

Pt 纳米粒子结构特性和相变规律的分子动力学研究

侯金成^{1,2}, 陈文刚¹, 王 泉², 于晓华², 荣 菊², 徐 葵³

(1. 西南林业大学 机械与交通学院, 云南 昆明 650224)

(2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

(3. 南京工业大学 江苏省柔性电子重点实验室 先进材料研究院, 江苏 南京 211816)

摘 要: 铂 (Pt) 具有优良的催化活性, 在能源和储能等领域都有广泛应用。研究表明, Pt 的催化能力取决于表面活性位点的数量和种类, 但其表面活性的调控机制尚不完全清楚。本研究利用分子动力学方法, 基于 LAMMPS 软件, 研究了 Pt 纳米粒子的结构特性和相变规律。结果表明, Pt 纳米粒子无序原子占比随粒子半径的增大而减小, Pt 纳米粒子的整体熔化温度随着粒子半径的减小而减小。此外, Pt 纳米粒子根据配位数可以更深入地划分为核心和壳体 2 个部分, 核心的配位数与块体材料相同为 12, 壳体的厚度为 0.27 nm (约为 2 层原子的厚度), 且其配位数随核心距离的增大而减小。这一独特的核壳结构中壳体原子的势能比核心原子低。研究发现, 当温度为 1300 K 时, 粒子半径为 3 nm Pt 壳层原子熔化, 而核内原子未熔化。因此, 通过相变规律可以调控 Pt 催化剂的结构特性, 为表面活性的调控提供理论依据。

关键词: 纳米晶体材料热力学; 分子动力学; Pt 纳米粒子; 表面相变特性; 配位数; 催化活性

中图分类号: TG111.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3330-06

为了解决能源危机和环境污染问题, 人类正积极探索新的清洁、高效能源^[1,2]。铂 (Pt) 纳米粒子由于其能够同时促进氧化和还原反应, 被在工业生产和商业设备中 (尤其在直接甲醇燃料电池中) 广泛用作重要的电催化剂^[3-5]。然而, 两方面因素制约了其有效使用, 一方面是 Pt 在自然界的含量极其稀少, 价格昂贵; 另一方面是甲醇氧化反应中产生的中间产物 CO 很容易使 Pt 纳米粒子中毒而失活^[6,7]。因此, 探索高活性 Pt 纳米粒子催化剂是极为必要而且迫切的课题。

众所周知, 尺寸对 Pt 纳米粒子催化剂活性的影响, 是科学家们重点关注的问题之一^[8-10]。例如, 本课题组通过纳米热力学证明, Pt 纳米粒子的表面能与粒子半径成反比, 粒子半径越小无序原子占比越高, 纳米粒子活性越高^[11-13]。而在试验中, Lin 等^[14]发现尺寸为 2.2~4 nm 的纳米粒子在各种尺寸分布的纳米粒子中具有最高的活性; Hvolbæk 等^[15]则将这个尺寸范围精确为 3 nm。与此同时, Li 等^[16-18]提出, 更小的纳米粒子虽然比表面积会增加, 但小尺寸也会改变最高占据分子轨道的绝对位置, 从而降低催化活性。可以推测, 研究 Pt 纳米粒子的微观结构, 调控其表面活性位点, 是进一步提升 Pt 纳米粒子催化性能的有效途径之一。

2008 年, Huang 等^[19,20]利用相干电子衍射成像技术, 观察到纳米材料具有核壳结构, 表面较不规则, 配位数低于核心。随后, Qi 等^[21]从分子动力学的角度对这一重要结果进行了进一步探索。据此特征结构, 团队进一步提出了纳米粒子表面相变调控活性位点的热力学理论^[22]。然而, 目前从分子动力学的角度连续和直观地获取此理论依据的研究还不够透彻。此外, 最高活性尺寸在 3 nm 附近, 已经超出了第一性原理的运算量, 而分子动力学模拟又不能很好地处理电子结构。

综上, 本研究利用分子动力学方法, 基于 LAMMPS 软件, 研究 Pt 纳米粒子的结构特性和相变规律。首先在结构特性的基础上, 进一步探索热力学相变对表层结构的影响规律。其次, 使用纳米粒子分层计算的方法, 将表层结构细分为 30 层, 逐层解析 Pt 纳米粒子表层的配位数和活性位点的结构特性, 为第一性原理的简化模型构建提供支撑, 为表面结构的调控提供模拟参考, 为 Pt 纳米粒子催化性能的提升提供理论依据。

1 计算方法

本研究针对 Pt 纳米粒子的结构特性和相变规律展开分子动力学模拟, 基于 LAMMPS 软件, 总计模

收稿日期: 2021-09-31

基金项目: 国家自然科学基金 (51865053, 51801086)

作者简介: 侯金成, 男, 1994 年生, 硕士生, 西南林业大学机械与交通学院, 云南 昆明 650224, E-mail: jincheng_hou@sian.com

拟粒子半径为 1~10 nm 的 10 个构型。其中, 势函数选取 Zhou 等^[23]开发的纯 Pt 势函数 (Zhou-EAM)。

在模拟相变过程之前, 将整个体系处于温度 300 K 下弛豫 50 ps, 进行热力学平衡处理。该过程中, 系综为等温等压 (NPT) 系综, 恒温器为 Nose-Hoover, 恒压器为 Berendsen, 时间步长为 1 fs。热力学平衡处理后, 将体系温度从 300 K 线性升高到 3000 K, 以模拟相变过程。该过程同样采用 NPT 系综运行 50 ps, 运行过程中收集整个体系、壳层与内核的温度、势能和动能等信息。

本工作重点将纳米粒子结构进行分层研究(目前仍然不多), 例如将粒子半径为 3 nm 的 Pt 纳米粒子结构分为 100 层进行研究, 表层结构分为 30 层(间隔为 0.01 nm), 将核心结构分为 70 层。统计不同层数原子配位数、势能、动能以及原子数的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 Pt 纳米粒子的热稳定性和活性

模拟 Pt 纳米粒子的熔化过程, 有助于理解 Pt 催化剂的热稳定机制和活性机制。为反映 Pt 纳米粒子的真实熔化过程, 通过 NPT 系综和 Nose-Hoover 控温。图 1 为不同弛豫温度下, 半径为 3 nm Pt 纳米粒子的切面为(100)熔化结构(绿色为 fcc, 白色为无序原子)。当温度从 300 K 升高到 800 K 时, 将温度控制为 800 K 保温 10 ps, 通过 Ovito 处理可以看出(图 1b), Pt 纳米粒子的表面存在一定厚度的液相区, 说明粒子表面发生了不完全固-液相转变^[24,25]。当温度从 300 K 升高

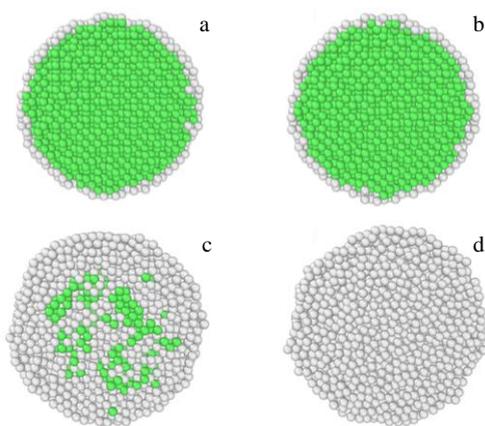


图 1 不同的弛豫温度下半径为 3 nm 的 Pt 纳米粒子的熔化过程
Fig.1 Atomic configurations of Pt nanoparticles with particle radius of 3 nm at different relaxation temperatures (white-amorphous atoms; green-fcc): (a) 300 K, (b) 800 K, (c) 1500 K, and (d) 2000 K

到 1500 K 时, 将温度控制为 1500 K 保温 10 ps, Pt 纳米粒子的核心仍保留一些面心立方的结构特征, 但基本都已经达到了液态(图 1c)。随后, 当温度从 300 K 升高到 2000 K, 将温度控制为 2000 K 保温 10 ps, Pt 纳米粒子的已经完全熔化(图 1d)。综上, 图 1 有力地证明了 Pt 纳米粒子的熔化由表层逐渐扩散到内部, 因为 Pt 纳米粒子表面存在较多的悬空键和空位等缺陷, 导致配位数降低, 表面的熔化温度降低, 活性提高^[11-13]。

图 2 为粒子半径 2 nm 时粒子熔化的势能(E_p)-温度(T)曲线。在图 2 中, 粒子的熔化标准为势能(E_p)-温度(T)曲线的突变部分^[26]。可以看到, 随着温度的升高, 纳米粒子的势能缓慢升高; 当温度达到熔点时, 势能发生较大突变, 这是热力学一级相变的标志^[27-29]。此外, 粒子半径为 2.0 nm 时, Pt 纳米粒子的熔点为 1254.42 K, Pt 纳米粒子的势能变化不够明显, 这可能是因为小尺寸下粒子表面的局部缺陷引起。这与 Wang^[30]等先前研究一致。

粒子半径 0~15 nm 下 Pt 纳米粒子的熔点值如图 3 所示。可以看到, 半径小于 5 nm 时, 粒子的熔点逐渐减小; 半径大于 5 nm 时, 熔点逐渐趋于块体材料。这一规律与团队先前的理论预测^[31,32](式 1)是基本吻合的。图 3 中黄色点为 Wang 等人测得块体材料试验值代入理论计算模型计算的预测值^[33], 与模拟值几乎一致。除此之外, 图 3 中右下角为金纳米材料的熔点随尺寸变化关系, 熔点随粒径的增加而增大, 模拟值与预测结果吻合较好。

$$\frac{T_{\text{nano}}}{T_{\text{bulk}}} = 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{\text{CN}}{4} \cdot \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{nano}}} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{r_0}{R} \quad (1)$$

式中, T_{nano} 为 Pt 纳米粒子的熔化温度, T_{bulk} 为块体 Pt 的熔化温度, η 为堆积系数, r_0 为原子半径, R 为纳米粒子半径, CN、 ρ_{bulk} 和 ρ_{nano} 分别为 Pt 块体的配位数和密度, 以及纳米粒子的密度。

各个类型的原子数目占比统计, 也能够反映催化

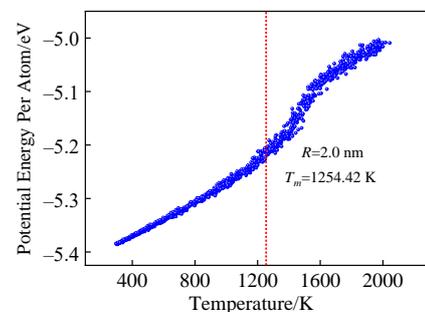


图 2 半径为 2 nm 时粒子熔化的势能(E_p)-温度(T)曲线
Fig.2 Potential energy Per atom (E_p)-temperature (T) curve of particle melting with the radius of 2 nm

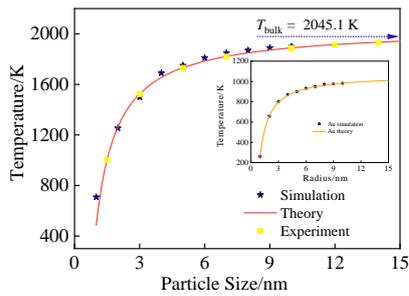


图 3 Pt 纳米粒子的熔点与半径的关系

Fig.3 Relationship between melting point and radius of Pt nanoparticles

剂的热稳定性和活性，如表 1 所示。可以看到，随着粒子半径的增大，无序原子数所占的比例逐渐减小。这是因为粒径越大，Pt 纳米粒子表面的悬空键和空位等缺陷越少，熔化温度升高，活性降低^[11-13]。这也与 Lu 等^[34]通过理论和实验验证基本一致（式 2）。

$$\frac{E_a(D)}{E_a(\infty)} = \frac{T_m(D)}{T_m(\infty)} \quad (2)$$

式中， $E_a(D)$ 为尺寸依赖性的催化活化能， $E_a(\infty)$ 为块体材料的催化活化能， $T_m(D)$ 和 $T_m(\infty)$ 分别表示随尺寸变化的熔化温度和相应的块体熔化温度。由式(2)熔化温度 $T_m(D)$ 降低伴随催化活化能 $E_a(D)$ 减小，催化剂活性随之升高。

结合图 1a 还可以发现，无序原子基本只存在于纳米粒子表面，也证实 Pt 纳米粒子的熔化由表层逐渐扩

散到内部的结论。综合图 1~图 3，可以认为 Pt 纳米粒子的尺寸越小，熔点越低，活性随之升高。因此，利用相变规律有望控制 Pt 催化剂的结构特性，进而调节催化性质。

2.2 Pt 纳米粒子壳层的热稳定性和活性

为了进一步探讨 Pt 纳米粒子的核心和壳层的相变规律，图 4 给出了纳米粒子核心和壳层的势能 (E_p) 和温度 (T) 变化曲线。结合图 1a 中，图 4 中蓝色原子代表壳体的 Pt 原子，为非晶结构；橙色原子代表核心的 Pt 原子，为面心立方结构。可以看出，核心的势能差高于壳层，说明核心的熔化潜热要高于壳层，即相变过程中壳层先熔化，然后逐渐向核心扩展^[35,36]。此外还可以看出，核心原子势能与块体材料原子势能几乎相等，说明了 Pt 纳米粒子的表面活性与壳层有关，与核心关系不大。

均方根位移 (MSD) 是描述粒子位移平方的平均值，用于表征液态金属粒子扩散。均方根位移与原子扩散系数和德拜温度等物理参数存在对应的关系^[37-39]。均方根位移的计算公式如下：

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3)$$

式中， $r(0)$ 为初始时刻结构的坐标， $r(t)$ 为 t 时刻的结构的坐标，MSD 为模拟体系中的均方根位移。研究表明，体系处于固态时均方根位移存在上限值，当体系处于液态时均方根位移呈线性关系，而且其斜率与原子的扩散系数存在如图 5 中的关系：

表 1 不同半径的 Pt 纳米粒子各类原子比

Table 1 Atomic ratio of Pt nanoparticles with different particle radii (%)

Particle radius, R_m/nm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
fcc	43.90	67.10	76.60	82.30	85.40	87.90	89.50	90.80	91.80	92.60
Other	56.10	32.90	23.40	17.70	14.60	12.10	10.50	9.20	8.20	7.40

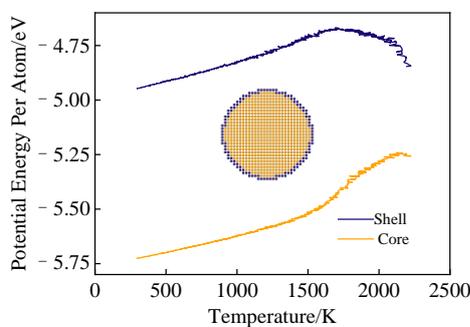


图 4 壳层-核心 Pt 原子在升温过程中的势能-温度关系

Fig.4 Potential energy-temperature relationship between shell-core Pt atoms during heating

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} |r(t) - r(0)|^2 \quad (4)$$

图 5 统计了粒子半径为 3 nm 的 Pt 纳米粒子的壳体与核心的均方根位移变化，温度从 300 K 升高到 1500 K，然后在温度 1500 K 条件下使用 NPT 系综保温 50 ps，之后统计温度 1500 K 条件下壳体与核心区域的均方根位移，研究壳体和核心的原子振动特性。可以看到，壳体和核心原子的均方根位移均呈线性关系(图 5 中紫色线、橙色线)。说明温度在 1500 K 时，壳体与内核原子均熔化。当温度从 300 K 升高到 1300 K 时，采用之前相同模拟条件，研究发现壳层的均方根

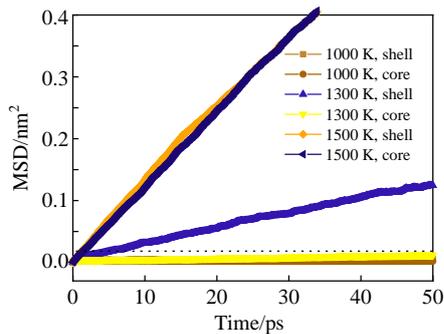


图5 Pt 纳米粒子的壳体与核心在不同温度下的均方根位移分析
Fig.5 Root mean square displacement analysis of shell and core

of Pt nanoparticles at different temperatures

位移呈线性关系(图5中蓝色线),而核心的均方根位移存在一个上限值几乎趋于水平(图5中黄色虚线之下)。表明温度在1300 K时,壳体原子熔化而核内原子没有熔化。此外,壳体原子的均方根位移明显大于核心,说明壳体的原子振动频率高于核心。林德曼熔化准则表明,晶体的均方根位移与德拜温度的平方成正比^[37],且达到某一临界值时熔化发生。当温度从300 K升高到1000 K时,采用之前相同模拟条件,发现壳体和核心原子的均方根位移都存在一个上限值几乎趋于水平(黑色虚线之下)。说明壳体和核内原子温度在1000 K时均未熔化。综上,通过相变规律可以调控Pt催化剂的结构特性,可为表面活性的调控提供理论依据。

2.3 Pt 纳米粒子壳层的精细结构研究

前面的研究证据(图4、图5)显示,Pt 纳米粒子的热稳定性和活性取决于壳层结构和原子热振动,但壳层的具体结构仍有待探索。图6显示粒子半径为3 nm的Pt 纳米粒子的键能和配位数随径向长度(DTC)的变化规律。计算中,使用纳米粒子分层计算的方法(目前仍然不多),逐层解析Pt 纳米粒子表层的配位数和活性位点的结构特性。可以看到,当中心距小于27.30 nm时,配位数始终等于12,键能保持在0.48 eV,与块体材料一致。然而,当中心距大于27.30 nm时,配位数从12减小到6,键能从0.48 eV增加到0.64 eV。也就是说,配位数减小,键强增加,与配位数理论和键序-键长-键强(BOLS)^[40]理论一致。目前学术界根据配位数的变化,提出的配位数理论^[41,42]、配位数+d带中心理论等模型。其结构与本研究计算一致。Ford等通过理论预测,对最暴露的表面位点的配位数绘制了相同的反应曲线,发现所有反应活性随配位数的增加而降低^[43]。综上,可以通过相变规律调控

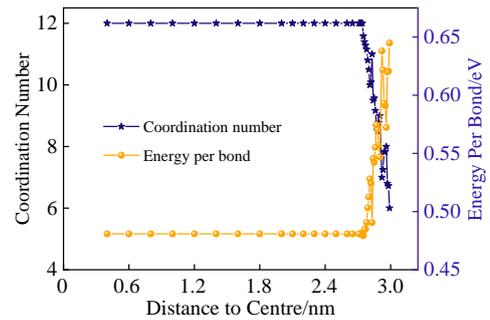


图6 粒子半径为3 nm的Pt 纳米粒子的配位数和键能随DTC的关系
Fig.6 Variations of coordination number and energy per bond of

Pt particles with particle radius of 3 nm with DTC

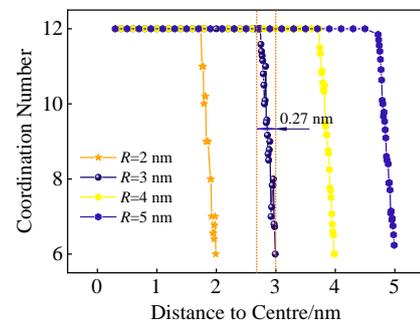


图7 不同粒子半径下纳米粒子配位数沿着径向的变化关系
Fig.7 Variations of coordination number of Pt particles with different particle radius with DTC

Pt 催化剂的结构特性,调控表面原子配位数,从而调控Pt 催化活性。

不同尺寸下,Pt 纳米粒子的配位数沿着径向的变化关系如图7所示。可以发现,粒子半径分别为2、3、4和5 nm的配位数在距离表层0.27 nm向外逐层递减。这一结果说明,纳米粒子的表面活性由表层原子的配位数不饱所导致。因此,利用该模型可以将纳米粒子进行简化处理,表面壳层使用第一性原理进行计算,获取更为细微的电子特性;内部核心使用纳米热力学或者分子动力学进行分析,有望合理设计高性能的纳米催化剂。

3 结论

1) Pt 纳米粒子的熔化由表层逐渐扩散到内部,粒径越小,熔点越低,活性随之提高,其中粒子半径为2 nm时Pt 纳米粒子熔点为1254.42 K,Pt 纳米粒子的势能变化不够明显,这可能是由于小尺寸下粒子表面的局部缺陷引起。

2) Pt 纳米粒子壳体的热稳定性和活性也取决于表面壳体的热振动特性,壳体的均方根位移呈线性关系,而核心的均方根位移存在一个上限值,其中模拟温度为 1300 K 时,半径为 3 nm Pt 壳体熔化,而核内未熔化,说明壳层的原子振动频率高于核心,由此说明通过相变规律可以调控 Pt 催化剂的结构特性。

3) 粒子可以更深入地划分为表面壳体和内部核心 2 个部分,核心的配位数与块体材料相同为 12,壳体的径向长度约为 2 层原子的厚度(0.27 nm),且其配位数随径向长度的增大而减小。

参考文献 References

- [1] Pessot A, Turpin C, Jaafar A *et al. Mathematics and Computers in Simulation*[J], 2019, 158: 179
- [2] Wasmus S, Küver A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 1999, 461(1-2): 14
- [3] Arico A S, Srinivasan S. *Fuel Cells*[J], 2001, 1(2): 133
- [4] Carton J G, Lawlor V, Olabi A G *et al. Energy*[J], 2012, 39(1): 63
- [5] Fenton S S, Ramani V, Fenton J M. *The Electrochemical Society Interface*[J], 2006, 15(3): 37
- [6] Zhang G, Yang Z, Zhang W *et al. Nanoscale*[J], 2016, 8(5): 3075
- [7] Carpenter M K, Moylan T E, Kukreja R S *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(20): 8535
- [8] Xu Z, Xiao F S, Purnell S K *et al. Nature*[J], 1994, 372(6504): 346
- [9] Ishida T, Nagaoka M, Akita T *et al. Chemistry—A European Journal*[J], 2008, 14(28): 8456
- [10] Dien L X, Ishida T, Taketoshi A *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2019, 241: 539
- [11] Yu X H, Zhan Z L. *Nanoscale Research Letters*[J], 2014, 9(1): 1
- [12] Yu X H, Rong J, Zhan Z L *et al. Materials & Design*[J], 2015, 83: 159
- [13] Yu X H, Zhan Z L, Rong J *et al. Chemical Physics Letters*[J], 2014, 600: 43
- [14] Lin C, Tao K, Hua D Y *et al. Molecules*[J], 2013, 18: 12 609
- [15] Hvolbæk B, Janssens V W, Nørskov J K *et al. Nano Today*[J], 2007, 2(4): 14
- [16] Zhu J, Hu S L, Li W X *et al. Journal of Chemical Physics*[J], 2019, 151(23): 234 711
- [17] Zeng Z H, Da Silva J L F, Li W X *et al. Physical Review B*[J], 2009, 79(20): 205 413
- [18] Grass M E, Butcher D, Li W X *et al. Abstracts of Papers of the American Chemical Society*[J], 2010, 240: 77
- [19] Huang W J, Sun R, Tao J *et al. Nature Materials*[J], 2008, 7(4): 308
- [20] Luca V. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(6): 6367
- [21] Qi W H, Huang B Y, Wang M P. *Nanoscale Research Letters*[J], 2009, 4(3): 269
- [22] Hu Z, Yu X H. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(9): 095 089
- [23] Zhou X W, Wadley H N G, Johnson R A *et al. Acta Materialia*[J], 2001, 49(19): 4005
- [24] Kofman R, Cheyssac P, Aouaj A *et al. Surface Science*[J], 1994, 303(1-2): 231
- [25] Losurdo M, Suvorova A, Rubanov S *et al. Nature Materials*[J], 2016, 15(9): 995
- [26] Cui Jianlei(崔健磊), Yang Lijun(杨立军), Wang Yang(王扬). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(2): 369
- [27] Baletto F, Ferrando R. *Reviews of Modern Physics*[J], 2005, 77(1): 371
- [28] Huang R, Wen Y H, Zhu Z Z *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(31): 11 578
- [29] Zeng X M, Huang R, Wen Y H *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(8): 5751
- [30] Wang N, Rokhlin S I, Farson D F. *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2011, 13(10): 4491
- [31] Yu X H, Zhan Z L. *Nanoscale Research Letters*[J], 2014, 9(1): 1
- [32] Hu Z, Yu X H. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(9): 095 089
- [33] Wang G, Xu Y S, Qian P *et al. Computational Materials Science*[J], 2019, 169: 109 090
- [34] Lu H M, Meng X K. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(3): 1534
- [35] He Mengzhe(何孟哲). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [36] Yang Xiyuan(阳喜元) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(4): 562
- [37] Lindemann F A. *Physics Z*[J], 1910, 11(14): 609
- [38] Reisland J A. *The Physics of Phonons*[M]. London: Wiley, 1973
- [39] Glyde H R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 1967, 28(10): 2061
- [40] Sun C Q. *Prog Solid State Chem*[J], 2007, 35(1): 159
- [41] Pauling L. *Journal of the American Chemical Society*[J],

- 1947, 69(3): 542
- [42] Goldschmidt V M. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*[J], 1927, 60(5): 1263
- [43] Ford L P, Blowers P, Masel R I. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1999, 17(4): 1705

Molecular Dynamics Study on Phase Transition Properties of Pt Nanoparticles

Hou Jincheng^{1,2}, Chen Wengang¹, Wang Xiao², Yu Xiaohua², Rong Ju², Xu Kui³

(1. School of Machinery and Communications, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(3. Institute of Advanced Materials, Key Laboratory of Flexible Electronics, Jiangsu (KLOFE),

Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Platinum (Pt) nanoparticles have been widely used in energy and energy storage due to its excellent catalytic activity. The investigation demonstrates that the catalytic capacity of Pt depends on the number and type of active sites on the surface, however, the regulation mechanism of its surface activity is not fully understood. In this paper, the microstructure and phase transformation of Pt nanoparticles were studied based on LAMMPS software. The results show that the proportion of disordered atoms of Pt nanoparticles decreases with the increase of particle radius, and the melting temperature of Pt nanoparticles decreases with the decrease of particle radius. In addition, the particles can be further divided into two parts: the surface shell and the inner core. Like the bulk material, the coordination number of the inner core is also 12. The thickness of the shell is about 0.27 nm with the thickness close to 2 layers of atoms and the coordination number decreases with the increase of the core distance. This unique core-shell structure resulting in that the potential energy of the surface shell atoms is approximately lower than that of the core. In this study, we found that the Pt shell atoms with particle radius of 3 nm can melt at 1300 K, whereas the inner atoms cannot melt. Therefore, the structure characteristics of Pt catalyst can be regulated by the phase transformation law, which provides a theoretical basis for the regulation of surface activity.

Key words: thermodynamics of nanocrystalline materials; molecular dynamics; Pt nanoparticles; characteristics of surface phase transition; coordination number; catalytic activity

Corresponding author: Chen Wengang, Ph. D., School of Machinery and Communications, Southwest Forestry University, Kunming 650224, P. R. China, E-mail: chenwengang999@163.com