## АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА (H<sub>2</sub>) НА ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ (ZrO<sub>2</sub>) И ПОСЛЕДУЮЩИЕ РЕАКЦИИ. ВАЖНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ

А.Ф. Паль<sup>1</sup>, А.Н. Рябинкин<sup>1</sup>, А.О. Серов<sup>1</sup>, Ю.М. Шульга<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИЯФ МГУ, Россия и <sup>2</sup>МИСиС, Россия E-mail: afpal@yandex.ru

поведение газообразных Адсорбционное молекул на металлооксидных кластерах считается перспективным предметом исследований для понимания процессов, происходящих с участием этих молекул в гетерогенных каталитических системах [1-6]. В работе [7] с помощью DFT -вычислений (метод функционала плотности) для исследования механизма диссоциации детально проанализирован путь диссоциации молекулы H<sub>2</sub>, активированной над кластерами (ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 1-6). В оптимизированных режимах адсорбции одна молекула Н<sub>2</sub> может быть легко поглощена кластерами  $(ZrO_2)n$  (n = 1-6), связываясь с выступающими атомами Zr. Кроме того, длина связи H-H изменяется от 0.743 Å в изолированной молекуле H<sub>2</sub> до значения 0.753 Å (в кластере (ZrO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>). Этот результат также можно наблюдать по рассчитанным инфракрасным (ИК) спектрам. Симметричные валентные колебательные частоты связи H-H в кластерах H<sub>2</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> находятся в диапазоне 4220-4360 см<sup>-1</sup>, а в газообразной молекуле  $H_2$  эта частота равна 4650 см<sup>-1</sup>. Обнаружено, что начальный этап активации молекулы H<sub>2</sub> происходит на атоме Zr с низким координатным числом. В этом процессе молекула Н-Н распадается на два атома водорода, которые интегрируются с атомами Zr и O, что приводит к образованию связей Zr-H и O-H. В оптимизированном кластеров после диссоциации, частоты валентных состоянии колебаний H-O и Zr-H имеют место при 3800 и 1600 см<sup>-1</sup>, демонстрируя хорошее согласие с предыдущими результатами [5, 8]. Представлены оптимизированные пути диссоциации молекулы Н<sub>2</sub> в кластерах (ZrO<sub>2</sub>)n (n = 4-6). Энергия связывания  $E_b$  рассчитывалась согласно уравнению:

$$E_{b} = E[(ZrO_{2})n] + E[H_{2}] - E[(Zr_{n}O_{2n}H_{2})],$$
(1)

где E[(ZrO<sub>2</sub>)n] и E[(Zr<sub>n</sub>O<sub>2n</sub>H<sub>2</sub>)] - энергии оптимизированных кластеров (ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> и Zr<sub>n</sub>O<sub>2n</sub>H<sub>2</sub>, соответственно, а E[H<sub>2</sub>] энергия молекулы H<sub>2</sub>. Энергии связывания и длины связей Zr-H и O-H в кластерах (ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H<sub>2</sub> (n =1-6) в состояния после диссоциации молекулы H<sub>2</sub> представлены в Таблице 1.

	Энергия	Длина	Длина
n	связывания	связи	связи
	( <b>9B</b> )	Zr-H (Å)	O-H (Å)
1	2.85	1.881	0.969
2	2.51	1.876	0.964
3	2.65	1.879	0.965
4	1.96	1.872	0.972
5	1.86	1.884	0.973
6	1.95	1.858	0.973

**Таблица 1** - Энергии связывания и длины связей Zr-H и O-H в кластерах (ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H<sub>2</sub> (n =1-6) после диссоциации молекулы H<sub>2</sub>.

В работе [9] адсорбция и диссоциация  $H_2$  на тетрагональном диоксиде циркония были изучены также с помощью DFT-расчетов. Расчеты проводили для бездефектного объема, регулярной (101) поверхности, ступенчатой (156) поверхности и стехиометрических наночастиц размером 0.9–1.9 нм.

В объемном диоксиде циркония расщепление  $H_2$  может происходить только по гомолитическому механизму с последующим образованием связей ОН и восстановлением оксида (образованием ионов  $Zr^{3+}$ ). Однако, такой процесс является высокоэндотермическим. Выделение  $H_2$  в газовую фазу - наиболее вероятный путь стабилизации системы. В отличие от объемного диоксида циркония внутри наночастиц (НЧ) размером 1.5 нм образование связей Zr-H в результате гетеролитической диссоциации является предпочтительным и термонейтральным благодаря более высокой структурной релаксации в наноструктурах. Таким образом, внутри объемного диоксида циркония или наночастиц диоксида циркония ожидаются совершенно разные формы примесей водорода. На протяженных (101) и (156) поверхностях гетеролитическая диссоциация  $H_2$  с образованием связей Zr-H и O-H является предпочтительным механизмом. Координационная ненасыщенность ионов диоксида циркония на ступеньке – поверхность (156) - стабилизирует частицы H<sup>+</sup> и H<sup>-</sup>, способствуя диссоциации H<sub>2</sub>. Диффузия H<sup>+</sup> с поверхности в объем дестабилизирует систему, поэтому ожидается, что водород будет накапливаться на поверхности диоксида циркония при низком парциальном давлении водорода. Конечно, присутствие точечных дефектов, границ зерен или других видов кристаллических дефектов может оказывать существенное влияние на описываемую ситуацию.

Напротив, на поверхности НЧ оба механизма диссоциации, гомолитический и гетеролитический, являются экзотермическими, но восстановление носителя путем гомолитического расщепления и образования ионов Zr3 + является предпочтительной ситуацией. Возможность локализовать дополнительные электроны на низко-координированных ионах Zr вдали от OH-групп является причиной стабилизации гомолитического расщепления в наночастицах.

При переходе от объема к поверхности и наночастицам, адсорбция H<sub>2</sub> становится более экзотермической. Наноструктурирование играет ключевую роль в восстановлении диоксида циркония. Проще говоря, в то время как объемный диоксид циркония не восстанавливается под воздействием H<sub>2</sub>, наночастицы диоксида циркония восстанавливаются. Прямое экспериментальное подтверждение, весьма желательное, затруднительно, поскольку оно предполагает строгий контроль (а) размера частиц оксида, (б) уровня дефектности, (в) необходимости отличать элементы, встречающиеся на поверхности, от находящихся внутри наночастиц.

Противоположное поведение при диссоциации водорода на НЧ  $ZrO_2$  по сравнению с объемным материалом опять-таки связано с особой электронной структурой НЧ. Присутствие низкоординированных ионов приводит к низколежащим акцепторным состояниям в запрещенной зоне НЧ которые помогают формированию восстановленных центров  $Zr^{3+}$  (4d<sup>1</sup>) посредством переноса заряда от H<sub>2</sub>. В то время как объем циркона не может быть восстановлен обработкой H<sub>2</sub>, этот же процесс благоприятен для НЧ диоксида циркония [10].

Эти результаты демонстрируют существенное влияние наноструктурирования на физических и химических свойств оксида. В частности, структурная гибкость и морфологическая гетерогенность, приводят проявляемая наночастицами, совершенно к разным морфологии поведениям, показывая. что важность оксидного носителя в каталитических процессах нельзя недооценивать.

Еще один процесс, который может способствовать образованию восстановленной поверхности  $ZrO_2$ , заключается в воздействии на оксид водорода (гидрогенизация), а затем выполнении термической обработки, которая приводит к десорбции воды с поверхности. Это также приводит к удалению поверхностных атомов О и генерирует избыточные электроны, связанные с центром  $V_0$ :  $H_2 + O_s^{2^-} \rightarrow H_2O(g) + 2e^-(V_0)$ 

На диоксиде циркония, глобальный процесс восстановления  $ZrO_2(s) + H_2(r) \rightarrow ZrO_{2-x}(s) + H_2O(r)$ 

высокоэндотермическим является из-за низкой реакционной способности по отношению к H<sub>2</sub>, обсужденной выше, и из-за высокой стоимости создания вакансии О (низкая восстанавливаемость). Возникает вопрос: верно ли это и для НЧ диоксида циркония? Здесь мы кратко обсудим как термодинамические, так и кинетические аспекты реакции. Первым этапом является уже обсуждавшаяся диссоциация H<sub>2</sub> на HЧ диоксида циркония (этап I). Затем должна произойти диффузия одного атома Н к группе ОН, чтобы сформировать поверхностный комплекс O<sub>s</sub>H<sub>2</sub>; наконец, H<sub>2</sub>O может десорбироваться в газовой фазе из этого комплекса-предшественника с образованием восстановленной поверхности оксида (стадия II):

I – hydrogenation  $ZrO_2(s) + H_2(g) \rightarrow H_2ZrO_2(s)$ 

II – dehydration  $H_2ZrO_2(s) \rightarrow ZrO_{2-x}(s) + H_2O(g)$ 

Дегидратация подразумевает, что атом Н диффундирует на поверхности, пока не достигнет поверхностной ОН-группы, где он может образовать единицу  $O_sH_2$  ( $O_s$  указывает на поверхностный атом). Удаление комплекса  $O_sH_2$  с поверхности (101) диоксида циркония с десорбцией молекулы воды в газовой фазе требует больших затрат энергии, 3,53 эВ [10]. Конечно, энтропия газа H<sub>2</sub>O снижает свободную энергию Гиббса, которая, однако, остается очень высокой ( $\Delta G_{II} = 3,28$  эВ при 298 К и 1 бар). На НЧ диоксида циркония  $\Delta G_{II}$  остается положительной, но значительно меньше, чем для поверхности (101): около 1,5 эВ для, например, Zr<sub>80</sub>O<sub>160</sub>.

Из термодинамических данных можно рассчитать, при каких условиях реакции процесс становится спонтанным. В работе 10 приводятся значения Т и Р, при которых  $\Delta G = 0$ . Оказывается, что H<sub>2</sub> самопроизвольно диссоциирует на поверхности (101) при 1 бар и при T < 70 К. С другой стороны, НЧ диоксида циркония гидрируются при атмосферном давлении в широком диапазоне температур, до 800 - 900 К, благодаря высокой реакционной способности по отношению к H<sub>2</sub>. Выше 900 К энтропия способствует десорбции H<sub>2</sub>.

Десорбция  $H_2O$  из  $2H/ZrO_2$  (101) (гетеролитическая диссоциация) при нормальном давлении происходит только при T > 1500 K из-за очень высокого  $\Delta G$  ( $\Delta G_{II} = +3.28$  эВ). Ситуация отличается для HЧ, поскольку они могут подвергаться обезвоживанию в более мягких условиях.  $H_2O$  может десорбироваться с поверхности HЧ при T> 450 K.

образом, наноструктурирование Таким оказывает важное влияние на восстанавливаемость диоксида циркония, а десорбция воды с гидрогенизированной поверхности является жизнеспособным который механизмом. может привести к значительному восстановлению наночастиц диоксида циркония. Структурная гибкость НЧ снижает термодинамические затраты и барьеры. вовлеченные в процесс. Ключевым фактором, который определяет более высокую восстанавливаемость наноструктур диоксида циркония, является наличие низкоординированные ионы Zr в углах и краях наночастиц, а также связанных с этими ионами энергетических уровней, которые попадают в запрещенную зону материала. Все эти эффекты зависят от размера, морфологии НЧ, а также от размера и степени открытости граней НЧ.

Литература:

 Aroutiounian, V. «Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells» / V. Aroutiounian // Int. J. Hydrogen Energy -2007.-V.32.-P.1145-1158.
Guglielminotti, E. «Infrared study of syngas adsorption on zirconia» / E. Guglielminotti // Langmuir -1990.-V.6.-P.1455-1460.
Ding, X.L. «Adsorption energies of molecular oxygen on Au clusters» / X.L. Ding, Z.Y. Li, J.L. Yang, J.G. Hou, Q.S. Zhu // J. Chem. Phys.- 2004.-V.120.-P.9594-9600. [4] Nakatsuji, H. «Theoretical study on the molecular and dissociative adsorptions of H<sub>2</sub> on a ZrO<sub>2</sub> Surface» / H. Nakatsuji, M. Hada, H. Ogawa, K. Nagata, K. Domen // J. Phys. Chem.- 1994.-V.98.-P.11840-

11845.

[5] Kohno, Y. «Identification and reactivity of a surface intermediate in the photoreduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> over ZrO<sub>2</sub>» / Y. Kohno, T.

Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida // J.Chem.Soc., FaradayTrans.- 1998.-V.94.-P.1875-1880.

[6] Grybos, R. «Molecular adsorption and metal-support interaction for transition-metal clusters in zeolites: NO adsorption on Pd<sub>n</sub> (n=1-6) clusters in mordenite» / Grybos R, Benco L, Bucko T, Hafner J. // J. Chem. Phys.- 2009.-V.130.-P.104503-104522.

[7] Jin, R. «Theoretical investigation of adsorption and dissociation of  $H_2$  on  $(ZrO_2)_n$  (n=1-6) clusters» / R. Jin, S. Zhang, Y. Zhang, S. Huang, P. Wang, H. Tian // Inter. J. Hydrogen Energy.- 2011.-V.36.-P. 9068-9078. [8] Cho, H.G. «Infrared Spectra of  $CH_2$ =Zr(H)NC,  $CH_3$ -ZrNC, and  $\eta^2$ -Zr(NC)-CH<sub>3</sub> produced by reactions of Laser-Ablated Zr atoms with Acetonitrile» / H.G. Cho, L. Andrews // J. Phys. Chem. A -2010.-V.114.-P.891-897.

[9] Puigdollers, A.R. «Turning a non-reducible into a reducible oxide via nanostructuring: Opposite behaviour of bulk ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles towards H<sub>2</sub> adsorption» / A.R. Puigdollers, S. Tosoni, G. Pacchioni // J. Phys. Chem. C -2016.-V.120.-P.15329–15337.

[10] Pacchioni, G. «Role of Nanostructuring on the Properties of Oxide Materials. The Case of Zirconia Nanoparticles» / G. Pacchioni// Eur. J. Inorg. Chem. -2019.- No 6.- P. 751-761.