

Г.А.Каптагай

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана
(E-mail: gulbanu.kaptagai@mail.ru)

Квантово-химические расчеты каталитических свойств поверхности (100) Co_3O_4 при внедрении цезия для разложения молекулы воды

Одной из основных проблем в области водородной энергетики является поиск дешевого, нетоксичного и химически стабильного материала для каталитического разложения воды. Одним из перспективных материалов для этой цели является трикобальт тетраоксид (Co_3O_4). В статье представлены результаты теоретического исследования адсорбции и разложения воды на чистых и цезий-допированных поверхностях Co_3O_4 (100)-А и Co_3O_4 (100)-В в рамках теории функционала плотности с учетом электрон-электронной корреляции на узле в приближении Хаббарда. Обсуждены эффекты изменения каталитических свойств поверхности, возникающие за счет примеси цезия, и рассчитаны величины свободной энергии Гиббса для электрохимической реакции расщепления молекулы воды. Показано, что допирование цезием ведет примерно к двукратному уменьшению избыточного потенциала по сравнению с чистой поверхностью.

Ключевые слова: оксид кобальта, структуры шпинели, разложение воды, избыточный потенциал, электрон-электронная корреляция, теория функционала плотности (ТФП), свободная энергия Гиббса, реакции с выделением кислорода (РВК).

1. Введение

Электрохимическое расщепление воды, в результате которого образуются молекулярный кислород, протоны и электроны, является ключевым процессом в производстве электрохимического топлива. Протоны и электроны, образующиеся в процессе электрохимического расщепления воды, могут быть использованы в катоде для формирования водорода. Одними из задач оптимальной реализации процесса электрохимического расщепления воды являются разработка и улучшение перспективных катализаторов. Оксиды переходных металлов применяются в качестве материалов для спинтроники, электродов, газовых сенсоров и катализаторов из-за электронных и магнитных свойств. К числу оксидов переходных металлов, используемых в качестве активных катализаторов, относят оксид кобальта структуры шпинели Co_3O_4 , характеризующийся стабильностью в щелочной среде, низкой токсичностью, дешевизной и высокой низкотемпературной каталитической активностью. Эффективность катализатора для расщепления воды определяется величиной избыточного потенциала, т.е. отклонением величины свободной энергии на каждом шаге реакции от ее оптимального значения. Эта величина определяется для полуреакции по образованию молекулярного кислорода. Чистые оксиды переходных металлов, как правило, не обладают достаточной каталитической активностью. Существенно улучшить каталитические свойства материалов можно посредством введения различных примесей. Многочисленные научные работы были посвящены разработке и развитию функциональных свойств полупроводниковых фотокатализаторов *n*-типа, таких как TiO_2 и ZnO посредством их химической модификации. В частности, введение щелочных элементов в оксиды переходных металлов, в том числе в Co_3O_4 [1–3], значительно улучшает каталитические свойства, тем самым уменьшая избыточный потенциал, требуемый для проведения реакции с выделением кислорода. В экспериментальных работах [1, 2] щелочные элементы Na, K, Cs описаны как эффективные примеси для улучшения каталитической активности Co_3O_4 . В данной работе мы исследуем влияние допирования цезием на каталитические свойства поверхности (100) Co_3O_4 в зависимости от адсорбции молекул H_2O на поверхностных ионах Co различной координации.

2. Метод исследования

2.1. Термодинамика адсорбции воды

Для описания термодинамики разложения воды на поверхности (100) Co_3O_4 нами был использован ранее разработанный подход, в котором энергии взаимодействия молекул воды и промежуточных продуктов реакции разложения моделировались методом ТФП, затем использовались для получения величин свободной энергии Гиббса с учетом их нулевых колебаний и энтропийного вклада.

В случае идеального катализатора термодинамический потенциал для образования кислорода при окислении воды, $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, в стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ бар}$, $\text{pH} = 0$) составляет 1,23 В. Однако на практике требуется потенциал, отличный от 1,23 эВ. Отклонение величины термодинамического потенциала от его значения для идеального катализатора называется избыточным потенциалом η .

подавляющее большинство катализаторов для РВК, включая оксиды, наиболее эффективно работает в условиях щелочной среды. Чтобы смоделировать РВК, более удобно работать в кислотной среде, где РВК может быть представлена следующей схемой, состоящей из четырех реакционных шагов:



Изменение свободной энергии Гиббса для шагов (1)–(4) выражается:

$$\Delta G_1 = \Delta G_{\text{OH}} - eU + \Delta G_{\text{H}} + (\text{pH}), \quad (5)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{\text{O}} - \Delta G_{\text{OH}} - eU + \Delta G_{\text{H}} + (\text{pH}), \quad (6)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_{\text{OOH}} - \Delta G_{\text{O}} - eU + \Delta G_{\text{H}} + (\text{pH}), \quad (7)$$

$$\Delta G_4 = 4,92 [\text{эВ}] - \Delta G_{\text{OOH}} - eU + \Delta G_{\text{H}} + (\text{pH}), \quad (8)$$

где U — потенциал, измеряемый относительно нормального водородного электрода (НВЭ) в стандартных условиях. Изменение свободной энергии протонов относительно ненулевого pH описывается уравнением Нернста как $\Delta G_{\text{H}} + (\text{pH}) = -k_B T \ln 10 \times \text{pH}$. Сумма фиксируется отрицательной экспериментальной свободной энергией Гиббса образования двух молекул воды, чтобы избежать вычисления энергии связи O_2 с поверхностью катализатора, что является сложной задачей для точного описания в рамках ТФП ввиду слабости взаимодействия молекулярного кислорода с поверхностью. Свободные энергии Гиббса, определяемые уравнениями (5)–(8), зависят от энергии адсорбции промежуточных продуктов реакции OH^* , O^* и OOH^* . Разность свободных энергий Гиббса этих промежуточных продуктов состоит из энергии нулевых колебаний и энтропийных поправок согласно. Энергии связи продуктов реакции ΔE_i вычисляются относительно молекул H_2O и H_2 в газовой фазе при $U = 0$ и $\text{pH} = 0$ как

$$\Delta E_{\text{OH}} = E(\text{OH}^*) - E(*) - \left[E(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} E(\text{H}_2) \right], \quad (9)$$

$$\Delta E_{\text{O}} = E(\text{O}^*) - E(*) - \left[E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{H}_2) \right], \quad (10)$$

$$\Delta E_{\text{OOH}} = E(\text{OOH}^*) - E(*) - \left[2E(\text{H}_2\text{O}) - \frac{3}{2} E(\text{H}_2) \right]. \quad (11)$$

Теоретический избыточный потенциал вычисляется согласно формуле

$$\eta = \max[\Delta G_i] / e - 1.23 [V].$$

Энергия адсорбции и диссоциации молекулы воды вычислена согласно нижеследующему выражению:

$$\Delta E_{\text{адс.}} = E_{\text{адсорбат/пластина}} - (E_{\text{адсорбат}} + E_{\text{пластина}}), \quad (12)$$

где $E_{\text{адсорбат/пластина}}$, $E_{\text{адсорбат}}$ и $E_{\text{пластина}}$ соответствуют полной энергии системы, образованной адсорбатом, изолированной молекулы адсорбата и чистой пластины соответственно.

Поверхностная энергия теоретически рассчитана так:

$$\gamma = \frac{E_{\text{пластина}} - nE_{\text{объем}}}{2mS}, \quad (13)$$

где $E_{\text{пластина}}$ обозначает энергию пластины и $nE_{\text{объем}}$ — энергию, соответствующую элементарному количеству Co_3O_4 в модели объема; m — количество элементарных поверхностных единиц S .

2.2. Выбор величины эффективного параметра Хаббарда

Эффекты сильных электронных корреляций d -электронов кобальта учитывались путем использования эффективного кулоновского отталкивания на узле ТФП+ U в формулировке Дударева [4], когда корреляция d -электронов зависит только от одного эффективного параметра U . Выбор величины U обусловлен совпадением рассчитанной и экспериментально измеренной величины ширины запре-

щенной зоны. В результате расчетов значение эффективного параметра U было выбрано равным 3 эВ для всех ионов кобальта. Методика подбора величины эффективного параметра Хаббарда была подробно описана в нашей предыдущей работе [5], в которой были исследованы каталитические свойства чистой и фтор-допированной $\text{Co}_{0,5}$ терминации поверхности (100).

2.3. Метод вычислений

Расчеты методом ТФП проводились в обобщенном градиентном приближении (ОГП) с использованием PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof) — нелокального обменно-корреляционного функционала в программном пакете *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP), с использованием базиса плоских волн при помощи метода проектированных присоединенных плоских волн (PAW). Для всех расчетов разбиение обратного пространства было выбрано в виде сетки $2 \times 2 \times 1$, полученной с помощью схемы Монхорста–Пака. Энергия обрезания плоских волн во всех расчетах составляла 600 эВ.

Co_3O_4 имеет структуру шпинели $\text{Fd}\bar{3}m$ с полузаполненными октаэдрическими положениями Co^{3+} (d^6) катионами и тетраэдрическими положениями Co^{2+} (d^7) катионами на поверхности, которые соответственно 4-координированные и 3-координированные, а поверхностные ионы кислорода эквивалентны.

Поверхность (100) Co_3O_4 моделировалась при помощи пластины конечной толщины. При подборе оптимальной толщины пластины в качестве сравнительного критерия была выбрана поверхностная энергия. Для этой цели мы сравнивали результаты расчетов для пластин с различным количеством атомарных слоев. При изменении числа слоев от 8 к 9 разница в энергии поверхности составила менее $0,01 \text{ эВ}/\text{Å}^2$, или менее 1 %, что послужило критерием для выбора 9-слойной пластины, содержащей 58 и 68 ионов, соответственно в Co_3O_4 (100)-А и Co_3O_4 (100)-В пластинах, взятых в качестве модельных. Пластины, взятые за модельный образец, стехиометричны и симметричны вдоль нормальной плоскости поверхности. Таким образом, можно полагать, что данный модельный образец дает достоверные результаты вычисления. Во всех системах для предотвращения взаимодействия образцов ячеек пластин, связанных с использованием периодических граничных условий, был задан вакуумный промежуток, величина которого составила 12 Å.

Оптимизированная постоянная решетки Co_3O_4 структуры шпинели $a_0 = 8,143 \text{ Å}$ и параметр u (положение анионов кислорода в элементарной ячейке) 0,268 хорошо согласуются с экспериментальными значениями 8,082 Å и 0,263 Å соответственно [6]. Длины связей октаэдрический кобальт-кислород и тетраэдрический кобальт-кислород, равные $d_{\text{Co-O}}^{\text{O}} = 1,932 \text{ Å}$ и $d_{\text{Co-O}}^{\text{T}} = 1,941 \text{ Å}$, сравнимы с экспериментальными значениями $d_{\text{Co-O}}^{\text{O}} = 1,920 \text{ Å}$ и $d_{\text{Co-O}}^{\text{T}} = 1,935 \text{ Å}$ [6].

В качестве модельных пластин используются две возможные терминации поверхности (100) Co_3O_4 . Одна из них, которую далее будем обозначать Co_3O_4 (100)-А пластина, состоит из поверхностного (верхний) слоя с 2-координированным Co^{2+} и подповерхностного слоя с 5-координированным Co^{3+} и 3-координированным O, который создает связь с двумя Co^{3+} и одним Co^{2+} . В следующей модельной пластине, которую далее будем обозначать Co_3O_4 (100)-В пластина, поверхностный (верхний) слой состоит из 5-координированной Co^{3+} и двух типов кислорода. При создании поверхности Co_3O_4 (100)-В для каждого из поверхностных ионов разрывается связь с одним, а для Co^{T} — с двумя ионами кислорода. На рассмотренной поверхности имеются 3-координированный O_{3c} (I), который создает связь с тремя ионами Co^{3+} , и 3-координированный O_{3c} (II), который создает связь с двумя ионами Co^{3+} и одним с ионом Co^{2+} . Таким образом, поверхностный ионный слой рассмотренных Co_3O_4 (100)-А и Co_3O_4 (100)-В пластин имеет следующее ионное строение — $\{2\text{Co}_{2c}^{\text{T}}, 4\text{Co}_{5c}^{\text{O}}, 8\text{O}_{3c}\}$ и $\{4\text{Co}_{5c}^{\text{O}}, 6\text{O}_{3c}(\text{I}), 2\text{O}_{3c}(\text{II})\}$ соответственно, где число перед обозначениями ионов означает их количество на поверхностном слое. Смещение ионов в оптимизированных пластинах вдоль направления (001), (110) и (110) от положений в объеме при создании поверхности приведено в таблице 1. На рисунке 1 представлены структуры модельных пластин Co_3O_4 (100)-А (рис. 1а) и Co_3O_4 (100)-В (рис. 1б).

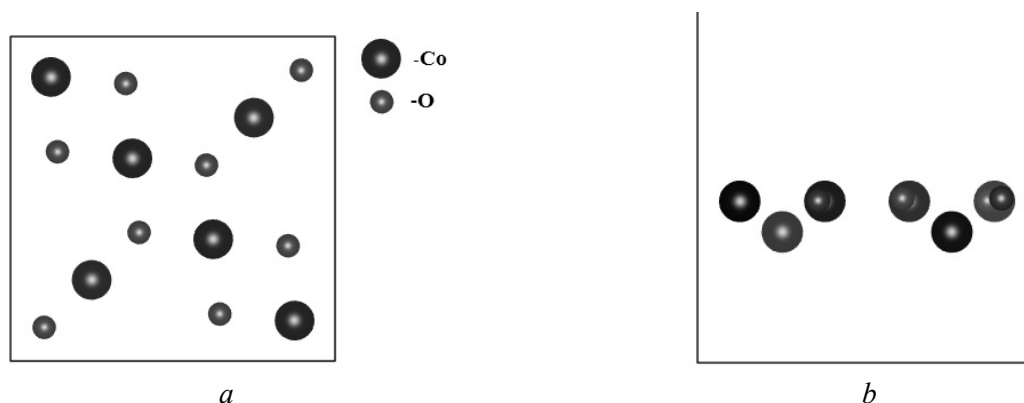


Рисунок 1. Вид сверху (а) и вид сбоку (b) поверхности пластины Co_3O_4 (100)-В.
Обозначение ионов приведено на рисунке

Т а б л и ц а 1

Абсолютные (Å) смещения поверхностных ионов на пластинах Co_3O_4 (100)-А и Co_3O_4 (100)-В

Co_3O_4 (100)-А						Co_3O_4 (100)-В					
Ионы	Смещение ионов			Изменение связи		Ионы	Смещение ионов			Изменение связи	
	Δx	Δy	Δz	Вид связи	$\Delta, \%$		Δx	Δy	Δz	Вид связи	$\Delta, \%$
Co_{2c}^T	-0,08	0,007	-0,11	$\text{Co}_{2c}^T - \text{O}_{3c}$	-2,9	Co_{5c}^O	0	-0,19	-0,06	$\text{Co}_{5c}^O - \text{O}_{3c}$	-0,2
Co_{5c}^O	-0,03	0,002	-0,05	$\text{Co}_{5c}^O - \text{O}_{3c}$	-1,45	O_{3c}	-0,17	-0,01	-0,22	$\text{Co}_{2c}^T - \text{O}_{3c}$	-0,2

Магнитные свойства поверхности

Как было упомянуто выше, в объемной Co_3O_4 ионы Co^{2+} в тетраэдрических положениях обладают магнитными свойствами, а ионы Co^{3+} в октаэдрических положениях немагнитные. Экспериментально определенный магнитный момент иона Co^{2+} $3,26\mu_B$. На поверхности симметрия объема разрушена, ионная координация уменьшена, поэтому магнитные свойства ионов поверхности Co_3O_4 отличаются от магнитных свойств ионов объема. Нами рассчитанные значения магнитных моментов ионов двух релаксированных поверхностей (100) Co_3O_4 приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Магнитные моменты (μ_B) поверхностных ионов Co_3O_4 (100)-А и Co_3O_4 (100)-В пластин

Co_3O_4 (100)-А		Co_3O_4 (100)-В	
Ион	Магнитный момент	Ион	Магнитный момент
Co_{2c}^T	2,51	Co_{5c}^O	0,3
Co_{5c}^O	0,5	O_{3c}	0,07
O	0,14	O_{2c}	0,008

В теоретическом изучении *полярных поверхностей* возникает проблема нестабильности таких поверхностей, связанная с ненулевым электростатическим потенциалом. Эти поверхности также называют поверхностями *Taskera 3-go tupa* (*Tasker type 3 surfaces*). Известно, что для полярных поверхностей наблюдается сильная реконструкция поверхности или возникают искажения за счет переноса заряда. Также к механизму стабилизации полярных поверхностей можно отнести присутствие произвольно расположенных дефектов (к примеру, вакансии), примеси, а также заряженных адсорбатов. Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, вопрос о механизме стабилизации полярных поверхностей остается открытым и по нему ведутся дискуссии [7].

(A)	Co_2^{2+}	+4	(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4
(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4	(A)	Co_2^{2+}	+4
(A)	Co_2^{2+}	+4	(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4
(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4	(A)	Co_2^{2+}	+4
(A)	Co_2^{2+}	+4	(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4
(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4	(A)	Co_2^{2+}	+4
(A)	Co_2^{2+}	+4	(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4
(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4	(A)	Co_2^{2+}	+4
(A)	Co_2^{2+}	+4	(B)	$\text{Co}_4^{3+} \text{O}_8$	-4

a) (100)-A

b) (100)-B

 Рисунок 2. Изображение Co_3O_4 (100)-A (a) и Co_3O_4 (100)-B (b) пластин в виде чередования слоев с разными зарядами

С использованием выражения (13) нами рассчитанная поверхностная энергия составила $1,12 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ для Co_3O_4 (100)-A пластины и $1,25 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ — для Co_3O_4 (100)-B пластины.

Мы рассмотрели адсорбцию промежуточных элементов O, OH и OOH, образующихся при адсорбции молекулы воды над различными ионами кобальта: на чистой Co_3O_4 (100)-A пластине над ионом Co^{2+} , на чистой Co_3O_4 (100)-B пластине над ионом Co^{3+} .

Избыточный потенциал пластины Co_3O_4 (100) можно уменьшить с внедрением различных примесей. Далее для улучшения каталитических свойств поверхности Co_3O_4 (100) поверхностные ионы Co^{3+} и Co^{2+} двух пластин были замещены цезием, как показано на рисунке 3. Выбранные нами позиции для адсорбции O, OH и OOH были энергетически выгодными для рассмотренной конфигурации.

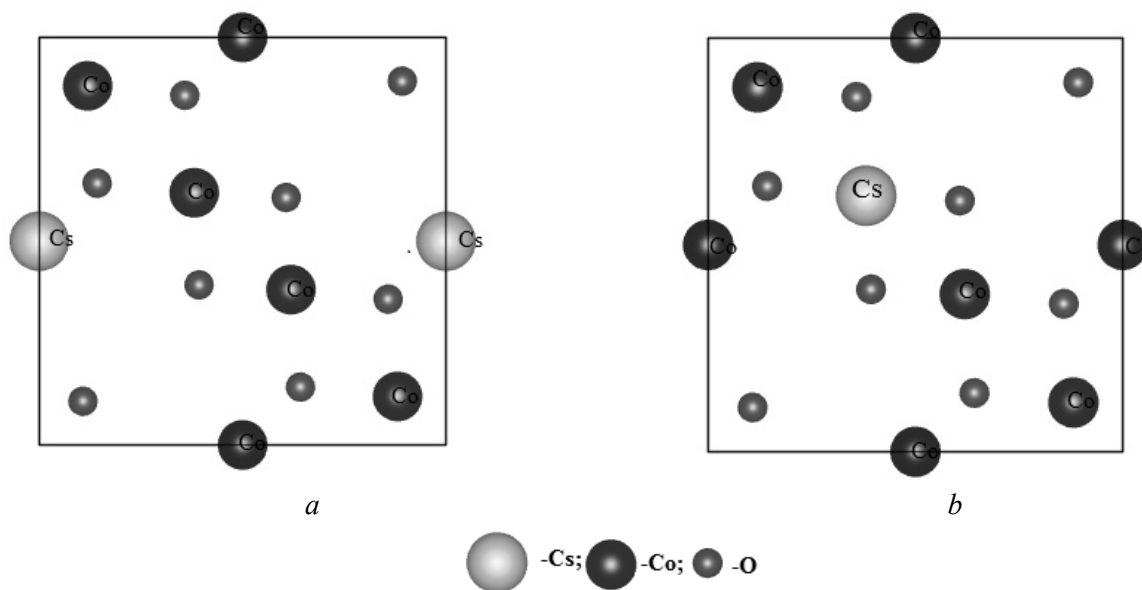

 a — ион Co^{2+} замещен цезием; b — ион Co^{3+} замещен цезием (обозначения ионов приведены на рисунке)

 Рисунок 3. Вид сверху позиции цезий-замещения поверхности пластины (100) Co_3O_4 -A

Анализ заселенности по Бадэру (Badger) позволил определить эффективные заряды на атомах Co поверхности при внедрении Cs. При замещении поверхностного иона Co^{2+} Co_3O_4 (100)-A пластины ион Co^{2+} присоединяет $0,32e$ заряд с поверхности. При замещении поверхностного иона Co^{3+} Co_3O_4 (100)-A пластины ион Co^{2+} присоединяет $0,1e$ заряд с поверхности.

С использованием выражений (9)–(11) нами рассчитанные энергии связи O, OH и OOH (ΔE_{O} , ΔE_{OH} , ΔE_{OOH} в эВ) и длина связи адсорбатов на чистых Co_3O_4 (100)-A и Co_3O_4 (100)-B пласти-

нах, также на Cs-допированной Co_3O_4 (100)-А пластине указаны в таблицах 3 и 4. Нами было выявлено, что энергии связи O^* , OH^* и OON^* на поверхности оксида кобальта, рассчитанные в рамках PBE+ U , соответствуют соотношению $\Delta E_{\text{OON}^*} = \Delta E_{\text{OH}^*} + 3,2 \pm 0,4$ эВ, которое было описано в [8].

Т а б л и ц а 3

**Энергии связи адсорбированных ионов О, ОН и ООН (ΔE_{O} , ΔE_{OH} , ΔE_{OON})
и длины связей на чистой и Cs-допированной пластине Co_3O_4 (100)-А**

Co ₃ O ₄ (100)-А пластина; адсорбция над ионом Co _{2c} ^T						
	ΔE_{O}	$d_{\text{Co-O}}$	ΔE_{OH}	$d_{\text{Co-O(H)}}$ $d_{\text{O}^*(*)-\text{H}^*(*)}$	ΔE_{OONH}	$d_{\text{Co-O}}$ $d_{\text{O}^*(*)-\text{H}^*(*)}$ $d_{\text{O}^*(*)-\text{O}^*(*)}$
Чистая	1,40	1,63	-1,19	1,7 0,97	1,77	1,83 0,98 1,02
*Cs /Co ²⁺	1,19	1,64	-1,25	1,8 0,97	1,21	1,99 0,99 1,06
**Cs /Co ³⁺	-0,26	1,63	-1,72	1,69 0,96	0,93	1,98 0,97 1,05

Примечание. dx — длина связи в ангстремах; * означает адсорбированный ион на поверхности; *Cs /Co²⁺ — ион Co²⁺ замещен цезием; **Cs/Co³⁺ — ион Co³⁺ замещен цезием.

Т а б л и ц а 4

**Энергии связи адсорбированных ионов О, ОН и ООН (ΔE_{O} , ΔE_{OH} , ΔE_{OON})
и длины связей на чистой пластине Co_3O_4 (100)-В**

Co ₃ O ₄ (100)- В пластина; адсорбция над ионом — Co _{5c} ^O					
ΔE_{O}	$d_{\text{Co-O}}$	ΔE_{OH}	$d_{\text{Co-O(H)}}$ $d_{\text{O}^*(*)-\text{H}^*(*)}$	ΔE_{OONH}	$d_{\text{Co-O}}$ $d_{\text{O}^*(*)-\text{H}^*(*)}$ $d_{\text{O}^*(*)-\text{O}^*(*)}$
3.7	1.61	1.14	1.79 0.97	4.06	1.86 1.90 1.46

Примечание. dx — длина связи в ангстремах; * означает адсорбированный ион на поверхности.

Рисунок 4 изображает изменения свободной энергии адсорбатов O^* , OH^* и OON^* , образованных на поверхности Co_3O_4 (100) на основе произведенного DFT+ U вычисления. Как видно из рисунка 4а, избыточный потенциал при адсорбции воды над ионом Co_{2c}^T на чистой Co_3O_4 (100)-А поверхности составляет 1.02 В. В случае адсорбции воды над ионом Co_{5c}^O на чистой Co_3O_4 (100)-В поверхности рассчитанная величина избыточного потенциала составляет 1,00 В, с потенциал-описывающим шагом, с образованием O^* . При замещении цезием иона Co²⁺ Co_3O_4 (100)-А поверхности величина избыточного потенциала для того же иона, над которым были адсорбированы адсорбаты, на чистой поверхности уменьшается до 0,67 В. Также при замещении цезием иона Co³⁺ Co_3O_4 (100)-А поверхности величина избыточного потенциала для того же иона, над которым были адсорбированы адсорбаты, на чистой поверхности уменьшается до 0,40 В.

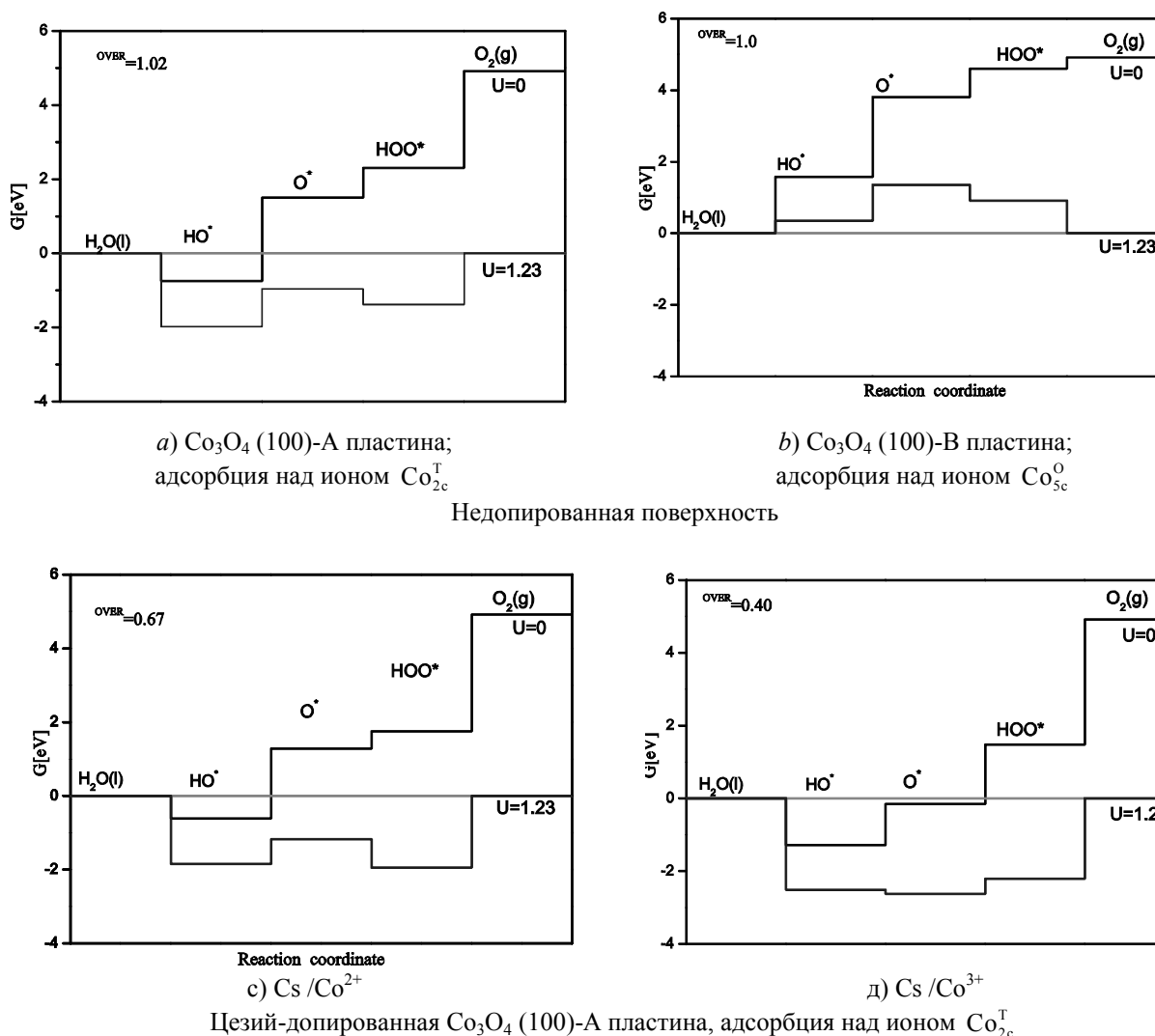


Рисунок 4. Диаграмма свободной энергии в $\text{pH} = 0$ и $T = 298$ К для четырех шагов РВК в $V = 0$ и $V = 1,23$ В. Результаты для чистой и цезий-допированной пластины при водной адсорбции над ионами $\text{Co}_{2c}^{\text{T}}$ и $\text{Co}_{5c}^{\text{O}}$ для 0,2 монослоя воды. Для каждого случая указаны изменения свободной энергии

В данном случае, как видно из таблицы 3, энергия адсорбции OON^* увеличивается по сравнению с чистой поверхностью, что уменьшает свободную энергию Гиббса на соответствующем шаге разложения воды. Результаты расчетов показывают: цезий-допирование эффективно влияет на каталитические свойства иона $\text{Co}_{2c}^{\text{T}}$. Как уже отмечалось выше, в результате Cs-допирования изменение окислительного состояния иона Co^{2+} дает положительный эффект для уменьшения избыточного потенциала для реакции с выделением кислорода.

В исследовании [3] было определено, что для более высоких кислотных состояний кобальта требуется более высокое значение избыточного потенциала. Связь адсорбатов с поверхностью можно трактовать в терминах простого кислотно-основного взаимодействия по Льюису: адсорбаты выступают в роли электронного донора (льюисово основание), а поверхность — в роли электронного акцептора (льюисовой кислоты). Следовательно, восстановление активного сайта при допировании цезия уменьшает избыточный потенциал.

Выводы

Проведенное исследование позволило определить эффекты допирования фтором для уменьшения избыточного потенциала поверхностей Co_3O_4 (100)-А и Co_3O_4 (100)-В. При этом наблюдается, что величина изменения избыточного потенциала зависит и от координации кобальта для адсорбции воды. Выяснено, что наиболее выгодной позицией внедрения цезия для уменьшения избыточного

потенциала Co_3O_4 (100)-А поверхности является положение кобальта тетраэдрической координации в сравнении с кобальтом октаэдрической координации. Анализ изменения свободной энергии Гиббса при адсорбции воды на поверхностях Co_3O_4 (100)-А и Co_3O_4 (100)-В показал, что присутствие примеси цезия приводит примерно к двухкратному уменьшению избыточного потенциала по сравнению с чистой поверхностью. Это хорошо согласуется со многими теоретическими исследованиями и экспериментальными данными.

Работа выполнена по гранту № 137/2013 Фонда фундаментальных исследований МОН РК.

Список литературы

- 1 Pasha N., Lingaiah N., Babu N.S., Reddy P.S., Prasad P.S. Studies on cesium doped cobalt oxide catalysts for direct N_2O decomposition in the presence of oxygen and steam // Catal. Commun. — 2008. — No. 10. — P. 132–136.
- 2 Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S., Chikama K., Inoue M. Alkali-doped Co_3O_4 catalysts for direct decomposition of N_2O in the presence of oxygen // Catalysis Today. — 2007. — No. 120. — P. 145–153.
- 3 Bajdich M., Garcia-Mota M., Vojvodic A., Norskov J.K., Bell A.T. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water // J. Amer. Chem. Soc. — 2013. — No. 135. — P. 14521–14530.
- 4 Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide // Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys. — 1998. — No. 57. — P. 1505–1512.
- 5 Kanmagaй Г.А., Инербаев Т.М., Акылбеков А.Т., Мастриков Ю.А., Котомин Е.А. Влияние допирования фтором на каталитические свойства поверхности (100) (Co_3O_4) для разложения молекулы воды // Вестн. ЕНУ. — 2014. — № 6(103). — С. 218–228.
- 6 Kim K.J., Park Y.R. General electronic and structural properties of Co_3O_4 // Solid State Commun. — 2003. — № 127. — P. 1201–1209.
- 7 Noguera C. Modeling in Solid State Physics // J. Phys.: Condens. Matter. — 2000. — Vol. 12. — P. 367–371.
- 8 Man I.C., Su H.-Y., Calle-Vallejo F., Hansen H.A., Martinez J.I., Inoglu N.G., Kitchin J., Jaramillo T.F., Norskov J.K., Rossmeisl Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces // J. Chem. Cat. Chem. — 2011. — № 3. — P. 1159–1165.

Г.А.Қаптагай

Co_3O_4 (100) бетінің су молекуласын ыдыратуда цезиймен қоспалау кезіндегі каталитикалық қасиеттерін квантты-химиялық есептеу

Мақалада Хаббард жуықтауымен электрон-электрондық корреляцияны ескере отырып, тығыздық функционалы теориясы (ТФТ) аясында кобальт оксидінің Co_3O_4 (100)-А және Co_3O_4 (100)-В бетінде судың адсорбциялануы мен ыдырауын теориялық зерттеудің нәтижелері баяндалған. Суды ыдыратудағы урдістің каталитикалық тиімділігі көптеген факторлармен қатар, оттегін бөле отырып жүретін реакцияға қажетті идеал теориялық потенциалдан мәні артық болатын асқын потенциалдың мәнінің мейлінше аз болуымен сипатталады. Әр түрлі қоспаларды енгізу нәтижесінде каталитикалық материалдардың каталитикалық қасиеттерін модификациялау іске асырылды. Эксперименттік зерттеулерде цезий қоспасы есебінен болатын беттің каталитикалық қасиеттерінің өзгеру эффектілері талданған және су молекуласы ыдырауының электрохимиялық реакциясы үшін Гиббстің еркін энергиясының шамасы есептелген. Цезий қоспасын енгізу таза бетпен салыстырғанда асқын потенциалды шамамен екі еседей азайтатындығы көрсетілді.

G.A.Kaptagay

The quantum-chemical calculations of the catalytic properties of water dissociation on cesium-doped Co_3O_4 (100) surface

Research on renewable energy, partially hydrogen energy includes research on the electrochemical splitting of water, in order to increase the efficiency of the oxygen evolution reaction (OER) by means of reducing overpotential. One of promising materials for water splitting is spinel-type tricovalent tetra oxide, Co_3O_4 . We report the results of theoretical investigations of water adsorption on undoped and cesium-doped Co_3O_4 (100) surface by means of the plane-wave periodic density functional theory (DFT) calculations combined with the Hubbard- U approach and statistical thermodynamics. We discuss the effect of cesium-doping of the Co_3O_4 (100) surface and calculated oxygen evolution reaction overpotential based on the Gibbs free-energy diagram of undoped and Cs-doped surfaces. We found that at the site on cesium-doped surface theoretical overpotential on the Co_3O_4 (100)-A surface is considerably reduced approximately two time.

References

- 1 Pasha N., Lingaiah N., Babu N.S., Reddy P.S., Prasad P.S. *Catal. Commun.*, 2008, 10, p. 132–136.
- 2 Ohnishi C., Asano K., Iwamoto S., Chikama K., Inoue M. *Catalysis Today*, 2007, 120, p. 145–153.
- 3 Bajdich M., Garcia-Mota M., Vojvodic A., Norskov J.K., Bell A.T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2013, 135, p. 14521–14530.
- 4 Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. *Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys.*, 1998, 57, p. 1505–1512.
- 5 Kaptagay G.A., Inerbaev T.M., Akilbekov A.T., Mastrikov Yu.A., Kotomin E.A. *Bull. ENU*, 2014, 6(103), p. 218–228.
- 6 Kim K.J., Park Y.R. *Solid State Commun.*, 2003, 127, p. 1201–1209.
- 7 Noguera C. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2000, 12, p. 367–371.
- 8 Man I.C., Su H.-Y., Calle-Vallejo F., Hansen H.A., Martínez J.I., Inoglu N.G., Kitchin J., Jaramillo T.F., Nørskov J.K. *J. Chem. Cat. Chem.*, 2011, 3, p. 1159–1165.