

УДК 544.4+544.7

КАТАШИНСЬКИЙ А. С., ХОМЕНКО В. Г., БАРСУКОВ В. З.,
ЧЕРНИШ О. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТУ ПОЛІПІРОЛ -
ШПІНЕЛЬ $NiCo_2O_4$

Мета. На основі результатів квантово-хімічних розрахунків пояснити експериментально установлений факт відновлення молекулярного кисню на ділянці поверхні поліпірола композиту поліпірол - шпінель $NiCo_2O_4$.

Методика. Методами прикладної квантової хімії виконані *ab initio* розрахунки електронної структури і рівноважних структурних параметрів молекулярного кластера композиту поліпірол-шпінель $NiCo_2O_4$ і адсорбційних комплексів.

Результати. Розраховані повні енергії молекулярного кластера складу $Ni_2Co_4O_{22}C_8N_2H_{28}$ і адсорбційних комплексів $Ni_2Co_4O_{22}C_8N_2H_{28} - O_2$, $Ni_2Co_4O_{22}C_{12}N_2H_{28} - O_2H$, $Ni_2Co_4O_{22}C_{12}N_2H_{28} - 2OH$, $Ni_2Co_4O_{22}C_{12}N_2H_{28} - H_2O_2H_2$, розподіл електронної густини між силовими центрами, зв'язками і атомними орбіталями. Крім того, розраховані рівноважні довжини адсорбційних зв'язків і енергії адсорбції.

Наукова новизна. Вперше показано, що на поверхні композиту поліпірол - шпінель $NiCo_2O_4$ на ділянці поліпірола кисень може відновлюватися по 4 – х електронному механізму.

Практична значимість. Отримані результати можуть бути використані при проведенні експериментальних досліджень по удосконаленню каталізаторів відновлення кисню на поверхні композиту поліпірол - шпінель $NiCo_2O_4$ та інших композитних матеріалів на основі оксидів перехідних металів і електропровідних полімерів.

Ключові слова: адсорбція, метод теорії функціонала густини, композит, поляризація.

Вступ. Значимість отриманих експериментальних результатів значною мірою залежить від їх успішної теоретичної інтерпретації. Квантово-хімічні розрахунки можуть забезпечити більш повну інформацію про особливості електронної структури речовини, в порівнянні з експериментальними методами.

Аналіз квантово-хімічних кластерних моделей корисний як для пояснення властивостей існуючих матеріалів, так і для прогнозування адсорбційних і каталітичних властивостей нових сполук.

Основою більшості квантово-хімічних методів розрахунків є одноелектронне наближення, яке називають методом молекулярних орбіталей (МО). При цьому кожному електрону системи приписують певну одноелектронну хвильову функцію, спін – орбіталь, ϕ , просторову частину якої (частину, яка залежить від координат електрона), ψ , називають МО. Повна багатоелектронна функція будується із окремих МО з урахуванням вимог антисиметрії відносно перестановок сукупності просторових і спінових координат довільно вибраної пари електронів (принцип Паулі).

Простий спосіб задовільнити принцип Паулі - це побудувати повну хвильову функцію досліджуваної системи у вигляді слейтеровського детермінанта Ψ , тобто антисиметризованого добутку спін – орбіталей. Молекулярні орбіталі визначають із варіаційного принципу мінімуму повної енергії системи:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

де \hat{H} – оператор повної енергії системи (оператор Гамільтона), E - повна енергія системи, Ψ - хвильова функція.

Варіаційний принцип приводить до рівнянь для МО - рівнянням самоузгодженого поля (СУП). Практично для знаходження МО використовують ще одне наближення, записуючи МО у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) [1].

В розглянутому однодетермінантному наближенні не враховується динамічна кореляція електронів, яка обумовлена кулонівським відштовхуванням між електронами.

До методів, які враховують ефекти електронної кореляції відноситься також метод теорії функціонала густини. Ключовим постулатом теорії функціонала густини є відмова від інтерпритації властивостей квантово - механічної системи мовою хвильової функції, яку неможливо спостерігати експериментально, і перехід до поняття про електронну густину, яка має чітко виражений фізичний зміст [2].

В [3] експериментальними дослідженнями було встановлено, що на поверхні композита поліпірол - шпінель NiCo_2O_4 може відбуватися відновлення молекулярного оксигену. Тому встановлення механізму перебігу каталітичної реакції відновлення оксигену на поверхні композита поліпірол - шпінель NiCo_2O_4 є актуальною задачею.

Постановка завдання. Для пояснення експериментально встановленого факту відновлення молекулярного оксигену на поверхні композитного каталізатора поліпірол - шпінель NiCo_2O_4 був вибраний кластер складу $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{28}$ (К66).

При побудові розрахункового молекулярного кластера використано два фрагменти шпінелі NiCo_2O_4 і два фрагменти поліпіролу. Як і в експериментальних дослідженнях [3], фрагмент поліпірола розміщувався між кластерами шпінелі NiCo_2O_4 таким чином, щоб поверхневі атоми шпінелі і атоми поліпірола локалізувалися в одній площині.

Квантово-хімічні *ab initio* розрахунки структурних параметрів і розподіл електронної густини в кластері і адсорбційних комплексах (АК) виконані з використанням комплексу програм [2]. В якості адсорбційних центрів Z вибрані дві пари атомів карбону C_{28} , C_{29} і C_{27} , C_{34} фрагмента поліпірола (рис.1.).

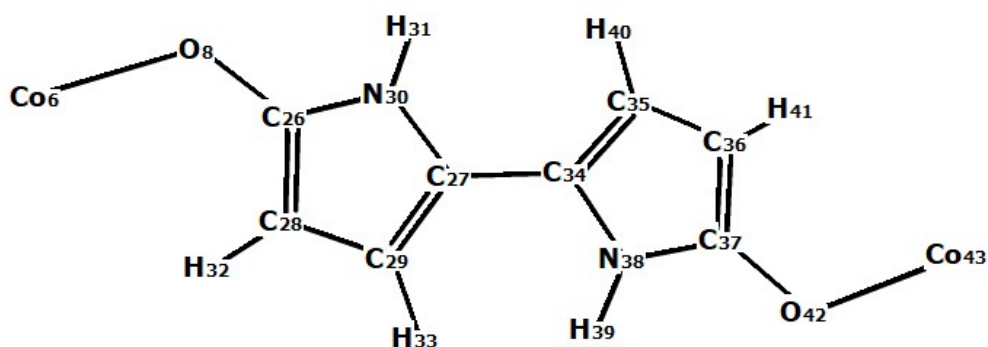


Рис.1. Фрагмент молекулярного кластера складу $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{28}$ композиту шпінель NiCo_2O_4 - поліпірол

Досліджувана реакція відновлення оксигену є складною каталітичною реакцією, яка складається із стадії утворення АК К66 - O_2 і проміжних стадій, що є наслідком включення до складу АК К66 - O_2 електронів і протонів.

Для обчислення ширини забороненої зони був використаний метод теорії функціонала густини [5, 6] з функціоналом B3LYP [7, 8], який враховує кореляцію електронів. Із результатів розрахунків слідує, що ширина забороненої зони в досліджуваному композиті $E_g = 1.959$ eV.

Механізм відновлення кисню. В АК К66 - O₂, який утворюється в процесі першої стадії каталітичної реакції відновлення оксисену



між атомами кисню молекули O_{2адс} і адсорбційними центрами (АЦ) C₂₇, C₃₄ і C₂₈, C₂₉ утворюються поляризовані адсорбційні зв'язки: форма адсорбції – двохцентрова місткова (див. табл.1., рис.2 а.).

Із результатів наведених в табл. 2 видно, що в АК К66 - O₂ поверхня композита є донором електронної густини по відношенню до адсорбованого оксисену, в результаті чого на O_{2адс} зміщується понад 0.5 е електронного заряду.

Під впливом електричного поля композита в адсорбованому оксигені відбуваються структурні зміни в зовнішніх молекулярних орбіталях: із двох наполовину заповнених граничних антизв'язувальних ВЗМО утворюється дві граничні 2p_π – MO* різної енергії: одна вільна НВМО і одна ВЗМО заповнена двома електронами зі спареними спінами. Отже, під впливом електростатичного поля поверхні композиту виродження знімається, і хемосорбований оксиген переходить із основного триплетного в збуджений синглетний стан.

Зміщена з поверхні кластера електронна густина Δq(O₂) розподіляється на вільній антизв'язувальній молекулярній орбіталі 2p_π-MO*, що є основною причиною активації молекули O_{2адс}. Кількісно активація проявляється у видовженні зв'язку O₆₇ – O₆₈ в O_{2адс} і зменшенні порядку зв'язку (див. табл. 1.).

Таблиця 1

Рівноважні довжини зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв'язків p(A-B) в АК К66- O₂, К66-O₂H, К66- 2ОН

Адсорбційні центри C ₂₈ , C ₂₉						
	Зв'язок O ₆₇ – O ₆₈		Зв'язок C ₂₈ – O ₆₇		Зв'язок C ₂₉ – O ₆₈	
Комплекси	r(O ₆₇ –O ₆₈)	p(O ₆₇ –O ₆₈)	r(C ₂₈ –O ₆₇)	p(C ₂₈ –O ₆₇)	r(C ₂₉ –O ₆₈)	p(C ₂₉ –O ₆₈)
К66-O ₂	1,499	0,913	1,485	0,801	1,483	0,832
К66-O ₂ H ⁺	2,470	-	1,402	1,048	1,420	0,904
К66-2ОН	2,606	-	1,383	0,903	1,381	0,883
Адсорбційні центри C ₂₇ , C ₃₄						
	Зв'язок O ₆₇ – O ₆₈		Зв'язок C ₂₇ – O ₆₇		Зв'язок C ₃₄ – O ₆₈	
Комплекси	r(O ₆₇ –O ₆₈)	p(O ₆₇ –O ₆₈)	r(C ₂₇ –O ₆₇)	p(C ₂₇ –O ₆₇)	r(C ₃₄ –O ₆₈)	p(C ₃₄ –O ₆₈)

Продовження таблиці 1

K66-O ₂	1,500	0,916	1,469	0,769	1,470	0,767
K66-O ₂ H	2,489	-	1,275	1,048	1,370	0,904
K66-2OH	2,631	-	1,428	0,868	1,417	0,895

Таблиця 2

Ефективні заряди на атомах кластера K66 і АК K66 - O₂, K66 - O₂H⁻ композита поліпірол-шпінель NiCo₂O₄

Атоми	Кластер K66	Центри адсорбції C ₂₈ , C ₂₉		Центри адсорбції C ₂₇ , C ₃₄	
		K66-O ₂	K66-O ₂ H ⁻	K66-O ₂	K66-O ₂ H ⁻
Co ₁	+1,804	+1,793	+1,781	+1,815	+1,794
Co ₆	+1,842	+1,843	+1,791	+1,863	+1,823
Ni ₁₈	+1,245	+1,256	+1,201	+1,240	+1,280
C ₂₇	+0,275	+0,288	+0,288	+0,534	+0,556
C ₂₈	-0,201	+0,111	+0,284	-0,153	-0,229
C ₂₉	-0,092	+0,143	+0,209	-0,111	-0,099
C ₃₄	+0,284	+0,288	+0,222	+0,531	+0,481
O ₆₇	-	-0,293	-0,864	-0,372	-0,846
O ₆₈	-	-0,346	-0,721	-0,368	-0,678
H ₆₉	-	-	+0,403	-	+0,347
Δq(O ₂)	-	-0,609	-1,585	-0,740	-1,524

Середні значення рівноважних відстаней між центрами адсорбції поліпірола відповідно дорівнюють $R(C_{27} - C_{34}) = 1.340 \text{ \AA}$ і $R(C_{28} - C_{29}) = 1.540 \text{ \AA}$. Наведені значення міжцентрових відстаней близькі до значень довжин зв'язків O – O молекули O₂ основному і збудженому станах.

Отже, в досліджуваній каталітичній реакції виконується один із принципів мультиплетної теорії А. Баландіна – принцип структурної відповідності.

В результаті перебігу другої стадії реакції:

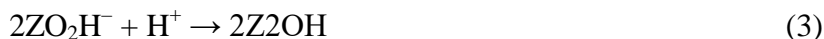


утворюється адсорбований на кластері аніон O₂H⁻, в якому електронна густина добавлених в комплекс двох електронів переважно розподіляється між атомами оксигену O₆₇, O₆₈ молекули O_{2адс}.

В адсорбційних комплексах внаслідок часткового зміщення електронної густини на адсорбати збільшуються позитивні заряди на активних центрах (АЦ) (C₂₇, C₃₄ і C₂₈, C₂₉), що є причиною зростання іонності і енергії адсорбційних зв'язків (табл. 2, 3).

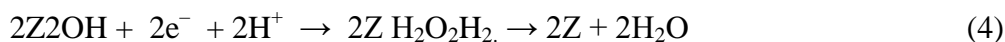
В АК K66 - O_{2адс}H⁻ внаслідок збільшення негативних зарядів на атомах O₆₇, O₆₈ відповідно зростає і електростатичне відштовхування між ними, тому міжцентрова відстань R(O₆₇-O₆₈) збільшується (табл.1.), що є причиною розриву зв'язку O₆₇-O₆₈ і розпаду аніона O_{2адс}H⁻ на атомарний оксиген і OH - групу (табл. 1, 2.).

В результаті перебігу 3 - ї стадії реакції каталітичного відновлення окисену:



на поверхні каталізатора утворюються дві OH – групи, які адсорбовані на різних АЦ (рис. 2б). Отже, в зв'язку із сильною активацією зв'язку O₆₇-O₆₈ в O₂адсН⁻ і його дисоціацією відсутня стадія утворення пероксиду гідрогену H₂O₂.

Процес відновлення окисену закінчується на стадії утворення комплексу K66-H₂O₂H₂:



Утворені молекули води десорбуються і локалізуються на відстані 2.240 Å від поверхні; енергія зв'язку з кластером ΔE_{адс} = 0,773 еВ. Таким чином, із наведених результатів квантово-хімічних розрахунків слідує, що процес відновлення окисену на каталізаторі шпінель NiCo₂O₄ – поліпірол може відбутися по 4-х електронному механізму в відповідності до рівняння:



Відмітимо, що енергія адсорбції адсорбатів -O₂, -O₂H⁻ на АЦ C₂₇, C₃₄ помітно перевищує енергію адсорбції на АЦ C₂₈, C₂₉ (табл. 3).

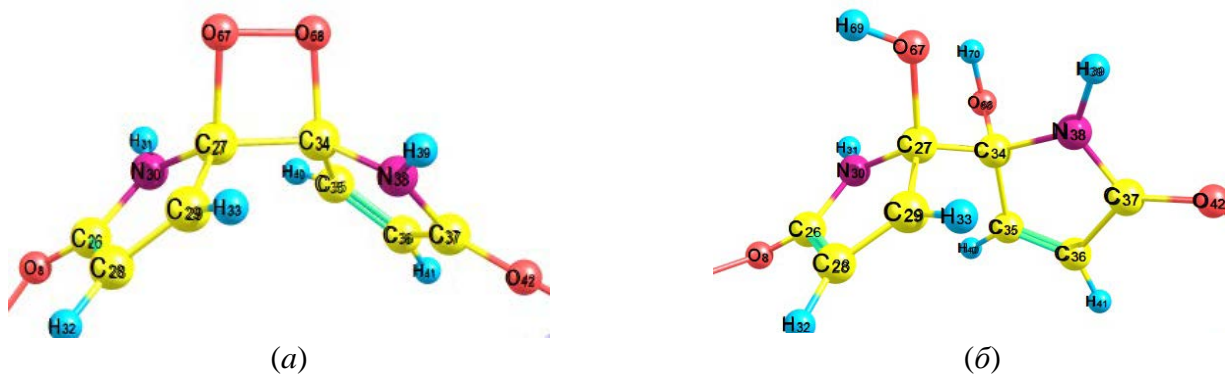


Рис.2. (а) – двохцентрова місткова форма адсорбції окисену; (б) - фрагмент оптимізованого комплексу K66-2OH

Таблиця 3

Енергії адсорбції ΔE_{адс}, еВ в АК K66-O₂, K66-O₂H⁻, K66-2H₂O

Енергія адсорбції	Центри адсорбції C ₂₈ , C ₂₉			Центри адсорбції C ₂₇ , C ₃₄			
	-O ₂	-O ₂ H ⁻	-2ОН	-O ₂	-O ₂ H ⁻	-2ОН	-2H ₂ O
ΔE _{адс}	5,714	13,061	14,647	7,547	17,681	14,312	0,773

Висновки. Каталітична активність композиту шпінель NiCo₂O₄ – поліпірол у випадку адсорбції окисену на адсорбційних центрах поліпірола визначається ступенем його

поляризації електричним полем шпінелі, і структурною відповідністю між геометричними параметрами композиту і кисню. Показано, що при адсорбції кисню на активних центрах кластера $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{28}$ відновлення кисню може відбуватися по 4-х електронному механізму. В зв'язку із сильною активацією зв'язку $\text{O}_{67}\text{-O}_{68}$ в $\text{O}_{2\text{адс}}\text{H}$ і його дисоціацією відсутня стадія утворення пероксиду гідрогену H_2O_2 .

Література

1. Минкин В. И. Теория строения молекул (оболочки)/Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. М. : – 1979. – 407 С.
2. Иванов В. В. Квантовая химия/ Иванов В. В., Слета Л. А. Харьков. Фолио. – 2007. – 443 с.
3. 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.
4. Schmidt M. W. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [et al.] // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14, N 11. – P. 1347–1363.
5. Baerends E. J. A quantum chemical view of density functional theory / E. J. Baerends, O. V. Gritsenko // *J. Phys. Chem. A*. – 1997. – Vol. 101, N 30. – P. 5383–5403.
6. Baerends E. J. A quantum chemical view of density functional theory / E. J. Baerends, O. V. Gritsenko // *J. Phys. Chem. A*. – 1997. – Vol. 101, N 30. – P. 5383–5403.
7. Арбузников А. В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции / А. В. Арбузников // *Журн. структ. химии*. – 2007. – Т. 48, Приложение. – С. S5–S38.
8. Becke A. D. Density functional thermochemistry. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648–5653.
9. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B*. – 1988. – Vol. 37, N 2. – P. 785–789.

BARSUKOV VIACHESLAV

barsukov.vz@knuud.com.ua

[ResearcherID: O-6308-2017](https://orcid.org/0000-0002-3041-2474)

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3041-2474>

Kiev National University of Technologies & Design

KATASHYNSKYI A.

katashynskiy.as@knuud.edu.ua

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8784-8690>

Scopus Author ID: 8590937900

Kiev National University of Technologies & Design

References

1. Minkin V. I, Simkin B. Ya., Minyaev R. M. (1979). *Teoriya stroeniya molekul (obolochki)*. [The theory of the structure of molecules (shells)]. -M. [in Russian].
2. Ivanov V. V., Sleta L. A. (2007). *Kvantovaya himiya*. [Quantum Chemistry]. Harkov. Folio. [in Russian].
3. Khomenko V. G., Lykhnytskyi K. V., Barsukov V. Z. (2013). Oxygen reduction at the surface of polymer/carbon and polymer/carbon/spinel catalysts in aqueous solutions. *Electrochim. Acta*. № 104. 391-399. [in English].
4. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *Comput. Chem.* №11(14). 1347–1363. [in English].
5. Baerends E. J., Gritsenko O. V. (1997). A quantum chemical view of density functional theory. *J. Phys. Chem.* №30(101). 5383-5403. [in English].
6. Arbuznikov A. V. (2007). *Gibridnye obmenno-korrelyatsionnye funktsionaly i potentsialy: razvitie kontseptsii*. [Hybrid exchange-correlation functionals and potentials: concept development]. *Zhurn. strukt. khimii*. № 48, Prilozhenie. 5-38. [in Russian].
7. Becke A. D. (1993). Density functional thermochemistry. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* №7 (98). 5648-5653. [in English].
8. Lee C., Yang W., Parr R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. №2 (37). 785-789. [in English].

KHOMENKO VOLODYMYR

v.khomenko@i.ua

[Scopus Author ID: 7004402598](https://orcid.org/0000-0003-0013-8010)

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0013-8010>

Kiev National University of Technologies & Design

CHERNYSH OKSANA

chernish.ov@knuud.edu.ua

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9402-1595>

Scopus Author ID: 56818919300

Kiev National University of Technologies & Design

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
ПОЛИПИРОЛ - ШПИНЕЛЬ NiCo_2O_4

КАТАШИНСЬКИЙ А. С., ХОМЕНКО В. Г., БАРСУКОВ В. З., ЧЕРНЫШ О.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. На основе результатов квантовохимических расчетов объяснить экспериментально установленный факт восстановления молекулярного кислорода на участке поверхности полипиррола композита полипиррол -шпинель NiCo_2O_4 .

Методика. Методами прикладной квантовой химии выполнены *ab initio* расчеты электронной структуры и равновесные структурные параметры молекулярного кластера композита полипиррол -шпинель NiCo_2O_4 и адсорбционных комплексов.

Результаты. Рассчитаны полные энергии молекулярного кластера состава $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{28}$ и адсорбционных комплексов $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{28}-\text{O}_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{28} - \text{O}_2\text{H}-$, $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{28} - 2\text{OH}$, $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{28} - \text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2$, распределение электронной плотности между силовыми центрами, связями и атомными орбиталями. Кроме того, рассчитаны равновесные длины адсорбционных связей и энергии адсорбции.

Научная новизна. Впервые показано, что на поверхности в композите полипиррол - шпинель NiCo_2O_4 на участке полипиррола кислород может восстанавливаться по 4 - х электронному механизму.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы при проведении экспериментальных исследований по усовершенствованию катализаторов восстановления кислорода на поверхности композита полипиррол - шпинель NiCo_2O_4 и других композитных материалов на основе оксидов переходных металлов и электропроводящих полимеров.

Ключевые слова: адсорбция, теория функционала плотности, композит, поляризация.

ADSORPTION PROPERTIES COMPOSITES OF POLYPYRROL-SPINEL
 NiCo_2O_4

KATASHYNSKYI A. S, KHOMENKO V. G., BARSUKOV V. Z., CHERNYSH O. V.

Kyiv National University of Technologies and Design

Objectives. To interpret the experimentally established fact of the reduction of molecular oxygen on the surface of the multilayered polypyrrole/spinel (NiCo_2O_4) composite using quantum chemical calculations.

Methodology. The adsorption of oxygen molecules on surfaces of polypyrrole/spinel (NiCo_2O_4) composite is studied using *ab initio* embedded cluster calculations.

Results. The total energies of the molecular cluster of the composition $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{28}$ and the adsorption complexes $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{28}-\text{O}_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{28}-\text{O}_2\text{H}-$, $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{28}-2\text{OH}$, $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{O}_{22}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{28}-\text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2$ were calculated. The electron density distribution between the power centers, bonds and atomic orbitals were determinate. In addition, the equilibrium lengths of adsorption bonds and adsorption energy of oxygen were clarified.

Originality. It was shown for the first time that in polypyrrole/spinel (NiCo_2O_4) composite oxygen can be reduced by four electronic mechanisms.

Practical significance. Practical significance. The obtained results can be used in experimental studies of catalytic activity of polypyrrole/spinel (NiCo_2O_4) composite and other composite materials based on transition metal oxides and electrically conductive polymers.

Key words: adsorption, electron density, composite, polarization.