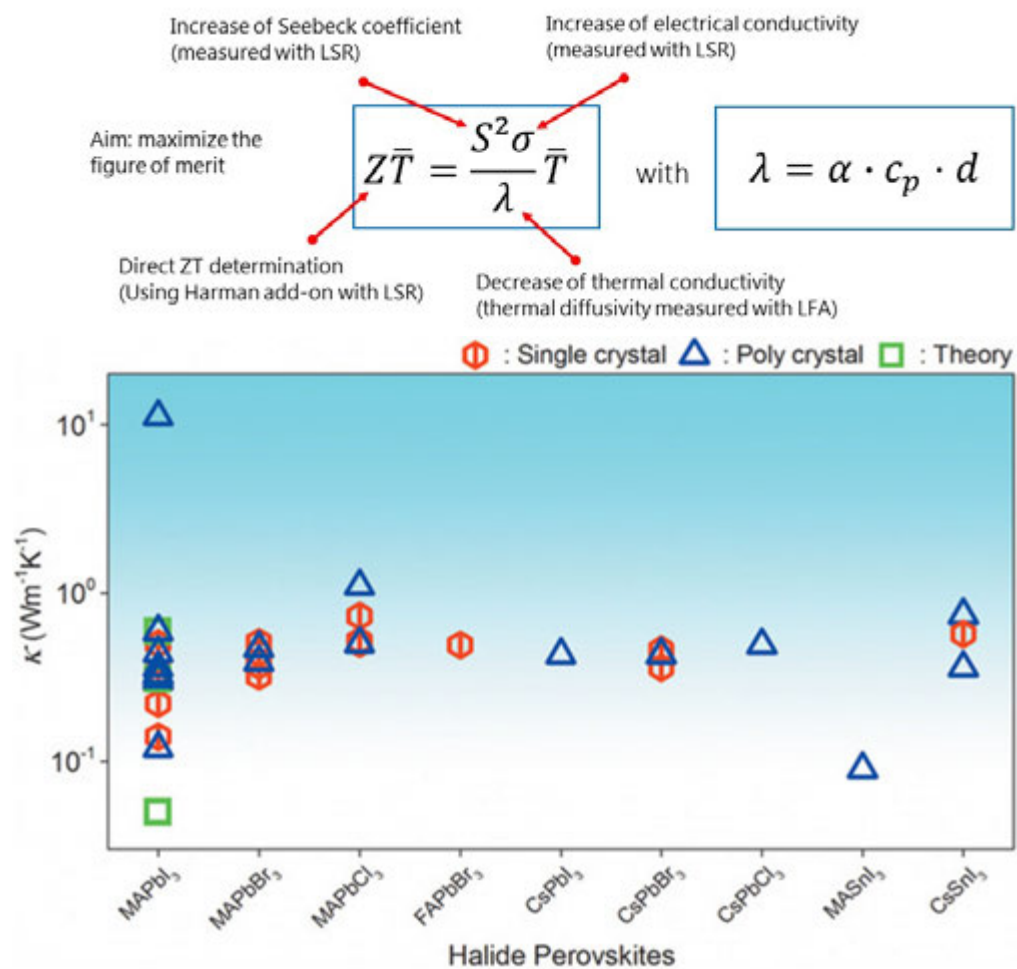
Phonon interference



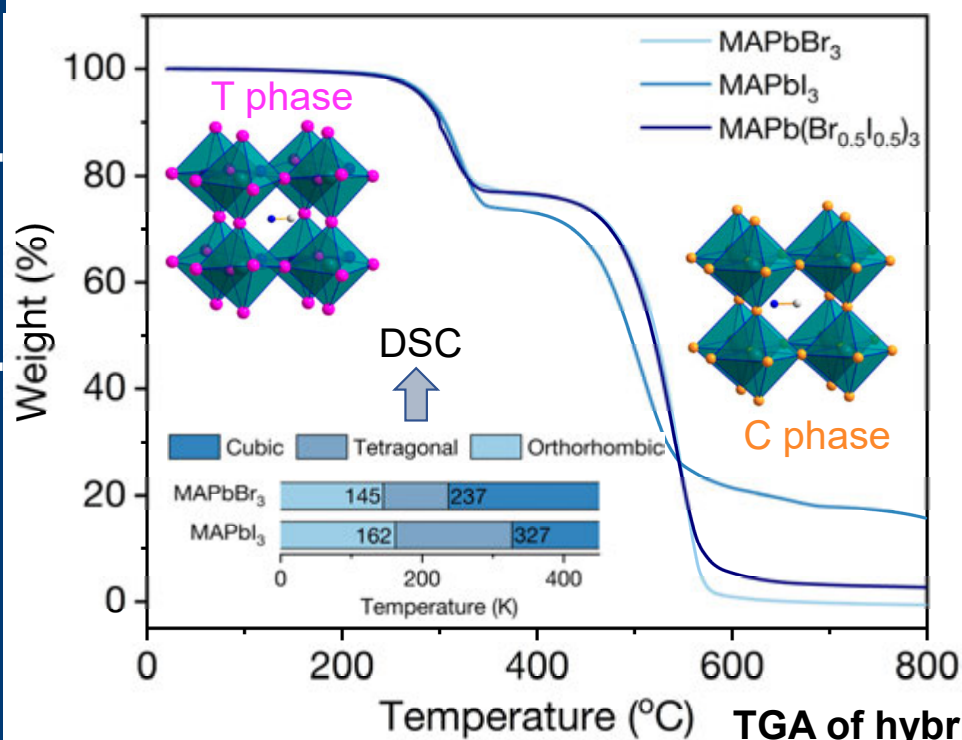
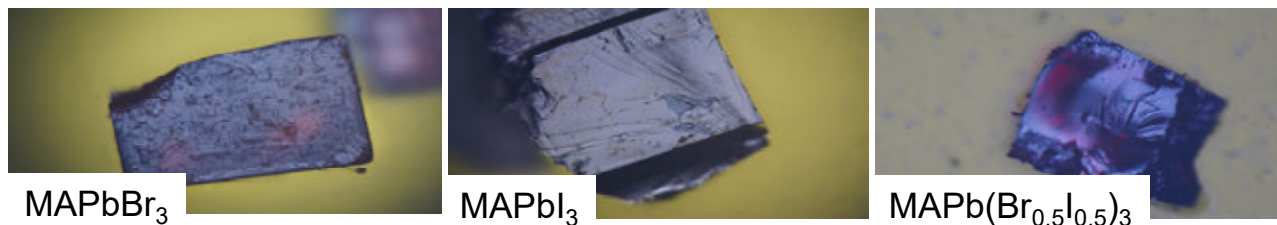
Phonon scatterings

Application of our algorithm: an example of alloyed perovskite

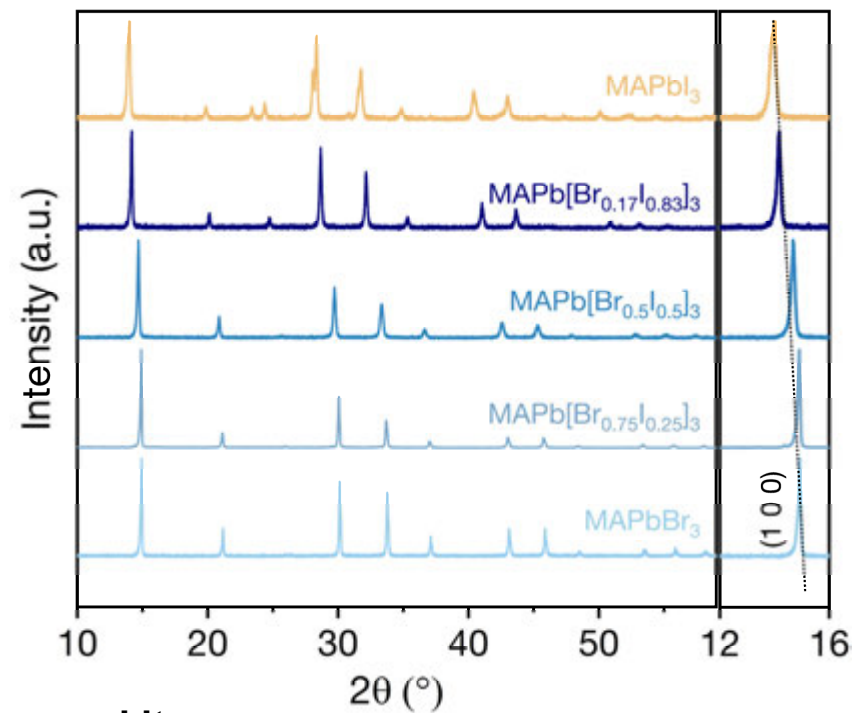
Background and motivations



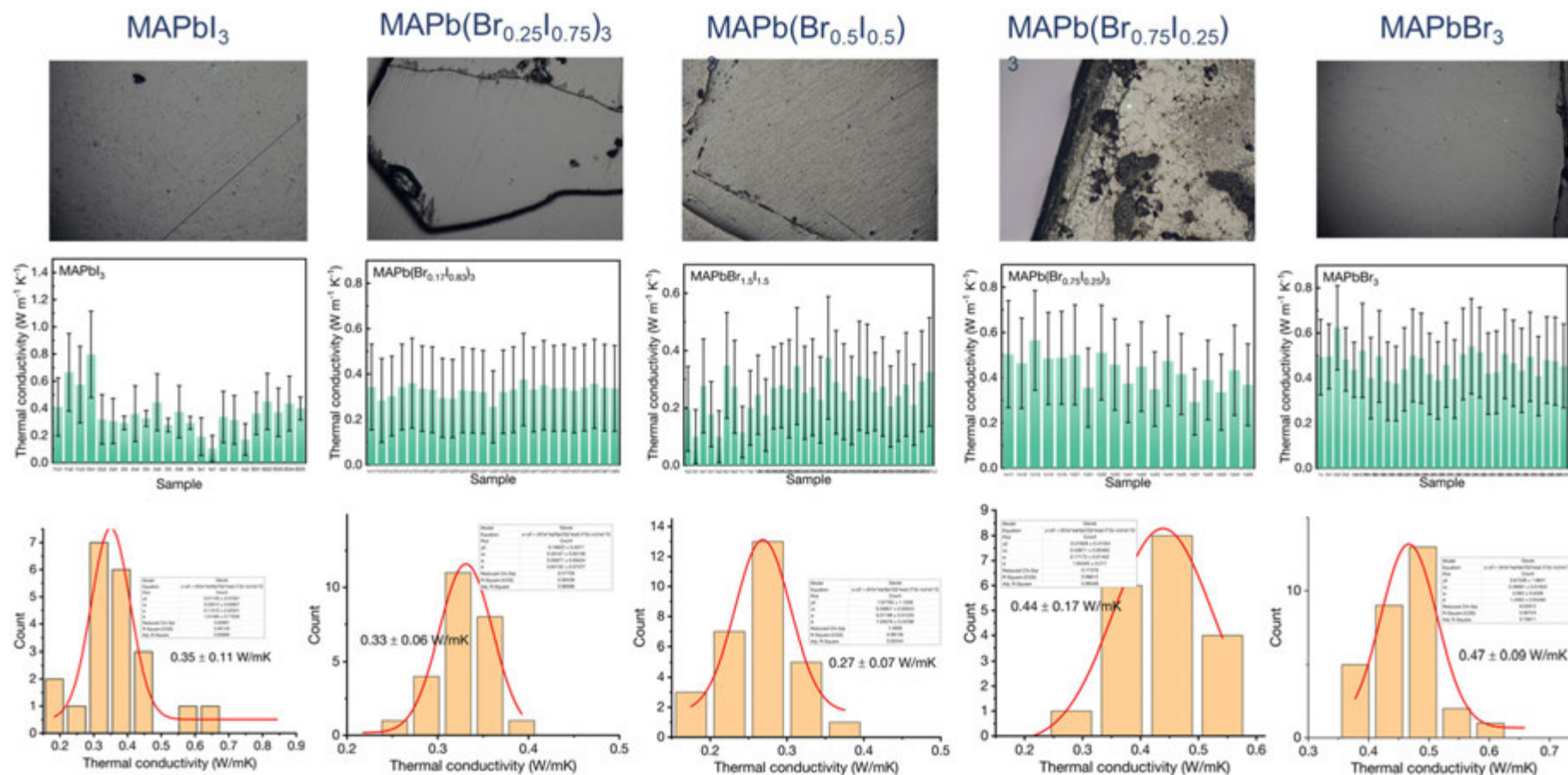
Preparation of samples



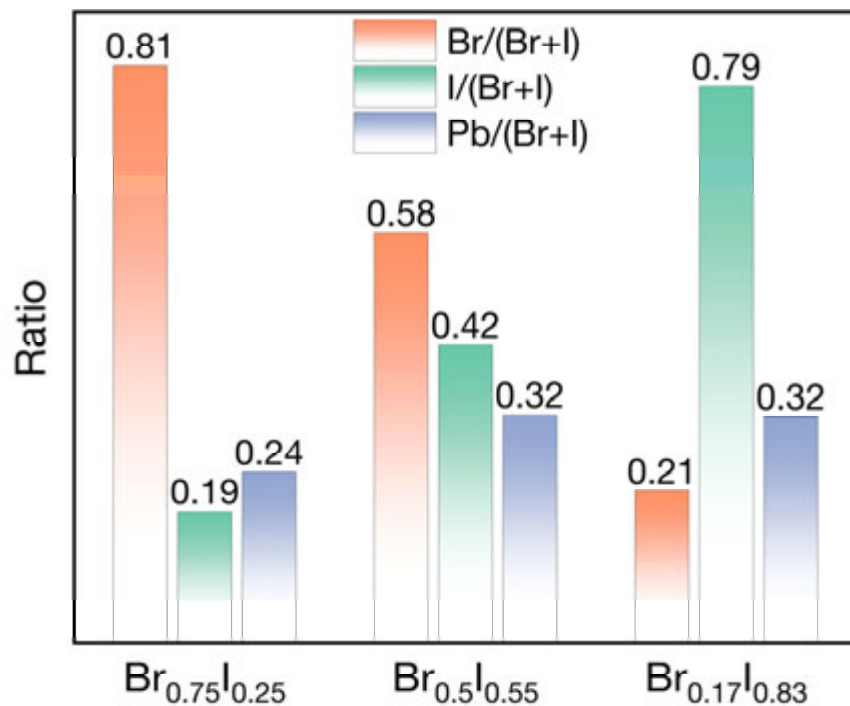
TGA of hybrid halide perovskite



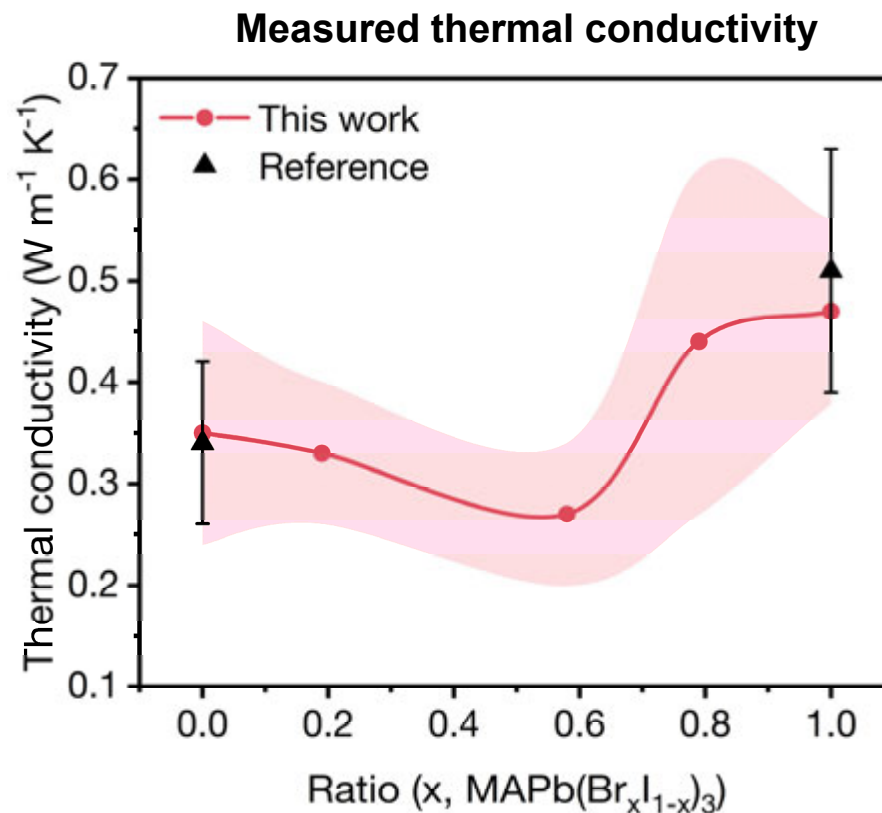
Frequency-domain thermoreflectance (FDTR) measurement



Thermal conductivity

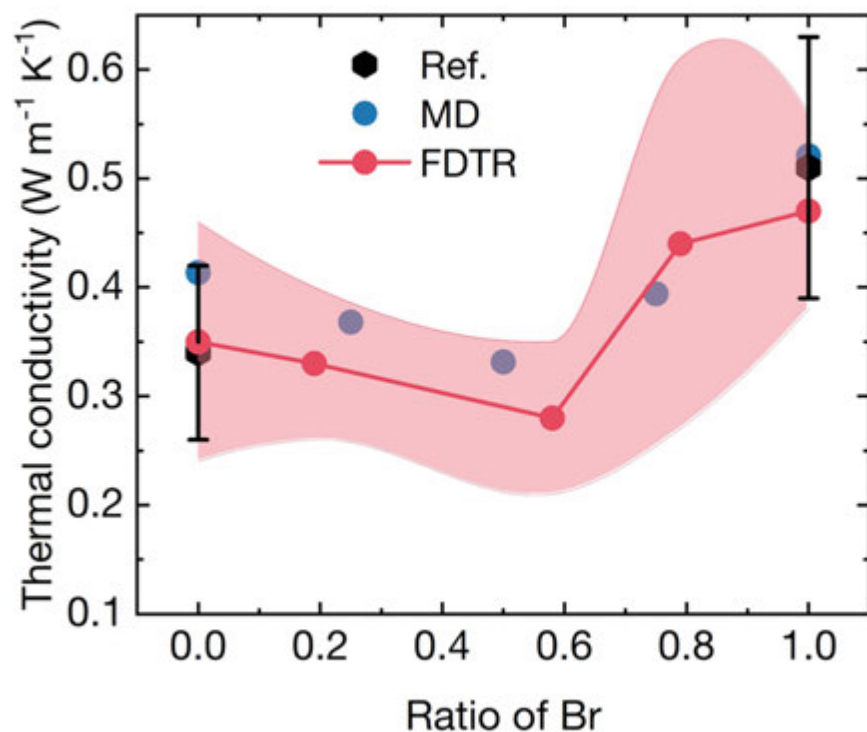


Inductively coupled plasma
mass spectrometry (ICP-MS)



22% reduction of TC compared to MAPbI_3
42% reduction of TC compared to MAPbBr_3

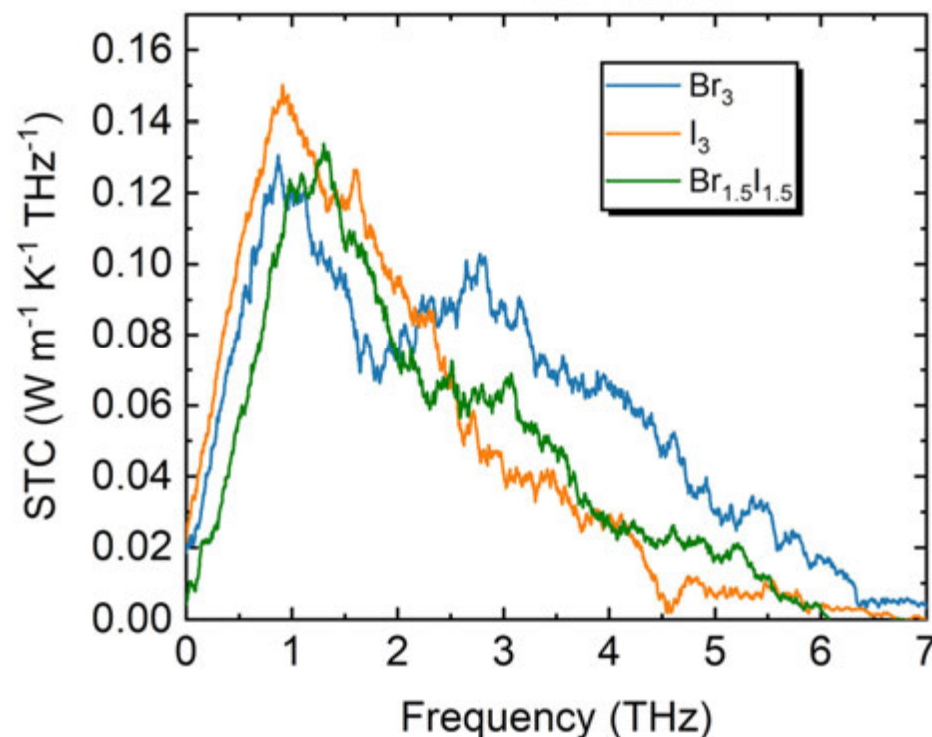
Spectral thermal conductivity



Simulated and experimental TC

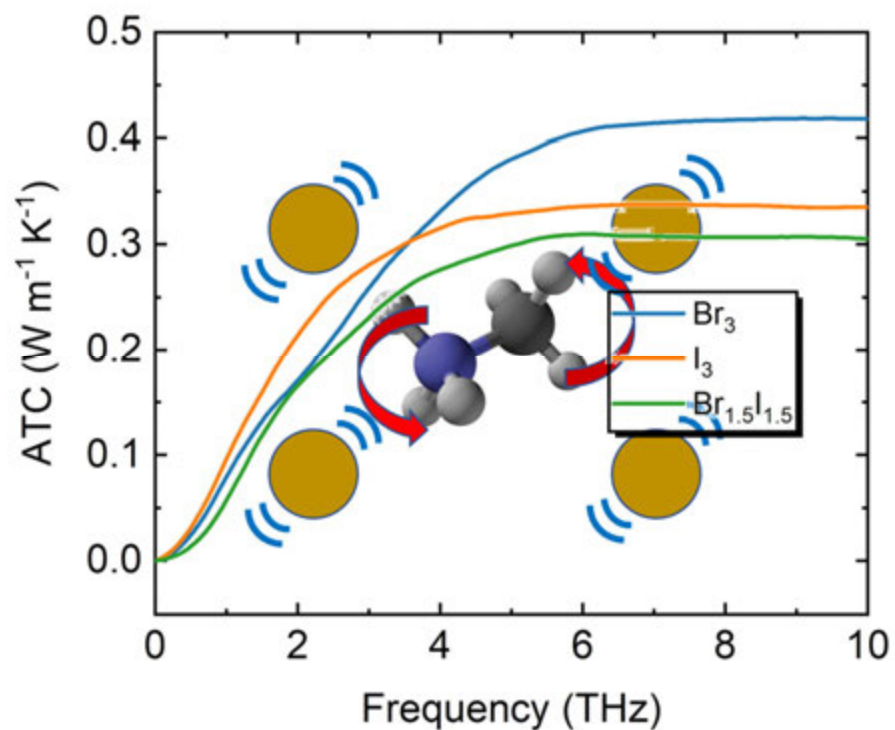
$$Q_{L \rightarrow R}(\omega) = 2 \sum_{i \in L} \sum_{j \in R} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial U_i}{\partial \vec{r}_i} \Big|_{\tau} \vec{v}_i(0) - \frac{\partial U_j}{\partial \vec{r}_j} \Big|_{\tau} \vec{v}_j(0) \right\rangle e^{-i\omega\tau} \right]$$

Across - interface effects

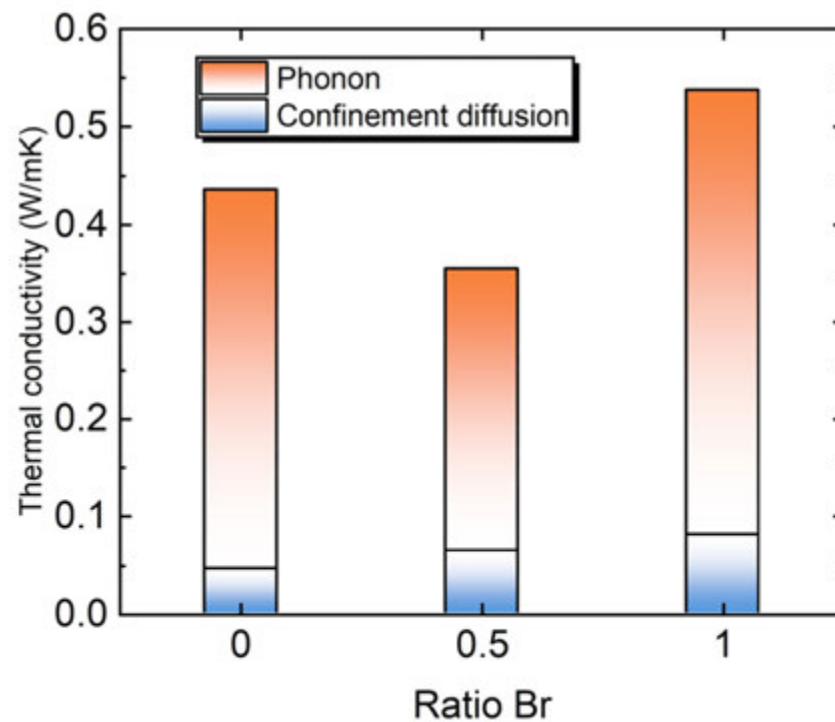


Depression of frequency-dependent TC

Channel from confinement diffusion of MA molecules

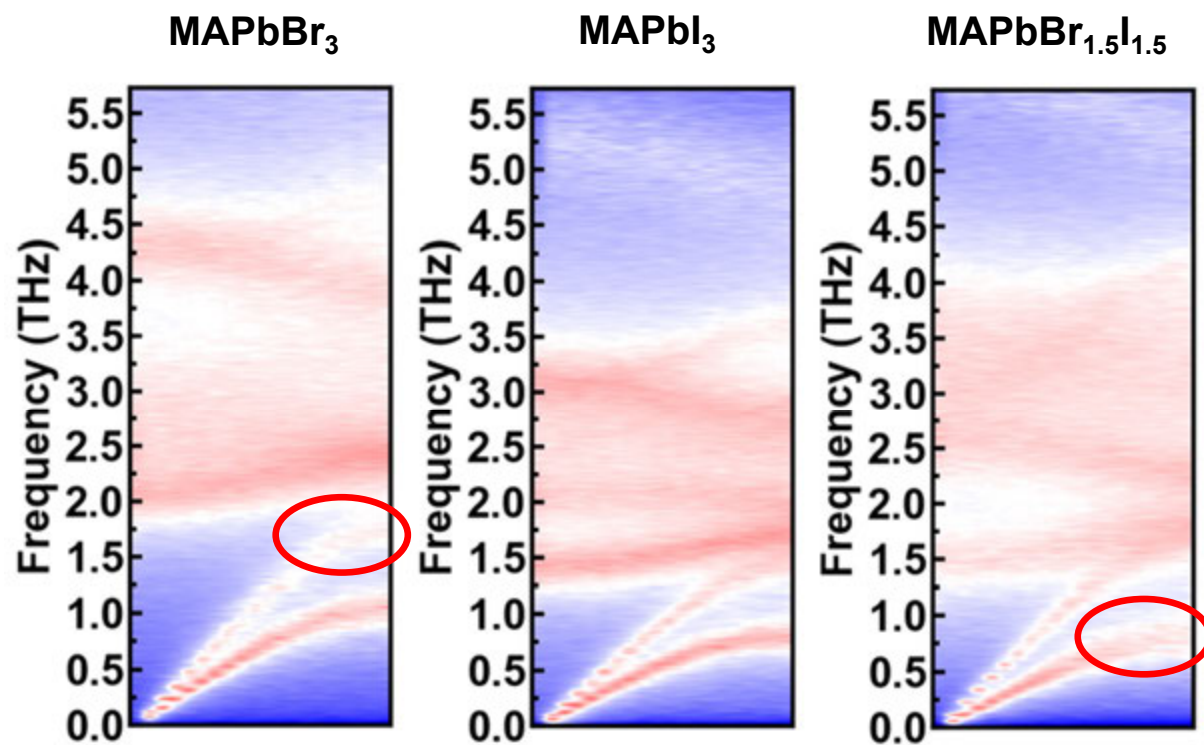
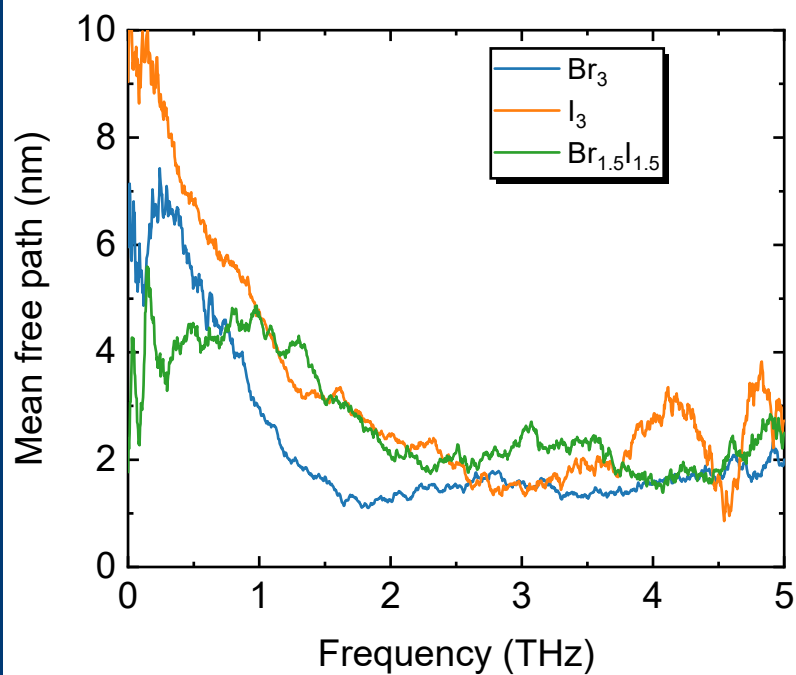


ATC is lower than TC of NEMD



Contribution from confinement diffusion of MA

Strain-induced softening of low-frequency phonons



Concluding remarks

1. The contribution from low-frequency phonons can be suppressed by strain.
2. High frequency phonons can be scattered through alloy.
3. The lattice thermal conductivity can be modulated by ~ 2.5 times.

Aim: maximize the figure of merit

$$Z\bar{T} = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} \bar{T}$$

with $\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot d$

Diagram annotations:

- Top-left: Increase of Seebeck coefficient (measured with LSR) - points to S
- Top-right: Increase of electrical conductivity (measured with LSR) - points to σ
- Bottom-left: Direct ZT determination (Using Harman add-on with LSR) - points to $Z\bar{T}$
- Bottom-right: Decrease of thermal conductivity (thermal diffusivity measured with LFA) - points to λ

Contributors and funding resource

Microscale Thermophysics Research Laboratory @HKUST



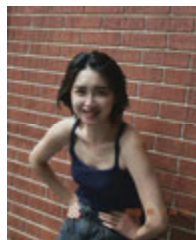
Guang Wang (3rd)



Yixin Xu (3rd)



Hongzhao Fan (2nd)



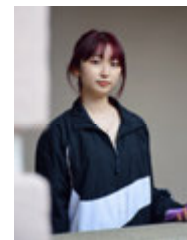
Qinqin He (incoming)



Jiawang Li (1st)



Xing Xiang (2nd)



Max Ma (incoming)



Lingyi Guo (incoming)

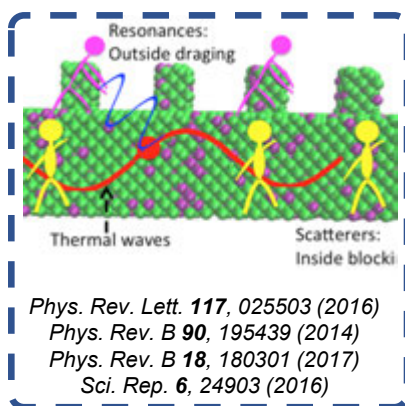
Financial support



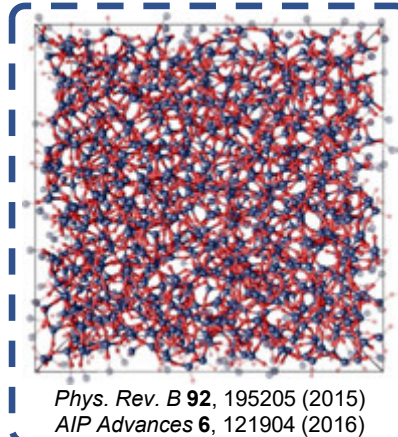
Thanks & questions?

Prevalence: work done by FDDDM

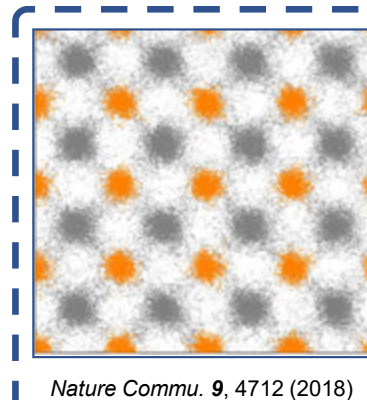
Nanowire



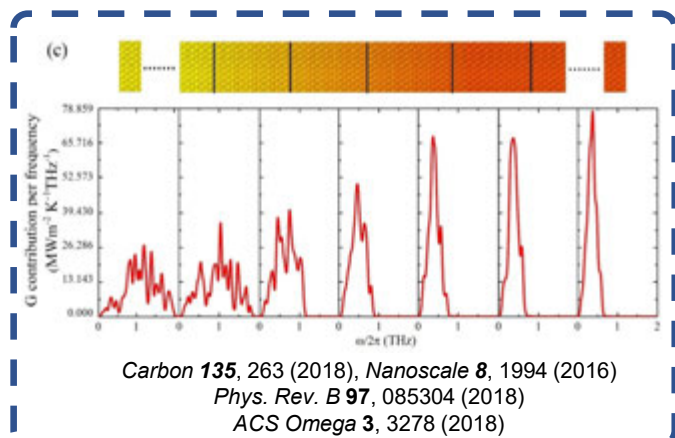
Amorphous materials



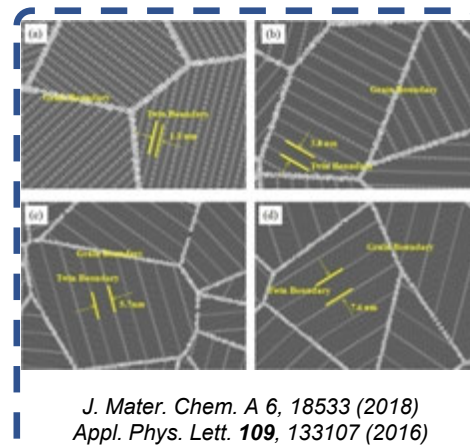
Phase change materials



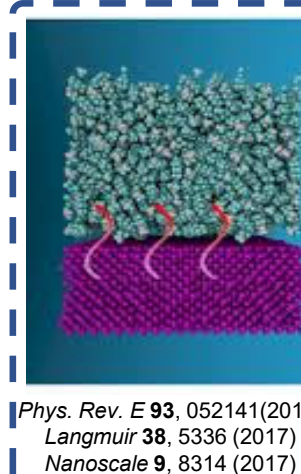
Solid-solid interfaces



Nanostructure



Liquid-solid interface



固-固界面接触热阻影响因素的实验研究

陈孟君, 张平*

(桂林电子科技大学机电工程学院, 桂林 541004)
(Tel:13557039928, Email: pingzhang@guet.edu.cn)

摘要: 当前固-固界面接触热阻是影响高热流密度电子设备散热能力的重要因素。本文搭建了一套稳态接触热阻测试系统, 给出了接触热阻的数据处理方法, 研究了界面压力和温度、界面材料、气体压力和种类、热流加载方向对接触热阻的影响。实验结果表明: 固-固接触热阻随界面压力、界面温度的增加而降低; 添加铝箔片复合热界面材料后, 接触热阻降低了 25%; 同时气体介质的种类和压力大小会对固-固接触热阻产生影响, 如当气体压力从 0.06 Torr 增加到 1 atm 时, 接触热阻从 1522 mm²K/W 降低到 462 mm²K/W; 此外热流加载方向会对接触热阻产生影响, 如 SS316L-Al6061 的配对相较于 Al6061-SS316L 接触热阻会更大, 材料的热导率越大其接触热阻会越低。

关键词: 固-固接触热阻, 稳态法, 影响因素, 实验研究

0 前言

当固体表面接触时, 表面上的粗糙凸起、离散接触和间隙中的空气会对表面之间的热传递产生阻力, 这在一定程度上限制了热传递, 因此产生接触热阻^[1]。接触热阻是电子封装和组装中常见的现象, 它对电子元件与安装板之间或安装板与散热器之间的热传输性能有着根本的影响^[2]。由于在电子器件的热设计中, 接触热阻通常被经验值所取代, 因此接触热阻的不确定性会导致电子元器件的温度升高, 从而降低元器件的运行性能, 影响元器件和设备的可靠性^[3]。因此, 进一步精确测量接触热阻, 是解决高功率密度电子应用带来的热设计挑战的有效方法^[4]。

在过去几十年里, 研究人员对接触热阻进行了大量实验研究, Dou^[5]测量了不锈钢样品之间在不同界面温度和粗糙度条件下的接触热阻, Tang^[6]对表面粗糙度、温度、压力对 TC4 和 30CrMnSi 之间接触热阻的影响进行了实验研究, Zhao^[7]测试了不同热界面材料的接触热阻。由于接触热阻影响因素众多, 如接触压力、界面温度、材料性质、表面形貌和涂层、间隙介质、热流加载方向等^[8-10]。对于不同的材料种类和实际应用情况, 为了准确的获得各种因素对接触热阻的影响, 需要在特定的条件下, 对各种不同材料的样品进行接触热阻的实验测试, 根据实验结果拟合出接触热阻的变化规律。

为满足高热流密度电子设备散热需求, 本文设计并搭建了一套稳态接触热阻测试系统, 给出了界面接触热阻的数据处理方法。加工 Al6061 和 SS316L 常用材料作为测试样品, 以铝箔片作为界面材料。测量了不同加热功率下, 测试系统轴向方向的温度分布, 分析了测试方法的可靠性。在此基础上, 测试了不同材料在不同条件下的接触热阻。研

究了界面压力和温度、界面材料、气体压力和种类、热流加载方向对接触热阻的影响。

基金项目：国家自然科学基金（批准号：52076048）资助的课题

1 实验方法

1.1 实验系统

基于 ASTM 5470 标准建立稳态接触热阻测试装置，由加热和冷却系统、测试单元、热防护单元、气体压力调节系统、接触压力调节系统和数据采集系统组成，如图 1 所示。测试单元由轴向排列的两个样品和两个热流计组成，测量样品放置在上下两个热流计中间，周围包裹多层金属反射屏，维持测试单元轴向热流的一维性。通过控制顶部加热系统和底部冷却系统的温度，实现测试单元上的轴向温度梯度分布。通过伺服电机和压力传感器组成的闭环反馈调节，向测试样品施加轴向的压力加载。上述测试和控制部分由一个真空腔体封闭，可保持约 1×10^{-4} Pa 量级的高真空度。同时，真空腔体与气瓶连接，将所需要测试的气体通入腔体中，并且通过气体压力传感器和流量控制器，调节腔体内的气体压力。当测试系统达到稳态时，通过安装在热流计和样品上的热敏电阻测量轴向温度分布，以此来确定测试样品的界面接触热阻。

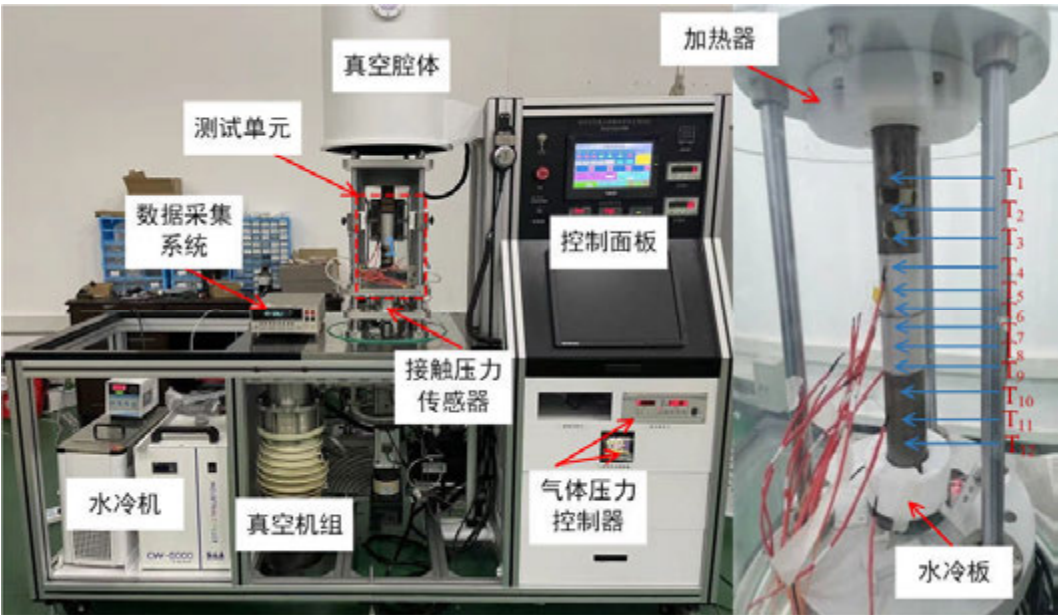


图 1 接触热阻测试系统实物图

1.2 测试样品

针对电子设备热控的需求，选取常见的铝合金（Al6061）和不锈钢（SS316L）材料制备测试样品，同时为了研究界面材料对接触热阻的影响，选取铝箔片 2500 铝箔导热片作为界面材料，如图 2 所示。Al6061 和 SS316L 均为圆柱状样品，其尺寸为直径 45 mm，高度 50 mm，铝箔片界面材料的厚度为 0.15 mm。沿着测试样品轴向方向上加工 3 个热敏电阻的开孔，开孔位置距离界面分别为 2 mm、22 mm、42 mm。由于热敏电阻探头直径为 0.5 mm，开孔直径 0.6 mm，深度 20 mm。在进行接触热阻测试之前，利用激光共聚焦显微镜测量接触界面的形貌，如图 3 所示。形貌测量区域为 1 mm×1 mm，空间分辨

率为 1 μm ，标尺表示表面形貌测量点的高度。可以看出 SS316L 的形貌高度比 Al6061 的形貌高度低，由于 SS316L 的接触面经过抛光处理，Al6061 的接触面通过研磨工艺加工，测量得到 Al6061 和 SS316L 表面平均粗糙度分别为 1.63 μm 和 0.24 μm 。

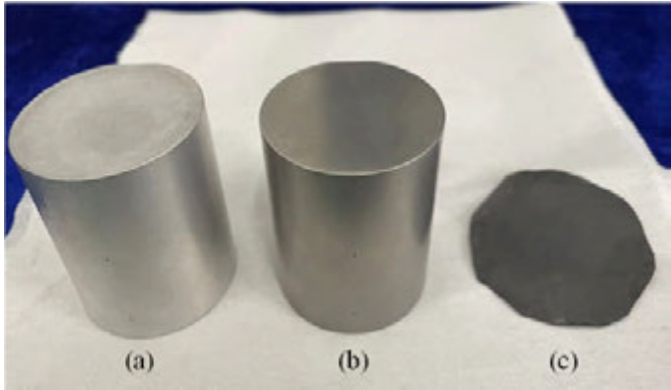


图 2 测试样品和界面材料实物：a)铝合金 6061, b)不锈钢 316L, c) 铝箔片复合热界面材料

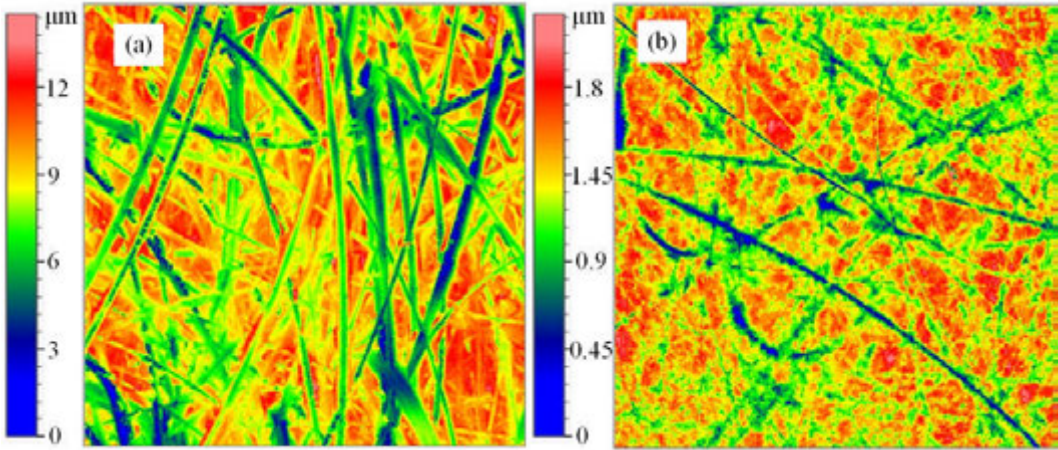


图 3 测试样品界面形貌表征：a)铝合金 6061, b)不锈钢 316L

1.3 数据处理方法

图 4 表示在定功率加热的测试过程中，当加热体的加热功率改变时，测试部分热流计和样品上分布的热敏电阻的温度变化的典型过程。当加热功率改变后，上热流计和上样品的温度迅速升高，然后温度变化趋势逐渐变小，而下热流计和下样品的温度先降低后升高，由于水冷循环机设置的温度小于环境温度，并且加热体的热量需要经过一定的时间传递到冷边界上，整个测试部分需要花费 2 个小时左右的时间达到稳态。图 5 给出了在 90 min 到 120 min 时间段内热敏电阻温度波动的情况，温度波动定义为测量时间点的温度与该段时间范围内平均温度之间的差值。可以发现上热流计和上样品的温度波动小于下热流计和下样品的温度波动，由于下热流计需要通过水冷板进行换热。在最后 30 分钟内每个轴向位置的温度波动小于 $\pm 0.02\text{ K}$ 时，可以认为测试单元达到稳态。

样品接触界面的热流根据上下热流计的平均热流量计量：

$$q = \frac{1}{2}(q_1 + q_2) = \frac{1}{2} \left(k_m(T_2) \frac{T_1 - T_3}{\Delta L_1} + k_m(T_{10}) \frac{T_9 - T_{12}}{\Delta L_2} \right) \quad (1)$$

式中 $k_m(T_2)$ 和 $k_m(T_5)$ 是热流计在 T_2 和 T_5 温度下的热导率, ΔL_1 和 ΔL_2 分别为 T_1 、 T_3 和 T_9 、 T_{11} 的对应的距离。

样品接触界面的温差根据样品上的温度分布线性外推得到:

$$\Delta T_c = T_U - T_L \quad (2)$$

$$T_U = \frac{\sum x_i^2 \sum T_i - \sum x_i \sum x_i T_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad i=4,5,6 \quad (3)$$

$$T_L = \frac{\sum x_i^2 \sum T_i - \sum x_i \sum x_i T_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad i=7,8,9 \quad (4)$$

式中 x_i 为温度为 T_i 的热敏电阻距离接触界面的距离。

由此, 测试样品接触界面的热阻为:

$$R = \frac{\Delta T_c}{q} \quad (5)$$

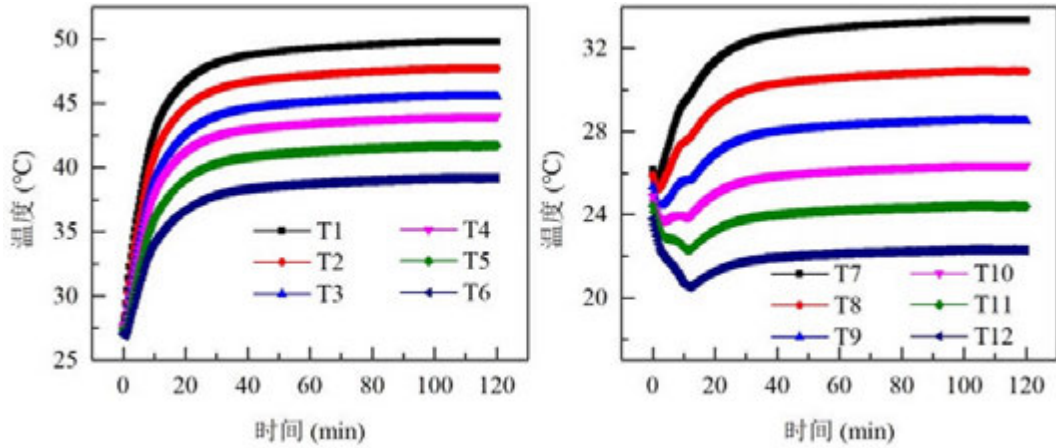


图4 热边界和冷边界达到稳态过程中典型温度变化过程

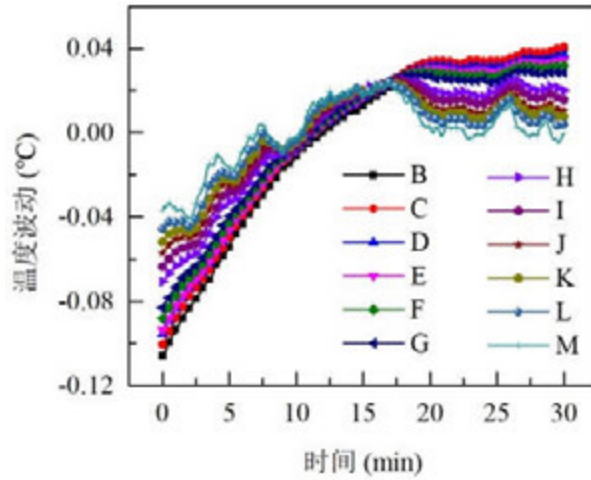


图 5 稳态时热边界和冷边界上热敏电阻温度波动

2 测试可靠性分析

2.1 轴向热流的一维性

图 6 给出了不同加热功率下，热流计和样品上热电偶的温度分布。可以看出，热流计和样品上的温度分布随着位置变化具有很好的一维性，随着加热功率的增加，样品温度的升高，热流计和样品的温度梯度增加，表示加热功率不断增加。同时样品区域内的温度梯度小于热流计上的温度梯度，由于样品的 Al6061 的热导率（251 W/m/K）大于钨铜合金热流计的热导率（216 W/m/K）。此外，样品和热流计接触面之间存在接触热阻，在 $x=0$ 位置处存在一定的温度跃升，随着加热功率的增加，温度跃升也增大。为了评估沿轴向的热流的一维性，采用系统热损失作为衡量标准，其定义为两个热流计热流之差与平均热流之比：

$$U_{\text{sys}} = \frac{q_1 - q_2}{q} \times 100\% \quad (6)$$

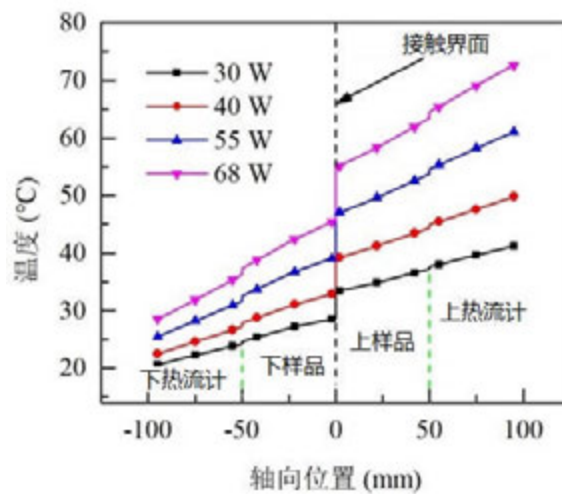


图 6 测试区域热流计和样品轴向温度分布

表 1 给出了不同加热功率下上、下热流计的热流，可以看出，上热流计的热流大于下热流计的热流，由于热流计和样品周围存在一定的热损失。并且随着加热功率的增大，轴向热损失也逐渐增大，由于热流计和样品的温度越高，界面温度逐渐增加，其表面和环境的辐射换热量越大。当加热功率为 68 W 时，轴向热流损失具有最大值为 6.41%，可以认为在整个温度测量范围内，测试系统近似满足轴向的一维传热。

表 1 轴向热损失误差计算结果

加热功率 (W)	上热流密度 (W/mm ²)	下热流密度 (W/mm ²)	热损失 (%)
30	0.01380	0.01376	0.31
40	0.01844	0.01810	1.88
55	0.02468	0.02356	4.63
68	0.03113	0.02919	6.41

2.2 重复性测试

为了验证实验方法和不确定度分析的可靠性，在 0.1 MPa 压力下，对 Al6061–Al6061 样品在不同气体压力下（空气）的接触热阻进行了三次重复实验，结果如图 7 所示。测量结果表明，在相同的加热功率下，三次重复实验中热边界温度变化保持在 2 K 以内。结果表明，三次重复实验的接触热阻随气体压力的变化趋势是一致的，随着气体压力的增加，界面接触热阻逐渐降低。最大重复性误差为 4.46%，表明实验方法重复性尚可。

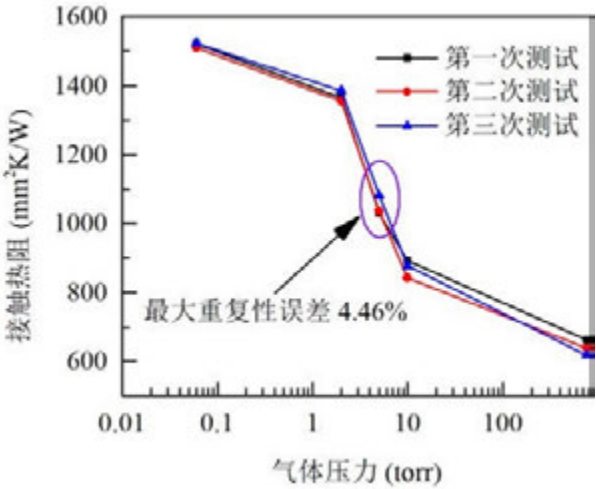


图 7 接触热阻气体压力重复性测试结果（Al6061-Al6061 样品）

3 实验结果与讨论

3.1 界面压力和温度对接触热阻的影响

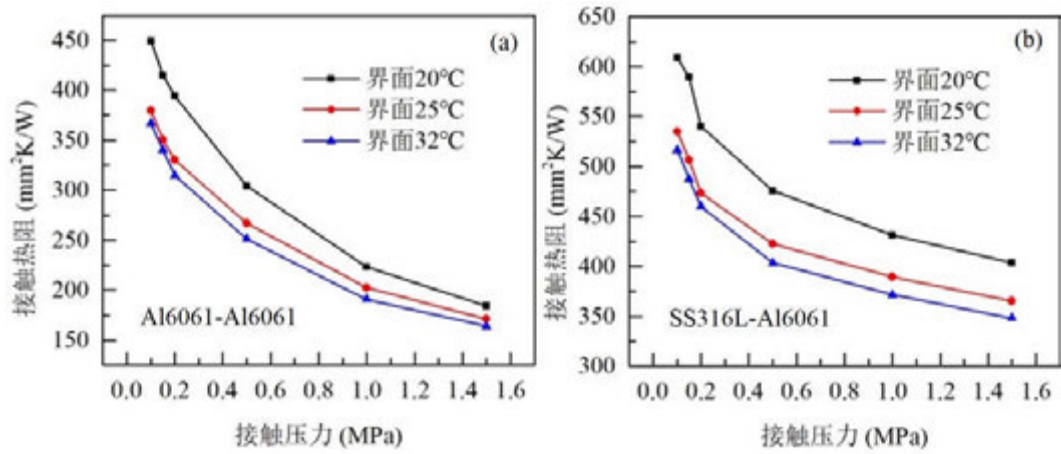


图 8 界面接触热阻随温度和压力的变化

当界面接触压力和温度改变时，在大气条件下，Al6061-Al6061 和 SS316L-Al6061 样品接触热阻的变化分别如图 8（a）和 8（b）所示。可以看出，对于不同的接触材料，接触热阻随温度和压力的变化趋势一致，接触热阻均随着界面温度的升高而降低，由于接触界面之间的气体热导率增加，以及固体 Al6061 材料的热导率增加。同时接触热阻随着界面压力的增加而降低，并且接触热阻降低的趋势逐渐减小。由于接触界面之间的实际接触面积占名义接触面积的比例较小（通常小于 2~3%），较高的接触压力使得界面之间的实际接触面积增加，固体区域的导热热流增大，从而降低接触热阻。当界面温度为 25°C 时，随着接触压力从 0.1 MPa 增加到 1.5MPa，Al6061-Al6061 和 SS316L-Al6061 样品的接触热阻分别降低了 54.8%和 31.64%，由于 SS316L 材料相较于 Al6061 材料具有较高的硬度，这导致固体接触区域的面积随接触压力的弹塑性变形较小。

3.2 界面填充材料对接触热阻的影响

当讨论界面填充材料对接触热阻的影响时，在大气环境下，同样选取 Al6061-Al6061 和 SS316L-Al6061 作为测试样品，在接触界面之间添加铝箔片复合热界面材料，其接触热阻随界面压力和温度的变化如图 9 所示。很明显看出，添加界面材料之后，接触热阻相较于未添加界面材料的接触热阻降低。由于铝箔片界面材料比较柔软，在界面压力作用下，可以有效改善固-固接触形貌，使得微观接触点与界面材料之间有更多的接触面积，此外铝箔片复合界面材料相较于空气具有更高的热导率（约 2.5 W/m/K），有效增强界面传热。此外，随着界面压力的增大，界面材料对接触热阻的影响程度降低，由于较高的接触压力下，未接触的空气间隙面积占比减小。当界面温度为 25°C 和界面压力为 0.1 MPa 时，添加界面材料后，Al6061-Al6061 和 SS316L-Al6061 样品的接触热阻分别降低 25% 和 39%。

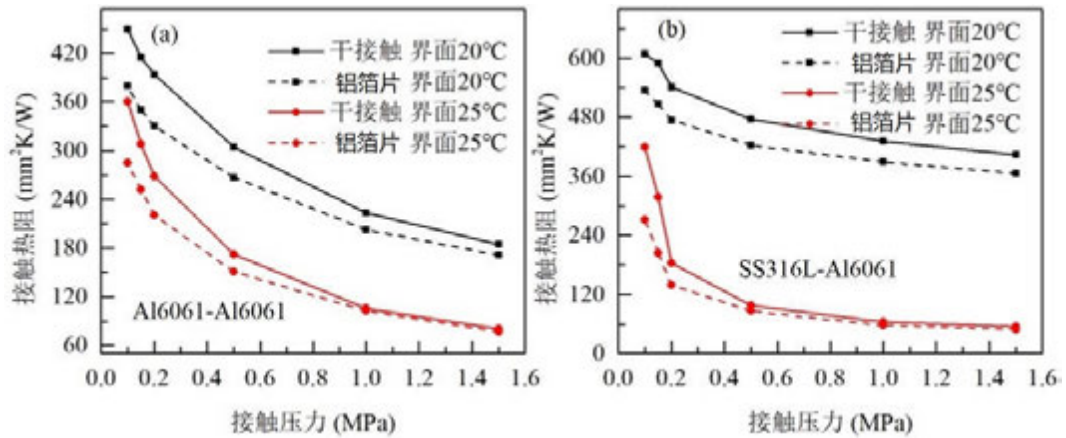


图9 界面填充材料对界面接触热阻的影响

3.3 气体压力和种类对接触热阻的影响

为了讨论气体传热对接触热阻的影响, 选用 N_2 和 He 作为气体介质, 当气体压力变化时, Al6061-Al6061 样品界面接触热阻的变化如图 10 所示。可以看出, 在 He 条件下的接触热阻比 N_2 条件下的接触热阻低, 由于 He 的热导率大于 N_2 的热导率。此外, 随着气体压力的增加, 接触热阻逐渐增大, 并且当气体压力从 2 torr 增加到 10 torr 时, 接触热阻出现明显的降低, 这是由于接触界面之间的间隙很小 (通常为 μm 级), 气体压力较低时会产生稀薄气体效应, 当气体压力增大时, 气体状态从分子状态到连续状态转变, 使得气体热导率发生显著的变化, 因而对接触热阻的影响较大。同时, 随着接触压力的增大, 气体压力对接触热阻的影响程度减小, 由于固体接触面积的增加, 导致气体导热相较于固体导热热流比例减小。当界面压力为 0.1 MPa 时, 气体压力从 0.06 Torr 增加到 1 atm 时, Al6061-Al6061 样品在 N_2 环境中接触热阻从 1522 mm^2K/W 降低到 462 mm^2K/W , Al6061-Al6061 样品在 He 环境中接触热阻从 1260 mm^2K/W 降低到 289 mm^2K/W 。

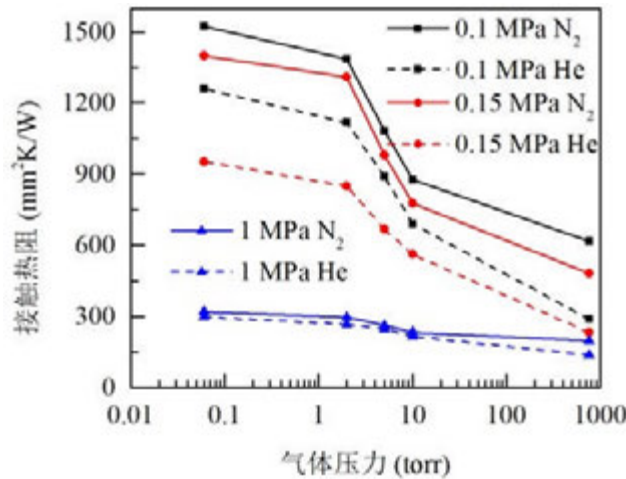


图 10 界面接触热阻随气体种类和气体压力的变化 (Al6061-Al6061 样品)

3.4 热流加载方向对接触热阻的影响

为了研究热流加载方向对接触热阻的影响, 选取 SS316L-Al6061 和 Al6061-SS316L 作为测试样品, 改变材料与热流计的接触方式时接触热阻的变化如图 11 所示。可以看出,

不同测试样品的接触热阻随界面压力的变化趋势一致，并且 SS316L-Al6061 样品具有相对较高的接触热阻，由于 SS316L 材料与上热流计接触时温度较高，而 SS316L 材料的热导率随温度的升高而降低，同时 Al6061 材料与下热流计接触时温度较低，且 Al6061 材料的热导率随温度的升高而增大。此外，Al6061-Al6061 样品的接触热阻相对较低，也是由于 Al6061 材料的热导率远大于 SS316L 材料的热导率原因。

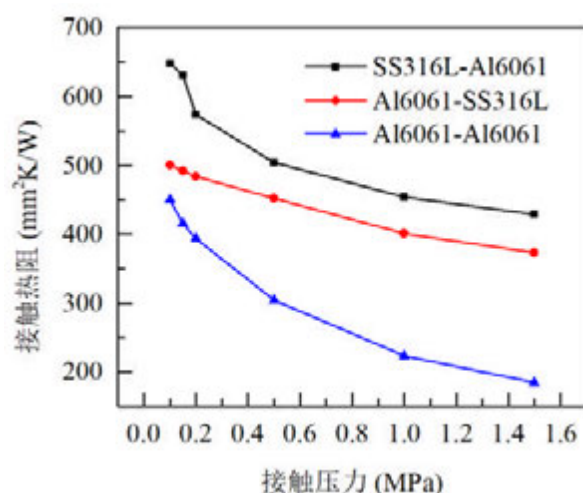


图 11 热流加载方向对界面接触热阻的影响

4 结论

针对电子设备散热需求，搭建了一种稳态接触热阻测试系统，给出了接触热阻测试的数据处理方法。选用 Al6061 和 SS316L 此类常用材料作为测试样品，以及铝箔片复合材料作为热界面材料，通过实验系统测试不同条件下的接触热阻，研究了接触热阻的影响因素，得出以下结论：

(1) 接触热阻随温度的升高而降低，随界面压力的增加而减小，并且随着界面压力的增大至 1MPa 后，接触热阻的降低趋势减小；

(2) 添加热界面材料可以有效降低接触热阻，且在界面压力较低时影响更明显；

(3) 气体介质会对固-固接触热阻产生影响，接触热阻随气体压力的增大而减小，并且由于接触界面稀薄气体效应的影响，当环境气体压力变化到一定程度时，接触热阻存在显著降低。

(4) 热流加载方向会对接触热阻产生影响，材料热导率越大时接触热阻越低。

参考文献

- [1] M. Parikh, S. Shah, H. Vaghela, A comprehensive experimental and numerical estimation of thermal contact conductance, *International Journal of Thermal Sciences* 172 (2022) 107285.
- [2] E. S. Yin, Q. Li, W. L. Lian, Mechanisms for enhancing interfacial phonon thermal transport by large-size nanostructures, *Physical Chemistry Chemical Physics* 25(5) (2023) 3629-3638.

- [3] K. Salmon, G. Nellis, J. Pfotenhauer, Experimental characterization of cryogenic contact resistance, *Cryogenics* 128 (2022) 103587.
- [4] R. J. Warzoha, L. Boteler, A. N. Smith, Steady-state measurements of thermal transport across highly conductive interfaces, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 130 (2019) 874-881.
- [5] J. W. Zhao, R. Zhao, Y. K. Huo, Effects of surface roughness, temperature and pressure on interface thermal resistance of thermal interface materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 140 (2019) 705-716.
- [6] R. Dou, T. Ge, X. Liu, Effects of contact pressure, interface temperature, and surface roughness on thermal contact conductance between stainless steel surfaces under atmosphere condition, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 94 (2016) 156-163.
- [7] Q. Tang, J. He, W. Zhang, Influencing factors of thermal contact conductance between TC4/30CrMnSi interfaces, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 86 (2015) 694-698.
- [8] R. Joseph, J. Peter, S. S. Kumar, Effect of thermal and load cycle on thermal contact conductance across dissimilar joints at cryogenic temperature, *Applied Thermal Engineering* 111 (2017) 1622-1628.
- [9] F. Sun, P. Zhang, H. Wang, Experimental study of thermal contact resistance between aluminium alloy and ADP crystal under vacuum environment, *Applied Thermal Engineering* 155 (2019) 563-574.
- [10] J. Khan, S. A. Momin, M. Mariatti, A review on advanced carbon-based thermal interface materials for electronic devices, *Carbon* 168 (2020) 65-122.
- [11] B. Feng, J. Tu, Y. H. Zhang, An improved steady-state method for measuring the thermal contact resistance and bulk thermal conductivity of thin-walled materials having a sub-millimeter thickness, *Applied Thermal Engineering* 171 (2020) 114931.

基于温差场均匀性原则的“体点”导热 构形优化改进

魏曙寰, 王的妮

海军工程大学动力工程学院, 武汉 430033

(Tel:15623533118, Email:weishuhuan@hotmail.com)

摘要: 应用温差场均匀性原则对释放上级构形最优的火积耗散率最小“体点”导热构形优化进行改进, 进一步证明了温差场均匀性原则与火积理论的一致性。基于火积耗散率最小的导热构形优化不仅使“体”内的平均温度更低, 而且能够得到更加均匀的温差场分布。通过对比释放上级构形最优的火积耗散率最小和最大温差最小的优化结果, 得到了基于火积耗散率最小和最大温差最小的导热通道优化设计准则和关系式, 以及通过变分原理改进构形优化的思路和方法。

关键词: 构形理论; 温差场均匀性原则; 火积理论; “体点”导热; 广义热力学优化

0 前言

构建通畅高效的器件至外部冷却器之间的传热通道, 将器件产生的耗散废热高效传递至外部散热器是电子设备热管理的关键^[1], 其主要方式包括: 填充高导热材料^[1,2]、构建冷却介质通道^[4,5]、预埋或者外贴热管^[6,7]等。围绕高传热通道的布置和优化设计已经开展了大量的研究, 方法主要有拓扑优化^[8,9]、仿生优化^[10]、基于分形理论^[11,12]和构形理论的优化设计^[13-15]。

构形理论由 Bejan 教授提出^[16], 可以用构形定律^[17]表述为: “对于一个沿时间箭头方向(或为适应生存环境)进行结构演化的有限尺寸流动系统来讲, 为流过其内部的‘流’提供越来越容易通过的路径是决定其结构形成的根本原因。”或可更简单的表述为^[18]: “事物结构源自于性能达到最优。”相对于拓扑优化、仿生优化和分形理论, 构形理论将事物结构的形成与最小作用量原理结合并指导工程实践, 在解释事物结构形成的机理上具有确定性的优势, 被广泛应用于自然、工程、社会的各个领域^[17,18]。构形理论提出后, 首先应用于研究矩形均匀发热体内的高导热材料优化布置问题, 通过多级组合构建树网结构的高导热通道, 使发热体的最大热阻最小。以此为基础, 开展了大量的后续研究工作。针对高导热通道的截面, Ledezma 等^[13]提出了可以降低最大热阻的连续变截面高导热通道模型, 并被扩展为离散变截面^[19]、连续和离散变截面高导热通道模型^[20]。矩形单元模型被扩展为三角形单元^[21]、梯形单元^[22]、圆盘模型^[23,24]、叶形模型^[25]等。树网结构

被扩展为 Fork-shaped^[26]、X-shaped^[27]、Y-shaped^[28]、Psi shaped^[29]高导热通道以及释放上级构形最优的树网结构^[30]。导热问题扩展为对流传热^[31,32]和辐射传热^[33]、多孔介质传热^[34]、纳米和微纳米尺度传^[35]。均匀产热问题扩展为非均匀产热问题^[36]。优化目标从最大热阻最小扩展为火积耗散最小^[20,23,30]、熵产生最小^[37,38]以及多目标优化问题^[39,40]。

温差场均匀性原则最早针对换热器的优化提出^[41]，是一个唯象的原则。表述为：当换热器的传热单元数和热容量流比一定时，换热器的温差场越均匀，其效能越高^[42]。Cheng 等^[43]、Fu 等^[44]证明了该原则的正确性和有效性。Guo 等^[45]提出火积理论，并通过严格的数学证明得出：区域内最均匀的温度梯度对应于区域最低平均温度。Cheng 等^[46]证明了温差场均匀性原则对其他传热优化问题同样有效，温差场均匀性原则与火积理论具有一致性。鉴于此，原理上基于火积理论的构形优化问题都适用于温差场均匀性原则。本文应用温差场均匀性原则对文献^[47]提出的释放上级构形最优的火积耗散率最小“体点”导热构形优化进行改进，简化了基于火积耗散率最小的导热构形优化算法，应用构形理论验证了温差场均匀性原则与火积理论的一致性，提出了高导热通道优化设计准则和关系式，得到了改进构形优化的方法和思路。

1 基于温差场均匀性原则的导热构形优化

1.1 单元体

如图 1 所示，将矩形发热体简化为二维模型，区域 $(H_0 \times L_0)$ 内均匀产热，产热率为 q'' 。矩形的面积 A_0 固定，而 H_0/L_0 可以变动。发热体的导热系数为 k_0 ，产生的热流汇聚到宽为 $D_0(x)$ 的高导热材料中（导热系数为 k_p ， $k_p \gg k_0$ ），从 M_0 点流出， A_0 边界的其余部分是绝热的。假设 $k_0/k_p \ll \phi_0 \ll 1$ （ $\phi_0 = A_{p,0}/A_0$ ，其中 $A_{p,0}$ 为高导热材料面积）， k_0 材料中导热方向可认为平行于 y 轴，而在 k_p 中导热沿 x 轴^[13]。显然，高导热通道中热流密度沿 x 轴方向线性增加，高导热通道应为连续变截面。

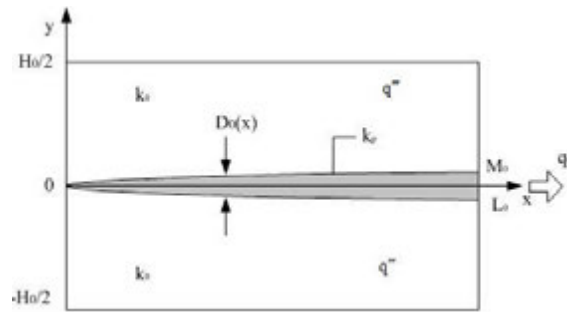


图 1 变截面导热通道矩形单元体^[13]

考虑图形的对称性，可以只分析 $y > 0$ 的情况， $y < 0$ 的情况可以用 $-y$ 替换得到。

k_0 材料中温度梯度表达式为：

$$\frac{dT}{dy} = -\frac{q'''}{k_0} \left(\frac{H_0}{2} - y \right) \quad (1)$$

k_p 导热材料中温度梯度表达式为：

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{q'''H_0x}{k_p D_0(x)} \quad (2)$$

按照温差场均匀性原则，沿热流流动方向温度梯度均匀时传热性能最优，或者说温度梯度为常数时传热性能最优。分析式(1)和式(2)，式(1)中没有可优化温度梯度的变量，式(2)可以通过改变高导热通道宽度 $D_0(x)$ 使温度梯度为常数。令式(2)等于常数 C ，得到温度梯度均匀时高导热材料宽度的表达式：

$$D_0(x) = -\frac{q'''H_0x}{k_p C} \quad (3)$$

由 $A_{p,0} = \int_0^{L_0} D_0(x) dx$ 和 $\phi_0 = A_{p,0} / A_0$ ，得到

$$D_0(x) = 2\phi_0 \frac{H_0}{L_0} x \quad (4)$$

将式(4)代入式(2)，得到

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{q'''L_0}{2k_p \phi_0} \quad (5)$$

此时高导热通道宽度 $D_0(x)$ 沿 x 轴线性增加。由式(1)和式(5)可以得到按照温差场均匀性原则优化后的单元体内温差场分布的表达式：

$$T(x, y) - T_{M0} = \frac{q'''}{2k_0} (H_0 y - y^2) + \frac{q'''L_0}{2k_p \phi_0} (L_0 - x) \quad (6)$$

式(6)与文献中[30]以火积耗散率最小为目标的温差场一致。以 H_0/L_0 为自变量进一步优化得到的最优长宽比、最小火积耗散率及对应的无量纲平均传热温差为[30]

$$\left(\frac{H_0}{L_0} \right)_{opt} = \sqrt{\frac{3k_0}{k_p \phi_0}} \quad (7)$$

$$\dot{E}_{h\phi, A_0, mm} = \frac{\sqrt{3}A_0^2 q'''^2}{6\sqrt{k_0 k_p \phi_0}} \quad (8)$$

$$\Delta \tilde{T}_{0, min} = \frac{\Delta \bar{T}_{0, min}}{q'' A_0 / k_0} = \frac{\sqrt{3}}{6} \left(\frac{k_0}{k_p \phi_0} \right)^{1/2} \quad (9)$$

此时单元体内的无量纲最大温差最小值为

$$\Delta \tilde{T}_{0,\min} = \left(\frac{T_{\max 0} - T_{M0}}{q'' A_0 / k_0} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{k_0}{k_p \phi_0} \right)^{1/2} \quad (10)$$

式(10)与文献[48]中高导热通道定截面的结果一致，小于文献[13]中以最大温差最小化的结果 $\Delta \tilde{T}_{0,\min} = \sqrt{2k_0} / \sqrt{9k_p \phi_0}$ 。

1.2 第一级构形体

如图 2 所示，将 $2n_1$ ($n_1 \gg 1$) 个单元体沿一条新的高导热通道 D_1 两侧进行组装，得到第一级构形体 A_1 (长 L_1 ，宽 H_1 ，面积 $A_1 = H_1 \times L_1$)。除 M_0 点外，边界上其它部分不与外界发生热交换。

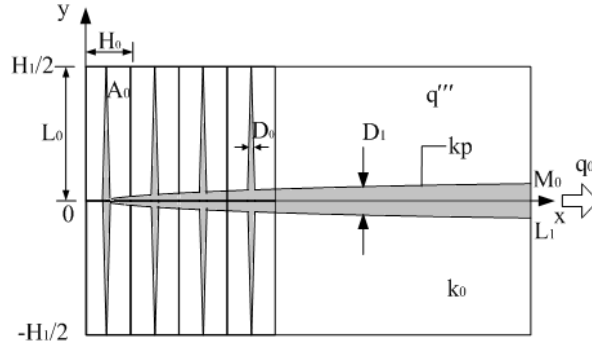


图 2 第一级构形[49]

根据已有文献的结果，上级构形最优并不会使下级构形更优[30]。对第一级构形进行优化时，将 H_0/L_0 和 $D_0(x)$ 重新作为优化变量。按照温差场均匀性原则， $D_0(x)$ 的表达式不变，可以依据式(6)计算单元体内火积耗散率 $\dot{E}_{h\phi, A_0}$ ：

$$\dot{E}_{h\phi, A_0} = \frac{q'''^2 A_0^2}{4} \left(\frac{1}{3k_0} \frac{H_0}{L_0} + \frac{1}{k_p \phi_0} \frac{L_0}{H_0} \right) \quad (11)$$

高导热通道 D_1 中，热流密度沿 x 轴方向随着单元体流入节点的增加而离散增加。 n_1 个节点将高导热通道分为 n_1 段，定义沿 x 轴方向每一段高导热通道的宽度为 $D_{1,1}, D_{1,2}, \dots, D_{1,n1-1}, D_{1,n1}$ 。高导热通道 D_1 中的温度梯度表达式为：

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,1}} &= \frac{2q'''A_0}{k_p D_{1,1}} \\
\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,2}} &= \frac{2 \cdot 2q'''A_0}{k_p D_{1,2}} \\
\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,3}} &= \frac{3 \cdot 2q'''A_0}{k_p D_{1,3}} \\
&\vdots \\
\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,n1-1}} &= \frac{(n_1 - 1) \cdot 2q'''A_0}{k_p D_{1,n1-1}} \\
\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,n1}} &= \frac{n_1 \cdot 2q'''A_0}{k_p D_{1,n1}}
\end{aligned} \tag{12}$$

依据温差场均匀性原则，高导热通道 D_1 各分段的温度梯度相等：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,1}} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,2}} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,3}} = \cdots = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,n1-1}} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{D_{1,n1}} \tag{13}$$

可得

$$D_{1,1} : D_{1,2} : D_{1,3} : \cdots : D_{1,n1-1} : D_{1,n1} = 1 : 2 : 3 : \cdots : n_1 - 1 : n_1 \tag{14}$$

依据式(12)和式(14)，得到高导热通道 D_1 中的火积耗散率 $\dot{E}_{h\phi,D_1}$ 和最大温差值 $\Delta T_{\max,D_1}$ 的表达式分别为

$$\dot{E}_{h\phi,D_1} = \frac{(2q'''A_0)^2 H_0}{k_p D_{1,1}} \cdot \frac{n_1^2}{2} \tag{15}$$

$$\Delta T_{\max,D_1} = \frac{q'''A_0 H_0 (2n_1 - 1)}{k_p D_{1,1}} \tag{16}$$

第一级构造体总的火积耗散率 $\dot{E}_{h\phi,A_1}$ 和最大温差 $\Delta T_{\max,A_1}$ 表达式为

$$\dot{E}_{h\phi,A_1} = \frac{q'''^2}{2} \frac{A_1^2}{4n_1} \left(\frac{1}{3k_0} \frac{H_0}{L_0} + \frac{1}{k_p \phi_0} \frac{L_0}{H_0} \right) + \frac{q'''^2 H_0}{k_p D_{1,1}} \frac{A_1^2}{2} \tag{17}$$

$$\Delta T_{\max,A_1} = \frac{q'''A_1}{4n_1} \left(\frac{1}{4k_0} \frac{H_0}{L_0} + \frac{1}{k_p \phi_0} \frac{L_0}{H_0} \right) + \frac{q'''A_1 H_0 (2n_1 - 1)}{2n_1 k_p D_{1,1}} \tag{18}$$

假设第一级构造体内高导热材料的面积为 $A_{p,1}$ ，高导热材料占比 $\phi_1 = A_{p,1}/A_1$ 。根据高导热通道 D_1 在 A_1 中的占比

$$\phi_{D_1} = \phi_1 - \phi_0 = \frac{D_{1,1} n_1}{4L_0} \tag{19}$$

得到 $D_{1,1}$ 的宽度为

$$D_{1,1} = \frac{4L_0(\phi_1 - \phi_0)}{n_1} \quad (20)$$

将式(20)带入式(17)和(18)，并令 $a = H_0/L_0$ ，得到

$$\dot{E}_{h\phi, A_1} = \frac{q''' A_1^2}{8} \left[a \left(\frac{1}{3k_0 n_1} + \frac{n_1}{k_p (\phi_1 - \phi_0)} \right) + \frac{1}{a} \frac{1}{n_1 k_p \phi_0} \right] \quad (21)$$

$$\Delta T_{\max, A_1} = \frac{q''' A_1}{4} \left[\frac{1}{a} \frac{1}{k_p \phi_0 n_1} + a \frac{k_p (\phi_1 - \phi_0) + 4k_0 n_1^2 - 2k_0 n_1}{4k_p k_0 (\phi_1 - \phi_0) n_1} \right] \quad (22)$$

以 a 为变量对式(21)和(22)优化，得到

$$a_{h, opt} = \sqrt{\frac{3k_0 (\phi_1 - \phi_0)}{3n_1^2 k_0 \phi_0 + k_p \phi_0 (\phi_1 - \phi_0)}} \quad (23)$$

$$\dot{E}_{h\phi, A_1, m} = \frac{q''' A_1^2}{4k_0} \sqrt{\frac{1}{\tilde{k}^2 \phi_0 (\phi_1 - \phi_0)} + \frac{1}{3\tilde{k} \phi_0 n_1^2}} \quad (24)$$

$$a_{T, opt} = \sqrt{\frac{4k_0 (\phi_1 - \phi_0)}{(4n_1^2 - 2n_1) k_0 \phi_0 + k_p \phi_0 (\phi_1 - \phi_0)}} \quad (25)$$

$$\Delta T_{\max, A_1, m} = \frac{q''' A_1}{2k_0} \left(\sqrt{\frac{1}{4\tilde{k} \phi_0 n_1} + \frac{(1 - 1/(2n_1))}{\tilde{k}^2 \phi_0 (\phi_1 - \phi_0)}} \right) \quad (26)$$

当 $n_{1, opt} \rightarrow \infty$ ， $\dot{E}_{h\phi, A_1}$ 和 $\Delta T_{\max, A_1}$ 取得二次优化最小值：

$$\dot{E}_{h\phi, A_1, mm} = \frac{q''' A_1^2}{4k_0} \sqrt{\frac{1}{\tilde{k}^2 \phi_0 (\phi_1 - \phi_0)}} \quad (27)$$

$$\Delta T_{\max, A_1, mm} = \frac{q''' A_1}{2k_0} \sqrt{\frac{1}{\tilde{k}^2 \phi_0 (\phi_1 - \phi_0)}} \quad (28)$$

$n_{1, opt} \rightarrow \infty$ 说明高导热通道 D_1 的宽度趋向于随 x 轴线性增加， $D_1(x)$ 可以表示为

$$D_1(x) = 2(\phi_1 - \phi_0) \frac{H_1}{L_1} x \quad (29)$$

此时 $a \rightarrow 0$ ，说明当 $H_0/L_0 \rightarrow 0$ 时，热流在 k_0 材料中流动距离越短，一级构造体内的火积耗散 $\dot{E}_{h\phi, A_1}$ 和最大温差最小值 $\Delta T_{\max, A_1}$ 越小。

当 $\phi_0 = \phi_1/2$ 时， $\dot{E}_{h\phi, A_1}$ 和 $\Delta T_{\max, A_1}$ 取得三次优化最小值：

$$\dot{E}_{h\phi, A_1, mm} = \frac{q''^2 A_1^2}{2k_p \phi_1} \quad (30)$$

$$\Delta T_{\max, A_1, mm} = \frac{q'' A_1}{k_p \phi_1} \quad (31)$$

此时 A_1 的最佳长宽比 $(H_1/L_1)_{opt}$ 、无量纲平均传热温差 $\Delta \tilde{T}_{1, \min}$ 和无量纲最大温差最小值 $\Delta \tilde{T}_{1, \min}$ 分别为:

$$\left(\frac{H_1}{L_1} \right)_{opt} = 2 \quad (32)$$

$$\Delta \tilde{T}_{1, \min} = \frac{1}{2\tilde{k}\phi_1} \quad (33)$$

$$\Delta \tilde{T}_{1, \min} = \frac{1}{\tilde{k}\phi_1} \quad (34)$$

其中 $\Delta \tilde{T}_{1, \min}$ 与文献[47]中火积耗散率最小的结果一致, $\Delta \tilde{T}_{1, \min}$ 与文献[50]中定截面高导热通道一致, 小于文献[47]中最大温差最小化的结果 $\Delta \tilde{T}_{1, \min} = 8/(9\tilde{k}\phi_1)$

1.3 第二级构形体

如图 3 所示, 按照构建一级构造体相同的方法, 将 $2n_2$ ($n_2 \gg 1$) 个一级构造体沿一条新的导热通道 D_2 两侧进行组装, 得到第二级构形体 A_2 (长 L_2 , 宽 H_2 , 面积 $A_2 = H_2 \times L_2$)。除 M_0 点外, 边界上其它部分不与外界发生热交换。

第二级构造体内总的火积耗散 $\dot{E}_{h\phi, A_2}$ 为单元体构成的总面积的火积耗散 $\dot{E}_{h\phi, 4n_1 n_2 A_0}$ 、高导热通道 D_1 和 D_2 的火积耗散 $\dot{E}_{h\phi, D_1}$ 和 $\dot{E}_{h\phi, D_2}$ 之和。

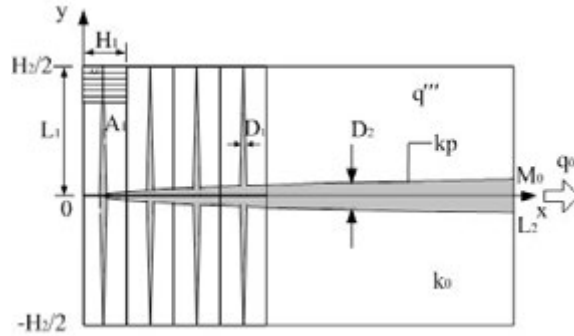


图 3 第二级构形体

$$\begin{aligned} \dot{E}_{h\phi, A_2} &= \dot{E}_{h\phi, 4n_1 n_2 A_0} + \dot{E}_{h\phi, D_1} + \dot{E}_{h\phi, D_2} \\ &= n_2 n_1 q''^2 A_0^2 \left(\frac{1}{3k_0} \frac{H_0}{L_0} + \frac{1}{k_p \phi_0} \frac{L_0}{H_0} \right) + 2n_2 \frac{(2q'' A_0)^2 H_0}{k_p D_{1,1}} \frac{n_1^2}{2} + \frac{(2q'' A_1)^2 H_1}{k_p D_{2,1}} \frac{n_2^2}{2} \end{aligned} \quad (35)$$

第二级构造体的最大温差表达式 $T_{\max, A_2}$ 为

$$\Delta T_{\max, A_2} = \frac{q''' A_1}{4n_1} \left(\frac{1}{4k_0} \frac{H_0}{L_0} + \frac{1}{k_p \phi_0} \frac{L_0}{H_0} \right) + \frac{q''' A_1 H_0 (2n_1 - 1)}{2n_1 k_p D_{1,1}} + \frac{q''' A_2 H_1 (2n_2 - 1)}{2n_2 k_p D_{2,1}} \quad (36)$$

假设第二级构造体内高导热材料的面积为 $A_{p,2}$ ，高导热材料占比 $\phi_2 = A_{p,2}/A_2$ 。按照式(19)相同的计算方法，得到

$$D_{2,1} = \frac{4n_1 H_0 (\phi_2 - \phi_1)}{n_2} \quad (37)$$

将式(20)、(37)和 $A_0 = A_2/(4n_2 n_1)$ 代入式(35)、(36)，化简得到

$$\dot{E}_{h\phi, A_2} = \frac{q''' A_2^2}{16k_0} \left[\frac{1}{n_2} \left(\frac{a}{3n_1} + \frac{1}{\tilde{k}\phi_0 n_1 a} + \frac{n_1 a}{\tilde{k}(\phi_1 - \phi_0)} \right) + n_2 \frac{4}{\tilde{k}(\phi_2 - \phi_1) n_1 a} \right] \quad (38)$$

$$\Delta T_{\max, A_2} = \frac{q''' A_2}{k_0} \left[\frac{1}{n_2} \left(\frac{a}{32n_1} + \frac{1}{8n_1 a \tilde{k}\phi_0} + \frac{a(2n_1 - 1)}{16\tilde{k}(\phi_1 - \phi_0)} \right) + n_2 \frac{1}{2n_1 a \tilde{k}(\phi_2 - \phi_1)} - \frac{1}{4n_1 a \tilde{k}(\phi_2 - \phi_1)} \right] \quad (39)$$

以 n_2 为变量对式(38)、(39)进行优化得到

$$n_{2,h,opt} = \frac{1}{2} \sqrt{(\phi_2 - \phi_1) \left(\frac{\tilde{k}a^2}{3} + \frac{1}{\phi_0} + \frac{n_1^2 a^2}{\phi_1 - \phi_0} \right)} \quad (40)$$

$$\dot{E}_{h\phi, A_2, \min} = \frac{q''' A_2^2}{4k_0} \sqrt{\frac{1}{3n_1^2 \tilde{k}(\phi_2 - \phi_1)} + \frac{1}{\tilde{k}^2 \phi_0 (\phi_2 - \phi_1) n_1^2 a^2} + \frac{1}{\tilde{k}^2 (\phi_2 - \phi_1) (\phi_1 - \phi_0)}} \quad (41)$$

$$n_{2,T,opt} = \sqrt{\frac{a^2 \tilde{k}(\phi_2 - \phi_1)}{16} + \frac{(\phi_2 - \phi_1)}{4\phi_0} + \frac{(2n_1^2 - n_1)a^2(\phi_2 - \phi_1)}{8(\phi_1 - \phi_0)}} \quad (42)$$

$$\Delta T_{\max, A_2, \min} = \frac{q''' A_2}{k_0} \left[2 \sqrt{\frac{1}{64n_1^2 \tilde{k}(\phi_2 - \phi_1)} + \frac{1}{16n_1^2 a^2 \tilde{k}(\phi_2 - \phi_1) \phi_0} + \frac{1-1/(2n_1)}{16\tilde{k}^2 (\phi_2 - \phi_1) (\phi_1 - \phi_0)}} - \frac{1}{4n_1 a \tilde{k}(\phi_2 - \phi_1)} \right] \quad (43)$$

显然 $n_1, n_1 a \rightarrow \infty$ ， $n_{2,opt} \rightarrow \infty$ 。 $\dot{E}_{h\phi, A_2}$ 和 $\Delta T_{\max, A_2}$ 取得二次最小值：

$$\dot{E}_{h\phi, A_2, mm} = \frac{q''' A_2^2}{4k_0} \sqrt{\frac{1}{\tilde{k}^2 (\phi_2 - \phi_1) (\phi_1 - \phi_0)}} \quad (44)$$

$$\Delta T_{\max, A_2, mm} = \frac{q''' A_2}{2k_0} \sqrt{\frac{1}{\tilde{k}^2 (\phi_2 - \phi_1) (\phi_1 - \phi_0)}} \quad (45)$$

当 $\phi_0=0$, $\phi_1=\phi_2/2$ 时, 第二级构形体退化为第一构形体。 $\dot{E}_{h\phi, A_2}$ 和 $\Delta T_{\max, A_2}$ 取得三次最小值:

$$\dot{E}_{h\phi, A_2, mmm} = \frac{q'''^2 A_2^2}{2k_p \phi_2} \quad (46)$$

$$\Delta T_{\max, A_2, mmm} = \frac{q''' A_2}{k_p \phi} \quad (47)$$

此时 A_2 的高导热通道表达式 $D_2(x)$ 、最佳长宽比 $(H_2/L_2)_{opt}$ 、无量纲平均传热温差 $\Delta \tilde{T}_{2, \min}$ 和无量纲最大温差最小值 $\Delta \tilde{T}_{2, \min}$ 与第一级构造体一致。

3 优化结果分析

本文得到的优化结果见表 1, 该结果与文献[47]中基于火积耗散率最小的结果一致, 进一步说明了温差场均匀性原则与火积理论的一致性。基于火积耗散率最小的导热构形优化不仅仅使“体”内的平均温度更低, 而且能够得到更加均匀的温差场分布。优化过程显示, 应用温差场均匀性原则可以简化基于火积耗散率最小的“体点”导热构形优化算法。

表 1 基于温差场均匀性原则的释放上级构形最优的变截面高导热通道构形优化的结果

构形体级数 i	$n_{i, opt}$	$(H_i/L_i)_{opt}$	$(\phi_{i-1}/\phi_i)_{opt}$	$D_{i, opt}(x)$	$\Delta \tilde{T}_{i, \min}$	$\Delta \tilde{T}_{i, \min}$
0		$\sqrt{\frac{3}{k\phi_0}}$		$2\phi_0 \frac{H_0}{L_0} x$	$\frac{\sqrt{3}}{6} \left(\frac{1}{k\phi_0} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{k\phi_0} \right)^{1/2}$
1	∞	2	1/2	$2(\phi_1 - \phi_0) \frac{H_1}{L_1} x$	$\frac{1}{2k\phi_1}$	$\frac{1}{k\phi_1}$
2 级及以上	退化为一构造体					

表 2 为文献[47]基于最大温差最小的释放上级构形最优的变截面高导热通道构形优化结果, 其中无量纲平均传热温差 $\Delta \tilde{T}_{i, \min}$ 是根据优化后的构形推导得出。表 3 为基于最大温差最小和火积耗散率最小的释放上级构形最优的定截面高导热通道构形优化结果[30]。值得注意的是, 当高导热通道为定截面时, 释放上级构形最优后, 基于最大温差最小和基于火积耗散率最小得到的最优构形一致。通过对比表 1、表 2 和表 3 的结果, 可知: 通过优化高导热通道的截面积 $D_i(x)$, 得到了更小的平均传热温差 $\Delta \tilde{T}_{i, \min}$ 或最大温差最小值 $\Delta \tilde{T}_{i, \min}$; 基于最大温差最小的 $D_{T, opt}(x)$ 不同于火积耗散率最小的 $D_{h, opt}(x)$ 。高导热通道的截面积 $D_i(x)$ 是重要的优化变量, 有必要进一步分析高导热通道截面 $D_i(x)$ 对最大温差最小和火积耗散率最小两种不同优化目标的影响。

表 2 基于最大温差最小的释放上级构形最优的变截面高导热通道构形优化结果[47]

构形体级数 i	$n_{i, opt}$	$(H_i/L_i)_{opt}$	ϕ_{i-1}/ϕ_i	$D_{i, opt}(x)$	$\Delta \tilde{T}_{i, \min}$	$\Delta \tilde{T}_{i, \min}$
-----------	--------------	-------------------	---------------------	-----------------	------------------------------	------------------------------

0	$\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{\tilde{k}\phi_0}}$	$\frac{3\phi_0 H_0}{2}\left(\frac{x}{L_0}\right)^{1/2}$	$\frac{19\sqrt{2}}{90}\left(\frac{1}{\tilde{k}\phi_0}\right)^{1/2}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}\left(\frac{1}{\tilde{k}\phi_0}\right)^{1/2}$		
1	∞	2	1/2	$\frac{3(\phi_1-\phi_0)H_1}{2}\left(\frac{x}{L_1}\right)^{1/2}$	$\frac{31}{60\tilde{k}\phi_1}$	$\frac{8}{9}\frac{1}{\tilde{k}\phi_1}$
2 级及以上	退化为一级构造体					

表 3 释放上级构形最优的定截面高导热通道构形优化结果^[30]

构形体级数 i	$n_{i,opt}$	$(H_i/L_i)_{opt}$	ϕ_{i-1}/ϕ_i	$D_i(x)$	$\Delta\tilde{T}_{i,min}$	$\Delta\tilde{T}_{i,min}$
0		$\frac{2}{\sqrt{\tilde{k}\phi_0}}$		$H_0\phi_0$	$\frac{1}{3}\left(\frac{1}{\tilde{k}\phi_0}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tilde{k}\phi_0}\right)^{1/2}$
1	∞	2	1/2	$H_0(\phi_1-\phi_0)$	$\frac{2}{3\tilde{k}\phi_1}$	$\frac{1}{\tilde{k}\phi_1}$
2 级及以上	退化为一构造体					

构建如图 4 所示一维导热通道模型，热流 $q'''(x)$ 通过热导率为 k_p 的导热通道由 a 点传递到 b 点。导热通道的长度为 L ，宽度 $D(x)$ 为变截面，总面积 A_p 为定值。假设导热通道上下边界不绝热，热流密度 $q'''(x)$ 沿导热方向变化。

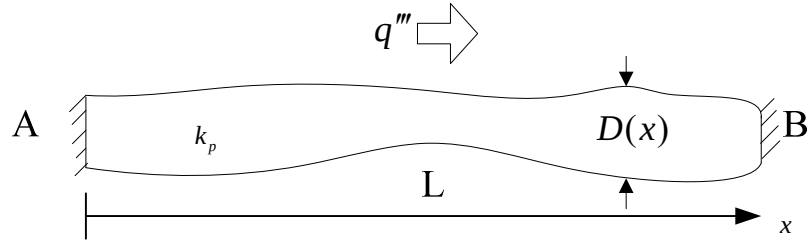


图 4 一维导热通道模型

由傅立叶导热定律得到温差梯度的表达式

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{q'''(x)}{k_p D(x)} \quad (48)$$

最大温差 $\Delta T_{\max}$ 的和火积耗散率 $\dot{E}_{h\phi}$ 的表达式分别为

$$T_{\max} = \int_0^L \frac{q'''(x)}{k_p D(x)} dx \quad (49)$$

$$\dot{E}_{h\phi} = \int_0^L \frac{q'''^2(x)}{k_p D(x)} dx \quad (50)$$

由 $A_p = \int_0^L D(x) dx$ 和式(49)、(50)分别构建拉格朗日函数 Φ_T 和 Φ_h

$$\Phi_T = \int_0^L \left(\frac{q'''(x)}{k_p D(x)} + \lambda_T D(x) \right) dx \quad (51)$$

$$\Phi_h = \int_0^L \left(\frac{q'''^2(x)}{k_p D(x)} + \lambda_h D(x) \right) dx \quad (52)$$

其中 λ_T 和 λ_h 为拉格朗日算子。由拉格朗日乘子法对式(51)和(52)泛函取极值，分别得到最大温差最小和火积耗散率最小对应的导热通道宽度 $D(x)$ 表达式

$$D(x)_{T,opt} = \frac{\sqrt{q'''(x)} A_p}{\int_0^L \sqrt{q'''(x)} dx} \quad (53)$$

$$D(x)_{h,opt} = \frac{q'''(x) A_p}{\int_0^L q'''(x) dx} \quad (54)$$

对应的温差梯度 (dT/dx) 表达式分别为

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{T,opt} = \frac{-\sqrt{q'''(x)} \int_0^L \sqrt{q'''(x)} dx}{k_p A_p} \quad (55)$$

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{h,opt} = \frac{-\int_0^L q'''(x) dx}{k_p A_p} \quad (56)$$

由式(53)-(56)可以推导出以下高导热通道优化设计准则：

(1) 最大温差最小的导热通道宽度 $D(x)_{T,opt}$ 与 $\sqrt{q'''(x)}$ 成正比，此时温度梯度 $(dT/dx)_{T,opt}$ 同样与 $\sqrt{q'''(x)}$ 成正比。应用关系式(53)和(55)可以简化基于最大温差最小的导热通道优化设计。

(2) 火积耗散率最小的导热通道宽度 $D(x)_{h,opt}$ 与 $q'''(x)$ 成正比，而温度梯度 $(dT/dx)_{h,opt}$ 等于常数。说明无论热流 $q'''(x)$ 如何变化，基于火积耗散率最小都能导出最均匀的温差场。应用关系式(54)和(56)可以简化基于火积耗散率最小的导热通道优化设计。

(3) 当导热通道上下边界绝热，热流 $q'''(x)$ 为定值 q''' 时，最大温差最小和火积耗散率最小具有一致性，最优的结果都是使温差场越均匀越好，此时 $D(x)_{opt} = A_p/L$ ， $(dT/dx)_{opt} = -(q'''L)/(k_p A_p)$ 。

4 结 论

本文应用温差场均匀性原则对“体点”导热构形优化问题进行改进，在释放上级构形最优的条件下得到了与火积耗散率最小一致的结果，进一步证明了温差场均匀性原则与火积耗散率最小的一致性。基于火积耗散率最小对“体点”导热问题进行优化不仅仅

是使“体”内的平均温度更低，而是能够得到更加均匀的温差场分布。应用温差场均匀性原则可以进一步简化基于火积耗散率最小的导热构形优化算法。在此基础上，对基于最大温差最小和火积耗散率最小的定截面和变截面导热通道构形优化的结果进行对比分析，指出了高导热通道截面面积的变化是最大温差最小构形和火积耗散率最小构形产生差异的重要原因，并分析得到了一些高导热通道优化设计准则和关系式：最大温差最小的导热通道宽度 $D(x)_{T,opt}$ 与 $\sqrt{q'''(x)}$ 成正比，此时温度梯度 $(dT/dx)_{T,opt}$ 同样与 $\sqrt{q'''(x)}$ 成正比；火积耗散率最小的导热通道宽度 $D(x)_{h,opt}$ 与 $q'''(x)$ 成正比，而温度梯度 $(dT/dx)_{h,opt}$ 等于常数；当导热通道中热流 $q'''(x)$ 为定值时，最大温差最小和火积耗散率最小是一致的。

本文的方法和结论可以为其他构形优化问题提供新的思路：针对目标函数和约束条件构建欧拉-拉格朗日方程，采用变分原理得到优化变量的优化准则，可以简化构形优化过程。

参考文献

- [1] He Z, Yan Y, Zhang Z. Thermal management and temperature uniformity enhancement of electronic devices by micro heat sinks: A review. *Energy*, 2021(216): 119223.
- [2] May P W, Tsai H Y, Wang W N, et al. Deposition of CVD diamond onto GaN. *Diam. Relat. Mater.*, 2006, 15(4-8): 526-530.
- [3] Anderson T J, Hobart K D, Tadjer M J, et al. Nanocrystalline diamond for near junction heat spreading in GaN power HEMTs. *ECS Trans.*, 2014, 61(4): 45-49.
- [4] Feng S, Yan Y F, Li H J, et al. Heat transfer characteristics investigations on liquid-cooled integrated micro pin-fin chip with gradient distribution arrays and double heating input for intra-chip micro-fluidic cooling. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2020, 159:120118.
- [5] R. Dadsetani, M.R. Salimpour, M.R. Tavakoli, et al. Thermal and mechanical design of reverting microchannels for cooling disk-shaped electronic parts using constructal theory. *Int. J. Numer. Method H.*, 2020, 30 (1) :245–265.
- [6] Lu S N, Vafai K. Optimization of the thermal performance of three-dimensional integrated circuits utilizing rectangular-shaped and disk-shaped heat pipes. *Trans. ASME, J. Heat Transfer*, 2022, 144(6): 061901.
- [7] Qu P Y, Cheng J J, Chen Y R, et al. Numerical and experimental investigation on heat transfer of multi-heat sources mounted on a finned radiator within embedded heat pipes in an electronic cabinet. *Int. J. Therm. Sci.*, 2023, 183: 107833.
- [8] Fawaz A, Hua Y C, Le Corre S, et al. Topology optimization of heat exchangers: A review. *Energy*, 2022, 252: 124053.
- [9] Deng C Y, Wang Y Z, Qin C, et al. Self-directed online machine learning for topology optimization. *Nat. Commun.*, 2022, 13: 388.

- [10] Akhlaghi N, Najafpour-Darzi G. A comprehensive review on biological hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2020, 45(43): 22492-22512.
- [11] Kizilova N, Sauermoser M, Kjelstrup S, et al. Fractal-like flow-fields with minimum entropy production for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Entropy*, 2020, 22(2): 176.
- [12] Liu F, Zhu R S, Jing D L. Hydraulic and thermal performances of tree-like convergent microchannel heat sinks. *Fractals*, 2022, 30(4): 2250096.
- [13] Ledezma G A, Bejan A, Errera M R. Constructal tree networks for heat transfer. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82(1): 89-100.
- [14] J. You, H.J. Feng, L.G. Chen, et al. Constructal design of nonuniform heat generation area based on triangular elements: a case of entropy generation minimization. *Int. J. Thermal Sci.*, 2019, 139 : 403-412.
- [15] M.R. Hajmohammadi, H. Parsa, J. Najafian. Proposing an optimal tree-like design of highly conductive material configuration with unequal branches for maximum cooling a heat generation piece. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2019, 142:118422.
- [16] Bejan A. Street network theory of organization in nature. *J. Adv. Transp*, 1996, 30(2): 85-107.
- [17] Bejan A, Lorente S. The constructal law and the evolution of design in nature. *Phys. Life Rev.*, 2011, 8: 209-240.
- [18] L.G. Chen, H.J. Feng, Z.H. Xie, et al. Progress of constructal theory in China over the past decade. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2019,130 : 393-419.
- [19] S. Wei, L. Chen, F. Sun. The volume-point constructal optimization for discrete variable cross-section conducting path. *Appl. Energ.*, 2009, 86(7-8): 1111-1118.
- [20] S. Wei, L. Chen, F. Sun. Constructal optimization of discrete and continuous-variable cross-section conducting path based on entransy dissipation rate minimization. *Sci. China Technol. Sci.*, 2010, 53:1666–1677.
- [21] L. Ghodoossi, N. Egrican. Conductive cooling of triangular shaped electronics using constructal theory. *Energ. Convers. Manage.*, 2004, 45 : 811–828.
- [22] T.M. Fagundes, N. Yaghoobian, L.A.O. Rocha, et al. Constructal design of branched conductivity pathways inserted in a trapezoidal body: a numerical investigation of the effect of body shape on optimal pathway structure, *Proc. Romanian Academy, Ser. A, Math., Phys., Tech. Sci., Inform. Sci.*, 2018, 18 (Spec. issue): 297-302.
- [23] L. Chen, S. Wei, F. Sun, Constructal entransy dissipation rate minimization of a disc. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2011,54 : 210-216.
- [24] H.L. Liu, B.T. Li, J. Hong. Generating constructal-conduction-networks for cooling discs at macro and micro scales. *Int. Comm. Heat Mass.*, 2019, 109:104318.
- [25] Li Y, Feng M. Optimal design of conductive natural branched pathways for cooling a heat-generating volume. *Heat Transfer*, 2021, 50: 2571-2591.
- [26] M.R. Hajmohammadi, A. Abianeh, M. Moezzinajafabadi, et al. Fork-shaped highly conductive pathways for maximum cooling in a heat generating piece. *Appl. Therm. Eng.*, 2013, 61: 228-235.
- [27] G. Lorenzini, C. Biserni, L. Rocha. Constructal design of non-uniform X-shaped conductive pathways

- for cooling. *Int. J. Therm. Sci.*, 2013, 71: 140-147.
- [28] Z.H. Lu, K. Zhang. Study on the performance of a Y-shaped liquid cooling heat sink based on constructal law for electronic chip cooling. *Trans. ASME, J. Thermal Sci. Eng. Appl.*, 2021, 13 (3): 034501.
- [29] M.R. Hajmohammadi, S.O. Joneydi, M. Moulod, et al. Phi and Psi shaped conductive routes for improved cooling in a heat generating piece. *Int. J. Therm. Sci.*, 2014, 77:66–74.
- [30] S. Wei, L. Chen, F. Sun. Constructal entransy dissipation minimization for “volume-point” heat conduction without the premise of optimized last-order construct. *Int. J. Exergy*, 2010, 7(5): 627-639.
- [31] Chen S, Miguel A F, Aydin M. Constructal design in the cooling and hydraulic performance of tube heat sinks. *Int. Comm. Heat Mass.*, 2021, 129: 105668.
- [32] Z. Wu, H. Feng, L. Chen, et al. Pumping power minimization of an evaporator in ocean thermal energy conversion system based on constructal theory. *Energy*, 2019, 181: 974-984.
- [33] M. Mosa, M. Labat, S. Lorente. Constructal design of flow channels for radiant cooling panels. *Int. J. Therm. Sci.*, 2019, 145: 106052.
- [34] M.R. Hajmohammadi, M. Bahrami, M. Ahmadian-Elmi. Thermal performance improvement of microchannel heat sinks by utilizing variable cross-section microchannels filled with porous media. *Int. Comm. Heat Mass.*, 2021, 126 : 105360.
- [35] A.K. Barik, S. Rout, P. Patro. Evolution of designs for constructal cooling of a square plate using water, ionic liquid (ILs) and nano-enhanced ionic liquids (NEILs). *Trans. ASME, J. Thermal Sci. Eng. Appl.*, 2020, 12 (2): 021020.
- [36] L.G. Chen, J. You, H.J. Feng, et al. Constructal optimization for “disc-point” heat conduction with nonuniform heat generation. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2019, 134:1191-1198.
- [37] B. Samal, A.K. Barik, M.M. Awad. Thermo-fluid and entropy generation analysis of newly designed loops for constructal cooling of a square plate. *Appl. Thermal Eng.*, 2019, 156 :250-262.
- [38] H. Zhu, L. Chen, Y. Ge, et al. Constructal entropy generation rate minimization of heat conduction for leaf-shaped quadrilateral heat generation body. *Eur.Phys.J.Plus*, 2002, 137: 275.
- [39] R. Dadsetani, G.A. Sheikhzadeh, M.R. Safaei, et al. Cooling enhancement and stress reduction optimization of disk-shaped electronic components using nanofluids. *Symmetry*, 2020, 12:931.
- [40] C. Chen, J. You, H.J. Feng, et al. A multi-objective study on the constructal design of non-uniform heat generating disc cooled by radial- and dendritic-pattern cooling channels. *Sci. China Tech. Sci.*, 2021, 64 :729-744.
- [41] Z. Guo, Z. Li, S. Zhou, et al. Uniformity principle of temperature difference field in heat exchanger. *Sci. China Ser. E*, 1996, 26:25-31. (in Chinese)
- [42] Z. Guo, S. Zhou, Z. Li, et al. Theoretical analysis and experimental confirmation of the uniformity principle of temperature difference field in heat exchanger. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2002, 45: 2119-2127.
- [43] X. Cheng, Q. Zhang, X. Liang. Analyses of entransy dissipation, entropy generation and entransy-dissipation-based thermal resistance on heat exchanger optimization. *Appl. Thermal Eng.*, 2012, 38: 31–39.
- [44] Fu R H, Zhang X. A rigorous proof for the uniformity principle of temperature difference field in heat

- exchanger with deductive method. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2017, 114: 135-144.
- [45] Z. Guo, H. Zhu, X. Liang. Entransy-A physical quantity describing heat transfer ability. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2007, 50(13-14): 2545-2556.
- [46] X. Chen, X. Liang. Uniformity principle of temperature difference field in heat transfer optimization. *Chin. Phys. B*, 2019, 28(6): 064402.
- [47] W. Wu, L. Chen, Z. Xie, et al. Improvement of constructal tree-like network for “volume-point” heat conduction with variable cross-section conducting path and without the premise of optimal last-order construct. *Int. Comm. Heat Mass.*, 2015, 67: 97-103.
- [48] L. Chen, S. Wei, F. Sun. Constructal entransy dissipation minimization for “volume” heat conduction. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41(19):195506.
- [49] Ledezma G A, Bejan A, Errera M R. Constructal tree networks for heat transfer. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82(1): 89-100.
- [50] W. Wu, L. Chen, F. Sun. Improvement of tree-like network constructal method for heat conduction optimization. *Sci. China Ser. E: Technol. Sci.*, 2006 ,49 : 332–341.

立方氮化硼薄膜各向异性导热系数测试

陈楠^{1#}, 朱宇轩^{2#}, 李涛¹, 夏银², 李宇波³, 包文中^{2*}, 杨杭生^{4*}, 陈震^{1*}

1 东南大学机械工程学院, 南京 211189, 2. 复旦大学微电子学院, 上海, 200000
3. 浙江大学信息与电子工程学院, 杭州, 310027, 4. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州, 310058
(Tel: 021-65648879, Email: baowz@fudan.edu.cn
Tel: 0571-87951404, Email: hsyang@zju.edu.cn
Tel: 025-52090510, Email: zhenchen@seu.edu.cn)

摘要: 立方氮化硼 (cBN) 是一种拥有优良电学特性和力学特性的第三代半导体材料, 室温下体态单晶 cBN 的导热系数远高于信息产业半导体基石材料硅。然而应用范围更广的二维 cBN 薄膜, 目前却少有对其导热系数的探究。本文利用 3ω 衍生方法测试了室温下厚度在 400nm 左右的 cBN 薄膜导热系数, 确定了其法向导热系数为 5.62 W/m-K, 面向导热系数在 10.6-114 W/m-K 范围内。

关键词: 立方氮化硼薄膜, 各向异性导热系数, 3ω 衍生方法。

0 前言

随着半导体工艺的不断进步, 芯片单位面积上集成的电子元件数呈指数上升。与之而来的问题是短时间内在芯片基底产生并累积大量的热, 甚至出现局部“热点”(hot spots); 同时过高的温度致使芯片性能下降甚至失效。为解决芯片散热的问题, 目前常用的方法主要是通过外部对流换热对系统整体进行降温, 但外部降温功率极大受限于芯片材料本身的热学性质。因此, 寻找一种导热性能与电气性能更好的材料来替代基底, 是工业界一直在研究的方向。

立方氮化硼 (Cubic boron nitride, cBN) 是第三代半导体材料, 有着超宽的禁带带隙以及极高的击穿场强, 理论上适用于高电压、高功率的电子器件[1]; 同时, cBN 还有着良好的机械性能, 其硬度仅次于金刚石。室温环境下, 自然状态的体态 cBN 单晶导热系数约为 800W/m-K; 通过改变硼元素同位素的占比, 其室温导热系数甚至超过 1600W/m-K [2]。相较于室温导热系数约为 150W/m-K 的硅基底, 单晶 cBN 的导热系数提升了近一个量级。

在实际的电子器件应用中, 更多的是对二维 cBN 薄膜的需求。然而目前少有对 cBN 薄膜导热系数的测试。因此本文对在硅基底外延生成的 cBN 多晶薄膜的导热系数进行了测量, 通过 3ω 差分方法获取了三明治结构中 cBN 薄膜夹层的法向导热系数, 并通过基于传热的散射矩阵 (Phonon scattering matrix) 方法[3]拟合确定了 cBN 薄膜的面向导热系数。

1 测试方法与方案设计

1.1 3 ω 衍生方法——宽窄加热器方法基本原理

本文采用传统 3 ω 方法的衍生方法对 cBN 薄膜的法向、面向导热系数进行测试。如图 1a 所示, 针对“薄膜——基底”结构的样品, 在厚度为 t_f 的薄膜表面分别制备出宽度为 $2b_1$ 、 $2b_2$ ($b_1 \gg b_2$) 的两个金属加热器。向宽金属加热器通以频率合适的交流电流, 热流完全穿透薄膜层直至基底层, 同时保证基底层内的热穿透深度 L_p 远小于硅基底厚度 t_s 且远大于金属加热器半宽 b_1 , 即 $t_s \gg L_p \gg b_1$ 。当宽金属加热器的半宽 b_1 和薄膜的厚度 t_f , 薄膜的面向导热系数 k_x , 法向导热系数 k_y 满足条件: $\frac{b_1}{t_f} \left(\frac{k_y}{k_x} \right)^{0.5} > 5.5$ 时, 薄膜层内可近似为一维传热模型[4], 仅与薄膜的法向导热系数 k_y 相关, 热流均匀且竖直向下, 等温线水平平行。而对于窄金属加热器的半宽 b_2 , 上述条件不再满足。此时薄膜层内的热学模型为二维模型, 不仅与薄膜法向导热系数 k_y 相关, 还与薄膜的面向导热系数 k_x 相关; 同时, 基底层 $t_s \gg L_p \gg b_2$ 的关系仍然需要满足。因此, 理论上通过宽窄两个加热器可以获取薄膜层的面向、法向导热系数。

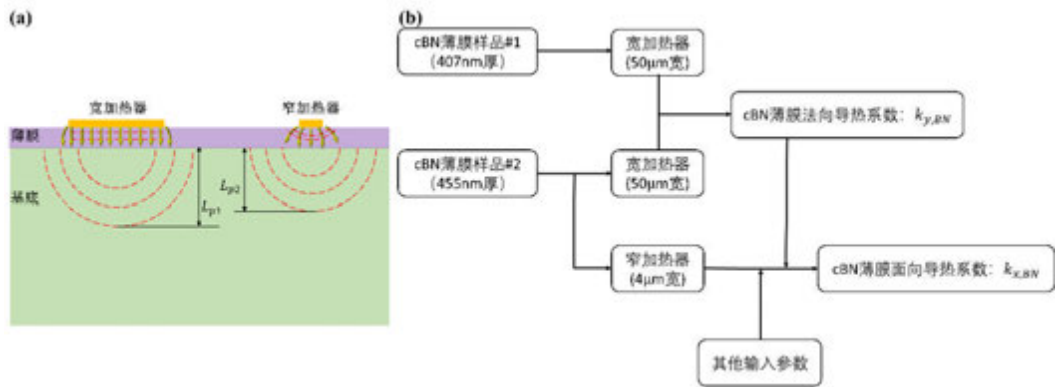


图 1 (a) 宽窄加热器方法原理图; (b) 实验流程图。

1.2 方案设计

具体的测试方案如图 1b 所示。cBN 薄膜是通电感耦合等离子体增强化学气相沉积 (ICP-CVD) 在 500 μm 厚的硅基底上外延生长而得。为避免漏电, 首先在 cBN 薄膜层表面通过原子层沉积 (Atomic layer deposition, ALD) 一层电绝缘的氧化铝。接着通过激光直写和电子束蒸镀工艺, 在 cBN 薄膜厚度为 407nm 的样品上制备出宽 50 μm 的宽金属加热器, 在 cBN 薄膜厚度为 455nm 的样品上制备宽分别为 50 μm 、4 μm 的宽、窄金属加热器。向两个宽加热器通以合适频率、幅值的交流电率, 记录两个宽加热器各自的三倍频信号。通过 3 ω 差分方法可以获取厚度为 48nm 的 cBN 薄膜的一维热阻数值, 从而计算得出 cBN 薄膜的法向导热系数。接着向窄加热器通以合适频率、幅值的交流电流并记录相应的三倍频电压信号。对样品进行建模, 输入必要的尺寸参数和热学参数, 利用基于传热的散射矩阵方法[3]拟合出 cBN 薄膜的面向导热系数。

2 实验过程与结果

2.1 法向导热系数的获取

首先使用宽加热器获取 cBN 夹层的法向导热系数。根据图 2 内嵌的通过透射电镜-能谱分析 (TEM-EDS) 而得的元素分布图可知, 拥有 cBN 薄膜的样品总热阻 $R_{th,BN,1}$ 可视为所有热阻串联[5], 表示为:

$$R_{th,1} = R_{C,Ti-Al_2O_3} + R_{th,Al_2O_3} + R_{b,Al_2O_3-BN} + R_{th,BN,y,1} + R_{b,BN-Si} + R_{th,Si}, \quad (1)$$

其中, $R_{b,Ti-Al_2O_3}$, R_{b,Al_2O_3-BN} 分别表示 Al_2O_3 和 Ti/cBN 的界面热阻, R_{th,Al_2O_3} , $R_{th,BN,y,1}$ 分别表示 Al_2O_3 薄膜和 cBN 薄膜的一维热阻, $R_{th,Si}$ 表示 Si 基底的二维热阻。同理, 没有 cBN 薄膜的样品总热阻 $R_{th,0}$ 可以表示为:

$$R_{th,0} = R_{b,Ti-Al_2O_3} + R_{th,Al_2O_3} + R_{b,Al_2O_3-Si} + R_{th,Si}, \quad (2)$$

其中, R_{b,Al_2O_3-Si} 为 Al_2O_3 薄膜和 Si 基底的界面热阻。若仅 cBN 薄膜厚度不同, 则两个包含 cBN 薄膜样品的热阻差 $\Delta R_{th,BN,y}$ 为:

$$\Delta R_{th,BN,y} = R_{th,1} - R_{th,2} = R_{th,BN,y,1} - R_{th,BN,y,2} = \frac{1}{2lb} \left(\frac{t_1}{k_{BN,y}} - \frac{t_2}{k_{BN,y}} \right), \quad (3)$$

其中 l, b 分别为金属加热器的长度和半宽。由式(3)看出, 若求出有着不同厚度 cBN 薄膜的样品总热阻差值, 即可获得 cBN 薄膜的法相导热系数。

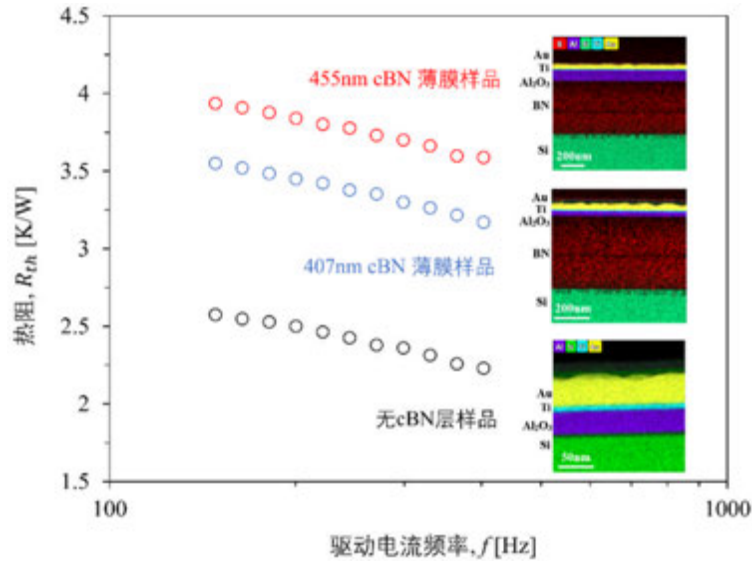


图 2 cBN 薄膜法向导热系数测试: 不同样品热阻与电流频率关系图。内嵌为不同样品的 TEM-EDS 元素分布图。

图 2 展示了不同驱动电流频率下, 三个样品各自的总热阻。从图中可见, 三个热阻与电流频率对数形式的斜率相同, 既证明了该差分法的有效性, 也证明了硅基底导热系数的一致[6], 计算为 $k_{Si} = 133 \pm 3.94 \text{ W/m-K}$ 。值得注意的是, 此处两个包含 cBN 薄膜的样品上沉积有不同厚度的 Al_2O_3 , 因此需要进行一次额外的差分实验, 即对不包含 cBN 薄膜且沉积不同厚度 Al_2O_3 层的两个样品进行差分, 获得 Al_2O_3 薄膜的导热系数为 $k_{Al_2O_3} = 1.26 \pm 0.01 \text{ W/m-K}$, 从而确定 cBN 薄膜法向导热系数为 $k_{BN,y} = 5.62 \pm 1.23 \text{ W/m-K}$ 。

K。

根据 Chen 等人的计算[2]，当室温下声子平均自由程上限从 407nm 上升至 455nm 时，自然状态单晶 cBN 的累积导热系数(Accumulated thermal conductivity)增加不超过 6%；而本文测试的样品为 cBN 多晶薄膜，因此尺寸效应可忽略不计。

2.2 面向导热系数的拟合

接着使用窄加热器获取 cBN 薄膜面向导热系数。此时 cBN 薄膜内部传热模型不再近似为一维传热模型，因此需要对包含界面热阻的“多层薄膜——半无限大基底”结构进行建模，确定其他所有的热学与尺寸输入参数，通过基于传热的散射矩阵[3]拟合出仅剩的未知量——cBN 薄膜的面向导热系数。

表 1 已知热学输入参数表

参数	值	单位	来源
k_{Si}	133	W/m-K	本文测试
C_{Si}	1.61×10^6	J/m ³ -K	Ref. [7]
$k_{cBN,y}$	5.62	W/m-K	本文测试
C_{cBN}	2.79×10^6	J/m ³ -K	Ref. [2]
$k_{Al_2O_3}$	1.26	W/m-K	本文测试
$C_{Al_2O_3}$	3.12×10^6	J/m-K	Ref. [7]
$R''_{b,Ti-Al_2O_3}$	3.10×10^{-9}	m ² -K/W	Ref. [8]
R''_{b,Al_2O_3-Si}	2.00×10^{-8}	m ² -K/W	Ref. [9]

表 1 给出了此模型中已知的热学输入参数与来源，其中 cBN 薄膜定体热容选用体态单晶 cBN 的定体热容来代替。同时经过验证，cBN 薄膜面向导热系数拟合值对其定体热容的灵敏度不超过 1%。

除表 1 外还有两项暂未确定的热学参数，分别是 cBN 薄膜与 Al_2O_3 薄膜的界面热阻 R_{b,Al_2O_3-BN} 以及 cBN 薄膜与硅基底之间的界面热阻 $R_{b,BN-Si}$ 。联立式 (1) 和式 (2) 可以看出：

$$R_{th,1} - R_{th,0} = R_{b,Al_2O_3-BN} + R_{th,BN,y,1} + R_{b,BN-Si} - R_{b,Al_2O_3-Si}, \quad (4)$$

等式左端的差值由实验确定，等式右边剩余的参数均已知，因此可以确定两个界面热阻之和，即 $A(R_{b,Al_2O_3-BN} + R_{b,BN-Si}) = R''_{b,Al_2O_3-BN} + R''_{b,BN-Si} = (9.08 \pm 1.67) \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$ ，其中 A 为加热器的有效加热面积。

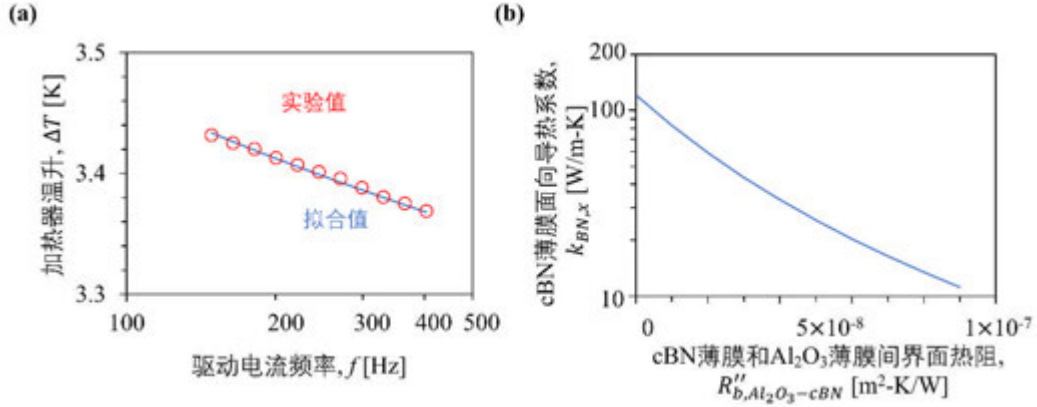


图 3 cBN 薄膜面向导热系数测试。(a) 不同电流频率下加热器温升实验值与拟合值； (b) 不同 R''_{b,Al_2O_3-BN} 下的 $k_{BN,x}$ 拟合值。

图 3a 所示为当取 $R''_{b,Al_2O_3-BN} = 9.08 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$ 时，不同驱动电流频率下加热器温升的实验值与拟合值，此时 cBN 薄膜的面向导热系数拟合值 $k_{BN,x} = 121 \text{ W/m-K}$ 。在拟合过程中发现， $k_{BN,x}$ 拟合值随 R_{b,Al_2O_3-BN} 增大而增大，如图 3b 所示。因此分别取 R''_{b,Al_2O_3-BN} 的上下限，最终确定 cBN 薄膜面向导热系数拟合值范围为 11.2-121 W/m-K。

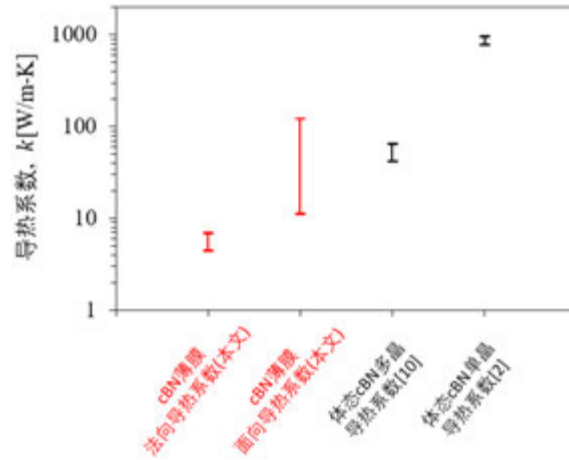


图 4 室温条件下测得的 cBN 薄膜面向、法向导热系数，以及与文献中体态 cBN 导热系数对比。

图 4 将本文测得的 cBN 薄膜法向、面向导热系数与体态 cBN 单晶[2]、多晶[10]的导热系数进行比较。可见，本文所测三明治式结构的 cBN 多晶薄膜导热系数存在明显的各向异性，室温条件下其法向导热系数远小于面向导热系数，也远小于体态 cBN 单晶/多晶样品的导热系数。同时，本文所测 cBN 多晶薄膜的面向导热系数范围与体态多晶 cBN 导热系数文献值接近，但都远小于体态单晶 cBN 样品的导热系数。在此种 cBN 薄膜的生长工艺过程中，理论上需要在硅基底上先后长出几纳米至数十纳米的无定形态 aBN 过渡层以及近似层状结构的 tBN(hBN)过渡层[11]。这些低导热系数的过渡层会降低测得的 BN 薄膜整体的法向与面向导热系数。然而经过在 TEM 下的观察，测试样品过渡

层的厚度占比不足以支撑 BN 薄膜整体法向导热系数的下降幅度。需要指出的是，本文仅测试了同批次的两个 cBN 薄膜样品，后续计划对更多批次的 cBN 薄膜样品进行导热系数的重复测试以确认本文结论。

3 结论

本文测试了室温条件下 cBN 薄膜的各向异性导热系数。通过 3ω 差分方法确定了室温条件下 cBN 薄膜法向导热系数为 $5.62 \pm 1.32 \text{ W/m-K}$ ，通过基于传热的散射矩阵拟合确定其面向导热系数处于 $10.6\text{-}114 \text{ W/m-K}$ 区间内。实验结果说明 cBN 薄膜导热系数呈现出明显的各向异性，且面向导热系数远大于法向导热系数；但其面向导热系数远小于体态单晶 cBN 样品的导热系数。

参考文献

- [1] C. B. Samantaray and R. N. Singh, Review of synthesis and properties of cubic boron nitride (c-BN) thin films. *International Materials Reviews*. 2005, 50(6):313-344.
- [2] K. Chen, B. Song, N. K. Ravichandran, et al. Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride. *Science*, 2020, 367:555-559.
- [3] T. Li, and Z. Chen, A scattering matrix formalism to model periodic heat diffusion in stratified solid media. *Journal of Applied Physics*, 2022, 132, 125103.
- [4] C. Dames, Chapter 2 in the *Annual Review of Heat Transfer*, Editors-in Chief: G. Chen, V. Prasad and Y. Jaluria, 2013.
- [5] T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, and G. Chen, Data reduction in 3ω method for thin-film thermal conductivity determination. *Review of Scientific Instruments*. 2001 72(4):2139-2147.
- [6] N. Chen, T. Li, Y. Wang, et al. Generalized “slope method” of the 3ω analysis to measure the thermal conductivity and heat capacity of solids: frequency-vs. current-sweep. *ES Energy & Environment*. 2020, 10:13-21.
- [7] <https://cahill.matse.illinois.edu/software-and-data/>
- [8] R. Cheaito, J. T. Gaskins, M. E. Caplan, et al, Thermal boundary conductance accumulation and interfacial phonon transmission: Measurements and theory. *Physical Review B*, 2015, 91:035432.
- [9] S. M. Lee, W. Choi, J. Kim, et al. Thermal conductivity and thermal boundary resistances of ALD Al_2O_3 films on Si and sapphire. *International Journal of Thermophysics*, 2017, 38(12):176.
- [10] C. Leng, X. Hu, H. Xie, et al. Thermal properties of polycrystalline cubic boron nitride sintered under high pressure condition. *Science of Sintering*, 2018, 50: 401-408.
- [11] H. Yang, C. Iwamoto and T. Yoshida, Direct nucleation of cubic boron nitride on silicon substrate. *Diamond & Related Materials*, 2007, 16:642-644.

分光型光伏-热电耦合系统稳态实验研究

杨树, 殷二帅*, 李强, 龙英平

(南京理工大学 能源与动力工程学院 电子设备热控制工信部重点实验室, 江苏 南京 210094)

(Tel: 13770795367, Email: yes@njust.edu.cn)

摘要: 分光型光伏-热电耦合系统是太阳能研究领域的热点之一, 然而当前研究多集中于对分光型系统的理论优化设计。本文建立了分光型光伏-热电耦合系统实验装置, 实验测试了不同截止波长 (880 nm、990 nm 和 1100 nm)、热电器件结构和冷却温度条件下的系统性能, 并与纯光伏系统性能进行了比较。研究发现, 采用 880 nm 截止波长分频器的耦合系统性能最佳, 最高功率为 1.64 W。与相同条件下的纯光伏系统 (1.10 W) 相比, 耦合利用可将输出功率提升 49.1%。增大热电引脚高度和降低冷却温度均可提升系统性能, 当冷却水温度从 308 K 降低到 278 K 时, 系统总功率提升了 20.2%。

关键词: 分光; 光伏-热电; 耦合利用; 实验研究

0 前言

光伏-热电耦合系统是一种新型的太阳能利用技术, 具有提高太阳能利用效率的潜力, 近年来受到了广泛的关注与研究^[1]。根据光伏电池与热电器件的布局方式差异, 该系统主要分为两类: 层叠型和分光型^[2]。层叠型系统的结构简单, 容易实现, 拥有比纯光伏系统更优的性能, 因此得到了更多研究。然而由于光伏电池与热电器件直接相连, 两者之间的效率温度特性冲突制约了其效率的进一步提升^[3]。分光型系统则通过分频器分离光谱供光伏电池和热电器件吸收利用, 从而更加高效地利用太阳能^[4]。

现有的关于分光型光伏-热电耦合系统的研究主要集中于理论可行性的验证和系统优化设计层面。例如, Yin 等^[5]以耦合效率以及和纯光伏系统的效率差为优化目标开展同步优化, 证明了光伏带隙、截止波长、散热性能等因素对系统性能的影响, 在热电优值为 1, 聚光比为 1000 时, 最高耦合效率为 41.19%, 而与纯光伏系统相应的效率差为 5.01%。Eke 等^[6]采用二向色分束器聚光太阳能, 对利用钙钛矿/硅叠层型光伏电池的耦合系统展开优化分析, 并在 800 nm 截止波长下, 实现了 42% 的系统效率, 大大高于独立钙钛矿/Si 的 23.6%。Björk 等^[7]建立了不同结构的非聚光型光伏-热电耦合系统, 在非聚光条件下, 分光型系统相比纯光伏系统, 效率的最大增幅为 1.8 个百分点。Ju 等^[8]在不同工况下对耦合系统的电学和热学性能进行了研究, 主要对截止波长、冷却效率、聚光比等因素展开分析, 提出了设计分光型耦合系统的指导原则, 在聚光比为 770 时, 获得了最高 27.49% 的耦合效率。Liang 等^[9]建立了带有级联热电模块的分光型耦合系统数值模型, 在太阳辐照为 1000 W/m² 时, 实现了最高 35% 的耦合系统效率。

部分学者也进行了分光型光伏-热电耦合系统实验研究。例如, Alnajidee 等^[10]以四个交叉结构布置的二向色分束器作为分光器, 搭建了分光型耦合系统实验装置, 相比纯光伏系统, 该系统的总效率提升了 6.3%。Piara 等^[11]搭建了两套分光型耦合系统, 分别配有冷镜和热镜两种不同型式的分光器, 分析得出了光伏电池和热电器件在耦合系统中的最佳布置位置, 相比装配热镜的系统, 冷镜下系统的最大功率输出提升了近 47%。Mahmoudinezhad 等^[12]通过实验测试了纯光伏系统, 纯热电系统和分光型耦合系统的性能, 发现耦合系统的输出功率最高, 验证了分光技术对系统耦合的提升作用。

*基金项目: 国家自然科学基金 (NO. 52006102)、江苏省自然科学基金 (No. BK20200489)

通过以上的分析发现,现阶段对于分光型光伏-热电耦合系统的理论研究和实验研究的侧重点有所不同,理论研究主要集中于在不同工况下调整影响参数,优化系统性能,从而得到提高太阳能转化效率的策略;实验研究主要集中于调整系统整体的结构与布局,以及更换不同器件材料,分析其对提升系统效能的作用。然而,现有的实验研究存在以下几种问题:(1)忽略了截止波长对系统的影响。各项实验中截止波长的选取多参考于文献中给出的推荐值且固定不变^[13],而这些文献中对分光型耦合系统的研究主要在于理论层面,缺少了实验的验证。(2)缺乏关于冷却方式对系统运行的影响的研究。由于热电器件在高温差下才能表现较好的性能^[14],因此各项试验中冷却方式多采用水冷,冷却水温度的影响却常常被忽略,然而这个参数会随着周围环境温度的变化而变化,对电池发电效果有很大的影响^[15]。

因此,本文建立了分光型光伏-热电耦合系统的实验装置,实验测试了不同截止波长(880 nm、990 nm 和 1100 nm)、热电器件结构和冷却温度条件下的系统性能,并与纯光伏系统性能进行了比较。研究结果对分光型光伏-热电耦合系统后续研究有着重要的指导意义。

1 系统原理

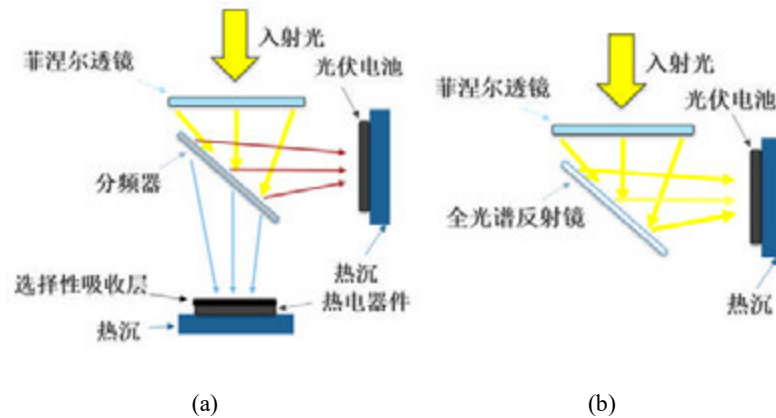


图 1 系统原理图 (a) 分光型光伏-热电耦合系统 (b) 纯光伏系统

图 1 (a) 所示的是分光型光伏-热电耦合系统的结构图。整个系统由聚光模块、分光模块、光伏发电模块、热电发电模块等几个主要部分组成。聚光模块的主要作用是将光源聚焦于电池表面,通常选用菲涅尔透镜;分频器用于将入射太阳光谱按波长的长短分为两部分,分别投射给 PV 模块和 TEG 模块利用。光伏发电模块中包含光伏电池和热沉两个部件,光伏电池以光生伏特效应输出电能,热沉散热选取水冷冷却方式,以维持光伏电池的运行温度在较低水平;热电发电模块主要包含热电器件和热沉,在热电器件的热端涂有太阳能吸收层,可增强热电器件对透射光的吸收能力,热电器件的冷端连接热沉,通过水冷方式增大温差,并基于塞贝克效应发电^[16]。图 1 (b) 所示的是用于对照的纯光伏系统,与上述分光型系统的差异是:分频器更换为反射镜,并去掉了热电发电模块,该系统中入射光全部供给光伏电池发电。

2 实验系统

2.1 装置

图 2 给出了分光型光伏-热电耦合系统实验装置。利用反光碗内置氙灯的方式模拟平行入射的太阳光。与氙灯同中心轴布置的有菲涅尔透镜、分频器以及热电器件,按照合适距离垂直间隔布置。分频器采用镀膜滤光片,以 45°角固定于菲涅尔透镜的透射方向。光伏电池固定在分频器反射面上,实现耦合发电目的。热电器件固定在系统底部,为增加其吸热面积,在热端布置一块紫铜板,选择性吸收层涂于板面,可实现高于 95%的全光谱吸收率。热沉通入冷却水对电池进行降温,冷却水管外接恒温箱,以保证恒定水温。在进行纯

光伏系统实验时，将分频器直接更换为银面反射镜，全光谱能量投射至光伏电池表面利用。实验中室温恒定在 290 K，以避免空气温度的变化对电池表面对流换热产生影响。实验采用的主要部件的参数在表 1 中给出。

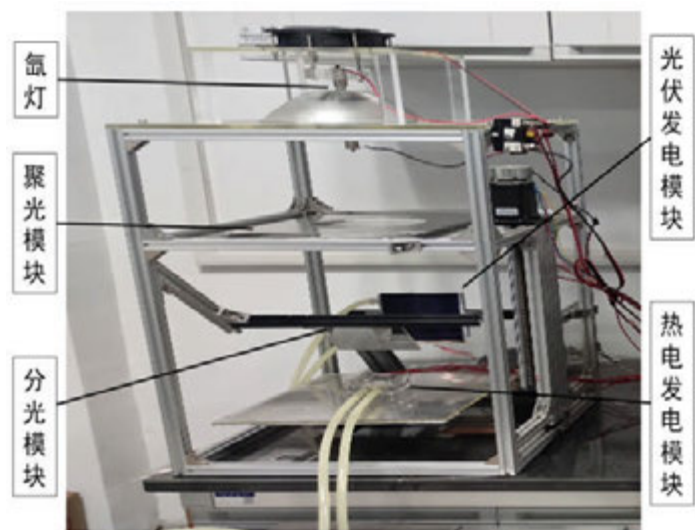


图 2 分光型光伏-热电耦合系统实验装置

表 1 主要部件参数

部件	材料	尺寸（长×宽×厚）	备注
光伏电池	单晶硅	120mm×120mm×2mm	
光伏水冷模块	铝	130mm×105mm×12mm	
紫铜板	铜	32mm×32mm×1mm	0.25 mm 厚吸热层
热电电池	碲化铋	15mm×15mm×1.6mm	引脚高度 5 mm
		15mm×15mm×2.6mm	引脚高度 15 mm
热电水冷模块	铝	40mm×40mm×12mm	
分频器	镀膜石英玻璃	120mm×120mm×2mm	截止波长 880 nm、 990 nm、1100 nm
菲涅尔透镜	PMMA	230mm×230mm×2mm	焦距 326 mm
反光镜	石英玻璃	125mm×25mm×2mm	表面镀银膜

2.2 测试

表 2 给出了采用的测试设备及测量精度。其中，入射光照强度通过激光功率计测量，温度由 K 型热电偶和数据采集仪测得。实验过程，分别测试光伏表面、热电器件热端和冷端的温度。光伏电池与热电器件的输出端连接电子负载，并通过扰动观测法进行最大功率跟踪，从而测得最佳的系统性能。

表 2 相关测量设备参数

设备	测量参数	精度
激光功率计	入射光强	±0.1W
K 型热电偶	温度	±0.5℃
电子负载	功率	±0.93%

3 结果与讨论

3.1 不同截止波长下性能比较

首先针对不同截止波长对耦合系统性能的影响展开研究。热电器件选取型号为 1MD06-071-15TEG（以下简称 15TEG）进行实验。由于分光型系统最优截止波长一般在 900 nm 左右^[17]，而单晶硅电池光谱响应范围主要位于 1100 nm 之前，因此选择 880 nm、

990 nm、1100 nm 三种截止波长的分频器供变量研究，实验中调节聚光比为 129，冷却水温度 283 K，流量 3.1 L/min，结果如图 3 所示。

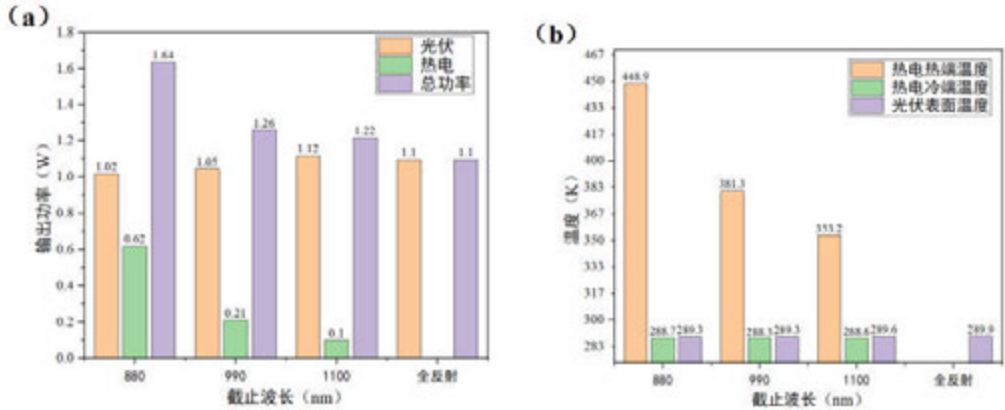


图 3 在不同截止波长系统下测量 (a) 功率输出 (b) 温度

由图 3 (a) 可以看到，光伏电池的输出功率随着分频器截止波长的升高而升高，这是由于经过分频器反射的到光伏电池的能量逐渐增多，光伏电池所能利用的光谱范围扩大。然而，由于单晶硅电池的光谱响应范围主要集中于可见光区域^[18]，增大截止波长后，光伏电池的输出功率仅增加了 0.03 W 和 0.1 W，增幅并不太大。因为接收到的长波逐渐减少，在截止波长为 990 nm 和 1100 nm 的系统中，热电器件输出功率相较于 880 nm 的系统减少了 0.41 W 和 0.52 W。图 3 (b) 中的温度变化趋势可以进一步解释这一点，由于冷却水温的恒定，冷却水流速又相对较快，热电冷端的温度变化小于 1 K，但热端温度变化明显。作为低温热电器件（工作温度一般处于 300 K-500 K），碲化铋在较小温差下的功率输出能力有限，但温差较大时，输出功率相比较小冷热端温差时增幅较为剧烈。整体来看，相比 880 nm 的截止波长的系统，990 nm 和 1100 nm 的截止波长的系统热电输出值降幅明显快于光伏电池输出增幅，因此它们的总输出要低于 880 nm 截止波长的系统，分别下降了 0.38 W 和 0.42 W。此外，虽然将分频器替换为反光镜后光伏电池接收了更多的能量，但较长波长的能量无法被光伏电池所吸收利用，反而是削弱了光伏电池的发电能力，其输出功率相比分光型系统最高下降了 0.54 W，降幅为 32.9%。图 3 (b) 中光伏温度之间的对比可作进一步解释，将分频器更换为反光镜后，光伏表面温度有所上升，使电池工作在不利条件下^[19]。

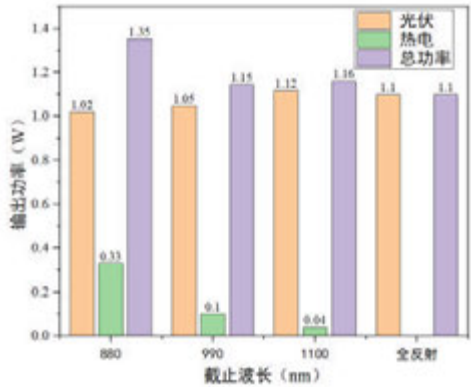


图 4 采用 05TEG 在不同截止波长下系统各部分的输出功率

随后测试了热电引脚长度为 5 mm 时的系统性能。由于热电引脚长度变短，电池热阻下降，热电温差大幅降低，由图 4 可见，热电输出值在各截止波长条件下相比上一组实验分别降低了 0.29 W、0.11 W 和 0.06 W。在截止波长 880 nm 条件下的系统总功率输出仍大于 990 nm 和 1100 nm 下的输出值，使用分频器的三个系统表现依然强于纯光伏系统，功率

输出比纯光伏系统最高多了 0.25 W。与采用引脚高度为 15 mm 热电的系统相比, 采用引脚高度为 5 mm 热电的系统最高功率降低了 0.29 W, 下降了 17.7%, 表明较大的热电器件热阻对于耦合利用更加有利。

综合来看, 分频器截止波长决定了进入光伏和热电子系统的能量, 成为影响分光型光伏-热电耦合系统性能的关键因素, 热电引脚高度也会对系统输出产生一定影响。随着分频器截止波长的增大, 虽然经过分频器反射到光伏电池的能量逐渐增多, 但由于光伏电池的光谱响应范围主要集中于可见光区域, 因此截止波长增大时光伏电池的输出功率增幅较小, 这就使得热电器件输出功率成为系统总功率变化的关键因素。此外, 由于较小引脚高度的热电器件热阻较小, 而系统冷却性能较好, 热电吸收的热量更容易传递到冷端并被冷却水带走, 从而降低冷热端温差, 削弱其输出能力。

3.2 水冷温度的影响

图 5 给出了冷却水温度对分光光伏-热电系统性能的影响。此时聚光比为 116, 冷却水流量为 3.1 L/min。冷却水的温度调节范围在 278 K 到 308 K 之间, 与四季容易获取的环境水温度范围大致吻合。在同样的输入光照条件下, 随着冷却水温的降低, 热电器件温差迅速增大, 而光伏温度也逐渐降低。当冷却水温度从 308 K 降低到 278 K 时, 光伏和热电器件的功率均增长 0.13 W, 系统总功率增长 0.26 W, 提升了 20.2%。

降低冷却水温度对系统功率输出的影响主要体现在两方面, 一是降低了光伏电池表面温度且保证其在均匀稳定温度下工作, 有效改善了其输出性能; 二是降低了热电器件冷端温度, 提升冷却效果, 从而将冷热端温差维持在较高水平。因此整体来看, 冷却水温度的降低可以有效提升系统输出功率。

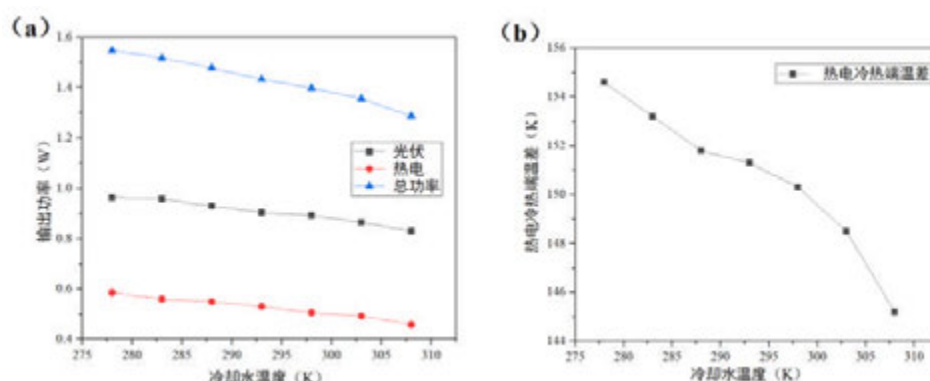


图 5 在不同冷却水温度下测得 (a) 功率输出 (b) 热电冷热端温差

4 结论

本文建立了分光型光伏-热电耦合系统稳态实验装置, 研究了截止波长、热电引脚高度和冷却水温度对分光型光伏-热电耦合系统性能的影响。研究发现: 采用 880 nm 截止波长分频器的耦合系统性能最佳, 最高功率为 1.64 W。与相同条件下的纯光伏系统 (1.10 W) 相比, 耦合利用可将输出功率提升 49.1%。增大热电引脚高度和降低冷却温度均可提升系统性能。当冷却水温度从 308 K 降低到 278 K 时, 系统总功率提升了 20.2%。

参考文献

- [1] Chavez-Urbiola E A, Vorobiev Y V, Bulat L P. Solar hybrid systems with thermoelectric generators[J]. Solar Energy, 2012, 86(1): 369-378
- [2] Chow T T. A review on photovoltaic/thermal hybrid solar technology[J]. Applied Energy, 2010, 87(2): 365-379.
- [3] Yin E, Li Q, Xuan Y. Thermal resistance analysis and optimization of photovoltaic-thermoelectric hybrid system[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 143:188-202
- [4] Imenes A G, Mills D R. Spectral beam splitting technology for increased conversion efficiency in solar

- concentrating systems: a review[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, 84(1-4):19-69
- [5] Yin E, Li Q, Xuan Y. A novel optimal design method for concentration spectrum splitting photovoltaic-thermoelectric hybrid system[J]. *Energy*, 2018, 163: 519-532
- [6] Eke MN, Ibeagwu OI, Okoroigwe EC, Maduabuchi CC. Thermodynamic modeling of a spectrum split perovskite/silicon solar cell hybridized with thermoelectric devices[J]. *Energy Research*. 2022, 46(14): 19451-19466.
- [7] Bjørk R, Nielsen K K. The maximum theoretical performance of unconcentrated solar photovoltaic and thermoelectric generator systems[J]. *Energy Conversion & Management*, 2017, 156: 264-268
- [8] Ju X, Wang Z, Flamant G, Li P, Zhao W. Numerical analysis and optimization of a spectrum splitting concentration photovoltaic-thermoelectric hybrid system. *Solar Energy*. 2012, 86(6): 1941-1954.
- [9] Liang D, Luo Q, Li P, Fu Y, Cai L, Zhai P. Optimization and experimentation of concentrating photovoltaic/cascaded thermoelectric generators hybrid system using spectral beam splitting technology[J]. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2018, 199(5): 052044
- [10] Alnajideen M, Min G. Hybrid photovoltaic-thermoelectric system using a novel spectral splitting solar concentrator[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 251:114981
- [11] Piarah W H, Djafar Z, Syafaruddin, Mustofa. The Characterization of a Spectrum Splitter of TechSpec AOI 50.0mm Square Hot and Cold Mirrors Using a Halogen Light for a Photovoltaic-Thermoelectric Generator Hybrid[J]. *Energies*, 2019, 12(3)
- [12] Mahmoudinezhad S, Cotfas DT, Cotfas PA, Skjølstrup, EJH, Pedersen K, Rosendahl L, Rezanian A. Experimental investigation on spectrum beam splitting photovoltaic-thermoelectric generator under moderate solar concentrations. *Energy*. 2022,238: 121988.
- [13] Sibin K P, Selvakumar N, Kumar A, Dey A, Sridhara , Shashikala H.D, Sharma A, Barshilia HC.Design and development of ITO/Ag/ITO spectral beam splitter coating for photovoltaic-thermoelectric hybrid systems[J].*Solar Energy*, 2017, 141:118-126
- [14] Kane A, Verma V, Singh B. Optimization of thermoelectric cooling technology for an active cooling of photovoltaic panel[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 75:1295-1305
- [15] Verma V, Kane A, Singh B. Complementary performance enhancement of PV energy system through thermoelectric generation[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58(May): 1017-1026
- [16] Kaddoura M F, Zeaiter J. Application of thermal energy storage with point focus Fresnel lens concentrator: Numerical and experimental analysis[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 26:101008.1-101008.15
- [17] Fauzan D M F, Paiman S. A review on various configurations of hybrid concentrator photovoltaic and thermoelectric generator system[J]. *Solar Energy*, 2020,: 201
- [18] Zhou Y P, Li M J, Hu Y H, Ma T, Yan J. Design and experimental investigation of a novel full solar spectrum utilization system[J]. *Elsevier*, 2020
- [19] Otanicar T P, Theisen S, Norman T, Tyagi H, Taylor RA. Envisioning advanced solar electricity generation: Parametric studies of CPV/T systems with spectral filtering and high temperature PV[J]. *Applied Energy*, 2015, 140:224-233

纳米颗粒强化石蜡相变材料热物性的实验研究

高泓源, 黄超, 魏高升*, 崔柳, 杜小泽
(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

(Tel: 010-61773873, Email: gaoshengw@ncepu.edu.cn)

摘要: 石蜡具有相变潜热大、化学稳定性强、成本低廉等显著优势, 在储热领域具有广阔的应用前景, 但石蜡也存在导热系数低的问题, 显著影响其储、放热速率, 开展石蜡的热物性强化研究意义重大。本文通过向石蜡中添加纳米氧化铝颗粒、纳米氧化钛颗粒及二者的混合物, 开展相变材料的热物性强化研究。论文围绕纳米复合相变储热材料的制备、材料的稳定性及热物性参数测量开展了实验研究。结果表明, 三种复合材料的导热系数和比热都得到了提高, 当添加质量分数为 1.5%时强化效果最好, 其中, 添加三氧化二铝颗粒的液态石蜡导热系数最高, 相比基液提高了 29.8%, 但复合材料的相变潜热略有下降。

关键词: 纳米颗粒, 相变储热, 强化传热, 热物性

0 前言

相变储热技术工作温度相对恒定, 输出温度和能量稳定, 储能密度大, 在建筑节能、太阳能蓄热、余热回收等领域具有广阔的应用前景^[1]。石蜡作为一种有机相变材料, 表现出许多理想特性, 如高潜热、低熔融蒸汽压、化学惰性和稳定性、无毒等, 是研究十分广泛的相变储热材料^[2]。和其它相变材料类似, 石蜡同样也存在导热系数低的显著问题, 导致热量的储存和释放速度慢、效率低。因此, 开展石蜡相变材料的热物性强化研究非常必要。

添加纳米颗粒是强化相变材料导热系数的有效方法之一, 许多研究者对添加不同类型的纳米颗粒和方法进行了研究。在换热器、冷却系统、润滑、太阳能集热器和微电子等工程领域的多项研究表明, 纳米流体具有改善工业设备传热特性的能力^[3-5]。Ho 等^[6]通过非离子表面活性剂将 Al_2O_3 纳米颗粒乳化在石蜡中, 制备了嵌入纳米颗粒的相变材料, 研究表明添加纳米颗粒对石蜡的熔化和凝固行为几乎没有影响。Sami 等^[7]向石蜡中添加不同质量分数的 TiO_2 并以硬脂酰乳酸钠作为表面活性剂, 实验测得对于含有 3 wt% 纳米颗粒和表面活性剂的石蜡, 导热系数增加了 47.85%。Wang 等^[8]向石蜡中添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 实验结果表明无论是在固态还是液态下, 纳米颗粒的添加都对石蜡的导热系数起到了强化作用。

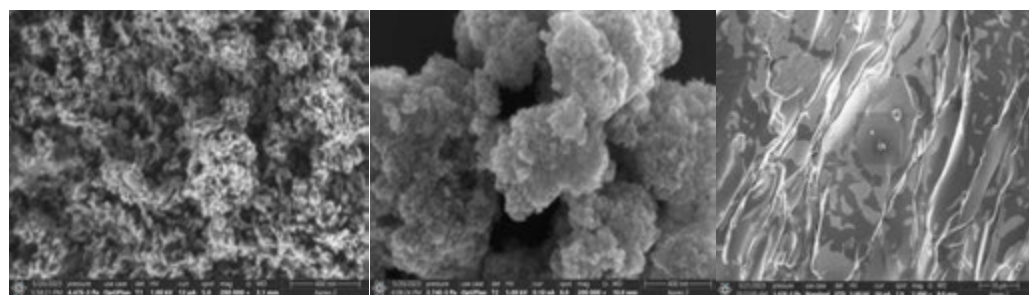
与此同时向相变储热材料中添加多元颗粒的研究也逐步得到关注, Hamid 等^[9]通过向水—乙二醇中添加混合纳米 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 颗粒, 在 1.0% 体积浓度下, 以不同的颗粒混合比进行实验, 最终在 20:80 的比例下得到了最优的导热系数强化效果, 实现了 16% 的强化效果。Pasupathi 等^[10]通过向石蜡中均匀分散不同质量百分比的 $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ 混合颗粒, 使石蜡的相对热稳定性和相对导热系数分别提高了 115.49% 和 165.56%。Harikrishnan 等^[11]向石蜡中添加不同质量分数(0.25%、0.5%、0.75%、0.1%)的 CuO-TiO_2 混合颗粒, 由于混合纳米材料的分散, 复合相变材料的升温 and 降温速率更快。对于具有 1.0% 质量分数的多元纳米材料的复合相变材料, 与石蜡相比, 熔化和凝固时间分别减少了 29.8% 和 27.7 %。

本文选择向石蜡中添加纳米氧化铝颗粒、纳米氧化钛颗粒及二者的混合物, 开展相变材料的热物性强化研究, 测试添加不同质量分数时其导热系数、相变潜热、比热和熔点等物性参数的变化, 综合评判此种复合相变材料的储热性能。

1 实验部分

1.1 实验原材料

采用两步法制备多元纳米复合材料, 石蜡、氧化铝、氧化钛以及山梨糖醇酐脂肪酸酯 (Span-80) 均购自上海阿拉丁股份科技有限公司。其中氧化铝和氧化钛颗粒直径均为 30 纳米, 颗粒的形貌如图 1(a)和(b)所示。观察到氧化铝和氧化钛颗粒呈球状, 由于纳米颗粒表面积了大量的正、负电荷, 导致表面原子配位数不足进而表现出强烈的表面效应, 很容易发生聚集而达到稳定状态。在后续的实验中也将采取超声震荡的方式来实现纳米颗粒在基液中的均匀分散。



(a) 纳米 Al_2O_3 的 SEM

(b) 纳米 TiO_2 的 SEM

(c) 纳米复合相变材料的 SEM

图 1 纳米颗粒形态及复合相变材料扫描电镜图

1.2 纳米颗粒复合相变材料的制备

称取一定质量的石蜡作为相变材料, 将不同质量分数(0.5%、1%、1.5%、2%)的 Al_2O_3 、 TiO_2 及二者的混合物加入到熔融的石蜡中, 其中两种颗粒混合的质量比为 50:50。添加 Span80 作为表面活性剂, Span80 与颗粒的质量比为 1:1^[12]。之后将混合材料置于磁力搅拌器中, 在 600 r/min 转速下搅拌 90 分钟, 最后再将搅拌后的混合材料在超声波振荡机中以 40 kHz 的频率振荡 50 分钟, 最后制备得到稳定的纳米复合相变材料。复合相变材

料的 SEM 如图 1(c)所示, 只有极少数颗粒存在团聚现象, 纳米颗粒在石蜡中分散均匀, 符合实验要求。

1.3 导热系数的测量

本文采用瞬态热线法（单线法）来测量纳米复合相变材料液态下的导热系数, 测量装置主要由热导池、恒温水浴、电路系统及数据采集系统构成。其中电路系统及实验装置如图 2 所示, 图 3 为惠斯通电桥电路系统。图 2 中①为稳压电源; ②为数据采集器; ③为惠斯通电桥电路; ④为热导池; ⑤为恒温水浴。

瞬态热线法的理论模型为: 在无限大的液态介质中置入无限长、直径无限小的线热源。其中要求热源具有无限大的导热系数且热容近似为零。当介质与热源处于等温平衡状态时, 以恒定的功率对线热源进行加热, 热线便以热传导的方式将热量传递给周围流体, 此时, 热线与流体均会产生温升, 根据热线的温升速率与液体导热系数之间的关系式计算导热系数值^[14]。由传热控制方程结合边界条件, 可得到在加热过程中热线的温升为:

$$\Delta T_{id}(r_0, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln t + \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \left(\frac{4a}{r_0^2 C} \right) = A \ln t + B \quad (1)$$

式中: r_0 为热线半径, m; t 为加热时间, s; q 为供给热线单位长度的功率, W/m; C 为常数; a 为待测介质的热扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。利用实验数据得出 $\Delta T \sim \ln t$ 的曲线, 由曲线的斜率便可得到待测流体的导热系数。

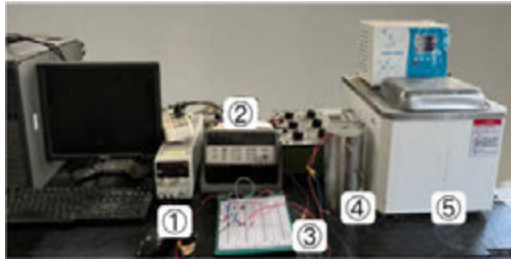


图 2 瞬态热线法实验装置

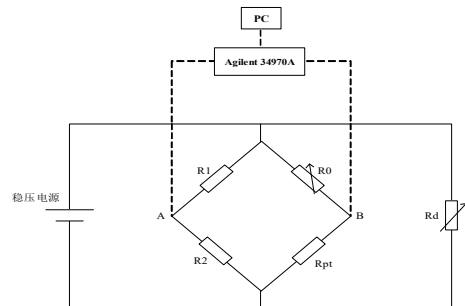


图 3 惠斯通电桥电路系统

本文采用单线法热导池, 热导池主体材料选用 316L 不锈钢, 高度为 200 mm, 内径为 100 mm, 实验中测试的介质可视为无限大。热线选用的是 20 μm 的铂丝。铂丝的电阻对温度十分敏感, 具有准确的电阻温度系数。同时铂丝的导热系数为 $71.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 内部热阻远小于周围介质的热阻, 为此可将热丝位置处视为点热源。经计算可得铂丝的热容量为: $9.64 \times 10^{-5} \text{ J/K}$, 因此热线热容可视为无限小。所采用的热线长度为 110 mm, 当热线长度与直径的比值大于 1500 时, 热线可视为无限长。将热线垂直悬挂在热导池腔体中, 电流通过热线产生热量由周围介质的静态导热将热量带走, 由温度的连续性可道, 热线外层表面的温度和紧贴热线表面流体的温度相等。

为消除自然对流带来的误差, 每次测试时间持续 2-5 秒钟。瞬态热线法的理论模型并未对加热功率提出特别的要求, 本实验在测量时桥路电压差一般在 5-10 mV, 对应的

温升为 3-5K，既符合测试设备的精度，又不会使热线温升过高，较快的发生自然对流，影响测量精度。

为了验证装置的可靠性，本文对经超纯水处理器处理后的纯水导热系数进行了测量，实验结果如图 4 所示，同一结果下取三次测量的平均值，实验结果重复性均在 1%以内。将实验值与文献值相比较，纯水的导热系数较 Ramires^[15]等测量偏差在±0.5%左右，总的来说，本实验装置满足精度要求。

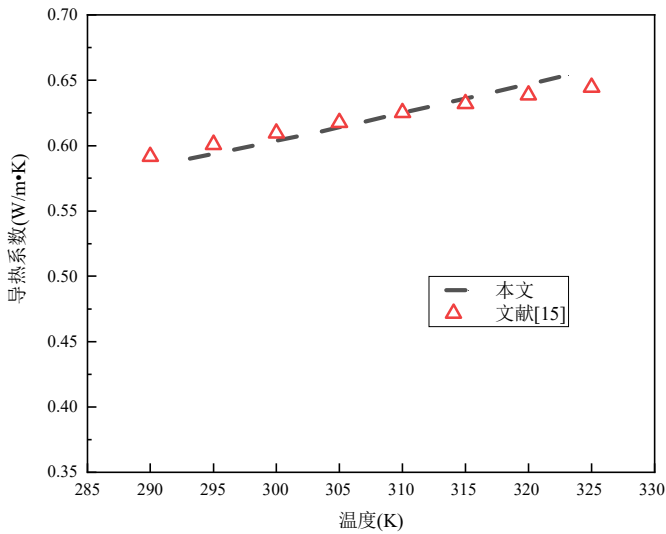


图 4 实验测量得到的纯水的导热系数

1.4 熔点、潜热和比热的测量

本文采用差示扫描量热仪 (德国耐驰, 404C) 测量复合相变材料熔点, 相变潜热及比热。所用试样质量为 5 mg, 升温速率为 5 K/min, 测量的温度范围为 30-90 °C, 保护气为高纯氮气。采用比较法对比热进行测试, 通过对已知比热的标准样品 (蓝宝石) 与未知比热的待测样品, 计算得到未知样品的比热值。

2 实验结果及讨论

2.1 纳米复合相变材料的导热系数

分别在 70 °C 下, 对 Al₂O₃/石蜡、TiO₂/石蜡、Al₂O₃-TiO₂/石蜡三种复合材料的导热系数进行了测量, 质量分数分别为 0.5%、1%、1.5%、2%。测试结果如图 5 和图 6 所示。研究表明, 随着纳米颗粒的添加, 石蜡复合储热材料的导热系数得到提升, 并且三种材料均在质量分数为 1.5% 时达到了最优效果, Al₂O₃、TiO₂ 及混合颗粒复合相变材料的导热系数测量值分别为 0.275W/mK、0.251 W/mK 和 0.257W/mK。相较于纯石蜡分别提升了 29.7%、18.4% 和 21.2%。当添加纳米颗粒的质量分数达到 2% 时, 颗粒开始出现沉降, 复合相变材料的导热系数开始下降。图 7 给出了不同温度下, 添加质量分数为 1.5% 纳米复合相变材料的导热系数, 在相同温度下, 复合材料的导热系数均高于石蜡, 并且

试样的导热系数均随温度的升高而有所降低，这与文献[8]的趋势一致。至今为止对纳米颗粒对基液导热系数的强化机理尚未得到统一的解释，其中主要有以下几种理论：一是颗粒的布朗运动在基液中产生微对流，进而提高导热；二是颗粒表面形成的暂态界面层，与基础流体和固体纳米颗粒不同，界面层不同的热物理性质影响复合材料的导热；三是纳米颗粒的聚集也有助于提高导热系数，并且与聚集体的尺寸和回转半径有关。

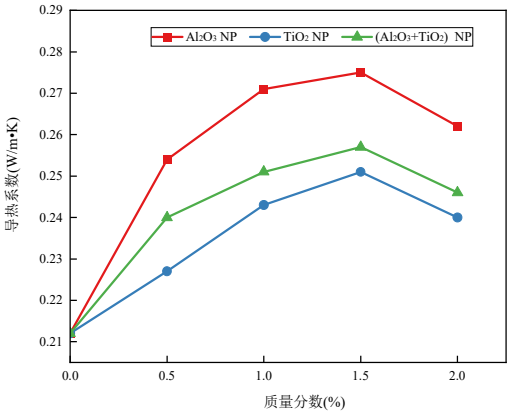


图 5 添加纳米颗粒的石蜡导热系数

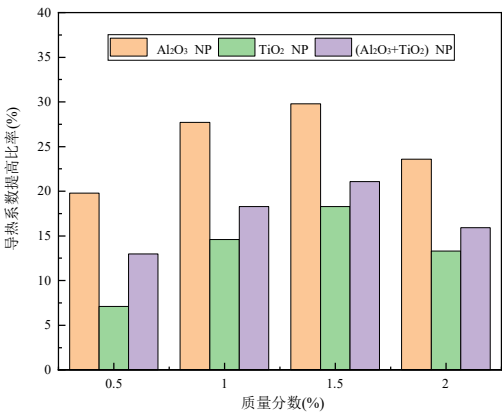


图 6 添加纳米颗粒的石蜡导热系数提高比率

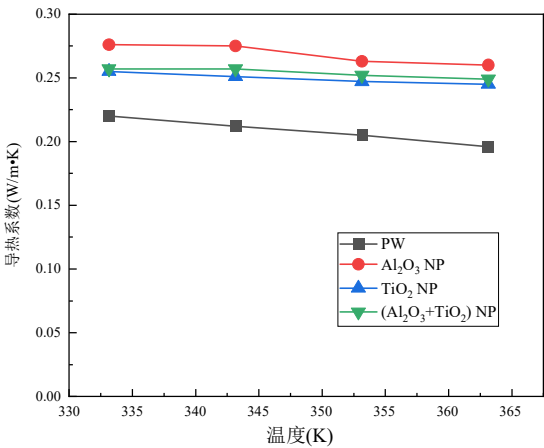


图 7 纳米复合储热材料导热系数随温度的变化

2.2 添加纳米颗粒的石蜡材料的熔点和相变潜热

样品加热的 DSC 图如图 8 所示，可见石蜡及复合材料的相变范围很广。表 1 给出了综合的 DSC 测试结果。可以看出，由于纳米颗粒的加入，使得石蜡的熔点略有提高。与纯石蜡相比，复合材料的相变潜热略有降低，其中最为显著的是添加了质量分数为 2% 颗粒的相变材料较纯石蜡降低了 11.41%，但对于添加质量分数为 1% 和 1.5% 颗粒的相变材料其潜热降低为 5.1% 和 8.8%，在相变材料中加入不熔化的材料会以相同的百分比降低其相变潜热，这与文献[17]的结果一致。

表 1 添加纳米颗粒后石蜡的熔点和相变潜热

试样	熔点(°C)	熔化潜热(kJ/kg)
石蜡	45.87	153.4
0.5% Al ₂ O ₃ -TiO ₂ NP	47.96	151.6
1% Al ₂ O ₃ -TiO ₂ NP	47.48	145.5
1.5% Al ₂ O ₃ -TiO ₂ NP	47.47	139.9
2% Al ₂ O ₃ -TiO ₂ NP	47.19	135.9

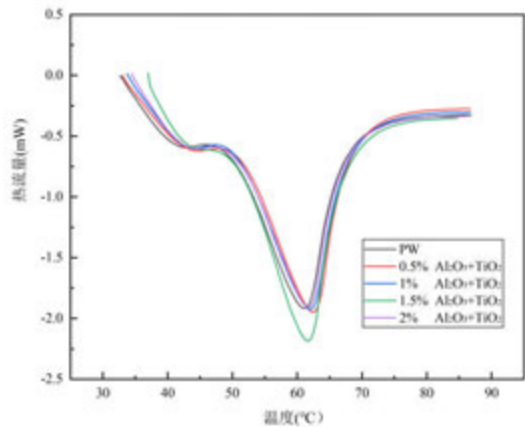


图 8 DSC测试曲线

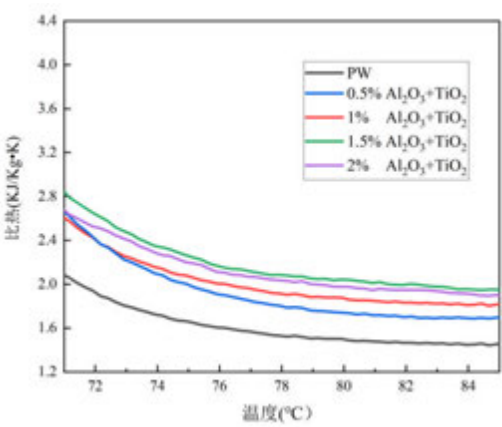


图 9 添加纳米颗粒后石蜡的比热

2.3 纳米复合相变材料的比热

纯石蜡与添加不同质量分数纳米颗粒的石蜡相变材料的液相比热测量值如图 9 所示，由于显热储存阶段的热能储存密度较低，比热容对总热能储存的影响较小。无论如何，比热容会影响相变储热材料在储存温度范围内储存总热量的额外效果。可以发现，随着纳米颗粒的加入，复合材料的比热有所增加，其中添加 1.5%混合颗粒复合相变材料取得了最好的效果，其比热的测量值为 3.033 KJ/(Kg ·K)，与纯石蜡相比提升了 34.67%。比热容的增加与以下因素有关^[19-22]，一是由于体积的膨胀原子间的非简谐振动增强；二是可能存在的杂质；三是纳米材料的晶格相较于理想晶格具有更大的体积；四是高比表面能与纳米颗粒单位体积的高表面积。此外，纳米颗粒的形貌也会产生显著影响，因为尺寸较小的固体纳米颗粒与周围材料之间产生了更大的单位质量界面表面积，从而增加了界面效应在悬浮液中的作用。固-固或固-液的界面相互作用可能改变表面附近纳米颗粒的声子谱或声子振动模式，从而改变纳米复合相变材料的比热容。

2.4 纳米复合相变材料的稳定性

本文研究了添加质量分数为 1.5%的复合材料的稳定性，分别测试其循环 50、100、150、200 次后的相变材料的导热系数，结果如表 2 所示。观察到所有热循环后的导热系数变化较小。导热系数最大偏差为 3.9%。在更多的热循环后，导热系数的减小趋势逐渐趋于稳定，因此它们不会对相变储热系统的性能产生明显的不利影响。综合来看，复合

相变材料在高达 200 次热循环下，在导热系数方面表现出很好的稳定性。

表 2 复合相变材料稳定性与循环次数关系

热循环次数	导热系数W·/mK	导热系数减小比率(%)
50	0.254	1.2
100	0.251	2.3
150	0.248	3.5
200	0.247	3.9

3 结论

本文通过向石蜡中添加不同质量分数(0.5%、1%、1.5%、2%)的纳米 Al_2O_3 颗粒、纳米 TiO_2 颗粒及二者的混合物，选用 Span80 作为表面活性剂，制备了复合相变材料，并进行了热物性参数测试。研究结果表明，三种复合材料的导热系数均得到了提升，并且在颗粒质量分数为 1.5%时强化效果最好。纳米颗粒的添加降低了石蜡的相变潜热。添加质量分数为 1.5%混合颗粒的比热较纯石蜡提升了 34.67%，当添加颗粒的质量分数达到 2%时，相变材料的比热开始降低。同时，复合相变材料表现出较好的稳定性。综合来看，通过向石蜡中添加纳米氧化铝颗粒、纳米氧化钛颗粒及二者的混合物起到了很好的物性强化效果。

参考文献

- [1] Tofani Kassianne, Tiari Saeed. Nano-enhanced phase change materials in latent heat thermal energy storage systems: A review. *Energies*, 2021, 14(13): 3821
- [2] Colla L., Fedele L., Mancin S., et al. Nano-PCMs for passive electronic cooling applications. *Journal of physics. Conference series*, 2015, 655(1): 12030
- [3] Agarwal Deepak Kumar, Vaidyanathan Aravind, Sunil Kumar S. Investigation on convective heat transfer behaviour of kerosene- Al_2O_3 nanofluid. *Applied thermal engineering*, 2015, 84: 64-73
- [4] Deepak Selvakumar R., Dhinakaran S. Nanofluid flow and heat transfer around a circular cylinder: A study on effects of uncertainties in effective properties. *Journal of molecular liquids*, 2016, 223: 572-588
- [5] Saleh Rosari, Putra Nandy, Wibowo Romualdus Enggar, et al. Titanium dioxide nanofluids for heat transfer applications. *Experimental thermal and fluid science*, 2014, 52: 19-29
- [6] Ho C. J., Gao J. Y. Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2009, 36(5): 467-470
- [7] Sami Samaneh, Etesami Nasrin. Improving thermal characteristics and stability of phase change material containing TiO_2 nanoparticles after thermal cycles for energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 124: 346-352
- [8] Wang Jifen, Xie Huaqing, Li Yang, et al. PW based phase change nanocomposites containing $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2010, 102(2): 709-713
- [9] Hamid K. Abdul, Azmi W. H., Nabil M. F., et al. Experimental investigation of thermal conductivity and

- dynamic viscosity on nanoparticle mixture ratios of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanofluids. *International journal of heat and mass transfer*, 2018, 116: 1143-1152
- [10] Pasupathi Manoj Kumar, Alagar Karthick, P Michael Joseph Stalin, et al. Characterization of hybrid-nano/paraffin organic phase change material for thermal energy storage applications in solar thermal systems. *Energies*, 2020, 13(19): 5079
- [11] Harikrishnan S., Deepak K., Kalaiselvam S. Thermal energy storage behavior of composite using hybrid nanomaterials as PCM for solar heating systems. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2014, 115(2): 1563-1571
- [12] Wang Jin, Li Yanxin, Zheng Dan, et al. Preparation and thermophysical property analysis of nanocomposite phase change materials for energy storage. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2021, 151: 111541
- [13] 刘明. 瞬态热线法测量液体导热系数的研究:[博士论文].浙江: 浙江大学, 2010
- [14] 潘江. 瞬态热线法导热系数测量的数值模拟. *中国计量学院学报*, 2008, 19(2): 108-113
- [15] Ramires Maria L. V., Nieto De Castro Carlos A., Nagasaka Yuchi, et al. Standard reference data for the thermal conductivity of water. *Journal of physical and chemical reference data*, 1995, 24(3): 1377-1381
- [16] Abdollahzadeh Jamalabadi, Park Jae. Effects of brownian motion on freezing of PCM containing nanoparticles. *Thermal science*, 2016, 20(5): 1533-1541
- [17] Nourani Moloud, Hamdami Nasser, Keramat Javad, et al. Thermal behavior of paraffin-nano- Al_2O_3 stabilized by sodium stearoyl lactylate as a stable phase change material with high thermal conductivity. *Renewable Energy*, 2016, 88: 474-482
- [18] Arshad Adeel, Jabbar Mark, Yan Yuying. Thermophysical characteristics and application of metallic-oxide based mono and hybrid nanocomposite phase change materials for thermal management systems. *Applied thermal engineering*, 2020, 181: 115999
- [19] Wang Lan, Tan Zhicheng, Meng Shuanghe, et al. Enhancement of molar heat capacity of nanostructured Al_2O_3 . *Journal of nanoparticle research : an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology*, 2001, 3(5-6): 483
- [20] Wang Bu-Xuan, Zhou Le-Ping, Peng Xiao-Feng. Surface and size effects on the specific heat capacity of nanoparticles. *International journal of thermophysics*, 2006, 27(1): 139-151
- [21] Koca Halil Dogacan, Doganay Serkan, Turgut Alpaslan, et al. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2018, 82: 1664-1674
- [22] Timofeeva Elena V., Routbort Jules L., Singh Dileep. Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids. *Journal of applied physics*, 2009, 106(1): 14304
- [23] Zhou Le-Ping, Wang Bu-Xuan, Peng Xiao-Feng, et al. On the specific heat capacity of CuO nanofluid. *advances in mechanical engineering*, 2010, 2: 172085

基于聚光分频的全光谱太阳能驱动液态碳氢燃料定向制备系统研究

袁熹, 张凯, 宣益民

(南京航空航天大学 能源与动力学院, 南京 210016)
(Tel: 15801176266, Email: zhangkenp@nuaa.edu.cn)

摘要: 本文提出了一种基于聚光分频的太阳能定向制液态碳氢燃料系统, 并对其进行了理论建模和热力学分析。该系统中, 聚光太阳能被分频, 一方面短波太阳光子被用于光伏发电, 所产电能直接驱动质子交换膜电解槽电解制氢, 为二氧化碳加氢制甲醇提供氢源, 另一方面, 长波太阳光子加热换热工质实现储热, 为二氧化碳加氢反应提供热能并确保反应期间温度稳定, 余热供海水淡化/自来水蒸馏、直接空气二氧化碳捕集等方式获取系统反应原料, 从而实现全光谱高效梯级利用的太阳能驱动液态碳氢燃料定向制备。研究表明: 砷化镓光伏板的温度为 105°C 时系统可获得最大系统焓效率, 为 23.40%, 对应产氢量为 $2.84\text{L}/\text{min}$, 再循环二氧化碳加氢反应器压力 50bar, 反应温度 220°C , 碳氢比 1: 3 条件下, 氢气转化率 68.19%, 甲醇产物选择性 97.90%, 甲醇产量为 $0.91\text{g}/\text{min}$, 太阳能制甲醇的燃料效率为 6.08%。本研究为太阳能助力碳减排, 促进碳中和技术发展提供了一个方案。

关键词: 全光谱太阳能, 聚光分频, 液态燃料合成, 系统设计, 热力学分析

0 前言

2022 年最新数据显示大气二氧化碳浓度达到 421ppm, 比工业化前水平提高 50%以上, 而且这个数据还在不断升高, 这会引发一系列极端天气的出现[1]。减少碳排放对环境保护, 应对全球变暖等方面具有重大意义, 被认为是实现人类社会可持续发展的必要途径。我国碳排放居世界第一, 外部环境面临巨大国际政治压力。在第七十五届联合国大会上我国提出“双碳目标”, 争取在 2060 年前实现碳中和[2]。为了实现减碳的目的, 可以对二氧化碳进行捕集, 封存与利用。捕集封存在短期内可以降低二氧化碳浓度, 但从长远来看不符合发展要求。在利用方面, 用氢气作为还原剂, 热化学催化还原二氧化碳制备液态碳氢燃料是一个有效减碳技术路径, 热化学催化技术成熟, 同时制备的液态燃料也有利于储存和运输。该途径可以减小二氧化碳的排放, 但是反应所需的氢气和驱动反应的热能的来源有待解决。

太阳能作为一种丰富, 绿色且不会衰竭的能量, 无论应用在发电领域还是在供热领域都有着广阔的前景和巨大的潜力。但是, 传统光伏发电和光热作用忽视了太阳能全光谱波段品位特性, 光伏的响应波段在可见光附近, 长波的热能没有实现转化, 而纯光热作用将所有的太阳能转化为热, 难以实现高效的光子能量管理与利用。利用光谱分频技术可以将太阳能光谱能量进行分离, 短波光伏响应部分实现光伏发电, 长波未响应部分用于集热, 将光伏与光

热结合起来,从而实现太阳能能量品位的梯级利用。刘等[3]通过利用太阳能产生中低温热能转化甲醇重整制氢实现太阳能转化为化学能。杨等[4]人通过透光光伏板实现电能利用以及光热化学甲醇裂解制氢。朱等[5]和 xing 等[6]通过不同的太阳能分频方式也实现聚光光伏发电以及光热化学转化的利用。所以太阳能不仅可以通过光伏发电,电解水制氢提供氢源,也可以通过光热利用为热化学反应提供热能,还可以用于海水淡化,空气捕集获取 CO_2 , H_2O 等原料。

本研究从太阳能全光谱梯级高效利用思路出发,基于液体聚光分频技术,提出一种集光伏发电,电解水制氢,二氧化碳热催化加氢以及有机工质储热等多功能为一体的新型太阳能综合利用系统,通过结合抛物线槽式集热器的中低温太阳能利用技术和光谱分裂技术,实现光伏发电产氢,热化学碳氢燃料制备以及太阳能热能储存过程,并对其进行了理论建模和热力学分析,验证了该技术在太阳能高效利用与二氧化碳减排领域的潜在实际应用前景。

1 系统设计

太阳能全光谱驱动液态碳氢燃料定向制备系统示意图如图 1 所示,包含以下几个模块:槽式聚光镜,液体分频/集热器,光伏板组件,PEM 电解槽以及热催化加氢反应器。实际工作条件下,首先太阳能通过槽式聚光器收集,在集热分频器的作用下被分裂成两部分波段,匹配光伏的响应光谱波段的光透过分频集热器应用于发电,未透过的部分光能被集热器内的换热工质吸收,用作热利用能量。太阳能电池发电通过电解槽电解水产生氢气,与二氧化碳一同进入热催化加氢反应器在催化剂和一定的反应条件下实现甲醇合成。换热工质依次流经光伏冷却板,液体集热器,通过吸收光伏热化热第一次加热,再通过分频/集热器实现二次加热。换热工质还可以通过热催化加氢反应器对反应器内升温进行补偿,也可以直接用于海水淡化、自来水蒸馏以及直接空气二氧化碳捕集进行利用,从而为系统提供反应原料。

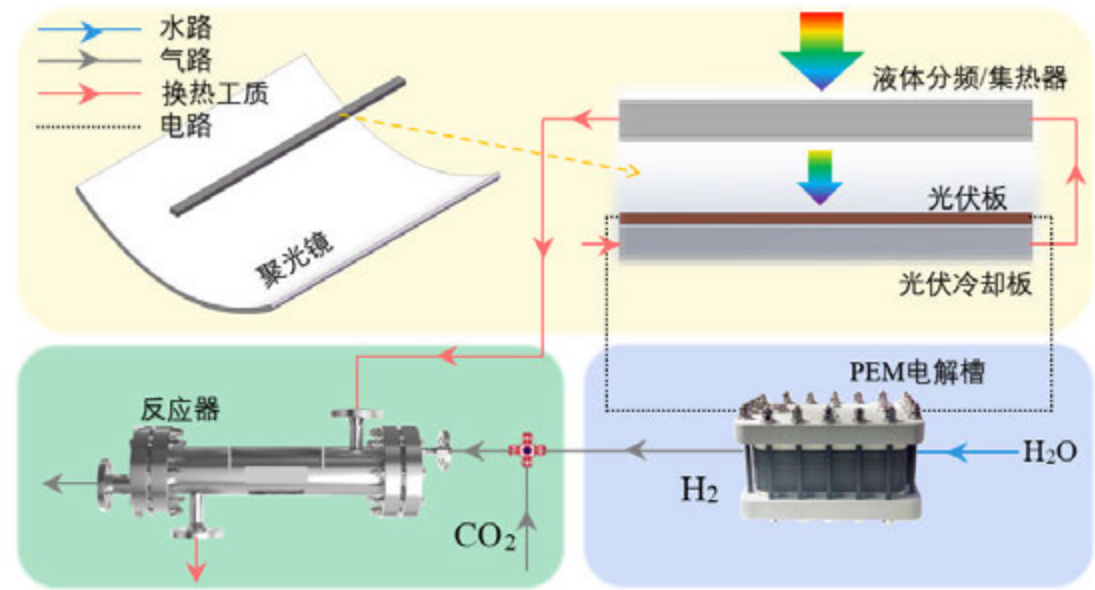


图 1 基于聚光分频的太阳能制液态碳氢燃料系统

2 数学模型

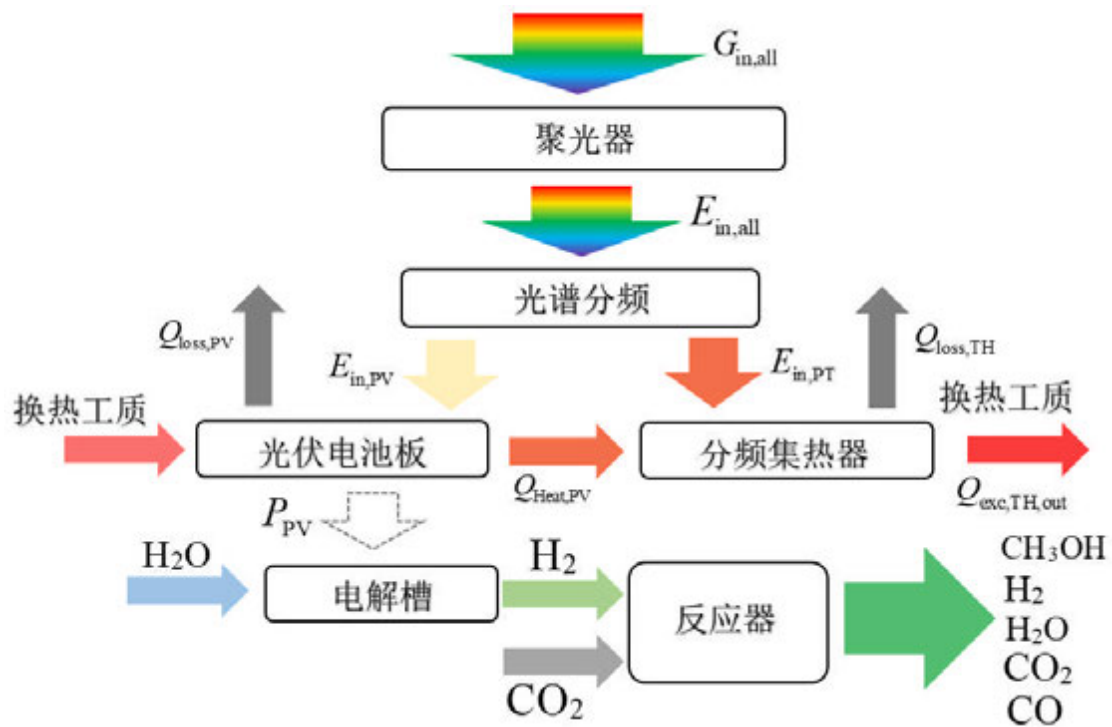


图 2 太阳能综合利用系统物质能量流程图

根据太阳能综合利用系统工作原理，绘制物质、能量流程图如图 2 所示，主要包含聚光分频模块，光伏发电模块，PEM 电解槽电解制氢模块、换热工质集热模块以及二氧化碳热催化加氢模块。

2.1 聚光分频模块

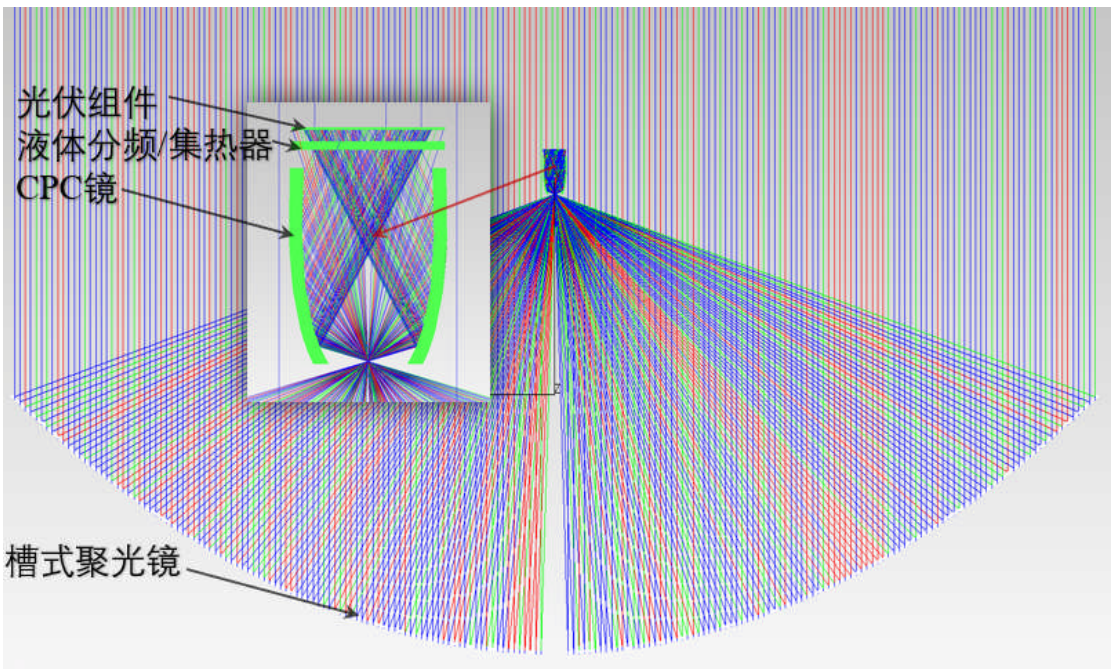


图 3 聚光分频示意图

聚光分频过程示意图如图 3 所示。槽式聚光器聚光后的太阳能通过一个底端开口复合抛物面反射镜（CPC）反射后进入液体分频/集热器，液体换热工质通过吸收特定波长能量的光，将光伏响应能量透过进入光伏板，实现聚光分频的作用。CPC 反射镜的主要作用是匀光，避免光伏电池因光斑能流分布不均匀导致部分芯片受热失效。

进入系统的太阳能能量平衡方程为[7]：

$$E_{in,all} = E_{in,PV} + E_{in,PT} + I_{loss,Optical} \quad (1)$$

其中， $E_{in,all}$ 为进入聚光器的太阳的辐射能，其表达式为：

$$G_{in,all} = \int_{280}^{4000} E(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$E_{in,all} = G_{in,all} \cdot A_{con} \quad (3)$$

其中， $G_{in,all}$ 为理论的太阳辐照度， A_{con} 为槽式聚光器的有效辐照面积。

$E_{in,PV}$ 为透过分频/集热器后进入光伏的能量，其表达式为，

$$E_{in,PV} = C_{PV} \cdot \eta_{opt,PV} \cdot \frac{G_{in,act}}{G_{in,all}} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) d\lambda \cdot A_{PV} \quad (4)$$

$$\eta_{opt,PV} = \eta_{opt,Con} \cdot \eta_{opt,CPC} \cdot \tau_{splitter} \cdot \alpha_{PV} \quad (5)$$

其中， C_{PV} 为光伏电池板的聚光比， A_{PV} 为光伏板的面积， $\eta_{opt,PV}$ 为聚光器、分频器到光伏板的综合光学效率。 $\eta_{opt,Con}$ 为聚光器的光学效率， $\eta_{opt,CPC}$ 为 CPC 匀光镜的光学效率， $\tau_{splitter}$ 为集热分频器的透射率， α_{PV} 为光伏板的吸收效率， λ_1 ， λ_2 分别为分频器反射的上下限。 $G_{in,act}$ 为实际当天的阳光辐照度。

$E_{in,PT}$ 为分频后进入集热器的能量，其表达式为，

$$E_{in,PT} = C_{PT} \cdot \eta_{opt,PT} \cdot \frac{G_{in,act}}{G_{in,all}} \cdot \left(\int_{280}^{\lambda_1} E(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_2}^{4000} E(\lambda) d\lambda \right) \cdot A_{PT} \quad (6)$$

$$\eta_{opt,PT} = \eta_{opt,Con} \cdot \eta_{opt,CPC} \cdot \alpha_{PT} \quad (7)$$

其中， C_{PT} 为集热器的聚光比， A_{PT} 为分频/集热器的面积， $\eta_{opt,PT}$ 为聚光器到集热分频器的光学效率， α_{PT} 为集热器的吸收效率。

$I_{\text{loss,Optical}}$ 为系统的光学能量损失，包括聚光镜，分频器和分光镜的光学损失。其表达式为

$$I_{\text{loss,Optical}} = I_{\text{loss,Con}} + I_{\text{loss,splitter}} + I_{\text{loss,CPC}} \quad (8)$$

2.2 光伏发电模块

光伏发电部分的能量平衡方程如下：

$$E_{\text{in,PV}} = P_{\text{PV}} + Q_{\text{loss,PV}} + Q_{\text{Heat,PV}} \quad (9)$$

P_{PV} 为发电量，其表达式为：

$$P_{\text{PV}} = E_{\text{in,PV}} \cdot \eta_{\text{PV}} \cdot \eta_{\text{mode}} \quad (10)$$

其中， η_{PV} 是指单块电池效率， η_{mode} 是指整个光伏模块组件的效率。

对于光伏电池来说，光谱响应是可用辐照度与输出短路电流的比值，可表示为

$$SR(\lambda) = EQE(\lambda) \cdot \frac{e}{h_p c / \lambda} \quad (11)$$

e 是电子电荷的基本单位。 h_p 是普朗克常数。 c 是真空中光速。 λ 是入射波长。聚光比为 1 时，短路电流密度仅与电池的光谱响应和太阳光谱辐照度有关。

$$J_{\text{sc,l}} = C_{\text{PV}} \frac{G_{\text{act}}}{G_{\text{in,all}}} \cdot \eta_{\text{opt,PV}} \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} SR(\lambda) \cdot E(\lambda) d\lambda \right) \quad (12)$$

其中， $\frac{G_{\text{act}}}{G_{\text{in,all}}}$ 是当天辐照度与标准 AM1.5 辐照度的比值， $\eta_{\text{opt,PV}}$ 是从聚光镜，到分光

镜，分频器，到光伏电池的光学效率， C_{PV} 为聚光比 $\frac{A_{\text{con}}}{A_{\text{PV}}}$ 。

根据与能隙的关系，开路电压为：

$$V_{\text{oc,C}} = \frac{h_p c}{\lambda_2} \cdot \frac{V_{\text{oc}}}{E_g} + \left(\frac{n_f k T_{\text{PV}}}{e} \right) \cdot \ln(C) \quad (13)$$

其中 E_g 为光伏电池的禁带宽度， n_f 为二极管理想因子， k 为玻尔兹曼常数， T_{PV} 为电池工作温度。

填充因子的计算公式为：

$$FF = \frac{v_{\text{oc}} - \ln(v_{\text{oc}} + 0.72)}{1 + v_{\text{oc}}} (1 - r_s) \quad (14)$$

其中，

$$v_{oc} = \frac{eV_{oc,C}}{kT_{PV}} \quad (15)$$

v_{oc} 为归一化的开路电压， r_s 为归一化的串联电阻。

考虑由于温度对光伏电池性能的影响，光伏电池的的输出功率为：

$$P_{PV} = [1 + \beta(T_{PV} - T_{amb})] FF V_{oc,C} J_{sc,l} A_{PV} \quad (16)$$

β 为功率温度系数。

$Q_{loss,PV}$ 为光伏板的能量损失项，包括辐射损失 $Q_{rad,PV}$ ，对流换热损失 $Q_{conv,PV}$ ，为：

$$Q_{loss,PV} = Q_{rad,PV} + Q_{conv,PV} \quad (17)$$

$$Q_{rad,PV} = \varepsilon_{PV} \sigma (T_{PV}^4 - T_{sky}^4) A_{PV} \quad (18)$$

$$Q_{conv,PV} = h_{PV} (T_{PV} - T_{amb}) A_{PV} \quad (19)$$

$$T_{sky} = T_{amb} - 8 \quad (20)$$

$$h_{PV} = \frac{k_{air}}{L_{PV}} 0.54 Ra_L^{0.25} \quad (21)$$

$$L_{PV} = \frac{lw}{2(l+w)} \quad (22)$$

其中， ε_{PV} 是指光伏板的发射率， σ 是指玻尔兹曼常数， h_{PV} 为电池板与空气的自然对流换热系数， k_{air} 为空气导热系数， Ra_L 为光伏板瑞利数， L_{PV} 为光伏板的特征长度， l 为电池阵列长度， w 为电池阵列宽度， T_{PV} ， T_{amb} 分别为电池工作温度，环境温度。 $Q_{Heat,PV}$ 为光伏板的产生的热能。

2.3 PEM 电解槽电解水模块

电解水产氢在质子交换膜电解槽中发生，其反应式如表 1 所示。用于生产甲醇的氢气通过 PEM 电解槽制备。PEM 电解槽使用简单，灵活方便，对输入功率响应较快，可以在变化的负载下运行，相较于碱性电解槽而言，能获得更高纯度的氢气，装置也能在输出较高的产氢压力，这有利于后续氢气的转化利用[8]。

表 1 在质子交换膜水电解槽发生的反应

电极	反应式
----	-----

阳极	$\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$
阴极	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

反应的能量平衡方程为[9, 10]:

$$P_{\text{PV}} = F_{\text{H}_2} \cdot LHV_{\text{H}_2} + Q_{\text{loss,ele}} \quad (23)$$

其中, F_{H_2} 是指氢气的产率流量, LHV_{H_2} 为氢气的低热值, $Q_{\text{loss,ele}}$ 为产氢过程中的能量损失。

根据电解槽的标准要求, H_2 的摩尔流量由有效输入功率确定, 相关方程为

$$n_{\text{H}_2} = \frac{\rho_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \cdot V_{\text{H}_2}^{\text{prod}} \quad (24)$$

$$V_{\text{H}_2}^{\text{prod}} = V_{\text{H}_2}^0 \cdot \frac{P_{\text{ELE}} \cdot \eta_{\text{ELE}}}{V_{\text{cha}}} \quad (25)$$

$$V_{\text{H}_2}^0 = \frac{1}{2F} \quad (26)$$

其中, ρ_{H_2} 是指 H_2 的密度。 M_{H_2} 是 H_2 的摩尔质量。 $V_{\text{H}_2}^0$ 是每通道 1C 电荷产生的 H_2 的 mol 数。 P_{ELE} 为电解水的有效输入功率, 一般等于 PV 输入能量的 50 到 60% 电能, 较好的电解槽性能可以达到 85% 以上。 η_{ELE} 为水电解的法拉第效率。 V_{cha} 为每通道的分解电压。 F 是法拉第常数。

2.4 换热工质集热模块

首先换热工质通过光伏板产生的热能加热 $Q_{\text{Heat,PV}}$, 用于给换热工质加热, 其表达式为 [11, 12]:

$$Q_{\text{Heat,PV}} = c_p \cdot \rho \cdot L_{\text{exc}} \cdot (T_{\text{exc,PV,out}} - T_{\text{exc,PV,in}}) \quad (27)$$

其中, c_p 是指换热工质的比热, L_{exc} 是指换热工质的流量, 是指, $T_{\text{exc,PV,in}}$ 和 $T_{\text{exc,PV,out}}$ 分别是指换热工质在集热器进出口的温度。

换热工质在集热器内存在以下的能量平衡方程:

$$E_{\text{in,TH}} = c_p \cdot \rho \cdot L_{\text{exc}} \cdot (T_{\text{exc,TH,out}} - T_{\text{exc,TH,in}}) + Q_{\text{loss,TH}} \quad (28)$$

其中, c_p 是指换热工质的比热, L_{exc} 是指换热工质的流量, 是指, $T_{\text{exc,TH,in}}$ 和 $T_{\text{exc,TH,out}}$ 分别是指换热工质在集热器进出口的温度。

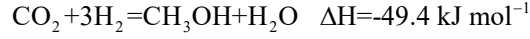
$Q_{\text{loss,TH}}$ 为分频/集热器的热量损失[11], 其表达式如下:

$$Q_{\text{loss,TH}} = Q_{\text{conv,TH}} + Q_{\text{rad,TH}} \quad (29)$$

其中, $Q_{\text{loss,conv}}$ 是指分频/集热器的对流换热, $Q_{\text{loss,rad}}$ 是指分频/集热器对天空的辐射。

2.5 反应器模块

反应器内主要反应是二氧化碳与氢气在催化剂的作用下合成甲醇的反应:

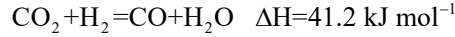


反应平衡常数 $K_{\text{eq,CH}_3\text{OH}}$ [13]为:

$$K_{\text{eq,CH}_3\text{OH}} = \exp\left(\frac{7059.726}{T_{\text{cal}}} - 24.389\right) \quad (30)$$

其中, T_{cal} 是指反应器内的催化反应温度。

反应器内还存在以下副反应, 逆水煤气反应:



反应平衡常数 $K_{\text{eq,CO}}$ [13]为:

$$K_{\text{eq,CO}} = \exp\left(-\frac{4773.259}{T_{\text{cal}}} + 4.672\right) \quad (31)$$

3 性能评价

由于系统存在多种能量与物质的传输形式, 为了评价太阳能综合利用系统的热力学性能, 需要有以下几个系统效率综合来评价。首先是太阳能到氢气转化效率, 主要是指系统进入的太阳能能量通过光伏发电, 电能通过 PEM 电解槽产生氢气, 转化燃料后剩下的氢气效率, 其表达式为:

$$\eta_{\text{STH}} = \frac{F_{\text{H}_2, \text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2}}{\text{DNI} \cdot A_{\text{con}} \cdot \eta_{\text{opt}}} \quad (32)$$

其中, DNI 是指阳光辐照度, F_{H_2} 是指氢气的产量, LHV_{H_2} 是指氢气的热值。

其次是太阳能到甲醇转化效率, 指太阳能经过发电产氢到热化学转化为甲醇的燃料效率, 其表达式为:

$$\eta_{\text{STM}} = \frac{F_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\text{DNI} \cdot A_{\text{con}} \cdot \eta_{\text{opt}}} \quad (33)$$

其中, $F_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{out}}$ 是指甲醇的产量, $\text{LHV}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 是指甲醇的热值。

然后是太阳能到一氧化碳转化效率, 其表达式为:

$$\eta_{\text{STC}} = \frac{F_{\text{CO}, \text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{CO}}}{\text{DNI} \cdot A_{\text{con}} \cdot \eta_{\text{opt}}} \quad (34)$$

其中， $F_{\text{CO,out}}$ 是指一氧化碳的产量， LHV_{CO} 是指一氧化碳的热值。

系统的热焓效率可以由换热工质储热的极限卡诺效率给出[14]，其表达式为：

$$\eta_{\text{heat}} = \frac{Q_{\text{exc,TH,out}} \left(1 - \frac{T_{\text{amb}}}{T_{\text{exc,TH,out}}}\right)}{EX_{\text{solar}}} \quad (35)$$

$T_{\text{exc,TH,out}}$ 是指换热工质达到的温度， $Q_{\text{exc,TH,out}}$ 是指换热工质通过两次加热收集的热能。是指太阳能输入的焓能[14]，其表达式为：

$$EX_{\text{solar}} = \left[1 - \frac{4T_{\text{amb}}}{3T_{\text{sun}}} + \frac{1}{3} \left(\frac{T_{\text{amb}}}{T_{\text{sun}}}\right)^4\right] \cdot (DNI \cdot A_{\text{con}} \cdot \eta_{\text{opt}}) \quad (36)$$

系统整体的焓效率为各燃料焓效率和热能焓效率的总和，其表达式为：

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{F_{\text{H}_2,\text{out}} \cdot LHV_{\text{H}_2} + F_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}} \cdot LHV_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{CO},\text{out}} \cdot LHV_{\text{CO}} + Q_{\text{exc,TH,out}} \left(1 - \frac{T_{\text{amb}}}{T_{\text{exc,TH,out}}}\right)}{EX_{\text{solar}}} \quad (37)$$

4 结果与讨论

所使用的槽式聚光镜以及相关模块主要参数如表 2 所示。

表 2 相关模块主要参数

参数	数值	单位
槽式聚光镜抛物面弦长	2550	mm
槽式聚光镜抛物面焦点高度	850	mm
槽式聚光镜长度	3	m
槽式聚光镜反光面反射率	>0.95	
CPC匀光镜反射率	>0.85	
分频/集热器玻璃透射率	>0.95	
电解槽有效输入效率	0.80	
换热工质比热	2.31	kJ/(kg·K)
换热工质密度	1.11	g/cm ³
运行环境风速	<5	m/s

4.1 聚光分频光热互补利用

光伏产氢主要根据光伏板的外量子效率控制输入光伏板的太阳能，光伏板产生最多的电能，通过匹配电解槽的输入使得电解槽产生最多的氢气。对于系统来说，燃料生成越多，热焓越高，系统性能越好。而燃料生成越多需要发电越多，热焓越高需要的换热工质的温度越高。

砷化镓电池由于具有较好的太阳能光谱匹配特性，电池的效率较高，同时具有较好的耐温性，在各方面性能上都高于硅光伏电池。图 4 给出砷化镓电池和单晶硅电池[15]的外量子效率图，可以看到砷化镓的光谱响应范围在 300-900nm 之间，硅电池的光谱响应范围在 400-1100nm 之间。选择 300-900nm 波长的光作为光伏输入，既可以获得较高的光电转化能量，又较使用硅电池的光谱响应作为光伏输入，可以多分给集热器一部分太阳能。图 5 给出了两种电池在 AM1.5 的辐照度下，光伏工作温度在两个温度下的系统相应光谱输入及产生的电能，光伏电池的热能以及集热器接受的热能。可以看到砷化镓电池在较少的能量输入下可以产生较多的电能。同时由于硅电池的工作温度在 60℃ 以上产电量就会急剧下降，产生大多都是较低温度的热能，其焓能较低，而砷化镓电池的耐温性较好，甚至可以在 250℃ 的高温下也有较好的电能输出。

我们对比了两种电池的产电量，图 6 给出砷化镓电池和单晶硅电池的产电量，以及它们换热工质的焓能随光伏工作温度的变化示意图，同时还给出了相应的换热工质的流量以及最高温度变化。可以看到砷化镓电池的产电量随工作温度上升而下降，工作温度从 25℃ 到 125℃ 产电量下降 19%。但与此同时可以看到，换热工质通过利用光伏板的热能一次加热，再利用集热器二次加热，换热工质的最高温度在随光伏板的工作温度上升而上升，在 105℃ 左右几乎达到最大值，但换热工质的流量会随光伏板的工作温度上升而下降。单晶硅电池由于高温下会对电池板造成损伤，所以没有计算工作温度大于 100℃ 后的产电量以及换热工质热焓，从图 6(b)可以看出，单晶硅电池的电能与热焓的输出最大值在 50℃ 到 60℃ 左右。

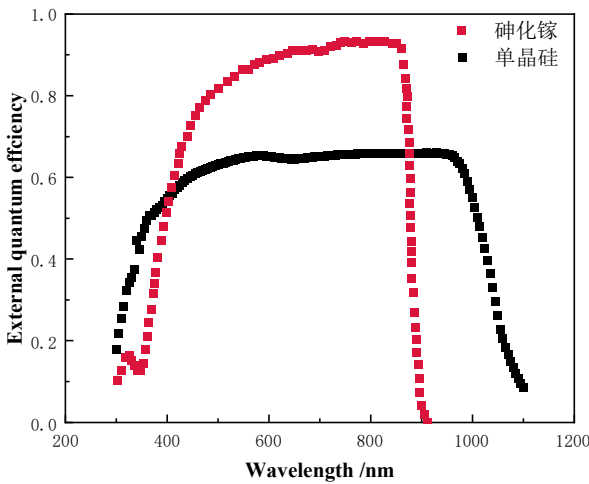


图 4 电池外量子效率随波长的变化

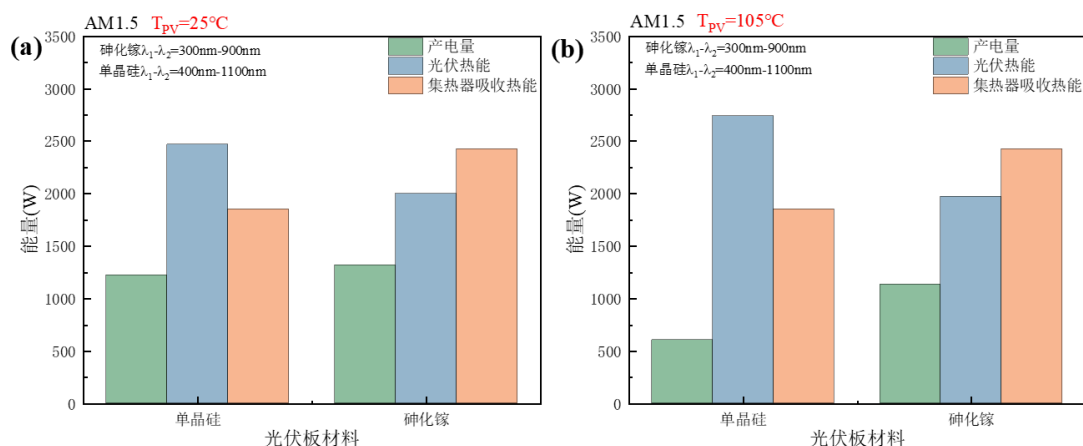


图 5 不同光伏工作温度时系统的能量分布情况

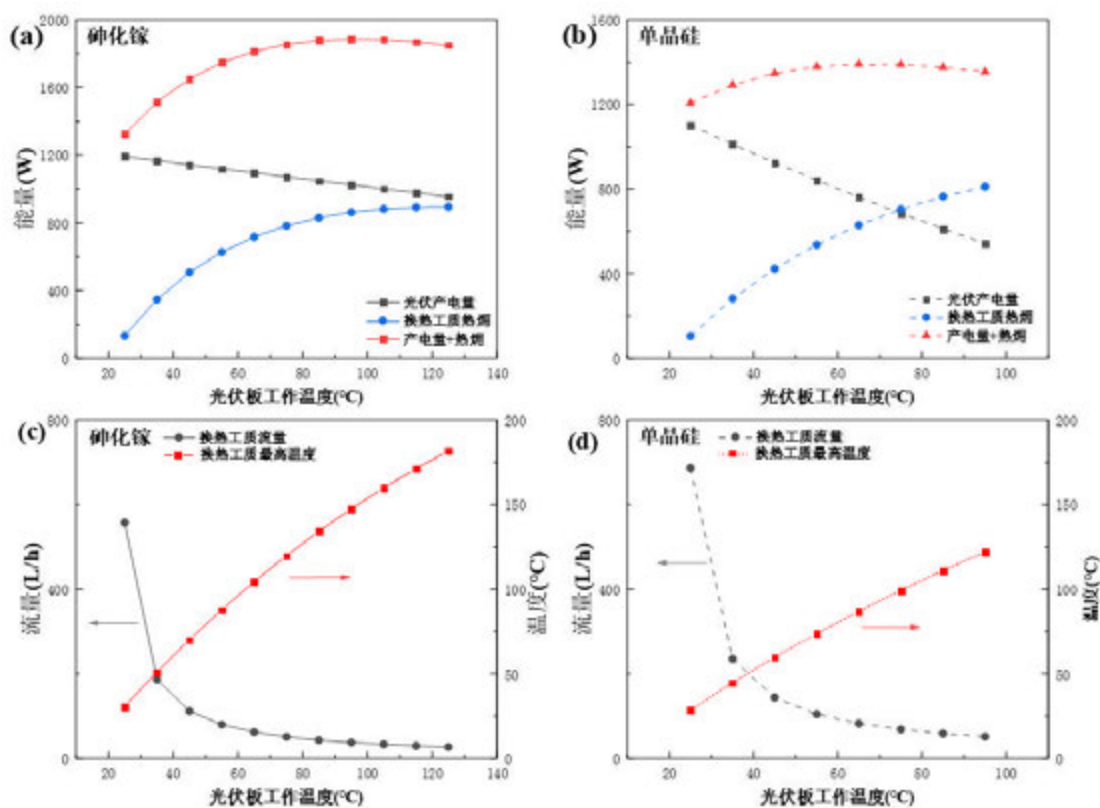


图 6 不同光伏电池产电量与换热工质相关参数变化(a)砷化镓(b)单晶硅(c)砷化镓(d)单晶硅

4.2 热化学二氧化碳加氢制甲醇

甲醇的产率受反应器内的温度，压力及二氧化碳和氢气的碳氢比影响。对于二氧化碳加氢生成甲醇反应来说，其主要副反应是逆水煤气反应，生成的 CO 会对产物的选择性会有较大的影响。为了确定反应器内最佳反应条件，需要对其开展热力学模拟。根据反应热力学平衡常数，图 7 给出二氧化碳加氢制甲醇过程的热力学上限。氢转化率受压力、温度影响显著，高压低温是有利于 CO_2 加氢制甲醇反应进行，兼顾热力学及动力学，反应温度宜选择 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 区间。根据热力学计算，在 20bar 的反应压力下，氢气的转化率小于 20%，在 50bar 的反应压力下转化率小于 40%，反应的转化率和产物选择性都有待提升。受热力学影响，单

程反应器的转化率会存在一定的限制，所以可以通过膜反应器或者再循环反应器实现提升。而膜反应器运行成本高，所以选择再循环反应器来提高反应在转化率和产物选择性。

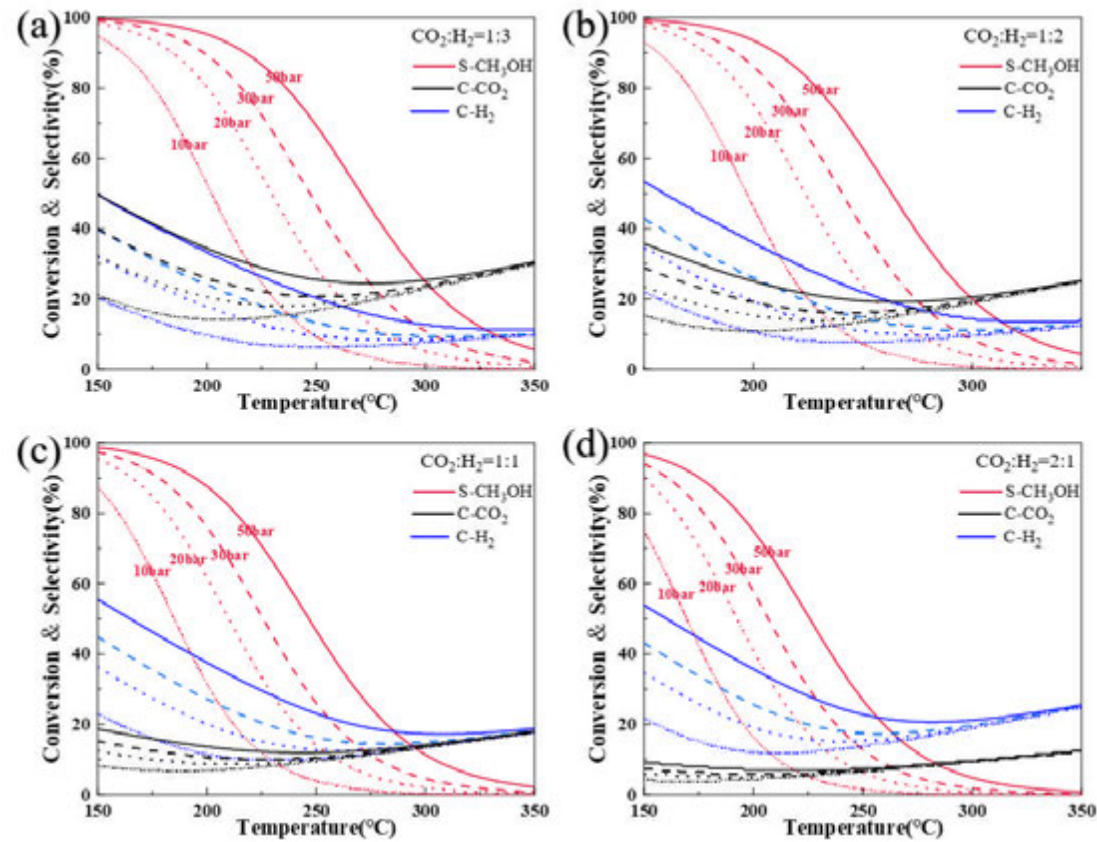


图 7 CO₂ 加氢制甲醇的热力学上限(a) CO₂:H₂=1:3(b) CO₂:H₂=1:2 (c)CO₂:H₂=1:1 (d)CO₂:H₂=2:1

应用 ASPEN PLUS 软件对反应器内化学反应模块进行模拟，参考文献[16]内容，用化学平衡反应器设定一个再循环反应器结构如图 8，热力学模型选择 RK-SOAVE 方法。反应物与未反应的循环气通过混合器进入平衡反应器，兼顾动力学将反应温度选择在 220℃作为最佳反应温度，反应完后通过气液分离出产物水和甲醇，未反应去气体通过 80%的循环重新进入反应器，循环比约为 2-3。

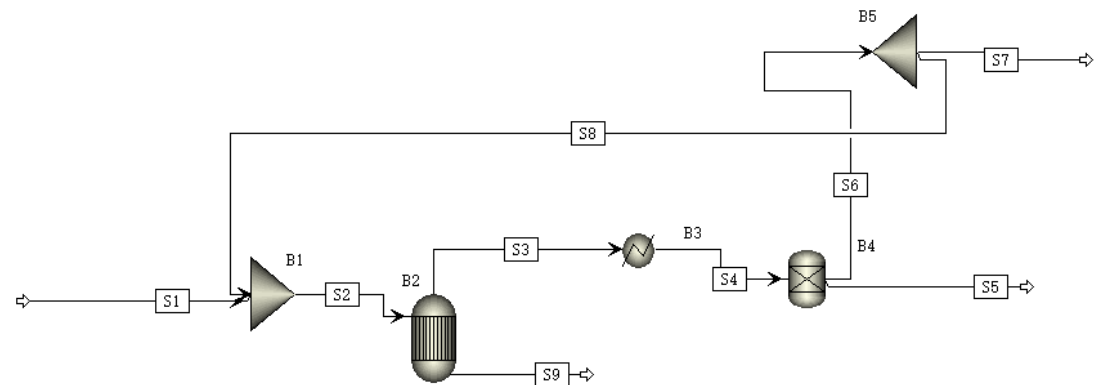


图 8 再循环反应器流程图

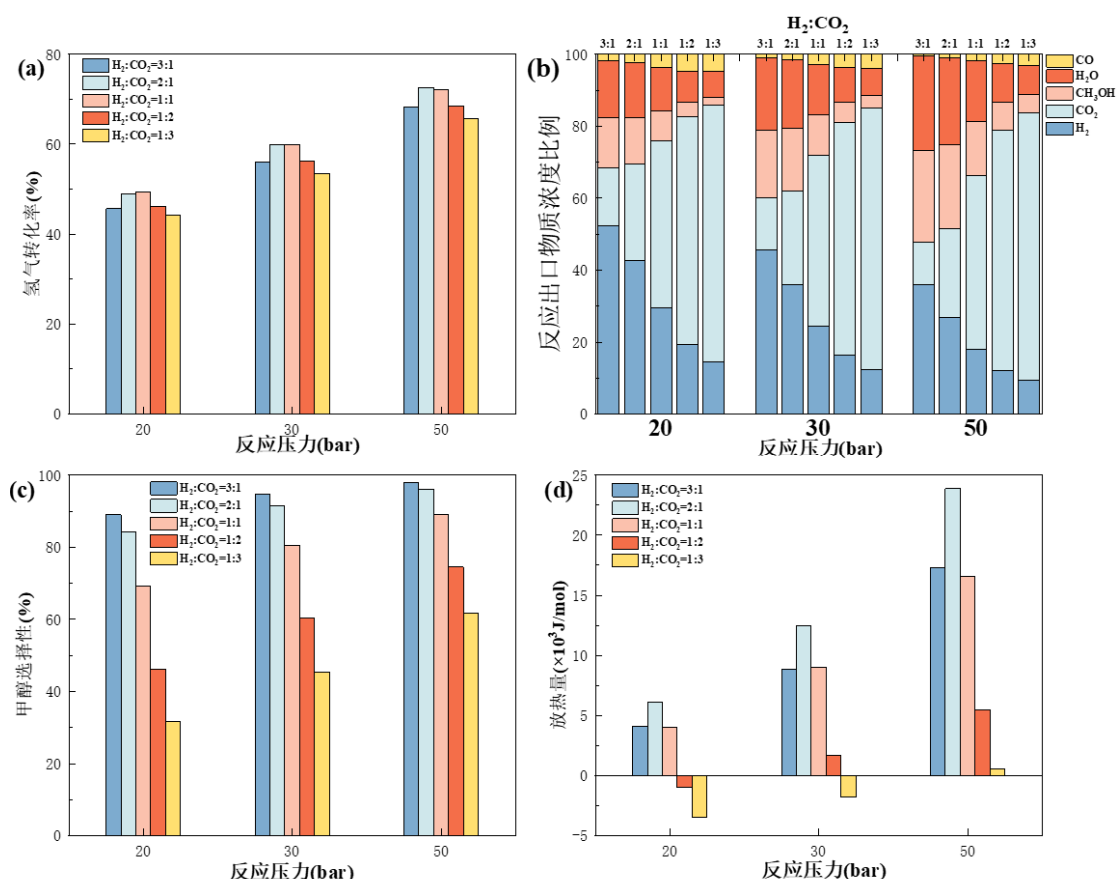


图9 再循环反应器反应结果(a)氢气转化率 (b)出口产物比例(c)甲醇选择性(d)单位耗氢放热量

图9是再循环反应器反应结果数据。图中给出了不同反应压力和不同进气比例下氢气转化率，出口产物比例，甲醇选择性以及单位耗氢放热量变化。对比单程反应器的热力学极限可以看到，再循环反应器的氢气转化率是可以得到明显提升的，在压力为20bar的时候氢气转化率就可以达到40%以上，极大促进了氢气的转化，50bar结果显示氢气转化率可以达到60%以上。除了氢气转化率外，甲醇的产量和选择性也得到了很大的提升，反应器出口通过气液分离后得到的甲醇和水，甲醇和水也可以通过沸点的不同进行分离提纯。

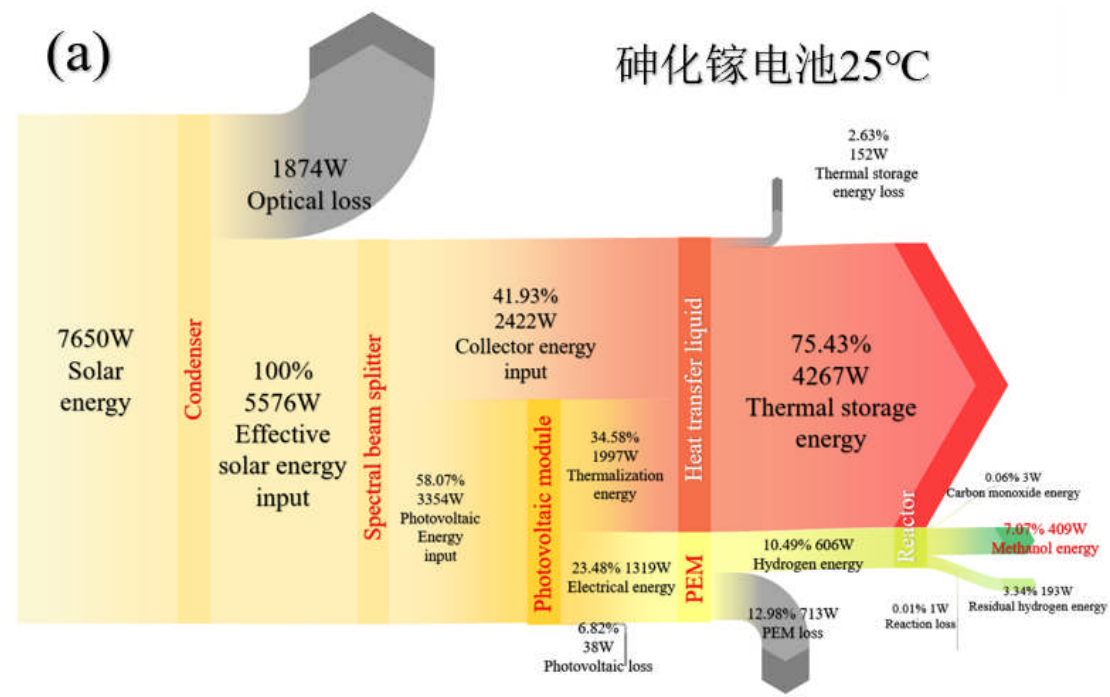
根据上述计算发电量的数据，在标准AM1.5太阳辐照度下，系统的产氢量为最大为3.38L/min。根据再循环反应器的结果显示，在反应压力为50bar，反应温度为220℃，碳氢比为1:3的反应条件下，甲醇产量最多，太阳能碳氢燃料效率最大。将此反应条件作为反应器最佳工况点，此时氢气转化率为68.19%，甲醇产物选择性97.90%，甲醇产量为1.09g/min，太阳能到甲醇的燃料效率为7.07%。

4.3 能量分布与系统焓效率分析

图10给出在反应的最佳工况点下，光伏温度在25℃和105℃系统的能量流动桑基图。在砷化镓电池设定温度为25℃时，可生产的最大甲醇效率为7.07%，通过换热工质可储存的热能可达到75.43%。但是由于换热工质升温不高，由图6c得换热工质最高温度为31℃，实

际上换热工质储存的热焓并不高。相比下在 105℃时，虽然由于辐射和对流的损失掉一部分热能，但是能较高的热能，同时制甲醇的效率也还有 6.08%，下降不到 15%。

进一步通过系统评定节定义的公式，系统的焓能包括两个部分：出口的燃料能量以及换热工质的热焓。出口燃料能量又包括生成的甲醇，未反应的氢气和副反应生成的一氧化碳。对于整个系统来看，产生越多的氢气，氢气到甲醇转化率越高，太阳能到液态燃料的效率越高。换热工质的在集热器出口的温度越高，换热工质焓能越高。氢气与甲醇的能量占比主要与光伏发电产氢和反应器内的反应情况有关，换热工质的热焓主要与换热工质升高的温度有关，但是热焓的上升会导致发电量的下降。图 11 给出在反应器反应压力分别为 20bar，30bar 和 50bar，反应温度为 220℃，碳氢比为 1：3 的反应条件下系统焓效率随光伏板工作温度变化。反应压力越高整体的系统焓效率越高。以砷化镓输出电能最优点来计算，最大的产氢量下，即光伏温度在 25℃时，根据再循环反应器的结果，在反应器的最佳工况点下，系统的焓效率为 11.38%。当选择光伏温度达到 105℃后，系统焓效率接近最大值，相同反应条件下，系统的焓效率值为 23.40%，此时对应产氢量为 2.84L/min，最佳反应工况点下，甲醇产量为 0.91g/min。系统的焓效率随着光伏板的温度上升而增加，在牺牲一定的产电量的同时，获得了较高的热焓，系统整体的焓效率也提升。



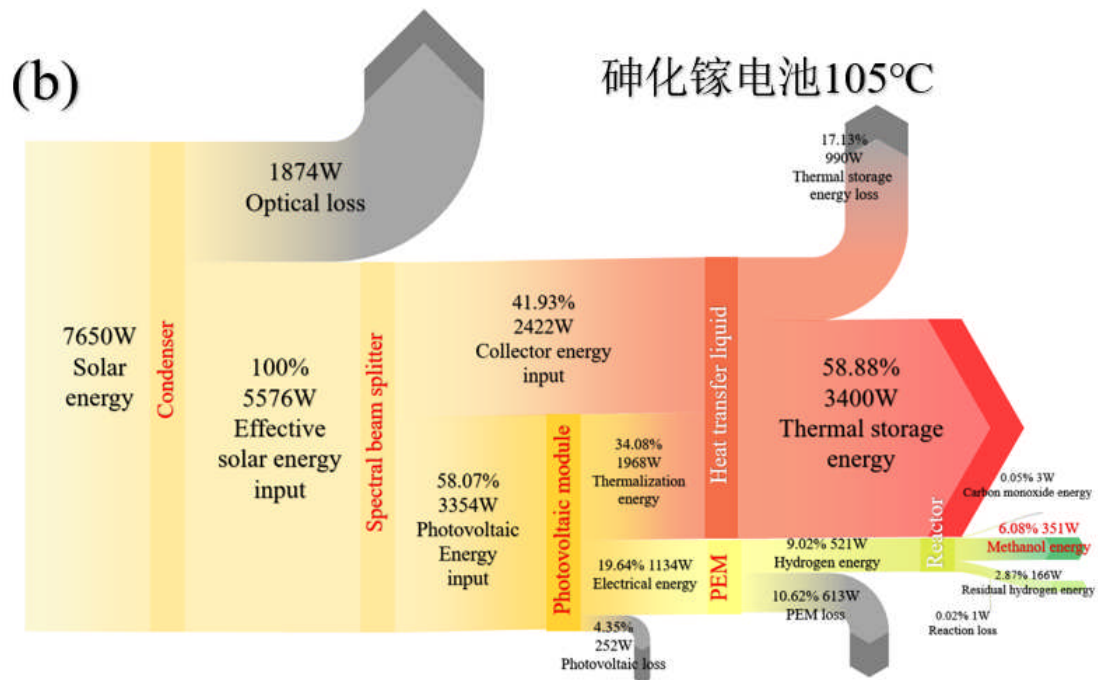


图 10 反应的最佳工况点下不同砷化镓电池温度的能量流动 sankey 图(a)光伏板 25℃(b)光伏板 105℃

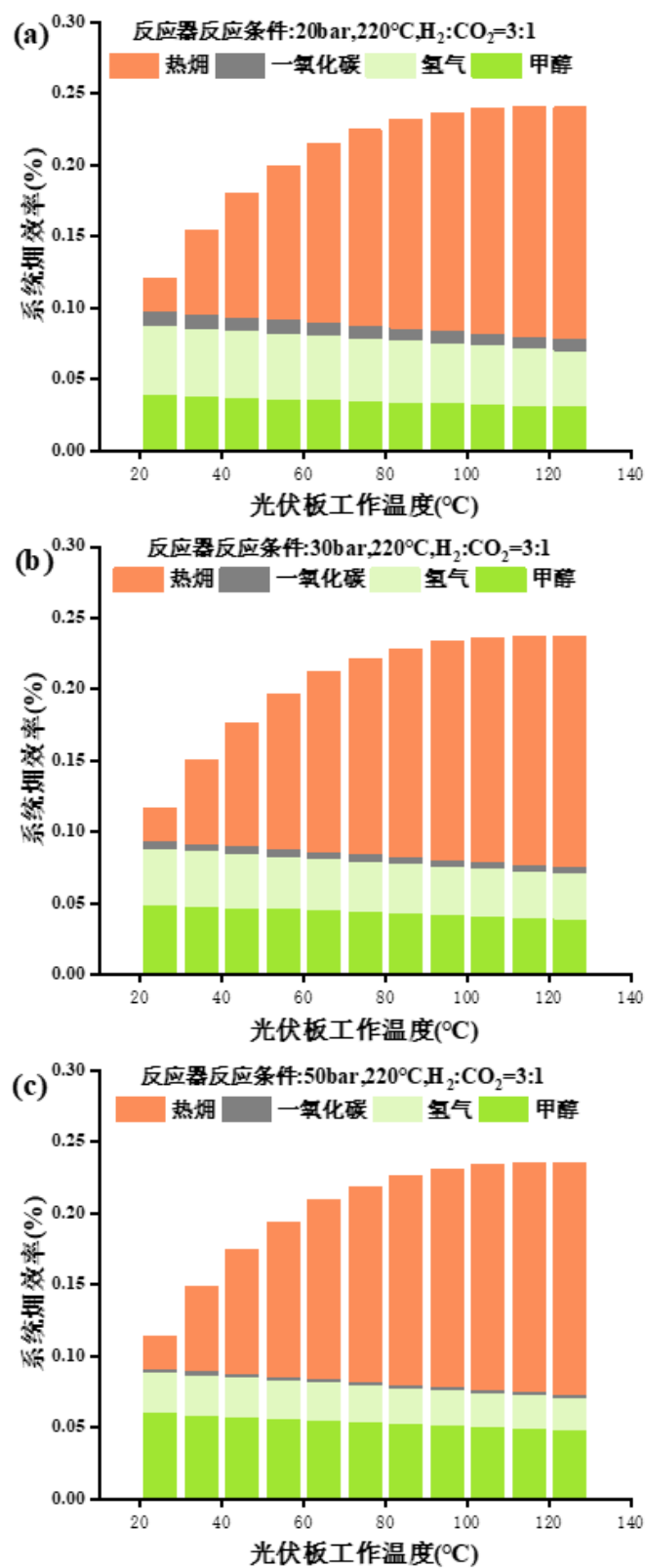


图 11 一定反应条件下系统焓效率随光伏板工作温度变化(a)20bar(b)30bar(c)50bar

4.4 燃料产量变化

在最佳反应条件，即在反应压力为 50bar，反应温度为 220℃，碳氢比为 1: 3 的反应条件下，为了得到实际辐照度下单日的最大甲醇生产量，下图 12 分别给出南京市晴天和多云天气下最大发电量下计算得到的理论甲醇生产量。图中首先给出了晴天和多云天气下从早上 10 点到下午 5 点太阳的直射辐照度 DNI，通过 DNI 计算得到每分钟通过聚光光伏到电解水产氢生产的氢气的量，再在反应的最佳工况点下，得到单日累计的甲醇生产量。由图可知以 9 月 1 日晴天下的南京市辐照度计算甲醇的生产量可以达到 353.73g，而 9 月 17 日多云天气下为 108.71g。

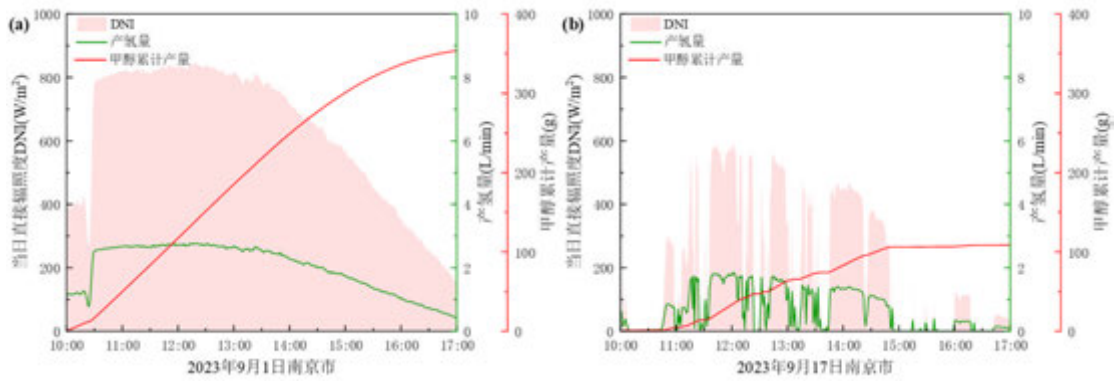


图 12 晴天下和多云下的 25℃ 光伏板的氢气及甲醇的产量图(a)晴天(b)多云

5 结论和展望

5.1 结论

本文提出一种太阳能全光谱梯级高效利用的液态碳氢燃料定向制备系统，通过太阳能光谱分频实现光伏电解制氢与热催化二氧化碳加氢耦合制甲醇，并构建理论模型进行了热力学性能分析。热催化二氧化碳加氢制甲醇热力学模拟结果表明，兼顾热力学及动力学，考虑甲醇产物选择性下，反应压力为 50bar，反应温度为 220℃，碳氢比为 1: 3 的反应条件作为最佳工况点。同时因单程反应氢气转化率偏低，需要使用再循环反应器以提升反应物转化率。标准 AM1.5 太阳辐照强度下，光伏板温度 25℃，系统的产氢量为最大为 3.38L/min，反应器最佳工况点下，此时氢气转化率为 68.19%，甲醇产物选择性 97.90%，甲醇产量为 1.09g/min，太阳能制甲醇的燃料效率为 7.07%，未转化的氢气燃料效率为 3.34%。理论模拟分析发现，砷化镓电池由于自身良好的耐温性以及更高的光电转化效率，相较于硅电池可以提高系统的光伏发电量以及换热工质的焓，在光伏板温度为 105℃ 可以实现光伏发电量与换热工质焓总和最大化，对应系统焓效率值为 23.40%，此时对应产氢量为 2.84L/min，最佳反应工况点下，甲醇产量为 0.91g/min，太阳能制甲醇的燃料效率为 6.08%。上述研究成果为太阳能驱动二氧化碳资源化利用提供一种新的技术路径。

5.2 展望

尽管上述研究为大规模利用太阳能实现碳减排提供的潜在可行方案,但热力学分析结果表明仍存在较大提升空间:

(1) 液态碳氢燃料产物还有待提高。虽然再循环反应器可以提高氢气的转化率,但模拟结果表明仍有近一半氢气未完全转化。为进一步提升液态燃料产率,未来可以考虑引入甲醇脱水反应制二甲醚,使二氧化碳加氢向正向进行,从而提高液态产物的产量。

(2) 热能利用方式仍需优化。本文以提升光伏板工作温度从而提高换热工质出口温度的方式增加换热工质的焓,并以其为评价指标对系统的太阳能综合利用能力进行评价。该评价结果较实际性能偏高,后续需要明确换热工质储存热量的具体利用方式,如直接空气碳捕集、有机朗肯循环、海水淡化等,方可对系统的热能利用效率进行准确评价。

参考文献

- [1] 刘霞, 421ppm!大气中二氧化碳浓度 5 月攀新高 %J 科技日报, 科技日报, pp. 004.
- [2] 习近平, 在第七十五届联合国大会一般性辩论上的讲话 %J 人民日报, 人民日报, pp. 003.
- [3] 刘启斌, 洪慧, 金红光, 蔡睿贤, 中低温太阳热能的甲醇重整制氢能量转换机理研究 %J 工程热物理学报, (2007) 729-732.
- [4] 杨华, 张旭军, 洪慧, 槽式聚光光伏-光热化学互补系统中吸热反应管性能研究 %J 工程热物理学报, 42 (2021) 326-334.
- [5] 朱涛, 李强, 宣益民, 刘东, 洪慧, 太阳能光伏/光热化学利用系统 %J 工程热物理学报, 42 (2021) 999-1003.
- [6] X. Xing, F. Sun, W. Qu, Y. Xin, H. Hong, Numerical simulation and experimental study of a novel hybrid system coupling photovoltaic and solar fuel for electricity generation, *Energy Conversion and Management*, 255 (2022).
- [7] X. Ju, Z. Wang, G. Flamant, P. Li, W. Zhao, Numerical analysis and optimization of a spectrum splitting concentration photovoltaic-thermoelectric hybrid system, *Solar Energy*, 86 (2012) 1941-1954.
- [8] 戴凡博, PEM 电解水制氢催化剂及直接耦合光伏发电系统建模研究, 浙江大学, 2020.
- [9] 郭常青, 伊立其, 闫常峰, 史言, 王志达, 太阳能光伏-PEM 水电解制氢直接耦合系统优化 %J 新能源进展, 7 (2019) 287-294.
- [10] 刘业凤, 周明杰, 太阳能电解水制氢直接耦合连接技术 %J 电源技术, 37 (2013) 1171-1173+1187.
- [11] J. Zhao, Z. Luo, Y. Zhang, C. Shou, M. Ni, Optimal Design and Performance Analysis of a Low Concentrating Photovoltaic/Thermal System Using the Direct Absorption Collection Concept, 2010 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference, 2010, pp. 1-6.
- [12] D. Jing, Y. Hu, M. Liu, J. Wei, L. Guo, Preparation of highly dispersed nanofluid and CFD study of its utilization in a concentrating PV/T system, *Solar Energy*, 112 (2015) 30-40.
- [13] K.M.V. Bussche, G.F. Froment, A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃Catalyst, *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 1-10.
- [14] H.S. Wang, H. Kong, Z.G. Pu, Y. Li, X.J. Hu, Feasibility of high efficient solar hydrogen generation system integrating photovoltaic cell/photon-enhanced thermionic emission and high-

temperature electrolysis cell, ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, 210 (2020).

[15] 何君妍, 基于全光谱太阳能梯级利用的碳氢燃料制备, 南京航空航天大学, 2022.

[16] G. Leonzio, E. Zondervan, P.U. Foscolo, Methanol production by CO₂ hydrogenation: Analysis and simulation of reactor performance, International Journal of Hydrogen Energy, 44 (2019) 7915-7933.

Al₂O₃/PDMS 复合材料的制备及导热性能研究

何志远¹, 李金龙¹, 李奕怀^{1,2,*}, 吴子华^{1,2}, 谢华清^{1,2}, 王元元^{1,2}, 董岚^{1,2}, 俞晓晓^{1,2}

(1. 上海第二工业大学能源与材料学院; 2. 上海市先进热功能材料工程研究中心, 上海 201209)

(*Tel: 15221337929, Email: yhlh@sspu.edu.cn)

摘要: 聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为微电子绝缘封装的主要材料之一, 迫切需要提高其导热性能以满足更严苛的使用需求。本文使用不同形貌和粒径的氧化铝(Al₂O₃)填充 PDMS, 详细研究了 Al₂O₃ 形貌、粒径及质量分数对 Al₂O₃/PDMS 复合材料导热性能的影响。结果表明, 随着 Al₂O₃ 填充量的增加, Al₂O₃/PDMS 复合材料的导热性能逐渐增强。在低填充时片状和无规则的 Al₂O₃/PDMS 复合材料导热性能优于球形 Al₂O₃/PDMS 复合材料; 在高填充时球形的导热性能优于其它两种。使用不同粒径的球形 Al₂O₃ 复配时, 填充量 90wt% 的 Al₂O₃/PDMS 复合材料导热系数可达 2.323W/(m·K)。

关键词: 氧化铝、填充量、形貌、热导率

Abstract: Polydimethylsiloxane (PDMS), as the main material of microelectronic insulation package, urgently needs to improve its thermal conductivity to meet the more stringent requirements. In this paper, different morphologies and particle sizes of alumina (Al₂O₃) were used to fill PDMS, and the effects of Al₂O₃ morphology, particle size and mass fraction on the thermal conductivity of Al₂O₃/PDMS composites were studied in detail. The results show that the thermal conductivity of Al₂O₃/PDMS composites increases gradually with the increase of Al₂O₃ filling amount. The thermal conductivity of flaky and irregular Al₂O₃/PDMS composites is better than that of spherical Al₂O₃/PDMS composites at low filling. The thermal conductivity of the ball is better than the other two at high filling. When spherical Al₂O₃ with different particle sizes is used, the thermal conductivity of 90wt% Al₂O₃/PDMS composite can reach 2.323W/(m·K).

Keywords: Al₂O₃、Filler Content、Morphology、Thermal conductivity

0 引言

随着 5G 技术的普及应用，电子元器件越来越向着微型化和高集成度方向发展。芯片性能大幅提升的同时，但热流密度也越来越高^[1]。然而，受限于电子器件本身效率，输入电子元器件的近 80%电功率会转化成废热。研究表明，当芯片表面温度达到 70~80℃时，温度每增加 1℃，芯片可靠性下降 10%^[2]。如果不能及时有效地解决电子元器件与设备产生的废热排散与温度控制问题，将大大影响器件与设备的工作稳定性。因此，电子元器件亟需具有更好的导热散热性能^[3]。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为一种广泛使用的有机硅热界面材料，具有弹性好、耐热性高、生物相容性及电绝缘性能好等优点^[4]，是目前主流的电子封装材料之一。但是 PDMS 本体的导热系数较低(约为 0.27W/m·K)，作为电子封装材料，直接应用难以达到散热的作用。因此，通过有效的手段来提升 PDMS 的导热性能具有非常重要的研究意义。

改善 PDMS 导热性能有效的方法之一是通过添加高导热填料来提高其导热性能。传统的高导热填料如石墨烯、碳纳米管、氧化锌晶须、碳化硅、氮化铝、氧化铝，都被证明是有效的填料，可以改善 PDMS 的导热系数。目前，研究的重点主要集中在通过添加填料构筑三维导热网络、定向排列的导热路径和基体功能化改性提高填料与基体的结合力等方面。Riccucci 等人^[5]通过在 PDMS 中添加镍颗粒和镍包裹的碳纳米管，并进行热固化处理，使镍颗粒定向排列，进一步增加了 PDMS 的热导率。Qing 等人^[6]引入仿生多层多尺度结构到 PDMS 中，用纳米级 MXene 作为保护层 1，Cu²⁺配位分子尺度树枝状 PEI 作为保护层 2，所制备的 PDMS 复合材料在低填充量下表现出高的面外热导率(0.6W/m·K)。李传议等人^[7]采用原位聚合方法对氧化石墨烯进行改性，并将其包覆在聚酰亚胺纤维上，随后通过冷冻干燥和高温退火处理构建具有双导热通道的三维杂化结构。基于这种结构设计优化，复合材料在负载量为 2wt%时，热导率达到 1.57 W/m·K，相比纯 PDMS 提高了 636%。

根据前述可知，目前改善 PDMS 导热性能研究主要集中在寻找新型高导热填料上，而对填料形貌以及其在聚合物基体中的分布状况对热传导性能影响的研究有限。不同粒径和形貌的填料可以构建不同的导热通路，因此对复合材料的导热性能产生不同的影响。作为一种常见的陶瓷导热填料，Al₂O₃具有良好的电绝缘性、优异的力学性能和良好的稳定性。尽管 Al₂O₃的热导率相对较低（相比碳基材料和氮化物），但其价格低廉，来源较广，可以大量填充在聚合物基体中，适用于制备具有高导热绝缘性能的复合材料。吴银才等人^[8]研究了不同体积分数的无规氧化铝(i-Al₂O₃)对环氧树脂导热系数及其它性能的影响。研究结果表明，随着 i-Al₂O₃体积分数的增加，环氧复合共混体系的粘度逐渐增加，拉伸强度先升后降，热稳定性逐渐提高，导热性能逐渐增强。当 i-Al₂O₃的体积分数达到 45%时，环氧复合材料的综合性能良好，其导热系数达到了 1.44 W/(m·K)。张岩岩等人^[9]用球形、角形和类球形导热 Al₂O₃ 填料按一定比例复配，复配粉体的堆积密度达到 2.69g/cm³，复配粉体添加量可达 92wt%，获得界面材料导热系数为 3.34W/(m·K)。

本研究以球形、片状、无规则形貌的氧化铝和不同粒径的球形氧化铝为主要填料来改善 PDMS 的导热性能，研究 Al₂O₃形貌、粒径配比和质量分数对于 Al₂O₃/PDMS 复合材料导热性能的影响。为填充型导热硅橡胶的制备及其在电子封装散热领域提供一定的借鉴参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂与实验仪器

本实验所使用的主要实验试剂与实验仪器如表 1、2 所示。

表 1 实验试剂

Table 1 Experimental reagents

药品	规格	生产厂家
聚二甲基硅氧烷	分析纯（AR）	道康宁

球形氧化铝	纯度 $\geq 99.9\%$	百图高新材料
片状氧化铝	纯度 $\geq 99.9\%$	中科新材
无规则氧化铝	纯度 $\geq 99.9\%$	中科新材

其中聚二甲基硅氧烷(PDMS)分为 A 胶和固化剂 B; 片状氧化铝记为 a- Al_2O_3 -40:40 μm ; 球形氧化铝记为 b- Al_2O_3 , 包括三种规格 b- Al_2O_3 -20:20 μm , b- Al_2O_3 -40:40 μm , b- Al_2O_3 -70:70 μm ; 无规则氧化铝记为 c- Al_2O_3 -40:40 μm 。

表 2 实验仪器

Table 2 Experimental instruments

仪器	型号规格	生产厂家
行星搅拌机	5L	华云机械设备制造有限公司
电子天平	T006-13-302 Mettler	江苏科学器材有限公司
真空干燥箱	DZF-6030A	上海精宏实验设备有限公司
鼓风干燥箱	ST-BPG-9100AH	上海精宏实验设备有限公司
平板热压机	PCH-600C	品创科技有限公司
扫描电子显微镜 (SEM)	S4800	日本日立公司
X 射线衍射仪 (XRD)	Bruker D8-Advance	德国 Bruker 公司
傅立叶变换红外光谱仪	Nicolet iS20	赛默飞有限公司
激光导热仪	LFA467	德国耐驰公司
智能密度仪	MAY-120S	秒准科技有限公司
旋转粘度计	RV-SSR	上海方瑞仪器有限公司
红外热成像仪	T640	美国 FLIR 公司

1.2 实验过程

Al_2O_3 /PDMS 复合材料的制备过程如下: 首先将 Al_2O_3 置于 100°C 烘箱中 2h, 以除去 Al_2O_3 粉体中的水分。然后将不同形貌的或不同粒径复配的 Al_2O_3 与 PDMS (A 胶) 按照一定比例加入到双行星真空搅拌机中, 抽真空后, 以 1000r/min 速度搅拌 1h, 再加入固化剂 B 继续搅拌 30min, 即可得到均匀分散的 Al_2O_3 /PDMS 预聚物。

将上述预聚物置于平板模具中, 室温保压 20min, 后升温至 120°C , 继续保温保压 1h, 然后放入 150°C 烘箱中 4h, 待其自然冷却后, 脱模裁剪得到 Al_2O_3 /PDMS 复合材料。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜观察原料 Al_2O_3 的形貌特征及 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的截面图; 采用 X 射线衍射仪测试原料 Al_2O_3 的晶型结构; 采用傅里叶红外光谱分析 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的成分; 采用旋转粘度计测试 Al_2O_3 /PDMS 预聚物的粘度; 采用激光热导仪测试 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的热扩散系数 α ; 采用密度计测试 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的密度 ρ ; 热导率通过公式 (1) 计算得出:

$$K = \rho * C_p * \alpha \quad (1)$$

计算得出, 其中 C_p 为复合样品的比热容, 假设 Al_2O_3 与 PDMS 之间仅物理混合, 没有发生微观与亚微观层面的反应或渗透, 按公式 (2) 计算复合材料的比热容:

$$C_{p_{\text{复合}}} = \frac{\sum C_{p_i} * m_i}{\sum m_i} \quad (2)$$

最后采用红外热成像仪对样品在特定加热工况下的升温情况进行了测试, 以表征 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的实际传热效果。

2 结果与分析

2.1 结构与形貌分析

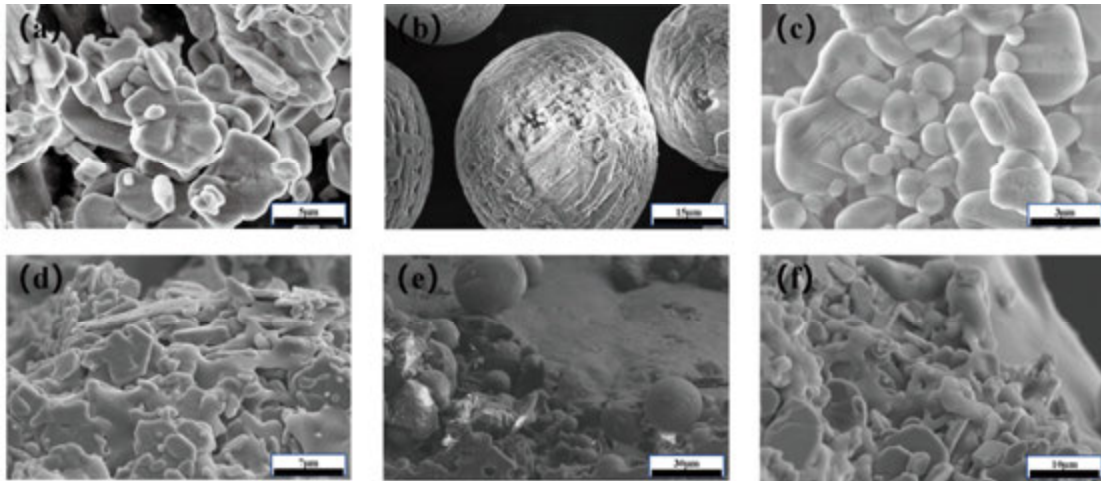


图 1 (a)片状氧化铝；(b)球形氧化铝；(c)无规则氧化铝；(d)a- Al_2O_3 /PDMS 截面图；(e)b- Al_2O_3 /PDMS 截面图；(f)c- Al_2O_3 /PDMS 截面图

Fig. 1 (a) platelet alumina;(b) spherical alumina;(c)irregular alumina;(d) cross-sectional view of a- Al_2O_3 /PDMS;(e)cross-sectional view of b- Al_2O_3 /PDMS;(f)cross-sectional view of c- Al_2O_3 /PDMS

图 1(a)、(b)、(c)分别为片状、球形、无规则 Al_2O_3 原料，(d)、(e)、(f)分别为片状、球形、无规则 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的 SEM 截面图， Al_2O_3 的填充质量分数均为 60%。从图 1 可以看出，图 1(d)中的 Al_2O_3 的分别最为密集，片状 Al_2O_3 在 PDMS 基体中层层堆积，部分区域以“片-片”的形式裸露在外，分布较为均匀，PDMS 基体分布在片与片内部之间；图 1(e)中的球形 Al_2O_3 呈现随机散落分布，部分 Al_2O_3 藏于 PDMS 基体内，部分分散在 PDMS 基体表面；图 1(f)中无规则 Al_2O_3 在基体中均匀分布。

图 2(a)为三种不同形貌 Al_2O_3 的 XRD 图谱。从图 2(a)可以看出片状、球形、无规则 Al_2O_3 都具有良好的晶型结构，在 2θ 为 25.57° 、 35.14° 、 37.76° 、 43.44° 、 52.54° 、 57.48° 、 61.2° 、 66.51° 、 68.19° 分别对应 α - Al_2O_3 的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(122)、(214)、(300)特征峰，峰强度基本一致，相同的晶型结构有利于探究 Al_2O_3 形貌对于 Al_2O_3 /PDMS 复合材料导热性能的影响^[10]。

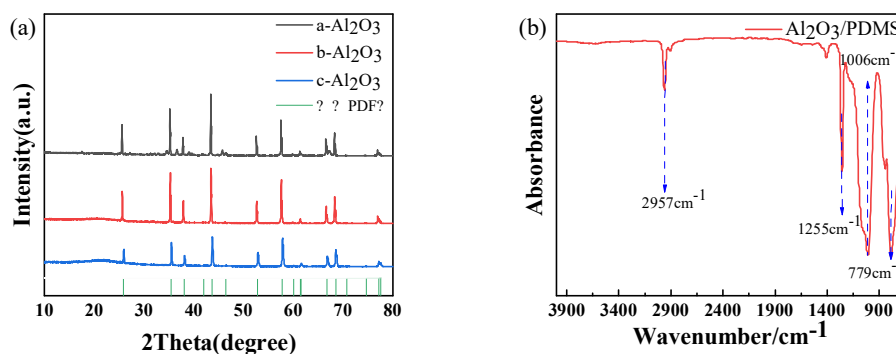


图 2 (a)不同形貌 Al_2O_3 的 XRD 图谱;(b) Al_2O_3 /PDMS 复合材料的红外吸收光谱

Fig. 2 (a)XRD patterns of Al_2O_3 with different morphologies;(b)Infrared absorption spectra of Al_2O_3 /PDMS composites

图 2(b)为 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的红外吸收光谱图，从图 2 (b)中可以看出在 779cm^{-1} 峰位归属于氧化铝的弯曲振动峰，在 1006cm^{-1} 有 Al-O 的拉伸振动峰， 1255cm^{-1} 属于 PDMS 的弯曲振动峰位，在 2956cm^{-1} 属于 PDMS 的对称拉伸振动峰位^[11]。

2.2 Al_2O_3 形貌对 Al_2O_3 /PDMS 复合材料导热性能的影响

不同形貌 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的导热系数如图 3(a)所示。在填充量为 20wt%时, 三种形貌的 Al_2O_3 /PDMS 复合材料导热系数均较低, 仅为 $0.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。这主要是由于 Al_2O_3 填充较少, 片状、球形、无规则的 Al_2O_3 与基质之间未形成有效的导热网络通路, 因此对 Al_2O_3 /PDMS 的导热能力影响较小。随着 Al_2O_3 填充量的增加, Al_2O_3 /PDMS 复合材料的导热系数均逐步提升。其中片状 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的导热系数增长较快, 呈线性增加。这可能是因为片状填料具有较高的径厚比, 从而有效搭接面积较大, 有利于热量的传导。无规则 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的导热系数增速低于片状, 优于球形。球形 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的导热系数在低填充($\text{wt}\leq 60\text{wt}\%$)时增速较为缓慢, 但随着填充量逐渐增大时, Al_2O_3 /PDMS 复合材料的导热系数出现了突增, 在填充量为 90wt%时可达 $1.531\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这与导热网络形成的理论相符^[12]。

此外, 预聚物在固化前的粘度对于复合材料的加工成型工艺影响重大, 若粘度过大, 加工难度也大大提高, 从而不利于复合材料的成型。图 3(b)显示了不同形貌 Al_2O_3 /PDMS 预聚物的粘度情况, 随着填充量的增加, 预聚物的粘度呈现出先减小后增大的趋势, 这主要是因为加工过程中, 聚合物熔体会发生剪切变形和流动, 导致其结构松弛时间和有效粘度降低。Giuntoli 等人^[13]基于分子动力学模拟提出的稳态剪切下粗粒聚合物熔体的 α 松弛动力学模型。剪切作用会导致大分子之间的瞬间缔合发生“解聚”, 或者固定的颗粒团簇被破坏。因此, 在 Al_2O_3 填充量较低时, PDMS 与 Al_2O_3 在行星搅拌机的剪切力下, 共混物的粘度降低。然而, 随着 Al_2O_3 质量分数的增加, 预聚物的粘度逐渐上升。由于片状与无规则 Al_2O_3 具有较大的比表面积, 当 Al_2O_3 质量分数在 60%时, 预聚物粘度接近 50000Cp 。因此, 片状填料和无规则填料填充能力较低。片状颗粒填充体系的流变特性明显依赖于其微观结构的发展, 这通常被归因于颗粒之间表面接触和相互作用程度的增加^[14]。相比之下, 球形 Al_2O_3 /PDMS 预聚物在 60wt%时粘度仅为 5000Cp , 较片状和无规则填料小得多, 使得球形填料在高填充量时仍能保有较好的机械加工性能。此外, 预聚物的粘度在填充量较低时提升相对较慢, 在填充达到一定质量分数时, 粘度急剧上升。这与形成导热网络, 导热系数迅速增加的热域渗观点相符。

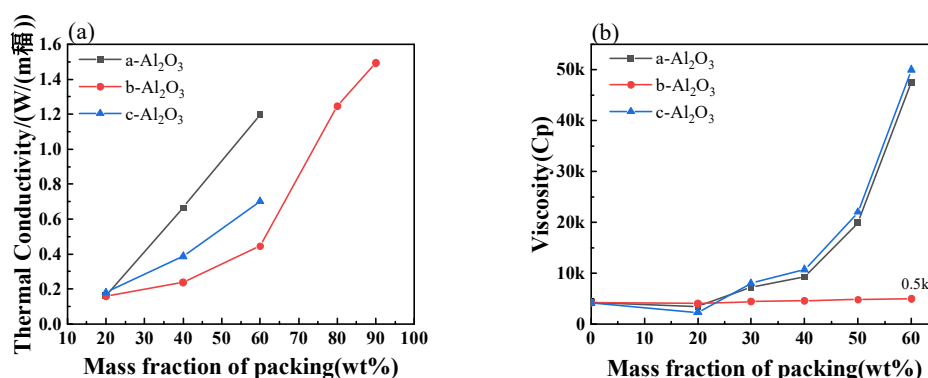


图 3 (a)不同形貌 Al_2O_3 /PDMS 复合材料的导热系数;(b)预聚物粘度随 Al_2O_3 填充质量分数变化图

Fig. 3 (a)Thermal conductivity of Al_2O_3 /PDMS composites with different morphologies;(b)Variation of prepolymer viscosity with mass fraction of Al_2O_3 filling

图 4 为不同形貌 Al_2O_3 填料在基体中的分布状况图。从图 4 可以看出, 只有在导热填料的填充量达到一种“临界值”时, 填料才能在聚合物基体内相互连通, 形成链状和网状结构。而对于球形填料来说, 需要更高的填充量才能使得填料彼此“接触”, 形成导热网链。这些结果表明, 填料的形貌对于填料在基体中的分布状况具有重要影响。

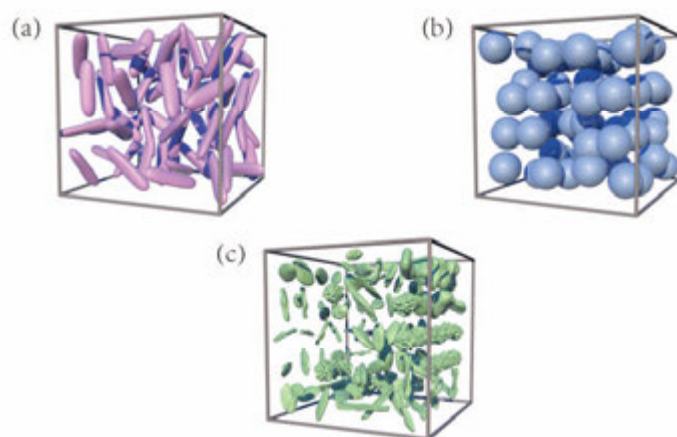


图 4 不同形貌填料在基体中分布图: (a)片状; (b)球形; (c)无规则

Fig. 4 Distribution of fillers with different morphologies in the matrix(a)platy;(b)spherical;(c)irregular

通过域渗理论可以解释这一现象^[15], 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 复合材料中, 热流的传导可分为两种状态, 如图 5 所示, 基体和填料分别被视为两个热阻, 基体导热性较差, 因此形成的热阻较大, 而 Al_2O_3 填料的热阻较小。当 Al_2O_3 填充质量分数低于域渗转变点时, Al_2O_3 颗粒无法形成连通的结构, 热流以 Al_2O_3 颗粒和 PDMS 集合体串联的形式传导, 导致在热流方向上的总热阻很大, 从而使得复合材料的导热性较差; 然而, 当 Al_2O_3 填充质量分数高于域渗转变点时, Al_2O_3 颗粒相互连通, 热流以 Al_2O_3 颗粒和 PDMS 集合体并联的形式传递, 形成的热阻显著减小, 从而大大提高了复合材料体系的导热性能。

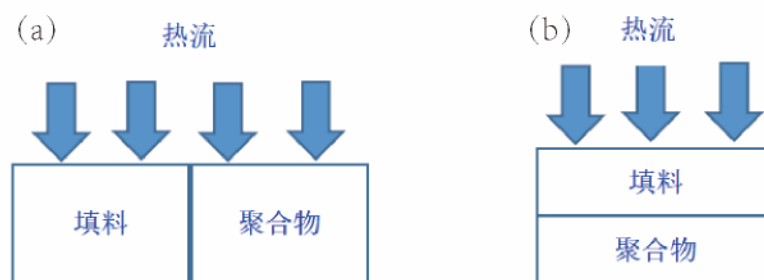


图 5 (a)并联模型, 热流方向与界面平行;(b)串联模型, 热流方向与界面垂直

Fig. 5 (a)Parallel model, heat flow direction is parallel to the interface;(b)Series model, heat flow direction perpendicular to the interface

2.3 粒径级配对复合材料导热性能的影响

由于球形粒子的形状相对规整, 因此在研究粒径比对复合材料导热性能的影响时, 我们统一采用球形 Al_2O_3 。选取三种不同粒径 ($20\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$) Al_2O_3 粉末, 其粒度分布如图 6(a)所示, 从图 6(a) 可知, Al_2O_3 粉体的粒度分布呈现窄、单峰分布的特点和主粒度分布范围不重叠。

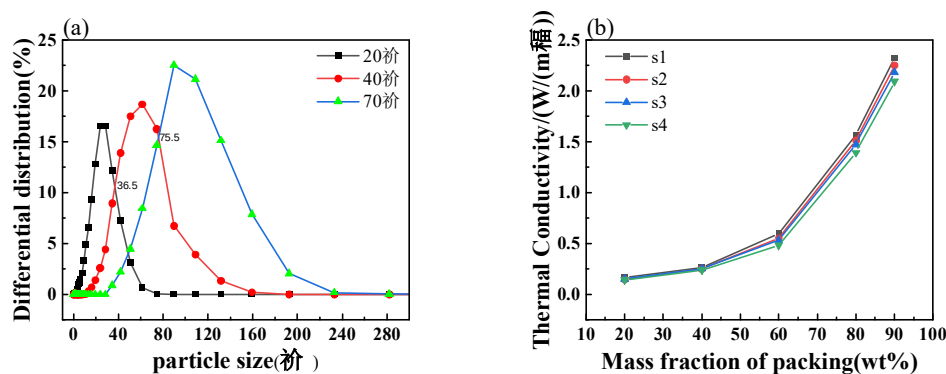


图 6 (a)球形 Al_2O_3 粉体的粒径分布;(b)不同粒径配比下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 复合材料的导热系数
Fig. 6 (a)Particle size distribution of spherical Al_2O_3 powder;(b)Thermal conductivity of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ composites with different particle size ratios

为研究合理的粒径配比对于复合材料导热性能的影响，设置 4 组不同体系，将 $20\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 三种不同粒径的 Al_2O_3 粉按照表 3 质量百分比制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 复合材料。具体而言，s1 样品的比例是根据 Dinger-Funk 方程计算得出的^[16]，而 s2、s3、s4 编号的样品则按照三种粒径分别为 1:2:3、1:1:1、3:2:1 的复合配比进行制备。

表 3 不同填料复配体系

Table 3 Different packing system

Number	质量分数 wt%		
	$20\mu\text{mAl}_2\text{O}_3$	$40\mu\text{mAl}_2\text{O}_3$	$70\mu\text{mAl}_2\text{O}_3$
s1	34.82	15.37	49.81
s2	16.67	33.33	50
s3	33.33	33.33	33.33
s4	50	33.33	16.67

不同粒径配比下的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 复合材料导热系数如图 6(b)所示。其中 s1 号配比的导热系数在 90wt%时达到 $2.323\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，高于其它配比的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 复合材料的导热系数。这一结果表明，在相同的填料含量下，合理搭配填充各种粒径的填料可以有效改善复合材料的导热性能，减少填料与基体之间形成的热阻连接点。采用 Dinger-Funk 方程模型制备的 Al_2O_3 堆积最为紧密，大球占据了基体中绝大多数空间，小球又占据了大球之间的空隙，形成了大球挨着小球的结构，使得在有限的基体中填料的体积占比最大，在 PDMS 基体中形成了最好的导热网络。因此，选取合理有效的堆积模型是指导填料填充基体以提高复合材料导热性能的有效办法。

为进一步探究复合材料的实际散热性能，s1、s2、s3、s4 样品被放置于 LED 芯片与金属板之间，通过红外热成像仪观察 LED 芯片的温度变化，从而分析不同配比的复合材料样品的导热和散热性能。测试示意图和发光情况如图 6(a)、(b)所示。LED 两端所加电压为 31.6V，每 10s 拍摄一次，LED 芯片在相同时间内温度越低，说明传导的热量越多，复合材料的导热散热性能越好。从图 6 可以看出，随着时间的增加，导热复合材料的温度上升，其中 s1 号样品的 LED 芯片温度上升最慢，说明其热量传导最快，具有最高的导热系数，这表明适当的填料比例和级配可以提高 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 复合材料的导热性能。

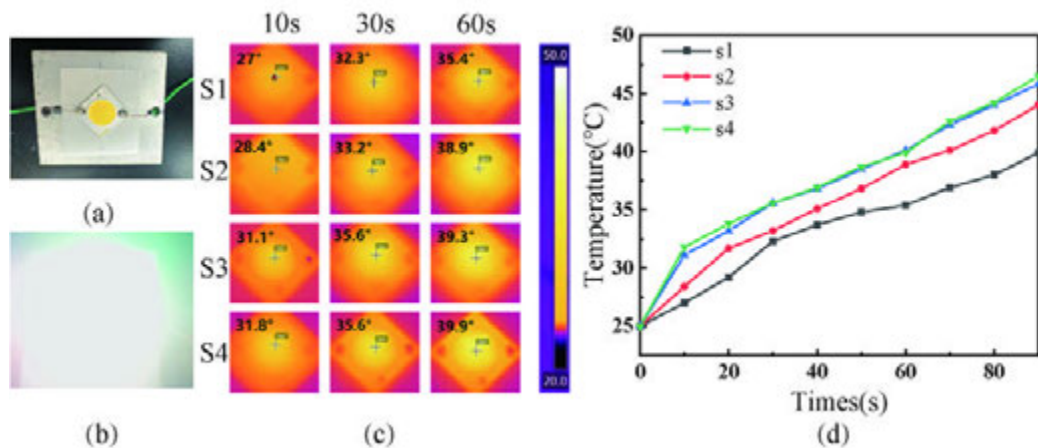


图 7 (a)散热测试示意图; (b)LED 芯片发光情况; (c)LED 芯片温度随时间变化红外光谱图; (d)LED 芯片温度与时间关系曲线

Fig. 7 (a)Heat dissipation test diagram;(b)LED chip light condition;(c)Infrared spectrum of LED chip temperature change over time;(d)LED chip temperature and time curve

3 结 论

本研究采用机械搅拌共混和热压硫化的方法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 复合材料,并研究了不同形状、粒径大小和填充量的 Al_2O_3 对其性能的影响。研究表明,在相同填充量下,片状 Al_2O_3 填充的复合材料具有最佳导热性能,而在高填充量情况下,球形 Al_2O_3 填充的复合材料导热系数最佳。

通过采用 Dinger-Funk 方程模型计算的粒径搭配,得到的复合材料导热系数优于其他配比,在填充量达到 90wt%时,导热系数可达 $2.323\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。此外,在高填充量下,片状和无规则填料的粘度急剧上升,导致加工性能变差。而采用球形填料可以获得更高的填充量,从而获得更优异的导热性能。

综上所述,本研究通过控制填料形状、粒径和填充量,成功制备了导热性能优异的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ 复合材料。这为进一步应用于散热材料领域提供了有益的参考。

参考文献

- [1] Yun H, Han C, Park J, et al. Thermal conductivity and mechanical properties of thermally conductive composites based on multifunctional epoxyorganosiloxanes and hexagonal boron nitride[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(17): 24431-24438.
- [2] 周文英.导热高分子材料[M].北京:国防工业出版社,2014.
Zhou W. Thermal Conductive Polymer Materials[M]. BeiJing: National Defense Industry Press, 2014.
- [3] Namitha L, Ananthakumar S, Sebastian M. Aluminum nitride filled flexible silicone rubber composites for microwave substrate applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26: 891-897.
- [4] Zhang H, Zhang X, Li D, et al. Thermal conductivity enhancement via conductive network conversion from “sand-like” to “stone-like” in the polydimethylsiloxane composites[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: 100509.
- [5] 吴召洪. 高性能石墨烯基导热和应变传感复合材料的应用研究: [博士论文]. 合肥: 中国科学技术大学,2019.
Wu Z. Application of high performance graphene-based thermal conductivity and strain sensing composites: [Ph.D. Thesis]. Hefei: University of Science and Technology of China,2019.
- [6] Maryam S, Michael L, Dipankar G, et al. Improved thermal conductivity and AC dielectric breakdown strength

- of silicone rubber/BN composites[J]. *Composites Part C: Open Access*,2020,2.
- [7] Ye Z, Xu J, Ma J, et al. Aligned-carbon-fibre/Silicone-rubber Composite with High Thermal Conductivity Fabricated by Double-stacked Electrostatic Flocking Method. In: 21st International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT). IEEE, 2020: 1-4.
- [8] 吴银财.无规氧化铝/环氧复合材料导热绝缘性能的研究[J].*绝缘材料*,2023,56(06):18-22.
- Wu Y. Study on thermal conductivity and insulation properties of random alumina/epoxy composites[J]. *Insulating Materials*,2023,56(06):18-22.
- [9] 张岩岩,刘永鹤,李东红等.导热氧化铝填料配方工艺对界面材料导热性能的影响研究[J].*轻金属*,2022(01):20-24.
- Zhang Y, Liu Y, Li D, et al. Study on the influence of the formulation process of thermal conductive alumina filler on the thermal conductivity of interfacial materials[J]. *Light Metals*, 2022(01):20-24.
- [10] Yang T, Li Z, Li Y, et al. Synthesis and structure of α -Al₂O₃ with a truncated rhombohedron grain morphology[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*,2017,82(2).
- [11] 于宏伟,杜林楠,王鑫洁,等.聚二甲基硅氧烷变温傅里叶变换衰减全反射红外光谱研究[J].*杭州化工*,2017(4):19-25.
- Yu H, Du L, Wang X, et al. Study on the attenuated total reflection infrared spectroscopy of polydimethylsiloxane by Fourier transform at variable temperature[J]. *Hangzhou Chemical Industry*, 2017(4):19-25.
- [12] Guo Y, Ruan K, Gu J. Controllable thermal conductivity in composites by constructing thermal conduction networks[J]. *Materials Today Physics*, 2021, 20: 100449.
- [13] Giuntoli A, Puosi F, Leporini D, et al. Predictive relation for the α -relaxation time of a coarse-grained polymer melt under steady shear[J]. *Science advances*, 2020, 6(17).
- [14] 卢红斌,杨玉良.填充聚合物的熔体流变学[J].*高分子通报*,2001(06):18-26.
- Lu H, Yang Y. Melt rheology of filled polymers[J]. *Polymer Bulletin*,2001(06):18-26.
- [15] Li Y, Liu W, Shen F, et al. Processing, thermal conductivity and flame retardant properties of silicone rubber filled with different geometries of thermally conductive fillers: A comparative study[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 238: 109907.
- [16] Zhang H, Bai P, Wang J, et al. Preparation of Rapid-Hardening, Early-Strengthening, High-Density Composite Cement Based on Dinger-Funk Equation[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*,2020,45(7).

超柔性聚乙烯醇复合准均相高导热薄膜的制备及热应用性能

安璐璐¹, 于元烈², 马维刚¹

(¹清华大学, 北京 100084; ²中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

(Tel: 13141221007, Email: anlulull@163.com)

摘要: 第五代通信技术的发展, 对高效冷却技术以及均相热界面材料 (TIMs) 提出了更高的要求。本文采用真空过滤和自组装工艺成功制备了 CNC 增强 PVA/PA 改性 *h*-BNNSs (PVA/(CNC/PA-BNNS)) 高均相导热薄膜。自组装过程中, 由于内应力作用使得边缘发生翘曲, 形成了由纵向翘曲边缘连接的水平堆叠的 *h*-BNNSs 组成的 3D 网络结构。该结构使得 PVA/(CNC/PA-BNNS) 薄膜具有良好的导热性, 其面内和垂直导热系数可分别高达 14.21 和 7.29 W/(m·K), 表现出较高的准各向同性。此外, 该复合薄膜具有优异的透明性、超强的柔韧性、优异的机械强度和电绝缘性, 作为 TIMs 能够有效降低器件内 CPU 的运行温度。

关键词: PVA/(CNC/PA-BNNS) 高均相导热薄膜, 热传导, 高透明, TIMs。

0 前言

随着微纳电子技术的飞速发展, 特别是 5G 无线通信技术的快速发展, 对高效冷却技术和高导热材料的需求日益增加^[1, 2]。然而, 传统金属基材料对高频信号造成严重干扰在应用中存在局限性^[3, 4]。聚合物材料由于其高绝缘性、易加工和良好的柔韧性, 是未来 5G 设备中最好的散热候选材料之一^[5-7]。但由于聚合物分子链的纠缠特性, 其本征导热性较差^[5]。目前研究中, 有效提高聚合物材料导热性的方法之一是在聚合物基体中添加高导热填料, 从而形成有效的传热路径^[8, 9]。因此, 开发具有优良电绝缘性和显著机械强度的新型材料作为导热添加剂, 以实现聚合物材料高而均匀的导热成为重大挑战之一。

h-BNNSs 具有与石墨烯相似的结构, 具备优异的机械强度^[10], 化学稳定性^[11], 良好的润滑性以及独特的光学性能^[12, 13]。此外, *h*-BN 还具有较高的固有导热系数^[14-16], 其理论导热系数高达 1700~2000 W/(m·K)^[17], 同时具有良好的电绝缘性^[18]。这些特性使得 *h*-BN 具备在不影响聚合物基材料本身的电绝缘性能的情况下, 有效提高其导热系数的能力。然而, 当 *h*-BNNSs 的填充量过高时, 聚合物的机械强度会降低。此外, 纯 *h*-BNNSs 在聚合物基体中会出现团聚现象, 从而阻碍导热通道的形成。因此, 简单添加 *h*-BNNSs 并不能满足电子器件的高散热要求。

h-BNNSs 中, B-N 键是离子的一部分, B 和 N 原子分别带正电荷 (电子缺陷中心) 和负电荷 (富电子中心), 使 B 原子容易被亲核基团攻击, 而 N 原子则与亲电基团反应^[12, 19]。基于这一性质, 大量研究人员通过化学方法对 *h*-BNNSs 进行改性以改善其与有机

体系的界面相容性^[12, 19-21]。例如, Hu 等人开发了一种介电纳米复合纸, 其层状 *h*-BNNSs 由一维 (1D) 纳米纤维化纤维素连接, 具有优异的导热性和优异的机械性能。然而, 该薄膜的导热系数具有较大的各向异性, 其垂直导热系数不超过 $5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[20]。众所周知, 垂直导热系数直接关系到 TIMs 的应用。在电子设备的散热过程中, 热源和散热器之间存在由空气引起的界面热阻。在垂直方向上, 降低此类器件的界面热阻将会延长器件的使用寿命^[22]。因此, 实现 TIMs 的均相高导热系数对于保证器件的可靠性和延长器件的使用寿命具有重要意义。然而, 导热填料在聚合物基体中的垂直排列需要克服重力障碍, 这比导热填料的水平排列要困难得多。例如, Hong 等人通过模板法构建了一个具有四面体结构的 *h*-BNNS 连续阵列, 当复合材料中改性 *h*-BNNS 含量为 16 wt% 时, 可实现 $1.15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的垂直导热系数^[8]。此外, Wang 等人还研制了可穿戴设备。用于 3D 打印技术的 *h*-BN 自支撑复合材料, 可实现 $2.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的垂直导热系数^[10]。显然, 与 *h*-BNNSs 的水平布置相比, 垂直布置需要一定的模板或借助外部电场/磁场, 因此实施起来比较困难。

因此, 本文基于通信技术发展引起的热失效以及高绝缘等对 TIMs 的高要求, 采用真空辅助自组装工艺, 制备了具有准各向同性导热性的高透明电绝缘和超柔性纤维素 (CNC) 增强 PVA/尼龙 12 改性 *h*-BNNS 的 (PVA/(CNC/PA-BNNS)) 薄膜。巧妙地将水平堆叠 PA12 功能化的 *h*-BNNS 在纵向翘曲边缘连接形成的特殊结构并用 CNC 进行加固, 解决了复合 TIMs 的垂直方向上的传热受阻问题 (垂直导热系数高达 $7.29 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。此外, 发现所得 PVA/(CNC/PA-BNNS) 薄膜具有良好的透明性、超高柔韧性和电绝缘性能。PVA/(CNC/PA-BNNS) 薄膜的这些独特的性能与优良的导热性相结合, 使其在实际应用中作为 TIMs 非常有吸引力。

1 实验部分

1.1 CNC/PA-BNNSs 的制备

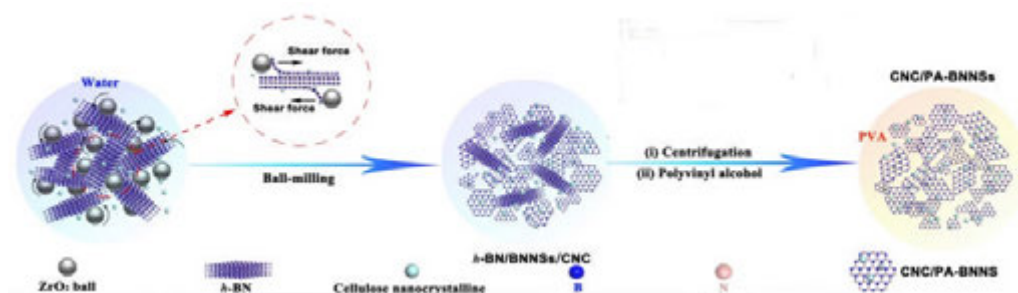


图 1 CNC/PA-BNNSs 的制备过程

CNC/PA-BNNS 通过低能球磨和后续低温剥离工艺制备所得。如图 1 所示, 在 100 mL 去离子水中加入 1.0 g *h*-BN、0.15 g PA12 和 0.1 g CNC, 将该混合液与直径为 3mm 和 5mm 的混合氧化锆球放入 PTFE 球磨罐中。球磨速度设置为 300 rpm, 时间为 8 h, 球磨结束后收集混合物, 以 1000 rpm 离心 10 min 去除较大颗粒。然后取上清液快速冷冻在液氮中, 超声处理直至完全融化。最后, 以 2000 rpm 离心 10 min, 得到浓度为 12.2 mg/mL 的 CNC/PA-BNNS 悬浮液。

1.2 PVA/(CNC/PA-BNNS) 薄膜的制备

将 5 g PVA 颗粒放入 100 mL 去离子水中，在 80°C 下用磁力搅拌器搅拌 3 h，得到 PVA 溶液。搅拌时，在 PVA 溶液中加入一定量的 CNC/PA-BNNS 悬浮液（CNC/PA-BNNS 与 PVA 的质量比分别为 0、1/9、1/4、2/3 和 3/2），继续搅拌 2 h，形成均匀的悬浮液。然后用孔径为 0.45 μm 的微孔过滤膜真空过滤制备 PVA/(CNC/PA-BNNS)膜。薄膜形成后，将其放置 10 h，使 CNC/PA-BNNS 完全交联在 PVA 基体中。自组装完成后，在 60°C 烘箱中烘干 12 h。最后，用丁酮仔细去除滤纸，得到 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜。最终制备的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜中，CNC/PA-BNNS 的含量分别为 0 wt.%、10 wt.%、20 wt.%、40 wt.% 和 60 wt.%。另外，用相同的方法制备了 *h*-BN 含量分别为 0 wt.%、10 wt.%、20 wt.%、40 wt.% 和 60 wt.% 的 PVA/(*h*-BN)薄膜进行比较。为便于讨论，将不同 CNC/PA-BNNS 或 *h*-BN 含量的薄膜命名为 PVA/(CNC/PA-BNNS)-X 或 PVA/(*h*-N)-X（X 表示 *h*-BN 含量）薄膜。

2 结果与讨论

2.1 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的形貌和结构表征

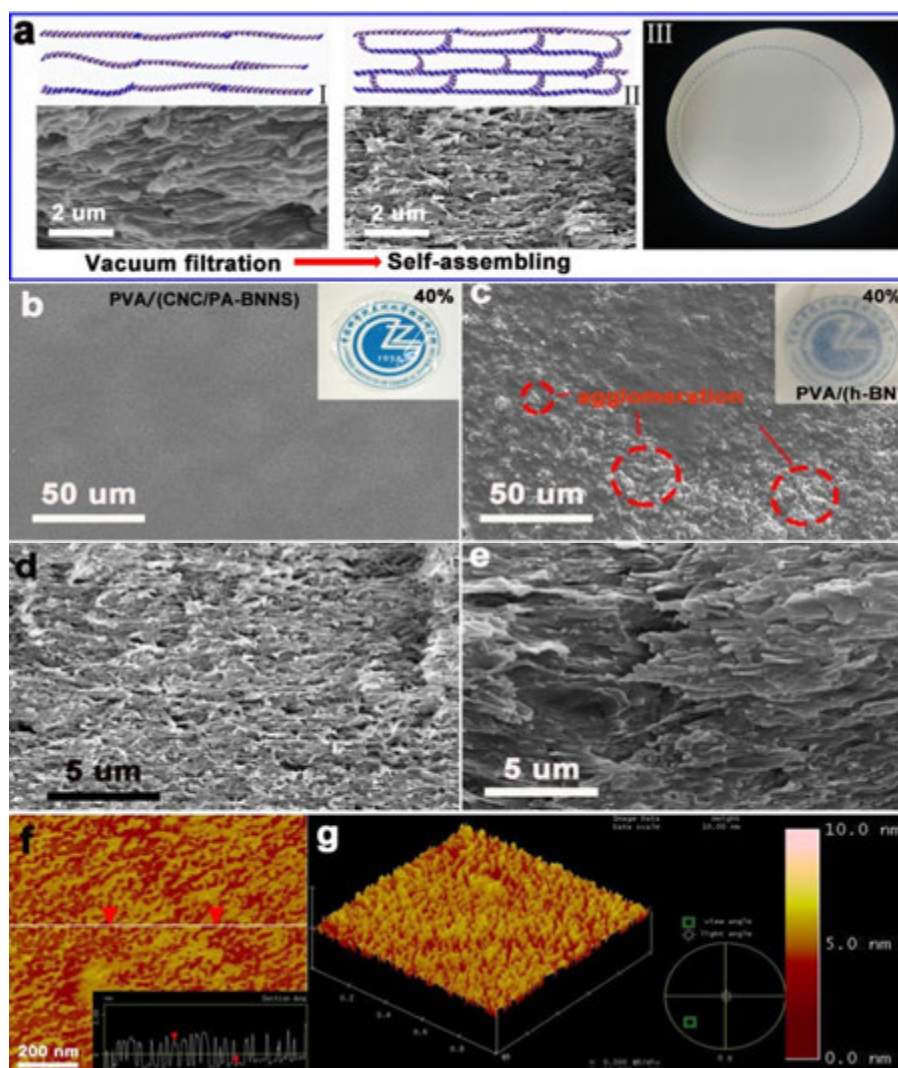


图 2 制备的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的表征。(aI-aII) PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜自组装前后示意图及 SEM 剖面图。(aIII) 去除滤纸前 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜照片。(b) PVA/(CNC/PA-BNNS)和 (c) PVA/h-BN 薄膜的典型表面形貌。(d) PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 和 (e) PVA/h-BN-40 薄膜的典型截面形貌。(f-g) PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的表面结构

图 2aI 为 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜自组装前的示意图和对应的截面图。显然, CNC/PA-BNNSs 可以通过真空过滤在 PVA 中逐层堆叠, 在 PVA 基体中形成纵向翘曲边缘连接的水平堆叠 *h*-BNNS 组成的特殊结构。此外, 大量的研究已证实, 由于外力 (机械、加热等), 材料的不同部分之间会有相互作用的内力来抵抗外部影响, 并尝试使物体在变形后的位置恢复到变形前的位置^[23-25]。在本工作的自组装过程中, 随着水分的流失, 内应力会导致 CNC/PA-BNNSs 向平衡状态发生某些变形, 如折叠、弯曲或收缩等^[23-26]。在水分蒸发过程中, 会出现材料内部模量的差异, 为了降低表面能达到平衡状态, 材料会自发收缩或弯曲和折叠^[27]。这种折叠和弯曲可以自然地“填补”复合基体中纳米片之间的空隙, 从而降低内部界面的热阻, 并在垂直方向上实现一定的导热性。此外, 显示纤维材料自然缠绕特性的物理连接 CNC 可进一步加强和稳定结构 (图 2aII)。这种特殊的结构可以在材料发生变形后依旧使得声子实现沿 *h*-BNNS 的稳定传输。

图 2b 和 c 分别显示了为 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 和 PVA/(*h*-BN)-40 薄膜表面的 SEM 图像。直观地可以看出, PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 膜的表面比 PVA/(*h*-BN)-40 膜的表面更平坦, 更均匀且光滑, 而后的膜表面有很多突起部分。相应地, PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的横截面 SEM 图像 (图 2d) 也显示了均匀的絮凝层结构, 而 PVA/(*h*-BN)-40 薄膜的横截面 SEM 图像 (图 2e) 则显示出团聚和不均匀的断层结构。此外, 薄膜的导热系数还与薄膜的表面粗糙度有关^[28]。为了定量研究表面粗糙度对导热系数的影响, 研究人员通过拓扑结构模拟研究了 TIMs 表面粗糙度与导热系数的关系, 发现垂直热导率随 TIM 粗糙度的增加而降低^[29]。也就是说, 高表面粗糙度会导致声子散射, 不利于声子输运, 反之亦然^[28]。此外, 对于 TIMs, 在最终应用中, 如果表面粗糙度较大, 则薄膜和器件之间会有更多的空气, 这将在垂直传热方向上产生更多的空气热阻, 从而导致散热的阻塞 (图 3)。

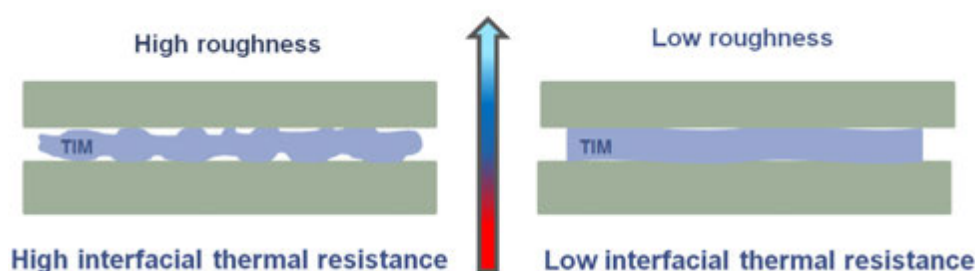


图 3 不同表面粗糙度的 TIMs 组合及应用界面示意图

基于上述原因, 采用 AFM 表征研究了 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的粗糙度。图 2f 和 2g 显示了 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜表面的 AFM 形貌, 其扫描面积为 $1 \mu\text{m}^2$ 。PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的微粗糙度仅为 1.72 nm。因此, 可以得出结论, 真空辅助过滤过程可以生产出光滑, 稳定和有序的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜用于热管理。

2.2 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的基本性能

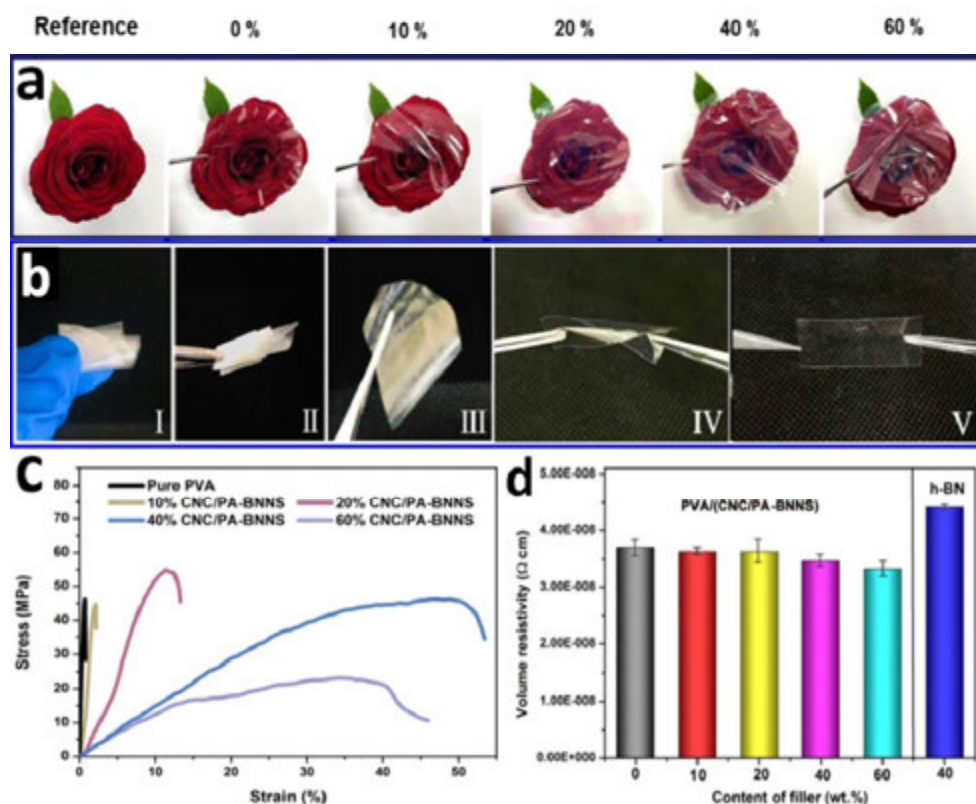


图 4 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的基本性能。不同 CNC/PA-BNNS 含量的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的 (a-c) 光学图像, (d) 应力-应变曲线和 (e) 体积电阻率

2.2.1 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的透明度

如图 4a 所示, 获得的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜具有良好的透明度。尽管如此, 随着 CNC/PA-BNNS 含量的增加, PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的透明度虽略有减弱, 但所用参考物 (红玫瑰) 的细节仍然可以清楚观察到。

2.2.2 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的力学特性

图 4b 显示了对 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 和 PVA/(CNC/PA-BNNS)-60 薄膜的柔性测试 (折叠和扭曲)。显然, PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜经过折叠或扭曲后完全恢复而不发生断裂, 这表明 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜具有超强的柔韧性。图 4c 显示了在室温拉伸过程中观察到的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜力学性能的变化。与纯 PVA 薄膜相比, 随着 CNC/PA-BNNS 含量的增加, PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的伸长率显著提高, 而拉伸强度没有显著降低。需要注意的是, PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的最大抗拉强度为 46.9 MPa, 延伸率可接近 50 %。此外, 进一步增加 CNC/PA-BNNS 含量 (60 wt.%) 会导致拉伸强度和伸长率明显下降。因此, CNC/PA-BNNSs 的添加应控制在适当的范围内, 以获得性能最佳的薄膜。此外, CNC 在纳米片上的物理吸附将进一步促进 PA-BNNS 之间的交联, 提高 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的伸长率。

2.2.3 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的绝缘性能

PVA/(CNC/PA-BNNS)和 PVA/(h-BN)薄膜的体积电阻率也如图 4d 所示, 结果表明, PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的体积电阻率均超过 $3.50 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 。与纯 PVA 膜相比, PVA/(CNC/PA-BNNS)膜的体积电阻率随膜中 CNC/PA-BNNS 的增加而略有下降, 这可能是由于 CNC 含量增加所致。

基于上述讨论, 所获得的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜具有高透明度、超柔韧性、优异的机械强度和电绝缘性能, 作为复杂形状的电气设备的 TIMs, 特别是对于未来需要透明度和绝缘的工作条件, 显示出广阔的潜力。

2.3 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的导热性能

图 5a 和 d 分别给出了 PVA/(CNC/PA-BNNS)和 PVA/(h-BN)薄膜的面内和垂直导热率。图 5b 和 e 分别给出了面内和垂直的导热路径的原理图, 以便于更好地理解。可以看出, PVA/(CNC/PA-BNNS)和 PVA/(h-BN)薄膜的面内和垂直导热率分别随着 CNC/PA-BNNS 和 h-BN 含量的增加而显著增加。对于 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜, 当 CNC/PA-BNNS 含量从 10 wt.%增加到 40 wt.%时, 薄膜的面内导热系数从 $0.24 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 增加到 $14.21 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 垂直导热系数从 $0.17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 增加到 $7.29 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。随着 CNC/PA-BNNS 含量的进一步增加, 面内导热系数略微增至 $14.72 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 而垂直导热系数下降到 $5.71 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。这是因为当 CNC/PA-BNNS 含量增加到 60wt.%时, 水平连接变得更紧密, 而垂直连接则因引入过多的 CNC/PA-BNNS 而损坏。图 5c 和 5f 分别说明了不同 h-BN 和 CNC/PA-BNNS 含量的 PVA 薄膜的面内和垂直导热增强效果。显然, CNC/PA-BNNSs 不仅能有效提高 PVA 薄膜的面内导热系数, 而且能有效提高 PVA 薄膜的面内导热系数。PVA/(CNC/PA-BNNS)-60 薄膜的面内导热增强幅度可达 7000 %, PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的垂直导热增强幅度可达 4290 %。此外, 在相同含量下, 无论是在垂直还是面内方向, CNC/PA-BNNSs 的导热性增强效果优于 h-BN。

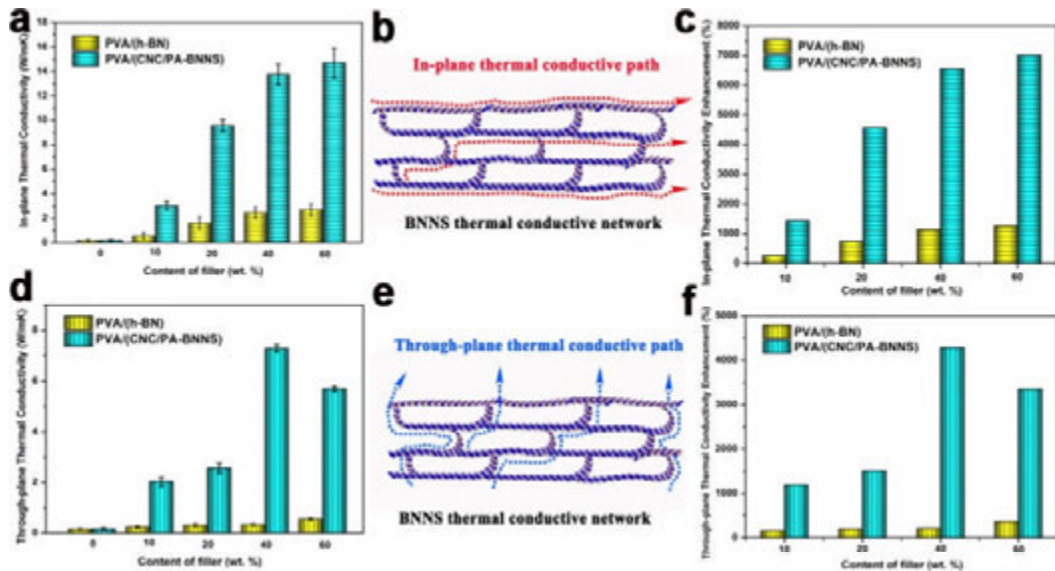


图 5 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的导热性能。不同 h-BN 和 CNC/PA-BNNSs 含量下的 PVA 薄膜的 (a) 面内导热系数和 (c) 相应的面内导热系数增强情况。(b) PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的面内导热路径示意图。不同含量 h-BN 和 CNC/PA-BNNSs 的 PVA 薄膜的 (d) 垂直导热系数和 (f) 相应的垂直导热系数

数增强情况。(e) PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的垂直导热路径示意图

2.4 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜的导热应用

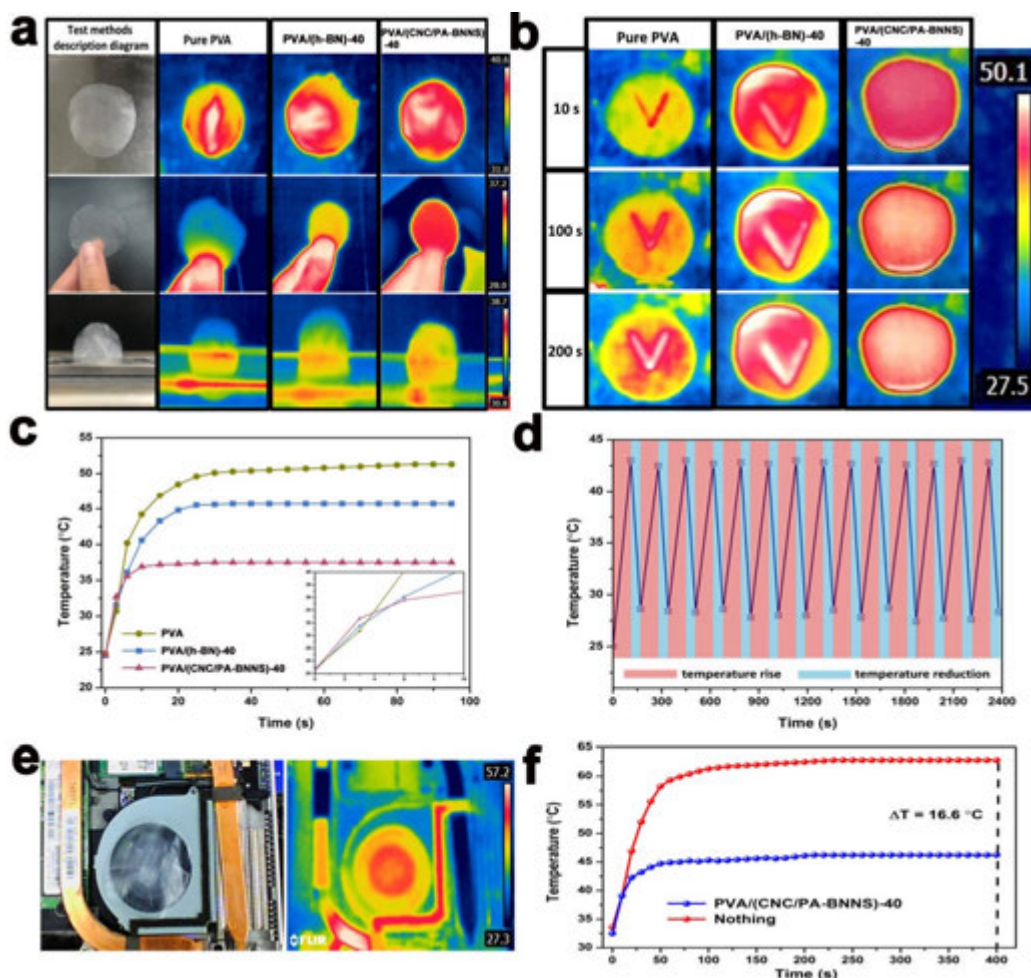


图 6 PVA 复合膜的散热性能。(a-b) 不同加热方式下的热红外图像。(c) PVA, PVA/(h-BN)-40 和 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜在不同时间的温度变化。(d) PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜在循环状态下的温度变化。(e) 覆盖在 CPU-GPU 核心上的 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的热红外图像。(f) CPU 核的温度对运行时间的依赖关系

所制备的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜具有优良的导热性能, 表明其可作为实际应用中一种先进的散热材料。为了评价 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的实际散热性能, 利用红外热像仪对 PVA、PVA/(h-BN)-40 和 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的散热性能进行了系统的对比研究。图 6a 为 PVA、PVA/(h-BN)-40 和 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜以不同方式加热 10 s 后的热红外图像。图像清楚地反映出, 无论是电加热板还是人指作为热源, PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜在加热 10 s 后的热红外图像比纯 PVA 和 PVA/(h-BN)-40 薄膜的温度分布最均匀。图 6b 显示了由 V 形铜丝加热器在 60℃ 下加热三种不同薄膜的一

系列热红外图像。对于纯 PVA 和 PVA/(h-BN)-40 薄膜,随着加热时间的增加,热量主要集中在 V 形铜丝加热器周围。相比之下,PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜所呈现热量迅速分散到整个薄膜表面,10 s 后无法观测到 V 形铜丝的形状。结果表明,PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的导热性优于其他两种薄膜。此外,对于纯 PVA 和 PVA/(h-BN)-40 薄膜,当温度稳定 100 s 后时,薄膜表面温度分别提高至约 52.3℃和 45.7℃。相比之下,当使用 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜作为 TIM 时,稳定温度仅为 36.9℃左右(图 6c)。而且,从图 6c 中可以看出,加热开始时 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 膜的斜率最高,PVA/(h-BN)-40 膜次之,纯 PVA 膜的斜率最小。斜率间接反映了温度随时间的变化率,说明 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的热传导速率最快。

由于热稳定性对 TIMs 的寿命也很重要,因此在循环加热和冷却模式下测试了 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的热稳定性能,并记录了在“开”(105 s)和“关”(45 s)循环时薄膜的温度。每个循环在 25 和 45℃下测量其表面温度,得出即使在 14 个循环后也显示出良好的稳定性(图 6d)。此外,为了演示 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜在电子设备散热中的可能用途,我们使用 PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜作为计算机 CPU-GPU 集成核的冷却膜(图 6e)。使得计算机温度运行 2 小时后,用热成像摄像机检测相应的热分布情况。如图 7f 所示,PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜的热分布相对均匀,热点温度约为 38.3℃,将该薄膜用作 TIM,温度随时间的增加而变缓,始终呈现较低的温度值(例如:在 400 s 时 $\Delta T = 16.6^\circ\text{C}$)。因此,PVA/(CNC/PA-BNNS)-40 薄膜具有良好的散热能力,是取代最先进的散热垫用于实际电子冷却应用的非常有前途的候选产品。

3 结论与展望

本文通过一种简易且可扩展的真空过滤和随后的自组装工艺开发制备了 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜。超薄的 h-BNNSs 在 PVA 自组装过程中,边缘能够发生翘曲,形成了由纵向翘曲边缘连接的水平堆叠的 h-BNNSs 组成的 3D 网络结构。这种特殊的结构使得 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜具有良好的导热性,其平面内导热系数为 14.21 W/(m·K),垂直导热系数为 7.29 W/(m·K),且表现出较高的准各向同性。这种垂直热导率远高于大多数文献中报道的热导率。此外,所获得的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜具有高透明度、高柔韧性、优异的机械强度和电绝缘性。以及实际应用评估表明,所获得的 PVA/(CNC/PA-BNNS)薄膜具有高效的散热效果,使其成为广泛应用中有前途的散热材料。

长时间使用和化学反应可能导致 TIMs 质量损失和性能下降,同时高压力和环境振动还会引起剪切失效和界面脱落,进而对散热效果产生影响。与此同时,高性能材料的制造成本较高,对规模较大的行业而言是一种负担。因此,在我国开发新型 TIMs 的道路上,仍面临着重重困难和挑战。

参考文献

- [1] Novoselov, K.S., A.K. Geim, S.V. Morozov, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004. 306(5696): p. 666-669.
- [2] Ilderem, V., The technology underpinning 5G. Nature Electronics, 2020. 3(1): p. 5-6.

- [3] Amiri, M., F. Tofigh, N. Shariati, et al., Ultra Wideband Dual Polarization Metamaterial Absorber for 5G frequency spectrum. 2020 14th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP 2020), 2020.
- [4] Colombi, D., P. Joshi, B. Xu, et al., Analysis of the Actual Power and EMF Exposure from Base Stations in a Commercial 5G Network. *Applied Sciences-Basel*, 2020. **10**(15).
- [5] Chung, S.H., H. Kim, and S.W. Jeong, Improved thermal conductivity of carbon-based thermal interface materials by high-magnetic-field alignment. *Carbon*, 2018. **140**: p. 24-29.
- [6] Hussain, A.R.J., A.A. Alahyari, S.A. Eastman, et al., Review of polymers for heat exchanger applications: Factors concerning thermal conductivity. *Applied Thermal Engineering*, 2017. **113**: p. 1118-1127.
- [7] Jin, X.X., J.F. Wang, L.Z. Dai, et al., Flame-retardant poly(vinyl alcohol)/MXene multilayered films with outstanding electromagnetic interference shielding and thermal conductive performances. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **380**.
- [8] Hong, H., Y.H. Jung, J.S. Lee, et al., Anisotropic Thermal Conductive Composite by the Guided Assembly of Boron Nitride Nanosheets for Flexible and Stretchable Electronics. *Advanced Functional Materials*, 2019. **29**(37).
- [9] Kaltenbrunner, M., T. Sekitani, J. Reeder, et al., An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature*, 2013. **499**(7459): p. 458-+
- [10] Guiney, L.M., N.D. Mansukhani, A.E. Jakus, et al., Three-Dimensional Printing of Cytocompatible, Thermally Conductive Hexagonal Boron Nitride Nanocomposites. *Nano Letters*, 2018. **18**(6): p. 3488-3493.
- [11] Li, L.H., T. Xing, Y. Chen, et al., Boron Nitride Nanosheets for Metal Protection. *Advanced Materials Interfaces*, 2014. **1**(8).
- [12] An, L.L., Y.L. Yu, C.N. Bai, et al., Simultaneous production and functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets by solvent-free mechanical exfoliation for superlubricant water-based lubricant additives. *Npj 2d Materials and Applications*, 2019. **3**.
- [13] Bai, Y.Q., J. Zhang, Y.F. Wang, et al., Ball Milling of Hexagonal Boron Nitride Microflakes in Ammonia Fluoride Solution Gives Fluorinated Nanosheets That Serve as Effective Water-Dispersible Lubricant Additives. *Acs Applied Nano Materials*, 2019. **2**(5): p. 3187-3195.
- [14] Xu, M.Z., Y.X. Lei, D.X. Ren, et al., Synergistic Effects of Functional CNTs and h-BN on Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy/Cyanate Matrix Composites. *Nanomaterials*, 2018. **8**(12).
- [15] Qian, Z.C., H. Shen, X. Fang, et al., Phase change materials of paraffin in h-BN porous scaffolds with enhanced thermal conductivity and form stability. *Energy and Buildings*, 2018. **158**: p. 1184-1188.
- [16] Lee, H.L., O.H. Kwon, S.M. Ha, et al., Thermal conductivity improvement of surface-enhanced polyetherimide (PEI) composites using polyimide-coated h-BN particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(37): p. 20041-20046.
- [17] Tao, O.Y., Y.P. Chen, Y.E. Xie, et al., Thermal transport in hexagonal boron nitride nanoribbons. *Nanotechnology*, 2010. **21**(24).
- [18] Kim, K.K., A. Hsu, X.T. Jia, et al., Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices. *Acs Nano*, 2012. **6**(10): p. 8583-8590.

- [19] Lin, Y., T.V. Williams, and J.W. Connell, Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010. **1**(1): p. 277-283.
- [20] Zhu, H.L., Y.Y. Li, Z.Q. Fang, et al., Highly Thermally Conductive Papers with Percolative Layered Boron Nitride Nanosheets. *Acs Nano*, 2014. **8**(4): p. 3606-3613.
- [21] Liu, Y.C., S. Mateti, C. Li, et al., Synthesis of Composite Nanosheets of Graphene and Boron Nitride and Their Lubrication Application in Oil. *Advanced Engineering Materials*, 2018. **20**(2).
- [22] Dai, W., L. Lv, J.B. Lu, et al., A Paper-Like Inorganic Thermal Interface Material Composed of Hierarchically Structured Graphene/Silicon Carbide Nanorods. *Acs Nano*, 2019. **13**(2): p. 1547-1554.
- [23] Lee, S., J.H. Han, S.H. Lee, et al., Review of Organic/Inorganic Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition for a Flexible OLED Display. *Jom*, 2019. **71**(1): p. 197-211.
- [24] Sergeev, G.B. and T.I. Shabatina, Low temperature surface chemistry and nanostructures. *Surface Science*, 2002. **500**(1-3): p. 628-655.
- [25] Ihli, J., J.N. Clark, A.S. Cote, et al., Strain-relief by single dislocation loops in calcite crystals grown on self-assembled monolayers. *Nature Communications*, 2016. **7**.
- [26] Lien, S.Y., Y.S. Lin, Y.S. Cho, et al., Performance of Flexible Photovoltaic Modules Encapsulated by Silicon Oxide/Organic Silicon Stacked Layers. *Ieee Transactions on Electron Devices*, 2016. **63**(4): p. 1615-1620.
- [27] Zhang, B., F. Chun, G. Chen, et al., Water-evaporation-induced intermolecular force for nano-wrinkled polymeric membrane. *Cell Reports Physical Science*, 2021: p. 100441.
- [28] Zeng, X.L., J.J. Sun, Y.M. Yao, et al., A Combination of Boron Nitride Nanotubes and Cellulose Nanofibers for the Preparation of a Nanocomposite with High Thermal Conductivity. *Acs Nano*, 2017. **11**(5): p. 5167-5178.
- [29] Black, J.T., R.A. Kohser, and E.P. DeGarmo, *DeGarmo's materials and processes in manufacturing*. 11th ed. 2012, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

集装箱式植物工厂节能策略研究

卜坤朗^{1,2}, 鲍华^{1,2}

(1 上海交通大学溥渊未来技术学院, 上海, 200241)

2 上海交通大学密西根学院, 上海 200241)

(Tel: 18602157012, Email: hua.bao@sjtu.edu.cn)

摘要: 人工光植物工厂因其单位面积产量高等优势成为了粮食安全危机的潜在解决方案。然而人工光植物工厂能耗较高, 导致了其高运营成本。本文以植物工厂围护结构及光期设置作为降低能耗的设计参数, 选取中国四种不同气候区的代表城市(哈尔滨、太原、上海、广州), 探究改进这些设计参数对四地区植物工厂能耗的影响。计算发现高导热、高反射、低通风的围护结构及将暗期设置在白天有利于降低植物工厂能耗, 优化后的植物工厂最大节能率为 23.9%。

关键词: 植物工厂, 能耗, 围护结构, 光期设置

0 前言

近年来随着气候变暖导致的极端灾害增加, 国际农业形势不同乐观。多地的农作物产量因极端天气急剧下滑, 也加剧了国际粮食安全危机^[1]。近年来研究者提出了设施农业的概念^[2], 将种植区域设置为封闭空间, 这降低了农业种植对环境的依赖度, 受极端环境的影响也大大减弱。人工光型植物工厂作为设施农业的一种重要形式^[3], 它完全不依赖于太阳光, 植物的光源全部由人工光供给, 这使得其受环境的影响进一步降低。同时, 人工光植物工厂可通过增加种植层数从而增加种植密度提升产量。因其受环境影响低、产量高等优势, 人工光植物工厂吸引了大量的研究^[4,5,6]。

然而人工光植物工厂的一个重要局限在于其能耗过高。高能耗导致其运营成本提升, 从而影响其进一步的推广。近年来众多研究者从各个方面优化设计以降低能耗。王君等人^[7]对比了使用空调加风机降温与只使用空调降温的人工光植物工厂的能耗, 实验发现利用风机辅助降温以替代单独空调降温可以在光期达到最大为 63% 的节电量。Li 等人^[8]采用可移动式 LED 灯对植物工厂的植物进行照明, 相比于荧光灯照明, LED 灯的单位面积可节省超过 40 kWh 的电量, 且产量较使用荧光灯照明有大幅度提高。Harbick 等人^[9]模拟了在制冷制热设备中使用省煤器对人工光型植物工厂能耗的影响, 模拟计算结果发现省煤器可以降低四地区(菲尼克斯、海伦娜、亚特兰大、明尼阿波利斯)植物工厂能耗, 最大节能率分别为 15.9%。上述研究从设备层面降低人工光植物工厂能耗, 然而仅从设备层面降低能耗并不足够, 如果能在植物工厂设计阶段便考虑能耗问题, 植物工厂的能耗将会有更明显的降低。

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 52122606)。

本文研究了改进围护结构参数（墙体总体传热系数、外墙太阳光反射率、自然通风量）及光期设置对中国四地区（哈尔滨、太原、上海、广州）集装箱式人工光植物工厂能耗的影响。这些参数均为植物工厂在设计阶段可考虑的参数。首先建立了植物工厂能耗模型，随后通过 EnergyPlus 软件计算不同设计参数下不同地区植物工厂能耗，讨论降低植物工厂能耗的最优设计参数。最后对如何设计低能耗人工光植物工厂提出指导建议。

1 植物工厂模型设置

1.1 总体参数及位置选取

本文用于计算的人工光型植物工厂采用 40 英尺标准集装箱结构，具体尺寸参数为：长 11.5 米，宽 2.28 米，高 2.55 米。植物工厂位置选取为中国各类气候特点的代表城市：哈尔滨（严寒地区）、太原（寒冷地区）、上海（夏热冬冷地区）、广州（夏热冬暖地区）。四地区的全年月平均干球温度和月平均辐照数据如图 1 所示。

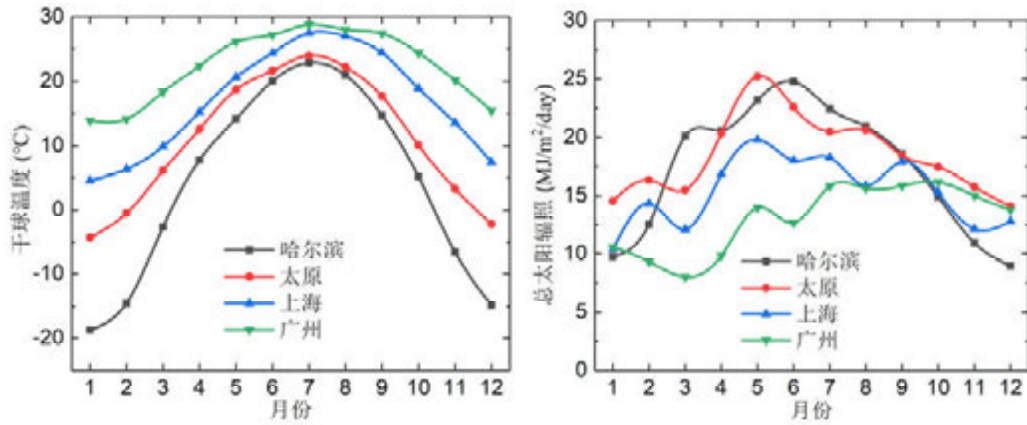


图 1 四地区（哈尔滨、太原、上海、广州）气候数据
左：全年月平均干球温度 右：全年月平均辐照

1.2 设计参数选取

1.2.1 总体传热系数

墙体总体传热系数（ U ，单位 $W/m^2 \cdot K$ ）反映了墙体与外界的隔热程度，总体传热系数可利用如下式子计算：

$$U = \frac{1}{R_i + \sum L_i/k_i + R_o} \quad (1)$$

式中， R_i 为墙体内表面与内部空气的对流热阻， R_o 为墙体外表面与外空气的对流热阻， L 为墙体材料厚度， k 为墙体材料的热导率。通过修改墙体材料热导率，本文选取三个总体传热系数（ U ）值，分别为 0.07，0.27 和 4.54 $W/m^2 \cdot K$ 。

1.2.2 太阳光反射率

太阳光反射率（ R ）反映了围护结构外表面反射太阳光的性能，太阳光反射率定义

为反射太阳光光强除以太阳光总光强。本文选取三个典型太阳光反射率值：0.1，0.5，0.9。

1.2.3 自然通风量

自然通风量（N，单位 h^{-1} ）反映了外部空气通过围护结构与内部空气交换的程度，自然通风量与外界风速、围护结构气密性相关。根据建筑设计手册^[10]中较好与较差气密性建筑的通风量典型值，本文选取三个自然通风量值：0.1，0.6， 2 h^{-1} 。

1.2.4 光期设置

本文假设人工光型植物工厂一天中光期共 18 小时，暗期共 6 小时，根据暗期实施的时间，本文分成三种光期设置模式：模式 1（光期：0 时-9 时和 12 时-21 时，暗期：9 时-12 时和 21 时-24 时），模式 2（光期：3 时-21 时，暗期：0 时-3 时和 21 时-24 时），模式 3（光期：0 时-9 时和 15 时-24 时，暗期：9 时-15 时）。三种模式的主要区别在于暗期设置的时间是否位于一天中的白天。在模式 1 中 6 小时暗期有 3 小时位于白天，3 小时在夜晚，模式 2 中 6 小时暗期均在夜晚，模式 3 中 6 小时暗期均在白天。由于人工光会产生大量热量，不同的光期安排可能会造成相应的制冷能耗产生变化。

对全年能耗计算，将一年分为四季：冬季（12 月-2 月），春季（3 月-5 月），夏季（6 月-8 月），秋季（9 月-11 月），其中春季和秋季使用相同的光期设置模式。若每个季节都可使用三种模式中的一种，一年可以有 27 中不同的光期设置模式组合。

1.3 其余设置

本文的人工光型植物工厂制冷制热临界温度为： $25/18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，除湿加湿临界相对湿度为：80/70%，为保证一定通风，利用风机的强制通风量为 0.038 h^{-1} 。植物工厂内热源设置值^[11]如表 1 所示。

表 1 植物工厂模型内热源设置^[11]

变量	设置值	变量	设置值
灯光总功率	129 W/m^2	除湿器潜热功率	-23.6 W/m^2
灯光总功率中长波辐射比重	0.02	除湿器显热功率	33.6 W/m^2
灯光总功率中短波辐射比重	0.33	除湿器显热功率中长波辐射比重	0.2
设备总功率	25.5 W/m^2	植物显热功率	-18 W/m^2
设备总功率中长波辐射比重	0.2	植物潜热功率	36 W/m^2

2 植物工厂能耗计算结果

2.1 不同总体传热系数对四地区植物工厂能耗的影响

图 2 为四地区植物工厂在不同总体传热系数下的能耗计算结果。可以发现增加总体传热系数明显降低了植物工厂的能耗。当总体传热系数从 $0.07 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 增加到 $4.54 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ ，四地区植物工厂能耗降低百分比分别为：5.9%（哈尔滨）、17.7%（太原）、18.3%（上海）、9.5%（广州）。当增加传热系数时，外部冷空气携带的冷量更容易通过围护结构传至内部空气，从而使植物工厂的制冷量降低。值得注意的是，增加围护结构的导热性能会增加四地区的制热量，若原有植物工厂无制热设备，增加传热系数后需要加装制

热设备以应对寒冷季节的制热需求。

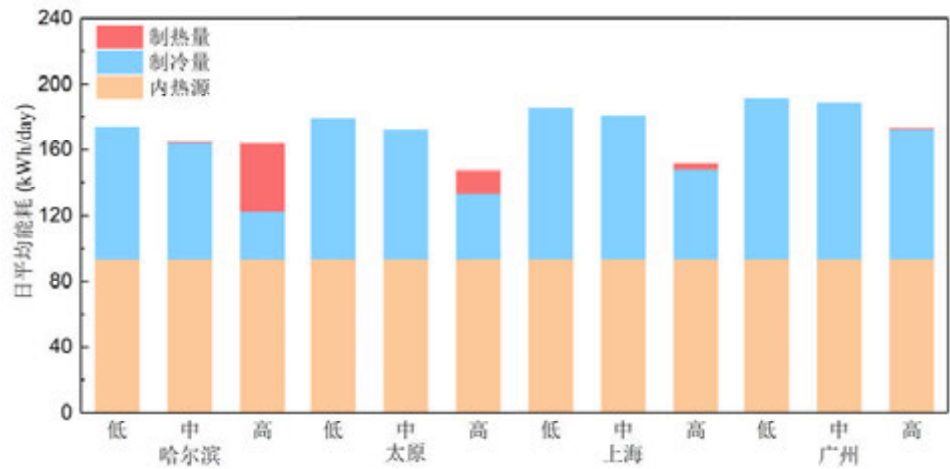


图2 四地区（哈尔滨、太原、上海、广州）不同总体传热系数植物工厂（低： $U = 0.07 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ，中： $U = 0.27 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ，高： $U = 4.54 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ）的日平均能耗；本图中 $R = 0.5$ ， $N = 0.6 \text{ h}^{-1}$ 。

2.2 不同太阳光反射率对四地区植物工厂能耗的影响

图3为四地区植物工厂在不同太阳光反射率下的能耗。由于在上一节中增加总体传热系数有利于降低能耗，本图计算能耗时总体传热系数取 $4.54 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ （较高值）。可以发现增加太阳光反射率同样能降低四地区能耗，主要原因是增加太阳光反射降低了太阳光对外墙的加热量，从而降低了室内空气所需的制冷量。当太阳光反射率从 0.1 增加至 0.9 时，四地区植物工厂能耗降低百分比分别为：4.2%（哈尔滨）、13.4%（太原）、12.8%（上海）、13.9%（广州）。

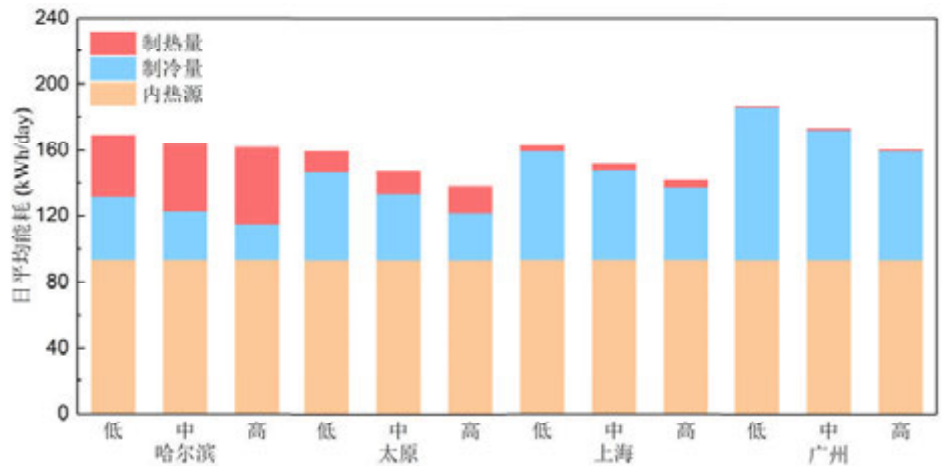


图3 四地区（哈尔滨、太原、上海、广州）不同外墙反射率植物工厂（低： $R = 0.1$ ，中： $R = 0.5$ ，高： $R = 0.9$ ）的日平均能耗；本图中 $U = 4.54 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ， $N = 0.6 \text{ h}^{-1}$ 。

2.3 不同自然通风量对四地区植物工厂能耗的影响

图4为四地区植物工厂在不同自然通风量下的能耗。由于在上两节中增加总体传热

系数与自然通风量均可降低能耗，本图计算能耗时总体传热系数和太阳光反射率取 $4.54 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 和 0.9 （均为较高值）。可以发现在高导热高反射的围护结构的情况下，继续增加自然通风量不利于降低能耗。其主要原因可以分为不同气候区进行讨论。在寒冷的气候区（哈尔滨和太原），增加自然通风量额外引入了寒冷空气，增加了其制热量；在炎热的气候区（上海和广州），增加自然通风量让外界热空气引入内部，增加了其制冷量。当自然通风量从 0.1 h^{-1} 增加至 2 h^{-1} 时，四地区植物工厂能耗增加百分比分别为： 10.3% （哈尔滨）、 13.4% （太原）、 12.8% （上海）、 13.9% （广州）。

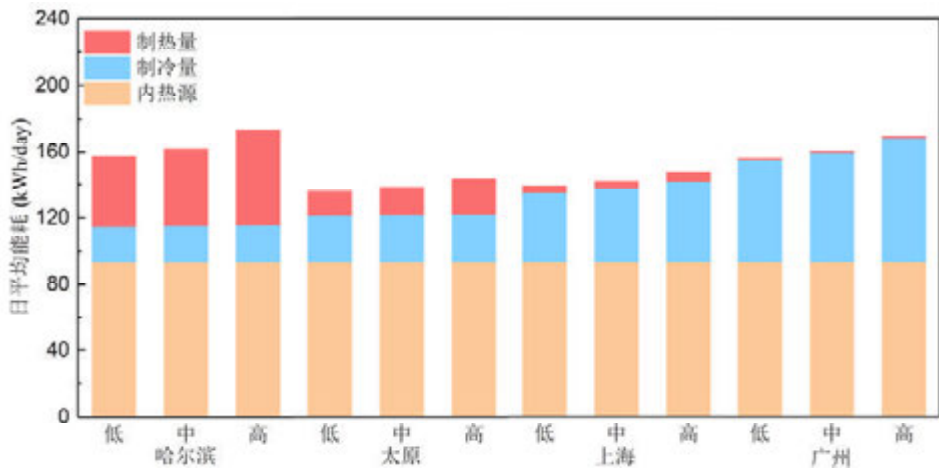


图4 四地区（哈尔滨、太原、上海、广州）不同自然通风量植物工厂（低： $N = 0.1 \text{ h}^{-1}$ ，中： $N = 0.6 \text{ h}^{-1}$ ，高： $N = 2 \text{ h}^{-1}$ ）的日平均能耗；本图中 $U = 4.54 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ ， $R = 0.9$ 。

2.4 不同光期设置对四地区植物工厂能耗的影响

图5为四地区植物工厂改变光期设置下的能耗。图中对比了两种光期设置下的能耗，一种为全年暗期设置于白天的能耗（即全年使用模式2），一种为27种光期设置中能耗最低的一种设置的相应能耗。根据前三节的分析，本图中采用的围护结构参数取：总体传热系数 $U = 4.54 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ ，太阳光反射率为 0.9 ，自然通风量为 0.1 h^{-1} 以获得最低能耗。可以发现优化光期设置同样可以降低一定能耗。采用最优的光期设置下，四地区分别能降低的能耗量为： 2.84 kWh/day （哈尔滨）， 3.4 kWh/day （太原）， 3.74 kWh/day （上海）， 1.64 kWh/day （广州）。其中，当全年暗期设置于夜晚（即全年使用模式3）时，哈尔滨和广州可实现最低能耗，对太原和上海，将全年暗期设置于夜晚的能耗仅比最优设置的能耗高 0.02 kWh/day 和 0.01 kWh/day ，差异极小。因此可以认为当全年暗期都设置于夜晚时，四地区都可以获得最低的能耗。由于人工光产热量较大，将尽可能多的光期设置于凉爽的夜晚有利于降低植物工厂制冷量，这也解释了为何全年使用模式3相比全年使用模式2有更低的能耗。

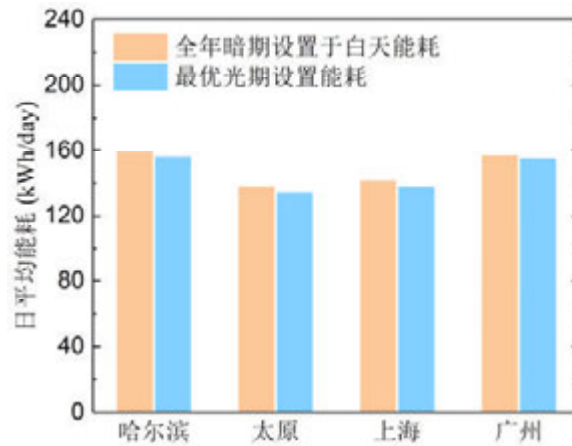


图5 四地区（哈尔滨、太原、上海、广州）不同光期设置植物工厂（参考设置及最优设置）的日平均能耗；本图中 $U = 4.54 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, $R = 0.9$, $N = 0.1 \text{ h}^{-1}$ 。

3 讨论与分析

3.1 植物工厂各参数综合能耗降低性能

上节对改变围护结构和光期设置中的四个设计参数后的能耗进行了逐一分析。表 2 计算了综合了以上参数后四地区植物工厂的能耗。可以发现在优化了围护结构和光期设置后，位于太原和上海的植物工厂能耗有了大幅度的下降。对上海的植物工厂，在优化围护结构和光期设置后，其能耗相比未优化前（参考设置）下降了 23.9%，证明了在设计阶段选择恰当的围护结构和光期设置有大幅节能的潜力。尽管对于寒冷和炎热地区（哈尔滨和广州）其能耗节省量有限，但仍证明在植物工厂设计时考虑其节能性有利于降低整体能耗。

表 2 不同地区植物工厂能耗最低设计

结构设置	哈尔滨	太原	上海	广州
参考围护结构设置	$U = 0.27 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, $R = 0.5$, $N = 0.6 \text{ h}^{-1}$			
最优围护结构设置	$U = 4.54 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, $R = 0.9$, $N = 0.1 \text{ h}^{-1}$			
参考围护结构能耗 (kWh/day)	164.32	171.81	180.47	188.46
最优围护结构能耗 (kWh/day)	157.21	135.85	138.99	155.51
优化光期设置后能耗 (kWh/day)	155.92	134.03	137.40	155.13
能耗降低量百分比	5.1%	22.0%	23.9%	17.7%

3.2 优化参数需要考虑的其他问题

3.2.1 总体传热系数

增加总体传热系数可以通过加入高导热材料及降低隔热材料厚度等实现。对整体能耗来说，首先，增加总体传热系数是有限度的。深入计算发现将总体传热系数从 $4.54 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 增加到 $5.4 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 时，太原的植物工厂能耗从 135.85 kWh/day 增加到 137.66

kWh/day。在设计最优的总体传热系数时需要知道尽可能详细的内部能耗数据并利用优化算法计算。其次，由于植物工厂内部湿度较高，而增加总体传热系数会降低内壁温度，这增加了内壁结露发生的可能性。内壁的结露若不能及时处理，则容易在植物工厂内滋生细菌，对植物生长构成威胁。

3.2.2 太阳能反射率

增加表面的太阳能反射率可通过喷涂高反射喷漆^[12]、贴覆高反射膜^[13]等实现。然而，部分高反射材料具有较高的镜面反射率，这可能造成光污染问题，刺眼的反射光会对人产生不适感。

3.2.3 自然通风量

优化自然通风量可通过调整植物工厂通风口设计实现，需要注意的是，通风除了会交换内外空气热量外，还会影响植物工厂内部的湿度和二氧化碳浓度。若内部无二氧化碳供应，较低的通风量会导致内部二氧化碳浓度不足，从而不利于对植物的光合作用。因此在改进自然通风量时需要综合考虑上述要素。

4 结 论

本文通过优化植物工厂围护结构及光期设置以降低其能耗。通过优化总体传热系数、太阳光反射率、自然通风量、光暗期设置四个参数降低植物工厂能耗。计算结果发现：对围护结构设置，高总体传热系数（ $4.54 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ），高太阳光反射率（0.9）和低自然通风量（ 0.1 h^{-1} ）有利于降低植物工厂能耗；对光期设置，将暗期设置于白天有利于降低能耗。综合以上参数后，四地区（哈尔滨、太原、上海、广州）的植物工厂能耗相比优化前可分别降低 5.1%，22.0%，23.9%，17.7%，体现了在设计阶段降低植物工厂能耗的巨大潜力。希望本文可以为植物工厂设计者在设计初期降低植物工厂能耗，从而降低植物工厂总体运行成本，进一步缓解粮食安全问题，向农业 4.0 迈出重要的一步。

参考文献

- [1] van Delden, S.H., et al., Current status and future challenges in implementing and upscaling vertical farming systems. *Nature Food*, 2021. 2(12): p. 944-956.
- [2] Engler, N. and M. Krarti, Review of energy efficiency in controlled environment agriculture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021. 141: p. 110786.
- [3] R Shamshiri, R., et al., Advances in greenhouse automation and controlled environment agriculture: A transition to plant factories and urban agriculture. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2018.
- [4] Avgoustaki, D.D. and G. Xydis, Plant factories in the water-food-energy Nexus era: a systematic bibliographical review. *Food Security*, 2020. 12(2): p. 253-268.
- [5] Graamans, L., et al., Plant factories; crop transpiration and energy balance. *Agricultural Systems*, 2017. 153: p. 138-147.
- [6] Kikuchi, Y., et al., Environmental and resource use analysis of plant factories with energy technology

options: A case study in Japan. *Journal of Cleaner Production*, 2018. 186: p. 703-717.

- [7] 王君, 杨其长, 魏灵玲, 等. 人工光植物工厂风机和空调协同降温节能效果[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(3): 177—183.
Wang Jun, Yang Qichang, Wei Lingling, et al. Energy saving effect on cooperating cooling of conditioner and air exchanger in plant factory with artificial light[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(3): 177—183.
- [8] Li, K., et al., Using Movable Light-emitting Diodes for Electricity Savings in a Plant Factory Growing Lettuce. *HortTechnology*, 2014. 24(5): p. 546-553.
- [9] Harbick, K. and L.D. Albright. Comparison of energy consumption: greenhouses and plant factories. 2016. International Society for Horticultural Science (ISHS), Leuven, Belgium.
- [10] ASHRAE Fundamentals (SI Edition). 2017.
- [11] Liebman-Pelaez, M., et al., Validation of a building energy model of a hydroponic container farm and its application in urban design. *Energy and Buildings*, 2021. 250: p. 111192.
- [12] Li, X., et al., Ultrawhite BaSO₄ Paints and Films for Remarkable Daytime Subambient Radiative Cooling. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021. 13(18): p. 21733-21739.
- [13] Bu, K., et al., Enhanced dew harvest with porous wind covers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023. 250: p. 112099.

汽车发动机舱温度场/流场耦合实验及模拟研究

清华大学工程力学系热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084

*Tel: 010-62799652, Email: maweigang@tsinghua.edu.cn

摘要: 汽车发动机舱热管理研究对提高汽车效率、可靠性具有重要影响, 然而细致的温度场数据缺乏是阻碍热管理策略发展的重要原因。本文对怠速状态下汽车发动机舱内温度场进行细致测量, 采用 CFD 仿真方法获取温度场与流场的关联性数据, 详细研究了发动机舱内高温区的形成原因。研究表明, 发动机舱内温度场与流场分布紧密关联: 发动机迎风面气流的回旋型运动会导致高温区域的形成, 而舱内部件对气流的阻碍会促使低温区域形成。

关键词: 发动机舱, 热管理, 温度场, 流场, CFD。

0 前言

1 汽车发动机舱内空间狭小, 结构布置紧凑, 集成了汽车大部分的关键部件^[1-3], 舱内散热性能的好坏直接影响这些部件的运行情况, 因此汽车发动机舱的热管理研究关系到汽车运行的可靠性^{[4][5]}。高效的热管理系统能够提高发动机的工作效率, 延长零件使用寿命, 提高汽车续航里程^[6], 然而目前为止, 机舱热管理策略一直没有较大改进^[2], 这是因为目前汽车发动机舱关于流动与热关联性问题的研究主要依赖于数值模拟, 相对而言实验研究较少^[7-9], 且大多数实验研究仅关注机舱冷却效率、散热器散热率等宏观参数^[10-13], 缺乏舱内细致的温度场实验数据, 对发动机舱内流动与传热关联性机制的认识仍不全面, 难以提出新的有效的热管理策略。

实验数据缺乏的重要原因之一是发动机舱内场数据测量困难, Guo 等从流场和温度场相互作用的角度提出场协同原理^[14-16], 说明传热与流动存在的密切联系, 而汽车发动机舱内部结构复杂, 流场具有很强的三维特性, 而温度场与流场数据耦合在一起, 获取关联性信息十分困难^{[17][18]}, 这些都给实验研究带来挑战。因此必须要寻找一种合理的方法对汽车发动机舱内温度场数据进行细致的实验测量, 为理论和模拟提供有效的数据支撑, 汽车发动机舱流动与热关联性问题是舱内热管理优化的关键。

怠速是汽车在行驶过程中常见的一种状态, 在世界统一的轻型车辆测试过程中 (WLTP), 怠速状态占总测试时间的 23%, 在某些拥堵区域此比例还会更高^[19], 在怠速状态下车辆速度为零, 发动机处于低速空转状态, 此时发动机舱内的冷却主要依靠风扇的抽吸作用将外部空气经进气格栅吸入发动机舱内^{[20][21]}。对于燃油车而言, 燃油在发动机内燃烧所

产生的剩余热量，很大部分经冷却系统吸收，导致散热器、冷凝器处于高温状态^[22]，此时由风扇抽吸进入的外部空气在经过这些高温部件后带走热量形成热气流，进入至汽车发动机舱内，对机舱内的温度场分布产生影响，例如舱内气体回流可能产生高温区^[23]，此时舱内冷却气体的流动特性对机舱散热起着决定性影响。怠速工况作为发动机油耗较高的一种工况，此时发动机舱内的流场及温度场分布对发动机性能有着重要影响^[24]。

本文选用某型号 1:1 燃油汽车发动机舱等效台架作为研究对象，使用热电偶阵列多点测温的方法，实验研究了在不同的怠速工况下，风扇驱动所吸入的外部空气在与冷却模块热量交换后形成的热气流，流经汽车发动机舱时的温度场分布情况。并结合 CFD 仿真模拟的方法分析了舱内流场的分布特征，对温度场实验数据进行解释，实验与模拟结果符合较好，提供的温度场实验结果能够为今后的仿真模拟提供指导作用。

1 实验方法

1.1 汽车发动机舱等效台架

实际的汽车发动机舱内包括排气系统、空调系统、冷却系统、发动机以及交错纵横的线缆、水管等多种复杂几何结构，而本文中主要关注舱内热、流场分布是否合理，对整体温度场影响不大的几何零部件可以忽略。本文使用的汽车发动机舱台架结构示意图如图 1 所示，台架模型由前端进气部分、发动机舱和排气管舱三部分组成（图 1(a)-(c)），仅保留了简化的进气格栅、冷却模块、空气滤清器、变速箱、发动机等主要部件。其中冷却模块如图 1(a)所示，包括散热器、冷凝器、PTC 加热板、风扇，其中 PTC 加热板位于散热器与风扇之间，装有上下两块自动控温系统，可分别通过电加热控制 PTC 板上下两部分至恒定温度，模拟真实情况下散热器、冷凝器所处的高温状态，除此之外舱内无其它发热部件。台架模型的尺寸细节在图 1(b)(c)中给出。

本台架模型提供了两种不同类型的进气格栅(1)和(2)，使用螺栓与台架前盖连接，可自由更换（图 1(d)-(e)）。台架风扇由七扇叶片组成，旋转方向如图 1(f)所示，转速可调范围为 0 - 2500 r/min，本台架在风扇的独立驱动下运行，模拟实际汽车的怠速状态。尾部排气管舱内设置有排气管部件，前端风扇处引入的气流经发动机舱与排气管舱连接间隙流入排气管舱，最终从尾部出口排出台架，整体台架实物图如图 1(g)所示。

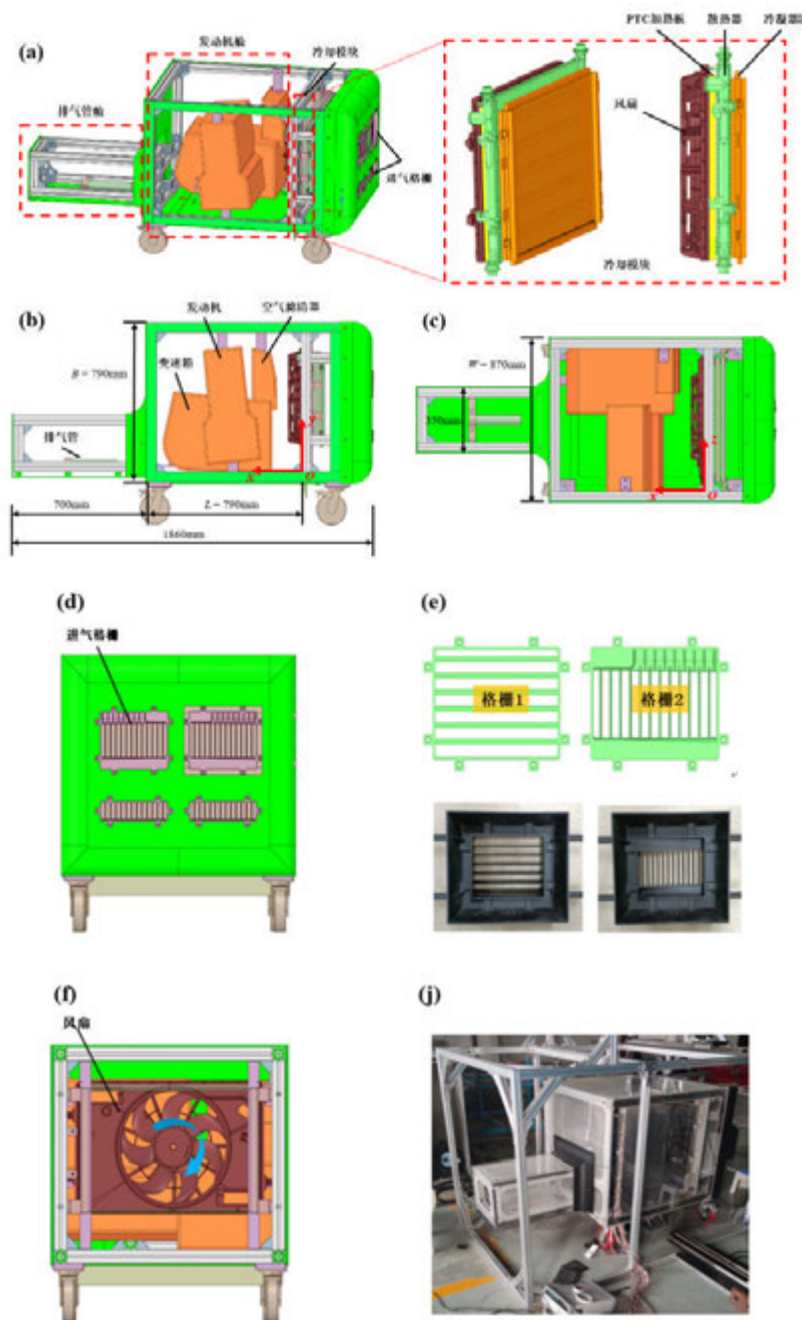


图 1 汽车发动机舱等效台架结构示意图：(a) 3D 视图；(b)侧视图；(c) 俯视图；(d) 进气格栅（前视图）；(e) 进气格栅类型（模型+实物）；(f) 风扇（前视图）；(g) 台架实物图

Fig.1 Schematic diagram of Automotive engine compartment equivalent bench: (a) 3D view; (b) Side view; (c) Top view; (d) Air intake grille (Front view); (e) Type of air intake grilles (Model and Object); (f) Fan (Front view); (g) Physical picture of the test bench

1.2 温度场测量方法

热电偶通过阵列热电偶布置，能够实现对一个截面的温度场测试，具有测温点多，测试数据量大，测试准确并且测试速度快等优势。本文选用 Omega T 型热电偶 TT-T-30-

SLE 热电偶感温线对台架平均温度场进行测量，热电偶内部线芯材质为铜/康铜，耐受温度-200 ℃~260 ℃。使用 Keysight34972A 数据记录仪对温度信号进行采集，测量时采样频率为 5 s/次，采样时间为 200 s。

根据汽车发动机舱等效台架内部结构，使用紫铜管作为外部框架，以直径 0.38 mm 高强度尼龙线编制内部热电偶悬挂结点，制备了 4 种不同形状的热电偶耙件。耙件内部每两节点之间最短距离为 80 mm，在耙件节点（红色实心圆）处布置热电偶阵列。4 种热电偶耙件形状及尺寸如图 2 所示。

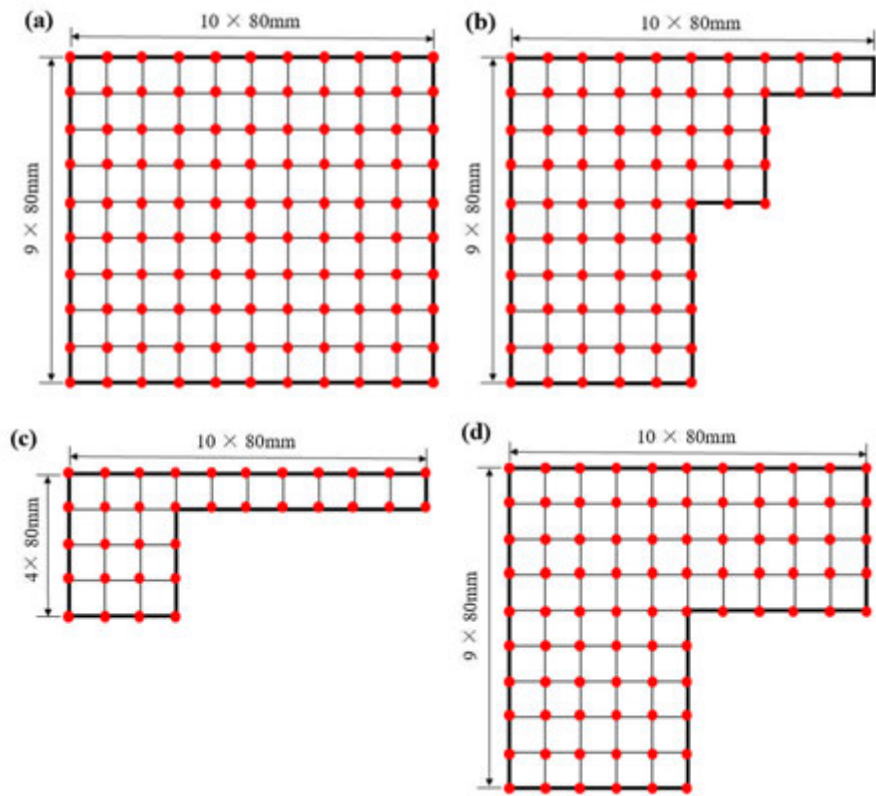


图 2 4 种热电偶耙形状示意图

Fig.2 Diagram of four kinds of thermocouple rake

使用上述(a)-(d)热电偶耙对台架发动机舱内垂直于流向截面温度场进行测量，所测量截面位置如图 3 所示，截面①、②、③位于风扇尾流区域，截面④、⑤、⑥、⑦位于机舱中部发动机所在区域，截面⑧、⑨、⑩位于机舱后部区域。其中截面①使用图 2(a)所示耙件测量，截面②、③使用图 2(b)所示耙件测量，截面④、⑤、⑥、⑦使用图 2(c)所示耙件测量，截面⑧、⑨、⑩使用图 2(d)所示耙件测量。在室温 $T_a = 20^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行实验，设置 PTC 加热板分别为 60 ℃、80 ℃、100 ℃及 100/80 ℃上下分段加热四种加热模式，风扇转速分别为 1830 r/min、2230 r/min 及 2500 r/min 三种状态，每种工况下分别使用(1)和(2)两种进气格栅类型重复实验，具体的工况条件在表 1 中给出。

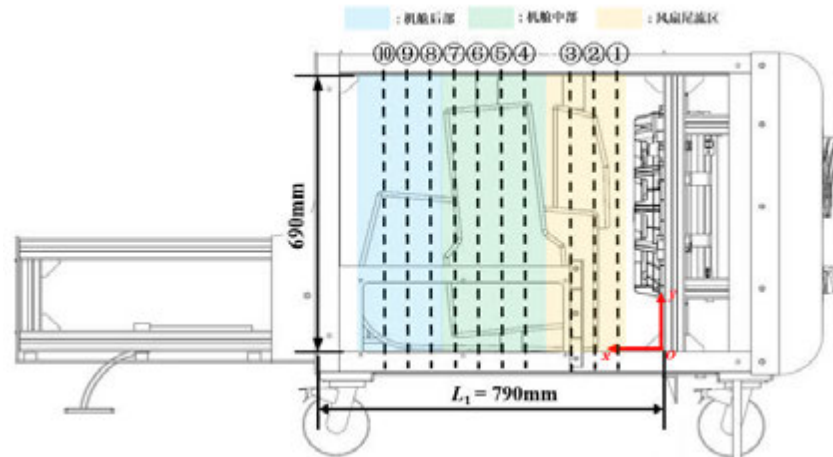


图 3 平均温度场测试截面位置（截面①： $x/L = 0.19$ ； 截面②： $x/L = 0.25$ ； 截面③： $x/L = 0.32$ ； 截面④： $x/L = 0.44$ ； 截面⑤： $x/L = 0.51$ ； 截面⑥： $x/L = 0.57$ ； 截面⑦： $x/L = 0.63$ ； 截面⑧： $x/L = 0.7$ ； 截面⑨： $x/L = 0.76$ ； 截面⑩： $x/L = 0.82$ ）

Fig.3 Location of the temperature field test cross-section (Cross-section ①: $x/L = 0.19$; Cross-section ②: $x/L = 0.25$; Cross-section ③: $x/L = 0.32$; Cross-section ④: $x/L = 0.44$; Cross-section ⑤: $x/L = 0.51$; Cross-section ⑥: $x/L = 0.57$; Cross-section ⑦: $x/L = 0.63$; Cross-section ⑧: $x/L = 0.7$; Cross-section ⑨: $x/L = 0.76$; Cross-section ⑩: $x/L = 0.82$)

表 1 发动机舱温度场测试工况表

Tab.1 Test conditions of the automobile engine compartment temperature field

测试工况	格栅类型	风扇转速 r/min	PTC 加热 板温度/°C	测试工况	格栅类型	风扇转速 r/min	PTC 加热 板温度/°C
1	格栅 1	1830	60	9	格栅 1	2500	60
2			80	10			80
3			100	11			100
4			80/100 分段	12			100/80 分段
5	格栅 1	2230	60	13	格栅 2	1830	60
6			80	14			80
7			100	15			100
8			80/100 分段	16			80/100 分段

2 实验结果与讨论

2.1 发动机舱温度场分布特征

在使用类型(1)进气格栅、设置 PTC 加热板 $T_0 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，风扇转速 $\Omega = 1830\text{ r/min}$ 工况下发动机舱内各截面处平均温度场分布如图 4 所示。可以发现，在风扇尾流区域，高温区域主要分布在风扇叶尖所在圆周附近(图 4(a)(b))，这是由于在离心力的作用下，热气流主要从风扇叶尖所在圆周附近射出导致的。随着流向距离的增加，在发动机部件迎风面附近的左上角处形成高温区域 ($0.05 < z/W < 0.25$)，定义图 4(c)中左上方红色虚线框所示高温区域为区域 1，位于发动机部件与机舱侧壁交界处附近，局部高温区域的产生可能与气体回流有关^[23]。

图 4(d)-(g)给出了机舱中部区域的截面平均温度场分布，在蓝色虚线框所示区域形

成高温区 ($0 < z/W < 0.5$)，定义为区域 2，位于发动机顶部与机舱板面的间隙处，右侧大面积区域位于变速箱上方空气滤清器背面热气流无法直接冲击的部分，平均温度相对较低且均匀，定义为区域 3 ($0.6 < z/W < 0.9$)。

图 4(h)-(j)给出了发动机舱后方区域截面的平均温度场分布，相对而言，上半部分区域温度较高，发动机背风区域 ($0 < z/W < 0.5$) 温度偏低。进一步精细划分可以将上半区域分为左右两部分，分别定义为区域 4、区域 5，下半部分定义为区域 6，平均温度为区域 4 > 区域 5 > 区域 6。

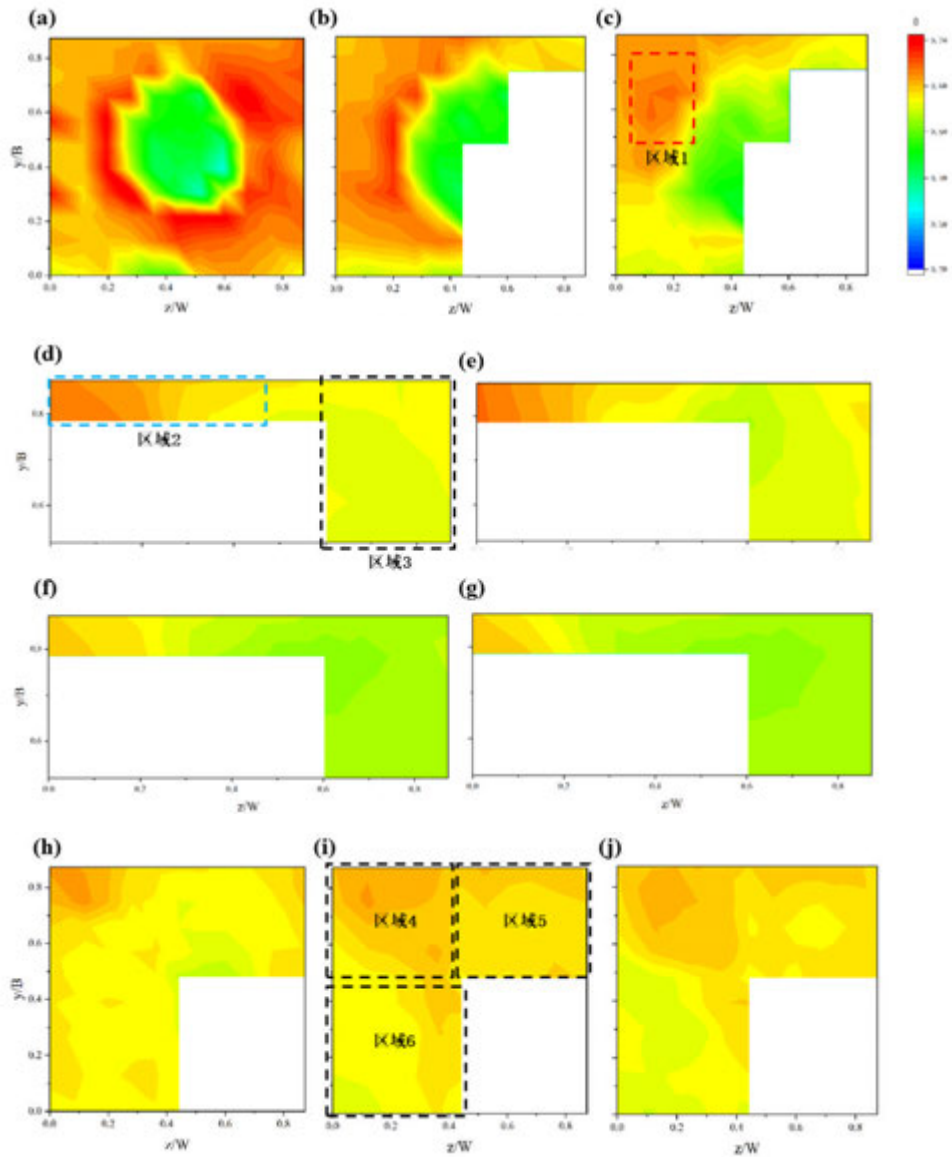


图 4 发动机舱内平均温度场分布特征: ((a)-(c)依次为截面①、②、③，位于风扇尾流区； (d)-(g)依次为截面④、⑤、⑥、⑦，位于机舱中部； (h)-(j)依次为截面⑧、⑨、⑩，位于机舱后部)

Fig.4 Distribution characteristics of the temperature field in the engine compartment: ((a)-(c) are cross-

sections ①, ②, ③, located in the fan wake region; (d)-(g) are cross-section ④, ⑤, ⑥, ⑦, located in the middle of the engine compartment; (h)-(j) are cross-sections ⑧, ⑨, ⑩, located in the rear of the engine compartment)

2.2 进气格栅类型、风扇转速对截面温度场的影响

在 2.2 节中我们测量了指定工况下发动机舱内的温度场分布特征，在本节重点关注进气格栅类型和风扇转速对截面温度场的影响情况。图 5 给出了设置 PTC 加热板 $T_0 = 80^\circ\text{C}$ 下，选择不同格栅类型和风扇转速时各截面的平均温度场分布，从左至右依次为①、③、⑨截面。发现在不同工况条件下测量结果的复现性较好，选择不同的格栅类型和风扇转速时各截面平均温度场分布均没有较大变化。一方面证明了改变前端进气格栅的形状对实际送入发动机舱内的气流状况没有较大影响，这是因为风扇的卷吸作用会将来流空气完全打乱后送入发动机舱，上游进气方式的微小变化并不足以对下游进入舱内的气流分布造成影响。

另一方面由于发动机舱内本身不存在发热部件，舱内热量完全依靠格栅处来流与 PTC 板的对流换热带入，稳定状态下 PTC 板温度恒定，单位时间内由风扇卷吸进入发动机舱的空气质量为：

$$m = \rho A v \quad (1)$$

其中 ρ 为空气密度， A 为进气截面积， v 为平均来流速度。则单位时间内气流带入舱内的热量为：

$$Q = m c_p \Delta T = m h (T_0 - T_a) \quad (2)$$

其中 c_p 为空气热容， ΔT 为经过 PTC 板后空气的平均温升， h 为空气与 PTC 板之间的对流换热系数， T_0 为 PTC 板温度， T_a 为环境空气温度。

因此单位时间内进入发动机舱的气流平均温升为：

$$\Delta T = \frac{h(T_0 - T_a)}{c_p} \quad (3)$$

由式(3)可知，在低速状态，对流换热系数 h 近似为常数的情况下，单位时间内进入发动机舱的气流平均温升与进气流速无关，另外改变风扇转速后仅改变了进入舱内的热气流整体流速，机舱内各点流速增大，但整体流场分布并不会产生较大改变，因此舱内平均温度场分布也不会受到较大影响。

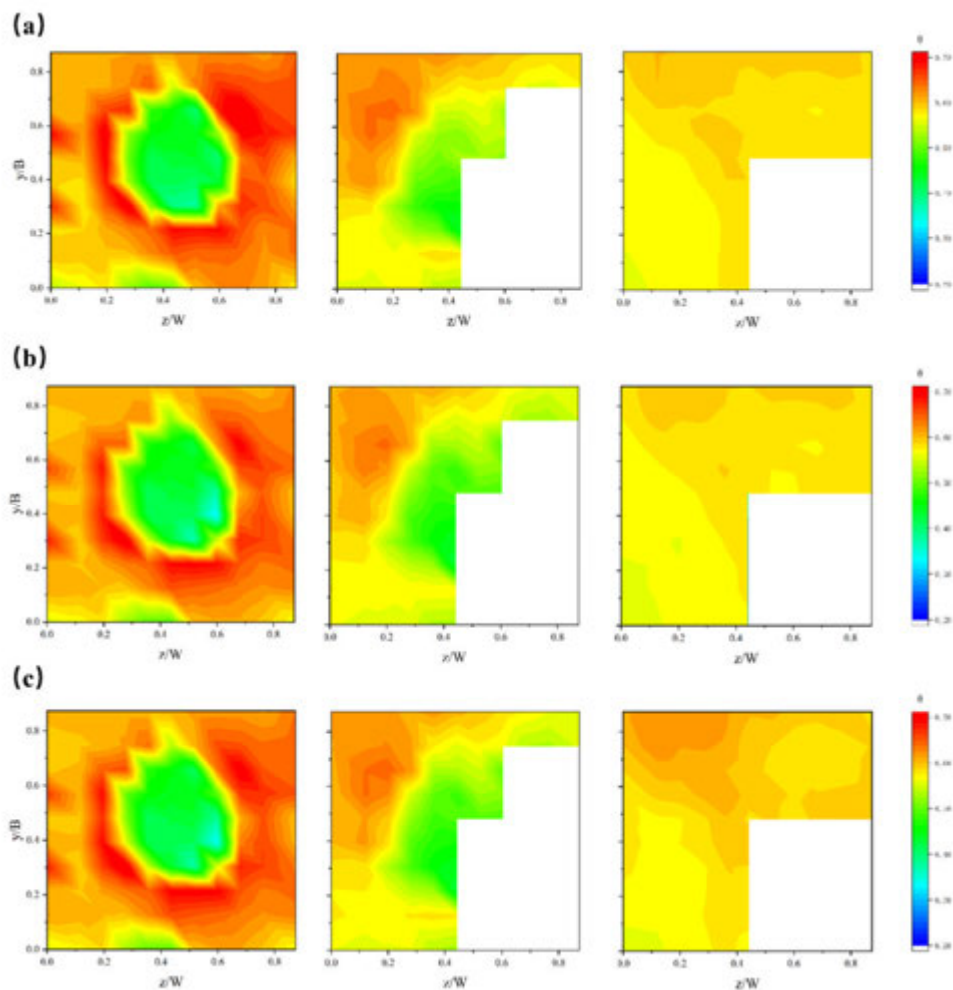


图 5 不同格栅类型及风扇转速下各截面平均温度场分布特征：（从左至右依次为截面①、③、⑨）（(a) 格栅 1, $\Omega = 2230 \text{ r/min}$; (b) 格栅 1, $\Omega = 2500 \text{ r/min}$; (c) 格栅 2, $\Omega = 1830 \text{ r/min}$ ）

Fig.5 Temperature field distribution characteristics of different sections under different grille types and fan speeds: (Cross-sections ①, ③, ⑨ from left to right) ((a) Grille 1, $\Omega = 2230 \text{ r/min}$; (b) Grille 1, $\Omega = 2500 \text{ r/min}$; (c) Grille 2, $\Omega = 1830 \text{ r/min}$)

2.3 PTC 加热板温度对截面温度场的影响

机舱内平均温度场分布情况除受到截面位置的影响外，最直接的影响因素为 PTC 板加热温度，实验结果显示，随着 PTC 加热温度的升高，相同截面处各点的平均温度均有所上升，但整体温度分布特征大致相同。表 2 给出了在不同风扇转速及 PTC 板加热温度下，发动机舱内无量纲平均温度。可以发现，当 PTC 加热板温度恒定，仅改变风扇转速时，舱内平均温度不会有较大变化；在风扇转速相同时，PTC 加热板每升高 20°C ，舱内无量纲平均温度升高 0.15 左右。

表 2 发动机舱内无量纲平均温度

PTC 加热板温度 T_0				
风扇转速	60°C	80°C	100°C	100/80°C
1830r/min	0.391	0.551	0.710	0.653
2230 r/min	0.386	0.548	0.706	0.631
2500 r/min	0.393	0.555	0.715	0.635

为进一步获得 PTC 加热板对各截面温度场的影响情况，在图 6 中给出了不同风扇转速及 PTC 板加热温度下各截面的无量纲平均温度变化情况，从图中可以看出，不同风扇转速下各截面平均温度曲线高度重合，说明机舱内各截面处平均温度受风扇转速影响很小，这也与前文的云图分析结果一致。

另外图 6 中还可以看出，随着远离风扇侧，截面无量纲平均温度呈现出先下降后上升的趋势，且高温情况下此趋势更为明显，在发动机舱中部区域 ($0.44 < x/L < 0.63$)，截面平均温度明显偏低，分别对应截面④、⑤、⑥、⑦，从 2.2 节温度特征分布云图中可知，此范围内截面形状一致，且温度场分布特征均为左侧狭窄区域内存在高温热点，右侧大面积矩形区域内温度偏低，这样的温度分布特征造成了此区域内截面总体平均温度较低的结果。

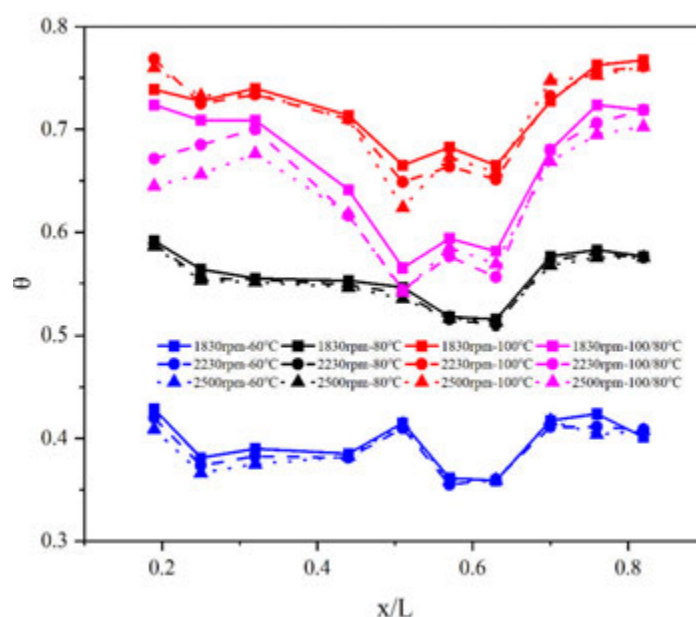


图 6 不同工况条件下各截面处平均温度

Fig.6 Non-dimensional average temperature changes of each cross-section at different fan speeds and PTC plate heating temperatures

3 CFD 流场仿真结果

在上节中，从实验的角度测量了发动机舱内的温度场分布情况，为了进一步解释温度分布特征，此节使用 CFD 模拟的手段对简化的发动机舱模型进行了流场仿真，结合舱内流场分布特征探究实验测量中高低温区的形成原因。

3.1 简化模型

机舱几何模型及计算流体域如图 7 所示，将图 1(a)中的汽车台架模型进一步简化，去除内部微小零件，简化模型基本尺寸与原模型保持一致。流场模拟过程通过 Fluent 软件完成，网格划分采用四面体网格，流体域网格数量为 500 万，将前端复杂风扇结构简化为 Fan 边界条件，强迫对流采用标准 k-e 模型，设置入口条件为停滞入口，出口条件为压力出口，其他部件表面均为壁面边界条件，环境温度为 300 K。

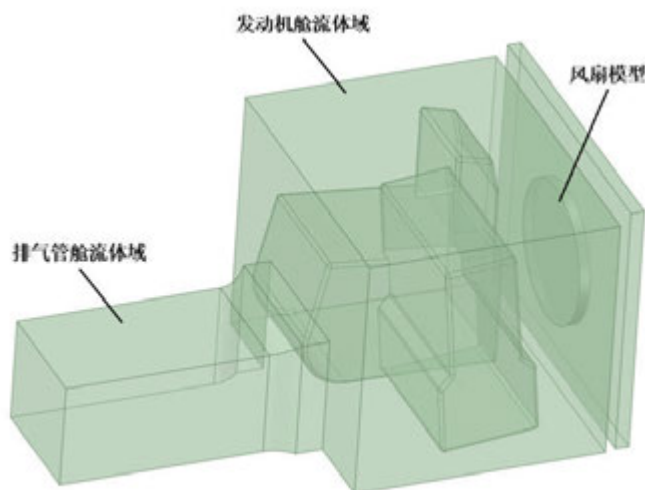


图 7 CFD 计算流体域模型

Fig.7 Fluid domain model of CFD calculation

3.2 模拟结果与讨论

本节根据 CFD 流场仿真结果，分别对风扇尾流区、发动机舱中部区域及机舱后部区域的典型截面处流场分布特征进行了分析，获取特殊位置处的温度场与流场关联性数据，解释了机舱内各处高低温区域的形成原因。图 8(a)给出了发动机迎风面附近（区域 1）处的三维流线示意图，箭头代表平均速度矢量，其中 $U = Ut / (10U_{min})$ 为无量纲速度， Ut 为模拟获得的机舱内各点流速绝对值， $U_{min} = 0.1 \text{ m/s}$ 为舱内最低气流速度。图 8(b)(c)给出两个典型的 x - y 平面方向流场示意图，截面位置分别位于风扇边缘 ($z/W = 0.2$)、风扇中部 ($z/W = 0.4$)。图 8(d)(e)给出两个典型的 x - z 平面方向流场示意图，截面位置分别位于变速箱中部 ($y/B = 0.2$)、变速箱上方 ($y/B = 0.6$)。

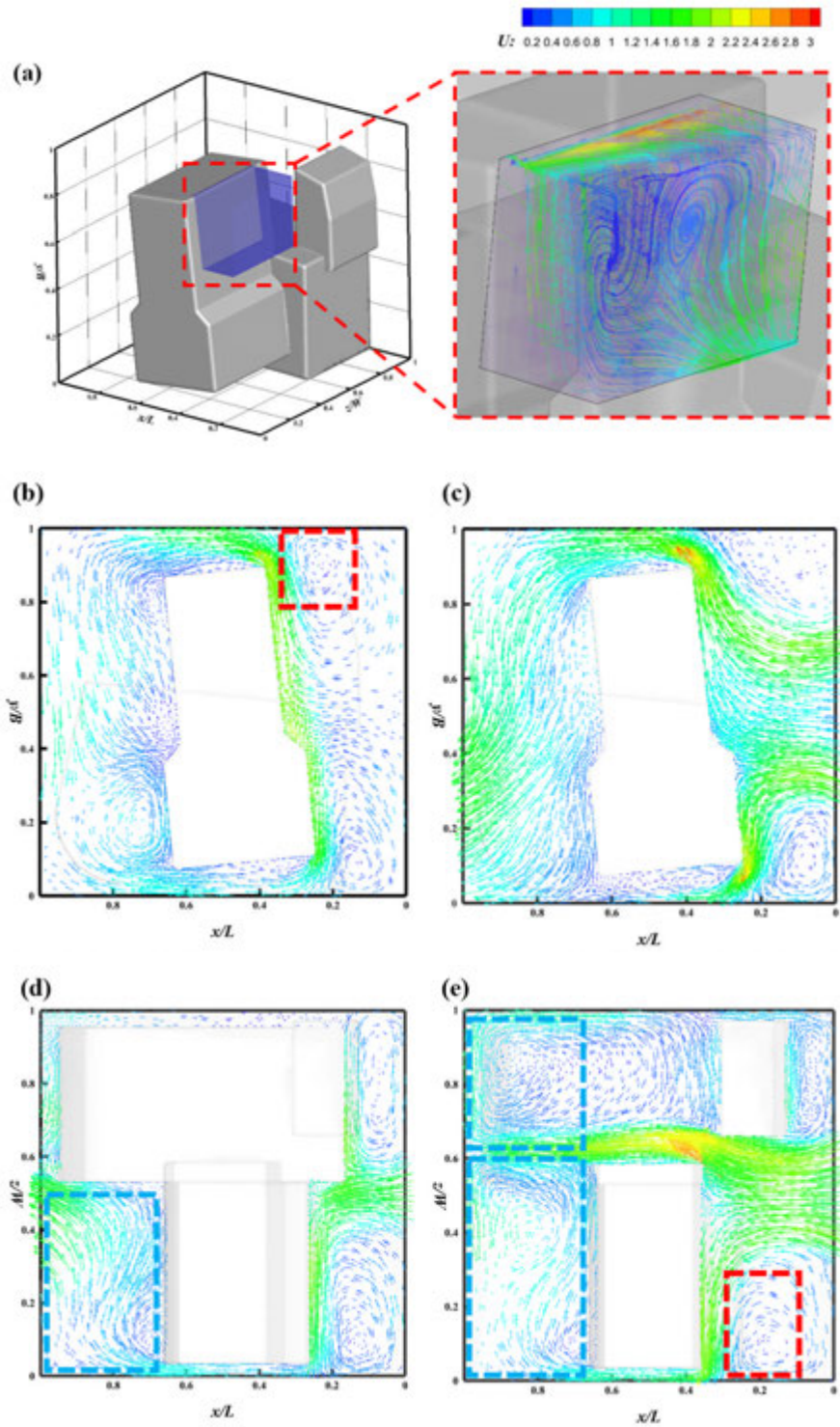


图 8 发动机舱内流场分布特征: ((a) 区域 1 处三维流线示意图; (b) x - y 平面流线图, $z/W=0.2$; (c) x - y 平面流线图, $z/W=0.4$; (d) x - z 平面流线图, $y/B=0.2$; (e) x - z 平面流线图, $y/B=0.6$)

Fig.8 Distribution characteristics of the flow field in the engine compartment: (a) The three-dimensional streamlines in Area 1; (b) Streamlines on x - y plane, $z/W=0.2$; (c) Streamlines on x - y plane, $z/W=0.4$; (d) Streamlines on x - z plane, $y/B=0.2$; (e) Streamlines on x - z plane, $y/B=0.6$

Streamlines on x-z plane, $y/B=0.2$; (e) Streamlines on x-z plane, $y/B=0.6$)

(1) 风扇尾流区

从图 8(b)(c)可以看出,在机舱边缘位置,机舱的上方及下方均存在向风扇上游方向运动的局部回流,局部回流会将舱内热量重新输送至散热器、冷凝器附近,对散热存在不利影响,在对发动机舱进行优化设计时需避免回流。同时从图 8(c)中还可以发现,在风扇叶尖处,气流平均速度较大,说明在离心力的作用下,热气流主要从风扇叶尖所在圆周附近射出,而风扇中心处速度较小,因此风扇出口处高温区域主要分布于风扇叶尖所在圆周附近,对应图 4(a)(b)温度场分布特征。

图 8(a)给出高温区域 1 处的三维流线图,可以发现热气流在发动机迎风面的直接冲击处具有较高流速,而由于机舱侧壁的阻挡,热气流在稍远离迎风面处呈现回旋形运动方式,对应图 8(b)(e)中红色虚线方框区域,这使得热气流在区域 1 内长时间滞留,导致温度升高。

(2) 发动机舱中部区域

从图 8(b)-(e)中可以发现,受到发动机部件的阻挡,风扇射出的热气流主要在发动机与空气滤清器交界处附近及发动机与机舱上盖板的间隙处流向机舱下游,热气流集中在发动机上方间隙的区域 2 处,形成相对高温区,变速箱上方大面积区域流速极低(图 8(e)),与风扇尾流区流动交换较弱。导致在机舱中部区域,变速箱上方的区域 3 处形成低温区。而由于低温区域 3 所占面积较大,拉低了整个截面处的平均温度,因此在 $0.44 < x/L < 0.63$ 范围内,截面平均温度明显偏低,这解释了图 6 的曲线结果。

(3) 发动机舱后部区域

从图 8(b)(c)中可以发现,发动机背风区域气流平均速度相对较低,受到发动机部件的阻挡,机舱后方区域没有受到风扇射出热气流的直接冲击,因此不会达到风扇尾流区的高温,无量纲平均温度普遍在 0.6 以下。

首先图 8(e)截面对应的发动机舱后部区域位于变速箱上方空旷区域,可以看出,虽然此处气流速度仍较低,但上方蓝色框线处相比于机舱中部位置存在微弱回流,对应区域 5 处温度场,因此温度较区域 3 处更高一些。而下方的蓝色框线处回流更加明显,热气流的滞留也更强,对应区域 4 处更高的温度分布特征。图 8(d)截面位于机舱下半部分,蓝色框线处对应图 5 中的区域 6,此处气流无回流现象,直接经排气管舱排出,因此平均温度较上半部分区域偏低。这样的流场分布情况决定了机舱后部区域 4>区域 5>区域 6 的温度场分布特征。

4 排气管舱温度场及流场分布特征

发动机排气歧管是发动机总成系统的重要部件,随着催化技术和涡轮增压技术的应用,现代汽车排气歧管的工作温度不断上升,是汽车内部主要的高温热源,如果不能将其热量有效排出,将会造成高温聚集,为机舱带来不利影响。怠速状态下,排气歧管主要靠前端风扇的卷吸气体进行冷却。在本实验中,为了研究高温状态下排气歧管对周围温度场的影响情况及怠速状态下冷却气流对排气歧管的冷却效果,在台架发动机舱尾部设置排气管舱,内置电加热金属圆管,模拟与发动机连接的高温排气歧管元件。

4.1 排气管舱模型

排气管元件尺寸信息如图 9(a)所示，圆管直径 $d = 27 \text{ mm}$ ，长度 $l_p = 230 \text{ mm}$ ，位于排气管舱贴近底面中心位置。排气管可通过负反馈加热系统进行控温，排气管舱温度场测量所使用的热电偶阵列如图 9(b)所示，排气管位于热电偶底端中心位置，测量实物图如图 9(c)所示。

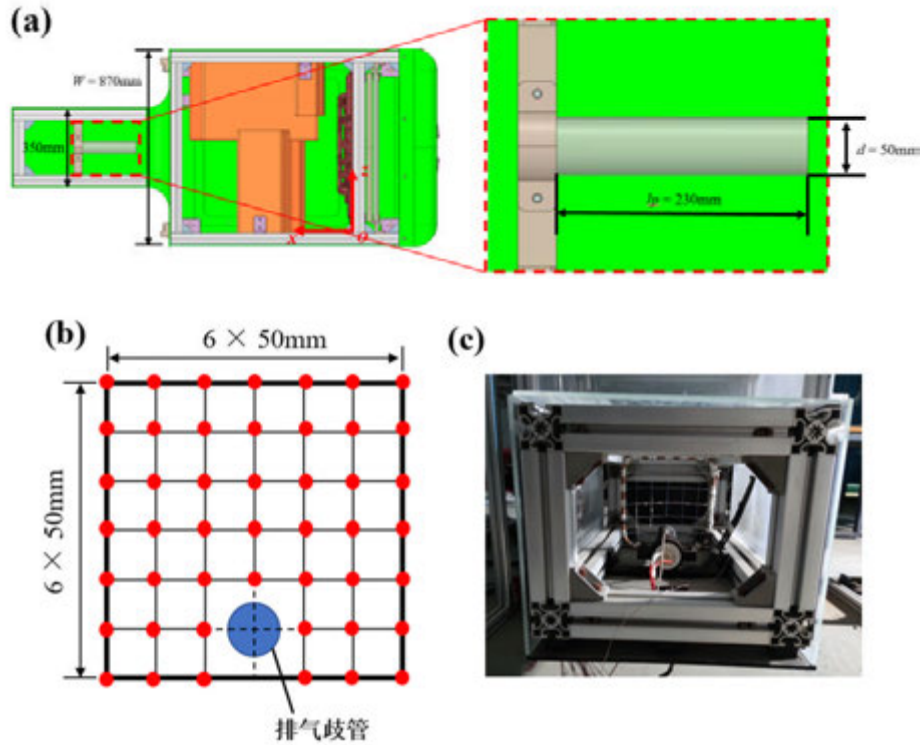


图 9 排气管模型及测量方法: (a) 排气管俯视图; (b) 热电偶阵列; (c) 测温实物图

Fig.9 Exhaust manifold model and measurement method: (a) Top view of exhaust manifold;

(b) Thermocouple rake array; (c) Physical diagram

使用图 9(b)所示热电偶阵列于图 10 截面⑪位置 ($x/L = 1.34$) 进行温度场测量，设置排气管热源温度为 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在室温 $T_a = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行实验，设置静置状态及怠速状态 4 种实验工况进行比较，具体工况条件如表 3 所示。

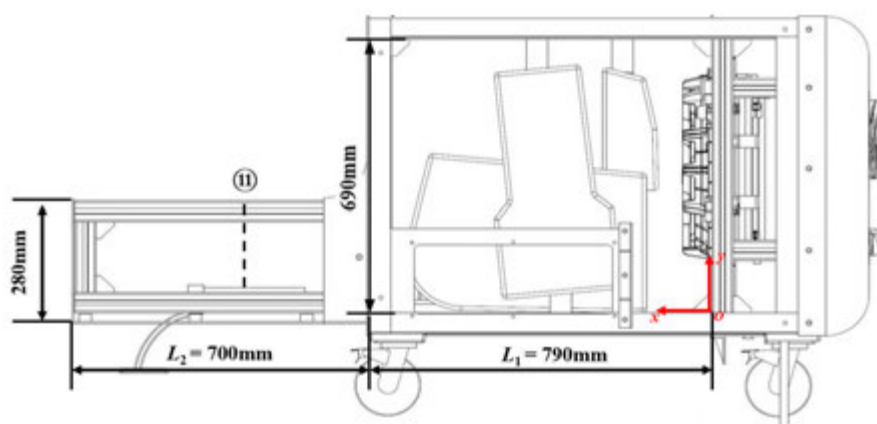


图 10 排气管舱温度场测试截面位置（截面⑪： $x/L = 1.34$ ）

Fig.10 Test section location in the exhaust pipe compartment (Cross-section ⑪: $x/L = 1.34$)

表 3 排气管舱温度场测试工况表

Table 3 Test conditions of the exhaust pipe compartment temperature field

测试工况	格栅类型	风扇转速 r/min	PTC 加热板温度/°C
17	格栅 1	0	0
18		1830	60
19		1830	80
20		1830	100

4.2 排气管舱温度场分布特征

图 11 所示为排气管舱内截面⑪位置处不同工况下的平均温度场分布情况，在风扇转速 $\Omega = 0$ r/min 的静置状态下，由于浮力的作用热气流向上运动，排气管舱内呈现出如图 11(a)所示三角形的高温区分布特点，无量纲平均温度最高值为 2.07，位于排气管正上方位置，高温集中点的存在会大大影响机舱内其他部件的使用寿命。

在怠速状态下，排气管被前端风扇卷吸进入的气流冷却，不同工况下冷却结果如图 11(b)-(d)所示，截面无量纲平均温度最高值分别为 1.16、1.30 和 1.36，舱室内高温集中点被大幅度冷却，冷却效果受到来流温度的影响。由于强制对流的存在，浮力的作用不再明显，高温区域主要围绕热源分布在排气管舱下半部分，舱室上半部分距离热源较远，平均温度分布更低。

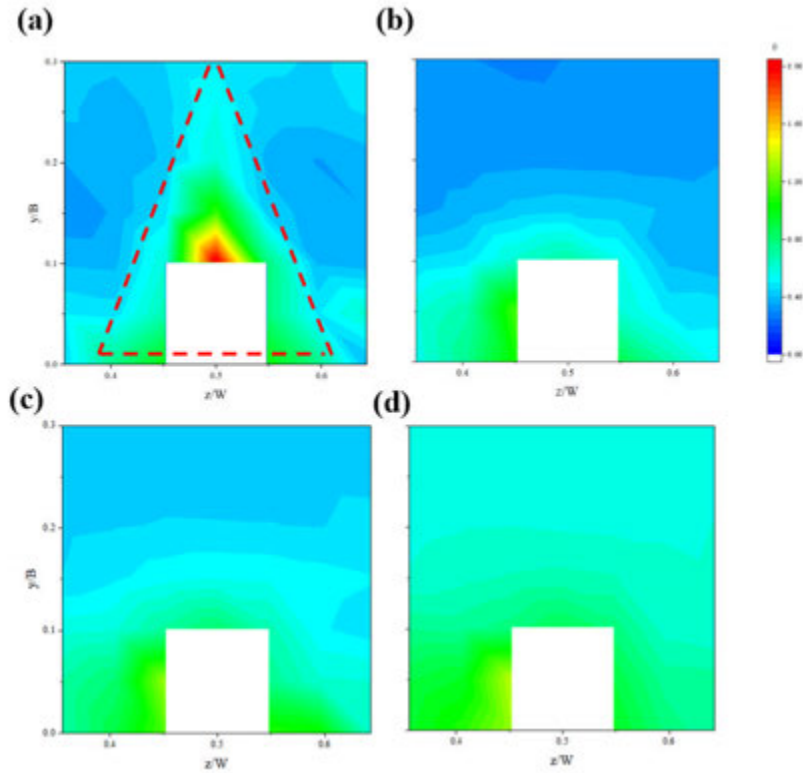


图 11 截面⑪处平均温度场分布图: ((a) $\Omega = 0 \text{ r/min}$, $T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $\Omega = 1830 \text{ r/min}$, $T_0 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $\Omega = 1830 \text{ r/min}$, $T_0 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) $\Omega = 1830 \text{ r/min}$, $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$;))

Fig.11 Distribution of characteristics temperature field on cross-section ⑪: ((a) $\Omega = 0 \text{ r/min}$, $T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $\Omega = 1830 \text{ r/min}$, $T_0 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $\Omega = 1830 \text{ r/min}$, $T_0 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) $\Omega = 1830 \text{ r/min}$, $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$;))

4.3 排气管舱流场分布特征

从图 11 的测量结果中可以发现,从静置状态转为怠速状态后,排气管舱内最高温度区域从排气歧管正上方位置转移至偏左侧位置,下面结合排气管舱内的流场分布特征来对这一现象进行解释。

图 12(a)给出了排气管舱内 x - z 平面方向流场示意图,截面位置位于过排气管圆心处 ($y/B = 0.06$),图 12(b)给出 y - z 平面方向流场示意图,截面位置与截面⑪ ($x/L = 1.34$) 重合。可以看出,由于变速箱部件的阻挡,发动机舱排出的气流主要从变速箱左侧空旷区域流入排气管舱内,在排气歧管处具有较高的切向速度,如图 12(b)红色箭头所示,气流将在左侧管壁处直接冲击排气歧管,增强对流换热的效果,气流能够带走更多的热量形成高温气体,因此怠速状态下排气歧管左侧测量到的温度更高。实验结果表明,发动机舱内零部件的布置情况会直接影响流经排气歧管的冷却气流的流动状态,从而影响排气歧管周围的温度场分布。在对发动机舱进行结构设计时应考虑这一点,从而控制发热元件高温集中区域尽量远离敏感部件。

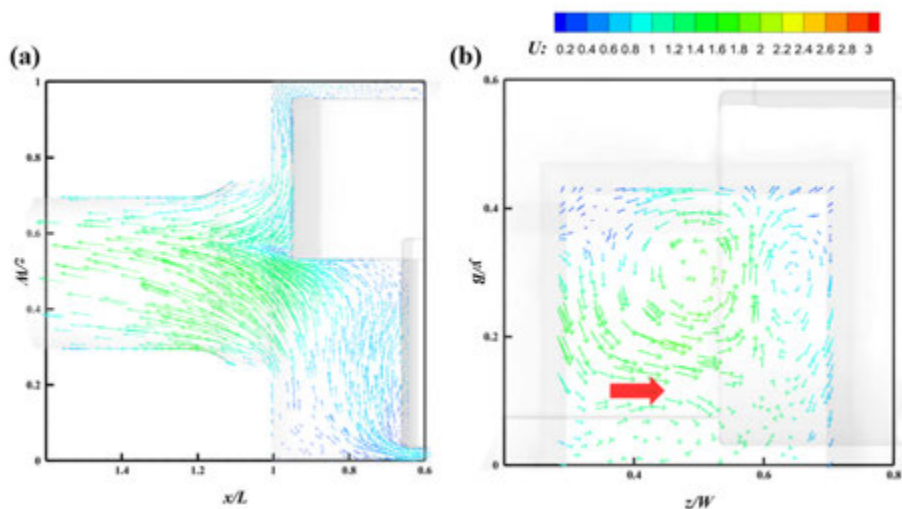


图 12 排气管舱内流场分布特征: ((a) x-z 平面流线图, $y/B = 0.06$; (b) y-z 平面流线图, $x/L = 1.34$)

Fig.12 Distribution characteristics of flow field in exhaust pipe compartment: ((a) Streamlines on x-z plane, $y/B = 0.06$; (b) Streamlines on y-z plane, $x/L = 1.34$)

5 结 论

本文实验测量了在不同工况下 1:1 台架汽车发动机舱及排气管舱内的温度场分布情况,详细讨论了发动机舱内高温集中区域的分布特点,探究了格栅类型、风扇转速及 PTC 加热板温度对舱内温度场分布的影响情况,并结合 CFD 流场仿真的手段解释了发动机舱内高低温区域的产生原因。进一步测量了静置及不同怠速状态下高温排气歧管周围的温度分布特点,结合排气管舱内流场特征分析了不同工况下高温集中区域偏离现象的原因,可以得到以下结论:

(1) 怠速状态下,由于风扇对前端格栅来流的扰乱作用,以及低速状态下气流温升的不变性,仅改变进气格栅类型及风扇转速快慢对发动机舱内各截面平均温度场的分布特征没有较大影响。

(2) 在风扇尾流区,热气流主要从风扇叶尖所在圆周附近射出,在发动机迎风面附近呈回旋形运动形式,热气流滞留导致高温区的形成。在发动机舱中部区域,热气流主要在发动机与机舱上盖板的间隙处流向机舱下游,变速箱上方形成大片低温区而导致整个截面平均温度被拉低。在发动机舱后方区域,没有受到风扇射出热气流的直接冲击,整体温度不高,由于回流现象及发动机部件的阻挡作用,形成了舱内上半部分平均温度较下半部分偏高的温度场分布特点。

(3) 发热元件排气歧管附近的高温集中区域会受到发动机舱内部件的影响而发生偏移,机舱内部件的布置对舱内流场分布的影响是造成这种偏移的主要原因。

参考文献

- [1] Wang J P, Yan T S, Zhang Z J. Numerical Simulation and Experimental Research on Engine Room Heat Dissipation Performance of a Hybrid Car[C]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,

2021, 1194, 012005.

- [2] P Setlur, J Wagner, D Dawson, J Chen, Nonlinear controller for automotive thermal management systems[C]. Proceedings of the 2003 American Control Conference, 2003., Denver, CO, USA, 2003, pp. 4699-4704.
- [3] Alajbegovic A, Xu B, Konstantinov A, Amodeo J, et al. Simulation of Cooling Airflow under Different Driving Conditions[C]. SAE Technical Paper, 2007-01-0766, 2007.
- [4] Torregrosa A J, Broatch A, et al. Assessment of the Influence of Different Cooling System Configurations on Engine Warm-up, Emissions and Fuel Consumption[J]. International Journal of Automotive Technology, 2008, 9(4): 447-458.
- [5] A Lajunen, Y Yang, A Emadi. Review of Cabin Thermal Management for Electrified Passenger Vehicles[C]. IEEE Transactions on Vehicular Technology, vol. 69, no. 6, pp. 6025-6040, June 2020.
- [6] A Enthaler, T Weustenfeld, F Gauterin, J Koehler. Thermal management consumption and its effect on remaining range estimation of electric vehicles[C]. 2014 International Conference on Connected Vehicles and Expo (ICCVE), Vienna, Austria, 2014, pp. 170-177.
- [7] Zhang Y C, Jian J S, Wang G H, et al. Research on Vehicle Aerodynamics and Thermal Management Based on 1D and 3D Coupling Simulation[J]. 2022, 15(18), 6783.
- [8] Hong S, Kyoung S, Sung W, Lee D, et al., Development of Vehicle Thermal Management Model for Improving the Energy Efficiency of Electric Vehicle[C], SAE Technical Paper, 2022-01-0201, 2022.
- [9] Wang Y, Gao Q, Zhang T, Wang G, et al. Advances in Integrated Vehicle Thermal Management and Numerical Simulation[J]. Energies, 2017, 10, 1636.
- [10] Sefkat G, Ozel M A. Experimental and numerical study of energy and thermal management system for a hydrogen fuel cell-battery hybrid electric vehicle[J]. Energy, 2021, 238, 121794.
- [11] Jing Ma, Yongfei Sun, Shiang Zhang, et al. Experimental study on the performance of vehicle integrated thermal management system for pure electric vehicles[J]. 2022, 253, 115183.
- [12] Garud K S, Kudriavskiy Y, Lee M S, et al. Numerical Study on Thermal and Flow Characteristics of Divergent Duct with Different Rib Shapes for Electric-Vehicle Cooling System[J]. Symmetry Basel, 2022, 14(8), 1696.
- [13] Pan, F., Schoon, R., Putta, S., Ogale, A. et al. A Practical Simulation Approach for Truck Cooling System At Early Stage Design Process and Development[C]. SAE Technical Paper, 2010-01-1927, 2010.
- [14] Guo Zeng-Yuan, Zhang Chao-Min. Thermal drive in centrifugal fields—mixed convection in a vertical rotating cylinder[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1992, 35(7):0635-1644.
- [15] Z Y Guo, D Y Li, B X. Wang. A novel concept for convective heat transfer enhancement[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1988, 41(14):2221-2225.
- [16] Z Y Guo, W Q Tao, R K Shah. The field synergy (coordination) principle and its applications in enhancing single phase convective heat transfer[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005, 48(9): 1797-1807.
- [17] Khaled M, Alshaer A, Hachem F, et al. Effects of ground vehicle inclination on underhood compartment cooling[J]. International Journal of Automotive Technology, 2012, 13(6):895–904.

- [18] X M Xu, R Z Li, J Q Fu, H B Jiang. Research on the heat flow field synergy of electric vehicle power cabin at different charge and discharge rates[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017,117:397-408.
- [19] Lyu M, Alsulaiman Y, Hall M J, Matthews R D. Impacts of Intake Throttling on the Combustion Characteristics and Emissions of a Light-Duty Diesel Engine under the Idle Mode[J]. *Energies*, 2022, 15(23), 8846.
- [20] Previati G, Mastinu G, Gobbi M. Thermal Management of Electrified Vehicles-A Review[J]. *Energies*, 2022, 15(4), 1326.
- [21] Burke J, Haws J. Vehicle Thermal Systems Modeling Using FLOWMASTER2[C]. SAE Technical Paper, 2001-01-1696, 2001.
- [22] Zhao L P, Li T T, Guo B T, et al. Improving aero-thermal environment in vehicle under-hood through small modification upstream the cooling module[J]. *Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers Part D-Journal of Automobile Engineering*, 2022, 237(5):1003-1020.
- [23] Yang, S., Wang, D., Dang, Y., and Li, L., Numerical Simulation and Optimization of the Underhood Fluid Field and Cooling Performance for Heavy Duty Commercial Vehicle under Different Driving Conditions[C]. SAE Technical Paper, 2015-01-2902, 2015.
- [24] Ramesh A K, Shaver G M, Allen C M, et al. Utilizing low airflow strategies, including cylinder deactivation, to improve fuel efficiency and aftertreatment thermal management[J]. *International Journal of Engine Research*, 2017, 18(10):1005-1016.

导热过程的倒易关系¹

薛提微, 过增元

(清华大学工程力学系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(Tel: 010-62796332, Email: demgzy@tsinghua.edu.cn)

摘要: 对于满足傅里叶导热定律的导热过程来说, 其最小作用量为熵耗散率。倒易关系与最小作用量原理之间是具有对应关系的。基于此, 本文建立了导热过程的倒易关系。稳态导热过程可看作是一种广义的热力学平衡态。熵耗散率是该广义平衡态下的能量函数, 而温差和热导率则视为该广义平衡态下的自变量。所建立的倒易关系数学上表现为熵耗散率对温差和热导率的二阶混合偏导相等。这揭示了温差和热导率对导热不可逆性的影响机制以及热导率与温差之间的耦合机制, 为理解导热及其他线性输运过程提供了新思路。

关键词: 导热过程; 傅里叶导热定律; 熵耗散率; 最小作用量原理; 倒易关系

0 前言

人们在对不可逆输运现象的长期观察中, 总结出了可靠的经验定律。例如, 导热过程中有傅里叶导热定律, 导电过程中有欧姆定律, 质量扩散过程中有菲克定律, 流体流动过程中则有牛顿黏性定律等等。理解这些不可逆输运现象和定律对于提高工程领域能源利用效率具有重要指导意义。

最小作用量原理的引入是理解不可逆输运现象物理机制的重要一步。早在 1931 年, 昂萨格[1,2]借鉴力学中的瑞利耗散函数定义了不可逆输运过程的耗散函数, 提出了最小能量耗散原理, 而后又以熵产率作为作用量统一度量不同输运过程的不可逆性。在此基础上, 普利高津[3]发展了最小熵产原理, 指出近平衡区的导热过程等线性输运过程的定态对应其熵产率的最小值。不过, 熵产最小原理要求热导率与温度的平方成反比[3-5]。这一原则是具体明确的, 但似乎又是非物理的[4]。因为这与经验定律——傅里叶导热定律相矛盾。傅里叶导热定律指出, 通常情况下的热导率应接近于一个常数。最近的研究表明, 满足傅里叶导热定律的导热过程, 其最小作用量应该是熵耗散率[6,7]。相应地, 熵耗散率才是描述该导热过程不可逆性的量度。

倒易关系与最小作用量原理之间具有对应关系。事实上, 昂萨格最开始提出最小能量耗散原理恰是为了导出不可逆输运耦合现象中的倒易关系。昂萨格针对不同的输运过程定义了不同的流与力。他指出, 流与力的乘积是不可逆输运耦合现象的最小作用量, 而描述流与力之间关系的唯象系数之间则满足倒易关系[1,2]。熵耗散率已被证明是满足傅里叶导热定律的导热过程真正的最小作用量。对应于熵耗散率的最小作用量, 本文导

¹ 基金资助: 国家自然科学基金 (51356001, 52250273); 清华大学自主科研计划

出了导热过程的倒易关系。所建立的倒易关系可以定量给出各外部因素如温差和热导率等对导热不可逆性的影响机制，以及不同因素之间的耦合关系。它可以深刻地揭示导热过程发生的物理机制，同时为导热过程的优化设计提供指导。

1 热力学中的倒易关系

倒易关系是热力学中的基础理论。它包括两方面内容，一是平衡态热力学中的麦克斯韦关系，二是非平衡态热力学中的昂萨格倒易关系。麦克斯韦关系是不同形式能量转换过程所遵循的基本物理限制，它将不可测量熵与其他基本物理量（温度、压力和体积）联系起来。麦克斯韦关系来自基本能量函数，它是平衡热力学系统中所有信息的来源[8,9]。昂萨格倒易关系则是不可逆输运耦合现象所遵循的基本物理限制[1,2]，是非平衡态热力学的基础理论之一，对于简化实验工作具有重要意义。无论是麦克斯韦关系还是昂萨格倒易关系，它们都与热力学对称性密切相关[10,11]。首先，从形式上看，它们均具有极好的对称性。其次，从物理内涵角度考虑，它们是基于对称的对定量关系的一个普遍性的约束。麦克斯韦关系以及昂萨格倒易关系的成立不依赖于任何具体物质结构假设。由对称性所带来的普遍性使得倒易关系成为热力学最重要的概念和定律之一。

倒易关系与最小作用量原理之间具有深刻的联系。最小作用量原理从数学上看是变分原理或极值原理，对应极大值或极小值状态。这无论是在平衡态热力学还是非平衡态热力学都是常见的。Callen[11]指出，热力学唯一的包罗万象的问题是确定一个封闭系统的平衡态。在给定约束条件下，当系统达到平衡态时，能量函数取得极值。例如，最常见的孤立系统熵增原理，在总能量和总体积给定条件下，系统达到平衡状态时总熵达到最大值。又如最小吉布斯自由能原理，在等温、等压且不做其他功的条件下，体系自发的变化总是向吉布斯能减小的方向进行，直到达到平衡为止，此时体系吉布斯自由能达到该条件下的最小值。孤立系统熵增原理和最小吉布斯自由能原理均是平衡态热力学中的最小作用量原理，而它们具有各自对应的麦克斯韦倒易关系。而昂萨格的最小能量耗散原理以及普利高津的最小熵产原理则是最小作用量原理在非平衡态热力学中的体现。它们均具有与之相对应的昂萨格倒易关系。尽管非平衡态热力学中的最小作用量原理和倒易关系可能并不与真实过程的物理本构关系相吻合，但最小作用量原理与倒易关系之间的对应性总是存在的。

2 导热过程的倒易关系

在热力学中，倒易关系表达两种不同能量之间转换或不同输运过程之间耦合的定量关系。从一个更一般的角度看，倒易关系表达在某一物理场景之下两种因素或对象之间的相互影响（耦合）机制。下面推导满足傅里叶导热定律的导热过程的倒易关系。

图 1 是一个一维线性导热过程，物体总热导率 λ 给定。初始时刻在物体两端施加一个恒定温差 $\Delta T = T_{w1} - T_{w2}$ ，那么沿 x 方向最终会建立起一个稳定热流 q 。最小作用量原理告诉我们，从初始时刻开始，系统的熵耗散率将会不断减小，直到达到一个非平衡定态，此时便对应熵耗散率最小的极值状态。从平衡态热力学的视角来理解，这一稳态导热过程是一种广义的对应能量函数取极值的热力学平衡态。如此一来，熵耗散率可视为此广

义平衡态的能量函数（最小作用量），而该能量函数存在对应的广义麦克斯韦倒易关系。稳态导热过程中有两个约束条件，一个是温差，一个是总热导率。可将它们视为该广义平衡态下的自变量。那么接下来便是确定与该广义平衡态的自变量所对应的共轭变量的形式以及倒易关系的表达式。

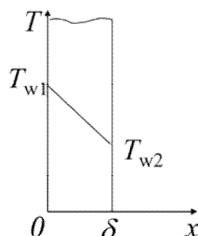


图 1 一维线性导热过程示意图

以焓耗散率作能量函数，以约束条件温差和总热导率作自变量，基于傅里叶导热定律：

$$q = \frac{\lambda}{\delta} \Delta T \quad (1)$$

给出系统的类热力学微分关系式：

$$\begin{aligned} dG_{\text{dis}} &= d(q\Delta T) = \left(\frac{\partial G_{\text{dis}}}{\partial(\Delta T)} \right)_{\lambda} d(\Delta T) + \left(\frac{\partial G_{\text{dis}}}{\partial \lambda} \right)_{\Delta T} d\lambda \\ &= 2qd(\Delta T) + \frac{(\Delta T)^2}{\delta} d\lambda \end{aligned} \quad (2)$$

进一步地，类比于麦克斯韦倒易关系，基于公式（2）便可以得到该导热过程的倒易关系：

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G_{\text{dis}}}{\partial \Delta T} \right)_{\lambda}}{\partial \lambda} \right)_{\Delta T} = \left(\frac{\partial (2q)_{\lambda}}{\partial \lambda} \right)_{\Delta T} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G_{\text{dis}}}{\partial \lambda} \right)_{\Delta T}}{\partial \Delta T} \right)_{\lambda} = \left(\frac{\partial \left(\frac{(\Delta T)^2}{\delta} \right)_{\Delta T}}{\partial \Delta T} \right)_{\lambda} = 2 \frac{\Delta T}{\delta} \quad (3)$$

根据公式（2）可以看到一个有意思的结果，与温差自变量对应的共轭变量是热流。在热量流动方向上，热流是处处相等的，这体现了强度量的特征。由公式（2）还可以看出，温差变化对焓耗散率（导热过程不可逆性）的影响与热流大小密切相关。热流越大，温差变化对焓耗散率的影响就越大。热导率变化对焓耗散率的影响则与温差大小密切相关。温差越大，热导率变化对于焓耗散率的影响就越大。根据公式（3），导热过程的倒易关系数学上表现为焓耗散率对温差和热导率的二阶混合偏导相等。所建立的倒易关系给出了热导率与温差之间的定量制约关系。这深刻揭示了导热过程发生的物理机制，可以为导热过程的优化设计提供理论指导。

3 结 论

倒易关系包括麦克斯韦关系和昂萨格倒易关系是热力学中的基础理论。它们与最小作用量原理之间具有一一对应的关系。对于满足傅里叶导热定律的导热过程来说,其最小作用量为熵耗散率。基于此,本文建立了导热过程的倒易关系。

从平衡态热力学的视角看,稳态导热过程可视为一种广义的热力学平衡态。熵耗散率是该广义平衡态的能量函数,而温差和热导率则视为该广义平衡态的自变量。分析显示,热流是与作为自变量的温差所对应的共轭变量。在热量流动方向上,热流处处相等,体现了强度量的特征。所建立的倒易关系定量揭示了温差和热导率对导热不可逆性的影响机制以及热导率与温差之间的耦合机制。这是对导热过程物理机制的全新解读。本文分析同样适用于其他线性输运过程。

参考文献

- [1] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I[J]. Physical review, 1931, 37(4): 405
- [2] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. II[J]. Physical review, 1931, 38(12): 2265
- [3] Glansdorff P, Prigogine I. Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations. London: Wiley-Interscience Publishers, 1971
- [4] Martyushev L M , Nazarova A S , Seleznev V D . On the problem of the minimum entropy production in the nonequilibrium stationary state[J]. Journal of Physics A:Mathematical and Theoretical, 2007
- [5] De Groot S R, Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics. New York: Dover Publications, 2011
- [6] HUA, Yu-Chao; ZHAO, Tiao; GUO, Zeng-Yuan. Irreversibility and action of the heat conduction process. Entropy, 2018, 20.3: 206
- [7] HUA, Yu-Chao; GUO, Zeng-Yuan. The least action principle for heat conduction and its optimization application. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 105: 697-703
- [8] Ter Horst H J. Fundamental functions in equilibrium thermodynamics[J]. Annals of Physics, 1987, 176(2): 183-217
- [9] Tisza L. Generalized thermodynamics[M]. Cambridge: MIT press, 1966, p63, 65
- [10] Callen H. Thermodynamics as a science of symmetry[J]. Foundations of Physics, 1974, 4(4):423-443
- [11] Callen H. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics[M]. John Wiley & Sons, 1985, p3, 181, 313, 458