

DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА SiN₃-ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2024 г. А. В. Кузьмин¹

¹ Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, 664033 Россия
e-mail: kuzmin@lin.irk.ru

Поступило в редакцию 26 июля 2024 г.

После доработки 20 августа 2024 г.

Принято к печати 22 августа 2024 г.

Методом revPBE0-D3(BJ)/Def2-TZVP изучены термодинамические особенности и механизм электрокаталитической реакции восстановления кислорода на примере (6,6)-кресельной углеродной нанотрубки допированной трехкоординированным атомом кремния и атомами азота пиридиновой и графитированной природы. Показано необратимое окисление кремниевого центра в результате формирования стабильных кислородсодержащих адсорбатов. Установлено, что Si-отравленные структуры способны участвовать в катализе целевой реакции по двух- и четырехэлектронному маршрутам при высоких перенапряжениях. Для нанотрубки допированной одновременно азотом пиридиновой и графитированной природы показана потенциальная возможность элиминирования атома кремния из состава катализатора в виде ортокремневой кислоты и участие кремний-несодержащей азот-допированной подложки в реакции электровосстановления кислорода, для которой стадия таутомеризации пиридин-2(1H)-она в пиридин-2-ол является лимитирующей.

Ключевые слова: Si,N-допирование, реакция восстановления кислорода, углеродные нанотрубки, катализаторы, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X24050123, **EDN:** FJQBHN

ВВЕДЕНИЕ

Переход от ископаемых к возобновляемым источникам энергии является одним из современных вызовов на пути к производству экологически чистой энергии и устойчивому развитию энергетического и транспортного секторов экономики. Таким источником «зеленой» энергии является водород, окисление которого в топливных элементах позволяет преобразовать химическую энергию топлива и окислителя в электрическую [1, 2]. Единственным побочным продуктом процесса является вода, что обеспечивает возможность получения энергии с наименьшим углеродным следом. Распространен-

ным катализатором в топливных элементах является платина [3, 4]. На аноде молекулярный водород легко окисляется, а перенапряжение (η) полуреакции не превышает 50 мВ [5]. В противоположность, перенапряжение реакции восстановления кислорода на катоде, в лучшем случае, составляет 350 мВ при использовании иммобилизованных наночастиц платины [6]. Столь высокое значение, усугубляемое отравлением активных центров [6, 7], существенно снижает эффективность топливного элемента, поэтому разработка новых дешевых высокоактивных катализаторов реакции восстановления кислорода и понимание механизма их действия представляют исключительно важное значение.

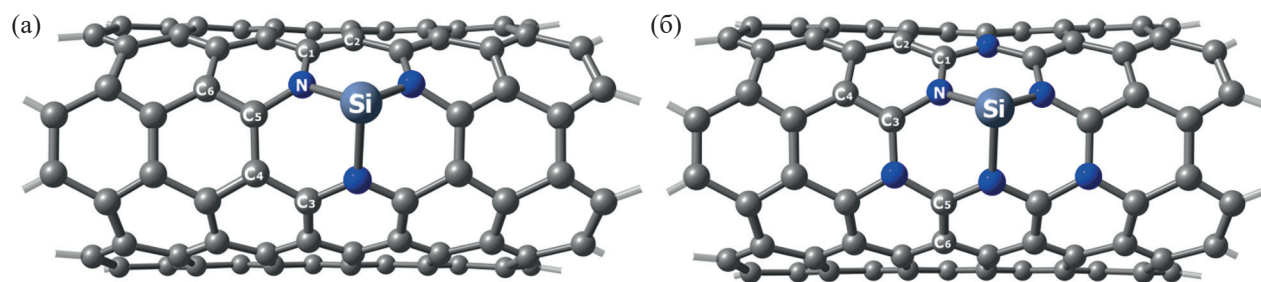


Рис. 1. Фрагменты модельных структур SiN_3 -допированных (6,6)-кресельных углеродных нанотрубок SiN_3/CNT (а) и $\text{SiN}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ (б).

Хорошей альтернативой платиновым катализаторам реакции восстановления кислорода являются углеродные наноматериалы (графен, нанотрубки и т. д.) допированные одновременно катионами металлов и азотом [8–13]. Они легко могут быть получены путем пиролиза азотсодержащих комплексов переходных металлов – фталоцианинов (Pc) или порфиринов – в присутствии углеродных наноматериалов [9, 10], где в качестве активного центра выступает металл в составе MN_x структурного дефекта. Наиболее перспективной заменой платиносодержащих катализаторов реакции восстановления кислорода выступают железо-, азот-допированные углеродные наноматериалы, величина η для которых составляет ~300–400 мВ при содержании металла <0.05 ат% [14, 15]. Металл-несодержащие азот-допированные углеродные наноматериалы демонстрируют более скромные вольтамперные характеристики, однако отличаются исключительной стабильностью к каталитическим ядам [16, 17].

Интерес к кремнию в качестве допанта углеродных наноматериалов ограничен в связи с его высокой склонностью к необратимому окислению [18, 19]. Однако недавно было продемонстрировано, что совместное допирование углеродных наноматериалов одновременно кремнием и азотом приводит к синергетическому эффекту допантов за счет разницы в электроотрицательности гетероатомов, а материалы, содержащие в своей структуре Si–N связи, обладают улучшенными электрокаталитическими свойствами в реакции восстановления кислорода [20, 21].

В работе [21] установлено, что перенапряжение для оптимизированного по составу катализатора на основе многостенных углеродных нанотрубок и SiPcCl_2 на 14 мВ ниже, чем у коммерческого Pt/C

катализатора. Квантово-химическое моделирование реакции электровосстановления кислорода на примере SiN_x -допированной (6,6)-кресельной нанотрубки, SiN_x/CNT , где $x = 3$ и 4, показало увеличивающуюся склонность кремния к необратимому окислению (отравлению) в ряду SiC_3 [22] < SiN_4 < SiN_3 . В то же время расчетная величина перенапряжения η на винильном C_2 фрагменте, ковалентно связанном с SiN_4 дефектом, равная 0.38 В, находится в согласии с экспериментом ($\eta_{\text{эксп}} \approx 0.34$ В), однако не учитывает повышенную реакционную способность кремния к окислению.

Настоящее сообщение является продолжением работ [21, 22] и посвящено изучению термодинамических особенностей и механизма реакции восстановления кислорода на кремний-отравленных (6,6)-кресельных углеродных нанотрубках, допированных трехкоординированным атомом кремния в окружении атомов азота пиридиновой природы, SiN_3/CNT ($\text{C}_{140}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{Si}$), и тремя графитированными атомами азота таким образом, что кремний образует в структуре нанотрубки три 1,3,5,2-триазасилиновых фрагмента, $\text{SiN}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ ($\text{C}_{137}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Si}$, рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические циклы 2e- и 4e-маршрутов реакции восстановления кислорода представлены на рис. 2.

Моделирование начальной стадии реакции восстановления кислорода показало, что адсорбция молекулярного кислорода на положительно заряженный Si-центр модельных нанотрубок SiN_3/CNT и $\text{SiN}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ протекает высоко экзотергично и приводит к образованию исключительно O_2^* (* –

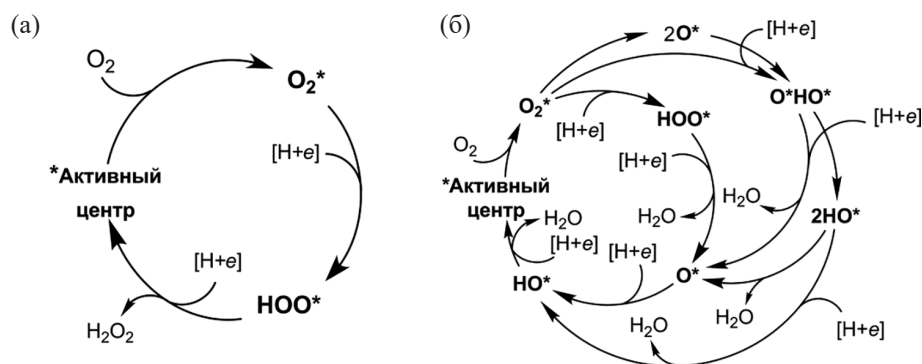


Рис. 2. Каталитические циклы 2e- (а) и 4e-маршрутов (б) реакции восстановления кислорода в кислой среде.

активный центр катализатора) адсорбатов по типу Гриффита, 1,2,3-диоксасилиранов (рис. 3). В результате протонирования, сопряженного с переносом первого электрона, одного из атомов кислорода

1,2,3-диоксасилиранового фрагмента O_2^* происходит разрыв связи O–O и образование гидроксисилана O^*HO^* на обеих нанотрубках, что исключает протекание реакции восстановления кислорода по

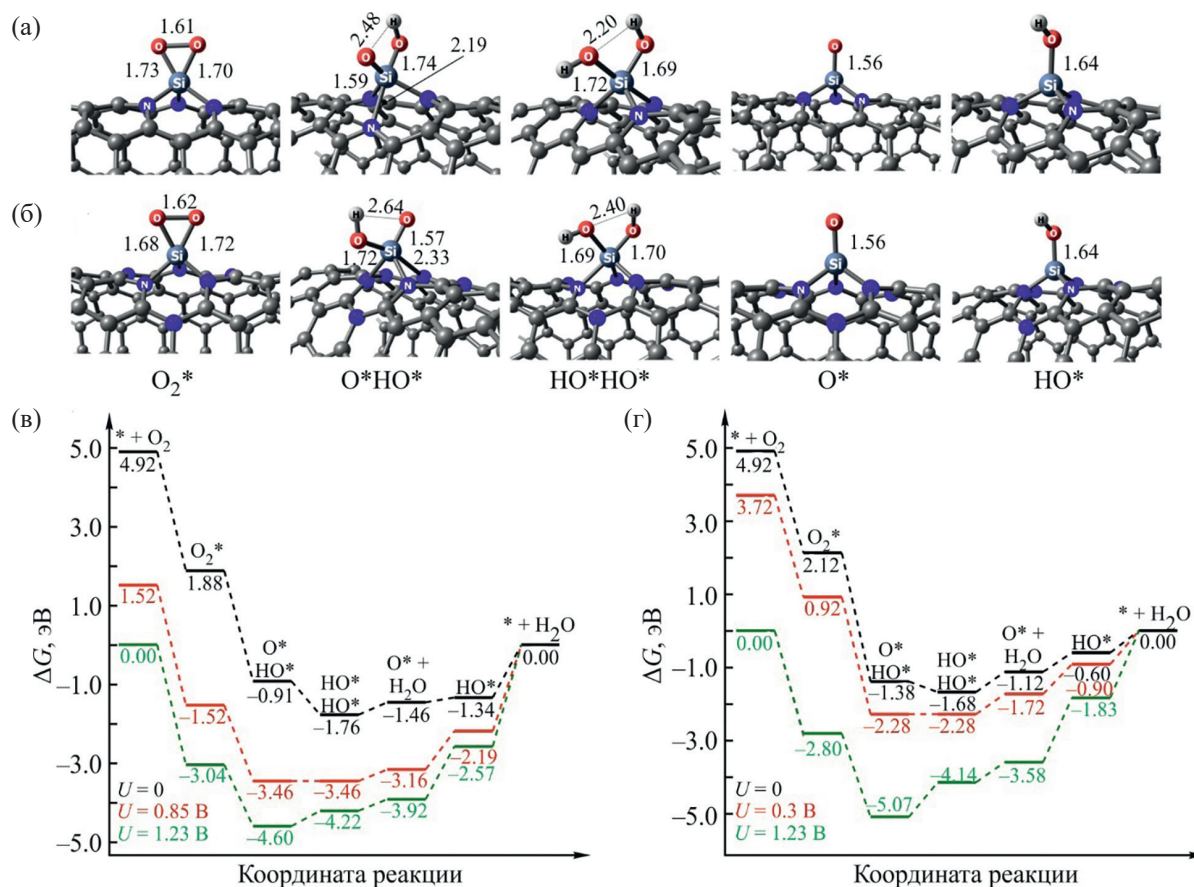


Рис. 3. Структуры интермедиатов и профили свободной энергии каталитического цикла реакции восстановления кислорода на модельных катализаторах SiN_3/CNT (а, в) и SiN_3/N_3CNT (б, г) при трех электродных потенциалах.

2e/4e-ассоциативному маршруту реакции восстановления кислорода на Si-центре. Попытки принудительной оптимизации перокси-адсорбата HOO^* приводили к спонтанной изомеризации в адсорбат O^*HO^* . Последний выступает в качестве стабильного продукта реакции восстановления кислорода при величине электродного потенциала $U > 0.85$ В, что соответствует перенапряжению реакции восстановления кислорода $\eta < 0.38$ В на модельном катализаторе SiN_3/CNT ($U > 0.3$ В, $\eta < 0.93$ В на $\text{SiN}_3/\text{N}_3\text{CNT}$). При высоких величинах перенапряжения η гидроксисиланон O^*HO^* самопроизвольно ($\Delta G < 0$) восстанавливается до силандиола 2HO^* , тогда как последующие стадии каталитического цикла реакции восстановления кислорода сопряжены с повышением свободной энергии системы и, поэтому, Si-центр оказывается необратимо отравлен.

Скрининг потенциальных центров адсорбции молекулярного кислорода выполнен среди винильных

$\text{C}_x=\text{C}_{x+1}$ фрагментов, где $x = 1, 3, 4$ и 5 (см. рис. 1 и структуры на рис. 4), вблизи $\text{SiO}_n\text{H}_m\text{N}_3$ -дефекта стабильных Si-отравленных катализаторов $\text{Si}(\text{O})(\text{OH})-$, $\text{Si}(\text{OH})_2\text{N}_3/\text{CNT}$ ($\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$). Формирование O_2^* -адсорбатов по типу Йегера (1,2-диоксетаны) на всех C_2 -центрах модельных структур $\text{SiO}_n\text{H}_m\text{N}_3/\text{CNT}$ приводит к повышению ΔE и ΔG системы, тогда как для $\text{SiO}_n\text{H}_m\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ – адсорбция O_2 протекает слабо экзо(эндо)термично, а $\Delta G \gg 0$. Ввиду идентичности природы винильных C_2 -центров изменение свободной энергии линейно зависит от полной энергии $\Delta G(\text{O}_2^*) = 0.99\Delta E + 0.81$ ($r \approx 0.99$, $\sigma = 0.02$, $n = 15$).

На примере структур $\text{SiO}_n\text{H}_m\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ обнаружено, что адсорбция O_2 одним из ее концов на амидиновый атом углерода C^3 , приводящая к образованию внутримолекулярной водородной связи с силанольной группой супероксида, OO^* (адсорбат по типу Полинга, рис. 4в, г), протекает

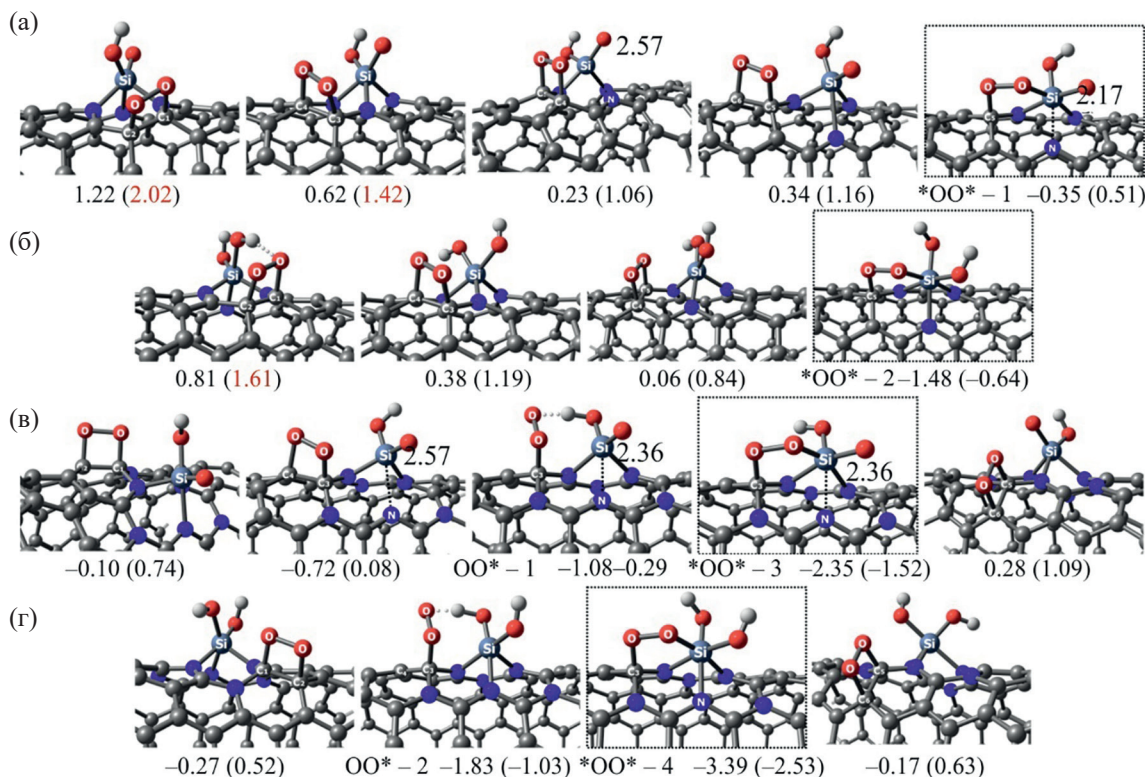


Рис. 4. Структуры O_2^* -адсорбатов на Si-отравленных катализаторах: $\text{Si}(\text{O})(\text{OH})\text{N}_3/\text{CNT}$ (а), $\text{Si}(\text{OH})_2\text{N}_3/\text{CNT}$ (б), $\text{Si}(\text{O})(\text{OH})\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ (в) и $\text{Si}(\text{OH})_2\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ (г). Под структурами приведены соответствующие величины ΔE и ΔG , эВ (в скобках). Красным цветом отмечены величины ΔG , рассчитанные по формуле $\Delta G(\text{O}_2^*) = 0.99\Delta E + 0.81$. Наиболее стабильные адсорбаты выделены пунктиром.

с понижением ΔE и ΔG . Наиболее экзоэргичным процессом оказалось [2+3]-циклоприсоединение O_2 в результате нуклеофильной атаки O_β атома кислорода по атому кремния в OO^* , приводящее к увеличению координационного числа последнего и замыканию 1,2,4,3-диоксасилолидинового цикла (OO^* -адсорбат).

Дальнейшее моделирование электровосстановления 1,2,4,3-диоксасилолидинов OO^*-1 на $Si(O)(OH)N_3/CNT$ и OO^*-2 на $Si(OH)_2N_3/CNT$ структурах проводили с учетом величины электродного потенциала соответствующего равновесию между двумя Si-отравленными формами ($U = 0.85$ В). Так, для наиболее устойчивого при высоких величинах $U > 0.85$ В гидроксисиланона $Si(O)(OH)N_3/CNT$ стадия [2+3]-циклоприсоединения O_2 является лимитирующей, $\Delta G = 0.51$ эВ. Соответствующая константа скорости адсорбции $k_{адс}$, рассчитанная по уравнению Эйринга, составляет $\sim 6.5 \cdot 10^3$ с $^{-1}$ при условии, что адсорбция O_2 протекает безбарьерно [23]. В качестве наиболее вероятных мест атаки $[H^+ + e^-]$ рассмотрены атомы кислорода O^1 и O^2 1,2,4,3-диоксасилолидин-3-онового цикла (оптимизация соответствующих структур приводит к разрыву связи O^1-O^2), а также силановый фрагмент структуры OO^*-1 (рис. 5а). Последний маршрут является наиболее предпочтительным, поскольку приводит к понижению свободной энергии систе-

мы, при этом координата реакции восстановления кислорода переходит на поверхность потенциальной энергии силандиола $Si(OH)_2N_3/CNT$ в качестве катализатора (рис. 5б).

В отличие от OO^*-1 , образование адсорбата OO^*-2 при низких величинах $U < 0.85$ В приводит к понижению ΔG на 0.64 эВ относительно не реагирующих $O_2 + Si(OH)_2N_3/CNT$ (рис. 5б). Для OO^*-2 также рассмотрена возможность протонирования по атомам кислорода O^1 и O^2 1,2,4,3-диоксасилолидинового фрагмента, где в отличие от адсорбата OO^*-1 связь O^1-O^2 сохраняется, а оптимизация геометрии дает соответствующие перокси-адсорбаты на атомах C^5 (HOO^*-1) и Si (HOO^*-2). Гидропероксисиландиол HOO^*-2 на 0.63 эВ предпочтительнее HOO^*-1 изомера в единицах ΔG , а также может находиться в равновесии со своей дегидратированной формой – 1,2,3-диоксасилеран-3-олом $O_2^*HO^*$. Восстановление $O_2^*HO^*$ дает исключительно дигидроксисиланон O^* в результате разрыва связи O^1-O^2 , в то время как атака $[H^+ + e^-]$ по O_α -атому кислорода пероксидной функции HOO^*-2 может приводить к образованию нежелательного продукта реакции – H_2O_2 – при $U < 0.12$ В. Альтернативный маршрут реакции восстановления кислорода, заключающийся в протонировании O_β -атома кислорода HOO^*-2 , протекает высоко экзоэргично с образованием дигидроксисиланона O^* .

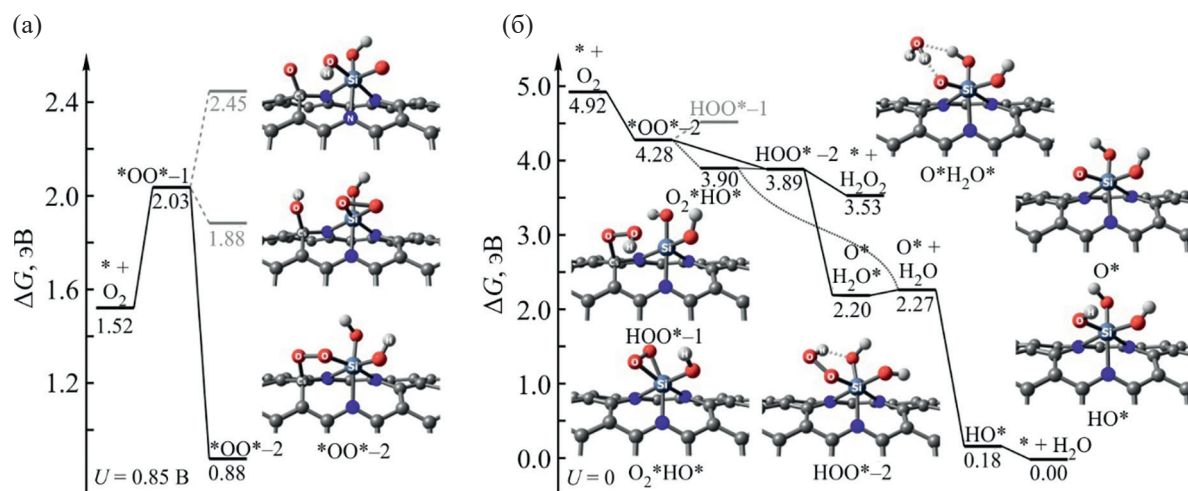
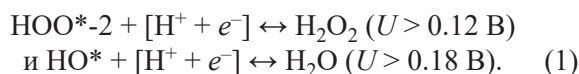


Рис. 5. Профили свободной энергии интермедиатов реакции восстановления кислорода на модельных катализаторах $Si(O)(OH)N_3/CNT$ (а) и $Si(OH)_2N_3/CNT$ (б) при $U = 0.85$ и $U = 0$ В соответственно.

Таким образом, при $U = 0$ в кислой среде реакция восстановления кислорода на Si-отравленной модельной структуре SiN_3/CNT , с термодинамической точки зрения, может равновероятно и самопроизвольно протекать как по $2e/4e$ -ассоциативному, так и по $4e$ -диссоциативному маршрутам. Незначительное повышение электродного потенциала смещает равновесие в реакциях (1) в сторону исходных соединений, что указывает на их скоростьопределяющий характер в каталитических циклах $2e$ - и $4e$ -реакции восстановления кислорода соответственно.



При высоких значениях U силантриол HO^* , образующийся в результате восстановления дигидроксисиланона O^* , выступает в качестве квазистабильного адсорбата. Расчетная величина перенапряжения $4e$ -реакции восстановления кислорода на Si-отравленном катализаторе SiN_3/CNT η равна 1.05 В.

Адсорбция молекулярного кислорода в результате $[2+3]$ -циклоприсоединения по амидиновому атому углерода C^3 и атому Si модельных структур $\text{Si}(\text{O})(\text{OH})\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ ($U > 0.3 \text{ В}$) и $\text{Si}(\text{OH})_2\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ ($U < 0.3 \text{ В}$) протекает сильно экзотергично (рис. 4в, г). Восстановление 1,2,4,3-диоксазасилолидинового фрагмента в адсорбате $^*\text{OO}^*\text{-}3$ на модельном ката-

лизаторе $\text{Si}(\text{O})(\text{OH})\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ по положению O^1 или O^2 приводит к спонтанному образованию одного и того же продукта в результате синхронного разрыва связей $\text{O}^1\text{-O}^2$ и $\text{C}^5\text{-N}$ (в случае атаки O^2 наблюдается миграция водорода от атома O^2 к O^1) и формированию 1,3,2-оксазасилетидинового цикла, адсорбат $\text{H}^*\text{O}^*\text{O}^*$ (рис. 6а). Последующая стадия восстановления $\text{H}^*\text{O}^*\text{O}^*$ адсорбата по атому кислорода O^1 1,3,2-оксазасилетидинового фрагмента является лимитирующей ($\Delta\Delta G = 0.83 \text{ эВ}$ при $U = 0.3 \text{ В}$) и может приводить к формированию как оксогидроксисиландиола $\text{H}^*\text{O}^*\text{HO}^*\text{-}1$ (в результате разрыва связи Si-O^1), так и оксосилантриола $\text{H}^*\text{O}^*\text{HO}^*\text{-}2$ (разрыв связи C-O^1). Разница свободных энергий для интермедиатов $\text{H}^*\text{O}^*\text{HO}^*\text{-}1$ и $\text{H}^*\text{O}^*\text{HO}^*\text{-}2$ составляет всего 0.06 эВ в пользу первой. Вторая структура была получена в результате моделирования первой стадии переноса $[\text{H}^+ + e^-]$ на атом кислорода O^1 (а также O^2) 1,2,4,3-диоксазасилолидинового фрагмента адсорбата $^*\text{OO}^*\text{-}4$ на модельном силандиоле $\text{Si}(\text{OH})_2\text{N}_3/(6,6)\text{N}_3\text{CNT}$ (рис. 6б).

Поскольку образование изомеров $\text{H}^*\text{O}^*\text{HO}^*\text{-}1$ и $\text{H}^*\text{O}^*\text{HO}^*\text{-}2$ и их дальнейшее электровосстановление протекают с повышением свободной энергии (на рис. 6 изображены серым цветом), рассмотрена потенциальная возможность элиминирования атома кремния из состава подложки в результате промежуточного формирования сложного эфира

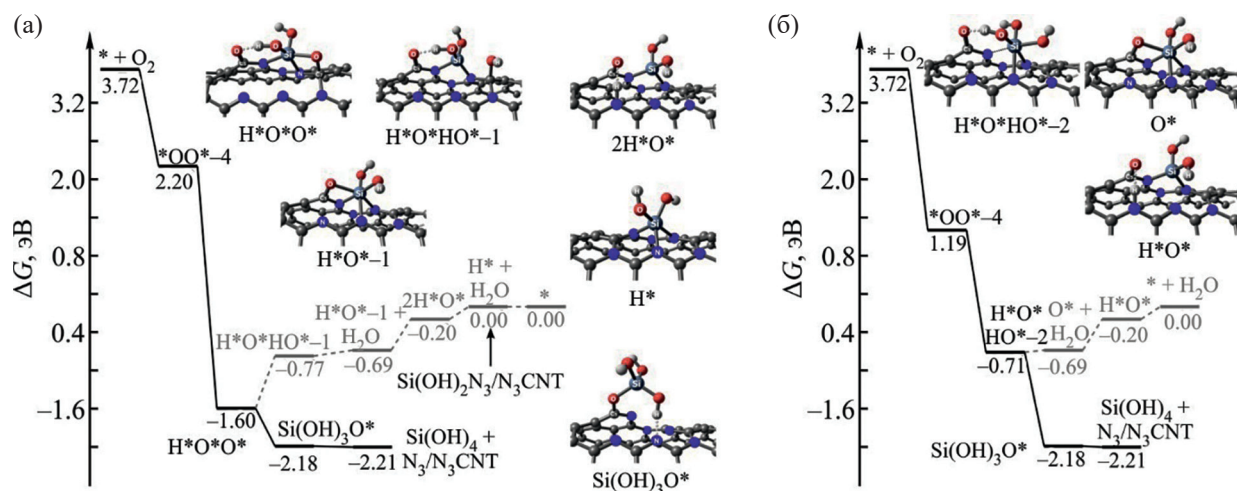
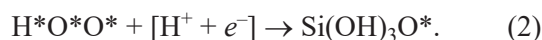


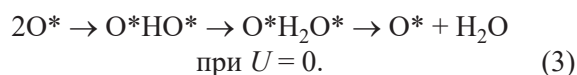
Рис. 6. Профили свободной энергии интермедиатов реакции восстановления кислорода на модельных катализаторах $\text{Si}(\text{O})(\text{OH})\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ (а) и $\text{Si}(\text{OH})_2\text{N}_3/\text{N}_3\text{CNT}$ (б) при $U = 0.3 \text{ В}$.

пиридин-2-ольного фрагмента азот-допированной углеродной нанотрубки N_3/N_3CNT и ортокремневой кислоты, $Si(OH)_3O^*$. В таком случае элементарная стадия восстановления 1,3,2-оксазасилетидина по реакции (2) протекает сильно экзоэргично (рис. 6а), а образующийся сложный эфир $Si(OH)_3O^*$ находится в равновесии с продуктами его восстановления – ортокремневой кислотой $Si(OH)_4$ и азот-допированной углеродной нанотрубкой N_3/N_3CNT при $U = 0.3$ В. Уменьшение электродного потенциала U приводит к смещению равновесия в сторону продуктов реакции и, следовательно, элиминированию атома кремния из азот-допированной углеродной подложки. Исходя из этого, трехкоординированный кремний, как и некоторые металлы, например Zn [12, 13], может выступать в качестве переносчика атомов азота определенной природы в структуру углеродной подложки [24].



Для подтверждения данной гипотезы построен профиль свободной энергии реакции восстановления кислорода на углеродной нанотрубке, допированной азотом пиридиновой и графитированной природы, N_3/N_3CNT , сформированной в результате элиминирования атома кремния (рис. 7). Наиболее активным на начальной стадии реакции восстановления кислорода оказался винильный фрагмент $C^5=C^6$ (см.

рис. 1). Оптимизация геометрии O_2^* -адсорбата на нем привела к спонтанному разрыву связей $O-O$ и C^5-N и образованию эпоксипиридин-2-она $2O^*$, что указывает на протекание реакции восстановления кислорода исключительно по $4e$ -диссоциативному маршруту. Восстановление эпоксигруппы $2O^*$ -адсорбата протекает самопроизвольно по пути (3):



Последующая стадия восстановления пиридин-2-она O^* приводит к образованию таутомеров: пиридин-2(1H)-она H^*O^* и пиридин-2-ола HO^* в результате атаки $[H^+ + e^-]$ по пиридиновому азоту или карбонильному кислороду, соответственно. В первом случае реакция протекает экзоэргично (-0.24 эВ, $U = 0$), во втором – слабо эндоэргично ($+0.07$ эВ, $U = 0$). Равновесие в системе $H^*O^* \leftrightarrow HO^*$ смещено влево на 0.31 эВ независимо от величины U . Таким образом, таутомеризация пиридин-2(1H)-она H^*O^* в пиридин-2-ол HO^* выступает в качестве лимитирующей стадии реакции восстановления кислорода на модельном катализаторе N_3/N_3CNT . Стоит отметить, что образование стабильных пиридин-2-оновых фрагментов в структуре азот-допированных углеродных материалов в результате катализа реакции восстановления кислорода подтверждено комплексом физико-химических методов [25].

ВЫВОДЫ

Моделирование реакции электровосстановления кислорода на SiN_3 -допированных (6,6)-кресельных углеродных нанотрубках показало, что наличие электроотрицательных атомов азота пиридиновой природы во внутренней координационной сфере кремния приводит к усилению его оксофильности по сравнению с SiC_3 -аналогами и, следовательно, неизбежному отравлению гетероатома продуктами частичного восстановления кислорода. Стабильность и взаимопревращение кислородсодержащих адсорбатов на кремниевом центре определяется величиной электродного потенциала. Тем не менее, такие Si-отравленные структуры активны на стадии адсорбции второй молекулы кислорода, где в качестве активных центров выступают атомы углерода ковалентно связанные с $SiO_nH_mN_3$ дефектом. Пос-

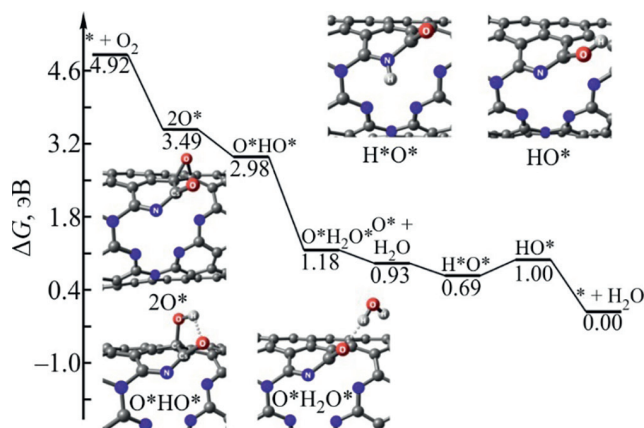


Рис. 7. Профиль свободной энергии интермедиатов $4e$ -диссоциативного маршрута реакции восстановления кислорода на модельном катализаторе N_3/N_3CNT при $U = 0$.

ледующие стадии каталитического цикла реакции восстановления кислорода могут протекать как по пути двух-, так и четырехэлектронного восстановления при высоких величинах перенапряжения. Напротив, декорирование углеродной нанотрубки графитированным азотом в виде трех 1,3,5,2-триазасилиновых фрагментов с высокой вероятностью приводит к элиминированию атома кремния из состава катализатора, а кремний-несодержащая пиридиновый/графитированный азот-допированная подложка проявляет слабую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Несоответствие полученных теоретических результатов активности модельных SiN_3 -допированных углеродных нанотрубок и экспериментальной величины перенапряжения реакции восстановления кислорода на SiN_x -допированных многостенных нанотрубках свидетельствует о наличии иных активных центров ответственных за катализ целевой реакции и требует дальнейшего изучения.

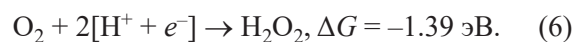
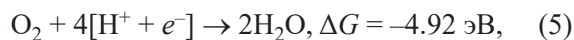
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ ORCA 5.0.3 [26] в рамках спин-поляризованной теории функционала плотности (UKS-DFT). На основании рекомендаций [27, 28], оптимизация геометрии структур, а также численный расчет колебательной задачи проводили модифицированной версией GGA функционала Пердью, Бурке и Эрнзерхофа с учетом аналитической дисперсионной поправки, revPBE-D3(BJ) , и валентно расщепленного базисного набора Def2-SVP. Для получения точных полных энергий использована гибридная версия функционала, revPBE0-D3(BJ) и трехкратно валентно-расщепленный базисный набор Def2-TZVP. На всех стадиях расчета учет неспецифической сольватации выполнен с использованием модели поляризованного континуума C-PCM и воды в качестве растворителя.

Диаграммы зависимости свободной энергии интермедиатов двух- ($2e$) и четырехэлектронного ($4e$) маршрутов реакции восстановления кислорода от величины электродного потенциала построены в соответствии с уравнением Норскова [29]:

$$\Delta G_i = \Delta E_i + \Delta \text{ZPVE}_i + T\Delta S_i + \Delta G_U + \Delta G_{\text{pH}}, \quad (4)$$

где ΔE_i – разница полных энергий i -го интермедиата каталитического цикла реакции восстановления кислорода и изолированных реагентов, ΔZPVE_i – поправка на энергию нулевых колебаний, ΔS_i – изменение энтропии, $\Delta G_U = -neU$ (n – число электронов в реакции, e – заряд электрона и U – электродный потенциал относительно стандартного водородного электрода) и $\Delta G_{\text{pH}} = k_B T \ln 10 \times \text{pH}$ [k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура (298.15 K), pH – универсальный водородный показатель]. Для упрощения ΔG_{pH} принято равным нулю, что соответствует кислой среде. В соответствии с расчетной моделью водородного электрода свободная энергия $[\text{H}^+ + e^-]$ равна $(1/2)\Delta G$ молекулы H_2 . Свободную энергию молекулы O_2 оценивали по реакции (5), а молекулы H_2O_2 – по уравнению (6). Энергии нулевых колебаний и энтропии для простых молекул взяты из базы данных NIST. Поправки ZPVE и S к полным энергиям интермедиатов реакции восстановления кислорода взяты из стандартной выдачи расчетов.



ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер государственной регистрации 121021600270-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y.-J., Long W., Wang L., Yuan R., Ignaszak A., Fang B., Wilkinson D.P. // Energy Environ. Sci. 2018. Vol. 11. P. 258. doi 10.1039/C7EE02444D
2. Daud W.R.W., Rosli R.E., Majlan E. H., Hamid S.A.A., Mohamed R., Husaini T. // Renew. Energy. 2017. Vol. 113. P. 620. doi 10.1016/j.renene.2017.06.027
3. Popov B.N., Lee J.-W., Kriston A., Kim T. // J. Electrochem. Soc. 2020. Vol. 167. N 5. P. 054512. doi 10.1149/1945-7111/ab6bc6
4. Hu X., Yang B., Ke S., Liu Y., Fang M., Huang Z., Min X. // Energy Fuels. 2023. Vol. 37. N 16. P. 11532. doi 10.1021/acs.energyfuels.3c01265

5. Hao Y.M., Nakajima H., Inada A., Sasaki K., Ito K. // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 301. P. 274. doi 10.1016/j.electacta.2019.01.108
6. Wang Y., Wang D., Li Y. // *SmartMat*. 2021. Vol. 2. P. 56. doi 10.1002/smm2.1023
7. Sui S., Wang X., Zhou X., Su Y., Riffat S., Liu C.-j. // *J. Mater. Chem. (A)*. 2017. Vol. 5. P. 1808. doi 10.1039/C6TA08580F
8. Xia W., Mahmood A., Liang Z., Zou R., Guo S. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2016. Vol. 55. P. 2650. doi 10.1002/anie.201504830
9. Shantharaja, Giddaerappa, Sannegowda L.K. // *Electrochimica Acta*. 2023. Vol. 456. P. 142405. doi 10.1016/j.electacta.2023.142405
10. Shi Z., Yang W., Gu Y., Liao T., Sunet Z. // *Adv. Sci*. 2020. Vol. 7. P. 2001069. doi 10.1002/advs.202001069
11. Irmawati Y., Prakoso B., Balqis F., Indriyati, Yudianti R., Iskandar F., Sumboja A. // *Energy Fuels*. 2023. Vol. 37. N 7. P. 4858. doi 10.1021/acs.energyfuels.2c04272
12. Osmieri L. // *Chem. Eng*. 2019. Vol. 3. N 1. P. 16. doi 10.3390/chemengineering3010016
13. Wu S., Qu X., Zhu J., Zhao Y., Xiang X., Shang H., Zhang B. // *J. Alloys Compd*. 2024. Vol. 970. P. 172518. doi 10.1016/j.ijhydene.2022.05.025
14. Liu J., Li E., Ruan M., Song P., Xu W. // *Catalysts*. 2015. Vol. 5. N 3. P. 1167. doi 10.3390/catal5031167
15. Asset T., Atanassov P. // *Joule*. 2020. Vol. 4. P. 33. doi 10.1016/j.joule.2019.12.002
16. Ma R., Lin G., Zhou Y., Liu Q., Zhang T., Shan G., Yang M., Wang J. // *npj Comput. Mater*. 2019. Vol. 5. P. 78. doi 10.1038/s41524-019-0210-3
17. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. // *Carbon*. 2018. Vol. 132. P. 104. doi 10.1016/j.carbon.2018.02.024
18. Wang Y., Song W., Li M., Wu Z. // *J. Electrochem. Soc*. 2019. Vol. 166. N 10. P. F670. doi 10.1149/2.1071910jes
19. Kuzmin A.V., Shainyan B.A. // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. N 25. P. 15268. doi 10.1021/acsomega.0c01303
20. González I.Z., Valenzuela-Muñiz A.M., Verde-Gómez Y. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2022. Vol. 47. N 70. P. 30187. doi 10.1016/j.ijhydene.2022.04.079
21. Kaare K., Jantson M., Palgrave R., Tsujimoto M., Kuzmin A., Shainyan B., Kruusenberg I. // *J. Electroanal. Chem*. 2023. Vol. 950. P. 117859. doi 10.1016/j.jelechem.2023.117859
22. Ващенко А.В., Кузьмин А.В., Шаинян Б. А. // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. № 3. С. 483. doi 10.31857/S0044460X20030199; Vashchenko A.V., Kuzmin A.V., Shainyan B.A. // *Russ. J. Gen. Chem*. 2020. Vol. 90. N 3. P. 454. doi 10.1134/S1070363220030196
23. Kuzmin A.V., Shainyan B.A. // *Mol. Catal*. 2024. Vol. 560. P. 114123. doi 10.1016/j.mcat.2024.114123
24. Masa J., Zhao A., Xia W., Sun Z., Mei B., Muhler M., Schuhmann W. // *Electrochem. Commun*. 2013. Vol. 34. P. 113. doi 10.1016/j.elecom.2013.05.032
25. Guo D., Shibuya R., Akiba C., Saji S., Kondo T., Nakamura J. // *Science*. 2016. Vol. 351. N 6271. P. 361. doi 10.1126/science.aad0832
26. Neese F. // *WIREs Comput. Mol. Sci*. 2022. Vol. 12. P. e1606. doi 10.1002/wcms.1606
27. Abidin A.F.Z., Hamada I. // *Surf. Sci*. 2022. Vol. 724. P. 122144. doi 10.1016/j.susc.2022.122144
28. Hammer B., Hansen L.B., Nørskov J.K. // *Phys. Rev. (B)*. 1999. Vol. 59. P. 7413. doi 10.1103/PhysRevB.59.7413
29. Nørskov J.K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J.R., Bligaard T., Jónsson H. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2004. Vol. 108. N 46. P. 17886. doi 10.1021/jp047349j

DFT Modeling of the Oxygen Electoreduction Reaction on SiN₃-Doped Carbon Nanotubes

A. V. Kuzmin¹

¹ *A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Irkutsk, 664033 Russia
e-mail: kuzmin@lin.irk.ru*

Received July 26, 2024; revised August 20, 2024; accepted August 22, 2024

The thermodynamic features and mechanism of the electrocatalytic oxygen reduction reaction were studied using the revPBE0-D3(BJ)/Def2-TZVP method on the example of (6,6)-armchair carbon nanotube doped with a tricoordinated silicon atom and nitrogen atoms of pyridinic and graphitic nature. Irreversible oxidation of the silicon center as a result of the formation of stable oxygen-containing adsorbates was shown. It was found that Si-poisoned structures are capable of participating in the catalysis of the target reaction along two- and four-electron routes at high overpotentials. For a nanotube doped simultaneously with pyridinic and graphitic nitrogens the potential possibility of eliminating the silicon atom from the catalyst composition in the form of orthosilicic acid and the participation of a silicon-free nitrogen-doped framework in the oxygen electroreduction reaction, for which the stage of tautomerization of pyridin-2(1H)-one to pyridin-2-ol is the limiting step was shown.

Keywords: Si,N-doping, oxygen reduction reaction, carbon nanotubes, catalysts, quantum chemical calculations