

Квантовохимическое моделирование газофазной адсорбции формальдегида и ионных форм метиленгликоля на (111) грань меди, серебра, золота, палладия и платины

© Нечаев Игорь Владимирович, Введенский Александр Викторович,*[†]
Сокова Вера Ильинична и Стародубов Сергей Сергеевич

Кафедра физической химии. Воронежский государственный университет.

Университетская пл. 1. г. Воронеж, 394006. Россия. Тел.: (4732) 20-85-46. E-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: хемосорбция, формальдегид, метиленгликоль, квантовохимическое моделирование.

Аннотация

Интерес к взаимодействию формальдегида с поверхностью Cu, Ag, Au, Pd и Pt обусловлен развитием гетерогенного катализа на переходных металлах. В данной работе проведено квантовохимическое моделирование газофазной адсорбции формальдегида и ионных форм метиленгликоля на (111) грани Cu, Ag, Au, Pd и Pt в рамках теории функционала плотности (гибридный функционал B3LYP). Атомы H, O и C описывались с помощью базисного множества 6-31G(d,p), а атомы металла – с помощью псевдопотенциала LanL2MB. Адсорбционная поверхность моделировалась с помощью кластера Me₃₁(19,12). Результаты показали слабое взаимодействие формальдегида со всеми исследуемыми металлами. Геометрические характеристики адсорбированной молекулы H₂CO практически идентичны рассчитанным в вакууме. Полученные результаты позволяют сделать вывод о физической природе адсорбционного взаимодействия формальдегида с (111) гранью исследуемых металлов. Катионная форма метиленгликоля хемосорбируется на поверхности Cu, Ag, Au, Pd и Pt со значительным энергетическим эффектом. Энергия адсорбции частицы CH₃O⁺ уменьшается в ряду: Pd > Pt > Cu > Ag > Au. Катионная форма метиленгликоля связана с металлом через атом углерода, который находится в положении *on top* на поверхности. В процессе оптимизации расположения анионной формы метиленгликоля на поверхности металла было найдено два адсорбционных состояния. Менее стабильное адсорбционное состояние было найдено только для Cu, Ag и Au. Для более стабильного адсорбционного состояния энергия адсорбции уменьшается в ряду: Pt > Pd > Au > Cu > Ag что не коррелирует с рядом, полученным для частицы CH₃O⁺. Адсорбционная связь CH₃O⁻/Me согласно полученным данным более сильная, чем CH₃O⁺/Me для всех исследуемых металлов. В энергетически более выгодном адсорбционном состоянии анионная форма метиленгликоля связана с металлом через атом кислорода, который находится близко к *on top* позиции на поверхности металла. Известно, что адсорбированная на металлах подгруппы меди и металлах платиновой группы, частица CH₃O⁻ в водных растворах диссоциирует с образованием атомарного водорода. В данной работе была исследована возможность самопроизвольной диссоциации анионной формы метиленгликоля на поверхности металлов в газовой фазе. Установлено, что CH₃O⁻ диссоциирует на (111) грани Cu, Pd и Pt с образованием остатка муравьиной кислоты и двух атомов водорода.