

УДК 544.636.23:544.653.22:620.194.23

## МОДЕЛЮВАННЯ КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПРОЦЕСУ НА МЕЖІ МЕТАЛ–ЕЛЕКТРОЛІТ

*В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, В. І. КОПИЛЕЦЬ, С. А. КОРНІЙ*

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

Розвинена комп'ютерна модель електрохімічної поведінки межі контакту метал–електроліт з використанням квантово-хімічного напівемпіричного (PM6) і молекулярно-динамічного методів. Розглянуто еволюцію системи метал–середовище, детально вивчено термодинамічні та кінетичні особливості встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги для кластерних систем Cu–, Zn–, Fe–,  $\alpha$ -латунь–електроліт. Розраховано електродні мікропотенціали міді, цинку та  $\alpha$ -латуні, які задовільно узгоджуються з експериментом.

**Ключові слова:** *напівемпіричний метод PM6, система метал–електроліт, моделювання, електронна структура, адсорбція, гідратація, мікропотенціал.*

Для вивчення взаємодії електроліту з металами та сплавами широко використовують квантово-хімічні методи розрахунку, які дають змогу розглянути стабільність адсорбційних процесів та оцінити іонізаційні бар'єри виходу катіонів металів у середовище [1]. Однак лише порівняння термодинамічних та кінетичних характеристик окремих стадій адсорбційної взаємодії недостатнє для загальної коректної оцінки корозійного процесу. Крім того, для квантово-хімічних кластерних розрахунків, в яких розглядають системи з невеликою кількістю частинок, важливо перейти від мікроскопічних розрахункових значень до макроскопічних. Тепер поряд із квантово-хімічними для моделювання взаємодії середовища з металами використовують статистичні методи, зокрема, молекулярно-динамічний [2], що дає можливість оцінити електродні мікропотенціали. Оскільки для розрахункової реалізації цього методу необхідні потужні обчислювальні комплекси, то використали підхід, який базується на комбінованому використанні квантово-хімічного та молекулярно-динамічного методів.

**Методика моделювання.** Електронну і атомну структури та динамічні властивості систем метал–електроліт досліджували напівемпіричним квантово-хімічним методом PM6 [3] та методом молекулярної динаміки. Для розрахунків використовували комп'ютерні програми MORAC [4] (електронна структура і рівноважна атомна геометрія) та демонстраційну версію програми HyperChem 5.02 [5] (електронна структура, рівноважна атомно-молекулярна геометрія). Обчислювали на персональних комп'ютерах типу Intel Pentium 3.0, використовуючи спосіб пришвидшення розрахунку одноелектронних енергій багатоатомних систем із параметрами атомів перехідних металів [6, 7].

Побудовано кластери заліза, міді, цинку та  $\alpha$ -латуні, які склались з вісімнадцяти елементарних ґраток кожен. З вибраними поверхнями Fe(100), Cu(100) та Zn(100) взаємодіяло до 100 молекул води. Щоб уникнути впливу крайових ефектів, всі не поверхневі, а також особливі атоми поверхні (на ребрах та у вершинах) фіксували під час розрахунку для збереження правильної структури. Температура системи 25°C.

---

*Контактна особа:* С. А. КОРНІЙ, e-mail: kornii@ipm.lviv.ua

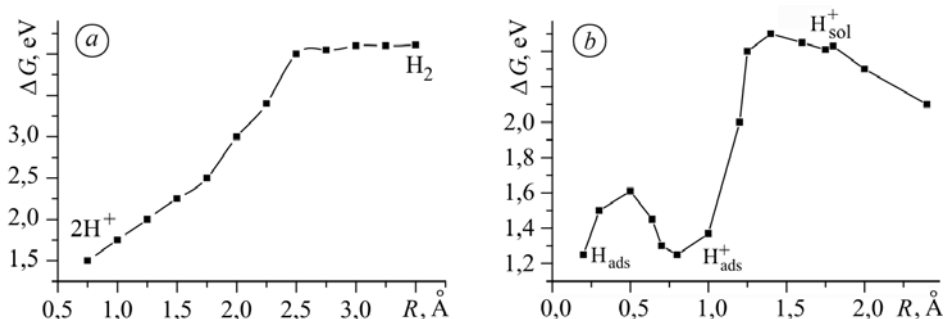
У методі молекулярної динаміки для багатоатомної системи метал–середовище задавали потенціали взаємодії атомів у вихідному розташуванні, початковий розподіл імпульсів, тобто їх кінетичну енергію, що визначає температуру, а також потенціали взаємодії атомів з частинками середовища. На відміну від квантово-хімічного підходу цей метод розглядає еволюцію міжатомних взаємодій за певний проміжок часу, який, як правило, порядку 1...10 ps. Для кожного моменту часу система перебуває в певному геометричному положенні, яке визначає міжатомну взаємодію. Досліджували такі положення атомів, коли відбувається сильна їх взаємодія і можливі хемосорбція та хімічні реакції. У кожний момент часу, динамічно скануючи систему та її розвиток, оцінювали можливість сильних атомних взаємодій на поверхні та усередині кластера металу. Ці взаємодії вивчали напівемпіричним методом РМ6, який за правильного вибору внутрішніх параметрів дає результати, сумірні із точнішими неемпіричними розрахунками. Металевий електрод та межу металів у середовищі моделювали в кластерному наближенні, використовуючи будову кристалічної ґратки металу. Електрохімічний потенціал на межі системи метал–середовище оцінювали на основі квантово-хімічного розрахунку взаємодії атомів металу та частинок середовища. Зміна потенціалу є мірою хімічних і електрохімічних перетворень із переносом заряду в системі, що й визначає подальший перебіг корозійного руйнування.

**Результати розрахунків.** Попередній розрахунок методом молекулярної механіки з повною оптимізацією геометрії системи метал–вода показав часткове відхилення міжатомних віддалей у кластерах міді та заліза на 5...7%, структура молекули води при цьому майже не змінювалась. Вона адсорбується атомом кисню до поверхні після 20 ps взаємодії, далі ця орієнтація залишалась незмінною. При цьому молекули води зв'язувались з поверхнею у надатомних положеннях кластерів, заповнюючи чотирикоординатні положення. Решта молекул розташовувалась вище адсорбційного шару на віддалі 4 Å. Оптимізовану структуру кластерних систем метал–вода розраховували в межах 40 ps. Результати свідчать про її стабільність. Однак рівноважна віддаль атома металу–атома кисню зменшилась на 30%. Після цього, впродовж 15 ps молекули води віддаляються від поверхні до 5 Å, а їх місце займають молекули з другого шару. Протікає рівноважна адсорбція–десорбція, оскільки протягом подальших 20 ps інші молекули води адсорбуються на поверхні. Одночасно з досягненням рівноваги процесу посилюються теплові коливання атомів металу, особливо поверхневих.

Незважаючи на досить тривалий час молекулярно-динамічного розрахунку, поверхневі атоми металу відчутно не зміщуються в рідку фазу. Тому модель поверхні ускладнили: над поверхнею розташовували окремий атом металу, який виривався з поверхні кластера. Результати розрахунку взаємодії такої поверхні з молекулами води такі. У зоні виокремленого атома металу концентрувались додаткові молекули води у квазіоктаедричному оточенні. Зростав позитивний заряд на атомах заліза і міді, що свідчить про перенос електронів на зону Фермі металу. Виділена енергія наближалась до значення теплоти гідратації відповідних аквакомплексів. Подальший розрахунок показав, що гідратовані іони металу поступово віддалялись від поверхні металів на 3 Å, виходили у середовище або залишались на поверхні, втрачаючи гідратну оболонку, а нейтральний заряд поверхневого атома металу відновлювався. Описане явище відповідає зворотній електрохімічній реакції.

Під час утворення приповерхневого аквакомплексу металу можна оцінити його електрохімічний мікропотенціал, знаходячи відношення енергії гідратації комплексу до його ефективного заряду. Однак отримані абсолютні значення не можна порівнювати з відносними експериментальними, а тільки із потенціалами водневого електрода. Тому будували його модель, що складалась із кластера-під-

кладки, утвореного атомами платини, на поверхні (111) якого адсорбувались молекули води та водню. Розглянули дисоціативну хемосорбцію молекул водню з подальшою іонізацією та гідратацією і розрахували енергію Гібса  $\Delta G$  (див. рисунок).



Дисоціативна адсорбція водню (а) та іонізація й гідратація адсорбованого водню (b) на поверхні (111) кластера платини.

Dissociative adsorption of hydrogen (a) and ionization and hydration of adsorbed hydrogen (b) on the surface (111) of platinum cluster.

У цій моделі на поверхні (111) 16-атомного кластера платини адсорбувались 10 молекул води у надатомних положеннях, решта 60 були у динамічній рівновазі з ними. У водному середовищі розташовано дві молекули водню, які, контактуючи з поверхнею металу, дисоціативно адсорбуються з перетіканням електронного заряду на метал і формуванням подвійного електричного шару. Далі досліджували іонізацію атомарного водню, зокрема, енергетичний профіль реакції з виходом іона водню на поверхню і далі в гідратованому вигляді – у водне середовище.

Зміна кількісного складу системи кластер платини–молекули води та водню призвела до стабілізації електродного мікропотенціалу на рівні 3,6 V, що прийняли як порівняльне значення для оцінки відносних мікропотенціалів кластерів інших металів у середовищі.

Дослідили поверхнєве іонізування атомів металів, утворення подвійного електричного шару та гідратування іонів металів для інших систем метал–хлоридовмісне середовище (див. таблицю).

**Розраховані методом РМ6 та експериментальні (в дужках) зворотні і незворотні мікропотенціали  $E$  та енергії гідратування  $W_h$  під час взаємодії металів із хлоридовмісним середовищем**

Кластер металу	$E$ , V		$W_h$ , kJ/mol
	зворотні	незворотні	
$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	0,637 (0,521)	0,062	1156
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	0,405 (0,337)	0,043 (0,021)	2034 (2198)
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,722 (-0,763)	-0,856 (-0,830)	1936 (2027)
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-0,415 (-0,440)	-0,282 (-0,340)	–
$\alpha$ -латунь	0,083 (0,1)	0,262	–

Незворотні мікропотенціали виникають у системі метал–середовище за внесення іонів хлору у розрахунок.

## ВИСНОВКИ

Використовуючи молекулярно-динамічний та квантово-хімічний напівемпіричний (PM6) методи, у кластерному наближенні змоделивали систему метал-середовище, що дало змогу вивчити поверхневі процеси у ній, а саме адсорбування-десорбування, утворення подвійного електричного шару, іонізування та гідратування поверхневих атомів. Для вибраних кластерних моделей металів (мідь, цинк, залізо) та сплавів  $\alpha$ -латуні розраховано відносні електродні мікропотенціали (зворотні та незворотні), що задовільно узгоджуються з експериментальними. Таким чином, отримані результати показали ефективність комбінованого способу під час досліджень початкових процесів корозії. За запропонованим підходом можна не лише оцінювати адсорбційну взаємодію на початковій стадії корозії, а й описувати динамічні процеси розчинення металів на атомно-молекулярному рівні.

*РЕЗЮМЕ.* Развита компьютерная модель электрохимического поведения границы контакта металл-электролит при использовании квантово-химического полуэмпирического (PM6) и молекулярно-динамического методов. Рассмотрена эволюция системы металл-среда, детально изучено термодинамические и кинетические особенности установления адсорбционно-десорбционного равновесия для кластерных систем Cu-, Zn-, Fe-,  $\alpha$ -латунь-электролит. Рассчитаны электродные микропотенциалы меди, цинка и  $\alpha$ -латуни, которые удовлетворительно согласуются с экспериментом.

*SUMMARY.* A computer model of electrochemical behaviour of metal-electrolyte interface is developed by means of quantum-chemical (PM6) and molecular dynamics methods. Evolution of the metal-environment system is considered, the features of establishment of adsorption-desorption equilibrium thermodynamics and kinetic are studied in detail for the cluster systems Cu-, Zn-, Fe-,  $\alpha$ -brass-electrolyte. The electrode micropotentials are calculated and estimated: in absolute values for hydrogen electrode and in relative values for metals: copper, zinc, iron and alloys:  $\alpha$ -brass and iron-chromium alloy, which are in satisfactory agreement with experimental values.

1. *Похмурський В. І., Копилець В. І., Корній С. А.* Квантово-хімічне моделювання селективного розчинення латуні та цинк-алюмінієвого сплаву // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1998. – **34**, № 2. – С. 29–33.  
(*Pokhmurs'kyi V. I., Kopylets' V. I., Kornii S. A.* Quantum-chemical simulation of selective dissolution of brass and zinc-aluminum alloy // *Materials Science*. – 1998. – **34**, № 2. – P. 174–179.)
2. *Халдеев Г. В., Петров С. Н.* Компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе // *Успехи химии*. – 1998. – **67**, № 2. – С. 107–124.
3. *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.
4. *Stewart J. J. P.* Mopac: a semiempirical molecular orbital program // *J. Comput. – Aided Mol. Des.* – 1990. – **4**, № 1. – P. 1–105.
5. *Hypercube* // Inc. (<http://www.hyper.com>).
6. *Копилець В. І.* Ітераційний метод оптимізації функції багатьох змінних // Матем. методи та фіз.-мех. поля. – 2001. – **44**, № 4. – С. 25–27.
7. *Копилець В. І., Корній С. А.* Параметризація квантово-хімічного методу MNDO для розрахунку адсорбції на перехідних металах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – **38**, № 2. – С. 120–121.  
(*Kopylets' V. I., Kornii S. A.* Parametrization of the MNDO quantum-chemical method for the numerical analysis of adsorption on transition metals // *Materials Science*. – 2002. – **38**, № 2. – P. 307–309.)

Одержано 17.09.2012