**Исаков, Динис Ренатович. Механизмы каталитических превращений метана на нанокластерах платины по данным квантово-химических расчетов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Исаков Динис Ренатович; [Место защиты: Казан. гос. технол. ун-т].- Казань, 2010.- 162 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-2/141**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**На правах рукописи**

**C:\Users\Pavel\AppData\Local\Temp\Rar$DIa0.942\media\image1.pngИсаков Динис Ренатович**

**04201 і 52396**

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА НА  
НАНОКЛАСТЕРАХ ПЛАТИНЫ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-  
ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ  
02.00.04 - физическая химия**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:**

**д.х.н., профессор Г.М. Храпковский**

**Казань - 2010 г.**

**РЕФЕРАТ**

162 с., 79 рис., 26 табл., 144 использованных источника

МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ МЕТАНА, КЛАСТЕР ПЛАТИНЫ, ДЕГИДРИРОВАНИЕ, ПОДЛОЖКА, ЭТАН, НЕЙТРАЛЬНЫЙ КЛАСТЕР ПЛАТИНЫ, КАТИОННЫЙ КЛАСТЕР, АНИОННЫЙ КЛАСТЕР, ГИДРИРОВАННЫЙ КЛАСТЕР, СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРОВ, ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ, ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

з

**СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ**

В тексте диссертационной работы использованы следующие условные сокращения:

DFT Density Functional Methods

|  |  |
| --- | --- |
| TS | переходное состояние |
| ODH | oxidative dehydrogenation |
| COB | спин-орбитальное взаимодействие |
| B3MO | высшая занятая молекулярная орбиталь |
| HCMO | нижняя свободная молекулярная орбиталь |
| BE | энергии связи |
| ППЭ | поверхность потенциальной энергии |
| КЧ | координационное число |
| R | среднее значение расстояния Pt-Pt |
| M | мультиплетность |
| F  -^адс | энергия адсорбции |
| ГЦК | гранецентрированная кубическая структура |

СОДЕРЖАНИЕ

[Введение 6](#bookmark0)

1. Литературный обзор: Экспериментальные и теоретические исследования

строения и реакционной способности кластеров платины 10

* 1. Основные результаты исследования различных по размеру и

строению кластеров платины 14

1. Изменение структуры кластеров платины при взаимодействии с

молекулой водорода 27

1.3 Каталитическая активность нанокластеров платины в различных

химических реакциях 30

1. [Основные выводы по литературному обзору 39](#bookmark8)
2. Влияние размера, заряда и строения кластеров Pt4\_9 платины на их

относительную стабильность 42

1. Методика расчета и выбор оптимального квантово-химического

метода для определения геометрических и энергетических характеристик кластеров платины 42

1. Строение и энергетические характеристики нейтральных кластеров

платины Pt4.9 45

1. Строение и энергетические характеристики катионных кластеров

платины Pt4\_9 55

1. Строение и энергетические характеристики анионных кластеров

платины Pt4\_9 65

1. Основные выводы по главе 2 73
2. [Влияние адсорбции водорода на структуру кластеров платины 75](#bookmark11)
3. Влияние заряда и размера кластера платины на реакционную способность

процесса дегидрирования метана 82

1. [Реакция дегидрирования СКЦ на нейтральном кластере Pt2 82](#bookmark16)
2. [Реакция активации СН4 на нейтральном кластере Pt3 85](#bookmark15)
3. [Реакция дегидрирования СН4 на анионном кластере Pt3' 89](#bookmark17)
4. [Реакция дегидрирования СН4 на катионном кластере Pt3+ 92](#bookmark18)
5. [Реакция дегидрирования СН4 на нейтральном кластере Pt4 95](#bookmark19)
6. [Реакция дегидрирования СН4 на анионном кластере Pt4' 98](#bookmark20)
7. [Реакция дегидрирования СН4 на катионном кластере Pt4+ 100](#bookmark21)
8. Реакция дегидрирования СН4 на нейтральном плоском W-образном

кластере Pt5 103

1. Реакция дегидрирования СН4 на нейтральном трехмерном кластере

тригональной бипирамиды Pt5 106

1. [Реакция нейтрального тетраэдрического кластера Pt4 с Н2О 108](#bookmark24)
2. [Основные результаты и выводы по главе 4 111](#bookmark26)
3. [Влияние размера кластера платины и наличие подложки А1бОр на реакционную способность в процессе получения этана из метана 113](#bookmark27)

‘ 5.1. Реакция получения этана из метана на тетраэдрическом кластере Pt4

113

1. Реакция получения этана из метана на тетраэдрическом кластере Pt4 с

подложкой А1609 120

1. Реакция получения этана из метана на плоском треугольном кластере

Pt6 127

1. Реакция получения этана из метана на плоском треугольном кластере

Pt6 с подложкой АІ6О9 131

1. Реакция получения этана из метана на октаэдрическом кластере

Pt,4(A) 135

1. [Реакция получения этана из метана на кластере Pti4(B) 139](#bookmark28)
2. [Основные результаты и выводы по главе 5 143](#bookmark32)

[Заключение и выводы 145](#bookmark33)

[Список литературы 147](#bookmark34)

**Введение**

Актуальность работы. В последние годы во многих странах (России, США, Канаде, Германии, Японии, Китае) проводятся интенсивные экспериментальные и теоретические исследования по изготовлению и изучению каталитической активности нанокластеров металлов строго определенного размера. Важной особенностью малых кластеров металлов является немасштабируемый режим — с изменением размера частиц их каталитическая активность существенно изменяется. Один из важнейших катализаторов, используемый в современной химической промышленности — платина, успешно применяется в виде малых частиц - нано- и субнано­кластеров на оксидной подложке давно. Однако лишь недавно современные нанотехнологические методы приготовления хорошо структурированных кластеров платины как на подложке, так и свободных нейтральных кластеров платины и их ионов, предоставили возможность непосредственного изучения их реакций с малыми органическими молекулами. Важное значение приобретает использование квантово-химических методов для изучения строения и каталитической активности кластеров платины с целью интерпретации и дополнения результатов эксперимента. Моделирование кластеров переходных металлов является сейчас интенсивно развивающейся областью теоретических и экспериментальных исследований. Большое внимание уделяется структурной эволюции кластеров, методам поиска наиболее стабильных изомеров кластеров (глобальных минимумов) и механизмам химических реакций с их участием.

Вместе с тем, не смотря на большое число опубликованных работ, детального исследования структуры нейтральных, катионных, анионных кластеров платины, изучения на них механизма дегидрирования метана, а так же реакции образования этана из двух молекул метана в зависимости от размера, строения кластера и наличия подложки в рамках одного метода до настоящего времени не проводилось.

**Целью настоящей работы** является выявление основных закономерностей механизмов каталитических превращений метана на нанокластерах платины по данным квантово-химических расчетов.

В качестве **объектов исследования** были выбраны кластеры платины Pt2\_ 914 различного строения. Модельной реакцией являлся процесс взаимодействия кластеров платины с молекулой метана, как простейшего представителя углеводородов.

**Конкретные задачи включают в себя:**

1. Определение наиболее энергетически выгодных нейтральных, катионных и анионных кластеров платины различного строения.
2. Изучение влияния адсорбции молекулы водорода на структуру кластеров платины.
3. Изучение механизмов дегидрирования метана на нейтральных, катионных и анионных кластерах платины Pt2-5.
4. Исследование механизма конверсии метана в этан на нейтральных кластерах Pt4, Pt6 (с подложкой АЦОд и без неё), а так же на кластерах Pti4.

**Научная новизна работы.** Впервые проведено подробное теоретическое исследование взаимодействия молекулы метана с различными кластерами платины с использованием современных методов функционала плотности. При этом:

* Определены наиболее энергетически выгодные по энергии нейтральные, катионные и анионные кластеры платины различного строения.
* Показано, что заряд кластеров платины влияет на порядок их относительной стабильности.
* Установлено, что при адсорбции молекулы водорода может меняться как порядок относительной стабильности кластеров платины, так и структура кластера.
* Получены новые данные по реакционной способности нейтральных, катионных и анионных кластеров платины в процессе дегидрирования метана.
* Исследован механизм превращения двух молекул метана в этан и водород на нейтральных кластерах Pt4, Pt6 (с подложкой АІ6О9 и без неё) и Pti4.

**Практическая значимость работы** определяется тем, что в ней приводятся квантово-химические оценки строения и реакционной способности кластеров платины, и могут быть использованы для целенаправленного подбора новых эффективных катализаторов.

Кроме того, в диссертации получены многочисленные сведения о геометрических и энергетических характеристиках кластеров платины, которые могут представлять интерес для широкого круга специалистов, изучающих строение и реакционную способность кластеров металлов платиновой группы.

**Достоверность представленных результатов** подтверждается сопоставлением с данными по экспериментальному определению энергий связи кластеров платины, длине связи Pt-Pt, а также с расчетами других исследователей.

**На защиту выносятся:**

* Результаты изучения структуры и реакционной способности нейтральных, катионных и анионных кластеров платины.
* Результаты изучения механизмов превращения двух молекул метана в этан и водород на нейтральных кластерах Pt4, Pt6 (с подложкой А1609 и без неё) и Ptj4.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях: XV, XVII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2008г и 2010г.; Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодых ученых "Структура и динамика молекулярных систем", Казань, 2009 г.; XX и XXII Симпозиумах "Современная химическая физика", Туапсе, 2008 г. и 2010 г.; XII Международной конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока, Казань, 2010 г.; XVII Международной конференции по химической термодинамике в России, Казань, 2009 г. Кроме того, результаты работы докладывались на итоговой научно-технической конференции КГТУ в 2010 г.

Работа выполнена в Центре новых информационных технологий и на кафедре катализа Казанского государственного технологического университета при финансовой поддержке: Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 09-03-97013-р\_поволжье\_а). Расчеты были

выполнены в Суперкомпьютерном центре коллективного пользования Казанского научного центра РАН и в Межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук.

Публикации. По материалам диссертационной работы имеются 15 публикаций, в том числе 5 статей в изданиях рекомендованных ВАК; 2 другие статьи и 8 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Структура диссертационной работы. Диссертация изложена на 162 страницах, содержит 26 таблиц, 79 рисунков, список литературы включает 144 ссылки. Работа содержит введение, 5 глав, раздел «Заключение и выводы», список литературы. В первой главе проводится обзор работ, посвящённых экспериментальному и квантово-химическому изучению кластеров платины и их реакционной способности. Во второй, третьей, четвертой и пятой главах приводятся основные результаты расчетов, их анализ и сравнение с экспериментальными данными.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору Г.М. Храпковскому и начальнику отделения информатизации КГТУ А.Г. Шамову за помощь и поддержку на всех этапах проведения работы, а также Гарифзяновой Г.Г., Шамову Г.А., Цышевскому Р.В., Николаевой Е.В., Чачкову Д.В. — за полезные советы при обсуждении полученных результатов.

**Заключение и выводы**

Представленный в работе материал показывает, что современные квантово-химические методы позволяют успешно решать достаточно широкий круг вопросов, связанных с изучением каталитической активности кластеров платины. Результаты расчета существенно дополнили имеющиеся

экспериментальные данные реакции дегидрирования метана на нейтральных, катионных и анионных кластерах платины. Кроме того, нами впервые были получены систематические сведения о структуре нейтральных, катионных и анионных кластеров платины, переходных состояний основных и альтернативных реакций в процессах дегидрирования метана и образование молекулы этана, а так же определить влияние подложки. Основные результаты работы можно кратко сформулировать в виде следующих выводов:

1. Определен порядок относительной стабильности для нейтральных, катионных и анионных кластеров платины. Наиболее стабильные изомеры нейтральных кластеров Ptn до п=6 имеют плоское строение.
2. Показано, что адсорбция молекулы водорода на малых кластерах платины происходит безактивационно. Полученные гидриды Pt4\_9H2 имеют удлиненные до 306.3 пм. связи Pt-Pt и иной, чем исходные кластеры Pt4\_9, порядок относительной стабильности. Для Pt4H2 наиболее выгодным становится тетраэдрическое расположение атомов платины.
3. Выделены лимитирующие стадии реакции дегидрирования метана на нейтральных, катионных и анионных кластерах платины. Найдено объяснение более высокой каталитической активности кластеров Pt3.5 по сравнению с кластером Pt2, наблюдаемое в эксперименте по дегидрированию метана.
4. Установлено, что в зависимости от размера и строения кластера могут наблюдаться три различные лимитирующие стадии процесса конверсии метана в этан: миграция метильной группы в мостиковое положение между двумя атомами платины; перенос метильной группы на атом платины, к которому уже присоединена другая метальная группа; процесс образования связи С-С. Атомы платины, расположенные в вершинах и на ребрах кристаллов являются более реакционно-способными, чем атомы платины, расположенные на гранях кристаллов.

Определено, что подложка из оксида алюминия уменьшает реакционную способность кластеров платины, при этом меняются лимитирующие стадии процесса конверсии метана в этан.