

Квантово-химическое исследование сегрегации Pd на поверхности наночастиц PdAu в реакционной среде

Маматкулов М.И., Юданов И.В., Нейман К.М.

mikhail@catalysis.ru

*Лаборатория квантовой химии
Институт катализа СО РАН*

Новосибирск

Мотивация исследования

- Металлические наночастицы обладают интересными каталитическими свойствами, обусловленными их размерами.

M. Haruta, M. Date / Applied Catalysis A: General 222 (2001) 427–437

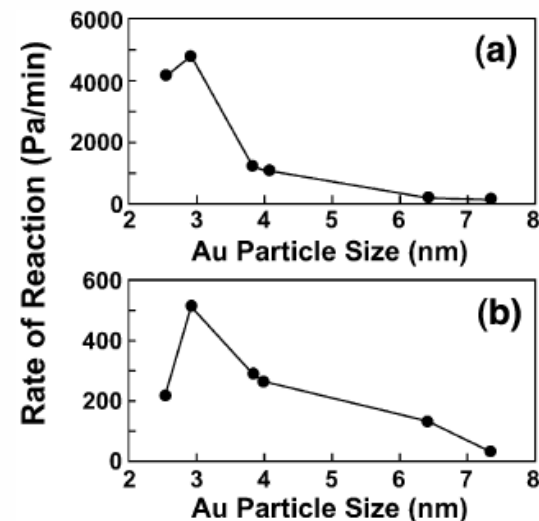


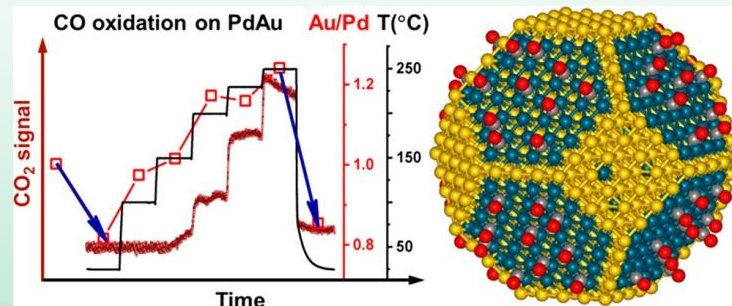
Fig. 7. Dependence of catalytic activity of Au/Al₂O₃ catalyst for (a) CO oxidation and (b) acetylene hydrogenation on the diameter of Au particles [77].

- Добавление второго металла в монометаллические наночастицы позволяет улучшить их каталитические свойства
- Добавление палладия в наночастицы золота, повышает их тугоплавкость и, следовательно, время жизни
- Структура и свойства биметаллических наночастиц далеки от полного понимания ввиду их сложности

Мотивация исследования

Экспериментальное исследование окисления CO в присутствии палладий-золотых наночастиц

- Реакция идёт только при температурах выше 150 °C когда CO десорбирован с поверхности катализатора
- При более низких температурах палладий сегрегирован к поверхности катализатора
- Сегрегация Pd, по-видимому, вызвана сильным взаимодействием Pd-CO

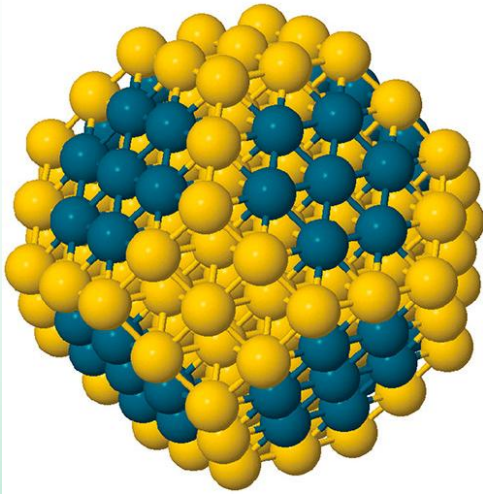


A. V. Bukhtiyarov, I. P. Prosvirin, A. A. Saraev, A. Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, V. I. Bukhtiyarov, Faraday Discuss. 208 (2018) 255.

Вопросы для квантовой химии (DFT):

- Как атомы палладия и золота распределены в наночастице?
- Как адсорбция CO влияет на это распределение?

Поиск глобального минимума энергии



- Наночастица, содержащая 145 атомов золота и 56 атомов палладия

- Как эти атомы расположены в наночастице (энергетический минимум)?

- Общее число всех возможных конфигураций

$$\frac{201!}{56! \times 145!} = \underline{2.8 \times 10^{50}}$$

- Один расчет методом Теории Функционала Плотности (DFT) занимает 10 часов минимум

- Расчёт методом Монте-Карло требует оценки $\sim 10^4$ структур

- Необходим метод быстрой оценки энергии

Топологический метод (Козлов, Нейман – Университет Барселоны)

$$E_{TOP} = E_0 + \epsilon_{BOND}^{Au-Pd} N_{BOND}^{Au-Pd} + \epsilon_{CORNER}^{Au} N_{CORNER}^{Au} + \epsilon_{EDGE}^{Au} N_{EDGE}^{Au} + \epsilon_{TERRACE}^{Au} N_{TERRACE}^{Au}$$

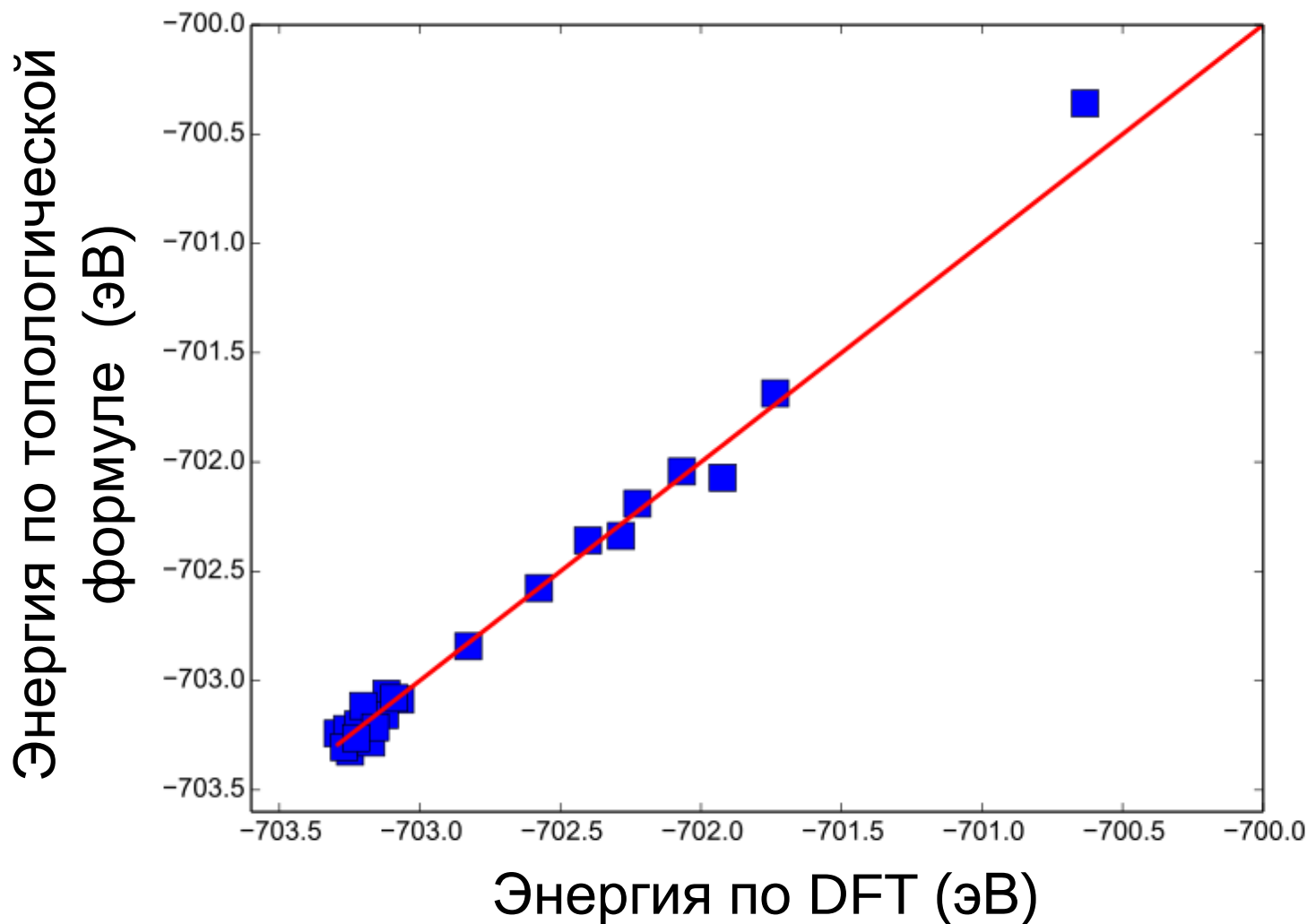
N_{BOND}^{Au-Pd} - Количество связей Au-Pd

N_{EDGE}^{Au} , N_{CORNER}^{Au} , $N_{TERRACE}^{Au}$ - Числа атомов золота на рёбрах, углах и гранях, **считаются за доли секунды**

ϵ - соответствующие энергетические вклады (**константы**).
Параметризуются расчетами DFT.
Всего требуется оценка порядка 20 структур методом DFT.

Применение метода Монте-Карло становится возможным

Топологический метод (Козлов, Нейман – Университет Барселоны)



Поиск минимума энергии

Энергетические дескрипторы системы $\text{Au}_{145}\text{Pd}_{56}$

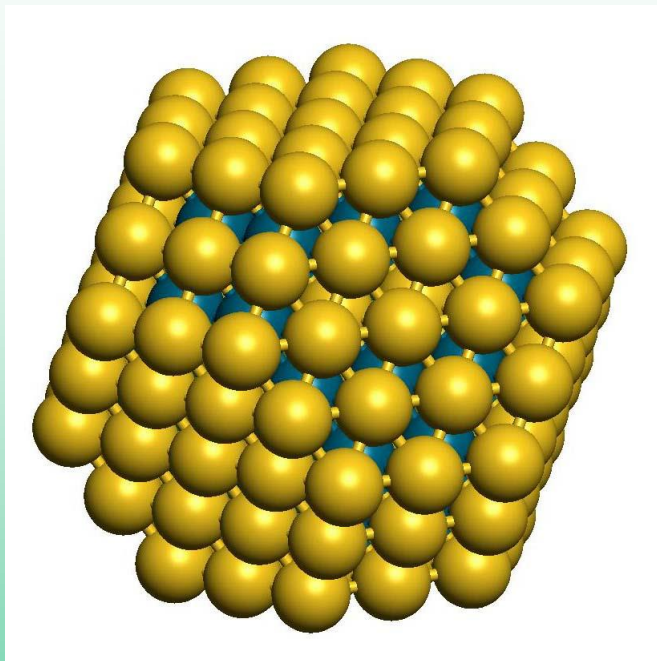
ϵ_{BOND}^{Au-Pd}	ϵ_{CORNER}^{Au}	ϵ_{EDGE}^{Au}	$\epsilon_{TERRACE}^{Au}$
-0.026 eV	-0.370 eV	-0.336 eV	-0.192 eV

В структурах, близких к минимуму энергии

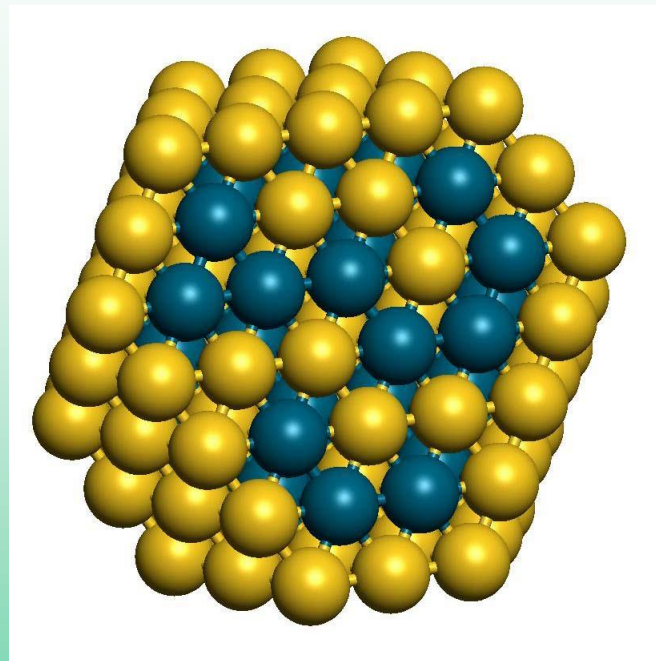
- (i) Атомы Au занимают центры с низкой координацией
- (ii) Золото имеет тенденцию к смешению с палладием

Поиск минимума энергии

вид сбоку



вид в разрезе

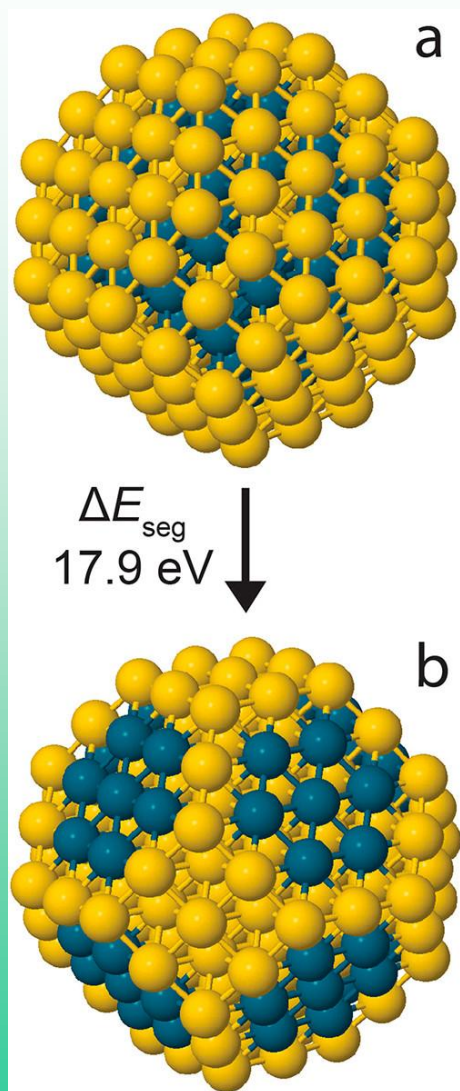


В структурах, близких к минимуму энергии

(i) Атомы Au занимают центры с низкой координацией

(ii) Золото имеет тенденцию к смешению с палладием

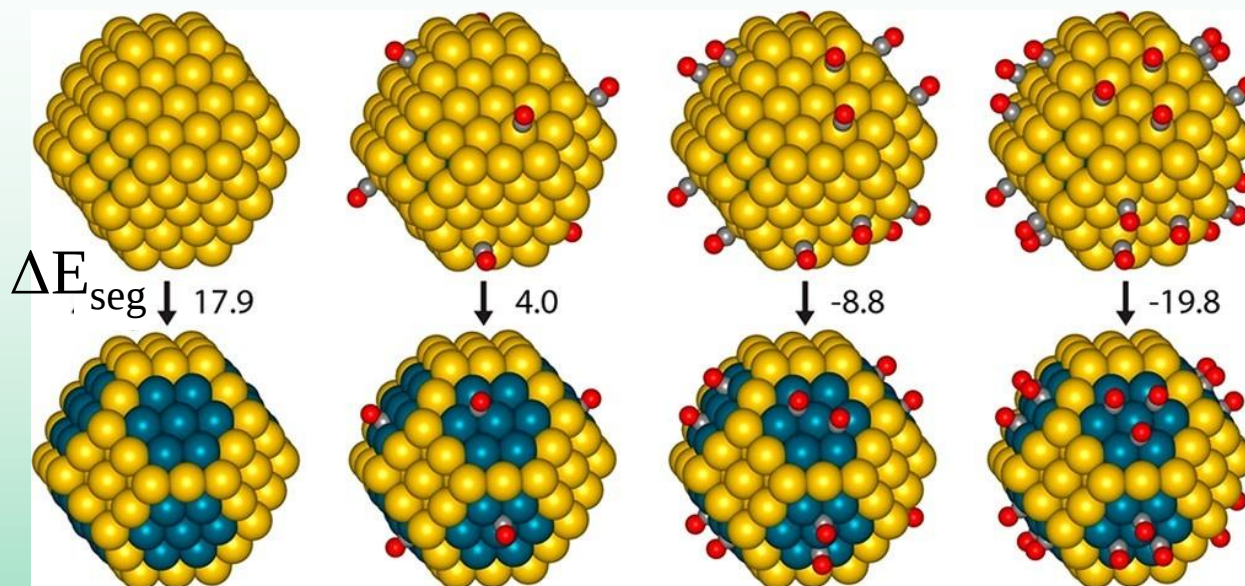
Энергия сегрегации



Энергия сегрегации это разница между энергией структуры с палладием на поверхности частицы и энергией структуры с палладием внутри частицы.

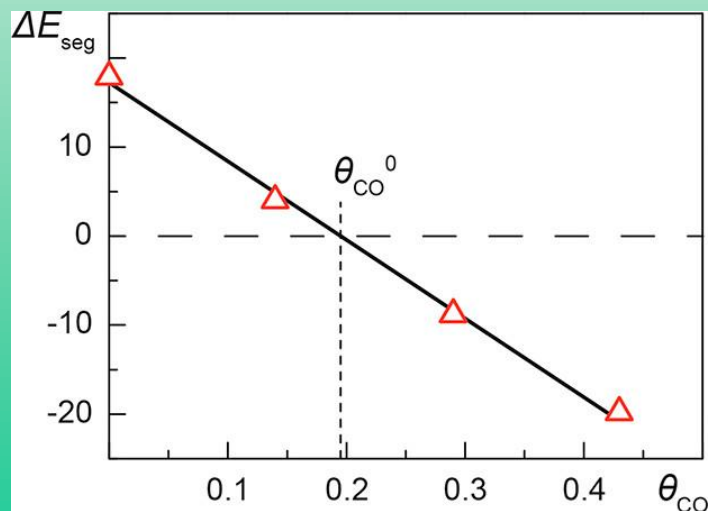
Как эта разница меняется в присутствии CO?

Определение пороговой степени покрытия СО



Весь Pd внутри

Весь Pd снаружи



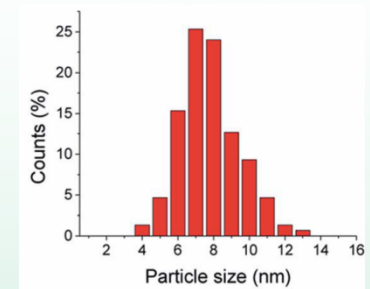
Степень покрытия СО,
необходимая для
сегрегации всего палладия
к поверхности

$$\Theta_{\text{CO}} = 0.195 \text{ монослоя}$$

Упорядочение в более крупных частицах

Экспериментальные частицы имеют диаметр 7 нм

Диаметр частицы $\text{Au}_{145}\text{Pd}_{56}$ составляет 1.7 нм



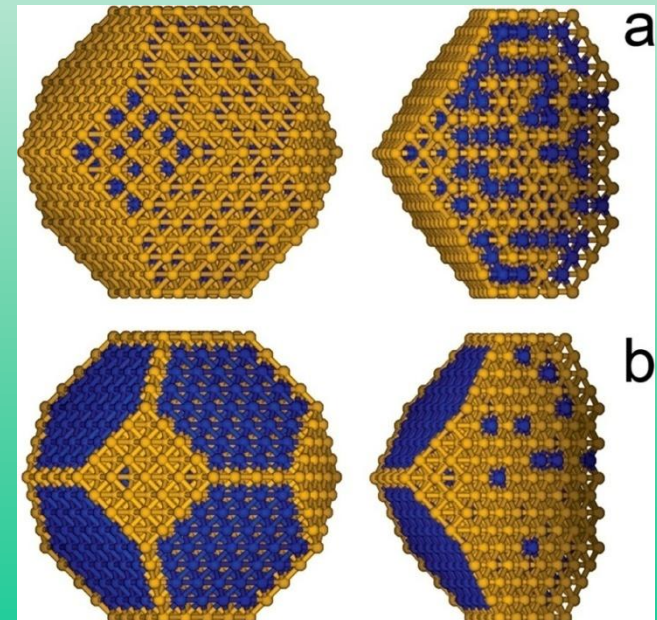
Топологический метод позволяет расширить данное теоретическое исследование в область более крупных частиц экспериментальных размеров:

$D=3.5$ нм

NP_{1289} : 359 Pd, 930 Au

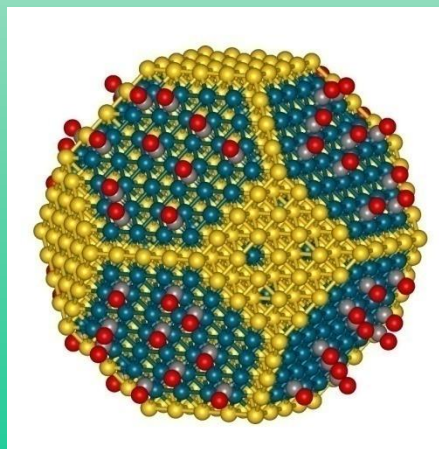
$\Delta E_{\text{seg}} = 90.7$ эВ $\rightarrow \sim 120$ эВ

~ 80 COs $\rightarrow 0.27$ ML



Выводы

- Адсорбция CO меняет термодинамику биметаллических наночастиц PdAu
- Pd сегрегируется к поверхности из-за сильного взаимодействия с адсорбированным CO.
- Покрытие 0.3 монослоя достаточно для стабилизации палладия на терасах наночастицы



Используемое ПО

Программный пакет VASP

- Периодические граничные условия $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$
- Обменно-корреляционный функционал PBE
- Модельная наночастица насчитывает 201 атом
- 1 к-точка для дискретизации зоны Бриллюэна

**Спасибо за
внимание**