

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Факултет по химия и фармация

Катедра Органична химия и фармакогнозия

---

# Автореферат

На дисертацията на

**на Искра Зарева Колева**

за присъждане на научната и образователна степен

„Доктор“

Професионално направление 4.2 – Химически науки (Теоретична химия)

на тема

*„Квантово-химично моделиране на  
хетерогенни каталитични системи на  
основата на цериев диоксид“*

Научни ръководители: **проф. дхн Георги Вайсилов**  
**доц. д-р Християн Александров**

София, януари 2017

*Изказвам своята благодарност към научните си ръководители проф. д-н Георги Вайсилов и доц. д-р Християн Александров за подкрепата, напътствията и помощта при оформянето на дисертационния труд, а също и за всички нови знания, които придобих благодарение на тях по време на докторантурата.*

*Сърдечно благодаря и за приятната и задружна атмосфера в групата, която прави работата лека и спокойна!*

Изследванията в настоящата дисертация са осъществени с подкрепата на проект BG051PO001-3.3.06-0027 „Подкрепа за развитието и реализацията на докторанти, постдокторанти и млади учени в областта на материалознанието, минералогията и кристалографията” както и на българския суперкомпютърен център за предоставените компютърни ресурси.

Дисертацията съдържа 125 страници, от които 6 страници използвана литература. Включва 53 фигури и 19 таблици. Цитирани са 121 литературни източника.

**Номерацията на таблиците и фигурите в автореферата отговаря на тази в дисертацията. Цитатите са преномерирани.**

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от разширен катедрен съвет на катедрата по Органична химия и фармакогнозия на Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ на 30.01.2017 г.

## Съдържание

1. Увод.....	4
2. Резюме на литературния обзор .....	6
3. Детайли за проведените квантово-химични изчисления .....	8
4. Резултати и обсъждане .....	10
<b>4.1 Стабилност на <math>Pt_n(CO)_m</math> системи отложени върху носител .....</b>	<b>10</b>
4.1.1 $Pt_{10}(CO)_m/CeO_2(111)$ системи.....	10
4.1.2 $Pt_8(CO)_m/Ce_{21}O_{42}$ системи.....	14
4.1.3 $Pt_{10}(CO)_m/\gamma-Al_2O_3(001)$ системи.....	18
4.1.4 Реакционни енергии .....	20
<b>4.2 Цериево-диоксидни частици отложени върху гама-алуминиев оксид .....</b>	<b>22</b>
4.2.1 Цериево-оксидни частици отложени върху $\gamma-Al_2O_3(100)$ повърхност .....	22
4.2.2 Стехиометрични и редуцирани $Ce_nO_m$ частици върху $\gamma-Al_2O_3(001)$ повърхност .....	30
4.2.3 Отлагане на един родиев атом върху $\gamma-Al_2O_3(100)$ повърхност.....	34
4.2.4 Сравнение между отложените цериево-оксидни частици и цериево-диоксидна повърхност и наночастици .....	37
5. Изводи.....	38
<b>5.1 Изводи от изследването на влиянието на концентрацията на въглеродния оксид върху разлагането на отложен платинов клъстер върху различен носител .....</b>	<b>38</b>
<b>5.2 Изводи от изследването на каталитичните системи <math>CeO_2/\gamma-Al_2O_3</math> и <math>Rh/CeO_2/\gamma-Al_2O_3</math> .....</b>	<b>39</b>
Цитирана литература .....	40

## 1. Увод

При хетерогенни каталитични процеси, включващи окисление, едни от най-често използваните катализатори са частици от благородни метали като платина, родий или паладий, отложени върху редуцируем оксид, най-често цериев диоксид или титанов диоксид. Цериевият оксид изпълнява ролята на резервоар за кислород като, в зависимост от условията (редукционни или окислителни), той отделя или приема кислород, необходим за каталитичната реакция и балансира окислителното състояние на металния компонент чрез редокси процеси с участие на двойката йони  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ .

Едно от най-полезните за околната среда приложения на споменатите каталитични системи, Pt, Rh, или Pd върху  $CeO_2$ , отложени върху гама-алуминиев оксид като носител, е като компоненти на автомобилните катализатори (TWC). Тези катализатори намаляват вредните емисии от въглероден оксид, въглеводороди и азотни оксиди, които се отделят при изгарянето на горивото, до приетите според екологичните норми количества. Други важни индустриални каталитични процеси, в които се използват такива катализатори са нискотемпературното окисление на CO или селективно окисление на примеси от CO във водород (PROX), конверсия на воден газ – вода и въглероден оксид до водород и въглероден диоксид (WGSR), окисление на въглеводороди и др.

Въпреки многобройните експериментални и теоретични изследвания за структурата, спектралните, адсорбционните и каталитичните свойства на такива комплексни каталитични системи, редица въпроси все още не са добре изяснени. Един от тях е свързан с типа на металните центрове в каталитичната система – метални частици или изолирани метални йони, и дали реакциите протичат върху отложените метални частици или активните центрове са метални катиони. Отговорът на този въпрос не е еднозначен за дадена каталитична система, тъй като окислителното състояние, морфологията и възможността за агломерация или разпадане на металните частици зависят не само от природата на отложения метал, но и се влияят съществено от свойствата на носителя, предварителната обработка и условията, при които протича реакцията. Затова в настоящия труд е моделирана една от най-широко използваните каталитични системи – платина върху цериев диоксид, за която е изследвано влиянието на концентрацията на въглеродния оксид и на структурата на цериевия оксид – кристална повърхност или наночастица, върху състоянието на платиновия компонент.

За сравнение е разгледана и аналогична каталитична система, в която платиновата частица е отложена върху нередуцируем оксид – гама-алуминиев оксид.

Последната част на дисертационния труд има за цел да спомогне за изясняването на резултати от експериментално изследване за цериев диоксид и родий, отложени върху гама-алуминиев оксид, в което е установено, че каталитичната система дори в окислителни условия съдържа значително количество  $\text{Ce}^{3+}$  катиони, обикновено характерни за редуцируеми условия. Изследването беше насочено и към изясняване на начина на свързване на цериевия диоксид като наночастица с повърхността на носителя.

Целите на изследванията, представени в дисертацията са:

1. Изясняване влиянието на концентрацията на въглеродния оксид върху разлагането на отложен платинов кълстер до моно- или дикарбонилни комплекси в зависимост от типа на носителя – редуцируем оксид и нередуцируем оксид, съответно цериев диоксид (като кристална повърхност и като наночастица) и гама-алуминиев оксид (като повърхност).

2. Изясняване състоянието и редуцируемостта на частици от цериев диоксид отложени върху повърхност на гама-алуминиев оксид с отчитане на възможностите за включване на цериеви катиони в кучините на носителя или заместване на  $\text{Al}^{3+}$  катион от носителя с  $\text{Ce}^{4+}$  катион, както и влиянието на отложен родиев атом или йон върху окислителното състояние на частиците цериев диоксид.

## 2. Резюме на литературния обзор

Цериевият диоксид е често използван като носител, тъй като не само подобрява значително механичната и термична стабилност, но и повишава активността и селективността на отложения катализатор, а при окислително-редукционни процеси и участва в каталитичния процес.<sup>1</sup> Влошаването на активността на катализаторите с течение на времето се дължи на увеличаване размера на металните частици поради настъпване на процес на агломерация.<sup>2</sup> За цериево-диоксидните носители е известно, че затрудняват този процес, докато, когато са отложени върху  $\text{Al}_2\text{O}_3$  платиновите частици лесно агломерират.<sup>2</sup>

Наночастиците са предпочитани в катализа поради по-високата си каталитична активност, която се дължи на наличието на различни кристални равнини, по-голяма повърхност, а в случая на цериев диоксид, и по-лесното образуване на кислородни ваканции.<sup>3,4</sup> Разликата във формата на наночастиците води до различно съотношение между площите на различни кристални равнини, което от своя страна влияе върху взаимодействието на реагентите с повърхността на наночастицата. Например при адсорбцията на платинов атом върху (100) фасета, той образува квадратно-планарен комплекс с четирите кислородни центъра от фасетата и това води до спонтанното му окисление до  $\text{Pt}^{2+}$ .<sup>5,6</sup> Образуването на квадратно-планарния комплекс предотвратява агломерацията на  $\text{Pt}^{2+}$  катиона с други платинови частици, както и редуцирането му дори и при високи температури. Формираните  $\text{Pt}^{2+}$  частици проявят висока каталитична активност и могат да намерят приложение в анодите на горивните клетки.<sup>5</sup> Още повече, че в последните години се развива и идеята за едноатомни катализатори, в които активните центрове са отложени единични атоми и вече има предложени експериментални техники за увеличаване на монодисперсните  $\text{Pt}^{2+}$  катиони.<sup>7</sup> Нискокоординираните кислородни центрове в цериево-диоксидните наночастици предоставят възможност за стабилизирането на такива метални центрове.

Един от най-значимите проблеми при системите с отложени частици от благородни метали е определянето на каталитично активните центрове по време на реакциите. Очакването, че активните центрове са самите отложени кълъстери, не винаги е коректно. В литературата са публикувани изследвания, които посочват, че всъщност активните частици в реакциите са изолирани метални катиони. Например, при изследване на реакцията за воден газ катализирана от Au или Pt частици отложени върху дотиран с La цериев диоксид, Fu и съавтори правят заключение, че най-вероятно активните центрове

не са металните наночастици, а малки положително заредени златни или платинови центрове.<sup>8</sup> Затова е необходимо с помощта на теоретични и експериментални изследвания да се доизясни не само окислителното състояние, но и морфологията и структурата на активните в каталитичните реакции метални центрове. Тези характеристики освен, че зависят от химичната природа на носителя и отложения метал, биха могли да се променят и в хода на реакциите.

Както бе споменато, цериевият оксид участва активно в каталитичните процеси поради способността на цериевите йони да променят обратимо окислителното си състояние от +4 на +3. Duarte и съавтори имат за цел да определят окислителното състояние на церия в Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/CeO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори в условията на риформинг на метан с водна пара (MSR). катализатори съдържат, дори в окислителни условия експериментално измеримо количество Ce<sup>3+</sup> катиони, които обикновено са характерни за редукционни условия.<sup>9</sup> Авторите посочват като възможна причина за това наблюдение, включването на цериеви катиони в структурата на алуминиевия оксид, което води до формиране на смесенооксидна фаза CeAlO<sub>3</sub>. Новата фаза се предполага, че стабилизира структурата на алуминиевия оксид и повишава стабилността на включените в обема на носителя Ce<sup>3+</sup> катиони, като затруднява окислението им до Ce<sup>4+</sup>. Подобни резултати са описани и при окислението на подобна каталитична система, Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за която е намерено, че Ce<sup>3+</sup> катиони присъстват и в кислородна атмосфера при температура 1173 K.<sup>10</sup>

### 3. Детайли за проведените квантово-химични изчисления

Всички изчисления, представени в настоящата дисертация са осъществени с периодични модели и са проведени с програмния пакет VASP<sup>11</sup> като е използван базис от плоски вълни с енергетичен праг от 415 eV и обменно-корелационен функционал PW91.<sup>12</sup> В системите съдържащи церий, за последния е прибавен параметър за локалното кулоново отблъскване  $U = 4$  eV.<sup>4,6,13</sup>

Моделът на CeO<sub>2</sub>(111) повърхност се състои от 32 Ce и 64 O центъра разпределени в два CeO<sub>2</sub> (6 атомни) слоя. Параметрите на кристалната решетка са съответно:  $a = 13.224$  Å,  $b = 17.634$  Å,  $c = 19.353$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ , а вакуумът между повърхностите е 15 Å.

Моделът на Ce<sub>21</sub>O<sub>42</sub> наночастица, използван и в предходни изследвания,<sup>4</sup> е с диаметър около 1 nm. Елементарната клетка е с размери  $20 \times 20 \times 20$  Å с цел предотвратяване на взаимодействието между центрове от съседни наночастици.

За изчисленията с  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> е използвана кристалната структура на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предложена от M. Digne и съавтори.<sup>14</sup> Параметрите на кристалната решетка са:  $a$  (Å) 5.587,  $b$  (Å) 8.413,  $c$  (Å) 8.068,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta$  (°) 90.59. Моделите използвани в дисертацията са с удвоена елементарна клетка по всички направления. Параметрите на оптимизираните модели са:  $11.046 \times 16.650 \times 16.016$  Å<sup>3</sup> като вакуумът за (100) и (001) повърхностите е 10 Å съответно по направления  $a$  и  $c$ . Моделите и за двете повърхности съдържат 64 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> единици (320 атома).

В изследването, при което беше разгледан трансфер на Pt(CO)<sub>x</sub> ( $x = 0 - 2$ ) частици от платиновия клъстер към повърхността е използван модел с по-голяма повърхност, който се състои от 96 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> единици (480 атома), а вакуумът между повърхностите е увеличен от 10 на 15 Å.

#### Енергетични и структурни характеристики, използвани при анализа на данните

*За системите Pt/CeO<sub>2</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Относителните енергии на структурите с трансфер на платинов атом или моно- и дикарбонилни комплекси са определени по следния начин:

$$\Delta E = E_{tr} - E_{ini} ,$$



където  $E_{tr}$  е енергията на съответната структура с трансфер на Pt,  $Pt^0(CO)$  или  $Pt^{2+}(CO)_2$  към повърхността на носителите, а  $E_{ini}$  е енергията на началната структура, от която са отделяни съответните частици.

*За системата  $CeO_2/Al_2O_3$*

Относителните енергии на включване на една или няколко частици  $CeO_2$  в кухината на носителя или за обмен на цериев катион с  $Al^{3+}$  йон са изчислени по следния начин:

$$\Delta E = E_{cav} - E_{dep} ,$$

където  $E_{cav}$  е енергията на структурата с включени цериево-оксидни частици в кухините или с обменен цериев катион с алуминиев катион, а  $E_{dep}$  енергията на съответната начална структура с отложени частици на повърхността на носителя.

Стабилността на редуцираните частици е оценена чрез енергията за формиране на една кислородна ваканция:

$$E_{vac} = E_{Ce_xO_{2x-1}} + \frac{1}{2}E_{O_2} - E_{Ce_xO_{2x}} ,$$

където  $E_{Ce_xO_{2x}}$  и  $E_{Ce_xO_{2x-1}}$  са съответно енергиите на структурите в редуцирани и стехиометрични системи, а  $E_{O_2}$  е енергията на изолираната кислородна молекула в газова фаза.

Адсорбционната енергия на родиевия атом отложен върху  $CeO_2/Al_2O_3$  система,  $E_{ads}$ , е изчислена по отношение на съответната начална  $CeO_2/Al_2O_3$  структура и изолирания родиев атом в газова фаза.

За всички енергетични характеристики отрицателна стойност означава, че процесът е изгоден (екзотермичен).

За системите с отворена обвивка са проведени спин-поляризирани изчисления.

## 4. Резултати и обсъждане

### 4.1 Стабилност на $Pt_n(CO)_m$ системи отложени върху носител

В настоящата част на дисертационния труд е разгледана възможността за формиране на изолирани частици чрез моделиране на серия структури с трансфер на метални центрове от малки платинови клъстери отложени върху цериев диоксид към повърхността на носителя. Тъй като при процеса на конверсия на въглероден оксид върху платинови частици се очаква последните да са покрити с CO молекули, в дисертацията са моделирани и структури с адсорбирани молекули CO върху платинов клъстер. Изследвано е влиянието на адсорбиран въглероден оксид (като реактант) върху структурата и процесите на разпадане на  $Pt_n(CO)_m$  клъстерите до моно- и дикарбонилни комплекси, съответно  $Pt(CO)$  или  $Pt^{2+}(CO)_2$ . За да се анализира различното поведение на платиновите частици върху редуцируем и нередуцируем оксид, освен върху цериев диоксид, процесът на трансфер е моделиран и върху гама-алуминиев оксид. Като модел на носителя е избрана най-стабилната цериево-диоксидна повърхност – (111), а за алуминиевия оксид – (001) повърхност.

Тъй като редуцируемостта на цериево-оксидните системи се увеличава, когато носителът е наноструктуриран, са моделирани и процесите на разпадане на платиновия клъстер върху цериево-диоксидна наночастица. Както е отбелязано в литературния обзор, освен по-ниската енергия за формиране на кислородна ваканция, специфична особеност на наночастиците от цериев диоксид е и наличието на по-ниско координирани кислородни центрове, които могат да осигурят подходящи адсорбционни позиции, в които изолираните метални катиони или комплекси са стабилизиращи.

#### 4.1.1 $Pt_{10}(CO)_m/CeO_2(111)$ системи

Първоначално е разгледан пренос на платинов център от отложения  $Pt_{10}$  клъстер към повърхността на носителя – фиг. 4.1-3, стр. *a-Pt*. Такъв процес не е изгоден, тъй като получената структура, *a-Pt* е по-нестабилна с 204 kJ/mol спрямо началната, *a* – вж. табл. 4.1-3. И в двете структури има един  $Ce^{3+}$  катион, но позициите на редуцираните центрове са различни. В началната структура  $Ce^{3+}$  е координиран към кислороден център свързан с един от платиновите атоми от  $Pt_{10}$  клъстера, докато в другата

структура, редуцираният цериев катион и трансферираният платинов атом са свързани чрез общ О йон.

След това към два платинови центрове от горния слой на Pt<sub>10</sub> клъстер са координирани линейно две молекули СО, стр. *b*, като броят на контактите Pt-О се запазва. Структура с трансфер на един Pt атом от клъстера към повърхността на носителя, *b-Pt*, е по-неизгодна с 182 kJ/mol от първоначалната, *b*. В този случай възникват два Ce<sup>3+</sup> катиона. Друг възможен процес е трансфер на дикарбонилен платинов комплекс, структура *b-Pt(CO)<sub>2</sub>*. Pt(CO)<sub>2</sub> частицата е свързана към два кислородни центрове от повърхността на цериевия диоксид, като по този начин се формира симетричен квадратно-планарен комплекс, в който Pt е в окислително състояние +2. Дължината на връзките Pt<sup>2+</sup>-C е 189 pm. Удължаването на връзките C-О в двата адсорбирани лиганда по отношение на изолираната молекула СО е по-малко от 1 pm. Окислението на отделения от клъстера платинов атом до Pt<sup>2+</sup> катион води до редуциране на още два Ce<sup>4+</sup> катиона. Затова в системата вече има три Ce<sup>3+</sup> катиона – два от тях са свързани към кислородни центрове координирани към платиновия катион, а третият е близо до платиновия клъстер. Този модел е с 318 kJ/mol по-нестабилен спрямо началния с две молекули СО адсорбирани върху Pt<sub>10</sub>, което показва, че процесът на трансфер на Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> от клъстера Pt<sub>10</sub>(CO)<sub>2</sub> към повърхността на носителя е много неизгоден.

С цел установяване как влияе концентрацията на СО върху процеса на разпадане на платиновия клъстер беше оптимизиран модел с девет адсорбирани молекули СО (една молекула на всеки Pt атом от външната част на клъстера). От тази начална структура бяха получени и оптимизирани няколко структури с трансфер на различни частици (фиг. 4.1-3). Първата структура *c-Pt* е аналогична на предходните две – *a-Pt* и *b-Pt*. Полученият модел е по-малко стабилен с 215 kJ/mol от началната структура, *c*, и при него се формират два Ce<sup>3+</sup> катиона като единият е свързан към кислороден център от носителя, към който е координиран и трансферираният платинов атом, а другият е близо до Pt<sub>9</sub> клъстера.

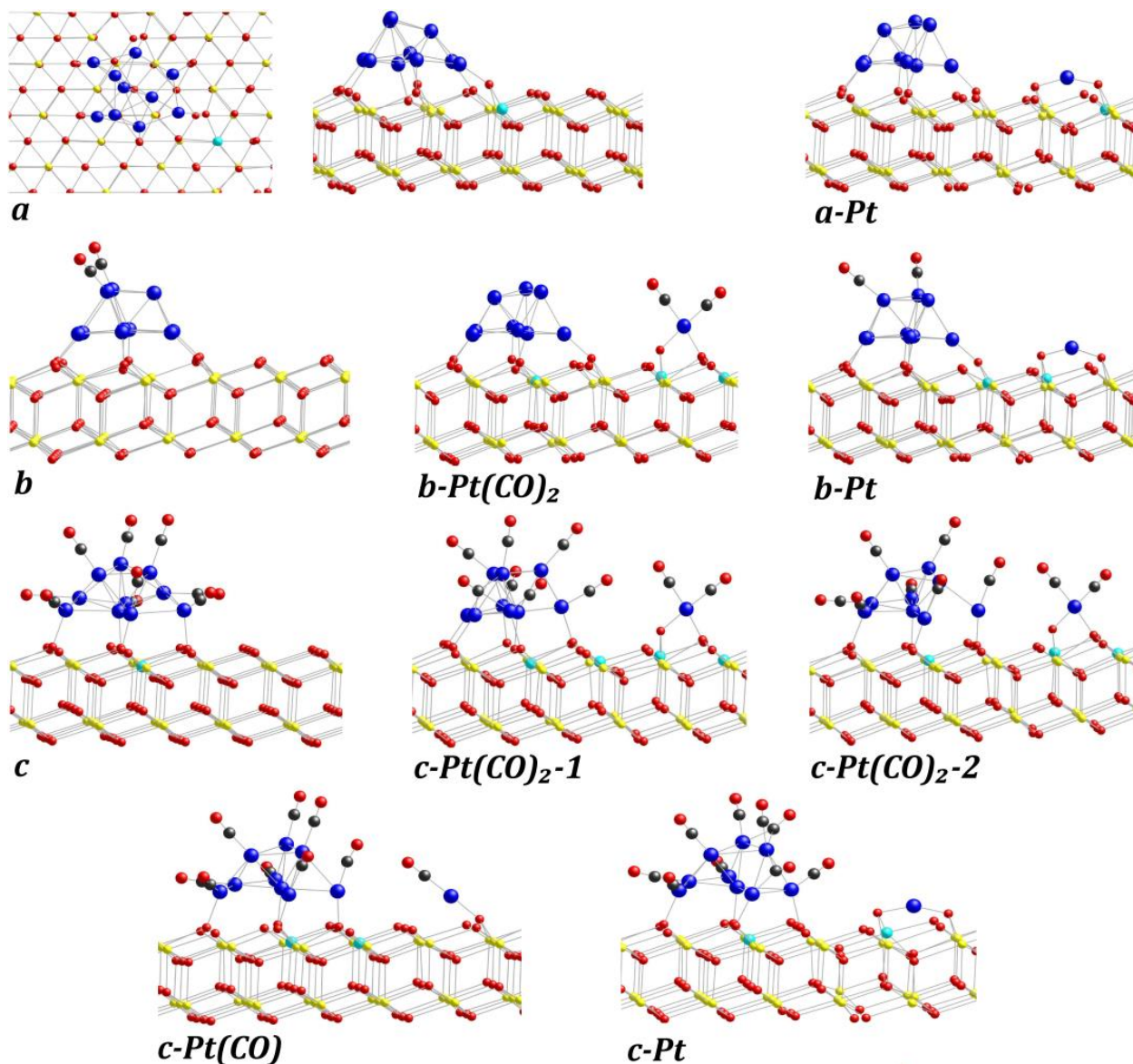
От структура *c*, са моделирани и две структури с Pt<sub>9</sub>(CO)<sub>7</sub> клъстер и ко-адсорбирана Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> частица свързана към О центрове, както в стр. *b-Pt(CO)<sub>2</sub>* (фиг. 4.1-3, структури *c-Pt(CO)<sub>2</sub>-1* и *c-Pt(CO)<sub>2</sub>-2*). В двата модела платиновият център е взет съответно от горната и долната част на платиновия клъстер. В оптимизирана структура *c-Pt(CO)<sub>2</sub>-2* структурата на горния слой на клъстера е възстановена като фрагмент от

{111} повърхност поради преместване на един платинов атом от долния в горния слой на клъстера. Структури *c-Pt(CO)<sub>2</sub>-1* и *c-Pt(CO)<sub>2</sub>-2* са по-малко стабилни съответно с 47 и 92 kJ/mol от началната структура *c*. Въпреки че и в двата случая процесът на трансфер е неизгоден, отделянето на частица Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> е значително по-слабо ендотермичен процес в сравнение с трансфера на платинов атом от чистия Pt<sub>10</sub> клъстер (204 kJ/mol), и на частици Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> от структурата с две координирани молекули към Pt<sub>10</sub> клъстера, 318 kJ/mol.

Поради формирането на Pt<sup>2+</sup> катион броят на Ce<sup>3+</sup> катиони е три (*c-Pt(CO)<sub>2</sub>-2*) и четири (*c-Pt(CO)<sub>2</sub>-1*). Подобно на структура *b-Pt(CO)<sub>2</sub>*, два от тези Ce<sup>3+</sup> катиона са близо до частиците Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub>. И за двете структури, удължаването на С-О връзките в двете СО молекули координирани към Pt<sup>2+</sup> катиона е подобно на това за структура *b-Pt(CO)<sub>2</sub>* и е около 0.8 pm. В Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> комплекса, разстоянията Pt-С и Pt-О са съответно около 189 и 201 pm. За сравнение в началната структура *c*, удължаването на връзките С-О в линейно координираните СО лиганди е в интервала 1.8 – 2.7 pm, а дължините на Pt-С и Pt-О връзките са съответно 184 – 185 и 205 – 206 pm.

От структура *c-Pt(CO)<sub>2</sub>-1*, чрез пренос на едната молекула СО обратно към Pt<sub>9</sub> клъстера е получен монокарбонилен комплекс, стр. *c-Pt(CO)*. Този модел е само с 3 kJ/mol по-малко стабилен от структура *c*, като платиновият център в отделения комплекс Pt(CO) е в окислително състояние 0, т.е. комплексът е неутрален. Платиновият атом е свързан само към един кислороден център на разстояние 199 pm. Връзката Pt-С е 183 pm и е с 6 pm по-къса, отколкото в Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> комплекса. В структурата има само два Ce<sup>3+</sup> катиона, които се намират близо до металния клъстер.

За анализ на ефекта на адсорбцията на СО върху взаимодействието на платиновия клъстер с повърхността са разгледани разстоянията Pt-О с дължина до 230 pm. За структура Pt<sub>10</sub>/CeO<sub>2</sub> броят на тези връзки е седем, като дължината им варира от 199 до 214 pm със средна стойност от 205 pm. След адсорбция на две молекули въглероден оксид, средната стойност и броят им не се различават значително от съответните за структурата с чист платинов клъстер, като разстоянията попадат в интервала 202 - 213 pm. При по-висока концентрация на въглероден оксид – структурата с 9 молекули броят контакти Pt-О намалява на четири, а средната стойност на разстоянията се увеличава на 213 pm. Това означава, че адсорбирането на по-голям брой молекули води до по-слабо свързване на платиновия клъстер с повърхността на носителя.



**Фигура 4.1-3** Оптимизирани структури на отложени  $Pt_n(CO)_m$  ( $n = 9$  или  $10$ ,  $m = 0 - 10$ ) кълстери и трансфер на  $Pt(CO)_x$  ( $x = 0 - 2$ ) частици върху  $CeO_2(111)$ : *a* –  $Pt_{10}$  кълстер (изглед отгоре и отстрани); *a-Pt* –  $Pt_9$  кълстер и трансфер на един Pt атом. Структури с две молекули CO: *b* –  $Pt_{10}(CO)_2$  кълстер; *b-Pt* –  $Pt_9(CO)_2$  кълстер и трансфер на един Pt атом; *b-Pt(CO)\_2* –  $Pt_9$  кълстер и трансфер на  $Pt^{2+}(CO)_2$  частица. Структури с девет CO молекули: *c* –  $Pt_{10}(CO)_9$  кълстер; *c-Pt(CO)\_2-1* и *c-Pt(CO)\_2-2* –  $Pt_9(CO)_7$  кълстер и трансфер на  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплекс; *c-Pt(CO)* –  $Pt_9(CO)_8$  кълстер и трансфер на  $Pt(CO)$  комплекс; *c-Pt* –  $Pt_9(CO)_9$  кълстер и трансфер на един Pt атом.. Pt е визуализирана със син цвят,  $Ce^{4+}$  – жълт,  $Ce^{3+}$  – светло син, O – червен и C – сив.

**Таблица 4.1-3** Относителни енергии ( $\Delta E$ , kJ/mol) за трансфер на  $Pt(CO)_X$  ( $X = 0 - 2$ ) частици от  $Pt_{10}(CO)_m$  ( $m = 0 - 10$ ) клъстери върху  $CeO_2(111)$  носител по отношение на началните структури *a*, *b*, *c*, и *d*. Избрани разстояния за  $Pt(CO)_X$  частици (в pm); брой на  $Ce^{3+}$  катиони, N и брой на несдвоените електрони (Ns).

Структура	Описание	$\Delta E$	$\Delta d(C-O)^a$	$d(Pt-C)$	$d(Pt-O)$	N	Ns
<b><math>Pt_{10}/CeO_2(111)</math></b>							
<i>a</i>	$Pt_{10}$	0			$\langle 205 \rangle / 7^b$	1	2
<i>a-Pt</i>	$Pt_9 + Pt^0$	204			203;214	1	2
<b><math>Pt_{10}(CO)_2/CeO_2(111)</math></b>							
<i>b</i>	$Pt_{10}(CO)_2$	0			$\langle 206 \rangle / 7^b$	0	0
<i>b-Pt</i>	$Pt_9(CO)_2 + Pt^0$	182			198;202	2	2
<i>b-Pt(CO)_2</i>	$Pt_9 + Pt^{2+}(CO)_2$	318	0.7;0.9	189;189	201;202	3	2
<b><math>Pt_{10}(CO)_9/CeO_2(111)</math></b>							
<i>c</i>	$Pt_{10}(CO)_9$	0			$\langle 213 \rangle / 4^b$	1	2
<i>c-Pt</i>	$Pt_9(CO)_9 + Pt^0$	215			200;208	2	2
<i>c-Pt(CO)_2-1</i>	$Pt_9(CO)_7 + Pt^{2+}(CO)_2$	47	0.7;0.9	189;189	200;201	4	2
<i>c-Pt(CO)_2-2</i>	$Pt_9(CO)_7 + Pt^{2+}(CO)_2$	92	0.7;0.9	189;189	201;203	3	2
<i>c-Pt(CO)</i>	$Pt_9(CO)_8 + Pt^0(CO)$	3	2.2	183	199	2	2

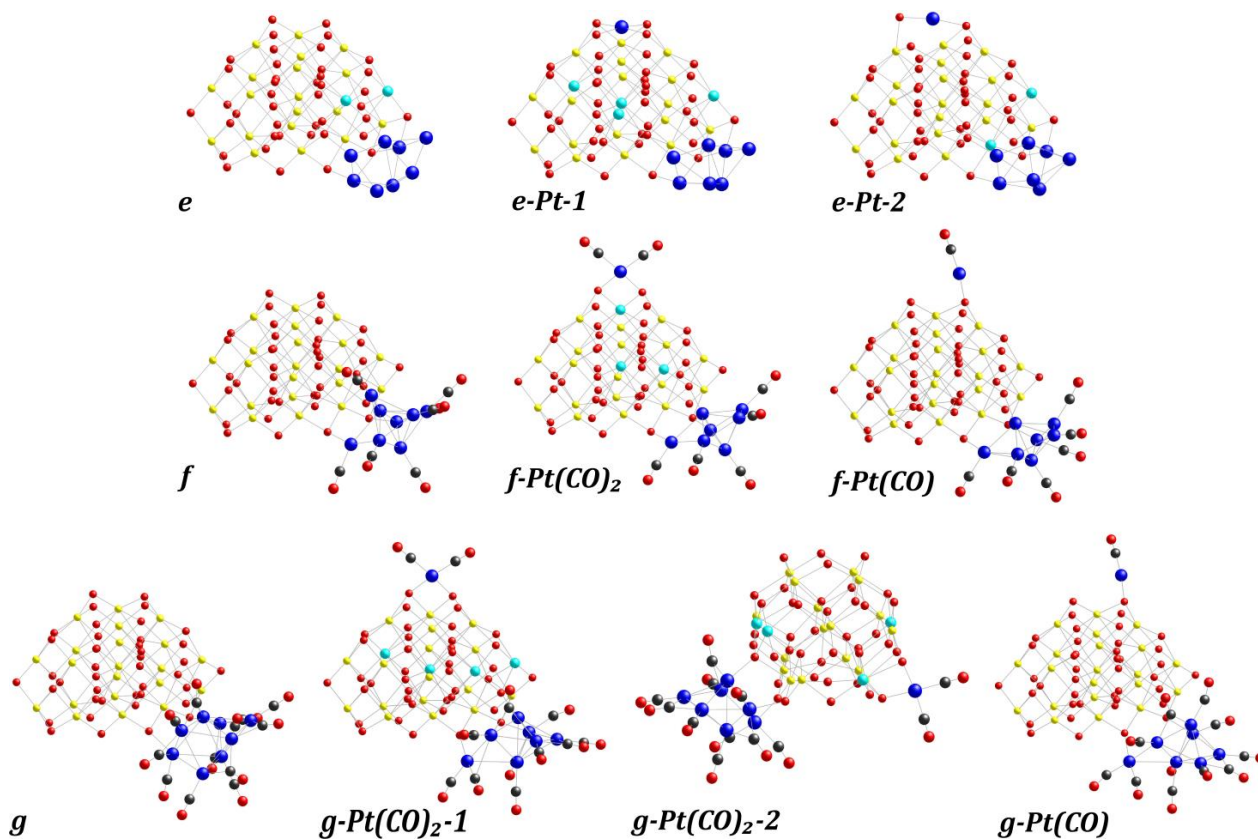
<sup>a</sup> Удължение по отношение на C-O връзката в изолирана молекула CO в газова фаза, 114.2 pm.

<sup>b</sup> Средна стойност и брой на контактите Pt-O до 230 pm.

#### 4.1.2 $Pt_8(CO)_m/Ce_{21}O_{42}$ системи

Тъй като в катализа често се използват наночастици моделирахме  $Pt_8$  клъстер отложен върху малка  $Ce_{21}O_{42}$  наночастица. Използван е най-стабилният модел получен в изследването на Vayssilov и колектив,<sup>Error! Bookmark not defined.</sup> който е означен като структура *e*, на Фиг. 4.1-4. Трансферът на един платинов център (стр. *e-Pt-1*) към една специфична координационна позиция е силно екзотермичен процес с 189 kJ/mol (табл. 4.1.4), което е в съгласие с предходни теоретични изследвания.<sup>5,6</sup> Отделеният платинов център е координиран в позиция, представляваща фрагмент от (100) повърхност, където е свързан с четири кислородни центъра, образуващи планарен квадратен комплекс. Окислителното състояние на Pt е +2 и два от  $Ce^{4+}$  катионите в наночастицата са редуцирани до  $Ce^{3+}$ . Както е установено в предни изследвания,<sup>6</sup> координирането на платинов атом само към два центъра от (100) фасетата от наночастицата (стр. *e-Pt-2*) или към ръба на частицата не води до окислението му. Такава структура с един отделен от клъстера  $Pt^0$  център, е по-нестабилна с 86 kJ/mol по отношение на началната, *e*.

За да се изследва влиянието на по-голям брой молекули CO върху процесите на разпадане на металния кълъстер, са моделирани две структури със седем и дванадесет адсорбирани молекули въглероден оксид. В структура *f* от седемте лиганда само един е свързан мостово, а останалите шест са линейно координирани. Енергията, която е необходима за трансфера на  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплекс (стр. *f-Pt(CO)\_2*) към повърхността на носителя е много по-ниска от тази за  $SeO_2(111)$  повърхност и е само 17 kJ/mol (табл. 4.1.4).



**Фигура 4.1-4** Оптимизирани структури на  $Pt_n(CO)_m$  ( $n = 7$  или  $8$ ,  $m = 0 - 12$ ) кълъстери и трансфер на  $Pt(CO)_X$  ( $X = 0 - 2$ ) комплекси отложени върху  $Se_{21}O_{42}$  наночастица: *e* –  $Pt_8$  кълъстер; *e-Pt-1* –  $Pt_7$  кълъстер и ко-адсорбиран  $Pt^{2+}$  катион; *e-Pt-2* –  $Pt_7$  кълъстер и ко-адсорбиран  $Pt^0$  атом; *f* – седем молекули CO адсорбирани върху  $Pt_8$  кълъстер; *f-Pt(CO)\_2* –  $Pt_7(CO)_5$  и ко-адсорбиран  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплекс; *f-Pt(CO)* – шест CO молекули адсорбирани върху  $Pt_7$  и трансфер на  $Pt^0(CO)$  комплекс; *g* – дванадесет CO молекули адсорбирани върху  $Pt_8$  кълъстер; *g-Pt(CO)\_2-1* и *g-Pt(CO)\_2-2* –  $Pt_7(CO)_{10}$  и ко-адсорбиран  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплекс; *g-Pt(CO)* –  $Pt_7(CO)_{11}$  кълъстер и трансфер на  $Pt^0(CO)$  комплекс. За по-ясен изглед структура *g-Pt(CO)\_2-2* е завъртяна на 90 градуса спрямо останалите модели.

Адсорбцията на още пет молекули CO към  $Pt_8(CO)_7$  комплекс променя значително относителната стабилност на моделите. Получената структура с дванадесет молекули

въглероден оксид е показана на фигура 4.1-4, стр. g. Пет CO молекули са свързани мостово като две от тях са свързани към платинови атоми от долния слой на клъстера, две – към платинови центрове от горния слой, а последната към платинови центрове от горния и долния слой. Останалите лиганди са координирани линейно. Трансферът на  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплекс от този клъстер към повърхността на наночастицата е екзотермичен процес с реакционни енергии -75 и -18 kJ/mol съответно за структури *g-Pt(CO)<sub>2</sub>-1* и *g-Pt(CO)<sub>2</sub>-2*. И в двете структури,  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплексът е свързан към два двукоординирани кислородни центъра от различни позиции на наночастицата – при малката (100) стена (стр. *Pt(CO)<sub>2</sub>-1*) и при ъгъла между две (111) стени (стр. *Pt(CO)<sub>2</sub>-2*). Това означава, че стабилността на комплексите зависи от позицията им върху повърхността на наночастицата. Очаквано, и при двете структури четири  $Se^{4+}$  катиона са редуцирани.

Моделиран е и трансфер на  $Pt^0(CO)$  комплекс от структури *f* и *g*. Подобно на структурите при  $SeO_2(111)$  повърхност, ко-адсорбираният платинов атом в монокарбонилния комплекс е неутрален,  $Pt^0$ . Трансферът на  $Pt^0(CO)$  комплекс от  $Pt_8(CO)_7$  клъстер е неизгоден процес с 22 kJ/mol (стр. *g-Pt(CO)*), но става изгоден с -35 kJ/mol при наличие на по-голям брой молекули въглероден оксид адсорбирани върху платиновия клъстер, моделът  $Pt_8(CO)_{12}$  (стр. *g-Pt(CO)*).

Дължините на връзките Pt-C в ко-адсорбираните  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплекси в структури *f-Pt(CO)<sub>2</sub>*, *g-Pt(CO)<sub>2</sub>-1*, и *g-Pt(CO)<sub>2</sub>-2* не се различават съществено от разстоянията в съответните структури върху (111) повърхност. Удължаването на връзките C-O в двете координирани молекули въглероден оксид към  $Pt^{2+}$  е по-голямо с 0.1-0.3 pm в сравнение със съответните разстояния за моделите с  $SeO_2(111)$  повърхност. В  $Pt(CO)$  частиците, където платината е в окислително състояние 0, връзката C-O е удължена с 2.5 – 2.6 pm по отношение на връзката в изолираната молекула CO в газова фаза. За структурите с  $SeO_2(111)$  повърхност, това удължение е 2.2 – 2.3 pm. Корелация между дължините на връзките C-O и Pt-C, при която при удължаване на едната, втората се скъсява, също се наблюдава при различните модели с трансфер на  $Pt(CO)_x$  комплекси. Сравнението на геометричните характеристики на  $Pt^{2+}(CO)_2$  и  $Pt^0(CO)$  комплексите, показва, че в  $Pt(CO)$  частиците дължината на връзката Pt-C е по-къса (съответно 183 и 182 pm при повърхност и наночастица) и удължаването на връзката C-O, ~2.5 pm е по-голямо в сравнение със съответните стойности в  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплекси, 189 и ~1 pm, съответно за връзките Pt-C и C-O. Причината за тези разлики е доминиращият тип



свързване на CO с платиновия център при двата типа комплекси – пи-свързване с неутрален платинов атом и комбинация от сигма-, пи- и електростатично свързване при комплексите с платинови йони. Разстоянията Pt-O в комплексите Pt<sup>0</sup>(CO) и Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> отложени върху цериево-диоксидна повърхност и върху наночастица са близки и са в интервала 199-203 pm. В структура *e-Pt-1*, където ко-адсорбираният платинов център е в окислително състояние +2 и е координиран към четири кислородни аниона, четирите Pt-O разстояния са еднакви, 205 pm, което е в съгласие с предходни изследвания.<sup>6</sup> В структурата с трансфер на Pt<sup>0</sup> атом (стр. *e-Pt-2*), той е свързан към два кислородни центъра на разстояние от 199 и 207 pm.

Както при цериево-диоксидната повърхност и при структурите върху наночастица от цериев диоксид се наблюдава отслабване на връзката на клъстера с носителя при повишаване на количеството адсорбирани молекули въглероден оксид. В структурата с Pt<sub>8</sub> клъстер без адсорбати, броят Pt-O контактите е пет със средна стойност от 205 pm, докато след адсорбция на седем и дванадесет молекули CO броят на контактите намалява на три, като средното разстояние се увеличава съответно на 207 и 224 pm.

**Таблица 4.1-4** Относителни енергии ( $\Delta E$ , kJ/mol) за трансфер на Pt(CO)<sub>X</sub> (X = 0 – 2) комплекси от Pt<sub>8</sub>(CO)<sub>m</sub>/Ce<sub>12</sub>O<sub>24</sub> (m = 0, 7 или 12) клъстери върху Ce<sub>21</sub>O<sub>42</sub> наночастица по отношение на началните структури, *e*, *f*, и *g*. Избрани разстояния за Pt(CO)<sub>X</sub> комплекси (в pm); брой на Ce<sup>3+</sup> катионите, N; брой на несдвоените електрони (Ns).

Структура	Описание	$\Delta E$	$\Delta d(\text{C-O})^a$	$d(\text{Pt-C})$	$d(\text{Pt-O})$	N	Ns
<b>Pt<sub>8</sub>/Ce<sub>21</sub>O<sub>42</sub></b>							
<i>e</i>	Pt <sub>8</sub>	0			<205> <sup>b</sup> /5	2	2
<i>e-Pt-1</i>	Pt <sub>7</sub> + Pt <sup>2+</sup>	-189			205;205;205;205	4	2
<i>e-Pt-2</i>	Pt <sub>7</sub> + Pt <sup>0</sup>	86			199;207	2	2
<b>Pt<sub>8</sub>(CO)<sub>7</sub>/Ce<sub>21</sub>O<sub>42</sub></b>							
<i>f</i>	Pt <sub>8</sub> (CO) <sub>7</sub>	0			<207> <sup>b</sup> /3	0	0
<i>f-Pt(CO)<sub>2</sub></i>	Pt <sub>7</sub> (CO) <sub>5</sub> + Pt <sup>2+</sup> (CO) <sub>2</sub>	17	1.0;1.0	189;189	201;201	3	2
<i>f-Pt(CO)</i>	Pt <sub>7</sub> (CO) <sub>6</sub> + Pt <sup>0</sup> (CO)	22	2.5	182	201	0	0
<b>Pt<sub>8</sub>(CO)<sub>12</sub>/Ce<sub>21</sub>O<sub>42</sub></b>							
<i>g</i>	Pt <sub>8</sub> (CO) <sub>12</sub>	0			<224> <sup>b</sup> /3	0	0
<i>g-Pt(CO)<sub>2</sub>-1</i>	Pt <sub>7</sub> (CO) <sub>10</sub> +Pt <sup>2+</sup> (CO) <sub>2</sub>	-75	1.0;1.0	189;189	201;201	4	2
<i>g-Pt(CO)<sub>2</sub>-2</i>	Pt <sub>7</sub> (CO) <sub>10</sub> +Pt <sup>2+</sup> (CO) <sub>2</sub>	-18	0.9;1.0	189;189	200;201	4	2
<i>g-Pt(CO)</i>	Pt <sub>7</sub> (CO) <sub>11</sub> + Pt <sup>0</sup> (CO)	-35	2.6	182	201	0	0

<sup>a</sup> Удължение по отношение на връзката в изолираната молекула CO, 114.2 pm.

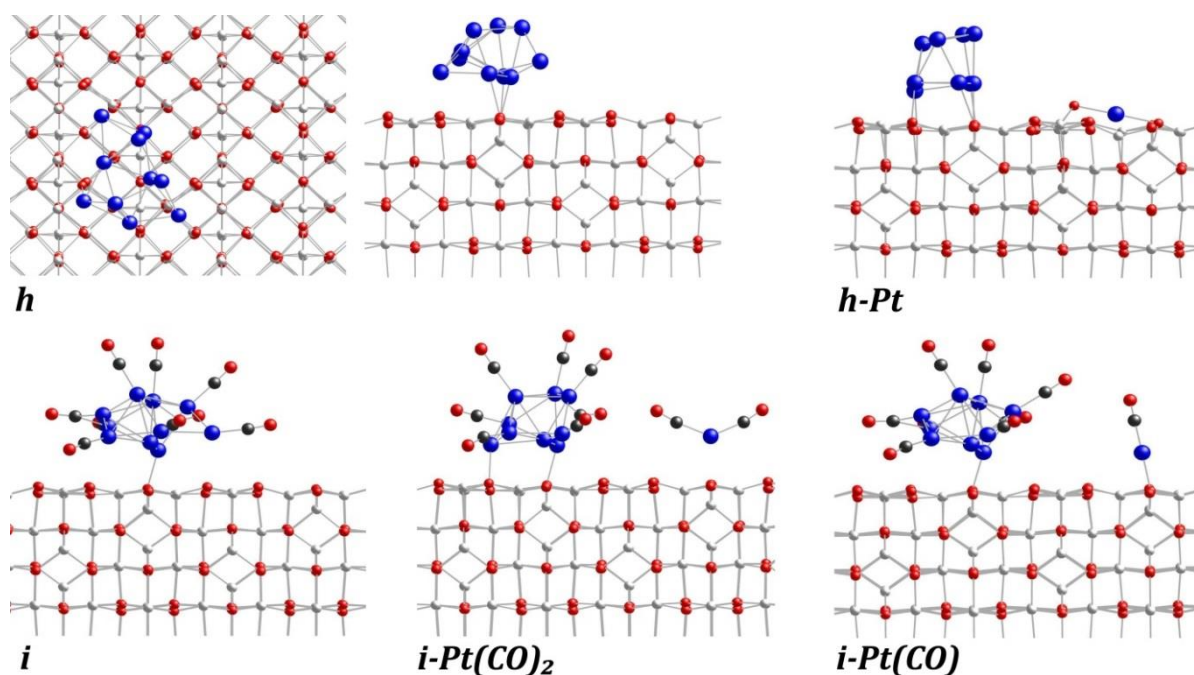
<sup>b</sup> Средна стойност и брой на контактите Pt-O до 230 pm.

#### 4.1.3 $Pt_{10}(CO)_m/\gamma-Al_2O_3(001)$ системи

Тъй като в хетерогенния катализ гама-алуминиевият оксид е често използван носител са моделирани и структури с  $Pt_{10}$  клъстер, отложен върху повърхност (001) (стр. *h*, фиг. 4.1-5). След геометричната оптимизация структурата на платиновия клъстер се променя значително спрямо тази на  $Pt_{10}$  клъстер отложен върху повърхност (111) от цериев диоксид, където се наблюдават два добре дефинирани слоя. Трансферът на един Pt атом от клъстера към повърхността на алуминиевия оксид е ендотермичен процес с реакционна енергия 70 kJ/mol като платиновият атом е координиран към два кислородни центъра от  $\gamma-Al_2O_3$ . В структура *i* девет молекули въглероден оксид са адсорбирани върху  $Pt_{10}$  клъстер отложен върху  $\gamma-Al_2O_3(001)$  повърхност. Тъй като алуминиевият оксид е нередуцируем, формиране на  $Pt^{2+}(CO)_2$  комплекс на повърхността не се очаква. При опит за трансфер на  $Pt(CO)_2$  частица от  $Pt_{10}(CO)_9$  клъстера към повърхността на алуминиевия оксид, частицата се десорбира като неутрален дикарбонилен комплекс (вж. стр. *i-Pt(CO)\_2*). Такъв процес на десорбция е докладван и в друго изследване на отделянето на частици  $Pd(CO)_x$  ( $x = 2, 3$ ) от чиста или покрита с молекули CO  $Pd(111)$  повърхност.<sup>15</sup> Авторите установяват, че отделянето е улеснено от наличието на по-ниско координирани центрове и високата концентрация на въглероден оксид и е изгодно за голяма част от изследваните модели. За модела представен в дисертацията (стр. *i-Pt(CO)\_2*), обаче десорбцията на  $Pt(CO)_2$  е ендотермичен процес с реакционна енергия от 178 kJ/mol.

Моделиран е и трансфер на монокарбонилен комплекс  $Pt(CO)$  към повърхността на алуминиевия оксид. Комплексът е свързан към един от трикоординираните кислородни центрове на повърхността (фиг. 4.1-5). Получената структура с  $Pt_9(CO)_8$  клъстер и ко-адсорбирана  $Pt(CO)$  частица е по-нестабилна с почти 57 kJ/mol спрямо началната структура с отложен  $Pt_{10}(CO)_9$  клъстер.

Удължаването на връзката C-O в монокарбонилния комплекс е близко до това в съответната структура върху цериево-диоксидна повърхност, 2.3 pm. Дължината на връзката Pt-C, 181 pm също е подобна на съответната за цериево-диоксидните системи. Разстоянието между платиновия атом от монокарбонилния комплекс и кислородния център от носителя е 206 pm и е малко по-дълго, отколкото при  $Pt(CO)$  комплексите върху цериево-диоксидна повърхност и наночастица, съответно, 199 и 201 pm. В модела с ко-адсорбиран платинов атом, връзките Pt-O са 202 и 205 pm.



**Фигура 4.1-5** Оптимизирани структури с  $Pt_n(CO)_m$  ( $n = 9$  или  $10$ ,  $m = 0 - 9$ ) кълстери и трансфер на частици  $Pt(CO)_x$  ( $x = 0 - 2$ ) върху носител  $\gamma-Al_2O_3(001)$ : *h* –  $Pt_{10}$  кълстер (изглед отгоре и отстрани); *h-Pt* – трансфер на един Pt атом; *i* –  $Pt_{10}(CO)_9$  кълстер; *i-Pt(CO)<sub>2</sub>* – трансфер на  $Pt(CO)_2$  частица и  $Pt_9(CO)_7$  кълстер; *i-Pt(CO)* – трансфер на  $Pt(CO)$  от кълстера. За по-голяма яснота е показана само половината (горната част) от носителя.

**Таблица 4.1-5** Относителни енергии ( $\Delta E$ , kJ/mol) за трансфер на  $Pt(CO)_X$  ( $X = 0 - 2$ ) частици от  $Pt_{10}(CO)_m$  ( $m = 0$  или  $9$ ) кълстери върху носител  $\gamma-Al_2O_3(001)$  по отношение на началните структури *h* и *i*. Избрани разстояния за  $Pt(CO)_X$  комплексите (в pm); брой на несдвоените електрони ( $N_s$ ).

Структура	Описание	$\Delta E$	$\Delta d(C-O)^a$	$d(Pt-C)$	$d(Pt-O)$	$N_s$
<b><math>Pt_{10}/\gamma-Al_2O_3(001)</math></b>						
<i>h</i>	$Pt_{10}$	0			$\langle 219 \rangle^b/3$	0
<i>h-Pt</i>	$Pt_9 + Pt^0$	70			202;205	0
<b><math>Pt_{10}(CO)_9/\gamma-Al_2O_3(001)</math></b>						
<i>i</i>	$Pt_{10}(CO)_9$	0			209, $1^c$	0
<i>i-Pt(CO)<sub>2</sub></i>	$Pt_9(CO)_7 + Pt(CO)_2$	178	$Pt(CO)_2$ частица се десорбира <sup>d</sup>			2
<i>i-Pt(CO)</i>	$Pt_9(CO)_8 + Pt^0(CO)$	57	2.3	181	206	0

<sup>a</sup> Удължение по отношение на връзката в изолираната молекула CO в газова фаза, 114.2 pm.

<sup>b</sup> Средна стойност и брой на контактите Pt-O до 230 pm.

<sup>c</sup> Тъй като има само един контакт Pt-O е посочена конкретната стойност.

<sup>d</sup> Разстоянието между Pt от  $Pt(CO)_2$  частица и най-близкият O център от повърхността е 247 pm.

В структурите с отложен  $Pt_{10}$  кълстер, има три контакта Pt-O със средна стойност от 219 pm. Когато Pt кълстер е покрит с CO лиганди, броят на контактите Pt-O е редуциран само до един контакт с дължина 209 pm. Следващият най-близък O център е

на разстояние 247 pm. Значителното редуциране на броя на контактите се дължи на насищане на платиновите атоми по периферията на кълстера поради адсорбцията на молекулите въглероден оксид. Това води до отслабване на взаимодействията им с кислородните центрове от повърхността на носителя и със съседните платинови атоми. Основният ефект на адсорбцията на молекули въглероден оксид върху отложения върху алуминиев оксид платинов кълстер е не разпадане на кълстера, а значително отслабване на взаимодействието между носителя и  $Pt_{10}(CO)_9$  кълстера. По този начин адсорбцията на въглероден оксид може да улесни подвижността на кълстера върху повърхността и агрегацията му с други кълстери.

#### 4.1.4 Реакционни енергии

За  $Pt_n(CO)_m$  ( $n = 8, 10$ ;  $m = 0 - 12$ ) комплексите отложени върху различните носители са изчислени и енергиите за дисоциация на металния кълстер на отделни  $Pt(CO)_X$  ( $X = 0 - 2$ ) частици, когато платиновият кълстер и моноядрените частици не са ко-адсорбирани на една повърхност, а са отложени върху отделен модел със съответния носител. Резултатите са обобщени в таблица 4.1-6.

Разлагането на платиновия кълстер до изолирани платинови атоми върху  $CeO_2(111)$  и  $\gamma-Al_2O_3(001)$  повърхност е ендотермичен процес съответно с реакционни енергии 94 и 47 kJ/mol. Върху  $Ce_{21}O_{42}$  процесът също е ендотермичен с реакционна енергия 59 kJ/mol, докато разлагането до  $Pt^{2+}$  частици координирани към малката (100) стена от наночастицата е силно екзотермичен процес, -137 kJ/mol. Когато в системите присъства въглероден оксид разпадането на  $Pt_{10}(CO)_{10}$  кълстера отложен върху  $CeO_2(111)$  до десет  $Pt(CO)$  комплекса е много слабо ендотермичен процес с енергия от само 2 kJ/mol. Тъй като  $Pt^{2+}(CO)_2$  частици не са стабилни върху  $CeO_2(111)$  повърхност, реакциите на разпадане до такива комплекси са силно ендотермични с повече от 100 kJ/mol. Разпадането на  $Pt_{10}(CO)_9$  кълстер до девет  $Pt(CO)$  комплекса и един платинов атом върху  $Al_2O_3(001)$  повърхност е ендотермичен процес в по-малка степен, 39 kJ/mol, отколкото разпадането на  $Pt_{10}$  кълстер до платинови атоми, 94 kJ/mol. Изолираният Pt атом е координиран към два кислородни центъра, докато  $Pt(CO)$  комплекс е координиран само към един кислороден център, аналогично на отделените центрове от кълстерите в структури *h-Pt* и *i-Pt(CO)* на фигура 4.1-5. Дисоциацията на  $Pt_8(CO)_m$  ( $m = 7$  или 12) кълстери отложени върху цериево-диоксидна наночастица е също по-екзотермичен процес спрямо разлагането на  $Pt_8$  кълстер до единични Pt атоми (с

изключение на позицията показана в стр. *e-Pt-1*). Разпадането на Pt<sub>8</sub>(CO)<sub>7</sub> клъстер до един платинов атом и седем Pt(CO) комплекси е слабо ендотермичен процес с реакционна енергия от само 6 kJ/mol поради по-високата стабилност на Pt(CO) комплекс спрямо тази на изолиран Pt атом върху цериево-диоксидния носител. Ако се прибавят още пет молекули въглероден оксид, за да се формира Pt<sub>8</sub>(CO)<sub>12</sub> клъстер, разлагането до четири Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> и четири Pt<sup>0</sup>(CO) частици вече е екзотермичен процес с -33 kJ/mol. Дисоциацията на същия клъстер до шест Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> комплекса и два Pt<sup>2+</sup> катиона координирани към кислородните центрове от (100) стената е още по-екзотермичен процес с реакционна енергия от -51 kJ/mol поради спонтанното окисление на платината при свързване в тази позиция, което води до по-висока стабилност.

От разгледаните реакции става ясно, че разпадането на платиновите клъстери, покрити с адсорбиран въглероден оксид, е значително по-екзотермично върху наночастица, отколкото върху CeO<sub>2</sub>(111) повърхност. Причината за това е, че стабилността на Pt<sup>2+</sup>(CO)<sub>2</sub> комплексите е значително по-висока върху наночастица, отколкото върху цериево-диоксидна повърхност, поради наличието на по-ниско (дву-) координирани кислородни центрове, които водят до силно взаимодействие с платиновия център.

**Таблица 4.1-6** Енергетични разлики между продуктите и реактантите (E<sub>P-R</sub>, kJ/mol) за избрани реакции отнесени към един Pt център.

Реакция	E <sub>P-R</sub>
<b>CeO<sub>2</sub>(111) повърхност</b>	
Pt <sub>10</sub> /CeO <sub>2</sub> +9×CeO <sub>2</sub> → 10×Pt <sup>0</sup> /CeO <sub>2</sub>	94
Pt <sub>10</sub> (CO) <sub>10</sub> /CeO <sub>2</sub> +9×CeO <sub>2</sub> → 10×Pt <sup>0</sup> (CO)/CeO <sub>2</sub>	2
Pt <sub>10</sub> (CO) <sub>9</sub> /CeO <sub>2</sub> +9×CeO <sub>2</sub> → 4×Pt <sup>2+</sup> (CO) <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> +5×Pt <sup>0</sup> /CeO <sub>2</sub> +Pt <sup>0</sup> (CO)/CeO <sub>2</sub>	106
<b>Ce<sub>21</sub>O<sub>42</sub> наночастица</b>	
Pt <sub>8</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +7×Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> → 8×Pt <sup>2+</sup> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub>	-137
Pt <sub>8</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +7×Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> → 8×Pt <sup>0</sup> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub>	59
Pt <sub>8</sub> (CO) <sub>7</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +7×Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> → 7×Pt <sup>0</sup> (CO)/Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +Pt <sup>2+</sup> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub>	-18
Pt <sub>8</sub> (CO) <sub>7</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +7×Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> → 7×Pt <sup>0</sup> (CO)/Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +Pt <sup>0</sup> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub>	6
Pt <sub>8</sub> (CO) <sub>12</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +7×Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> → 6×Pt <sup>2+</sup> (CO) <sub>2</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +2×Pt <sup>2+</sup> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub>	-51
Pt <sub>8</sub> (CO) <sub>12</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +7×Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> → 6×Pt <sup>2+</sup> (CO) <sub>2</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +2×Pt <sup>0</sup> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub>	-2
Pt <sub>8</sub> (CO) <sub>12</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +7×Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> → 4×Pt <sup>2+</sup> (CO) <sub>2</sub> /Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub> +4×Pt <sup>0</sup> (CO)/Ce <sub>21</sub> O <sub>42</sub>	-33
<b>γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) повърхност</b>	
Pt <sub>10</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +9×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 10×Pt <sup>0</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47
Pt <sub>10</sub> (CO) <sub>9</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +9×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 9×Pt <sup>0</sup> (CO)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Pt <sup>0</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39

## 4.2 Цериево-диоксидни частици отложени върху гама-алуминиев оксид

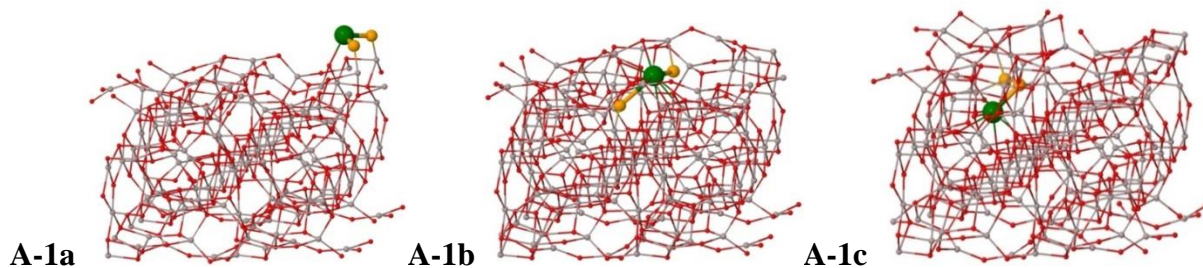
С цел изясняване на получените експериментални резултати в изследването на Duarte и съавтори са проведени теоретични изследвания на структурата и стабилността на цериево-диоксидни частици, отложени върху повърхността или включени в обема на гама-алуминиевия оксид. Цериево-диоксидните частици са моделирани не само като единични  $\text{CeO}_2$  или  $\text{Ce}_2\text{O}_4$  частици, но и като малка наночастица от около 40 атома,  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ . Избрани са две от най-често изследваните повърхности от  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – (100) и (001). Моделът на носителя е с достатъчна дебелина, съответно около 1100 и 1500 pm, за да се установи дали процесът на включване в подповърхностни или вътрешни кухини на алуминиевия оксид е изгоден. Разгледани са и частично редуцирани цериево-диоксидни частици и наночастици, както и обмен на цериеви катиони от отложените частици с алуминиеви центрове от носителя. Поради интересните свойства на трикомпонентния  $\text{Rh/CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатор, са моделирани и структури с отложен родиев атом или  $\text{RhO}$  частица като са използвани вече оптимизираните модели с една цериево-диоксидна частица и  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица.

### 4.2.1 Цериево-оксидни частици отложени върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ повърхност

#### *Стехиометрични $\text{CeO}_2$ и $\text{Ce}_2\text{O}_4$ частици*

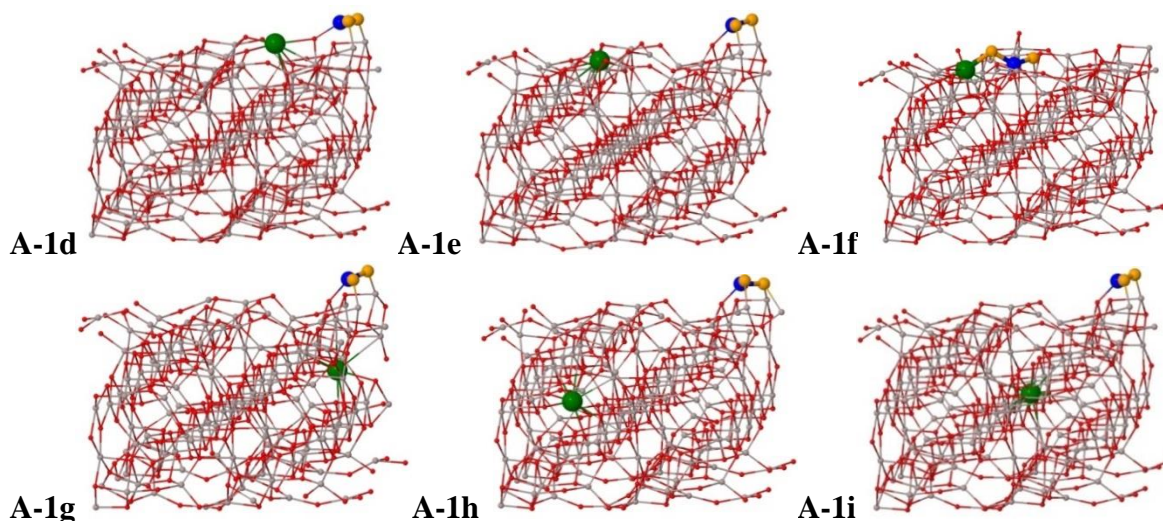
Отлагането на една цериево-диоксидна частица върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  повърхност (фиг. 4.2-2, стр. А-1а) води до координация на цериевия йон с един допълнителен кислороден йон от повърхността на алуминиевия оксид, а всеки кислороден йон от  $\text{CeO}_2$  частица е свързан освен с цериевия катион и с един повърхностен алуминиев център. Когато  $\text{CeO}_2$  частица се намира в подповърхностна кухина локалната структура на алуминиевия оксид около включената частица се променя значително и  $\text{Ce}^{4+}$  катиона се намира близо до повърхността (фиг. 4.2-2, стр. А-1b). Получената структура А-1b е с 1.3 eV по-стабилна от началната (табл. 4.2-1). Включване на частицата във вътрешна кухина на носителя не е изгодно, тъй като получената структура (А-1c) е с 2.4 eV по-нестабилна от началната. Най-вероятно това се дължи на значителната релаксация на областта от алуминиевия оксид около цериево-диоксидната частица.

Структура, А-1b е по-стабилна поради по-големия брой Ce-O контакти (осем) в сравнение с три за началната структура, А-1а и по-незначителната локална промяна на алуминиевия оксид в сравнение със структурата А-1c.



**Фигура 4.2-2** Оптимизирани модели на стехиометрична  $\text{CeO}_2$  частица върху или в кухина на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  носител: A-1a – отложена частица на повърхността; A-1b –  $\text{CeO}_2$  частица в подповърхностна кухина; A-1c –  $\text{CeO}_2$  частица във вътрешна кухина.  $\text{Ce}^{4+}$  катиони са визуализирани със зелен цвят, O от  $\text{CeO}_2$  частица с оранжев цвят, Al – сив и O – червен цвят.

Изследван е и обмен на  $\text{Ce}^{4+}$  катион от отложената цериево-диоксидна частица с различни  $\text{Al}^{3+}$  катиони от носител (фиг. 4.2-3). Изгоден е обмен с повърхностни  $\text{Al}^{3+}$  катиони, които са координирани само с три кислородни центъра (стр. A-1d). Такава структура е по-стабилна с 0.7 eV спрямо началната, A-1a. Структурите от A-1e до A-1f, в които цериев катион е обменен с повърхностни алуминиеви катиони координирани с пет кислородни центъра, са близки по енергия до структурата с отложена  $\text{CeO}_2$  частица (табл. 4.2-1). Процесът на обмен с алуминиеви катиони от вътрешността на носител е неизгоден с 1.1- 2.8 и с 4.7 eV, когато Al катион е съответно 4 и 6 координиран.



**Фигура 4.2-3** Оптимизирани модели на обмен на цериевия катион от отложена частица  $\text{CeO}_2$  върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  с повърхностни Al центрове с различна координация (отбелязани със син цвят): A-1d – Al(3O); A-1e и A-1f – Al(5O) и Al центрове от обема на носител: A-1g и A-1h – Al(4O); A-1i – Al(6O).

**Таблица 4.2-1.** Резултати за  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(100)$  повърхност с адсорбирани и/или включени в кухините на носителя частици  $\text{CeO}_2$ . Относителни енергии на включване на  $\text{CeO}_2$  частица/и или обмен на цериев катион с  $\text{Al}^{3+}$  йон ( $\Delta E$ , eV); енергии за формиране на кислородна ваканция ( $E_{\text{vac}}$ , eV), брой на съседните кислородни центрове около Ce катион (N); средно разстояние между цериевите и кислородните йони  $\langle \text{Ce-O} \rangle$ , и разстояние между цериевите катиони,  $r(\text{Ce-Ce})$  в pm.

Стр.	Описание	$\Delta E$	$E_{\text{vac}}$	N	$\langle \text{Ce-O} \rangle$	$r(\text{Ce-Ce})$
<b>Една частица <math>\text{CeO}_2</math></b>						
A-1a	$\text{CeO}_2$ отложена на повърхността	0.0		3	204	
A-1b	$\text{CeO}_2$ в подповърхностна кухина	-1.3		8	243	
A-1c	$\text{CeO}_2$ във вътрешна кухина	2.4		7	243	
A-1d	обмен на $\text{Ce}^{4+}$ с повърхностен $\text{Al}^{3+}(3\text{O})$	-0.7		5	226	
A-1e	обмен на $\text{Ce}^{4+}$ с повърхностен $\text{Al}^{3+}(5\text{O})$	-0.1		5	226	
A-1f	обмен на $\text{Ce}^{4+}$ с повърхностен $\text{Al}^{3+}(5\text{O})$	0.2		6	237	
A-1g	обмен на $\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}(4\text{O})$ от обема	1.1		7	242	
A-1h	обмен на $\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}(4\text{O})$ от обема	2.8		7	238	
A-1i	обмен на $\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}(6\text{O})$ от обема	4.7		6	220	
<b>Една частица <math>\text{Ce}_2\text{O}_3</math> (получена от структурата с две частици <math>\text{CeO}_2</math>)</b>						
A-2f	$\text{Ce}_2\text{O}_3$ отложена на повърхността	0.0	3.1	3 <sup>a</sup> , 4 <sup>a</sup>	222 <sup>a</sup> , 229 <sup>a</sup>	360
A-2g	$\text{Ce}_2\text{O}_3$ в подповърхностна кухина	0.5	3.6	7 <sup>b</sup> , 7 <sup>b</sup>	245 <sup>b</sup> , 250 <sup>b</sup>	408
A-2h	1 $\text{Ce}^{3+}$ в подповърхностна, 1 $\text{Ce}^{3+}$ във вътрешна кухина	5.8	8.9	5 <sup>b</sup> , 7 <sup>b</sup>	250 <sup>b</sup> , 246 <sup>b</sup>	474
A-2i	обмен на 2 $\text{Ce}^{3+}$ с 2 $\text{Al}^{3+}$ от обема	5.2	8.3	7 <sup>b</sup> , 7 <sup>b</sup>	247 <sup>b</sup> , 249 <sup>b</sup>	789

<sup>a</sup> отложени цериеви катиони

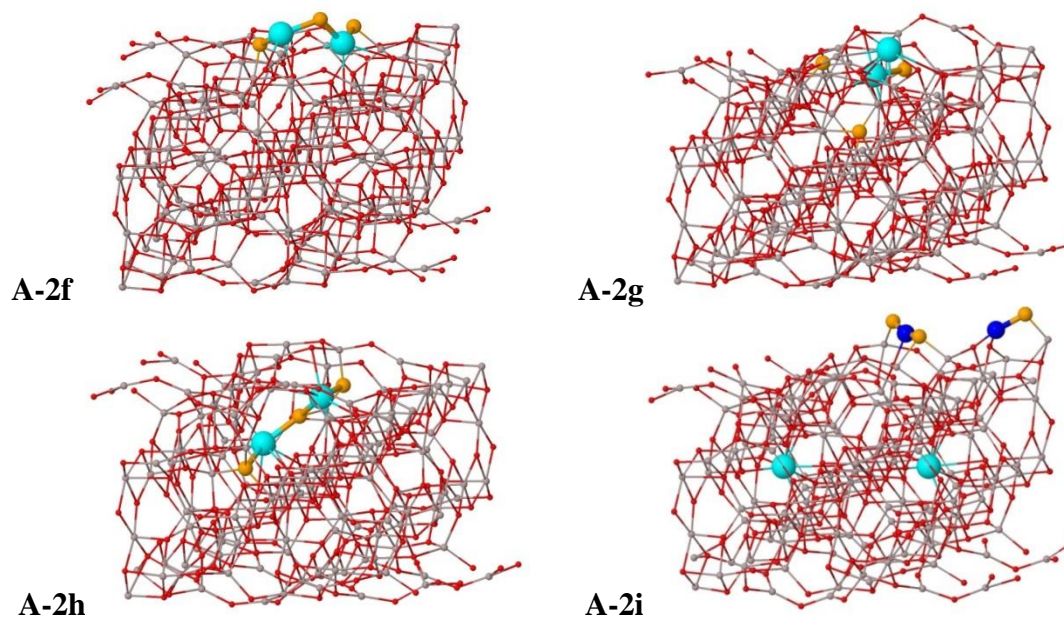
<sup>b</sup> включени или обменени цериеви катиони

#### *Редуцирани частици с два цериеви йона: $\text{Ce}_2\text{O}_3$*

Премахването на единия кислороден център в моделите с две стехиометрични частици  $\text{CeO}_2$  води до редуциране на двата  $\text{Ce}^{4+}$  катиона до  $\text{Ce}^{3+}$ . Необходимата енергия за отделяне на кислороден център от най-стабилната стехиометрична структура, A-2a до формиране на структура A-2f, в която  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  частица е отложена на повърхността е 3.1 eV (табл. 4.2-1) и е значително по-висока от съответната стойност за  $\text{CeO}_2(111)$  повърхност, 2.6 eV. Структурата A-2g, в която двата цериеви йона са в подповърхностна кухина, е с 0.5 eV по-нестабилна от структурата с редуцирани цериеви катиони на повърхността на носителя, A-2f, като енергията за отделяне на O център е още по-висока, 3.6 eV спрямо стр. A-2a. Моделите, в които и двата  $\text{Ce}^{3+}$  катиона се намират в кухините на носителя или са обменени с алуминиеви центрове са



значително по-нестабилни съответно с 5.8 и 5.2 eV от структурата с отложени  $\text{Ce}^{3+}$  катиони, A-2f. Това води до още по-високи стойности на енергията за отделяне на кислороден център – над 8 eV спрямо структурата с две отложени стехиометрични частици, A-2a. Резултатите от квантово-химичните изчисления водят до заключението, че редуцирането на малки отложени или включени в кухините на носителя  $\text{Ce}_2\text{O}_4$  частици е енергетично по-неизгодно от редуцирането на цериево-диоксидните повърхности.

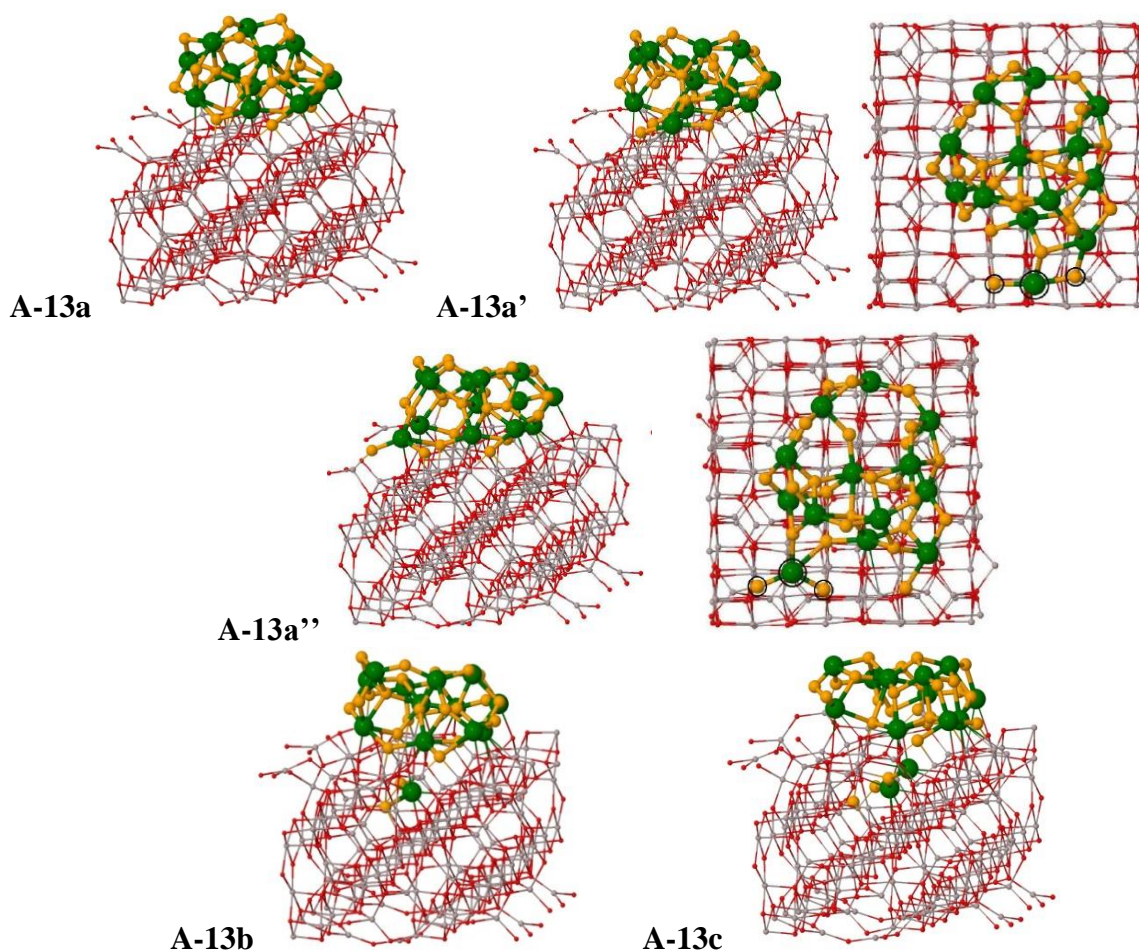


**Фигура 4.2-5** Оптимизирани модели на два  $\text{Ce}^{3+}$  катиона върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ : A-2f – отложена  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  частица; A-2g – два  $\text{Ce}^{3+}$  катиона в подповърхностна кухина; A-2h един  $\text{Ce}^{3+}$  в подповърхностна, другият – във вътрешна кухина; A-2i – обмен на  $2\text{Ce}^{3+}$  с вътрешни  $2\text{Al}^{3+}$ .  $\text{Ce}^{3+}$  – светло син цвят, O от  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  частица с оранжев цвят, Al – сив, обменените  $\text{Al}^{3+}$  – тъмно син цвят и O – червен цвят.

#### *Стехиометрична $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ наночастица*

За начална структура на цериево-диоксидната наночастица,  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  е използван предходен модел на по-голяма наночастица,  $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ , от който са взети горните два слоя.<sup>4</sup> Оптимизираната структура с отложена  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица е представен на Фигура 4.2-6, стр. A-13а. Горният слой на наночастицата се състои от четири цериеви катиона, а долният, който е свързан с носителя, е формиран от девет цериеви катиона. Моделирани са две структури с пренос една  $\text{CeO}_2$  частица от горния слой на наночастицата към различни части от повърхността на носителя (стр. 13а' и 13а'') като и двете структури са по-стабилни от началната, A-13а съответно с 0.9 и 1.8 eV (табл.4.2-3). Този резултат е индикация, че при отложените частици върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$

повърхност е предпочетено свързване с повърхността пред формирането на втори цериево-оксиден слой. Процесът на включване на една (стр. A-13b) и две (стр. A-13c) цериево-диоксидни частици е изгоден съответно с 1.4 и 0.6 eV. Важно е да се отбележи, че тези структури са по-малко стабилни спрямо структура, A-13a''. Тъй като йоните от наночастицата взаимодействат с голям брой центрове от повърхността на алуминиевия оксид, мобилността на последните е ограничена и позициите им не се променят значително при включване на частици в подповърхностни кухни.



**Фигура 4.2-6** Оптимизирани структури на стехиометрични цериево-диоксидни наночастици отложени върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ : A-13a – отложена  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица, A-13a' и A-13a'' – отложена  $\text{Ce}_{12}\text{O}_{24}$  наночастица и пренос на една  $\text{CeO}_2$  частица от горния слой на наночастицата към повърхността на носителя (маркирана с черни окръжности); A-13b – отложена  $\text{Ce}_{12}\text{O}_{24}$  наночастица и една частица  $\text{CeO}_2$  в подповърхностна кухня; A-13c – отложена  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{22}$  наночастица и две частици в подповърхностна кухня  $\text{CeO}_2$ .

Моделиран е и обменът на различни  $\text{Ce}^{4+}$  катиони от отложената  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица с  $\text{Al}^{3+}$  катион, който е свързан с четири кислородни йона и се намира в обема на носителя. Енергията на процеса на обмен варира от 0.0 до 0.4 eV за структурите с обменен  $\text{Ce}^{4+}$  катион от горния слой на наночастицата (стр. A-13d – A-13g).

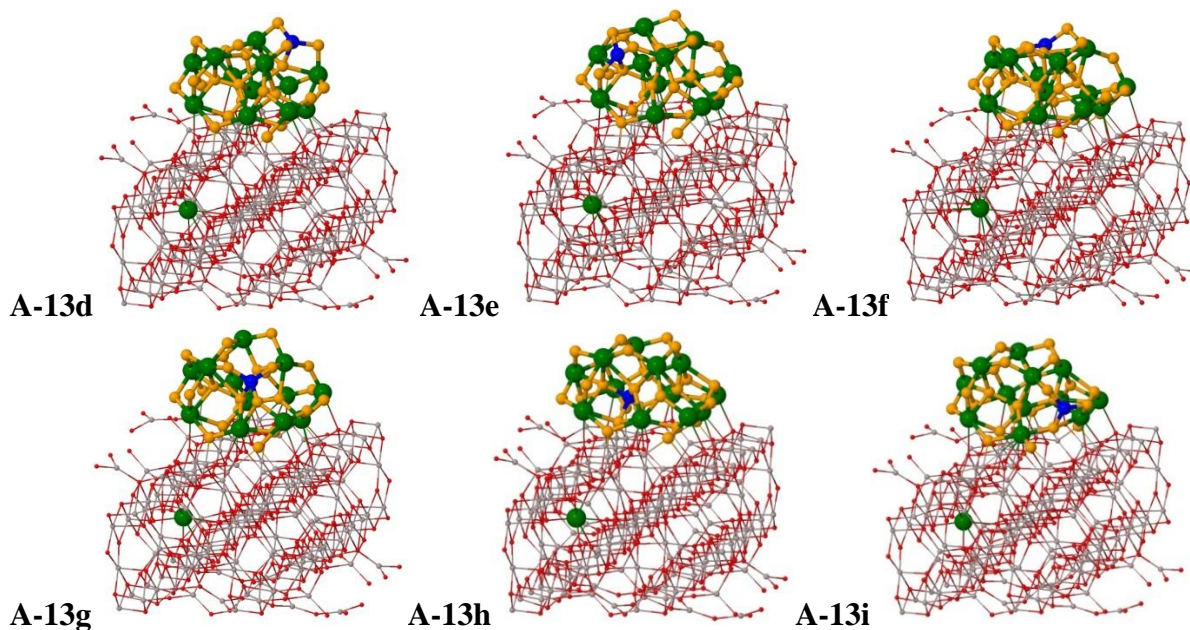
Структурите с обменен цериев център от долния слой на наночастицата, стр. А-13h и А-13i са по-нестабилни съответно с 1.5 и 1.9 eV.

**Таблица 4.2-3** Резултати за стехиометрични или редуцирани  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастици отложени върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  повърхност. Относителни енергии на включване на  $\text{CeO}_2$  частица/и или обмен на цериев катион с  $\text{Al}^{3+}$  йон ( $\Delta E$ , eV); енергии за формиране на кислородна ваканция ( $E_{\text{vac}}$ , eV), брой на съседните кислородните центрове около Ce катион, отделен от наночастицата (N); средно разстояние между цериевите и кислородните йони  $\langle\text{Ce-O}\rangle$ , и разстояние между цериевите катиони в стр. А-13с,  $r(\text{Ce-Ce})$  в pm.

Стр.	Описание	$\Delta E$	$E_{\text{vac}}$	N	$\langle\text{Ce-O}\rangle$	$r(\text{Ce-Ce})$
<b>Стехиометрична наночастица</b>						
А-13а	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ отложена на повърхността	0.0				
А-13а'	$\text{Ce}_{12}\text{O}_{24}$ отложена, $1\text{CeO}_2$ отложена	-0.9		5	222	
А-13а''	$\text{Ce}_{12}\text{O}_{24}$ отложена, $1\text{CeO}_2$ отложена	-1.8		5	230	
А-13b	$\text{Ce}_{12}\text{O}_{24}$ отложена, $1\text{CeO}_2$ подповърхностна	-1.4		7	238	
А-13с	$\text{Ce}_{11}\text{O}_{22}$ отложена, $2\text{CeO}_2$ подповърхностни	-0.6		7 <sup>a</sup> , 7 <sup>a</sup>	234 <sup>a</sup> , 234 <sup>a</sup>	414
А-13d	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$	0.0		7	238	
А-13e	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$	0.1		7	233	
А-13f	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$	0.3		7	237	
А-13g	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$	0.4		7	237	
А-13h	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$	1.5		7	238	
А-13i	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$	1.9		7	238	
<b>Редуцирана наночастица</b>						
А-13j	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{25}$ отложена	0.0	0.2			
А-13k	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{25}$ отложена	0.1	0.3			
А-13l	$\text{Ce}_{12}\text{O}_{23}$ отложена, $1\text{CeO}_2$ подповърхностна	0.0	0.2	7	237	
А-13m	$\text{Ce}_{12}\text{O}_{23}$ отложена, $1\text{Ce}^{3+}$ и $1\text{CeO}_2$ подповърх.	1.0	1.1	6 <sup>b</sup> , 7 <sup>a</sup>	241 <sup>b</sup> , 234 <sup>a</sup>	477
А-13n	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{25}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$ от обема	2.8	3.0	7	236	

<sup>a</sup> включени или обменени  $\text{Ce}^{4+}$  катиони

<sup>b</sup> включени  $\text{Ce}^{3+}$  катиони



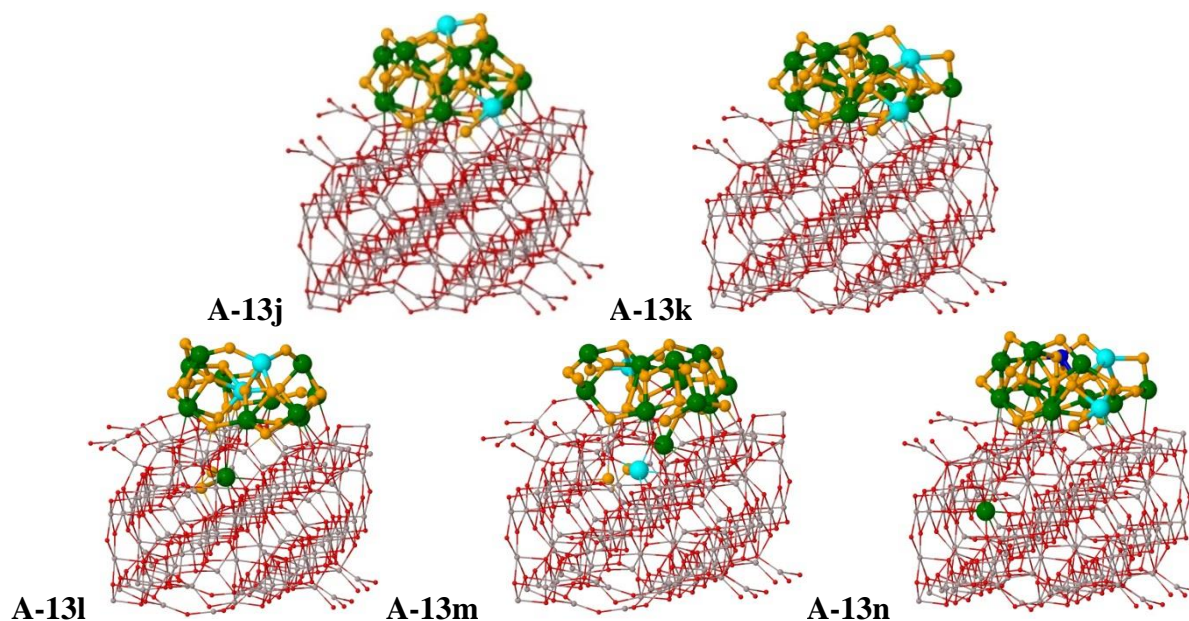
**Фигура 4.2-7** Оптимизирани структури на стехиометрични цериево-диоксидни наночастици отложени върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  повърхност: A-13d-g – обмен на  $\text{Ce}^{4+}$  от горния слой на наночастицата с  $\text{Al}^{3+}$  от обема; A-13h-i – обмен на  $\text{Ce}^{4+}$  катион от долния слой на наночастицата с  $\text{Al}^{3+}$  от обема. Обмененият  $\text{Al}^{3+}$  център е в син цвят.

#### *Редуцирана $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26-x}$ наночастица*

Както при структурите с две цериево-диоксидни частици отделянето на кислороден център води до възникване на два  $\text{Ce}^{3+}$  катиона (фиг. 4.2-8). В структури A-13j и A-13k са отделени двукоординирани кислородни аниони, за които в предходни изследвания е установено, че този процес е най-изгоден.<sup>4</sup> И в двата случая са отделени кислородни центрове от горния слой на наночастицата и единият редуциран цериев катион се намира в горния слой, а другият – в долния слой на наночастицата. Разликата в енергията на двете структури е много малка и е от порядъка на 0.1 eV (Табл. 4.2-3). Структура, A-13l е получена от A-13k чрез включване на една  $\text{CeO}_2$  частица в подповърхностна кухина и по-стабилност не се отличава от стр. A-13j и A-13k. Редуцираните цериеви катиони отново се намират в горния и долния слой на наночастицата. Друга структура с  $\text{Ce}^{3+}$  катиони, A-13m, е получена от A-13c чрез премахване на единия O център от двете включени в подповърхностни кухини  $\text{CeO}_2$  частици. Тя е с 1.0 eV по-неизгодна от най-стабилната структура, A-13j. Един от  $\text{Ce}^{3+}$  катионите се намира в горния слой на наночастицата, докато другият е локализиран в кухината. Структура A-13n е получена от структура A-13k чрез обмен на един  $\text{Ce}^{4+}$

катион от горния слой на наночастицата с  $Al^{3+}$  по аналогичен начин с този за стехиометричната структура, A-13f. И двата редуцирани центъра се намират в долния слой на наночастицата. Получената структура е по-нестабилна с около 2.7 eV в сравнение с началната, A-13k.

Енергиите за формиране на ваканции за структурите A-13j, A-13k и A-13l са около 0.2 eV, което предполага, че редуцирането на наночастицата настъпва спонтанно. За структурите с един  $Ce^{3+}$  катион в кухина и с обмен на  $Ce^{3+}$  енергиите за формиране на ваканция са много по-високи – съответно 1.1 и 3.0 eV.



**Фигура 4.2-8** Оптимизирани структури на редуцирани цериево-диоксидни наночастици отложени върху  $\gamma-Al_2O_3(100)$ : A-13j-k – отложена редуцирана  $Ce_{13}O_{25}$  наночастица; A-13l –  $Ce_{12}O_{23}$  отложена и една  $CeO_2$  частица в подповърхностна кухина; A-13m –  $Ce_{12}O_{23}$  отложена, един  $Ce^{3+}$  катион и една  $CeO_2$  частица в подповърхностна кухина; A-13n – отложена  $Ce_{13}O_{25}$  и обмен на  $Ce^{4+}$  катион с  $Al^{3+}$  център от обема на носителя.

От проведените квантово-химични изчисления са определени енталпията и ентропията за редуцираната и стехиометричната отложена наночастица и е симулирана относителната концентрация на тези частици при 300 K. Резултатите показват, че концентрацията на редуцираните частици във въздух при атмосферно налягане е 58%, по-висока от тази на стехиометричните наночастици.

Когато температурата е по-висока от 500 K всички цериево-диоксидни наночастици са редуцирани. Според анализът на факторите, които влияят върху формирането на

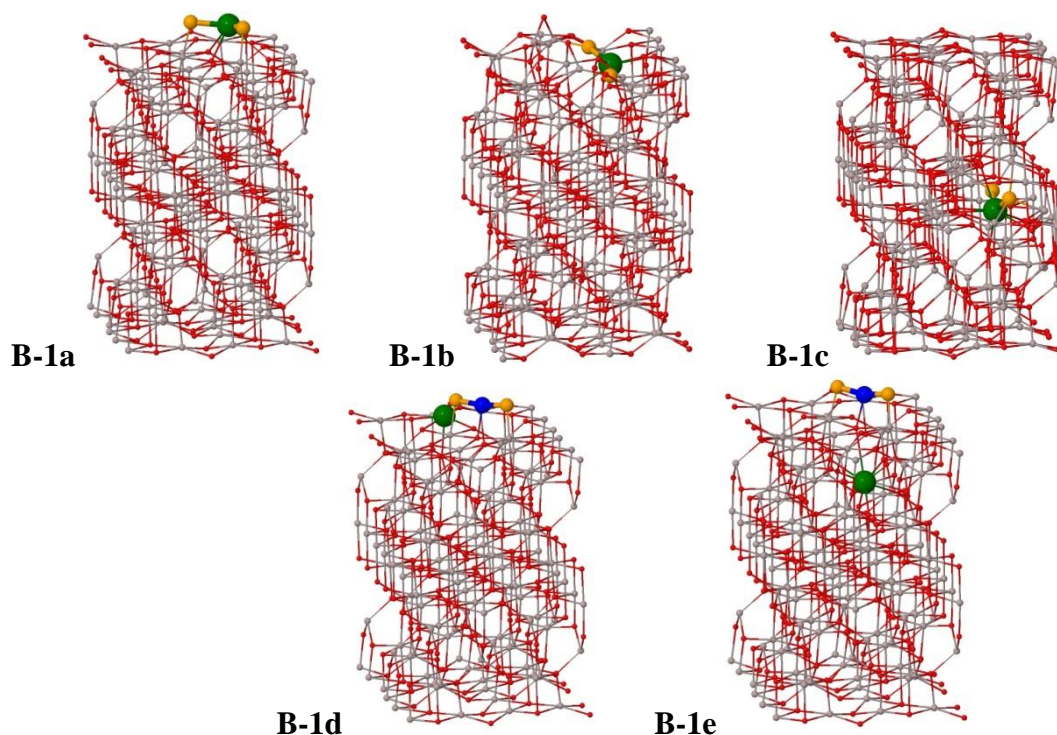
кислородни ваканции в цериево-диоксидните наночастици, Error! Bookmark not defined. съществува корелация между  $E_{vac}$  и разликата между електростатичните полета,  $\Delta V$  на кислороден анион с най-ниска по абсолютна стойност  $V(O)$  и  $Ce^{4+}$  катион с най-висока по абсолютна стойност  $V(Ce)$ .  $E_{vac}$  се понижава с увеличаване на разликата в електростатичното поле  $\Delta V$  между двете стойности. По тази причина е изчислено електростатичното поле при цериевите йони и при кислородните центрове в наночастицата, когато е отложена и когато е изолирана. За отложената наночастица,  $\Delta V$  е 14.1 eV, а за изолираната наночастица стойността на  $\Delta V$  е 13.5 eV. Според тенденциите, докладвани по-рано<sup>4</sup> повишаването на  $\Delta V$  за наночастицата при отлагане върху повърхността на гама-алуминиевия оксид с 0.6 eV води до намаляване на  $E_{vac}$  с 0.8-1.7 eV, което е в съгласие с изчислената в настоящата дисертация много ниска стойност на  $E_{vac}$  за отложената наночастица.

#### *4.2.2 Стехиометрични и редуцирани $Ce_nO_m$ частици върху $\gamma-Al_2O_3(001)$ повърхност*

##### *Стехиометрични и редуцирани $CeO_2$ частици*

Отложената  $CeO_2$  частица върху  $\gamma-Al_2O_3(001)$  повърхност е координирана към два кислородни центъра от носителя (фиг. 4.2-10, стр. В-1а). За разлика от (100) повърхността, тук процесът на включване на частицата в подповърхностна кухня е неизгоден с 3.8 eV, въпреки че по време на геометричната оптимизация цериево-диоксидната частица е изтласкана на повърхността (табл. 4.2-4, стр. В-1b). Включването във вътрешна кухня е още по-неизгоден процес, тъй като получената структура, В-1с е с 11.3 eV по-нестабилна, отколкото началната, В-1а.

Моделите с обмен на  $Ce^{4+}$  катиона с алуминиев център, който се намира на повърхността (фиг. 4.2-10, стр. В-1d) или в обема на носителя (стр. В-1е) са по-малко стабилни съответно с 1.7 и 3.0 eV по отношение на структура В-1а.



**Фигура 4.2-10** Оптимизирани структури на стехиометрични или редуцирани  $\text{CeO}_2$  частици отложени върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ : B-1a – отложена  $\text{CeO}_2$  частица; B-1b –  $\text{CeO}_2$  частица в подповърхностна кухня; B-1c – една  $\text{CeO}_2$  частица във вътрешна кухня; B-1d – обмен на  $\text{Ce}^{4+}$  с повърхостен  $\text{Al}^{3+}(5\text{O})$ ; B-1e – обмен на  $\text{Ce}^{4+}$  с  $\text{Al}^{3+}(4\text{O})$  в обема.

**Таблица 4.2-4** Резултати за  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$  повърхност и/или включени в кухнята на носителя  $\text{CeO}_2$  частици. Относителни енергии на включване на  $\text{CeO}_2$  частица/и или обмен на цериев катион с  $\text{Al}^{3+}$  йон ( $\Delta E$ , eV); енергии за формиране на кислородна ваканция ( $E_{\text{vac}}$ , eV), брой на съседните кислородните центрове около Ce катион (N); средно разстояние между цериевите и кислородните йони  $\langle \text{Ce-O} \rangle$ , и разстояние между цериевите катиони,  $r(\text{Ce-Ce})$  в pm.

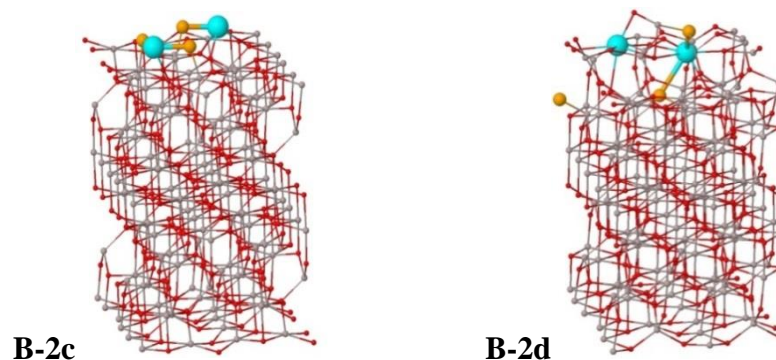
Стр.	Описание	$\Delta E$	$E_{\text{vac}}$	N	$\langle \text{Ce-O} \rangle$	$r(\text{Ce-Ce})$
<b>Една <math>\text{CeO}_2</math> частица</b>						
B-1a	$\text{CeO}_2$ отложена на повърхността	0.0		5	235	
B-1b	$\text{CeO}_2$ в подповърхностна кухня	3.8		6	235	
B-1c	$\text{CeO}_2$ във вътрешна кухня	11.3		8	236	
B-1d	обмен на $\text{Ce}^{4+}$ с повърх. $\text{Al}^{3+}(5\text{O})$	1.7		5	223	
B-1e	обмен на $\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}(4\text{O})$ от обема	3.0		8	246	
<b>една <math>\text{Ce}_2\text{O}_3</math> частица (получена от структурата с две <math>\text{CeO}_2</math> частици)</b>						
B-2c	$\text{Ce}_2\text{O}_3$ отложена на повърхността	0.0	2.6	4 <sup>a</sup> , 4 <sup>a</sup>	240 <sup>a</sup> , 239 <sup>a</sup>	675
B-2d	2 $\text{Ce}^{3+}$ в подповърхностна кухня	1.1	3.7	6 <sup>b</sup> , 6 <sup>b</sup>	251 <sup>b</sup> , 249 <sup>b</sup>	400

<sup>a</sup> отложени цериеви катиони

<sup>b</sup> включени или обменени цериеви катиони

### Редуцирани частици

Енергията за отделяне на кислороден център от структурата с две отложени частици е 2.6 eV и е подобна на тази за  $\text{CeO}_2(111)$  повърхност, (стр. В-2с). Тази стойност е с 0.5 eV по-ниска, отколкото за модела  $\text{Ce}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ . Моделирана е и структура, В-2d, с два  $\text{Ce}^{3+}$  катиона в две подповърхностни кухни, като по време на оптимизацията, както и при структура В-1b, цериевите катиони са изтласкани на повърхността, което води до значителната деформация (фиг. 4.2-11, стр. В-2d). Структурата е с 1.1 eV по-нестабилна в сравнение с началната, В-2с.



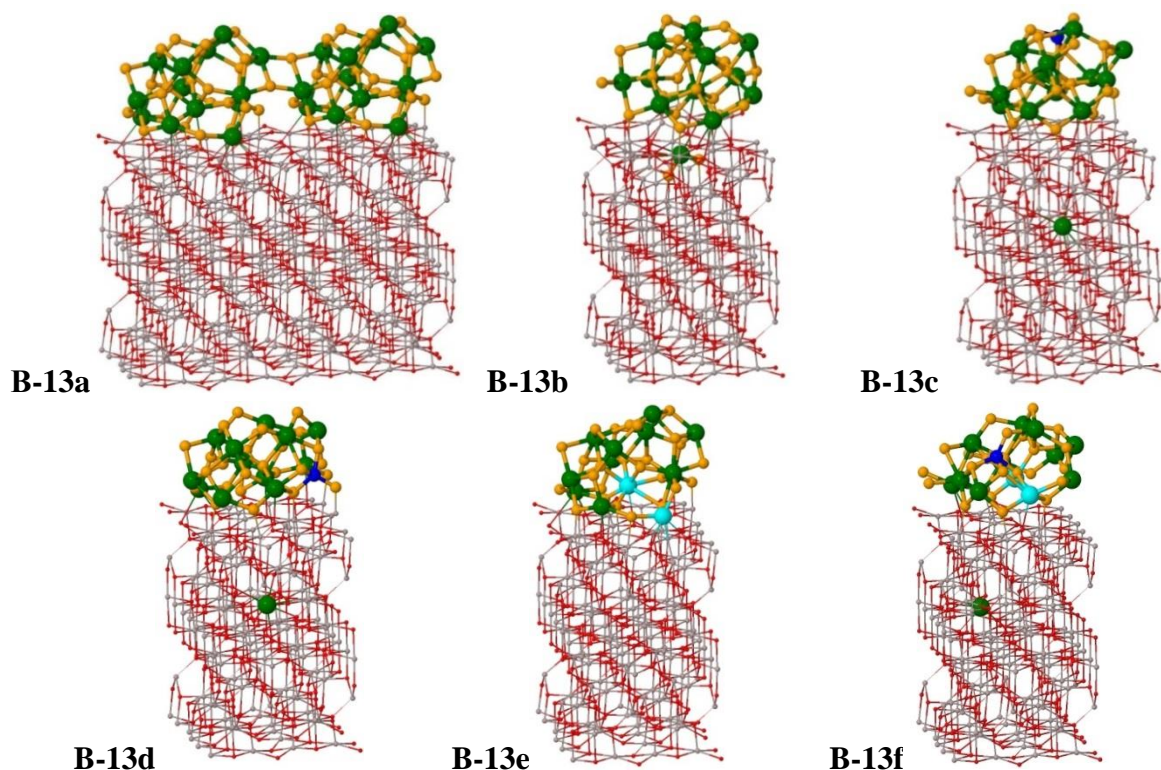
**Фигура 4.2-11.** Оптимизирани структури на редуцирани  $\text{CeO}_2$  частици отложени върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ : В-2с – два отложени  $\text{Ce}^{3+}$  катиона; В-2d – два  $\text{Ce}^{3+}$  катиона в подповърхностни кухни.

### Стехиометрична $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ наночастица

На фигура 4.2-12 е представен моделът на  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица отложена върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$  повърхност. Поради по-малката площ на повърхността на периодичния модел, цериевите и кислородните центрове от наночастицата са свързани помежду си на границата на съседните клетки, което води до формиране на наножица. Не се наблюдават добре дефинирани слоеве, както при  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  структурата. Включването на една частица  $\text{CeO}_2$  в подповърхностна кухня е неизгодно с 8.7 eV спрямо началната структура, В-13а (табл.4.2-6).

В структури В-13с и В-13d,  $\text{Ce}^{4+}$  катион съответно от горния и от долния слой на наночастицата е обменен с алуминиев център, който е координиран с шест кислородни аниона. И в двата случая обменът не е изгоден, като първата структура е с 4.8 eV, а втората с 3.9 eV по-нестабилна от началната, В-13а.





**Фигура 4.2-12** Оптимизирани структури на стехиометрични или редуцирани цериево-диоксидни наночастици върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$  повърхност: В-13а – отложена  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица; В-13b – отложена  $\text{Ce}_{12}\text{O}_{24}$  наночастица и една  $\text{CeO}_2$  частица в подповърхностна кухина; В-13c – отложена  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица и обмен на  $\text{Ce}^{4+}$  катион от горния слой на наночастицата с  $\text{Al}^{3+}$  катион от обема на носителя; В-13d - отложена  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  и обмен на  $\text{Ce}^{4+}$  катион от долния слой на наночастицата с  $\text{Al}^{3+}$  катион от обема на носителя; В-13e – отложена  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{25}$  наночастица; В-13f – обмен на  $\text{Al}^{3+}$  център от обема с  $\text{Ce}^{4+}$  катион от горния слой на редуцираната наночастица.

Моделирани са и две редуцирани наночастици. В първия модел, В-13e е премахнат двукоординиран кислороден йон от отложената  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица и редуцираните цериеви катиони се намират в долния слой на наночастицата. Энергията за формиране на ваканция е 1.2 eV и е с 1 eV по-висока от съответната за  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{25}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  структурата, но с 1.4 eV по-ниска от тази за  $\text{CeO}_2(111)$  повърхността. В другата структура, В-13f е обменен цериев катион от горния слой на наночастицата с алуминиев катион от обема на носителя, който е координиран с четири кислородни центъра. Двата  $\text{Ce}^{3+}$  катиона отново са локализирани в долния слой на наночастицата като структурата е с 5.2 eV по-нестабилна от началната, В-13e, което води и до повишаване на необходимата енергия за формиране на ваканция до 11.2 eV спрямо стехиометричната отложена наночастица.

**Таблица 4.2-6** Резултати за стехиометрична или редуцирана  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица отложена върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$  повърхност. Относителни енергии на включване на  $\text{CeO}_2$  частица/и или обмен на цериев катион с  $\text{Al}^{3+}$  йон ( $\Delta E$ , eV); енергии за формиране на кислородна ваканция ( $E_{\text{vac}}$ , eV), брой на съседните кислородните центрове около преместения Ce катион (N); средно разстояние между цериевите и кислородните йони  $\langle\text{Ce-O}\rangle$  в pm.

Стр.	Описание	$\Delta E$	$E_{\text{vac}}$	N	$\langle\text{Ce-O}\rangle$
<b>Стехиометрична наночастица</b>					
B-13a	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ отложена на повърхността	0.0			
B-13b	$\text{Ce}_{12}\text{O}_{24}$ отложена, $1\text{CeO}_2$ в подповърхностна	8.7		6 <sup>a</sup>	237 <sup>a</sup>
B-13c	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , обмен на горен $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$ от обема	4.8		7 <sup>a</sup>	232 <sup>a</sup>
B-13d	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ от долния слой с $\text{Al}^{3+}$ от обема	3.9		7 <sup>a</sup>	231 <sup>a</sup>
<b>Редуцирана наночастица</b>					
B-13e	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{25}$ отложена на повърхността	0.0	1.2		
B-13f	$\text{Ce}_{13}\text{O}_{25}$ , обмен на $1\text{Ce}^{4+}$ с $\text{Al}^{3+}$ от обема	5.2	11.2	6 <sup>a</sup>	237 <sup>a</sup>

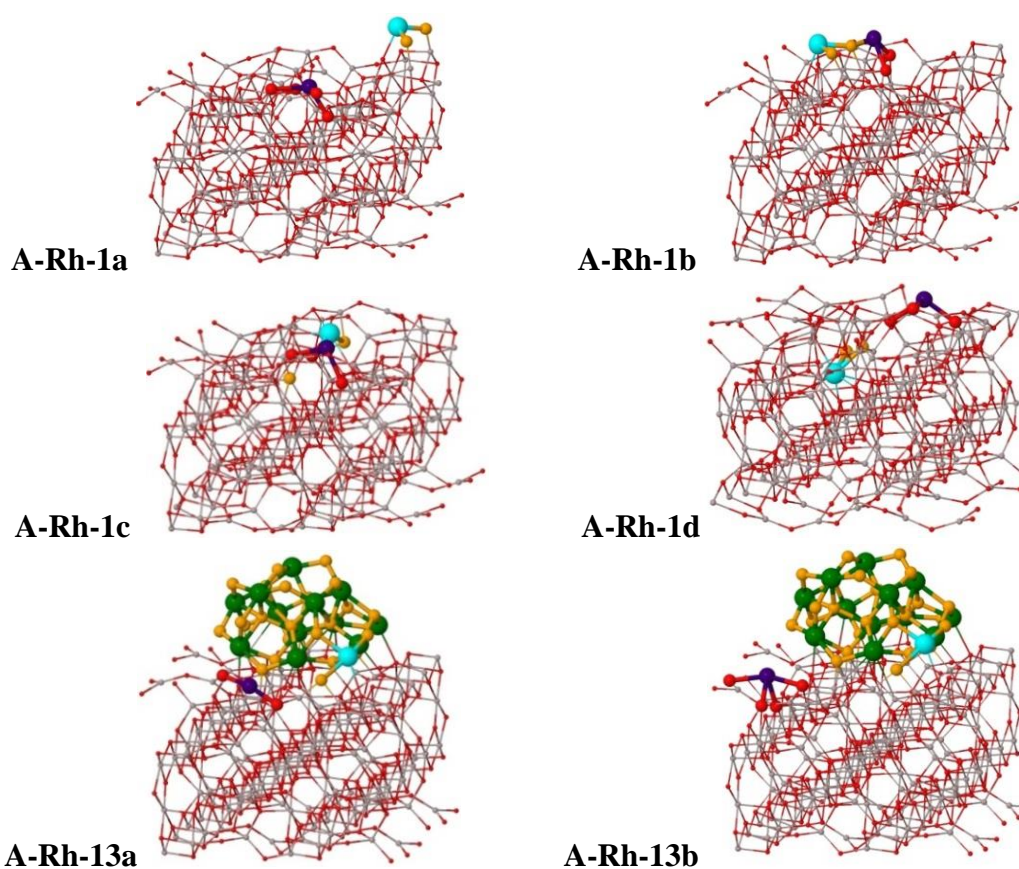
<sup>a</sup> включени или обменени цериеви катиони

#### 4.2.3 Отлагане на един родиев атом върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ повърхност

Въз основа на предходните резултати е избрана (100) повърхността, върху която да се отложи един родиев атом в различните структури с една цериево-диоксидна частица или наночастица. Моделирани са три типа структури с родиев атом: 1) една  $\text{CeO}_2$  частица на повърхността; 2) една  $\text{CeO}_2$  частица в кухина на носителя и 3)  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица (фиг. 4.2-13). Във всички моделирани структури отлагането на родиев атом води до редуциране на един  $\text{Ce}^{4+}$  катион до  $\text{Ce}^{3+}$  и окисление на  $\text{Rh}^0$  до  $\text{Rh}^+$ , което е в съгласие с предходни изследвания<sup>16-18</sup>

Структура A-Rh-1a е получена от структура A-1a като разстоянието между родиевия и цериевия катион е 872 pm. Адсорбционната енергия на родия е -3.3 eV, като той е координиран към четири кислородни центъра от повърхността на носителя. В структура A-Rh-1b родиевият катион се намира значително по-близо до цериевия катион (415 pm), като  $\text{Rh}^+$  е координиран към два кислородни центъра от алуминиевия оксид и един кислороден йон от цериево-диоксидната частица. Структурата е с 1.0 eV по-стабилна от A-Rh-1a, но адсорбционната енергия на родия е по-висока по абсолютна стойност, -4.4 eV. Най-стабилен е модел A-Rh-1c (табл. 4.2-7,  $\Delta E = -1.4$  eV), който е получен от структурата с една цериево-диоксидна частица в подповърхностна кухина –

A-1b. Родиевият катион се намира на разстояние 381 pm от  $\text{Ce}^{3+}$  катиона и е координиран към три кислородни центъра, от които единият е общ с цериево-диоксидната частица. Стойността на адсорбционната енергия на родия е -3.5 eV и е много близка до получената в друго изследване за адсорбция на Rh върху  $\text{CeO}_2(111)$  повърхност, -3.7 eV.<sup>17</sup> В структурата A-Rh-1d, цериево-диоксидната частица се намира в кухина на алуминиевия оксид и разстоянието между отложения на повърхността родий и цериевия катион е 834 pm, а координационното число на родия е четири. Енергията на тази структура е по-висока с 2.8 eV, а адсорбционната енергия на родия е с 0.4 eV по-ниска от съответните енергии за структурата A-Rh-1a.



**Фигура 4.2-13** Оптимизирани модели на структурите с отложен Rh атом и цериев диоксид върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ : A-1a-Rh и A-1b-Rh – отложени Rh йон и една частица  $\text{CeO}_2$ ; A-Rh-1c – отложени Rh йон и една частица  $\text{CeO}_2$  в подповърхностна кухина; A-Rh-1d – отложени Rh йон и една частица  $\text{CeO}_2$  във вътрешна кухина; A-Rh-13a и A-Rh-13b – отложени Rh и  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица. Rh е в лилав цвят,  $\text{Ce}^{3+}$  – син и  $\text{Ce}^{4+}$  – зелен.

При сравняване на стойностите за енергиите в таблици 4.2-1 и 4.2-7 прави впечатление, че енергетичните разлики между структурите с родий се определят главно от относителната стабилност на съответните структури без родий. Например,

енергетичните разлики по отношение на структура A-Rh-1a за модели A-Rh-1c и A-Rh-1d: -1.4 eV и 2.8 eV отговарят на тези за структури A-1b и A-1c: -1.3 eV и 2.4 eV.

В структура A-Rh-13a, първоначално родият е бил разположен на границата между носителя и  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица, но след оптимизация се отдалечава от наночастицата, като разстоянието между него и най-близкия  $\text{Ce}^{4+}$  катион е 432 pm. Адсорбционната енергия на координирания към два кислородни центъра от алуминиевия оксид родий е -5.2 eV и е най-високата получена по абсолютна стойност от всички моделирани системи. Във втората структура с наночастица - A-Rh-13b,  $\text{Rh}^+$  е координиран към четири кислородни центъра и се намира по-близо до наночастицата, като разстоянието до най-близкия катион, който е  $\text{Ce}^{4+}$ , е 392 pm. Тази структура е по-нестабилна с 1.3 eV от първата.

**Таблица 4.2-7** Относителна стабилност по отношение на структура A-Rh-1a ( $\Delta E$ , eV) и адсорбционна енергия на отложен Rh атом ( $E_{\text{ads}}$ , eV) в моделираните Rh/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) структури. Брой на съседните кислородни центрове на Rh (M); брой на съседните кислородни центрове на Ce от CeO<sub>2</sub> частица (N); средно разстояние между цериевите и кислородните йони <Ce-O> и разстояние между Rh и редуцираният цериев катион  $r(\text{Rh}-\text{Ce}^{3+})$ , в pm.

Стр.	Описание	$\Delta E$	$E_{\text{ads}}$	$r(\text{Rh}-\text{Ce}^{3+})$	M	<Rh-O>	N	<Ce-O>
A-Rh-1a	Rh, CeO <sub>2</sub> отложен	0.0	-3.3	872	4	232	3	207
A-Rh-1b	Rh, CeO <sub>2</sub> отложен	-1.0	-4.4	415	3	214	4	228
A-Rh-1c	Rh, CeO <sub>2</sub> в подповърх. кухина	-1.4	-3.5	381	4	235	6	252
A-Rh-1d	Rh, CeO <sub>2</sub> вътрешна кухина	2.8	-2.9	834	3	231	6	245
A-Rh-13a	Rh, Ce <sub>13</sub> O <sub>26</sub> отложен	0.0	-5.2	668	2	198		
A-Rh-13b	Rh, Ce <sub>13</sub> O <sub>26</sub> отложен	1.3	-3.9	989	4	233		
A-RhO-1a	RhO, CeO <sub>2</sub> отложен		-1.8 <sup>a</sup>	855	4	205	3	217
A-RhO-13a	RhO, Ce <sub>13</sub> O <sub>26</sub> отложен		-0.8 <sup>a</sup>	685	3	196		

<sup>a</sup> Енергетична стабилизация при адсорбцията на 1/2O<sub>2</sub> върху съответната структура без допълнителен O.

За да бъде изяснено окислителното състояние на родиевия център в силно окислителни условия са моделирани две структури с допълнителен кислороден център. Подобен подход е използван от Aleksandrov и съавтори при моделиране на платинови йони върху цериево-диоксидна наночастица.<sup>6</sup> В структури A-Rh-1a и A-Rh-13a е добавен O център към родия, като по този начин се образува RhO частица. И в двата случая се наблюдава редуциране на един  $\text{Ce}^{4+}$  катион до  $\text{Ce}^{3+}$ , което води до формален заряд на частицата RhO 1+. Това означава, че допълнителният кислороден атом води до по-нататъчно окисление на родиевия катион до +3.

#### 4.2.4 Сравнение между отложените цериево-оксидни частици и цериево-диоксидна повърхност и наночастици

Резултатите от квантово-химичното моделиране показват, че отлагането на една или две  $\text{CeO}_2$  частици, или на цериево-диоксидна наночастица върху (001) повърхност е по-неизгодно, отколкото върху (100) повърхност. Процесът на включване на  $\text{CeO}_2$  частици в структурата на алуминиевия оксид не е изгоден за никоя от моделираните структури върху (001) повърхност, докато за (100) повърхността включването на една и две частици в подповърхностните кухини е изгодно по отношение на отложената на повърхността цериево-диоксидна наночастица. Обменът на  $\text{Ce}^{4+}$  катион с алуминиев център е изгоден само в случая на (100) повърхност, най-вероятно поради наличието на трикоординирани алуминиеви катиони на повърхността, които са по-мобилни в кристалната решетка на носителя, отколкото четири- и петкоординираните йони. Ето защо, получените резултати предполагат, че отлагането и/или включването на  $\text{CeO}_2$  частици (от  $\text{CeO}_2(111)$  повърхност) върху или в алуминиевия оксид е изгодно за  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  повърхност, но не и за  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ . Това наблюдение може да бъде обяснено с по-ограничената гъвкавост на (001) повърхност в сравнение с (100) повърхност. Тъй като последната е по-подвижна, проникването на частици в подповърхностите кухини е улеснено. Отлагането на малка цериево-диоксидна наночастица (в сравнение със стабилността на съответната структура в слой с  $\text{CeO}_2(111)$  повърхност)<sup>19</sup> и върху двете повърхности е екзотермичен процес, но свързването между наночастицата и носителя е по-силно при (100) повърхност,  $-15.6$  eV сравнено с  $-9.8$  eV за (001) повърхност. Процесът на отделяне на кислороден атом от структурите с две цериево-диоксидни частици и за двете повърхности е силно ендотермичен; стойностите на  $E_{\text{vac}}$  са между  $2.6$  и  $8.3$  eV. Migani и съавтори<sup>4</sup> са установили за серия стехиометрични наночастици  $(\text{CeO}_2)_n$ , че енергията за формиране на кислородна ваканция е най-ниска, когато се отделят двукоординирани кислородни центрове, като стойностите на  $E_{\text{vac}}$  варират от  $0.46$  eV ( $n = 80$ ) до  $1.67$  eV ( $n = 21$ ). От моделите на отложена цериево-диоксидна наночастица, представени в дисертацията, е премахнат двукоординиран кислороден център от горната част на наночастицата. За моделите върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  повърхност процесът е слабо ендотермичен,  $0.2\text{--}0.3$  eV, което показва, че при тези системи процесът на формиране на кислородни ваканции протича спонтанно при стайна температура. Енергията за редукция на цериево-диоксидна наночастица отложена върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$  повърхност е с около  $1$  eV по-висока, но остава по-ниска от стойността за цериево-диоксидните (111), (110) и (100) повърхности,<sup>3</sup> както и за някои наночастици.<sup>4</sup>

## 5. Изводи

### 5.1 Изводи от изследването на влиянието на концентрацията на въглеродния оксид върху разлагането на отложен платинов клъстер върху различен носител

Върху  $\text{CeO}_2(111)$  повърхност покритият с въглероден оксид платинов клъстер съществува едновременно с адсорбирани върху носителя  $\text{Pt}^0(\text{CO})$  комплекси. В тази каталитична система активните каталитични центрове за конверсия на  $\text{CO}$  могат да бъдат както метален клъстер с адсорбирани върху него молекули въглероден оксид, така и монокарбонилни комплекси. След приключване на реакцията, изолираните платиновни частици агрегират обратно до клъстери, тъй като те са значително по-стабилни от изолираните платиновни атоми в отсъствие на  $\text{CO}$ .

Върху цериево-диоксидна наночастица е предпочетена дисоциацията на покрития с  $\text{CO}$  платинов клъстер до  $\text{Pt}^{2+}(\text{CO})_2$  комплекси поради по-високата редуцируемост на носителя и наличието на ниско (двукоординирани) координирани кислородни центрове. Този резултат предполага, че в реакционни условия активните центрове върху наночастиците са най-вероятно  $\text{Pt}^{2+}(\text{CO})_2$  комплекси. След приключване на реакцията изолираните платиновни частици агломерират или формират плоско-квадратни комплекси, ако има подходящи свободни  $\{100\}$  центрове върху носителя.

Формирането на  $\text{Pt}^{2+}(\text{CO})_2$  комплекси върху нередуцируем оксид като гама-алуминиевия не е възможно, тъй като не може да настъпи окисление на  $\text{Pt}^0$  до  $\text{Pt}^{2+}$ . Разлагането на платиновия клъстер, върху който са адсорбирани молекули въглероден оксид до  $\text{Pt}^0(\text{CO})$  комплекси и  $\text{Pt}^0$  е ендотермичен процес с реакционна енергия от около  $40 \text{ kJ/mol}$ . Затова при наличие на въглероден оксид отложения клъстер върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$  повърхност е стабилен и не се дисоциира. Адсорбцията на  $\text{CO}$  върху платиновия клъстер в тази система води до намаляване на броя контакти между атомите на отложения метален клъстер и кислородните центрове от повърхността, което отслабва свързването на клъстера с повърхността и улеснява подвижността му.

Получените резултати потвърждават ключовата роля на типа и морфологията на носителя върху влиянието на въглеродния оксид върху стабилността на нанесени платиновни клъстери по отношение на тяхното разпадане. Изводите могат да помогнат за изясняването на типа на активните центрове в каталитичните реакции, които зависят от вида на носителя и за изясняване на динамичните промени в морфологията и окислителното състояние на платиновите центрове при промяна на условията, в които се намира системата. По-специално, типът на платиновите частици по време на

каталитичния процес може да бъде различен от този преди и след протичане на реакцията на окисление на CO.

## 5.2 Изводи от изследването на каталитичните системи $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Rh}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Включването на  $\text{Ce}^{4+}$  катиони в кухините на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  е изгоден процес по отношение на отложени на повърхността частици само когато частиците са включени в подповърхностни кухини на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ . Включването на цериеви катиони в подповърхностни кухини е екзотермичен процес и по отношение на отложената  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$  наночастица върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  повърхност.

Най-стабилна е структура, в която една цериево-диоксидна частица от горния слой на наночастицата е отделена и е координирана към повърхността на алуминиевия оксид. Това означава, че при наличие на свободна повърхност от носителя, е предпочетено формирането на повърхностен слой от цериев диоксид вместо формирането на тримерни структури. Обменът на  $\text{Al}^{3+}$  катион с  $\text{Ce}^{4+}$  катион от горния слой на наночастицата е енергетично неутрален процес, но при обмен на цериев катион на границата с алуминиевия оксид процесът е ендотермичен.

Опитите за моделиране на включване на  $\text{Ce}^{3+}$  катиони във вътрешни кухини на алуминиевия оксид за системите  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$  и  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$  не са успешни, тъй като  $\text{Ce}^{3+}$  катионите възникват в отложената наночастица на повърхността, а включените в алуминиевия оксид цериеви катиони остават в окислително състояние +4.

Отлагането на малка цериево-диоксидна наночастица,  $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ , върху (100) или (001) повърхност от  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  понижава значително необходимата енергия за формиране на кислородна ваканция. Ефектът от понижаването се изразява в спонтанна редукция на цериевия диоксид върху (100) повърхност, което е вероятната причина за експерименталното наблюдаване на  $\text{Ce}^{3+}$  катиони в системата  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  дори след окисление.

Във всички моделирани структури с отложен родиев атом или RhO частица върху системата  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  се наблюдава спонтанен електронен трансфер от родия към цериев йон, което води до редуциране на  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$  и окислението на родиевия център до  $\text{Rh}^+$ . Само в присъствие на отложен родий, включените в структурата на алуминиевия оксид цериеви катиони се редуцират до  $\text{Ce}^{3+}$ .

## Цитирана литература

- <sup>1</sup> J. Paier, C. Penschke, J. Sauer, Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 3949-3985.
- <sup>2</sup> M. Hatanaka, N. Takahashi, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, A. Suda, H. Shinjoh, Reversible changes in the Pt oxidation state and nanostructure on a ceria-based supported Pt, *J. Catal.*, 2009, 266, 182-190.
- <sup>3</sup> A. Bruix, K. M. Neyman, Modeling Ceria-Based Nanomaterials for Catalysis and Related Applications, *Catal. Lett.*, **2016**, 146, 2053-2080.
- <sup>4</sup> A. Migani, G. N. Vayssilov, S.T. Bromley, Dramatic reduction of the oxygen vacancy formation energy in ceria particles: a possible key to their remarkable reactivity at the nanoscale. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 10535–10546.
- <sup>5</sup> A. Bruix, Y. Lykhach, I. Matolínová, A. Neitzel, T. Skála, N. Tsud, M. Vorokhta, V. Stetsovych, K. Ševčíková, J. Mysliveček, R. Fiala, M. Václavů, K. C. Prince, St. Bruyère, V. Potin, F. Illas, V. Matolín, J. Libuda, K. M. Neyman, Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 10525-10530.
- <sup>6</sup> H. A. Aleksandrov, K. M. Neyman, G. N. Vayssilov, The structure and stability of reduced and oxidized mononuclear platinum species on nanostructured ceria from density functional modeling, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 14551-14560.
- <sup>7</sup> F. Dvořák, M. F. Camellone, A. Tovt, N.-D. Tran, F. R. Negreiros, Mykhailo Vorokhta, T. Skála, I. Matolínová, J. Mysliveček, V. Matolín, S. Fabris, Creating single-atom Pt-ceria catalysts by surface step decoration, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 10801.
- <sup>8</sup> Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts, *Sci.*, **2003**, 301, 935-938.
- <sup>9</sup> R. B. Duarte, O. V. Safonova, F. Krumeich, M. Makosch, J. A. Van Bokhoven, Oxidation State of Ce in CeO<sub>2</sub>-Promoted Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts during Methane Steam Reforming: H<sub>2</sub>O Activation and Alumina Stabilization, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 1956-1964.
- <sup>10</sup> V. Pitchon, J. F. Zins, L. Hilaire, G. Maire, Influence of platinum on the reducibility of rare earth oxides supported on alumina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1996**, 59, 203-209.
- <sup>11</sup> G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, 6, 15-50.
- <sup>12</sup> J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244-13249.
- <sup>13</sup> G. N. Vayssilov, A. Migani, K. Neyman, Density Functional Modeling of the Interactions of Platinum Clusters with CeO<sub>2</sub> Nanoparticles of Different Size, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 16081-16086.
- <sup>14</sup> M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces, *J. Catal.*, **2004**, 226, 54-68.
- <sup>15</sup> C.-R. Chang, Z.-J. Zhao, K. Köhler, A. Genest, J. Li, N. Rösch, Theoretical study on the leaching of palladium in a CO atmosphere, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 2238-2248
- <sup>16</sup> Z. Lu and Z. Yang, Interfacial properties of NM/CeO<sub>2</sub>(111) (NM = noble metal atoms or clusters of Pd, Pt and Rh): a first principles study, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2010**, 22, 475003.
- <sup>17</sup> K. Hermansson, C. W. M. Castleton, Several different charge transfer and Ce<sup>3+</sup> localization scenarios for Rh–CeO<sub>2</sub>(111), *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 2333-2345.
- <sup>18</sup> Y. M. Choi, M. Scott, T. Söhnle, H. Idriss, A DFT + U computational study on stoichiometric and oxygen deficient M–CeO<sub>2</sub> systems (M = Pd<sub>1</sub>, Rh<sub>1</sub>, Rh<sub>10</sub>, Pd<sub>10</sub> and Rh<sub>4</sub>Pd<sub>6</sub>), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 22588-22599.
- <sup>19</sup> M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, H. A. Aleksandrov, P. St. Petkov, G. N. Vayssilov, K. I. Hadjiivanov, Formation of N<sub>3</sub><sup>-</sup> during interaction of NO with reduced ceria, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 5668-5671.



Резултатите от представения дисертационен труд са включени в следните научни публикации:

1. I. Z. Koleva, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, Decomposition behavior of platinum clusters supported on ceria and  $\gamma$ -alumina in presence of carbon monoxide, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, Accepted Manuscript, DOI: 10.1039/C6CY02586B

(ИФ=5.287)

2. I. Z. Koleva, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, R. Duarte, J. A. van Bokhoven, Relative stability and reducibility of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Rh/CeO}_2$  species on the surface and in the cavities of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : a periodic DFT study, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 22389-22401.

(ИФ=4.449)

Публикации, които не са включени в дисертационния труд:

K.-H. Tan, R. R. Mukti, K.-L. Wong, B. Rigaud, T. C. Ling, H. A. Aleksandrov, I. Z. Koleva, G. N. Vayssilov, S. Mintova, E.-P. Ng, Inhibition of Palm Oil Oxidation by Zeolite Nanocrystals, *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63, 4655-4663.

Забелязани цитати на публикация 2.:

Z. Kaawar, C. Müller, B. Paulus, Theoretical investigations of the CO adsorption on  $\text{ZnF}_2$  surfaces, *Surf. Sci.*, **2017**, 656, 48-53.

Участия в конференции:

1. „Адсорбция на въглероден оксид върху  $\text{Pt}_{10}/\text{CeO}_2(\text{III})$ “ (устен доклад), XV Национална конференция по химия за студенти и докторанти 2016, 18-20 май 2016, София
2. “Relative stability of  $\text{CeO}_2$  species on the surfaces and in the cavities of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : A periodic DFT study” (постер)р Reducible oxide chemistry, structure and functions” 12-14 November, 2014, Barcelona, Spain
3. „Relative stability of  $\text{CeO}_2$  species on the surfaces and in the cavities of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : A periodic DFT study“ (устен доклад), 2nd international conference “Advanced Functional Materials”, 3-6 September, 2014, Nessebar,
4. “Relative stability of  $\text{CeO}_2$  species on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface and in subsurface cavities: A periodic DFT study” (устен доклад), Workshop “Synthesis and Characterization of Nano-materials”, 3-6 April, 2014, Borovets, Bulgaria.
5. „Изследване на относителната стабилност на  $\text{CeO}_2$  частици отложени върху повърхност от  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и разположени в кухини“ (устен доклад), „XIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти 2014”, 21-23 май, 2014, София