

受限在单壁碳纳米管中的 Pd-Au-Pt 三元金属 纳米粒子相变机理的研究

魏 辉, 魏 松, 朱小蕾

(南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

[摘要] 利用分子动力学模拟(MD)方法对受限在扶手椅型单壁碳纳米管中的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 三元金属纳米粒子在加热和冷却过程的相变机理进行了研究. 总能量、结构和径向密度分布用于分析 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子在加热和冷却过程中的结构特征. 结果表明, 受限在碳纳米管中的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 具有多层圆筒状结构, 不同于游离的纳米粒子的结构. 受限的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 三元金属纳米粒子的密度分布揭示了熔化起始于内层, 结晶起始于金属与碳管的界面. 本文揭示了受限 Pd-Au-Pt 纳米粒子熔化转变的结构特征.

[关键词] 三元金属纳米粒子, 碳纳米管, 相变, 分子动力学模拟

[中图分类号] O643.1 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2018)02-0061-05

Exploration on Mechanism of Phase Transition of Pd-Au-Pt Trimetallic Nanoparticles Confined in Single-Walled Carbon Nanotubes

Wei Hui, Wei Song, Zhu Xiaolei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering,
Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: A MD simulation method is applied to investigate the mechanism of the phase transition of $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ trimetallic nanoparticle confined in armchair single-walled carbon tubes ((n,n)-SWNTs). The total energy, structure, and radial density distribution are used to examine and reveal the structural characteristic of the confined $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ during heating and cooling processes. The results demonstrate that the confined $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ nanoparticle has multilayer cylindrical structure, which is different from the structure of the free nanoparticle. The melting starts from the inner layer, but crystallization starts from the interface between metal and SWNT based on the analyses of density distribution of the confined $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$. The structure feature for the melting transition of the confined Pd-Au-Pt nanoparticle is revealed.

Key words: trimetallic nanoparticle, carbon tube, phase transition, molecular dynamics simulation

相对于大块金属来说, 金属纳米粒子具有独特的物理和化学性质, 并被广泛应用于光学元件、电磁、生物和催化等领域^[1-2]. 因为纯组分的金属纳米粒子的单一性和不稳定性, 在实际应用中具有很多局限性, 通常把二种或者多种金属相混合, 不仅物化性质能够改善, 还可以降低成本. 为了进一步提高金属纳米粒子的稳定性, 通常把金属纳米粒子担载在石墨烯纳米片、碳纳米管等基底上, 这样得到的复合产物不仅拥有两种纳米材料的优异性能, 还具有新颖的特性, 近年来已成为广大科研工作者的研究热点.

众所周知, 因为 Pd、Au 和 Pt 纳米粒子在催化方面的独特性质, 在实验和理论方面都受到人们的广泛关注. 自从 Liang 等人^[3]成功地通过一步合成法得到 Au@Pd@Pt 三层壳-核结构的三元合金纳米粒子, 人们也从理论上研究了 Pd-Au-Pt 合金纳米粒子在热力学和结构方面的性质, 如 Zhao 等人^[4]采用蒙特卡洛模拟和分子动力学模拟来探究 Au-Pd-Pt 三元合金纳米团簇的不同组分的表面离析和熔化性质.

收稿日期: 2017-03-22.

基金项目: 国家自然科学基金项目(91434109, 21276122).

通讯联系人: 朱小蕾, 博士, 教授, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xlzhu@njtech.edu.cn

实验上,人们已得到了填充在碳纳米管中的金属纳米粒子复合材料. 深入了解复合材料的热力学和结构性质对于材料的应用至关重要,但实验难于完成这方面的研究. 目前对于金属纳米团簇在碳纳米管中的一些热力学性质研究报道较少,分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟是解决上述问题的关键技术. Fang 等人^[5]采用 MD 模拟方法研究加热过程中 Al 纳米线在扶手椅型单壁碳纳米管(SWNTs)中的结构、能量和动力学性质,他们得到一个有趣的现象,即当内层的 Al 纳米线直径增加到临界值时,熔化首先从内层开始,并由内层原子逐步扩散到表层,并且可看到两个熔点,第一个熔点要低于对应游离纳米线的熔点,而第二个熔点要稍微高于大块熔点,作者分析这种异常的现象主要是由于 SWNT 的范德华势. Shao 等人^[6]运用 MD 模拟研究了受限在扶手椅型 SWNT 中 Au 纳米团簇的相变和成核,他们发现,最终得到的 Au 纳米团簇结构呈多层壳状结构,熔化是由最内层开始,而结晶由最外层开始,成核速率随着温度的升高而降低. 其它纯组分,如 Pd、Pt 等^[7-10]也有相关的研究. Akbarzadeh 等人^[11]对受限在不同尺寸和手性的 SWNT 中的(Pd_xPt_{1-x})_n 二元合金纳米粒子的热力学性质进行 MD 模拟,他们发现合金纳米粒子在锯齿形 SWNT 中有更高的熔点,碳纳米管的直径对合金纳米团簇热力学性质没有影响. 纳米粒子尺寸越小,熔点越低. 当 Pd 浓度升高时,合金纳米粒子熔点降低,并且合金纳米粒子呈壳-核结构. 其它的二元金属纳米粒子如 Au-Pt^[12]、Ag-Cu^[13]等在受限环境下的热力学性质也有一些报道,而 Pd-Au-Pt 三元合金纳米团簇受限在 SWNT 中的结构和相变机理目前还未见报道. 因此,本文利用分子动力学模拟方法研究了受限在 SWNT 中的 Pd-Au-Pt 三元金属纳米粒子的结构和熔化机理,该研究为今后的实验研究提供了基础数据.

1 计算方法

我们运用 MD 模拟研究了受限在扶手椅型(25,25)-SWNT 中的(Pd_{0.33}Au_{0.33}Pt_{0.33})₁₅₂₂三元金属纳米粒子的熔化和冷却过程. 在受限的纳米粒子中,3 种金属是等比例的,总原子数为 1 522. 该纳米粒子包含在无限长的碳纳米管中,SWNT 的管径为 33.90 Å,SWNT 管长为 22.017 nm. 沿管轴方向采用周期性边界条件进行模拟. 因为 SWNT 在升温过程中结构变化不大,所以在本研究工作中,我们将 SWNT 固定不动^[6]. SWNT 与金属间相互作用力采用 12-6Lennard-Jones(L-J)势函数,其相应势参数见表 1. 金属与金属间相互作用采用 TB-SMA(the second-moment approximation of the tight-binding)势,其详细势参数见表 2.

表 1 MD 模拟中相关的 L-J 势参数
Table 1 The relevant LJ potential parameters applied in MD simulations

原子对	ε/eV	$\sigma/\text{\AA}$	参考文献
C-Pd	0.034 44	3.086 5	[14-15]
C-Au	0.012 73	2.994 3	[16]
C-Pt	0.040 92	2.936	[17]

表 2 MD 模拟中的过渡金属间的 TB-SMA 势参数
Table 2 The potential parameters of TB-SMA potential for transition metals in MD simulations

M-M	A/eV	ξ/eV	P	q	r_0
Pd-Pd ^a	0.174 6	1.718	10.867	3.742	2.752
Au-Au ^a	0.206 1	1.790	10.229	4.036	2.884
Pt-Pt ^a	0.297 5	2.695	10.612	4.004	2.775
Pd-Au ^b	0.189 7	1.754	10.548	3.889	2.818
Pd-Pt ^b	0.227 9	2.152	10.740	3.873	2.763
Au-Pt ^b	0.247 6	2.196	10.421	4.02	2.830

^a注 TB-SMA 势参数来源于文献[18].
$$^b A_{\text{Pd-Au}} = (A_{\text{Pd-Pd}} A_{\text{Au-Au}})^{1/2}, A_{\text{Pd-Pt}} = (A_{\text{Pd-Pd}} A_{\text{Pt-Pt}})^{1/2}, A_{\text{Au-Pt}} = (A_{\text{Au-Au}} A_{\text{Pt-Pt}})^{1/2}, \xi_{\text{Pd-Au}} = (\xi_{\text{Pd-Pd}} \xi_{\text{Au-Au}})^{1/2}, \xi_{\text{Pd-Pt}} = (\xi_{\text{Pd-Pd}} \xi_{\text{Pt-Pt}})^{1/2}, \xi_{\text{Au-Pt}} = (\xi_{\text{Au-Au}} \xi_{\text{Pt-Pt}})^{1/2}, p_{\text{Pd-Au}} = (1/2)(p_{\text{Pd-Pd}} + p_{\text{Au-Au}}), p_{\text{Pd-Pt}} = (1/2)(p_{\text{Pd-Pd}} + p_{\text{Pt-Pt}}), p_{\text{Au-Pt}} = (1/2)(p_{\text{Au-Au}} + p_{\text{Pt-Pt}}), q_{\text{Pd-Au}} = (1/2)(q_{\text{Pd-Pd}} + q_{\text{Au-Au}}), q_{\text{Pd-Pt}} = (1/2)(q_{\text{Pd-Pd}} + q_{\text{Pt-Pt}}), q_{\text{Au-Pt}} = (1/2)(q_{\text{Au-Au}} + q_{\text{Pt-Pt}}), r_{0\text{Pd-Au}} = (1/2)(r_{0\text{Pd-Pd}} + r_{0\text{Au-Au}}), r_{0\text{Pd-Pt}} = (1/2)(r_{0\text{Pd-Pd}} + r_{0\text{Pt-Pt}}), r_{0\text{Au-Pt}} = (1/2)(r_{0\text{Au-Au}} + r_{0\text{Pt-Pt}}).$$

模拟过程中,将体系(Pd_{0.33}Au_{0.33}Pt_{0.33})₁₅₂₂/(25,25)-SWNT 在 1 800 K 下充分熔化,弛豫时间为

1.2 ns. 然后,从 1 800 K 缓慢降温至 300 K,温度间隔 50 K,时间步长为 3 fs. 在每一个温度,体系在 NVT 系综下模拟 40 000 步,接着在 NVE 系综下模拟 40 000 步. 在冷却过程中得到的 300 K 下的结构作为缓慢升温的起始结构,在缓慢升温过程中,体系由 300 K 加热至 1 800 K,温度间隔为 50 K.

2 结果讨论

图 1 表示受限在 SWNT 中的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子在升温 and 降温过程中的总能量与温度的关系图. 图 1(a) 中的曲线代表降温曲线,纳米粒子从 1 800 K 降温至 300 K. 图 1(b) 中的曲线代表加热曲线. 用能量图中的突变点可以估算凝固点和熔点,结果分别为 928 K 和 1 092 K. 此外根据这些曲线,我们得到体系的固体热容 27 J/(K·mol)、液体热容 37 J/(K·mol) 和熔化焓 7.87 kJ/mol.

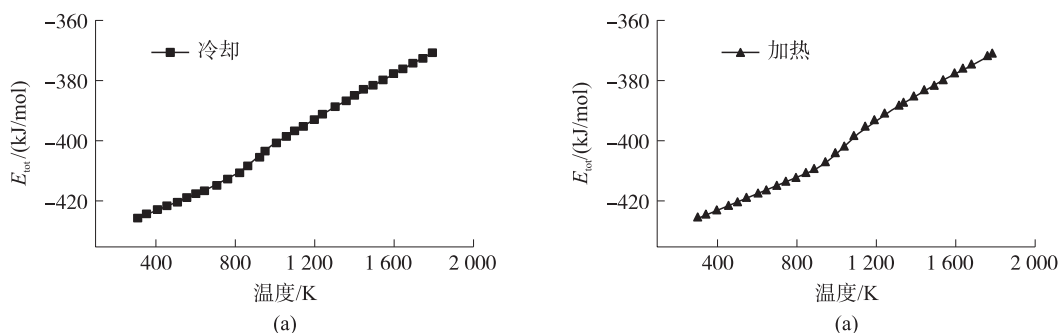
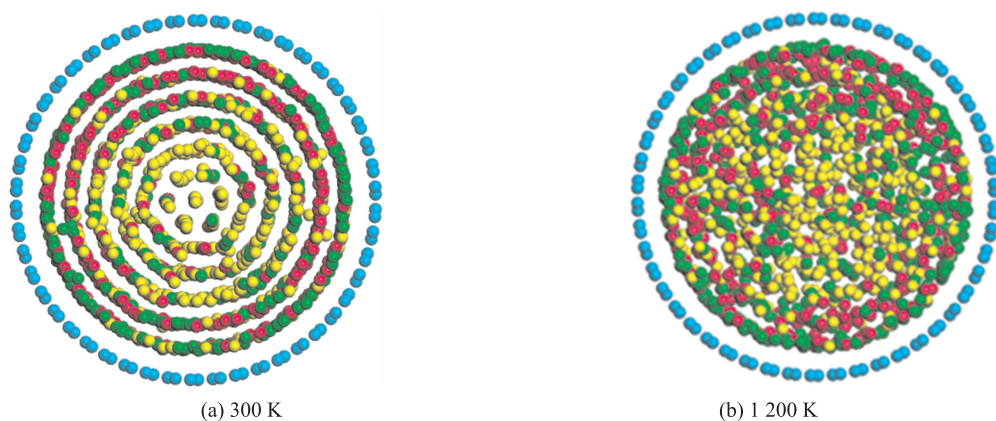


图 1 受限的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子在升温和降温过程中的总能量与温度的关系

Fig. 1 The relationship between total energy and temperature for the confined $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$

图 2 表示在 300 K 和 1 200 K 下体系 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}/(25,25)$ -SWNT 在垂直于碳纳米管方向的结构. 从图中可以看出,在碳纳米管的诱导作用下,受限的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子在 300 K 呈现出有序的多层圆筒状结构,这与游离的三元金属纳米粒子的结构明显不同^[4]. 在 1 200 K (熔化后),纳米粒子原有的大部分层状结构消失,呈现出相对混乱的无序结构,但在靠近碳管壁附近,三元金属纳米粒子仍然具有层状结构. 显然,在碳纳米管的受限环境中,层状结构的消失不是 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子熔化的本质结构特征. 由于受限纳米粒子中 3 种金属间的复杂相互作用及金属与碳管之间的不同相互作用,导致了受限于碳管的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子的特殊的原子分布.



其中黑色、深灰色、白色和灰色分别代表碳原子、钯原子、金原子核铂原子

图 2 受限在 $(25,25)$ -SWNT 中的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子在 300 K (a) 和 1200 K (b) 下的结构

Fig. 2 The image of $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ nanoparticle confined in $(25,25)$ -SWNT at 300K (a) and 1200K (b)

为了深入考察受限于碳纳米管中的三元金属纳米粒子在熔化过程中的结构,我们分析了纳米粒子在加热和冷却过程中的原子径向密度分布(图 3). 从图 3(a) (300 K, 700 K) 和 3(b) (300 K, 700 K) 可以明显看出一些几乎等间距的峰,它们对应于受限 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子的层状结构. 有趣的是,熔化后(高于 1 092 K),在接近管壁附近仍然有密度峰存在,这揭示了受限的三元金属纳米粒子即使在熔化状态仍然有一些层状结构(图 3(a) (1 200 K, 1 800 K) 和 (b) (1 200 K, 1 800 K)). 这些结果与图 2 推断出的

结果一致. 值得注意的是,从图 3(b)中可以看出,熔化过程中,密度峰从管心开始消失,即熔化起始于纳米粒子的内层. 图 3(b)揭示了冷却过程中,靠近管壁的金属原子层首先形成,这说明结晶起始于金属-碳管界面附近.

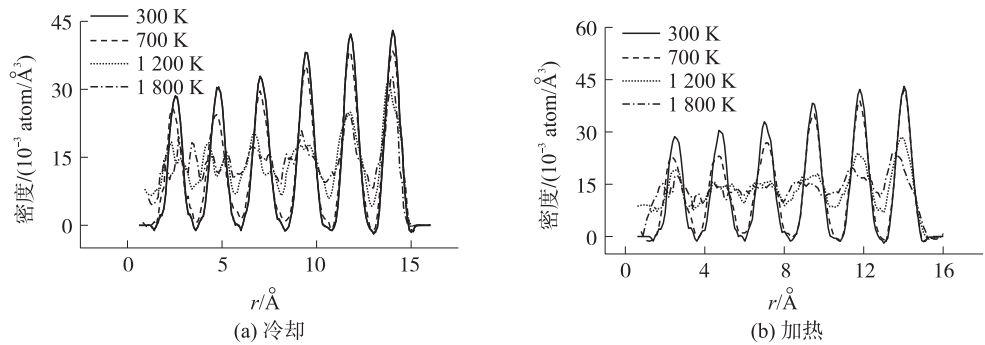
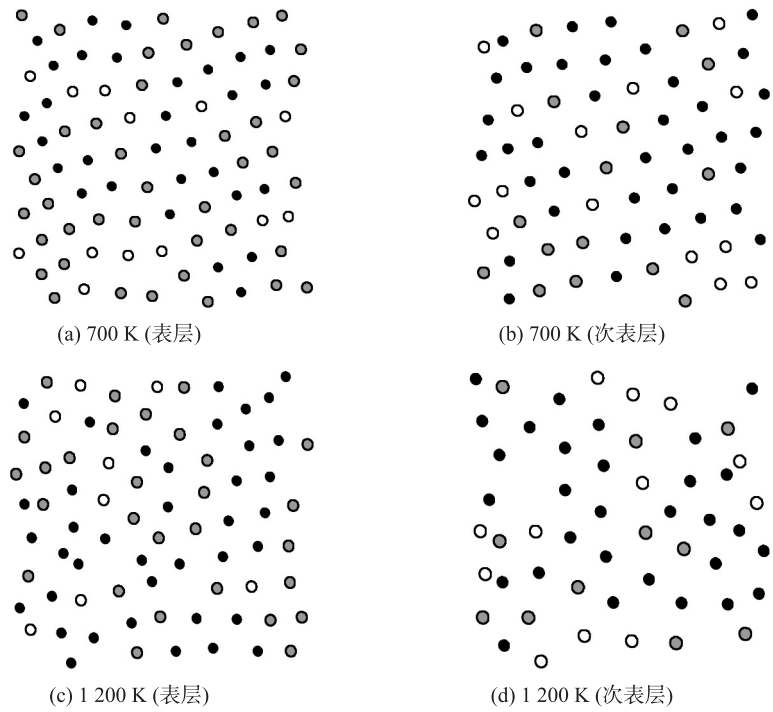


图 3 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}/(25,25)\text{-SWNT}$ 在冷却(a)和加热(b)过程中的径向密度分布

Fig. 3 Radial density distribution for $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}/(25,25)\text{-SWNT}$ during the cooling(a) and heating(b) processes

图 2 和图 3 的结果表明,受限三元金属纳米粒子的层化的消失不是纳米粒子熔化的本质结构特征. 为了揭示熔化过程中本质的结构变化,我们给出了受限 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 纳米粒子在熔化前后的平行于管轴方向表层和次表层的原子结构图. 从图中可以明显看出,固体 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 在 700K(图 4(a)和 4(b))显示出有序的二维三角形结构,而当温度在 1 200 K(高于熔点)(图 4(c)和 4(d))时,每一层原子排列呈无序状态,这揭示了受限的 Pd-Au-Pt 纳米粒子在熔化过程中的本质结构特征是每层中原子排列由有序到无序的转变过程.



黑色,白色和灰色代表 Pd,Au 和 Pt 原子

图 4 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 受限在 $(25,25)\text{-SWNT}$ 时,在不同温度下平行于管轴方向的表层与次表层的结构图

Fig. 4 The structures of surface and subsurface layers for $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ confined in $(25,25)\text{-SWNT}$ parallel to the tube axis at different temperatures

3 结论

我们采用分子动力学模拟方法对受限于单壁碳纳米管中的 $(\text{Pd}_{0.33}\text{Au}_{0.33}\text{Pt}_{0.33})_{1522}$ 三元金属纳米粒子的相变机理进行了考察和研究. 基于能量随温度的变化,不同温度下的结构和径向密度分布揭示了受限

(Pd_{0.33}Au_{0.33}Pt_{0.33})₁₅₂₂ 纳米粒子在加热和冷却过程中的结构变化. 研究结果说明了受限 (Pd_{0.33}Au_{0.33}Pt_{0.33})₁₅₂₂ 纳米粒子具有层状结构. 密度分布结果揭示了受限的 (Pd_{0.33}Au_{0.33}Pt_{0.33})₁₅₂₂ 三元金属纳米粒子的熔化起始于内层, 结晶起始于金属与碳管的界面. 每一层中原子的有序到无序的结构转变是受限 Pd-Au-Pt 纳米粒子熔化转变的本质结构特征. 本文的研究结果为将来的实验研究提供了理论依据.

[参考文献]

- [1] LI L, E Y F, YUAN J, et al. Electrosynthesis of Pd/Au hollow cone-like microstructures for electrocatalytic formic acid oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(17): 6237–6244.
- [2] FAN F R, DUAN Y L, WU Y F, et al. Epitaxial growth of heterogeneous metal nanocrystals: from gold nano-octahedra to palladium and silver nanocubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(20): 6949–6951.
- [3] WANG L, YAMAUCHI Y. Autoprogrammed synthesis of triple-layered Au@Pd@Pt core-shell nanoparticles consisting of a Au@Pd bimetallic core and nanoporous Pt shell[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(39): 13636–13638.
- [4] ZHAO Z, LI M, CHENG D, et al. Understanding the structural properties and thermal stabilities of Au-Pd-Pt trimetallic clusters[J]. *Chemical physics*, 2014, 441: 152–158.
- [5] FANG R R, HE Y Z, ZANG K, et al. Melting behavior of aluminum nanowires in carbon nanotubes[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2014, 118(14): 7622–7629.
- [6] SHAO J, YANG C, ZHU X, et al. Melting and freezing of Au nanoparticles confined in armchair single-walled carbon nanotubes[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2010, 114(7): 2896–2902.
- [7] MEJRI A, VARDANEGA D, TANGOUR B, et al. Encapsulation into carbon nanotubes and release of anticancer cisplatin drug molecule[J]. *The journal of physical chemistry B*, 2015, 119(2): 604–611.
- [8] CHENG H Y, ZHU Y A, CHEN D, et al. Evolution of carbon nanofiber-supported Pt nanoparticles of different particle sizes: a molecular dynamics study[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2014, 118(41): 23711–23722.
- [9] CHENG D, LIAN J. Thermal behaviour of Pd clusters inside carbon nanotubes: insights into the cluster-size, tube-size and metal-tube interaction effects[J]. *Molecular simulation*, 2010, 36(10): 805–814.
- [10] WANG L, ZHANG H W, ZHANG Z Q, et al. Buckling behaviors of single-walled carbon nanotubes filled with metal atoms[J]. *Applied physics letters*, 2007, 91(5): 051122.
- [11] AKBARZADEH H, SHAMKHALI A N. Melting behavior of (Pd_xPt_{1-x})_n nanoclusters confined in single-walled carbon nanotubes: a molecular dynamics investigation on the effects of chirality and diameter of nanotubes, and size and composition of nanoclusters[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(30): 23160–23173.
- [12] SHI R, SHAO J, ZHU X, et al. On the melting and freezing of Au-Pt nanoparticles confined in single-walled carbon nanotubes[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2011, 115(7): 2961–2968.
- [13] HAN Y, LI R, GE Y, et al. Growth of single-walled Ag and Cu nanotubes confined in carbon nanotubes, studied by molecular dynamics simulations[J]. *Journal of applied physics*, 2013, 113(23): 234303.
- [14] HEINZ H, VAIA R A, FARMER B L, et al. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12–6 and 9–6 Lennard-Jones potentials[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2008, 112(44): 17281–17290.
- [15] MAINWARING D, JAKUBOV T, CCLVITTO L. Potential energy distributions within and on single-walled and double-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of nanoparticle research*, 2005, 7(1): 59–73.
- [16] LUEDTIKE W D, LANDMAN U. Slip diffusion and Lévy flights of an adsorbed gold nanocluster[J]. *Physical review letters*, 1999, 82(19): 3835–3838.
- [17] CHENG D, WANG W, HUANG S. Thermal evolution of a platinum cluster encapsulated in carbon nanotubes[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2007, 111(4): 1631–1637.
- [18] CLERI F, ROSATO V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys[J]. *Physical review B*, 1993, 48(1): 22–33.

[责任编辑: 顾晓天]