

Application of Nanotechnology in Thermal Conductivity of Inorganic Nonmetallic Materials

Lei Shi, Zonghe Zhou

Military Representative Office of Navy Stationed in 719 Research Institute, Wuhan Hubei
Email: 46778518@qq.com

Received: Sep. 19th, 2018; accepted: Oct. 4th, 2018; published: Oct. 11th, 2018

Abstract

This paper introduces the heat transfer mode of aerogel nanoporous composites, describes the development of phonon thermal conductivity research methods in inorganic nonmetallic materials, and compares the advantages and disadvantages of each method, which provides a solution for the follow-up research.

Keywords

Nanotechnology, Composite Materials, Thermal Conduction

纳米技术在无机非金属材料导热中的应用

石磊, 周宗和

海军驻武汉七一九所军事代表室, 湖北 武汉
Email: 46778518@qq.com

收稿日期: 2018年9月19日; 录用日期: 2018年10月4日; 发布日期: 2018年10月11日

摘要

介绍了气凝胶纳米孔复合材料的传热方式, 描述了无机非金属材料中声子导热研究方法的发展, 并对比了各种方法的适用范围以及优缺点, 为后续的方法研究提供了解决途径。

关键词

纳米技术, 复合材料, 导热

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二氧化硅气凝胶是一种性能优良的纳米孔绝热材料, 但强度低, 韧性差, 限制了其推广和应用。国内外通常都采取对气凝胶进行增韧、增强、提高热稳定性及耐水性的处理, 以制备有真正实用价值的纳米孔硅气凝胶。一般, 气凝胶纳米孔复合材料内的传热涉及介质内热辐射传输、辐射导热耦合传热、粒子散射、多孔材料传热、微纳米尺度传热、界面热阻等诸多方面。热能通过隔热材料主要以四种形式发生: 固相传热、对流传热、气相传热及热辐射。这四者的总和构成材料的总的热导率。当常压下材料的孔尺寸小于 1 mm 时, 对流引起的热传导可以忽略不计, 所以, 不考虑对流传热的影响。固相传热是材料本身具有的特性。在气凝胶中, 其固体由非常小的彼此相连的三维网络结构构成, 通过固相的热量传递将经历复杂曲折的通路, 因此效果很差。同样的, 由于气体分子运动的平均自由程大于气凝胶的孔隙尺寸, 气相传热也受到很大的限制。当温度升高时, 热辐射变成气凝胶热传导的主要方式。

材料中的导热过程是由材料中载热子在相互碰撞中实现的。气体和液体的载热子为分子或原子, 金属晶体的主要载热子为电子, 无机非金属材料的主要载热子为声子。对微纳米尺度环境下材料(如气凝胶纳米孔复合材料)内的导热研究主要集中于无机非金属材料中的声子导热。采用的方法主要有直接求解玻尔兹曼输运方程(Boltzmann transport equation, BTE), 蒙特卡洛方法, 分子动力方法等。

2. 基于 BTE 方程

BTE 是描述粒子输运的基本方程。宏观的, 基于实验得到的输运定律, 如傅里叶定律, 欧姆定律, N-S 方程等都可由 BTE 推导而出。BTE 描述了粒子在相空间的分布函数, 当求解 BTE 得到粒子的分布函数后, 通过平均就可得到关心的宏观量, 如平均速度, 能量等。但是, BTE 包含一个复杂的多变量积分散射相, 使得 BTE 成为一个微分 - 积分方程而难以求解。求解 BTE 方程的关键在于散射积分相的处理, 通常采用的方法是采用弛豫时间近似, 将 BTE 简化为微分方程。粒子总的弛豫时间由材料内的各种散射机制共同决定, 最简单的方法是采用 Matthiessen rule 将各个散射机制进行叠加。Matthiessen rule 假设各个散射机制相互独立, 互不影响[1]。

基于 BTE 方程分析材料内部载热子的热输运, 是研究材料热物性的基本理论方法。通过引入弛豫时间近似和一些假设, Callaway [2]得到了体态 Si 导热系数的解析表达式; Holland [3]通过改进 Callaway 模型得到了体态 Si 和 Ge 的导热系数表达式。Callaway 模型和 Holland 模型是广为接受的半导体材料导热系数计算模型。

Majumdar [4]在研究介电薄膜传热时, 以 BTE 的基础, 导出声子辐射传递方程(Equation of phonon radiative transfer, EPRT), 将导热类比辐射传热进行研究。得出结论, 当薄膜处于声子厚极限时, 薄膜厚度远大于声子散射的平均自由程, EPRT 退化为傅里叶定律; 当薄膜处于声子薄极限时, EPRT 退化为黑体辐射定律。

Chen [5]采用 EPRT 分析了尺度及边界效应对 GaAs 量子井导热系数的影响。Chen [6]基于 BTE 建立了具有周期性薄膜结构的超晶格导热系数的计算模型, 分析了薄膜厚度, 界面粗糙度等因素对导热系数的影响情况, 结果表明, 界面处原子尺度的粗糙度是导致超晶格导热系数下降的主要原因。

Mingo 等[7]分别采用 Callaway 模型, Holland 模型计算了 Si 和 Ge 纳米线的热导率; 冯勃等[8]考虑空间尺度对声子群速的影响, 采用 Callaway 模型计算了硅纳米线的晶格热导率。

3. 蒙特卡洛方法

由于 BTE 变量多, 存在散射积分相, 基于该方程直接求解微纳米结构的导热系数限于简单的几何形状, 同时还要引入各种假设。蒙特卡洛方法可以方便的处理多变量情况以及复杂几何形状的微结构, 被越来越广泛的应用于声子热输运领域。

Klitsner [9]第一次将蒙特卡洛方法引入声子输运领域。Peterson [10]在采用蒙特卡洛方法模拟声子输运时, 引入了线性德拜理论。Mazumder [11]采用蒙特卡洛方法研究固体薄膜材料中的声子输运时, 考虑了声子传播过程中的极化以及非线性的色散关系。Song [12]基于灰介质假设, 采用蒙特卡洛方法, 研究了含微孔硅薄膜沿切向的热导率。陈等[13]采用遗传算法来处理声子间的散射, 保持 N 散射时声子的动量和能量守恒, 而 U 散射时声子只保持能量守恒, 采用蒙特卡洛方法模拟了硅纳米线的声子热导率。Lacroix 等[14] [15]在采用蒙特卡洛方法模拟声子输运时, 提出了新的分布函数来解释碰撞过程, 使得在声子散射过程中保持能量守恒。Jeng [16]采用蒙特卡洛方法, 研究了纳米复合材料中的声子输运过程。建议对于纳米复合材料, 采用单位体积内的界面面积作为衡量尺寸效应的最重要参数。Randrianalisoa 等 [17] [18]建立了快速计算稳态问题的蒙特卡洛模拟工具, 并用其模拟了多孔硅薄膜的导热系数。上述采用蒙特卡洛方法预测半导体材料导热系数时, 都没有考虑光学支对导热的影响。Mittal [19]在研究硅薄膜声子输运时, 分析了各声支对导热系数的贡献, 尤其是光学支的影响, 其研究表明温度不同时各声支对导热系数的贡献不同, 考虑光学支影响后, 模拟结果与实验值更加吻合。Coquard 等[20]采用蒙特卡洛方法模拟了纳米孔二氧化硅超级绝热材料骨架相邻颗粒间的传热情况。

4. 分子动力学方法

1957年, Alder 和 Wainwright [21]首先采用分子动力学(Molecular dynamics, MD)方法在硬球势模型下研究了气体和液体的状态方程, 从而开创了利用 MD 方法来模拟研究物质宏观行为的先河。随后, 人们不断发展并完善该方法, 利用它进行了大量的模拟。由于受计算机技术的制约, 这些模拟的模型尺寸和时间均受到了限制, 模拟研究的范围也存在很大的局限。80年代后, 随着计算机技术的飞速发展, 这些限制逐渐缩小, 再次掀起分子动力学研究的高潮。由于其在揭示各种现象的本质和探索新规律的微观研究中取得的巨大成功, 故被认为是本世纪以来除了理论分析和实验观察之外的第三种科学研究手段, 称之为“计算机实验手段”。现已被广泛应用于计算物理、化学、材料、生物科学等领域。值得一提的是, 2013年10月9日揭晓的诺贝尔化学奖颁发给了美国科学家马丁·卡普拉斯(Martin Karplus)、迈克尔·莱维特(Michael Levitt)及亚利耶·瓦谢尔(Arieh Warshel), 以表彰他们为“复杂化学体系设计了多尺度模型”。他们的主要贡献就在于建立了整套理论和程序将基于经典力学的分子动力学方法与量子力学结合起来, 用于模拟化学反应进行的动态过程。

由于可以从原子/分子水平研究材料的热物理性质, 且方法实施简单, 成本较低, 在热科学领域, 分子动力学方法受到越来越多的重视[22] [23] [24] [25]。肖鹏[25]等采用非平衡分子动力学方法研究了单晶硅薄膜的法向热导率, 其中单晶硅薄膜导热模型系统如图 1 所示。模拟结果表明, 薄膜热导率显著低于对应温度下的体硅单晶的实验值, 并随膜厚度减小以接近线性的规律减小。

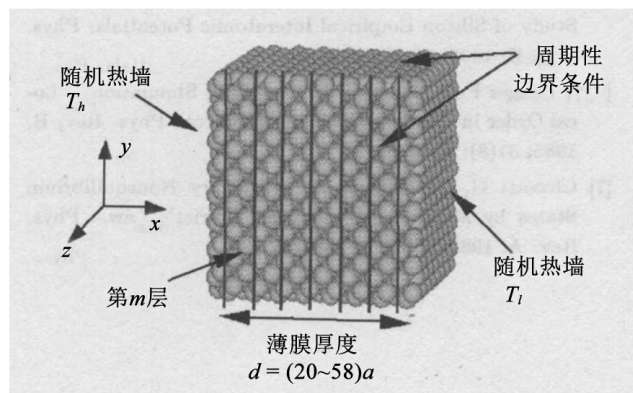


Figure 1. Heat conduction model system of crystal silicon film

图 1. 单晶硅薄膜导热模型系统

通过分子动力学方法模拟材料的导热系数主要有两种途径: 基于 Green-Kubo 关系的平衡分子动力学 (Equilibrium molecular dynamics, EMD) 方法和基于傅里叶定律的非平衡分子动力学 (Non-equilibrium molecular dynamics, NEMD) [26]。

Jund [27] 采用 NEMD 方法模拟了玻璃态 SiO_2 的导热系数, 模拟过程中采用了 BKS 势函数。Volz 等 [28] 采用 EMD 方法模拟了体态晶体硅材料的导热系数, 模拟过程中采用了 Stillinger-Weber 势函数。Yoon 等 [29] 采用 NEMD 方法计算了 α -和 β -晶态 SiO_2 的导热系数。计算过程中发现采用 NEMD 模拟导热系数时, 计算模型有限尺度引起的误差不可忽略, 可通过外推方法将计算值修正。Lukes [30] 采用 NEMD 模拟了纳米孔氩薄膜内的热传输过程, 研究了平均温度, 孔尺寸布置对材料导热系数的影响。Mahajan 等 [31] 采用 MD 方法计算了非晶体 SiO_2 纳米颗粒和纳米线的导热系数。Huang [32] 采用 NEMD 对比计算了晶态和非晶态 SiO_2 薄膜的导热系数, 同样采用了 BKS 势函数。

Sellan 等 [33] 研究了模型尺度对 MD 模拟系统导热系数时的影响。他们首先采用 EMD 方法和直接 NEMD 方法分别模拟了具有可靠势函数的氩与单晶硅的导热系数。结果表明, 材料中原子数目小于 1000 个时, 采用 EMD 方法模拟得到的导热系数与系统的尺度无关, 而采用 NEMD 模拟的结果必须采用线性外推方法进行修正。但是, 修正后的导热系数仍小于 EMD 预测值, Sellan 采用晶格动力学分析后认为, 线性外推方法只有在系统尺度大于系统中声子的最大的平均自由程时才能取得正确值, 并给出了该尺度的一个估计方法。

Fang 等 [34] 采用 NEMD 方法模拟了晶态纳米多孔硅的有效导热系数, 分析了系统尺度, 孔径以及孔隙率对有效导热系数的影响。Coquil, Fang 等 [35] 还采用 NEMD 方法计算了非晶态纳米孔 SiO_2 的有效导热系数, 并将计算结果与有限元计算结果, Maxwell-Garnett 理论预测结果进行了对比。

Ng 等 [36] 采用分子动力学方法研究了二氧化硅气凝胶骨架的导热系数, 采用负压破裂方法生产了材料的多孔结构, 采用 NEMD 方法模拟了材料的导热系数。密度为 0.32 g/cm^3 时的计算导热系数为 $0.13 \pm 0.06 \text{ W (m}\cdot\text{K)}^{-1}$, 比非晶态 SiO_2 低了一个数量级。

5. 小结

综上所述, 对于研究固相材料导热这三种主要方法各有自己的优缺点。求解 BTE 方程可以得出导热系数的解析解, 但是仅限于较为简单有限的场合。蒙特卡洛方法可以在从纳米到微米较大尺度范围内模拟声子的运输, 具有直观性, 且可以适用于复杂高维的系统, 如复合材料等。但是, 蒙特卡洛方法需要知道材料的色散关系, 在程序编制方面较为复杂, 同时, 作为统计方法, 不可避免地存在统计误差, 需

要跟踪大量粒子, 对计算机需求较高。分子动力学方法从基本的原子分子着手, 不需要考虑声子的色散关系, 实施简单, 已有大量的商用或者开源的软件可供选择。由于要跟踪每个粒子, MD 方法模拟的系统尺度较小, 在普通计算机上限制于纳米尺度, 模拟的结果易受系统尺度的影响。但是, 随着计算机能力的不断提高, 所能模拟的系统尺度也越来越大, MD 方法的适用范围越来越广。同时, 分子动力学是一种基于牛顿力学确定论的热力学计算方法, 与蒙特卡罗法相比在宏观性质计算上具有更高的准确度和有效性, 可以更加广泛应用于材料, 物理, 化学, 生物, 医学等各个领域。当然, 在实际应用中, 经常把分子动力学方法和蒙特卡罗法联合使用。

参考文献

- [1] Chen, G. (2005) *Nanoscale Energy Transport and Conversion*. Oxford University Press, New York.
- [2] Callaway, J. (1959) Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Physical Review*, **113**, 1046-1051. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.113.1046>
- [3] Holland, M.G. (1963) Analysis of Lattice Thermal Conductivity. *Physical Review*, **132**, 2461-2471. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.2461>
- [4] Majumdar, A. (1993) Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films. *Journal of Heat Transfer*, **115**, 7-16. <https://doi.org/10.1115/1.2910673>
- [5] Chen, G. and Tien, C.L. (1993) Thermal Conductivity of Quantum Well Structures. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, **7**, 311-318. <https://doi.org/10.2514/3.421>
- [6] Chen, G. (1997) Size and Interface Effects on Thermal Conductivity of Superlattices and Periodic Thin-Film Structures. *Journal of Heat Transfer*, **119**, 220-229. <https://doi.org/10.1115/1.2824212>
- [7] Mingo, N., Yang, L., Li, D.Y., *et al.* (2008) Predicting the Thermal Conductivity of Si and Ge Nanowires. *Nano Letters*, **3**, 1713-1716. <https://doi.org/10.1021/nl034721i>
- [8] Feng, B., Li, Z.X., Zhang, X., *et al.* (2003) Theoretical Analysis of the Lattice Thermal Conductivity of a Silicon Nanowire. *Journal of Engineering Thermophysics*, **29**, 473-475.
- [9] Klitsner, T., Vancleve, J.E., Fischer, H.E., *et al.* (1988) Phonon Radiative Heat Transfer and Surface Scattering. *Physical Review B*, **38**, 7576-7594. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.7576>
- [10] Peterson, R.B. (1994) Direct Simulation of Phonon Mediated Heat Transfer in a Debye Crystal. *Journal of Heat Transfer*, **116**, 815-822. <https://doi.org/10.1115/1.2911452>
- [11] Mazumder, S. and Majumdar, A. (2001) Monte Carlo Study of Phonon Transport in Solid Thin Films Including Dispersion and Polarization. *Journal of Heat Transfer*, **123**, 749-759. <https://doi.org/10.1115/1.1377018>
- [12] Song, D. and Chen, G. (2003) Monte Carlo Simulation of In-Plane Phonon Transport in Porous Silicon Membranes. *Proceedings of HT2003 ASME Summer Heat Transfer Conference*, Las Vegas, USA, 21-23 July 2003, 617-620.
- [13] Chen, Y.F., Li, D.Y., Lukes, J.R. and Majumdar, A. (2005) Monte Carlo Simulation of Silicon Nanowire Thermal Conductivity. *Journal of Heat Transfer*, **127**, 1129-1137. <https://doi.org/10.1115/1.2035114>
- [14] Lacroix, D., Joulain, K. and Lemonnier, D. (2015) Monte Carlo Transient Phonon Transport in Silicon and Germanium at Nanoscale. *Physical Review B*, **72**, 064305-1-064305-11.
- [15] Lacroix, D., Joulain, K., Terris, D., *et al.* (2006) Monte Carlo Simulation of Phonon Confinement in Silicon Nanostructures: Application to the Determination of the Thermal Conductivity of Silicon Nanowires. *Applied Physics Letter*, **89**, 103104-1-103104-3. <https://doi.org/10.1063/1.2345598>
- [16] Jeng, M.S., Yang, R.G., Song, D., *et al.* (2008) Modeling the Thermal Conductivity and Phonon Transport in Nanoparticle Composites Using Monte Carlo Simulation. *Journal of Heat Transfer*, **130**, Article ID: 042410. <https://doi.org/10.1115/1.2818765>
- [17] Randrianalisoa, J. and Baillis, D. (2016) Monte Carlo Simulation of Steady-State Microscale Phonon Heat Transport. *Journal of Heat Transfer*, **130**, Article ID: 072404.
- [18] Randrianalisoa, J. and Baillis, D. (2017) Monte Carlo Simulation of Cross-Plane Thermal Conductivity of Nanostructured Porous Silicon Films. *Journal of Applied Physics*, **103**, Article ID: 053502.
- [19] Mittal, A. and Mazumder, S. (2010) Monte Carlo Study of Phonon Heat Conduction in Silicon Thin Films Including Contributions of Optical Phonons. *Journal of Heat Transfer*, **132**, Article ID: 052402. <https://doi.org/10.1115/1.4000447>

- [20] Coquard, R., Baillis, D., Grigorova, V., *et al.* (2013) Modelling of the Conductive Heat Transfer through Nano-Structured Porous Silica Materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **363**, 103-115. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.053>
- [21] Alder, B.J. and Wainwright, T.E. (1957) Phase Transition for a Hard Sphere System. *Journal of Chemical Physics*, **27**, 1208-1209. <https://doi.org/10.1063/1.1743957>
- [22] 冯晓利. 纳米薄膜晶格热导率的分子动力学模拟研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2001.
- [23] 冯晓利, 李志信, 梁新刚, 过增元. 纳米薄膜导热系数的分子动力学模拟[J]. 科学通报, 2000, 45(19): 2113-2117.
- [24] 冯晓利, 李志信, 过增元. 导热系数的分子动力学模拟研究及相关问题的探讨[J]. 工程热物理学报, 2001, 22(2): 195-198.
- [25] 肖鹏, 冯晓利, 李志信. 单晶硅薄膜法向热导率分子动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2002, 23(6): 724-726.
- [26] Plathe, F.M. (1997) A Simple Nonequilibrium Molecular Dynamics Method for Calculating the Thermal Conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, **106**, 6082-6085. <https://doi.org/10.1063/1.473271>
- [27] Jund, P. and Jullien, R. (1999) Molecular-Dynamics Calculation of the Thermal Conductivity of Vitreous Silica. *Physical Review B*, **59**, 13707-13711.
- [28] Volz, S.G. and Chen, G. (2000) Molecular-Dynamics Simulation of Thermal Conductivity of Silicon Crystals. *Physical Review B*, **61**, 2651-2656.
- [29] Yoon, Y.G., Car, R.B. and Srolovitz, D.J. (2004) Thermal Conductivity of Crystalline Quartz from Classical Simulations. *Physical Review B*, **70**, Article ID: 012302.
- [30] Lukes, J.R. and Tien, C.L. (2004) Molecular Dynamics Simulation of Thermal Conduction in Nanoporous Thin Films. *Microscale Thermophysical Engineering*, **8**, 341-359.
- [31] Mahajan, S.S. and Subbarayan, G. (2007) Estimating Thermal Conductivity of Amorphous Silica Nanoparticles and Nanowires Using Molecular Dynamics Simulations. *Physical Review E*, **76**, Article ID: 056701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.056701>
- [32] Huang, Z.X., Tang, Z.A., Yu, J., *et al.* (2009) Thermal Conductivity of Amorphous and Crystalline Thin Films by Molecular Dynamics Simulation. *Physica B*, **404**, 1790-1793. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.02.022>
- [33] Sellan, D.P., Turney, E.S., McGaughey, A.J.H., *et al.* (2010) Size Effects in Molecular Dynamics Thermal Conductivity Predictions. *Physical Review B*, **81**, Article ID: 214305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214305>
- [34] Jin, F. and Laurent, P. (2011) Law for Thermal Conductivity of Crystalline Nanoporous Silicon Using Molecular Dynamic Simulations. *Journal of Applied Physics*, **110**, Article ID: 064305.
- [35] Coquil, T., Jin, F. and Laurent, P. (2011) Molecular Dynamic Study of Thermal Conductivity of Amorphous Nanoporous Silica. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **54**, 4540-4548. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.06.024>
- [36] Ng, T.Y., Yeo, J.J. and Liu, Z.S. (2012) A Molecular Dynamics Study of the Thermal Conductivity of Nanoporous Silica Aerogel, Obtained through Negative Pressure Rupturing. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, 1350-1355. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.007>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-086X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org