

纳米隔热材料的热导率变化规律

杨海龙 胡子君 胡胜泊 王晓婷 孙陈诚

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 为认识和掌握纳米隔热材料的热导率变化规律,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、炭黑为遮光剂、石英纤维为增强体,采用溶胶-凝胶工艺结合超临界干燥技术制备了纳米隔热材料,并采用热导率测试仪、 N_2 吸附-脱附、SEM、激光粒度仪对材料进行了表征。测试结果表明:未添加炭黑的材料常压热导率随表观密度的变化以 203 kg/m^3 为分界点,分界点之前随表观密度的增大线性降低,分界点之后则随表观密度的增大线性升高,并且后一阶段较前一阶段变化快。孔隙率相同时,常压热导率随炭黑含量的增加先降低后稍有升高,极限真空热导率逐渐降低,而常压条件下的气相热导率增大。在半对数坐标系中,气相热导率随环境气压的下降而降低,并且依据降低速率可以划分为三个阶段,101.325~30 kPa 之间下降最快,且变化值约为 $6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 30~0.1 kPa 之间下降较快,且变化值约为 $2 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 0.1~0.01 kPa 之间下降最慢,且基本可以忽略不计。材料常压热导率最低值为 $16.62 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,添加 5wt% 的炭黑后可以进一步降低至 $14.50 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

关键词 纳米隔热材料,热导率,炭黑,极限真空,气压

中图分类号:TB332,TB34

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.02.006

Thermal Conductivity Variation of Nano-Porous Thermal Insulating Materials

YANG Hailong HU Zijun HU Shengbo WANG Xiaoting SUN Chencheng

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract To understand the variation of their thermal conductivity, nano-porous thermal insulating materials loaded with carbon black and silica fiber were synthesized from tetraethylorthosilicate (TEOS) via a sol-gel process followed by supercritical drying, and they were characterized by thermal conductivity tester, nitrogen adsorption-desorption, SEM, laser particle size analyzer. Test results indicate that the thermal conductivity of the materials without carbon black at atmospheric pressure declines linearly and then rises linearly with increasing apparent density, and the lowest value appears at apparent density of 203 kg/m^3 . The variation rate of thermal conductivity in the rising region is higher than that in the declining region. With the increase of doped carbon black, the thermal conductivity of the resulting materials with the same porosity at atmospheric pressure decreases first and then increases slightly, their thermal conductivity under ultimate vacuum drops, and their gaseous thermal conductivity at atmospheric pressure grows. In semilogarithmic coordinate, the gaseous thermal conductivity reduction of the resulting material as a function of gas pressure can be divided into 3 stages according to decreasing rate, it decreases rapidly by $6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ from 101.325 to 30 kPa and then decreases slowly by $2 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ from 30 to 0.1 kPa, while the reduction between 0.1 and 0.01 kPa can be neglected. The lowest thermal conductivity of these materials at atmospheric pressure is only $16.62 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ and it can be further reduced to $14.50 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ via doping 5 wt% carbon black into these materials.

Key words Nano-porous thermal insulating material, Thermal conductivity, Carbon black, Ultimate vacuum, Gas pressure

收稿日期:2018-05-02

基金项目:国家“973”计划项目(2015CB655200)

第一作者简介:杨海龙,1980年出生,博士,高级工程师,主要从事隔热材料的研究。E-mail:yhl20032003@126.com

0 引言

纳米隔热材料^[1-2]作为典型的超级隔热材料,室温热导率可低至 $17 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[3],添加遮光剂后可降低至 $13 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 左右^[4-8],隔热保温性能较传统材料优势非常明显,因此在航天防隔热^[9-10]以及建筑保温^[11-12]等军事和民用领域具有极其广阔的应用前景,是当前隔热材料领域的研究热点之一。如何最大限度地降低这种材料的热导率,是隔热材料研究人员自始至终追求的目标。从科学技术角度来讲,掌握纳米隔热材料的热导率变化规律,认清制约其隔热性能的关键因素,明晰材料的内部传热控制机制,有助于为其隔热性能改善提供指导,同时为其实际工程应用奠定基础。另一方面,有关纳米隔热材料传热特性理论分析的报道较多^[13-24],并建立了诸多的计算模型,但用于模型验证的热导率实测数据较少且系统性较差,给模型的充分验证带来了一定的局限性。为此,本文对制备的纳米隔热材料进行了隔热性能测试,系统研究了热导率随表观密度、遮光剂含量以及环境气压的变化规律,并为隔热性能的进一步优化和提升提出了思路和建议。

1 实验

1.1 原料

四乙氧基硅烷 (TEOS)、乙醇 (EtOH)、盐酸 (HCl) 和氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 均为分析纯;去离子水 (H_2O),自制;炭黑,比表面积 $370 \text{ m}^2/\text{g}$;石英纤维,直径 $4 \sim 7 \mu\text{m}$,长度 6 mm 。

1.2 样品制备

采用酸、碱两步溶胶-凝胶法结合超临界干燥技术制备纳米隔热材料。将 TEOS、EtOH、HCl 及 H_2O 混合,室温搅拌 1 h 使 TEOS 水解。静置 24 h 待 TEOS 进一步水解后,加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、石英纤维和炭黑搅拌一定时间静置凝胶。其中,TEOS、EtOH 和 H_2O 的摩尔比 $[\text{TEOS}] : [\text{EtOH}] : [\text{H}_2\text{O}]$ 以及 HCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在整个反应体系中的浓度见表 1。

表 1 纳米隔热材料的制备

Tab.1 Synthesis condition of nano-porous thermal insulating materials

$[\text{TEOS}] : [\text{EtOH}] : [\text{H}_2\text{O}]$ (摩尔比)	HCl $/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	炭黑 $/\text{wt}\%$
1 : 3.0 : 3	2.99	11.0	0
1 : 3.4 : 3	2.99	11.0	0
1 : 3.6 : 3	2.99	11.0	0
1 : 4.2 : 4	2.99	11.0	0
1 : 5.0 : 4	5.88	22.1	0
1 : 6.5 : 4	5.88	22.1	0
1 : 7.0 : 4	5.88	22.1	0
1 : 7.5 : 4	5.88	22.1	0
1 : 10 : 4	5.88	22.1	0
1 : 13 : 5	5.88	22.1	0
1 : 20 : 5	5.88	22.1	0
1 : 7.5 : 4	5.88	22.1	1
1 : 8.0 : 4	5.88	22.1	5
1 : 9.0 : 4	5.88	22.1	10

将凝胶在 EtOH 中老化 7 d 后,采用高压釜 (FYX,大连通产高压容器制造有限公司)、以 EtOH 为超临界介质进行凝胶干燥。高压釜釜内温度和压力分别升至 250°C 和 8 MPa 后保持 3 h ,随后恒温将 EtOH 恒速放出。石英纤维和炭黑在样品中的含量分别为 $3 \text{ wt}\%$ 和 $0 \sim 10 \text{ wt}\%$ 。

1.3 性能测试与表征

采用高分辨场发射扫描电镜 (S-4800, Hitachi, Japan) 观察材料的细观结构,测试前在样品表面进行喷金处理以提高材料的导电性;采用激光粒度仪 (CAMSIZER XT, Retsch Technology, Germany) 表征炭黑的粒径;以 N_2 为吸附质,采用比表面积分析仪 (Autosorb 1, Quantachrome Instruments, America) 在 77 K 温度下对材料进行孔隙结构表征,进行吸-脱附测试前,将材料在 150°C 和真空环境下脱气处理 10 h ,采用氮气吸附量计算材料的孔体积,并利用脱附曲线采用 BJH 法计算材料的孔径分布;采用热导率测试仪 (HC-074-304, EKO, Japan, 测试绝对精度为 $\pm 1\%$, 重复性误差为 $\pm 0.5\%$, 测试标准为 GB/T 10295—2008《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定-热流量计法》) 测试材料的热导率,并将常压与真空环境下的热导率差值作为材料的气相热导率;采用游标卡尺和电子天平获得样品的尺寸和质量,由此计算表观密度,尺寸由精度为 0.02 mm 的游标卡尺测试获得,质量由精度为 0.01 g 的电子天平获得。

2 结果与讨论

2.1 热导率随表观密度的变化规律

未添加炭黑的纳米隔热材料热导率与其表观密度之间的关系如图 1 所示。可以看到,材料热导率受其表观密度的影响较大,以 $203 \text{ kg}/\text{m}^3$ 为分界点可以划分为两个变化阶段,先由 $110 \text{ kg}/\text{m}^3$ 时的 $19.06 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 逐渐降低至 $16.62 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而后逐渐上升至 $365 \text{ kg}/\text{m}^3$ 时的 $30.45 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。此外,热导率随表观密度的变化在每个阶段均呈现线性变化,并且由拟合方程可以看出,上升阶段的变化速率约为下降阶段的 3.3 倍。

多孔隔热材料中的热量传递主要由对流、导热和辐射传热三种方式完成。研究表明,当材料的孔隙直径小于 4 mm 时,因对流产生的热量传递便可忽略不计^[25]。由于纳米隔热材料的孔隙尺度一般在 50 nm 量级,因此其隔热性能仅由气体热传导、固体热传导和辐射传热所决定。随着纳米隔热材料表观密度的增大(或孔隙率的降低),其内部的孔隙尺度会有所减小,由图 2 所示的典型样品氮吸附测试获得的孔径分布曲线可以进一步证明,但固体骨架颗粒^[26]之间的接触点会有所增多。孔隙尺度的减小和孔隙率的

观密度 203 kg/m³ 的样品相同。可以看到,随着炭黑含量的增加,常压热导率先降低后稍有增加,在炭黑含量 5wt% 时达到了 14.50 mW/(m·K) 的最低值,极限真空热导率逐渐降低,而常压条件下的气相热导率呈现增大的趋势。

表 2 纳米隔热材料的热导率

Tab.2 Thermal conductivity of nano-porous thermal insulating materials

炭黑/wt%	热导率/mW·(m·K) ⁻¹		
	常压	极限真空	常压,气相
0	16.62	8.19	8.43
1	16.03	7.66	8.37
5	14.50	5.99	8.51
10	14.66	5.30	9.36

常压热导率的变化源于气相热导率和极限真空热导率改变的多少。炭黑含量较低时,气相热导率的变化较极限真空热导率变化小,常压热导率随极限真空热导率的减小而降低;炭黑含量较高时,气相热导率的变化较极限真空热导率变化大,常压热导率则随气相热导率的增加而升高。

极限真空条件下,材料中的气体热传导完全可以忽略不计,此时热导率实际仅是固相热传导和辐射传热综合作用的结果。材料中辐射传热的强弱除了与温度有关外,还与材料的光学性质密切相关。光学测试表明,纳米隔热材料在 3~8 μm 的波长范围内吸收系数较低,因此对这一波长范围的辐射传热阻挡作用较差,辐射传热主要发生在这一波长范围内^[29]。与之不同,炭黑则在这一波长范围内的吸收系数较高。因此,随着炭黑含量的增多,辐射传热逐渐减小,极限真空下的热导率由此降低。不过需要注意的是,炭黑的热导率[4.18 W/(m·K)]约为氧化硅热导率[1.34 W/(m·K)]的 3.1 倍,因此添加炭黑抑制辐射的同时势必会导致材料固体热传导的增加,并且当固相热传导变化超过辐射传热时,极限真空热导率将会增大,上述测试结果未出现这种情况的原因在于其含量还不是很大,但测试结果已显示出极限真空热导率下降逐渐变缓的趋势。

炭黑和纳米隔热材料骨架颗粒尺度之间的差异,可能是炭黑导致材料气相热导率增大的根源。图 3 和图 4 分别给出的是炭黑的粒径分布曲线和表观密度 203 kg/m³ 纳米隔热材料的 SEM 照片。可以看到,炭黑的颗粒尺寸基本在 1~10 μm 之间,而纳米隔热材料固体骨架的颗粒尺寸在纳米量级。这种尺度上的差异可能会使得材料中产生额外的、尺度相对较大

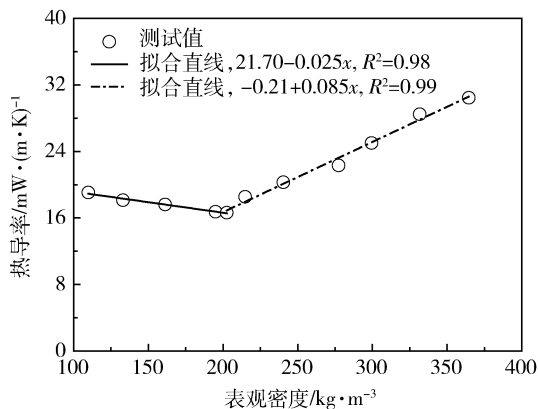


图 1 纳米隔热材料热导率与表观密度之间的关系

Fig.1 Relationship between thermal conductivity and apparent density of nano-porous thermal insulating materials

降低有利于气体热传导的降低^[27],而固体骨架颗粒之间接触点的增多以及孔隙率的降低会导致固体热传导增大,并且孔隙率的降低对抑制辐射传热有所帮助,尽管辐射传热占有最小的比例^[28]。在达到热导率最低值之前,气体热传导和辐射传热的变化较固体热传导变化大,材料热导率随表观密度的增大而降低;在达到热导率最低值之后,固体热传导的增加超过了前两者的变化,材料热导率随表观密度的增大而升高。因此,材料热导率随表观密度的变化整体上呈现先降低后升高的变化。此外,分界点之后热导率变化较分界点之前变化快的测试结果表明,当纳米隔热材料的表观密度高于 203 kg/m³ 时,固相热传导凸显,需要在今后的材料隔热性能优化设计中加以重视。

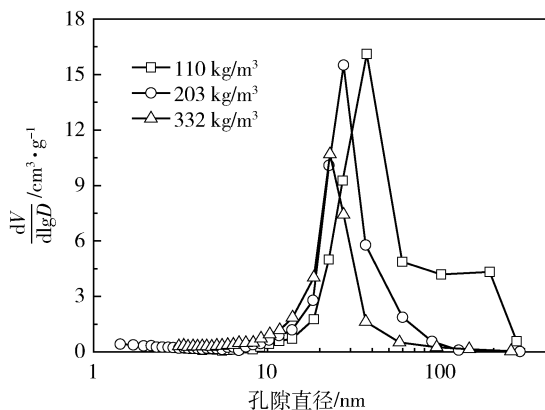


图 2 纳米隔热材料典型样品的孔径分布曲线

Fig.2 Pore diameter distribution of typical samples with different apparent densities

2.2 热导率随炭黑含量的变化规律

表 2 给出的是不同条件下的材料热导率以及气相热导率。为了分析方便,将所有材料的孔隙率均控制在 91%,也就是说所有样件的孔隙率与图 1 中表

的非理想孔隙结构,加之两种颗粒之间物理化学性质的不同,使上述情况进一步恶化。缺陷结构的产生将会削弱材料孔隙结构的纳米尺寸效应,气体热传导由此增强。因此,引入炭黑等异相组分来抑制热辐射的同时,需要设法避免这些异相组分对材料细观结构造成的负面影响,以确保材料实现最优的隔热性能。

之间下降最慢,基本可以忽略不计。

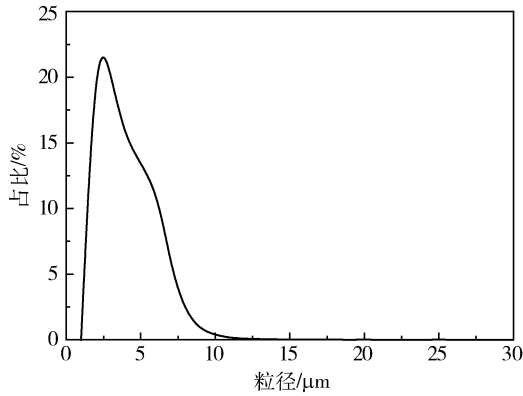


图3 炭黑的粒度分布曲线

Fig.3 Particle diameter distribution of carbon black

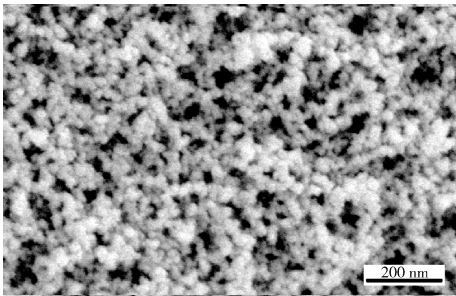


图4 未添加炭黑的纳米隔热材料 SEM 照片

Fig.4 SEM image of nano-porous thermal insulating material without carbon black

2.3 气相热导率随环境气压的变化规律

尽管纳米隔热材料内部的气体热传导因其孔隙结构的纳米尺寸效应已大幅受限,但由于其较高的孔隙率(一般在80%以上),加之可能还含有一定数量的较大尺度非理想结构^[2],气体热传导在整个热量传递中仍然占有很大甚至绝对的比例,表2中的测试数据显示,常压环境条件下气相热导率在整个热导率中占比超过了50%。为进一步认识、研究和掌握材料中的气体热传导特性及气相热导率变化规律,通过测试获得了上述材料在不同气压环境条件下的气相热导率,如图5所示。可以看到,气相热导率在半对数坐标系中随环境气压的降低而下降,并且依据下降快慢可以划分为三个阶段,101.325~30 kPa之间下降最快,变化值约为6 mW/(m·K);30~0.1 kPa之间下降较快,变化值约为2 mW/(m·K);0.1~0.01 kPa

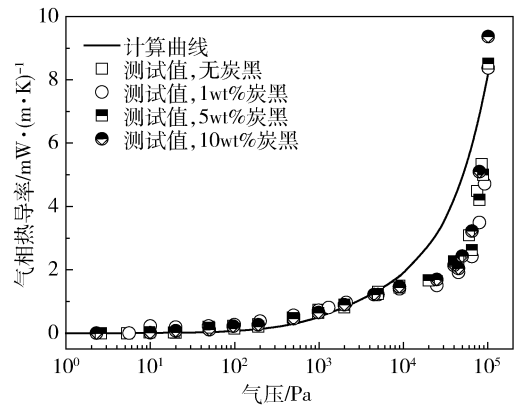


图5 不同环境气压下纳米隔热材料的气相热导率

Fig.5 Gaseous thermal conductivity of nano-porous thermal insulating material as a function of gas pressure

材料气相热导率随环境气压降低而下降的原因在于气体分子平均自由程的变化。气体分子平均自由程与环境压力之间的关系可以表示为

$$l_{g(T)} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_g^2 p_g} \quad (1)$$

式中, k_B 是玻尔兹曼常数; T 为热力学温度; d_g 为气体分子平均直径; p_g 为气体压力。由这一公式可知,气体分子的平均自由程会随环境气压降低而增大。气体分子平均自由程的增大会使得材料的气相热导率降低,可由 Kaganer 模型^[27]进行量化描述

$$k_g = \frac{\varphi k_{g,0}}{1 + 2\beta K_n} \quad (2)$$

式中, k_g 为多孔材料的气相热导率; φ 为材料的孔隙率; $k_{g,0}$ 为自由空气的热导率; β 为常数,表示气体分子与多孔材料孔壁之间的相互作用,对于空气来说,一般取值为1.5; K_n 为努森数,计算公式为

$$K_n = \frac{l_g}{D} \quad (3)$$

式中, D 为多孔材料的孔隙尺寸。

由式(1)~式(3)可知,气相热导率变化与材料的孔隙结构尺度和含量密切相关。材料的孔隙尺度决定了气相热导率发生变化所需环境气压的高低,因为孔隙尺度越大,抑制其中气体热传导所需的环境压力就要越低。孔隙含量则控制气相热导率变化的快慢和大小,因为孔隙含量越高,气体热传导就越明显。

由于氮吸附测试本身的局限性,其有效测试范围仅在纳米量级,难以完全、准确探测到材料中所有的孔隙结构,因此较大尺度的孔隙结构往往被遗漏^[30],但采用其测试结果能够间接获得材料中较大尺度孔隙结构的含量。图5中未添加炭黑的样品实际是图

1 中表观密度 203 kg/m^3 的样品,由氮吸附测试获得的较小尺度孔隙结构如图 2 所示,并且测试孔体积为 $4.25 \text{ cm}^3/\text{g}$,为材料理论孔体积[由公式(4)计算得出]的 95%,由此可以确定较大孔隙结构的占比仅为 5%。这两种尺度范围孔隙结构含量的较大差别,导致 $101.325 \sim 30 \text{ kPa}$ 气相热导率的变化较 $30 \sim 0.1 \text{ kPa}$ 的变化快且大。由于材料中的孔隙结构尺度并非无限大,所有气体热传导在环境气压降低至 0.1 kPa 时均已被完全抑制,气相热导率接近于零,因此 $0.1 \sim 0.01 \text{ kPa}$ 之间气相热导率基本无变化。

$$V_p = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_s} \quad (4)$$

式中, V_p 为材料的理论孔体积; ρ 为材料的表观密度; ρ_s 为材料固体部分的真密度,未添加炭黑时取值为 2.20 g/cm^3 [25,31]。

为进一步确定材料中较大孔隙结构的尺度,可基于上述已知材料的结构特征信息由 Kaganer 模型确定。为简化分析,将图 2 测试获得的孔径分布曲线峰值孔径作为较小尺度孔隙结构的直径,并假设较大尺度的孔隙结构直径也为单一数值,此时气相热导率可由 Kaganer 双孔模型 [32] 进行描述

$$k_g = \frac{\varepsilon_1 \varphi k_{g,0}}{1 + 2\beta K_n^1} + \frac{\varepsilon_2 \varphi k_{g,0}}{1 + 2\beta K_n^2} \quad (5)$$

式中, ε_1 和 ε_2 分别为两个典型尺度孔隙在材料总孔隙率 φ 中所占有的比例, K_n^1 和 K_n^2 分别是与两种典型尺度孔隙所对应的努森数。将材料中的较大孔隙结构直径赋值为 $10 \mu\text{m}$,气相热导率计算曲线如图 5 所示。可以看到,计算曲线与测试数据吻合性较好,说明这一孔隙结构参数与材料的实际孔隙结构等效,能够代表材料的孔隙结构特征。此外,添加炭黑样品的测试数据也与计算曲线吻合性较好,说明这些样品的孔隙结构都可以等效为上述孔隙结构,并未反映出前面所提及的炭黑对孔隙结构造成的影响,可能是因为孔隙结构的变化过小,在热导率测试中未能够表现出来,因此各样品同等气压条件下的气相热导率以及变化阶段分界点极为接近。材料中这种微米量级的孔隙结构可能来源于材料制备过程中产生的少量微裂纹 [2]。由此可见,设法减少甚至消除材料中的少量微裂纹,能够进一步降低气相热导率,从而起到优化材料隔热性能的目的。

3 结论

(1) 未添加炭黑时,纳米隔热材料热导率随表观密度的变化以 203 kg/m^3 为分界点呈现两个阶段的不同变化,分界点之前随表观密度的增大线性降低,分界点之后随表观密度的增大线性升高,并且后一阶段较前一阶段变化快。

(2) 孔隙率相同时,纳米隔热材料的常压热导率随炭黑含量的增加先降低后稍有增大,极限真空条件下的热导率逐渐降低,而常压条件下的气相热导率增大。

(3) 在半对数坐标系中,纳米隔热材料的气相热导率随环境气压的降低而下降,并且依据下降速率可以划分为三个阶段, $101.325 \sim 30 \text{ kPa}$ 之间下降最快,变化值约为 $6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$; $30 \sim 0.1 \text{ kPa}$ 之间下降较快,变化值约为 $2 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$; $0.1 \sim 0.01 \text{ kPa}$ 之间下降最慢,基本可以忽略不计。同时,不管炭黑含量的多少,同等气压条件下的气相热导率以及变化阶段分界点极为接近。

(4) 纳米隔热材料的常压热导率在表观密度 203 kg/m^3 时达到最低值 $16.62 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,添加 5wt% 的炭黑后可以进一步降低至 $14.50 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

基于纳米隔热材料的热导率变化规律,可对其隔热性能优化提出如下思路和建议:

(1) 当其表观密度高于 203 kg/m^3 时,应设法降低固相热传导;

(2) 添加异相组分抑制热辐射的同时,需避免对材料微观结构造成的负面影响;

(3) 应尽量减少或消除材料中较大尺度的少量微裂纹。

参考文献

- [1] BOUQUEREL M, DUFORESTEL T, BAILLIS D, et al. Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—a review [J]. *Energy and Buildings*, 2012, 54: 320–336.
- [2] 胡子君,李俊宁,孙陈诚,等. 纳米超级隔热材料及其最新研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2012, 31(8): 25–31.
- [3] HÜSING N, SCHUBERT U. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(1/2): 22–45.
- [4] LEE D, STEVENS P C, ZENG S Q, et al. Thermal characterization of carbon-opacified silica aerogels [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 186: 285–290.
- [5] ZENG S Q, HUNT A, GREIF R. Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1995, 117: 1055–1058.
- [6] LU X, WAND P, BÜTTNER D, et al. Thermal transport in opacified monolithic silica aerogels [J]. *High Temperatures—High Pressures*, 1991, 23: 431–436.
- [7] FRICKE J, LU X, WAND P, et al. Optimization of monolithic silica aerogel insulants [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1992, 35(9): 2305–2309.
- [8] BARDY E R, MOLLENDORF J C, PENDERGAST D R. Thermal conductivity and compressive strain of aerogel insulation blankets under applied hydrostatic pressure [J]. *Journal of 宇航材料工艺* <http://www.yhclgy.com> 2019 年 第 2 期

Heat Transfer, 2007, 129(2): 232-235.

[9] NOVAK K S, PHILLIPS C J, BURIR G C, et al. Development of a thermal control architecture for the Mars Exploration Rovers [C] // EI-GENK M S. Space Technology Applications International Forum. New York: America Institute of Physics, 2003: 194-205.

[10] BHEEKHUN N, TALIB A R A, HASSAN M R. Aerogels in aerospace: an overview [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2013: 1-18.

[11] CHEN K, NEUGEBAUER A, GOUTIERRE T, et al. Mechanical and thermal performance of aerogel-filled sandwich panels for building insulation [J]. Energy and Buildings, 2014, 76: 336-346.

[12] REIM M, KÖRNER W, MANARA J, et al. Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting [J]. Solar and Energy, 2005, 79(2): 131-139.

[13] 何雅玲, 谢涛. 气凝胶纳米多孔材料传热计算模型研究进展 [J]. 科学通报, 2015, 60(2): 137-163.

[14] 朱传勇, 李增耀. 气凝胶中气相贡献热导率的数值求解 [J]. 工程热物理论, 2017, 38(8): 1753-1757.

[15] 赵越, 唐桂华, 陶文铨. 碳黑掺杂 SiO₂ 气凝胶热辐射特性的蒙特卡罗计算 [J]. 工程热物理论, 2015, 36(3): 591-595.

[16] 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.

[17] BI C, TANG G H. Effective thermal conductivity of the solid backbone of aerogel [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 64: 452-456.

[18] ZHAO Y, TANG G H. Numerical study of radiative properties of nanoporous silica aerogel [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 89: 110-120.

[19] YU H T, LIU D, DUAN Y Y, et al. Theoretical model of radiative transfer in opacified aerogel based on realistic microstructures [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 70: 478-485.

[20] 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.

[21] LI Z Y, ZHU C Y, ZHAO X P. A theoretical and numerical study on the gas-contributed thermal conductivity in aero-

gel [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 108: 1982-1990.

[22] XIE T, HE Y L. Heat transfer characteristics of silica aerogel composite materials: structure reconstruction and numerical modeling [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 95: 621-635.

[23] YU H, LIU D, DUAN Y Y, et al. Applicability of the effective medium theory for optimizing thermal radiative properties of systems containing wavelength-sized particles [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 87: 303-311.

[24] COQUIL T, FANG J, PILON L. Molecular dynamics study of the thermal conductivity of amorphous nanoporous silica [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54(21-22): 4540-4548.

[25] HRUBESH L W, PEKALA R W. Thermal properties of organic and inorganic aerogels [J]. Journal of Materials Research, 1994, 9(3): 731-738.

[26] ZHANG G, DASS A, RAWASHDEH A M, et al. Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 152-164.

[27] KAGANER M G. Thermal insulation in cryogenic engineering [M]. Jerusalem: IPST Press, 1969: 1-200.

[28] FRICKE J, TILLOTSON T. Aerogels production, characterization, and applications [J]. Thin Solid Films, 1997, 297(1-2): 212-223.

[29] ZENG S Q, HUNT A, GREIF R. Theoretical modeling of carbon content to minimize heat transfer in silica aerogel [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 186: 271-277.

[30] 杨海龙, 王钦, 王晓婷, 等. 压汞和气体吸附在纳米超级隔热材料孔隙结构表征中的应用研究 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(S1): 273-278.

[31] VOLLET D R, NUNES L M, DONATTI D A, et al. Structure characters of silica aerogels with different proportions of TEOS and TMOS [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(14): 1467-1474.

[32] REICHENAUER G, HEINEMANN U, EBERT H. Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 300(1-2): 204-210.