复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第5期 10月 2011年
Vol. 28 No. 5 October 2011

文章编号：1000-3851(2011)05-0150-06

Ag－Al_2O_3 粉体复合材料形成过程分子动力学模拟

于 杰[1]，陈敬超*[1]，洪振军[2]，冯 晶[1]

(1. 昆明理工大学 稀贵及有色先进材料教育部重点实验室，昆明 650093；
2. 内蒙古第一机械制造(集团)有限公司 工艺研究所，包头 014033)

摘 要： 采用分子动力学的方法研究了 Al－Ag 合金粉末在氧化气氛进行热处理的物相转变与扩散行为，着重对物相扩散速率、转变温度、Ag－Al_2O_3 物相转变过程进行了研究。结果表明：O 原子与 Al 原子的相互作用为 Ag 原子的扩散提供动力，Ag 的析出与 Al_2O_3 致密氧化膜的形成相互冲突，在 600 K 氧化气氛下合金粉末中 Ag 的析出速率大，内部形成 Ag_2Al 相。实验结果验证了模型设计与计算结果的合理性，表明通过控制反应温度、Al_2O_3 致密氧化膜的形成和 Ag 的短路径扩散能够控制 Ag 在纳米尺度内。

关键词： 分子动力学模拟；催化剂；Ag－Al_2O_3 复合材料；扩散；Al_2O_3 氧化膜

中图分类号： TG146.3 **文献标志码：** A

Molecular dynamic simulations on the process of Ag－Al_2O_3 powder

YU Jie[1], CHEN Jingchao*[1], HONG Zhenjun[2], FENG Jing[1]

(1. Key Laboratory of Advanced Materials in Rare & Precious and Non-ferrous Metals, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Inner Mongolia Machinery Corporation Process Institute, Baotou 014033, China)

Abstract: In order to investigate the diffusion and transition mechanism for Ag in Ag－Al supersaturated solid under oxygen atmosphere, the diffusion rate, temperature and process for Ag－Al－O phase transition were calculated by the molecular dynamics simulation. The calculated results show that there are conflict between precipitation of Ag and formation of compact alumina film during oxidation process, Ag precipitates quickly at 600 K in oxygen atmosphere, associated with the formation of the Ag_2Al phase in Al－Ag solution. The model and calculation result were proved to be reasonable through experiment, Ag in nano scale could be controlled through the short path diffusion of Ag and formation of compact alumina film under reaction temperature。

Keywords: molecular dynamic simulations; catalyst; Ag－Al_2O_3 composite; diffusion; alumina film

贵金属纳米粒子复合材料近年来处于比较活跃的前沿科学领域，由于材料结构上的特殊性和较大的表面积，表现出许多奇异的性能，得到广泛的应用。He H 等人的研究发现[1]，在空气中和无需光照的条件下，Ag－Al_2O_3 复合材料对 SARS 冠状病毒、大肠杆菌(E. coli)和多形德巴利酵母菌(D. polymorphus)具有很好的杀灭作用。另外，作为一种稳定的固体无机物，Ag－Al_2O_3 可以负载在其他材料上，有望制成具有长效杀菌作用的滤料、涂料和织物等功能材料，具有广阔的应用前景[2]。贵金属纳米材料以其独特的性能和优异的催化反应性能，将在化学、化工生产、能源转化、环保领域及其他应用领域得到更广泛的应用。贵金属(如 Pt、Pd、Rh 和 Ag 等)－Al_2O_3 纳米复合材料目前通常采用有机物分散，稳定贵金属纳米颗粒；再通过其它方法(如浸渍法、溅射、共沉淀等)将贵金属纳米颗粒负载到沸石、TiO_2、Al_2O_3、SiO_2、石墨和碳纳米管等载体表面[3-4]。贵金属纳米催化剂在空气中极易被氧化、吸湿和团聚，界面结合弱；贵金属在表面的分布状态和尺寸会受到有害气体的影响，在

收到初稿日期： 2010-08-26；**收到修改稿日期：** 2011-03-16；**网络出版时间：** 2011-05-17 09:05:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110517.0905.006.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110517.0905.006
基金项目： 国家自然科学基金(50874054)；国家自然科学基金重点项目(u0837601)；云南省新材料制备与加工重点实验室开放基金(ZDS2010017C)；昆明理工大学分析测试基金(2009-002)
通讯作者： 陈敬超，教授，主要从事贵金属复合材料制备与性能研究 E-mail：chenjingchao@kmust.edu.cn

催化较长时间后表面的贵金属颗粒会团聚长大，催化性能下降很快[5-6]。目前采用热扩散的方法，原位生成贵金属纳米复合材料。由于其周围被氧化铝完全包裹，能在使用过程中防止贵金属纳米颗粒长大而引起催化性能下降[7]。本文中通过设计理想的原子模型，探讨气氛和温度对贵金属扩散过程的影响，为原位合成贵金属纳米粒子复合材料提供理论基础和数值预测。

1　计算原理与原子模型

1.1　Al－O－Ag 体系模拟条件设置

贵金属材料稀缺，先采用分子动力学(ME，免费商业软件)方法对 Ag－Al_2O_3 粉体复合材料的形成过程进行模拟分析。原子模型是以实验设计条件为基础构建，Al－Ag 固溶体中 Ag 原子的质量分数为 10% 时在相图中固溶度较大，通过后期有氧热处理，Ag 可从内部析出或发生明显变化。因此设置外部小直径原子为 O、内部大直径原子球团为 Al－Ag 过饱和固溶体。模型共包含 2373 个原子，其中含有 1441 个 Al 原子、40 个 Ag 原子以及 892 个 O 原子，原子个数按照 Al－Ag 固溶体质量分数进行选择，后期热处理 O 原子的密度是按照常温常压下密度的 40 倍(0.596 g/cm^3)换算。模型中，Al－Ag 固溶体球团半径为 1.8 nm，外层环境 O 原子球壳半径为 2～4 nm。整个体系采用 NTP 系综，控温方法为 Nose－Hoover 理论，步长为 1 fs，截断半径为 1.5 nm，运行 110000 步，总长为 110 ps。在计算过程中，体系始终以长方体形状变化。

1.2　Al－O－Ag 体系原子间作用关系

O－O、O－Ag、Ag－Al 原子间采用 Lennard－Jones 势函数[8]，该势函数常用于描述立方体金属和晶体中金属与非金属原子的相互作用。势函数形式为

$$U=D_0\left[\left(\frac{R_0}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{R_0}{r}\right)^{6}\right]$$

其中，D_0 和 R_0 是相应参数，如表 1 所示。表 1 中 O－Ag、O－O 以及 Ag－Al 内部原子间的作用参数在 Bouanich、Heinz、Timpel 等[9-11]的工作基础上得出。

由于考虑到 Ag 将在表层形成，采用较常用的描述界面反应和贵金属团簇的 TB(Tight Binding)势函数[12-13]，具体形式如下：

$$U_r^i=\sum_j A_{\alpha\beta}\cdot\exp\left[-p_{\alpha\beta}\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}}-1\right)\right]$$

式中，$A_{\alpha\beta}$、$p_{\alpha\beta}$、$r_0^{\alpha\beta}$、r_{ij} 为 4 个不同的参数。Al－Al 和 Ag－Ag 具体数据参照 Papanicolaou 等[14]的计算结果，如表 2 所示。

表 1　O－O、O－Ag 和 Ag－Al 原子间势函数参数

Table 1　Parameters of Lennard-Jones potential for O－O, O－Ag and Ag－Al

Atom-couple	D_0/(J·mol^{-1})	R_0/nm
O－O	251.1510	0.3500
O－Ag	194.6420	0.3324
Ag－Al	564.2526	0.3824

表 2　Al－Al 和 Ag－Ag 原子间的势函数参数

Table 2　Parameters of Tight Binding potential for Al－Al and Ag－Ag

Atomic couple	$A_{\alpha\beta}$/eV	$p_{\alpha\beta}$	$r_0^{\alpha\beta}$/nm	r_{ij}/nm
Al－Al	0.1221	8.6120	0.2864	0.7684
Ag－Ag	0.1028	10.9280	0.2889	0.7752

O－Al 具有离子键和共价键的特征，因此原子间的势函数采用 PIM[15] 势函数，函数形式如下：

$$U=A_{ij}\cdot\exp(-B_{ij}r)-\frac{C_{ij}}{r^6}-\frac{D_{ij}}{r^8}$$

具体参数基于 Timothy 等[16]的工作，如表 3 所示。

2　结果分析

2.1　物相转变过程分析

模拟过程中发现 600 K 反应状态较明显，图 1 为在 600 K 时计算不同时间后的原子形貌图。随着计算时间的增加，O 原子的密度增大，且吸附在 Al－Ag球团固溶体表面，O 原子与 Al 原子作用强烈，并有部分 O 原子进入固溶体中与 Al 原子结合，进而导致固溶的 Ag 大量析出。外部的 O 原子数目逐渐减小，析出的 Ag 原子数目也越来越多，并有聚集的趋势。从图 1(c)可以看出，球团中析出的 Ag 原子数目增多，并在 Al_nO_m 相表面团聚，此时 Al－O 结构即为 Al_2O_3 结构，但也有可能形成不稳

表 3　O－Al 原子间的势函数参数

Table 3　Parameters of PIM potential for O－Al

Atomic couple	A_{ij}/(g·nm^2·N^{-1}·s^{-2})	B_{ij}/nm^{-1}	C_{ij}/(g·nm^8·N^{-1}·s^{-2})	D_{ij}/(g·nm^{10}·N^{-1}·s^{-2})
O－Al	5.7182×10^{-11}	39.216	0	0

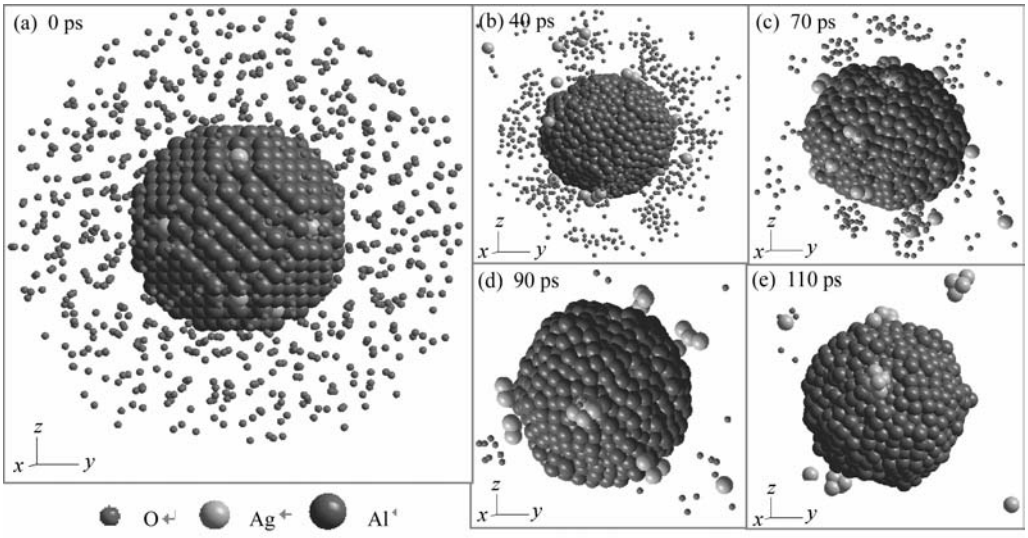

图 1　Al－O－Ag 体系的氧化析出原子形貌图

Fig. 1　Snapshot of the Al－O－Ag system at different simulation time

定的各种比例的团簇，而析出 Ag_x 的小颗粒，亦为 Ag 原子团簇结构。但如 Al－Ag 过饱和固溶体颗粒较多，彼此排列紧密，则 Ag_x 小团簇会在过饱和固溶体表面再次团聚，团簇半径也会增大。从图 2 体系剖面图(沿图 1(d)z 轴方向，在 A 处切开)可以观察到，在形成的 Al_nO_m 相内部，仍有部分 Ag 原子未能析出，与周围的 Al 原子形成 Ag_nAl_m 结构。该结构并没有 O 原子参与，表明 Al－Ag 固溶体原子球团内只有一定厚度的 Al 原子与 O 原子发生反应，待下层形成 Ag_nAl_m 结构后，O 原子不再向球团中心扩散。

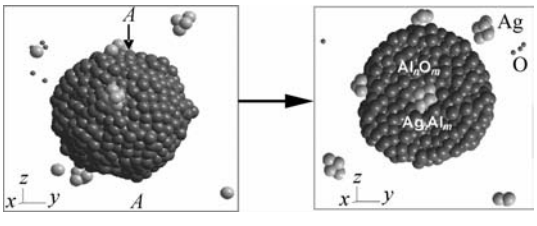

图 2　Al－O－Ag 体系 110 ps 体剖面原子形貌图

Fig. 2　Snapshots of the Al－O－Ag system at 110 ps 180° wedge is cut from (c) at A point

2.2　温度对 Al－O－Ag 体系物相析出过程的影响

分子的扩散系数作为单位时间内均方位移的统计平均量也可用于考察分子的运动情况，分子的扩散系数可通过 Einstein 关系式获得。$6Dt' = R(t')^2$ [17]。式中：D 是扩散系数；t' 是时间间隔；$R(t')$ 是时间间隔 t' 内的均方位移。从图 3 Al－O－Ag 体系中 3 种原子的均方位移曲线斜率看出，体系内部发生氧化反应之前(20 ps 以前)，体系内 Ag 和 O 原子的扩散系数较大，这是由于此时过饱和固溶体表面的 Ag 原子析出，而 O 原子密度增大，逐渐向 Al 原子球团表面移动。而后(20～40 ps)，由于 Al－O 发生反应，O 原子大量扩散进入 Al 原子球团内部，故 O 原子的扩散系数较大，而 Ag 原子此时移动的距离小，扩散系数小，Al 原子由于 O 原子的扩散进入，也发生一定的移动，但扩散的距离很小。反应末期(40～60 ps)，O 原子与 Al 原子已经形成 Al_nO_m 结构，束缚了 O 原子的进一步扩散，使得扩散系数减小，此时 Ag 原子从 Ag－Al合金中大量析出，并发生团聚形成 Ag_x 原子团，扩散系数增大。通过比较不同温度下三者的扩散速率发现，O 的扩散在 600 K 速率达到平衡的时间较长，且 Al 的迁移较其他温度速率大，致密氧化层的形成速率较慢，有利于 Ag 原子的充分析出。

不同温度的扩散系数研究表明，在 Al－Ag 原子球团内部滞留或析出的 Ag 原子数目，与温度密切相关。低温时，虽然 Al－O 反应速率较低，但难以满足内部 Ag 原子向外扩散的能量，导致内部滞留大量 Ag 原子；高温时，虽然 Ag 原子得到了足够的扩散能，此时氧化反应速率很高，O 原子在 Al 原子球团表面形成稳定而致密的 Al_nO_m 结构层，内部 Ag 原子被封闭到 Al_nO_m 结构层内部。同时，模拟过程不存在 Al－Ag－O 物相，因此该过程中表层 Al_2O_3 氧化膜的形成与 Ag 析出的相互冲突，通

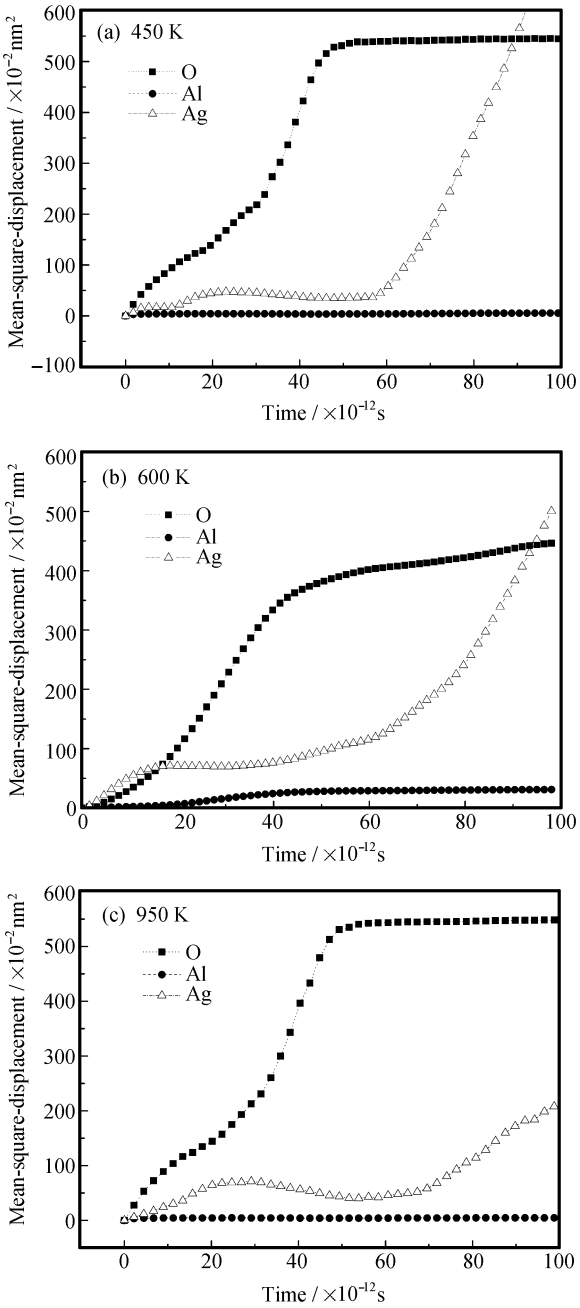

图 3　不同温度下 Al－O－Ag 体系中原子均方位移

Fig. 3　Mean－square－displacement for Al－O－Ag system in different temperature

过调整温度工艺，致密氧化膜切断了 Ag 的扩散通道，防止 Ag 的继续长大，保证了纳米材料高温性能的稳定性。

体系内部的 O 原子与合金中 Al 原子发生氧化反应，并且大量的 O 原子进入到 Al 原子球团内部，形成 Al_nO_m 结构，使得整个体系的内能和体积发生剧烈下降。图 4(a)为温度对体系内能变化的影响。在低温条件下(173～230 K)，体系的内能呈现出缓慢减小→迅速降低→平稳的趋势变化，这主要是由于体系要经历前期驰豫→氧化反应→后期驰豫的过程。在中温条件下(400～600 K)，体系内能的变化依然具有低温条件时的变化趋势，但迅速降低阶段越来越不明显，表明体系在中温时，内部氧化的时间越来越短。甚至到高温时(800～950 K)，体系的内能一直保持缓慢降低，迅速降低阶段已经消失，说明高温时体系内部氧化过程十分短暂，而两个驰豫过程却变得十分漫长。从图4(b)的系统体积变化也可以证明：低温时，体系前期驰豫的时间很短(前期驰豫的时间由第一峰的峰位确定)，然后体积急剧缩小，进入氧化反应阶段；中温阶段，随着温度的升高，体系前期驰豫的时间变长，氧化反应的时间逐渐缩短，20 ps 左右，体系内的 O 原子密度增大，逐渐吸附在固溶体表面，体系的体积迅速下降，但内能下降较为缓慢；高温条件下，O 原子与 Al 原子前期驰豫的时间变短，反应时间很短(20 ps)，

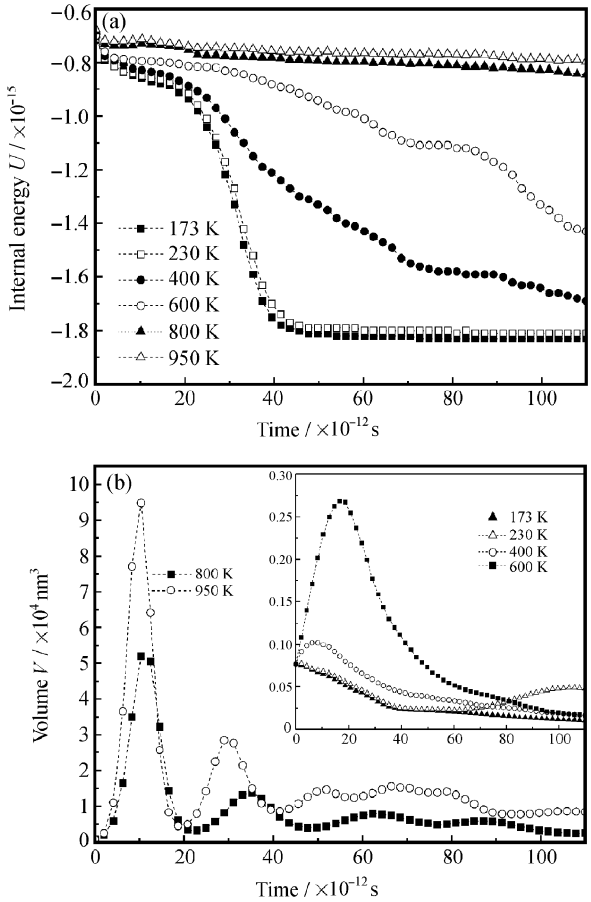

图 4　不同温度下 Al－Ag 体系内能(a)和体积(b)的变化

Fig. 4　Variety of internal energy (a) and volume (b) in different temperatures of Al－Ag alloy

随后进入漫长的后期驰豫阶段。体积、内能的变化表明，该体系存在物相的反应和转变过程。

2.3　材料制备与实验验证

实验将原料 Ag 锭(纯度＞99%，质量分数)、Al 锭(纯度＞99.9%，质量分数)，按 Ag(质量分数 10%)、Al(质量分数 90%)熔融，在保护气氛(Ar 气)下用水雾化法制备合金粉。将粉末按照 20∶1 的球料质量比(大小球个数之比为 1∶3，大球直径为 3 mm，小球直径为 1 mm)放入玛瑙球磨罐内，冲入保护气氛(Ar 气)。采用 QM－ISP2 型低温(液氮冷却至 250 K)高能球磨机进行粉末细化处理，转速为 500 r/min，正反交替运行，球磨时间为 10 h。采用GXL30型氧气气氛高温箱式炉(氧气流量为 1 L/min)，加热至 600 K 和 950 K，加热速率为 10 ℃/h，保温 3 h。对热处理后的粉末进行 SEM 背散射图像采集(Philips，XL30－ESEM)和 XRD(BRUKER，Advance D8，扫描角度 10°～70°，扫描速度为 10°/min)分析。

图 5 为不同温度下粉末颗粒表面形貌。合金化处理的粉末经 600 K 和 950 K 的热处理明显存在贵金属相析出量的不同。其中 600 K 固溶的 Al－Ag 合金热处理后在 Al_2O_3 表面析出细小的 Ag 单质颗粒，颗粒直径大体集中在 100 nm 左右，如图 5(b)、图 6 所示。这些细小的贵金属颗粒是通过反应短路径扩散到氧化铝表面，与载体的结合牢固，能有效提高贵金属负载型催化剂的稳定性。而 950 K 析出 Ag 的量较少，如图 5(a)所示，是由于致密氧化膜的形成过快，阻止了 Ag 的进一步析出。从图 7 中的 X-ray 物相分析表明，Al－Ag 固溶体在氧化气氛下，会析出单质 Ag，表层形成 Al_2O_3，颗粒内部形成 Ag_2Al 合金相，并没有 Ag－Al－O 三元相，Si 是由于在球磨过程中使用玛瑙罐而引入的。验证了模拟析出过程的正确性和分析的合理性，表明通过设计合理的温度工艺，能够制备出纳米贵金属－Al_2O_3 复合材料。

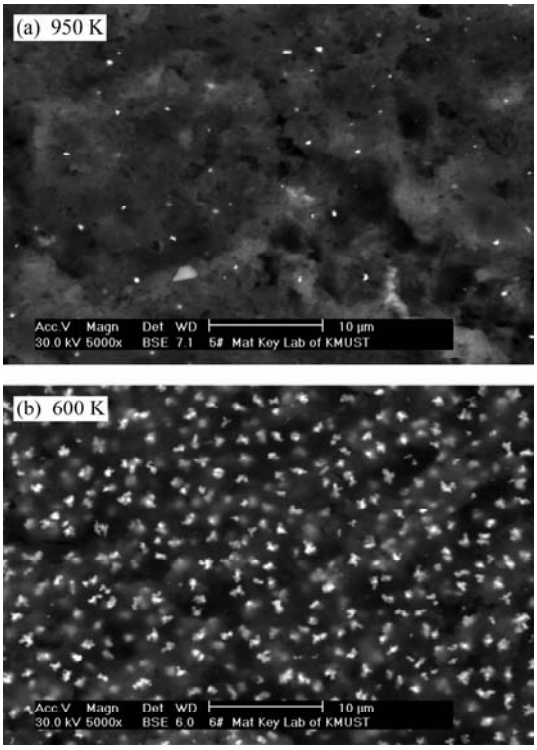

图 5　Al－Ag 合金 950 K 和 600 K 热处理后的 BSE 图

Fig. 5　BSE images of Al－Ag alloy powder after heat-treatment at 950 K and 600 K

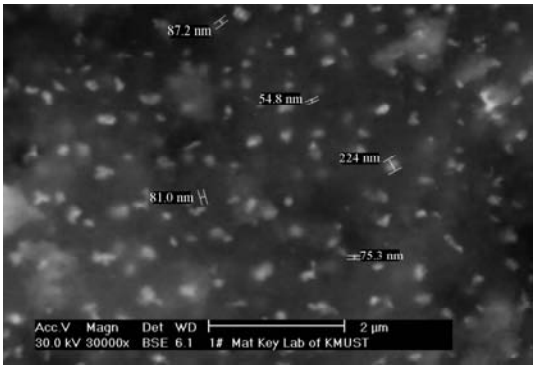

图 6　Al－Ag 粉末析出的纳米 Ag 的 BSE 图

Fig. 6　BSE images of the nano-Ag precipation in Al－Ag alloy

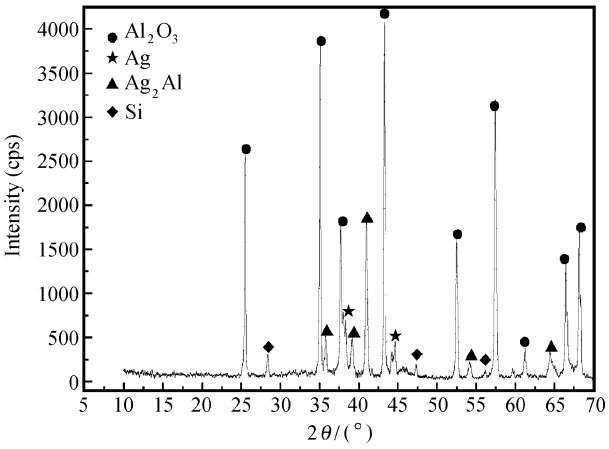

图 7　Al－Ag 粉末热处理后的 XRD 图

Fig. 7　XRD patterns for Al－Ag alloy powder after heat treatment

3　结　论

(1) 当 Al－Ag 固溶体发生氧化时，球团表面形成 Al_nO_m 结构，并在表面析出单质 Ag，O 与表

面 Al 的作用为单质 Ag 的析出提供动力，Al－Ag 固溶体氧化过程中，球团内部形成 Ag_nAl_m 结构。

（2）Al－O－Ag 体系的氧化析出过程，存在表面致密 Al_2O_3 氧化膜形成与单质 Ag 析出的相互冲突的两个过程，600 K 时 Al－Ag 固溶体 Ag 析出和氧化膜形成速率较匹配，不存在 Al－Ag－O 物相，实验结果验证了模型的合理性和可预测性。

（3）通过控制 Al－Ag 固溶体粉末的氧化反应速率，制备高温性能稳定的 Al_2O_3 负载纳米 Ag 是可行的，适合作为新型贵金属纳米复合材料进一步研制和开发。

参考文献：

[1] He H，Dong X P，Yang M. Catalytic inactivation of SARS coronavirus escherichia coli and yeast on solid surface [J]. Catal Commun，2004，5(3)：170-175.

[2] 闫李珠，陈雪梅，贺　泓. Al_2O_3 负载 Ag 催化剂的杀菌作用 [J]. 催化学报，2005，26(12)：1122-1126.
Yan Lizhu，Chen Xuemei，He Hong. Bactericidal effect of Al_2O_3-supported Ag catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis，2005，26(12)：1122-1126.

[3] N Raveendran Shiju，Vadim V Guliants. Recent developments in catalysis using nano－structured materials [J]. Applied Catalysis A，2009，3(6)：1-17.

[4] 毛从文，蒋　新. 吸附法原位制备 Ag/SiO_2 纳米复合材料 [J]. 复合材料学报，2006，23(4)：88-94.
Mao Congwen，Jiang Xin. Synthesis of Ag/SiO_2 nanocomposite material by adsorption phase nanoreactor technique [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(4)：88-94.

[5] Breen J P，Burch R，Hardacre C. An investigation of the thermal stability and sulphur tolerance of Ag/γ－Al_2O_3 catalysts for the SCR of NO_x with hydrocarbons and hydrogen [J]. Appl Catal B，2007，36(70)：104-109.

[6] Liu Zhiming，Li Junhua，Abu S M. Knowledge and know－how in improving the sulfur tolerance of NO_x catalysts [J]. Catalysis Today，2010，15(3)：95-102.

[7] 杨晓峰，董相廷，周艳慧. 贵金属核壳纳米粒子最新研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程，2009，38(2)：368-372.
Yang Xiaofeng，Dong Xiangting，Zhou Yanhui. New research developments in noble metal core－shell nanoparticles [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2009，38(2)：368－372.

[8] Rappe A K，Casewit C J，UFF K S. A full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations [J]. J Am Chem Soc，1992，11(4)：1024-1035.

[9] Bouanich J P. Site－site Lennard－Jones potential parameters for N_2，O_2，H_2，CO and CO_2 [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer，1992，47(4)：243-250.

[10] Heinz H，Vaia R A，Farmer B L. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12－6 and 9－6 Lennard－Jones potentials [J]. J Phys Chem C，2008，112(44)：17281-17290.

[11] Timpel Dirk，Scheerschmidt Kurt，Garofalini Stephen H. Silver clustering in sodium silicate glasses —— A molecular dynamics study [J]. Journal of Non-Crystalline Solids，1997，22(2)：187-198.

[12] Massobrio C，Pontilis V，Martin G. Molecular－dynamics study of amorphization by introduction of chemical disorder in crystalline $NiZr_2$ [J]. Phys Rev B，1990，41(15)：10486－10497.

[13] Cleri F，Rosato V. Tight－binding potentials for transition metals and alloys [J]. Phys Rev B，1993，48(1)：22-33.

[14] Papanicolaou N I，Chamati H，Evangelakis G A. Second－moment interatomic potential for Al，Ni and Ni－Al alloys and molecular dynamics application [J]. Computational Materials Science，2003，27(2)，191-198.

[15] Junko Habasaki，Isao Okada. Molecular dynamics simulation of alkali silicates based on the quantum mechanical potential surfaces [J]. Molecular Simulation，1992，9(5)：319-326.

[16] Campbell Timothy，Kalia Rajiv K，Nakano Aiichiro. Dynamics of oxidation of aluminum nanoclusters using variable charge molecular－dynamics simulations on parallel computers [J]. Phys Rev Lett，1999，82(24)：4866-4869.

[17] 丁丽颖，耿春宇，赵月红. 甲烷水合物分解及自保护效应的分子动力学模拟 [J]. 中国科学 B 辑：化学，2008，38(2)：161-169.
Ding Liying，Geng Chunyu，Zhao Yuehong. Molecular dynamics simulation for surface melting and self－preservation effect of methane hydrate [J]. Science in China Series B：Chemistry，2008，38(2)：161-169.