

# Pt-Zr 合金在高氧氛围下氧化机制的第一性原理研究

潘 勇<sup>1</sup>, 管伟明<sup>1</sup>, 张昆华<sup>1</sup>, 陈敬超<sup>2</sup>, 陈 松<sup>1</sup>

(1. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

(2. 云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093)

**摘 要:** 采用第一性原理的密度泛函理论方法从点阵参数、单位键长、电子结构等几个方面研究 Pt-Zr 固溶体在高氧氛围下的氧化机制。结果发现, 在 Pt-Zr 固溶体的氧化过程中, 固溶体的点阵参数发生显著的变化, 最终  $a$  轴的膨胀要大于  $b$ 、 $c$  两轴的膨胀。从电子结构分析, 由于 Zr 的氧化性强于 Pt, 所以主要是 Zr 的 4d 电子轨道上电子与 O 的 2p 轨道上的电子成键结合形成 Zr 的氧化物, 而 Pt 在整个氧化过程中只是起到中介桥梁的作用, 计算结果与实验现象是比较吻合的。

**关键词:** Pt-Zr 合金; 第一性原理; 晶格参数; 电子结构

**中图分类号:** TG 146.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)02-0266-05

铂基材料由于具有极好的抗氧化性、抗腐蚀性、抗蠕变性、高温延展性、催化活性及高熔点等性能, 是一种重要的抗高温氧化气氛结构材料。但纯铂的高温强度、高温抗蠕变性较低, 限制了铂器件的高温使用寿命。为进一步提高铂基材料的高温性能, 许多研究者对铂的强化理论进行了长期研究, 经过多年的努力, 成功地研究出一种高温的弥散氧化钨强化铂材料<sup>[1-6]</sup>。该材料中弥散粒子阻止位错网向晶界移动, 使铂基体软化过程明显减慢; 同时由于弥散相结构稳定, 使铂基体抗晶界污染的能力得到改善, 因而提高了铂的高温抗蠕变性能和抗腐蚀性能<sup>[7]</sup>。目前, 弥散强化是强化铂基材料的主要手段, 其强化机制是用细的、完全扩散分布的第二相质点弥散于基体中以获得弥散强化材料, 这些第二相的存在使金属的强度得到提高。使用弥散剂如  $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$  等制备的弥散强化铂基复合材料已经在国外的玻璃纤维生产企业普遍使用。从 20 世纪 80 年代开始, 昆明贵金属研究所在国内率先进行了弥散强化铂基材料的研究, 现在已经工业生产, 并用于光学玻璃工业、实验室器皿等部门<sup>[2,8]</sup>。据有关资料显示, 国内外研究者对弥散强化铂基复合材料的制备工艺和高温蠕变性能等做了大量的研究, 但对添加元素在高氧氛围下是怎样形成、氧化物颗粒是如何分布在铂的基体中、在高氧氛围下铂的氧化颗粒是否存在以及添加元素与铂、氧之间能否形成新的

晶体结构等微观氧化机制的研究报道比较少。

因此, 本研究采用第一性原理的密度泛函理论方法<sup>[9]</sup>以 Pt-Zr 固溶体为基体, 通过点阵参数、单位键长、电子结构等几个方面对 Pt-Zr 固溶体在氧氛围中的微观氧化机制进行了理论分析。

## 1 理论分析以及计算模型

在以 Pt 为基体, Zr 为添加元素制备的 Pt/ZrO<sub>2</sub> 复合材料, ZrO<sub>2</sub> 是作为一种弥散剂分布在 Pt 的基体中, 含量非常低, 从 Pt-Zr 的二元合金相图中可以知道, 当 Zr 的原子含量低于 19.3% 时, Pt-Zr 结构由金属间化合物转变为以 Pt 为基体 Zr 为溶质的固溶体合金, 为此建立了 Zr 原子含量为 12.5% 的 Pt-Zr 固溶体模型, 其中 Pt 为基体, Zr 为溶剂。通过查找文献可以知道, Pt 属于 cubic 晶系, 空间群为 Fm-3m, NO:225, 一个单胞内含有 4 个原子, 晶格参数为  $a=b=c=0.392\text{ nm}$ <sup>[10]</sup>。建立了 Pt 在  $a$  轴上的超晶胞, 其晶体的晶格参数为  $a=0.784\text{ nm}$ ,  $b=c=0.392\text{ nm}$ , 如图 1 所示。图中位于固溶体中心位置的球体为 Zr, 考虑到在氧化反应中可能有部分的 Pt 原子与氧结合, 那么将 Pt 距离 Zr 周围最近邻、次近邻、次次近邻的 3 类原子分别用 Pt1、Pt2、Pt3 表示。其中模型中黑色球体代表 Zr 原子, 白色的球体代表 Pt 原子。

将该模型置于氧气氛围中, 假设 Pt-Zr 固溶体在

收到初稿日期: 2008-01-23; 收到修改稿日期: 2008-11-20

基金项目: 云南省基金资助项目(2007E125M)

作者简介: 潘 勇, 男, 1980 年生, 硕士, 工程师, 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-8328950, E-mail:panyongyn@163.com

与氧气的反应过程是逐步进行的, 即氧逐渐从 Pt-Zr 固溶体的表面扩散至 Pt-Zr 固溶体内, 且分别与固溶体中的 Pt、Zr 发生反应生成 Pt 和 Zr 的氧化物。从 Pt、Zr 的化学价键分析可以知道, Zr 的氧化物存在 2 种形态: 即 ZrO 和 ZrO<sub>2</sub>。Pt 也存在 2 种价态的氧化物: PtO 和 PtO<sub>2</sub>。因此, 在这一反应过程中, 最终稳定态的氧化物形成有可能经历一个不稳定的中间态相, 而且在最终的复合材料中是否有亚稳态相的存在这也是一个值得研究的问题。

在此令氧最初在固溶体的表面与 Pt、Zr 发生反应生成的氧化物模型为 (Pt-Zr)/O<sub>0.11a</sub>, 当氧气陆续扩散至固溶体内部与 Pt、Zr 发生反应生成氧化物的模型分别为 (Pt-Zr)/O<sub>0.11b</sub>、(Pt-Zr)/O<sub>0.20a</sub>、(Pt-Zr)/O<sub>0.20b</sub>、(Pt-Zr)/O<sub>0.27</sub>、(Pt-Zr)/O<sub>0.33</sub>。其中 O 原子下标数字代表 O 在整个晶体中的原子含量, 符号 a、b 分别代表氧在固溶体表面的分布以及氧在固溶体内部的分布, (Pt-Zr/O)<sub>0.33</sub> 为最终的稳定态。

这一部分的计算是使用 CASTEP<sup>[11-13]</sup> 模块完成的, 采用的是局域密度泛函(LDA)<sup>[14]</sup> 方法, 通过 CA-PZ 函数进行交换相关势修正, 对上述模型的晶体结构进行几何优化, 动能截止能量取为 360 eV, K 点取 4×4×4, 结构优化采用的是基于 Pulay<sup>[15]</sup> 的密度混合方案, SCF 误差为 2.0×10<sup>-6</sup>eV, 其它参数一律选中精度。

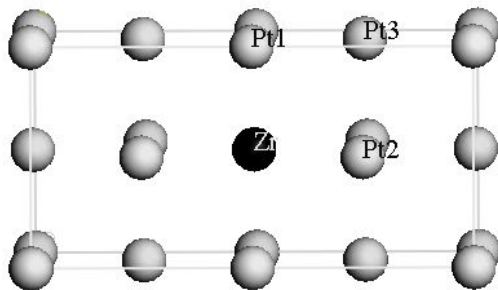


图1 Pt-Zr(Zr 12.5%)固溶体模型

Fig.1 The mode of the solid solution Pt-Zr(Zr12.5%), the black sphere and white spheres represent Zr and Pt, respectively

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 几何结构分析

在 Pt-Zr 固溶体发生氧化反应时, 当氧由 Pt-Zr 固溶体的表面扩散至固溶体内部分别与 Pt、Zr 发生氧化反应, 会引起点阵畸变, 尤其是当氧作为间隙原子位于固溶体的四面体间隙位置时, 会使固溶体的点阵参数发生显著的变化。并且固溶体的点阵参数随着氧含量的增多而变大。表 1 为不同氧含量下以及氧在固溶

体中不同位置的点阵参数变化。从中可以看出, 在固溶体发生氧化反应之后, 固溶体的 a、b、c 3 轴方向明显发生膨胀, 这是因为 O 扩散至 Pt-Zr 固溶体的间隙位置与 Pt、Zr 发生反应的缘故, 但是由于 Zr-O、Pt-O 之间键结合能力强弱的不同, 则在 3 轴发生的膨胀也将不一样。从表中还可以看出, 当氧从固溶体的表面扩散至固溶体内时, 晶胞在 a 轴的膨胀要大于在 b、c 两轴的膨胀, 从这里可以发现 Zr-O 之间的相互作用要大于 Pt-O 之间的相互作用。随着氧含量的增加, 氧不断的填充在 Pt-Zr 的固溶体各种间隙当中, a、b、c 3 轴的变化将随着氧填充固溶体间隙的位置而发生复杂的变化, 这时 a 轴的膨胀率由大变小, b、c 2 轴的膨胀率反而由小变大, 这说明在这一阶段, 氧不仅与 Zr 发生反应, 同时与 Pt 也发生反应。当氧的含量增加至 33% 时, 铂锆氧之间的反应完成, 因此, 从表 1 中可以知道, a 轴的膨胀又增大, b、c 2 轴的膨胀率又减小。这说明锆氧之间发生反应生成锆的氧化物, 铂氧之间没有什么变化。

表 1 各种模型的晶格参数

Table1 The structure parameter of the models			
Structure	a/×0.1 nm	b/×0.1 nm	c/×0.1 nm
Pt-Zr	7.901	3.957	3.957
(Pt-Zr)/O <sub>0.11a</sub>	8.033	4.018	4.160
(Pt-Zr)/O <sub>0.11b</sub>	8.181	4.059	4.054
(Pt-Zr)/O <sub>0.20a</sub>	9.084	3.825	4.152
(Pt-Zr)/O <sub>0.20b</sub>	7.959	4.283	4.283
(Pt-Zr)/O <sub>0.27</sub>	8.077	4.309	4.500
(Pt-Zr)/O <sub>0.33</sub>	10.006	4.134	4.134

### 2.2 单位键长分析

在整个模型的建立中, 由于 O 的含量是不断增加的, O 必然会与周围的元素发生氧化反应。根据超晶胞的构建类型, 参与反应的 O 存在着 2 种不同的位置, 即固溶体的表面位置和体内位置, 故令 O 在表面处的位置为 O1, O 在晶体内的位置为 O2。

表 2、表 3 分别为 O1、O2 与周围的 Zr、Pt 反应生成氧化物的单位键长。从表中可以看出, 在整个的反应过程中, 随着氧含量的增加以及位置的改变, O 与周围各元素之间将不断的有键的生成与拆散, 最终生成比较稳定的化合物, 如在氧的含量为 11%、20% 时, 且 O 原子分别从表面扩散至固溶体内部的过程中, Zr、O 之间并没有键的拆散, 只是 Zr、O 之间的键长发生细微的变化, 而 O 与 Pt 之间就存在着键的拆散和生成, 即在这一反应过程中, 首先是晶体表面处的 O 与 Pt1 之间的键拆散, 随即 Pt-O 之间的键结合发生分解, 然后随着 O 扩散至固溶体内部, O 的位置发生

变化, 并且与 Pt2、Pt3 之间形成新键。当氧含量逐渐增至 33% 时, 这时整个模型中氧遍布于固溶体的表面和内部。从键的形成来看, Zr 分别与 O1、O2 结合形成键, 即形成 Zr 的氧化物, 但是无论是 O1 还是 O2 均与 Pt2、Pt3 形成的键发生断裂, 只有表面处的 O1 与 Pt1 形成键, 这与 O 刚开始扩散至 Pt-Zr 固溶体的表面与 Pt、Zr 发生反应是一致的, 这意味着新一轮 Zr 氧化物形成的开始。从这里可以看出, Pt-Zr 在氧气氛围中的反应是符合化学反应理论中的一切化合物的形成都是因为键的不断拆散和重组的。并且在整个反应过程中, O 在固溶体中的扩散都是围绕在 Zr 原子的周围进行的, Pt 原子只是起到一个中介传输的作用, 在最终的稳定态, O 主要是与 Zr 反应生成 Zr 的氧化物, 同时存在着部分的 Pt 氧化物, 至于铂锆氧之间是否会形成新的晶体结构, 这还需要作进一步的分析。

表 2 O1 与 Zr、Pt 各元素之间的单位键长(×0.1 nm)

Table 2 Bond lengths among the O1, Zr and Pt				
Species	O1-Zr	O1-Pt1	O1-Pt2	O1-Pt3
0.11a	2.009 08	2.080 10	-	-
0.11b	-	-	-	-
0.20a	2.018 83	2.094 13	-	-
0.20b	-	-	-	-
0.27	2.154 77	-	-	-
0.30	2.066 79	2.066 78	-	-

表 3 O2 与 Zr、Pt 各元素之间的单位键长(×0.1 nm)

Table 3 Bond lengths among the O2, Zr and Pt				
Species	O2-Zr	O2-Pt1	O2-Pt2	O2-Pt3
0.11a	-	-	-	-
0.11b	2.014 75	-	2.059 98	2.057 42
0.20a	2.148 58	-	2.092 42	-
0.20b	2.021 77	-	2.144 65	2.144 77
0.27	2.028 71	-	-	2.227 32
0.30	2.068 31	-	-	-

### 2.3 电子结构分析

经过对固溶体的点阵参数以及各元素之间单位键长的变化分析之后, 发现 Pt-Zr 固溶体在氧氛围下的氧化情况主要是 Zr、O 之间的反应, Pt 起到的只是一个过渡桥梁的作用。现在从电子结构角度进一步分析 Pt-Zr 固溶体的氧化情况。众所周知, 在化学反应中, 参与反应的主要是原子的价电子, 从元素周期表可以知道, Pt 的原子序数为 78, 其电子组态为 Pt:1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>-3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>4f<sup>14</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>8</sup>6s<sup>2</sup>; Zr 的原子序数为 40, 其电子组态为 Zr:1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup>, 从 Pt、Zr 的电子组态看, Pt 得失电子主要发生在 6s 轨道上, 而 Zr 得失电子主要发生在 5s 轨道上, 但它们的

d 电子轨道上的电子未能填满, 尤其是 Zr 的 4d 电子轨道上仅有 2 个电子填充, 根据 Pauli 不相容原理, d 轨道尤其是电荷不满的 d 轨道更容易参与反应, 这种不稳定态表明 d 轨道上的电子也将参与键合, 至于这 2 种元素的 d 轨道参与反应键结合的强弱下面将进行分析。

图 2 为在不同氧含量下晶胞模型的总电子态密度分布图, 图中横坐标零点处为 Fermi 能级。从图中可以看出, 随着氧含量的不断增加, 在 Fermi 能级以下的 -19.0~22.0 eV 区域的带宽变宽, 并且峰值增加将近 4 倍。在 10~7.5 eV 区域其峰值随氧含量的不同以及氧在固溶体中的位置不同也发生明显的变化, 在含氧量达到 33% 时这一区域的峰值明显增大, 这里有 2 个原因可作为解释: 其一就是随着氧成分的增多必然导致这一区域的电子增多; 另一个是因为在如此高的氧浓度下的氧化反应, Pt、Zr、O 之间发生比较复杂的轨道杂化以及各元素之间的电子转移。

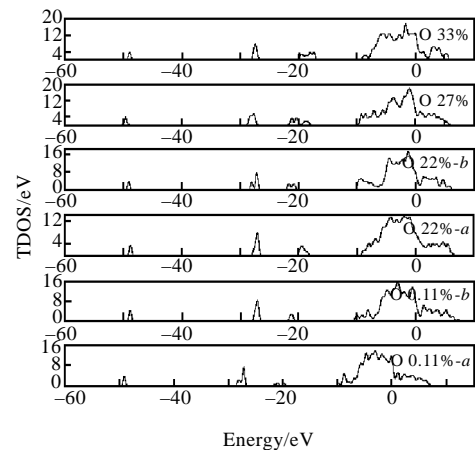


图 2 不同含氧量下的各晶胞模型的总态密度图

Fig.2 The total density of states(TDOS) of crystal cells for different O contents

图 3、4 分别为含氧量为 11% 和 33% 时的 Pt、Zr、O 部分成键原子的分波态密度图(PDOS)。从图 3 中可以看出, 在 Fermi 能级以下的 -26.5~28.8 eV 区域的电子主要由 Zr 的 4d 电子轨道和 O 的 2s 电子轨道以及部分的 2p 电子轨道贡献, 在 Fermi 能级以下的 -19~22.3 eV 区域的电子主要由 O 的 2p 电子轨道和 Zr 的 5s 电子轨道以及部分的 Pt 的 6s 电子轨道贡献, 而在 0~10 eV 区域内的电子则变得复杂, 在这一区域里主要是由 Zr 的 4d 电子轨道以及 O 的 2p 电子轨道和 Pt 的 5d 电子轨道贡献, 这一区间内 Pt 的 4d 电子峰值比较大, 这是因为 Pt 的 5d 电子轨道上含有的电子相对较多的缘故。

与图 3 相比较, 图 4 中各元素在各个电子轨道上的电子分布发生细微的变化, 从图 4 中可以看出, 随着含

氧量的增多, Zr 在 Fermi 能级 7~-10 eV 区域内的 4d 电子明显减少, 结合单位键长分析可以知道, Zr 的这一部分失去的电子是转移到 O 原子的电子轨道上, 而 Pt 的 5d 电子轨道的峰值增加, 这说明在反应的后期, Pt 由失去电子变为得到电子, 与单位键长里的 Pt 在氧化反应中先是发生键合而后由键断裂是一致的。而 O 在这一区间内的峰值增多并且主峰偏右移动, 其原因之一是因为在 Pt-Zr 固溶体中氧含量的增加, 其二是因为 Zr 失去的电子转移到氧原子, 这说明在整个反应过程中, 主要是 Zr 4d 电子轨道上的电子以及 5s 电子轨道上的电子与 O 到 2p 电子轨道上的电子发生转换, 彼此结合形成 Zr 的氧化物, 这与通过实验制备的 Pt/ZrO<sub>2</sub> 复合材料中所观察到的弥散强化相分布在铂基体中是一致的。

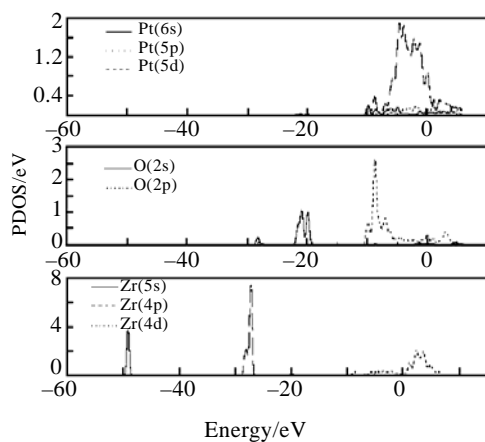


图3 含氧为 11% 的 Pt-Zr 固溶体中各元素成键原子的分波态密度图(PDOS)

Fig.3 The partial density of states versus energies of solid solution Pt(Zr) at 11% O

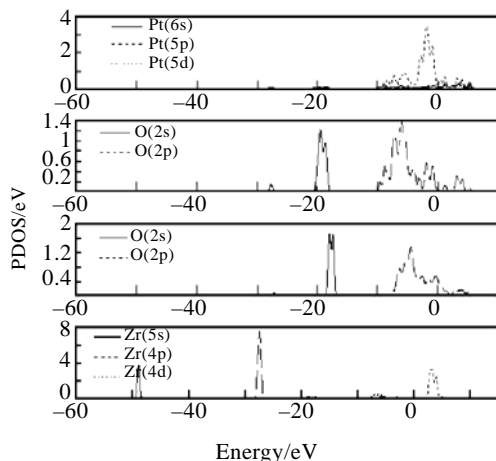


图4 含氧为 33% 的 Pt-Zr 固溶体中各元素成键原子的分波态密度图(PDOS)

Fig.4 The partial density of states versus energies of the solid solution Pt(Zr) at 33% O

### 3 结 论

1) Pt-Zr 固溶体在氧氛围中发生氧化反应时, 固溶体的点阵参数发生显著的变化, 并且随着固溶体中氧含量的增加而膨胀, 当氧含量逐渐增加到一定成分时, 体系在 *a* 轴方向的膨胀要大于 *b*、*c* 2 轴方向的膨胀。

2) 在反应初期阶段, Zr-O、Pt-O 之间均成键结合, 但是随着氧由固溶体的表面向内扩散以及在固溶体中氧含量的增加, 已经形成的 Pt-O 之间的键将断裂, 而 Zr-O 之间的键只是键长发生细微的变化, 在整个反应中, 氧主要是围绕着 Zr 扩散, 而 Pt 只起到一个中介桥梁的作用。

3) 从固溶体氧化反应的电子结构分析可以得出, 在整个的反应过程中主要是 Zr 的 4d 电子轨道与 O 的 2p 电子轨道上的电子发生相互作用形成 Zr 的氧化物, 而 Pt 虽然在氧化的中间过程中有电子的得失, 但是在整个氧化过程中其电子的转移却没有明显的变化, 这与通过实验方法制备的 Pt/ZrO<sub>2</sub> 复合材料中形成的弥散氧化相是一致的。

#### 参考文献 References

- [1] Xie Zineng(谢自能). *Precious Metals*(贵金属)[J], 1994, 15(1): 25
- [2] Xiong Yifen(熊易芬). *Precious Metals*(贵金属)[J], 1993, 14(4): 63
- [3] Li Xiaofu(李小甫). *Nonferros Metals*(有色金属)[J], 2004, 56(3): 21
- [4] Sysnley R G, Wilen F G. *Metal Powder Report*[R], 1982, 37(4): 175
- [5] Xu Ying(徐 颖), Li Mingli(李明利), Li Hejun(李贺军). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2004, 25(1): 35
- [6] Qiaoxin Zhang, Dongming Zhang, Shichong Jia *et al.* *Platinum Metals Rev*[J], 1995, 39(4): 167
- [7] Yang Xinwu(杨兴无), Li Xiaofu(李小甫). *Fiber Glass*(纤维玻璃)[J], 2003(4): 7
- [8] Xu Ying(徐 颖), Du Guiying(杜桂英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(10): 1080
- [9] Kohn W, Sham L. *J Phys.Rev(A)*[J], 1965, 140(4): 1133
- [10] Davey W. *P Phys Rev*[J], 1925, 25(6): 753
- [11] Stich I, Payne M C, King-Smith R D *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 1992, 68: 135
- [12] Milman V, Winkler B, White J A *et al.* *Int J Quantum Chem*[J], 2000, 77: 895
- [13] Clark S J, Segall Philip M D, Lindan J D *et al.* *Phys Condens*

*Matt*[J], 2002(14): 2717

[15] Kresse G, Furthmuller J. *Phys Rev B*[J], 1996, 54(16): 11 169

[14] Vanderbilt D. *Phys Rev B*[J], 1990, 44(11): 7892

## First-Principle Study on the Oxidation Mechanism of Pt-Zr Alloy System under Oxygen Atmosphere

Pan Yong<sup>1</sup>, Guan Weiming<sup>1</sup>, Zhang Kunhua<sup>1</sup>, Chen Jingchao<sup>2</sup>, Chen Song<sup>1</sup>

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(2. Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The first-principles based on the density functional theory was applied to calculate the structure parameters, bond units and electronic structure of the oxidation mechanism for the Pt-Zr solid solution under high oxygen atmosphere. The calculated conclusions show that the structure parameter of the Pt-Zr solid solution was changed by the oxidation reaction of Pt-Zr, so that the expansion along  $c$  axis is larger than the  $b$  and  $a$  axis in the Pt-Zr solid solution. As the oxidation of Zr is stronger than Pt, the electrons on the 4d orbit of Zr combine the electrons on the 2p orbit of O to bond and form the oxide of Zr, but Pt just acts as a bridge function during the wholly oxidize process. It is also found that our calculated results are in good agreement with the experimental phenomenon.

**Key words:** Pt-Zr alloy ; first-principles; structure parameter; electronic structure

---

Biography: Pan Yong, Master, Engineer, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-8328950

E-mail: panyongyn@163.com