

纳米材料的热物性测量

Erwin Kaisersberger

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb/Germany

编译：戴世琨 曾智强

耐驰仪器（上海）有限公司

前 言

纳米材料在制备、合成及产品质量控制过程中的热学性质可通过多种热分析技术进行表征。例如，碳纳米管材料热物性的定量测试主要包括热扩散系数、导热系数、热膨胀系数及比热值，但这些数值往往不在预期的范围内，特别是热传导性的测试远远低于预期值。通过多种热分析、热物性测量手段的结合，可以对纳米材料的特殊性质进行深入、全面的探讨。

实验方法

适用于纳米材料的热分析、热物性测量方法如下图所示。

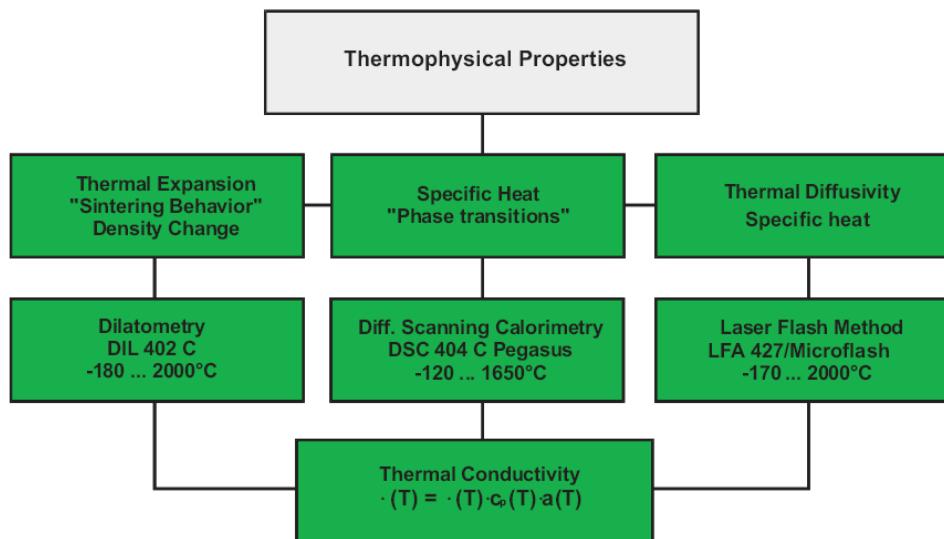


图1. 液体、粉末和疏松材料的热物性与热分析方法

1. 量热法，如 DSC 和同步热分析 (TG-DSC)

可用于研究纳米金属粉末或者金属模板中纳米束的熔融、纳米材料的温度诱导反应及其稳定范围。

碳纳米管的热稳定性

利用同步热分析法 (TG-DSC) 可以有效研究不同气氛对粉末样品热学行为的影响。如图1所示，两个碳纳米管样品的热稳定性在氧化性条件下表现出明显的差别，这主要取决于它们的制备条件。两个样品的测试显示组分中均含有约92.67% 的氧化性碳，在400~750℃温度范围内烧失。但是，与CNT相比，改良型CNT样品在氧化开始前的挥发性组分含量高出10倍左右，而剩余质量（灰份）在1000℃时低3倍左右。这些CNT样品氧化过程的温度范围远远低于金刚石样品。

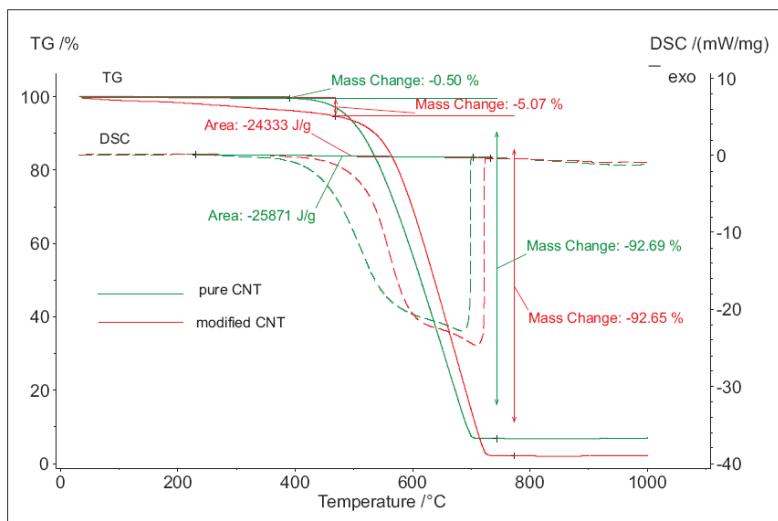


图2. 两个CNT样品通过失重（TG）与热效应（DSC）进行氧化过程与稳定性的比较

纳米材料的熔融

金属模板中分散的纳米级金属，其熔融过程可以在非常小的数量级上进行准确测量（如图2）。按照Gibbs-Thomson方程，DSC曲线可以证明颗粒尺寸的大小对熔点温度的影响。

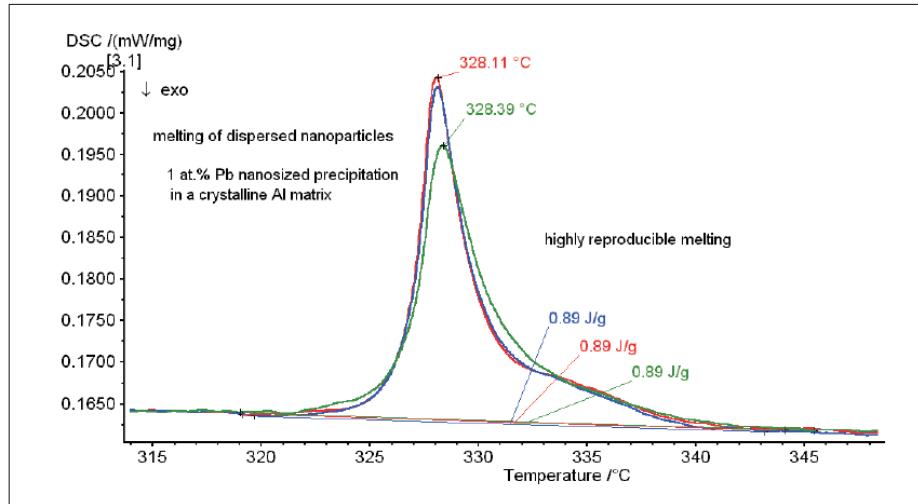


图3. 含有1%纳米铅的结晶Al模板的熔融曲线（17.42mg, Al坩埚、加盖孔孔, N₂气氛, 10K/min）

2. 热膨胀法

可用于研究纳米金属粉末的烧结过程。

纳米粉末的烧结

将三种钛酸钡粉末分别研磨至不同尺寸的纳米级微粒，利用热膨胀仪进行测试（升温速率：3K/min）。如图4所示，颗粒尺寸对烧结温度范围有着明显的影响，对于不含粘合剂的钛酸钡陶瓷，其烧结温度降低幅度超过80 °C，同时，烧结机理也发生相应变化（见CTE曲线）。

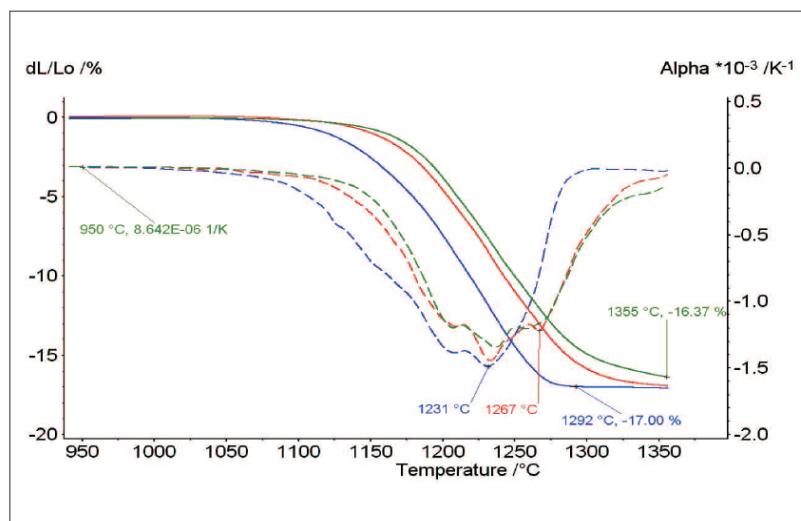


图4. 不同颗粒尺寸钛酸钡样品的烧结温度范围

3. 热扩散系性能和导热性能

激光闪射法是一种快速、准确测量热扩散性能的方法，对于陶瓷、金属、高分子化合物以及液体、熔融样品的热传导性与结构变化的表征具有良好的效果。

图5为通过化学气相沉积法获得金刚石薄层的热扩散系数、比热与导热系数随温度的变化情况。可以看到，在室温至400 °C温度范围内热扩散系数的明显变化。

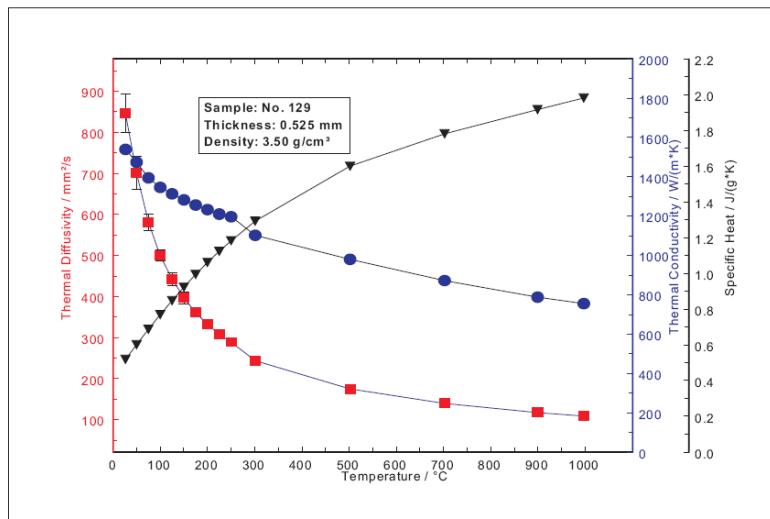
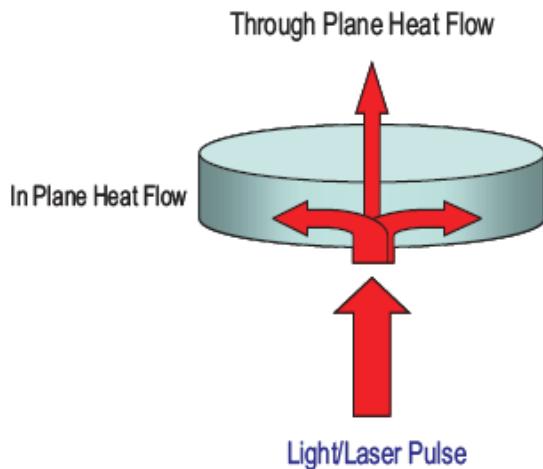


图5. CVD金刚石薄层样品的热扩散系数、比热值及导热系数。

对于填充碳纳米管的高分子复合物，其室温的热扩散系数和导热系数变化情况可通过激光闪射法进行测试。结果表明，CNT在高分子复合物中具有定向效应，在CNT轴向的热扩散系数要比径向的热扩散系数高10倍左右。



| 测量方向 | 密度 g.cm ⁻³ | 比热 J.g ⁻¹ K ⁻¹ | 热扩散 mm ² s ⁻¹ | 导热 W.m ⁻¹ K ⁻¹ |
|------|--------------------------|---|--|---|
| 厚度 | 1.91 | 1.212 | 0.172 | 0.248 |
| 平面 | 1.91 | 1.212 | 1.552 | 2.673 |

图6. CNT填充高分子复合物热物性中方位效应的测试原理及结果

结 论

热分析技术和热物性测试可以提供纳米材料的多种信息，对这些纳米材料的表征可以帮我们获得热效应、稳定性、氧化行为、烧结行为等多种热物性数据。特别是热传导性的测试可以利用CNT的定向效应来改善高分子复合物的导热性能。陶瓷和冶金粉末样品中粘合剂的烧失与烧结也可通过热分析测试与动力学分析进行有效的优化。