

N掺杂石墨烯缺陷材料催化OER/ORR的第一性原理研究

黄智瑶, 李丽, 徐华卿, 杨一凡, 韦瑶瑶, 刘国魁, 夏其英

(临沂大学化学化工学院, 临沂 276000)

摘要 非金属掺杂石墨烯基催化剂在催化析氧反应(OER)和氧还原反应(ORR)领域具有良好的应用前景. 本文基于石墨烯常见双空位缺陷构建了非金属N掺杂的催化材料, 对所有可能存在的活性位点进行了研究. 通过密度泛函理论(DFT)计算发现, 13个碳活性位点均不能有效吸附 H_2O , 而 O_2 可以被有效吸附. 计算结果表明, 最优的ORR催化位点是C12位点, 其催化ORR的过电势为0.71 V; 毗邻吡啶N的C10位点和C3位点的ORR催化效果稍差, 过电势分别为0.75 V和0.78 V. 研究结果证明非金属N掺杂缺陷石墨烯材料可应用于催化ORR, 可为非金属催化OER/ORR反应提供理论支撑和指导.

关键词 缺陷石墨烯; 非金属; 氧还原反应; 密度泛函理论

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi: 10.7503/cju20240430

First-principles Study on the Catalysis of OER/ORR by N-doped Graphene with Defects

HUANG Zhiyao, LI Li, XU Huaqing, YANG Yifan, WEI Yaoyao*,

LIU Guokui*, XIA Qiyang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China)

Abstract Non-metallic doped graphene-based catalysts have good application prospects in catalyzing oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR). Based on the common double vacancy defects of graphene, non-metallic N-doped catalytic material was constructed and all possible active sites were studied. Through DFT calculation, we find that none of the 13 carbon active sites can effectively adsorb H_2O , while O_2 can be effectively adsorbed. The calculation results show that the optimal catalytic site for ORR is C12, with the overpotential of 0.71 V for catalyzing ORR, followed by the C10 site adjacent to pyridine N and C3 site, with the overpotentials of 0.75 V and 0.78 V, respectively. This study demonstrates that non-metallic N-doped defective graphene materials can be applied to catalyze ORR, providing theoretical support and guidance for non-metallic catalysis in the OER/ORR reactions.

Keywords Defective graphene; Non-metal; Oxygen reduction reaction; Density functional theory

随着温室气体排放和化石燃料消耗的逐年增加, 环境污染问题和能源危机日益加剧, 迫使人们寻找更好的能源解决方案. 其中, 燃料电池和水裂解两种能量转换技术有望解决环境问题和能源危机^[1]. 析氧反应(OER)和氧还原反应(ORR)是发展绿色能源技术的电化学装置(如电解水和金属空气电

收稿日期: 2024-09-16. 网络首发日期: 2024-11-06.

联系人简介: 韦瑶瑶, 女, 博士, 副教授, 主要从事分子动力学模拟和第一性原理计算等方面的研究. E-mail: weiyaoyao@lyu.edu.cn

刘国魁, 男, 博士, 副教授, 主要从事分子动力学模拟和第一性原理计算等方面的研究. E-mail: liuguokui@lyu.edu.cn

夏其英, 女, 博士, 教授, 主要从事分子动力学模拟和第一性原理计算等方面的研究. E-mail: xiaqiyang@lyu.edu.cn

基金项目: 山东省自然科学基金(批准号: ZR2021QB153, ZR2022QB043)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Nos. ZR2021QB153, ZR2022QB043).

池等)的核心反应^[2,3],但其反应过程存在动力学缓慢等问题^[4,5],需要开发更有效的催化剂来解决这些问题. 尽管 RuO₂/Pt 具有良好的 OER/ORR 催化效果,但贵金属的稀缺性及高成本等特点致使贵金属电催化剂难以在工业生产中大规模应用^[6,7]. 因此,设计并制备出高效的 OER/ORR 催化剂对推进清洁能源发展至关重要.

近年来,石墨烯基催化剂在电催化领域备受关注^[8-14]. 其中,缺陷石墨烯对 OER/ORR 表现出了很好的催化活性^[12-14]. 常见的有效催化 ORR 的缺陷石墨烯可分为金属原子诱导/配位缺陷石墨烯、只含有碳的内在缺陷石墨烯及由杂原子修饰的非金属诱导缺陷石墨烯^[15] 3 类. 目前,已有大量研究表明金属原子掺杂缺陷石墨烯对 OER/ORR 具有很好的催化效果^[16-21]. 同时,不含金属的缺陷石墨烯类催化剂在实验和理论上均取得了较好的进展. 2016 年, Tao 等^[22]和 Jia 等^[23]通过实验证实了本征缺陷的石墨烯对 OER/ORR 具有良好的催化效果. N 掺杂被认为是提高纳米碳材料 ORR 活性的有效方式^[24]. 其中, N, S 协同掺杂石墨烯材料^[12]对 OER/ORR 表现出了良好的催化活性,不同的 N, S 掺杂构型对 OER/ORR 具有不同的活性和选择性, S 和石墨 N 更有利于 ORR 的催化.

本征缺陷的石墨烯及引入非金属的石墨烯材料均有利于催化反应的进行,对于两者结合形成的催化材料,科研工作者进行了大量的研究,通过实验和理论证明了 N 掺杂的缺陷石墨烯对 OER/ORR 具有优异的催化性能^[25-29]. 此外, Yan 等^[30]证明了缺陷对于 ORR 反应的重要性. 他们利用具有五边形缺陷的石墨烯材料进行研究,发现 N, S 取代边缘五边形缺陷上的碳原子时,对 ORR 的催化活性要比 N, S 共掺杂的石墨烯好,即催化剂可以通过调整缺陷来促进 ORR.

尽管关于非金属石墨烯材料催化 OER/ORR 的研究已经取得了较大的进展,但目前对于反应的活性位点仍不明确. 本文构建了一个石墨烯双空位缺陷,用 N 原子取代了其中一个 C 原子(简称为 gN),旨在明确此材料催化 OER/ORR 反应的活性位点和催化性能. 对催化剂所有可能的活性位点均进行了研究,通过计算反应过电势来确定 OER 及 ORR 的活性位点. 对基底结构的电子性能进行研究;通过差分电荷分析研究 O₂ 的吸附和活化机理;利用密度泛函理论(DFT)计算过电位,确定催化性能;对重要中间体*OH 进行差分电荷密度、Bader 电荷以及晶体轨道汉密尔顿布居(COHP)分析,结果表明*OH 的吸附强度是影响 ORR 反应过电势的重要因素.

1 计算部分

基于密度泛函理论第一性原理,采用 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) 进行 DFT 计算^[31-33]. 在广义梯度近似(GGA)中使用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换相关泛函来描述电子相互作用^[34,35],采用 DFT-D3(BJ)方法进行色散校正^[36]. 采用 8×8 的石墨烯超胞,在 z 方向设置 2.0 nm 的真空层以避免层之间的相互作用. 对于结构优化,布里渊区内 k 值设为 1×1×1,能量收敛误差为 1×10⁻⁵ eV,力的误差小于 0.2 eV/nm. 电子属性计算使用更密集的 6×6×1 的 k 点,平面波能量截止值设置为 500 eV,计算过程中考虑了自旋极化. 吉布斯自由能由公式 $\Delta G = \Delta E + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S$ 计算[其中, ΔE (eV), ΔE_{ZPE} (eV)和 ΔS (eV/K)分别为 DFT 计算得到的总能量、零点能量和产物与反应物之间的熵之差, T 代表温度(298.15 K)]. 本文数据处理基于计算氢电极(CHE)模型.

ORR 反应按照以下过程进行:



2 结果与讨论

2.1 基底结构及电子结构

本文设计的非金属材料包括氮和碳不同的活性位点. 开始尝试过分别在氮和碳上进行催化研究,

但由于N难以吸附中间体(图S1, 见本文支持信息), 因此没有继续研究氮位点催化而是专注于研究碳位点对OER/ORR的催化性能. 将碳位点分别标记为C1~C13[图1(A)]. 在不存在杂原子的情况下, 石墨烯会呈现5-8-5环形式, 此时材料具有对称性. N的加入破坏了石墨烯的对称性, 所以13个C位点均不等价. 由图S2(见本文支持信息)可以看出, 所有原子几乎处于同一平面内. 表1给出了各个位点之间的距离. 加入杂原子之后, 对称性发生变化. 其中, C1—C2, C1—C13, C7—C8和C8—C9的键长在0.140 nm左右, 几乎没有受影响. 由于N的影响, C6—C7键长在0.137 nm左右, 明显小于C12—C13和C2—C3的键长. 类似地, C5—C6的键长(0.136 nm左右)明显比C11—C12和C3—C4的键长(接近于0.147 nm)短.

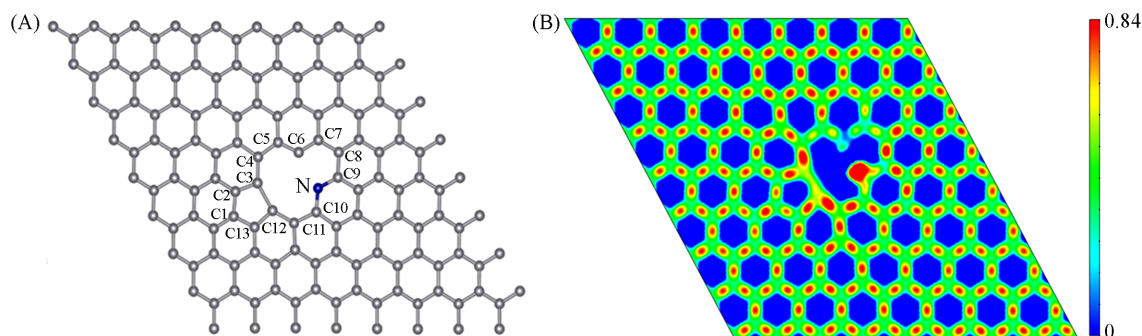


Fig. 1 Labels of different active sites on gN(A) and electron localization function(ELF) analysis(B)

电子局域密度函数(Electron localization function, ELF)能够度量在给定点且具有相同自旋的参考电子的邻域中找到电子的可能性, 通常可以用来判断原子间成键类型. 对缺陷基底进行了电子局域密度函数分析. 由图1(B)可见, N原子与邻近的C9和C10两个位点之间的ELF值约为0.84, 表明N原子与C原子之间电子的定域性较强, 电子不容易流失, 并且电子更偏向于N方向. C12与C11和C13之间的ELF值在0.84左右, 表明C12与C11和C13均形成共价键. C3与C12位点情况相似, 因此C3与C2和C5之间也是共价键. C2与C3和C12与C13之间电子定域区域基本相等, 因此C2—C3与C12—C13的键长大致相等(表1). 同样地, C3与C4和C11与C12之间的定域区域大致相等, C3—C4和C11—C12的键长也基本相同. C3与C12之间的ELF值为0.67左右, 表明两位点之间电子的定域性要差一些, 电子可以发生转移; 而C6与C5和C7之间的ELF值较小(约为0.25), 表明C6与C5和C6与C7位点之间的电子比较稀疏, 容易流失.

Table 1 Distance between different active sites on gN catalyst

Bond	Bond length/nm	Bond	Bond length/nm	Bond	Bond length/nm	Bond	Bond length/nm
C1—C2	0.140	C5—C6	0.137	C9—N	0.135	C12—C13	0.143
C2—C3	0.140	C6—C7	0.138	N—C10	0.134	C13—C1	0.140
C3—C4	0.147	C7—C8	0.141	C10—C11	0.148	C3—C12	0.180
C4—C5	0.146	C8—C9	0.142	C11—C12	0.148	C6—N	0.236

2.2 O₂和H₂O的吸附

OER反应需要经历H₂O→*OH→*O→*OOH→O₂过程. 基底需先吸附H₂O, 再进行下一步反应. 所有碳位点对H₂O的吸附模型及C—O键长皆列于表S1(见本文支持信息). 可见, 所有O原子距离活性位点的距离都大于0.300 nm, 最小距离为0.331 nm, 这表明基底难以吸附H₂O分子, 故本文后面不再讨论催化OER反应. ORR反应作为OER的逆反应, 需要O₂吸附到基底上才能发生后续反应. O₂吸附可以采取两种吸附模式: Pauling模式和Bridge模式^[37]. 由于每个位点都存在两种O₂吸附结构(如C1与C13可以共同吸附O₂, 同时C1与C2也可以吸附O₂), 因此对比了两种不同O₂吸附结构的能量, 并取较稳定的结构进行分析. 表S2(见本文支持信息)给出了稳定吸附构型及C—O键长. 可以看出, C6位点不能和相邻碳位点同时吸附O₂, O₂只能以Pauling模式吸附, 这可能与C6位点电子密度较低有关; 其余

位点均以 Bridge 模式吸附。

图2和图S3(见本文支持信息)给出了O₂吸附结构的差分电荷密度图和Bader电荷分析结果,除C6位点外,其余位点的O₂吸附结构中,C—O键键长平均为0.150 nm左右,C12位点的C—O键最短,为0.147 nm,其次是C3和C10,C—O键键长分别为0.148 nm和0.149 nm,而转移电子数C10最小,C12最大。由此可见,转移电子数越多,C—O键越稳定,键长越短。对于O₂分子,使用DFT计算出的O₂分子中O—O键键长为0.123 nm,与文献结果一致^[38]。对于所有的吸附结构,除C6位点的O—O键键长为0.136 nm外,其余位点的O—O键键长都在0.150 nm附近。所有吸附在基底上的O₂的O—O键都变长,这说明基底对O₂进行了有效活化,可以进行后续反应。

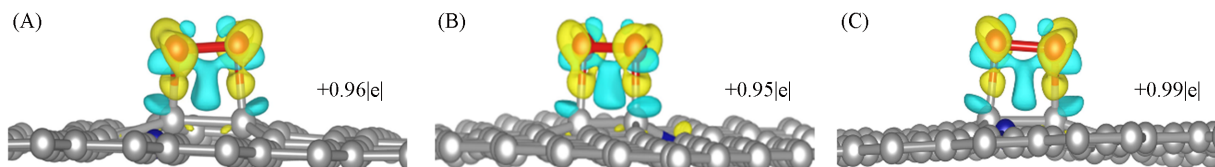


Fig. 2 Charge density difference and Bader charge for O₂ adsorption on gN at C3(A), C10(B) and C12(C) sites

The yellow region represents charge accumulation, and the cyan region represents charge depletion. Isosurfaces value is 0.015 e/Bohr³. Red balls represent oxygen atoms, silver balls represent carbon atoms and blue balls represents nitrogen atoms.

2.3 对ORR的催化性能

为了研究gN材料对ORR的催化活性,计算了不同反应位点的自由能变化。理想状态下,ORR的平衡电位(U)为1.23 V,因此,分别研究了各个碳位点在3种不同电压下的自由能变化曲线[图3,图S4(见本文支持信息)],电压分别为0和1.23 V以及相应过电势。图3和图S4均基于298.15 K下的自由能绘制。同时,表S3(见本文支持信息)列出了ORR每一步反应的自由能变化值,其中自由能变化最大的一步称为电势决速步骤(PDS)。以C3, C10和C12为例,C3位点在 $U=0$ V时,所有基元反应能量均为负值,这说明反应O₂→H₂O在热力学上是有利的。当 $U=0.45$ V时,反应(1)这一步不再放热。在 $U=1.23$ V时, ΔG_2 和 ΔG_4 分别为-1.10和-0.09 eV,其余两步基元反应过程的自由能均呈现上升趋势, ΔG_1 和 ΔG_3 分别为0.78和0.41 eV。因此, ΔG 最大的反应(1)成为C3位点的决速步骤,过电势为0.78 V。同样地,C10位点在热力学上也是有利于发生ORR的。当 $U=0.48$ V时, ΔG_1 约为零。当 $U=1.23$ V时, $\Delta G_1=0.75$ eV, $\Delta G_2=-0.55$ eV, $\Delta G_3=-0.14$ eV, $\Delta G_4=-0.05$ eV。反应过程中只有 ΔG_1 大于零,因此反应(1)成为C10位点的决速步骤,与C3位点的决速步骤一致。相应地,C10位点的过电势为 $\eta=0.75$ V。C12位点在 $U=0$ V时,ORR反应的能量呈现下降的趋势,这与C3和C10相同。当 $U=0.52$ V时, $\Delta G_1 \approx 0$ 。当 $U=1.23$ V时,除 $\Delta G_2 < 0$ 外,反应(1)和(3)的自由能均呈现上升趋势, ΔG_1 和 ΔG_3 分别为0.71和0.34 eV。 ΔG 上升最大的一步为反应(1),过电势为0.71 V。C3, C10以及C12的决速步骤一致,

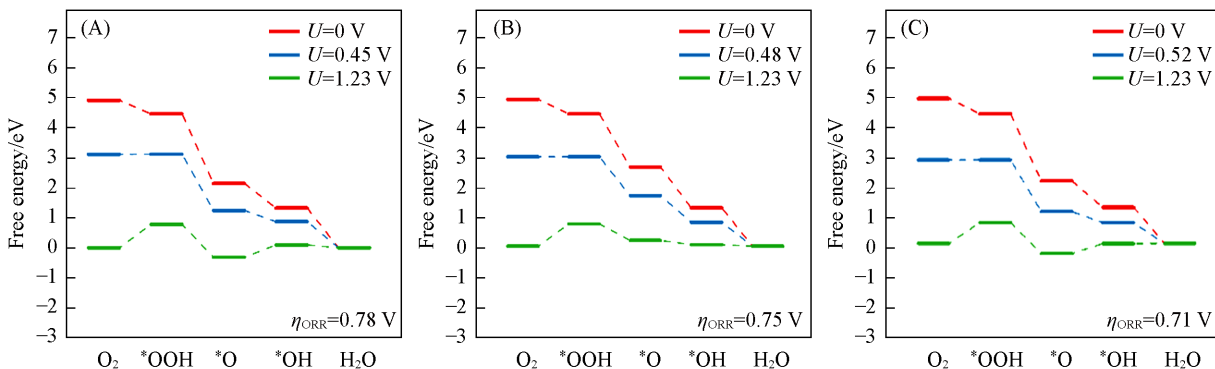


Fig. 3 Gibbs free energy evolution of ORR on gN of C3(A), C10(B) and C12(C)

均为第一步反应。

C1, C2, C4~C9, C11 和 C13 位点的过电势分别为 1.20, 1.93, 1.47, 1.33, 2.07, 1.81, 1.33, 1.40, 1.55 和 1.97 V。C6 位点的决速步骤为反应(4), 其余位点的决速步骤为反应(1)。

通过以上分析可以看出, C12 位点对 ORR 的催化效果最好, 其次是 C10 和 C3。

图 4 给出了 C3, C10 和 C12 位点与文献报道体系的 ORR 过电势^[19,39-42]。可见, C12 位点的催化效果要比基团调节吡啶 N 的石墨烯量子点好一些, 但仍有优化空间。

2.4 ORR 含氧中间体

*O , *OH 及 *OOH 3 个中间体与催化剂之间的结合强度 (ΔG_{ads}) 与反应存在重要联系, Sabatier^[43] 认为反应中间体与催化剂之间的结合强度既不能太强, 也不能太弱。图 5 示出了 η_{ORR} 与 $\Delta G_{^*OH}$ 的火山曲线关系。可见, 材料的活性位点基本处于火山图右侧, C12, C10 和 C3 基本都位于火山曲线顶端, 表明 C12, C10 和 C3 3 个活性位点对 ORR 反应的催化效果最好。在火山图左侧, 随着 *OH 吸附强度的减弱, 过电势逐渐减小, 直到 $\Delta G_{^*OH}$ 达到 1.22 eV 附近, 过电势达到最小, 为 0.71 V 左右, 这是此材料最适宜的结合强度。在火山顶点右侧, 随着 $\Delta G_{^*OH}$ 的增大, η_{ORR} 也逐渐增大。大多数活性位点都在火山曲线上, 因此, 可以用 $\Delta G_{^*OH}$ 来描述 ORR 的催化活性。

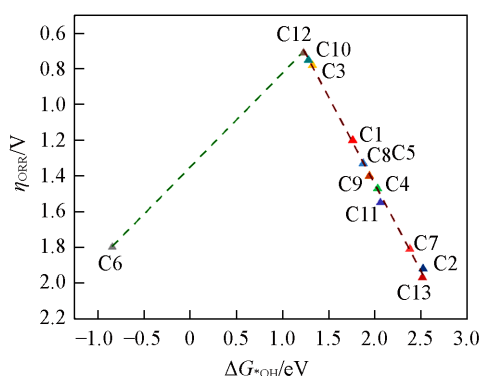


Fig. 5 Volcano plots for η_{ORR} and $\Delta G_{^*OH}$ on different sites of gN

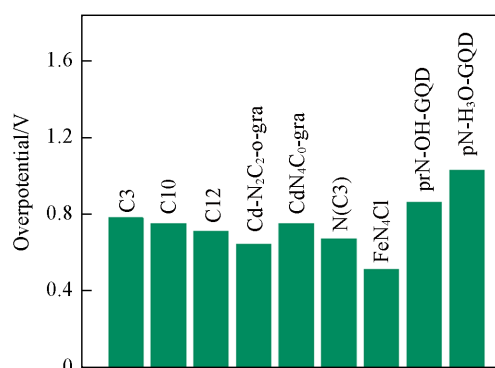


Fig. 4 Comparison of ORR overpotentials among C3, C10 and C12 with CdN_4C_6 -gra^[19], $Cd-N_2C_2-o$ -gra^[39], $N(C3)$ ^[40], FeN_4Cl ^[41], prN-OH-GQD and pN- H_3O -GQD^[42]

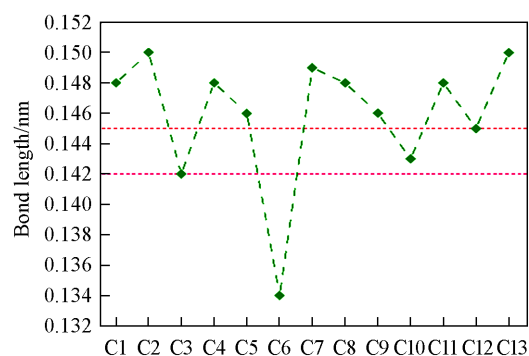


Fig. 6 C—O bond length of *OH intermediate for all active atoms

图 6 绘出了所有位点 *OH 中间体的 C—O 键键长。可以看出, C6—O 键键长最短, 为 0.134 nm, 其次为 C3 和 C10 位点, 这两个位点的 C—O 键键长约为 0.143 nm, C12—O 键的键长要比 C10—O 键略长一些, 为 0.145 nm, 其余位点的 C—O 键键长都大于 C12 位点的键长。其中, C12, C3 和 C10 的 C—O 键键长适中, 表明 C12, C3 和 C10 与 O 具有适中的结合强度, 与前面讨论的 η_{ORR} 和 $\Delta G_{^*OH}$ 火山图相对应。

对 *OH 的吸附结构进行了差分电荷密度以及部分位点的 Bader 电荷分析[图 7 和图 S5(见本文支持信息)]。以 C12, C3 和 C10 位点为例, 从图 7 可见, C 与 O 之间存在电荷转移, C3 向 O 转移了 0.48|e|, C10 位点的 O 得到了 0.49|e|, 而 C12 向 O 转移了 0.47|e|。C3 和 C10 位点的电荷转移数大于 C12 位点, 同时, C3—O 和 C10—O 的键长比 C12—O 的键长的短。可见, 转移电荷数越多, C—O 键越稳定, 键长越短。

为了证明上述结论, 对 *OH 吸附结构中的 C—O 键进行了 COHP 和晶体轨道汉密尔顿布居积分

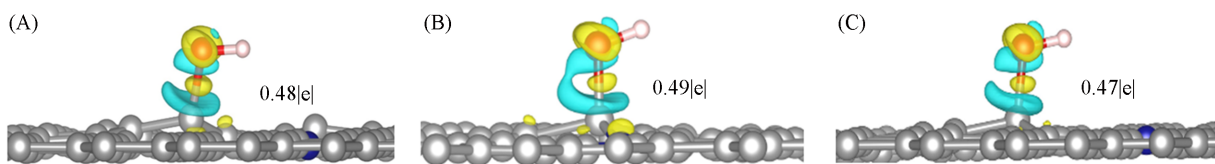


Fig. 7 Charge density difference and Bader charge corresponding 2D profile for $^*\text{OH}$ intermediate at C3(A), C10(B) and C12(C) sites

Isosurface value is 0.015 e/Bohr^3 . Red balls represent oxygen atoms, silver balls represent carbon atoms and blue balls represents nitrogen atoms.

(ICOHP)分析(COHP可以分析成键贡献和反键贡献). 对COHP积分可以得到ICOHP(ICOHP可以反映C—O键的强度, $-\text{ICOHP}$ 数值越大, 键的强度越强). 图8给出了C3, C10和C12 3个位点的COHP结果, 其余位点的结果在图S6(见本文支持信息)中给出.

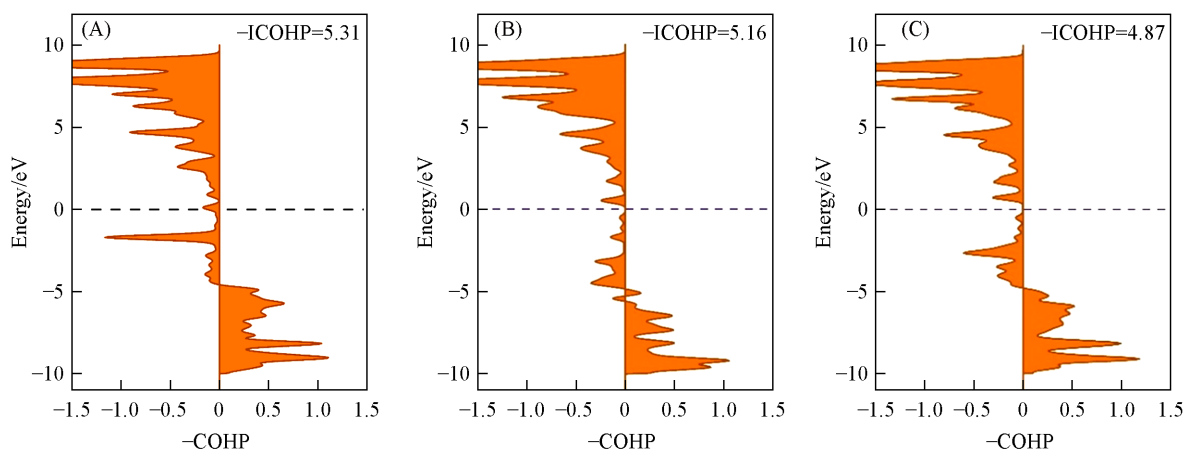


Fig. 8 COHP analysis of $^*\text{OH}$ intermediates adsorbed on C3(A), C10(B) and C12(C) sites

由图8可见, C3, C10和C12 3个位点的成键贡献要明显大于反键贡献, 即C3, C10和C12与O均有效成键. 为了判断哪个位点与O结合更强, 利用ICOHP值来辅助判断. C3—O, C10—O和C12—O的 $-\text{ICOHP}$ 分别为5.31, 5.16和4.87, 表明C3和C10位点与O的结合强度大于C12位点, 这与图7结论一致.

图9示出了 $\Delta G_{^*\text{OOH}}$ 与 $\Delta G_{^*\text{OH}}$ 和 $\Delta G_{^*\text{O}}$ 与 $\Delta G_{^*\text{OH}}$ 的线性关系, 其中, $\Delta G_{^*\text{OOH}}=0.87\Delta G_{^*\text{OH}}+3.40$, 相关系数 $R^2=0.99$; $\Delta G_{^*\text{O}}=0.97\Delta G_{^*\text{OH}}+0.99$, 相关系数 $R^2=0.67$. $\Delta G_{^*\text{OOH}}$ 与 $\Delta G_{^*\text{OH}}$ 的线性关系更明显, 相关性比较大, 难以通过单独调节 $^*\text{OOH}$ 的 ΔG 来改进材料的催化性能.

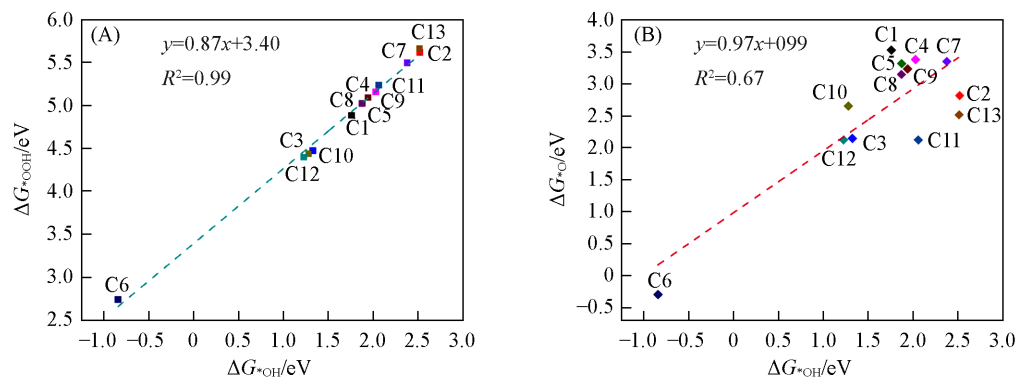


Fig. 9 Scaling relationships for Gibbs adsorption free energy of $^*\text{OOH}$ vs. $^*\text{OH}$ (A) and $^*\text{O}$ vs. $^*\text{OH}$ (B) species on gN catalyst

3 结 论

设计了一种非金属 N 掺杂的石墨烯缺陷材料用于催化 OER/ORR, 通过 DFT 计算研究了它们在 OER 和 ORR 中的电催化性能. 结果表明, 与 OER 反应相比, gN 材料更倾向于催化 ORR 反应. 结合电子结构分析(包括差分电荷密度、Bader 电荷)结果, 除 C6 外的活性位点均采取 Bridge 模式吸附 O₂, 而 C6 位点采取 Pauling 模式吸附 O₂, 所有位点在 ORR 过程中均能有效活化 O₂ 分子. 对 *OH 中间体吸附火山曲线图及其 C—O 键长的分析表明, C12, C10 和 C3 位点与关键的 *OH 中间体之间存在适当的相互作用, C12 位点在所有活性位点中表现出最优的 ORR 催化活性, 过电势为 0.71 V, 其次为 C10 和 C3 位点. 对线性关系的分析表明可以通过避开 *OOH 的生成来打破中间体之间的线性关系, 从而提升 ORR 的催化活性. 本文结果表明非金属催化剂具有良好的催化 ORR 发展前景, 可以通过继续改进来取代贵金属用于工业生产.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240430>.

参 考 文 献

- [1] Yang Q. F., Lyu L., Lai X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(1), 20220666(杨庆凤, 吕良, 赖小勇. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(1), 20220666)
- [2] Saini R., Naaz F., Bashal A. H., Pandit A. H., Farooq U., *Green Chem.*, **2024**, *26*(1), 57—102
- [3] Yu Y. X., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*(1), 205—213
- [4] Gu Y., Xi B. J., Li J. X., Xiong S. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(5), 20220036(谷雨, 奚宝娟, 李江潇, 熊胜林. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(5), 20220036)
- [5] Yan D. F., Xie C., Chen C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220732(严大峰, 谢超, 陈晨. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220732)
- [6] Quilez-Bermejo J., García-Dalí S., Daouli A., Zitolo A., Canevesi R. L. S., Emo M., Izquierdo M. T., Badawi M., Celzard A., Fierro V., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(21), 2300405
- [7] Mou Y., Wang Y., Wan J., Yao G., Feng C., Zhang H., Wang Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(42), 29135—29142
- [8] Du D., Zhu H., Guo Y., Hong X., Zhang Q., Suo B., Zou W., Li Y., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*(28), 11611—11618
- [9] Cao S., Chen H., Li J., Chen Z., Yang C., Wei S., Liu S., Wang Z., Lu X., *J. Mater. Sci.*, **2023**, *58*(40), 15714—15726
- [10] Kani N. C., Nguyen N. H. L., Markel K., Bhawnani R. R., Shindel B., Sharma K., Kim S., Dravid V. P., Berry V., Gauthier J. A., Singh M. R., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*(17), 2204236
- [11] Wang Y., Wu D., Lv P., He B., Li X., Ma D., Jia Y., *Nanoscale*, **2022**, *14*(30), 10862—10872
- [12] Zhang X., Wen X., Pan C., Xiang X., Hao C., Meng Q., Tian Z. Q., Shen P. K., Jiang S. P., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *431*, 133216
- [13] Han C., Chen Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *511*, 145382
- [14] Li L., Huang R., Cao X., Wen Y., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*(37), 19319—19327
- [15] Yan X., Jia Y., Yao X., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*(20), 7628—7658
- [16] Wang Q., Feng Q., Lei Y., Tang S., Xu L., Xiong Y., Fang G., Wang Y., Yang P., Liu J., Liu W., Xiong X., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 3689
- [17] Li X., Su Z., Zhao Z., Cai Q., Li Y., Zhao J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, *607*, 1005—1013
- [18] Zhan W., Gao J., Li X., Wang H., Gao W., Yin H., *Appl. Phys. Lett.*, **2023**, *123*(7), 073901
- [19] Jin L., Liu C., Wang D., Liu M., Lee T. G., Peera S. G., Qi X., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, *610*, 155580
- [20] Lu X., Li J., Cao S., Hu Y., Yang C., Chen Z., Wei S., Liu S., Wang Z., *ChemSusChem*, **2023**, *16*(17), e202300637
- [21] Du Z., Deng K., Kan E., Zhan C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(20), 13913—13922
- [22] Tao L., Wang Q., Dou S., Ma Z., Huo J., Wang S., Dai L., *Chem. Commun.*, **2016**, *52*(13), 2764—2767
- [23] Jia Y., Zhang L., Du A., Gao G., Chen J., Yan X., Brown C. L., Yao X., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*(43), 9532—9538
- [24] Zhang L., Gu T., Lu K., Zhou L., Li D. S., Wang R., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(42), 2103187
- [25] Wang Q., Ji Y., Lei Y., Wang Y., Wang Y., Li Y., Wang S., *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3*(5), 1183—1191
- [26] Tang C., Wang H. F., Chen X., Li B. Q., Hou T. Z., Zhang B., Zhang Q., Titirici M. M., Wei F., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*(32), 6845—6851
- [27] Gui F., Jin Q., Xiao D., Xu X., Tan Q., Yang D., Li B., Ming P., Zhang C., Chen Z., Siahrostami S., Xiao Q., *Small*, **2022**, *18*(8), 2105928
- [28] Jiang H., Gu J., Zheng X., Liu M., Qiu X., Wang L., Li W., Chen Z., Ji X., Li J., *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12*(1), 322—333
- [29] Zhang J., Sun Y., Zhu J., Kou Z., Hu P., Liu L., Li S., Mu S., Huang Y., *Nano Energy*, **2018**, *52*, 307—314

- [30] Yan X., Liu H., Jia Y., Zhang L., Xu W., Wang X., Chen J., Yang D., Yao X., *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2020**, *1*(7), 100083
- [31] Kresse G., Furthmüller J., *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, *6*(1), 15—50
- [32] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*(16), 11169—11186
- [33] Blöchl P. E., *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*(24), 17953—17979
- [34] Zhang Y., Yang W., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *80*(4), 890—890
- [35] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*(18), 3865—3868
- [36] Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L., *J. Comput. Chem.*, **2011**, *32*(7), 1456—1465
- [37] Zhong G. Y., Wang H. J., Yu H., Peng F., *Acta Chim. Sinica*, **2017**, *75*(10), 943—966(钟国玉, 王红娟, 余皓, 彭峰. 化学学报, **2017**, *75*(10), 943—966)
- [38] Wei X., Cao S., Xu H., Jiang C., Wang Z., Ouyang Y., Lu X., Dai F., Sun D., *ACS Mater. Lett.*, **2022**, *4*(10), 1991—1998
- [39] Liu C., Jin L., Liu M., Wang D., Xu T., Asokan A., Jayaraman B., Gouse Peera S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *50*, 351—360
- [40] Yang S., Cheng Y., Liu H., Huang X., *Diamond Relat. Mater.*, **2022**, *124*, 108954
- [41] Xue Q., Qi X., Li K., Zeng Y., Xu F., Zhang K., Qi X., Li L., Cabot A., *RSC Adv.*, **2024**, *14*(23), 16379—16388
- [42] Xia C., Feng J., Ma C., Xi H., Song N., Dong H., Yu L., Dong L., *Mol. Catal.*, **2023**, *535*, 112880
- [43] Sabatier P., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, *44*(3), 1984—2001

(Ed.: Y, K, M)