

含水量及相关散射对气凝胶辐射传热的影响

Influence of Water Content and Dependent Scattering on Radiation Properties of Aerogel

段远源¹, 于海童¹, 王晓东², 赵俊杰¹

(1 清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084;

2 华北电力大学 新能源与可再生能源北京市重点实验室, 北京 102206)

DUAN Yuan-yuan¹, YU Hai-tong¹, WANG Xiao-dong², ZHAO Jun-jie¹

(1 Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering (Ministry of Education), Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2 State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

摘要: 将分层颗粒的米氏散射理论应用于气凝胶体系, 计算含水气凝胶的消光系数, 并考虑气凝胶中的相关散射, 使用几种已有模型对计算结果进行修正。计算结果与实验数据对比表明, 考虑气凝胶含水对计算结果有所改进, 而引入相关散射后计算结果改进不明显。

关键词: 气凝胶; 消光系数; 辐射热导率; 米氏散射; 相关散射

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.02.013

中图分类号: TB303 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)02-0065-05

Abstract: The coated sphere model of Mie's theory was used to calculate the extinction coefficients of aerogel containing water. Dependent scattering was taken into consideration with purpose of improving the results. Finally, the temperature-related radiative conductivity was calculated from the Roseland average of extinction coefficients. The best prediction comes from independent scattering of coated sphere model, which offers more refined extinction coefficient calculation and slightly better prediction of radiative conductivity than the original Mie's theory. Existing dependent scattering theories help little to improve calculation.

Key words: aerogel; extinction coefficient; radiation thermal conductivity; Mie's scattering; dependent scattering

二氧化硅气凝胶是一种纳米多孔隔热材料, 由直径 2~20nm 的 SiO₂ 颗粒堆积骨架构成, 孔隙率高达 80%~99.8%, 其常温常压导热系数低于相同状态下的静止空气, 被称为“超级隔热材料”^[1,2]。气凝胶复杂的空间结构为研究其传热机理带来了困难。一般将气凝胶中的热传导分为辐射传热、固体骨架导热和气体导热三部分^[3-7], 其中辐射传热在高温环境下占主导地位, 原因是 SiO₂ 对红外波段的消光系数较小, 导致气凝胶辐射传热迅速增加。

气凝胶的辐射热导率可以用 T 矩阵^[8,9]、离散偶极子近似^[10,11]等数值方法计算, 但计算量较大, 对气凝胶复杂几何结构的描述和建模复杂; 若可以找到解

析计算方法, 将显著提高计算速率。辐射传热与介质的消光系数直接相关, 而使用经典的米氏散射理论, 可以得到弥散球形颗粒体系的消光系数解析解; 但气凝胶中大量颗粒的散射、吸收相互影响, 米氏散射不能严格适用。此外, 气凝胶中 SiO₂ 颗粒较大的比表面积使其易于吸附水分, 进而对辐射传热性质造成显著影响^[12], 同样对米氏散射的适用带来困难。

本研究一方面利用分层颗粒的米氏散射理论, 计算含水气凝胶的消光系数; 另一方面引入相关散射模型, 考虑了气凝胶颗粒间散射、吸收的相互影响, 对计算结果进行修正。最终, 得到了温度相关的辐射热导率。

1 经典米氏散射解

为计算气凝胶的辐射热导率,首先需要计算 SiO_2 颗粒的消光截面 C_{ext} 或消光效率 Q_{ext} ,这些光学参数与物质的复折射系数相关。复折射系数的形式为复数 $m=n+i\kappa$,其中实部 n 为折射率,表征电磁波在物质中传播速度的改变;虚部 κ 为吸收指数,反映了物质对电磁波的吸收能力^[13]。气凝胶中非晶体 SiO_2 的复折射系数^[13-15]见图 1。

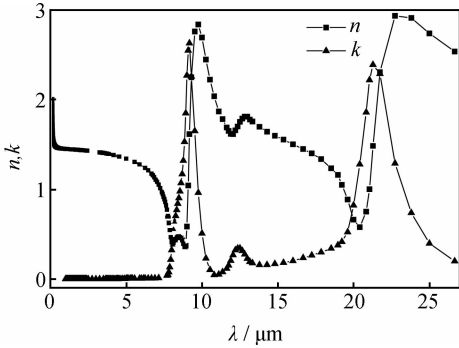


图 1 非晶体 SiO_2 的复折射系数^[13-15]

Fig. 1 Complex refractive indices of amorphous silica^[13-15]

真空中直径为 d ,复折射系数为 m 的均质球形颗粒,其消光截面和消光效率可用米氏散射^[16]求解:

$$a_j = \frac{m\psi_j(mx)\psi'_j(x) - \psi'_j(mx)\psi_j(x)}{m\psi_j(mx)\xi'_j(x) - \psi'_j(mx)\xi_j(x)} \quad (1)$$

$$b_j = \frac{\psi_j(mx)\psi'_j(x) - m\psi'_j(mx)\psi_j(x)}{\psi_j(mx)\xi'_j(x) - m\psi'_j(mx)\xi_j(x)} \quad (2)$$

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \text{Re}\{a_j + b_j\} \quad (3)$$

$$Q_{\text{ext}} = C_{\text{ext}} / \left(\frac{1}{4} \pi d^2 \right) \quad (4)$$

式中:Re 表示取复数实部; x 是颗粒的尺寸参数; k 为波数:

$$x = \frac{1}{2} kd, k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5)$$

ψ_j, ξ_j 是 Riccati-Bessel 函数,满足如下形式:

$$\psi_j(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{j+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (6)$$

$$\xi_j(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{j+\frac{1}{2}}(\rho) + i \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} Y_{j+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (7)$$

式中: $J_j(\rho), Y_j(\rho)$ 分别为 j 阶第一类、第二类 Bessel 函数。

对于相同颗粒的弥散分布体系,颗粒体积分数为 f ,则光谱消光系数 β_λ 与单个颗粒消光截面积的关系为

$$\beta_\lambda = \frac{6fC_{\text{ext}}}{\pi d^3} \quad (8)$$

进一步可以得到温度为 T 时的平均消光系数:

$$\bar{\beta}(T) = \left\{ \int_0^\infty \frac{C_1 C_2 e^{C_2/\lambda T}}{4\beta_\lambda \sigma_b \lambda^6 T^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)^2} d\lambda \right\}^{-1} \quad (9)$$

式中: β_λ 为 Stefan-Boltzmann 常数; $\sigma_b = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$; C_1, C_2 分别是 Planck 第一、第二常数: $C_1 = 3.743 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2, C_2 = 1.439 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ 。

基于光学厚介质的扩散假设,可以由 Rosseland 方程^[1]求得辐射热导率 k_r :

$$k_r(T) = \frac{16n^2 \sigma_b T^3}{3\bar{\beta}(T)} \quad (10)$$

式中: n 是气凝胶的平均有效折射率(近似为 1^[17]), $\bar{\beta}$ 平均消光系数的单位是 m^{-1} 。

直接使用米氏散射式(1)~(8)计算气凝胶光谱消光系数,计算结果在全波长范围内较实验值偏低,为此有必要对原始米氏散射解进行修正。

2 含水气凝胶的分层球体模型

气凝胶中常含 2%~10%(体积分数)的水,而在 1~6 μm 波段内, SiO_2 的吸收指数远小于水(见图 2),因此计算气凝胶的消光系数有必要考虑水的影响。

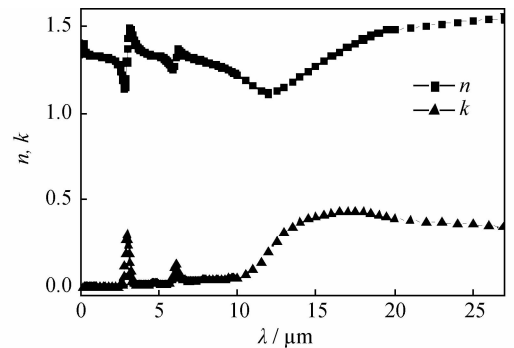


图 2 水(液态)的复折射系数^[18]

Fig. 2 Complex refractive indices of liquid water^[18]

假设气凝胶中的水都均匀覆盖在 SiO_2 颗粒的表面(见图 3),则含水气凝胶的散射问题可以用分层球体(Coated-sphere)模型^[16]处理,米氏散射表达式(1), (2)的形式变为

$$a_j = \frac{\psi_j(y)[\psi'_j(m_2 y) - A_j \chi'_j(m_2 y)] - m_2 \psi'_j(y)[\psi_j(m_2 y) - A_j \chi_j(m_2 y)]}{\xi_j(y)[\psi'_j(m_2 y) - A_j \chi'_j(m_2 y)] - m_2 \xi'_j(y)[\psi_j(m_2 y) - A_j \chi_j(m_2 y)]} \quad (11)$$

$$b_j = \frac{m_2 \psi_j(y)[\psi'_j(m_2 y) - B_j \chi'_j(m_2 y)] - \psi'_j(y)[\psi_j(m_2 y) - B_j \chi_j(m_2 y)]}{m_2 \xi_j(y)[\psi'_j(m_2 y) - B_j \chi'_j(m_2 y)] - \xi'_j(y)[\psi_j(m_2 y) - B_j \chi_j(m_2 y)]} \quad (12)$$

$$A_j = \frac{m_2 \psi_j(m_2 x) \psi'_j(m_1 x) - m_1 \psi_j(m_1 x) \psi'_j(m_2 x)}{m_2 \chi_j(m_2 x) \psi'_j(m_1 x) - m_1 \psi_j(m_1 x) \chi'_j(m_2 x)} \quad (13)$$

$$B_j = \frac{m_2 \psi_j(m_1 x) \psi'_j(m_2 x) - m_1 \psi_j(m_2 x) \psi'_j(m_1 x)}{m_2 \chi'_j(m_2 x) \psi_j(m_1 x) - m_1 \psi'_j(m_1 x) \chi_j(m_2 x)} \quad (14)$$

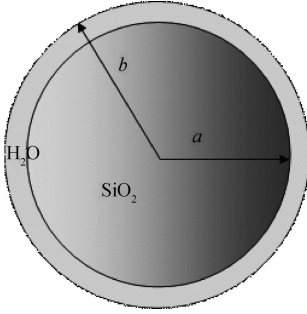


图3 分层球体模型示意图

Fig. 3 Demonstration of coated-sphere model

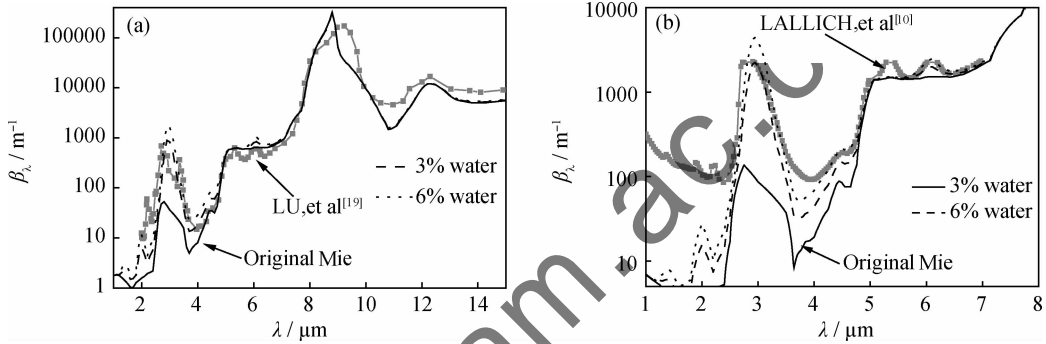
图4 含水气凝胶计算结果与实验数据比较 (a)与Lu等^[19]的实验数据比较;(b)与Lallich等^[10]的实验数据比较

Fig. 4 Comparison of the coated-sphere model with measured specific extinction coefficients

(a)comparison with measurements by Lu et al ^[19]; (b)comparison with measurements by Lallich et al ^[10]

3 米氏散射的相关散射修正

之前的讨论默认采用了所谓“独立散射 (Independent scattering)”假设,即颗粒间距远大于颗粒尺度,不同颗粒散射的相互影响可忽略,体系的总消光截面等于所有颗粒消光截面之和:

$$Q_{\text{ext}} = \sum_{j=1}^n Q_{\text{ext},j} \quad (16)$$

而前人已经指出,气凝胶的散射现象属于“相关散射 (Dependent scattering)”^[20],即颗粒的吸收、散射相互影响,光学参数不能简单相加,独立的米氏散射理论需要做出修正^[21]:

$$\frac{Q_D^{(N)}}{Q_I} = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} F(\Theta) \phi(\Theta) d\Omega \quad (17)$$

式中: Q_I 是独立散射的消光效率; $Q_D^{(N)}$ 是 N 个粒子的体系中单个颗粒的有效消光效率; Θ 是空间角; $\phi(\Theta)$ 是散射波的相位函数,对于气凝胶, $x \ll 1$,可用瑞利散射的相位函数^[8]替代:

$$\phi_R(\Theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \Theta) \quad (18)$$

式中: m_1 与 m_2 分别是 SiO_2 与水的复折射系数;颗粒的尺寸参数 x, y 定义为

$$x = ka, y = kb, k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (15)$$

式中: a, b 分别为图3中内、外球体的半径。米氏散射其它计算式的形式均保持不变。

给定气凝胶粒径与含水体积分数,可以由几何关系求得水层厚度,代入式(11)~(15)计算消光系数。计算结果与两组不同体积分数气凝胶的实验数据^[10,19]对比(图4,其中含水量用体积分数表示,下同),可见分层球体模型相比米氏散射原始解有了较大改进。可以看到,在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 波段,气凝胶消光系数几个峰值的形成与水有很大关系。

形式因子(Form factor) $F(\Theta)$ 是与颗粒空间排布方式有关的函数,表达式为

$$F(\Theta) = 1 + 24f \int_0^\infty r^{*2} [g(r^*) - 1] \frac{\sin(Sr^*)}{Sr^*} dr^* \quad (19)$$

$$S = 4x \sin \frac{\Theta}{2}, r^* = r/d \quad (20)$$

式中: $g(r)$ 是颗粒对分布函数(Pair distribution function),代表在某粒子周围半径 r 内发现另一粒子的可能性。目前文献中主要提出了5种相关散射模型^[21],每种模型对应一种 $g(r)$ 表达式。若 x 很小,可解得其中两种相关散射模型的近似解析式:

气体模型(Gas model)

$$\begin{aligned} g(r^*) &= 0, r^* < 1 \\ g(r^*) &= 1, r^* > 1 \end{aligned} \quad (21)$$

$$\frac{Q_D}{Q_I} = 1 - 8f(1 - 0.8x^2), f < 0.1 \quad (22)$$

以及堆叠球体模型(Packed-sphere model)

$$g(r^*) = 0, r^* < 1$$

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \int_{1-\sigma}^{1+\sigma} r^{*2} g(r^*) dr^* = \frac{1 - 3/(4\pi\sqrt{2})}{3} \quad (23)$$

$$g(r^*) = 1, r^* > 1$$

$$\frac{Q_D}{Q_i} = 1 - 8f(0.169 + 0.308x^2), f > 0.1 \quad (24)$$

两种模型分别适用于体积分数 $f < 0.1$ 与 $f > 0.1$ 的情况。由式(22)和(24)可见,修正系数 Q_i/Q_D 永远

小于 1,且与体积分数 f 负相关,但两种模型与随尺寸参数 x 的变化趋势相反。当 $f = 0.1, x \rightarrow 0$ 时,两种模型给出的修正系数值分别为 0.2 与 0.8648,差距较大,这可能会对 $f \approx 0.1$ 的体系计算造成困难。相关散射模型的计算结果见图 5,其中第一组数据 $f < 0.1$,使用气体模型计算;第二组数据则符合堆叠球体模型 $f > 0.1$ 的条件。

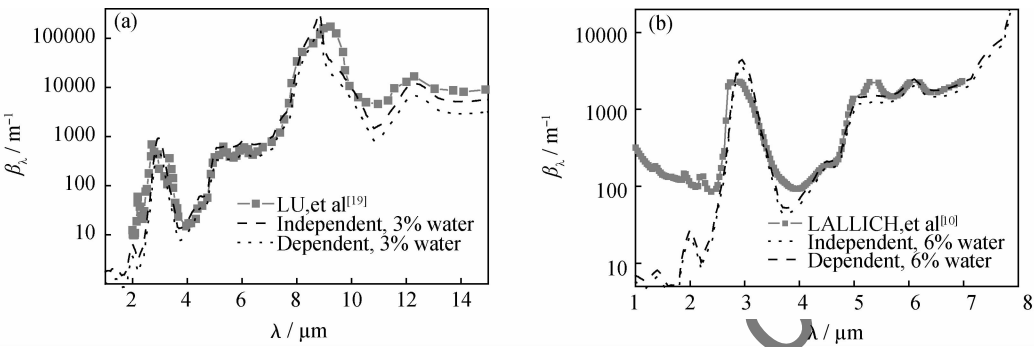


图 5 相关散射计算结果与实验数据比较
(a)与 Lu 等^[19]的实验数据比较;(b)与 Lallich 等^[10]的实验数据比较
Fig. 5 Comparison of dependent scattering calculation with measured specific extinction coefficients
(a)comparison with measurements by Lu et al ^[19]; (b)comparison with measurements by Lallich et al ^[10]

由图 5 可见,对于 Lu 等^[19]的测量数据,相关散射在 $8\mu\text{m}$ 以下与实验数据拟合更好,在更长波段明显偏低;而对于 Lallich 等^[10]的测量数据,相关散射计算在全波段的优势都不明显,尤其在较短波长区,计算值明显低于实验值。原因可能来自两方面:(1)现有相关散射模型不适用于体积分数较大的气凝胶;(2)有文献指出 SiO_2 气凝胶中可能含氢氧根等强吸收性的杂质^[13],而计算采用了纯 SiO_2 的光学数据,造成了实验与计算的差异。

计算消光系数的最终目的是得到温度相关的辐射热导率 $k_r(T)$,而辐射热导率不能直接通过实验获得,需要测量较长波段内的消光系数,代入式(9)和(10)计算。Lu 等^[19]的实验数据满足这一要求。使用图 5(a)中的计算结果与实验数据计算 $k_r(T)$ (图 6)。结果显示,考虑含水的非相关散射计算结果与基于实验数据的计算结果最为接近,略好于米氏散射原始解,而相关散射计算结果反而较差,原因是相关散射在长波段得到的消光系数计算结果明显偏低,导致辐射热导率计算结果偏高。

4 结论

(1)考虑气凝胶中的水分,有效提高了光谱消光系

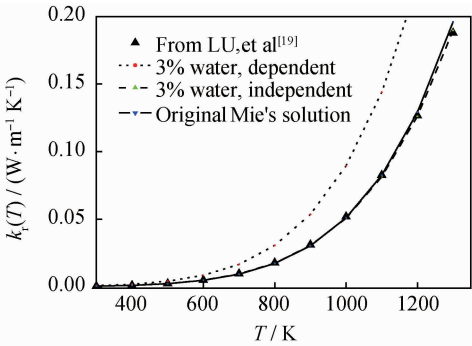


图 6 气凝胶辐射热导率计算
Fig. 6 Calculation of radiative conductivity of silica aerogel

数的计算精度,尤其是对于 $1\sim 6\mu\text{m}$ 吸收峰处的消光系数,并对改进辐射热导率的计算结果有一定作用,缺点是计算形式较为复杂。

(2)相关散射模型的优点是形式简单,附加计算量小。然而现有的模型不能很好描述气凝胶中的相关散射现象,引入相关散射修正对改进计算结果意义不大。

(3)原始米氏散射解虽然在理论上只能应用于弥散分布的球形颗粒体系,但本研究计算表明,直接使用米氏散射计算气凝胶的辐射热导率,与使用实验数据计算得到的结果很接近,可以作为一种预测气凝胶辐射特性的方法。

参考文献

- [1] AEGERTER M A, LEVENTIS N, KOEBEL M M. Aerogels Handbook[M]. New York: Springer, 2011.
- [2] 吕鹏鹏,赵海雷,刘欣,等. 常压干燥制备 SiO₂ 气凝胶的研究[J]. 材料工程, 2012, (4): 20—26.
LU Peng-peng, ZHAO Hai-lei, LIU Xin, et al. Preparation of silica aerogel *via* ambient pressure drying[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (4): 22—26.
- [3] 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.
LU G, DUAN Y Y, WANG X D. Effect of functional additives and non-uniform structure on insulation performance of nanoporous insulation materials[J]. Aerospace Materials and Technology, 2011, 41(1): 29—33.
- [4] 陆规,王晓东,段远源. 纳米孔隔热材料等效热导率的计算[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(1): 1—6.
LU G, WANG X D, DUAN Y Y. Calculation method of effective thermal conductivity for nanoporous insulation material[J]. Aerospace Materials and Technology, 2011, 41(1): 1—6.
- [5] ZHAO J J, DUAN Y Y, WANG X D, et al. Radiative properties and heat transfer characteristics of fiber-loaded silica aerogel composites for thermal insulation[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012, 55(19—20): 5196—5204.
- [6] 段远源,林杰,赵俊杰,等. 二氧化硅气凝胶的气相热导率模型分析[J]. 化工学报, 2012, (增刊 1): 54—58.
DUAN Y Y, LIN J, ZHAO J J, et al. Analysis of the gaseous thermal conductivity models for silica aerogels[J]. CIESC Journal, 2012, (Suppl 1): 54—58.
- [7] 李雄威,段远源,王晓东. SiO₂ 气凝胶高温结构变化及其对隔热性能的影响[J]. 热科学与技术, 2011, 10(3): 189—193.
LI X W, DUAN Y Y, WANG X D. Impacts of structural changes of SiO₂ aerogel under high temperature on its insulation performance[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2011, 10(3): 189—193.
- [8] MISHCHENKO M I, TRAVIS L D, LACIS A A. Scattering, absorption and emission of light by small particles[M]. New York: Cambridge University Press, 2002.
- [9] MACKOWSKI D W, MISHCHENKO M I. A multiple sphere T-matrix Fortran code for use on parallel computer clusters[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2011, 112(13SD): 2182—2192.
- [10] LALLICH S, ENGUEHARD F, BAILLIS D. Experimental de-termination and modeling of the radiative properties of silica nanoporous matrices[J]. Journal of Heat Transfer, 2009, 131: 82701—82712.
- [11] ENGUEHARD F. Multi-scale modeling of radiation heat transfer through nanoporous superinsulating materials[J]. International Journal of Thermophysics, 2007, 28(5): 1693—1717.
- [12] COQUARD R, BAILLIS D, GRIGOROVA V, et al. Modeling of the conductive heat transfer through nano-structured porous silica materials[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 363(1): 103—115.
- [13] PALIK E D. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. Orlando: Academic Press, 1985.
- [14] KAMDEM H T T, BAILLIS D D. Reduced models for radiative heat transfer analysis through anisotropic fibrous medium[J]. Journal of Heat Transfer, 2010, 132(7): 72703—72708.
- [15] HSIEH C K, SU K C. Thermal radiative properties of glass from 0.32 μm to 206 μm [J]. Solar Energy, 1979, 22(1): 37—43.
- [16] BOHREN C F, HUFFMAN D R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles[M]. New York: Wiley, 1983.
- [17] ZENG S Q, GREIF R, STEVENS P, et al. Effective optical constants n and k and extinction coefficient of silica aerogel[J]. Journal of Materials Research, 1996, 11(3): 687—693.
- [18] HALE G M, QUERRY M R. Optical constants of water in the 200 nm to 200 μm wavelength region[J]. Applied Optics, 1973, 12(3): 555—563.
- [19] LU X, ARDUINISCHUSTER M C, KUHN J, et al. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels[J]. Science, 1992, 255(5047): 971—972.
- [20] TIEN C, DROLEN B L. Thermal radiation in particulate media with dependent and independent scattering[J]. Annual Review of Numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer, 1987, 1(1): 1—32.
- [21] DROLEN B L, TIEN C L. Independent and dependent scattering in packed-sphere systems[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1987, 1(1): 63—68.

基金项目:国家自然科学基金(21176133,51321002)

收稿日期:2012-05-15;修订日期:2013-04-15

作者简介:段远源(1971—),男,教授,工学博士,博士生导师,现主要从事热力学、流体热物性、能量系统优化的研究,联系地址:北京市清华大学热能工程系(100084),E-mail: yyduan@tsinghua.edu.cn