ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 634–644

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 544.18;544.723;544.478.32

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ Ag/CeO_2 НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ[1]

© 2023 г. Е. А. Шор[a],*, А. М. Шор[a], В. А. Наслузов[a]

[a] *Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр СО РАН", Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

**e-mail: eshor1977@gmail.com*

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.
После доработки 07.11.2022 г.
Принята к публикации 22.11.2022 г.

В обзоре обобщены результаты расчетов методом функционала плотности атомов и малых кластеров серебра на поверхностях наноструктурированного оксида церия (IV), а также адсорбции и превращений молекул O_2 и CO на этих системах. При моделировании поверхности оксида церия использована стехиометрическая наночастица $Ce_{21}O_{42}$, имеющая нанограни {100} и {111} с адсорбционными центрами, содержащими четыре и три атома кислорода. Показано, что O_4-центр является селективным центром адсорбции для атомов металлов. Атом серебра на O_3-центре менее стабилен, однако, он проявляет большую способность в активации молекулы O_2. Приведено сравнение полученных результатов расчетов на гранях {100} и {111} наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ с данными для бесконечных поверхностей $CeO_2(100)$ и $CeO_2(111)$. Показана эффективность атомарных комплексов $Ag/Ce_{21}O_{42}$ в реакции окисления оксида углерода.

Ключевые слова: оксид церия, серебро, адсорбция, окисление CO, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453723050242, **EDN:** HMJLRS

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе оксида церия, CeO_2, модифицированные, переходными металлами, находят широкое применение в качестве катализаторов различных химических процессов: от окисления CO и сажи [1–4], восстановления NO [5] и CO_2 [6] до производства синтез-газа [7] и метанола [8]. Являясь химически активным носителем с ионами Ce^{4+} восстанавливаемыми до Ce^{3+}, оксид церия благоприятствует образованию прочных взаимодействий металл-подложка, препятствует сегрегации металлических частиц в крупные образования и способствует стабилизации металлов в виде атомарных и субнаноразмерных частиц на его поверхности [9]. Кроме того, он предоставляет активный и подвижный решеточный кислород для окисления различных химикатов [10]. Важно отметить, что в системе нанесенный металл-подложка оба компонента взаимно усиливают действие друг друга. Так, например, оксидный носитель способствует более прочному закреплению адсорбированных частиц на границе контакта металл-оксид [11], а металлический компонент влияет на энергию образования кислородных вакансий в решетке оксида [12].

Для понимания механизма процессов, происходящих на активных металлических центрах, нанесенных на оксидный носитель, исключительно важно знать их структуру и электронное состояние. Наряду с экспериментальными методами [1, 2], детальную и надежную информацию можно извлечь из теоретических расчетов [13]. При моделировании поверхности оксида церия общераспространенным является подход с периодическими граничными условиями, в котором поверхность оксида представлена в виде бесконечной в двух направлениях 2D-пластины, имитирующей грани различной индексности. Самая стабильная поверхность оксида церия $CeO_2(111)$ является наиболее часто моделируемой [14]. Расчеты менее стабильных граней, например, (110) и (100) встречаются реже [15, 16].

Носители на основе оксида церия наиболее активны в наноструктурированной форме, т.е. в виде наночастиц или дефектных поверхностей, содержащих низкокоординированные атомы кислорода и церия [17]. Повышение активности связывают как с увеличением подвижности решеточного кислорода, так и с наличием специфических центров адсорбции (ребра, вершины, сту-

[1] Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, "Физика и химия элементарных химических процессов", Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

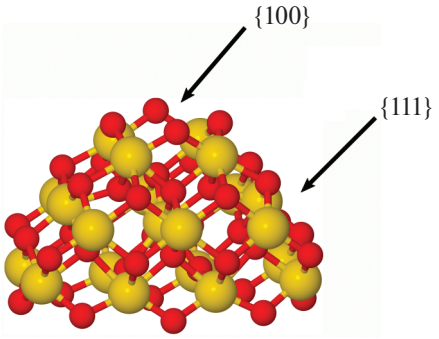

Рис. 1. Модельная наночастица оксида церия $Ce_{21}O_{42}$. Показаны нанограни {100} (сверху) и {111} (четыре боковые грани), имеющие O_4- и O_3-центры адсорбции соответственно. Атомы Ce и O показаны желтым и красным цветом соответственно.

пеньки, O_4-“карманы” и др.) [18]. Такие центры образуют особо прочные связи с единичными атомами металлов, что препятствует их спеканию и агрегации в большие металлические частицы [19]. В традиционном 2D-подходе эффекты наноструктурирования учитываются путем моделирования ступенчатых поверхностей CeO_2 [20, 21]. Альтернативным методом учета нанонеровностей является использование наночастиц различной формы размером до 2 нм, “вырезанных” из периодических 3D-структур CeO_2 с последующей оптимизацией положений атомов [22]. Наиболее оптимальными для воспроизведения таких важных свойств CeO_2, как энергия образования кислородной вакансии и энергии адсорбции молекул и металлических кластеров, были найдены стехиометрические наночастицы серии $(CeO_2)_n$ (n = = 21, 30, 40, 80) [23].

В настоящем авторском обзоре систематизированы недавние расчеты с использованием стехиометрической наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ в рамках метода функционала плотности (ФП). Данная частица размером около 1 нм является наименьшим представителем в ряду наночастиц $(CeO_2)_n$ (n = = 21, 30, 40, 80), способным имитировать свойства наноструктурированного CeO_2 [24], и оптимальна с точки зрения времени расчетов. Возможности модельной частицы продемонстрированы на примере исследования закрепления атомов и кластеров серебра Ag_n (n = 1, 3, 4) на оксидном носителе, а также взаимодействия $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$ систем с молекулами кислорода O_2 и оксида углерода CO. Все представленные расчеты выполнены в сотрудничестве группы квантовой химии Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) и кафедры материаловедения и физической химии Университета Барселоны.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ И МОДЕЛИ

Расчеты методом ФП были выполнены с использованием пакета программ VASP [25, 26]. Неограниченные по спину собственные функции метода PAW (projector-augmented-waves) [27, 28] валентного пространства с одиннадцатью ($5s^14d^{10}$) электронами от каждого атома Ag, двенадцатью ($5s^25p^66s^25d^14f^1$) электронами от каждого атома Ce и шестью ($2s^22p^4$) электронами от каждого атома O генерировались с использованием базиса плоских волн, ограниченных энергиями до 415 эВ. При этом использовалась расчетная схема обобщенного градиентного приближения GGA + U [29] с параметризацией обменно-корреляционного функционала Пердью–Ванга PW91 [30] и добавлением поправок Хаббарда U, равных 4 эВ, для 4f-состояний атома Ce в соответствии с обоснованием предыдущих исследований [31, 32].

Поверхность наноструктурированного оксида CeO_2 моделировалась с помощью стехиометрической наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ [33], имеющей нанограни {100} и {111} и предоставляющей различные позиции (в том числе O_4-центр, т.н. O_4-“карман”, и O_3-центр) для закрепления атомов и кластеров металлов (рис. 1). Наночастицы моделировались как повторяющиеся в трех измерениях фрагменты, разделенные вакуумным пробелом в ~1 нм, чтобы избежать взаимодействий между частицами из соседних ячеек [20]. Для выявления эффектов наноструктурирования кластеры Ag_n рассчитывались также на регулярной поверхности $CeO_2(111)$, моделируемой как 2D-пластина, состоящей из шести атомных слоев ячейки $Ce_{18}O_{36}$ с поверхностными векторами **a** и **b**, фиксированными по соответствию решеточному параметру a_0 в 0.54 нм [34] и межпластиночными расстояниями равными 1.7 нм. При интегрировании в обратном пространстве использовалась сетка k-точек размером 3 × 3 × 1, построенная по методу Монкхорста–Пака [35]. Металлсодержащие модели $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$ и $Ag_n/CeO_2(111)$ (n = 1, 3, 4) получены путем добавления металлических Ag_n кластеров к соответствующим граням оксидного носителя.

Гармонические частоты CO-колебаний рассчитывались путем диагонализации матрицы вторых производных энергии, полученной численным дифференцированием. Энергии связи (E_b) кластеров серебра Ag_n на поверхности CeO_2 рассчитывались как:

$$E_b = E(Ag_n) + E(Ce_{21}O_{42}) - E(Ag_n/Ce_{21}O_{42}).$$

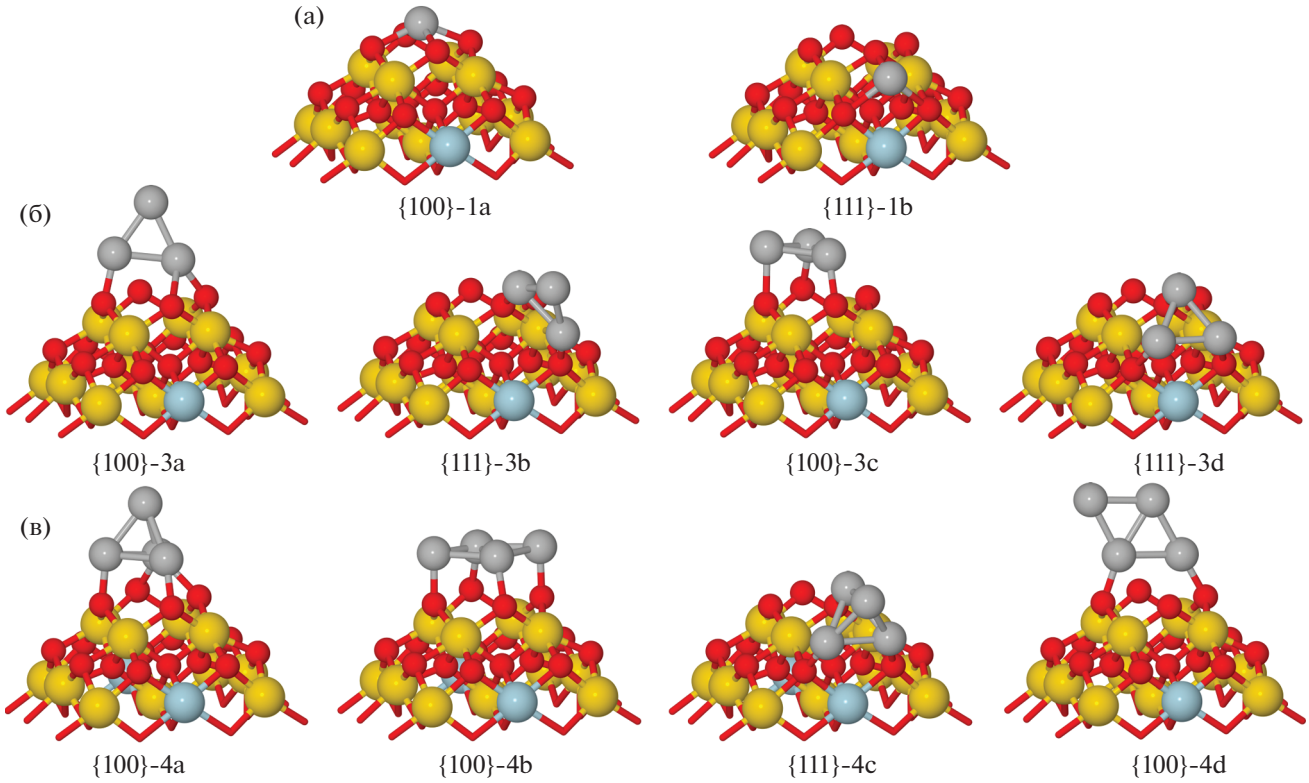

Рис. 2. Равновесные геометрии поверхностных комплексов $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$: (а) $n = 1$; (б) $n = 3$; (в) $n = 4$. Атомы Ce^{4+}, Ce^{3+}, Ag и O показаны желтым, голубым, серым и красным цветом соответственно. Нижний слой наночастицы оксида церия не показан.

Энергии адсорбции молекул (Mol) кислорода O_2 и оксида углерода CO рассчитывались по формуле (положительные значения соответствуют экзотермическим реакциям):

$$E_{ad}(\text{Mol}) = E(\text{Mol}) + E(Ag_n/Ce_{21}O_{42}) - E(\text{Mol}\cdot Ag_n/Ce_{21}O_{42}).$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активные металлсодержащие центры

Результаты расчетов структурных и энергетических характеристик атомов, тримеров и тетрамеров серебра, адсорбированных на различных поверхностных центрах наночастицы $Ce_{21}O_{42}$,

Таблица 1. Параметры нанесенных на оксид церия частиц серебра Ag_n ($n = 1, 3, 4$): энергии связи с оксидом (E_b, эВ), длины связей (r, пм), число восстановленных ионов Ce^{3+} (N). Обозначения комплексов см. на рис. 2.

Комплекс	E_b	r(Ag–O)	r(Ag–Ag)	$N(Ce^{3+})$
{100}-**1a**	2.17	4 × 239		1
{111}-**1b**	1.22	223; 2 × 247		1
{100}-**3a**	2.91	2 × 217	2 × 266; 271	1
{111}-**3b**	2.47	212; 215	2 × 267; 270	1
{100}-**3c**	2.48	2 × 222; 240	3 × 269	1
{111}-**3d**	2.13	221; 2 × 226	3 × 270	1
{100}-**4a**	3.12	2 × 212, 219, 248	3 × 273; 3 × 277	2
{100}-**4b**	2.32	2 × 217; 2 × 219	5 × 272; 277	2
{111}-**4c**	2.06	209; 2 × 211	3 × 274; 3 × 278	2
{100}-**4d**	1.96	2 × 214	4 × 271; 278	1

представлены на рис. 2 и в табл. 1 и подробно описаны в работе [36].

Единичный атом Ag в комплексе $Ag/Ce_{21}O_{42}$ наиболее прочно закрепляется над центром верхней нанограни {100}, координируясь с четырьмя атомами кислорода (рис. 2а) на расстоянии 239 пм с энергией 2.17 эВ ({100}-**1a** в табл. 1). Для атома серебра в составе комплекса $Ag_1/CeO_2(100)$ рассчитано чуть более прочное связывание в 2.44 эВ [37]. Более высокая энергия E_b для системы $Ag_1/CeO_2(100)$ может объясняться более короткими связями атома Ag с О центрами поверхности $CeO_2(100)$ (две Ag–O связи в 207 пм), а также другими параметрами расчета. Энергия связи E_b в 2.87 эВ была рассчитана для одиночного атома на нанограни {100} модельной частицы $Ce_{40}O_{80}$ [19]. На 0.7 эВ более прочное взаимодействие атом-подложка по сравнению с таковым в модели меньшего размера $Ce_{21}O_{42}$ может быть связано со структурными особенностями крупной наночастицы. Так, модель $Ce_{40}O_{80}$ содержит 4-координированные Ce^{4+} ионы, которые более легко восстанавливаются до состояния Ce^{3+}, чем пяти- и шестикоординированные Ce^{4+} ионы в модели $Ce_{21}O_{42}$.

На нанограни {111} Ag атом в наиболее прочной форме {111}-**1b** взаимодействует с тремя атомами кислорода с длинами связи 247 и 223 пм. Как результат, понижение координации атома Ag с атомами носителя отражается на энергии связи E_b, которая уменьшается ~ на 1 эВ, по сравнению с E_b на нанограни{100}. Отметим, что среднее Ag–O расстояние на нанограни {111}, 239 пм, хорошо согласуется с рассчитанными значениями для атома серебра на протяженной поверхности $CeO_2(111)$, 236–238 пм [38]. Адсорбция Ag атома на $Ce_{21}O_{42}$ в формах {100}-**1a** и{111}-**1b** сопровождается восстановлением одного атома церия до состояния Ce^{3+} (табл. 1), что указывает на окисление адсорбированного атома серебра до Ag^+. Наименьшее значение E_b в 0.38 эВ имеет комплекс с атомом Ag на {111} нанограни, связанном одной связью Ag–O в 227 пм [36]. В отличии от других структур такой комплекс не имеет восстановленных ионов Ce^{3+}, что свидетельствует об отсутствии окисления атома Ag. Таким образом, также, как и на протяженной поверхности $CeO_2(111)$ [39] единичный атом Ag на поверхности наночастицы оксида церия занимает преимущественно междоузлия, а не вершинные позиции.

Тримеры серебра Ag_3 (рис. 2б) в наиболее стабильной форме ориентированы перпендикулярно нанограням {100} и {111} с энергиями связи E_b 2.91 и 2.47 эВ соответственно ({100}-**3a** и {111}-**3b** в табл. 1).

Ориентированные параллельно поверхности тримеры {100}-**3c** и {111}-**3d** на ~0.3–0.4 эВ менее стабильны. Отчасти этот выигрыш в энергии для вертикальных структур объясняется выгодной координацией атомов Ag с О центрами оксидной подложки, при которой длина связи Ag–O составляет 212–217 пм, что короче расстояний в 221–226 пм в параллельных структурах. Кроме того, перпендикулярная ориентация кластеров серебра обеспечивает более короткие расстояния между атомами металлов в тримерах. Как и в случае отдельного атома серебра, адсорбция тримеров ведет к восстановлению одного атома церия подложки и соответствующему окислению Ag_3 до Ag_3^+. Как следствие, среднее Ag–Ag расстояние во всех четырех комплексах $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$ равно 268–270 пм, что соответствует рассчитанному межатомному расстоянию в свободном Ag_3^+ кластере [40].

Нами найдено что на поверхности нанокластера оксида церия **комплексы с тетраэдрической 3D структурой** кластера Ag_4 более стабильны, чем ромбические 2D структуры (рис. 2в). Энергия E_b изомера {100}-**4a** с тетраэдрическим Ag_4 фрагментом на 0.8 и 1.2 эВ выше, чем таковая для изомеров {100}-**4b** и {100}-**4d** с ромбическим Ag_4 фрагментом, координированным параллельно и перпендикулярно к субстрату. Энергия связи тетраэдрического Ag_4 кластера, адсорбированного на нанограни {111} ({111}-**4c**), также на 0.5 эВ прочнее, чем в случае ромбического кластера, но на 1 эВ слабее, чем в изомере {100}-**4a** с 3D фрагментом Ag_4. В противоположность кластеру Ag_3, вертикальная ориентация плоского Ag_4 фрагмента на нанограни {100} на 0.4 эВ менее выгодна, чем параллельная. Эта разница в энергиях может быть связана с более глубоким окислением кластера серебра, что выражается в увеличении числа восстановленных ионов Ce^{3+} до двух и росте числа Ag–O-связей. Те же факторы ответственны за более высокую стабильность 3D металлической частицы на {111} нанограни (два иона Ce^{3+} и 3 связи Ag–O) по сравнению с 2D фрагментом (один ион Ce^{3+} и две связи Ag–O). В случае изомеров {100}-**4a** и {100}-**4b**, находящихся в окислительном состоянии 2+, более высокая стабильность первого объясняется его тетраэдрической структурой, соответствующей основному состоянию Ag_4^{2+} кластера [41].

Рассчитанные нами длины связей Ag–O – 212–218 пм для $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$ с вертикальным Ag_3 фрагментом и 211–219 пм для $Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ комплексов (табл. 1) – хорошо согласуются с межатомными расстояниями Ag–O в 211–219 пм, оцененными методом EXAFS для наночастиц серебра на поверхности $CeO_2(111)$ [42].

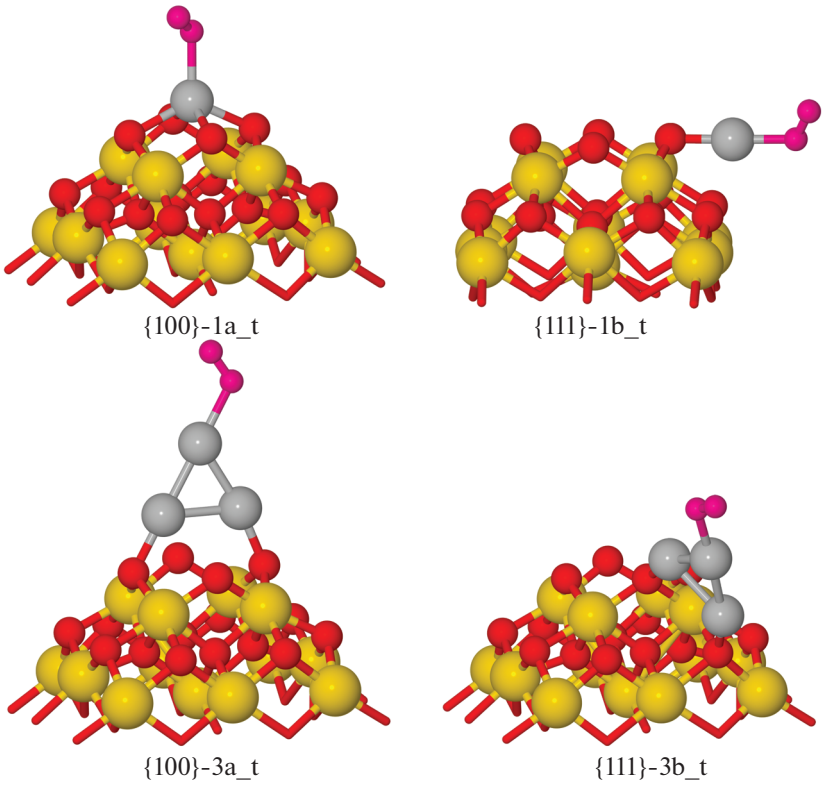

Рис. 3. Структуры комплексов $Ag/Ce_{21}O_{42}$ и $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$ с адсорбированными молекулами кислорода (показаны розовым цветом) в терминальной моде.

Мы сравнили энергии адсорбции частиц Ag_n (n = 1, 3, 4) на нанограни {111} и на протяженной поверхности $CeO_2(111)$. Рассчитанная нами энергия взаимодействия E_b атома Ag с поверхностью $CeO_2(111)$ лежит в узком интервале 1.01–1.15 эВ [36], тогда как для атома на поверхности {111} наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ получены граничные с ним значения 0.93–1.22 эВ. В зависимости от параметров расчета системы $Ag_1/CeO_2(111)$ в литературных источниках упоминаются энергии связи в 0.7 [39], 1.42 [38] и 1.55 эВ [34]. Энергии связи частиц Ag_3 с поверхностью $CeO_2(111)$ превышают таковые для тримеров на нанограни {111} наночастицы [36]: на ~0.1 эВ для перпендикулярно ориентированных частиц Ag_3 (2.56 эВ против 2.47 эВ для {111}-**3c**) и на 0.25 эВ для параллельно ориентированных частиц (2.38 эВ против 2.13 эВ для {111}-**3d**). Аналогично, энергия связи E_b в комплексе $Ag_4/CeO_2(111)$, 2.53 эВ, на 0.47 эВ выше, чем тетраэдрического кластера Ag_4 на нанограни {111} (изомер **4c** на рис. 2), 2.06 эВ.

Таким образом, энергия связи кластеров серебра на нанограних {100} и {111} наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ сравнима или несколько меньше, чем на поверхностях $CeO_2(100)$ и $CeO_2(111)$, что связано с различной координацией частиц серебра в двух моделях оксида церия и ограниченным размером нанограней {100} и {111}. В то же время, расчеты как на гранях наночастицы, так на поверхностях CeO_2 воспроизводят более высокую активность поверхности (100) по сравнению с (111).

Взаимодействие с молекулярным кислородом

Разработанные модели серебро-содержащих наночастиц оксида церия были использованы для изучения адсорбции молекулы O_2 [43]. Нами рассматривались три способа адсорбции молекулы O_2 на комплексах $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$: молекулярная терминальная (с координацией O_2 к атому Ag через один атом O, рис. 3), молекулярная мостиковая (с координацией O_2 к атомам серебра и церия, рис. 4) и диссоциативная (с распадом O_2 на отдельные атомы). Энергии адсорбции молекулы кислорода $E_{ad}(O_2)$ приведены в табл. 2.

Согласно нашим расчетам молекула O_2 не образует прочной связи **с атомом серебра** на нанограни {100}. Структур с мостиковой формой адсорбции на грани {100} не найдено, а энергия адсорбции $E_{ad}(O_2)$ в комплексах с терминально связанной молекулой O_2 составляет менее 0.18 эВ (**{100}-1a_t** в табл. 2).

Похожая энергия, 0.21 эВ, рассчитана и для терминальной адсорбции O_2 на координиро-

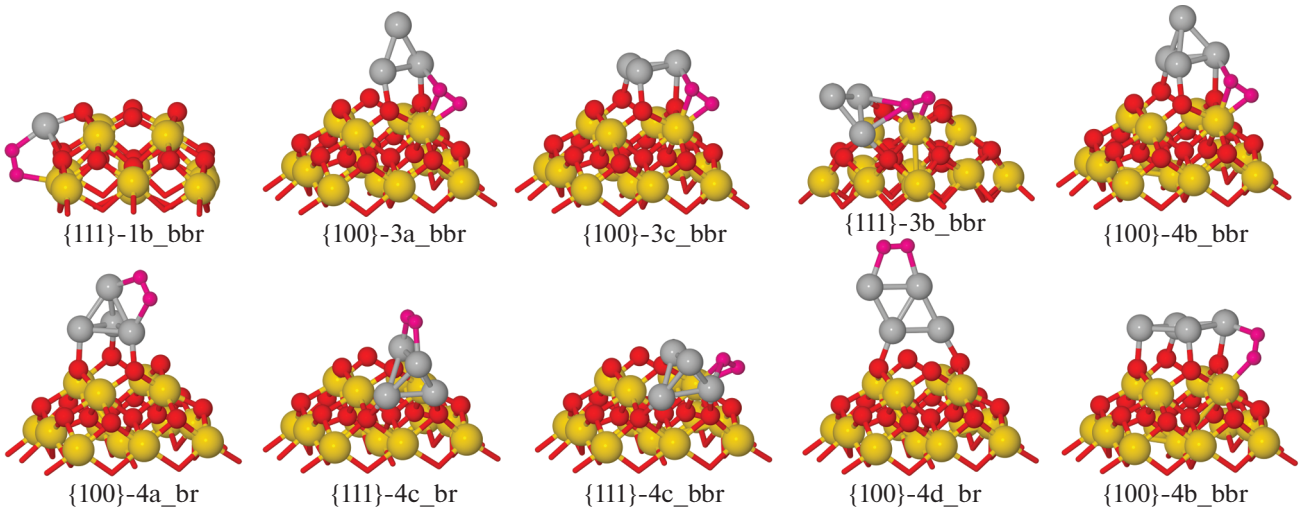

Рис. 4. Структуры комплексов $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$ (n = 1, 3, 4) с адсорбированными молекулами кислорода (показаны розовым цветом) в мостиковой моде.

ванном вертикально тримере серебра на грани {100} (**{100}-3a_t** в табл. 2 и на рис. 3). Напротив, связывание молекулы O_2 в мостиковой форме рассчитано более прочным в {100}-комплексах $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$ для структур с вертикальной и горизонтальной ориентацией металлического кластера, 0.45 и 0.95 эВ, соответственно (**{100}-3a_bbr** и **{100}-3c_bbr** в табл. 2 и на рис. 4). Важно отметить, что в обеих структурах только один из атомов кислорода связан с кластером серебра, при этом оба атома кислорода контактируют с оксидной подложкой. В тетрамерных {100}-комплексах типа $Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ не обнаружено стабильных структур с терминально адсорбированной молекулой кислорода. Адсорбция в мостиковой моде на самом энергетически предпочтительном комплексе **{100}-4a** с тетраэдрическим Ag_4 фрагментом составила 0.52 эВ в случае закрепления O_2 исключительно на металлическом кластере (**{100}-4a_br**, табл. 2) и увеличивается до 0.99 эВ при координации O_2 на границе контакта металлической частицы с оксидным субстратом (**{100}-4a_bbr**, табл. 2). Самый прочно связанный O_2-комплекс **{100}-4d_br** с энергией адсорбции O_2 в 1.15 эВ зафиксирован для наименее устойчивой $Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ {100}-структуры с ромбическим вертикально ориентированным Ag_4 фрагментом **{100}-4d**. Горизонтально лежащий 2D кластер Ag_4 координирует O_2 с умеренной энергией в 0.74 эВ (**{100}-4b_bbr**, рис. 4). Таким образом, прослеживается тенденция роста прочности связывания O_2 в $Ag/Ce_{21}O_{42}$ комплексах с уменьшением стабильности бескислородных форм этих комплексов.

Таблица 2. Рассчитанные энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ (в эВ) и длины O–O-связей (в пм) для комплексов $O_2{\cdot}Ag_n/Ce_{21}O_{42}$ (n = 1, 3, 4) с адсорбированными молекулами кислорода в терминальной (t), мостиковой (bridge, br) и мостиковой со взаимодействием на границе металл-оксид (border-bridge, bbr) модах. Обозначения комплексов даны на рис. 3 и 4

Комплекс	{100}-комплекс		Комплекс	{111}-комплекс	
	$E_{ad}(O_2)$	r(O–O)		$E_{ad}(O_2)$	r(O–O)
{100}-1a_t	0.18	122	**{111}-1b_t**	0.73	130
{100}-3a_t	0.21	126	**{111}-3b_t**	0.60	126
{100}-3a_bbr	0.45	134	**{111}-1b_bbr**	1.29	133
{100}-3c_bbr	0.95	137	**{111}-3b_bbr**	0.63	134
{100}-4a_br	0.52	131	**{111}-4c_br**	1.06	134
{100}-4a_bbr	0.99	137	**{111}-4c_bbr**	1.05	135
{100}-4b_bbr	0.74	132			
{100}-4d_br	1.15	133			

Адсорбция O_2 на атомах, закрепленных на нанограни {111} приводит к образованию более прочно связанных комплексов в сравнении с аналогичными комплексами на поверхности нанограней {100}. Так, адсорбция O_2 в терминальной моде в {111}-комплексе $Ag/Ce_{21}O_{42}$ (**{111}-1b_t** на рис. 3) рассчитана умеренно прочной с $E_{ad}(O_2)$ = = 0.73 эВ. Еще более прочно молекула O_2 связывается в мостиковой моде в комплексе **{111}-1b_bbr** (рис. 4) с энергией $E_{ad}(O_2)$ = 1.29 эВ. На тримерных кластерах серебра типа $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$ {111} не обнаружено предпочтительности в типе координации кислородной молекулы: одинаково умеренные энергии $E_{ad}(O_2)$ = 0.60 эВ рассчитаны для комплекса **{111}-3b_bbr** (рис. 4) с мостиковой и **{111}-3b_t** (рис. 3) терминальной адсорбцией O_2, которые попадают в интервал значений $E_{ad}(O_2)$ = 0.45–0.95 эВ для {100}-систем $O_2Ag_3/Ce_{21}O_{42}$. Аналогично, энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ = 1.05 эВ в тетрамерных {111}-комплексах $O_2Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ **{111}-4c_br** и **{111}-4c_bbr** (рис. 4) с мостиковой формой адсорбции кислорода занимают промежуточное положение между энергиями 0.52–1.15 эВ для кислородсодержащих {100}-систем $O_2Ag_4/Ce_{21}O_{42}$.

Значительные энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ (0.45–1.29 эВ), увеличенные на ~10 пм длины O–O-связи и близкие к единице магнитные моменты адсорбированных молекул O_2 (0.82–0.86 μB) в структурах с мостиковой координацией молекулы кислорода свидетельствуют о том, что молекула O_2 в данных комплексах стабилизируется в форме супероксидных групп O_2^- [44]. В частности, похожие характеристики были рассчитаны для супероксидных групп, образующихся на содержащих Ce^{3+} ионы наночастицах оксида церия [45]. Повышенная стабильность таких комплексов согласуется с установленной в экспериментах повышенной генерацией супероксидных групп при нанесении серебра на поверхность наноструктурированного оксида CeO_2 [11].

Представляет интерес сопоставление связывания молекулы O_2 на атомах и кластерах серебра, закрепленных на гранях {111} наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ и на протяженных поверхностях CeO_2(111). Энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ для атомов, закрепленных на поверхности CeO_2(111) [39] и нанограни {111} наночастицы сравнимы: 0.45–0.67 и 0.73 эВ соответственно. Энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ для терминальных и мостиковых O_2Ag_3/CeO_2(111) структур были рассчитаны одинаково малыми: 0.15 и 0.20 эВ, соответственно, что в 3–4 раза ниже, чем энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ на кластерах Ag_3, закрепленных на нанограни {111} частицы $Ce_{21}O_{42}$ [43]. Аналогично, молекулярный O_2 в {111}-комплексах тетрамеров $O_2Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ связан более сильно (~1 эВ), чем в комплексах Ag_4/CeO_2(111), $E_b(O_2)$ = 0.77 эВ [43]. Таким образом, связывание молекулы O_2 на тримерах и тетрамерах серебра критическим образом зависит от морфологии подложки оксида церия и оказывается более сильным для комплексов на нанограни {111} частицы $Ce_{21}O_{42}$.

Ранее в расчетах методом ФП [41] было установлено, что **диссоциативная адсорбция** O_2 на газофазных кластерах Ag_n начинает преобладать над молекулярной адсорбцией при $n > 5$. Однако, для привитых к поверхности оксида кремния кластеров серебра диссоциативная форма становится предпочтительной уже для тетраядерных частиц Ag_4 [46]. По данным наших расчетов подложка из оксида церия способствует образованию диссоциированных форм кислорода даже на тримерных кластерах серебра [43]. Диссоциативные формы оказываются более стабильными, чем молекулярные на ~0.45 эВ для {111}-комплексов $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$, на ~0.6 эВ для {100}- и {111}-систем $Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ и на ~0.9 эВ для {100}-комплексов типа $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$. Рассчитанные барьеры активации, 1.47–1.70 и 1.95–2.07 эВ для {111}- и {100}-систем, оказываются заметно меньшими, чем барьеры для диссоциации O_2, координированной к комплексам Ag_3/SiO_2 и Ag_4/SiO_2 с тетраэдрическим кластером Ag_4, 3.28 и 2.67 эВ [46] соответственно. Такое понижение активационных энергий можно связать с тем, что атомы кислорода адсорбата O_2, как в молекулярной, так и в диссоциированной форме, находятся в контакте с атомами церия подложки, что приводит к дополнительной активации O–O-связи. Тем не менее, полученные для кислородных $O_2Ag_n/Ce_{21}O_{42}$ комплексов барьеры диссоциации свидетельствуют о более низких скоростях реакций диссоциации O_2 по сравнению с металлической поверхностью Ag(111) и газофазным кластером Ag_8, рассчитанные барьеры диссоциации для которых составили 1.0 и 1.3 эВ [41]. Поэтому следует ожидать, что супероксидные группы будут оказываться доминирующей формой активированного кислорода для каждого из рассмотренных субстратов $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$. Данное предположение, справедливое для предельно дисперсированных форм серебра, соответствует экспериментальным данным о быстром превращении Ag_2O-покрытий на поверхности оксида CeO_2 в элементы фазы металлического серебра в ходе реакций каталитического дожигания сажи [47] и с выводами [11] о том, что использование оксида CeO_2 с закрепленными на поверхности наноструктурированными частицами серебра приводит к повышению каталитической активности в реакциях окисления в связи с усиленным образованием супероксидных групп.

Таблица 3. Вычисленные параметры поверхностных комплексов, образованных при взаимодействии CO со стехиометрическими $Ag/Ce_{21}O_{42}$ -системами и восстановленными $Ag/Ce_{21}O_{41}$-системами с кислородной вакансией

Комплексы[а]	r(Ag–C)	r(C–O)[б]	ν(CO)	N
Ag1a	201	115	2081	1
Ag1aV	198	115	2070	3
Ag2a	234	122; 121	1950	3
Ag2aV	207	2 × 132	1332	3
Ag3a	277	130; 135; 127	1511; 1233	3
Ag3aV	273	130; 132; 130	1434; 1337	5

Примечание. Системы с кислородной вакансией (в название комплексов добавлена буква **V**): межатомные расстояния r (в пм), частоты колебаний ν(CO) (в $см^{-1}$), N – число ионов Ce^{3+}. [а] Обозначение комплексов см. на рис. 5. Цифра в названии комплексов означает количество атомов кислорода x в CO_x фрагменте. [б] Длины связей внутри CO_x фрагмента.

Взаимодействие с монооксидом углерода

Модели $Ag/Ce_{21}O_{42}$ с закрепленными на грани {100} атомами серебра были использованы для изучения адсорбции и окисления молекулы CO. Кроме того, окисление CO моделировалось и на восстановленных формах этой наночастицы с кислородной вакансией – $Ag/Ce_{21}O_{41}$. Нами рассматривалось образование связанных с поверхностностью фрагментов $[CO_2]$ и $[CO_3]$ с участием атома кислорода решетки оксида церия, т.е. по механизму Марса-ван-Кревелена [48].

Молекула CO адсорбируется на атомах серебра, закрепленных на стехиометрической частице $Ce_{21}O_{42}$, своим углеродным концом. Умеренно большие энергии адсорбции в случае атома серебра на стехиометрической **Ag1a** и восстановленной **Ag1aV** частицах, 0.80 и 0.78 эВ соответственно объяснимы с точки зрения низкой прочности связи Ag–O, оцениваемой в 0.2 эВ [48]. Энергии адсорбции хорошо согласуются с рассчитанными значениями 0.85 эВ и 0.94 эВ для CO-связывания на 2-координированных атомах Ag в системе $Ag_1/Fe_3O_4(001)$ и на поверхности $AgO_2(111)$ [49]. Образующиеся Ag-C-контакты имеют длины около 200 пм (табл. 3).

Адсорбция молекулы CO на металлических центрах приводит к растяжению связи C–O на 1–2 пм (табл. 3) и не вызывает изменения заряда на металлическом центре. Образовавшиеся карбонильные $[AgCO]^+$ фрагменты легко идентифицировать по сдвигу частот CO-колебаний на 50–61 $см^{-1}$ в длинноволновую область спектра (табл. 3) по сравнению с рассчитанной частотой молекулы CO в газовой фазе (2131 $см^{-1}$), в противоположность коротковолновому сдвигу в ~30 $см^{-1}$ для CO-молекул на чистой поверхности CeO_2 [48, 50, 51].

Образование фрагмента CO_2 из CO происходит с захватом атома кислорода оксидного субстрата и энергетически предпочтительно на 0.42 эВ (рис. 5). В случае $[AgCO_2]/Ce_{21}O_{41}$ систем образуется плоскоквадратный карбоксилатный комплекс **Ag2a** с η^1-C типом координации CO_2 к атому металла и расстоянием Ag–C = 234 пм. Длины C–O-связей в карбоксилатном фрагменте увеличены по сравнению с таковыми в свободной молекуле CO_2 (116 пм) и составляют 121–122 пм; угол O–C–O уменьшен до 145° по сравнению с линейной конфигурацией молекулы CO_2 в газовой фазе. Сдвиг CO-частот (по сравнению с рассчитанным значением 2363 $см^{-1}$ для газофазной молекулы CO_2) в низкочастотную область для таких карбоксилатных $AgCO_2$-фрагментов составил 413 $см^{-1}$. CO_2-фрагмент в дефицитном по кислороду комплексе **Ag2aV** искажен сильнее, чем в системе **Ag2a**: C–O-связи увеличены до 132 пм, угол O–C–O уменьшен до 114°, расстояние Ag–CO_2 равно 207 пм. Отсутствие дополнительных восстановленных ионов Ce^{3+} при окислении CO до CO_2 в **Ag2aV** говорит об образовании карбонитного лиганда CO_3^{2-}. Частоты колебаний CO для карбонитного комплекса сдвинуты более чем на 1000 $см^{-1}$, что объясняется увеличенными на 14 пм длинами связей CO и сопоставимо с измеренными сдвигами в 1020–1079 $см^{-1}$ для карбонитионов на CeO_2 [52] и в комплексе Cs_2CO_2 [53].

Образование карбонатных фрагментов сопровождается значительным увеличением длины связи металла с CO_2-фрагментом и образованием дополнительного O–CO_2-взаимодействия с атомом кислорода оксида. Образующиеся карбонатные CO_3-фрагменты ориентированы перпендикулярно, наклонно и параллельно поверхности. Наибольшей стабильностью характеризуются структуры **Ag3a** и **Ag3aV** с CO_3-фрагментами, лежащими наклонно и параллельно к поверхности и координированными тридентатно с образованием одной Ag–O- и двух Ce–O-связей. Такие тридентатные структуры характеризуются узкой вариацией значений длин CO-связей в интервале 130 ± 5 пм (табл. 3).

В менее стабильных бидентатных карбонатных структурах расстояния C–O попадают в более широкий интервал значений в 121–146 пм [48]. Ориентированный перпендикулярно поверхности карбонатный фрагмент координирован с двумя атомами церия через два атома кислорода.

Би- и тридентатно связанные CO_3-фрагменты можно различить между собой по интервалам для двух наибольших частот валентных CO-колеба-

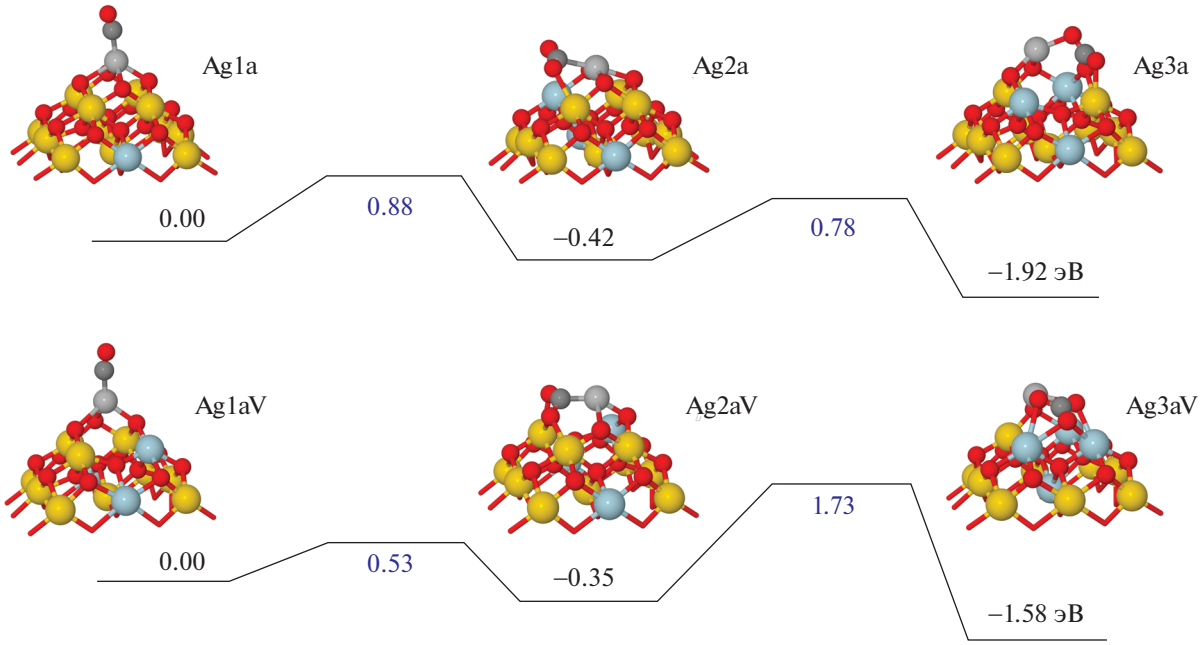

Рис. 5. Профили реакции окисления CO и образования карбонатов на стехиометрических $Ag/Ce_{21}O_{42}$ (верхний профиль) и O-дефектных $Ag/Ce_{21}O_{41}$ (нижний профиль) комплексах. Энергии реакции и барьеры активации даны черным и синим цветом соответственно.

ний: 1755–1690 $см^{-1}$ и 1170–1120 $см^{-1}$ для бидентатных [48] и 1575–1430 $см^{-1}$ и 1340–1220 $см^{-1}$ для тридентатно связанных CO_3-группировок (табл. 3). Таким образом, расщепление CO-частот меньше для более симметричных CO_3-групп. Это наблюдение согласуется с тем, что отличия в длинах C–O-связей в карбонатной CO_3^{2-}-группировке считаются одним из основных факторов, определяющих разницу двух наибольших по величине частот валентных CO- колебаний ν_1 и ν_2 в карбонатных комплексах [54].

Для того, чтобы установить, какая из форм – AgCO, $AgCO_2$ или $AgCO_3$ – наиболее предпочтительна на закрепленных на наночастице оксида церия атомарных частицах серебра, мы оценили **энергии окисления CO в CO_2 и трансформации CO_2 в CO_3**, а также вычислили активационные барьеры для этих реакций (рис. 5).

Адсорбция CO как в бездефектных, так и в дефектных по кислороду комплексах проходит с умеренным выигрышем в энергии в 0.8 эВ. Образованные O_4AgCO- и O_3AgCO-фрагменты окисляются в соответствующие O_3AgCO_2 и O_2AgCO_2 центры с одинаковой экзотермичностью около 0.3–0.4 эВ, однако, активационный барьер в 0.9 эВ для координационно-насыщенного центра O_4AgCO на 0.4 эВ выше, чем таковой для O-дефектного фрагмента O_3AgCO (рис. 5). Несмотря на высокую экзотермичность в 1.2–1.5 эВ, преобразование в карбонаты затруднено из-за барьеров в ~0.8–1.7 эВ. В то же время альтернативная реакция десорбции CO_2 протекает практически безбарьерно [48]. Таким образом, термодинамически стабильные карбонильные комплексы **Ag1a** и **Ag1aV** – наиболее вероятные кандидаты для обнаружения в реакционной среде. Экспериментальная фиксация карбоксилатных комплексов **Ag2a** и **Ag2aV** проблематична из-за их быстрого разложения с выделением CO_2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре продемонстрировано применение наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ размером около 1 нм, имитирующей наноструктурированную поверхность оксида церия (IV), для моделирования структуры и реакционной способности Ag_n/CeO_2 катализаторов, содержащих субнаноразмерные кластеры серебра размером от одного до четырех атомов. Наночастица $Ce_{21}O_{42}$ сконструирована таким образом, что содержит одну нанограни {100}, состоящую из четырех атомов кислорода, лежащих в одной плоскости, и четыре нанограни {111}. Найдено, что грань {100} обладает в 1.2–2 раза большей адсорбционной способностью в отношении атомов и кластеров серебра, чем грань {111} – так же, как и для бесконечных поверхностей $CeO_2(100)$ и $CeO_2(111)$. В то же время, несмотря на сравнимые энергии адсорбции, координация частиц серебра в двух моделях оксида церия – наночастицы и бесконечной поверхности – различна

из-за наличия низкокоординированных атомов на границах нанограней {100} и {111}. Результаты по адсорбции молекулы O_2 на кластерах серебра, закрепленных нанограни {111} наночастицы $Ce_{21}O_{42}$, свидетельствуют о более сильной ее активации на наноструктурированных системах, чем на комплексах $Ag_n/CeO_2(111)$. Расчеты молекулы CO на атомарных комплексах $Ag/Ce_{21}O_{42}$ показали достаточно высокую их активность в окислении оксида углерода и малую вероятность отравления катализатора карбонатными соединениями. Наличие кислородных вакансий вблизи атома Ag благоприятствует процессу окисления CO, снижая барьер трансформации в CO_2 и повышая барьер перехода в карбонатный комплекс.

Авторы выражают свою признательность профессору Университета Барселоны Константину Нейману за предоставленную модель наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ и вклад в обсуждение полученных результатов. Расчеты проводились на оборудовании Сибирского суперкомпьютерного центра (г. Новосибирск) и компьютерного центра Института вычислительного моделирования СО РАН (г. Красноярск). Работа финансировалась в рамках проекта государственного задания ИХХТ СО РАН № 0287-2021-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muravev V., Simons J.F.M., Parastaev A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. e202200434.
2. *Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A. et al.* // Appl. Catal. B Env. 2021. V. 286. 119931.
3. *Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I. et al.* // Ibid. 2020. V. 260. 118148.
4. *Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Kardash T.Yu. et al.* // Appl. Cat. A.: Gen. 2019. V. 570. P. 51.
5. *Bera P., Patil K.C., Hegde M.S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, V. 2. P. 3715.
6. *Guo C., Wei S., Zhou S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2017. V. 9. P. 26107.
7. *Carraro F., Fapohunda A., Paganini M.C. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 1. P. 1492.
8. *Fan L., Fujimoto K.* // J. Catal. 1997. V. 172. P. 238.
9. *Farmer J.A., Campbell C.T.* // Science. 2010. V. 329. P. 933.
10. *Spezzati G., Su Y., Hofmann J.P. et al.* // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 6887.
11. *Machida M., Murata Y., Kishikawa K. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 4489.
12. *Pentyala P., Deshpande P.A* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 7964.
13. *Liberto G., Tosoni S., Cipriano L.A. et al.* // Acc. Mater. Res. 2022. V. 3. P. 986.
14. *Paier J., Penschke C., Sauer J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 3949.
15. *Spezzati G., Benavidez A.D., DeLaRiva A.T. et al.* // Appl. Catal. B 2019. V. 243. P. 36.
16. *Branda M.M., Ferrulo R.M., Causà M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 3716.
17. *Sun C., Li H., Chen L.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 8475.
18. *Bruix A., Lykhach Y., Matolínová I. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 10525.
19. *Figueroba A., Kovács G., Bruix A. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 6806.
20. *Sk M.A., Kozlov S.M., Lim K.H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 18329.
21. *Kozlov S.M., Neyman K.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 7823.
22. *Bruix A., Neyman K.M.* How to design models for ceria nanoparticles: challenges and strategies for describing nanostructured reducible oxides. In: Computational Modelling of Nanoparticles. Eds. S.T. Bromley, S.M. Woodley, Series: V. 12: Frontiers of Nanoscience, Oxford: Elsevier. 2019. P. 55–99.
23. *Migani A., Vaysilov G.N., Bromley S.T. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 20. P. 10535.
24. *Boronat M., López-Ausens T., Corma A.* // Surf. Sci. 2016. V. 648. P. 212.
25. *Kresse G.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
26. *Kresse G.* // Ibid. 1996. V. 54. P. 11169.
27. *Blöchl P.E.* // Ibid. B. 1994. V. 50. P. 17953.
28. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
29. *Rohrbach A., Hafner J., Kresse G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 979.
30. *Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 6671; Erratum. Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 4978.
31. *Vayssilov G.N., Migani A., Neyman K.* // J. Phys. Chem. C. V. 2011. V. 115 P. 16081.
32. *Bruix A., Migani A., Vayssilov G.N.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 11384.
33. *Migani A., Vayssilov G.N., Bromley S.T.* // Chem. Comm. 2010. V. 46. P. 5936.
34. *Branda M.M., Hernández N.C., Sanz J.F. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 1934.
35. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
36. *Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A., Shor A.M. et al.* // Surf. Sci. 2019. V. 681. P. 38.
37. *Chen L.-J., Tang Y., Cui L. et al.* // J. Power Sources. 2013. V. 234. P. 69.
38. *Tang Y., Zhang H., Cui L. et al.* // Ibid. 2012. V. 197. P. 28.
39. *Preda G., Pacchioni G.* // Catal. Today. 2011. V. 177 P. 31.
40. *Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova-Shor E.A. et al.* // Comp. Theor. Chem. 2018. V. 1144. P. 56.
41. *Klacar S., Hellman A., Panas I. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 12610.
42. *Benedetti F., Luches P., Spadaro M.C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 6024.
43. *Наслузов В.А., Нейман К., Шор А.М. и др.* // Ж. СФУ. Сер. Химия. 2016. Т. 9. С. 281.

44. *Zhao Y., Teng B.-T., Wen X.-D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 15986.
45. *Preda G., Migani A., Neyman K.M. et al.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 5817.
46. *Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova-Shor E.A. et al.* // Surf. Sci. 2014. V. 630. P. 265.
47. *Shimizu K., Kawachi H., Satsuma A.* // Appl. Catal. B. 2010. V. 96. P. 169.
48. *Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A., Shor A.M. et al.* // Materials. 2021. V. 14. 6888.
49. *Hulva J., Meier M., Bliem R. et al.* // Science. 2021. V. 371. P. 375.
50. *Wu Z., Li M., Overbury S.H.* // J. Catal. 2012. V. 285. P. 61.
51. *Chen S., Cao T., Gao Y. et al.* // J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. P. 21472.
52. *Binet C., Badri A., Boutonnet-Kizling M. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 1023.
53. *Kafafi Z.H., Hauge R.H., Billups W.E. et al.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 177.
54. *Vayssilov G.N., Mihaylov M., Petkov P.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 23435.