

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АКТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ДОПИРОВАННОМ АЗОТОМ sp^2 -УГЛЕРОДНОМ КЛАСТЕРЕ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Е.Н.Демяненко, О.С.Карпенко, В.В.Лобанов, Н.Т.Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: demianenko_en@ukr.net*

*Методом теории функционала плотности (B3LYP, 6-31 G**) выполнены расчеты пространственного и электронного строения комплексов молекулы кислорода с молекулой коронена и с ее азотсодержащим аналогом, в котором два атома азота находятся в пара-положении в центральном гексагоне. В рамках принятого предположения, согласно которому упомянутые молекулы моделируют чисто углеродную и азотсодержащую графеноподобную структуры, определено равновесное строение и энергию образования всех промежуточных соединений, возникающих при последовательном присоединении четырех электронов и четырех протонов к адсорбционному комплексу молекулу O_2 . Показано, что каталитическую активность допированного азотом графена в реакции восстановления кислорода можно объяснить сочетанием нескольких факторов, а именно уменьшением ширины запрещенной зоны в азотсодержащем кластере по сравнению с исходным чисто углеродным кластером и активацией атомов углерода, соседствующих с внедренными атомами N. Расчет энергии отдельных стадий присоединения каждого из четырех электронов и протонов свидетельствует о самопроизвольности протекания реакции восстановления кислорода на азотсодержащем кластере.*

Разработка эффективных топливных элементов [1] – актуальная задача современности, т.к. сулит альтернативу углеводородной зависимости в энергетике при реализации экологически более чистых технологий. В основе работы топливных элементов лежит реакции восстановления кислорода (РВК). При ее протекании непосредственно генерируется электричество в результате электрохимического восстановления молекулярного кислорода и окисления водорода, а в качестве единственного побочного продукта образуется вода, что свидетельствует об экологичности данного процесса. В этой реакции, как правило, в качестве катодного материала используются катализаторы на основе металлов платиновой группы (МПГ), которые направляют ее по маршруту четырехэлектронного присоединения ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) [2]. К недостаткам таких катализаторов относятся малый запас в природе соответствующих металлов, а также высокая стоимость и эффект отравления их поверхности [3, 4]. При поиске заменителей катализаторов на основе МПГ внимание многих исследователей было обращено на углеродные материалы в виде кластеров небольших размеров, используемых в качестве катода. К явным преимуществам таких катализаторов следует отнести их невысокую стоимость, изобилие доступного углерода, а также высокую стабильность. В частности, это касается углеродных нанотрубок [5] и кластерных систем графеноподобного строения [6], а также родственных материалов, которые демонстрируют хорошие показатели в реакции восстановления молекулы кислорода в щелочном электролите за счет активации этих систем внедренными в их структуру гетероатомами [7 – 9], такими как азот (N), фосфор (P), бор (B), сера (S), селен (Se), висмут (Bi) и их смесями [10 – 12]. Эффективность подобных катализаторов подтверждена как экспериментально [5, 13], так и обоснована квантовохимическими

расчетами [14]. В связи с этим следует обратить внимание на работу [15], в которой в качестве эффективного катализатора РВК рассмотрен так называемый волнообразный графеновый образец. Согласно утверждениям авторов, атомы углерода, находящиеся на вершинах рипперов (возвышенностей), обладают повышенной каталитической активностью, обусловленной возрастанием их химического потенциала и уменьшением кривизны сжатой графеновой наноленты. Тем не менее, их активность по-прежнему уступает активности катализаторов на основе МПГ в кислотном электролите [16]. К тому же, крайне сложно контролировать синтез графеноподобных допированных гетероатомами углеродных структур с заданным составом, свойствами и структурой. Также следует учесть возможность образования активных центров углеродных катализаторов приводящих к протеканию РВК по двухэлектронному механизму с получением в качестве интермедиата перекиси водорода ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_2$). Согласно данным работы [17], протекание РВК по четырех- или двухэлектронному механизму определяется активностью каталитических центров способных или неспособных соответственно активировать молекулу O_2 вплоть до разрыва связи O–O и образования связи O–H.

Некоторые электронные свойства допированных азотом углеродных систем, которые можно использовать в качестве нового, не содержащего металл, катализатора, отличаются от характеристик аналогичных металлических материалов. Сложная и легко меняющаяся свой тип гибридизация орбиталей атомов платиновой группы, в некоторой степени, определяет их пригодность для адсорбции и десорбции малых молекул с небольшим энергетическим эффектом [18]. Этой энергии оказывается достаточно для удержания молекулы кислорода на поверхности в течение некоторого времени с тем, чтобы она могла принять участие в реакции переноса электрона или протона в зависимости от кислотности среды. Также важную роль играет и делокализация электронов на высших занятых атомных орбиталях в металле, которая оказывается выгодной для миграции электронов внутри материала катализатора и их переноса между атомом металла и реагентом или промежуточными соединениями, определяя динамику химического связывания. Некоторыми из этих свойств, присущими МПГ, и обладают допированные азотом углеродные системы (N-УС) графеноподобного строения [19 – 21]. При допировании, конечно, изменяются электронные свойства исходных углеродных графеноподобных систем, в частности уменьшается их проводимость, но по-прежнему сохраняется высокая электронная делокализация в N-УС, что является одним из необходимых условий эффективного протекания РВК. Имеющиеся в литературе экспериментальные исследования показали, что кажущееся количество переносимых электронов в РВК, катализируемых азотсодержащими углеродными структурами в кислой среде, варьируется от двух до четырех, означая, что среди электродных реакций имеет место как двух-, та и четырехэлектронное восстановление кислорода [22, 23].

В настоящей статье рассмотрены основные элементарные стадии РВК протекающие в кислой среде с участием допированного азотом углеродного катализатора (катода) по четырехэлектронному механизму. Под рассмотрением понимается вычисление энергетических эффектов всех возможных элементарных стадий (последовательное присоединение электронов и протонов), а также равновесной структуры исходных, промежуточных и конечных продуктов, принимающих участие в РВК. По нашему мнению, это исследование дает не только четкое представление о влиянии допирования азотом на активность углеродных систем в РВК, но также может служить руководством по разработке углеродных катализаторов высокой активности в РВК в кислом электролите.

Все расчеты выполнены с использованием программы US GAMESS [24] методом теории функционала плотности (DFT) [25, 26] с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [27, 28] в базисном наборе 6-31G(d,p) с привлечением дисперсионной поправки Grimme [29]. Введение поправки по Grimme в расчетную схему метода DFT обеспечивает

физически корректный учет корреляционных вкладов от дисперсионного взаимодействия на средних расстояниях между атомами реагирующих молекул даже с немодифицированными стандартными функционалами, одним из которых является функционал B3LYP.

В качестве модели наночастиц графеноподобного строения были выбраны полиароматическая молекула корронена (Corr), а также молекула, в которой два ее атома углерода центрального гексагона замещались на два атома азота. То, что модель, допированной азотом углеродной системы, содержала два атома азота обусловлено желанием рассматривать исходное состояние катализатора синглетным. Обычно, если атом азота замещает атом углерода в графеновой сетке, его называют графеноподобным, в отличие от случаев, когда он находится на периферии углеродного кластера, что связано с появлением других типов состояний связанного атома азота (пирольный, пиридиновый, пиримидиновый и т.д.). При наличии в центральном гексагоне молекулы Corr двух атомов азота наиболее низким по энергии оказался изомер при их *para*- взаимном расположении по сравнению с *meta*- и *ortho*- положениями (рис. 1). В дальнейшем молекула с *para*-расположением двух атомов азота в центральном гексагоне молекулы Corr для краткости будет обозначаться как NN.

Из распределения заряда в молекулах корронена и NN (рис. 2) видно, что в первой из них заряды на атомах углерода центральной части имеют небольшие положительные значения, в то время как в азотсодержащей молекуле атомы углерода, расположенные между атомами N, несут на себе довольно значительный положительный заряд ($q(C)=0,285$ ат. ед.).

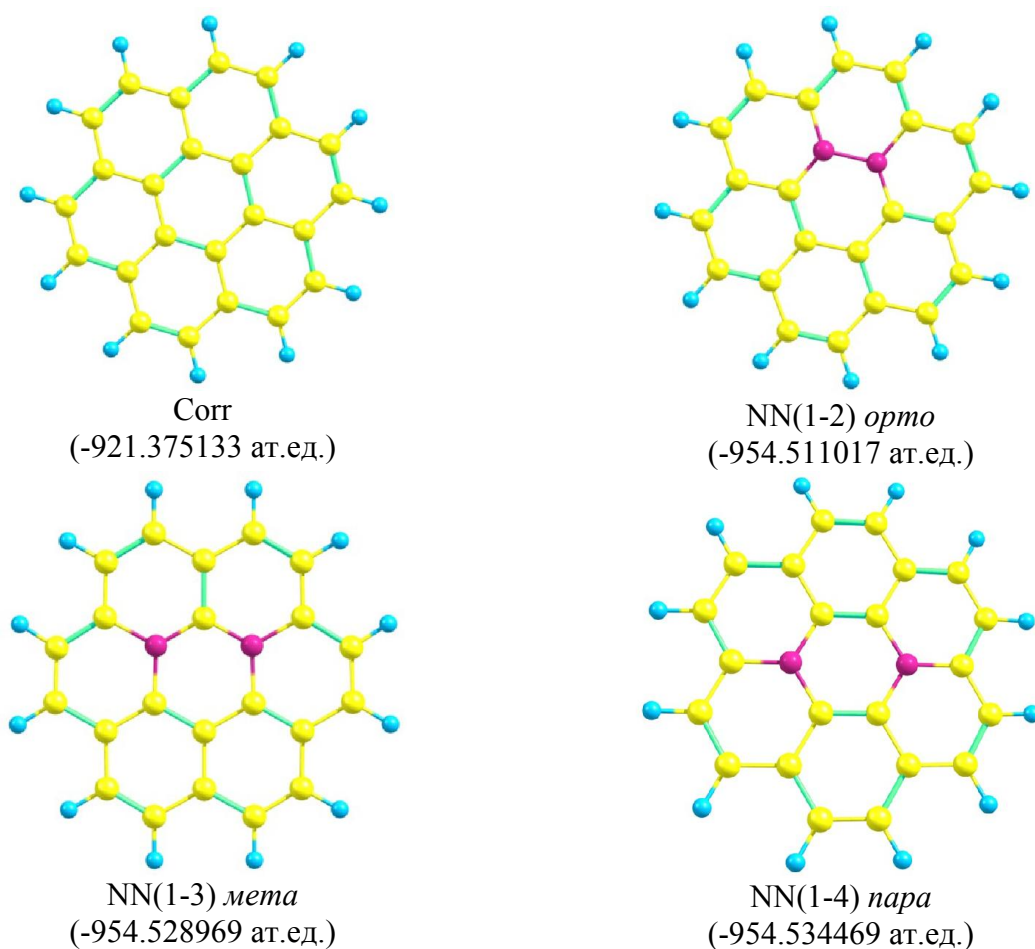


Рис. 1. Молекула корронена, как модель углеродного графеноподобного кластера, и ее азотсодержащие изомеры, воспроизводящие допированные азотом углеродные наночастицы (в скобках приведены полные энергии рассмотренных молекул).

Можно считать, что атомы углерода центрального гексагона молекулы NN активируются соседними атомами азота. О повышенной реакционной способности молекулы NN по сравнению с молекулой Corr может свидетельствовать небольшая разница энергий низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), которая для первой из них равна 1,13, а для второй – 4,03 эВ. Эта разница может рассматриваться как ширина запрещенной зоны в теории твердого тела.

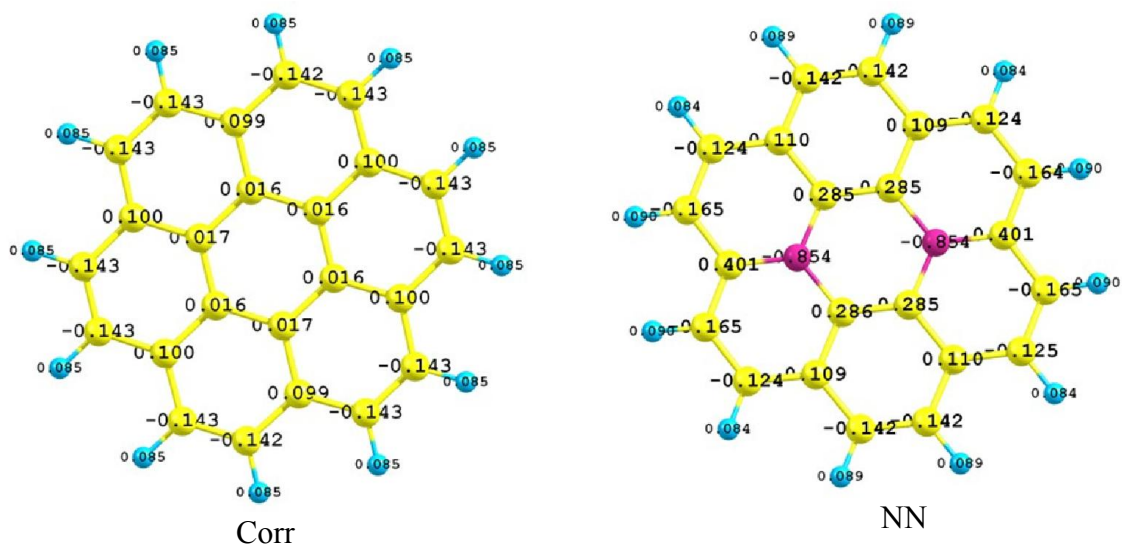


Рис. 2. Распределение заряда (по Малликену) в молекулах Corr и NN.

Обычно способность молекулы химически связывать другие молекулы определяется структурой ее НВМО, которые для рассматриваемых молекул представлены на рис. 3. Этот рисунок демонстрирует, что в молекуле Corr атомы углерода, не вносящие вклад в НВМО, находятся в пара положении, расстояние между которыми (2,851 Å) не способствует химическому связыванию молекулы O₂. Равновесное расстояние в молекуле O₂ в использованном в работе приближении равно 1,216 Å (экспериментальное значение длины этой связи 1,235 Å).

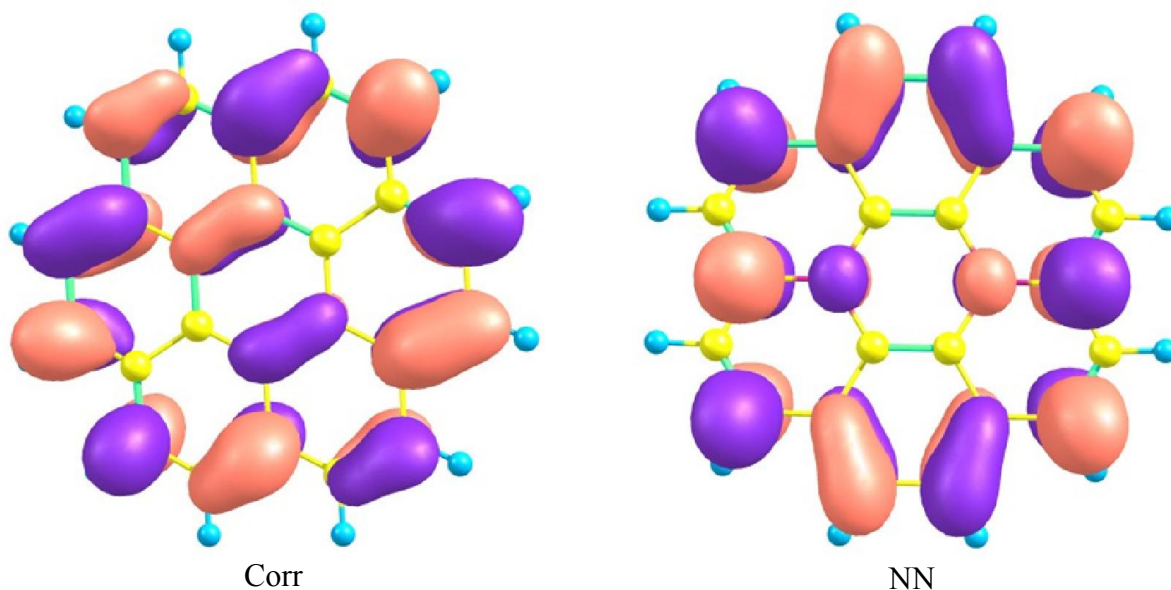


Рис. 3. Структура низшей вакантной молекулярной орбитали молекул Corr и NN.

В молекуле NN два соседних атома углерода центрального гексагона не вносят никакого вклада в структуру НВМО (расстояние между ними равно 1,403 Å), что создает благоприятные условия для химического связывания молекулы кислорода. Следствием такого распределения заряда и структуры НВМО в молекулах корронена и NN является то, что для обеих молекул имеет место ван-дер-ваальсовое связывание молекулы кислорода (см. рис. 4), которое можно считать физической адсорбцией.

В ван-дер-ваальсовом комплексе $\text{Corr}\cdot\text{O}_2$ молекула O_2 располагается параллельно плоскости молекулы Corr на удалении 2,806 Å от последней. Для предреакционного комплекса $\text{NN}\cdots\text{O}_2$ это расстояние заметно меньше и составляет 2,380 Å. В работе [30] для рассматриваемых расстояний аналогичной модели приводятся значения 2,854 и 2,461 Å, а энергии связывания составляют 0,13 и 0,31 эВ соответственно.

Уже при физической адсорбции молекулы кислорода как на чисто углеродном кластере, так и азотсодержащем – длина связи в молекуле O_2 увеличивается по сравнению с равновесной до 1,227 и 1,284 Å соответственно (рис. 4), что означает активирование последней по сравнению с изолированным состоянием. Косвенной мерой такой активации можно считать перенос электронной плотности на атомы O молекулы O_2 , который в случае молекулы Corr составляет 0,002, а для молекулы NN – 0,098 ат.ед.

После перехода от физической адсорбции к хемосорбции на поверхности потенциальной энергии системы «молекула NN + O_2 » локализовано несколько стационарных точек, отвечающих устойчивым адсорбционным комплексам различного строения. Наиболее низкой по энергии оказалась структура с компланарным расположением связей C–C и O–O, длина последней равна 1,473 Å (см. рис. 5).

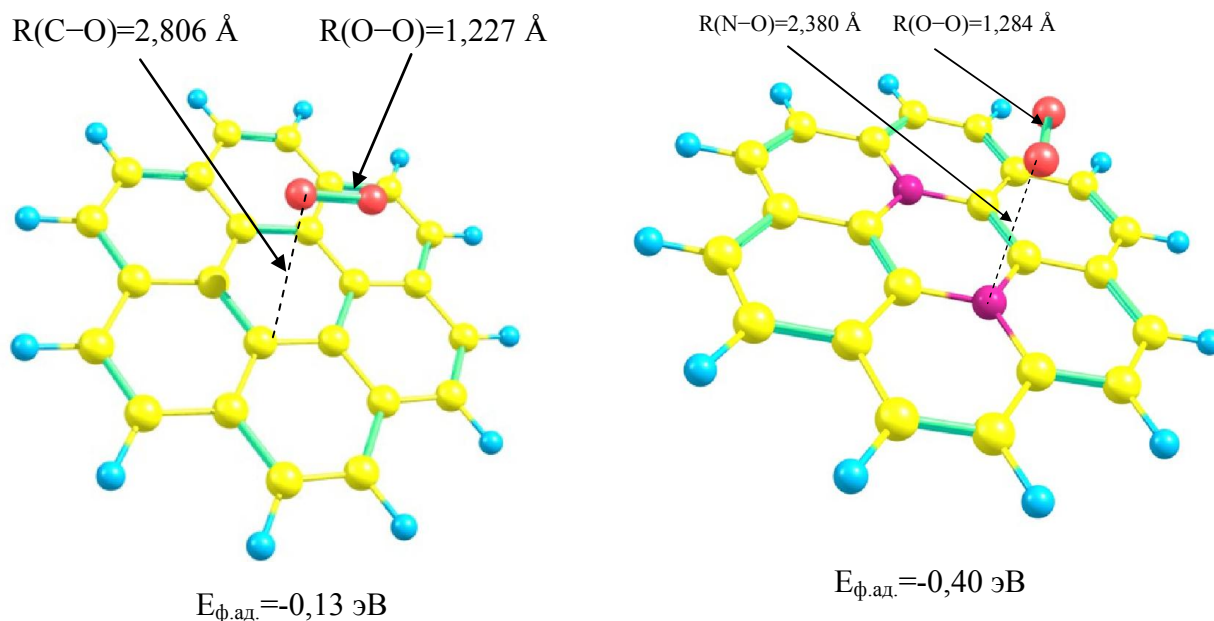


Рис. 4. Строение адсорбционных комплексов, образованных при физической адсорбции молекулы O_2 молекулами Corr и NN.

Несмотря на то, что в хемосорбционном комплексе $\text{NN}\cdot\text{O}_2$ атомы молекулы кислорода связаны химическими связями с атомами углерода, на которых в молекуле NN был сосредоточен достаточно большой положительный заряд (см. рис. 2), именно на них осуществляется перенос электронной плотности с молекулы NN и $q(\text{O})=-0,298$ ат. ед. (см. рис. 6). В результате такого переноса резко уменьшается абсолютное значение отрицательного заряда на атомах азота, а на атомах углерода, участвующих в формировании адсорбционного комплекса, положительный заряд увеличивается (ср. рис. 2 и 6). Перераспределение электронной плотности между молекулами O_2 и NN обусловлено более высокой электроотрицательностью атомов кислорода по сравнению с

атомами азота, что отмечалось в ряде работ, посвященных свойствам азотдопированного графена [31, 32]. Таким образом, можно утверждать, что молекула O_2 по отношению к молекуле NN проявляет окислительные свойства.

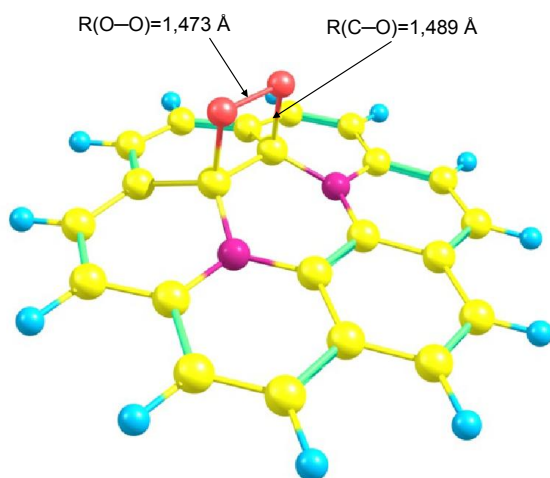


Рис. 5. Строение адсорбционного комплекса, образованного при химической адсорбции молекулы O_2 молекулой NN.

Вычисленная энергия связывания молекулы O_2 молекулой NN, которую, согласно принятой модели, можно считать энергией хемосорбции, составила $-2,12$ эВ. Эта энергия представляется суммой трех вкладов: энергии деформации молекулы NN ($1,86$ эВ), энергии ($1,51$ эВ), затрачиваемой на удлинение связи O–O от равновесного до ее значения в адсорбционном комплексе NN• O_2 ($1,473$ Å) и собственно энергии связывания. Также необходимо отметить, что в хемосорбционном молекулярном комплексе NN• O_2 энергия НВМО отрицательна ($-1,73$ эВ), что создает благоприятные условия для присоединения к нему первого электрона, согласно механизму четырехэлектронного восстановления молекулярного кислорода.

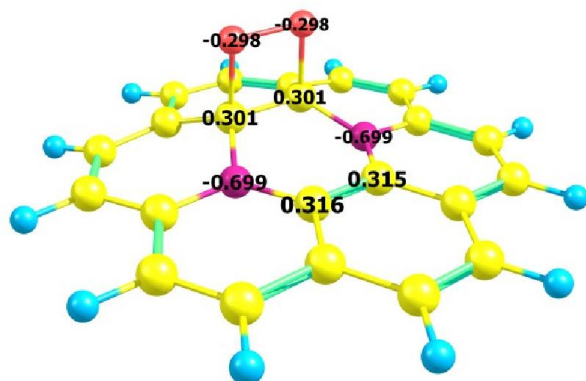


Рис. 6. Распределение заряда в хемосорбционном комплексе NN• O_2 .

Самопроизвольное присоединение электрона к адсорбционному комплексу NN• O_2 приводит к образованию двух устойчивых интермедиатов $[NN\bullet O\bullet O]^{-}$ (см. рис. 7). В одном из них связь O–O только удлиняется [$R(O-O)=1,475$ Å], а во втором, который оказался на $0,86$ эВ более устойчивым, – разрывается. В нем расстояние $O\cdots O$ составляет $2,100$ Å. Для анион-радикала $[NN\bullet O\bullet O]^{-}$ наблюдается более высокая степень разделения заряда в области присоединения молекулы кислорода по сравнению с хемосорбционным комплексом NN• O_2 . В зависимости от того разрывается или не разрывается связь O–O определяется дальнейший маршрут РВК. В первом случае реализуется четырехэлектронное восстановление до двух молекул воды, а во втором – двухэлектронное с образованием молекулы перекиси водорода в качестве промежуточного соединения.

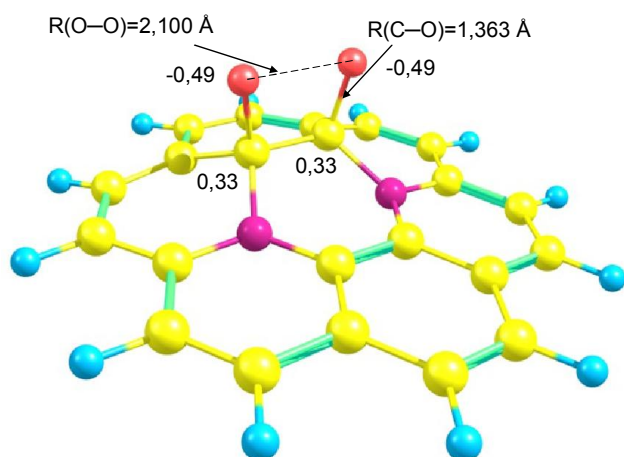


Рис. 7. Равновесное строение наиболее вероятного продукта присоединения первого электрона $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{O}]^{\cdot-}$ к адсорбционному комплексу $\text{NN}\cdot\text{O}_2$, а также распределение заряда в нем.

Довольно значительное отличие вертикального и адиабатического сродства к электрону комплекса $\text{NN}\cdot\text{O}_2$ (1.34 и 0.37 эВ) свидетельствует о существенной перестройке пространственного строения образованного анион-радикала $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{O}]^{\cdot-}$ по сравнению с исходным хемосорбционным комплексом $\text{NN}\cdot\text{O}_2$, что и находит свое отражение в разрыве O—O связи. О дальнейшей активации атомов кислорода в анион-радикале $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{O}]^{\cdot-}$ свидетельствует также длина (1,363 Å) их связей с атомами углерода, которая заметно превышает характерное значение длины карбонильной связи в органических соединениях (1,22 Å), а также значительная концентрация отрицательного заряда на них (-0,490 ат.ед.). Последнее обстоятельство служит аргументом в пользу возможности самопроизвольного последующего присоединения протона к анион-радикалу $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{O}]^{\cdot-}$.

Для протонированного радикального интермедиата $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^{\cdot}$ (рис. 8) характерно дальнейшее увеличение расстояния O...O [$R(\text{O}\cdots\text{O})=2,554$ Å], разрыв связи C—N в молекуле NN и довольно значительная величина энергии низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) как α -, так и β -подсистем (-1,70 и -2,48 эВ), что, как отмечалось выше, способствует самопроизвольному присоединению последующего электрона.

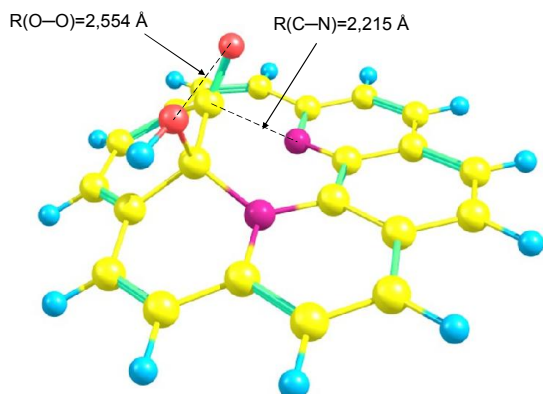


Рис. 8. Равновесное строение промежуточного продукта $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^{\cdot}$, образованного при последовательном присоединении электрона и протона к адсорбционному комплексу $\text{NN}\cdot\text{O}_2$.

При использовании любого неэмпирического квантовохимического метода для вычисления энергетического эффекта присоединения к произвольной молекуле либо протона, либо электрона энергия последних принимается равной нулю. Однако вычисление энергии последовательного присоединения электрона и протона к одной и той же молекуле можно заменить, следуя закону Гесса, вычислением энергии присоединения атома водорода к исходной системе. В данном случае энергия последовательного присоединения электрона и протона к молекулярному хемосорбционному комплексу $\text{NN}\cdot\text{O}_2$ вычислялась как разность полных энергий протонированного интермедиата $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^{\cdot}$ и частицы $\text{NN}\cdot\text{O}_2$. Эта энергия составила -4.3 эВ.

После последующего присоединения электрона к радикалу $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^{\cdot}$ образуются несколько незначительно различающихся по энергии изомеров $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^{\cdot-}$ (см. рис. 9).

Для наиболее устойчивого из них характерно небольшое различие между вертикальным и адиабатическим сродством к электрону радикала $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^\bullet$ (1,13 и 1,26 эВ соответственно). Это свидетельствует о несущественных отличиях в пространственном строении нейтрального радикала и образованного из него аниона $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^-$ (рис. 10). Следует отметить, что присоединение электрона к радикалу $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^\bullet$ приводит к уплотнению образованного из него аниона $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^-$ (сравнив рис. 8 и 10).

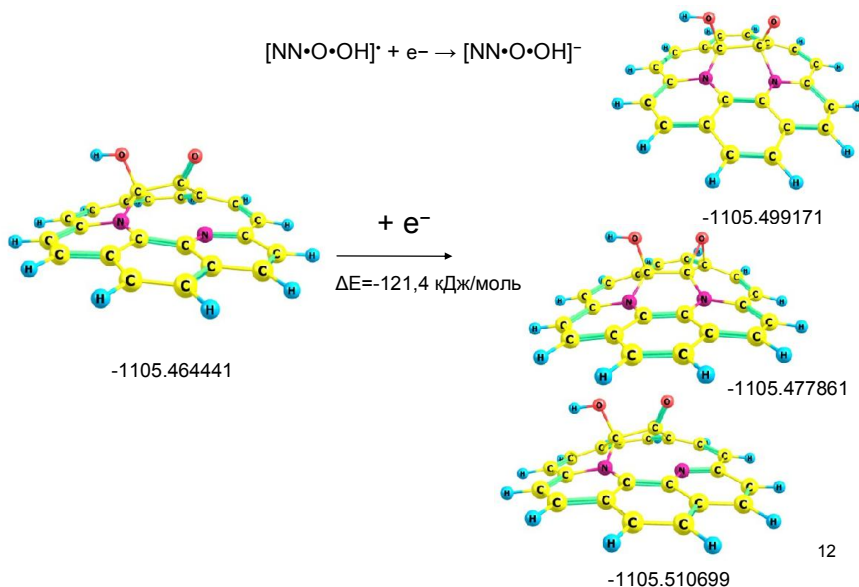


Рис. 9. Изомеры $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^-$, образующиеся после присоединения электрона к радикалу $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^\bullet$.

Несмотря на то, что в анионе $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^-$ отрицательный заряд на атоме кислорода гидроксильной группы (-0,518 ат.ед.) по абсолютной величине несколько превышает заряд на карбонильном атоме кислорода (-0.509 ат.ед), энергетически наиболее выгодным оказалось присоединение протона (второго, согласно общему механизму) к последнему из них с образованием нейтрального интермедиата $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}]$ (см. рис. 11). Энергия его образования, рассчитанная по реакции $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow [\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}]$, составила -3,7 эВ, что, отчасти, обусловлено восстановлением связи C–N при протонировании, а отрицательное значение $\epsilon_{\text{НВМО}}$ (-1,58 эВ), обуславливая самопроизвольное присоединение электрона (третьего, согласно общему механизму).

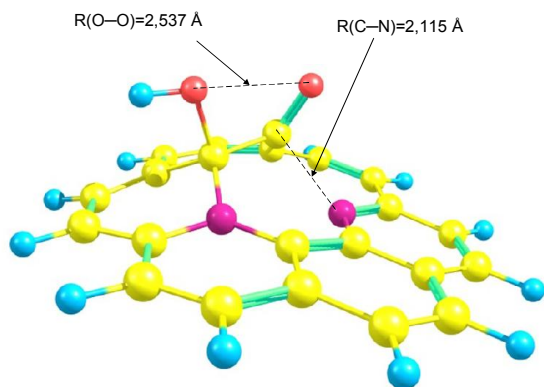


Рис. 10. Равновесное строение наиболее устойчивого интермедиата $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^-$, образованного после присоединения электрона к радикалу $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^\bullet$.

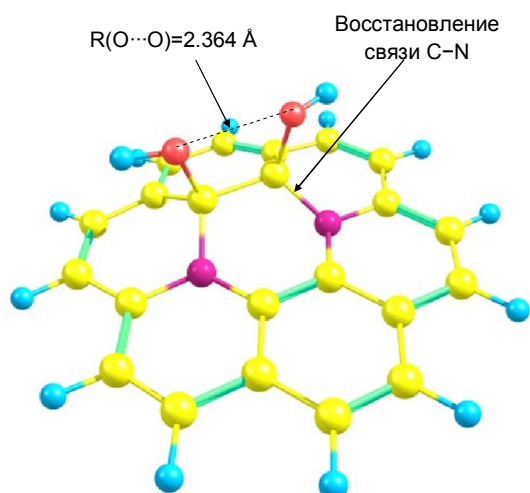


Рис. 11. Равновесное строение нейтрального интермедиата $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}]$, возникающего после присоединения протона к аниону $[\text{NN}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}]^-$.

Вертикальное и адиабатическое сродство к электрону интермедиата $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}]$ составляет 0,22 и 0,36 эВ соответственно, что позволяет утверждать о возможности самопроизвольного присоединения к нему электрона с образованием аниона $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}]^-$, расстояние между атомами кислорода гидроксильных групп составляет 2,364 Å. Отрицательный заряд в нем сосредоточен на атомах кислорода гидроксильных групп и составляет (-0,520 ат.ед.), определяет, тем самым, возможные места присоединения к нему протона (третьего, согласно общему механизму). Энергия последовательного присоединения электрона и протона к интермедиату $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}]$ с образованием нейтрального радикала $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^\bullet$ равна -3,3 эВ (рис. 12).

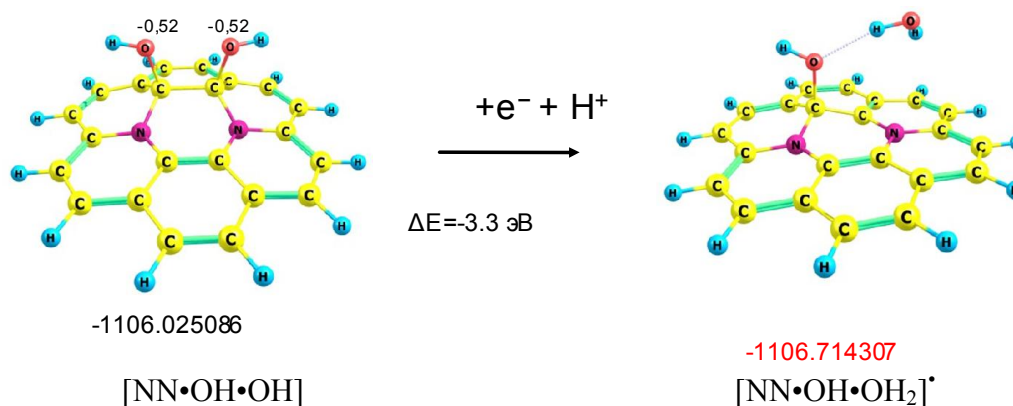


Рис. 12. Реакция последовательного присоединения электрона и протона к интермедиату $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}]$.

Радикал $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^\bullet$ претерпевает значительную перестройку пространственного строения по сравнению с интермедиатом $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}]$, в результате которой происходит разрыв связи C–O и образование молекулы воды, связанной водородной связью с гидроксильной группой поверхности. Как в любом радикале, в данной частице имеются α - и β -подсистемы, в каждой из которых энергии НВМО составляют -1,74 и -1,69 эВ. Поэтому к радикалу $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^\bullet$ самопроизвольно присоединяется электрон (четвертый, согласно общего механизма) с образованием аниона $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^-$, в котором молекула воды удерживается водородной связью с гидроксильной группой (см. рис. 13).

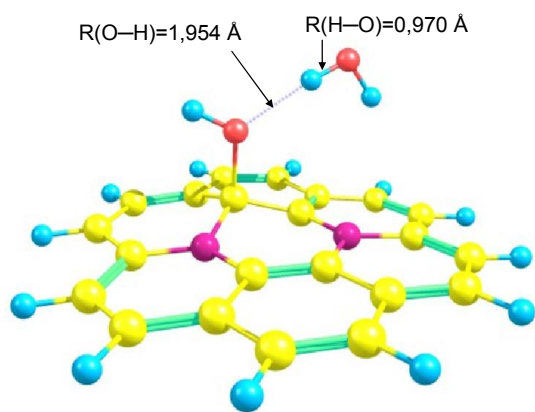


Рис. 13. Равновесное пространственное строение аниона $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^-$, с удерживанием молекулы воды водородной связью.

Сравнение радикала $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^\bullet$ (см. рис. 12) и аниона $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^-$ (рис. 13) показывает почти тождественное их пространственное строение, что есть следствие практически одинаковых значений вертикального и адиабатического сродства к электрону радикала $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^\bullet$, значения которых равны 0,16 и 0,39 эВ соответственно. В анионе $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^-$ заряд на атоме кислорода молекулы воды составляет -0,692, а на атоме кислорода гидроксильной группы -0,528 ат.ед.

На последней стадии четырехэлектронной реакции восстановления молекулы кислорода к атому кислорода гидроксильной группы аниона $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^-$ присоединяется протон, разрывается связь C–O и образуется комплекс почти неизменной по своему строению молекулы NN, по сравнению с исходным состоянием, и водородно связанного димера воды (рис. 14). Энергия последовательного присоединения электрона и протона к интермедиату $[\text{NN}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}_2]^\bullet$ с образованием конечных продуктов составила -3,27 эВ.

На рис. 15 приведены энергии всех устойчивых структур, образующихся из молекул NN и O_2 в ходе четырехэлектронного маршрута РВК. Из нее видно, что все промежуточные реакции экзотермические, энергетические эффекты которых закономерно уменьшаются по абсолютной величине по мере увеличения количества присоединенных электронов и протонов. Также следует отметить значительное понижение энергии системы при переходе от физической адсорбции к хемосорбции.

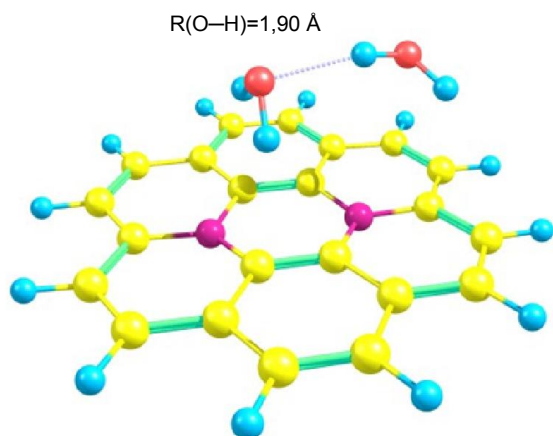


Рис. 14. Строение конечного адсорбционного комплекса восстановления молекулы кислорода на азотсодержащем углеродном кластере.

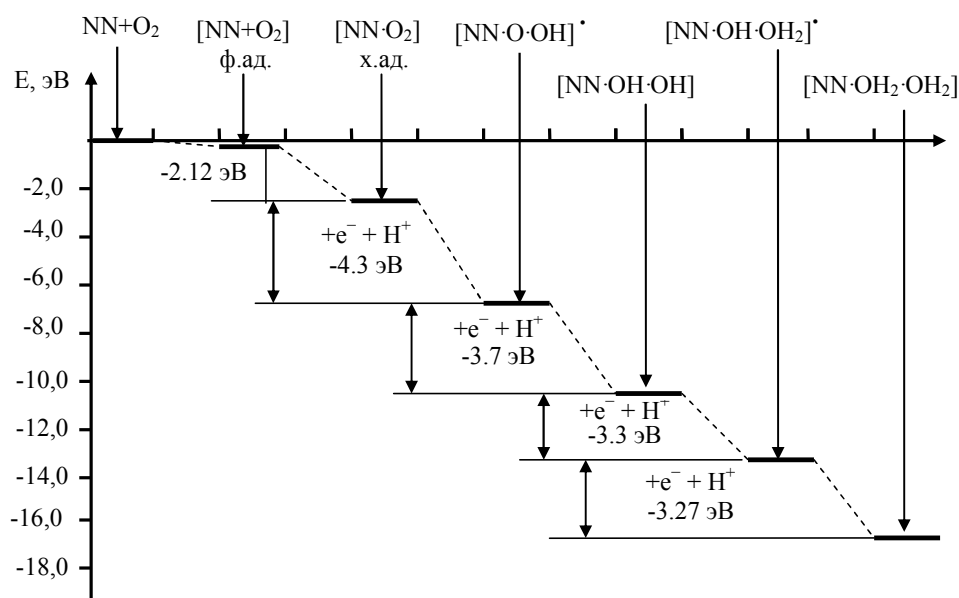


Рис. 15. Энергии, комплексов, реализующихся при физической и химической адсорбции молекулой NN молекулы O₂, а также интермедиатов и комплекса конечных продуктов, образующихся при последовательном присоединении четырех электронов и четырех протонов к адсорбционному комплексу NN•O₂ согласно четырехэлектронному маршруту РВК.

Выводы

Таким образом, из анализа полученных в приближении ТФП данных можно сделать несколько важных выводов. Каталитическая активность допированного азотом графена в РВК можно объяснить сочетанием нескольких факторов, а именно уменьшением ширины запрещенной зоны в азотсодержащем кластере по сравнению с исходным кластером и активацией атомов углерода, соседствующих с внедренными атомами N. Расчет энергии отдельных стадий присоединения каждого из четырех электронов и протонов свидетельствует о самопроизвольности протекания РВК на азотсодержащем кластере.

В предлагаемом рассмотрении РВК была использована одна из множества возможных структур, которые образуются при допировании исходного чисто углеродного графена. При других взаимных расположениях атомов азота возможны иные типы активации атомов углерода, соседствующих с внедренными в сетку графена атомами N. Поэтому в реальных условиях следует ожидать, что РВК может одновременно протекать как по четырех-, так и по двухэлектронному механизмам с преобладанием одного из них в зависимости от микроструктуры активных центров, образующихся при химическом получении допированных азотом образцов графена. Для полноты описания РВК на азотдопированном графене также следует учесть наличие дефектов различной природы, всегда присутствующих в структуре графена, которые могут существенным образом изменить маршрут реакции восстановления молекулярного кислорода.

Литература

1. Dai L., Xue Y., Qu L., Choi H.-J., Baek J.-B. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction // Chem. Rev. – 2015. – V. 115. – P. 4823–4892.
2. Stamenkovic V.R., Mun B.S., Arenz M., Mayrhofer K.J.J., Lucas C.A., Wang G., Ross P.N., Markovic N.M. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces // Nat Mater. – 2007. – V. 6. – P. 241–247.

3. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005 – V. 56, N 1. – P. 9–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.-06.021>.
4. Winter M., Brodd R.J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104, N 10. – P. 4245 – 4270. DOI: 10.1021/cr020730k.
5. Gong K., Du F., Xia Z., Durstock M., Dai L. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction // *Science*. – 2009. – V. 323. – P. 760–763. www.sciencemag.org.
6. Qu L., Liu Y., Baek J.-B., Dai L. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells // *ACS Nano*. – 2010 – V. 4, N 3. – P. 1321–1326. DOI: 10.1021/nn901850u/.
7. Kim H., Lee K., Woo S.I., Jung Y. On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 17505–17510.
8. Qu L., Liu Y., Baek J.B., Baek J.-B., Dai L. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – P. 1321–1326.
9. Kumar M.P., Raju M.M., Arunchander A., Selvaraj S., Kalita G., Narayanan T.N., Sahu A.K., Pattanayaka D.K. Nitrogen doped graphene as metal free electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction in alkaline media and its application in anion exchange membrane fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – V. 163. – F848–F855.
10. Huang S.F., Terakura K., Ozaki T., Ikeda T., Boero M., Oshima M., Ozaki J., Miyata S. First-principles calculation of the electronic properties of graphene clusters doped with nitrogen and boron: analysis of catalytic activity for the oxygen reduction reaction // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80. – P. 235410.
11. Wang Y., Zhang B., Xu M., He X. Tunable ternary (P, S, N)-doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline medium // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 86746–86753.
12. Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao S.Z. Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: a roadmap to achieve the best performance // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 4394–4403.
13. Chai G.-L., Hou Z., Da-Jun Shu D.-J., Ikeda T., Terakura K. Active sites and mechanisms for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon alloy catalysts: Stone–Wales defect and curvature effect // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, N 39. – P. 13629–13640. DOI: 10.1021/ja502646c.
14. Choi C.H., Lim H.-K., Chung M.W., Park J.C., Shin H., Kim H., Woo S.I. Long-range electron transfer over graphene-based catalyst for high-performing oxygen reduction reactions: importance of size, N-doping, and metallic impurities // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, N 39. – P. 9070–9077. DOI: 10.1021/ja5033474.
15. Lujie Cao L., Yang M., Lu Z., Pan H. Exploring an effective oxygen reduction reaction catalyst via 4e⁻ process based on waved-graphene // *Sci. China Mater.* – 2017. – V. 60, N 8. – P. 739–746. doi: 10.1007/s40843-017-9070-1.
16. Reyimjan A., Sidik R.A., Alfred B., Anderson A.B., Subramanian N.P., Swaminatha P., Kumaraguru S.P., Popov B.N. O₂ reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: experiment and theory // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110, N 4. – P. 1787–1793. DOI: 10.1021/jp055150g.
17. Li F., Shu H., Hu C., *et al.* Atomic mechanism of electrocatalytically active Co–N complexes in graphene basal plane for oxygen reduction reaction // *ACS appl. Mater. interface*. – 2015. – V. 7. – P. 27405–27413.
18. Huda M.N., Ray A.K. A density functional study of molecular oxygen adsorption and reaction barrier on Pu(100) surface // *Eur. Phys. J. B*. – 2005 – V. 43. – P. 131–141. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2005-00036-4>.

19. Maldonado S., Morin S., Stevenson K.J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping // *Carbon*. – 2006. – V. 44, N 8. – P. 1429–1437. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.11.027>.
20. Shemella P., Zhang Y., Mailman M. Energy gaps in zero-dimensional graphene nanoribbons // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 042101. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2761531>.
21. Zheng H., Duley W. Field effects on the electronic and spin properties of undoped and doped graphene nanodots // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – P. 155118.
22. Alexeyeva N., Shulga E., Kisand V., Kink I., Tammeveski K. Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – V. 648. – P. 169–175.
23. Li Y., Zhong G., Yu H., Wang H. Peng F. O₂ and H₂O₂ transformation steps for oxygen reduction reaction catalyzed by graphitic nitrogen-doped carbon nanotubes in acidic electrolyte from first principles calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 21950–21959. DOI: 10.1039/C5CP02167G.
24. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. *et al.* General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
25. Kohn W., Sham L.S. Self-consistent equation including exchange and correlation effect // *Phys. Rev. A*. – 1965. – V. 140, N 4. – P. 1133–1138.
26. Parr R.G., Yang W. *Density-functional theory of atoms and molecules* // Oxford: Oxford Univ. Press. – 1989. – 333 p.
27. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
28. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 37, N 2. – P. 785–789.
29. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *JCC*. – 2011. – V. 32, N 7. – P. 1456–1465.
30. Yan H.J., Xu B., Shi S.Q., Ouyang C.Y. First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for Li-air batteries // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. – 112. – P. 104316-1–104316-6.
31. Zhang L., Xia Z. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – P. 11170–11176.
32. Liao Y., Gao Y., Zhu S., Zheng J., Chen Z., Yin C., Lou X., Zhang D. Facile fabrication of N-doped graphene as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction // *ACS Appl. Mater. & Interface*. – 2015. – V. 7. – P. 19619–19625.

ELEMENTARY ACTS OF THE REACTION OF MOLECULAR OXYGEN RECOVERY OVER NITROGEN-DOPED sp²-CARBON CLUSTER: QUANTUM CHEMICAL STUDY

E.N. Demyanenko, O.S. Karpenko, V.V. Lobanov, N.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

*Density functional theory (B3LYP, 6-31 G**) was used to calculate the spatial and electronic structure of the oxygen molecule complexes with the coronene molecule and its nitrogen-containing analog, where two nitrogen atoms are in the para positions of the central hexagon. Within the framework of an assumption that the mentioned molecules mimic a pure carbon and nitrogen-containing graphene-like structures, the equilibrium structures and energies*

of formation of all the intermediate compounds arising when four electrons and four protons are sequentially added to the adsorption complex of the O₂ molecule are determined. It has been shown that the catalytic activity of nitrogen-doped graphene in the oxygen reduction reaction can be explained by a combination of several factors, namely, a decrease in the band gap of the nitrogen-containing cluster as compared to the initial pure carbon cluster as well as the activation of carbon atoms adjacent to the interstitial N atoms. Calculation of the energies of the individual stages of addition of each of four electrons and protons testifies to the spontaneous flow of the oxygen reduction over the nitrogen-containing cluster.

ЕЛЕМЕНТАРНІ АКТИ РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСНЮ НА ДОПОВАНОМУ НІТРОГЕНОМ sp²-ВУГЛЕЦЕВОМУ КЛАСТЕРІ: КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Е.Н.Демяненко, О.С.Карпенко, В.В.Лобанов, Н.Т.Картель

*Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україн*

*Методом теорії функціонала густини (B3LYP, 6-31 G**) виконані розрахунки просторової і електронної будови комплексів молекули кисню з молекулою коронена і з її азотовмісних аналогом, в якому два атома Нітрогену знаходяться в пара-положенні центрального гексагону. В рамках прийнятого припущення, згідно з яким згадані молекули моделюють чисто вуглецеву і азотовмісну графеноподібну структури, визначено рівноважну будову і енергію утворення всіх проміжних сполук, які виникають при послідовному приєднанні чотирьох електронів і чотирьох протонів до адсорбційного комплексу молекулу O₂. Показано, що каталітичну активність допованого Нітрогеном графену в реакції відновлення кисню можна пояснити поєднанням декількох факторів, а саме зменшенням ширини забороненої зони в азотовмісному кластері в порівнянні з вихідним чисто вуглецевим кластером і активацією атомів Карбону, які є сусідами впроваджених атомів N. Розрахунок енергії окремих стадій приєднання кожного з чотирьох електрон і протонів свідчить про самочинність перебігу реакції відновлення кисню на азотовмісному кластері.*