

16,11

Исследование процессов плавления наночастиц Pt–Pd различного типа

© И.В. Чепкасов¹, Ю.Я. Гафнер¹, М.А. Высотин², Л.В. Редель¹

¹ Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: ilya_chepkasov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2017 г.)

Методом молекулярной динамики с использованием потенциала погруженного атома исследовались процессы плавления наночастиц Pt–Pd ($D \leq 4.0$ nm) различного вида (бинарный сплав, ядро–оболочка) с разным процентным содержанием атомов платины с целью определения термической стабильности строения моделируемых частиц. На основе полученных данных сделан вывод, что наиболее термически устойчивыми являются наносплавы Pt–Pd диаметром свыше 2.0 nm и ядро–оболочные частицы типа Pd@Pt. Показано, что в результате нагрева в кластерах бинарного сплава Pt–Pd диаметром менее 2.0 nm возможен переход в структурные модификации с пентагональной симметрией, а также образования сложного строения, сопоставимого со структурой типа ядро–оболочка.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 16-32-00125-мол_а, 16-48-190182-р_а и программы поддержки ведущих научных школ России (НШ-7559.2016.2).

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44979.042

1. Введение

Благодаря высокой каталитической активности платина является одним из наиболее эффективных катализаторов, применяемых в различных областях техники и химической промышленности [1]. Однако в связи с ее значительной стоимостью в последнее время большое число исследований было направлено на поиск способов повышения экономической эффективности Pt-катализаторов. Одним из возможных способов решения данной проблемы является создание многокомпонентных наночастиц на основе платины. Например, биметаллические наночастицы Pt–Au показывают более высокую электрокаталитическую активность и больший срок службы при реакции восстановления кислорода, чем монометаллические наночастицы платины [2,3]. Также было определено, что в отличие от Pt нанокластеров, биметаллические наночастицы Pt–Ru и Pt–Rh являются более эффективными окислителями CO [4,5] и т.д.

Среди множества катализаторов на основе платины особо можно выделить наносплав с палладием, который обладает более низкой стоимостью и хорошей каталитической активностью и селективностью. Кроме этого, наносплав такого химического строения очень перспективен в качестве катализатора реакций окисления и может быть использован в низкотемпературных топливных элементах на муравьиной кислоте (direct formic acid fuel cell) [6].

Очевидно, что каталитическая активность наночастицы, определяемая, прежде всего, ее поверхностными

свойствами, сильно зависит от особенностей ее строения, и поэтому стабильность структуры наночастиц является критически значимой для катализа. Для биметаллических наночастиц Pt–Pd существуют три основных варианта внутренней организации (рис. 1): Pt-ядро/Pd-оболочка (Pt@Pd), Pd-ядро/Pt-оболочка (Pd@Pt) и однородная частица из биметаллического сплава (Pt–Pd), причем все три вида наночастиц успешно синтезируются экспериментально (рис. 2) [7–9].

Кроме этого, хорошо известно, что химическая активность наночастиц Pt–Pd сильно зависит не только от размера и строения, но и от соотношения платины и палладия в них [10]. Таким образом, для создания высокоактивных нанокатализаторов необходимо учитывать все особенности внутренней организации таких наночастиц: диаметр, размер ядра и оболочки, соотношение числа атомов Pt и Pd, строение поверхности. Также, поскольку многие промышленные каталитические реакции протекают при температурах, превышающих 300–400°C, другим вопросом, который необходимо исследовать, является детальное изучение процессов плавления–кристаллизации наночастиц, что является очень важным для определения степени термической стабильности их структуры.

До настоящего времени большое количество экспериментальных и теоретических работ, в основном, было посвящено различным методикам синтеза биметаллических наночастиц Pt–Pd различного строения и изучению их каталитической активности. Однако, на наш взгляд, до сих пор отсутствует полная картина понимания термической эволюции строения и стабильности

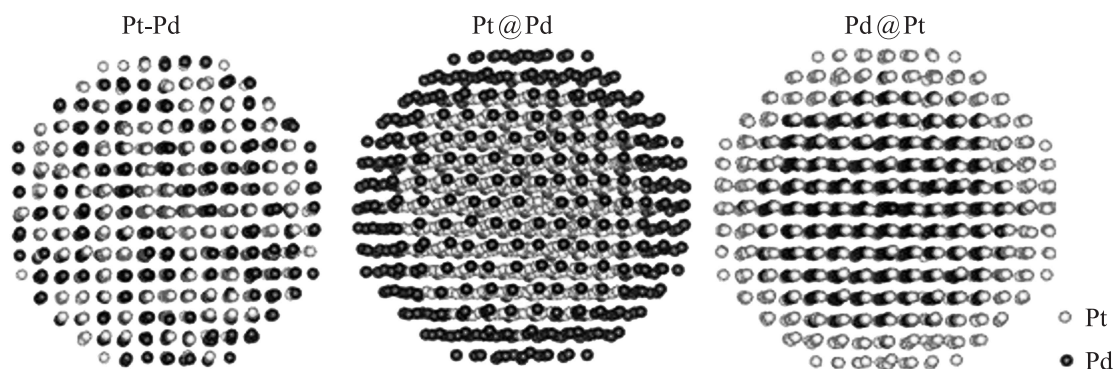


Рис. 1. Наночастицы Pt–Pd различного строения (диаметр 3.0 nm): биметаллический сплав (Pt–Pd), Pt-ядро/Pd-оболочка (Pt@Pd), Pd-ядро/Pt-оболочка (Pd@Pt).

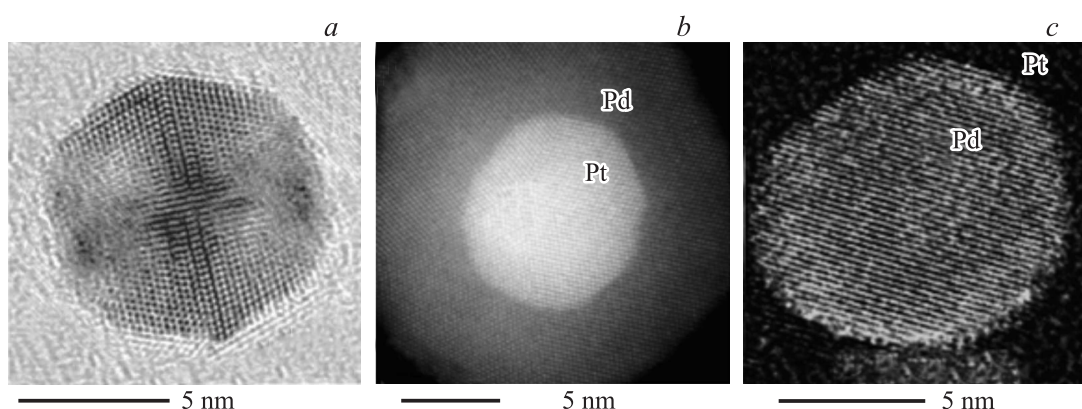


Рис. 2. ТЕМ изображения наночастиц платины и палладия различного строения. *a* — биметаллический сплав Pt–Pd, *b* — Pt-ядро/Pd-оболочка, *c* — Pd-ядро/Pt-оболочка.

таких наночастиц. Поэтому основной целью данной работы являлось исследование методом молекулярной динамики (МД) процессов термического воздействия на палладий–платиновые наночастицы ($D \leq 4.0$ nm) различного типа (Pt@Pd, Pd@Pt, сплав Pt–Pd).

2. Методика моделирования

Компьютерное МД-моделирование производилось в программном пакете LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Используемый нами метод позволяет успешно вычислять динамические характеристики имитируемой системы и в последнее время широко применяется для изучения структурных фазовых превращений в металлах и сплавах. Для корректного применения данного вида моделирования необходимо как можно более точно определить энергию взаимодействия между атомами и требуемые по условию эксперимента характеристики системы.

Проведенный подробный анализ литературы показал, что при МД-моделировании термодинамических свойств металлических наночастиц процессы межатомного взаимодействия могут быть описаны целой группой многочастичных потенциалов, таких как потенциал Саттона–Чена (Sutton–Chen), Клери–Розато

(Cleri–Rosato) и потенциал погруженного атома ЕАМ (Embedded Atom Method) [11]. В настоящей работе для определения энергии взаимодействия атомов платины и палладия использовался ЕАМ-потенциал, предложенный в работе [12], который достаточно успешно применялся при моделировании различных нанообъектов из сплава Pt–Pd [13,14].

Расчет полной энергии (E_{tot}) в используемом нами подходе производился по формуле

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i), \quad (1)$$

где $V_{ij}(r_{ij})$ — энергия взаимодействия между атомами i и j на расстоянии r_{ij} , а $F_i(\bar{\rho}_i)$ — „потенциал погружения“ i -го атома, зависящий от „эффективной электронной плотности“ $\bar{\rho}_i$ в области нахождения центра атома. Эффективная электронная плотность определялась по формуле

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} p_j(r_{ij}), \quad (2)$$

где $p_j(r_{ij})$ — вклад в электронную плотность от соседнего атома с номером j .

Другим важным фактором проведения успешного МД-моделирования процесса теплового воздействия является способ задания температуры в имитируемой

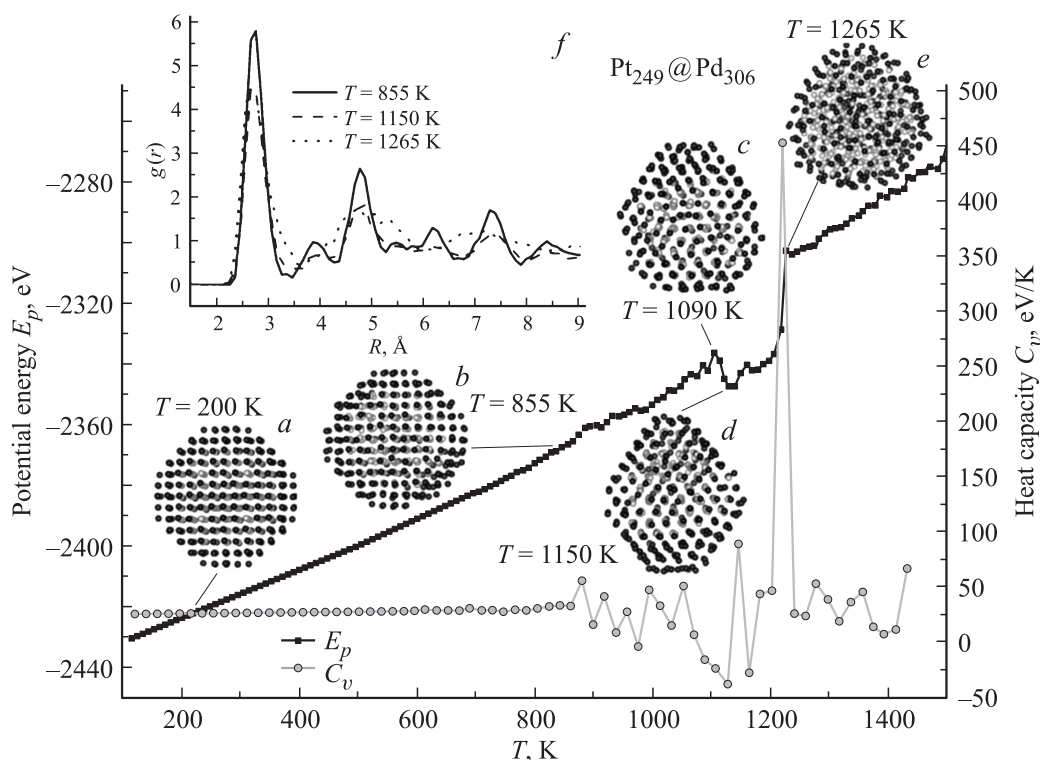


Рис. 3. Температурная зависимость потенциальной энергии, теплоемкости и структуры наночастицы платины–палладия типа ядро–оболочка ($\text{Pt}_{249}@\text{Pd}_{306}$).

системе. При компьютерном эксперименте процессы нагревания и охлаждения наночастиц могут быть реализованы при помощи определенных алгоритмов-термостатов. Наиболее адекватным поставленной в работе задаче определения термической стабильности наночастиц считается термостат Нозе–Гувера (Nosé–Hoover) [15–17], основной идеей которого является погружение малой системы в большой тепловой резервуар. При этом постоянными остаются число частиц N , объем моделируемого пространства V и температура T , а полный импульс p системы равняется нулю, что дает так называемый канонический, или NVT ансамбль.

Преимуществом данной методики является очень хорошая стабилизация фиксированного значения температуры с отклонением от него, как правило, не более одного процента. На наш взгляд, именно термостат Нозе–Гувера в наибольшей степени подходит для моделирования нагревания и охлаждения изолированных частиц, где важным аспектом является жесткая фиксация кинетической энергии системы. Для поиска решения уравнений движения частиц в системе использовалась схема Верле (Verlet) в ее „скоростной“ форме [18] с постоянным шагом по времени ($h = 1$ fs).

3. Результаты и обсуждения

Для изучения кинетики возможных термоактивируемых структурных перестроек наночастицы Pt–Pd различного строения нагревались от $T = 100$ К до

$T = 2000$ К в течение $t = 20$ ns. В частицах типа ядро–оболочка Pt@Pd соотношение атомов Pt изменялось от 10 до 50%. В частицах, где в качестве ядра были атомы Pd, а оболочки Pt (Pd@Pt), соотношение атомов Pt варьировалось в пределах от 50 до 90%. В биметаллических наночастиц Pt–Pd количество атомов Pt составляло 10–90%.

Для определения структурных переходов и изучения процессов плавления в ходе моделирования на каждом шаге фиксировалась потенциальная энергия частицы, рассчитывались функция радиального распределения и теплоемкость. Типичные температурные зависимости данных параметров представлены на рис. 3 для частицы $\text{Pt}_{249}@\text{Pd}_{306}$. При детальном анализе представленных графиков хорошо видно, что при температуре ~ 850 К возникают небольшие колебания потенциальной энергии и теплоемкости. С дальнейшим увеличением температуры до $T = 1090$ К происходит существенная диффузионная перестройка положений атомов в частице, приводящая к формированию фасет на ее поверхности и при $T = 1150$ форма частицы окончательно изменяется на ромбическую, что сопровождается понижением потенциальной энергии, связанным с уменьшением ее поверхностной составляющей. Отметим, что формирование подобных ядрооболочных наночастиц „ромбической“ и „треугольной формы“ наблюдается и экспериментально (рис. 4).

Несмотря на изменение внешней формы, порядок расположения атомов в частице $\text{Pt}_{249}@\text{Pd}_{306}$ с ростом температуры значительно не меняется, что хорошо видно по

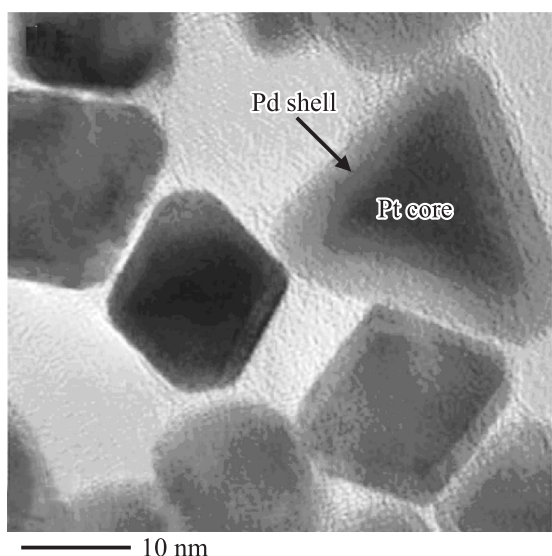


Рис. 4. ТЕМ изображения наночастиц Pt–Pd различной формы, синтезированных химическими методами. По данным [22].

функции радиального распределения (вставка на рис. 3). Так, при повышении температуры от 855 до 1150 К все пики распределения остаются на прежних расстояниях, что подтверждает неизменность кристаллического строения, а уменьшение их максимального значения происходит из-за возрастающих тепловых флуктуаций

положений устойчивого равновесия составляющих наночастицу атомов. При дальнейшем росте температуры наблюдается плавление частицы, сопровождающееся характерными скачками потенциальной энергии и теплоемкости (рис. 3).

При исследовании процессов нагревания платино–палладиевых наночастиц реверсного строения Pd@Pt наблюдалась уже иная ситуация. На рис. 5 представлена типичная температурная зависимость потенциальной энергии, теплоемкости и структуры наночастицы Pd₅₅@Pt₅₀₀. Как и в случае аналогичного по диаметру кластера Pt₂₄₉@Pd₃₀₆, при температуре ~ 850 К также фиксировались колебания потенциальной энергии и теплоемкости, связанные с внутренними перестройками кластера, но к значительным изменениям структуры и формы частицы это не приводило вплоть до температуры плавления. Однако после плавления частицы начинаются активные процессы диффузии атомов Pd на поверхность, что ведет к некоторому уменьшению потенциальной энергии.

Подобная ситуация наблюдается и при термическом воздействии на наночастицы биметаллического сплава Pt–Pd (рис. 6). При анализе результатов моделирования было замечено, что в случае частиц с $D = 2.0–4.0$ nm процесс нагрева несущественно влиял на внутреннее строение наносплава при любом содержании палладия. Так, частицы Pt–Pd сохраняли заданную первоначально ГЦК-структуру до температуры фазового перехода

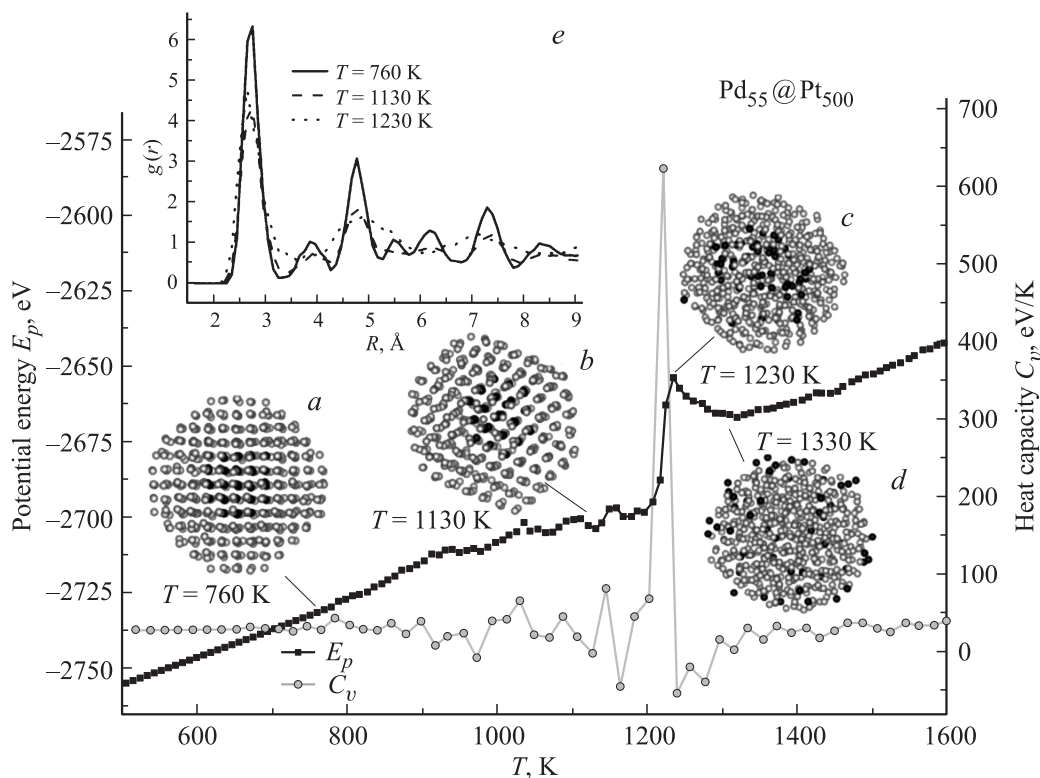


Рис. 5. Температурная зависимость потенциальной энергии, теплоемкости и структуры наночастицы платины–палладия типа ядро–оболочка (Pd₅₅@Pt₅₀₀).

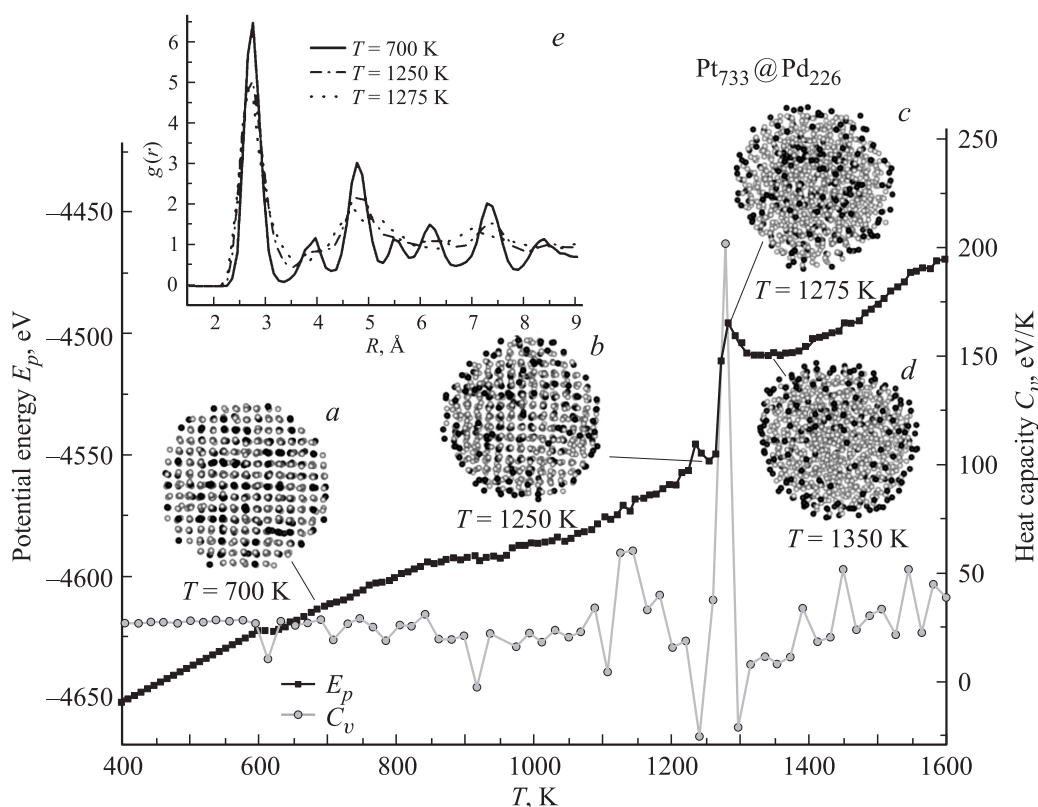


Рис. 6. Температурная зависимость потенциальной энергии, теплоемкости и структуры наночастицы биметаллического сплава платины–палладия ($\text{Pt}_{733}\text{Pd}_{226}$).

(кристалл–жидкость), и только после его завершения происходила потеря дальнего порядка.

Проведенный компьютерный эксперимент не определил закономерности в расположении частиц первого или второго сорта в биметаллических кластерах Pt–Pd. Частицы примесного металла при любой температуре были хаотически распределены в имитируемой системе, находясь как в поверхностном слое нанокластера, так и в его центре. Таким образом, нагрев кластеров Pt–Pd с диаметром $D = 2.0\text{--}4.0\text{ nm}$ до температур плавления не привел к разделению в нем химических элементов и формированию более сложных структур типа ядро–оболочка или янус. Данный вывод подтверждается, к примеру, экспериментальной работой [19], в которой в ходе анализа внутреннего строения синтезированных химическим способом наночастиц Pt–Pd диаметром $11.2\text{--}0.8\text{ nm}$ было показано, что атомы платины и палладия в большинстве случаев образуют наносплав Pt–Pd со случайным характером распределения. Однако после плавления даже в таких частицах, аналогично ядро–оболочечным кластерам Pd@Pt, начинаются активные процессы диффузии атомов Pd на поверхность (рис. 6).

Получение биметаллических частиц Pt–Pd с диаметром менее 2.0 nm представляет достаточно сложную химическую задачу. Однако синтез кластеров такого размера все же возможен, к примеру, при использовании ALD-технологии (atomic layer deposition) [20]. В этой ра-

боте экспериментально были получены частицы Pt–Pd диаметром $1.3\text{--}0.3\text{ nm}$ и $1.7\text{--}0.5\text{ nm}$, однако определение реальной структуры данных частиц методами электронной микроскопии не смогло дать достоверного результата из-за малости частиц. Поэтому далее нами методом компьютерного моделирования были изучены кластеры наносплава Pt–Pd с числом частиц 135 атомов, примерно соответствующие указанным выше диаметрам.

При детальном анализе изменений внутренней структуры наносплава такого малого размера удалось выделить некоторые основные особенности поведения наночастицы. Так, нами было найдено несколько возможных сценариев термической эволюции биметаллического сплава Pt–Pd ($N = 135$ атомов).

Первый сценарий соответствует поведению, характерному для уже исследованных частиц наносплава с $D = 2.0\text{--}4.0\text{ nm}$. В процессе подвода тепла потенциальная энергия кластера постепенно растет до температуры плавления с сохранением первоначального ГЦК-строения наночастицы. По данному сценарию эволюционировали нанокластеры, содержащие до 5% атомов платины.

Особенностью второго сценария термоэволюции являлось наличие при нагреве структурного перехода ГЦК \rightarrow пентагональная симметрия. Таким свойством обладал наносплав Pt–Pd, имеющей от 10 до 35% атомов платины, что согласуется с данными работы [21]. Так, расчет энергии основного состояния, проведенный

для кластера Pt–Pd ($N = 98$ атомов) в [21], показал, что энергетический минимум приходится примерно на 33–50% содержания платины в биметаллической частице, причем во многих случаях наиболее устойчивым оказывалось именно декаэдрическое строение.

Анализ третьего сценария поведения наносплава продемонстрировал достаточно большие флуктуации потенциальной энергии в результате нагрева частиц, но без значительных изменений в геометрии сплава. Наблюдение данного эффекта происходило при 40–80% содержания платины в биметаллическом сплаве.

Последний, четвертый сценарий термоэволюции биметаллического сплава Pt–Pd ($N = 135$ атомов, содержание палладия до 20%) обладал одним интересным свойством. Перед полным плавлением структуры и до вытеснения атомов палладия в поверхностный слой происходил резкий скачок потенциальной энергии, в результате чего начиналась перестройка структуры в направлении пентагональной симметрии. В ходе дальнейшего нагрева образовавшиеся структуры разрушались, переходя в аморфное состояние, но уже с палладием в поверхностном слое.

4. Заключение

Наносплавы на основе платины привлекают повышенное внимание исследователей из-за возможности их активного использования в химической промышленности, электрокатализе, микроэлектронике, медицине и т. д. Но для достижения наибольшей каталитической активности таким частицам часто необходимо придать сложное строение, к примеру, ядро–оболочечное, коронообразное или с наличием многочисленных двойниковых структур. Из-за того, что активность и селективность каталитических реакций с использованием наночастиц тесно связана с внутренним строением, стабильность структуры наночастиц часто является определяющим фактором для их промышленного применения. Но получение подобной информации непосредственно из экспериментальных данных очень затруднительно из-за малости размера исследуемых частиц, и поэтому эти вопросы практически не были исследованы ранее.

В данной работе для определения кинетики возможных термоактивируемых структурных перестроек наночастиц Pt–Pd различного строения и соотношения атомов Pt и Pd проводилось молекулярно-динамическое моделирование с использованием потенциала погруженного атома. В результате проведенного исследования было выявлено, что на структурную стабильность наночастиц при термическом воздействии существенное влияние оказывает тип ее строения. В случае наночастиц Pt-ядро, Pd-оболочка подвод тепловой энергии может привести к существенным структурным изменениям значительно ниже температуры плавления с формированием „ромбической“ формы, наблюдаемой в экспериментальных работах по синтезу двухкомпонентных Pt–Pd наночастиц.

В случае наночастиц Pd-ядро, Pt-оболочка и биметаллического сплава Pt–Pd процесс нагрева не приводил к каким-либо существенным структурным изменениям вплоть до температуры перехода в жидкое состояние. Однако после плавления в таких частицах наблюдались активные процессы диффузии атомов Pd на поверхность.

Все расчеты проводились с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова и Информационного вычислительного центра НГУ (г. Новосибирск).

Список литературы

- [1] A.T. Bell. *Science* **299**, 1688 (2003).
- [2] Y. Kim, J.W. Hong, Y.W. Lee, M. Kim, D. Kim, W.S. Yun, S.W. Han. *Angew. Chem.* **49**, 10197 (2010).
- [3] H. Ataee-Esfahani, L. Wang, Y. Nemoto, Y. Yamauchi. *Chem. Mater.* **22**, 6310 (2010).
- [4] S. Alayoglu, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn. *Nature Mater.* **7**, 333 (2008).
- [5] S. Alayoglu, B.J. Eichhorn. *Am. Chem. Soc.* **130**, 17479 (2008).
- [6] L. Wang, Y. Nemoto, Y.J. Yamauchi. *Am. Chem. Soc.* **133**, 9674 (2011).
- [7] C. Massen, T.V. Mortimer-Jones, R.L. Johnston. *J. Chem. Soc.* **23**, 4375 (2002).
- [8] S.I. Sanchez, M.W. Small, J.M. Zuo, R.G.J. Nuzzo. *Am. Chem. Soc.* **131**, 8683 (2009).
- [9] F. Tao, M.E. Grass, Y.W. Zhang, D.R. Butcher, J.R. Renzas, Z. Liu, J.Y. Chung, B.S. Mun, M. Salmeron, G.A. Somorjai. *Science* **322**, 932 (2008).
- [10] Y. Ding, F.R. Fan, Z.Q. Tian, Z.L.J. Wang. *Am. Chem. Soc.* **132**, 12480 [2010].
- [11] P.C. Берри, Б.М. Смирнов. *Успехи физических наук* **10**, 1029 (2013).
- [12] X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley. *Phys. Rev. B*, **69**, 144113 (2004).
- [13] K. Yun, P.R. Cha, J. Lee, J. Kim, H.S. Nam. *arXiv preprint arXiv:1502.07372* (2015).
- [14] J.R. Michalka, J.D. Gezelter. *J. Phys. Chem. C* **119**, 14239 (2015).
- [15] S. Nosé. *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- [16] S. Nosé. *J. Phys. Chem.* **81**, 511 (1984).
- [17] W.G. Hoover *Time reversibility, computer simulation, and chaos.* World Scientific, Singapore (1999). 524 p.
- [18] Д.В. Хеерман. *Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике.* Наука, М. (1990). 176 с.
- [19] A.X. Yin, X.Q. Min, W. Zhu, H.S. Wu, Y.W. Zhang, C.H. Yan. *Chem. Commun.* **48**, 543 (2012).
- [20] Y. Lei, B. Liu, J. Lu, R.J. Lobo-Lapidus, T. Wu, H. Feng, X. Xia, A.U. Mane, J.A. Libera, J.P. Greeley, J.T. Miller. *Chem. Mater.* **24**, 3525 (2012).
- [21] L.O. Paz-Borbón, Th. V.Mortimer-Jones, R.L. Johnston, A. Posada-Amarillas, G. Barcaro, A. Fortunelli. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5202 (2007).
- [22] N.V. Long, T.D. Hien, T. Asaka, M. Ohtaki, M. Nogami. *International journal of hydrogen energy* **36**, 8478 (2011).