

УДК 54.44+544.7

КАТАШИНСЬКИЙ А. С., БАРСУКОВ В. З., СЕНИК І. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ШПІНЕЛІ $MnCo_2O_4$

Мета. Інтерпретація результатів експериментальних досліджень відновлення молекулярного кисню на поверхні гетерогенного каталізатора типу шпінелі $MnCo_2O_4$ на основі результатів квантовохімічних розрахунків.

Методика. Виконані *ab initio* квантовохімічні розрахунки електронної структури молекулярного кластера $MnCo_2O_{11}H_{13}$ і адсорбційних комплексів кисню та його сполук з використанням формалізму самоузгодженого поля МО ЛКАО Хартрі-Фока-Рутана в 6-31 базисі функції Гауса.

Результати. Показано, що величина енергії адсорбції H_2O_2 впливає на механізм відновлення кисню: при малих значеннях енергії адсорбції кисень відновлюється по 2-х електронному механізму до H_2O_2 , після чого утворена молекула H_2O_2 десорбується. При великих значеннях енергії адсорбції H_2O_2 відновлення кисню відбувається по 4-х електронному механізму до води.

Наукова новизна. Вперше виконано емпіричні квантово-хімічні розрахунки абсолютних значень енергії адсорбції кисню та його сполук на поверхні кристалу $MnCo_2O_4$.

Практична значимість. Запропоновано пояснення протікання каталітичної реакції відновлення кисню в середньому по 3,7 - електронному механізму на поверхні каталізатора $MnCo_2O_4$, що підтверджується результатами експериментів. Отримані результати можуть бути використані при удосконаленні існуючих каталізаторів і плануванні експерименту по створенню нових каталізаторів відновлення кисню.

Ключові слова: шпінель, енергія хемосорбції, фізична адсорбція.

Вступ. Проблема пошуку доступних і ефективних каталізаторів для кисневого електроду паливних елементів та метал-повітряних батарей є однією з ключових проблем автономної енергетики.

При вирішенні проблем практичного матеріалознавства все частіше використовують методи квантової хімії, яка надає детальну інформацію про електронну структуру конденсованих речовин. Це дає можливість виконувати розрахунки різних фізико-хімічних характеристик і є підґрунтям для теоретичного моделювання нових матеріалів із заданими властивостями, зокрема - адсорбційними і каталітичними.

Теоретичні моделі і розрахунки електронної структури можуть забезпечити більш повну інформацію про особливості електронної структури речовини в порівнянні з експериментальними методами. Аналіз квантовохімічних кластерних моделей корисний як для пояснення властивостей існуючих матеріалів, так і для прогнозування властивостей нових сполук.

Оксиди перехідних металів, а особливо суміші таких оксидів, зокрема, кристалів $NiCo_2O_4$, $FeCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$ створюють значну неоднорідність поверхні, легко адсорбують кисень на поверхні [1] і, як показують експериментальні дослідження [2], можуть демонструвати значний каталітичний ефект.

Постановка завдання. Процес електровідновлення кисню в кислому середовищі може проходити за двома основними механізмами: 2-х та 4-х електронному. Експеримент вказує на протікання реакції відновлення кисню, яка відповідає в середньому 3,7 електронному механізму [2]. Квантовохімічний аналіз дає змогу пояснити такий ефект

паралельним перебігом 2-х і 4-х електронних реакцій із більшим зміщенням в бік 4-х електронного процесу.

Квантовохімічні розрахунки виконані по програмі [3]. В процесі хемосорбції по донорно–акцепторному механізму адсорбовані молекули входять в першу координаційну сферу центра адсорбції, що викликає збільшення координаційного числа (КЧ) катіона.

Збільшення КЧ центра адсорбції може викликати деформацію координаційної сфери центра адсорбції та зміщення атомів [1]. В якості адсорбційних центрів (Z) вибрані катіони кобальту Co_1 і Co_4 площини (001) (рис.).

Експериментальні значення параметрів кристалічної ґратки шпінелі $MnCo_2O_4$ взяті у відповідності до роботи [4]. Квантовохімічні розрахунки виконано з повною оптимізацією усіх структурних параметрів. Із результатів розрахунків слідує, що на поверхні молекулярного кластера можуть утворюватися проміжні донорно-акцепторні комплекси кисню ($K27-O_2$) та його сполук (табл.3, 4). Тут $K27 = MnCo_2O_{11}H_{13}$.

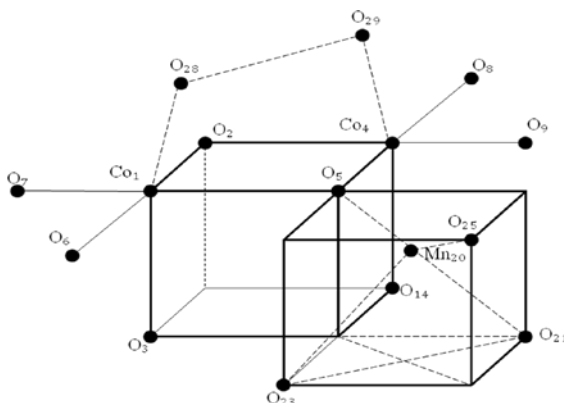


Рис. Модель адсорбційного комплексу $MnCo_2O_{11}H_{13}-O_2$

Результати досліджень. В адсорбційному комплексі (АК) внаслідок взаємодії між адсорбатами O_2 , O_2H , H_2O_2 , H_2O_2H , $H_2O_2H_2$ і молекулярним кластером змінюються ефективні заряди на атомах, міжядерні відстані, і відбувається перерозподіл електронної густини між зв'язками і силовими центрами. Під впливом адсорбатів змінюються кислотно – основні властивості поверхні (табл.1, 2).

Зміна властивостей оточення активних центрів є причиною зміни їх адсорбційних і каталітичних властивостей. Відмітимо, що наявність активних центрів з різними властивостями є однією із передумов перебігу паралельних 2-х і 4-х електронних реакцій відновлення кисню.

Під впливом каталізатора молекула O_2 переходить із основного триплетного в збуджений синглетний стан.

Фізична адсорбція кисню. Розрахована рівноважна довжина адсорбційного зв'язку $R(Co_4-O_{29}) = 2,344 \text{ \AA}$, енергія зв'язку $\Delta E_{адс}$ не перевищує $-29,401 \text{ кДж/моль}$. Із результатів розрахунків слідує, що в моделі фізичної адсорбції молекула $O_{2адс}$ втрачає 0,033 е електронної густини.

Таблиця 1.

Ефективні заряди q^* на атомах кластера K27 і адсорбційних комплексів K27- O_2 , K27- O_2H , K27- H_2O_2

	K27	K27- O_2	K27- O_2H	K27- H_2O_2	K27- H_2O_2H	K27- $H_2O_2H_2$
Атоми	q^*	q^*	q^*	q^*	q^*	q^*
Co_1	+1,681	+1,733	+1,673	+1,719	+1,636	+1,679
O_2	-1,074	-1,050	-1,029	-1,051	-1,033	-1,052
O_3	-1,044	-1,060	-1,062	-1,051	-1,068	-1,064
Co_4	+1,744	+1,789	+1,650	+1,649	+1,644	+1,628
O_5	-1,207	-0,923	-1,209	-1,249	-1,206	-1,213
O_9	-1,019	-1,024	-1,020	-1,035	-1,034	-1,056
O_{14}	-1,016	-1,027	-1,064	-1,028	-1,089	-1,066
Mn_{20}	+1,710	+1,740	+1,637	+1,704	+1,652	+1,697
O_{21}	-0,985	-0,972	-1,005	-0,989	-1,006	-1,002
O_{28}	-	-0,035	-0,439	-0,501	-0,966	-0,916
O_{29}	-	-0,466	-0,674	-0,438	-1,037	-0,931
$\Delta(O_2)$	-	-0,501	-1,112	-0,939	-2,003	-1,847

Це є причиною стабілізації внутрішньо - молекулярного зв'язку $O_{28}-O_{29}$, що кількісно проявляється в зменшенні його довжини до 1,189 Å. Завдяки явищу фізичної адсорбції в приповерхневому просторі каталізатора збільшується концентрація молекул атмосферного кисню, в результаті чого зростає частота зіткнень молекул кисню з активними центрами і прискорюються процеси хемосорбції і каталізу.

Хемосорбція кисню. Показано, що хемосорбована молекула кисню по відношенню до кластерів проявляє акцепторні властивості, в результаті чого на молекулу зміщується електронна густина порядку $\delta(O_2)$ (табл.1).

В результаті оберненої дативної $d\pi-2p\pi^*$ взаємодії зміщена з поверхні d-електронна густина розподіляється на вільній розпушуючій $2p\pi-MO^*$ молекули $O_{2адс}$. Збільшення заселеності на $2p\pi - MO^*$ в $O_{2адс}$ викликає перехід молекули $O_{2адс}$ в збуджений стан. В адсорбованій молекулі дестабілізується зв'язок $O_{28} - O_{29}$, що кількісно проявляється в його значному видовженні та зменшенні порядку зв'язку $\rho(O_{28} - O_{29})$ (табл.3).

Таблиця 2.

Рівноважні довжини зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв'язків $\rho(A-B)$ в кластері K27 і адсорбційних комплексах K27- O_2 , K27- H_2O_2

Зв'язки	K27		K27- O_2		K27- H_2O_2	
	R(Co-O)	$\rho(Co-O)$	R(Co-O)	$\rho(Co-O)$	R(Co-O)	$\rho(Co-O)$
Co_1-O_2	1,914	0,353	1,866	0,426	1,930	0,368
Co_1-O_3	1,848	0,512	1,847	0,477	1,869	0,449
Co_1-O_5	1,860	0,411	1,931	0,289	1,863	0,377
Co_4-O_8	1,992	0,243	1,930	0,250	1,979	0,268

Co_4-O_9	1,845	0,546	1,866	0,506	1,860	0,543
Co_4-O_{14}	1,805	0,567	1,840	0,582	1,815	0,667

Зв'язування між хемосорбованою молекулою $O_{2адс}$ і молекулярним кластером здійснюється через подвійний координаційний зв'язок $O_{29}-Co_4$ (табл.3) і ковалентний $O_{28}-O_5$ (параметри зв'язку: $R(O_5-O_{28}) = 1,484$, $\rho(O_5-O_{28}) = 0,754$. Крім того, електростатичне притягання між аніонами O_{28} , O_{29} і катіонами Co_1 , Co_4 вносить додатковий вклад в стабілізацію зв'язку між $O_{2адс}$ і молекулярним кластером.

Таблиця 3.

Рівноважні довжини зв'язків R(A-B), Å та відповідні їм порядки зв'язків ρ (A-B) в адсорбційних комплексах на поверхні кристала $MnCo_2O_4$

Комплекси	Зв'язок $O_{28}-O_{29}$		Зв'язок Co_1-O_{28}		Зв'язок Co_4-O_{29}	
	$R(O_{28}-O_{29})$	$\rho(O_{28}-O_{29})$	$R(Co_1-O_{28})$	$\rho(Co_1-O_{28})$	$R(Co_4-O_{29})$	$\rho(Co_4-O_{29})$
K27- O_2	1,486	0,787	2,871	–	1,938	0,386
K27- O_2H	1,513	0,734	1,963	0,375	1,963	0,304
K27- H_2O_2	1,439	0,838	2,112	0,097	2,339	0,153
K27- H_2O_2H	2,459	–	1,953	0,321	1,898	0,506
K27- $H_2O_2H_2$	2,725	–	1,984	0,245	2,120	0,231

Друга стадія реакції $2ZO_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow 2ZO_2H^-$ характеризується зростанням вкладу ковалентної складової в адсорбційні зв'язки Co_1-O_{28} і Co_4-O_{29} та значним збільшенням енергії адсорбції (табл. 3, 4), що є наслідком включення до складу АК двох електронів.

В утвореній в результаті реакції $2ZO_2H^- + H^+ \rightarrow 2ZH_2O_2$, молекулі H_2O_2 під впливом електричного поля приєднаного протона відбувається перерозподіл електронної густини, внаслідок чого стабілізується зв'язок $O_{28}-O_{29}$ і значно дестабілізується зв'язок між утвореною молекулою H_2O_2 і кластером (табл.3, 4).

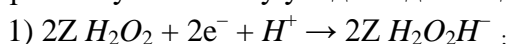
В утвореній в результаті реакції $2ZO_2H^- + H^+ \rightarrow 2ZH_2O_2$ молекулі H_2O_2 під впливом електричного поля приєднаного протона відбувається перерозподіл електронної густини, внаслідок чого стабілізується зв'язок $O_{28}-O_{29}$ і значно дестабілізується зв'язок між утвореною молекулою H_2O_2 і кластером (табл.3, 4).

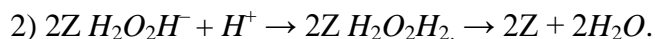
Таблиця 4.

Енергії адсорбційного зв'язку $\Delta E_{адс}$, кДж/моль

Енергія адсорбції	Адсорбати				
	O_2	O_2H^-	H_2O_2	$H_2O_2H^-$	$H_2O_2H_2$
$\Delta E_{адс}$	-191,655	-529,83	-134,946	-493,57	-247,314

В залежності від величини енергії адсорбційного зв'язку $\Delta E_{адс}$ між кластером і H_2O_2 можливі два варіанти продовження реакції: при малих значеннях $\Delta E_{адс}$ молекула H_2O_2 десорбується, тобто процес відновлення кисню відбувається по 2-х електронному механізму і закінчується на стадії утворення пероксиду; при великих значеннях $\Delta E_{адс}$ процес відновлення кисню відбувається по 4-х електронному механізму у відповідності до перебігу реакцій:





Вірогідність перебігу наведених реакцій тим більша, чим більша енергія зв'язку між H_2O_2 і каталізатором.

В комплексі $K27-H_2O_2H$ рівноважна відстань між атомами кисню в $O_{2адс}$ перевищує значення $2,459 \text{ \AA}$, що вказує на дисоціацію зв'язку $O-O$ в $O_{2адс}$. Процес відновлення кисню закінчується на стадії утворення комплексу $K27-2H_2O$, в яких молекули води адсорбовані на різних адсорбційних центрах (табл.3).

Висновки:

1. Установлено, що на поверхні $MnCo_2O_4$ можуть утворюватися стабільні адсорбційні комплекси молекул кисню та його сполук.

2. Показано, що основною причиною активації хемосорбованої молекули кисню є зміщення електронної густини з поверхні каталізатора на $O_{2адс}$. Величина енергії адсорбції пергідролію впливає на механізм відновлення кисню: при малих значеннях енергії адсорбції кисень відновлюється по 2-х електронному механізму до утворення перекису водню, після чого новоутворена молекула десорбується; при великих значеннях енергії адсорбції пергідролію відновлення кисню відбувається по 4-х електронному механізму до води. Отже, в середньому це формально може відповідати 3,7 електронному механізму відновлення кисню на поверхні кристала $MnCo_2O_4$, що відповідає експериментальному значенню, із зміщенням в бік 4-х електронного процесу.

Список використаних джерел

1. Крылов О. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / О. В. Крылов, В. Ф. Киселев. - М.: Химия, 1981. – 288 с.
2. Khomenko V.G. Oxygen reduction at the surface of polymer/carbon and polymer/carbon/spinel catalysts in aqueous solutions / V.G. Khomenko, K.V. Lykhnytskyi, V.Z. Barsukov // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 104 – p. 391–399.
3. Программный комплекс PC-GAMESS/Firefly, Режим доступа : <http://clssic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
4. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г. В. Самсонова. - М. : Металлургия, 1969. – 456 с.

References

1. Krylov O.V. Absorption and catalysis on the surface of transition metals and their oxides / O. V. Krylov, V. F. Kiselev, Chemistry, 1981, 288 P.
2. Khomenko V.G. Oxygen reduction at the surface of polymer/carbon and polymer/carbon/spinel catalysts in aqueous solutions / V.G. Khomenko, K.V. Lykhnytskyi, V.Z. Barsukov // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 104 – p. 391–399.
3. Program complex PC-GAMESS/Firefly, web-site : <http://clssic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
4. Physic-chemical properties of oxides: reference book / by reduction of G. V. Samsonova, Metallurgy, 1969, 456 P.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ $MnCo_2O_4$

КАТАШИНСКИЙ А. С., БАРСУКОВ В. З., СЕНИК И. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Интерпретация результатов экспериментальных исследований восстановления молекулярного кислорода на поверхности гетерогенного катализатора типа шпинели $MnCo_2O_4$ на основе результатов квантовохимических расчетов.

Методика. Выполнены *ab initio* квантовохимические расчеты электронной структуры молекулярного кластера $MnCo_2O_{11}H_{13}$ и адсорбционных комплексов кислорода и его соединений с использованием формализма самосогласованного поля МО ЛКАО Хартри-Фока-Рутана в 6-31 базисе функций Гаусса.

Результаты. Показано, что величина энергии адсорбции H_2O_2 влияет на механизм восстановления кислорода: при малых значениях энергии адсорбции кислород восстанавливается по 2-х электронному механизму до H_2O_2 , после чего образована молекула H_2O_2 десорбируется. При больших значениях энергии адсорбции H_2O_2 восстановление кислорода происходит по 4-х электронному механизму до воды.

Научная новизна. Впервые выполнены эмпирические квантово-химические расчеты абсолютных значений энергии адсорбции кислорода и его соединений на поверхности кристалла $MnCo_2O_4$.

Практическая значимость. Предложено объяснение протекания каталитической реакции восстановления кислорода в среднем по 3,7 - электронному механизму на поверхности катализатора $MnCo_2O_4$, что подтверждается результатами экспериментов. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании существующих катализаторов и планировании эксперимента по созданию новых катализаторов восстановления кислорода.

Ключевые слова: шпинель, энергия хемосорбции, физическая адсорбция.

ADSORPTION PROPERTIES OF SPINEL $MnCo_2O_4$

KATASHINSKY A., BARSUKOV V., SENYK I.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. Interpretation of the results of experimental studies of reduction of molecular oxygen on the surface of $MnCo_2O_4$ spinel-type heterogeneous catalyst on the basis of quantum chemical calculations.

Methodology. *Ab initio* quantum chemical calculations of the electronic structure of molecular cluster of $MnCo_2O_{11}H_{13}$ and adsorption complexes were made using the formalism of self-consistent field of MO LCAO Hartree-Fock-Rutan in broadening the basis of Gaussian functions.

Findings. It was shown that the adsorption energy (AO) of H_2O_2 affects the mechanism of oxygen reduction: for small AO values oxygen has been reduced for the 2-electron mechanism to H_2O_2 , and then formed H_2O_2 molecule desorbed. For large values of the adsorption energy of H_2O_2 , oxygen reduction takes place for the 4-electron mechanism to form a water.

Originality. The empirical quantum-chemical calculations of the absolute oxygen adsorption energy values and its compounds on the surface of the crystal $MnCo_2O_4$ were performed at first time.

Practical value. An explanation of catalytic reaction of oxygen reduction in the average of 3.7 electron mechanism on the $MnCo_2O_4$ -spinel surface was suggested, which is confirmed by experimental results. The results can be used for improving existing catalysts and planning of the experiment to develop new catalysts for oxygen reduction.

Keywords: spinel, the energy of chemisorption, physical adsorption.