

С.А. Корній

## КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ВЗАЄМОДІЇ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ІЗ БІНАРНИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ ПЛАТИНИ КУБООКТАЕДРИЧНОЇ СТРУКТУРИ

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

В роботі запропоновано квантово-хімічну модель отруєння бінарних нанокластерів платини  $Pt_{42}X_{13}$  (де  $X$  – перехідні метали Fe, Co, Ni) оболонкової структури монооксидом вуглецю в середовищі низькотемпературних паливних комірок, яка базується на розрахунку адсорбційних характеристик взаємодії молекул CO з поверхнями нанокластерів, що дозволило встановити їх схильність до утворення міцного хемосорбційного зв'язку із молекулами CO в залежності від типу ядра нанокластера та положень адсорбції на їх поверхнях. Із використанням квантово-хімічного методу функціоналу густини встановлено закономірності впливу ядра бінарних нанокластерів із перехідних металів Fe, Co, Ni на геометричні та енергетичні характеристики адсорбції молекули. На основі отриманих розрахункових даних запропоновано механізм взаємодії молекули CO із бінарними нанокластерами платини, який базується на зміні електронних властивостей поверхневих атомів платини або розподілу активних адсорбційних центрів на поверхні нанокластерів в залежності від типу ядра. Отримані результати свідчать про перспективність використання методу функціоналу густини для теоретичного оцінювання впливу хімічного складу і структури на каталітичні властивості бінарних нанокаталізаторів на основі платини в реакціях низькотемпературних паливних комірок.

**Ключові слова:** метод функціоналу густини, платина, бінарні нанокластери, геометрична структура, монооксид вуглецю, енергія адсорбції.

### Вступ

Для виробництва каталітичних електродів низькотемпературних паливних комірок з метою зменшення їх вартості використовують бінарні наночастинки платини типу PtX (де  $X$  – перехідні метали Cr, Fe, Co, Ni). Відомо [1], що такі наночастинки можуть володіти більшою каталітичною активністю ніж чисті металічні наночастинки. Однак під час застосування водню, одержаного шляхом конверсії вуглеводнів, час ефективної роботи нанокаталізатора різко знижується, що зумовлено отруюванням його домішками монооксиду вуглецю. Тобто, незважаючи на досить високі каталітичні властивості бінарних наночастинок або нанокластерів, їх стабільність та корозійна стійкість можуть бути не достатніми для довготривалої роботи. Навіть невеликі домішки CO, які залишаються в газі після очищення, отруюють платиновий анод, блокуючи його активні центри та сповільнюючи реакцію окиснення водню.

На сьогодні існує значна кількість публікацій щодо адсорбції та окиснення CO на каталізаторах для паливних елементів [2–3], які спрямовані на пошук експериментальних і теоретич-

них даних для розуміння механізму адсорбції CO та отруювання ним різних нанокаталізаторів. Все частіше розглядаються «модельні» експериментальні системи, в яких набагато простіше відтворити умови реакцій порівняно із використанням реального паливного елемента [4]. Деякі з таких проблем можна здолати лише розуміючи мікроскопічні механізми взаємодії атомів і молекул з нанокаталізаторами, які дають змогу не лише описати процес адсорбції, а й запропонувати можливі структурні та електронні причини процесу отруювання [5]. Проте відомі теоретичні підходи, які використовують для моделювання, часто дають неоднозначну інформацію, що пов'язано, в першу чергу, із неврахуванням квантових закономірностей взаємодії в таких наносистемах. Тому використання квантово-хімічних методів дає змогу враховувати структуру поверхні, форму та розміри нанокластерів, а також їх хімічний склад, що може суттєво змінювати і каталітичну активність, і стабільність та корозійну стійкість нанокаталізаторів.

Метою квантово-хімічних досліджень для практичних застосувань є розгляд атомно-молекулярного механізму взаємодії CO з функціо-

нальними платиновими каталізаторами, що сприяло б вибору оптимальної морфології поверхні і складу біметалічних наночастинкових каталізаторів для паливних елементів, які є стійкими до впливу СО. В цьому випадку можна зробити оцінювання мікроскопічних механізмів розташування СО на поверхні та ефектив електронної структури СО на металевих наночастинках. Дослідження з перших принципів щодо впливу легувальних елементів на адсорбцію СО на платинових сплавах показують [6], що напруження, індуковані ними, змінюють електронні стани на платині, і таким чином це призводить до зниження енергії адсорбції СО. Подальші дослідження [7] підтвердили думку про те, що збільшення стійкості платини до отруєння монооксидом вуглецю пов'язане зі зменшенням енергії адсорбції СО, оскільки таке зменшення сприяє видаленню СО з активних центрів платини.

У даній роботі вивчено процес адсорбції монооксиду вуглецю на поверхнях бінарних нанокластерів платини типу  $Pt_nX_m$  (де X – перехідні метали Fe, Co, Ni) та зроблено оцінювання їх стійкості до отруєння СО у середовищі низькотемпературних паливних комірок на основі порівняння параметрів взаємодії в наносистемах, отриманих квантово-хімічними розрахунками із використанням сучасного методу функціоналу густини.

#### Методика теоретичних досліджень

Моделі бінарних нанокластерів платини будували на основі кристалічної ґратки платини (тип решітки – ГЦК, параметр решітки – 3,92 Å), використовуючи принцип щільної атомної упаковки. Із довільних атомних угруповань для ГЦК-структури найбільш щільноупакованою структурою є кубооктаедр  $Pt_{55}$ , утворений 55 атомами (рис. 1), який будується на основі восьми гранецентрованих решіток платини із врахуванням симетрії та максимальної площі поверхні. Вибір даного нанокластера зумовлений двома чинниками:

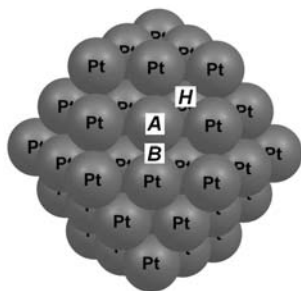


Рис. 1. Кубооктаедричний нанокластер платини  $Pt_{55}$ : А – надатомне адсорбційне положення; В – місточкове адсорбційне положення; Н – міжвузлове адсорбційне положення

1) такий розмір відповідає чотирьом координаційним сферам ГЦК-структур;

2) нанокластери такого розміру є найбільш стабільними, за результатами масспектрометричних вимірів [8]. Число найближчих сусідів в кубооктаедрі є найбільшим порівняно з іншими структурами, що і є причиною його стабільності.

Досліджувані нами кубооктаедричні структури мали будову типу «core-shell», згідно з якою існує внутрішнє ядро, складене атомами перехідного металу – другого компонента бінарних нанокаталізаторів, а оболонка товщиною в один атомний шар складена з атомів платини – активного каталізатора поверхневих процесів. В даній роботі розглянуто процеси взаємодії поверхні стабільних нанокластерів платини та бінарних нанокластерів типу  $Pt_nX_m$  (де X – перехідні метали Fe, Co, Ni;  $n=42$ ;  $m=13$  атомів) оболонкової структури з молекулами монооксиду вуглецю. Як було показано раніше нами [9] та іншими авторами [10], ядро бінарних нанокластерів типу «core shell» суттєво впливає на їх каталітичні та корозійні властивості. Зокрема, бінарні нанокластери на основі платини  $PtCo$ , які мають структуру «core-shell» (на поверхні зосереджені лише атоми платини, а атоми кобальту складають ядро нанокластера) можуть володіти підвищеною каталітичною активністю та більшою стійкістю до утворення оксидів під час використання їх в реакції електровідновлення кисню на катодах паливних комірок. Підвищену активність даних нанокластерів було пов'язано із реакційною здатністю поверхні нанокластерів до окиснення кисню та міцністю хемосорбційного зв'язку поверхні з атомарним киснем, що визначає не лише каталітичну активність, а й корозійну стійкість бінарних нанокластерів  $PtCo$ . Крім цього, визначальний вплив на стійкість до окиснення таких нанокластерів має геометричне розташування атомів реакційного центру – трикоординаційне положення повинно утворюватись трьома поверхневими атомами платини з обов'язковим центруванням атома кобальту у підповерхнево-му шарі атомів.

Електронна структура оптимізованих бінарних нанокластерів розраховувалась із використанням квантово-хімічної програми NWChem 6.1.1 [11] за допомогою методу функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) [12] для обмінно-кореляційного функціоналу PW91 і базисного набору дубль- $\zeta$  з валентною поляризацією DZVP. Для атомів кисню та вуглецю приймали базисний набір 6-31G\*\*. Релятивістські ефекти не враховували.

Для визначення енергії зв'язку молекули на поверхні нанокластерів розраховували зміну

Розрахована віддаль  $d$  в молекулі CO різними методами

	Метод розрахунку					Експериментальне значення [14]
	PM6	MP2/6-31G*	MP4/6-311+G(2d, 2p)	B3LYP/LANL2DZ	B3LYP/6-311+G(2d, 2p)	
$d_{CO}$ , Е	1,1396	1,1511	1,1458	1,1665	1,1256	1,13

повної енергії  $W$  нанокластерної системи при наближенні молекули до поверхні. Таким чином діставали потенціальні криві взаємодії, на яких мінімуми відповідали основним стабільним енергетичним станам, а максимуми свідчили про перехідні стани. Енергію зв'язку  $E$  визначали різницею між розрахованими повною енергією системи нанокластер-адсорбат і сумою повних енергій нанокластера та адсорбата

$$E = W_{Pt(PtX)CO} - (W_{Pt(PtX)} + W_{CO}).$$

#### Результати розрахунків та їх обговорення

Спочатку нами було виконано квантово-хімічні розрахунки електронної та геометричної структури молекули монооксиду вуглецю, параметри якої пізніше використовувалися для розрахунку взаємодії CO з поверхнею нанокластерів. Згідно з методом молекулярних орбіталей електронна структура атомних і молекулярних орбіталей молекули CO, яка має 10 валентних електронів є наступною:  $[(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_z)^2]$ . Енергетичними та геометричними характеристиками вільної молекули CO є: порядок зв'язку – 3, довжина зв'язку – 1,13 Е, потенціал іонізації – 14,1 еВ, енергія розриву зв'язку – 256 ккал/моль, частота коливань – 2150  $cm^{-1}$ . Монооксид вуглецю утворює координаційні сполуки з атомами перехідних металів через атом вуглецю, оскільки перехідні метали здатні до  $\sigma$ -і  $\pi$ -взаємодії. [13]. Як видно з наведених даних (табл. 1), використання різних методів і базисів дає невелике відхилення від експериментального значення віддалі в молекулі CO. Вже досить точні значення дає напівемпіричний метод PM6.

Для виконання розрахунків взаємодії CO з поверхнею чистого нанокластера платини  $Pt_{55}$  та бінарних нанокластерів платини  $Pt_nX_m$  роз-

глядали адсорбцію однієї або двох молекул CO (рис. 2).

Для адсорбування CO вибирали на нанокластері поверхню кристалографічної орієнтації (100), яка містила 9 атомів. Розрахунки адсорбції CO виконували в перпендикулярному положенні зв'язку в молекулі до поверхні та для трьох різних місць адсорбції – надатомному (А), місточковому (В) та міжвузловому (Н) (рис. 1). Розраховували енергію адсорбції, віддаль молекули CO до поверхні, заряд на атомах, електронну густину та віддаль у молекулі CO. Як видно із отриманих даних (табл. 2), енергетично найбільш вигідна адсорбція CO у міжвузловому положенні, оскільки енергія адсорбції в цьому положенні є найбільшою. Слід відмітити, що розрахована нами енергія адсорбції знаходиться в межах експериментальних значень CO на поверхні Pt(111) [15].

Таблиця 2

Розраховані геометричні та енергетичні параметри адсорбції молекули CO на поверхні (111) нанокластера  $Pt_{55}$

Місця адсорбції	E, eV	D, Е	q, e	c, e	d, Е
A	1,226	1,563	0,446	0,625	1,132
B	1,328	1,542	0,481	0,714	1,125
H	1,415	1,418	0,526	0,726	1,112

Примітка: E – теплота адсорбції; D – віддаль молекули до поверхні; q – заряд на атомі C; c – електронна густина на атомі C; d – віддаль між атомами в молекулі CO

У міжвузловому положенні спостерігали найбільш стійку адсорбцію CO, про що свідчить також найменша віддаль до поверхні 1,418 Å, а також зменшення віддалі в молекулі CO на 10%. Таким чином, в цьому положенні фіксується сильний зв'язок CO з поверхнею без прохо-

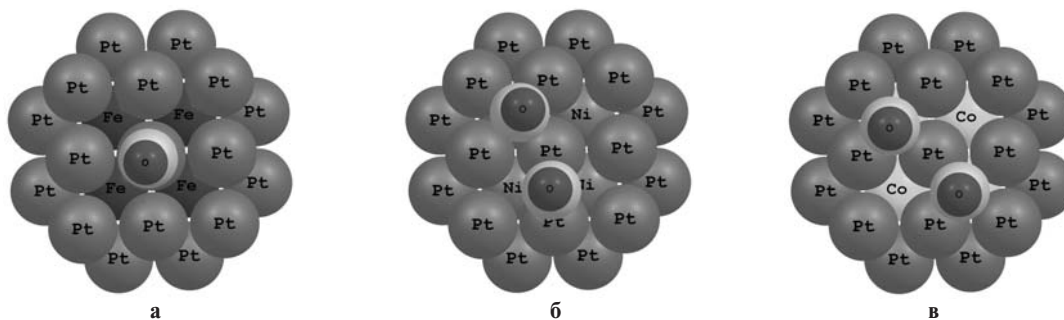


Рис. 2. Адсорбція молекул CO на поверхні бінарних нанокластерів платини:  $Pt_{42}Fe_{13}$  (а);  $Pt_{42}Ni_{13}$  (б);  $Pt_{42}Co_{13}$  (в) (вигляд зверху)

дження дисоціації молекули.

Слід зауважити, що під час адсорбції молекули CO зростає заряд на атомі вуглецю порівняно із зарядом у вільній молекулі CO. Це не суперечить твердженню [15], що у випадку адсорбції CO на гомогенних металічних поверхнях міцність зв'язку суттєво залежить від ступеня делокалізації електронного заряду із заповнених  $\pi$ -орбіталей металу на порожню  $\pi^*$ -орбіталь монооксиду вуглецю. Це сприяє оберненому перенесенню заряду завдяки донорно-акцепторному механізму, що підсилює  $\pi$ -зв'язок. Таким чином, утворення зв'язку CO на поверхні нанокластера платини протікає внаслідок донорно-акцепторної взаємодії через атом вуглецю із утворенням  $\pi$ - та  $\sigma$ -зв'язків.

Для з'ясування впливу другого компоненту в платинових нанокластерах на їх активність в середовищі із монооксидом вуглецю виконували розрахунки взаємодії молекули CO з поверхнею (111) бінарних нанокластерів типу ядро-оболонка. Розглядали три типи нанокластерів –  $Pt_{42}Co_{13}$ ,  $Pt_{42}Fe_{13}$ ,  $Pt_{42}Ni_{13}$ . Результати (табл. 3) свідчать про те, що ядро бінарних нанокластерів суттєво впливає на геометричні та енергетичні параметри взаємодії поверхневих атомів платини з молекулою CO. Так, енергія адсорбції або міцність зв'язку CO з поверхнею зростає в ряді  $Pt_{55} < Pt_{42}Ni_{13} < Pt_{42}Co_{13} < Pt_{42}Fe_{13}$ .

Таблиця 3

**Розраховані геометричні та енергетичні параметри адсорбції молекули CO на поверхні (111) бінарних нанокластерів  $Pt_{42}Co_{13}$ ,  $Pt_{42}Fe_{13}$ , та  $Pt_{42}Ni_{13}$**

Місця адсорбції	E, eВ	D, E	q, e	c, e	d, E
Бінарний нанокластер $Pt_{42}Ni_{13}$					
A	1,332	1,606	0,542	0,862	1,135
B	1,456	1,533	0,466	0,487	1,148
H	1,460	1,362	0,803	0,761	1,169
Бінарний нанокластер $Pt_{42}Co_{13}$					
A	1,236	1,645	0,224	0,177	1,286
B	1,405	1,505	0,450	0,236	1,264
H	1,612	1,323	0,436	0,145	1,328
Бінарний нанокластер $Pt_{42}Fe_{13}$					
A	1,828	1,334	0,561	0,442	1,115
B	1,735	1,420	0,628	0,536	1,126
H	1,716	1,635	0,634	0,631	1,120

Примітка: E – енергія адсорбції; D – віддаль молекули до поверхні; q – заряд на атомі C; c – електронна густина на атомі C; d – віддаль між атомами в молекулі CO

Очевидно, що зростання активності нанокластерів до зв'язування з CO визначається електронною густиною 5d-орбіталі, яка значною мірою залежить від геометричних поверхневих сил (розмірні ефекти) та електронної взаємодії між шаром платини на поверхні та ядром – ліган-

дний ефект. З іншого боку, участь  $\pi^*$ -орбіталі CO в утворенні зв'язку насамперед залежить від різниці енергій між рівнями металу і  $\pi^*$ -рівнем CO. Згідно з теорією молекулярних орбіталей взаємодія між двома орбіталами тим сильніша, чим ближчими є їх енергії. Відомо, що потенціал іонізації  $\pi^*$ -орбіталі CO складає 5,5 eВ [14], а атомів металів є вищим за 7 eВ: залізо – 7,63 eВ, кобальт – 7,8 eВ, нікель – 7,9 eВ, платина – 9 eВ. Звідси можна зробити висновок, що зростання потенціалу іонізації в цьому ряді металів повинно призводити до зменшення міцності зв'язку Pt–CO внаслідок збільшення енергетичної різниці між  $\pi^*$ -рівнем CO і рівнями металічних орбіталей.

Найміцніший зв'язок молекули CO спостерігали на поверхні бінарного нанокластера  $Pt_{42}Fe_{13}$  в надатомних позиціях на відміну від міжвузлових положень інших нанокластерів. Крім цього, в даному випадку існує найміцніший зв'язок в молекулі CO, про що свідчить найменша довжина зв'язку. Взагалі довжина зв'язку в молекулі CO під час адсорбції на бінарних нанокластерах зростає в ряді  $Pt_{42}Fe_{13} < Pt_{42}Ni_{13} < Pt_{42}Co_{13}$ . Виходячи з цього, на поверхні нанокластера  $Pt_{42}Ni_{13}$  спостерігається переддисоціаційний стан молекули CO, а на нанокластері  $Pt_{42}Co_{13}$  може відбуватися сам процес дисоціації. Якщо взяти до уваги думку про те, що збільшення стійкості платини до отруєння монооксидом вуглецю пов'язане зі зменшенням енергії адсорбції CO, оскільки таке зменшення сприяє видаленню CO з активних центрів платини, то наявність нікелю у підповерхневому шарі бінарних нанокластерів незначно змінює властивості платини, а наявність заліза та кобальту в ядрі нанокластерів – навпаки зменшує стійкість платини до отруєння монооксидом вуглецю. Таку поведінку  $Pt_{42}Ni_{13}$  нанокластерів під час взаємодії з молекулою CO можна описати за лігандним механізмом впливу нікелю на зв'язування Pt–CO через його дію на електронну структуру поверхневих атомів платини. В цьому випадку між поверхневими атомами платини та їх найближчими сусідами підповерхневого шару – атомами нікелю виникає  $\pi$ -зв'язок за рахунок часткового заповнення d-орбіталей металу. Під час адсорбції CO відбувається конкуренція за d-електрони поверхневого атома платини між CO та атомом нікелю. Це підтверджує також значно більше значення розрахованої електронної густини та міллікенівського заряду на атомі вуглецю в системі CO– $Pt_{42}Ni_{13}$ , ніж в системі CO– $Pt_{55}$ .

Майже для всіх випадків спостерігається підвищення енергії зв'язку молекули CO з поверхнею бінарних нанокластерів порівняно із чистим нанокластером платини. Тобто ядро з

перехідних металів бінарних нанокластерів сприяє сильнішому отруєнню поверхні платини монооксидом вуглецю. У випадку бінарного нанокластера  $Pt_{42}Fe_{13}$  спостерігається переважаюча адсорбція молекули CO у надатомних положеннях поверхні. Це може свідчити про те, що ядро нанокластера з атомів Fe змінює електронні властивості каталітично активного металу – платини за колективним (морфологічним) механізмом, при якому легувальний компонент бінарних нанокластерів змінює розподіл активних центрів на поверхні платини, тим самим відкриваючи каталітичні центри, зокрема для проходження реакції електроокиснення водню у містчкових та міжвузлових положеннях поверхні.

При утворенні зв'язків між атомами платини та ядром нанокластера відбувається зменшення ступеня перекриття атомних d-орбіталей підповерхневого (Fe, Co, Ni) та поверхневого (Pt) шарів в ряді  $Ni > Co > Fe$ . В результаті вивільняється більша частина поверхневих d-орбіталей атомів платини, здатних до утворення зв'язків як з CO, так і атомами водню. Таким чином, на початковій стадії взаємодії бінарних нанокластерів із CO та молекулами водню при низькому ступені заповнення поверхні в усіх адсорбційних положеннях – найсильніше в надатомних положеннях – формується лігандна сфера на межі розділу метал–середовище, внаслідок чого на сусідніх вільних надатомних положеннях платини, завдяки ефекту спряження зв'язуючих  $\pi$ -електронних молекулярних орбіталей CO, може відбуватися сильна хемосорбція молекулярного водню.

#### Висновки

Аналізом розрахованих енергій адсорбції, віддалей адсорбції, міжмолекулярних віддалей та розподілу електронних заряду та густини в системі Me–CO встановлено фізико-хімічні закономірності впливу перехідних металів Fe, Co, Ni, які складають ядро бінарних нанокластерів платини оболонкової структури  $Pt_{42}X_{13}$ , на взаємодію їх поверхні з активними молекулами CO.

Встановлено, що перехідні метали Fe, Co та Ni суттєво впливають на властивості утворених зв'язків Pt–CO на поверхневому шарі платини переважно за двома механізмами: лігандним (електронним) механізмом, при якому атоми Fe, Co та Ni змінюють електронні властивості каталітично активного металу – платини або колективним (морфологічним) механізмом, при якому легуючий компонент бінарних нанокластерів змінює розподіл активних центрів на поверхні платини, тим самим відкриваючи каталітичні центри реакції.

Показано, що нанокластер  $Pt_{55}$  є схильним до зниження каталітичних властивостей через

отруєння монооксидом вуглецю внаслідок утворення міцного хемосорбційного зв'язку на його поверхні із найбільшою енергією адсорбції CO у міжвузлових положеннях, яка зростає для бінарних нанокластерів в ряді  $Pt_{55} \leq Pt_{42}Ni_{13} < Pt_{42}Co_{13} < Pt_{42}Fe_{13}$  внаслідок електронних взаємодій між 5d-орбіталами перехідних металів та  $\pi^*$ -орбіталами CO і збільшення потенціалу іонізації атомів ядра нанокластерів в ряді  $Fe < Co < Ni$ .

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells* / Shengsheng Zhang, Xiao-Zi Yuana, Jason Ng Cheng Hina et al. // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol.194. – P.588-600.
2. *Wentao Wang*. The effect of internal air bleed on CO poisoning in a proton exchange membrane fuel cell // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol.191. – P.400-406.
3. *CoPt nanoparticles* and their catalytic properties in electrooxidation of CO and CH<sub>3</sub>OH studied by in situ FTIRS / Qing-Song Chen, Shi-Gang Sun, Zhi-You Zhou et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol.10. – P.3645-3654.
4. *Bi W., Fuller T.F.* Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol.178. – P.188-196.
5. *Adsorption of CO on cluster models of platinum (111): A four-component relativistic density-functional approach* / Geschke D., Bastug T., Jacob T. et al. // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol.64. – P.235411-1–235411-8.
6. *Koper M.T., Shubina T.E., van Santen R.A.* Periodic Density Functional Study of CO and OH Adsorption on Pt–Ru Alloy Surfaces: Implications for CO Tolerant Fuel Cell Catalysts // *J. Phys. Chem.* – 2002. – Vol.106. – Is.3. – P.686-692.
7. *Sebetci Ali*. Interaction of carbon monoxide with bimetallic Co–Pt clusters: A density functional theory study // *Computational Materials Science*. – 2012. – Vol.58. – P.77-86.
8. *Wales D., 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. – Vol.101. – Is.28. – P.5111-5116.
9. *Pokhmurskii V., Korniy S., Kopylets V.* Computer Simulation of Binary Platinum–Cobalt Nanoclusters Interaction with Oxygen // *Journal of Cluster Science*. – 2011. – Vol.22. – № 3. – P.449-458.
10. *Magic polyicosahedral core-shell nanoclusters* / Rossi, Rapallo A., Mottet C., Baletto F. et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol.93. – Is.10. – P.105503-105507.
11. *NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations* / Valiev M., Bylaska E.J., Govind N. et al. // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – Vol.181. – P.1477-1489.
12. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol.98. – P.5648-5652.
13. *Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А.* Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами

VIII группы. – Казахстан: Наука КазССР, 1979. – 280 с.

14. Шонов Д. Андреев А. Химическая связь при адсорбции и катализе. I. Металлы. – София, Изд. Болг. АН, 1975. – 240 с.

15. Markovic N.M., Ross P.N.Jr. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysis // Surf. Sci. Rep. – 2002. – Vol.45. – P.117-229.

Надійшла до редакції 15.09.2015

#### QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF CARBON MONOXIDE INTERACTION WITH PLATINUM BINARY NANOCLUSTERS OF CUBO-OCTAHEDRAL STRUCTURE

S.A. Korniy

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

*A quantum-chemical model is proposed to study poisoning of platinum binary nanoclusters  $Pt_{42}X_{13}$  (where X is a transition metal Fe, Co, Ni) of the core-shell structure by carbon monoxide in the environment of low temperature fuel cells. The model is based on adsorption behaviors of CO molecule with the nanocluster surfaces and allows us to establish ability of these nanoclusters to form strong chemisorption bonds with CO molecules as a function of cluster core nature and adsorption sites. In frames of quantum-chemical method of density functional theory (DFT), regularities were found for the influence of binary nanocluster cores of Fe, Co, and Ni on the geometry and energy behaviors of CO adsorption. The obtained data allowed us to propose the mechanism of CO interaction with platinum binary nanoclusters. The mechanism is based either on electronic properties alteration for surface platinum atoms or on the distribution of active adsorption centers of the surface as a function of core nature. Our results confirm the perspectives of DFT use in the theoretical estimation of chemical composition and structure of effective platinum binary nanoclusters for their exploitation in catalytic reactions of low temperature fuel cells.*

**Keywords:** density functional theory method; platinum; binary nanoclusters; geometric structure; carbon monoxide; energy absorption.

#### REFERENCES

- Zhang S., Yuan X.-Z., Hin J.N.C., Wang H., Friedrich K.A., Schulze M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 194, pp. 588-600.
- Wang W. The effect of internal air bleed on CO poisoning in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 400-406.
- Chen Q.-S., Sun S.-G., Zhou Z.-Y., Chen Y.-X., Deng S.-B. CoPt nanoparticles and their catalytic properties in electrooxidation of CO and CH<sub>3</sub>OH studied by in situ FTIRS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, vol. 10, pp. 3645-3654.
- Bi W., Fuller T.F. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 178, pp. 188-196.
- Geschke D., Bastug T., Jacob T., Fritzsche S., Sepp W.-D., Fricke B., Varga S., Anton J. Adsorption of CO on cluster models of platinum (111): A four-component relativistic density-functional approach. *Physical Review B*, 2001, vol. 64, pp. 235411-1-235411-8.
- Koper M.T., Shubina T.E., van Santen R.A. Periodic density functional study of CO and OH adsorption on Pt-Ru alloy surfaces: Implications for CO tolerant fuel cell catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 2002, vol. 106, no. 3, pp. 686-692.
- Sebetci A. Interaction of carbon monoxide with bimetallic Co-Pt clusters: A density functional theory study. *Computation Materials Science*, 2012, vol. 58, pp. 77-86.
- Wales D., Doye J. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, vol. 101, no. 28, pp. 5111-5116.
- Pokhmurskii V., Korniy S., Kopylets V. Computer simulation of binary platinum-cobalt nanoclusters interaction with oxygen. *Journal of Cluster Science*, 2011, vol. 22, no. 3, pp. 449-458.
- Rossi G., Rapallo A., Mottet C., Fortunelli A., Baletto F., Ferrando R. Magic polyicosahedral core-shell nanoclusters. *Physical Review Letters*, 2004, vol. 93, no. 10, pp. 105503-105507.
- Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 2010, vol. 181, pp. 1477-1489.
- Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 98, pp. 5648-5652.
- Popova N.M., Babenkova L.W., Savel'eva G.A., Adsorbtsiya i vzaimodeistviye prosteishykh gazov s metallami VIII gruppy [Adsorption and interaction of gases with simple metals of group VIII]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, 1979. 280 p. (*in Russian*).
- Shopov D., Andreev A., Khimicheskaya svyaz' pri adsorbtsii i katalize. I. Metally [Chemical bond in adsorption and catalysis. I. Metals]. Izd. Bolg. AN, Sofia, 1975. 240 p. (*in Russian*).
- Markovic N.M., Ross Jr.P.N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysis. *Surface Science Reports*, 2002, vol. 45, pp. 117-229.