

同步热分析仪测试低温比热容新方法

焦阳^{1,2,*}, 刘春风^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学分析测试与计算中心, 黑龙江哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150001)

摘要: 本文介绍了利用同步热分析仪(STA449F3)测试材料低温比热容的新方法。采用三种不同降温方式测试了材料在零下到室温以上温度范围内的比热容值。零下温度范围内比热容测试值与理论值偏差较大, 而随着温度升高至室温以上, 比热容测试误差逐渐缩小。本文指出了由于液氮降温方式导致温度升、降或恒温呈现非线性的特点, 而在非液氮冷却降温环境下比热容的测试值与理论值之间的误差则大幅度降低。

关键词: 低温比热容, 同步热分析仪, 低温炉, 液氮降温

A novel approach for measurement of Low-temperature specific heat capacity by Simultaneous Thermal Analyzer

Jiao Yang^{1,2}, Liu Chunfeng^{1,2}

(1. Center for Analysis, Measurement and Computing, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang China; 2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang China)

Abstract: The simultaneous thermal analyzer (STA449F3) with dual furnace possesses the advantages of flexible conversion, high utilization and wide temperature measurement range. The manuscript presented the novel method for measurement of low-temperature specific heat capacity by simultaneous thermal analyzer (STA449F3). Moreover, some problems were found during the heat capacity tests. Three methods were adopted to measure the heat capacity from below zero temperature to above room-temperature. The error between the tested and theoretical values was large. However, the heat capacity deviation decreased gradually when the temperature increased above room-temperature. The liquid nitrogen cooling way led to nonlinear temperature during increasing, decreasing and holding temperature process, and larger deviation of low-temperature heat capacity. However, the error of heat capacity measured in non-liquid nitrogen cooling environment was greatly reduced.

Keywords: low-temperature specific heat capacity; Simultaneous thermal analyzer; low-temperature furnace; liquid nitrogen cooling

1 引言

比热容是指单位质量的物质升高(或降低)单位温度所吸收(或放出)的热量,其单位为焦耳每克开尔文($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。比热容是材料的基本热物性参数之一,体现了分子的运动能力,提供材料物理特性随温度变化的信息,在材料、能源、航天、医学和工程热力学等领域具有重要的应用价值^[1]。比热容分为定压比热容和定容比热容两种,量热法测试的为定压比热容。

目前测试材料的低温比热容常用的有绝热量热法、弛豫量热法和连续加热量热法三种方法。绝热量热法属于静态测量方法,即等待样品达到热平衡后开始测量,是目前测量比热容比较准确可靠的方法。中国科学院大连化学物理研究所史全团队^[1]研发出 80~400 K 温区内精密自动绝热量热装置,通过消除量热即样品池与环境之间的热交换从而达到绝热状态,比热测量准确度和精密度可达 $\pm 0.1\%$ 。由于样品处于密封环境,固体和液体样品均可测量。但是,此种方法使用仪器一般结构复杂、操作繁琐且耗时较长,此外需要样品量较大。近年来,Quantum Design 公司开发了综合物性测量系统(PPMS),采用弛豫量热方法测试比热容,准确度约为 $\pm(2\sim 5)\%$,可测试温度范围为 5~400K。此方法通过测量样品的热响应而得到比热容值,需要导热性较高的样品在加热过程中快速与样品台温度达到一致。因此,对于导热性较差的样品测试误差大。为了解决这一问题,Brigham Young 大学的研究者研发出一种可测试粉末样品比热的弛豫量热技术,对于导热性差的样品比热容测量准确度可达到 $\pm(1\sim 2)\%$ ^[1-3]。采用 PPMS 仪器测试比热容的缺点是,只能测试固体样品,且形状大小要适合样品台。利用液氮进行降温测试,价格昂贵。绝热量热法和弛豫量热法均是精确测试样品在零下到室温温度段内的比热容值。然而,众多材料的使用温度是在零下到室温以上温度范围内,这就需要广泛应用的差示扫描量热仪(DSC)来测量比热。DSC 是采用连续加热法测量比热,其优点是测量温区宽、所需样品量少及测试时间短^[4-8]。不限制样品种类,如薄膜、粉末、液体和固体块体均可以测试。但是,由于在快速加热过程中样品很难达到热平衡,因此对于低温比热容测试而言,往往比绝热量热法和弛豫量热法测试误差大。

TG-DSC 同步热分析仪(德国耐驰 STA449F3)配有铑炉(RT~1600 °C)和不锈钢炉(-150~1000 °C)双炉体。高温炉基线偏移较小,可精确测定材料的高温比热容,而低温炉的配置实现了低温下的热物性测量,弥补了高温炉无法测试低温或常温相结构变化及低温稳定

性等。双炉体是该仪器最大的优势，炉体转换灵活，仪器利用率大大提高。本文采用 TG-DSC 同步热分析仪对材料的低温比热容测试方法进行了改进，大幅度减小了测试误差。相比于配备机械制冷的 DSC 仪器而言，液氮制冷方式测试温度可以达到更低。

2 低温比热容测试新方法

2.1 测试方法

采用和 STA449F3 同步热分析仪高温炉测试比热相同的三步法进行测试。包括空白基线、比热已知的蓝宝石标样和比热未知的待测样品测试。设置等温-升温-等温三步程序，等温设置的目的是为了消除等温漂移，蓝宝石标样和样品测试均需要扣除空白基线，而后将样品的 DSC 信号和蓝宝石标样的 DSC 信号进行比较，从而计算出样品的比热容值。测试过程中采用炉体控温方式，保证标样与样品测试的炉体加热情况完全一致。温度程序中设定的温度范围应大于比热容数据覆盖的温度范围。刚开始升温的 20~30 °C 区间内，仪器尚处于调整与适应热惯性的阶段，信号可能有偏差。而在结束升温阶段，样品最终所能到达的温度会比程序温度/炉体温度低 20~30 °C。

2.2 具体案例

尝试用三种方法测试材料的低温比热容。第一种，采用与高温比热容测试相同的方法，起始温度-100 °C 保温 15 min,再以 20 °C/min 升温速率升温至终点温度 200 °C 保温 15 min。在低温恒温过程中关闭液氮冷却装置。测试金属纯 Al 标样的热流结果及计算的比热容值如图 1 所示。从图中可明显看到，起始温度-100 °C 恒温效果很差，温度呈现非线性，热流曲线相应波动很大。低温段等温段结束，即开始升温时，蓝宝石标样和纯 Al 的热流变化同样呈现非一致性。等温阶段的温度波动导致测试热流曲线波动较大，这对比热容测试结果影响很大。表 1 为纯 Al 金属在具体温度下的比热容理论值(美国国家标准与技术研究院，NIST 提供)、测试值及误差。图 1b 和表 1 结果显示，随着温度的升高，测试值与理论值的误差逐渐缩小，这与高温段控温效果好、低温段控温效果差有关。

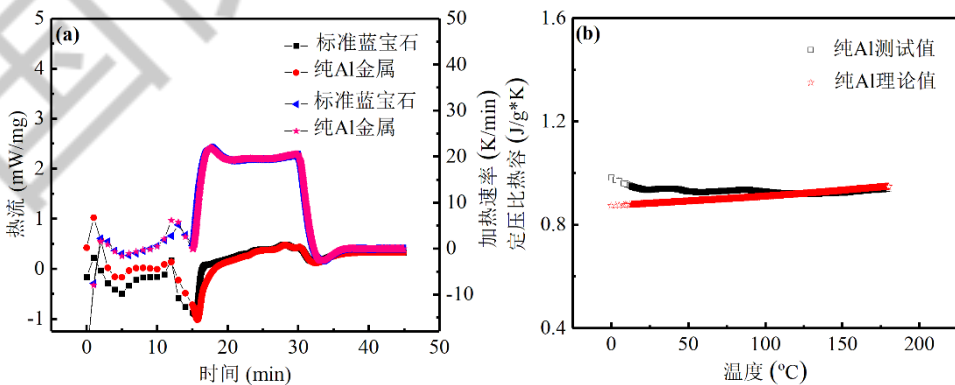


图 1 (a) 蓝宝石标样和纯 Al 金属测试过程中的热流曲线, (b) 纯 Al 比热容测试值和理论值

表 1 纯 Al 金属在不同温度下的比热容理论值、测试值及误差

温度(°C)	理论值(J/g*K)	测试值(J/g*K)	误差(%)
20	0.881	0.939	6.583
40	0.888	0.939	5.743
60	0.895	0.928	3.687
80	0.903	0.934	3.433
100	0.911	0.929	1.976
120	0.919	0.923	0.435
140	0.929	0.922	-0.753

为了解决低温段控温差的问题,采取第二种方法。先手动设置液氮装置降温到-100 °C,而后设置程序从-50 °C 开始保温 20min,以 20 °C/min 升温速率升温至终点温度 200 °C 保温 15 min。同样是在低温恒温过程中关闭液氮冷却装置。测试蓝宝石标样的热流结果及计算的比热容值如图 2 所示。低温段恒温效果与第一种方法相比,同样是不稳定,但是热流曲线重复性很好。计算出来的不同温度下的蓝宝石比热容值如表 2 所示。同样是由于低温段恒温的问题,测试值与理论值(NIST 提供)误差较大,约为 4%。但是与第一种方法相比较而言,误差大幅度降低。这是由于先降温到较低的温度,再升温到目标温度,温度稳定性相对有提高。耐驰公司生产的 DSC 3500 Sirius 测试了蓝宝石在-140~500 °C范围内的比热容,实测值与理论值的最大偏差为 0.8%。因此与单独 DSC 仪测试比热容相比,利用同步热分析仪低温炉和此种方法测试比热容误差较大。

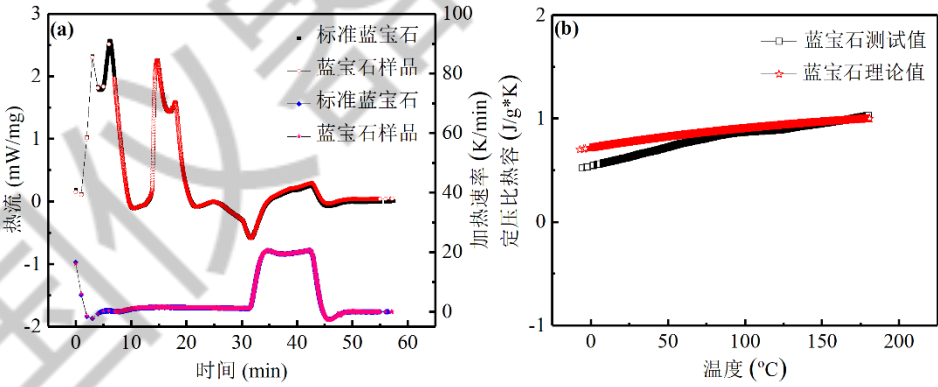


图 2 (a) 蓝宝石标样测试过程中的热流曲线, (b) 蓝宝石标样比热容测试值和理论值

表 2 蓝宝石标样在不同温度下的比热容理论值、测试值及误差

温度(°C)	理论值(J/g*K)	测试值(J/g*K)	误差(%)
-10	0.693	0.720	3.896

0	0.717	0.746	4.045
10	0.741	0.769	3.779
20	0.764	0.795	4.058
40	0.805	0.840	4.348
60	0.842	0.858	1.900
80	0.876	0.871	-0.571

最后，尝试第三种方法进行低温比热容测试。通过低温 DSC 测试发现，通过液氮降温，温度呈现非线性。因此，前两种测试比热容的方法均是在低温恒温过程中，关闭液氮冷却装置。然而，在没有外加装置稳定低温的条件下，低温恒温效果同样不好。在第二种方法的基础上，在降温过程中打开液氮装置，并且设置其以恒定功率降温。以此，测试蓝宝石标样的热流结果和计算的比热容值分别如图 3 和表 3 所示。图 3a 中可明显看到连续两次测试的蓝宝石热流曲线重合性较差，说明低温恒温过程中开启液氮装置对温度线性程度影响很大。因此与第二种测试方法相比，计算值与理论值之间的误差偏大。

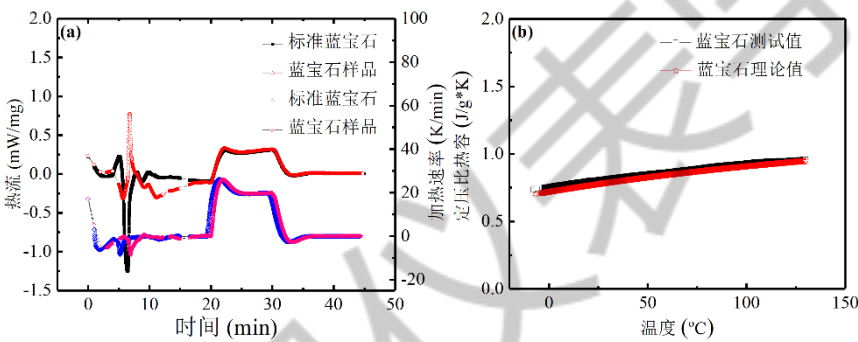


图 3 (a) 蓝宝石标样测试过程中的热流曲线，(b) 蓝宝石标样比热容测试值和理论值

表 3 蓝宝石标样在不同温度下的比热容理论值、测试值及误差

温度(°C)	理论值(J/g*K)	测试值(J/g*K)值	误差(%)
-10	0.693	0.734	5.916
0	0.717	0.759	5.858
10	0.741	0.782	5.533
20	0.764	0.803	5.105
40	0.805	0.838	4.099
60	0.842	0.868	3.088
80	0.876	0.904	3.196

综上所述，同步热分析仪 STA449F3 低温炉由于液氮降温的特点，而导致温度线性度较差，恒温效果不好。与附带机械制冷的单 DSC 仪器相比较而言，同步热分析仪测试的低温

比热值误差偏大,但是液氮制冷可以拓宽低温比热容测试的温度范围。此外,随着温度升高,比热容测试误差大幅度降低,尤其是降温到目标温度后关闭液氮冷却装置。

3 结论

具有双炉体的 TG-DSC 同步热分析仪(STA449F3)可进行-150~1600 °C 宽温度区间内的比热容连续测试。采用先降温至目标温度后关掉液氮装置的方法,大幅度降低了测试误差。而且随着温度升高至室温以上,在非液氮降温环境下,比热容测试误差较小。

参考文献:

- [1]Shi Q, Yin N, Tan Z, et al. Low temperature calorimetry and its application in material research[J]. Chin. Sci. Bull., 2016, 61(28-29): 3100-3114.
- [2]罗积鹏, 尹楠, 张群, 等. 弛豫量热技术研究固体材料低温比热性质[J]. 中国科学: 化学, 2019, 49(7): 13.
- [3]Jia Q, Zhang J, Zhang S, et al. Low-temperature heat capacities, standard molar enthalpies of formation and detonation performance of two CL-20 cocrystal energetic materials[J]. Fluid Phase Equilib., 2020, 518: 112638.
- [4]Gong W, Liu Y, Luo Z. Heat capacity of samarium titanates and phase equilibria of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system[J]. J. Alloy. Compd., 2021, 860: 158429.
- [5]Su X, Dong J, Chu L, et al. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB ceramics prepared by in situ reactive spark plasma sintering[J]. Ceram. Int., 2020, 46(10, Part A): 15214-15221.
- [6]Tkachev E N, Matskevich N I, Samoshkin D A, et al. Heat capacity of lithium tungsten oxide doped by molybdenum ($\text{Li}_2\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$) in the temperature range 319-910 K by DSC[J]. Physica B, 2021, 612: 412880.
- [7]Bernardes C E S, Joseph A, da Piedade M E M. Some practical aspects of heat capacity determination by differential scanning calorimetry[J]. Thermochim.Acta, 2020, 687: 178574.
- [8]Redkin A, Khudorozhkova A, Il'ina E, et al. Density and heat capacity of some molten mixtures in system $\text{LiF-BeF}_2\text{-UF}_4$ [J]. J. Mol. Liq., 2021, 341: 117215.