

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация

С помощью квантово-химических расчетов произведена попытка найти первое переходное состояние реакции каталитического гидролиза дегидрирования амминборана (NH_3BH_3) на поверхностях металлов (Ni, Co, Cu). Исследован процесс адсорбции и диссоциации H_2O на поверхности оксидов и оксидов с анионными вакансиями (Co_3O_4 , CuO). Полученные структуры были использованы для построения стартовой и конечной геометрий, необходимых для оптимизации первого переходного состояния. Результаты расчетов показали необходимость учета вклада оксидной фазы в катализ.

2. Тема работы

Исследование каталитического гидролиза амминборана

3. Состав коллектива

1. Бутенко Владислав Романович, студент 5 курса специалитета ФЕН НГУ
2. Комова Оксана Валентиновна, кандидат химических наук, научный сотрудник Группы исследования гидридных соединений ИК СО РАН

4. Информация о гранте

Работа не поддерживается грантом.

5. Научное содержание работы 5.1.

Постановка задачи

Работа направлена на определение механизма гидролиза амминборана на металл/оксидном катализаторе. Предполагается, что полученные результаты позволят определить эффективность этого катализатора в каталитическом гидротермолизе амминборана, так как гидролиз является одной из стадий этого процесса.

5.2. Современное состояние проблемы

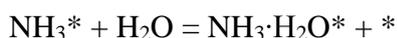
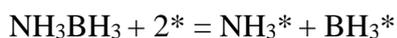
С развитием вычислительных подходов были предложены альтернативные механизмы с более сложными структурами активированных комплексов [1,2]. Их формирование рассматривали как стадии, лимитирующие скорость реакции (ЛСР). К примеру, механизм, представленный на рисунке 2, предполагает на первом этапе разрыв связи В–N, за которым следует гидролиз образующегося промежуточного ВН_3 . Эту концепция была развита в дальнейшем в работе [3], где предложили процесс, основанный на расчетах DFT, в котором частицы $\text{ВН}_3\text{ОН}^-$ и NH_4^+ образуются в качестве промежуточных продуктов, а далее следует атака соседних адсорбированных молекул воды с образованием H_2 (рисунок 3). В этом случае процесс образования промежуточных соединений $\text{ВН}_3\text{ОН}^-$ и NH_4^+ является ЛСР

В 2020 г [4] при исследовании гидролиза АВ на NiCu сплавах было высказано другое предположение, что разрывы связей В–Н и О–Н являются начальными стадиями гидролиза АВ, приводящими к образованию промежуточных соединений М–Н (металл-гидридный Н из $-\text{ВН}_3$) и М–Н⁺ (металл и протонный Н⁺ из H_2O), соответственно. Предложенный механизм был подтвержден расчетами DFT и исследованием состава выделяющегося газа масс-спектрометрией *in situ* при использовании изотоп-меченных реагентов. Было показано, что по ходу протекания реакции выделяются молекулы водорода, образованные: (I) двумя атомами Н из $-\text{ВН}_3$, (II) двумя атомами Н из H_2O и (III) смешанными атомами Н из $-\text{ВН}_3$ и H_2O . Согласно [2], $\text{NH}_3\text{ВН}_2^*$, формирующийся в результате диссоциативной адсорбции АВ на поверхности Ru (14), реагируют с водой с образованием $\text{NH}_3\text{ВН}_2\text{ОН}$ и H^* . Данное взаимодействие авторы отнесли к ЛСР стадии. Таким образом, этот механизм также предполагал, что разрыв связи В–Н является первым этапом реакции.

С развитием вычислительной химии были предложены также и другие варианты протекания реакции. Например, в [5] механизм каталитического гидролиза АВ на отдельных атомах Pt, нанесенных на окисленный графен, исследовали с использованием DFT расчетов (рисунок 4). Установили, что данный катализатор преимущественно активирует связи В–Н в $\text{NH}_3\text{ВН}_3$, что приводит к высвобождению первой молекулы водорода двумя отщепленными атомами Н от связей В–Н. Затем образующийся $^*\text{ВННН}_3$ взаимодействуют с двумя молекулами H_2O , что приводит к процессу гидролиза. Взаимодействие $^*\text{ВННН}_3$ с первой молекулой H_2O определено как ЛСР стадия с энергетическим барьером 16,1 ккал/моль. Обе присоединенные молекулы воды последовательно отщепляют по одному атому водорода, образуя $\text{NH}_3\text{ВН}(\text{ОН})_2$, в котором В–Н связь может легко реагировать с водой без необходимости использования катализатора. Два поверхностных атома водорода, высвобождаемые в процессе гидролиза, могут рекомбинировать и снова адсорбироваться на катализаторе, что позволяет восстановить катализатор.

Таким образом из анализа литературы следует, что предположения о механизме протекания процесса каталитического гидролиза АВ сводятся к механизмам I и II.

Механизм I:



...

Механизм II:



...

Авторы работы [6] в 2016 г провели серию экспериментов для определения наиболее вероятного механизма. Если бы механизм I был правдой, то увеличение концентрации NH_4^+ привело бы к смещению равновесия в сторону реагентов, что привело бы к снижению скорости реакции. Однако экспериментальные результаты показали, что увеличение концентрации NH_4^+ не приводит к существенному изменению скорости образования водорода, что свидетельствует о несостоятельности концепции диссоциативной адсорбции NH_3BH_3 за счет разрыва связи B-N. С другой стороны, ЛСР стадия в рамках механизма II все еще оставалась не установленной.

5.3. Подробное описание работы включая используемые алгоритмы

Для каждого исследуемого вещества была выбрана наиболее стабильная поверхность – в случае металлов (Co, Cu, Ni) и CuO – 111, для Co_3O_4 была выбрана поверхность 311. Размеры ячеек начальных структур составляли: $a=b=9,9159 \text{ \AA}$ и $c=25,0 \text{ \AA}$ для Ni(111); $a=b=9,95904 \text{ \AA}$ и $c=25,0 \text{ \AA}$ для Co(111); $a=b=10,24248 \text{ \AA}$ и $c=25,0 \text{ \AA}$ для Cu(111); $a=9,85413 \text{ \AA}$, $b=11,37858 \text{ \AA}$ и $c=25,0 \text{ \AA}$ для Co_3O_4 ; $a=11,75561 \text{ \AA}$, $b=12,03790 \text{ \AA}$ и $c=25,0 \text{ \AA}$ для CuO. В ходе расчета все атомы расслаблены и способны перемещаться по объему ячейки. Объем ячейки фиксирован.

Адсорбция H_2O на поверхности металлов и оксидов была изучена с помощью расчетов теории функционала плотности (DFT), выполненных в рамках обычного формализма Кона-Шэма с использованием базиса плоских волн с отсечкой кинетической энергии 350 эВ. Функционал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) GGA приближения (обобщенного градиента) был выбран для расчета обменно-корреляционного потенциала, пренебрегая Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Влияние атомных ядер на электронную плотность было учтено с помощью PAW (проецируемой плоской волны). Для интегрирования в обратном пространстве использовалась сетка Монкхорста-Пака ($2 \times 2 \times 1$ k - точек). Алгоритм сопряженного градиента с энергетическим критерием 1×10^{-5} эВ использовался для сходимости положения атомов, гарантируя, что силы будут меньше $2 \cdot 10^{-2}$ эВ/Å.

Энергия адсорбции ($E_{\text{адс}}$) между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента вычислялась следующим образом:

$$E_{\text{адс}} = [E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}})], \quad (9)$$

где E_{AB} - это полная энергия поверхности с адсорбированной молекулой A, E_{A} - полная

энергия молекулы адсорбата, а E_B - полная энергия оптимизированной поверхности адсорбента. По результатам предварительных расчётов были исключены структуры, не достигшие порога схождения или проигрывающие по энергии перед аналогичными.

Энергия (ΔE) диссоциативной адсорбции была рассчитана следующим образом:

$$\Delta E = E_{FS} - E_{IS}, \quad (11)$$

где E_{IS} и E_{FS} - энергии начального и конечного состояний системы, соответственно.

Расчет энергий активации был осуществлен с использованием метода эластичной ленты с восходящим изображением (NEB-CI), где предоптимизированные структуры были использованы в качестве начальных и конечных точек расчета по стадии реакции. Расчеты проводились до тех пор, пока величина сил, ортогональных координате реакции, не стала меньше $0,1 \text{ эВ/\text{Å}}$. Для минимизации сил использовался оптимизатор Quick-Min. Для верификации полученных результатов был проведен анализ частот колебаний, получена единственная мнимая частота в седловой точке для каждой рассчитываемой системы.

Энергия активации была рассчитана по формуле:

$$E_a = E_{TS} - E_{IS}, \quad (12)$$

где E_{TS} - энергия переходного комплекса.

Анализа Бадера был проведен с использованием кода группы профессора G. Henkelman [7].

Этот код позволяет получить информацию о критических точках электронной плотности.

5.4. Полученные результаты

Структурные изменения $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ с анионными вакансиями рассмотрены с позиции DFT расчетов. Так при изучении поверхности Co_3O_4 (Fm3m) 311 рассмотрены две позиции для кислородных вакансий. Показано, что появление Vo вызывает уменьшение длин связей ближайшего окружения Co, что отражается на объеме всей ячейки. Так, при появлении Vo_1 и Vo_2 суммарная длина всех связей в рамках указанной ячейки уменьшается на 6,9% и 5,7% соответственно. Важно отметить, что Vo_1 также характеризуется большей энергией формирования 2,46 эВ против 1,56 эВ для Vo_2 , что говорит о более вероятном появлении Vo в окружении Co^{3+} чем в тетраэдрическом кислородном окружении Co^{2+} .

Как и ожидалось, формирование Vo в структуре Co_3O_4 приводит к увеличению электронной плотности на атомах Co, находящихся рядом с Vo. Полагаем, что это является причиной повышения температуры восстановления $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ водородом после его обработки в растворе гидрида.

Для понимания механизма гидролиза на восстановленном катализаторе сначала был изучен процесс диссоциативной адсорбции воды и AB на наиболее стабильной поверхности металлов (Cu, Co, Ni 111). Ni взят в качестве металла сравнения. Установлено, что адсорбция воды на поверхности металлов характеризуется малыми изменениями геометрии как самой металлической поверхности, так и молекулы адсорбата. При этом значения $E_{\text{адс}}$ увеличиваются в ряду: Ni > Co > Cu (Таблица 1), а в случае AB, рост $E_{\text{адс}}$ происходит в ряду: Co > Ni > Cu. Масштаб изменения величин $E_{\text{адс}}$ более весомый в случае адсорбции AB, что, в свою очередь, отражается в более заметных изменениях геометрии адсорбированной молекулы (Таблица 1).

Таблица 1. Значения энергии адсорбции ($E_{\text{адс}}$) для воды и амминборана и изменение параметров связи молекул адсорбатов на поверхностях металлов

Металл	$E_{\text{адс}}$ воды, эВ	M-O, Å	H-O-H, °	$E_{\text{адс}}$ AB, эВ	M-H, Å	H-B-H, °
Co	-0,2977	2,228	105,5	-2,451	1,612	142,7
Ni	-0,3118	2,167	105,6	-1,864	1,594	137,2
Cu	-0,2349	2,349	105,0	-1,233	1,814	115,6
$\text{H}_2\text{O}/ \text{NH}_3\text{BH}_3$			104,4			113,4

С использованием предоптимизированных начальных и конечных состояний (рисунок 1), методом интерполяции, построен реакционный профиль реакции разрыва O-H связи. Методом NEB-CI найдены локальные максимумы по координате реакции и определены E_a реакции для каждого металла. По результатам расчетов построена корреляция Бренстеда-Эванса-Поляни (БЭП) между энергиями реакции (ΔE) и E_a (рисунок 2) [8].

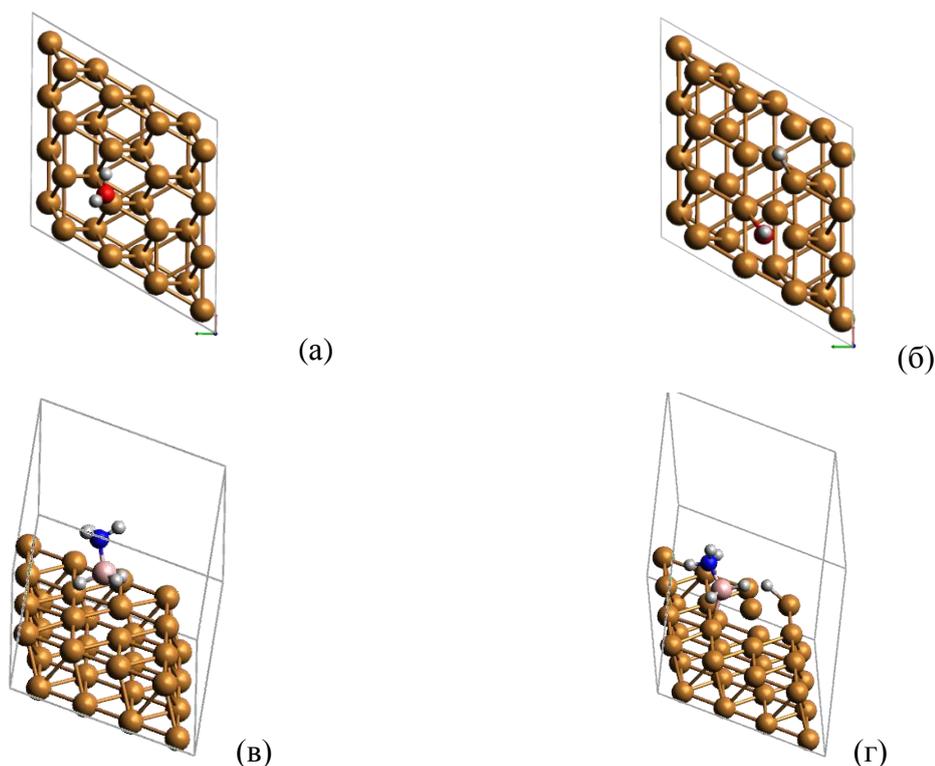
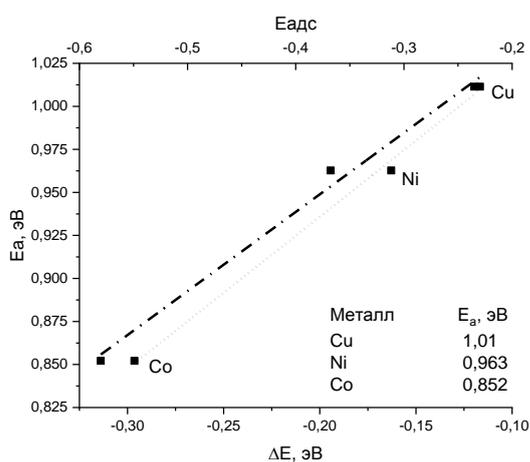


Рисунок 1. Геометрии начального (а) и конечного (б) состояний диссоциативной адсорбции H_2O и начального (в) и конечного (г) состояний диссоциативной адсорбции NH_3BH_3 на поверхности Cu 111 при поиске переходного состояния методом NEB-СI. Зависимость БЭП позволяет количественно оценить активности катализаторов и оптимизировать поиск подходящего катализатора путем исследования генеральной зависимости:

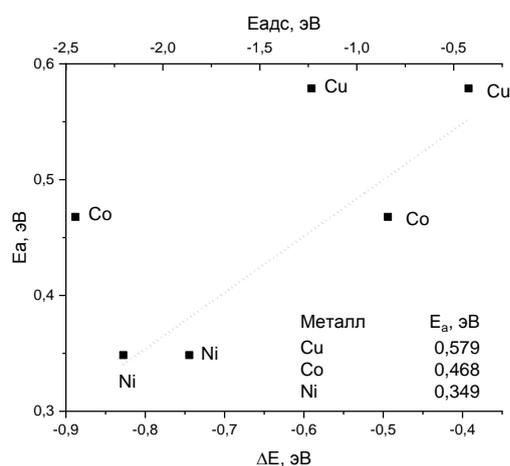
$$E_a = a \cdot \Delta E + b \quad (13)$$

где E_a - энергии активации, ΔE - энергия реакции, a и b представляют коэффициенты, отвечающие за электронный и геометрический эффекты.

Электронный эффект характеризуется наклоном кривой (рисунок 2) и связан с различным составом активных металлических центров M (111), имеющих различную локальную электронную структуру, и, следовательно, обуславливающую разное взаимодействие с промежуточными продуктами H_2O^* , N^* , OH^* . В свою очередь геометрический эффект отвечает за смещение графика, и обуславливается геометрией переходного состояния. Таким образом, для реакций с близкой структурой переходного комплекса коэффициент b остается постоянным. Стоит отметить, что применимость БЭП корреляции возможна только в рамках одной геометрии переходного комплекса. Поэтому, эта корреляция дает возможность прогнозирования эффективности тех или иных катализаторов, характеризующихся аналогичным механизмом разрыва O-H связи, и, следовательно, обладающих схожей геометрией поверхности катализатора и образующегося переходного комплекса.



(a)



(б)

Рисунок 2. Корреляции между ΔE и E_a (зависимость БЭП-точки) и между $E_{\text{адс}}$ и E_a (принцип Сабатье-пунктир) для реакции диссоциативной адсорбции (а) H_2O , (б) NH_3BH_3 на поверхности металлов

Полученные данные (рисунок 2) действительно говорят о высокой эффективности Co в качестве центра диссоциации как АБ, так и H_2O относительно более слабой активности меди в этих процессах.

Построенные корреляции (рисунок 2) указывают на области значений ΔE , соответствующие более оптимальному составу катализатора, а именно $\Delta E < -0,3$ эВ для реакции активации воды и $\Delta E < -0,8$ эВ для реакции активации АБ. При этом наблюдается обсуждаемая ранее зависимость между $E_{\text{адс}}$ и E_a для разрыва О-Н в молекуле воды (рисунок 2 а). Для реакции разрыва В-Н связи в молекуле АБ, по полученным результатам, однозначно сделать аналогичный вывод нельзя (рисунок 2 б). Проблемой при анализе последней зависимости также является недостаточность литературных данных по DFT моделированию процессов активации АБ и других БСГ на поверхности катализаторов.

Однако, как было показано ранее, в ходе реакции гидролиза БСГ не вся оксидная композиция восстанавливается, поэтому была рассчитана реакция диссоциации воды на поверхностях оксидов (рисунок 3). Как и следовало ожидать, энергии активации разрыва О-Н связи воды на поверхности оксидов меньше, чем величины, полученные на металлических кластерах (таблица 2). В первую очередь это связано с большей степенью поляризованности поверхности оксида, что позволяет атомам металла координировать кислород воды, а атомам кислорода связываться водородной связью с адсорбирующейся водой. Такие взаимодействия приводят сначала к удлинению связей О-Н, а затем к их разрыву.

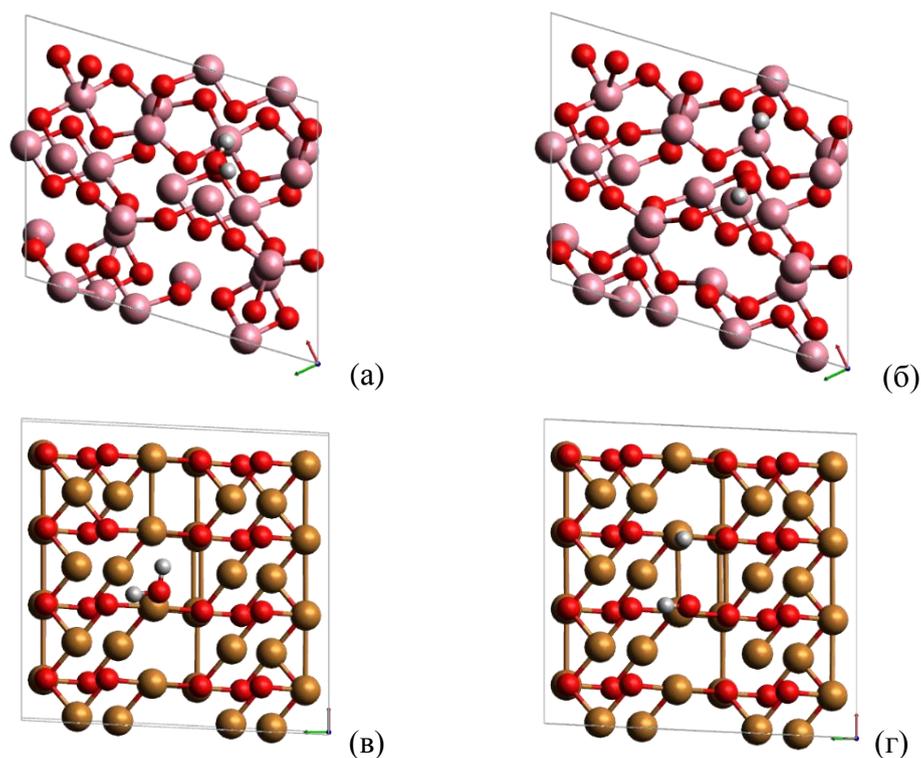


Рисунок 3. Геометрии начального (а, в) и конечного (б, г) состояний пути NEB-Cl диссоциативной адсорбции воды на поверхности Co_3O_4 311 (а, б) и CuO 111 (в, г)

Сравнивая полученные результаты для Co_3O_4 и CuO , можно заметить существенную разницу в конечных оптимизированных структурах. В то время как для оксида кобальта разрыв воды спровоцировал образование двух приповерхностных OH^* групп, а аналогичный разрыв воды на поверхности оксида меди приводил к образованию одной OH^* группы и одному H^* адсорбированному на атоме меди.

Диссоциативная адсорбция воды была также рассмотрена в контексте формирующихся в структуре оксидов анионных вакансий под действием реакционной среды. Установлено, что такие центры наиболее предпочтительны для адсорбции воды (таблица 2), и разрыв O-H связи молекулы воды характеризуется меньшими значениями E_a , чем в случае исходных оксидов. Показано, что формирующиеся в результате реакции OH^* группа занимает положение отсутствующего кислорода решетки, если это стерически доступно. Также показано, что с уменьшением энергии адсорбции энергия активации уменьшается. Энергетический диапазон этой зависимости согласуется с ранее обсуждаемыми литературными данными.

Таким образом, в ходе DFT моделирования стадии разрыва O-H связи воды было установлено, что процесс преимущественно протекает на центре образования анионных вакансий, что сопровождается уменьшением $E_{\text{адс}}$ воды. В ряду металл > оксид > оксид + V_O наблюдается снижение величины $E_{\text{адс}}$ параллельно с E_a . Интересно, что минимальный энергетический барьер зафиксирован для аниондефицитного $\text{CuO}+\text{V}_\text{O}$.

Таблица 2. Результаты моделирования реакции диссоциативной адсорбции воды на

поверхностях различной природы

Со-содержащие поверхности			Cu-содержащие поверхности		
Система	$E_{\text{акт}}$, эВ	$E_{\text{адс}}$, эВ	Система	$E_{\text{акт}}$, эВ	$E_{\text{адс}}$, эВ
Со	0,852	-0,549	Сu	1,01	-0,235
Со ₃ О ₄	0,459	-0,707	СuО	0,533	-0,249
Со ₃ О ₄ +V _{О1}	0,420	-0,805	СuО+V _{Оt}	0,411	-0,482
Со ₃ О ₄ +V _{О2}	0,445	-0,030 ⁱ	СuО+V _{Об}	0,360	-0,613

ⁱ Из-за существенного вклада деформации структуры оксида при адсорбции H₂O в конечную величину $E_{\text{адс}}$ ее значение существенно отличается от других, Моделируемые вакансии в структуре Со₃О₄ и СuО представлены на рисунке 36.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Предоставленные вычислительные мощности ИВЦ НГУ позволили осуществить требовательные квантово-химические расчеты с приемлемым количеством затраченного времени. Полученные теоретические результаты показали необходимость учета оксидной составляющей катализатора в качестве активной его части.

Цитируемая литература:

1. Kalidindi S.B., Sanyal U., Jagirdar B.R. Nanostructured Cu and Cu@Cu₂O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2008. Т. 10, № 38. С. 5870–5874.
2. Ma H., Na C. Isokinetic temperature and size-controlled activation of ruthenium-catalyzed ammonia borane hydrolysis // *ACS Catal.* American Chemical Society, 2015. Т. 5, № 3. С. 1726–1735.
3. Fu F. и др. Highly Selective and Sharp Volcano-type Synergistic Ni₂Pt@ZIF-8-Catalyzed Hydrogen Evolution from Ammonia Borane Hydrolysis // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2018. Т. 140, № 31. С. 10034–10042.
4. Zhang S. и др. Visible-light-driven multichannel regulation of local electron density to accelerate activation of O–H and B–H bonds for ammonia borane hydrolysis // *ACS Catal.* American Chemical Society, 2020. Т. 10, № 24. С. 14903–14915.
5. Wu H. и др. Single Pt atoms supported on oxidized graphene as a promising catalyst for hydrolysis of ammonia borane // *Chinese J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 2018. Т. 31, № 5. С. 641–648.
6. Chen W. и др. Reaction mechanism and kinetics for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane on a Pt/CNT catalyst // *AIChE J.* John Wiley & Sons, Ltd, 2017. Т. 63, № 1. С. 60–65.
7. Tang W., Sanville E., Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. Т. 21. С. 84204–84211.
8. Bligaard T. и др. The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis // *J. Catal.* 2004. Т. 224, № 1. С. 206–217.