弛豫量热技术研究固体材料低温比热性质

罗积鹏^{1,2}, 尹楠¹, 张群^{1,3}, 吴冰¹, 王思雨¹, 谭志诚¹, 史全^{1*}

1. 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

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室, 大连 116024

*通讯作者, E-mail: shiquan@dicp.ac.cn

收稿日期: 2019-01-02; 接受日期: 2019-01-29; 网络版发表日期: 2019-06-24

国家自然科学基金(编号: 21473198, 21727805)和中国科学院“百人计划”项目资助

摘要 比热是物质最基础的热力学性质, 通过测量并研究物质低温比热不仅可以计算得到焓、熵、吉布斯自由能等热力学函数, 还可以获得有关物质物理性质、能量、结构及相变的信息, 为相关热力学问题的探索与研究提供重要依据. 低温比热测量一般有绝热量热、交流量热和弛豫量热三种技术; 其中弛豫量热因测试样品用量少、测量温区低、测量准确度高、操作方便、有商品化仪器可得等优点, 已成为近些年来发展最快、应用最广泛的低温比热测量技术. 为了使研究者们更全面地了解这种量热技术, 本文详细介绍了弛豫量热技术的测量原理、发展历程以及测量技术的研究进展, 并结合当前热门研究领域, 简要概述了国内外学者利用弛豫量热技术测量材料低温比热并研究相关热力学性质的最新工作进展.

关键词 比热, 低温量热, 弛豫量热, 热力学性质, 综合物理性质测量系统

1 引言

比热是单位质量物质温度每改变一度所吸收或释放的热量^[1]. 比热是物质最基础的热力学性质, 通过比热数据可以计算出焓、熵、吉布斯自由能等热力学函数, 为有关热力学问题的探索与研究提供重要的实验数据^[2,3]. 从物理含义角度看, 比热是物质的总体能量贡献的总和, 其可包含晶格、电子、磁性等物理性质能量贡献^[4]. 一般温度较高时, 比热以晶格贡献为主, 其他贡献被晶格贡献掩盖; 然而, 当温度足够低时(一般低于20 K), 比热的晶格贡献量逐渐减小到与其他贡献相当, 这样就可以通过理论模型对比热数据进行拟

合, 将比热的各个能量贡献提取出来, 以研究物质低温性质的变化规律. 再者, 从微观角度看, 物质的凝聚状态受控于其内部微观粒子结构、相互作用及运动, 当三者平衡被打破后, 物质的凝聚状态就会发生改变, 宏观上表现为发生了物相改变(相变), 而这种相变过程可以精确地反映在物质比热曲线上, 进而可以从热力学角度研究相变过程的演变规律^[5,6].

凝聚态物质低温比热测量主要包括绝热(adiabatic)量热、交流(alternating-current, AC)量热以及弛豫(relaxation)量热三种技术^[7]. 自20世纪初以来, 绝热量热一直是最为准确可靠的比热测量技术^[8], 其比热测量原理即等压比热的定义为

引用格式: Luo JP, Yin N, Zhang Q, Wu B, Wang SY, Tan ZC, Shi Q. Relaxation calorimetry and its application in low temperature specific heat study of solids. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 953–965, doi: 10.1360/SSC-2019-0002

$$C_p = \lim_{dT \rightarrow 0} (\delta Q / dT)_p \quad (1)$$

其中, δQ 是在温升 dT 内输入到样品中的热量. 绝热量热是一种静态比热测量技术, 其要求确保量热计样品池与环境间具有理想绝热条件, 从而获得 $\pm 0.1\% \sim 0.2\%$ 的比热测量准确度. 绝热量热可用来测量比热随温度的变化曲线, 并且其比热测量不会受样品的形貌、状态、导热性及相变等的影响, 是最为经典的比热测量技术. 但是绝热量热由于仪器结构较复杂、实验操作技术要求高、测量需要的样品量较大、测量时间长等原因, 目前全球依然只有少数实验室掌握这项量热技术.

由于锁相放大器(lock-in amplifier)技术的快速发展和商品化, Sullivan和Seidel^[9]于1968年开发了一种交流量热技术, 其特别适合于少量样品(约几毫克即可)的比热测量. 由于交流量热是一种实时读取比热的技术, 因此样品有无相变发生均可用此方法测量. 其测量原理^[7]为向样品加热器输入一个频率为 $1/2\omega$ 的交流加热功率 P_{ac} , 样品的温度 T_{ac} 将有一个频率为 ω 的交流响应, 其过程可表述如下:

$$T_{ac} = \frac{P_{ac}}{2\omega C} \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{2K_b}{3K_s} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

其中 C 是样品和加热器等的总体比热, τ_1 是样品与热沉间的弛豫时间, τ_2 是样品、加热器、温度计对交流电输入的响应时间, K_b 和 K_s 分别是热沉与样品间和样品自身的热传导性. 当 $\tau_2 \ll 1/\omega \ll \tau_1$ 且 $K_s \gg K_b$ 时, 式(2)可简化为

$$C \cong \frac{P_{ac}}{2\omega T_{ac}} \quad (3)$$

Sullivan等^[9]指出当满足 $\omega\tau_1/10 > 1 > 10\omega\tau_2$ 时, 交流量热比热测量一般可达到1%的准确度; 但需要指出的是交流量热测量得到的是一个相对值, 需要通过其他技术校正以得到比热绝对值^[10], 且对于导热较差即 τ_2 值较大的样品, 交流量热无法保证其准确性.

同样由于锁相放大器技术的发展, 1972年弛豫量热技术得以被Bachmann等^[11~13]成功开发. 与绝热量热相比, 弛豫量热的优势是样品测试量小、测试过程简单快速、测量可低至mK温区、可外加磁场测量条件. 与交流量热相比, 弛豫量热原理上有优势, 其 τ_2 弛豫效应能更容易检测到并做出校正, 且能在某一温度点进

行多次弛豫测量以提高信噪比, 因此可以进行低导热率样品或更低温区的比热测量. 但是, 弛豫量热与前两者相比, 不能准确测量发生一级相变及在窄温区内发生二级相变的样品比热, 然而这对测量与研究材料的低温比热性质影响并不显著.

近些年来, 正是由于相对绝热和AC量热技术具有上述优越性, 弛豫量热技术得到了快速的发展, 并且已经有商品化的量热仪器(综合物理性质测量系统(physical property measurement system, PPMS)), 且已经成为研究固体材料低温热力学性质的主要手段. 为了使研究者们更全面地了解这种量热方法, 本文详细介绍了弛豫量热的测量原理、发展历程以及测量技术的研究进展, 并结合当前热门研究领域, 概述了国内外学者利用弛豫量热测量固体材料低温比热并研究其相关热力学性质的最新工作进展.

2 弛豫量热

2.1 弛豫量热发展过程

弛豫量热技术最早由Bachmann等^[11]于1972年提出并建立. 他们当时采用低温辐射热测量仪(bolometer, 硅片)作为样品托, 样品用导热脂或者钎焊料固定在硅片一面, 在硅片的另一面附上仅为5 μm 厚的活性层, 将此活性层切成两半, 一半作为电阻温度计, 另一半作为加热元件. 这两半活性层都通过导线与铜块热沉实现电连接, 同时导线还起了样品托的机械固定以及与铜块的热连接的作用(详见参考文献^[11]的图1). 实验测量采用液氮进行降温, 可实现1~35 K温区、1~500 mg样品量的比热测量, 其测量准确度能达到 $\pm 1\%$. 同时, 该研究提出了详细的比热测量原理和计算方法以及实验操作过程. 通过简单的改进, 这台量热计还可在真空罐外增加磁场用以测量超导样品的比热.

同年, Durek和Baturic-Rubcic^[12]也发表了有关开发弛豫量热技术的研究工作, 其比热测量采用热电偶作为测温元件, 取消了样品托而将加热器和热连接线直接连接到块状样品上, 该设计结构较简便也易降温, 但测量误差相对较大(约 $\pm 5\%$). 此外, 他们利用一个电路类比值, 详细分析了弛豫量热的测量原理和相应比热计算公式的推导. Greene等^[13]也在1972年利用与Bachmann类似地装置开发弛豫量热技术, 不同之处是

将电加热器换成He-Ne激光灯, 可以测量小比热量(约 5×10^{-8} J/K)的薄膜样品. 他们利用这台装置研究了颗粒状Al-Al₂O₃薄膜的比热及超导转变温度.

1974年, Schutz^[14]通过引入³He-⁴He稀释制冷机将弛豫量热测量比热温区拓展到60 mK至1.2 K的极低温区, 并用Al₂O₃代替硅片以减少样品托的比热和内部弛豫时间, 从而提高了比热测量的检测限和准确度. 此仪器能够实现小样量样品的极低温测量, 并且开创性地提出了使用氧化铝作为样品托, 但是不足之处是其测量准确度仅为 $\pm 5\%$ 左右. 1975年, Bachmann实验室的Schwall等^[10]通过使用计算机和高级编程语言使得该项技术测量更加自动化, 且方便实时读取比热测量结果并对其进行数据分析; 同时, 他们还通过减小热弛豫时间和使用响应更快的电子元件缩短了测量时间并提高了测量精度. 经过此改进, 实现了小样量(1~100 mg)样品在1~35 K低温区内更快及更准确($\pm 1\%$)的比热测量. 1979年, Hatta^[15]将弛豫量热测量温区扩展到液氮至室温范围内, 与之前量热计不同的是使用卤灯的辐射来给样品加热, 并且样品室内未保持高真空而是充入传热气体, 使对流也作为热弛豫的一种方式, 这种改进的优点是弛豫过程只与一个整体的弛豫时间有关, 而不需要去确定热阻的来源及大小. 1980年, Griffing和Shivashankar^[16]开发了一种自动弛豫量热计, 该量热计采用GaAsP发光二极管作为温度探测器, 时间常数测量限约为2 ms, 最少样品量为20 mg, 测量温区为4~380 K; 另外, 他们还提出了一种新的Sweep-Decay测量模式, 可以直接测量相变区域的热异常(thermal anomaly)和相变潜热, 但是这种测量模式准确度较差且对热滞后现象无能为力.

经过40多年的发展, 弛豫量热技术在测量方法、数据分析、仪器结构和外加磁场测量等方面不断完善与进步, 使得这项量热技术能够应用于商品化的量热仪器中, 成为测量固体材料低温比热及加磁场低温比热的主要量热实验手段. 例如, Shepherd^[17]提出的简单数学模型可适用于样品与样品托间传热较差的比热测量. Banerjee等^[18]开发了一台用于100~1000 mg样品、0.5~10 K温区内快速比热测量的弛豫量热计, 其准确度可达 $\pm(2\sim 5)\%$. Tsujii等^[19]设计了一种可用于测量毫克量级样品、测量温区34 mK~3 K、磁场最高可达18 T的弛豫量热计, 并用其研究了S=1准一维的反铁磁体Ni(C₅H₁₄N₂)₂N₃(PF₆)的低温比热性质^[20]. Hardy等^[21]

和Suzuki等^[22]都提出各自的弛豫量热数据处理和分析的方法, 以提高测量发生一级相变样品比热的准确度. Brando^[23]建立了一台可用于极少样品(一般1 mg)、0.05~4 K低温区、磁场最高10 T的弛豫量热计. Van Cleve等^[24]设计制造了一种测量纳米多孔固体里氢气比热的弛豫量热计. 更重要的是, Quantum Design^[25]公司设计制造了基于弛豫量热的装置——综合物理性质测量系统(PPMS), 其已经成为当前国内外应用最为广泛的固体材料低温比热测量的商品化仪器.

2.2 弛豫量热测量原理

弛豫量热最初且最典型的测量过程是, 先使整个量热计(包括铜块、热沉、导线、样品托、样品等)温度稳定至某一设定的低温 T_0 , 然后通过样品托上的加热器输入一个恒定功率 P 的电, 使得样品托和样品温度以指数形式升高, 当温度恒定在 $T_0 + \Delta T$ (一般 $\Delta T/T_0 \leq 1\%$)即加热器输入功率与样品托和热沉间的热传递达到平衡时停止电能输入, 此时样品托和样品的温度又以指数形式逐渐降至热沉温度 T_0 . 根据测量需求不断改变 T_0 , 重复上述测量过程, 通过记录、拟合升降温时的温度-时间曲线, 再经过计算即可得到比热在设定温区内随温度变化的曲线.

上述是较为理想的情况, 实际上由于样品(比热 C_x)本身的导热率较低, 或者样品与样品托间的接触热阻较大即 τ_2 效应存在时, 样品温度 T_x 与样品托温度 T_p 并不相同. 此时的热流情形如图1所示, 将其简化为一维传热模型, 并由热平衡方程可得

图1 弛豫量热的热流示意图^[26]

Figure 1 Heat flow diagram for a conventional relaxation calorimeter^[26].

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_p - T_x) + K_1(T_p - T_0) \quad (4)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p) \quad (5)$$

其中 K_1 是样品托和热沉间的热传导性(thermal conductance, 单位W/K), K_2 是样品和样品托间的热传导性, C_a 是附加物(addenda, 包括样品托、温度传感器、加热器和导热脂等)的比热. 当 $K_2 \gg K_1$ 时, $T_x \approx T_p$, 结合式(4)和(5)可得

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0) \quad (6)$$

再结合傅里叶定律 $\Delta T = P/K_1$ 和边界条件, 对式(6)进行积分, 可得

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau) \quad (7)$$

$$\tau = (C_a + C_x) / K_1 \quad (8)$$

其中, τ 为时间常数. 利用式(8)即可获得样品比热 C_x (C_a 通过无样品测试进行扣除). 当 $K_2 \gg K_1$ 不满足时, T_p 热弛豫方程将包含两个指数项:

$$T_p(t) = T_0 + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (9)$$

$$C_a + C_x = K_1(A\tau_1 + B\tau_2) / (A+B) \quad (10)$$

这是双时间常数模型(2-tau model)^[17]的计算公式.

2.3 弛豫量热比热测量技术的发展

自从Quantum Design公司推出了PPMS之后, 国内外众多研究者开始使用这款商品化量热仪器进行固体材料比热的测量和研究. 而对于PPMS比热测量的准确性和可靠性, 以及如何扩展其测量样品的种类范围, 研究者开展了一系列比热测量性能评价及测量技术改进工作. Lashley等^[26]结合他们在低温量热方面的经验, 对PPMS比热测量的准确度和精确度进行了专业的评价. 他们发现PPMS在100~300 K温区内比热测量准确度能达到 $\pm 1\%$, 100 K以下的低温区的测量准确度在 $\pm 5\%$ 以内. 另外, 他们研究发现PPMS对发生二级相变的样品比热测量较为准确, 但对发生一级相变的样品则无能为力, 并且对于比热与磁场强关联的样品测量准确度较差.

Dachs和Bertoldi^[27]使用PPMS测量了毫克量级的刚玉、铁橄榄石和透长石的低温比热, 并与绝热量热测得的数据进行对比, 以考察PPMS测量的准确度. 他

们发现当样品为单晶或烧结的粉末时, 测量准确度分别约为 $\pm 0.3\%$ ($T > 50$ K)和 $\pm 0.5\%$ ($T < 50$ K); 当测量密封在铝坩埚中的粉末样品时, 测量准确度较差 (10~20 mg样品 $T > 100$ K时为 $\pm (0.2 \sim 0.5)\%$, $T < 100$ K时为 $\pm (2 \sim 3)\%$; 5 mg样品约为 $\pm 5\%$).

为了更安全地使用PPMS测量核燃料样品的低温比热, Javorský等^[28]采用了两种封装技术将样品密封起来进行比热测量, 研究发现使用Stycast[®] 2850 FT封装测量结果相对可靠, 而用蓝宝石胶囊封装的测量结果准确度较差.

Marriott等^[29]开发了一种使用PPMS准确测定挥发性或空气敏感样品比热的方法. 他们将样品密封在差示扫描量热用的样品坩埚内, 并在坩埚内添加了Apiezon N导热脂以增强样品导热性. 通过测量苯甲酸和铜标样比热, 发现此方法可以在1~300 K温区内保证测量准确度为 $\pm 2\%$.

Kennedy等^[30]研究了PPMS在0.4~400 K温区内的比热测量性能, 发现在5 K $< T < 300$ K温区内比热准确度在 $\pm 1\%$ 以内, 而在0.7 K $< T < 5$ K温区内的准确度仅为 $\pm 5\%$; 同时研究了在相同横截面积下样品量对比热测量准确度的影响.

Shi等^[31]采用PPMS在2~300 K温区内对不同导热性的样品进行了比热测量研究. 结果表明, 对于导热性好的铜块样品, 比热测量准确度在2 K $< T < 20$ K温区内为 $\pm 2\%$, 在20 K $< T < 300$ K内的测量准确度为 $\pm 0.6\%$; 然而对于导热性差的苯甲酸样品, 比热测量的误差却高达 $\pm 20\%$. 为了提高PPMS对导热性差的样品比热测量的准确度, 他们开发了一种适用于利用PPMS测量粉末样品比热的样品制备方法, 即将0.025 mm厚的99.999%纯铜箔压制成一铜杯(图2), 然后将粉末样品和Apiezon N导热脂在铜杯中混合, 再用压片机将铜杯和样品压制成片. 通过使用这种样品制备方法, 可使苯甲酸样品的比热测量准确度提高至20~300 K温区为 $\pm 1\%$ 、20 K以下温区为 $\pm 2\%$ 到 $\pm 5\%$.

随后, Shi等^[32]对之前的PPMS比热测量方法进行了改进, 通过在制样中用Wakefield导热脂或铜屑取代Apiezon N导热脂, 以消除其在220 K以上温区对比热测量准确度的影响. 使用Wakefield导热脂, 苯甲酸比热测量准确度在10~280 K和280~300 K温区分别为 $\pm 1\%$ 和 $\pm 4\%$, 即Wakefield导热脂在一定程度上提高了比热测量准确度, 但对220 K以上温区的“Apiezon N导

图 2 铜杯的制作流程^[31]

Figure 2 Procedure for making a copper cup with the blunt end of a cotton swab [31].

热脂问题”没有明显改善. 对于使用铜屑的测量方法, 可使用更简单的两步测量法代替原来的四步法进行测试, 其苯甲酸的比热测量准确度 10 K 以下温区为 $\pm 2\%$ 、10 K 以上温区为 $\pm 1\%$ (图3), 消除了 220 K 以上“Apiezon N 导热脂问题”对比热测量的影响. 这种改进技术目前被广泛地应用于 PPMS 粉末样品的低温比热测量.

3 弛豫量热在固体材料比热研究中的应用

3.1 分子基磁体

分子基磁体是由金属离子和有机配体通过配位键自组装、基于“自下而上”的方法发展起来的一类新型磁性材料. 基于电子自旋的分子磁性材料具有磁信息的非易失性、更快的数据处理能力、更低的信息传输与存储能耗以及更高的器件集成度, 是理想的新一代信息存储材料. 分子基磁体在低温区域常发生相变(如自旋交叉、磁有序、超导、结构转变等), 此时其比热曲线会发生显著变化而产生异常峰, 通过积分比热曲线的异常峰就可计算该变化过程的焓变及熵变, 进而从能量角度获取诱发该状态变化的驱动力, 为进一步优化材料结构与可控合成提供重要的热力学依据.

Wang 等^[33]合成了一个双核 Fe(II) 自旋交叉化合物 $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\mu\text{-L})_3(\text{NCSe})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 1\text{-naphthylimino-1,2,4-triazole}$), 其中每个 Fe(II) 可通过温度刺激在 $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ (HS 为高自旋态) 和 $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}$ (LS 为低自旋态) 间进行转换, 且每个 Fe(II) 离子的自旋状态和它们之间的反铁磁相互作用可通过光照刺激进行切换. 他们通过 PPMS 测量了该化合物的比热(图4), 发现在 165 K 附近有一个比热异常峰, 表明该化合物自旋交叉行为的发生. 通过计算, 该自旋交叉发生的焓变和熵变分别为

图 3 苯甲酸比热测量值与参考值的偏差^[32] (网络版彩图)

Figure 3 Plot of deviations of the heat capacity results versus temperature for powdered benzoic acid from the reference data [32] (color online).

图 4 Fe(II) 自旋交叉化合物的实验(红点)和拟合(绿线)比热曲线^[33] (网络版彩图)

Figure 4 Plot of the molar heat capacity of Fe(II) spin crossover complex vs. temperature. The solid curve shows the estimated normal heat capacity [33] (color online).

(13.62 ± 0.13) kJ/mol 和 (85.96 ± 0.86) J/(mol K), 其中熵变是发生此自旋交叉行为的主要驱动力. 类似地, Wang 等^[34]还通过荧光基团与 Fe^{II} 离子配位构建了另一个单核化合物 $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{L} = (\text{pyrene-1-yl})\text{-N}-(3,5\text{-di(pyridin-2-yl)-4H-1,2,4-triazol-4-yl)methanimine}$), 其可通过光诱导自旋交叉使能量从荧光基团转到 Fe^{II} 离子, 从而实现荧光调制. 他们用 PPMS 测量了该化合物的比热, 在 265 K 左右发现由自旋交叉诱发的一级相变, 其熵变和焓变分别为 (43.97 ± 0.73) J/(mol K) 和 (11.34 ± 0.16) kJ/mol, 表明此自旋交叉现象也是熵驱动的过程.

Zheng等^[35]合成了一例新的手性单核铁(II)分子基磁体 $[\text{Fe}(\text{ACBP})_3]\cdot\text{ClO}_4$ ($\text{ACBP}=(\text{S},\text{S})\text{-}3,3'\text{-(1,2-dimethylpropanedioxy)-}2,2'\text{-bipyridine}$)并研究了该化合物的结构和磁热性质。磁性研究结果表明该化合物通过氢键在 $\text{Fe}(\text{II})$ 离子之间具有反铁磁相互作用。通过PPMS研究了该化合物在2~300 K温区内的低温比热(图5), 并对数据进行拟合后得到了298.15 K、0.1 MPa化合物的标准摩尔熵和焓分别为 (1053.1 ± 10.53) J/(mol K)和 (158.38 ± 1.58) kJ/mol。

3.2 无机磁性材料

磷酸铁类化合物由于相对低的毒性广泛应用于农业领域的肥料及杀虫剂中。而其中具有磁性的铁离子有+2和+3两种化合价, 这赋予了这类化合物丰富的磁学性质。Shi等^[36]用PPMS在2~300 K测量了 $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的比热, 发现它们磁有序转变温度分别为8.76和18.96 K, 且通过比热曲线的拟合得到了这些化合物的热力学函数、磁比热和磁熵, 还发现 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 具有各向异性的反铁磁性。Shi等^[37]用PPMS研究了 Fe_3PO_7 和 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 的比热, 发现由于 Fe^{3+} 磁有序的相变温度分别为164.5和47.6 K, 且第一次发现了 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 在27 K的一个微小的转变(图6)。他们用理论和经验比热模型计算了转变区域中的磁比热和磁熵, 证实了根据晶体场理论 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 中 Fe^{3+} 的五个3d电子位于低自旋态的 t_{2g} 轨道的结论。Shi等^[38]还研究了 FePO_4 和 $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 的比热, 由 FePO_4 中 Fe^{3+} 的磁有序引起的相转变温度为25 K; 对于 $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, 在50 K下发现了肖特基异常和一个四峰相变(图7)。根据实验比热曲线拟合计算出了这两种化合物的热力学函数、磁比热和磁熵, 发现 FePO_4 是各向异性的反铁磁体。

锌铁氧体(ZnFe_2O_4)是重要的铁氧体化合物, 具有多种令人瞩目的物理特性, 如高比表面积、低电阻率和有趣的电磁特性, 其可在铁磁流体、医学成像、药物靶向、磁数据存储等方面应用。Zhang等^[39]研究了纳米 ZnFe_2O_4 的磁学和热力学性质, 根据室温下的磁性测量和直流场下磁化强度对温度的依赖性, 确定了其为正尖晶石结构; 通过PPMS测量了该化合物2~300 K温区内比热, 并基于比热数据研究了其相关的低温热力学性质。Liu等^[40]进一步研究了不同Zn掺杂量的 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 磁性样品的性质, 通过磁性测量和穆斯堡尔谱发现样品的磁学性质随Zn掺杂量的变化

图5 $[\text{Fe}(\text{ACBP})_3]\cdot\text{ClO}_4$ 的实验和拟合比热曲线, 插图为10 K以下数据^[35] (网络版彩图)

Figure 5 Plot of the experimental and fitted heat capacities of $[\text{Fe}(\text{ACBP})_3]\cdot\text{ClO}_4$ as a function of temperature. Inset shows the data below $T=10$ K ^[35] (color online).

图6 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 的实验、拟合和晶格比热曲线, 插图为相变区域数据^[37]

Figure 6 Plot of the experimental, fitted and lattice heat capacities of $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ as a function of temperature over the temperature range from (2 to 300) K. The inset shows the data in the transition region ^[37].

而改变; 更重要的是通过低温比热测量(图8)和拟合, 发现当 $x=0$ 和0.2时, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 表现出铁磁性, 当 $x=0.5$ 、0.8和1.0时, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 表现为反铁磁性, 即Zn掺杂量从0.2增加的0.5过程中, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 完成了从铁磁到反铁磁的转变。这为从热力学角度指导设计、合成具有不同磁性的功能材料提供了重要参考。

3.3 金属氧化物

在互补金属氧化物半导体场效应管等比缩小到45 nm技术节点时, 氧化铪是最有希望替代 SiO_2 的栅介

图 7 $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 的实验、拟合和晶格比热曲线, 插图显示相变区域数据 [38]

Figure 7 Plot of the experimental, fitted and lattice heat capacities of $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ as a function of temperature over the temperature range from 2 to 300 K. The inset shows the data in the transition region [38].

图 8 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) 样品 1.9~300 K 比热, 插图显示 20 K 以下曲线 [40] (网络版彩图)

Figure 8 Heat capacity of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ samples with ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) in the temperature range from (1.9 to 300) K. Inset shows the data below $T=20$ K [40] (color online).

质材料之一, 其热力学性质对此技术的研究与开发至关重要. Zhou 等 [41] 用 PPMS 在 2~300 K 温区内测量了单斜 HfO_2 的比热, 通过比热曲线拟合计算了其热力学函数, 其 298.15 K 的标准熵和焓分别为 $(56.15 \pm 0.57) \text{ J}/(\text{mol K})$ 和 $(9.34 \pm 0.09) \text{ kJ/mol}$, 为该类材料的热力学性质研究提供了重要的依据.

纤锌矿 ZnO 具有宽带隙 (3.35 eV), 被视为具有重要应用前景的半导体材料, 且在形成透明铁磁材料上引起了研究者的兴趣. Ma 等 [42] 用 PPMS 测量了

2~300 K 温区块状和纳米的 ZnO 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 的低温比热, 揭示了该类材料低温热力学性质变化规律, 为进一步设计并研究该类功能材料提供了热力学依据.

具有尖晶石结构的金属氧化物在许多领域具有重要的应用前景, 如半导体、电化学、地质学、催化和燃料电池等. Schliesser 等 [43] 测量了几种块状和纳米的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 尖晶石结构固溶体的比热, 从中确定磁转变信息和标准熵. 从标准摩尔熵中, 得到了这些固溶体混合的超额熵, 并与先前通过假设合适的阳离子和价态分布确定的构型熵进行比较, 结果表明块状材料的振动和磁超额熵在数值上与相应的构造熵相当. 他们还指出, 分析固溶体混合熵时必须考虑超额混合熵, 对于纳米材料其超额熵甚至比构造熵还要大, 其混合离子之间的化合价、阳离子分布、键和微观结构的变化可能是此超额熵的来源.

纳米 TiO_2 作为催化剂、催化剂载体和太阳能电池组成材料等在近些年得到了广泛应用. 在实际应用过程中, 常在 TiO_2 中引入掺杂剂 Al, 以提高其热稳定性、比表面积和孔隙率; 然而, 掺杂剂 Al 稳定 TiO_2 结构的机理尚不清楚. Olsen 等 [44] 用 X 射线衍射、透射电子显微镜、氮气吸附和 PPMS 比热测量等手段研究了 Al 改性 TiO_2 纳米催化剂载体的结构, 发现 Al 掺杂剂根据合成方法的不同结合到 TiO_2 的表面或空位中. 经分析发现结合到表面的 Al 通过降低表面能或稳定高表面能的平面来提高 TiO_2 的稳定性; 结合到空位的 Al 通过增加晶格应变和限制晶粒生长所必需的物质传递来稳定 TiO_2 . Schliesser 等 [45] 通过测量 10 nm 的 TiO_2 (具有不同 Al 掺杂量) 样品的比热、电子能量损失谱 (EELS) 和 X 射线衍射 (XRD), 确定了 Al^{3+} 离子在 TiO_2 中的位置和作用机理. 根据比热数据 (图 9 和 10), 可观察到晶格空位随着 Al 掺杂剂的添加而显著增加, 表明 Al^{3+} 离子进入 TiO_2 晶格中且晶格 O^{2-} 空位是由于 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 之间的电荷差异造成的. 通过低温比热拟合得到的 gapped terms 表明在 TiO_2 内产生了短程有序的晶格结构. 通过比热数据确定 $T=298.15 \text{ K}$ 时的熵与混合熵相关, 表明形成了 Al/ TiO_2 的固溶体. 这是首次用比热数据确定掺杂剂位置的工作.

氧化铝拥有至少 15 种不同的相 (α 、 β 、 γ 等), 每种相态都有自身独特的物理结构, 从而使得氧化铝具有极其丰富的性能 [46], 因此被广泛运用在生活生产中, 如磨损保护、研磨剂、催化剂载体和作为导热剂或耐

图9 PPMS测定的1.9~300 K纯的和Al掺杂的TiO₂纳米颗粒的摩尔比热^[45] (网络版彩图)

Figure 9 Molar heat capacity data from 1.9–300 K measured on a quantum design PPMS of pure and Al doped TiO₂ nanoparticles ^[45] (color online).

火材料等^[47]。由于大的比表面积和孔体积以及高热稳定性, γ -Al₂O₃在催化领域相当有价值, 然而 γ -Al₂O₃的热力学性质, 有别于 α -Al₂O₃, 却少有人研究。Calvin等^[48]用PPMS测量了不同烧结温度的 γ -Al₂O₃的摩尔热容, 并对数据进行拟合以计算熵、焓、吉布斯自由能等热力学函数, 结果发现不同烧结温度下的 γ -Al₂O₃表面吸附了不同量的水, 使得水和 γ -Al₂O₃表面相互作用的强度不同, 从而在热力学函数上出现差异。Asplund等^[49]用PPMS测量了一系列不同烧结温度的二氧化硅掺杂 γ -Al₂O₃的比热, 并对数据进行数学拟合以计算相关热力学函数, 也发现吸附水的量对比热影响很大且复杂。这些工作可指导材料学家们根据需要合成的 γ -Al₂O₃来选取适当的烧结温度和掺杂量。

3.4 相变储能材料

相变储能材料的发展, 对于不可再生资源的有效利用和合理管理以及提高太阳能、地热能等清洁能源的利用效率具有重要意义, 而比热是相变储能材料最

图10 纯的和Al掺杂的TiO₂纳米颗粒1.9~10 K低温摩尔比热(C/T - T 图)^[45] (网络版彩图)

Figure 10 Low temperature heat capacity data from 1.9–10 K of pure and Al doped TiO₂ nanoparticles plotted as C/T versus T ^[45] (color online).

基础且最重要的热物理性质参数^[50]。

由于储能密度高、成本低、不易燃、无毒和无腐蚀性等优点, 糖醇被认为是一类非常有应用前景的相变储能材料。Jia等^[51]用PPMS和差示扫描量热(DSC)测量了D-甘露醇、肌醇、木糖醇、D-阿拉伯糖醇、L-阿拉伯糖醇和赤藓糖醇六种糖醇1.9~550 K的比热。基于比热曲线拟合, 得到了这些糖醇在298.15 K、0.1 MPa下的标准摩尔比热、熵和焓, 以及固-液相变的熔化温度和熔化焓, 为从理论上理解这些糖醇的储热性质和使用它们作为热能储存单元的应用技术探索提供了基础热力学数据。

作为典型的有机物, 聚乙二醇(PEG)被视为一种“多才多艺”相变储能材料, 其具有高潜热值、相对宽的且可调整的相变温度、高热稳定性、易于化学改性、良好的生物相容性及无毒无腐蚀性。这些显著的特性引发研究者对设计、合成及研究PEG基相变储能材料的极大关注。虽然PEG比热及相应的热力学性质对从理论和实际应用上分析其储热性能非常关键, 但在较宽温区内对其热力学性质的研究还未报道。Kou等^[52]使用PPMS和DSC研究了1.9~400 K温区摩尔质量

1000~20000的PEG的比热,发现PEG样品比热随其平均摩尔质量增加而增加,且在高于160 K的温度时,PEG比热表现出比正常比热增加更快的趋势,这可能是由于PEG样品进入玻璃化转变温度区或熔融转变温度区(图11).

3.5 生物质材料

糖和纤维素是重要的生物质成分,对其热力学性质的研究对开发生物质材料及探索其在生命体中的作用机制至关重要. Ribeiro da Silva等^[53]采用PPMS测量了 α -D-木糖(cr)的低温比热,并通过数据拟合得到了其标准状态下的热力学函数;结合氧弹燃烧量热得到了标准摩尔生成焓,计算了该糖化合物在相关生物质化学反应中的吉布斯自由能,为进一步理解相关的生物体现象提供了重要热力学依据. Goldberg等^[54]研究了纤维素同素异形体(无定形纤维素(am)、纤维素I β (cr)、纤维素II(cr)和纤维素III(cr))的热力学性质.用PPMS比热测量得到了标准摩尔热力学函数,并结合燃烧热、溶解热、结晶度指数CI计算了各个同素异形体间相互转化的反应焓、熵、吉布斯自由能等热力学函数.结果显示纤维素(am)是这些纤维素同素异形体中最不稳定的,其他同素异形体在298.15 K稳定性顺序是:纤维素III(cr)>纤维素II(cr)>纤维素I β (cr).

阿拉伯糖是一种五碳单糖,是已广泛用在食品和药品领域的基本生物质成分.阿拉伯糖能在一定程度上阻碍蔗糖的消化吸收,并使细胞免受葡萄糖诱导的氧化应激,从而使其可作为糖尿病药物.阿拉伯糖也是香精香料合成的理想中间体以及药物合成的中间体,然而有关阿拉伯糖的热力学性质的研究报道很少. Dai等^[55]使用PPMS测量了 β -D-(-)-阿拉伯糖在1.9~300 K温区的比热(图12),并通过理论和经验模型将实验比热拟合成温度的函数,从中计算出相应的热力学函数;确定了在298.15 K、0.1 MPa下 β -D-(-)-阿拉伯糖的标准摩尔比热、熵和焓分别为 (186.29 ± 1.86) J/(mol K), (181.72 ± 1.83) J/(mol K)和 (28.52 ± 0.29) kJ/mol,为更深入地研究有关该化合物在生命体中的热力学问题提供了重要数据.

3.6 其他材料

ZrW₂O₈及其Zr位部分取代物Zr_{1-x}M_xW₂O_{8-y} (M为金属元素)固体在较宽温度范围内具有负热膨胀的

图 11 PPMS测定的PEG样品的实验比热,插图为10 K下的比热^[52] (网络版彩图)

Figure 11 Plot of the experimental heat capacities of PEG samples measured with PPMS. Insets show the data below $T=10$ K ^[52] (color online).

图 12 1.9~300 K β -D-(-)-阿拉伯糖的实验、拟合摩尔比热^[55]

Figure 12 Experimental and fitted data of molar heat capacity of β -D-(-)-arabinose from $T=1.9$ to 300 K ^[55].

特性,在航天航空、微电子和精密机械等领域具有广阔的应用前景.日本高等科学技术研究所在这一方面做了大量材料合成及其热力学性质研究工作.例如, Tsuji等^[56]研究了Zr_{1-x}M_xW₂O_{8-y} (M=Hf, Sc, In, Y)的热力学性质; Yamamura等^[57]用弛豫量热研究了Zr_{1-x}Lu_xW₂O_{8-y}有序-无序转变引起的比热曲线异常,发现其转变温度随Lu元素量的增加而快速降低.

Mg₂SiO₄是地幔中的常见矿物, Akaogi等^[58]用PPMS测量了 β -和 γ -Mg₂SiO₄在1.8~304.7 K的低温恒压比热,计算了它们在298 K时的标准熵分别为 $(86.4$

± 0.4)、 $(82.7 \pm 0.5) \text{ J} / (\text{mol K})$, 并结合其他热力学数据研究了 Mg_2SiO_4 不同晶型(α 、 β 、 γ)间相互转化的热力学边界条件。

BaSnO_3 是一种带隙为3.1 eV的n型半导体, 由于其优异的电学、光电和光学性质而被广泛研究。Huang等^[59]合成了相对大比表面积($67 \text{ m}^2/\text{g}$)的介孔 BaSnO_3 , 其有望在化学传感器、 NO_x 存储和染料敏化太阳能电池领域中得到应用。他们采用PPMS研究了其低温比热(图13), 并对比热曲线进行拟合发现氧空位对总比热的贡献随着煅烧温度的升高而降低, 表明在煅烧过程中空位逐渐消失, 为从热力学角度理解该材料性能提供了重要依据。

金属有机框架(MOFs)由于其能吸附气体和催化反应, 被有效地应用于多个领域, 如气体存储、气体分离、催化和药物释放等^[60]。尽管人们对MOFs的合成和性质有浓厚的兴趣, 可是迄今为止在确定和理解MOFs形成、稳定性和转变的热力学驱动力方面, 所做的工作还很少。Calvin等^[61]用PPMS测量了1.8~300 K温区不同晶型和无定型的2-乙基咪唑锌 $\text{Zn}(\text{EtIm})_2$ 的摩尔等压热容。他们利用理论和经验模型对比热数据进行拟合, 并通过拟合计算出相应的熵、焓、吉布斯自由能等热力学函数, 结果表明不同相态间转化是焓驱动而非熵驱动的过程。且经过对比发现, 尽管不同相态的 $\text{Zn}(\text{EtIm})_2$ 由于结构差异比热也存在差异, 但是它们的比热曲线都在100 K左右出现异常, 猜测这可能是与共有的连接体和金属节点和/或其开放框架相关的一些共同的振动引起的。

4 总结与展望

对比国内外研究现状发现, 在弛豫量热计的研发和制作上, 国内相当匮乏, 这需要国家以及相关研究人员投入更多的时间和资金, 以改变此现状并逐步实现仪器国产化; 在材料性能研究方面, 国内大多工作还是集中在数据测量和简单计算, 因此可能没有发挥弛豫测量比热数据的全部作用, 相对而言, 国外在数据解释和理论探索上更加系统全面, 这不仅需要国内量热学研究者的努力, 还需要更多相关专业的研究

图13 BS-T (BS= BaSnO_3 , 烧结温度 T 分别等于400、500、600和800 $^{\circ}\text{C}$)样品的实验比热曲线, 插图为10 K以下数据^[59](网络版彩图)

Figure 13 Plot of the experimental heat capacities of BS-T ($T=400$, 500, 600, and 800) samples measured over the temperature range from 2 to 300 K. Insets show the data below $T=10 \text{ K}$ ^[59] (color online).

者将目光投到这一领域, 以期能够更好地从宏观-微观相结合的角度真正深入了解物理性质和能量的关系。

弛豫量热技术已经发展了40多年, 然而其在近些年才发展成为测量固体材料低温比热的主流量热实验手段, 这不仅得益于这种量热技术操作方便、测试样品量小、测量温区低及测量准确度高等优点, 还归功于仪器生产商对该技术的认同及商品化, 使得低温比热测量在众多相关研究领域中得到快速应用与推广, 并且有望成为常规实验手段广泛应用于材料热力学性质的研究与探索中。更重要的是, 弛豫量热技术非常适合应用于除温度场外的其他场条件的比热测量, 如磁场、压力、光刺激等, 获得在多场及多测量环境耦合下材料的热力学性质变化规律, 为研究与探索材料新物理性质及新应用提供重要实验依据。当然, 弛豫量热还有很多不足之处, 如不能准确测量一级相变及窄温区二级相变的比热、无法测量液体及挥发性样品、无法测量更高温区的比热等。这就需要研究者根据不断提出的测量需求, 逐步发展并完善这种低温比热测量技术, 使其真正地发展成一种材料性质常规的特征手段, 为经典量热学技术的再次崛起迈出重要的一步。

参考文献

- 1 Tan ZC, Shi Q, Liu BP, Zhang HT. *J Therm Anal Calorim*, 2008, 92: 367–374

- 2 Hu Z, Zuo J, Xia M, Fang D, Zang S. *Acta Phys-chim Sin*, 2018, 34: 933–937 (in Chinese) [胡之楠, 左剑涛, 夏美晨, 房大维, 臧树良. 物理化学学报, 2018, 34: 933–937]
- 3 Gao Y, Liu S, Zhao Z, Tao H, Sun Z. *Acta Phys-chim Sin*, 2018, 34: 858–872 (in Chinese) [高云楠, 刘世桢, 赵振清, 陶亨聪, 孙振宇. 物理化学学报, 2018, 34: 858–872]
- 4 Liu X, Luo J, Yin N, Tan ZC, Shi Q. *Chin Chem Lett*, 2018, 29: 664–670
- 5 Westrum EF Jr. *J Chem Educ*, 1962, 39: 443–454
- 6 Suga H, Matsuo T. *Pure Appl Chem*, 1989, 61: 1123–1132
- 7 Stewart GR. *Rev Sci Instrum*, 1983, 54: 1–11
- 8 Tan Z, Zhang B, Meng X, Li L. *Sci China (Ser B)*, 1999, 29: 162–168 (in Chinese) [谭志诚, 张际标, 孟霜, 李莉. 中国科学(B辑), 1999, 29: 162–168]
- 9 Sullivan PF, Seidel G. *Phys Rev*, 1968, 173: 679–685
- 10 Schwall RE, Howard RE, Stewart GR. *Rev Sci Instrum*, 1975, 46: 1054–1059
- 11 Bachmann R, Disalvo Jr. FJ, Geballe TH, Greene RL, Howard RE, King CN, Kirsch HC, Lee KN, Schwall RE, Thomas HU, Zubeck RB. *Rev Sci Instrum*, 1972, 43: 205–214
- 12 Durek D, Baturic-Rubicic J. *J Phys E-Sci Instrum*, 1972, 5: 424–428
- 13 Greene RL, King CN, Zubeck RB, Hauser JJ. *Phys Rev B*, 1972, 6: 3297–3305
- 14 Schutz RJ. *Rev Sci Instrum*, 1974, 45: 548–551
- 15 Hatta I. *Rev Sci Instrum*, 1979, 50: 292–295
- 16 Griffing BF, Shivashankar SA. *Rev Sci Instrum*, 1980, 51: 1030–1036
- 17 Shepherd JP. *Rev Sci Instrum*, 1985, 56: 273–277
- 18 Banerjee S, Prins MWJ, Rajeev KP, Raychaudhuri AK. *Pramana*, 1992, 39: 391–404
- 19 Tsujii H, Andraga B, Palm EC, Murphy TP, Takano Y. *Physica B-Condensed Matter*, 2003, 329–333: 1638–1639
- 20 Tsujii H, Honda Z, Andraga B, Katsumata K, Takano Y. *Physica B-Condensed Matter*, 2003, 329–333: 975–976
- 21 Hardy V, Bréard Y, Martin C. *J Phys-Condens Matter*, 2009, 21: 075403
- 22 Suzuki H, Inaba A, Meingast C. *Cryogenics*, 2010, 50: 693–699
- 23 Brando M. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80: 095112
- 24 Van Cleve E, Worsley MA, Kucheyev SO. *Rev Sci Instrum*, 2013, 84: 053901
- 25 Quantum Design. 11578 Sorrento Valley Road, San Diego, CA 92121. <http://www.qdusa.com>
- 26 Lashley JC, Hundley MF, Migliori A, Sarrao JL, Pagliuso PG, Darling TW, Jaime M, Cooley JC, Hults WL, Morales L, Thoma DJ, Smith JL, Boerio-Goates J, Woodfield BF, Stewart GR, Fisher RA, Phillips NE. *Cryogenics*, 2003, 43: 369–378
- 27 Dachs E, Bertoldi C. *Europ J Mineral*, 2005, 17: 251–259
- 28 Javorský P, Wastin F, Colineau E, Rebizant J, Boulet P, Stewart G. *J Nucl Mater*, 2005, 344: 50–55
- 29 Marriott RA, Stancescu M, Kennedy CA, White MA. *Rev Sci Instrum*, 2006, 77: 096108
- 30 Kennedy CA, Stancescu M, Marriott RA, White MA. *Cryogenics*, 2007, 47: 107–112
- 31 Shi Q, Snow CL, Boerio-Goates J, Woodfield BF. *J Chem Thermodyn*, 2010, 42: 1107–1115
- 32 Shi Q, Boerio-Goates J, Woodfield BF. *J Chem Thermodyn*, 2011, 43: 1263–1269
- 33 Wang JL, Liu Q, Meng YS, Zheng H, Zhu HL, Shi Q, Liu T. *Inorg Chem*, 2017, 56: 10674–10680
- 34 Wang JL, Liu Q, Meng YS, Liu X, Zheng H, Shi Q, Duan CY, Liu T. *Chem Sci*, 2018, 9: 2892–2897
- 35 Zheng H, Liu X, Yin N, Tan Z, Shi Q. *J Therm Anal Calorim*, 2019, 135: 3421–3428
- 36 Shi Q, Zhang L, Schlesinger ME, Boerio-Goates J, Woodfield BF. *J Chem Thermodyn*, 2013, 61: 51–57
- 37 Shi Q, Zhang L, Schlesinger ME, Boerio-Goates J, Woodfield BF. *J Chem Thermodyn*, 2013, 62: 86–91
- 38 Shi Q, Zhang L, Schlesinger ME, Boerio-Goates J, Woodfield BF. *J Chem Thermodyn*, 2013, 62: 35–42
- 39 Zhang Y, Shi Q, Schliesser J, Woodfield BF, Nan Z. *Inorg Chem*, 2014, 53: 10463–10470
- 40 Liu X, Liu J, Zhang S, Nan Z, Shi Q. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 1328–1341
- 41 Zhou W, Shi Q, Woodfield BF, Navrotsky A. *J Chem Thermodyn*, 2011, 43: 970–973
- 42 Ma C, Shi Q, Woodfield BF, Navrotsky A. *J Chem Thermodyn*, 2013, 60: 191–196

- 43 Schliesser JM, Huang B, Sahu SK, Asplund M, Navrotsky A, Woodfield BF. *J Solid State Chem*, 2018, 259: 79–90
- 44 Olsen RE, Alam TM, Bartholomew CH, Enfield DB, Woodfield BF. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 9176–9186
- 45 Schliesser JM, Olsen RE, Enfield DB, Woodfield BF. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 17867–17875
- 46 Boumaza A, Favaro L, Lédion J, Sattonnay G, Brubach JB, Berthet P, Huntz AM, Roy P, Tétot R. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 1171–1176
- 47 Munro M. *J Am Ceramic Soc*, 2005, 80: 1919–1928
- 48 Calvin JJ, Asplund M, Zhang Y, Huang B, Woodfield BF. *J Chem Thermodyn*, 2017, 112: 77–85
- 49 Asplund M, Calvin JJ, Zhang Y, Huang B, Woodfield BF. *J Chem Thermodyn*, 2018, 118: 165–174
- 50 Sun K, Kou Y, Zheng H, Liu X, Tan Z, Shi Q. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2018, 178: 139–145
- 51 Jia R, Sun K, Li R, Zhang Y, Wang W, Yin H, Fang D, Shi Q, Tan Z. *J Chem Thermodyn*, 2017, 115: 233–248
- 52 Kou Y, Wang S, Luo J, Sun K, Zhang J, Tan Z, Shi Q. *J Chem Thermodyn*, 2019, 128: 259–274
- 53 Ribeiro da Silva MAV, Ribeiro da Silva MDMC, Lobo Ferreira AIMC, Shi Q, Woodfield BF, Goldberg RN. *J Chem Thermodyn*, 2013, 58: 20–28
- 54 Goldberg RN, Schliesser J, Mittal A, Decker SR, Santos AFLOM, Freitas VLS, Urbas A, Lang BE, Heiss C, Ribeiro da Silva MDMC, Woodfield BF, Katahira R, Wang W, Johnson DK. *J Chem Thermodyn*, 2015, 81: 184–226
- 55 Dai R, Zhang S, Yin N, Tan ZC, Shi Q. *J Chem Thermodyn*, 2016, 92: 60–65
- 56 Tsuji T, Yamamura Y, Nakajima N. *Thermochim Acta*, 2004, 416: 93–98
- 57 Yamamura Y, Kato M, Tsuji T. *Thermochim Acta*, 2005, 431: 24–28
- 58 Akaogi M, Takayama H, Kojitani H, Kawaji H, Atake T. *Phys Chem Miner*, 2007, 34: 169–183
- 59 Huang C, Wang X, Shi Q, Liu X, Zhang Y, Huang F, Zhang T. *Inorg Chem*, 2015, 54: 4002–4010
- 60 Cui Y, Li B, He H, Zhou W, Chen B, Qian G. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 483–493
- 61 Calvin JJ, Asplund M, Akimbekov Z, Ayoub G, Katsenis AD, Navrotsky A, Friščić T, Woodfield BF. *J Chem Thermodyn*, 2018, 116: 341–351

Relaxation calorimetry and its application in low temperature specific heat study of solids

Ji-Peng Luo^{1,2}, Nan Yin¹, Qun Zhang^{1,3}, Bing Wu¹, Si-Yu Wang¹, Zhi-Cheng Tan¹, Quan Shi^{1*}

¹ 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

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ Laboratory for Precision and Non-Traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

*Corresponding author (email: shiquan@dicp.ac.cn)

Abstract: Specific heat is one of the most fundamental thermodynamic properties of substances. By measuring and studying low temperature specific heat, we can not only calculate the corresponding thermodynamic functions (e.g., entropy, enthalpy and Gibbs free energy), but also obtain the information of materials related to their physical properties, energetics, molecular structures and phase transitions. Therefore, specific heat measurement could establish an important basis for the research and exploration of relevant thermodynamic issues. Adiabatic, alternating-current and relaxation calorimetry are commonly used methods for the low temperature specific heat measurement. Relaxation calorimetry has become the most popular low temperature specific heat measurement method due to its small sample amounts, extremely low temperature measurement regions, high measurement accuracy, simple operation procedure and available commercial instruments. In this review, we presented a brief introduction about the measurement concept and development process of relaxation calorimetry, and reviewed the recent work on the specific heat measurement technique improvement and the related thermodynamic property investigation on materials using this calorimetric method.

Keywords: specific heat, low temperature calorimetry, relaxation calorimetry, thermodynamic property, PPMS

doi: [10.1360/SSC-2019-0002](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0002)