

УДК 544.723.212:544.476:544.182

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ГЕОМЕТРИЧНОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ МАЛИХ БІНАРНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ПЛАТИНИ

Корній С.А.

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна
E-mail: kornii@ipm.lviv.ua*

У роботі змодельовані малі бінарні симетричні нанокластери платини Pt_nX_m (де X – перехідні метали Co, Ni; $n+m = 13$) на основі використання квантово-хімічного методу теорії функціоналу густини в кластерному наближенні, розраховано їх геометричні структури, енергії когезії та поверхневі електронні густини. На основі отриманих розрахункових даних зроблено висновки про стабільність малих бінарних нанокластерів платини та їх адсорбційну здатність стосовно їх використання як каталізаторів низькотемпературних паливних комірок для проходження реакції відновлення кисню.

Ключевые слова: нанокластери платини, електронна структура, метод функціоналу густини, енергія когезії, електронна густина.

ВСТУП

Останнім часом для створення каталітичних електродів низькотемпературних паливних комірок широку перспективу отримують бінарні нанокластери типу Pt_nX_m (де X – перехідні метали Cr, Fe, Co, Ni та інші). Як свідчать літературні дані [1–3], такі бінарні нанокластери володіють більшою каталітичною активністю ніж чисті металічні наночастинки та сприяють підвищенню швидкості проходження катодної реакції відновлення кисню. Однак, задовільних пояснень цього немає внаслідок браку інформації про атомну структуру та хімію поверхні бінарних наночастинок, що, очевидно, є головним чинником їх активності. На нашу думку основна причина високої каталітичної активності бінарних нанокластерів платини може бути зумовлена геометричними та електронними властивостями нанокластерів, що дозволяє електронам приймати участь в окисно-відновлювальних процесах, а також легко утворювати хімічні зв'язки з атомами чи молекулами адсорбату. Саме характерні електронні властивості нанокластерів, зокрема значення енергії Фермі та ширина валентної d -зони визначають роль перехідних металів в процесах хімічного каталізу.

Одним із напрямків дослідження фізико-хімічних властивостей бінарних нанокластерів платини є використання атомно-молекулярних підходів, зокрема методів квантової хімії та молекулярної динаміки [4, 5]. Адекватно побудовані моделі та вдало вибрані методи розрахунку дають можливість враховувати зміни

структури поверхні, форми та розміру нанокластерів, а також їх хімічного складу, що може суттєво змінювати питому каталітичну активність та кінетику реакції.

Тому метою даної роботи було змоделювати малі бінарні симетричні нанокластери платини Pt_nX_m (де X – перехідні метали Co , Ni ; $n+m=13$) на основі використання квантово-хімічних методів в кластерному наближенні, розрахувати їх геометричні структури, порівняти значення енергії когезії та поверхневих електронних густин нанокластерів, зробивши висновки про їх стабільність та адсорбційну здатність.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Моделі нанокластерів платини будували на основі кристалічної ґратки платини (тип ґратки – ГЦК, параметр ґратки – 3,92 Å), використовуючи принцип щільної атомної упаковки. Із довільних атомних угруповань для ГЦК-структури нами вибрано кубооктаедр Pt_{13} , утворений 13 атомами, який будується на основі чотирьох гранецентрованих ґраток платини із врахуванням симетрії і максимальної площі поверхні. Вибір даного нанокластера зумовлено двома факторами: 1) такий розмір відповідає другій координаційній сфері ГЦК-структур; 2) нанокластери такого розміру є стабільними за результатами маспектрометричних вимірів [6]. Крім того, такі нанокластери можуть утворюватися експериментально, наприклад, під час лазерного випаровування платини та осадження утворених частинок із маспектрометричною калібрівкою на підкладці. Під час утворення бінарних нанокластерів платини, атоми кобальту та нікелю знаходились в центрі структури (рис. 1).

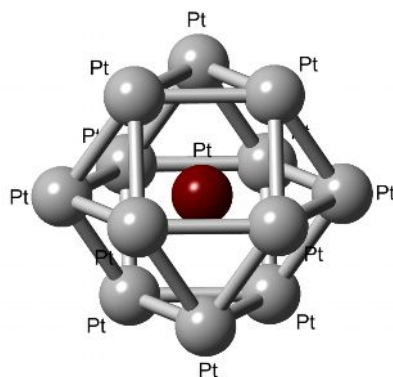


Рис. 1. Геометрична структура бінарних нанокластерів платини із заміщеним центральним атомом перехідного металу.

Електронна та геометричні структури оптимізованих нанокластерів розраховувались із використанням квантово-хімічної програми ORCA 2.8 [7] за допомогою методу теорії функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) [8] для обмінно-кореляційного функціоналу B88-LYP і базисного набору дубль- ζ з валентною поляризацією DZVP [9] для атомів зовнішніх оболонок $Pt(5d^96s^1)$, $Co(3d^74s^2)$ і $Ni(3d^84s^2)$. Вплив атомів внутрішніх оболонок та

ядер враховувалися в моделі ефективного потенціалу (ЕСР). Релятивістські ефекти не враховували. Енергія когезії нанокластерів розраховувалась різницею між повною енергією нанокластера та повними енергіями всіх атомів, що його складають: $W_b = W_{\text{нПтmX}} - (nW_{\text{Pt}} + mW_{\text{X}})$. Електронну густину порівнювали у пріоритетних трьохцентрових адсорбційних місцях на поверхні нанокластерів, оскільки молекула кисню адсорбується на даних металах саме в міжвузловому положенні.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В загальному випадку при утворенні 13-атомного кубооктаедричного нанокластера платини із металічного зразка має місце суттєве викривлення геометрії в нанокластері. Тому рівноважна релаксована геометрія нанокластерів отримувалася нами спочатку за допомогою методу молекулярної механіки. Кінцеві розрахунки проводили методом функціоналу густини. В результаті розрахунку знайдено енергетично стабільні 13-атомні нанокластери платини, міжатомні віддалі r яких наведені в таблиці 1.

Таблиця 1
Геометричні характеристики вибраних нанокластерів платини

	$r_{\text{Pt-Pt}}, \text{Å}$	$r_{\text{Pt-Co}}, \text{Å}$	$r_{\text{Pt-Ni}}, \text{Å}$
Кристал платини (експеримент)	2,77	–	–
Нанокластер Pt_{13}	2,83 (2,80)	–	–
Нанокластер $\text{Pt}_{12}\text{Co}_1$	2,69	2,66	–
Нанокластер $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_1$	2,79	–	2,81

Розраховані міжатомні віддалі для нанокластера Pt_{13} з оптимізованою геометрією є більшими майже на 4%, ніж в об'ємному кристалі та задовільно співпадають із результатами розрахунків інших авторів [10]. При цьому віддаль до центрального атома є дещо меншою порівняно із поверхневими віддальми. Для нанокластера $\text{Pt}_{12}\text{Co}_1$ міжатомні віддалі Pt-Pt на його поверхні дещо зменшуються і становлять 2,69 Å, а віддаль Pt-Co зменшується до 2,66 Å. Даний факт можна пояснити як відмінностями в атомних радіусах платини та кобальту ($r_{\text{Pt}}/r_{\text{Co}} = 1,112$), так і різною кристалічною структурою монокристалів платини та кобальту. Внаслідок одного типу кристалічної ґратки у платини та нікелі віддалі в нанокластерах Pt_{13} та $\text{Pt}_{12}\text{Ni}_1$ відрізняються незначно. Різниця у віддальх на поверхні нанокластерів та їх об'ємі свідчить про те, що в ізольованих нанокластерах різні атоми вже не будуть еквівалентними, як у випадку монокристалу. Це справджується як для ідеального (не викривленого) нанокластера, вирваного із металічного зразку так і для релаксованого (прооптимізованого) нанокластера, геометрія якого отримується в результаті розрахунку. Отримані геометричні характеристики нанокластерів свідчать про те, що 13-атомні нанокластери маю два сорти атомів: центральний атом та атоми, які розташовані на периферії. Слід очікувати, що їх електронна структура буде суттєво відрізнятися.

Розрахунки енергії когезії нанокластерів, яка свідчить про їх стабільність, показали, що нанокластери з нікелем володіють найбільшою енергією зв'язку (рис. 2). Даний факт можна пов'язати із наявністю у платини та нікелю однакових типів кристалічної ґратки – гранецентрованої кубічної – та утворенням безперервного твердого розчину при сплавленні даних металів. Енергії когезії для нанокластерів платини та бінарних нанокластерів з кобальтом відрізняються незначно. Слід відмітити залежність енергії когезії нанокластерів від різних значень мультиплетності. Коли нанокластери Pt₁₃ та Pt₁₂Co₁ з вищою мультиплетністю є менш стабільними, то триплетний стан для бінарного нанокластера з нікелем є найстабільнішим. Оскільки можуть існувати стабільні бінарні нанокластери у виді декількох ізомерів з різною мультиплетністю, то можна припустити наявність динамічних переходів між даними ізомерами, що однозначно приводить до зміни поверхневих властивостей.

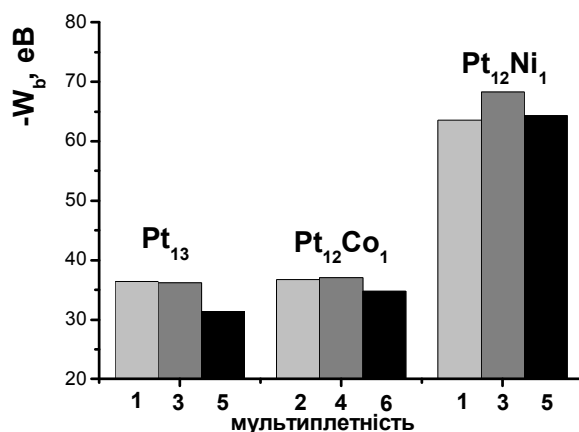


Рис. 2. Розраховані енергії когезії нанокластерів для різних мультиплетних станів.

Результати розрахунку розподілу електронного заряду на поверхні нанокластерів свідчать про зміну його поверхневих густин в трьохкоординатних положеннях. Суттєве збільшення електронної густини заряду спостерігали на поверхні нанокластера Pt₁₂Co₁ (0,1832 e) порівняно із чистим нанокластером платини (0,1585 e). На поверхні нанокластера Pt₁₂Ni₁ електронна густина практично не змінюється (0,1601 e). Даний факт пов'язується нами із особливою формою *d*_{x²-y²} атомної орбіталі кобальту, в результаті чого можуть створюватися сприйнятливі енергетичні умови для перетікання електронного заряду на *p*-орбіталь однозарядного аніона кисню. Окрім природи змодельованих бінарних нанокластерів, визначальний вплив на зниження енергії активації утворення аніона кисню, а отже, на швидкість відновлення кисню може мати геометричне розташування атомів реакційного центру – трьохкоординатне положення повинно утворюватись трьома поверхневими атомами платини з центруванням атомів кобальту у підповерхневому шарі атомів.

ВИСНОВОК

Отримані результати розрахунків електронної та геометричної структур із використанням методу DFT в даній роботі узгоджуються з відомими експериментальними фактами [11] і теоретичними дослідженнями [12-13] та свідчать про перспективність комп'ютерного дослідження першої стадії гетерогенних каталітичних реакцій з метою теоретичного пошуку хімічного складу і структури ефективних бінарних нанокаталізаторів на основі платини для їх використання в каталітичних реакціях на катодах низькотемпературних паливних комірок. Показано, що утворення бінарних нанокластерів із кобальтом та нікелем в цілому стабілізує 13-атомні нанокластери, а також приводить до підвищення електронної густини в трьохкоординаційних положеннях у нанокластерах Pt₁₂Co₁. Підвищену активність бінарних нанокластерів Pt₁₂Co₁ пояснено зміною міжатомних віддалей, а також перерозподілом електронного заряду за рахунок впливу атомів кобальту підповерхневого шару.

Список літератури

1. Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reaction on “Pt₃Co” Nanoparticles: Direct Evidence of Percolated and Sandwich-Segregation Structures / Shuo Chen, Paulo J. Ferreira, Wenchao Sheng [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130(42). – P. 13818–13819.
2. Do Jing-Shan. Effect of thermal annealing on the properties of Corich core–Pt-rich shell/C oxygen reduction electrocatalyst / Jing-Shan Do, Ya-Ting Chen, Mei-Hua Lee. // *J. of Power Sourc.* – 2007. – V. 172. – P. 623–632.
3. Antolini E. The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells. A literature review and tests on a Pt–Co catalyst / E. Antolini, J. R.C. Salgado, E.R. Gonzalez // *J. of Power Sourc.* – 2006. – Vol. 155. – P. 253–263.
4. Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes / W. Goddard, A. Merinov, A. Van Duin [et al.] // *Molecular Simulation.* – 2006. – V. 32, Is. 3–4. – P. 251–268.
5. Seminario J.M. Density functional theory study of adsorption of OOH on Pt-based bimetallic clusters with Cr, Co, and Ni / J.M. Seminario, L.A. Agapito et al. // *Chem. Phys. Let.* – 2005. – Vol. 410. – P. 275–281.
6. Wales D. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms / D. Wales, J. Doye // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – 101, V. 28. – P. 5111–5116.
7. Orca Version 2.8 (<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>).
8. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98 (7) – P. 5648–5563.
9. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
10. Bazhin I.V. Electronic structure of metal nanoclusters / I.V. Bazhin, O.A. Leshcheva and Ya.I. Nikiforov // *Phys. Sol. State* – 2006. – 48. – P. 774–779.
11. Yu P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs / P. Yu, M. Pemberton // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 144. – P. 11–20.
12. Lamas E.J. Oxygen reduction on Pd_{0.75}Co_{0.25} and Pt_{0.75}Co_{0.25} surfaces: An ab initio comparative study / E.J. Lamas, P.B. Balbuena // *J. of Chem. Theor. and Comp.* – 2006. – Vol. 2. – P. 1388–1395.
13. Yu Hang Chui. Structures and Energetics of Platinum-Cobalt Bimetallic Clusters / Yu Hang Chui, Kwong-Yu Chan. // *Molecular Simulation.* – 2004. – Vol. 30. – P. 579–690.

Корний С.А. Квантово-химический расчет геометрической и электронной структуры малых бинарных нанокластеров платины / С.А. Корний // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С.122-127

В работе смоделированы малые бинарные симметричные нанокластеры платины Pt_nX_m (где X - переходные металлы Co, Ni; $n+m = 13$) на основе использования квантово химического метода функционала плотности в кластерном приближении, рассчитаны их геометрические структуры, энергии когезии и поверхностные электронные плотности. На основе полученных расчетных данных сделаны выводы о стабильности малых бинарных нанокластеров платины и их адсорбционной способности относительно их использования как катализаторов низкотемпературных топливных элементов для прохождения реакции восстановления кислорода.

Ключевые слова: нанокластеры платины, электронная структура, метод функционала плотности, энергия когезии, электронная плотность.

Korniy S.A. Quantum-chemical calculation of geometrical and electronic structure of small binary of platinum nanoclusters / S.A. Korniy // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 122-127.

In work the small binary symmetric platinum nanoclusters Pt_nX_m (where X are transitional metals of Co, Ni; $n+m = 13$) are simulated on the basis of the use quantum-chemical method of density functional theory in a cluster approaching. The geometrical structures, binding energies and superficial electronic densities are expected. It is studied stability of small binary of platinum nanoclusters and their adsorption ability for their use in low temperature fuel cells in the reaction of oxygen reduction.

Keywords: platinum nanoclusters, electronic structure, method of density functional theory, binding energy, electronic density.

Поступила в редакцию 10.09.2011 г.