

氢能与燃料电池专刊

析氢反应中氮掺杂石墨烯负载金属单/双原子催化活性起源

张诗诗¹, 秦桢阳¹, 苏亚琼^{1,2}

(¹西安交通大学化学学院, 陕西 西安 710049; ²埃因霍温理工大学化学工程与化学系, 荷兰 埃因霍温 5600MB)

摘要: 电催化析氢反应(HER)是极具潜力的氢能转化手段, 发展高性能、低成本的析氢催化剂是制氢技术的关键。本文选取了以过渡金属(Fe、Ni、Co)为活性中心、以氮掺杂石墨烯(N-graphene)为基底的单、双原子催化剂(SAC、DAC), 首先通过理论计算对其结构稳定性做出了讨论, 证明了所选催化材料的可行性。然后, 采用H吸附能为描述符, 对催化剂的HER活性进行了分析讨论。结果表明CoN₄表现出最优的HER活性, FeN₃、FeN₄、Fe₂N₆三种结构的Fe原子活性中心次之。最后, 系统讨论了催化剂的电子结构, 揭示了HER催化活性的来源。本文从理论计算角度对SAC、DAC的HER活性进行了对比, 结果表明DAC具有较差的HER活性, SAC中CoN₄、FeN₃、FeN₄在HER中展现出优异的催化性能, 可作为取代常用的贵金属(Pt/C)HER催化剂的理想选择。

关键词: 析氢反应; 单原子催化剂; 电催化剂; 密度泛函理论

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0393

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2021) 06-2008-05

Activity origin of single/double-atom catalyst for hydrogen evolution reaction

ZHANG Shishi¹, QIN Yanyang¹, SU Yaqiong^{1,2}

(¹School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; ²Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, Eindhoven 5600MB, Netherlands)

Abstract: Electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) is a promising hydrogen energy conversion method. To develop high-performance and low-cost hydrogen evolution electrocatalysts, single- and double-atom catalysts (SACs, DACs) with transition metals (e.g., Fe, Ni, and Co) as the active center and nitrogen-doped graphene (N-graphene) as the substrate are selected for HER utilizing density functional theory calculations. The selected catalytic materials exhibit exceptional stability against sintering. We then chose H adsorption energy as the descriptor for analyzing the HER activity, and the results demonstrate that the CoN₄ site exhibits excellent HER activity over other candidates. In contrast, NiN₄ and Ni₂N₆ sites display inferior HER activity. In addition, the electronic structures of the catalysts are systematically discussed to uncover the origin of catalytic activity. This work reveals that DACs have poor HER activity compared to SACs and DACs, while the SACs (e.g., CoN₄, FeN₃, and FeN₄) show low overpotential in HER. Therefore, the SACs can substitute commercial precious metals catalysts (Pt/C) for HER catalysts.

Key words: hydrogen evolution reaction; single-atom catalyst; electrocatalyst; density functional theory

收稿日期: 2021-07-31; 修改稿日期: 2021-08-31。

基金项目: 西安交通大学“青年拔尖人才”支持计划。

第一作者: 张诗诗(1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为计算

电化学催化, E-mail: zhangshishi97@163.com; 通信作者: 苏亚琼, 研究员, 主要研究方向为计算能源催化/材料, E-mail: yqsu1989@xjtu.edu.cn。

氢气具有含量丰富、可再生等特点,可作为取代化石燃料的新型清洁能源。电催化析氢反应(HER)发生在水分解反应中,可实现高纯度、高产量的产氢效果,是一种可持续的安全可靠的氢气生产技术。然而HER通常需要较大的过电位(η),为降低过电位,减少电能消耗,设计高效低廉的HER电催化剂是当前制氢技术的发展趋势。近年来,基于过渡金属的电催化剂被广泛研究,过渡金属具有独特的d电子结构,在电催化反应中表现出优异的催化活性。

单原子催化剂(SAC)仅具有单个活性位点,可实现100%原子利用率,是电催化中极具潜力的贵金属催化剂替代品。通过实验以及理论研究,SAC的催化活性已在多种电催化反应中得到证明^[1-2],Xu等人^[3]利用理论计算证明了 MN_4/C 结构的SAC在氧还原反应(ORR)中表现出高催化活性;Zhao等人^[4]表明SAC在氮气还原反应(NRR)中也表现出高催化性能;HER中,SAC的高催化性能也得到了证明^[5-7]。Cheng等人^[8]制备出Pt原子催化剂用于HER中,实验结果表明相对于商业中使用的Pt/C催化剂,SAC具有高催化活性、高稳定性;Lei等人^[9]利用Ni纳米粒子对Ni-N-C结构的SAC进行调控,使其在HER中催化性能得到提升。由于SAC的单活性位点,其催化性能具有局限性,具有双位点的双原子催化剂(DAC)被引入,DAC中第二个活性位点对第一个活性位点的电子结构起到了调控作用,在NRR、ORR等电化学反应中表现优异^[10-11]。

为探明SAC、DAC在HER中的催化性能,本文主要选取了以三种过渡金属(Fe、Co、Ni)为活性中心的SAC、DAC,通过第一性原理计算对其结构稳定性、HER活性、电子结构做出了分析研究,为高效HER电催化剂的研究提供理论支撑,并对新型HER催化剂的设计进行了展望。

1 计算方法

本文所有工作均使用基于密度泛函理论(DFT)的计算软件VASP。体系中波函数采用平面波基组的展开方式,赝势选择PAW,交换相关能使用广义梯度近似(GGA)的PBE表示。所有体系选取的平面波截断能为400 eV, k 点抽样选择Monkhorst-Pack抽样法, k 网格点为 $3 \times 3 \times 1$ 。

为评估催化剂结构稳定性,引入结合能,其表达式为: $E_b = E_{\text{tot}} - E_{\text{support}} - E_{\text{TM}}$,其中, E_b 为体系结合能, E_{tot} 为整个结构的能量, E_{support} 、 E_{TM} 分别为基底以及过渡金属原子的能量。结合能可表明各组成部分结合的紧密程度。

为评估催化活性,中间反应步的吉布斯自由能变化由以下公式得到: $\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE + \int_0^{298.15 \text{ K}} C_v dT - T \Delta S$,其中, ΔE 基于DFT计算所得到能量值, ΔZPE 为零点能变化, T 为273.15 K,后三项能量修正都可由ORR中间态的频率计算得到。特别地, H_2 的熵参考NIST数据库,根据CHE模型: $E(\text{H}^+ + e^-) = E(\text{H}_2)^{[12]}$ 。

2 结果与分析

2.1 结构稳定性

本文选取Fe、Ni、Co三种过渡金属元素作为活性中心,选取氮掺杂石墨烯(N-graphene)作为基底,设计了 FeN_3 、 FeN_4 、 Fe_2N_6 、 CoN_4 、 Co_2N_6 、 NiN_4 、 Ni_2N_6 七种原子催化剂。其结构为如图(1)所示的六方晶格体系,基矢为: $a=b=14.76 \text{ \AA}$, $c=15 \text{ \AA}$,真空层厚度为 15 \AA ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$)。

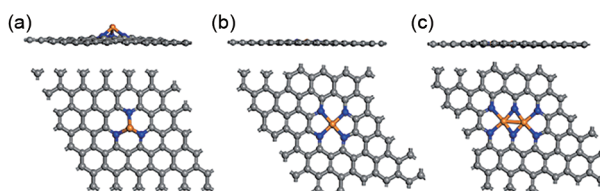


图1 (a) FeN_3 、(b) FeN_4 、(c) Fe_2N_6 结构的侧视及俯视图,橙色、蓝色、灰色小球分别为Fe、N、C原子

Fig. 1 The side and top view of the geometry optimization structures of (a) FeN_3 , (b) FeN_4 , (c) Fe_2N_6 -graphene. Gray, blue, orange balls represent C, N, Fe atoms, respectively

为评估催化剂稳定性,我们将TM—N键长及结合能置于表1中。Chen等人^[10]曾提出 2.00 \AA 的TM—N键长意味着SAC结构良好的稳定性;键长越短表明原子结合越紧密,因此,从表1可得

表1 各SAC、DAC结构中TM—N键长、结合能

Table 1 The TM—N bond lengths and the binding energy of all the catalysts

Item	FeN_3	FeN_4	CoN_4	NiN_4	Fe_2N_6	Co_2N_6	Ni_2N_6
TM—N/ \AA	1.92	1.89	1.87	1.87	1.79/1.95	1.78/1.94	1.83/1.87
E_b/eV	-4.91	-7.59	-7.42	-4.64	-14.41	-13.90	-12.89

本文所研究 SAC、DAC 体系均具有良好的结构稳定性。此外,通过电荷密度差分,可以看出 TM 和 N 成键时,电荷从 TM 转移到 N 原子,进行了重新排布,聚集在 TM—N 键上,意味着 TM—N 为强化学键。

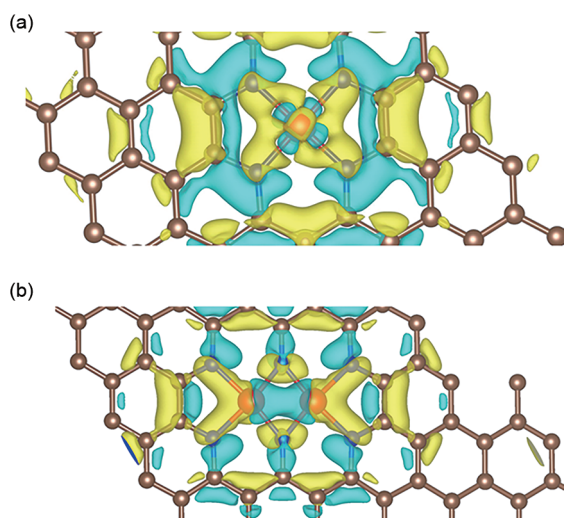


图2 (a) CoN_4 、(b) Co_2N_6 电荷密度差分图, C、N、Co 原子分别用棕色、蓝色、红色小球表示,蓝色、黄色阴影分别代表电荷消耗和聚集

Fig. 2 The differential charge density maps of (a) CoN_4 , (b) Co_2N_6 . Brown, blue, red balls represent C, N, Co atoms, respectively, blue and yellow shadows characterize the charge loss and accumulation

结合能进一步证明了本文催化体系的热稳定性,由结合能定义可知结合能值越负意味着结合能力越强。从表 1 可看出 DAC 相对于 SAC 具有更高的结构稳定性, CoN_4 、 FeN_4 稳定性较高,这在实验中已得到证明^[13]。

2.2 HER 催化活性

电催化析氢反应(HER)是在电极/电解质界面处发生的多步电化学反应过程,主要是通过还原质子(H^+)生成 H_2 : $2(\text{H}^+ + \text{e}^-) \rightarrow \text{H}_2$ 。其反应步骤分为两步,第一步反应为质子的吸附(Volmer 反应),第二步为 H_2 的脱附(Heyrovsky/Tafel 反应)。

为保持较优的反应速率,HER 中氢原子的吸附和脱附需要达到良好的平衡^[14]。H 原子吸附能是普遍采用的 HER 活性描述符^[7,15],为研究在 HER 中所选取 SAC、DAC 的活性,我们利用 VASP 计算得出其吸附 H 的自由能变化(ΔG)。根据 Sabatier 原理, ΔG 接近 0 时,HER 催化效率达到最大,因此,高效 HER 电催化剂对 H 的吸附能力要保持适中水

平。图 3 是 HER 在 7 种催化剂上进行时的自由能变化图,过电位已在图中标出。可以看出 CoN_4 具有最小的过电位数(-0.04 V); FeN_3 、 FeN_4 、 Fe_2N_6 过电位分别为 0.10、0.29 和 0.36 V,HER 活性较好; Co_2N_6 、 Ni_2N_6 、 NiN_4 过电位较高(0.76、1.35、1.28 V),对 H 吸附能力太弱,导致不理想的 HER 活性。Tour 等人^[16]在实验中合成了分散在 N 掺杂石墨烯上的单 Co 原子催化剂(Co-NG),并证明在 HER 中其过电位仅 30 mV,这与本文理论计算所得结论相近。Lu 等人^[9]通过改变 N 配位数,对 $\text{CoN}_x\text{-gra}(x=1\sim4)$ 体系在 HER 中催化性能进行了对比,从实验角度证明了 $\text{CoN}_4\text{-gra}$ 具有最高的催化活性。 Fe-N_x 作为高效电催化剂活性中心,在 NRR、ORR 等电化学反应中应用广泛,但少有报道将其应用于 HER 中,本文 DFT 计算结果表明 FeN_3 、 FeN_4 、 Fe_2N_6 三种以 Fe 原子为活性中心的催化材料都具有作为 HER 电催化剂的潜能。另外,本文将 SAC 与 DAC 进行对比,利用 DFT 计算证明:对于 HER, SAC 催化活性高于 DAC。 Nørskov 等人^[15]发现金属表面引入 H_2O 分子层会使 H 吸附能降低 0.02 eV,因此 H_2O 分子质子化的微弱影响可以忽略。

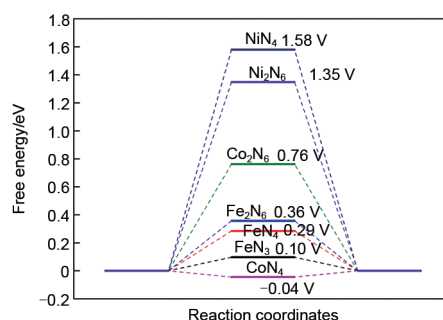


图3 HER 中各催化剂上能量变化图
Fig. 3 The free energy diagrams of HER on all catalysts studied. The overpotentials (η) are presented

为进一步研究活性的来源,我们对活性较好的 CoN_4 、 FeN_3 、 FeN_4 、 Fe_2N_6 进行了电荷分析。 CoN_4 态密度如图 4(a) 所示,通过态密度分析可得出各金属原子催化剂中金属的 d 带中心值: -2.24、-2.53、-2.73、-3.24 eV,由“d 带中心理论”(d 带中心值越高,意味着吸附强度越高)可得, CoN_4 具有最强的吸附能力,该结论与计算所得吻合。此外,如图 4(b) 所示,我们发现 d 带中心值和 HER 中 ΔG

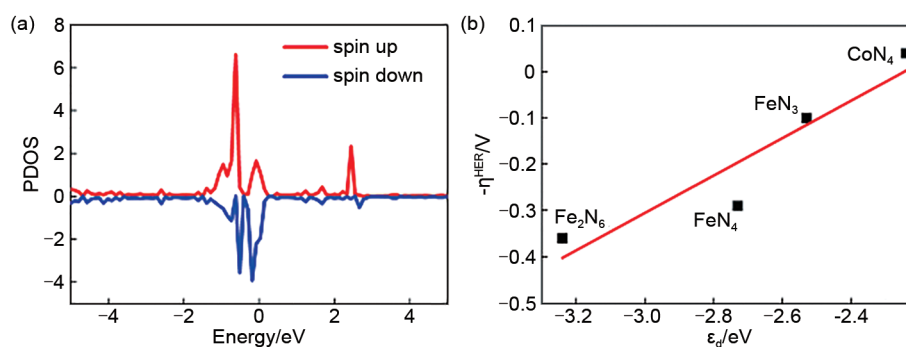


图4 (a) CoN_4 中 Co 的 d 轨道态密度图, (b) d 带中心值和 HER 过电位的近线性关系示意图

Fig. 4 (a) Projected density of state (PDOS) projected on 3d orbitals of Co atom of CoN_4 . (b) The calculated linear relation of the ORR overpotential ($-\eta^{\text{ORR}}$) as a function of d-band center (ϵ_d) values of Co atom

(*H)具有近线性关系,因此,可以证明催化剂活性和金属活性中心有关,且d带中心值可作为HER中催化剂活性的描述符。

如图5所示,为明确 CoN_4 活性,我们对其吸附H后结构的电荷分析做出了进一步讨论,由电荷密度差分可以看出H吸附后,活性中心Co原

子将电子转移给H。图5(b)中可以看出H被吸附后,Co的d轨道态密度图有新的峰值出现,新峰值分别代表成键轨道(σ)和反键轨道(σ^*),这意味着Co原子和被吸附H之间具有相互作用,Co原子作为活性中心,其d轨道与H直接进行相互作用。

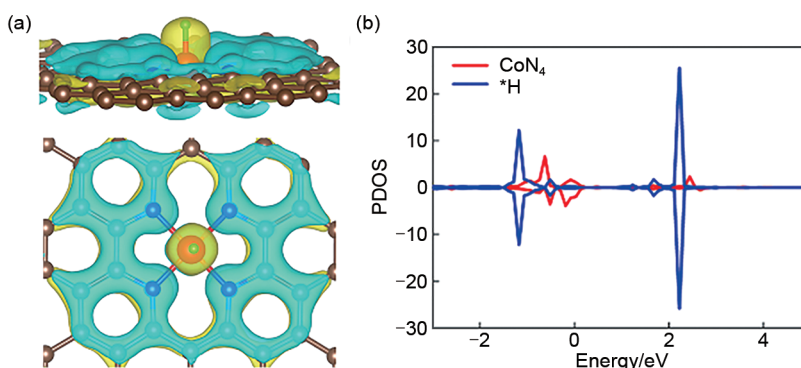


图5 CoN_4 吸附H后(a)电荷密度差分图,棕色、蓝色、红色、绿色小球分别代表C、N、Co、H原子,黄色和蓝色阴影分别代表电荷聚集和电荷消耗;(b) Co的3d轨道以及被吸附*H的1s轨道的态密度图

Fig. 5 (a) The differential charge density maps where the brown, blue, red, green balls denote the C, N, Co, H atoms, respectively; (b) The projected density of state (PDOS) projected on 3d orbitals of Co atom and the 1s orbital of adsorbed H of CoN_4 -H

3 结 论

本文选取3种不同金属中心的SAC、DAC,通过DFT计算分析讨论了HER中各催化剂的活性,并对催化剂电荷结构进行了分析。结果表明 CoN_4 吸附H步骤具有最接近于0的自由能变化,表现出最优的催化性能, FeN_3 、 FeN_4 次之($\Delta G=0.10$, 0.29 eV); DAC在HER中具有较差的催化活性; Ni原子作为活性中心无法很好地催化HER过程。通过电荷分析发现d带中心和催化活性之间存在着

近线性关系;吸附H时金属活性中心和H原子之间具有较强的相互作用。

参 考 文 献

- [1] ZHANG H B, LIU G G, SHI L, et al. Single-atom catalysts: Emerging multifunctional materials in heterogeneous catalysis[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(1): 1701343.
- [2] YANG S, KIM J, TAK Y J, et al. Single-atom catalyst of platinum supported on titanium nitride for selective electrochemical reactions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(6): 2058-2062.

- [3] XU H, WANG D, YANG P, et al. A theoretical study of atomically dispersed MN_4/C ($M=Fe$ or Mn) as a high-activity catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(48): 28297-28303.
- [4] ZHAO J, CHEN Z. Single Mo atom supported on defective boron nitride monolayer as an efficient electrocatalyst for nitrogen fixation: A computational study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(36): 12480-12487.
- [5] WANG D W, LI Q, HAN C, et al. Single-atom ruthenium based catalyst for enhanced hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 249: 91-97.
- [6] LIU X H, ZHENG L R, HAN C X, et al. Identifying the activity origin of a cobalt single-atom catalyst for hydrogen evolution using supervised learning[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(18): 2100547.
- [7] CHEN Y J, JI S F, CHEN C, et al. Single-atom catalysts: Synthetic strategies and electrochemical applications[J]. *Joule*, 2018, 2(7): 1242-1264.
- [8] CHENG N, STAMBULA S, WANG D, et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13638.
- [9] LEI C J, WANG Y, HOU Y, et al. Efficient alkaline hydrogen evolution on atomically dispersed $Ni-N_x$ Species anchored porous carbon with embedded Ni nanoparticles by accelerating water dissociation kinetics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(1): 149-156.
- [10] CHEN Z W, YAN J M, JIANG Q. Single or double: Which is the altar of atomic catalysts for nitrogen reduction reaction?[J]. *Small Methods*, 2019, 3(6): 1800291.
- [11] ZHANG N, ZHOU T P, GE J K, et al. High-density planar-like Fe_2N_6 structure catalyzes efficient oxygen reduction[J]. *Matter*, 2020, 3(2): 509-521.
- [12] ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, NØRSKOV J K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces[J]. *Chemical Physics*, 2005, 319(1/2/3): 178-184.
- [13] LI Y C, LIU X F, ZHENG L R, et al. Preparation of Fe-N-C catalysts with FeN_x ($x=1, 3, 4$) active sites and comparison of their activities for the oxygen reduction reaction and performances in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(45): 26147-26153.
- [14] LAURSEN A B, KEGNÆS S, DAHL S, et al. Molybdenum sulfides—Efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5577-5591.
- [15] NØRSKOV J K, BLIGAARD T, LOGADOTTIR A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(3): J23.
- [16] FEI H, DONG J, ARELLANO-JIMÉNEZ M J, et al. Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8668.