ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1547–1555

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.653

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ ГРАФЕНА

© 2023 г. В. А. Кисленко[a,b], С. В. Павлов[b], С. А. Кисленко[b,*]

[a] *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

[b] *Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*

**e-mail: kislenko@ihed.ras.ru*

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.
После доработки 24.05.2023 г.
Принята к публикации 26.05.2023 г.

С помощью DFT-моделирования рассчитаны профили свободной энергии реакции восстановления кислорода в кислотной и щелочной средах на поверхности допированного азотом графена в сравнении с бездефектным графеном. Рассмотрены как четырех-, так и двухэлектронный ассоциативный механизм реакции. Расчеты выполнены в большом каноническом ансамбле при фиксированном потенциале электрода. Показано, что расчеты при фиксированном потенциале дают существенное отличие от общепринятого расчета при фиксированном заряде поверхности. Обнаружено, что электрокаталитическое действие азотной примеси связано с ростом энергии хемосорбции интермедиата OOH, что снижает энергию реакции протонирования молекулы кислорода. Также показано, что в щелочной среде азотная примесь ингибирует двухэлектронный механизм реакции.

Ключевые слова: реакция восстановления кислорода, электрокатализ, графен, азотная примесь

DOI: 10.31857/S0044453723110158, **EDN:** VLDXBV

ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления кислорода (РВК) в топливных элементах является наиболее затрудненной, и ее катализ критически важен для создания эффективных топливных элементов [1]. Наиболее эффективными электрокатализаторами РВК являются металлы платиновой группы. Однако, в силу дороговизны и проблем деградации, требуется разработка более дешевых и долговечных электрокатализаторов.

Перспективной альтернативой являются химически модифицированные графеноподобные материалы (см. обзоры [2–4]). На сегодняшний день накоплен большой массив данных, демонстрирующий электрокаталитические свойства графенов, допированных серой, фосфором, бором [4]. Однако наиболее изученными являются графены, допированные азотом. Допирование азотом позволяет снизить перенапряжение восстановления кислорода [5–7], а также запустить РВК по четырехэлектронному механизму [6, 8].

N-допированные углеродные материалы проявляют электрокаталитические свойства как в щелочной, так и кислотной среде. Однако их эффективность выше в щелочной среде [9, 10]. Кроме того, в щелочи N-допированные графены показывают более высокую электрохимическую стабильность и долговечность, превышающую в том числе Pt-электрокатализаторы [7, 11, 12].

Выделяют три химические формы азота в графеноподобных материалах – пиридиновый, пиррольный и графитовый атомы азота. Однако экспериментальные данные по определению электрокаталитических центров крайне противоречивы. В работе [11] утверждается, что графитовые атомы азота обеспечивают катализ РВК, тогда как в [13] – пиридиновые атомы N. В работе [6] считают, что и пиридиновый, и графитовый азот ускоряют РВК. В [8] приходят к выводу, что графитовый N увеличивает предельный диффузионный ток, пиридиновый N – уменьшает перенапряжение реакции. Дальнейший прогресс в данной области, в частности, определение механизма каталитического действия азота, требует привлечение расчетных методов и теории.

Использование DFT-моделирования в подобных задачах широко распространено. Было показано, что примесный атом азота делает хемосорбцию молекулы O_2 энергетически более выгодной [14]. Также установлено, что одиночный замещающий атом азота на графеновом крае существен-

но снижает барьер адсорбции O_2 [15]. В более поздней работе построен профиль свободной энергии РВК в кислотной среде [16]; показан экзотермический характер каждой элементарной реакции, протекающей по четырехэлектронному механизму. Однако расчет выполнен для электронейтральной кластерной системы, тогда как потенциал полуволны РВК на поляризационных кривых составляет порядка 0.7–0.9 В (vs. SHE) [5, 17], что означает существенный положительный заряд поверхности.

Наибольшее распространение для исследования электрокаталитических реакций на сегодняшний день получил метод Норскова, именуемый вычислительным водородным электродом (ВВЭ) [18]. Метод позволяет рассчитать профиль свободной энергии многостадийной электрохимической реакции при заданном потенциале. Данный подход использовался в работе [19] для расчета термодинамики РВК на N-допированном графене в щелочной среде. Было показано, что ассоциативный механизм более выгоден, чем диссоциативный. Необходимо отметить однако, что ВВЭ основан на ряде предположений и упрощений, которые не обязательно выполняются в реальных системах [20]. Один из недостатков метода – расчет при фиксированном заряде поверхности (чаще всего при нулевом заряде) с последующими несамосогласованными поправками к свободной энергии адсорбированных интермедиатов, в том числе связанными с учетом потенциала поверхности. Вместе с тем, в реальной системе РВК протекает при постоянном потенциале электрода, заряд поверхности при этом в общем случае ненулевой и непостоянный. Недавно разработанный подход моделирования при фиксированном потенциале [21] дает особенно заметные отличия от ВВЭ для двумерных материалов, в которых при зарядке происходит смещение уровня Ферми относительно зонной структуры в силу низкой плотности электронных состояний [22–24]. Так, например, моделирование реакции выделения кислорода на Ni- и Co-допированном графене при фиксированном потенциале предсказывает отличную лимитирующую стадию по сравнению с традиционным ВВЭ [25].

В данной работе, с помощью DFT-моделирования при фиксированном потенциале электрода (в большом каноническом ансамбле для электронной подсистемы) впервые рассчитывается термодинамика РВК на поверхности графена, содержащего примесный атом азота (графитовый атом азота). Для сравнения приводятся энергетические профили реакции для бездефектного графена, что ранее не было представлено в литературе. Акцент в работе сделан на определении механизма электрокаталитического действия азотной примеси и лимитирующей стадии, а также на анализе отличий от традиционного ВВЭ.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Детали DFT-моделирования. DFT-расчеты выполнены с использованием программного пакета JDFTx [26]. В расчетах применялась континуальная модель водного электролита CANDLE [26]. Концентрация фонового электролита (KCl) составляла 1 М. Использовался обменно-корреляционный функционал GGA-PBE. Для корректного учета сил Ван-дер-Ваальса была применена DFT-D3-коррекция [27]. Применялись ультрамягкие псевдопотенциалы типа GBRV [28]. Энергия обрезания для волновых функций и электронной плотности была 28 и 140 Хатри соответственно. Использовалась гамма-центрированная $5 \times 5 \times 1$ к-сетка. Критерий сходимости энергии во время самосогласованного шага был равен 10^{-8} Хартри. Ионная оптимизация проводилась до тех пор, пока разница между последовательными шагами не превышала 10^{-6} Хартри по энергии и среднеквадратичная сила, действующая на атомы, не превышала 5×10^{-5} Хартри/Бор. Все расчеты выполнены с учетом поляризации спинов. Распределение спиновой плотности для всех систем после оптимизации оказалось нулевым за исключением физически адсорбированной молекулы кислорода, что связано с триплетным основным состоянием молекулы кислорода. Расчетная ячейка была представлена прямоугольным однослойным графеном размером 12.8 Å × 12.3 Å с расстоянием 15 Å по направлению, перпендикулярному плоскости графена.

Рассматриваемые механизмы РВК. В щелочной среде рассматривался следующий ассоциативный четырехэлектронный (4e) механизм восстановления кислорода [29]:

$$O_2 \rightarrow {}^*O_2, \quad (1a)$$

$${}^*O_2 + H_2O + e \rightarrow {}^*OOH + OH^-, \quad (2a)$$

$${}^*OOH + e \rightarrow {}^*O + OH^-, \quad (3a)$$

$${}^*O + H_2O + e \rightarrow {}^*OH + OH^-, \quad (4a)$$

$${}^*OH + e \rightarrow OH^-, \quad (5a)$$

а также двухэлектронный (2e) вариант, при котором третья реакция имеет вид:

$${}^*OOH + e \rightarrow OOH^-, \quad (3a')$$

где знак * обозначает адсорбированные/хемосорбированные на поверхности интермедиаты.

В кислотной среде рассматривался следующий 4e-механизм:

$$O_2 \rightarrow {}^*O_2, \quad (1б)$$

$${}^*O_2 + H^+ + e \rightarrow {}^*OOH, \quad (2б)$$

$${}^*OOH + H^+ + e \rightarrow {}^*O + H_2O, \quad (3б)$$

$${}^*O + H^+ + e \rightarrow {}^*OH, \quad (4б)$$

$${}^*OH + H^+ + e \rightarrow H_2O, \quad (5б)$$

а также двухэлектронный вариант, при котором третья реакция имеет вид:

$${}^*OOH + H^+ + e \rightarrow H_2O_2. \quad (3б')$$

Диссоциативный механизм РВК не рассматривается в силу высокого барьера реакции диссоциации молекулы O_2 на поверхности графена (более 2 эВ) [30].

Расчет свободной энергии элементарных стадий РВК. Методику расчета свободной энергии элементарных стадий РВК рассмотрим на частном примере реакции (2б) электрон-протонного переноса в кислотной среде:

$${}^*O_2 + H^+ + e \rightarrow {}^*OOH.$$

В рамках метода ВВЭ свободная энергия данной реакции записывается следующим образом:

$$\Delta G_{\text{ВВЭ}} = G_{\text{НЗ}}({}^*OOH) - (G_{\text{НЗ}}({}^*O_2) + G(H^+) + \mu_e),$$

где $G_{\text{нз}}({}^*OOH)$ и $G_{\text{нз}}({}^*O_2)$ – свободные энергии каталитической поверхности с адсорбированными/хемосорбированными интермедиатами ООН и O_2 при нулевом заряде (НЗ) системы, $G(H^+)$ – свободная энергия протона в растворе при заданном pH, μ_e – абсолютный электрохимический потенциал электрона. Принимая во внимание равновесие реакции $1/2H_{2(г)} \rightarrow H^+ + e$, протекающей на стандартном водородном электроде (СВЭ), и определяя электрохимический потенциал электрона на катализаторе относительно электрохимического потенциала электрона на СВЭ, получим [18]:

$$\Delta G_{\text{ВВЭ}} = G_{\text{НЗ}}(OOH^*) - \left(G_{\text{НЗ}}(O_2^*) + \frac{G(H_{2(г)})}{2} - 0.059\text{pH} - |e|V\right), \quad (6)$$

где V – потенциал электрода относительно СВЭ, $G(H_{2(г)})$ – свободная энергия газообразного водорода.

Расчеты при постоянном потенциале (в отличие от расчетов при постоянном (нулевом) заряде) предполагают, что система не является замкнутой и соединена с резервуаром электронов с заданным электрохимическим потенциалом. Это приводит к тому, что изменение числа электронов в реакции (2б) отличается от единицы на некоторую величину ΔN:

$${}^*O_2 + H^+ + (1 + \Delta N)e \rightarrow {}^*OOH.$$

Энергия реакции в большом каноническом ансамбле приобретает вид [22, 25]:

$$\Delta G_\mu = G_\mu(OOH^*) - \left(G_\mu(O_2^*) + \frac{G(H_{2(г)})}{2} - 0.059\text{pH} - |e|V\right) - \Delta N\mu = \Delta G'_\mu - \Delta N\mu, \quad (7)$$

где $G_\mu(OOH^*)$ и $G_\mu(O_2^*)$ – свободные энергии каталитической поверхности с адсорбированными ООН и O_2 соответственно, вычисленные при фиксированном электрохимическом потенциале электронов μ:

$$\mu = \mu_e^{\text{СВЭ}} - |e|V,$$

где $\mu_e^{\text{СВЭ}}$ – электрохимический потенциал электронов в СВЭ, равный –4.66 эВ для модели CANDLE [31].

Таким образом, соотношение (6) отличается от (7) отсутствием члена $-\Delta N\mu$ и расчетом энергий $G_{\text{нз}}({}^*OOH)$ и $G_{\text{нз}}({}^*O_2)$ при нулевом заряде, вместо фиксированного потенциала V.

Свободная энергия иона OH^-, присутствующего в реакциях (2а)–(5а), рассчитывалась из уравнения [31]:

$$G(H^+) + G(OH^-) = G(H_2O).$$

Свободная энергия сольватированной молекулы воды $G(H_2O)$ была получена из DFT-расчетов напрямую.

Свободные энергии отдельных молекул и исследуемых поверхностей с адсорбированными интермедиатами были рассчитаны с учетом колебательного спектра:

$$G = E_{\text{эл}} + ZPE + \Delta H_{\text{колеб}}(T) - TS_{\text{колеб}},$$

где $E_{\text{эл}}$ – электронная энергия, получаемая из DFT-расчетов, ZPE – энергия нулевых колебаний, $\Delta H_{\text{колеб}}(T)$ – вклад колебательного движения атомов в энтальпию и $S_{\text{колеб}}$ – колебательная энтропия. Частоты собственных колебаний были рассчитаны с помощью метода конечных разностей. Амплитуда возмущений для расчета силовой матрицы была 0.02 Бора. Колебательный спектр рассчитывался в точке Г. Данный спектр должен иметь три нулевые моды [32]. В силу чис-

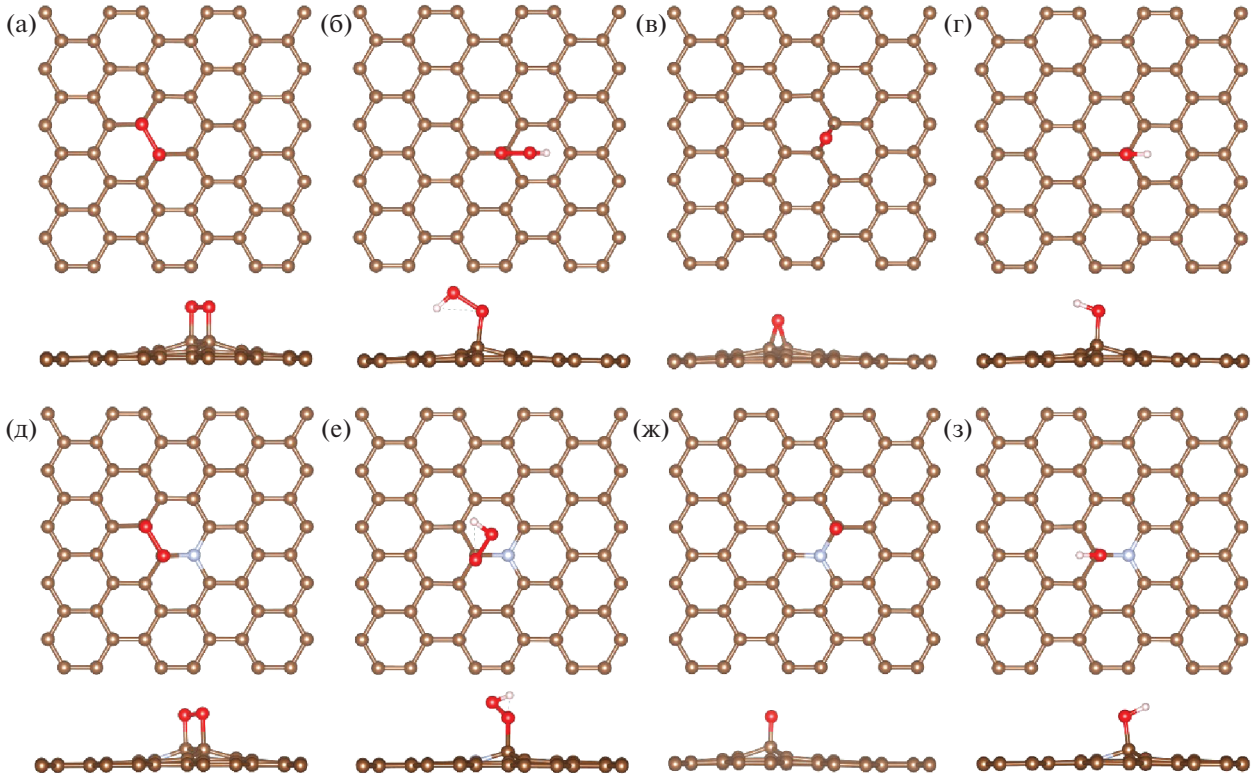


Рис. 1. Вид сверху и сбоку хемосорбированных молекулы O_2 и интермедиатов OOH, O, OH (а, б, в, г) соответственно на поверхности бездефектного графена; д, е, ж, з – аналогично для N-допированного графена.

ленных ошибок, расчеты предсказывают наличие трех малых нефизичных мнимых частоты, которые отбрасывались.

В расчетах исследовались две системы: бездефектный графен и графен, содержащий примесный атом азота, замещающий один атом углерода в исходной графеновой решетки. Анализ показал, что наиболее энергетически устойчивые конфигурации интермедиатов на N-допированном графене возникают, когда хемосорбция происходит на соседнем с атомом азота атоме углерода, что согласуется с предыдущими расчетами [14, 16, 19]. Это положение рассматривалось в данной работе в качестве каталитического центра. Оптимизированные конфигурации интермедиатов на бездефектном и N-допированном графене показаны на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При моделировании было обнаружено, что молекула кислорода на поверхности графена может находиться как в состоянии физической, так и химической адсорбции. При физической адсорбции расстояние до графеновой плоскости порядка 3 Å, тогда как хемосорбированная молекула O_2 ориентирована параллельно графену и образовывает с поверхностью две химические связи C–O длиной порядка 1.5 Å (рис. 1а и д), аналогично работам [14, 33]. В этой связи профили свободной энергии PBK рассчитывались для обоих состояний.

На рис. 2 показаны профили свободной энергии, рассчитанные при постоянных потенциалах для бездефектного (а) и N-допированного (б) графенов в щелочной среде при pH 14. Зеленая кривая соответствует 4e-механизму, в котором первая элементарная реакция соответствует физической адсорбции кислорода ($*O_{2(ф)}$); красная кривая соответствует хемосорбции кислорода ($*O_{2(х)}$). Желтая кривая – двухэлектронное ответвление PBK. Разница по энергии между соседними ступенями (соединенными пунктирной линией) показывает величину свободной энергии соответствующих элементарных реакций.

Первичный расчет выполнен при потенциале 0.4 В (относительно СВЭ), что соответствует потенциалу реакции восстановления кислорода с нулевым перенапряжением (на идеальном катализаторе) при pH14. Рассмотрим термодинамику реакции на поверхности бездефектного графена (рис. 2а). Хемосорбированное состояние $*O_{2(х)}$ является метастабильным, так как лежит по энергии выше физически адсорбированного $*O_{2(ф)}$,

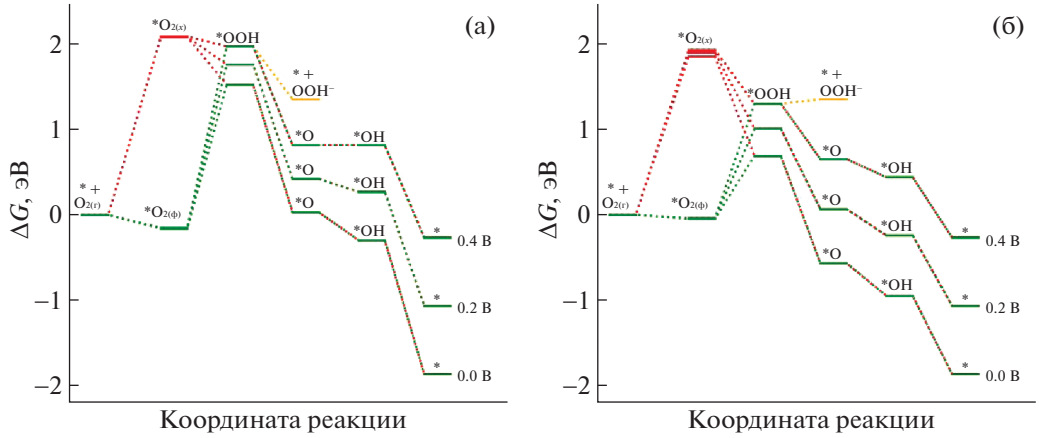


Рис. 2. Профиль свободной энергии реакции восстановления кислорода на поверхности бездефектного (а) и N-допированного (б) графенов в щелочной среде при pH 14.

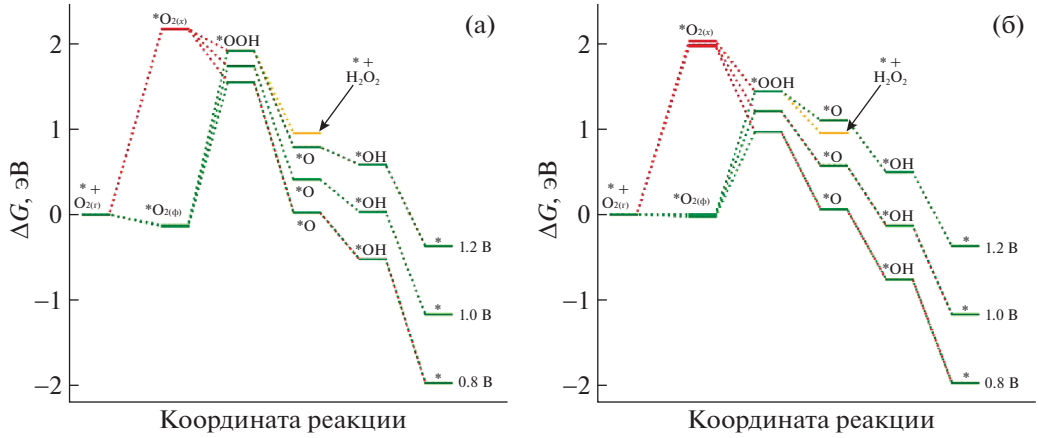


Рис. 3. Профиль свободной энергии реакции восстановления кислорода на поверхности бездефектного (а) и N-допированного (б) графенов в кислотной среде при pH 0.

что согласуется с литературными данными [14, 33]. В этой связи, реакция хемосорбции эндотермическая, что создает термодинамический барьер РВК более 2 эВ. При физической адсорбции первая реакция экзотермическая, однако следующая реакция (2а) протонирования O_2 идет с существенными затратами энергии порядка 2.1 эВ. Данная энергия сопоставима с энергией диссоциации молекулы кислорода на поверхности бездефектного графена 2.4 эВ [30]. Однако при уменьшении потенциала графена энергия реакции (2а) уменьшается, и при перенапряжении 0.4 В становится порядка 1.7 эВ. Таким образом, исключение из рассмотрения диссоциативного механизма реакции восстановления кислорода является оправданным. В целом, как показывают расчеты, на бездефектном графене протекание реакции восстановления кислорода затруднено.

Азотная примесь приводит к снижению энергии хемосорбированной молекулы O_2 и уменьшению барьера хемосорбции (рис. 2б). Однако, более существенная стабилизация наблюдается для радикала *OOH. Это приводит к значительному снижению энергии реакции (2а) с ~2.1 эВ до ~1.3 эВ при протекании реакции через состояние $*O_{2(ф)}$ и, как следствие, катализу РВК. Необходимо отметить, что финальная реакция (3а') двухэлектронного механизма становится эндотермической. Таким образом, примесный атом азота катализирует 4е-механизм, и ингибирует 2е-механизм РВК, что согласуется с экспериментом [6, 8]. На рис. 1 приведены также расчеты при более отрицательных потенциалах 0.2 и 0 В. Чем меньше потенциал (больше перенапряжение), тем менее затрудненной становится РВК протекающая через физическую адсорбцию O_2, что должно приводить к росту плотности тока на по-

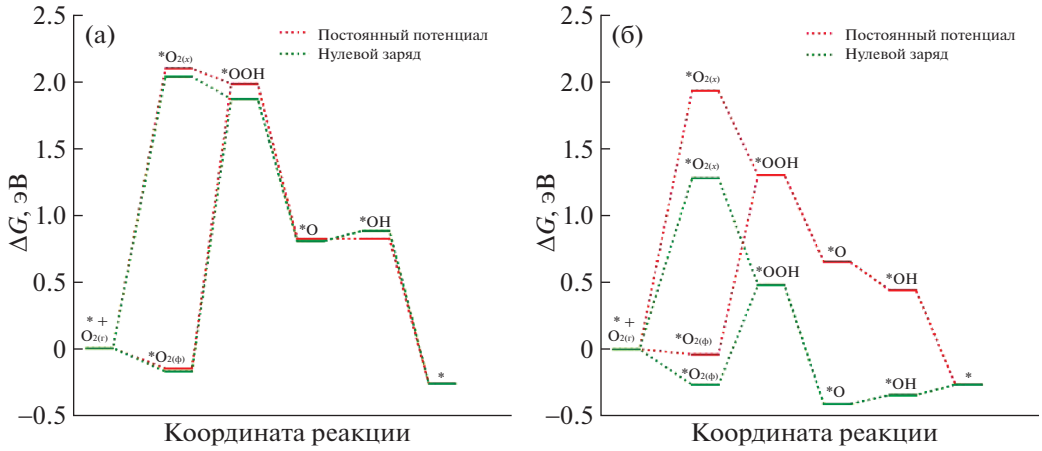


Рис. 4. Сравнение свободных энергий РВК при потенциале 0.4 В, вычисленных при постоянном потенциале и постоянном заряде (с помощью стандартного вычислительного водородного электрода) в щелочной среде при pH 14.

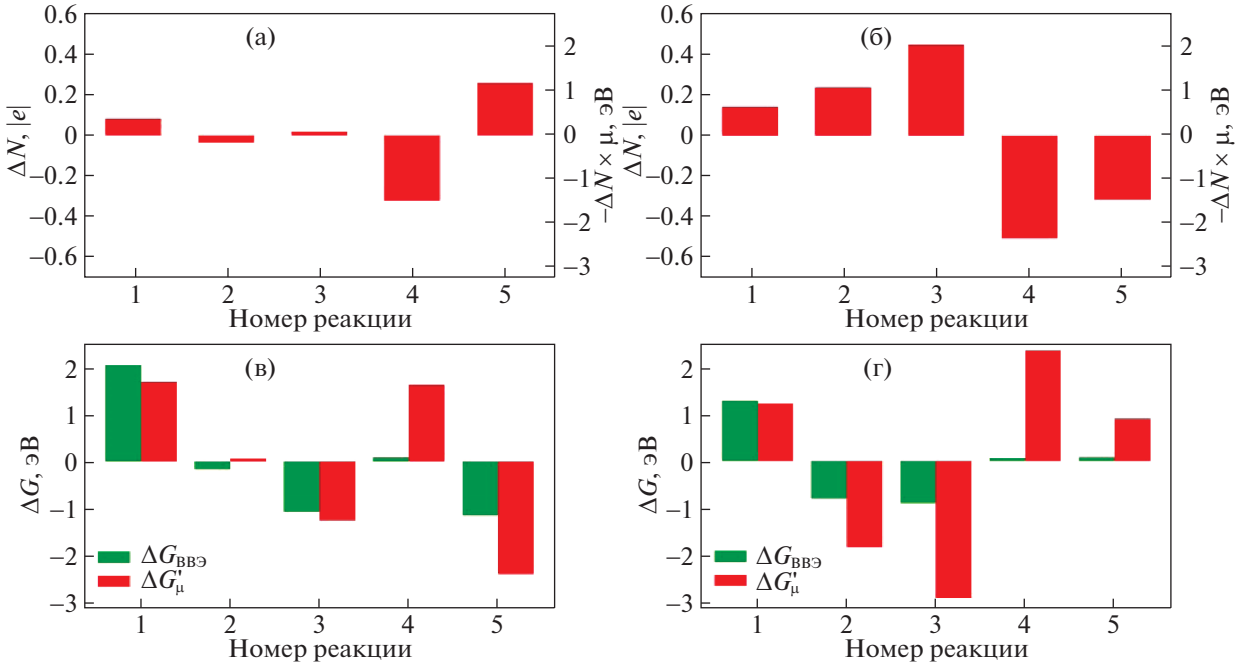


Рис. 5. Разница в предсказываемом количестве перенесенных электронов между большим каноническим ансамблем и методом ВВЭ для каждой элементарной стадии (1а–5а) для бездефектного (а) и N-допированного (б) графена. Значения $\Delta G_{ВВЭ}$ и G'_{μ} вычисленные в методом ВВЭ и при фиксированном потенциале соответственно для бездефектного (в) и N-допированного (г) графена. Потенциал $U = 0.4$ В, pH 14.

верхности графена. Реакция через хемосорбцию O_2 по-прежнему затруднена. Таким образом, для N-допированного графена расчеты предсказывают протекание РВК без хемосорбции молекулы кислорода. Реакция (2а) является лимитирующей.

На рис. 3 показаны профили свободной энергии РВК в кислотной среде при pH 0. Расчеты выполнены также для нескольких потенциалов: $U =$ = 1.2 В, что соответствует протеканию РВК с нулевым перенапряжением при pH 0; и $U = 1$ и 0.8 В, что соответствует перенапряжению 0.2 и 0.4 В соответственно. Основной электрокаталитический эффект азотной примеси также связан с существенным снижением энергии реакции (2б) протонирования $*O_{2(ф)}$. Однако в кислотной среде наши расчеты предсказывают одновременное протекание реакции по 2e- и 4e-механизмам.

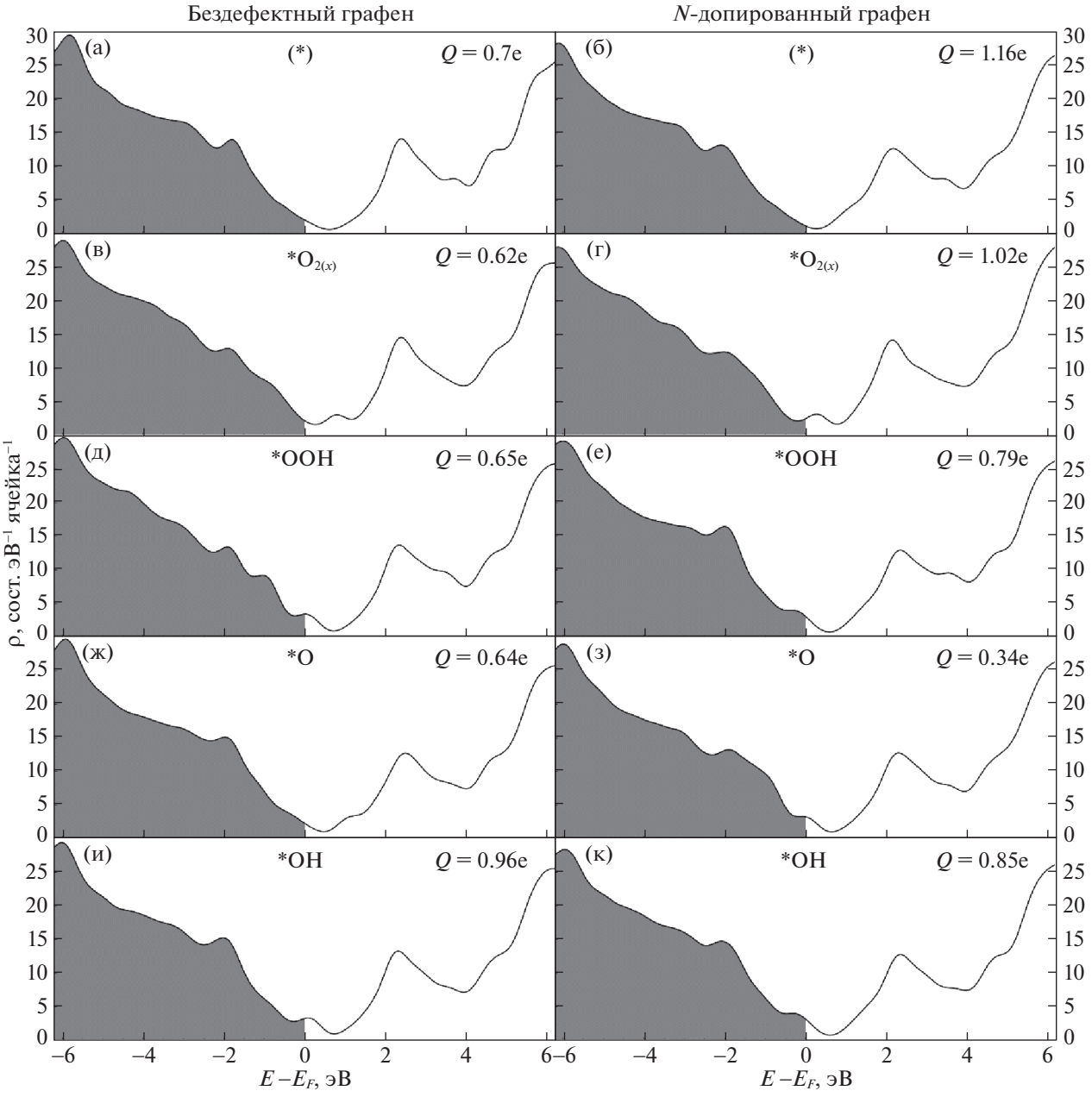


Рис. 6. Графики зависимости плотности электронных состояний моделируемой поверхности с хемосорбированными интермедиатами реакции восстановления кислорода. На рисунках указан заряд систем Q при потенциале 0.4 В. Левая колонка – бездефектный графен; правая колонка – N-допированный графен.

На рис. 4 приводится сравнение свободных энергий реакций, полученных в большом каноническом ансамбле при фиксированном потенциале, а также с помощью стандартного вычислительного водородного электрода. Расчеты представлены для 4-механизма. Для бездефектного графена оба метода дают близкие значения, тогда как для графена с азотной примесью наблюдаются существенные отличия. Метод ВВЭ предсказывает значительно недооцененную энергию реакции хемосорбции O_2. Свободные энергии последней и предпоследней стадий являются эндотермическими в рамках ВВЭ, тогда как при постоянном потенциале экзотермическими.

Как отмечалось в деталях моделирования, соотношения (6) и (7) для расчетов свободных энергий реакций в двух методах отличаются членом $-\Delta N\mu$, а также параметрами, при которых вычисляется свободная энергия поверхности с интермедиатами на ней. Для прояснения различий, на-

блюдаемых на рис. 4, на рис. 5 показана величины ΔN ($-\Delta N\mu$), а также сравнение G'_μ и $\Delta G_{\text{ВВЭ}}$ для всех элементарных реакций (1а–5а) (потенциал $U = 0.4$ В, pH 14). На поверхности бездефектного графена оба метода дают несущественные отличия в количестве перенесенных электронов ΔN для первых трех стадий РВК (рис. 5а); для стадий (4а) и (5а) отличия более заметные. Отличаются также величины G'_μ и $\Delta G_{\text{ВВЭ}}$ (рис. 5в), при этом, с учетом члена $-\Delta N\mu$ разница между G_μ и $\Delta G_{\text{ВВЭ}}$ нивелируется. На N-допированном графене отличия более существенные (рис. 5б и г), что отражается в итоговом профиле РВК на рис. 4б.

Необходимо отметить, что нейтральный (незаряженный) графен обладает низкой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми [23]. По этой причине, при зарядке графена происходит смещение энергии Ферми относительно зонной структуры [22–24, 34] (в отличие, например, от металлов). Величина этого смещения зависит от локальной плотности электронных состояний, которая, в свою очередь, изменяется при химической модификации графена. Хемосорбция различных интермедиатов приводит к различному изменению плотности электронных состояний и различному заряжению поверхности (рис. 6). Ненулевое значение величины ΔN связано с различным заряжением поверхности при хемосорбции различных интермедиатов.

Таким образом, в данной работе с помощью DFT-моделирования в большом каноническом ансамбле при фиксированном потенциале исследована термодинамика реакции восстановления кислорода на поверхности графена, содержащего замещающий атом азота. Показано, что механизм электрокаталитического действия азотной примеси в щелочной и кислотной средах состоит в уменьшении энергии реакции образования интермедиата ООН*, которая является лимитирующей. При этом найдено, что в щелочи азотная примесь ингибирует двухэлектронный механизм РВК. Результаты расчетов для N-допированного графена при фиксированном потенциале существенно отличаются от стандартного вычислительного водородного электрода. Разница объясняется как отличиями в свободных энергиях поверхности в обоих методах, так и в количестве перенесенных электронов в элементарных реакциях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00535). Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН) [35]. Для получения результатов, представленных в данной статье, были использованы вычислительные мощности Жореса, суперкомпьютера Сколтеха [36].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferriday T.B., Middleton P.H.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 35. P. 18489.
2. *Ma R., Lin G., Zhou Y. et al.* // npj Comput. Mater. 2019. V. 5. № 1. P. 78.
3. *Zhang L., Lin C., Zhang D. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 13. P. 1805252.
4. *Wang B., Liu B., Dai L.* // Adv. Sustain. Syst. 2021. V. 5. № 1. P. 2000134.
5. *Jia Y., Zhang L., Zhuang L. et al.* // Nat. Catal. 2019. V. 2. № 8. P. 688.
6. *Begum H., Ahmed M.S., Kim Y.-B.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 12431.
7. *Tabassum H., Zou R., Mahmood A. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 42. P. 16469.
8. *Lai L., Potts J., Zhan D. et al.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 7. P. 7936.
9. *Wan K., Yu Z.-P., Li X.-H. et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. № 7. P. 4325.
10. *Rauf M., Zhao Y.-D., Wang Y.-C. et al.* // Electrochem. commun. 2016. V. 73. P. 71.
11. *Yang H., Miao J., Hung S.-F. et al.* // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 4. P. e1501122.
12. *Kim I.T., Song M., Kim Y. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 47. P. 22026.
13. *Guo D., Shibuya R., Akiba C. et al.* // Science. 2016. V. 351. № 6271. P. 361.
14. *Okamoto Y.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 256. № 1. P. 335.
15. *Ikeda T., Boero M., Huang S.-F. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 38. P. 14706.
16. *Zhang L., Xia Z.* // Ibid. 2011. V. 115. № 22. P. 11170.
17. *Wan X., Shui J.* // Sci. Adv. 2022. V. 1. № 1. P. e1400129.
18. *Nørskov J.K., Rossmeisl J., Logadottir A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 46. P. 17886.
19. *Yu L., Pan X., Cao X. et al.* // J. Catal. 2011. V. 282. № 1. P. 183.
20. *Oberhofer H.* Handbook of Materials Modeling. Methods: Theory and Modeling. Cham: Springer International Publishing, 2018. 1987 p.
21. *Sundararaman R., Goddard W.A., Arias T.A.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 11. P. 114104.
22. *Kim D., Shi J., Liu Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 29. P. 9127.
23. *Kislenko V.A., Pavlov S.V., Kislenko S.A.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 341. P. 136011.
24. *Pavlov S.V., Kislenko V.A., Kislenko S.A.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 33. P. 18147–18155.
25. *Gao G., Wang L.-W.* // J. Catal. 2020. V. 391. P. 530.
26. *Sundararaman R., Letchworth-Weaver K., Schwarz K. et al.* // SoftwareX. 2017. V. 6. P. 278.
27. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. P. 154104.

28. *Garrity K.F., Bennett J.W., Rabe K.M. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2014. V. 81. P. 446.
29. *Kakaei K., Esrafili M.D., Ehsani A.* Chapter 6 – Oxygen Reduction Reaction // Graphene Surfaces / ed. Kakaei K., Esrafili M.D., Ehsani A. Elsevier, 2019. V. 27. P. 203–252.
30. *Yan H.J., Xu B., Shi S.Q., Ouyang C.Y.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. № 10. P. 104316.
31. *Gunceler D., Letchworth-Weaver K., Sundararaman R. et al.* // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2013. V. 21. № 7. P. 74005.
32. *Ashcroft N., Mermin D.* Solid State Physics. Cengage Learning, 1976. 848 p.
33. *Sorescu D.C., Jordan K.D., Avouris P.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105, № 45. P. 11227.
34. *Heller I., Kong J., Williams K.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 22. P. 7353.
35. *Savin G.I., Shabanov B.M., Telegin P.N., Baranov A.V.* // Lobachevskii J. Math. 2019. V. 40. № 11. P. 1853.
36. *Zacharov I., Arslanov R., Gunin M. et al.* // Open Eng. 2019. V. 9. № 1. P. 512.