

А.С. Каташинский, И. С. Макеева,
В. Г. Хоменко, В.З. Барсуков

(Киевский Национальный Университет Технологий и Дизайна, Украина)

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ШПИНЕЛИ $MnCo_2O_4$

Поиск доступных и эффективных катализаторов для кислородного электрода топливного элемента и металл – воздушных источников тока является актуальной проблемой автономной энергетики.

Квантово-химические расчеты электронной структуры могут обеспечить важную информацию к экспериментальным данным об особенностях электронного строения вещества. Анализ квантово - химических кластерных моделей полезен как для объяснения свойств существующих материалов, так и для прогнозирования адсорбционных и каталитических свойств новых соединений.

Оксиды переходных металлов, и особенно смеси нескольких оксидов, например шпинели $NiCo_2O_4$, $FeCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$ образуют существенную неоднородность поверхности, легко адсорбируют кислород на поверхности [1] и, как показывают экспериментальные исследования, могут демонстрировать значительный каталитический эффект [2].

Геометрическая и электронная структура кристалла $MnCo_2O_4$ моделировалась кластером $MnCo_2O_{11}H_{13}$. Неэмпирические квантово – химические расчеты структурных параметров, распределение электронной плотности в кластере $MnCo_2O_{11}H_{13}$ и адсорбционных комплексах (АК) кислорода и его соединений рассчитаны с использованием формализма самосогласованного поля МО ЛКАО Хартри-Фока-Рутана в 6-31 базисе функций Гаусса [3].

В качестве адсорбционных центров Z выбраны катионы кобальта Co_1 и Co_4 плоскости (001). Квантово – химические расчеты выполнены с полной оптимизацией всех структурных параметров. Точность оптимизации структурных параметров определялась максимальным значением 10^{-5} Хартри/Бор производных энергии по декартовым координатам. Полная энергия кластера и адсорбционных комплексов рассчитывалась с точностью 10^{-5} а.е.э.

Энергия адсорбционной связи $\Delta E_{адс}$ рассчитывалась как разница полной энергии адсорбционного комплекса $E_{ак}$ и суммы энергий кластера $E_{кл}$ и адсорбата $E_{ад}$:

$$\Delta E_{адс} = E_{ак} - (E_{кл} + E_{ад}).$$

Из результатов расчетов следует, что на поверхности молекулярного кластера могут образовываться промежуточные комплексы кислорода K27-O₂ и его соединений (табл.1, 2).

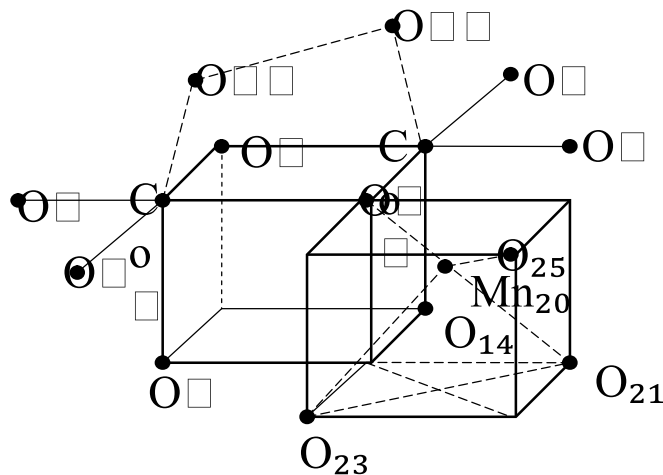


Рисунок - Модель адсорбционного комплекса MnCo₂O₁₁H₁₃-O₂

Показано, что в исследуемых АК вследствие взаимодействия между адсорбатами O₂, O₂H, H₂O₂H, 2H₂O и кластером изменяются межъядерные расстояния и происходит перераспределение электронной плотности между связями и силовыми центрами. Изменение свойств окружения активных центров является причиной изменения их адсорбционных и каталитических свойств.

Физическая адсорбция кислорода. Из результатов расчетов следует, что в модели физической адсорбции молекула O_{2адс} теряет 0.033 e электронной плотности. Поэтому происходит стабилизация связи O₂₈-O₂₉, что количественно проявляется в уменьшении ее длины до 1.189 Å. Равновесная длина адсорбционной связи R(Co₄-O₂₉) = 2.344 Å, энергия связи ΔE_{адс} не превышает -29.401 кДж/моль. Благодаря явлению физической адсорбции в приповерхностном пространстве катализатора увеличивается концентрация молекул атмосферного кислорода, в результате этого увеличивается частота столкновений молекул кислорода с активными центрами и ускоряются процессы хемосорбции и катализа.

Хемосорбция кислорода. В процессе первой стадии каталитической реакции восстановления кислорода $2Z + O_2 \rightarrow 2ZO_2$ молекула кислорода адсорбируется в форме изогнутого фрагмента. Между адсорбированной молекулой и катионами кластера (рис.) образуются две неравноценные адсорбционные связи: сильная донорно-акцепторная Co₄ – O₂₉ и слабая электростатическая Co₁- O₂₈ (табл.1). Дополнительный вклад в стабилизацию связи между кластером и O_{2адс} вносит

поляризованная ковалентная связь $O_{28} - O_5$ (параметры связи: $R(O_5 - O_{28}) = 1.484 \text{ \AA}$, $p(O_5 - O_{28}) = 0.754$).

В результате обратного $3d\pi$ - $2p\pi$ взаимодействия с $3d$ -АО катиона кобальта на свободную $2p\pi$ -МО* молекулы $O_{2\text{адс}}$ смещается $d\pi$ -электронная плотность. Увеличение заселенности $2p\pi$ -МО* в $O_{2\text{адс}}$ вызывает дестабилизацию связи $O_{28} - O_{29}$ и переход молекулы $O_{2\text{адс}}$ в возбужденное состояние. Дестабилизация связи $O_{28} - O_{29}$ количественно проявляется в ее значительном удлинении и уменьшении порядка связи $p(O_{28} - O_{29})$ (табл.1). Хемосорбированная молекула кислорода по отношению к кластеру проявляет акцепторные свойства, в результате этого на $O_{2\text{адс}}$ смещается электронная плотность порядка $-0.501 e$.

Таблица 1 - Равновесные длины связей $R(A-B)$, \AA и соответствующие им порядки связей $p(A-B)$ в адсорбционных комплексах

Комплексы	Связь $O_{28}-O_{29}$		Связь Co_1-O_{28}		Связь Co_4-O_{29}	
	$R(O_{28}-O_{29})$	$p(O_{28}-O_{29})$	$R(Co_1-O_{28})$	$p(Co_1-O_{28})$	$R(Co_4-O_{29})$	$p(Co_4-O_{29})$
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- $2H_2O$	2.725	-	1.984	0.245	2.120	0.231

Вторая стадия реакции $2ZO_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow 2ZO_2H^-$ характеризуется увеличением вклада ковалентной составляющей в адсорбционные связи Co_1-O_{28} и Co_4-O_{29} , а также значительным увеличением энергии адсорбции. Это является следствием включения в состав АК двух электронов. В образованной в результате реакции $2ZO_2H^- + H^+ \rightarrow 2ZH_2O_2$, молекуле H_2O_2 под действием электрического поля присоединенного протона происходит перераспределение электронной плотности. Вследствие этого стабилизируется связь $O_{28}-O_{29}$ и значительно дестабилизируется связь между полученной молекулой H_2O_2 и кластером (табл.1, 2).

Вследствие неоднородности поверхности между адсорбционными центрами и хемосорбированной $O_{2\text{адс}}$ образуются связи разной энергии, что делает возможным протекание параллельных реакций восстановления кислорода по 2-х электронному и 4-х электронному механизмам.

При малых значениях $\Delta E_{\text{адс}}$ образованная молекула H_2O_2 десорбируется, т.е. процесс восстановления кислорода происходит по 2-х электронному механизму и заканчивается на стадии образования перекиси водорода; при больших значениях $\Delta E_{\text{адс}}$ процесс восстановления кислорода происходит по 4-х электронному механизму в соответствии с прохождением реакций:

- 1) $2Z \text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- + \text{H}^+ \rightarrow 2Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$
- 2) $2Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2 \rightarrow 2Z + 2\text{H}_2\text{O}$.

В комплексе K27- $\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$ равновесное расстояние между атомами кислорода в $\text{O}_{2\text{адс}}$ превышает 2.459 Å, что свидетельствует о диссоциации связи O-O в $\text{O}_{2\text{адс}}$ (табл.1). Процесс восстановления кислорода заканчивается на стадии образования двух молекул H_2O , которые адсорбированы на разных адсорбционных центрах (табл.1).

Таблица 2 - Энергия адсорбционной связи $\Delta E_{\text{адс}}$, кДж/моль

Энергия адсорбции	Адсорбаты				
	O_2	O_2H^-	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}\dots\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O}$
$\Delta E_{\text{адс}}$	-191,655	-529,83	-134,946	-493,57	-247.314

Прохождение реакций по 2-х и 4-х электронным механизмам дает возможность объяснить экспериментально установленное количество электронов (3,7 e) электрохимического восстановления кислорода на поверхности MnCo_2O_4 .

Выводы

1. Основной причиной активации хемосорбированной молекулы кислорода является смещение электронной плотности с поверхности катализатора на $\text{O}_{2\text{адс}}$.

2. При небольших значениях энергии адсорбции H_2O_2 кислород восстанавливается по 2-х электронному механизму до образования перекиси водорода; при больших значениях энергии адсорбции H_2O_2 восстановление кислорода происходит по 4-х электронному механизму до образования воды. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными, представленными в работе [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов, В. Ф. Киселев. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах - М. : Химия, 1981. – 288 с.
2. Khomenko, K.V. Lykhnytskyi, V.Z. Barsukov. Oxygen reduction at the surface of polymer/carbon and polymer/carbon/spinel catalysts in aqueous solutions // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 104– p.391–399.
3. <http://clssic.chem.msu.su./gran/gamess/index.html>