

## **МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

И.С. Замулин, А.А. Голубничий, И.В. Чепкасов, В.С. Байдышев  
ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»  
655017, Россия, Абакан, пр. Ленина 90  
bayd\_vs@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.292

**Аннотация:** Используя современные расчеты из первых принципов, в данной работе мы систематически изучали адсорбцию атомарного кислорода на поверхности наночастиц ГЦК металлов *Ag*, *Cu*, *Pd* состоящих из 79 атомов. Было рассмотрено две модели для описания реакционной способности переходных металлов на основе центра *d*-зоны (*d*-band center) атомов поверхности, а также на основе обобщенного координационного числа. Оба метода предсказания энергии адсорбции атомов кислорода на различных сайтах показали себя хорошо, однако метод основанный на обобщенном координационном числе более прост в вычислительном плане, так как для этого метода нужна информация лишь о структуре частицы, в то время как для модели *d*-band center необходимы расчеты электронной структуры. Полученные значения энергии адсорбции кислорода и *d*-band center соответствуют известным литературным данным. Наиболее благоприятные позиции для адсорбции атома кислорода находятся на плоскости (100) и представляют собой полости состоящие из 4 атомов и не зависят от типа рассматриваемого металла. Наибольшая энергия адсорбции атома кислорода наблюдалась в случае медных наночастиц.

*Ключевые слова:* переходные металлы, наночастицы, обобщенное координационное число, адсорбция, теория функционала электронной плотности.

### **1. Введение**

Увеличивающийся с каждым годом спрос на возобновляемые источники энергии стимулирует развитие современных технологий. Среди них технологии, основанные на катализе, такие как топливные элементы и электролизеры, которые генерируют, хранят и преобразовывают чистую энергию посредством расщепления и образования химических связей. Однако высокая стоимость, проблемы эффективности и долговечности препятствуют широкому внедрению этих технологий. Использование наночастиц снижает затраты, так как их высокое отношение площади поверхности к объему позволяет снизить затраты дорогостоящего материала [1, 2]. Задача состоит в том, чтобы найти подходящие размеры и морфологию катализаторов для конкретных каталитических целей [3, 4]. Экспериментально – это создание простых и эффективных методов синтеза, позволяющих получать наночастицы с заранее определенными свойствами. С теоретической точки зрения требуются простые и надежные модели, имеющие прочную физико-химическую основу и прогностическую силу, то есть они должны быть способны однозначно локализовать новую информацию в рамках существующих тенденций.

## 2. Параметры моделирования

Для анализа электронной структуры и реакционной способности наночастиц моделирования было проведено с использованием теории функционала плотности (DFT), в приближении обобщенного градиента (GGA) в рамках функционала обменной корреляции PBE в программном пакете VASP. Ион-электронное взаимодействие описывалось методом присоединенных плоских волн (PAW), энергия отсечки которого составляла 480 эВ. Заселенности орбит были размыты методом Метфесселя-Пакстона первого порядка с шириной размытия 0,05 эВ. Были применены поправки Гримме (DFT-D3) [8] для учета дисперсионных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Локальная оптимизация геометрии кластера проводилась до тех пор, пока максимальная сила на каждом атоме не становилась меньше 0,03 эВ/Å. Для расчета *d*-band center проводился расчет pDOS для каждого атома в частице. Наночастицы помещали в коробку с разделяющим их вакуумом не менее 10 Å. Результаты расчетов были обработаны и визуализированы с помощью (OVITO) [9] и Vesta [10].

## 3. Результаты и обсуждения

Координационные числа используются в катализе как первое приближение для описания электронной среды в которой находится атом [5]. Для ГЦК-кристалла максимально скоординированные атомы находятся в объеме наночастицы и имеют двенадцать ближайших соседей  $cn=12$ . Координационные числа ниже двенадцати типичны для поверхностей и соответствуют атомам с тенденцией к образованию новых связей, что является целью катализа. Поиск наименее скоординированных атомов на поверхности наночастиц позволит оценить наиболее благоприятные места сорбции адатомов.

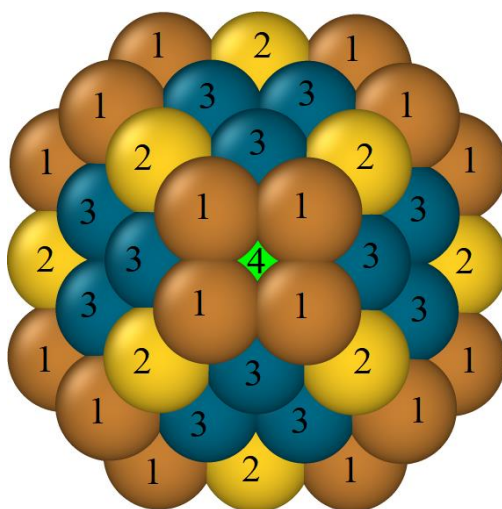


Рис. 1. Наночастица. Цифрами отмечены атомы, имеющие разное координационное число: 1 –  $cn=6$ , 2 –  $cn=7$ , 3 –  $cn=9$ , 4 –  $cn=12$ .

Для адсорбции кислорода наиболее вероятными позициями будут сайты образованные либо тремя атомами на плоскостях (111), либо четырьмя атомами на плоскостях (100). Уникальными атомными сайтами для кластера имеющего ГЦК-структуру и состоящего из 79 атомом будут следующие позиции 1-1-3, 1-2-3, 3-2-3, 3-3-3 и 1-1-1-1 (сайты пронумерованы в соответствии с рис. 1). Для данных сайтов было рассчитано обобщенное координационное число  $\overline{CN}$  по формуле (1)

$$\overline{CN}(i) = \sum_{j=1}^{n_i} \frac{cn(j)n_j}{cn_{\max}}, \quad (1)$$

где  $cn(j)$  – координационное число ближайшего атома,  $n_j$  – количество атомов с координационным числом  $cn(j)$ ,  $cn_{\max}$  – нормирующий множитель, для плоскости (111)  $cn_{\max} = 22$ , для плоскости (100)  $cn_{\max} = 26$ .

Таблица 1. Обобщенное координационное число для разных сайтов на поверхности наночастицы.

сайт	$\overline{CN}$
1-1-1-1	2,7779
1-1-3	3,8550
1-2-3	4,3530
3-2-3	5,1290
3-3-3	5,3120

Так же для предсказания каталитической активности наночастиц Hammer и Nørskov предложили модель *d*-band center [7]. Данная модель описывает реакционную способность переходных металлов на основе значения центра *d*-зоны атомов поверхности. Эта модель хорошо описывает разницу в энергии адсорбции атомов и молекул на разных участках поверхности наночастиц. Сужение валентной зоны *d*-состояний по сравнению с объемом из-за уменьшения координационного числа приводит к более слабому перекрытию орбиталей. И наоборот, вклады, возникающие от валентных *s*-состояний, должны быть скомпенсированы или быть постоянными для разных граней поверхности.

В качестве объектов исследования выбраны наночастицы ГЦК металлов *Ag*, *Cu*, *Pd* содержащие 79 атомов. Данные частицы имеют диаметр порядка 1 нм и широко применяются в катализе [6]. Проводился расчет энергии адсорбции атомарного кислорода на всех возможных неэквивалентных позициях на поверхностях наночастиц *Ag*, *Cu*, *Pd*. Так же для сайтов на которых адсорбировался кислород мы рассчитали обобщенное координационное число и значение *d*-band center. Графики зависимости энергии адсорбции от обобщенного координационного числа и *d*-band center представлены на рис. 2 и рис. 3. Хорошо видно, что оба

дескриптора могут описывать реакционную способность наночастиц переходных металлов. Однако первый подход, основанный лишь на анализе структуры частицы и расчете  $\overline{CN}$  представляется более предпочтительным, чем *d-band center*, в котором необходимо проводить анализ электронной структуры для понимания химической активности чистых металлов.

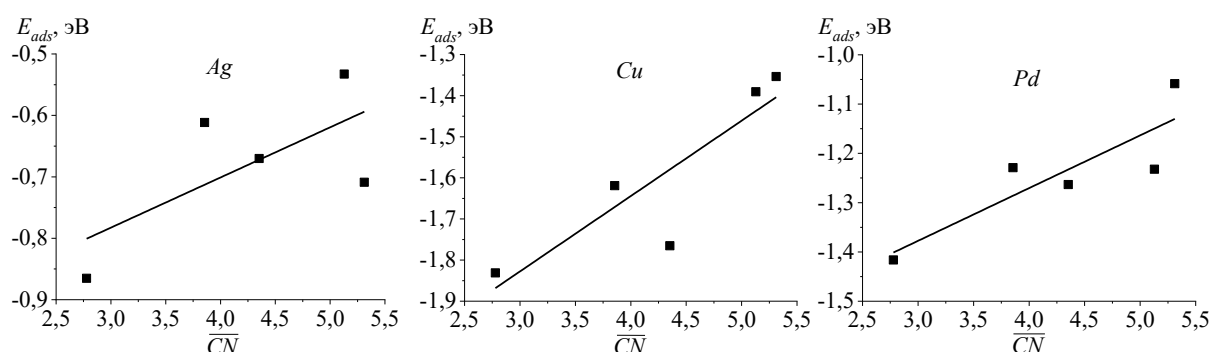


Рис. 2. Энергия адсорбции атома кислорода в зависимости от обобщенного координационного числа  $\overline{CN}$  для разных сайтов на поверхности наночастиц *Ag*, *Cu*, *Pd* содержащих 79 атомов.

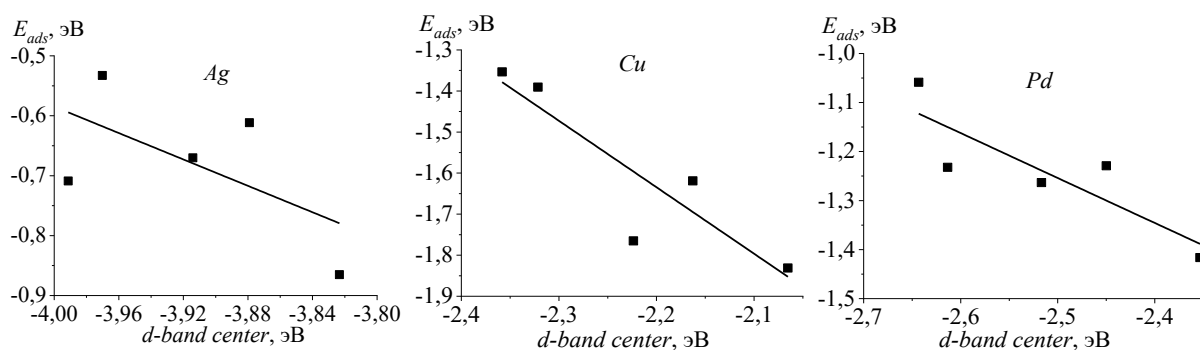


Рис. 3. Энергия адсорбции атома кислорода в зависимости от *d-band center* для разных сайтов на поверхности наночастиц *Ag*, *Cu*, *Pd* содержащих 79 атомов.

### 3. Заключение

В данной работе исследовалась зависимость энергии адсорбции атома кислорода на различных сайтах на поверхности наночастиц *Ag*, *Cu*, *Pd* содержащих 79 атомов от обобщенного координационного числа  $\overline{CN}$  и значения *d-band center*. Наши расчеты показали, что оба метода предсказания энергии адсорбции атомов кислорода на различных сайтах поверхности наночастиц переходных металлов хорошо работают. Однако метод основанный на обобщенном координационном числе  $\overline{CN}$  более прост в вычислительном плане, так как для этого метода нужна информация лишь о структуре частицы, в то время как для модели *d-band center* необходимы расчеты электронной структуры.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20042, <https://rscf.ru/project/22-23-20042/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.*

### **Библиографический список:**

1. **Sápi, A.** Metallic nanoparticles in heterogeneous catalysis / A. Sápi, T. Rajkumar, J. Kiss et al. // *Catalysis Letters*. – 2021. – V. 151. – I. 8. – P. 2153-2175. DOI: 10.1007/s10562-020-03477-5.
2. **Van der Hoeven, J.E.S.** Unlocking synergy in bimetallic catalysts by core-shell design / J.E.S. van der Hoeven, J. Jelic, L. A. Olthof et al. // *Nature Materials*. – 2021. – V. 20. – I. 9. – P. 1216-1220. DOI: 10.1038/s41563-021-00996-3.
3. **Corona, B.** Computational screening of core@ shell nanoparticles for the hydrogen evolution and oxygen reduction reactions / B. Corona, M. Howard, L. Zhang, G. Henkelman // *The Journal of Chemical Physics*. – 2016. – V. 145. – I. 24. – P. 244708-1-244708-4. DOI: 10.1063/1.4972579.
4. **Ranno, L.** Computational design of bimetallic core-shell nanoparticles for hot-carrier photocatalysis / L. Ranno, S. D. Forno, J. Lischner // *npj Computational Materials*. – 2018. – V. 4. – I. 1. – Art. № 31. – 7 p. DOI: 10.1038/s41524-018-0088-5.
5. **Calle-Vallejo, F.** Fast prediction of adsorption properties for platinum nanocatalysts with generalized coordination numbers / F. Calle-Vallejo, J.I. Martínez, J.M. García-Lastra, P. Sautet, D. Loffreda // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 53. – I. 32. – P. 8316-8319. DOI: 10.1002/anie.201402958.
6. **Mori, K.** Progress in design and architecture of metal nanoparticles for catalytic applications / K. Mori, H. Yamashita // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – I. 43. – P. 14420-14432. DOI: 10.1039/C0CP00988A.
7. **Hammer, B.** Theoretical surface science and catalysis – calculations and concepts / B. Hammer, J.K. Nørskov // *Advances in catalysis*. – 2000. – V. 45. – P. 71-129. DOI: 10.1016/S0360-0564(02)45013-4.
8. **Grimme, S.** A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 132. – I. 15. – P. 154104-1-154104-19. DOI: 10.1063/1.3382344.
9. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // *Modelling and simulation in materials science and engineering*. – 2009. – V. 18. – I. 1. – Art. no. 015012. – 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
10. **Momma, K.** VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis / K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2008. – V. 41. – I. 3. – P. 653-658. DOI: 10.1107/S0021889808012016.

### **References:**

1. Sápi A., Rajkumar T., Kiss J. et al. Metallic nanoparticles in heterogeneous catalysis, *Catalysis Letters*. 2021, vol. 151, issue 8, pp. 2153-2175. DOI: 10.1007/s10562-020-03477-5.
2. Van der Hoeven J.E.S., Jelic J., Olthof L.A. et al. Unlocking synergy in bimetallic catalysts by core-shell design, *Nature Materials*, 2021, vol. 20, issue 9, pp. 1216-1220. DOI: 10.1038/s41563-021-00996-3.
3. Corona B., Howard M., Zhang L., Henkelman G. Computational screening of core@ shell nanoparticles for the hydrogen evolution and oxygen reduction reactions, *The Journal of Chemical Physics*, 2016, vol. 145. issue 24, p. 244708. DOI: 10.1063/1.4972579.
4. Ranno L., Forno S. D., Lischner J. Computational design of bimetallic core-shell nanoparticles for hot-carrier photocatalysis, *npj Computational Materials*, 2018, vol. 4, issue 1, art. no. 31, 7 p. DOI: 10.1038/s41524-018-0088-5
5. Calle-Vallejo F., Martínez J.I., García-Lastra J.M., Sautet P., Loffreda D. Fast prediction of adsorption properties for platinum nanocatalysts with generalized coordination numbers, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, issue 32, pp. 8316-8319. DOI: 10.1002/anie.201402958.
6. Mori K., Yamashita H. Progress in design and architecture of metal nanoparticles for catalytic applications, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12, issue. 43, pp. 14420-14432. DOI: 10.1039/C0CP00988A.
7. Hammer B., Nørskov J. K. Theoretical surface science and catalysis – calculations and concepts, *Advances in Catalysis*, 2000, vol. 45, pp. 71-129. DOI: 10.1016/S0360-0564(02)45013-4.
8. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, vol. 132, issue 15, pp. 154104-1-154104-19. DOI: doi.org/10.1063/1.3382344.

9. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, vol. 18, issue 1, art. no. 015012, 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.

10. Momma K., Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *Journal of Applied Crystallography*, 2008, vol. 41, issue 3, pp. 653-658. DOI: 10.1107/S0021889808012016.

*Short Communication*

**METHODS FOR DESCRIBING THE REACTIVITY OF TRANSITION METAL  
NANOPARTICLES**

I.S. Zamulin, A.A. Golubnichiy, I.V. Chepkasov, V.S. Baidyshev  
*Katanov Khakass State University, Abakan, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.292

**Abstract:** Using modern calculations from first principles, in this work we systematically studied the adsorption of atomic oxygen on the surface of nanoparticles of fcc metals *Ag, Cu, Pd* consisting of 79 atoms. Two models were considered to describe the reactivity of transition metals based on the *d*-band center of surface atoms, as well as on the basis of the generalized coordination number. Both methods for predicting the adsorption energy of oxygen atoms at different sites have shown good results, however, the method based on the generalized coordination number is computationally simpler, since this method requires information only about the structure of the particle, while the *d*-band center model requires electronic structure calculations. The obtained values of the oxygen adsorption energy and *d*-band center correspond to the known literature data. The most favorable positions for the adsorption of an oxygen atom are on the (100) plane and are hollow consisting of 4 atoms and do not depend on the type of metal under consideration. The highest adsorption energy of the oxygen atom was observed in the case of copper nanoparticles.

*Keywords:* transition metals, nanoparticles, generalized coordination number, adsorption, electron density functional theory.

*Замулин Иван Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры программного обеспечения и вычислительной техники, ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»*

*Голубничий Артем Александрович – старший преподаватель кафедры программного обеспечения и вычислительной техники, ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»*

*Чепкасов Илья Васильевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры программного обеспечения и вычислительной техники, ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»*

*Байдышев Виктор Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры программного обеспечения и вычислительной техники, ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»*

*Ivan S. Zamulin – Ph. D., Docent, Department of Software and Computer Engineering, Katanov Khakass State University*

*Artem A. Gilubnichiy – assistant of professor, Department of Software and Computer Engineering, Katanov Khakass State University*

*Ilya V. Chepkasov – Ph. D., Docent, Department of Software and Computer Engineering, Katanov Khakass State University*

*Viktor S. Baidyshev – Ph. D., Docent, Department of Software and Computer Engineering, Katanov Khakass State University*

Поступила в редакцию/received: 05.09.2022; после рецензирования/revised: 09.10.2022; принята/accepted 11.11.2022.