

CoO 的热性能变化规律

明庭尧¹, 周虹君², 高君华², 代鸿¹

1. 重庆大学 重庆城市科技学院, 重庆 永川 402167;

2. 重庆文理学院 电子电气工程学院/重庆市高校新型储能器件及应用工程研究中心, 重庆 永川 402160

摘要: 考虑到原子非简谐振动, 建立物理模型, 求出氧化钴(CoO)的原子振动的简谐系数和非简谐系数, 应用固体物理理论, 得到德拜温度和阻尼系数、特征寿命以及定容比热随温度的变化规律, 探讨了原子非简谐振动的的影响. 结果表明: ① CoO 的德拜温度、阻尼系数和定容比热均随温度升高而增大, 而特征寿命却减少, 其中, 德拜温度、阻尼系数和特征寿命随温度的变化非常缓慢, 每升高 1 K, 德拜温度仅升高 0.001%, 而阻尼系数仅升高 0.000 2%, 特征寿命减少约 0.000 2%; ② 定容比热随温度升高是非线性增大, 其中, 温度较低($T < 100$ K)时, 近似遵从 T^3 变化规律; 温度较高($T > 1\ 300$ K)时, 趋于常量; ③ 非简谐振动对材料的德拜温度、阻尼系数、特征寿命和定容比热均有重要影响: 若不考虑原子的非简谐效应, 则 CoO 的德拜温度、阻尼系数、特征寿命为常量, 考虑到原子非简谐振动后, 则德拜温度、阻尼系数随温度的升高而增大, 而特征寿命随温度的升高却减少, 热容量的值比不考虑非简谐效应的值稍有减小. 温度愈高, 简谐与非简谐的值的差愈大, 即非简谐效应愈显著.

关键词: 氧化钴; 德拜温度; 阻尼系数; 特征寿命; 定容比热;

非简谐效应

中图分类号: O482.2

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2022)08-0127-08

Study of the Variation of Thermal Properties of CoO

MING Tingyao¹, ZHOU Hongjun², GAO Junhua², DAI Hong¹

1. Chongqing Metropolitan College of Science and Technology, Chongqing University, Yongchuan Chongqing 402167, China;

2. School of Engineering Research Information and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences/
New Energy Storage Device and Application Engineering Research Center, Yongchuan Chongqing 402160, China

Abstract: Considering the anharmonic vibration of atoms, a physical model is established to calculate the simple harmonic coefficient and anharmonic coefficient of atomic vibration of CoO. The variations of Debye temperature and damping coefficient, characteristic life and constant volume specific heat with temperature

收稿日期: 2021-06-23

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN201902503); 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-msxmX0920); 重庆市永川区自然科学基金重点项目(2021yc-jckx20045).

作者简介: 明庭尧, 副教授, 主要从事理论物理的研究.

are obtained by using the theory of solid state physics, and the influence of primary anharmonic vibration is discussed. The results show that: ① The Debye temperature, damping coefficient and constant volume specific heat of CoO increase with the increase of temperature, but the characteristic life of CoO decreases. The change of Debye temperature, damping coefficient and characteristic life with temperature is very slow. When temperature increasing 1K, the Debye temperature only increases 0.001%, while the damping coefficient increases only increases 0.0002%, and the characteristic life decreases about 0.0002%. ② The specific heat at constant volume increases nonlinearly with the increase of temperature. When the temperature is low ($T < 100$ K), it approximately follows the variation law of T^3 . When the temperature is high ($T > 1300$ K), it tends to be constant. ③ Anharmonic vibration has an important influence on Debye temperature, damping coefficient, characteristic life and specific heat at constant volume. If the anharmonic effect of atoms is not considered, the Debye temperature, damping coefficient and characteristic life of CoO are constant. If the anharmonic effect of atoms is considered, the Debye temperature and damping coefficient increase with the increase of temperature. However, the characteristic life decreases with the increase of temperature, and the value of heat capacity is slightly smaller than that without considering anharmonic effect. The higher the temperature, the greater the difference between the harmonic and anharmonic values, means the more significant anharmonic effect.

Key words: cobalt oxide; Debye temperature; damping coefficient; characteristic life; specific heat at constant volume; anharmonic effect

氧化钴(CoO)是一种过渡金属氧化物,具有良好的催化等性能,在绿色无机颜料中是必不可少的发色剂,在金属陶瓷中也是重要的添加剂,特别是在能作为制备锂空气电池这种绿色新能源中,能合成催化 ORR 和 OER 的双效催化剂等方面的广泛应用,此外,它还可与 2-甲基咪唑通过络合作用形成超分子微孔网络结构材料,成为 ZIF-67 最基本的成分,CoO 的含量和性质特别是像热膨胀系数、热容量等热力学性质对 ZIF-67 的应用有重要影响,因而更引起国内外科研工作者的关注,为此,近几年来,已有不少文献对它的制备、性质和应用进行了广泛的研究.

文献[1]对 CoO/rGO 复合催化剂的合成、表征和电性能进行了实验研究;文献[2]对 CoO 和 Cr_2O_3 复合掺杂对金属陶瓷的致密化及抗高温氧化性的影响进行了实验研究;文献[3]对 ZnO-CoO 型绿色无机颜料合成及影响因素研究进行了实验研究.但这些文献基本上都是从实验上研究由 CoO 合成的复合材料的制备和电学性能,未对 CoO 材料本身的热性质进行研究.文献[4]给出了 CoO 的热膨胀系数、热容量和热导率等热力学性质随温度变化的数据,但并没有给出这些量随温度等的变化规律,更未研究材料使用寿命与环境温度的关系这些在理论和应用上都非常重要的问题.鉴于研究 CoO 的热学性质的重要性,本研究将考虑到原子非简谐振动,建立物理模型,求出 CoO 材料的原子振动的简谐系数和非简谐系数,应用固体物理理论,探讨它的德拜温度和阻尼系数、特征寿命以及定容比热随温度的变化规律,分析原子非简谐振动对它们的影响.

1 物理模型和简谐系数及非简谐系数

CoO 是闪锌矿/纤锌矿型晶体结构,属于密排六角点阵.(CoO)的钴(Co)和氧(O)由六角排列的原子面按 AaBbAaBb 次序堆垛而成其中. A,B 面表示 Co 原子面, a,b 面表示 O 原子面,但是,六角排列面间距离和金刚石结构的原子面间距类似,如 A 和 a 面之间的距离是 a 和 B 面之间距离的 3 倍,这主要是由于纤锌矿中的共价键仍然保持了正四面体结构.结构的俯视和侧视如图 1a 和图 1b 所示,由晶体结构知,其

晶格常数 $a=2.51\times10^{-10}\text{m}$, 一个 Co 原子最近邻的原子是 O 原子, 共 5 个, 次近邻的是 Co 原子, 有 2 个, 距离为 $1.633a$, 再次近邻为 Co 原子, 有 4 个, 距离为 $\sqrt{3}a$, 其余以此类推.

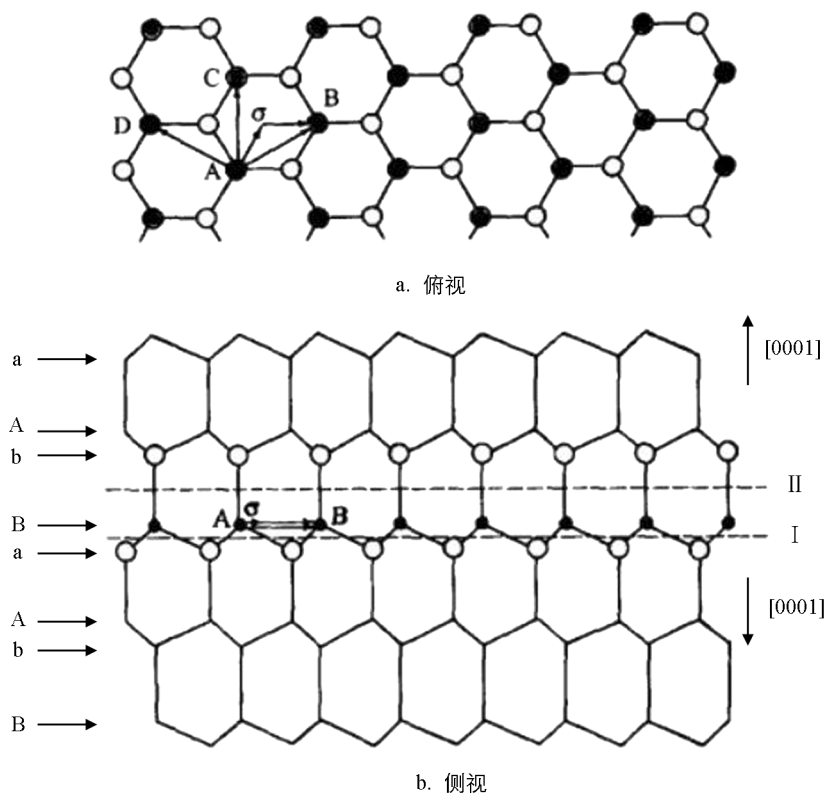


图 1 CoO 的原子排列

在原子相互作用势的作用下, 原子在平衡位置作非简谐振动. 设一个原子平均相互作用势为 $\varphi(r)$, 将它对平衡时的偏离 $\delta=r-r_0$ 展开, 偏离很小时, 有:

$$\varphi(r)=\varphi(r_0)+\frac{1}{2}\epsilon_0\delta^2+\epsilon_1\delta^3+\epsilon_2\delta^4+\cdots \tag{1}$$

其中: ϵ_0 称为简谐系数, ϵ_1 和 ϵ_2 分别称为第一、第二非谐系数. 具体大小取决于原子相互作用势的具体形式.

CoO 中, O 与 O 以及 O 与 Co 原子间相互作用势为^[5]:

$$U(r)=Ae^{-r/\rho}-Cr^{-6}+\frac{q_1q_2}{r} \tag{2}$$

式中: $\frac{q_1q_2}{r}$ 以波尔半径 $a_0=0.053\text{ nm}$ 为单位, 当以 eV 为能量单位时, 而 nm 为长度单位, $\frac{q_1q_2}{r}$ 应写为 $14.421\ 83\frac{q_1q_2}{r}$, 于是(2) 式变为:

$$U(r)=A\exp(-r/\rho)-Cr^{-6}+14.421\ 83\times\frac{q_1q_2}{r} \tag{3}$$

其中 A, C 以及 ρ 都是经验参数, 其具体数值见表 1.

表 1 O—O 和 Co—O 的参数值

离子对	A/eV	ρ/nm	$C/(\text{eV}\cdot\text{nm}^6)$	$q_1(e)$	$q_2(e)$
O—O	9 547.96	0.021 92	32.0	—2	—2
Co—O	1 502.11	0.034 77	5.1	2	—2

Co 原子间相互作用可写为^[6]:

$$U(r)=\frac{g}{r}\exp\left(\frac{r}{r_0}\right)\left\{\exp\left[\frac{-2n(r-r_0)}{\lambda_D}\right]-2\exp\left[\frac{-n(r-r_0)}{\lambda_D}\right]\right\}$$

(4)

其中: λ_D 为平均德拜波长, g 为与成键相关量, n 为键强参数, 具体数值见表 2.

表 2 Co—Co 的参数值

离子对	r_0/nm	λ_D/nm	n	$g/(\text{eV}\cdot\text{nm})$
Co—Co	0.261	1.229 9	1	7.5

利用原子的平均相互作用势 $\varphi(r)=\frac{1}{2}\sum_{ij}u_i(r_{ij})$, 考虑原子间的最近邻、次近邻、再次近邻关系, O 和 Co 的平均相互作用能分别近似为:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{O}}(r)&=\frac{1}{2}[5U_{\text{O-Co}}(r)+2U_{\text{O-O}}(1.633r)+4U(\sqrt{3}r)]\\ \varphi_{\text{Co}}(r)&=\frac{1}{2}[5U_{\text{Co-O}}(r)+2U_{\text{Co-Co}}(1.633r)+4U_{\text{Co-Co}}(\sqrt{3}r)]\end{aligned}$$

(5)

由(1)、(3)、(4)、(5)式可求得氧原子简谐系数 $\epsilon_{0\text{O}}$ 、第一非简谐系数 $\epsilon_{1\text{O}}$ 和第二非简谐系数 $\epsilon_{2\text{O}}$ 以及钴原子简谐系数 $\epsilon_{0\text{Co}}$ 、第一非简谐系数 $\epsilon_{1\text{Co}}$ 和第二非简谐系数 $\epsilon_{2\text{Co}}$ 分别为:

$$\begin{aligned}\epsilon_{0\text{O}}&=\left(\frac{\text{d}^2\varphi_{\text{O}}}{\text{d}r^2}\right)_{r_0}=\frac{1}{2}[5U''_{\text{O-Co}}(r_0)+2U''_{\text{O-O}}(1.633r_0)+4U''_{\text{O-O}}(\sqrt{3}r_0)]\\ \epsilon_{1\text{O}}&=\frac{1}{3!}\left(\frac{\text{d}^3\varphi_{\text{O}}}{\text{d}r^3}\right)_{r_0}=\frac{1}{3!}\times\frac{1}{2}[5U'''_{\text{O-Co}}(r_0)+2U'''_{\text{O-O}}(1.633r_0)+4U'''_{\text{O-O}}(\sqrt{3}r_0)]\\ \epsilon_{2\text{O}}&=\frac{1}{4!}\left(\frac{\text{d}^4\varphi_{\text{O}}}{\text{d}r^4}\right)_{r_0}=\frac{1}{4!}\times\frac{1}{2}[5U''''_{\text{O-Co}}(r_0)+2U''''_{\text{O-O}}(1.633r_0)+4U''''_{\text{O-O}}(\sqrt{3}r_0)]\\ \epsilon_{0\text{Co}}&=\left(\frac{\text{d}^2\varphi_{\text{Co}}}{\text{d}r^2}\right)_{r_0}=\frac{1}{2}[5U''_{\text{Co-O}}(r_0)+2U''_{\text{Co-Co}}(1.633r_0)+4U''_{\text{Co-Co}}(\sqrt{3}r_0)]\\ \epsilon_{1\text{Co}}&=\frac{1}{3!}\left(\frac{\text{d}^3\varphi_{\text{Co}}}{\text{d}r^3}\right)_{r_0}=\frac{1}{3!}\times\frac{1}{2}[5U'''_{\text{Co-O}}(r_0)+2U'''_{\text{Co-Co}}(1.633r_0)+4U'''_{\text{Co-Co}}(\sqrt{3}r_0)]\\ \epsilon_{2\text{Co}}&=\frac{1}{4!}\left(\frac{\text{d}^4\varphi_{\text{Co}}}{\text{d}r^4}\right)_{r_0}=\frac{1}{4!}\times\frac{1}{2}[5U''''_{\text{Co-O}}(r_0)+2U''''_{\text{Co-Co}}(1.633r_0)+4U''''_{\text{Co-Co}}(\sqrt{3}r_0)]\end{aligned}$$

(6)

利用质心运动定理, 得到 CoO 的简谐系数 $\epsilon_{0\text{CoO}}$ 、第一非简谐系数 $\epsilon_{1\text{CoO}}$ 和第二简谐系数 $\epsilon_{2\text{CoO}}$ 分别为:

$$\begin{aligned}\epsilon_{0\text{CoO}}&=\frac{M_{\text{Co}}\epsilon_{0\text{Co}}+M_{\text{O}}\epsilon_{0\text{O}}}{M_{\text{O}}+M_{\text{Co}}}\\ \epsilon_{1\text{CoO}}&=\frac{M_{\text{O}}\epsilon_{1\text{O}}+M_{\text{Co}}\epsilon_{1\text{Co}}}{M_{\text{O}}+M_{\text{Co}}}\\ \epsilon_{2\text{CoO}}&=\frac{M_{\text{O}}\epsilon_{2\text{O}}+M_{\text{Co}}\epsilon_{2\text{Co}}}{M_{\text{O}}+M_{\text{Co}}}\end{aligned}$$

(7)

2 德拜温度、阻尼系数和特征寿命随温度的变化

按照固体理论, 每个原子都在作振动, 采用德拜模型, 有一个最大振动频率 ω_D (德拜频率), 简谐近似下为 ω_D 常数, 它与简谐系数 ϵ_0 的关系为 $\omega_D=(\epsilon_0/M)^{1/2}$, 在非简谐振动下为^[7-8]:

$$\omega_D(T)=\omega_{D0}\left[1+\left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^3}-\frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2}\right)k_BT\right]$$

(8)

德拜温度 θ_D 是晶格动力学中一个重要参量和特征温度, 它代表德拜模型中原子都以 ω_D 振动时晶体所具有的温度. 文献[9] 采用实验方法对 ZIF-67 内核材料(CoO) 结构与德拜温度因子进行了研究, 但未研究德拜温度与温度的关系.

这里, 由(7) 式和(8) 式, 利用德拜温度与德拜频率的关系 $k_B \theta_D = \hbar \omega_D$ ($k_B, \hbar$ 分别是玻尔兹曼常数和普朗克常数), 再考虑到原子非简谐振动后, 并按质量加权平均可得到氧化钴的德拜温度 θ_D 随温度 T 的变化关系为:

$$\theta_{\text{DoCoO}}(T) = \theta_{\text{DoCoO}} \left[1 + \left(\frac{15\epsilon_{1\text{CoO}}^2}{\epsilon_{0\text{CoO}}^3} - \frac{2\epsilon_{2\text{CoO}}}{\epsilon_{0\text{CoO}}^2} \right) k_B T \right] \quad (9)$$

文献[10] 指出, 材料在热、光、化学等内外因素作用下, 性能逐渐降低, 甚至完全丧失其使用价值, 这种现象被称作材料的老化. 除材料老化以及缺陷等会影响材料热力学性能的稳定性外, 温度无疑是另一个重要因素. 由于原子的非简谐振动, 温度的变化引起膨胀或收缩, 使原子的组成结构和相互作用情况发生变化, 导致热膨胀性以及其它性质改变, 直接影响材料的工作寿命. 从微观上看, 原子振动的非简谐项的存在, 使原子振动不是等振幅的、能量不变的简谐振动, 而是能量随时间衰减的阻尼振动, 原子非简谐振动对原子振动阻尼作用的大小用阻尼系数 β 描述, 而它的倒数称为特征寿命, 即 $\eta = 1/\beta$, 它表示材料性能由 1 变为 $1/e \approx 1/2.73$ 所需的时间.

文献[11] 已证明, 阻尼系数随温度的变化为:

$$\beta(T) = \frac{1}{2} \kappa \left(\frac{\hbar \omega_0}{M} \right)^{1/2} \left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^3} - \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2} \right) k_B T \right]^{1/2} \quad (10)$$

式中: $\kappa = (\omega - \omega')/\omega$ 为阻尼对原子振动频率的影响参量, 体现非谐效应、声子与声子、声子与缺陷相互作用对原子振动频率的影响和阻尼, 是可调参数, 可由理论推导或由理论结果与实验比较来确定. 一般情况下, κ 值很小, 对小阻尼情况, κ 值在 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ 之间. 这里取 $\kappa = 4.5 \times 10^{-10}$, 而 $\omega_0 = (\epsilon_0/M)^{1/2}$ 是 $T = 0$ K 时体内原子的振动频率.

由(10) 式得到特征寿命随温度的变化为:

$$\eta(T) = \frac{1}{\beta(T)} = \frac{2}{\kappa} \left(\frac{\hbar \omega_0}{M} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^3} - \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2} \right) k_B T \right]^{-1/2} \quad (11)$$

3 蓄热性能随温度的变化

蓄热性能由热容量体现. 热容量包括电子的贡献和声子的贡献之和: $C_v = C_e + C_p$, 其中电子贡献的热容很小, 只在低温时才显示. 对 CoO 应用的温度环境, 可不考虑电子对热容量的贡献. 采用德拜模型, 可得同种原子组成晶体的定容比热容量为^[12]:

$$c'_v = \frac{3R}{\mu} f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (12)$$

式中的 R 为气体普适常数, $f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ 是以 θ_D/T 为变量的德拜函数, μ 为摩尔质量.

$$f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (13)$$

由(10) 和(11), CoO 的定容比热 c'_v 为:

$$c'_{v\text{Co}} = \frac{4 \times 3R}{\Omega N_0 \mu_O} f_{\text{DO}} \left(\frac{\theta_{\text{DO}}}{T} \right) + \frac{8 \times 3R}{\Omega N_0 \mu_{\text{Co}}} f_{\text{DCo}} \left(\frac{\theta_{\text{DCo}}}{T} \right) \quad (14)$$

式中: μ_{Co} 和 μ_O 分别为 Co 和 O 的摩尔质量, R 为摩尔气体常数, Ω 为晶胞体积, N_0 为阿伏伽德罗常数, 而

$$f_{\text{DCo}}\left(\frac{\theta_{\text{DCo}}}{T}\right)=3\left(\frac{T}{\theta_{\text{DCo}}}\right)^3\int_0^{\theta_{\text{DCo}}/T}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\text{d}x$$
$$f_{\text{DO}}\left(\frac{\theta_{\text{DO}}}{T}\right)=3\left(\frac{T}{\theta_{\text{DO}}}\right)^3\int_0^{\theta_{\text{DO}}/T}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\text{d}x$$

(15)

4 原子非简谐振动对 CoO 蓄热性能变化规律的影响

由已知参量求得 CoO 中各原子的简谐系数、第一非简谐系数和第二非简谐系数(表 3)。

表 3 CoO 中各原子的简谐系数、第一非简谐系数和第二非简谐系数

原子	简谐系数 $\epsilon_0/$	第一非简谐系数 $\epsilon_1/$	第二非简谐系数 $\epsilon_2/$
	$(10^2\text{ J}\cdot\text{m}^{-2})$	$(10^{12}\text{ J}\cdot\text{m}^{-3})$	$(10^{22}\text{ J}\cdot\text{m}^{-4})$
O	0.728 7	-0.862 6	0.749 4
Co	2.648 3	-0.019 6	-0.973 4

由氧原子质量 $M_{\text{O}}=0.265\ 68\times10^{-25}\text{ kg}$, Co 原子质量 $M_{\text{Co}}=0.978\ 03\times10^{-25}\text{ kg}$, 求得钴(Co) 和氧(O) 的摩尔质量 $\mu_{\text{Co}}=58\times10^{-3}\text{ kg}$, $\mu_{\text{O}}=16\times10^{-3}\text{ kg}$ 。

则简谐系数为:

$$\epsilon_{0\text{CoO}}=\frac{M_{\text{Co}}\epsilon_{0\text{Co}}+M_{\text{O}}\epsilon_{0\text{O}}}{M_{\text{O}}+M_{\text{Co}}}=2.206\ 4\times10^2\text{ J/m}^2$$

(16)

第一非简谐系数为:

$$\epsilon_{1\text{CoO}}=\frac{M_{\text{O}}\epsilon_{1\text{O}}+M_{\text{Co}}\epsilon_{1\text{Co}}}{M_{\text{O}}+M_{\text{Co}}}=-0.204\times10^{12}\text{ J/m}^3$$

(17)

第二非简谐系数为:

$$\epsilon_{2\text{CoO}}=\frac{M_{\text{O}}\epsilon_{2\text{O}}+M_{\text{Co}}\epsilon_{2\text{Co}}}{M_{\text{O}}+M_{\text{Co}}}=-0.605\ 4\times10^{22}\text{ J/m}^4$$

(18)

将这些数据代入(9) 式, 得到 CoO 的德拜温度 θ_{D} 随温度 T 的变化见图 2。图 2 中的曲线 0,1,2 分别是简谐近似、只计算到第一非简谐项、同时计算到第一和第二非简谐项的结果。

由图 2 可知: ① 简谐近似下 CoO 的德拜温度为常量, 接近 400 K; ② 考虑非简谐效应后, 其德拜温度随温度升高而线性增大; ③ 温度愈高, 非简谐的值增大得更明显, 即非简谐效应愈明显。

同理, 将上述数据代入(10)式, 得到 CoO 的阻尼系数随温度的变化(图 3)。图 3 中曲线 0,1,2 分别是简谐、考虑到第一非简谐、同时考虑到第一和第二非简谐的结果。

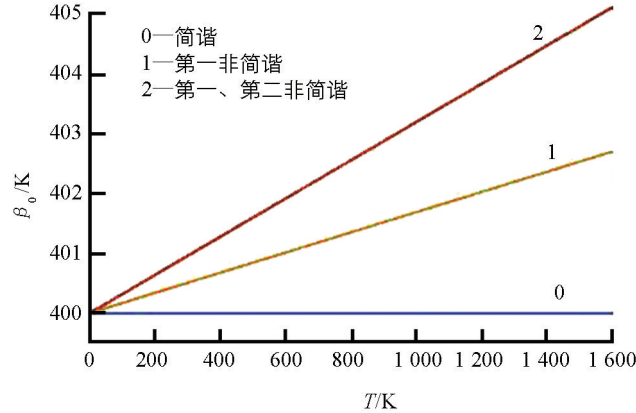


图 2 CoO 的德拜温度 θ_{D} 随温度 T 的变化

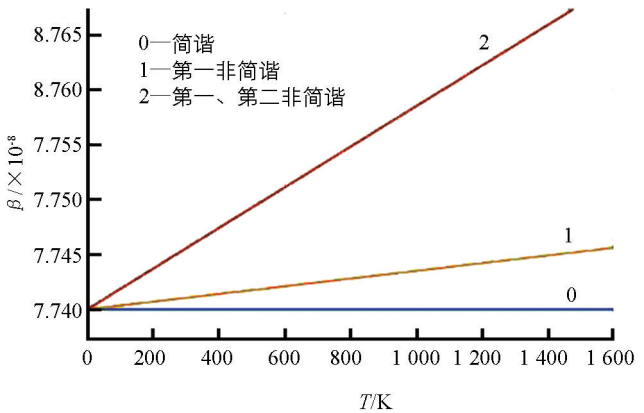


图 3 CoO 的阻尼系数 β 随温度 T 的变化

由图 3 可知: ① 简谐近似下氧化钴的阻尼系数为常量, 接近 8.74×10^{-8} ; ② 考虑非简谐效应后, 其阻

尼系数随温度升高而增大, 其中, 第二非简谐比第一非简谐的值增大得更明显; 与简谐近似相比, 温度从 0 增至 1 300 K 时, 阻尼系数稍有增加, 为 0.023×10^{-8} , 与德拜温度相比, 非简谐项对阻尼系数的影响更加缓慢; ③ 温度愈高, 非简谐效应愈明显.

将上述数据代入(11)式, 得到氧化钴的特征寿命随温度的变化(图 4). 图 4 中曲线 0,1,2 分别是简谐、考虑到第一非简谐、同时考虑到第一和第二非简谐的结果.

由图 4 可知: ① 简谐近似下氧化钴的特征寿命为常量, 接近 $0.114\ 416\ 476 \times 10^8 \text{ s}$; ② 考虑非简谐效应后, 其值随温度升高而减少, 其中, 第二非简谐比第一非简谐的值减少得更快; 与简谐近似相比, 温度从 0 增至 1 300 K 时, 特征寿命稍有减少, 约为 $3.2 \times 10^4 \text{ s}$ (即减少约 0.000 2%), 与德拜温度相比, 非简谐项对特征寿命的影响更加缓慢; ③ 温度愈高, 非简谐效应愈明显.

类似地, 将上述数据代入(14)、(15)式, 得到 CoO 的定容比热 c_v' 随温度 T 的变化关系(图 5), 图 5 中曲线 0,1,2 的分别是简谐、考虑到第一非简谐、同时考虑到第一和第二非简谐的结果.

为了比较, 表 4 列出文献[4]给出的与 CoO 相近的氧化镍(NiO)的定容比热随温度 T 的变化数据和本文对 CoO 的计算值. 可看出, 相同温度下, NiO 的定容比热大于 CoO 的值, 原因可从 Co 的德拜温度(445 K)和原子质量比 Ni 的德拜温度(450 K)和原子质量小得以说明. 还可以看出, 本研究计算的氧化钴的定容比热随温度 T 的变化规律, 与文献[4]对 NiO 的变化规律相近.

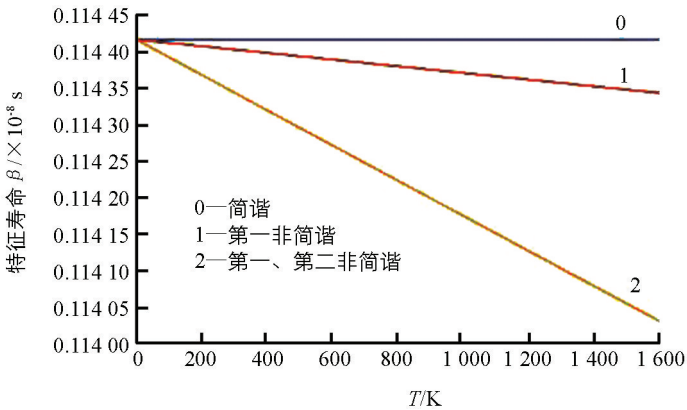


图 4 CoO 的特征寿命随温度 T 的变化

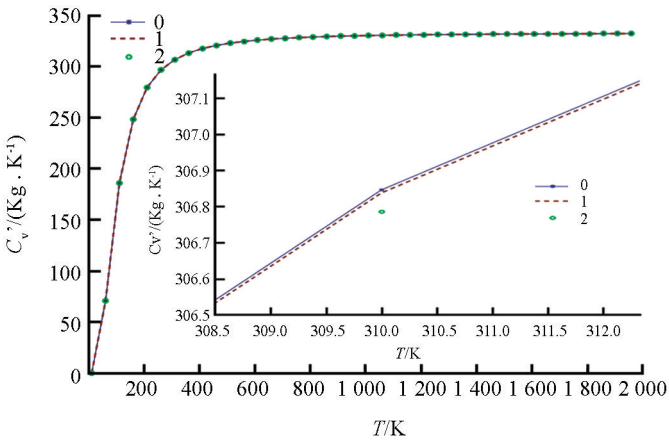


图 5 CoO 的定容比热随温度 T 的变化

表 4 CoO 与 NiO 的定容比热随温度 T 的变化

T/K		280	300	350	400	450	500
$C_v/(\times 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K})$	CoO	0.300 02	0.303 30	0.313 68	0.323 36	0.325 66	0.327 89
	NiO	5.844 77	5.920 14	6.477 00	7.117 56	7.766 51	8.524 32

由图 5 知: (1) CoO 的定容比热容量随温度升高而非线性增大. 温度较低(如 $T < 800 \text{ K}$)时, 增大得较快, 其中温度很低(如 $T < 100 \text{ K}$)时遵从 $c_v \propto T^3$ 变化规律; 而温度较高(如 $T > 1\ 300 \text{ K}$)时, 则变化较慢; 温度很高时将逐渐趋于常量; (2) 与简谐近似时的热容量值相比, 考虑到非简谐振动后, 热容量的值稍有减小. 非简谐的比热容与简谐近似时的比热容的差(即非简谐效应对热容量的影响)随温度的升高而增大, 即温度愈高, 非简谐效应愈显著.

5 结论

1) CoO 的德拜温度、阻尼系数、特征寿命和定容比热均随温度变化而变化,其变化规律由(9)式、(10)式、(11)式和(14)式决定;

2) CoO 的德拜温度、阻尼系数、和定容比热均随温度升高而增大,而特征寿命却减少,其中,德拜温度、阻尼系数和特征寿命随温度的变化非常缓慢,每升高 1 K,德拜温度仅升高 0.001%,而阻尼系数仅升高 0.000 2%,特征寿命减少约 0.000 2%。而定容比热随温度升高是非线性增大,其中,温度较低时,近似遵从 T^3 变化规律;温度较高时,趋于常量。在 $100\text{ K} < T < 1\,300\text{ K}$ 的温度范围内,则变化较快;

3) 非简谐振动对材料的德拜温度、阻尼系数、特征寿命和定容比热有重要影响。若不考虑非简谐效应,则 CoO 的德拜温度、阻尼系数和特征寿命为常量,考虑到原子非简谐振动后,则随温度的变化而变化。非简谐效应会使热容量的值比不考虑时的值稍有减小,且温度愈高,非简谐效应愈显著。

参考文献:

- [1] 蒋林. 石墨烯及复合材料的制备、表征及电化学性能 [D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [2] 林启权, 周行, 董文正, 等. CoO 和 Cr_2O_3 复合掺杂对金属陶瓷的致密化及抗高温氧化性的影响 [J]. 材料导报, 2020, 34(6): 6044-6048.
- [3] 陈鑫鑫, 贾治勇, 田英良, 等. ZnO-CoO 型绿色无机颜料合成及影响因素研究 [J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(7): 2260-2266.
- [4] 马庆芳, 方荣生, 项立成, 等. 实用热物理性质手册 [M]. 北京: 中国农业机械出版社, 1986.
- [5] 王家林. 固态电解质材料 YSZ 的分子动力学模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [6] 万纾民. 固体中原子间相互作用势能函数与碱金属、碱土金属弹性的电子理论 [J]. 中国科学(a 辑 数学 物理学 天文学 技术科学), 1987, 17(2): 170-178.
- [7] 郑瑞伦, 梁英贤, 龙晓霞. 非简谐振动对固体物态方程的影响 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2000, 25(3): 247-252.
- [8] 郑瑞伦. 固体理论及其应用 [M]. 重庆: 西南师范大学出版社, 1996.
- [9] LI A, ZHANG X, XIE Z J, et al. PAN@ZIF-67-Derived “Gypsophila”-Like CNFs@Co-CoO Composite as a Cathode for Li-O₂ Batteries [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(23): 14476-14479.
- [10] 吕桂英, 朱华, 林安, 等. 高分子材料的老化与防老化评价体系研究 [J]. 化学与生物工程, 2006, 23(6): 1-4.
- [11] 李雪, 程正富, 伏春平, 等. 传感器多孔电极材料原子振动随温度变化规律研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2021, 46(9): 57-64.
- [12] 黄昆. 固体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 245-249.

责任编辑 潘春燕