

МРНТИ: 29.19.04

Г. Каптагай, Г. Достан, А. Айдарбекова

*Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан
(E-mail: gulbanu.kaptagai@mail.ru)*

Энергетические характеристики шпинели кобальта для производства водорода при допировании азотом

Аннотация: в статье представлены результаты теоретического исследования адсорбции воды на азотдопированной пластине Co_3O_4 (100) в рамках теории функционала плотности (ТФП), комбинированной с приближением Хаббарда-U и статистической термодинамикой. Экспериментальные результаты показывают, что каталитическая активность Co_3O_4 для реакции выделения кислорода (OER) может быть улучшена путем легирования азотом. Обсуждены эффекты изменения каталитических свойств пластины, возникающие за счет примеси азота и рассчитаны избыточные потенциалы на основе схемы свободной энергии Гиббса на азотдопированной поверхности.

Мы представляем предварительное моделирование OER на поверхности Co_3O_4 , легированной N, с различной концентрацией легирующей примеси и ее пространственным распределением вокруг участков адсорбции Coost и Cotet. Перенапряжение было рассчитано для двух участков адсорбции на семи типах легированной N поверхности Co_3O_4 . Наибольшее расчетное значение перенапряжения для поверхности, легированной N, составляет ~ 1 В.

Ключевые слова: шпинель кобальта, допант, концентрация, DFT+U вычисления, Бадэровские заряды.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2021-137-4-43-52>

Поступила: 20.11.2021/ Допущена к опубликованию: 30.11.2021

Введение. Сегодня мы наблюдаем во всем мире существенный прогресс в развитии перехода к «зеленой» энергетике. Такое развитие в странах связано не только с сильнейшим негативным влиянием на окружающую среду от выбросов, но и с опережающим стратегическим развитием экономики этих стран в данной области. Обладание технологиями альтернативной энергетики делает экономику страны более привлекательной в плане инвестиций в сферу энергетики.

В соответствии вышесказанному фотоэлектрохимические ячейки для разложения воды являются перспективными материалами для альтернативной энергетики.

Для этой цели в фотоэлектрохимических ячейках в качестве катода используются благородные металлы, на которых происходит восстановление водорода, образованного в процессе разложения воды, а в качестве анода, на котором и происходит расщепление воды под воздействием солнечного света, используются полупроводники, в которых под воздействием солнечного света возбуждаются электрон-дырочные пары. Для достижения наибольшей эффективности процесс диффузии фотовозбужденных носителей заряда на поверхность катализатора должен преобладать над процессом рекомбинации электрон-дырочных пар. Кроме того, полупроводниковый анод должен поглощать электромагнитное излучение в видимой части спектра, чтобы быть эффективным для поглощения солнечного света. С учетом указанных требований одними из перспективных полупроводников для практического применения в качестве материала анода являются оксиды переходных металлов. Одним из таких стабильных и дешевых материалов является оксид кобальта, обладающий, помимо прочего, узкой шириной запрещенной зоны.

Методы исследования. Теоретическое исследование было проведено методом теории функционала плотности (ТФП) в приближении обобщенных градиентов (GGA) с использованием нелокального обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [1]. Одной из наиболее удобных и функциональных программ для проведения квантово-химических расчетов является VienaAb-initioSimulationPackage (VASP) [2]. Данный программный комплекс позволяет рассчитывать электронную структуру и множество различных физико-химических параметров для периодических структур в рамках теории формализма функционала электронной плотности. Компьютерное решение квантово-химических расчетов в программе VASP включает итерационное решение уравнений Кона-Шэма. Также ищутся силы Хелмана-Фейнмана, действующие на атомы системы и напряжения в элементарных ячейках. Полная энергия оптимизируется относительно положения атомов в элементарных ячейках и суперячейках. Разбиение обратного пространства, полученного с помощью схемы Монхорста-Пака [3] для объемной структуры суперячейки, было выбрано в виде сетки $2 \times 2 \times 2$; предел по энергии (ENCUT) составил 550 эВ. В работе заряд ионов определяется методом Бадэра (Bader), в котором заряд на рассматриваемом ионе определяется количеством валентных электронов [4].

Эффекты сильных электронных корреляций d-электронов тетраэдрического кобальта учитывались путем использования эффективного кулоновского отталкивания на узле $U-J=3\text{eV}$ [5], когда корреляция d-электронов зависит только от одного эффективного параметра Хаббарда U . Значение эффективного параметра Хаббарда определяется энтальпией экспериментальной реакции окисления CoO в Co_3O_4 .

Моделирование переноса заряда на поверхности суперячеек наностержней N-допированной Co_3O_4 .

Обменная-корреляция описывалась функционалом PBE. Поправка Хаббарда $U-J=3\text{ эВ}$ была применена к d-электронам Co_{tet} , а также к атомам Co_{oct} . Спиновая поляризация осуществлялась магнитным упорядочением AAF, чередующимся на плоскостях Co_{tet} . Для зоны Бриллюэна была применена схема $4 \times 4 \times 2$ Монхорста-Пака. Набор базисных плоских волн имеет пороговую кинетическую энергию 550 эВ. Перераспределение заряда была проанализировано методом Бадэра, как это реализовано в работе Henkelman и соавт.[6]. Поверхность моделировалась 11-плоскостными плитами, оканчивающимися с обоих концов плоскостями (001) $\text{Co}_0.5$ с поверхностной ячейкой $a_0=a_0$ и вакуумным зазором $3a_0$.

Результаты исследования. Перераспределение электронного заряда по сравнению с недопированным Co_3O_4 локализуется на ближайшем к допанту Co-катионах. Что касается аниона кислорода, анион азота в Co_3O_4 менее отрицателен. Следовательно, Co-катионы становятся более положительными. Конфигурации с наименьшими значениями энергии связи демонстрируют относительно большой перенос заряда ($-0,05e$) из пар N_O-N_O 1NN к ближайшему Co_{tet} - Таблица 1 (N 1.1NN, Таблица 1 конф.2, Таблица 2 конф.1). Для конфигурации с самым сильным отталкиванием между N_O-N_O (N 2.1NN) наибольшее значение заряда $-0,07 e$ наблюдалось на Co_{oct} .

Небольшие различия ($<0,15\text{ эВ}$) в энергиях взаимодействия между различными пространственными расположениями показывают, что в Co_3O_4 кислород легко замещается азотом и при комнатной температуре могут распределяться в объеме оксида кобальта случайным образом. Отталкивающее взаимодействие ($<0,13\text{ эВ}$) между атомами допанта наблюдалось для большинства концентраций и конфигураций N_O в Co_3O_4 , за исключением 1NN. Все структуры с преобладающим взаимодействием 1NN последовательно демонстрируют энергетическую стабильность ($-0,02-0,03\text{ эВ}$), в отличие от других конфигураций. Связь между двумя ближайшими катионами NO облегчается интенсивной перезарядкой электронов ($0,05e$) с ближайшим Co_{tet} .

Таблица 1 – Электронное зарядовое перераспределение в Co_{tet} и Co_{oct} катионов в е, в отношении с чистым Co_3O_4

одионый N			N 1.1NN			N 1.2NN		
mult.	N	0.02	mult.	N	0.03	mult.	N	0.03
1	Co_{tet}	-0.02	1	Co_{oct}	-0.05	1	Co_{tet}	-0.02
3	Co_{oct}	-0.02	1	Co_{oct}	-0.02	1	Co_{oct}	-0.02
N 1.3NN			N 2.1NN			N 6.1NN		
mult.	N	0.02	mult.	N	0.03	mult.	N	0.02
2	Co_{oct}	-0.02	2	Co_{oct}	-0.02	1	Co_{tet}	-0.02
1	Co_{oct}	-0.02	0.5	Co_{oct}	-0.07	3	Co_{oct}	-0.02

Конф.1			Конф.2			Конф.3		
mult.	N	0.03	mult.	N	0.02	mult.	N	0.03
0	Co_{tet}		0.5	Co_{tet}	-0.06	1	Co_{tet}	-0.03
2	Co_{oct}	-0.03	1	Co_{oct}	-0.01	3	Co_{oct}	-0.03
0.5	Co_{oct}	-0.05	1	Co_{oct}	-0.03			
Конф.4								
mult.			N			0.03		
0.5			Co_{tet}			-0.06		
1			Co_{oct}			-0.04		
1			Co_{oct}			-0.02		

В зависимости от конкретной конфигурации высокое значение переноса заряда ($> 0,05e$) может показывать как атомы Co_{tet} , так и Co_{oct} . Проведенные расчеты создают прочную основу для дальнейшего моделирования OER на поверхности N-допированной Co_3O_4 .

Внедрение примеси реализовали путем замещения атомов кислорода в подповерхностной плоскости Co_2O_4 атомами азота. Концентрация примеси в подповерхностной плоскости была в пределах 12,5, 25, 50 и 100%. Такие высокие концентрации применялись для качественного выявления влияния примеси. Из – за V_{Co} в терминирующей плоскости $\text{Co}_{0.5}$ оставшийся Co_{tet} атом образует два типа неэквивалентных связей с атомами O в подповерхностной плоскости Co_2O_4 –длинные и короткие. Допирование с концентрацией 12,5% производилось путем замены атома кислорода для обоих типов этих Co_{tet} -O связей.

Для 25%-ной концентрации два атома азота были размещены на самом коротком расстоянии от атома Co_{oct} на терминирующей плоскости. 50% - ная концентрация была воспроизведена окружением одного атома Co_{oct} в подповерхностной плоскости. В этой конфигурации Co_{tet} из терминирующей плоскости также создает одну короткую и одну длинную связь Co-O. Причем 100%-ая концентрация N достигалась замещением всех атомов кислорода в подповерхностной плоскости Co_2O_4 . Более подробное описание допирования примесью азота поверхности (100) оксида кобальта приведено в нашем исследовании [7]. Схематический вид сверху периодически переводимой поверхностной ячейки $\text{Co}_{0.5}$ -терминированной (001) приведена на 1 рисунке.

Анализ перераспределения плотности заряда электронов по отношению к недопированной поверхности показал, что ионы азота, будучи менее отрицательными, чем ионы кислорода, в большинстве случаев делают ближайшие катионы Co менее положительно заряженными (таблица 4,5). В некоторых конфигурациях, однако без Co_{tet} - из 3-й плоскости в окрестности, ближайший к N ионов Co_{tet} - из терминирующей плоскости становится еще более положительным.

Перераспределение электронного заряда по сравнению с чистым Co_3O_4 локализуется на ближайших допантам Co-катионах. В случае аниона кислорода анион азота в оксиде кобальта теряет электронный заряд. Следовательно, у Co-катионов наблюдается избыток

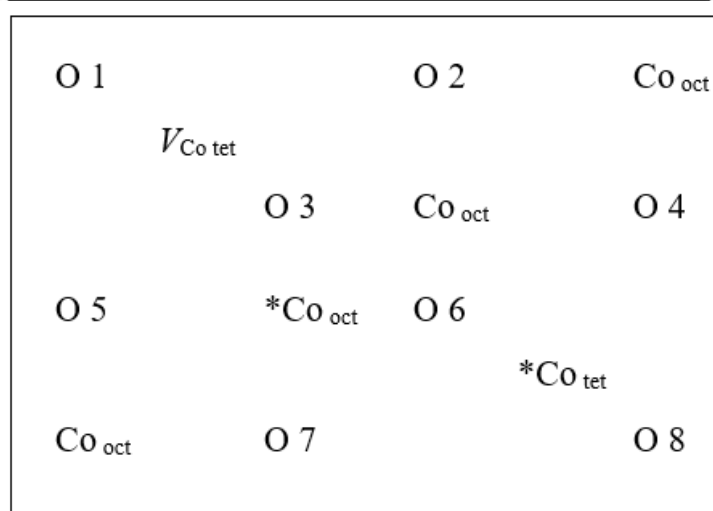


Рисунок 1 – Схематический вид сверху периодически переводимой поверхностной ячейки $\text{Co}_{0.5}$ -терминированной (001) Co_3O_4 . * - обозначает адсорбции сайтах - и Co_{tet} . * Co_{tet} -единственный атом в самой верхней плоскости. Наличие вакансии $V_{Co\ tet}$ в той же плоскости делает эту терминацию $\text{Co}_{0.5}$

отрицательного заряда. Показано, что в конфигурациях с наименьшими значениями энергии связи наблюдается относительно высокий перенос заряда ($-0,05\ e$) от пар $\text{N}_O\text{-N}_O$ ближайшего Co_{tet} . Определены зарядовые распределения на поверхности при внедрении примеси азота на 4 конфигурациях, отличающихся позицией внедрения допанта азота.

Максимально возможная концентрация в нашей модели делает все поверхностные, а также подповерхностные Co катионы менее положительными.

Таблица 2 – Энергия взаимодействия между атомами в подповерхностной $\text{Co}_2\text{O}_4\text{-xNx}$ плоскости

Концентрация N, %	$\text{N}_O\text{-N}_O$ взаимодействие, приходящееся на атом N, эВ
12.5(длин. $\text{N}_O\text{-Co}_{tet}$ связь)	0(reference)
12.5(корот. $\text{N}_O\text{-Co}_{tet}$ связь)	0.56
25(2 длин. $\text{N}_O\text{-Co}_{tet}$ связь)	0.24
25(2 корот. $\text{N}_O\text{-Co}_{tet}$ связь)	-0.34
50(4N в окружении Co_{oct})	-0.03
50(4N в окружении Co_{tet})	-0.12
100	-0.07

Замещение атомов NO в подповерхностной плоскости $\text{Co}_2\text{O}_4\text{-xNx}$ предсказывает взаимное притяжение для большинства испытанных концентраций допанта, включая всю подповерхностную плоскость Co_3N_4 на поверхности $\text{Co}_{0.5}$. Гораздо меньшие значения энергии притяжения для высоких концентраций N позволяют предположить, что атомы N могут создавать стабильные кластеры $2\text{N}_O\text{-4N}_O$.

Таблица 3 – Перераспределение заряда электронов Co катионов, ближайших к дефекту за счет допирования

Концентрация N, %	Co _{tet} (терминирующий слой), e	Co _{oct} (подповерхностный слой), e	Co _{tet} (3 rd plane), e
12.5(длин. N _O -Co _{tet} связь)	+0.10	-0.07	
12.5(корот. N _O -Co _{tet} связь)	-0.04	-0.06	+0.05
25(2 длин. N _O -Co _{tet} связь)	+0.06	-0.04(×2)	
25(2 корот. N _O -Co _{tet} связь)	-0.07	-0.02(×2), -0.04(×2)	-0.02(×2)
50(4N в окружении Co _{oct})	-0.10	-0.04(×2), -0.05, -0.04	
50(4N в окружении Co _{tet})	-0.06	-0.03(×2), -0.06(×2), -0.06(×2)	-0.02(×2)
100	-0.11	-0.04,-0.01,-0.13,-0.09	-0.05(×2)

Промежуточные соединения РВК - ОН, О и ООН-были расположены над двумя наиболее каталитически активными адсорбционными центрами – Co_{oct} и Co_{tet} на обеих терминирующих плоскостях. Отметим, что в настоящем исследовании рассматривалась только молекулярная адсорбция. В работе [5] был определен более предпочтительный диссоциативный режим адсорбции Н₂О на Со₃О₄ (001). Длину связи Со-О, равную 1,81 Å для ОН-фрагмента Н₂О из работы [5], можно сравнить с такой же связью Со-О для одного ОН (табл. 4). Конфигурационные различия сведены к минимуму, чтобы выявить энергетические различия. Однако для адсорбции ООН заметна конфигурационная разница: можно видеть, как изменяется длина связи О-О, а также связь водорода с одним или обоими атомами кислорода.

Таблица 4 – Энергии связи, рассчитанные по относительно Н₂О и Н₂, и свободные энергии Гиббса в эВ при U=0, 1.23 В и при U для максимального ΔGi. Значение избыточного потенциала выделено жирным шрифтом в V

поверхность	0% N									
пол. адс.	Co _{oct}					Co _{tet}				
шаг	DFT adsorption energy, eV	δG, eV	U= 0.0	U= 1.23	U= 1.77	DFT энергия адсорбций, eV	δG, eV	U= 0.0	U= 1.23	U= 1.96
ОН	0.71	1.11	1.11	0.12	0.65	0.96	1.36	1.36	0.13	0.60
О	2.84	1.77	2.88	0.42	0.65	2.61	1.29	2.65	0.19	1.27
ООН	3.05	0.63	3.51	0.18	1.79	2.50	0.31	2.96	0.73	2.92

O ₂ (g)		1.41	4.92	0.00	- 2.15		1.96	4.92	0.00	- 2.92
Пов.	12.5% N: 6									
пол. адс.	Co _{oct}					Co _{tet}				
шаг	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 2.07	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 2.19
ОН	0.01	0.41	0.41	- 0.82	- 1.66	0.20	0.60	0.60	- 0.63	- 1.59
О	2.16	1.79	2.20	- 0.26	- 1.94	1.68	1.12	1.72	- 0.74	- 2.66
ООН	2.39	0.65	2.85	- 0.84	- 3.35	2.27	1.01	2.73	- 0.96	- 3.84
O ₂ (g)		2.07	4.92	0.00	- 3.35		2.19	4.92	0.00	- 3.84
Пов.	12.5% N: 7									
пол. адс.	Co _{oct}					Co _{tet}				
шаг	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.76	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 2.21
ОН	0.80	1.20	1.20	- 0.03	- 0.56	0.46	0.86	0.86	- 0.37	- 1.35
О	2.92	1.76	2.96	0.50	- 0.56	1.88	1.06	1.92	- 0.54	- 2.50
ООН	3.22	0.71	3.68	- 0.01	- 1.60	3.68	2.21	4.14	0.45	- 2.50
O ₂ (g)		1.24	4.92	0.00	- 2.12		0.78	4.92	0.00	- 3.93
Пов.	25% N: 6,8									
пол. адс.	Co _{oct}					Co _{tet}				
шаг	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.68	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.85
ОН	1.17	1.57	1.57	0.34	- 0.10	0.64	1.04	1.04	- 0.19	- 0.81
О	3.21	1.68	3.25	0.79	- 0.10	2.13	1.13	2.17	- 0.29	- 1.54
ООН	3.76	0.97	4.22	0.53	- 0.81	3.56	1.85	4.02	0.33	- 1.54

O ₂ (g)		0.70	4.92	0.00	⁻ 1.78		0.90	4.92	0.00	⁻ 2.50
Пов.	25% N: 2,7									
пол. адс.	Co _{oct}					Co _{tet}				
шаг	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 2.03	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.95
ОН	0.07	0.47	0.47	⁻ 0.76	⁻ 1.57	⁻ 0.44	⁻ 0.04	⁻ 0.04	⁻ 1.27	⁻ 1.99
О	2.46	2.03	2.50	0.04	⁻ 1.57	1.38	1.46	1.42	⁻ 1.04	⁻ 2.47
ООН	2.66	0.62	3.12	⁻ 0.57	⁻ 2.98	2.51	1.55	2.97	⁻ 0.72	⁻ 2.87
O ₂ (g)		1.80	4.92	0.00	⁻ 3.21		1.95	4.92	0.00	⁻ 2.87
Пов.	50% N: 3,5-7									
пол. адс.	Co _{oct}					Co _{tet}				
шаг	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.61	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.63
ОН	1.13	1.53	1.53	0.30	⁻ 0.08	0.63	1.03	1.03	⁻ 0.20	⁻ 0.60
О	3.10	1.61	3.14	0.68	⁻ 0.08	1.79	0.80	1.83	⁻ 0.63	⁻ 1.43
ООН	3.29	0.61	3.75	0.06	⁻ 1.08	2.83	1.46	3.29	⁻ 0.40	⁻ 1.59
O ₂ (g)		1.17	4.92	0.00	-1.51		1.63	4.92	0.00	-1.59
Пов.	50% N: 2,6-8									
пол. адс.	Co _{oct}					Co _{tet}				
шаг	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.95	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.77
ОН	1.13	1.53	1.53	0.30	⁻ 0.40	0.69	1.09	1.09	⁻ 0.14	⁻ 0.68
О	3.43	1.94	3.47	1.01	⁻ 0.40	2.37	1.33	2.41	⁻ 0.05	⁻ 1.12
ООН	3.69	0.68	4.15	0.46	⁻ 1.66	3.72	1.77	4.18	0.49	⁻ 1.12

O ₂ (g)		0.77	4.92	0.00	- 2.83		0.74	4.92	0.00	- 2.14
Пов.	100% N: 1-8									
адс. пол.	Co _{oct}					Co _{tet}				
шаг	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 1.81	DFT энер. адсорб., eV	δG, eV	U= 0.00	U= 1.23	U= 2.10
ОН	1.41	1.81	1.81	0.58	0.00	1.29	1.69	1.69	0.46	- 0.41
О	3.04	1.28	3.08	0.62	- 0.53	2.17	0.52	2.21	- 0.25	- 2.00
ООН	3.58	0.96	4.04	0.35	- 1.38	3.85	2.10	4.31	0.62	- 2.00
O ₂ (g)		0.88	4.92	0.00	- 2.30		0.61	4.92	0.00	- 3.49

Сильная корреляция между ΔE_{OON*} и ΔE_{ON*} была обнаружена в исследовании [7] для РВК на многих оксидах, разница между двумя энергиями составляет 3,20 эВ. Для идеального катализатора эта разница должна составлять 2,44 эВ. Эти два значения служат опорными линиями для полученных данных.

Закключение. Проведенные квантово-механические расчеты каталитических свойств поверхностей Co₃O₄ на атомарном уровне позволило на основе полученных результатов исследований сформулировать следующие выводы:

Разработанная суперячейкананостержней N-допированной Co₃O₄ относительно зарядового перераспределения показала различные свойства в зависимости от конфигурации.

Перераспределение электронного заряда по сравнению с чистым Co₃O₄ локализуется на ближайших допантам Со-катионах. В случае аниона кислорода анион азота в оксиде кобальта теряет электронный заряд. Следовательно, у Со-катионов наблюдается избыток отрицательного заряда. Показано, что в конфигурациях с наименьшими значениями энергии связи наблюдается относительно высокий перенос заряда (-0,05 e) от пар N_O-N_O до ближайшего Co_{tet}. Определены зарядовые распределения на поверхности при внедрении примеси азота на 4 конфигурациях, отличающихся позицией внедрения допанта азота.

Замещение атомов NO в подповерхностной плоскости Co₂O₄-xN_x предсказывает взаимное притяжение для большинства испытанных концентраций допанта, включая всю подповерхностную плоскость Co₃N₄ на поверхности Со0.5. Гораздо меньшие значения энергии притяжения для высоких концентраций N позволяют предположить, что атомы N могут создавать стабильные кластеры 2N_o-4N_o. Несмотря на отталкивание между двумя атомами N_o, расположенными на расстоянии длинной связи от Co_{tet}, четыре атома N_o, окружающие Co_{tet}, создают стабильный кластер (-0,12 эВ/ на N_o). Четыре N_o атома, расположенные вокруг катионов Со явно впользу Cotet в плоскости прекращения за Соост в подповерхностном слое. No активно взаимодействует не только с поверхностными, но и с подповерхностными катионами Со. Он также активно обменивается зарядом электрона с ближайшим катионом Со из третьей плоскости. Анализ зарядового распределения Бадера показал, что для большинства концентраций и конфигураций поверхностные катионы Со становятся менее положительными, что делает N-допированную поверхность Co₃O₄ более каталитически активной для РВК.

Наиболее высокие значения перенапряжения для N-допированной поверхности составляют ~ 1 В, что делает реакцию РВК на этой поверхности Co_3O_4 (001) возможной при оптимальном значении концентрации примеси и перспективной для повышения эффективности расщепления воды. Для РВК на 25% N_O (2,7) концентрации над поверхностью Co_{oct} явно наблюдалось снижение перенапряжения на 0,38 В по сравнению с недопированной поверхностью.

Список литературы

- 1 Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. – 1996. – Т. 54. – № 16. – P. 11169–11186.
- 2 Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. – 1996. – Т. 54. – P. 11169–11186.
- 3 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. – P. 5188–5192.
- 4 Bader R.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. - Oxford University Press, Oxford, 1990. – 458 p.
- 5 Dudarev S., Botton G., Savrasov S., Humphreys C., Sutton A. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study // Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys. – 1998. – Т. 57. – № 3. – P. 1505–1509.
- 6 Henkelman G., Arnaldsson A., Jonsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density // Comput. Mater. Sci. – 2006. – V. 36. – № 3. – P. 354–360.
- 7 Kaptagay G., Mastrikov Yu., Kotomin E. First-principles modeling of N-doped Co_3O_4 . Scopus // Latvian journal of physics and technical sciences. – 2018. – Т. 5. – P. 36–42.

Г. Каптагай, Г. Достан, А. Айдарбекова

Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Азотпен қоспалағандағы сутегін өндіру үшін кобальт шпинелінің энергетикалық сипаттамалары

Аннотация. Эксперименттік нәтижелер оттегінің бөліну реакциясы (ОБР) үшін Co_3O_4 каталитикалық белсенділігін азотпен қоспау арқылы жақсартуға болатындығын көрсетті. Азот қоспасынан пайда болатын пластинаның каталитикалық қасиеттерінің өзгеру әсері талқыланды және қосымша потенциалдар Гиббс еркін энергиясы азот енгізілген бет үшін есептелді. Мақалада Хаббард-U жуықтауымен және статистикалық термодинамикамен біріктірілген тығыздық функционалы (ТФП) теориясы аясында Co_3O_4 (100) азотпен қоспаланған пластинадағы судың адсорбциясының теориялық зерттеу нәтижелері келтірілген. ОБР Co_3O_4 , қоспаланған N бетінде алдынала модельдеуі іске асырылды, допант қоспасының әртүрлі концентрациясын және оның Co_{oct} , Co_{tet} адсорбция орындарының айналасында кеңістіктік таралуы берілген. Асқын кернеу N қоспаланған Co_3O_4 (100) бетінің жеті конфигурациясындағы адсорбцияның екі позициясы үшін есептелген. N қоспаланған бет үшін ең үлкен есептелген асқын кернеу мәні 1 В құрайды.

Түйін сөздер: Co_3O_4 , кобальт шпинелі, қоспа, концентрация, DFT+U есептеулер, Бадэр зарядтары.

G. Kaptagay, G. Dostan, A. Aidarbekova

Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan

Energetical characteristics of nitrogen-doped cobalt oxide for hydrogen production

Abstract. The article presents the results of a theoretical study of water adsorption on a nitrogen-doped Co_3O_4 (100) plate within the framework of the density functional theory (DFT) combined with the Hubbard-U approximation and statistical thermodynamics. Experimental results show that the catalytic activity of Co_3O_4 for the oxygen evolution reaction (OER) can be improved by doping with nitrogen. The article discusses the effects of changes in the catalytic properties of the plate arising due to nitrogen admixture. The authors have calculated excess potentials based on the Gibbs free energy scheme on a nitrogen-doped surface. The authors present a preliminary simulation of OER on an N-doped Co_3O_4 surface with different concentrations of dopant and its spatial distribution around the Co_{oct} and Co_{tet} adsorption sites. The overvoltage was calculated for two adsorption sites on seven types of N-doped Co_3O_4 surfaces. The highest calculated overvoltage value for a surface doped with N is ~ 1 V.

Keywords: Co_3O_4 , spinel oxide, dopant, concentration, DFT+U calculation, Bader charges.

References

- 1 Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, 16(54), 11169–11186 (1996).

- 2 Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, 54, 11169-11186 (1996).
- 3 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B, 13, 5188-5192 (1976).
- 4 Bader R.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory (Oxford: Oxford University Press, 1990, 458 p.).
- 5 Dudarev S., Botton G., Savrasov S., Humphreys C., Sutton A. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study, Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys, 3(57), 1505-1509 (1998).
- 6 Henkelman G., Arnaldsson A., Jonsson H. A fast and robust algorithm for Baderdecomposition of charge density, Comput. Mater. Sci., 3(36), 354-360 (2006).
- 7 Kaptagay G., Mastrikov Yu., Kotomin E. First-principles modeling of N-doped Co_3O_4 . Scopus, Latvian journal of physics and technical sciences, 5, 36-42 (2018).

Сведения об авторах:

Каптагай Г.А. - **основной автор**, PhD, и.о.ассоц. профессора, кафедры физики КазНацЖенПУ, Алматы, Казахстан.

Достан Г.Б. - магистрант 1 курса специальности «7М01502-Физика», КазНацЖенПУ, Алматы, Казахстан.

Айдарбекова А.А. - магистр физики, старший преподаватель кафедры физики КазНацЖенПУ, Алматы, Казахстан.

Kaptagay G.A. - **The main author**, Ph.D, Acting Associate Professor of Physics Department, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan.

Dostan G.B. - The 1st year Master's degree student in Physics, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan.

Aidarbekova A.A. - Master of Physics, Senior Lecturer of Physics Department, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan.