

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ КИСНЕВИХ АДСОРБЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ ЦЕОЛІТУ НА ХЕМОСОРБЦІЮ ІОНІВ ВОДНЮ

В. І. КОПИЛЕЦЬ

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

Побудовано спрощену комп'ютерну модель взаємодії гідратованих та негідратованих іонів водню, кальцію і цинку з центрами адсорбції фрагмента  $\text{SiO}_2$  цеоліту у кластерному наближенні. За допомогою квантово-хімічного методу РМ6 розраховано енергії активації адсорбції та утворення хімічних зв'язків за поступового заповнення цих центрів і показано позитивний вплив іонів металів на блокування адсорбції іонів водню зі зменшенням їх проникнення до поверхні основного металу.

**Ключові слова:** *квантово-хімічне моделювання, метод РМ6, енергії хімічних зв'язків та активації адсорбції, кластерне наближення, блокування адсорбції.*

Для теоретичного дослідження і моделювання складних процесів у системі метал–покрив–наповнювач–середовище, що призводять до корозійного руйнування металу, необхідно виділити та вивчити основні чинники агресивного впливу середовища. Ними можуть бути, в першу чергу, гідратовані іони водню, котрі за пошкодження цілісності полімерного покриття, сприяють корозійному розчиненню поверхні основних конструкційних матеріалів, створених, зокрема, на основі алюмінієвих та залізних сплавів.

Наповнювач, наприклад цеоліт, який володіє нанорозмірною структурою, може виконувати роль сповільнювача адсорбційно-корозійних процесів на межі поділу метал–середовище. Враховуючи будову найпростішого цеоліту [1], який у чистому вигляді складається зі з'єднаних між собою тетраєдрів з атомом кремнію в центрі та атомів кисню по вершинах, розглядають складні каркаси, що виступають порами для проходження (нагромадження) різноманітних сольватованих іонів металів і неметалів.

Щоб дослідити особливості взаємодії цеоліту з гідратованими іонами водню, котрі призводять до їх зв'язування певними адсорбційними центрами, необхідно виділити останні за характеристиками їх електронної структури та розрахувати енергетичні параметри взаємодії найактивніших центрів з іонами водню.

**Побудова моделі та вибір методу розрахунку.** У побудові комп'ютерної моделі для кластерного наближення спочатку розглядають сам адсорбент, визначають на ньому адсорбційні центри, далі на них направляють іони гідроксонію та інші важливі для корозійного процесу часточки, зокрема катіони кальцію і цинку.

Раніше для прийняттого квантово-хімічного опису структур, що містять атоми перших чотирьох періодів Періодичної системи, успішно використовувались напівемпіричні методи, зокрема РМ3 і РМ6 [2–6], однак останній є точніший, зручніший і вимагає менше розрахункового часу.

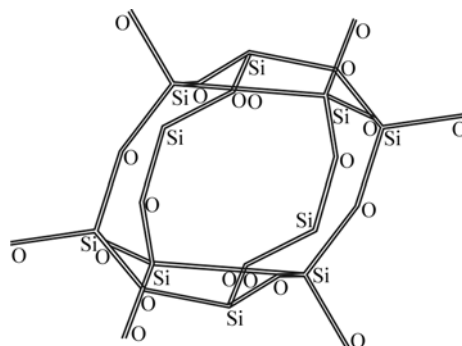
У найпростішому випадку будують каркасну структуру 30-атомного цеоліту з кисневими адсорбційними атомними центрами (див. рисунок).

Термінальні атоми кисню містять направлені назовні від каркасу орбіталі із неподіленими електронними парами, що здатні утворювати адсорбційний зв'язок.

Квантово-хімічний розрахунок структурних та електронних параметрів взаємодії іонів середовища з елементарною ґраткою простого каркасного цеоліту із 30 атомів методом РМ6 виявив суттєву відмінність його взаємодії з іонами водню, кальцію і цинку.

Загальний вигляд каркасного кластера цеоліту із 30 атомів. Адсорбційні центри для іонів гідроксонію, кальцію і цинку – 6 атомів кисню на поверхні кластера по периметру рисунка.

A common view of cage zeolite cluster containing 30 atoms. Adsorption sites for hydroxyl ions, calcium and zinc are 6 oxygen atoms on the cluster surface along the figure perimeter.



В першу чергу розглянули кінетичні параметри (енергію активації) цієї взаємодії, які визначатимуть інтенсивність адсорбції та поверхневих реакцій.

**Результати розрахунків та їх обговорення.** Подано (табл. 1) енергії активації взаємодії основних іонів середовища з так званими льюїсівськими кислотними центрами, якими тут можуть виступати поверхневі атоми кисню з електронними парами. Розраховано два типи такої взаємодії, а саме: адсорбцію і утворення хімічного зв'язку. Крім того, розглянуто взаємодію чистих та гідратованих однією молекулою води іонів водню і металів – кальцію та цинку. Розраховано також одно-, дво- і чотириіонну взаємодії залежно від координаційного оточення.

**Таблиця 1. Енергії активації адсорбції та утворення хімічного зв'язку (kJ/mol) за взаємодії чистих та моногідратованих іонів водню, кальцію і цинку із одиничним кислотним центром фрагмента  $\text{SiO}_2$  кластера цеоліту**

	$E_{\text{ads.}}$	$E_{\text{bond}}$	$E_{\text{ads. hydr.}}$	$E_{\text{bond hydr.}}$
$\text{H}^+$	0,25	1,68	0,36	3,84
$\text{Ca}^{2+}$	2,43	25,75	6,64	43,28
$\text{Zn}^{2+}$	4,55	56,33	21,50	82,45

Дані, наведені у табл. 1, свідчать, що у всіх випадках енергії активації незначні і, згідно з теорією хімічного зв'язку і кінетикою хімічних реакцій, вказують на можливість інтенсивного проходження описаних поверхневих процесів. Справді, найнижчими енергіями володіє іон водню, причому у водному розчині він існує у вигляді іона гідроксонію.

Іони кальцію і цинку теж існують у гідратованих формах, причому координаційне число (кількість молекул води) може становити 4...6, утворюючи тетраедричні або октаедричні комплекси. Спостерігаючи кількарядову відмінність у енергіях активації адсорбції і утворення хімічного зв'язку, слід припустити, що іони кальцію і цинку взаємодіють із цеолітом у гідратованій формі.

Енергії активації утворення хімічного зв'язку для звичайної і гідратованої форм відрізняються майже у 1,5–2 рази, що у перерахунку на константу швидкості хімічної реакції повинно викликати різницю у швидкості реакції на порядок. Отже, з адсорбційними центрами мають взаємодіяти, утворюючи хімічний зв'язок, переважно гідратовані форми як іонів кальцію, так і цинку.

Енергії активації взаємодії іонів цинку і водню відрізняються приблизно у 2 рази, а для хемосорбції гідратованих форм – майже у 4 рази. Тому за внесення

сполук цинку до композиції наноструктурованого покриття хімічні перетворення проходять повільніше і з нижчим енергетичним ефектом (теплотою утворення) порівняно з кальцієм. Нижчий енергетичний ефект відповідає також меншим електронним зарядам на адсорбційно-активних атомах кисню (числові значення тут не подані) за взаємодії цеоліту з іонами цинку. Вищими енергіями активації утворення хімічного зв'язку під час проходження хімічних реакцій є завдяки розпаруванню електронів на взаємодіючих з іонами металів і водню атомних орбіталах кисню.

Через більшу у декілька десятків разів енергію активації для кальцію і цинку із цеолітом зв'язуються переважно іони водню із навколишнього середовища. Але, враховуючи подібність енергій (70...100 kJ/mol) утворених зв'язків для водню, кальцію і цинку, можна бачити необхідність в утворенні таких хімічних зв'язків з іонами цих металів, оскільки тоді іони водню не матимуть змоги підходити близько до поверхні основного металу. Такою віддаллю може бути навіть 0,5...1,0 nm, враховуючи ефект тунелювання для чистого іона водню, хоча вона є надто велика для слабкої адсорбційної взаємодії. Тому можна припустити, що заповнення іонами металів усіх адсорбційних (льюїсівських) центрів на атомах кисню цеоліту запобігатиме проникненню іонів гідроксонію до поверхні металу. Звідси легко розрахувати кількість солей цинку або алюмінію, яку потрібно додати до відомої кількості цеоліту за простим хімічним співвідношенням, а саме: на одну функціональну групу  $\text{SiO}_4$  – один іон кальцію або цинку.

Оскільки активні сусідні кислотні центри розташовані на значних відстанях (~1,0...1,2 nm), то поступове їх заповнення іонами кальцію чи цинку не повинно суттєво впливати на енергію активації приєднання кожного наступного іона аж до цілковитого заповнення на всіх гранях елементарної комірки фрагмента цеоліту (табл. 2).

**Таблиця 2. Енергії активації (kJ/mol) адсорбції одного, двох і чотирьох іонів водню, кальцію та цинку (у перерахунку на один іон, що приєднується) для їх моногідратних форм на атомах кисню кислотних центрів фрагмента цеоліту**

	$E_{\text{ads.}(1)}$	$E_{\text{bond}(1)}$	$E_{\text{ads.}(2)}$	$E_{\text{bond}(2)}$	$E_{\text{ads.}(4)}$	$E_{\text{bond}(4)}$
$\text{H}^+$	0,36	3,84	0,42	4,77	0,58	5,21
$\text{Ca}^{2+}$	6,64	43,28	7,22	48,51	8,66	53,66
$\text{Zn}^{2+}$	21,50	82,45	25,86	92,34	28,32	102,55

Згідно з табл. 2, для всіх випадків спостерігаємо закономірне зростання енергій активації, яке сягає 20...50%. Якщо більшість кислотних центрів поверхні цеоліту заповнено катіонами кальцію чи магнію (або інших металів), то для іона водню у гідратованій формі або у вигляді протона не існуватиме стійкого положення для його проміжного зв'язування перед безпосередньою взаємодією з поверхнею основного металу, що зазнаватиме корозійного руйнування. Енергія зв'язку (і теплоти утворення сполук) іонів водню з цеолітом суттєва, тому за локалізації цих іонів біля цеоліту, наставатиме їх хемосорбційне та хімічне зв'язування. Отже, згідно з моделлю, цеоліт у чистому вигляді повинен запобігати проникненню агресивних іонів водню до поверхні металу, особливо за його насичення іонами кальцію чи цинку.

Подальші дослідження повинні стосуватись самого механізму міграції іонів водню, а також інших корозійно-активних іонів (зокрема хлоридів, гідроксидів та ін.), до поверхні основного металу. Адже, незважаючи на хемосорбційне зв'язування, розміри пор і каналів у цеолітах дають можливість вказаним іонам віль-

но мігрувати до поверхні металів під впливом таких чинників, як підвищена температура і механічні навантаження. Крім того, протони здатні до безактиваційного тунелювання. Нарешті, необхідно розглянути особливості взаємодії самих металів з модифікованими цеолітами, оскільки, згідно з експериментальними результатами, для захисту від корозії алюмінієвих сплавів підходить цеоліт з іонами алюмінію, а сталі – цеоліт з іонами цинку.

### ВИСНОВКИ

Таким чином, розрахунок показав, що льюїсівські кислотні центри у цеолітах виступають активними адсорбційними центрами з малими активаційними енергіями, які зв'язують іони гідроксонію, катіони цинку і кальцію, причому за заповнення останніми всіх шести адсорбційних центрів (на елементарний фрагмент структури цеоліту, що складається із 30 атомів) іони гідроксонію з малими активаційними бар'єрами не можуть проникати через об'ємну структуру цеоліту, що сповільнюватиме їх взаємодію з основним конструкторним металом.

*РЕЗЮМЕ.* Построена упрощенная компьютерная модель взаимодействия гидратированных и негидратированных ионов водорода, кальция и цинка с центрами адсорбции фрагмента SiO<sub>2</sub> цеолита в кластерном приближении. С помощью квантово-химического метода PM6 рассчитано энергии активации адсорбции и образования химических связей при постепенном заполнении этих центров и показано положительное влияние ионов металлов на блокировку адсорбции ионов водорода с уменьшением их проникновения к поверхности основного металла.

*SUMMARY.* A computer model is developed to take into account the interaction of hydrated and non-hydrated hydrogen, calcium and zinc ions with centers of zeolite SiO<sub>2</sub> fragment adsorption in cluster approximation. By means of the quantum-chemical method PM6 the adsorption activation energies and chemical bond energies are calculated. A positive effect of metal ions on hydrogen adsorption blocking with the decrease of their further penetration into basic metal surface is shown.

1. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.
2. Похмурський В. І., Копиць В. І., Корній С. А. Моделювання взаємодії водного електроліту з металами: молекулярно-динамічний підхід // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – **40**, № 5. – С. 7–12.  
(*Pokhmurs'kyi V. I., Kopylets' V. I., and Kornii S. A. Modeling of the interaction of an aqueous electrolyte with metals: molecular-dynamic approach // Materials Science. – 2004. – 40, № 5. – P. 579–584.*)
3. Похмурський В. І., Копиць В. І., Корній С. А. Теоретичні дослідження каталітичних властивостей нанокластера нікелю у середовищі із вмістом монооксиду вуглецю та кисню // Наноструктурне матеріалознавство. – 2005. – № 2–6. – С. 51–58.
4. Stewart J. J. P. Mopac: a semiempirical molecular orbital program // J. Comput.-Aided Mol. Des. – 1990. – **4**, № 1. – P. 1–105.
5. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model. – 2007. – **13**. – P. 1173–1213.
6. <http://www.psu.ru/science/soft/winmopac/index.html>.

Одержано 04.05.2012