

低温量热原理及在材料研究中的应用

史全*, 谭志诚, 尹楠

中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室, 辽宁省能源材料热化学重点实验室, 洁净能源国家实验室, 大连 116023

* 联系人, E-mail: shiquan@dicp.ac.cn

2016-06-15 收稿, 2016-07-15 修回, 2016-07-18 接受, 2016-09-01 网络版发表

国家自然科学基金(21473198)和中国科学院“百人计划”资助

摘要 低温量热技术是测量凝聚态物质比热性质的实验方法, 而比热是物质最重要的基础热力学性质. 通过比热测量与研究, 不仅能够获取物质熵、焓和吉布斯自由能等基础热力学函数, 还可以用于研究和理解晶格振动、金属、超导、电子及原子核磁性、稀释磁系统、结构相变等具有重要理论与应用研究价值的科学问题. 本文结合当前众多新兴功能材料对其热力学性质研究的迫切需求, 详细介绍了比热的基本含义以及测量凝聚态物质比热的主要量热方法, 并举例说明了低温量热技术在材料热力学性质研究中的应用.

关键词 低温量热, 比热, 热力学函数, 材料

热力学是研究热现象中能量转换规律的科学, 它是迄今为止人类进行自然科学与工程技术研究所必须遵循的最重要基础学科之一, 在化学、化工、物理、能源、材料、冶金、生物等众多研究领域发挥着不可替代的指导性作用. 比热是与物质结构和能量性质相关的最重要基础热力学性质, 通过比热测量与研究不仅可获得焓、熵、吉布斯自由能等基础热力学函数, 还可以研究和理解晶格振动、金属、超导、电子及原子核磁性、稀释磁系统、结构相变等具有重要理论与应用研究价值的科学现象^[1-6]. 早在20世纪初, 量热学家就通过精确比热测量来验证“在0 K时任何完整晶体的熵等于零”, 即热力学第三定律, 并取得了一系列重要研究成果. 例如, 美国加州大学伯克利分校William F. Giauque教授因其在极低温比热测量与研究的杰出成就而获得1949年诺贝尔化学奖^[7].

低温量热技术是用于测量凝聚态物质比热性质的实验方法. 该方法测量温区一般为液氮温度(最低

可达到mK级)至室温300 K, 最高温度一般不超过400 K. 这主要是因为比热性质反映物质结构信息的温区一般较低(小于20 K); 而随着温度的升高, 根据杜隆珀替定律(Dulong-Petit law), 大部分固体单质的摩尔比热趋于一致; 因此, 国内外大部分有关比热性质研究工作集中在液氮至300 K温区开展. 图S1汇总了SciFinder数据库中收录的2015年以来有关低温比热(low temperature heat capacity)研究论文历年发表数量分布. 由图可见, 随着新材料新物质研究以及量热技术的不断发展, 该领域研究工作2000年以后进展非常迅速, 尤其在2015年研究论文已经达到了600多篇. 值得注意的是, 有关低温比热的研究工作已经不仅仅局限于对新物质及新材料比热性质测量与热力学函数计算, 而更多是通过比热数据来研究有关物质结构变化与其热力学性质的关联. 因此, 这就有必要让我们重新认识与理解有关低温量热比热研究的基本含义、实验方法以及应用前景, 以能使低温量热这一传统热力学实验方法在当今蓬勃发展的材料

引用格式: 史全, 谭志诚, 尹楠. 低温量热原理及在材料研究中的应用. 科学通报, 2016, 61: 3100-3114

Shi Q, Tan Z C, Yin N. Low temperature calorimetry and its application in material research (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3100-3114, doi: 10.1360/N972016-00550

科学研究领域中绽放出新的活力.

1 比热基本含义

1.1 热力学含义

比热是指单位质量物质每升高1℃所吸收的热量, 单位为 $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$; 又称热容, 即单位摩尔物质每升高1℃所吸收的热量, 单位为 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. 比热分为等压比热(C_p)和等容比热(C_v), 其在热力学上分别定义为^[8]

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (1)$$

其中, H 为体系的焓, U 为内能. 一般低温量热实验测量的是 C_p , 而 C_v 可以通过 C_p 由下式求得:

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2)$$

此外, 比热大多以摩尔量形式表述, 即 $C_{p,m}$. 文献报道由实验 $C_{p,m}$ 计算得到的熵(S)、焓(H)和吉布斯自由能(G)等热力学函数也用摩尔量表述. 这些热力学函数与等压比热的关系式为

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p. \quad (3)$$

通过对式(3)积分, 即可得到在一定温度下物质热力学函数的变化:

$$S_{m,T} = \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT + \sum \frac{\Delta_{pc} H_m}{T_{pc}}, \quad (4)$$

$$H_{m,T} - H_{m,0} = \int_0^T C_{p,m} dT + \sum \Delta_{pc} H_m, \quad (5)$$

$$G_{m,T} - H_{m,0} = \int_0^T C_{p,m} dT - T \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT, \quad (6)$$

式中, $\Delta_{pc} H_m$ 和 T_{pc} 分别为相变焓与相变温度, $H_{m,0}$ 为0 K时的焓值. 通过以上热力学关系式, 就可由低温量热测定的等压比热数据计算相应的热力学函数.

1.2 物理含义

比热不仅是物质最基础的热力学性质, 还可以将其与物质体系微观行为进行关联. 从物理含义上讲, 比热可表述为分子内部不同原子相互作用的总和, 并且不同原子相互作用可表现出不同比热行为. 就固体物质而言, 比热可归结为与物质微观结构变化能量相关的晶格、电子及磁性等物理性质的总和, 且这些物理性质可用以温度为变量的理论模型进行

表述^[1,2]. 因此, 通过理论模型对比热测量值进行数据拟合, 就可将不同物理性质的比热贡献提取出来, 从而为理解和阐述这些物理性质与微观结构的关联提供重要实验依据.

固体物质经典晶格比热理论模型为爱因斯坦和德拜方程. 爱因斯坦模型可表示为

$$C_{\text{lat}} = 3nR \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}, \quad (7)$$

式中, Θ_E 为爱因斯坦温度, R 为气体常数, n 为摩尔数, lat代表晶格. 但是, 爱因斯坦模型对晶格体系表述的假设过于简单, 而无法描述所有固体的晶格比热行为. 据此, 德拜对爱因斯坦模型进行了改进:

$$C_{\text{lat}} = 9nN_A k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (8)$$

式中, Θ_D 为德拜温度, N_A 为阿伏伽德罗常数, k 为玻尔兹曼常数, x 代表 (Θ_D/T) 项. 当温度远远小于德拜温度($T \ll \Theta_D$)时, 德拜模型可简化为

$$C_{\text{lat}} = \frac{12\pi^4 nN_A k T^3}{5\Theta_D^3}. \quad (9)$$

方程(9)就是著名的比热 T^3 定律, 即固体晶格比热在低温时与温度的三次方成正比. 此外, 当温度稍高于德拜温度(一般小于20 K)时, 晶格比热可表述为温度的奇数次方和^[9]:

$$C_{\text{lat}} = B_3 T^3 + B_5 T^5 + B_7 T^7 + \dots \quad (10)$$

式中, B_3 、 B_5 和 B_7 代表晶格比热常数. 值得一提的是, 无论是爱因斯坦还是德拜模型都不能完美表述所有固体晶格比热, 因此在实际应用中往往采用两者组合模型来表述真实体系的晶格比热.

与晶格比热相比, 电子及磁性等比热贡献在较高温度非常小而可被忽略. 但是当温度较低时(一般小于20 K), 晶格比热逐渐减小并在0 K时降为0, 其比热贡献大小与其他贡献相当, 从而可通过理论模型对实验数据拟合将比热的各种贡献提取出来. 电子比热贡献一般与温度呈线性关系, 即

$$C_{\text{elec}} = \gamma T, \quad (11)$$

式中, γ 代表电子比热常数. 当体系中存在缺陷或者空位时, 其比热贡献亦可用式(11)表示.

磁性比热贡献理论模型因磁相互作用的不同而有不同表述. 当磁相互作用为铁磁或亚铁磁性物质时, 磁性比热贡献为

$$C_{\text{mag}} = B_{\text{fsw}} T^{3/2}. \quad (12)$$

当磁相互作用为反铁磁性质时, 其比热贡献为

$$C_{\text{mag}} = B_{\text{asw}} T^3. \quad (13)$$

式(12)和(13)中的 B_{fsw} 和 B_{asw} 分别代表铁磁和反铁磁比热常数. 此外, 当发生电子能级跃迁或者有原子核超精细结构时, 体系会伴有肖特基(Schottky)效应, 其比热贡献为

$$C_{\text{sch}} = R \left(\frac{\theta_s}{T} \right) \frac{g_0}{g_1} \frac{e^{-\theta_s/T}}{(1 - (g_0/g_1)e^{-\theta_s/T})^2}, \quad (14)$$

其中, C_{sch} 为肖特基比热贡献, θ_s 为肖特基温度.

综上, 由低温量热实验得到的总比热可表述为以上各种比热贡献的总和, 即:

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{lat}} + C_{\text{elec}} + C_{\text{mag}} + C_{\text{sch}} + C_{\text{other}}. \quad (15)$$

然后, 利用以上各种模型对实验数据拟合即可将比热各种贡献提取出来, 从而为研究材料的物理性质提供重要的参考.

2 低温量热实验方法

用于凝聚态物质比热测量的低温量热实验方法一般有4种: 绝热量热法、弛豫量热法、交流(AC)量热法以及连续加热量热法^[10]. 其中, 绝热量热法属于静态测量方法, 即样品在达到热平衡状态后进行测量, 是目前测量比热最准确可靠的方法. 但是绝热量热法一般仪器结构较复杂、实验操作繁琐且测试过程耗时, 因此目前还尚无商品化的绝热量热仪器. 其他3种量热方法为动态测量方法, 即待测样品在动态加热过程中进行比热测量, 在此动态测量过程中由于样品很难达到热平衡, 因此比热测量准确度相比绝热量热法要低一些. 但是, 这3种量热方法所需样品量较小(一般为毫克级), 且弛豫量热和连续加热量热已有商品化的量热仪, 应用较为广泛.

2.1 绝热量热

绝热量热是量热学研究领域中采用的一种独特静态比热测量方法, 它通过消除量热计样品池与环境之间的热交换而达到绝热目的, 因此可以获得精密度及准确度很高的量热实验数据. 绝热量热测定比热的准确度一般可达 $\pm 0.2\%$, 并且由于样品处于密封环境该方法不仅能测定固体样品还可以对液体样品进行测量, 故而是目前量热学中获取凝聚态物质比热最经典且最准确可靠的方法^[11]. 本课题组^[12~21]自20世纪60年代起, 一直从事绝热量热研究领域工

作, 尤其最近建立的80~400 K温区精密自动绝热量热装置, 比热测量准确度和精密度均达到了 $\pm 0.1\%$ ^[21].

为了达到量热装置绝热目的, 需要从热传递3种途径(即热传导、热辐射和热对流)来考虑绝热体系的建立. 绝热量热装置具体结构如图1所示. 量热计(包括样品池和绝热屏)采用具有良好绝缘性的棉线或尼龙线被依次悬挂在高真空室内; 其中样品池被置于绝热屏内部, 通过控制绝热屏温度与样品池温度时刻保持一致来减小热传递温度梯度, 并且通过减小测量导线直径以及延长其长度来减小量热计通过导线与外部测量仪器联接产生的热传导. 通过提高样品池、绝热屏、真空室等量热计部件表面的光洁度减少热辐射引起的能量损失. 此外, 整个量热计处于高真空环境下, 以减小因气体分子对流引起的热量损失.

在此绝热环境下, 样品比热测量采用间歇加热方法, 其测量原理如图2所示. 首先, 维持样品在一平衡温度 T_i ; 然后引入一定量的电能 Q 加热样品, 使其上升 ΔT_i 的温升并达到另一平衡温度 T_{i+1} ; 最后准确测量此过程的平衡温度 T_i , T_{i+1} , 温升 ΔT_i 以及加热电能 Q , 就可计算出质量为 m 的样品在 $(T_i + T_{i+1})/2$ 温度

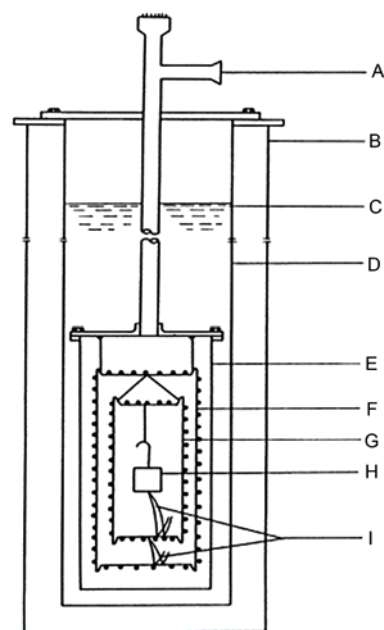


图1 绝热量热装置结构示意图. A, 高真空系统阀门; B, 杜瓦瓶外壁; C, 制冷剂; D, 杜瓦瓶内壁; E, 真空室; F, 外绝热屏; G, 内绝热屏; H, 样品池; I, 温度计与示差热电偶

Figure 1 The structure of adiabatic calorimeter. A, high vacuum valve; B, outside wall of dewar; C, coolant; D, inside wall of dewar; E, vacuum chamber; F, outer adiabatic shield; G, inner adiabatic shield; H, sample cell; I, thermometer and thermocouples

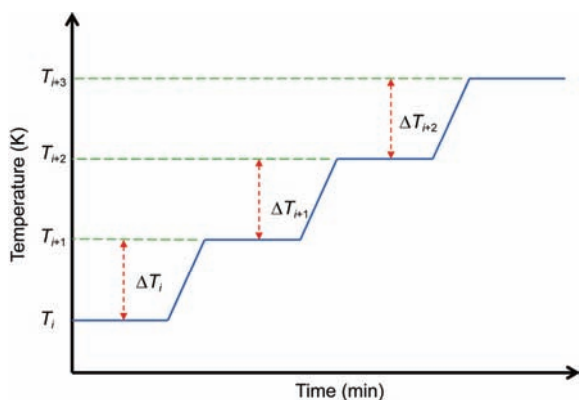


图2 (网络版彩色)绝热间歇加热法测试比热图

Figure 2 (Color online) The specific heat measurement process based on the adiabatic pulse method

处的比热($C_p=Q/(m\Delta T_i)$)。在实际测量过程中,先通过制冷剂(液氮或液氦)将量热计冷却至实验所需最低温度,然后从低温至高温重复以上测量过程就可测得实验温区内样品比热随温度变化的曲线。

2.2 弛豫量热

弛豫量热(relaxation calorimetry)又称松弛量热,是Quantum Design公司开发的综合物性测量系统(PPMS)采用的比热测量技术,其准确度一般在 $\pm(2\sim 5)\%$ 。该方法在加热过程中通过测量样品的热响应而得到比热值,其测量原理如图3所示^[22~24]。

待测样品(比热 C_x , 温度 T_x)通过导热脂(apiezon N grease)黏贴在底部装配有温度计和加热器的样品台(比热 C_a , 温度 T_a)上,两者之间的导热系数为 K_2 ;样品台通过金属丝与一温度始终为 T_0 的热沉相连,两者之间的导热系数为 K_1 。在测量过程中,首先使样品、样品台和热沉处于同一温度 T_0 ;然后通过样品台

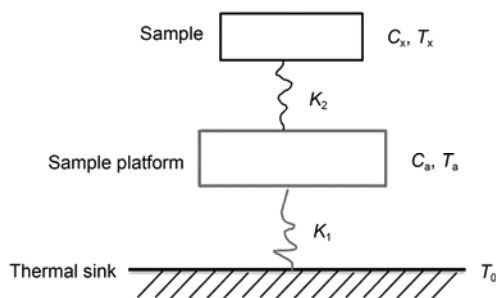


图3 弛豫量热法测试比热图

Figure 3 The specific heat measurement process based on the relaxation method

上的加热器给样品台和样品输入电能 P 使两者温度升高;最后停止加热使样品台和样品的温度自然向热沉温度 T_0 降低。在加热过程中,体系的热平衡方程可描述如下:

$$P = C_a \frac{dT_a}{dt} + K_2(T_a - T_x) + K_1(T_a - T_0),$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_a). \quad (16)$$

若加热电能 P 使样品台和样品温度上升到 $(T_0 + \Delta T)$,则 ΔT 为 P/K_1 。当 $K_2 \gg K_1$ 时,样品台温度 T_a 与样品温度 T_x 近似相等,则式(16)可转变为

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_a}{dt} + K_1(T_a - T_0). \quad (17)$$

样品台与样品在停止被加热过程中的温度随时间的降低过程可用以下方程表示:

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau),$$

$$\tau = (C_x + C_a)/K_1, \quad (18)$$

其中, τ 为时间常数。当 ΔT 足够小($\Delta T/T \ll 1$)时, C_x , C_a 和 K_1 在此温度变化过程中保持不变,则通过测量该过程中温度随时间变化的曲线并使用上述方程式对曲线进行拟合,即可得到 τ ,进而可以得到待测样品的比热值 C_x 。

值得注意的是,弛豫量热法测量比热需要样品具有较高的导热性,这样才能使样品温度在加热过程中快速与样品台温度达到一致。但是在实际应用中,很多具有重要研究价值的样品导热性很低,从而会在比热测量中引入较大误差。为此,Brigham Young大学的研究者^[25,26]开发了一种测试粉末样品比热弛豫量热技术,该技术对导热性差的样品比热测量准确度可达到 $\pm(1\sim 2)\%$ 。

2.3 AC量热

AC量热技术是由Sullivan和Seidel在1968年开发的一种用于样品量小于200 mg样品比热测量的方法^[27]。在这种方法中,样品加热器通过角频率为 $\omega/2$ 的AC电流对样品实施加热,使得样品的温度随着时间周期性变化(图S2)^[27]。通过使用锁相放大器(lock-in amplifier),测量体系温度随加热器AC频率的变化即可通过下式得到样品比热:

$$T_{ac} = \frac{\dot{Q}_0}{2\omega C_p} \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{2K_b}{3K_s} \right)^{-1/2}, \quad (19)$$

式中, $\dot{Q}_0$ 为加热电流正弦变化的振幅, τ_1 为样品弛豫时间, τ_2 为样品及附属物弛豫时间, K_s 和 K_b 分别为样品及样品与热沉之间的导热系数(类似上面的弛豫量热). 当 $\tau_2 \ll 1/\omega$, $\tau_1 \gg 1$ 以及 $K_s \gg K_b$ 时, 式(19)可简化为

$$C_p \cong \frac{\dot{Q}_0}{2\omega T_{ac}}. \quad (20)$$

AC量热技术测量灵敏度可达到 $10^{-8} \sim 10^{-12} \text{ J K}^{-1}$, 因此非常适用于小样量样品比热测试. 再者, 该技术因使用锁相放大器技术而能过滤掉背景噪音对比热测量带来的误差. 然而, 由于使用的样品量较小且理论推导过程中的假设条件与实际情况会有差别, 因此AC量热准确度一般仅在1%~8%. 另外, 如同弛豫量热一样, AC量热也需要样品具有较大的导热性; 否则, 比热测量的准确度会大大降低.

2.4 连续加热法

连续加热法是在动态加热过程中对样品进行比热测量. 在连续加热过程中, 样品体系的热流可用下式表示^[28]:

$$\dot{Q}_{in} = \dot{Q}_{HL} + C \frac{dT}{dt}, \quad (21)$$

式中, $\dot{Q}_{in}$ 为引入样品体系的总热量, $\dot{Q}_{HL}$ 为样品体系的热量损失, $C \frac{dT}{dt}$ 为样品吸收的热量. 因此, 可以通过体系的热量和温度变化来得到样品比热值.

目前广泛应用的差示扫描量热仪器(DSC)测量比热的原理就是基于以上热流方程式, 具体的实验原理和操作过程可参看相关热分析专著^[29~31]. 连续加热法测量比热最大的优点是测量温区宽、所需样品量少、数据点密集以及测试时间短; 但是, 由于在快速加热过程中样品很难达到热平衡, 因此往往比绝热测量误差相对较大. 随着DSC技术的不断发展, 其比热测量准确度不断提高, 尤其在较高温度表现出其他3种方法无法比拟的优越性, 如TA公司的Discovery DSC准确度可达3%.

3 低温量热应用

低温量热技术用于热力学性质测量与研究已经有一百多年的发展历史^[32~75]. 起初, 研究者主要是利用这种量热方法为热力学理论的验证提供实验依据, 以及为化学化工、能源材料、冶金勘探和军事航

天等领域研究提供基础热力学数据, 并且这些重要应用到现在也无法被其他技术所取代. 21世纪以来, 材料科学的迅速发展取得了举世瞩目的成就, 并且直接或间接促进了其他相关研究领域的发展; 而低温量热作为材料热力学性质研究的重要实验手段, 已经突破了传统意义上的热力学数据测量, 更多地材料功能性质与其微观结构能量变化关联的研究中发挥着重要的指导作用.

3.1 纳米材料

纳米材料是近年来材料研究领域的热点, 因其在纳米尺度表现出与其体相材料迥异的物理化学性质而在众多领域具有重要的研究意义和应用价值. 绝大多数研究者从纳米材料的形貌及性能等方面做了大量的研究工作, 但是较少的从热力学角度去理解和阐述纳米材料的性质. 比热是物质结构与能量紧密关联的热力学特征参数, 因而更能从最根本的能量角度理解材料性能与结构的相关性. Wang课题组^[76]利用精密自动绝热量热装置测定了一系列纳米氧化物、金属及分子筛催化剂材料比热, 发现这些纳米材料相对于体相材料均表现出比热增加现象. 例如, 纳米铜及分子筛ZSM-5与其体相材料的低温比热差值随着温度的升高而增加(图S3). 这种比热增加行为被归结于纳米材料的密度、热膨胀、杂质、表面吸附及尺寸效应等多种因素引起的, 并且样品种类不同影响因素也不同^[76].

2006年, Beorio-Goates等人^[77]使用绝热量热法对不同纳米尺寸的金红石和锐钛矿相TiO₂材料比热进行了研究, 指出该纳米材料比热增加的原因主要是由其表面吸附了大量水分子引起的. 同时, 还计算了这些纳米材料表面水分子的比热贡献, 发现了内层及外层水分子比热性质不同. 随后, Shi等人^[78]使用弛豫量热和非弹性中子散射实验技术对不同纳米尺寸SnO₂低温比热性质进行了研究(图4). 发现该系列材料比热随材料纳米尺寸的减小而增加, 主要是因为尺寸越小材料表面吸附的水分子越多; 并且揭示了不同纳米尺寸材料吸附水分子会表现出不同形态水分子的比热行为. 2013年, Beorio-Goates等人^[79]对7和200 nm的金红石和锐钛矿相TiO₂的低温比热性质做了进一步深入研究, 发现两样品在低于5 K的温区比热曲线上表现出1个较宽的峰值; 并将该异常的比热行为归结为由吸附在样品表面缺陷位上的水分子

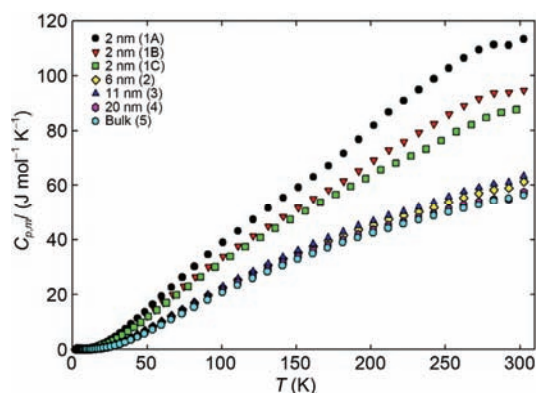


图4 (网络版彩色) 纳米与块体SnO₂低温比热^[78]

Figure 4 (Color online) The low-temperature specific heats of nano and bulk SnO₂^[78]

诱导的肖特基效应引起的, 且这种由肖特基比热效应关联的能量与多重势井的基态隧道劈裂一致.

由以上研究结果可见, 利用比热研究纳米材料的热力学性质主要是针对纳米材料相对其体相材料比热值增加的阐释. 纳米材料因尺寸小而具有较大的表面能, 使其较易吸附其他物质于表面以平衡该表面能. 通过比热研究可以揭示吸附于纳米材料表面的物质大多为水分子, 进而说明了纳米材料所表现出来的特殊物理化学性质很可能与其表面吸附的水分子紧密关联.

3.2 磁性材料

低温量热是研究磁性材料磁性相互作用非常重要的一种实验方法. 与磁学性质测量方法相比, 低温量热技术因控温精度高而能精确探测磁相互作用发生的温度区间. 更重要的是, 不同的磁学性质对比热贡献会表现出不同类型的温度函数(式(12)和(13)), 因此通过研究磁性材料的低温比热性质可以判定材料磁学行为. 另外, 通过比热数据测量还可以得到磁相变熵, 进而通过该熵值来阐明其相变机理. 根据玻尔兹曼原理, 熵与体系微观状态描述可用下面公式相关联:

$$S = kN_A \ln W = R \ln W, \quad (22)$$

式中, W 为能量均衡微观状态数. 当发生相变时, 高温相与低温相熵差值为

$$\Delta S = R \ln(W_H/W_L), \quad (23)$$

其中, W_H 和 W_L 分别表示高温和低温相的微观状态数. 在多数情况下, 当物质发生相变时一般低温相为有序状态, 因此 W_L 值为1; 这样, 就可以通过低温量热

得到的 ΔS 计算高温相的微观状态数 W_H ^[10].

3.2.1 磷氧铁磁性材料

磷氧铁类化合物作为肥料及杀虫剂组分被广泛应用于农业领域. 近年来, 因该类化合物所表现出来的优异物理化学性质而备受材料研究者的关注. 磷氧铁类化合物中磷氧根包括磷酸根、焦磷酸根、偏磷酸根等, 而具有磁性的铁离子有+2和+3两种变价, 这就赋予了这类化合物丰富的磁学性质. 然而, 对于该类化合物磁学性质研究大多采用磁学测量手段, 有关从热力学角度理解和阐述相关磁性的研究却未见报道. Shi等人^[4,5,80]利用弛豫低温量热研究了1.9~300 K温区Fe(PO₃)₃, Fe₂P₂O₇, Fe₃PO₇, Fe₄(P₂O₇)₃, FePO₄和Fe₃(P₂O₇)₂比热性质, 发现这些样品在测量温区均表现出顺磁-反铁磁的相变性质(图S4). 样品10 K以下温区比热数据可用以下模型拟合:

$$C_{p,m} = \gamma T + B_3 T^3 + B_5 T^5 + B_{\text{asw}} T^3 e^{-\Delta/T}, \quad (24)$$

其中, γT 为电子比热贡献, $(B_3 T^3 + B_5 T^5)$ 为晶格比热贡献, $B_{\text{asw}} T^3 e^{-\Delta/T}$ 为磁性比热贡献. 由此可见, 这些样品磁性比热贡献均与温度的三次方成正比, 说明其在数据拟合温区内表现出反铁磁性. 另外, 对于Fe₃(P₂O₇)₂样品还需要外加一项肖特基模型(式(14))才能完成数据拟合, 说明该样品中存在肖特基效应. 样品的晶格比热采用爱因斯坦-德拜组合模型进行了拟合:

$$C_{\text{lat}} = m \cdot D(\Theta_D/T) + n_1 \cdot E(\Theta_{E,1}/T) + n_2 \cdot E(\Theta_{E,2}/T), \quad (25)$$

式中, $D(\Theta_D/T)$, $E(\Theta_{E,1}/T)$ 和 $E(\Theta_{E,2}/T)$ 分别为德拜、低温及高温爱因斯坦函数; m , n_1 , n_2 , Θ_D , $\Theta_{E,1}$ 和 $\Theta_{E,2}$ 为拟合参数, 并且 $(m+n_1+n_2)$ 加合约等于样品分子中的原子总数. 通过晶格比热, 计算得到了这些样品发生磁性相变的温区, 并且通过总比热减去晶格比热得到Fe(PO₃)₃, Fe₂P₂O₇和FePO₄ 3个样品的磁相变熵值与理论值相符.

此外, Fe₃(P₂O₇)₂比热曲线上的磁相变峰出现了有趣的4个峰值(图5), 这与其他5个化合物表现出的单峰值不同. 值得注意的是, Fe₃(P₂O₇)₂中Fe离子为+2/+3的混合价态, 这就使得该样品在发生磁相变时表现出更为复杂的行为. Fe₃(P₂O₇)₂样品是通过混合FePO₄, Fe₂P₂O₇, Fe₄(P₂O₇)₃后制备而成, 其相变行为可以通过分别对比这3个样品的磁相变得到解释. 图5给出了Fe₃(P₂O₇)₂与FePO₄, Fe₂P₂O₇, Fe₄(P₂O₇)₃在磁相变温区比热的对比图. 由图可见, Fe₃(P₂O₇)₂的第1

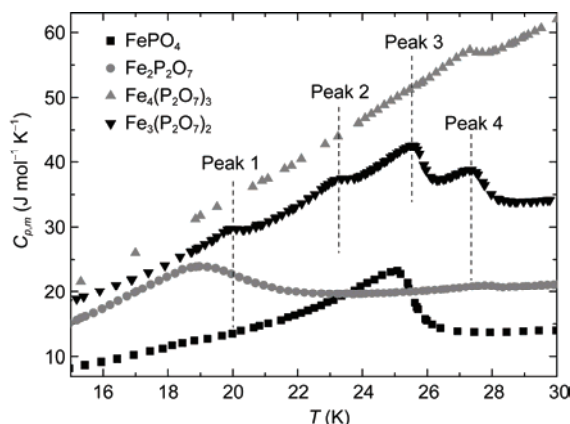


图5 $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 与 FePO_4 , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 在磁相变温区比热对比
Figure 5 Plot of heat capacity comparison of $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, FePO_4 , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ in the magnetic phase transition temperature region

个相变峰的温区与含 Fe^{2+} 的 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相变区重合, 说明该相变峰是由 Fe^{2+} 引起的; 第3和第4个峰分别与含 Fe^{3+} 的 FePO_4 和 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 相变温区重合, 说明这两个相变峰是由 Fe^{3+} 引起的; 而第2个相变峰落在 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 FePO_4 两样品的相变重合区, 说明该相变峰可能是由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共同引起的. 这种对 $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 4个相变峰的解释正好与其分子结构中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比为 2:1 相符, 从而证明了以上解释的合理性.

3.2.2 Fe-Zn-O 磁性材料

ZnFe_2O_4 具有高比表面积、低电阻率及优异的磁学性质, 广泛应用于铁磁流体、医学成像、靶向药物、磁数据存储以及催化等领域. 体相 ZnFe_2O_4 的分子结构为正尖晶石结构, 而纳米 ZnFe_2O_4 一般被认为是混合尖晶石结构. Zhang 等人^[81] 使用一种简单的共沉淀方法合成了具有正尖晶石结构的铁酸锌 (ZnFe_2O_4) 纳米颗粒. 样品 X 射线衍射、FTIR、透射电子显微镜等表征揭示纳米颗粒具有体相材料的晶体结构; 并且, 通过磁学性质测量, 发现这些纳米颗粒的磁学行为与体相材料一致, 不同于之前文献[82]中对纳米铁酸锌的磁学描述. 低温比热性质研究发现该纳米样品的德拜温度与之前 Westrum 等人^[83] 报道的体相材料德拜温度大体一致(图 S5), 进一步确证了该铁酸锌具有与体相材料一致的正尖晶石结构.

随后, Liu 等人^[84] 进一步研究了不同 Zn 掺杂 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 样品的低温热力学性质, 并使用含有铁磁及反铁磁比热贡献的模型对 10 K 以下温区比热数据进行了拟合(图 S5):

$$C_{p,m} = \gamma T + B_3 T^3 + B_5 T^5 + B_{\text{fsw}} T^{3/2} e^{-\Delta/T} + B_{\text{asw}} T^3 e^{-\Delta/T}. \quad (26)$$

各样品的拟合参数列于表 S1. 由拟合参数可看出, 当 Zn 摩尔含量低于 0.2 时, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 表现出铁磁性质, 且随着含量的增加铁磁相互作用增强; 当 Zn 含量高于 0.5 时, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的磁性由铁磁转变成反铁磁, 且随着含量的增加反铁磁作用增强. 这些结果与磁学性质测量结果一致, 在热力学上为可控合成具有不同磁学性质的 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 材料提供了重要参考.

3.2.3 分子基磁性材料

分子基磁性材料 (molecule-based magnetic materials) 是指一类通过化学合成方法将自由基或顺磁离子 (包括过渡金属离子和稀土金属离子) 及抗磁配体以自发组装和控制组装的方式组合而成的一类磁性化合物^[85]. 分子基磁性材料有别于传统的由共价键、离子键或金属键连接而成的无机磁性材料, 具有密度小、透明度高、可溶性好、可塑性强、化学可控性好等特点, 已经成为物理、化学及材料等领域内的研究热点之一. 有关分子基磁性材料的研究大多注重于材料设计合成以及使用各种实验手段研究材料的物理及化学性质, 而有关使用低温量热方法从热力学角度研究该类材料性质的研究却不多.

Nakamoto 等人^[86] 利用绝热量热法在 12~355 K 温区研究了具有自旋交叉现象分子基磁性材料 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ (pic=2-picolyanmine 或者 2-氨基吡啶) 低温比热性质. 在 80~250 K 温区探测到了 1 个峰温为 150 K 的相变峰产生, 并且通过穆斯堡尔谱发现在相变温区 Fe 的低自旋与高自旋状态并存. 通过比热实验数据计算得到的相变熵 ($\Delta S = 59.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 比理论预测值 ($R \ln 5 = 13.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 大很多, 主要是由于相变熵除了磁性贡献外还有较大部分来自分子振动. 通过 Sorai 和 Seki^[87] 创建的 domain 理论模型对磁相变比热数据分析发现, 该分子基磁性材料发生自旋交叉现象时会产生一个微弱协同效应, 为揭示该类材料的磁相互作用机理提供了新的思路.

Chen 等人^[88] 于 2014 年报道了一种 Mn(III) 席夫碱基配位分子基磁性材料的低温比热研究工作, 其弛豫量热得到的样品比热曲线如图 6 所示. 为了揭示样品低温区物理性质, 使用以下模型对 20 K 以下温区比热进行了拟合:

$$C_{p,m} = \gamma T^1 + B_3 T^3 + B_5 T^5 + B_7 T^7 + B_9 T^9 + B_{11} T^{11} + A_2 T^{-2} + n 8.314 (\theta/T)^2 \exp(\theta/T) / (1 + \exp(\theta/T))^2, \quad (27)$$

式中, 最后一项为肖特基比热贡献, 主要来自锰原子

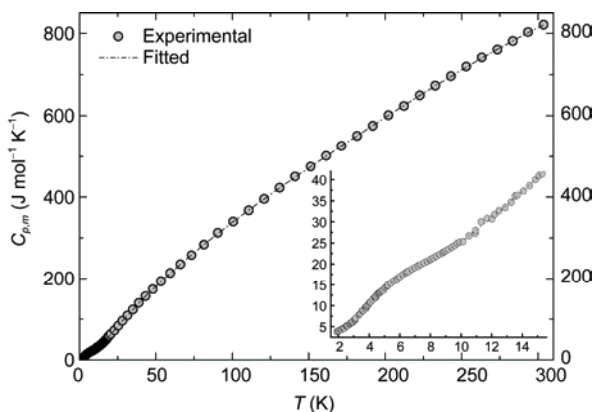


图6 Mn(III)席夫碱基配位化合物低温比热^[88]

Figure 6 Low-temperature specific heats of the Mn(III) Schiff-base coordination compound^[88]

核精细结构贡献. 磁学性质测量该样品在低温区表现为反铁磁性质, 表现在比热上的贡献应与温度的三次方成正比. 虽然拟合模型中包含了 T^3 项, 但是其拟合系数 B_3 (表S2)非常小, 仅能与其他温度奇数次方项一起表示为晶格比热贡献, 不可认为是反铁磁贡献. 另外, 拟合模型中还包含了 A_2T^{-2} 项, 其在比热上可认为是由锰原子核贡献或者相变高温段引起的. 为了进一步确证是否是锰原子核贡献, 通过拟合参数 A_2 计算得到了由锰原子核引起的内部磁场为588 T, 远远大于文献[89]报道值61 T. 因此, A_2T^{-2} 项不是由锰原子核引起, 而是由相变的高温段引起的. 这也进一步说明了, 在低于比热测试最低温度(1.9 K)温区样品发生了一磁性相变, 而在此相变高温段样品还未处于反铁磁状态, 从而解释了样品的比热没有表现出反铁磁 T^3 项的原因.

3.2.4 磁制冷材料

磁制冷材料是利用磁热效应(又称磁卡效应, magnetocaloric effect)而达到制冷目的的一类磁性功能材料. 该类材料制冷不需要压缩机, 且具有噪声小、体积小、重量轻及无排放物等优点而在空间及核技术等国防领域具有广泛的应用前景. 低温量热技术可通过比热测量得到磁制冷材料发生磁相变的熵值, 从而为评价材料的磁热效应提供重要的依据. 例如, Zheng等人^[90]报道了一种具有格子和笼状的Co-Ln混合金属磷酸盐磁制冷材料, 利用低温量热技术测量了样品的比热数据, 进而通过式(4)计算得到了样品在不同磁场变化下的熵变, 在热力学上为该样品可作为磁制冷材料提供了有力支持.

3.3 铁电材料

铁电材料是指具有铁电效应的一类材料. 铁电效应是指在某些晶体中由于晶体结构不对称性导致晶体中的正负电荷中心不重合而产生电偶极距, 电极化强度不为零, 晶体可自发极化, 且其方向可被外加电场反转或重新定向. 铁电材料除具有铁电性外, 还呈现出介电性、压电性、热释电性、声光效应、光电效应、非线性光学效应以及光折变效应等诸多优良物理效应, 可广泛应用于电容器、压电传感器、铁电存储器、波导管、光学存储器等领域.

Shi等人^[91]使用弛豫低温量热技术在1.9~300 K温区研究了 $Ba_2TiSi_2O_8$ 和 $Sr_2TiSi_2O_8$ 两种铁电材料的比热性质, 如图7所示. 对于10 K以下比热数据, 可用以下模型对数据拟合:

$$C_{p,m} = \gamma T + B_3 T^3 + B_5 T^5 + B_7 T^7 + B_9 T^9 + B_{fe} T^{3/2} e^{-\Delta/T}, \quad (28)$$

其中, B_{fe} 为铁磁比热常数. 可见, 模型中包含了一 $T^{3/2}$ 拟合项, 而 $T^{3/2}$ 一般认为是具有铁磁性材料表现出的比热贡献. 实际上, 早在20世纪70年代, 美国量热学家Lawless^[92]就发现铁电材料的低温比热贡献与 $T^{3/2}$ 成正比关系, 并归结为是由材料中存在的电畴壁和表面激化效应引起的. 之后, 有研究者提出铁电材料比热的 $T^{3/2}$ 贡献并不是来自材料的铁电性, 而是由材料中的杂质或者缺陷引起^[93]; 但是, 并没有进一步研究这些杂质或者缺陷在何种程度上能表现出 $T^{3/2}$ 贡献. 因此, 这就需要更多的量热研究工作去验证铁电材料的低温比热是否存在 $T^{3/2}$ 贡献.

两样品比热曲线上另一个有趣的现象是两者比

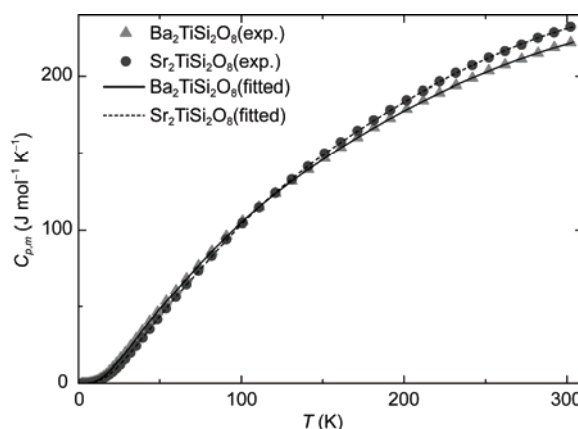


图7 $Ba_2TiSi_2O_8$ 和 $Sr_2TiSi_2O_8$ 低温比热^[91]

Figure 7 Low-temperature specific heats of $Ba_2TiSi_2O_8$ and $Sr_2TiSi_2O_8$ ^[91]

热在112.6 K发生了交叉,即低温区 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 比热较大而高温区 $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 较大.这种比热交叉现象可以从两方面进行理解:(1)根据之前氧化锆和氧化钪低温比热研究类似的结果,可以将这种比热交叉现象归结为原子作用力和原子质量的相互作用^[94];(2)可以从晶格的振动模式来理解这种现象.Saito等人^[95]曾报道二联苯和三联苯之间的比热交叉原因为二联苯中存在较大的扭曲振动模式. $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 两者具有相似的晶体结构,因此其分子间的相互作用(即振动模式)也相似.因此,在只有低位晶格模式被激发的低温区两者比热的相对大小主要取决于分子量的大小, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 分子量大就表现出较大的比热值.随着温度的升高,更多的晶格振动模式被激发为比热贡献,这样因 $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 具有较扭曲的分子结构就会使其晶格振动能量增加,从而就逐渐表现出较大的比热值.

3.4 相变储热材料

相变储热材料是利用物质发生相转变时高温吸热及低温放热并保持体系温度不变的一类功能材料,在储热储能领域具有重要研究意义和应用价值.评价相变材料储热性能的参数主要为材料的比热、相变焓及相变温度等热力学数据,而量热技术是测量这些性能参数最准确可靠的实验手段.虽然连续加热法(即DSC技术)被广泛应用于相变材料性能研究,但是这种方法测量误差较大;而绝热量热法因具有非常高的准确性而表现出较大的优越性.Lu等人^[96]采用精密自动绝热量热仪研究了几种新型配合物相变储热材料的比热性质,并采用分步加热逐次逼近法得到了该类相变材料的相变温度、相变焓和相变熵^[97].熔点测定原理如下:

$$T_m = T'_i + \frac{Q' - C_0(T_f - T'_i) - nC_{p(L)}(T_f - T_m)}{nC_{p(S+L)}}, \quad (29)$$

式中, T_m 为样品熔点, T'_i 为熔化温区内样品固-液相共存的某一平衡温度, T_f 为比终止熔化温度(即熔点)略高的某一温度, Q' 为将样品和样品池从 T'_i 加热到 T_f 所引入的总热量, C_0 为样品池在 $T'_i \sim T_f$ 温区内的平均热容, $C_{p(L)}$ 为样品在 $(T_f + T_m)/2$ 温度的液相热容, $C_{p(S+L)}$ 为样品在 $(T_m + T'_i)/2$ 温度固-液两相共存时体系的热容, n 是样品的质量摩尔分数.相变焓($\Delta_{\text{trs}}H_m$)和相变熵($\Delta_{\text{trs}}S_m$)测定原理为

$$\Delta_{\text{trs}}H_m = \frac{Q - n \int_{T_i}^{T_m} C_{p(S)} dT - n \int_{T_m}^{T_f} C_{p(L)} dT - \int_{T_i}^{T_f} C_0 dT}{n}, \quad (30)$$

$$\Delta_{\text{trs}}S_m = \frac{\Delta_{\text{trs}}H_m}{T_m}, \quad (31)$$

式中, T_i 为比开始熔化温度略低的某一温度点, $C_{p(S)}$ 为样品 $(T_i + T_m)/2$ 温度的固相热容, C_0 为样品池在 $(T_i + T_f)/2$ 温度的热容, Q 为样品和样品池从 T_i 加热 T_f 所引入的总热量.通过绝热量热实验中采集到的能量、温度及比热等数据,就能够根据以上原理准确测定相变储热材料的这些热力学数据.

此外,根据凝固点降低原理,还可以通过绝热量热测量样品发生固-液相变的比热性质测定样品的纯度^[95].测量原理如下:

$$T_0 - T = \frac{1}{F}(T_0 - T_1), \quad (32)$$

其中, T_0 为绝对纯物质的熔点; T_1 为给定样品的熔点,可用式(29)求得; F 为熔化分数,可由绝热量热实验加热电能求得.将样品在固-液相变过程中的平衡温度 T 对 $1/F$ 作图,并将直线外推到 $1/F=1$ 和 $1/F=0$ 即可求得 T_0 和 T_1 .Shi等人^[98]利用绝热量热法测量了4-二甲氨基基吡啶(DMAP)的低温比热,实验结果如图8所示.通过式(32)计算得到该样品的纯度为99.964%.绝热量热法测定有机物纯度准确度一般比光谱法测量高1个数量级,因此可被作为测定该类物质纯度的标准方法.

3.5 生物大分子

近些年,差示扫描量热技术(DSC,即连续加热法)作为一种最直接的方法检测DNA及其他生物大分子热诱导构型转变过程中体系能量变化而得到广泛的应用.例如,DSC可以测定G-四链体折叠及解折叠过程中的热力学参数,进而揭示解折叠过程中可能出现的多重构型或中间体,为阐述化学修饰对G-四链体结构稳定性的影响提供重要实验依据.与其他光谱学实验手段相比,DSC技术的优点是可以由实验曲线得到体系热力学参数,并且可以直接测量分子构型转变过程中的焓变化^[99].测量原理如图S6所示,首先分别测量缓冲溶液-缓冲溶液(样品池和参比池均为缓冲溶液)的比热曲线,然后再测量样品-缓冲溶液(样品池为待测样品,参比池与缓冲溶液)的比热曲线,最后将两组比热曲线相减即可得到样品的比热

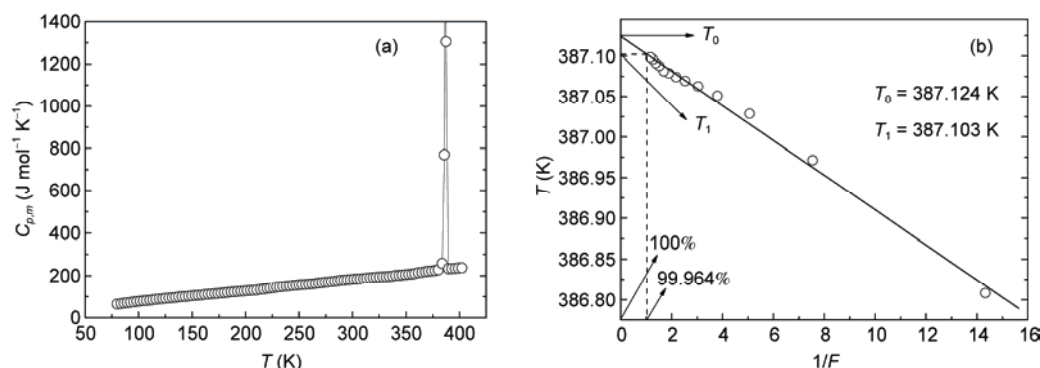


图8 DMAP低温比热(a)和熔化曲线(b)^[98]

Figure 8 Low-temperature specific heats (a) and melting curve (b) of DMAP^[98]

曲线. 通过热力学函数关系式(式(4)~(6)), 就可以通过比热数据计算出样品发生构型转变的焓、熵和吉布斯自由能等热力学数据. 理论研究曾预言, 人端粒DNA分子(Tel22)在钾离子存在下解折叠过程为, 由初始混合G-四链体构型经由一中间体的三重结构到最终的完全解折叠过程. Bončina等人^[100]通过使用量热(DSC和等温滴定量热)和光谱(圆二色光谱CD)实验手段测定了Tel22在不同温度及钾离子浓度条件下折叠及解折叠过程, 发现该过程可表达为热力学可区分的折叠(F)、中间体(I)和解折叠(U)的1个单分子3种状态平衡过程, 并且从DSC实验曲线计算得到了3种状态(F到I, I到U)转变过程中的比热、焓和熵等热力学参数, 从而第1次用实验印证了以上理论研究预言的正确性.

3.6 其他应用

低温量热技术除应用于以上材料热力学性质研究外, 还在探索材料新奇物理性质的研究中发挥着重要的作用. 例如, Park等人^[101]报道了压力调制非常规超导体(pressure-tuned unconventional superconductor)CeRhIn₅的低温比热性质测量与研究, 发现了受磁场作用的内在超导体状态诱导的量子相变线(a line of quantum-phase transitions)现象, 为铜氧化物及重电子体系的隐磁性、量子临界性及非常规超导性建立了普适内在关联. Kinast等人^[102]通过比热测量研究了局限于光阱(optical trap)中具有强相互作用费米气体(Fermi gas)⁶Li原子的超流体性质以及其玻色子和

费米子的激发特征, 预测了该体系在比热曲线上发现的相变点附近有超流体现象发生, 为研究强相互作用费米体系热力学性质开辟了新途径. Rost等人^[103]通过比热及磁卡效应测量研究了Sr₃Ru₂O₇在量子临界相变区内体系熵值变化规律, 为研究临界状态下具有新奇电子液晶相形成的热力学性质提供了新的研究思路.

4 结论和展望

低温量热技术作为测量与研究非反应体系凝聚态物质比热及其他热力学性质的一种经典且重要实验手段已经有100多年的发展历史. 从早期用于获取物质基础热力学函数到如今广泛应用于各种材料微观结构变化与热力学性质关联的探索, 足以证明低温量热技术这种传统热力学实验方法在材料研究领域的重要性和不可或缺性. 然而, 正是由于其经典性和传统性, 研究者似乎忽视了低温量热的应用, 而更多地去寻求一些新兴的实验手段开展材料性质研究工作. 在当前科学技术发展日新月异的潮流下, 量热学家的科研任务不仅要准确测量热力学数据, 还应更多地利用这些实验数据从热力学角度发现、提出并解决一些重要的科学问题, 以使更多领域的研究者重视并大力使用这一技术. 另一方面, 低温量热技术的使用应该突破商品化量热仪器的限制, 应着重针对重大科学问题不断发展量热技术新理论、新方法以及新装置, 以使百年低温量热技术能焕发新的生命力而得以长足发展.

参考文献

- 1 Gopal E S R. Specific Heats at Low Temperatures. New York: Plenum Press, 1966
- 2 Tari A. The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. London: Imperial College Press, 2003
- 3 Shi Q, Park T J, Schliesser J, et al. Low temperature heat capacity study of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ and $\text{Si}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$. *J Chem Thermodyn*, 2014, 72: 77–84
- 4 Shi Q, Zhang L Y, Schlesinger M E, et al. Low temperature heat capacity study of FePO_4 and $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. *J Chem Thermodyn*, 2013, 62: 35–42
- 5 Shi Q, Zhang L Y, Schlesinger M E, et al. Low temperature heat capacity study of Fe_3PO_7 and $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. *J Chem Thermodyn*, 2013, 62: 86–91
- 6 Schliesser J M, Woodfield B F. Lattice vacancies responsible for linear dependence of low-temperature heat capacity of insulating materials. *Phys Rev B*, 2015, 91: 024109
- 7 Giauque W F. Some consequences of low temperature research in chemical thermodynamics. *Prix Nobel*, 1949, 91–114
- 8 Wu D Q, Qu S S, Xie C L. Chemical Thermodynamics (in Chinese). Wuhan: Wuhan University Press, 1994 [吴鼎泉, 屈松生, 谢昌礼. 化学热力学. 武汉: 武汉大学出版社, 1994]
- 9 Phillips N E. Low temperature heat capacity of metals. *Crt Rev Solid State Sci*, 1971, 2: 467–533
- 10 Sorai M, Nakazawa Y, Nakano M, et al. Update 1 of: Calorimetric investigation of phase transitions occurring in molecule-based magnets. *Chem Rev*, 2013, 113: PR41–PR122
- 11 Tan Z, Di Y Y. Review of modern low-temperature adiabatic calorimetry (in Chinese). *Prog Chem*, 2006, 18: 1234–1251 [谭志诚, 邸友莹. 近代低温绝热量热学的研究现状及发展前景. 化学进展, 2006, 18: 1234–1251]
- 12 Tan Z C, Zhou L X, Chen S X, et al. A precision adiabatic calorimeter for measurement of heat capacities of aqueous solutions of ethylene glycol (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 1979, 24: 835–839 [谭志诚, 周立幸, 陈淑霞, 等. 精密绝热量热计的建立及乙二醇水溶液二元体系热容的测定. 科学通报, 1979, 24: 835–839]
- 13 Tan Z C, Zhou L X, Yin A X, et al. An automatic adiabatic calorimeter for heat-capacity measurements from 80 to 370 K and heat-capacities of alpha-alumina and normal-heptane (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 1980, 38: 511–520 [谭志诚, 周立幸, 尹安学, 等. 80~370 K 自动绝热量热计及 α -氧化铝和正庚烷的热容. 化学学报, 1980, 38: 511–520]
- 14 Sun Y, Tan Z C, Yin A X, et al. An automatic adiabatic copper calorimeter for enthalpy measurements from 400 to 1700 K (in Chinese). *Acta Metrol Sin*, 1982, 3: 301–308 [孙毅, 谭志诚, 尹安学, 等. 用于 400~1700 K 焓测量的自动绝热铜块量热计. 计量学报, 1982, 3: 301–308]
- 15 Tan Z C, Yin A X, Chen S X, et al. An automatic adiabatic calorimeter for heat capacity measurements between 20 and 90 K. *Thermochim Acta*, 1988, 123: 105–111
- 16 Tan Z C, Yin A X, Chen S X, et al. National standard of heat-capacity measurement of solids in the range of 4.2–90 K—I. An automated adiabatic calorimeter from 25 to 90 K and molar heat-capacities of α -alumina (in Chinese). *Sci China Ser B*, 1990, 10: 1009–1015 [谭志诚, 尹安学, 陈淑霞, 等. 4.2~90 K 固体比热容国家标准的建立—I. 25~90 K 自动绝热量热计及 α - Al_2O_3 的摩尔热容. 中国科学 B 辑, 1990, 10: 1009–1015]
- 17 Tan Z C, Li F X. An automatic adiabatic calorimeter for heat capacity measurements of solids in the range of 4.2–30 K. *Thermochim Acta*, 1995, 253: 189–194
- 18 Tan Z C, Ye J C, Sun Y, et al. An adiabatic calorimeter for heat capacity measurements in the temperature ranges of 300–600 K and pressure 0.1–15 MPa. *Thermochim Acta*, 1991, 183: 29–38
- 19 Tan Z C, Sun G Y, Sun Y, et al. An adiabatic low-temperature calorimeter for heat capacity measurement of small samples. *J Therm Anal*, 1995, 15: 59–67
- 20 Tan Z C, Zhang J B, Meng S H, et al. A small sample-size automated adiabatic calorimeter from 70 to 580 K—Molar heat capacities of α - Al_2O_3 (in Chinese). *Sci China Ser B*, 1999, 29: 162–168 [谭志诚, 张际标, 孟霜鹤, 等. 70~580 K 小样品量全自动精密绝热量热装置的建立— α - Al_2O_3 的摩尔热容. 中国科学 B 辑, 1999, 29: 162–168]
- 21 Tan Z C, Shi Q, Liu B P, et al. A fully automated adiabatic calorimeter for heat capacity measurement between 80 and 400 K. *J Therm Anal Calorim*, 2008, 92: 367–374
- 22 Lashley J C, Hundley M F, Migliori A, et al. Critical examination of heat capacity measurements made on a quantum design physical property measurement system. *Cryogenics*, 2003, 43: 369–378
- 23 Dachs E, Bertoldi C. Precision and accuracy of the heat-pulse calorimetric technique: low-temperature heat capacities of milligram-sized

- synthetic mineral samples. *Eur J Mineral*, 2005, 17: 251–261
- 24 Kennedy C A, Stancescu M, Marriott R A, et al. Recommendations for accurate heat capacity measurements using a quantum design physical property measurement system. *Cryogenics*, 2007, 47: 107–112
 - 25 Shi Q, Snow C L, Boerio-Goates J, et al. Accurate heat capacity measurement on powdered samples using a quantum design physical property measurement system. *J Chem Thermodyn*, 2010, 42: 1107–1115
 - 26 Shi Q, Boerio-Goates J, Woodfield B F. An improved technique for accurate heat capacity measurements on powdered samples using a commercial relaxation calorimeter. *J Chem Thermodyn*, 2011, 43: 1263–1269
 - 27 Barron T H K, White G K. *Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999
 - 28 Ott J B, Boerio-Goates J. *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*. London: Academic Press, 2000
 - 29 Liu Z H, Xu G H, Zhang H L. *Thermal Analysis Instruments* (in Chinese). Beijing: Chemical Industrial Press, 2005 [刘振海, 徐国华, 张洪林. 热分析仪器. 北京: 化学工业出版社, 2005]
 - 30 Hu R Z, Zhao F Q, Gao H X, et al. *Basis and Application of Calorimetry* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2011 [胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 量热学基础与应用. 北京: 科学出版社, 2011]
 - 31 Liu Z H, Lu L M, Tang Y W. *A Short Course in Thermal Analysis* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2012 [刘振海, 陆立明, 唐远旺. 热分析简明教程. 北京: 科学出版社, 2012]
 - 32 Gaede Von W. Über die Änderung der spezifischen Wärme der Metalle mit der Temperatur. *Z Phys*, 1902, 4: 105–110
 - 33 Nernst W. Researches on specific heats at low temperatures. *Sitzb Kgl Preuss Akad Wiss*, 1910, 12-13: 261–282
 - 34 Eucken Von A. Über die Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen. *Z Phys*, 1909, 10: 586–593
 - 35 Southard J C, Andrews D H. The heat capacities of organic compounds at low temperatures, III. An adiabatic calorimeter for heat capacities at low temperatures. *J Franklin Instit*, 1930, 209: 349–360
 - 36 Parr S W, Staley W D. Studies in adiabatic calorimetry. *Indus Eng Chem Anal Ed*, 1931, 3: 396–397
 - 37 Huffman H M. Low-temperature calorimetry at the Bartlesville station of the bureau of mines. *Chem Rev*, 1947, 40: 1–14
 - 38 Westrum E F, Hatcher J B, Osborne S W. The entropy and low temperature heat capacity of neptunium dioxide. *J Chem Phys*, 1953, 21: 419–423
 - 39 West E D, Ginnings D C. An adiabatic calorimeter for the range 30 to 500 °C. *J Res Natl Bureau Standards*, 1958, 60: 309–316
 - 40 Shinoda T, Chihara H, Seki S. Heat capacity of $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ between 7 and 120 K and its anomaly associated with magnetic transition. *J Phys Soc Jpn*, 1964, 19: 1637–1648
 - 41 Westrum E F. Cryogenic calorimetric contributions to chemical thermodynamics. *J Chem Educ*, 1961, 39: 443–454
 - 42 Furukawa G T, Reilly M L. Heat capacity and thermodynamic properties of α -beryllium nitride, Be_3N_2 , from 20 to 315 K. *J Res Natl bureau Standards A Phys Chem*, 1970, 74: 617–629
 - 43 Arvidsson K, Falk B, Sunner S. A small sample low temperature adiabatic heat capacity calorimeter with automatic data acquisition system. *Chem Scripta*, 1976, 10: 193–200
 - 44 Andrews J T, Norton P A, Westrum E F. An adiabatic calorimeter for use at superambient temperatures. The heat capacity of synthetic sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) from 300 to 550 K. *J Chem Thermodyna*, 1978, 10: 949–958
 - 45 Oetting F L, West E D. An adiabatic calorimeter for the range 300 to 700 K. *J Chem Thermodyn*, 1982, 14: 107–114
 - 46 Ueda M, Matsuo T J, Suga H. Calorimetric study of proton ordering in hexagonal ice catalyzed by hydrogen fluoride. *J Phys Chem Solids*, 1982, 43: 1165–1172
 - 47 Inaba A. An adiabatic calorimeter for use at intermediate and higher temperatures. The heat capacity of synthetic sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) from 70 to 700 K. *J Chem Thermodyn*, 1983, 15: 1137–1143
 - 48 Matsuo T, Suga H. Adiabatic microcalorimeters for heat capacity measurement at low temperature. *Thermochim Acta*, 1985, 88: 149–158
 - 49 Boerio-Goates J, Woodfield B F. Calorimetric studies of the phase transition in iodoform. *Can J Chem*, 1988, 66: 645–650
 - 50 Van Oort M J M, White M A. Automated, small sample-size adiabatic calorimeter. *Rev Sci Instrum*, 1987, 58: 1239–1241
 - 51 Van Miltenburg J C, Van den Berg G J K, Van Bommel M J, et al. Construction of an adiabatic calorimeter measurements of the molar heat capacity of synthetic sapphire and of n-heptane. *J Chem Thermodyn*, 1987, 19: 1129–1137
 - 52 Zielenkiewicz W. Calorimetry today. *Pure Appl Chem*, 1989, 61: 989–991
 - 53 Atake T, Kawaji H, Hamano A, et al. Construction of an adiabatic calorimeter for heat capacity measurements from liquid helium temperature to 330 K. *Rep Res Laborat Eng Mater Tokyo Instit Technol*, 1990, 15: 13–23
 - 54 Matsuo T. Some new aspects of adiabatic calorimetry at low temperatures. *Thermochim Acta*, 1990, 163: 57–70
 - 55 Wlosewicz D, Plackowski T, Rogacki K. Simple calorimeter for temperature range 50–350 K. *Cryogenics*, 1992, 32: 265–268

- 56 Sorai M, Kaji K, Kaneko Y. An automated adiabatic calorimeter for the temperature range 13 to 530 K, The heat capacities of benzoic acid from 15 to 305 K and of synthetic sapphire from 60 to 505 K. *J Chem Thermodyn*, 1992, 24: 167–180
- 57 Jakobi R, Gmelin E, Ripka K. High-precision adiabatic calorimetry and the specific heat of cyclopentane at low temperature. *J Therm Anal Calorim*, 1993, 40: 871–876
- 58 Jeong Y H. Progress in experimental techniques for dynamic calorimetry. *Thermochim Acta*, 1997, 304-305: 67–68
- 59 Wunderlich B. The heat capacity of polymers. *Thermochim Acta*, 1997, 300: 43–65
- 60 Kobashi K, Kyomen T, Oguni M. Construction of an adiabatic calorimeter in the temperature range between 13 and 505 K, and thermodynamic study of 1-chloroadamantane. *J Phys Chem Solids*, 1998, 59: 667–677
- 61 Varushchenko R M, Druzhinina A I, Sorkin E L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane. *J Chem Thermodyn*, 1997, 29: 623–637
- 62 Gmelin E. Recent progress in low temperature calorimetry. *J ThermAnal Calorim*, 1999, 56: 655–671
- 63 Suga H. Calorimetric studies of some energy-related materials. *Thermochim Acta*, 1999, 328: 9–17
- 64 Suga H. Perspectives of low temperature calorimetry. *Thermochim Acta*, 2000, 355: 69–82
- 65 Paukov I E, Belitsky I A, Kovaevskaya Y A. Thermodynamic properties of natural zeolite gmelinite at low temperatures. *J Chem Thermodyn*, 2000, 33: 1687–1696
- 66 van Miltenburg J C, van den Berg G J K, van Genderen A C G. An adiabatic calorimeter for small samples. The solid-liquid system naphthalene-durene. *Thermochim Acta*, 2002, 383: 13–19
- 67 Blokhin A V, Paulechka Y U, Kabo G J. Thermodynamic properties of $[C_6mim][NTf_2]$ in the condensed state. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 1377–1388
- 68 Lang B E, Boerio-Goates J, Woodfield B F. Design and construction of an adiabatic calorimeter for samples of less than 1 cm^3 in the temperature range $T=15\text{ K}$ to $T=350\text{ K}$. *J Chem Thermodyn*, 2006, 38: 1655–1663
- 69 Sorai M, Nakano M, Miyazaki Y. Calorimetric investigation of phase transitions occurring in molecule-based magnets. *Chem Rev*, 2006, 106: 976–1031
- 70 Hansen L D, Russell D J, Choma C T. From biochemistry to physiology: The calorimetry connection. *Cell Biochem Biophys*, 2007, 49: 125–140
- 71 McHugh J, Fideu P, Herrmann A, et al. Determination and review of specific heat capacity measurements during isothermal cure of an epoxy using TM-DSC and standard DSC techniques. *Polym Test*, 2010, 29: 759–765
- 72 Schick C. Glass transition under confinement—What can be learned from calorimetry. *Eur Phys J*, 2010, 189: 3–36
- 73 Zammit U, Marinelli M, Mercuri F, et al. Invited review article: Photopyroelectric calorimeter for the simultaneous thermal, optical and structural characterization of samples over phase transitions. *Rev Sci Instrum*, 2011, 82: 121101
- 74 Nakazawa Y, Yamashita S. Thermodynamics of a liquid-like spin state in molecule-based magnets with geometric frustrations. *Chem Lett*, 2013, 42: 1446–1454
- 75 Schliesser J M, Woodfield B F. Lattice vacancies responsible for the linear dependence of the low-temperature heat capacity of insulating materials. *Phys Rev B*, 2015, 91: 024109
- 76 Tan Z C, Wang L, Shi Q. Study of heat capacity enhancement in some nanostructured materials. *Pure Appl Chem*, 2009, 81: 1871–1880
- 77 Boerio-Goates J, Li G S, Li L P, et al. Surface water and the origin of the positive excess specific heat for 7 nm rutile and anatase nanoparticles. *Nano Lett*, 2006, 6: 750–754
- 78 Shi Q, Boerio-Goates J, Woodfield K, et al. Heat capacity studies of surface water confined on cassiterite (SnO_2) nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 3910–3917
- 79 Boerio-Goates J, Smith S J, Liu S F, et al. Characterization of surface defect sites on bulk and nanophase anatase and rutile TiO_2 by low-temperature specific heat. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 4544–4550
- 80 Shi Q, Zhang L Y, Schlesinger M E, et al. Low temperature heat capacity study of $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ and $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *J Chem Thermodyn*, 2013, 61: 51–57
- 81 Zhang Y N, Shi Q, Schliesser J, et al. Magnetic and thermodynamic properties of nanosized Zn ferrite with normal spinel structure synthesized using a facile method. *Inorg Chem*, 2014, 53: 10463–10470
- 82 Gomes J A, Azevedo G M, Depeyrot J, et al. Structural, chemical, and magnetic investigations of core-shell zinc ferrite nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 24281–24291
- 83 Westrum Jr E F, Grimes D M. Low temperature heat capacity and thermodynamic properties of zinc ferrite. *J Phys Chem Solids*, 1957, 3: 44–49
- 84 Liu X, Liu J, Zhang S H, et al. Structural, magnetic, and thermodynamic evolutions of Zn-doped Fe_3O_4 nanoparticles synthesized using a one-step solvothermal method. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 1328–1341

- 85 Yuan M, Wang X Y, Zhang W, et al. Molecule-based magnetic materials and the related research progress (in Chinese). *Univ Chem*, 2012, 27: 1–8 [袁梅, 王新益, 张闻, 等. 分子磁性材料及其研究进展. *大学化学*, 2012, 27: 1–8]
- 86 Nakamoto T, Tan Z C, Sorai M. Heat capacity of the spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$: A spin crossover phenomenon with weak cooperativity in the solid state. *Inorg Chem*, 2001, 40: 3805–3809
- 87 Sorai M, Seki S. Phonon coupled cooperative low-spin $^1\text{A}_1$ high-spin $^5\text{T}_2$ transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ crystals. *J Phys Chem Solids*, 1974, 35: 555–570
- 88 Chen S P, Shi Q, Xia Z Q, et al. Magneto-structural correlation and low temperature heat capacity of a Mn(III) quadridentate Schiff-base coordination compound. *J Chem Thermodyn*, 2014, 74: 247–254
- 89 Woodfield B F, Sharro J L, Stevens R. Critical phenomena at antiferromagnetic transition in MnO. *Rhys Rev B*, 1999, 60: 7335–7340
- 90 Zheng Y Z, Evangelisti M, Tuna F, et al. Co-Ln mixed-metal phosphonate grids and cages as molecular magnetic refrigerants. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1057–1065
- 91 Shi Q, Park T J, Schliesser J, et al. Low temperature heat capacity study of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ and $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$. *J Chem Thermodyn*, 2014, 72: 77–84
- 92 Lawless W N. Specific heat of ferroelectric NaNO_2 at low temperatures. *Phys Rev B*, 1982, 25: 1730–1733
- 93 Gmelin E, Burns G. Low-temperature specific heat in ferroelectric $(\text{Pb}, \text{Ba})_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ crystals. *Phys Rev B*, 1988, 38: 442–444
- 94 Zhou W, Shi Q, Woodfield B F, et al. Heat capacity of hafnia at low temperature. *J Chem Thermodyn*, 2011, 43: 970–973
- 95 Saito K, Atake T, Chihara H. Incommensurate phase transitions and anomalous lattice heat capacities of biphenyl. *Bull Chem Soc Jpn*, 1988, 61: 679–688
- 96 Lu D F, Di Y Y, He D H. Crystal structures and thermodynamic properties of phase change materials $(1-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_2\text{CdC}_{14}(\text{s})$ ($n=15$ and 16). *Renewable Energy*, 2013, 50: 498–505
- 97 Tan Z C, Ye J C, Yin A X, et al. Heat capacity and thermodynamic properties of 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine. *Chin Sci Bull*, 1987, 32: 240–246
- 98 Shi Q, Tan Z C, Di Y Y, et al. Thermal analysis and calorimetric study of 4-dimethylaminopyridine. *J Chem Eng Data*, 2007, 52: 941–947
- 99 Pagano B, Randazzo A, Fotticchia I, et al. Differential scanning calorimetry to investigate G-quadruplexes structural stability. *Methods*, 2013, 64: 43–51
- 100 Bončina M, Lah J, Prislán I, et al. Energetic basis of human telomeric DNA folding into G-quadruplex structures. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9657–9663
- 101 Park T, Ronning F, Yuan H Q, et al. Hidden magnetism and quantum criticality in the heavy fermion superconductor CeRhIn_5 . *Nature*, 2006, 440: 65–68
- 102 Kinast J, Turlapov A, Thomas J E, et al. Heat capacity of strongly interacting Fermi gas. *Science*, 2005, 307: 1296–1299
- 103 Rost A W, Perry R S, Mercure J F, et al. Entropy landscape of phase formation associated with quantum criticality in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Science*, 2009, 325: 1360–1363

补充材料

- 图 S1 SciFinder 数据库低温比热研究论文历年发表数量汇总图
 图 S2 AC 量热法测试比热图
 图 S3 纳米与块体铜与分子筛(ZSM-5)低温比热
 图 S4 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Fe_3PO_7 , $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, FePO_4 和 $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 比热
 图 S5 纳米 ZnFe_2O_4 和 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 低温比热
 图 S6 DSC 测量生物大分子实验曲线
 表 S1 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 样品比热 10 K 以下温区拟合参数
 表 S2 Mn(III)席夫碱配位化合物 20 K 以下温区拟合参数

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Low temperature calorimetry and its application in material research

SHI Quan, TAN ZhiCheng & YIN Nan

Thermochemistry Laboratory, Liaoning Province Key Laboratory of Thermochemistry for Energy and Materials, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

Low temperature calorimetry is an experimental method of specific-heat measurement of condensed matters, and the specific heat is one of the most important and fundamental thermodynamic properties. There are mainly four methods of specific heat measurement, including adiabatic, relaxation, AC and continuing heating calorimetry. The adiabatic calorimetry is the most accurate and reliable in the specific heat measurement, since it is a static method that the sample can reach a thermal equilibrium during the measurement. However, there is no commercial adiabatic calorimeter yet because of complicated instrumentation, time consuming experimental procedures, and large sample amount requirements. The other three are dynamic specific heat measurement method, in which the sample is measured in a heating manner, and consequently a good thermal conductivity is required for a sample to obtain a reliable measurement. The specific heat is a bulk property of substance, and it can provide an average measure of the thermal properties of a sample. It is well known that the condensed states of matters are mainly controlled by the molecular motions, intermolecular interactions, and interplay among molecular structures. The physical property reflected in a material may be closely related to the energy changes in these three factors, which can be directly observed in a specific heat curve. Therefore, specific-heat measurements have been used not only to obtain entropy, enthalpy and Gibbs free energy, but also to investigate and understand lattice vibrations, metals, superconductivity, electronic and nuclear magnetism, dilute magnetic systems and structural transitions.

In this paper, we have presented the concept and calorimetric methods of specific heat, and presented the application of low temperature calorimetry in the related field of material research, such as nanomaterials, magnetic materials, ferroelectric materials, phase change materials and bio-systems. Based on these aspects, it can be seen that the low temperature calorimetry play a crucial role in understanding the macroscopic property of materials closely related to the microscopic energy schemes of molecular freedom degrees in a thermodynamic view.

low temperature calorimetry, specific heat, thermodynamic functions, materials

doi: 10.1360/N972016-00550