

介孔材料 MCM-41 的导热研究*

黄丛亮¹⁾ 冯妍卉^{1)†} 张欣欣¹⁾ 王 戈²⁾ 李 静¹⁾

1) (北京科技大学热能工程系, 北京 100083)

2) (北京科技大学材料学院, 北京 100083)

(2011 年 1 月 18 日收到; 2011 年 2 月 21 日收到修改稿)

文章根据二氧化硅介孔材料 MCM-41 纳米孔结构特点, 首先建立和验证了纳米结构单元模型, 然后使用平衡分子动力学方法模拟了孔壁热导率; 接着耦合孔隙内气体导热, 开展了一维传热分析, 最终提炼出 MCM-41 的有效热导率表达式; 并对壁厚、孔径和孔隙率对热导率的影响进行了分析. 研究结果表明, MCM-41 具有良好的绝热性能, 其有效热导率随孔隙率增大近似呈线性减小, 且表现出各向异性; 导热性能沿孔道长度方向表现出准一维特性.

关键词: 有效热导率, 介孔材料, MCM-41, 平衡分子动力学

PACS: 44.30.+v, 44.35.+c

1. 引言

“介孔异质复合体”^[1-3] 作为近年来诞生的一种全新材料, 是指通过一定的物理、化学手段, 将异质纳米颗粒/团簇组装到孔隙率大于 50% 的介孔材料中 (孔径 2—50 nm). 介孔异质复合体展示出许多光、电、磁、敏感等方面的奇妙性能, 如非迁移性、荧光性、压电性、吸收和散射紫外线能力等^[4-9]. 在热科学范畴, 针对介孔异质复合体材料, 较少涉及其热学性能的深入研究. 然而, 作者相信, 由于基材与纳米颗粒/团簇所具有的特殊异相/异质结构、微纳孔及界面处相互作用与各种耦合效应, 介孔异质复合体材料必然会表现出非同寻常的热学特性. 人们有望很快制备出具有良好化学和热稳定性的能源型介孔异质复合体材料, 它们既可是刚性的, 又可是软材料, 且会具有超高导热或超级绝热等极限热特性或其他奇妙性能. 而这种超高导热/绝热材料则会在元器件冷却及传统产业改造等方面展示出独特的魅力^[10-15].

美国前 Mobil 公司所合成的 M41S 系列材料介孔分子筛, 如 SiO₂ 介孔分子筛 MCM-41, MCM-48 和 MCM-50 等, 是通过有机物和无机物之间的界面作用合成的具有规则孔道结构的无机结晶介孔材料.

其中, MCM-41 介孔孔道 (孔径 1.6—10 nm) 高度有序, 具有一维线性特性和规则六方截面, 且孔径在纳米范围可调, 被认为是纳米粒子组装的理想宿主^[16,17]. 以 MCM-41 为主体, 组装客体合成介孔分子筛催化材料已经得到广泛研究^[18,19], 例如, 导入客体为 Ti^[20], Fe^[21], V^[22], Cu^[23], CuO^[24] 或其他众多单质、氧化物的 MCM-41 介孔异质复合材料. 但目前未见 MCM-41 介孔材料及其介孔异质复合材料在热学领域的相关报道.

因此, 本文针对二氧化硅介孔材料 MCM-41 开展热分析. 根据 MCM-41 纳米孔结构特点, 建立了结构单元体导热模型, 使用分子动力学方法模拟孔壁导热, 耦合孔隙内气体导热, 通过单元体内的一维传热分析, 得到了相应的介孔材料 MCM-41 等效热导率表达式, 并分析了 MCM-41 各向异性热导率随孔径、壁厚和孔隙率的变化. 论文工作为介孔异质复合体的热设计提供了一定的理论基础和参考数据.

2. 孔壁导热的分子动力学模拟

2.1. 纳米单元体的结构生成和验证

二氧化硅 MCM-41 介孔孔道具有六方截面结构

* 国家自然科学基金 (批准号: 50836001) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

和一维线性特征,结构如图 1(a),其中亮色是孔道,暗色是孔壁.本文针对 MCM-41 的结构特点和分子动力学模拟的需要,按照图 1(b)中实线划分的表征单元体进行分析.图中 t 为孔壁半壁厚, r 为孔道半

径,单元体沿孔道方向长度为 L . 根据 MCM-41 结构单元体,有孔隙率

$$\phi = \frac{2\pi r^2}{2(r+t) \cdot 2\sqrt{3}(r+t)}. \quad (1)$$

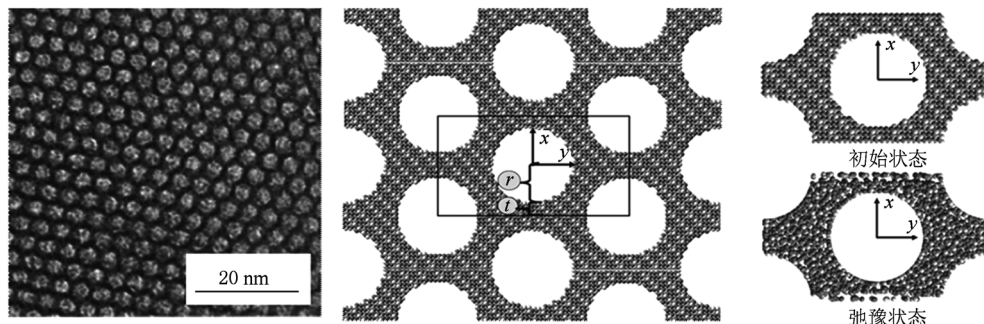


图 1 二氧化硅介孔材料 MCM-41 结构 (a) 孔道横截面透射电子显微镜(TEM)图;(b) 介孔结构物理模型及单元体选取;(c) 初始状态和弛豫状态时的孔壁单元结构

采用模拟退火法^[25]模拟 MCM-41 介孔孔壁结构:首先生成 α 立方石英结构单元体,密度为 2.66 g/cm^3 ,然后去掉孔道内的多余原子,得到横截面如图 1(c)所示的初始结构;再逐步加热到 900 K,达到稳态后冷却到 300 K,从而得到弛豫状态下的结构.由于 MCM-41 结构中的羟基($-\text{OH}$)处于孔壁的外部,对导热影响可以忽略,因此结构生成中没有考虑羟基.图 1(b)和(c)中,深色原子为氧原子,浅色原子为硅原子.

为了验证上述 MCM-41 结构模拟的正确性,本文对模拟所得 MCM-41 进一步开展了小角度 XRD (X 射线衍射)模拟,并与实际制备所得 MCM-41 材料的小角度 XRD 的实验结果进行对比,如图 2 所示.可见,模拟和实验的 XRD 峰值点对应的角度基本一致,说明模拟所得结构与真实结构相近.当 2 倍衍射角小于 1° 时,由于小角度 XRD 实验方法的局限性,实际材料的小角度 XRD 实验谱线未能给出.

2.2. 孔壁热导率的计算

采用平衡分子动力学方法模拟孔壁各方向(各向异性)的热导率.本文选用比较适用于纳米结构的 FB 势函数^[26],其表达式如下

$$U_{ab} = A_{ab} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{B_{ab}}\right) - \frac{C_{ab}}{r_{ij}^6}. \quad (2)$$

其中 A_{ab} , B_{ab} 和 C_{ab} 为不同元素间的表达式参数,其值见表 1; r_{ij} 为 i 与 j 原子之间的距离.

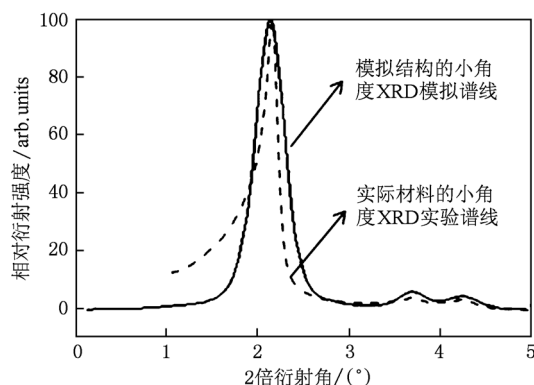


图 2 MCM-41 模拟结构的小角度 XRD 模拟谱线与实际材料的小角度 XRD 实验谱线

表 1 FB 势函数参数列表

$a-b$	A_{ab}/eV	$B_{ab}/\text{\AA}$	$C_{ab}/\text{\AA}^6 \cdot \text{eV}$
Si-O	10454.202	0.208	63.047
O-O	1428.406	0.358	41.374
Si-Si	79502.113	0.201	446.780

热流通过下式计算:

$$J(\tau) = \sum_i \nu_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij} (F_{ij} \cdot \nu_i). \quad (3)$$

其中 F_{ij} 为 i 与 j 原子之间的作用力; ν_i 表示第 i 原子的速率; $\varepsilon_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \frac{1}{2} \sum_j U(r_{ij})$ 为 i 原子动能和 1/2 势能之和.

使用 Green-Kubo 方法计算孔壁热导率^[27]

$$k_{\mu\nu} = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle J_\mu(\tau) J_\nu(0) \rangle d\tau. \quad (4a)$$

其中 μ 和 ν 表示热流的方向;角括号表示系综平均,计算中通常用自相关函数代替.实际模拟中,(4a)式即为

$$k_s(\tau_M) = \frac{\Delta t}{Vk_B T^2} \sum_{m=1}^M (N-m)^{-1} \times \sum_{n=1}^{N-m} J_\mu(m+n) J_\nu(n), \quad (4b)$$

其中 Δt 为模拟中的时间步长,本文取为1 fs; V 表示模拟系统的体积; k_B 为波尔兹曼常数; T 为系综温度,取为300 K; τ_M 为 $M\Delta t$; $J_\mu(m+n)$ 是第 $m+n$ 步计算所得热流, μ 表示热流的第 μ 分量; N 表示原子数, M 表示计算所使用的自相关长度步数.

采用FORTRAN语言自编程,每次模拟时间步长1 fs,共计算 10^8 步.模拟某条件(表2中条件3)得到的无量纲热流自相关函数见图3,可见100 fs后,热流基本收敛,所得数据可以进一步用于计算热导率.

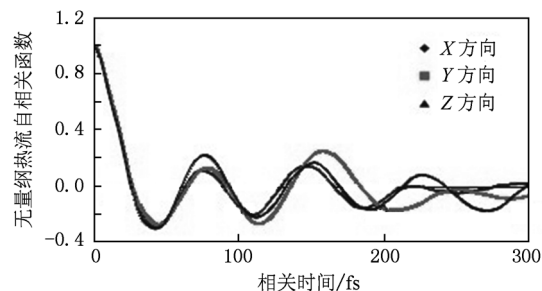


图3 无量纲热流自相关函数

2.3. 热导率模拟结果和分析

为便于分析,模拟分为两类:第一类为保持孔径不变,改变壁厚,见表2条件1—5;第二类保持壁厚不变,改变孔径,见表2条件6,7,3,8,9.壁厚减小或孔径增大时,介孔材料MCM-41的孔隙率随之增大.模拟所得MCM-41孔壁结构单元的导热结果见表2.综合上述两类模拟(条件1—9),进一步给出MCM-41孔壁各方向的热导率随孔隙率的变化,示于图4.

表2 MCM-41孔壁导热模拟条件及结果(条件1—5变壁厚;条件3,6—9变孔径)

条件	孔半径 $r/\text{\AA}$	半壁厚 $l/\text{\AA}$	孔隙率 $\phi/\%$	X热导率 $k_{sx}/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Y热导率 $k_{sy}/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Z热导率 $k_{sz}/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
1	19.7	2.65	70.5	0.23	0.09	0.37
2	19.7	3.85	63.5	0.27	0.28	0.54
3	19.7	4.50	60.1	0.33	0.57	0.44
4	19.7	5.00	57.7	0.43	0.63	0.62
5	19.7	6.50	51.3	0.45	0.58	0.59
6	39.4	4.50	73.1	0.09	0.17	0.23
7	29.6	4.50	68.3	0.21	0.27	0.40
8	14.9	4.50	53.4	0.47	0.61	0.75
9	10.0	4.50	43.1	0.63	0.76	0.91

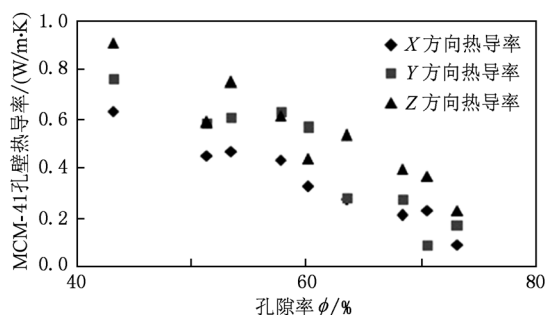


图4 MCM-41孔壁各方向的热导率随孔隙率的变化

由图4可以得到以下结论:随着孔隙率的增大

(即壁厚的减小或孔径的增大),介孔材料MCM-41的孔壁结构单元3个方向的热导率呈减小趋势,且表现出各向异性,Z方向的热导率较大于X方向和Y方向的热导率,但差别不大.

分析认为,介孔材料MCM-41孔壁热导率表现出尺度效应的主要原因包括(不考虑孔隙内气体导热):MCM-41为无定形二氧化硅多孔材料,其孔壁热导率比二氧化硅晶体小;孔隙尺度微小(纳米级),壁厚和孔径的尺寸对孔壁声子的平均自由程影响显著;同种材料相同温度下,孔隙率越大,孔壁声子数越少,热导率就越小.

3. 孔壁耦合气隙导热分析

为得到介孔材料 MCM-41 的孔壁耦合气隙的有效热导率的表达式,假设结构模型单元体内的传热均为一维传热过程. 由于介孔材料 MCM-41 各向异性,所以需分别分析 X, Y 和 Z 3 个方向的传热. 定义 k_x, k_y 和 k_z 表示 MCM-41 分别沿 X, Y 和 Z 方向的有效热导率; k_{sx}, k_{sy} 和 k_{sz} 分别表示 MCM-41 孔壁的 3 个方向的热导率; k_g 表示孔道内气体热导率.

为了便于分析求解,定义以下无因次参数:

$$\begin{aligned} \frac{k_{sx}}{k_g} - 1 &= \alpha, \\ 1 + \frac{t}{r} &= \beta, \\ D_1 &= \sqrt{\left| 1 - \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2 \right|}, \end{aligned}$$

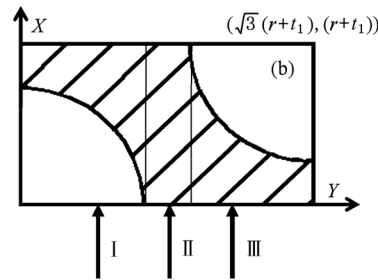
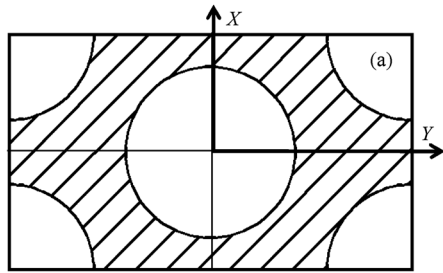


图 5 当 $\phi \leq 68.0\%$ (即 $\beta \geq \frac{2}{\sqrt{3}}$) 时的单元体及热流方向 (a) 当 $\phi \leq 68.0\%$ 时的单元体; (b) 当 $\phi \leq 68.0\%$ 时的热流方向

1) 当 $\phi \leq 68.0\%$ (即 $\beta \geq \frac{2}{\sqrt{3}}$) 时(见图 5), X

轴方向的导热为

$$\begin{aligned} Q_x &= \frac{\Delta T}{2} \cdot L \cdot k_{sx} \left\{ \int_0^r \frac{dy}{r+t+\alpha\sqrt{r^2-y^2}} \right. \\ &\quad + \int_r^{\sqrt{3}(r+t)-r} \frac{dy}{r+t} \\ &\quad + \left. \int_{\sqrt{3}(r+t)-r}^{\sqrt{3}(r+t)} \frac{dy}{r+t+\alpha\sqrt{r^2-[y-\sqrt{3}(r+t)]^2}} \right\} \\ &= \frac{\Delta T}{2} \cdot L \cdot k_{sx} \left\{ \int_{-r}^r \frac{dy}{r+t+\alpha\sqrt{r^2-y^2}} \right. \\ &\quad + \left. \int_r^{\sqrt{3}(r+t)-r} \frac{dy}{r+t} \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

又由傅里叶定律 $Q_x = L \cdot \sqrt{3}(r+t) \cdot k_x \cdot \frac{\Delta T}{2(r+t)}$ 求

$$D_2 = \sqrt{\left| \frac{2 - \sqrt{3}\beta}{\sqrt{3}\beta} \right|},$$

$$D_3 = \sqrt{\left| 1 - 4 \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2 \right|},$$

对孔隙率表达式(1)引入 β , 可得

$$\phi = \frac{\pi}{2\sqrt{3}\beta^2}. \quad (5)$$

由(5)式可知,对于 MCM-41,孔隙率模拟不可能大于 90.7% .

对于 X 轴方向的导热,根据孔隙率大小单元体结构分为两种情况,分别见图 5 ($\phi \leq 68.0\%$) 和图 6 ($\phi > 68.0\%$). 由于结构的对称性,取出单元体的 $1/4$ 进行研究,见图 5(b) 和图 6(b). 通过单元体传输的总能量为 Q_x , 可通过对单元体内的传热进行积分得到,而单元体的热导率则满足串联热阻原则.

得有效热导率为

$$k_x = \frac{Q_x}{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot L \cdot \Delta T}. \quad (7)$$

由(6)和(7)式得

当 $|\alpha| < \beta$ 时,

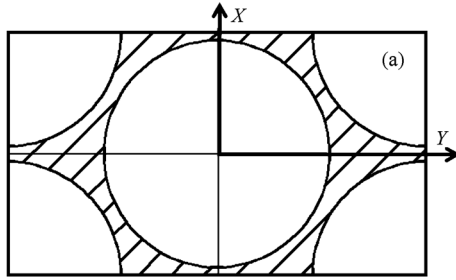
$$\begin{aligned} k_x &= \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \left\{ \pi - \frac{4}{D_1} \left[\arctan \frac{\beta + \alpha}{D_1\beta} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \arctan \frac{\alpha}{D_1\beta} \right] + \frac{\alpha(\sqrt{3}\beta - 2)}{\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (8a)$$

当 $|\alpha| > \beta$ 时,

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \left\{ \pi - \frac{2}{D_1} \left[\ln \left| \frac{\beta + \alpha - D_1\beta}{\beta + \alpha + D_1\beta} \right| \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \ln \left| \frac{\alpha - D_1\beta}{\alpha + D_1\beta} \right| \right] + \frac{\alpha(\sqrt{3}\beta - 2)}{\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (8b)$$

当 $\alpha = \beta$ 时,

$$k_x = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \{ \pi + \sqrt{3}\beta - 4 \}. \quad (8c)$$



当 $\alpha = -\beta$ 时, $\frac{k_{sx}}{k_g} < 0$ 与实际情况不符, 舍弃.

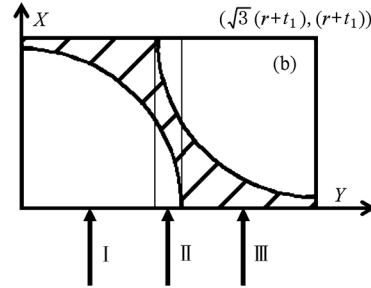


图6 当 $\phi > 68.0\%$ (即 $\beta < \frac{2}{\sqrt{3}}$) 时的单元体及热流方向 (a) 当 $\phi > 68.0\%$ 时的单元体; (b) 当 $\phi > 68.0\%$ 时的热流方向

2) 当 $\phi > 68.0\%$ (即 $\beta < \frac{2}{\sqrt{3}}$) 时 (见图6) 由

(6) 和 (7) 式可得

当 $\left| \frac{\beta}{\alpha} \right| > 2$ 时,

$$k_x = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{4}{D_1} \left[\arctan \frac{D_2\beta + \alpha}{D_1\beta} - \arctan \frac{\beta + \alpha}{D_1\beta} \right] + \frac{1}{D_3} \left[\arctan \frac{2\alpha}{D_3\beta} - \arctan \frac{D_2\beta + 2\alpha}{D_3\beta} \right] + \pi - \frac{3}{2} \arccos(\sqrt{3}\beta - 1) \right\}. \quad (9a)$$

当 $2 > \left| \frac{\beta}{\alpha} \right| > 1$ 时,

$$k_x = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{4}{D_1} \left[\arctan \frac{D_2\beta + \alpha}{D_1\beta} - \arctan \frac{\beta + \alpha}{D_1\beta} \right] + \frac{1}{2D_3} \left[\ln \left| \frac{2\alpha - D_3\beta}{2\alpha + D_3\beta} \right| - \ln \left| \frac{D_2\beta + 2\alpha - D_3\beta}{D_2\beta + 2\alpha + D_3\beta} \right| \right] + \pi - \frac{3}{2} \arccos(\sqrt{3}\beta - 1) \right\}. \quad (9b)$$

当 $\left| \frac{\beta}{\alpha} \right| < 1$ 时,

$$k_x = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{2}{D_1} \left[\ln \left| \frac{D_2\beta + \alpha - D_1\beta}{D_2\beta + \alpha + D_1\beta} \right| - \ln \left| \frac{\beta + \alpha - D_1\beta}{\beta + \alpha + D_1\beta} \right| \right] + \frac{1}{2D_3} \left[\ln \left| \frac{2\alpha - D_3\beta}{2\alpha + D_3\beta} \right| - \ln \left| \frac{D_2\beta + 2\alpha - D_3\beta}{D_2\beta + 2\alpha + D_3\beta} \right| \right] \right\}$$

$$+ \pi - \frac{3}{2} \arccos(\sqrt{3}\beta - 1) \}. \quad (9c)$$

当 $\frac{\beta}{\alpha} = 2$ 时,

$$k_x = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{8}{\sqrt{3}} \arctan \left(\frac{2}{\sqrt{3}} D_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) - \frac{1}{2} \frac{D_2 - 1}{D_2 + 1} - \frac{1}{2} + \left(1 - \frac{8}{3\sqrt{3}} \right) \pi - \frac{3}{2} \arccos(\sqrt{3}\beta - 1) \right\}. \quad (9d)$$

当 $\frac{\beta}{\alpha} = -2$ 时,

$$k_x = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{8}{\sqrt{3}} \arctan \left(\frac{2}{\sqrt{3}} D_2 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) + \frac{1}{2} \frac{D_2 + 1}{D_2 - 1} + \frac{1}{2} + \left(1 - \frac{4}{3\sqrt{3}} \right) \pi - \frac{3}{2} \arccos(\sqrt{3}\beta - 1) \right\}. \quad (9e)$$

当 $\frac{\beta}{\alpha} = 1$ 时,

$$k_x = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot k_{sx} \cdot \frac{1}{\alpha} \left\{ 2 \frac{D_2 - 1}{D_2 + 1} - \frac{1}{\sqrt{3}} \ln(2 + \sqrt{3}) - \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln \left| \frac{D_2 + 2 - \sqrt{3}}{D_2 + 2 + \sqrt{3}} \right| + \pi - \frac{3}{2} \arccos(\sqrt{3}\beta - 1) \right\}. \quad (9f)$$

当 $\frac{\beta}{\alpha} = -1$ 时, $\frac{k_{sx}}{k_g} < 0$ 与实际情况不符, 舍弃.

特殊地, 当 $\alpha = 0$ 时,

$$k_x = k_{xx}. \quad (10)$$

Y 轴方向的等效热导率的分析与 X 轴方向相似, 相应公式不再罗列. 需要指出的是, Y 方向材料结构单元的变化点是孔隙率为 22.7%. 目前实验制备得到的 MCM-41 材料通常孔隙率 $\geq 35\%$, 因此本文考察孔隙率 $\phi > 40\%$ 的情况. Z 轴方向为孔道长度方向, 气固两相平行于热流方向分布, 因此 Z 轴方向的等效热导率可以直接引用平行分布模型来表示^[28], 即

$$k_z = \phi k_g + (1 - \phi) k_{sz}. \quad (11)$$

表3 MCM-41 孔道内受限气体的热导率

条件	6	7	1—5	8	9
孔半径 $r/\text{\AA}$	39.4	29.6	19.7	14.9	10.0
气体热导率 $k_g/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.00130	0.00099	0.00067	0.00051	0.00034

根据孔壁耦合气体导热, 最终可获得不同孔隙率下各向异性 MCM-41 介孔材料的有效热导率, 见

4. MCM-41 有效热导率的计算

对于 MCM-41 孔道内的受限气体的热导率的计算, 使用目前广泛采用的 Kaganer 模型^[29]

$$k_g = k_g^0 / (1 + 2\gamma l_m / \delta), \quad (12)$$

其中, γ 为常数, 此处 $\gamma = 1$; l_m 为自由空间中的气体分子平均自由程; δ 为受限空间尺度, 本文即孔道直径, 为 $2r$. 根据表 2 所示条件, 计算所得纳米孔道内空气的热导率列于表 3. 可见, 随着孔径的减小 (即孔隙率的减小), 孔隙内气体的热导率是降低的.

表 4 和图 7. 图 7 给出了材料的有效热导率随孔隙率的变化.

表4 介孔材料 MCM-41 气固耦合有效热导率

条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9
孔隙率 $\phi/\%$	70.5	63.5	60.1	57.7	51.3	73.1	68.3	53.4	43.1
$k_x/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0011	0.0104	0.0210	0.0352	0.0605	0.0019	0.0017	0.0541	0.1289
$k_y/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0011	0.0012	0.0013	0.0014	0.0015	0.0021	0.0017	0.0011	0.0009
$k_z/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.1098	0.1977	0.1760	0.2627	0.2878	0.0629	0.1273	0.3491	0.5176

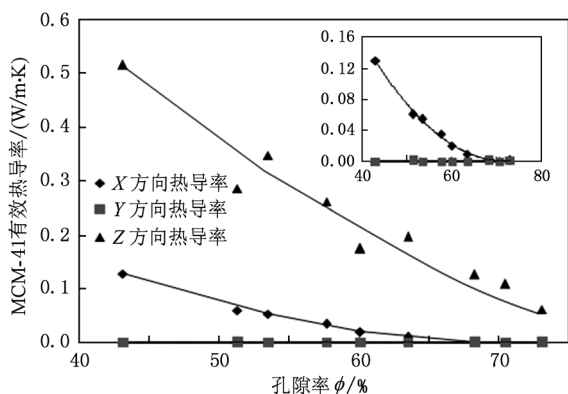


图7 介孔材料 MCM-41 有效热导率随孔隙率的变化

由图 7 可知, 当考虑介孔内气体导热时, MCM-41 的热导率各向异性更加明显, Z 方向比其他方向表现出较好的导热性能, 具有准一维特性. X 和 Z 两个方向的有效热导率随孔隙率基本呈线性变化, 随

着孔隙率的增加, 气体热阻的作用逐渐突出, 孔隙率越大, 有效热导率越小. 当孔隙率大于 68.0% 时, X 方向上由于材料单元结构的变化 (见图 6), 孔隙内气体热阻对有效热导率的影响占主导, 孔隙率变化对有效热导率的影响不再显著, 热导率保持在一个较低的水平. 对于 Y 方向, 材料单元结构的变化点是孔隙率为 22.7%, 因此, 在本文的孔隙率范围 ($\phi > 40\%$), Y 方向上气体热阻占主导, 其有效热导率始终保持在一个较低的水平, 且趋于 X 方向的低水平. 可以预测, 当孔隙率进一步提高 ($\phi > 75\%$), 三个方向的热导率将逐渐趋于一致, 接近受限气体的热导率.

表 5 给出了目前研究比较广泛的三种不同 SiO_2 体/膜材料的热导率. 可见, MCM-41 的 Y 方向的热导率较小, 有的甚至低于了 SiO_2 气凝胶的热导率. 此外, 通过与表 5 比较, 说明本文模拟得到的 MCM-41 介孔材料不同方向的热导率在合理范围内.

表5 不同二氧化硅材料的热导率

材料	热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	文献
SiO_2 块材	1.47	[30]
SiO_2 纳米薄膜	1.30	[31]
SiO_2 纳米薄膜	1.06	[32]
SiO_2 气凝胶	0.017—0.021	[33]

综合上述理论分析, MCM-41 具有较好的超级绝热性能, 而且在材料制备中可以通过孔隙率的控制, 调节材料热性能.

5. 结 论

二氧化硅介孔材料 MCM-41 作为介孔异质复合

体材料的理想基材, 其导热性能的研究对认识介孔异质复合体材料导热性能具有重要意义. 本文针对 MCM-41 开展热分析, 建立了纳米孔结构单元模型, 并用 X 射线衍射模拟实验验证了结构的正确性; 使用平衡分子动力学方法模拟孔壁热导率, 并耦合孔隙内气体导热, 开展一维传热分析, 最终获得了 MCM-41 的有效热导率表达式. 主要结论如下:

1. MCM-41 有效热导率各向异性显著, 整体而言, MCM-41 具有较好的超级绝热性能, 且沿孔道长度方向表现出准一维特性.

2. 当孔隙率提高至 75% 以上, 二氧化硅介孔材料 MCM-41 趋于均质化, 各向热导率趋于一致, 并接近受限空气的热导率; 在材料制备中, 可以通过调控孔隙率调节材料热性能.

- [1] Selvaraj M, Kawi S 2007 *Micropor. and Mesopor. Mater.* **98** 143
- [2] Singh A P, Gandhi D D, Lipp E, Eizenberg M, Ramanath G 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114504
- [3] Cai W P, Zhang L D 1997 *Physics* **24** 213 (in Chinese) [蔡伟平、张立德 1997 物理 **24** 213]
- [4] Yao S S, Karaguleff C, Gabel A, Fortenberry R, Seaton C T, Stegeman G I 1985 *Appl. Phys. Lett.* **46** 801
- [5] Yasuda T, Komiyama H, Tanaka K 1987 *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 818
- [6] Coffey J L, Beauchamp G, Zerda T W 1992 *J. Non-Cryst. Solids* **142** 208
- [7] Tohge N, Asuka M, Minam T 1992 *J. Non-Cryst. Solids* **147-148** 652
- [8] Fan S Q, Cai W L, Mou J M, Chen H Y 2001 *Chin. J. Chem. Phys.* **14** 205 (in Chinese) [樊三强、蔡维理、牟季美、陈慧余 2001 化学物理学报 **14** 205]
- [9] Vendange V, Coloban P 1993 *Mater. Sci. and Eng. A* **168** 199
- [10] Sridhar M R, Yovanovich M M 1994 *J. Thermophys. Heat Trans.* **8** 633
- [11] Sridhar M R, Yovanovich M M 1996 *ASME J. Heat Trans.* **118** 3
- [12] Williamson M, Majumdar A 1992 *ASME J. Heat Trans.* **114** 802
- [13] Kim G S, Hyun S H 2003 *J. Non-Crystalline Solids* **320** 125
- [14] Jensen K I, Schultz J M, Kristiansen F H 2004 *J. Non-Crystalline Solids* **350** 351
- [15] Reim M, Komer W, Manara J, Korder S, Arduini-Schuster M, Ebert H P, Fricke J 2005 *Solar Energy* **79** 131
- [16] Weckhuysen B M, Ramachandra Rao R, Bodart P, Debras G, Collart O, Voort P V, Schoonheydt R A, Vansant E F 2000 *Chem. Eur. J.* **6** 2960
- [17] Zheng S, Gao L, Guo J K 2002 *Chem. J. Chin. Univers.* **23** 1126 (in Chinese) [郑珊、高濂、郭景坤 2002 高等学校化学学报 **23** 1126]
- [18] Song C E, Lee S 2002 *Chem. Rev.* **102** 3495
- [19] Masteri-Farahani M, Farzaneh F, Ghandi M 2006 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **248** 53
- [20] Corma A, Navarrio M T, Perez P J 1994 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1** 147
- [21] Reddy K M, Moudrakovski I, Sayanri A 1994 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **90** 1059
- [22] Yuan Z Y, Liu S Q, Chen T H, Wang J Z, Li H X 1995 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **9** 973
- [23] Bischof C, Hartmann M 1998 *Proc. Int. Zeolite Conf.* 12th. **2** 809
- [24] Li Z P 2003 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [李正平 2003 博士学位论文(上海:中国科学院上海硅酸盐研究所)]
- [25] Kleestorfer K, Vinek H, Jentys A 2001 *J. Molec. Catal. A: Chem.* **166** 53
- [26] Flikkema E, Bromley S T 2003 *Chem. Phys. Lett.* **378** 622
- [27] Patrick K S, Simon R P, Pawel K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144306
- [28] Progelhof R C, Throne J L, Ruetsch R R 1976 *Polym. Engin. and Sci.* **16** 615
- [29] Lu X, Caps R, Fricke J, Alviso C T, Pekala R W 1995 *J. Non-Crystal Solids* **188** 226
- [30] Zeng T F, Chen G 2001 *Trans. ASME, J. Heat Trans.* **123** 340
- [31] Kim J H, Feldman A, Novotny D 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3959
- [32] Raudzis C E, Schatz F 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6050
- [33] Fricke J, Tillotson T 1997 *Thin Solid Films* **297** (1–2) 212

Thermal conductivity of mesoporous material MCM-41^{*}

Huang Cong-Liang¹⁾ Feng Yan-Hui^{1)†} Zhang Xin-Xin¹⁾ Wang Ge²⁾ Li Jing¹⁾

¹⁾ (Department of Thermal Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

²⁾ (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

(Received 18 January 2011; revised manuscript received 21 February 2011)

Abstract

In this paper, the mesoporous structural unit of MCM-41 is established first and the equilibrium molecular dynamics (EMD) numerical simulation is performed to obtain the shell thermal conductivity of MCM-41. Then, based on one-dimensional heat transfer analysis, the analytical expression for effective thermal conductivity of MCM-41 is obtained by coupling heat conduction in air-filled nano-pores and that in the shell. The effects of wall thickness, pore size and porosity on the thermal conductivities of the MCM-41 are further analyzed. It turns out that MCM-41 possesses good thermal insulation and the decrease of effective thermal conductivity is closely linear as porosity increases. Furthermore, the thermal conductivity shows that it is obviously anisotropic and its largest value is along the length of the pores, and that it has the quasi-one-dimensional characteristic.

Keywords: effective thermal conductivity, mesoporous material, MCM-41, equilibrium molecular dynamics

PACS: 44.30.+v, 44.35.+c

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundations of China (Grant No. 50836001).

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