

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА НА ОСНОВЕ $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Рагойжа Е.Г

*Белорусский государственный университет,
KateRagozja@yandex.ru
науч. рук. – В. Э. Матулис, канд. хим. наук, доц.*

В настоящее время системы $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ вызывают большой интерес в связи с их способностью катализировать процесс восстановления оксидов азота. Однако в литературе имеются лишь разрозненные экспериментальные и немногочисленные расчетные данные о структуре данного катализатора и предполагаемом механизме протекающего на нем процесса. В соответствии с этим целью данной работы является разработка расчетной методики и соответствующих моделей поверхности катализатора, а также последующее исследование строения каталитических центров и процесса адсорбции частиц серебра на поверхности Al_2O_3 . Результаты работы являются значимыми для изучения механизма реакции восстановления оксидов азота на системах $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, выяснение которого позволит оптимизировать условия процесса удаления вредных веществ выхлопных газов.

Ключевые слова: DFT; катализатор $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$; адсорбция; квантово-химические расчеты; кластеры серебра; восстановление оксидов азота.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особенно остро стоит проблема ухудшения качества воздуха, вызванная увеличением количества выхлопных газов автомобильного транспорта. Поэтому по всему миру ведется активный поиск эффективных катализаторов дожигания остатков топлива и восстановления оксидов азота (NO_x). В частности, экспериментально было показано [1], что частицы серебра, адсорбированные на поверхности оксида алюминия, способны селективно катализировать процессы восстановления оксидов азота. В литературе встречаются немногочисленные расчетные и экспериментальные данные о протекании подобных процессов, однако их механизм, а также основные факторы, влияющие на эффективность восстановления NO_x , до сих пор не выяснены. Для решения этой проблемы ключевое значение имеют сведения о структуре поверхности катализатора, а также о процессах адсорбции, протекающих на ней. Для получения этой информации, в рамках данной работы были проведены соответствующие квантово-химические расчеты.

РАЗРАБОТКА РАСЧЕТНОЙ МЕТОДИКИ

Моделирование процессов взаимодействия частиц серебра с поверхностью Al_2O_3 проводилось в рамках теории функционала плотности (DFT). Разработка расчетной методики велась в соответствии со стремлением найти метод, позволяющий точно предсказывать энергетические и геометрические характеристики как изолированных, так и адсорбированных на подложке кластеров серебра. Нами исследована применимость двенадцати наиболее перспективных (согласно литературным данным) функционалов. С учетом того, что для систем, содержащих атомы тяжелых элементов получение точных расчетных данных более проблематично, чем для систем с исключительно легкими атомами, на первом этапе были проведены расчеты геометрических характеристик кластеров Ag_2 с использованием двенадцати функционалов. Результаты расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными и данными, полученными на более высоком уровне теории – теории связанных кластеров (метод CCSD). На основании полученных результатов, для дальнейших исследований были отобраны четыре функционала, дающие наиболее точные результаты: TPSSh, M06, B3PW91 и PBE0.

На втором этапе с использованием указанных функционалов были рассчитаны энергетические характеристики кластеров Ag_2 . Расчеты проводились с использованием четырех базисных наборов различного размера. При расчетах энергии диссоциации учитывалась поправка на ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE). Результаты расчетов, а также экспериментальные данные, приведены в таблице 1. Как видно из данных таблицы 1, наиболее точные значения колебательной частоты и энергии диссоциации Ag_2 были получены с использованием функционала TPSSh с базисным набором SDD. В то время как при расчетах потенциала ионизации и сродства к электрону димера серебра, M06 и TPSSh дали близкие результаты. Для сравнения точности TPSSh и M06 были рассчитаны энергии перехода в фотоэлектронных спектрах анионных кластеров серебра, а также энергии диссоциации некоторых кластеров.

В целом по совокупности всех полученных данных TPSSh оказался точнее. К тому же, при оптимизации геометрии кластера Ag_3 , M06, в отличие от TPSSh, предсказывал геометрию, отличную от общепризнанной в литературе. Среди проанализированных базисных наборов предпочтение было отдано набору SDD, так как он при меньшем, в сравнении с остальными, размере позволяет получать довольно точные результаты.

СОЗДАНИЕ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

Согласно экспериментальным данным [1], поверхность подложки катализатора в основном представлена плоскостями (110) γ - Al_2O_3 . Поэтому при моделировании подложки использовался указанный срез кристалла. Исследование поверхности катализатора проводилось в рамках кластерной модели. Данный подход позволяет при меньших затратах компьютерного времени получить результаты, сопоставимые по точности с периодическими расчетами.

В ходе работы было предложено пять различных моделей, включая две модели, встроенные в массив точечных зарядов (для учета влияния атомов массива кристалла на моделируемый участок поверхности). Был проведен сравнительный анализ значений энергии адсорбции и геометрических характеристик кластеров Ag_2 и Ag_2^+ на поверхности Al_2O_3 , а также зазора ВЗМО-НСМО (как аналога ширины запрещенной зоны кристалла), рассчитанных в рамках пяти предложенных моделей. Этот анализ показал, что наилучшее воспроизведение геометрии сайта адсорбции, а также природы и энергетики поверхности дают модели с массивом точечных зарядов в сочетании с базисным набором 6-311G* для легких атомов.

Таблица 1.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных энергетических характеристик различных кластеров серебра.

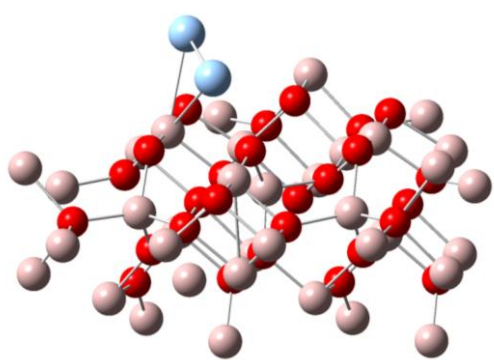
Метод расчета		Энергетическая характеристика кластера Ag ₂				
Функционал	Базисный набор	Колебательная частота, см ⁻¹	D _e , ккал/моль	D ₀ , ккал/моль	Потенциал ионизации, эВ	Сродство к электрону, эВ
B3PW91	LANL2DZ	184,8	32,92	32,66	7,63	0,87
	LANL2TZ	183,2	32,6	32,34	7,66	0,91
	SDD	186,4	34,08	33,81	7,78	1,00
	cc-pVTZ-PP	186,0	34,95	34,68	7,77	0,94
PBE0	LANL2DZ	183,3	33,82	33,56	7,53	0,80
	LANL2TZ	182,6	33,54	33,28	7,55	0,85
	SDD	185,8	34,95	34,68	7,67	0,94
	cc-pVTZ-PP	185,0	35,78	35,52	7,65	0,86
TPSSh	LANL2DZ	189,5	36,31	36,04	7,55	0,73
	LANL2TZ	188,3	35,94	35,67	7,58	0,78
	SDD	191,5	37,38	37,11	7,71	0,90
	cc-pVTZ-PP	191,4	38,42	38,15	7,70	0,82
M06	LANL2DZ	185,49	40,74	40,47	7,71	0,87
	LANL2TZ	179,89	40,10	39,84	7,80	0,92
	cc-pVTZ-PP	183,3	41,98	41,72	7,85	1,01
	SDD	184,3	41,02	40,76	7,84	1,03
CCSD(T,Full)/ cc-pVTZ-PP		191,9	33,86	33,59	-	-
Экспериментальное значение		192,4 [2]	38,3 [2]	38.0±0.7 [2]	7,61±0,15 7.3 ± 0.1 6.4 ± 0.7	1.100 ± 0.050 1.00 ± 0.20
Реакция		Значение энергии диссоциации, ккал/моль		Экспериментальное значение [2], ккал/моль		
		в M06	TPSSh			
(C _{2v}) Ag ₃ * → 3Ag		62,11	58,11	60,7±3,1		
(C _{2v}) Ag ₃ → Ag ₂ + Ag		19,98	19,57	20,8 (CCSD [2])		
(D _{∞h}) Ag ₃ ⁻ → Ag ₂ + Ag ⁻		44,53	44,18	48,7±2,3		
(D _{∞h}) Ag ₃ ⁻ → Ag ₂ ⁻ + Ag		52,47	46,99	55,9		
(D _{2h}) Ag ₄ ⁻ → Ag ₃ ⁻ + Ag		33,37	32,27	31,8±5,5		
(D _{2h}) Ag ₄ ⁻ → Ag ₂ ⁻ + Ag ₂		43,37	40,73	38,5±9		
(C _{2v}) Ag ₅ ⁻ → Ag ₄ ⁻ + Ag		46,86	51,28	41,8±4,6		

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

Согласно экспериментальным данным, на поверхности катализатора преобладают атомы и катионы серебра, а также небольшие нейтральные и положительно заряженные кластеры. В ходе работы были рассчитаны энергии адсорбции подобных частиц с использованием кластерной модели с точечными зарядами (таблица 2). Из данных таблицы 2 видно, что адсорбция небольших кластеров серебра на поверхности Al_2O_3 протекает экзотермично, что говорит о термодинамической выгодности образования таких каталитических центров на поверхности подложки. Согласно проведенным расчетам, процессы диссоциации адсорбированных кластеров на более мелкие частицы являются эндотермическими, что говорит о высокой вероятности нахождения малых кластеров серебра на поверхности реального катализатора.

Таблица 2.

Рассчитанные значения энергии адсорбции кластеров серебра на поверхности подложки.

Адсорбированная частица	Энергия адсорбции, кДж/моль	Оптимизированная структура кластера Ag_2 на поверхности Al_2O_3
Ag	-66,04	
Ag_2	-119,50	
Ag_3 (конформер 1)	-161,93	
Ag_3 (конформер 2)	-178,55	
Ag_3 (конформер 3)	-166,65	
Ag_4	-278,42	
Ag^+	-340,66	
Ag_2^+/Al_2O_3	-357,56	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате настоящего исследования были разработаны расчетная методика и модели поверхности катализатора Ag/Al_2O_3 , проведены исследования геометрических и энергетических характеристик каталитических центров, а так же показано, что адсорбция и присутствие на поверхности катализатора небольших кластеров серебра являются энергетически выгодными. Разработанные в ходе работы модели будут использоваться нами при исследовании механизма реакции восстановления оксидов азота на поверхности Ag/Al_2O_3 .

Библиографические ссылки

1. Deng, H. The role of AgOAl entities in adsorption of NCO species and reduction of NO_x// Catal. Today. – 2015. – Vol.258. – P.35-40.
2. Duanmu, K. Validation of methods for computational catalyst design: geometries, structures, and energies of neutral and charged silver clusters // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119, №. 17. – P. 9617-9626.