

УДК 544.47+544.02

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СТИМУЛИРОВАНИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ И МЕДИ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

© 2024 г. М. В. Гришин^{1*}, А. К. Гатин, С. Ю. Сарвадий,
В. Г. Слуцкий, В. А. Харитонов

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: grishin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 21.08.2023;
после доработки 07.09.2023;
принята в печать 20.09.2023

Выполнены квантовохимические расчеты теплот восстановления окисью углерода простейших электронейтральных или электрически заряженных окисей и закисей никеля Ni_2O_2 и Ni_2O , а также окисей и закисей меди Cu_2O_2 и Cu_2O . Также рассчитаны теплоты превращения нейтральных или заряженных окисей и закисей меди в активные изомеры с О-радикалом. По результатам расчетов предложено объяснение экспериментальных результатов по изменению скоростей восстановления окисленных наночастиц никеля и меди окисью углерода при подаче на них электрического напряжения.

Ключевые слова: оксиды никеля и меди, электрическое напряжение, восстановление оксидов, окись углерода, квантовохимическое моделирование, реакции электрически заряженных оксидов.

DOI: 10.31857/S0207401X24090037

1. ВВЕДЕНИЕ

Работоспособность метода электрического стимулирования для увеличения скорости гетерофазных реакций на границе раздела газ – электропроводящая поверхность была установлена ранее в наших экспериментах [1–3]. При работе по этому методу на поверхность подается напряжение, приводящее к образованию на ней заряда. Заряд меняет электронную конфигурацию поверхности, что приводит к изменению реакционных свойств поверхности. Так, при 250–430 °С увеличение скорости каталитического окисления окиси углерода (СО) на поверхности наноразмерных покрытий из благородных металлов (Pt, Pd, Au) составляет 14–28% при подаче на покрытия положительного напряжения +10 В. В то же время подача отрицательного напряжения приводит к значительно меньшему эффекту.

В работах [1–3] предложено объяснение обнаруженных эффектов, основанное на квантовохимических расчетах теплот ассоциации СО и O_2 с простейшими электронейтральными и заряженными кластерами Pt, Pd и Au, а также расчетах

энергетики некоторых других реакций. В случае платины и палладия, когда образование CO_2 происходит при взаимодействии адсорбированных на поверхности металлов СО и O_2 , появление заряда приводит к увеличению поверхностной концентрации O_2 . С учетом дефицита кислорода на поверхности это вызывает увеличение скорости окисления СО на заряженных кластерах Pt и Pd. Причем увеличение концентрации O_2 при положительном заряде превышает аналогичное увеличение при отрицательном, чем объясняется больший эффект увеличения скорости реакции при подаче на платину или палладий положительного напряжения по сравнению с подачей аналогичного отрицательного напряжения.

В случае золотых наноразмерных покрытий, нанесенных на окисленную металлическую поверхность, образование CO_2 происходит при взаимодействии адсорбированных на покрытии из золота молекул СО с поверхностными оксидами металлов или с адсорбированными на оксидах молекулами O_2 . Как показали расчеты, появление на комплексах золото – СО заряда увеличивает

энергетику указанного взаимодействия, что и вызывает увеличение скорости каталитического окисления СО на заряженных наноразмерных покрытиях из золота. При этом положительное зарядение приводит к большему тепловому эффекту, чем отрицательное. Этим объясняется большее увеличение скорости окисления СО при подаче на наноразмерное покрытие из золота положительного напряжения по сравнению с подачей отрицательного.

В отличие от экспериментов [1–3], в работах [4, 5] экспериментально определялось увеличение скоростей гетерофазных реакций методом электрического стимулирования для случая, когда реакции сопровождаются изменением химического состава конденсированной фазы. В этих работах изучалось восстановление окисью углерода окисленных на воздухе наночастиц никеля и меди размером 2–4 нм. Окисленные частицы находились на электропроводящей подложке — высокоориентированном пиролитическом графите. Подложка с частицами размещалась в камере сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), где на нее подавалось напряжение и в течение 20 мин при комнатной температуре окисленные частицы подвергались воздействию СО при давлении 10^{-6} Торр. После этого давление в камере СТМ понижалось до 10^{-10} Торр и с помощью туннельной спектроскопии определялась доля поверхности частиц, восстановленная до чистого металла. В контрольных опытах напряжение на подложку не подавалось.

В [4, 5] установлено, что в случае наночастиц никеля наибольшая скорость восстановления оксидов наблюдалась при подаче положительного напряжения: при +5 В происходило восстановление 90% окисленной поверхности, в то время как при отсутствии напряжения или подаче напряжения –5 В восстановление оксидов не происходило [4]. Однако в случае наночастиц меди наибольшая эффективность для восстановления оксидов наблюдалась при подаче отрицательного напряжения: при –5 В восстанавливалось 86% оксидов, а при +5 В восстановление оксидов до металла не наблюдалось [5].

Цель настоящей работы — объяснение обнаруженных в работах [4, 5] эффектов по влиянию подаваемого на окисленные наночастицы никеля или меди напряжения на скорость их восстановления окисью углерода. Объяснение основывается

на квантовохимических расчетах энергетики взаимодействия СО с электронейтральными и заряженными оксидами указанных металлов. В силу малого размера наночастиц оксиды обладают электропроводностью, и подача на них напряжения приводит к их зарядению благодаря взаимодействию с проводящей подложкой. В качестве оксидов в расчетах использовались простейшие окиси и закиси никеля и меди, такие как Ni_2O_2 и Ni_2O , Cu_2O_2 и Cu_2O . Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета OpenMX-3.7 [6, 7] (приближение PBE13, базис s3p2d2f1 для Ni и Cu и s3p2d2 для C и O). Также рассчитывалась энергетика прерращения электронейтральных и заряженных оксидов Cu_2O_2 и Cu_2O в активные изомеры с О-радикалом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные структуры электронейтральных и заряженных оксидов никеля Ni_2O_2 и Ni_2O приведены на рис. 1, а оксидов меди Cu_2O_2 и Cu_2O — на рис. 2. Рассчитанные теплоты реакций восстановления окиси никеля до закиси и закиси до чистого металла Ni_2 с окисью углерода в зависимости от заряда оксидов приведены в табл. 1, а теплот аналогичных реакций для случая меди — в табл. 2.

Известно, что при использовании окиси углерода восстановление оксидов никеля происходит при ее взаимодействии с атомами О в исходных оксидах [8, 9]. При этом скорость восстановления должна расти с ростом энергетики взаимодействия. Как следует из табл. 1, при восстановлении окисью углерода как окиси никеля, Ni_2O_2 , так и его закиси Ni_2O , наибольшее энерговыделение имеет место в случае, когда исходные оксиды заряжены положительно. Именно этим обстоятельством и объясняется наблюдаемая в экспериментах максимальная скорость восстановления наночастиц оксидов никеля при подаче на них положительного напряжения.

Однако в случае меди наблюдается обратная корреляция между энерговыделением и скоростью восстановления оксидов. Из табл. 2 следует, что при переходе от отрицательно к положительно заряженным оксидам энерговыделение восстановления растет, в то время как экспериментальная скорость восстановления при таком переходе падает [5]. Это означает, что механизм восстанов-

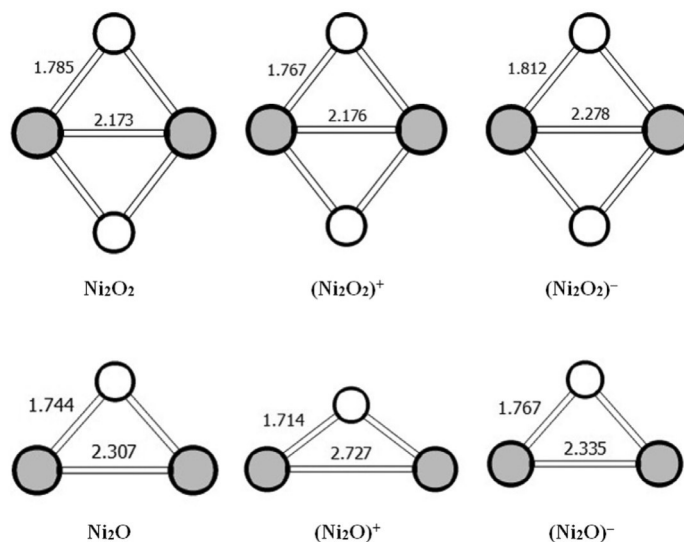


Рис. 1. Структуры электронейтральных, а также положительно и отрицательно заряженных окиси никеля Ni_2O_2 и закиси никеля Ni_2O : серые кружки — Ni, белые — O. Числа — расстояния в ангстремах.

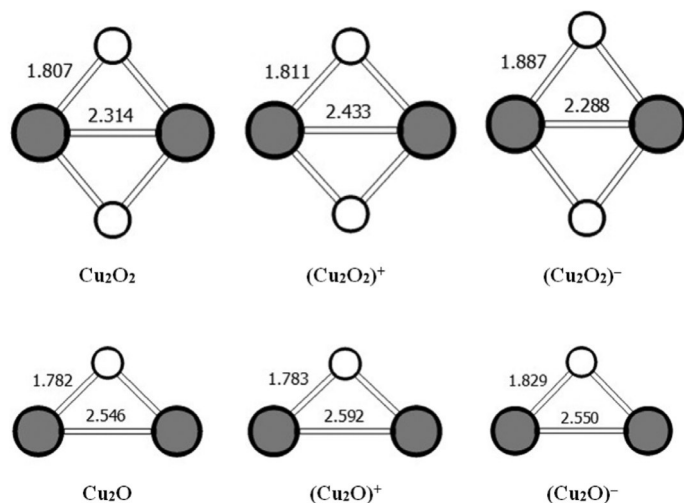


Рис. 2. Структуры электронейтральных, а также положительно и отрицательно заряженных окиси меди Cu_2O_2 и закиси меди Cu_2O : серые кружки — Cu, белые — O. Числа — расстояния в ангстремах.

ления оксидов меди отличен от механизма восстановления оксидов никеля.

Мы предположили, что в случае меди СО реагирует не с атомами О в исходных оксидах, а с О-радикалами, образующимися при изомеризации оксидов. Рассчитанные структуры активных изомеров с О-радикалами для Cu_2O_2 и Cu_2O приведены на рис. 3, а значения теплот изомеризации — в табл. 3. На рис. 3 также указаны рассчитанные спины О-радикалов в активных изомерах в диапазоне значений от 0.37 до 0.82. Для сравнения рассчитанные спины радикала О в таких известных агентах окисления СО, как HO_2 и OH , составляют 0.37 и 0.53 соответственно. Скорость

окисления СО растет с увеличением концентрации О-радикалов. Из табл. 3 следует, что образование О-радикалов энергетически наиболее выгодно для отрицательно заряженных оксидов меди. Вследствие этого концентрация О-радикалов максимальна на поверхности отрицательно заряженных оксидов, чем и объясняется максимальная скорость восстановления оксидов меди при подаче на них отрицательного напряжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе квантовохимических расчетов предложено объяснение полученных нами ранее экспериментальных данных по влиянию подава-

Таблица 1. Рассчитанные значения теплот (в ккал/моль) реакций восстановления окиси никеля до закиси и закиси до чистого металла Ni_2 с использованием CO в зависимости от заряда оксидов

Реакция	Заряд		
	0	+	–
$Ni_2O_2 + CO \rightarrow Ni_2O + CO_2$	33.9	68.5	1.7
$Ni_2O + CO \rightarrow Ni_2 + CO_2$	17.6	21.7	6.4

Таблица 2. Рассчитанные значения теплот (в ккал/моль) реакций восстановления окиси меди до закиси и закиси до чистого металла Cu_2 с использованием CO в зависимости от заряда оксидов

Реакция	Заряд		
	0	+	–
$Cu_2O_2 + CO \rightarrow Cu_2O + CO_2$	55.3	79.2	25.3
$Cu_2O + CO \rightarrow Cu_2 + CO_2$	42.0	38.3	33.9

Таблица 3. Рассчитанные значения теплот (в ккал/моль) превращения окиси и закиси меди в активные изомеры с O-радикалом в зависимости от заряда оксидов

Реакция	Заряд		
	0	+	–
$Cu_2O_2 \rightarrow O-Cu_2O$	–2.6	–11.2	1.5
$Cu_2O \rightarrow O-Cu_2$	–34.7	–56.9	1.3

емого на покрытие из наночастиц оксидов никеля или меди электрического напряжения на скорость их восстановления окисью углерода. В экспериментах максимальное увеличение скорости восстановления оксидов никеля наблюдалось при подаче на них положительно напряжения, в то время как для оксидов меди тот же эффект на-

блюдался при подаче отрицательного напряжения. В силу малого размера наночастиц оксиды обладают электропроводностью и подача на их поверхность напряжения приводит к электрическому заряду оксидов благодаря взаимодействию с проводящей подложкой.

В расчетах на примерах простейших оксидов никеля (Ni_2O_2 , Ni_2O) и меди (Cu_2O_2 , Cu_2O) установлено влияние заряжения оксидов на теплоту их восстановления окисью углерода. Показано, что для всех оксидов теплота реакции $Me_xO_y + CO \rightarrow Me_xO_{y-1} + CO_2$ максимальна для положительно заряженных оксидов. Кроме того, в расчетах на примерах превращения Cu_2O_2 и Cu_2O в изомеры с O-радикалом определялось влияние заряда оксидов меди на энергетику процесса образования отрицательно заряженных атомов кислорода на их поверхности. Установлено, что образование O-радикалов энергетически наиболее выгодно для отрицательно заряженных оксидов меди.

В случае никеля восстановление оксидов происходит при взаимодействии CO с атомами O в исходных оксидах. При этом скорость восстановления растет с ростом энергии взаимодействия. Максимальная расчетная энергия восстановления имеет место для положительно заряженных оксидов, чем и объясняется наблюдаемая в экспериментах максимальная скорость восстановления оксидов никеля при подаче на них положительного напряжения.

В случае меди восстановление оксидов происходит при взаимодействии CO с O-радикалами, образующимися при изомеризации исходных оксидов. Скорость взаимодействия растет с увеличением концентрации O-радикалов. Расчетным

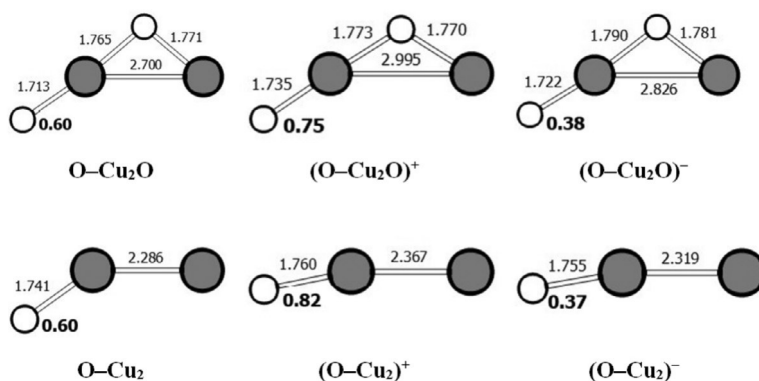


Рис. 3. Структуры электронейтральных, а также положительно и отрицательно заряженных активных изомеров с O-радикалом для окиси меди Cu_2O_2 и закиси меди Cu_2O : серые кружки – Cu, белые – O. Спины O-радикалов обозначены жирным шрифтом. Числа – расстояния в ангстремах.

путем установлено, что образование О-радикалов энергетически наиболее выгодно для отрицательно заряженных оксидов меди. Как следствие, концентрация О-радикалов на поверхности отрицательно заряженных оксидов максимальна, чем и объясняется максимальная скорость восстановления оксидов меди при подаче на них отрицательного напряжения.

Радикальный механизм восстановления оксидов меди посредством взаимодействия СО с О-радикалами на поверхности медных оксидов предложен впервые.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН (тема № 5 122040500058-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 84.
2. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 3.
3. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 3.
4. Гришин М.В., Гатин А.К., Голубев Е.К. и др. // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 1. С. 19.
5. Grishin. M. V., Gatin A. K., Kharitonov V. A., et al. // Russ. J. of Phys. Chem. 22. V.16. №2. P.211;
6. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 155108.
7. Ozaki T., Kino H. // Ibid. B. 2004. V. 69. P. 195113.
8. Dey S., Dhal C.C., Mohan D., Prasad R. // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2019. V. 2. P. 626.
9. Dey S., Metha N.S. // Chem. Eng. J. Adv. 2020. V. 1. 100008.

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF REACTIONS INVOLVED IN ELECTRICALLY ENHANCED REDUCTION OF NICKEL AND COPPER NANO-OXIDES WITH CARBON MONOXIDE

M.V. Grishin^{1*}, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadii, V.G. Slutskii, and V.A. Kharitonov

¹*Semenov Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia*

**e-mail: grishin@chph.ras.ru*

Abstract. Quantum chemical calculations are performed to determine the heats of reduction with CO of the simplest electrically neutral or electrically charged oxides of nickel (Ni_2O_2 , Ni_2O) and copper (Cu_2O_2 , Cu_2O). Also calculated are the heats of conversion of neutral or charged copper oxides to active isomers with an O radical. Based on the calculated results, an explanation is proposed for the change in the rates of reduction of nickel and copper nano-oxides with carbon monoxide caused by applying an electrical voltage to the oxides.

Keywords: nickel and copper nano-oxides under applied voltage, nano-oxide reduction with CO, quantum chemical simulations of reactions of electrically charged oxides

REFERENCES

1. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **14**(3), 547(2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120020050>
2. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **15**(5), 777(2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050031>
3. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.G. Slutskii, A.S. Fedotov, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **17**(1), 49(2023).
<https://doi.org/10.101134/S1990793123010050>
4. M.V. Grishin, A.K. Gatin, E.K. Golubev, N.V. Dokhlikova, S.A. Ozerin, S.Yu. Sarvadii, I.G. Stepanov, V.G. Slutskii, V.A. Kharitonov, B.R. Shub. *Colloid Journal*. **85**, 16(2023).
<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600464>
5. M.V. Grishin, A.K. Gatin, V.A. Kharitonov, S.A. Ozerin, S.Yu. Sarvadii, B.R. Shub. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16**(2), 211(2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
6. T. Ozaki. *Phys. Rev. B* **67**, 155108(2003).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
7. T. Ozaki, H. Kino. *Phys. Rev. B* **69**, 195113(2004).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
8. S. Dey, C.C. Dhal, D. Mohan, R. Prasad. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. **2**, 626 (2019).
<https://doi.org/10.1007/s42114-019-00126-3>
9. S. Dey, N.S. Metha. *Chemical Engineering Journal Advances*. **1**, 100008(2020).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100008>