

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ С–Н В МЕТАНЕ НА ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРАХ Ni–Cu

© 2023 г. П. С. Бандурист^a, *, Д. А. Пичугина^a

^aФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: banduristpavel@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

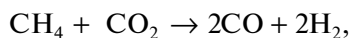
Методом функционала плотности PBE проведено моделирование разрыва связи С–Н в метане на Ni–Cu-кластерах, обогащенных медью, как первой стадии каталитической углекислотной конверсии метана. В качестве моделей катализаторов рассмотрены наноразмерные кластеры NiCu₁₁S₆(PH₃)₈, NiCu₁₁S₆, NiCu₁₁O₆(PH₃)₈, NiCu₁₁O₆. Рассчитана энергия связи метана с кластерами и определена энергия активации стадии CH₄^{*} → CH₃^{*} + H^{*}. На основании полученных данных установлено, что каталитическая система NiCu₁₁O₆ является наиболее перспективной для активации CH₄ как в кинетическом (энергия активации равна 99 кДж/моль), так и в термодинамическом отношении (изменение энергии стадии равно –29 кДж/моль). С целью оценки стабильности кластера NiCu₁₁O₆ к зауглероживанию проведено моделирование адсорбции СН с последующей диссоциацией (CH^{*} → C^{*} + H^{*}). Рассчитанное значение энергии активации данной стадии достаточно высокое, 159 кДж/моль.

Ключевые слова: кластеры меди, никель, биметаллические кластеры, DFT, DRM, активация метана, энергия активации

DOI: 10.31857/S0453881123040019, **EDN:** RQLTWX

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых эффективных гетерогенных катализаторов активации метана представляет актуальную задачу в связи с необходимостью преобразования метана в ценные химические продукты [1, 2]. Одним из перспективных процессов использования метана в химической промышленности является каталитическая углекислотная конверсия метана (DRM) [3–9]:



представляющая в настоящий момент практический интерес с экологической и энергетической точек зрения. С одной стороны, осуществление DRM позволяет снизить концентрацию парниковых газов путем утилизации CO₂ [10, 11] и одновременно получить водород. С другой стороны, образующаяся смесь CO и H₂ может быть использована

в качестве сырья для синтеза метанола [12, 13], процесса Фишера–Тропша [14] и для других важных промышленных химических реакций.

Известно, что благородные металлы Rh, Ru, Ir, Pt, Pd обладают каталитической активностью в DRM [15–19], но высокая стоимость затрудняет их масштабное применение в промышленности. Наиболее перспективной альтернативной системой являются катализаторы на основе никеля [17, 18]. Однако при значительной исходной активности Ni происходит ее снижение вследствие закоксовывания поверхности катализатора [20–23]. Один из возможных способов решения данной проблемы – использование биметаллических никелевых катализаторов [24–31]. Промотеры могут блокировать центры Ni, ответственные за образование кокса [32], изменять электронное состояние Ni [33] и образовывать новый тип биметаллических структур [34]. В частности, введение Co или Sn в состав никелевого катализатора значительно увеличило его стабильность при сохранении начальной активности [24, 25]. Добавление Fe к восстановленному никелевому катализатору, нанесенному на Al₂O₃, способствовало возраста-

Сокращения и обозначения: DRM – углекислотная конверсия метана; PBE – функционал Perdew–Burke–Ernzerhof; PCA – рентгеноструктурный анализ; IRC – метод внутренней координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate); I – предреакционный комплекс или интермедиат; TS – переходное состояние; P – продукт.

нию конверсии CH_4 и CO_2 [26]. Кроме того, соотношение H_2/CO на $\text{Ni-Fe/Al}_2\text{O}_3$ было выше, чем на $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. В свою очередь, добавление Ru к никелевому катализатору привело к улучшению его характеристик, в частности, к росту активности и стабильности [27]. Добавление родия к $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ модифицирует окружение никеля, изменяя электронные свойства, подавляет коксообразование, способствует восстановлению никеля и предотвращает спекание частиц [28]. Адопирование никеля платиной увеличивает его восстанавливаемость и приводит к сокращению индукционного периода [29]. Возможно и снижение активности биметаллического катализатора. Например, более стабильные Mo-Ni -системы проявляют меньшую начальную активность, чем Ni [30]. Таким образом, введение в состав никелевого катализатора другого металла позволяет менять его характеристики.

Среди известных биметаллических систем DRM некоторые преимущества есть у Ni-Cu . В частности, медь имеет низкую стоимость и обладает каталитической активностью в ряде реакций с участием CO и CO_2 [35]. Кроме того, тип и параметры ГЦК кристаллической решетки меди и никеля схожи ($3.615 \text{ \AA}$ для Cu и $3.524 \text{ \AA}$ для Ni [31]), что способствует образованию стабильных фаз Ni-Cu , проявляющих активность в реакции DRM и высокую устойчивость к закоксовыванию [31, 36–54].

Проведенные квантово-химические исследования механизма DRM на Ni-Cu -кластерах и поверхностях [31, 36–41] позволили на молекулярном уровне понять причины увеличения стабильности катализатора в отношении закоксовывания. По данным расчета наличие меди повышает как активационный барьер диффузии CH^* на центры дальнейшего разрыва связи C—H [36], так и активационный барьер образования кокса [31, 37–40]:



При этом снижаются барьер окисления C^* частицами O^* и OH^* [38, 41] и энергия адсорбции C^* [40, 42]. Все эти кинетические и термодинамические факторы способствуют устойчивости Ni-Cu -катализатора к закоксовыванию.

Экспериментальные исследования активности и стабильности Ni-Cu -систем в DRM показали, что их свойства зависят от соотношения Ni/Cu [31, 42–52] и способа приготовления [53, 54]. Так как медь обладает более низкой поверхностной энергией [50], ее концентрация на поверхности катализатора будет избыточной. Следовательно, можно ожидать, что активные центры Ni-Cu -катализаторов обогащены медью. Тем не менее, полное понимание строения активных центров биметаллических катализаторов на основе меди и

никеля в DRM и механизма процесса на молекулярном уровне пока не достигнуто [55].

Важной стадией DRM является диссоциативная активация метана. Многочисленные научные исследования были посвящены изучению механизма активации связи C—H для направленного создания гетерогенных и гомогенных катализаторов; основные результаты представлены в обзоре [1]. Принято выделять три типа механизмов активации связи C—H в метане: метатезис σ -связи, электрофильная активация и окислительное присоединение. Теоретические расчеты показали, что образование адсорбированного комплекса σ -типа между Льюисовскими кислотными парами и метаном способствует разрыву связи C—H по гетеролитическому типу. Интересным примером найденной корреляции между энергетическим барьером разрыва связи C—H в метане и кислотностью активного центра является теоретическая работа [56], в которой в качестве тестовой молекулы для оценки кислотности центра был использован пиррол.

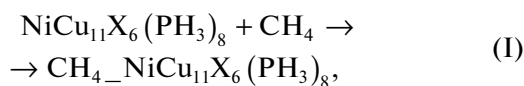
В настоящей работе представлены результаты квантово-химического моделирования активации связи C—H в CH_4 как ключевой стадии DRM, проходящей на сульфидных и оксидных кластерах $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$). В качестве основной модели рассмотрен биметаллический аналог кластера меди состава $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, экспериментально полученный и охарактеризованный методом рентгеноструктурного анализа (PCA) как $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PR}_2\text{R}')_8$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}' = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}$) [57, 58]. Подобные частицы, содержащие органические лиганды, могут образовываться на поверхности носителя при использовании соответствующих прекурсоров и проявлять каталитическую активность [59]. Также проведено исследование влияния химического состава кластера на активацию связи C—H в метане. Кроме того, на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ проведено моделирование адсорбции частицы CH с последующей диссоциацией по реакции $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$ с целью определения устойчивости кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ к зауглероживанию.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизацию структуры биметаллических кластеров Ni-Cu и их комплексов с CH_4 проводили методом функционала плотности с функционалом PBE [60] с применением полноэлектронного скалярно-релятивистского базисного набора [61]. Для большой компоненты биспинора использовали оптимизированный по энергии расширенный базисный набор гауссового типа triple- ξ quality (Λ -базис), для малой компоненты — соответствующий кинетически сбалансированный базисный набор: Ni [21s16p11d5f/6s5p3d1f], Cu [21s16p11d5f/6s5p3d1f],

S [15s1p3d/4s3p1d], P [15s1p3d/4s3p1d], H [6s2p/2s1p], O [10s7p3d/3s2p1d], C [10s7p3d/3s2p1d].

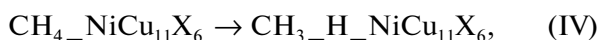
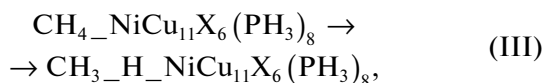
Для стадий активации метана на биметаллических кластерах (X = S, O):



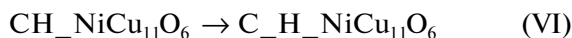
были рассчитаны изменения энергии с учетом нулевых колебаний по следующей формуле:

$$\Delta E = E(\text{CH}_4\text{--NiCu}_{11}\text{X}_6) - E(\text{NiCu}_{11}\text{X}_6) - E(\text{CH}_4).$$

Для стадии разрыва связи C–H в метане на биметаллических кластерах (X = S, O):



а также для стадии адсорбции частицы CH на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ и ее диссоциации:



также были вычислены изменения энергии по аналогичной формуле. Энергии активации для реакций (III), (IV) и (VI) определены на основе энергии найденных переходных состояний с учетом энергии нулевых колебаний, рассчитанной в гармоническом приближении. Поиск переходных состояний проводили по алгоритму Берни [62], структура переходных состояний подтверждена методом внутренней координаты реакции (IRC). Расчеты выполнены в программе PRIRODA [63].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Оптимизация структуры биметаллических кластеров Ni–Cu

На рис. 1 представлены оптимизированные структуры биметаллических кластеров, изученных в качестве моделей катализаторов DRM. Структура кластеров была оптимизирована в дублетном электронном состоянии без ограничений симметрии. Для сульфидного кластера $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ возможно два расположения атома никеля: атом Ni, связанный с лигандом, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8\text{--}1$, и атом Ni, имеющий более низкое координационное число и находящийся на грани кластера, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8\text{--}2$. Расчет энергии показал, что $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8\text{--}1$ стабильнее на 18 кДж/моль. Для оксидного кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$ также возможно существование двух изомеров, причем первый изомер стабильнее, чем второй, на 29 кДж/моль. Стоит отме-

Таблица 1. Рассчитанные значения изменения энергии (ΔE) в стадиях (I) и (III) и энергия активации (E_a) разрыва связи C–H в метане на кластерах, содержащих фосфиновые лиганды $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6(\text{PH}_3)_8$, в стадии (III)

X	Стадия (I)	Стадия (III)	
	ΔE , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	E_a , кДж/моль
S_1	–3	117	123
S_2	–3	110	134
O_1	–4	99	146
O_2	–3	89	134

тить значительное искажение структуры оксидных биметаллических кластеров по сравнению с сульфидными.

3.2. Разрыв связи C–H в метане на $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6$ (X = S, O)

Проведено моделирование диссоциации метана, включающее стадию активации CH_4 и разрыв связи C–H с последующим образованием CH_3^* и H^* , на биметаллических кластерах $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$, в состав которых входят фосфиновые лиганды. Расчеты приведены для синглетного электронного состояния. Так как в целом полученные энергетические профили имеют схожий вид, изменение энергии и структуры участников реакции представлены на рис. 2 на примере $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8\text{--}1$; кинетические (E_a) и термодинамические параметры (ΔE) приведены в табл. 1. На основе проведенного расчета можно сделать вывод, что в присутствии лиганда сначала наблюдается образование слабосвязанного комплекса с метаном. Дальнейший разрыв связи C–H имеет высокие активационные барьеры, более 120 кДж/моль для всех изученных кластеров. Кроме того, термодинамически этот процесс невыгоден. Следовательно, присутствие лигандов на поверхности биметаллического кластера будет негативно сказываться на первой стадии диссоциации метана.

При получении гетерогенных катализаторов методами пропитки поверхности раствором, содержащим биметаллические комплексы кластеров, стабилизированных фосфиновыми лигандами, проводится последующая термическая обработка. После нее на поверхности носителя останутся кластеры без лигандов. В нашем случае это $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$. Оптимизированные структуры кластеров $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ представлены на рис. 1. В силу симметрии кластера $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ для атома никеля имеется единственная неэквивалентная позиция. Для $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ были рассчитаны структуры и энергии всех возможных

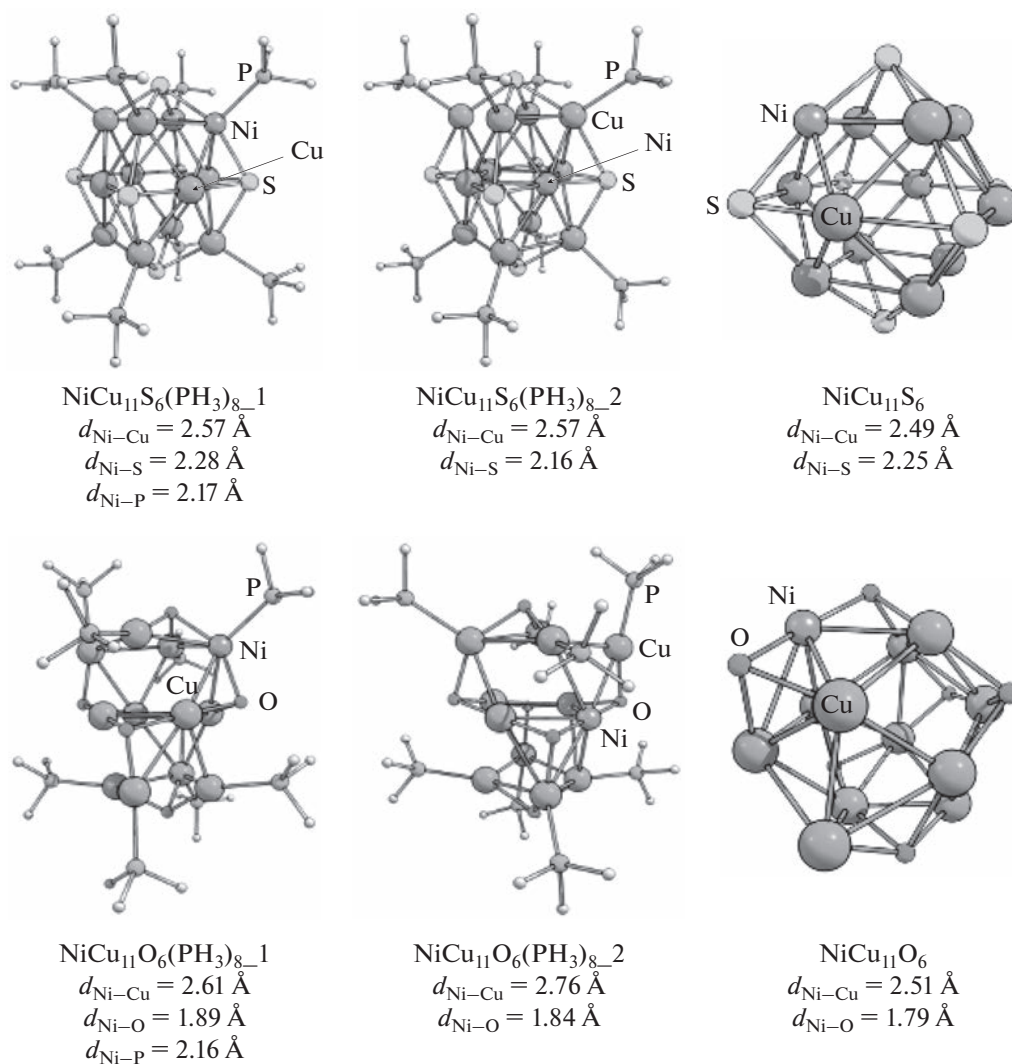
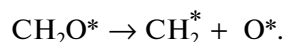
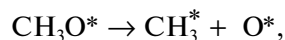
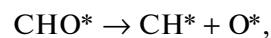
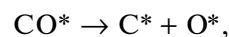


Рис. 1. Оптимизированные структуры биметаллических кластеров $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$) и основные межатомные расстояния.

изомеров (всего 5). На рис. 1 приведен наиболее стабильный изомер.

Результат моделирования диссоциации CH_4 на вышеуказанных кластерах показан на рис. 3 в виде энергетической диаграммы. На первой стадии, так же как и для кластеров, содержащих лиганды, образуется слабосвязанный комплекс с метаном, причем метан координируется по никелю симметрично посредством двух атомов Н: расстояния Н–Ni составляют 1.97 и 3.1 Å для $\text{CH}_4\text{--NiCu}_{11}\text{S}_6$ и $\text{CH}_4\text{--NiCu}_{11}\text{O}_6$ соответственно. Разрыв связи С–Н на $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ требует преодоления высокого энергетического барьера (210 кДж/моль), причем реакция обратима. А для $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ энергия активации разрыва связи С–Н существенно снижается до 99 кДж/моль, при этом реакция становится энергетически выгодной за счет образования ОН-группы с мостиковой координацией по ато-

мам Cu и Ni. Возвращение кислорода в состав активного центра может проходить по любой из стадий углекислотной конверсии:



Интересным представляется сравнение активности $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ с таковой для $\text{Ni}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_6$, содержащего два атома никеля с непосредственным контактом Ni–Ni. По данным расчета энергия активации разрыва связи С–Н на нем чуть меньше и составляет 82 кДж/моль. Таким образом, класте-

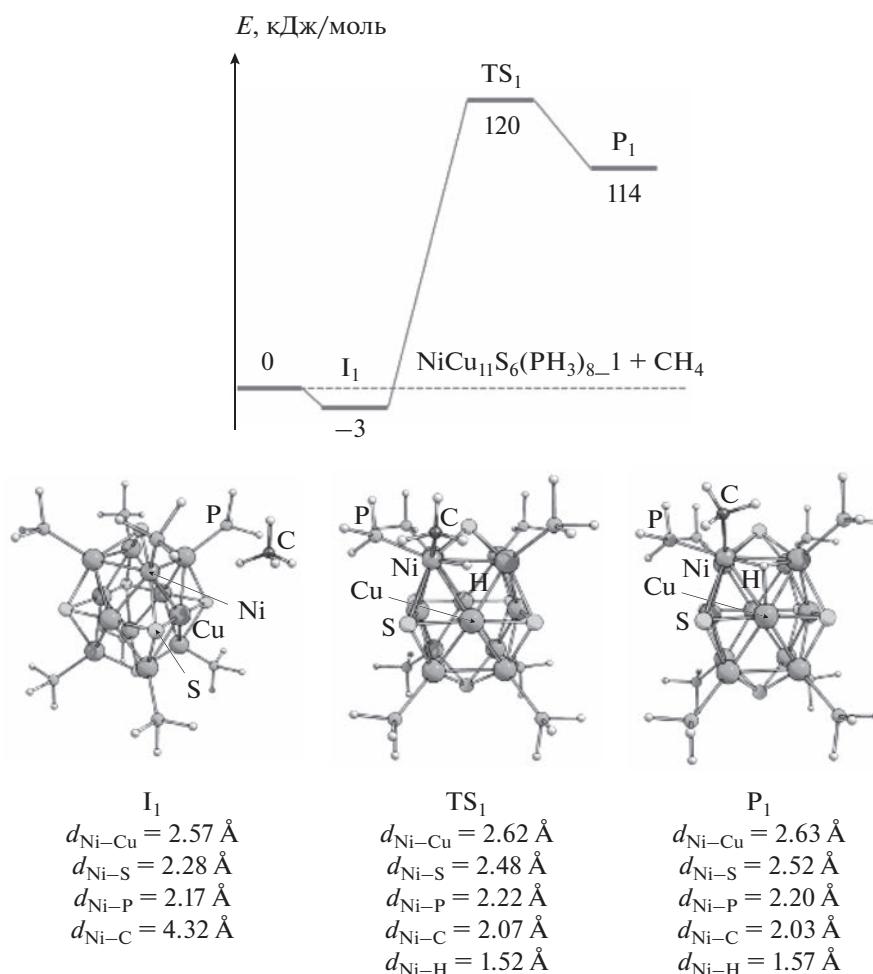


Рис. 2. Изменение относительной энергии при разрыве связи C–H в метане на $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8-1$, структуры участников реакции и основные межатомные расстояния.

ры $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_6$ будут активны в диссоциации связи C–H в метане. Полученное значение активационного барьера находится на нижней границе интервала энергий активаций (от 100 до 140 кДж/моль), которые были рассчитаны в других работах для разрыва связи C–H в метане на биметаллических поверхностях и кластерах Ni–Cu [31, 37, 38, 40, 64].

Таким образом, проведенные расчеты позволяют сделать следующий вывод: из всех рассмотренных биметаллических Ni–Cu-кластеров $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ является перспективной системой для активации CH_4 с точки зрения наименьшего энергетического барьера разрыва связи C–H (99 кДж/моль), а также в термодинамическом отношении (только на этом кластере процесс идет с понижением энергии). Мы предполагаем, что основной центр принимает H^+ и стабилизирует продукт. Реакция в данном случае проходит по гетеролитическому механизму. Данная оксидная биметаллическая система может иметь определенные дальнейшие

каталитические перспективы в реакциях с участием метана, в частности, в реакции DRM.

3.3. Разрыв связи C–H в CH^* на $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$

Как отмечалось во введении, важным свойством катализатора углекислотной конверсии метана является устойчивость к образованию карбидов и кокса на поверхности (зауглероживанию). Эти нежелательные процессы определяются, в частности, энергией активации стадии $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$: чем она выше, тем более стабилен катализатор. Имеет значение и энергия связи углерода с поверхностью катализатора: чем она меньше, тем устойчивее катализатор к зауглероживанию.

С целью оценки стабильности $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ проведено моделирование процесса диссоциации CH^* на C^* и H^* . Рассмотрено 11 изомеров комплекса $\text{CH-NiCu}_{11}\text{O}_6$, различающихся координацией CH^* . Наиболее выгодное трехцентровое связывание CH^* происходит на атомах меди ($E_{\text{alc}} =$

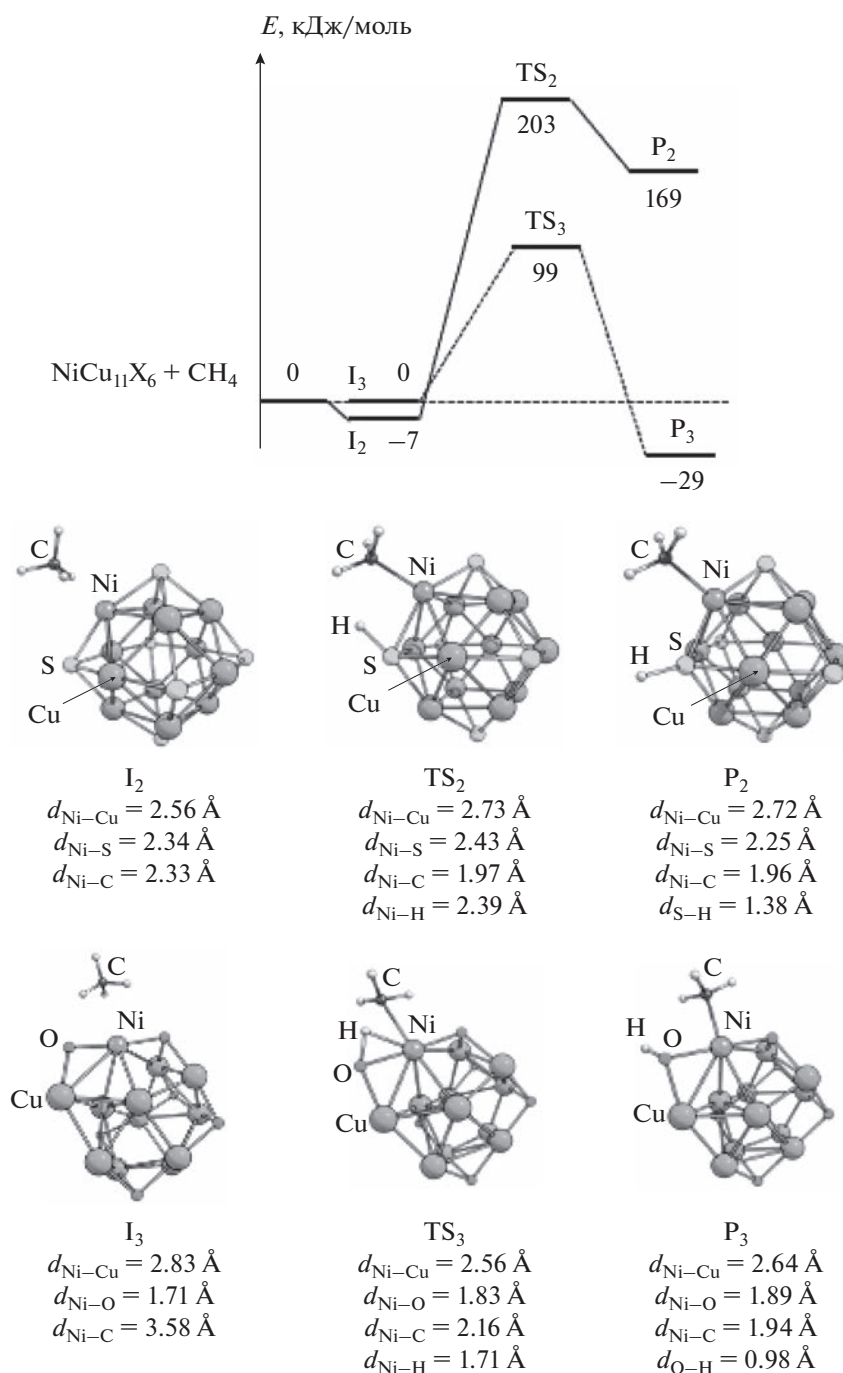


Рис. 3. Изменение относительной энергии при разрыве связи С–Н в метане на $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ (сплошная линия) и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ (пунктирная линия), структуры участников реакции и основные межатомные расстояния.

= 665 кДж/моль), координация CH^* при участии атома никеля менее выгодна на 161 кДж/моль. Полученное значение энергии адсорбции находится на верхней границе интервала значений (от 500 до 650 кДж/моль), которые были рассчитаны в других работах для адсорбции CH на биметаллических поверхностях и кластерах $\text{Ni}-\text{Cu}$ [37–40, 65].

На основании результатов моделирования адсорбции CH на $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ выбран наиболее энергетически стабильный комплекс $\text{CH-NiCu}_{11}\text{O}_6$ ($E_{\text{адс}} = 665$ кДж/моль) и проведено моделирование диссоциации частицы CH^* на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ (рис. 4). Из рис. 4 видно, что активационный барьер диссоциации CH^* составляет

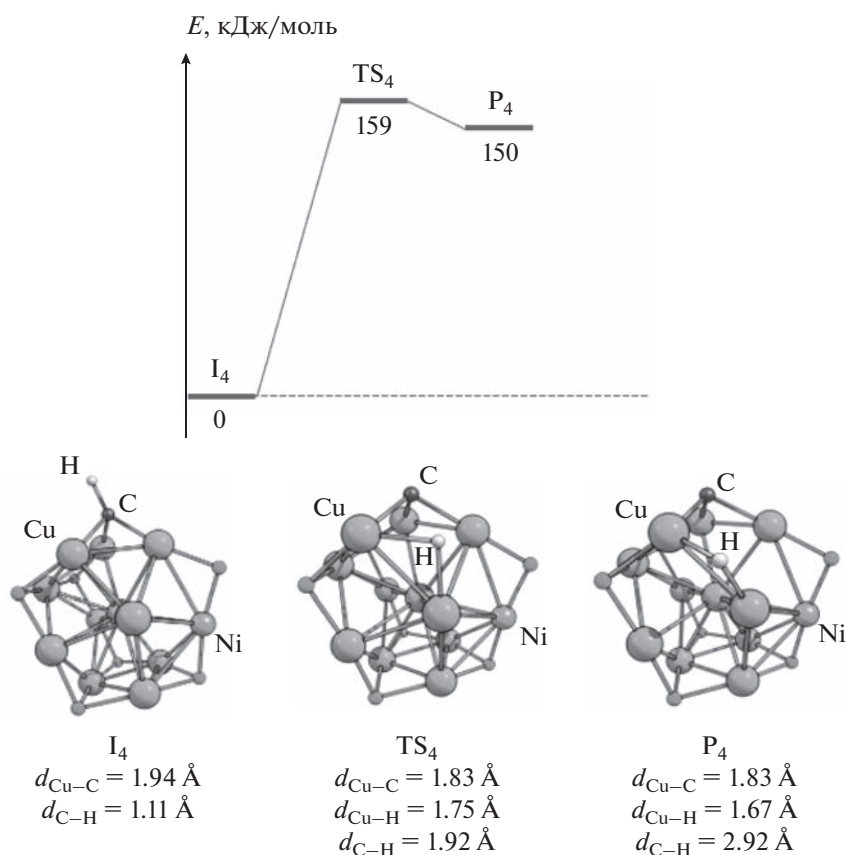


Рис. 4. Энергетический профиль диссоциации частицы CH^* на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ (триплетный путь), структуры участников реакции и основные межатомные расстояния.

159 кДж/моль, что согласуется с данными, рассчитанными в других работах [31, 38–40] для биметаллических поверхностей $\text{Ni}-\text{Cu}$, которые находятся в интервале от 130 до 180 кДж/моль. Полученный результат свидетельствует о стабильности кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$. Кроме того, стадия $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$ невыгодна термодинамически. Стоит отметить, что последующая миграция H^* к мостиковому кислороду или к OH -фрагменту будет стабилизировать образующуюся частицу C^* . Для установления этого факта требуются дополнительные квантово-химические расчеты.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом функционала плотности РВЕ было проведено моделирование разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в метане на кластерах $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$. Кроме того, на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ выполнено моделирование адсорбции частицы CH с последующей диссоциацией по реакции $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$ с целью определения устойчивости кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ к зауглероживанию. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

Для биметаллических кластеров $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$ возможно два расположения атома никеля: атом Ni , связанный с лигандом, и атом Ni , не имеющей подобной связи. Расчет энергии показал, что и для сульфидного, и для оксидного кластеров более устойчивы те изомеры, где атом Ni связан с фосфиновым лигандом (на 18 и 29 кДж/моль соответственно). Также стоит отметить значительное искажение структуры оксидных биметаллических кластеров по сравнению с сульфидными.

Установлено, что наиболее перспективной системой для разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в метане является $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ ввиду наименьшего энергетического барьера (99 кДж/моль), а также по причине того, что только на этом кластере для данного процесса изменение энергии реакции имеет отрицательное значение.

Для стадии $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$ на $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ энергетический барьер диссоциации CH^* имеет достаточно высокое значение и составляет 159 кДж/моль, что говорит об устойчивости кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ к закоксуыванию.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Olivos-Suarez A.I., Szécsényi Á., Hensen E.J.M., Ruiz-Martinez J., Pidko E.A., Gascon J.* // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 2965. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00428>
2. *Franz R., Uslamin E.A., Pidko E.A.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 584. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.002>
3. *Wang L., Wang F.* // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. P. 5594. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01007>
4. *Wittich K., Krämer M., Bottke N., Schunk S.A.* // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. P. 2130. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
5. *de Medeiros F.G.M., Lopes F.W.B., de Vasconcelos B.R.* // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 363. <https://doi.org/10.3390/catal12040363>
6. *le Saché E., Reina T.R.* // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2022. V. 89. P. 100970. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100970>
7. *Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2018. V. 43. P. 15030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091>
8. *Parsapur R.K., Chatterjee S., Huang K.-W.* // *ACS Energy Lett.* 2020. V. 5. P. 2881. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c01635>
9. Садыков В.А., Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Боброва Л.Н., Еремеев Н.Ф., Арапова М.В., Смаль Е.А., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 588. (*Sadykov V.A., Simonov M.N., Bepalko Y.N., Bobrova L.N., Eremeev N.F., Arapova M.V., Smal' E.A., Mesentseva N.V., Pavlova S.N.* // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 5. P. 582. <https://doi.org/10.1134/S0023158419050082> <https://doi.org/10.1134/S0453881119050095>
10. *Song Y., Ozdemir E., Ramesh S., Adishev A., Subramanian S., Harale A., Albuali M., Fadhel B.A., Jamal A., Moon D., Choi S.H., Yavuz C.T.* // *Science.* V. 367. 2020. P. 777. <https://doi.org/10.1126/science.aav2412>
11. *Le Saché E., Pastor-Perez L., Watson D., Sepulveda-Escribano A., Reina T.R.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 236. P. 458. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.051>
12. Волнина Э.А., Кипнис М.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 107. <https://doi.org/10.1134/S0023158420010115> <https://doi.org/10.31857/S045388112001013X>
13. *Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 9804. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>
14. *Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski M.L.* // *Biofuels Eng.* 2017. V. 2. P. 11. <https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>
15. *Pakhare D., Spivey J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7813. <https://doi.org/10.1039/C3CS60395D>
16. *Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S., Yan Z.F.* // *J. Nat. Gas. Chem.* 2006. V. 15. P. 327. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(07\)60014-0](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(07)60014-0)
17. *Barama S., Dupeyrat-Batiot C., Capron M., Bordes-Richard E., Bakhti-Mohammed O.* // *Catal. Today.* 2009. V. 141. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.025>
18. *Ferreira-Aparicio P., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. V. 170. P. 177. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00048-9)
19. *Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2006. V. 31. P. 555. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>
20. *Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 82. P. 2570. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
21. *Abdulrasheed A., Jalil A.A., Gambo Y., Ibrahim M., Hambali H.U., Shahul Hamid M.Y.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 108. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>
22. *Goula M.A., Charisiou N.D., Siakavelas G., Tzounis L., Tsiaoussis I., Panagiotopoulou P., Goula G., Yentekakis I.V.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017. V. 42. P. 13724. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.196>
23. *Zhang W.D., Liu B.S., Tian Y.L.* // *Catal. Comm.* 2007. V. 8. P. 661. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.08.020>
24. *Yu X., Zhang F., Chu W.* // *RSC Adv.* 2016 V. 6. P. 70537. <https://doi.org/10.1039/C6RA12335J>
25. *le Saché E., Johnson S., Pastor-Perez L., Horri B.A., Reina T.R.* // *Energies.* 2019. V. 12. P. 1007. <https://doi.org/10.3390/en12061007>
26. *Song Z., Wang Q., Guo C., Li S., Yan W., Jiao W., Qiu L., Yan X., Li R.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 17250. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01204>
27. *Crisafulli C., Scire S., Maggiore R., Minicò S., Galvagno S.* // *Catal. Lett.* 1999. V. 59. P. 21. <https://doi.org/10.1023/A:1019031412713>
28. *García-Diéguez M., Pieta I.S., Herrera M.C., Larrubia M.A., Alemany L.J.* // *Catal. Today.* 2011. V. 172. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.012>
29. *Mahoney E.G., Pusel J.M., Stagg-Williams S.M., Faraji S.* // *J. CO₂ Util.* 2014. V. 6. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.01.003>
30. *Huang T., Huang W., Huang J., Ji P.* // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. P. 1868. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.002>
31. *Chatla A., Ghouri M.M., El Hassan O.W., Mohamed N., Prakash A.V., Elbashir N.O.* // *Appl. Catal. A: Gen.*

2020. V. 602. P. 117699.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117699>
32. Franz R., Pinto D., Uslamin E.A., Urakawa A., Pidko E.A. // *ChemCatChem*. 2021. V. 13. P. 5034.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202101080>
 33. Franz R., Kühlewind T., Shterk G., Abou-Hamad E., Parastaev A., Uslamin E., Hensen E.J.M., Kapteijn F., Gascon J., Pidko E.A. // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. P. 3965.
<https://doi.org/10.1039/D0CY00817F>
 34. Zhang X., Vajglova Z., Mäki-Arvela P., Peurla M., Palonen H., Murzin D.Yu., Tungatarova S.A., Baizhuanova T.S., Aubakirov Y.A. // *ChemistrySelect*. 2021. V. 6. P. 3424.
<https://doi.org/10.1002/slct.202100686>
 35. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 3722.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>
 36. Wang M., Fu Z., Yang Z. // *Phys. Lett. A*. 2013. V. 377. P. 2189.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.05.054>
 37. An W., Zeng X.C., Turner C.H. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 174702.
<https://doi.org/10.1063/1.3254383>
 38. Omran A., Yoon S.H., Khan M., Ghouri M., Chatla A., Elbashir N. // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 1043.
<https://doi.org/10.3390/catal10091043>
 39. Qiu H., Ran J., Niu J., Guo F., Ou Z. // *Mol. Catal.* 2021. V. 502. P. 111360.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111360>
 40. Liu H., Zhang R., Yan R., Li J., Wang B., Xie K. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 8177.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.017>
 41. Zhang R., Guo X., Wang B., Ling L. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 14135.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03868>
 42. Xiao Z., Hou F., Zhang J., Zheng Q., Xu J., Pan L., Wang L., Zou J., Zhang X., Li G. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 48838.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c14918>
 43. Lee J.-H., Lee E.-G., Joo O.-S., Jung K.-D. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 269. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.035>
 44. Chen H.-W., Wang C.-Y., Yu C.-H., Tseng L.-T., Liao P.-H. // *Catal. Today*. 2004. V. 97. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.067>
 45. Wu T., Cai W., Zhang P., Song X., Gao L. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 23976.
<https://doi.org/10.1039/c3ra43203c>
 46. Li B., Xu Z., Jing F., Luo S., Wang N., Chu W. // *J. Energy Chem.* 2016. V. 25. P. 1078.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.11.001>
 47. Nataj S.M.M., Alavi S.M., Mazloom G. // *J. Energy Chem.* 2018. V. 27. P. 1475.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.002>
 48. Song K., Lu M., Xu S., Chen C., Zhan Y., Li D., Au C., Jiang L., Tomishige K. // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 239. P. 324.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.023>
 49. Rezaei R., Moradi G., Sharifnia S. // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 6689.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00692>
 50. Yang Y., Lin Y.-A., Yan X., Chen F., Shen Q., Zhang L., Yan N. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. P. 8894.
<https://doi.org/10.1021/acs.aem.9b01923>
 51. Han K., Wang S., Liu Q., Wang F. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. P. 5340.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00673>
 52. Han K., Wang S., Hu N., Shi W., Wang F. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. P. 23487.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c03757>
 53. Rahemi N., Haghighi M., Babaluo A.A., Allahyari S., Jafari M.F. // *Energy Convers. Manag.* 2014. V. 84. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.016>
 54. Wu T., Zhang Q., Cai W., Zhang P., Song X., Sun Z., Gao L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 503. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.012>
 55. Bian Z., Das S., Wai M.H., Hongmanorom P., Kawi S. // *ChemPhysChem*. 2017. V. 18. P. 3117.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201700529>
 56. Kolganov A.A., Gabrienko A.A., Chernyshov I.Yu., Stepanov A.G., Pidko E.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 6492.
<https://doi.org/10.1039/D1CP05854A>
 57. Dehnen S., Schläfer A., Fenske D., Ahlrichs R. // *Angew. Chem.* 1994. V. 106. P. 786.
<https://doi.org/10.1002/ange.19941060713>
 58. Dehnen S., Fenske D., Deveson A.C. // *J. Clust. Sci.* 1996. V. 7. P. 351.
<https://doi.org/10.1007/BF01171188>
 59. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 1114. (Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. P. 1114.)
<https://doi.org/10.1070/RCR4493>
 60. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>
 61. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
 62. Schlegel H.B. // *J. Comput. Chem.* 1982. V. 3. P. 214.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
 63. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 3. С. 804. (Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2005. № 3. P. 820.)
 64. Chen T., Fang L., Luo W., Meng Y., Xue J., Xia S., Ni Z. // *Chem. J. Chin. Univ.* 2019. V. 40. P. 2135.
<https://doi.org/10.7503/cjcu20190267>
 65. Zhang L., Meng Y., Yang J., Shen H., Yang C., Xie B., Xia S. // *Fuel*. 2021. V. 303. P. 121263.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121263>

Quantum-Chemical Study of C—H Bond Activation in Methane on Ni—Cu Oxide and Sulphide Clusters

P. S. Bandurist¹, * and D. A. Pichugina¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Leninskiye Gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: banduristpavel@gmail.com*

Density functional theory (DFT) (PBE) was used for modeling of C—H bond breaking in methane on Ni—Cu clusters enriched in copper as the first stage of catalytic dry reforming of methane. Nanosized clusters $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ are considered as catalyst models. The binding energy for methane with clusters was calculated and the activation energy of the $\text{CH}_4^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}^*$ step was determined. Based on the data obtained, it was found that the $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ catalytic system is the most promising for CH_4 activation both in kinetic (activation energy is 99 kJ/mol) and thermodynamic (step energy change is -29 kJ/mol) aspects. To assess the stability of the $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ cluster towards coke formation, CH adsorption followed by dissociation ($\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$) was modeled. The calculated value of the activation energy of this step is rather high, 159 kJ/mol.

Keywords: copper clusters, nickel, bimetallic clusters, DFT, DRM, methane activation, activation energy