

Исследование механизма реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ на монокристалле $\text{Pd}(110)$

методом DFT

А. А. Брылякова

Изучение каталитического восстановления оксида азота водородом на палладии имеет большое практическое значение, связанное с защитой окружающей среды, поскольку Pd входит в состав нейтрализаторов, очищающих выхлопные газы от примесей NO, N_2O , NH_3 , CO и углеводородов.

К настоящему времени для понимания механизма действия реальных нанесенных металлических катализаторов активно проводились экспериментальные исследования реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ на модельных системах (монокристаллы Pd) [1-3], однако теоретическому исследованию восстановления оксида азота водородом на палладии до сих пор уделялось мало внимания [4]. Экспериментальное изучение механизма реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ (D_2) на грани Pd(110), предоставляющей разнообразный набор возможных центров для адсорбции, было проведено группой низкотемпературного катализа металлами ИК СО РАН с помощью метода ТПР в сочетании с техникой молекулярных пучков [3]. Установлено, что реакция протекает по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда с выделением продуктов реакции N_2 , N_2O , NH_3 и H_2O при условии образования высокой концентрации свободных активных центров, необходимых для диссоциативной адсорбции NO и H_2 . Предложенный механизм реакции записывается в виде следующей последовательности стадий [2]:

1. $\text{NO} + * \leftrightarrow \text{NO}_{\text{адс}}$
2. $\text{H}_2 + 2* \leftrightarrow 2 \text{H}_{\text{адс}}$
3. $\text{NO}_{\text{адс}} + * \rightarrow \text{N}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$
4. $\text{O}_{\text{адс}} + 2 \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3*$
5. $\text{OH}_{\text{адс}} + \text{OH}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$
6. $\text{N}_{\text{адс}} + 3 \text{H}_{\text{адс}} \leftrightarrow [\text{NH}_{\text{адс}}]_x \rightarrow \text{NH}_3 + 4*$
7. $\text{N}_{\text{адс}} + \text{N}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_2 + 2*$
8. $\text{NO}_{\text{адс}} + \text{N}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2*$

Целью настоящего проекта является квантово-химическое изучение методами теории функционала плотности (DFT, CI-NEB) механизма реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ на грани Pd(110). До настоящего времени подобных теоретических исследований для грани Pd(110) не проводилось.

В ходе выполнения работы предполагается определить маршрут диссоциации $\text{NO}_{\text{адс}}$ на чистой поверхности грани Pd(110) (стадия 3), последовательно рассмотреть маршруты диссоциации NO в присутствии диссоциативно адсорбированного водорода ($\text{NO}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}}$; $\text{NO}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{NH}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$; $\text{NO}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{N}_{\text{адс}} + \text{OH}_{\text{адс}}$). Далее планируется моделирование элементарных стадий образования молекул N_2 , N_2O , NH_3 и H_2O согласно вышеприведенному механизму.

Для проведения расчёта электронной плотности чистой и покрытой адсорбированными частицами каталитически активной поверхности грани Pd(110) и вычисления на этой основе геометрической структуры и энергии связи атомов и молекул предполагается использовать программный пакет PWSCF. Определение структуры переходных состояний и активационных барьеров будет проведено с помощью метода CI-NEB (climbing image nudged elastic band). Вычислительные

ресурсы для выполнения проекта предоставлены Сибирским Суперкомпьютерным Центром ИВМиМГ СО РАН.

Полученные данные позволят интерпретировать и дополнить результаты экспериментального изучения реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ на грани Pd(110).

Имеющийся научный задел. Методом DFT рассчитаны геометрия и энергия связи реагентов, продуктов и предполагаемых интермедиатов реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ в зависимости от координационного окружения атомами металла: атомов $\text{N}_{\text{адс}}$, $\text{O}_{\text{адс}}$, $\text{N}_{\text{адс}}$; $\text{OH}_{\text{адс-}}$, $\text{NH}_{\text{адс-}}$, $\text{NH}_{2\text{адс-}}$ групп; молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$, $\text{NH}_{3\text{адс}}$, $\text{N}_{2\text{адс}}$ и $\text{N}_2\text{O}_{\text{адс}}$ (степень покрытия $\theta = 0.25 \text{ ML}$). Найдены наиболее энергетически выгодные формы адсорбции.

Рассчитана последовательность изменения типа координации атомов $\text{N}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$ в структуре активного центра на грани Pd(110) при образовании молекул NH_3 и H_2O , соответственно, Рис.1. Таким образом, каталитическое восстановление оксида азота водородом на грани Pd(110) в начальной стадии включает диссоциативную адсорбцию NO и водорода с образованием многосвязанных форм адсорбции: $\text{Pd}_4\text{-N}_{\text{адс}}$, $\text{Pd}_3\text{-O}_{\text{адс}}$ и $\text{Pd}_3\text{-H}_{\text{адс}}$. Реакция образования гидроксильной $\text{OH}_{\text{адс-}}$ -группы сопровождается переходом атомов кислорода из 3-х связанного состояния в 2-х связанное состояние, реакция образования $\text{NH}_{2\text{адс}}$ и $\text{NH}_{\text{адс-}}$ -групп – переходом атомов азота в 3-х и 2-х связанные состояния, соответственно. Стадии образования продуктов реакции – молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ и $\text{NH}_{3\text{адс}}$ – характеризуются последующим переходом атомов кислорода и азота из 2-х связанного состояния в 1-связанное состояние, с освобождением центров, активных в диссоциативной адсорбции NO и H_2 .

Рассчитанные углы наклона относительно поверхности грани Pd(110) молекул $\text{N}_2\text{O}_{\text{адс}}$ и $\text{NH}_{3\text{адс}}$, ориентированных в направлении [001], согласуются с экспериментально полученными методом ТПР угловыми зависимостями образования продуктов N_2O и NH_3 при стационарном протекании реакции $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Pd}(110)$, Рис. 2.

Методом CI-NEB рассчитан путь диссоциации $\text{NO}_{\text{адс}}$ на чистой грани Pd(110), найдена геометрическая структура переходного состояния (стадия 3), Рис. 3. В качестве начального состояния выбрана форма адсорбции $\text{NO}_{\text{адс}}$ с наибольшей энергией связи (short-bridge). Энергия активации реакции составляет 68.0 ккал/моль.

- [1] Wolf C.A., Nieuwenhuys B.E. The $\text{NO} + \text{H}_2$ reaction over Pd(111) // Surf. Sci., 2000, v. 469, p. 196.
- [2] Cobden et al. Non-linear process on Pt, Rh, Pd, Ir and Ru surfaces during the NO-hydrogen reactions // J. Mol. Cat., 2000, v. 158, p. 115.
- [3] Саметова (Брылякова) А.А. Взаимное влияние и реакционная способность адсорбированных атомов и молекул в реакциях $\text{CO} + \text{O}_2$, $\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{NO} + \text{H}_2$ на монокристаллах Pd(110) и Pt(111): Дис. ... канд. хим. наук // Новосибирск, Институт катализа, 2007.
- [4] Li-yuan Huai et al. NO dissociation and reduction by H_2 on Pd(111): A first-principles study // J. Cat., 2015, v. 322, p.73.

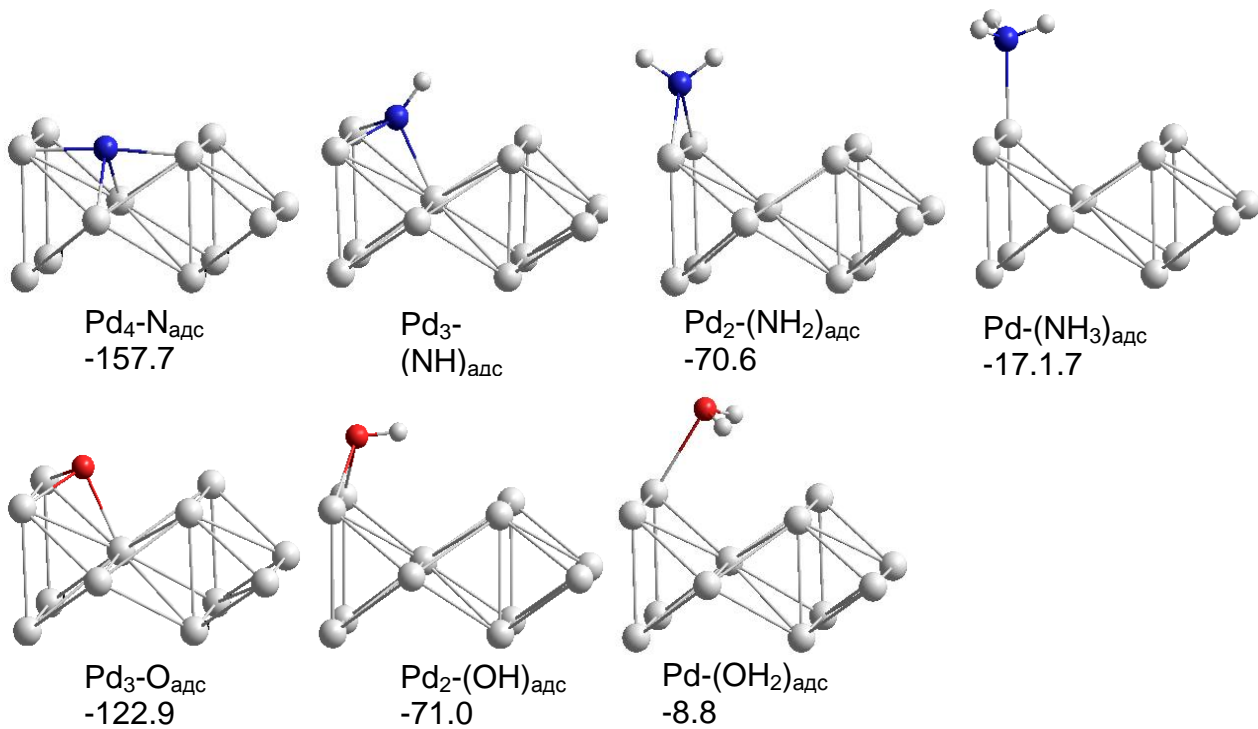


Рис. 1. Последовательность наиболее энергетически выгодных структур интермедиатов в ходе образования молекул NH_3 и H_2O . Также на рисунке приведены энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью грани $\text{Pd}(110)$, ккал/моль.

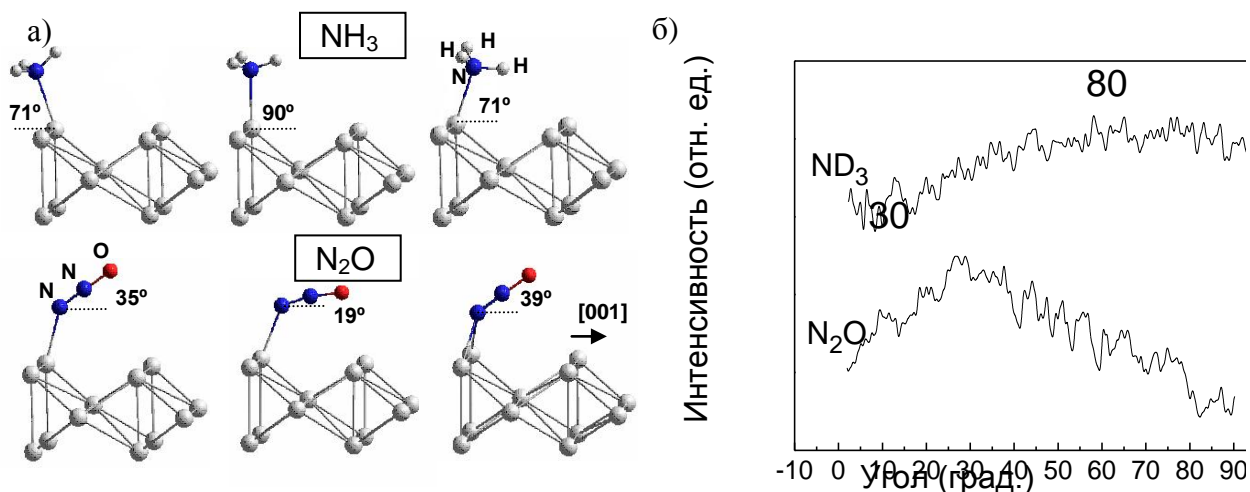


Рис. 2. а) Рассчитанные структуры адсорбции молекул $\text{N}_2\text{O}_{\text{адс}}$ и $\text{NH}_{3\text{адс}}$, ориентированных в направлении $[001]$. Энергия связи молекул $\text{NH}_{3\text{адс}}$ – 17.1 ккал/моль для всех структур; молекул $\text{N}_2\text{O}_{\text{адс}}$ – 6.7, 6.0, 3.7 ккал/моль (слева направо). б) Характер угловой зависимости интенсивности выделения продуктов реакции – молекул N_2O и NH_3 , в условиях стационарного протекания реакции $^{15}\text{NO} + \text{D}_2$ на грани $\text{Pd}(110)$ при $T = 530 \text{ K}$ [3].

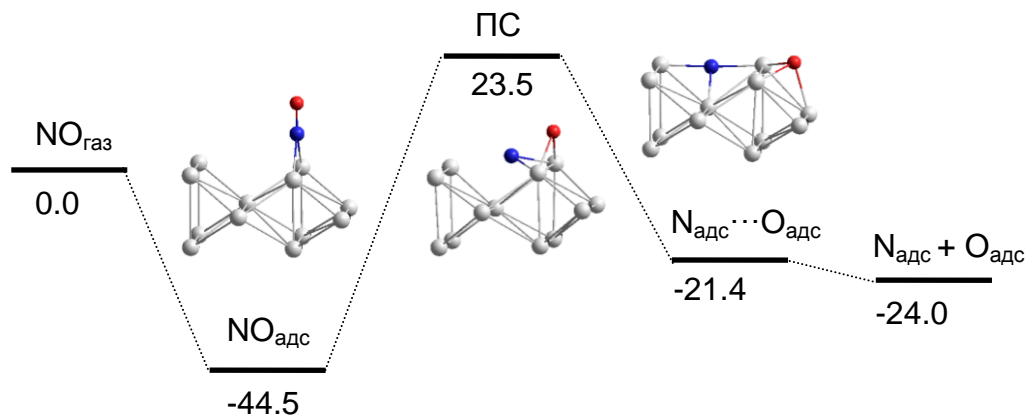


Рис. 3. Диаграмма потенциальной энергии и геометрические параметры для реакции диссоциации NO на грани $\text{Pd}(110)$, рассчитанные методом CI-NEB.