



二氧化硅气凝胶基体材料热导率影响因素

喻凡¹，赵湉湉²，刘云苹²，孙宇飞²

(1. 中国轻工业武汉设计工程有限责任公司，湖北 武汉 430060；2. 山东建筑大学 热能工程学院，山东 济南 250101)

摘要：探讨二氧化硅气凝胶基体材料(未添加玻璃纤维、陶瓷纤维等用以改善二氧化硅气凝胶基体材料力学性能的功能添加物)等效热导率的数学模型,在不同结构尺度下(分别取0.2、0.4、0.6、0.8),分析环境压力(变化范围为1 Pa~100 kPa)、表观密度(变化范围为20~300 kg/m³)、比表面积(变化范围为200~1 000 m²/g)对二氧化硅气凝胶基体材料(以下简称基体材料)等效热导率的影响。基体材料自身热力学温度取300 K。环境压力、表观密度、比表面积一定条件下,基体材料等效热导率随结构尺度的减小而降低。结构尺度一定的条件下:环境压力为1 Pa~1 kPa时,基体材料等效热导率基本不随环境压力的变化而变化;当环境压力大于1 kPa后,基体材料等效热导率随环境压力的增大迅速增大。基体材料等效热导率随着表观密度的增大先减小后增大,存在最佳表观密度使基体材料等效热导率最小。基体材料等效热导率随着比表面积的增大而减小。

关键词：二氧化硅气凝胶；基体材料；热导率；影响因素

中图分类号：TU55 **文献标志码：**A

文章编号：1000-4416(2018)11-0A19-06

DOI:10.13608/j.cnki.1000-4416.2018.11.005



作者简介：喻凡，男，硕士，研究方向为可再生能源建筑应用技术。

1 概述

超级绝热材料的概念是20世纪90年代提出的,二氧化硅气凝胶作为纳米孔超级绝热材料的一

种独具开放性纳米级多孔结构及三维立体网状结构,气孔平均孔径一般在20 nm左右^[1-2],小于空气分子平均自由程^[3-5]。在气孔中气体分子的热运动受到了极大限制,进而在二氧化硅气凝胶纳米孔超级绝热材料内部产生零对流效应、无穷多遮热板效应、长路途效应等微纳尺度传热效应,表现出低热导率、低声阻抗及低折射率等特性,在航空航天、低温制冷、建筑节能等领域具有广泛的应用空间^[6]。

对于气凝胶(不仅限于二氧化硅气凝胶)纳米孔超级绝热材料,国内外学者对其传热机理及等效热导率的计算进行了大量深入研究。Zeng等人^[7]提出了3种交叉立方阵列结构模型:交叉方杆立方阵列、交叉圆杆立方阵列、球体杆状立方阵列结构。魏高升等人^[8]基于球体杆状立方阵列的基本结构单元建立气凝胶气-固耦合导热模型,分析得出纳米孔结构、固体颗粒的纳米尺度效应是气凝胶纳米

收稿日期:2017-09-23；修回日期:2018-01-12

孔超级绝热材料极低热导率的主要原因。赵俊杰等人^[9]考虑气凝胶微观结构特征及纳米尺度效应,建立了等效热导率预测的快速解析法模型,提高了预测的精度。Dan等人^[10]提出的空心球立方体阵列结构等效热导率求解模型,从理论上推导了气凝胶热导率的预测方程,并进行了实验验证。杨建明等人^[11]基于纤维在气凝胶基体材料中消光系数的不同计算方法和不同分布形式,提出了纤维增强气凝胶复合绝热材料存在的跨尺度、多物相、分形及相互耦合等问题。

本文探讨二氧化硅气凝胶基体材料(未添加玻璃纤维、陶瓷纤维等用以改善二氧化硅气凝胶基体材料力学性能的功能添加物)等效热导率的数学模型,在不同结构尺度下,分析环境压力、表观密度、比表面积对二氧化硅气凝胶基体材料等效热导率的影响。

2 数学模型

2.1 等效热导率

二氧化硅气凝胶基体材料(以下简称基体材料)热量传递主要包含气体导热、固体导热、辐射传热,在理论计算时,通常把气体导热、固体导热耦合在一起考虑,得到气-固耦合等效热导率。基体材料等效热导率 λ_{eff} 的计算式为^[12]:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{es}} + \lambda_{\text{rad}} \quad (1)$$

式中 λ_{eff} ——基体材料的等效热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

λ_{es} ——基体材料的气-固耦合等效热导率(描述基体材料的导热传热), $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

λ_{rad} ——基体材料的辐射热导率(描述基体材料的辐射传热), $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

2.2 气-固耦合等效热导率

笔者考虑基体材料纳米级球形颗粒连接的三维立体网状结构,结合经典的sierpinsky海绵体分形结构以及交叉球杆结构,采用交叉分形球杆结构^[12]研究基体材料内部气体、固体导热机理。

交叉分形球杆结构的基本结构单元见图1,一级分形结构见图2,二级分形结构见图3。基本结构单元是构成一级分形结构的基础单元,一级分形结构是构成二级分形结构的基础单元。基本结构单元实际上为固体颗粒球体+圆柱体(杆)的结构,圆柱体为固体颗粒球体与固体颗粒球体的接触结构,图

1给出的是过球杆轴线的截面 λ_g 为气相热导率 λ_s 为固相热导率。

由图1可知,球杆外为气体导热,球杆内为固体导热,将圆柱体直径 d 与固体颗粒直径 d_s 之比定义为结构尺度 β (结构尺度与基体材料自身结构参数有关,在本文中对 β 为0.2~0.8范围内的基体材料进行分析)。定义一级分形结构的正立方体中间孔隙边长 L_{in} 与正立方体外边长 L_{out} 之比为 γ 。

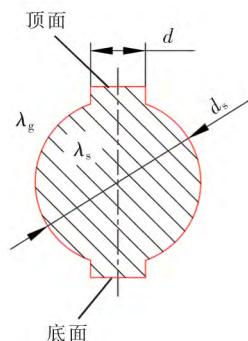


图1 基本结构单元

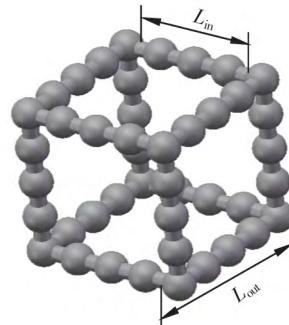


图2 一级分形结构

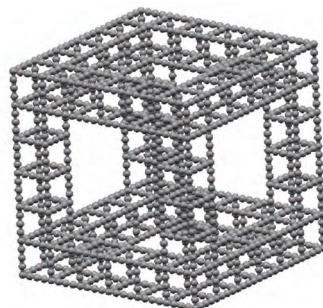


图3 二级分形结构

设定基本结构单元体从顶面到底面为一维传热过程,根据热阻串并联等效电路法,可得到交叉分形球杆结构的一级分形结构、二级分形结构等效热导率计算式^[13]:

$$\lambda_{\text{eop},1} = \lambda_{\text{unit}}(1-\gamma)^2 + \frac{2\lambda_{\text{unit}}\lambda_g\gamma(1-\gamma)}{\lambda_g(1-\gamma) + \lambda_{\text{unit}}\gamma} + \lambda_g\gamma^2 \quad (2)$$

$$\lambda_{\text{eop},2} = \lambda_{\text{eop},1}(1-\gamma)^2 + \frac{2\lambda_{\text{eop},1}\lambda_g\gamma(1-\gamma)}{\lambda_g(1-\gamma) + \lambda_{\text{eop},1}\gamma} + \lambda_g\gamma^2 \quad (3)$$

式中 $\lambda_{\text{eop},1}$ 、 $\lambda_{\text{eop},2}$ ——一级分形结构、二级分形结构的气-固耦合等效热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

λ_{unit} ——基本结构单元的气-固耦合等效热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

γ ——一级分形结构的正立方体中间孔隙边长与正立方体外边长之比

λ_g ——气相热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

基本结构单元的气-固耦合等效热导率 λ_{unit} 、一级分形结构的正立方体中间孔隙边长与正立方体外边长之比 γ 的计算式分别为:

$$\lambda_{\text{unit}} = \frac{-2\lambda_s^2\lambda_g}{(\lambda_g - \lambda_s)^2} \cdot \ln \left[1 + \cos(\arcsin \beta) \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s} - 1 \right) \right] - \cos(\arcsin \beta) \frac{2\lambda_g\lambda_s}{\lambda_s - \lambda_g} + \beta^2\lambda_s \quad (4)$$

$$2\gamma^3 - 3\gamma^2 + 1 - \sqrt{\frac{6(1-q)}{\pi}} = 0 \quad (5)$$

$$q = \frac{\rho_0}{1 - \rho_{\text{bulk}}} \quad (6)$$

式中 λ_s ——固相热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

β ——结构尺度

q ——基体材料孔隙率

ρ_0 ——基体材料表观密度, kg/m^3

ρ_{bulk} ——二氧化硅气凝胶块材密度, kg/m^3 , 本文取 $2200 \text{ kg}/\text{m}^3$

式(2)、(3)为基体材料气-固耦合等效热导率的迭代计算式, 本文采用二级分形结构来描述基体材料结构, 则气-固耦合等效热导率 λ_{gs} 为 $\lambda_{\text{eop},2}$ 。式(6)中气凝胶多孔材料表观密度 ρ_0 指材料的质量与表观体积之比, 表观体积为固体颗粒体积与气孔

体积之和。二氧化硅气凝胶块材密度 ρ_{bulk} 指材料不含气孔体积的条件下, 材料的质量与固体颗粒体积之比。

① 气相热导率

在分子运动理论的基础之上, 考虑分子无规则热运动, 气体分子平均自由程表征了气体分子传递热量的能力。设定基体材料孔隙中的气体为空气, 则气相热导率 λ_g 的计算式为^[14]:

$$\lambda_g = \frac{0.46m_g c_V \frac{p}{kT}}{\frac{0.25A_s \rho_0}{q} + \frac{\sqrt{2}p\pi d_g^2}{kT}} \cdot (2.25\xi - 1.25) \left(\frac{8kT}{\pi m_g} \right)^{0.5} \quad (7)$$

式中 m_g ——单个空气分子质量, kg , 为 $4.648 \times 10^{-26} \text{ kg}$

c_V ——空气比定容热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 本文取 $717 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

p ——环境压力, Pa

k ——玻耳兹曼常数, J/K , 为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{K}$

T ——基体材料自身热力学温度, K

A_s ——基体材料比表面积(由实测可以得到), m^2/kg

d_g ——单个空气分子平均直径, m , 为 $3.53 \times 10^{-10} \text{ m}$

ξ ——绝热系数, 本文取 1.4

② 固相热导率

对于基体材料, 其固体导热主要是依赖固体颗粒分子在晶格平衡位置附近的振动进行的。固相热导率一般采用 Wang 等人^[15]计算纳米尺度颗粒等效热导率的修正计算式进行计算:

$$\lambda_s = \frac{\lambda_{\text{bulk}}}{1 + \frac{8L}{3d_s}} \quad (8)$$

式中 λ_{bulk} ——二氧化硅气凝胶块材热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

L ——二氧化硅声子平均自由程, m , 取 $0.58 \times 10^{-9} \text{ m}$

Wei 等人^[16]通过拟合, 获得了二氧化硅气凝胶

块材热导率与自身热力学温度的关系式:

$$\lambda_{\text{bulk}} = 0.7526 + 3.1286 \times 10^{-3}T - 4.5242 \times 10^{-6}T^2 + 3.525 \times 10^{-9}T^3 \quad (9)$$

2.3 辐射热导率

基体材料对辐射传热而言为参与性介质,材料内部的辐射传热属于介质辐射。工程应用中,可用Rosseland方程计算基体材料辐射热导率^[16-17]:

$$\lambda_{\text{rad}} = \frac{16\sigma T^3}{3\rho_0 K_{e,m}} \quad (10)$$

式中 σ —斯忒藩-玻耳兹曼常量, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$, 取 $5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$

$K_{e,m}$ —基体材料 Rosseland 平均质量衰减系数, m^2/kg , 本文取 $22.7 \text{ m}^2/\text{kg}$ ^[18]

3 数值计算结果分析

结合基体材料等效热导率计算模型,利用Matlab软件编程计算。在不同结构尺度下(分别取0.2、0.4、0.6、0.8),分析环境压力(变化范围为1 Pa~100 kPa)、表观密度(选取基体材料通常的表观密度变化范围20~300 kg/m³进行分析)、比表面积(变化范围为200~1 000 m²/g)对二氧化硅气凝胶基体材料等效热导率的影响,基体材料自身热力学温度取300 K。

① 环境压力

表观密度 ρ_0 为 $114 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、比表面积 A_s 为 $787 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,不同结构尺度基体材料等效热导率随环境压力的变化见图4。由图4可知,相同环境压力下,基体材料的有效热导率随着结构尺度的减小而减小。结构尺度一定的条件下,环境压力为1 Pa~1 kPa时,基体材料等效热导率基本不随环境压力的变化而变化。当环境压力大于1 kPa后,基体材料等效热导率随环境压力的增大而迅速增大。这是主要是由于低压环境时,单位体积内气体分子数量少,气体分子的平均碰撞频率较小,此时气孔尺寸小于气体分子平均自由程,限制了气体分子的运动,气体分子自由运动的空间小,气体分子与固体颗粒壁面的碰撞减弱,气相热导率趋近于零,而固体导热和辐射传热基本不受环境压力的影响,基体材料等效热导率基本保持不变。随着环境压力增大,气体分子平均自由程逐渐减小,当环境压力增大到一定程度后,气体分子平均自由程开始小于气孔尺寸,气体分

子自由运动加快,对固体颗粒壁面的碰撞显著增强,基体材料等效热导率急剧增大。

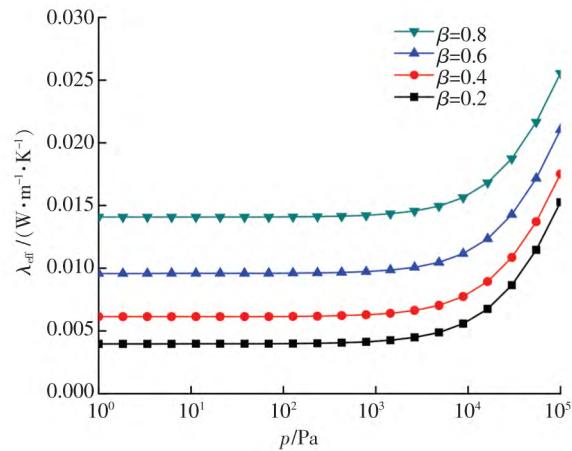


图4 表观密度 ρ_0 为 $114 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、比表面积 A_s 为 $787 \text{ m}^2/\text{g}$ 时不同结构尺度基体材料等效热导率随环境压力的变化

② 表观密度

比表面积 A_s 为 $787 \text{ m}^2/\text{g}$ 、环境压力 p 为 100 kPa 时,不同结构尺度基体材料等效热导率随表观密度的变化见图5。由图5可知,相同表观密度下,基体材料等效热导率随结构尺度的减小而减小。除结构尺度 β 为 0.2 外,其他 3 种结构尺度基体材料在表观密度 $20 \sim 300 \text{ kg}/\text{m}^3$ 范围内,随着表观密度的增大先减小后增大,且存在最佳表观密度,使基体材料的有效热导率最低。实际上,当结构尺度 β 为 0.2 时,基体材料也存在最佳表观密度,只不过对应的最佳表观密度要大于 $300 \text{ kg}/\text{m}^3$,图5未能显示。由图5得到的基体材料等效热导率随表观密度的变化趋势与文献[19-20]给出的结果一致。

③ 比表面积

表观密度 ρ_0 为 $114 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、环境压力 p 为 100 kPa 时,不同结构尺度基体材料等效热导率随比表面积的变化见图6。由图6可知,相同比表面积下,基体材料等效热导率随结构尺度的减小而减小。结构尺度一定的条件下,基体材料等效热导率随着比表面积的增大而减小,这是由于基体材料的高比表面积一方面极大增大了气固之间的接触界面,另一方面使固体颗粒尺寸和气孔尺寸减小,气孔对气体分子自由运动的束缚作用也逐渐增强,气体分子自由运动的空间范围减小,气相热导率大幅减小。此时,固相热导率、辐射热导率基本不变,从而导致基体材料等效热导率减小。

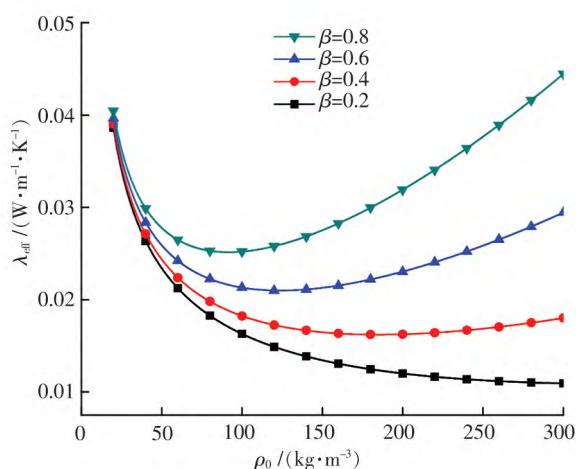


图5 比表面积 A_s 为 $787 \text{ m}^2/\text{g}$ 、环境压力 p 为 100 kPa 时不同结构尺度基体材料等效热导率随表观密度的变化

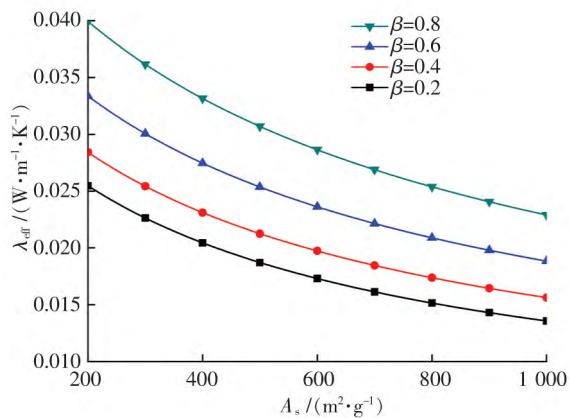


图6 表观密度 ρ_0 为 $114 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、环境压力 p 为 100 kPa 时不同结构尺度基体材料等效热导率随比表面积的变化

4 结论

探讨二氧化硅气凝胶基体材料(未添加玻璃纤维、陶瓷纤维等用以改善二氧化硅气凝胶基体材料力学性能的功能添加物)等效热导率的数学模型,在不同结构尺度下(分别取0.2、0.4、0.6、0.8),分析环境压力(变化范围为1 Pa~100 kPa)、表观密度(变化范围为20~300 kg/m³)、比表面积(变化范围为200~1 000 m²/g)对二氧化硅气凝胶基体材料(以下简称基体材料)等效热导率的影响。

环境压力、表观密度、比表面积一定条件下,基体材料等效热导率随结构尺度的减小而降低。结构尺度一定的条件下:a.环境压力为1 Pa~1 kPa时,基体材料等效热导率基本不随环境压力的变化而变化;当环境压力大于1 kPa后,基体材料等效热导率随环境压力的增大迅速增大。b.基体材料等效热导率随着表观密度的增大先减小后增大,存在最佳表

观密度,使基体材料等效热导率最小。c.基体材料等效热导率随着比表面积的增大而减小。

参考文献:

- [1] WANG J ,KUHN J ,LU X. Monolithic silica aerogel insulation doped with TiO_2 powder and ceramic fibers [J]. Journal of Non - Crystalline Solids ,1995 ,186: 296 - 300.
- [2] ZHANG L J ,GU J H ,YAO H Y ,et al. Preparation and thermal stability of porous silica - based monoliths [J]. Journal of Inorganic Materials 2011 ,26(9) : 949 - 954.
- [3] SCHMIDT M ,SCHWERTFEGER F. Applications for silica aerogel products [J]. Journal of Non - Crystalline Solids ,1998 ,225: 364 - 368.
- [4] FRICKE J. Aerogels and their applications [J]. Journal of Non - Crystalline Solids ,1992 ,147: 356 - 362.
- [5] 倪文,刘凤梅. 纳米孔超级绝热材料的原理及制备 [J]. 新型建筑材料 2002(1) : 36 - 38.
- [6] LI Y ,CHEN T ,WANG X ,et al. Band structures in two - dimensional phononic crystals with periodic jerusalem cross slot [J]. Physica B Physics of Condensed Matter ,2015 ,456: 261 - 266.
- [7] ZENG S Q ,HUNT A ,GREIF R. Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel [J]. Journal of Heat Transfer ,1995 ,117(4) : 1055 - 1058.
- [8] 魏高升,张欣欣,于帆. 超级绝热材料气凝胶的纳米孔结构与有效热导率 [J]. 热科学与技术 ,2005 ,4 (2) : 107 - 112.
- [9] 赵俊杰,于海童,段远源,等. 基于微观结构的气凝胶热导率分析 [J]. 工程热物理学报 2013(10) : 1926 - 1930.
- [10] DAN D ,ZHANG H ,TAO W Q. Effective structure of aerogels and decomposed contributions of its thermal conductivity [J]. Applied Thermal Engineering ,2014 ,72(1) : 2 - 9.
- [11] 杨建明,吴会军,王沫然. 预测纤维增强气凝胶复合材料热导率的研究进展 [J]. 材料导报 ,2015 ,29 (11) : 124 - 128.
- [12] 陆规,段远源,王晓东. 微米尺度结构特征对纳米材料热导率的影响 [J]. 宇航材料工艺 ,2011 ,41(1) : 29 - 33.
- [13] XIE T ,HE Y L ,HU Z J. Theoretical study on thermal conductivities of silica aerogel composite insulating material [J]. Int. J. Heat Mass Transfer 2013 ,58: 540 - 552.

- [14] ZENG S Q ,HUNT A ,GREIF R. Mean free path and apparent thermal conductivity of a gas in a porous medium [J]. *J. Heat Trans.* ,1995 ,117: 758 – 761.
- [15] WANG B X ,ZHOU L P ,PENG X F. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles [J]. *Int. J. Heat Mass Transfer* 2003 ,46: 2665 – 2672.
- [16] WEI G ,LIU Y ,ZHANG X ,et al. Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2011 ,54(11) : 2355 – 2366.
- [17] HOWELL J R ,MENGUC M P ,SIEGEL R. Thermal radiation heat transfer [M]. Boca Raton: CRC Press , 2010: 134 – 137.
- [18] BI C ,TANG G H ,HU Z J. Heat conduction modeling in 3 – D ordered structures for prediction of aerogel thermal conductivity [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer* 2014 ,73(6) : 103 – 109.
- [19] QU Z G ,FU Y D ,LIU Y ,et al. Approach for predicting effective thermal conductivity of aerogel materials through a modified lattice Boltzmann method [J]. *Applied Thermal Engineering* 2018 ,132: 4770 – 4776.
- [20] LU X ,CAPS R ,FRICKE J ,et al. Correlation between structure and thermal – conductivity of organic aerogels [J]. *Journal of Non – Crystalline Solids* ,1995 ,188: 226 – 234.

Influencing Factors on Thermal Conductivity of Silica Aerogel Matrix Material

YU Fan ZHAO Tiantian ,
LIU Yunping SUN Yufei

Abstract: The mathematical model of equivalent thermal conductivity of silica aerogel matrix mate-

rial (not adding glass fiber or ceramic fiber function additives to improve the mechanical properties of silica aerogel matrix material) is discussed. The influences of environmental pressure (variation range is 1 Pa to 100 kPa) ,apparent density (variation range is 20 to 300 kg/m³) and specific surface area (variation range is 200 to 1 000 m²/g) on the equivalent thermal conductivity of silica aerogel matrix material (hereinafter referred to as matrix material) are analyzed under different structural scales (0.2 \varnothing 0.4 \varnothing 0.6 and 0.8) . The thermodynamic temperature of the matrix material is 300 K. Under certain conditions of environmental pressure ,apparent density and specific surface area ,the equivalent thermal conductivity of the matrix material decreases with the decrease of the structure scale. Under certain condition of the structural scale ,the equivalent thermal conductivity of the matrix material does not change with the change of the environmental pressure when the environmental pressure is 1 Pa to 1 kPa ,and the equivalent thermal conductivity of the matrix material increases rapidly with the increase of the environmental pressure when the environmental pressure is greater than 1 kPa. The equivalent thermal conductivity of the matrix material decreases first and then increases with the increase of the apparent density ,and there is the best apparent density ,which makes the equivalent thermal conductivity of the matrix material minimum. The equivalent thermal conductivity of the matrix material decreases with the increase of the specific surface area.

Key words: silica aerogel; matrix material; thermal conductivity; influencing factor

