

Al 与 α -Fe₂O₃ 纳米界面铝热反应的从头计算 分子动力学研究*

唐翠明¹⁾²⁾ 赵锋³⁾ 陈晓旭²⁾ 陈华君¹⁾ 程新路^{1)†}

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (四川理工学院理学院, 自贡 643000)

3) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室, 绵阳 621900)

(2013年5月15日收到; 2013年9月26日收到修改稿)

在正则系综统下, 温度为 2000 K 时, 利用基于密度泛函理论的第一性原理分子动力学计算方法对 Al 与赤铁矿 α -Fe₂O₃ 的铝热反应进行了研究. 模拟得出 Fe—O 键的数量随着时间的增加而减小, Al—O 键和 Fe—Fe 键的数量随着时间的增加而增大; 同时 Fe 离子总的电荷量随着时间的增加而减小, 而 Al 离子总的电荷量随着时间的增加而增大. 模拟结果表明, 在 Al/Fe₂O₃ 铝热反应中发生了氧化还原反应, Al 被氧化, Fe 离子被还原; 在界面处生成 Al—O 键, Fe—O 键发生断裂; 氧化还原反应完成需约 3 ps.

关键词: 铝热反应, 密度泛函理论, 分子动力学, 正则系综

PACS: 71.15.Mb, 73.20.-r, 73.43.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.247101

1 引言

铝热剂是由还原性金属燃料 (如 Al, Mg, Zn 等) 和氧化性较强的金属或非金属氧化物 (如 Fe₂O₃, CuO, MoO₃ 等) 混合物组成, 化学反应式为 $M + AO \rightarrow MO + A + \Delta H$, 式中, M 为还原性金属或者合金, A 为金属或非金属, MO 和 AO 分别为与 M 和 A 相对应的氧化物, ΔH 为反应焓. 铝热剂通过伴随着高放热的氧化还原反应生成更稳定的氧化物. 纳米铝热剂具有高的能量释放率, 故铝热剂可应用于冶金工业中提取较纯的金属或合金^[1,72]、铁轨的焊接、水下切割器、加热器、点火器、硬件拆除装置和热电池灯^[3]. 除此之外, 铝热剂还被广泛地应用于军事领域. 因此, 近年来纳米铝热剂已成为一个研究热点.

在实验研究方面, 文献 [4, 5] 指出, 当纳米铝热剂 Al+Fe₂O₃ 从微米超细化到纳米级时反应速度提

高快, 能量释放迅速. 文献 [6, 7] 研究发现, 当 Fe₂O₃ 以大量纳米线的形式嵌入铝片中时, 点火温度低于铝的熔点, 燃烧温度达到约 4000 °C 并且其不依赖于点火温度; 通过改变该复合物中的线尺寸和线距离等可控制燃烧温度和燃烧速率. 文献 [8—10] 研究发现, 增加金属燃料和氧化物接触面积可提高铝热剂的反应速率. Williams 等^[11] 报道了在纳米铝热反应中燃烧前低温条件下的氧化还原反应速率将影响氧气的形成和界面处 Al₂O₃ 层的生长. 王毅等^[12] 利用溶胶-凝胶法制备了纳米级核壳结构的 Al+Fe₂O₃ 复合物, 此复合物的点火以及燃烧性能明显优于传统铝热剂的性能. 安亭等^[13] 以纳米铝粉、纳米 PbO、纳米 CuO 和纳米 Bi₂O₃ 为原料, 采用超声分散复合的方法制备了纳米超级铝热剂 Al/PbO, Al/CuO 和 Al/Bi₂O₃, 实验结果表明纳米超级铝热剂的加入可明显改善双基推进剂的燃烧性能, 是一种高效的燃烧催化剂.

在理论研究方面, Tomar 等^[14-17] 通过拟合得

* 国家自然科学基金 (批准号: 11176020) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

到了 Al 和 Fe_2O_3 的经验势, 然后利用经典分子动力学方法研究了室温下纳米晶体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{fcc-Al}$ 的力学性质以及反应中冲击波速度和反应粒子速度, 结果表明在单轴向应力下纳米化合物的形变会受到 Al- Fe_2O_3 界面的影响. Tomar 等只对 Al/ Fe_2O_3 做了力学性能研究, 而对铝热反应的物理化学机理并未提及, 这是由于相互作用势 (EAM 势^[18]) 本身不能反映原子周围配位环境改变对电子密度的影响, 不适合描述复杂的化学反应. Shimojo 等^[19-21] 采用第一性原理分子动力学方法模拟了 Al/ Fe_2O_3 的电子结构性质, 研究发现在界面处大约 1 ps 内

发生氧化还原反应, 得到金属 Fe 和 Al_2O_3 , 且通过对均方根位移的分析得出反应中 O 原子活性比 Fe 原子活性更强的结论. 但 Shimojo 等却没有对 Al/ Fe_2O_3 铝热反应中能体现化学变化的键长、总键数以及 Al 离子和 Fe 离子的总电荷量随时间的变化做出分析. 为了进一步描述 Al/ Fe_2O_3 铝热反应中化合物间的变化, 本文定量地研究了在铝热反应中 Fe—O 键、Al—O 键和 Fe—Fe 键的总数量随时间的变化, 以及 Fe 离子和 Al 离子的总电荷量随时间的变化.

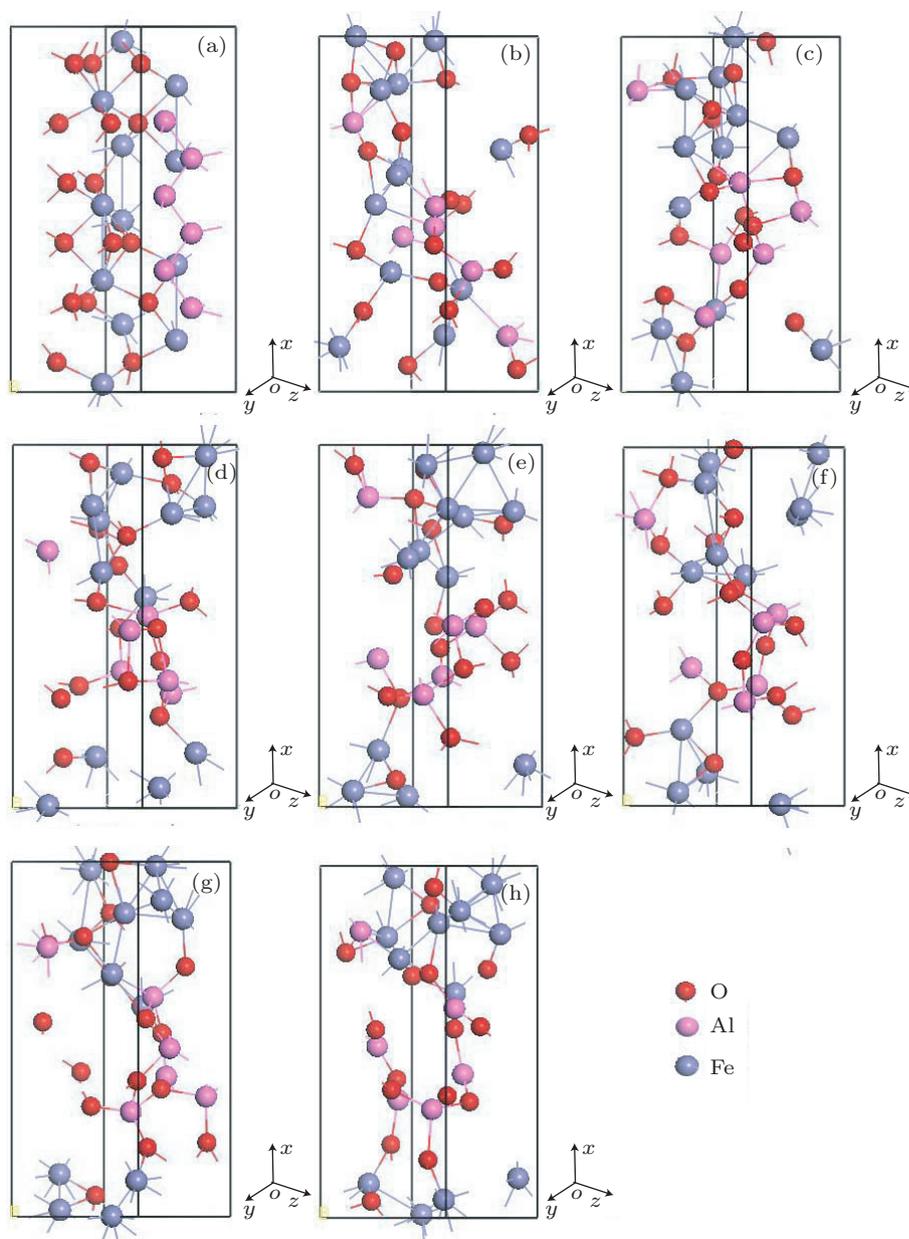


图 1 Al/ Fe_2O_3 体系中原子结构随时间的演变 (a) $t = 0$ ps; (b) $t = 1$ ps; (c) $t = 2$ ps; (d) $t = 3$ ps; (e) $t = 4$ ps; (f) $t = 5$ ps; (g) $t = 6$ ps; (h) $t = 7$ ps

2 计算方法

本文模型中所有的计算工作都是利用 Material Studio 中的 CASTEP 软件包完成. 电子之间的交换相关能使用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 函数^[22]. 电子波函数基于平面波基组展开, 平面波截断能为 40 Ry. 离子实和价电子的相互作用选取超软赝势^[23]. Al(001) 面和赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(-100)$ 面反应体系包含了 34 个原子 ($16\text{O}^{2-} + 12\text{Fe}^{3+} + 6\text{Al}$), 位于一个三维 (L_x, L_y, L_z) = (14.00, 5.10, 7.00) Å 正交立方超晶胞中. 赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (-100) 面与 z 轴平行, 且在两个界面之间, 赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(-100)$ 面与面心立方结构 Al 的 (001) 面接触. 整个分子动力学模拟过程采用周期性边界条件, 时间步长为 1 fs, 模拟总时长为 7 ps. 采用 Nosè-Hoover 控温技术^[24,25] 和温度为 2000 K 的正则系综 (NVT).

3 计算结果与讨论

图 1 给出了在 Al/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 铝热反应中原子结构随时间 t 演变的模拟结果. 从图 1 可以看到, 赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的 O 原子和 Al 原子做相向运动形成 Al—O 键, 同时 Fe—O 键发生断裂, 并析出 Fe. 当 $t = 1$ ps 时, 部分 O 原子和附近的 Al 原子相互移动形成 Al—O 键, 部分 Fe—O 键发生断裂, 也有很少的 Fe—Al 键形成. 当 $t = 2$ ps 时, 原子 Al—O 键增加, Fe—Al 键减少, 如图 1(c) 所示. 到 $t = 4$ ps 时, 在 Al/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系中形成了更多的 Al—O 键, Fe—O 键减少, 同时 Fe—Al 键消失但 Fe—Fe 键增多. 在本文模型中, Al 原子含量比较少, 与 O 完全结合后, 还多出一部分 O 原子, 这部分 O 原子和 Fe 原子重新组合形成新的稳定结构, 如图 1(h) 所示.

在模拟 Al/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 铝热反应时, 可通过对均方根位移的分析进一步说明 1 ps 内原子的扩散行为. 本文研究了最初 1 ps 内 Fe, O 和 Al 原子的均方根位移, 结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, Fe, O 和 Al 原子的均方根位移均随时间的增加而明显增加, 因此 Fe, O 和 Al 原子的扩散能力随时间的增加而增强, 导致发生铝热反应. 在铝热反应中, O 原子的均方根位移大于 Fe 原子和 Al 原子的均方根位移, 由此可知在铝热反应中 O 原子的扩散能力大于 Fe 原

子和 Al 原子的扩散能力.

为了进一步讨论在 Al/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 铝热反应中原子扩散的物理影响, 本文定量地研究了 0—7 ps 内 Fe—O 键、Al—O 键和 Fe—Fe 键的数量随时间的变化, 结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 随着时间的增加, Al—O 键和 Fe—Fe 键的数量增多, Fe—O 键的数量随着时间的增加而减少. 这表明在 Al/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 铝热反应中发生了氧化还原反应, Fe—O 键发生断裂以至于 Fe—O 键减少, 同时有部分 Fe 析出, Fe—Fe 键增多; Al—O 键形成且数目增多. 当 $t > 3$ ps 时, Al—O 键的数量和 Fe—O 键的数量变化很小, 因此可以认为当 $t \approx 3$ ps 时, 铝热反应结束. 但当 $t > 3$ ps 时 Fe—Fe 键数量的波动性依然较大. 这是由于 Fe 的熔点为 1807 K, 低于 NVT 的温度 2000 K. 而在本文模拟的 Al/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系中, 由于 Al 原子较少, 故会有部分 O 原子和 Fe 原子重新成键, 因此 Fe—O 键的数量不会减小到零.

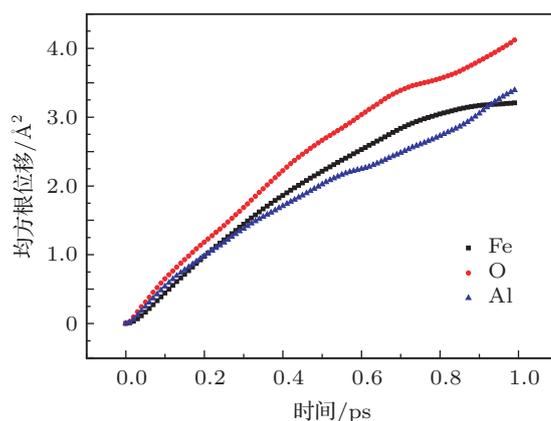


图 2 Fe, O 和 Al 原子的均方根位移

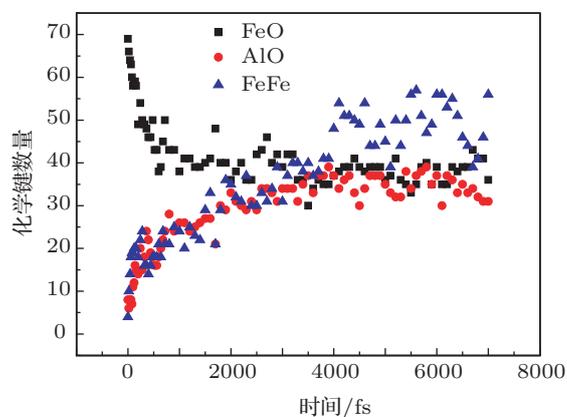


图 3 Fe—O 键、Al—O 键和 Fe—Fe 键的数量随时间的变化

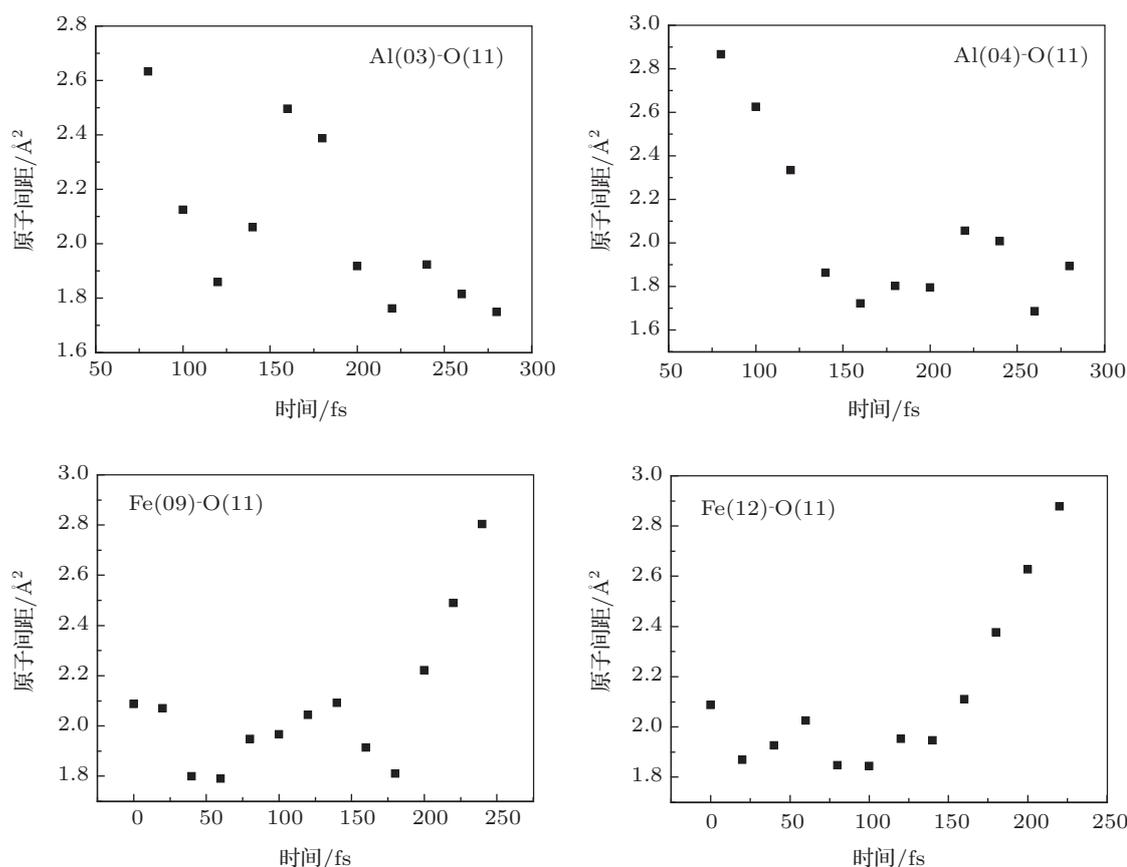


图4 Al(03)-O(11), Al(04)-O(11), Fe(12)-O(11) 和 Fe(09)-O(11) 的原子间距随时间的变化

我们跟踪了一个氧原子与其相邻原子 (Al, Fe) 的间距在 300 fs 内的变化情况, 结果如图 4 所示, 其中 O(11) 代表 16 个氧原子中的第 11 个氧原子. 从图 4 可以看出, 当 $t = 80$ fs 时, Al(03)-O(11) 和 Al(04)-O(11) 的间距减小到 3 Å 范围内, 间距随着时间的增加而减小; 在 $t \approx 200$ fs 时 Al—O 键形成, 然后键长在 1.8 Å 附近有微小改变, 即 Al 原子被氧化, 生成了氧化铝. 在 $t = 200$ fs 时 Fe(12)-O(11) 和 Fe(09)-O(11) 的原子间距增大, Fe—O 键发生断裂, 随后 Fe—O 间距大于 3 Å, 即 Fe 被还原. 通过分析原子间距在 300 fs 内的瞬态变化, 可进一步了解铝热反应中的氧化还原反应过程.

图 5 给出了 Mulliken 电荷 $Q_{\alpha}(z)$ 随时间的演变, 其中 α 代表 Fe, O 或 Al. 从图 5 可以看出, 在 $t = 0$ ps 时, $Q_{\text{O}}(z)$ 和 $Q_{\text{Fe}}(z)$ 与坐标 z 几乎无关, 而在铝金属中间层处的 $Q_{\text{Al}}(z)$ 接近于零, 但在界面处偏离零值. 当 $t = 1$ ps 时, 由于铝热反应, $Q_{\text{Al}}(z)$ 的值增大而 $Q_{\text{Fe}}(z)$ 的值减小. 由此可知, 部分 Al 被氧化带上了正电荷, 而部分 Fe 离子被还原, Fe 的电荷量减小. 到 $t = 3$ ps 时, $Q_{\text{Fe}}(z)$ 接近于零, 由此可知大部分 Fe 被析出. 随后 $Q_{\text{Fe}}(z)$ 增大, 这是由于在

Al/Fe₂O₃ 体系中 O 原子较多, 析出的 Fe 原子又和多余的 O 原子结合形成了新的 Fe—O 键. 结果表明, 在 Al/Fe₂O₃ 铝热反应中形成了氧化铝, 而氧化铁减少. 这与上述讨论的结果相一致.

通过对 Al/Fe₂O₃ 体系的 Mulliken 电荷的分析可知, Al 离子的总电荷量和 Fe 离子的总电荷量随时间发生变化, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出: 随着时间的增加 Al 离子的总电荷量增加, 而 Fe 离子的总电荷量减小; 当 $t < 1.5$ ps 时, Al 离子和 Fe 离子的总电荷量的改变速率较大; 当 t 为 1.5—3 ps 时, Al 离子和 Fe 离子的总电荷量的改变速率减小; 当 $t > 3$ ps 时, Al 离子和 Fe 离子的总电荷量趋于不变. Al 离子和 Fe 离子的总电荷量随时间的变化与铝热反应中的氧化还原反应中电荷的转移相对应. 在铝热反应中, Al 被氧化后失去电子, Al 的总电荷量将随时间的增加而增加; 而 Fe 被还原后得到电子, Fe 的总电荷量随时间的增加而减小. 当反应进行到 3 ps 后, Al 离子和 Fe 离子的总电荷量趋于不变, 铝热反应中的氧化还原反应结束, 由此可知铝热反应在 3 ps 左右结束. 这与上述讨论的成键总数随时间变化的结论相一致.

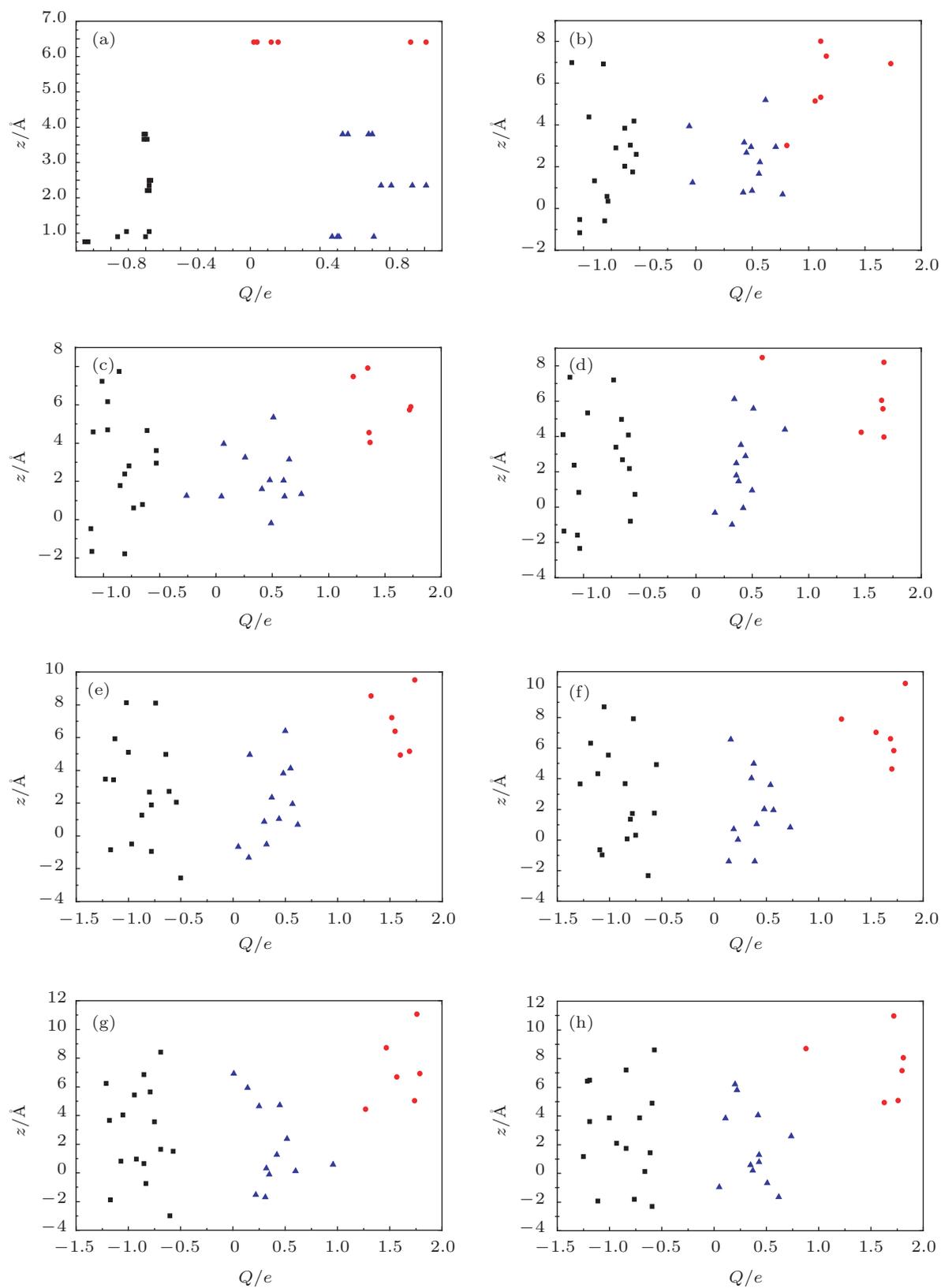


图5 Al/Fe₂O₃ 体系的 Mulliken 电荷随时间的演变 (其中圆点代表 Al 原子, 三角代表 Fe 原子, 方块代表 O 原子)
 (a) $t = 0$ ps; (b) $t = 1$ ps; (c) $t = 2$ ps; (d) $t = 3$ ps; (e) $t = 4$ ps; (f) $t = 5$ ps; (g) $t = 6$ ps; (h) $t = 7$ ps

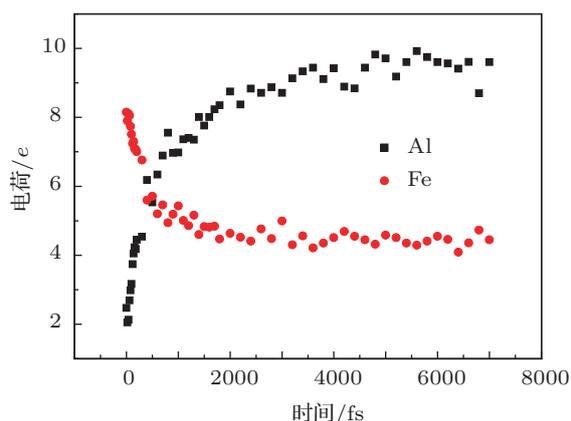


图6 Al离子和Fe离子分别的总电荷量随时间的变化

4 结论

利用基于密度泛函理论的第一性原理分子动

力学计算方法研究了 Al(001) 面与 $\text{Fe}_2\text{O}_3(-100)$ 纳米界面的铝热反应. 通过截取 Al(001) 面和 $\text{Fe}_2\text{O}_3(-100)$ 界面的原子结构随时间的演变过程, 得到了 Al/ Fe_2O_3 铝热反应中 3 ps 时间内的原子结构变化情况. 为了定性地分析在变化的原子结构中 Fe 原子、O 原子和 Al 原子的扩散情况, 我们研究了 Fe、O 和 Al 原子的均方根位移随时间的变化, 结果表明 O 原子扩散能力大于 Fe 原子和 Al 原子的扩散能力. 根据 Fe—O 键、Al—O 键和 Fe—Fe 键的总数量随时间的变化情况以及 Al 离子总电荷量和 Fe 离子总电荷量随时间的变化情况, 发现在 2000 K 的 NVT 系综下发生了氧化还原反应, 且此反应在 3 ps 左右结束. 上述研究有利于进一步理解纳米铝热反应的微观物理变化过程.

- [1] Plovnick R H, Richards E A 2001 *Mater. Res. Bull.* **36** 1487
- [2] Ciurawa K W, Gamrat K, Sawowicz Z 2005 *J. Therm. Anal. Calorim.* **80** 619
- [3] Pan G P 1989 *The Basis and Application of Pyrotechnics* (Nanjing: Jiangsu Science and Technology Publishing House) pp6–21 (in Chinese) [潘功配 1989 烟火技术基础与应用 (南京: 江苏科学技术出版社) 第 6—21 页]
- [4] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, Hrubesh L W, Satcher Jr J H, Poco J F 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **285** 338
- [5] Simpson R L, Lee R, Tillotson T M 1999 *U. S. Patent* 9818262
- [6] Manesh N A, Basu S, Kumar R 2010 *Combust. Flame* **157** 476
- [7] Menon L, Aurongzeb D, Patibandla S, Ram K B 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 034317
- [8] Cheng J L, Hng H H, Ng H Y, Soon P C, Lee Y W 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 90
- [9] Cheng J L, Hng H H, Lee Y W, Du S W, Thadhani N N 2010 *Combust. Flame* **157** 2241
- [10] Zhang K, Rossi C, Rodriguez G A A, Tenailleau C, Alphonse P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 113117
- [11] Williams R A, Patel J V, Ermoline A, Schoenitz M, Dreizin E L 2013 *Combust. Flame* **160** 734
- [12] Wang Y, Li F S, Jiang W, Zhang X F, Guo X D 2008 *Init. Pyrotechn.* **4** 11 (in Chinese) [王毅, 李凤生, 姜伟, 张先锋, 郭效德 2008 火工品 **4** 11]
- [13] An T, Zhao F Q, Pei Q, Xiao L B, Xu S Y, Gao H X, Xing X L 2011 *Chin. J. Inorg. Chem.* **27** 231 (in Chinese) [安亭, 赵凤起, 裴庆, 肖立柏, 徐司雨, 高红旭, 邢晓玲 2011 无机化学学报 **27** 231]
- [14] Tomar V, Zhou M 2004 *Mater. Sci. Forum.* **157** 465
- [15] Tomar V, Zhou M 2006 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **896** 0896-H08-03
- [16] Tomar V, Zhou M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174116
- [17] Tomar V 2009 *Molecular Modeling of Al-Fe₂O₃ Nanomaterial System: Nanocrystalline Material Deformation and Shock Wave Propagation Analyses* (Saarbrücken: VDM)
- [18] Xia D, Wang X Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 130510 (in Chinese) [夏冬, 王新强 2012 物理学报 **61** 130510]
- [19] Shimojo F, Nakano A, Kalia R K, Vashishta P 2008 *Phys. Rev. E* **77** 066103
- [20] Shimojo F, Nakano A, Kalia R K, Vashishta P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 043114
- [21] Shimojo F, Ohmura S, Nakano A, Kalia R K, Vashishta P 2011 *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **196** 53
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [24] Nosè S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [25] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695

Thermite reaction of Al and α -Fe₂O₃ at the nanometer interface: *ab initio* molecular dynamics study*

Tang Cui-Ming¹⁾²⁾ Zhao Feng³⁾ Chen Xiao-Xu²⁾ Chen Hua-Jun¹⁾ Cheng Xin-Lu^{1)†}

1) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

2) (Department of Physics and Mathematics, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

3) (Key Laboratory of National Defence Science and Technology for Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 15 May 2013; revised manuscript received 26 September 2013)

Abstract

Based on the density function theory, thermite reaction between Al and α -Fe₂O₃ at temperature 2000 K in canonical ensemble is investigated by *ab initio* molecular dynamics. In the simulation, with the increasing of the time, the number of the Fe—O bond decreases, while the numbers of Al—O bonds and Fe—Fe bonds increase. At the same time, the total charge quantity of Fe ions decreases and the total charge quantity of Al ions increases as time increases. In the Al/Fe₂O₃ thermite reaction, the redox reaction is observed, Al atoms are oxidized and the Fe ions are reduced. And then the rupture of Fe—O bonds and the formation of Al—O bonds happen at the interface. Whole redox reaction is completed in about 3 ps.

Keywords: thermite reaction, density function theory, molecular dynamics, canonical ensemble

PACS: 71.15.Mb, 73.20.-r, 73.43.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.247101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11176020).

† Corresponding author. E-mail: chengxl@scu.edu.cn