NiMo合金在水环境中表面偏析现象的理论模拟研究

朱倍恩, 刘小吉, 高巍*

中国科学院上海应用物理研究所, 微观物理与探测重点实验室, 上海 201800

*联系人, E-mail: gaoyi@sinap.ac.cn

收稿日期: 2015-11-26; 接受日期: 2016-01-12; 网络出版日期: 2016-04-05

2014上海市人才资助计划项目基金、国家自然科学基金(批准号: 21273268, 11574340)和中国科学院“百人计划”资助项目

摘要 近年来人们发现纳米尺度下金属/合金颗粒结构与性质很容易受外界环境影响. 众多实验表明反应气体能够极大地影响合金纳米材料的表面偏析倾向, 并进而影响其表面化学组分. 但是另一方面, 地球上最普遍的环境之一的水环境对于合金纳米材料的影响却少有人问津. 在本工作中我们对NiMo合金在水分子、水团簇吸附情况下的表面偏析现象进行了第一性原理计算与蒙特卡洛模拟两方面的研究. 通过第一性原理计算发现水分子、水团簇吸附都对NiMo合金偏析能有显著改变, 并有可能改变其表面偏析倾向. 通过进一步的蒙特卡洛模拟发现水环境对NiMo合金表面组分有着不可忽视的影响. 通过这个工作我们希望人们能够重新审视水环境对合金偏析现象的影响. 同时本工作对正确理解水-固界面相互作用和从微观角度理解合金腐蚀现象有着深远意义.

关键词 表面偏析, 纳米合金, 水-固界面, 表面重构

PACS: 64.75.Nx, 61.66.DK, 71.20.Be, 68.35.bd

众所周知, 水是生命之源, 水环境是这个星球上最常见的环境之一. 日常生活和工业生产中的大部分器件都是在水环境或潮湿环境中工作的. 从这个意义上说研究水环境中材料的结构演化规律有着深远而广泛的意义. 长久以来人们一直认为水环境中固体材料的结构变化是一个温和而缓慢的过程. 因此, 涉及到水-固界面的研究主要集中于固体表面对界面水结构的影响^[1-4]. 但是随着近年来原位观测技术和纳米科学的不断发展^[5-8], 人们发现在纳米尺度下纳米颗粒的结构极易受外界环境影响.

众多的实验表明外界环境能诱导纳米颗粒的表面形貌重构、表/界面电子结构变化以及合金表面偏析现象^[8-16]. 尤其是后者引起了人们很大的注意. 偏析指的是某一种元素在合金表面富集造成合金表面化学组分与体相化学组分差异的物理概念^[17]. 偏析现象对合金材料的表面物理化学性质起着决定性的影响. 一般具有较低表面能的元素更容易偏析到表面^[18-20], 但是2005年的时候丹麦奥尔胡斯大学的Besenbacher教授和Hammer教授^[21]首先报道了高浓度CO环境引起的Ni元素富集在AuNi合金表面的反常偏析现象. 其后

引用格式: 朱倍恩, 刘小吉, 高巍. NiMo合金在水环境中表面偏析现象的理论模拟研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 057010
Zhu B E, Liu X J, Gao Y. NiMo alloy surface segregation induced by water adsorption (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 057010, doi: 10.1360/SSPMA2015-00592

在2008年, 美国劳伦斯伯克利国家实验室的Salmeron教授和Somorjai教授的课题组^[5]发现CO和NO能改变RhPd和PtPd纳米合金的表面组分. 在那之后又有一系列的研究表明O₂等反应气体都能显著影响合金表面偏析现象^[8,11,15]. 但是水分子/团簇吸附对于合金偏析的影响的研究却非常有限. 尽管有报道表明水汽环境能改变Cu纳米颗粒的形貌^[22]以及CrFe合金^[23]和AuCu合金^[24]的表面化学组分, 但是水环境所引起的潜在合金偏析现象还没有引起人们足够重视.

在本工作中我们就选取了NiMo合金作为研究对象, 首先使用第一性原理计算了水分子/团簇吸附对Mo原子在Ni基合金中偏析能的影响, 并在此基础上构建了一个蒙特卡洛统计模型对不同温度与表面水覆盖度下的NiMo合金表面/体相组分进行了研究. NiMo合金主要在还原性介质腐蚀的条件下使用, 是耐盐酸腐蚀最好的一种合金, 但在有氧和氧化剂存在时, 耐蚀性会显著下降. 在我们的研究中发现水分子/团簇吸附对于NiMo合金偏析性能具有不可忽视的影响, 在一定量表面水覆盖度下Mo元素在NiMo表面的浓度显著增加. 正确理解这一现象对于进一步理解NiMo合金耐蚀性具有很大的意义.

1 NiMo合金偏析能的第一性原理计算

1.1 计算模型与方法

在本工作中, 我们使用密度泛函理论(DFT)来计算NiMo合金的偏析能. 所有的DFT计算都是用Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)程序包来实现^[25]. 本工作中DFT计算中的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)方法^[26], 价电子与核离子间的相互作用则采用PAW方法来描述^[27,28]. 计算过程中, 设定平面波阶段能为400 eV, 电子自洽精度为10⁻⁵ eV, 结构优化精度为10⁻² eV/Å.

本工作中主要计算了Mo原子在Ni(111)表面上的偏析能. 我们使用二维周期性无限长Ni(111)晶面作为模型. 晶面由128个原子组成, 为(4×4×8)的超晶包. 总共8层原子层中最下面的两层原子根据Ni晶格常数(3.524 Å)固定不动. 除这两层原子以外的其他原子包括水分子在整个计算中都能自由活动. 根据晶包大小我们选用了(2×2×1)的布里渊区波矢.

计算中偏析能(E_{seg})的定义为将单个Mo原子从Ni

体相置换到各层的能量差.

$$E_{\text{seg}} = E_{i\text{th-layer}} - E_{4\text{th-layer}}, \quad (1)$$

上式中 $E_{i\text{th-layer}}$ 为Mo原子在不同层中的体系能量, i 取值为1–3, $E_{4\text{th-layer}}$ 为Mo原子在第四层时的体系总能量, 在我们这个工作中认为此能量等同于Mo在体相中能量, 可以从图1中看到Mo从第三层置换到第四层能量已经趋向收敛. 这个偏析能的定义已被证明能很好地反映真空中与反应气体环境中合金的偏析倾向^[29,30]. 偏析能的正负号反映了Mo原子在Ni表面中各层相对稳定性以及偏析倾向.

为了研究水环境对NiMo合金偏析能的影响, 我们分别计算了真空中、单水分子和由三个水分子构成的水团簇吸附情况下的偏析能. 根据之前的实验理论工作可以知道, 水分子吸附在金属表面顶位(Top Site)的时候最稳定^[31], 故而我们选择顶位作为水分子和水团簇的初始吸附位点进行优化, 图2中显示了具体结构.

1.2 计算结果与讨论

图1显示了Mo原子在不同情况中从体相(第四层)向表面迁徙过程中在各层的偏析能. 首先可以看到真空中Mo原子在次表层中最稳定, 在表面最不稳定. 这结果很容易理解, 根据Fredel的模型, Mo作为中过渡金属一般具有比后过渡金属Ni更高的表面能^[32,33], 也就

图1 (网络版彩图)有/无水吸附情况下Mo原子从体相向Ni(111)表面迁移过程中的偏析能

Figure 1 (Color online) The segregation energies of Mo atom migrating from the bulk to the surface of Ni(111) surface with or without water adsorption.

图2 (网络版彩图)水分子/水团簇吸附在Ni(111)表面模型, 蓝色为Ni原子, 粉色为Mo原子, 红色为O原子, 白色为H原子
Figure 2 (Color online) The model of water molecule/water cluster adsorption on the Ni(111) surface, blue: Ni atom, pink: Mo atom, red: O atom, white: H atom.

也就不容易偏析到表面. 单水分子吸附以后我们可以观察到Mo原子的表面偏析能有了明显的变化. 尽管次表层仍然是最稳定层, 但是相对体相的表面偏析能已经被大大减小几近于0 (小于0.1 eV). 引起这一表面偏析能变化的原因在于水分子与Mo原子和Ni原子的不同相互作用. 水分子在表面Mo原子上的吸附能为-0.71 eV, 在Ni表面吸附能则为-0.28 eV. 这部分吸附能差补正了两者表面能的差异进而增加了Mo原子在Ni表面的稳定性. 进一步可以看到当吸附水分子达到三个的时候(表面覆盖率1/3 ML)表面吸附能的改变增大, Mo原子在表面和次表面稳定性持平, 偏析能由正值转为了负值偏析倾向彻底发生改变, 预示着发生了由水吸附引起的表面偏析现象. 最后我们可以看到, 水分子吸附对Mo在Ni内部的稳定性没有影响, 是一个完全的表/界面现象.

2 热力学蒙特卡洛模拟

在以上第一性原理计算结果的基础上, 我们构建了一个蒙特卡洛统计模型来模拟不同温度、不同表面水覆盖度下的NiMo合金纳米颗粒的元素分布. 我们使用由2057个原子组成的icosahedra纳米颗粒作为模型, 其中Mo原子与Ni原子比为1:4(411Mo原子, 1646Ni原子). 这个模型的各个表面都由(111)面构成, 同时有许多研究已经表明当纳米颗粒尺度大到一定程度(1000原子左右)以后分子在纳米颗粒上的吸附能与在宏观表面上的吸附能趋向一致, 所以上一节中的计算结果用在这个模型上是合理的. 这个纳米颗粒被我们分成4个区域, 表面为第一个区域, 次表层、第三层分别为第二、第三区域, 剩下的内核为第四区域, 每个区域依次对应(111)表面的相应原子层. 初始时刻所有的Mo原子随机均匀分布在整个纳米颗粒中, 其后在每一个

蒙特卡洛步骤中我们随机依次选取各个区域中的一个原子并与相邻区域中的另一个随机选取的原子交换位置. 每次交换的能量差由Mo原子在Ni(111)表面对应层之间的交换能来决定. 另一方面, 为了考虑不同水覆盖度的影响, 我们引入一个参量 θ 来决定交换能采用无水覆盖的数据还是有水覆盖的数据, θ 为表面有水吸附位点数量与总位点数量的比值. 根据之前的实验结果我们知道, θ 值不能达到1, 当表面水满覆盖(1ML)时的 θ 约为0.6. 在实际计算中, 如果一个Mo原子从表层迁移到次表层, 我们定义其交换前后体系能量差异为

$$\Delta E = E_2 - E_1, \quad (2)$$

其中 E_2 和 E_1 分别为Mo原子在Ni(111)次表层与表层的能量. 同时, E_2 和 E_1 可以为真空中能量也可水团簇吸附时的能量. 我们让系统产生一个 γ , 如果 γ 大于 θ 那么我们就认为这个过程不受水分子吸附影响使用真空中偏析能; 反之则认为这个过程在水环境中发生, 使用有水吸附情况下的偏析能. 我们主要考察了真空和1/3 ML、2/3 ML、1 ML表面水覆盖度下的情况, 故而采用了水团簇吸附情况下的计算结果, 详细数据见表1. 最后每次置换的几率由公式3决定, 其中 k_b 为波尔兹曼常数, T 为温度. 通过这个模型我们把热力学效应与Mo原子在各层之间的交换熵考虑了进来.

$$\text{Ratio} = \exp\left(\frac{\Delta E_{ij}}{k_b T}\right). \quad (3)$$

对于每一个温度与水覆盖度, 我们进行1百万次蒙特卡洛抽样, 在最后十万次中每100步取一个快照, 最终进行统计平均获得Mo原子在此NiMo合金纳米颗粒中的平均位置分布. 图3显示了各个情况下纳米颗粒的横截面图, 各个位点被Mo原子所占据的平均几率由不同颜色标识出来. 可以很清晰地看到, 没有水覆盖

表1 Mo原子在不同Ni(111)表面层中的能量

Table 1 Total energies of Mo atom in different layers of Ni (111) surface

	真空 (eV)	3H ₂ O-ads (eV)
surf	-697.963	-712.907
2 L	-698.63	-713.13
3 L	-698.454	-712.967
bulk	-698.445	-712.953

图3 (网络版彩图)不同温度、不同表面水覆盖度下的NiMo合金统计平均元素分布图

Figure 3 (Color online) Averaged Mo distribution in NiMo nanoparticle at different temperatures and with different surface water coverages.

的情况下Mo原子聚集在次表层, 表层则完全没有Mo原子. 而随着水覆盖度的增加, Mo原子出现在表面的几率增加直到与表层Mo原子浓度持平. 第三层和内核则少有Mo原子占据. 同时我们可以看到温度对于Mo原子分布的影响不大. 由这个统计模型我们可以预计

潮湿环境或水环境中水分子吸附对于NiMo合金的表面化学组分有着不可忽视的影响. 值得说明的是, 在本工作中我们使用了水团簇和单杂质Mo原子的计算数据作为蒙特卡洛模拟的参数. 这样的模拟结果定性地体现了水团簇吸附对于合金表面偏析现象的影响, 定量研究其效果要求更精确完备的计算数据, 然而这已经超出了本工作的范畴, 我们将在今后的工作中继续深入研究.

3 结论

使用第一性原理计算我们比对了无水和有水吸附情况下Mo原子在NiMo合金(111)表面上的偏析能, 发现单水分子吸附和水团簇吸附都能明显改变其偏析能. 尤其重要的是我们发现水团簇吸附下Mo原子偏析能变为负值, 预示了由水吸附引起的合金表面偏析现象. 在此基础上我们构建了一个蒙特卡洛统计模型对不同温度、不同表面水覆盖度下的NiMo纳米合金颗粒元素分布做了统计, 发现随着表面水覆盖率的增加, Mo原子在表面出现的几率明显增加. 这些结果都说明水环境或潮湿环境对NiMo合金的表面组分有着不容忽视的影响. 正确认识水环境对NiMo合金以及其他合金表面偏析现象的影响并进一步深入研究对于探明合金腐蚀机理和纳米合金催化活性等重要物理、化学现象有着深远的意义.

参考文献

- Liu X, Zhou J, Xue Z, et al. Clam's shell inspired high-energy inorganic coatings with underwater low adhesive superoleophobicity. *Adv Mater*, 2012, 24(25): 3401–3405
- Liu M, Zheng Y, Zhai J, et al. Bioinspired super-antiwetting interfaces with special liquid-solid adhesion. *Accounts Chem Res*, 2009, 43(3): 368–377
- Zheng Y, Bai H, Huang Z, et al. Directional water collection on wetted spider silk. *Nature*, 2010, 463(7281): 640–643
- Zhu C, Li H, Huang Y, et al. Microscopic insight into surface wetting: Relations between interfacial water structure and the underlying lattice constant. *Phys Rev Lett*, 2013, 110(12): 126101
- Tao F, Grass M E, Zhang Y, et al. Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Science*, 2008, 322(5903): 932–934
- Liao H G, Cui L, Whitlam S, et al. Real-time imaging of Pt₃Fe nanorod growth in solution. *Science*, 2012, 336(6084): 1011–1014
- Yoshida H, Kuwauchi Y, Jinschek J R, et al. Visualizing gas molecules interacting with supported nanoparticulate catalysts at reaction conditions. *Science*, 2012, 335(6066): 317–319
- Xin H L, Alayoglu S, Tao R, et al. Revealing the atomic restructuring of Pt-Co nanoparticles. *Nano Lett*, 2014, 14(6): 3203–3207
- Divins N J, Angurell I, Escudero C, et al. Influence of the support on surface rearrangements of bimetallic nanoparticles in real catalysts. *Science*, 2014, 346(6209): 620–623
- Petkov V, Yang L, Yin J, et al. Reactive gas environment induced structural modification of noble-transition metal alloy nanoparticles. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(12): 125504

- 11 Zheng F, Alayoglu S, Guo J, et al. *In-situ* X-ray absorption study of evolution of oxidation states and structure of cobalt in Co and CoPt bimetallic nanoparticles (4 nm) under reducing (H_2) and oxidizing (O_2) environments. *Nano Lett*, 2011, 11(2): 847–853
- 12 Newton M A, Belver-Coldeira C, Martínez-Arias A, et al. Dynamic in situ observation of rapid size and shape change of supported Pd nanoparticles during CO/NO cycling. *Nat Mater*, 2007, 6(7): 528–532
- 13 Wang D, Xin H L, Hovden R, et al. Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. *Nat Mater*, 2013, 12(1): 81–87
- 14 Xin H L, Mundy J A, Liu Z, et al. Atomic-resolution spectroscopic imaging of ensembles of nanocatalyst particles across the life of a fuel cell. *Nano Lett*, 2011, 12(1): 490–497
- 15 Delannoy L, Giorgio S, Mattei J G, et al. Surface segregation of Pd from TiO_2 -supported AuPd nanoalloys under CO oxidation conditions observed *in situ* by ETEM and DRIFTS. *Chem Cat Chem*, 2013, 5(9): 2707–2716
- 16 Law Y T, Skala T, Pis I, et al. Bimetallic Nickel-Cobalt nanosized layers supported on polar ZnO surfaces: Metal-support interaction and alloy effects studied by synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2012, 116(18): 10048–10056
- 17 McLean D. Grain Boundaries in Metals London: Oxford University Press, 1957
- 18 Aldén M, Abrikosov I A, Johansson B, et al. Self-consistent Green’s-function technique for bulk and surface impurity calculations: Surface core-level shifts by complete screening. *Phys Rev B*, 1994, 50(8): 5131–5146
- 19 Aldén M, Skriver H L, Johansson B. Surface core-level shifts for simple metals. *Phys Rev B*, 1994, 50(16): 12118–12130
- 20 Aldén M, Johansson B, Skriver H L. Surface shift of the occupied and unoccupied 4f levels of the rare-earth metals. *Phys Rev B*, 1995, 51(8): 5386–5396
- 21 Vestergaard E K, Vang R T, Knudsen J, et al. Adsorbate-induced alloy phase separation: A direct view by high-pressure scanning tunneling microscopy. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(12): 126101
- 22 Hansen P L, Wagner J B, Helveg S, et al. Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. *Science*, 2002, 295(5562): 2053–2055
- 23 Jussila P, Ali-Löytty H, Lahtonen K, et al. Inhibition of initial surface oxidation by strongly bound hydroxyl species and Cr segregation: H_2O and O_2 adsorption on Fe–17Cr. *Surf Sci*, 2009, 603(19): 3005–3010
- 24 Artrith N, Kolpak A M. Understanding the composition and activity of electrocatalytic nanoalloys in aqueous solvents: A combination of DFT and accurate neural network potentials. *Nano Lett*, 2014, 14(5): 2670–2676
- 25 Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B*, 1993, 47(1): 558–561
- 26 Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B*, 1992, 46(11): 6671–6687
- 27 Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1994, 49(23): 16223–16233
- 28 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758–1775
- 29 Dhoubi A, Guesmi H. DFT study of the M segregation on MAu alloys (M= Ni, Pd, Pt) in presence of adsorbed oxygen O and O_2 . *Chem Phys Lett*, 2012, 521: 98–103
- 30 Zhu B, Thirumuthulu G, Delannoy L, et al. Evidence of Pd segregation and stabilization at edges of AuPd nano-clusters in the presence of CO: A combined DFT and DRIFTS study. *J Catal*, 2013, 308: 272–281
- 31 Hodgson A, Haq S. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surf Sci Rep*, 2009, 64(9): 381–451
- 32 Friedel J. For a review of surface electronic structure calculations. *Ann Phys (Paris)*, 1976, 1: 257
- 33 Ruban A V, Skriver H L, Nørskov J K. Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Phys Rev B*, 1999, 59(24): 15990–16000

NiMo alloy surface segregation induced by water adsorption

ZHU BeiEn, LIU XiaoJi & GAO Yi*

Division of Interfacial Water and Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

In recent years it has been a general idea that the structure and property of metal nanoparticle can be largely influenced by the environment condition. It has been proved that the reactive gases can induce the surface segregation of metallic nanoalloy and determine its physical and chemical property. On the other hand, the effect of water, one of the most ubiquitous environments on the planet, on the alloy segregation has not been studied properly. In this work we performed first principle calculations and statistic Monte-Carlo simulations as well to study the effect of water adsorption on the segregation behavior of NiMo alloy. It is show firstly the adsorption of water can change the segregation energy of Mo atom on Ni (111) surface, and secondly a humid or water environment can change the surface composition of NiMo nanoalloy. By this work we hope to call attentions to the issue of alloy segregation in water and help to understand the mechanism of corrosion of NiMo alloy.

surface segregation, nanoalloy, water-solid interface, surface reconstruction

PACS: 64.75.Nx, 61.66.DK, 71.20.Be, 68.35.bd

doi: 10.1360/SSPMA2015-00592