

Si-ДОПИРОВАННЫЕ ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2020 г. А. В. Ващенко, А. В. Кузьмин, Б. А. Шаинян*

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

Поступило в Редакцию 5 декабря 2019 г.

После доработки 5 декабря 2019 г.

Принято к печати 7 декабря 2019 г.

Методом DFT wB97XD/6-31G* выполнены расчеты одностенных углеродных нанотрубок различного диаметра, SiC₁₁₉ (NT-1) и SiC₈₃ (NT-2), допированных атомом кремния. Исследована адсорбция кислорода на атоме кремния и реакция восстановления кислорода путем присоединения протона с дальнейшим восстановлением на катоде в рамках двух- и четырехэлектронного механизма реакции восстановления кислорода. Получены диаграммы свободной энергии в кислой и щелочной среде.

Ключевые слова: одностенные нанотрубки, Si-допирование, реакция восстановления кислорода, катализаторы, DFT-расчеты

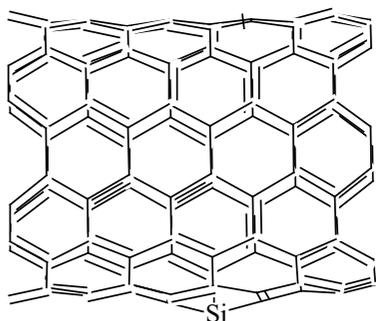
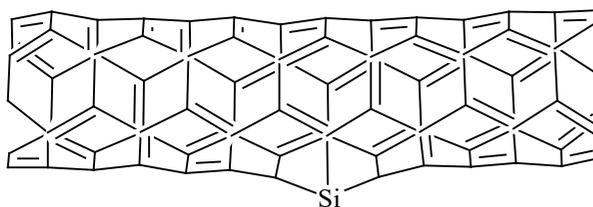
DOI: 10.31857/S0044460X20030199

Перспективным направлением исследования новых источников энергии являются топливные элементы на основе электрохимической реакции восстановления кислорода (ORR, oxygen reduction reaction) с использованием различных катализаторов. Наиболее эффективные, но и одновременно дорогие, недолговечные и подверженные отравлению катализаторы – это платиновые катализаторы [1–3]. Попытка уйти от дорогих катализаторов на основе платины привела исследователей к углеродным наноматериалам, таким как графены, фуллерены и нанотрубки, допированные различными гетероатомами [4–6]. Каталитическая активность некоторых представителей этих материалов сравнима с таковой у Pt/C, а зачастую превосходит его, в том числе по стабильности и цене [7–11]. Коммерческая доступность углеродных наноматериалов, производимых в настоящее время в крупнотоннажном масштабе, существенно облегчила доступ и повысила интерес исследователей к этим

объектам. Графены, фуллерены и, в меньшей степени, нанотрубки были исследованы экспериментально во многих работах [12–17]. В значительно меньшей степени исследовано строение интермедиатов реакции восстановления кислорода и ее термодинамические аспекты, во многом возможные только теоретическими методами [18, 19]. В связи с этим, а также в продолжение нашего недавнего теоретического анализа допированных углеродных наноматериалов (графена) [19], в настоящем сообщении теоретически рассмотрены одностенные нанотрубки разного диаметра, допированные атомом кремния, состава SiC₈₃ и SiC₁₁₉, их взаимодействие с кислородом, строение интермедиатов 2- и 4-электронной реакции восстановления кислорода с их участием и термодинамика этих реакций.

В качестве объектов исследования были выбраны две нанотрубки разного диаметра NT-1 и NT-2 (схема 1). Различный диаметр нанотрубок был

Схема 1.

NT-1, SiC₁₁₉, $d \sim 8.15$ ÅNT-2, SiC₈₃, $d \sim 4.4$ Å

выбран как для исследования реакции восстановления кислорода, так и в целях проверки влияния пирамидальности атома кремния на его реакционную способность и как следствие, на активность катализатора в реакции восстановления кислорода.

Расчеты выполнены методом wB97XD в базе 6-31G* с использованием пакета программ Gaussian 09 [20]. Пирамидальность атома кремния в нанотрубках NT-1 и NT-2 можно определить как $\eta = 360 - \Sigma_{Si}$, где Σ_{Si} – сумма трех углов CSiC у атома кремния. Для плоской конфигурации $\eta = 0$, для тетраэдрической $\eta = 31.5^\circ$, тогда как для NT-1 $\eta = \sim 56^\circ$, а для NT-2 $\eta = \sim 80^\circ$, т. е. в обоих случаях пирамидальность атома кремния заметно выше тетраэдрической, указывая на большую долю *p*-характера орбиталей Si–C связей. Для узкой нанотрубки NT-2 величина η близка к таковой у вершины куба (90°). Три связи Si–C находятся в пределах 1.74–1.80 Å (NT-1) и 1.82–1.93 Å (NT-2). Большая кривизна стенок нанотрубки NT-2 со-

ответствует большей величине η атома кремния (рис. 1). Расстояние от атома Si до плоскости, определяемой тремя ближайшими атомами углерода, составляет 0.695 Å (NT-1) и 1.005 Å (рис. 1). Такие геометрические параметры свидетельствуют о сильном нарушении ароматичности вокруг атома кремния в обеих нанотрубках, в то время как оставшиеся атомы углерода остаются ароматическими. Энергия образования нанотрубок E_f , согласно работе [21], определяется по уравнению (1).

$$E_f = (E_{Si-NT} - E_{NT}) - (E_{Si} - E_C), \quad (1)$$

где E_{Si-NT} , E_{NT} , E_{Si} и E_C – полные энергии Si-допированной нанотрубки, исходной углеродной нанотрубки, и атомов кремния и углерода соответственно.

Большее напряжение Si-допированной нанотрубки NT-2 соответствует ее меньшей энергии образования (–5.23 эВ) в сравнении с нанотрубкой NT-1 (–9.98 эВ), а большая пирамидальность

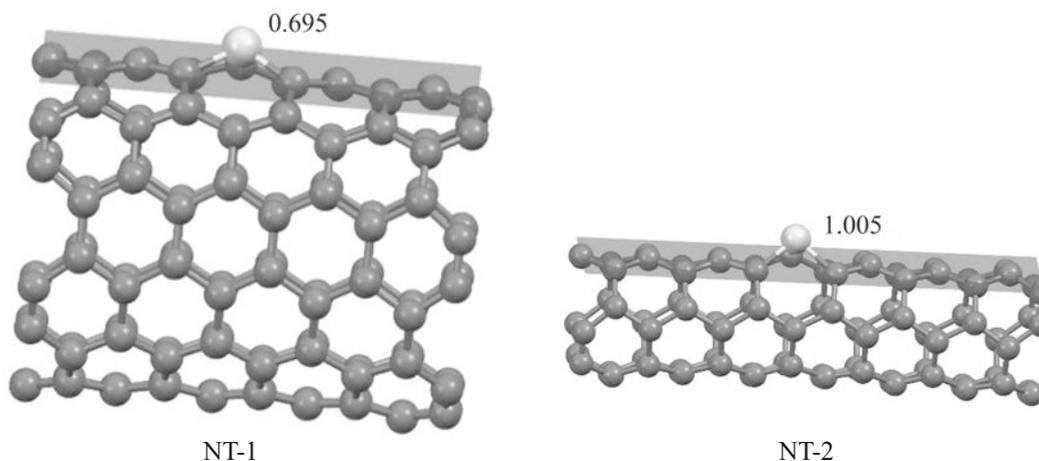


Рис. 1. Зависимость пирамидальности атома кремния от диаметра трубки.

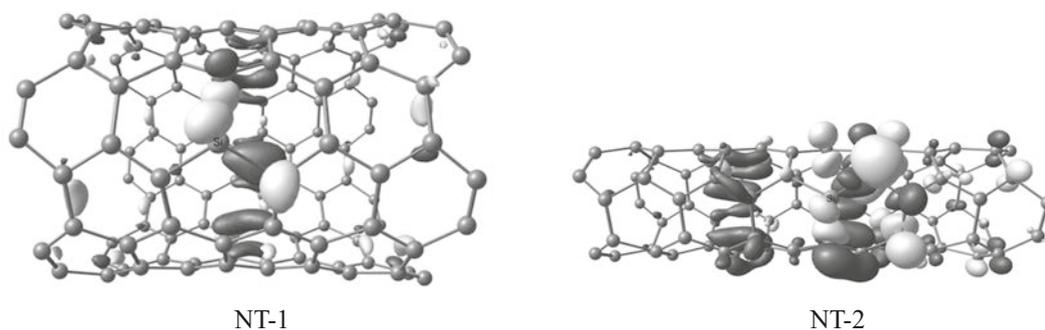


Рис. 2. Карта перераспределения зарядовой плотности (CDD) между первым синглетным электронно-возбужденным и основным состояниями модельных нанотрубок. Светло-серым цветом отмечено накопление заряда, темно-серым – уменьшение.

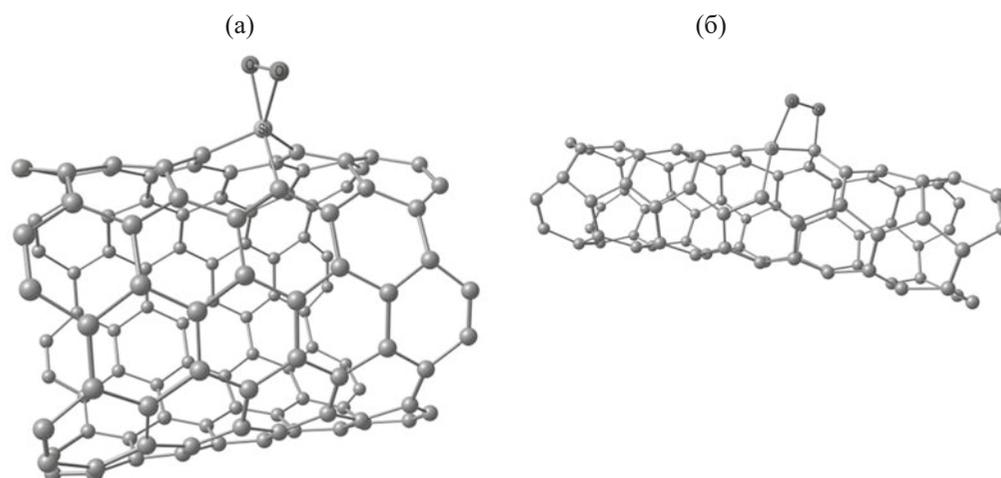


Рис. 3. Оптимизированная структура адсорбатов $[O_2^*-NT-1]$ (а) и $[O_2^*-NT-2]$ (б).

атома кремния делает его более оксофильным. В результате, присоединение молекулы O_2 к нанотрубке NT-2 более экзотермично ($E_{адс} = -4.51$ эВ), чем к менее пирамидальному атому кремния в нанотрубке NT-1 ($E_{адс} = -2.86$ эВ). Данное предположение согласуется с результатами перераспределения зарядовой плотности (CDD – charge density distribution) вблизи атома кремния в модельных нанотрубках (рис. 2).

Существенно отличаются и структуры аддуктов: в случае $[O_2^*-NT-1]$ оба кислорода молекулы O_2 взаимодействуют с атомом кремния, образуя несимметричную силдиоксирановую структуру со связью O–O 1.550 Å и связями Si–O 1.663 и 1.720 Å (рис. 3а), тогда как в случае $[O_2^*-NT-2]$ образуется 1-сила-2,3-диоксетан со связями Si–O 1.703, O–O 1.495, O–C 1.463 и Si–C 1.820 Å вследствие аккумуляции значительного положительного заряда на соседнем с кремнием атоме углерода (рис. 2б, 3б).

Примечательно прямо противоположное изменение геометрии фрагмента SiC_3 в нанотрубках при адсорбции молекулы O_2 . Пирамидальность атома кремния η возрастает от 56° в случае NT-1 до 74° в $[O_2^*-NT-1]$, и снижается от 80° в случае NT-2 до 43° в аддукте $[O_2^*-NT-2]$. Длины связей Si–C в узле SiC_3 суммарно удлиняются на ~ 0.18 Å в случае $[O_2^*-NT-1]$ и укорачиваются на ~ 0.13 Å в аддукте $[O_2^*-NT-2]$. Очевидно, все это происходит в результате вытягивания атома кремния из остова нанотрубки NT-1 под действием двух атомов кислорода в аддукте $[O_2^*-NT-1]$ и втягивания его в результате образования связи O–C в случае $[O_2^*-NT-2]$.

В таблице представлены относительные энергии адсорбции и свободные энергии Гиббса основных кислородсодержащих интермедиатов на нанотрубках NT-1 и NT-2.

Энергии адсорбции и свободные энергии Гиббса ключевых кислородсодержащих интермедиатов реакции восстановления кислорода на нанотрубках NT-1 и NT-2

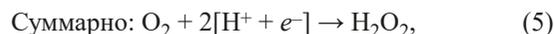
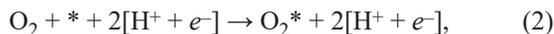
Интермедиат	NT-1		NT-2	
	$E_{\text{адс}},$ эВ ^a	$\Delta G,$ эВ ^b	$E_{\text{адс}},$ эВ ^a	$\Delta G,$ эВ ^b
*	–	0.00	–	0.00
O ₂ *	–2.86	–1.80	–4.51	–3.25
НОО*	–3.16	–2.08	–3.98	–3.01
O*	–7.38	–2.16	–8.40	–3.13
НО*	–4.76	–2.94	–5.60	–3.88

^a $E_{\text{адс}} = E_{\text{X}^*-\text{NT}} - (E_{\text{X}} + E_{\text{NT}})$, где X = O₂, НОО, O, НО.

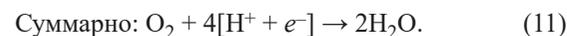
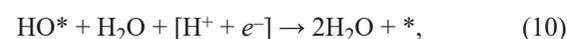
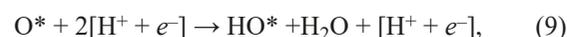
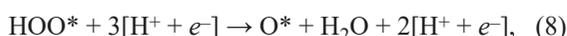
^b Свободные энергии Гиббса рассчитаны при потенциале перенапряжения $U = 1.23$ В, соответствующем равновесию в системе $4[\text{H}^+ + e^-] + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде [см. уравнение (18)].

Нами был рассмотрен двух- и четырехэлектронный механизм восстановления кислорода, предложенный в работе [22].

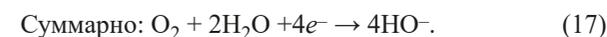
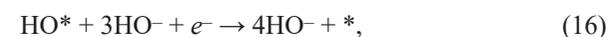
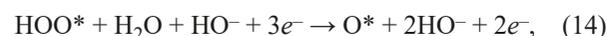
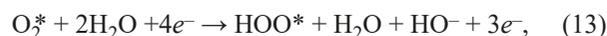
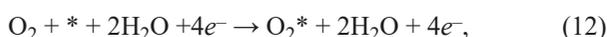
Для $2e^-$ -механизма реакции восстановления кислорода в кислой среде:



Для $4e^-$ -механизма реакции восстановления кислорода в кислой среде:



Для $4e^-$ механизма реакции восстановления кислорода в щелочной среде:



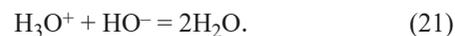
Окончательно, диаграммы свободных энергий для $2e^-$ - и $4e^-$ -механизмов реакции восстановления кислорода были построены по методике, предложенной в работе [22] по уравнению (18).

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S + \Delta G_U + \Delta G_{\text{pH}}, \quad (18)$$

где ΔE это разница энергий между продуктами и реагирующими веществами [уравнения (2)–(17)]; ΔZPE и ΔS – поправка на энергию нулевых колебаний и энтропию; T – температура (298.15 К); $\Delta G_U = -neU$, где n – число электронов в реакции, e – заряд электрона и U – потенциал на электроде; $\Delta G_{\text{pH}} = k_B T \ln 10 \cdot \text{pH}$, где k_B – постоянная Больцмана. Для симуляции свойств кислой или щелочной среды были выбраны значения $\text{pH} = 0$ ($\Delta G_{\text{pH}} = 0$ эВ) и $\text{pH} = 13$ ($\Delta G_{\text{pH}} = 0.77$ эВ). Полная энергия и энтропия H_2O рассчитана в газовой фазе при давлении 0.035 бар (равновесное давление пара H_2O при 298.15 К). Свободная энергия молекулы O_2 вычислена из свободной энергии реакции (19) и равна -4.92 эВ.



Свободная энергия молекулы H_2O_2 рассчитана из реакции (20) и равна -1.39 эВ. Свободная энергия $[\text{H}^+ + e^-]$ в растворе была оценена как энергия $1/2\text{H}_2$ при нормальных условиях. Свободная энергия НО^- рассчитана из равновесной реакции (21) в водном растворе и составляет -0.03 эВ. Энтропии и частоты нормальных колебаний молекул в газовой фазе взяты из базы данных NIST [23].



Формирование адсорбатов разной структуры в нанотрубках NT-1 и NT-2 (рис. 3) приводит к различным энергетическим характеристикам реакции восстановления кислорода. Энергию адсорбции оценивали по уравнению (22) по методике, приведенной в статье [10].

$$E_{\text{адс}} = E_{\text{адсорбат}^*\text{Si-NT}} - E_{\text{адсорбат}} - E_{\text{Si-NT}}, \quad (22)$$

где $E_{\text{адсорбат}^*\text{Si-NT}}$, $E_{\text{адсорбат}}$ и $E_{\text{Si-NT}}$ – полные энергии адсорбата вместе с Si-допированным катализатором, невзаимодействующих адсорбата и катализатора соответственно. Отрицательные значения $E_{\text{адс}}$ указывают на эффективность процесса адсорбции. Присоединение молекулы O_2 к нанотрубке NT-2 энергетически выгодно ($E_{\text{адс}} = -4.51$ эВ). Аналогичный процесс с нанотрубкой NT-1 дает

рый составляет от 0.41 до 1.80 эВ в случае NT-1 и от 2.25 до 3.25 эВ для NT-2; значение U изменяется от 0 до 0.695 В соответственно.

Замена кислой среды на щелочную не приводит к значительным изменениям в термодинамике $4e^-$ -реакции восстановления кислорода (рис. 4в, г), а интермедиат HO^* остается наиболее термодинамически предпочтительным при всех значениях U . Примечательно, что понижение потенциала U вплоть до -0.83 В приводит к незначительному уменьшению барьера переноса четвертого электрона, $\Delta\Delta G = \Delta G_{\text{HO}^-} - \Delta G_{\text{HO}^*}$, который составляет 1.48 эВ (NT-1) и 2.42 эВ (NT-2). Тем не менее, перенос четвертого электрона в щелочной среде все же возможен, поскольку свободная энергия продукта реакции (4HO^-) зависит исключительно от потенциала U и всегда ниже, чем для исходной системы вплоть до равновесного для щелочной среды потенциала $U = 0.4$ В.

Изучение профилей свободной энергии с использованием наиболее стабильных интермедиатов указывает на то, что как в кислой, так и щелочной средах четырехэлектронная реакция восстановления кислорода на Si-допированной нанотрубке SiC_{119} доходит до глобального минимума при всех потенциалах на катоде, при этом оптимальным является потенциал, близкий к нулевому (кислая среда) или максимально возможный отрицательный (щелочная среда). Протекание двухэлектронного маршрута восстановления кислорода является маловероятным вследствие наличия высоких энергетических барьеров между интермедиатами и продуктом такой реакции, молекулой H_2O_2 . Также стоит отметить значительное влияние диаметра углеродной нанотрубки (кривизна ее стенки) на термодинамические характеристики процесса восстановления кислорода. Так, Si-допированные нанотрубки большого диаметра более предпочтительны, чем таковые малого диаметра при катализе реакции восстановления кислорода.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-53-76004).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song C., Zhang J. In: PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers / Ed. J. Zhang. London: Springer, 2008. P. 89. doi 10.1007/978-1-84800-936-3_2
2. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Somppi B., Wagner F.T. // Appl. Catal. (B). 2005. Vol. 56. N 1. P. 9. doi 10.1016/j.apcatb.2004.06.021
3. Zhang Y., Zhang X., Liu M., Liu Y., Huang H., Lin S. // J. Solid State Electrochem. 2018. Vol. 22. N 7. P. 2159. doi 10.1007/s10008-018-3902-6
4. Higgins D., Zamani P., Yu A., Chen Z. // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9. N 2. P. 357. doi 10.1039/C5EE02474A
5. Wang D.-W., Su D. // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7. N 2. P. 576. doi 10.1039/C3EE43463J
6. Chen N., Huang X., Qu L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. N 48. P. 32077. doi 10.1039/C5CP04391C
7. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. // Carbon. 2018. Vol. 132. P. 104. doi 10.1016/j.carbon.2018.02.024
8. Kim S., Kato S., Ishizaki T., Li O.L., Kang J. // Nanomaterials 2019. Vol. 9. N 5. P. e742. doi 10.3390/nano9050742
9. Osmieri L. // Chem. Eng. 2019. Vol. 3. N 1. P. 16. doi 10.3390/chemengineering3010016
10. Zhang J., Wang Z., Zhu Z., Wang Q. // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162. N 7. P. f796. doi 10.1149/2.0041508jes
11. Liu K., Kattel S., Mao V., Wang G. // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120. N 3. P. 1586–1596. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10334
12. Wang X., Sun G., Routh P., Kim D.-H., Huang W., Chen P. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. N 20. P. 7067. doi 10.1039/C4CS00141A
13. Zhu C., Dong S. // Nanoscale. 2013. N 5. P. 1753. doi 10.1039/c2nr33839d
14. Shao Y., Sui J., Yin G., Gao Y. // Appl. Catal. (B). 2008. Vol. 79. N 1. P. 89. doi 10.1016/j.apcatb.2007.09.047
15. Wang Y., Jiao M., Song W., Wu Z. // Carbon. 2017. Vol. 114. P. 393. doi 10.1016/j.carbon.2016.12.028
16. Campos-Delgado J., Maciel I.O., Cullen D.A., Smith D.J., Jorio A., Pimenta M.A., Terrones H., Terrones M. // ACS Nano. 2010. Vol. 4. N 3. P. 1696. doi 10.1021/nn901599g
17. Liu Z., Fu X., Li M., Wang F., Wang Q., Kang G., Peng F. // J. Mater. Chem. (A). 2015. Vol. 3. N 7. P. 3289. doi 10.1039/c4ta05937a
18. Kaukonen M., Krasheninnikov A.V., Kauppinen E.,

- Nieminen R.M. // ACS Catal. 2013. Vol. 3. N 2. P. 159. doi 10.1021/cs300605t
19. Villemson K.M., Kaare K., Raudsepp R., Käämbre T., Šmits K., Wang P., Kuzmin A.V., Šutka A., Shainyan B.A., Kruusenberg I. // J. Phys. Chem. (C). 2019. Vol. 123. P. 16065. doi 10.1021/acs.jpcc.9b00117
20. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
21. Liu Y.Q., Sun X.B., Gahungu G., Qu X.C., Wang Y., Wu Z.J. // J. Mater. Chem. (C). 2013. Vol. 1. N 23. P. 3700. doi 10.1039/c3tc30206g
22. Nørskov J.K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J.R., Bligaard T., Jonsson H. // J. Phys. Chem. (B). 2004. Vol. 108. N 46. P. 17886. doi 10.1021/jp047349j
23. NIST Standard Reference Database Number 69. doi 10.18434/T4D303

Si-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes as Potential Catalysts for Oxygen Reduction Reactions

A. V. Vashchenko, A. V. Kuzmin, and B. A. Shainyan*

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

Received December 5, 2019; revised December 5, 2019; accepted December 7, 2019

The DFT wB97XD/6-31G* method was used to calculate Si-doped single-walled carbon nanotubes of various diameters, SiC₁₁₉ (NT-1) and SiC₈₃ (NT-2). The oxygen adsorption on the silicon atom and the oxygen reduction reaction by attaching a proton with further reduction at the cathode were studied as a part of a two- and four-electron mechanism of the oxygen reduction reaction. The diagrams of free energy in an acidic and alkaline medium were constructed.

Keywords: single-walled nanotubes, Si doping, oxygen reduction reaction, catalysts, DFT calculations