

B, N 共掺杂富勒烯 C₇₀ 作为氧还原和氧析出非金属电催化剂的理论研究

杨思伟¹, 黄旭日²

(1. 山西工程科技职业大学汽车工程学院, 晋中 030619;
2. 吉林大学理论化学研究所, 长春 130061)

摘要 采用密度泛函理论研究了 B, N 共掺杂富勒烯 C₇₀[C₆₈B(n)N(m), n, m=1~5, 分别代表 B 和 N 取代的 C 位点]的氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)性能. 结果表明, C₆₈B(n)N(m)在热力学上是稳定的, 且其 ΔG_{*OOH} 和 ΔG_{*O} 与 ΔG_{*OH} 均呈良好的线性关系. 其中, C₆₈B(4)N(2)与 C₆₈B(5)N(2)催化剂的 ORR 过电位为 0.45 V, 与商业 Pt 催化剂相当; C₆₈B(4)N(1)的 OER 过电位最低(0.38 V), 优于传统 RuO₂ 催化剂(0.42 V), C₆₈B(1)N(3)也表现出与 RuO₂ 相当的 OER 活性. 通过精确调控 B, N 共掺杂位置, 可显著降低 ORR 与 OER 过电位, 提升 C₇₀ 的催化性能. 根据活性趋势图, C₆₈B(n)N(m)的最佳 ORR 和 OER 活性分别出现在 $\Delta G_{*O} - \Delta G_{*OH} = 0.92$ eV 和 $\Delta G_{*O} - \Delta G_{*OH} = 1.42$ eV 处. 研究结果为设计和发现新的非金属碳基电催化剂提供了线索.

关键词 非金属电催化剂; 氧还原反应; 氧析出反应; 密度泛函理论

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240490

Theoretical Study of B, N Co-doped Fullerene C₇₀ as Non-metal Electro-catalysts for Oxygen Reduction and Evolution

YANG Siwei^{1*}, HUANG Xuri^{2*}

(1. School of Automotive Engineering, Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030619, China;

2. Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130061, China)

Abstract The oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) properties for B, N co-doped fullerene C₇₀[C₆₈B(n)N(m), n, m=1—5, representing the C atom sites substituted by B and N, respectively] were investigated utilizing density functional theory. It is found that C₆₈B(n)N(m) are thermodynamically stable, and their ΔG_{*OH} has a good linear relationship with ΔG_{*OOH} and ΔG_{*O} . Wherein, the ORR overpotential for C₆₈B(4)N(2) and C₆₈B(5)N(2) catalysts are both 0.45 V, which is equivalent to that of commercial Pt catalyst. The OER overpotential of C₆₈B(4)N(1) is the lowest, 0.38 V, which is better than that of the traditional RuO₂ catalyst (0.42 V). C₆₈B(1)N(3) also shows the OER activity equivalent to that of RuO₂. The overpotential of ORR and OER can be significantly reduced and the catalytic performance of C₇₀ can be improved by accurately adjusting the sites of B and N co-doping. According to the activity trend plots, the best ORR and OER activities for C₆₈B(n)N(m) appear at $\Delta G_{*O} - \Delta G_{*OH} = 0.92$ eV and $\Delta G_{*O} - \Delta G_{*OH} = 1.42$ eV, respectively. This work provides some clues for the design and discovery of novel non-metallic carbon-based electro-catalysts.

Keywords Non-metal electro-catalyst; Oxygen reduction reaction; Oxygen evolution reaction; Density functional

收稿日期: 2024-10-31. 网络首发日期: 2024-12-24.

联系人简介: 杨思伟, 男, 博士, 讲师, 主要从事新能源电池电极材料计算方面的研究. E-mail: yangsiwei@sxgkd.edu.cn

黄旭日, 男, 博士, 教授, 主要从事量子化学理论计算方面的研究. E-mail: huangxr@jlu.edu.cn

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(批准号: 2023L417)资助.

Supported by the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China(No.2023L417).

theory

随着全球能源需求的持续增长和环境保护意识的显著提升,特别是在新能源汽车产业和“碳达峰、碳中和”目标的推动下,氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)与氧析出反应(Oxygen evolution reaction, OER)作为燃料电池、太阳能驱动水分解技术及可充电金属-空气电池等可再生能源技术的核心过程,近年来已吸引了科研界的深切关注与广泛研究^[1-3]. 传统上,贵金属(Pt)和贵金属氧化物(RuO_2 , IrO_2)被公认为用于ORR和OER的高效电催化剂,这些催化剂凭借其优异的电催化活性和稳定性,在实验室及部分商业应用中展现了巨大的潜力^[4,5]. 然而,贵金属催化剂的稀缺性、高昂的成本以及长期运行下的耐久性问题,严重阻碍了其在大规模工业应用中的推广与普及^[6,7]. 另一方面,ORR和OER在动力学上均表现出显著的迟滞性,意味着即使采用目前市面上最好的催化剂,也需要额外的过电位(η)来推动反应以达到所需的反应速率^[8,9]. 电催化剂在推动绿色能源转换技术革新中占据了重要的地位. 鉴于此,研发出成本低且高效的ORR与OER电催化剂,已成为目前科研领域内最为活跃与迫切的探索方向之一.

碳基材料作为一个多元化且庞大的材料族群,近十年来因其优异的导电导热性能、优异的化学与机械稳定性、加工便利性以及较低的生产成本,已成为催化剂及其载体领域的重要研究对象^[10,11]. 这一材料家族涵盖了从零维(0D)的富勒烯到一维(1D)的碳纳米管,再到二维(2D)的石墨烯及三维(3D)的石墨等多种同素异形体^[12,13]. 富勒烯以具有明确原子和电子结构的分子形式存在,可用于建立结构-活性关系^[14]. 此外,富勒烯是优良的电子受体,能够调节与之相互作用的物质的电子结构^[15]. 这些特性促使富勒烯在光电子学、能量储存与转换等领域的研究迅速增加^[16-19]. Benzigar等^[20,21]研究表明,介孔结构的富勒烯 C_{60} 与 C_{70} 均展现出了优良的ORR性能,进一步验证了富勒烯在电催化领域的潜力. 此外,Dai等^[22]与Noveron等^[23]分别探索了富勒烯基新材料在催化领域的创新应用:前者通过将富勒烯 C_{60} 吸附于单壁碳纳米管上,实现了对ORR的高效催化;后者则构建了由 C_{60} 与氮化硼纳米片组成的0D~2D异质结构材料,用于催化OER,且这些材料在性能上均展现出优于传统商用催化剂Pt和 RuO_2 的电催化活性和稳定性.

为了进一步提高催化活性,掺杂被证实为调节碳基材料内在性质的一种高效方法^[24,25]. 当非金属原子(B, N, O, S等)掺杂到碳基材料时,会打破电中性碳 sp^2 平面,为反应物吸附和催化提供带电位点,这将有利于反应物、中间体和产物的活化^[26,27]. Gao等^[28]首次报道了一种N掺杂的类富勒烯碳材料作为无金属ORR催化剂的应用,相比Pt/C,其表现出了更高的ORR活性和甲醇耐受性,密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算进一步证实,N掺杂富勒烯 C_{60} 能有效促进ORR过程. 与此同时,Zhao等^[29]利用DFT计算对B掺杂 C_{60} (C_{59}B)的ORR活性进行了评估,结果表明, C_{59}B 上的ORR过程遵循四电子还原路径,是潜在的ORR催化剂. 进一步地,Wang等^[30]的理论研究表明,未掺杂的 C_{60} 得益于其结构特性,具有ORR催化活性,这与石墨烯不同. 随后,他们评估了杂原子(B, N, Si, P和S)掺杂 C_{60} 的ORR活性,筛选出N掺杂 C_{60} 为高效的ORR电催化剂. 近期,Huang等^[31]利用DFT计算,评估了将杂原子(N, B, O和Si)掺入富勒烯 C_{70} 中对于催化ORR和OER的潜在可行性. 结果显示,N掺杂的 C_{70} 有着ORR催化的潜力. 此外,与未掺杂的 C_{70} 相比,无论是B还是N的掺杂均能有效降低OER的过电位,提升OER的催化性能.

相较于单一原子的掺杂,双原子共掺杂不仅能够提供更加丰富的电子结构调控空间,还可能通过两种原子间的协同效应显示优异的催化活性,特别是缺电子B(电负性=2.04)和富电子N(电负性=3.04)共掺杂的碳材料^[32,33]. 如,Fu等^[34]通过自组装策略合成了一种多孔B, N共掺杂碳基催化剂,该催化剂在ORR中展现出了与Pt/C相当的活性,这归因于B, N共掺杂的协同效应与丰富的碳缺陷的共同作用. Kang等^[35]报道了一种ORR/OER双功能催化剂,该催化剂为B, N共掺杂的多孔碳纳米片(BN-PCN),与单掺杂的多孔碳纳米片相比,BN-PCN在ORR与OER催化中均展现出更为优越的性能. 此外,Zhao等^[36]研究了一种B, N共掺杂的石墨碳纳米笼材料,该材料对ORR、OER和氢析出反应(Hydrogen evolution reaction, HER)均具有良好的电催化性能,DFT计算进一步证实了B, N共掺杂对改

善材料电荷传输特性及增强 ORR/OER/HER 三功能催化活性的关键作用。

基于此, 本文通过密度泛函理论评估了 B, N 原子共掺杂 C₇₀ 的稳定性以及对 ORR 和 OER 的催化活性. 研究结果将对于杂原子掺杂和电子性质与提高 ORR/OER 活性之间的联系提供多角度的理解, 进而为新型非金属掺杂碳基催化剂的设计和发现提供新的思路.

1 理论方法

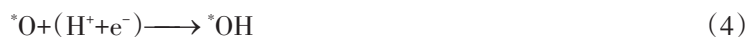
所有基于 DFT 的计算均采用 Gaussian 09 软件包^[37]完成. 在 B3LYP^[38,39]/6-31G(d,p) 水平下对所有静态点的几何结构优化以及振动频率进行计算, 并应用了 Grimme 等^[40]提出的密度泛函理论色散校正 (DFT-D3) 以准确描述范德华相互作用. 此外, 在同一计算水平应用了零点能 (Zero point energy, ZPE) 校正.

在酸性介质 (pH=0) 中, 研究了 B 和 N 共掺杂富勒烯 C₇₀[C₆₈B(n)N(m), n, m=1~5, 分别代表 B 和 N 取代的 C 位点] 的 ORR 和 OER 性能. 采用 Nørskov 等^[41]开发的计算氢电极 (Computational hydrogen electrode, CHE) 模型, 对每个步骤的自由能变化 (ΔG , eV) 进行了评估:

$$\Delta G = \Delta G(U=0) + \Delta G_U + \Delta G_{\text{pH}} + \Delta G_{\text{field}} \quad (1)$$

式中: ΔG_U (eV) 为转移电荷 e 与相对标准氢电极的电极电位 U 的乘积; ΔG_{pH} (eV) = $k_B T \text{pH} \ln 10$ (其中, k_B 为玻尔兹曼常数; T (K) 为开氏温度; 在酸性介质中 pH 等于 0). 先前的研究中忽略了来自电化学双电层 ΔG_{field} (eV) 的贡献^[41]. $\Delta G(U=0)$ (eV) 表示在零电极电位下的自由能差.

ORR 通过四电子途径进行, 包括以下 4 个步骤:



式中: * 代表 C₆₈B(n)N(m). 在 298.15 K 时, 质子和电子 ($\text{H}^+ + \text{e}^-$) 的自由能可以用 H₂(g) 自由能 (G_{H_2} , eV) 的一半来替代. H₂O(l) 的自由能 ($G_{\text{H}_2\text{O}}$, eV) 是在 3500 Pa 压力下, 气相中计算得出的, 因为在此条件下, H₂O 维持气液平衡. O₂(g) 的自由能 (G_{O_2} , eV) 根据公式 $G_{\text{O}_2} = 2G_{\text{H}_2\text{O}} - 2G_{\text{H}_2} + 4.92$ 计算得到. 因此, ORR 每一步的自由能变化可以表示为

$$\Delta G_1 = \Delta G_{* \text{OOH}} - 4.92 \quad (6)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{* \text{O}} - \Delta G_{* \text{OOH}} \quad (7)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_{* \text{OH}} - \Delta G_{* \text{O}} \quad (8)$$

$$\Delta G_4 = -\Delta G_{* \text{OH}} \quad (9)$$

式中: $\Delta G_{* \text{OOH}}$, $\Delta G_{* \text{O}}$ 和 $\Delta G_{* \text{OH}}$ (eV) 分别为 *OOH, *O 和 *OH 的吸附自由能, 并由以下公式获得:

$$\Delta G_{* \text{OOH}} = G_{* \text{OOH}} - G_* - (2G_{\text{H}_2\text{O}} - 3/2G_{\text{H}_2}) \quad (10)$$

$$\Delta G_{* \text{O}} = G_{* \text{O}} - G_* - (G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{\text{H}_2}) \quad (11)$$

$$\Delta G_{* \text{OH}} = G_{* \text{OH}} - G_* - (G_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2G_{\text{H}_2}) \quad (12)$$

式中: G_* , $G_{* \text{OOH}}$, $G_{* \text{O}}$ 和 $G_{* \text{OH}}$ (eV) 分别为 *, *OOH, *O 和 *OH 的自由能. 吉布斯自由能 (G, eV) 由下式获得:

$$G = E + \text{ZPE} - TS \quad (13)$$

式中: E (eV) 为计算出的电子能量; ZPE (eV) 为零点能; S ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 为熵; T = 298.15 K.

计算过电位以评估催化性能. ORR 的过电位 (η_{ORR} , V) 定义为

$$\eta_{\text{ORR}} = \max\{\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4\} / e + 1.23 \quad (14)$$

另一方面, OER 是 ORR 的逆反应, 其过电位 (η_{OER} , V) 可以表示为

$$\eta_{\text{OER}} = \max\{-\Delta G_1, -\Delta G_2, -\Delta G_3, -\Delta G_4\} / e - 1.23 \quad (15)$$

过电位值越小, 表明催化剂在对应反应中的性能越好.

2 结果与讨论

2.1 B, N共掺杂C₇₀的性质

对于富勒烯C₇₀, 有5种不同类型的碳原子(图1). B, N共掺杂后的C₇₀表示为C₆₈B(*n*)N(*m*), 其中, *n*, *m*=1~5, 表示分别被B和N取代的C原子位点. 为了验证杂原子取代的可行性, 掺杂体系的形成能(*E_f*, eV)由下式进行计算:

$$E_f = E_{\text{doped}} - E_{\text{C}_{70}} + 2E_C - E_B - E_N \quad (16)$$

式中: *E_{doped}* (eV)表示C₆₈B(*n*)N(*m*)体系的能量; *E_{C₇₀}* (eV)表示原始富勒烯C₇₀的能量; *E_C* (eV)表示C₇₀中C原子的能量; *E_B*和*E_N* (eV)分别表示B原子和N原子的能量.

图2给出了C₆₈B(*n*)N(*m*)的优化结构和对应的*E_f*值. 可以看到, C₆₈B(*n*)N(*m*)的形成能均为负值, 表明它们都是热力学稳定的复合材料. 此外, 对比B和N掺杂相邻较远的C位点时, 发现当B和N掺杂处于相邻位时, 形成能往往更为负值, 表明体系的稳定性较高. 这是由于B和N原子之间的相互作用较强, 当它们距离较近时, 可以更有效地稳定体系. 其中, C₆₈B(1)N(2)在热力学上最稳定, 形成能为-13.91 eV.

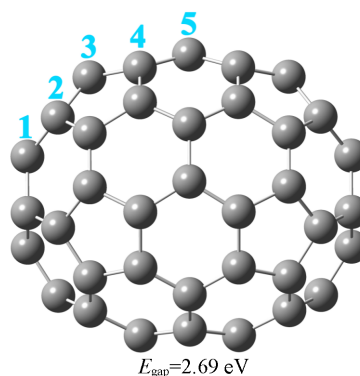


Fig. 1 Optimized structures of C₇₀

Five types of carbon atom sites are flagged out. *E_{gap}* is the HOMO-LUMO band gap.

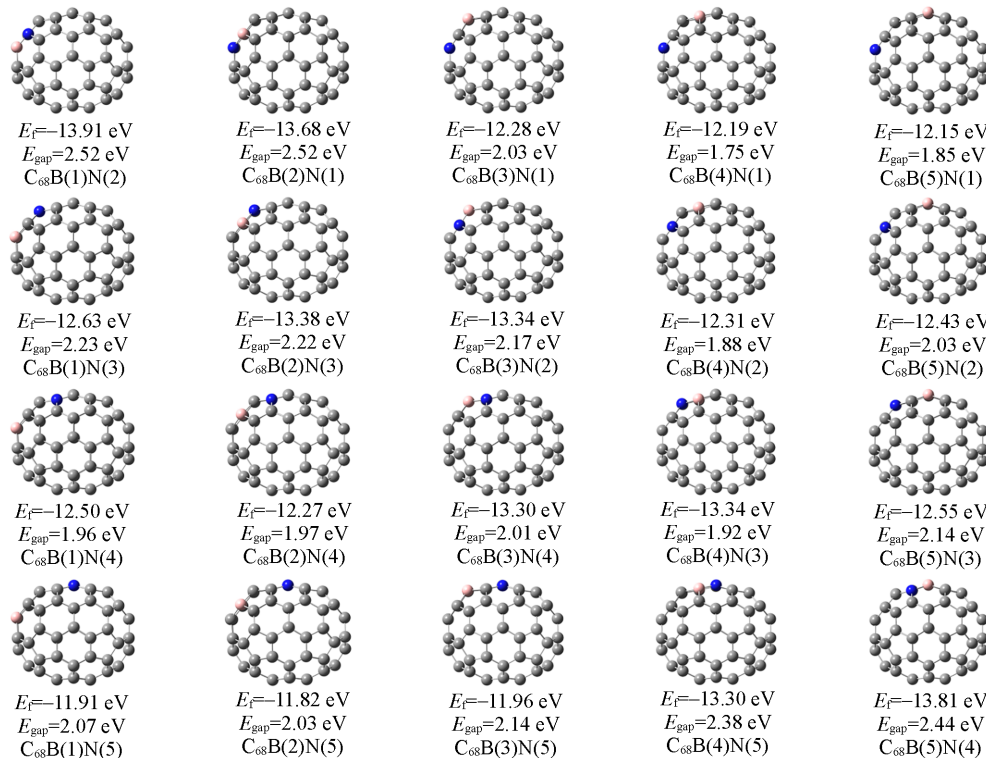


Fig. 2 Optimized configuration of C₆₈B(*n*)N(*m*)

E_f and *E_{gap}* are the formation energy and HOMO-LUMO band gap, respectively.

此外, 图2展示了C₆₈B(*n*)N(*m*)的最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)与最低未占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)之间的能隙 [*E_{gap}* (eV)],

$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, 其中, E_{LUMO} (eV) 代表 LUMO 的能量; E_{HOMO} (eV) 代表 HOMO 的能量). 相比于未掺杂的富勒烯 C_{70} 的 E_{gap} 值 (2.69 eV), B, N 共掺杂后显著降低了该能隙值. 这表明, 与原始的 C_{70} 相比, B, N 的共掺杂可以增加电子通量, 即提升了电子导电性. 进一步地, 对于 B 和 N 替换相邻两个 C 位点的情况, 可以看到, 当掺杂发生在五元环与六元环共用的碳位点上时, 其能隙值相比于掺杂在两个六元环共用的碳位点上更低. 这表明, 将 B 和 N 原子引入至结构对称性较低的五元环与六元环交界处的碳位点, 可以更有效地促进材料的电子传导性能.

图 3 呈现了 $C_{68}B(n)N(m)$ 结构中 Mulliken 电荷的分布情况. 分析显示, 鉴于 N (3.04) 的电负性相较于 B (2.04) 和 C (2.55) 更为显著, 当 B 与 N 共掺杂 C_{70} 后, 负电荷主要聚集于 N 原子上. 相应地, B 与 C 原子上则呈现出正电荷的富集现象. 基于已有研究^[30,42], 具有正电荷的位点更有利于 ORR/OER 中间体的吸附, 因此选择带正电荷最多的原子作为反应中心.

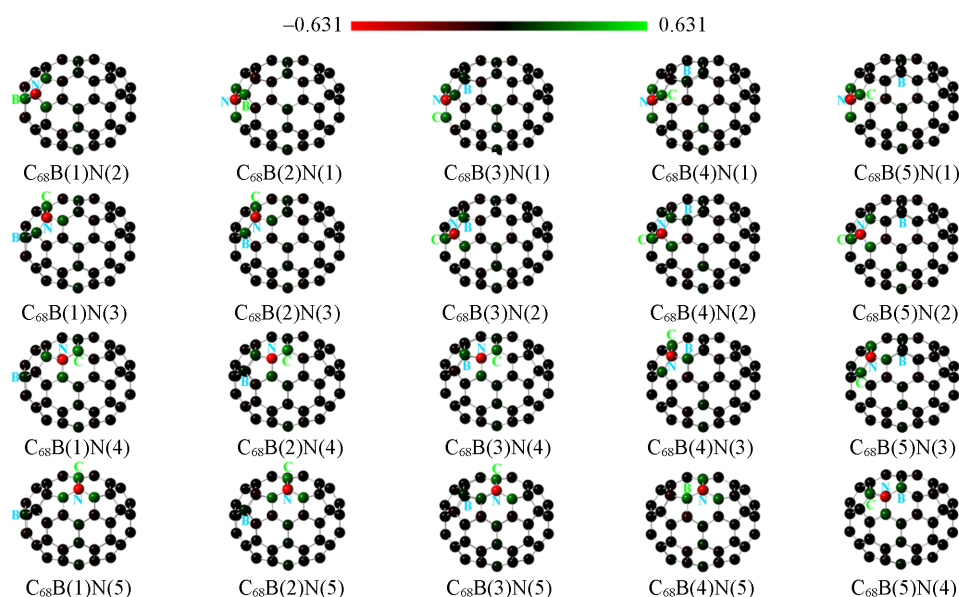


Fig. 3 Mulliken charge distribution of $C_{68}B(n)N(m)$

The green font marked on $C_{68}B(n)N(m)$ represents the reaction center.

2.2 ORR/OER 中间体的吸附

理想催化剂需对所有反应物、中间体和产物展现出适中的吸附强度, 以确保这些物质在全部中间过程中能够暂时结合至催化剂的活性位点, 随后脱离催化剂, 进入下一次催化循环. 依据 CHE 模型, 关键中间体 (OOH, O 和 OH) 的吸附自由能对评估催化剂的 ORR 和 OER 活性至关重要. 为了解 $C_{68}B(n)N(m)$ 上 ORR 和 OER 的性能, 研究了这些中间体在 $C_{68}B(n)N(m)$ 上的吸附情况. 利用式 (10)~式 (12) 计算了 OOH, O 和 OH 在 $C_{68}B(n)N(m)$ 上的吸附自由能, 并将结果列于表 1. 根据报道, 催化剂

Table 1 Adsorption free energies of *OOH , *O and *OH

System	$\Delta G_{^*OOH}/\text{eV}$	$\Delta G_{^*O}/\text{eV}$	$\Delta G_{^*OH}/\text{eV}$	System	$\Delta G_{^*OOH}/\text{eV}$	$\Delta G_{^*O}/\text{eV}$	$\Delta G_{^*OH}/\text{eV}$
$C_{68}B(1)N(2)$	3.27	-0.01	0.16	$C_{68}B(3)N(4)$	4.37	2.00	1.40
$C_{68}B(1)N(3)$	3.61	1.95	0.68	$C_{68}B(3)N(5)$	4.18	1.25	1.26
$C_{68}B(1)N(4)$	4.40	1.94	1.44	$C_{68}B(4)N(1)$	3.58	1.97	0.55
$C_{68}B(1)N(5)$	4.25	1.79	1.31	$C_{68}B(4)N(2)$	3.74	1.57	0.78
$C_{68}B(2)N(1)$	3.20	0	0.08	$C_{68}B(4)N(3)$	3.74	1.90	0.73
$C_{68}B(2)N(3)$	3.85	1.28	0.90	$C_{68}B(4)N(5)$	2.98	0.22	-0.01
$C_{68}B(2)N(4)$	4.52	1.97	1.59	$C_{68}B(5)N(1)$	3.65	1.44	0.71
$C_{68}B(2)N(5)$	4.32	1.99	1.35	$C_{68}B(5)N(2)$	3.73	1.85	0.78
$C_{68}B(3)N(1)$	4.07	1.53	1.10	$C_{68}B(5)N(3)$	4.30	1.62	1.22
$C_{68}B(3)N(2)$	3.79	1.13	0.78	$C_{68}B(5)N(4)$	4.19	1.44	1.24

(金属^[43]或杂原子掺杂的C₆₀^[30])与中间体(*OOH, *O和*OH)之间的相互作用呈线性关系. 因此, *OOH, *O和*OH在C₆₈B(n)N(m)上的吸附能可能展现出类似趋势. 图4展示了*OOH, *O和*OH在C₆₈B(n)N(m)上的吸附自由能的标度关系. 可见, ΔG_{*OH}和ΔG_{*O}及ΔG_{*OH}和ΔG_{*OOH}之间的关系分别满足以下方程: ΔG_{*O}=1.04ΔG_{*OH}+0.50和ΔG_{*OOH}=0.93ΔG_{*OH}+3.05, 两个关系的决定系数R²分别为0.55和0.99, 表明中间体吸附自由能之间存在良好的线性关系.

2.3 ORR/OER性能

通过式(6)~式(9)计算了C₆₈B(n)N(m)上ORR过程的自由能变化(ΔG₁, ΔG₂, ΔG₃, ΔG₄), 并将结果列于表2.

Table 2 Free energy changes of each elementary step(ΔG₁, ΔG₂, ΔG₃ and ΔG₄) in ORR on C₆₈B(n)N(m) and the overpotential of ORR and OER (η_{ORR} and η_{OER})

System	ΔG ₁ /eV	ΔG ₂ /eV	ΔG ₃ /eV	ΔG ₄ /eV	η _{ORR} /V	η _{OER} /V	U _L ^{ORR} /V	U _L ^{OER} /V
C ₆₈ B(1)N(2)	-1.65	-3.28	0.17	-0.16	1.40	2.05	-0.17	3.28
C ₆₈ B(1)N(3)	-1.31	-1.66	-1.27	-0.68	0.55	0.43	0.68	1.66
C ₆₈ B(1)N(4)	-0.52	-2.46	-0.50	-1.44	0.73	1.23	0.50	2.46
C ₆₈ B(1)N(5)	-0.67	-2.46	-0.48	-1.31	0.75	1.23	0.48	2.46
C ₆₈ B(2)N(1)	-1.72	-3.20	0.08	-0.08	1.31	1.97	-0.08	3.20
C ₆₈ B(2)N(3)	-1.07	-2.57	-0.38	-0.90	0.85	1.34	0.38	2.57
C ₆₈ B(2)N(4)	-0.40	-2.55	-0.38	-1.59	0.85	1.32	0.38	2.55
C ₆₈ B(2)N(5)	-0.60	-2.33	-0.64	-1.35	0.63	1.10	0.60	2.33
C ₆₈ B(3)N(1)	-0.85	-2.54	-0.43	-1.10	0.80	1.31	0.43	2.54
C ₆₈ B(3)N(2)	-1.13	-2.66	-0.35	-0.78	0.88	1.43	0.35	2.66
C ₆₈ B(3)N(4)	-0.55	-2.37	-0.60	-1.40	0.68	1.14	0.55	2.37
C ₆₈ B(3)N(5)	-0.74	-2.93	0.01	-1.26	1.24	1.70	-0.01	2.93
C ₆₈ B(4)N(1)	-1.34	-1.61	-1.42	-0.55	0.68	0.38	0.55	1.61
C ₆₈ B(4)N(2)	-1.18	-2.17	-0.79	-0.78	0.45	0.94	0.78	2.17
C ₆₈ B(4)N(3)	-1.18	-1.84	-1.17	-0.73	0.50	0.61	0.73	1.84
C ₆₈ B(4)N(5)	-1.94	-2.76	-0.23	0.01	1.24	1.53	-0.01	2.76
C ₆₈ B(5)N(1)	-1.27	-2.21	-0.73	-0.71	0.52	0.98	0.71	2.21
C ₆₈ B(5)N(2)	-1.19	-1.88	-1.07	-0.78	0.45	0.65	0.78	1.88
C ₆₈ B(5)N(3)	-0.62	-2.68	-0.40	-1.22	0.83	1.45	0.40	2.68
C ₆₈ B(5)N(4)	-0.73	-2.75	-0.20	-1.24	1.03	1.52	0.20	2.75

图5(A)和(B)分别展示了在电极电位U=0 V时, C₆₈B(n)N(m)上ORR和OER的自由能图; 而图5(C)和(D)则展示了在平衡电位1.23 V时, C₆₈B(n)N(m)上ORR和OER的自由能图. 当电极电位U=0 V时, 除C₆₈B(1)N(2), C₆₈B(2)N(1), C₆₈B(3)N(5)和C₆₈B(4)N(5)外, 其它C₆₈B(n)N(m)的ORR自由能曲线均呈下降趋势, 这表明在U=0 V时, 这些催化剂上的ORR过程在热力学上是可行的, 并且能够自发进行. 电势决定步骤(Potential-determining step, PDS)是具有最大ΔG值的步骤. 对于C₆₈B(1)N(2), C₆₈B(1)N(4), C₆₈B(1)N(5), C₆₈B(2)N(1), C₆₈B(2)N(3), C₆₈B(2)N(4), C₆₈B(3)N(1), C₆₈B(3)N(2), C₆₈B(3)N(5), C₆₈B(5)N(4)和C₆₈B(5)N(3)这11种催化剂, 其ORR过程的PDS为*O→*OH, 这归因于在催化剂上相对较大的(ΔG_{*OH}-ΔG_{*O})值. 另一方面, C₆₈B(1)N(3), C₆₈B(4)N(1), C₆₈B(4)N(2), C₆₈B(4)N(3), C₆₈B(4)N(5), C₆₈B(5)N(1)和C₆₈B(5)N(2)这7种催化剂在ORR过程中的PDS为*OH→*+H₂O的步骤, 这是由于中间体*OH在催化剂上的紧密吸附导致的. C₆₈B(2)N(5)和

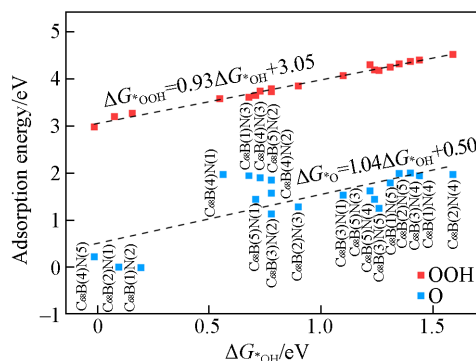


Fig. 4 Scaling relations between the adsorption free energy of intermediates on C₆₈B(n)N(m)

$C_{68}B(3)N(4)$ 这两种催化剂在ORR中的PDS为 $*+O_2 \rightarrow *OOH$,这主要是由于中间体 $*OOH$ 在催化剂表面上的吸附相对较弱所致.此外,当每步的自由能变化为负值时,可施加的最大电压称为热力学限制电压($U_L^{ORR}=1.23\text{ V}-\eta_{ORR}$; $U_L^{OER}=1.23\text{ V}+\eta_{OER}$),计算的热力学限制电压已列于表2.当 $U_L^{ORR}=1.23\text{ V}-\eta_{ORR}$ 时, $C_{68}B(n)N(m)$ 上ORR可以自发进行,所有步骤在热力学上都是有利的.当施加1.23 V的平衡电位时,对于前述的11种催化剂,ORR的第三个反应步骤($*O \rightarrow *OH$)均是上坡的,该步骤为PDS.而对于另外7种催化剂,ORR的第四个反应步骤($*OH \rightarrow *+H_2O$)均是上坡的,该步骤为PDS.对于 $C_{68}B(2)N(5)$ 和 $C_{68}B(3)N(4)$ 这两种催化剂,ORR第一个反应步骤($*+O_2 \rightarrow *OOH$)是上坡的,该步骤为PDS.

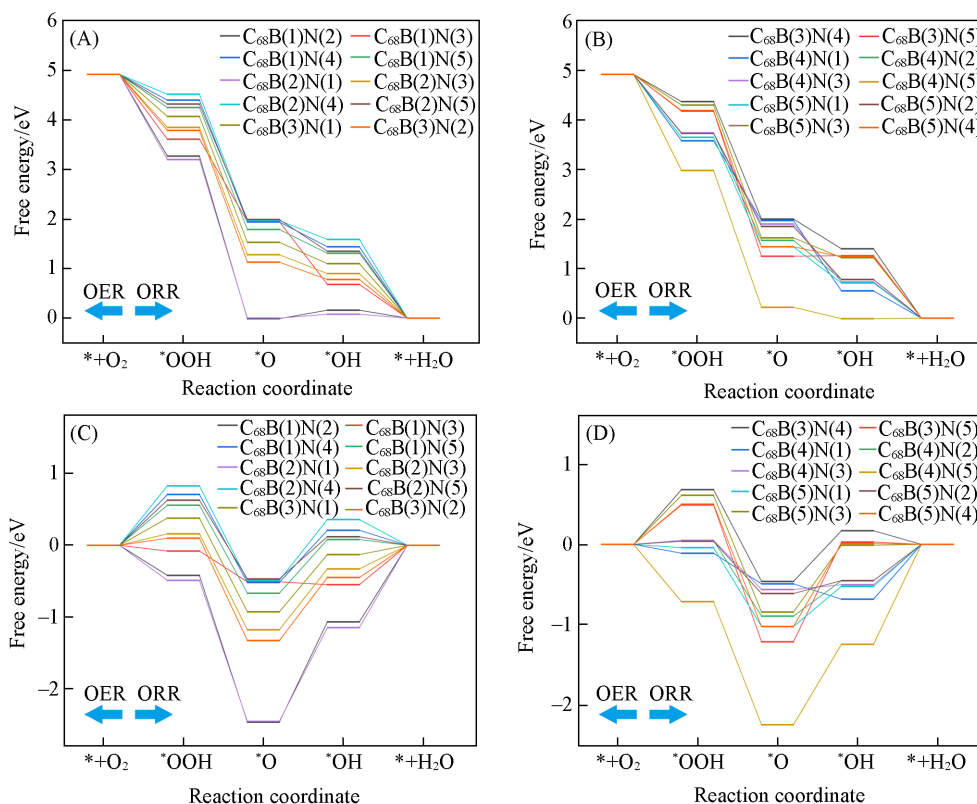


Fig. 5 ORR and OER free energy diagrams of $C_{68}B(n)N(m)$

(A, B) 0 V; (C, D) 1.23 V. The ORR progress is from left to right, while the OER progress is contrary.

相反,当 $U=0\text{ V}$ 时,除了 $C_{68}B(1)N(2)$, $C_{68}B(2)N(1)$, $C_{68}B(3)N(5)$ 和 $C_{68}B(4)N(5)$ 以外,其它 $C_{68}B(n)N(m)$ 的所有OER步骤都需要爬坡.对于OER, $C_{68}B(n)N(m)$ 的PDS均为 $*O \rightarrow *OOH$,这是由于催化剂上相对较大的($\Delta G_{*OOH}-\Delta G_{*O}$)值.当 $U_L^{OER}=1.23\text{ V}+\eta_{OER}$ 时, $C_{68}B(n)N(m)$ 上OER过程中最大的 ΔG 值减小到0 eV,表明整个OER过程可以在该电位下自发进行.当施加1.23 V的平衡电位时, $C_{68}B(n)N(m)$ 上的 $*O \rightarrow *OOH$ 阶段均需要爬坡.

图6展示了根据式(14)和式(15)计算得出的 $C_{68}B(n)N(m)$ 上ORR与OER的过电位值.可以看到, $C_{68}B(1)N(2)$, $C_{68}B(2)N(1)$, $C_{68}B(3)N(5)$ 和 $C_{68}B(4)N(5)$ 的ORR过电位是过高的,表明这4种 $C_{68}B(n)N(m)$ 都是不具有ORR催化活性的.除了以上4种催化剂,其它 $C_{68}B(n)N(m)$ 的ORR过电位相比于之前研究的B原子单掺杂 C_{70} ($\eta_{ORR}=1.12\text{ V}$)^[31]的ORR过电位均是减小的,表明B和N共掺杂 C_{70} 在提升ORR性能方面的潜在优势.其中,B和N共掺杂 C_{70} 的C4和C2位点[$C_{68}B(4)N(2)$]以及C5和C2位点[$C_{68}B(5)N(2)$]都具有最低的ORR过电位(0.45 V).可见在这两种掺杂情况下ORR催化活性达到了最高,与商业上最好的ORR催化剂Pt($\eta_{ORR}=0.45\text{ V}$)^[41]相当.另一方面, $C_{68}B(4)N(1)$ 的OER过电位达到了最低的0.38 V,表明其具有极佳的OER催化活性,已经优于 RuO_2 ($\eta_{OER}=0.42\text{ V}$)^[44].此外, $C_{68}B(1)N(3)$ 也显示出了较低的OER过电位($\eta_{OER}=0.43\text{ V}$),同样表明了其具有与 RuO_2 相当的OER催化

活性. 可以看到, 相较于B原子单掺杂 C_{70} ($\eta_{\text{ORR}}=1.12$ V, $\eta_{\text{OER}}=0.68$ V) 和N原子单掺杂 C_{70} ($\eta_{\text{ORR}}=0.67$ V, $\eta_{\text{OER}}=0.55$ V)^[31], 通过精准调控B和N原子在 C_{70} 上的共掺杂位置, 能够有效降低 ORR 和 OER 的过电位, 从而实现对 C_{70} 在 ORR 与 OER 催化性能上的进一步优化.

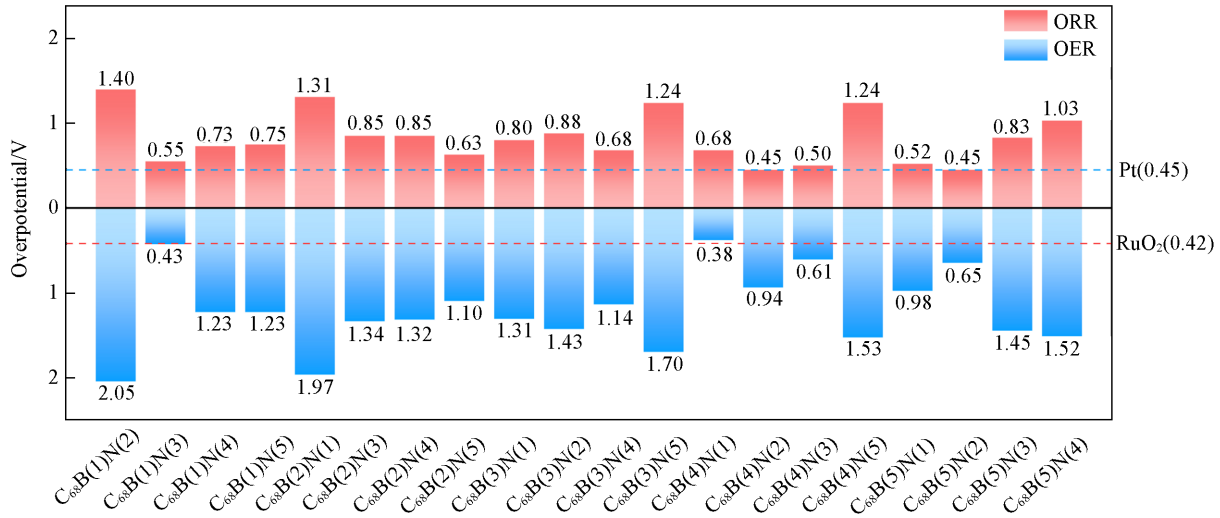


Fig. 6 ORR and OER overpotentials of $C_{68}B(n)N(m)$

Sabatier原理^[45]在催化理论中得到了广泛认可, 该原理强调, 无论是过弱的吸附(无法有效活化中间体)还是过强的吸附(阻碍脱附并可能导致催化剂中毒)对于催化都是不利的. 活性趋势图可以有效地阐明这种平衡, 并揭示了催化性能的变化规律. 活性趋势图中的最高点是具备最适中吸附能的最佳催化剂, 展现出了最优异的催化活性. 选用 $(\Delta G^*_{\text{O}} - \Delta G^*_{\text{OH}})$ 作为描述符来进一步探究 $C_{68}B(n)N(m)$ 上的 ORR 和 OER 活性. 图 7(A) 和 (B) 分别呈现了此描述符与负的 ORR 过电位 ($-\eta_{\text{ORR}}$) 以及负的 OER 过电位 ($-\eta_{\text{OER}}$) 之间的关联性. 对于 ORR, 根据活性趋势图, 当 $(\Delta G^*_{\text{O}} - \Delta G^*_{\text{OH}})$ 为 0.92 eV 时, 催化活性处在最高点, 对应的 $-\eta_{\text{ORR}}$ 为 -0.34 V. 而 $(\Delta G^*_{\text{O}} - \Delta G^*_{\text{OH}})$ 分别为 0.79 和 1.07 eV 时, 对应着最接近最高点两侧的 $C_{68}B(4)N(2)$ 和 $C_{68}B(5)N(2)$, $-\eta_{\text{ORR}}$ 均为 -0.45 V, 表明二者在催化 ORR 上的优越性能. 对于 OER, 在 $C_{68}B(n)N(m)$ 中, 当 $\Delta G^*_{\text{O}} - \Delta G^*_{\text{OH}}$ 为 1.42 eV 时, $C_{68}B(4)N(1)$ 位于 OER 活性趋势图的最高点, 阐明了其作为 OER 电催化的优秀潜质. 进一步地, 在 $C_{68}B(n)N(m)$ 上, $(\Delta G^*_{\text{O}} - \Delta G^*_{\text{OH}})$ 作为描述符, 可以很好显示出与 ORR 和 OER 活性的预测关系. 在 $C_{68}B(n)N(m)$ 上的 ORR 和 OER 电势决定步骤已标记在了图 7(A) 和 (B) 中. 对于 ORR, $*\text{O} \rightarrow *\text{OH}$ [由相对较大的 $(\Delta G^*_{\text{OH}} - \Delta G^*_{\text{O}})$ 值所致] 和 $*\text{OH} \rightarrow * + \text{H}_2\text{O}$ (由相对小的 ΔG^*_{OH} 值所致) 是 $C_{68}B(n)N(m)$ 的主要电势决定步骤, 仅 $C_{68}B(2)N(5)$ 和 $C_{68}B(3)N(4)$ 上的 ORR 电势决定步骤为 $* + \text{O}_2 \rightarrow *\text{OOH}$, 这是由相对较大的 ΔG^*_{OOH} 所致. 而对于 OER, 所有 $C_{68}B(n)N(m)$ 的电势决定步骤均为 $*\text{O} \rightarrow *\text{OOH}$, 这是由 $(\Delta G^*_{\text{OOH}} - \Delta G^*_{\text{O}})$ 值所决定, 当该值越小时, $C_{68}B(n)N(m)$ 上的 OER 步骤越容易进行.

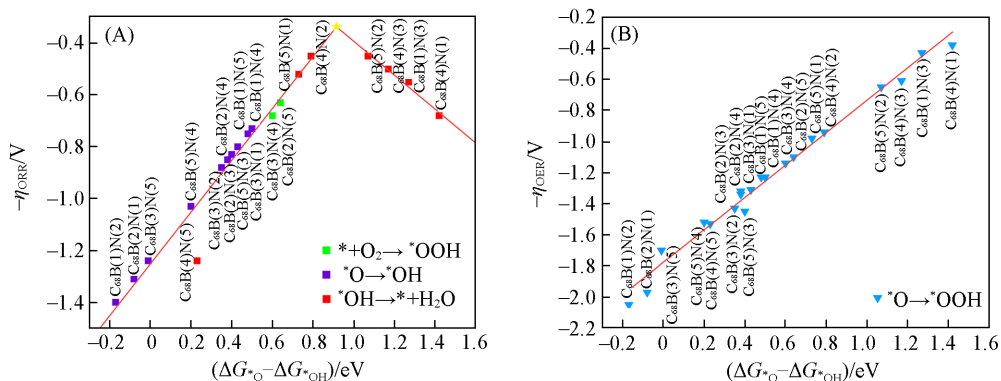


Fig. 7 Activity trends towards oxygen reduction(A) and evolution(B) reactions for $C_{68}B(n)N(m)$

The potential-determining steps for ORR and OER are flagged out.

3 结 论

采用DFT探讨了B, N共掺杂C₇₀作为ORR与OER催化剂的潜力. 通过计算形成能证实了所有C₆₈B(n)N(m)在热力学上的稳定性. 进一步探究了ORR和OER关键中间体(OOH, O, OH)在C₆₈B(n)N(m)上的结合强度和吸附自由能, 揭示了 ΔG_{OOH}^* 和 ΔG_{O}^* 与 ΔG_{OH}^* 之间均存在良好的线性关系. 值得注意的是, C₆₈B(4)N(2)与C₆₈B(5)N(2)这两种催化剂展现了0.45 V的ORR过电位, 与商业催化剂Pt($\eta_{\text{ORR}}=0.45$ V)相当, 彰显出优越的ORR催化活性. 而C₆₈B(4)N(1)则显示了最低的OER过电位(0.38 V), 优于传统RuO₂催化剂($\eta_{\text{OER}}=0.42$ V), C₆₈B(1)N(3)催化剂也展现出了较好的OER催化性能, 其0.43 V的OER过电位与RuO₂催化剂相当. 这些结果表明, 相较于单一B或N原子掺杂C₇₀, 通过精确调控B, N共掺杂位置, 能有效降低ORR与OER的过电位值, 显著提升C₇₀的催化性能. 基于活性趋势图, 从热力学角度预测了C₆₈B(n)N(m)的最佳ORR与OER活性分别对应于特定的($\Delta G_{\text{O}}^*-\Delta G_{\text{OH}}^*$)值(0.92和1.42 eV). 研究结果为开发经济高效、非金属碳基的ORR和OER催化剂提供了理论指导和设计思路.

感谢吉林大学理论化学研究所和武汉超威云科技有限公司在计算方面的支持.

参 考 文 献

- [1] Tang T. M., Bai X., Wang Z. L., Guan J. Q., *Chem. Sci.*, **2024**, *15*(14), 5082—5112
- [2] Chen Y. J., Cui H., Jiang Q., Bai X., Shan P. Y., Jia Z. P., Lu S., Song P., Feng R., Kang Q., Liang Z. Y., Yuan H. K., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, *6*(9), 7694—7703
- [3] Liu X. M., Cui X. Y., Dastafkan K., Wang H. F., Tang C., Zhao C., Chen A. B., He C. X., Han M. H., Zhang Q., *J. Energy Chem.*, **2021**, *53*, 290—302
- [4] Chang J. W., Zhang Q., Yu J. K., Jing W., Wang S. Y., Yin G. C., Waterhouse G. I. N., Lu S. Y., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(22), 2301656
- [5] Li Y. W., Zhang W. J., Li J., Ma H. Y., Du H. M., Li D. C., Wang S. N., Zhao J. S., Dou J. M., Xu L. Q., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(40), 44710—44719
- [6] Hu Y. J., Zhao X., Yang Y., Xiao W. J., Zhou X., Wang D. G., Wang G., Bi J. S., Luo Z. J., Liu X. F., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, *614*, 156256
- [7] Niu H., Wan X. H., Wang X. T., Shao C., Robertson J., Zhang Z. F., Guo Y. Z., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, *9*(9), 3590—3599
- [8] Li D. Y., Zhang A. D., Feng Z. Z., Wang W. T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*(5), 5779—5791
- [9] Ren M. Q., Lei J. C., Zhang J. B., Yakobson B. I., Tour J. M., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(36), 42715—42723
- [10] Zhang W. J., Li J., Wei Z. D., *Chin. J. Catal.*, **2023**, *48*, 15—31
- [11] Wang J., Kong H., Zhang J. Y., Hao Y., Shao Z. P., Ciucci F., *Prog. Mater. Sci.*, **2021**, *116*, 100717
- [12] Hu C. G., Paul R., Dai Q. B., Dai L. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*(21), 11785—11843
- [13] Zhao S. L., Wang D. W., Amal R., Dai L. M., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(9), 1801526
- [14] Guo K., Li N., Bao L. P., Lu X., *Green Energy Environ.*, **2024**, *9*(1), 7—27
- [15] Sinha S., Kim H., Robertson A. W., *Mater. Today Adv.*, **2021**, *12*, 100169
- [16] Kothandam G., Singh G., Guan X. W., Lee J. M., Ramadass K., Joseph S., Benzigar M., Karakoti A., Yi J. B., Kumar P., Vinu A., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(18), 2301045
- [17] Munawar T., Sardar S., Mukhtar F., Nadeem M. S., Manzoor S., Ashiq M. N., Khan S. A., Koc M., Iqbal F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(9), 7010—7027
- [18] Park C., Lee E., Kim S. H., Han J. G., Hwang C., Joo S. H., Baek K., Kang S. J., Kwak S. K., Song H. K., Choi N. S., *J. Power Sources*, **2022**, *521*, 230923
- [19] Nguyen N. N., Lee H. C., Yoo M. S., Lee E., Lee H., Lee S. B., Cho K., *Adv. Sci.*, **2020**, *7*(6), 1902315
- [20] Benzigar M. R., Joseph S., Ilbeygi H., Park D. H., Sarkar S., Chandra G., Umapathy S., Srinivasan S., Talapaneni S. N., Vinu A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(2), 569—573
- [21] Benzigar M. R., Joseph S., Baskar A. V., Park D. H., Chandra G., Umapathy S., Talapaneni S. N., Vinu A., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*(35), 1803701
- [22] Gao R., Dai Q. B., Du F., Yan D. P., Dai L. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*(29), 11658—11666
- [23] Ahsan M. A., He T. W., Eid K., Abdullah A. M., Curry M. L., Du A. J., Puente Santiago A. R. P., Echeгойen L., Noveron J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(2), 1203—1215

- [24] Zhai Q. F., Pan Y., Dai L. M., *Acc. Mater. Res.*, **2021**, 2(12), 1239—1250
- [25] Wu X., Tang C. J., Cheng Y., Min X. B., Jiang S. P., Wang S. Y., *Chem. -Eur. J.*, **2020**, 26(18), 3906—3929
- [26] Jaryal V. B., Villa A., Gupta N., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(41), 14841—14865
- [27] Dai L. M., Xue Y. H., Qu L. T., Choi H. J., Baek J. B., *Chem. Rev.*, **2015**, 115(11), 4823—4892
- [28] Gao S. Y., Wei X. J., Fan H., Li L. Y., Geng K. R., Wang J. J., *Nano Energy*, **2015**, 13, 518—526
- [29] Li Q. Z., Zheng J. J., Dang J. S., Zhao X., *ChemPhysChem*, **2015**, 16(2), 390—395
- [30] Wang Y., Jiao M. G., Song W., Wu Z. J., *Carbon*, **2017**, 114, 393—401
- [31] Yang S. W., Cheng Y. X., Liu H. L., Huang X. R., *Diamond Relat. Mater.*, **2022**, 124, 108954
- [32] Chen X. H., Ye P. C., Wang H. Y., Huang H., Zhong Y. J., Hu Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(12), 2212915
- [33] Lu Y. Y., Li Z. W., Bai Z. Y., Mi H. Y., Ji C. C., Pang H., Yu C., Qiu J. S., *Nano Energy*, **2019**, 66, 104132
- [34] Fu Y. Y., Cao C. C., Song W. R., Li B., Sun X. Z., Wang Z. X., Fan L. Q., Chen J., *Chem. -Eur. J.*, **2024**, 30(28), e202400252
- [35] Kang Y. M., Wang W., Li J. M., Imhanria S., Hao Y. X., Lei Z. Q., *J. Power Sources*, **2021**, 493, 229665
- [36] Lu Z. Y., Wang J., Huang S. F., Hou Y. L., Li Y. G., Zhao Y. P., Mu S. C., Zhang J. J., Zhao Y. F., *Nano Energy*, **2017**, 42, 334—340
- [37] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Comperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2013**
- [38] Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98(7), 5648—5652
- [39] Lee C., Yang W. T., Parr R. G., *Phys. Rev. B*, **1988**, 37(2), 785—789
- [40] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132(15), 154104
- [41] Nørskov J. K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 17886—17892
- [42] Chen X., Chang J. B., Ke Q., *Carbon*, **2018**, 126, 53—57
- [43] Rossmeisl J., Logadottir A., Nørskov J. K., *Chem. Phys.*, **2005**, 319, 178—184
- [44] Man I. C., Su H. Y., Calle-Vallejo F., Hansen H. A., Martínez J. I., Inoglu N. G., Kitchin J., Jaramillo T. F., Nørskov J. K., Rossmeisl J., *ChemCatChem*, **2011**, 3(7), 1159—1165
- [45] Medford A. J., Vojvodic A., Hummelshøj J. S., Voss J., Abild-Pedersen F., Studt F., Bligaard T., Nilsson A., Nørskov J. K., *J. Catal.*, **2015**, 328, 36—42

(Ed.: Y, K, S)