

原子非简谐振动对石墨烯/ZIF-67型复合材料蓄热性能及特征寿命的影响*

明庭尧¹, 高君华², 申凤娟², 周虹君², 何明全³

(1. 重庆城市科技学院 电气工程与智能制造学院, 重庆 永川 402167;

2. 重庆文理学院 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; 3. 重庆大学 物理学院, 重庆 401331)

摘要:利用石墨烯优良的特性与其他材料复合,可赋予复合材料优异的性质并兼具两者的优势;对石墨烯/ZIF-67型(CoO/RGO)复合材料的研究中,在考虑原子非简谐振动情况下采用固体物理学理论和方法,确定了该材料的德拜温度、定容比热和特征寿命随温度变化而变化的规律,并探讨了原子非简谐振动对上述指标的影响。结果表明:1) 石墨烯/ZIF-67型复合材料的德拜温度和定容比热的数值均随温度升高而增大,其中德拜温度随温度升高无较大变化,温度每升高1 K,德拜温度仅升高约0.003%;而定容比热随温度升高呈非线性增大,其中温度较低时定容比热变化较大,温度较高时定容比热有接近常量的趋势。2) 石墨烯/ZIF-67型复合材料的特征寿命约为232 d,并随温度升高而减少,但减少幅度不大,实际使用环境温度对该材料的特征寿命的影响很小。3) 若不考虑原子间的非简谐效应,石墨烯/ZIF-67型复合材料的德拜温度和特征寿命为常量;在考虑到原子非简谐振动项后,则它们均随温度变化而变化,且温度越高,非简谐效应产生的影响越明显;然而非简谐效应对该材料定容比热的影响不明显。研究结果有助于推动有关石墨烯/ZIF-67型复合材料的研究和应用。

关键词: 石墨烯/ZIF-67型复合材料;比热容;特征寿命;非简谐效应

中图分类号: O482.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2023)04-0129-07

石墨烯具有比表面积大、单层的苯环结构、优秀的导电性等特点,因而它的研究和应用前景极大,现已成为全球学者关注的焦点。近些年来,不少研究者对石墨烯及相关复合材料的传热和蓄热性能进行了一些研究,例如:Ouyang等人^[1]对石墨烯采用非平衡动力学模拟、用Brenner势计算了石墨烯的热导率;Luo等人^[2]用Monte-Carlo法对纵向磁场中的双层纳米石墨烯的内能和比热进行了研究;Yi等人^[3]研究了扭曲对双层石墨烯比热的影响;Ren等人^[4]解决了石墨烯德拜温度、热容量、热导率等性能随温度变化规律解析式的问题。但上述文献未研究如何将石墨烯与其他材料复合以及相关复合材料的蓄热、传热、寿命等这些在应用上非常重要的问题。此外,林启权等人^[5]对硬脂酸/氧化石墨烯复合相变储热材料的导热性能和导热性能稳定性进行了实验研究,霍燕芳等人^[6]对CoO/rGO复合催化剂的合成、表征和电性能进行了实验研究;王欣等人^[7]通过水热法来制备Co₃O₄/rGO纳米复合材料,并研究了该材料的电化学性能,给出了该材料的比容量稳定在350 mA·h·g⁻¹;苏孟兴等人^[8]制备了石墨烯负载Co的磁性复合材料,研究了该材料作为电磁屏蔽涂料时的性能;乔金丽等人^[9]制备了还原氧化石墨烯/过氧化聚吡咯膜负载Co(OH)₂的修饰电极,并将它用于对H₂O₂的检测,该电极具有检出限低、线性范围宽、选择性好等特点;Li等人^[10]制备的石墨烯-CoO/PEG复合相变材料,具有增强的太阳能-热能转换和存储能力,该材料的导热率与PEG/石墨烯材料相比提高了51.79%~152.46%,且具有高储能密度(131.94 J·g⁻¹)、良好的形状稳定性和高太阳能热能存储/释放率。但这些文献也没有研究石墨烯与过渡金属氧化物CoO复合所形成材料的蓄热性能,且主要是实验研究而不涉及理论方面。

* 收稿日期:2022-01-19 修回日期:2022-12-03 网络出版时间:2023-06-26T11:10

资助项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(No. 11904040);重庆市教育委员会科学技术研究项目(No. KJQN201902503; No. KJQN201801311; No. KJQN202101304);重庆市自然科学基金面上项目(No. cstc2020jcyj-msxmX0920);永川区自然科学基金项目(No. 2021yc-jckx20045)

第一作者简介:明庭尧,男,副教授,研究方向为理论物理, E-mail: mtyy_007@163.com; 通信作者:高君华,女,讲师,博士研究生, E-mail: 958791911@qq.com

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/50.1165.N.20230625.1638.022>

最近几年,Zha 等人^[11]制备了石墨烯/ZIF-67 型(CoO/RGO)复合材料。而明庭尧等人^[12]虽然已从理论上对 CoO 的蓄热性能变化规律进行了一些研究,但还未研究石墨烯/ZIF-67 型复合材料的蓄热性能随温度的变化规律,更未研究该材料的特征寿命随温度的变化规律、非简谐振动对它的影响等这些亟待解决的问题。为此,本研究将通过建立物理模型并用固体物理理论和方法对上述这些问题进行理论研究。

1 物理模型和简谐系数及非简谐系数

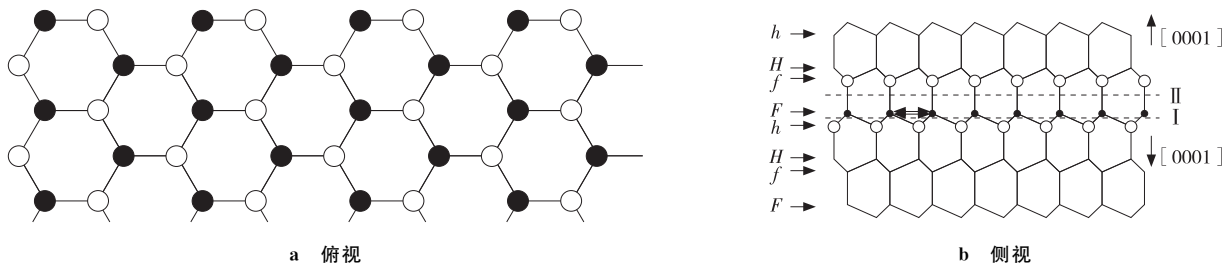
作为一种电极材料,石墨烯/ZIF-67 型复合材料表面较光滑且具有标准的菱形十二面体几何形状,它的内核是 CoO(粒径约 100 nm),近似为球体;外层为多层石墨烯(层厚度在 20~30 nm,平均层厚度可取 25 nm),石墨烯均匀的包覆在 ZIF-67 颗粒表面,形成石墨烯/ZIF-67 颗粒状纳米材料^[11]。

设石墨烯无缺陷,且石墨烯层与内核 ZIF-67(CoO)原子相互作用很弱可忽略其中相互作用(因其中主要是物理吸附起作用),此外还忽略石墨烯层之间的作用。石墨烯单层为由 C 原子构成的二维六角格子平面系统(图 1),原子位于顶点,原子相互作用能^[13]为:

$$\varphi = -V_2 \{ 1 + [(9 \times 0.154 \times 10^4 \hbar^2 a_0^{10}) / (2m)] / (V_2 d^{12}) + 5\beta_2 (V_1 / V_2)^2 \}, \quad (1)$$

式(1)中: V_1 为金属化学能; V_2 为原子的共价能,它与键长 d 的关系为 $V_2 = (3.26\hbar^2) / (md^2)$ (式中 \hbar 为约化普朗克常数, m 为自由电子的质量); a_0 为玻尔半径; β_2 是与维数有关的参量。

内核 ZIF-67 是闪锌矿/纤锌矿型晶体结构,为密排六角点阵。CoO 中 Co 和 O 由六角排列的原子面按 $HhFfHhFf$ 次序堆垛而成,其中: H 、 F 面表示 Co 原子面, h 、 f 面表示 O 原子面。这一六角排列面间距和金刚石结构的原子面间距类似,如 H 面和 h 面之间的距离是 h 面和 F 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。晶体结构的俯视和侧视如图 2a、b 所示。



注: I、II 可看成晶体格点列在相互平行的直线系,[0001]为晶向指数, H 、 F 面表示 Co 原子面, h 、 f 面表示 O 原子面。

图 2 CoO 的原子排列

Fig. 2 Atomic arrangement of cobalt oxide

CoO 中 O 与 O 以及 O 与 Co 的原子间相互作用势 $U(r)$ 为^[14]: $U(r) = A'e^{-r/\rho} - Cr^{-6} + (q_1q_2)/r$, 式中: r 为原子间作用距离; A' 、 C 和 ρ 是经验参数; q_1 、 q_2 分别为两作用原子的电量。上式中 $(q_1q_2)/r$ 是以 $a_0 = 0.053$ nm 为单位得到的,当以 eV 为能量单位、nm 为长度单位时,上式就变为:

$$U(r) = A'e^{-r/\rho} - Cr^{-6} + (14.42183q_1q_2)/r, \quad (2)$$

A' 、 C 、 ρ 、 q_1 和 q_2 的具体数值如表 1 所示。

表 1 O—O、Co—O 的参数值

Tab. 1 The parameter values of O—O and Co—O

离子对	A'/eV	ρ/nm	$C/(\text{eV} \cdot \text{nm}^6)$	q_1/e	q_2/e	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	3.2×10^{-7}	-2	-2	Co—O	1 502.11	0.034 77	5.1×10^{-6}	2	-2

Co 原子间相互作用势可写为如下形式^[15]:

$$U(r) = (g/r) \exp(r/r_0) \{ \exp[(-2n(r-r_0))/\lambda_D] - 2\exp[(-n(r-r_0))/\lambda_D] \}, \quad (3)$$

其中: λ_D 为平均德拜波长, r_0 为平衡时原子间距, g 为与成键相关量; n 为键强参数, 它们的具体数值见表 2。

表 2 Co—Co 的参量值

Tab. 2 The parameter values of Co—Co

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

设热振动时原子间距离 $r = r_0 + \delta$ (δ 为原子对平衡位置的位移), 将原子相互作用能 $\varphi(r)$ 在平衡位置附近展开, 有: $\varphi(\delta) = \varphi(0) + (1/2)\epsilon_0\delta^2 + \epsilon_1\delta^3 + \epsilon_2\delta^4 + \dots$, 其中: $\varphi(0)$ 为平衡时原子相互作用能, ϵ_0 、 ϵ_1 和 ϵ_2 分别称为简谐系数、第一非简谐系数和第二非简谐系数。

由式(2)和式(3)可求得 O 原子的简谐系数($\epsilon_{0,O}$)和第一、第二非简谐系数($\epsilon_{1,O}$ 、 $\epsilon_{2,O}$)以及 Co 原子的简谐系数($\epsilon_{0,Co}$)和第一、第二非简谐系数($\epsilon_{1,Co}$ 、 $\epsilon_{2,Co}$), 利用质心运动定理, 用 $\epsilon_{0,CoO} = (M_{Co}\epsilon_{0,Co} + M_O\epsilon_{0,O})/(M_O + M_{Co})$ 可求得 CoO 的简谐系数($\epsilon_{0,CoO}$); 用 $\epsilon_{1,CoO} = (M_{Co}\epsilon_{1,Co} + M_O\epsilon_{1,O})/(M_O + M_{Co})$ 和 $\epsilon_{2,CoO} = (M_{Co}\epsilon_{2,Co} + M_O\epsilon_{2,O})/(M_O + M_{Co})$ 可求得 CoO 的第一、第二非简谐系数($\epsilon_{1,CoO}$ 、 $\epsilon_{2,CoO}$), 其中: M_{Co} 、 M_O 和 M_{CoO} 分别表示 Co、O 和 CoO 的原子(分子)质量。石墨烯的简谐系数($\epsilon_{0,g}$)和第一、第二非简谐系数($\epsilon_{1,g}$ 、 $\epsilon_{2,g}$)可由式(1)求得^[16]。

2 德拜温度

德拜温度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最大频率即德拜频率振动时晶体具有的温度。石墨烯的德拜温度($\theta_{D,g}$)随温度(T)的变化可用下式表示^[16]:

$$\theta_{D,g} = \theta_{D0,g} \{ 1 + [(15\epsilon_{1,g}^2)/(\epsilon_{0,g}^2) - (2\epsilon_{2,g})/\epsilon_{0,g}] k_B T \}, \quad (4)$$

其中: $\theta_{D0,g}$ 为石墨烯在绝对零度时的德拜温度, 它与 $\epsilon_{0,g}$ 和石墨烯的原子质量(M_g)之间的关系为 $k_B \theta_{D0,g} = \hbar \sqrt{(8\epsilon_{0,g})/(3M_g)}$ (式中 k_B 为玻尔兹曼常数)。

类似地, O、Co 原子的德拜温度 $\theta_{D,O}$ 和 $\theta_{D,Co}$ 分别为:

$$\theta_{D,O} = \theta_{D0,O} \{ 1 + [(15\epsilon_{1,O}^2)/(\epsilon_{0,O}^2) - (2\epsilon_{2,O})/\epsilon_{0,O}] k_B T \},$$

$$\theta_{D,Co} = \theta_{D0,Co} \{ 1 + [(15\epsilon_{1,Co}^2)/(\epsilon_{0,Co}^2) - (2\epsilon_{2,Co})/\epsilon_{0,Co}] k_B T \}.$$

利用质心运动定理, 可得 CoO 的德拜温度($\theta_{D,CoO}$)计算公式为: $\theta_{D,CoO} = (M_{Co}\theta_{D,Co} + M_O\theta_{D,O})/(M_{Co} + M_O)$ 。则石墨烯/ZIF-67 型复合材料的平均德拜温度($\bar{\theta}_D$)为:

$$\bar{\theta}_D = (M_g\theta_{D,g} + M_{CoO}\theta_{D,CoO})/(M_g + M_{CoO}). \quad (5)$$

3 定容热容量

按照晶格热容量理论^[17], 将德拜温度模型应用于二维晶体, 则石墨烯摩尔定容热容量($c_{v,g}$)为:

$$c_{v,g} = 2Rf_{D,g}(\theta_{D,g}/T), \quad (6)$$

其中: R 为气体普适常数, $f_{D,g}(\theta_{D,g}/T)$ 是以 $\theta_{D,g}/T$ 为变量的二维德拜函数, 且 $f_{D,g}(\theta_{D,g}/T) = 2(T/\theta_{D,g})^2 \int_0^{\theta_{D,g}/T} [x^2/(e^x - 1)] dx$ 。利用石墨烯定容比热 $c'_{v,g}$ 与 $c_{v,g}$ 的关系 $c'_{v,g} = c_{v,g}/\mu_g$ (μ_g 为石墨烯摩尔质量), 求得 $c'_v = [(2R)/\mu_g] f_D(\theta_{D,g}/T)$ 。

鉴于内核材料为三维晶体, 类似石墨烯定容比热, 可求得 ZIF-67 内核的定容比热($c'_{v,CoO}$)为 $c'_v = [(3R)/\mu_{CoO}] f_{D,CoO}(\theta_{D,CoO}/T)$, 其中 $f_{D,CoO}(\theta_{D,CoO}/T)$ 是以 $\theta_{D,CoO}/T$ 为变量的三维德拜函数, 且 $f_{D,CoO}(\theta_{D,CoO}/T) = 3(T/\theta_{D,g})^3 \int_0^{\theta_{D,CoO}/T} [(x^4 e^x)/(e^x - 1)^2] dx$ 。

由石墨烯/ZIF-67 型复合材料的蓄热量为外壳层与 ZIF-67 内核体材料蓄热量之和求得石墨烯/ZIF-67 型复合材料的平均定容比热(\bar{c}_v)为:

$$\bar{c}_v = (M_g c'_{v,g} + M_{CoO} c'_{v,CoO})/(M_g + M_{CoO}). \quad (7)$$

4 特征寿命

在影响材料寿命的诸多因素中,首要考虑的是材料的老化。老化的机理之一是自动催化和自由基链式反应,类似于原子核衰变^[18]。从物理角度看,材料是由原子组成,原子总是在平衡位置附近作非简谐振动,原子振动遵从的是负指数衰减规律。原子振动的非简谐效应使材料发生热膨胀,造成材料的大小和形状、材料内原子结构和原子间的相互作用、声子-电子相互作用等产生变化,甚至使材料产生形变、脱落,导致材料原有性能降低甚至不能使用。上述这种衰退情况用阻尼系数描述,而它的倒数称为特征寿命,后者表示材料性能由 1 变为 $1/e \approx 1/2.72$ 所需的时间。

描述石墨烯的阻尼系数(β_g)和特征寿命(η_g)随温度变化而变化的关系式分别为^[19]:

$$\begin{aligned}\beta_g(T) &= (1/2)\kappa[(\hbar\omega_{0,g})/M_g]^{1/2}\{1+[(15\epsilon_{1,g}^2)/(2\epsilon_{0,g}^3)-(2\epsilon_{2,g})/\epsilon_{0,g}^2]k_B T\}^{1/2}, \\ \eta_g(T) &= 1/\beta_g(T) = (2/\kappa)[(\hbar\omega_{0,g})/M_g]^{-1/2}\{1+[(15\epsilon_{1,g}^2)/(2\epsilon_{0,g}^3)-(2\epsilon_{2,g})/\epsilon_{0,g}^2]k_B T\}^{-1/2},\end{aligned}\quad (8)$$

其中: $\omega_{0,g} = (\epsilon_{0,g}/M_g)^{1/2}$ 是 $T=0$ K 时石墨烯中原子的振动频率,而 $\kappa = (\omega_g - \omega_{0,g})/\omega_g$ 为阻尼对原子振动频率的影响参量(ω_g 为石墨烯中原子在某一温度的振动频率),体现出非简谐效应、表面等对原子振动频率的影响。对于小阻尼情况, κ 的取值在 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ 数量级,它的具体数值可由它得到结果与实验比较确定,也可以通过具体情况因表面原子与内部原子非简谐振动的差异用下式来估计:

$$\kappa = [1/(6\hbar\omega_g)](-\epsilon_{1,g}\bar{\xi}^3 - \epsilon_{2,g}\bar{\xi}^4)\{1 - [1 - (3a)/R_0]^3\}.$$

式中: a 为晶格常数, R_0 为颗粒平均半径, $\bar{\xi}$ 为弛豫时间为 0 时室温(300 K)内部原子平均位移,通过已知数据计算,这里 κ 的取值为 4.5×10^{-10} 。

同样地,ZIF-67 内核材料的阻尼系数(β_{CoO})和特征寿命(η_{CoO})随温度变化而变化的关系式分别为:

$$\begin{aligned}\beta_{CoO}(T) &= (1/2)\kappa[(\hbar\omega_{0,CoO})/M_{CoO}]^{1/2}\{1+[(15\epsilon_{1,CoO}^2)/(2\epsilon_{0,CoO}^3)-(2\epsilon_{2,CoO})/\epsilon_{0,CoO}^2]k_B T\}^{1/2}, \\ \eta_{CoO}(T) &= 1/\beta_{CoO}(T) = (2/\kappa)[(\hbar\omega_{0,CoO})/M_{CoO}]^{-1/2}\{1+[(15\epsilon_{1,CoO}^2)/(2\epsilon_{0,CoO}^3)-(2\epsilon_{2,CoO})/\epsilon_{0,CoO}^2]k_B T\}^{-1/2}.\end{aligned}\quad (9)$$

其中 $\omega_{0,CoO}$ 、 ω_{CoO} 分别为 $T=0$ K 时 CoO 中原子的振动频率和 CoO 中原子在某一温度的振动频率。

而石墨烯/ZIF-67 型复合材料的特征寿命($\bar{\eta}_{gCoO}$)随温度的变化按质心定理由下式决定:

$$\bar{\eta}_{gCoO}(T) = (M_g\eta_g(T) + M_{CoO}\eta_{CoO}(T))/(M_g + M_{CoO}).\quad (10)$$

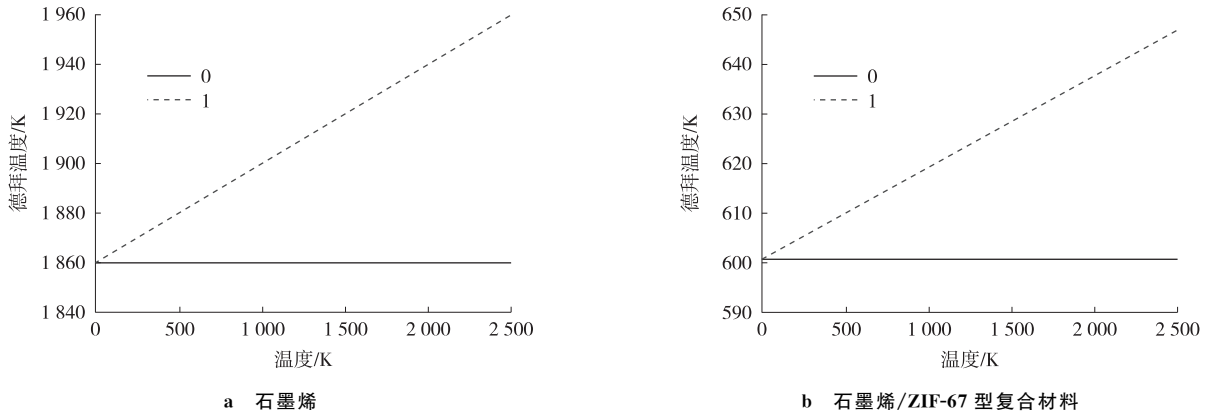
5 非简谐振动对材料蓄热性能及特征寿命的影响

文献[16]给出石墨烯的简谐系数 $\epsilon_{0,g} = 3.5388 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,第一非简谐系数 $\epsilon_{1,g} = -3.49725 \times 10^{12} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$,第二非简谐系数 $\epsilon_{2,g} = 3.2014 \times 10^{22} \text{ J} \cdot \text{m}^{-4}$ 。此外,文献[12]已求出 CoO 简谐系数 $\epsilon_{0,CoO} = 2.2064 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,第一非简谐系数 $\epsilon_{1,CoO} = -0.204 \times 10^{12} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$,第二非简谐系数 $\epsilon_{2,CoO} = -0.6054 \times 10^{22} \text{ J} \cdot \text{m}^{-4}$ 。C、O 和 Co 的原子质量分别为 $M_C = 0.19927 \times 10^{-25} \text{ kg}$, $M_O = 0.26568 \times 10^{-25} \text{ kg}$, $M_{Co} = 0.97803 \times 10^{-25} \text{ kg}$,而它们的摩尔质量分别为 $\mu_C = 12 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mu_O = 16 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mu_{Co} = 58 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求得 CoO 分子质量 $M_{CoO} = 1.24371 \times 10^{-25} \text{ kg}$,摩尔质量 $\mu_{CoO} = 74 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将上述数据代入式(4)和式(5),得到石墨烯和石墨烯/ZIF-67 型复合材料的德拜温度随温度变化而变化的曲线。由图 3 可知:1) 石墨烯和石墨烯/ZIF-67 型复合材料的德拜温度均随温度升高而线性升高;石墨烯/ZIF-67 型复合材料的德拜温度比石墨烯的德拜温度低得多,但随温度升高而更快地升高——当温度由 0 K 向 2 500 K 变化时,石墨烯的德拜温度升高了约 5.38%,而石墨烯/ZIF-67 型复合材料的德拜温度升高了约 8.33%。2) 在简谐近似情况下,石墨烯的德拜温度为常量,约为 1 860 K,而石墨烯/ZIF-67 型复合材料的德拜温度也为一常量,接近 600 K,与前者相比下降了近 70%。而考虑非简谐效应后,两者的德拜温度随温度升高而线性升高,且温度愈高,非简谐效应下德拜温度升高程度更明显,即非简谐效应愈明显。

将上述数据代入式(6)和式(7),分别得到石墨烯和石墨烯/ZIF-67 型复合材料的定容比热随温度变化而变化的曲线。图 4 显示:1) 石墨烯和石墨烯/ZIF-67 型复合材料的定容比热均随温度升高而非线性增大,其中石墨

烯的定容比热增加较快且不趋于常量,而是随温度升高而缓慢增大;但石墨烯/ZIF-67 型复合材料的定容比热在温度较低时增加较快,在温度较高时增加较慢,且趋于一个常量。2) 与简谐近似时的定容比热相比,考虑非简谐振动后的石墨烯定容比热稍有减小,尤其是在高温处较明显;但对于复合后的石墨烯/ZIF-67 型复合材料而言,非简谐效应并不明显。上述石墨烯定容比热随温度变化而变化的规律与文献[20]的有关结果一致。



注:0,1 分别是简谐近似、非简谐的结果,下同。

图 3 德拜温度随温度的变化

Fig. 3 Distribution of Debye temperature with temperature

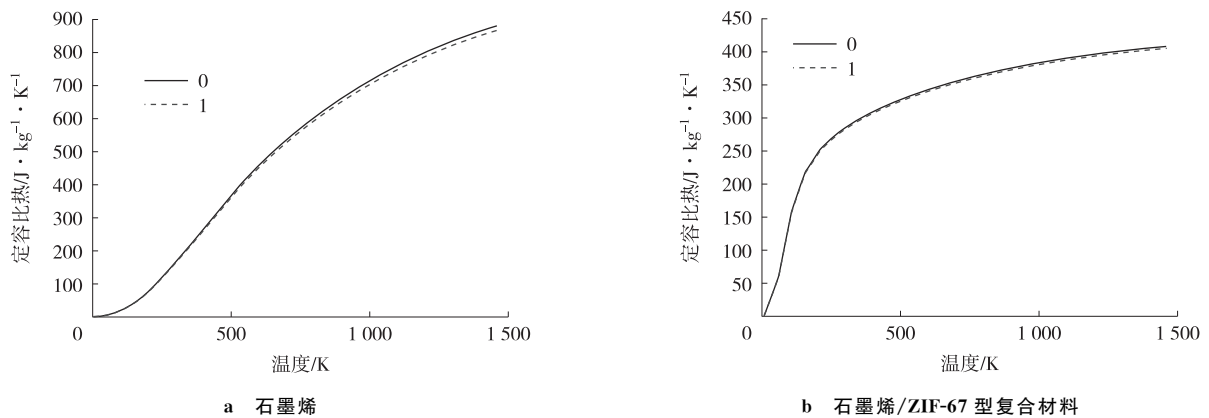


图 4 定容比热随温度的变化

Fig. 4 Distribution of specific heat capacity with temperature

将上述数据代入式(8)、(9)和(10),得到石墨烯/ZIF-67 型复合材料的特征寿命随温度变化而变化的曲线。由图 5 可知:1) 石墨烯/ZIF-67 型复合材料的特征寿命随温度升高而减小,但减小幅度甚微——当温度由 0 K 升到 1 500 K,该材料的特征寿命只减小 0.008×10^7 s(约 0.93 d)。因此,温度对石墨烯/ZIF-67 型复合材料的特征寿命无明显的影响。2) 在简谐近似情况下,石墨烯/ZIF-67 型复合材料的特征寿命为常量,接近 $2.004 568 84 \times 10^7$ s(约 232 d)。考虑非简谐效应后,石墨烯/ZIF-67 型复合材料的特征寿命随温度升高而减少;特别是在高温处,该材料特征寿命的非简谐结果与简谐结果的差异非常明显,说明非简谐效应很明显。

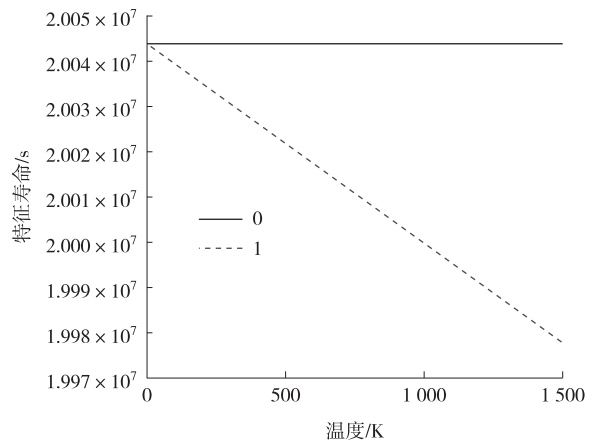


图 5 石墨烯/ZIF-67 型复合材料的特征寿命随温度的变化

Fig. 5 Characteristic life distribution of graphene/ZIF-67 composites with temperature

6 结束语

原子非简谐振动对石墨烯/ZIF-67 型复合材料的蓄热性能及特征寿命有着重要的影响:1) 石墨烯/ZIF-67 型复合材料的德拜温度、定容比热和特征寿命均随温度变化而变化,相关变化规律由式(5)、(7)和(10)决定。2) 在简谐近似情况下,石墨烯/ZIF-67 型复合材料的德拜温度和特征寿命均为常量。在考虑到原子非简谐振动项后,则该材料的德拜温度、特征寿命随温度变化而变化,且温度越高非简谐效应就越明显,其中:德拜温度随温度的变化没有较大改变,温度每升高 1 K,德拜温度仅升高约 0.003%;特征寿命值约为 232 d,并随温度升高而减少,但减少幅度甚微,温度每升高 1 K,特征寿命仅减少约 0.000 2%。因此实际使用环境温度对石墨烯/ZIF-67 型复合材料特征寿命的影响很小。3) 石墨烯/ZIF-67 型复合材料的定容比热随温度升高而非线性增大;当温度较低时定容比热变化较大,温度较高时定容比热有接近常量的趋势。在简谐近似情况下,石墨烯/ZIF-67 型复合材料的定容比热值比实际值稍大;在考虑到原子非简谐效应后,该材料的定容比热值更与实际值接近,但非简谐效应在其中产生的影响不明显。研究结果有助于推动有关石墨烯/ZIF-67 型复合材料的研究和应用。

参考文献:

- [1] OUYANG T, CHEN Y P, YANG K K, et al. Thermal transport of isotopic-superlattice graphene nanoribbons with zigzag edge [J]. *Europhysics Letters*, 2009, 88(2): 28002.
- [2] LUO X H, WANG W, CHEN D D, et al. Monte Carlo study of internal energy and specific heat of a nano-graphene bilayer in a longitudinal magnetic field [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2016, 491: 51-58.
- [3] YI K S, KIM D, PARK K S, et al. Roles of edge states in the specific heat and magnetic ordering of graphene strips [J]. *Physica E*, 2008, 40(5): 1715-1717.
- [4] REN X X, KANG W, CHENG Z F, et al. Temperature-dependent debye temperature and specific capacity of graphene [J]. *Chinese Physics Letters*, 2016, 33(12): 105-109.
- [5] 林启权, 周行, 董文正, 等. CoO 和 Cr₂O₃ 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(3): 44-48.
LIN Q Q, ZHOU H, DONG W Z, et al. Effect of CoO and Cr₂O₃ composite doping on densification and high-temperature oxidation resistance of cermets [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(3): 44-48.
- [6] 霍燕芳, 刘莉, 张娜娜, 等. CoO/rGO 复合催化剂的合成、表征和电性能研究 [J]. *潍坊学院学报*, 2020, 20(2): 6-8.
HUO Y F, LIU L, ZHANG N N, et al. Synthesis, characterization and electrical properties of CoO/rGO Copositive catalyst [J]. *Journal of Weifang University*, 2020, 20(2): 6-8.
- [7] 王欣, 于思洋, 赵梦媛, 等. 四氧化三钴/还原氧化石墨烯复合材料制备及其性能的研究 [J]. *中国金属通报*, 2019(5): 146-147.
WANG X, YU S Y, ZHAO M Y, et al. Preparation and properties of Co₃O₄/reduced graphene oxide composites [J]. *China Metal Bulletin*, 2019(5): 146-147.
- [8] 苏孟兴, 刘奇, 王晶晶. 电磁屏蔽涂料用石墨烯负载氧化钴磁性复合材料的制备及性能研究 [J]. *中国涂料*, 2018, 33(4): 43-47.
SU M X, LIU Q, WANG J J. Preparation of cobalt oxide/graphene magnetic compound material for electromagnetic shielding coatings and research on its performance [J]. *China Coatings*, 2018, 33(4): 43-47.
- [9] 乔金丽, 高小玲, 徐娜, 等. 还原氧化石墨烯/过氧化聚吡咯膜负载氢氧化钴修饰电极检测过氧化氢 [J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2016, 34(3): 55-59.
QIAO J L, GAO X L, XU N, et al. Determination of hydrogen peroxide using a modified electrode composed of Co(OH)₂ loaded on the reduced graphene and overoxidized polypyrrole film [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2016, 34(3): 55-59.
- [10] LI Y, LI Y Q, HUANG X B, et al. Graphene-CoO/PEG composite phase change materials with enhanced solar-to-thermal energy conversion and storage capacity [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 195: 108197.
- [11] ZHA X T, WU Z K, CHENG Z F, et al. High performance energy storage electrodes based on 3D Z-CoO/RGO nanostructures for supercapacitor applications [J]. *Energy*, 2021, 220: 119696.
- [12] 明庭尧, 周虹君, 高君华, 等. CoO 热性能变化规律研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2022, 44(8): 127-134.
MING T Y, ZHOU H J, GAO J H, et al. Study of the variation of thermal properties of CoO [J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2022, 44(8): 127-134.
- [13] DAVYDOV S Y, SABIROVA G I. Model of adsorption on graphene [J]. *Physics of the Solid State*, 2011, 53(3): 654-664.

- [14] 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.
WANG J L. Molecular dynamics simulation of solid electrolyte YSZ[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [15] 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, 1987(2): 60-68.
WAN S M. Electronic theory of potential energy function of interaction between atoms in solids and elasticity of alkali metals and alkaline earth metals[J]. Science of China: Part A, 1987(2): 60-68.
- [16] 郑瑞伦, 夏继宏, 杨文耀. 石墨烯材料热学和电学性能研究: 从非简谐效应视角[M]. 成都: 西南交通大学出版社, 2019.
ZHENG R L, XIA J H, YANG W Y. Study on thermal and electrical properties of graphene materials; from the perspective of non harmonic effects[M]. Chengdu: Southwest Jiaotong University Press, 2019.
- [17] 黄昆. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
HUANG K. Solid State Physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2015.
- [18] 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.
LÜ G Y, ZHU H, LIN A, et al. Study on the evaluation system of aging and anti-aging of polymer materials[J]. Chemistry & Bioengineering, 2006, 23(6): 1-4.
- [19] 李雪, 伏春平, 程正富, 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): 8-15.
LI X, FU C P, CHENG Z F, et al. On the law of atomic vibration of sensor porous electrode material with temperature[J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2021, 46(9): 8-15.
- [20] REN X X, KANG W, CHENG Z F, et al. Temperature-dependent Debye temperature and specific capacity of graphene[J]. Chinese Physics Letters, 2016, 33(12): 105-109.

Effect of Anharmonic Vibration on Heat Storage Properties and Characteristic Life of Graphene/ZIF-67 Composites

MING Tingyao¹, GAO Junhua², SHEN Fengjuan², ZHOU Hongjun², HE Mingquan³

(1. School of Electrical Engineering and Intelligent Manufacturing, Chongqing Metropolitan College of Science and Technology, Yongchuan Chongqing 402167; 2. New Energy Storage Device and Application Engineering Research Center, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan Chongqing 402160; 3. School of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

Abstract: The excellent properties of graphene to composite with other materials can endow materials with excellent properties, making them have both advantages. Graphene/ZIF-67 composites are studied. The variation laws of Debye temperature, heat capacity and characteristic life with temperature are determined by using solid physics theory and method, and the influence of atomic anharmonic vibration on it is discussed. The results show that: 1) the Debye temperature and constant volume specific heat increase with the increase of temperature. Among them, the Debye temperature has little change with temperature. For every 1 K increase, the Debye temperature only increases by nearly 0.003%. The specific heat of constant volume increases nonlinearly with the increase of temperature, which changes greatly at low temperature and tends to be close to constant at high temperature. 2) The characteristic life is about 232 days, which decreases with the increase of temperature, but changes little. The service ambient temperature has little effect on the life. 3) If the anharmonic effect between atoms is not considered, the Debye temperature and characteristic life are constant. After considering the anharmonic vibration term of atoms, they all change with the temperature. The higher the temperature, the more significant the influence of anharmonic effect is, but the influence of anharmonic effect on its constant volume specific heat is not obvious. The results will promote the research and application of Graphene/ZIF-67 composites.

Keywords: graphene/ZIF-67 composites; specific heat capacity; characteristic life; anharmonic effect

(责任编辑 方 兴)