

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ



КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Гаркуши Оксани Віталіївни

Моделювання ко-адсорбції молекул CO₂ та H₂ на поверхні Ni (111)

на здобуття освітнього ступеня «магістр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія природних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
Яцимирський А.В., к.х.н., доцент

Допустити до захисту
завідувач кафедри, д.х.н., професор

Фрицький І.О.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ-2021

Зміст

Вступ

1. Розділ 1. Огляд літератури

- 1.1 Реакція Сабатьє. Відомості про механізм
- 1.2 Теорія DFT
- 1.3 **Методи Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)**
- 1.4 Модель плити
- 1.5 Адсорбційні сайти
- 1.6 Енергія адсорбції
- 1.7 Попередні дослідження на кристалічній поверхні Ni(111) та Ni (100).

2. Розділ 2. Експериментальна частина

3. Розділ 3. Опис результатів

- 3.1 Реакція диоксиду вуглецю з воднем на чистій поверхні Ni(111)
- 3.2 Адсорбція CO₂ на поверхні нікель-залізного сплаву
- 3.3 Адсорбція водню на нікель-залізному сплаві
- 3.4 Взаємодія CO₂ та водню на поверхні нікель-залізного сплаву

4. Розділ 4. Висновки

Література

Вступ

Реакція Сабатьє (тобто метанування CO_2) цікавить наукове товариство за двома основними причинами. По-перше, концепція перетворення енергії в газ передбачає перспективу великомасштабної переробки викидів парникових газів разом з використанням відтворюваних джерел енергії, через утворення метану. По-друге, метанування було ідентифіковане, як важлива реакція для поліпшення довгострокових космічних місій космічних агентств, таких як НАСА.^[1]

За останні кілька десятиліть було зроблено багато спроб, зокрема, зменшити парникові гази CO_2 .^[2] У цих спробах використовували різні технології для уловлювання CO_2 включаючи такі, як абсорбція, хімічні петлеподібні речовини, мембранне газорозділення або газогідратні технології.^[3] У 2013 році був ведений в експлуатацію перший комерційний завод по метануванню CO_2 (Werlte, Germany)^[4]. Згенерований електрохімічним шляхом водень використовують для отримання метану з вуглекислого газу. Метанування відбувається у трубчастих реакторах, заповнених каталізатором на основі нікелю.

Відносно нещодавно було опубліковано багато робіт, метою яких була розробка термостабільних каталізаторів з високою активністю при низьких температурах. Серед них, якраз і каталізатори на основі Ni, які широко досліджувались у промислових цілях через низьку вартість, простоту та доступність. Проблемою цього методу є те, що каталізатор Ni може дезактивуватися навіть при низьких температурах внаслідок спікання частинок Ni, утворення рухливих субкарбонілів нікелю або утворення відкладень вуглецю.^[5] . Однією з ефективних стратегій підвищення стабільності та каталітичної активності таких каталізаторів, додавання добавок Rh, Co, Fe та ін. до каталізаторних систем^[6,7].

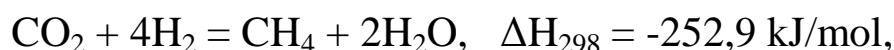
З метою оптимізації властивостей каталізаторів необхідно здобути більш детальну інформацію про механізм перетворення CO_2 на атомарному та молекулярному рівні.

Розділ 1

Огляд літератури

1.1 Реакція Сабатьє. Відомості про механізм.

Реакція, або процес Сабатьє — каталітичне гідрування CO₂ при високих температурі (300-400 С) і тиску (можливе 30 Бар) в присутності металевих каталізаторів для виготовлення метану та води. Метанування CO₂ — термодинамічно вигідна реакція:



$$\Delta G_{298} = -130,8 \text{ kJ/mol}$$

Але відновлення повністю окисненого вуглеця до метану це восьмиелектронний процес із значними кінетичними обмеженнями, тому для досягнення необхідних швидкостей та селективності необхідний каталізатор. На цю роль досліджувалося багато каталітичних систем на основі VIII В металів, такі як Ru та Rh нанесені на різні носії (наприклад, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ и CeO₂). Нікелеві каталізатори – найбільш вивчений матеріал, оскільки наночастинки нікелю широко застосовуються, через їх низьку вартість порівняно з каталізаторами благородних металів.

На даний час, єдиної думки щодо остаточного механізму реакції досі не існує. Останні досягнення з приводу цієї теми описані в роботах ^[15,16,17].

Механізми реакції гідрування пропонують різні шляхи реакції, оскільки активні центри залишаються не повністю вивченими. Думки щодо природи проміжних стадій і самого процесу утворення метану розходяться. Запропоновані механізми зазвичай поділяються на 2 категорії. 1-ша передбачає перетворення CO₂ до CO, а далі вже крокує метанування.^[8-12] В такому випадку, механізм збігається з механізмом гідрування CO. 2-га включає пряме відновлення CO₂, в якому утворюються карбонати, форміати, метанол (не CO) в якості проміжної речовини.^[13,14] Така велика різноманітність шляхів реакції виникла через різноманітний підхід до моделювання системи каталізаторів та значним діапазоном умов експерименту. Однак існує загальна згода, що CO є важливим проміжним продуктом.

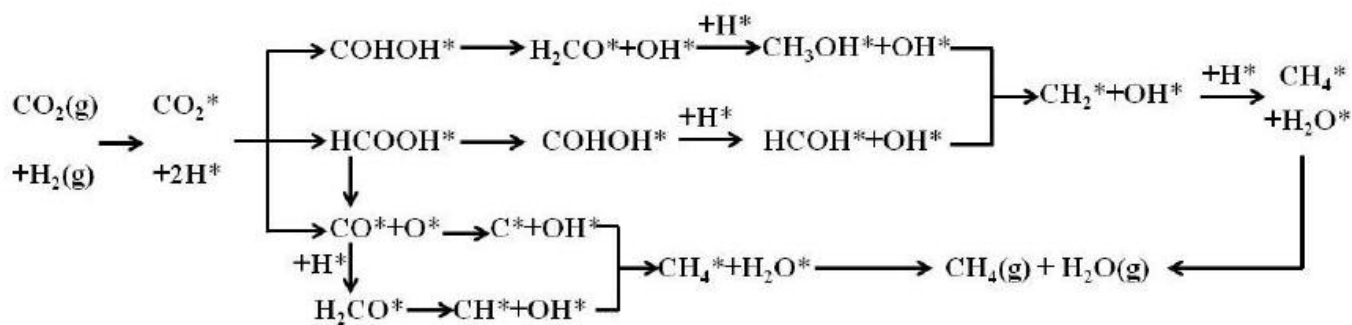
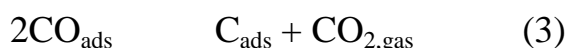
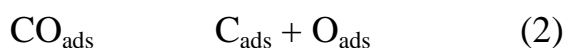


Рис.1. Схеми можливих шляхів реакції для перетворення CO2 в CH4

Використовуюючи метод ASED-MD (atom superposition and electron delocalization-molecular orbital), досліджували метанацію CO2 на деталізованій поверхні Ni (111).^[20] Елементарні етапи реакції перелічені нижче:



Ця схема складається з 2-х механізмів — утворення вуглецю та його гідрування, і попадає в першу категорію. Вивчаючи метанацію та дисоціацію CO2 на поверхні Ni (100) було встановлено, що за однакових умов їх енергія активації та швидкість реакції дуже близькі до значень утворення CH4 з CO. Ці результати розглядають як підтвердження механізму, шляхом перетворення вуглекислого газу до чадного і згодом до вуглецю з подальшим гідруванням.

Але інформація щодо першої стадії ще не є вичерпною, оскільки не зрозуміло, як саме вона проходить.

1.2 Теорія DFT

Серед перехідних металів особливий інтерес представляють поверхні нікелевих металів (Ni), оскільки монокристали Ni виявилися придатними моделями практичних каталізаторів.^[18,19]

Теорію функціоналу густини (The density functional theory (DFT)) часто використовують для розуміння іонних та електронних поверхневих структур та структур атомних комплексів, і, як наслідок, для вивчення реакцій гетерогенного каталізу. Завдяки методу DFT можна порахувати енергії адсорбції, бар'єри реакції а також мінімальні шляхи енергії на потенційній енергетичній поверхні, яка зв'язує реагенти, продукти та перехідний стан. Розрахунки можуть бути зв'язані із властивостями на мезоскопічному рівні через термодинаміку (кінетичне моделювання).

У основі цієї теорії лежать теореми Хоенберга-Кона^[20], що встановлюють влучну залежність між густиною, електронною густиною, зовнішнім потенціалом так хвильовою функцією та формулюються наступним чином:

Теорема I. Для будь-якої системи взаємодіючих електронів, знаходящихся у зовнішньому потенціалі $v(r)_{ext}$, потенціал $v(r)_{ext}$ однозначно (з точністю до несуттєвої константи) визначається електронною густиною основного стану $n(r)$.

Теорема II. Існує універсальний функціонал $E[n]$ електронної густини, справедливий для будь-якого зовнішнього потенціалу $v(r)$. Для деякого цілком певного зовнішнього потенціалу $v(r)_{ext}$ екстремум $E[n]$ досягається для електронної щільності основного стану n .

Саме рівняння Кона-Шеннона має вигляд^[21]:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r)\psi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(r),$$

Де $v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r)$.

Перший доданок описує кінетичну енергію електронів, другий - енергію електронів в зовнішньому полі, а останній - взаємодію електронів^[22].

Але метод має деякі обмеження. По-перше, ширина забороненої зони в напівпровідниках та ізоляторах занижена, тоді як постійні решітки, енергії когезії та об'ємні модулі завищені. Крім цього, сильні кореляції і Ван-дер-Ваальсові взаємодії в традиційних методах DFT не враховуються. Але, було показано, що цей метод може надати достовірні результати^[23] та широко використовується для вивчення гетерогенно-каталітичних реакцій.

1.3 Методи Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)

Теорія Кона-Шена треба шукати наближення для обмінно-кореляційної взаємодії як функції від спіна електрона. Найбільш розповсюдженими функціоналами є щільність локального спіну (ЩЛС)

$$E_{XC}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \epsilon_{XC}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}),$$

та узагальнене градієнтне наближення (УГН)

$$E_{XC}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \epsilon_{XC}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}), \quad .[24]$$

Функціонали УГН необхідно параметризувати, щоб відповідність експериментальним даним була більшою. Функціонал Пердью-Бурке-Ейзернхоффа виключає таку необхідність, що значно полегшує роботу та розширює діапазон використання.[25]

В загальному випадку, за допомогою DFT можна вивчати загальні енергії та рівноважні геометричні форми, тобто властивості лише основного стану квантовомеханічної системи. Властивості же збудженого стану можуть бути досліджені через функціонал часозалежної густини.[26]

Незважаючи на те, що рішення рівнянь DFT є набагато легшим ніж у рівняння Шредінгера для системи з багатьох частинок, для DFT зазвичай використовують декілька кількісних наближень. Наближення можуть торкатися електронного острову або області біля ядра (метод псевдопотенціала та повноелектронний метод) або дискретизації рівнянь (плоскі хвилі, локалізовані орбіталі, ґратки у реальному просторі). [27]

Метод projector augmented wave potential PAW[28] формально є повноелектронним методом, що забезпечує трансформацію від гладкої псевдохвильової функції до повноелектронної хвильової функції. Область застосування приблизно такаж, як і у метода псевдопотенціалу, за виключенням врахування деяких недоліків нормозберігання або ультрам'яких псевдопотенціалів. [29]

Наближення PAW містить всю інформацію про вузлову структуру хвильових функцій біля ядра, тому завжди можливо відновити повноелектронні функції з псевдофункцій

1.4 Модель плити

Обчислювальні ресурси, доступні для моделювання, обмежені і, отже, моделювання великої частини каталізатора з усіма атомами неможливо. Тому необхідна стратегія для зменшення розмірів системи. В даний час для розрахунку було обрано плитний підхід дослідження, щоб описати поверхні з періодичною структурою в площині поверхні. Це показано на малюнку 2. Пунктирними лініями зображена обчислювальна комірка, яку часто називають суперклітина, яка повторюється в трьох напрямках для моделювання нескінченної двовимірності поверхні.

Відповідний об'ємний матеріал зрізається у бажаному кристалографічному напрямку в порядку побудовання моделі поверхневої плити. Зрізання основної маси впливає на електронну структуру, тому товщина плити повинна бути достатньо великою, щоб зберегти ефект. Нижчі шари плити повинні бути закріплені в об'ємних положеннях, щоб забезпечити репрезентативну модель напівнескінченного сипучого матеріалу. Крім того, достатньо великий об'єм вакууму в перпендикулярному напрямку поверхні (напрямок z) необхідний, щоб уникнути взаємодії між атомами на поверхні та сусідньою клітиною. Можна відзначити, що на результати розрахунків, наприклад, енергії адсорбції, впливає покриття за рахунок електростатики між адсорбатами в сусідніх обчислювальних елементах.[30]

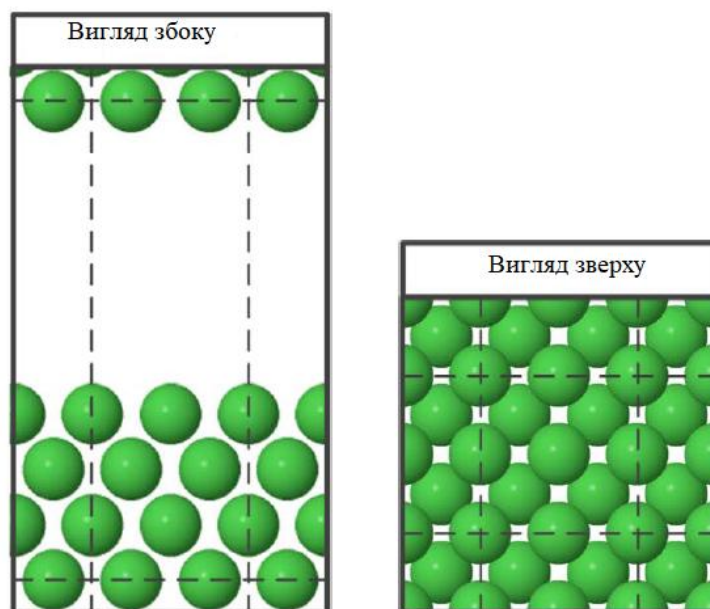


Рис. 2 Вигляд зверху та збоку нікелевої плити. Пунктирними лініями зображено суперелемент 2×2 з чотирма атомні шари, розділені вакуумом 10 \AA .

1.5 Адсорбційні сайти

Зріз кристалу нікелю по площині (111) з кубічної гранецентрованої решітки з параметрами ($a=3,52387 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90$) дає гексагональну решітку з параметрами ($a=b=2,491844 \text{ \AA}$, $c = 6,104 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90$, $\gamma=120$).

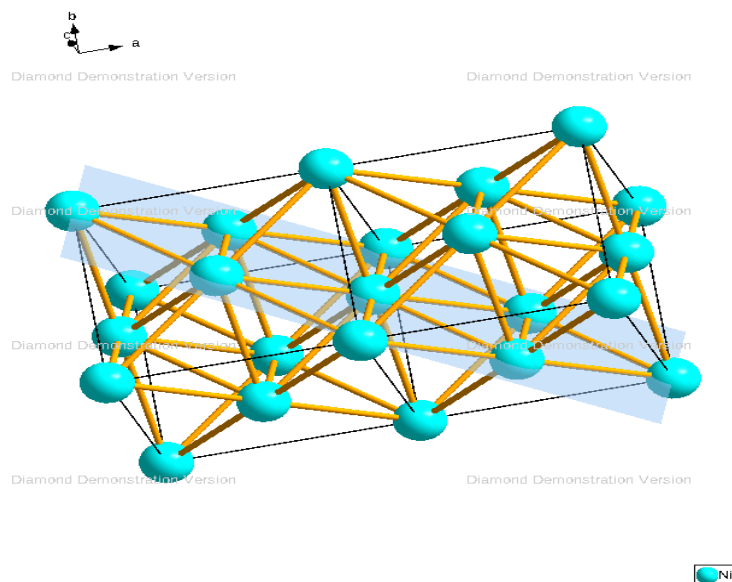


Рис.3 ГЦК решітка Нікелю, з виділеною площиною Ni(111).

Як показано на малюнку 4, на кристалічній поверхні Ni(111) знаходяться 4 адсорбційні сайти. Вони являють собою одну точку (зверху) - Т, або між двома атомами (міст) - В і двома потрійними формами: hcp і fcc.

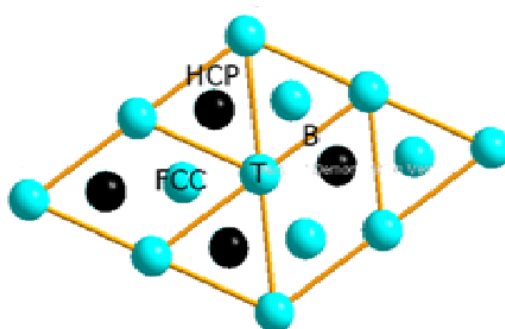


Рис. 4. Адсорбційні майданчики на Т-верхівці Ni (111); В - місце мосту; сайти hcp та fcc. ХУ бічна проекція.

На малюнку 5 показані адсорбційні сайти для інших поверхонь. Так, як вказувалося вище, на кристалічній поверхні Ni(111) є чотири місця адсорбції з

високою симетрією. Верхня ділянка знаходиться над самим верхнім атомом поверхні Ni і позначена А, 3-кратна порожниста ділянка hcp позначена С, 3-кратна порожниста площадка fcc позначена як С' і 2-кратний міст ділянка між двома сусідніми атомами позначена як В. На додаток до верхньої та місткової ділянок помічені А та В, кристалічна поверхня Ni (100) має квадратне 4-кратне порожнисте місце адсорбції позначений D'. На поверхні Ni (110) є п'ять ділянок адсорбції з високою симетрією. Ось такі верхня ділянка з позначкою А, 2-кратна довга ділянка мосту з позначкою Е, 2-кратна коротка ділянка мосту з позначкою F, прямокутна 4-кратна порожниста ділянка, позначена D, і квазі 3-кратна порожниста ділянка, позначена G^[31]

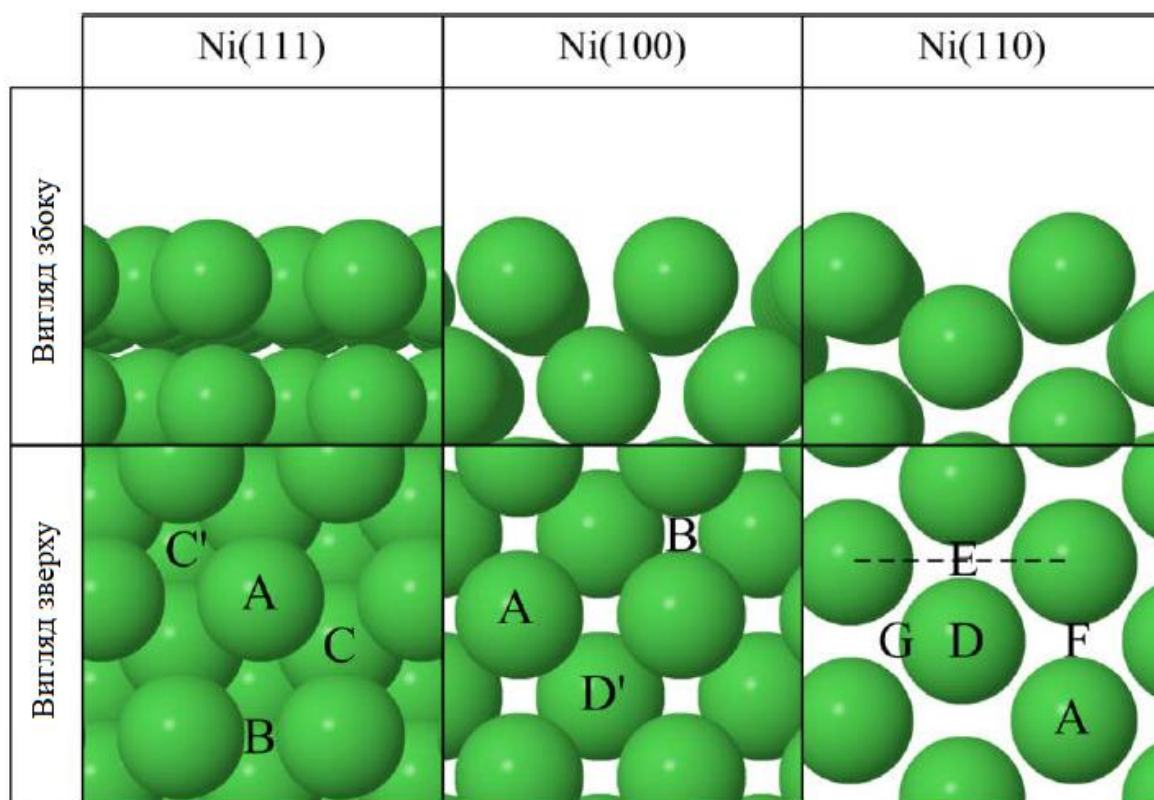


Рис. 3 Різні місця адсорбції на поверхнях Ni (111), Ni (100) та Ni (110). А - найкращий сайт; В – міст сайт; С - сайт hcp; С' - сайт ГЦК; D - прямокутна 4-кратна порожниста ділянка; D' - квадратна 4-кратна порожниста ділянка; Е – це довгий міст; F - короткий міст; G - псевдо 3-кратна порожниста ділянка.

1.6 Енергія адсорбції

Згідно з принципом Белла-Еванса-Поланьї, енергії адсорбції CO₂ (E_{ads}) безпосередньо впливають на енергії активації гідрування CO₂. Таким чином, розуміння взаємозв'язку між E_{ads} та хімічними властивостями каталітичної поверхні є фундаментальним для проектування каталізатора.

Система змінює стан, щоб мінімізувати загальну енергію, коли атом або молекула наближаються до поверхні. Отже, енергію адсорбції можна розрахувати, через енергії двох екстремальних систем, тобто через енергії в стані спокою та в стані не взаємодіючої системи. Енергії адсорбції (E_{ads}) реагентів та продуктів розраховувались, як:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surf+ adsorbate}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

де E_{surf} - загальна енергія оптимізованої геометрії поверхні, $E_{\text{adsorbate}}$ - загальна енергія ізолизованого, оптимізованого за геометрією адсорбату(ів) у газовій фазі, а $E_{\text{surf+ adsorbate}}$ - загальна сума енергій геометрично-оптимізованої системи^[32]

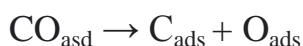
1.7 Попередні дослідження на кристалічній поверхні Ni(111) та Ni (100).

Існує досить велика кількість статей по вивченню монокристалічних поверхонь Ni (100) та Ni (111). Наприклад в серії робіт Блейклі і співробітників повідомлялося про високу здатність до сегрегації на поверхні атомного вуглецю, розчиненого в об'ємному нікелі. Вони оцінювали енергію адсорбції через термодинамічний цикл з використанням теплоти випаровування, розчинності та сегрегації.

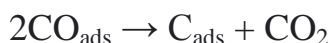
Ісетт і Блейклі показали, що для Ni (100) вуглецевий покрив був безпосередньо пов'язаний з температурою і добре описується моделлю Ленгмюра. Тобто, не взаємодіючі локалізовані сегреговані атоми вуглецю змінюють загальну енергію зв'язку між атомами вуглецю і поверхнею Ni (100) .

В додаток, Ісетт і Блейклі оцінили енергію зв'язку вуглецю на Ni (111) у ГЦК потрійній порожнисті - 152,9 ккал / моль і в hcp потрійний порожнистий, як 123,0 ккал / моль, використовуючи теоретичний модельний підхід "порядок зв'язку" та "енергія", розроблений Вайнберг і Меррілл [33,34].

Санг Джун Чое та ін., у своїх дішли висновку, що на кристалічній поверхні на Ni (111) Механізм адсорбованого утворення вуглецю для мета нації від CO₂ і CO має однаковий шлях. У реакції дисоціації CO є два шляхи — один через дисоціацію CO на C та O з подальшим гідруванням:



Інший являє собою диспропорцію CO в C і газоподібний CO₂:



Розрахувавши енергію активації, вони помітили що перший варіант більш вигідний. Тому вони стверджували що CO_2 для метанації перетворюється на CO , а потім, перед гідруванням, у C_{ads} . [35]

Клінке та ін. у своїй роботі досліджували хемосорбцію карбону на $\text{Ni}(111)$ та $\text{Co}(1000)$ поверхнях. Вони дійшли висновку, що найстійкіший конфігурацією вуглецю була адсорбція на тричі порожнистій ГЦК решітці для нікелю та триразово порожнистій hcp ділянці для кобальту. Але відносна стійкість була виражена через функцію покриття поверхні. При певній адсорбційній ділянці, енергія зв'язку була функцією поверхні покриття. Вона змінювалася на 1,71 eV для нікелю та 1,56 eV для кобальту, з максимальним значенням, що спостерігається при покритті 0,25 мл. Отримані результати дозволяють припустити, що міцність вуглецевого зв'язку та енергетичний бар'єр утворення зв'язків залежить від окупації валентним електроном і покриття поверхні. [36]

Томас Панчик та Павел Сабельський у своїй роботі запропонували термодинамічну модель адсорбції водню на монокристалічній поверхні (100) нікелю. Користуючись перевагами результатів DFT, вони припустили цю дисоціація молекули водню можлива лише тоді, коли молекула наближається до поверхні з центром маси над найвищим атомом нікелю. Другим важливим припущенням є те, що атоми водню можуть адсорбуватися або на порожнистих ділянках (передбачається енергія зв'язку H -48 кДж / моль або на мосту (-37 кДж / моль). Вони дійшли до розумного механістичної моделі адсорбції водню на Ni (100), яка згоджується з більшістю експериментальних спостережень.

Запропонована модель складається з таких припущень:

1. Дисоціація молекули водню можлива лише тоді, коли атоми H орієнтовані на два вільних Сайти HL (BR) та всі сусідні сайти BR (HL) не є зайняті вже адсорбованими атомами H .

2. Адсорбовані атоми водню можуть мігрувати на поверхні (стрибає з сайтів HL на сайти BR або з BR сайтів на сайти HL) з імовірністю, яка залежить від місцевої енергії зв'язку і відносної швидкості дифузії. Атоми водню не є ні повністю вільними, ні локалізованими на поверхні.

3. Не існує бічної взаємодії між адсорбованим воднем.

4. Адсорбція на сайтах BR є проміжним станом для дифузії та десорбції.

5. Асоціативна десорбція водню можлива лише

коли два атоми Н зустрічаються на сусідніх ділянках HL та BR.

Вищевказані особливості моделі означають, що наявність адсорбований атом Н модифікує електронну структуру прилеглих верхніх атомів таким чином, що дисоціація молекули водню над цими атомами вже неможлива. Отже, при вищих покриттях кількість ансамблів сайтів, придатних для дисоціації, стає дуже маленький.

Іншим важливим висновком цієї роботи є те, що при низьких температурах адсорбція водню по суті є незворотною, через обмеженість асоціативної десорбції і, як наслідок, малу швидкість дифузії. Визначена ймовірність дифузії $P_{diff} = 0,04$ означає, що атоми водню не повністю рухливі на поверхні, однак їх не можна розглядати як локалізовані, принаймні в кімнаті і підвищені температури.

Таким чином, ця модель пояснює, чому насиченість покриття воднем на Ni (100) нижча за одиницю та адсорбований шар не замовляється при насиченні або при підвищених температурах. Вона, також пояснює тенденцію зменшення схилів адсорбції ізотерми з підвищенням температури. У свою чергу, ця модель не може пояснити поведінку теплоти адсорбції для великих покриттів (близький до насичення). Крім того, незрозуміло, чому сама робоча функція не залежить від температури при більшому покритті.

Роботу по дослідженню кінетики та механізму адсорбції, десорбції та дифузії водню на нікелевих плитах продовжили Мен Сюн Венг та його колеги. Для розрахунку і моделювання вони користувалися DFT методом. Вони встановили, що атом Н переважно зв'язується на fcc порожнистій ділянці на поверхні Ni (100) з енергією адсорбції $-2,68$ eV. Молекула H_2 , поглинається на верхній (T) ділянці поверхні Ni (100) з боковою конфігурацією та має енергію адсорбції $-0,34$ eV (-8 ккал / моль). [37]

Розрахована енергія бар'єру для дисоціації H_2 на обох поверхнях становить близько $0,1$ eV. Розрахунки показують, що енергія дифузії для адсорбованого Н на поверхні Ni (100) становить лише $\sim 0,1$ eV, тоді як енергія дифузії для Н на першому кроці, що проходить через основну масу (від поверхні до підземної поверхні) досягає $0,89$ eV, припускаючи, що поверхневий шлях є більш сприятливий.

Також проводиться моделювання молекулярної динаміки (MD) при різних температурах для перевірки взаємодії H_2 з поверхнею Ni. Результати MD

показують, що адсорбційні числа молекул H_2 на підкладці Ni зменшуються з підвищенням температури.

Тао Лі, Бхавна Бхатія та Девід С. Шолл встановили, при низькому рівні покриття площа hcp незначна та стабільніша, ніж сайт fcc. При покритті 1/2 та 1 ML, hcp і fcc сайти мають по суті однакові енергії зв'язку. Верхній сайт - найменш вигідний сайт, на це вказує дифузія атомного C на Ni (111), яка відбувається шляхом стрибка C з hcp до сайтів fcc через подвійний міст. Енергія адсорбції C зменшується з 6,76 до 5,02 eV, коли покриття поверхні збільшується з 1/3 до 1 мл. Зменшення покриття з 1/3 до 1/4 мл адсорбованого C призводить лише до незначного збільшення енергії зв'язку до 6,81 eV, вказуючи, що обидві системи є розумними наближеннями до властивостей ізольованих атомів C на Ni(111). Спостережувані енергії адсорбції чудово узгоджуються з попередніми розрахунками Клінке, Вільке та Бродбелта. Раніше розрахунки Якобсена і Норсков, використовуючи ефективну теорію середовища(EMT) прогнозували значно сильніші енергії зв'язку. Поверхневі релаксації, спричинені адсорбцією C, досить значні. Результати розрахунків для адсорбції C на Ni (111) узагальнено у Таблиці 1.

Табл 1. Розраховані властивості для C на Ni(111) з $\theta = 1, 1/2, 1/3$ ML.

Sites	1 ML coverage			1/2 ML coverage			1/3 ML coverage		
	E_{ads} (eV)	d_{Ni-C} (Å)	Δd_{12} (%)	E_{ads} (eV)	d_{Ni-C} (Å)	Δd_{12} (%)	E_{ads} (eV)	d_{Ni-C} (Å)	Δd_{12} (%)
Hcp	5.02	1.87	6.20	6.14	1.75	3.86	6.76	1.77	2.31
Fcc	5.00	1.86	6.81	6.14	1.75	4.43	6.68	1.77	3.31
Bridge	4.70	1.85	4.87	5.75	1.74	3.24	6.27	1.76	7.04
Top	4.38	1.72	4.93	4.20	1.68	1.42	4.39	1.65	0.66

Також, у цій роботі було визначено значення для дисоціації CO для різних поверхонь. Вони наведені в таблиці 2. E_{ads} (CO) - енергія адсорбції молекулярного CO, DCO / метал - це зміна чистої енергії при дисоціації CO на поверхні, та E_a NEB (E_a UBI) - це власний бар'єр дисоціації, обчислений за допомогою Метод NEB – розрахований за допомогою методу UBI-QEP.

Табл.2 Розраховані енергії адсорбції для CO на різних поверхнях Нікелю

Surface	$E_{\text{ads}}(\text{CO})$ (eV)	$D_{\text{CO/metal}}$ (eV)	E_a^{NEB} (eV)	E_a^{UBI} (eV)
Ni(110)	1.79	1.18	...	0.30
Ni(111)	1.90	1.02	1.05	0.20
Ni(210)	1.89	0.35	...	-0.06
Ni(531)	1.92	0.43	0.02	-0.07

В попередніх роботах були знайдені хемосорбовані форми CO_2 , які здатні до реакції та обраховані енергії адсорбції CO_2 на Ni(111). Було встановлено, що дисоціація диоксиду вуглецю на монооксид вуглецю та атомарний кисень на поверхні нікелю термодинамічно вигідний процес. Також було змодельовано процес дисоціативної адсорбції водню на Ni(111), наступним чином.[38]

Якщо розмістити молекулу водню в усіх чотирьох місцях адсорбції з зв'язком Н-Н, паралельним поверхні Ni, то, як правило, після оптимізації молекула буде дисоціювати.

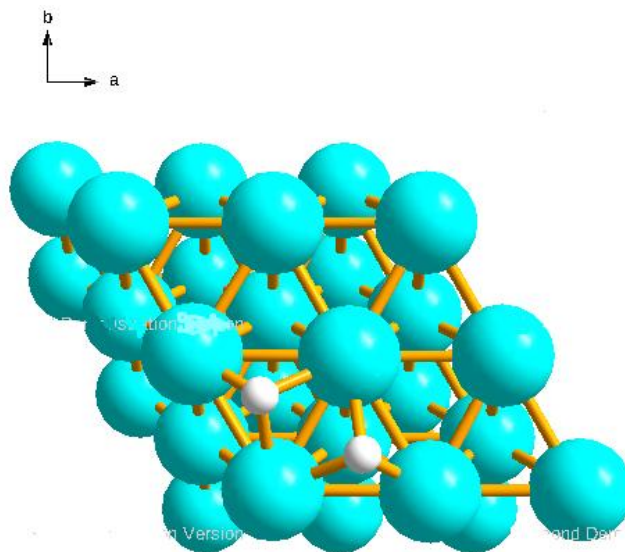


Рис. 1. Дисоціативна адсорбція H_2 до сайтів адсорпції (fcc + hcp).

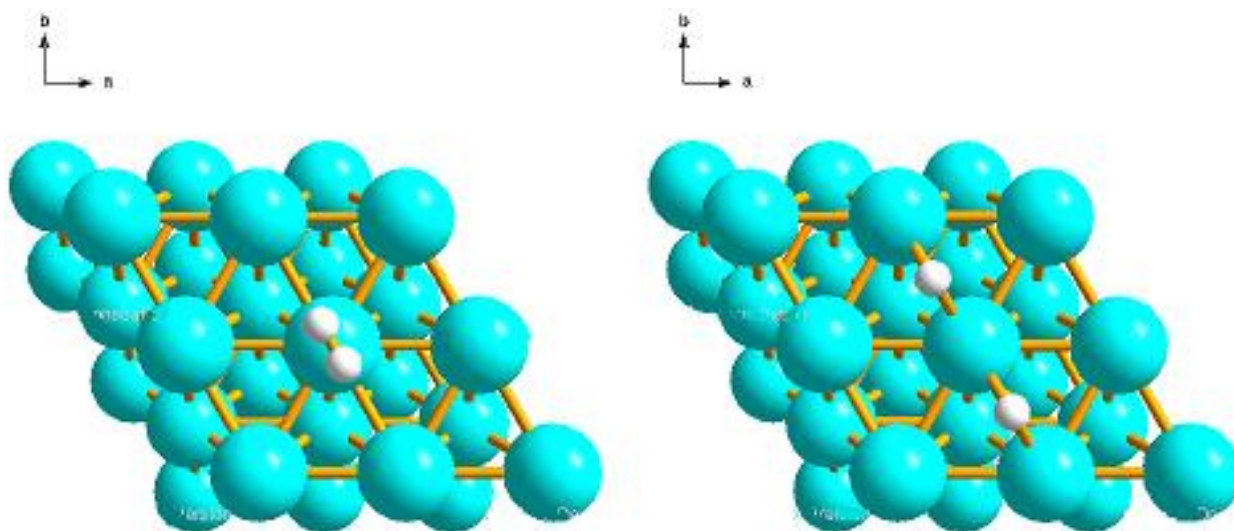


Рис. 2. Дисоціативна адсорбція H₂ до містків адсорбції міст.

В єдиному випадку (рис. 2) водень не дисоціював . Це місцевий мінімум для обох випадків.

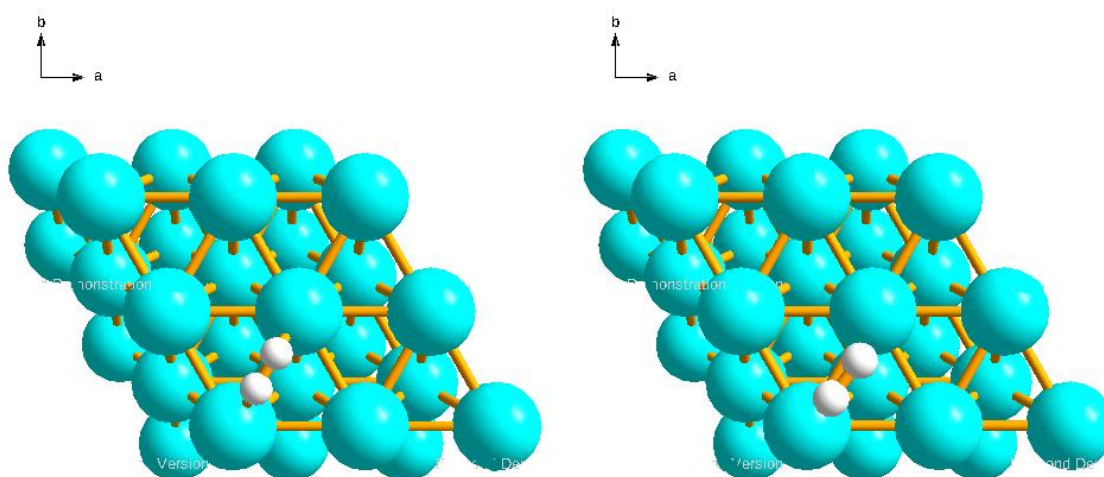
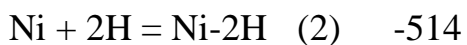
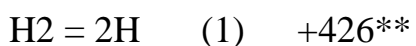


Рис. 3. Молекулярна форма водню на поверхні Ni (111).

Теплота реакції "на атом" $\text{Ni} + 2\text{H} = \text{Ni}-2\text{H}$ становить від -256 до -268 кДж / моль, а для реакції "на молекулу" $\text{Ni} + \text{H}_2 = \text{Ni}-2\text{H}$ становить від -83 до -110 кДж / моль . Ці значення добре узгоджуються з даними, представленими Zhu et al.

Ці реакції * пов'язані термодинамічними стадіями (кДж / моль):



(* на прикладі форми "мосту", ** 97,77% узгоджується з експериментальним значенням).

Тому обидва варіанти перераховані в таблиці 3. Перший розраховували за формулою $E_{ads} = E_{плита} / адсорбат - E_{плита} - E_{адсорбат}$, а другий (сумарна реакція або на молекулу) розраховували за формулою $E_{ads} = E_{плита} / (nH) - E_{плита} - E(n * 0,5H_2)$.

ТАБЛИЦЯ 3. ЕНЕРГІЇ АДСОРБЦІЇ НА ОДИН АТОМ (E_{ADS} / A) І МОЛЕКУЛА (E_{ADS} / M) ВОДНЮ І ЕНЕРГІЇ ВІДТИСКУ (E_R), KJ / MOL

Amount of molecules	Adsorption form (type?)	E_{ads}/a	E_{ads}/m	E_r
H	fcc or hcp	-267	-54	-
H ₂	Undissociate		-1.4	-
H ₂	Bridge	-257	-88	Non calc.
H ₂	fcc+hcp neighbouring	-256	-85	23.0
H ₂	fcc+hcp through one	-268	-110	-1.8
H ₂	fcc+fcc through one	-267	-106	-0.46

H4	fcc+hcp mix	-256	-86	44
H6	fcc+hcp mix	-264	-100	23
H8	Fcc	-268	-110	-4.4

Якщо дві, чотири молекули водню адсорбуються на поверхні, молекулярна дисоціація дає парне число атомів, тобто моделювали адсорбовані водні 2, 4, 6 і 8. Початковим припущенням моделі було кожного разу ставити водень у положення ГЦК + ГКП (як на рис. 1).



Початковий стан



Оптимізований стан

Для 4-х атомів водню



Початковий стан

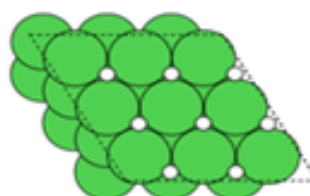


Оптимізований стан

Для 6-ти атомів водню



Початковий стан



Оптимізований стан

Для 8-ми атомів водню

Рис. 4. Результат поступового покриття поверхні нікелю молекулами водню.

Атоми водню відокремлюються один від одного, "штовхаючи" один одного із сусідніх позицій hcp + fcc вниз до виключно окремих положень fcc (рис. 4) у міру заповнення поверхні. Слід зазначити, що атоми водню знаходились не зовсім

у сусідніх положеннях $hcr + fcc$ (рис. 1). Вони дійсно переміщені з цих позицій наскільки це можливо. Це видно із значень енергії, що відштовхує (табл. 3).

Атому водню дуже легко мігрувати. Енергетичний бар'єр для атома Н становить 15 кДж / моль від hcr до положень ГЦК, від " $hcr + fcc$ " до " $fcc + fcc$ " близько 0 кДж / моль. Від " $hcr + 7fcc$ " до " $8fcc$ " (Рис. 7 Н8) 38 кДж / моль.

Коли поверхня повністю заповнена воднем у положеннях ГЦК (рис. 4 Н8), здається, що поверхня заблокована ними для наступної адсорбції H_2 .

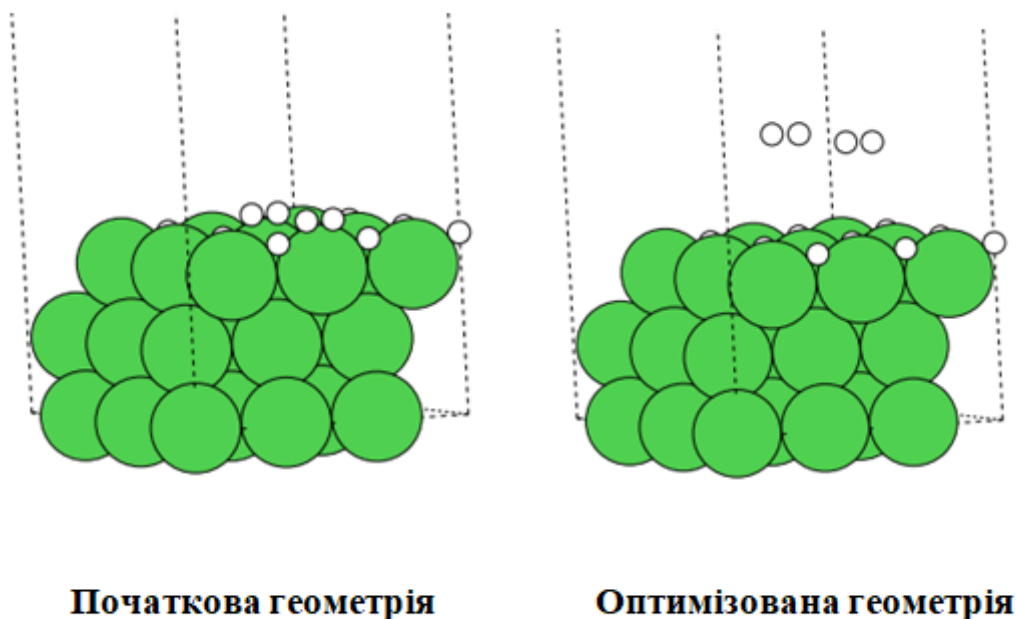


Рис. 5. Адсорбція водню на поверхні нікелю заповнюється повністю в ГЦК-положеннях.

Експериментальні значення енергії адсорбції водню на поверхні нікелю коливаються в широкому інтервалі значень від -36 до -170 кДж/моль на полікристалічних зразках та від -96 кДж/моль (до 0.5 ступеня заповнення) до - 65 кДж/моль (більше 0.5 ступінь заповнення) на поверхні монокристалу Ni (111). Також є експериментальні значення енергії адсорбції водню наведені для кристалічної поверхні нікелю (111) при 298.15 К які мають значення від - 89.5 до - 96.3 кДж/моль.

Отже отримані дані задовільно співпадають з експериментальними даними, але схоже на те, що місця адсорбції водню не обмежуються виключно fcc центрами (які наведені на рис. 2).

Полікристалічні зразки однозначно містять виходи різноманітних площин на поверхню, дефекти, сходинки тощо, і напевне тому наші дані можна порівнювати з експериментальними, де ступінь заповнення поверхні не перевищив 0.5.

Як вже зазначалося вище при перевищенні ступеня заповнення поверхні 0.5-0.6 спостерігається падіння енергії адсорбції, як на Ni(111), так і на Ni (100).

З розрахунковими роботами є співпадіння по формі адсорбції та енергії адсорбції для атомарного водню. А от адсорбція молекулярного водню відбувається в місточкову форму, а не в одноточкову. Моделювання поступового заповнення поверхні чітко підтверджує гіпотезу використану в статті Панчука, що водень “виштовхує” один одного з найближчих позицій. [39]

Розділ 2

ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Ми провели спін-поляризовані періодичні розрахунки DFT, використовуючи функціональну лінійну комбінацію подвійних дзета лінійної комбінації базису атомних орбіталей Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) з поляризаційними функціями для валентних електронів та потенціалу збільшеної хвилі проектора (PAW) для електронів серцевини. Ці підходи реалізовані в коді PAW на основі сітки, який є кодом DFT Python на основі методу PAW, що знаходиться в середовищі атомного моделювання, про яке повідомляється в іншому місці (<https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>).

Оптимізацію геометрії в рамках методу DFT проводили, коли сили були менше 0,01 eV / Å та при різниці енергій нижче 10⁻⁴ eV. Для відбору зразків зони Бриллюена на всіх поверхнях застосовували сітку k-точки (3 × 3 × 1) Monkhorst-Pack.

Для моделювання ми використовували параметри елементарних комірок гранечно-центрованої кубічної (ГЦК) структури металу Ni. Поверхня фаски Ni (111) змодельована плитою (3 × 3 × 1), сформованою всередині гексагональної щільно упакованої (hcp) структури (космічна група P63 / mmc, a = b = 2,492 Å, c = 6,104 Å, α = β = 90 °, і γ = 120 °). Вакуумний шар встановлювали на 1 нм, щоб уникнути взаємодії між періодично повторюваними плитами.

Розрахунки DFT були використані для дослідження адсорбції CO₂ на (111) поверхні нікелю. Енергії адсорбції CO₂ та модельованих видів, які є продуктами додавання CO₂ до H, розраховувались як:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab/adsorbate}}(n\text{H}) - E_{\text{slab}} - E_{\text{adsorbate}}(n0.5\text{H}_2),$$

де $E_{\text{slab/adsorbate}}$, E_{slab} та $E_{\text{adsorbate}}$ — це розрахована загальна енергія адсорбованих видів на поверхні Ni (111), чистої поверхні Ni (111) та молекули газової фази, відповідно. В рамках моделювання DFT були розглянуті чотири типи сайтів адсорбції, присутніх на кристалічній поверхні Ni (111), а саме: одноточкові верхні ділянки, мостові ділянки та два трикратно адсорбовані місця.

Розділ 3.

ОПИС РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Реакція диоксиду вуглецю з воднем на чистій поверхні Ni(111)

В нашому експерименті при проведенні реакції метанування використовується суміш з надлишком водню. Оскільки, як було встановлено, водень чудово адсорбується на поверхні нікелю та легко дисоціює і переміщається то, можна зробити висновок, що поверхня нікелю вже вкрита адсорбованим воднем, а диоксид вуглецю реагує з ним із газової фази. Сляб нікелю розміром 431 вкритий дисоційованим воднем. При повному заповненні поверхні атомами водню їм енергетично найвигідніше розміститися в т.зв. fcc положеннях.

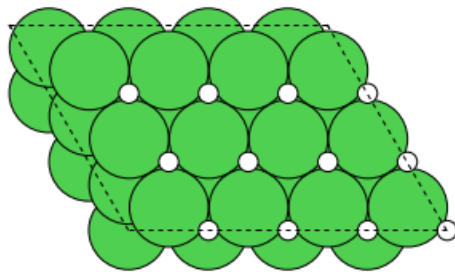


Рис. 1. Поверхня нікелю повністю заповнена воднем в fcc положеннях.

Отже моделюємо, як молекула CO_2 наближається до поверхні нікелю, яка вкрита воднем. Спочатку розглянемо два варіанти, коли атом карбону знаходиться прямо над атомом нікелю (on-top). При відстані в 2 Å над поверхнею нікелю, CO_2 не вступив в взаємодію (рис.2), а вже з відстані 1,6 Å є успішна взаємодія (рис.3). Відстань з якої CO_2 вступає в реакцію необхідно було б

детально визначити, але поки що за браком часу такі розрахунки не проводилися. Вказаний кут між віссю OX та лінією зв'язку O-C-O (0, 45, 90).

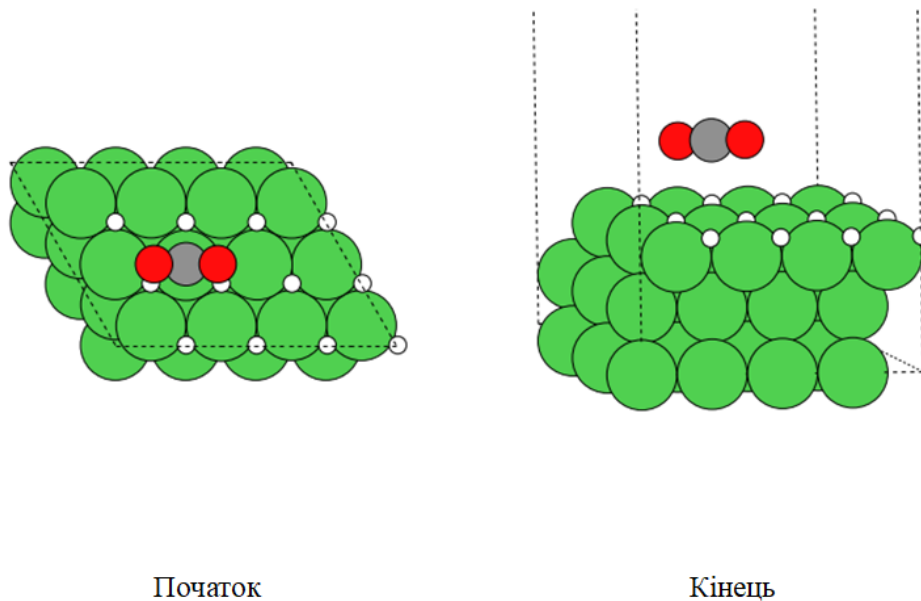


Рис 2. Молекула CO_2 , яка знаходиться над атомом Ni на відстані 2 Å. Взаємодії не спостерігається

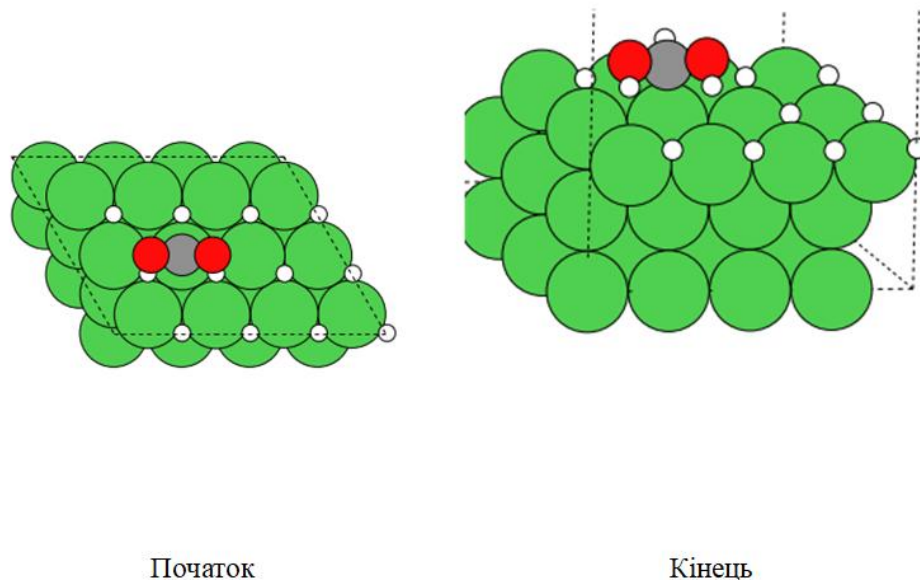


Рис 3. Молекула CO_2 , яка знаходиться над атомом Ni на відстані 1,6 Å. На поверхні утворилася адсорбована сполука з умовною формулою HС(OH)_2 . $E_{ads} = -192$ кДж/моль

Якщо, змінити розміщення молекули газу змінити, шляхом обертання зв'язків O-C-O навколо карбону на 90 (45) градусів, то будемо спостерігати утворення карбоксильної частинки (рис. 4)

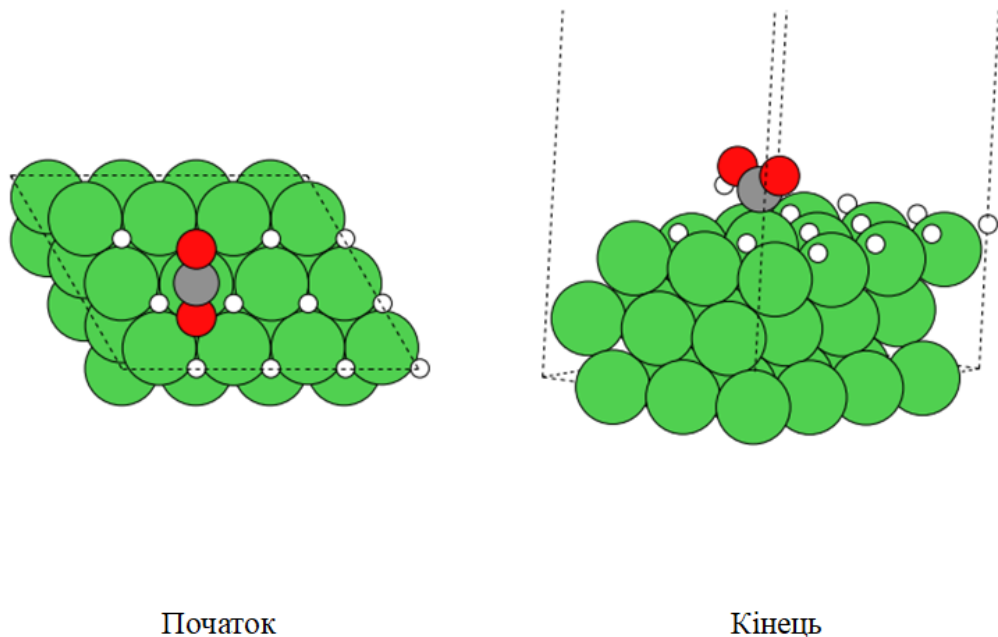


Рис. 4 CO₂ розташована над атомом Ni та повернута на 90 (або 45) градусів.
Спостерігається утворення [COOH]. $E_{ads} = -179$ кДж/моль

Наступна серія моделей це три варіанти розміщення CO₂ (кути 0,90,45), де атом карбону знаходиться між двома атомами нікелю. При розміщенні CO₂, під кутом 0 градусів спостерігається утворення [НСОО] частинки (рис. 5). Розвертання молекули на 90 (рис.6) та 45 (рис.7) градусів також видає утворення карбоксильної частинки [COOH].

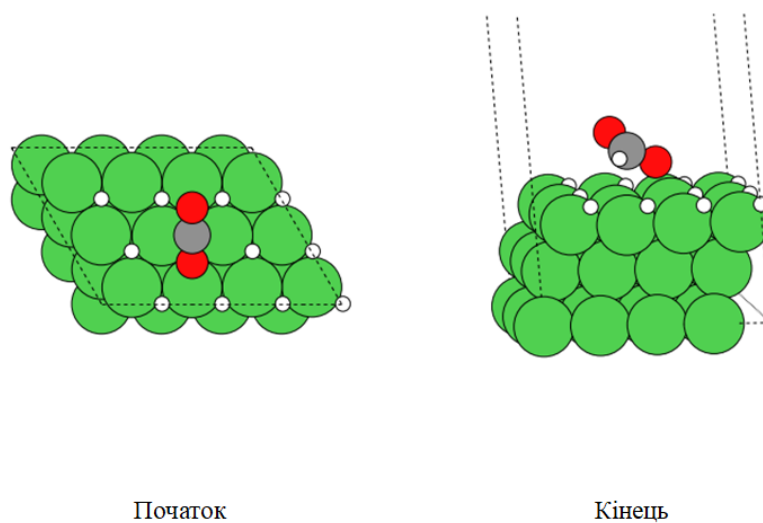


Рис. 5 Молекула CO₂ між атомами Ni, під кутом 0 градусів. Взаємодія призводить до утворення НСОО. $E_{ads} = -131$ кДж/моль

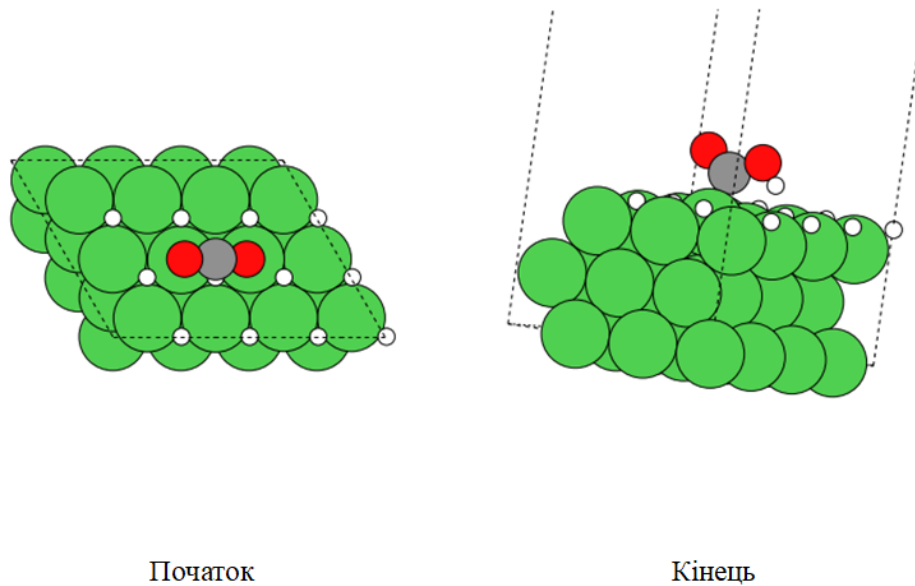


Рис. 6 Молекула CO_2 між атомами Ni , під кутом 90 градусів. Взаємодія призводить до утворення COOH . $E_{ads} = -177$ кДж/моль

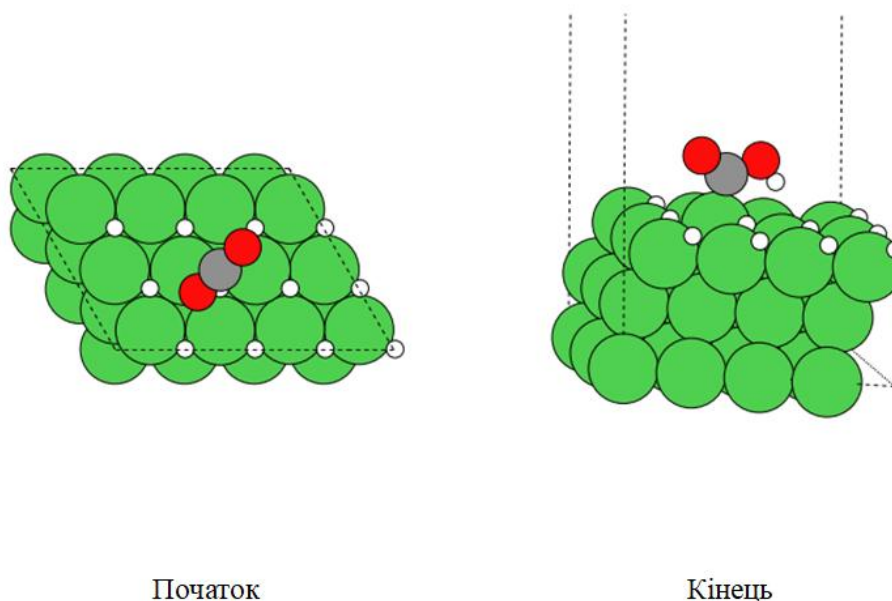
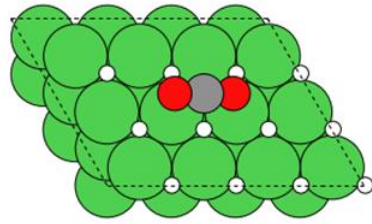
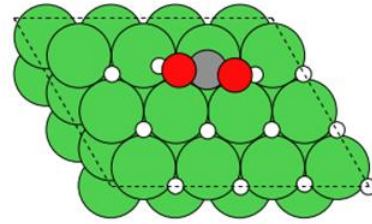


Рис. 7 Молекула CO_2 між атомами Ni , під кутом 45 градусів. Взаємодія призводить до утворення COOH . $E_{ads} = -157$ кДж/моль

І зрештою три варіанти, коли атом карбону знаходиться між трьома атомами нікелю (3-fold) мають дві варіації між якими саме атомами нікелю (3-fold-hcp) та (3-fold-fcc). Спочатку наведемо 3 варіанти для конфігурації (3-fold-hcp). При такому моделюванні спостерігаємо утворення $[\text{C}(\text{OH})_2]$, для кута в 0 градусів (рис.8). Для кутів 90 (рис.9) та 45(рис. 10) градусів утворюється карбоксильні частинки.

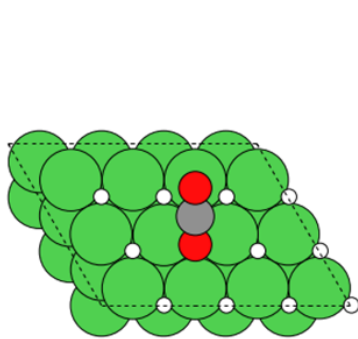


Початок

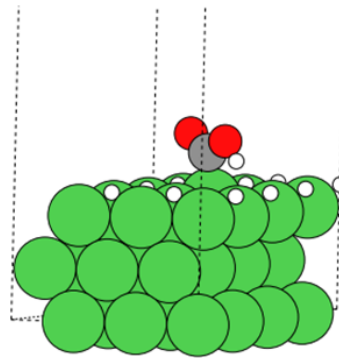


Кінець

Рис.8. 3-fold-hcp (“0”) = [C(OH)₂]. $E_{ads} = -195$ кДж/моль

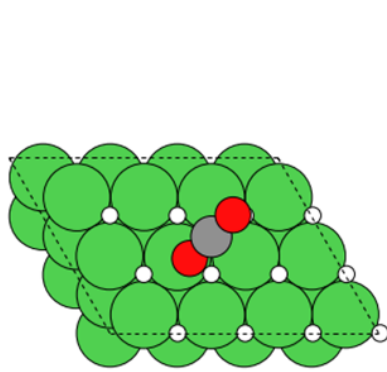


Початок

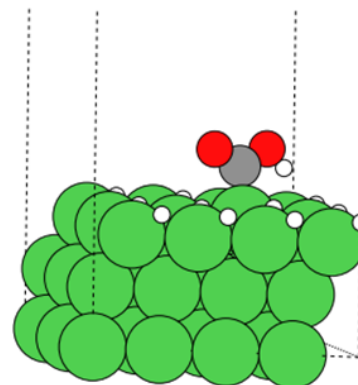


Кінець

Рис.9. 3-fold-hcp (“90”) = [COOH]. $E_{ads} = -180$ кДж/моль



Початок



Кінець

Рис.10. 3-fold-hcp (“45”) = [COOH]. $E_{ads} = -180$ кДж/моль

При моделюванні, коли атом карбону знаходиться між трьома атомами (3-fold-fcc), зміни в структурі CO₂ не спостерігається (Рис. 11, 12, 13)

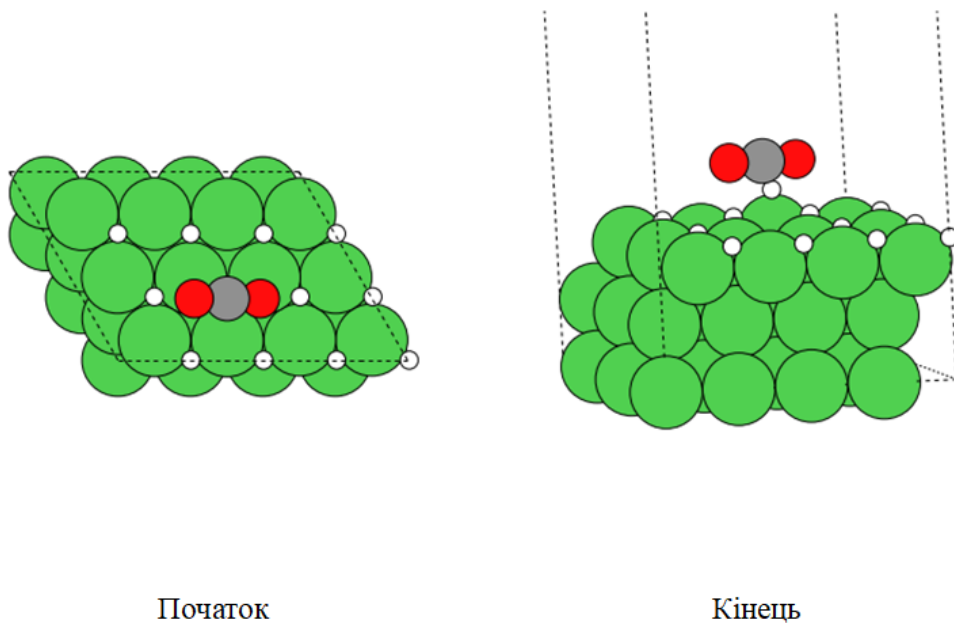


Рис.11. 3-fold-fcc ("0°") = [CO₂]. $E_{ads} = -30$ кДж/моль

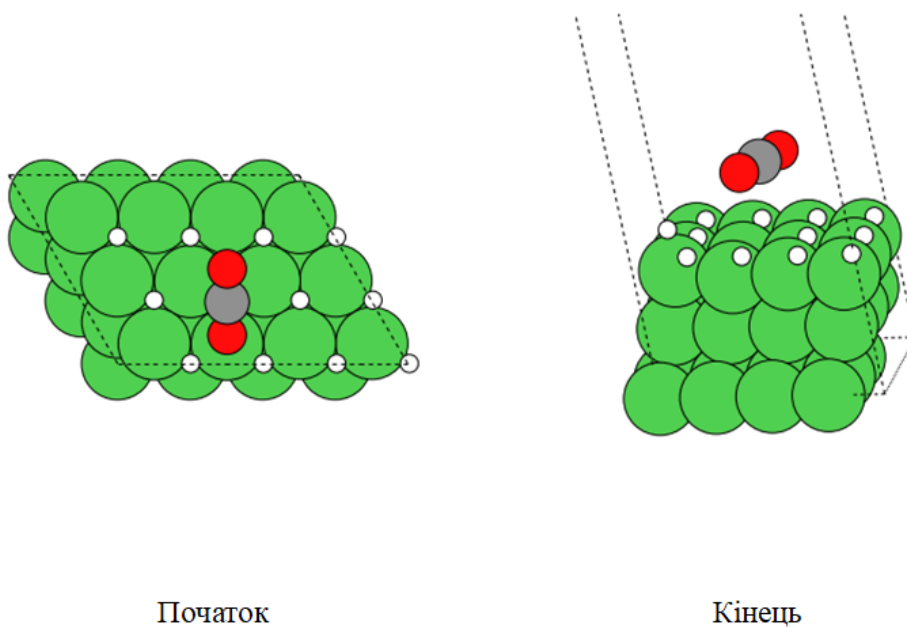


Рис.12. 3-fold-fcc ("90°") = [CO₂]. $E_{ads} = -32$ кДж/моль. Спостерігається переміщення водню з положення fcc до положення top.

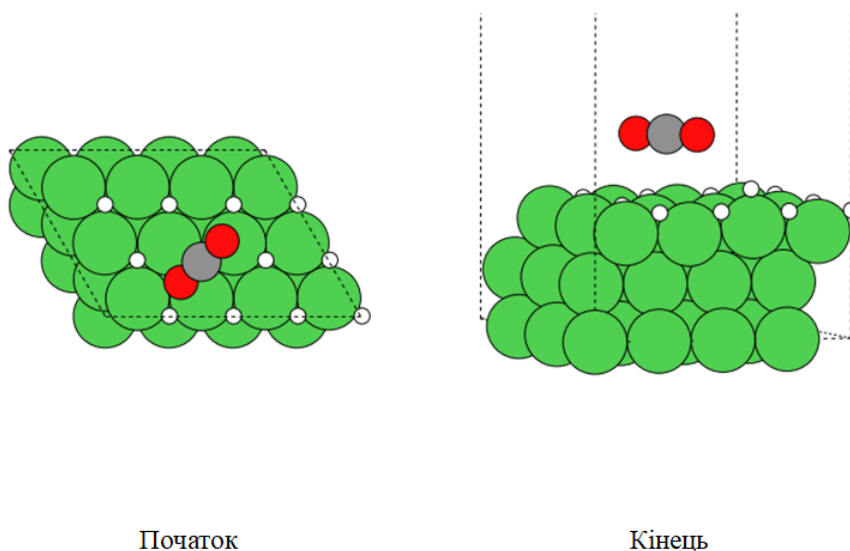


Рис.13. 3-fold-fcc (“45”) = [CO₂]. $E_{ads} = -32$ кДж/моль. Спостерігається переміщення водню з положення fcc до положення top.

Суммуючи результати моделювання, Було розглянуто кілька варіантів, коли атом карбону знаходиться прямо над атомом нікелю (on-top), між ними (bridge) та між трьома атомами нікелю в fcc та hcp положення (Рис.14). В деяких випадках молекула вступала в реакцію, а в деяких ні. В результаті моделювання “утворилися” частинки зображені на рис. 15, а їх енергія адсорбції до поверхні нікелю наведена в табл. 1.

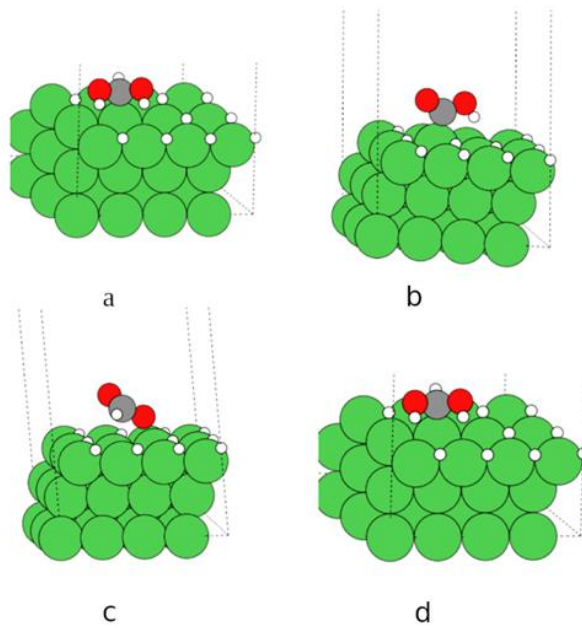


Рис. 14. Наближення CO₂ до поверхні нікелю повністю заповнену воднем в fcc положеннях: а) on-top; б) bridge; в) fcc; г) hcp.

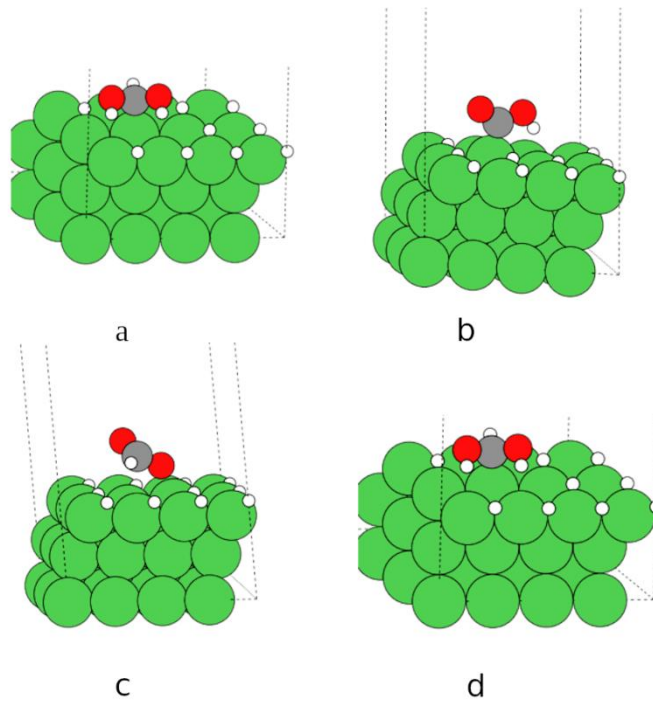


Рис.15. а) [HC(OH)₂], б) [COOH], в) [HCOO], г) [C(OH)₂].

Табл. 1. Можливі модельні частинки на поверхні нікелю.

Частинка	Енергія адсорбції на Ni(111), кДж/моль	Енергія адсорбції на різних гранях нікелю (на Ni(111), Ni(100), Ni(110) та Ni(211)), кДж/моль
[HC(OH) ₂]	-192	
[COOH]	-157, -180, -217*	-209, -260 [40]
[HCOO]	-131	-83, -317 [40], -242, -296 [41]
[C(OH) ₂]	-195	
[CHO]		- 192, -304 [40], -204, -217 [42]
[COH]		-412, -417 [42]
[CH ₃ OH]		-7 [42]
[CH ₂ OH]		-131, -135 [42]
[CHON]		-217, -278 [42]
[CH ₃ O]		-218, - 232 [42]
[CH ₂ O]		-32, -60 [42]

* - при не повному заповненні поверхні воднем.

На різних гранях нікелю енергії адсорбції мають такі значення:

[COOH] – -209, -260 кДж/моль; [CHO] – -192, -304 кДж/моль;
 [HCOO] – -83, -317 кДж/моль [16 з урахуванням наведених там літ. Даних];
 [HCOO] – -242, -296 кДж/моль [17]; [CH₃OH] – -7 кДж/моль;
 [CH₂OH]— -131, -135 кДж/моль; [CHON] – -217, -278 кДж/моль;
 [COH] – -412, -417 кДж/моль; [CH₃O] – -218, - 232 кДж/моль;
 [CH₂O] – -32, -60 кДж/моль; [CHO] — -204, -217 кДж/моль [41].

Що цікаво, при такому підході до моделювання взаємодії диоксиду вуглецю з воднем, на поверхні нікелю не утворилася ані [CHO], ані [COH], ані більш складні частинки такого типу, що суперечить розповсюдженій теорії про механізм через форміатні інтермедіати.

При не повному заповненні поверхні воднем була змодельована взаємодія CO₂ з on-top положення. На рис. 16 зображений результат моделювання такої взаємодії.

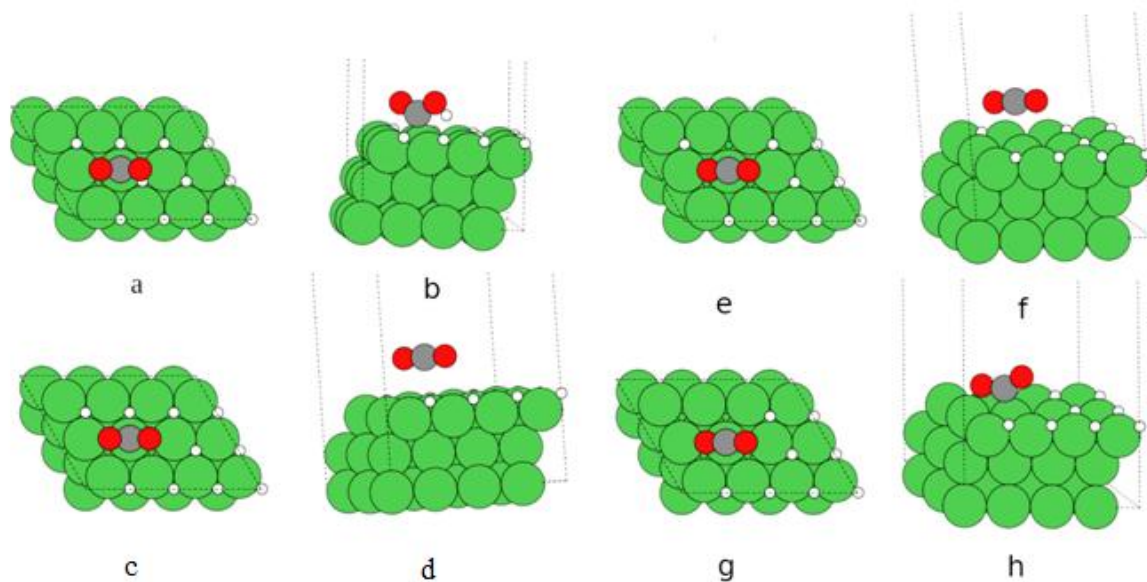


Рис. 16 Модель взаємодії CO₂ з поверхнею Ni, при неповному заповненні її воднем.
Положення атому карбону — над атомом Ni (on-top)

Є випадки, коли молекула діоксиду вуглецю не вступала в реакцію, але адсорбувалася на поверхні. На чистому нікелі є випадки, коли адсорбована молекула діоксиду вуглецю лишається паралельною до поверхні. При заповненій поверхні воднем, молекула CO₂ завжди лишалася паралельна поверхні, а адсорбований водень зміщався з під неї займаючи нехарактерну для себе on-top позицію. При частково заповненій поверхні при звільненні достатньої площі виникає зігнута форма адсорбції (випадок зображений на рис. 16 g-h). В усіх випадках CO₂ міцніше сорбується на поверхні нікелю в присутності водню. Для випадку, який зображений на рис. 16 g-h, енергія адсорбції в присутності водню -13,5 кДж/моль, а без присутності водню -9,3 кДж/моль. Для всіх решти випадків адсорбції CO₂ в присутності водню енергія адсорбції становить близько -32 кДж/моль.

3.2 Адсорбція CO₂ на поверхні нікель-залізного сплаву

Робоча гіпотеза передбачала, що до складу активного центру входять два атоми заліза до яких молекула CO₂ торкається атомами кисню. Розрахунки відбирають багато часу, тому завжди підбирається компроміс між мінімальною кількістю атомів в кластері, що вивчається, а з іншої сторони із задовільним співпадінням характеристик кластеру з експериментом.

Таким компромісом є слаб принаймні з 3-4 шарів атомів нікелю із мінімальною площиною на якій розміщено 2 атоми заліза, які близькі один до одного, але безпосередньо не сусідять один з одним. Таким вимогам може відповідати розміщення атомів заліза через один атом нікелю, як це зображено на рис.17. А також можна розташувати атоми заліза напроти одне одного на різних кінцях ромба, як це зображено на рис.18. В обидвох випадках атоми заліза не є безпосередніми сусідами.

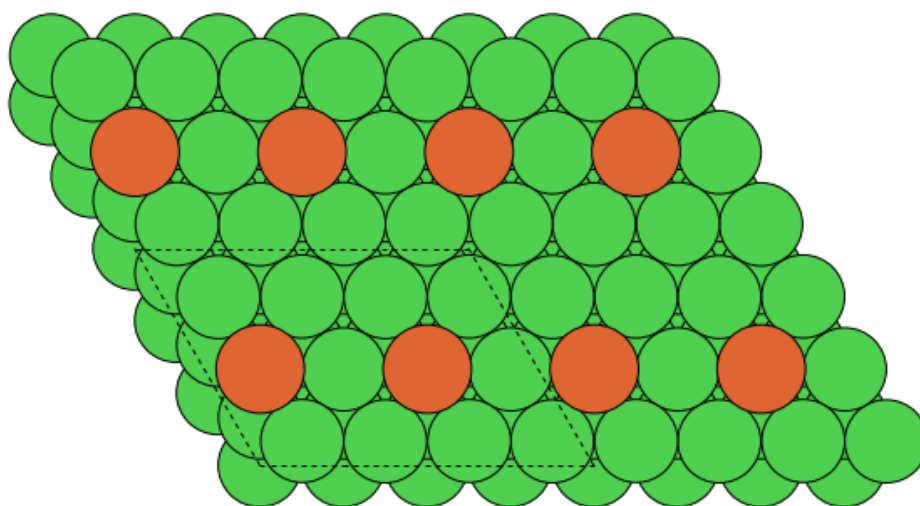


Рис. 17. Саб розміром 4 x 3 x 1 повторений 2 на 2 на 1, вигляд в площині XOY.

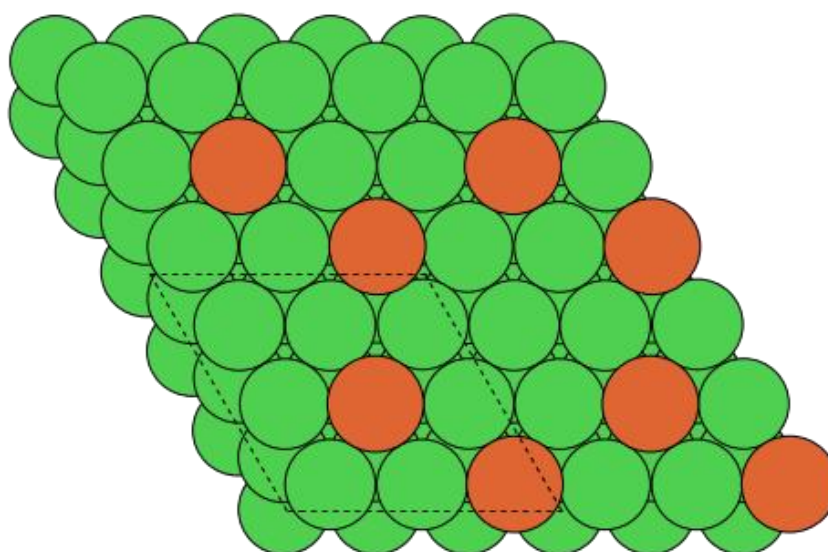


Рис. 18 Саб розміром 3 x 3 x 1 повторений 2 на 2 на 1, вигляд в площині XOY.

Саб на рис. 19 складається з 34-х атомів нікелю та 2-х атомів заліза, а зображений на рис. 3 з 25-ти атомів нікелю та 2-х атомів заліза. Обидва слаби мають три шари металу.

На рис. 18 та 19 зображений адсорбований CO_2 на поверхні сплаву після оптимізації геометрії. В першому випадку зв'язки CO подовжені до 1,29 Å (1,18 Å для CO в газі), кут 129 градусів, а другому випадку зв'язки CO подовжені до 1,3 Å та 1,23 Å (1,18 Å для CO в газі), кут 133 градуси. Отже спостерігається дестабілізація CO зв'язку. Енергія адсорбції для першого випадку становить -56 кДж/моль, а для другого -22 кДж/моль. Це суттєво вище ніж для енергії адсорбції на чистому нікелю в тих самих позиціях: - 4 кДж/моль для першого та -1,5 кДж/моль для другого випадку.

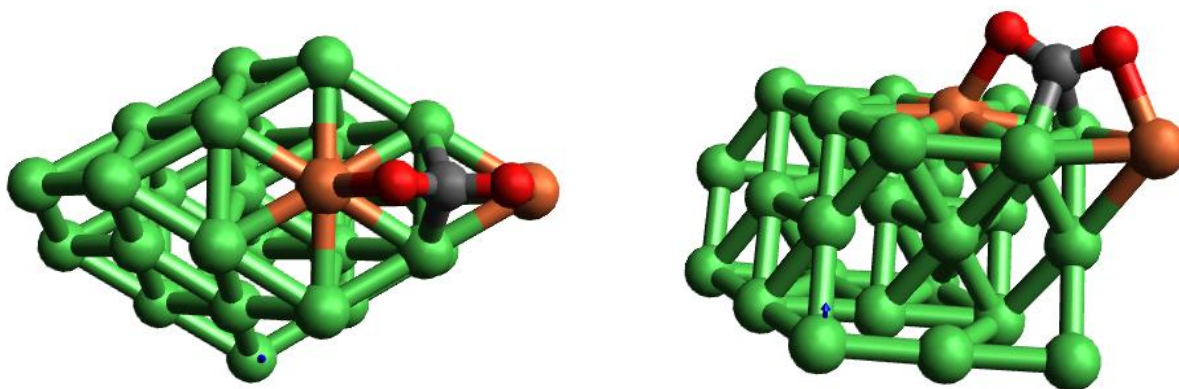


Рис. 18. Адсорбція CO_2 на слабій $3 \times 3 \times 1$.

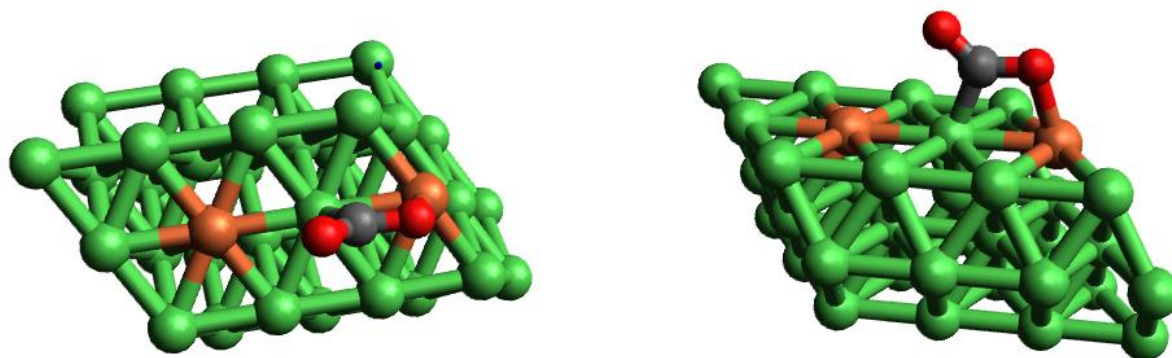


Рис.19 . Адсорбція CO_2 на слабій $4 \times 3 \times 1$.

3.3 Адсорбція водню на нікель-залізному сплаві

Адсорбція водню на нікель-залізному сплаві повторює поведінку адсорбції водню на чистому нікелі. При невеликому ступені заповнення водень не адсорбується на залізі, а займає так звані fcc та hcp позиції на поверхні (рис.20.).

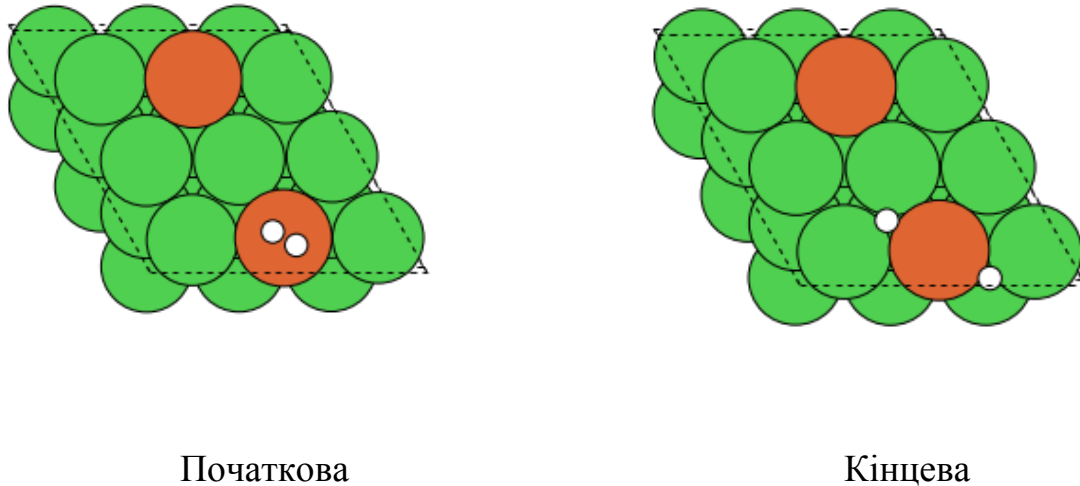


Рис. 20. Початкова та кінцева геометрії моделі адсорбції молекули водню.

Енергія адсорбції становить $-106,7$ кДж/моль, а на чистому нікелі еквівалентна позиція мала енергію адсорбції $-109,8$ кДж/моль. Водень адсорбується дисоціативно при невеликих ступенях заповнення поверхні.

При заповненні всіх fcc та hcp позицій (рис.21 та рис.22) енергія адсорбції для слабу $3 \times 3 \times 1$ складає $-117,8$ кДж/моль, а для слабу $4 \times 3 \times 1$ складає $-106,1$ кДж/моль. Енергія адсорбції і коадсорбції практично однакові. Це можна пояснити, що відстань між атомами водню велика: $2,35-2,5$ А, і вони геть не взаємодіють один з одним. Можна припустити, що це ступінь заповнення який не перевищує значення $0,5$.

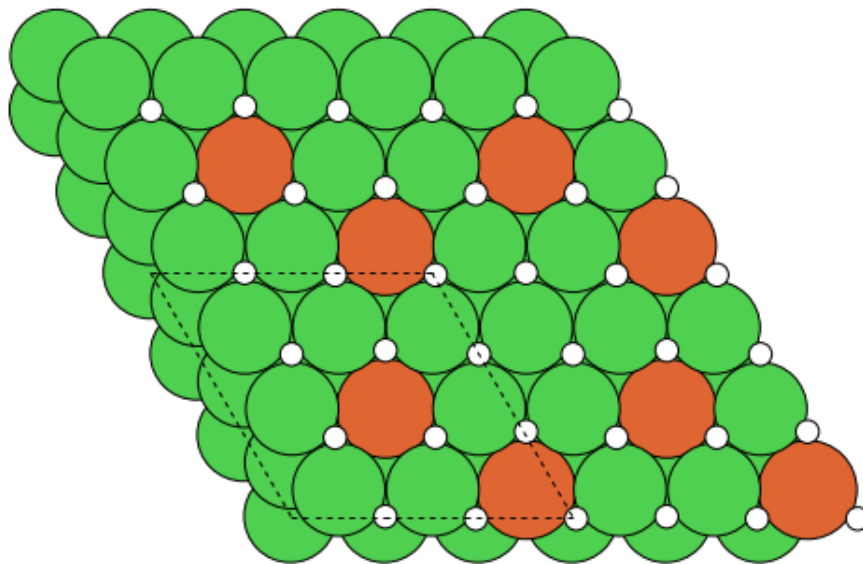


Рис. 21. Заповнення всіх можливих fcc та hcp позицій при дисоціативній адсорбції водню на слабі 3 x 3 x 1.

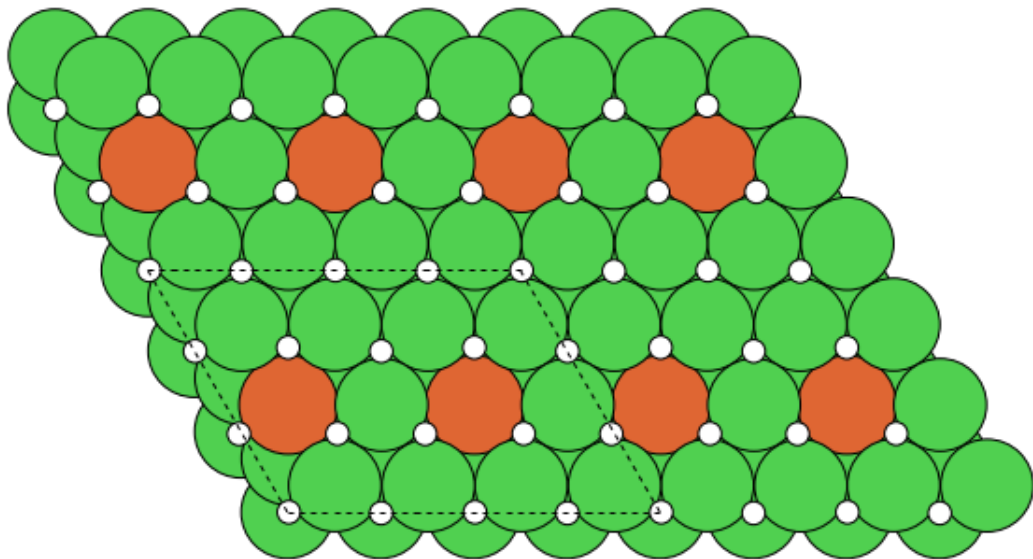
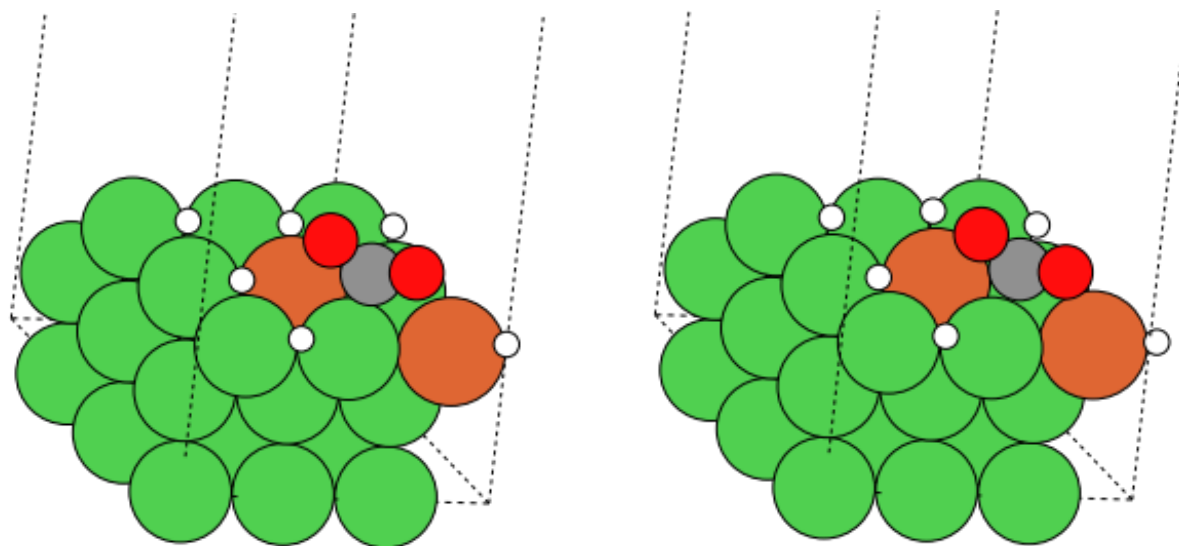


Рис. 22. Заповнення всіх можливих fcc та hcp позицій при дисоціативній адсорбції водню на слабі 4 x 3 x 1.

3.4. Взаємодія CO₂ та водню на поверхні нікель-залізного сплаву

Якщо вважати, що поверхня зразку вже заповнена повністю або майже повністю адсорбованим воднем, тоді CO₂ не адсорбується на поверхні, але може вступати в взаємодію та утворювати проміжні сполуки, дисоціювати тощо. Насправді вибір є дуже широкий: наприклад CO₂ вже адсорбований, або розпався на атоми, а потім реагує з воднем з газової фази; в присутності чи при відсутності адсорбованого водню на поверхні, або інших атомів тощо; поверхня заповнена частково чи повністю воднем, а CO₂ приходить з газової фази і так надалі. Наразі в цьому дослідженні був обраний випадок коли водень вже є на поверхні зразка.

На зображеній моделі на рис. 23 відстані між атомами карбону та кисню в молекулі CO₂ та атомами водню досить великі. Взаємодії між молекулами практично немає, хоча дещо зміщаються атоми металу при їхній спільній адсорбції.

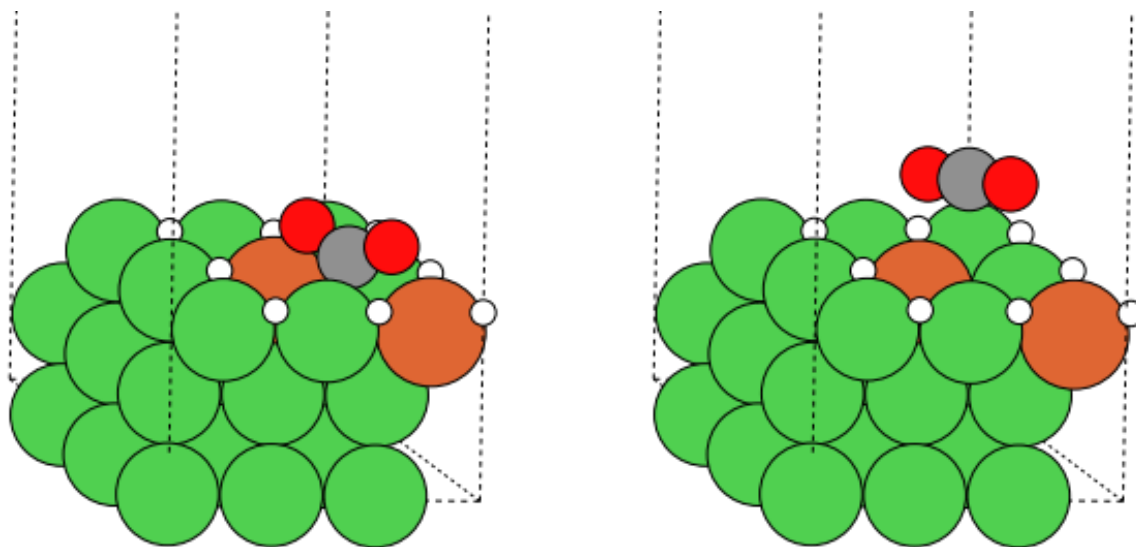


Початкова геометрія

Рівноважна геометрія

Рис. 23. Модель соадсорбції CO₂ при заповненій поверхні воднем в присутності 6 атомів водню.

При моделюванні взаємодії, що зображена на рис.24, можна побачити що CO₂ не адсорбується на поверхні.



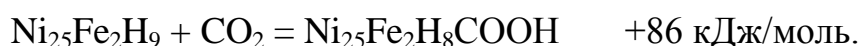
Початкова геометрія

Рівноважна геометрія

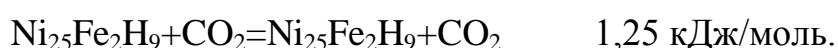
Рис. 24. Модель взаємодії CO₂ при заповненій поверхні воднем в присутності 8 атомів гідрогену.

На інших моделях, що зображені на рис. 25-27 можна побачити різні варіанти таких взаємодій. В цих моделях всі найвигідніші для адсорбції водню позиції (hcp та fcc) заповнені, а разом це 9 атомів гідрогену на поверхні сплаву.

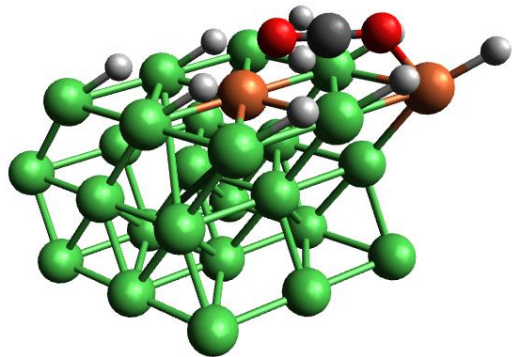
На рис. 25 зображений результат взаємодії CO₂ з газової фази з преадсорбованим воднем на сплаві: утворилася карбоксильна група COOH зв'язана через атом карбону з атомом нікелю. Зв'язок CO має довжину 1,228 А, CO в COH 1,365 А, OH зв'язок 0,997 А. Типові довжини цих зв'язків складають 1,22, 1,35 та 0,953 А відповідно. Тепловий ефект реакції:



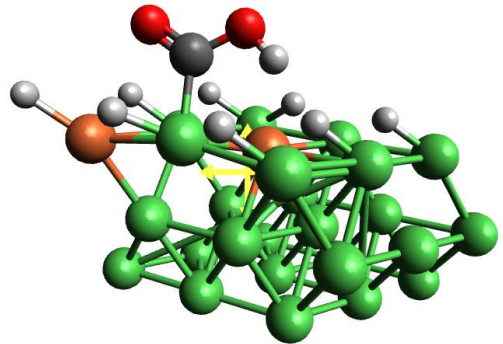
На рис. 26 зображений результат взаємодії CO₂ з газової фази з преадсорбованим воднем на сплаві. Тепловий ефект реакції:



Це слабенька фізична адсорбція за рахунок ВанДер-Ваальсових сил.

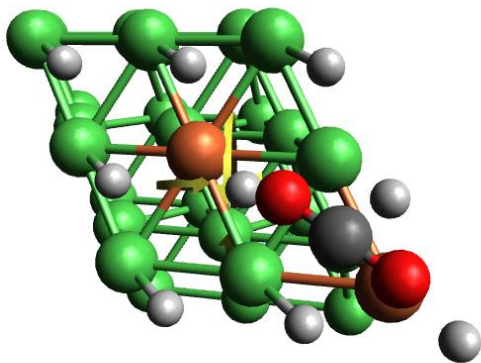


Початкова геометрія

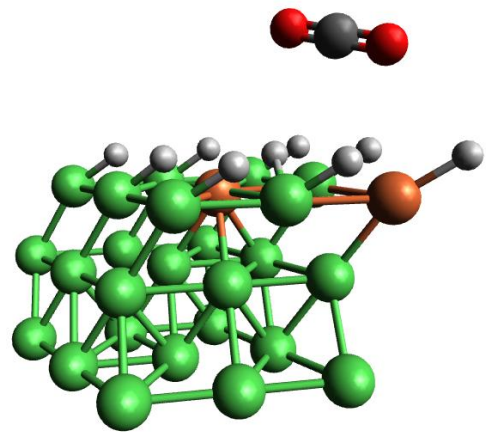


Рівноважна геометрія

Рис. 25. Модель взаємодії CO2 при заповненій поверхні воднем в присутності 9 атомів гідрогену. Варіант 1.

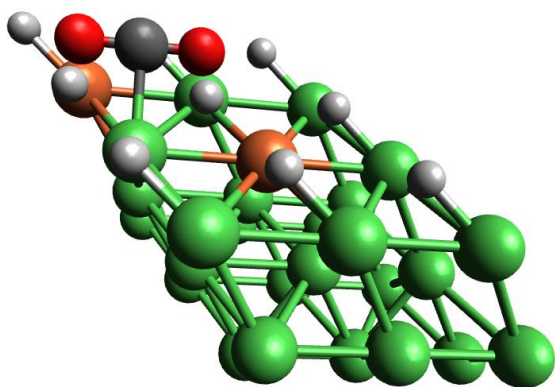


Початкова геометрія

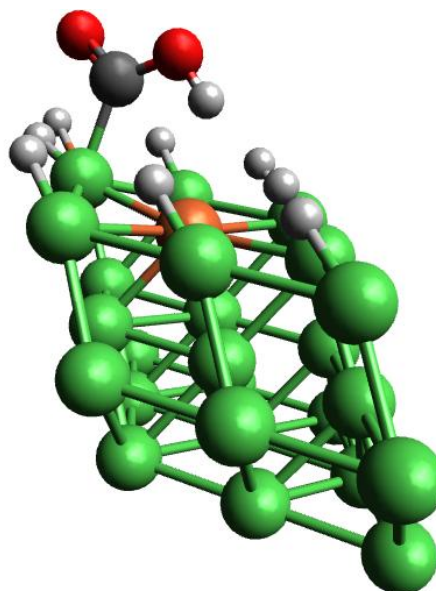


Рівноважна геометрія

Рис. 26. Модель взаємодії CO2 при заповненій поверхні воднем в присутності 9 атомів гідрогену. Варіант 2.



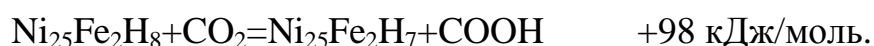
Початкова геометрія



Рівноважна геометрія

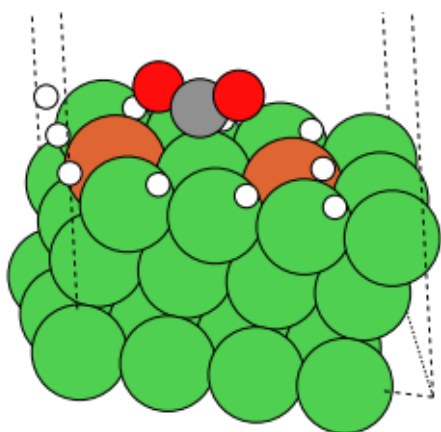
Рис. 27. Модель взаємодії CO₂ при заповненій поверхні воднем в присутності 9 атомів гідрогену. Варіант 3.

На рис. 27 зображений результат взаємодії CO₂ з газової фази з преадсорбованим воднем на сплаві: утворилася карбоксильна група COOH зв'язана через атом карбону з атомом нікелю. Зв'язок CO має довжину 1,225 А, CO в COH 1,361 А, OH зв'язок 0,994 А. Тепловий ефект реакції:

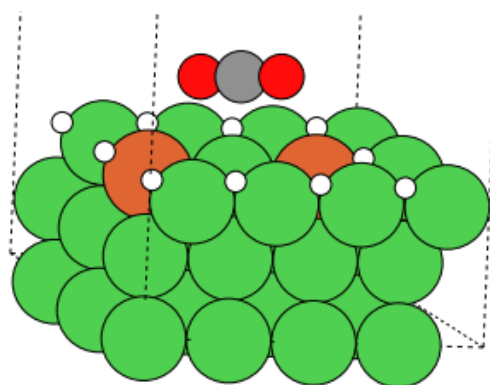


На рис.28 зображена модель подібна до моделі зображеної на рис.23, але це на слабій розміром 4 x 3 x 1. Можливо початкова геометрія була вибрана невдало, оскільки CO₂ без водню адсорбується трохи в іншій формі, але як можна побачити адсорбції не відбувається. Схожа картина і для моделі зображеної на рис.29.

Отже, водень може блокувати поверхню сплаву. CO₂ може, хіба що, вступити в реакцію з адсорбованим воднем подолавши активаційний бар'єр подібно моделям наведеним на рис. 25 та 27.

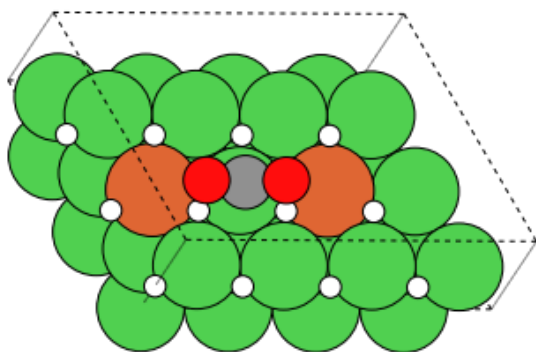


Початкова геометрія

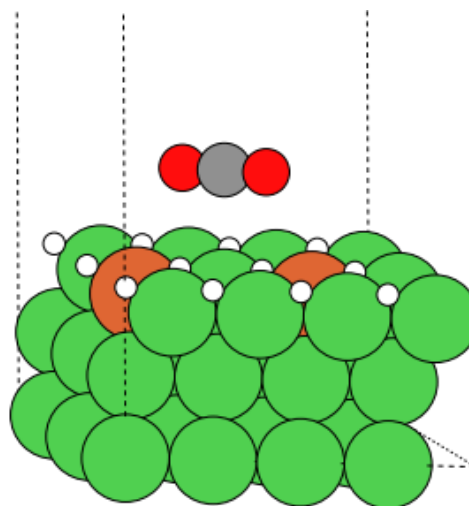


Рівноважна геометрія

Рис. 28. Модель взаємодії CO₂ при заповненій поверхні воднем в присутності 10 атомів гідрогену на слабій розміром 4 x 3 x 1.



Початкова геометрія



Рівноважна геометрія

Рис. 29. Модель взаємодії CO₂ при заповненій поверхні воднем в присутності 12 атомів гідрогену на слабій розміром 4 x 3 x 1.

ВИСНОВКИ

Розрахунки підтверджують.

1. При заміщенні частини атомів нікелю залізом зберігається ГЦК решітка нікелю, але збільшується ребро кристалічної решітки.
2. Атоми заліза не кластеризуються (не групуються) (різниця в 50-70 кДж/моль порівняно з одиночним залізом)
3. Залізо має тенденцію до розміщення в об'ємі, а не на поверхні (Різниця енергій в кДж/моль (2Fe) — 39,5; (1Fe) — 16,6; (0Fe) — 0.). Це значна різниця.
4. Адсорбція CO_2 на поверхні Ni-Fe міцніша ніж на чистому нікелі в 10 разів (-36 та -18 кДж/моль, проти аналогів на чистому нікелі -4 та -1,5 кДж/моль). Втім геометрія адсорбату дуже схожа на ту, яка реалізується на чистому нікелі. Зв'язки CO подовжені (дестабілізовані), але до самочинної дисоціації на CO та O це не призводить.
5. Адсорбція водню на поверхні Ni-Fe така сама як на нікелі — дисоціативна адсорбція, з практично такою ж енергією адсорбції, близько - 100 кДж/моль. (Ступінь заповнення невідома. Напевне близько 0,5. Заповнені самі енергетично вигідні місця. Напевне заповнення відбувається далі й з'являються менш енергетичні форми адсорбції, які фіксуються експериментально.)
6. Присутність водню на поверхні заважає адсорбції CO_2 . Принаймні 1/3 місць (з тих самих вигідних) має бути вільна щоби він самочинно адсорбувався. (Нехай 9 атомів площинка (майданчик) — 9 місць адсорбції водню, при 3 вільних є соадсорбція). Інакше CO_2 не хемосорбується, хіба що вступає в реакцію. Якщо CO_2 вступає в реакцію утворюється карбоксильна група прив'язана до атому нікелю.

Літературний огляд

- 1) Te Sabatier system. NASA (12 May 2011); https://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/news/sabatier.html
- 2) Sreenivasulu, Sreedhar, Reddy and Raghavan, “ Stability and Carbon Capture Enhancement by Coal-Fly-Ash-Doped Sorbents at a High Temperature” *Energy Fuels* 2017, 31, 1, 785–794. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02721>
- 3) Adem Sreedhar, Neelakanta Reddy, Qui Thanh Hoai Ta, Eunbin Cho, Jin-Seo Noh “Highly supportive hydrogen peroxide as a hole scavenger to improve the visible light water splitting activity of flake-like Co-doped ZnO thin films”, *Solar Energy* (2019), Volume 191, Pages 151-160
- 4) Charlotte Vogt, Matteo Monai, Gert Jan Kramer & Bert M. Weckhuysen «The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space, *Nature Catalysis* volume 2, pages188–197(2019)
- 5) Agnelli, M., Swaan, H.M., Marquez-Alvarez, C., Martin, G.A. and Mirodatos, C. (1998). CO Hydrogenation on a Nickel Catalyst. *Journal of Catalysis*, 175(1), pp.117–128.
- 6) D.C. Upham, A.R. Derk, S. Sharma, H. Metiu, E.W. McFarland, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015)
- 7) J. Xu, X. Su, H. Duan, B. Hou, Q. Lin, X. Liu, X. Pan, G. Pei, H. Geng, Y. Huang, *J. Catal.* 333 (2016), 227-237
- 8) J. L. Falconer and A. E. Zagli, *J. Catal.*, 1980, 62, 280–285.
- 9) G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 1982, 77, 460–472.
- 10) D. E. Peebles, D. W. Goodman and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 4378–4387.
- 11) M. Marwood, R. Doepper and A. Renken, *Appl. Catal., A*, 1997, 151, 223–246.
- 12) A. L. Lapidus, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, L. A. Tishkova, Y. A. Agafonov and T. N. Myshenkova, *Pet. Chem.*, 2007, 47, 75–82.
- 13) S. Fujita, H. Terunuma, H. Kobayashi and N. Takezawa, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1987, 33, 179–184.
- 14) C. Schild, A. Wokaun and A. Baiker, *J. Mol. Catal.*, 1990, 63, 243–254.
- 15) Vogt, C. et al. Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel. *Nat. Catal.* 1, 127–134 (2018).
- 16) Heine, C., Lechner, B. A. J., Bluhm, H. & Salmeron, M. Recycling of CO₂: probing the chemical state of the Ni(111) surface during the methanation reaction with ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 13246–13252 (2016).
- 17) Silaghi, M., Comas-Vives, A. & Copéret, C. CO₂ activation on Ni/γ-Al₂O₃ catalysts by first-principles calculations: from ideal surfaces to supported nanoparticles. *ACS Catal.* 6, 4501–4505 (2016).

- 18) R. M. Watwe, H. S. Bengaard, J. R. Rostrup-Nielsen, J. A. Dumesic and J. K. Norskov, *J. Catal.*, 2000, 189, 16–30.
- 19) Ackermann, O. Robach, C. Walker, C. Quiros, H. Isern and S. Ferrer, *Surf. Sci.*, 2004, 557, 21–30.
- 20) P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864–B87119
- 21) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 1965, 140
- 22) J. P. Perdew, and S. Kurth, 1998, in *Density Functionals: Theory and Applications*, edited by D. Joubert (Springer, Berlin)

- 23) S. J. Choe, H. J. Kang, S. J. Kim, S. B. Park, D. H. Park and D. S. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2005, 26, 1682–1688.

- 24) Generalized Gradient Approximation Made Simple John P. Perdew, Kieron Burke,* Matthias Ernzerhof Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University

- 25) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 1965, 141

- 26) Runge E and Gross E K U 1984 Density-functional theory for time-dependent systems *Phys. Rev. Lett.* 52

- 27) Phillips J C and Kleinman L 1959 New method for calculating wavefunctions in crystals and molecules *Phys.Rev.*116

- 28) Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A and Joannopoulos J D 1992 Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients *Rev. Mod. Phys.* 64

- 29) Blochl P E, Först C J and Schimpl J 2003 The projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wavefunctions *Bull. Mater. Sci.* 26

- 30) Abas Mohsenzadeh, Computational studies of nickel catalysed reactions relevant for hydrocarbon gasification Swedish Centre for Resource Recovery University of Borås 2015

- 31) D.S. Newsome, The water-gas shift reaction, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 21 (1980) 275-318.
- 32) H. Behner, W. Spiess, G. Wedler, D. Borgmann, *Surf. Sci.* 175 (1986) 276
- 33) Weinberg, W., and Merrill, R., *Surf. Sci.* **33**, 493 (1972).
- 34) Weinberg, W., and Merrill, R., *Surf. Sci.* **39**, 206 (1973).
- 35) **Meng Hsiung Weng, Hsin-Tsung Chen, Kinetics and Mechanisms for the Adsorption, Dissociation, and Diffusion of Hydrogen in Ni and Ni/YSZ Slabs: A DFT Study**
Langmuir 2012, 28, 5596–5605
- 36) David J. Klinker II, Steffen Wilke, and Linda J. Broadbelt A Theoretical Study of Carbon Chemisorption on Ni(111) and Co(0001) Surfaces Received January 12, 1998;
- 37) Tomasz Panczyk,*,† Pawel Szabelski Hydrogen Adsorption on Nickel (100) Single-Crystal Face. A Monte Carlo Study of the Equilibrium and Kinetics
March 29, 2005
- 38) Sang Joon Choe, Hae Jin Kang, Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study
April 19, 2005
- 39) Andrii V. Yatsymyrskyi, Elena V. Ischenko, DFT Study of H₂, H₂O, and O₂ Adsorption on Ni(111) Surface *Department of physical chemistry Chemical Faculty of the Taras Shevchenko National University of Kyiv*
Kyiv, Ukraine
- 40) A. Mohsenzadeh, T. Richards, K. Bolton, “DFT study of the water gas shift reaction on Ni(111), Ni(100) and Ni(110) surfaces,” *Surface Science*, vol. 644, p.p. 53-63, February 2016.
- 41) D.-B. Cao et al., “CO₂ dissociation on Ni (211),” *Surface Science*, vol. 603, p.p. 2991–2998, August 2009.

- 42) 18. S.-G. Wang, D.-B. Cao, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, "CO₂ Reforming of CH₄ on Ni(111): A Density Functional Theory Calculation," J. Phys. Chem. B, vol.110, No. 20, p.p. 9976-9983, May 2006.