

受限在单壁碳纳米管中金纳米粒子相变的 分子动力学模拟研究

魏 松, 于有权, 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] 近年来, 负载型金属纳米催化剂的制备及其性能研究一直是催化领域重要的研究课题. 通过分子动力学(MD)模拟研究了受限在单壁碳纳米管(SWNT)内金纳米粒子在升温 and 降温过程中的相变. 结果表明, 受限金纳米粒子在室温下表现出两种不同类型的圆筒状多层结构. 基于 MD 模拟, 我们观察到了一个有趣的现象, 即受限金纳米粒子的熔点随粒子增大而降低. 对于受限的金纳米粒子来说, 每一层的有序-无序的结构转变是受限金纳米粒子熔化的本质结构特征.

[关键词] 金纳米粒子, 碳纳米管, 熔化机理, 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)02-0066-05

Study on the Phase Transitions of Gold Nanoparticles Confined in Single-Walled Carbon Nanotubes Based on Molecular Dynamics Simulation

Wei Song, Yu Youquan, Zhu Xiaolei

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

Abstract: The preparation and properties of metal-supported catalysts have been topics in the field of catalysis during recent years. In current work, molecular dynamics (MD) simulation is applied to investigate the structure and phase transitions of the gold nanoparticles confined in armchair single-walled carbon nanotubes ((n,n)-SWNTs) during heating and cooling processes. The results indicate that at room temperature, the confined gold nanoparticles adopt two different types of cylindrical multishell structures. Based on MD simulations, an interesting phenomenon is observed, that is, when the size of the confined gold nanoparticles increases, the melting points of gold nanoparticles decrease gradually. For the confined gold nanoparticles, the order-disorder transformation of atoms of each layer is an essential structure characteristic of the melting transition.

Key words: gold nanoparticle, carbon nanotube, melting mechanism, molecular dynamics simulation

在当今的催化、医药^[1,2]等领域, 金属纳米粒子的活性和稳定性一直是学术界和工业界的研究热点. 自从 1991 年^[3]碳纳米管(CNT)问世后, 研究者将金属纳米粒子负载在 CNT 内发现了许多新颖的结构和性质^[4-6]. 现如今, 人们已经成功地制备出以 CNT 为载体的新型负载金属纳米材料. 然而, 在高温下, 负载型金属纳米催化剂的活性衰退、稳定性下降等问题都会影响催化剂的使用寿命. 而利用实验方法研究负载金属纳米粒子的热力学性质仍然是十分困难的. 因此, 从原子水平上对受限条件下金属纳米粒子的结构和热力学性质进行研究是一个重要且有效的途径.

分子动力学(MD)模拟是研究物质物理化学性质的重要手段, 并在研究受限在碳纳米管中金属纳米粒子的性质中有广泛应用. 例如: Akbarzadeh^[7]等人通过 MD 模拟研究了负载在单壁碳纳米管(SWNT)上不同比例的(Au-Ag)₂₅₆纳米团簇的熔化和结晶过程. 结果显示, Au-Ag 纳米团簇的熔点一方面随成分的增加而升高, 另一方面随着碳管直径的增加而降低. 前者是因为 Au-Au 之间的相互作用要大于 Ag-Ag 之

收稿日期: 2017-04-01.

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

间的相互作用,而后者是受到大直径的 SWNTs 与金属团簇间更强的相互作用的影响. Dong^[8] 等人研究了受限在 CNT 中 Au-Ag、Au-Cu 和 Ag-Cu 合金的生长机理及 CNT 对合金纳米粒子几何结构的影响. 通过 MD 模拟发现,当 CNT 的直径足够大时,在管心会存在一条单一的纯金属纳米线,而随着 CNT 手性指数 (n, m) 的不同会在外层形成不同手性的合金纳米管结构. Liu^[9] 等人运用 MD 模拟研究了硅受限在 SWNT 中熔化前后的结构演变. 研究发现,在冷却过程中,在外壳层出现有序的同轴层状结构,而在内核却出现无序混乱的结构. 在结构演变过程中,由于受到 SWNT 的限制,硅纳米团簇趋向于形成五配位的团簇结构. 另外,圆筒状受限空间有助于硅纳米团簇形成长程有序的结晶结构. 通常,纳米粒子的熔化机理有 3 种模型:(1)液滴模型^[10]; (2)液体壳核模型^[11]; (3)液相成核及生长模型^[12]. 然而,也有人指出熔化机理并不遵循上述 3 种模型^[13]. 因此,纳米粒子真实的熔化机理仍然是学术界争论的焦点之一,还需要进一步的理论研究. 但在实验上针对在受限空间下金属纳米粒子的成核相变研究仍困难,且受限基板对金属纳米粒子熔化机理的影响及稳定性的研究也不清晰. 因此,本文通过 MD 模拟对受限在扶手椅型单壁碳纳米管 $((n, n)$ -SWNTs) 中金纳米粒子的结构、相变及熔化机理进行研究. 本文的研究工作为金属纳米粒子熔化特征的理论研究及负载型金属催化剂稳定性的改进提供了新的线索.

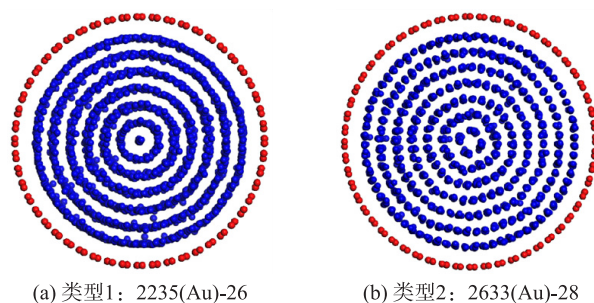
1 计算方法

通过 MD 模拟方法,我们对受限在扶手型单壁碳纳米管中金纳米粒子的熔化及结晶过程进行了研究. 其中,SWNT 的直径随指数 n 值的不同而改变,而 n 值由 15 依次递增到 60,相应的直径由 20.34 Å 增加到 81.36 Å. 与此同时,金纳米粒子的总原子数由 624 增加到 13328. MD 模拟中在管轴方向采用周期性边界条件. 为了便于描述,我们把受限在 (n, n) -SWNTs 中含 N 个金原子数的体系定义为 $N(\text{Au})-n$ 形式. 同样,在下文图 1 中,我们将在室温 (300 K) 下,最内层金纳米粒子呈现出纳米线结构的受限体系定义为类型 1,将最内层为圆筒状结构的受限体系定义为类型 2. 因此,我们将模拟的体系分为类型 1 (如 2235 (Au)-26) 和类型 2 (如 2633 (Au)-28) (见图 1). 在本文中,利用 lammps (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 软件来进行分子动力学研究. EAM 势 (embedded-atom method) 函数^[14] 是一种适用于贵金属 (FCC 结构) 的多体势,它已经被证实适用于过渡金属的表面性质、大块金属的性质的研究. 因此,本文我们采用 EAM 势函数来描述 Au-Au 之间的相互作用. 另一方面, Au-SWNT 间的相互作用采用 Lennard-Jones (L-J) 势函数来描述. 具体的参数如下: $\sigma_{\text{Au-C}} = 2.994\ 3\ \text{\AA}$, $\epsilon_{\text{Au-C}} = 0.025\ 46\ \text{eV}$, 其中 $\epsilon_{\text{Au-C}}$ 值在我们之前的工作中已经校正到相应的实验值^[15], 因此更加符合真实的 Au-SWNT 之间的相互作用. 上述对于 Au-Au 间相互作用势和 Au-SWNT 间相互作用势的选取说明了我们的模拟是真实可靠的. 在 MD 模拟中,我们按照前人文献的方法^[16], 将 SWNT 近似处理成刚性结构,其原子位置固定.

在不同体系的相变模拟过程中,首先将每个体系由 300 K 逐渐升温到 1 600 K 下进行充分熔化,温度增量为 50 K,模拟时间为 10.8 ns. 随后,从 1 600 K 到 1 200 K,每隔 50 K 进行降温;从 1 200 K 到 900 K,每隔 20 K 进行降温;从 900 K 到 300 K,每隔 50 K 进行降温. 时间步长为 4 fs. 每个温度下,体系首先在 NVT 系综下进行恒温模拟 0.2 ns,然后在 NVE 系综下进行恒能量模拟 0.2 ns. 最后,用同样的温度增量进行 300 K 到 1 600 K 的升温模拟.

2 结果与讨论

从图 1 中,我们可以看出受限在 SWNTs 中金纳米粒子在室温下 (300 K) 呈现出多层圆筒状结构. 这种结构不同于游离态和大块金的结构,这主要是因为碳纳米管的受限环境所导致的. 研究表明,室温下在最内层会出现一条准纳米线结构 (类型 1) 或圆筒状结构 (类型 2), 经过整理归纳,我们发现这种结构变化规律遵循如下规则: 类型 1: $3 + 2.4m = D/2$; 类型 2: $3 + 2.4m + 1.72 = D/2$, 其中, D 表示 SWNT 的直径, m 为受



最外层是碳原子,其余是金原子

图 1 在 300 K 下,两种不同类型受限体系的结构图

Fig. 1 Images of two different types of confined systems at 300 K

限下金纳米粒子的层数,“3”表示 Au 与 SWNT 的间距,“2.4”表示金纳米粒子层与层的间距,“1.72”为类型 2 金纳米粒子最内层圆筒的半径. 这样我们就准确地找出形成不同层数的金纳米粒子时对应 SWNT 的直径,从而能挑出不同层数金纳米粒子对应 SWNT 的最佳匹配尺寸. 这种不同碳管直径下金属纳米粒子规律性的变化在以前并没有被系统地研究过. 相对于游离的金纳米线结构^[17]而言,这种多层圆筒状结构表明了 SWNT 增加了金纳米粒子的稳定性.

图 2 表示了缓慢加热过程中类型 1 和类型 2 受限体系总能量随温度的变化情况. 如图 2 所示,随着温度的升高,能量曲线的突变意味着在此温度下发生了熔化过程. 而从图中可以看出,随着金纳米粒子尺寸的增大,曲线突变时的温度逐渐降低. 换句话说,随着受限体系尺寸的增加,金纳米粒子开始熔化时的温度越来越低. 由图 2 得到的类型 1 (1115(Au)-19、2235(Au)-26、4562(Au)-36 和 9177(Au)-51) 的熔点分别为 1 106 K、1 077 K、1 035 K 和 1 014 K,类型 2 (1384(Au)-21、2633(Au)-28、6212(Au)-42 和 9983(Au)-53) 的熔点分别为 1 094 K、1 071 K、1 031 K 和 1 017 K.

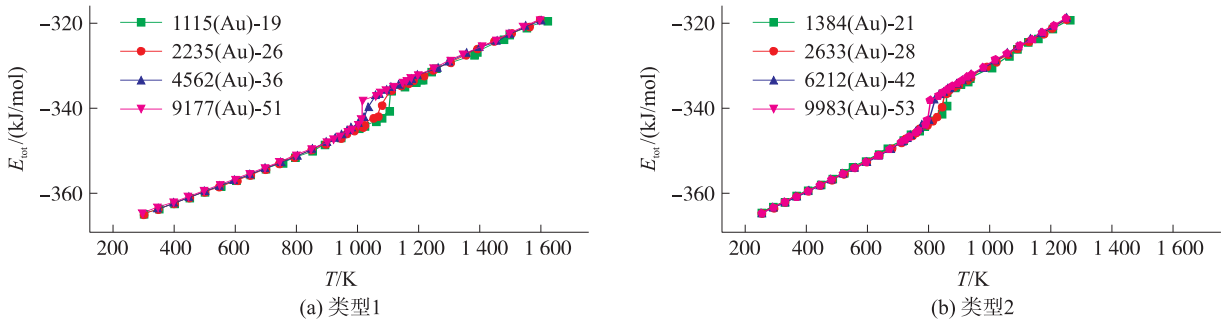


图 2 不同类型中金纳米粒子的总能量随温度的变化曲线

Fig. 2 Temperature dependence of total energy for various types of gold nanoparticles

图 3 表明了随 Au 纳米粒子半径的增大,受限下金纳米粒子熔点的变化趋势. 从图 3 中我们可以更直观地看出这种与游离和大块金属截然相反的熔点变化规律:当金纳米粒子的尺寸随 SWNT 半径的增加而增大时,受限下的金纳米粒子的熔点逐渐降低. 其原因在下面解释. 此外,受限条件下的金纳米粒子的熔点明显低于大块金的熔点(1 336 K),这是由于受限在 SWNTs 中并具有低维度结构和大的比表面积导致了受限的金纳米粒子的熔点有所降低.

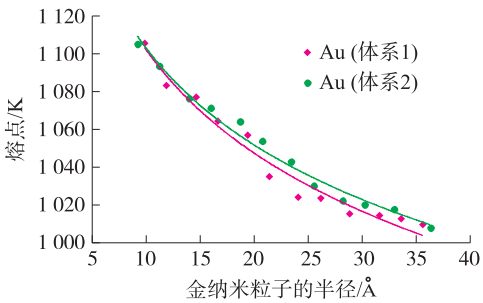
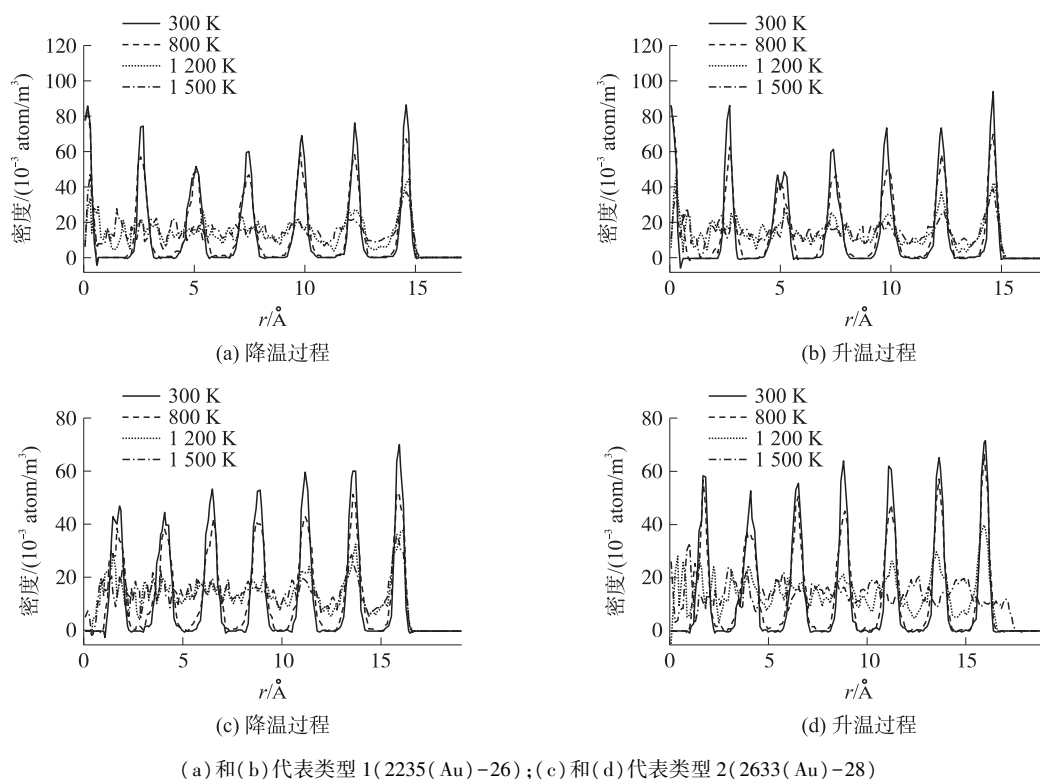


图 3 受限条件下金纳米粒子的熔点随金纳米粒子最外层半径的变化趋势图

Fig. 3 Melting temperatures of the confined gold nanoparticles as a function of the outermost radius of gold nanoparticles

为了进一步揭示在升温 and 降温过程中 SWNTs 对金纳米粒子的结构影响及受限金纳米粒子的熔点变化异常的现象,我们分析了不同温度下平行于管轴方向的金纳米粒子的径向密度分布. 如图 4 所示,在室温时(300 K 和 800 K),受限体系 2235(Au)-26 有明显的 7 个峰,这表明除了最内层的 1 层纳米线外,还有 6 层有序的圆筒状堆积结构. 同样的,对于类型 2 (2633(Au)-28) 的 7 个峰,说明室温下存在 7 层有序的圆筒堆积结构;而且,温度越低时,峰就会越高且变得更加尖锐,这说明温度越低层状结构越稳定. 从图 4(b) 和 4(d) 可以看出,随着温度的升高,最外层的峰要比其余的峰更高且更尖锐,且基本上越内层的峰越低. 这表明随着温度的升高,熔化的转变起始于内层,然后逐渐扩展到外层. 另一方面,当金纳米粒子的尺寸(层数)随 SWNT 半径的增加而增大时,最内层的纳米粒子会越来越远离 SWNT,这样 SWNT 对最内层金纳米粒子的受限作用就会越来越弱. 因此,当金纳米粒子的尺寸随 SWNT 半径的增加而增大时,受限下的金纳米粒子的熔点逐渐降低. 从图 4(b) 和 4(d) 的加热过程的密度分布曲线可以看出,受限金纳米粒子即使在熔化后,在金纳米粒子与 SWNT 的边界附近仍然有密度峰,这说明在 SWNT 的作用下,受限金纳米粒子的熔化状态仍然存在“层化”现象. 同样,在冷却降温过程(图 4(a) 和 4(c))中,最外层的峰也是首先形成,这表明结晶开始于最外层. 这一现象与受限在两层石墨片间金纳米粒子的研究结果相一致^[15].



(a) 和 (b) 代表类型 1 (2235(Au)-26); (c) 和 (d) 代表类型 2 (2633(Au)-28)

图 4 两种不同类型受限体系在缓慢升温 and 降温过程中的径向密度分布图

Fig. 4 Radial density function for two different types of confined systems at various stages of heating and cooling

由于在高温(熔化后)下,受限的金纳米粒子在外层附近仍然会出现较高的峰,这表明“层化”现象的消失并不是受限条件下金纳米粒子的熔化的本质结构特征. 因此,为了弄清受限金纳米粒子的熔化的本质结构特征,我们考察了熔化前后,受限金纳米粒子的最外层的金原子排布情况. 图 5 给出了在熔化前后 ((a) 800 K 和 (b) 1 300 K) 最外层表面原子的结构. 明显地,在熔化前(图 5(a), 800 K),表面原子的排列呈现出有序的固态二维三角结构,在熔化后(图 5(b), 1 300 K)表面原子的排列是杂乱无序的. 而在内层也出现了同样的结构特征. 这表明了对于受限在 SWNT 中的金纳米粒子,这种每一层的有序-无序的转变是熔化相变的本质结构特征.

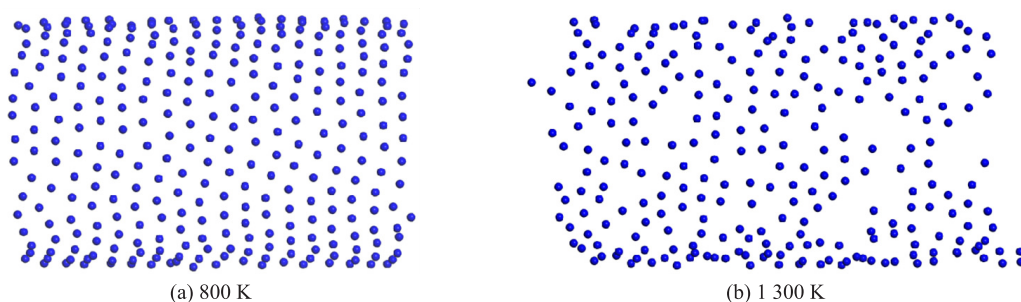


图 5 不同温度下受限体系 2235(Au)-26 垂直于管轴方向最外层金纳米粒子结构图

Fig. 5 Structure of outermost layer for Au₂₂₃₅ confined in (26,26)-SWNT perpendicular to the tube axis at different temperatures

3 结论

我们通过 MD 模拟方法对受限在 SWNT 中金纳米粒子的熔化和结晶行为进行了研究. 结果发现,受限下的金纳米粒子在室温下表现出两种不同类型的圆筒状多层结构. 由总能量随温度的变化曲线我们得到了一个反常的熔点变化规律,即当金纳米粒子的尺寸随 SWNT 半径的增加而增大时,受限下的金纳米粒子的熔点逐渐降低. 平行于管轴方向的径向密度分布曲线表明,受限的金纳米粒子的结晶是从最外层开始,而熔化是从最内层开始. 熔化的转变起始于内层,然后逐渐扩展到外层. 另一方面,随着受限金纳米粒

子的尺寸(层数)增大时,最内层的纳米粒子会越来越远离 SWNT,这样 SWNT 对最内层金纳米粒子的受限作用就会越来越弱.因此,当金纳米粒子的尺寸随 SWNT 半径的增加而增大时,受限下的金纳米粒子的熔点逐渐降低.熔化前后的结构图证实了受限在 SWNT 中的金纳米粒子每一层的有序-无序的转变是发生熔化相变的本质结构特征.本文的研究工作为负载金属纳米粒子的熔化机理提供了一种解释.

[参考文献]

- [1] WANG Y G, MEI D H, GLEZAKOU V A, et al. Dynamic formation of single-atom catalytic active sites on ceria-supported gold nanoparticles[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6511–6518.
- [2] JAIN P K, HUANG X H, EL-SAYED I H, et al. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine[J]. *Accounts of chemical research*, 2008, 41: 1578–1586.
- [3] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- [4] DENG J, REN P J, DENG D H, et al. Highly active and durable non-precious-metal catalysts encapsulated in carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction[J]. *Energy and environmental science*, 2014, 7: 1919–1923.
- [5] HUANG X, YU H, TAN H T, et al. Carbon nanotube-encapsulated noble metal nanoparticle hybrid as a cathode material for Li-oxygen batteries[J]. *Advanced functional materials*, 2014, 24: 6516–6523.
- [6] ZHOU J H, SONG H H, CHEN X H, et al. Diffusion of metal in a confined nanospace of carbon nanotubes induced by air oxidation[J]. *Journal of the American chemical society*, 2010, 132: 11402–11405.
- [7] AKBARZADEH H, ABBASPOUR M. Investigation of melting and freezing of Ag–Au alloy nanoclusters supported on carbon nanotube using molecular dynamics simulations[J]. *Journal of molecular liquids*, 2016, 216: 671–682.
- [8] HAN Y, ZHOU J, DONG J M, et al. Formation of single-walled bimetallic coinage alloy nanotubes in confined carbon nanotubes: molecular dynamics simulations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 17171–17178.
- [9] ZHANG L N, WU W K, REN H R, et al. Structural evolution of a Si melt in nanoscale confined space[J]. *RSC Adv*. 2015, 5: 49175–49181.
- [10] NANDA K K, SAHU S N, BEHERA S N. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems[J]. *Physical review A*, 2002, 66: 90–95.
- [11] HANSZEN K J. Theoretische untersuchungen über den schmelzpunkt kleiner kugeln[J]. *Zeitschrift für Physik*, 1960, 157: 523–553.
- [12] VANFLEET R R, MOCHEL J. Thermodynamics of melting and freezing in small particles[J]. *Surface science*, 1995, 341: 40–50.
- [13] HOANG V. Melting of simple monatomic amorphous nanoparticles[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2012, 116: 14728–14735.
- [14] DAW M S, BASKES M I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. *Phys Rev B*, 1984, 29: 6443–6453.
- [15] WANG G, WU N H, WANG J J, et al. Abnormal change of melting points of gold nanoparticles confined between two-layer graphene nanosheets[J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 108343–108346.
- [16] ARCIDIACONO S, WALTHER J H, POULIKAKOS D, et al. Solidification of gold nanoparticles in carbon nanotubes[J]. *Physical review letters*, 2005, 94: 105502–105505.
- [17] WANG B L, YIN S Y, WANG G H, et al. Novel structures and properties of gold nanowires[J]. *Physical review letters*, 2001, 86: 2046–2049.

[责任编辑:顾晓天]