

С.А. КОРНІЙ, канд. техн. наук, ФМІ НАНУ,
В.І. ПОХМУРСЬКИЙ, Член-кор. НАНУ, докт. техн. наук, ФМІ НАНУ,
В.І. КОПИЛЕЦЬ, канд. хім. наук, ФМІ НАНУ, м. Львів

МОДЕЛЮВАННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ТА КОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІНАРНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ПЛАТИНИ НА КАТОДАХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Методами молекулярно-динамічного моделювання та квантово-хімічного розрахунку теорії функціоналу густини DFT і напівемпіричного методу PM6 досліджено процес взаємодії молекулярного і атомарного кисню з поверхнею бінарного нанокластера $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ нанесеного на моно шарову графітову підкладку. Моделювання виконували у середовищі молекул води при робочій температурі 353 K. Показано, що трьохкоординатні центри електрохімічного відновлення, утворені атомами платини є найбільш реакційно здатними для адсорбції кисню. Теоретично досліджено послідовність багатостадійного процесу взаємодії молекулярного кисню з поверхнями нанокластера із розділенням на хімічну та електрохімічну складову. Показано визначальну роль легуючого компонента (кобальту) у формуванні підвищеної реакційної здатності поверхневого шару бінарного нанокластера платина-кобальт.

A realistic molecular dynamics simulation and quantum chemical semiempirical PM6 and ab initio DFT study has been performed to consider the oxygen reduction reaction on platinum-cobalt binary nanoclusters on a monolayer graphite substrate. The calculations were carried out in water molecules environment and at the ambient temperature 353 K. The fact of surface enrichment with strained Pt was found as well as surface 3-fold site electron densities were calculated as most favorable positions of molecular oxygen reaction centers. The oxygen reduction reaction was decomposed into all possible stages, including electron transfer. The binary nanocluster $\text{Pt}_{37}\text{Co}_{18}$ was found to have more effective influence in the acceleration of the limiting reaction to improve the efficiency of low temperature fuel cells.

Низькотемпературні паливні комірки з полімерною протонопровідною мембраною є перспективними, ефективними та екологічно чистими перетворювачами хімічної енергії в електричну. На анодах таких комірок відбувається окислення водню, метанолу або іншого дешевого палива, вивільняються електрони із здійсненням зовнішньої електричної роботи, а також протони, що мігрують до катода і взаємодіють там з відновленим киснем. Каталітична реакція відновлення кисню є найповільнішим процесом і суттєво обмежує функціонування паливних комірок. Тому протягом останнього часу прикладаються значні зусилля для покращення або заміни сучасного покоління платинових каталізаторів для підвищення швидкості відновлення кисню на ка-

тоді. Експериментально встановлено, що бінарні наночастинки платини з перехідними металами, зокрема залізом, кобальтом або нікелем суттєво сприяють такому підвищенню [1]. Однак дотепер не цілком зрозумілий механізм активації процесу відновлення кисню на подібних наночастинках, зокрема послідовність елементарних хімічних та електрохімічних стадій цього відновлення. Хоча в цьому напрямку прикладаються значні зусилля [2 – 4].

Тому метою даної роботи було комп'ютерне моделювання деяких каталітичних властивостей перспективних бінарних наночастинок платини з кобальтом, залізом, хромом та нікелем, нанесених на графітову підкладку, у водному середовищі при робочій температурі 353 К, а також квантово-хімічний розрахунок отриманих стабільних структур та елементарних стадій відновлення кисню на поверхні нанокластера платина-кобальт.

Комп'ютерна модель та розрахункові методи. Молекулярно-динамічне моделювання здійснювали із стандартними міжатомними потенціалами Ленарда-Джонса програми HYPERCHEM (версія 6) [5]. Електронну та атомну структури бінарних нанокластерів досліджували за допомогою напівемпіричного методу PM6 [6] і уточнювали з використанням самоузгодженого методу теорії функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) з обмінно-кореляційним функціоналом B88–LYP і базисним набором дубль-зета з валентною поляризацією DZVP, занесених у програму StoBe2008 [7].

Розглядали 55-атомні високосиметричні ікосаедричні нанокластери в оточенні середовища з 333 молекул води, причому нанокластер розташовувався поверхнею (111) на одношаровій графітовій підкладці C_{62} . Для отриманої моделі розраховували електронні характеристики, зокрема електронні густини у високоенергетичних 3-координатних хемосорбційних положеннях поверхні (111). Далі вивчали шляхи реакцій із визначенням кінетичних параметрів (енергій активації та предекспонентних множників) для можливих елементарних стадій хімічної та електрохімічної взаємодії кисню з поверхнями (111) нанокластерів.

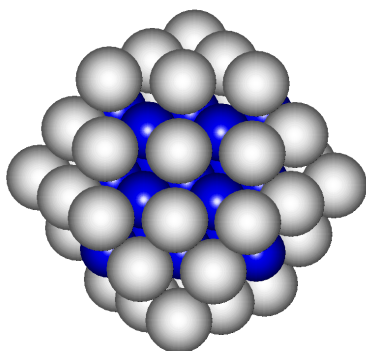
Результати розрахунків та їх аналіз. Показано (табл. 1), що найвищою електронною густиною володіє нанокластер платина-кобальт складу $Pt_{37}Co_{18}$, отриманий на основі г.ц.к. ґратки платини, оболонкової структури («core-shell»), в якій на поверхні зосереджені лише атоми платини, а атоми кобальту складають ядро нанокластера (рисунок).

Таблиця 1

Поверхневі електронні густини в пріоритетних 3-центрових адсорбційних положеннях O_2 нанокластерів $Pt_{37}Me_{18}$ (розрахунок методом DFT)

Нанокластер	$Pt_{37}Cr_{18}$	$Pt_{37}Fe_{18}$	$Pt_{37}Co_{18}$	$Pt_{37}Ni_{18}$
Електронна густина, e	0,1924	0,1985	0,2667	0,2231

Ядро нанокластера $Pt_{37}Co_{18}$ має внутрішню ікосаедричну структуру, побудовану з атомів кобальту, а його поверхня збагачується платиною, з одночасним послабленням міцності міжатомних поверхневих зв'язків та активізацією адсорбції компонентів середовища, в тому числі і кисню.

Рисунок – Нанокластер $Pt_{37}Co_{18}$

У двомірній решітці поверхні (111) нанокластера міжатомна віддаль платина – кобальт зменшена на 4,8 % порівняно з об'ємом. Розрахунок показав, що електронна густина у 3-координаційному положенні для комплексу нанокластер $Pt_{37}Co_{18} - C_{62}$ лише на 5,6 % менша, ніж для вільного (без підкладки) нанокластера. Тому каталітична активність нанокластера на графітій основі буде понижена лише частково, тоді як

саме хемосорбційний зв'язок у системі $Pt_{37}Co_{18} - C_{62}$ запобігає конгломерації з подібним нанокластером, оскільки енергія зв'язку двох структур $Pt_{37}Co_{18}$ є на 45 % меншою від енергії зв'язку кожного з них із поверхнею C_{62} .

Для порівняння розглядали адсорбцію кисню на двох нанокластерах – Pt_{55} та $Pt_{37}Co_{18}$. На початковій стадії взаємодії молекулярного кисню спостерігалась фізична адсорбція та хемосорбція з практично нульовою енергією активації і з переважаючим розташуванням молекули у містковому положенні поверхонь обох кластерів, причому вісь молекули розташовується перпендикулярно до поверхні. Хемосорбція кисню протікає на початковій стадії взаємодії O_2 з поверхнею виключно у молекулярній формі, коли міжатомна віддаль O-O розтягується у рівноважному адсорбованому стані лише на 15 % у порівнянні з вихідною формою розчиненого у воді кисню.

Згідно результатів роботи [8], катодна реакція відновлення кисню розглядається в комбінації з участю атомарного водню і, як наслідок, з участю проміжних інтермедіатів – OH і OOH. Така ситуація очевидно може мати місце внаслідок неконтрольованої дифузії палива через протонопровідну мембрану, але не вона визначає основний катодний процес, оскільки згідно на-

ших розрахунків, наступним після молекулярної хемосорбції кисню відбувається процес переносу електрону.

Зважаючи на низьку величину енергії активації переносу електрона (0,054 eV), утворюється однозарядний хемосорбований молекулярний іон O_2^- як на чистому нанокластері, так і бінарному. Далі, утворений іон легко дисоціює на атомний іон O^- і атом O, причому обидва залишаються міцно зв'язаними з поверхнею каталізатора. Після цього іон O^- приймає ще один електрон з поверхні металу з підвищеною енергією активації (у 10 – 15 разів, порівняно з енергією активації приєднання електрона до молекули кисню). Основні результати розрахунку кінетичних параметрів відновлення кисню приведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Відносні енергії активації E та предекспоненти A (за одиницю прийнято найнижчі за абсолютним значенням величини взаємодії у системі $O^- - Pt_{55} - C_{62}$) для елементарних стадій взаємодії поверхні (111) нанокластерів Pt_{55} і $Pt_{37}Co_{18}$ з киснем.

	$Pt_{55} - C_{62}$				$Pt_{37}Co_{18} - C_{62}$			
	O_2	O_2^-	O^-	O^{2-}	O_2	O_2^-	O^-	O^{2-}
E	115	34	1	496	104	6	0,26	52
A	86	21	1	115	85	18	0,85	98

Як бачимо з таблиці 2, перехід до бінарного нанокластеру суттєво змінює усі розглянуті кінетичні параметри.

Так, найповільнішою стадією є приєднання другого електрона до іона кисню O^- , а перехід від платини до бінарного нанокластеру майже на порядок пришвидшує цей процес (енергія активації зменшується у 9,5 раза, а предекспонента – лише в 1,1 раза).

Крім цього, енергія активації від'єднання першого електрона від молекули кисню зменшується у кілька разів для бінарного нанокластера.

Слід відмітити, що після дисоціації молекулярного іона O_2^- утворюється реакційно здатний атом O, котрий у деяких випадках проникає у глибину нанокластера і зв'язується з атомом кобальту на віддалі 0,16 – 0,18 нм, тобто близької до віддалі, що існує в оксиді кобальту.

Сила міжатомних зв'язків між атомами платини послаблюється і відповідно знижується електронна густина у пріоритетних положеннях електрохімічного відновлення молекулярного кисню.

Це може приводити до руйнування нанокластера, спричинене розчиненням атомів платини, тобто до каталітичної корозії нанокластера.

Тобто реакційна здатність поверхні нанокластерів до окислення кисню та міцність хемосорбційного зв'язку поверхні з атомарним киснем визначає не лише каталітичну активність, а й корозійну стійкість бінарних наноклаталізаторів Pt – Co.

Так, енергія активації адсорбції O₂ на поверхні бінарного нанокластера Pt₃₇Co₁₈ є вищою майже для всіх адсорбційних положень в порівнянні із чистим нанокластером Pt₅₅ (для чотирьохцентрових положень це значення складає 1,23 еВ для Pt₃₇Co₁₈ та 0,97 для Pt₅₅ відповідно).

Це говорить про більшу імовірність дисоціації O₂ ніж її хемосорбційної взаємодії.

Міцність зв'язку кисню з поверхнями нанокластерів визначається теплою адсорбції, розраховане значення якої є найменшим на поверхні Pt₃₇Co₁₈ (для адсорбції O₂ на чотирьохцентрових положеннях – 0,51 еВ для Pt₃₇Co₁₈ та 0,54 еВ для Pt₅₅ відповідно; для адсорбції O на трьохцентрових положеннях – 3,38 еВ для Pt₃₇Co₁₈ та 3,67 еВ для Pt₅₅ відповідно). Тобто бінарний нанокластер Pt₃₇Co₁₈ оболонкової моделі менш схильний до окислення.

Висновок.

Таким чином, проведене молекулярно динамічне моделювання у поєднанні з неемпіричним квантово-хімічним розрахунком для розглянутих систем показало задовільне узгодження з відомими експериментальними фактами і теоретичними дослідженнями, показавши свою перспективність стосовно можливостей комп'ютерного дослідження першої стадії гетерогенних каталітичних реакцій з метою теоретичного пошуку хімічного складу і структури ефективних нанокаталізаторів для електродів низькотемпературних паливних елементів.

Список літератури: 1. *Guczi László* Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity / *László Gucci* // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 101, Issue 2. – P. 53 – 64. 2. *Eichler A.* Precursor-mediated adsorption of oxygen on the (111) surfaces of platinum-group metals / *A. Eichler, F. Mittendorfer, J. Hafner* // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – P. 4744 – 4755. 3. *Goddard W.* Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes / *W. Goddard, A. Merinov, A. Van Duin* // *Molecular Simulation*. – 2006. – Vol. 32, Is. 3 – 4. – P. 251 – 268. 4. *Jacob T.* Chemisorption of atomic oxygen on Pt(111) from DFT studies of Pt-clusters / *T. Jacob, R.P. Muller, W.A. Goddard* // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – Vol. 107. – P. 9465 – 9476. 5. <http://www.hyper.com>. 6. *Stewart J.J.P.* Mopac: a semiempirical molecular orbital program / *J.J.P. Stewart* // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* – 1990. – Vol. 4, № 1. – P. 1 – 5. 7. *Hermann K., Pettersson L.G.M., Casida M.E.* StoBe2008, Version 2.4; 2.4 ed., 2008. 8. *Lamas E.J.* Oxygen reduction on Pd_{0.75}Co_{0.25} and Pt_{0.75}Co_{0.25} surfaces: An ab initio comparative study / *E.J. Lamas, P.B. Balbuena* // *J. of Chem. Theory and Computation*. – 2006. – Vol. 2. – P. 1388 – 1395.