

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 669.24:548.5:544.187.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ CuAu В ПРОЦЕССЕ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА

В.С. Байдышев, В.А. Цура, И.В. Чепкасов

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90

bayd_vs@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.064

Аннотация: В работе методом молекулярной динамики проведено компьютерное моделирование процессов конденсации кластеров из высокотемпературной газовой фазы, содержащей пары атомов меди и золота. Определены средние скорости роста кластеров, а также стехиометрический состав формирующихся частиц. Показано, что для частиц диаметром 3 нм и более мольный состав стремится к $Cu_{0,75}Au_{0,25}$.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, молекулярная динамика, конденсация, наносплав CuAu.

1. Введение

Биметаллические наночастицы в настоящее время, являются предметом многочисленных исследований [1-3]. По сравнению с монометаллическими наночастицами они обладают дополнительными параметрами, такими как, мольный состав, морфология, что позволяет более тонко регулировать, например, магнитные [4], оптические [5] или каталитические свойства [1]. Среди множества металлических наночастиц используемых в гетерогенных каталитических реакциях довольно успешно используются катализаторы на основе меди и золота. Так, медные наночастицы являются хорошо известными катализаторами гидрирования и окисления, и применяются, например, в производстве метанола [6]. Катализаторы на основе наночастиц золота используются главным образом в реакциях селективного окисления [7], хотя они также обладают гидрирующей активностью и могут использоваться в широком диапазоне органических превращений. [8]. Очевидно, что производство медных нанокатализаторов является экономически более выгодным, по сравнению с материалами из золота, однако, они имеют существенный недостаток, связанный с процессами окисления, что приводит к уменьшению каталитической активности материала [9]. Один из путей решений этой проблемы, использование в качестве легирующей добавки стабилизирующего металла, такого как золото, который устойчив к коррозии и окислению. Например, в работе [10] методом химического осаждения получены легированные золотом наночастицы меди нанесённые на многослойные углеродные нанотрубки, которые демонстрировали увеличение реакционной способности и селективности медных катализаторов в реакциях парового риформинга (oxidative

methanol steam reforming – OSRM).

Технологически, такие гетероструктурированные наночастицы обычно получают реакциями, в которых стабильные кристаллических или аморфные ядра одного компонента используются в качестве зародышей в процессе осаждения второго компонента, например, в среде коллоидного раствора, либо с использованием процессов химического осаждения из паровой фазы (chemical vapor deposition – CVD) [11]. Однако в этих подходах контролируемый рост является сложной задачей, а остаточное загрязнение как на границе раздела между компонентами, так и на поверхности наночастицы способствует потере функциональных свойств катализатора [12].

Альтернативой данным методам являются методы, использующие физическое осаждение из газовой фазы. Так, в настоящее время большое распространение получил метод физического осаждения использующий магнетронное распыление начальных продуктов [13]. Контролируемые параметры осаждения, такие как, мощность магнетрона, длина зоны агрегации и давление инертного газа, в сочетании с использованием массовых фильтров, позволило с некоторой точностью выращивать наночастицы заданного размера и формы [14]. Не смотря на то, что наночастицы сплава $CuAu$ синтезированы экспериментально газофазным методом, механизм их образования в полной мере не раскрыт. С другой стороны изучение процессов происходящих при конденсации поддаются непосредственному компьютерному моделированию, и довольно успешно применялось при описании процессов конденсации чистых металлов и кристаллизации сплавов [15, 16].

Таким образом, основной целью представляемой работы являлось нахождение базовых закономерностей формирования нанодисперсных порошков сплава $CuAu$, образующихся при конденсации из высокотемпературной газовой фазы в атмосфере инертного газа.

2. Компьютерная модель

В качестве метода моделирования нами был выбран метод молекулярной динамики, в котором, вещество рассматривается на атомном уровне без явного учета электронной подсистемы, а взаимодействие между атомами задается некоторыми параметрическими функциями, называемыми эмпирическими потенциалами. Одними из распространенных потенциалов для моделирования свойств металлов и сплавов, являются полуэмпирические потенциалы на основе метода погруженного атома (EAM – потенциалы), которые успешно применялись для изучения процессов конденсации металлических наночастиц и

наносплавов на их основе [15]. В данной работе моделирование процессов формирования нанокластеров $CuAu$ было проведено с использованием потенциалов погруженного атома [17].

Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верлета, временной шаг составлял $\tau = 1$ фс. Моделирование было проведено в пакете для молекулярно-динамических исследований LAMMPS [18], часть расчетов выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М. В. Ломоносова и информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета. Одним из центральных моментов моделирования процессов конденсации является механизм отвода теплоты выделяющейся в процессе образования наночастиц из атомов пара. Наиболее физически адекватная модель предложена в [19], согласно которой теплота «отнимается» непосредственно с поверхности наночастицы посредством столкновения с атомами инертного (буферного) газа, температура которого поддерживается постоянной. В качестве буферного газа в экспериментальных установках довольно успешно используется Ar . В связи с этим была рассмотрена система содержащая пары Cu и Au в атмосфере Ar , имеющего постоянную температуру. Количество атомов буферного газа соответствовало общему количеству атомов сплава. Так как буферный газ инертен и не вступает в химическую связь, то его взаимодействие с атомами сплава вполне корректно описывается парным потенциалом типа Леннарда-Джонса (ЛД), с параметрами $\varepsilon = 0,0123$ эВ, $\sigma = 3,76 \text{ \AA}$ [15]. Моделирование проводилось в кубической ячейке с периодическими граничными условиями содержащей 85000 атомов сплава, в количественном отношении $Cu:Au$ равном 3:1. В начальный момент времени атомы случайным образом распределялись по всему объему. Скорости атомов металлов задавались в соответствии с распределением Максвелла и соответствовали температуре $T = 2300$ К, в дальнейшем в системе контролировалась только температура буферного газа (в рамках термостата Нозе-Гувера), которая составляла $T = 373$ К. Атомы Cu и Au охлаждались сталкиваясь с атомами Ar , в результате чего наблюдалось самопроизвольное образование наночастиц в процессе конденсации.

3. Результаты и обсуждение

Рассматривались системы с начальными концентрациями атомов металлов $n_1 = 0,25 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и $n_2 = 1,0 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Первый случай соответствовал малой степени перенасыщения пара и этом режим использовался для изучения непосредственно процессов нуклеации, во втором случае мы

стремились исследовать процессы образования более крупных кластеров.

Начальный этап нуклеации связан с образованием простейших кластерных зародышей – димеров. Данный процесс может наблюдаться, с некоторой вероятностью, только при тройных столкновениях, в которых участвуют либо три атома металла, либо два атома металла и атом буферного газа, т.е. для образования димера необходим третий атом который «уносит» избыток экзотермической энергии. Частоты таких соударений значительно ниже частот двойных столкновений. Это приводит к тому, что в начале процесса нуклеации средняя температура системы уменьшается до значений близких к температуре буферного газа. Временной интервал данного процесса зависит от начальной концентрации паров металла и газа.

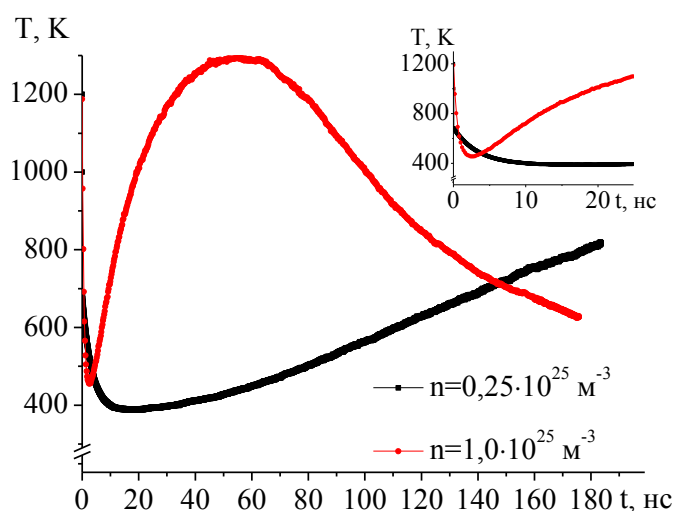


Рис. 1. Временная зависимость средней температуры в системе.

Результаты моделирования показали, что при выбранной концентрации $n_1 = 0,25 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, температура системы уменьшалась в течении $t = 15 \text{ нс}$, от $t = 15 - 20 \text{ нс}$ оставалась постоянной и равной температуре буферного газа $T = 377 \text{ К}$, в дальнейшем в модели происходило формирование большого количества малых кластеров, таких как димеры и тримеры, что приводило к увеличению средней температуры системы (см. рис. 1). При увеличении концентрации паров металла до $n_2 = 1,0 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, система остывала в течении $t = 2 \text{ нс}$ до температуры $T = 455 \text{ К}$, затем также наблюдалось ее нагревание. Неизотермичность реального процесса нуклеации, в настоящее время не вызывает сомнения [20]. Считается, что система переходит в состоянии, при котором средняя температура кластеров превышает температуру парогазовой смеси. Согласно работе [21], это приводит к замедлению скорости нуклеации, хотя данные эффекты проявляются в значительной степени лишь при больших скоростях нуклеации.

Анализ кинетики формирования кластеров показал, что при высокой степени перенасыщения начального металлического пара процесс конденсации протекает стремительным образом, так на временах порядка $t=15$ нс в системе формируется максимальное количество кластеров, преимущественно это димеры и тримеры, и дальнейшая эволюция происходит путем их объединения в более крупные агрегаты.

Иная картина наблюдалась нами при малой степени перенасыщения начального состояния пара. В этом случае процесс образования начальных кластерных «зародышей» (димеров и тримеров) занимает довольно продолжительное время. Система достигала максимального количества кластеров только на временах порядка $t=110$ нс, можно утверждать, что процессы нуклеации в этом случае являются преобладающими на данном временном промежутке. Этот вывод подтверждается результатами представленными на кривых рис. 2, на которых показана зависимость числа атомов в максимальном кластере и средний размер кластера присутствующий в системе. По характерным ступенькам данных кривых можно судить о начале процессов коагуляции. Так в случае большой начальной концентрации пара, механизм коагуляции становится преобладающим через $t=15$ нс после начала моделирования, в случае малой концентрации на временах более $t=150$ нс.

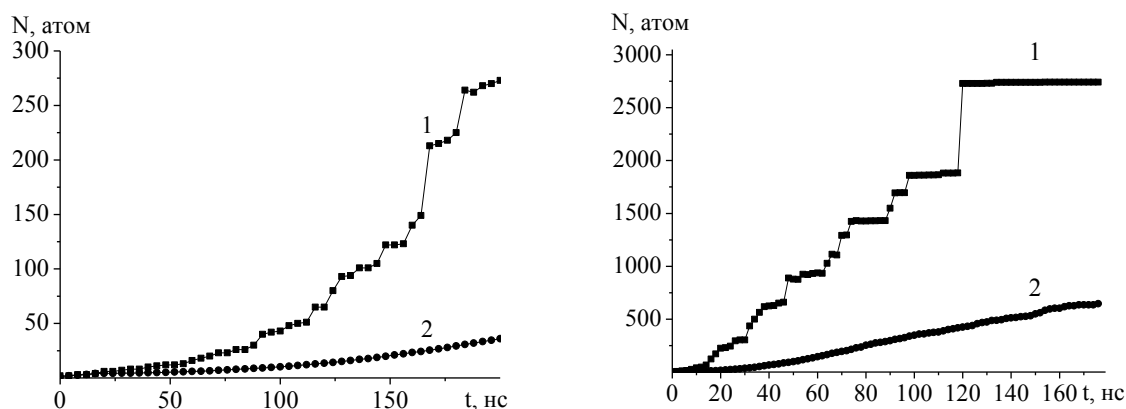


Рис. 2. Зависимость количества атомов в максимальном кластере N_{\max} (кривая 1) и средний размер кластера N_{average} (кривая 2) от времени моделирования t при $n_1 = 0,25 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (левый рисунок), $n_2 = 1,0 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (правый рисунок).

По результатам моделирования были определены скорости роста кластеров. В первом приближении средний размер кластера является линейной функцией времени (см. рис. 2), исходя из этого, для рассмотренных концентраций средние скорости роста наночастиц соответственно равны $J_1 = 1,85 \cdot 10^8$ атомов/с и $J_2 = 36,5 \cdot 10^8$ атомов/с. Для всех полученных наночастиц, в конце процесса моделирования, был определен стехиометрический состав кластеров (см. рис. 3). Отметим, что

для малых кластеров содержащих менее 1000 атомов, наблюдается значительная дисперсия состава наночастицы. Для частиц содержащих более 1000 атомов (диаметр частицы $D \approx 3$ нм) состав кластеров стремится к фазе $Cu_{0,75}Au_{0,25}$ и с увеличением размера наночастицы дисперсия состава уменьшается.

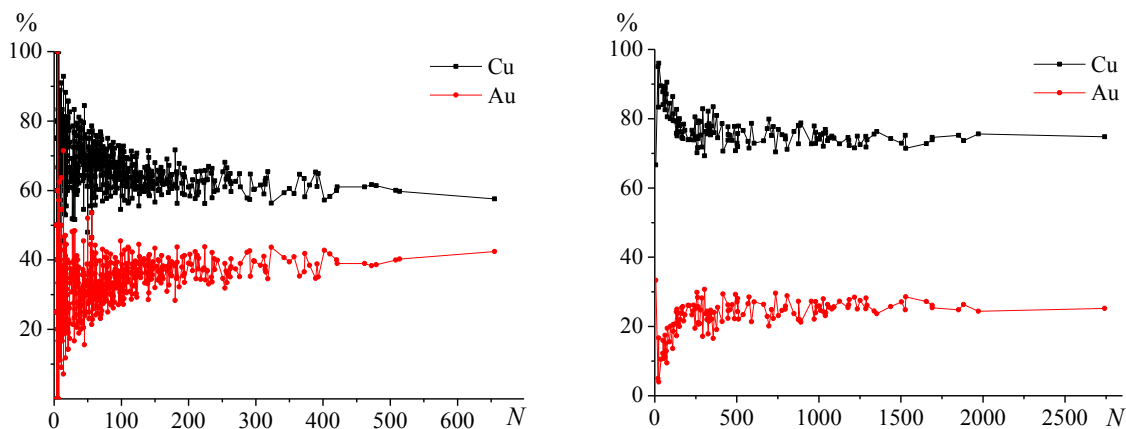


Рис. 3. Стехиометрический состав синтезированных кластеров в зависимости от количества атомов в нем: $n_1 = 0,25 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (левый рисунок), $n_2 = 1,0 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (правый рисунок).

4. Заключение

В представленной работе методом компьютерного моделирования исследовался процесс конденсации наночастиц $CuAu$ из первоначальной газовой фазы. Определены характерные времена соответствующие процессам нуклеации и агломерации частиц. Наночастицы диаметром $D \geq 3$ нм имеют мольный состав близкий к $Cu_{0,75}Au_{0,25}$, а с $D < 3$ нм имели значительный стехиометрический разброс в своем строении.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-32-00125-мол_а, № 17-42-190308-р_а).

Библиографический список:

1. Najafishirtari, S. Dumbbell-like $Au_{0,5}Cu_{0,5} @ Fe_3O_4$ nanocrystals: synthesis, characterization, and catalytic activity in CO oxidation / S. Najafishirtari, T.M. Kokumai, et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – V. 8. – I. 42. – P. 28624-28632.
2. Ma, L. Catalytic activity of $AuCu$ clusters on $MgO(100)$: effect of alloy composition for CO oxidation / L. Ma, K. Laasonen, J Akola // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – I. 20. – P. 10876-10886.
3. Li, J. Surface segregation phenomena in extended and nanoparticle surfaces of $Cu - Au$ alloys / J. Li, G. Wang, G. Zhou // Surface Science. – 2016. – V. 649. – P. 39-45.
4. Zeng, H. Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles / H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 85. – I. 5. – P. 792-794.

5. **Major, K.J.** Recent advances in the synthesis of plasmonic bimetallic nanoparticles / K.J. Major, C. De, S.O. Obare // *Plasmonics*. – 2009. – V. 4. – I. 1. – P. 61-78.
6. **Iwai, H.** Methanol partial oxidation on *Cu–Zn* thin films grown on *Ni(100)* surface / H. Iwai, T. Umeki et al. // *Surface Science*. – 2008. – V. 602. – I. 14. – P. 2541-2546.
7. **Bond, G.C.** Catalysis by gold / G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson. – London: Imperial College Press, 2006. – V. 6. – 366 p.
8. **Corma, A.** Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions / A. Corma, H. Garcia // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – V. 37. – I. 9. – P. 2096-2126.
9. **Hori, Y.** Electrochemical CO_2 reduction on metal electrodes / Y. Hori // In: *Modern aspects of electrochemistry*; ed. by C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco. – New York: Springer, 2008. – V. 42. – P. 89-189.
10. **Mierczynski, P.** The effect of gold on modern bimetallic *Au–Cu*/MWCNT catalysts for the oxy-steam reforming of methanol / P. Mierczynski, K. Vasilev, A. Mierczynska et al. // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – V. 6. – I. 12. – P. 4168-4183.
11. **Wang, X.** A general strategy for nanocrystal synthesis / X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li // *Nature*. – 2005. – V. 437. – № 7055. – P. 121-124.
12. **Wang, H.** Exploiting core–shell synergy for nanosynthesis and mechanistic investigation / H. Wang, L. Chen, Y. Feng, H. Chen // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – V. 46. – I. 7. – P. 1636-1646.
13. **Couillard, M.** Metastable ordered arrays of size-selected *Ag* clusters on graphite / M. Couillard, S. Pratontep, R.E. Palmer // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82. – I. 16. – P. 2595-2597.
14. **Yin, F.** Controlled formation of mass-selected *Cu–Au* core–shell cluster beams / F. Yin, Z.W. Wang, R.E. Palmer // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – I. 27. – P. 10325-10327.
15. **Воронцов, А.Г.** Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2012. – Т. 142. – Вып. 5 (1). – С. 897-907.
16. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации наночастиц меди / Н.Ю. Сдобняков, А.Д. Веселов, П.М. Ершов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – С. 345-353.
17. **Foiles, S.M.** Embedded-atom-method function for the fcc metals *Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt* and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – I. 12. – P. 7983-7991.
18. **Plimpton, S.** Fast parallel algorithms for shot-range molecular dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics*. – 1995. – V. 117. – I. 1. – P. 1-19.
19. **Yasuoka, K.** Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. I. Lennard-Jones fluid / K. Yasuoka, M. Matsumoto // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – V. 109. – I. 19. – P. 8451-8462.
20. **Анисимов, М.П.** Нуклеация: теория и эксперимент / М.П. Анисимов // *Успехи химии*. – 2003. – Т. 72. – №. 7. – С. 664-705.
21. **Лушников, А.А.** Современное состояние теории гомогенной нуклеации / А.А. Лушников, А.Г. Сутугин // *Успехи химии*. – 1976. – Т. 45. – №. 3. – С. 385-415.