Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2016 9) 281-295
~ ~ ~

УДК 544.723.2:546.21

Density Functional Calculation of Dioxygen Adsorption at Complexes of Ceria Nanoparticle with Atoms, Trimers and Tetramers of Silver

Vladimir A. Nasluzov[a], Konstantin M. Neyman[b, c], Aleksey M. Shor[a], Svetlana S. Laletina[a] and Elena A. Ivanova-Shor [*a]

[a]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia
[b]Departament de Ciència de Materials i Química Física
Universitat de Barcelona
1 C/Martí i Franquès, 08028, Barcelona, Spain
[c]ICREA (Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats)
23 Pg. Lluís Companys, 08010, Barcelona, Spain

Received 12.05.2016, received in revised form 24.07.2016, accepted 04.09.2016

Molecular adsorption (MA) and dissociative adsorption (DA) of O_2 on complexes of a model nanoparticle $Ce_{21}O_{42}$ (NP) with an atom and small clusters of silver have been addressed. According to results of density functional calculations formation energies of such systems (with respect to the non-interacting NP, Ag_n and O_2) are calculated to be 2.0–4.4 eV. O_2 adsorption energy ($E_{ad}(O_2)$) in the lowest-energy atomic complex with O_2 in a bridging position between Ce ion and Ag bound on the {111} nanofacet (AgOO{Ce}-complex) is as high as ~1.3 eV. $Ag_nOO\{Ce\}$- and $OAg_nO\{Ce\}$- bridging structures are formed in MA and DA lowest-energy complexes of Ag_3 on {100} and {111} as well as Ag_4 on {100} nanofacets. Bonding characteristics of the $Ag_nOO\{Ce\}$-structures match those for stable superoxo groups O_2^-. $E_{ad}(O_2)$ of the lowest-energy MA and DA complexes of O_2 with Ag clusters are in the range of 0.5–1.1 and 1.4–2.0 eV, respectively. Activation energies for O_2 dissociation in $Ag_nOO\{Ce\}$-complexes (n=3, 4) calculated to be 1.5–2.1 eV indicate low rates of these oxidation rearrangements.

Keywords: ceria, nanoparticles, silver clusters, oxygen molecule, adsorption, dissociation, density functional method.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-3-281-295.

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: sekr@icct.ru

Расчеты адсорбции кислорода на комплексах наночастицы оксида церия с атомами, тримерами и тетрамерами серебра методом функционала плотности

В.А. Наслузов[а], К.М. Нейман[б, в], А.М. Шор[а], С.С. Лалетина[а], Е.А. Иванова-Шор[а]

[а]Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24
[б]Кафедра материаловедения и физической химии,
Университет Барселоны,
c/Марти и Франкес 1, 08028 Барселона, Испания
[в]Научный центр прогрессивных исследований
пр. Льюиса Компаниса 23, 08010 Барселона, Испания

В статье рассмотрены продукты молекулярной адсорбции (МА) и диссоциативной адсорбции (ДА) молекулы O_2 на комплексах модельной наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ (NP) с атомом и небольшими кластерами серебра. Согласно данным расчетов методом функционала плотности энергии образования координированных с O_2 мономеров, тримеров и тетрамеров серебра (относительно невзаимодействующих NP, Ag_n и O_2) составляют 2.0–4.4 эВ. Энергия адсорбции молекулы O_2 ($E_{ad}(O_2)$) в наиболее стабильном атомарном AgOO{Ce}-комплексе с молекулой O_2 в мостиковом положении между атомами Ce и Ag на поверхности нанограни {111} достигает ~1.3 эВ. Ag_nOO{Ce}- и OAg_nO{Ce}-мостиковые структуры образуются и в наиболее стабильных изомерах МА- и ДА-комплексов Ag_3 на {100} и {111} и Ag_4 на {100} наногранях. Характеристики химической связи O-O в Ag_nOO{Ce}-структурах указывают на образование стабильных супероксидных группировок O_2^-. $E_{ad}(O_2)$ для наиболее стабильных МА и ДА комплексов на кластерах серебра и ограничиваются величинами 0.5–1.1 и 1.4–2.0 эВ соответственно. Барьеры активации диссоциации молекулы O_2 в Ag_nOO{Ce}-комплексах с n = 3 и 4 составляют 1.5–2.1 эВ, что свидетельствует о низких скоростях протекания данных окислительных перегруппировок.

Ключевые слова: оксид церия, наночастицы, кластеры серебра, молекула кислорода, адсорбция, диссоциация, метод функционала плотности.

Введение

Взаимодействие ультрадисперсных форм серебра с поверхностями оксидных подложек приводит к образованию изолированных Ag^+ катионных комплексов, $Ag_n^{\delta+}$ кластеров, островков металлической и окисной Ag_2O фаз [1-5]. Данные системы известны в качестве катализаторов реакций низкотемпературного окисления [1, 3, 5-7]. В целом, активность данных

катализаторов определяется характеристиками тех или иных поверхностных комплексов O_2 (см. [8, 9] с источниками, [3, 5, 7, 10-12]). В частности на поверхностях металлической фазы предпочтительным оказывается образование пероксидных O_2^{2-} групп, и их диссоциации препятствуют сравнительно небольшие энергии активации в 0.6–1.1 эВ [10, 13].

Специальный интерес представляет взаимодействие молекулы O_2 с предельно диспергированными формами серебра (атомы и кластеры), для которых ожидается критическая зависимость свойств от размерных и морфологических характеристик металлического остова Ag_n (для кластеров) и от особенностей химической связи с кристаллической решеткой оксида [12, 14]. В отличие от поверхности протяженных систем можно ожидать, что на поверхности субнаноразмерных кластеров будут предпочтительно стабилизироваться молекулярные формы кислорода [9, 13].

Ранее довольно детально исследовалось взаимодействие молекулы O_2 с газофазными субнаноразмерными частицами Ag_n (см. [15] с источниками, [13, 16, 17]). При этом энергия активации диссоциации O_2 на небольших частицах Ag_n была рассчитана большей, чем для диссоциации O_2 на протяженных поверхностях [13]. В ряде теоретических работ исследовалось взаимодействие молекулы O_2 с субнаноразмерными кластерами и атомами серебра, закрепленными на оксидных подложках [10, 12, 15, 18]. В частности, было рассмотрено взаимодействие кислорода с атомарными комплексами серебра и с кластером Ag_5, закрепленным на полностью окисленной и содержащей кислородные вакансии поверхности CeO_2(111) [12, 18].

В настоящей работе выполнено моделирование взаимодействия молекулы O_2 с атомами, тримерами и тетрамерами серебра, закрепленными на поверхности наноструктурированного оксида CeO_2, способного к непосредственному участию в окислительно-восстановительных превращениях [19]. В этом случае одним из главных факторов, определяющих свойства закрепленных на поверхности субнаноразмерных форм переходных металлов (ПМ), должна быть сила взаимодействия с подложкой [3, 6, 20]. В этой связи в сравнении с прочими технологически значимыми субстратными материалами оксид церия выделяется повышенной способностью к дисперсированию поверхностной фазы ПМ [6, 14, 21]. Другим важным фактором, определяющим размерное распределение закрепленных на поверхности CeO_2 кластеров ПМ в условиях приготовления и функционирования катализаторов, должно быть взаимодействие этих кластеров с молекулой O_2 [9], как, например, это может наблюдаться в случае частиц серебра на подложках TiO_2 и SiO_2 [22]. Данное обстоятельство, в частности, подтверждается экспериментами, в которых наблюдалось образование оксидной Ag_2O фазы, разделяющей фазы оксида CeO_2 и закрепленного на его поверхности ультрадисперсного металлического серебра [1].

Ультрадисперсные формы серебра на поверхности оксида CeO_2 часто характеризуются как лучшие катализаторы [1, 6, 7, 11]. В таких катализаторах [2, 3, 6] и в моделирующих их системах с хорошо определенными поверхностями [4, 18, 21, 23] в качестве доминирующей поверхностной фазы серебра были выявлены небольшие наночастицы. Также исследовалась поверхность CeO_2 с изолированными ионами Ag^+ [2, 3, 7]. В экспериментах [11] было установлено, что при нанесении серебра на поверхность CeO_2 увеличивается количество супероксидных групп. В ряде недавних исследований поверхность CeO_2 рассматривалась в качестве подложки для атомов и кластеров серебра [2, 3, 7, 12, 18, 21, 24, 25, 26] и других ПМ

[24-29]. В частности, были выполнены расчеты систем с атомом серебра на регулярных и дефектных по кислороду поверхностях CeO_2 [12, 18, 24-26] и атомами серебра, замещающими ионы церия поверхности CeO_2(111) [30]. Не стало неожиданным, что обладающий хорошо развитой поверхностью оксид CeO_2 в каталитических приложениях представлен его наноструктурированными разновидностями [6, 7, 20]. Использование в качестве подложек для ультрадисперсных частиц ПМ наноструктурированного CeO_2 дает расширенный спектр возможностей появления выгодных для каталитических систем особенностей [7, 20, 31], так как поверхность таких подложек представлена разнотипными гранями и соединяющими их ребрами. При этом ожидается, что достаточно сильное взаимодействий данных структурных образований с атомами и частицами ПМ будет способствовать образованию поверхностных комплексов изолированных атомов и малых кластеров ПМ [14, 32, 33]. Также отмечалось, что образование легко восстанавливаемых кислородных группировок активных при окислении молекул CH_4 становится более выгодным в присутствии поверхностных форм Ag на частицах CeO_2 небольшого размера [6].

Взаимодействие атомов и небольших кластеров ПМ с наночастицами CeO_2 исследовалось в нескольких недавних теоретических работах [14, 27, 29, 32]. Однако исследования атомов и кластеров серебра, закрепленных на поверхности наночастиц CeO_2, и их взаимодействия с молекулой O_2 до сих пор не выполнялись. В настоящей работе мы рассматриваем локализацию адсорбционных комплексов атома, тримера и тетрамера серебра с O_2 на поверхности модельной наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ (NP) [34] как одной из недавно предложенных моделей для описания свойств наноструктурированного CeO_2 [14, 27, 34-36]. Целями настоящей работы являются: а) определение того, как свойства наночастиц CeO_2 и закрепленных на них молекулярных форм серебра модифицируются вследствие их взаимного воздействия; б) получение количественных характеристик силы данного взаимодействия; с) характеризация адсорбции и возможной диссоциации молекулы O_2 на молекулярных формах Ag, закрепленных на поверхности частиц CeO_2.

Детали расчетов

Расчеты методом функционала плотности (МФП) были выполнены с использованием пакета программ VASP [37, 38]. Неограниченные по спину собственные функции метода PAW (projector-augmented-waves) [39, 40] валентного пространства с одиннадцатью ($5s^1 4d^{10}$) электронами от каждого атома Ag, двенадцатью ($5s^2 5p^6 6s^2 5d^1 4f^1$) электронами от каждого атома Ce и шестью ($2s^2 2p^4$) электронами от каждого атома O генерировались с помощью базиса плоских волн, ограниченных энергиями до 415 эВ. При этом применялись расчетная схема обобщенного градиентного приближения GGA+U [41] с параметризацией обменно-корреляционного функционала Пердью-Ванга PW91 [42] и добавлением поправок Хаббарда U, равных 4 эВ, для 4f-состояний атома Ce в соответствии с обоснованием предыдущих исследований [14, 27, 34, 36].

При моделировании наноструктурированного оксида CeO_2 использовалась модельная наночастица $Ce_{21}O_{42}$, поверхность которой представлена гранями {100} и {111}, а также соединяющими их реберными структурами (рис. 1). По данным экспериментов в [4], ультрадисперсные частицы серебра, главным образом, концентрируются вблизи ступенек, соединяющих поверх-

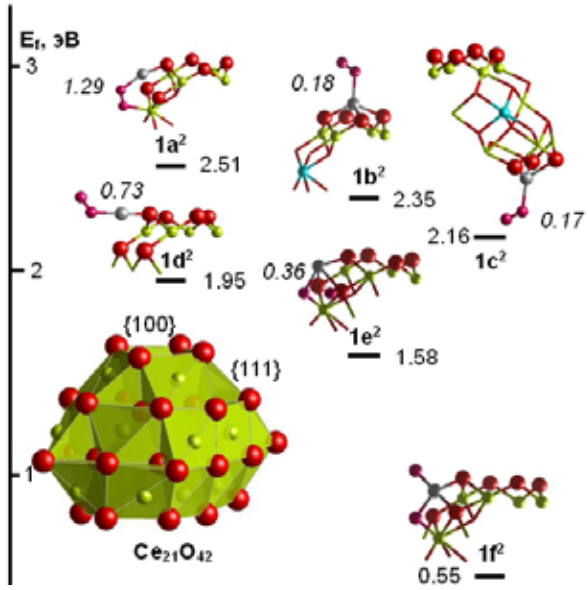

Рис. 1. Структура наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ и комплексов молекулы O_2 с атомом Ag на поверхности нанограней {100} и {111} этой частицы (для простоты для комплексов O_2·Ag/NP показаны только атомы наночастицы вблизи фрагмента O_2·Ag). Прямым и наклонным шрифтами даны энергии E_f и $E_{ad}(O_2)$ (эВ) соответственно. Атомные сферы красного, серого, желто-зеленого и голубого цвета отвечают анионам O, атомам и ионам Ag, катионам Ce^{4+} и Ce^{3+} соответственно. Атомы O молекулы кислорода выделены розовым цветом и имеют меньший размер по сравнению с атомами O нанокластера.

ности разновысотных (111) террас. Реберные соединения NP являются аналогами данных ступенек. В связи с малым размером нанограней {100} и {111} атомы серебра и субнаноразмерные кластеры Ag_n на данных поверхностях также находятся в непосредственной близости от соответствующих реберных соединений. В моделях для расчета каждой конечной системы, с решениями только для Г-точки обратного пространства, для исключения взаимодействий между $Ce_{21}O_{42}$ частицами в сопредельных периодических ячейках по каждой из трех декартовых координат использовались вакуумные промежутки в 1 нм.

В расчетах комплексов на поверхности CeO_2(111) рассматривались пластины из шести атомных слоев ячейки $Ce_{18}O_{36}$ с поверхностными векторами **a** и **b,** фиксированными по соответствию решеточному параметру a_0 в 0.54 нм [25] и межпластиночными расстояниями, равными 1.7 нм. При интегрировании в обратном пространстве применялась 3×3×1 сетка *k*-точек Монкхорста-Пака [43]. При расчете барьеров диссоциации молекулы O_2 путь минимальной энергии между МА- и ДА-изомерами описывался точками метода натянутой струны, и переходное состояние аппроксимировалось с использованием полиномиальных сплайнов (a string method scheme [44]). Частотный анализ переходных состояний не проводился, так как для каждого переходного состояния осуществляли построение реакционного пути и для каждой точки анализировали продольные и поперечные энергетические производные, что однозначно доказывало наличие на данном пути переходного состояния.

Энергия образования комплексов O_2·Ag_n/$Ce_{21}O_{42}$ и энергия адсорбции молекулы O_2 рассчитывались по формулам (1) и (2) соответственно:

$$E_f = E(O_2) + E(Ag_n) + E(Ce_{21}O_{42}) - E(O_2{\cdot}Ag_n/Ce_{21}O_{42}), \quad (1)$$

$$E_{ad}(O_2) = E(O_2) + E(Ag_n/Ce_{21}O_{42}) - E(O_2{\cdot}Ag_n/Ce_{21}O_{42}). \quad (2)$$

Результаты и обсуждение

Согласно данным расчетов МФП при взаимодействии молекулы O_2 с поверхностью стехиометрических моделей CeO_2 значимо прочные адсорбционные комплексы не образуются [12, 36, 45]. Поэтому в настоящей работе мы рассматривали взаимодействие молекулы O_2 или исключительно с атомами Ag, или одновременно с атомами серебра и церия. Структуры низкоэнергетических изомеров таких комплексов, энергии их образования E_f и энергии адсорбции молекулы кислорода $E_{ad}(O_2)$ приводятся на рис. 1, 2 и 3. Различные изомеры комплексов промаркированы составными индексными обозначениями **nL**^{x}, где **n** – число атомов серебра (n=1, 3, 4), **L** – отвечающая алфавитному порядку позиция комплекса $O_2{\cdot}Ag_n$/NP в ряду наиболее стабильных комплексов с одинаковым n (**a** – для самого стабильный комплекса, **b** – для второго по стабильности и т.д.), x – индекс 2S+1 спинового состояния (x = 1, 2 и 3 для синглета, дублета и триплета соответственно).

Взаимодействие с атомами серебра. Нами рассматривались три способа адсорбции молекулы O_2 на адсорбентах Ag/NP{100} и Ag/NP{111}: молекулярная терминальная (с координацией O_2 к атому Ag через один атом O, см. AgO_2-изомеры **1b**^{2}**, 1c**^{2} и **1d**^{2}, рис. 1), молекулярная мостиковая (с координацией O_2 к атомам серебра и церия, см. AgOO{Ce}/NP{111}-**1a**^{2} изомер, рис. 1) и диссоциативная (с распадом O_2 на отдельные атомы, см. OAgO{Ce}/NP{111}-изомеры **1e**^{2}**, 1f**^{2}). Здесь и далее при обозначении типа адсорбционного комплекса символ Ce в фигурных скобках указывает на расположение атома O или молекулы O_2 в

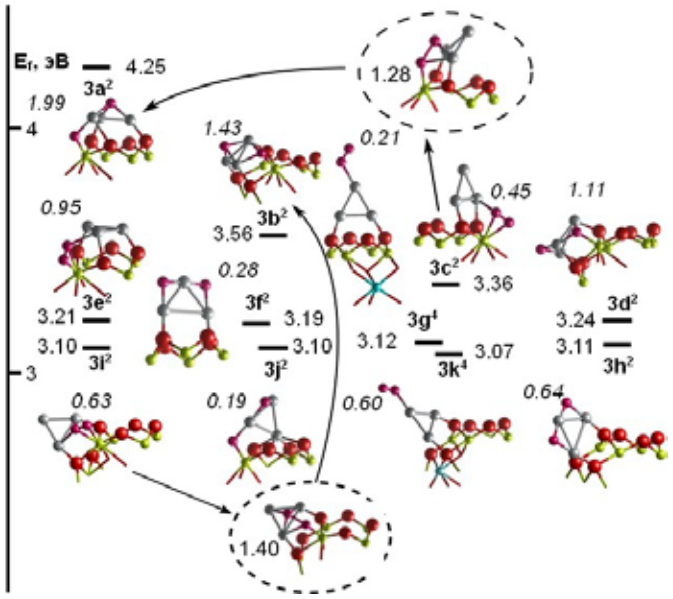

Рис. 2. Структура и энергии (в эВ) образования E_f и адсорбции $E_{ad}(O_2)$ комплексов O_2 с кластером Ag_3 на поверхности нанограней {100} и {111} частицы $Ce_{21}O_{42}$. Обозначения атомов см. в подписи к рис. 1. На эллиптических панелях приводятся энергии образования и структуры переходных состояний диссоциации адсорбированных молекул O_2

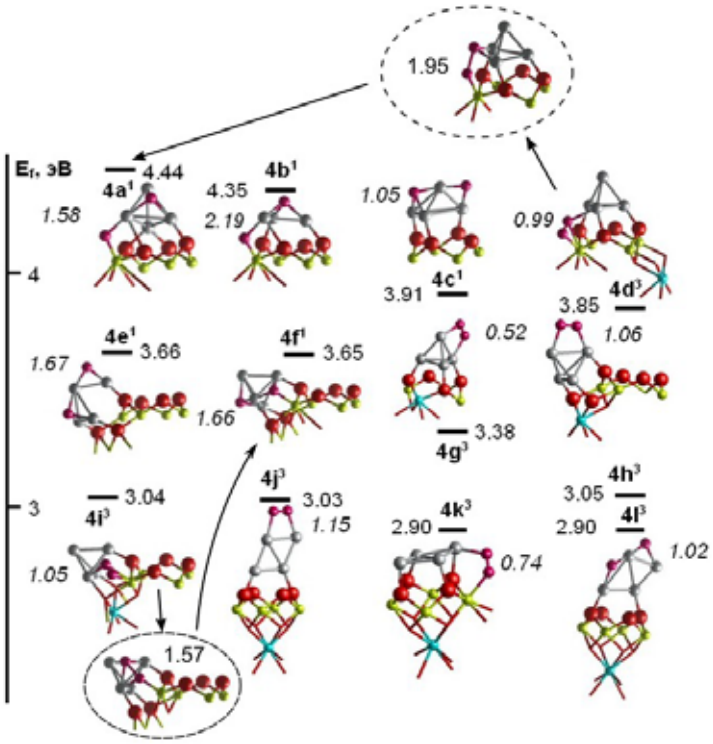

Рис. 3. Структура и энергии (в эВ) образования E_f и адсорбции $E_{ad}(O_2)$ комплексов O_2 с кластером Ag_4 на поверхности нанограней {100} и {111} частицы $Ce_{21}O_{42}$. Обозначения атомов см. в подписи к рис. 1. На эллиптических панелях приводятся энергии образования и структуры переходных состояний диссоциации адсорбированных молекул O_2

мостиковой позиции между атомами серебра и одним из атомов церия наночастицы. Согласно расчетным данным молекула O_2 не образует прочной связи с атомом серебра на наноповерхности {100}. Энергия $E_{ad}(O_2)$ для AgO_2/NP{100}-изомеров **1b²** и **1c²** составляет менее 0.2 эВ. Однако адсорбция O_2 в терминальной моде на нанограни {111} (AgO_2/NP{111}-**1d²** изомер) рассчитана умеренно прочной, $E_{ad}(O_2)$ = 0.73 эВ. Длины связи O-O в адсорбированной молекуле O_2 для AgO_2-изомеров, 127-130 пм, на 3-6 пм больше, чем в свободной молекуле O_2. Расстояния O-Ag (до атомов O_2) составляют ~233 пм. Энергия $E_{ad}(O_2)$ в комплексе **1d²** сопоставима с энергиями 0.45 и 0.67 эВ, полученными в GGA-PW91+3 – [12] и GGA-PW91+4 – расчетах для аналогичного комплекса на поверхности CeO_2(111). Молекула O_2 оказывается прочно связанной в мостиковой моде в комплексе AgOO{Ce}/NP{111}-**1a²** с $E_{ad}(O_2)$ = 1.29 эВ. Данный комплекс с E_f, достигающей 2.51 эВ, наиболее стабильный изомер среди комплексов O_2 с Ag/NP. Расстояния O-Ag и O-Ce (до атомов O_2) в изомере **1a²** составляют 223 и 245 пм соответственно. Длина связи O-O во фрагменте O_2 в изомере **1a²** равняется 133 пм, что на 9 пм больше, чем в расчетах свободной молекулы. Из полученных данных следует, что при фиксации атомов серебра на поверхности наночастицы $Ce_{21}O_{42}$, главным образом на нанограннях {111} происходит значительное увеличение вероятности захвата приходящей молекулы O_2. Кроме того, при образовании комплекса **1a²** наблюдается заметная активация адсорбированной молекулы O_2.

Мы рассмотрели возможность диссоциации молекулы O_2 в наиболее стабильном комплексе **1a²**. Энергия E_f полученного при диссоциации комплекса OAgO{Ce}/NP{111}-**1f²** (рис. 1) с атомами O в мостиковых Ag-O-Ce и Ag-O-Ag положениях оказывается на ~2 эВ меньше, чем для изомера **1a²**. Конверсия изомера **1f²** в **1a²** требует преодоления барьера в ~0.4 эВ. В другой равновесной ДА-структуре, комплексе **1e²**, один из атомов O находится в мостиковом Ag-O-Ce положении, а второй – связан с атомом O решетки NP с образованием новой OO-группировки. Структура **1e²** менее стабильна, чем изомер **1a²** на 0.93 эВ. Конверсия структуры **1e²** в **1a²** требует энергии активации 0.84 эВ. Таким образом, OO группировка в AgOO{Ce}-комплексе **1a²** оказывается доминирующей активной формой поверхностного кислорода, полученного адсорбцией молекулы O_2 на адсорбенте Ag/NP. Подобные структуры образуются также и при адсорбции молекулы O_2 на тримерах и тетрамерах серебра, закрепленных на $Ce_{21}O_{42}$ (см. ниже).

Взаимодействие с тримерами и тетрамерами серебра. Нами определены равновесные структуры комплексов $O_2{\cdot}Ag_3$/NP (рис. 2) и $O_2{\cdot}Ag_4$/NP (рис. 3) с молекулой O_2, адсорбированной в терминальной моде (Ag_3O_2-изомеры **3g⁴, 3k⁴**) или в мостиковой моде с координацией через оба атома O (Ag_4OO-изомеры **4g³, 4h³** и **4j³**; Ag_nOO{Ce}-изомеры **3c²**, **3e²**, **3i²**, **4d³, 4i³** и **4k³**). Также определены равновесные структуры, полученные ДА-адсорбцией молекулы O_2 с Ag-O-Ag локализацией обоих атомов кислорода (OAg_nO-изомеры **3f²**, **3h²**, **4c¹, 4e¹** и **4l³**) и структуры с одним из атомов O в Ag_n-O-Ce-мостиковой позиции (OAg_nO{Ce}-изомеры **3a²**, **3b²**, **3d²**, **3j²**, **4a¹**, **4b¹** и **4f¹**).

В Ag_3O_2-комплексах длина O-O связи лишь на 2 пм больше, чем в свободной молекуле O_2. Более значительные инкременты длин O-O связи в 6-10 пм найдены для Ag_4OO-, Ag_3OO{Ce}- и Ag_4OO{Ce}-изомеров. Кратчайшие расстояния O-Ag для Ag_nOO{Ce}-изомеров достигают довольно больших величин, 272-298 пм (n=3) и 245-255 пм (n=4). Для остальных комплексов расстояния O-Ag составляют 223-238 пм. Более короткие связи O-Ag были получены для ДА-комплексов, 199-234 пм. Кратчайшие расстояния O-Ce в ДА-комплексах рассчитаны в интервале 198-210 пм.

Согласно полученным данным молекулярная адсорбция O_2 на Ag_3/NP {100} приводит к образованию слабосвязанного Ag_3O_2-изомера **3g⁴** с $E_{ad}(O_2)$=0.21 эВ. Такой же небольшой величиной $E_{ad}(O_2)$ характеризуется и газофазный адсорбционный комплекс $Ag_3O_2^+$ [15]. Умеренно большая энергия $E_{ad}(O_2)$=0.60 эВ рассчитана для однотипного с **3g⁴** изомера на поверхности нанограни {111}, комплекса **3k⁴**. Также умеренно большие значения $E_{ad}(O_2)$, 0.45 эВ (**3c²**) и 0.63 эВ (**3i²**) были рассчитаны для Ag_3OO{Ce}-изомеров с кластером Ag_3, стоящим перпендикулярно на {100} и {111} нанограннях соответственно. Заметно более сильно связанной с $E_{ad}(O_2)$=0.95 эВ оказывается молекула O_2 в Ag_3OO{Ce}-комплексе **3e²** с лежащим параллельно поверхности кластером Ag_3. В целом адсорбция O_2 на Ag_3-кластерах, закрепленных на поверхности {111} нанограней, приводит к образованию более прочно связанных комплексов в сравнении с аналогичными комплексами на поверхности нанограней {100}. Энергии E_f наиболее стабильных МА-комплексов $O_2{\cdot}Ag_3$/NP{100} и $O_2{\cdot}Ag_3$/NP{111} составляют 3.36 и 3.10 эВ соответственно. Представляет интерес сопоставление связывания молекулы O_2 на Ag_3/NP{111} и на поверхностных комплексах $Ag_3/CeO_2(111)$. Энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ для структур $Ag_3O_2/CeO_2(111)$ и $Ag_3OO/CeO_2(111)$ были рассчитаны равными 0.15 и 0.20 эВ соответственно, что близко к энергиям $E_{ad}(O_2)$ на кластерах Ag_3, координированных на нанограннях {100} частицы $Ce_{21}O_{42}$. Та-

ким образом, связывание молекулы O_2 на тримерах серебра критическим образом зависит от морфологии подложки оксида церия и оказывается заметно более сильным для комплексов на нанограннях {111} частицы $Ce_{21}O_{42}$.

Молекулярная адсорбция O_2 на тетрамерах серебра, приводящая к образованию Ag_4OO- и Ag_4OO{Ce}-структур, характеризуется значительными адсорбционными энергиями $E_{ad}(O_2)$: 0.52 эВ для Ag_4OO/NP{100}-**4g**^{3}, 0.74 эВ для Ag_4OO{Ce}/NP{100}-**4k**^{3}, 0.99 эВ для Ag_4OO{Ce}/NP{100}-**4d**^{3}, 1.05 эВ для Ag_4OO{Ce}/NP{111}-**4i**^{3}, 1.06 эВ для Ag_4OO/NP{111}-**4h**^{3}, 1.15 эВ для Ag_4OO/NP{100}-**4j**^{3} изомеров. Комплексы **4k**^{3} и **4j**^{3} содержат ромбический кластер Ag_4. В остальных МА-комплексах кластер Ag_4 имеет тетраэдрическую структуру. Энергии E_f наиболее стабильных МА-комплексов $O_2{\cdot}Ag_4$/NP{100} и $O_2{\cdot}Ag_4$/NP{111} равны 3.85 и 3.05 эВ соответственно. Энергии $E_{ad}(O_2)$ в наиболее стабильных комплексах $O_2{\cdot}Ag_4$/NP{100} и $O_2{\cdot}Ag_4$/NP{111}, 0.99 и 1.06 эВ соответственно рассчитаны значительно большими, чем в аналогичных энергетически предпочтительных комплексах тримера серебра (0.45 и 0.63 эВ). Аналогично структурам с тримерами серебра молекулярный O_2 в комплексах тетрамеров $O_2{\cdot}Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ связан более сильно на наноограни {111}, чем на поверхности CeO_2(111), $E_b(O_2)$=0.77 эВ. Величины $E_{ad}(O_2)$ для МА-комплексов O_2 на газофазных кластерах Ag_3 и Ag_4, рассчитанные в GGA-приближении, варьируются в интервалах 0.9-1.2 и 0.3-0.5 эВ соответственно [13, 16, 17]. В сравнении с комплексами свободных кластеров Ag_n комплексы Ag_3OO{Ce}/NP оказываются связанными менее прочно, $E_{ad}(O_2)$=0.45-0.95 эВ, а комплексы Ag_4OO{Ce}/NP более прочно, $E_{ad}(O_2)$, 0.74-1.05 эВ. Такое изменение относительных энергий связывания молекулы O_2 на кластерах Ag_3 и Ag_4 при переходе от свободных к закрепленным на поверхности частицам соответствует ожидаемому эффекту их частичного окисления. Однако связывание молекулярного O_2 с кластерами Ag_3 и Ag_4, закрепленными на наночастице, оказывается заметно более сильным, чем ~0.2 и ~0.5 эВ для свободных комплексов $[Ag_3O_2]^+$ и $[Ag_4OO]^+$ соответственно [15, 16].

Ранее в МФП-расчетах [15] моделировалась молекулярная и диссоциативная адсорбция молекулы O_2 на кластерах Ag_3 и Ag_4, привитых к гидроксилированной поверхности SiO_2 замещением H атомов силанольных групп (Ag_n, координированный к немостиковым кислородным центрам ·O-Si≡, NonBridging Oxygen – NBO). Кластеры Ag_n в данных системах, как и в комплексах Ag_n/NP, находятся в электронно-дефицитном состоянии. Связывание молекулы O_2 в комплексах Ag_3/NP определенно является более сильным, чем на Ag_3/SiO_2(NBO) – адсорбентах, для которых величина $E_{ad}(O_2)$ составила менее 0.1 эВ [15]. Напротив, величины $E_{ad}(O_2)$ для тетрамеров серебра сопоставимы: 1.01 эВ для комплекса Ag_4OO/SiO_2(NBO) [15] и 1.06 эВ – для изомера Ag_4OO/NP{111}-**4h**^{3}.

Значительные энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ (0.45-1.29 эВ), увеличенные на ~10 пм длины O-O связи и близкие к единице магнитные моменты адсорбированных молекул O_2 (0.82-0.86 μB) в структурах AgOO{Ce}, Ag_3OO{Ce} и Ag_4OO{Ce} с мостиковой координацией молекулы кислорода, свидетельствуют о том, что O_2 в данных комплексах стабилизируются в форме супероксидных групп O_2^- [15, 36, 45]. В частности, похожие характеристики были недавно рассчитаны для супероксидных групп, образующихся на содержащих Ce^{3+}-ионы наночастицах оксида церия [36]. Повышенная стабильность Ag_nOO{Ce}-комплексов согласуется с установленной в экспериментах повышенной генерацией супероксидных групп при нанесении серебра на поверхность наноструктурированного оксида CeO_2 [11].

Диссоциативная адсорбция кислорода. В предыдущих МПФ-расчетах (с BP- и PBE-функционалами) моделировалась диссоциативная адсорбция молекулы O_2 на газофазных Ag_n, Ag_n^+ и на Ag_n/SiO_2(NBO) адсорбентах с n=3-4 [13, 15]. Значения $E_{ad}(O_2)$ для ДА-комплексов свободных Ag_3, Ag_4 и для Ag_4/SiO_2(NBO) были рассчитаны равными ~0.4, ~0.2 и ~1.2 эВ [13, 15] соответственно. Образование ДА-комплексов с катионами Ag_3^+, Ag_4^+ и с Ag_3/SiO_2(NBO)-адсорбентом оказывается термодинамически невыгодным [13, 15]. В настоящей работе энергия $E_{ad}(O_2)$ для ДА-комплекса OAg_3O/NP{100}-**3f**^{2} была рассчитана равной 0.28 эВ, что немного меньше, чем для ДА-комплекса свободного кластера Ag_3, и немного больше, чем для МА-комплекса Ag_3O_2/NP{100}-**3g**^{4} (0.21 эВ). Значительно более сильное связывание молекулы O_2 ($E_{ad}(O_2)$=0.64 эВ) было найдено для комплекса OAg_3O/NP{111}-**3h**^{2}. Данное значение близко к энергии $E_{ad}(O_2)$ МА-изомеров Ag_3O_2/NP{111}-**3k**^{4} (0.60 эВ) и Ag_3OO{Ce}/NP{111}-**3i**^{2} (0.63 эВ). Низкоэнергетические МА-комплексы на Ag_3/NP{100} и Ag_3/NP{111} адсорбентах, а также ДА-комплексы OAg_3O/NP{100} и OAg_3O/NP{111} имеют близкие энергии E_f, 3.07-3.36 эВ. ДА-изомеры OAg_3O{Ce}/NP{111}-**3b**^{2} и OAg_3O{Ce}/NP{100}-**3a**^{2} с ориентацией плоскости Ag_3 треугольника параллельно поверхности грани характеризуются весьма большими энергиями $E_{ad}(O_2)$, равными 1.43 и 1.99 эВ соответственно. Последний из этих изомеров с E_f=4.25 эВ оказывается наиболее стабильным комплексом молекулы O_2 с Ag_3/NP. Таким образом, как молекулярная, так и диссоциативная адсорбция O_2 на Ag_3, закрепленном на нанограннях {100} и {111}, приводит к образованию наиболее стабильных изомеров в тех случаях, когда формируются Ag_3OO{Ce}- и OAg_3O{Ce}-структуры, в которых атом кислорода адсорбата O_2 находится в контакте с атомами церия подложки.

Низкоэнергетические OAg_4O-комплексы на нанограннях {100} и {111} представлены соответственно **4c**^{1}- и **4e**^{1}-изомерами с тетраэдрическим Ag_4 и $E_{ad}(O_2)$, составляющими 1.05 и 1.67 эВ, а также изомером **4l**^{3} с ромбическим Ag_4 на нанограни {100} с $E_{ad}(O_2)$, равной 1.02 эВ. $E_{ad}(O_2)$ для **4e**^{1} больше, чем для **4c**^{1}, однако адсорбент Ag_4/NP{100} более устойчив, чем Ag_4/NP{111}, и в итоге **4c**^{1}-комплекс оказывается на 0.25 эВ более стабильным. Комплекс **4c**^{1} также на 0.06 эВ более стабилен, чем наиболее стабильный $O_2{\cdot}Ag_4$/NP МА-комплекс. Величина $E_{ad}(O_2)$ для **4c**^{1} и **4l**^{3} оказывается немного меньшей, чем для комплекса OAg_4O/SiO_2(NBO) [15]. OAg_4O{Ce}-комплексы на грани {100} представлены двумя изомерами: с фрагментом Ag_4 в виде тетраэдра (структура **4a**^{1}) и ромба (структура **4b**^{1}), а также изомером **4f**^{1} с тетраэдрическим фрагментом Ag_4 на NP{111}. Изомеры с расположенными на поверхности NP{100} OAg_4O{Ce}-фрагментами с энергиями E_f, равными 4.44 и 4.35 эВ, оказываются стабильнее более чем на 0.7 эВ, чем комплекс OAg_4O{Ce}/NP{111}-**4f**^{1}. Энергии $E_{ad}(O_2)$ для изомеров **4a**^{1} и **4b**^{1} достигают 1.58 и 2.19 эВ соответственно. В целом полученные результаты по адсорбции кислорода на адсорбентах Ag_3/NP и Ag_4/NP указывают на предпочтительность ДА-комплексов с Ag-O-Ce-связями.

Образование стабильных Ag_nOO{Ce}-групп на мономерах, тримерах и тетрамерах серебра, локализованных на нанограннях {100} и {111}, и даже более стабильных OAg_nO{Ce}-структур находится в соответствии с данными экспериментов [6], указывающих на то, что присутствие поверхностных форм серебра на наноструктурированном оксиде CeO_2 приводит к образованию легко восстанавливаемых форм кислорода.

Ранее в расчетах МФП [13] было установлено, что диссоциативная адсорбция O_2 на свободных частицах Ag_n начинает преобладать над молекулярной адсорбцией при n > 5.

Однако диссоциативная адсорбция была рассчитана предпочтительной уже для Ag_4, привитого к поверхности оксида SiO_2 [15]. По данным наших расчетов, низкоэнергетические ДА-изомеры оказываются более стабильными, чем низкоэнергетические МА-изомеры на ~0.45 эВ для адсорбента Ag_3/NP{111}, на ~0.6 эВ для адсорбентов Ag_4/NP{100} и Ag_4/NP{111} и на ~0.9 эВ для Ag_3/NP{100}. Ранее в нашей работе [15] были выполнены расчеты энергии активации для диссоциации O_2 в Ag_3OO- и Ag_4OO-комплексах на поверхности SiO_2. В настоящей работе рассчитаны барьеры диссоциации для низкоэнергетических Ag_3OO{Ce}- и Ag_4OO{Ce}-комплексов (структуры и энергии переходных состояний приведены на рис. 2 и 3). Полученные барьеры, 1.47-2.07 эВ, оказываются заметно меньшими, чем барьеры для диссоциации O_2, координированной к Ag_3/SiO_2(NBO) и Ag_4/SiO_2(NBO) с тетраэдрическим Ag_4, 3.28 и 2.67 эВ [15] соответственно. Тем не менее полученные для Ag_nOO{Ce}-комплексов барьеры диссоциации свидетельствуют о низких скоростях реакций окисления, обусловленных диссоциацией O_2. В условиях каталитического процесса, когда реакционные промоторы подвержены многократным окислительно-восстановительным преобразованиям, ожидаемые скорости реакций диссоциации O_2 должны быть слишком небольшими для обеспечения значимых концентраций продуктов диссоциативной адсорбции. Поэтому следует ожидать, что супероксидные группы будут оказываться доминирующей формой активированного кислорода для каждого из рассмотренных субстратов Ag_n/NP. Данное предположение, справедливое для предельно дисперсированных форм серебра, соответствует экспериментальным данным о быстром превращении Ag_2O покрытий на поверхности оксида CeO_2 в элементы фазы металлического серебра в ходе реакций каталитического дожигания сажи [3] и выводам [11] о том, что использование оксида CeO_2 с закрепленными на поверхности наноструктурированными частицами серебра приводит к повышению каталитической активности в реакциях окисления в связи с усиленным образованием супероксидных групп.

Как уже отмечалось, в экспериментах с катализаторами Ag/CeO_2 и в моделирующих их системах с хорошо определенной структурой поверхности поверхностные формы серебра были представлены комплексами изолированных атомов серебра [2, 3, 7] или же металлическими частицами, содержащими сотни агломерированных атомов [2-4, 6, 18, 21, 23]. Однако поверхностные комплексы кластеров серебра, содержащие только несколько атомов, также предположительно могут существовать в концентрации, зависящей от их относительной стабильности в сравнении с атомарными комплексами серебра. Согласно расчетным данным стабильность низкоэнергетических O_2-комплексов с Ag_n/NP{100} и Ag_n/NP{111} понижается в ряду AgOO{Ce}/NP{111} > AgO_2/NP{100} > OAg_3O{Ce}/NP{100} > OAg_4O{Ce}/NP{100} > OAg_3O{Ce}/NP{111} > Ag_3OO{Ce}/NP{100} > Ag_4OO{Ce}/NP{100} > OAg_4O/NP{111} > Ag_3OO{Ce}/NP{111} > Ag_4OO/NP{111}. МА-комплексы O_2, как на Ag/NP{111}, так и на Ag/NP{100} – адсорбентах оказываются более стабильными, чем любой из O_2 адсорбционных комплексов на Ag_3/NP- и Ag_4/NP-адсорбентах. Образование наиболее низкоэнергетического адсорбционного комплекса O_2 с кластером серебра из AgOO{Ce}/NP{111}-**1a²** описывается реакцией (3), протекающей с потреблением энергии 0.75 эВ:

$$3\cdot AgOO\{Ce\}/NP\{111\}\text{-}\mathbf{1a^2} \rightarrow OAg_3O\{Ce\}/NP\{100\}\text{-}\mathbf{3a}^2 + 2\cdot NP + 2\cdot O_2. \quad (3)$$

Таким образом, данные о стабильности рассмотренных систем с атомами и небольшими кластерами серебра свидетельствуют о предпочтительности денуклеационных преобразований. В соответствии с выводами экспериментальных исследований [2, 7] наши данные доказывают то, что поверхностные комплексы изолированных ионов серебра могут быть, главным образом, ответственны за высокую каталитическую активность модифицированного добавлением серебра наноструктурированного оксида CeO_2.

Заключение

Согласно результатам выполненных МФП-расчетов на поверхности модельной наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ образуются устойчивые комплексы молекулярного кислорода с мономерами, тримерами и тетрамерами серебра с энергиями образования 1.6-4.4 эВ. Ионы церия наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ вблизи фрагмента Ag_n оказываются активированными для энергетически предпочтительного взаимодействия с молекулой O_2 с образованием супероксидных $Ag_nOO\{Ce\}$-структур. Энергии $E_{ad}(O_2)$ в таких структурах составляют 0.5-1.3 эВ. Связывание молекулы O_2 в наиболее низкоэнергетическом комплексе с Ag/NP{100}-адсорбентом рассчитано слабым, ~0.2 эВ, а в комплексе O_2 с Ag/NP{111}-адсорбентом – весьма сильным, ~1.3 эВ. Последний из этих двух комплексов оказывается более стабильным на 0.2 эВ. Диссоциация молекулы кислорода на атомарно-дисперсированных частицах серебра рассчитана невыгодной.

Образование супероксидных $Ag_3OO\{Ce\}$- и $Ag_4OO\{Ce\}$-структур на поверхности нанограни {100} рассчитано более предпочтительным, чем на поверхности {111} на ~0.3 эВ. Диссоциативная адсорбция O_2 на Ag_3/NP и Ag_4/NP оказывается более выгодной, чем молекулярная адсорбция. Энергетический эффект диссоциации O_2 составляет 0.5-0.9 эВ для комплексов Ag_3/NP и 0.6-1.1 эВ для комплексов Ag_4/NP. Барьеры активации диссоциации O_2 в $Ag_nOO\{Ce\}$-комплексах с n = 3, 4 составляют 1.5-2.1 эВ, что свидетельствует о низких скоростях данных окислительных перегруппировок. Стабильность низкоэнергетических комплексов O_2 с Ag_n/NP{100} и Ag_n/NP{111} понижается в ряду AgOO{Ce}/NP{111} > AgO_2/NP{100} > $OAg_3O\{Ce\}$/NP{100} > $OAg_4O\{Ce\}$/NP{100} > $OAg_3O\{Ce\}$/NP{111} > $Ag_3OO\{Ce\}$/NP {100} > Ag_4OO {Ce}/NP{100} > OAg_4O/NP{111} > $Ag_3OO\{Ce\}$/NP{111} > Ag_4OO/NP{111}, свидетельствующем о предпочтительности денуклеационного тренда.

Благодарности

Работа финансово поддержана Комплексной программой фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН, проект II.2П/V.44-12. КМН благодарит за финансовую поддержку Европейскую комиссию (FP7 грант ChipCAT № 310191) и Испанское министерство экономики (грант CTQ2015-64618-R, включая FEDER). Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр (г. Новосибирск) и Центр коллективного пользования (г. Красноярск) за предоставленные вычислительные ресурсы.

Список литературы

1. Aneggi E., Llorca J., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. Soot combustion over silver-supported catalysts. *Appl. Catal. B. 2009.* Vol. 91(1-2), P. 489–498.

2. Sarode P.R., Priolkar K.R., Bera P., Hegde M.S., Emura S., Kumashiro R. Study of local environment of Ag in Ag/CeO_2 catalyst by EXAFS. *Mater. Res. Bull. 2002.* Vol. 37(9), P. 1679–1690.

3. Shimizu K., Kawachi H., Satsuma A. Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst. *Appl. Catal. B. 2010.* Vol. 96(1-2), P. 169–175.

4. Hu S., Wang Y., Wang W., Han Y., Fan Q., Feng X., Xu Q., Zhu J. Ag nanoparticles on reducible CeO_2(111) thin films: effect of thickness and stoichiometry of ceria. *J. Phys. Chem. C. 2015.* Vol. 119(7), P. 3579–3588.

5. Zhang X., Qu Z., Li X., Wen M., Quan X., Ma D., Wu J. Studies of silvet species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO_2 catalysts. *Separ. Purific. Technol. 2010.* Vol. 72(3), P. 395–400.

6. Kundakovic L., Flytzani-Stephanopoulos M. Cu- and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation. *J. Catal. 1998.* Vol. 179(1), P. 203–221.

7. Bera P., Patil K.C., Hegde M.S. NO reduction, CO and hydrocarbon oxidation over combustion synthesized Ag/CeO_2 catalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys. 2000.* Vol. 2(16), P. 3715–3719.

8. Rocha T.C.R., Oestereich A., Demidov D.V., Hävecker M., Zafeiratos S., Weinberg G., Bukhtiyarov V.I., Knop-Gericke A., Schlögl R. The silver–oxygen system in catalysis: new insights by near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys. 2012.* Vol. 14(13), P. 4554–4564.

9. Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Pajetnov E.M., Koscheev S.V., Zaykovskii V.I., Boronin A.I. The investigation of oxidized silver nanoparticles prepared by thermal evaporation and radio-frequency sputtering of metallic silver under oxygen. *Appl. Surf. Sci. 2010.* Vol. 257(2), P. 404–413.

10. Wang J., Liu M., Lin M. Oxygen reduction reactions in the SOFC cathode of Ag/CeO_2. *Solid State Ionics. 2006.* Vol. 177(9-10), P. 939–947.

11. Machida M., Murata Y., Kishikawa K., Zhang D., Ikeue K. On the reasons for high activity of CeO_2 catalyst for soot oxidation. *Chem. Mater. 2008.* Vol. 20(13), P. 4489–4494.

12. Preda G., Pacchioni G. Formation of oxygen active species in Ag-modified CeO_2 catalyst for soot oxidation: A DFT study. *Catal. Today. 2011.* Vol. 177(1), P. 31–38.

13. Klacar S., Hellman A., Panas I., Grönbeck H. Oxidation of small silver clusters: a density functional theory study. *J. Phys. Chem. C. 2010.* Vol. 114(29), P. 12610–12617.

14. Bruix A., Lykhach Y., Matolínová I., Neitzel A., Skála T., Tsud N., Vorokhta M., Stetsovych V., Ševčíková K., Mysliveček J., et al. Maximum noble-metal efficiency in catalytic materials: atomically dispersed surface platinum. *Angew. Chem. Int. Ed. 2014.* Vol. 53(39), P. 10525–10530.

15. Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova Shor E.A., Nasluzov V.A., Bukhtiyarov V.I., Rösch N. Interaction of silica-supported small silver clusters with molecular oxygen. A computational study. *Surf. Sci. 2014.* Vol. 630, P. 265–272.

16. Zhou J., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. Density functional study of the interaction of molecular oxygen with small neutral and charged silver clusters. *Chem. Phys. Lett. 2006.* Vol. 421(4-6), P. 448–452.

17. Liao M.-S., Watts J.D., Huang M.-J. Theoretical comparative study of oxygen adsorption on neutral and anionic Ag_n and Au_n clusters (n = 2–25). *J. Phys. Chem. C. 2014.* Vol. 118(38), P. 21911–21927.

18. Luches P., Pagliuca F., Valeri S., Illas F., Preda G., Pacchioni G. Nature of Ag islands and nanoparticles on the CeO_2(111). *J. Phys. Chem. C. 2012.* Vol. 116(1), P. 1122– 1132.

19. Krishna K., Bueno-López A., Makkee M., Moulijn J.A. Potential rare earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation. *Appl. Catal. B. 2007.* Vol. 75 (3-4), P. 189–200.

20. Carrettin S., Concepción P., Corma A., López Nieto J.M., Puntes V.F. Nanocrystalline CeO_2 increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude. *Angew. Chem. Int. Ed. 2004.* Vol. 43(19), P. 2538–2540.

21. Farmer J.A., Campbell C.T. Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding. *Science. 2010.* Vol. 329(5994), P. 933–936.

22. Chusuei C.C., Lai X., Luo K., Goodman D.W. Modeling heterogeneous catalysts: metal clusters on planar oxide supports. *Top. Catal. 2001.* Vol. 14(1-4), P. 71–83.

23. Benedetti F., Luches P., Spadaro M.C., Gasperi G., D'Addato S., Valeri S., Boscherini F. Structure and morphology of silver nanoparticles on the (111) surface of cerium oxide. *J. Phys. Chem. C. 2015.* Vol. 119(11), P. 6024–6032.

24. Chen L.-J., Tang Y., Cui L., Ouyang C., Shi S. Charge transfer and formation of Ce^{3+} upon adsorption of metal atom M (M = Cu, Ag, Au) on CeO_2 (100) surface. *J. Power Sources. 2013.* Vol. 234(1), P. 69–81.

25. Branda M.M., Hernández N.C., Sanz J.F., Illas F. Density functional theory study of the interaction of Cu, Ag, and Au atoms with the regular CeO_2(111) Surface. *J. Phys. Chem. C. 2010.* Vol. 114(4), P. 1934–1941.

26. Cui L., Tang Y., Zhang H., Hector L.G., Ouyang C., Shi S., Li H., Chen L. First-principles investigation of transition metal atom M (M = Cu, Ag, Au) adsorption on CeO_2(110). *Phys. Chem. Chem. Phys. 2012.* Vol. 14(6), P. 1923.

27. Vayssilov G.N., Migani A., Neyman K. Density functional modeling of the interactions of platinum clusters with CeO_2 nanoparticles of different size. *J. Phys. Chem. C. 2011.* Vol. 115(32), P. 16081–16086.

28. Castellani N.J., Branda M.M., Neyman K.M., Illas F. Density Functional Theory Study of the Adsorption of Au Atom on Cerium Oxide: Effect of Low-Coordinated Surface Sites. *J. Phys. Chem. C. 2009.* Vol. 113(12), P. 4948–4954.

29. Aleksandrov H.A., Neyman K.M., Vayssilov G.N. Structure and stability of reduced and oxidized mononuclear platinum species on nanostructured ceria from density functional modeling. *Phys. Chem. Chem. Phys. 2015.* Vol. 17, P. 14551–14560.

30. Shapovalov V., Metiu H. Catalysis by doped oxides: CO oxidation by $Au_xCe_{1-x}O_2$. *J. Catal. 2007.* Vol. 245(1), P. 205–214.

31. Xu J., Harmer J., Li G., Chapman T., Collier P., Longworth S., Tsang S.C. Size dependent oxygen buffering capacity of ceria nanocrystals. *Chem. Comm. 2010.* Vol. 46(11), P. 1887-1889.

32. Figueroba A., Kovács G., Bruix A., Neyman K.M. Towards stable single-atom catalysts: Strong binding of atomically dispersed transition metals on the surface of nanostructured ceria. *Catal. Sci. Technol. 2016.* Vol. 6, P. 6806-6813.

33. Bruix A., Neyman K.M. Modeling ceria-based nanomaterials for catalysis and related applications. *Catal. Lett. 2016.* Vol. 146, P. 2053-2080.

34. Migani A., Vayssilov G.N., Bromley S.T., Illas F., Neyman K.M. Greatly facilitated oxygen vacancy formation in ceria nanocrystallites. *Chem. Comm. 2010.* Vol. 46(32), P. 5936-5938.

35. Loschen C., Migani A., Bromley S.T., Illas F., Neyman K.M. Density functional studies of model cerium oxide nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys. 2008.* Vol. 10(37), P. 5730-5738.

36. Preda G., Migani A., Neyman K.M., Bromley S.T., Illas F., Pacchioni G. Formation of superoxide anions on ceria nanoparticles by interaction of molecular oxygen with Ce^{3+} sites. *J. Phys. Chem. C. 2011.* Vol. 115(13), P. 5817–5822.

37. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B. 1993.* Vol. 47(1), P. 558–561.

38. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B. 1996.* Vol. 54(16), P. 11169–11186.

39. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B. 1994.* Vol. 50(24), P. 17953–17979.

40. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B. 1999.* Vol. 59(3), P. 1758–1775.

41. Rohrbach A., Hafner J., Kresse G. Electronic correlation effects in transition-metal sulfides. *J. Phys.: Condens. Matter. 2003.* Vol. 15(6), P. 979–996.

42. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B. 1992.* Vol. 46(11), P. 6671–6687; Erratum. *Phys. Rev. B. 1993.* Vol. 48(7), P. 4978.

43. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B. 1976.* Vol. 13(12), P. 5188–5192.

44. Chaffey-Millar H., Nikodem A., Matveev A.V., Krüger S., Rösch N. Improving upon string methods for TS discovery. *J. Chem. Theor. Comput. 2012.* Vol. 8(2), P. 777–786.

45. Zhao Y., Teng B.-T., Wen X.-D., Zhao Y., Chen Q.-P., Zhao L.-H., Luo M.-F. Superoxide and peroxide species on CeO_2(111), and their oxidation roles. *J. Phys. Chem. C. 2012.* Vol. 116(30), P. 15986–15991.