

能源效率、热电效应和纳米技术

任尚芬¹ 程伟^{2,†}

(1 美国伊利诺州州立大学物理系 伊利诺州 61790)

(2 北京师范大学低能核物理研究所 北京 100875)

摘要 文章介绍了能源效率、热电效应以及纳米技术这三者之间的关系。文章首先讨论了能源效率的重要性以及余热浪费对能源效率的影响,然后介绍了材料的热电效应以及利用热电效应使余热发电的可能性和实际应用中的主要障碍。最后阐明了近年来纳米技术的发展使得这一技术有可能取得突破性进展的主要原因。

关键词 能源效率,热电效应,量子限制,声子热导

Energy efficiency , thermoelectric effects and nanotechnology

REN Shang-Fen¹ CHENG Wei^{2,†}

(1 Department of Physics , Illinois State University , Normal IL 61790 , USA)

(2 Institute of Low Energy Nuclear Physics , Beijing Normal University , Beijing 100875 , China)

Abstract We discuss the relationship among energy efficiency , thermoelectric effects , and nanotechnology. We first discuss energy efficiency and the problem of waste heat , then describ the thermoelectric properties of materials and the possibility and challenges of using thermoelectrics to generate power from waste heat. Finally , we discuss the impact of nanotechnology on the thermoelectric properties of materials and why it provides a great potential for bringing thermoelectric energy applications to reality.

Keywords energy efficiency , thermoelectric effects , quantum confinement , phonon thermal conductivity

1 能源效率

能源和环境问题的重要性^[1],现在已被越来越多的人意识到。关注和重视能源和环境问题,为其作出力所能及的贡献,是我们每一个科学工作者不可推卸的社会责任。

美国是一个能源消耗大国。美国能源部对美国能源的来源和去向做过一些统计和分析。数据显示,美国2002年总共消耗能源约100(98.9)Quads(1 Quads = 10^{15} BTU(英国热能单位),1 BTU = 1055 J)。这其中包括核能8.1 Quads,水电2.6 Quads,生物燃料等3.2 Quads,天然气23.2 Quads,煤炭22.6 Quads,以及石油39.2 Quads(其中进口24.3Quads,国产14.9Quads)。这些能源分别用来发电,为工业生产及商业居民提供能源等等。而其中石油中的很大一部分(占石油总量的68%)用在交

通运输上(客、货车及飞机等)。这些用于交通运输的能源总和,只有39%作了有用功,而其余部分都浪费了。以一部汽车消耗的能源为例,一部汽车从燃烧汽油中获得能量,只有25%是用于发动机的工作,其余有30%的能量消耗在发动机的冷却上,还有40%的能量作为汽车尾气中的余热散发掉了。这也就是说,在汽车消耗的能源中,有70%左右作为废热消耗掉了。美国2002年统计数字显示,美国各种能源的总和约有56.2 Quads(占总量的57%左右)浪费了,而其中大部分浪费在废热上。如果把这些浪费的能量回收一部分,哪怕只有10%,则所节省的能量将超过美国每年从中东进口石油的总和。从这个意义上说,提高能源效率的重要性,绝不亚于开发新的能源,实在更为重要。提高能源效率问题

2007-07-03 收到

† 通讯联系人. Email :chengwei@bnu.edu.cn

对美国来说,不仅是能源问题,也关系到国家安全。

关于中国能源的情况,虽然我们没有具体数字和美国作比较,但是众所周知,中国能源消耗总量已超过美国,而且中国能源的浪费现象也是非常严重的。所以,提高能源效率问题对中国来说也具有同样的重要性。

如何从整体上有效地提高能源效率,是美国能源部支持的主要研究的方向之一。而热电效应是一种有可能把部分浪费的热能回收的行之有效的办法。

2 热电效应

热电效应最早是由 Thomas Johann Seebeck 在 19 世纪初发现的^[2]。当时他发现,如果把两种不同的金属首尾相连成一个环路,而把环路的两个接头分别置于不同的温度,则环路中就可能产生电流。这种电流的大小与两头温度的差别成正比。这种由于温度的差别而产生电流的效应被称为热电效应。热电效应最早期的主要应用是作为热电偶温度计,即如果已知一端的温度,根据环路中电流的大小可以测知另一端的温度。这种效应也称为 Seebeck 效应或热电发电^[3]。如果把热电器件反过来用,即在材料的两端加上电压使之产生电流,则材料中也会产生热的输运,使热量从高温端流向低温端或者从低温端流向高温端。一般的应用是使热量从低温端流向高温端,如同电冰箱的原理。这种效应一般被称为 Peltier 效应,或热电制冷^[3]。

热电效应的主要应用^[4]有两个方面:一个是热电发电,现有的应用包括宇宙飞船中的电源,以及军事上用炊火发电等特殊电源(日本和美国都有制造)。热电发电具有最广泛的应用潜力是我们刚才讨论过的废热发电,可以节省大量能源,其重要性前面已经讨论过。热电效应的另一个应用是热电制冷,包括电冰箱,电子集成电路中温度过热的控制,以及汽车上的自动温控椅等等。这里我想特别讨论一下热电冰箱。这种冰箱也称为固体冰箱,因为它不用传统的压缩机而只用半导体器件(或称固体器件)。与传统冰箱相比,固体冰箱系统简单,轻便可靠,无噪音,寿命长,而且非常环保。传统冰箱中用的氟利昂破坏大气中的臭氧层,在欧美很多国家已被禁用。传统冰箱自上市几十年以来,几乎没有太大的发展。如果采用固体冰箱,那将会给整个冰箱行业带来一个历史性的大变革。又例如汽车上的自

动温控椅,在炎热的夏天,自动温控椅的耗电约 44 W,而它在汽车中给人带来的舒适感比用电 4kW 的空调还要强得多,难怪这种自动温控椅上市以来非常抢手,现在美国已有四百多万辆高级轿车上安装了这种舒适椅。

既然热电效应这么有用,为什么我们所知道的热电应用仍然十分有限呢?主要原因是现有材料的热电效率还不够高。

材料的热电效率,一般用一个称为 Figure of Merit 的物理量(Z)来衡量^[5]。 Z 与材料其他物理性质的关系是 $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$,其中 α 是材料的 Seebeck 系数,

$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$,即材料中电势梯度与温度梯度之比 σ

是材料的电导率, κ 是材料的热导率。 $\kappa = \kappa_e + \kappa_p$,其中 κ_e 是电子热导,而 κ_p 是声子热导。从以上关系中我们看到,材料的热电效率与材料的电导率成正比,而与材料的热导率成反比。也就是说,好的热电材料应该具有很好的导电性和很差的导热性。专业术语将此称为电子晶体,声子玻璃,即理想的热电材料应该是电子极易流通的晶体以及声子(晶格热载流子)很难传导的玻璃。这本身常常是一对矛盾。因为我们知道的一般的电的良导体(如各种金属)都是热的良导体,而导电好但导热差的材料很难找到。

因为 Z 的物理量纲是 $1/T$ (其中 T 是温度),所以人们常用一个更方便的无量纲的物理量 ZT (这里 T 是绝对温度)来衡量材料的热电效率^[5]。在 1940 年代,有记录的热电系数约为 0.4,当时俄国的科学家 Abram Ioffe 用半导体热电材料成功地制造了利用煤油灯底座温度与室温的差别来发电的电源,其发电量可供无线电收音机使用。在以后的几十年间,材料的热电效率发展缓慢,一直都停留在小于 1 的范围内。而要有效地热电发电或制冷,对热电系数的要求分别为 2 和 4 以上。因为找遍了几乎所有材料却找不到足够好的热电材料,这一方面的研究后来几乎是销声匿迹了。直到 20 世纪 90 年代初,纳米技术的发展,为热电材料的研究和发展带来了新生^[6]。

3 纳米技术

材料的热电系数的突破是在 20 世纪 90 年代的初期^[6]。当时美国麻省理工学院的 Mildred S. Dressel-

haus 教授和她的研究小组根据量子力学的原理和纳米技术的发展指出,具有纳米结构的材料可能会具有很好的热电效应^[6]。一般说来,由于纳米材料中的量子限制效应,纳米材料中的电子态密度会更加集中,这有可能提高纳米材料的导电性。而对导热来说,材料的热导率主要由两项组成,声子热导和电子热导($\kappa = \kappa_e + \kappa_p$)。因为电子热导 κ_e 直接按照电导的变化而变化,所以要提高材料的热电效率必须从降低材料的晶格热导 κ_p 入手。纳米材料中有许多界面,这些界面对电子影响不大,但会对声子进行散射,从而使声子热导率大大降低,使得材料热电效率大大提高。这个理论一经提出,很快得到了科技界的响应。很快各种纳米热电材料被设计和制备出来,而材料的热电系数也在很短的时间内取得了突破性的进展。比如2000年左右,由RTI研制的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格的热电系数达到 $2.4^{[5]}$,2005年,由林肯实验室(Lincoln Lab)研制的 $\text{PbSeTe}/\text{PbTe}$ 量子点超晶格的热电系数达到了 $3.8^{[7]}$ 。目前,这些纳米热电材料大多仍是大学或国家实验室的研究项目或小型企业的研制产品。如何通过计算机的模拟,最有效地寻找和发展在不同条件下工作的最优化的热电材料,如何大规模、低成本和稳定地制造这些材料,如何对这些材料原子结构和特征进行测试和了解,如何对这些材料进行全面的评估,这些都是人们正在努力研究的课题。

我们有幸在美国从事热电材料方面的研究。我们的研究方向是利用计算机模拟的方法研究各种半导体纳米材料的物理特性,为半导体纳米热电材料

的研制和发展提供可靠的理论依据^[8]。因为这一研究方向对提高能源效率问题有可能发挥很大作用,特写此文将相关内容简单介绍给大家,抛砖引玉。希望各位科学工作者同行能有兴趣,大家都来关注能源和环境的问题,为其出谋划策,尽自己的力。

致谢 本文是任尚芬在中国科学院物理研究所光物理开放实验室访问工作期间完成的,特向光物理开放实验室表示感谢。

参考文献

- [1] 黄学杰. 物理,1984,11:651 [Huang X J. Wuli (Physics), 1984, 11: 651 (in Chinese)]
- [2] Goldsmid H J. Thermoelectric Refrigeration. New York: Plenum Press, 1964
- [3] 刘恩科,朱秉升,罗晋生等. 半导体物理学(第六版). 北京:电子工业出版社,2003 [Liu E K, Zhu B S, Luo J S et al. Semiconductor Physics (Six Ed.) Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2003 (in Chinese)]
- [4] 任红轩. 新材料产业,2006,5:65 [Ren H X. Adv. Mater. Ind., 2006, 5: 65 (in Chinese)]
- [5] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T et al. Nature, 2001, 413: 597
- [6] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y et al. Adv. Mater., 2007, 19: 1043
- [7] Harman T C, Walsh M P, LaForge B E et al. J. Electron. Mater., 2005, 34: L19
- [8] Ren S F, Cheng W, Chen G. J. Appl. Phys., 2006, 100: 103505

· 物理新闻和动态 ·

钢球使沙尘飞溅

两年前,荷兰特文特大学的Lohse D教授领导的研究组设计了一个能将金属球投射到沙床上形成弹坑的机械装置。他们发现当冲击球投向沙床时,首先是将表面沙尘向外喷射,接着冲击球继续向沙床穿透,而在沙床表面形成一个沙坑。这时沙尘的压力使沙坑中央出现一个向上喷射的沙柱,这个结果极其类似于在流水中投入一个石子时出现的水花飞溅的现象。这使研究者们联想到在流体系统中建立的大量流体动力学方程也可应用到小颗粒系统中去,因为如何定量地描述小颗粒系统是科学研究中的一个空白点。

Lohse D教授的研究组发现,空气压力对钢球穿透沙床的深度与沙柱喷射的高度有着密切的关系。他们做了一系列的实验,首先将机械装置容器内的空气任意地抽空,即可定量确定空气压力,然后再将冲击球上系上一个带有刻度的细线,可以精确记录下小球穿透的深度。他们使用直径为1.4cm的钢球投向沙床,可使小球的穿透深度达到40cm。接着再将容器内的空气多抽一些,这时空气压力降低,穿透深度会变小,沙柱的喷射高度也变低。这个现象的物理原因是由于空气压力的减小,加大了沙尘的阻尼,使穿透能力减小,这一点与流体的行为完全一致。实验表明,空气压力是影响小颗粒系统行为的一个重要因素。现在他们的研究结果正应用到爆炸后弹坑附近沙尘飞溅的分布上,同时也能应用到制药中粉状物质的混合上。

(云中客 摘自 Physics Review Letters, 6 July 2007)