

ClustOxSulf – Молекулно моделиране на фотокатализатори за редукция на CO₂

Институт по обща и неорганична химия - Българска академия на науките

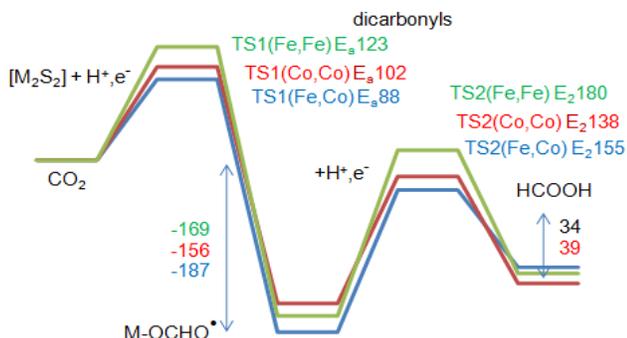
Ели Узунова

❖ Описание

Фотокаталитичната активност на кълстери на преходни метали свързани мостово или терминално с кислород и сяра има определяща роля за процеса на редукция на CO₂. Редукцията до HCOOH е двуелектронен процес, $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{HCOOH}$. Изследваме реакционния механизъм за различни по размер и структура кълстери посредством квантовохимични методи, като използваме софтуер Gaussian 16 [1]. Метода на функционала на електронната плътност, който е включен в софтуерния пакет, ни позволява да изследваме реакционни схеми в газова фаза, в разтвор, върху твърда повърхност или в порьозни материали.



Фигура 1: Свързване на интермедиати към Co₂S₂(CO)₂ в първите стадии на CO₂ редукция и тяхната относителна стабилност (kJ mol⁻¹)



Фигура 2: Реакционни етапи на CO₂ редукция през OCHO* интермедиат върху дикарбонили на Fe₂S₂, Co₂S₂ и CoFeS₂.

Ролята на химичната връзка метал-метал за преразпределение на елементарните заряди в кълстерите и за модулиране на каталитичните им свойства е изследвана при дикарбонилни комплекси на сулфиди. Фотоактивацията има ключова роля при редукцията на CO₂ върху карбонилни

комплекси, тъй като може да компенсира високата активиращата енергия.

По тази задача работи колектив от лаборатория Теоретична и изчислителна химия при ИОНХ-БАН.

❖ Използване на инфраструктурата

За получаването резултатите по молекулно моделиране е използван суперкомпютърът Авитохол, който се намира в НРС центъра на ИИКТ-БАН [2] и се поддържа от Националния център за високопроизводителни и разпределени пресмятания (НЦВРП), обект на националната пътна карта за научни инфраструктури (НПКНИ) [3]. Резултатите са получени с използване до 12 изчислителни възли (сървъри) платформата HP Cluster SL250S GEN8, всеки с по 2 Intel Xeon E2650v2 процесора и 2 копроцесора Intel Xeon Phi 7120P.

❖ Резултати и бъдеща работа

Преходните състояния изискват значително компютърно време, над 100 часа. Основните резултати по моделиране на CO₂ редукция върху карбонилни комплекси на дисулфиди се резюмират в следното:

1. При заместване на желязо с кобалт значително се понижава активиращата енергия на реакцията (фиг.2).
2. При интермедиата OCHO* енергетичните бариери са по-ниски в сравнение с COOH*.
3. Установено е и наличието на подходящи по енергия абсорбционни преходи, така че облъчване във видимата и близката ИЧ област на спектъра да компенсират изцяло активиращата енергия.

Работата по тази задача продължава като ще бъдат изследвани халогенидни лиганди и селенидни кълстери [4].

1. <https://gaussian.com>
2. <http://www.iict.bas.bg/avitohol/>
3. <http://nchdc.acad.bg/>
4. Sizemat 3 conference 2021; <http://twinteam.igic.bas.bg/Sizemat>