

УДК 678.745.2+544

А.С. КАТАШИНСЬКИЙ, К.В. ЛИХНИЦЬКИЙ, В.Г. ХОМЕНКО, В.З. БАРСУКОВ

Київський національний університет технологій та дизайну

**МЕХАНІЗМ ВІДНОВЛЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСНЮ НА ПОВЕРХНІ  
ОКСИДНОНІКЕЛЕВОГО КАТАЛІЗАТОРА**

З метою виявлення електронних чинників, що впливають на активність досліджуваного каталізатора, були виконані *ab initio* квантово-хімічні розрахунки електронної структури молекулярного кластера  $Ni_2O_8$  і адсорбційних комплексів з використанням формалізму самоузгодженого поля МО ЛКАО Хартрі-Фока-Рутана в базисі STO-3G функцій Гауса. Енергія електронної кореляції в досліджуваних структурах обчислювалась з використанням теорії збурень другого порядку Моллера-Плесета. Показано, що обчислені значення енергії адсорбції сумірні з їх експериментальними значеннями, що свідчить про адекватний вибір методу розрахунків. Запропоновано пояснення протікання каталітичної реакції відновлення кисню в середньому за 3-х електронному механізмі, що підтверджується результатами експериментів на оксиднонікелевих каталізаторах.

**Ключові слова:** молекулярний кластер, адсорбційний комплекс, електронна кореляція, поляризаційні *d*-функції, теорія збурень.

Кисень є дешевим, ефективним і доступним окислювачем, який знайшов широке розповсюдження в живій природі. Особливість ситуації, яка склалася в електрохімічній енергетиці, полягає в тому, що в електрохімічних перетворювачах енергії використовується не кисень, а інші рідинні і тверді окислювачі, які значно поступаються кисню по розповсюдженню та собівартості. Для змінення такого стану і значного розширення сфери використання паливних елементів та повітряно-металічних батарей необхідно розробити недорогі, доступні та ефективні каталізатори відновлення кисню, які можуть замінити існуючі каталізатори на основі благородних металів (Pt, Pd, Ag).

**Об'єкти та методи дослідження**

В комплексах і кристалах перехідних металів під впливом кристалічного поля відбувається деформація електронної хмари перехідного металу і розщеплення енергетичних рівнів атомних *d*-атомних орбіталей (*d*-АО). Особливості розщеплення вихідного енергетичного *d*-рівня і заселення *d*-АО електронами залежить від симетрії комплексу, природи перехідного металу та сили кристалічного поля лігандів.

В октаедричному полі лігандів *d*-АО катіона перехідного металу розділяються на дві групи різної енергії ( $E_{t_{2g}}$ ,  $E_{e_g}$ ) та симетрії: симетрії  $e_g[dz^2, dx^2-y^2]$  і  $t_{2g}[dxy, dxz, dyz]$ . Різниця енергій  $E_{t_{2g}} - E_{e_g} = \Delta$  називається енергією стабілізації кристалічним полем (ЕСКП).

В випадку сферичного поля негативних зарядів, діючих на атом перехідного металу, його енергетичний *d*-рівень лежить вище, ніж в ізольованому атомі на величину  $E_0$ . В реальному комплексі або твердому тілі кристалічне поле має симетрію нижчу за сферичну. Розщеплення відбувається таким чином, що середня енергія утворених енергетичних рівнів залишається рівною  $E_0$  в сферичному полі. Якщо центральний іон оточений шістьма лігандами, розміщених по осям октаедра, то відбувається відштовхування їх електронів від електронів *d*-АО симетрії  $e_g [dz^2 \text{ і } dx^2-y^2]$  [1, 2].

Під впливом сил відштовхування енергія  $E_{e_g}$  орбіталей  $dz^2$  і  $dx^2-y^2$  підвищується в порівнянні з енергією вихідного 5-ти кратно виродженого енергетичного *d*-рівня, а *d*-АО симетрії  $t_{2g} [dxy, dxz, dyz]$  стають більш енергетично вигідними (рис. 1). При заповненні першими *d*-електронами нижніх *dxy*, *dxz* і *dyz* орбіталей в октаедричному полі відбувається зниження енергії в порівнянні із сферичною конфігурацією. При зниженні симетрії (зменшенні координаційного числа катіона) значення ЕСКП

зменшується. Тому атоми перехідних металів на поверхні при різних процесах будуть намагатися збільшити координаційне число. Прикладом таких процесів є адсорбція [1, 2].

Розділення енергії між  $t_{2g}$  і  $e_g$ -орбіталями теорія кристалічного поля пояснює електростатичним відштовхуванням між d-елекtrонами металу і електронами лігандів. Теорія молекулярних орбіталей розділення енергії d-АО металу пояснює утворенням ковалентного зв'язку: чим вищий ступінь перекриття d-АО і орбіталей лігандів, тим більшою є енергія розщеплення  $\Delta$  [2, 3].

Зміна реакційної здатності молекул в координаційній сфері іона перехідного металу залежить від його хімічної природи та стану окислення. Елементи перехідних металів здатні утворювати стабільні сполуки в різних ступенях окислення та можуть змінювати ступінь окислення в ході каталітичної реакції. В результаті взаємодії з іоном перехідного металу відбувається деформація адсорбованої молекули та дестабілізація внутрімолекулярних зв'язків. Багатоорбітальний характер взаємодії між іоном перехідного металу і лігандами надає йому можливість утворювати як сігма ( $\sigma$ )-, так і пі ( $\pi$ )-зв'язки, що має важливе значення в визначенні каталітичних властивостей перехідних металів та їх сполук.

У поверхневого катіона оксиду перехідного металу може бути відсутнім один і більше кисневих лігандів. Такий катіон буде координаційно-ненасиченим. Вільна енергія координаційно-ненасиченого катіона металу симбатно зростає з його координаційною ненасиченістю.

Координаційно-ненасичений катіон буде хімічно активним, тому що він може утворювати зв'язки з адсорбованими молекулами і брати участь у перенесенні заряду. В гетерогенному каталізі обмін валентними електронами між реагентами здійснюється через каталізатор і за участі електронів каталізатора.

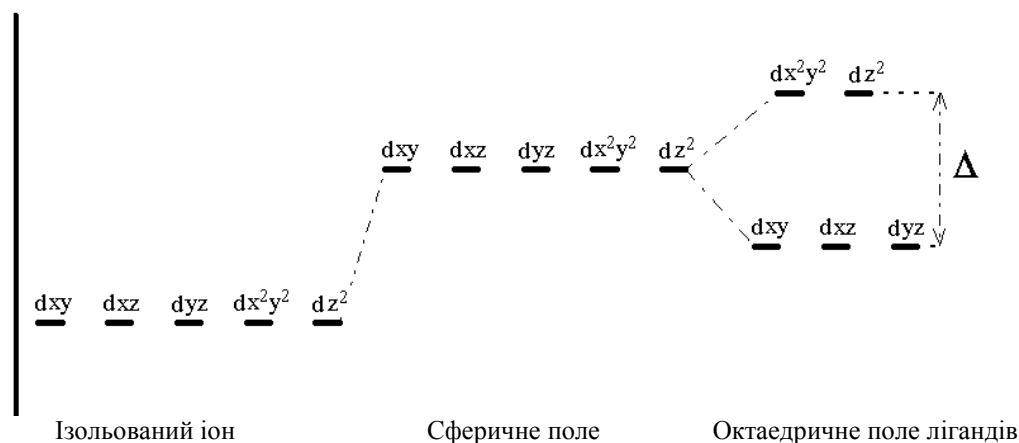


Рис. 1. Діаграма рівнів енергій d-орбіталей ізолюваного іона металу, гіпотетичного комплексу в сферичному електричному полі і в полі октаедричної симетрії

В представленій статті квантово-механічним методом МО ЛКАО Хартрі-Фока-Рутана досліджуються умови каталітичного відновлення кисню на поверхні стехіометричного і нестехіометричного каталізатора Ni.

**Постановка завдання**

Електровідновлення є важливою реакцією електрокаталізу, яка може бути використана в низькотемпературних паливних елементах та метал-повітряних ХДС. Процес електровідновлення кисню в кислому середовищі може проходити по двом основним механізмам:

(1) з утворенням перекисі водню (2-х електронний механізм)

в кислому середовищі:  $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$ ;

в лужному:  $O_2 + 2H_2O + 2e^- = H_2O_2 + 2OH^-$ ;

(2) з утворенням води (4-х електронний механізм)

в кислому середовищі:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ .

в лужному:  $O_2 + 4H_2O + 4e^- = H_2O + 4OH^-$ ;

Вказані процеси реалізуються на поверхні каталізаторів, при цьому найбільш ефективними, на жаль, є каталізатори на основі дорогоцінних металів (Pt, Pd, Ag та ін.), що стримує їх широке практичне застосування. Відомо, що деякі перехідні метали (Ni, Co, Mn) та їх сполуки також демонструють певну каталітичну активність щодо реакції відновлення кисню, але механізм їх дії вивчено явно не достатньо. Метою даної статті є квантовохімічний аналіз механізму відновлення молекулярного кисню, головним чином на прикладі оксидно-нікелевого каталізатора.

**Результати та їх обговорення**

Нами були виконані ab initio квантово-хімічні розрахунки електронної структури молекулярного кластера  $Ni_2O_8$  і адсорбційних комплексів (АК) складів  $Ni_2O_8-O_2$ ,  $Ni_2O_8-O_2H$ ,  $Ni_2O_8-H_2O_2H$ ,  $Ni_2O_8-H_2O_2$ , одноцентрової зігнутої форми адсорбції молекулярного кисню та адсорбатів- $O_2H^-$ ,  $-H_2OH^-$ ,  $-H_2O_2$ , з використанням формалізму самоузгодженого поля МО ЛКАО Хартрі-Фока-Рутана в базисі STO-3G функцій Гауса [4–6, 8]. Електрони остовів і релятивістські поправки враховувалися шляхом використання релятивістського компактного ефективного потенціалу, побудованого на числових хвильових функціях Дірака-Фока (псевдопотенціал Stevens-Basch-Krauss-Jasien-Gundari) [6]. В набори базисних функцій, які описують стани атомів кисню і нікелю, були включені поляризаційні d - функції.

Значна частина оксидів перехідних металів мають магнітні властивості. У магнітно-активних оксидах електронні кореляції настільки значні, що протидіють делокалізації d-електронів. Кристалічний NiO відноситься до групи матеріалів, в яких d-електрони сильно корегують між собою [7]. Енергія електронної кореляції в досліджуваних структурах обчислювалась з використанням теорії збурень другого порядку Моллера-Плесета [5, 6]. Відмітимо, що на необхідність враховувати кореляційні ефекти при обчисленні енергії адсорбції відмічається в [7]. Обірвані зв'язки атомів кисню в АК замикалися атомами гідрогену, які розміщуються у вузлах кристалічної ґратки.

В якості адсорбційного центру (Z) вибраний катіон  $Ni_1$  площини (001) (рис. 2). В АК вісь молекули  $O_2$  розташована у вертикальній площині на висоті 1,6 Å паралельно зв'язку  $Ni_1-O_2$  кристалічної ґратки. В моделі A) атоми кисню адсорбатів рівновіддалені від поверхневих атомів  $Ni_1$  і  $O_2$ . В моделі B) кут між зв'язками  $Ni_1-O_2$  і  $O_{21}-O_2$  дорівнює 90°.

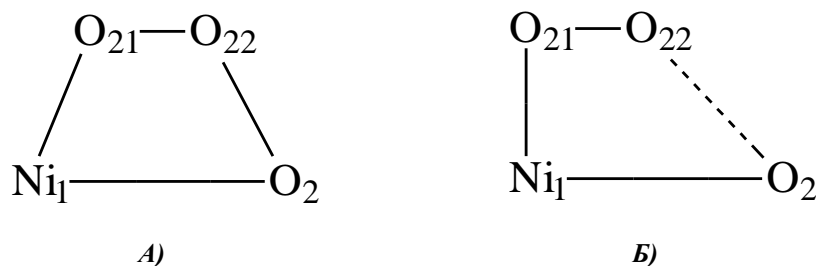


Рис. 2. Моделі одноцентрової зігнутої форми адсорбції молекули кисню

Квантово-хімічні розрахунки виконано при незмінних міжатомних відстанях в об'ємі кристалічної ґратки, числові значення яких узяті з [9]. Довжини зв'язків R(O-O) в адсорбатах взяті рівними 1,4 і 1,475 Å. Довжина зв'язків R(O-O)=1,475 Å відповідає довжині зв'язку O-O в молекулі H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [10]. Розрахунки електронної структури адсорбційних комплексів виконано при значеннях зарядів комплексів q = 0, -1e.

Енергія адсорбції  $\Delta E_{\text{адс}}$  розраховувалась як різниця повної енергії адсорбційного комплексу E(АК) і суми енергій кластера E(КЛ) і адсорбата E(АД):

$$\Delta E_{\text{адс}} = E(\text{АК}) - [E(\text{КЛ}) - E(\text{АД})] \quad (3)$$

Результати розрахунків зібрані в таблицях 1, 2, 3, 4, 5.

Із даних результатів розрахунків слідує, що O<sub>2адс</sub> відносно поверхні каталізатора є акцепторним адсорбатом, тому атоми кисню мають негативні заряди (табл.1).

Значної величини заряди на атомах кристалічної ґратки свідчать про високий ступінь іонності внутрікристалічних зв'язків Ni-O та здатність кристалу створювати сильне електростатичне поле.

Наявність на атомах Ni<sub>1</sub> і O<sub>21</sub> адсорбційних зв'язків Ni<sub>1</sub>-O<sub>21</sub> значної величини електричних зарядів та ненульові значення порядків зв'язків  $\rho(\text{Ni}_1\text{-O}_{21})$  вказує на змішаний іон-ковалентний характер утворених адсорбційних зв'язків (табл. 1, 2). Окрім іон-ковалентного зв'язку з катіоном нікелю, атоми кисню адсорбатів утворюють ковалентні зв'язки з поверхневим атомом кисню кристалічної ґратки, про що свідчать значної величини порядки зв'язку  $\rho(\text{O}_2\text{-O}_{22})$  (табл. 2).

Таблиця 1. Заряди на атомах молекулярного кластера Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub> і адсорбційних комплексівNi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Атоми	Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -O <sub>2</sub> , q = 0	Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -O <sub>2</sub> H <sup>-</sup> , q = -1	Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sup>-</sup> , q = -1	Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , q = 0
Ni <sub>1</sub>	+0,3926	+0,6298	+0,5861	+0,4198	+0,5296
O <sub>2</sub>	-0,4709	-0,3931	-0,3930	-0,2467	-0,2201
Ni <sub>3</sub>	+0,3519	+0,4525	+0,3188	+0,1655	+0,4339
O <sub>4</sub>	-0,4709	-0,3903	-0,4878	-0,4579	-0,5386
O <sub>5</sub>	-0,3633	-0,3172	-0,3366	-0,3249	-0,4341
O <sub>6</sub>	-0,3833	-0,3053	-0,2799	-0,3089	-0,3445
O <sub>7</sub>	-0,3875	-0,4206	-0,4307	-0,4083	-0,1613
O <sub>8</sub>	-0,2028	-0,2104	-0,2363,	-0,2438	-0,1806
O <sub>9</sub>	-0,2295	-0,2853	-0,3282	-0,3110	-0,3079
O <sub>10</sub>	-0,2295	-0,2216	-0,3573	-0,3331	-0,4311
O <sub>21</sub>	-	-0,4219	-0,3678	-0,4467	-0,3447
O <sub>22</sub>	-	-0,1639	-0,2634	-0,3552	-0,2346
$\Delta q(\text{O}_2)$	-	-0,5858	-0,6312	-0,8019	-0,5793

Зміщення значної величини електронної густини з кристалу на адсорбовану молекулу енергетично невигідно, тому що при цьому виникає сильне кулонівське відштовхування між надлишковими електронами молекули. Аналогічно переміщенню заряду від молекули на катіон протидіє кулонівське відштовхування між надлишковими електронами поверхневого катіона. Описані процеси перетікання зарядів в досліджуваних адсорбційних комплексах відбуваються одночасно і в протилежних напрямках, тому має місце часткова компенсація. Із наведеного слідує, що даже при незначному сумарному переміщенні зарядів можливий значний перерозподіл електронної густини між атомними і молекулярними орбіталами.

В досліджуваних комплексах зміщена з поверхні в результаті оберненої дативної  $d\pi-2p\pi^*$  взаємодії d-електронна густина  $\Delta q(O_2)$  розподіляється на антизв'язувальні  $2p\pi^*$  - МО адсорбованої молекули  $O_{2адс}$ , що є однією із причин дестабілізації зв'язку O-O та стабілізації зв'язку між  $O_{2адс}$  та катіоном нікелю.

В ряді адсорбційних комплексів  $Ni_2O_8-O_2$ ,  $Ni_2O_8-O_2H^-$ ,  $Ni_2O_8-H_2O_2H^-$  зростає величина зміщеного заряду  $\Delta q(O_2)$  з поверхні на адсорбовані молекули та антибатно зменшується порядок зв'язку  $p(O-O)$ , що вказує на посилення дестабілізації зв'язку O-O в адсорбатах (табл. 1, 2).

Таблиця 2. Довжини зв'язків R(A-B), Å та відповідні їм порядки зв'язків  $p(A-B)$  в адсорбційних комплексах  $Ni_2O_8-O_2$ ,  $Ni_2O_8-O_2H^-$ ,  $Ni_2O_8-H_2O_2H^-$ ,  $Ni_2O_8-H_2O_2$

Модель А

Адсорбційні комплекси	R(O-O)	p(O-O)	R(Ni <sub>1</sub> -O <sub>21</sub> )	p(Ni <sub>1</sub> -O <sub>21</sub> )	R(O <sub>2</sub> -O <sub>22</sub> )	p(O <sub>2</sub> -O <sub>22</sub> )
$Ni_2O_8-O_2$	1,4	1,0120	1,6370	0,6860	1,6370	0,9150
$Ni_2O_8-O_2H^-$	1,4	0,9360	1,6370	0,5570	1,6370	0,6940
$Ni_2O_8-H_2O_2H^-$	1,4	0,4740	1,6370	0,4580	1,6370	0,3750
$Ni_2O_8-H_2O_2$	1,475	0,9400	1,6290	0,2390	1,6290	0,5240

Модель Б

Адсорбційні комплекси	R(O-O)	p(O-O)	R(Ni <sub>1</sub> -O <sub>21</sub> )	p(Ni <sub>1</sub> -O <sub>21</sub> )	R(O <sub>2</sub> -O <sub>22</sub> )	p(O <sub>2</sub> -O <sub>22</sub> )
$Ni_2O_8-O_2$	1,4	1,0290	1,6000	0,6820	1,7420	0,8290
$Ni_2O_8-O_2H^-$	1,4	0,9830	1,6000	0,6820	1,7420	0,4270
$Ni_2O_8-H_2O_2H^-$	1,4	0,7720	1,6000	0,2880	1,7420	0,1775
$Ni_2O_8-H_2O_2$	1,475	0,9140	1,6000	0,2920	1,7420	0,3130

Зменшення порядків адсорбційних зв'язків  $p(Ni_1-O_{21})$ ,  $p(O_2-O_{22})$  між атомами кисню адсорбатів -  $O_2$ ,  $N-O_2H^-$ ,  $-H_2OH^-$  і поверхневими атомами  $Ni_1$  і  $O_2$  в комплексах  $Ni_2O_8-O_2H^-$ ,  $Ni_2O_8-H_2O_2H^-$  в порівнянні з відповідними зв'язками в АК  $Ni_2O_8-O_2$  (табл. 2) пояснюється перетіканням електронної густини на новоутворені зв'язки O-H.

Обчислена енергія зв'язку між адсорбатом і поверхнею кластера NiO з урахуванням і без урахування електронної кореляції в більшості випадків помітно відрізняється, що вказує на доцільність врахування електронної кореляції при обчисленні енергії адсорбції на поверхні оксида нікеля (табл. 3, 4).

Із результатів розрахунків слідує, що на поверхні каталізатора можуть утворюватися стабільні адсорбційні комплекси  $Ni_2O_8-O_2$ ,  $Ni_2O_8-O_2H^-$ ,  $Ni_2O_8-H_2OH^-$ , в яких енергія зв'язку між поверхнею і адсорбатами сумірна з експериментальними даними (0,5 – 8 eV, табл. 4). Утворена в результаті послідовного ряду реакцій молекула  $H_2O_2$  десорбується з поверхні:  $ZO_2H_2 \rightarrow Z + H_2O_2$ .

Отже, на основі наведених даних відновлення кисню по 2-х електронному механізму може відбутися в результаті перебігу реакцій :

- 1)  $Z + O_2 \rightarrow ZO_2$ ,
- 2)  $ZO_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow ZO_2H^-$ ,
- 3)  $ZO_2H^- + H^+ \rightarrow ZO_2H_2$ ,
- 4)  $ZO_2H_2 \rightarrow Z + H_2O_2$ .

Таблиця 3. Енергія електронної кореляції Et та повна енергія різних молекулярних кластерів без E(0) та з E(2) врахуванням енергії електронної кореляції, атомні одиниці енергії (а.о.е.)

Кластери	Модель А)			Модель Б)		
	E(0)	E(2)	Et	E(0)	E(2)	Et
Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-461,1177	-1,5932	-462,7108	-	-	-
Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -O <sub>2</sub>	-492,1983	-1,8481	-494,0464	-492,1609	-1,8549	-494,0188
Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -O <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	-492,6467	-1,8226	-494,4693	-492,6069	-1,8386	-494,4455
Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	-493,5044	-1,9421	-495,4465	-493,5224	-1,9058	-495,4281
Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-492,9472	-1,8615	-494,8086	-493,1108	-1,8625	-494,9733

Значне зменшення енергії адсорбційних зв'язків в моделі Б в порівнянні з моделлю А пояснюється зменшенням ковалентної взаємодії між атомом кисню O<sub>22</sub> молекули O<sub>2</sub>адс і атомом O<sub>2</sub> кристалічної ґратки (табл. 2 – 4).

Таблиця 4. Енергії адсорбції ΔEадс, eВ адсорбатів -O<sub>2</sub>, -O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>

Адсорбати	Модель А			Модель Б		
	-O <sub>2</sub>	-O <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	-H <sub>2</sub> OH <sup>-</sup>	-O <sub>2</sub>	-O <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	-H <sub>2</sub> OH <sup>-</sup>
Енергія адсорбції	-3,1006	-1,2680	-3,5329	-2,0832	-0,1850	-3,9346
	-4,8978*	-2,7201*	-6,9522*	-1,3387*	-2,0748*	-6,4515*

\*- енергія адсорбції з урахуванням енергії електронної кореляції

Відомо, що поверхня гетерогенного каталізатора не є однорідною, тобто на поверхні каталізатора одночасно існують адсорбційні центри, які мають різну електрон-донорну здатність і створюють з атомами адсорбатів адсорбційні зв'язки різної міцності.

Для інтерпретації експериментальних даних по електровідновленню кисню на поверхні кристалічного каталізатора NiO необхідно допустити існування одночасного перебігу реакцій електровідновлення кисню по 2-х і 4-х електронному механізмах, які можуть реалізуватися на адсорбційних центрах з різними властивостями.

Однією із причин, із-за якої на поверхні утворюються адсорбційні центри різної активності, можуть бути дефекти в аніонній підґратці.

В табл.5. наведені розраховані нами енергії адсорбційних зв'язків адсорбатів -O<sub>2</sub>, -O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> на поверхні кластера з дефектом в аніонній підґратці. Видно, що енергії адсорбційних зв'язків на поверхні нестехіометричного кластера (табл. 5) в більшості випадків більші за енергії відповідних зв'язків на поверхні бездефектного кластера. Показано, що утворена в результаті перебігу ряду реакцій етиленоподібна структура H<sub>2</sub>OOH<sub>2</sub> десорбується з поверхні з послідовним розпадом на дві молекули води:



Таблиця 5. Енергії адсорбції  $\Delta E_{\text{адс}}$ , eВ адсорбатів  $-\text{O}_2$ ,  $-\text{O}_2\text{H}^-$ ,  $-\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $-\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$   
на кластері з дефектом в аніонній підгратці

Адсорбати	$-\text{O}_2$	$-\text{O}_2\text{H}^-$	$-\text{H}_2\text{O}_2$	$-\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$
Енергія адсорбції	-3,7223*	-6,6039*	-6,0597*	-10,6121*

Відновлення кисню по 4-х електронному механізму може відбутися в результаті перебігу реакцій:

- 1)  $Z + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZO}_2$ ,
- 2)  $\text{ZO}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{ZO}_2\text{H}^-$ ,
- 3)  $\text{ZO}_2\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow Z \text{H}_2\text{O}_2$ ,
- 4)  $Z \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$
- 5)  $Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ,
- 6)  $Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2 \rightarrow Z + \text{H}_2\text{OH}_2\text{O}$ ,
- 7)  $\text{H}_2\text{O} \text{O} \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### Висновки

1. Показано, що обчислені значення енергії адсорбції сумірні з їх експериментальними значеннями, що свідчить про адекватний вибір модельного молекулярного кластера та методу розрахунків.

2. Обчислена енергія зв'язку між адсорбатом і поверхнею каталізатора в більшості досліджуваних комплексів значно збільшується, що вказує на необхідність врахування енергії електронної кореляції при обчисленні енергії адсорбції.

3. Існування на поверхні адсорбційних центрів, які утворюють з адсорбатами зв'язки різної енергії, забезпечує перебіг каталітичних реакцій по відновленню кисню як по 2-х, так по 4-х електронному механізму.

Таким чином, в середньому це може відповідати формально трьохелектронному механізму відновлення кисню на поверхні оксиднонікелевого каталізатору, на що вказують проведені нещодавно експериментальні дослідження [11].

#### Список використаної літератури

1. Оргел Л. Е. Введение в химию переходных металлов (теорий поля лигандов) / Оргел Л. Е. [под ред. М.Е. Дяткиной] – М.: «Мир», 1964. – 210 с.
2. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / Берсукер И.Б. – Л.: «Химия», 1976. – 351 с.
3. Г. Хенрици-Оливе. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливе, С. Оливе – М.: «Мир», 1980. – 421 с.
4. Маррел Дж. Химическая связь / Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. – М.: «Мир», 1980. – 382с.
5. Фудзинага С. Метод молекулярных орбит / Фудзинага С. – М.: «Мир», 1983. – 461 с.

6. Krauss M. Effective potentials in molecular quantum chemistry / Krauss M., Stevens W.J. // *Ann.Rev.Phys.Chem.* – 1984. – V. 35 – p. 357-385.
7. Thorpe B. J. Chemisorption Theory and the surface molecule. / Thorpe B. J. // *Surface Science* – 1972. – V. 33 – p. 306.
8. Вонсовский С.В. Квантовая физика твердого тела. / Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. – М.: «Наука» – 1983. – 336 с.
9. Физико-химические свойства окислов / под ред. Г. В.Самсонова – М.: – 1969. – 456 с.
10. А.Ю. Садыкова. Диаграммы линий ядерного магнитного изокранирования связей О-О, О-Н и магнитные свойства второго порядка молекулы  $H_2O_2$  / А.Ю. Садыкова, Р.М. Аминова // *Теоритическая и экспериментальная химия* – 1986. – №4, т.22. – с. 482-486
11. V.G. Khomenko. 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 – in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.019>

Стаття надійшла до редакції / Article received: 26.06.2013

#### **Механизм восстановления молекулярного кислорода на поверхности оксидоникелевого катализатора**

Каташинський А.С., Лихницький К.В., Хоменко В.Г., Барсуков В.З.  
*Київський національний університет технологій і дизайну*

С целью выявления электронных факторов, которые влияют на активность исследуемого катализатора, были выполнены ab initio квантово-химические расчеты электронной структуры молекулярного кластера  $Ni_2O_8$  и адсорбционных комплексов с использованием формализма самосогласованного поля МО ЛКАО Хартри-Фока-Рутана в базе STO-3G функции Гаусса. Энергия электронной корреляции в исследуемых структурах вычислялась с использованием теории возмущений второго порядка Моллера-Плесета. Показано, что вычисленные значения энергии адсорбции соизмеримы с их экспериментальными значениями, что свидетельствует об адекватном выборе метода расчетов. Предложено объяснение протекания каталитической реакции восстановления кислорода в среднем по 3-х электронному механизму, что подтверждается результатами экспериментов на оксидоникелевых катализаторах.

**Ключевые слова:** молекулярный кластер, адсорбционный комплекс, электронная корреляция, поляризационные d - функции, теория возмущений.

#### **Influence of polyatomic dopants on physical-chemistry properties of polyaniline**

Katashinskiy A., Lykhnytskyi K., Khomenko V., Barsukov V.  
*Kyiv National University of Technologies and Design*

The present paper describes ab initio quantum-chemical calculations of electronic structure of molecular cluster  $Ni_2O_8$  and adsorption complexes using formalism of the self-congruent field of MO LCAO Henry-Folk-Rutan based on STO-3G functions of Gausse. Calculations were performed in order to research electronic factors which influencing on the activity of the investigated catalyst. Energy of electronic correlation was calculated for the investigated structures using perturbation theory of the second order Moller-Plesset. It has been shown that the calculated values of adsorption energy correlate well with their experimental one. Our data confirm the adequacy of calculation method. A explanation of an average of catalytic 3-electron electroreduction of oxygen was proposed. Such mechanism is confirmed by the experimental data.

**Keywords:** molecular cluster, adsorption complex, electronic correlation, d-functions of polarization, perturbation theory.