

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($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)。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