

УДК 544.636.23:544.653.22:620.194.23

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕХАНІЗМУ ДЕГРАДАЦІЇ БІНАРНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ПЛАТИНИ СІРКОВІСНИМИ СПОЛУКАМИ

С. А. КОРНИЙ, В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, Н. Р. ЧЕРВІНСЬКА

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Запропоновано квантово-хімічну модель отруювання бінарних нанокластерів платини $Pt_{42}Me_{13}$ (де Me – перехідні метали Fe, Co, Ni) оболонкової структури сірководнем і діоксидом сірки у середовищі низькотемпературних паливних комірок, яка ґрунтується на розрахунку адсорбційних характеристик взаємодії молекул H_2S і SO_2 із поверхнями нанокластерів. Встановлено їх схильність до утворення міцного хемосорбційного зв'язку з молекулами H_2S і SO_2 залежно від типу ядра нанокластера та положень адсорбції на їх поверхнях. З допомогою квантово-хімічного методу функціонала густини встановлено закономірності впливу ядра бінарних нанокластерів із перехідних металів Fe, Co, Ni на геометричні та енергетичні характеристики адсорбції молекул. Запропоновано механізм взаємодії молекул H_2S і SO_2 із бінарними нанокластерами платини, заснований на зміні електронних властивостей поверхневих атомів платини або розподілу активних адсорбційних центрів на поверхні нанокластерів залежно від типу ядра. Підтверджено перспективність методу функціонала густини для теоретичної оцінки впливу хімічного складу і структури бінарних наночастинок на їх властивості в реакціях низькотемпературних паливних комірок.

Ключові слова: *метод функціоналу густини, платина, бінарні нанокластери, геометрична структура, сірководень, діоксид сірки, енергія адсорбції, енергетична активність.*

Для виробництва каталітичних електродів низькотемпературних паливних комірок, щоб зменшити їх вартість, використовують бінарні наночастинки платини типу $PtMe$ (де Me – перехідні метали Cr, Fe, Co, Ni). Відомо [1], що вони можуть бути каталітично активніші, ніж чисті металічні. Однак під час застосування водню, одержаного шляхом конверсії вуглеводнів, час ефективної роботи нанокаталізатора різко скорочується внаслідок його отруювання домішками монооксиду вуглецю та сірковмісних сполук (сірководню (H_2S) і діоксиду сірки (SO_2)). Тобто, незважаючи на досить високі каталітичні характеристики бінарних наночастинок або нанокластерів, їх стабільність та корозійна тривкість можуть виявитись недостатніми для довготривалої роботи. Навіть невеликі домішки таких сполук, які залишаються в газі після очищення, отруюють платиновий анод, блокуючи його активні центри та сповільнюючи реакцію окиснення водню.

Аналізуючи літературні дані про кінетику адсорбції сірководню та його окиснення на чистій платині [2–7] і її бінарних сплавах [8, 9], можна зробити такі висновки: по-перше, H_2S адсорбується на платині у дисоціативній формі, тому на поверхні присутні сірка та водень, який окиснюється за позитивних електродних потенціалів; по-друге, адсорбована сірка може утворювати лінійний зв'язок (надатомний) $Pt-S$ або містковий $Pt-S-Pt$, природа якого суттєво залежить від температури. Сполуки $Pt-S$ або $Pt-S-Pt$ продовжують окиснюватися за високих потен-

ціалів електрода з утворенням SO_2 або SO_4^{2-} . Після накладання деяких потенціалів адсорбована сірка та сполуки SO_2 або SO_4^{2-} можуть десорбуватися з поверхні електрода. Діоксид сірки SO_2 може також знаходитися в повітрі та потрапляти на катод паливної комірки, отруюючи його. Зокрема, у праці [8] виявили, що він міцно зв'язується з платиною.

Хоча в наведених дослідженнях достатньо повно проаналізовано аспекти отруювання H_2S платинових електродів, проте нема чіткого розуміння механізму та кількісного аналізу незворотної дезактивації каталітичних центрів поверхні бінарних сплавів платини. Таким чином, необхідно використати теоретичні методи розрахунку, щоб вивчити атомно-молекулярні процеси адсорбції сірковмісних сполук, ґрунтуючись на електронній теорії зв'язку, що дасть можливість не тільки дослідити міцність утворених зв'язків, а й визначити перерозподіл заряду між взаємодіючими компонентами. Тобто потрібно глибше зрозуміти фундаментальні принципи та характеристики процесу отруювання сірководнем, використовуючи різні моделі. Загалом мета квантово-хімічних досліджень – вивчити атомно-молекулярний механізм взаємодії H_2S і SO_2 з функціональними платиновими каталізаторами, щоб вибрати оптимальну морфологію поверхні і склад біметалічних нанокаталізаторів для паливних елементів. Тут взаємодію H_2S і SO_2 з поверхні можна досліджувати на атомно-молекулярному рівні та розрахувати електронну структуру H_2S і SO_2 на металевих наночастинках.

Нижче вивчено адсорбцію сірководню та діоксиду сірки на поверхнях бінарних нанокластерів платини типу $\text{Pt}_2\text{Me}_{13}$ (де Me – перехідні метали Fe, Co, Ni) та оцінено їх стійкість до отруювання H_2S і SO_2 у середовищі низькотемпературних паливних комірок на основі порівняння параметрів взаємодії у наносистемах, отриманих квантово-хімічними розрахунками із використанням сучасного методу функціоналу густини.

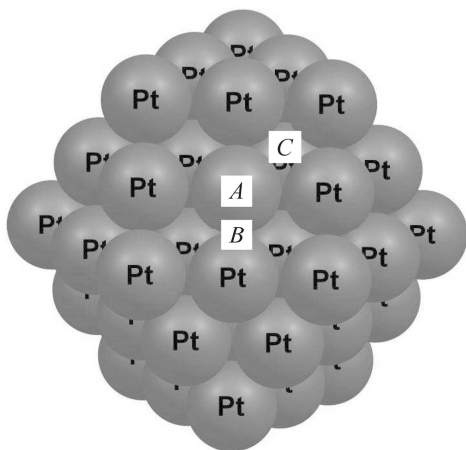


Рис. 1. Кубооктаедричний нанокластер платини Pt_{55} : A – надатомне адсорбційне положення; B – місткове; C – міжвузлове.

Fig. 1. Pt_{55} Cubooctahedral nanocluster:
A – atop adsorption position;
B – bridge position; C – hollow position.

Досліджувані кубооктаедричні структури мали будову типу “core-shell”, коли існує внутрішнє ядро, сформоване з атомів перехідного металу – другого компонента бінарних нанокаталізаторів, а оболонка товщиною в один атомний шар складена з атомів платини – активного каталізатора поверхневих процесів. Зупинимось на взаємодії поверхні стабільних нанокластерів платини та

Методика теоретичних досліджень. Моделі бінарних нанокластерів платини будували на основі її кристалічної ґратки (тип – ГЦК, параметр – $3,92 \text{ \AA}$), використовуючи принцип щільної атомної упаковки. Із довільних атомних угруповань найщільніше упакований кубооктаедр Pt_{55} (рис. 1), який будували, застосовуючи вісім гранецентрованих ґраток платини і враховуючи симетрію та максимальну площу поверхні. Вибір цього нанокластера зумовлений двома чинниками: його розмір відповідає чотирьом координаційним сферам ГЦК-структур і він найстабільніший за результатами мас-спектрометричних вимірів [10], що зумовлено найбільшою кількістю найближчих сусідів у кубооктаедрі проти інших структур.

Досліджувані кубооктаедричні структури мали будову типу “core-

бінарних типу Pt_nMe_m (де Me – перехідні метали Fe, Co, Ni; $n = 42$; $m = 13$ атомів) оболонкової структури з молекулами сірководню та діоксиду сірки. Як відомо [11, 12], ядро бінарних нанокластерів типу “core-shell” суттєво впливає на їх каталітичні та корозійні властивості. Зокрема, бінарні на основі платини PtCo з цією структурою (на поверхні зосереджені лише атоми платини, а атоми кобальту утворюють ядро нанокластера) можуть володіти підвищеною каталітичною активністю та стійкіші до формування оксидів під час використання для електро-відновлення кисню на катодах паливних комірок. Це пов’язується із реакційною здатністю їх поверхні до окиснення та міцністю хемосорбційного зв’язку поверхні з атомарним киснем, що визначає не лише каталітичну активність, а й корозійну тривкість бінарних нанокаталізаторів PtCo. Крім цього, на стійкість до окиснення таких нанокластерів визначально впливає геометричне розташування атомів реакційного центра – трикоординатні положення повинні утворювати три поверхневі атоми платини з обов’язковим центруванням атома кобальту у підповерхневому шарі атомів.

Електронну структуру оптимізованих бінарних нанокластерів розраховували, застосовуючи квантово-хімічну програму NWChem 6.1.1 [13], методом функціонала густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) [14] для обмінно-кореляційного функціоналу PW91 і базисного набору дубль- ζ із валентною поляризацією DZVP. Для атомів водню, кисню та сірки приймали базисний набір 6-31G^{**}. Релятивістські ефекти не враховували. Теплоту адсорбції H знаходили за різницею між розрахованими повною енергією системи нанокластер-адсорбат і сумою повних енергій нанокластера та адсорбата $H = W(PtMe) - (W(Pt) + W(Me))$.

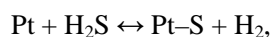
Результати та їх обговорення. Геометрична будова молекул, розрахована за різними методами, наведена в табл. 1. Як бачимо, відхилення одержаних значень віддалей і кутів для молекул від експериментальних незначне. Для трьох-атомних молекул найкращі результати отримали методом функціонала густини в наближенні B3LYP у розширеному базисі 6-311+G(2d, 2p). Базис LANL2DZ, очевидно, непридатний для молекул, які складаються із атомів водню, кисню та сірки. Тобто для визначення їх адсорбції на бінарних нанокластерах платини необхідні два базиси в методі функціонала густини: один – для перехідних металів, а інший – для легких атомів.

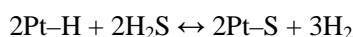
Таблиця 1. Розраховані геометричні структури молекул H_2S та SO_2 різними методами

Геометричні параметри молекул		Метод розрахунку					Експериментальні значення [15]
		PM6	MP2/6-31G*	MP4/6-311+G(2d, 2p)	B3LYP/LANL2DZ	B3LYP/6-311+G(2d, 2p)	
H_2S	$d, \text{Å}$	1,3886	1,3394	1,3344	1,3790	1,3412	1,34
	α, degree	89,99	93,34	92,07	94,12	92,43	92,1
SO_2	$d, \text{Å}$	1,4042	1,4781	1,4732	1,6103	1,4465	1,43
	α, degree	139,11	119,82	119,21	112,87	119,02	119,5

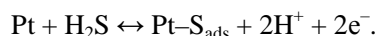
d – довжина зв’язку, α – кут у молекулі.

Адсорбційні характеристики взаємодії H_2S із поверхнею чистих і бінарних нанокластерів платини. Виявили [8], що під час адсорбції сірководню на поверхні платини утворюються стійкі сульфіди за реакціями





або відбувається електрохімічне окиснення



В обох випадках на поверхні адсорбуються атоми сірки, які, міцно зв'язуючись із поверхневими, блокують доступ до каталітично активних місць для електроокиснення водню.

Розраховали параметри адсорбції молекули сірководню у різних місцях поверхні (111) нанокластера платини Pt₅₅ (табл. 2) і виявили, що для всіх адсорбційних положень зв'язки S–H видовжуються на 20...30%, що підтверджує дисоціативний характер зв'язування сірководню з поверхнею платини [16].

Таблиця 2. Розраховані геометричні та енергетичні параметри адсорбції молекули H₂S на поверхні (111) нанокластера Pt₅₅

Місця адсорбції	<i>H</i> , eV	<i>D</i> , Å	<i>q</i> , e	<i>ρ</i> , e	<i>d</i> , Å	<i>α</i> , degree
<i>A</i>	1,238	1,320	–0,424	0,468	1,596	88,811
<i>B</i>	1,485	1,336	–0,486	0,557	1,732	88,732
<i>C</i>	1,505	1,359	–0,505	0,613	1,745	89,688

H – теплота адсорбції; *D* – віддаль молекули до поверхні; *q* – заряд на атомі S; *ρ* – електронна густина на атомі S; *d* – віддаль S–H між атомами в молекулі H₂S; *α* – кут H–S–H у молекулі H₂S.

Молекула сірководню здебільшого розміщена у міжвузлових положеннях нанокластера, хоча місткове розташування також можливе, оскільки різниця у теплоті адсорбції незначна. Таким чином, вона міцно зв'язується у цих положеннях атомом сірки з двома або трьома поверхневими атомами платини, блокуючи доступ водню, який також переважно адсорбується у цих місцях [17] для електроокиснення. Порівнюючи розраховані значення теплоти адсорбції для сірководню та монооксиду вуглецю на поверхні нанокластера Pt₅₅, можна стверджувати, що сірководень не менш активний компонент, ніж монооксид вуглецю, для отруювання каталітичних центрів поверхні нанокластера [18].

Судячи із розрахованої теплоти адсорбції, бінарні нанокластери оболонкової структури також нестійкі до отруювання сірководнем проти чистого нанокластера платини (табл. 3). Збільшення теплоти адсорбції сірководню спостерігали на всіх бінарних нанокластерах у такій послідовності: Pt₅₅ < Pt₄₂Fe₁₃ < Pt₄₂Ni₁₃ < Pt₄₂Co₁₃.

Таблиця 3. Розраховані геометричні та енергетичні параметри адсорбції молекул H₂S і SO₂ на поверхні (111) бінарних нанокластерів Pt₄₂Fe₁₃, Pt₄₂Co₁₃ та Pt₄₂Ni₁₃

Місця адсорбції	<i>H</i> , eV	<i>D</i> , Å	<i>q</i> , e	<i>ρ</i> , e	<i>d</i> , Å	<i>α</i> , degree	
Бінарний нанокластер платини Pt ₄₂ Fe ₁₃							
H ₂ S	<i>A</i>	1,542	1,643	–0,545	0,628	1,702	88,806
	<i>B</i>	1,431	1,322	–0,433	0,532	1,806	88,622
	<i>C</i>	1,362	1,114	–0,456	0,541	1,815	89,344
SO ₂	<i>A</i>	2,315	1,628	0,420	0,514	1,545	129,7
	<i>B</i>	2,286	1,413	0,468	0,566	1,628	131,1
	<i>C</i>	2,326	1,316	0,365	0,587	1,626	135,3

Бінарний нанокластер платини Pt ₄₂ Co ₁₃							
H ₂ S	A	1,720	1,732	-0,543	0,422	1,536	88,872
	B	1,633	1,646	-0,626	0,543	1,622	89,816
	C	1,849	1,511	-0,730	0,685	1,763	89,629
SO ₂	A	2,757	1,630	0,433	0,556	1,641	129,3
	B	2,868	1,642	0,542	0,482	1,720	130,9
	C	2,612	1,756	0,614	0,638	1,736	133,5
Бінарний нанокластер платини Pt ₄₂ Ni ₁₃							
H ₂ S	A	1,455	1,541	-0,443	0,406	1,582	85,533
	B	1,623	1,187	-0,203	0,432	1,561	86,512
	C	1,554	1,196	-0,386	0,562	1,538	87,663
SO ₂	A	2,350	1,243	0,362	0,7801	1,426	129,1
	B	2,486	1,242	0,465	0,611	1,435	128,9
	C	2,577	1,326	0,552	0,533	1,422	131,2

d – віддалі S–H і S–O між атомами в молекулах H₂S і SO₂ відповідно; α – кут H–S–H і O–S–O у молекулах H₂S і SO₂ відповідно (пояснення інших величин див. у табл. 2).

Під час адсорбції сірководню на цих нанокластерах можлива дисоціація H₂S, про що свідчать розраховані значення віддалей адсорбції Pt–S, які суттєво більші, ніж віддалі у вільній молекулі. За його адсорбції на бінарних нанокластерах змінюються найбільш енергетично вигідні місця зв'язування атома сірки з поверхнею платини (рис. 2). Це особливо помітно на нанокластері Pt₄₂Fe₁₃, де основним положенням адсорбції H₂S є надатомне. Тобто атоми заліза в ядрі бінарного нанокластера платини можуть частково сприяти більшій адсорбції молекул водню на поверхні та їх дисоціації під час електроокиснення у міжвузлових положеннях (111) поверхні платини.

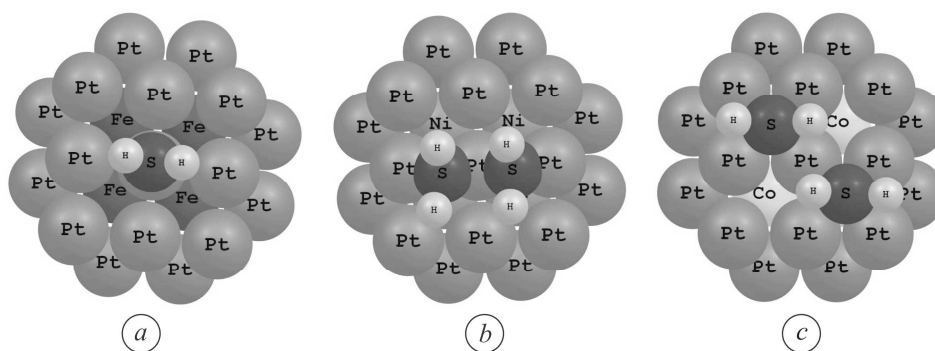


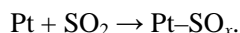
Рис. 2. Адсорбція молекул H₂S на поверхні бінарних нанокластерів платини: Pt₄₂Fe₁₃ (a); Pt₄₂Ni₁₃ (b); Pt₄₂Co₁₃ (c).

Fig. 2. Adsorption H₂S on the surface of binary platinum nanoclusters: Pt₄₂Fe₁₃ (a); Pt₄₂Ni₁₃ (b); Pt₄₂Co₁₃ (c).

Таким чином, атоми заліза у підповерхневому шарі бінарного нанокластера платини змінюють розподіл активних каталітичних центрів, зокрема звільняють міжвузлові положення для адсорбції молекулярних водню або кисню. Тут можна говорити, що активність бінарних нанокластерів Pt₄₂Fe₁₃ до електроокиснення

водню або електровідновлення кисню зумовлена колективним або морфологічним механізмом [19], коли легувальний компонент бінарних нанокластерів змінює розподіл активних центрів, відкриваючи так інші шляхи реакції. Незважаючи на те, що бінарний нанокластер Pt₄₂Co₁₃ володіє стійкістю до окиснення молекулярним та атомарним киснем, але її недостатньо для отруювання сірководнем, який на його поверхні зв'язується міцно у всіх адсорбційних положеннях.

Адсорбційні характеристики взаємодії SO₂ з поверхнею чистих та бінарних нанокластерів платини. Загалом [20] діоксид сірки SO₂ адсорбується в молекулярній формі на поверхні платини з утворенням сполук SO_x змінної валентності за реакцією



Враховуючи експериментальні значення, отримані різними методами, встановили, що молекула SO₂ зв'язується із поверхнею платини через формування зв'язку Pt-S. При цьому найбільш енергетично вигідні місткове положення, з яким зв'язаний атом сірки, та надатомне, з яким зв'язаний атом кисню. Молекулярна площина SO₂ тут перпендикулярна до поверхні платини (111).

Для всіх досліджених наноструктур розраховали геометричні та енергетичні параметри адсорбції молекули SO₂ на поверхні (111) бінарних нанокластерів Pt₄₂Co₁₃, Pt₄₂Fe₁₃, та Pt₄₂Ni₁₃: теплоту адсорбції, віддаль молекули до поверхні, заряд і електронну густину на атомі S, віддаль S-O між атомами в молекулі SO₂, α – кут O-S-O у молекулі SO₂ (табл. 4).

Таблиця 4. Розраховані геометричні та енергетичні параметри адсорбції молекули SO₂ на поверхні (111) нанокластера Pt₅₅

Місця адсорбції	<i>H</i> , eV	<i>D</i> , Å	<i>q</i> , e	<i>ρ</i> , e	<i>d</i> , Å	<i>α</i> , degree
<i>A</i>	2,316	1,462	0,462	0,522	1,635	131,3
<i>B</i>	2,382	1,469	0,586	0,536	1,714	133,3
<i>C</i>	2,419	1,521	0,693	0,687	1,729	137,5

d – віддаль S-O між атомами в молекулі SO₂ (пояснення інших величин див. у табл. 2).

Позитивний заряд на атомі сірки свідчить про те, що він передається від поверхні Pt(111) до адсорбату, тобто каталізатор SO₂ отруюється через збіднення цієї поверхні електронами. Крім того, значення заряду на атомі сірки корелює із теплотою адсорбції для різних адсорбційних положень, досягаючи максимуму за теплоти адсорбції 2,419 eV у міжвузлових положеннях.

Як і за адсорбції сірководню, збільшення теплоти адсорбції діоксиду сірки спостерігали на всіх розглянутих бінарних нанокластерах у такій самій послідовності (див. табл. 3). Це закономірно, оскільки в обох випадках адсорбційний зв'язок із молекулами здійснюється через атом сірки.

Оскільки теплота адсорбції у міжвузловому положенні нижча, бінарний нанокластер Pt₄₂Fe₁₃ менше отруюватиметься SO₂, ніж чистий. Про це свідчить також менш інтенсивне перенесення заряду на атом сірки з поверхні платини. Такий результат можна пояснити впливом підповерхневого атома заліза, який знаходиться точно навпроти адсорбованого атома сірки та впливає на його зв'язок з трьома поверхневими атомами платини. Причиною цього може бути незначна теплота адсорбції оксиду сірки на атомі заліза, що послаблює його зв'язок із бінарним нанокластером платини Pt₄₂Fe₁₃. Таким чином, атоми заліза у підповерхневому шарі бінарного нанокластера платини під час адсорбції SO₂ змінюють електронні властивості каталітично активної платини, що відповідає лігандному або електронному механізму [19] впливу.

Діоксид сірки міцно зв'язаний із бінарним нанокластером Pt₄₂Co₁₃, як і під час адсорбції сірководню. Отже, кобальт у нанокластері сприяє міцному зв'язуванню поверхні платини із сірковмісними сполуками. Тобто, щоб підтримати високу каталітичну активність нанокластерів Pt₄₂Co₁₃, необхідно очистити середовище паливних комірок від сірковмісних сполук.

Пропонуємо властивості бінарних нанокластерів у середовищі (X) оцінювати за їх енергетичною активністю, яку визначали як відношення енергії когезії у чистому платиновому нанокластері до енергії когезії у бінарному під час утворення зв'язку з молекулами H₂S і SO₂:

$$Z = \frac{E_{\text{coh}}(\text{Pt}_n - X)}{E_{\text{coh}}(\text{Pt}_n\text{Me}_m - X)}$$

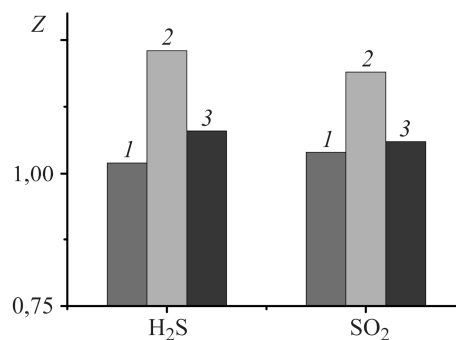
Квантово-хімічними розрахунками встановили [21], що енергетична активність бінарних нанокластерів оболонкової структури зменшується зі збільшенням їх розмірів у ряду Pt₁₂Me₁ < Pt₃₂Me₆ < Pt₄₂Me₁₃. Розраховали (рис. 3) енергетичну активність нанокластерів різного типу в середовищі сірковмісних сполук. Виявили, що бінарний із вмістом заліза може слабше зв'язувати сірковмісні сполуки, а отже, менше отруюватися як електрод низькотемпературних паливних комірок.

Рис. 3. Розрахована енергетична активність бінарних нанокластерів Pt_nMe_m різного складу:

1 – Pt₄₂Fe₁₃; 2 – Pt₄₂Co₁₃; 3 – Pt₄₂Ni₁₃.

Fig. 3. The energetic activity of the binary nanoclusters Pt_nMe_m of different composition:

1 – Pt₄₂Fe₁₃; 2 – Pt₄₂Co₁₃; 3 – Pt₄₂Ni₁₃.



Таким чином, за енергетичною активністю можна оцінювати стабільність бінарних нанокластерів, їх схильність не лише до отруювання сірководнем, діоксином вуглецю та іншими сполуками, а й до окиснення, що важливо для вивчення процесів на катодах паливних комірок.

ВИСНОВКИ

Аналізом розрахованих теплот адсорбції, віддалей адсорбції, міжмолекулярних віддалей та розподілу електронних заряду та густини в системі Me–H₂S (SO₂) встановлено фізико-хімічні закономірності впливу перехідних металів Fe, Co, Ni, які утворюють ядро бінарних нанокластерів оболонкової структури Pt₄₂X₁₃, на взаємодію їх поверхні з активними молекулами H₂S та SO₂. Виявлено, що перехідні метали суттєво змінюють властивості зв'язків Pt–H₂S (SO₂) на поверхні платини переважно за двома механізмами: лігандним (електронним), коли атоми Fe, Co та Ni змінюють електронні властивості каталітично активного металу – платини, або колективним (морфологічним), за якого легувальний компонент бінарних нанокластерів змінює розподіл активних центрів на поверхні платини, відкриваючи так каталітичні шляхи реакції. Зокрема, на поверхні (100) бінарних нанокластерів Pt₄₂Me₁₃ оболонкової структури теплота адсорбції молекули сірководню підвищується у такій послідовності: Pt₅₅ < Pt₄₂Fe₁₃ < Pt₄₂Ni₁₃ < Pt₄₂Co₁₃, що може викликати сильніше блокування каталітичних центрів на поверхні шару платини оболонкової структури порівняно із Pt₅₅. Однак атоми заліза у підповерхневому шарі бінарного нанокластера платини сприяють міцній хемосорбції молекули H₂S у надатомних положеннях поверхні, звільняючи міжвузлові положення та змінюючи розподіл активних каталітичних центрів, що може підвищу-

вати активність бінарних нанокластерів $Pt_{42}Fe_{13}$ до електроокиснення водню за колективним або морфологічним механізми; бінарний нанокластер $Pt_{42}Fe_{13}$ стійкіший до отруювання молекулами діоксиду сірки через нижчу їх теплоту адсорбції на ньому у міжвузловому положенні порівняно із чистим нанокластером платини Pt_{55} та значно меншу кількість перенесеного заряду на атом сірки з поверхні платини.

Для практичної оцінки властивостей бінарних нанокластерів у середовищі запропоновано енергетичну активність бінарного нанокластера. Встановлено, що за переходу до бінарних нанокластерів у всіх випадках енергетична активність поверхні вища, ніж чистого нанокластера.

РЕЗЮМЕ. Предложена квантово-химическая модель отравления бинарных нанокластеров платины $Pt_{42}Me_{13}$ (где Me – переходные металлы Fe, Co, Ni) оболочечной структуры сероводородом и диоксидом серы в среде низкотемпературных топливных ячеек, основанная на расчете адсорбционных характеристик взаимодействия молекул H_2S и SO_2 с поверхностями нанокластеров. Установлена их склонность к образованию прочной хемосорбционной связи с молекулами H_2S и SO_2 в зависимости от типа ядра нанокластера и положений адсорбции на их поверхностях. С помощью квантово-химического метода функционала плотности выявлены закономерности влияния ядра бинарных нанокластеров из переходных металлов Fe, Co, Ni на геометрические и энергетические характеристики адсорбции молекулы. Предложен механизм взаимодействия молекул H_2S и SO_2 с бинарными нанокластерами платины, основанный на изменении электронных свойств поверхностных атомов платины или распределения активных адсорбционных центров на поверхности нанокластеров в зависимости от типа ядра. Подтверждена перспективность метода функционала плотности для теоретической оценки влияния химического состава и структуры бинарных наночастиц на их свойства в реакциях низкотемпературных топливных ячеек.

SUMMARY. The quantum-chemical model of poisoning of binary nanoclusters of platinum $Pt_{42}Me_{13}$ (where Me is transition metal Fe, Co, Ni) of the core-shell structure with hydrogen sulfide and dioxin of sulfur in a medium of low temperature fuel cells is proposed, which is based on the calculation of the adsorption characteristics of the interaction of H_2S and SO_2 molecules with nanoclusters surfaces, which allowed to establish their propensity to form a strong chemisorption bond with H_2S and SO_2 molecules, depending on the type of nucleus of the nanocluster and the positions of adsorption on their surfaces. Applying the quantum-chemical method of density functional, the laws of the influence of the nucleus of binary nanoclusters from transition metals Fe, Co, Ni on the geometric and energy characteristics of the adsorption of the molecule were established. On the basis of the obtained calculation data, the mechanism of interaction of H_2S and SO_2 molecules with platinum binary platinum nanoclusters is proposed, which is based on the change in the electronic properties of surface platinum atoms or the distribution of active adsorption centers on the nanoclusters surface, depending on the type of core. The obtained results confirmed the prospect of using the functional density method for the theoretical evaluation of the influence of the chemical composition and structure of binary nanoparticles on their properties in the reactions of low temperature fuel cells.

1. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells / Shengsheng Zhang, Xiao-Zi Yuan, Jason Ng Cheng Hin, H. Wang K., A. Friedrich, and M. Schulze // J. Power Sources. – 2009. – **194**. – P. 588–600.
2. Loucka T. Adsorption and oxidation of sulphur and of sulphur dioxide at the platinum electrode // J. Electroanal. Chem. – 1971. – **31**, № 2. – P. 319–332.
3. Hydrogen sulfide poisoning and recovery of PEMFC Pt-anodes / W. Shi, B. Yi, M. Houa, F. Jing, and P. Ming // J. Power Sources. – 2007. – **165**, Is. 2. – P. 814–818.
4. Transient analysis of hydrogen sulfide contamination on the performance of a PEM fuel cell / Z. Shi, D. Song, J. Zhang, Z.-S. Liu, S. Knights, R. Vohra, N. Jia, and D. Harvey // J. Electrochem. Soc. – 2007. – **154**, № 7. – P. B609–B615.
5. Nature and effects of sulphur adsorbed on platinum in acid medium: an investigation using UV-visible reflectance spectroscopy / E. Lamy-Pitara, Y. Tainon, B. Beden, and J. Barbier // Electroanal. Chem. – 1990. – **279**. – P. 291–303.

6. Kawase M., Mugikura Y., and Watanabe T. The effects of H₂S on electrolyte distribution and cell performance in the molten carbonate fuel cell // J. Electrochem. Soc. – 2000. – **147** (4). – P. 1240–1244.
7. The effect of H₂S and CO mixtures on PEMFC performance / W. Shi, B. Yi, M. Hou, Z. Shao // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – **32**, Is. 17. – P. 4412–4417.
8. Sulfur dioxide contamination in PEMFCs: degradation and recovery of performance / Y. Zhai, G. Bender, S. Dorn, M. Angelo, K. Bethune, R. Rocheleau // ECS Transac. – 2008. – **16**. – P. 873–880.
9. Effect of palladium on sulfur resistance in Pt–Pd bimetallic catalysts / H. Jiang, H. Yang, R. Hawkins, Z. Ring // Catalysis Today – 2007. – **125**. – P. 282–290.
10. Wales D. and Doye J. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard–Jones clusters containing up to 110 atoms // J. Phys. Chem. A. – 1997. – **101**, Is. 28. – P. 5111–5116.
11. Pokhmurskii V., Korniy S., and Kopylets V. Computer simulation of binary platinum–cobalt nanoclusters interaction with oxygen // J. of Cluster Scie. – 2011. – **22**, № 3. – P. 449–458.
12. Magic polyicosahedral core-shell nanoclusters / G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, R. Ferrando // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **93**, Is. 10. – P. 105503–105507.
13. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations / M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong // Comput. Phys. Commun. – 2010. – **181**. – P. 1477–1489.
14. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648–5652.
15. Картмелл Э., Фоулс Г. В. А. Валентность и строение молекул. – М.: Химия, 1979. – 360 с.
16. Sethuraman V. A. and Weidner J. W. Analysis of sulfur poisoning on a PEM fuel cell electrode // Electrochim. Acta. – 2010. – **55** (20). – P. 5683–5694.
17. Ford D. C., Xu Ye., and Mavrikakis M. Atomic and molecular adsorption on Pt(111) // Surf. Scie. – 2005. – **587**. – P. 159–174.
18. Korniy S., Pokhmurskii V., and Kopylets V. A theoretical study of CO adsorption on Pt–Me (Me – Fe, Co, Ni) nanoclusters // J. of Thermodynamics & Catalysis. – 2016. – **7**, Is. 2. – 1000169. – P. 1–4.
19. Markovic N. M., Ross P. N. Jr. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysis // Surf. Sci. Rep. – 2002. – **45**. – P. 117–229.
20. SO₂ adsorption on Pt(111) and oxygen precovered Pt(111): a combined infrared reflection absorption spectroscopy and density functional study / M. Happel, N. Luckas, F. Vines, M. Sobota, M. Laurin, A. Gorling, J. Libuda // J. Phys. Chem. C. – 2011. – **115**. – P. 479–491.
21. Korniy S. A., Kopylets' V. I., and Pokhmurskiy V. I. Simulation of Corrosive Dissolution of Pt Binary Nanocluster in Acid Environment of Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells // Functional Polymer Blends and Nanocomposites / Ed. G. A. Zaikov, L. Bazylak, A. Haghi. – New York: Apple Academic Press, 2014. – P. 197–216.

Одержано 27.10.2017