

文章编号: 1004-0609(2006)01-0100-05

金属 Pd 的原子状态和物理性质^①

彭红建¹, 谢佑卿², 陶辉锦²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 依据纯金属单原子理论(OA)确定了面心立方结构(fcc)金属 Pd 的原子状态为 $[Kr] (4d_n)^{5.98} (4d_c)^{2.23} (5s_c)^{1.56} (5s_f)^{0.23}$, 并对 Pd 的密排六方结构(hcp)和体心立方结构(bcc)初态特征晶体及初态液体的原子状态进行了研究, 并在此基础上解释了金属 Pd 的原子状态与晶体结构的关系, 并通过计算得到了 fcc Pd 的势能曲线及体弹性模量、线热膨胀系数、比热容和 Gibbs 自由能等热力学性质随温度变化的曲线, 这些性质的理论值与实验值符合较好。

关键词: 金属 Pd; 原子状态; 晶体结构

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Atomic states and physical properties of Pd metal

PENG Hong-jian¹, XIE You-qing², TAO Hu-jing²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The atomic state of pure Pd metal with fcc structure is $[Kr] (4d_n)^{5.98} (4d_c)^{2.23} (5s_c)^{1.56} (5s_f)^{0.23}$ based on the one-atom theory(OA). The atomic states of this metal with hcp and bcc structures and liquid state were also studied. According to its atomic states, the relationship between the atomic states and crystalline structure was explained qualitatively. The potential curve and change curves of thermodynamic properties, such as bulk modulus, linear thermal expansion coefficient, specific thermal capacity and Gibbs free energy, with temperature of fcc Pd were calculated quantitatively. The theoretical results agree with experimental values.

Key words: Pd metal; atomic states; crystalline structure

金属材料系统科学框架^[1]由纯金属系统科学、合金物理与化学以及合金统计热力学 3 个部分组成, 其核心内容为纯金属单原子理论(OA)^[2~5]和合金特征晶体理论(CC)^[6~9]。近年来, 由于世界性能源危机和环境污染日趋严重, 具有结构简单、高效、启动性能好、无噪音以及无污染等优点的质子交换膜燃料电池成为当今世界研究的热点, 但由于

其使用贵金属催化剂, 使其成本居高不下, 从而制约了其商品化, 因此要降低其成本的关键是催化剂^[10~12]。依据 OA 理论建立的纯金属单质数据库, 对质子交换膜燃料电池电催化剂金属 Pd 的原子状态和物理性质进行了较为系统地研究, 为电催化剂在金属材料系统科学框架指导下的科学设计提供了理论依据。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271085, 50471058); 湖南省重大科技专项基金资助项目(04FJ2002)

收稿日期: 2005-06-09; 修订日期: 2005-11-07

作者简介: 彭红建(1972-), 男, 讲师, 博士研究生

通讯作者: 彭红建; 电话: 0731-8879287; E-mail: phj108@163.com

1 金属 Pd 的基本原子态

在 OA 理论中, 纯金属的原子状态以若干基本原子态 φ_k 组成的单原子态 Ψ_a 中准电子占有数 (QEO) 来描述:

$$\Psi_a = \sum_k c_k \varphi_k \tag{1}$$

每种基本态原子组成的赝晶体的特征性质(晶格常数 a 和结合能 E_c) 可以通过一个与准电子数有关的多原子相互作用势能函数(MAI 势)求得, 然后运用单原子状态自洽法确定了纯单质(初态特征晶体)的原子状态, 进而求出其有关的物理性质。

表 1 所列为 Pd 的一组基本原子态及其相应的 hcp 和 bcc 结构赝晶体的特征性质。

2 fcc-Pd 的原子状态

在 OA 理论中, 以晶格常数 a 和结合能 E_c 为依据, 运用多种性质定态法^[13], 经系统分析确定 fcc-Pd 的原子状态为 $\Psi_a(\text{fcc-Pd}) = [\text{Kr}] (4d_n)^{5.98} (4d_c)^{2.23} (5s_c)^{1.56} (5s_f)^{0.23}$ 。表 2 所列为 fcc-Pd 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质。其中 r_1, r_2, r_3 和 n_1, n_2, n_3 分别表示共价键键长(nm)和共价电子对数。

表 1 金属 Pd 的基本原子态及其相应赝晶体的特征性质

Table 1 Basic atomic states and corresponding pseudo crystal characteristic properties of Pd metal							
<i>k</i>	Atomic states in outer shell	Lattice constant/nm			Cohesive energy/(kJ • mol ⁻¹)		
		fcc	bcc	hcp	fcc	bcc	hcp
1	(4d _c) ⁴ (4d _n) ⁴ (5s _c) ⁰ (5s _f) ²	0.366 95	0.291 87	0.259 45	384.20	394.32	390.67
2	(4d _c) ⁴ (4d _n) ⁴ (5s _c) ² (5s _f) ⁰	0.352 08	0.279 96	0.248 93	685.98	691.67	686.33
3	(4d _c) ⁴ (4d _n) ⁴ (5s _c) ¹ (5s _f) ¹	0.358 76	0.285 31	0.253 66	539.98	547.02	542.51
4	(4d _c) ⁵ (4d _n) ⁴ (5s _c) ⁰ (5s _f) ¹	0.329 38	0.261 80	0.232 87	538.34	545.17	541.27
5	(4d _c) ⁵ (4d _n) ⁴ (5s _c) ¹ (5s _f) ⁰	0.322 71	0.256 47	0.228 14	761.58	767.30	762.32
6	(4d _c) ⁶ (4d _n) ⁴ (5s _c) ⁰ (5s _f) ⁰	0.293 43	0.233 07	0.207 40	762.66	767.95	764.03
7	(4d _c) ² (4d _n) ⁶ (5s _c) ⁰ (5s _f) ²	0.434 22	0.345 37	0.307 02	174.47	182.99	181.07
8	(4d _c) ² (4d _n) ⁶ (5s _c) ² (5s _f) ⁰	0.396 40	0.315 47	0.280 29	387.36	391.08	387.44
9	(4d _c) ² (4d _n) ⁶ (5s _c) ¹ (5s _f) ¹	0.416 62	0.323 95	0.294 57	270.33	282.54	272.88
10	(4d _c) ³ (4d _n) ⁶ (5s _c) ⁰ (5s _f) ¹	0.372 58	0.288 54	0.263 39	282.18	296.00	285.19
11	(4d _c) ³ (4d _n) ⁶ (5s _c) ¹ (5s _f) ⁰	0.352 24	0.280 09	0.249 05	463.46	467.31	463.70
12	(4d _c) ⁴ (4d _n) ⁶ (5s _c) ⁰ (5s _f) ⁰	0.308 22	0.244 89	0.217 88	484.73	488.21	485.37
13	(4d _c) ⁰ (4d _n) ⁸ (5s _c) ² (5s _f) ⁰	0.522 64	0.416 32	0.369 56	64.25	64.95	64.26
14	(4d _c) ⁰ (4d _n) ⁸ (5s _c) ¹ (5s _f) ¹	0.552 83	0.440 60	0.390 91	42.06	45.19	44.64
15	(4d _c) ⁰ (4d _n) ⁸ (5s _c) ¹ (5s _f) ¹	0.464 33	0.369 51	0.328 32	81.62	85.64	84.70
16	(4d _c) ¹ (4d _n) ⁸ (5s _c) ¹ (5s _f) ⁰	0.434 22	0.345 37	0.307 02	176.65	178.20	176.72
17	(4d _c) ² (4d _n) ⁸ (5s _c) ⁰ (5s _f) ⁰	0.346 20	0.274 98	0.244 70	215.45	216.95	215.85

表 2 fcc-Pd 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质

Table 2 Atomic state parameters, bond parameters and characteristic properties of fcc Pd crystal				
Coefficient	Atomic state parameter	Bond parameters	<i>a</i> /nm	<i>E_c</i> /(kJ • mol ⁻¹)
<i>c</i> ₁ = 0.01 <i>c</i> ₈ = 0.78 <i>c</i> ₉ = 0.21	<i>d_c</i> = 2.23	<i>r</i> ₁ = 2.748 9	0.388 88 ¹⁾ 0.389 02 ^{[14] 2)}	375.68 ¹⁾ 375.72 ^{[15] 2)}
	<i>d_n</i> = 5.98	<i>r</i> ₂ = 3.888 8		
	<i>s_c</i> = 1.56	<i>r</i> ₃ = 4.762 8		
	<i>s_f</i> = 0.23	<i>R</i> = 1.225 2		
	<i>n_c</i> = 3.79	<i>n</i> ₁ = 0.316 9		
	<i>n_T</i> ^v = 4.02	<i>n</i> ₂ = 0.004 0		
		<i>n</i> ₃ = 0.000 1		

1) —Theoretical value; 2) —Experimental value

3 非自然态 hcp-Pd 和 bcc-Pd 初态特征晶体的原子状态

3.1 hcp-Pd 和 bcc-Pd 的结合能

在等压条件下, 纯金属的 Gibbs 自由能为比热容 $c_p(T)$, 体积 $V(T)$ 的函数:

$$G(T) = E_c + \int_0^T c_p(T) dT + p \int_0^T V(T) dT - T \int_0^T (c_p(T)/T) dT \quad (2)$$

式中 p 为压强; T 为温度。

在 SGTE 数据库中, G 用温度的幂级数形式表示^[16]:

$$G'(T) = a + bT + cT \ln T + \sum dT^n \quad (3)$$

式中 $G'(T)$ 是相对 Gibbs 能, 不等于 $G(T)$ 。在绝对零度时, 它们的差值为 $G(T) - G'(T) = E_c - a$ 。

根据 fcc-Pd 的结合能 $E_c(\text{fcc-Pd}) = 375.72 \text{ kJ/mol}$ 和 SGTE 数据库^[17] 给出的 fcc-Pd 和 hcp-Pd 和 bcc-Pd 的 $G'(T)$ 值, 可近似求得 hcp-Pd 及 bcc-Pd 的结合能依次为 $E_c(\text{hcp-Pd}) = 374 \text{ kJ/mol}$, $E_c(\text{bcc-Pd}) = 365.50 \text{ kJ/mol}$ 。

3.2 hcp-Pd 和 bcc-Pd 的晶格常数和原子状态

自然态 fcc-Pd 向非自然态转变的可能途径是减少 fcc 结构中稳定的 s_c 共价电子数, 由 OA 理论可计算出 hcp-Pd, bcc-Pd 的晶格常数分别为: $a(\text{hcp-Pd}) = 0.27508 \text{ nm}$, $a(\text{bcc-Pd}) = 0.30877 \text{ nm}$; 原子状态分别为: $\Psi_a(\text{hcp-Pd}) = [\text{Kr}](4d_n)^{5.82}(4d_c)^{2.31}(5s_c)^{1.48}(5s_f)^{0.39}$, $\Psi_a(\text{bcc-Pd}) = [\text{Kr}](4d_n)^{5.78}(4d_c)^{2.39}(5s_c)^{1.27}(5s_f)^{0.56}$ 。在非自然态中仍含有较多的 s_c 共价电子, 这也许是 hcp-Pd 及 bcc-Pd 难以自然存在的原因。

4 初态液体 L-Pd 的原子状态

根据 fcc-Pd 的结合能和 SGTE 数据库可求得 L-Pd 的结合能为 $E_c(L-Pd) = 364.50 \text{ kJ/mol}$ 。

现代 X 射线衍射实验证实, 液态金属确实具有类似晶体的短程有序。假定 Pd 在熔化后仍具有 fcc 结构, 根据其熔化前后的密度^[19] ($\rho_s = 12.0 \text{ g/cm}^3$, $\rho_l = 10.7 \text{ g/cm}^3$) 和固态 fcc-Pd 的晶格常数可推得 L-Pd 的晶格常数为 $a(L-Pd) = 0.40418 \text{ nm}$ 。因此, L-Pd 的原子状态为

$$\Psi_a(L-Pd) = [\text{Kr}](4d_n)^{5.40}(4d_c)^{2.88}(5s_c)^{1.08}(5s_f)^{0.64}$$

5 原子状态与金属 Pd 晶体结构的关系

与第一原理方法相比, OA 理论对原子状态的描述的重要特色之一是对金属的外层电子进行了功能划分。

在自由原子中, d 电子在未分裂的 p^6 壳层上运动时分裂为 e_g 和 t_{2g} 两种状态, 它们具有不同的能量和对称性。 e_g 轨道沿 d_{xy} 取向, 当 e_g 态中的 d 电子增加时, bcc 晶体结构趋于稳定; t_{2g} 轨道位于 p_x 、 p_y 和 p_z 轨道的 3 个坐标面沿对角平分线取向, 当 t_{2g} 态中 d 电子增加, fcc 晶体结构趋于稳定; 在金属 Pd 晶体 bcc-hcp-fcc 结构的转变过程中, d_c 电子逐渐减少, s_c 电子逐渐增加, 使电子云分布的对称性逐渐增强而方向性逐渐减弱, 故形成晶体时的配位数逐渐增加。

6 fcc-Pd 物理性质的定量计算

OA 理论的关键是原子状态的确定, 并对各种物理性质进行定性解释和定量计算, 从本质上理解各种物理性质的变化规律, 从而有效地加以控制。而且这种定性解释和定量计算也可以判断原子状态是否合理。因此将对自然态 fcc-Pd 的势能曲线与体弹性模量、线热膨胀系数、比热容和 Gibbs 自由能等热力学性质随温度变化进行定量计算。

根据 MAI 势能函数^[3], 计算得到 fcc-Pd 的理论势能曲线(见图 1)。

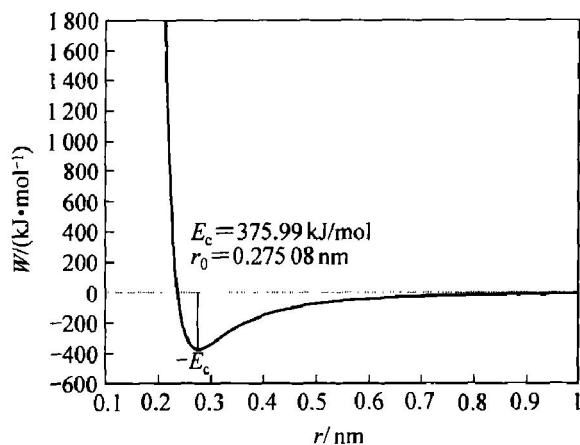


图 1 fcc-Pd 的理论势能曲线

Fig. 1 Theoretical potential curve of fcc-Pd

6.1 弹性

根据 OA 理论弹性计算公式^[3], 求得 fcc-Pd 的体弹性模量 $K = 180.78 \text{ GPa}$ (实验值 $K = 180.8 \text{ GPa}$), 与实验值极为接近, 其与温度变化的关系如图 2 所示。弹性模量 $E = 177.37 \text{ GPa}$, 切变模量 $G = 66.34 \text{ GPa}$ 和泊松比 $\mu = 0.3308$ 。

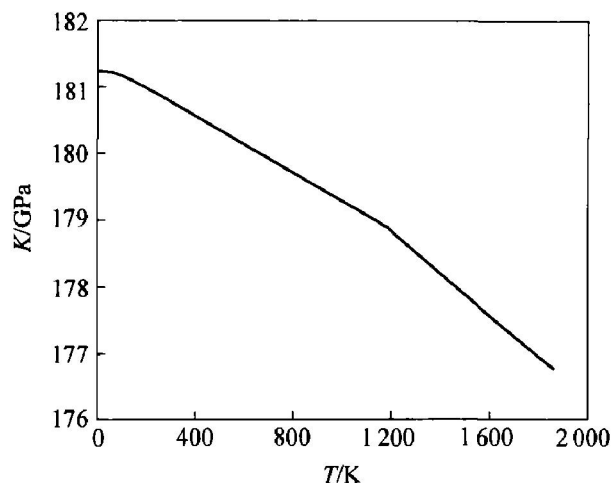


图 2 体弹性模量随温度的变化曲线

Fig. 2 Change curve of bulk elastic modulus with temperature

6.2 线热膨胀系数随温度的变化

根据线热膨胀系数与温度的关系式^[3], 得到 fcc-Pd 的线热膨胀系数随温度的变化关系曲线如图 3 所示。由图 3 可见, 理论计算结果与实验值符合很好。

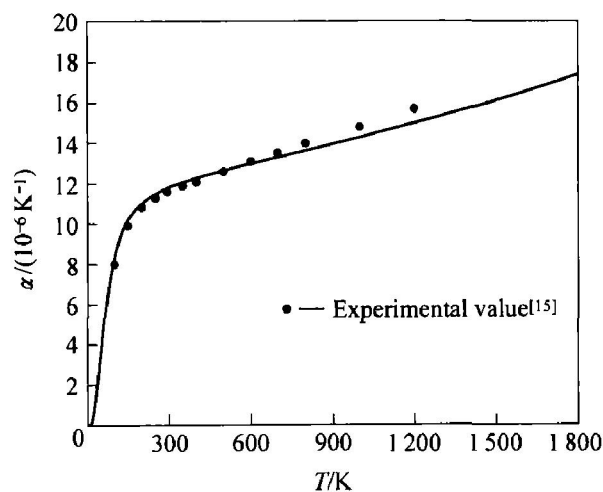


图 3 fcc-Pd 的线热膨胀系数随温度的变化曲线

Fig. 3 Change curve of linear thermal expansion coefficient of fcc-Pd with temperature

6.3 热力学性质随温度的变化

根据 OA 理论和 CALPHAD(相图计算)方法

可计算 fcc 金属 Pd 的比热容 c_p 和 Gibbs 自由能等热力学性质随温度变化的曲线如图 4 和 5 所示。

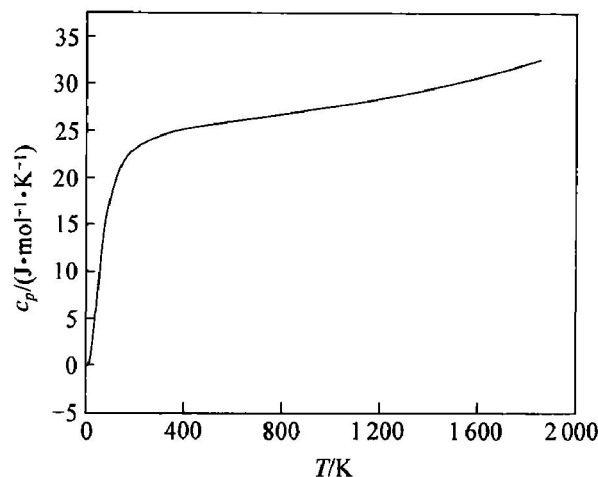


图 4 比热容随温度的变化曲线

Fig. 4 Change curve of specific thermal capacity with temperature

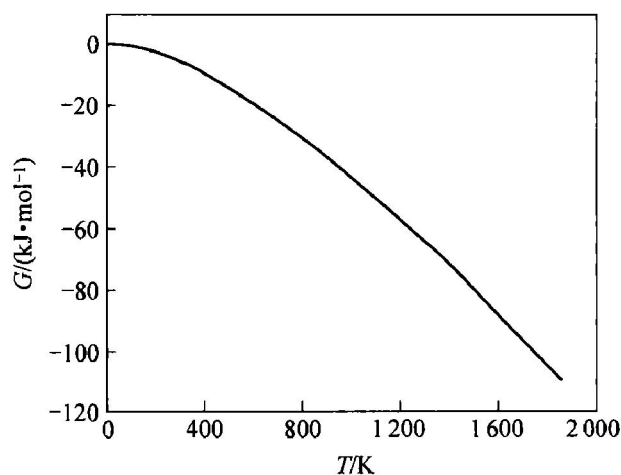


图 5 Gibbs 自由能随温度的变化曲线

Fig. 5 Change curve of Gibbs free energy with temperature

7 结论

1) 当 Pd 原子聚合时, 每个原子约有 1.79 个 d 电子转化为 s 电子, 故 fcc-Pd 的原子状态可以描述为: $\Psi_a(\text{fcc-Pd}) = [\text{Kr}](4d_n)^{5.98}(4d_c)^{2.23}(5s_c)^{1.56}(5s_f)^{0.23}$ 。

2) 非自然态 hcp 及 bcc 初态特征晶体的原子状态为: $\Psi_a(\text{hcp-Pd}) = [\text{Kr}](4d_n)^{5.82}(4d_c)^{2.31}(5s_c)^{1.48}(5s_f)^{0.39}$, $\Psi_a(\text{bcc-Pd}) = [\text{Kr}](4d_n)^{5.78}(4d_c)^{2.39}(5s_c)^{1.27}(5s_f)^{0.56}$ 。

3) 初态液体 L-Pd 的原子状态为: $\Psi_a(L\text{-Pd}) =$

[Kr](4d_n)^{5.40}(4d_c)^{2.88}(5s_c)^{1.08}(5s_f)^{0.64}。

4) 通过计算得到了 fcc-Pd 的势能曲线以及体弹性模量、线热膨胀系数、比热容和 Gibbs 自由能等热力学性质随温度变化的曲线, 这些性质的理论值和实验值符合很好。

REFERENCES

- [1] 谢佑卿. 合金系统科学框架[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 12-15.
XIE Your-qing. The framework of metallic materials systematic science[J]. Mater Rev, 2001, 15(4): 12-15.
- [2] 谢佑卿, 马柳莺. 晶体价电子结构的理论参量[J]. 中南矿冶学院学报, 1985(1): 1-10.
XIE Your-qing, MA Liuying. The theoretical lattice parameter of valence electron structure of crystal[J]. J Cent South Inst of Mining and Metall, 1985(1): 1-10.
- [3] XIE Your-qing. A new potential function with many-atom interactions in solid[J]. Science in China(Series A), 1993, 36(1): 90-99.
- [4] XIE Your-qing. One atom self-consistency method for determining electronic structure of crystal[J]. Chinese Science Bulletin, 1992, 37(16): 1529-1532.
- [5] XIE Your-qing. Electronic structure and properties of pure iron[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(11): 3705-3715.
- [6] XIE Your-qing. Atomic energies and Gibbs energy functions of Ag-Cu alloys[J]. Science in China (Series E), 1998, 41(2): 146-156.
- [7] XIE Your-qing, ZHANG Xiao-dong. Atomic volumes and volume functions for Ag-Cu alloys[J]. Science in China(Series E), 1998, 41(2): 157-168.
- [8] XIE Your-qing, ZHANG Xiao-dong. Electronic structure of Ag-Cu alloys[J]. Science in China (Series E), 1998, 41(3): 225-236.
- [9] XIE Your-qing, ZHANG Xiao-dong. Phase diagram and thermodynamic properties of Ag-Cu alloys[J]. Science in China(Series E), 1998, 41(4): 348-356.
- [10] JIA Hong-ying, WANG Ze-xin. Study of microdynamics for CO adsorbing on Pt low index surface[J]. Acta Phys Chim Sin, 2004, 20(2): 144-148.
- [11] LU Ling-hong, JIN Li-hua, WANG Jun-tao. Oxygen electrode for proton exchange membrane fuel cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(2): 69-71.
- [12] Papageorgopoulos D C, Keijzer M, Veldhuis J B J, et al. CO tolerance of Pd-rich platinum palladium carbon supported electrocatalyst[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(11): A1400-1404.
- [13] 谢佑卿. 金属材料系统科学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998.
XIE Your-qing. Metallic Materials Systematic Science [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1998.
- [14] ASM International Handbook Committee. Metals Handbook 10th edition[M]. OH: Materials Park, 1990.
- [15] Kittel C. Introduction to Solid State Physics[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986. 55-57.
- [16] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements[J]. CALPHAD, 1991, 15(4): 317-425.
- [17] Barkonyi I, Elbert H, Liechtenstein A I. Electronic structure and magnetic susceptibility of the different structural modifications of Ti, Zr and Hf metals[J]. Phys Rev, 1993, B48: 7841-7849.
- [18] Weast R C. PDC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 70th ed. Florida: PDC Press Inc, 1990.
- [19] American Institute of Physics. American Institute of Physics Handbook[M]. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972.

(编辑 李艳红)