

**Findings.** The possibility of measuring the viscosity of liquids by ultrasonic method.

**Originality.** It was received further development of the ultrasonic method to control the viscosity of liquids, in particular, developed a new method to control the viscosity of the liquid by means of piezoelectric transformers, which is to control the number of free oscillations of the transducer, which exceed a fixed level.

**Practical value.** Using the proposed method can improve the accuracy of measurement and control probability viscosity liquids.

**Keywords:** *ultrasonic method, the viscosity of the fluid, measurement error, magnetostrictive plate.*

УДК 54.44+544.723

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

Київський національний університет технологій та дизайну

### КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЇ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСНЮ ТА ЙОГО СПЛУК НА ПОВЕРХНІ КРИСТАЛІЧНОГО ОКСИДУ КОБАЛЬТА

**Мета.** *Виявлення електронних чинників, що впливають на активність досліджуваного каталізатора.*

**Методика.** *Виконані ab initio квантово-хімічні розрахунки електронної структури молекулярного кластера  $Co_2O_9$  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.*

**Результати.** *Показано, що обчислені значення енергії адсорбції співмірні з їх експериментальними значеннями, що свідчить про адекватний вибір методу розрахунків.*

**Наукова новизна та практична значимість.** *Запропоновано пояснення протікання каталітичної реакції відновлення кисню в середньому за 3-х електронному механізму, що підтверджується результатами експериментів на оксидкобальтових каталізаторах.*

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

**Вступ.** 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: 2-х та 4-х електронному.

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.

**Постановка завдання.** Експериментальними дослідженнями встановлено, що оксиди кобальту проявляють каталітичні властивості в реакціях по відновленню кисню

[1, 2]. Відновлення кисню на поверхні гетерогенного каталізатора може відбутися при наявності молекулярної форми адсорбції, яка існує на поверхні впродовж зіткнення адсорбованої молекули з протонами та утворення на поверхні структур типу  $O_2H^-$ ,  $H_2O_2H^-$ ,  $H_2O_2$ . Причинами, які обмежують час існування молекулярної форми адсорбції, є швидкий перехід  $O_2$  в газову фазу та дисоціація на атоми [3, 4]. Оскиди перехідних металів, зокрема кобальта, є достатньо ефективними каталізаторами відновлення кисню. Відомо, що каталізатори на основі благородних металів (Pt, Pd) забезпечують 4-х електронний процес з утворенням  $H_2O$  в якості кінцевого продукту, вуглецеві матеріали - 2-х електронний процес з утворенням  $H_2O_2$ . Виконані в останній час експериментальні дослідження приводять до ефективної кількості електронів на оксидах кобальта приблизно 3. З фундаментальної точки зору є дуже важливим пояснити механізм такого процесу та охарактеризувати енергетичні і структурні характеристики можливих продуктів реакції, що і є метою даної статті.

Метою даної статті є квантово-хімічний аналіз механізму відновлення молекулярного кисню, головним чином на прикладі каталізатора оксиду кобальта.

**Результати дослідження.** Локальна структура більшості оксидів перехідних металів представляє собою іон перехідного металу, який оточений шістьма атомами кисню. У поверхневого катіона оксиду перехідного металу може бути відсутнім один і більше лігандів. Такий катіон буде координаційно-ненасищеним. Координаційно-ненасищений катіон буде хімічно активним, тому що він може утворювати зв'язки з адсорбованими молекулами і брати участь у перенесенні заряду [5, 6]. Для молекул двохатомних газів при адсорбції на перехідних металах і на їх оксидах характерним є утворення донорно – акцепторних і датиних зв'язків [7, 8, 9]. На рис. 1. показано утворення донорно-акцепторних  $\sigma$ -,  $\pi$ -зв'язків в комплексах метал –  $O_2$ .

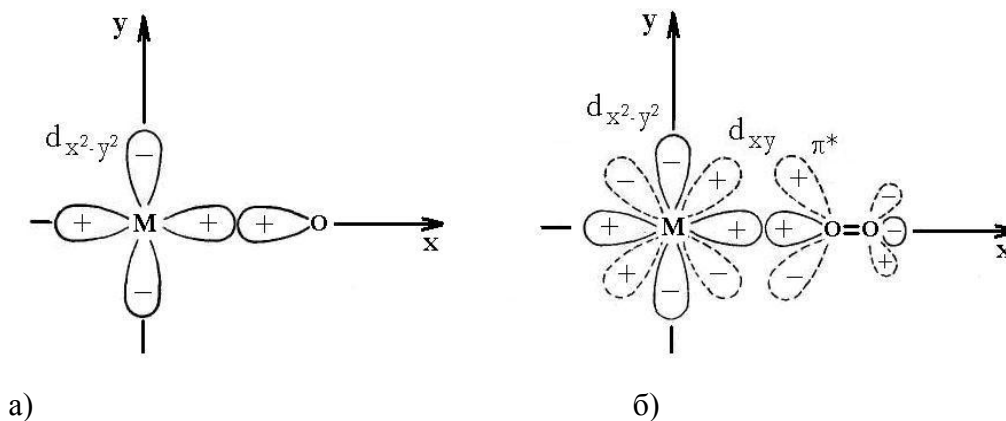


Рис. 1. Зв'язок метал - ліганд.

а)  $\sigma$  – зв'язок утворюється між вільною  $d_{x^2-y^2}$  - АО металу і орбітальною неподіленої пари  $O_2$ . При утворенні  $\sigma$  – зв'язку електронна густина переноситься із АО ліганда  $O_2$  на вакантну  $d_{x^2-y^2}$  - АО металу:  $M \leftarrow L$ ;

б)  $\pi$ -МО утворюється внаслідок зміщення електронної густини із зайнятої  $d_{xy}$  -АО металу на антизв'язувальну  $2\pi^*$  – МО ліганда  $O_2$ . Утворений зв'язок називається датиним (оберненим донорно – акцепторним) зв'язком:  $M \rightarrow L$ .

Із наведеного слідує (рис. 1 «б»), що в результаті перекривання зайнятої  $d_{xy}$  - АО металу і двохцентрової  $2\pi^*$  - МО ліганда  $O_2$  утворюється спільна 3-х центровою  $\pi$  - МО комплексу. В  $\sigma$ -зв'язку електронна густина переноситься із ліганда на метал, а в  $\pi$ -зв'язку навпаки.

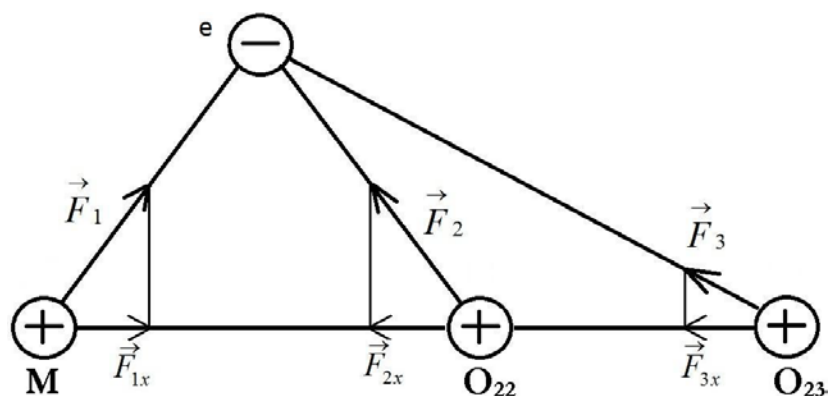


Рис. 2. Схема взаємодії між електроном і силовими центрами комплексу

На рис. 2 показані сили електричного притягання  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  між розподіленим на 3-х центровій  $\pi$ -МО  $\pi$ -електроном і силовими центрами комплексу M, O<sub>22</sub>, O<sub>23</sub>. Видно (рис. 2), що під впливом складових сил притягання  $F_{1x}$  і  $F_{2x}$  відбувається зближення ядер M і O<sub>22</sub>, що сприяє стабілізації зв'язку M-O<sub>22</sub>. Разом з тим, сила  $F_{2x}$  розтягує зв'язок O-O, що є причиною його дестабілізації та активації. Отже, якщо  $2\pi^*$ -МО ліганда O<sub>2</sub> приймає електронну густину від металу, то внутрімолекулярний O-O - зв'язок дестабілізується.

В випадку O<sub>2</sub>  $\pi$ -взаємодія значно важливіша за  $\sigma$ -взаємодію. Молекула O<sub>2</sub> як ліганд є типовим  $\pi$ -акцептором. Дестабілізація O-O - зв'язку при координації має важливе значення в каталізі, тому що підвищує реакційну здатність O<sub>2</sub>.

З метою виявлення електронних чинників, що впливають на активність досліджуваного каталізатора були виконані ab initio квантово-хімічні розрахунки електронної структури молекулярного кластера Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> і адсорбційних комплексів складів Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-O<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, різних форм адсорбції (рис. 3) з використанням ab initio методу молекулярних орбіталей (МО) [10 - 14].

Електрони атомних остовів враховувалися шляхом використання релятивістського компактного ефективного потенціалу, побудованого на числових хвильових функціях Дірака-Фока (псевдопотенціал Stevens-Basch-Krauss-Jasien-Cundari) [13]. В набори базисних функцій, які описують стани атомів кисню і кобальту, були включені поляризаційні d-функції.

Значна частина оксидів перехідних металів, в їх числі і оксиди кобальту, мають магнітні властивості. У магнітно-активних оксидах електронні кореляції настільки значні, що протидіють делокалізації d-електронів [15]. Енергія електронної кореляції в досліджуваних структурах обчислювалась з використанням теорії збурень другого порядку Моллера-Плесета [12, 13]. На необхідність враховувати кореляційні ефекти при обчисленні енергії адсорбції звертається увага в [16].

В якості адсорбційного центру (Z) вибраний катіон Co<sub>1</sub> площини (001) (рис.3). В АК вісь молекули O<sub>2</sub> розташована у вертикальній площині під кутом  $\alpha$  (90°, 135°, 180°) до зв'язку Co<sub>1</sub>-O<sub>4</sub> кристалічної ґратки. В АК складів Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> зв'язки O<sub>22</sub>-O<sub>23</sub> розміщені в відповідності до моделі 3 «а».

Квантово-хімічні розрахунки виконано при незмінних міжатомних відстанях в об'ємі кристалічної ґратки, числові значення яких узяті з [17]. 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> [4, 18]. Обірвані зв'язки атомів кисню в АК замикалися атомами гідрогену, які розміщуються у вузлах кристалічної ґратки. Розрахунки електронної структури адсорбційних комплексів виконано при значеннях зарядів комплексів q = 0, -1e.

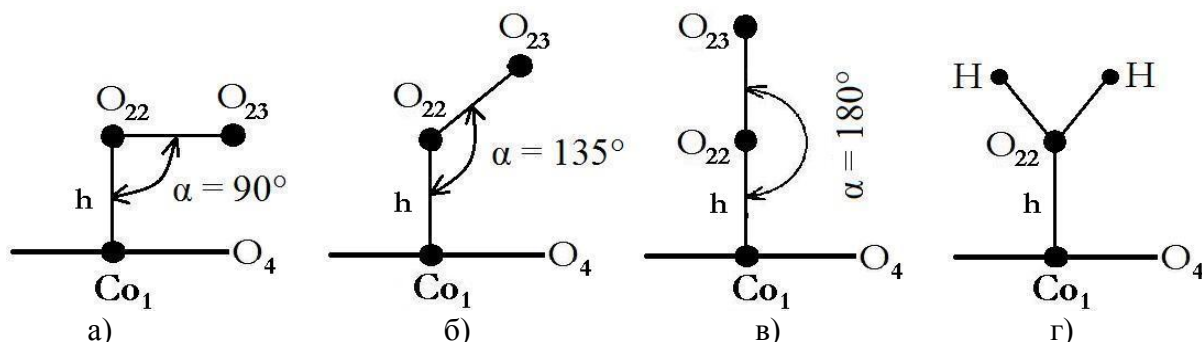


Рис. 3. Моделі адсорбції молекули кисню ( а, б, в ) і молекули води ( г )

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 результатів розрахунків слідує, що на поверхні каталізатора можуть утворюватися стабільні адсорбційні комплекси Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-O<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O, в яких енергія зв'язку між поверхнею і адсорбатами сумірна з експериментальними даними (0,5 - 8 еВ, табл. 1).

Значної величини заряди на атомах кристалічної ґратки (табл. 3) свідчать про високий ступінь іонності внутрікристалічних зв'язків Co-O та здатність кристалу створювати сильне електростатичне поле.

Таблиця 1. Енергії адсорбції  $\Delta E_{\text{адс}}$ , еВ 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>

| Адсорбати                 | -O <sub>2</sub> | -O <sub>2</sub> | -O <sub>2</sub> | -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> |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|---|
| h, Å                      | модель а)       |                 | модель б)       | модель в)       | модель а)                      |                               |   |
|                           | 1,6             | 1,55            | 1,7             | 1,9             | 1,7                            | 1,7                           | 1,7   |
| $\Delta E_{\text{адс}}$   | -2,7237         | -5,2079         | -0,0463         | -2,7110         | -6,9712                        | -1,1047                       | -5,7386                                       |
| $\Delta E^*_{\text{адс}}$ | -1,8876         | -1,4449         | -0,9877         | -0,4381         | -8,6827                        | -4,4025                       | -7,9725                                       |

\*- енергія адсорбції з урахуванням енергії електронної кореляції

Адсорбційні комплекси Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-O<sub>2</sub> різних геометричних форм адсорбції (рис. 3) характеризуються близькими значеннями рівноважних відстаней h між кластером і адсорбатом і повних енергій Et (таб. 2). Разом з тим, геометрична форма адсорбції сильно впливає на перерозподіл електронної густини між кластером і адсорбованою молекулою кисню та ступінь її активації (табл. 3, 4). Від форми адсорбції залежить енергія адсорбційного зв'язку і порядки адсорбційних зв'язків (табл. 1, 3, 4). Форма адсорбції впливає на стан адсорбата і визначає процес його перетворення під впливом каталізатора.

Обчислена енергія зв'язку між адсорбатом і поверхнею каталізатора з урахуванням енергії електронної кореляції в окремих АК значно змінюється, що вказує

на доцільність враховувати енергію електронної кореляції при обчисленні енергії адсорбції (табл. 1, 2).

В моделі «а» адсорбційного комплексу  $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2$  рівноважній відстані 1,6 Å відповідає максимальне значення електронної густини  $\Delta q(\text{O}_2)$ , зміщеної з кластера на адсорбовану молекулу, і максимальне зменшення порядку зв'язку  $\rho(\text{O}_{22}\text{-O}_{23})$ , тобто максимальний ступінь активації хемосорбованої молекули. Крім того, в стані рівноваги енергія адсорбційного зв'язку  $\Delta E^*_{\text{адс}}$  між адсорбованою молекулою і кластером набуває максимального значення (табл. 1, 2, 3, 4). В моделі адсорбції «а» хемосорбована молекула кисню є акцепторним адсорбатом (табл. 3) [9]. Наявність на атомах  $\text{Co}_1$  і  $\text{O}_{22}$  адсорбційних зв'язків  $\text{Co}_1\text{-O}_{22}$  (модель адсорбції «а») значної величини електричних зарядів та ненульові значення порядків адсорбційних зв'язків  $\rho(\text{Co}_1\text{-O}_{22})$  вказують на змішаний іон-ковалентний характер утворених адсорбційних зв'язків (табл. 1, 2). Окрім іон-ковалентного зв'язку з катіоном кобальту, атоми кисню адсорбатів утворюють ковалентні зв'язки з поверхневим атомом кисню кристалічної ґратки, про що свідчать значної величини порядки зв'язків  $\rho(\text{O}_4\text{-O}_{23})$  (табл. 4). В комплексі  $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2$  (модель «а») зміщена з поверхні в результаті оберненої дативної  $d\pi\text{-}2\pi\pi^*$  взаємодії d-електронна густина  $\Delta q(\text{O}_2)$  розприділяється на антизв'язувальні  $2\pi\pi^*$  - МО адсорбованої молекули  $\text{O}_{2\text{адс}}$ , що є однією із причин дестабілізації зв'язку O-O та стабілізації зв'язку між  $\text{O}_{2\text{адс}}$  та катіоном кобальту (рис. 2).

В моделях адсорбції «б» і «в» адсорбовані молекули кисню проявляють слабкі електрон-донорні властивості по відношенню до кластера  $\text{Co}_2\text{O}_9$ , внаслідок чого адсорбовані молекули набувають позитивних зарядів (табл. 3). Незначний обмін електронами між кластером і адсорбатами обумовлює малі значення порядків адсорбційних зв'язків  $\rho(\text{Co}_1\text{-O}_{22})$  (табл. 4) та менші в порівнянні з моделлю «а» значення повної енергії Et і енергії адсорбційних зв'язків адсорбції  $\Delta E^*_{\text{адс}}$  (табл. 1, 2, 3).

**Таблиця 2. Повна енергія E(0), а.о.е. без урахування енергії електронної кореляції, енергія електронної кореляції E(2), а.о.е. та повна енергія Et, а.о.е. молекулярного кластера  $\text{Co}_2\text{O}_9$  і адсорбційних комплексів  $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2\text{H}^-$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-H}_2\text{O}_2\text{H}^-$  з урахуванням енергії електронної кореляції**

| Структури  | h, Å              | E(0)      | E(2)    | Et        |
|--|-------------------|-----------|---------|-----------|
| $\text{Co}_2\text{O}_9$                                | -                 | -428,1924 | -1,8754 | -430,0678 |
| $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2$                     | h=1,6; модель а)  | -459,2592 | -2,1330 | -461,3922 |
| $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2$                     | h=1,55; модель а) | -459,2505 | -2,1263 | -461,3767 |
| $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2$                     | h=1,7; модель б)  | -459,1608 | -2,1992 | -461,3599 |
| $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2$                     | h=1,90; модель в) | -459,1587 | -2,1809 | -461,3396 |
| $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-O}_2\text{H}^-$           | h=1,7; модель а)  | -459,8711 | -2,1238 | -461,9948 |
| $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-H}_2\text{O}_2$           | h=1,7; модель а)  | -460,2093 | -2,2042 | -462,4135 |
| $\text{Co}_2\text{O}_9\text{-H}_2\text{O}_2\text{H}^-$ | h=1,7; модель а)  | -460,7582 | -2,1993 | -462,9745 |

Вісутність зміщення електронної густини на адсорбовані молекули кисню в моделях «б» і «в» свідчить про вісутність  $\pi$ -зв'язку між металом і адсорбованою молекулою кисню. Отже, в моделях «б» і «в» між M і  $\text{O}_2$  існує тільки  $\sigma$ -зв'язок, який

утворюється між вільною  $d_{x^2-y^2}$  - АО метала і орбітальною неподіленої пари  $O_2$ . При утворенні  $\sigma$ -зв'язку електронна густина переноситься із АО ліганда  $O_2$  на вакантну  $d_{x^2-y^2}$  - АО металу:  $M \leftarrow L$ . З наведеного слідує, що від форми адсорбції залежить природа та механізм утворення адсорбційного зв'язку між кобальтом і молекулою кисню.

Фактична відсутність активації  $O_{22}-O_{23}$  - зв'язків в моделях «б» і «в» та малі величини енергії адсорбції вказують на неможливість в моделях «б» і «в» перебігу каталітичних реакцій по відновленню кисню. В АК 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 орбіталями.

Таблиця 3. Заряди на атомах молекулярного кластера  $Co_2O_9$ , і адсорбційних комплексів  $Co_2O_9-O_2$ ,  $Co_2O_9-O_2H^-$ ,  $Co_2O_9-H_2O_2$ ,  $Co_2O_9-H_2O_2H^-$ ,  $Co_2O_9-H_2O$

| Атоми           | $Co_2O_9$ | $-O_2$<br>модель<br>«а» | $-O_2$<br>модель<br>«б» | $-O_2$<br>модель<br>«в» | $O_2H^-$<br>модель<br>«а» | $H_2O_2$<br>модель<br>«а» | $H_2O_2H^-$<br>модель<br>«а» | $H_2O$<br>модель<br>«г» |
|-----------------|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------|
|                 | -         | 1,6*                    | 1,7*                    | 1,9*                    | 1,7*                      | 1,7*                      | 1,7*                         | 1,8*                    |
| $Co_1$          | +0,8008   | +0,9388                 | +0,8317                 | +0,8167                 | +0,9489                   | +0,9319                   | +0,9479                      | +0,8635                 |
| $Co_2$          | +0,8007   | +0,8767                 | +0,7902                 | +0,7946                 | +0,8285                   | +0,6595                   | +0,6383                      | +0,7757                 |
| $O_3$           | -0,0949   | -0,0851                 | -0,1101                 | -0,0933                 | -0,4943                   | -0,4951                   | -0,4982                      | -0,0731                 |
| $O_4$           | -0,6185   | -0,4471                 | -0,6217                 | -0,6259                 | -0,2807                   | -0,2195                   | -0,2049                      | -0,6290                 |
| $O_5$           | -0,4856   | -0,4622                 | -0,4847                 | -0,4859                 | -0,4512                   | -0,4639                   | -0,4404                      | -0,4859                 |
| $O_6$           | -0,4856   | -0,4622                 | -0,4847                 | -0,4859                 | -0,4789                   | -0,4918                   | -0,4623                      | -0,4859                 |
| $O_7$           | -0,1307   | -0,1947                 | -0,1097                 | -0,1107                 | -0,4555                   | -0,4403                   | -0,4505                      | -0,1392                 |
| $O_8$           | -0,4728   | -0,4798                 | -0,4852                 | -0,4743                 | -0,4651                   | -0,4152                   | -0,4691                      | -0,4745                 |
| $O_9$           | -0,4837   | -0,4819                 | -0,4843                 | -0,4857                 | -0,4728                   | -0,4682                   | -0,4758                      | -0,4852                 |
| $O_{10}$        | -0,4836   | -0,4819                 | -0,4843                 | -0,4857                 | -0,4783                   | -0,4765                   | -0,4803                      | -0,4852                 |
| $O_{11}$        | -0,4845   | -0,4893                 | -0,4866                 | -0,4767                 | -0,5119                   | -0,4248                   | -0,5079                      | -0,5064                 |
| $O_{22}$        | -         | -0,2986                 | -0,0602                 | -0,0452                 | -0,4432                   | -0,3488                   | -0,5162                      | -0,5980                 |
| $O_{23}$        | -         | -0,1527                 | +0,1022                 | +0,0676                 | -0,1508                   | -0,2848                   | -0,2265                      | -                       |
| $\Delta q(O_2)$ | -         | -0,4513                 | +0,0400                 | +0,0224                 | -0,5940                   | -0,6336                   | -0,7426                      | -                       |

\*- значення  $h, \text{\AA}$

В ряді адсорбційних комплексів  $Co_2O_9-O_2$  (модель «а»),  $Co_2O_9-O_2H^-$ ,  $Co_2O_9-H_2O_2$ ,  $Co_2O_9-H_2O_2H^-$  зростає величина заряду  $\Delta q(O_2)$  в адсорбційних комплексах та антибатно зменшується порядок зв'язку  $\rho(O_{22}-O_{23})$ , що вказує на посилення дестабілізації зв'язку  $O_{22}-O_{23}$  (табл. 3, 4). В наведеному ряді адсорбційних комплексів

енергії асорбційних зв'язків  $\Delta E^*_{\text{адс}}$  адсорбатів  $-\text{O}_2\text{H}^-$ ,  $-\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $-\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$  значно перевищують енергію асорбційного зв'язку молекули кисню (табл. 1). Зменшення порядків зв'язків  $\rho(\text{Co}_1-\text{O}_{22})$ ,  $\rho(\text{O}_4-\text{O}_{22})$  між атомами кисню адсорбатів  $-\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2\text{H}^-$ ,  $-\text{H}_2\text{O}_2$  і поверхневими атомами  $\text{Co}_1$  і  $\text{O}_4$  в комплексах  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2\text{H}^-$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$  в порівнянні з відповідними зв'язками в АК  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2$  (табл. 4) пояснюється перетіканням електронної густини на новоутворені зв'язки O-H.

Частина результатів розрахунків електронної структури АК води  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{H}_2\text{O}$  (модель «г») при різних значеннях довжини адсорбційного зв'язку  $R(\text{Co}_1-\text{O}_{22})$  зібрані в табл. 5. Внаслідок делокалізації частини електронної густини з адсорбованої молекули води на кластер, молекула набуває позитивного заряду  $q(\text{H}_2\text{O})^+$ . При збільшенні довжини адсорбційного зв'язку  $R(\text{Co}_1-\text{O}_{22})$  зменшується делокалізація електронної густини з молекули води на кластер і відповідно зменшується позитивний заряд  $q(\text{H}_2\text{O})^+$ . Видно, що в межах відстаней 1,70-3,0 Å адсорбційний зв'язок має іон-ковалентну природу, а при значеннях  $R(\text{Co}_1-\text{O}_{22}) > 3,0$  Å ( $\rho(\text{Co}_1-\text{O}_{22}) = 0$ ) зв'язок утворюється за рахунок диполь-дипольної взаємодії між  $\text{H}_2\text{O}$  і кластером (табл. 5).

При відстанях  $R(\text{Co}_1-\text{O}_{22})=1,70 - 4,0$  Å під впливом електростатичного поля кластера  $\text{Co}_2\text{O}_9$  посилюється розділення зарядів між силовими центрами в  $\text{H}_2\text{O}$ , внаслідок чого сума зарядів протонів збільшується в порівнянні з їх значеннями в ізольованій молекулі води -  $q(2\text{H}^+) = +0,5792$ . Зростання зарядів на атомах викликає збільшення дипольних моментів адсорбованої молекули води, внаслідок чого посилюється диполь-дипольна взаємодія між  $\text{H}_2\text{O}$  і кластером. Обчислена глибина потенціальної ями адсорбованої молекули води дорівнює приблизно 0,5 еВ. Незначна величина глибини потенціальної ями свідчить про можливість легкого переходу між адсорбційними центрами.

Таблиця 4. Довжини зв'язків  $R(\text{A-B})$ , Å та відповідні їм порядки зв'язків  $\rho(\text{A-B})$  в адсорбційних комплексах  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2\text{H}^-$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2\text{H}^-$

| Адсорбційні комплекси                                  | Моделі адсорбції | $R(\text{O}_{22}-\text{O}_{23})$ | $\rho(\text{O}_{22}-\text{O}_{23})$ | $R(\text{Co}_1-\text{O}_{22})$ | $\rho(\text{Co}_1-\text{O}_{22})$ | $R(\text{O}_4-\text{O}_{23})$ | $\rho(\text{O}_4-\text{O}_{23})$ |
|--|------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2$                     | а) $h=1,6$       | 1,400                            | 1,0390                              | 1,6000                         | 0,7620                            | 1,7160                        | 0,8790                           |
| $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2$                     | б) $h=1,7$       | 1,400                            | 1,8590                              | 1,7000                         | 0,3350                            | -                             | -                                |
| $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2$                     | в) $h=1,9$       | 1,400                            | 1,8800                              | 1,9000                         | 0,2140                            | -                             | -                                |
| $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{O}_2\text{H}^-$           | а) $h=1,7$       | 1,475                            | 0,9170                              | 1,7000                         | 0,4180                            | 1,7860                        | 0,8170                           |
| $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{H}_2\text{O}_2$           | а) $h=1,7$       | 1,475                            | 0,7490                              | 1,7000                         | 0,3550                            | 1,7860                        | 0,7060                           |
| $\text{Co}_2\text{O}_9-\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$ | а) $h=1,7$       | 1,475                            | 0,5250                              | 1,7000                         | 0,5390                            | 1,7860                        | 0,6130                           |

В точці мінімуму повної енергії ( $E_t = -446,9693$ ) при рівноважній відстані  $R(\text{Co}_1-\text{O}_{22}) = 1,80$  Å енергія адсорбційного зв'язку має максимальне значення  $\Delta E^*_{\text{адс}} = -2,2203$  еВ. Видно (табл. 4, 5), що енергія адсорбційного зв'язку води сумірна з енергією адсорбційного зв'язку кисню. Відмітимо, що повна енергія комплексу слабо залежить від довжини адсорбційного зв'язку. Наявність ненульових значень енергії адсорбції  $\Delta E^*_{\text{адс}}$  на значних відстанях від поверхні кластера вказує на можливість існування на поверхні оксиду кобальта шару адсорбованих молекули води (табл. 5).

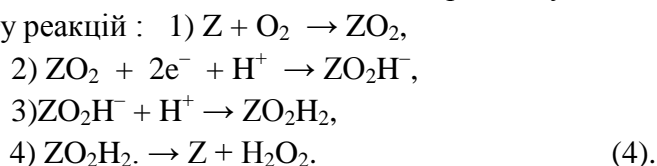
Таблиця 5. Довжини адсорбційних зв'язків R(Co<sub>1</sub>-O<sub>22</sub>), повна енергія Et, енергія адсорбційного зв'язку ΔE\*адс, eВ, порядки адсорбційних зв'язків p(Co<sub>1</sub>-O<sub>22</sub>), заряди на атомах q(O<sub>22</sub>), q(2H<sup>+</sup>) і заряди води q(H<sub>2</sub>O) в адсорбційному комплексі Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O

| Параметри                            | Довжини адсорбційних зв'язків R(Co <sub>1</sub> -O <sub>22</sub> ), Å |          |          |          |          |          |          |          |
|--------------------------------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                      | 1,7   | 1,8      | 2,0      | 3,0      | 3,5      | 4,0      | 7,0      | 9,0      |
| q(H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>     | +0,1718   | +0,1601  | +0,1433  | +0,0614  | +0,0268  | +0,0093  | 0        | 0        |
| q(O <sub>22</sub> )                  | -0,6037   | -0,5979  | -0,5793  | -0,5602  | -0,5697  | -0,5717  | -0,5778  | -0,5783  |
| q(2H <sup>+</sup> )                  | +0,7755   | +0,7580  | +0,7240  | +0,6216  | +0,5965  | +0,5840  | +0,5778  | +0,5782  |
| p(Co <sub>1</sub> -O <sub>22</sub> ) | 0,3230  | 0,2990   | 0,2520   | 0,1010   | 0        | 0        | 0        | 0        |
| ΔE*адс                               | -2,0054   | -2,2203  | -1,8748  | -0,4925  | -0,3191  | -0,1697  | -0,0053  | -0,0011  |
| Et                                   | -446,961  | -446,969 | -446,956 | -446,907 | -446,899 | -446,895 | -446,894 | -446,889 |

Внаслідок відштовхування між адсорбованими молекулами води і адсорбатами - 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> адсорбційні зв'язки в комплексах Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-O<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> дестабілізуються. З наведеного слідує, що під впливом адсорбованих молекул води процеси адсорбції кисню і його каталітичне відновлення будуть уповільнюватися.

В утвореній в результаті послідовного ряду реакцій молекулі H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> стабілізується зв'язок з кластером, енергія якого перевищує енергію зв'язку адсорбованої молекули кисню (табл. 1) і адсорбатами.

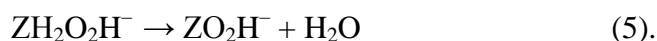
На основі наведених даних відновлення кисню по 2-х електронному механізму може відбутися в результаті перебігу реакцій :



Відомо, що поверхня гетерогенного каталізатора не є однорідною, тобто на поверхні каталізатора одночасно існують адсорбційні центри, які мають різну електрон-донорну і електрон-акцепторну здатність, тому створюють з атомами адсорбатів адсорбційні зв'язки різної міцності. Крім того, з наведеного слідує, що значний вплив на адсорбційні і каталітичні властивості оксиду кобальта мають адсорбовані молекули води, які можуть уповільнювати процеси адсорбції і процеси каталітичного відновлення кисню.

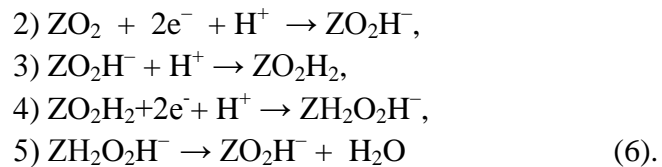
Для інтерпретації експериментальних даних по електровідновленню кисню на поверхні кристалічного каталізатора оксиду кобальта необхідно допустити існування одночасного перебігу реакцій електровідновлення кисню по 2-х і 4-х електронному механізмах, які можуть реалізуватися на адсорбційних центрах з різними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

В адсорбаті -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> адсорбційного комплексу Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> (табл. 4) сильно знижується порядок зв'язку p(O<sub>22</sub>-O<sub>23</sub>), що може бути причиною розриву зв'язку O<sub>22</sub>-O<sub>23</sub> та розпаду адсорбата -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> за схемою:



З урахуванням (4) і (5) механізм відновлення кисню по 4-х електронному механізму може відбутися в результаті перебігу реакцій: 1) Z + O<sub>2</sub> → ZO<sub>2</sub>,





**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 з урахуванням енергії електронної кореляції в більшості досліджуваних комплексів значно змінюється, що вказує на доцільність враховувати енергію електронної кореляції при обчисленні енергії адсорбції. 3. Існування на поверхні адсорбційних центрів, які утворюють з адсорбатами зв'язки різної енергії забезпечує переребіг каталітичних реакцій по відновленню кисню по 2- і 4-х електронному механізму.

Таким чином, в середньому це може відповідати формально трьохелектронному механізму відновлення кисню на поверхні оксиднокобальтового каталізатору, на що вказується в роботі [2].

#### Список використаної літератури

1. Крылов О. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / Крылов О. В., Киселев В. Ф. – М.: Химия, 1981. – 288 с.
2. 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 – V. 104 – pp. 391 – 399.
3. В. Д. Сутула. Простая модель поверхностной реакции / В. Д. Сутула, И. И. Захаров. // *Кинетика и катализ.* - т. XII, вып. 5. - 1975. – с. 1100 - 1108.
4. Ю. И. Братушко. Расчет электронного строения комплексов 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом / Ю. И. Братушко, Ю. П. Назаренко // *Теоретическая и экспериментальная химия.* - 1974 – т.10, вып.1 – с. 36 - 43.
5. Оргел Л. Е. Введение в химию переходных металлов (теория поля лигандов) / Оргел Л. Е. [под ред. М.Е. Дяткиной] – М.: «Мир», 1964. – 210 с.
6. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / Берсукер И. Б. – Л.: «Химия», 1976. – 351 с.
7. В. Д. Сутула. Применение квантовой химии к катализу / В. Д. Сутула // *Физика молекул* – 1976 – №3 – с. 60-79. - Издательство "Наукова думка", Киев.
8. Соколов Н. Д. О возможной роли донорно-акцепторной связи в гетерогенном катализе. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Из-во АН УССР – 1955. – т.8 – с. 141-147.
9. Соколов Н. Д. Свободные электронные уровни в катализе / Соколов Н. Д., В. Д. Сутула. // *Теоретическая и экспериментальная химия.* – 1969, – т.5, – с. 620 - 630.
10. Г. Хенрици-Оливе. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливе, С. Оливе – М.: «Мир», 1980. – 421 с.
11. Маррел Дж. Химическая связь / Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. – М.: «Мир», 1980. – 382 с.
12. Фудзинага С. Метод молекулярных орбит / Фудзинага С. – М.: «Мир», 1983. – 461 с.

13. Krauss M. Effective potentials in molecular quantum chemistry / Krauss M., Stevens W.J. // Ann.Rev.Phys.Chem. – 1984. – V. 35 – p. 357-385.
14. Слейтер Дж. Электронная структура молекул. «Мир», М., 1965, – 587 с.
15. Вонсовский С. В. Квантовая физика твердого тела. / Вонсовский С. В., Кацнельсон М. И. – М.: «Наука» – 1983. – 336 с.
16. Thorpe V. J. Chemisorption Theory and the surface molecule. / Thorpe V. J. // Surface Science – 1972. – V. 33 – p. 306 -341.
17. Физико-химические свойства окислов / под ред. Г. В.Самсонова – М.: – 1969. – 456 с.
18. А.Ю. Садыкова. Диаграммы линий ядерного магнитного изоэкранирования связей О-О, О-Н и магнитные свойства второго порядка молекулы  $H_2O_2$  / А.Ю. Садыкова, Р.М. Аминова // Теоретическая и экспериментальная химия – 1986. – №4, т.22. – с. 482-486

Рекомендовано до публікації: д.т.н., проф. Данилкович А. Г.

### **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА КОБАЛЬТА**

КАТАШИНСКИЙ А.С., ЛИХНИЦКИЙ К.В., ХОМЕНКО В.Г., БАРСУКОВ В.З.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

**Цель.** Выявление электронных факторов, которые влияют на активность исследуемого катализатора.

**Методика.** Были выполнены ab initio квантово-химические расчеты электронной структуры молекулярного кластера  $Co_2O_9$  и адсорбционных комплексов с использованием формализма самосогласованного поля МО ЛКАО Хартри-Фока-Рутана в базе STO-3G функций Гауса. Энергия электронной корреляции в исследуемых структурах вычислялась с использованием теории возмущений второго порядка Моллера-Плесета.

**Результаты.** Показано, что вычисленные значения энергии адсорбции соизмеримы из их экспериментальными значениями, что свидетельствует об адекватном выборе метода расчетов.

**Научная новизна и практическая значимость.** Предложено объяснение протекания каталитической реакции восстановления кислорода в среднем по 3-х электронному механизму, который подтверждается результатами экспериментов на оксидно-кобальтовых катализаторах.

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

### **QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE ADSORPTION OF MOLECULAR OXYGEN AND ITS COMPOUNDS ON THE SURFACE OF CRYSTALLINE COBALT OXIDE**

KATASHINSKII A., LYKHNYTSKYI K., KHOMENKO V., BARSUKOV V.

*Kiev National University of Technologies and Design*

**Methodology.** quantum-chemical calculations of electronic structure molecular cluster of  $Co_2O_9$  and their adsorption complexes were done by a formalism of the self-co-ordinated field of MO LCAO Hartree-Foka-Rutana in basis STO-3G of functions of Gausa. Energy of electronic correlation of investigated structures was calculated with use of the theory of disturbance of the second order of Mollera-Pleseta.

**Findings.** It is shown that the calculated values of energy of adsorption matching with their experimental one. It is confirm an adequate choice of a method of calculations.

**Originality and practical value.** This work proposes explanation 3-electrones mechanism of catalytic electro reduction of oxygen on Co based catalysts.

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

УДК 677.016.474

САРІБСКОВА Д.Г., КУНИК О.М., САРІБЕКОВ Г.С., КОВАЛЕНКО В.О., ДРОЗД Л.А.

Херсонський національний технічний університет

### РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ФАРБУВАННЯ ПРЯМИМИ БАРВНИКАМИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ЗАКРІПЛЮВАЧІВ

**Мета.** Роботу присвячено розробці технології фарбування із застосуванням біологічно м'якого закріплювача, який дозволить здійснити високоякісне закріплення забарвлень бавовняних текстильних матеріалів, пофарбованих прямими барвниками.

**Результати.** На основі експериментальних досліджень і теоретично обґрунтованих результатів встановлено, що для проведення процесу фарбування бавовняного текстильного матеріалу прямими барвниками без використання нейтрального електроліту і формальдегідвмісних закріплювачів забарвлення можуть бути рекомендовані катіоноактивні препарати КП.2 та КП.3 концентрацією від 1 до 10 г/л.

**Наукова новизна.** Вперше для підвищення стійкості забарвлень до фізико-хімічних та фізико-механічних впливів запропоновано попереднє просочення бавовняної тканини розчинами катіонних полімерів перед фарбуванням.

**Практична значимість.** Полягає у розробці технології фарбування прямими барвниками, що дозволяє при виключенні нейтрального електроліту і формальдегідвмісних закріплювачів забарвлення отримати інтенсивні, рівномірні і стійкі до фізико-хімічних та фізико-механічних впливів забарвлення.

**Ключові слова:** бавовняна тканина, катіоноактивні препарати, прямі барвники, фарбування.

**Вступ.** У даний час фарбуванню прямими барвниками піддається близько 10 млрд. метрів бавовняних тканин, на що витрачаються десятки тисяч тонн дорогих синтетичних барвників [1]. При існуючих технологіях фарбування тканини значна частина барвників або не фіксується, або слабо фіксується волокном. Ступінь фіксації на волокні більшості прямих барвників не перевищує 70-80%, а для ряду з них складає лише 50-60%. При промиванні пофарбованих тканин незафіксований барвник змивається з поверхні волокна і потрапляє в стічні води, збільшуючи екологічне навантаження на водний басейн і вимагаючи організації відповідного способу очищення стічних вод від барвних речовин. Останнє значно підвищує собівартість обробки тканини.

Універсальним способом для зміцнення забарвлень текстильних матеріалів, пофарбованих прямими барвниками, є використання формальдегідвмісних закріплювачів (ДЦУ, ДЦМ, У-2, СУ-1, СУ-1М) [2]. Оброблені такими препаратами