

# 多孔铂电极的蓄热传热性能及热稳定性研究

高君华<sup>1,2</sup>, 程正富<sup>1</sup>, 郑瑞伦<sup>1</sup>, 田亮亮<sup>1</sup>, 宋静<sup>3</sup>

(1. 重庆文理学院 电子信息与电气工程学院, 重庆 402160)

(2. 黑龙江大学 电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(3. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

**摘要:** 本研究应用固体物理理论和方法, 研究了氧传感器多孔 Pt 电极材料的热容量、热导率等蓄热传热性能及其热稳定性随温度、时间和晶粒半径的变化规律, 探讨了原子非简谐振动对电极材料蓄热传热性能及热稳定性的影响。研究表明, 多孔 Pt 电极的定容热容量随温度的升高先增大后趋于恒定, 随晶粒半径和时间的增大而减小; 多孔 Pt 电极的蓄热性能热稳定性系数随温度的升高先急剧增大后迅速减小, 最后趋于恒定, 在温度约 60 K 时, 其蓄热性能热稳定性最差; 多孔 Pt 电极的热导率随温度的升高先急剧减小后趋于恒定, 随晶粒半径的增加而增大, 随时间的增长而减小; 表面层对热导率的贡献随温度升高先急剧减小后趋于 0; 多孔 Pt 电极原子振动的非简谐效应使其热容量有所减小, 而使蓄热性能热稳定性系数和热导率有所增大。本研究所得结果与其他文献的结果基本一致, 其结论可为固体电解质氧传感器的稳定性问题提供理论指导。

**关键词:** 多孔 Pt 电极; 热容量; 热导率; 蓄热稳定性; 非简谐效应

**中图分类号:** TP212

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)07-2533-07

电极材料是决定氧传感器性能的关键因素之一, 其性质和寿命直接关系到传感器的时间漂移性质<sup>[1-3]</sup>。目前国内外已有一些文献对传感器电极的制备及其性质进行了一些研究, 但主要集中在电极的微结构和形貌对其特性的影响<sup>[4-8]</sup>, 而对电极材料自身的蓄热传热性能随温度或时间的变化规律鲜见文献报道。电极材料的性能和稳定性不仅与其制备工艺相关, 也和服役时间与工作环境密切相关<sup>[9-10]</sup>, 因此研究电极材料服役期间的物理特性, 特别是其热力学性能和热稳定性随时间的变化规律, 有助于预测传感器的使用寿命, 减少时间漂移对传感器的影响<sup>[11-13]</sup>。目前已有一些学者开展了关于电极材料热膨胀、热应力、强度等关键热力学性能的研究。Zhang 等<sup>[14]</sup>从理论上分析了粒径对纳米电极电化学反应热力学函数的影响, 并在实验上验证了粒径对纳米电极热力学性质的显著影响; Wang 等<sup>[15]</sup>制备了不同粒径的纳米 Bi 电极, 测定并研究了粒径对电极电位、温度系数和热力学函数的影响; Fu 等<sup>[16]</sup>在理论上推导了纳米电极的平衡常数、热力学性质和可逆反应热对纳米粒子尺寸和形貌的影响, 并在实验上得到了验证; Tao 等<sup>[17]</sup>介绍了多孔电极或电解质-电极界

面中电解质的平衡和非平衡热力学, 引入经典的非平衡热力学理论解释了不同输运过程的耦合效应, 并给出了使用动态密度泛函理论研究电化学系统中非平衡态热力学问题的可能性。但是这些研究并未给出电极材料自身的蓄热传热性能随温度或时间的变化规律解析式, 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的微观机理, 更无法对传感器稳定性和工作寿命进行精准的预测。鉴于电极材料热容量、热导率等性能和热稳定性的重要性, 本研究将考虑到原子振动非简谐效应和电极材料的多孔性、表面效应这些显著的特点, 应用固体物理理论, 研究传感器电极材料蓄热传热性能及其热稳定性随温度和时间的变化规律, 以 Pt 电极为例, 探讨原子非简谐振动和表面效应的影响, 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。

## 1 多孔铂电极蓄热性能及热稳定性

传感器多孔 Pt 电极材料中有许多小孔, 在研究多孔 Pt 电极材料的蓄热和传热性能随温度的变化规律时, 作为简单考虑, 可将其看为由许多大小、形状差

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2020jcyj-msxmX0920); 重庆市教委科技项目 (KJQN202101304); 重庆市永川区自然科学基金 (2021yc-jckx20045); 重庆市教委在渝高校与中科院所属院所合作项目 (HZ2021013)

作者简介: 高君华, 女, 1989 年生, 博士生, 讲师, 重庆文理学院电子信息与电气工程学院, 重庆 402160, E-mail: 1202879@s.hlju.edu.cn

别不大的颗粒彼此靠近而成。本研究作者在文献[18]中, 已将多孔 Pt 电极材料视为由半径相同的硬球型 Pt 晶粒堆积而成(如图 1 所示), 并给出 Pt 原子振动的简谐系数  $\varepsilon_0$  与第一、第二非简谐系数  $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$ , 以及表面原子振动的简谐系数  $\varepsilon_0'$ 、第一和第二非简谐系数  $\varepsilon_1'$  和  $\varepsilon_2'$  与体内的  $\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$  的关系。

材料蓄热性能可由热容量来表征。热容量为电子和声子贡献的热容量之和:  $C_v=C_e+C_p$ , 其中电子贡献的摩尔热容很小, 在很低温度时才得以体现, 在传感器应用温度环境可不予考虑。

采用德拜模型, 在热平衡态时, 三维晶体的摩尔定容热容量  $C_{vp}$  可用式(1)表示<sup>[19]</sup>:

$$C_{vp}(T) = 3R_0 f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (1)$$

式中的  $R_0$  为气体常数,  $f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  是以  $\theta_D/T$  为变量的三维德拜函数, 用式(2)表示:

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

这里  $\theta_D$  为德拜温度, 考虑到非简谐效应后, 与温度的关系为:

$$\theta_D = \theta_{D0} \left[ 1 + \left( \frac{15\varepsilon_1^2}{2\varepsilon_0^3} - \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right] \quad (3)$$

式中的  $\theta_{D0} = (\hbar/k_B)(\varepsilon_0/M)^{1/2}$ , 是  $T=0$  K 时的德拜温度, 其中  $M$  是原子的质量; 式(3)中  $k_B$  是玻尔兹曼常数。

对表面层, 相应的摩尔定容热容量  $C'_{vp}$  可用式(4)表示:

$$C'_{vp}(T) = 3R_0 f'_D\left(\frac{\theta'_D}{T}\right) \quad (4)$$

式中:

$$f'_D\left(\frac{\theta'_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta'_D}\right)^3 \int_0^{\theta'_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

$$\theta'_D = \theta'_{D0} \left[ 1 + \left( \frac{15\varepsilon_1'^2}{2\varepsilon_0'^3} - \frac{2\varepsilon_2'}{\varepsilon_0'^2} \right) k_B T \right]$$

考虑到原子振动的非简谐效应后, 各声子之间的相互作用将引起阻尼, 使声子能量  $\hbar\omega_i$  随时间增长按负指数规律衰减:  $\omega \sim e^{-\beta t}$ 。此时, 声子分布函数与时间有关。可将声子视为准粒子, 在驰豫时间近似下, 由分布函数  $f$  满足玻尔兹曼方程求得:

$$f - f_0 = (\Delta f)_0 e^{-t/\tau} \quad (5)$$

式中声子的平衡分布函数为  $f_0(T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$ 。

将热平衡时声子分布函数  $f_{0p}$  代入式(5), 得到声子数随温度和时间的变化可表示为式(6):

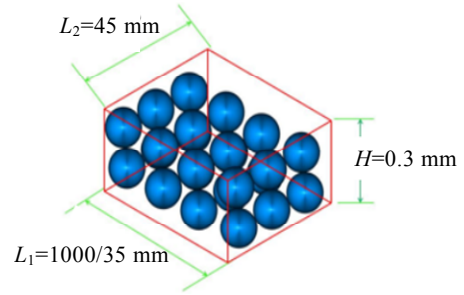


图 1 多孔 Pt 电极的硬球模型

Fig.1 Hard ball model of porous Pt electrode<sup>[18]</sup>

$$f_p(T, t) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + [f_p(0) - f_{0p}(T)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6)$$

式中驰豫时间  $\tau$  取决于声子和声子、声子和杂质等的散射。根据固体理论, 非低温情况下有<sup>[20]</sup>:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m^* C^2 q_m^3 T}{6\pi\hbar M k_F^3 k_B \theta_D^2} \quad (7)$$

式中  $k_F = (3\pi^2 n')^{1/3}$  是电子费米波矢,  $q_m = (6\pi^2 n)^{1/3}$  是声子的最大波矢,  $m^*$  为材料电子的有效质量,  $n'$  和  $n$  分别是单位体积的自由电子数和原子数,  $C = -2\varepsilon_F/3$ 。

对式(6)的计算表明: 声子分布随时间变化很小。于是, 考虑到原子振动的非简谐效应后, 摩尔定容热容量随温度和时间的变化可表示为:

$$C_{vp}(T, t) \approx 3R_0 f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \exp(-\beta t) \quad (8)$$

式中  $\beta$  为阻尼系数, 与温度的关系为:

$$\beta = \frac{1}{2} \kappa \left( \frac{\hbar\omega_0}{M} \right)^{1/2} \left[ 1 + \left( \frac{15\varepsilon_1^2}{2\varepsilon_0^3} - \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right]^{1/2} \quad (9)$$

$\omega_0 = (\varepsilon_0/M)^{1/2}$ , 是  $T=0$  K 时体内原子的振动频率, 而  $\kappa$  称为阻尼对原子振动频率的影响参量, 定义为: 考虑到原子振动非简谐效应, 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)之间相互作用造成能量损失, 引起原子振动频率的相对减小量, 即  $\kappa = (\omega' - \omega)/\omega$ 。在小阻尼情况下,  $\kappa$  很小, 具体数值可通过实验结果确定, 也可以通过具体材料的物理量随时间的衰减情况估计。

同样, 表面层的摩尔定容热容量可表示:

$$C'_{vp}(T, t) \approx 3R_0 f'_D\left(\frac{\theta'_D}{T}\right) \exp(-\beta' t) \quad (10)$$

考虑到表面效应, 材料的摩尔定容热容量随温度和时间以及电极材料晶粒半径  $R$  的变化关系可表示为:

$$\bar{C}_{vp}(R, T, t) = \left(1 - \frac{3a}{R}\right)^3 C_{vp}(T, t) + \left[1 - \left(1 - \frac{3a}{R}\right)^3\right] C'_{vp}(T, t) \quad (11)$$

式中  $a$  为 Pt 的晶格常数。

为了反应物理量随温度的波动情况，即物理量的最大偏差与室温测值的相对最大偏差，热稳定性常用温度稳定性来描述。对电极材料性能的热稳定性，国外普遍采用性能参数温度系数表示：

$$\eta_{aC_v} = \frac{1}{C_{v0}} \left( \frac{\partial C_v(T, t)}{\partial T} \right) \quad (12)$$

式中， $C_{v0}$  是室温时的热容量。将式 (11) 代入式 (12)，得到蓄热性能的热稳定性系数。

## 2 传热性能随温度和时间的变化

材料传热性能由热导率及其热导率的温度梯度表征。其中热导率<sup>[21]</sup>可表示为：

$$K = \frac{1}{3} C_v \lambda \bar{v} \quad (13)$$

式中的  $C_v$  为单位体积的热容量，它与摩尔定容热容量  $C_{vp}$  的关系为： $C_v = (\mu/\rho_m)C_{vp}$ ，这里  $\mu$  为材料的摩尔质量， $\rho_m$  为质量密度； $\lambda$  为声子自由程， $\bar{v}$  为声子平均速度。文献[22]给出温度不太高和不太低时的声子平均自由程  $\lambda$  与温度  $T$  的关系为：

$$\lambda = \lambda_0 \exp\left(\frac{\theta_D}{\eta T}\right) \quad (14)$$

式中  $\eta$  是与物质有关的参数，一般取 2~3 之间； $\lambda_0$  是待定参量，由某一温度下已知的热导率来确定。将式 (14) 和  $C_v$  与  $C_{vp}$  的关系以及德拜温度和温度的关系一起代入式 (13)，得到热导率随温度和时间的变化可表示为：

$$K(T, t) = \frac{1}{3} \frac{\mu \bar{v} \lambda_0}{\rho_m} C_{vp}(T, t) \exp\left[\frac{\theta_D(T)}{\eta T}\right] \quad (15)$$

对表面层有：

$$K'(T, t) = \frac{1}{3} \frac{\mu \bar{v} \lambda_0}{\rho_m} C'_{vp}(T, t) \exp\left[\frac{\theta'_D(T)}{\eta T}\right] \quad (16)$$

考虑到表面效应，材料的热导率随温度  $T$ 、时间  $t$  以及电极材料晶粒半径  $R$  的变化可表示为：

$$\bar{K}(R, T, t) = \left(1 - \frac{3a}{R}\right)^3 K(T, t) + \left[1 - \left(1 - \frac{3a}{R}\right)^3\right] K'(T, t) \quad (17)$$

## 3 原子非简谐振动的影响

文献[21]指出 Pt 为面心立方结构的二价金属，晶格常数  $a=3.92 \times 10^{-10}$  m，最近邻间距离  $r_0=2.77 \times 10^{-10}$  m，由文献[23]得到多孔 Pt 电极材料内部的原子振动的简谐系数以及非简谐系数  $\varepsilon_0=5.28578 \times 10^{-2} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ， $\varepsilon_1=-12.3379 \times 10^{12} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $\varepsilon_2=11.4216 \times 10^{22} \text{ J}\cdot\text{m}^{-4}$ ；而表面原子振动的简谐系数以及非简谐系数  $\varepsilon'_0=1.32145 \times 10^{-2} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ， $\varepsilon'_1=-1.5422 \times 10^{12} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\varepsilon'_2=0.71385 \times 10^{22} \text{ J}\cdot\text{m}^{-4}$ 。Pt 的原子有效质量  $M=2.3232 \times 10^{-25}$  kg，由 Pt 的结构和晶格常数得到单位体积自由电子数  $n=1.2810 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$ ，单位体积原子数  $n'=0.6405 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$ ，电子的费米能

$\varepsilon_F^0=1.5225 \times 10^{-18} \text{ J}$ ，电子费米波矢  $k_F=(3\pi^2 n')^{1/3}=1.57787 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ，声子最大波矢  $q_m=(6\pi^2 n)^{1/3}=1.9642 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ，由电极材料的晶粒粒度和微孔情况得到阻尼对原子振动频率的影响参量  $\kappa \approx 5.78 \times 10^{-11}$ 。

由式 (11) 得到晶粒半径为 10 nm、时间为 1 h 时多孔 Pt 电极材料摩尔定容热容量随温度的变化曲线如图 2a 所示。为了比较，在图 2b 给出文献[24]采用第一性原理计算得到的 Pt 定容热容  $C_v$  随温度的变化曲线。

根据式 (11)，取温度为 300 K，时间为 1 h，求得给定温度和时间时定容摩尔热容量随电极晶粒半径的变化曲线，如图 3a；取温度为 300 K，晶粒半径为 10 nm，得到电极材料的摩尔定容热容量随时间的变化曲线，如图 3b。

由图 2 和图 3 可以看出：(1) 多孔 Pt 电极的定容热容量  $C_v$  随温度的升高先增大后趋于恒定。当温度低于 300 K 时，增幅较大；温度高于 300 K 时，则增幅较小，且随着温度的继续升高趋于恒定。如当温度从 100 K 升高到 300 K 时，其热容量  $C_v$  从  $13.28 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  增大到  $22.61 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，增大了 70.26%；当温度从 300 K 升高到 500 K 时，其热容量从  $22.61 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  增大到  $24.02 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，增大了 6.24%。根据晶态固

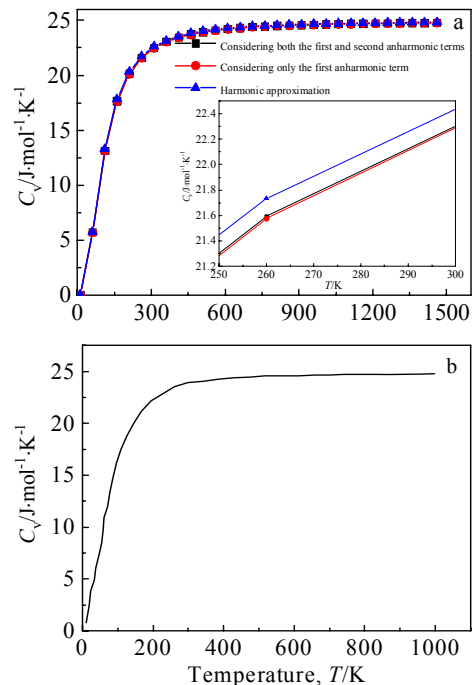


图 2 定容热容量随温度的变化曲线

Fig.2 Variation curves of constant volume heat capacity  $C_v$  with temperature  $T$  calculated in this work (a) and the literature<sup>[24]</sup> (b)

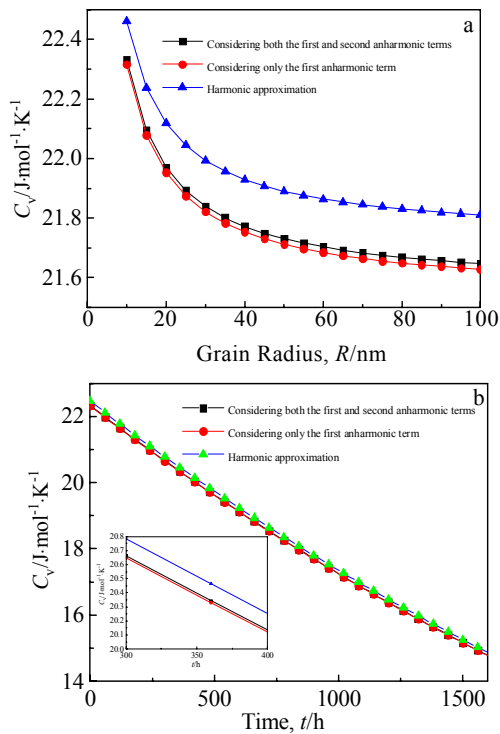


图 3 多孔 Pt 电极定容热容量随晶粒半径和时间的变化曲线  
Fig.3 Variation curves of porous Pt electrode constant volume heat capacity  $C_v$  with grain radius  $R$  (a) and time  $t$  (b)

体热容量量子理论的德拜模型：在高温  $T \gg \theta_D$  时，固体的摩尔定容热容为一常数， $C_v = 3R_0$  ( $R_0$  为气体普适常数)，与温度无关，这与经典理论的杜隆-珀替定律相一致；在低温  $T \ll \theta_D$  时，德拜模型认为在低温下对晶格比热有贡献的主要是低频的振动，此时色散关系近似线性关系，因此在低温时，固体的摩尔定容热容  $C_v \propto T^3$ ，即如图 2 所示的变化规律。(2) 多孔 Pt 电极的摩尔定容热容量随晶粒半径和时间的增大而减小，且在晶粒半径较小时，定容热容量减幅较大，晶粒半径较大时，减幅较小。意味着电极蓄热性能会随使用时间的增长而降低，晶粒半径小的电极材料蓄热性能更好。晶粒半径减小，意味着晶粒表面上质点的化学键被切断，因此表面上的质点振动不同于体内。从德拜比热理论可知，晶粒半径减小会导致晶格振动弛豫，进而造成  $\theta_D$  的降低。根据德拜模型可知， $\theta_D$  越高，其晶格比热越大，因此电极材料的蓄热性更好。(3) 考虑到原子的非简谐振动后，多孔 Pt 电极的定容热容量小于简谐近似的结果，且晶粒半径越大，非简谐和简谐近似下热容量的差值越大，即非简谐效应越显著。

计算的多孔 Pt 电极的摩尔定容热容量与文献[24]采用第一性原理方法计算所得的定容热容  $C_v$  的结果相近，且随温度的变化曲线基本一致。

将式 (11) 代入式 (12)，得到蓄热性能的热稳定性系数随温度的变化曲线如图 4 所示。

由图 4 可以看出：Pt 电极材料的蓄热性能热稳定性系数  $\eta_{acv}$  随温度的升高先急剧增大后迅速减小，最后趋于恒定。在低温时 ( $T < 60 \text{ K}$ )，Pt 电极材料的蓄热性能热稳定性系数随温度的升高而急剧增大；当温度在 60 K 左右时，其蓄热性能热稳定性系数为 0.001476；在温度处于  $60 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  时，电极材料的蓄热性能热稳定性系数随温度升高迅速减小，但减小的速度变慢；当温度  $T > 300 \text{ K}$  时，蓄热性能热稳定性系数趋于 0。这说明电极材料的蓄热性能热稳定性在温度较低 ( $< 50 \text{ K}$ ) 和较高 ( $> 500 \text{ K}$ ) 时较好，在 60 K 左右时蓄热性能热稳定性最差。

由式 (17) 得到晶粒半径为 10 nm、时间为 1 h 时多孔 Pt 电极材料的热导率随温度的变化曲线，如图 5a；为了比较，图 5b 和表 1 还给出块状 Pt 晶体热导率随温度的变化<sup>[25-26]</sup>；表面对热导率的贡献随温度的变化曲线如图 5c。温度为 300 K、时间为 1 h 时，电极材料热导率随晶粒半径的变化曲线如图 6a；温度为 300 K、晶粒半径为 10 nm 时，电极材料的热导率随时间的变化曲线如图 6b 所示。

由图 5 和图 6 及表 1 可知：(1) 多孔 Pt 电极材料的热导率  $K$  随温度升高先急剧减小后趋于恒定，当温度低于 200 K 时，热导率随温度升高变化较为显著，当温度高于 200 K 时，则随温度升高缓慢变化，当温度高于 600 K 时，热导率几乎不随温度而变化，趋于恒定；(2) 表面对热导率  $\Delta K$  的贡献随温度升高先急剧减小后趋于 0，说明温度越低，表面对热导率的影响越大。这是因为多孔电极材料热导率与声子平均自由程有关，而声子平均自由程由声子之间的相互碰撞和缺陷对声子的散射作用决定。在温度较高时，影响声子平均自由程的大小的主要因素是声子之间的相互

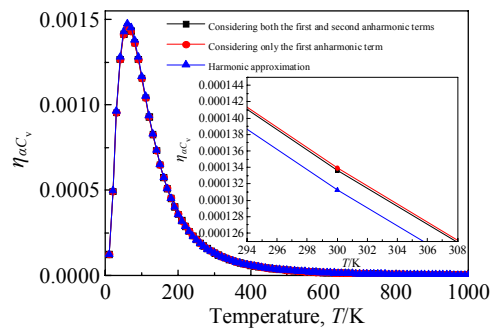


图 4 电极材料蓄热稳定性系数随温度的变化  
Fig.4 Variation curves of thermal storage stability coefficient  $\eta_{acv}$  of porous Pt electrode material with temperature  $T$

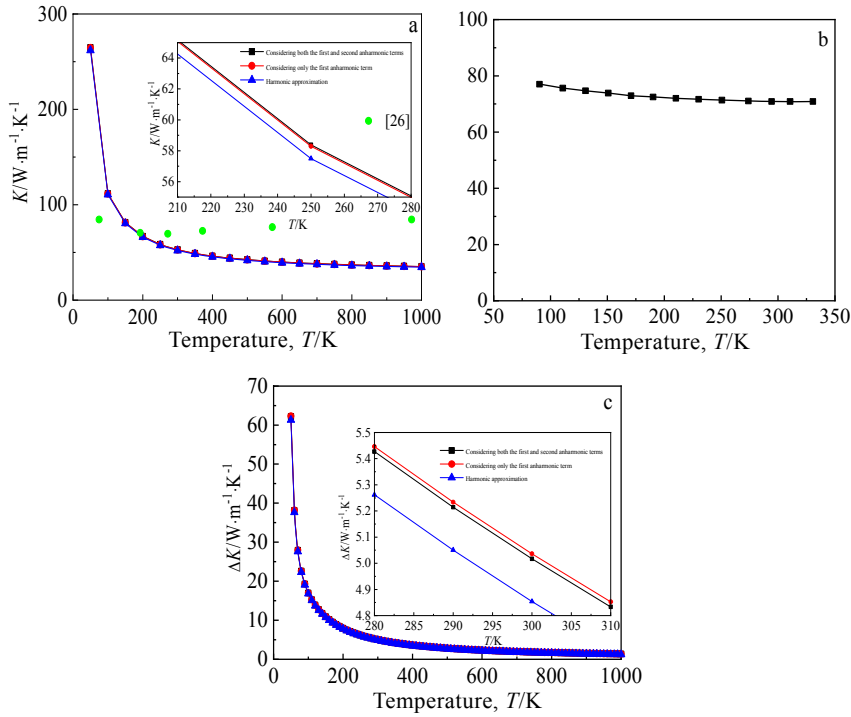


图 5 多孔 Pt 电极材料热导率、块状 Pt 热导率及表面层对热导率的贡献随温度变化曲线

Fig.5 Variation curves of thermal conductivity  $K$  of porous Pt (a) and bulk Pt (b)<sup>[25]</sup>, variation curve of the contribution of surface layer to thermal conductivity  $\Delta K$  (c) with temperature  $T$

表 1 块状 Pt 晶体不同温度下热导率

Table 1 Thermal conductivity  $K$  of bulk Pt crystal at different temperatures<sup>[26]</sup>

$T/K$	4.2	20	76	194	273	373	573	973
$K/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	940.4	460.1	84.0	70.0	69.0	72.0	76.0	84.0

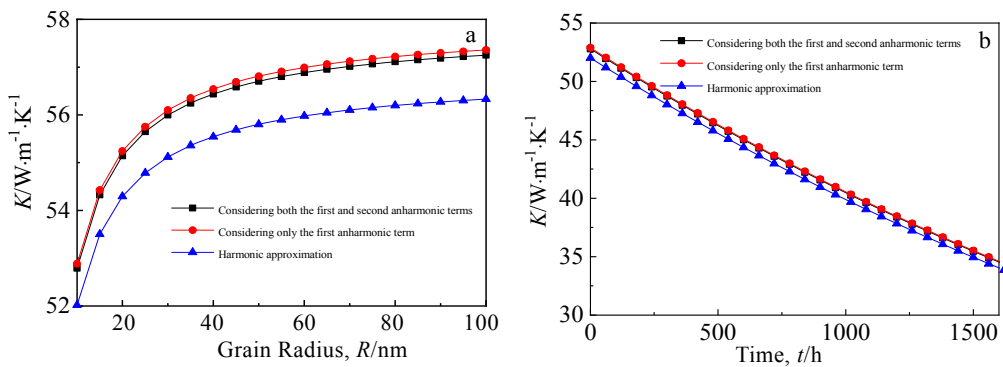


图 6 多孔 Pt 电极材料热导率随晶粒半径和时间的变化曲线

Fig.6 Variation curves of thermal conductivity  $K$  of porous Pt electrode material with grain radius  $R$  (a) and time  $t$  (b)

碰撞；而在温度较低时，声子碰撞的作用减弱，材料的表面散射对平均自由程的影响增大。（3）多孔 Pt 电极材料热导率随晶粒半径的增大而增大，随时间的增长而减小；（4）考虑到原子的非简谐振动后，电极材料的热导率要高于简谐近似的结果，且晶粒半径越大，非简

谐和简谐近似的热导率差值越大，即非简谐效应越显著；（5）由表 1 和图 5b 的块状 Pt 晶体热导率随温度的变化曲线，以及室温（300 K）下块状 Pt 晶体热导率  $K$  为  $71.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  可知，本研究得到的结果与其他文献 Pt 的热导率接近，说明本研究计算是合理的。



## 4 结 论

1) 多孔 Pt 电极的定容热容量随温度的升高先增大后趋于恒定。当温度低于 300 K 时, 增幅较大; 温度高于 300 K 时, 则增幅较小, 且随着温度的升高趋于恒定。

2) 定容热容量随晶粒半径和时间的增大而减小, 且在晶粒半径较小时, 电极的定容热容量减幅较大, 晶粒半径较大时, 减幅较小。这意味着电极蓄热性能会随使用时间的增长而降低, 晶粒半径小的电极材料蓄热性能更好。

3) 多孔 Pt 电极材料的蓄热性能热稳定性系数随温度的升高先急剧增大后迅速减小, 最后趋于恒定。电极材料的蓄热性能热稳定性在温度较低 ( $T < 50$  K) 和较高 ( $T > 500$  K) 时较好, 在温度约 60 K 时蓄热性能热稳定性最差。

4) 多孔 Pt 电极材料的热导率随温度的升高先急剧减小后趋于恒定; 表面层对热导率的贡献随温度升高先急剧减小后趋于 0, 说明温度越低, 表面层对热导率的影响越大。

5) 多孔 Pt 电极材料热导率随晶粒半径的增大而增大, 随时间的增长而减小。

6) 考虑到原子的非简谐振动后, 电极材料的定容热容量小于简谐近似的结果, 而蓄热性能热稳定性系数和热导率大于简谐近似的结果, 且晶粒半径越大, 非简谐和简谐近似的定容热容和热导率相应的差值越大, 即非简谐效应越显著。

### 参考文献 References

- [1] Zhuykov S, Miura N. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2001, 121(2): 639
- [2] Han Qing(韩庆), Hu Jin(胡劲), Jiang Danyu(蒋丹宇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(8): 1746
- [3] Luo Zhian(罗志安). *Research on Electrode Performance of Zirconia Oxygen Sensors*(氧化锆氧传感器电极性能研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006
- [4] Zhang X, Kohler H, Schwotzer M et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2021, 342: 130 065
- [5] Luo Zhian(罗志安), Xiao Jianzhong(肖建中). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2008, 36(S1): 38
- [6] Lu Shenghui(鲁盛会), Xiang Lanxiang(向蓝翔), Li Jinying(李金英) et al. *Precious Metals*(贵金属)[J], 2012, 33(4): 48
- [7] Xia Feng(夏风), Qian Xiaoliang(钱晓良), Liu Guangkui(刘光葵) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2000, 31(4): 442
- [8] Xia Chaoyang(夏朝阳), Lu Xuchen(卢旭晨), Yan Yan(闫岩) et al. *Instrument Technique and Sensor*(仪表技术与传感器)[J], 2011(7): 4
- [9] Mori M, Sadaoka Y, Nakagawa S et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2013, 187: 509
- [10] Zhang Y R, Xiao B, Yang L et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2021, 344: 130 165
- [11] Bhardwaj A, Kumar A, Bae H et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2020, 396: 122 601
- [12] Hao X D, Lu Q, Zhang Y X et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2020, 388: 121 772
- [13] Feng X L, Li Z X, Guo Z Y. *Chinese Physics Letters*[J], 2001, 18(3): 416
- [14] Zhang Q N, Yan A J, Cui Z X et al. *The Journal of Chemical Thermodynamics*[J], 2019, 130: 154
- [15] Wang M Y, Cui Z X, Xue Y Q et al. *Electroanalysis*[J], 2019, 31(7): 1316
- [16] Fu Q S, Gao H X, Qu W G et al. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2020, 24(3): 557
- [17] Tao H L, Cheng L, Liu H L. *Green Energy & Environment*[J], 2020, 5(3): 303.
- [18] Gao Junhua(高君华), Huang Hao(黄浩), Zeng Chong(曾冲) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2021, 35(18): 180 18
- [19] Huang Kun(黄昆). *Solid State Physics*(固体物理学)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2015: 130
- [20] Zheng Ruilun(郑瑞伦), Hu Xianquan(胡先权), Yang Guoxiang(杨国祥). *Solid Theory and Application*(固体理论及其应用)[M]. Chongqing: Southwest Normal University Press, 1996: 218
- [21] Kittle C(Translated by Xiang Jinzhong(项金钟) and Wu Xinghui(吴兴惠)). *Introduction to Solid State Physics*(固体物理导论)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 112
- [22] Shen Yifu(沈以赴). *Fundamentals of Solid State Physics*(固体物理学基础教程)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 245
- [23] Li Xue(李雪), Cheng Zhengfu(程正富), Fu Chunping(伏春平) et al. *Journal of Southwest University, Natural Science*(西南大学学报自然科学版)[J], 2021, 46(9): 57
- [24] Peng H J, Xie Y Q, Nie Y Z. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(2): 428
- [25] Cao Bingyang(曹炳阳), Zhang Qingguang(张清光), Zhang Xing(张兴) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 11: 1207

- [26] Ma Qingfang(马庆芳), Fang Rongsheng(方荣生), Xiang Li-cheng(项立成) *et al.* *Handbook of Practical Thermophysical Properties*(实用热物理性质手册)[M]. Beijing: China Agricultural Machinery Press, 1986: 176

## Research on Heat Storage and Heat Transfer Performance and Thermal Stability of Porous Pt Electrodes

Gao Junhua<sup>1,2</sup>, Cheng Zhengfu<sup>1</sup>, Zheng Ruilun<sup>1</sup>, Tian Liangliang<sup>1</sup>, Song Jing<sup>3</sup>

(1. School of Electronic Information and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

(2. School of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

(3. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The variations of the heat storage and heat transfer properties, such as heat capacity, thermal conductivity, and thermal storage stability, with temperature, time and grain radius of Pt electrode for oxygen sensor are studied by using the theory and method of solid-state physics, and the effect of anharmonic vibration of atoms on the heat storage and heat transfer properties and the thermal stability is discussed. The results show that the heat capacity of Pt electrode increases with temperature, increasing at first then tending to be constant, and decreases with grain radius and time increasing. The thermal storage stability coefficient of the Pt electrode material increases sharply at first and then decreases rapidly with temperature increasing, and finally tends to be constant. When the temperature is about 60 K, the thermal storage stability is the worst. The thermal conductivity of Pt electrode material decreases sharply at first and then tends to be constant with temperature increasing, increases with grain radius increasing, and decreases with time increasing. The contribution of the surface layer to thermal conductivity decreases sharply at first and then tends to be zero with temperature increasing. The anharmonic effect of the electrode material makes the heat capacity decrease, while makes the thermal storage stability coefficient and thermal conductivity increase. The results in this paper are basically consistent with that in other literatures, and the conclusions can provide theoretical guidance for the stability of solid electrolyte oxygen sensors.

**Key words:** porous Pt electrode; heat capacity; thermal conductivity; thermal storage stability; anharmonic effect

---

Corresponding author: Cheng Zhengfu, Professor, School of Electronic Information and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, P. R. China, E-mail: chzhfu8@163.com