Отчёт о проделанной работе с использованием ресурсов ИВЦ НГУ

<u>1 Тема работы</u>

Оствальдовское созревание нанесённых металлических наночастиц: роль димеров и другие общие тенденции

2 Аннотация

Нанесенные металлические частицы размером порядка 10 нм широко применяются в промышленности в качестве катализаторов. При высоких температурах, типичных для промышленного катализа, такие наночастицы нередко теряют свою каталитическую активность из-за Оствальдовского созревания. Считается, что этот процесс происходит путем обмена единичными атомами (мономерами) между наночастицами. Однако обмен парами атомов (димерами) так же возможен. В настоящей работе представлены уравнения, позволяющие оценить относительную роль этих каналов Оствальдовского созревания и соотношение концентраций димеров и мономеров на носителе. Ключевым фактором здесь является разница между энергиями сублимации и образования димеров. Эти энергии были рассчитаны для переходных металлов Pt, Pd, Ru, Rh, Ag, Au и Cu в рамках теории функционала плотности и использовались как входные данные для уравнений, описывающих Оствальдовское созревание. Показано, что канал, основанный на обмене мономерами, доминирует.

3 Состав коллектива

Маматкулов Михаил Игоревич, Институт Катализа СО РАН, н.с., к.ф.-м.н.

<u> 4 Финансовая поддержка</u>

Физико-химические основы формирования и функционирования катализаторов и сорбентов на атомно-молекулярном уровне. Руководитель: Мартьянов О.Н., Государственное задание, НИОКР 1 янв. 2024 г. - 31 дек. 2028 г., FWUR-2024-0032

<u>5 Научное содержание работы</u>

5.1 Постановка задачи

Оценка относительной роли миграции единичных атомов и их пар в Оствальдовском созревании нанесённых металических наночастиц с помощью численного моделирования, основанного на кинетических дифференциальных уравнениях с входными данными, полученными из расчётов в рамках теории функционала плотности.

5.2 Современное состояние проблемы

Нанесённые металлические наночастицы (МНЧ) широко используются в гетерогенном катализе уже много десятилетий [1] и благодаря современному прогрессу в фундаментальной науке они также используются в других многочисленных приложениях, связанных, в частности, с хранением водорода [2], оптическими датчиками на основе локализованного поверхностного плазмонного резонанса [3] и лечением рака [4]. Из-за малого размера и химической активности МНЧ подвержены структурным и химическим изменениям, ухудшающим и ограничивающим эффективность их применения [5]. При относительно высоких температурах, типичных для промышленного катализа, дезактивация нанесенных МНЧ часто происходит путем спекания [6]. С механистической точки зрения, существует два канала этого процесса, включая (*i*) рост более крупных МНЧ, опосредованный массообменом, за счет более мелких и (ii) двумерную диффузию и коалесценцию МНЧ [7]. Первый канал обычно называют созреванием Оствальда, тогда как второй иногда называют созреванием Смолуховского. Скорость созревания МНЧ по Смолуховскому быстро падает с увеличением размера МНЧ [8], и в практически важных для катализа условиях ее роль часто считается менее важной, чем созревание по Оствальду. Несмотря на обилие экспериментальных и теоретических исследований Оствальдовского созревания нанесённых МНЧ, понимание этого явления все ещё недостаточно. Например, Оствальдовское созревание может, в принципе, происходить путем обмена парами атомов металла, т.е. димерами. Относительная роль этого канала по сравнению с каналом, включающим мономеры, неясна.

В настоящей работе предложена модель Оствальдовского созревания, основанная на уравнениях кинетики и расчётах в рамках теории функционала плотности (ТФП). Данная модель используется для оценки относительной роли димеров и мономеров в Оствальдовском созревании МНЧ.

5.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

5.3.1 Основные кинетические уравнения

В ходе Оствальдовского созревания эволюция числа атомов в нанесённых МНЧ описывается уравнением

$$dN/dt = W_a - W_d,\tag{1}$$

где N-это число атомов, t-время, а W_a и W_d -скорости 2D адсорбции и десорбции соответственно. Если считать, что форма МНЧ близка к полусферической, можно выразить число атомов в частице через её радиус R по формуле

$$N = 2\pi R^3 / 3\upsilon, \tag{2}$$

где $2\pi R^3/3$ и υ – объемы наночастицы и мономера соответственно. Используя модель Кельвина для этой геометрии, скорость десорбции мономеров может быть представлена как [9, 10]

$$W_d = \frac{2\pi R\nu}{a} exp\left(-\frac{E_{sb} - \Delta E_{ms} - 2\gamma \nu/R}{k_B T}\right),\tag{3}$$

где ν -преэкспоненциальный фактор, E_{sb} -энергия сублимации, ΔE_{ms} -коррекция, связанная с взаимодействием мономера с носителем, γ -энергия поверхностного натяжения.

Спецификой Оствальдовского созревания является то, что процесс идет вблизи адсорбционно-десорбционного равновесия и быстро достигает режима, когда функция распределения МНЧ по размеру поддерживается самоподобной соответствующим балансом процессов десорбции или адсорбции атомов металла. В этом случае эволюция среднего радиуса наночастиц во времени может быть описана уравнением [10]

$$\frac{d\langle R\rangle}{dt} = \frac{2\gamma \nu a^5}{k_B T \langle R\rangle^2} exp\left(\frac{E_{sb} - \Delta E_{ms} - 2\gamma \nu / \langle R\rangle}{k_B T}\right). \tag{4}$$

Оствальдовское созревание, протекающее с участием димеров может быть описано аналогичными уравнениями [10]. Мерой относительного участия димеров и мономеров в созревании Оствальда служит отношение соответствующих скоростей десорбции или адсорбции или отношение правых частей в уравнениях для среднего радиуса МНЧ [как в (4)]. Соответствующий безразмерный параметр может быть представлен как [10]

$$\varphi = 2exp\left(-\frac{E_{sb} - E_{df} - \Delta E_{ms} - 2\gamma \nu/\langle R \rangle}{k_B T}\right),\tag{5}$$

где E_{df} -энергия образования димеров. Кроме того, полезно оценить соотношение димерного и мономерного покрытий носителя, θ_d и θ_m . Эти покрытия малы и их отношение может быть оценено как [10]

$$\frac{\theta_d}{\theta_m} = exp\left(-\frac{E_{sb} - E_{df} - E_{ms} - 2\gamma \upsilon/\langle R \rangle}{k_B T}\right),\tag{6}$$

Из уравнений (5) и (6) можно увидеть, что относительная роль димеров и мономеров в эволюции МНЧ зависит экспоненциально от четырех энергий. Как показано в [10], энергии сублимации и формирования димеров в исследуемом явлении занимают центральное место. Чтобы количественно оценить этот аспект, эти энергии были рассчитаны для ряда металлов с использованием ТФП.

5.3.2 Квантово-химические расчёты

Энергии сублимации E_{sb} и образования димеров E_{df} для некоторых металлов уже были рассчитаны в литературе с использованием различных обменно-корреляционных функционалов. Однако такие расчеты зачастую неполны и не всегда позволяют понять точность полученных данных. По этой причине для оценки E_{sb} и E_{df} мы выполнили систематические расчёты в рамках ТФП, используя программный пакет [11, 12], с обменнокорреляционным функционалом РВЕ [13] и псевдопотенциалами РАW [14, 15]. Энергия отсечки плоских волн была установлена на уровне 500 эВ. Структурная релаксация проводилась до тех пор, пока все силы в системе не становились меньше или равны 0.001 eV/Å.

Атомные ядра рассматриваемых элементов тяжелые, и соответственно релятивистский эффект спин-орбитального взаимодействия может быть ощутим [16,17]. Для оценки влияния спин-орбитального взаимодействия на энергетику, все расчеты проводились с учетом и без учета этого взаимодействия. Для изолированных атомов и димеров использовалась периодическая элементарная ячейка размером $30.0 \times 31.0 \times 32.1$ Å³. Зона Бриллюэна дискретизировалась одной *k*-точкой. Димеры элементов Pt, Pd, Ru и Rh имеют неспаренные электроны, что приводит к общему ненулевому электронному спину. Наличие спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что эти димеры могут иметь несколько

локальных минимумов энергии с различными направлениями спина относительно оси димера [17]. Поэтому чтобы найти соответствующий минимум энергии, для каждого димера было проведено несколько структурных релаксаций с различной начальной ориентацией спина. Энергия формирования димера рассчитывалась по формуле

$$E_{df} = |E_{dm} - 2E_{at}|, (10)$$

где E_{dm} — энергия димера в своём наиболее стабильном состоянии, а E_{at} — энергия атома (мономера).

Для расчёта свойств объемных металлов использовались периодические элементарные ячейки. Для металлов с кубической гранецентрированной решёткой периодические ячейки содержали четыре атома, а энергии сублимации рассчитывались по формуле

$$E_{sb} = |E_{cell} - 4E_{at}|/4 , \qquad (11)$$

где *E*_{cell}-полная энергия одной периодической ячейки. В случае с рутением, имеющим гранецентрированную решётку, периодическая ячейка содержала два атома, а энергия сублимации считалась по формуле

$$E_{sb} = |E_{cell} - 2E_{at}|/2.$$
(12)

Зона Бриллюэна дискретизировалась с помощью набора из 20 × 20 × 20 *k*-точек независимо от типа кристаллической решётки.

Рассчитанные таким образом энергии формирования димеров и сублимации приведены в Таблице 1. E_{df} оказалась минимальной для палладия (1,324 эВ) и максимальной для рутения (3,785 эВ). Разница между значениями E_{df} , рассчитанными с учетом и без учета спин-орбитальной связи, и значениями, полученными с использованием других функционалов плотности (наши расчеты), обычно меньше или сопоставима с 0,1 эВ, за исключением Pt, где эта разница составляет около 0,27 эВ.

Касательно свойств объёмных металлов, энергия сублимации относительно невелика для Ag и Au и велика для Rh и Ru. Разница между значениями E_{sb} , полученными с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия и/или рассчитанными с использованием других обменно-корреляционных функционалов (наши собственные расчеты и согласно литературе [18]), меньше или сопоставима с 0,1 эВ. По сравнению с экспериментальными данными (так же приведёнными в таблице 1) значения энергии сублимации, полученные их расчётов несколько меньше. Последняя разница особенно заметна в случае платины и полностью пренебрежима для меди.

	E_{df}	a_d	E_{sb}	a_b	γ
Pt	3.378, 3.650	2.378, 2.329	5.298, 5.450, 5.85	2.815, 2.812	192
Pd	1.324, 1.289	2.486, 2.484	3.730, <i>3.702</i> , 3.90	2.796, 2.795	137
Ru	3.785, 3.807	2.070, 2.069	6.657, <i>6.672</i> , 6.74	2.664, 2.664	270
Rh	3.244, 3.262	2.212, 2.210	5.598, 5.628, 5.72	2.717, 2.716	218
Au	2.334, 2.284	2.520, 2.526	3.107, <i>2.984</i> , 3.81	2.939, 2.950	104
Ag	1.750, 1.746	2.578, 2.579	2.498, <i>2.488</i> , 2.94	2.943, 2.944	83.1
Cu	2.250, 2.249	2.220, 2.221	3.479, <i>3.476</i> , 3.48	2.571, 2.570	152

Таблица 1. Результаты расчётов ТФП с учётом спин-орбитального взаимодействия и без него (последние выделены италическим шрифтом): E_{df} -энергии формирования димеров (эВ), a_d -длины димеров (Å), E_{sb} -энергии сублимации (эВ), a_b -межатомные расстояния в массивных металлах (Å), γ -энергии поверхностного натяжения (µДж/см²) полученные по формуле (13). В таблицу так же добавлены экспериментальные значения энергий сублимации [19], они выделены жирным шрифтом.

5.3.3 Полученные результаты

Относительную роль димеров и мономеров в Оствальдовском созревании можно охарактеризовать с помощью соотношения соответствующих скоростей присоединения или отсоединения при $R = \langle R \rangle$ (уравнение 8) и соотношения площадей носителя, покрытых димерами и мономерами (уравнение 9). Эти соотношения зависят от нескольких параметров. Два ключевых параметра, E_{sb} и E_{df} , были рассчитаны в рамках ТФП (Таблица 1). Кроме того, необходимы численные значения γ , v, ΔE_{ms} и E_{ms} .

Точный расчёт у в рамках ТФП затруднителен [20]. Относительная роль у-зависимого члена, однако, незначительна. И, принимая это во внимание, можно заметить, что исходя из соображений размерности, значение у должно быть пропорционально отношению энергии сублимации и квадрату межатомного расстояния:

$$\gamma = \eta E_{sb} / a_b^2, \tag{13}$$

где η - безразмерный множитель, который можно получить, построив зависимость экспериментальных значений γ от рассчитанных значений E_{sb}/a_b^2 . Данная процедура даёт $\eta = 0.18$. Получившиеся по формуле (13) значения γ добавлены в Таблице 1. А по значениям a_b можно вычислить значение υ .

В практически важных системах (например, используемых в гетерогенном катализе) E_{ms} находится в диапазоне от 0,4 до 0,8 эВ [9, 21]. В наших расчетах были использованы соответствующие средние значения $E_{ms} = 0,6$ эВ и $\Delta E_{ms} = 0,3$ эВ.

С учётом сказанного выше, мы рассчитали по формулам (8) и (9) соотношение скоростей адсорбции или десорбции димеров и мономеров, а также соотношение покрытий димерами и мономерами на носителе для МНЧ с < R > = 3 нм при температурах от 600 до 1200 К, имеющих практическое значение для систем, осложненных спеканием МНЧ. Во всех случаях мономеры доминируют. Доминирование умеренное (примерно до одного порядка величины) для Au и Ag и подавляющее (на много порядков величины) для других металлов.

Таким образом, главный вывод нашей работы заключается в том, что роль мономеров является доминирующей в процессах Оствальдовского созревания наночастиц переходных металлов. Помимо этого, общие кинетические уравнения и результаты ТФП расчётов были использованы для оценки типичных времён Оствальдовского созревания в зависимости от температуры, уточнение порядков соответствующих кинетик, а также для анализа некоторых экспериментальных данных [10].



Рисунок 1. Соотношение скоростей присоединения или отсоединения димеров и мономеров в зависимости от температуры согласно уравнению (8) для МНЧ с <*R*> = 3 нм.



Рисунок 2. Соотношение площадей носителя, покрытых димерами и мономерами согласно уравнению (9) для МНЧ с $\langle R \rangle = 3$ нм.

<u>Литература</u>

[1] Liu, L.; Corma, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981—5079.

[2] Dekura, S.; Kobayashi, H.; Kusada, K.; Kitagawa, H. Hydrogen in palladium and storage properties of related nanomaterials: size, shape, alloying, and metal-organic framework coating effects. *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 1158—1176.

[3] Nugroho, F. A.; Darmadi, I.; Cusinato, L.; Susarrey-Arce, A.; Schreuders, H.; Bannenberg, L. J.; da S. F. A. B.; Kadkhodazadeh, S.; Wagner, J. B.; Antosiewicz, T. J.; et al. Metal-polymer hybrid nanomaterials for plasmonic ultrafast hydrogen detection. *Nature Mater.* **2019**, *18*, 489–495.

[4] Baranwal, J.; Barse, B.; Di P. A.; Gatto, G.; Pilia, L.; Kumar, A. Nanoparticles in cancer diagnosis and treatment. *Materials* **2023**, *16*, 5354.

[5] Shakor, Z. M.; Al-Shafei, E. N. The mathematical catalyst deactivation models: a mini review. *RSC Advances* **2023**, *13*, 22579—22592.

[6] Goodman, E. D.; Schwalbe, J. A.; Cargnello, M. Mechanistic understanding and the rational design of sinter-resistant heterogeneous catalysts. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 7156—7173.

[7] Deng, S.; Qiu, C.; Yao, Z.; Sun, X.; Wei, Z.; Zhuang, G.; Zhong, X.; Wang, J.-g. Multiscale simulation on thermal stability of supported metal nanocatalysts. *Wiley Interdis. Rev.: Comput. Molec. Sci.* **2019**, *9*, e1405.

[8] Zhdanov, V. P. Kinetics of migration and coalescence of supported nm-sized metal particles. *Surf. Rev. Lett.* **2008**, *15*, 217–220.

[9] Parker, S. C.; Campbell, C. T. Kinetic model for sintering of supported metal particles with improved size-dependent energetics and applications to Au on TiO 2 (110). *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 035430.

[10] Mamatkulov M.; ZhdanovV.P. Ostwald ripening of supported metal nanoparticles: Role of dimers and other general trends. *Chem. Eng. Sci.* **2025**, *308*, 121373.

[11] Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251—14269.

[12] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169—11186.

[13] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865—3868.

[14] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 1994, 50, 17953—17979.

[15] Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758—1775.

[16] Xiao, L.; Wang, L. From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin--orbit coupling effect. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 452–455.

[17] Błoński, P.; Hafner, J. Magnetic anisotropy of transition-metal dimers: Density functional calculations. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 224418.

[18] Janthon, P.; Kozlov, S. M.; Vines, F.; Limtrakul, J.; Illas, F. Establishing the accuracy of broadly used density functionals in describing bulk properties of transition metals. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1631—1640.

[19] D.A. Young, Phase Diagrams of the Elements (University of California Press, Berkeley, 1991); pp. 273-381.

[20] Boucher, A.; Jones, G.; Roldan, A. Toward a new definition of surface energy for late transition metals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 1977—1986.

[21] Zhu, B.; Qi, R.; Yuan, L.; Gao, Y. Real-time atomistic simulation of the Ostwald ripening of TiO 2 supported Au nanoparticles. *Nanoscale* **2020**, *12*, 19142—19148.

6 Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Существенная часть расчётов в рамках Теории Функционала плотности проводилась на ИВЦ НГУ.

7 Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Mamatkulov M.; Zhdanov V.P. Ostwald ripening of supported metal nanoparticles: Role of dimers and other general trends. *Chem. Eng. Sci.* **2025**, *308*, 121373.