
上海硅酸盐所等相变过程中材料热导率研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/3345.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

上海硅酸盐所等相变过程中材料热导率研究取得进展。热导率是材料的基本物理属性之一，在很多领域起着重要甚至决定性的作用。具有高热导率的材料常在散热方面用途广泛，而具有低热导率的材料则主要应用于隔热领域。热导率的定义以及测量均需要绝热条件，即材料和环境之间无能量交换，热量只能沿着材料从高温传导至低温。目前材料热导率的测试技术已相当成熟，特别针对块体材料，热导率相关参数的测量均已有国际和国家标准，以及成熟的商用仪器。相变是很多材料具有的一项特性。相变材料在固态存储、光电开关、能量转换等领域具有广泛的应用。众所周知，发生相变时，材料和环境之间存在显著的能量交换，会与热量的传递强烈耦合。因此，材料相变过程中热导率的理解和测量显然不同于绝热条件下的情形，是一个未知而又非常基础和重要的科学问题。对该问题的研究有望带给人们新的认识并推动相关的应用。特别在现阶段，针对材料相变过程中的热导率，出现了很多不一致甚至完全相对立的理解和实验数据。例如，Cu₂S、Ag₂S等具有一级相变，其电性能在相变时不存在拐点，很平滑地从低温相变化至高温相，但它们的热导率却出现了反常的拐点，在相变时低于低温相和高温相的数值；即使对具有二级相变的Cu₂Se，采用直接测量的热容值和杜隆珀替Dulong-Petit理论热容值分别计算得到的热导率，在相变区域具有截然相反的变化趋势。

最近，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员史迅、陈立东、曾华荣、副研究员仇鹏飞与美国科罗拉多大学/华中科技大学教授杨荣贵合作，基于对经典热传输方程的校正，清晰阐述了相变过程中吸放热对热流传输的影响，发现相变除了可以影响材料的热容外，还会显著地导致材料热扩散系数降低这一实验假象，相变速度越快，热扩散系数降低的假象越严重。因此，材料相变时的真实热导率需要同时移除额外增加的热容和降低的热扩散系数的贡献。这一理解在Cu₂Se, Cu₂S, Ag₂S, 和 Ag₂Se四种相变材料中获得了实验验证。相关研究成果发表于《先进材料》(Advanced Materials, DOI: adma.201806518)。

高温下材料的热导率可由公式 $k = CP \cdot d \cdot l$ 计算得到，其中CP是热容，d是密度，l是热扩散系数。通常采用激光散射法(LFA)测试热扩散系数，阿基米德法测量密度，DSC差示扫描量热法测量热容。材料发生相变时，人们早已知道热容可以明显增加，密度的变化很小，可以忽略，而通常认为热扩散系数不受影响。

材料相变会吸收或释放部分热量，进而无法使用经典的热传导方程描述相变过程中的热流传输。研究团队引入相变动力学方程进行校正，成功得到了适用于相变过程的热传导方程。基于该方程，发现相变可能会显著影响材料热扩散系数的测量。研究团队引入了相变反应速率(B因子)来描述相变与热扩散系数的关系。当B因子无穷小时，相变对热扩散系数的测量无任何影响。当B因

子大时，相变在短时间内完成，对热扩散系数的影响非常大。研究团队选取了Cu₂S，Cu₂Se，Ag₂S和Ag₂Se四种代表性相变材料进行实验研究，通过DSC差示扫描量热法表征了相变反应速率。研究发现，具有较大B因子的Cu₂Se和Cu₂S在相变过程中对热扩散系数显著降低，而具有较小B因子的Ag₂S在相变过程中对热扩散系数仅略微降低。对于Ag₂Se，B因子非常低，因此相变对热扩散系数几乎无影响。

相变时材料的真实热导率需要同时去除额外增加的热容和降低的热扩散系数。高温下材料的定容热容为杜隆珀替值，因此很容易去除增加的热容。而对热扩散系数，基于校正后的热输运方程，可成功从测量的热扩散系数中扣除相变的贡献。采用该方法，成功获得Cu₂S，Cu₂Se，Ag₂S和Ag₂Se四种材料在相变过程中的真实热导率，其中Cu₂Se的热导率吻合采用表面热损失法和3 ω 方法测量的数值，而校正后Cu₂S和Ag₂S的热导率特性则与电输运性能以及一级相变的特征相一致。研究还发现，具有一级相变特征的Cu₂S，Ag₂S和Ag₂Se材料在相变过程中热导率没有额外变化，从低温相的数值直接过渡至高温相的数值。但是，具有二级相变特征的Cu₂Se在相变过程中热导率出现显著降低，在相变临界点时达到最低点，表明二级相变过程中的临界涨落可强烈散射声子，降低热导率。基于真实热导率计算得到的Cu₂Se在临界相变点的热电优值为0.86，远高于相变前后的性能。该工作为解析和调控热电材料、相变存储器材料、太阳能电池材料等在相变过程中的热传导提供了新的研究思路和策略。

研究工作得到国家重点研发专项、国家自然科学基金、中科院重大科研装备研制项目、中科院青年创新促进会等的资助和支持。

代表性相变材料Cu₂Se, Cu₂S, Ag₂S,和Ag₂Se的(a)比热和(b)热扩散系数, (c)基于不同比热计算得到的Cu₂Se的热导率, (d)相变过程中吸放热对热传输的影响示意图。

(a)相变过程中的热扩散系数(l_m)、相变反应速率和比热之间的关系, (b)Cu₂Se, Cu₂S, Ag₂S,和Ag₂Se的相变反应速率随温度的变化。

(a)Cu₂Se, Cu₂S, Ag₂S和Ag₂Se的真实热导率, (b)基于真实热导率计算得到的Cu-2Se相变过程中的热电优值 zT 。

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发