

УДК 54.44+544.7

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Студ. В.О. Дерлюк, гр. БТЕ1-14
Наук. керівник с.н.с. А.С.Каташинський
Київський національний університет технологій та дизайну

Мета: На основі результатів квантовохімічних розрахунків установити причину більшої активності гетерогенних каталізаторів складних оксидів типу шпінелі в порівнянні із каталізаторами простих оксидів перехідних металів в каталітичних реакціях відновлення молекулярного кисню.

Методика: Виконані ab initio квантовохімічні розрахунки електронної структури і геометричних параметрів молекулярних кластерів складів $\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{O}_{20}\text{H}_{19}$, $\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}\text{H}_{14}$ і адсорбційних комплексів $\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{O}_{20}\text{H}_{19}-\text{O}_2$, $\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{O}_{20}\text{H}_{19}-\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}\text{H}_{14}-\text{O}_2$, $\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}\text{H}_{14}-\text{H}_2\text{O}_2$ з використанням формалізму самоузгодженого поля МО ЛКАО Хартрі-Фока- Рутана в базисі функцій Гауса. Квантовохімічні розрахунки виконано з повною оптимізацією усіх геометричних параметрів.

Атоми перехідних металів на поверхні можуть мати як донорні, так і акцепторні властивості. Іони кисню на поверхні оксидів також можуть бути донорами електронної густини. В процесі адсорбції по донорно-акцепторному механізму адсорбовані молекули входять в першу координаційну сферу центра адсорбції, що викликає збільшення координаційного числа (КЧ). Збільшення КЧ центра адсорбції може викликати деформацію координаційної сфери центра адсорбції та зміщення атомів.

Із результатів розрахунків слідує, що на поверхні кластера можуть утворюватися проміжні донорно-акцепторні комплекси молекулярного кисню та його сполук, наприклад H_2O_2 .

В АК внаслідок взаємодії між адсорбатами і кластером змінюються ефективні заряди на атомах, міжядерні відстані, відбувається перерозподіл електронної густини між атомними орбіталями, зв'язками і силовими центрами, що є причиною зміни властивостей активних центрів. Зміна властивостей оточення активних центрів викликає зміну їх адсорбційних і каталітичних властивостей та селективність.

Вільна молекула O_2 є бірадикалом, в якому на двох антизв'язувальних вироджених ВЗМО розподілені два електрони з паралельними спінами. Основний стан вільної молекули кисню - триплетний. В адсорбованій молекулі O_2 під впливом електричного поля катіона кобальта виродження знімається. Крім того, в адсорбованій O_2 із двох наполовину заповнених ВЗМО утворюється дві граничні МО різної енергії: одна вільна НВМО і одна ВЗМО заповнена двома електронами зі спареними спінами. Отже, в результаті хемосорбції $\text{O}_{2\text{адс}}$ переходить в синглетний стан.

Результати: Показано, що величина енергії адсорбції адсорбатів O_2 і H_2O_2 на поверхні каталізатора типу шпінелі FeCo_2O_4 перевищує енергію адсорбції вказаних адсорбатів на поверхні каталізаторів простих оксидів перехідних металів (оксиду заліза), що є важливою причиною більшої активності гетерогенних каталізаторів складних оксидів типу шпінелі в порівнянні із каталізаторами простих оксидів перехідних металів в каталітичних реакціях відновлення молекулярного кисню.

Наукова новизна та практична значимість. Дано пояснення більшої активності гетерогенних каталізаторів типу шпінелі в порівнянні із каталізаторами простих оксидів перехідних металів в каталітичних реакціях відновлення молекулярного кисню.