

基于 TM-N-C 配位关系调控选择性吸附 O₂/N₂ 的机理研究



金璐雅, 王道淼, 刘美玲, 陈明伟*

江西理工大学材料冶金化学学部, 江西赣州 341000

摘要: 化石燃料的大量燃烧, 造成环境污染日益严重。燃料电池作为新型能量转化装置, 涉及氧电催化反应, 但这些反应过程复杂, 过电位高, 需要寻找合适的催化剂, 促进反应顺利进行。氧还原反应 (ORR) 和氮还原反应 (NRR) 的反应物 O₂、N₂ 都来自空气, 生成物 H₂O、NH₃ 是重要的化学资源。本文通过计算研究石墨烯分别锚定 13 种非贵过渡金属 (TM) 在不同 N 浓度掺杂情况下, 对 O₂/N₂ 的选择性吸附, 得出结论: 单空位和双空位结构中, N 含量越高, 基底稳定性越好, 且双空位的稳定性比单空位好。重点研究了稳定性最好的 ZrN₄ 催化基底, 通过穆丽肯电荷分布以及分波态密度 (PDOS), 发现其电荷对称分布, 电子转移明显。进一步分析基底吸附 O₂ 和 H₂O 的变形态密度, 得出该催化基底吸附与脱附能力优良。除 CuN₀C₄、ZnN₀C₄、CdN₄C₀、CdN₂C_{2-o}、ZnN₂C₁ 基底外, 其余结构具有适度的反应物 O₂ 吸附能力及产物 H₂O 脱附能力, 是酸性环境 ORR 催化剂的潜在来源。

关键词: 石墨烯; 氧还原反应; 氮还原反应; 密度泛函理论; 单原子掺杂

DOI: [10.57237/j.mater.2022.02.004](https://doi.org/10.57237/j.mater.2022.02.004)

Mechanism of Selective Adsorption of O₂ / N₂ Based on TM-N-C Coordination Relationship

Jin Luya, Wang Daomiao, Liu Meiling, Chen Mingwei*

Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China

Abstract: The burning of fossil fuels has caused increasingly serious environmental pollution. As a new energy conversion device, fuel cell involves oxygen electrocatalytic reaction, but these reaction processes are complicated and high overpotential, so it is necessary to find suitable catalyst to promote the smooth reaction. The reactants O₂ and N₂ of oxygen reduction reaction (ORR) and nitrogen reduction reaction (NRR) all come from air, while the products H₂O and NH₃ are important chemical resources. In this paper, the selective adsorption of O₂/N₂ by 13 kinds of non-expensive transition metals (TM) anchored by graphene under different N concentration doping conditions was studied by calculation. It was concluded that the higher the content of N in single-vacancy and double-vacancy structures, the better the stability of the substrate, and the stability of the double-vacancy structure is better than that of the single vacancy. The ZrN₄ catalytic substrate with the best stability was mainly studied. Through the Mulliken charge distribution and partial wave density of state (PDOS), it was found that its charge distribution was symmetrical and the electron transfer was obvious. Further analysis of the deformed state density of the substrate adsorbing O₂ and H₂O shows that the catalytic substrate has excellent adsorption and desorption capacity. Except CuN₀C₄, ZnN₀C₄, CdN₄C₀, CdN₂C_{2-o} and

*通信作者: 陈明伟, 1376530603@qq.com

ZnN₂C₁ substrates, the other structures have moderate adsorption capacity of reactant O₂ and desorption capacity of product H₂O, which are potential sources of ORR catalysts in acidic environment.

Keywords: Graphene; Oxygen Reduction Reaction; Nitrogen Reduction Reaction; Density Functional Theory; Single-Atom Doping

1 引言

1.1 研究背景及意义

随着社会的进步以及人们生活水平的提高, 人类对能源的使用需求量越来越大。人口数量持续增长, 环境能源问题已迫在眉睫。而绝大部分能源都来自于化石燃料的燃烧。化石燃料燃烧产生大量含碳、含氮和含硫等废气, 一方面废气排放带走大量热能, 造成能源浪费; 另一方面有毒废气, 如 CO、NO_x、SO₂ 会引起严重的环境问题, 即使是无毒废气, 如 CO₂ 也会加剧温室效应。再者, 传统化石燃料属于不可再生资源, 资源的日益枯竭必将导致人类社会面临日益凸显的能源危机。因此, 人类社会亟需开发新能源, 缓解日益严重的能源危机和环境问题[1]。

能源危机和环境污染是全世界人民共同面对的问题, 实现人类的可持续发展, 迫切需要发现高效和强大的电化学能量转换和存储系统/设备。能源充足以及生存环境健康是一个国家或者社会可持续发展的重要支柱, 是经济发展、国家安宁和人民健康生活的基本保障。为解决能源危机与环境污染等问题, 建立环境可持续发展能源循环体系赢得了很多人的关注。

在这种情况下, 党中央和国务院已经把碳达峰、碳中和等减排工作摆在前所未有的突出位置。为了响应国家绿色环保的理念号召, 寻找可持续发展的绿色能源, 以及研究出一种无污染、绿色健康的能源转化和储存利用的方法是我们现在的首要任务。

1.2 氧还原反应 (ORR) 和氮还原反应 (NRR)

燃料电池、金属空气电池与普通的石油等化石燃烧相比, 具有能量转换效率高、功率密度高以及排放低的优点, 对清洁和可再生能源技术起着重要作用[2-8], 但是阴极动力学缓慢的氧还原反应 (ORR), 会直接降低设备的效率和影响它的普适性, 是阻碍其发

展的重要因素[9-13]。电化学催化还原技术的核心是清洁能源的转化和存储, 可以将风能、电能、和水能等可再生能源产生的电能与化学能之间发生高效转化。想要实现能源的可持续发展以及能源的高效转化, 我们必须利用好电化学催化这门技术[14, 15]。

ORR 可以将空气中的氧气 (O₂) 转化成水 (H₂O)。燃料电池无法商业化的主要阻碍就是燃料电池阴极 ORR 缓慢的动力学[16-22], 所以选择一个合适的催化剂促进反应的发生尤为重要, 从而促使燃料电池可以广泛应用于社会, 淘汰污染环境的化石燃料, 节约能源的同时还可以保护环境。已有实验中证明, 贵金属铂 (Pt) 对可以降低 ORR 的过电位, 在性能上是一种较好的 ORR 的催化剂。但是 Pt 的成本高, 价格昂贵, 不适宜广泛使用在燃料电池的催化领域, 以至于不能广泛在实际生活中生产应用[23]。如果无法将稀有昂贵的贵金属催化剂替代为其他低成本、储量丰富、能效好的催化剂, 想要可再生能源装置的大规模应用将面临无数困难。探索廉价、高效又稳定的电化学催化剂替代品具有特别重要的意义。

NH₃ 作为世界上产量最大的化学品之一, 对全球经济发展起着重要的促进作用, 同时被认为是未来存储氢的重要替代燃料[24, 25]。目前, 全球 NH₃ 主要生产来源是传统的哈伯合成氨工艺, 该工艺在高温、高压条件下进行, 利用铁基催化剂将高纯度的氮气 (N₂) 和氢气 (H₂) 转化为 NH₃。哈伯法合成 NH₃ 工艺的能耗高, 整个反应过程的能耗达到世界年能耗总量的 1~2%, 需要的反应原料高纯度 H₂ 也不易获得, H₂ 来源于化石燃料的天然气重整, 且对环境的污染严重。使用的高纯氢来源于化石燃料的天然气重整, 每年的 CO₂ 排放量高达 4.5 亿吨。因此, 寻找一种绿色环保、低能耗的合成氨方法对国民经济的可持续性发展具有重要意义。N₂ 在水溶液中的溶解度低, 这极大降低了电催化剂表面的 N₂ 和 H₂O 的反应机率。人们对用 NRR 来制备 NH₃ 抱有极大的期待, NRR 可以将空气中的氮

气 (N₂) 转化成氨 (NH₃), 但 NRR 的反应过程复杂, 且没有寻找到合适的催化剂来降低它的过电位。

在 ORR 和 NRR 整个电化学催化过程中, 涉及相当复杂的反应途径和缓慢的动力学, 选择合适的电催化剂对催化活性、耐久性、产品选择性和实际成本具有决定性作用[26]。因为 ORR 的反应物是 O₂, NRR 的反应物是 N₂, 所以 ORR 和 NRR 的最经济、便捷、安全的反应物来源于空气, 其中空气中的少量 H₂O 和 CO₂ 都可以溶于水, 所以立足 TM-N-C 配位关系调控 N₂ 和 O₂ 选择性吸附研究, 为筛选潜在 ORR 和 NRR 催化剂提供指导。

1.3 石墨烯结构

石墨烯最为碳基材料里的优秀代表, 被广泛应用在电催化化学领域[27, 28]。石墨烯能忍耐强酸、强碱等恶劣的环境, 具有极好的热稳定性和化学稳定性, 它的熔点可高达 3850 °C。石墨烯的形状呈片状, 所以它的导电性能比碳黑更佳, 且具有极高的载流子迁移率和热导率, 更易使用在电催化领域。石墨烯还具有大的比表面积, 强的电子转移能力, 而且其结构和表面性质容易调整, 是开发新型电催化剂的理想材料[29]。

1.4 单原子催化剂

如今将不同的单个金属原子锚定在各种底物上, 组成的单原子催化剂 (SAC) 已经成为电化学催化领域的研究热点[30-33]。因为 SAC 是一种将单个的金属原子固定在不同基质上的催化剂, 所以它具有易分离回收且多相催化剂容易固定, 原子利用率高等优点, 而且这种催化剂的活性中心高度均匀, 它的配位环境可调, 是均相催化剂。SAC 具有急剧增大的表面自由能、不饱和配位环境、量子尺寸效应以及金属-载体的相互作用的特有的结构特点, 从而表现出了与传统的纳米催化剂不同的活性、选择性以及稳定性的特点, 这加深了人们对 SAC 在电催化领域的关注。

金属过渡金属原子 (TM) 存在 d 轨道电子或者空的 d 轨道, 在化学反应中可以提供空轨道充当亲电体, 或者可以提供孤对电子作为亲核体, 能形成中间产物, 从而降低反应活化能, 有利于促进反应的进行, 因此 TM 在 SAC 电催化应用非常广泛[34, 35]。

SAC 的研究同样也为开发 ORR、NRR 等电催化剂, 提供了充足的候选者。近些年来, TM 被负载到不同载体上, 已经有理论计算证实这种催化剂构型能有效应用与化学电催化中, 然而大部分 TM 催化剂的

催化性能还没有得到计算, 还需要具体的计算研究来进一步验证。为了获得高活性的 SAC, 选择合适的基底对于锚定在其上的 TM 和建立强的金属-载体相互作用至关重要。利用不同原子掺杂石墨烯, 对催化剂基底吸附能的影响已经被计算研究了[36]。具体地说, N 掺杂石墨烯材料是一种很有前途的支撑基底[37-43], 通过形成 TM-N-C 来锚定金属原子, 有助于形成更好的原子稳定性和高性能的催化活性[44-46]。近年来, 石墨烯负载的 SAC 得到了广泛的研究。N 和 TM 的进一步掺杂, 使它们拥有独特的结构、电子、键与键的相互作用。C 和 N 掺杂与 TM 之间的特征共价化学键确保了催化剂基体稳定性[47]。在石墨烯的空位上负载 TM, 不仅增加了稳定性, 而且可以促进增强反应动力学。

1.5 本文研究内容

本文通过密度泛函理论 (DFT), 对非贵过渡金属 TM 锚定的不同 N 浓度掺杂的石墨烯为基底的催化剂, 对 ORR 和 NRR 的影响展开了系统地计算研究。本文使用的 TM 集中在第四周期和第五周期, 其中放射性元素 Tc、贵金属 Ru~Ag 和稀土元素 Sc/Y 不在研究范围, 包括钛 (Ti)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、锆 (Zr)、铌 (Nb)、钼 (Mo)。通过形成能 (E_f)、结合能 (E_b)、电荷分布以及分波态密度 (PDOS) 分析了不同 N 浓度和 TM 掺杂对稳定性的影响规律并筛选出高稳定的构型。接着构建不同吸附模式下的吸附模型, 再进一步优化吸附结构, 基于对吸附前后体系电子能带结构和电子转移以及得失情况的吸附研究, 选取能量最低的吸附模型, 发掘不同 TM 以及不同 N 浓度对吸附能的调控机制, 并提出潜在的 ORR 和 NRR 催化剂构型。

2 计算

2.1 模型结构

本文首先, 构建了一层周期性为 5×5×1 的单层石墨烯超级单体, 并用 30 Å 的真空层进行分离, 以避免周期性的相互作用。在原始的 5×5 石墨烯的中间位置分别挖去一个碳原子 (C) 和两个 C, 形成单空位和双空位的结构, 产生的空位用来分别容纳 13 种 TM。其中基底构型依据不同 N 浓度掺杂、单空位、双空位和不同过渡金属, 需要讨论不同基底的构型。在单空位

结构中,空位边上一圈三个C分别用氮原子(N)代替其中一个、两个、三个或者不代替。在双空位结构中,空位边上突出的四个C分别用N替换其中一个、两个、三个、四个或者不替换。其中,用两个N替换是会出现三种不一样的构型:六元环(hexatomic ring)、

对位(opposite sides)以及五元环(pentatomic ring)。这里用“-h”表示六元环,“-o”表示对位,“-p”表示五元环。共构成11种N掺杂石墨烯锚定非贵金属TM的基底催化剂构型,如图1。每种构型中分别使用13种TM,故共有143种催化基底。

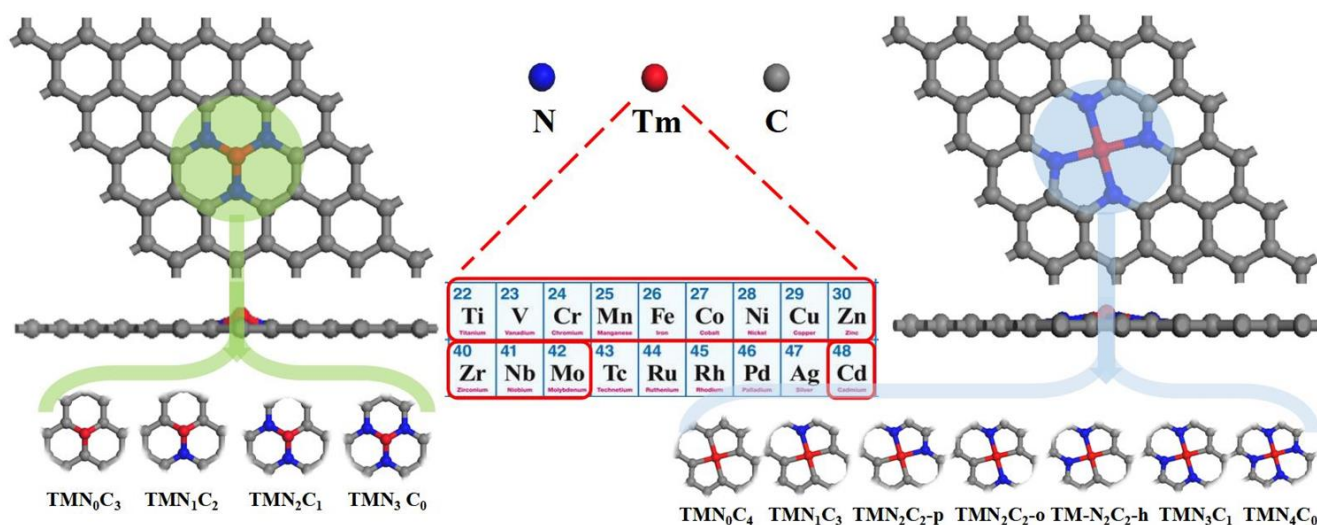


图1 TM-N-C配位的催化基底模型

Figure 1 Catalytic substrate model of TM-N-C coordination

2.2 计算参数

本文所有自旋自由DFT计算主要基于Materials Studio的DMol³模块。使用Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函的广义梯度近似(GGA)来描述。Perdew, Burke和Ernzerhof泛函被用于交换和相关计算。本文采用具有双数值加极化(DNP)基组的DFT半核赝势法对TM进行了相应的校正[48]。为了加速能量的收敛,选择全局轨道截止质量良好,轨道值设置为0.002 Ha。采用Mulliken电荷填充和Monkhorst-Pack方法来表示电荷转移。我们选择了Grimme的方法来探索TM锚定不同浓度N掺杂的石墨烯催化剂基底和气体分子之间的相互作用,它具有很高的范德华校正精度。在几何优化过程中,位移、能量和力的收敛公差分别为0.005 Å、 1×10^{-5} Ha和0.002 Ha/Å[49]。采用Monkhorst-Pack方法,其中Grid参数设置为 $5 \times 5 \times 1$ 的密集k点进行电子能计算。利用Hirshfeld电荷布局的方法,研究分析了不同催化基底中的电荷转移[50]。使用类似导体屏蔽模型(COSMO)来模拟实际的水溶剂环境,介电常数为78.54[51]。

2.3 计算内容

1) 形成能(E_f)和结合能(E_b)

对于不同N浓度配位单过渡金属掺杂石墨烯形成的双空位催化剂模型,其 E_f 和 E_b 计算公式如(1)和(2):

$$E_f = E_{\text{TM-N}_X\text{-C}_4\text{-X-Gra}} + (2+X)E_C - (E_{\text{TM}} + XE_N + E_{\text{Gra}}) \quad (1)$$

$$E_b = E_{\text{N}_X\text{-C}_4\text{-X-Gra}} + E_{\text{TM}} - E_{\text{TM-N}_X\text{-C}_4\text{-X-Gra}} \quad (2)$$

其中 $E_{\text{TM-N}_X\text{-C}_4\text{-X-Gra}}$ 、 $E_{\text{N}_X\text{-C}_4\text{-X-Gra}}$ 和 E_{Gra} 分别代表双空位型单原子催化剂TM-N_X-C₄-X-Gra、缺过渡金属的催化剂模型N_X-C₄-X-Gra和石墨烯Gra的体系能量, E_C 、 E_{TM} 、 E_N 分别代表单原子C、TM、N的能量。当 $E_f < 0$ eV时,说明该结构稳定。比较金属内聚能(E_{coh})与 E_b 的大小关系,如果 $E_b > E_{\text{coh}}$,则说明金属不容易聚集成团簇,进而证明该催化剂构型是稳定的。

对于不同N浓度配位单过渡金属掺杂石墨烯形成的单空位催化剂模型,其 E_f 和 E_b 分别计算公式(3)和(4):

$$E_f = E_{\text{TM-N}_X\text{-C}_3\text{-X-Gra}} + (1+X)E_C - (E_{\text{TM}} + XE_N + E_{\text{Gra}}) \quad (3)$$

$$E_b = E_{\text{N}_X\text{-C}_3\text{-X-Gra}} + E_{\text{TM}} - E_{\text{TM-N}_X\text{-C}_3\text{-X-Gra}} \quad (4)$$

其中 $E_{\text{TM-N}_X\text{-C}_{3-X}\text{-Gra}}$ 和 $E_{\text{N}_X\text{-C}_{3-X}\text{-Gra}}$ 分别代表单空位型单原子催化剂 $\text{TM-N}_X\text{-C}_{3-X}\text{-Gra}$ 和缺少过渡金属的催化剂模型 $\text{N}_X\text{-C}_{3-X}\text{-Gra}$ 体系能量。

2) 吸附能 (ΔE)

催化剂基底对于 O₂ 和 N₂ 的吸附能如公式(5)和(6)所示：

$$\Delta E_{*O_2} = E_{*O_2@sub} - E_{sub} - E_{O_2} \quad (5)$$

$$\Delta E_{*N_2} = E_{*N_2@sub} - E_{sub} - E_{N_2} \quad (6)$$

其中 $\Delta E_{*O_2@sub}$ 是指催化剂吸附 O₂ 的体系总能量, E_{O_2} 是指单个 O₂ 分子的能量, sub 为催化剂基底模型, 模型分为单空位和双空位, 分别记为 $\text{TM-N}_X\text{-C}_{3-X}\text{-Gra}$ 和 $\text{TM-N}_X\text{-C}_{4-X}\text{-Gra}$ 。 $\Delta E_{*N_2@sub}$ 是指催化剂吸附 N₂ 的体系总能量, E_{N_2} 是指单个 N₂ 分子的能量。

比较同一基底, 对 O₂ 和对 N₂ 的吸附能大小, 当 O₂ 吸附能等于或近似等于 N₂ 吸附能, 意味着以空气为气源会存在 O₂ 和 N₂ 共吸附情况, 后续则有 ORR 和 NRR 混杂共存, 彼此干扰; 该情况既不适合 NRR 也不适合 ORR, 舍去;

当 $E_{*O_2} < \Delta E_{*N_2}$, 也即 O₂ 吸附能力 > N₂ 吸附能力时, 说明催化剂会优先吸附氧气; ΔE_{*O_2} 越小于 ΔE_{*N_2} , 则选择性吸附 O₂ 的能力越强; 因考虑催化剂循环性, 产物须较容易脱附或者不吸附; ORR 反应产物为 H₂O, 所以进一步探究 H₂O 的吸附能, 根据公式(7); 若 $\Delta E_{*O_2} < \Delta E_{*H_2O}$, 也即 H₂O 的吸附能力 < O₂ 吸附能力, 若当 $\Delta E_{*H_2O} < 0$, 则产物不会自发脱附, 但易于强吸附的反应物挤占吸附位点导致脱附; 若当 $\Delta E_{*H_2O} > 0$, 则产物有自发脱附的趋势; 两种情况都表明满足 $\Delta E_{*O_2} < \Delta E_{*H_2O}$, 该催化剂适合用于 ORR; 反之不满足 $\Delta E_{*O_2} < \Delta E_{*H_2O}$, 则不适合做 ORR, 应舍去。

$$\Delta E_{*H_2O} = E_{*H_2O@sub} - E_{sub} - E_{H_2O} \quad (7)$$

其中 $\Delta E_{*H_2O@sub}$ 指催化剂吸附 H₂O 的体系总能量, E_{H_2O} 指单个 H₂O 分子的能量。

当 $\Delta E_{*O_2} > \Delta E_{*N_2}$, 也即 O₂ 吸附能力 < N₂ 吸附能力时, 因 NRR 反应产物为 NH₃, 所以进一步探究 NH₃ 的吸附能, 根据公式(8); 若 $\Delta E_{*N_2} < \Delta E_{*NH_3}$, 也即 NH₃ 的吸附能力 < N₂ 吸附能力, 则该催化剂能循环 NRR 反应, 也即能适合用于 NRR; 反之 $\Delta E_{*N_2} > \Delta E_{*NH_3}$, 表明活性位点吸附产物 NH₃ 能力太强, 即催化剂活性位点被产物 NH₃ 钝化, 无法循环应舍去。

$$\Delta E_{*NH_3} = E_{*NH_3@sub} - E_{sub} - E_{NH_3} \quad (8)$$

其中 $E_{*NH_3@sub}$ 指催化剂吸附 NH₃ 的体系总能量, E_{NH_3} 指单个 NH₃ 分子的能量。

3 结果与讨论

3.1 基底稳定性

所有的结构优化后都没有出现散架的情况, 基底结构依旧平稳, TM 与周围原子形成化学键, 有相互作用, 且金属位点略微突出, 更有利于反应物的吸附, 更有利于催化反应的进行。理论上 E_f 的值越负, 基底的稳定性越强。对比分析了所有 TM-N-C 结构中, 单空位和双空位不同 N 含量对稳定性的影响, 如图 2 所示。不管是单空位还是双空位结构, 随着 N 含量的升高, E_f 越小, 基底越稳定, 且双空位基底比单空位基底的稳定性更强。

Ti-N-C 和 Zr-N-C 结构的 E_f 都为负值, 且 E_b 都大于 E_{coh} , 不同 N 浓度下基底结构都稳定。Fe-N-C、Co-N-C、V-N-C 结构除了在双空位未掺杂 N 原子的结构中 E_f 为正值, 其余情况皆为负值。剩下结构中, 除了 Ni-N-C 的单空位和双空位 0N 配位结构, Nb-N-C 的双空位 2N 配位六元环结构, Mo-N-C 的双空位 2N 配位六元环和 0N 配位结构, Cu-N-C 的双空位和单空位的 0N、1N 和 2N 的对位结构, Cr-N-C 的双空位 0N、1N 和单空位的 0N、1N 和 2N 的结构, 以及 Mn-N-C 的双空位和单空位的 0N 和 1N 结构中的 E_f 为正值, 其余情况皆为负值。且 Zn-N-C 和 Cd-N-C 的所有结构 E_f 值皆为正值。上述结构的 E_f 为正值, 且数值不大, 所以其基底稳定性还需进一步验证。

依据实验可知, Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo 和 Cd 的 E_{coh} 值分别是 4.28 eV、4.39 eV、4.44 eV、3.49 eV、1.35 eV、4.85 eV、5.31 eV、4.10 eV、2.92 eV、6.25 eV、7.57 eV、6.82 eV 和 1.16 eV [52]。结合 E_b 值分析来看, 若 E_b 值大于其 E_{coh} , 则该基底中不易形成金属团簇, 即结构稳定。在 TM 为 Fe、Co、Ni、Cu、Ti、V、Cr、Mn 和 Zr 的结构中, 所有的 E_b 值皆大于其 E_{coh} , 可以说明这些结构稳定。除 Zn-N-C 单空位 1N 掺杂结构, Nb-N-C 双空位 2N 六元环掺杂结构, Mo-N-C 单空位所有 N 原子掺杂结构以及双空位的 2N 六元环掺杂和 4N 掺杂结构, Cd-N-C 的单空位 0N、1N 掺杂和双空位的 2N 六元环掺杂外, 其他剩余结构的 E_b 值都大于其 E_{coh} 。可以发现, 在 Nb、Mo、Cd 的双空位结构中, 所有的 2N 掺杂六元环 E_b 值都小于其 E_{coh} ,

结构都不稳定。在同一 N 浓度的情况下进行比较, 分别掺杂有 Ti 和 Zr 的基底比掺杂其他 TM 的基底稳定性高。

在这些基底结构中双空位结构中的 ZrN_4C_0 最为稳定, 故本文对 ZrN_4C_0 结构进行重点分析。

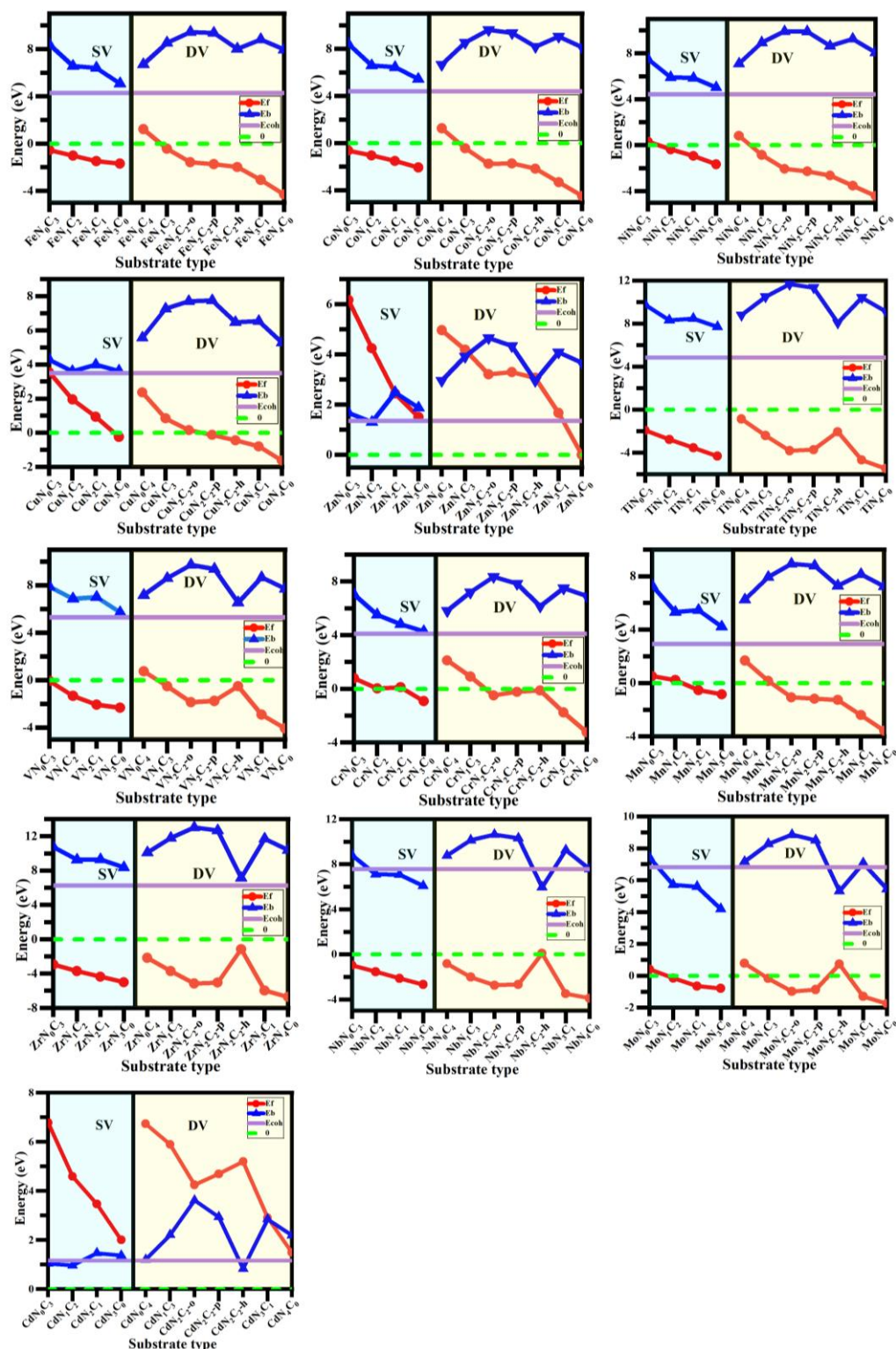
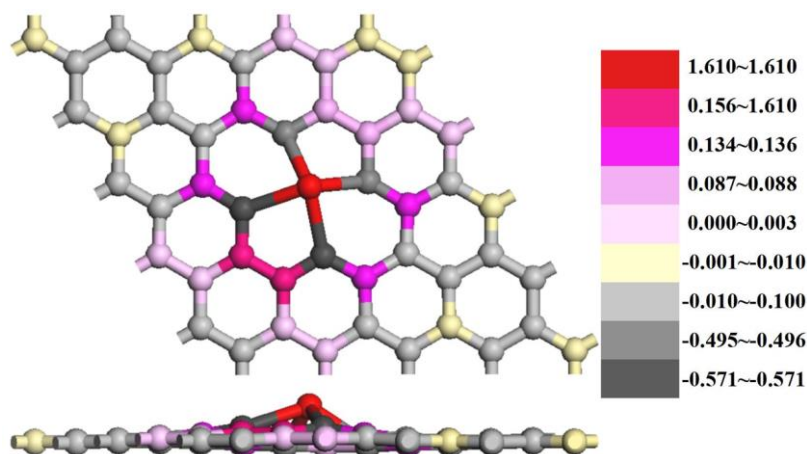
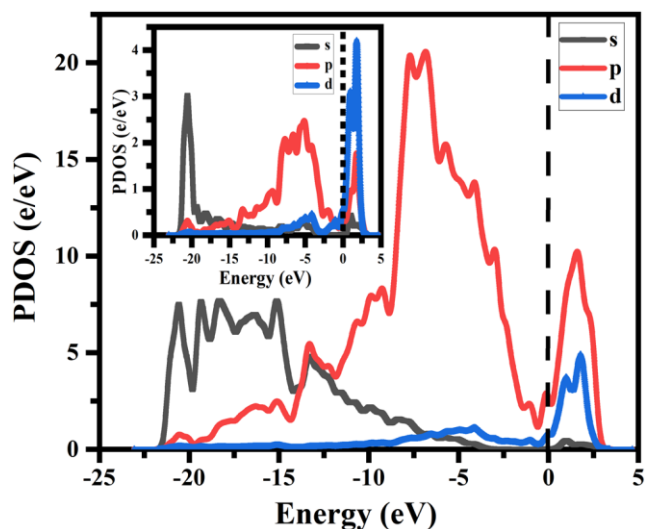


图2 不同 N 浓度配位单 TM 掺杂石墨烯形成的单空位以及双空位催化剂模型的 E_f 和 E_b (eV) 对比

Figure 2 Comparison of E_f and E_b (eV) of single vacancy and double vacancy catalyst models formed by coordinating single TM-doped graphene with different N concentrations

图 3 ZrN_4 催化基底的穆丽肯电荷分布情况Figure 3 ZrN_4 catalyzes the electron gain and loss change of the substrate

如图 3 所示为 ZrN_4 催化基底的得失电子情况, 容易看出其电子的得失呈现对称性。且电荷值差异较大的部分集中在金属原子与四个 N 之间, 这与 Zr 和 N 的电负性有关。因为 N 的电负性为 3.04, Zr 的电负性为 1.33, N 的电负性比 Zr 更大, 所以与金属相邻的 N 能从 Zr 中获取电子。如图 4 所示, 进一步分析了 ZrN_4 催化基底的 PDOS, 图 4 左上角为金属原子 Zr 和周围四个 N 原子之间的 PDOS。在零处的虚线表示费米能级。经过分析可以看出, 所有构型的 PDOS 都跨越了费米能级, 因此该结构是导电的。良好的导电性有利于电子的快速迁移, 意味着在电催化领域具有潜在的应用前景。此外, 图中的 s、p 和 d 轨道被杂化, 表明该结构的原子之间存在键与键的相互作用。

图 4 ZrN_4 催化基底的 PDOSFigure 4 PDOS of ZrN_4 catalyzed substrate

3.2 反应物吸附和生成物脱附

吸附的 O_2 和 N_2 , 其中吸附构型有不同的模式, 包含有 end-on 和 side-on 两种情况。end-on 是指 O_2 或者 N_2 这种对称的双原子构成的分子, 有且仅有其中的一个原子与基底的过渡金属原子相互作用形成化学键。side-on 是指 O_2 或者 N_2 的两个原子相互形成化学键的基础上, 同时与催化剂基底上的过渡金属原子相互作用形成化学键。因能量越低, 代表吸附能力越强, 吸附物吸附构型越优。本文选择了能量最低的吸附构型进行计算。接下来进一步计算所有基底对 O_2 和 N_2 的吸附能, 吸附能越小, 基底对该气体的吸附能力越强。计算结果显示所有的结构基底对 O_2 和 N_2 的吸附能都为负值, 说明该催化基底对反应物都易吸附, 对比分析发现同一基底对 O_2 的吸附能基本上都大于对 N_2 的吸附能。只有在双空位的 CuC_4 催化剂基底结构中 ΔE_{*O_2} 大于 ΔE_{*N_2} , 其对 O_2 的吸附能为 -0.18 eV, 对 N_2 的吸附能为 -0.19 eV。可以得出, 除了双空位的 CuC_4 这种构型是潜在适用于 NRR 的催化剂, 其他构型都适用于 ORR。为了进一步证明 CuC_4 是否可以作为 NRR 催化剂, 我们进一步计算 NRR 生成物的吸附能, 发现其吸附能为 -0.56 eV, 远大于 N_2 的吸附能。这就出现了生成物难以脱附的情况, 所以 CuC_4 不太适合于 NRR 催化剂。剩余的结构是否适用于 ORR 同样也需要比较生成物 H_2O 的吸附能。计算结果发现, 在双空位结构中的 ZnN_2C , ORR 生成物 H_2O 的吸附能要大于其反应物的吸附能, 这些结构基底不适于酸性环境下催化 ORR。所以除这三个基底催化剂以外的催化剂都具有酸性环

境下催化 ORR 的潜能。

如表 1 和表 2 所示为不同 N 浓度配位单过渡金属掺杂石墨烯形成的单空位以及双空位催化剂模型对 O₂ 和 N₂ 的吸附能, 单位为 eV。在单空位时, 在 TMN₀C₃、

TMN₁C₂、TMN₂C₁、TMN₃C₀ 基底结构中, 掺杂 TM 为 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 对氧气的吸附能大小呈现递增的线性趋势, 体现了第四周期这相连的几个 TM 的潜在的联系及其规律, 如图 5 所示。

表 1 不同 N 浓度配位单 TM 掺杂石墨烯形成的单空位基底的 ΔE_{*O_2} 和 ΔE_{*N_2}

Table 1 ΔE_{*O_2} and ΔE_{*N_2} of single-vacancy substrates formed by coordination mono-TM doped with graphene at different N-concentrations

基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}	基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}	基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}	基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}
FeN ₀ C ₃	-2.13	-0.96	FeN ₁ C ₂	-2.75	-1.29	FeN ₂ C ₁	-2.99	-1.42	FeN ₃ C ₀	-3.43	-1.60
CoN ₀ C ₃	-1.98	-0.78	CoN ₁ C ₂	-2.32	-0.89	CoN ₂ C ₁	-2.77	-1.19	CoN ₃ C ₀	-2.75	-1.42
NiN ₀ C ₃	-1.89	-0.67	NiN ₁ C ₂	-1.75	-0.77	NiN ₂ C ₁	-2.29	-1.04	NiN ₃ C ₀	-2.57	-1.33
CuN ₀ C ₃	-1.67	-0.54	CuN ₁ C ₂	-1.53	-0.73	CuN ₂ C ₁	-1.64	-0.97	CuN ₃ C ₀	-1.59	-0.94
ZnN ₀ C ₃	-1.18	-0.73	ZnN ₁ C ₂	-1.16	-0.57	ZnN ₂ C ₁	-1.03	-0.55	ZnN ₃ C ₀	-1.87	-0.58
TiN ₀ C ₃	-2.20	-0.39	TiN ₁ C ₂	-3.33	-0.56	TiN ₂ C ₁	-4.42	-0.78	TiN ₃ C ₀	-4.69	-0.86
VN ₀ C ₃	-3.37	-0.80	VN ₁ C ₂	-3.58	-0.80	VN ₂ C ₁	-3.88	-0.94	VN ₃ C ₀	-4.24	-1.20
CrN ₀ C ₃	-2.55	-0.65	CrN ₁ C ₂	-2.88	-0.80	CrN ₂ C ₁	-4.20	-1.37	CrN ₃ C ₀	-4.03	-0.83
MnN ₀ C ₃	-2.40	-0.80	MnN ₁ C ₂	-3.46	-1.38	MnN ₂ C ₁	-3.15	-1.16	MnN ₃ C ₀	-3.85	-1.49
ZrN ₀ C ₃	-2.09	-0.28	ZrN ₁ C ₂	-3.26	-0.42	ZrN ₂ C ₁	-4.43	-0.67	ZrN ₃ C ₀	-4.83	-0.90
NbN ₀ C ₃	-3.30	-0.51	NbN ₁ C ₂	-4.22	-0.85	NbN ₂ C ₁	-6.89	-1.01	NbN ₃ C ₀	-8.13	-1.12
MoN ₀ C ₃	-3.35	-0.60	MoN ₁ C ₂	-3.49	-1.11	MoN ₂ C ₁	-3.61	-1.16	MoN ₃ C ₀	-3.97	-1.47
CdN ₀ C ₃	-1.40	-0.51	CdN ₁ C ₂	-0.84	-0.09	CdN ₂ C ₁	-1.12	-0.39	CdN ₃ C ₀	-1.36	-0.21

表 2 不同 N 浓度配位单 TM 掺杂石墨烯形成的双空位基底的 ΔE_{*O_2} 和 ΔE_{*N_2}

Table 2 ΔE_{*O_2} and ΔE_{*N_2} of double-vacancy substrates formed by coordination mono-TM doped with graphene at different N-concentrations

基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}	基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}	基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}	基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}
FeN ₀ C ₄	-2.39	-1.02	FeN ₁ C ₃	-1.64	-0.66	FeN ₂ C ₂ -h	-1.62	-0.61	FeN ₂ C ₂ -o	-1.68	-0.68
CoN ₀ C ₄	-1.87	-1.08	CoN ₁ C ₃	-1.51	-0.81	CoN ₂ C ₂ -h	-1.08	-0.83	CoN ₂ C ₂ -o	-1.33	-0.82
NiN ₀ C ₄	-0.60	-0.36	NiN ₁ C ₃	-0.43	-0.28	NiN ₂ C ₂ -h	-0.42	-0.19	NiN ₂ C ₂ -o	-0.46	-0.26
CuN ₀ C ₄	-0.18	-0.19	CuN ₁ C ₃	-0.19	-0.17	CuN ₂ C ₂ -h	-0.30	-0.17	CuN ₂ C ₂ -o	-0.29	-0.17
ZnN ₀ C ₄	-0.23	-0.19	ZnN ₁ C ₃	-0.54	-0.22	ZnN ₂ C ₂ -h	-1.53	-0.48	ZnN ₂ C ₂ -o	-0.66	-0.58
TiN ₀ C ₄	-1.84	-0.43	TiN ₁ C ₃	-2.38	-0.51	TiN ₂ C ₂ -h	-5.03	-2.41	TiN ₂ C ₂ -o	-3.32	-0.52
VN ₀ C ₄	-2.99	-0.71	VN ₁ C ₃	-3.39	-0.69	VN ₂ C ₂ -h	-5.10	-2.18	VN ₂ C ₂ -o	-3.40	-0.74
CrN ₀ C ₄	-2.49	-0.60	CrN ₁ C ₃	-2.55	-0.76	CrN ₂ C ₂ -h	-3.26	-1.22	CrN ₂ C ₂ -o	-2.29	-0.73
MnN ₀ C ₄	-2.31	-0.65	MnN ₁ C ₃	-1.97	-0.55	MnN ₂ C ₂ -h	-2.13	-0.58	MnN ₂ C ₂ -o	-2.17	-0.47
ZrN ₀ C ₄	-1.56	-0.32	ZrN ₁ C ₃	-2.05	-0.37	ZrN ₂ C ₂ -h	-6.70	-4.21	ZrN ₂ C ₂ -o	-2.43	-0.41
NbN ₀ C ₄	-2.48	-0.54	NbN ₁ C ₃	-3.04	-0.7	NbN ₂ C ₂ -h	-6.81	-3.83	NbN ₂ C ₂ -o	-3.65	-0.69
MoN ₀ C ₄	-2.77	-0.74	MoN ₁ C ₃	-3.16	-0.87	MoN ₂ C ₂ -h	-5.41	-3.07	MoN ₂ C ₂ -o	-3.30	-0.91
CdN ₀ C ₄	-0.20	-0.17	CdN ₁ C ₃	-0.67	-0.15	CdN ₂ C ₂ -h	-1.42	-0.83	CdN ₂ C ₂ -o	-0.25	-0.15

基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}	基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}	基底	ΔE_{*O_2}	ΔE_{*N_2}
FeN ₂ C ₂ -p	-1.54	-0.60	FeN ₃ C ₁	-1.30	-0.71	FeN ₄ C ₀	-1.12	-0.76
CoN ₂ C ₂ -p	-1.24	-0.96	CoN ₃ C ₁	-1.05	-0.73	CoN ₄ C ₀	-1.03	-0.22
NiN ₂ C ₂ -p	-0.39	-0.18	NiN ₃ C ₁	-0.33	-0.18	NiN ₄ C ₀	-0.30	-0.18
CuN ₂ C ₂ -p	-0.30	-0.18	CuN ₃ C ₁	-0.34	-0.23	CuN ₄ C ₀	-0.50	-0.36
ZnN ₂ C ₂ -p	-1.14	-0.39	ZnN ₃ C ₁	-1.03	-0.32	ZnN ₄ C ₀	-0.65	-0.18
TiN ₂ C ₂ -p	-3.18	-0.53	TiN ₃ C ₁	-4.00	-0.85	TiN ₄ C ₀	-4.91	-1.04
VN ₂ C ₂ -p	-3.71	-0.78	VN ₃ C ₁	-4.05	-1.01	VN ₄ C ₀	-3.95	-1.12
CrN ₂ C ₂ -p	-2.98	-0.94	CrN ₃ C ₁	-2.65	-0.81	CrN ₄ C ₀	-2.39	-0.50
MnN ₂ C ₂ -p	-1.94	-0.39	MnN ₃ C ₁	-2.08	-0.44	MnN ₄ C ₀	-1.66	-0.25
ZrN ₂ C ₂ -p	-2.64	-0.42	ZrN ₃ C ₁	-3.63	-0.55	ZrN ₄ C ₀	-4.44	-0.61
NbN ₂ C ₂ -p	-3.93	-0.71	NbN ₃ C ₁	-4.31	-1.00	NbN ₄ C ₀	-4.86	-1.31
MoN ₂ C ₂ -p	-3.61	-0.94	MoN ₃ C ₁	-4.05	-1.43	MoN ₄ C ₀	-4.58	-1.68
CdN ₂ C ₂ -p	-0.86	-0.33	CdN ₃ C ₁	-0.93	-0.25	CdN ₄ C ₀	-0.92	-0.21

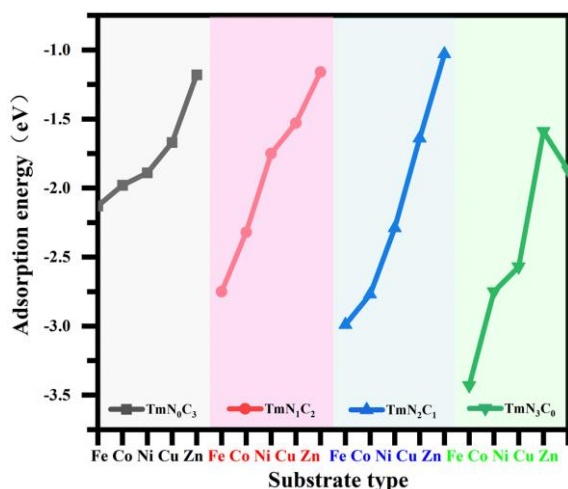


图5 单空位时, 掺杂 TM 在不同 N 浓度下 O₂ 吸附能的大小

Figure 5 O₂ adsorption energies of doped TM under different N concentrations in the case of single vacancy

以稳定性最好的双空位 ZrN₄ 催化剂来分析, 图 6 为 ZrN₄ 基底吸附 O₂ 和 H₂O 且经过优化后模型, 可以看到结构没有扭曲分散, 进一步说明了 ZrN₄ 基底结构的稳定性。且其 O₂ 的吸附能大于 H₂O 的吸附能, 也就是反应物易吸附, 产物易脱附。本文主要研究了反应物 O₂ 吸附和产物 H₂O 的脱附, 并计算了其变形电荷密度, 生成等量值为 0.07, 类型为 +/-. 图 7 为 ZrN₄ 基底吸附 O₂、H₂O 的变形电荷密度, 可以看出吸附物与基底结构存在电荷的转移, 且关系密切。黄色和蓝色分别表示电子密度的消耗和积累。O₂ 吸附过程中, 氧原子会获得电子; H₂O 脱附过程中氧原子依旧是获得电子, 其中的氢原子则失去电子。

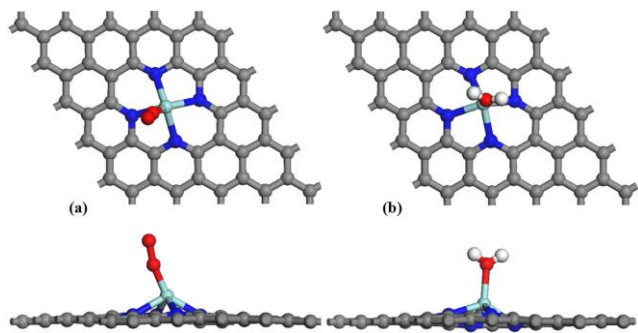


图6 ZrN₄ 基底吸附(a)O₂、(b)H₂O 优化后构型, 其中蓝色、红色、白色、灰色、浅蓝色分别表示 N、O、H、C、Zr 原子

Figure 6 The optimized configurations of (a) O₂ and (b) H₂O adsorbed on ZrN₄ substrate, in which blue, red, white, gray, and light blue represent N, O, H, C, and Zr atoms, respectively

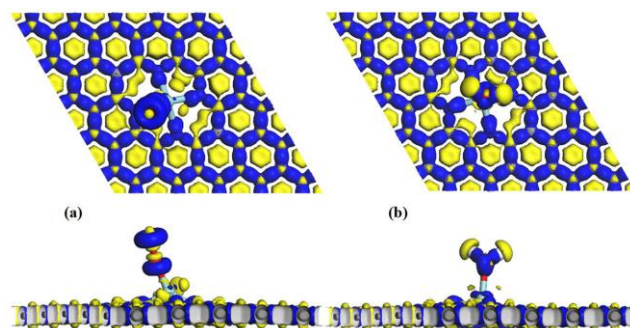


图7 ZrN₄ 基底吸附(a)O₂、(b)H₂O 的变形电荷密度

Figure 7 Deformed electron density of (a) O₂, (b) H₂O adsorbed on ZrN₄ substrate

4 结论

本文对第四、第五周期, 除放射性元素 Tc、贵金属 Ru~Ag 和稀土元素 Sc/Y 之外共 13 元素展开 TM-N-C 配位关系调控选择性吸附 O₂/N₂ 的研究。十三种 TM 包括钛 (Ti)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、锆 (Zr)、铌 (Nb)、钼 (Mo) 锚定在石墨烯上, 且掺杂不同浓度的 N 的催化剂进行了反应物和生成物吸附能的研究。在这项工作中, 我们通过 DFT 经过上述一系列的结构优化及筛选, 在 143 种结构中, 除 ZnN₁C₂、NbN₂C₂-h, MoN₁C₂、MoN₂C₁、MoN₃C₀、MoN₂C₂-h、MoN₄C₀、CdN₀C₃、CdN₁C₂、CdN₂C₂-h、NbN₂C₂-h、MoN₂C₂-h 和 CdN₂C₂-h 结构外, 其余基底结构的稳定性都好。在单空位和双空位中, 随着 N 掺杂浓度升高, 基底的稳定性也随之加强。双空位结构比单空位结构更加稳定。其中 ZrN₄ 基底催化基底稳定性最好, 其基底电荷成对称性分布, 吸附物体后电荷转移明显, 说明吸附物和催化剂基底存在相互作用。得出了除了双空位的 CuN₀C₄、ZnN₀C₄、CdN₄C₀、CdN₂C₂-o 和单空位的 ZnN₂C₁ 基底外, 其余结构都适用于 ORR 反应, 而且其反应物 O₂ 的吸附能大于生成物 H₂O 的吸附能, 有利于反应物 O₂ 吸附和生成物 H₂O 的脱附。最终得出这些催化剂基底更适合用于 ORR 的结论, 为未来对这些基底进一步 ORR 的研究奠定了坚实的基础。

致谢

本研究由赣州市工业领域重点研发计划 (赣市科发[2020]60 号) 支持。

参考文献

- [1] CHU S, MAJUMDAR A, Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488 (7411): 294-303.
- [2] ZHU M, ZHAO C, LIU X, et al. Single atomic cerium sites with a high coordination number for efficient oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cells [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11 (7): 3923-3929.
- [3] YANG H, GAO S, RAO D, et al. Designing superior bifunctional electrocatalyst with high-purity pyrrole-type CoN_4 and adjacent metallic cobalt sites for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 553-562.
- [4] QIAO J, KONG L, XU S, et al. Research progress of MXene-based catalysts for electrochemical water-splitting and metal-air batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 43: 509-530.
- [5] MUTHURASU A, TIWARI A P, CHHETRI K, et al. Construction of iron doped cobalt- vanadate- cobalt oxide with metal-organic framework oriented nanoflakes for portable rechargeable zinc-air batteries powered total water splitting [J]. *Nano Energy*, 2021, 88: 106238.
- [6] ZHAO S, YAN L, LUO H, et al. Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells [J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 172-198.
- [7] YASIN G, IBRAHEEM S, ALI S, et al. Defects-engineered tailoring of tri-doped interlinked metal-free bifunctional catalyst with lower gibbs free energy of OER/HER intermediates for overall water splitting [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23: 100634.
- [8] ZHANG M, ZHANG J, RAN S, et al. A robust bifunctional catalyst for rechargeable Zn-air batteries: Ultrathin NiFe-LDH nanowalls vertically anchored on soybean-derived Fe-N-C matrix [J]. *Nano Research*, 2021, 14 (4): 1175-1186.
- [9] DENG Q, HAN J, ZHAO J, et al. 1D metal-dithiolene wires as a new class of bi-functional oxygen reduction and evolution single-atom electrocatalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 393: 140-148.
- [10] DENG Q, ZHAO J, WU T, et al. 2D transition metal-TCNQ sheets as bifunctional single-atom catalysts for oxygen reduction and evolution reaction (ORR/OER) [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 378-384.
- [11] MACEDO ANDRADE A, LIU Z, GREWAL S, et al. MOF-derived Co/Cu-embedded N-doped carbon for trifunctional ORR/OER/HER catalysis in alkaline media [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50 (16): 5473-5482.
- [12] 孙建平, 王凡嵩, 栾晓玮, 等. 不同掺杂石墨烯电极对氧还原反应的催化对比研究 [J]. *化工管理*, 2019, (19): 114-119.
- [13] LU S, HUYNH H L, Lou F, et al. Single transition metal atom embedded antimonene monolayers as efficient trifunctional electrocatalysts for the HER, OER and ORR: a density functional theory study [J]. *Nanoscale*, 2021, 13 (30): 12885-12895.
- [14] NGUYEN D C, LUYEN D, THI L, et al. Hierarchical Co and Nb dual-doped MoS_2 nanosheets shelled micro- TiO_2 hollow spheres as effective multifunctional electrocatalysts for HER, OER, and ORR [J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105750.
- [15] ZHANG X, YANG Z, LU Z, et al. Bifunctional CoNx embedded graphene electrocatalysts for OER and ORR: a theoretical evaluation [J]. *Carbon*, 2018, 130: 112-119.
- [16] WANG Y, HU R, LI Y, et al. High-throughput screening of carbon-supported single metal atom catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Nano Research*, 2022, 15 (2): 1054-1060.
- [17] MA N, LI N, ZHANG Y, et al. Strain adjustment Pt-doped Ti_2CO_2 as an efficient bifunctional catalyst for oxygen reduction reactions and oxygen evolution reactions by first-principles calculations [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 590: 153149.
- [18] MENG Y, QU X, LI K, et al. Rhodium and nitrogen codoped graphene as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and CO_2 reduction reaction: mechanism insights [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123 (9): 5176-5187.
- [19] MAO X, ZHANG L, KOUR G, et al. Defective graphene on the transition-metal surface: formation of efficient bifunctional catalysts for oxygen evolution/reduction reactions in alkaline media [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (19): 17410-17415.
- [20] LI T, DENG H, LIU J, et al. First-row transition metals and nitrogen co-doped carbon nanotubes: the exact origin of the enhanced activity for oxygen reduction reaction [J]. *Carbon*, 2019, 143: 859-868.
- [21] CHEN X, HU R, DFT-based study of single transition metal atom doped g- C_3N_4 as alternative oxygen reduction reaction catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (29): 15409-15416.
- [22] WANG W, LIU Y, LI J, et al. NiFe-LDH nanodots anchored on 3D macro/mesoporous carbon as a high-performance ORR/OER bifunctional electrocatalyst [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (29): 14299-14306.

- [23] JI Y, DONG H, LIU C, et al. The progress of metal-free catalysts for the oxygen reduction reaction based on theoretical simulations [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (28): 13489-13508.
- [24] SURYANTO B H R, MATUSZEK K, CHOI J, et al. Nitrogen reduction to ammonia at high efficiency and rates based on a phosphonium proton shuttle [J]. *Science*, 2021, 372 (6547): 1187-1191.
- [25] CHEN G F, REN S, ZHANG L, et al. Advances in electrocatalytic N₂ reduction—strategies to tackle the selectivity challenge [J]. *Small Methods*, 2018, 3: 1800337.
- [26] LIU Y, LI J, LI W, et al. Exploring the nitrogen species of nitrogen doped graphene as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in Al-air batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (24): 10354-10365.
- [27] 唐亚楠, 陈卫光, 李成刚, 等. 金属原子修饰石墨烯体系催化性能的理论研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33 (04): 711-716.
- [28] GUO M, JI M, CUI W, Theoretical investigation of HER/OER/ORR catalytic activity of single atom-decorated graphyne by DFT and comparative DOS analyses [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153237.
- [29] LIM J, JUNG J W, KIM N Y, et al. N₂-dopant of graphene with electrochemically switchable bifunctional ORR/OER catalysis for Zn-air battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 517-524.
- [30] YI M, LI N, LU B, et al. Single-atom Pt decorated in heteroatom (N, B, and F)-doped ReS₂ Grown on Mo₂CT_x for efficient pH-universal hydrogen evolution reaction and flexible Zn-air batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 418-429.
- [31] 郭惠霞, 闫任翔, 席晓华. Pt 掺杂氧化石墨烯在酸性介质中催化氧还原反应 DFT 研究 [J]. *分子催化*, 2018, 32 (05): 471-480.
- [32] GAO X, MA W, MAO J, et al. A single-atom Cu-N₂ catalyst eliminates oxygen interference for electrochemical sensing of hydrogen peroxide in a living animal brain [J]. *Chemical Science* 2021, 12 (45): 15045-15053.
- [33] BHAGAT B R, DASHORA A, Understanding the synergistic effect of Co-loading and B-doping in g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic activity for overall solar water splitting [J]. *Carbon*, 2021, 178: 666-677.
- [34] ZHU X, YAN J, GU M, et al. Activity origin and design principles for oxygen reduction on dual-metal-site catalysts: a combined density functional theory and machine learning study [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10 (24): 7760-7766.
- [35] YANG Y, LIU J, LIU F, et al. FeS₂-anchored transition metal single atoms for highly efficient overall water splitting: a DFT computational screening study [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9 (4): 2438-2447.
- [36] 李艳慧, 刘中山, 赵建华, 等. Al,Si,P 掺杂对 Ge 在石墨烯上吸附的影响 [J]. *河南师范大学大学学报*, 2011, 39 (5): 51-54.
- [37] REDA M, HANSEN H A, VEGGE T, DFT study of stabilization effects on N-doped graphene for ORR catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2018, 312: 118-125.
- [38] CHAI G L, QIU K P, QIAO M, et al. Active sites engineering leads to exceptional ORR and OER bifunctionality in P,N Co-doped graphene frameworks [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10 (5): 1186-1195.
- [39] ZHANG J, QU L, SHI G, et al. N,P-codoped carbon networks as efficient metal-free bifunctional catalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55 (6): 2230-2234.
- [40] LI R, WEI Z, GOU X, Nitrogen and phosphorus dual-doped graphene/carbon nanosheets as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (7): 4133-4142.
- [41] LIU Z, WANG M, LUO X, et al. N-, P-, and O-doped porous carbon: a trifunctional metal-free electrocatalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 544: 148912.
- [42] YIN W, LIN H, ZHANG Y, et al. Density functional theory study of IB metals binding to perfect and N-doped graphene [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 33 (9), 1578-1585.
- [43] ZHU X, ZHANG D, CHEN C J, et al. Harnessing the interplay of Fe-Ni atom pairs embedded in nitrogen-doped carbon for bifunctional oxygen electrocatalysis [J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104597.
- [44] ZHU W, PEI Y, DOUGLIN J C, et al. Multi-scale study on bifunctional Co/Fe-N-C cathode catalyst layers with high active site density for the oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 299: 120656.
- [45] 姚利花. 氮掺杂的石墨烯作为钠离子电池负极材料的第一性原理研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2019, 36 (02): 319-324.
- [46] LIANG Z, LUO M, CHEN M, et al. Exploring the oxygen electrode bi-functional activity of Ni-N-C-doped graphene systems with N, C co-ordination and OH ligand effects [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8 (39): 20453-20462.
- [47] YANG X, LI K, CHENG D, et al. Nitrogen-doped porous carbon: highly efficient trifunctional electrocatalyst for oxygen reversible catalysis and nitrogen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6 (17): 7762-7769.

- [48] DELLEY B, Hardness conserving semilocal pseudopotentials [J]. Physical Review B, 2002, 66 (15): 155125
- [49] GRIMME S, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction [J]. Journal of Computational Chemistry, 2006, 27 (15): 1787-99.
- [50] 梁钊. 双金属原子掺杂石墨烯电催化氧/氮还原反应机理研究 [D]. 江西理工大学, 2021.
- [51] DELLEY B, The conductor-like screening model for polymers and surfaces [J]. Molecular Simulation, 2006, 32 (2): 117-123.
- [52] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics [M]. 8th Edition. New York: John Wiley&Sons.Inc., 2005: 166.