

**Findings.** By constructing mathematical models were established quantitative relationships between indicators of the quality and characteristics of the control assembly adhesive joints.

**Originality.** Proposed to evaluate the control assembly adhesive joints mathematical model allows to establish quantitative relationships between indicators of the quality and characteristics of the control assembly.

**Practical value.** Using the correlation increases the efficiency of the control criteria, reveals the hidden quality trends and enables to quantify the degree of importance of the various characteristics and factors in terms of their influence on quality. This is important in a comprehensive assessment of quality. Application of correlation equations for predicting quality parameters reduces the amount of testing and reduces their cost.

**Key words:** *mathematical model, adhesive joints, correlation analysis.*

УДК 54.44+544.7

КАТАШИНСЬКИЙ А.С., БАРСУКОВ В.З., СЕНИК І.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

## ВІДНОВЛЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСНЮ НА ПОВЕРХНІ ШПІНЕЛІ

$NiCo_2O_4$

**Мета.** *Інтерпретація результатів експериментальних досліджень відновлення молекулярного кисню на поверхні гетерогенного каталізатора типу шпінелі  $NiCo_2O_4$  на основі результатів квантовохімічних розрахунків.*

**Методика.** *Виконані ab initio квантовохімічні розрахунки електронної структури молекулярного кластера  $NiCo_2O_{11}H_{12}$  і адсорбційних комплексів з використанням формалізму самоузгодженого поля МО ЛКАО Хартрі-Фока-Рутана в розширеному базисі функцій Гауса.*

**Результати.** *Показано, що величина енергії адсорбції  $H_2O_2$  впливає на механізм відновлення кисню: при малих значеннях енергії адсорбції кисень відновлюється по 2-х електронному механізму до  $H_2O$ , після чого утворена молекула  $H_2O_2$  десорбується. При великих значеннях енергії адсорбції  $H_2O_2$ , відновлення кисню відбувається по 4-х електронному механізму до води.*

**Наукова новизна.** *Запропоновано пояснення протікання каталітичної реакції відновлення кисню в середньому по 3.7 електронному механізму, що підтверджується результатами експериментів.*

**Практична значимість.** *Експериментальне пояснення протікання каталітичної реакції відновлення кисню в середньому по 3.7 електронному механізму*

**Ключові слова:** *шпінель  $NiCo_2O_4$ , молекулярний кластер, енергія хемосорбції, електронна густина, механізм реакції, граничні молекулярні орбіталі.*

**Вступ.** Проблема пошуку доступних каталізаторів для кисневого електроду паливних елементів та метал-повітряних батарей є однією з ключових проблем автономної енергетики.

Відомо, що в якості каталізаторів реакції відновлення кисню в даний час застосовуються головним чином срібло, *Pt*, *Pd* та інші дефіцитні матеріали. Крім очевидної дефіцитності та дороговизни таких матеріалів, вони також легко отруюються різними домішками, навіть азотом в складі повітря, що значно скорочує термін експлуатації джерел струму. Оксиди перехідних металів, а особливо суміші таких оксидів, зокрема,  $NiCo_2O_4$  створюють значну неоднорідність поверхні, легко адсорбують кисень на поверхні [1] і, як показують експериментальні дослідження, можуть демонструвати значний каталітичний ефект [2]. Моделювання відновлення кисню на поверхні шпінелі складу  $NiCo_2O_4$  може не тільки дати теоретичне обґрунтування механізму відновлення кисню, але й сприяти підвищенню ефективності струмоутворюючого процесу.

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].

Процес електровідновлення кисню в кислому середовищі може проходити за двома основними механізмами: 2-х та 4-х електронному.

Експеримент вказує на протікання реакції відновлення кисню, яка відповідає в середньому 3,7 електронному механізму [2]. Квантовохімічний аналіз дає змогу пояснити такий ефект паралельним протіканням 2-х і 4-х електронних реакцій із більшим зміщенням в бік 4-х електронного процесу.

**Постановка завдання.** Метою даної статті є теоретична інтерпретація результатів експериментальних досліджень по відновленню кисню на поверхні гетерогенного каталізатора  $NiCo_2O_4$  на основі результатів квантовохімічних розрахунків.

**Результати дослідження.** В кристалічних структурах типу шпінелі відносно великі аніони кисню утворюють гранецентровану кристалічну ґратку. В такій щільно упакованій кубічній структурі існує два типи пустот: тетраедричні й октаедричні. В кубічній елементарній комірниці шпінелі існує 64 тетраедричних 32 октаедричних пустоти. В шпінелі  $NiCo_2O_4$  катіони  $Ni^{2+}$  заповнюють тетраедричні, а  $Co^{3+}$  - октаедричні позиції. Елементарна комірка  $NiCo_2O_4$  складається з 32 аніонів  $O^{2-}$ , 16 катіонів  $Co^{3+}$  і 8-ми катіонів  $Ni^{2+}$  [5,6].

Квантовохімічні розрахунки електронної структури молекулярного кластера  $NiCo_2O_{11}H_{12}$  (K26) і адсорбційних комплексів (АК) складів  $NiCo_2O_{11}H_{12}-O_2$  (K26- $O_2$ ),  $NiCo_2O_{11}H_{12}-O_2H^-$  (K26- $O_2H^-$ ),  $NiCo_2O_{11}H_{12}-H_2O_2H^-$  (K26- $H_2O_2H^-$ ),  $NiCo_2O_{11}H_{12}-H_2O_2$  (K26- $H_2O_2$ ),  $NiCo_2O_{11}H_{12}-H_2O$  (K26- $H_2O$ ) двоцентрової місткової моделі адсорбції (рис.) молекулярного кисню з використанням формалізму самоузгодженого поля МО ЛКАО Хартрі-Фока-Рутана в розширеному базисі функцій Гауса [7-9]. 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 [1]. В якості адсорбційних центрів (Z) вибрані катіони кобальту  $Co_1$  і  $Co_4$  площини (001) (рис. 1).

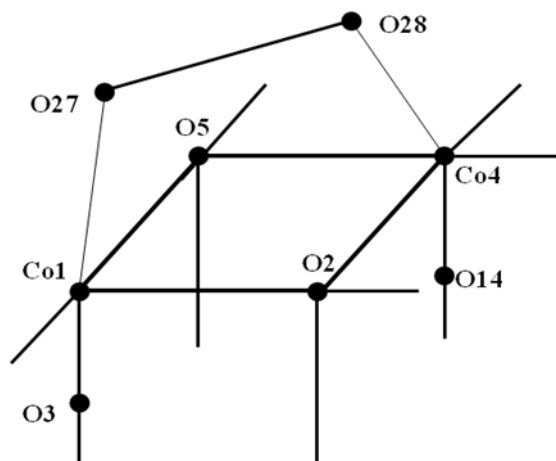


Рис. 1. Модель двоцентрової адсорбції молекулярного кисню

Експериментальні значення параметрів кристалічної ґратки прямої шпінелі  $NiCo_2O_4$  взяті по [10]. Квантовохімічні розрахунки виконано з повною оптимізацією усіх геометричних параметрів. Результати розрахунків зібрані в таблицях 1-5.

Із результатів розрахунків слідує, що на поверхні кластера можуть утворюватися проміжні донорно-акцепторні комплекси кисню  $K26-O_2$  та його сполук. В АК внаслідок взаємодії між адсорбатами кластером змінюються ефективні заряди на атомах, міжядерні відстані, відбувається перерозподіл електронної густини між атомними орбіталями, зв'язками і силовими центрами. (табл.1,2). 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. Із двох, наполовину заповнених, ВЗМО утворюється дві граничні МО різної енергії: одна вільна НВМО і одна ВЗМО заповнена двома електронами зі спареними спінами. В результаті хемосорбції  $O_{2адс}$  переходить в синглетний стан.

В моделі фізичної адсорбції молекулярного кисню в результаті обміну електронною густиною між кластером і молекулою  $O_{2адс}$  із антизв'язувальної  $2p\pi$ -МО\* адсорбованої молекули на кластер зміщується електронна густина порядку 0.034 e. Це є причиною стабілізації зв'язку  $O_{27}-O_{28}$  в  $O_{2адс}$ , що кількісно проявляється в зменшенні його довжини до 1.191 Å.

Таблиця 1

Ефективні заряди на атомах кластера К26 і адсорбційних комплексів К26- $O_2$ , К26- $O_2H^-$ , К26- $H_2O_2H^-$ , К26- $H_2O_2$ , К26- $H_2O_2H_2$ , К26- $H_2O$

Атоми	К26	К26- $O_2$	К26- $O_2H^-$	К26- $H_2O_2$	К26- $H_2O_2H^-$	К26- $H_2O_2H_2$	К26- $H_2O$
$Co_1$	+1.667	+1.599	+1.627	+1.661	+1.616	+1.649	+1.671
$O_2$	-1.087	-0.548	-1.048	-1.077	-1.064	-1.072	-1.084
$O_3$	-1.014	-0.675	-1.044	-1.012	-1.038	-1.037	-1.035
$Co_4$	+1.694	+1.561	+1.648	+1.718	+1.618	+1.626	+1.644
$O_5$	-1.206	-0.708	-1.204	-1.230	-1.188	-1.211	-0.672
$O_6$	-0.931	-0.764	-0.891	-0.915	-0.929	-0.937	-0.943
$O_7$	-0.895	-0.647	-1.003	-1.021	-1.004	-1.006	-1.009
$Ni_{17}$	+1.508	+1.506	+1.464	+1.493	+1.452	+1.471	+1.489
$O_{27}$	—	-0.567	-0.469	-0.447	-0.985	-0.912	-0.877
$O_{28}$	—	-0.327	-0.648	-0.480	-1.043	-0.931	—
$\delta(O_2)$	—	-0.894	-1.127	-0.927	-2.028	-1.843	—

Розрахована рівноважна довжина адсорбційного зв'язку  $R(Co_1-O_{27}) = 2.662 \text{ \AA}$ , енергія зв'язку  $\Delta E_{адс}$  не перевищує -20 кДж/моль (табл.4). Зв'язок між  $O_{2адс}$  і кластером здійснюється за рахунок диполь-дипольної взаємодії і сил Ван-дер-Ваальса.

Із наведеного слідує, що завдяки явищу фізичної адсорбції в приповерхневому просторі каталізатора збільшується концентрація молекул атмосферного кисню, в результаті чого зростає частота зіткнень молекул кисню з активними центрами поверхні і прискорюється процес хемосорбції.

Таблиця 2

Довжини зв'язків  $R(Co-O)$ ,  $\text{Å}$  і відповідні їм порядки зв'язків  $\rho(Co-O)$ , в кластері К26 і кмплексах К26- $O_2^*$ , К26- $O_2$ , К26- $O_2H^-$

Зв'язки	К26		К26- $O_2^*$		К26- $O_2$		К26- $O_2H^-$	
	$R(Co-O)$	$\rho(Co-O)$	$R(Co-O)$	$\rho(Co-O)$	$R(Co-O)$	$\rho(Co-O)$	$R(Co-O)$	$\rho(Co-O)$
$Co_1-O_2$	1.875	0.351	1.879	0.344	1.976	0.190	1.908	0.399
$Co_1-O_3$	1.875	0.638	1.827	0.626	1.682	0.750	1.870	0.532
$Co_1-O_5$	1.908	0.346	1.910	0.328	1.825	0.276	1.924	0.309
$Co_1-O_6$	1.936	0.259	1.938	0.256	1.723	0.489	2.003	0.243
$Co_1-O_7$	1.802	0.728	1.808	0.717	1.864	0.166	1.856	0.664
$Co_4-O_2$	1.897	0.310	1.900	0.306	1.883	0.260	1.910	0.342
$Co_4-O_5$	1.876	0.398	1.873	0.256	1.770	0.345	1.877	0.323

К26- $O_2^*$  – АК в моделі фізичної а адсорбції

Показано, що хемосорбована молекула кисню по відношенню до кластера проявляє акцепторні властивості, в результаті чого на молекулу зміщується електронна густина порядку  $\delta(O_2) = 0.894 e$  (табл.1).

Зв'язування між хемосорбованою молекулою  $O_{2адс}$  і кластером здійснюється через подвійний координаційний зв'язок  $O_{27}-Co_1$  (табл.3) і ковалентний  $O_{28}-O_2$  (параметри зв'язку:  $R(O_2-O_{28}) = 1.522$ ,  $\rho(O_2-O_{28}) = 0.701$ ). Крім того, електростатичне притягання між аніоном  $O_{28}$  і  $O_{28}$  і катіоном  $Co_4$  вносить додатковий вклад в енергію зв'язку між  $O_{2адс}$  і кластером.

В АК K26-O<sub>2</sub> σ – складова координаційного зв'язку C<sub>01</sub>-O<sub>27</sub> утворюється між вільною d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-АО метала і орбіталю неподіленої пари O<sub>2 адс</sub>. При утворенні σ–зв'язку електронна густина переноситься із АО O<sub>2 адс</sub> на вакантну d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-АО металу.

Таблиця 3

**Рівноважні довжини зв'язків R(A-B), Å та відповідні їм порядки зв'язків p(A-B) в АК K26-O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, K26-O<sub>2</sub>, K26-O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, K26-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K26-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, K26-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, K26-H<sub>2</sub>O**

Комплекси	Зв'язок O <sub>27</sub> -O <sub>28</sub>		Зв'язок C <sub>01</sub> -O <sub>27</sub>		Зв'язок C <sub>04</sub> -O <sub>28</sub>	
	R(O <sub>27</sub> -O <sub>28</sub> )	p(O <sub>27</sub> -O <sub>28</sub> )	R(C <sub>01</sub> -O <sub>27</sub> )	p(C <sub>01</sub> -O <sub>27</sub> )	R(C <sub>04</sub> -O <sub>28</sub> )	p(C <sub>04</sub> -O <sub>28</sub> )
K26-O <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1.191	1.635	2.663	—	3.129	—
K26-O <sub>2</sub>	1.497	0.741	1.986	0.322	2.755	—
K26-O <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	1.498	0.748	1.967	0.370	1.959	0.281
K26-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.440	0.846	2.187	0.122	2.109	0.157
K26-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	2.441	—	1.976	0.306	1.895	0.493
K26-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.834	—	2.003	0.227	2.072	0.246
K26-H <sub>2</sub> O	—	—	1.986	0.258	—	—

K26-O<sub>2</sub><sup>\*</sup> – АК в моделі фізичної а адсорбції

В результаті перекривання зайнятої d<sub>xy</sub>-АО металу і двохцентрової 2π\*–МО O<sub>2 адс</sub> утворюється спільна 3-х центровою π–МО комплексу. Зміщена з поверхні в результаті оберненої дативної dπ-2рπ\* взаємодії d-електронна густина розподіляється на вільній антизв'язувальній 2рπ–МО\* молекули O<sub>2 адс</sub>. Збільшення заселеності на 2рπ–МО\* в O<sub>2 адс</sub> викликає перехід молекули O<sub>2 адс</sub> в збуджений реакційноздатний стан. Крім того, в адсорбованій молекулі змінюється електронна структура і дестабілізується зв'язок O<sub>27</sub>-O<sub>28</sub>, що кількісно проявляється в його значному видовженні та зменшенні порядку зв'язку p(O<sub>27</sub>-O<sub>28</sub>) (табл.3). На першій стадії каталітичного відновлення кисню хемосорбована O<sub>2 адс</sub>, перетворюється в активну частинку O<sub>2<sup>-</sup></sub>, яка здатна до подальших перетворень.

Таблиця 4

**Енергії адсорбційного зв'язку ΔE<sub>адс</sub>, кДж/моль**

Енергія адсорбції ΔE <sub>адс</sub>	Адсорбати					
	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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
ΔE <sub>адс</sub>	-206.646	-576.803	-192.180	-626.686	-255.452	-156.757

На 2–й стадії реакції 2ZO<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → 2ZO<sub>2</sub>H<sup>-</sup> утворюється АК K26-O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, в якому електронна густина добавлених в комплекс 2-х електронів розподіляється переважно між адсорбційними зв'язками C<sub>01</sub>-O<sub>27</sub>, C<sub>04</sub>-O<sub>28</sub> і новоутвореним зв'язком O-H. В АК K26-O<sub>2</sub>H<sup>-</sup> параметри зв'язку O<sub>27</sub>-O<sub>28</sub> в порівнянні із їх значеннями в АК K26-O<sub>2</sub> практично не змінюються (табл.3).

Друга стадія реакції характеризується зростанням вкладу ковалентної складової в адсорбційні зв'язки C<sub>01</sub>-O<sub>27</sub> і C<sub>04</sub>-O<sub>28</sub> та значним збільшенням енергії адсорбції (табл. 3,4), що є наслідком включення до складу АК двох електронів.

В утвореній в результаті реакції 2ZO<sub>2</sub>H<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → 2ZH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, молекулі H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> під впливом електричного поля приєднаного протона відбувається перерозподіл електронної густини, внаслідок чого стабілізується зв'язок O<sub>27</sub>-O<sub>28</sub> і значно дестабілізується зв'язок між утвореною молекулою H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і кластером (табл.3, 4).

Із даних табл. 3,4 слідує, що енергія адсорбційного зв'язку  $\Delta E_{адс}$  адсорбата  $O_2H^-$  значно перевищує енергію зв'язку ізоелектронного йому адсорбата  $H_2O_2H^-$  по причині більшого вкладу ковалентної складової в адсорбційні зв'язки  $Co_1-O_{27}$ ,  $Co_4-O_{28}$ . В залежності від величини енергії адсорбційного зв'язку  $\Delta E_{адс}$  між кластером і  $H_2O_2$  можливі два варіанти продовження реакції: при малих значеннях  $\Delta E_{адс}$  молекула  $H_2O_2$  десорбується, тобто процес відновлення кисню відбувається по 2-х електронному механізму і закінчується на стадії утворення перекисі; при великих значеннях  $\Delta E_{адс}$  процес відновлення кисню відбувається по 4-х електронному механізму в відповідності до перебігу реакцій:

- 1)  $2Z H_2O_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow 2Z H_2O_2H^-$  ;
- 2)  $2Z H_2O_2H^- + H^+ \rightarrow 2Z H_2O_2H_2 \rightarrow 2Z + 2H_2O$ .

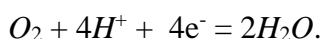
Вірогідність перебігу наведених реакцій тим більша, чим більша енергія зв'язку між  $H_2O_2$  і каталізатором.

В комплексі  $K26-H_2O_2H^-$  рівноважна відстань між атомами  $O_{27}$  і  $O_{28}$  досягає значення  $R(O_{27}-O_{28}) = 2.441 \text{ \AA}$ , що вказує на дисоціацію зв'язку  $O_{27}-O_{28}$  в  $O_{2адс}$ . Процес відновлення кисню закінчується на стадії утворення комплексу  $K26-H_2O_2H_2$ , в якому утворені молекули води адсорбовані на різних адсорбційних центрах (табл.3).

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

- 1)  $2Z + O_2 \rightarrow 2ZO_2$ ,
- 2)  $2ZO_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow 2ZO_2H^-$ ,
- 3)  $2ZO_2H^- + H^+ \rightarrow 2Z H_2O_2$ ,
- 4)  $2Z H_2O_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow 2Z H_2O_2H^-$ ,
- 5)  $2Z H_2O_2H^- + H^+ \rightarrow 2Z H_2O_2H_2 \rightarrow 2Z + 2H_2O$ .

Отже, процес електровідновлення кисню на гетерогенному каталізаторі типу шпінелі  $NiCo_2O_4$  може відбуватися по 4-х електронному механізму в відповідності до рівняння:



В методі молекулярних орбіталей донорно-акцепторні властивості поверхні значною мірою визначаються симетрією і енергією граничних молекулярних орбіталей ( ВЗМО і НВМО). Видно, що внаслідок взаємодії між адсорбатами і кластером змінюються рівні енергії ВЗМО і НВМО в досліджуваних АК. Таким чином, внаслідок взаємодії між адсорбатами і кластером змінюються адсорбційні і каталітичні властивості поверхні. Значне зростання енергії граничних МО в адсорбційних комплексах  $K26-O_2H^-$  і  $K26-H_2O_2H^-$  пояснюється високою інтенсивністю ковалентної взаємодії між адсорбатами  $-O_2H^-$ ,  $-H_2O_2H^-$  і кластером (табл.5).

В [2] запропоновані композити з оксидами  $MnCo_2O_4$ ,  $FeCo_2O_4$ ,  $NiCo_2O_4$  перехідних металів, на яких відновлення молекулярного кисню до води відбувається в середньому по 3,7 електронному механізму. Запропонована вище можливість перебігу каталітичних реакцій по 2-х і 4-х електронних механізмах дає можливість пояснити результати експериментальних досліджень, наведених в [2].

Таблиця 5

**Рівні енергії граничних молекулярних орбіталей E(НВМО), eВ і E(ВЗМО), eВ**

Сполуки	K26	K26-O <sub>2</sub>	K26-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K26-O <sub>2</sub> H	K26-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H
E(НВМО)	-0.680	-0.899	-0.210	+3.184	+3.268
E(ВЗМО)	-11.972	-12.027	-11.700	-7.973	-7.657

Адсорбована молекула води проявляє донорні властивості по відношенню до кластера. Внаслідок делокалізації частини електронної густини з молекули на кластер, молекула води набуває позитивного заряду +0.114. Адсорбційний зв'язок Co<sub>4</sub>-O<sub>27</sub> між H<sub>2</sub>O і кластером має іон-ковалентну природу (табл.1,2). Видно (табл.3), що енергія адсорбційного зв'язку води співвимірна з енергією адсорбційних зв'язків кисню і H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Внаслідок відштовхування між адсорбованими молекулами води і адсорбатами -O<sub>2</sub>, -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, адсорбційні зв'язки в комплексах K26-O<sub>2</sub>, K26-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дестабілізуються. З наведеного слідує, що під впливом адсорбованих молекул води процеси адсорбції кисню і його каталітичне відновлення будуть уповільнюватися.

**Висновки.**

1. Установлено, що на поверхні кластера можуть утворюватися стабільні адсорбційні комплекси складів NiCo<sub>2</sub>O<sub>11</sub>H<sub>12</sub>-O<sub>2</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>11</sub>H<sub>12</sub>-O<sub>2</sub>H, NiCo<sub>2</sub>O<sub>11</sub>H<sub>12</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>11</sub>H<sub>12</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H, NiCo<sub>2</sub>O<sub>11</sub>H<sub>12</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>11</sub>H<sub>12</sub>-H<sub>2</sub>O, в яких, під впливом адсорбатів, відбувається перерозподіл електронної густини між силовими центрами та деформація поверхні каталізатора.

2. Показано, що основною причиною активації хемосорбованої молекули кисню є зміщення на O<sub>2адс</sub> електронної густини з поверхні каталізатора. Адсорбована молекула кисню у формі фізичної адсорбції проявляє, по відношенню до кластера, донорні властивості, що є причиною її стабілізації. При фізичній адсорбції в приповерхневому просторі збільшується концентрація молекул атмосферного кисню, в результаті чого зростає частота зіткнень молекул кисню з активними центрами поверхні та прискорюється процес хемосорбції. Внаслідок взаємодії між адсорбатами й кластером змінюються адсорбційні та каталітичні властивості поверхні каталізатора.

3. Величина енергії адсорбції пергідролу впливає на механізм відновлення кисню: при малих значеннях енергії адсорбції кисень відновлюється по 2-х електронному механізму до утворення перекису водню, після чого новоутворена молекула десорбується. При великих значеннях енергії адсорбції пергідролу відновлення кисню відбувається по 4-х електронному механізму до води. Отже, в середньому це формально може відповідати 3,7 електронному механізму відновлення кисню на поверхні шпінелі NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, що відповідає експериментальному значенню, із більшим зміщенням в бік 4-х електронного процесу.

### Список використаної літератури

1. Крылов О. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / О. В. Крылов, В. Ф. Киселев. - М. : Химия, 1981. – 288 с.
2. Khomenko V.G. Oxygen reduction at the surface of polymer/carbon and polymer/carbon/spinel catalysts in aqueous solutions / V.G. Khomenko, K.V. Lykhnyskiy, V.Z. Barsukov // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 104 – p. 391–399.
3. Сутула В. Д. Простая модель поверхностной реакции / В. Д. Сутула, И. И. Захаров // *Кинетика и катализ.* - Т. XII, Вып. 5. – 1975. – с. 1100-1108.
4. Братушко Ю. И. 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. Вест А. Химия твердого тела / А.Вест. ч.1 – М. : Мир, 1988. – 558 с.
6. Гейтс Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. ч.1-М. : Мир, 1981. – 551с.
7. Фудзинага С. Метод молекулярных орбит / С. Фудзинага. – М. : «Мир», 1983. – 461 с.
8. Сутула В. Д. Применение квантовой химии к катализу / В. Д. Сутула ; *Физика молекул.* – № 3. –К. : Наукова думка, 1976, с. 60-79.
9. <http://clssic.chem.msu.su./gran/games/index.html>
10. Физико-химические свойства окислов : справочник / под ред. Г. В. Самсонова. - М. : Металлургия, 1969. - 456 с.

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ШПИНЕЛИ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

А. С. КАТАШИНСКИЙ, В. З. БАРСУКОВ, И. В. СЕНИК

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

**Цель.** Интерпретация результатов экспериментальных исследований восстановления молекулярного кислорода на поверхности гетерогенного катализатора типа шпинели  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  на основе результатов квантовохимические расчетов.

**Методика.** Выполненные ab initio квантовохимические расчеты электронной структуры молекулярного кластера  $\text{NiCo}_2\text{O}_{11}\text{H}_{12}$  и адсорбционных комплексов с использованием формализма самосогласованного поля МО ЛКАО Хартри-Фока-Рутана в расширенном базисе функций Гаусса.

**Результаты.** Показано, что величина энергии адсорбции  $\text{H}_2\text{O}_2$  влияет на механизм восстановления кислорода: при малых значениях энергии адсорбции кислород восстанавливается по 2-х электронному механизму до  $\text{H}_2\text{O}_2$ , после чего образована молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  десорбируется. При больших значениях энергии адсорбции  $\text{H}_2\text{O}_2$ , восстановление кислорода происходит по 4-х электронному механизму до формирования воды.

**Научная новизна.** Предложено объяснение протекания каталитической реакции восстановления кислорода в среднем по 3.7 электронному механизму, что подтверждается результатами экспериментов.

**Практическая значимость.** Экспериментально подтверждено объяснение протекания каталитической реакции восстановления кислорода в среднем по 3.7 электронному механизму.



**Ключевые слова:** шпинель  $NiCo_2O_4$ , молекулярний кластер, енергія хемосорбції, електронна густина, механізм реакції, предельні молекулярні орбітали.

**REDUCTION OF MOLECULAR OXYGEN ON THE SURFACE SPINEL  $NiCo_2O_4$**   
KATASHINSKY A., BARSUKOV V., SENYK I.

*Kiev National University of Technologies and Design*

**Purpose.** Interpretation of the results of experimental studies of reduction of molecular oxygen on the surface of a heterogeneous catalyst  $NiCo_2O_4$  spinel-type on the basis of quantum chemical calculations.

**Methodology.** Ab initio quantum chemical calculations of the electronic structure of molecular cluster  $NiCo_2O_{11}H_{12}$  and adsorption complexes were made using the formalism of self-consistent field MO LCAO Hartree-Fock-Rutan in broadening the basis of Gaussian functions.

**Findings.** Shown, that the adsorption energy of  $H_2O_2$  affects the mechanism of oxygen reduction: for small values of the adsorption energy of oxygen is reduced to a 2-electron mechanism to  $H_2O_2$ , and then formed  $H_2O_2$  molecule desorbed. For large values of the adsorption energy of  $H_2O_2$ , oxygen reduction takes place on a 4-electron mechanism to form water.

**Originality.** An explanation catalytic reaction of oxygen reduction in the average of 3.7 electron mechanism was suggested, which is confirmed by experimental results.

**Practical value.** The catalytic reaction of oxygen reduction in the average of 3.7 electron mechanism is experimentally substantiated.

**Keywords:** spinel  $NiCo_2O_4$ , molecular clusters, the energy of chemisorption, the electron density, reaction mechanism, limiting molecular orbitals.

УДК 006:646.4:685. 3

ГРИГОРЕНКО І.В., СТРЕЛКО А.В.

Національний університет харчових технологій

**СТАН СТАНДАРТИЗАЦІЇ ВЗУТТЄВИХ ТОВАРІВ В СИСТЕМІ ТЕХНІЧНОГО  
РЕГУЛЮВАННЯ УКРАЇНИ**

**Мета.** Дослідження стану стандартизації взуттєвих товарів в системі технічного регулювання України.

**Методика.** В статті використані спеціальні методи дослідження стандартизації процесів.

**Результати.** У статті проаналізовано існуючий стан стандартизації взуттєвих товарів в системі технічного регулювання України. Визначено основні проблеми галузі.

**Наукова новизна.** Проаналізовано ринок взуттєвої продукції і виявлено зростання імпортованої продукції.