

## 铂纳米颗粒生长和表面结构的理论预测\*

陈熙<sup>1)</sup> 林正喆<sup>1)</sup> 殷聪<sup>2)</sup> 汤浩<sup>2)</sup> 胡蕴成<sup>2)</sup> 宁西京<sup>1)†</sup>

1) (复旦大学现代物理研究所, 教育部应用离子束物理重点实验室, 上海 200433)

2) (中国东方电气集团中央研究院, 新能源与发电技术研究所, 成都 611731)

(2011年6月16日收到; 2011年7月20日收到修改稿)

本文应用最近所建立的凝结势模型 [2009 物理学报 **58** 3293; 2009 J. Chem. Phys. **130** 164711] 来确定铂纳米颗粒的表面结构, 利用分子动力学模拟验证了该模型的可靠性. 基于该模型所进行的第一性原理计算表明, 各种形状的铂颗粒表面都以 fcc 的 (111) 面为主 (约 80%), (100) 面形成的概率约 10%, 该结果与已有实验观测相符合. 由于凝结势计算简单, 该模型应是一种从理论上确定纳米颗粒表面结构的简便方法.

**关键词:** 燃料电池, 铂纳米粒子, 晶粒生长, 分子动力学

**PACS:** 68.35.Ja, 65.40.-b, 71.15.Pd

## 1 引言

燃料电池是将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的新型发电装置. 由于不经过热机过程, 其能量转换不受卡诺循环限制, 转化效率高, 而且具有洁净, 高效等优点, 被认为是继蒸汽机和内燃机之后的第三代能源动力系统, 对解决能源短缺和环境污染这两大难题具有重要意义. 因此燃料电池的研究和开发备受各国重视. 目前受到最普遍关注的氢氧燃料电池以薄膜介质代替传统的水溶液<sup>[1,2]</sup>, 其技术关键在于金属电极的催化效率. 科学家已经证明, 铂是一种良好的电极材料, 为了增大其比表面积, 普遍使用粒径分散的铂或铂合金纳米颗粒 (2—10 nm) 作为催化剂<sup>[3,4]</sup>. 研究表明, 纳米颗粒的催化效率取决于表面结构<sup>[5]</sup>, 因此我们期望找到一种快速确定纳米颗粒表面结构的理论方法, 进而寻找对表面生长进行选择控制、改善催化过程的途径.

然而, 从理论上预测确定纳米晶粒的表面结构通常需要先确定晶粒的几何形状, 这是长期困扰结晶学的课题之一. 热力学中的自由能判据往往不适用于晶粒的生长. 例如, 人们发现在团簇的生长中,

势能或自由能最低的异构体出现的概率不一定最大<sup>[6,7]</sup>. 1901年 Wulff 提出了利用表面自由能来判断平衡态下所生长晶粒的几何外形, 该方法通常称为 Wulff 关系<sup>[8]</sup>. 但在大多数情况下, Wulff 关系和实际结果不符<sup>[9,10]</sup>, 因为晶粒和表面的生长往往不是近平衡过程<sup>[11,12]</sup>. 事实上, 即便 Wulff 关系成立, 表面自由能的计算也很困难, 目前常用的计算方法只能给出 0 K 下的表面自由能<sup>[13]</sup>, 而关于有限温度自由能的计算复杂且不准确, 通常不能方便地基于第一性原理进行计算. 近年来, 为了研究远离平衡态的生长问题, 人们也利用相场模型<sup>[14]</sup>、遗传算法<sup>[15]</sup>、蒙特卡洛方法<sup>[16]</sup>等预测晶粒的几何构型. 然而, 这些方法同样不能方便地基于第一性原理进行预测.

前不久我们建立了凝结势模型 (condensing potential model), 它能够基于第一性原理方便地预测各种材料的各个晶面的结晶能力<sup>[17,18]</sup>以及固体表面外延二维岛的几何构型<sup>[11,12]</sup>. 本文运用凝结势模型预测铂纳米颗粒的表面结构, 通过分子动力学模拟以及时间倒流方法<sup>[19,20]</sup>获得铂颗粒的异构体谱, 验证了凝结势模型的可靠性, 并通过第一性原理计算凝结势, 表明各种线径的铂颗粒表面都

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51071048) 和上海市重点学科建设项目 (批准号: B107) 资助的课题.

† E-mail: xjning@fudan.edu.cn

以 fcc 结构的 (111) 面为主. 虽然凝结势模型不能预测晶粒的整体几何构型, 但它提供的表面结构信息已能满足催化效率研究的需要.

## 2 理论模型

考虑到 Wulff 关系 [8]、相场模型 [14] 以及各种模拟方法 [15,16] 在预测纳米晶粒形貌方面的困难, 我们需发展其他的理论方法. 前不久, 我们建立的凝结势模型如下: 熔融态原子在晶粒表面的凝聚过程可用单个原子的吸附过程等效, 即单原子沿垂直方向接近表面时感受到一个势谷  $P_z$ , 而在该表面上平移时感受到另一势谷  $P_s$  (图 1(a), (b)). 这两个势谷越深, 被吸附原子处于理想格点的概率应越大. 如果沿某方向的势谷深度为零, 则在该方向不能形成有序结构, 即不能形成晶体. 也就是说,  $P_z$  与  $P_s$  的乘积 (而不是加和) 越大, 形成单晶体的能力越强. 因此我们定义凝结势  $P = P_z \cdot P_s$  用以描写结晶能力. 应用该模型预测表面二维岛几何构型的基本思想是, 给定某台阶的凝结势越大, 吸附原子在该台阶处滞留的概率越大, 导致该台阶的生长速率越快, 因此它随着时间演化将越来越短 [11,12].

考虑到任何单晶颗粒的形成过程都是各个晶面的外延发展过程, 我们认为, 凝结势越大的表面吸附原子的概率越大, 从而导致在该表面的垂直生长速率越快. 如图 2 所示, 给定晶面上新生长的同种晶面层总比前一层小一原子线径, 因此, 随着时间演化该晶面会越来越小, 直到消失, 所以能够在生长过程中保留的晶面应是凝结势小的晶面.

为了验证上述思想, 我们采用 Tight-Binding (TB) 势 [21] 描写铂 - 铂相互作用, 用分子动力学模拟铂颗粒的生长.  $N$  个铂原子体系的 TB 势写成

$$E^i = E_B^i + E_R^i, \quad (1)$$

其中

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi^2 e^{-2q(r_{ij}/r_0-1)} \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

$$E_R^i = \sum_j A e^{-p(r_{ij}/r_0-1)}. \quad (3)$$

这里 (2), (3) 两式分别描述原子间相互吸引势和排斥势, 其中,  $r_{ij}$  代表第  $i$  个原子和第  $j$  个原子间的距离,  $r_0$  是晶体中原子间的第一近邻距离, 其余参数见文献 [21]. 以 (100) 面的  $x$  方向为例 (参见

图 1(b)), 计算凝结势的步骤如下: 让一个铂原子在铂 (100) 晶面上沿  $x$  方向移动, 每移动  $0.1 \text{ \AA}$ , 将该原子在  $x$  方向的速度置零, 并保持其在  $y, z$  方向自由移动, 记录该原子在  $x$  方向上每走过一步感受到的势能, 于是便得到该原子沿  $x$  方向的势能曲线, 以及该方向的势谷值. 沿  $y, z$  方向计算势能的步骤类似, 只是在  $z$  方向上让铂原子逐步远离表面. 计算凝结势  $P$  时, 需要比较  $x$  方向和  $y$  方向的势谷值, 把其中较小的作为  $P_s$ . 根据上述方法, 我们分别计算了铂 (100) 面, (110) 面和 (111) 面的凝结势  $P$ .

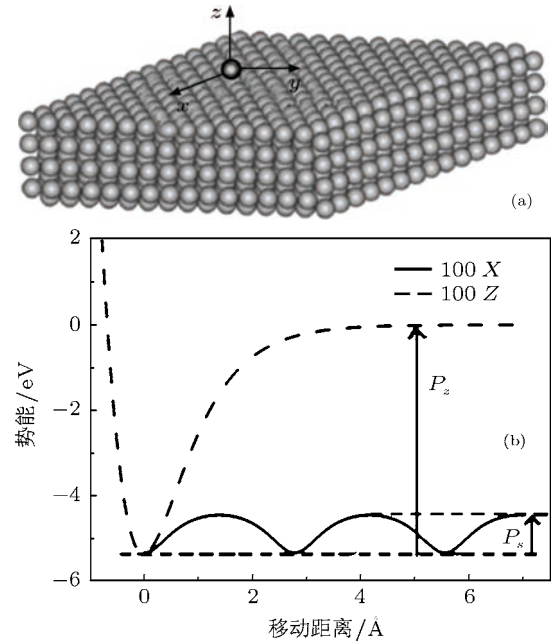


图 1 (a) 金属原子沿垂直和水平方向扫势示意图; (b) 铂原子在 (100) 面上沿  $x$  和  $z$  方向运动所感受到的势场

模拟铂颗粒生长的具体过程如下: 在一个有周期性边界条件的立方盒子中 (线径至少保证原子之间的初始距离显著大于原子间的作用力程) 随机放置  $N$  个 (50—1000) 孤立原子, 并赋予它们接近铂颗粒熔点的温度 (约 800 K 最佳). 在随后的演化过程中, 每隔一定时间  $\Delta t$  随机地选择一个原子将其速度  $v^{\text{old}}$  用一个新的速度  $v^{\text{new}}$  替代. 这里

$$v_i^{\text{new}} = (1 - \theta)^{1/2} v_i^{\text{old}} + \theta^{1/2} v_i^{\text{T}}, \quad (4)$$

$$i = x, y, z,$$

其中  $v_i^{\text{T}}$  是随机选取 800 K 的麦克斯韦速度, 是  $\theta$  介于 0.4 到 0.6 之间的随机参数. 最终所有散原子凝结成铂团簇, 整个体系在 800 K 下演化, 每隔 10 ps 采样记录一次, 用阻尼轨线方法 [22] 使体系迅速冷

却到 0 K, 记录体系势能和原子坐标, 每次采样记录都能得到一个团簇的异构体构型和势能.

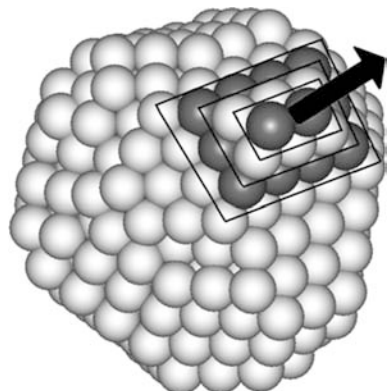


图2 晶面生长的示意图. 箭头所示为某晶面逐层生长的方向

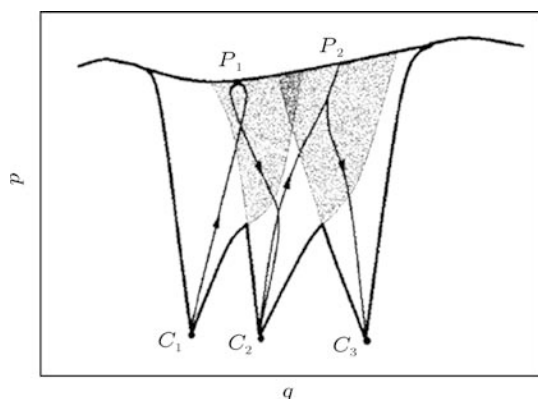


图3 体系在相空间中的轨迹示意图

然后, 我们采用“时间倒流”方法<sup>[19,20]</sup>以获得更多异构体. 时间倒流方法的基本思想(如图3所示)是选取相空间中的某一终点  $C_i$  (对应于势能面上一极小值点), 使“时间倒流”(即前面的分子动力学模拟的逆过程), 系统将从  $C_i$  退回到过去某一点  $P_i$ ; 然后使“时间顺流”, 这时系统将重新向势能极小值演化. 由于代表点在相空间中的轨迹是交错的, 系统经过一次循环后不一定再回到终点  $C_i$ , 而可能到达另一终点  $C_j$ . 时间倒流方法加强了局部优化和全局搜索能力, 能快速有效地获得更多异构体. 所以, 我们从以上采样记录的若干个异构体中选取一个势能最低的构型, 然后赋予该构型室温 (300 K) 下的麦克斯韦速度, 并使该体系进行多次时间倒流循环, 从而产生许多新的异构体. 在此过程中, 如果产生了势能更低的异构体, 它将作为下一次倒流循环的初始构型. 随着时间倒流的进行, 体系的温度不断上升. 我们把回流的最高温度设置为接近铂体材料的熔点, 以控制体系倒流的“距

离”. 如果进行了多次循环后没有产生势能更低的构型就认为获得了  $N$  个原子铂颗粒的最稳定构型.

考虑到 TB 势并非能够精确描写铂-铂相互作用, 因此, 我们通过第一性原理计算了铂相关晶面的凝结势, 所采用的密度泛函计算基于投影扩充波方法, 交换关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzrehof 广义梯度近似. 对前述三种晶面, 我们采用了 4 层  $4 \times 4$  晶胞和  $x, y$  方向的周期边界条件. 布里渊区的  $k$  点采用了  $4 \times 4 \times 1$  的 Monkhorst-Pack 采样. 扫描势能面的方法与采用 TB 势的情形相似.

### 3 结果及分析

Pt 晶粒属于 fcc 结构, 而按照纯粹几何堆积方式 fcc 结构可以形成高度对称的正二十面体, 称为 MacKay 二十面体(图 4). 恰能构成 MacKay 二十面体的原子数 (13, 55, 147, 309, 561, 923, ...) 称为幻数. 通过分子动力学模拟和时间倒流的方法, 我们得到了原子数为 10—1000 的铂颗粒异构体谱及各种异构体的出现概率. 例如, 图 5(a) 是原子数为 13, 14, 15, 16 时的异构体谱, 可以看出平均每原子势能随着团簇增大而降低. 图 5(b) 展示了各个团簇 (原子数给定) 势能最低的六种构型 A—F, 其势能由低到高依次排列. 原子数为 13 时, 势能最低的 A 构型为 MacKay 二十面体, 其他势能较高的异构体 B—F 的形状与 A 相差较大. 按照直观想象, 原子数为 14 的团簇的势能最低构型应是在  $Pt_{13}A$  的二十面体上再添加一个原子的  $Pt_{14}B$ . 然而实际上  $Pt_{14}A$  构型才是势能最低构型, 而且除  $Pt_{14}B$  之外的其他构型均与  $Pt_{13}A$  相差较大. 原子数 15 时, 在  $Pt_{13}A$  的二十面体上增添两个原子的构型并未出现,  $Pt_{15}A—Pt_{15}F$  均发生重构, 其中势能较低的  $Pt_{15}A, Pt_{15}B, Pt_{15}C$  具有较好对称性. 原子数 16 时亦未出现在  $Pt_{13}A$  的构型上增添三个原子的情况, 并且只有势能最低的  $Pt_{16}A$  是对称的. 显然, 原子数的增加导致了  $Pt_{13}A$  的重构, 使得铂颗粒的构型随着原子数的增长无规律地变化. 这种不规则性在原子数较大的团簇中更为明显(图 6(b)). 因此可以推断, 燃料电池中铂纳米颗粒 (几百到几个原子) 的构型是非常无规律的.

我们对各种异构体出现的概率进行了统计, 如图 5(c) 中所示. 原子数为 13 时势能最低的  $Pt_{13}A$  出现概率最大 (73%). 原子数为 14 时出现概率最大的

是 Pt<sub>14</sub>C(72%), 但它却不是势能最低构型. 原子数为 15 的团簇出现概率最大的是 Pt<sub>15</sub>B 构型 (73%), 亦不是势能最低构型. 原子数为 16 时 Pt<sub>16</sub>A 既是势能最低的又是概率最大的构型 (81%). 总体来说, 出现概率较大的构型势能都偏低, 但在这些构型中势能值的高低与出现概率并无明确关系, 出现概率最大的构型并不一定是势能最低的. 原子数在 50—200 之间的团簇为不规则多面体. 当原子数接近幻数时, 出现概率较大的构型都和 MacKay 二十面体相似, 对称性较高, 但表面形状稍有不规则. 团簇原子数超过 200 时, 无论是不是在幻数附近, 出现概率大的异构体形状都是不规则的. 对于幻数团簇, 除了 Pt<sub>13</sub> 以外 MacKay 二十面体出现的概率均非常低, 并且不是势能最低的构型. 图 6(a) 展示了上述现象. 总之, 势能最低的构型出现概率不一定最大, 势能的高低不能作为判断异构体出现概率的依据.

尽管晶粒的几何形状难以预测, 我们可以根据凝结势模型判断各种晶面的形成能力. 我们所得到的铂 (111), (100) 和 (110) 面的凝结势  $P$  分别为  $1.16 \text{ eV}^2$ ,  $4.72 \text{ eV}^2$  和  $4.92 \text{ eV}^2$ . 由于凝结势  $P$  大的晶面结晶能力强, 容易消失, 因此铂颗粒应存

在大量的 (111) 面, 少量的 (100) 面, 而 (110) 面所占比例应更低. 为了验证这一预测, 我们对各种尺寸下出现概率较大的一些异构体的表面结构进行了统计, 结果表明 (111) 面出现最多, 约占总表面积的 80%; 有少量 (100) 面存在, 约占总表面积的 15%; 而 (110) 面所占比例相当低. 图 6(b) 展示了各种尺寸铂颗粒的 (111) 和 (100) 面. 对于原子数为 50—200 的幻数附近的团簇, 由于几何形状接近 MacKay 二十面体 ((111) 面占 100%), (111) 面的比例略有增高 (约 90%). 显然, 分子动力学的模拟结果与凝结势模型的预测符合.

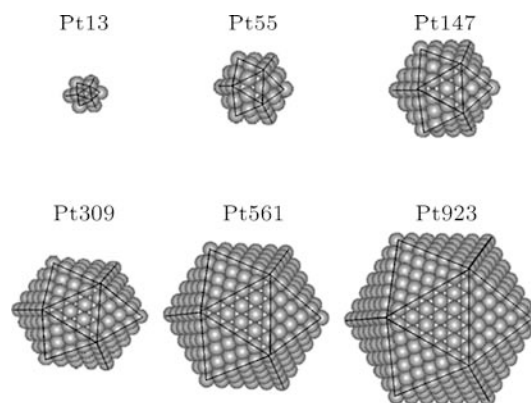


图 4 原子数为幻数时铂团簇的 MacKay 二十面体

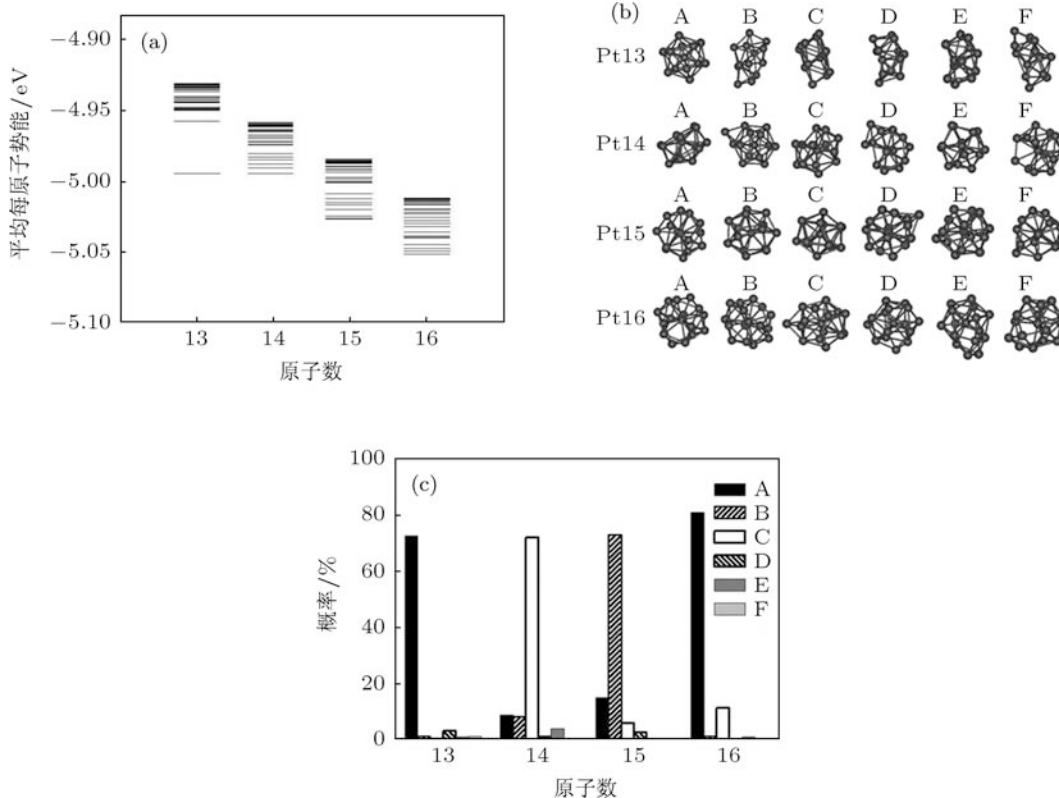


图 5 (a) 原子数为 13, 14, 15, 16 的铂团簇各种异构体的势能值, 每根横线代表一种异构体; (b) 原子数为 13, 14, 15, 16 的铂团簇势能最低的六种构型, A—F 按势能由低到高排列; (c) 原子数为 13, 14, 15, 16 的铂团簇异构体出现概率

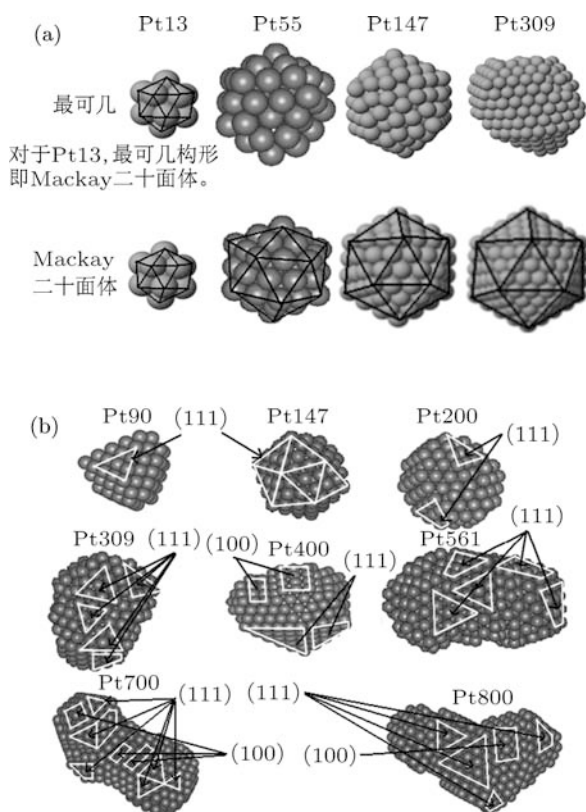


图6 (a) 原子数为幻数时的最可几构型以和 Mackey 二十面体的比较; (b) 各种尺寸的可几铂颗粒及其表面构型

最后, 我们通过第一性原理计算得到 (111),

(100) 和 (110) 面的凝结势分别为  $1.29 \text{ eV}^2$ ,  $5.77 \text{ eV}^2$  和  $5.91 \text{ eV}^2$ , 其比值 (1 : 4.5 : 4.6) 与 TB 势的结果 (1 : 4.1 : 4.2) 相近. 因此我们可以推断, 任何形状的铂颗粒都应以 fcc 的 (111) 面为主. 在实验上, 透射电子显微镜的观测表明, 燃料电池中石墨衬底上的铂颗粒表面基本为 (111) 面<sup>[3]</sup>. 通过表面活性的实验检测亦可推断出, 这些铂颗粒表面基本上由 (111) 面构成, 并含有少量的 (100) 面, 两种晶面的比例与颗粒形状无明显关系<sup>[23]</sup>. 以上结果与我们的理论预测相符合.

## 4 结论

本文建立了用凝结势模型预测铂纳米晶粒表面结构的方法, 成功判断了燃料电池铂颗粒的表面结构. 由于在分子动力学模拟和凝结势的计算中我们采用了同一种经验势, 因此该理论方法应不依赖于具体的相互作用势, 可普遍用于判断任何晶粒的表面构造. 凝结势的计算简单, 可基于第一性原理进行计算, 有望成为预测各种纳米晶粒表面结构的有效方法.

- [1] Steele B C H, Heinzel A 2001 *Nature* **414** 354
- [2] Markovic N M, Ross P N 2002 *Surf. Sci. Rep.* **45** 117
- [3] Shao-Horn Y, Sheng W C, Chen S, Ferreira P J, Holby E F, Morgan D 2007 *Top. Catal.* **46** 285
- [4] Vielstich W, Lamm A, Gasteiger H A 2003 *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications* (West Sussex: Wiley)
- [5] Nørskov J K, Scheffler M, Toulhoat H 2009 *Nature Chem.* **1** 37
- [6] Slanina Z, Lee S L, Yu C H 1996 *Rev. Comput. Chem.* **8** 1
- [7] Gao J, Lin Z Z, Ning X J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 174309
- [8] Venables J A 2000 *Introduction to Surface and Thin Film Processes* (New York: Cambridge University Press)
- [9] Kalf M, Comsa G, Michely T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1255
- [10] Zangwill A 1988 *Physics at Surfaces* (New York: Cambridge University Press)
- [11] Yin C, Xie Y Q, Gong X F, Zhuang J, Ning X J 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 5291 (in Chinese) [殷聪, 谢逸群, 巩秀芳, 庄军, 宁西京 2009 物理学报 **58** 5291]
- [12] Yin C, Ning X J, Zhuang J, Xie Y Q, Gong X F, Ye X X, Ming C, Jin Y F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 183107
- [13] Cleveland C L, Landman U 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 7376
- [14] Elder K R, Provatas N, Berry J, Stefanovic P, Grant M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064107
- [15] Zhang P, Xie Y Q, Ning X J 2008 *Nanotechnology* **19** 255704
- [16] Wu J, Wang E G, Varga K, Liu B G, Pantelides S T, Zhang Z Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 146103
- [17] Yie X X, Ming C, Hu Y C, Ning X J 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 3293 (in Chinese) [叶祥熙, 明辰, 胡蕴成, 宁西京 2009 物理学报 **58** 3293]
- [18] Yie X X, Ming C, Hu Y C, Ning X J 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 164711
- [19] Ning X J, Qin Q Z 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4920
- [20] Wang Y, Zhuang J, Ning X J 2008 *Phys. Rev. E* **78** 026708
- [21] Cleri F, Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [22] Zhang Q, Buch V 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5004
- [23] Kinoshita K 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 845

# Theoretical prediction of the growth and surface structure of platinum nanoparticles\*

Chen Xi<sup>1)</sup> Lin Zheng-Zhe<sup>1)</sup> Yin Cong<sup>2)</sup> Tang Hao<sup>2)</sup>  
Hu Yun-Cheng<sup>2)</sup> Ning Xi-Jing<sup>1)†</sup>

1) (*Applied Ion Beam Physics Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

2) (*Alternative Energy and Power Generation Technology Institute, Dongfang Electric Corporation Central Academy, Chengdu 611731, China*)

(Received 16 June 2011; revised manuscript received 20 July 2011)

## Abstract

The surface structure of platinum nanoparticle in a fuel cell is the key factor to determine the catalytic efficiency. In this paper, we apply our recently established condensation potential model [2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 3293; 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 164711] to predict the surface structure of platinum nanoparticle, and the reliability of the model is verified by molecular dynamics simulations. By first-principles calculations based on this model, we show that for various shapes of platinum particles the surfaces are mainly composed of fcc (111) facets (about 80%), and the ratio of (100) faces is about 10%. The results are consistent with existing experimental observations. Owing to the simplicity of the calculations, this condensation potential model is widely used to predict the surface structure of common nanoparticles.

**Keywords:** fuel cells, platinum particles, crystal growth, molecular dynamics

**PACS:** 68.35.Ja, 65.40.-b, 71.15.Pd

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071048), and the

† E-mail: xjning@fudan.edu.cn