

α -Al₂O₃介孔材料导热特性的模拟*

袁思伟¹⁾ 冯妍卉^{1)2)†} 王鑫¹⁾³⁾ 张欣欣¹⁾²⁾

1)(北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

2)(北京科技大学冶金工业节能减排北京市重点实验室, 北京 100083)

3)(北京市煤气热力工程设计院有限公司, 北京 100032)

(2013年5月2日收到; 2013年10月3日收到修改稿)

本文针对 α -Al₂O₃ 有序介孔材料的导热特性开展分子动力学模拟分析。提出了一种保证电中性的孔道结构构造方法; 采用逆非平衡分子动力学方法(muller-plathe法), 选取 Matsui 势为作用势, 模拟计算了 Al₂O₃ 介孔晶体材料在不同环境温度下沿孔道轴向方向的热导率; 并借助全面实验分析法, 设计了模拟条件, 以考察孔径和孔隙率对热导率的影响。模拟结果显示: 介孔 Al₂O₃ 热导率先随温度的升高呈上升趋势, 并在 200—400 K 之间取得极值; 而后在 400—1400 K 范围内, 热导率随温度的升高几乎呈线性下降。孔隙率一定时, 随孔径增大, 介孔 Al₂O₃ 材料比表面积降低, 界面散射的抑制作用减弱, 使材料热导率略有上升; 孔径一定时, 随孔隙率上升, 孔道壁面声子数减少, 材料热导率下降明显; 相对于孔径因素, 材料孔隙率对声子导热影响更大。

关键词: 介孔材料, 氧化铝, 分子动力学模拟, 热导率

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

DOI: 10.7498/aps.63.014402

1 引言

近几年, 以介孔材料为基材进行功能材料的组装引起越来越多的关注^[1,2]。利用介孔材料比表面积大、孔道有序、孔径可调及孔道表面可修饰等特点^[3], 将纳米尺度的金属或非金属超微粒(或分子)用物理或化学的方法组装到介孔材料中, 形成具有新物理或化学特性的异质复合材料, 成为纳米材料技术发展的新方向^[4]。

氧化铝(Al₂O₃)是一种重要的介孔复合材料基材(简称AAO模板), 在防止纳米填充材料结晶化, 增强材料的化学稳定性和耐久性方面与二氧化硅基材发挥着同等重要的作用^[5]。近年来, 人们先后采用水热合成法^[6,7]、溶胶-凝胶法^[8,9]、沉淀法^[10,11]、微乳液法^[12]、离子液法^[13]、硬模板法^[14]

等方法制备出不同孔径及孔隙密度的 Al₂O₃ 介孔材料。有关其研究主要集中在吸附、催化等特性方面。Moratti, Lenarda 等^[15]采用负载铜的酸改性有序介孔氧化铝作为催化剂, 催化净化氢气流体中的一氧化碳, 研究表明合成出的负载 Cu 的介孔氧化铝具有高的活性及选择性; Wang 等^[16]通过酸碱中和试验研究了 Al₂O₃ 介孔材料的吸附特性, 发现其具有很强的选择性离子吸附特性。然而, 人们对 Al₂O₃ 介孔材料热学性质的研究尚未见报道。

本文以 Al₂O₃ 介孔材料为研究对象, 首先建立了电荷守恒、能量稳定的多孔微观初始结构; 然后采用逆非平衡分子动力学方法, 选取 Matsui 势能函数, 计算了 Al₂O₃ 介孔材料在不同温度下的热导率; 最后借助全面实验法设计了系列模拟条件, 考察了孔径和孔隙率对材料热导率的影响。本文工作以期对有序介孔材料及其复合材料的热物性设计

* 国家自然科学基金(批准号:50836001)、国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号:2012CB720404)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: FRF-AS-12-002, FRF-TP-11-001B)资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

提供一定的理论依据.

2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 介孔材料结构模型

2.1 物理模型

氧化铝在自然界以多种形式存在, 其中以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最为常见, 其化学性质也最稳定^[17]. 本文以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶胞建模, 如图 1 所示. 每个 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶胞含 18 个 O 原子和 12 个 Al 原子, 为六角晶胞结构, 其结构参数如表 1 所示.

介孔 Al_2O_3 材料具有规律的孔道分布, 如图 2(a). 目前已制备出的材料, 孔道直径从 20—200 nm 不等, 孔隙率也不大相同. 为了探究具有纳米尺度孔径的 Al_2O_3 材料导热性质, 本文选取的孔道直径主要分布在 2—3 nm. Al_2O_3 材料为多晶结构, 即由单晶晶粒组成. 但目前多孔材料的分子动力学模拟, 还没有多晶模型, 对于此类材料(如 Cr_2O_3 , Al_2O_3), 通常都进行单晶结构处理^[18]. 同样, 本文模型也为单晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构. 将 Al_2O_3 晶胞在 X , Y , Z 三个方向上无限复制, 得到 Al_2O_3 晶体材料, 通过去除孔道内部原子, 生成纳米孔道结

构, 如图 2(b) 所示.

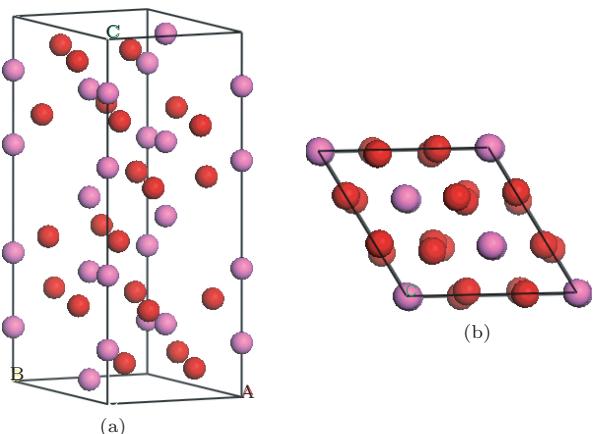


图 1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶胞(深红色代表氧原子, 浅紫色代表铝原子) (a) 侧视; (b) 俯视

表 1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格参数

参数	数值
空间群	$hR30-167$
晶格长度 $a = b/\text{\AA}$	4.759
$c/\text{\AA}$	12.991
晶格角度 $\alpha = \beta/(^\circ)$	60
$\gamma/(^\circ)$	120

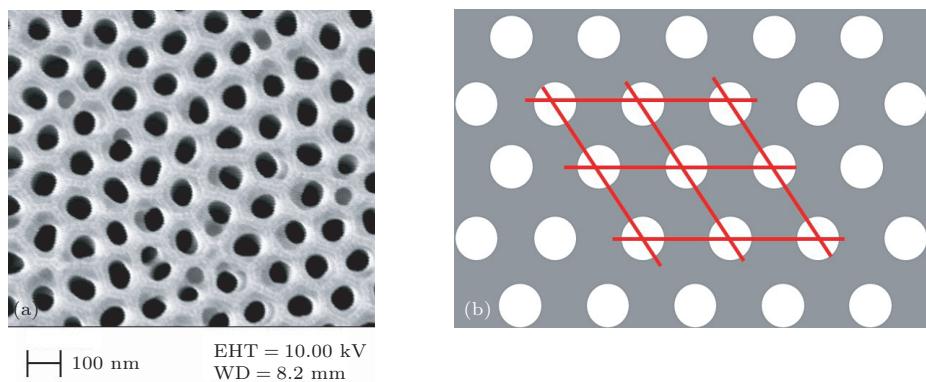


图 2 介孔 Al_2O_3 材料(AAO 模板)孔道 (a)透射电镜(TEM)图; (b)孔道简化模型

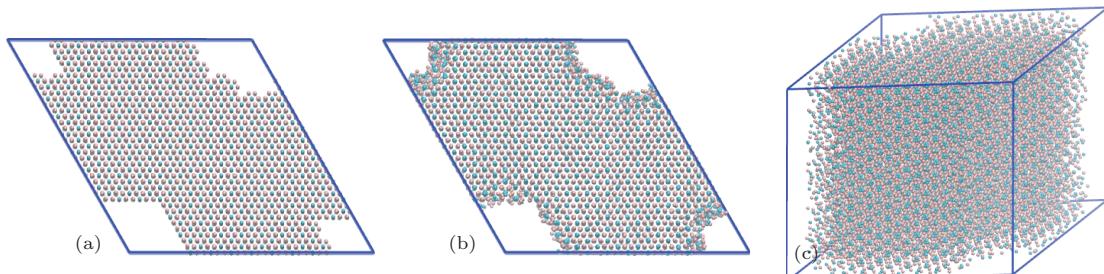


图 3 分子动力学模拟盒子 (a) 最小化前; (b) 最小化并弛豫后; (c) 模拟盒子立体图

对图 2(b) 中的结构提取单元体, 作为分子动力学模拟盒子(box). 为了保证模拟系统电中性 ($\text{Al}_3^+ : \text{O}_2^- = 2 : 3$), 将 Al_2O_3 晶胞作为构造孔道结构的最小操作单位. 但这样构造出的孔道并不是规则的圆形, 如图 3(a) 中所示, 系统总能也不是最低. 因此, 计算热导率前, 先对系统进行能量最小化计算(minimization); 之后在微正则系综(NVE)下进行 berendsen 弛豫, 使模拟系统温度稳定在初始设定温度, 得到模拟初始结构如图 3(b), (c) 所示.

2.2 势函数选取

势函数描述了粒子间的各种相互作用, 本文选取 Matsui 势. Matsui 势是一种经典的计算 Al_2O_3 晶体势函数, 其形式简单, 所需参数较少, 便于编程计算. 该势在计算晶体结构、密度、弹性模量、热扩散率、熔点等性质时都与实验取得了很好地符合^[19,20]. Matsui 势主要由对势和若干附加项组成:

$$\begin{aligned} V(r_{ij}) = & \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \\ & + D(B_i + B_j) \\ & \times \exp\left(\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{(B_i + B_j)}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

式中等号右侧依次是库伦项、范德华项和斥力项. D 是标准力常数 $4.184 \text{ kJ}\cdot\text{\AA}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, q 是有效电荷量, A, B, C 分别是排斥半径、柔化系数和范德华常数, r_{ji} 为原子间距离, 截断半径 $r_c = 10 \text{ \AA}$, 各参数列于表 2. 该势函数附加了长程库仑作用, 使用 Ewald 加和法^[21] 计算.

表 2 Matsui 作用势参数

	$q/ e $	$A/\text{\AA}$	$B/\text{\AA}$	$C/\text{\AA}^3 \cdot \text{kJ}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$
Al	1.4175	0.7852	0.034	36.82
O	-0.9450	1.8215	0.138	90.61

3 分子动力学模拟过程

在 NVE 系综下, 使用逆非平衡分子动力学(RNEMD) 方法——Muller-Plathe(MP) 算法^[22] 计算系统沿孔道轴向 Z 的热导率, 也就是介孔 Al_2O_3 模板的法向热导率. 相较于平衡分子动力学(EMD) 方法和直接施加温度梯度的非平衡分子动力学(NEMD) 方法, RNEMD 法具有较好的收敛性, 且很好地保证了系统总动量、总动能和总能

量的守恒; 对于介孔材料等大体系, RNEMD 法比较适用.

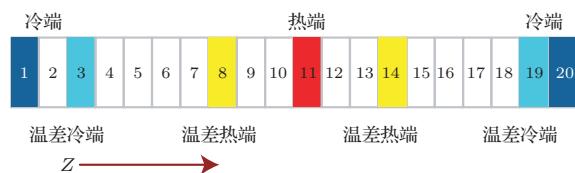


图 4 Muller-Plathe 算法示意图

根据 Muller-Plathe 算法, 先将模拟系统在 Z 方向上等分 20 份, 即 1—20 层. 将 11 层设为热端, 1 和 20 层设为冷端, 每隔一定步数, 提取 1 层中动能最大的原子和 11 层中动能最小的原子, 并交换两者速度. 这样就会使热端温度升高, 冷端温度降低, 于是在热端和冷端之间产生热流. 由于系统能量守恒, 该交换热流最终将与由热端流向冷端的导热热流相平衡. 在模拟过程中, 始终监测交换热流 J_{transfer} 和温差热端(8, 14 层)、温差冷端(3, 19 层)的温度, 每隔 5000 步做一次平均, 得到温差冷端与温差热端间的温度梯度, 根据傅里叶导热定律得到 Z 方向热导率

$$k = -\frac{\sum_{\text{transfer}} \frac{m_{\text{Al}/\text{O}}}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tL_x L_y \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)}, \quad (2)$$

式中, 分子是交换热流, 即时间 t 内被交换的能量; 分母为材料 Z 方向的截面面积与温度梯度的乘积. 这样得到图 4 中左右两部分的热导率, 通过平均得到 Al_2O_3 介孔材料的热导率. 需要指出的是, 本文所模拟为常规条件下纳米材料的传热问题, 傅里叶定律仍然适用. 在极高温或微纳电子激光脉冲等超急速传热的极端条件下, 傅里叶定律不再适用, 需引入弛豫时间对傅里叶定律进行修正^[23].

针对一 Al_2O_3 模拟结构, 当量孔径为 2.5 nm, 孔隙率为 0.174. 模拟盒子为在 X 和 Y 方向上分别有 12 个晶胞, 在 Z 方向上有 4 个晶胞, X 轴、 Y 轴成 60° 角的斜长方体. 系统内共有 14280 个粒子, 其中 Al 离子 5712 个, O 离子 8568 个. 在盒子的三个方向上均使用周期性边界条件, 时间步长为 0.4 fs.

模拟得到不同温度下的热导率如图 5 所示. 根据热导率变化规律, 可大致分为 3 个区域. 在区域 1 中, 随着温度由 2 K 升高到 200 K, 介孔 Al_2O_3 热导率模拟值呈明显上升趋势. Clarke^[24] 认为, 在此区域内, 晶胞的尺寸决定了材料热导率的大小, 晶胞

随温度的膨胀,使热导率有明显上升。在200—400 K的区域2中,热导率达到最大值2.441 W/m·K左右。在区域3中(400—1400 K),介孔Al₂O₃热导率随温度的升高平稳下降,且其值几乎与1/T成正比。

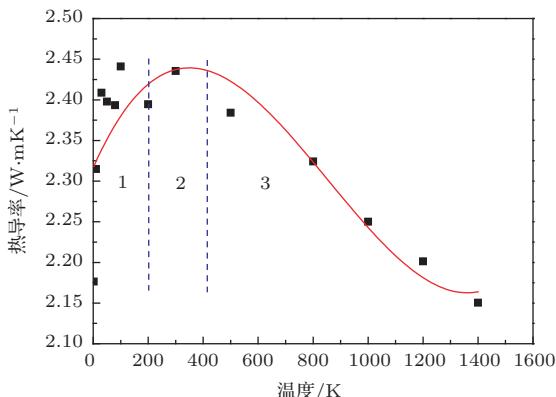


图5 介孔Al₂O₃热导率模拟值随温度变化(孔径 $d = 2.5$ nm, 孔隙率为 $p = 0.174$)

由于在区域3对应的温度范围,声子间Umklapp散射(倒逆散射)在声子导热过程中起主导作用。对于材料热导率和1/T的比例关系,可以做如下解释。德拜给出了晶体材料声子热导率的分子运动论模型:

$$k = \frac{1}{3} c_V v l, \quad (3)$$

式中 c_V 是材料定容比热, v 是声子群速度,可用声速代替, l 是声子平均自由程。基于声子热导率与晶体的非简谐性相关的认识,Dugdale和McDonald^[23]进一步提出 l 可表示为

$$l = \frac{r}{\alpha \gamma T}, \quad (4)$$

式中 r 是原子间距, α 是热扩散系数, γ 是内森(Gruneisen)常数。进而由Lawson等^[25]得到了晶体热导率的表达式

$$k = \frac{r K^{3/2}}{3 \gamma^2 \rho^{1/2} T}, \quad (5)$$

其中 K 为材料的提及弹性模量, ρ 为晶体材料密度。由该式可以看出,晶体材料热导率 k 基本与1/T成正比。正如区域3所示的模拟结果,介孔材料也满足这一规律。此外,对于介观尺度的多孔材料,可以将孔道看做原子缺失造成的晶体缺陷。正如粒子能散射光波,晶体缺陷能使声子发生散射^[26],抑制热传导。随着温度的上升,声子平均波长减小,加剧了声子散射。所以,孔道的存在,会使材料的声子热导率随温度的升高有一定下降。

4 结果与验证

我们进一步将本文热导率的模拟值与Braginsky等用激光闪光法测量的多孔氧化铝粉末的实验值^[27]进行了对比,如图6所示。由于本文Al₂O₃介孔孔径小、孔隙率低,因此其热导率高于针对大孔径、高孔隙率氧化铝粉末的测量值。测量热导率呈现出与本文相似的规律,随温升先增大后降低,峰值在400 K左右。

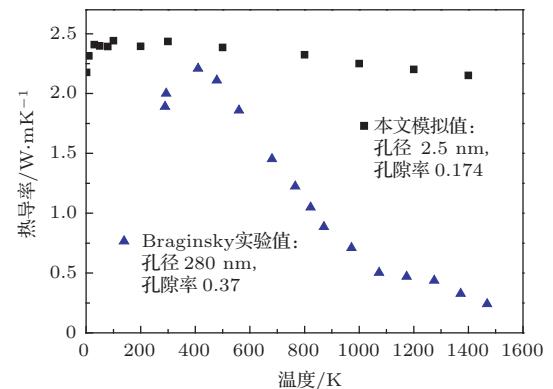


图6 介孔氧化铝模版热导率模拟值与多孔氧化铝粉末实验值对比

5 孔径和孔隙率对热导率的影响

5.1 全面实验分析

本文采用能彻底剖析因素和响应之间关系的全面实验方法设计了模拟条件,以考察孔径和孔隙率对介孔材料热导率的影响。考察的因素与水平如表3,具体的模拟条件和计算结果详细列于表4。

表3 全面实验的因素和水平

影响因素	孔径 d/nm	孔隙率 p
水平1	2.42	0.178
水平2	2.67	0.248
水平3	3.11	0.300
水平4	3.46	0.370
水平5	3.81	0.470

如前文所述,为保证模拟系统的电中性,建模时最小操作单元是一个晶胞,这使得建模时的孔径与孔隙率都不能连续变化,无法取到符合实验需求的所有值。所以,在模拟结构孔径不变时,孔隙率会有一定的浮动,其真实值如表4第4列所示。选取相对误差最小的5种孔径水平和5种孔隙率水平,对孔隙率相对误差在1.5%以内的条件进行模拟,模拟温度为300 K。得到结果如图7和图8所示。

表 4 全面实验具体与计算结果

条件	孔径 d/nm	孔隙率 p	孔隙率修正值	相对误差/%	热导率 $k/(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$
1	2.42	0.178	0.177	0.61	2.391
2	2.42	0.248	0.250	-0.81	1.913
3	2.42	0.300	0.299	0.43	1.813
4	2.42	0.370	0.365	1.33	1.437
5	2.42	0.470	0.469	0.13	1.166
6	2.67	0.178	0.178	0.27	2.393
7	2.67	0.248	0.248	0.03	1.944
8	2.67	0.300	0.300	0.00	1.703
9	2.67	0.370	0.370	-0.10	1.446
10	2.67	0.470	0.469	0.27	1.178
11	3.11	0.178	0.181	-1.66	—
12	3.11	0.248	0.247	0.50	2.007
13	3.11	0.300	0.302	-0.53	1.773
14	3.11	0.370	0.380	-2.70	—
15	3.11	0.470	0.469	0.18	1.197
16	3.46	0.178	0.177	0.73	2.479
17	3.46	0.248	0.245	1.29	2.066
18	3.46	0.300	0.299	0.43	1.777
19	3.46	0.370	0.373	-0.82	1.507
20	3.46	0.470	0.470	0.00	1.196
21	3.81	0.178	0.178	-0.07	2.483
22	3.81	0.248	0.250	0.81	2.028
23	3.81	0.300	0.302	-0.69	1.811
24	3.81	0.370	0.370	-0.04	1.543
25	3.81	0.470	0.471	-0.23	1.228

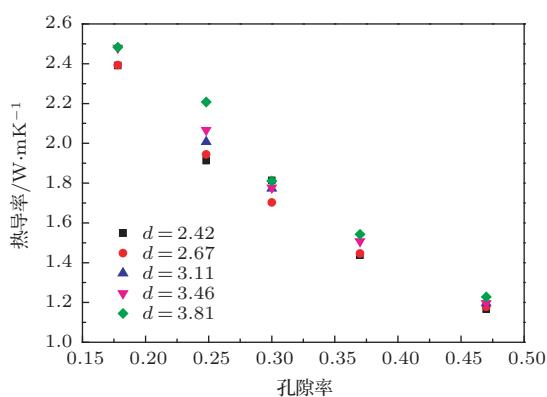


图 7 孔隙率对热导率的影响

从图 7 中可以明显看出, 多孔 Al_2O_3 材料热导率随孔隙率的增大而明显降低。这是因为, 晶体中热传递的主要方式是晶格振动引起的声子导热, 声子数量的多少决定了热导率的大小。同种材料在一

定温度下, 孔隙率越大, 孔壁声子越少, 热导率便越小。由于模拟结构为单晶模型, 受 Al_2O_3 晶胞几何形状限制, 孔隙率存在理论最大值 $\pi \cdot \sqrt{3}/8 \approx 0.680$, 而建模过程中, 各种孔径水平对应的孔隙率最大值在 0.470—0.520 之间。材料孔隙率在该水平上, 其声子热导率取得最小值。

图 8 显示, 多孔材料热导率随孔隙率的增大而明显降低, 同时随孔径的增大有微弱的上升趋势。分析认为, 在孔隙率一定时, 孔径越小, 材料比表面积越大, 即晶体与外界的接触面越大, 导致声子的界面散射增强。对于纳米结构的晶体, 边界散射引起的声子分布不平衡, 在一定程度上抑制了晶体的输运过程^[28]。因此造成图 8 显示的结果: 当孔径增大时, 边界散射减弱, 声子导热受到的抑制减小, 热导率轻微上升。

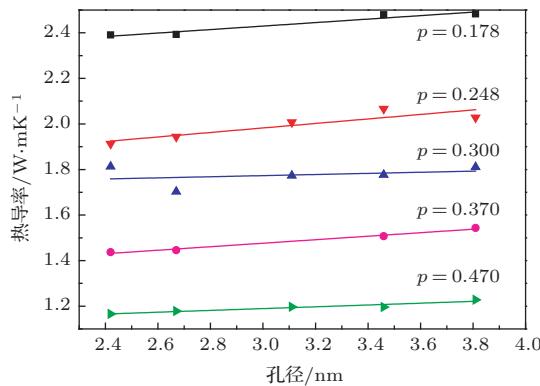


图 8 孔径对热导率的影响

5.2 极差分析

为了探究介孔材料热导率的主导影响因素, 借助正交实验法, 选取孔径四个水平(2.42 nm, 2.67 nm, 3.46 nm, 3.81 nm)和孔隙率四个水平(0.248, 0.300, 0.370, 0.470)做极差分析, 得到如表 6 所示的各水平均值和极差。极差分析显示, 孔隙率因素的极差是孔径因素极差的6—7倍, 差距明显。说明材料孔隙率对于热导率的影响巨大, 孔径因素的作用相对不太明显。

表 6 介孔材料热导率极差分析

	孔径 d/nm	孔隙率 p
水平 1	1.582	2.033
水平 2	1.568	1.776
水平 3	1.637	1.483
水平 4	1.698	1.192
极差	0.130	0.841

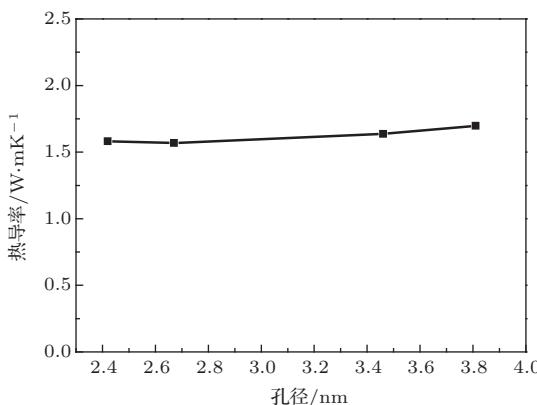


图 9 孔径因素的水平均值

图 9 和图 10 分别是孔径和孔隙率因素的趋势分析图, 横坐标为水平值, 纵坐标是各水平条件下所有计算结果的水平均值。由图可直观地看出, 随

着孔径的增大, 材料声子热导率变化规律不明显; 而随着孔隙率的降低, 材料声子热导率呈明显上升趋势。这也说明了相对于孔径因素, 材料孔隙率对声子导热影响更大。

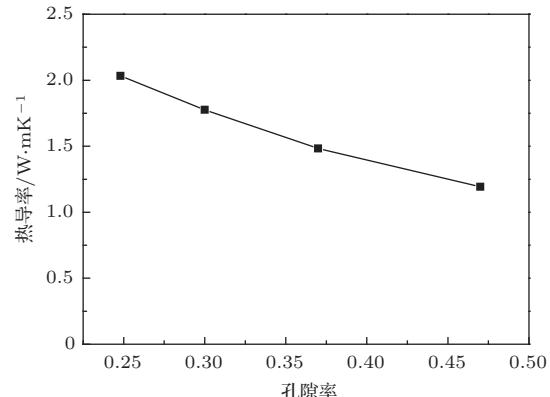


图 10 孔隙率因素的水平均值

6 结 论

本文以有序介孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体材料为研究对象, 构造了结构稳定、呈电中性的初始多孔微结构, 用分子动力学方法模拟了其导热特性, 分析了温度、孔径和孔隙对材料热导率的影响。

全文主要结论如下:

- 在 0—100 K 温度范围内, 受晶胞尺寸的影响, 介孔 Al_2O_3 热导率随温度的升高显著增大, 并在 100—200 K 之间取得极值; 在 300—1400 K 范围内, 热导率随温度的升高呈线性下降。分析认为, 温度上升引起的材料平均声子自由程下降是使热导率下降的主要原因; 孔道界面散射对声子导热的抑制作用, 在一定程度上也会造成热导率随温度升高而下降。

- 材料热导率随孔径和孔隙率的变化规律: 孔隙率一定时, 随孔径增大, 介孔 Al_2O_3 材料比表面积降低, 界面散射的抑制作用减弱, 使材料热导率略有上升; 孔径一定时, 随孔隙率上升, 孔道壁面声子数降低, 材料热导率下降明显; 与材料孔径参数相比, 孔隙率对介孔 Al_2O_3 热导率的影响更大。

参考文献

- [1] Huang C L, Feng Y H, Zhang X X Wang G Li J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 114401 (in Chinese)[黄丛亮, 冯妍卉, 张欣欣, 王戈, 李静 2011 物理学报 **60** 114401]

- [2] Huang C L, Feng Y H, Zhang X X, Li W, Yang M, Li J, Wang G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 154402 (in Chinese)[黄丛亮, 冯妍卉, 张欣欣, 李威, 杨穆, 李静, 王戈 2012 物理学报 **61** 154402]
- [3] Xu J 2006 *MS Thesis* (Changchun: Changchun University of Science and Technology) (in Chinese) [许洁 2006 硕士学位论文 (长春: 长春理工大学)]
- [4] Guo S L, Wang L D, Wang Y M, Wu H J, Shen Z Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 044101.
- [5] Dörrer, H. Höglund 1984 *Alumina: Processing, Properties, and Applications* (Berlin: Springer-Verlag) pp09–20
- [6] Gan Z H, Ning G L, Lin Y Cong Y 2007 *Mater. Lett.* **61** 3758
- [7] Liu Q, Wang A Q, Wang X D, Zhang T 2007 *Micropor. Mesopor. Mat.* **100** 35
- [8] MayM, NavarreteJ, AsomozaM 2007 *J. PorousMat.* **14** 159
- [9] Sun Z X, Zheng T T, Bo Q B, Du M Forsing W 2008 *J. Colloid Interf. Sci.* **319** 247
- [10] Zhao R H, Guo F, Hu Y Q, Zhao H Q 2006 *Micropor. Mesopor. Mat.* **93** 212
- [11] Ray J C, You K S, Ahn J W, Ahn W S 2007 *Micropor. Mesopor. Mat.* **100** 183
- [12] Zhang X, Zhang F, Chan K Y 2004 *Mater. Lett.* **58** 2872
- [13] Zilková N, Zukal A, Cejka 2006 *J. Micropor. Mesopor. Mat.* **95** 176
- [14] Liu Q, Wang A Q, Wang X D, Zhang T 2006 *Chem. Mater.* **18** 5153
- [15] Moretti E, Lenarda M, Storaro L, Talon A, Frattini R, Polizzi S, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A 2007 *Applied Catalysis B* **72** 149
- [16] Wang Y F, Bryan C, Xu H F, Pohl P, Yang Y, Brinker C 2002 *J. Colloid Interf. Sci.* **254** 23
- [17] Ching W Y, Ouyang L Z, Rulis P, Yao H Z 2008 *Physic Review B* **78** 014106
- [18] Sun J Z, Stirner T, Matthews A 2007 *Surface Science* **601** 1358
- [19] Boettger J C 1997 *Physical Review B* **55** 750
- [20] Gutierrez G, Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B 2000 *Physical Review E* **61** 2723
- [21] Masanori M 1994 *Mineral Mag* **58** A 571
- [22] Muller-Plathe F, Reith D 1999 *Computational and Theoretical Polymer Science* **9** 203
- [23] Zhao Y P 2012 *Physics Mechanics of Surface and Interface* (Beijing: Science Press) pp34–37 (in Chinese) [赵亚溥 2012 表面与界面物理力学 (北京: 科学出版社) 第34—37页]
- [24] Clarke R 2003 *Surface and Coatings Technology* **163-164** 67
- [25] Dugdale J S, MacDonald D K C 1955 *Phys. Rev.* **98** 1751
- [26] Lawson A W 1957 *Phys. Chem. Solids* **3** 155
- [27] Ziman J M, 1972 *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge: Cambridge University Press) pp102
- [28] Braginsky L, Shklover V, Hofmann H, Bowen P 2004 *Physic Review B* **70** 134201
- [29] Liang L H, Li B W, 2006 *Physical Review B* **73** 153303

Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of mesoporous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{*}

Yuan Si-Wei¹⁾ Feng Yan-Hui^{1)2)†} Wang Xin¹⁾³⁾ Zhang Xin-Xin¹⁾²⁾

1) (School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Beijing Key Laboratory of Energy Saving and Emission Reduction for Metallurgical Industry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

3) (Beijing Gas and Heating Engineering Design Institute, Beijing 100032, China)

(Received 2 May 2013; revised manuscript received 3 October 2013)

Abstract

In this paper, molecular dynamics simulation was performed to predict the thermal conductivities of ordered mesoporous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A kind of porous structure was proposed to guarantee the electrical neutrality. Based on the Matsui potential, the nonequilibrium molecular dynamics method adapted by Müller-Plathe was used to calculate the lattice thermal conductivity of mesoporous alumina along the axial direction of pore at various temperatures. Effects of pore size and porosity were also investigated. It turns out that with increasing temperature the thermal conductivity of mesoporous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rises first until the temperature reaches 200—400 K, then decreases almost linearly. In addition, as the pore size gets larger, the specific surface area decreases, and the thermal conductivity increases because the boundary scattering has been weakened. On the other hand, the number of phonons in the pore wall decreases greatly with increasing porosity, thus dramatically reducing the thermal conductivity of the mesoporous material. Range analysis shows that the porosity is more influential than the pore size on the thermal conductivity of mesoporous materials.

Keywords: mesoporous material, alumina, molecular dynamics, thermal conductivity

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

DOI: 10.7498/aps.63.014402

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50836001), the National Basic Research Program of China(Grant No.2012CB720404), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. FRF-AS-12-002, FRF-TP-11-001B).

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