ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА – ЭКСПЕРИМЕНТ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2010 г. С. Н. Ланин*, Д. А. Пичугина*, **, А. Ф. Шестаков**, В. В. Смирнов*, С. А. Николаев*, К. С. Ланина*, А. Ю. Васильков*, Фам Тиен Зунг*, А. В. Белецкая*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская область E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.08.2009 г.

Экспериментально определены теплоты адсорбции Q *н*-алканов C_6-C_9 на ZrO_2 , модифицированном наночастицами золота и никеля. Установлено, что величины Q на модифицированных образцах выше, чем на чистом носителе в среднем на 7 кДж/моль. Методом функционала плотности с функционалом PBE и псевдопотенциалом для золота, эффективно учитывающим релятивистские поправки, проведено моделирование адсорбции предельных углеводородов на Au и Au + Ni на примере взаимодействия алканов C_1-C_3 с кластерами Au_m, Au_{m-1}Ni (m = 3, 4, 5), а также C_1-C_8 с Au₂₀. На основе полученных результатов расчета установлено, что вероятными центрами координации алканов на поверхности наночастиц являются вершины и ребра, локализация на гранях менее вероятна.

Наночастицы золота являются активными катализаторами многих реакций, представляющих промышленный и экологический интерес. Открытие М. Харуты низкотемпературной каталитической активности у наноразмерных частиц золота, нанесенных на подложку из оксида металла, вызвало большой интерес к этим объектам [1]. Массивное золото и даже его микрочастицы химически и каталитически инертны. Молекулы углеводородов, например, очень слабо взаимодействуют с поверхностью золота. Энергия физической адсорбции *н*-алканов на поверхности Au(111) линейно возрастает с увеличением длины цепи от 14.5 для метана до 93.6 кДж/моль для додекана [2]. Как показали исследования последних лет, в наноразмерной области для золота характерен ярко выраженный положительный размерный эффект – кластеры золота <5 нм обладают высокой каталитической активностью в селективном окислении углеводородов, гидрировании и аллильной изомеризации олефинов и во многих других процессах [3–5]. Для понимания механизма каталитических процессов с участием нанокластеров золота необходима информация об энергии и природе их взаимодействия с органическими соединениями различного строения.

В ряде случаев каталитическую активность наноразмерного золотосодержащего катализатора удается дополнительно повысить введением другого металла. В частности, очень мощный эффект синергизма наблюдается в системах золото-никель [6, 7]. Ранее было обнаружено [8], что иммобилизованные на поверхности оксида алюминия нанокластеры Au и Au + Ni эффективно сорбируют молекулы углеводородов – алканов и алкенов. Теплоты адсорбции зависят от размера частиц и увеличиваются с уменьшением размера нанокластеров. Размерные эффекты, характерные для наночастиц золота, зафиксированы, как уже указывалось, и во многих каталитических реакциях. Известно также, что каталитические свойства наноразмерных систем, в том числе золотосодержащих, сильно зависят от природы носителя [9], поэтому изучение влияния типа носителя (оксида металла) на адсорбционную способность золотосодержащих систем представляется важной задачей. В настоящей работе экспериментально изучена адсорбция алканов на поверхности оксида циркония, модифицированного наночастицами золота и никеля. Выбор носителя обусловлен перспективностью использования в катализе систем, содержащих наноразмерное золото, иммобилизованное на оксидах переходных металлов IV группы периодической системы [3, 9].

Для описания процессов, происходящих на поверхности катализаторов, в том числе и наноразмерных, все шире применяются теоретические подходы, основанные на квантово-химическом моделировании [10]. Теоретические исследования сорбции предельных углеводородов на кластерах золота ранее не проводились, имеются лишь результаты моделирования взаимодействия н-алканов с гранями Au(111) [2, 11]. Целью работы явилось изучение адсорбции алканов на поверхности оксида циркония, модифицированного наночастицами золота и никеля, а также квантово-химический расчет структуры комплексов углеводородов с модельными кластерами золота и смешанными золото-никелевыми кластерами. Сопоставление полученных теоретических данных с результатами эксперимента представляется полезным для выявления особенностей сорбции углеводородов на поверхности наночастиц золота и оценки возможности образования при этом поверхностных комплексов различного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента использовали оксид циркония ZrO₂ (ТУ 6-09-2486-77, марки "ч", S_{уд}= = 15.3 м²/г, $V_{\text{пор}} = 0.07$ см³/г, $d_n = 122$ Å), на который наносили смешанные наночастицы золота и никеля, полученные методом металло-парового синтеза (МПС). В качестве источника металла для испарения использовали золотую проволоку (*l* = 30 мм, ϕ = 1.5 мм, чистота 99.9999%). Синтез проводили по разработанной ранее методике [12] в стационарном вакуумном реакторе из кварцевого стекла объемом 5 л. Пары металлов совместно с триэтиламином конденсировали в вакууме 10⁻⁴ Торр на внутреннюю поверхность реактора, охлаждаемого жидким азотом при 77-80 К. После завершения конденсации подачу хладагента прекращали, матрицу соконденсата разогревали до комнатной температуры и в атмосфере аргона сифонировали в сосуд Шленка с активированным ZrO₂. После пропитки в течение 30 мин избыток суспензии удаляли, а остаток сушили при 70°С в вакууме 10⁻² Торр. Для определения содержания металлов навеску растворяли в смеси 4:1 концентрированных кислот HCl и HNO₃. Полученный раствор анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре "Hitachi 180-80". Количество (мас. %) иммобилизованных металлов составило в среднем 0.40% Au и 0.12% Ni. Электронные микрофотографии нанокомпозитов получали методом ПЭМ (поверхностной электронной микроскопии) на приборе LEO912 AB OMEGA с разрешающей способностью 0.2 нм. В каждом случае для установления распределения нанесенных частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 300 частицам.

Газохроматографические измерения термодинамических характеристик адсорбции проводились на хроматографе "Кристалл 4000М" с детектором по теплопроводности (катарометром), в качестве газаносителя использовали гелий. Стеклянные хроматографические колонки размером 25×0.2 см термостатировали при 70–120°С. Жидкую пробу (2 мкл) вводили в хроматограф микрошприцем. Хроматографические данные обрабатывали с помощью программы "NetChrom V2.0". На основе измеренных времен удерживания рассчитывали удельные удерживаемые объемы при разных температурах $V_{R,g}$. Теплоты адсорбции Q определялись из температурной зависимости удерживаемого объема:

$$\ln V_{R,g} = \frac{Q}{RT} + B, \qquad (1)$$

где B — константа интегрирования. Ошибка определения теплоты адсорбции равна ± 1 кДж/моль.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химическое моделирование взаимодействия алканов с кластерами золота и никеля проводилось методом функционала плотности (DFT) с неэмпирическим локальным функционалом PBE (Perdew, Burke, Ernzerhow) [13]. Выбранный метод расчета, как показало проведенное ранее тестирование, достаточно хорошо воспроизводит строение и энергетические свойства малоатомных золотосодержащих молекул и ионов [14] и дает вполне надежные результаты для комплексов золота [15]. Расчеты проводились с помощью программы "PRIRODA" [16].

Для атома золота релятивистские эффекты аномально велики [17]. Тем не менее, и в рамках нерелятивистского подхода использование псевдопотенциала позволяет эффективно учесть наиболее важные скалярные релятивистские эффекты. С этой целью использовался псевдопотенциал SBK [18], для которого внешние электронные оболочки описывались следующими наборами базисных функций: H [311/1], C [311/311/11], Au [51111/51111/5111], Ni [51111/51111/5111]. Вклад энергии нулевых колебаний рассчитывали в гармоническом приближении.

Тип стационарных точек ППЭ определяли из анализа гессианов при аналитическом вычислении вторых производных. Энергия адсорбции E_{aac} углеводорода $C_x H_y$ на кластере золота состава Au_m рассчитывалась по формуле:

$$E_{aac} = E(Au_m) + E(C_xH_y) - E(Au_mC_xH_y), \qquad (2)$$

где $E(Au_m C_x H_y)$ — значение энергии оптимизированного комплекса Au_m — углеводород, $E(Au_m)$ и $E(C_x H_y)$ — энергии оптимизированного изолированного кластера и углеводорода соответственно, или для смешанных кластеров:

$$E_{auc} = E(Au_{m-1}Ni) + E(C_{r}H_{v}) - E(Au_{m-1}NiC_{r}H_{v}).$$
 (3)

Для проверки адекватности выбранного теоретического подхода, проведено сравнение рассчитанных расстояний Au—Au и частот колебаний в кластере Au₂₀ со значениями, известными из эксперимента и расчетами других авторов методом функционала плотности с разными функционалами (B3LYP, PW91, BP86) и базисными наборами (LANL2DZ, SSD, VQZPP(2f)) [19–21]. Рассчитанные расстояния Au—Au хорошо совпадают с данными других авторов (табл. 1). Частоты колебаний кластера Au₂₀, рассчитанные в гармоническом приближении методом DFT PBE/SBK и BP86/VQZPP(2f), близки между собой: самая низкая частота колебаний соответствует 28 см⁻¹, самая высокая — 174 см⁻¹. Таким образом, выбран-

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА

Таблица 1.	Сравнение	рассчитанных	расстояний Аи	-Аи в кластере	$Au_{20}c$	с имеющимися в лит	ерату	ре данными	19 - 2	1]
	1				211			1 / 1		

Финиционал/Бозис	Pa	сстояния Au–Au	Частоты колебаний, см $^{-1}$		
Функционал/ Дазис	$R^{(2-3)}$	$R^{(1-2)}$	$R^{(2-4)}$	ν_1	v_2
PBE/SBK	2.714	2.755	2.851	28	174
B3LYP/LANL2DZ [19]	2.728	2.798	2.911	26	161
PW91/LANL2DZ [19]	2.711	2.758	2.861	29	172
BP86/LANL2DZ [19]	2.712	2.761	2.863	28	172
BP86/SSD + Au(2f) [20]	2.679	—	—	—	—
PBE/SSD + Au(2f) [20]	2.679	—	—	—	—
BP86/VQZPP(2f) [21]	—	—	—	28	172
PBE0/VQZPP(2f) [21]	_	_	_	18	184

Обоначения: $R^{(2-3)}$ – расстояния между атомами золота на ребре (Å), $R^{(1-2)}$ – расстояния между атомом в вершине и на ребре (Å), $R^{(2-4)}$ – расстояния между реберными атомами и атомами на грани (Å) и частот колебаний (v_1 и v_2 – низшая и высшая частоты колебаний) соответственно (см⁻¹).

Таблица 2. Теплоты адсорбции *Q* (кДж/моль) углеводородов на различных сорбентах и средний размер иммобилизованных на сорбентах частиц металлов *d*(M) (нм)

Сорбент	Ссылка	$H-C_6H_{14}$	$H-C_7H_{16}$	$H-C_8H_{18}$	<i>н</i> -С ₉ Н ₂₀	<i>изо</i> -С ₈ Н ₁₈	<i>d</i> , M
Al ₂ O ₃	[8]	27	32	37	_	_	-
Ni(0.3%)/Al ₂ O ₃	[8]	27	31	34	_	_	50
Au(0.4%)/Al ₂ O ₃	[8]	51	55	60	_	_	3
$Au(5\%)/Al_2O_3$	[8]	39	42	45	_	_	23
$Au(0.4\%) + Ni(0.3\%)/Al_2O_3$	[8]	61	64	66	_	_	3 и 60*
ZrO ₂	[22]	30	34.7	38.3	—	—	—
$Au(0.4\%) + Ni(0.12\%)/ZrO_2$		37.2	40.8	45.6	50.1	41.8	3 и 57*

* Бимодальное распределение частиц.

ный метод расчета хорошо описывает свойства и строение кластеров золота.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение теплот адсорбции алканов на ZrO₂, модифицированном наночастицами Au+Ni

На рис. 1 в координатах $\ln V_g \sim 1/T$ показана температурная зависимость логарифмов исправленных удельных объемов удерживания ($\ln V_g$) *н*-алканов (C_6-C_9) на Au + Ni/ZrO₂. Эти зависимости оказываются линейными, что позволяет для каждого углеводорода вычислить теплоты адсорбции по уравнению (1), значения которых представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что теплоты адсорбции соответствующих алканов на чистом оксиде алюминия и оксиде циркония практически равны между собой (табл. 2). Так, теплота адсорбции гексана, гептана, октана равна 30, 34,7, 38,3 кДж/моль (ZrO₂ [22]) и 27, 32, 37 кДж/моль (для Al₂O₃ [8]). Одинаковая адсорбционная способность оксида циркония и алюминия может объясняться сходным размером пор этих сорбентов, ~10 нм. Первым доводом в пользу этого объяснения может



Рис. 1. Зависимости логарифма исправленных удельных удерживаемых объемов $(\ln V_g)$ от обратной температуры колонки для алканов C_6-C_9 на Au + Ni/ZrO₂.

2010

служить наблюдаемая линейная зависимость Q от n_c , (табл. 2), что указывает на выполнение аддитивности (пропорциональности числу атомов углерода) при взаимодействии CH₂-звеньев с подложкой. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие сорбатов с поверхностью исследованных образцов носит преимущественно физический характер. Невысокие величины теплот адсорбции алканов (27–38 кДж/моль) только усиливают этот вывод.

Иммобилизация золота на Al₂O₃ приводит к росту теплот алканов, по сравнению с чистым носителем (табл. 2). Так прирост теплоты адсорбции $\Delta Q = Q$ (Au/носитель) – Q(носитель) при появлении на поверхности носителя наночастиц золота (табл. 2, образец Au/Al₂O₃, Au = 0.4 мас. %, средний диаметр частиц золота 3 нм) равен 24, 23, 23 кДж/моль для гексана, гептана и октана соответственно. Для образцов с более крупными кристаллитами золота (табл. 2, образец Au/Al_2O_3 , Au = 5мас. %, средний диаметр частиц золота 23 нм) подобный эффект ΔQ ослабевает. Наиболее вероятное объяснение зависимости теплоты адсорбции алканов от размера наночастиц состоит в том, что сильное взаимодействие металла с углеводородами происходит преимущественно на координационно-ненасыщенных металлических центрах (вершины, ребра, трещины и прочие "шероховатости") [23]. Известно, что доля таких сильно неравновесных участков на поверхности нанокластера тем больше, чем меньше его размер [24]. Интересно отметить, что при иммобилизации на оксид алюминия ультрадисперсных частиц никеля (табл. 2, образец Ni/Al₂O₃, Ni = 0.3 мас. %, средний диаметр частиц никеля 50 нм) эффект ΔQ для алканов практически нивелируется: теплоты адсорбции в пределах ошибки опыта совпадают с полученными для чистого Al_2O_3 . Таким образом, сам никель не конкурирует с носителем за адсорбцию углеводородов.

Совместная иммобилизация золота и никеля на оксид алюминия приводит к росту ΔQ алканов по сравнению с монометаллическими системами, который можно объяснить следующим образом: попадая в состав смешанных частиц никель, повидимому, способствует образованию дополнительных дефектов в частицах золота и таким образом их "активирует". На возможность подобной "активации" указывают литературные данные [25]. Вторым возможным объяснением наблюдаемого роста ΔQ для алканов в смешанных системах может быть активация золота за счет заряжения его поверхности. Так методом РФЭС установлено [26], что при тесном контакте золота и никеля реализуется перенос электронной плотности с золота на никель, что приводит к формированию нового адсорбционного центра Аи+, обладающего более сильными адсорбционными свойствами по сравнению с Au⁰.

Из табл. 2 видно, что прирост теплоты адсорбции алканов на Au-Ni-частицах в Au-Ni/ZrO₂ меньше, чем на Au-Ni в Au-Ni/Al₂O₃. Полученный результат, по-видимому, связан с различным содержанием в этих образцах активирующего золото никеля. Действительно, при одном и том же содержании золота образец Au-Ni/ZrO₂ содержит приблизительно в 2.5 раза меньше никеля, чем в случае Au-Ni/Al₂O₃ (табл. 2).

Квантово-химическое моделирование адсорбции алканов на кластерах золота и смешанных кластерах золото—никель

Для интерпретации полученных в настоящей работе экспериментальных данных по адсорбции предельных углеводородов на наноразмерных частицах золота и никеля, нанесенных на ZrO₂ и Al_2O_3 [8], проведен квантово-химический расчет структур $Au_{m-1}Ni-C_nH_{2n+2}$ (*m* = 3, 4, 5, *n* = 1, 2, 3) методом функционала плотности. В качестве простейших моделей наночастиц были выбраны кластеры золота, не содержащие никель Au₃, Au₄, Au₅, и смешанные кластеры, в которых один из атомов золота замещен на атом никеля: Au₂Ni, Au_3Ni , Au_4Ni . Оптимизированные структуры этих кластеров представлены на рис. 2. Геометрия малых кластеров золота хорошо согласуется с результатами расчета других авторов [27–29]. Видно, что замена атома золота на никель приводит к небольшому уменьшению расстояний между атомами в кластере в среднем на 0.2 Å без существенного изменения морфологии частиц. Примечательно, что при замещении атома Au на Ni coxpaняется плоская структура кластера, характерная для малоатомных кластеров золота.

Рассмотрим адсорбцию легких алканов на кластерах золота, не содержащих никель. Взаимодействие метана с подобными кластерами осуществляется посредством двух связей С-Н (рис. 3), причем расстояние Аи-Н оказывается заметно меньше, чем сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов Аи и Н, а структура кластера золота практически не меняется. Энергетический выигрыш образования комплексов зависит от числа атомов в кластере (табл. 3). Наибольшее значение энергии связи CH₄-Au_n получено для Au₃ (27.2 кДж/моль). При увеличении числа атомов в кластере происходит уменьшение значение энергии связи до 1.5 кДж/моль для Au₅. Связывание метана на атомах Ni в смешанных кластерах Au_2Ni , Au₃Ni, Au₄Ni существенно сильнее, чем в случае чистых золотых кластеров. Полученный результат коррелирует с эффектом синергизма в катализе наноразмерными частицами Au-Ni, активность которых в ряде реакций с участием углеводородов существенно выше, чем активность нанокластеров чистых металлов такого же разме-



Рис. 2. Оптимизированные структуры кластеров золота и смешанных кластеров золота с никелем, расстояния Au–Au и Au–Ni приведены в Å.

ра [6, 7]. При переходе к гомологам метана — этану и пропану — энергии связи как с чистыми, так и со смешанными кластерами золота и никеля возрастают (табл. 3). Оптимизированные структуры комплексов представлены на рис. 3. Так же как и в случае метана, рост числа атомов в кластере приводит к уменьшению энергии связи углеводород—кластер.

Тетраэдрический кластер Au_{20} содержит атомы различного типа: атомы в вершине (к.ч. = 3), на ребре (к.ч. = 6) и на грани (к.ч. = 9). Он является более близкой моделью реальных наночастиц, чем рассмотренные раннее малые кластеры Au_m , и был получен экспериментально [29]. Общепринято, что координационно-ненасыщенные атомы подобных кластеров проявляют повышенную адсорбционную и каталитическую активность. Поэтому, сначала мы рассмотрели комплексы, в которых алкан координирован по атомам золота в вершине кластера. Структуры комплексов Au_{20} - C_nH_{2n+2} , полученные в результате оптимизации для нормальных алканов C_1 - C_8 , представлены на рис. 4.

По данным расчета (табл. 4), метан образует с кластером Au_{20} слабо связанный комплекс с энергией связи 3.1 кДж/моль; чуть большее значение (7.4 кДж/моль) получено для комплекса с этаном. При этом в аддукте Au_{20} —СН₄ расстояние Au—H больше, чем в Au_{20} —С2H₆, 2.33 и 2.22 Å соответственно. Координация пропана на атоме золота в вершине кластера возможна тремя способами. В первом, наименее энергетическом выгодном случае для Au_{20} —С3H₈—1 возникает лишь одна связь Au-H, где атом Н принадлежит первичному атому углерода. Если образуется связь с атомом Н метиленовой группы, Au₂₀-C₃H₈_2, то образование комплекса на 2 кДж/моль более выгодно, чем в случае Au_{20} - C_3H_{8-1} ; а расстояние Au-H на 0.06 Å меньше. Наибольший энергетический выигрыш 10.3 кДж/моль получен для симметричной структуры Au₂₀-C₃H₈3, в которой происходит координация пропана с образованием двух связей Au—Н длиной 2.44 Å. При переходе к следующему представителю гомологического ряда алканов, бутану, энергия связи с Au₂₀ увеличивается. Так, в наименее стабильном комплексе Au₂₀-C₄H₁₀1 с координацией С-Н-связи углеводорода вдоль оси симметрии С3 кластера расстояние Аи-Н составляет величину 2.22 Å, типичную для структур Au₂₀-C₂H₆ и Au₂₀-C₃H₈1, а энергия связывания составляет 9.2 кДж/моль. Более выгодно (на 4.3 и и Au₂₀-C₄H₁₀3, в которых при координации углеводорода образуются две связи Аи-Н.

Для пентана наиболее вероятно образование комплексов, в котором углеводород симметрично связан с атомом в вершине тетраэдра $Au_{20}-C_5H_{12}$ и $Au_{20}-C_5H_{12}$ с энергиями связи 15.8 и 15.3 кДж/моль соответственно. Первая структура образована в результате взаимодействия Au-HC(2), во втором же случае координация осуществляется с участием трех атомов водорода H при нечетных атомах углерода. Вертикальное расположение первичной С–H-связи пентана, как в случае более легких алканов, приводит к образо-

Таблица 3. Рассчитанные значения энергия связи алкан $-Au_m$ и алкан $-Au_{m-1}Ni$ (m = 3, 4, 5) в кДж/моль

Углеводород	Au ₃	Au ₄	Au ₅	Au ₂ Ni	Au ₃ Ni	Au ₄ Ni
CH ₄	27.2	19.9	1.5	77.4	52.6	51.5
C_2H_6	31.5	25.9	12.1	107.6	49.5	54.6
C ₃ H ₈	34.9	29.2	16.1	97.5	62.4	55.0



Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов Au_m−C_nH_{2n + 2} и Au_{m − 1}Ni−C_nH_{2n + 2} (*m* = 3, 4, 5; *n* = 1, 2, 3). ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 84 № 12 2010



Рис. 4. Оптимизированные структуры комплексов $Au_{20}-C_nH_{2n+2}$ (n = 1-8), в скобках указана энергия связи адсорбат-кластер в кДж/моль, расстояния Au-H в Å.

Алкан	На вершине монодентатно		На вершине бидентатно		На грани		На ребре	
	$E_{ m adc}$	<i>R</i> (Au–H)	$E_{ m adc}$	<i>R</i> (Au–H)	$E_{\rm aдc}$	<i>R</i> (Au–H)	$E_{ m adc}$	<i>R</i> (Au–H)
CH ₄	3.1	2.33	_	_	_	_	_	_
C_2H_6	7.4	2.22	_	_	_	_	_	_
C_3H_8	7.6	2.23	10.3	2.44, 2.44	_	—	—	_
$H-C_4H_{10}$	9.2	2.22	13.5	2.17, 2.87	_	—	—	_
<i>н</i> -С ₅ Н ₁₂	8.8	2.22	15.8	2.34, 2.34	9.6	2.73, 2.91, 3.02, 3.21	12.5	2.82, 2.54, 2.43
$H-C_6H_{14}$	9.5	2.22	15.9	2.25, 2.43	_	_	_	_
<i>н</i> -С ₇ Н ₁₆	12,8	2.22	18.9	2.24, 2.45	—	—	17.6	2.59, 2.53, 2.62, 2.89
<i>н</i> -С ₈ Н ₁₈	13,2	2.22	19.9	2.30, 2.34	—	_	16.3	2.39, 2.49, 2.71, 3.06
<i>изо</i> -С ₈ Н ₁₈	14,3	2.15, 2.98, 3.09	_	—	—	_	—	—

Таблица 4. Рассчитанные значения энергии адсорбции (E_{adc} , кДж/моль) и расстояния между атомами золота и водорода (R(Au–H), Å) алканов C₁–C₈ различного строения на вершине, ребре и грани кластера Au₂₀

ванию наименее прочного комплекса Au_{20} - C_5H_{12} 1 со связью 8.8 кДж/моль.

Для C₆H₁₄ возможно образование нескольких различных комплексов с кластером Au₂₀ (рис. 5). Вертикальное его расположение может приводить к структуре с тремя слабыми связями Au-H, $Au_{20}-C_6H_{14}$ или одной связью Au-H, $Au_{20}-$ С₆Н₁₄1, что значительно выгоднее: энергетический выигрыш Au_{20} - C_6H_{14} 2 равен 3.7 кДж/моль, а в комплексе $Au_{20}-C_6H_{14}$ 1 составляет уже 9.5 кДж/моль. В случае гексана появляется комплекс с "наклоненным" углеводородом $Au_{20}-C_6H_{14}$ с удлиненными расстояниями Au-H 2,38 и 3.06 Å, что согласуется с малым значением энергии связи такого комплекса, равным 6.3 кДж/моль. Наиболее выгодно для гексана образовать комплекс Au₂₀-C₆H₁₄ симметрично по вершине с двумя связями Аи-Н, при этом достигается выигрыш в энергии 15.9 кДж/моль.

Для углеводородов состава C_7H_{16} и C_8H_{18} сохраняются закономерности, найденные для более легких углеводородов. Наиболее стабильные комплексы образуются при координации алканов симметрично относительно вершины кластера Au_{20} по двум связям Au-H: 18.9 и 19.9 кДж/моль для $Au_{20}-C_7H_{16}$ и $Au_{20}-C_8H_{18}$ соответственно (рис. 4). Монодентатная координация углеводородов остается невыгодной по сравнению с бидентатной; в соответствующих комплексах $Au_{20}-C_7H_{16}$ и $Au_{20}-C_8H_{18}$ энергии связи составляют 12.8 и 18.9 кДж/моль.

Таким образом, атом золота в вершине показал умеренную активность по отношению к связыванию углеводородов. Во всех случаях координация алканов осуществляется без участия углерода через одну или несколько слабых связей Au–H. В полученных комплексах расстояния C–C соответствуют аналогичным расстояниям в молекулах алканов. При увеличении количества атомов в углеродной цепи наблюдается рост энергии их связи в комплексах $Au_{20}-C_nH_{2n+2}$, диапазон рассчитанных энергий связи составляет от 3.1 кДж/моль для метана до 19.9 кДж/моль для октана.

Ребро кластера также представляет собой альтернативный адсорбционный центр. Для сравнения свойств атомов золота на ребре с атомами в вершине для трех углеводородов: C_5H_{12} , C_7H_{16} , C₈H₁₈ проведен поиск стабильных комплексов Au₂₀-C_nH_{2n+2}, образованных с участием реберных атомов. Результат оптимизации таких структур приведен на рис. 5. Для пентана возможно образование двух комплексов, координированных по ребру кластера: без участия вершинного атома Au₂₀-C₅H₁₂4 и с участием вершинного атома $Au_{20}-C_5H_{12}$ 5. Несмотря на наличие трех связей Au-H, эти комплексы менее стабильны, чем в случае координации по вершине Аи₂₀-С₅H₁₂ 3 (12.5 против 15.3 кДж/моль). Координация по грани кластера энергетически еще менее выгодна. Так, энергия связи в комплексе Au₂₀-C₅H₁₂5 равна всего лишь 9.6 кДж/моль. С ростом количества углерода в цепи происходит увеличение прочности их связи с кластером. Так в Au₂₀-С₇Н₁₆_3 это значение достигает 17.6 кДж/моль, но для Au₂₀-C₈H₁₈3 энергия связи незначительно падает до 16.3 кДж/моль. Полученные результаты указывают на важную роль в адсорбции вершин и реберных атомов, и меньшую – граней.

Интересно оценить степень влияния строения углеводорода на сорбцию. Согласно наблюдениям, теплоты адсорбции для разветвленных алка-



Рис. 5. Оптимизированные структуры комплексов $Au_{20}-C_nH_{2n+2}$ (n = 5-8), образованные водородными связями Au-Н на ребрах и гранях кластера Au_{20} , структуры комплексов $Au_{20}-iC_8H_{18}$ и $Au_{22}-C_5H_{12}$, в скобках указана энергия связи адсорбат-кластер в кДж/моль, расстояния Au-H в Å.

нов меньше, чем для неразветвленных. Мы провели расчет комплексов $i-C_8H_{18}$ (CH₃C(CH₃)₂CH₂CH(CH₃)CH₃) с кластером золота Au_{20} (рис. 5). Образование наиболее стабильного комплекса $Au_{20}-iC_8H_{18}$ сопровождается энергетическим выигрышем в 14.3 кДж/моль, то-

гда как для неразветвленного октана рассчитанное значение может быть больше, 19.9 кДж/моль.

Формирование наночастиц происходит под влиянием многих факторов, приводящих к отклонению от идеальной структуры и образованию дефектов. Для изучения влияния дефектов в структуре наночастицы на ее адсорбционную способность была рассчитана энергия связи C_5H_{12} с дефектным кластером Au_{22} , который образован из Au₂₀ путем добавления двух атомов золота. Таким образом, в структуре Au₂₂ появляются два дополнительных дефекта. В наиболее стабильном комплексе Au₂₂-C₅H₁₂ 3 пентан расположен между двумя дефектами, соединяя их (рис. 5), это сопровождается энергетическим выигрышем в 22.5 кДж/моль. Напомним, что максимальная рассчитанная ранее энергия связи в идеальном кластере Au_{20} - C_5H_{12} составляла не более 16 кДж/моль.

Мы видим, что квантово-химическое моделирование предсказывает образование поверхностных комплексов средней силы между алканами и модельными кластерами Au и Au + Ni. Расчет хорошо воспроизводит направление изменений энергии связывания, происходящих с ростом длины цепи углеводорода и при разветвлении углеродного скелета. Изменение расчетной энергии связывания, происходящее при введении в наночастицу золота атомов никеля, хорошо согласуются с обнаруженными экспериментально эффектами синергизма в катализе и адсорбции на биметаллических системах Au + Ni.

В то же время, как видно из сравнения данных табл. 2-4 экспериментальные значения теплот адсорбции лучше согласуются с данными расчета для малых кластеров (табл. 3), чем с расчетом для структурно более близкой модели - кластера Au₂₀. При этом необходимо помнить, что приведенные в табл. 2 величины не могут быть отнесены только к адсорбции на наночастицах золота и представляют собой результат усреднения теплот по всем адсорбционным центрам - как находящимся на поверхности наночастиц металла, так и принадлежащим носителю. Можно говорить лишь о том, что теплоты адсорбции на металле превышают характерные для носителя ZrO₂ по крайней мере на 7 кДж/моль, но реальная разность может быть существенно больше. Таким образом, при качественном согласии, расхождение количественных результатов расчета для Au₂₀ и данных эксперимента может быть больше. Его невозможно объяснить приближениями расчета – как уже отмечалось ранее, имеющиеся в литературе данные указывают на достаточную надежность примененных расчетных методик. Рассмотрим вероятные причины наблюдаемого различия.

Первая, и наиболее очевидная, состоит в том, что идеальные структуры кластеров не передают в

полной мере реальную структуру поверхности. Расчет показывает (см. выше), что уже сравнительное небольшое искажение структуры (добавление двух лишних атомов) приводит к увеличению расчетной энергии взаимодействия в полтора раза. Учитывая возможность образования на поверхности самых разнообразных дефектов, мы вправе предполагать, что взаимодействие алканов с реальными наночастицами должны быть существенно более сильным, нежели с идеальной моделью или выбранным нами случайным образом модельным кластером Au₂₂.

Другая возможная причина состоит в дефиците электронной плотности на кластерах, благодаря которому последние могут приобретать частичный положительный заряд. Подобное перераспределение зарядов может происходить за счет взаимодействий с подложкой или с фрагментами органических молекул, остающимися на поверхности наночастиц при использованном методе получения. Наличие таких углеродсодержащих фрагментов было зафиксировано нами ранее экспериментально методом РФЭС [22]. Известно, что адсорбционная и каталитическая активность нанокластеров золота может резко возрастать при появлении на них положительного заряда [9]. Проведенные нами предварительные расчеты взаимодействия молекул углеводородом с положительно заряженными кластерами золота подтверждают это предположение. Подробно результаты такого расчета будут опубликованы в последующих работах.

Таким образом, экспериментальные и расчетные данные показывают, что при взаимодействии н-алканов с золотосодержащими наночастицами образуются прочные поверхностные комплексы. Комплексы предельных углеводородов изо-строения менее прочные, нежели комплексы н-алканов. Взаимодействие парафинов со смешанными системами Au + Ni сильнее, нежели с частицами индивидуального золота. Местами координации алканов на поверхности наночастиц являются вершины и ребра, локализация на гранях менее вероятна. Экспериментально наблюдаемые величины теплот адсорбции превышают расчетные энергии стабилизации поверхностных комплексов. Вероятными причинами расхождения являются высокая дефектность нанокластеров и наличие на них частичного положительного заряда.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-33131-а и № 08-03-00824) и Президента РФ для поддержки кандидатов наук и их научных руководителей (МК-3156.2007.3, МК-5703.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. // Chem. Lett. 1987. V. 16. P. 405.
- Wetterer S.M., Lavrich D.J., Cummings T. et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9266.
- Hashmi A. S. K., Hutchings G. J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 7896.
- 4. *Смирнов В.В., Николаев С.А., Муравьева Г.П. и др. //* Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 281.
- 5. *Смирнов В.В., Николаев С.А., Тюрина Л.А., Василь- ков А.Ю.* // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 4. С. 316.
- 6. *Николаев С.А., Смирнов В.В., Белецкая И.П. и др. //* Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 9-10. С. 58.
- Тюрина Л.А., Николаев С.А., Гуревич С.А. и др. // Катализ в промышленности. Спецвыпуск. 2008. С. 86.
- 8. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 10. С. 2215.
- Stakheev A. Yu., Kustov L.M. // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 188. P. 3.
- Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S. et al. // J. Catal. 2004. V. 223. P. 232.
- Morikawa Y., Ishii H., Seki K. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 041403(R).
- 12. Kondakov S.E., Smirnov V.V., Olenin A.Yu. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1995. V. 104. P. 369.
- 13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
- Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е. // Журн. физ. химии. 2004. V. 78. Р. 2027.

- 15. Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E. // Gold Bull. 2007. V. 40. P. 115.
- 16. *Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
- 17. Pyykko P. // Inorg. Chim. Act. 2005. V. 358. P. 4113.
- Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
- Kryachko E.S., Remacle F. // Int. J. Quant. Chem. 2007. V. 107. P. 2922.
- Gao Y., Bulusu S., Zeng X.C. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 15680.
- 21. Johansson M.P., Sundholm D., Vaara J. //Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.). 2004. V. 43. P. 2678.
- 22. Самадани-Лангеруди Н. Адсорбционные и каталитические свойства оксидов кремния, алюминия и циркония, модифицированных соединениями железа: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 136 с.
- 23. *Coq B., Figueras F.* // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 1753. P. 178.
- 24. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 2. С. 168.
- Stakheev A.Y., Kustov L.M. // Applied Catalysis A. 1999. V. 188. P. 17.
- Николаев С.А., Смирнов В.В., Белецкая И.П. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 9-10. С. 58.
- 27. *Hakkinen H., Landman U. //* Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 2287.
- 28. *Li G.P., Hamilton I.P.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 420. P. 474.
- Li J., Li X., Zhai H.-J., Wang L.-S. // Science. 2003. V. 299. P. 864.