

SZÉN-DIOXID HIDROGÉNEZÉS GALLIUM-NIKKEL KLASZTEREKEN

Antal Balázs

Témavezető: Dr. Höltzl Tibor

Tudományos főmunkatárs

HUN-REN

Számítógépvezérelte Kémia
Kutatócsoport

Lezárva: 2025.01.08.



Márton Áron Szakkollégium

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	6
2.	Szakirodalmi összefoglaló.....	7
2.1.	A szén-dioxid redukciója.....	7
2.2.	A nikkkel, mint potenciális katalizátor.....	10
2.3.	Gallium-nikkel rendszerek.....	11
2.4.	Fémklaszterek és a fenomenologikus héjmodell elmélet.....	15
2.5.	Célkitűzések.....	19
3.	Felhasznált módszerek bemutatása.....	20
3.1.	Sűrűségfukcionál-elmélet.....	20
3.2.	Felhasznált számítási módszerek.....	22
3.3.	A számítások menete.....	23
3.4.	Az elektronszerkezet analízise.....	23
4.	Korábbi eredményeim összegzése.....	26
4.1.	Elektronszerkezet.....	26
4.2.	Stabilitás.....	28
4.3.	Szakirodalmi vonatkozások.....	31
5.	Reaktivitás szén-monoxiddal.....	32
5.1.	A szén-monoxid szerepe.....	32
5.2.	Eredmények.....	32
5.3.	Az összetétel hatása a reaktivitásra.....	33
5.4.	Az elektronszerkezet hatása a reaktivitásra.....	36
6.	Reaktivitás szén-dioxiddal.....	38
6.1.	Adszorpció nikkelatomokra.....	38
6.2.	Galliumatomokkal segített adszorpció.....	41
6.3.	A két adszorpciós mód viszonya.....	45
7.	Reaktivitás hidrogénnel.....	47
7.1.	A hidrogénnel való reaktivitás szerepe.....	47
7.2.	Hidridképződés a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klasztereken.....	48
7.3.	Hidrogénatom-klaszter kölcsönhatások.....	50
8.	Klaszter-hidridek reaktivitása.....	55
8.1.	Telített és telítetlen hidridek.....	55
8.2.	Szén-dioxid adszorpciója telített hidrideken.....	58
8.3.	Reaktív-hidridek reaktivitása.....	61
9.	Metanolhoz vezető reakcióutak.....	64

9.1.	Reakcióút szén-monoxid köztitermékkel	66
9.2.	Reakcióút hangyasav köztitermékkel	69
9.3.	Reakcióút dioximetilén köztitermékkel	70
9.4.	Reakcióút oxigénvándorlással	73
10.	Összegzés, további célkitűzések	75
11.	Hivatkozások	76

1. Bevezetés

A szén-dioxid koncentrációja az ipari forradalom előtti 280 ppm-ről mostanra már nagyjából 420 ppm-re nőtt¹. Az emiatt kialakuló globális felmelegedés hatásait a mindennapjainkban is egyre inkább tapasztaljuk. Annak felfedezése, hogy átmenetifém katalizátorokkal lehetséges a szén-dioxidot számunkra hasznos termékekké, például üzemanyaggá alakítani, új lehetőséget nyitott a probléma orvoslására. Erre a célra ígéretes katalizátornak tűnnek a gallium-nikkel ötvözetek is, viszont a megfelelő katalizátorok létrehozásához szükséges az aktivitásuk és szelektivitásuk optimalizálása.

A jelenlegi OTDK dolgozatom a 2023 munkám folytatása². Akkor számításos kémiai módszerekkel vizsgáltam kisebb gallium-nikkel ötvözeteket. Ennek során először módszertesztelést végeztem, hogy a gallium-nikkel rendszerek leírására gyors és viszonylag pontos módszereket találjak. Ezután kiszámoltam azon kisebb Ga_xNi_y klaszterek legstabilabb szerkezeteit, ahol $x, y \leq 4$. A kapott legstabilabb klasztereket elemezni kezdtem, különös tekintettel azok elektronszerkezetére. Végül így sikerült a klaszterek elektronszerkezetére általános megállapításokat tennem, valamint összefüggést találnom az elektronszerkezetet és a második differenciális energiával jellemzett stabilitás között. A „Szakirodalmi összefoglaló” fejezet nagy részét a téma folytatása miatt át vettem a korábbi munkámból.

Az idei munkám középpontjában a gallium-nikkel klaszterek reaktivitása és katalitikus hatása volt. A kutatómunkámat ebben az esetben is számításos kémiai módszerekkel végeztem. Elsőként megvizsgáltam a kisebb klaszterek reaktivitását szén-monoxiddal. Azt találtam, hogy a klaszter elektronszerkezete jelentős mértékben képes befolyásolni az adszorpciós energiát. Mivel a szakirodalom alapján a szén-monoxid katalizátorméregként hathat a nikkelle, így feltételeztem, hogy csak a szén-monoxidot kevésbé erősen kötő klaszterek lehetnek alkalmasak katalizátornak. Az így ígéretesnek bizonyult klaszterek esetén megvizsgáltam a szén-dioxiddal szembeni reaktivitást. Feltérképeztem annak adszorpciós mechanizmusát és azt találtam, hogy az összetétel függvényében többféle módon is képesek a klaszterek aktiválni a szén-dioxidot. Első lépésben a nikkelle többletű klaszterek vizsgálatát kezdtem el, főként a Ga_2Ni_3 és a Ga_2Ni_4 klaszterekét. Azt találtam, hogy ezeknél a szén-dioxid hidrogénezésére tipikusan alkalmazott körülmények esetén a szén-dioxid redukciója várhatóan nem a tiszta fémklasztereken, hanem a klaszter-hidrideken megy végbe, valamint a hidridképződés jelentősen befolyásolhatja a reaktivitást. Végül elkezdtem a lejátszódó szén-dioxid redukció lehetséges útvonalát feltérképezni. A számításaim rámutattak arra, hogy a gallium-nikkel klaszterek tervezésével és módosításával azok reaktivitása nagyban befolyásolható. Reményeim szerint mindezeket felhasználva a jövőben lehetőség nyílik a jelenleginél hatékonyabb és szelektívebb szén-dioxid redukció megvalósítására.

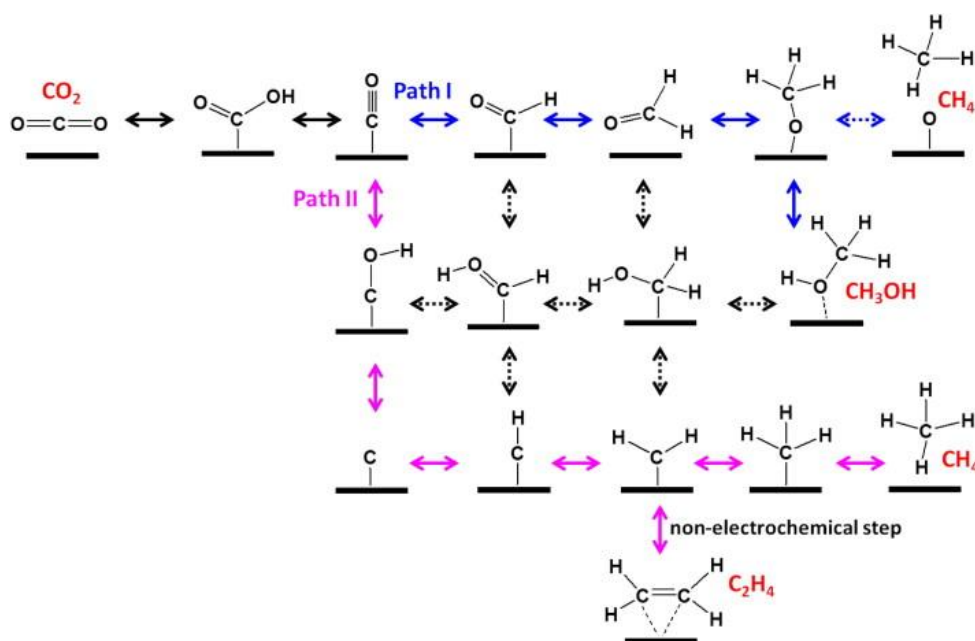
2. Szakirodalmi összefoglaló

2.1. A szén-dioxid redukciója

A globális felmelegedés és annak következményei napjainkra az emberiség egyik legnagyobb problémájává nőtte ki magát. A jelenséget nagyjából a 20. század közepétől kezdték megfigyelni, mostanra pedig már nyilvánvalóvá vált a tudományos világban, hogy a fő oka az üvegházhatású gázok kibocsátása, különösen a szén-dioxid³. Mára a szén-dioxid koncentrációja a légkörben az iparosodás előtti 280ppm-ről 2022-re 417ppm-re nőtt^{4,5}, a Föld átlaghőmérséklete pedig eközben több, mint 1°C-ot emelkedett⁶. Azóta számos próbálkozás történt a probléma orvoslására, melyek közül a legtöbb a CO₂ kibocsátás csökkentését célozza meg⁷. A jelenlegi tendenciák alapján ugyanakkor ezek az erőfeszítések önmagukban nem képesek meghozni a kellő eredményt, a globális szén-dioxid kibocsátás az előrejelzések szerint valószínűleg tovább fog nőni⁸. Ugyanakkor a globális felmelegedés megfékezéséhez számos más eljárás hozzájárulhat, mint például a szén-dioxid befogása és újra felhasználása (Carbon Capture and Utilization – CCU).

A CCU technológiáknak mára már számos irányvonala kialakult, de az alapelve mindnek ugyanaz: az ipari folyamatok során keletkező szén-dioxidot újra értékes termékekkel alakítása. Ezen technológiák közül talán az egyik legjelentősebb a szén-dioxid termikus és elektrokémiai redukciója. Segítségével a szén-dioxidból különböző szénhidrogének és alkoholok gyártása válik lehetségessé, amelyeket fel lehet használni üzemanyagként vagy vegyipari alapanyagként. Így el lehetne érni azt, hogy a jelenlegi járműtechnológiákat megtartva, a fosszilis energiahordozók kényelme mellett összességében ne növekedjen a légkör szén-dioxid koncentrációja. Az ehhez szükséges nagy tisztaságú szén-dioxid már elérhető, és a közeljövőben valószínűleg még olcsóbban hozzáférhető lesz a folyamatosan fejlődő CCS (Carbon Capture and Storage) technológiáknak köszönhetően⁹. Ezt a folyamatot tovább gyorsíthatja, hogy a szigorú környezetvédelmi előírások miatt a cégeknek jobban megéri a szén-dioxid tárolása, mint kibocsátása. Ezzel párhuzamosan a megújuló energiaforrásokból származó elektromos áram mennyisége is egyre jelentősebb lesz, így a tárolt szén-dioxid redukálása egyre inkább gazdaságosan megvalósítható¹⁰. Már most egyre több vállalat foglalkozik a szén-dioxid nagyüzemű redukálásával¹¹. A technológia egyre nagyobb elterjedése miatt így szükség van ezt egyre nagyobb hatékonysággal és jobb szelektivitással lehetővé tevő katalizátorokra.

Jelenleg a különböző réztartalmú katalizátorokat tartják a legalkalmasabbnak a szén-dioxid redukciójára. Nem véletlen, hisz már 1985-ben megfigyelték azt, hogy réz elektródák segítségével a szén-dioxidot szén-monoxiddá és metánná lehet redukálni¹². Később más fémekkel is elvégeztek hasonló kísérletet, de azt találták, hogy tiszta, tömbi fémek közül egyedül a réz alkalmas a szén-monoxidnál kisebb oxidációs állapotú termékek előállítására¹³. A reakciómechanizmust azóta részletesen feltérképezték, ami alapján a szén-dioxid először szén-monoxiddá redukálódik, majd onnan reakcióúttól függően különböző végtermékeket eredményezhet¹⁴(1. ábra).



1. ábra: A réz felületén végbemenő CO₂ redukció feltételezett mechanizmusai. Forrás:¹⁴

A réz azonban önmagában viszonylag kis aktivitást mutat, így számos módosítással próbálkoztak, hogy minél hatékonyabb legyen a katalízis. Az egyik ilyen a réz más fémekkel való módosítása. Erre példa a Cu/ZnO/Al₂O₃ alapú rendszerek, amelyeket a jelenleg működő szén-dioxid metanollá redukáló üzemek is használnak. A redukció ebben az esetben termikus katalízissel történik, így jelenleg ennek a típusú katalízisnek van a legnagyobb gyakorlati jelentősége. A reakcióhoz ugyanakkor 220-300°C és 50 bar nyomás szükséges, amivel nagyjából 30% konverzió érhető el nagyjából 30-70% közötti szelektivitással, közben melléktermékként főleg szén-monoxid keletkezik^{15,16}. Egy másik irány a réz nanotechnológiás módosítása, például rézklaszterek előállításával. A klaszterek kis fém aggregátumok, amelyekben mérete jellemzően a néhány atómtól a száz-as nagyságrendig terjed. Méretükből adódóan speciális elektronszerkezettel és reaktivitással rendelkezhetnek, amely néhányukat rendkívül aktív katalizátorrá teszi. Erre példa az Al₂O₃ felületre leválasztott Cu₄ klaszter, amely

légköri nyomáson, kis parciális nyomású szén-dioxid mellett sikeresen használták szén-dioxid redukcióra, így ez a jelenleg ismert legaktívabb katalizátor alacsony nyomáson való alkalmazásra¹⁷.

A katalitikus hatás javítása érdekében a réznél alkalmazott módosításokat más, önmagukban redukcióra kevésbé alkalmas fémeken is kipróbálták, ahol szintén eredményesnek bizonyultak. Ezek közül elsőként a palládiumot szeretném kiemelni. A tiszta palládium fém nem képes a szén-dioxidot szénhidrogénekké, vagy alkoholokká redukálni, a vele való redukció során szinte kizárólag szén-monoxid keletkezik¹³. A rossz katalitikus hatásnak két fő oka van: egyrészt a közttermékként keletkező szén-monoxid szennyezi a palládium felületét, másrészt számítások alapján a metanol képződés közttermékeit a palládium nem tudja stabilizálni, ezért az visszaalakulhat szén-monoxiddá¹⁸. Ezen azonban módosításokkal nagyban lehet javítani. Azt találták, hogy ha a palládiumot ZnO segéd-katalizátorra választják le, akkor a keletkező Pd/ZnO katalizátorral 250 °C-on és 20 bar nyomáson 60%-os szelektivitást (a melléktermék ez esetben is CO) és 11% konverziót lehet elérni¹⁹. A palládium kis mennyiségű rézzel való ötvözése hasonló eredményeket produkált, ez esetben is metanol képződését figyelték meg²⁰, csakúgy, mint a SiO₂ tartalmú InPd ötvözetek esetén²¹.

Mindezek mellett megvizsgálták a nanoklaszterek (azaz néhány fématomból álló részecskék) segítségével hogyan lehetne orvosolni a palládium fémnél megfigyelt problémákat, és az eredmények ígéretesnek tűnnek. Azt találták, hogy a Pd₄⁺, Pd₅⁺ és a Pd₆⁺ klaszterek esetében csökkent a Pd-CO kötéserősség, így a palládium kevésbé mérgeződött szén-monoxiddal²². Ezek alapján a palládiumklaszterek alkalmasabbak a szén-monoxid szén-dioxiddá való oxidálására, mint a fém palládium. Ezt az eredményt a szén-dioxid redukciójára is ki lehet vetíteni, már csak azért is, mivel ezek a klaszterek a szén-dioxid szén-monoxiddá való redukcióját is katalizálhatják. Mindezek mellett azt találták, hogy a kis méretük ellenére a klasztereken végbemenő reakciómechanizmus nagyban hasonlít a palládium felületen tapasztaltakhoz. Ez alapján a klaszterek egy könnyen szimulálható, kísérleti úton is jól vizsgálható modellrendszereknek is ideálisak.

Ezen kívül más kísérletekben a palládium ötvözetklasztereket is megvizsgáltak, és számításos kémiai vizsgálatokkal azt találták, hogy négyatomos palládium-réz klaszterek alkalmasak lehetnek a szén-dioxid metanollá történő redukciójában²³. Különösen ígéretes a PdCu₃ klaszter, amelynek aktivitása valószínűleg összemérhető a Cu₄ klaszterével is. A kutatás

során a Pd₄ klaszterrel is elvégezték a számításokat referenciaként, és az ötvözés a klasztereknél is egyértelműen javított a katalitikus hatásán.

2.2. A nikkelt, mint potenciális katalizátor

A palládium példájához nagyon hasonló a kutatásom egyik fő eleme, a nikkelt is. Azt találták, hogy a nikkelt szintén alkalmas lehet a CO₂ redukcióra, sőt, a rézhez képest nagyobb arányban keletkeznének többszénatomos termékek is, de a CO köztitermék okozta mérgezés okán önmagában erre nem használható²⁴. Mivel ugyanaz a tapasztalat, mint a palládium esetén, itt is megpróbáltak segéd-katalizátorokkal, ötvözetekkel és nano-szerkezet kialakításával javítani a katalitikus tulajdonságokon.

Az egyik ilyen módszer a rézzel való ötvözés. Különböző összetételű réz-nikkelt ötvözeteket vizsgáltak 500-600 °C-os hőmérsékleten Al₂O₃ hordozón.²⁵ Bár metanolképződés ez esetben nem volt megfigyelhető, de sikerült az ötvözetekkel a szén-dioxidot szén-monoxiddá és metánná redukálni. Azt is megfigyelték, hogy az összetételtől nagyban függ a reakció szelektivitása, a réztöbbletű ötvözetekkel inkább CO, míg a nikkeltöbbletűekkel inkább metán keletkezett.

Nikkelt-indium ötvözetnél már metanolképződését is megfigyelték, sőt, a metán képződése ez esetben elhanyagolható volt²¹. A kísérlet eredményei összességében hasonlóak voltak a Pd-In ötvözetnél tapasztaltakhoz, csak a nikkelt esetén az aktivitás és a szelektivitás is elmaradt a palládium esetén tapasztalttól. Ígéretes eredmények születtek még a nikkelt kobalttal való ötvözésével is, amivel metánná sikerült hidrogéneznit a szén-dioxidot²⁶. Az eredmények alapján ez esetben a kobalt felelős elsősorban a CO₂ adszorpciójáért, a nikkelt mindössze elektronküldéssel növeli annak aktivitását.

Nikkelt ötvözetklaszterek vizsgálatára is vannak szakirodalmi példák. Ilyen például a palládium esetén már bemutatott kutatás, amelyben a palládium-réz ötvözetklaszterek mellett réz-nikkelt ötvözetklasztereket is vizsgáltak, valamint referenciaként a Ni₄ klasztert²³. Az eredmények hasonlóak voltak, mint a palládium esetében, a négyatomos Cu-Ni ötvözetklasztereknek javult a CO₂ aktiválási képessége a homogén klaszterekhez képest.

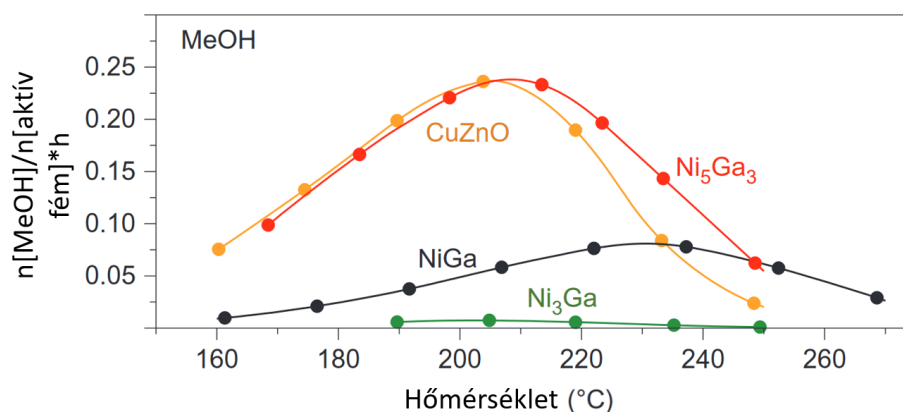
Homogén nikkeltklasztereket is vizsgáltak számításos kémiai úton. Egy ilyen kutatás során grafén felületre leválasztott Ni_x klaszterek CO₂ aktiválását számították ki $x \leq 10$ esetén²⁷. Azt tapasztalták, hogy a klaszterek grafénre leválasztva erősebb CO₂ adszorpciót mutattak, így a grafénnel valószínűleg növelni lehet azok aktivitását. Egy hasonló kutatásban szintén Ni_x

klasztereknél vizsgálták a CO₂, CO, H₂, CH₄ és C₂H₂ adszorpcióját $x \leq 10$ esetén, Al₂O₃ felületre leválasztást szimulálva²⁸. Ez esetben is az eredmények alapján a Al₂O₃ felületre való leválasztás megváltoztatja a molekulák adszorpcióját a gázfázisban lévő klaszterekhez képest. Az eredményeik alapján a CO erős adszorpcióját figyelték meg az összes leválasztott klaszter esetében. Ez utóbbi azt sejteti, hogy a homogén nikkelklasztereknél is jelentős lehet a CO általi mérgeződés.

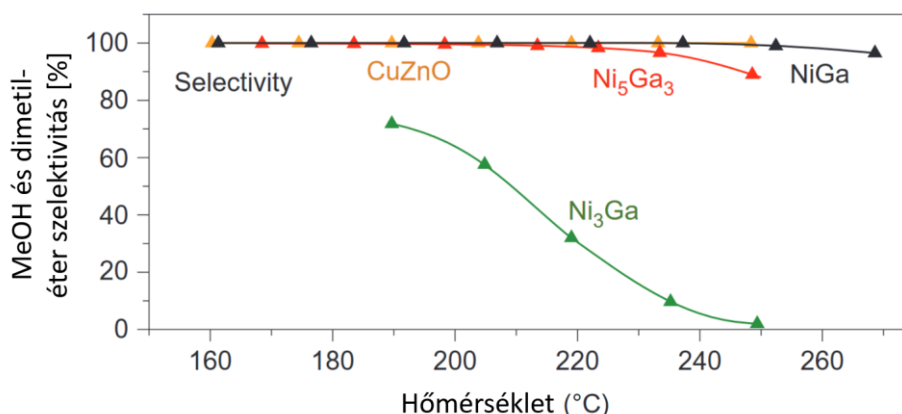
Egy másik számítási kémiai vizsgálat során a Ni₅ klasztert és Ni₄M ötvözetklaszterek szén-dioxiddal való reakcióit vizsgálták, ahol az M atom Mo, Sc és Y volt²⁹. Azt találták, hogy a Ni₄Mo klaszter kivételével lehetséges az adszorbeálódott CO₂-ről egy oxigén lehasítása, így szén-monoxidot eredményezve. Emellett az eredmények alapján az ittrium és a szkandium atom jelenléte könnyíti az oxigén lehasítását a Ni₅-nél tapasztaltnál képest, így talán az ötvözetklaszterek ez esetben is elősegíthetik az aktivitás növekedését.

2.3. Gallium-nikkel rendszerek

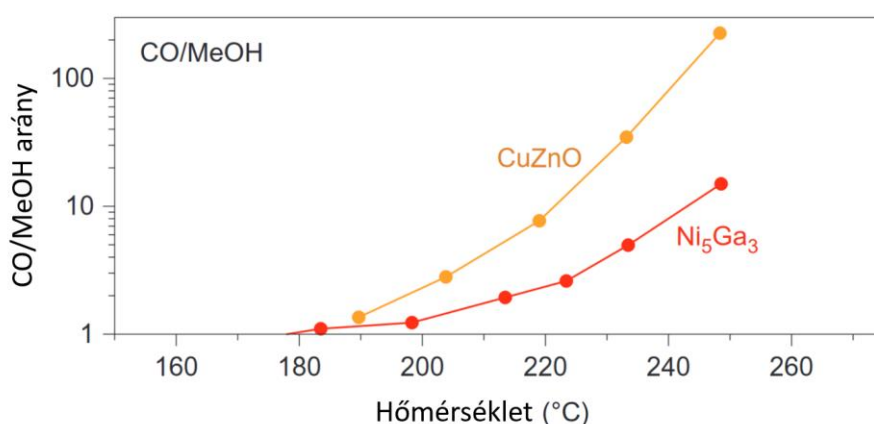
A nikkel CO₂ redukciójának ötvözéssel való javításában nagy előrelépés volt az a 2014-es felfedezés, hogy a gallium-nikkel ötvözetek rendkívül hatékonyak bizonyulnak a CO₂ redukciójára³⁰. A kutatás során SiO₂ felületre választottak le különböző összetételű gallium-nikkel ötvözeteket, valamint referenciaként a kereskedelemben is kapható Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizátort. Az így kapott katalizátorokat csőreaktorban 1 bar nyomáson tesztelték. Az eredményeket a 2. ábra, 3. ábra és 4. ábra mutatja.



2. ábra: A vizsgált ötvözetek aktivitása a hőmérséklet függvényében. Forrás:³⁰

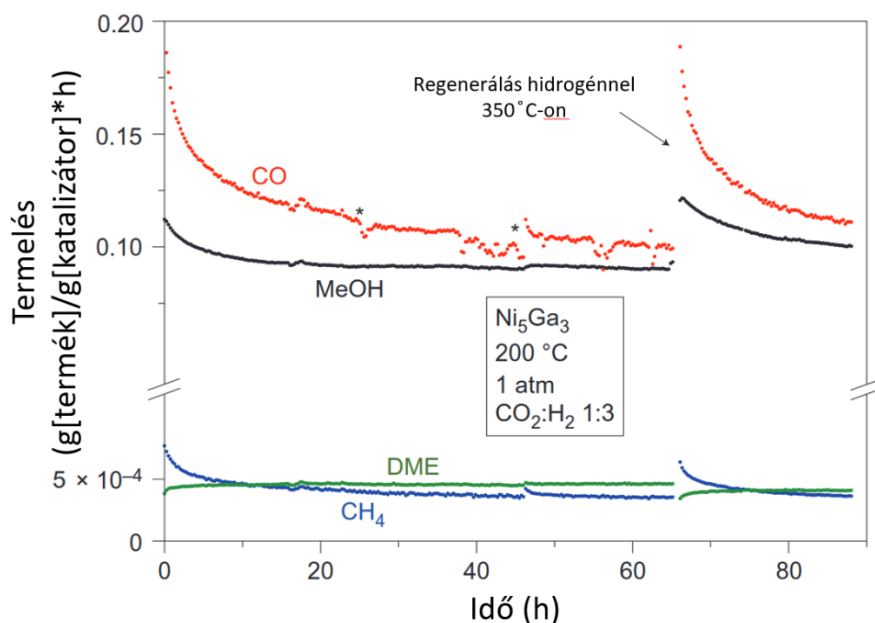


3. ábra: A vizsgált katalizátorok metanol és dimetil-éter szelektivitása, a CO figyelmen kívül hagyásával. Forrás:³⁰



4. ábra: A kereskedelmi CuZnO katalizátor és a Ga₃Ni₅ összetételű klaszter által termelt CO aránya a metanolhoz viszonyítva. Forrás:³⁰

Az eredmények alapján a lényegében véletlenszerűen kiválasztott Ga-Ni ötvözetek meglepően jó aktivitást és szelektivitást mutattak, különösen a Ga₃Ni₅ összetételnél, amely a kereskedelemben kapható Cu/ZnO katalizátornál kevesebb szén-monoxid mellékterméket eredményezett, valamint különösen magasabb hőmérsékleten az aktivitása is nagyobb volt. Az ötvözetek a kísérlet során metanollá, szén-monoxiddá, dimetil éterre és metánná redukálták a szén-dioxidot. A **3. ábrán** látható első pillantásra meglepően rossz teljesítménye a Ni₃Ga összetételű ötvözetnek azzal magyarázható, hogy elsősorban metánná redukálta a szén-dioxidot, valamint a **2. ábrán** tapasztalt rendkívül rossz szelektivitás a már szintén emlegetett szén-monoxiddal való mérgezéssel állhat összefüggésben. A Ga₃Ni₅ összetételű klaszternek a viselkedését emellett hosszabb ideig is figyelték állandó 1 atmoszféra nyomáson és 200 °C hőmérsékleten. Az eredményeket a **5. ábra** mutatja.

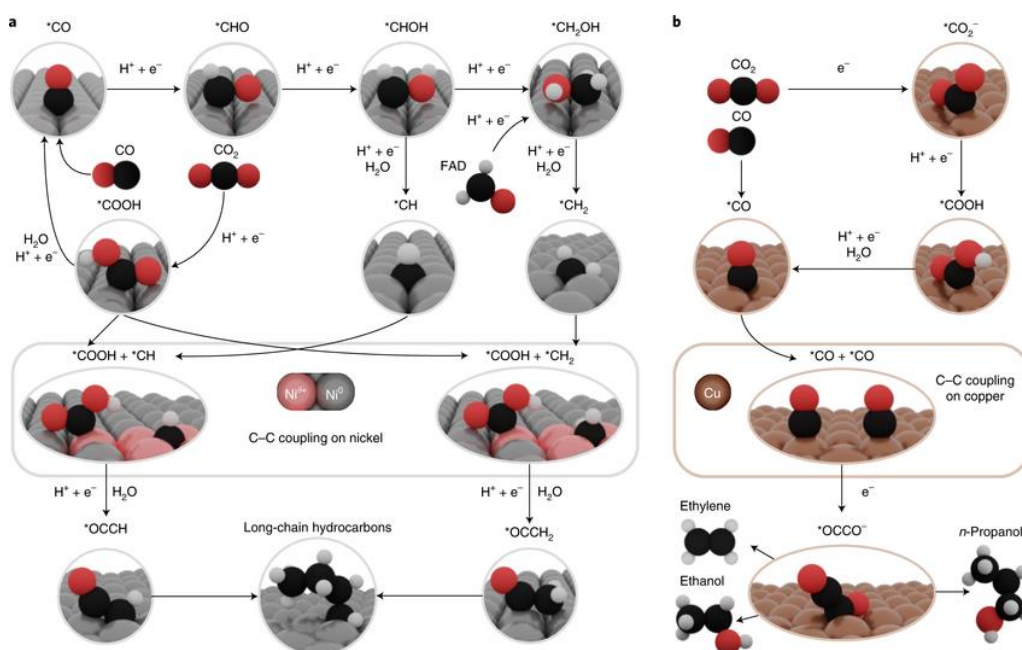


5. ábra: A Ga₃Ni₅ összetételű ötvözet stabilitásvizsgálata. Forrás:³⁰

Az eredmények alapján idővel csökken a Ga₃Ni₅ ötvözet aktivitása, de ez nagy mértékben csak a szén-monoxid és metán termelését érinti. Ugyanakkor hidrogénnel való reakció után sikeresen visszaállítható az eredeti aktivitás. Ebből, és egyéb adatokból arra a következtetésre jutottak az ezt végző kutatók, hogy a nikkel ötvözetekben kétféle aktív hely található: nikkelben gazdag aktív hely, amelynek a metán termelésében van jelentős szerepe, de a redukció során a keletkező szén-monoxid megmérgezi, valamint galliumban gazdag hely, amely valószínűleg a metanollá redukálást segíti, és a szén-monoxid általi mérgezés itt nem annyira jelentős. Valamint ami talán a leglényegesebb: egy véletlenszerűen kiválasztott, egyáltalán nem optimalizált ötvözet jobban teljesített a szén-dioxid redukciójában, mint a jelenleg is használt katalizátorok.

A kutatások ezután tovább folytatódtak. 2016-ban kutatók gallium-nikkel ötvözetekkel olyan kis feszültségen állítottak elő két szénatomot tartalmazó termékeket (etánt és etént), ami az egyik legalacsonyabb érték volt, amin kettes szénatomszámú termékek keletkezését dokumentálták³¹. A reakciómechanizmus vizsgálata céljából adott összetételű fémötvözeteket szén-dioxid, szén-monoxid, valamint nitrogén atmoszférában is megvizsgáltak. Azt tapasztalták, hogy a szén-dioxid és a szén-monoxid atmoszférában is metán, etán és etén keletkezett, ellenben az N₂ atmoszférában csupán kevés H₂ a víz bontása miatt. A szén-monoxid atmoszférában ezután voltametriás méréseket végeztek, amelyek eredményeiből végül is arra a következtetésre jutottak, hogy a galliumatomoknak az lehet a fő szerepe, hogy gyengítik a Ni-CO kötés erősséget, így megakadályozzák a nikkel mérgeződését.

A nikkel, és ennek okán a gallium-nikkel rendszeren lezajló reakciómechanizmus nem teljesen tisztázott, de a jelenlegi eredmények Fischer-Tropsch szintézis szerű reakciómechanizmust sejtetnek³². A réz esetében a nagyobb szénatomszámú termékek képződésénél a szén-monoxid dimerizációja egy kulcslépés, így három vagy annál nagyobb szénatomszámú termékek csak kisebb arányban keletkeznek. Viszont, mivel a nikkel alapú katalizátoroknál ez inkább a hidrogénezett köztitermékek polimerizációjával történik meg, így a nagyobb szénatomszámú termékek könnyebben képződnek. Egy ilyen reakcióút látható a 6. ábrán.



6. ábra: Több szénatomos termékek keletkezésének feltételezett mechanizmusa réz, valamint adalékanyagokkal módosított nikkel felületeken. Forrás:²⁴

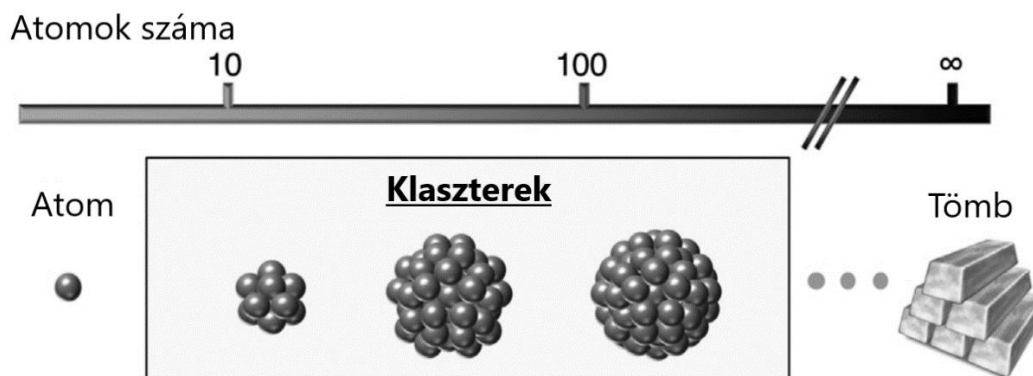
Újabb kísérleti eredmények kihangsúlyozzák a gallium-nikkel rendszerek optimalizálásának a fontosságát. Egy 2024-es kutatás során magnetron porlasztással készítettek tiszta δ-Ni₅Ga₃ vékonyréteget³³. A katalitikus hatását megvizsgálva azt találták, hogy a tiszta kristálmódosulattal nagyban javíthatók a redukció paraméterei. A segítségével már 135°C-on sikerült metanoltermelést kimutatniuk, aminek szelektivitása 185-200 °C között 90% volt. A rendszer emellett stabilnak is bizonyult, 165°C-on való működés mellett 35 óra alatt csak 5%-os aktivitáscsökkenést tapasztaltak. Ezek az eredmények sokkal kedvezőbbek, mint azon korábbi kutatásoknál, ahol nem vették figyelembe a katalizátor kristálmódosulását.

A szakirodalom alapján tehát a gallium-nikkel rendszerek potenciálisan alkalmasak lehetnek a CO₂ mostaninál sokkal hatékonyabb és szelektívebb redukciójára. Az ötvözet optimalizálására már tettek kísérleteket, melyek közül sok ígéretes eredményeket hozott. Mégis

eddig nem igen foglalkozott egyetlen tanulmány sem az ötvözetklaszterekkel való optimalizálás lehetőségével, habár más nikkel és palládium ötvözeteknél ezzel sok esetben javítani lehetett a katalitikus aktivitáson. Hasonló módon a gallium-nikkel ötvözeteken zajló reakciómechanizmus sincs még teljesen megértve, amin az ötvözetklaszterek egyszerű modellrendszerként való vizsgálata könnyen segíthet. Éppen emiatt a kutatásom középpontjában a gallium-nikkel klaszterek szerkezetének és reaktivitásának vizsgálata áll.

2.4. Fémklaszterek és a fenomenologikus héjmodell elmélet

Mint korábban röviden ismertettem, a klaszterek mindössze néhány fématomból olyan aggregátumok, ahol az atomok száma még megszámlálható, néhány atomtól a száz-as nagyságrendig teljed. Ez a mérettartomány a tulajdonságaikat is nagymértékben befolyásolja, így a viselkedésük gyakran eltér az atomi és a tömb formától is.



7. ábra: A klaszterek a tulajdonságaikat tekintve a makroszkópikus tömbfázis, és a mikroszkópikus, kvantum jelenségek által uralt atomi fázis között helyezkednek el. Forrás: ³⁴

A tömbfázisnak az a fő jellemzője, hogy néhány elektron elvétele vagy hozzáadása nem befolyásolja jelentősen a tulajdonságait, az atomról meg ellentétben köztudott, hogy egy elektronnyi változás is erőteljesen megváltoztatja a viselkedését. A klaszterek viselkedése sok esetben a két szélső eset között van, jelentőségük pedig éppen ebből adódik. Egyrészt ahogy a palládium klaszterek esetében is említettem, rajtuk a reakciók gyakran hasonló módon játszódnak le, mint a tömbfázisú fémeken, így a valódi katalizátoroknak egyszerű és jól vizsgálható modellrendszerei. Másrészt még érvényesülnek esetükben a kvantumeffektusok, így a méretükkel és összetételükkel a tulajdonságaik is nagymértékben változhatnak. Emiatt a megfelelő klaszter kiválasztásával akár a jelenlegieknél sokkal hatékonyabb katalizátorok is előállíthatóak, ahogy azt a Cu₄ példáján már megemlítettem. Az előállítási technikák folyamatosan fejlődnek, jelenleg, az egyik tipikus előállításuk során fémeket párologtatnak el lézer segítségével, majd a keletkező fémgőzt nemesgázzal való szabályozott hűtés mellett

agglomeráltatják. A keletkező klaszterek tömegspektrométerrel a tömegük szerint szétválaszthatóak, és akár gázfázisban, akár felületre leválasztva vizsgálható azok reaktivitása. Az általam szimulált, oldószermodell nélküli klaszterek így az ilyen módon elvégzett gázfázisú katalízist jól modellezi. Ennek kiemelését azért tartom lényegesnek, mivel így a klasztereken végzett számítások eredményei a jövőben kísérleti úton megerősíthetők.

A klaszterek egy fontos, és méret függvényében jelentősen változó tulajdonsága a második differenciális energia. A második differenciális energiára a klaszter energiájának atomszám függvényében vett második deriváltjával analóg, amely segítségével a klaszterek stabilitását lehet jellemezni. Képletesen az **1. egyenlet** mutatja.

1. egyenlet: A második differenciális energia képlete elemklaszterekre

$$D_{E2} = \frac{\delta^2 E_{M_x}}{\delta n_M^2} = E_{M_{x+1}} + E_{M_{x-1}} - 2 \cdot E_{M_x}$$

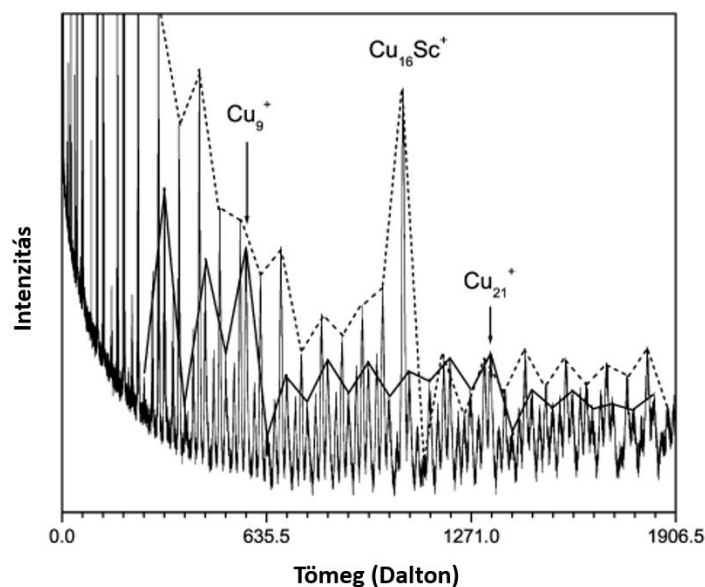
ahol: D_{E2} – a második differenciális energia

M_x – x darab M fématomból álló klaszter

E_{M_x} - az adott klaszter energiája

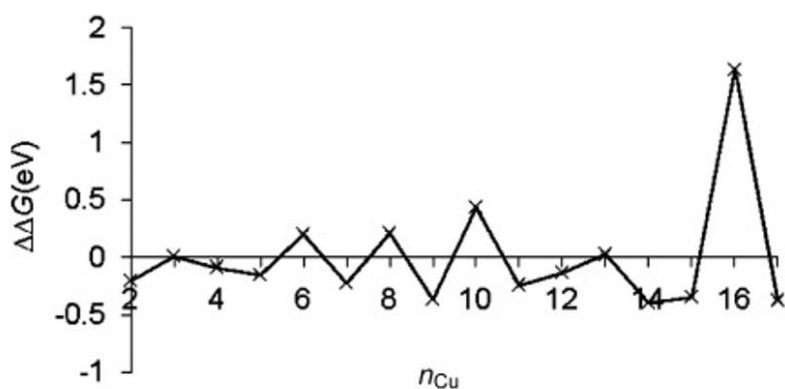
n_M – a fématomok száma (vagy heterogén klaszternél annak a fématomnak a száma, amelynek a változása szerint vizsgáljuk a stabilitást)

Minél nagyobb a második differenciális energia értéke, annál stabilabb az adott klaszter a szomszédos klaszterekhez képest. Kémiai jelentősége abból adódik, hogyha a klaszterek gázfázisú agglomerációjánál a klaszter stabilabb a szomszédainál, valamint a fématomok adszorpciójának és deszorpciójának azonos az aktiválási energiája, akkor a termékelegyen nagyobb arányban lesz jelen. Mindezt a kísérleti eredmények is jól igazolták. Konkrét példa erre egy 2009-es kutatás, amelyben Cu_nSc semleges és kationos klaszterek stabilitását vizsgálták³⁵. Ennek során a fentebb leírt módszerrel előállították a klasztereket, majd tömegspektrometriával vizsgálták azok arányát. Az eredményeket a **8. ábra** mutatja. Jól látható, hogy egyetlen atom megváltozása is nagyban befolyásolhatja a klaszter stabilitását.



8. ábra: Semleges és kationos klaszterek tömegspektrometriás vizsgálata, összefüggő vonallal a Cu_n^+ , valamint szaggatott vonallal a Cu_nSc^+ klaszterek értékei vannak jelölve. Forrás:³⁵

Ugyanezekre klaszterekre a kiszámolt második differenciális energiát a 9. ábra mutatja.



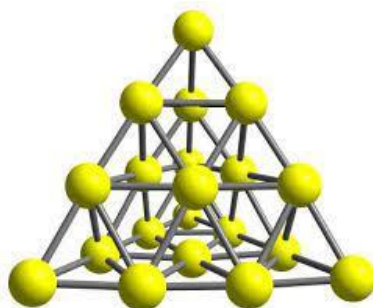
9. ábra: Cu_nSc^+ klaszterekre kiszámolt második differenciális energiák. Jól láthatóan számításokkal is a $\text{Cu}_{16}\text{Sc}^+$ klaszter a legstabilabb. Forrás:³⁵

A kísérleti eredményekkel összevetve észrevehető, hogy a számításokkal legstabilabbnak megítélt $\text{Cu}_{16}\text{Sc}^+$ klaszter a stabilitását a kísérleti adatok is egyértelműen igazolták. Ez jól példázza, hogy számításos kémiai módszerekkel jól előre lehet jelezni a részecskék olyan, néha elvont tulajdonságait is, mint a stabilitásuk.

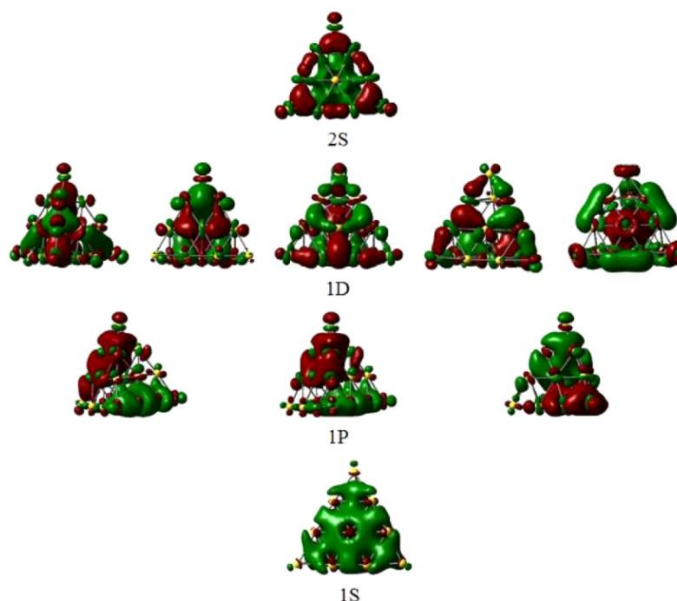
Ezek a megfigyelések a stabilitás mellett természetesen a reaktivitást is érinthetik. Így, ha megértjük, hogy az összetétel függvényében hogyan változik a klaszterek viselkedése, akkor máris egy remek eszköz áll rendelkezésünkre a reakció hatékonyságának és szelektivitásának javítására. Ehhez azonban elméleti háttérre van szükség, amivel megérthető a klaszterek

viselkedése. Az ilyen elméletek közül talán a legfontosabb a fenomenologikus-héjmodell elmélet.

A fenomenologikus-héjmodellt kifejezetten a fémklaszterek leírására dolgozták ki. A modell alapján a fémklaszterek esetében egyes elektronok „delokalizáltak”, azaz formálisan képesek kiterjedni a teljes klaszterre. Arany atomoknál ilyenek a 6s atompályán lévő elektronok. Ezeket az elektronokat mozgékony elektronoknak nevezzük, és a teljes klaszterre történő kiterjedésük során keletkező molekulapályákat héjpályáknak nevezzük. A modell szerint a héjpályák geometriája atomok atompályáira hasonlít, és a megfelelő alhéjak betöltöttsége az atomokhoz hasonlóan stabilitást fog eredményezni. Mivel azonban az elektronok nem egy atommag körül keringenek, hanem egy több atommag által meghatározott egyenletesebb térben, a megváltozott potenciál miatt a főkvantumszámhoz kapcsolható mellékvantumszámok nincsenek korlátozva. A héjpályákat az atompályákhoz való hasonlóság miatt ugyanúgy nevezik el, mint a megfelelő atompályákat, csak nagy betűvel jelölik őket. Például a **10. ábrán** látható Au₂₀ klaszter esetében a többi aranyklaszterhez képest meglepően nagy második differenciális energia értéket számoltak ki³⁶. Megvizsgálva a molekulapályáit a **11. ábrán** látható eredményekre jutottak. Ha jobban szemügyre vesszük az ábra alján lévő molekulapályát, akkor olyan, mintha nem lenne csomósíkja, tehát hasonlít egy s atompályához. Ez emiatt egy 1S héjpálya. Fölötte három olyan molekulapálya figyelhető meg, amely egy-egy p atompályára hasonlít, így ők az 1P héjpályák. És ugyan így, 5 darab 1D és 1 darab 2S héjpályát is meg lehet figyelni, és mivel mindegyik két elektront tartalmaz, az Au₂₀ héjpálya konfigurációja 1S² 1P⁶ 1D¹⁰ 2S² lesz. Ez azt jelenti, hogy a klaszternek pont betelt egy alhéja, így magyarázható a nála tapasztalt kimagasló stabilitás. Hasonló a helyzet a Cu₁₆Sc⁺ esetében, amelyben a 18 mozgékony elektron 1S² 1P⁶ 1D¹⁰ héjpálya konfigurációt hoz létre.



10. ábra: Az Au₂₀ klaszter geometriája



11. ábra: Az Au₂₀ klaszter héjpályái. Forrás:³⁶

A fenomenologikus-héjmodell tehát remekül leírja a homogén aranyklaszterek stabilitásának változását. Sikeresen alkalmazták olyan esetekre is, amikor a klaszter geometriája (lineáris vagy sík geometria) vagy éppen összetett klaszterek esetén az atommagok eltérő elektronegativitása okán megváltozik a potenciál³⁷. Emellett még mágneses momentummal rendelkező, átmeneti fémekkel módosított aranyklaszterek esetén is eredményesen alkalmazták már³⁸. Az elmélet eddigi sikerei alapján éppen ezért a munkám során a gallium-nikkel ötvözetklaszterek esetében is célom volt megvizsgálni az alkalmazhatóságát.

2.5. Célkitűzések

A kutatómunkámnak két fő célja van. Az egyik annak vizsgálata számításos kémiai úton, hogy gallium-nikkel ötvözetklaszterekkel lehetséges-e a CO₂ jelenleginél hatékonyabb és szelektívebb redukciója. A másik célja a gallium-nikkel rendszereken történő CO₂ redukció mechanizmusának a feltérképezése, amire a klaszterek alkalmasak, mint egyszerű modellrendszerek. A munkám jelenlegi szakaszában ez a két célkitűzés még nem szétválasztható, a reaktivitás és a reakciómechanizmus vizsgálata mindkettőhöz nagyban hozzájárult. A későbbiekben célom egyrészt a klaszterek gázfázisú katalízisének részletesebb vizsgálata, számolva néhány fontosabb lépés aktiválási energiájával és a hordozó elektronszerkezetre gyakorolt hatásával. Másfelől a kisebb klasztereknél tapasztalt néhány fontosabb észrevételt tervezem nagyobb klasztereken is ellenőrizni, megvizsgálva ezzel azt, hogy az eredményeim milyen mértékben ültethetők át nagyobb rendszerekre.

3. Felhasznált módszerek bemutatása

3.1. Sűrűségfunktional-elmélet

A kutatásom során kvantumkémiai módszerekkel vizsgáltam a gallium-nikkelklasztereket. Mivel a kvantumkémia számos különböző eljárást foglal magában, amelyek mindegyikének megvannak a saját előnyei és hátrányai, fontosnak tartom röviden bemutatni az általam alkalmazott módszerek alapelveit.

A kutatómunkám szempontjából a legfontosabbak a sűrűségfunktional-elméleten (DFT) alapuló számítási kémiai módszerek. Ezekben közös, hogy a számítások során az elektronsűrűség alapján végzünk számításokat a kémiai rendszeren. Mindezt a Kohn-Sham-egyenlet teszi lehetővé. **(2. egyenlet)**

2. egyenlet: Kohn-Sham-egyenlet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r)$$

ahol ε_i és φ_i az egyelektronos pályaenergia és a pályafüggvény, az r a hely- és spinkoordinátákat jelöli, a $v_{eff}(r)$ pedig az effektív potenciált. Az utóbbi a **3. egyenlet** segítségével kiszámítható.

3. egyenlet: Az effektív potenciál képlete

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta [r]}$$

melyben $\rho(r)$ a már említett elektronsűrűség, $v(r)$ a külső potenciál, $J[\rho]$ az elektron-elektron Coulomb tasztást leíró közelítő funkcionál, E_{xc} pedig az ún. kicserélődési-korrelációs funkcionál. $J[\rho]$ elektronsűrűségtől való függése a klasszikus elektrosztatikából ismert, így belőle kiszámolható. Az elektronsűrűség pedig megkapható az egyelektronos pályafüggvényekből **(4. egyenlet)**.

4. egyenlet: Az elektronsűrűség kiszámítása az egyelektronos pályafüggvényekből

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\varphi_i|^2$$

A Kohn-Sham egyenlet azt írja le, hogy hogyan kell a $\varphi_i(r)$ függvényeket megválasztani, hogy a rendszer energiája minimális legyen. A Kohn-Sham egyenleteket iteráció segítségével tudjuk megoldani. A következő az eljárás: felvesszük a kezdeti $\varphi_i(r)$ függvényeket. Azokból megalkotható $\rho(r)$, $\rho(r)$ -ből $J[\rho]$ és $E_{xc}[\rho]$, mindezt pedig a Kohn-Sham-egyenletbe

visszahelyettesítve újabb $\varphi_i(r)$ pályafüggvényeket és ε_i pályae energiákat kapunk. Ezekből újra megalkotható $\rho(r)$, és így tovább. Az iterációk során megfelelő esetben folyamatosan konvergálni fog az energia a minimális értékéhez. Az egyetlen jelentős probléma, hogy az effektív potenciál képletében szereplő E_{xc} -re nincs általános képlet. Annak alapján, hogy milyen összefüggést használnak erre, számos DFT módszer létezik. A funkcionálokat a használt összefüggés összetettsége alapján kategóriákba szokták sorolni, melyek közül én a számításaim során az alábbiakat használtam:

- GGA funkcionálok: Fő tulajdonságuk, hogy E_{xc} felépítésénél $\rho(r)$ mellett annak első deriváltját is használják. Általában megfelelő pontosság mellett viszonylag gyorsan lehet velük számolni. Használatuk leginkább előoptimalásra, vagy időigényes számítások során javasolt.
- Hibrid meta-GGA funkcionál: A nevében a „meta-GGA” arra utal, hogy a E_{xc} felépítésénél $\rho(r)$ mellett annak első és második deriváltjait is figyelembe veszi, a „hibrid” szó pedig, hogy közben a Hartree-Fock módszerrel kapott kicserélődési-korrelációs funkcionált is felhasználja. Sokkal összetettebb tehát, mint a GGA funkcionálok, amely okán általánoságban nagyobb pontosságot eredményez, viszont a számítási idő is jóval nagyobb.

Egy másik fontos alapfogalom a bázis. A DFT módszereknél láthattuk, hogy a $\varphi_i(r)$ egyelektronos pályafüggvények fontos szerepet játszanak mind a rendszer kezdeti állapotában, mind az iterációs folyamat során. A megfelelő $\varphi_i(r)$ függvények megalkotása ugyanakkor nem magától értetődő, erre szolgálnak a bázisok. Az alapelv az, hogy az atommagokra felvesszünk előre meghatározott bázisfüggvényeket. A $\varphi_i(r)$ pályafüggvények kiszámíthatóak ezeknek a bázisfüggvényeknek a lineáris kombinációjaként, így a számítások során csupán a lineárkoefficienseket kell megváltoztatnunk. Mivel a számítások során a bázisfüggvényekkel dolgozunk, ezért azok minősége és összetettsége nagy kihatással van a számítások sebességére. A bázisfüggvényeket célszerű úgy megválasztani, hogy az adott atom atompályáit minél jobban leképezzék. Ezek felépítéséhez manapság Gauss-típusú függvényeket (GTO-kat) használnak. A GTO-k segítségével így megalkotjuk az adott atompályákat, amikből már kiszámítható a pályafüggvény. Gyakran a különböző atompályákat különböző módon írják le, hiszen például a vegyértékhej atompályák fontosabbak a kölcsönhatások szempontjából, mint a belső héjak pályái. Így megkülönböztetünk kétszeres zéta (double zeta - DZ) bázisokat, amik a vegyértékhez tartozó atompályákat megkétszerezi a számítás során, háromszoros zéta (triple zeta – TZ) bázisokat, amelyek megháromszoroznak egyes atompályákat, és így tovább. Nagy

gyakorlati jelentőségük van még a polarizált bázisoknak, amelyek a szükséges atompályák mellett felvesznek még egyel nagyobb mellékkvantumszámú atompályákat is. Ennek az értelme, hogy segítségével általában jobban figyelembe lehet venni az atomok közötti kölcsönhatásokat, így pontosabb eredményeket tud szolgáltatni.

3.2. Felhasznált számítási módszerek

A kutatásom során azt a stratégiát követtem, miszerint szisztematikusan választom meg a modellklasztereket és szisztematikusan térképezem fel a reaktivitást, amelyekből azután általános következtetéseket tudok levonni. Ennek okán egyfelől szükségem volt viszonylag pontos számításokra, hogy az általam megfigyelt tendenciákat ne módosítsák jelentősen számítási hibák. Másfelől az ún. hullámfüggvény alapú módszerek alkalmazása kutatásom jelenlegi szakaszában nem célszerű, mivel a nagy számú klaszter vizsgálata velük nehezen elvégezhető.

Végül a DFT módszereket alkalmazása mellett döntöttem, mivel széles körben elterjedtek, és már sikeresen használták őket egymástól nagyban különböző fémklaszterek vizsgálatára is^{39,40}. Ezen belül ugyanakkor nagyszámú elérhető funkcionál és bázisszett található, amelyek alkalmazhatósága rendszerekként nagyban változhat. Emiatt a korábbi kutatómunkám során egy módszertesztelést végeztem, hogy kiderítsem a gallium-nikkel rendszerekre melyek a legalkalmasabbak². Az eredmények alapján a számításaimban a TPSSh hibrid meta-GGA funkcionál, def2-TZVP háromszoros zéta polarizált bázis és a D4-es diszperziókorrekció alkalmazása mellett döntöttem. Ezek bár viszonylag összetettek, a korábban elvégzett módszertesztelés során ezek adták a legpontosabb eredményeket. Ezeket a számításokat Q-Chem programmal végeztem. Viszont mivel sokszor volt szükségem globális optimalizálásra és előoptimalizálásra, ezért egy egyszerűbb és gyorsabb módszert is kellett keresnem ezek elvégzésére. Erre a GPAW programcsomagban használt rev-PBE funkcionált, DZP bázist és D3-as diszperziókorrekciót alkalmaztam. A GPAW (Grid-based Projector Augmented-Wave) egy nyílt forráskódú, sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló programcsomag. A PAW módszerre (Projector Augmented Wave) épül, amely számos egyszerűsítéssel segíti a hullámfüggvények kezelését, így a számítások könnyebb elvégzését. Ilyenre példa, hogy az atommag környékén lévő atompályák leírására előre definiált segédfüggvényeket használ. Mindezzel sok számítást megtakarít, így a számítási időt nagyban javítja, viszont a vele végzett PBE/DZP számítások sokszor pontatlanok, így ezt csak elő-optimalizálásra alkalmaztam.

3.3. A számítások menete

A szén-monoxid és szén-dioxid adszorpciójának vizsgálatánál a legkedvezőbb szerkezet megtalálásához előoptimalizálást végeztem. Ennek során először egy, a kutatócsoportban készült Python programkóddal legeneráltam az összes lehetséges szerkezetet, amelyekben a szén- vagy oxigénatom a klaszter valamelyik atomjához vagy két atom közötti kötéshez kapcsolódik. Az így kapott nagy mennyiségű kiindulási szerkezetet GPAW programmal a fentebb bemutatott módszerekkel kiszámoltam. Az így kapott eredmények bár pontatlanok, látható belőlük, hogy mely szerkezetek stabilabbaknak és melyek kevésbé. A legígéretesebbeket TPSSh/def-TZVP + D4-es módszerrel újraszámoltam. Több lehetséges multiplicitással is elvégeztem a számításokat. Bár a közvetlen spinátfordulás nemrelativisztikus esetben tiltott, ezért lassú folyamat, valós rendszerekben a reakciók során pl. nyílthéjú gyökökkel való reakciók során mégis előfordulhat, hogy a kiindulási klasztertől eltérő multiplicitású termék is keletkezzen. A hidrogénezés vizsgálatánál a számításokat rögtön TPSSh/def-TZVP + D4-es módszerrel végeztem el, mivel az egy hidrogénatom adszorpciója jóval kevesebb lehetséges terméket eredményezett, mint a többatomos szén-monoxid és szén-dioxid esetében. Ebben az esetben a kiindulási állapottól vett eggyel nagyobb és eggyel kisebb multiplicitással számoltam.

Csak ezeket a számításokat elvégezve a klaszterek számos tulajdonsága megtudható, például a már említett második differenciális energia, vagy a reakcióenergia. Az optimalizáció során nyert energiából, valamint a frekvenciaszámításból nyert zéruspont energiából a reakcióenergia az **5. egyenlet** szerint kapható:

5. egyenlet: A zérusponti energiákkal korrigált reakcióenergia képlete

$$E_{\text{Reakció}} = E_{\text{lestabillabb termék}} - E_{\text{klaszter}} - E_{\text{reaktáns}} + ZPE_{\text{lestabillabb termék}} - ZPE_{\text{klaszter}} - ZPE_{\text{reaktáns}}$$

ahol:

E – az adott részecske kiszámolt energiája [kJ/mol]

ZPE – zérusponti energia [kJ/mol]

Mindezek ellenére az elektronszerkezet vizsgálatához ezek a számítások önmagukban nem voltak elegendőek. Ezek megvalósításához különböző programokban számításos kémiai elemzési módszereket is el kellett végezniem.

3.4. Az elektronszerkezet analízise

A dolgozatom során az elektronszerkezet vizsgálatára egy többször is felhasznált módszer volt a populációanalízis. A Kohn-Sham pályák egyértelműen jellemzik egy molekula

elektronszerkezetét, de közvetlen vizsgálatukkal a töltések és a kémiai kötések nehezen láthatóak. Ennek megoldására a populációanalízist lehet alkalmazni, amely során formálisan molekulapályákon lévő elektronokat „szétosztjuk” az atompályák között. Ezzel meghatározhatóak az atomok effektív töltései és így kvalitatív információt kapunk az elektronok eloszlásáról. Ugyanakkor ez a „szétosztás” több módon is elvégezhető, így többféle populációanalízis is létezik. A munkám során én a természetes populáció analízist (Natural Population Analysis - NPA) használtam.

Az NPA szintén az elektronsűrűségből indul ki és az elektronpopulációkat végső soron a természetes atompályákra (NAO) osztja szét. A NAO-k a tapasztalat szerint már egy egyszerű, kémiai is jól értelmezhető képet adnak az elektroneeloszlásról. Az atomokra jutó töltés innen már könnyen meghatározható, a magtöltésből és az NAO-kból származó elektronpopulációból adódik. A kutatásom során az így kapott értékeket használtam az atomi töltések elemzésére.

A klaszterek elemzésére gyakran alkalmaztam még az atomok közötti kötésrendek kiszámítását. Mindez szoros kapcsolatban áll populációanalízissel kapott sűrűségeloszlással. Az atomi töltésekhez hasonlóan a populációanalízis eredményiből indulnak ki a számítások, viszont ez esetben az atomok közötti elektroneeloszlással számolnak. Kutatásom során a Mayer-féle kötésrendet alkalmaztam, amelyet a Multiwfn programcsomag segítségével számoltam ki. Ez a módszer viszonylag pontos képet ad a kötési kölcsönhatásokról, amelyek a kémiai elvárásoknak jellemzően jól megfelelnek. A számítások során figyelembe veszi, hogy az átfedési mátrix nem egységmátrix, így alkalmazása elméleti szempontból megalapozottabb, mint a szintén gyakran használt Wiberg-féle kötési indexé.

További fontos célom volt még egy reakció során a klaszter és a reagens közötti kölcsönhatásoknak a vizsgálata. Erre egy remek eszköz volt a Q-Chem programcsomagba épített ALMO (Absolutely-Localized Molecular Orbitals) módszer alapján elvégzett energia felbontás analízis (Energy Decomposition Analysis - EDA)^{41,42}. Az ALMO-EDA számítás során az kötési energiát három fő összetevőre lehet bontani: egy „frozen” komponensre (FRZ), egy polarizációs energiára (POL) és a töltésátadásra (CT). A „frozen” komponens az a kölcsönhatási energia, ami akkor keletkezik, amikor a molekulákat végtelen távolságból egymáshoz közelítjük anélkül, hogy a molekulapályák relaxálnának. Ez tag így tulajdonképpen az elektrosztatikus kölcsönhatás, a Pauli-taszítás és a diszperziós kölcsönhatás összegével egyenlő. A polarizációs energia a molekulán belüli relaxáció hatását írja le, míg a töltésátadás a kijelölt fragmensek molekulapályáinak kölcsönhatását mutatja. Én ezek közül a CT taggal foglalkoztam a legrészletesebben. Ennek értéke egyértelműen megmutatja az addukt

képződésekor a töltéstranszfer fontosságát. A segítségével vizsgálhatóvá válik, ahogy az egyik molekula elektronokat ad át a másik molekulának, információt szolgáltatva a kölcsönhatás erősségéről és az elektronküldés irányáról.

Az ALMO-EDA számítás eredményei így rendkívül hasznosak, viszont önmagukban nem mutatják meg mely molekulapályák között vannak jelentős CT kölcsönhatások. A Q-Chem programcsomagban ugyanakkor van arra lehetőség, hogy a CT tagot pálya-párok hozzájárulásának összegére bontsuk fel. A pálya-párok egyike betöltött, a másik pedig betöltetlen (virtuális), és különböző fragmenseken helyezkednek el. Az így kapott pálya-párokat COVP-knek (Complementary Occupied-Virtual Pairs) nevezzük. A CT tag COVP-k szerinti felbontása egzakt, így egy adott COVP-hez tartozó energijárulék egyértelműen jellemzi annak fontosságát a töltéstranszferben. A COVP-k segítségével így az ALMO-EDA eredményei kémiaiilag sokkal jobban értelmezhetővé válnak, valamint a kölcsönható molekulapályák vizuális megjelenítésére is lehetőség nyílik. Ugyanakkor a módszer egyik hiányossága, hogy főként kovalens kötéseknel, ahol a kölcsönhatás nem feltétlen egy betöltött és egy virtuális molekulapálya között történik, az eredmények nehezen értelmezhetőek, azaz a módszer nem alkalmazható. Viszont mivel a jelenlegi kutatómunkámban főleg fémklaszter-ligandum kölcsönhatásokat vizsgáltam, a COVP pályák értelmezésével javarészt nem volt különösebb probléma. A későbbiekben az egyes COVP-k CT taghoz való hozzájárulási energiája gyakran elő fog kerülni, viszont az egyszerűség kedvéért én ezekre „COVP energia”-ként fogok hivatkozni.

Legvégül még szeretném bemutatni az állapotsűrűséget, amelyet bár az idei munkámban ritkán alkalmaztam, a korábbi eredmények bemutatásánál néhányszor megjelenik. Az állapotsűrűséget szilárdtestfizikai számításokhoz dolgozták ki, és az állapotok számának energia szerinti deriváltjaként értelmezhető. Molekuláris rendszerek esetében az állapotok száma az adott energián elhelyezkedő molekulapályák számával azonos, így az egységnyi energiára jutó molekulapályák sűrűségét adja meg. Elméletileg a molekulák állapotsűrűségét Dirac-delta függvényekkel lehetne leírni, de a gyakorlatban általában Gauss-függvényeket használnak ezek közelítésére. Nálam ezek félértékszélessége 1,36 eV-ra (ami megfelel 0,05 energia atomi egységnek) volt beállítva. Az állapotsűrűség vizuálisan jól ábrázolja, hogy mely molekulapályákat milyen atompályák építik fel, illetve, hogy mely atompályák fednek át egymással. A teljes állapotsűrűsége (TDOS, Total Density of States) kívül kiszámíthatjuk a kiválasztott atompályák hozzájárulását megadó részleges állapotsűrűséget (PDOS, Partial Density of States), valamint az egyes atompályák közötti átfedést leíró (az átfedési integrállal súlyozott) átfedési populáció állapotsűrűséget (OPDOS, Overlap Population Density of States) is. Az állapotsűrűségek kiszámítását a Multiwfn⁴³ program segítségével végeztem.

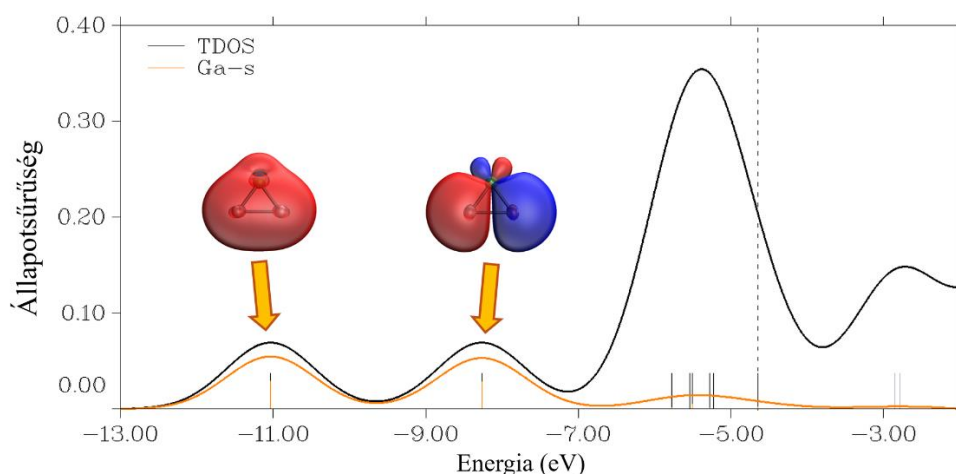
4. Korábbi eredményeim összegzése

A jelenlegi kutatómunkám előzményeként már a 2023-as BME Tudományos Diákköri Konferenciára is nyújtottam be dolgozatot „Gallium-nikkel ötvözetklaszterek CO₂ redukcióhoz, elektronszerkezet és reaktivitás” címmel². Az akkori kutatómunkám főként a kisebb gallium-nikkel klaszterek általános jellemzésével és elektronszerkezetével foglalkozott. Mivel a jelenlegi munkám a korábbi eredményeim folytatására épül, így azok megértése elengedhetetlen lesz a későbbiek során. Emiatt a következő fejezetben röviden összefoglalom a munkám megértéséhez szükséges legfontosabb korábbi eredményeimet.

4.1. Elektronszerkezet

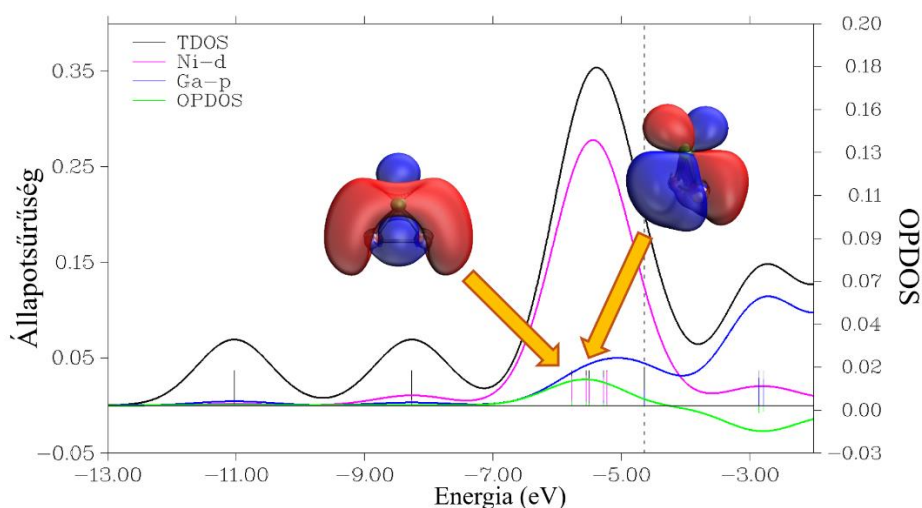
A korábbi kutatómunkám egyik leglényegesebb pontja az elektronszerkezet volt. Először kiszámoltam azon Ga_xNi_y klaszterek legstabilabb szerkezeteit, amelyeknél $x, y \leq 4$, valamint a kísérleti ötvözetekkel megegyező összetételű Ga₃Ni₅ klasztert. Ezután megvizsgáltam azok elektronszerkezetét, hogy általános következtetéseket tudjak levonni. Az elektronszerkezet vizsgálatához leginkább a molekulapályák elemzését, állapotsűrűséget, EDA analízist, valamint COVP és NOCV pályákat használtam fel.

Az elektronszerkezetet illetően azt találtam, hogy az mindegyik klaszternél egy általános sémát mutat, amely alapján három csoportba lehet sorolni vegyértékhéj molekulapályáit. Ha a legkisebb energiáktól indulunk, akkor kezdetben a fenomenológikus héjmodellel nagyon jól leírható molekulapályákat találunk. Ezeket emiatt kis energiájú héjpályáknak neveztam el. A fő jellegzetességük, hogy javarészt a galliumatomok 4s atompályái alkotják őket. Az állapotsűrűségen éppen emiatt a gallium 4s atompályák részsűrűségéből könnyen felismerhetőek. A viszonylag nagy energiakülönbségek miatt egymástól és a többi molekulapályától is jól elkülönülnek. A Ga₂Ni klaszter esetében őket a **12. ábra** mutatja.



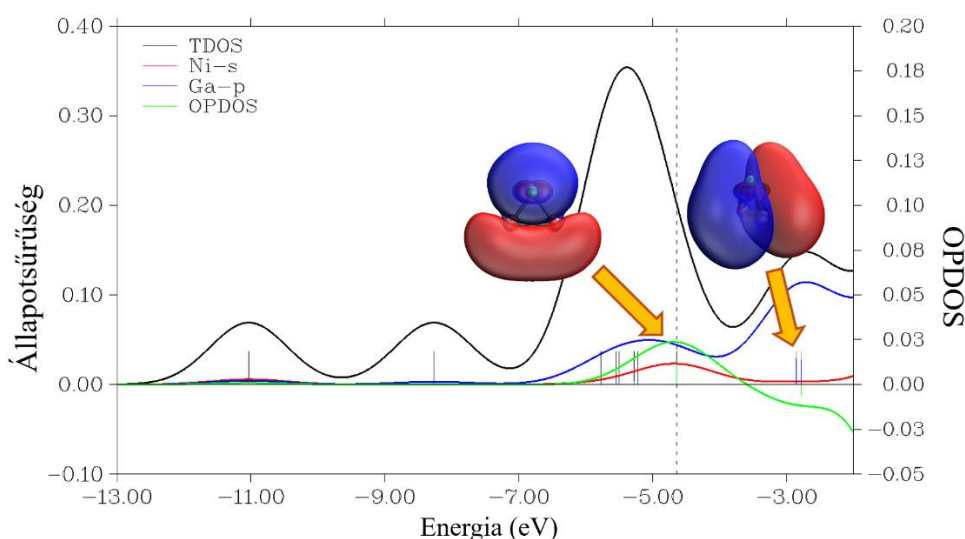
12. ábra: A Ga_2Ni klaszter állapotsűrűsége (TDOS) és a galliumatomok s -atompályáinak részsűrűsége (Ga-s). Az utóbbi alapján könnyen felismerhető a két kis energiájú héjpálya

Ha továbbmegyünk a nagyobb energiák felé, akkor találni fogunk egy szűk energiasávot, amelyben viszonylag sok molekulapálya található. Ez az úgynevezett „ d -sáv”, mivel ezekben a molekulapályákban a nikkeld-atompályáinak van túlsúlya. Az állapotsűrűség alapján ez a sáv könnyen felismerhető, mivel az állapotsűrűség definíciójából adódóan ezen a részen egy jelentős csúcs fog keletkezni. A nikkelatatomok d -atompályáin kívül még a galliumatomok p -atompályáinak a részvétele megemlíthető. A Ga_2Ni klaszter példáján mindezt a 13. ábra mutatja. Az eredmények alapján ezekben a molekulapályákban átfednek a d -atompályákkal, így a gallium és nikkelatatomok között kötések jönnek létre. Emiatt, ha a gallium p - és nikkeld-atompályák közötti OPDOS átlapolási sűrűségfüggvényt vizsgáljuk, akkor ezen a tartományon maximuma lesz.



13. ábra: A Ga_2Ni klaszter állapotsűrűsége (TDOS), a nikkelatatomok d -atompályáinak részsűrűsége (Ni-d), a galliumatomok p -atompályáinak részsűrűsége (Ga-p) és az utóbbi kettő átfedési állapotsűrűsége (OPDOS). Az állapotsűrűségből jól látszik, hogy a d -sáv molekulapályáit javarészt a nikkeld-atompályák alkotják

Ha továbbmegyünk, akkor nagyobb energiáknál ismét héjpályákat találunk, amik a Ga₂Ni esetében a **14. ábra** mutatja. Ezek az úgynevezett nagy energiájú héjpályák, melyek egyrészt a legnagyobb energiájú betöltött molekulapályákat, valamint a virtuális molekulapályákat is felépítik. A betöltött nagy energiájú héjpályák egyik fő jellemzője a nikkelatomok *s* és a galliumatomok *p*-atompályái közötti kölcsönhatások, így ezek OPDOS átlapolási állapotokból könnyen felismerhetők. Néhány esetben előfordulhat, hogy néhány nagy energiájú héjpályák a *d*-sávba kerül, vagy a nikkell *d*-atompályáknak is van részarányuk benne.



14. ábra: A Ga₂Ni klaszter állapotsűrűsége (TDOS), a nikkelatomok *s* atompályáinak részsűrűsége (Ni-*s*), a galliumatomok *p*-atompályáinak részsűrűsége (Ga-*p*) és az utóbbi kettő átfedési állapotsűrűsége (OPDOS). Jól látható, hogy a HOMO pályát a gallium *p* és nikkell *s* atompályáinak a kölcsönhatása hozza létre, a LUMO molekulapályában ellenben nagyrészt csak a gallium *p*-atompályái vesznek részt

Ha mindezt összegezzük, szembetűnő tapasztalat, hogy az állapotsűrűségben először *s*-típusú, majd *d*-atompályákból álló csúcsokat figyelhetünk meg, végül pedig a HOMO környékén és a telítetlen pályáknál *p*-típusú atompályák csúcsai jelennek meg. Ez nagy hasonlóságot mutat a tömbfázisú fémek állapotsűrűségével. Ez alapján a gallium-nikkell klaszterek, kis méretük ellenére, már sávszerkezet-szerű elektronstruktúrát mutatnak, amelyben az *s*- és *p*-típusú sávokat héjpályák alkotják.

4.2. Stabilitás

Másik jelentős eredményem a klaszterek héjpályaszerkezete és stabilitása közötti összefüggés megmutatása volt. Ahogy a bevezetőben is szó esett róla, a homogén klaszterekben a héjpályaszerkezet nagyban befolyásolja a második differenciális energia által értelmezett stabilitást. Az általános tapasztalat alapján, ha egy klaszter héjpályaszerkezetében csak betöltött alhéjak találhatóak, akkor az megnövekedett stabilitást eredményez.

Mivel a gallium-nikkel ötvözetklasszterekben is egyértelműen megtalálhatóak héjpályák, ezért feltételeztem, hogy hasonló fogok itt is tapasztalni. A második differenciális energiával viszont problémákba ütköztem, ugyanis a szakirodalomban talált formájával csak egy atom változása mentén tudjuk figyelembe venni. Ennek megoldására kiterjesztettem a második differenciális energiát ötvözetklasszterekre, amely gallium-nikkel ötvözetklassztereknél a következő módon adódik:

6. egyenlet: A második differenciális energia képlete a gallium-nikkel ötvözetklasszterekre

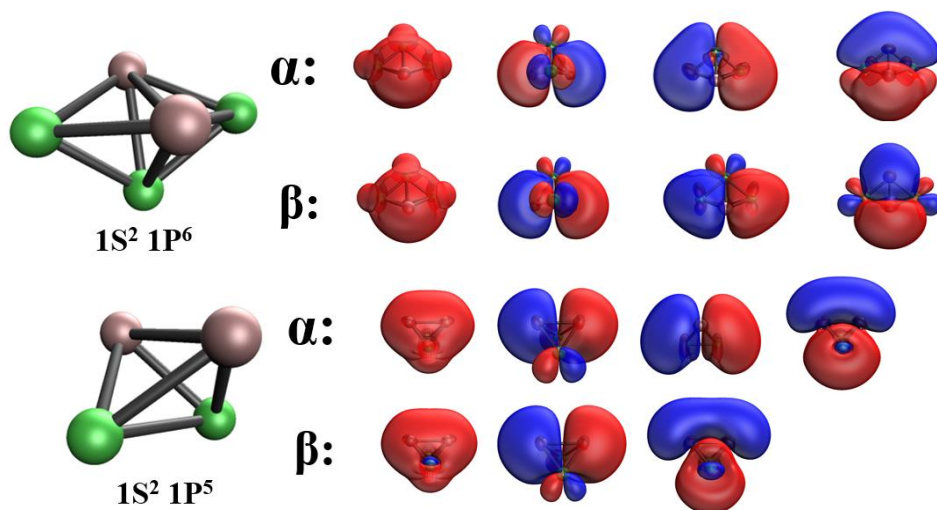
$$D_{E2} = \frac{E_{\text{Ga}_{x+1}\text{Ni}_y} + E_{\text{Ga}_{x-1}\text{Ni}_y} + E_{\text{Ga}_x\text{Ni}_{y+1}} + E_{\text{Ga}_x\text{Ni}_{y-1}} - 4 \cdot E_{\text{Ga}_x\text{Ni}_y}}{2}$$

Látható, hogy az új képlet mindössze egy adott klaszternél a galliumatomok, valamint a nikkelatomok változása szerint vett második differenciális energia átlaga. A fizikai jelentése emiatt hasonló marad, mindössze a kapott érték már mind a két fématom szerinti változást tartalmazza. Az így kapott eredményeket az **1. táblázat** mutatja.

1. táblázat: A gallium-nikkel ötvözetklasszterek második differenciális energiái

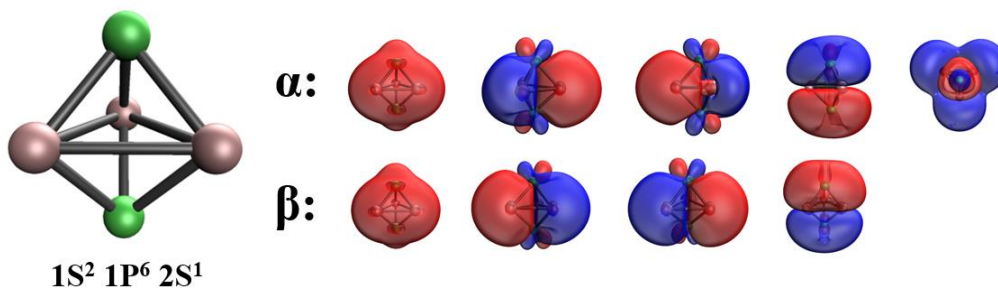
		Gallium		
		1	2	3
Nikkel	1	-10	29	64
	2	-35	-76	82
	3	-41	103	-51
	4	-	-	7

Látható, hogy a kapott értékek nagy szórást mutatnak. A nagy pozitív második differenciális energia értékek stabil, a nagy negatív értékek pedig kevésbé stabil szerkezetre utalnak. Ennek fényében az eredmények alapján egyértelmű, hogy bizonyos klaszterek jelentősen stabilisabbak a szomszédaiknál. A kiugró értékeket mutató klasztereket vizsgálva azt találtam, hogy a tapasztaltak szoros összefüggésben vannak a klaszterek héjpályaszerkezetével. Például a legnagyobb második differenciális energia értékű Ga_2Ni_3 klaszternek a héjpályaszerkezete egy nemesgázszerű $1S^2 1P^6$. A nemesgázok kimagasló stabilitásához analóg módon a klaszter növekedett stabilitása könnyen értelmezhető. A legkisebb második differenciális energia értékű Ga_2Ni_2 klaszter héjpályaszerkezete ellenben a halogén atomokra emlékeztető $1S^2 1P^5$, így a csökkent stabilitása ez esetben is érthetővé válik. A két klaszter héjpályaszerkezetét a **15. ábra** mutatja.



15. ábra: A Ga_2Ni_3 és a Ga_2Ni_2 klaszter héjpályaszerkezete

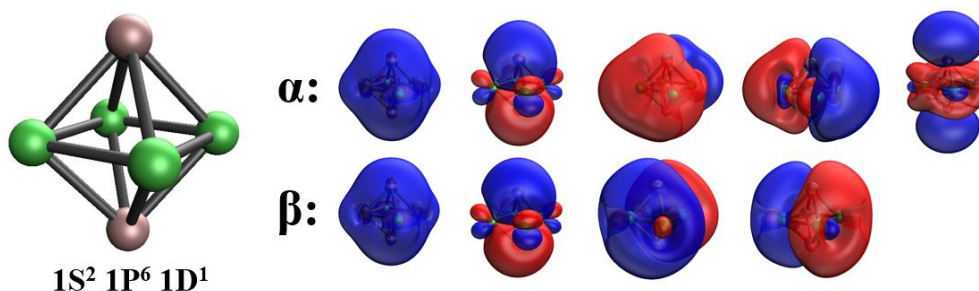
Egy meglepő eredmény volt, hogy nem csak a lezárt alhéjú klaszterek eredményezhetnek kimagasló stabilitást. Az eredmények alapján az alkálifém jellegű, tehát a teljesen lezárt alhéjak mellett még egy elektront tartalmazó héjpályaszerkezet is stabilitás növekedést okozhat. Erre példa a Ga_3Ni_2 klaszter, amely $1S^2 1P^6 2S^1$ héjpályaszerkezetű és a második legnagyobb második differenciális energiával rendelkezik, héjpályaszerkezete a **16. ábrán** látható.



16. ábra: A Ga_3Ni_2 klaszter héjpályaszerkezete

Egy másik meglepő eredmény volt, hogy esetükben úgy tűnik a 2S és az 1D alhéjak praktikusán degeneráltak. Ezzel magyarázható, hogy a Ga_3Ni_3 esetében a $1S^2 1P^6 2S^2$ héjpályaszerkezet nem okoz stabilitás növekedést, valamint sok klaszternél az 1D alhéj megelőzi a 2S alhéjat. Utóbbira egy későbbiekben lényegessé váló példa a Ga_2Ni_4 klaszter, amely $1S^2 1P^6 1D^1$ héjpályaszerkezetű, ahogy azt a **17. ábra** is mutatja. Esetében nem tudtam mindkét atom változása szerinti második differenciális energiát kiszámolni, mivel a Ga_2Ni_5 szerkezetét nem határoztam meg., A nikkal szerintit második differenciális energiát ugyanakkor így is megtudtam határozni, és a meglepően nagy +93-as értéknek adódott. Ez alapján tehát az

ebben az esetben is stabilitásnövekedést okoz az alkálifémszerű héjpályaszerkezet, függetlenül attól, hogy 2S vagy 1D a megkezdett új alhéj.



17. ábra: A Ga_2Ni_4 klaszter héjpályaszerkezete

4.3. Szakirodalmi vonatkozások

Végül fontosnak érzem megemlíteni Maximilian Muhr és munkatársainak 2024-ben, a 2023-as TDK-m után megjelent publikált cikkét, amelyben gallium-nikkel klasztereket vizsgálatáról számoltak be⁴⁴. Az említett kutatás célja fémorganikus módszerekkel előállított 12-14 atomos gallium-nikkel klaszterek spektroszkópiai és számítási kémiai módszerekkel való elemzése volt, így az én munkámtól számos tekintetben eltér. Ugyanakkor egymástól függetlenül sok hasonló következtetésre jutottunk. Az egyik ilyen a gallium- és nikkelatomok közötti viszonylag erős kölcsönhatások sejtése, amelyet én a gallium *p*- és nikkel *d*-atompályák átfedéseivel magyaráztam. A másik lényeges hasonlóság a héjpályák jelenléte, amik a kutatás alapján úgy tűnik meghatározhatják a klaszterek stabilitását és szerkezeti sajátosságait. Ezek alapján a kisebb klasztereknél tett észrevételeim az általam vizsgáltaknál nagyobb, és bonyolultabb klaszterekre is potenciálisan átvihetők.

5. Reaktivitás szén-monoxiddal

5.1. A szén-monoxid szerepe

Kutatómunkám során a klaszterek egyik részletesen vizsgált tulajdonsága a szén-monoxiddal szembeni reaktivitása volt. Ahogy a bevezetőben említettem, a nikkellal szén-dioxid redukciós katalizátorként való alkalmazásának fő akadálya, hogy a reakció során keletkező szén-monoxid megmérgezi a fémet²⁴. Mivel a szakirodalom alapján a gallium-nikkellal rendszerekben is Fischer-Tropsch-szintézisre emlékeztető reakciómechanizmus játszódhat le³², így a szén-monoxid a CO₂ redukció egy fontos köztterméke lehet. Továbbá arról is beszámoltak 13 és 14 atomos gallium-nikkellal klasztereknél, hogy a szén-monoxid adszorpciója ciklopentadienil-csoportokkal való védés esetén is a klaszter szerkezetét megváltoztatva képes lehet a klaszter magjában lévő nikkellatomokhoz kötődni⁴⁴. Ezért a klasztereken történő szén-monoxid adszorpció megértése jelentős lehet a katalitikus aktivitás szempontjából.

5.2. Eredmények

A kisebb klasztereken elvégzett a számítások után kiszámoltam a szén-monoxid adszorpciós energiákat (**2. táblázat**). A színskálában a vörös szín az erős, a zöld pedig a gyengébb adszorpciós energiát jelenti.

2. táblázat: Szén-monoxid adszorpciós energiák különböző összetételű gallium-nikkellal klasztereken. A „Gallium” tengely a galliumatomok, a „Nikkel” tengely pedig a nikkellatomok számát jelenti az adott klaszterben. A vörös szín az erős, a zöld a gyenge adszorpciós energiát jelenti. A kapott értékek kJ/mol-ban szerepelnek

		Gallium				
		0	1	2	3	4
Nikkel	1	-188	-150	-122	-100	-90
	2	-166	-199	-196	-125	-144
	3	-206	-189	-154	-185	-137
	4	-182	-181	-127	-187	-179
	5	-	-	-	-189	-

Az eredményeket szemlélve két fontos dologra figyelhetünk fel. Az egyik az, hogy a klaszterek galliumtartalmának növekedése az esetek többségében a szén-monoxid adszorpciós energiájának csökkenését okozza, pont ahogyan ezt a szakirodalomban az ötvözetek esetén is sejtették^{30,45}. A másik az, hogy az egyértelmű tendencia ellenére bőven vannak olyan klaszterek, amelyek esetében a reakcióenergia nagyban különbözik a vele a szomszédos klasztereknél tapasztalható értékektől. Ez utóbbi azt jelentheti, hogy egyes speciális elektronszerkezetek

növelhetik vagy éppen csökkenthetik a klaszter reaktivitását. Ezzel magyarázható, hogy nagyobb nikkeltartalmú klasztereknél is találhatunk olyanokat, amelyeket a szén-monoxid nem mérgezik meg jelentősen (például a Ga_2Ni_3 vagy a Ga_2Ni_4).

5.3. Az összetétel hatása a reaktivásra

Hogy megértssem a klaszter összetételének reaktivásra gyakorolt hatását, két módszert használtam fel: a Mayer-féle kötésrendet, valamint az EDA analízist.

A kötésrendek vizsgálatával egyrészt elég egyértelműen kiderült az, hogy a szén-monoxid adszorpciója a klaszter egyik nikkelatomjának és a szénatom kölcsönhatásával valósul meg. Ezt már a reakciótermékek szerkezete is erősen sejteti, az összes általam vizsgált klaszternél a szén-monoxid egy vagy több nikkelatomhoz kapcsolódik. A szén- és a galliumatomok közötti kölcsönhatás ellenben elhanyagolható, a Mayer-féle kötési rendjük sok esetben a 0,05-ös értéket sem érte el. A két nikkelatomot tartalmazó klasztereknél például a **3. táblázatban** látható módon alakulnak a fém-szénatom kölcsönhatások kötésrendjeinek átlagai.

3. táblázat: A $\text{Ga}_x\text{Ni}_2\text{CO}$ összetételű klaszterekben a szén-nikkel, illetve gallium-atomokkal vett átlagos Mayer-féle kötési rendje

						
		Ni ₂	GaNi ₂	Ga ₂ Ni ₂	Ga ₃ Ni ₂	Ga ₄ Ni ₂
Átlagos kötésrend	Ga-C	-	0,08	0	0	0,01
	Ni-C	0,95	0,59	0,56	0,51	0,47

Fontos eredményekkel szolgált annak vizsgálata, hogy hogyan változik a klaszterekben a gallium-nikkel és nikkelnikkel közötti kötési rendek a szén-monoxiddal való reakció előtt és után. Általános tapasztalat volt, hogy a reakció után többnyire csökkennek ezeknek az értékek. Ez arra utalhat, hogy a szén-monoxiddal való új kötések létrehozásához néhány fém-fém kölcsönhatásnak gyengülnie kell. Ennek a mélyebb megértéséhez megvizsgáltam adott nikkelatom-tartalmú klasztereknél mennyi az összes kötésrend távozás. Az összes kötésrendet úgy definiáltam, mint az adott két elem közötti kötések Mayer-féle kötésrendjének az összege. Az összes kötésrend változás ennek a megváltozását jelenti a reakciót során. Az így kapott érték azt mutatja, hogy a reakció következtében az adott kötéstípus milyen mértékben gyengült. A kötésrendeket egy atom esetében minden többi atommal figyelembe vettem, nem csak a szomszédosakkal. Az összes kötésrendet egy klaszter A és B atomjai között (A és B akár ugyanaz is lehet) a **7. egyenlet** mutatja.

7. egyenlet: Egy klaszter A és B atomjainak az összes kötési rendje

$$\text{össz kötésrend} = \sum \text{kötésrend}_{A-B}$$

Innen az összes kötésrend változást a **8. egyenlet** mutatja:

8. egyenlet: A szén-monoxid adszorpció miatt bekövetkező összes kötésrend változás

$$\Delta_{\text{össz kötésrend}} = \text{össz kötésrend}_{\text{klaszter}} - \text{össz kötésrend}_{\text{klaszter-CO}}$$

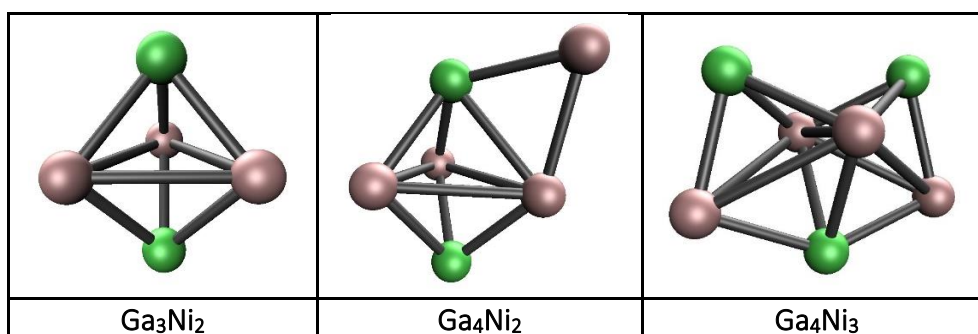
Vizsgáljunk meg egy konkrét példát és figyeljük meg a **4. táblázat**, amely a gallium-nikkel és nikkel-nikkel közötti összes kötésrend változást mutatja a két nikkelatomot tartalmazó klaszterek esetében.

4. táblázat: Ga_xNi_2 összetételű klaszterek összes kötésrend-változása a szén-monoxiddal való reakció előtt és után

		Ni ₂	GaNi ₂	Ga ₂ Ni ₂	Ga ₃ Ni ₂	Ga ₄ Ni ₂
$\Delta_{\text{össz kötésrend}}$	Ga-Ni	-	0,12	0,15	0,47	0,22
	Ni-Ni	1,12	0,66	0,23	0,10	0,08

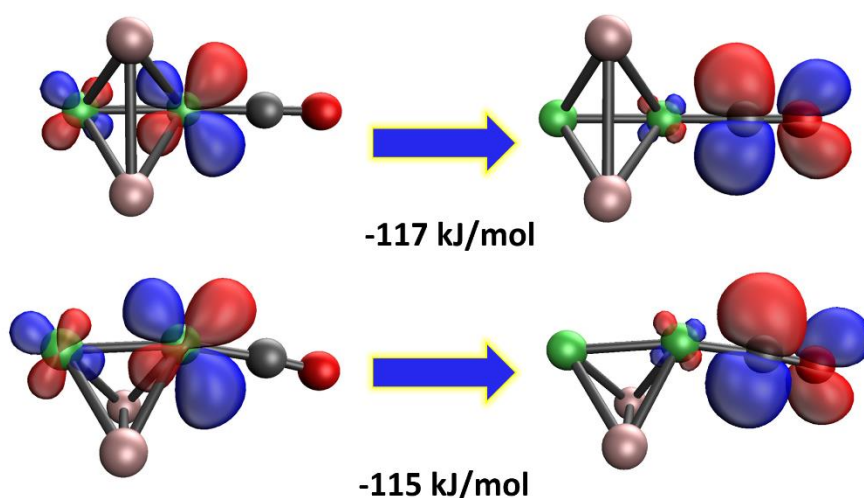
Az eredményekből látható, hogy míg kisebb galliumtartalmú atomoknál a szén-monoxid adszorpciója elsősorban a nikkel-nikkel kötések gyengíti meg, nagyobb galliumtartalom esetén ennek helyét átveszi a gallium-nikkel kötések gyengülése. Ez magyarázatot adhat az adszorpció összetételtől való függésére, hiszen a gallium- és nikkelatomok között viszonylag erős kölcsönhatás van (a klaszterekben a legmagasabb Mayer-féle kötési rend jellemzően a gallium-nikkel kötésé, tipikusan egy 0,8 és 0,85 közötti érték). Ez egybevág azzal, hogy a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 -től eltekintve a csökkent szén-monoxid adszorpciójú klaszterek esetében a nikkelatomok közé galliumatomok vannak beékelődve, ahogy ezt a **5. táblázat** is mutatja. A nikkel-nikkel kötések helyett így ezekben inkább gallium-nikkel kölcsönhatások vannak, amik meggyengülése kedvezőtlenebb.

5. táblázat: Néhány csökkent szén-monoxid adszorpciós energiájú klaszter. Észrevehető, hogy a nikkelatomokat elszeparálják egymástól a galliumatomok

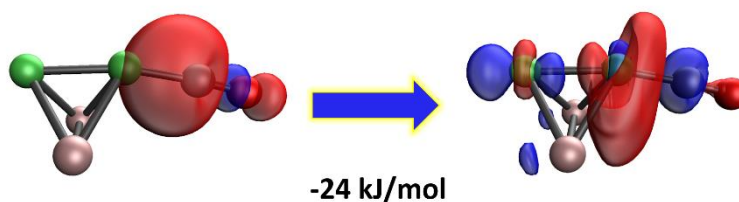


A Mayer-féle kötési rend alapján megfogalmazott sejtést, miszerint a gallium-nikkel kölcsönhatások okozzák a szén-monoxid adszorpció összetételtől való függését, az EDA

analízisnek az eredményei jól alátámasztották. Ez alapján a gallium-nikkel klaszterekhez a szén-dioxid adszorpciója megfelel az ún. Blyholder-modellnek⁴⁶. Eszerint az átmeneti fémekhez a szén-monoxid úgy kötődik, hogy egyrészt a fém egy betöltött d -pályájáról elektront küld a szén-monoxid π^* lazító pályájára, másrészt a szén a magányos elektronpárjával elektront küld vissza a fém valamelyik d , vagy esetleg p típusú pályájára. A $\text{Ga}_2\text{Ni}_2\text{CO}$ példáján az **18. ábra** és a **19. ábra** mutatja ezeket a kölcsönhatásokat, amelyek közül az EDA analízis alapján a π^* -ra történő donálás a legjelentősebb. A $\text{Ga}_2\text{Ni}_2\text{CO}$ esetében a két π^* donálás összesen 232 kJ/mol energianyereséget eredményez (**18. ábra**), a szénatomról történő donálás viszont csak 24 kJ/mol-t (**19. ábra**).



18. ábra: A Ga_2Ni_2 klaszter esetében a nikkeltől d atompályáiról a szén-monoxid π^* pályájára történő elektron donálásokat mutató COVP-k. A szintfelület értéke 0,04. A COVP energiák összesen -232 kJ/mol



19. ábra: A Ga_2Ni_2 klaszter esetében a szénről a nikkelle történő elektron donálás. A szintfelület értéke 0,04. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

Ha megvizsgáljuk ennek a két kölcsönhatásnak az erősségét a két nikkelatomot tartalmazó klasztereknél, akkor a **6. táblázat** eredményeihez jutunk.

6. táblázat: A $\text{Ga}_x\text{Ni}_2\text{CO}$ klaszterekben a legfontosabb kölcsönhatások energiái kJ/mol-ban.

	Ni_2	GaNi_2	Ga_2Ni_2	Ga_3Ni_2	Ga_4Ni_2
π^* -ra történő donálás	-661 ^(a)	-277	-232	-199	-183
Nikkelre történő donálás	-21	-19	-24	-13	-18

^(a) A Ni_2 esetén a kimagaslóan nagy kölcsönhatási energiát az okozza, hogy a geometriából adódóan mindkét nikkelatom képes elektront donálni a szén-monoxid π^* molekulapályájára

Jól látható, hogy amíg a szénről nikkelre történő elektronküldés energiája nem függ egyértelműen az összetételtől, addig a nikkelről a π^* pályára történő donálás energiája a galliumatomok mennyiségével jelentősen lecsökken. Ez alapján a galliumatomok ezt a kölcsönhatást gyengítik meg, így csökkentik a reakcióenergiát. Ez valószínűleg abból adódik, hogy a szén-monoxid π^* pályája ugyanazokkal a d -atompályákkal fed át, mint a galliumatomok p -pályái. Ez megmagyarázza azt is, hogy miért gyengül meg a gallium-nikkel közötti Mayer-féle kötésrend a szén-monoxid hatására.

5.4. Az elektronszerkezet hatása a reaktivásra

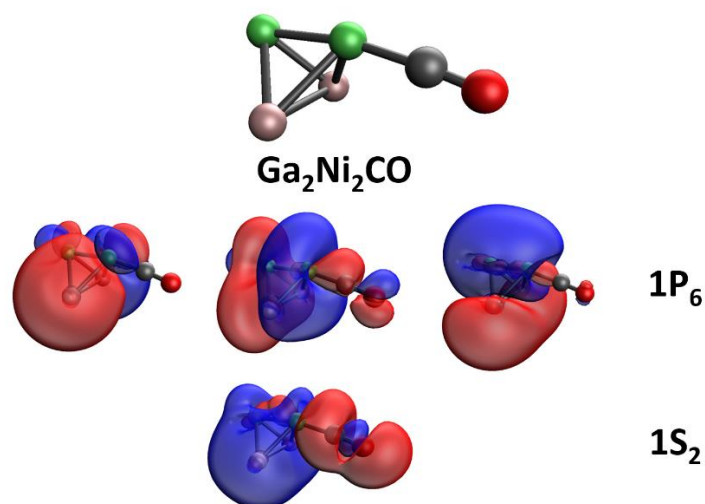
Mivel az összetételtől való függésért azok a gallium-nikkel kölcsönhatások felelősek, amelyek a d -sáv molekulapályáit alkotják, így a feltételezésem az volt, hogy a kiugró értékeket a reakcióenergiáknál a héjpályák eredményezik. Ez már amiatt sem lenne meglepő, mert korábbi munkám során a gallium-nikkel klaszterek gallium- és nikkelatomok szerint vett második differenciális energiának a kiugró értékeit szintén a héjpályákkal sikerült megmagyaráznom. Ennek okán összehasonlítottam a szén-monoxid adszorpciós energiáit a klaszterek második differenciális energiáival, azt feltételezve, hogy ha mindkettőt befolyásolják a héjpályák, akkor azonos mintázatot kell tapasztalnom. Az eredményeket az 7. táblázat mutatja.

7. táblázat: A szén-monoxid adszorpciós energiája összehasonlítja a gallium-nikkel klaszterek gallium- és nikkelatomok szerint vett második differenciális energiával. A bal oldali színskála vörös színnel az erős, zölddel a gyenge szén-monoxid adszorpciót mutatja a kijelölt tartományon. Jobb oldalon vörös színnel a kis és zölddel a nagy második differenciális energiákat

		Gallium							Gallium				
		0	1	2	3	4			0	1	2	3	4
Nikkel	1	-188	-150	-122	-100	-90	Nikkel	1	-	-10	29	64	-
	2	-166	-199	-196	-125	-144		2	-	-35	-76	82	-
	3	-206	-189	-154	-185	-137		3	-	-41	103	-51	-
	4	-182	-181	-127	-187	-179		4	-	-	-	7	-
	5	-	-	-	-189	-		5	-	-	-	-	-

Az eredményekből jól látható, hogy a szén-monoxiddal való reakció energiája és a második differenciális energia között összefüggés van. Mivel így a tapasztaltakért a héjpályák

lehetnek a felelősek, megvizsgáltam a klaszterek héjpályaszerkezetét a reakció után is. Azt találtam, hogy az esetek többségében a héjpályaszerkezetet nem változtatta meg a szén-monoxiddal való reakció. Kivétel ez alól például a Ga_2Ni_2 klaszter, amely esetében eggyel nőtt a mozgékony elektronok száma, így az $1\text{S}^2 1\text{P}^5$ héjpályaszerkezetről a stabilabb $1\text{S}^2 1\text{P}^6$ szerkezetre tudott átalakulni (20. ábra). Ezzel könnyen értelmezhető a klaszter viszonylag nagy reakcióenergiája.



20. ábra: A Ga_2Ni_2 klaszter héjpályaszerkezete a szén-monoxid adszorpcióját követően

Összegezve tehát a szén-monoxid adszorpciós energiáinál tapasztalt kiugró értékeket a héjpályaszerkezettel lehet magyarázni. Az olyan speciális elektronszerkezetek, amelyek stabilitást kölcsönöznek a klaszternek, egyúttal csökkentik annak a reaktivitását is. Ezzel magyarázható például a nemesgáz szerkezetű Ga_2Ni_3 , vagy az alkálifémekre jellemző héjpályaszerkezettel rendelkező Ga_2Ni_4 csökkent reakcióenergiáját. Ez alapján a speciális elektronszerkezetű klaszterekkel el lehet érni a csökkent szén-monoxid adszorpciót. Másik lehetőség, ha a klaszter nagy számú galliumatomot tartalmaz, amik elszeparálják egymástól a nikkelatomokat. Mindkét esetben a kapott ötvözetklaszter szén-monoxid adszorpciója már jóval kisebb, mint az azonos nikkel atom tartalmú homogén nikkelklasztereké. Ennek okán a dolgozatom későbbi részeiben elsősorban a csökkent szén-monoxid adszorpciójú klasztereket vizsgálom tovább, mivel ők tűnnek a legígéretesebb katalizátor jelölteknek.

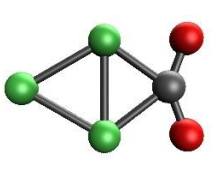
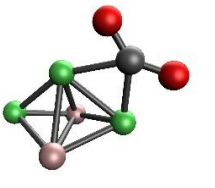
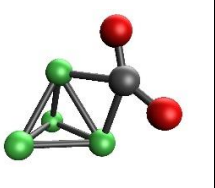
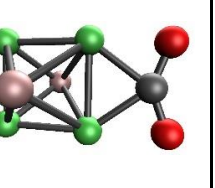
6. Reaktivitás szén-dioxiddal

A szén-dioxid redukció első lépése a molekula adszorpciója a klaszteren, így ennek megértése jelentős szerepet játszik az alkalmas katalizátorok megtalálásában. A megkötődés vizsgálata azért is tűnt fontosnak, mivel nem találtam a szakirodalomban arra vonatkozó modelleket, hogy a szén-dioxid hogyan kötődik meg a gallium-nikkel felületeken. A szén-dioxiddal szembeni reaktivitást így megvizsgáltam a szén-monoxidot gyengébben kötő klaszterek esetében. Az eredményeim alapján a szén-dioxid a gallium-nikkel klaszterekre két eltérő módon is képes adszorbeálni, amely úgy tűnik a klaszterek összetételének függvénye.

6.1. Adszorpció nikkelatomokra

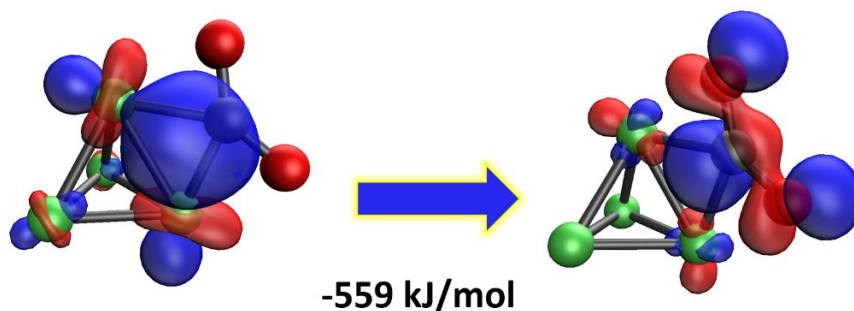
Az első esetben a szén-dioxid két nikkelatom közötti kötésre adszorbeált. Ez a kötési mód elsősorban a homogén nikkelklaszterekre, valamint a nikkeltöbbsletű ötvözetklaszterekre jellemző. Ebből a szempontból tehát hasonló a szén-monoxid adszorpciójához, aminek szintén a legalább két egymás mellett található nikkelatom kedvező. Az **8. táblázat** mutatja a négy vizsgált klaszternél az így kapott reakcióenergiákat, valamint a geometriai paramétereket. Az adszorpció ennél a kötési módnál a számítások alapján erősen exoterm. Ez, valamint a szén-dioxid jelentősen megváltozott kötőszöge alapján annak aktiválása is sikerült minden esetben. Ugyanakkor a szén-monoxiddal szemben csökkent reaktivitású Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 ez esetben is kevésbé reaktív, mint az azonos nikkelatom tartalmú homogén nikkel klaszterek. Ezt a csökkent adszorpciós energia mellett jól mutatja a hosszabb nikkel-szén kötéstávolság is.

8. táblázat: Szén-dioxid adszorpció néhány nikkel klaszteren és nikkel többsletű gallium-nikkel ötvözetklaszteren. A kiszámított, zérus ponti energiával korrigált reakcióenergia kJ/mol-ban van megadva

				
	Ni₃	Ga₂Ni₃	Ni₄	Ga₂Ni₄
Reakcióenergia [kJ/mol]	-148	-68	-110	-60
O-C-O kötőszög [°]	140°	139°	137°	140°
Ni-C kötéshossz [pm]	195	203	195	204

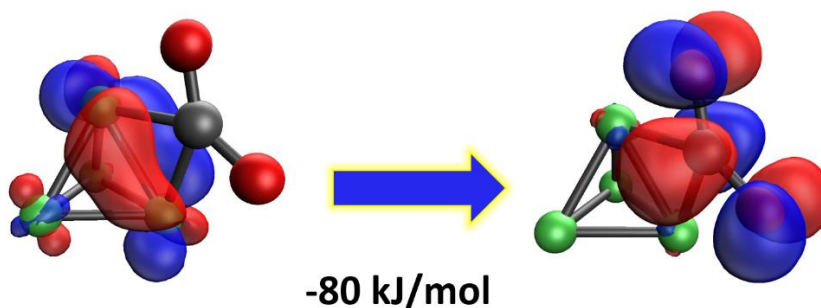
Az adszorpció vizsgálatához ez esetben is főként EDA analízist, COVP pályák vizsgálatát, Mayer-féle kötési rendek és NPA töltések értelmezését használtam. Az eredmények

alapján az adszorpció domináns kölcsönhatása a nikkelatomokról a szén-dioxid LUMO-ra történő elektron donálás. Az elektronküldés a két részt vevő nikkelatom *d*-atompályájának egyik kötő molekulapályájáról érkezik. Az eredmény jól magyarázza, hogy az adszorpció ez esetben miért mindig két nikkelatom közötti térrészre történik. A Ni₄ klaszter esetében ezt az **21. ábra** mutatja.



21. ábra: A Ni₄ klaszter nikkel *d*-kötő molekulapályájáról a szén-dioxid LUMO molekulapályájára történő elektron donálás. A szintfelület értéke 0,04. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

A másik jelentős kölcsönhatás egy szintén nikkelatomok közötti kötő molekulapályáról való elektronküldés, de ez esetben a szén-dioxid π_z^* molekulapályájára. Ez a kölcsönhatás jelentősen gyengébb, mint a LUMO-ra történő donálás, de így is jelentős szerepe lehet az adszorpció lejátszódásában. Ez a kölcsönhatás a **22. ábrán** látható.



22. ábra: A Ni₄ klaszter nikkel *d*-kötő molekulapályájáról a szén-dioxid π_z^* molekulapályájára történő elektrondonálás. A szintfelület értéke 0,04. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

A két, szén-dioxidra történő elektron donáláshoz tartozó reakcióenergiákat megvizsgálva azt tapasztaltam, hogy a Ga₂Ni₃ és Ga₂Ni₄ klaszter esetében kisebbek az azonos nikkelatomot tartalmazó homogén nikkel klaszterekhez képest. Ez alapján ezeknek a kölcsönhatásoknak a gyengülése lehet felelős a náluk tapasztalt csökkent reaktivitásért. A **9. táblázatban** láthatóak a kölcsönhatási energiák pontos értékei.

9. táblázat: A klaszterekről történő elektron donálás kölcsönhatási energiái a Ni₃, Ni₄, Ga₂Ni₃ és Ga₂Ni₄ klaszterek esetében

	Ni ₃	Ga ₂ Ni ₃	Ni ₄	Ga ₂ Ni ₄
A LUMO-ra történő donálás kölcsönhatási energiája [kJ/mol]	-513	-443	-559	-424
A π_z^* -ra történő donálás kölcsönhatási energiája [kJ/mol]	-70	-59	-80	-40

Ezeknek a kölcsönhatásoknak a jelentőségét más módszerekkel is sikerült alátámasztanom. A szén és oxigén atomok közötti Mayer féle kötési rendek összege jelentősen lecsökkent a gázfázisú szén-dioxidban számolt 4,3-as értékről, amely a klaszteren való adszorpció során a lazító molekulapályákra érkező elektronok hatását bizonyítja. Az NPA töltéseket összegezve az is egyértelmű, hogy az adszorpció után a szén-dioxid számottevő negatív töltéssel rendelkezik, ami a klaszterről történő erőteljes elektron donálást erősíti. A klaszterekben a Ni-Ni kötések összes kötésrend változását megvizsgálva a homogén nikkell klasztereknél azok jelentős gyengülését tapasztaltam, ami könnyen magyarázható a nikkelatombok kötő molekulapályáin lévő elektronok távozásával. Ötvözetklasztereknél ez kevésbé egyértelmű. Ennek magyarázata az lehet, hogy a galliummal való kölcsönhatás miatt a nikkell-nikkell kölcsönhatások szerepe kevésbé jelentős. A gallium-nikkell kötésrendek változását megvizsgálva azok gyengülése tapasztalható, így az elektronszerkezet átrendeződése is felelős lehet a tapasztaltakért. Mindezeket táblázatos formában a **10. táblázat** mutatja.

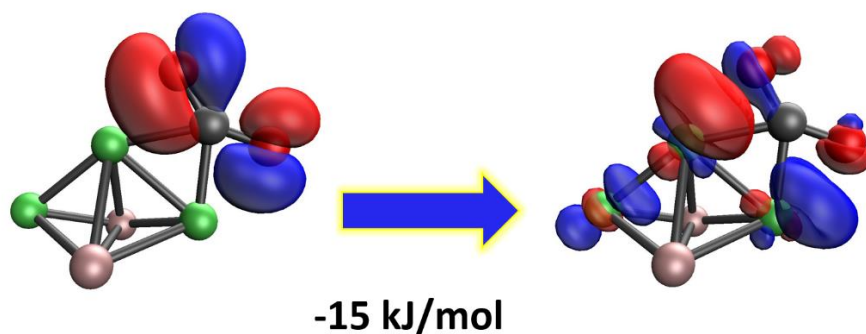
10. táblázat: A Ni₃, Ni₄, Ga₂Ni₃ és Ga₂Ni₄ klaszterek, valamint a szén-dioxid néhány tulajdonságának megváltozása a szén-dioxid adszorpciót követően. Az eredmények a klaszterről történő elektrondonálást igazolják

	Szabad CO ₂	Ni ₃	Ga ₂ Ni ₃	Ni ₄	Ga ₂ Ni ₄
C-O kötésrendek összege	4,3	3,2	3,2	3,1	3,2
CO ₂ rész össztöltése	0	-0,68	-0,64	-0,74	-0,63
Összes Ni-Ni kötésrend változás	-	0,8	0,1	1,4	-0,2
Összes Ga-Ni kötésrend változás	-	-	0,3	-	0,2

A teljesség kedvéért fontos kiemelni, hogy az EDA analízis eredményei alapján a szén-dioxidról a klaszterre történő visszadonálás is megfigyelhető, amelynek adatai a **11. táblázatban** láthatóak. Ennek során az oxigénatomok a *p*-atompályáikkal küldenek elektront a klaszter nikkelatombjaira, a Ga₂Ni₃ példáján ezt a **23. ábra** mutatja. Az ezzel járó kölcsönhatási energia mind a négy klaszternél jóval kisebbnek adódott, mint az adszorpció reakcióenergiája, így ez valószínűleg nincs jelentős kihatással az adszorpcióra.

11. táblázat: A klaszterre történő visszadonálás kölcsönhatási energiája a Ni_3 , Ga_2Ni_3 , Ni_4 és Ga_2Ni_4 esetében. Az energiák jóval kisebbek, mint a 8. táblázatban látható reakcióenergiák

	Ni_3	Ga_2Ni_3	Ni_4	Ga_2Ni_4
A klaszterre történő visszadonálás kölcsönhatási energiája [kJ/mol]	-18	-15	-11	-16

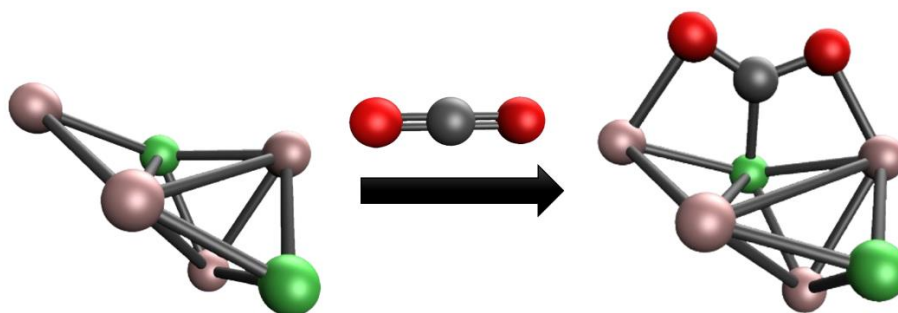


23. ábra: A Ga_2Ni_3 esetében az oxigénről klaszterre történő visszadonálás. A szintfelület értéke 0,04.

Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

6.2. Galliumatomokkal segített adszorpció

A jelentős galliumatom-többséggel rendelkező klasztereknél az egymástól elkülönült nikkelatomok miatt a nikkel-nikkel kötőpályákra való adszorpció természetesen nem tud megvalósulni. Ugyanakkor azt tapasztaltam, hogy a szén-monoxiddal ellentétben a szén-dioxid ez esetben is képes a klaszterhez kötődni, így lehetőséget nyitva az esetleges redukcióra. Az adszorpció ilyen esetében a szénatom a termék geometriája alapján egy nikkelatomhoz kötődött, a két oxigénatom pedig egy-egy galliumhoz. A Ga_4Ni_2 esetébe ez a **24. ábrán** látható.



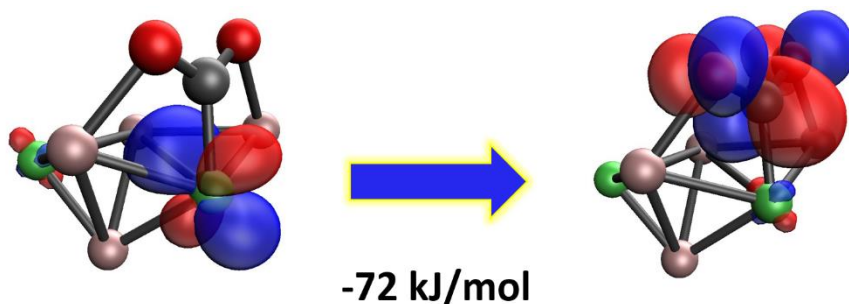
24. ábra: A szén-dioxid adszorpciója a Ga_4Ni_2 klaszteren

A geometria alapján megfogalmazott sejtést az EDA analízis egyértelműen igazolta. Ez alapján a legerősebb kölcsönhatás itt is a klaszterről a szén-dioxid LUMO-jára történő elektronküldés. Az **25. ábrán** az is látható, hogy a részvevő nikkelatom felelsős elsősorban az elektronküldésért.



25. ábra: A Ga_4Ni_2 klaszterről a szén-dioxid LUMO-jára történő donálás. A szintfelület értéke 0,04. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

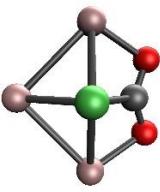
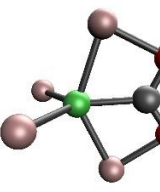
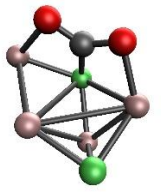
A két nikkelatomon való adszorpciónál tapasztaltakhoz hasonlóan itt is megfigyelhető egy másik elektrondonálás, ami a szén-dioxid π_z^* molekulapályájára történik. A donor molekulapálya egyértelműen egy nikkel d -atompálya. A megfelelő COVP pályákat a **26. ábra** mutatja.



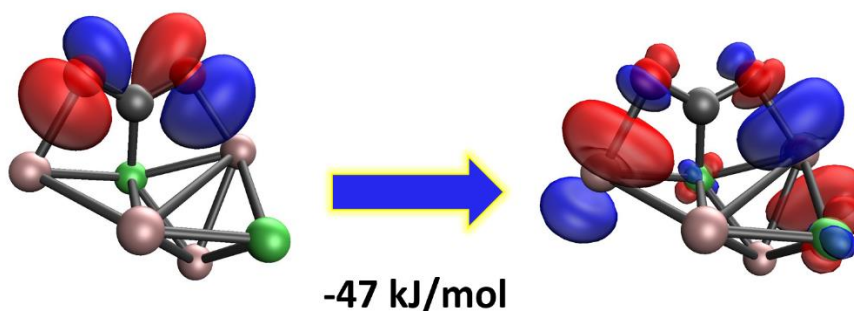
26. ábra: A Ga_4Ni_2 klaszter nikkel d -atompályáról a szén-dioxid π_z^* molekulapályájára történő elektrondonálás. A szintfelület értéke 0,04. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

A szén-dioxidra történő elektron donálás itt is alátámasztható más számításos módszerekkel mindegyik klaszter esetében. Ilyen az O-C-O szög csökkenése, a szén-oxigén kölcsönhatás Mayer féle kötésrendjének csökkenése vagy az NPA töltések alapján a szén-dioxid fragmensre jutó jelentős negatív töltés (**12. táblázat**). Mindezek így megerősítik az EDA analízissel kapott jelentős kölcsönhatási energiákat.

12. táblázat: A COVP pályák szerinti szén-dioxidra történő elektronküldés kölcsönhatási energiája a Ga_3Ni , Ga_3Ni_2 , Ga_4Ni és Ga_4Ni_2 klaszterek esetében, valamint a szén-dioxid néhány tulajdonságának megváltozása az adszorpciót követően. Az eredmények a klaszterről történő elektrondonálást bizonyítják

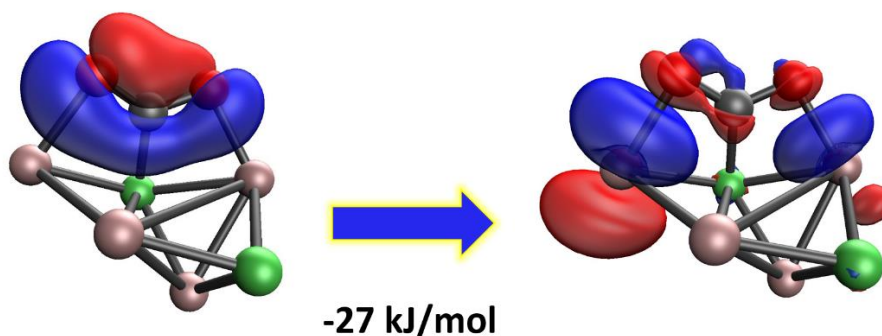
				
	Ga_3Ni	Ga_3Ni_2	Ga_4Ni	Ga_4Ni_2
A CO_2 -ra történő donálás kölcsönhatási energiája [kJ/mol]	-718	-653	-680	-718
O-C-O kötésszög	123°	127°	120°	123°
Összes C-O kötésrend	2,8	2,9	2,8	2,9
CO_2 rész töltése	-1,09	-0,98	-1,18	-0,98

A legfontosabb különbség a két nikkelatomon történő adszorpciótól, hogy ez esetben sokkal jelentősebb visszadonálás tapasztalható a klaszterre. Az egyik ilyen kölcsönhatás során itt is az oxigénatomok p -atompályái küldenek elektront a klaszternek, viszont ez esetben ezt a galliumatomok p -atompályái fogadják. Az EDA analízis eredményei alapján ez sokkal kedvezőbb, mint amikor nikkelatomok az akceptorok. A Ga_4Ni_2 példáján ez a kölcsönhatás a **27. ábrán** látható.



27. ábra: A Ga_4Ni_2 esetében az oxigénről klaszterre történő visszadonálás. A szintfelület értéke 0,04. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

Emellett ugyanakkor egy másik jelentősebb visszadonálás is kimutatható volt. Ennek során a szén-dioxid egyik π molekulapályája küld elektront szintén egy gallium p -atompályára. Ez alapján ennél a kötési módnál nemcsak a szén-dioxid lazító pályáira történő donálással, hanem a kötő pályákról való elektronelvonással is gyengülhet a szén-oxigén kötés. Ez a kölcsönhatás ugyanakkor gyengébb, mint az oxigén p -atompályáiról történő elektronküldés. A Ga_4Ni_2 esetében ezt a **28. ábra** mutatja.

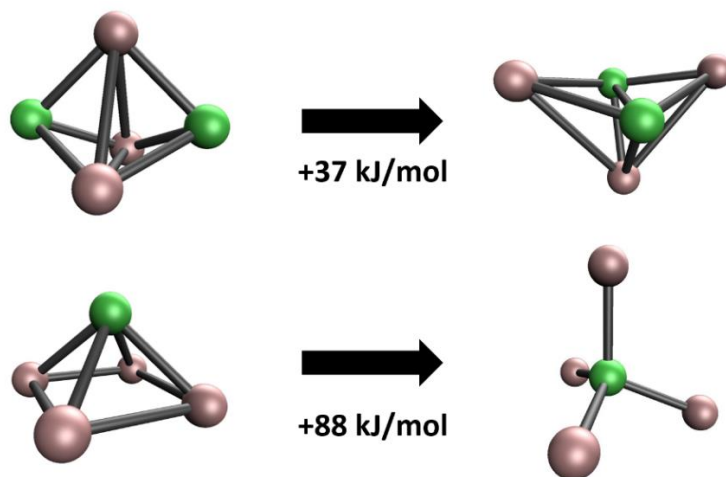


28. ábra: A Ga_4Ni_2 esetében a szén-dioxid π molekulapályájáról a klaszterre történő visszadonálás. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

Összevetve mindezt azzal, hogy a reakcióenergiák a galliumtöbbségtű klasztereknél jóval kisebbek, mint a nikkel többségtűeknél, úgy tűnik a galliumatomokra történő visszadonálás nélkül az adszorpció ez esetben nem tudna megvalósulni. Ezzel lehet az is összefüggésben, hogy az adszorpciót követően ezek a klaszterek gyakran jelentősen deformálódtak, hisz a kölcsönhatáshoz a galliumatomoknak a megfelelő pozícióban kell lenniük. A **29. ábrán** jól látható mindez a Ga_3Ni_2 és Ga_4Ni példáján. Ez magyarázatot adhat a jelentős kölcsönhatások ellenére tapasztalt viszonylag kis reakcióenergiára, hisz a klaszter deformációja sok esetben nagyon energiaigényes. A klaszterre történő visszadonálást az EDA analízisen kívül a Mayer-féle kötésrendek összege is megerősíti (**13. táblázat**). A gallium-oxigén kötések összes kötésrendje nagyobb, mint a gallium-szén kötéseké, ami a szén-dioxidra történő elektronküldésen kívül egy másik kölcsönhatást is feltételez, ami elsősorban a gallium- és oxigénatomok között jön létre.

13. táblázat: A Ga_3Ni , Ga_3Ni_2 , Ga_4Ni és Ga_4Ni_2 klaszterek széndioxiddal való reakcióenergiája, a reakció során a klaszterre történő elektrondonálás energiája, valamint a reakciótermékekben a gallium-szén és gallium-oxigén kölcsönhatások összes Mayer-féle kötési rendje

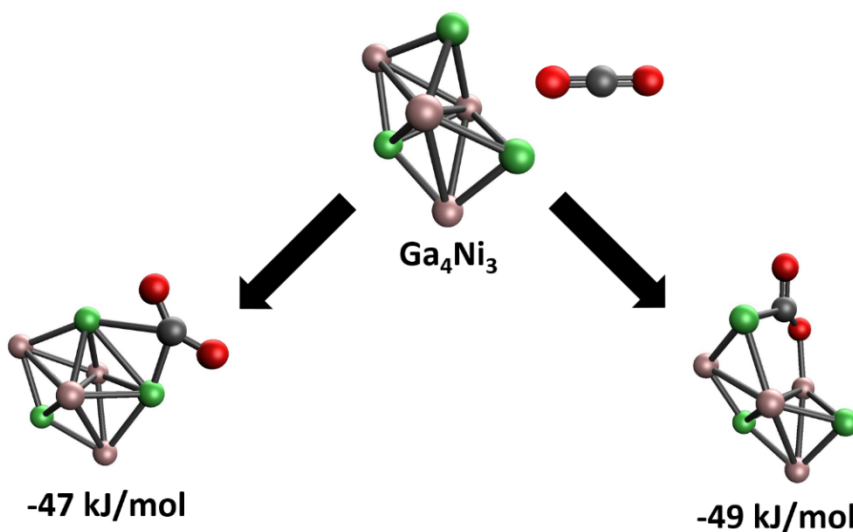
	Ga_3Ni	Ga_3Ni_2	Ga_4Ni	Ga_4Ni_2
Reakcióenergia [kJ/mol]	-55	-24	-28	-54
A klaszterre történő visszadonálások kölcsönhatási energiáinak összege [kJ/mol]	-79	-66	-86	-74
Összes Ga-C kötésrend	0,31	0,18	0,35	0,23
Összes Ga-O kötésrend	1,02	0,84	1,07	0,92



29. ábra: A Ga_3Ni_2 és Ga_4Ni klaszterek deformációja a szén-dioxiddal való reakció során. A deformáció jelentős energiaigénnyel jár, így nagyban felelős lehet a csökkent reakcióenergiáért

6.3. A két adszorpciós mód viszonya

A számítások alapján a szén-dioxid két féle módon adszorbeálódhat a gallium-nikkel ötvözetklaszterekre. Az egyik esetben egy nikkel-nikkel kötő molekulapályáról a szén-dioxid π^* rendszerére történő elektron donálás a domináns kölcsönhatás. A másik esetben az adszorpció elsősorban szintén nikkelatomra történik, viszont a galliumatomok jelenléte elengedhetetlen az adszorpció lejátszódásához. Az ilyen típusú adszorpció ugyanakkor speciális geometriát igényel, emiatt a reakcióenergia nagyban függhet az alapállapotú klaszter geometriájától. Bár a két adszorpciós módnak eltérő sajátosságok kedveznek, nem zárják ki egymást, így gyakorlatban a kettő közötti versengés is elképzelhető. Jó példa erre a **30. ábrán** látható Ga_4Ni_3 klaszter, amelynél mind a két szén-dioxid adszorpciós mód nagyjából azonos reakcióenergiát eredményez.



30. ábra: A Ga_4Ni_3 klaszter reakciója szén-dioxiddal. Az adszorpció két különböző módon is le tud játszódni

A két különböző adszorpciós mód természetesen két különböző reakcióutat is eredményezhet. A gallium által segített adszorpciónál ugyanakkor sok kérdés merül fel. A redukció során az oxigénatomoknak vagy a részleges hidrogénezése, vagy a szénnel való kötéseinek a teljes falhasadása szükséges, hogy termékként szénhidrogéneket és alkoholokat kaphassunk. A szén-monoxiddal való reaktivitás jól példázza ugyanakkor, hogy az eközben képződő köztitermékeket a galliumatomok nem biztos, hogy képesek hatékonyan stabilizálni. A redukció így ennek okán vagy nem játszódik le, vagy a nikkelfelületeken tapasztaltakhoz képest új reakcióúton megy végbe.

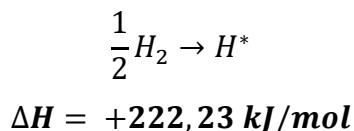
A dolgozatom további részében én a nikkeltöbbletű klaszterek katalitikus hatását vizsgáltam, azon belül is a Ga_2Ni_3 és a Ga_2Ni_4 klaszterekét.

7. Reaktivitás hidrogénnel

7.1. A hidrogénnel való reaktivitás szerepe

A szén-dioxiddal való reaktivitás megismerése után a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klasztereken lezajló redukciós reakcióutak felderítését tűztem ki célul. A szén-dioxid hidrogénezése ugyanakkor egy összetett folyamat, amit számos tényező befolyásolhat. Emiatt egy egyszerű modell kidolgozása volt a célom, aminek eredményei majd felhasználhatóak egymástól jelentősen különböző rendszerekre is.

A kutatómunkám során egyszerű modellreakcióként a klasztereken adszorbeálódott szén-dioxid hidrogénatommal való reakcióját vizsgáltam. Ez bár erős egyszerűsítés, a valóságtól nem elrugaszkodott. Atomos hidrogén gázfázisú katalízisnél a klasztereken vagy a hordozókon lezajló hidrogén disszociációval képződhet, elektrokémiai redukcióban pedig az elektrolitból származó proton elektródhoz kötődésével és ezzel együtt lezajló elektronfelvétellel. A keletkező termékek közül a termodinamikailag legstabilabbakkal számoltam tovább, feltételezve, hogy egy reális rendszerben átrendeződésekkel idővel a legkedvezőbb köztitermék fog képződni. Hasonló megfontolásokkal a multiplicitás-változásánál annak eggyel történő csökkenésével és növekedésével is számoltam. Így bár számos tényezőt elhanyagoltam, például a hidrogénatom keletkezésének helyét és a célatomra történő eljutásának mechanizmusát, pont emiatt az ezekben egymástól eltérő gázfázisú és elektrokémiai redukcióra is szolgáltat információkat. Végül ezzel a modellel kiszámolt reakcióenergiákat korrigáltam, hiszen a kiindulási reakciópartner a valóságban nem a hidrogénatom, hanem a hidrogén molekula. Ehhez a számításaimnál használt TPSSh funkcionál, def2-TZVP bázis és D4-es diszperziókorrekciót alkalmazva meghatároztam az 1 mól hidrogénatom képződéséhez szükséges energiát. Ennek a zérusponti energiával korrigált értéke a következőnek adódott:



A legújabb kísérleti eredmények ennek az értékét 215,33 kJ/mol-ban állapítják meg⁴⁷, így az általam számolt érték relatív hibája 3,1%. A későbbiekben mégis az általam kiszámolt értéket használtam, hogy az eredmények konzisztensek legyenek. Ez is jól mutatja, hogy bár a számításoknak van hibája, a kapott értékek jó közelítések és így a reakciótrendek megállapításra megfelelőek.

A számítások megkezdése után ugyanakkor azt tapasztaltam, hogy a hidrogén az adszorbeálódott szén-dioxid helyett inkább a klasztereken kötődött meg. Mindez arra engedett következtetni, hogy a hidrogénezés nem a fémötvözet-klasztereken, hanem klaszter-hidrideken fog lejátszódni. A hidrideken történő szén-dioxid redukció a nikkelhez hasonló tulajdonságokat mutató palládium klasztereknél már ismert⁴⁸, néhány esetben még a palládium-ötvözet rendszereknél is megfigyelték⁴⁹. Gallium-nikkel rendszereken is beszámoltak már hasonlóról a szakirodalomban, viszont eddig csak kétatomos, szerves ligandumokkal komplexált rendszerben⁵⁰. Az, hogy ez ötvözetklasztereknél is megjelenik, felveti annak a lehetőségét, hogy ez nagyobb gallium-nikkel rendszerekben is általános lehet. A jelenlegi kutatásom ennek vizsgálatára még nem terjed ki, viszont a hidridképződés megértése már most is alapvető. Ha a szén-dioxid a klaszterek helyett hidrid-klaszterekre fog adszorbeálni, az komoly kihatással lehet az adszorpcióra és a későbbi reakciómechanizmusra. Éppen emiatt a reakciómechanizmus előtt ennek felderítésére van szükség a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klasztereken.

7.2. Hidridképződés a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klasztereken

A fent vázolt modellt alkalmazva kiszámoltam a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klaszterek és hidrogénatom reakciójából keletkező lehetséges hidrideket. A szimmetrikus szerkezetek és így viszonylag kevés kötődési lehetőség miatt manuálisan képeztem a lehetséges módosulatokat. Miután egy adott számú hidrogénatomot tartalmazó klaszternél megtaláltam a legstabilabb formát, abból képeztem az eggyel több hidrogént tartalmazó szerkezetet, hogy a hidridképződés folyamatát feltérképezsem.

Az eredmények alapján valószínűnek tűnik a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klaszterek hidridképződése, amelynek számos lépése erősen exoterm folyamat volt. Az eredmények ugyanakkor eléggé összetettnek bizonyultak, az egyes lépések reakcióenergiájában nem találtam egyértelmű tendenciát. Az viszont közös volt mindkét klaszterben, hogy az első öt hidrogénatom felvétele exoterm, a hatodik viszont már endoterm volt. Ez rendkívül fontos, ugyanis a hidrogénezés entrópiacsökkenést fog előidézni. Mindez nagy kihatással van a hidridképződés lejátszódását mutató szabadentalpia értékére, ahogy azt a **9. egyenlet** is mutatja.

9. egyenlet: A szabadentalpia véges megváltozásának egyenlete

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

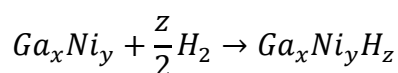
ahol: ΔG – szabadentalpiaváltozás [J]

ΔH – entalpiaváltozás [J]

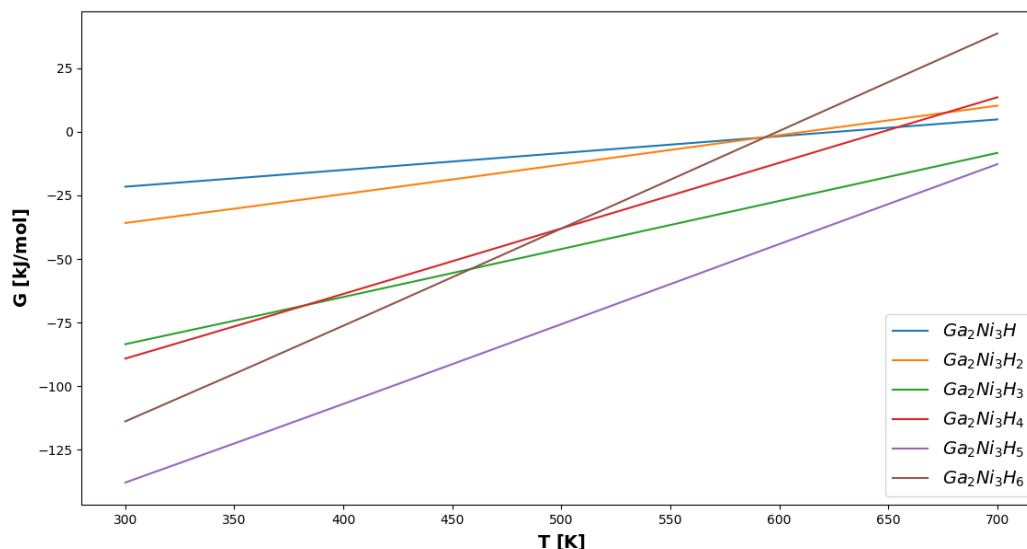
T – hőmérséklet [K]

ΔS – entrópia $\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$

Mivel a $T \cdot \Delta S$ tag az adszorpció során mindig pozitív, így csak akkor érhetünk el csökkenő szabadentalpiát, ha a folyamat exoterm. Ez alapján a hat hidrogént tartalmazó hidridek nem lesznek alapállapotú formák, hiszen odáig nem meg végbe önként a folyamat. A többi esetben viszont ez függ a vizsgált hőmérséklettől. Annak megállapítására, hogy melyik forma lesz a szén-dioxid redukció kiindulási klaszter-hidridje, termodinamikai számításokat végeztem. Mindezekhez frekvencia számításokat kellett végezni, amelyekhez szintén a fentebb bemutatott számítási módszereket használtam. Az így nyert adatokat és egy Python programkódot alkalmazva így már lehetőségem volt a különböző összetételű klaszter-hidridek szabadentalpiájának ábrázolására a hőmérséklet függvényében. A számítás a következő reakcióegyenlet szerint történt:

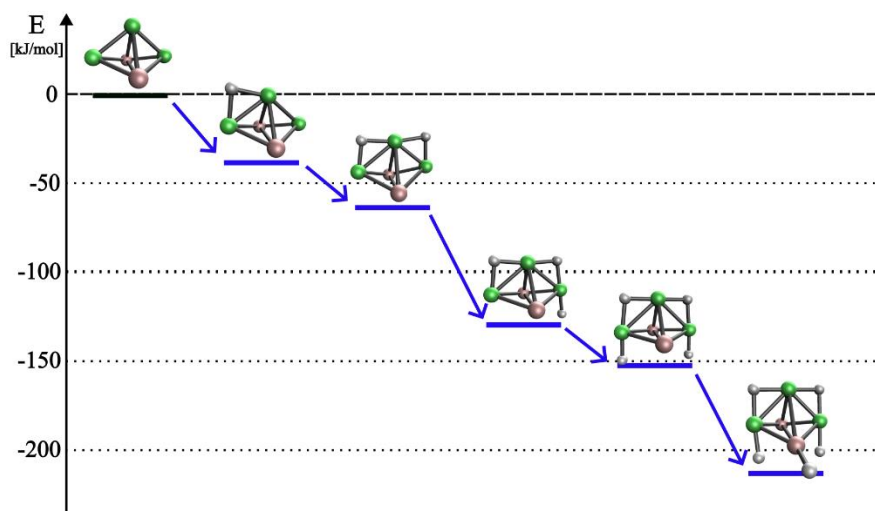


A $Ga_2Ni_3H_x$ klaszterek esetében ez az **31. ábrán** látható eredményeket szolgáltatta.



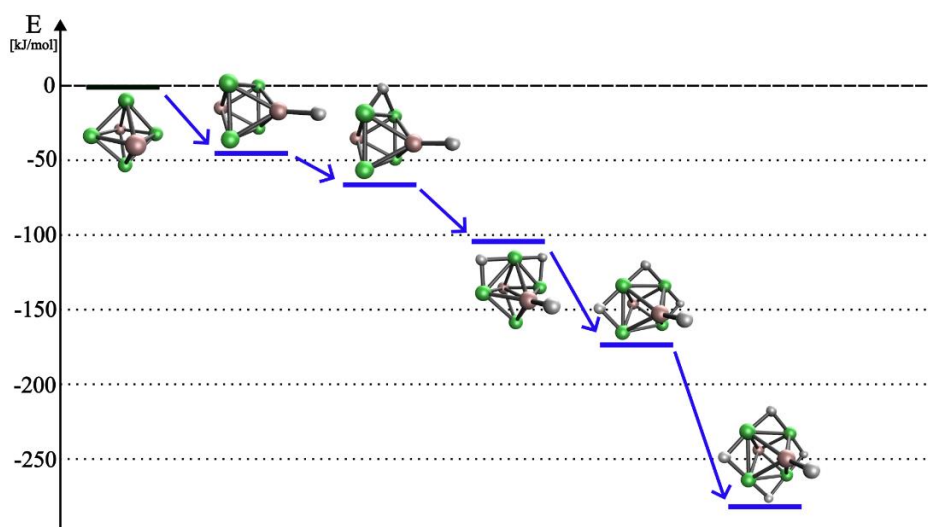
31. ábra: A különböző számú hidrogénatomot tartalmazó $Ga_2Ni_3H_x$ klaszterek szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében. Az ábrán G-vel a szabadentalpia, T-vel pedig a hőmérséklet van jelölve. Látható, hogy a 300-tól 700 kelvinig tartó intervallumon az öt hidrogént tartalmazó hidrid a legkisebb szabadentalpiájú. (A szabadentalpia-számítás során 10^5 Pa nyomást alkalmaztam)

Az eredmények alapján a 300-tól egészen 700 kelvinig az öt hidrogént tartalmazó klaszter a legkisebb szabadentalpiájú, tehát az a termodinamikailag legstabilabb termék. Mivel a szakirodalom alapján a gallium-nikkel rendszerek általi szén-dioxid redukció ebbe a hőmérséklettartományba esik, így a $Ga_2Ni_3H_5$ klaszter lesz a későbbi reakciók kiindulási állapota. A hozzá vezető hidridképződési folyamatot a **32. ábra** mutatja.



32. ábra: A Ga_2Ni_3 klaszter hidridképződési folyamata. Az ordinátán ábrázolt E a kiindulási klasztertől vett reakcióentalpia változást jelenti

$\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_x$ hidridek esetében is elvégeztem a termodinamikai számításokat. Az eredmények pedig hasonlóak lettek, ebben az esetben is az öt hidrogént tartalmazó klaszter bizonyult a legstabilabb terméknek a katalízis szempontjából releváns hőmérséklet tartományom. A hozzá vezető hidridképződés folyamatát a **33. ábra** mutatja.

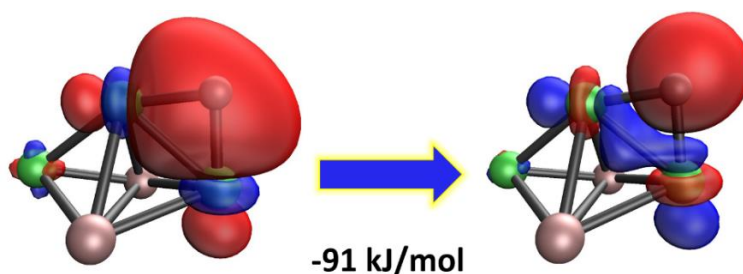


33. ábra: A Ga_2Ni_4 klaszter hidridképződési folyamata. Az ordinátán ábrázolt E a kiindulási klasztertől vett reakcióentalpia változást jelenti.

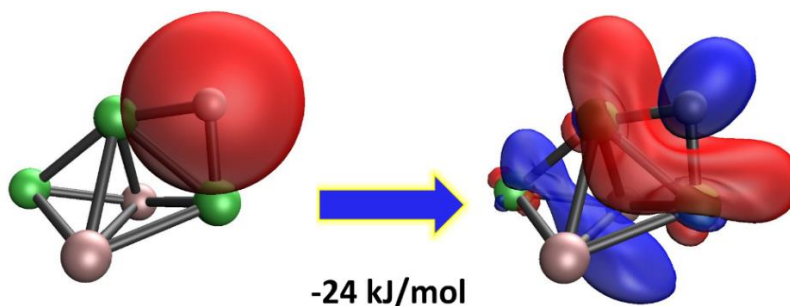
7.3. Hidrogénatom-klaszter kölcsönhatások

A hidrogénatom és a klaszter közötti kölcsönhatások vizsgálatát EDA analízis, NPA töltések és Mayer féle kötési rendek segítségével végeztem. Az ebben résztvevő molekulapályák tekintetében jelentős különbség van nikkelhez és galliumhoz való kapcsolódás között.

A Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klaszterek esetében is a legtöbb lépésben a hidrogénatom a geometria alapján többnyire két nikkell atom közé híd szerkezetben, míg néhány esetben csupán egy nikkellatomhoz kapcsolódott. A nikkell-hidrogén kölcsönhatás esetén az EDA analízis kétféle kölcsönhatást mutat: a nikkellatomok formálisan betöltött *d*-atompályáiról a hidrogén *s*-atompályájára történő elektrondonálás, valamint a hidrogén *s*-atompályájáról a klaszterre történő visszadonálás. A klaszterről való elektronküldésben nikkell-nikkell kötő molekulapályák és szabad nikkell *d*-atompályák is részt vehetnek. A két esetben nem volt nagy különbség a reakcióenergia között, de mivel az előbbi jóval jellemzőbb volt, ezért feltételezhetően a nikkell-nikkell kötőpályáról történő elektron donálás ez esetben is kedvezőbb, hasonlóan a szén-dioxid adszorpciójához.



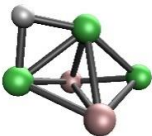
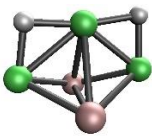
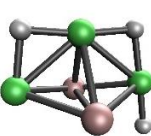
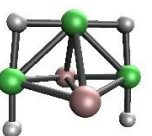
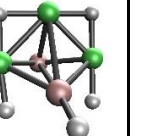
34. ábra: A Ga_2Ni_3 klaszterről a hidrogénatomra történő elektrondonálás. A szintfelület értéke 0,04. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.



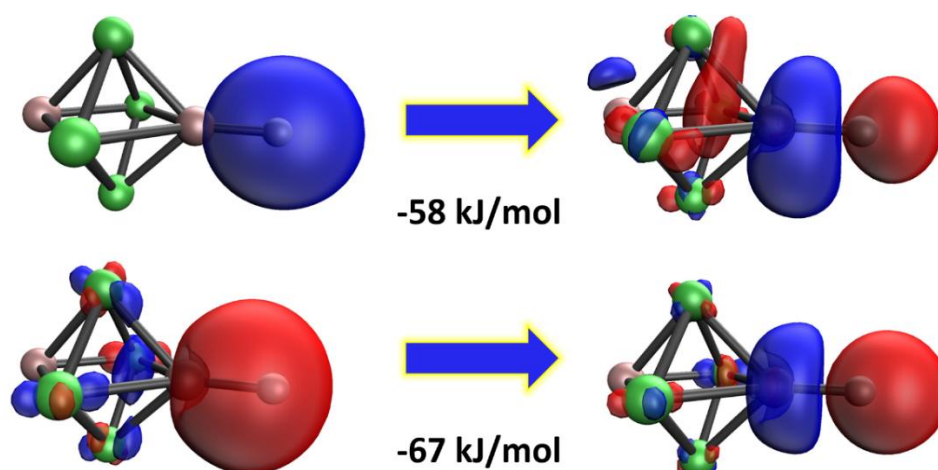
35. ábra: A hidrogénatomról a Ga_2Ni_3 klaszterre történő elektrondonálás. A szintfelület értéke 0,04. Az ábrán a COVP energiát tüntettem fel.

A két kölcsönhatás közül a klaszterről történő elektronküldés a domináns. Jól mutatja mindezt az NPA töltések vizsgálata a hibridképződés során, amit a **14. táblázat** mutat. Jól látható, ahogy a klaszter fématomjainak töltése minden egyes adszorpciós lépésnél pozitívabb lesz.

14. táblázat: A $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_x$ hidridek esetében a klaszter fématomjainak összes töltése. Az eredmények alapján elektronküldés történik a hidrogénatomokra azok adszorpciója során

					
	$\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}$	$\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_2$	$\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_3$	$\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_4$	$\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_5$
A klaszter fémvázának töltése	0,33	0,79	0,92	1,09	1,51

A nikkelatommokkal való kölcsönhatások mellett ugyanakkor mindkét klaszternél volt egy olyan lépés, amikor a hidrogén egy galliumatomhoz kötődött. Ezt a kölcsönhatást csak a $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}$ klaszter esetében sikerült EDA analízissel megvizsgálnom, mivel a $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_5$ esetében konvergenciaprobléma lépett fel. Ez alapján itt is két kölcsönhatás lép fel, ahogy a **36. ábra** is mutatja. Az eredmények ugyanakkor ellentmondásosak. A COVP-k szerint ugyanis a hidrogén az s-atompályájáról elektront küld az érintett gallium p-atompályájára, visszadonálásnál pedig a gallium p-atompálya elektront küld vissza a hidrogén s-atompályájára. Ugyanakkor két pálya között a donálás és a visszadonálás nem lehetséges. Az is látható, hogy a két kölcsönhatás COVP pályája nagyon hasonló egymáshoz, a klaszterről történő elektronküldés donor molekulapályájánál csak a galliumatomnál látható kis csomófelületből ismerhető fel, hogy az egy torzult gallium *p*-atompálya. Ezek az anomáliák valószínűleg a gallium és a hidrogénatom közötti kovalens jellegű kölcsönhatás miatt vannak. További bizonyíték erre a két atom Mayer féle kötési rendje, ami egy kimondottan nagy 0,84-es érték.



36. ábra: A $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}$ klaszter kölcsönhatásai. Az EDA analízis alapján a felső kölcsönhatás egy klaszterre történő elektronküldés, az alsó pedig egy hidrogénatomra történő elektron visszaküldés. A szintfelület értéke 0,04. A COVP energiák összesen -125 kJ/mol. A két COVP közötti hasonlóság szembeötlő, ami kovalens kötés kialakulását sejteti.

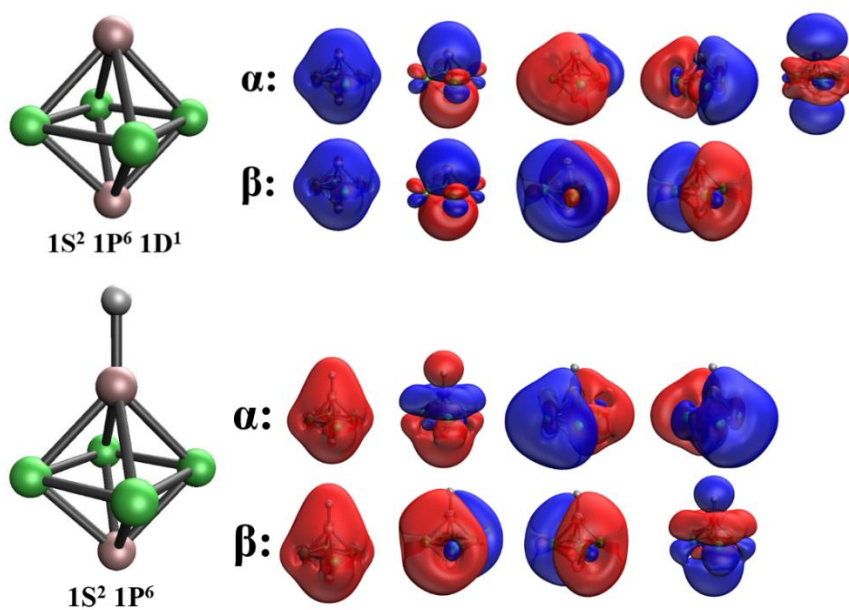
A klaszter-hidridek tulajdonságainak elemzése közben alapvető tapasztalat volt, hogy a hidrogénezés nagyban befolyásolja a klaszterek tulajdonságait. Az egyik a korábban említett

észrevétel a növekvő pozitív töltése a klasztereknek, amit az **14. táblázat** mutat. A másik egyértelmű tendencia a klaszterek mágnességének csökkenése. A reakciólépések során kapott legstabilabb termékek multiplicitását a **15. táblázat** mutatja, ahol egyértelműen látható a csökkenő tendencia.

15. táblázat: A $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_x$ és $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_x$ klaszterek multiplicitása a hidrogénatomok számának függvényében

		Hidrogénatomok száma					
		0	1	2	3	4	5
Multiplicitás	$\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_x$	3	2	3	2	1	2
	$\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_x$	5	4	3	2	3	2

Egy másik meglepő eredménye volt a hidrogénnel való reakciónak a héjpályaszerkezet megváltozása. Az eredetileg $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^1$ héjpályaszerkezetű Ga_2Ni_4 klaszter miután reagált egy hidrogén atommal, a keletkező $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}$ már $1\text{S}^21\text{P}^6$ héjpályaszerkezetű, ahogy azt a **37. ábra** mutatja. A későbbi reakciólépésekben ez nem változott, így a $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_5$ hidrid szintén nemesgázszerű héjpályaszerkezettel rendelkezik. Ennek magyarázata az lehet, hogy az első reakciólépésben a hidrogénatom a nikkel *d*-atompályák helyett egy gallium *p*-atompályájával hatott kölcsön, így elvonva egy elektront a héjpályákból. A legmeglepőbb mégis az, hogy ez a Ga_2Ni_3 klaszter hidridjeinél nem következett be, annak ellenére maradt végig $1\text{S}^21\text{P}^6$ héjpályaszerkezetű, hogy ebben az esetben is kötődött galliumatomhoz hidrogén. Mindez azt jelenti, hogy a hidrogénnel való reakcióban a klaszterek héjpályaelektronjainak száma csökkenhet, így képesek a kiindulási klaszternél stabilabb elektronszerkezetet is elérni. Ez azért jelentős, mivel így a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 -hez hasonló reaktivitást nem csak az analóg héjpályaszerkezetű klaszterek adhatnak, mivel a hidridesedés miatt a szomszédos klaszterek is szert tehetnek hasonló elektronszerkezetre.



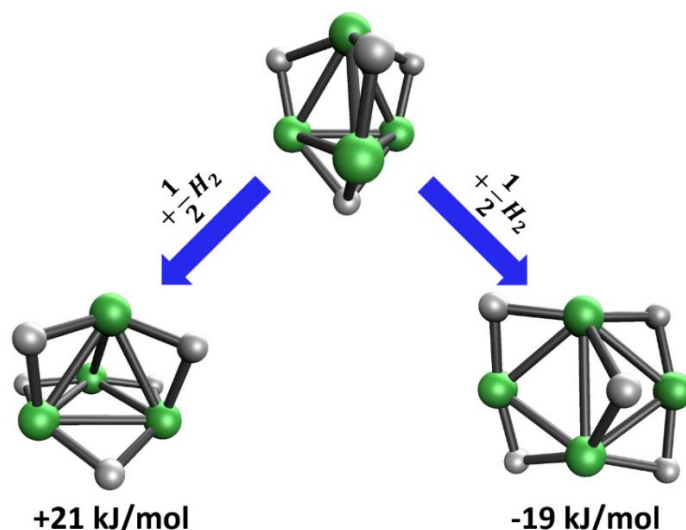
37. ábra: A Ga_2Ni_4 és $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}$ klaszterek héjpályaszerkezete. A hidrogénnel való reakció után a klaszter héjpályaszerkezete elvesztett egy elektront

8. Klaszter-hidridek reaktivitása

8.1. Telített és telítetlen hidridek

Könnyen belátható az, hogy mivel a szén-dioxid és a hidrogénatom is a nikkeld-atompályákkal hat kölcsön leginkább, így a hidrid fázis kialakulása komoly kihatással lehet a szén-dioxid adszorpciójára. Emiatt annak felismerése, hogy a szén-dioxid redukció várhatóan gallium-nikkel hidrid-klasztereken zajlik le, az a szén-dioxiddal való reaktivitás további vizsgálatát tette szükségessé. A számításaimat a Ga_2Ni_3 , Ga_2Ni_4 ötvözetklasztereken, valamint a referenciaként kiszámolt Ni_3 és Ni_4 klaszterek hidridjein végeztem. Ezek alapján ugyanakkor kétféle hidridet lehet megkülönböztetni, amelyek reaktivitása is jelentősen eltérhet.

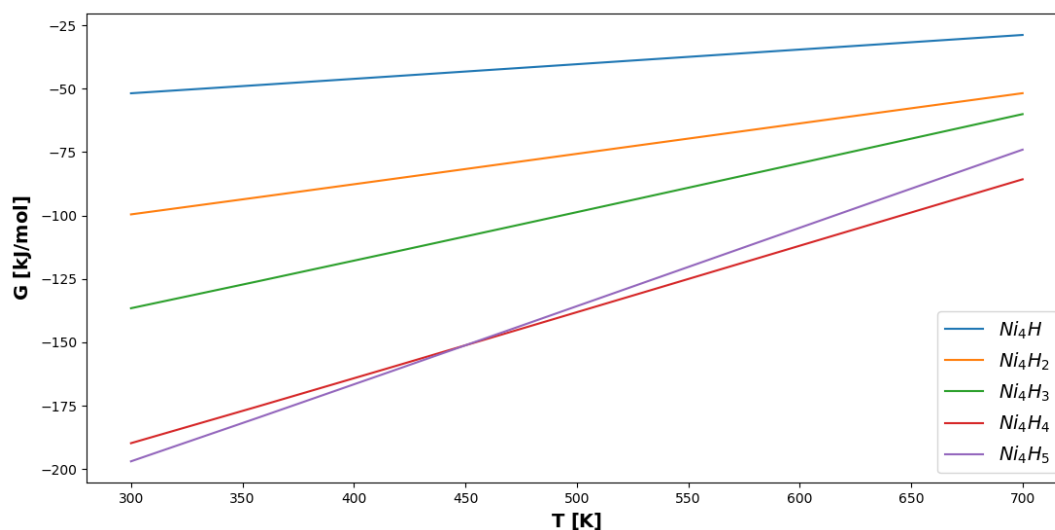
A későbbiek során telített-hidrideknek nevezem azokat a klaszter-hidrideket, amelyek a nagyjából 300-600 kelvines tartományban a legstabilabbak, és amelyek így a szén-dioxid redukció kiindulási állapotai. A Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 esetében ezek a korábban bemutatott $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_5$ és $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_5$ klaszterek, a Ni_3 esetében ugyanazokat számításokat elvégezve a Ni_3H_3 klaszter adódott. A Ni_4 esetében a helyzet összetettebb. A Ni_4H_4 klaszter kialakulása egyértelmű, azután viszont az egyetlen exoterm reakciólépésben a klaszter tetraéderes Ni_4 váza felbomlik és egy majdnem sík szerkezetet vesz fel. Bármilyen más Ni_4 vázat meghagyó reakciólépés endoterm, így azok nem lehetnek az alapállapotú formák. Mindezt az **38. ábra** mutatja.



38. ábra: A Ni_4H_4 klaszter hidrogénezése Ni_4H_5 formává. A termodinamikailag legkedvezőbb reakcióút a klaszter geometriájának nagymértékű megváltozását okozza. Bármilyen más, a Ni_4 tetraéderes alapvázat meghagyó reakció endoterm

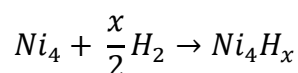
A helyzetet összetettebbé teszi, hogy a jelentősen megváltozott geometriájú Ni_4H_5 is csak a viszonylag kis -19 kJ/mol értékű reakcióentalpiával képződik. Ha az entrópiaváltozást is

figyelembe vesszük, akkor a számítások alapján 450 kelvin fölött a Ni_4H_4 forma már ismét kedvezőbbé válik, ahogy azt a **39. ábra** mutatja.



39. ábra: A Ni_4H_x klaszterek kiindulási fém klaszterhez képesti szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében. A Ni_4H_5 esetében a termodinamikailag legkedvezőbb, torzult geometriájú klaszter adatai szerepelnek. Jól látható, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a Ni_4H_5 forma a legstabilabb, azonban nagyjából 450 K fölött a Ni_4H_4 -es forma válik a legstabilabbá. (A számítások 10^5 Pa nyomásra vonatkoznak.)

A számítások a következő reakcióegyenlet szerint történtek:



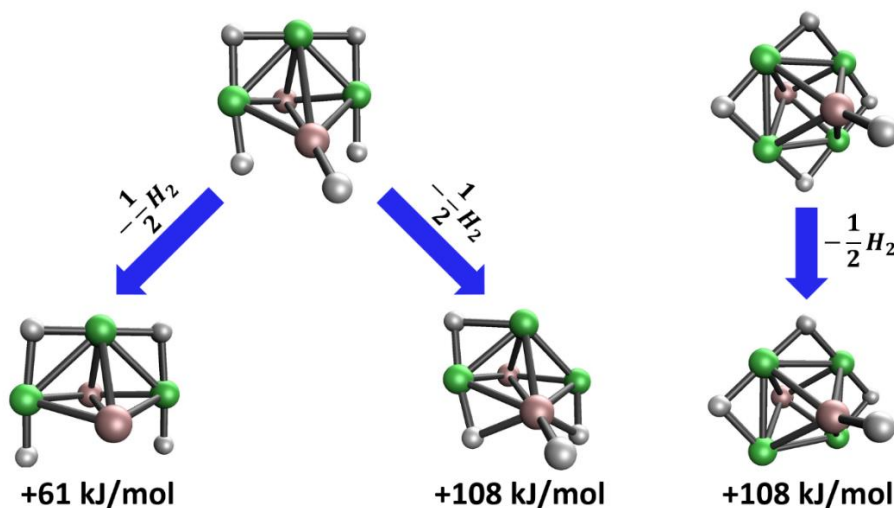
Mivel a Ni_4 klaszter hidridjeit elsősorban referenciaként használom a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 hidridjeinek vizsgálatára, a további analízishez a tetraéderes vázat tartalmazó klasztert választottam, hogy az eredmények a Ni_4 klaszterrel jobban összehasonlíthatóak legyenek. Így az egyszerűbb vizsgálat érdekében a nem torzult geometriájú Ni_4H_4 klasztert tekintem a telített-hidridnek.

A telített-hidridek megértésének fontossága a redukcióban való egyértelmű szerepük miatt nem kétséges. Van azonban egy fontos jellemzőjük, ami miatt a „telített” jelzővel illettük őket. Mind a négy vizsgált klaszter esetében az a tendencia volt tapasztalható, hogy a hidrogénezési lépések kezdetben nagyon exotermek, a reakcióentalpiájuk jellemzően -30 és -100 kJ/mol közötti érték. Egy bizonyos számú hidrogénatom után ez viszont hirtelen endoterm lesz, vagy csak a klaszter geometriájának jelentős megváltozásával lehet exoterm, ahogy a Ni_4 esetében tapasztaltam. Ilyenkor sem a kötődési módban, sem a kölcsönható molekulapályákban, sem a töltéstranszferben nem találtam különösebb eltéréseket a korábbi lépésektől. Egyszerűen tehát úgy tűnik, mintha a nikkelben gazdag klaszterek a hibridképződésük során egy adott összetételnél telítődnének hidrogénnel. Ennek részletes okát

és a szerkezettel való kapcsolatát későbbi kutatómunkám során tervezem felderíteni, viszont jelenleg is fontos figyelembe venni a klaszter-hidridek ezen fontos kémiai sajátosságát.

A telítetlen hidridek általam használt definíciója a fentiekből egyértelműen következik: azok a hidrid-klaszterek, amelyeknek még hidrogénre van szükségük a telítődéshez. Ezek között azonban van egy kiemelt jelentőségű forma, amit a továbbiakban reaktív-hidridnek hívok. A reaktív-hidridek azok a telítetlen hidridek, amelyeket a telített formákból egy nikkelnikkel kötésre adszorbeálódott hidrogén eltávolításával képezhetünk. Mind a szén-dioxid, mind a hidrogénnel való reaktivitás során azt tapasztaltam, hogy általában a két nikkelatom közötti térrész a legreaktívabb és ott megy végbe először az adszorpció. A további eredményeim alapján ez a szén-dioxid redukciós lépései során sincs másképp, a köztitermékek energiája a két nikkelatom közötti elhelyezkedés esetén a legkisebb. Mivel termodinamikailag kitüntetett a helyzete, így valószínűleg az itt lejátszódó hidrogénezés lesz a szén-dioxid redukciójának fő útvonala. A reaktív-hidridek vizsgálata tehát elsősorban a köztitermékek viselkedése, valamint a redukció modellezése miatt fontos. A reaktív-hidridek reakcióban résztvevő, két nikkelatomot tartalmazó részére a későbbiekben reaktív centrumként hivatkozok.

A reaktív-hidridek a nekik megfelelő összetételnek nem feltétlenül a legstabilabb izomerei. Jó példa erre a Ga_2Ni_3 klaszter, ahol a legstabilabb $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_4$ formához képest a reaktív-hidrid 47 kJ/mol-lal nagyobb energiával rendelkezik. Ez a forma egy tényleges reakcióelegyben csak nyomokban lehet jelen, így a belőle levezethető szerkezetű köztitermékek csak belső átrendeződésekkel képződhetnek. Más a helyzet a Ga_2Ni_4 klaszter esetében, amelynek a reaktív-hidridje a legstabilabb $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_4$ izomer. Fontos ugyanakkor megjegyezni, hogy itt is a telített formából való képződésének reakcióentalpiája kimondottan nagy, így még magasabb hőmérsékleten is csak nyomokban lesz jelen. Mivel viszont a későbbiekben látni fogjuk, hogy a redukció során a telített-hidridekből is reaktív-hidridekből származtatható szerkezetű köztitermékek képződnek, így a reaktivitásban fontos szerepük van.



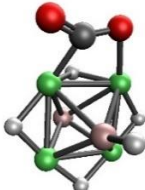
40. ábra: Telített-hidridekből egy hidrogén vesztésével egy reaktív-hidrid, valamint a legstabilabb hidrid izomer képződése, bal oldalon a $Ga_2Ni_3H_5$ és jobb oldalon a $Ga_2Ni_4H_5$ esetében. Az ábrán az adott szerkezetekhez vezető képződési entalpiák vannak feltüntetve. A $Ga_2Ni_4H_5$ -ből képződő reaktív-hidrid egyben a legstabilabb izomer is

8.2. Szén-dioxid adszorpciója telített hidrideken

A telített-hidridek reaktivitását tekintve legfontosabb a szén-dioxid adszorpciója. Ha nem, vagy csak nagy energiabefektetéssel tud megkötődni a telített klaszter-hidrideken, akkor ez lehet akár a redukció sebességhatározó lépése is. Ha viszont ez különösebb energiaigény nélkül lejátszódhat, akkor az ígéretes a katalizátorként való alkalmazhatóság szempontjából.

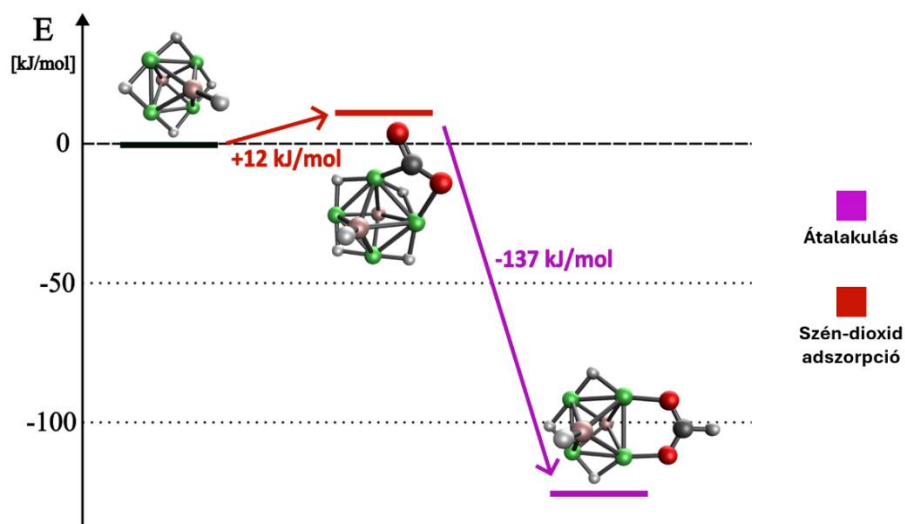
Az eredmények alapján egyértelmű az, hogy a telített-hidridekre történő szén-dioxid adszorpció sokkal kedvezőtlenebb, mint a hidrogént nem tartalmazó klaszterek esetében. A jelentős reaktivitás-csökkenés a vizsgált ötvözetklasztereket és homogén nikkel klasztereket egyaránt érintette. A Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 telített-hidridjei, a kiindulási klaszterekhez hasonlóan, alacsonyabb reaktivitást mutattak a N_3 és Ni_4 hidridjeihez viszonyítva. A csökkent reaktivitás valószínűleg a $Ga_2Ni_3H_5$ és a $Ga_2Ni_4H_5$ hidridek $1S^2 1P^6$ héjpályaszerkezeteinek tulajdonítható. Az **16. táblázatban** jól látható, hogy mind a négy esetben a hidrid-klaszterek reaktivitása hasonló mértékben változik meg a hidrogénezés előtti állapothoz képest, sőt, az ötvözetklaszterek esetében csökkenés valamivel kisebb. Így a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 esetében is ugyanaz a trend érvényes, mindössze az eleve kis reaktivitásuk további csökkenése vezet végső soron endoterm reakcióhoz.

16. táblázat: A Ni_3 , Ga_2Ni_3 , Ni_4 és Ga_2Ni_4 klaszterek, valamint azok telített-hidridjeinek szén-dioxid adszorpció energiái. Minden esetben csökkent a telített-hidridek reaktivitása a kiindulási fémklaszterhez képest

				
	Ni_3	Ga_2Ni_3	Ni_4	Ga_2Ni_4
Klaszteren történő CO_2 adszorpció reakcióenergiája [kJ/mol]	-148	-68	-110	-60
Telített-hidriden történő CO_2 adszorpció reakcióenergiája [kJ/mol]	-38	7	-16	12
A hidridképződés miatti reaktivitás csökkenés [kJ/mol]	110	75	94	72

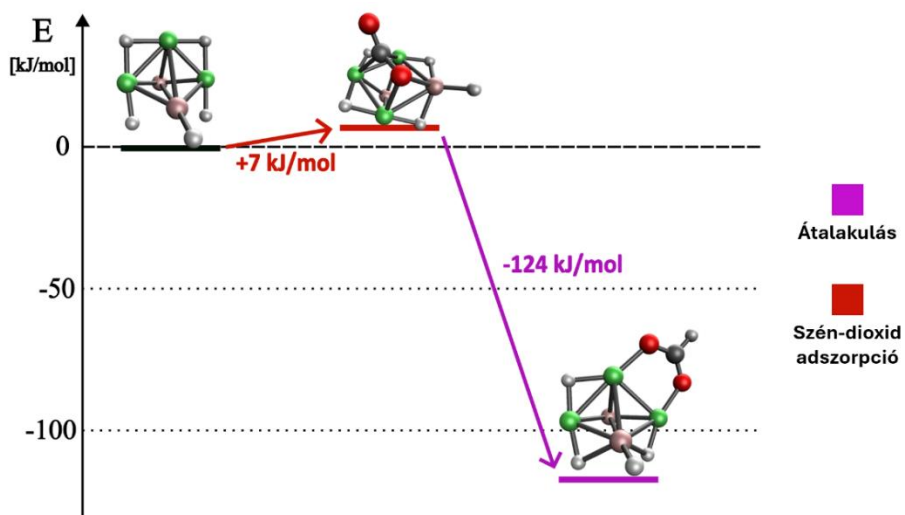
A reaktivitás-csökkenés hátterében az elektron donálásra alkalmas nikkelnikkel kötő molekulapályák hiánya állhat. Mivel a hidrogénatomok is szívesen kötődnek ezekhez a molekulapályákhoz, így természetes, hogy a szén-dioxid adszorpciójának nem kedvez a jelenlétük. Másik lehetséges magyarázat lehet a klaszterhez kötött hidrogén és szén-dioxid közötti szterikus taszítás. A reakcióenergia viszont ennek ellenére sem volt kimondottan pozitív, a legnagyobb érték is csak +12 kJ/mol. Így, bár ez a reakciólépés endoterm, valamennyi szén-dioxid képes lehet megkötődni a klaszteren, majd elkezdődhet a redukció. Ezen kívül már csak a termékek reakcióútba való becsatlakozása maradt kérdéses, ami miatt ezt a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 esetében tovább vizsgáltam.

A $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_5$ esetében a szén-dioxid a fémklaszterhez hasonlóan a nikkelnikkel reaktív centrumon preferált az adszorpció. Ugyanakkor az eredmények alapján egy közös reaktív centrumra nem kedvező két ligandum kapcsolódása. Ezt az is jól mutatja, hogy ha belső átalakulás során az érintett hidrogén a klaszterről a szénre vándorol, akkor a rendszer nagyon jelentősen stabilizálódik. Így összességében a telített-hidridből a szén-dioxid adszorpcióját követően egy reaktív-hidridre visszavezethető szerkezetű termék jött létre, ahogy az a **41. ábrán** is látható.



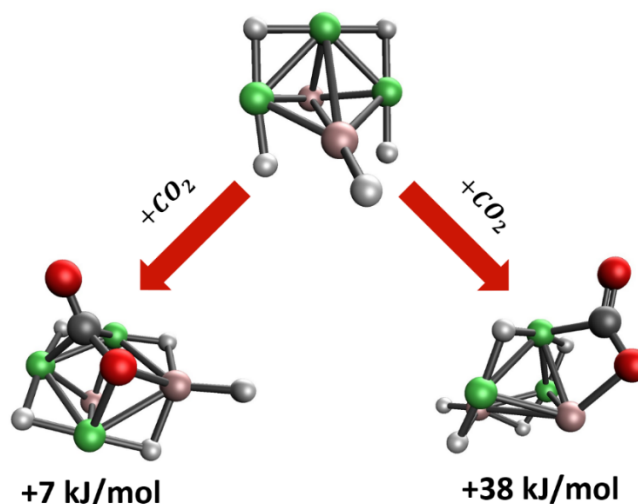
41. ábra: Szén-dioxid adszorpció a $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_5$ telített-hidriden. A keletkező köztitermék egy termodinamikailag nagyon kedvező lépésben képes reaktív-hidrid származékká alakulni

A Ga_2Ni_3 klaszter esetében a telített-hidridre történő adszorpció kétféle módon is végbe mehet. Az egyik eset nagyon hasonló a Ga_2Ni_4 példájához, a szén-dioxid szénatomja a nikkelnikkel kötő molekulapályára adszorbeál. Kis eltérés, hogy itt a geometria alapján a harmadik nikkelatomb, valamint egy gallium is segít stabilizálni a köztitermék egy oxigénatomját. Ugyanakkor itt is az átrendeződéssel stabilizált termék geometriája egy ligandummal rendelkező reaktív-hidridként értelmezhető, ahogy azt az **42. ábra** mutatja.



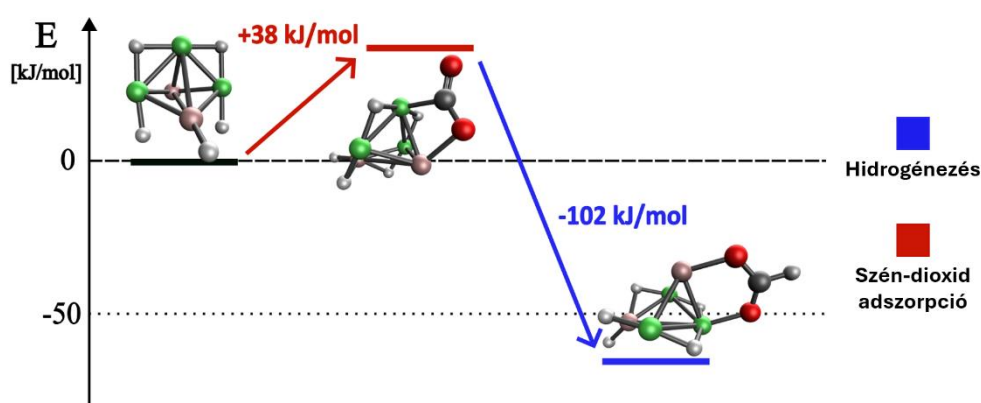
42. ábra: Szén-dioxid egyik adszorpciós módja a $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_5$ telített-hidriden. A keletkező köztitermék egy termodinamikailag nagyon kedvező lépésben képes reaktív-hidrid származékká alakulni

A másik esetben a szén-dioxid adszorpció nikkelatomra történik egy szomszédos galliumatom stabilizálásával, ahogy a **43. ábrán** is látható. A kötődési mód tehát ugyanaz, amit korábban a gallium többletű klasztereknél tapasztaltam. Ezt a tapasztalatot a reaktivitáscsökkenéshez hasonlóan nikkelnikkel kötőpályák hiányával, illetve sztérikus hatásokkal lehet magyarázni.



43. ábra: Szén-dioxid adszorpciós módjai a $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_5$ telített-hidriden. Az ábrán az adott szerkezetekhez vezető képződési entalpiák vannak feltüntetve

A szén-dioxid galliumatom által segített adszorpciójának a reakcióenergiája $+38 \text{ kJ/mol}$, így kedvezőtlenebb, mint reaktív centrumra történő adszorpció. Szénen történő hidrogénezés esetén viszont a rendszer jelentősen tud stabilizálódni (44. ábra). Mivel az aktiválási energiák nem ismertek, így nem lehet kizárni ennek az adszorpciónak a jelentőségét. Ugyanakkor ezzel a reakcióúttal a dolgozatom további részében nem foglalkozom. Egyrészt jelenleg csak a redukció közttermékeit derítem fel, a kinetika kiszámítása későbbi munkám tárgya. Mivel a reaktív centrumra történő adszorpció stabilabb terméket eredményez, így első közelítésben az tűnik a redukció főbb irányának. Másrészt a megértéséhez szükséges a galliumatomok által segített adszorpció mélyebb ismerete, amihez a galliumtöbbszörös klaszterek reaktivitásának vizsgálata elengedhetetlen.



44. ábra: Szén-dioxid egyik adszorpciós módja a $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_5$ telített-hidriden. A keletkező közttermék hidrogénezéssel képes lehet stabilizálódni

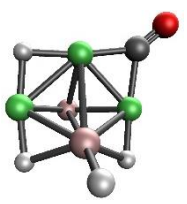
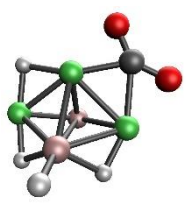
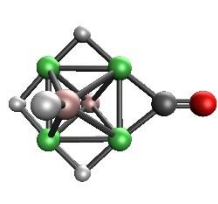
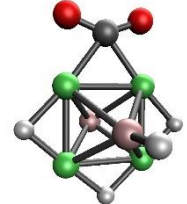
8.3. Reaktív-hidridek reaktivitása

Mivel a szén-dioxid redukciója reaktív-hidridekre visszavezethető közttermékek segítségével történik meg, így a reaktivitásuk ismerete segíthet a reakciómechanizmus

megértésében. Hogy erről információkat szerezzek, a vizsgált klaszterek reaktív-hidridjeinek szén-monoxiddal, illetve szén-dioxiddal való reaktivitását vizsgáltam.

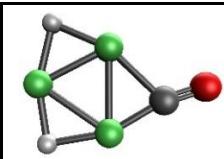
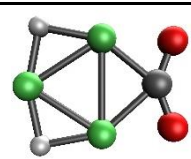
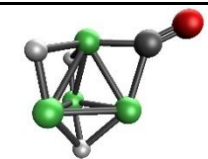
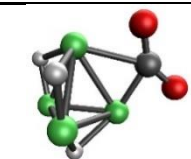
A legfontosabb tapasztalat az volt, a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klasztereknél a reaktív-hidridek reaktivitása jelentősen nagyobb, mint a kiindulási fém klasztereké. Az eredményeket a **17. táblázat** mutatja. Jól látható, hogy sok esetben a fém klaszterekhez képest megduplázódtak az adszorpciós energia értékek.

17. táblázat: A Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klaszterek reaktivitása a belőlük képzett reaktív-hidridek reaktivitásához viszonyítva

				
	$\text{Ga}_2\text{Ni}_3 - \text{CO}$	$\text{Ga}_2\text{Ni}_3 - \text{CO}_2$	$\text{Ga}_2\text{Ni}_4 - \text{CO}$	$\text{Ga}_2\text{Ni}_4 - \text{CO}_2$
Klaszteren történő adszorpció reakcióenergiája [kJ/mol]	-161	-68	-133	-60
Reaktív-hidriden történő adszorpció reakcióenergiája [kJ/mol]	-225	-129	-256	-134
A reaktív-hidrid forma okozta reaktivitás növekedés [kJ/mol]	64	61	123	74

A Ni_3 és Ni_4 klaszterek reaktív-hidridjei esetében számottevő reaktivitás növekedés nem volt megfigyelhető a fém klaszterekhez képest, sőt, sok esetben csökkent is a reaktivitás, ahogy ezt a **18. táblázat** is mutatja.

18. táblázat: A Ni₃ és Ni₄ klaszterek reaktivitása a belőlük képzett reaktív-hidridek reaktivitásához viszonyítva

				
	Ni ₃ – CO	Ni ₃ – CO ₂	Ni ₄ – CO	Ni ₄ – CO ₂
Klaszteren történő adszorpció reakcióenergiája [kJ/mol]	-213	-148	-189	-110
Reaktív-hidriden történő adszorpció reakcióenergiája [kJ/mol]	-206	-158	-165	-93
A reaktív-hidrid forma okozta reaktivitás növekedés [kJ/mol]	-7	10	-21	-17

Ezekre a meglepő eredményekre jelenleg még nem sikerült megfelelő magyarázatot találnom. A Ga₂Ni₃ és Ga₂Ni₄ héjpályaszerkezete talán felelős lehet a tapasztaltakért, viszont nem tisztázott mi miatt, hiszen a telített-hidrideknél ugyanez a héjpályaszerkezet már reaktivitás-csökkenést okoz. Ugyanakkor ezek az eredmények is már most sok információt hordoznak. Egyrészt tovább erősítik azt, hogy a telített-hidridek reaktivitás-csökkenése a nikkkel-nikkkel kötőpályák hiányából vagy sztérikus hatásokból adódik, nem pedig a hidrogénatomok elektronszerkezetre gyakorolt hatásából, hiszen akkor a reaktív-hidridek esetében is csökkenne a reaktivitás. Másrészt érthetővé válik az, hogy a Ga₂Ni₃ és Ga₂Ni₄ klaszterek esetében miért tapasztaltam a reakcióutak kiszámítása során redukív-hidrid származékok keletkezését. Az eredmények alapján a reaktív centrum a klaszterek legreaktívabb része, így érthető módon a szén-dioxid redukciója is elsősorban itt megy végbe.

Felmerülhet az a kérdés, hogy ha a Ga₂Ni₃ és Ga₂Ni₄ reaktív-hidridjei a szén-monoxiddal szemben már jelentősebb reaktivitást mutatnak, mint a homogén nikkkel klaszterek, akkor nem fordulhat elő esetükben a szén-monoxid általi mérgeződés? A válasz nem teljesen egyértelmű, hiszen bár valóban nő a szén-monoxiddal szembeni reaktivitás, de a szén-dioxiddal szembeni is. Nem kizárt, hogy más redukciós köztitermékek esetében is hasonló lehet a helyzet. Ha viszont a keletkező szén-monoxid köztitermék különösebb gond nélkül képes hidrogéneződni, akkor a szén-monoxid általi mérgeződés nem lesz számottevő. Erre vonatkozóan a következőben mutatom be az eredményeimet, a szén-monoxid köztiterméken át vezető reakcióút bemutatásánál.

9. Metanolhoz vezető reakcióutak

Az eddigi eredményeim alapján a Ga_2Ni_3 és a Ga_2Ni_4 klaszterek esetében kezdtem el vizsgálni a metanolhoz vezető reakcióutakat. Bár a szén-dioxid redukciójával számos különböző termék képződhet, a szakirodalomban a metanolképződés a leginkább kutatott, mert a gallium-nikkel ötvözeteknél alacsony hőmérsékleten ez volt a legjelentősebb végtermék.^{30,33}. Az egyértelmű az eddigiek alapján, hogy a redukció ezek hidridjein fog végbemenni, melyek közül a telített-hidridek találhatók meg alapállapotban. Viszont mivel a reaktív-centrumon elhelyezkedő ligandumok termodinamikailag a legkedvezőbbek, így valószínűleg a redukció során idővel a reaktív-hidridekből származtatható szerkezetű köztitermékek képződnek. Emiatt egyszerűsítésként rögtön a $\text{Ga}_2\text{Ni}_3\text{H}_4$ és a $\text{Ga}_2\text{Ni}_4\text{H}_4$ összegképletű reaktív-hidrideken adszorbeálódott szén-dioxiddal számoltam, mint kiindulási szerkezet.

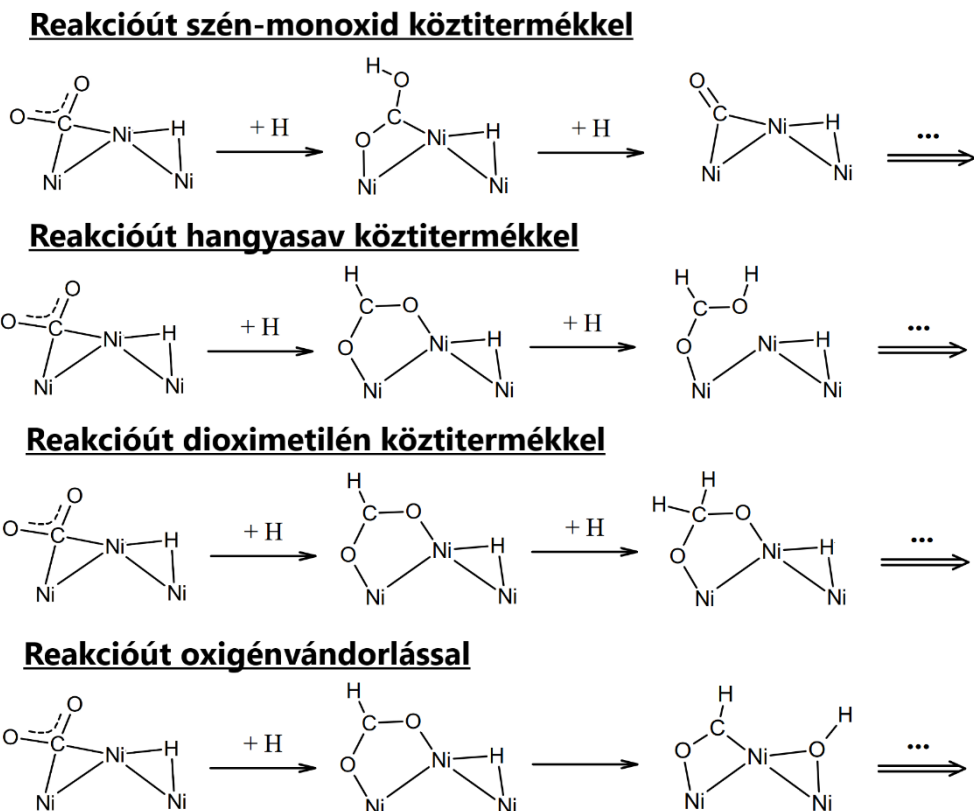
A kutatómunkám jelenlegi szakaszában még nem sikerült feltérképezni a tényleges reakciómechanizmust, mivel az aktiválási energiák kiszámítása rendkívül időigényes. Helyette egy termodinamikai modellt készítettem, amely tartalmazza a metanolhoz vezető reakcióutak köztitermékeit és azok energiáit. Ezt felhasználva össze lehet vetni a lehetséges köztitermékek stabilitását, így kiválasztani, hogy melyik reakcióútvonalon mehet végbe nagy eséllyel a redukció. Az aktiválási energiák kiszámítására már csak ezeken az útvonalakon van szükség így ezzel az eljárással rengeteg idő megtakarítható. Az aktiválási energiákról ugyanakkor már ezzel a modellel is lehet következtetéseket levonni a Bell-Evans-Polányi elv segítségével. Ez azt mondja ki, hogy két azonos családba tartozó reakció aktiválási energiájának különbsége arányos a reakcióentalpiájuk különbségével. Ezt felhasználva két hasonló módon keletkező köztitermék energiájából becslést lehet adni az aktiválási energiák arányára is. Így sok esetben el lehet dönteni melyik irányba indul el szívesebben a reakció. Ez az eljárás az adott klasztertől függetlenül szisztematikusan alkalmazható.

A reaktív centrum alapján az a sejtésünk támadhat, hogy a reakcióútvonalak leginkább a nikkelfelületen történő redukcióra emlékeztetnek. A termodinamikai modellem eredményei úgy tűnik igazolják ezt a sejtést, a szakirodalom alapján nikkelfelületekre jellemző összetett, több lehetséges köztiterméket is eredményező reakcióútvonalakat mutatnak⁵¹. A lehetséges útvonalak azonban több ponton is elágaztak és rendkívül összetett reakcióstruktúrát adtak.

A reakciómechanizmus során a korábban ismertetett modellt alkalmaztam, amikor hidrogénatomok segítségével szimuláltam a hidrogénezést. Az így kapott termékek közül a legkisebb energiájúakkal számoltam tovább, kivéve, ha egy kevésbé stabil izomer a

szakirodalom alapján jelentős köztitermék, vagy a kedvezőtlenebb izomer új reakcióút lehetőségét nyitja meg. Izomerizációt gyakran figyelembe vettem a számítások során. Ezek közül kiemelném az oxigénatomok vándorlását. Számos reakcióút nyílik meg akkor, ha az oxigénatomoknak lehetősége van a klaszteren történő mozgásra. Ennek során a klaszteren található hidrogénekkel tulajdonképpen hidroxidot alkotnak. Bár az oxigén mozgása esetén nagyobb aktiválási energia várható, főként magasabb hőmérsékleten az átalakulás nem kizárható. Ennek következménye ugyanakkor az, hogy a legtöbb esetben a termékek adszorpciója energetikailag kedvezőtlen.

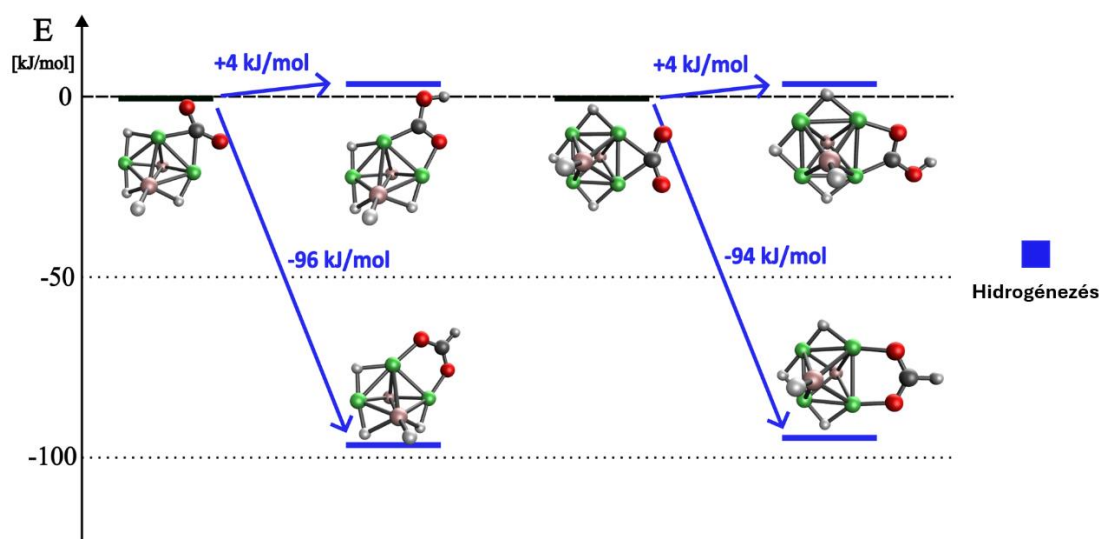
Az általam megtalált metanolhoz vezető reakcióutak az indító lépések alapján négyfélék lehetnek: szén-monoxid köztiterméket tartalmazó, dioximetilén köztiterméket tartalmazó, oxigénvándorlással indító és hangyasav köztiterméket tartalmazó, ahogy azt a **45. ábra** is mutatja. Ezek a reakcióutak természetesen később is több irányba ágazhatnak, illetve egymásba is futhatnak. A két klaszter esetében a reakciólépések energiái nagyon hasonlóak voltak, ami az dolgozatomban korábban bemutatott hasonló elektronszerkezet és ugyanazon reaktív centrum miatt könnyen érthető. Így a későbbiekben csak a Ga_2Ni_4 klaszterrel katalizált utakat ismertetem részletesen.



45. ábra: A Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klasztereken lezajló szén-dioxid redukció négy fő útvonala

9.1. Reakcióút szén-monoxid köztitermékkel

A szén-dioxid adszorpcióját követően kétféle irányba indulhat a redukció. Az egyik esetben oxigénatom hidrogéneződik és *COOH köztitermék keletkezik, a másik esetben a szénatomhoz kötődik, így *OCHO terméket eredményezve. A vizsgált klaszterek eredményeit a 46. ábra mutatja. Mind a két klaszter esetében a szénen történő hidrogénezés termodinamikailag sokkal kedvezőbb volt az oxigénen történő hidrogénezéshez képest.

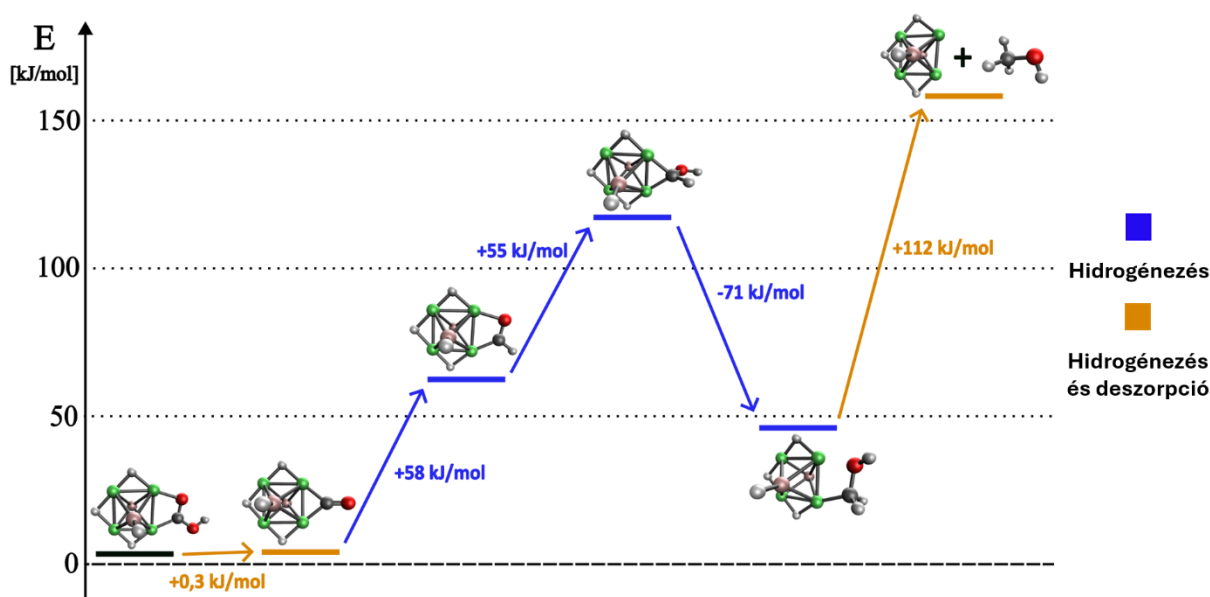


46. ábra: A Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klasztereken adszorbeálódott szén-dioxid redukciójának első lépése. A szénen való hidrogénezés mindkét esetben stabilabb terméket eredményezett

Az eredmények alapján számos reakcióútvonalon a *OCHO a legstabilabb köztitermék, így a termodinamikai kontroll a szénen való hidrogénezésnek kedvez. Ugyanakkor a *COOH köztitermékéből kiinduló reakcióút is jelentős, mivel itt képes szén-monoxid köztitermék képződni. Ezzel a reakcióúttal tehát vizsgálni lehet a szén-monoxid miatti katalizátor mérgezést, ami még akkor is fontos, ha nem ez a metanolképződés fő iránya. Ha a redukció ezen az útvonalon könnyen le tud játszódni, akkor a katalizátor mérgezése nem lesz jelentős.

A *COOH köztitermék egy hidrogénezési lépés során vízvesztéssel rögtön szén-monoxiddá alakul. Ennek a reakcióentalpiája jó közelítéssel zérusnak adódott, a Ga_2Ni_4 esetében mindössze $0,3 \text{ kJ/mol}$ volt. Ha az ehhez tartozó aktiválási energia kicsi, a szén-monoxid köztitermék valószínűleg könnyen létre tud jönni. A következő lépésben a hidrogénezés már endoterm jellegű és kétféleképpen is végbe mehet: *CHO illetve *COH képződhet. A két lépés reakcióenergiája ugyanakkor nagyban eltér, a *CHO képződése $+58 \text{ kJ/mol}$, míg a *COH esetében $+159 \text{ kJ/mol}$. Mivel az utóbbi termodinamikai szempontból rendkívül kedvezőtlen, így a reakció várhatóan inkább a *CHO irányába megy tovább.

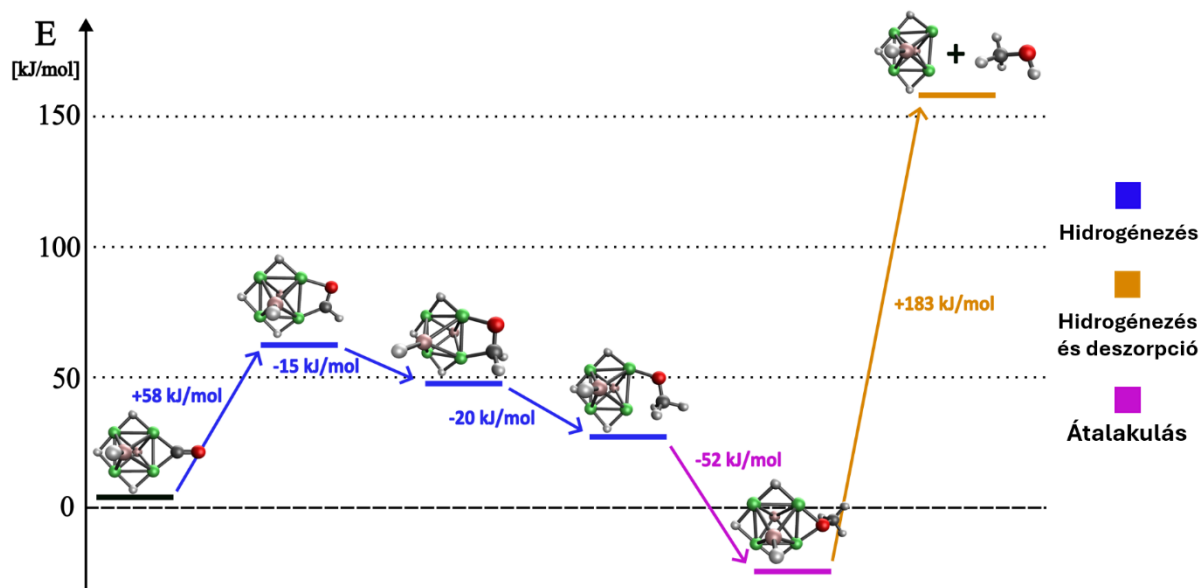
A $^*\text{CHO}$ közttermék további hidrogénezéssel ismét kétféle reakcióutat nyit meg. Az első útvonalon egy $+55 \text{ kJ/mol}$ energiát igénylő lépésben a hidrogén az oxigénhez kapcsolódik, így $^*\text{CHOH}$ csoportot kapunk. Ezt követően egy exoterm reakciólépésben képes hidrogéneződni a szén, a reakcióentalpia eközben -71 kJ/mol . Legvégül egy újabb hidrogén felvételével metanol képződhet, ami deszorbeálódhat a klaszterról. A $^*\text{COOH}$ szerkezetről történő vízkilépéssel ellentétben itt ligandum nélkül fog maradni a reaktív centrum, ami az eredmények alapján nem kedvező: a deszorpció energiaigénye $+112 \text{ kJ/mol}$ -nak adódott. Az így képződő reaktív-hidrid hidrogénnel, vagy esetleg szén-dioxiddal egy erősen exoterm reakcióban könnyedén tud reagálni, ezzel visszacapjuk a katalizátor kezdeti állapotát. A reakcióút közttermékeit és azoknak a reaktív-hidriden adszorbeálódott szén-dioxidhoz viszonyított relatív energiáit a **47. ábra** mutatja. A katalízisben egy gyakran alkalmazott ökölszabály, hogy a kisebb mint $+200 \text{ kJ/mol}$ -os energiagáttal rendelkező folyamat még le tud játszódni szobahőmérsékleten. Bár ez esetben az energiagátak még nem ismertek, a legkedotermebb lépés reakcióenergiája $+112 \text{ kJ/mol}$. Így ennek a folyamatnak az alacsonyabb hőmérsékleten való lejátszódása nincs kizárva.



47. ábra: A Ga_2Ni_4 klaszteren a szén-monoxidon át vezető redukció egyik lehetséges útvonala

A másik esetben a $^*\text{CHO}$ szénatomjához fog kapcsolódni hidrogén, ezzel formaldehid köztterméket eredményezve. Ha ezt követően ismét a szénhez kapcsolódik egy hidrogén, azzal $^*\text{OCH}_3$ fog keletkezni, ami egy átalakulással képes stabilizálódni. Mivel mind a három felsorolt reakciólépés exoterm, így ez a redukció egy kimondottan stabil köztes állapota lehet. Ebből sajnos az is következik, hogy az újabb hidrogénezés és a metanol leválása nagyon energiaigényes, a reakciólépés $+183 \text{ kJ/mol}$ energiát igényel. A közttermékeket és azoknak a

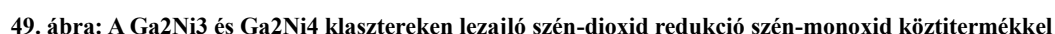
reaktív-hidriden adszorbeálódott, szén-dioxidhoz viszonyított relatív energiáit a **48. ábra** mutatja.



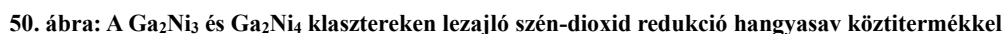
48. ábra: A Ga_2Ni_4 klaszteren a szén-monoxidon és formaldehiden át vezető redukció egyik lehetséges útvonala

A felvázolt, formaldehiden át vezető reakcióirány utolsó deszorpciós lépése rendkívül energiaigényes, emiatt ez a folyamat szobahőmérséklet közelében biztosan nem tud lejátszódni. Ugyanakkor észrevehető, hogy az átalakulás utáni $^*\text{OCH}_3$ a legstabilabb bemutatott köztitermék, így a termodinamikus kontroll valószínűleg ebbe az irányba tolja el a redukciót. Az is nyilvánvaló, hogy a formaldehid nemcsak a szénatomon, hanem az oxigénen is hidrogéneződhet. Így, ha ez az útvonal esetleg nagy aktiválási energiákat tartalmazna, a reakció képes az elsőként felvázolt, **47. ábrán** látható reakcióútvonalba bekapcsolódni.

Mindezeket összegezve az eredmények alapján a szén-monoxid köztitermék több útvonalon is képes metanollá alakulni, ahogy ezt a **49. ábra** is mutatja. Az eltérő köztitermék stabilitások miatt akár kinetikus- és termodinamikus kontroll is fellelhető a reakció során. A stabilitásvizsgálat eredményei nem utalnak a szén-monoxid általi katalizátor mérgezésre, ugyanakkor ennek biztos kijelentéséhez további kutatómunka szükséges. További probléma lehet, hogy a $^*\text{OCH}_3$ hidrogénezése és metanolként történő deszorpciója nagyon kedvezőtlen, így akár ezen a ponton is megállhat a redukció.



A szén-monoxidon át vezető reakcióútvonalon kívül az adszorbeálódott szén-dioxid *OCHO közttermékké alakul. Ha ezt követően az oxigénhez kapcsolódik egy hidrogén, akkor jutunk a hangyasavhoz. Mindezt vázlatosan az **50. ábra** mutatja.

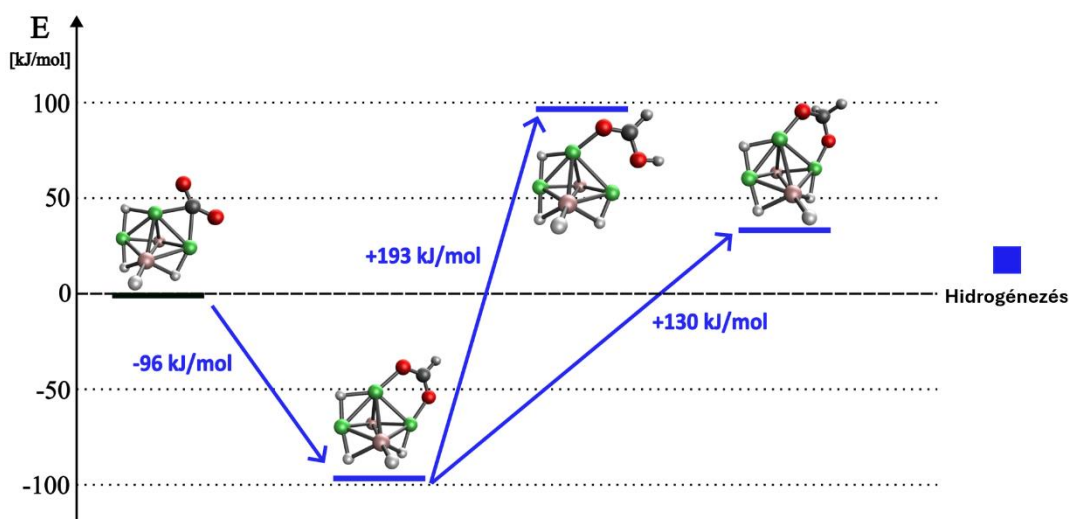


A stabilitásvizsgálat alapján a hangyasavon át vezető útvonal valószínűleg csak magasabb hőmérsékleten játszódhat le. Ez összhangban van a szakirodalommal, hiszen bár a

réz katalizátoroknál ez a domináns útvonal, a nikkell alapú katalizátoroknál más, alternatív útvonalak tűnnek jelentősebbnek⁵¹. Számításaim azt mutatják, hogy a gallium-nikkell klasztereken az eredmények alapján ugyanez a trend érvényesülhet.

9.3. Reakcióút dioximetilén köztitermékkel

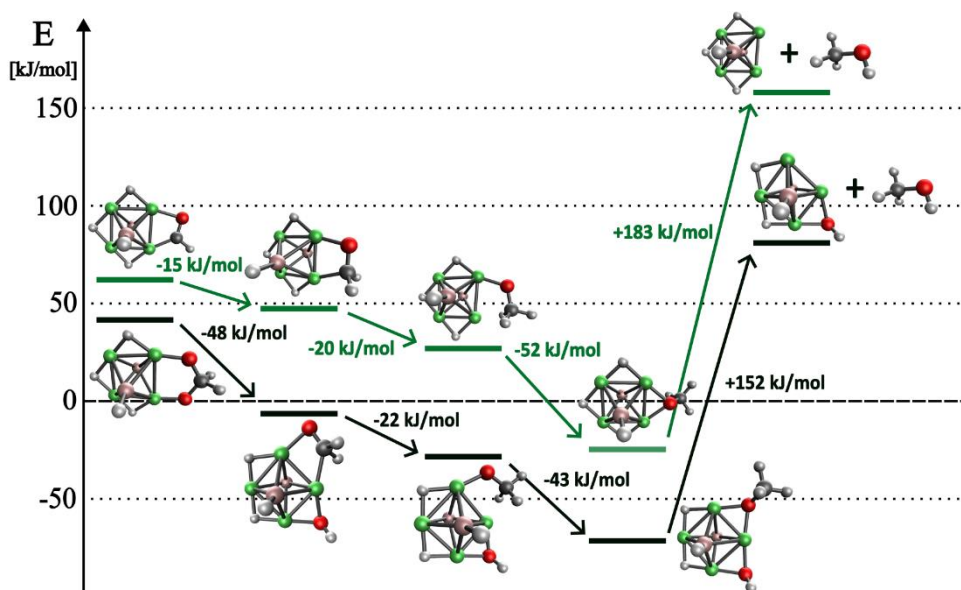
A hangyasav képződése helyett egy másik lehetséges útvonalban a *OCHO köztitermék a szénatomon fog hidrogéneződni, így dioximetilén szerkezetet eredményezve. Ez a reakcióút szintén erősen endoterm, de kevésbé, mint a formaldehid képződése során (**51. ábra**). A Ga_2Ni_3 esetében ez a lépés +130 kJ/mol a reakcióenergia, a Ga_2Ni_4 esetében pedig +137 kJ/mol. Emiatt ez az útvonal ígéretesnek tűnik, mivel itt akár alacsonyabb hőmérsékleten is lejátszódhat a reakció.



51. ábra: A Ga_2Ni_3 klaszter reaktív hidridjén adszorbeálódott CO_2 tovább alakulása formaldehid, illetve dioximetilén irányba. Az utóbbi reakcióút termodinamikailag kedvezőbb

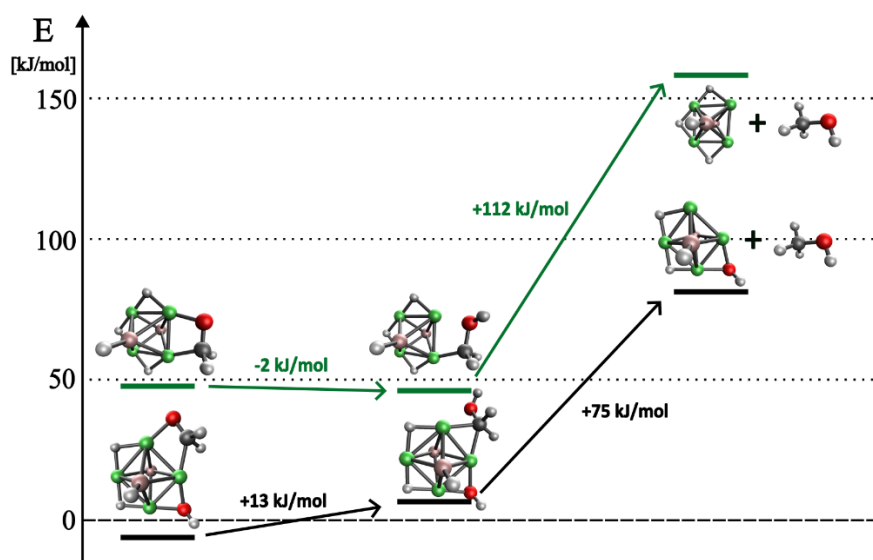
A reakció folytatásában két útvonalat is figyelembe vettem. Az első ezek közül egy oxigénvándorlás segítségével képez formaldehid köztiterméket, ami majd metanollá redukálódik. Az oxigénvándorlás mindkét klaszter esetében exoterm lépés volt, a Ga_2Ni_3 esetében -57 kJ/mol, a Ga_2Ni_4 esetében pedig -49 kJ/mol. A reakció a formaldehid képződését követően az előzőekben ismertetett úton tud lejátszódni, azzal a jelentős különbséggel, hogy a klaszterhez egy oxigénatom is kapcsolódik. Bár a reakcióban közvetlenül nem vesz részt, az eredmények alapján az elektronszerkezet megváltoztatásával közvetve kihat a reakciólépések energiáira. Mindezt a Ga_2Ni_4 példáján a **52. ábra** mutatja. Fekete színnel a jelenleg tárgyalt dioximetilén reakcióút, sötétzölddel a szén-monoxidon át vezető reakcióút egy szakasza látható. Mivel ugyanazok a köztitermékek, az oxigén reaktivitásra gyakorolt hatását jól

példázza. A köztitermékek relatív energiája a reaktív-hidriden adszorbeálódott szén-dioxidhoz van viszonyítva.



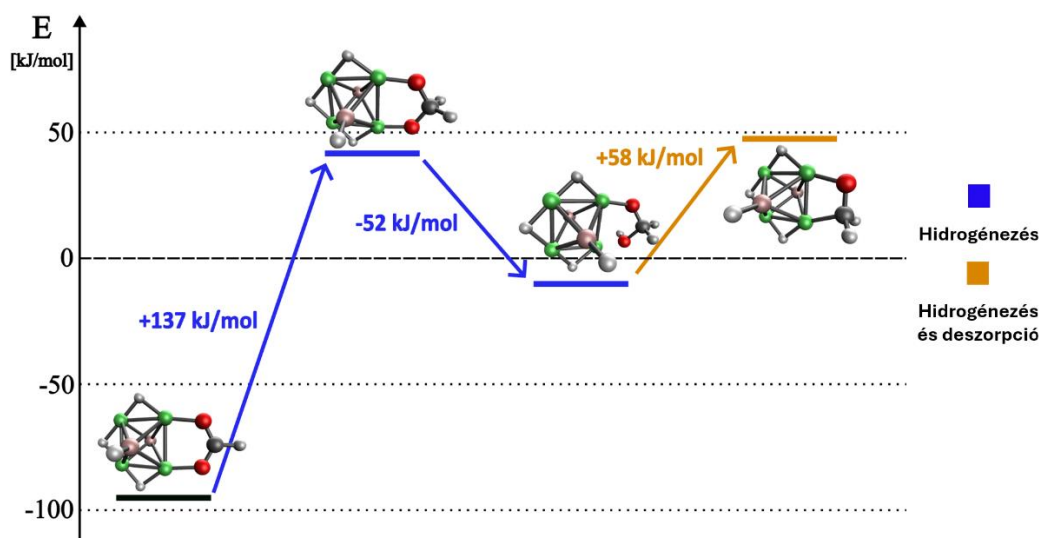
52. ábra: Formaldehidet át történő metanolképződés $^*\text{OCH}_3$ köztitermékekkel. Sötétzöld színnel a szén-monoxidon át vezető reakcióutat mutatja, feketével viszont a dioximetilén átalakulásával keletkező, oxigént tartalmazó klaszteren lezajló folyamatot

A két $^*\text{OCH}_3$ köztiterméket tartalmazó reakcióút esetében két lépésben volt jelentősebb különbség. A $^*\text{OCH}_3$ átrendeződéssel való stabilizációja az oxigént tartalmazó klaszter esetében valamivel kisebb lett, emellett viszont a legenergiaigényesebb deszorpciós lépés reakcióentalpiája 31 kJ/mol-lal csökkent. Mivel ilyen esetben a Bell-Evans-Polányi elv jól alkalmazható, a csökkent reakcióentalpia alapján a deszorpció aktiválási energiája is várhatóan kisebb lesz. A $^*\text{CH}_2\text{OH}$ útvonalon történő hidrogénezésnél is hasonló a tapasztalat, ezt a 53. ábra mutatja. Bár az eredetileg exoterm hidrogénezési lépést az oxigén jelenléte kissé endotermé teszi, a deszorpciós lépés reakcióenergiája itt is lecsökken 37 kJ/mol-al.



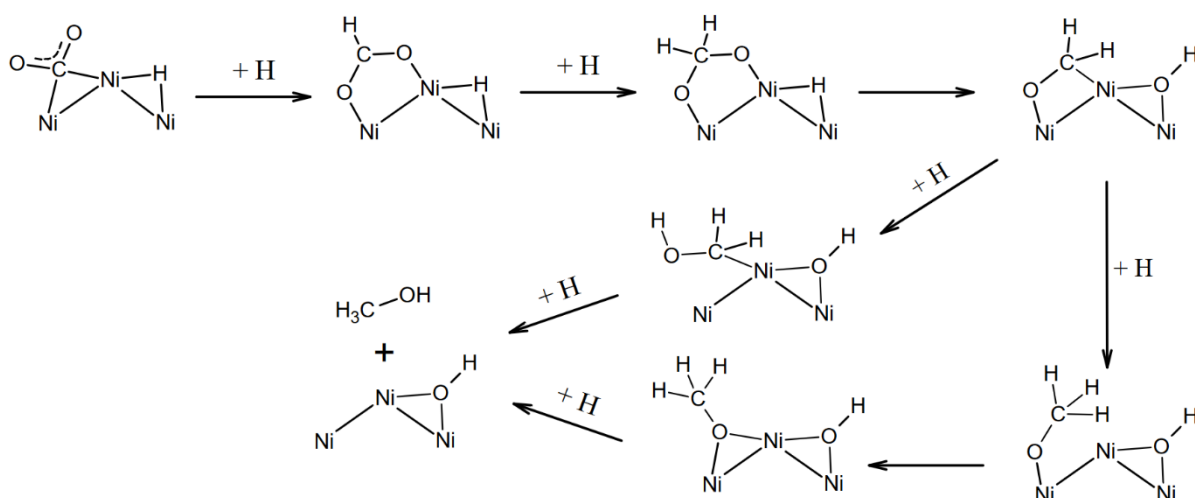
53. ábra: Formaldehidet át történő metanolképződés $^*\text{CH}_2\text{OH}$ köztitermékkel. Sötétzöld színnel a szén-monoxidon át vezető reakcióutat mutatja, feketével viszont a dioximetilén átalakulásával keletkező, oxigént tartalmazó klaszteren lezajló folyamatot

A másik lehetséges reakcióútvonal az oxigénvándorlás helyett $^*\text{OCH}_2\text{OH}$ köztitermék képződésével, majd víz távozásával lehetséges. Ez a reakcióútvonal még csak a Ga_2Ni_4 klaszter esetében számoltam végig, de az eddigi tapasztalataim alapján a Ga_2Ni_3 esetében is hasonló tendenciák tűnnek valószínűnek. A folyamatot a 54. ábra mutatja. Látható, hogy a hangyasav köztitermékkel ellentétben a $^*\text{OCH}_2\text{OH}$ keletkezéséhez egy exoterm reakcióút vezet. Bár a víz deszorpciója már energiát igényel (azaz endoterm), de mindössze $+58 \text{ kJ/mol}$ -t. Így ez az útvonal jóval kedvezőbbnek tűnik, mint a hangyasavon át vezető reakcióút. A formaldehid ezután a korábban bemutatott módon fog tovább reagálni.



54. ábra: Formaldehidképződés $^*\text{OCH}_2\text{OH}$ köztitermékkel a Ga_2Ni_4 klaszteren

Összegezve, a dioximetilén útvonal két fő módon mehet végbe. Az $*\text{OCH}_2\text{OH}$ köztiterméken keresztül vezető változat különösen ígéretes, mivel a hangyasavat tartalmazó reakcióútvonallal ellentétben nem tartalmaz erősen endoterm lépéseket. A formaldehid képződése után a reakció úgy folytatódik, mint a szén-monoxid köztes termék esetében. Azonban itt is gondot okozhat a metanol termodinamikailag kedvezőtlen deszorpciója. Mindez ugyanakkor kikerülhető, ha oxigénvándorlás történik. Ekkor a dioximetilén termékből rögtön formaldehid képződik, ahogy az **55. ábra** is mutatja. Az oxigénnel módosított klaszteren az eredmények alapján változnak a reakcióentalpiák, különösen az energetikailag kedvezőtlen metanol deszorpció tud könnyebben végbe menni.



55. ábra: A Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klasztereken lezajló szén-dioxid redukció dioximetilén köztitermékkel, amikor oxigénvándorlással keletkezik formaldehid

9.4. Reakcióút oxigénvándorlással

Az eddigi számítások során ugyanakkor nem vizsgáltam az oxigénvándorlás szerepét, ami jó eséllyel nagy aktiválási energiát is igényelhet. Azonban, ha a későbbi számítások ezt az útvonalat ki is zárják, az eredmények egy újabb irányt nyithatnak ebben a kutatásban. A kísérletekben ugyanis nemcsak gázfázisú, hanem felületre leválasztott klasztereket is lehet vizsgálni. Ekkor a klaszter kapcsolódhat olyan hordozóra is, amely az oxigénhez hasonló változásokat okoz az elektronszerkezetben. Ha abban az esetben is csökken a metanol deszorpciós energiája, akkor az nagy előrelépés lehet ennek a katalizátortípusnak az optimalizálásában.

Az oxigénvándorlással lejáró reakcióút nagyban hasonlít a korábban bemutatott, dioximetilénből kiinduló, oxigénvándorlással járó reakcióhoz. Ebben az esetben mindössze először a $*\text{OCHO}$ köztitermék alakul át oxigénvándorlással, ami hidrogénezéssel alakul formaldehiddé.

A *OCHO szénen történő hidrogénezése egy kimondottan endoterm reakciólépés, az azt követő oxigénvándorlás viszont már minden esetben exoterm. A két lépés felcserélésével az energiaszínvonaluk is felcserélődik: *OCHO oxigénvándorlással történő átalakulása a Ga_2Ni_3 esetében +169 kJ/mol, a Ga_2Ni_4 esetében pedig +103 kJ/mol energiát igényelt. Az ezt követő szénen való hidrogénezés jóval kevesebbet, de a Ga_2Ni_3 esetében még így is igényelt +9 kJ/mol energiát ez a lépés. Mivel a feltételezhetően nagy aktiválási energiával rendelkező oxigénvándorlás ebben az esetben még termodinamikailag is kedvezőtlen, ez a reakcióút valószínűleg nem lesz jelentős.

10. Összegzés, további célkitűzések

A jelenlegi kutatómunkámban sikeresen folytattam a korábbi témámat és jelentős előrelépéseket értem el a gallium-nikkel ötvözetklaszterek reaktivitásának vizsgálatában.

A szén-monoxiddal szembeni reaktivitását vizsgálva azt találtam, hogy a szén-monoxid adszorpciós energiája a klaszterenként nagyban változhat. A megfigyeléseket sikeresen magyaráztam egyrészt a klaszterek összetételével járó szerkezeti sajátosságokkal, másrészt a klaszterek héjpályaszerkezetével. Ezek alapján a klaszterek szén-monoxiddal történő mérgezésének elkerülése két módon megoldható: galliumban gazdag klaszterekkel, illetve olyan speciális héjpályaszerkezetű klaszterekkel, mint a Ga_2Ni_3 vagy a Ga_2Ni_4 . A szén-dioxid adszorpcióját vizsgálva azt találtam, hogy az szintén nagyban függ a klaszter összetételétől. Nikkeltöbbletű klasztereknél az adszorpció két nikkelatomra történik, galliumtöbbletűeknél viszont egy nikkelatomra, amit gallium atomok az oxigénekhez való kapcsolódással stabilizálnak. Mindkét esetben sikerült részletesen feltérképeznem a kölcsönhatásban résztvevő molekulapályákat és azok szerepét. A hidrogénatommal való reaktivitást vizsgálva arra az eredményre jutottam, hogy a szén-dioxid redukció nem a gallium-nikkel klasztereken, hanem azok hidridjein mennek végbe. Az eredményeim alapján emellett a hidrogén nagyban befolyásolhatja a klaszterek reaktivitását. Végül a szén-dioxid redukció lehetséges útvonalaait kezdtem el feltérképezni egy termodinamikai modellel a Ga_2Ni_3 és Ga_2Ni_4 klaszterek esetében. Sikerült számos ígéretes útvonalat találnom, néhányat pedig az energetikailag kedvezőtlen reakciólépések miatt kizárnom. A két klaszter esetében rendkívül hasonló reaktivitást tapasztaltam, ami alapján az azonos héjpályaszerkezetű és azonos reaktív centrummal reagáló klaszterek esetében ugyanúgy megy végbe a reakció. Emellett a klaszterhez kapcsolódó oxigénatom csökkentette az energetikailag kedvezőtlen lépések reakcióentalpiáit.

A jövőben folytatni szeretném a gallium-nikkel klasztereken történő szén-dioxid redukció további vizsgálatát. Egyrészt feltérképezném a galliumban gazdag klasztereken lejátszódó redukció lehetséges útvonalaait, így kiderítve azt, hogy milyen végtermékek képződését katalizálhatják. Másik jelentős tervem a hordozó felület hatásának a vizsgálata, amivel az oxigénhez hasonlóan a klaszterrel kölcsönhatva akár javíthat is annak a katalitikus hatásán. Emellett néhány fontosabb reakciólépés aktiválási energiáját is szeretném kiszámítani, különösen a kérdéses oxigénvándorlásnál, vagy a redukció szempontjából kritikus szén-monoxid hidrogénezési vagy metanol deszorpciós lépéseknél.

11. Hivatkozások

1. A Graphical History of Atmospheric CO₂ Levels Over Time | Earth.Org. https://earth.org/data_visualization/a-brief-history-of-co2/.
2. Antal Balázs. Gallium-nikkel ötvözetklasszterek CO₂ redukcióhoz: elektronszerkezet és reaktivitás, BME TDK dolgozat. (2023).
3. Overview of Greenhouse Gases | US EPA. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.
4. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>.
5. Lüthi, D. *et al.* High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present. *Nature* **453**, 379–382 (2008).
6. What Is Climate Change? - NASA Science. <https://science.nasa.gov/climate-change/what-is-climate-change/>.
7. Progress on climate action - European Commission. https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/progress-climate-action_en.
8. Global CO₂ emissions rise through 2050 in most IEO2023 cases - U.S. Energy Information Administration (EIA). <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=61024>.
9. Bui, M. *et al.* Carbon capture and storage (CCS): the way forward. *Energy Environ Sci* **11**, 1062–1176 (2018).
10. Renewable electricity – Renewables 2022 – Analysis - IEA. <https://www.iea.org/reports/renewables-2022/renewable-electricity>.
11. Global Leader in Carbon Capture and Utilization & Emethanol. <https://carbonrecycling.com/about/news/worlds-largest-co2-to-methanol-plant-starts-production>.
12. Hori, Y., Kikuchi, K. & Suzuki, S. Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chem Lett* **14**, 1695–1698 (1985).
13. Bagger, A., Ju, W., Varela, A. S., Strasser, P. & Rossmeisl, J. Electrochemical CO₂ Reduction: A Classification Problem. *ChemPhysChem* **18**, 3266–3273 (2017).
14. Nie, X., Luo, W., Janik, M. J. & Asthagiri, A. Reaction mechanisms of CO₂ electrochemical reduction on Cu(1 1 1) determined with density functional theory. *J Catal* **312**, 108–122 (2014).
15. Ye, R.-P. *et al.* CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nat Commun* **10**, 5698 (2019).

16. Schittkowski, J. *et al.* Methanol Synthesis from Steel Mill Exhaust Gases: Challenges for the Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Chemie Ingenieur Technik* **90**, 1419–1429 (2018).
17. Liu, C. *et al.* Carbon Dioxide Conversion to Methanol over Size-Selected Cu₄ Clusters at Low Pressures. *J Am Chem Soc* **137**, 8676–8679 (2015).
18. Diercks, J. S. *et al.* Interplay between Surface-Adsorbed CO and Bulk Pd Hydride under CO₂-Electroreduction Conditions. *ACS Catal* **12**, 10727–10741 (2022).
19. Bahruji, H. *et al.* Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *J Catal* **343**, 133–146 (2016).
20. Ohkawa, K., Noguchi, Y., Nakayama, S., Hashimoto, K. & Fujishima, A. Electrochemical reduction of carbon dioxide on hydrogen-storing materials: Part 3. The effect of the absorption of hydrogen on the palladium electrodes modified with copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **367**, 165–173 (1994).
21. Snider, J. L. *et al.* Revealing the Synergy between Oxide and Alloy Phases on the Performance of Bimetallic In-Pd Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Catal* **9**, 3399–3412 (2019).
22. Lang, S. M., Fleischer, I., Bernhardt, T. M., Barnett, R. N. & Landman, U. Low-Temperature CO Oxidation Catalyzed by Free Palladium Clusters: Similarities and Differences to Pd Surfaces and Supported Particles. *American Chemical Society* **5**, 2275–2285 (2015).
23. Alvarez-Garcia, A., Flórez, E., Moreno, A. & Jimenez-Orozco, C. CO₂ activation on small Cu-Ni and Cu-Pd bimetallic clusters. *Molecular Catalysis* **484**, 110733 (2020).
24. Zhou, Y. *et al.* Long-chain hydrocarbons by CO₂ electroreduction using polarized nickel catalysts. *Nat Catal* **5**, 545–554 (2022).
25. Liu, Y. & Liu, D. Study of bimetallic Cu–Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide hydrogenation. *Int J Hydrogen Energy* **24**, 351–354 (1999).
26. Deng, L., Liu, X., Wang, R., Wang, C. & Zhou, G. Unsupported Ni-Co alloy as efficient catalysts for CO₂ methanation. *J Alloys Compd* **918**, 165472 (2022).
27. Xu, H., Chu, W., Sun, W., Jiang, C. & Liu, Z. DFT studies of Ni cluster on graphene surface: effect of CO₂ activation. *RSC Adv* **6**, 96545–96553 (2016).
28. Alioui, O., Gueddida, S., Benguerba, Y., Lebègue, S. & Badawi, M. Potential of nickel nanoclusters supported on α-Al₂O₃(0001) surface for CO₂ capture, energy production, and dry reforming of methane. *Appl Surf Sci* **610**, 155474 (2023).
29. Pangh, A. Catalytic cleavage of CO₂ on bimetallic Ni₄M (M = Ni, Mo, Sc, and Y) nanoclusters: A DFT study. *Catal Commun* **149**, 106245 (2021).
30. Studt, F. *et al.* Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. *Nat Chem* **6**, 320–324 (2014).
31. Torelli, D. A. *et al.* Nickel-Gallium-Catalyzed Electrochemical Reduction of CO₂ to Highly Reduced Products at Low Overpotentials. *ACS Catal* **6**, 2100–2104 (2016).

32. Kim, Y. J. *et al.* Unlocking the potential of gallium for electrochemical CO₂ reduction and the role of overlayer nickel for C[sbnd]C coupling pathways. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **126**, 317–326 (2023).
33. Romeggio, F. *et al.* Magnetron Sputtering of Pure δ -Ni₅Ga₃ Thin Films for CO₂ Hydrogenation. *ACS Catal* 12592–12601 (2024) doi:10.1021/acscatal.4c03345.
34. Sharma, S., Kurashige, W., Niihori, Y. & Negishi, Y. Nanocluster Science. *Supra-materials Nanoarchitectonics* 3–32 (2017) doi:10.1016/B978-0-323-37829-1.00001-8.
35. Hölzl, T. *et al.* Growth mechanism and chemical bonding in scandium-doped copper clusters: experimental and theoretical study in concert. *Chemistry* **15**, 3970–3982 (2009).
36. Nhat, P. V., Si, N. T., Leszczynski, J. & Nguyen, M. T. Another look at structure of gold clusters Aun from perspective of phenomenological shell model. *Chem Phys* **493**, 140–148 (2017).
37. Hölzl, T., Veszprémi, T., Lievens, P. & Nguyen, M. T. Phenomenological Shell Model and Aromaticity in Metal Clusters. *Atoms, Molecules, and Clusters Structure, Reactivity, and Dynamics: Aromaticity and Metal Clusters* 271–296 (2010) doi:10.1201/EBK1439813348-19.
38. Hölzl, T., Lievens, P., Veszprémi, T. & Nguyen, M. T. Comment on ‘Tuning magnetic moments by 3d transition-metal-doped Au 6 clusters’. *Journal of Physical Chemistry C* vol. 113 21016–21018 Preprint at <https://doi.org/10.1021/jp9074256> (2009).
39. Té Szalay, M. *et al.* Screening of transition metal doped copper clusters for CO 2 activation †. *Phys. Chem. Chem. Phys* **23**, 21738 (2021).
40. Song, W., Lu, W. C., Wang, C. Z. & Ho, K. M. Magnetic and electronic properties of the nickel clusters Nin ($n \leq 30$). *Comput Theor Chem* **978**, 41–46 (2011).
41. Khaliullin, R. Z., Bell, A. T. & Head-Gordon, M. Analysis of charge transfer effects in molecular complexes based on absolutely localized molecular orbitals. *Journal of Chemical Physics* **128**, 184112 (2008).
42. Horn, P. R., Sundstrom, E. J., Baker, T. A. & Head-Gordon, M. Unrestricted absolutely localized molecular orbitals for energy decomposition analysis: Theory and applications to intermolecular interactions involving radicals. *Journal of Chemical Physics* **138**, 134119 (2013).
43. Lu, T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn. *J Chem Phys* **161**, 082503 (2024).
44. Muhr, M. *et al.* Assignment of individual structures from intermetalloid nickel gallium cluster ensembles. *Commun Chem* **7**, 29 (2024).
45. Torelli, D. A. *et al.* Nickel-Gallium-Catalyzed Electrochemical Reduction of CO₂ to Highly Reduced Products at Low Overpotentials. *ACS Catal* **6**, 2100–2104 (2016).
46. Blyholder, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. *Journal of Physical Chemistry* **68**, 2772–2778 (1964).

47. Cheng, C. F. *et al.* Dissociation Energy of the Hydrogen Molecule at 10⁻⁹ Accuracy. *Phys Rev Lett* **121**, 013001 (2018).
48. Liu, G., Zhu, Z., Marshall, M., Blankenhorn, M. & Bowen, K. H. CO₂ Activation and Hydrogenation by Palladium Hydride Cluster Anions. *Journal of Physical Chemistry A* **125**, 1747–1753 (2021).
49. Liu, G. *et al.* CO₂ Hydrogenation to Formate and Formic Acid by Bimetallic Palladium-Copper Hydride Clusters. *J Am Chem Soc* **142**, 7930–7936 (2020).
50. Cammarota, R. C. *et al.* A Bimetallic Nickel-Gallium Complex Catalyzes CO₂ Hydrogenation via the Intermediacy of an Anionic d¹⁰ Nickel Hydride. *J Am Chem Soc* **139**, 14244–14250 (2017).
51. Peng, G., Xu, L., Glezakou, V. A. & Mavrikakis, M. Mechanism of methanol synthesis on Ni(110). *Catal Sci Technol* **11**, 3279–3294 (2021).