

УДК 544.1, 544.4

Теоретическое исследование процесса взаимодействия водорода с поверхностью платины

А.А. Кузубов^{а*}, П.В. Аврамов^б, Т.А. Кожевникова^а,
Ю.Е. Ананьева^а, Н.С. Елисеева^а, Д.С. Калякин^а

^а Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок ¹

Received 4.06.2010, received in revised form 11.06.2010, accepted 18.06.2010

В работе с помощью квантово-химических расчетов исследованы процессы взаимодействия молекулярного водорода с поверхностью платины, диссоциации молекулы водорода на поверхности переходного металла, взаимодействия атомарного водорода с поверхностью платины, диффузии атомарного водорода по поверхности платины. Рассчитан ряд параметров для данных процессов. Сделан вывод о протекании процесса сорбции водорода на платине.

Ключевые слова: квантовая химия, платина, сорбция водорода, катализатор.

Платина занимает одно из ведущих мест в химической науке и технологии как наиболее эффективный элемент таблицы Менделеева, обладающий особыми каталитическими свойствами в широчайшем ряду разнообразных химических процессов. Крупнейшей областью применения металлов платиновой группы в настоящее время стал мировой рынок экологической продукции. Важной составной частью этого перспективного и постоянно растущего рынка являются катализаторы, используемые в целом ряде отраслей. В частности, развитие водородной энергетики требует использования высокоэффективных катализаторов на основе благородных металлов, в том числе и платины.

В большинстве случаев платина не имеет альтернативы по эффективности, а также стабильности при долговременной эксплуатации. Потребление платины на нужды каталитической индустрии составляет 20-30 % от ее годового производства. Можно с уверенностью утверждать, что в обозримом будущем спрос на нее со стороны химической промышленности не только не будет сокращаться, но, напротив, должен возрастать благодаря ее исключительным каталитическим возможностям.

В настоящее время существует проблема описания процесса сорбции водорода на поверхности платины. Экспериментальные работы показывают, что возможно суще-

* Corresponding author E-mail address: alex_xx@rambler.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

ствование сорбированного водорода в двух состояниях – молекулярном и атомарном. Качественное описание диссоциативной хемосорбции водорода на металлической поверхности сделано достаточно давно. Оно заключается в заполнении антисвязывающей орбитали водорода электронами металла, что приводит к процессу диссоциации. Однако последовательного количественного описания процессов, проходящих в ходе хемосорбции, не существует. Не меньшее значение имеет описание взаимодействия атомарного водорода с поверхностью переходных металлов. Решить поставленные задачи возможно с помощью численного моделирования с использованием методов квантовой химии.

В работе изложено теоретическое изучение процесса взаимодействия водорода с платиной. В частности, проводилось численное моделирование диссоциативной хемосорбции водорода на металле и диффузии атомарного водорода по поверхности металлического кластера. С помощью квантово-химических методов были рассчитаны барьеры реакций и константы их скоростей. Поверхность платины (1,1,1) моделировалась как бесконечно-длинная пластина с элементарной ячейкой в 4 периода решетки, шириной в 4 атомных слоя.

Все расчёты проводили в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT) [1, 2] с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [3-5]. Данная программа для ab-initio расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербиля (Vanderbilt) [6]. В работе для нахождения переходных состояний и потенциальных барьеров при перескоке атома водорода по

поверхности платины был применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [7].

Константы скорости перескоков атомов водорода по поверхности рассчитывали с помощью теории переходного состояния с учетом энергии E_0 нулевых колебаний атомов с частотами ν_i по формуле

$$k = A e^{-\frac{E_{барьер}}{kT}}, \quad (1)$$

где

$$A = \frac{kT}{h} \frac{\prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \nu_i^\ddagger}{kT}}\right)}{\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \nu_i}{kT}}\right)}, \quad (2)$$

T – температура, $E_{барьер}$ – высота потенциального барьера при перескоке атома; про-

изведение $\prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \nu_i^\ddagger}{kT}}\right)$ рассчитывали для

оптимального состояния атома водорода в локальных минимумах, а произведение

$\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \nu_i}{kT}}\right)$ – для переходного состояния;

$E_{барьер}$ – высота потенциального барьера, которая определялась как разница энергий между вершиной потенциального барьера и минимумом, то есть соответственно переходному комплексу и исходному веществу. При этом расчет проводили с учетом энергии нулевых колебаний:

$$E_0^\ddagger = \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{\hbar \nu_i^\ddagger}{2} \quad (3)$$

в случае переходного состояния и

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar \nu_i}{2} \quad (4)$$

в случае минимума, где N – число атомов в системе. Частоты колебаний атомов N и поверхности вычисляли исходя из численно определенной динамической матрицы смещений атомов N и атомов платины.

Так как во многих случаях начальное и конечное положения водорода в ходе перескока не эквивалентны, то дополнительно были рассчитаны константы равновесия. Они вычислялись как отношение констант скоростей процесса перескока:

$$K = \frac{k_{\text{approach}}}{k_{\text{removal}}} \quad (5)$$

Взаимодействие молекулярного водорода с поверхностью платины

Первоначально в работе поведился анализ системы Pt – H₂ для выявления преддиссоциированного состояния для молекулы H₂ на платине. Для этого на оптимизированную платиновую поверхность помещали молекулу водорода в различные неэквивалентные положения. Размещение молекулы водорода показано на рис. 1.

В дальнейшем проводили процедуру оптимизации геометрии для каждой из представленных на рис. 1 позиций молекулы водорода. После нахождения равновесной геометрии моделировали колебательный спектр данных систем. Вычисленные значения колебательных частот дают возможность одно-

значно определить, является ли полученная в ходе оптимизации геометрия равновесным либо метастабильным состоянием.

Наличие в рассчитанных спектрах комплексных частот указывает на то, что состояния, в которых молекула водорода располагается над связью Pt–Pt и над центром треугольника (рис. 1.3 и 1.4), метастабильные. Существование подобных состояний обусловливается их высокой симметричностью и вследствие этого равновесием сил, действующих на молекулу водорода. В то же время данная геометрия не соответствует минимуму энергии.

Состояния, в которых молекула водорода находится над атомом платины (рис. 1.1 и 1.2), равновесны, что подтверждается отсутствием комплексных частот в моделируемом спектре колебаний. В полученных в результате моделирования комплексах расстояние между атомами водорода составляет ~ 0,88 Å, что больше равновесной длины связи в молекуле водорода (0,74 Å). Расстояние водород – платина ~ 1,75 Å, при этом атомный радиус платины 1,83 Å, что означает наличие химической связи между водородом и атомами платины. Следовательно, полученные комплексы явля-

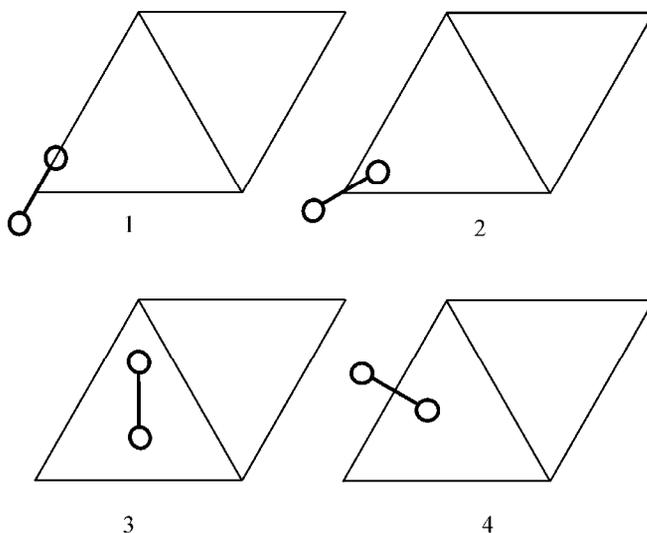


Рис. 1. Положение молекулярного водорода над поверхностью платины

Таблица 1. Энергия связи Pt – H₂, соответствующая различным равновесным состояниям молекулы водорода над платиновой поверхностью.

| Расположение водорода (рис. 1) | Энергия связи Pt – H, эВ |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1 | -0,147 |
| 2 | -0,149 |

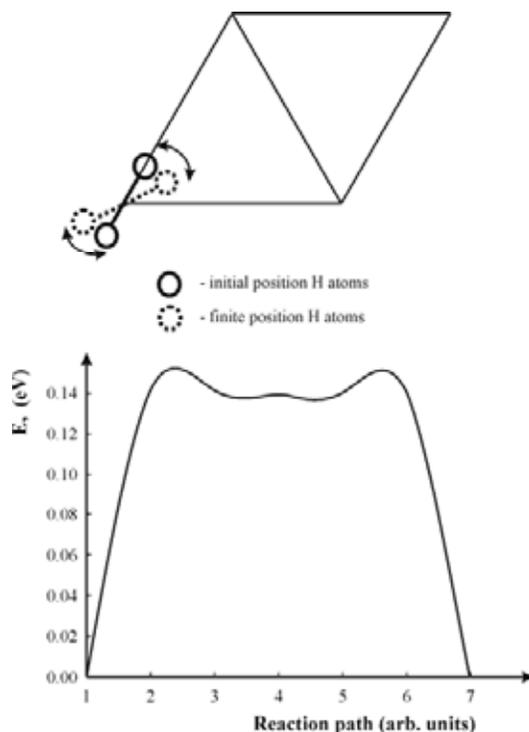


Рис. 2. Перескок между различными положениями молекулярного водорода над поверхностью платины и энергетический барьер для данного процесса

ются преддиссоциированными состояниями. Энергия связи для данных положений молекулы водорода указана в табл. 1.

Исходя из энергий связи можно сделать вывод о равноценности полученных состояний. Это подтверждается и равенством значений межатомных расстояний водород-водород и водород-платина в обоих преддиссоциированных состояниях.

Между преддиссоциированными комплексами возможен перескок. В работе проводился расчет параметров подобного процесса (рис. 2, табл. 2). При этом начальным положением считалось положение 1 (рис. 1.1), а конеч-

ным – положение 2 (рис. 1.2). Параметры рассчитаны как для прямой, так и для обратной реакции при температурах 298 и 600 К. Были получены энергия активации (E_a), предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (A), константа скорости (k) и константа равновесия (K). Здесь и далее расчет энергии активации и поправок к ней в виде энергии нулевых колебаний проводили с помощью программного пакета квантово-химических расчетов VASP. Предэкспоненциальный множитель A рассчитывали по уравнению (2), константу скорости (k) – по уравнению (1), а константу равновесия – по уравнению (5).

Таблица 2. Параметры перескока молекулярного водорода между различными преддиссоциированными состояниями при температуре 298 и 600 К

| Переход | T, К | E _a , эВ | A, с ⁻¹ | κ, с ⁻¹ | К |
|---------|------|---------------------|-------------------------|-------------------------|--------|
| 1-2 | 298 | 0,1200 | 2,8327*10 ¹² | 2,6612*10 ¹⁰ | 3,6414 |
| 2-1 | 298 | 0,1364 | 2,1501*10 ¹² | 7,3082*10 ⁹ | |
| 1-2 | 600 | 0,1200 | 3,6222*10 ¹² | 3,5659*10 ¹¹ | 2,0591 |
| 2-1 | 600 | 0,1364 | 2,4116*10 ¹² | 1,7318*10 ¹¹ | |

Из табл. 2 видно, что в моделируемой системе наблюдается динамическое равновесие, на что указывают высокие значения констант скорости. При этом преддиссоциированное состояние 1, в котором молекула водорода располагается вдоль связей Pt-Pt, является заселенным меньше, чем состояние 2, вследствие меньшей энергии связи.

В дальнейшем в работе осуществляли численное моделирование процесса взаимодействия молекулярного водорода, находящегося в газообразной фазе с платиновой поверхностью, т.е. образование преддиссоциированных комплексов.

Энергетические барьеры для сорбирования молекулярного водорода на платине представлены на рис. 3.

Для проверки правильности нахождения структуры реагентов, продуктов и переходного комплекса, а также для учета влияния температуры рассчитывали частоты ν_i колебаний системы как для реагентов и продуктов, так и для переходного комплекса.

Константы скорости сорбции водорода рассчитывали с помощью теории переходного состояния и с учетом энергии колебаний атомов с частотами ν_i по формуле (1), но в данном случае:

$$A = \frac{kT}{h} \frac{\prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)}{\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)} \cdot \frac{1}{Q_n \cdot Q_s}, \quad (6)$$

$$E_a = E_e^{TS} + E_0^{TS} - E_e - E_0. \quad (7)$$

Здесь T – температура, произведение

$$\prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) \text{ и полная энергия колебаний } E_0 = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \sim \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2} \text{ определялись для оптимальных состояний, а произведение}$$

для оптимальных состояний, а произведение

$$\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) \text{ и энергия колебаний } E_0^{TS} = \sum_n \sum_{i=1}^{3N-7} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \sim \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{h\nu_i}{2} \text{ определялись для переходного состояния (приближения для колебательных энергий оправданы тем, что даже при T=600 К заселенность возбужденных колебательных уровней не превышает 3 %), } E_a \text{ – энергия активации, } E_e \text{ и } E_e^{TS} \text{ – потенциальные электронные энергии}$$

основного и переходного состояний соответственно. $Q_n = \left(\frac{2\pi m_{H_2} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$ – поступательная сумма по состояниям, а V – кинетический объем для молекулы водорода.

$Q_s = \left(\frac{4\pi^2 I_{H_2} kT}{h^2}\right)$ – вращательная сумма по состояниям для молекулы водорода.

Значения параметров реакций представлены в табл. 3. Параметры рассчитаны как для прямой, так и для обратной реакции при температурах 298 и 600 К.

Значения параметров реакций представлены в табл. 3. Параметры рассчитаны как для прямой, так и для обратной реакции при температурах 298 и 600 К.

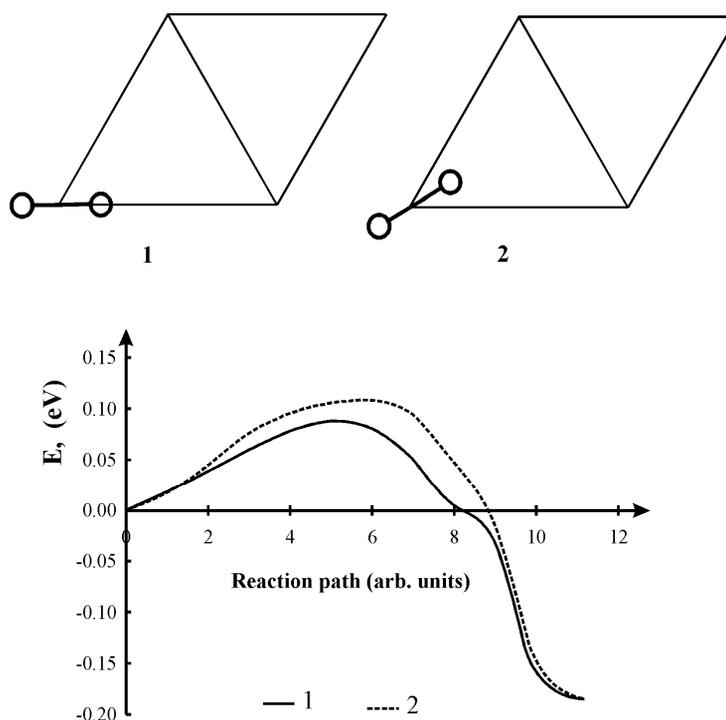


Рис. 3. Энергетические пути реакций образования различных преддиссоциированных состояний молекулы водорода на платиновой поверхности

Таблица 3. Энергии активации (E_a), предэкспоненциальные множители (A), константы скорости (k) и константы равновесия (K) для процессов сорбции–десорбции молекулярного водорода с образованием различных преддиссоциированных комплексов

| Положение водорода (рис. 3) | Процесс | T, K | E_a , эВ | A , c^{-1} | k , c^{-1} | K |
|-----------------------------|---------|------|------------|------------------------|------------------------|---------|
| 2 | Сорб. | 298 | 0,1309 | $4,3739 \cdot 10^{13}$ | $1,8691 \cdot 10^{11}$ | 31,9177 |
| | Десорб. | 298 | 0,2158 | $4,7249 \cdot 10^{13}$ | $5,8561 \cdot 10^9$ | |
| 1 | Сорб. | 298 | 0,1382 | $2,9969 \cdot 10^{13}$ | $9,4304 \cdot 10^{10}$ | 40,5330 |
| | Десорб. | 298 | 0,2320 | $3,6901 \cdot 10^{13}$ | $2,3266 \cdot 10^9$ | |
| 2 | Сорб. | 600 | 0,1309 | $1,3601 \cdot 10^{14}$ | $1,0860 \cdot 10^{13}$ | 3,3170 |
| | Десорб. | 600 | 0,2158 | $2,1146 \cdot 10^{14}$ | $3,2740 \cdot 10^{12}$ | |
| 1 | Сорб. | 600 | 0,1382 | $8,7064 \cdot 10^{13}$ | $6,0327 \cdot 10^{12}$ | 3,7853 |
| | Десорб. | 600 | 0,2320 | $1,4079 \cdot 10^{14}$ | $1,5937 \cdot 10^{12}$ | |

Для обратных реакций (десорбции) также были получены энергия активации (E_a), предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (A) и константа скорости (k). Данные отражены также в табл. 3. Здесь же указаны константы равновесия (K) для реакций сорбции–десорбции молекулярного водо-

рода с образованием различных преддиссоциированных состояний.

Анализ данных из табл. 3 показал наличие в системе динамического равновесия, смещенного при нормальной температуре (298 K) в сторону сорбированных преддиссоциированных комплексов.

**Расчет взаимодействия
атомарного водорода
с пластиной платины.
Моделирование процесса
миграции атомарного водорода
по поверхности платины**

На начальном этапе рассчитывали наиболее энергетически выгодное положение атома водорода над поверхностью платины. Были рассмотрены варианты: 1) атом водорода располагается над атомом платины; 2) над серединой связи Pt-Pt; 3) над серединой треугольника, образованного атомами платины (рис. 4). Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, наиболее выгодным является положение атома водорода над атомом платины.

В дальнейшем был рассмотрен процесс диффузии атомарного водорода с одного атома платины на другой. Дополнительно исследовали процесс перескока атома водорода в присутствии другого атома водорода на соседних узлах платины. Схемы переходов и энергетические барьеры реакции представлены на рис. 5.

Параметры рассчитаны температурах 298 и 600 К. Были получены энергия активации (E_a), предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (A), константа скорости (k) и константа равновесия (K).

Параметры реакции процесса диффузии атомарного водорода по поверхности платины представлены в табл. 5. Данные этой таблицы указывают на возможность свободного перемещения атома водорода по поверхности платины как при повышенной, так и при стандартной температуре (600, 298 К). Как видно из рис. 5, в процессе перескока атомарного водорода с одного атома платины на другой (переход между двумя глобальными минимумами) существует локальный минимум энергии, соответствующий положению атома водорода над серединой связи Pt-Pt (см. рис. 1, табл. 1, положение 1). Кроме того, несущественное различие величины энергетических барьеров для изучаемых путей миграции указывает на независимость друг от друга перескоков отдельных атомов водорода при низких степенях заполнения поверхности.

Затем была произведена оценка возможности полного заполнения поверхности

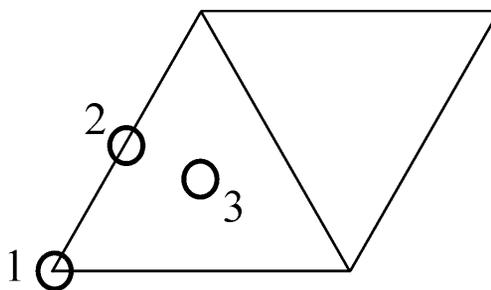


Рис. 4. Положение атомарного водорода над поверхностью платины

Таблица 4. Зависимость энергии связи от расположения атомарного водорода на поверхности платины

| Положение | Энергия связи, эВ | |
|-----------|--------------------------|---------|
| 1 | Над атомом Pt | -3,9553 |
| 2 | Над связью | -3,7662 |
| 3 | Над центром треугольника | -3,7442 |

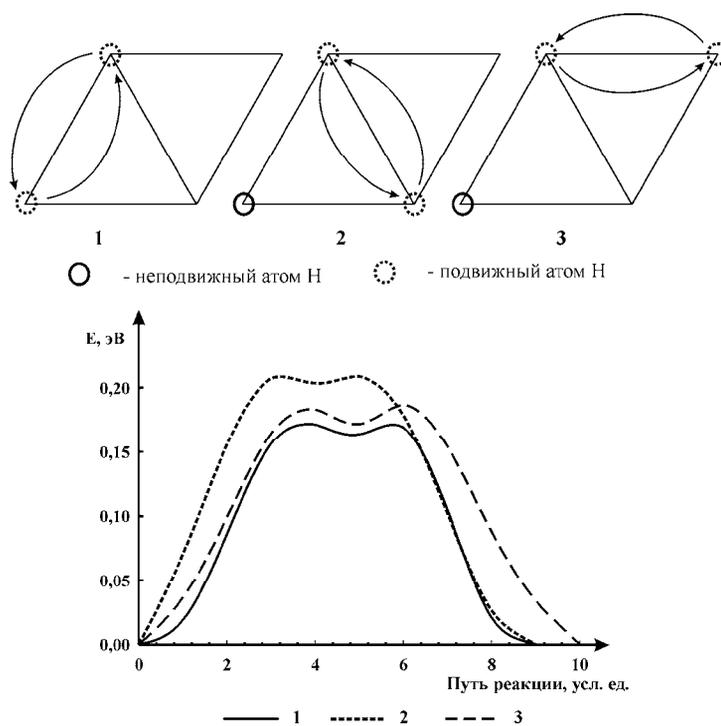


Рис. 5. Перескок атома водорода в присутствии другого атома водорода на соседних узлах платины. Кривые путей реакции соответствуют различным переходам на верхней части рисунка

Таблица 5. Энергия активации и константы скорости перескока атомарного водорода между узлами поверхности платины

| Вид перескока | E_a , эВ | T, К | k, c^{-1} |
|---|------------|------|----------------------|
| Перескок одного атома водорода по поверхности платины | 0,0704 | 298 | $4,49 \cdot 10^{11}$ |
| | | 600 | $2,63 \cdot 10^{12}$ |
| Параллельный перескок атома водорода в присутствии другого | 0,1806 | 298 | $6,22 \cdot 10^9$ |
| | | 600 | $3,07 \cdot 10^{11}$ |
| Перескок атома водорода в присутствии другого, атомы приближаются | 0,1225 | 298 | $5,65 \cdot 10^{10}$ |
| | | 600 | $8,96 \cdot 10^{11}$ |
| Перескок атома водорода в присутствии другого, атомы удаляются | 0,1050 | 298 | $1,27 \cdot 10^{11}$ |
| | | 600 | $1,50 \cdot 10^{12}$ |

Таблица 6. Параметры перескока одиночной вакансии атомарного водорода между узлами поверхности платины, $E_a=0,1787$ эВ

| Перескок вакансии атомарного водорода между узлами поверхности платины | T, К | k, c^{-1} |
|--|------|----------------------|
| | 298 | $6,62 \cdot 10^9$ |
| | 600 | $3,37 \cdot 10^{11}$ |

платины атомами водорода. Для этого была рассчитана энергия связи H-Pt для системы, в которой над каждым атомом поверхности платины располагался атом водорода. Е связи составляет -2,56 эВ. Это говорит о том, что процесс полного заполнения поверхности платины атомами водорода энергетически выгоден.

Далее, проводили расчет параметров перескока одиночной вакансии атомарного водорода между узлами поверхности платины. Результаты расчетов представлены в табл. 6. Они указывают на возможность свободного перескока атома водорода между узлами поверхности платины даже в случае ее практически полного заполнения.

Моделирование процесса диссоциации молекулярного водорода на поверхности платины

Процесс диссоциации молекулярного водорода моделировался как переход системы из различных преддиссоциированных состояний в состояние, когда два атома водорода располагаются над соседними атомами платины (рис. 6). В результате моделирования были найдены пути реакции (рис. 6), а также параметры (табл. 7) как для прямой, так и для обратной реакции при температурах 298 и 600 К, соответствующие различным процессам. Были получены энергия активации (E_a), предэкспоненциальный множитель в уравне-

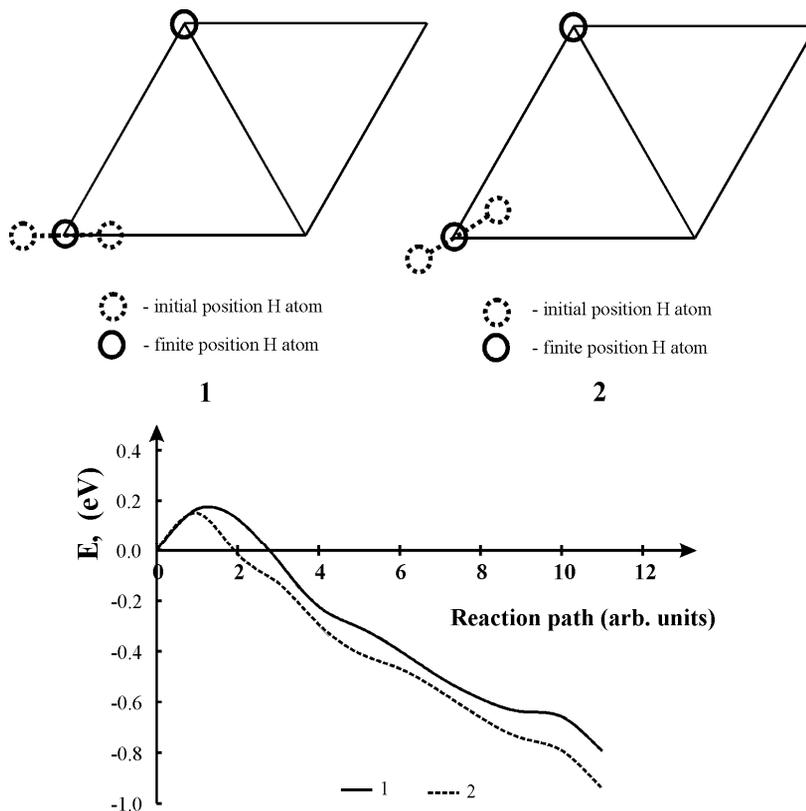


Рис. 6. Процесс диссоциации молекулярного водорода на атомарный на поверхности платины из различных преддиссоциированных состояний. Кривые путей реакции соответствуют различным переходам на верхней части рисунка

Таблица 7. Параметры процесса диссоциации – ассоциации молекулярного водорода на атомы на поверхности платины

| | | T, K | E _a , эВ | A, с ⁻¹ | κ, с ⁻¹ | K |
|---|------|------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 2 | Diss | 278 | 0,1124 | 4,8332*10 ¹² | 4,4654*10 ¹⁰ | 2,6267*10 ¹³ |
| | Aso | 278 | 0,8708 | 1,0012*10 ¹³ | 0,0017 | |
| 1 | Diss | 278 | 0,1279 | 2,0384*10 ¹² | 9,8564*10 ⁹ | 1,5897*10 ¹² |
| | Aso | 278 | 0,8518 | 1,6400*10 ¹³ | 0,0062 | |
| 2 | Diss | 600 | 0,1124 | 7,5466*10 ¹² | 8,6131*10 ¹¹ | 8,2327*10 ⁵ |
| | Aso | 600 | 0,8708 | 2,1096*10 ¹³ | 1,0462*10 ⁶ | |
| 1 | Diss | 600 | 0,1279 | 2,9146*10 ¹² | 2,4643*10 ¹¹ | 8,0307*10 ⁴ |
| | Aso | 600 | 0,8518 | 4,2879*10 ¹³ | 3,0686*10 ⁶ | |

нии Аррениуса (A), константа скорости (κ) и константа равновесия (K).

Рассчитанные параметры реакций показывают высокую вероятность протекания процесса диссоциации молекулярного водорода на поверхности платины.

В результате проведенной работы можно сделать заключение о протекании процесса сорбции водорода на платине. Зна-

чительно происходит молекулярная сорбция водорода с образованием преддиссоциированного состояния. Затем протекает реакция диссоциации водорода на отдельные атомы, которые обладают достаточно высокой подвижностью. Диффузия атомарного водорода остается значительной даже при полном заполнении поверхности металла атомами сорбата.

Список литературы

1. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. V.136, P.864
2. W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. V. 140, P. 1133
3. G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. 1993. B47, P.558
4. G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. 1994. B49, P.14251
5. G. Kresse, J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. 1996. B54, P.11169
6. D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism // Phys. Rev. 1990. B41, P.7892
7. G. Henkelman, B.P. Uberuaga, and H. Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. 2000. V.113, P.9901.

Theoretical Study of the Hydrogen Interaction Process with Platinum Surface

**Alexander A. Kuzubov^a, Pavel V. Avramov^b,
Tatyana A. Kozhevnikova^a, Yulia E. Ananeva^a,
Nataliya S. Eliseeva^a and Danil S. Kalyakin^a**

^a *Siberian Federal University,*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b *Institute of Physics, SB RAS,*

Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

The processes of molecular hydrogen interaction with platinum surface have been investigated in this study by the quantum-chemical methods, as also dissociation of hydrogen molecules on the transition metal surface, atomic hydrogen interaction with and diffusion on the platinum surface. The parameters range of these processes has been calculated. It has been got conclusion about process of hydrogen sorption on the platinum.

Keywords: quantum chemistry, platinum, sorption of hydrogen, catalyst.
