

文章编号:1005-4642(2021)08-0018-04

热膨胀法原位观测 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的一级相变

李伟森, 王耀文, 杜晓波, 贺天民

(吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

摘 要:在相变点处,若两相化学势的一阶导数不连续则为一级相变. 材料发生一级相变时,必定伴随着体积的变化. 用热膨胀方法原位观测了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的一级相变过程. 结果表明: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料在 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现体积突变现象,对应六角相到立方相的转变. 原位观测结果也进一步确认了多晶材料可通过测量其线膨胀来反映其体膨胀变化规律.

关键词: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$; 一级相变; 线膨胀系数; 体膨胀系数; 原位观测

中图分类号:O552.6

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2021.08.003

相是指系统中物理与化学性质相同且成分相同的均匀物质的聚集态,与其他部分之间具有明显的分界面. 系统中各相之间相互转变称为相变^[1]. 相变是自然界中十分普遍的物理过程,相变一般包括一级相变和二级相变 2 类^[2]. 相变总是在一定压强和一定温度下发生的^[3]. 在发生相变时,凡是体积发生变化,并伴随热量的吸收或释放,这类相变称为一级相变;而体积没有变化,也不伴随热量的吸收和释放,只是热容量、热膨胀系数和等温压缩系数等物理量发生变化,这类相变称为二级相变^[2]. 由于一级相变伴随着体积变化,所以在不同材料组合使用时,就必须考虑材料之间可能因一级相变的体积变化而产生的应力. 另外,也可以利用一级相变伴随着热量的吸收和释放这一特性,将其用于储存能量或控制环境温度等. 因此,研究一级相变对于机械仪器制造、航天技术、太阳能利用和生物医药等诸多领域均具有重要的实际意义.

$\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 是一种非常重要的母体化合物,可用于进一步开发多种功能性材料,如氧分离膜、甲烷反应器和固体氧化物燃料电池的电极材料等^[4]. 但该材料在空气中受热并不稳定,会经历相变过程,由 $653\sim 920\text{ }^\circ\text{C}$ 的六角相转变为 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的立方钙钛矿相^[5]. 这一相变会伴随着体积

变化,对材料的稳定性及用途均产生很大的影响,因此研究和分析相变过程十分必要. 常用的材料相变分析方法有热分析法、差热分析法、电子探针微量分析法、显微镜法、磁性分析法、原位金相观察和热膨胀法等^[6],其中,热膨胀法由于具有操作方便,相变过程可实时监控,测量数据准确等优点而被广泛使用^[7]. 为原位观测 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的一级相变,采用热膨胀法来测量 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的热膨胀系数随温度的变化,观察和测定了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的一级相变点及相变温度.

1 实验原理

1.1 热膨胀原理

在温度变化时物体膨胀和收缩是重要的物理现象,特别是固体物质的热胀冷缩^[8]. 固体材料热膨胀的实质是原子的热振动,属于非简谐运动,振动结果使得原子的平均位移量不等于 0. 当位移量大于 0 时为膨胀,位移量小于 0 时为收缩^[9]. 对于大多数晶体而言,其原子的平均位移量大于 0,因此当晶体温度升高时,体积会膨胀. 为了表征材料受热时其长度或体积的变化程度,引入了线膨胀系数和体膨胀系数.

1.2 线膨胀系数

线膨胀系数^[9]是指与单位温度变化对应的试

收稿日期:2021-05-24;修改日期:2021-07-09

基金项目:吉林大学物理学院近代物理实验课程本科生科技小论文资助项目

作者简介:李伟森(1998-),男,广东揭阳人,吉林大学物理学院 2017 级本科生. E-mail:1060737998@qq.com

通讯作者:贺天民(1964-),男,吉林白山人,吉林大学物理学院教授,博士,主要从事新能源材料研究和近代物理实验教学工作. E-mail:hetm@jlu.edu.cn



样单位长度的线膨胀量. 当温度由 T_1 变到 T_2 时, 试样长度从 L_1 变到 L_2 , 则材料在该温度范围内的平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 为

$$\bar{\alpha} = \frac{L_2 - L_1}{L_1(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta L}{L_1 \Delta T}. \quad (1)$$

当 ΔT 趋近于 0 时, 式(1)的极限值(恒压下)称为线膨胀系数或微分线膨胀系数(也称物理膨胀系数), 即

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p, \quad (2)$$

式中 L 为试样在指定温度 T 时的长度. 线膨胀系数 α 的意义是, 温度每改变 1°C 时, 其长度的相对变化量.

1.3 体膨胀系数

体膨胀系数^[9]是指单位温度变化对应的试样单位体积的膨胀量. 当温度由 T_1 变到 T_2 时, 试样体积相应地由 V_1 变到 V_2 , 则材料在该温度区间内的平均体膨胀系数为

$$\bar{\beta} = \frac{V_2 - V_1}{V_1(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta V}{V_1 \Delta T}. \quad (3)$$

当 ΔT 趋近于 0 时, 式(3)的极限值(恒压下)称为微分体膨胀系数, 即

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (4)$$

式中 V 为试样在指定温度 T 时的体积. 体膨胀系数 β 为温度改变 1°C 时, 其体积的相对变化量.

对于各向同性材料, 平均体膨胀系数 $\bar{\beta}$ 与平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 之间的关系为^[9]

$$\bar{\beta} \approx 3\bar{\alpha}[1 + \bar{\alpha}(T_2 - T_1)], \quad (5)$$

由于 $\bar{\alpha}(T_2 - T_1) \ll 1$, 所以式(5)可近似为

$$\bar{\beta} \approx 3\bar{\alpha}. \quad (6)$$

1.4 线膨胀系数与一级相变的关系

在发生一级相变前, 材料的平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 一般会随温度的变化而连续均匀变化. 而当发生一级相变时, 材料的平均线膨胀系数曲线将会发生明显变化, 且在微分线膨胀系数曲线中可以观察到其突变的相变点, 即相变温度^[9].

2 实验过程

2.1 实验装置简介

实验仪器为德国 NETZSCH 公司生产的 DIL402C 高温热膨胀仪, 如图 1 所示. 在测试过程中, 当样品发生膨胀时, 图 1 中所有孔雀绿部分将在线性导轨(图中蓝色部分)的引导下向后移

动, 并由光学解码器测出相应的长度变化. 长度变化数据和图像通过计算机记录下来, 并在显示器上实时显示, 由此可以原位观测材料的热膨胀系数和一级相变的变化过程.

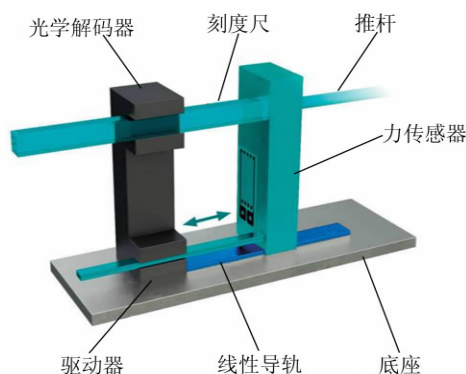


图 1 DIL402C 高温热膨胀仪的工作原理示意图

测试条件: 测试样品为直径约 6 mm、高度为 4.2 mm 的圆柱; 用 Al_2O_3 标样对仪器进行定标, 空气为载气, 流量为 60 mL/min, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $30 \sim 1\,000^\circ\text{C}$.

2.2 实验试样制备

1) 按物质的量比为 3 : 1 称取 SrCO_3 (99%) 和 Co_3O_4 (99%), 加入无水乙醇作为研磨助剂, 在研钵中将其充分研磨与混合.

2) 将混合后的粉末压制成药片, 然后在空气中 $1\,000^\circ\text{C}$ 烧结 10 h.

3) 将烧结后的圆片研磨成粉末, 并且分成 2 份:

样品 A: 将粉末压制成药片和圆柱后, 在 $1\,200^\circ\text{C}$ 下烧结 10 h, 将圆片样品研磨成粉末, 取少量粉末测试 XRD;

样品 B: 将粉末压制成药片后在 $1\,100^\circ\text{C}$ 下烧结 10 h, 再将其研磨成粉末, 然后压制成药片和圆柱, 在 $1\,200^\circ\text{C}$ 下烧结 10 h. 将圆片样品研磨成粉末, 取少量粉末测试 XRD.

用经 XRD 测试为单相的粉末对应的圆柱样品来测量 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的热膨胀系数.

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 2 是不同条件下制备的 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品的 XRD 谱图. 为了方便比较, 同时给出 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的标准 XRD 谱图(JCPDS # 40-1018). 从图 2 中可

可以看出,样品 A 仍有杂质相存在,没有获得单相的 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$;样品 B 为单相的 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. 因此,选用样品 B 进行热膨胀系数的测定.

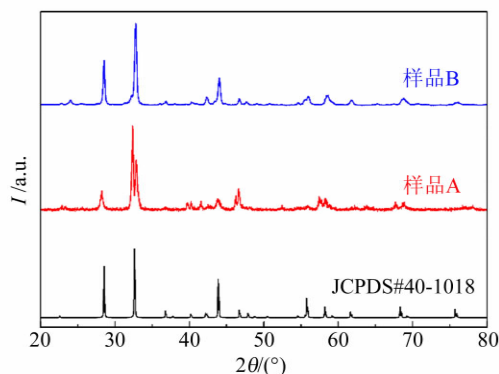


图 2 不同条件下制备 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品的 XRD 谱图

3.2 热膨胀系数曲线

图 3 是 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品在 $30\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的平均线膨胀系数曲线,时间间隔为 196 min. 从图 3 中可以看出,样品的平均线膨胀系数随温度的升高而增大. 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,平均膨胀曲线出现明显的突变,对应于一级相变^[10].

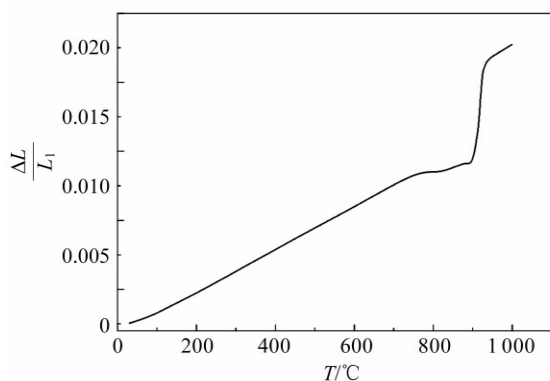


图 3 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品的平均线膨胀系数曲线

利用 Origin 软件,将图 3 中的数据对温度求导数,可得其微分线膨胀系数曲线,如图 4 所示. 由图 4 可以直接看出,样品在 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生了一级相变. 这与 de la Calle 等人用差热分析和热重分析所获得的结果一致^[5].

根据平均体膨胀系数与平均线膨胀系数之间的关系式,将测得的平均线膨胀系数的数据代入(6)式,得到了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的平均体膨胀系数. 利用 Origin 软件处理可得平均体膨胀系数曲线(图 5),再对其进行一阶求导,可得微分体膨胀系数曲线(图 6).

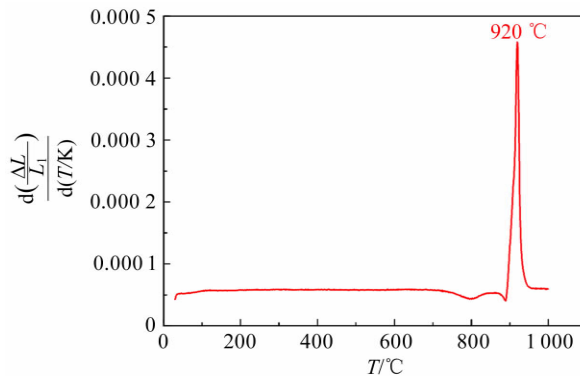


图 4 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品的微分线膨胀系数曲线

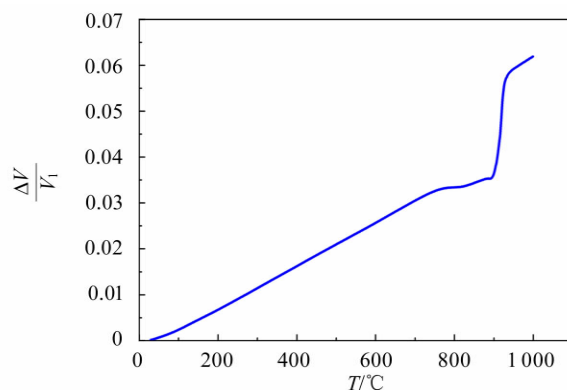


图 5 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品的平均体膨胀系数曲线

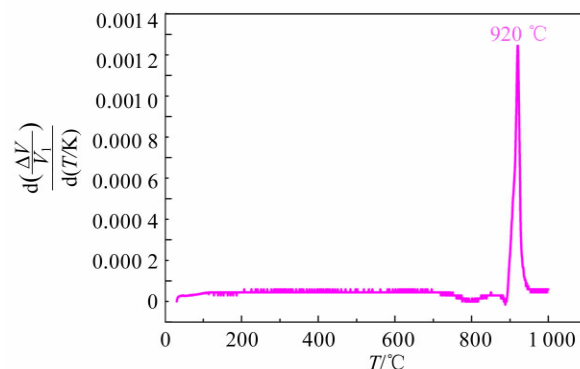


图 6 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品的微分体膨胀系数曲线

由图 6 可以看出由 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的微分体膨胀系数曲线所确定的一级相变温度也是 $920\text{ }^\circ\text{C}$,与图 4 中微分线膨胀曲线确定的一级相变温度一致. 这说明,多晶材料在各个方向上的热膨胀特性相同,因此,可通过测定其在某一方向的线膨胀特性来反映其体膨胀的变化规律.

4 结束语

用热膨胀法原位观测了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 样品的一

级相变过程,由 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的微分膨胀系数曲线确定其一级相变温度为 $920\text{ }^\circ\text{C}$,与差热分析和热重分析方法的结果一致.通过原位观测 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 材料的热膨胀系数随温度的变化,可直观地了解材料的物理性能与温度变化过程中的机制,这有助于激发学生的研究兴趣,可促进近代物理实验课建设,提升教学效果.

参考文献:

- [1] 黄淑清,聂宜如,申先甲.热学教程[M].3版.北京:高等教育出版社,2011:239.
- [2] 陈鹏万.大学物理学手册[M].济南:山东科学技术出版社,1985:156.
- [3] 于录,郝柏林.相变和临界现象(I)[J].物理,1980,9(4):376-381.
- [4] 王芳. $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 基中温固体氧化物燃料电池阴极材料的性能研究[D].长春:吉林大学,2010.
- [5] de la Calle C. Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from $\text{SrCoO}_{2.5}$ brownmillerite: A neutron diffraction study [J]. Solid State Sciences, 2008,10(12):1924-1935.
- [6] 陆学善.相图与相变[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1990:376-579.
- [7] 伍逸凡,常凯歌,冯雪红,等.热膨胀法测 45 号钢的相变临界温度[J].物理实验,2020,40(9):6-9.
- [8] 纪红,王学风,年桂君.普通物理实验[M].北京:高等教育出版社,2018:161.
- [9] 桂立丰.机械工程材料测试手册·金属金相卷[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1999:942-953.
- [10] Liu Jincheng, Jin Fangjun, Yang Xin, et al. Synergistic electron doping and ion conductive phase incorporating of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ as desirable cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Ceramics International, 2020,46(18):28332-28341.

In-situ observation of first-order phase transition in $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ by thermal expansion method

LI Wei-sen, WANG Yao-wen, DU Xiao-bo, HE Tian-min
(College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: For a first order phase transition, the first derivative in the chemical potential of the two phases is discontinuity. The first order phase transition of a material must be accompanied by a change in volume. The process of first order phase transition in $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ material was observed by thermal expansion method. The experiment results showed that a markedly abrupt change in volume was observed at around $920\text{ }^\circ\text{C}$ for the $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, which corresponding to the phase transition from the hexagonal phase to the cubic phase. The results of in-situ observation further confirmed that the change law of volume expansion of polycrystalline materials could be reflected by measuring the linear expansion.

Key words: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$; first order phase transition; linear expansion coefficient; volume expansion coefficient; in-situ observation

[责任编辑:任德香]