

传感器多孔电极材料 原子振动随温度变化规律研究^①

李 雪^{1,2}, 程正富², 伏春平², 郑瑞伦², 周明军³

1. 重庆邮电大学 理学院, 重庆 400065; 2. 重庆文理学院 电子电气工程学院, 重庆 402160;

3. 中国电子科技集团公司 第四十九研究所, 哈尔滨 150001

摘要: 建立了氧传感器多孔电极材料的物理模型并求出原子振动的简谐系数和非简谐系数, 应用固体物理理论和方法, 得到多孔电极材料原子振动频率、阻尼系数与温度的关系, 研究了原子对平衡位置的位移随温度和时间以及颗粒半径的变化规律, 探讨了孔隙度和原子非简谐振动对它的影响. 结果表明: ① 振动频率随温度升高而线性增大, 表面原子的振动频率总小于体内原子; ② 原子的振动振幅随时间的增长而按负指数规律减小, 减小的程度取决于受到的阻尼. 阻尼系数随温度升高而增大, 体内阻尼系数大于表面, 是表面的 1.414 倍; ③ 原子对平衡位置的位移随温度升高而增大, 随时间的增长而按负指数规律减小, 随着平均半径值的增大而非线性减小. 孔隙度愈大, 颗粒线度愈小, 原子对平衡位置的位移愈大; ④ 原子非简谐振动项对 Pt 电极材料原子的振动有重要影响: 简谐近似下, 原子振动频率和振幅均为恒量, 与温度无关; 考虑到非简谐项后, 振动频率和振幅均随颗粒半径的增大和温度的升高而变. 温度越高、孔隙度越大、颗粒半径越小, 非简谐与简谐近似的差值愈大, 即非简谐效应愈显著.

关键词: 多孔电极; 原子的平均位移; 阻尼系数; 非简谐效应; 孔隙度

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2021)09-0057-08

On the Law of Atomic Vibration of Sensor Porous Electrode Material with Temperature

LI Xue^{1,2}, CHENG Zhengfu²,
FU Chunping², ZHENG Ruilun², ZHOU Mingjun³

1. School of Science, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China;

2. School of Electronic Information and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Science, Chongqing 402160, China;

3. The 49th Research Institute of China Electronics Technology Corporation, Harbin 150001, China

Abstract: A physical model of the porous electrode material of the oxygen sensor has been established and the simple and anharmonic coefficients of atomic vibration been obtained. Then, with solid physics theory

① 收稿日期: 2020-07-01

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-msxmX0920); 国防工局可靠性项目(JSZL2014210B007); 重庆文理学院研究生科研项目(M2019 ME13).

作者简介: 李 雪, 硕士研究生, 主要从事固体电子材料与器件研究.

通信作者: 伏春平, 讲师.

and methods, the relationship has been obtained between the atomic vibration frequency, damping coefficient and temperature of the porous electrode material. Furthermore, the law of the displacement of the atom to the equilibrium position with temperature/time/the particle radius is also studied. Finally, the effects of porosity and atomic anharmonic vibration on it are discussed. The results show that, ①The vibration frequency increases linearly with increasing temperature, and the surface atom's vibration frequency is always smaller than the internal atoms; ②With the increase of time, the vibration amplitude of atoms decreases according to the law of negative exponent, and the degree of its decrease depends on the damping. As the temperature increases, the damping coefficient increases, and the internal damping coefficient is greater than the surface, which is 1.414 times the surface; ③As the temperature increases, the displacement of the atom to the equilibrium position increases; with the increase of time, it decreases according to the negative exponential law, and with the increase of the average radius, it decreases nonlinearly. In other words, the greater the porosity, the smaller the particle linearity, and the greater the displacement of the atom to the equilibrium position; ④The atomic anharmonic effect has an important effect on the vibration of the Pt electrode material atom; Under the simple harmonic effect, the atomic vibration frequency and amplitude are constant, which is independent of temperature; under the anharmonic effect, the vibration frequency and amplitude both change with the increase of the particle radius and the temperature. In short, as the temperature is higher, the porosity is larger, and the particle radius is smaller, the greater the difference between the value of anharmonic effect and the harmonic, which means the more obvious the anharmonic effect.

Key words: porous electrode; average displacement of atoms; damping coefficient; anharmonic effect; porosity

电极材料是氧传感器性能良好与否的关键之一, 它的性质和寿命直接关系到传感器器件的时间漂移性质^[1]. 电极材料应满足催化性好、稳定性好、导电性好、相容性好和强度高等条件. 能保证上述条件的有铂(Pt)、钯(Pd)、金(Au)、银(Ag)等, 而目前在氧传感器中应用最为广泛的氧化锆固体电解质的电极是多孔 Pt 电极. 如何提高氧传感器电极材料的性能和增长使用寿命, 始终是传感器研制和应用中亟需解决的关键问题. 为此, 国内外目前已有一些文献报道了对 Pt 电极的制备和电极的性质的相关研究^[1]. 2008 年, 罗志安等^[2]在 ZrO_2 基底上涂制 Pt 电极, 发现随烧结温度 and 时间的增加, Pt 电极的比表面积减小, 催化能力降低, 对于多孔 Pt 电极来说温度控制在 950°C 可获得较长三相界面长度, Pt 电极表现出的活化能约为 1.29 eV; 2013 年, 韩庆等^[3]在氧化锆基片上刷 Pt 浆料, 制备 Pt/YSZ 金属陶瓷复合电极, 发现此复合电极在 $1\,000\sim 1\,200^\circ\text{C}$ 烧结温度范围内会获得较大的三相界面长度, 经表征分析复合电极活化能为 3.09 eV; 同年, Wang 等^[4]采用印刷技术制备出以 YSZ 为固体电解质的 Pt 电极, 试验发现最佳烧结温度为 $1\,100^\circ\text{C}$; 2018 年, 沙顺萍^[5]研究了电极浆料的组成以及烧结工艺等因数对电极性能的影响, 发现造孔剂/Pt 的比例会影响电极电阻值, 测得高电势跃迁大于 800 mV, 低电势跃迁小于 100 mV, 响应时间小于 200 ms. 但这些研究主要是对 Pt 电极的制备和电极的阻抗等性质进行的, 而对它的热学性质, 特别是像原子振动特点、热膨胀、热容量和热导率等随温度 and 时间的变化规律以及微观机理这些理论和应用中需要解决的问题研究甚少. 在研究方法上主要是以实验研究, 未从微观角度和理论上作深入分析, 研究中未考虑到氧传感器工作于长期高温可变的环境, 原子振动显著的非简谐效应以及电极材料的多孔性等特点, 未得到它的热膨胀系数等热力学量随温度 and 时间变化规律的解析式, 因而不能深入论述如何提高氧传感器电极材料的性能和增长使用寿命问题.

在材料的制备和使用过程中, 由于材料原子振动的非简谐效应, 收缩率和热膨胀系数、弹性模量等力学、热学性质随温度 and 时间而改变, 不仅降低了传感器材料的性能, 影响了性能稳定性, 而且易使传感器

材料分层、起翘、断裂,从而影响使用寿命。由于材料的热学和力学性质取决于原子的振动,为了提高寿命,确定电极材料热膨胀等热学和力学性质随温度和时间变化规律,探索组成材料的原子振动遵从的变化规律,是首先要解决的一个重要问题,而目前对此问题的研究还未见报导。鉴于电极材料热膨胀、弹性、热学、力学等性能及其微观机理的重要性,本研究将建立传感器多孔电极材料的物理模型,考虑到原子振动的非简谐效应和多孔性等特点,应用固体物理理论,研究传感器电极材料原子振动随温度和时间变化规律,以 Pt 电极为例,探讨原子非简谐效应和孔隙度的影响,以期对解决固体电解质氧传感器稳定性问题提供理论指导意义。

1 物理模型和孔隙度以及简谐系数与非简谐系数

传感器 Pt 电极材料中有许多小孔,不同烧结温度下多孔 Pt 电极的 SEM 图^[1]见图 1a。从图 1 可看出,多孔 Pt 电极可看作许多颗粒彼此靠近而成。各颗粒大小、形状差别不大,在研究线膨胀等热学性质时,作为简单考虑,可把多孔 Pt 电极材料视为由半径相同的许多硬球型 Pt 晶粒堆积而成,晶粒在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间变化(图 1b)。

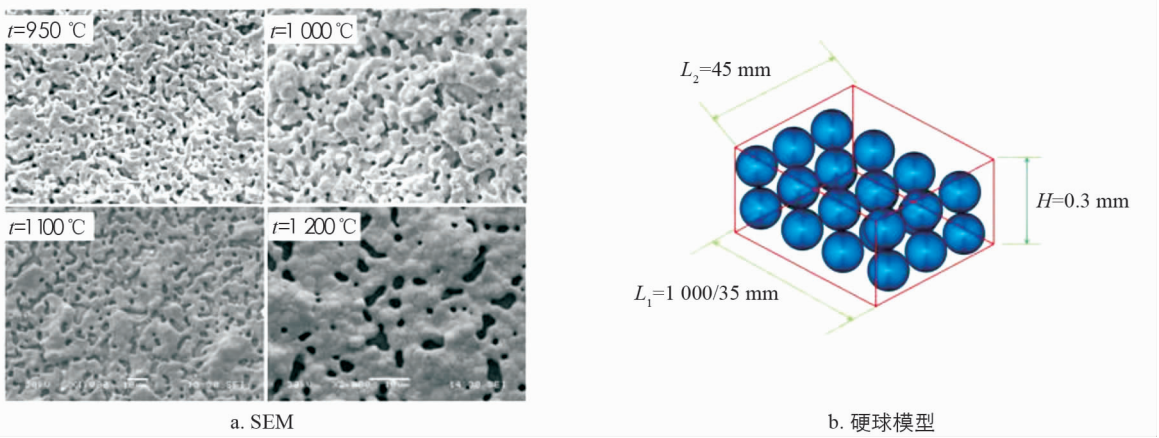


图1 不同烧结温度下多孔 Pt 电极的 SEM 图和硬球模型

Pt 电极的特点是多孔性,孔隙的程度不仅直接影响渗透到电极处参加电解反应的气体的多少,而且也影响 Pt 电极材料的性能。设电极材料体积为 V , Pt 晶粒总体积 V_0 ,则孔隙体积 $(V - V_0)$ 与材料体积 V 之比称为材料的孔隙度(ζ),即: $\zeta = 1 - V_0/V$ 。设单位体积 Pt 电极材料内的 Pt 晶粒有 n_0 颗,晶粒平均半径为 R ,则电极材料的孔隙度 ζ 与 R 的关系为

$$R = \left[\frac{3}{4\pi n_0} (1 - \zeta) \right]^{1/3} \quad (1)$$

Pt 电极的多孔性导致它的第 2 个特点,即表面效应显著。按照表面物理理论,表面层的原子,由于原子周围情况与体内不同,表面原子的配位数比体内少,使表面原子失去体内原子那样原子排列的对称性,因而表面层的原子相互作用与内部不同。研究表明,离表面 3 个晶格常数 a 的厚度范围为表面层^[6]。对 Pt 电极,晶粒小(平均粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$),表面层的原子数占总原子数比率大。为了描述表面效应的大小,将表面层的原子数 N' 与总原子数 N 的比值 $\eta = \frac{N'}{N}$ 称为表面层参数。可求得表面层参数 η 与晶粒半径的关系为

$$R = \frac{3a}{1 - (1 - \eta)^{1/3}} \quad (2)$$

由(1)式和(2)式求得孔隙度(ζ)与表面层参数 η 的关系为

$$\eta = 1 - \left[1 - 3a \left(\frac{4\pi n_0}{3(1 - \zeta)} \right)^{1/3} \right]^3 \quad (3)$$

由(1)–(3)式看出,孔隙度愈大,晶粒平均半径 R 愈小,表面层参数 η 愈大,表面效应愈大。多孔 Pt 电极的第 3 个特点是其长期处于高温可变的工作环境中,原子振动的非简谐效应显著。为了描述非简谐效

应的大小, 将一个原子平均相互作用能 $\varphi(r)$ 在平衡位置 r_0 附近展开, 偏离 $\xi = r - r_0$ 很小时, 有

$$\varphi(r) = \varphi(r_0) + \frac{1}{2}\epsilon_0\xi^2 + \epsilon_1\xi^3 + \epsilon_2\xi^4 + \dots \quad (4)$$

其中, $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ 分别是简谐系数和第一、第二非简谐系数. 非简谐系数 ϵ_1 和 ϵ_2 的大小, 反映了原子振动非简谐效应的大小, 其数值取决于材料的具体结构和原子相互作用势.

Pt 电极材料为面心立方结构, 按照文献[7], 对 Pt 这类过渡金属两原子相互作用势可写为

$$u(r) = \frac{g}{r}e^{r/r_0} \{ e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - 2e^{-n(r-r_0)/\lambda_D} \} \quad (5)$$

其中, λ_D 为平均德拜波长, 与晶格常数 a 关系为 $\lambda_D = 4(\pi F_c/6)a$, F_c 为结构因子, 对面心立方的晶体, $F_c = 1/4$; g 为与成键相关的量; n 为键强参数, r_0 为平衡时最近的两原子间的距离.

为了求出 ϵ_0, ϵ_1 和 ϵ_2 , 由(5)式并结合 Pt 的具体结构, 以某原子的位置为参考点 O , 最近的原子距离为 r , 在计及最近邻、次近邻、再次近邻情况下, 求得一个原子平均相互作用能, 进而求得原子振动的简谐系数 ϵ_0 与第一和第二非简谐系数 ϵ_1 和 ϵ_2 , 结果是:

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= g e^{r/r_0} \left(\frac{2}{r^3} - \frac{2}{r^2 r_0} + \frac{1}{r r_0^2} \right) [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - 2e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] + \\ &\quad \left(\frac{4n}{r^2 \lambda_D} - \frac{4n}{r r_0 \lambda_D} \right) [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] + \frac{4n}{r \lambda_D^2} \left[e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - \frac{1}{2} e^{-n(r-r_0)/\lambda_D} \right] \\ \epsilon_1 &= \frac{1}{6} g e^{r/r_0} \left(-\frac{6}{r^4} + \frac{6}{r^3 r_0} - \frac{3}{r^2 r_0^2} - \frac{1}{r r_0^3} \right) [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - 2e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] + \\ &\quad \left(-\frac{10n}{r^3 \lambda_D} + \frac{12n}{r^2 r_0 \lambda_D} - \frac{6n}{r r_0^2 \lambda_D} \right) [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] + \\ &\quad \left(-\frac{8n^2}{r^2 \lambda_D^2} + \frac{8n^2}{r r_0 \lambda_D^2} \right) [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - \frac{1}{2} e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] - \frac{8n^3}{r \lambda_D^3} \left[e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - \frac{1}{4} e^{-n(r-r_0)/\lambda_D} \right] \\ \epsilon_2 &= \frac{1}{24} g e^{r/r_0} \left(\frac{24}{r^5} - \frac{24}{r^4 r_0} + \frac{12}{r^3 r_0^2} - \frac{12}{r^2 r_0^3} - \frac{1}{r r_0^4} \right) [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - 2e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] + \\ &\quad \left(\frac{42n}{r^4 \lambda_D} - \frac{44n}{r^3 r_0 \lambda_D} + \frac{24n}{r^2 r_0^2 \lambda_D} - \frac{4n}{r r_0^3 \lambda_D} \right) [e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - e^{-n(r-r_0)/\lambda_D}] + \\ &\quad \left(\frac{36n^2}{r^3 \lambda_D^2} - \frac{40n^2}{r^2 r_0 \lambda_D^2} + \frac{20n^2}{r r_0^2 \lambda_D^2} \right) \left[e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - \frac{1}{2} e^{-n(r-r_0)/\lambda_D} \right] + \\ &\quad \left(\frac{24n^3}{r^2 \lambda_D^3} - \frac{16n^3}{r r_0 \lambda_D^3} \right) \left[e^{-2n(r-r_0)/\lambda_D} - \frac{1}{4} e^{-n(r-r_0)/\lambda_D} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

对于表面, 由于表面原子的相互作用势能曲线的不对称性大于体内, 热振动造成的平均位移将大于体内的平均位移. 理论和实验均证明^[8]: 表面原子振动的简谐系数 ϵ'_0 、第一和第二非简谐系数 ϵ'_1 和 ϵ'_2 与体内的简谐系数 ϵ_0 、第一和第二非简谐系数 ϵ_1 和 ϵ_2 的关系为:

$$\epsilon'_0 = \frac{1}{4}\epsilon_0, \epsilon'_1 = \frac{1}{8}\epsilon_1, \epsilon'_2 = \frac{1}{16}\epsilon_2 \quad (7)$$

2 原子振动频率和阻尼系数随温度的变化

简谐近似下, 质量为 M 的原子的运动为振幅 A_0 和频率均为常数的简谐运动, 原子平均位移 $\bar{\xi} = 0$. 实际原子作的是非简谐运动, 不仅原子振动频率不为常数, 而且振动产生大量的声子, 声子之间以及声子与材料存在的缺陷(界面、杂质、空位等)之间有相互作用, 必有能量损失. 能量损失不太大时, 能量损失使原子的运动由简谐振动变为阻尼运动, 设阻尼系数为 β , 则由阻尼振动方程, 求得解为: $\xi = A_0 \exp(-\beta t) \cdot \cos(\omega' t + \varphi_0)$, 振幅已由简谐情况的 A_0 变为 $A_0 \exp(-\beta t)$, 频率由 ω 变为 ω' . 令 $\kappa = (\omega - \omega')/\omega$, 称为阻尼对原子振动频率的影响参量. 在小阻尼情况下, κ 很小, 具体数值可由它得到结果与实验比较确定, 也可以通过具体材料的物理量随时间的衰减情况估计. 按哈根穆勒^[9]的看法, 考虑声子之间以及声子与材料存在

的缺陷之间有相互作用, 即使在晶体中加入掺杂原子, 会改变与晶体原子间的相互作用, 但考虑声子之间以及声子与缺陷间相互作用, 或者加入掺杂原子后的晶体原子间的相互作用, 与未加入前晶体原子间相互作用接近, 晶体才能成稳定结构, 因而 κ 很小.

为了确定阻尼系数与温度的关系, 设所受的阻尼与原子振动速度成正比, 即 $-\gamma\dot{\zeta}$, γ 与阻尼系数的关系为 $\beta = \frac{\gamma}{2M}$. 由原子单位长度位移时阻力做功 $\gamma\dot{\zeta}$ 等于原子能量的减小, 即 $\gamma\dot{\zeta} = \Delta E = \hbar\omega - \hbar\omega'$, 其中的 $\dot{\zeta}$ 由原子振动的平均动能 $\bar{E}_k$ 与平均势能 $\bar{V}$ 相等求得: $\dot{\zeta} = (\hbar\omega/M)^{1/2}$. 于是: $\gamma = \kappa(M\hbar\omega)^{1/2}$. 阻尼系数 $\beta = \gamma/2M$ 随温度的变化为

$$\beta = \frac{1}{2}\kappa\left(\frac{\hbar\omega_0}{M}\right)^{1/2}\left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^3} - \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2}\right)k_B T\right]^{1/2} \quad (8)$$

这里 $\omega_0 = (\epsilon_0/M)^{1/2}$ 是 $T = 0$ K 时体内原子的振动频率.

当只考虑非简谐效应对频率的影响而不考虑能量损失时, 体内原子振动频率与温度 T 的关系为^[10]

$$\omega(T) = \omega_0\left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^3} - \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2}\right)k_B T\right] \quad (9)$$

考虑能量损失后体内原子振动频率与温度 T 的关系为 $\omega' = (1 - \kappa)\omega(T)$.

同样, 对表面层, 原子振动频率 ω'_s 和阻尼系数 β' 随温度的变化为:

$$\begin{aligned} \omega'_s &= (1 - \kappa)\omega'_0\left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1'^2}{2\epsilon_0'^3} - \frac{2\epsilon_2'}{\epsilon_0'^2}\right)k_B T\right] \\ \beta' &= \frac{1}{2}\kappa\left(\frac{\hbar\omega'_0}{M}\right)^{1/2}\left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1'^2}{2\epsilon_0'^3} - \frac{2\epsilon_2'}{\epsilon_0'^2}\right)k_B T\right]^{1/2} \end{aligned} \quad (10)$$

$\omega'_0 = (\epsilon_0'/M)^{1/2}$ 是 $T = 0$ K 时表面层原子的振动频率.

3 原子对平衡位置的位移随温度和时间以及颗粒半径的变化

将(4)式代入玻尔兹曼统计求平均值的公式, 可求得原子振动的平均位移. 当只考虑非简谐效应对频率的影响而不考虑能量损失时, 由玻尔兹曼统计求得平均位移与温度 T 的关系为^[9]

$$\bar{\xi}(T) = -\frac{3\epsilon_1 k_B T}{\epsilon_0^2}\left[1 + \frac{3\epsilon_2 k_B T}{\epsilon_0^2} + \left(\frac{3\epsilon_2 k_B T}{\epsilon_0^2}\right)^2\right]$$

考虑非简谐效应对振幅的影响以及声子之间、声子与缺陷之间相互作用后, 能量损失造成振幅随时间增长而减小, 由简谐情况的 A_0 变为 $A_0 e^{-\beta}$, 由于位移与振幅成正比, 因此, 考虑非简谐效应引起的能量损失后, 体内原子的平均位移就不仅与温度有关, 而且还与时间有关:

$$\bar{\xi}(T, t) = -\frac{3\epsilon_1 k_B T}{\epsilon_0^2}\left[1 + \frac{3\epsilon_2 k_B T}{\epsilon_0^2} + \left(\frac{3\epsilon_2 k_B T}{\epsilon_0^2}\right)^2\right]e^{-\beta t} \quad (11)$$

类似地, 对表面层有

$$\bar{\xi}'(T, t) = -\frac{3\epsilon_1' k_B T}{\epsilon_0'^2}\left[1 + \frac{3\epsilon_2' k_B T}{\epsilon_0'^2} + \left(\frac{3\epsilon_2' k_B T}{\epsilon_0'^2}\right)^2\right]e^{-\beta' t} \quad (12)$$

考虑到体内和表面层原子振动情况的差异, 即平均位移为: $\bar{\xi}(T, t) = (1 - \eta)\bar{\xi}(T, t) + \eta\bar{\xi}'(T, t)$, 得到原子平均位移随温度和时间以及颗粒半径 R 的变化为

$$\bar{\xi}(T, t, R) = \left(1 - \frac{3a}{R}\right)^3 \bar{\xi}(T, t) + \left[1 - \left(1 - \frac{3a}{R}\right)^3\right] \bar{\xi}'(T, t) \quad (13)$$

将(1)式代入(13)式, 得到原子平均位移随孔隙度 ζ 的变化为

$$\bar{\xi}(T, t, \zeta) = \left[1 - \frac{3a(4\pi n_0)^{1/3}}{3^{1/3}(1 - \zeta)^{1/3}}\right]^3 \bar{\xi}(T, t) + \left\{1 - \left[1 - \frac{3a(4\pi n_0)^{1/3}}{3^{1/3}(1 - \zeta)^{1/3}}\right]^3\right\} \bar{\xi}'(T, t) \quad (14)$$

4 非简谐项对原子振动随温度变化规律的影响

现以多孔 Pt 电极为例来研究. Pt 为面心立方结构, 晶格常数取^[11] $a = 3.92 \times 10^{-10}$ m, 平衡位置时两原

子间距离 $r_0 = 2.77 \times 10^{-26} \text{ m}$. 将 $F_c = 1/4, \lambda_D = 2.051 \times 10^{-10} \text{ m}, g = 7.839 \times 10^{-6} \text{ eV/cm}^2$ 和 $n = 9.31$ 等代入(6)式,求得体内原子振动的简谐系数以及非简谐系数为: $\epsilon_0 = 5.286 \times 10^{22} \text{ J/m}^2$, $\epsilon_1 = -12.338 \times 10^{12} \text{ J/m}^3$, $\epsilon_2 = 11.422 \times 10^{22} \text{ J/m}^4$. 由(7)式,求得表面原子振动的简谐系数以及非简谐系数 $\epsilon'_0 = 1.321 \times 10^{22} \text{ J/m}^2$, $\epsilon'_1 = -1.542 \times 10^{12} \text{ J/m}^3$, $\epsilon'_2 = 0.714 \times 10^{22} \text{ J/m}^4$. Pt 原子质量 $M = 3.238 \times 10^{-25} \text{ kg}$, 由 $\omega_0 = (\epsilon_0/M)^{1/2}$ 求得 $\omega_0 = 4.040 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 代入(8)–(10)式,求得 Pt 电极颗粒表面和体内原子振动频率随温度的变化,结果见图 2,图 2 中曲线分别是简谐、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 2 看出,①体内原子的振动频率始终大于表面原子的振动频率;②在简谐近似下,原子振动频率为常量(体内为 $4.040 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$;表面为 $2.020 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$);③考虑非简谐效应后,在 $0 \sim 1\,500 \text{ K}$ 温度变化范围内,体内与表面原子的振动频率随温度升高而线性增大,例如温度从 $T=300 \text{ K}$ 升温到 $1\,300 \text{ K}$ 时,体内与表面原子振动频率分别平均增加了 9.806% 和 9.805% ;故温度愈高,体内与表面原子振动频率逐渐增大,与简谐近似的差值愈大,即非简谐效应愈显著.

由非简谐效应可设 Pt 电极中阻尼对原子振动频率的影响参量 $\kappa = 10^{-5}$, 代入(9)和(10)式,得到阻尼系数随温度的变化 $\beta(T)$, 结果见图 3.

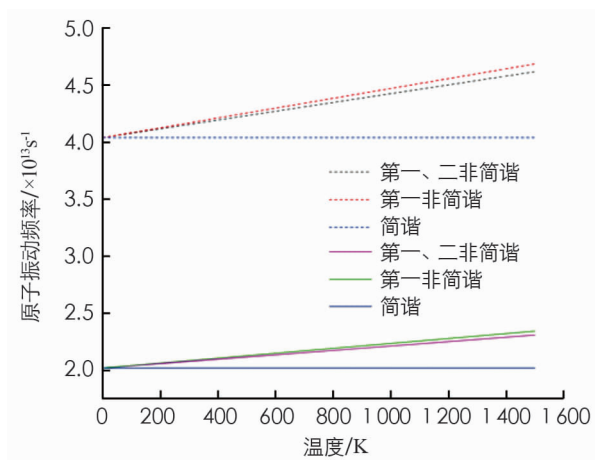


图 2 Pt 电极颗粒表面(实线)和体内(虚线)原子振动频率随温度的变化

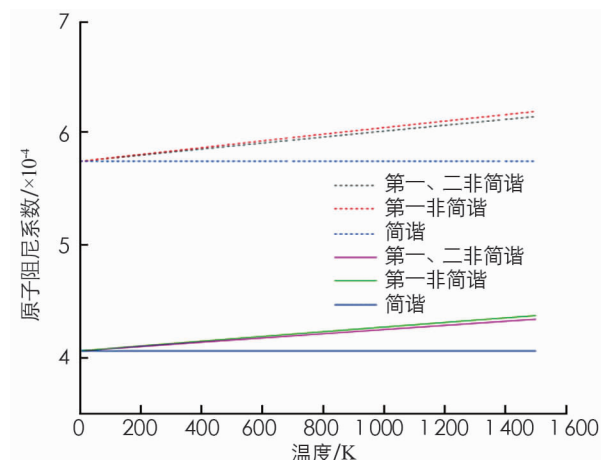


图 3 Pt 电极颗粒表面(实线)和体内(虚线)原子阻尼系数随温度的变化

由图 3 可看出,①在 $0 \sim 1\,500 \text{ K}$ 温度变化范围内颗粒体内的阻尼系数始终大于表面,且是表面的 1.414 倍;②在简谐近似下, Pt 电极颗粒体内和表面的阻尼系数为常量(体内为 5.74×10^{-4} ;表面为 4.06×10^{-4});③考虑非简谐效应后,阻尼系数随温度升高而线性增大,例如温度从 $T=300 \text{ K}$ 升温到 $1\,300 \text{ K}$ 时,电极颗粒体内与表面的原子阻尼系数平均分别增加了 $4.788\,1\%$ 和 $4.787\,8\%$;故温度愈高,电极颗粒的阻尼系数愈大,且与简谐近似下的差值愈大.

Pt 电极阻尼系数随温度升高而增大的原因是:由于温度升高,原子振动的非简谐效应越显著,声子与声子之间的非弹性碰撞加剧,能量损失增加,使得振动振幅、振动频率减小,故阻尼系数越大.

将求出的阻尼系数和体内原子振动的 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ 以及表面层原子振动的 $\epsilon'_0, \epsilon'_1, \epsilon'_2$, 代入(11),(12)和(13)式,得到给定时间 $t=0 \text{ s}$ 、颗粒平均半径 $R=10 \text{ nm}$ 时, Pt 电极材料原子平均位移随温度的变化关系,结果见图 4. 图 4 中的实线分别表示考虑到第二非简谐项、第一非简谐项和简谐近似下的结果.

由图 4 看出,①在简谐近似下,原子平均位移不随温度而变;②考虑非简谐效应后, Pt 电极材料的原子平均位移随温度升高而非线性增大,例如温度从 $T=300 \text{ K}$ 升温到 $1\,300 \text{ K}$ 时,原子平均位移平均变化了 337.080% ,故温度越高,原子平均位移与简谐近似下的差值愈大.

由(13)式,得到给定温度 $T=300, 600$ 和 800 K , 颗粒平均半径 $R=10 \text{ nm}$ 时,电极材料原子的平均位移随时间的变化关系(图 5),图 5 中曲线表示不同温度下平均位移随时间的变化关系,虚线表示考虑到第一非简谐项的结果,实线表示考虑到第二非简谐项的结果.

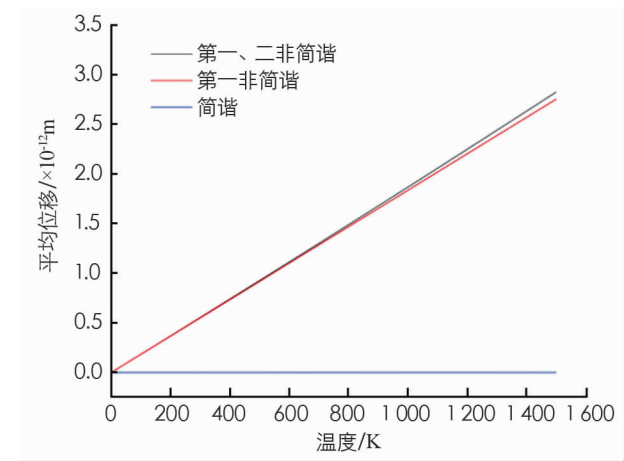


图 4 Pt 在时间 $t=0$ s 下电极材料原子的平均位移随温度的变化

由图 5 看出, ①在简谐近似下, 原子平均位移不随时间而变, ②考虑非简谐效应后, 在时间变化范围为 $0\sim3\,600$ s 时, Pt 电极材料原子的平均位移随时间的增长而按照负指数规律非线性减小, 例如, 在时间从 $t=500$ s 增加到 $3\,000$ s 时, 平均位移分别减小了 76.605% (300 K), 77.096% (600 K) 和 77.413% (800 K), 且实、虚曲线基本重合, 说明考虑第二非简谐项与第一非简谐项的差距不大, 故时间越短, 非简谐效应愈显著.

由(13)式, 得到时间取 $t=3\,600$ s 时, 温度 $T=300, 600$ 和 800 K 时, 电极材料原子的平均位移随颗粒平均半径的变化见图 6.

由图 6 看出, ①在半径变化范围 $1\sim10$ nm 内, 平均位移随着平均半径的增大而出现明显的非线性减小, 而简谐近似下原子平均位移不随半径而变; ②考虑到非简谐效应时, 在半径从 3 nm 变化到 9 nm 时, 平均位移分别减小了 37.716% (300 K), 37.866% (600 K) 和 37.964% (800 K), 所以线度愈小, 平均位移愈大, 非简谐效应愈显著.

由(14)式, 得到给定时间 $t=3\,600$ s 时, 温度 $T=300, 600$ 和 800 K 时, Pt 电极材料平均位移随孔隙度的变化见图 7.

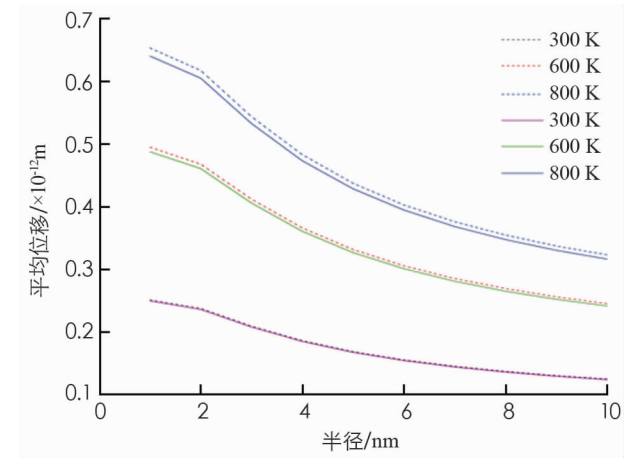


图 6 给定温度、时间情况下 Pt 电极平均位移随颗粒平均半径的变化

由图 7 看出, Pt 电极热膨胀系数随孔隙度的增大而增大, 但幅度极小; 考虑到非简谐效应, 孔隙度从 0.1 变化到 0.5 , 其 Pt 电极热膨胀系数平均分别增加了 $1.859\times10^{-4}\%$ (300 K), $1.882\times10^{-4}\%$ (600 K), $1.897\times10^{-4}\%$ (800 K); 故孔隙度愈大, 非简谐与简谐近似下的差距愈大, 即非简谐效应愈显著.

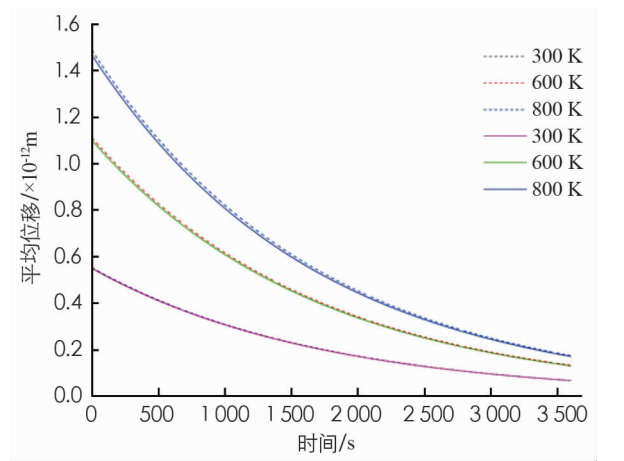


图 5 在不同温度下 Pt 电极材料原子平均位移随时间的变化

由图 7 看出, Pt 电极热膨胀系数随孔隙度的增大而增大, 但幅度极小; 考虑到非简谐效应, 孔隙度从 0.1 变化到 0.5 , 其 Pt 电极热膨胀系数平均分别增加了 $1.859\times10^{-4}\%$ (300 K), $1.882\times10^{-4}\%$ (600 K), $1.897\times10^{-4}\%$ (800 K); 故孔隙度愈大, 非简谐与简谐近似下的差距愈大, 即非简谐效应愈显著.

由(14)式, 得到给定时间 $t=3\,600$ s 时, 温度 $T=300, 600$ 和 800 K 时, Pt 电极材料平均位移随孔隙度的变化见图 7.

由图 7 看出, Pt 电极热膨胀系数随孔隙度的增大而增大, 但幅度极小; 考虑到非简谐效应, 孔隙度从 0.1 变化到 0.5 , 其 Pt 电极热膨胀系数平均分别增加了 $1.859\times10^{-4}\%$ (300 K), $1.882\times10^{-4}\%$ (600 K), $1.897\times10^{-4}\%$ (800 K); 故孔隙度愈大, 非简谐与简谐近似下的差距愈大, 即非简谐效应愈显著.

由(14)式, 得到给定时间 $t=3\,600$ s 时, 温度 $T=300, 600$ 和 800 K 时, Pt 电极材料平均位移随孔隙度的变化见图 7.

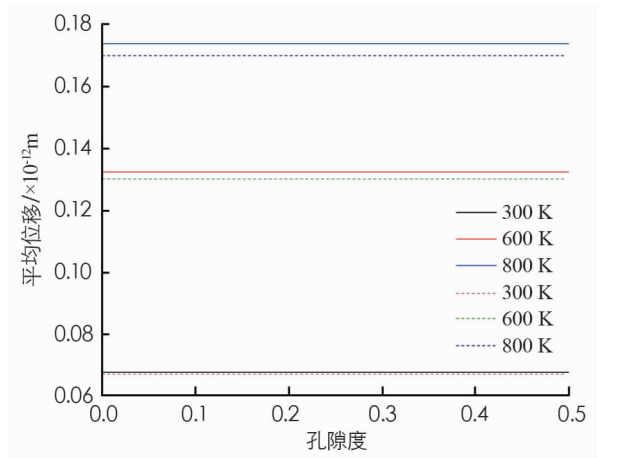


图 7 给定温度、时间情况下 Pt 电极原平均位移随孔隙度的变化

5 结 论

本研究考虑到原子非简谐振动,探讨了多孔 Pt 电极材料原子振动频率、阻尼系数随温度的变化特点。在此基础上,应用固体物理理论和方法,对电极材料的热膨胀性能随温度、时间、颗粒线度和孔隙度等的变化规律进行研究,结果表明:①原子振动频率随温度升高而线性增大,表面原子的振动频率总小于体内。原子振动的振幅受到的阻尼系数均随温度升高而增大,但体内与表面受的阻尼不同:体内阻尼系数大于表面,是表面的 1.414 倍。②Pt 电极材料原子平均位移随温度升高而非线性增大;随着时间的增长而按负指数规律非线性减小,衰减的情况与温度有关:温度愈高,衰减愈大;随颗粒平均半径的增大而非线性减小,线度愈小,原子平均位移愈大;随孔隙度的增加而非线性增大,但幅度极小,孔隙度从 0.1 到 0.5 时,原子平均位移仅变化了 $1.859 \times 10^{-4} \%$ (300 K), $1.882 \times 10^{-4} \%$ (600 K), $1.897 \times 10^{-4} \%$ (800 K)。③原子非简谐振动对 Pt 电极材料原子平均位移有重要影响:简谐近似下无热膨胀,原子振动频率、振幅、阻尼系数均为常数。考虑到非简谐效应后,原子振动频率、阻尼系数随温度升高而增大,且与简谐近似的差值愈大;温度越高、平均半径越小,时间越短,孔隙度越大,非简谐效应下原子平均位移与简谐近似下的差值愈大,即非简谐效应愈明显。

参考文献:

- [1] 罗志安. 氧化锆氧传感器电极性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [2] 罗志安, 肖建中. 氧化锆氧传感器铂电极的制备与表征 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(S1): 38-42.
- [3] 韩 庆, 冯 涛, 夏金峰, 等. 氧化锆氧传感器多孔 Pt/YSZ 电极的制备与表征 [J]. 功能材料与器件学报, 2013, 19(3): 114-118.
- [4] WANG Z, WANG T B, YANG J, et al. Research on Electrode Propertie of Heater for Planar Oxygen Sensor [J]. Key Engineering Materials, 2013, 544: 364-367.
- [5] 沙顺萍. ZrO₂ 氧传感器的电极制备及其响应特性研究 [J]. 材料开发与应用, 2018, 33(1): 88-93.
- [6] 熊 欣, 宋常立, 仲玉林. 表面物理 [M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985: 127-131.
- [7] 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.
- [8] 郑瑞伦, 穆 峰. 晶体铜的表面能与表面张力 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 1993, 18(1): 26-32.
- [9] 哈根穆勒. 固体电解质: 一般原理、特征、材料和应用 [M]. 陈立泉, 译. 北京: 科学出版社, 1984: 43-79.
- [10] 郑瑞伦. 固体理论及其应用 [M]. 重庆: 西南师范大学出版社, 1996: 267-271.
- [11] C·基泰尔. 固体物理导论 [M]. 杨顺华, 译. 北京: 科学出版社, 1979.

责任编辑 潘春燕