

ЛЕГИРОВАННАЯ АЛЮМИНИЕМ НАНОЯЧЕЙКА КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2020 г. Ли Янь^a, Инфан Ли^{a, *}, Бо Ян^a, Вэй Гао^b, Мейсам Наджафи^{c, **}

^aТехнологическая школа, Университет Хунхэ, Мэнцзы, 661199 Китай

^bШкола информационных наук и технологий, Юньнаньский педагогический университет, Куньмин, 650500 КНР

^cНаучно-исследовательский центр медицинской биологии, Керманшахский университет медицинских наук,
Керманшах, 67149-67346 Иран

*e-mail: liyf0324@126.com

**e-mail: iau.mnajafi@yahoo.com

Поступила в редакцию 26.04.2019 г.

После доработки 10.09.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Исследована реакция восстановления кислорода (ORR) в кислой среде с участием наноячейки из легированного алюминия кремния (Al–Si₇₈). Реакции ORR исследованы теоретическими методами с изучением оптимальных путей ORR на Al–Si₇₈. Результаты показали, что Al–Si₇₈ катализировал ORR через пути LH и ER. Рассчитанные параметры показали, что пути ER и LH являются оптимальными путями для ORR на поверхности Al–Si₇₈. Результаты показали, что Al–Si₇₈ можно рассматривать как высокоперспективный катализатор ORR.

Ключевые слова: ORR, наноячейка, M06-2X, катализатор, топливные элементы

DOI: 10.31857/S0424857020060146

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, платиновые катализаторы используются в качестве катализаторов реакции восстановления кислорода (ORR) топливных элементов, в то время как соединения платины имеют низкую производительность и высокую стоимость [1–3]. Углеродные наноструктуры с низкой ценой, большой площадью поверхности и хорошей устойчивостью к CO были использованы в качестве благоприятных замен [1, 2]. Недавно легированные несколькими гетероатомами наноструктуры были предложены в качестве катализаторов в ORR топливных элементов [3, 4]. Были исследованы механизмы действия углеродных наноструктур в качестве катализаторов ORR в топливных элементах [5, 6].

Parsons и др. [7] указали, что диаграмма свободной энергии вдоль координаты реакции является мощным инструментом для определения механизма реакции. Они определили скорость реакции переходным состоянием с наибольшей свободной энергией. Over и др. [8] исследовали выделение хлора, реакцию выделения кислорода и восстановление кислорода методами *ab initio*. Они показали, что скорость каталитической реакции контролируется переходным состоянием с самой высокой свободной энергией и определяющей скоростью стадией в кинетике *ab initio*. [8].

Полное представление о свободной энергии может быть получена либо с помощью теории *ab initio*, как это сделал Exner для выделения хлора, либо с помощью комбинированного подхода теории эксперимента, который представили Exner и Over [8–11] на примере нескольких электрокаталитических ключевых реакций. Koreg и др. [10] исследовали корреляцию между термодинамикой и кинетикой, указывая на то, что термодинамика не всегда является хорошей мерой для кинетики. Следовательно, чтобы получить новое верное понимание механизма реакции, включение кинетики необходимо для получения полного представления о свободной энергии.

Over и др. [12] исследовали диаграмму свободной энергии, чтобы обнаружить лимитирующую стадию ORR на поверхности IrO₂ (110) в различных условиях. Они предположили, что разделение переноса электронов на лимитирующей стадии реакции, улучшает ORR металлических катализаторов.

Nørskov и др. [13] исследовали химические реакции расщепления воды с помощью теории функционала плотности на поверхностях RuO₂, IrO₂ и TiO₂. Nørskov и др. [14] исследовали различные методы для расчета стабильности и способности промежуточных продуктов химических реакций, они предложили различные пути повы-

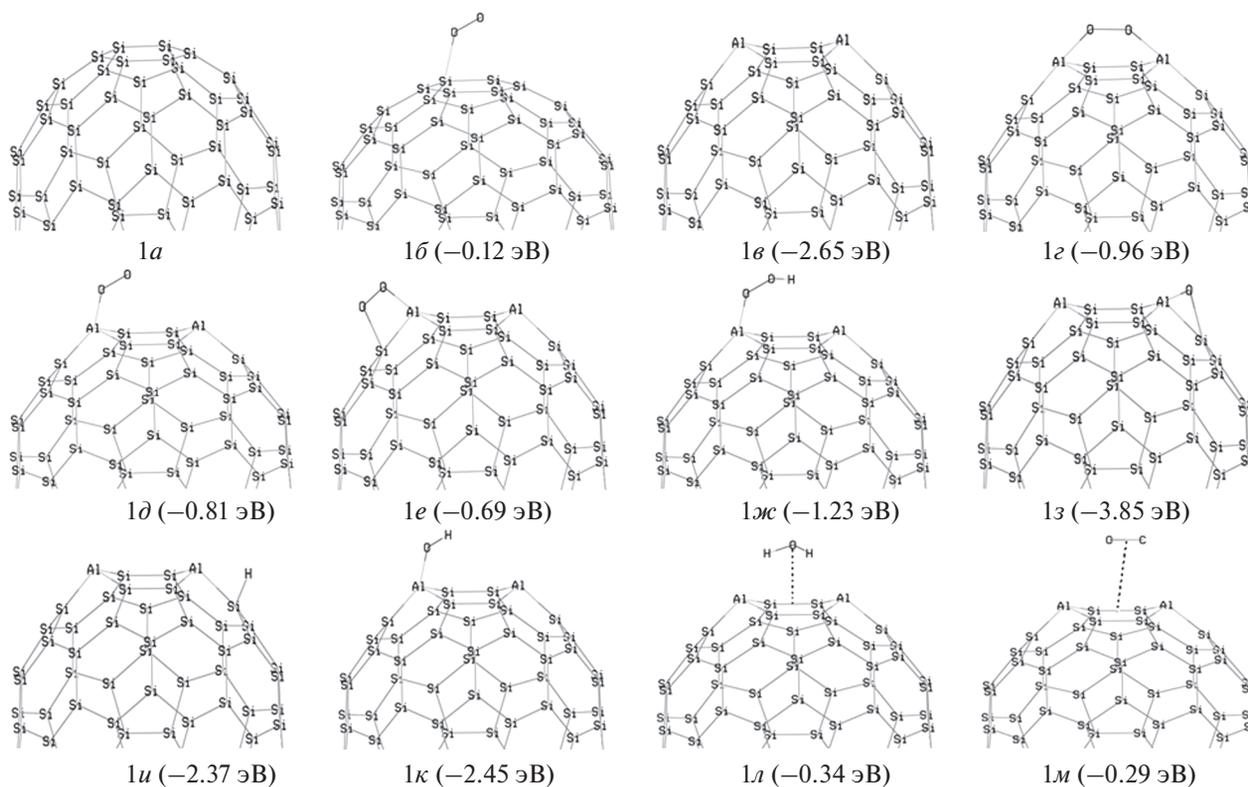


Рис. 1. Структуры Si_{78} , Al-Si_{78} и комплексов O , OOH , OH и H_2O с поверхностью Al-Si_{78} .

шения каталитической активности катодов и анодов различных топливных элементов.

Несмотря на эти выводы, большинство теоретических исследований в электрокаталитической литературе основаны на термодинамических соображениях и применяется вычислительная концепция водородного электрода Nørskov и Rossmeisl. [13, 14]. В этих исследованиях вычисляются свободные энергии промежуточных продуктов реакции, но игнорируется кинетика (свободная энергия переходного состояния) [13, 14].

В этой статье диаграмма свободной энергии исследуется с помощью теории *ab initio* для выяснения механизма реакции ORR на наноячейке кремния, легированного алюминием (Si_{78}). Основными целями данного исследования являются: (а) выявление подходящих механизмов для ORR на легированном алюминии Si_{78} , (б) расчет избыточного потенциала кремния, легированного алюминием (Si_{78}) в качестве катализатора ORR в кислой среде.

ПОЯСНЕНИЯ К ВЫЧИСЛЕНИЯМ

Здесь геометрия Si_{78} , Al-Si_{78} и их комплексов с исследуемыми молекулами оптимизирована методами GAMESS и DFT/M06-2X и 6-311G+ (2d, 2p). В Si_{78} присутствуют 78 атомов кремния, и для оценки воды использовался экранирующий провод-

ник [15–18]. Значение энергии адсорбции (ΔE_{ad}) O_2 на Al-Si_{78} рассчитывается по выражению $\Delta E_{\text{ad}} = E_{\text{O}_2-\text{Al-Si}_{78}} - E_{\text{Al-Si}_{78}} - E_{\text{O}_2}$, где E_{O_2} и $E_{\text{Al-Si}_{78}}$ — энергии молекулы кислорода и Al-Si_{78} соответственно, а $E_{\text{O}_2-\text{Al-Si}_{78}}$ — энергия комплекса O_2 с Al-Si_{78} [15–18].

Значение свободной энергии Гиббса (ΔG) ORR для Al-Si_{78} на основе водородного стандартного электрода оценивается по выражению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta G_{\text{U}} + \Delta G_{\text{pH}}$. ΔG_{pH} представляет собой $kT \ln 10 \times \text{pH}$, ΔG_{U} представляет собой $-neU$, а U представляет собой приложенный потенциал электрода относительно стандартного водородного электрода (SHE). Эталонным состоянием для газообразной воды является жидкая вода при $p = 0.035$ бар и $T = 298.15$ К [13, 14]. $U = 1.23$ В относительно SHE при pH 0 представляет собой равновесный потенциал ORR, и реакция является экзотермической для $U < 1.23$ В относительно SHE при pH 0 [19–22].

Si_{78} и Al-Si_{78} и их длины связей представлены на рис. 1 и в табл. 1. Атомы Al в Al-Si_{78} связаны с атомами кремния, и энергия адсорбции составляет -2.65 эВ. Адсорбция O_2 на Si_{78} рассмотрена на рис. 1б, и ΔE_{ad} для $\text{O}_2-\text{Si}_{78}$ составляет -0.12 эВ. Адсорбция O_2 на позициях Al-Si_{78} рассматривается на рис. 1г–1е. Длины связей Al–O и O–O для

Таблица 1. Длины связей комплексов молекул с Al–Si₇₈

Структуры	Длины связей	Структуры	Длины связей
<i>Ib</i>	Al–Si 2.24 Å	<i>Ib</i>	Al–Al 3.17 Å
<i>Ic</i>	Al–O 1.83 Å	<i>Ic</i>	O–O 1.34 Å
<i>Id</i>	Al–O 1.65 Å	<i>Id</i>	O–O 1.49 Å
<i>Ie</i>	Al–O 1.66 Å	<i>Ie</i>	Si–O 1.94 Å
<i>If</i>	Si–O 1.97 Å	<i>If</i>	O–O 1.57 Å
<i>Ig</i>	Al–O 1.64 Å	<i>Ig</i>	O–O 1.43 Å
<i>Ih</i>	Si–O 1.53 Å	<i>Ih</i>	Al–O 1.84 Å
<i>Ii</i>	Si–H 1.62 Å	<i>Ij</i>	Al–O 1.61 Å
<i>Ik</i>	расстояние 3.33 Å	<i>Il</i>	расстояние 3.45 Å

O₂–Al–Si₇₈ приведены в табл. 1. Значения $\Delta E_{\text{ад}}$ для O₂–Al–Si₇₈ составляют –0.96, –0.81 и –0.69 эВ соответственно. Значения $\Delta E_{\text{ад}}$ для O₂–Al–Si₇₈ (рис. 1г, 1д и 1е) выше, чем для O₂–Si₇₈ (рис. 1б), примерно 0.84, 0.69 и 0.57 эВ соответственно. Al–Si₇₈ имеет более высокий потенциал адсорбции O₂, чем Si₇₈, и структура O₂–Al–Si₇₈ на рис. 1г является наиболее стабильным комплексом.

МОЛЕКУЛЫ АДСОРБЕНТА В ORR

В ORR есть наиболее важные промежуточные соединения, такие как комплексы O, H, OOH, OH и H₂O с изученными нанокатализаторами [8, 9, 12, 23–27]. В предыдущих исследованиях исследователи изучали адсорбцию O, H, OOH, OH и H₂O как важные промежуточные продукты ORR на поверхностях различных катализаторов [8, 9, 12, 23–27]. Здесь исследуются взаимодействия важных промежуточных продуктов (атомы O и H и OOH, OH и H₂O) с Al–Si₇₈ в ORR. Комплексы этих молекул с Al–Si₇₈ и их $\Delta E_{\text{ад}}$ показаны на рис. 1. OOH, OH и O адсорбируются на Al–Si₇₈, а значения $\Delta E_{\text{ад}}$ составляют –1.23 и –2.45,

–3.85 эВ соответственно. H₂O адсорбируется на кольцо Al–Si₇₈, а $\Delta E_{\text{ад}}$ составляет –0.34 эВ.

КАТАЛИЗАТОР Al–Si₇₈ ДЛЯ ORR

В ORR CO занимает активные центры катализатора и способности катализаторов к ORR снижены. Предыдущие работы показали, что взаимодействие между молекулой CO и платиновым нанокатализатором были довольно сильными ($\Delta E_{\text{ад}}$ составляет –1.90 эВ) [19–22]. В настоящем исследовании результаты показывают, что молекула CO физически адсорбируется на Al–Si₇₈ ($\Delta E_{\text{ад}}$ составляет 0.29 эВ). Поэтому $\Delta E_{\text{ад}}$ платинового нанокатализатора для адсорбции CO выше, чем Al–Si₇₈ в качестве катализатора. Наноструктуры могут катализировать электрохимические реакции по механизмам Eley–Rideal (ER) и Langmuir–Hinshelwood (LH).

Al–Si₇₈–*O₂ диссоциирует на *O–Al–Si₇₈–*O, и ΔE_{a} составляет 0.75 эВ, и адсорбированный O₂ взаимодействует с атомом H, образуя Al–Si₇₈–*OOH. Адсорбция OOH на Al–Si₇₈ имеет более высокое значение $\Delta E_{\text{ад}}$, чем O₂ (приблизительно 0.27 эВ) (рис. 2).

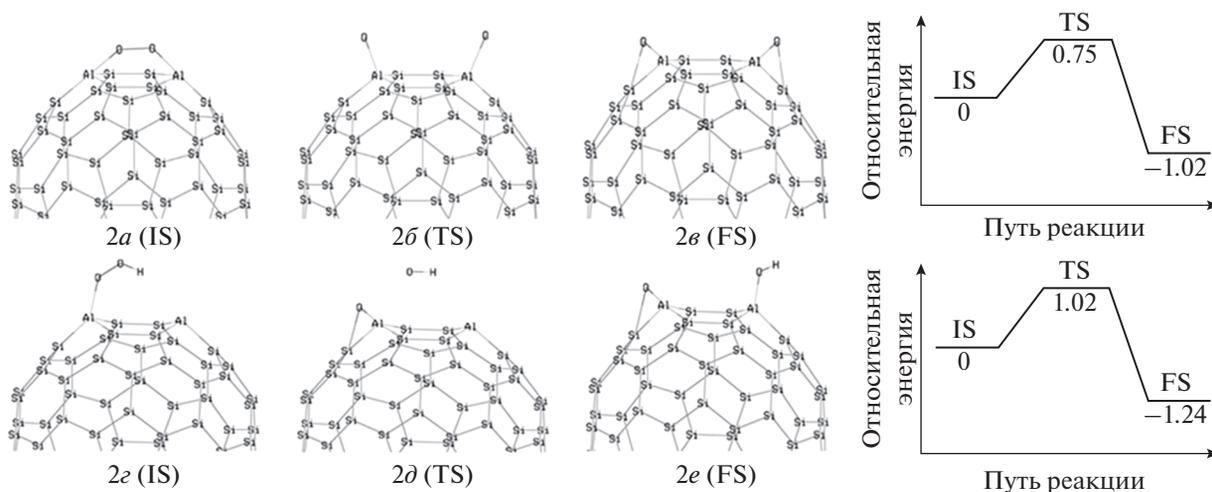


Рис. 2. Промежуточные продукты диссоциации Al–Si₇₈–*O₂ и Al–Si₇₈–*OOH и их относительные энергии (эВ).

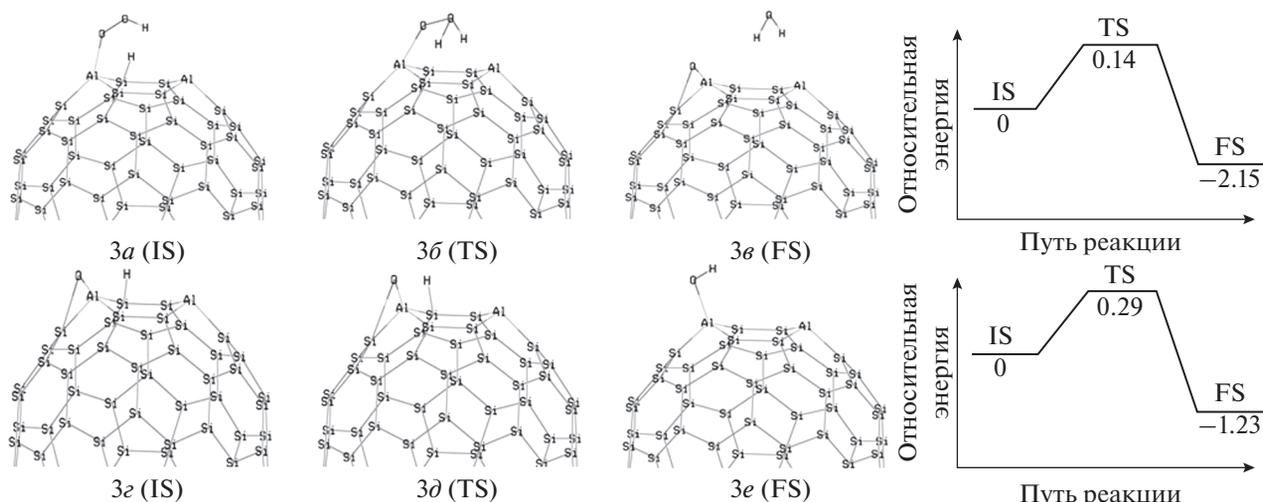


Рис. 3. Промежуточные продукты ORR по механизму LH и их относительные энергии (эВ).

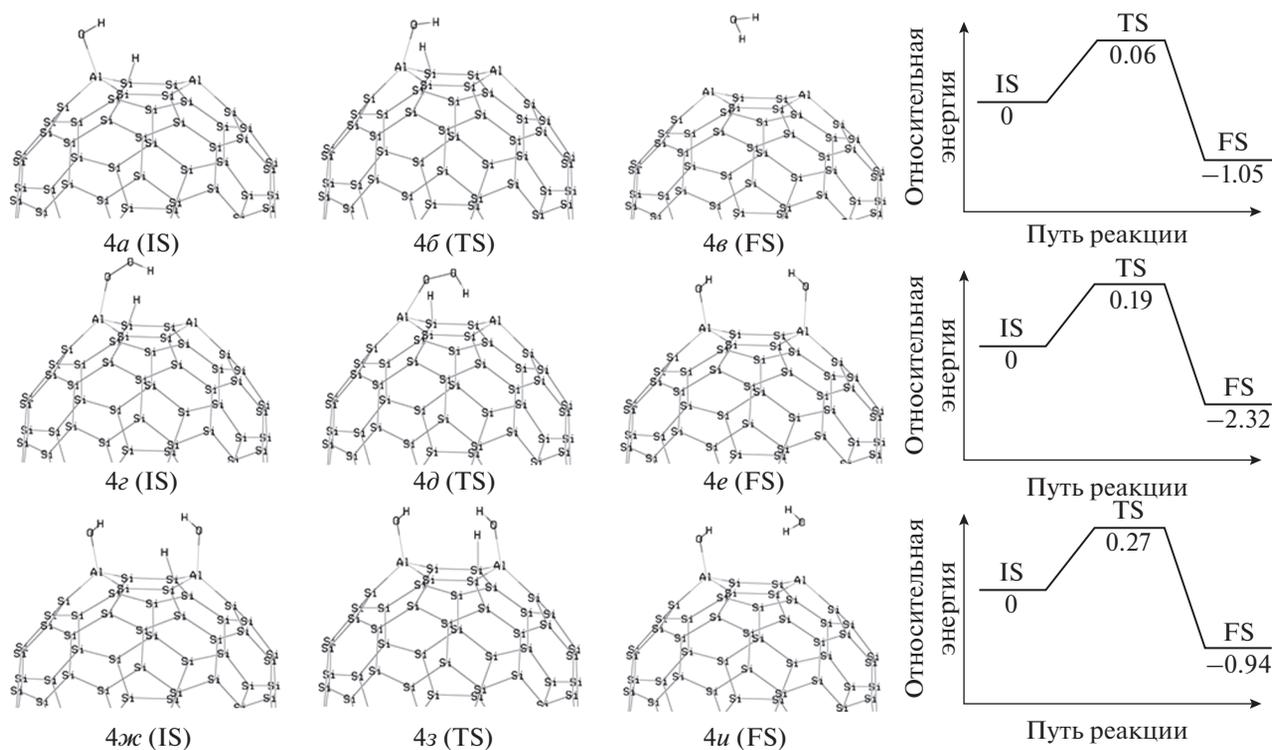


Рис. 4. Промежуточные продукты ORR по механизму ER и их относительные энергии (эВ).

Диссоциация $\text{Al-Si}_{78}\text{-*OOH}$ на $\text{*O-Al-Si}_{78}\text{-*OH}$ невозможна вследствие высокого значения E_a (1.02 эВ) и ORR продолжается по следующим путям: (а) $\text{Al-Si}_{78}\text{-*OOH} \rightarrow \text{Al-Si}_{78}\text{-*O} + \text{H}_2\text{O}$; (б) $\text{Al-Si}_{78}\text{-*OOH} \rightarrow \text{*OH-Al-Si}_{78}\text{-*OH}$; (в) $\text{Al-Si}_{78}\text{-*OOH} \rightarrow \text{Al-Si}_{78} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{*OH-Al-Si}_{78}\text{-*OH}$. Основные промежуточные продукты для

ORR на Al-Si_{78} по механизмам LH, ER и пути в представлены на рис. 3–5, соответственно, и значения ΔE_a и ΔE_r этих исследованных реакций представлены в табл. 2.

На пути а $\text{Al-Si}_{78}\text{-*OOH}$ восстанавливается до H_2O и $\text{Al-Si}_{78}\text{-*O}$ ($\Delta E_a = 0.14$ эВ). Затем $\text{Al-Si}_{78}\text{-*O}$ гидрируется, и образуются $\text{Al-Si}_{78}\text{-*OH}$ и

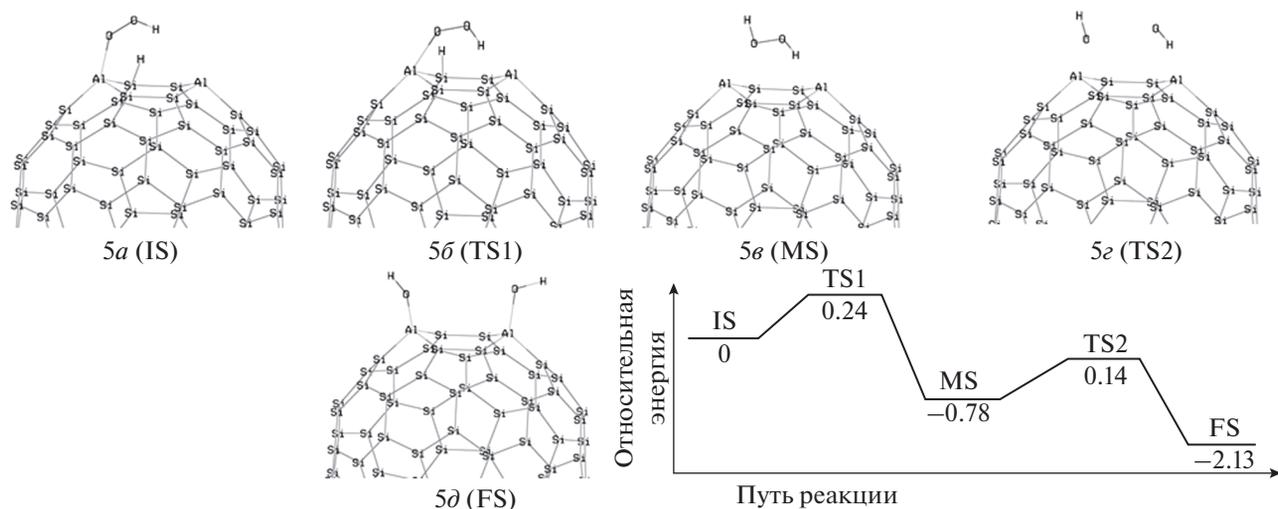


Рис. 5. Промежуточные продукты ORR по пути *b* и их относительные энергии (эВ).

H_2O . Значения ΔE_a этих процессов составляют 0.29 и 0.06 эВ соответственно. На пути *b* атом H соединяется с атомом O и образуется $^*\text{OH}-\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH}$, а ΔE_a составляет 0.19 эВ. $^*\text{OH}-\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH}$ преобразуется в H_2O , а $\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{O}$ и ΔE_a составляет 0.27 эВ. Затем $\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH}$ гидрируется, и выделяется H_2O . На пути *b* $\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OOH}$ гидрируется, образуются H_2O_2 и $\text{Al}-\text{Si}_{78}$, и ΔE_a со-

ставляет 0.24 эВ. Затем H_2O_2 диссоциирует на $^*\text{OH}-\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH}$, и ΔE_a составляет 0.64 эВ. ORR по пути *b* продолжается на стадии гидрирования, как указано в путях *a* и *b*. Результаты показывают, что образование $^*\text{OH}-\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH}$ на пути *a* и $\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ на пути *b* являются приемлемыми процессами, и поэтому пути *a* и *b* являются подходящими путями для ORR на $\text{Al}-\text{Si}_{78}$.

Таблица 2. Значение энергии активации (ΔE_a) и энергии реакции (ΔE_r) для ORR на поверхности $\text{Al}-\text{Si}_{78}$

Путь	Исследованные стадии реакции	ΔE_a , эВ	ΔE_r , эВ
1	$\text{O}_2 + \text{Al}-\text{Si}_{78} \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{O}_2$	—	-0.76
1	$\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{O}_2 + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OOH}$	0.00	-1.13
1	$\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OOH} + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.14	-2.15
1	$\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{O} + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH}$	0.29	-1.23
1	$\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH} + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}^* + \text{H}_2\text{O}$	0.06	-1.05
2	$\text{O}_2 + \text{Al}-\text{Si}_{78} \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{O}_2$	—	-0.76
2	$\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{O}_2 + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OOH}$	0.00	-1.13
2	$\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OOH} + \text{H}^+ + e \rightarrow ^*\text{OH}-\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH}$	0.19	-2.32
2	$^*\text{OH}-\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH} + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.27	-0.94
2	$\text{Al}-\text{Si}_{78}-^*\text{OH} + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{Al}-\text{Si}_{78}^* + \text{H}_2\text{O}$	0.06	-1.05

ВЫВОДЫ

Потенциал легированной алюминиием наноячейки кремния (Si_{78}) в качестве катализатора ORR в кислой среде исследован методом DFT. Результаты показывают, что ORR на Al-Si_{78} может проходить через механизмы LH и ER. Результаты показывают, что образование $\text{Al-Si}_{78}\text{-*OH}$ является стадией, определяющей скорость, по механизму LH, а образование $\text{Al-Si}_{78}\text{-*OH}$ и H_2O является стадией, определяющей скорость, по механизму ER. Результаты показывают, что теоретическое перенапряжение, соответствующее термодинамике элементарной стадии реакции, составляет 0.45 В. Результаты показывают, что Al-Si_{78} является приемлемым высокоэффективным катализатором ORR.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят рецензентов за их конструктивные замечания по улучшению качества этой статьи. Эта работа была частично поддержана Объединенным фондом университета провинции Юньнань (2017FH001-057).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В настоящем исследовании отсутствовал какой-либо конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oezaslan, M., Hasche, F., and Strasser, P., Pt-Based core-shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 3273.
- Ge, X., Chen, L., Kang, J., Fujita, T., Hirata, A., Zhang, W., Jiang, J., and Chen, M., A core-shell nanoporous Pt-Cu catalyst with tunable composition and high catalytic activity, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, p. 4156.
- Thompson, D., *Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell*, in *Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, Vielstich, W., Gasteiger, H.A., and Lamm, A., Eds., Chichester (UK): Wiley, 2003.
- Xu, C., Liu, Yu., Wang, J., Geng, H., and Qiu, H., Fabrication of nanoporous Cu-Pt(Pd) core/shell structure by galvanic replacement and its application in electrocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, vol. 3, p. 4626.
- Guterman, V.E., Belenov, S.V., Pakharev, A.Yu., Min, M., Tabachkova, N.Yu., Mikheykina, E.B., Vysochina, L.L., and Lastovina, T.A., Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 1609.
- Zhu, H., Li, X., and Wang, F., Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 9151.
- Parsons, R., General Equations for the kinetics of electrode processes. *Trans. Faraday Soc.* 1951, vol. 47, p. 1332.
- Exner, K.S. and Over, H., Kinetics of Electrocatalytic Reactions from First-Principles: A Critical Comparison with the Ab Initio Thermodynamics Approach, *Acc. Chem. Res.* 2017, vol. 50, p. 1240.
- Exner, K.S., Sohrabnejad-Eskan, I., and Over, H., A Universal Approach to Determine the Free Energy Diagram of an Electrocatalytic Reaction, *ACS Catal.* 2018, vol. 8, p. 1864.
- Koper, M.T.M., analysis of electrocatalytic reaction schemes: distinct ion between rate-determining and potential-determining steps, *J. Solid State Electrochem.* 2013, vol. 17, p. 339.
- Exner, K.S., Is Thermodynamics a Good Descriptor for the Activity? Re-Investigation of Sabatiers Principle by the Free Energy Diagram in Electrocatalysis, *ACS Catal.* 2019, vol. 9, p. 5320.
- Exner, K.S. and Over, H., Beyond the Rate-Determining Step in the Oxygen Evolution Reaction over a Single-Crystalline IrO_2 (110) Model Electrode: Kinetic Scaling Relations, *ACS Catal.* 2019, vol. 9, p. 6755.
- Rossmesl, J., Qu, Z.W., Zhu, H., Kroes, G.J., and Nørskov, J.K., Electrolysis of water on oxide surfaces, *J. Electroanalytical Chem.*, 2007, vol. 607, p. 83.
- Nørskov, J.K. and Rossmesl, J., Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode, *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, p. 17886.
- Bezerra, C.W.B., Zhang, L., Liu, H., Lee, K., Marques, A.L.B., Marques, E.P., Wang, H., and Zhang, J., A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 891.
- Carbonio, E.A., Colmati, F., Ciapina, E.G., Pereira, M.E., and Gonzalez, E.R., Pt-Cu/C and Pd modified Pt-Cu/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2010, vol. 21, p. 590.
- Chandran, R. and Dharmalingam, S., Facile synthesis and characterization of PtCu core-shell and alloy nanoparticles, *Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, vol. 14, p. 1.
- Marcu, T.G., Srivastava, R., and Strasser, P., Preparation, characterization and degradation mechanisms of PtCu alloy nanoparticles for automotive fuel cells, *J. Power Sources*, 2012, vol. 208, p. 288.
- Ge, X., Chen, L., Kang, J., Fujita, T., Hirata, A., Zhang, W., Jiang, J., and Chen, M., A core-shell nanoporous Pt-Cu catalyst with tunable composition and high catalytic activity, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, p. 4156.
- Liu, J., One-pot synthesis of unprotected PtPd nanoclusters with enhanced catalytic activity, durability, and methanol-tolerance for oxygen reduction reaction, *Appl. Surf. Sci.* 2019, vol. 473, p. 318.

21. Tritsarlis, G.A., Trends in oxygen reduction and methanol activation on transition metal chalcogenides, *Electrochim. Acta* 2011, vol. 56, p. 9783.
22. Si, C., Highly electrocatalytic activity and excellent methanol tolerance of hexagonal spinel-type Mn_2AlO_4 nanosheets towards oxygen reduction reaction: Experiment and density functional theory calculation, *Nano Energy* 2016, vol. 23, p.105.
23. Exner, K.S., Anton, J., Jacob, T., and Over, H., Full Kinetics from First-Principles of the Chlorine Evolution Reaction over RuO_2 (110) Model Electrode. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, vol. 55, p. 7501.
24. Gauthier, J.A., Dickens, C.F., Chen, L.D., Doyle, A.D., and Nørskov, J.K. Solvation Effects for Oxygen Evolution Reaction Catalysis on $IrO_2(110)$. *J. Phys. Chem. C* 2017, vol. 121, p. 11455.
25. Ping, Y., Nielsen, R.J., and Goddard, W.A. The Reaction Mechanism with Free Energy Barriers at Constant Potentials for the Oxygen Evolution Reaction at the IrO_2 (110) Surface. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, vol. 139, p. 149.
26. Kuo, D.Y., Kawasaki, J.K., Nelson, J.N., Kloppenburg, J., Hautier, G., Shen, K.M., Schlom, D.G., and Suntivich, J., Influence of Surface Adsorption on the Oxygen Evolution Reaction on IrO_2 (110). *J. Am. Chem. Soc.* 2017, vol. 139, p. 3473.
27. Briquet, L. G. V., Sarwar, M., Mugo, J., Jones, G., and Calle-Vallejo, F., A New Type of Scaling Relations to Assess the Accuracy of Computational Predictions of Catalytic Activities Applied to the Oxygen Evolution Reaction. *ChemCatChem* 2017, vol. 9, p. 1261.