

УДК 678.745.2+544

РОЗКЛАД H_2O_2 НА ПОВЕРХНІ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА MnO_2

Студ. О.В.Дендура, гр. БТЄск-16
Науковий керівник с.н.с. А.С. Каташинський
Київський національний університет технологій та дизайну

Мета і завдання. Пояснити експериментально установлений механізм реакції розкладу пероксиду водню на поверхні гетерогенного каталізатора і високу каталітичну активність MnO_2 при наявності дефекта. Для досягнення мети необхідно виконати наступні завдання: на основі експериментальних даних розробити фізично обґрунтовані модельні кластери і їх адсорбційні комплекси; виконати квантовохімічні розрахунки електронної структури.

Об'єкт та предмет досліджень. Об'єктом дослідження був кристалічний стехіометричний і дефектний MnO_2 . Предмет дослідження: аналіз розподілу електронної густини в молекулярних кластерах (МК) і адсорбційних комплексах (АК) оксиду мангана. Установити вплив розподілу електронної густини в кластерах і адсорбційних комплексах на фізичні і адсорбційні властивості оксиду мангана.

Методика та засоби дослідження. Розрахунки електронної структури виконані ab initio квантовохімічним методом з використанням обчислювальної техніки.

Наукова новизна та практична значимість отриманих результатів. Показано, що в водних електролітах важливу роль в каталітичній реакції розкладу H_2O_2 на воду і оксиген відіграє радикал HO^* . Встановлено, що висока каталітична активність дефектного MnO_2 пояснюється відносно великим значенням енергії адсорбційного зв'язку (АЗ) з адсорбатом H_2O_2 і здатністю впливати на збільшення концентрації радикалів HO^* в електроліті. Даний висновок пояснює результати експериментальних досліджень [1,2]. Отримані результати можуть бути використані при виборі каталізатора для розкладу H_2O_2 в водних електролітах і при прогнозуванні та плануванні наукових досліджень.

Результати досліджень. Розраховані повні енергії, енергії молекулярних орбіталей, розподіл електронної густини між силовими центрами, зв'язками і атомними орбіталами. Розрахунки виконано як для стехіометричних МК і АК, так і структур з дефектом: МК $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14}$ (K47), $\text{Mn}_{10}\text{O}_{22}\text{H}_{14}$ (K46) і АК $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14} \text{H}_2\text{O}_2$ (K47 H_2O_2), $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14}\text{H}_2\text{O}_2\text{HO}^*$, $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14}\text{H}_2\text{O}_22\text{HO}^*$, $\text{Mn}_{10}\text{O}_{22}\text{H}_{14}\text{H}_2\text{O}_2$ (K46 H_2O_2). Показано, що на поверхні MnO_2 можуть утворюватися стабільні адсорбційні комплекси. Із даних результатів розрахунків АК $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14}\text{H}_2\text{O}_2\text{HO}^*$ $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14} - \text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{HO}^*$ слідує, що під впливом радикалів HO^* відбувається не тільки дестабілізація зв'язків О-Н в адсорбованій молекулі H_2O_2 , але і їх дисоціація. В процесі реакції в АК $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14} - \text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{HO}^*$ на поверхні каталізатора відбувається перегрупування атомів, в результаті чого комплекс $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14} - \text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{HO}^*$ трансформується в комплекс $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14} - \text{O}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$, в якому новоутворені молекули води і молекула оксигену десорбуються. Утворення в кластері MnO_2 вакансії викликає значні зміни в розподілі електронної густини між силовими центрами (табл.).

Наслідком такого перерозподілу є збільшення дипольного моменту кластера і зростання диполь- дипольного притягання між кластером і адсорбатом та збільшення енергії АЗ. Обчислені енергії АЗ в дефектному $\text{Mn}_{10}\text{O}_{22}\text{H}_{14}\text{H}_2\text{O}_2$ і бездефектному $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14} - \text{H}_2\text{O}_2$ комплексах відповідно дорівнюють 172.227 кДж/моль (1.735 eV) і 133.737 кДж/моль(1.382 eV). Отже, енергія АЗ між H_2O_2 і кластером з дефектом більша, ніж енергія зв'язку із стехіометричним кластером. Досліджувана реакція може

Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища

Прогресивні хімічні та електрохімічні технології і матеріали

відбутися в тому випадку, якщо за час її перебігу не буде розірваний зв'язок між H_2O_2 і каталізатором. З наведеного слідує, що на каталізаторі з дефектами вигогідність перебігу досліджуваної реакції буде вищою, ніж на стехіометричному. Швидкість утворення комплексу складу $\text{Mn}_{10}\text{O}_{23}\text{H}_{14}\text{H}_2\text{O}_2\text{2HO}^*$ буде збільшуватися при збільшенні концентрації в розчині радикалів HO^* .

Таблиця. Заряди на атомах і дипольні моменти μ , Дб кластерів К47, К46 і адсорбційних комплексів $\text{K47H}_2\text{O}_2$, $\text{K46H}_2\text{O}_2$

АТОМИ	K47	K46	K47H ₂ O ₂	K46H ₂ O ₂
Mn ₁	+2.206	+0.309	+2.315	+0.574
O ₂	-1.357	-	-1.358	-
O ₃	-1.323	-1.319	-1.321	-1.327
Mn ₅	+1.736	+1.909	+1.718	+1.8291
O ₉	-1.258	-1.224	-1.319	-1.295
Mn ₁₀	+1.743	2.341	+1.759	+2.218
μ	4.891	10.119	4.975	8.430

При наявності в розчині каталізатора MnO_2 з дефектами за рахунок відірваних від катіонів мангану аніонів O^- реалізується процес $\text{O}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}^*$, завдяки якому збільшується концентрація радикалів HO^* і зростає швидкість реакції

Висновки. Встановлено, що висока каталітична активність дефектного діоксиду мангана пояснюється відносно великим значенням енергії адсорбційного зв'язку з адсорбатом H_2O_2 і здатністю впливати на збільшення концентрації радикалів HO^* в електроліті.

Ключові слова: кластер, адсорбція, електронна густина, дипольний момент.

ЛІТЕРАТУРА:

1. N. D. Ivanova, E. I. Boldyrev, G. V. Sokol'skii, I. S. Makeeva. Composition, Properties, and Electrochemical Behavior of Nonstoichiometric Manganese Dioxide Obtained in Fluoride-Containing Electrolytes. Russian Journal of Electrochemistry, V 38, N 9, pp. 981-986, 2002.]
2. Н.Д. Иванова, Г.В., Болдырев Е.И. Пименова К.Н., Сокольский, И.С. Макеева И.С./ Электрохимическое получение диоксида марганца из фторсодержащих электролитов// Журнал прикладной химии, 1998. Т71. С.1209-1211.