

Au-TiO₂ 光电极界面声子热输运特性的分子动力学模拟*

桑丽霞[†] 李志康

(北京工业大学, 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

(2024 年 1 月 5 日收到; 2024 年 3 月 18 日收到修改稿)

为了研究光电分解水体系中具有热等离子体效应的 Au-TiO₂ 电极的界面热输运特性, 本文采用非平衡分子动力学方法研究了温度、界面耦合强度以及添加石墨烯层对 Au-TiO₂ 界面热导的影响, 并通过声子态密度对界面热导的变化进行了分析. 研究表明, 当体系温度从 300 K 增加到 800 K 时, Au-TiO₂ 界面导热系数增加了 78.55%, 这与更多的低频声子参与界面热输运相关, 更多的热量传递到 TiO₂ 上可促进界面反应. 随着 Au 与 TiO₂ 界面耦合强度的增大, 界面热导率可通过 TiO₂ 和 Au 的声子态密度的重叠程度得到优化. 添加单层石墨烯可提高 Au-TiO₂ 结构的界面热导, 其中 0—30 THz 的低频区声子对导热贡献最大, 但添加 2 层和 3 层石墨烯, 石墨烯层与层之间的相互作用力阻碍了界面传热, 且在低频区的声子数量有所降低, 不利于热量在 Au 和 TiO₂ 之间进行传递.

关键词: Au-TiO₂, 界面热导, 声子态密度, 分子动力学

PACS: 31.15.xv, 44.10.+i, 65.40.-b, 73.40.Ns

DOI: 10.7498/aps.73.20240026

1 引言

热等离子体效应是一种基于金属等离子体共振效应弛豫产生的高度局域热, 这样的局域热已应用在癌症光热疗法和光声成像等领域^[1], 目前学者们开始关注其在光催化和光电催化领域的应用和作用机制^[2]. 在光电分解水制氢体系中应用 Au-TiO₂ 复合电极, 通过利用光照下 Au 纳米粒子的局域表面等离子体共振效应可增强 TiO₂ 半导体光催化分解水性能, 已有较多的研究证实了其局域表面等离子体共振效应的热电子注入机制^[3,4], 但对于等离子体共振效应弛豫产生的局域热即热等离子体效应的研究相对较少^[2]. 本课题组应用具有高导热和高导电特性的二维石墨烯 rGO 材料构建了 Au-rGO-TiO₂ 复合光电极, 并通过有限元法对热等离子

体效应及其在分解水反应中的作用进行了定量分析^[5,6]. 为了更有效地利用热等离子体效应并构建相应的电极界面, 明晰不同材料构建的电极界面对局域热传递的影响及对电极界面反应的影响, 需要深入研究组成电极的半导体和金属之间的界面热输运及与电极材料相关的微观传热机制. 目前对于应用在光电分解水体系中的 Au-TiO₂ 和 Au-rGO-TiO₂ 复合电极的界面热输运特性还鲜见报道.

界面热导是衡量热量通过界面传递能力的一个指标^[7]. 1941 年, Kapitza 与 Pohl^[8] 首次观察到热流通过两种不同材料界面时的温度转变, 当热量流经界面时, 声子散射会产生热阻, 这是由两种材料界面之间的原子振动的差异引起的^[9,10], 通常称为卡皮查热阻. 由于界面上存在热阻, 因此可以在界面上观察到明显的温度跃变. 分子动力学模拟在表征复杂系统的界面传热特性方面发挥着至关重

* 国家自然科学基金 (批准号: 52176174) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sanglixia@bjut.edu.cn

要的作用^[11]. 界面传热主要来自于界面上声子的运动和碰撞, 然而声子输运的实验测量, 尤其是纳米尺度的声子输运测量面临着巨大的挑战^[12]. 随着分子动力学模拟研究的深入, 大量学者利用分子动力学计算了不同材料界面的传热, 利用声子态密度来解释界面热导率的变化. Wu 等^[13]研究了硅烯/硅烯异质结构的界面热传递, 研究发现随着温度的升高, 低频声子数量增多, 界面上声子之间耦合增强, 并且更多的高频声子被激发, 对热输运做出了额外的贡献. Lu 等^[14]发现随着温度的升高, 更多高频声子在石墨烯-金刚石界面发生非弹性散射, 导致高频声子分解成大量低频声子, 低频声子更容易通过界面, 因此在较高温度下界面热导值更大. Chen 等^[15]通过一系列分子动力学模拟, 研究了液态水与单层石墨烯薄膜之间的界面传热, 发现界面热传导能力与界面相互作用强度有很大关系, 并通过计算声子态密度验证了界面热导率的变化. Wang 等^[16]利用分子动力学模拟计算了环氧树脂与氨基功能化石墨烯边缘界面热阻, 结果表明在环氧树脂与氨基功能化石墨烯的强共价作用下, 石墨烯的界面热导率提高了 1 个数量级以上. Roodbari 等^[17]利用瞬态非平衡分子动力学研究了 TiO₂ 纳米粒子与水的界面热传导, 研究发现将温度从 400 K 提高到 600 K, 低频声子数量增多导致界面热导增强. 同时将耦合强度从 0.5 提高到 4, 使界面热导提高约 20%. Yang 等^[18]研究了 TiO₂ 纳米管的热导率与温度之间的关系, 发现 TiO₂ 纳米管的热导率随界面温度的升高而降低, 还发现所有 TiO₂ 纳米管在低温下都有明显的声子态密度峰值. 随着温度的升高, 这些声子态密度峰变宽甚至消失, 从而抑制了有效的能量交换和热传递. Yu 等^[19]研究了三维石墨烯-碳纳米管复合结构 (GCHs) 热导, 计算了复合结构的声子态密度, 并且计算了不同频率声子对热导率的贡献, 对热导率变化进行分析. Zhang 等^[20]研究发现非晶碳插层可以减少 Cu 和金刚石之间的振动失配, 从而提高 Cu/金刚石的界面热导率. Zong 等^[21]忽略了电子对界面热导的贡献, 仅仅考虑声子对界面热导的贡献, 计算预测了金属和半导体的界面热导, 发现模拟结果与实验测量数据吻合较好. Liu 等^[22]探究氮化镓/石墨烯/碳化硅异质界面热输运特性, 研究发现单层石墨烯结构界面热导的改变要高于多层石墨烯结构的界面热导.

上述研究表明, 一方面, 界面相互作用力、体系温度以及添加石墨烯层会对界面热导产生影响; 另一方面, 对 TiO₂、石墨烯和 Au 等单一材料与水的界面的导热性能已有研究, 但不同材料的界面热导的研究还未涉及 Au-TiO₂ 和 Au-rGO-TiO₂ 异质结界面. 因此, 本文利用非平衡分子动力学方法深入探讨分析 Au-TiO₂ 异质结构在不同温度、界面耦合强度以及添加石墨烯层对界面热导率的影响, 通过建立界面传热模型, 分析复合材料界面的传热机制, 并通过计算声子态密度探讨不同频率的声子与界面热导率的关系, 进而提出界面热导率的优化策略, 并为构建高效光电分解水电极提出新的思路.

2 模型构建与模拟方法

2.1 模型构建

非平衡分子动力学模拟 (non-equilibrium molecular dynamics, NEMD) 通常基于牛顿力学原理和分子间力场模型, 通过求解每个分子在其他所有分子作用下的牛顿运动方程, 得到每个分子的位置和速度, 从而得到体系中分子随时间变化的运动过程, 最后通过统计方法得到宏观参数^[23]. 本文利用 Materials Studio 软件构建 Au-TiO₂ 结构模型, 原子结构示意图如图 1 所示. 模型尺寸在 X 方向为 30.208 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m), Y 方向为 30.208 Å, Z 方向为 70 Å. 通过改变温度 (300, 400, 500, 600, 700, 800 K) 和界面耦合强度 ($\chi = 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$) 研究 Au-TiO₂ 结构界面热导的变化. 在 Au-TiO₂ 结构模型中建立单层和多层石墨烯, 石墨烯层位于 Au 与 TiO₂ 之间, 模型尺寸在 X 方向、Y 方向保持不变, 在 Z 方向上的长度根据添加石墨烯的层数进行调整, 研究在温度为 400 K 时界面热导的变化.

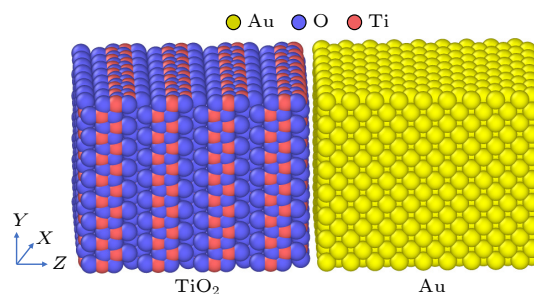


图 1 Au-TiO₂ 异质结构的原子结构

Fig. 1. Atomic structure of Au-TiO₂ heterostructure.

2.2 原子之间的作用势函数

Au 的原子间势采用 EAM 势^[24], 石墨烯的原子间势采用 AIREBO 势^[25]. 为了描述 Ti—Au, O—Au, O—C, Ti—C, Au—C 和 C—C 之间的界面相互作用, 采用伦纳德-琼斯 (Lennard-Jones, L-J) 势函数 $U(r_{ij})$ ^[26]:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}\chi \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中 r_{ij} 表示原子 i 和 j 之间的实际距离; χ 为常数, 用于调整界面的耦合强度. 通过改变 χ 的值, 研究在一定温度下界面耦合强度对 Au-TiO₂ 界面热导的影响; 研究温度变化对界面热导的影响时, χ 设定为 1. 此外, ε_{ij} 为势阱深度, 代表两原子之间的作用强度; σ_{ij} 表示势能为零时的原子间距:

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}, \quad (3)$$

其中, i 和 j 代表体系中的非成键原子.

Matsui-Akaogi 力场被用于模拟 TiO₂^[27], 静电力决定了 TiO₂ 中钛原子和氧原子之间的相互作用. 钛原子和氧原子的电荷分别为 +2.19e 和 -1.098e, 为了计算粒子间的相互作用力, 应用 Buckingham 势函数 $U(r_{ij})$ ^[28]:

$$U(r_{ij}) = A_{ij} \exp \left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (4)$$

表 1 列出了 Matsui-Akaogi 力场的 Buckingham 势函数参数.

表 1 Matsui-Akaogi 力场的 Buckingham 势函数参数^[28]
Table 1. Parameters of the Buckingham potential function for the Matsui-Akaogi force field^[28].

	$A_{ij}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$B_{ij}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^6)$	$\rho_{ij}/\text{\AA}$
Ti—Ti	717650	121.10	0.155
Ti—O	391050	290.42	0.195
O—O	271720	696.95	0.235

L-J 势通常用于界面热导的模拟, L-J 的参数可以很好地描述不同材料之间的相互作用^[29]. 根据分子间相互作用的 Lorentz-Berthelot 混合规则计算出不同类型原子的 L-J 势函数参数^[30,31]. 表 2 列出了通过 (2) 式和 (3) 式计算得到的本研究中使用的 L-J 势函数参数.

表 2 L-J 势函数参数

Table 2. L-J potential function parameter.

	$\sigma/\text{\AA}$	$\varepsilon_0/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$
Ti—Au	2.488	1.62018
O—Au	3.092	0.81932
Ti—C	2.930	0.24029
Au—C	3.455	0.64085
O—C	3.529	0.12158

2.3 模拟方法

采用大规模原子/分子并行模拟器 LAMMPS 开源软件进行模拟计算^[32]. 在三个方向 (X , Y 和 Z) 都设置了周期性边界条件, 热量沿 Z 方向传递, 沿热传导方向将模拟盒子划分为 N 块 ($N = 40$), 指定区域为热源和冷源. 模拟盒子两侧的最外层原子固定在原始位置, 冷源和热源之间进行能量交换产生界面热输运, 其中每块的温度 T ^[33] 可通过 (5) 式计算:

$$T = \frac{1}{3nk_B} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2. \quad (5)$$

在进行非平衡分子动力学模拟之前, 首先对系统进行能量最小化以优化结构; 接着在正则系综 (NVT) 下运行 1.0 ns, 使系统结构松弛到平衡态; 最后, 将系统保持在微正则系综 (NVE) 中, 使用朗之万恒温器模拟冷源、热源在不同温度下的传热, 得到温度分布和能量分布. 模拟的时间步长设为 1.0 fs, 以确保运动方程时间积分过程中的能量守恒. 在周期性边界条件下, 利用 NEMD 方法计算得出界面热导, 模拟计算界面热导原理图如图 2 所示.

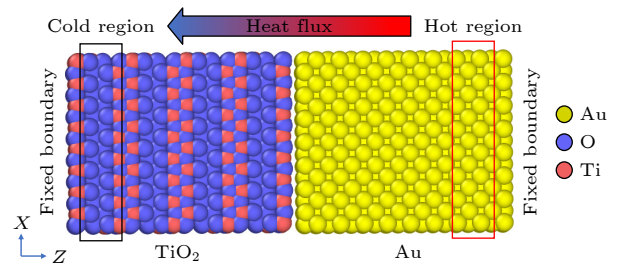


图 2 NEMD 模拟计算热导率的原理图

Fig. 2. Schematic diagram of thermal conductivity calculated by NEMD simulation.

当系统达到平衡后, 为了产生温度梯度, 在结构两侧分别施加热源和冷源, 约 2 ps 后, 热流和温度梯度达到稳定状态, 并在 1.0 ns 处取平均值进行

界面热导计算. 设定热流是能量进入系统的速率, 由此得到结构的温度分布和能量分布. 将通过界面的热流量 J 除以界面处的温度跃变 ΔT 和横截面积 A , 就得到了界面热导 G :

$$G = \frac{J}{A \cdot \Delta T}. \quad (6)$$

声子态密度^[34]可以用于分析声子热输运机制, 利用速度自相关函数 VACF 的傅里叶变换得到界面处原子的振动态密度 (VDOS):

$$\text{VDOS}(\omega) = \int_0^{+\infty} \text{VACF}(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (7)$$

式中, ω 为声子频率, 其中速度自相关函数 VACF 可由 (8) 式计算:

$$\text{VACF}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle V_j(0) V_j(t) \rangle. \quad (8)$$

声子重叠程度 (S) 用来衡量界面振动耦合的程度^[35], 如 (9) 式所示. S 的范围为 0—1, 其中 0 表示左右两侧材料的声子态密度没有任何重叠, 1 表示最大重叠, 即左右两侧材料的声子态密度具有完全相同的分布, 增加界面处的振动耦合可以增强界面传热:

$$S = \frac{\left(\int_0^\infty \sqrt{P_1(\omega) P_2(\omega)} d\omega \right)^2}{\int_0^\infty P_1(\omega) d\omega \int_0^\infty P_2(\omega) d\omega}, \quad (9)$$

式中, $P_1(\omega)$ 和 $P_2(\omega)$ 表示界面两侧材料的声子态密度.

利用上述构建模型和模拟方法, 计算了 300 K 下 TiO_2 的热导率为 $8.555 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 与文献^[36]中模拟计算出的结果非常接近. 此外, 模拟了 300 K 下 Au-TiO_2 界面热导为 $72.783 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 与 Chow 等^[37]使用时域热反射法得到的界面导热系数的测量结果较为一致, 说明所建模型和模拟方法可靠. 为了消除模型的尺寸效应, 在模拟过程中 X , Y 方向选择了周期性边界条件, 沿着传热方向改变系统长度进行模拟, 图 3 为 Au-TiO_2 结构的界面热导率随系统长度的变化, 发现随着系统长度增加, 界面热导逐渐收敛到一个稳定值, 基本分布在 $71\text{—}74 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 内. 因此本文选择 $30.208 \text{ \AA} \times 30.208 \text{ \AA} \times 70 \text{ \AA}$ 的模型尺寸进行研究 Au-TiO_2 结构的界面热性能.

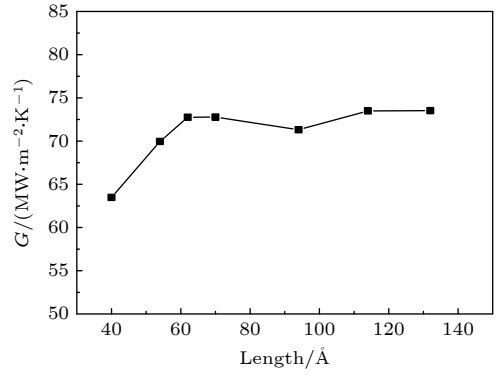


图 3 Au-TiO_2 结构的界面热导率随系统长度的变化

Fig. 3. Variation of interfacial thermal conductivity with system length for Au-TiO_2 structure.

3 结果与讨论

3.1 温度对界面热导的影响

图 4 为系统温度为 300 K 时, Au-TiO_2 结构的温度分布和能量分布. 通过线性拟合计算得出界面处温差以及热流量, 根据 (6) 式计算得出 Au-TiO_2 界面热导率为 $72.783 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. 与 Au-SiO_2 结构^[38]的界面热导率为 $61.2 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 相比, Au-TiO_2 结构的界面热导相对更大, 更有利于热量在界面传递.

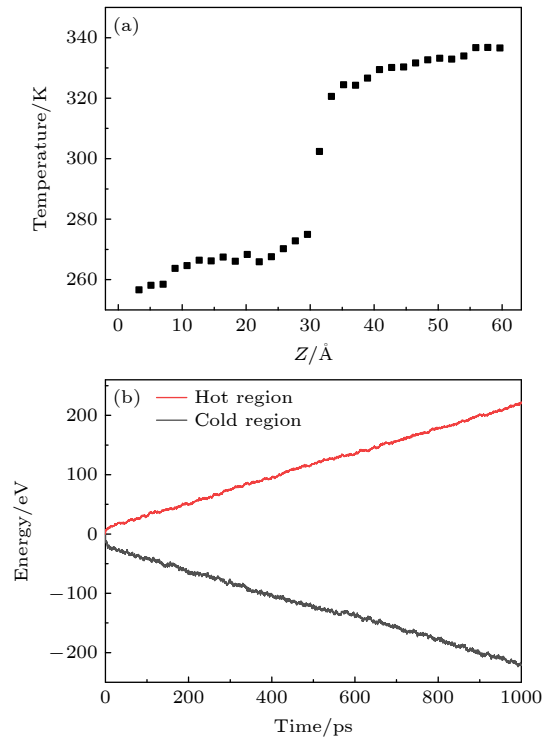


图 4 300 K 下 Au-TiO_2 界面的温度分布 (a) 和能量分布 (b)

Fig. 4. Temperature distribution (a) and energy distribution (b) of Au-TiO_2 interface at 300 K.

Au-TiO₂ 在光照条件下, 由于热等离子效应使金属颗粒的温度逐渐升高, 为了模拟温升过程中的热传递, 将系统温度分别设置为 300, 400, 500, 600, 700 和 800 K. 图 5 为不同温度下 Au-TiO₂ 的界面热导率, Au-TiO₂ 的界面热导率随着温度的升高而逐渐增大. 当温度从 300 K 上升到 800 K 时, 界面热导率增加了 78.55%. Bao 等^[39] 研究了 GaN/AlN 异质结构的界面热导与温度之间的关系, 发现界面热导率与温度呈正相关, 并且指出随着温度的升高, 原子的振动会变得更加剧烈, 参与界面热输运声子数量增加, 界面热导率得到提高.

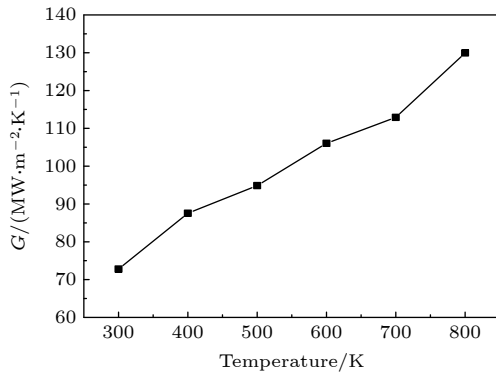


图 5 不同温度下 Au-TiO₂ 的界面热导率

Fig. 5. Interfacial thermal conductivity of Au-TiO₂ at different temperatures.

异质材料的热输运特性主要受声子弹道输运的散射影响, 声子散射会阻碍界面热输运, 界面热输运主要依靠低频声子^[40,41], 这是因为与高频声子相比, 低频声子在界面处具有更长的波长和更强的声子模式耦合. 因此, 低频声子更容易通过界面传播, 并对异质结构的界面热导率产生更大的影响. 图 6 是模拟计算得到的 500, 600, 700 K 下 TiO₂ 和 Au 的声子态密度. 图 6(a) 和图 6(b) 表明随着温度的升高, TiO₂ 和 Au 的声子态密度增大, TiO₂ 的声子态密度高于 Au 粒子. 对于 TiO₂, 随着温度升高, 在 0—30 THz 的声子数量显著增加, 而对于 Au 随着温度升高的声子频率集中在 5 THz 以下. Au 和 TiO₂ 的声子态密度整体明显向上移动, 其低频声子模式大幅增强, 导致更多的低频声子通过界面传播, 增强界面传热^[42]. 由此可知, 当 Au-TiO₂ 光电极上热等离子效应导致局部温度升高, Au 和 TiO₂ 更多的低频声子参与界面热输运, 使界面热导率呈上升趋势, 能够让更多的热量传递到 TiO₂ 上而促进界面反应.

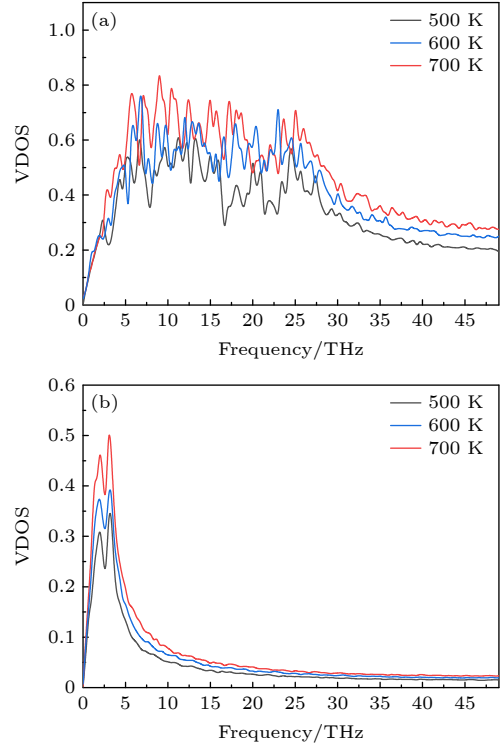


图 6 不同温度下的 VDOS (a) TiO₂; (b) Au

Fig. 6. VDOS at different temperatures: (a) TiO₂; (b) Au.

3.2 界面耦合强度对界面热导的影响

界面热导率与界面物质的相互作用密切相关. 界面相互作用影响着材料的热学性能, 在本项研究中, 以界面耦合强度 χ 表示 Au-TiO₂ 界面不同的相互作用, 模拟计算了 $\chi = 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ 和 3 时, Au-TiO₂ 结构的温度分布和能量分布 (图 7). 从图 7(a) 可知, 随着耦合强度的增加, Au-TiO₂ 结构的界面温差逐渐减小. 在图 7(b) 中, 通过线性拟合计算得出通过结构的热流量, 并且当耦合强度增大到 2 以后, 界面温差不再发生明显变化, 通过能量分布计算得到的热流量基本相同.

图 8 为不同界面耦合强度下 Au-TiO₂ 的界面热导率. 当界面耦合强度在 0.5—2.0 之间时, 界面热导率会随着相互作用强度的增加而显著增加, 增强界面间原子相互作用力有利于界面热输运^[43]. 当耦合强度大于 2 时, 界面热导趋于稳定. 界面相互作用增强使两种材料近似于一个连续的整体, 其温度分布趋向于一条连续的光滑曲线. Hu 等^[44] 也发现硅与非晶聚乙烯的界面热导率的增加, 可通过增加两种材料之间的界面耦合强度来实现.

基于不同耦合强度下的界面热导率, 进一步计算了耦合强度 $\chi = 1, 1.5, 2$ 和 2.5 时 TiO₂ 和 Au

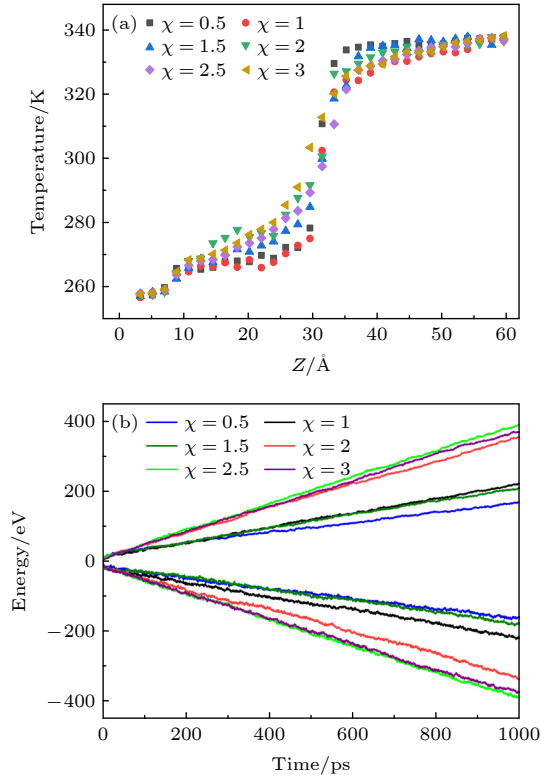


图 7 不同耦合强度下 Au-TiO₂ 结构的温度分布 (a) 和能量分布 (b)

Fig. 7. Temperature distribution (a) and energy distribution (b) of the Au-TiO₂ structure with different coupling strengths.

的声子态密度, 如图 9 所示. 结果发现, 随着界面耦合强度的增加, 在 0—5 THz 范围内, TiO₂ 和 Au 的声子态密度有所增加. 通过 (9) 式计算得到 TiO₂ 和 Au 之间的声子重叠度 S , 发现随着界面耦合强度的增加, S 从 0.692662 增加到 0.72949, 这表明 TiO₂ 和 Au 的声子态密度的重叠程度有所增加, 声子匹配数量逐渐增加, 减少了界面处声子态密度的失配, 使界面原子之间的振动耦合增强, 界面传热变强, 从而优化了界面热运输 [45]. 此外, 从图 9 可以看出当耦合强度为 2 和 2.5 时, 声子重叠度变化不大, 因此界面热导率增加趋势较为平缓.

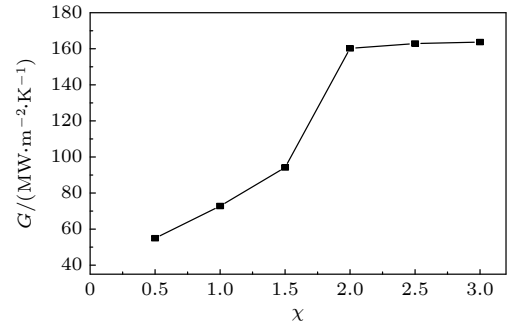


图 8 不同耦合强度下 Au-TiO₂ 的界面热导率

Fig. 8. Interfacial thermal conductivity of Au-TiO₂ at different coupling strengths.

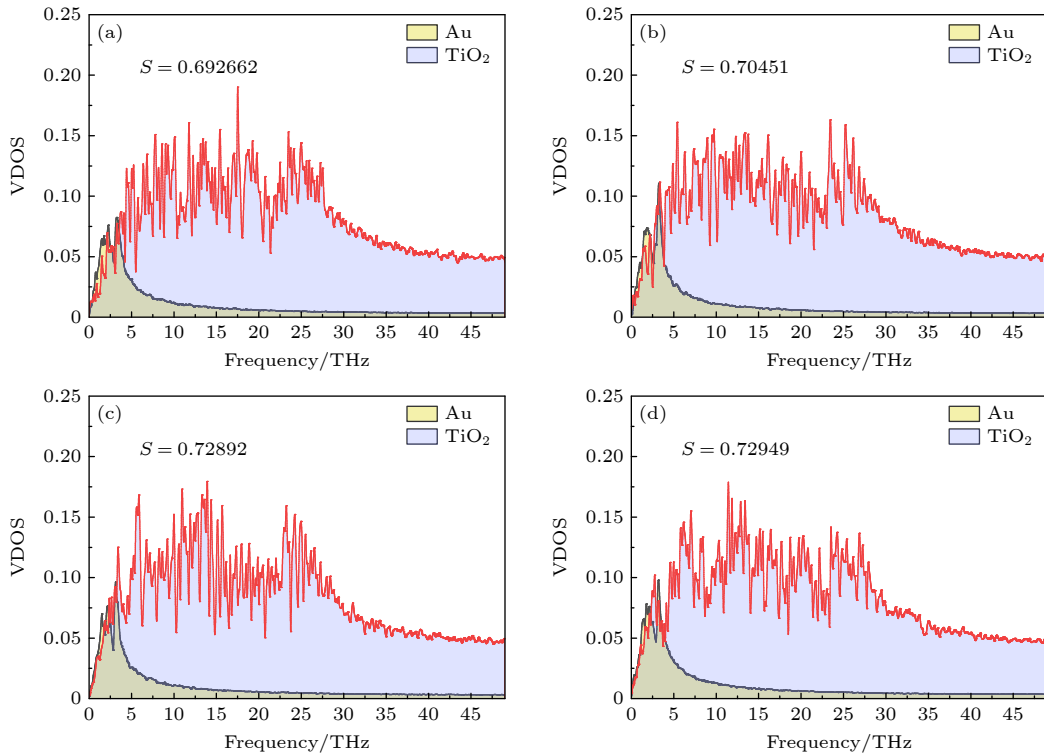


图 9 不同耦合强度下 Au 和 TiO₂ 的声子态密度 (a) $\chi = 1$; (b) $\chi = 1.5$; (c) $\chi = 2$; (d) $\chi = 2.5$

Fig. 9. Phonon density of states for Au and TiO₂ at different coupling strengths: (a) $\chi = 1$; (b) $\chi = 1.5$; (c) $\chi = 2$; (d) $\chi = 2.5$.

3.3 添加石墨烯层对界面热导的影响

在 Au-TiO₂ 结构中加入二维石墨烯, 在系统温度 400 K 下, 得到添加不同石墨烯层数 (L) 时 Au-TiO₂ 的界面温差、热流量和界面热导率 (图 10). 根据图 10(a) 可以发现, 随着石墨烯层数增加, 界面温差逐渐增大, 而通过 Au-TiO₂ 界面的热流量逐渐减小. 通过计算得到 Au-TiO₂ 结构的界面热导率, 如图 10(b) 所示. 相对于没有石墨烯的界面热导率, 添加一层石墨烯后界面热导率增加到

98.072 MW·m⁻²·K⁻¹, 但当石墨烯层数增加到 2 和 3 时, 界面热导率减小, 并且低于没有添加石墨烯的界面热导率.

当添加单层石墨烯时, 界面热导会有所增加. 这是由于石墨烯是单层碳原子组成的二维材料, 具有很高的热导率, 其单层结构允许光子和声子在材料中自由传播. Zhao 等 [5] 制备了 Au-rGO/TiO₂ 光电极, 定量预测热等离子体效应的作用, 发现过厚的石墨烯层阻碍了电荷的传输, 导致其光电流密度值下降. 当石墨烯层数为 3 时, Au-TiO₂ 的界面

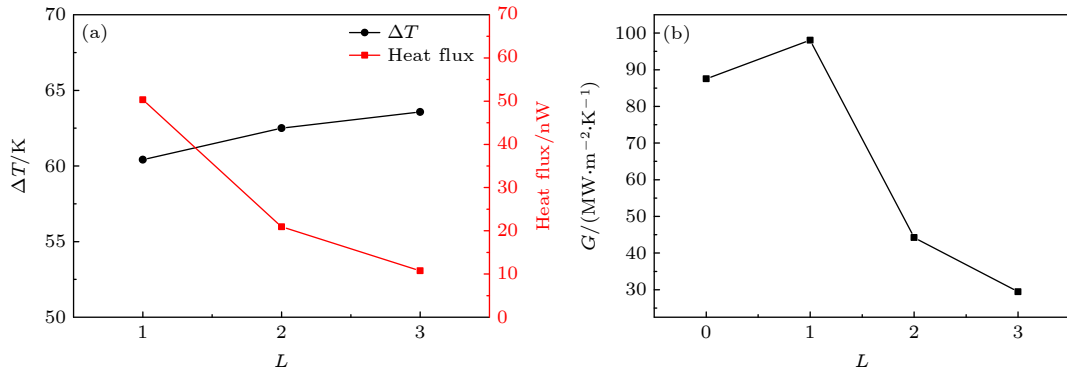


图 10 不同石墨烯层数下 Au-TiO₂ 的界面温差及热流量 (a) 和界面热导率 (b)

Fig. 10. Interfacial temperature difference and heat flow (a) and interfacial thermal conductivity (b) of Au-TiO₂ with different numbers of graphene layers.

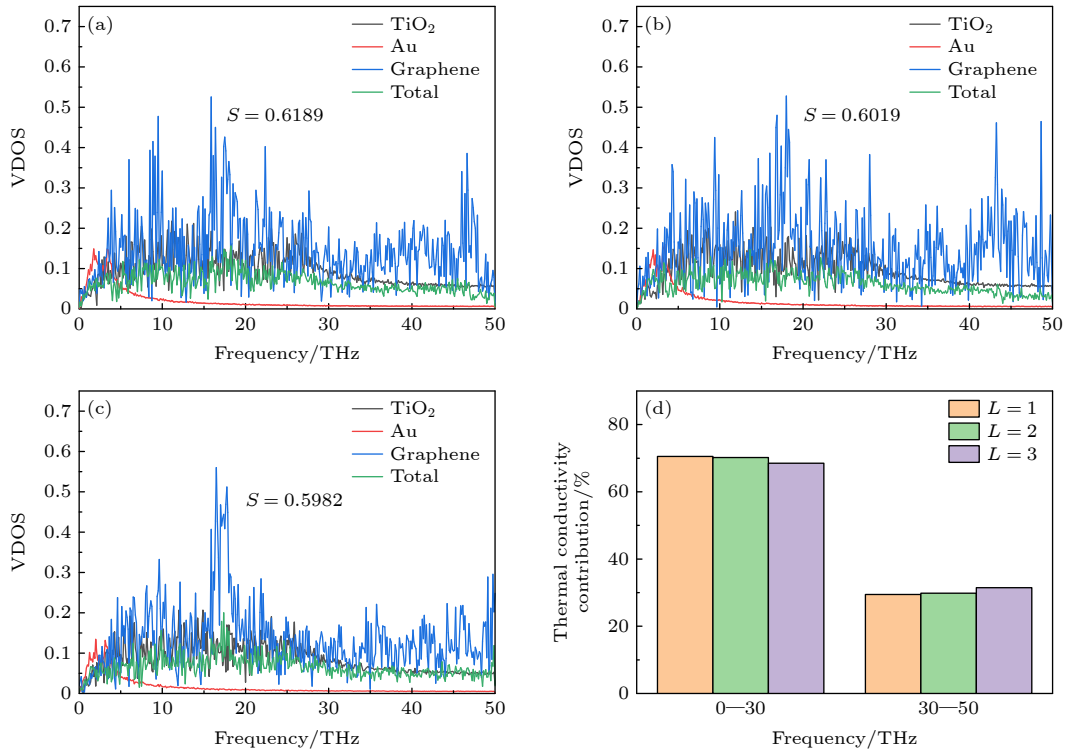


图 11 一层 (a)、两层 (b)、三层 (c) 石墨烯时界面各组件的声子态密度; (d) 不同频率段声子对界面热导率的贡献

Fig. 11. Phonon density of states for each component of the interface with (a) one layer, (b) two layers, (c) three layers graphene; (d) contribution of phonons to interfacial thermal conductivity in different frequency bands.

热导率会显著降低,这是因为石墨烯层与层之间的相互作用力是相对较弱的范德瓦耳斯力,当石墨烯层数逐渐增多,在传热方向上会阻碍热量传递.有关研究表明多层石墨烯的导热性依赖于层数^[46–49],随着层数的增加,多层石墨烯的面内导热系数总体呈现先减小后稳定的趋势,并且认为热导率的降低是由于相邻层的约束对平面内声子热运输的阻碍作用引起的.

图 11 展示了石墨烯层数变化时界面各组分的声子态密度图和不同频率段声子对界面热导率的贡献.为了更好地揭示界面热导变化的原因,进一步计算各组分声子态密度的重叠度.由图 11(a)可以看出添加单层石墨烯时,各组分的声子态密度的重叠度 S 为 0.6189,且随着石墨烯层数的增加,在低频区的声子数量有所降低,界面声子散射增加,参与传热的声子数量减少,各组分的声子态密度的重叠度逐渐减小,界面处的振动耦合减弱,声子热运输受阻加重^[50].图 11(d) 是不同频率段声子对结构界面热导率的贡献,随着石墨烯层数的增加,30—50 THz 的声子对热导率的贡献略有增加,但对热导率的贡献依然占据主导的 0—30 THz 的低频区声子,随着石墨烯层数的增加对界面热导率的贡献逐渐减小,从而抑制了界面上的能量交换和热传递.

4 结 论

本文采用 Materials Studio 软件进行建模,并用 LAMMPS 软件对 Au-TiO₂ 结构的界面热运输进行非平衡分子动力学模拟,分析研究了温度、界面耦合强度、添加石墨烯层对 Au-TiO₂ 结构界面热导的影响,得到以下结论.

1) 当温度从 300 K 增加到 800 K 时, Au-TiO₂ 结构的界面热导率逐渐增大,界面热导率提高了 78.55%. 在光氢体系中,由于热等离子激元效应导致在光电极界面温度升高,使得 TiO₂ 和 Au 有更多的低频声子参与界面热运输,有利于声子在界面的热运输,界面热导逐渐增大,能够使更多的热量传递到 TiO₂ 上而促进界面反应.

2) 随着界面耦合强度的增加, Au-TiO₂ 结构的界面热导率逐渐增大.当界面耦合强度增加到 2 以后,界面热导率趋于稳定.因此,在一定程度上界面耦合强度的增加可以使界面热导率得到增加.

通过改变 Au 粒子与 TiO₂ 之间的相互作用,使其界面热导率增大,更好地利用热等离子激元效应.

3) Au-TiO₂ 结构中添加一层石墨烯后界面热导率增加到 98.072 MW·m⁻²·K⁻¹,但当石墨烯层数增加到 2 和 3 时,界面热导率减小.添加单层石墨烯时,0—30 THz 的低频声子数量较多,界面传热能力较强.随着添加石墨烯层数的增多,石墨烯层与层之间的相互作用力在传热方向上会阻碍热量传递,且在低频区的声子数量有所降低,界面声子散射增加,参与传热的声子数量减少,声子热运输受阻加重.

参考文献

- [1] Cavigli L, Milanese A, Khlebtsov B N, Centi S, Ratto F, Khlebtsov N G, Pini R 2020 *J. Colloid Interface Sci.* **578** 358
- [2] Czelej K, Colmenares J C, Jablczyńska K, Ćwieka K, Werner L, Gradoń L 2021 *Catal. Today* **380** 156
- [3] Nie J L, Schneider J, Sieland F, Zhou L, Xia S W, Bahnemann D W 2018 *RSC Adv.* **8** 25881
- [4] Kunthakudee N, Puangpetch T, Ramakul P, Serivalsatit K, Hunsom M 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 23570
- [5] Zhao Y, Sang L X, Wang C 2023 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **255** 112306
- [6] Sang L X, Wang C, Zhao Y, Ren Z Y 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 14666
- [7] Wu K P, Zhang L, Wang D B, Li F Z, Zhang P Z, Sang L W, Liao M Y, Tang K, Ye J D, Gu S L 2022 *Sci. Rep.* **12** 19907
- [8] Swartz E T, Pohl R O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 605
- [9] Sadasivam S, Waghmare U V, Fisher T S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 134502
- [10] Wu B Y, Zhou M, Xu D J, Liu J J, Tang R J, Zhang P 2022 *Surf. Interfaces* **32** 102119
- [11] Meng H, Maruyama S, Xiang R, Yang N 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **180** 121773
- [12] Qiu L, Zhu N, Feng Y H, Zhang X X, Wang X T 2020 *Int. J. Heat Mass Transfer* **152** 119565
- [13] Wu J X, Wen H, Shi H Z, Chen C P, Huang B, Wei Y F, Li M 2019 *Superlattices Microstruct.* **130** 258
- [14] Lu C C, Li Z H, Li S C, Li Z, Zhang Y Y, Zhao J H, Wei N 2023 *Carbon* **213** 118250
- [15] Chen G F, Chen J, Wang Z L 2020 *Int. J. Thermophys.* **41** 48
- [16] Wang B C, Shao W, Cao Q, Cui Z 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **191** 122850
- [17] Roodbari M, Abbasi M, Arabha S, Gharedaghi A, Rajabpour A 2022 *J. Mol. Liq.* **348** 118053
- [18] Yang L, Wang C Z, Lin S W, Chen T H, Cao Y, Zhang P, Liu X H 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 055302
- [19] Yu Z P, Feng Y H, Feng D L, Zhang X X 2020 *CIESC J.* **71** 1822 (in Chinese) [于泽沛, 冯妍卉, 冯黛丽, 张欣欣 2020 *化工学报* **71** 1822]
- [20] Zhang Y J, Wang Z Y, Li N, Sun F Y, Hao J P, Wu H J, Zhang H L 2023 *Appl. Surf. Sci.* **638** 158001
- [21] Zong Z C, Pan D K, Deng S C, Wang X, Yang L N, Ma D K, Yang N 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 034401 (in Chinese) [宗志成, 潘东楷, 邓世琛, 万晓, 杨哩娜, 马登科, 杨诺 2023 *物理学报* **72** 034401]

- [22] Liu D J, Zhou F, Chen S Y, Hu Z L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 157901 (in Chinese) [刘东静, 周福, 陈帅阳, 胡志亮 2023 物理学报 **72** 157901]
- [23] Aksoy M M, AlHosani M, Bayazitoglu Y 2021 *Int. J. Thermophys.* **42** 87
- [24] Liu Y, Wu W H, Yang S X, Yang P 2022 *Surf. Interfaces* **28** 101640
- [25] Hong Y, Zhang J C, Zeng X C 2016 *Nanoscale* **8** 19211
- [26] Matsui M, Akaogi M 1991 *Mol. Simul.* **6** 239
- [27] Heyhat M M, Abbasi M, Rajabpour A 2021 *J. Mol. Liq.* **333** 115966
- [28] Ding Z W, Pei Q X, Jiang J W, Huang W X, Zhang Y W 2016 *Carbon* **96** 888
- [29] Yang N, Luo T F, Esfarjani K, Henry A, Tian Z T, Shiomi J, Chalopin Y, Li B W, Chen G 2015 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **12** 168
- [30] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [31] Zong Z C, Deng S C, Qin Y J, Wan X, Zhan J H, Ma D K, Yang N 2023 *Nanoscale* **15** 16472
- [32] Huang H, Zhong Y H, Cai B, Wang J F, Liu Z X, Peng Q 2023 *Surf. Interfaces* **37** 102736
- [33] Liang Z, Hu M 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 191101
- [34] Wu X, Han Q 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 32564
- [35] Mitra D, Howli P, Das B K, Das N S, Chattopadhyay P, Chattopadhyay K K 2020 *J. Mol. Liq.* **302** 112499
- [36] Momenzadeh L, Moghtaderi B, Belova I V, Murch G E 2018 *Comput. Condens. Matter* **17** e00342
- [37] Chow P K, Cardona Quintero Y, O'Brien P, Hubert Mutin P, Lane M, Ramprasad R, Ramanath G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 201605
- [38] Hatam-Lee S M, Jabbari F, Rajabpour A 2022 *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **26** 40
- [39] Bao W L, Wang Z L, Tang D W 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **183** 122090
- [40] Zou H Y, Feng Y H, Qiu L, Zhang X X 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **183** 122216
- [41] Wilson B A, Nielsen S O, Randrianalisoa J H, Qin Z P 2022 *J. Chem. Phys.* **157** 054703
- [42] Farahani H, Rajabpour A, Khanaki M, Reyhani A 2018 *Comput. Mater. Sci.* **142** 1
- [43] An M, Sun X H, Chen D S, Yang N 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 166501 (in Chinese) [安盟, 孙旭辉, 陈东升, 杨诺 2022 物理学报 **71** 166501]
- [44] Hu M, Sergei S, Pawel K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 241910
- [45] Kan Y J, Hong F, Wei Z Y, Bi K D 2020 *Mater. Res. Express* **7** 095602
- [46] Wei Z Y, Ni Z H, Bi K D, Chen M H, Chen Y F 2011 *Carbon* **49** 2653
- [47] Cao H Y, Guo Z X, Xiang H J, Gong X G 2012 *Phys. Lett. A* **376** 525
- [48] Namsani S, Singh J K 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 2113
- [49] Pei Q X, Guo J Y, Suwardi A, Zhang G 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 19796
- [50] Wu X, Han Q 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **191** 122829

Molecular dynamics simulation of thermal transport properties of phonons at interface of Au-TiO₂ photoelectrode^{*}

Sang Li-Xia[†] Li Zhi-Kang

(Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 5 January 2024; revised manuscript received 18 March 2024)

Abstract

Thermoplasmonics originating from the relaxation process of plasmon resonances in nanostructures can be utilized as an efficient and highly localized heat source in solar-hydrogen conversion, but there have been few researches on the interfacial heat transport properties of photoelectrode with the thermoplasmonics effect in a photoelectrochemical water splitting system. In this work, the effects of temperature, interfacial coupling strength and the addition of graphene layers on the interfacial thermal conductance of Au-TiO₂ electrodes are investigated by the non-equilibrium molecular dynamics simulation, and the variation of interfacial thermal conductance is analyzed by the phonon density of states. The results show that the interfacial thermal conductivity is increased by 78.55% when the temperature increases from 300 to 800 K. This is related to the fact that more low-frequency phonons participate in the interface heat transport, allowing more heat to be transferred to TiO₂ to promote the interface reaction. As the coupling strength of the Au-TiO₂ interface increases, the interfacial thermal conductivity of the electrode increases and then tends to stabilize. The interfacial thermal conductivity can be optimized by increasing the degree of overlap of the phonon state densities of Au and TiO₂. The addition of a single layer of graphene can increase the interfacial thermal conductivity to 98.072 MW·m⁻²·K⁻¹, but the addition of 2 and 3 layers of graphene can hinder interfacial heat transfer in Au and TiO₂ due to the interaction between the layers of graphene. When adding graphene layer, medium-frequency phonons and high-frequency phonons are stimulated to participate in the interfacial heat transfer, but with the increase of the graphene layers, the number of low-frequency phonons in a range of 0—30 THz decreases, and these low-frequency phonons make the greatest contribution to the interfacial thermal conductivity. The obtained results are useful in regulating the thermal transport properties of the photoelectrode interface, which can provide new insights into and theoretical basis for the design and construction of composite photoelectrodes.

Keywords: Au-TiO₂, interfacial thermal conductivity, phonon density of states, molecular dynamics

PACS: 31.15.xv, 44.10.+i, 65.40.-b, 73.40.Ns

DOI: 10.7498/aps.73.20240026

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52176174).

† Corresponding author. E-mail: sanglixia@bjut.edu.cn

Au-TiO₂光电极界面声子热输运特性的分子动力学模拟

桑丽霞 李志康

Molecular dynamics simulation of thermal transport properties of phonons at interface of Au-TiO₂ photoelectrode

Sang Li-Xia Li Zhi-Kang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 103105 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240026

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240026>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

非对称纳米通道内界面热阻的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interface thermal resistance in asymmetric nanochannel

物理学报. 2020, 69(22): 224701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200491>

热峰作用下单斜ZrO₂相变过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of phase transition by thermal spikes in monoclinic ZrO₂

物理学报. 2021, 70(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201861>

纳米尺度下Si/Ge界面应力释放机制的分子动力学研究

Molecular dynamics study of release mechanism of stress at Si/Ge interface on a nanoscale

物理学报. 2019, 68(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181530>

碳化硅中点缺陷对热传导性能影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of effects of point defects on thermal conductivity in cubic silicon carbide

物理学报. 2022, 71(3): 036501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211434>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>