

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19820130154239

UDC_____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

高指数晶面铂族金属纳米粒子的表面结构
与热稳定性研究

Surface Structure and Thermal Stability of Platinum
Group Metallic Nanoparticles with High-Index Facets

曾祥明

指导教师姓名: 文玉华 教授

专业名称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

铂族金属纳米粒子由于具有优异的催化性能，已被广泛地应用于燃料电池，石油化工，汽车催化转化器等领域。但是，稀缺的资源以及昂贵的价格严重地限制了它们的应用。为了满足工业上日益增长的需求，如何提高它们的催化活性和催化效率就成为了工业催化领域的一个关键问题。高指数晶面纳米粒子的成功合成为解决这一问题提供了一条新的途径。高指数晶面是指密勒指数 $\{hkl\}$ 中至少有一个指数大于1的晶面。这类晶面拥有高密度的低配位原子，这些原子分布在具有高活性的催化位点，如台阶、棱边和扭结位。因此，高指数晶面纳米粒子表现出了极大的应用潜力。本文应用分子动力学方法，对高指数晶面铂族金属纳米粒子的结构稳定性和热稳定性进行了系统的研究，研究内容主要有以下三个方面：

在第一部分中，应用分子动力学模拟系统地研究了不同高指数面的 Pt 纳米粒子的结构稳定性、热稳定性以及结构演化，这些高指数面分别是由 $\{hk0\}$ 所围成的二十四面体，由 $\{hkk\}$ 面所围成的偏方三八面体，由 $\{hkk\}$ 面所围成的三八面体。计算的结果表明：由 $\{221\}$ 面所组成的三八面体纳米粒子具有最好的结构稳定性和热稳定性，而由 $\{410\}$ 面所组成的二十四面体具有最差的结构稳定性和热稳定性。这些纳米粒子的形状稳定性一般是遵从由偏方三八面体、二十四面体、三八面体依次降低的顺序。对于相同形状的多面体，它们的结构稳定性，热稳定性以及形状稳定性都遵从 $\{2kl\} > \{3kl\} > \{4kl\}$ 的顺序依次降低。进一步的分析发现，更大比例的表面高配位数原子（配位数 ≥ 9 ）有利于提高纳米粒子的热稳定性和形状稳定性。本章通过总结不同高指数面的热力学稳定性和形状稳定性的规律，对高指数面金属纳米粒子的表面结构和热力学演化提供了一个更为深入的理解。

第二部分运用分子动力学模拟研究了高指数面围成的 Rh 二十四面体纳米粒子的热力学稳定性和形状演变。林德曼指数，扩散系数和形状因子被用于探究纳米粒子在加热过程中的熔化行为和形状演变过程。计算结果表明， $\{310\}$ 和 $\{830\}$

面围成的二十四面体的热稳定性和形状稳定性基本相同，但它们都比{210}面的差。由于{830}面是由{210}和{310}子面构成，因此，{830}面的二十四面体的稳定性主要由稳定性较低的{310}子面决定。这个规律也可以推广到其它复杂高指数面的金属纳米粒子中。进一步的分析发现，更高的表面原子配位数导致了更低的表面扩散率，从而有利于稳定纳米粒子的表面结构和粒子形状。本章的研究对高指数面 Rh 纳米粒子的热力学性质提供了一些更深入的了解，从而对复杂高指数面金属纳米催化剂的开发和设计具有重要的理论指导意义。

第三部分应用分子动力学模拟系统的研究了不同成分比例的 Au@Pd@Pt 核壳结构三金属纳米粒子的热力学稳定性，采用共近邻分析法和林德曼指数描述了它们在加热过程中的熔化行为和局部结构变化。计算的结果表明：Au@Pd@Pt 纳米粒子的热力学稳定性强烈的依赖 Au 和 Pt 的比率；当 Au 核的厚度不变时，纳米粒子的熔点随着 Pt 层厚度的增加而升高；相反地，当 Pt 层厚度固定时，纳米粒子的熔点随着 Au 层厚度的增加而降低。对于大部分的纳米粒子，它们的熔化过程都是从表面开始并逐渐向内部扩散；然而，当 Au 核的厚度较大时，熔化过程将会起始于内部。此外，在较大或中等厚度 Au 核的纳米粒子中出现了堆垛层错，随着温度的升高，这些堆垛层错在 700K 左右开始逐渐减少并在熔点附近完全消失。这些结果表明 Au@Pd@Pt 纳米粒子的热力学稳定性可以通过控制三种成分的比例而进行有效的调控。由于核壳结构多元纳米粒子的潜在应用前景，这为开发具有良好催化性能以及高稳定性的三金属甚至多金属纳米粒子提供了一定的理论指导。

关键词：铂族金属；高指数晶面；纳米粒子；热稳定性；分子动力学。

Abstract

Platinum-group metallic nanoparticles are widely used as indispensable catalysts in fuel cells, petrochemical reforming and automotive catalytic converters due to their excellent catalytic performance. However, the rare reserve and high cost severely limit its further usage. In order to meet the increasing demand in industry, how to improve the intrinsic catalytic properties and utilization efficiency of them therefore becomes a key issue in the development of industrial catalytic fields. The successful synthesis of high-index-faceted nanoparticles provides a promising solution to this problem. High-index facets, denoted by a set of Miller indices $\{hkl\}$ with at least one index greater than unity, possess a high density of low-coordinated atoms, which situated on steps, ledges and kinks with high reactivity required for high catalytic activity. Therefore, high-index faceted nanoparticles possess greatly potential applications for their enhanced catalytic performance. In this article, molecular dynamics methods were employed to systematically investigate the structural and thermal stabilities of platinum-group monometallic or multi-metallic nanoparticles. The article mainly includes following three aspects:

In the first part, we have employed atomistic simulations to systematically investigate the structural, thermal stabilities and shape evolution of Pt nanoparticles with different high-index facets, that is, tetrahedra enclosed by $\{hk0\}$ facets, trapezohedra by $\{hkk\}$ ones, and trisoctahedra by $\{hkk\}$ ones. The results show that $\{221\}$ faceted trisoctahedral nanoparticles display the best structural and thermal stabilities while $\{410\}$ faceted tetrahedral ones do the worst. The shape stability of these nanoparticles generally decreases in the order from trapezohedron and tetrahedron to trisoctahedron. For the same type of polyhedron, the structural, thermal and shape stabilities of the nanoparticles all decreases according to the order of $\{2kl\}$, $\{3kl\}$ and $\{4kl\}$ facets. Further analyses have discovered that a large proportion of high-coordinated surface atoms are beneficial to enhancing both the thermal

and the shape stabilities. This study provides an in-depth understanding of surface structures and thermodynamic evolutions of high-index-faceted metallic nanoparticles.

In the second part, we have employed molecular dynamics simulations to investigate the thermodynamic evolution of tetrahedral Rh nanoparticles respectively covered by {210}, {310} and {830} facets during heating process. The results reveal that the {210} faceted nanoparticle exhibits better thermal and shape stability than the {310} and {830} faceted ones. Since the {830} facet consists of {210} and {310} subfacets, the stability of {830} faceted Rh nanoparticle is dominated by {310} subfacet, which possesses a relatively poor stability. This regularity could also be extended to other complex high-index-faceted metallic nanoparticles. Further analyses indicate that the surface atoms with higher coordination numbers display lower surface diffusivity, and thus being helpful for stabilizing the surface structure and particle shape. This study offers an atomistic understanding of the thermodynamic behaviors of high-index-faceted Rh nanoparticles, and can be expected to have important implications on the exploitation and design of complex high-index-faceted metallic nanocatalysts.

In the third part, we have employed molecular dynamics simulations to explore the thermodynamic stability of Au@Pd@Pt core-shell trimetallic nanoparticles with different component ratios. The Lindemann index and common neighbor analysis were adopted to characterize their melting behaviors and structural evolutions during continuous heating. The results reveal that the thermodynamic stability of Au@Pd@Pt core-shell NPs is strongly dependent on the Au and Pt ratios. Their melting points are prominently enhanced with rising Pt compositions when the Au core is the same. In contrast, the melting points are reduced with increasing Au compositions when the Pt shell is the same. The atomistic snapshots demonstrated that for most nanoparticles, the melting processes start on the surface and propagate into the core. Specially, the melting processes start from

interior zone when the proportion of Au core is large. Furthermore, the stacking faults have been observed in the nanoparticles with large or moderate Au core. With the rising temperature, these stacking faults gradually decreased beyond 700 K and finally disappeared near the melting point. These results suggest that the thermodynamic stability of Au@Pd@Pt core-shell nanoparticles can be tuned by controlling the molar ratio of components. Due to the potential application of core-shell structures, this study is expected to be of significance to the exploitation of trimetallic even multimetallic nanoparticles with excellent catalytic performance and high stability.

Keywords: Platinum-Group Metals; High-Index Facets; Nanoparticle; Thermal Stability; Molecular Dynamics.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 表面结构与晶体形状的关系.....	2
1.3 高指数表面的识别.....	4
1.4 高指数面纳米粒子的研究现状.....	7
1.5 高指数表面增强的催化性能.....	13
1.6 本论文的框架.....	15
参考文献:	16
第二章 分子动力学方法	21
2.1 引言.....	21
2.2 分子动力学基本原理.....	22
2.3 运动方程的数值求解.....	23
2.4 分子动力学模拟的边界条件.....	25
2.5 嵌入原子势方法.....	26
2.6 分子动力学模拟的系综.....	29
2.6.1 控温方法	30
2.6.2 控压方法	31
2.7 结构分析技术.....	32
参考文献:	36
第三章 高指数晶面 Pt 纳米粒子的结构稳定性、热稳定性以及 形状演化	39
3.1 引言.....	39
3.2 计算方法和模型.....	41
3.3 结果与讨论.....	43

3.3.1 结构稳定性	43
3.3.2 热稳定性	47
3.3.3 形状稳定性	51
3.4 小结	55
参考文献:	57
第四章 高指数面 Rh 纳米粒子的热稳定性和形状稳定性	63
4.1 引言	63
4.2 计算方法	64
4.3 结果与讨论	65
4.4 小结	72
参考文献:	73
第五章 AuPdPt 核壳结构三金属纳米粒子的热力学稳定性 ...	79
5.1 引言	79
5.2 计算方法	80
5.3 结果与讨论	82
5.4 小结	90
参考文献:	91
第六章 总 结	97
附录 本人攻读博士期间论文发表及获奖情况	101
致 谢	103

Contents

Chapter 1. Introduction.....	1
1.1 Introduction of Nanoparticles with High-index Facets	1
1.2 Relationship of Surface Structure and Crystal Shape.....	2
1.3 Identification of High-Index Facets.....	4
1.4 Research Progress of High-Index Faceted Nanoparticles	7
1.5 Enhanced Catalytic Properties by High-Index Facets.....	13
1.6 Thesis Framework.....	15
References	16
Chapter 2. Molecular Dynamics Methods.....	21
2.1 Introduction	21
2.2 Basic Principles of Molecular Dynamics.....	22
2.3 Numerical Solution of Equation of Motion.....	23
2.4 Boundary Conditions in Molecular Dynamics Simulation.....	25
2.5 Embedded Atom Methods	26
2.6 Ensemble in Molecular Dynamics Simulation.....	29
2.6.1 Temperature Control Method	30
2.6.2 Pressure Control Method	31
2.7 Structure Analysis Technology	32
References	36
Chapter 3. Structural, Thermal Stabilities and Shape Evolution of High-Index-Faceted Platinum Nanoparticles	39
3.1 Introduction	39
3.2 Computational Methods and Models	41
3.3 Results and Discussions	43
3.3.1 Structural Stability	43

3.3.2 Thermal Stability	47
3.3.3 Shape Stability	51
3.4 Conclusions	55
References	57
Chapter 4. Structural and Thermal Stabilities of High-index-faceted Rhodium Nanoparticles	63
4.1 Introduction	63
4.2 Computational Details	64
4.3 Results and Discussions	65
4.4 Conclusions	72
References	73
Chapter 5. Thermodynamic Stability of AuPdPt Core-Shell Nanoparticles.....	79
5.1 Introduction	79
5.2 Computational Details	80
5.3 Results and Discussions	82
5.4 Conclusions	90
References	91
Chapter 6. Summary and Prospects	97
Appendix Publication List.....	101
Acknowledgements.....	103

第一章 绪论

1.1 引言

贵金属 Pt, Pd, Au, Rh 等不仅具有极好的导热性和导电性,也具有抗氧化,耐高温和耐腐蚀等特性,由于这些良好的物理和化学性质,它们已被广泛应用到从日常消费到工业制造等各种领域中^[1,2]。由于这些贵金属具有独特的电子结构性质,尤其是它们的 d 带中心位置,使它们的表面容易吸附反应物分子,且强度适中,形成活性的中间化合物,表现出优异的催化活性。目前,这些贵金属(特别是 Pt, Pd, Au, Rh)合成的晶体材料作为催化剂在石油化工、汽车尾气净化、燃料电池和气体传感器等领域都至关重要^[3,4]。然而,由于这些贵金属在地球上都十分罕见,它们的存储量非常有限,且价格及其昂贵,因此,提高它们的催化活性、稳定性以及利用效率一直都是凝聚态物理学,物理化学和材料学领域的热门研究课题。

当贵金属晶体的尺寸降为纳米尺度时,也就是纳米晶体,它们的比表面积将大为提高,这有利于它们电催化效率的提高以及生产成本的减少^[4,5]。近年来,随着纳米技术的快速发展,人们已经能成功地通过尺寸和形状的控制合来实现贵金属纳米粒子的制备^[6-10]。比如,已有报道表明,块体双金属 Pt-M (M=Co, Fe, Ni 等)具有很强的抗毒性,它们与对应的单质金属 Pt 相比,表现出了显著增强的催化活性^[11-13]。因此,成分可调的纳米尺寸 Pt-M 合金的发展引起了广泛的关注^[11-15]。此外,也有报道指出,具有开放结构的金属单晶表面通常具有更优异的催化性能^[4]。由于贵金属的催化性质如活性、选择性和稳定性都强烈依赖于它们的表面结构以及表面原子排列特征,特别是表面的台阶,梯田平台,扭结和空位的分布,很多研究人员都致力于探究贵金属纳米粒子的催化性能和由形状决定的晶体表面结构之间的关系。当贵金属或合金从体相结构转变到纳米结构时,与表面特别是高指数表面相关的晶体研究就变得尤为重要。

高指数晶面是指密勒指数 {hkl} 面中至少有一个指数是大于 1 的晶面,它是一类开放的表面结构。这些面上有高密度的低配位原子分别分布在台阶、棱边和

扭结等位, 很多研究表明这些位置通常是高催化活性位^[16]。与{100}和{111}这些密排的低指数晶面相比, 高指数面的贵金属催化剂通常都表现出显著增强的催化活性, 因此, 高指数面的贵金属纳米粒子结合了纳米粒子和高指数面的双重优点, 它们有希望能成为新一代的催化剂材料。由于面心立方贵金属的表面能一般满足 $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\} < \gamma\{hkl\}$ ^[4,17], 因此, 在纳米粒子的合成生长阶段, 高指数晶面一般生长很快并且会被优先消灭, 从而减少体系的总表面能。为了更好的评估纳米晶面的性质和特征, 实验上通常致力于合成由同一种类型晶面所组成的不同形状的纳米尺寸的多面体, 即纳米多面体。显然, 在贵金属纳米粒子的发展史上, 高指数面的贵金属纳米多面体的合成是一个很大的挑战。自从 Farady 用液相方法制备出 Au 胶体到现在已经超过了 150 年^[18]。直到 1996 年, 当 EI-Sayed 制备出了 Pt 的纳米立方体和纳米四面体时, 形状控制的金属纳米粒子制备才被实现^[19]。此后, 关于形状控制合成贵金属纳米粒子的报道层出不穷, 但是它们大都是由低指数表面所构成。自从 2007 年孙世刚等人通过电化学方波电位方法成功地制备出高指数晶面 Pt 纳米粒子以来^[20], 有关高指数面的贵金属纳米多面体的研究开始日益增长, 尤其在近些年得到了广泛研究。

1.2 表面结构与晶体形状的关系

图 1.1 是不同晶面围成的多面体纳米粒子的三角示意图, 它展示了多面体形状与纳米粒子表面的直接关系^[21,22]。3 个顶点分别是三类典型的由低指数面构成的多面体: 即 6 个{100}面构成的立方体, 8 个{111}面构成的八面体和 12 个{110}面构成的十二面体。在这些晶面中, {100}和{111}面是密排结构, 它是原子尺度上的平整表面, 然而, {110}是具有台阶原子的非平整表面。相反地, 三角形的 3 边以及内部的多面体是 4 类高指数面多面体, 三角形的右边线是二十四面体 (Tetrahexahedron)、下边线是偏方三八面体 (Trapezohedron), 左边线是三八面体 (Trisectahedron), 内部是六八面体 (Hexoctahedron)。在这些多面体中, 不同的开放晶面与多面体形状有密切的关系。比如, 二十四面体是由 24 个{hkl} ($h>k>l>0$)面构成, 偏方三八面体是由 24 个{hkl} ($h>k=l>0$)面构成, 三八面体是由 24 个{hkl}面构成 ($h=k>l>0$), 而六八面体是由 48 个{hkl}面构成 ($h>k>l>0$),

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库