Gaussian и VASP предсказания структуры сверхактивного центра активации метана [FeO]²⁺ в структуре цеолита ZSM-5

м.н.с. Ковальский В.Ю.

д.х.н., г.н.с., Зильберберг И.Л.

ИХТТМ СО РАН



E.I. Solomon et al. Nature. 536 (2016) 317–321. doi:10.1038/nature19059

α-центр в FeZSM-5

Формирование активного центра:

 $(Fe^{II})_{\alpha} + N_2 O \rightarrow (Fe^{III} - O^{\bullet -})_{\alpha} + N_2$

Supported by Pirngruber/resonant inelastic X-ray scattering - RIXS

Unsupported by Solomon/ UV-vis-MCD (Fe(IV)=O)

RIXS: G.D. Pirngruber et al, Catal. Today., 2007, **126**, 127. doi: 10.1016/j.cattod.2006.09.021 **UV-vis-MCD**: B. E. R. Snyder, P. Vanelderen, M. L. Bols, S. D. Hallaert, L. H. Böttger, L. Ungur, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels & E. I. Solomon, *Nature*, 2016, **536**, 317. doi:10.1038/nature19059



E. V. Starokon, M. V. Parfenov, S. E. Malykhin, and G. I. Panov J. Phys. Chem. C 2011, 115, 12554. doi: 10.1021/jp203022s

Структура ZSM-5 (MFI)





Структура ZSM-5 (MFI) Structural Building Units (SBU)





t-mel



t-bog-1

t-kah

t-mel-1 t-mel-2



Структура ZSM-5 (MFI)









5MR



Структура SSZ-13 (СНА)

b)



a)



C)

R-3m (166) a = 13.675 Å; b = 13.675 Å; c = 14.767 Å; $\alpha = 90^{\circ}$; $\beta = 90^{\circ}$; $\gamma = 120^{\circ}$

Reaction scheme [FeO]²⁺ + CH₄



E_a = 25 kJ/mol Zeolite: SSZ-13 (CHA)

Göltl F. et al. // ACS Catal. 2016. Vol. 6, № 12. P. 8404–8409.

Gaussian расчёты

Модель 4MR





Модель 4MR Ferryl route









4MR extended model



VASP расчёты

4MR (four-membered oxygen ring)



$$E_{rel} = 0 eV$$

5MR (five-membered oxygen ring)





5MR.v2 (five-membered oxygen ring)



 $E_{rel} = 0.13 \text{ eV}$

6MR (six-membered oxygen ring)



6MR.v2 (six-membered oxygen ring)





Результат оптимизации структуры FeZSM-5

Влияние аксиального лиганда на активность группы $[FeO(H_2O)_4L_{ax}]^{2+}$



Figure 8. C–H bond-cleavage energy as a function of percentage σ lone pair contribution to the $3\sigma^* \uparrow$ orbital in isolated [FeO(H₂O)₄-(L_{ax})]²⁺ complexes. The nature of L_{ax} is indicated, and [o] represents the complex with removed axial ligand. The dashed line (with slope 11.47 kJ mol⁻¹ and intercept 0.89 kJ mol⁻¹) has been obtained by linear regression from the calculated values.

$$L_{ax} = [0], BF_3, H_2O, H_2S, CH_3CN, NH_3$$

Bernasconi L., Louwerse M.J., Baerends E.J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 2, № 19. P. 3023–3033.

Выводы

- Предложена модель сверхактивного в реакции отрыва атома водорода от метана (наиболее энергетически затратной стадии окисления метана) в цеолите ZSM-5. В этой модели [FeO]²⁺ стабилизирована в катион-обменной позиции четырёхчленного кольца, расположенной на пересечении основного и синусоидального каналов.
- Активность оксо-центров типа [FeO]²⁺ в реакции окисления метана связана с формированием спин-поляризованного состояния [FeO]²⁺ с кислородом со спином антипараллельным спину металла. Для группы [FeO]²⁺ в четырёхчленном цикле цеолита ZSM-5 данное состояние образуется ещё до самой реакции.
- Было показано, что используемая в литературе модель шестичленного цикла не учитывает образование аксиального лиганда, появление которого понижает активность каталитического центра.

Итерационная схема расчётов в DFT



Методы используемые при расчётах переходного состояния



Поиск критических точек на поверхности потенциальной энергии

Если $\nabla f(\mathbf{x}_0) = 0$, то \mathbf{x}_0 критическая точка.

Для функции f(x) гессианом называется выражение:

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix}$$

Если гессиан положительно определён, то x₀ – точка локального минимума;

Если отрицательно определён, то – максимума;

Если не является знакоопределённым и невырожденным, то x₀ – седловая точка.

Для задачи
$$\min_{x} f(x)$$
 :

Используется итерационный процесс:

$$f(\boldsymbol{x}_k + \boldsymbol{p}) = f(\boldsymbol{x}_k) + \nabla f^T(\boldsymbol{x}_k)\boldsymbol{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{p}^T H f(\boldsymbol{x}_k)\boldsymbol{p}$$

Оценка для $oldsymbol{x}_{k+1} = oldsymbol{x}_k - lpha ig(H^{-1}(oldsymbol{x}_k)
abla f^T(oldsymbol{x}_k) ig)$, где $lpha - oldsymbol{a}$ дополнительный множитель.

Синтез α-О Панова

- The FeZSM-5 catalyst was prepared by impregnation of the parent HZSM-5 zeolite (Si/Al = 25; $C_{Na} < 0.01 \text{ wt \%}$) with a FeCl₃ solution. To obtain a high concentration of α -sites (C_{α}); the sample calcined in air at 550°C was additionally heated in vacuum at 900°C.
- Starokon E. V. et al. // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society (ACS), 2011. Vol. 115, № 5. P. 2155–2161.

α-центр в FeZSM-5



K.A. Dubkov, N.S. Ovanesyan, A.A. Shteinman, E.V. Starokon, G.I. Panov. Journal of Catalysis 207, 341–352 (2002). doi:10.1006/jcat.2002.3552

Модель 4MR

