

C₂N负载的过渡金属三聚体催化剂用于CO₂电催化还原制CH₄: 第一性原理研究

佟立凯, 张 钰, 张 博*

北京邮电大学集成电路学院, 信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京

收稿日期: 2022年10月14日; 录用日期: 2022年11月4日; 发布日期: 2022年11月14日

摘 要

三原子催化剂(TACs)在二氧化碳还原反应(CO₂RR)中展现了巨大潜力, 设计新型三原子催化剂具有重要意义。本工作利用第一性原理, 建立了单层多孔氮化石墨烯(C₂N)负载的过渡金属三聚体(3TM-C₂N, TM = Mn, Mo, Ru, Ti)催化剂用于将二氧化碳(CO₂)还原为甲烷(CH₄)。计算结果表明, 3TM-C₂N催化剂结构稳定, 不但能有效吸附和活化CO₂, 而且对析氢反应(HER)有良好的抑制性。吉布斯自由能分布图显示, CO₂RR在3TM-C₂N上会以不同的反应路径生成CH₄。极限电势(U_L)分析显示, 3Mn-C₂N表现出了最好的催化性能, 对应的U_L为-0.44 V。这些发现不仅为实验上调控C₂N基催化剂提供了理论依据, 还对开发其他高效的CO₂RR电催化剂有一定的指导意义。

关键词

C₂N, 三原子催化剂, 二氧化碳还原反应, CH₄, 第一性原理

Transition Metals Trimers on C₂N as Electrochemical Catalysts for CO₂ Reduction to CH₄: A First-Principles Study

Likai Tong, Yu Zhang, Bo Zhang*

State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications, School of Integrated Circuits, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing

Received: Oct. 14th, 2022; accepted: Nov. 4th, 2022; published: Nov. 14th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 佟立凯, 张钰, 张博. C₂N 负载的过渡金属三聚体催化剂用于 CO₂ 电催化还原制 CH₄: 第一性原理研究[J]. 纳米技术, 2022, 12(4): 330-339. DOI: 10.12677/nat.2022.124033

Abstract

Triple-Atom Catalysts (TACs) have shown great potential in carbon dioxide reduction reactions (CO₂RR). It is of great significance to design new Triple-Atom Catalysts. In this work, a monolayer porous nitrogen-doped graphene (C₂N) supported transition metal trimers (3TM-C₂N, TM = Mn, Mo, Ru, Ti) catalyst models were established to catalyze the reduction of carbon dioxide (CO₂) to methane (CH₄) using first-principles. The results show that the structure of the 3TM-C₂N catalyst is stable, not only can effectively adsorb and activate CO₂, but also has good inhibition of Hydrogen Evolution Reaction (HER). The Gibbs free energy profiles show that the CO₂RR produces CH₄ products in different reaction paths on 3TM-C₂N. The limiting potential (U_L) analysis showed that 3Mn-C₂N exhibited the best catalytic performance, U_L of -0.44 V. These findings not only provide a theoretical basis for the experimental regulation of C₂N-based catalysts, but also provide guidance for the development of other efficient CO₂RR electrocatalysts.

Keywords

C₂N, Triple-Atom Catalyst, Carbon Dioxide Reduction, CH₄, First-Principles

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

化石燃料的消耗逐年增加导致二氧化碳(CO₂)在大气中不断累积,造成了严重的温室效应和海洋酸化等环境问题,迫使人们寻找有效途径来降低大气中CO₂的浓度[1] [2] [3]。近年来,已经有多种高效的CO₂转化技术开发出来,包括生物催化、光催化和电催化方法等。其中,电催化CO₂还原反应(CO₂RR)生成甲烷(CH₄)作为一种有前途的途径受到了广泛关注[4] [5]。然而,由于二氧化碳具有极佳的热力学稳定性和较高的活化能垒使得该反应较难发生[6]。另外,析氢反应(HER)因其较低的电位而成为CO₂RR的竞争副反应。因此,设计低过电位且能抑制HER的新型CO₂RR电催化剂具有重要意义[7] [8]。

近年来,由于纳米技术的发展,人们可以在纳米尺度进行结构微调从而控制电催化剂的结构,使其拥有更好的稳定性、催化活性和产物选择性[9] [10]。例如,活性位点高度分散的原子层厚度级别的单原子催化剂(SACs)、双原子催化剂(DACs)和三原子催化剂(TACs)等,因其具有过电位低、转化效率高、产物选择性好以及抑制CO₂RR过程中HER的能力,所以具有良好的应用前景[11] [12]。具有Mn、Mo、Ru和Ti等过渡金属原子的SACs和DACs已被多篇报道证明具有较好的CO₂RR催化活性[13] [14] [15] [16] [17]。最近,根据一些报导,TACs因其较高的金属原子负载率、较高的金属原子利用率和较大的接触面积有望成为性能更好的CO₂RR催化剂[18] [19] [20]。值得注意的是,TACs由金属三聚体和支撑材料组成,其合成工艺复杂且稳定性较差,因而对支撑材料有较高要求。合适的支撑材料可以防止过渡金属三聚体的聚集,从而降低合成难度,并且它们之间强烈的界面相互作用可以提高催化剂的稳定性[20] [21]。多孔氮化石墨烯(C₂N)是一种存在周期性均匀空腔的二维材料,是氮掺杂石墨烯的一种衍生物[22]。其空腔周围环绕着6个氮原子(N₆空腔),被认为是金属三聚体的理想载体。其本身较高的热稳定性有利于合成稳定的TACs [23]。因此,C₂N在充当三原子催化剂的支撑材料上有巨大潜力。

因此,在本工作中,通过第一性原理,建立了 C_2N 负载的三原子催化剂 $3TM-C_2N$ ($TM = Mn, Mo, Ru, Ti$)模型,并系统地研究了 $3TM-C_2N$ 催化 CO_2RR 生成 CH_4 的性能。首先,计算了 $3TM-C_2N$ 的稳定性及电子结构;其次,从 d 带中心理论及电子结构的角度,深入分析了 $3TM-C_2N$ 对 CO_2 的吸附与活化;最后,阐明了 CO_2 在 $3TM-C_2N$ 上还原为 CH_4 的最有利路径及其极限电势。计算结果表明, $3TM-C_2N$ 催化剂结构稳定,能有效吸附和活化 CO_2 , 并且对 HER 有良好的抑制性。其中, $3Mn-C_2N$ 表现出最好的催化活性,其极限电势为 -0.44 V。这些发现不仅为实验上调控 C_2N 基催化剂提供了理论依据,还对开发其他高效的 CO_2RR 电催化剂有一定的指导意义。

2. 研究方法

2.1. 计算参数

基于具有周期性边界条件的密度泛函理论(DFT),本工作中的所有任务都是在 Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP)中进行计算的[24] [25]。计算过程中,将 $C-2s^22p^2$ 、 $N-2s^22p^3$ 、 $O-2s^22p^4$ 、 $H-1s^1$ 以及 $Mn-3d^64s^1$ 、 $Mo-4d^55s^1$ 、 $Ru-4d^75s^1$ 、 $Ti-3d^34s^1$ 电子轨道作为价电子,通过投影缀加平面波(Projector Augmented Wave, PAW)方法描述价电子与芯电子间的相互作用,通过广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法描述交换关联函[26] [27]。为了使总能量的结果更加精确,计算中打开了自旋极化并施加了 DFT-D3 修正。其中,动能截断设置为 450 eV,能量和力的收敛标准分别为 10^{-4} eV 和 0.05 eV/Å。高斯方法将温度展宽设置为 0.01 eV,用于改善电子收敛步中接近费米能级的电子状态的收敛性。结构优化时 K 空间以伽马为中心(Gamma-centered)进行 $3 \times 3 \times 1$ 的网格剖分。在计算的过程中,对于结构中的全部原子进行驰豫。

2.2. 计算公式

本文采用了计算氢电极模型(CHE)计算了标准条件下质子 - 电子对与氢气的电势。



依据该方法,每个基本反应的吉布斯自由能变化值计算公式如下[28]:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad (2)$$

其中, ΔE 为 DFT 计算得到的能量差值, ΔE_{ZPE} 为零点能的变化, T 为温度(298.15 K), ΔS 为熵的变化。

吸附能大小可以判断 CO_2 吸附在催化剂表面时的稳定程度。吸附能公式如下[28]:

$$\Delta E_{ads} = E_{system} - (E_{surf} + E_{react}) \quad (3)$$

其中, E_{system} 为总能量, E_{surf} 和 E_{react} 分别代表了与吸附分子作用的表面模型和真空中独立的吸附分子的能量。通常来说,吸附能为负值,表明吸附过程是放热反应,吸附的系统是稳定的。

CO_2 吸附在催化剂表面的机理可以由 d 带中心理论阐述,计算 d 带中心的公式如下:

$$\varepsilon_d = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} n_d(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} n_d(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (4)$$

其中, $n_d(\varepsilon)$ 为对应的 d 带上电子的密度, ε 为能量。

另外,极限电势(U_L)是使每个基本步骤都能放热的最小负电位。公式为:

$$U_L = -\Delta G_{max}/e \quad (5)$$

其中, ΔG_{max} 为整个 CO_2RR 路径中自由能变化的最大值, e 为电子电量[29]。

3. 结果与讨论

3.1. 3TM-C₂N 模型的构建及稳定性分析

优化后的二维 C₂N 晶格参数为 $a = b = 8.32 \text{ \AA}$ ，与文献中 8.30 \AA 非常接近，说明计算参数设置的比较合理[30]。三聚体模型采用了 C₂N 晶格的 2×2 超晶胞，模型中共有 48 个 C 原子和 24 个 N 原子，如图 1(a)所示。在 c 方向我们设置了 15 \AA 的真空层来避免相邻晶格间的影响。过渡金属三聚体被放置在 N6 空腔里，每个过渡金属原子都与两个 N 原子成键，组成三聚体构型。图 1(b)~图 1(e)显示，Mn、Mo、Ti 原子都高于 C₂N 平面。而金属 Ru 只有两个原子高于 C₂N 平面，一个原子与 C₂N 处于同一平面。

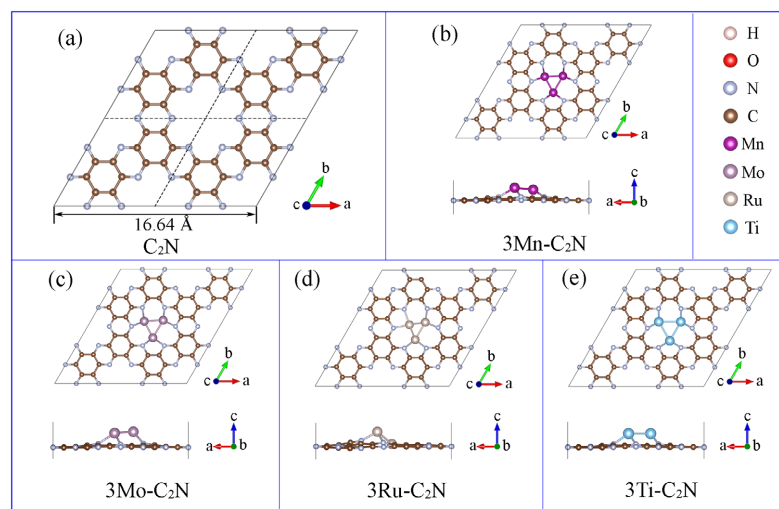


Figure 1. (a) The stable structure of the optimized 2×2 C₂N supercell; (b)~(e) The stable structure of the optimized 3TM-C₂N

图 1. (a) 优化后 2×2 C₂N 超晶胞的稳定结构图; (b)~(e) 优化后 3TM-C₂N 的稳定结构图

高稳定性是催化剂应用的先决条件，所以我们用内聚能对 3TM-C₂N 催化剂的稳定性进行了评估。内聚能越高，对应的结构越稳定。3TM-C₂N 催化剂的内聚能为 3Mn-C₂N (6.67 eV/atom) < 3Mo-C₂N (6.71 eV/atom) < 3Ti-C₂N (6.76 eV/atom) < 3Ru-C₂N (6.79 eV/atom)。它们的内聚能虽然比初始 C₂N (6.82 eV/atom)略小，但是要高于碳磷化物($4.12\sim 6.45 \text{ eV/atom}$) [31]和硅烯(3.71 eV/atom) [32]，说明其具有较高的稳定性。

为了深入理解金属三聚体和 C₂N 之间的相互作用，我们计算了 3TM-C₂N 电子态密度和差分电荷密度，如图 2 所示。图 2(a)~图 2(d)电子态密度图显示，在费米能级附近，金属三聚体的 d 轨道(图中黄色部分)与 C₂N 的中 N 的 p 轨道(图中青色部分)之间有明显的重叠峰(图中绿色部分)，说明 3TM-C₂N 上的载流子浓度较高，且金属三聚体与 C₂N 的相互作用强烈。尤其在 3Ru-C₂N 中，重叠峰更多，这说明 Ru 原子与 N 原子之间相互作用比其他金属原子和 N 原子之间相互作用更强烈，这是 3Ru-C₂N 催化剂稳定性最高的原因。同时，也正是因为较强的相互作用，导致 Ru 原子与 N 原子之间键能更强，键长更短，与图 1 中有一个 Ru 原子与 C₂N 处于同一平面的构型相符。

图 2(e)~图 2(h)差分电荷密度图显示，正电荷在金属原子周围积累(图中青色部分)，在 N 原子附近减少(图中黄色部分)，说明电子从金属原子转移到了 N 原子上，从而使 N 原子与 TM 原子结合。

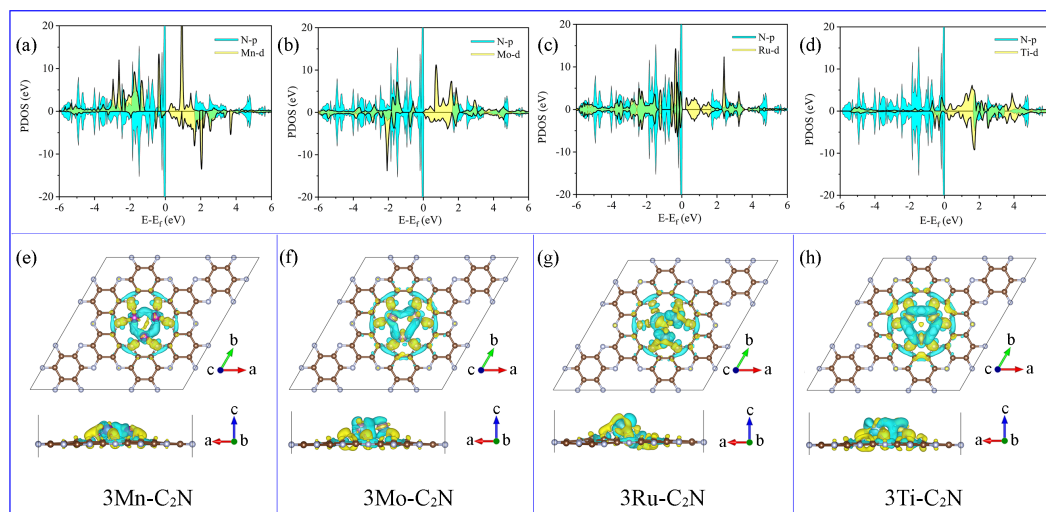


Figure 2. (a)~(d) Density of states (DOS) of 3TM-C₂N; (e)~(h) Charge density differences of 3TM-C₂N
图 2. (a)~(d) 3TM-C₂N 的电子态密度图; (e)~(h) 3TM-C₂N 的差分电荷密度图

3.2. CO₂ 在 3TM-C₂N 上的吸附和初始活化

CO₂ 吸附是 CO₂RR 的第一步，也是至关重要的一步。稳定的 CO₂ 吸附是 CO₂RR 能继续下去的先决条件。CO₂ 的活化程度一定程度上反映了催化剂的催化性能。如图 3 所示，CO₂ 能稳定吸附在催化剂表面，并且 CO₂ 分子构型发生了明显的变化说明 CO₂ 得到了初始活化。为了定量分析，将 CO₂ 吸附能和 CO₂ 键长键角等信息在表 1 中列出。CO₂ 吸附在 3Mn-C₂N、3Mo-C₂N、3Ru-C₂N 和 3Ti-C₂N 催化剂表面的吸附能分别为 -1.27、-2.97、-1.59 和 -3.73 eV。负值的吸附能表示 CO₂ 能稳定吸附在 3TM-C₂N 催化剂表面。C-O 键长从 1.20~1.42 Å 的变化以及 O-C-O 键角从 108.97~128.80° 的弯曲都说明了 CO₂ 得到了有效的活化。

为了深入探究 CO₂ 在催化剂表面的吸附反应，我们计算了金属三聚体的 d 带中心和差分电荷密度图。图 4(a) 显示金属三聚体的 d 带中心与吸附能呈线性关系，相关系数 $R = -0.75$ ，与 d 带中心理论模型符合较好。为了更深入的了解金属三聚体上 CO₂ 的吸附作用，我们从三维轨道中提取了 α (α) 态和 β (β) 态的 d 带中心位置如图 4(b)，图 4(c) 所示。 α 态和 β 态的 d 带中心变化趋势和总 d 带中心变化趋势一致，但 α 态 d 带中心与吸附能线性关系的相关系数为 $R = -0.99$ ，相关性更好，说明 CO₂ 吸附在催化剂表面时与金属三聚体的 α 轨道相互作用更强。图 4(d)~图 4(g) 中的差分电荷密度显示，正电荷在金属原子上积累 (图中青色部分)。电子由金属原子向 CO₂ 分子转移使 CO₂ 得到了活化。

Table 1. The adsorption energies (E_{ads}), change value of Gibbs free energy adsorbed by CO₂ (ΔG), bond lengths of C and O atoms in CO₂ ($d_{\text{C-O}}$) and O-C-O angles of the most stable CO₂ adsorption configurations on 3TM-C₂N

表 1. 3TM-C₂N 上吸附 CO₂ 最稳定构型的吸附能(E_{ads})、CO₂ 吸附吉布斯自由能变化值(ΔG)、CO₂ 中 C 和 O 原子的键长($d_{\text{C-O}}$)和 O-C-O 角度

Models	E_{ads} (eV)	ΔG (eV)	$d_{\text{C-O}}$ (Å)	O-C-O angles
3Mn-C ₂ N	-1.27	-0.63	1.42/1.31	110.58°
3Mo-C ₂ N	-2.97	-2.33	1.37/1.37	115.68°
3Ru-C ₂ N	-1.59	-0.93	1.20/1.41	128.80°
3Ti-C ₂ N	-3.73	-3.10	1.41/1.41	108.97°

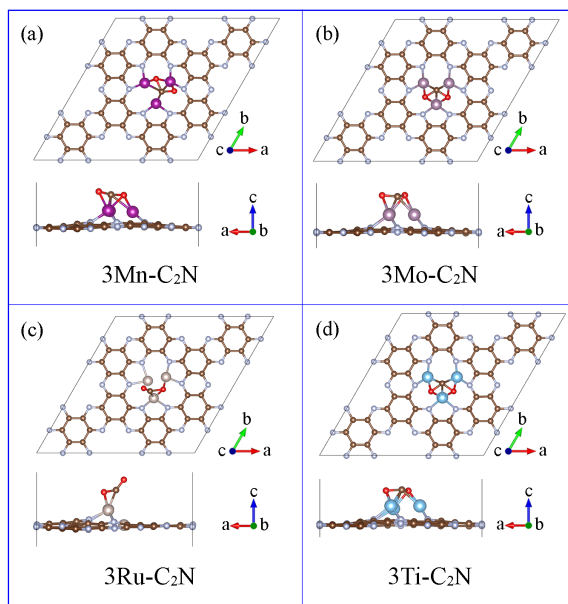


Figure 3. (a)~(d) The stable structure of CO₂ adsorbed by the optimized 3TM-C₂N

图 3. (a)~(d) 优化后 3TM-C₂N 吸附 CO₂ 的稳定结构图

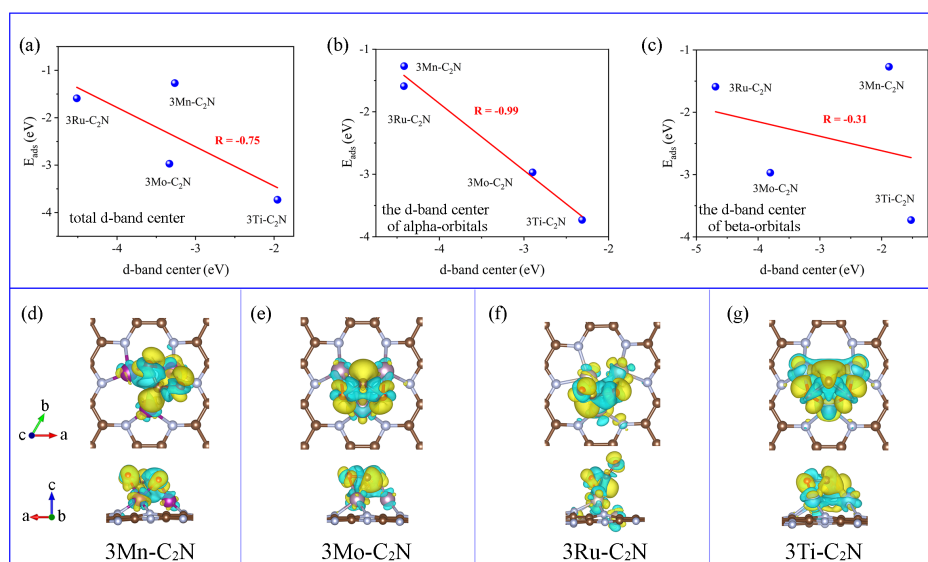


Figure 4. (a) The linear relationship between the total d-band center of the transition metal trimer in 3TM-C₂N and the adsorption energy of CO₂; (b) The linear relationship between the d-band center of the alpha-state orbital of the transition metal trimer and the adsorption energy of CO₂ in 3TM-C₂N; (c) The linear relationship between the d-band center of the beta-state orbital of the transition metal trimer and the adsorption energy of CO₂ in 3TM-C₂N; (d)~(g) Charge density differences of CO₂ adsorbed by 3TM-C₂N

图 4. (a) 3TM-C₂N 中过渡金属三聚体的总 d 带中心与 CO₂ 吸附能的线性关系图; (b) 3TM-C₂N 中过渡金属三聚体 α 态轨道的 d 带中心与 CO₂ 吸附能的线性关系图; (c) 3TM-C₂N 中过渡金属三聚体 β 态轨道的 d 带中心与 CO₂ 吸附能的线性关系图; (d)~(g) 3TM-C₂N 吸附 CO₂ 时的差分电荷密度图

3.3. 析氢反应与二氧化碳还原反应的选择性

众所周知，在动力学上容易发生的 HER 作为副反应阻碍了 CO₂RR 的进行。所以一个好的催化剂能

抑制 HER 是必要的。表 1 和表 2 显示, 在 3Mn-C₂N、3Mo-C₂N、3Ru-C₂N 和 3Ti-C₂N 上的氢吸附吉布斯自由能分别为-0.99、-2.44、-0.43 和-0.89 eV。| $\Delta G_{(*H)}$ | > 0.4 eV 说明 HER 在 3TM-C₂N 催化剂上较难发生[33]。同时, $|E_{\text{ads}(*\text{CO}_2)}| > |E_{\text{ads}(*H)}|$ 说明*CO₂ 比*H 更容易吸附在 3TM-C₂N 催化剂表面从而抑制 HER。另外, 在第一步质子化过程中, CO₂ 加氢会生成*COOH (*CO₂ + H⁺ + e⁻ → *COOH)和*OCHO (*CO₂ + H⁺ + e⁻ → *OCHO)两个中间体。对于 HER 来说, 也有*H (* + H⁺ + e⁻ → *H)产生。如图 5 所示, 通过比较 $\Delta G_{(*\text{COOH}/*\text{OCHO})}$ 与 $\Delta G_{(*H)}$ 的大小(吉布斯自由能较低的选择性较高), 3TM-C₂N 催化剂都落在右下半区域(CO₂RR 选择性), 倾向于生成*COOH 或*OCHO。综合以上两点, 可以得出 3TM-C₂N 催化剂对 CO₂RR 具有选择性, 能够很好地抑制 HER 的发生。

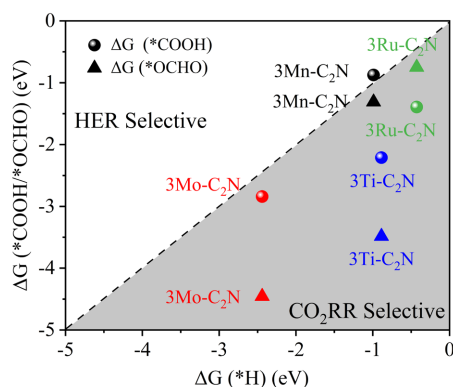


Figure 5. Free energy changes of the first hydrogenation steps in CO₂RR and HER on 3TM-C₂N

图 5. 在 3TM-C₂N 上发生二氧化碳还原反应和析氢反应第一步加氢反应的自由能变化

Table 2. The Gibbs free energy change (ΔG) and adsorption energies (E_{ads}) of the most stable H₂ adsorption configurations on 3TM-C₂N

表 2. 3TM-C₂N 上吸附 H 原子最稳定构型的吉布斯自由能变化值(ΔG)和吸附能(E_{ads})

Models	$\Delta G_{(*H)}$ (eV)	$E_{\text{ads}(*H)}$ (eV)
3Mn-C ₂ N	-0.99	-1.24
3Mo-C ₂ N	-2.44	-2.67
3Ru-C ₂ N	-0.43	-0.67
3Ti-C ₂ N	-0.89	-1.13

3.4. CO₂ 还原为 CH₄

图 6 显示了在 3TM-C₂N 催化剂上, CO₂ 通过 8 电子路径生成 CH₄ 的中间体吸附结构和自由能分布图。CO₂ 在 3Mn-C₂N 和 3Mo-C₂N 上生成 CH₄ 的路径为: CO₂ → *CO₂ → *COOH → *CO → *COH → *HCOH → *CH₂OH → *CH₂ → *CH₃ → CH₄。对于 3Mn-C₂N, 速率限制步骤是*COH → *HCOH, 吉布斯自由能变化最大值为-0.44 eV。对于 3Mo-C₂N, 速率限制步骤是*CH₃ → CH₄, 吉布斯自由能变化最大值为-0.97 eV。CO₂ 在 3Ru-C₂N 上生成 CH₄ 的路径为: CO₂ → *CO₂ → *COOH → *HCOOH → *HCO → *HCOH → *CH → *CH₂ → *CH₃ → CH₄, 速率限制步骤是*CH₂ → *CH₃, 吉布斯自由能变化最大值为-0.73 eV。CO₂ 在 3Ti-C₂N 上生成 CH₄ 的路径为: CO₂ → *CO₂ → *COOH → *CO → *COH → *HCOH → *CH → *CH₂ → *CH₃ → CH₄, 速率限制步骤是*CO → *COH, 吉布斯自由能变化最大值为-1.63 eV。

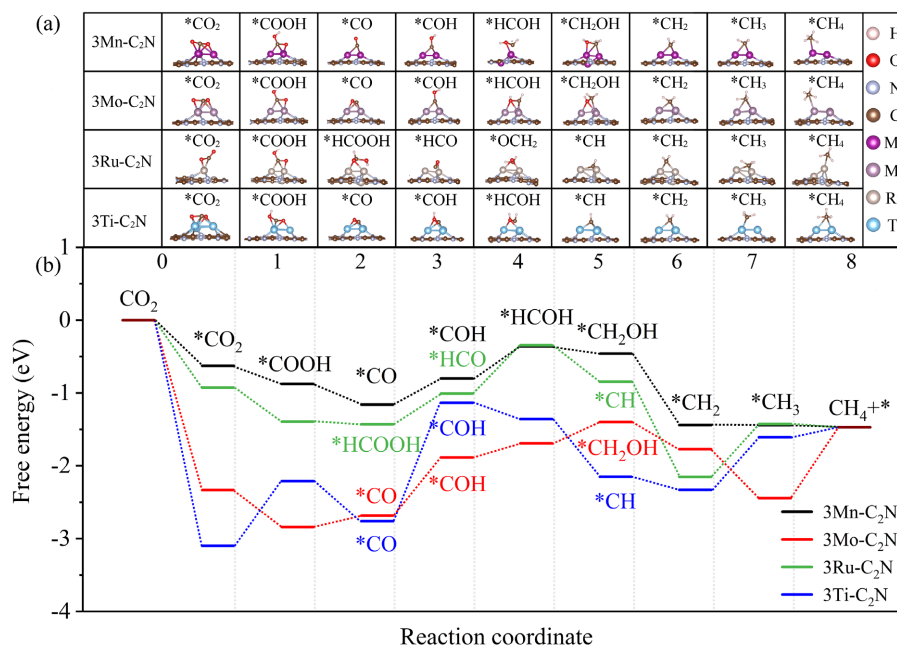


Figure 6. (a) The corresponding stability structure diagram of the reaction intermediate along the reaction path of b; (b) Gibbs free energy distribution diagram of CO₂ reduction pathway toward CH₄ on 3TM-C₂N (numbers 0~8 represent electron transfer numbers)

图 6. (a) 反应中间体沿 b 反应路径的对应稳定结构图; (b) 在 3TM-C₂N 上 CO₂ 还原产生 CH₄ 的吉布斯自由能分布图(数字 0~8 代表电子转移数)

3.5. 生成 CH₄ 的极限电势

图 7 给出了 CO₂ 在 3Mn-C₂N、3Mo-C₂N、3Ru-C₂N 和 3Ti-C₂N 上还原为 CH₄ 的极限电势(U_L)。这里近零的 U_L 表示容易生成该产物。生成 CH₄ 的 U_L 按递增排列都为 3Mn-C₂N < 3Ru-C₂N < 3Mo-C₂N < 3Ti-C₂N。综合来看, 3Mo-C₂N 和 3Ti-C₂N 整体性能较差, $|U_L| > 0.9$ V 说明反应需要吸收大量的能量而较难发生。性能最好的催化剂是 3Mn-C₂N。在 3Mn-C₂N 上生成 CH₄ 的极限电势是 -0.44 V, 表现出较好的催化活性, 是四种催化剂中所需能量最低的。分析表明, 3TM-C₂N 催化 CO₂RR 是可以实现的。我们的工作探索了 3TM-C₂N 在较低电极电位的电催化下对 CO₂ 深度加氢具有优异的性能。尤其是 3Mn-C₂N 在四种催化剂中性能最好。这一结果表明, C₂N 负载的过渡金属三聚体催化剂具有良好的 CO₂RR 潜力。

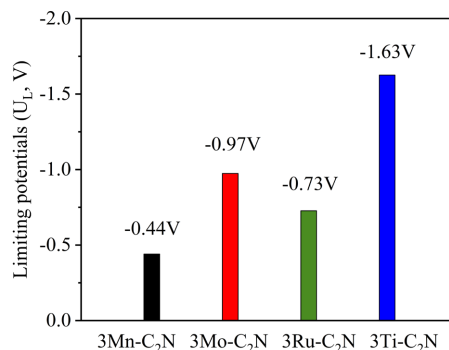


Figure 7. The calculated values of U_L (in V) for the production of CO₂ to CH₄ on 3TM-C₂N

图 7. CO₂ 在 3TM-C₂N 上还原生成 CH₄ 时的 U_L (V) 计算值

4. 结论

总之, 本工作通过密度泛函理论计算, 设计了 3TM-C₂N (TM = Mn, Mo, Ru, Ti) 的模型作为催化剂, 讨论 3TM-C₂N 电催化还原 CO₂ 为 CH₄ 的催化性能。计算表明, 锚定在 C₂N 上的锰、钼、钌和钛三聚体构成了稳定的催化剂。6.67~6.79 eV/atom 的内聚能表现出强的稳定性。过渡金属三聚体和 C₂N 之间明显的电荷密度积累、明显的轨道重叠和大量的电荷转移是 3TM-C₂N 整体结构高稳定性的原因。CO₂ 吸附表明, 3TM-C₂N 通过三角形结构和 TM 活性位点的协同作用, 为 CO₂ 吸附和初始活化提供了有利的环境。CO₂ 在 3TM-C₂N 上的吸附能在 -0.63~-3.10 eV 范围内。O-C-O 键角的弯曲以及 C-O 键长从 1.20~1.42 Å 都说明了 CO₂ 的有效活化。吉布斯自由能的计算表明, 3TM-C₂N 对 CO₂ 较强的吸附以及对中间体 *COOH/*OCHO 较低的吉布斯自由能表现出对 HER 良好的抑制性。极限电势表明, 3Mn-C₂N 表现出最好的催化活性, 其将 CO₂ 还原为 CH₄ 的速率限制步骤是 *COH → *HCOH, U_L 为 -0.44 V。

基金项目

本研究得到国家自然科学基金资助(批准号: 12174035)。

参考文献

- [1] Barnhart, C.J., Dale, M., Brandt, A.R. and Benson, S.M. (2013) The Energetic Implications of Curtailing versus Storing Solar- and Wind-Generated Electricity. *Energy & Environmental Science*, **6**, 2804-2810. <https://doi.org/10.1039/c3ee41973h>
- [2] Mohd Adli, N., *et al.* (2021) Engineering Atomically Dispersed FeN₄ Active Sites for CO₂ Electroreduction. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 1022-1032. <https://doi.org/10.1002/anie.202012329>
- [3] Ananthaneni, S., Smith, Z. and Rankin, R.B. (2019) Graphene Supported Tungsten Carbide as Catalyst for Electrochemical Reduction of CO₂. *Catalysts*, **9**, Article No. 604. <https://doi.org/10.3390/catal9070604>
- [4] Fernandes, D.M., Peixoto, A.F. and Freire, C. (2019) Nitrogen-Doped Metal-Free Carbon Catalysts for (Electro)Chemical CO₂ Conversion and Valorisation. *Dalton Transactions*, **48**, 13508-13528. <https://doi.org/10.1039/C9DT01691K>
- [5] Kortlever, R., Shen, J., Schouten, K.J.P., Calle-Vallejo, F. and Koper, M.T.M. (2015) Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 4073-4082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01559>
- [6] Li, X., *et al.* (2020) Opportunity of Atomically Thin Two-Dimensional Catalysts for Promoting CO₂ Electroreduction. *Accounts of Chemical Research*, **53**, 2964-2974. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00626>
- [7] Chen, H., *et al.* (2019) Catalytic Effect on CO₂ Electroreduction by Hydroxyl-Terminated Two-Dimensional Mxenes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 36571-36579. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09941>
- [8] Li, T., Yang, C., Luo, J.-L. and Zheng, G. (2019) Electrolyte Driven Highly Selective CO₂ Electroreduction at Low Overpotentials. *ACS Catalysis*, **9**, 10440-10447. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02443>
- [9] Sun, Y., Gao, S., Lei, F. and Xie, Y. (2015) Atomically-Thin Two-Dimensional Sheets for Understanding Active Sites in Catalysis. *Chemical Society Reviews*, **44**, 623-636. <https://doi.org/10.1039/C4CS00236A>
- [10] Kibria, M.G., *et al.* (2019) Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Advanced Materials*, **31**, e1807166. <https://doi.org/10.1002/adma.201807166>
- [11] Lu, B., Liu, Q. and Chen, S. (2020) Electrocatalysis of Single-Atom Sites: Impacts of Atomic Coordination. *ACS Catalysis*, **10**, 7584-7618. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01950>
- [12] Li, H., Zhao, Z., Cai, Q., Yin, L. and Zhao, J. (2020) Nitrogen Electroreduction Performance of Transition Metal Dimers Embedded into N-Doped Graphene: A Theoretical Prediction. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 4533-4543. <https://doi.org/10.1039/C9TA13599E>
- [13] Ouyang, Y., Shi, L., Bai, X., Li, Q. and Wang, J. (2020) Breaking Scaling Relations for Efficient CO₂ Electrochemical Reduction through Dual-Atom Catalysts. *Chemical Science*, **11**, 1807-1813. <https://doi.org/10.1039/C9SC05236D>
- [14] Cui, X., *et al.* (2018) C₂N-Graphene Supported Single-Atom Catalysts for CO₂ Electrochemical Reduction Reaction: Mechanistic Insight and Catalyst Screening. *Nanoscale*, **10**, 15262-15272. <https://doi.org/10.1039/C8NR04961K>
- [15] Wang, X., *et al.* (2018) Regulation of Coordination Number over Single Co Sites: Triggering the Efficient Electroreduction of CO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 1944-1948. <https://doi.org/10.1002/anie.201712451>

- [16] Jiang, K., *et al.* (2017) Transition-Metal Single Atoms in a Graphene Shell as Active Centers for Highly Efficient Artificial Photosynthesis. *Chem*, **3**, 950-960. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.09.014>
- [17] Yang, F., *et al.* (2018) Highly Efficient CO₂ Electroreduction on ZnN₄-Based Single-Atom Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 12303-12307. <https://doi.org/10.1002/anie.201805871>
- [18] Zha, W., *et al.* (2021) Efficient Electrochemical CO₂ Reduction on C₂N Monolayer Supported Transition Metals Trimer Catalysts: A DFT Study. *Applied Surface Science*, **564**, Article ID: 150331. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150331>
- [19] Zhou, S., *et al.* (2021) Triple-Atom Catalysts 3TM-GYs (TM = Cu, Fe, and Co; Gy = Graphyne) for High-Performance CO₂ Reduction Reaction to C1 Products. *Applied Materials Today*, **25**, Article ID: 101245. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101245>
- [20] Chen, Z.W., Chen, L.X., Yang, C.C. and Jiang, Q. (2019) Atomic (Single, Double, and Triple Atoms) Catalysis: Frontiers, Opportunities, and Challenges. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 3492-3515. <https://doi.org/10.1039/C8TA11416A>
- [21] Siahrostami, S., *et al.* (2020) A Review on Challenges and Successes in Atomic-Scale Design of Catalysts for Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. *ACS Catalysis*, **10**, 7495-7511. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01641>
- [22] Mahmood, J., *et al.* (2015) Nitrogenated Holey Two-Dimensional Structures. *Nature Communications*, **6**, Article No. 6486. <https://doi.org/10.1038/ncomms7486>
- [23] Ma, D.W., *et al.* (2016) 3d Transition Metal Embedded C₂N Monolayers as Promising Single-Atom Catalysts: A First-Principles Study. *Carbon*, **105**, 463-473. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.059>
- [24] Hafner, J. (2008) *Ab-Initio* Simulations of Materials Using Vasp: Density-Functional Theory and Beyond. *Journal of Computational Chemistry*, **29**, 2044-2078. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>
- [25] Kresse, G.G. and Furthmüller, J.J. (1996) Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B, Condensed Matter*, **54**, Article No. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [26] Marsman, M. and Kresse, G. (2006) Relaxed Core Projector-Augmented-Wave Method. *Journal of Chemical Physics*, **125**, Article No. 17953. <https://doi.org/10.1063/1.2338035>
- [27] John, *et al.* (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [28] Gong, L., Chen, J.J. and Mu, Y. (2017) Catalytic CO₂ Reduction to Valuable Chemicals Using Ni₂-Based Nanoclusters: A First-Principles Theoretical Evaluation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 28344-28353. <https://doi.org/10.1039/C7CP06155B>
- [29] Zhang, B., Fu, X.L., Song, L. and Wu, X.J. (2020) Computational Screening toward Hydrogen Evolution Reaction by the Introduction of Point Defects at the Edges of Group IVA Monochalcogenides: A First-Principles Study. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**, 7664-7671. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c02047>
- [30] Zhang, R., Li, B. and Yang, J. (2015) Effects of Stacking Order, Layer Number and External Electric Field on Electronic Structures of Few-Layer C₂N-h₂d. *Nanoscale*, **7**, 14062-14070. <https://doi.org/10.1039/C5NR03895B>
- [31] Zhou, S., *et al.* (2020) Carbon Phosphides: Promising Electric Field Controllable Nanoporous Materials for CO₂ Capture and Separation. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 9970-9980. <https://doi.org/10.1039/D0TA03262J>
- [32] Hu, W., Wu, X., Li, Z. and Yang, J. (2013) Porous Silicene as a Hydrogen Purification Membrane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 5753-5757. <https://doi.org/10.1039/c3cp00066d>
- [33] Zhang, B., Fu, X., Song, L. and Wu, X. (2021) Improving Hydrogen Evolution Reaction Performance by Combining Tungsten Carbide and Nitrogen-Doped Graphene: A First-Principles Study. *Carbon*, **172**, 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.003>