

# 纳米铝热剂 Al/SiO<sub>2</sub> 层状结构铝热反应的分子动力学模拟\*

张金平<sup>1)†</sup> 张洋洋<sup>1)</sup> 李慧<sup>1)</sup> 高景霞<sup>1)</sup> 程新路<sup>2)</sup>

1)(黄河科技学院信息工程学院, 郑州 450006)

2)(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2013年9月10日收到; 2014年1月8日收到修改稿)

利用分子动力学模拟方法和反应力场势函数研究了 Al/SiO<sub>2</sub> 层状纳米体系的铝热反应, 模拟了在不同初始温度下 (600, 700, 800, 900, 1000 和 1100 K) 绝热反应的结构变化和能量性质. 发现 Al/SiO<sub>2</sub> 体系的铝热反应是自加热的氧化还原反应. 当初始温度为 900 和 1000 K 时, Al 经历了熔化前的一个临界状态, 与 SiO<sub>2</sub> 的铝热反应比较活跃, 系统温度随着反应时间的增加不断升高. 当初始温度为 600, 700, 800 和 1100 K 时, 初始温度越高, 在 Al 和 SiO<sub>2</sub> 界面形成的 Al-O 层越薄, 系统发生铝热反应达到的最终绝热温度越高, 所用的时间 (有效反应时间  $\tau$ ) 越短, 即界面扩散阻挡层的厚度对铝热反应的自加热速率产生了影响. 初始温度为 600, 700, 800, 1100 K 时的自加热速率分别为 3.4, 3.5, 4.7 和 5.4 K/ps. Al/SiO<sub>2</sub> 体系的铝热反应析出了 Si 单质, 与实验结果相符合.

**关键词:** 分子动力学, 径向分布函数, 均方根位移, 反应力场势

**PACS:** 64.70.Nd, 61.43.Bn, 66.30.Pa

**DOI:** 10.7498/aps.63.086401

## 1 引言

在含能材料领域, 纳米尺度的含能材料与传统的含能材料相比, 在整体性能和安全性方面都大幅增加. 自 1995 年美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室 (LLNL) 将溶胶-凝胶法引入含铝纳米含能材料研究至今, 对含铝纳米含能材料的研究一直是含能材料学领域感兴趣的理论及实验课题. 实验方面, 薛艳等<sup>[1]</sup> 利用超声分散混合法制备了纳米含能材料 Al/MoO<sub>3</sub>, 并发现其具有较好的火焰感度、激光点火感度和电点火感度. 安亭等<sup>[2]</sup> 在 2011 年采用同样的方法制备了纳米超级铝热剂 Al/PbO, Al/CuO 和 Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并发现含此三种纳米铝热剂的双基推进剂表现出优异的燃烧性能. 此外,

Zhang 等<sup>[3,4]</sup> 对 Al/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Al/CuO<sub>x</sub> 体系进行了相关的研究, 结果表明, 纳米含能材料具有非常高的反应热, 且极大地降低了反应的起始温度. 在国外, Shende 等<sup>[5]</sup> 于 2008 年提出了由自组合法制备得到的 Al/CuO 纳米含能材料的波速高达 2400 m/s, 是目前含能材料中最高的. Cheng 等<sup>[6,7]</sup> 在 2010 年利用自组合法制备了内径 50—55 nm, 外径 65—70 nm, 长 150—250 nm 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管外附着 Al 纳米颗粒的含铝纳米含能材料 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并对其进行了铝热反应的动力学研究. 研究发现, 增加界面的接触面积比颗粒尺寸效应更能影响热化学反应的起爆性质. 2011 年, Grishin 等<sup>[8]</sup> 在对 Al/SiO<sub>2</sub> 在电弧放电条件下的反应进行了相关研究, 发现当质量比超过  $m(\text{Al})/m(\text{SiO}_2) = 0.66$  时, SiO<sub>2</sub> 全部转化为 Si, 且在电弧放电条件下发生的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11176020)、河南省教育厅科学技术重点项目 (批准号: 13B140986, 13B430985) 和郑州市科技局 (批准号: 121PPTGG359-3, 121PYFZX178) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: [jinping213@163.com](mailto:jinping213@163.com)

自蔓延高温反应得到更纯的反应产物 Si. 2012 年, Ermoline 等<sup>[9]</sup> 采用抑制反应球磨法制备了致密 Al-CuO 纳米含能材料, 并对其低温放热反应进行了研究, 确定了氧化还原反应的 Cabrera-Mott 参数, 得到不同升温速率下差示扫描量热曲线的初始部分, 并记录 303—413 K 温度范围内的微量痕迹. 2013 年, Wen 等<sup>[10]</sup> 对 Al 纳米颗粒和 NiO 纳米线铝热反应的热化学性质进行了研究, 分析表明, 虽然 NiO 的不同质量比率具有不同能量释放值, 但 NiO 的质量比率对铝热反应的影响与反应的起始温度相比却不明显. 当 Al 含量较多时, 发现反应产物为 Al, Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlNi. 虽然目前在实验上对纳米铝热剂的铝热反应行为做了大量的研究, 但是由于实验条件的限制, 不能直接观察含铝纳米含能材料起爆分解反应现象. 因此, 急需含铝纳米含能材料的基础理论模拟研究来探索它的微观本质.

目前支持含能材料实验研究的理论研究大多集中在硝胺类炸药<sup>[11,12]</sup> 和双金属体系<sup>[13]</sup> 的模拟计算分析, 而对于纳米铝热体系的理论研究较少<sup>[14-16]</sup>. 目前只有 Tomar 和 Zhou<sup>[14]</sup> 利用经验势分子动力学方法研究了纳米晶体  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+fcc-Al 在室温下的力学性质; Shimojo 等<sup>[15,16]</sup> 采用第一性原理分子动力学模拟研究了 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电子结构性质. 所见报道都是关于 Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝热剂的理论研究, 而对其他铝热体系, 如 Al/SiO<sub>2</sub> 纳米体系的分子动力学模拟研究尚未见文献报道. 本文通过对 Al/SiO<sub>2</sub> 纳米铝热剂进行基础理论研究, 可为开发新的含能材料奠定基础.

从头算分子动力学只能计算小体系(最多几百个原子)的电子结构性质, 如文献<sup>[15]</sup> 计算了 192 (24Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+72Al) 个原子体系的电子性质. 虽然文献<sup>[16]</sup> 用第一性原理分子动力学模拟计算了 1152 (144Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+432Al) 个原子的体系, 但作者用了 960 个处理器 (3.2 GHz Intel Xeon) 耗时 985 h 也只计算了 5 ps 的反应过程. 量子力学方法只适合非常小的尺寸(约 10 Å) 及非常短的反应时间(约 10 ps), 对于大体系纳米材料的基本性质在如此小的尺度内是不能完全被分析的. 传统的力场可以对系统的能量、结构和振动等在分子层面上加以描述, 但不能描述复杂真实的化学反应. ReaxFF 反应力场通过依赖原子间瞬时距离的键级来计算键能、键角能和二面角能, 并利用键断裂和形成过

程中键级的变化来描述真实结构模型中的化学反应. ReaxFF 力场不仅保留了近似于量子力学的精准, 而且具有较小的计算成本. 目前, ReaxFF 反应力场势被广泛应用于燃烧、爆炸的研究, 以及各种复杂的多相化学反应的分子动力学模拟. 宋文雄和赵世金<sup>[17]</sup> 研究了 ReaxFF 反应力场在金属铝中的适用性, 发现 ReaxFF 反应力场可以描述金属铝反应过程中的能量释放和传播情况. 周婷婷等<sup>[11,18]</sup> 利用 ReaxFF 势函数和分子动力学模拟, 研究了 HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) 晶体在单轴压缩和剪切载荷作用下的物理化学变化和 HMX 在一定温度范围内的热膨胀行为, 研究发现模拟结果与实验结果具有较好的一致性; 刘海等<sup>[19]</sup> 采用 ReaxFF 势函数和分子动力学模拟分析了高温条件下六硝基六氮杂异伍兹烷-三硝基甲苯 (CL20-TNT) 共晶的初始分解情况. 结合当前的计算能力, ReaxFF 势函数和分子动力学方法 (MD) 可以模拟出数百万个原子构成的凝聚相系统下的化学反应, 追踪原子的运动轨迹, 从而可以观察结构随时间的演变, 并对材料的各种热力学性质进行计算和预测, 在较大的时间尺度内提供实验和量子力学所不能给予的信息. 因此本文采用反应力场分子动力学方法 (ReaxFF-MD), 研究了纳米铝热剂 Al/SiO<sub>2</sub> 层状结构在不同的初始温度下的绝热反应行为, 计算了 Al/SiO<sub>2</sub> 体系的反应温度随时间的变化、均方根位移和径向分布函数, 研究了 Al/SiO<sub>2</sub> 层状纳米体系反应过程中的结构变化.

## 2 计算模型与方法

本文模拟选取的原子间作用势是 van Duin 和 Goddard 及其合作者<sup>[20]</sup> 于 2001 年最早提出来的反应力场势 (ReaxFF), 包含 Al, Si 和 O 三种元素的反应力场参数由 Narayanan 等<sup>[21]</sup> 于 2012 年得到. 此势参数是用量子化学计算结果和实验结果拟合得到的, 因此利用 ReaxFF 在合理的计算费用内可得到接近量子化学的精度. 本文所采用的反应力场势参数在文献<sup>[21]</sup> 中已经得到验证: 利用此势不仅可以精确地描述单质体系(如: 铝金属和固相的硅)的性质, 而且也可以用来研究氧化物的结构性质、相变和氧化还原反应. 本文应用 LAMMPS 程

序包<sup>[22]</sup>, 采用经典分子动力学方法进行模拟. 模拟对 600 个 Al 原子和 150 个 SiO<sub>2</sub> 组成的纳米层状体系进行计算研究, 采用周期性边界条件, 时间步长为 1 fs.

模拟的 Al 和 SiO<sub>2</sub> 体系初始结构是 Al (111) 面与 SiO<sub>2</sub>(111) 面堆砌在一起的三明治型结构(如图 1), 即 Al(111) 面分别作为上下两层, 中间是 SiO<sub>2</sub>(111) 面, 层与层之间有 4 Å 的真空层. 总体系包含 1050 (600 Al+150 SiO<sub>2</sub>) 个原子, 放在一个

三维 ( $L_x, L_y, L_z$ ) = (28.6 Å, 24.8 Å, 30.2 Å) 正交超晶包中. 对 Al/SiO<sub>2</sub> 层状纳米体系在六个不同的初始温度下 (600, 700, 800, 900, 1000 和 1100 K) 采用微正则系综 (NVE) 进行铝热反应模拟. 这个过程分为两个步骤, 首先对初始构型在不同的初始温度下利用正则系综 (NVT) 弛豫 50 ps 达到平衡稳定态, 再对其稳定构型进行 1 ns 的 NVE 模拟以得到 Al/SiO<sub>2</sub> 层状纳米体系的结构变化和能量性质.

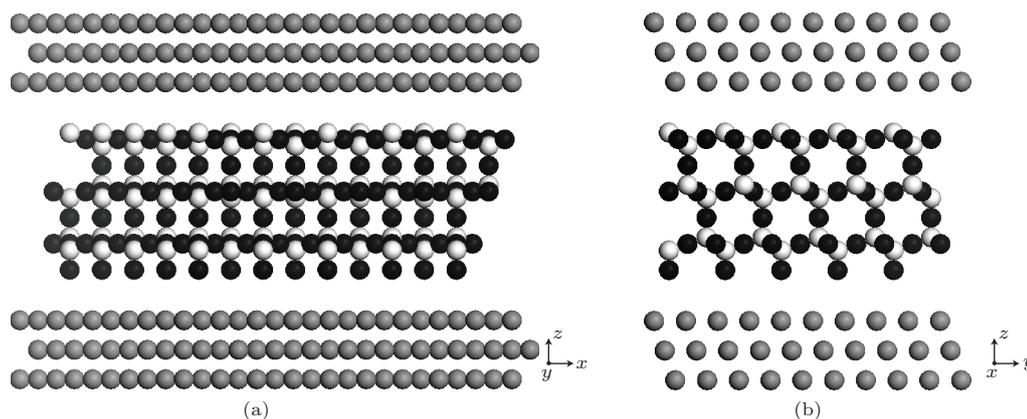


图 1 Al/SiO<sub>2</sub> 初始结构模型 (a)  $xz$  面的侧视图; (b)  $yz$  面的侧视图 (灰色表示 Al 原子, 白色是 Si 原子, 黑色为 O 原子)

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 Al/SiO<sub>2</sub> 层状结构的铝热反应行为

图 2 给出了在 6 个不同初始温度下采用 NVE 系综模拟的 Al/SiO<sub>2</sub> 层状纳米体系反应温度随模拟时间的变化. 从图中可以看出, 在等容条件下预加热使 Al/SiO<sub>2</sub> 层状纳米体系的温度达到初始温度之后, Al/SiO<sub>2</sub> 在绝热条件下开始自维持放热反应, 并且利用反应热使系统温度不断升高, 最后达到一个趋近温度 (即绝热温度). 但是当初始温度为 900 和 1000 K 时, 系统温度却超出趋近温度并不断地升高, 这可能是因为温度在 900 和 1000 K 时, Al 经历了熔化前的一个临界状态, 与 SiO<sub>2</sub> 的铝热反应比较活跃. 我们采用 Narayanan 等<sup>[21]</sup> 得到的反应力场势 (ReaxFF) 参数, 利用常温常压 (NPT) 系综在常压下模拟了 Al 块体的熔化过程. 图 3 给出了在加热过程中体积和势能随温度变化的曲线. 从图 3 可以看出, 在加热过程中, 体积和势能均出现了明显的跳跃, 跳跃点所对应的温度即为熔点. 但

是从图 3 中可看到跳跃点覆盖了一个温度范围, 约 900—1020 K, 我们把这个温度范围内的结构称为“类液”结构. 汤富领等<sup>[23]</sup> 详细讨论了 Al 表面的“类液”结构和扩散行为与熔化的 Al 表面的不同. 因此我们推测在绝热条件下, 当 Al/SiO<sub>2</sub> 体系初始温度为 900 和 1000 K 时, 铝热反应温度随模拟时间的变化曲线不同于其他初始温度的原因在于反应开始时形成了“类液”结构. 特殊的“类液”结构中, Al(111) 表面的最外层原子 (界面地方) 高度无序, 原子具有一定的流动性, 而 Al 层其余原子层没有较长距离的扩散运动, 保持固体状态, 在平衡位置附近做热振动. “类液”结构的自扩散发生在与表面平行而非垂直的方向上: 一部分扩散发生在原表面的最外层内, 随着温度的升高, 更多的扩散发生在原表面的最外层之外, “类液”结构层间没有发现扩散. 这种特殊的“类液”结构使 Al 表面流动的原子与 SiO<sub>2</sub> 表面发生铝热放热反应, 体系温度升高. 随着温度的升高, Al 层和 SiO<sub>2</sub> 内部原子吸收热量使 Al 和 SiO<sub>2</sub> 内部由固态向液体转变, 图 2 中对应 900 和 1000 K 曲线中斜率变小的中间部分. 成为熔

体的Al和SiO<sub>2</sub>流动性增强,分布均匀的Al熔体和SiO<sub>2</sub>熔体紧密接触,促进Al原子与SiO<sub>2</sub>发生很强的铝热放热反应,最终导致Al与SiO<sub>2</sub>反应在1 ns时还没有达到平衡状态,反应温度继续随着反应时间的增加而增加.

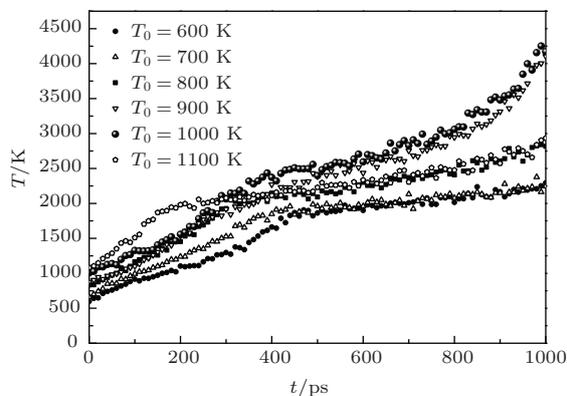


图2 不同初始温度下Al/SiO<sub>2</sub>的反应温度随模拟时间的变化

从图2中可以看到,当初始温度( $T_0$ )为600, 700, 800和1100 K时, Al/SiO<sub>2</sub>层状纳米体系在绝热条件下的铝热反应使系统最终达到平衡时具有不同的绝热温度( $T_{ad}$ ). 初始温度越高,系统反应前具有的总能越大,随后发生的铝热反应就导致越高的绝热温度. 从图2中还可以看出,越高的初始温度,系统发生铝热反应达到绝热温度所用的时间(有效反应时间 $\tau$ )越短. 为了定量的描述这种规律,有效反应时间 $\tau$ 可用下式<sup>[24]</sup>计算:

$$T(\tau) = T_0 + 0.8(T_{ad} - T_0), \quad (1)$$

式中绝热温度 $T_{ad}$ 计算时采用体系达到平衡时的平均温度. 因为初始温度为900和1000 K, 1 ns时的温度曲线还处于上升趋势,模拟体系没有平衡,还没有达到绝热温度. 因此,本文只计算了初始温度为600, 700, 800和1100 K时的绝热温度( $T_{ad}$ )和有效反应时间( $\tau$ ),所得结果列于表1中.

从表1中可见:在较低初始温度600和700 K时,体系达到平衡时的绝热温度相差很小,仅为12.46 K,且有效反应时间也相差很短,为0.04 ns. 由此计算得到的自加热速率分别为3.4和3.5 K/ps. 当初始温度为800和1100 K时,绝热温度相差仅为1.76 K,有效反应时间相差0.1 ns,计算得到的自加热速率分别为4.7和5.4 K/ps. 从表1中可以很清楚地看到绝热温度随着初始温度的增加而升高,有效反应时间随着绝热温度的增加而缩短,这可能是

因为Al/SiO<sub>2</sub>体系在不同初始温度下开始发生铝热反应时,Al和SiO<sub>2</sub>的界面产生了Al-O扩散阻挡层. 初始温度越高,在Al和SiO<sub>2</sub>界面形成的Al-O层越薄,系统发生铝热反应达到的最终绝热温度越高,有效反应时间 $\tau$ 越短,自加热速率越大,即界面扩散阻挡层的厚度影响了铝热反应的自加热速率.

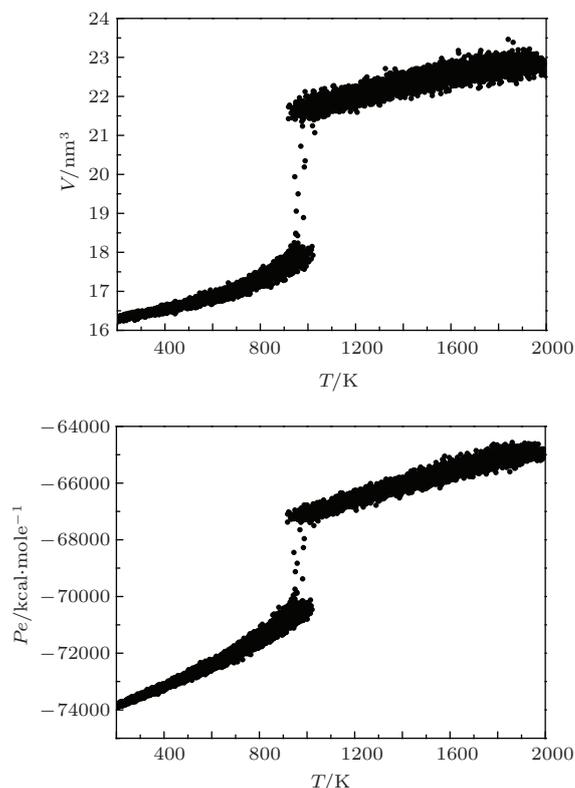


图3 Al纳米粒子的体积-温度、势能-温度曲线

表1 不同初始温度下铝热反应的绝热温度和有效反应时间

初始反应温度/K	绝热温度/K	有效反应时间/ns
600	2068.63	0.43
700	2081.09	0.39
800	2384.13	0.34
1100	2385.89	0.24

### 3.2 纳米铝热反应过程中的扩散行为

均方根位移(mean square displacement, MSD)是粒子运动轨迹随时间变化的统计平均,描述体系所有粒子在任意时刻离开初始位置的位移情况,记录体系的动力学行为,表征体系的扩散能力. MSD定义如下:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2), \quad (2)$$

其中  $\mathbf{r}_i(t)$  表示原子  $i$  在  $t$  时刻的位置矢量,  $\mathbf{r}_i(0)$  表示原子  $i$  在零时刻的位置矢量,  $N$  代表原子数,  $\langle \rangle$  表示平均值.

图 4 给出了在不同初始温度下 0—600 ps 的 MSD. 从图中可以得出: 在不同的初始温度下体系经历了两个阶段. 在初始温度为 1100 K 时, 120 ps 前 MSD 随时间变化缓慢, 120 ps 后 MSD 随反应时间的增加线性增大. 当初始温度为 600, 700, 800, 900 和 1000 K 时, 300 ps 前 MSD 随时间变化缓慢, 体系处于固体扩散的反应阶段; 300 ps 后 MSD 随时间线性增加, 说明 Al/SiO<sub>2</sub> 体系已熔化成为液体, 即发生液体扩散. 当体系处于液体时, 原子的扩散系数与 MSD 存在如下 Einstein 关系:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle r^2(t) \rangle, \quad (3)$$

由此我们计算出: 当初始温度为 600, 700, 800, 900, 1000 和 1100 K 时, 300—600 ps 内 (体系处于液体时) 的扩散系数分别为  $3.27 \times 10^{-9}$ ,  $4.35 \times 10^{-9}$ ,  $7.03 \times 10^{-9}$ ,  $10.20 \times 10^{-9}$ ,  $10.48 \times 10^{-9}$  和  $7.37 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. 由此可以看出: 初始温度为 900 和 1000 K 时, 原子的扩散系数比较大, 扩散能力比较强, 反应比较强烈; 而初始温度为 600, 700, 800 和 1100 K 时, 扩散系数随着温度的增加而增大, 说明铝热反应时原子的扩散能力随着初始温度的增高而增强, 反应越来越强烈, 与图 2 讨论得出的结论相一致.

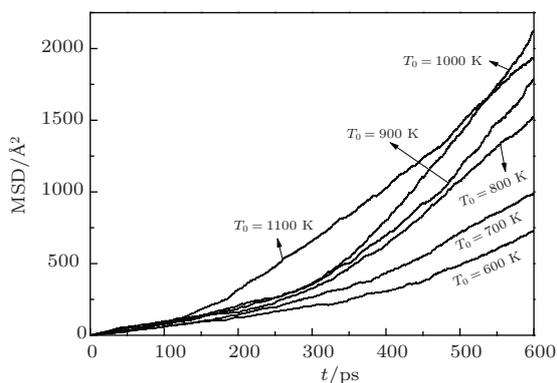


图 4 不同初始温度下 Al/SiO<sub>2</sub> 的均方位移

为了更直观地说明 Al/SiO<sub>2</sub> 体系的铝热反应过程和原子扩散行为, 图 5 给出了初始温度为 600 和 1100 K 时, Al/SiO<sub>2</sub> 层状纳米体系铝热反应过程中原子结构随模拟时间的演变快照. 从图中可

以看出, 当 Al/SiO<sub>2</sub> 体系在 NVT 系综下利用 Nosé-Hoover 恒温法使温度达到 600 和 1100 K 时, 在 Al 和 SiO<sub>2</sub> 的界面处已产生了部分 Al—O 键, 形成了界面扩散阻挡层. 初始温度为 600 K 时的界面扩散阻挡层明显要比初始温度为 1100 K 时的厚. 当铝热反应开始时, Si—O 键开始断裂, O 原子向 Al 层扩散, 而 Al 原子也向 SiO<sub>2</sub> 层中扩散, 并和 O 结合形成 Al—O 键, 剩下的 Si 原子则聚集在一起形成单质 Si. 此结论与 Grishin 等<sup>[8]</sup> 在电弧放电条件下反应得到的产物 Si 和 Al 氧化物相符合. 由图 5 (a) 看出, 在 600 ps 附近反应结束后得到 Al 的氧化物和 Si 单质, 而在图 5 (b) 中发现在 300 ps 时就析出了单质 Si. 说明初始温度越高, 反应时原子的扩散能力越强, 反应速率越快, 反应时间越短, 与表 1 和图 4 讨论得出的结论一样.

### 3.3 径向分布函数

为了更好地理解不同初始温度下铝热反应的原子结构演变规律和反应速率, 本文计算了径向分布函数 (radial distribution function, RDF)  $g(r)$ . RDF 是反映系统微观结构特性的一个重要物理量, 描述在某个粒子周围距离  $r$  的地方出现另一个粒子的局域数密度与平均密度之比. RDF 既可用于研究物质的有序性, 也可用来监视系统微观结构的变化. 图 6 给出了初始温度为 600 和 1100 K 时, 四种不同的径向分布函数  $g_{\text{Al-Al}}(r)$ ,  $g_{\text{Si-Si}}(r)$ ,  $g_{\text{Al-O}}(r)$  和  $g_{\text{Si-O}}(r)$  在不同反应时间下的比较. 在  $t = 0$  ps 时,  $g_{\text{Si-O}}(r)$  的第一峰值明显高于  $g_{\text{Al-O}}(r)$  的第一峰值. 这说明 Al/SiO<sub>2</sub> 体系在绝热条件下发生铝热反应的初期, Si—O 键占主导地位. 随着反应时间的增加,  $g_{\text{Al-Al}}(r)$  和  $g_{\text{Si-O}}(r)$  的第一峰值逐渐降低, 而  $g_{\text{Si-Si}}(r)$  和  $g_{\text{Al-O}}(r)$  的第一峰值逐渐升高. 说明 Al 和 SiO<sub>2</sub> 的内部稳定性逐渐被破坏, 生成了稳定的单质 Si 和铝的氧化物. 特别是当初始温度为 600 K,  $t = 600$  ps 和初始温度为 1100 K,  $t = 300$  ps 时,  $g_{\text{Si-O}}(r)$  的第二峰已完全消失, 而  $g_{\text{Si-Si}}(r)$  的第二峰值达到最大, 进一步说明此时整个体系的 Si—O 键已全部断裂, 而 Si 原子处于有序状态. 比较图 6 中不同初始温度下 (600 和 1100 K) 的各分图发现, 在图 6 (g) 和 (h) 中  $g_{\text{Al-Al}}(r)$  和  $g_{\text{Si-O}}(r)$  的第一峰值已达到最小, 且  $g_{\text{Al-Al}}(r)$  和  $g_{\text{Si-O}}(r)$  的曲线也变得比较平滑. 说明此时 SiO<sub>2</sub> 已全部转化

为单质 Si, 反应结束. 此外, 通过比较反应时间说明初始温度为 1100 K 时的有效反应时间比初始温度为 600 K 时的要短. 四种不同的径向分布函数  $g_{\text{Al-Al}}(r)$ ,  $g_{\text{Si-Si}}(r)$ ,  $g_{\text{Al-O}}(r)$  和  $g_{\text{Si-O}}(r)$  在

不同反应时间峰值的变化表明: Al 和  $\text{SiO}_2$  反应生成了单质 Si 和铝的氧化物, 初始温度越高, 有效反应时间越短. 这进一步验证了表 1 所讨论的结果.

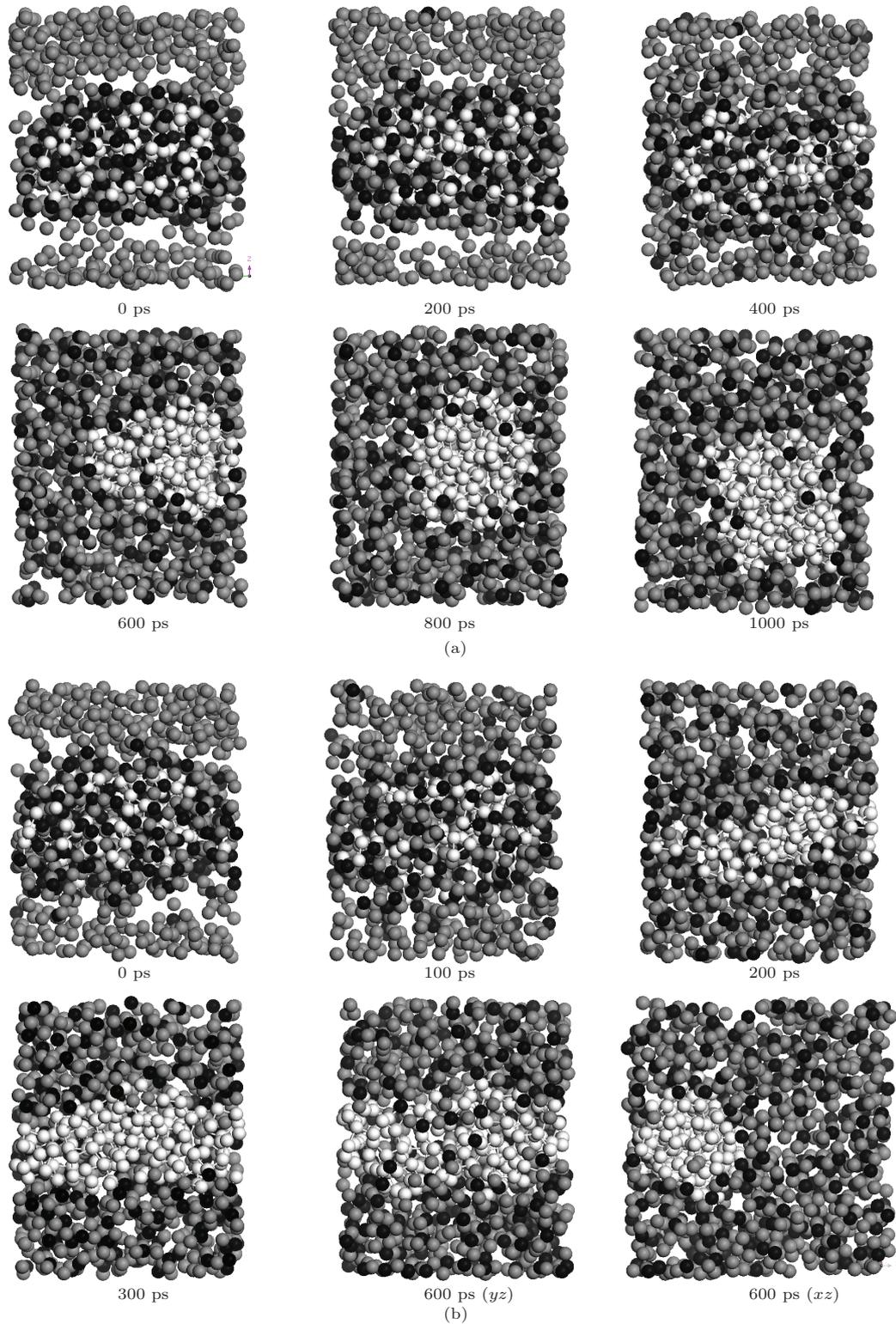


图 5 Al/SiO<sub>2</sub> 的结构随模拟时间演变快照 (a) 初始温度为 600 K (*yz*) 面; (b) 初始温度为 1100 K

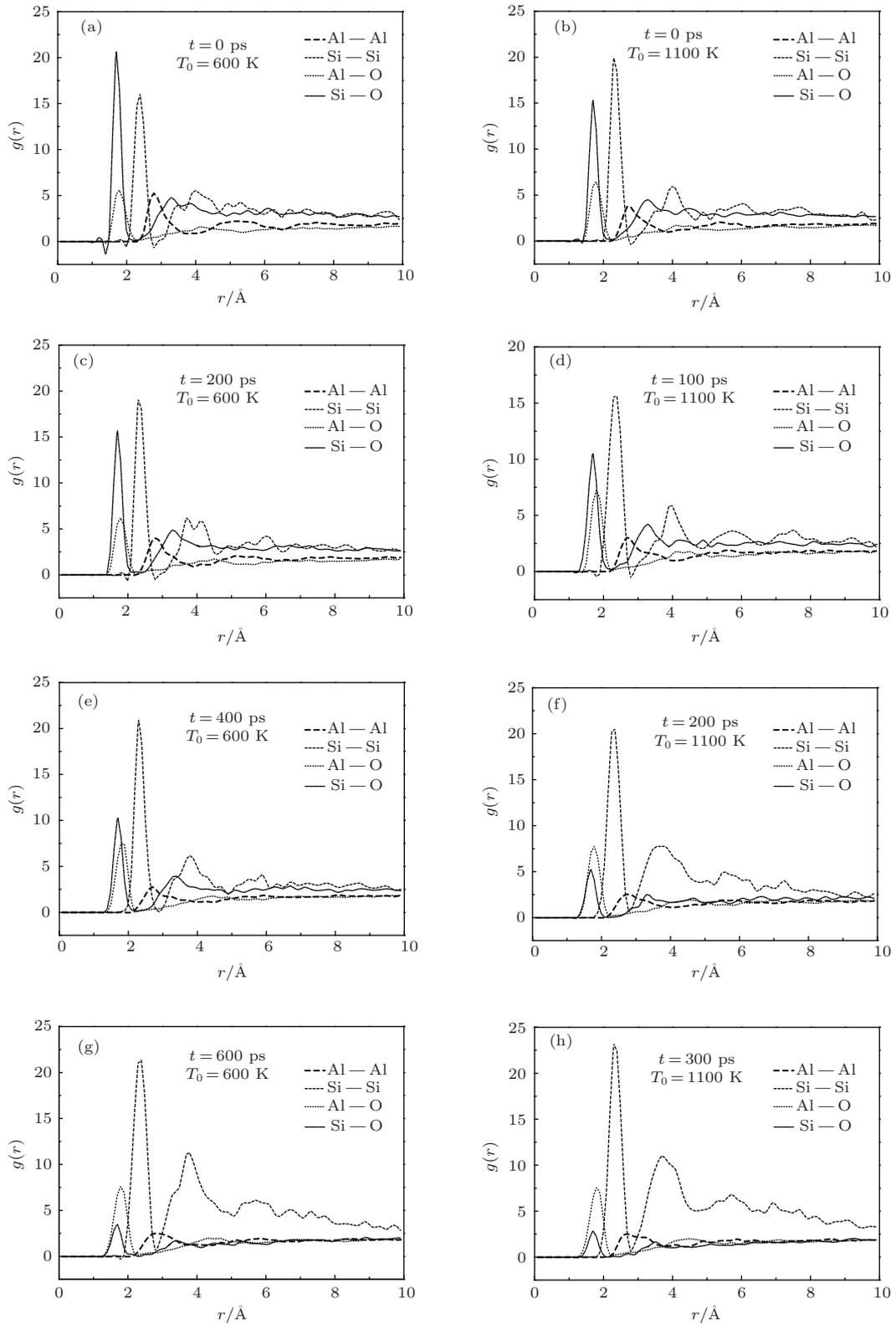


图6 初始温度为600和1100 K时, 四种不同的径向分布函数  $g_{\text{Al-Al}}(r)$ ,  $g_{\text{Si-Si}}(r)$ ,  $g_{\text{Al-O}}(r)$  和  $g_{\text{Si-O}}(r)$  在不同反应时间下的比较

## 4 结 论

本文采用经典分子动力学方法和反应力场势函数模拟了层状结构的 Al/SiO<sub>2</sub> 纳米体系在不同

初始温度下的反应过程. 通过对 Al/SiO<sub>2</sub> 体系反应的结构变化和动力学行为的分析研究, 我们发现: Al/SiO<sub>2</sub> 在绝热条件下发生自维持放热反应; 当初始温度为900和1000 K时, Al经历了熔化前的一

个临界状态,与SiO<sub>2</sub>的铝热反应比较活跃,系统温度随着反应时间的增加不断的升高;初始温度为600, 700, 800和1100 K时,系统发生铝热反应最后达到一个趋近温度(即绝热温度),且初始温度越高,系统达到的绝热温度越高,所用的时间(有效反应时间 $\tau$ )越短,即自加热速率越大;初始温度为600, 700, 800, 1100 K时的自加热速率分别为3.4, 3.5, 4.7和5.4 K/ps. Al/SiO<sub>2</sub>体系的铝热反应析出了Si单质,与实验结果相符合. 本文的研究将为新型纳米含能复合材料的实验制备与应用建立理论基础,同时也为新型纳米含能材料的研发提供科学依据.

### 参考文献

- [1] Xue Y, Ren X M, Xie R Z, Zhang R, Shi C H 2009 *Initiators Pyrotechnics* **6** 17 (in Chinese) [薛艳, 任小明, 解瑞珍, 张蕊, 史春红 2009 火工品 **6** 17]
- [2] 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]
- [3] Xu D, Yang Y, Cheng H, Li Y Y, Zhang K 2012 *Combust. Flame* **159** 2202
- [4] Yang Y, Xu D, Zhang K 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 1296
- [5] Shende R, Subramanian S, Hasan S, Apperson S, Thiruvengadathan R, Gangopadhyay K, Gangopadhyay S, Redner P, Kapoor D, Nicolich S, Balas W 2008 *Propell. Explos. Pyrot.* **33** 122
- [6] Cheng J L, Hng H H, Ng H Y, Soon P C, Lee Y W 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 90
- [7] Cheng J L, Hng H H, Lee Y W, Du S W, Thadhani N N 2010 *Combust. Flame* **157** 2241
- [8] Grishin Yu M, Kozlov N P, Skryabin A S, Vadchenko S G, Sachkova N V, Sytshev A E 2011 *Int. J. Self-Propag High-Temp. Synth.* **20** 181
- [9] Ermoline A, Stamatis D, Dreizin E L 2012 *Thermochim. Acta* **527** 52
- [10] Wen J Z, Ringuette S, Bohlouli-Zanjani G, Hu A, Nguyen N H, Persic J, Petre C F, Zhou Y N 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 184
- [11] Zhou T T, Huang F L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 246501 (in Chinese)[周婷婷, 黄风雷 2012 物理学报 **61** 246501]
- [12] Song H J, Huang F L 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 096103
- [13] Imran M, Hussain F, Rashid M, Ahmad S A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126802
- [14] Tomar V, Zhou M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174116
- [15] Shimojo F, Nakano A, Kalia R K, Vashishta P 2008 *Phys. Rev. E* **77** 066103
- [16] Shimojo F, Nakano A, Kalia R K, Vashishta P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 043114
- [17] Song W X, Zhao S J 2012 *Chin. J. Energy. Mater.* **20** 571 (in Chinese) [宋文雄, 赵世金 2012 含能材料 **20** 571]
- [18] Zhou T T, Zybin S V, Liu Y, Huang F L, Goddard W A 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 124904
- [19] Liu H, Li Q K, He Y H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 208202 (in Chinese) [刘海, 李启楷, 何远航 2013 物理学报 **62** 208202]
- [20] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [21] Narayanan B, van Duin A C T, Kappes B B, Reimanis I E, Ciobanu C V 2012 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **20** 015002
- [22] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [23] Tang F L, Chen G B, Xie Y, Lu W J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 066801 (in Chinese) [汤富领, 陈功宝, 谢勇, 路文江 2011 物理学报 **60** 066801]
- [24] Zhao S, Germann T C, Strachan A 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 164707

# Molecular dynamics investigation of thermite reaction behavior of nanostructured Al/SiO<sub>2</sub> system\*

Zhang Jin-Ping<sup>1)†</sup> Zhang Yang-Yang<sup>1)</sup> Li Hui<sup>1)</sup> Gao Jing-Xia<sup>1)</sup> Cheng Xin-Lu<sup>2)</sup>

1) (College of Information Engineering, Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450006, China)

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

( Received 10 September 2013; revised manuscript received 8 January 2014 )

## Abstract

In this study we have investigated the thermite reaction of Al/SiO<sub>2</sub> layered structure by classical molecular dynamics simulation in combination with the reactive force field function. Under the adiabatic conditions, we simulate the structural changes and energetic properties of the system at six different initial temperatures (600, 700, 800, 900, 1000 and 1100 K). These results show that the thermite reaction of Al/SiO<sub>2</sub> is the self-heating reduction-oxidation (redox) reaction. When the initial temperatures are 900 and 1000 K, the Al layers change into liquid-like structure under melting points. The thermite reaction happens with a much faster rate. At other initial temperatures such as 600, 700, 800 and 1100 K, the thin Al-O layer at the interface is quite weak for the higher initial temperature. The adiabatic reaction temperature increases and the effective reaction time decreases with the increasing of the initial temperature. the reaction self-heating rates are 3.4, 3.5, 4.7 and 5.4 K/ps for the initial temperatures of 600, 700, 800 and 1100 K, respectively. The results reveal that the thermite reaction self-heating rates depend on the thickness of interfacial diffusion barrier in the nanoparticle. In addition, the thermite reaction of the Al/SiO<sub>2</sub> system leaves the Si, which accord well with the experimental result.

**Keywords:** molecular dynamics, radial distribution function, mean square distance, ReaxFF

**PACS:** 64.70.Nd, 61.43.Bn, 66.30.Pa

**DOI:** [10.7498/aps.63.086401](https://doi.org/10.7498/aps.63.086401)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11176020), the Key Program of Science and Technology of the Henan Educational Committee, China (Grant Nos. 13B140986, 13B430985), and the Program of Zhengzhou Science and Technology Bureau, China (Grant Nos. 121PPTGG359-3, 121PYFZX178).

† Corresponding author. E-mail: [jinpings213@163.com](mailto:jinpings213@163.com)