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

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЧАСТИЦ CuAu РАЗЛИЧНОГО ТИПА

И.В. Чепкасов, А.Ю. Баев, В.С. Байдышев

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

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90

ilya_chepkasov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.505

Аннотация: Методом молекулярной динамики с использованием потенциала погруженного атома исследовалась термическая стабильность структуры наночастиц CuAu ($D = 5$ нм) различного вида (бинарный сплав, ядро-оболочка, тип «Янус») и с разным процентным содержанием атомов меди. Были определены самые термодинамически выгодные варианты строения и изучено влияние различных температур на структурную стабильность данных наночастиц.

Ключевые слова: наночастицы, золото, медь, ЕАМ-потенциал, структура.

В последнее время металлические наночастицы активно применяются в гетерогенном катализе, в связи с тем, что регулированием состава поверхности частицы можно добиться хорошей селективности катализатора. Наночастицы меди широко используются в различных химических реакциях гидрирования, восстановления CO_2 и окисления CO . Однако медь легко окисляется, что ставит под угрозу каталитическую активность. Одним из решений этой проблемы, является сплав меди со стабилизирующим металлом, таким как золото, которое устойчиво к коррозии и окислению. Также известно, что биметаллические сплавы медь-золото являются более эффективными в низкотемпературном окислении CO , чем их однокомпонентные аналоги [1]. Таким образом, путем комбинирования двух металлов Cu и Au можно эффективно настроить каталитические свойства данных наночастиц. Однако, понимание структурно-термической стабильности данных наночастиц является трудной задачей. Метод молекулярной динамики является идеальным инструментом для исследования теплофизических свойств таких малых кластеров [2-3].

Очевидно, что каталитическая активность наночастицы, определяемая, прежде всего, поверхностными свойствами, сильно зависит от особенностей ее строения [4-5]. Принципиально можно выделить четыре различных варианта внутренней организации биметаллических наночастиц CuAu : Cu -ядро/ Au -оболочка ($\text{Cu} @ \text{Au}$), Au -ядро/ Cu -оболочка ($\text{Au} @ \text{Cu}$), строение типа «Янус» ($\text{Cu} | \text{Au}$) и однородная частица из биметаллического сплава ($\text{Cu} - \text{Au}$) (см. рис. 1).

Хорошо известно, что химическая активность наночастиц $\text{Cu} - \text{Au}$ сильно зависит не только от размера, но и от соотношения золота и меди. Таким образом, для создания высокоактивных нанокатализаторов

необходимо учитывать все особенности строения таких наночастиц: размер ядра и оболочки, соотношение числа атомов меди и золота, строение поверхности. Также, поскольку катализаторы, как правило, используются при повышенных температурах, другим важным вопросом является термическая стабильность строения наночастиц. До настоящего времени большое количество экспериментальных и теоретических работ, в основном, было посвящено различным методикам синтеза биметаллических наночастиц $CuAu$ различного строения и изучению их каталитической активности. Однако, на наш взгляд, до сих пор отсутствует полная картина понимания структурной эволюции и термической стабильности таких наночастиц. Таким образом, основной целью данной работы являлось исследование стабильности строения наночастиц $CuAu$ различных типов с помощью метода молекулярной динамики.

Рис. 1. Наночастицы $CuAu$ различного строения.

Компьютерное моделирование производилось в программном пакете LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Используемый нами метод молекулярной динамики позволяет вычислять динамические характеристики имитируемой системы и в последнее время широко применяется для изучения структурных фазовых превращений в металлах и сплавах [6-8]. В данной работе для определения энергии взаимодействия атомов меди и золота использовался ЕАМ-потенциал который достаточно успешно применялся при моделировании различных нанообъектов из сплава $CuAu$.

Для изучения кинетики возможных термоактивируемых структурных перестроек и определения границ термической стабильности $Cu - Au$ наночастицы выдерживались при различных температурах ($T = 300, 500, 700, 900$ К) в течении $t = 5$ нс. Нагревание между этими температурами проводилось в течении $t = 1$ нс. В частицах типа ядро-оболочка $Cu @ Au$ соотношение атомов Cu изменялось от 10% до 70%. В частицах, где в качестве ядра были атомы Au , а оболочки Cu ($Au @ Cu$), соотношение атомов Cu варьировалось в пределах от 30% до

90%. В биметаллических наночастицах $Cu - Au$ и Янус-частицах количество атомов Cu составляло 10–90 %.

Для оценки термодинамической стабильности наночастиц различного строения в данной работе рассчитывалась разность энергий ΔE , показывающая отличие энергии частицы от энергии объема

$$\Delta E = \sum_{i=1}^N E_i - E_{Cu} N_{Cu} - E_{Au} N_{Au},$$

где E_i – потенциальная энергия i -го атома в кластере, N – общее количество атомов в частице, N_{Cu} , N_{Au} – количество атомов Cu и Au , E_{Cu} и E_{Au} – потенциальная энергия связи для объемных образцов меди и золота.

Рис. 2. Зависимость разности энергий ΔE от процентного соотношения атомов меди в наночастицах медь-золото с четырьмя конфигурациями строения после отжига в течении $t = 5$ нс при различных температурах.

На рис. 2 представлены значения ΔE после $t = 5$ нс молекулярно-динамического моделирования наночастиц диаметром $D = 5$ нм, с различным процентным соотношением атомов меди и золота, с четырьмя видами строения и при различных температурах. Из представленных графиков хорошо видно, что наименьшая разница энергий связи между наночастицей и объемом наблюдается у биметаллических наночастиц

Si – *Au* с содержанием меди в среднем от 40 % до 60 %. При сравнении двух типов строения наночастиц ядро-оболочка хорошо заметна разница в энергиях связи для наночастиц *Si @ Au* и *Au @ Si*, которая составляет от 200 до 350 эВ в зависимости от концентрации меди. Экспериментально полученные значения «средних» поверхностных энергий ($1,83 \text{ Дж/м}^2$ в случае *Si* [9] и $1,5 \text{ Дж/м}^2$ в случае *Au* [10]) указывают на то, что покрытие поверхности наночастицы атомами золота является более термодинамически выгодным, чем покрытие из атомов меди. Этот факт также хорошо согласуется с рассчитанными нами значениями ΔE для наночастиц из чистых меди и золота ($\Delta E = 817 \text{ эВ}$ для *Si*, $\Delta E = 654 \text{ эВ}$ для *Au*).

С увеличением температуры происходят небольшие структурные перестройки как внутренней морфологии так и внешней формы наночастиц, с активными процессами диффузии атомов меди и золота, с формированием сплава. Наиболее активные процессы наблюдаются при температуре 900 К, что отчетливо наблюдается на рис. 2, где кривые разности энергии связи для наночастиц ядро-оболочка и Янус-частиц стремятся к значениям близким к значениям для биметаллического сплава.

В результате исследования термодинамических свойств наночастиц *SiAu* различного строения было определено, что покрытие поверхности наночастицы атомами золота является более термодинамически выгодным вариантом строения частицы. Также при исследовании наночастиц при различных температурах было определено, что наночастицы *SiAu* всех четырех вариантов строения остаются относительно структурно-стабильными примерно до $T = 700 \text{ К}$, при более высоких температурах наблюдаются активные процессы диффузии атомов меди и золота, что приводит к формированию сплава медь-золото, со смешанным составом поверхности.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-32-00125-мол_а, № 17-42-190308-р_а) и программы УМНИК 16-12. Все расчеты проводились с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва) и Информационного вычислительного центра НГУ (г. Новосибирск).

Библиографический список:

1. **Hashmi, A.S.K.** Selected reviews / A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings // *Angewandte Chemie*. – 2006. – V. 118. – I. 47. – P. 8064-8105.
2. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц металлов различной формы / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров 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, 2013. – Вып. 5. – С. 134-145.

3. **Мясниченко, В.С.** Анизотропия поверхностной энергии и направленный рост модельных ГЦК-нанокристаллов / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 7/2. – С. 175-179.

4. **Мясниченко, В.С.** Влияние внешнего давления на температуру фазовых переходов в биметаллических серебросодержащих наночастицах / В.С. Мясниченко, В.В. Кулагин, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, Л. Кирилов // 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. 259-265.

5. **Bazulev, A.N.** Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76. – № 11. – P. 1872-1876.

6. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 109-112.

7. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 88-94.

8. **Сдобняков, Н.Ю.** Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013 – Т. 15. – № 3. – С. 337-344.

9. **Deboer, F.R.** Cohesion in metals: transition metal alloys / F.R. Deboer, W.C.M. Mattens, R. Boom, A.R. Miedema, A.K. Niessen. – Amsterdam: North-Holland, 1988. – 758 p.

10. **Tyson, W.R.** Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements / W.R. Tyson, W.A. Miller // Surface Science. – 1977. – V. 62. – I. 1. – P. 267-276.