

УДК 544.476

QUANTUM-CHEMICAL MODELING THE MECHANISMS OF OXYGEN REDUCTION REACTION FOR NON-PLATINUM CATALYSTS

SENYK I.V., KHOMENKO V.G., KATASHINSKII A.S., BARSUKOV V.Z.
Kyiv National University of Technologies and Design;
v-barsukov@i.ua

Quantum-chemical modeling of the oxygen reduction reaction (ORR) has been fulfilled for the following groups of non-platinum catalysts: conducting polymers (CPs), transition metal oxides (TMOs) and transition metal spinels (TMSs). In accordance with rotating disc electrode experiments the “effective” number of electrons for ORR counts ca 2.0 for CPs, 2.8 - 3.4 for TMOs and 3.6 - 3.7 for TMSs. Theoretical interpretation of these experimental results has been done due to the ORR modeling for these catalysts. It was shown that the nature of catalysts and specifically the adsorption energy of catalysts for hydrogen peroxide plays a decisive role in the mechanism of ORR.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМІВ РЕАКЦІЙ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА НЕПЛАТИНОВИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

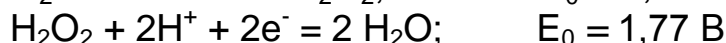
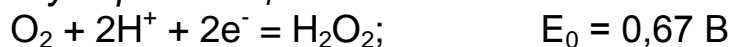
СЕНИК І.В., ХОМЕНКО В.Г., КАТАШИНСЬКИЙ А.С., БАРСУКОВ В.З.
Київський національний університет технологій та дизайну,
v-barsukov@i.ua

Виконано квантово-хімічне моделювання реакцій відновлення кисню (РВК) на наступних групах неплатинових каталізаторів: струмопровідні полімери (СП), оксиди перехідних металів (ОПМ) та шпінелі перехідних металів (ШПМ). У відповідності до результатів експериментів на дисковому електроді, що обертається, «ефективна» кількість електронів нараховує приблизно 2,0 для СП, 2,8-3,4 для ОПМ та 3,6-3,7 для ШПМ. Дана теоретична інтерпретація експериментальним результатам завдяки моделюванню РВК на таких каталізаторах. Показано, що вирішальну роль в механізмі РВК грає природа каталізатора і, зокрема, енергія адсорбції каталізатора до пероксиду водню.

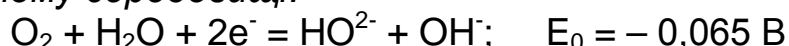
Реакція відновлення кисню (РВК) на неплатинових каталізаторах має величезне значення для створення недорогих та ефективних метал-повітряних батарей, паливних елементів, газових сенсорів.

В літературі [1] описані «класичні» уявлення про можливості відновлення кисню на оксидних каталізаторах по 2-х або 4-х електронному механізмам

в кислому середовищі:



в лужному середовищі:



Дослідження нашої наукової групи дозволили виявити певну каталітичну активність до РВК в наступних групах каталізаторів: струмопровідні полімери (СП) [2], оксиди перехідних металів (ОПМ) та шпінелі перехідних металів (ШПМ) [3]. Експерименти, виконані на дисковому електроді, що обертається, дозволили визначити «ефективну» кількість електронів “n” в РВК, яка склала n=2,0 для СП (поліанілін, поліпіррол), n=2,8-3,4 для ОПМ (CoOx, NiOx) та n=3,6-3,7 для ШПМ (MnCo₂O₄, NiCo₂O₄) [3].

Виникає необхідність пояснити механізм РВК в таких системах (особливо при «проміжних» значеннях $2 < n < 4$).

Методологія досліджень

Виконані ab initio квантовохімічні розрахунки електронної структури молекулярних кластерів та адсорбційних комплексів, які моделюють фізичну та хімічну адсорбцію молекулярного кисню на поверхні складних оксидів (шпінелей) нікелю-кобальту та заліза-кобальту. Квантовохімічні розрахунки виконано з використанням формалізму самоузгодженого поля МО ЛКАО Хартрі-Фока-Рутана в 6–31 базисі функцій Гауса.

Результати та їх обговорення

Квантово-хімічні розрахунки дозволяють виконати оптимізацію геометричних параметрів адсорбційних комплексів «кисень-поліпіррол» та «кисень-поліанілін» за критерієм мінімуму енергії та встановити, що найбільш вірогідними можуть бути структури, наведені на рис. 1. В присутності протонів електроліту, які швидко приєднуються до атомів кисню з утворенням пероксиду водню, вказані комплекси легко руйнуються, H₂O₂ десорбується завдяки відносно малій енергії зв'язку з СП і подальший процес відновлення кисню припиняється.

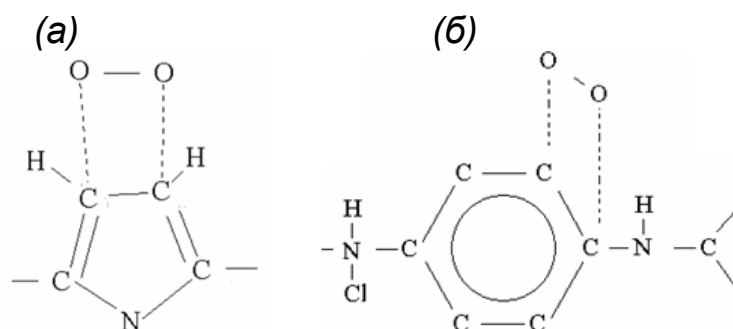


Рис. 1. Найбільш вірогідні структури комплексів СП з киснем для поліпіррола (а) та поліаніліна (б)

Таким чином, в адсорбційних комплексах «кисень-поліпіррол» та «кисень-поліанілін» кисень відновлюється за класичним 2-електронним механізмом (до пероксиду водню).

В оксидах та шпінелях перехідних металів РВК протікає за більш складним механізмом.

В кристалах шпінелей нікелю-кобальту, мангану-кобальту та заліза-кобальту катіони нікелю, мангану та заліза заповнюють тетраедричні, а кобальту - октаедричні позиції (рис. 2). Елементарні комірки таких шпінелем складаються з 32 аніонів кисню, 16 катіонів кобальту і 8-ми катіонів нікелю (або відповідно мангану, заліза) [4].

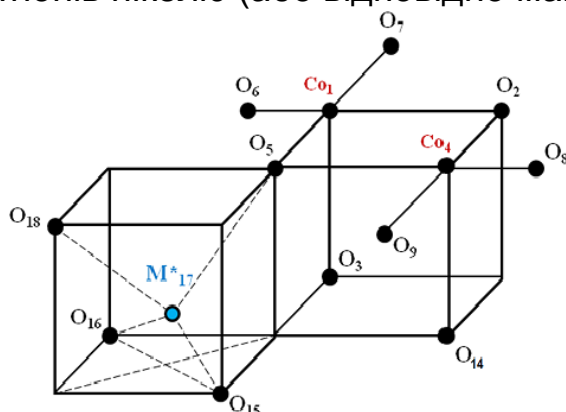


Рис. 2. Спрощена модель молекулярного кластера, де M^* - атоми металів Ni, Mn або Fe

Розрахунки показують, що в процесі адсорбції по донорно-акцепторному механізму адсорбовані молекули входять в першу координаційну сферу центра адсорбції, що викликає збільшення координаційного числа. Збільшення координаційного числа центра адсорбції може викликати деформацію координаційної сфери центра адсорбції та зміщення атомів.

Енергія адсорбційного зв'язку $\Delta E_{адс}$ обчислювалася як різниця повної енергії адсорбційного комплексу $E_{ак}$ і суми енергій кластера $E_{кл}$ і адсорбата $E_{ад}$:

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

З наведеного слідує, що молекула пероксиду водню може утворитися на поверхні каталізатора в результаті поетапного приєднання до хемосорбованої молекули кисню 2-х протонів і 2-х електронів (Рис. 3а).

При малих значеннях енергії зв'язку між поверхнею каталізатора і утвореною молекулою пероксиду остання десорбується і процес відновлення кисню закінчується. При відсутності десорбції (тобто у випадку великих значень енергій зв'язку) адсорбований пероксид відновлюється до води (Рис. 3б) внаслідок поетапного приєднання до молекули пероксиду 2-х протонів і 2-х електронів.

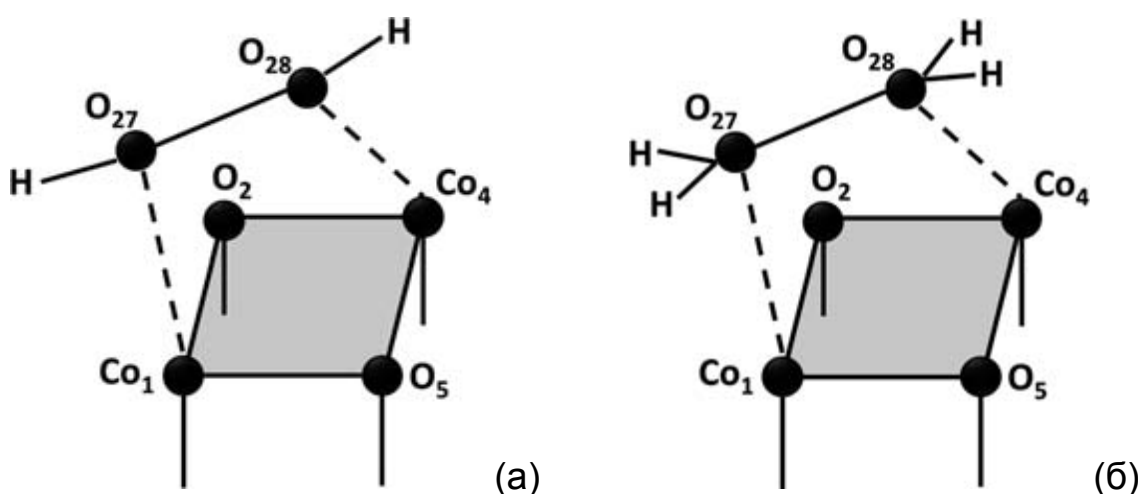


Рис. 3. Схема утворення молекул пероксиду водню (а) та води (б) на поверхні молекулярних кластерів

Квантово-хімічні розрахунки дають детальну кількісну картину всіх утворених в таких реакціях структур.

Висновки

1. Установлено, що на поверхні шпінелей можуть утворюватися стабільні адсорбційні комплекси атомів кисню та його сполук, в яких, під впливом адсорбатів, відбувається перерозподіл електронної густини між силовими центрами та деформація поверхні каталізатора.

2. Показано, що основною причиною активації хемосорбованої молекули кисню є зміщення на молекулу кисню електронної густини з поверхні каталізатора. Адсорбована молекула кисню у стані фізичної адсорбції проявляє донорні властивості по відношенню до шпінелі, що є причиною її стабілізації. При фізичній адсорбції в приповерхневому просторі збільшується концентрація молекул атмосферного кисню, в результаті чого зростає частота зіткнень

молекул кисню з активними центрами поверхні та прискорюється процес хемосорбції. Внаслідок взаємодії між адсорбатами й шпінеллю змінюються адсорбційні та каталітичні властивості поверхні каталізатора.

3. Величина енергії адсорбції пероксиду водню безпосередньо впливає на механізм відновлення кисню: при малих значеннях цієї енергії кисень відновлюється по 2-х електронному механізму, після чого новоутворена молекула десорбується. При великих значеннях енергії адсорбції пергідролу відновлення кисню відбувається по 4-х електронному механізму до води. Отже, в середньому це може відповідати ефективному значенню $n \sim 3,7$ на поверхні шпінелей із більшим зміщенням в бік 4-х електронного процесу, що відповідає експериментальному значенню.

Подяка

Автори вдячні Міністерству освіти та науки за підтримку цих досліджень в межах держбюджетної тематики.

Перелік посилань

- [1] Тарасевич М.Р. Электродокаталитическая реакция восстановления кислорода на окисных катализаторах / М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева, Н.А. Шумилова // Итоги науки и техники. – М., 1978. – Т. 13. – С. 47–88.
- [2] Khomenko V., Barsukov V., Katashinskii A.. The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction // *Electrochim. Acta*, — 2005. — v. 50, — pp. 1675-1683.
- [3] Khomenko V.G., Lykhnytskyi K.V., Barsukov V.Z. Oxygen reduction at the surface of polymer/carbon and polymer/carbon/spinel catalysts in aqueous solutions // *Electrochimica Acta*, — 2013. — v. 104, — pp. 391-399.
- [4] Каташинський А.С., Лихницький К. В., Хоменко В.Г., Барсуков В.З. Квантово-хімічне моделювання адсорбції молекулярного кисню та його сполук на поверхні кристалічного оксиду кобальта // Вісник КНУТД. – 2014. – № 3. – С. 125-135.