——— НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ ———

УДК 544.653.2/.3

ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНОВОЙ ВАКАНСИИ НА КИНЕТИКУ ГЕТЕРОГЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

© 2022 г. С. В. Павлов^{а, b}, В. А. Кисленко^{а, b}, С. А. Кисленко^{b, *}

^аСколковский институт науки и технологий, ул. Нобеля, д. 3, Москва, 143026 Россия ^bОбъединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

> **E-mail: kislenko@ihed.ras.ru* Поступила в редакцию 27.04.2022 г. После доработки 10.05.2022 г. Принята к публикации 15.05.2022 г.

В работе рассматривается графеновый электрод в контакте с электролитом на основе ацетонитрила. Теоретически исследуется влияние вакансии в графене на скорость внешнесферного электронного переноса (ЭП) на молекулу кислорода в электролите. DFT расчеты показывают, что вакансия приводит к образованию электронных состояний вблизи уровня ферми, которые локализуются вблизи вакансии. С помощью молекулярно-динамического (МД) моделирования установлено, что возмущение локальных электронных свойств графена приводит к латеральной неоднородности распределения реагентов и продуктов исследуемой реакции вблизи вакансии. Найдено, что скорость электронного переноса увеличивается на два порядка в области вакансии по сравнению с бездефектным участком.

Ключевые слова: электронный перенос, графен, вакансия, электрокатализ **DOI:** 10.31857/S0023119322050138

введение

На сегодняшний день не стихает исследовательский бум, связанный с применением графеноподобных материалов в электрохимических приложениях [1-3]. Это создает интерес к изучению фундаментальных аспектов кинетики электрохимических процессов на поверхности графена. Большую ценность в этом направлении представляют эксперименты по исследованию скорости модельных реакций внешнесферного электронного переноса на поверхности графенов с использованием сканирующей электрохимической микроскопии [4-8]. С их помощью установлена замедленная кинетика ЭП на поверхности бездефектного графена и ускорение переноса на структурных и химических дефектах [7-9]. Теоретическое описание результатов данных экспериментов важно для направленной разработки химического дизайна новых безметаллических электрокатализаторов.

Изменение скорости неадиабатического электронного переноса за счет создания дефектов в графеновом листе может объясняться изменением его электронных свойств. В рамках теории Геришера с использованием DFT расчетов нами было показано, что дефекты могут приводить к росту плотности электронных состояний вблизи уровня ферми графенового электрода и значительно ускорять ЭП [10]. Однако ранее пренебрегалось различиями во взаимодействии реагента с поверхностью в зависимости от положения реагента по отношению к дефекту. Вместе с тем, экспериментально было показано, что, например, электронные состояния, создаваемые вакансией [11], локализуются преимущественно вблизи вакансии, что должно приводить к пространственной неоднородности реакционной способности графеновой поверхности.

Эффект пространственной неоднородности кинетики электронного переноса нами был показан на примере графеновых краев в рамках кластерных DFT расчетов [12, 13]. Было обнаружено ускорение электронного переноса над краями типа "зигзаг" и отсутствие ускорения над краями типа "кресло". Позднее мы предложили способ быстрого расчета кинетики электронного переноса с пространственным разрешением на основе результатов периодических DFT расчетов [14], что позволяет исследовать точечные дефекты без влияния краевых эффектов.

В данной работе, с помощью разработанных ранее подходов, детально исследуется влияние графеновой вакансии на кинетику электронного переноса. Рассматривается реакция внешнесферного переноса электрона на молекулу кислорода

 $O_2 + e \rightleftharpoons O_2^-$. Реакция является первой элементар-

ной стадией реакции восстановления кислорода в апротонных растворителях, протекающей, например, в Li-ионных аккумуляторах [15]. Помимо анализа возмущений электронных свойств поверхности, влияющих на ЭП, в данной работе исследовано пространственное перераспределение реагентов и продуктов реакции вблизи вакансии в электролите на основе ацетонитрила.

МЕТОД РАСЧЕТА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ЭП

Константа скорости ЭП с поверхности на молекулу, расположенную в точке с координатой \vec{r} , может быть получена интегрированием по всем электронным уровням ε [14, 16]:

$$k(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\varepsilon, \vec{r}) \frac{\omega}{2\pi} \times \\ \times \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_F - \lambda)^2}{4k_B T \lambda}\right) f(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon,$$
(1)

где $f(\varepsilon)$ и $\rho(\varepsilon)$ — распределение Ферми и плотность электронных состояний в электроде, λ — энергия реорганизации растворителя, ω — эффективная частота флуктуаций растворителя, ε_F — энергия Ферми, $\kappa(\varepsilon, \vec{r})$ — электронный трансмиссионный коэффициент, который характеризует вероятность переноса электрона в переходном состоянии с уровня ε на молекулу в растворе, находящуюся в точке \vec{r} .

В периодических DFT расчетах электронный спектр поверхности вообще говоря дискретный. Поэтому в данной работе вместо интеграла (1) использовалось суммирование по всем состояниям, характеризующимся парой индексов *i* и *k* (*k*-точка):

$$k(\vec{r}) = \sum_{i,k} \frac{\omega}{2\pi} \kappa_{i,k} \left(\varepsilon_{i,k}, \vec{r} \right) \exp\left(-\frac{\left(\varepsilon_{i,k} - \varepsilon_F - \lambda\right)^2}{4k_B T \lambda}\right).$$
(2)

Согласно теории Ландау—Зинера, трансмиссионный коэффициент в неадиабатическом режиме пропорционален квадрату матричного элемента $H_{if}(\varepsilon, \vec{r})$ [17]:

$$\kappa(\varepsilon, \vec{r}) \sim \left| H_{i,k}(\varepsilon, \vec{r}) \right|^2 = \left| \left\langle \Psi_{i,k} | \hat{H} | \Psi_f \right\rangle \right|^2, \qquad (3)$$

где $\psi_{i,k}$ и ψ_f — волновые функции донорной и акцепторной орбитали.

Для расчета матричного элемента использовалось приближение Терсоффа—Хаманна [18], апробированное в нашей предыдущей работе [14]:

$$\left|H_{i,k}\left(\varepsilon,\vec{r}\right)\right|^{2}\sim\left|\psi_{i,k}\right|^{2}.$$
(4)

Волновые функции $\psi_{i,k}$ графеновой поверхности с вакансией были рассчитаны с помощью периодического DFT моделирования. Таким образом, константа скорости в формуле (2) рассчитывалась с точность до неизвестной константы. Вычисления выполнялись при потенциале нулевого заряда (незаряженная поверхность).

ДЕТАЛИ DFT И МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Электронная структура графена исследовалась методом DFT в базисе плоских волн с использованием программного пакета VASP. Для описания электрон-ионного взаимодействия был использован метод проектно-присоединенных волн. Для расчета обменно-корреляционной энергии использовался метод обобщенного градиента с обменно-корреляционным функционалом Пердю-Берка-Эрнзерхофа (РВЕ). Энергия обрезания составляла 500 эВ. При оптимизации геометрии использовалась сетка Монхорста-Пака размерностью $5 \times 5 \times 1$. При расчетах плотности электронных состояний размерность сетки составляла $33 \times 33 \times 1$. Графен моделировался в суперячейке, имеющей форму параллелепипеда с размерами $24.7 \times 24.7 \times 15 \text{ Å}^3$ и углом между векторами *a* и *b*, равным 60°. Лист графена содержал одну вакансию.

Для исследования пространственного распре-

деления реагентов O_2 и продуктов реакции $O_2^$ вблизи вакансии использовался метод классической молекулярной динамики, реализованный в пакете Gromacs [19]. Рассматривался электролит на основе ацетонитрила, содержащий ионы Li⁺,

 O_2^- и нейтралы O_2 в равных концентрациях – 1 моль/л. Система содержала 315 молекул ацето-

нитрила и по 10 ионов Li⁺, O₂⁻ и молекул O₂. Давление и температура составляли 1 атм и 300 К соответственно. Расчетная область представляла из себя косоугольную ячейку с размерами 24.7 Å × 24.7 Å × 200 Å и углом между векторами *a* и *b*, равным 60°. В ячейке на расстоянии 56 Å друг от друга располагались две графеновые стенки, содержащие по одной единичной вакансии. Между стенками находился моделируемый электролит. Частичные заряды атомов графеновых стенок, содержащих вакансии, были рассчитаны из данных DFT расчетах с помощью метода DDEC6 [20]. Для моделирования ацетонитрила использовалось силовое поле из работы [21]. Длины связей

для O_2 и O_2^- составляли 1.21 и 1.33 Å соответственно [22]. Жесткости связей получены из экспериментальных колебательных спектров [23]. Взаимодействия Ван-дер-Ваальса взяты из силового поля AMBER [24].

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 56 № 5 2022



Рис. 1. (а) — плотность электронных состояний в бездефектном графене (пунктирная кривая) и графене с вакансией (сплошная кривая); (б) — распределение электронной плотности в графене с вакансией для электронов в диапазоне — 0.5–0.5 эВ от энергии Ферми; (в) —заряды атомов углерода в графене с дефектом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1а показаны зависимости плотности электронных состояний $\rho(\varepsilon)$ для бездефектного графена и графена с вакансией. Видно, что вакансия приводит к возникновению пика плотности вблизи энергии Ферми. Основной вклад в ЭП дают уровни, расположенные вблизи энергии Ферми [10, 14, 16]. Поэтому увеличение $\rho(\varepsilon)$ должно приводить к росту константы реакции. На рис. 16 показано распределение электронной плотности для электронов, лежащих по энергии не дальше чем на 0.5 эВ от энергии Ферми. Можно отметить, что возникшие электронные состояния локализованы вблизи вакансии, что согласуется с экспериментом [11] и должно приводить к пространственной неоднородности кинетики ЭП.

Для анализа неоднородности реакционной способности по формуле (2) была вычислена константа скорости ЭП в зависимости от латеральной координаты реагента над графеном с вакансией (рис. 2). Сканирование выполнено для трех разных плоскостей, находящихся на расстоянии 2.5, 3.5 и 4.5 Å от поверхности. Когда молекула O_2 находится над вакансией, скорость электронного переноса выше. С увеличением расстояния до поверхности, область с ускоренной кинетикой ЭП увеличивается.

Рисунок 3 показывает изменение константы скорости электронного переноса в зависимости от расстояния до поверхности для двух положений реагента: реагент локализован над вакансией (точка А на рис. 2а) и над атомом углерода вдали от вакансии (точка В на рис. 2б). Видно, что в обоих случаях константа скорости экспоненциально падает с расстоянием. Над вакансией кон-



Рис. 2. Контрасты скорости в зависимости от латеральной координаты реагента (молекулы O₂), вычисленные вдоль срезов, находящихся на разных расстояниях от поверхности – (а) 2.5, (б) 3.5 и (в) 4.5 Å.



Рис. 3. Константа скорости ЭП в зависимости от расстояния до поверхности, рассчитанная вдоль нормалей, проходящих через точки А и В, изображенные на рис. 2a.

станта скорости больше на два порядка в области локализации реагента (~3.5 Å от поверхности).

На рис. 4 представлено усредненное вдоль плоскостей распределение относительной концентрации O_2 и O_2^- в зависимости от расстояния до плоскости графена, содержащей единичную вакансию. Распределения имеют вид затухающих осцилляций, что связано со слоистой структурой растворителя вблизи поверхности. Характерный размер упорядоченной области составляет 1.5 нм, что согласуется с более ранними результатами [25–27]. Видно, что концентрация адсорбированных O_2 больше, чем O_2^- . Концентрация O_2 в адсорбционном пике достигает 7 объемных кон-

центраций C_0 . При этом наибольшая концентра-



Рис. 4. Распределения концентраций O_2 и O_2^- в зависимости от расстояния до графена, усредненные вдоль плоскости *ху*.

ция ионов O_2^- наблюдается во втором от поверхности пике, находящемся на расстоянии 7.5 Å от поверхности графена, и достигающем по амплитуде значения $3C_0$. Это связано с тем, что

для иона O_2^- энергетически более выгодно быть сольватированным, чем частично десольватированным при адсорбции на поверхности.

Поскольку единичная вакансия создает как геометрическую, так и зарядовую неоднородность на поверхности графена (рис. 1в), распределение частиц вдоль плоскости графена в приповерхностной области может быть также неоднородным и влиять на интегральную константу скорости ЭП через всю межфазную границу. Для анализа данного эффекта были рассчитаны карты распределений относительной концентрации частиц вдоль различных срезов электролита (рис. 5). Толщина срезов, по которым производилось усреднение, составляла 0.5 Å. Можно отметить,

что в первом концентрационном максимуме $O_2^$ имеет нулевую концентрацию напротив вакансии (рис. 56). Это связано с тем, что крайние 3 атома углерода вокруг вакансии имеют отрицательный заряд (рис. 1в). Можно отметить, что для нейтральной молекулы O_2 распределения выглядят более равномерно, т.к. заряды атомов поверхности вокруг дефекта непосредственно влияют только на заряженные и полярные компоненты

электролита. Для распределений O_2^- в разных слоях на рис. 56, 5г и 5е отчетливо видно чередование мест с большей и меньшей концентрацией, что отражает корреляционный эффект формирования слоев (выгодное в одном слое положение становится невыгодным для следующего слоя в силу отталкивания). Это формирует "шахматную структуру" распределения которая ранее также была получена нами для другой системы [27].

Пространственное распределение молекул кислорода $C(\vec{r})$ позволяет рассчитать интегральную константу скорости ЭП во все полупространство, которая может быть измерена экспериментально:

$$k_{tot} = \frac{1}{S} \int k\left(\vec{r}\right) \frac{C\left(\vec{r}\right)}{C_0} \mathrm{d}V.$$
(5)

Так как величина $k(\vec{r})$ в данной работе рассчитывалась с точностью до неизвестной константы, мы вычислили отношение интегральной константы в присутствии вакансии и без нее, которое составило 22. Это хорошо согласуется с экспериментом [9], в котором показан рост константы скорости ЭП на порядок на поверхности дефектного графена с характерным расстояние между вакансиями ~2.5 нм, что соответствует расстоянию между вакансиями в моделируемой системе.



Рис. 5. Распределения относительной концентрации молекул O_2 (а, в, д) и ионов O_2^- (б, г, е) вдоль различных срезов электролита; (а) и (б) – распределения, соответствующие первому концентрационному максимуму на рис. 4; (в) и (г) – распределения, соответствующие первому концентрационному минимуму на рис. 4; (д) и (е) – распределения, соответствующие второму концентрационному максимуму на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов DFT и МД теоретически исследовано влияние вакансии в графеновом электроде на кинетику внешнесферного электронного переноса при потенциале нулевого заряда. В качестве модельной реакции рассматривался электронный перенос на молекулу О₂ в растворе ацетонитрила. Найдено, что графеновая вакансия обладает электрокаталитическими свойствами. Скорость электронного переноса вблизи вакансии на два порядка выше по сравнению с бездефектным участком графеновой поверхности и в обоих случаях экспоненциально убывает с расстоянием. Электрокаталитический эффект вакансии объясняется ростом плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и локализацией заселяющих их электронов вблизи вакансии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Xiong G., Meng C., Reifenberger R. et al. // Electroanalysis. 2014. V. 26. № 1. P. 30.
- 2. *Wang B., Liu B., Dai L.* // Adv. Sustain. Syst. 2021. V. 5. № 1. P. 2000134.
- Nag A., Mitra A., Mukhopadhyay S.C. // Sensors Actuators A Phys. 2018. V. 270. P. 177.
- 4. *Unwin P.R., Güell A.G., Zhang G.* // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. № 9. P. 2041.
- Ritzert N.L., Rodríguez-López J., Tan C. et al. // Langmuir. 2013. V. 29. № 5. P. 1683.

- 6. Velický M., Bradley D.F., Cooper A.J. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. № 10. P. 10089.
- Velický M., Toth P.S., Woods C.R. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 18. P. 11677.
- 8. *Tan C., Rodríguez-López J., Parks J.J. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 4. P. 3070.
- Zhong J.-H., Zhang J., Jin X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 47. P. 16609.
- Kislenko V.A., Pavlov S.V., Kislenko S.A. // Electrochim. Acta. 2020. V. 341. P. 136011.
- 11. Ugeda M.M., Brihuega I., Guinea F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. № 9. P. 96804.
- Nikitina V.A., Kislenko S.A., Nazmutdinov R.R. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 23. P. 14370.
- Pavlov S.V., Kislenko S.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2018.
 V. 1092. P. 12112.
- 14. Pavlov S.V., Kislenko V.A., Kislenko S.A. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 33. P. 18147.
- Ma Z., Yuan X., Li L. et al. // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. № 8. P. 2144.
- Kislenko S., Juarez F., Dominguez-Flores F. et al. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 847. P. 113186.

- 17. Memming R. Semiconductor Electrochemistry. 2015.
- *Tersoff J., Hamann D.R.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 2. P. 805.
- Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al. // SoftwareX. 2015. V. 1–2. P. 19.
- 20. *Manz T.A., Limas N.G.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 53. P. 47771.
- 21. Nikitin A.M., Lyubartsev A.P. // J. Comput. Chem. 2007. V. 28. № 12. P. 2020.
- 22. *Hartnig C., Koper M.T.M.* // J. Electroanal. Chem. 2002. V. 532. № 1. P. 165.
- Irikura K.K. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36. № 2. P. 389.
- 24. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 19. P. 5179.
- Kislenko S.A., Pavlov S.V. // High Energy Chem. 2017.
 V. 51. № 1. P. 51.
- Pavlov S.V., Kislenko S.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 44. P. 30830.
- Pavlov S.V., Kislenko S.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 946. № 1. P. 012028.