

Ti基MXenes表面氮气还原机理的第一性原理研究

邵翠萍^a, 王文杰^a, 程育汶^{a,b}

(安徽工业大学 a. 材料科学与工程学院; b. 先进金属材料绿色制造与表面技术教育部重点实验室, 安徽马鞍山 243002)

摘要: 基于第一性原理, 计算二维过渡金属碳氮化物(MXenes)Ti₂CT₂和Ti₃C₂T₂(T=O*或OH*)催化剂表面N₂吸附前后的态密度(DOS)、反应中间结构的吉布斯自由能(ΔG)、差分电荷(CDD)、功函数 ϕ 及活化能(E_a), 探究OH*终端MXene表面发生N₂还原反应(NRR)反应的机制。结果发现: N₂在Ti₂CO₂和Ti₃C₂O₂表面发生物理吸附($\Delta q \approx 0e$), 在Ti₂C(OH)₂和Ti₃C₂(OH)₂表面发生化学吸附($\Delta q > 0.2e$), Ti₂CO₂($\eta_{\text{NRR}}=2.13$ V)和Ti₃C₂O₂($\eta_{\text{NRR}}=2.03$ V)催化剂由于过高的加氢过电位(η_{NRR})而不利于发生NRR; Ti₂C(OH)₂和Ti₃C₂(OH)₂表面可在起始步骤N₂吸附时提供H原子, 并通过Enzymatic机制发生NRR, 相应的 η_{NRR} 分别降至0.29, 0.38 V; 此外, η_{NRR} 与功函数 ϕ 存在 $\eta_{\text{NRR}}=0.44\phi-0.71$ 函数关系, 线性相关系数(R^2)为0.97, 两者存在较大的线性相关性; 在*OH终端与*O终端表面N 2p轨道和O 2p轨道能级杂化强度不同, 导致OH* MXene的NRR活性不同。由此认为, N₂在Ti₂C(OH)₂和Ti₃C₂(OH)₂表面的N₂通过“N₂+2*H=*N₂H₂”进行吸附, 然后沿Enzymatic机制进行NRR。

关键词: 二维过渡金属碳氮化物; 氮气还原; 加氢; 第一性原理

中图分类号: TB 33 文献标志码: A doi: 10.12415/j.issn.1671-7872.23160



A Study of First Principles on Nitrogen Reduction Mechanism at the Surface of Ti Based Two-dimensional Transition Metal Carbides

SHAO Cuiping^a, WANG Wenjie^a, CHENG Yuwen^{a,b}

(a. School of Materials Science & Engineering; b. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: The density of states (DOS), Gibbs free energy (ΔG) of the reaction intermediate structure, charge density difference (CDD), work function and activation energies (E_a) of the reaction intermediate structure on the surface of two-dimensional transition metal carbon nitride (MXenes) Ti₂CT₂ and Ti₃C₂T₂ (T=O* or OH*) catalysts before and after N₂ adsorption were calculated by first-principles, to explore the new mechanism of N₂ reduction reaction (NRR) on the surface of OH* terminal MXene. The results show that N₂ undergoes physical adsorption on Ti₂CO₂ and Ti₃C₂O₂ surfaces ($\Delta q \approx 0e$), while chemical adsorption occurs on Ti₂C(OH)₂ and Ti₃C₂(OH)₂ surfaces ($\Delta q > 0.2e$), Ti₂CO₂ and Ti₃C₂O₂ are not conducive to NRR due to high η_{NRR} . While Ti₂C(OH)₂ and Ti₃C₂(OH)₂ surfaces can provide H atoms during the initial adsorption step and undergo NRR through the Enzymatic mechanism, with the corresponding η_{NRR} decreasing to 0.29 V and 0.38 V, respectively. Moreover, the calculated η_{NRR} can be used as a function of ϕ : $\eta_{\text{NRR}}=0.44\phi-0.71$, where the correlation coefficient (R^2) is 0.97, showing a strong linear relationship

收稿日期: 2023-10-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51971002); 安徽省自然科学基金项目(2108085QE188); 安徽省高校自然科学基金项目(KJ2021A0361)

作者简介: 邵翠萍(1999—), 女, 安徽长丰人, 硕士生, 主要研究方向为计算材料学。

通信作者: 程育汶(1990—), 男, 湖北黄梅人, 博士, 讲师, 主要研究方向为计算材料学。

引文格式: 邵翠萍, 王文杰, 程育汶. Ti基MXenes表面氮气还原机理的第一性原理研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2024, 41(3):265-275.

between overpotential and work function. The hybridization intensity of N 2p and O 2p orbitals on the surface of *OH terminal and *O terminal is different, resulting in different NRR activity of OH* MXene. Therefore, it is believed that N₂ is adsorbed on Ti₂C(OH)₂ and Ti₃C₂(OH)₂ via “N₂+2*H=*N₂H₂”, followed by NRR along the Enzymatic mechanism.

Keywords: MXenes; N₂ reduction reaction; hydrogenation; first-principles

氨在人类的生产与生活中被广泛应用,可用于合成纤维、制造氮肥及制冷行业用的冷却剂等^[1-3]。此外,氨是除氢以外最宜生产的可再生燃料,具有极其重要的战略资源价值。目前,合成氨的传统方法主要采用 Haber-Bosch 工艺,该工艺反应条件严苛(151.98~354.63 Pa, 350~550 °C),需消耗大量能源且对设备的要求高^[4-5]。电催化氮气还原反应(nitrogen reduction reaction, NRR)是1种节能环保的绿色无碳反应过程,受到越来越多的关注^[6-8]。金属氧化物^[9-11]、二维过渡金属碳氮化物(MXenes)^[12-13]、MoS₂^[14-15]和杂化材料^[16-17]等催化剂具有一定的NRR活性,与贵金属催化剂相比,其NRR电催化活性和选择性仍然较低,限制其进一步应用。开发高活性及选择性强的NRR催化剂是当前NRR领域急需解决的难题之一^[18-22]。二维过渡金属碳氮化物(MXenes),化学式为M_{n+1}X_nT_x。其中:M为过渡金属原子,X为C或N原子;n=1,2或3;x=2;T_x为表面官能团(T=O,OH或F等)^[23-26]。由于MXenes具有较大比表面积和良好导电率的特点,其在储能等领域具有巨大的应用潜力。因此,探讨MXenes表面NRR反应机理对于设计高效的NRR催化剂具有重要的意义。

理论计算表明,尽管N₂相对惰性,但N₂在裸露的M₃C₂MXenes表面的吸附是自发的。含有Ti或Mo原子的MXenes被证明能够作为激活氮三键(N≡N)有效催化活性位点的催化剂。迄今为止,学者们对MXenes基NRR电催化剂进行了研究,且提出多种提高NRR性能的策略。例如,Wang等^[27]研究发现Mo₂C具有最低的NRR反应吉布斯自由能(ΔG=0.46 eV),然而MXenes的高过电位使其还不足以应用实际。此外,Xia等^[28-31]研究发现Ni的协同作用可提高Ni纳米颗粒/V₄C₃T_xMXene异质结构NRR活性,并通过调节单原子吸附位点旋转力矩以及d带中心,促进N₂吸附和活化活性位点NRR性能的提升,实现高活性和最大限度的原子利用效率;Handoko等^[32]研究发现M₂X MXenes(M₂X:M=Mo,Ta,Ti和W;X=C和N)NRR性能与每步的反应能量

及电荷转移密切相关,通过拉伸应变可提升过渡金属的d带中心,使N₂的吸附更易于发生。

然而,前人普遍认为MXenes发生NRR的第一步是N₂的吸附和活化,即发生NRR的前提是N₂与催化剂表面存在强相互作用,在N₂吸附的基础上发生加氢还原反应。基于以上认知,目前多数关于MXenes表面NRR的研究是采用*O终端的MXenes而非*OH终端,在此基础上提出多种吸附机理,N₂吸附与活化性能高低成为评价材料活性的重要指标之一。然而,Handoko等^[32]以Ti₃C₂T₂为例的实验结果表明,Ti₃C₂(OH)₂也能催化NRR,且其NRR性能高于部分含氧终端体系。因此,普通的N₂解离机制是否适用于OH*终端MXenes,亦或是OH*终端MXenes存在新的吸附机制需进一步研究。为此,采用第一性原理计算Ti基MXene不同终端(O*和OH*)表面NRR反应的活性,研究Ti₂CT₂和Ti₃C₂T₂(T=O*或OH*)MXenes表面加氢还原的态密度、差分电荷等,发现N₂在Ti₂C(OH)₂和Ti₃C₂(OH)₂表面的N₂吸附通过“N₂+2*H=*N₂H₂”机制进行,然后通过Enzymatic机制发生NRR。

1 计算方法

文中使用的软件为维也纳从头计算模拟软件包(VASP)^[33-34],采用基于Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[35]的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)^[36]进行结构优化及投影增强波(projector-augmented wave, PAW)^[37]方法描述电子赝势。布里渊区的k点网格采用Monkhorst-Pack法计算。对于Ti_{n+1}C_nT₂(n=1,2;T=O*或OH*)MXene结构,采用1×1×1超胞体系研究体电子性质,采用2×2×1的超胞体系研究N₂吸附和还原性质。设置所有模型平面波截断能500 eV。在倒易空间中,使用4×4×1的k点网格对Ti_{n+1}C_nT₂(n=1,2;T=O*或OH*)的体系进行几何和结构优化。Ti,C,N,O和H元素的电子构型分别为[Ar]3d³4s¹,2s²p²,2s²p³,2s²p⁴和1s¹。原子力和2个连续离子步的收敛条件分别为10⁻² eV/Å和10⁻⁴ eV。在模型结构表面条件添加20 Å的真空

层消除 z 方向层与层之间相互作用,采用 Grimme 经验方法 (DFT+D3)^[38] 修正层间范德华力。

$Ti_{n+1}C_nT_2$ ($n=1, 2$; $T=O^*$ 或 OH^*) 体系中 T_2 和 $Ti_{n+1}C_n$ 结合能的计算公式:

$$E_b = E(Ti_{n+1}C_nT_2) - E(Ti_{n+1}C_n) - E(T_2) \quad (1)$$

N_2 在 $Ti_{n+1}C_nT_2$ ($n=1, 2$; $T=O^*$ 或 OH^*) 表面的吸附能计算公式:

$$E_{ads} = E(Ti_{n+1}C_nT_2 - *N_2) - E(Ti_{n+1}C_nT_2) - E(N_2) \quad (2)$$

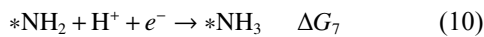
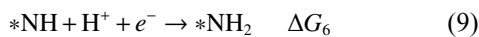
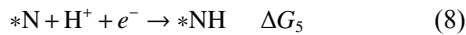
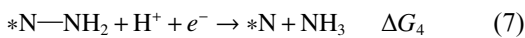
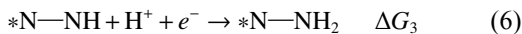
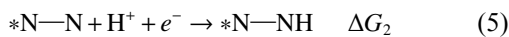
其中: $E(Ti_{n+1}C_nT_2)$, $E(Ti_{n+1}C_n)$ 和 $E(T_2)$ 分别为含终端 $Ti_{n+1}C_nT_2$ MXenes、不含终端 $Ti_{n+1}C_n$ MXenes 及孤立 T_2 的总能量^[39]; $E(Ti_{n+1}C_nT_2 - *N_2)$, $E(Ti_{n+1}C_nT_2)$ 和 $E(N_2)$ 分别为吸附 N_2 的 MXenes, MXenes 体相及 N_2 的能量^[39]。

中间体结构反应吉布斯自由能变化 (ΔG) 的计算参考文献 [40-41] 计算氢电极模型, 计算公式为

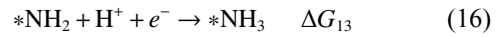
$$\Delta G = \Delta E + \Delta Z_{PE} - T\Delta S - eU + k_B T \ln H^+ \quad (3)$$

其中: ΔE 为 2 个吸附体系的能量差; T 为反应温度; e 为 1 个电子的电荷; U 为电压 (0 V); k_B 为玻尔兹曼常数; Z_{PE} 和 ΔS 分别为吸附体系的零点自由能及熵变改变值, 其值参考文献 [42]。 $Ti_{n+1}C_n$ ($n=1, 2$) 表面 O^* 终端的氮气还原机制为 Distal 机制、Alternating 机制及 Enzymatic 机制, 反应步骤如下。对于 OH^* 终端、初始阶段与 O^* 不一致 (没有氮气吸附步骤), 其余都一样。

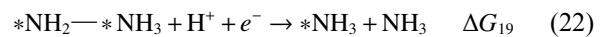
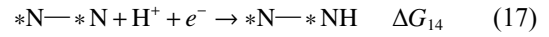
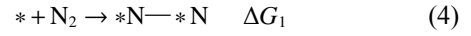
Distal 机制:



Alternating 机制:



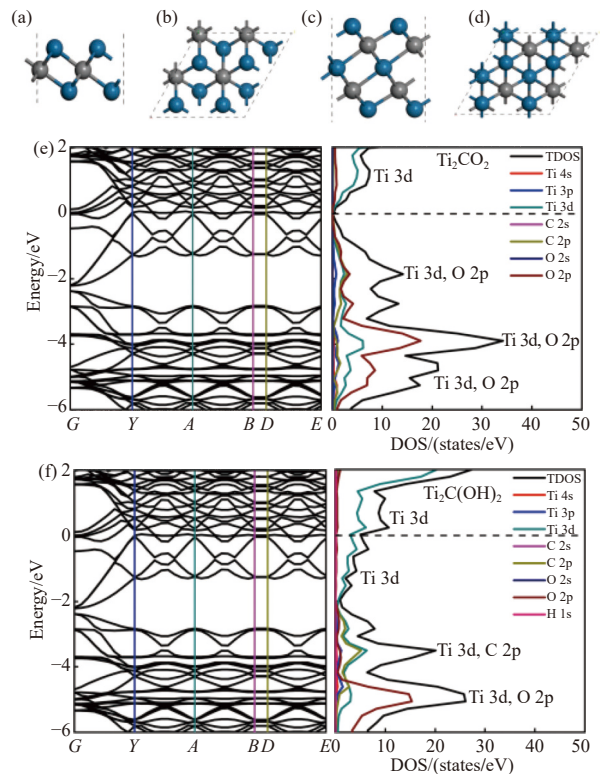
Enzymatic 机制:

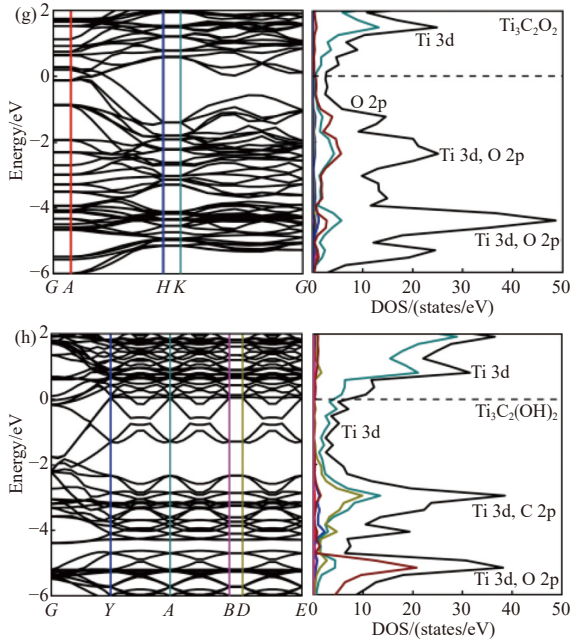


2 结果与讨论

2.1 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 的结构稳定性

Ti_2C 和 Ti_3C_2 的结构以及 Ti_2CO_2 , $Ti_3C_2O_2$, $Ti_2C(OH)_2$, $Ti_3C_2(OH)_2$ 的能带结构及态密度如图 1, 图中 G, Y, A, B, D, E 为 K 点的生成路径。由图 1(a)~(d) 可看出: Ti_2C 和 Ti_3C_2 均为面心立方 (fcc) 排列, 外层和内层都是 Ti 原子, C 原子占据 Ti 层之间的八面体位置。研究^[43] 表明 Ti_2C 和 Ti_3C_2 在合成过程中易产生 O^* 和 OH^* 2 个潜在的表面官能团。在 Ti_2C 和 Ti_3C_2 表面, $*O$ 和 $*OH$ 都有 fcc, hcp 和 top 3 个潜在可占据的位置。





(a), (c) 分别为 Ti_2C 及 Ti_3C_2 结构的侧视图; (b), (d) 分别为 Ti_2C 及 Ti_3C_2 结构的俯视图; (e)~(h) 分别为 Ti_2CO_2 , $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 及 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的能带结构和态密度。
图1 Ti_2C 和 Ti_3C_2 结构及 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 的能带结构和态密度
Fig. 1 Structure of Ti_2C and Ti_3C_2 and band structure and DOS of $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$

$\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ ($n=1, 2$; $\text{T}=\text{O}^*$ 或 OH^*) 中的相对能量如表1。表中 E_b 为 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ ($n=1, 2$; $\text{T}=\text{O}^*$ 或 OH^*) 中3种终端与 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ 的结合能, E_H 为 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n(\text{OH})_2$ 中H和O的结合能。由表1可看出: fcc位点的 E_b 远小于 top 和 hcp 位点, Ti_2C 和 Ti_3C_2 最稳定结构均占据在 fcc 位点 (O^* 和 OH^* 位于Ti原子顶部上方); Ti_2C 和 Ti_3C_2 含 O^* 终端结合能比含 OH^* 端的更小, 说明 O^* 可能比 OH^* 终端更稳定。研究^[44]也表明 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 中可能存在 OH^* 和 O^* 混合终端, 因此文中考虑2种终端的NRR活性。 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 结构中 E_H 分别为 0.480, 0.410 eV, 表明 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面H和O的相互作用强度较弱。

表1 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ ($n=1, 2$; $\text{T}=\text{O}^*$ 或 OH^*) 体系的相对能量

Tab. 1 Correlation energy of $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ ($n=1, 2$; $\text{T}=\text{O}^*$ or OH^*) system

体系	E_b/eV	E_H/eV	E_b/eV		
			fcc	hcp	top
Ti_2CO_2	-5.910	—	-9.080	-2.230	-1.320
$\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$	-2.370	0.480	-4.550	-3.610	-0.990
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$	-5.870	—	-6.530	-0.220	-5.980
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$	-2.430	0.410	-7.560	-5.370	-0.940

由图1(e)~(h)可知: Ti_2CO_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 4种体系均呈现金属特性, 具有良好的电

荷转移性能。对于 Ti_2CO_2 结构, 在 $-6\sim-5$ eV, $-5\sim-3$ eV, $-3\sim 0$ eV, $0\sim 2$ eV 能量区间分别被 Ti 3d, O 2p, Ti 3d 和 O 2p, Ti 3d 和 O 2p 以及 Ti 3d 轨道电子所占据; 对于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 结构, 在 $-6\sim-4$ eV, $-4\sim-2$ eV, $-2\sim 0$ eV 和 $0\sim 2$ eV 能量区间分别被 Ti 3d 和 O 2p, Ti 3d 和 O 2p, O 2p 和 Ti 3d 轨道电子占据; 对于 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 结构, 相应地能级分别被 Ti 3d 和 O 2p, Ti 3d 和 C 2p, Ti 3d 和 Ti 3d 电子占据。此外可以看出 H 1s 轨道对高能级的贡献较小。

2.2 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 表面 N_2 的吸附

文献[45-48]中的实验结果表明 O^* 终端的 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{MXenes}$ (Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$) 具有较高的催化活性。然而理论计算^[49-50]表明, O^* 终端MXenes与 N_2 的相互作用很弱, 说明MXenes含氧终端表面 N_2 的解离机制不适用, 需有新的NRR机制解释其反应机理。 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ ($n=1, 2$; $\text{T}=\text{O}^*$ 或 OH^*) 表面 N_2 吸附前后结构和吸附能如表2。 E_{ads} 为 N_2 在 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 上的吸附能, Δq 为吸附过程中转移的电子数 ($e \approx 1.602 \times 10^{-19}$ C)。end-on(1个N原子吸附在活性位点)和 side-on(2个N原子吸附在活性位点)为 N_2 在 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 上的吸附方式。

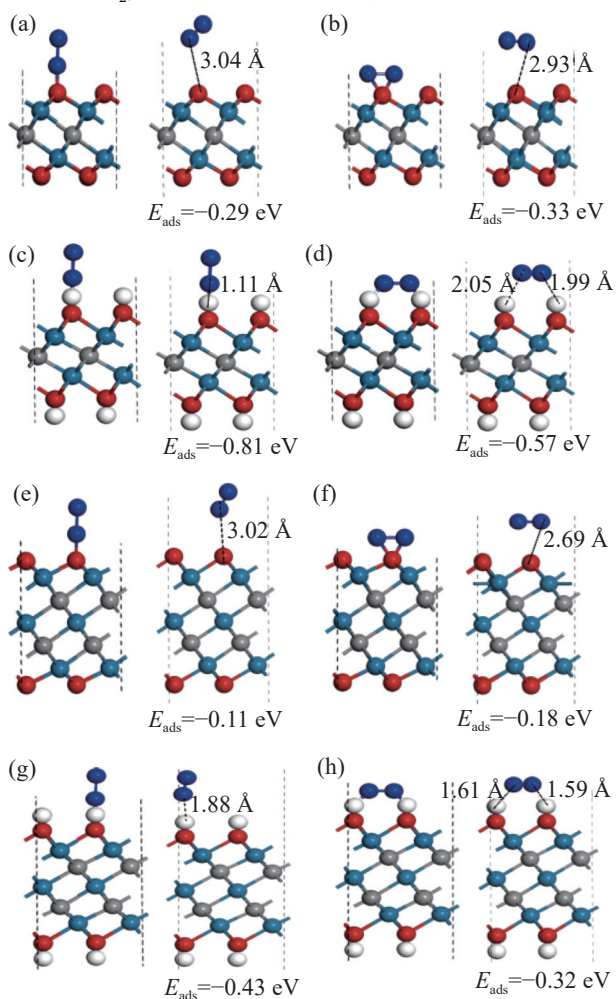
表2 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 对 N_2 的吸附能及转移的电荷数

Tab. 2 Adsorption energy and transferred charge number of $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ for N_2

体系	E_{ads}/eV	$\Delta q/e$
Ti_2CO_2 end-on	-0.290	0.005
Ti_2CO_2 side-on	-0.330	0.001
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ end-on	-0.110	0.001
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ side-on	-0.180	0.009
$\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ end-on	-0.810	0.540
$\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ side-on	-0.570	0.250
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ end-on	-0.430	0.220
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ side-on	-0.320	0.290

由表2可看出: end-on 和 side-on 2种吸附模式对应的吸附能 (E_{ads}) 均为负值, 表明 N_2 可热力学吸附在MXenes表面; N_2 在 O^* 终端发生的为物理吸附 ($\Delta q \approx 0e$), 而在 OH^* 终端发生的为化学吸附 ($\Delta q > 0.2e$)。结构优化后 Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 表面 $\text{O}-\text{N}$ 键长 $d_{\text{O}-\text{N}}$ 及 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 上 $\text{H}-\text{N}$ 键长 $d_{\text{H}-\text{N}}$ 如图2。图2中, 蓝绿、灰色、红色和白色的球分别代表 Ti, C, O 和 H 原子。由图2可看出: 每个 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 表面 N_2 吸附有 side-on 和 end-on 2种可能的构型; N_2 与 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n(\text{OH})_2$ 之间的距离比 N_2 和 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{O}_2$ 之间的短, 导致更多的电子从 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n(\text{OH})_2$

转移到 $*N_2$, 进而表现出不同的吸附能力。



(a) N_2 - Ti_2CO_2 end-on; (b) N_2 - Ti_2CO_2 side-on; (c) N_2 - $Ti_2C(OH)_2$ end-on; (d) N_2 - $Ti_2C(OH)_2$ side-on; (e) N_2 - $Ti_3C_2O_2$ end-on; (f) N_2 - $Ti_3C_2O_2$ side-on; (g) N_2 - $Ti_3C_2(OH)_2$ end-on; (h) N_2 - $Ti_3C_2(OH)_2$ side-on.

图 2 N_2 在 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面吸附前后结构及对应的吸附能

Fig. 2 Structure of N_2 before and after adsorption on $Ti_{n+1}C_nT_2$ surface and corresponding adsorption energy

2.3 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面的 NRR 催化性能

$Ti_{n+1}C_nT_2$ ($n=1, 2; T=O^*$ 或 OH^*) 的 NRR 催化机理如图 3。由图 3 可看出: MXenes 表面 NRR 有 3 种机制, 分别为 Distal, Alternating 和 Enzymatic 机制,

其中 end-on 吸附的 N_2 可通过 Distal 和 Alternating 机理还原, side-on 吸附的 N_2 通过 Enzymatic 机理还原。对于 O^* 终端 MXene, 在 Alternating 机制中, 质子-电子对交替接触 2 个 N 原子; 在 Distal 机制中, 质子-电子对优先接触 1 个 N 原子产生 1 个氨气, 然后与另一 N 原子发生反应产生第 2 个氨气; 在 Enzymatic 机制中, 2 个 N 原子被质子-电子对交替氢化 (图 3(a))。对于 $Ti_{n+1}C_nO_2$ 结构, 前 3 步的反应步骤分别是生成 $*N_2$, $*N-NH$ (或 $*N-*NH$) 和 $*NH-NH$ (或 $*NH-*NH$)。对于 OH^* 终端 MXene, 表面 $*H$ 可作为催化活性中心, 在反应初始阶段可提供额外的 H^+ , 第一个反应步骤为 $*NH-NH$ (或 $*NH-*NH$) 的生成; 在氨分子解离后, 剩余结构为 $Ti_{n+1}C_n(OH)_{1.5}$ 或 $Ti_{n+1}C_n(OH)_{1.75}$ 结构 (图 3(b))。 $Ti_{n+1}C_nO_2$ 和 $Ti_{n+1}C_n(OH)_2$ 表面的 NRR 3 种可能机制的中间体结构如图 4。由图 4 可看出: 在标准电极电势下 $Ti_{n+1}C_nO_2$ 表面 NRR 包含 8 个反应步骤, 而 $Ti_{n+1}C_n(OH)_2$ 表面仅含 6 个 (或 7 个) 反应步骤。

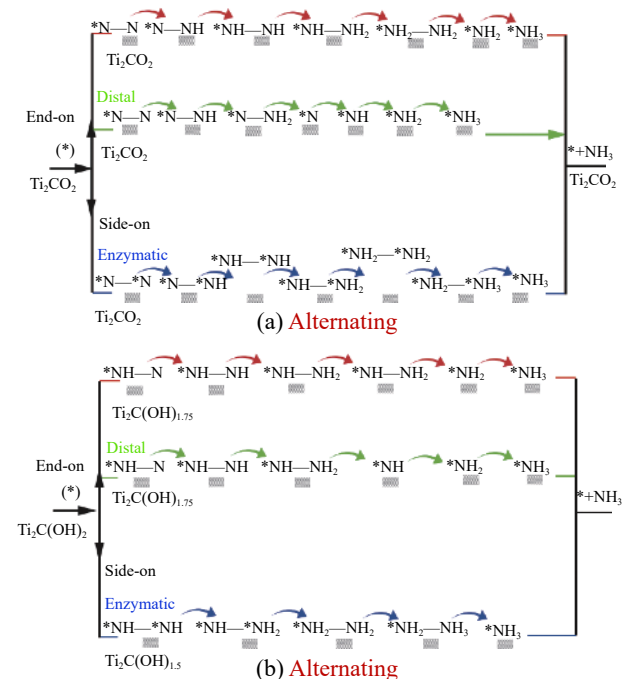
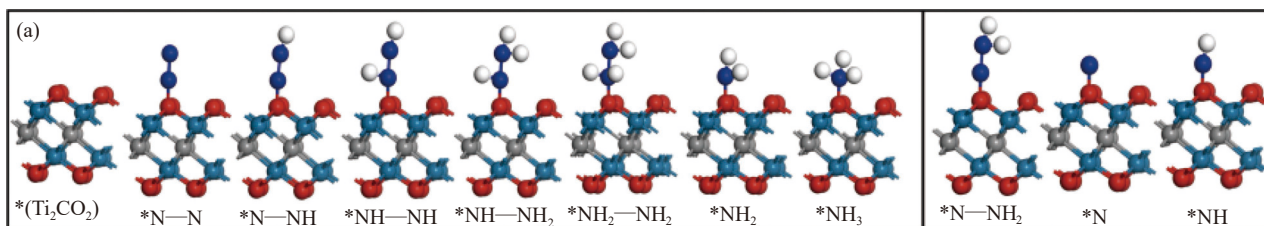
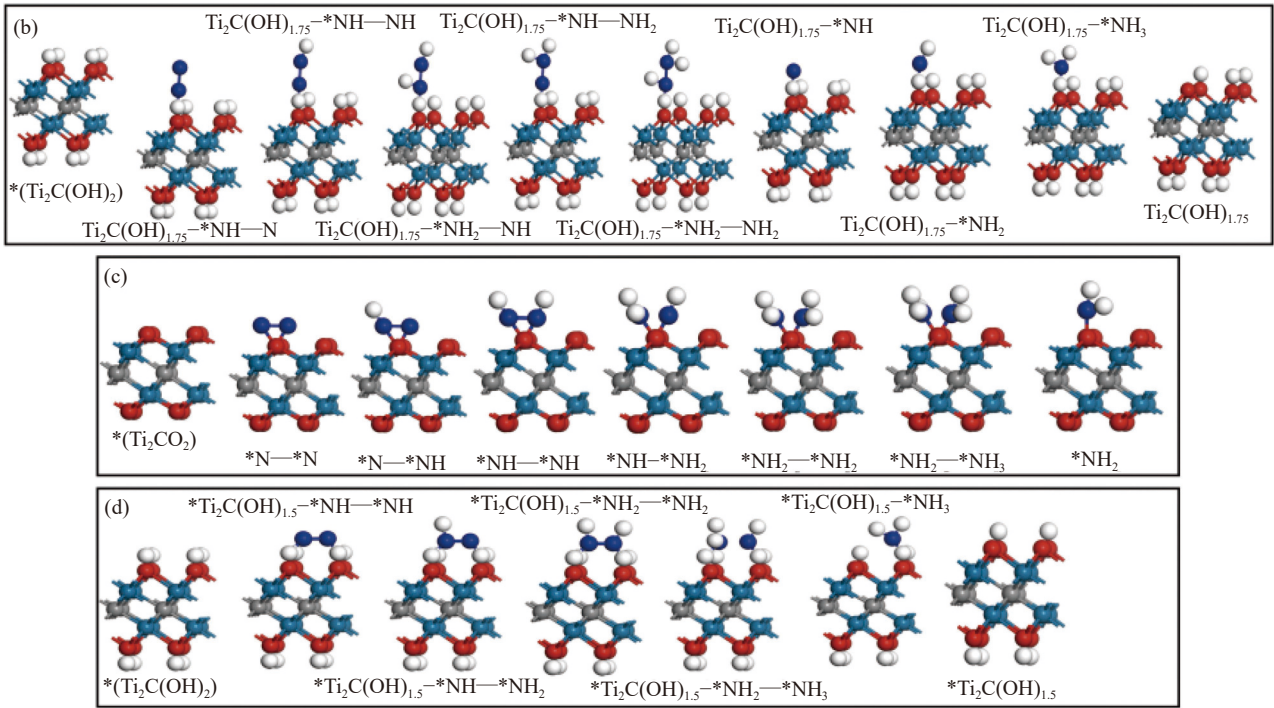


图 3 Ti_2CO_2 和 $Ti_2C(OH)_2$ 表面 NRR 的机理
Fig. 3 NRR mechanism on Ti_2CO_2 and $Ti_2C(OH)_2$





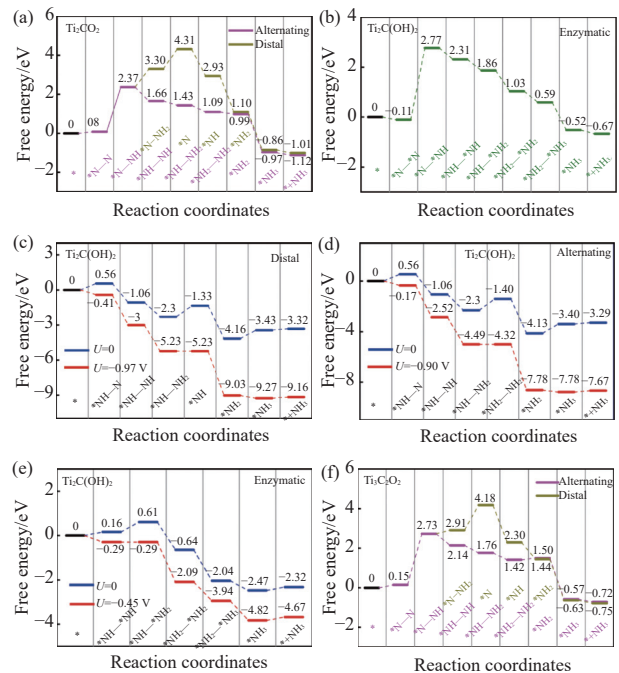
(a) Ti_2CO_2 end-on; (b) $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ end-on; (c) Ti_2CO_2 side-on; (d) $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ side-on.

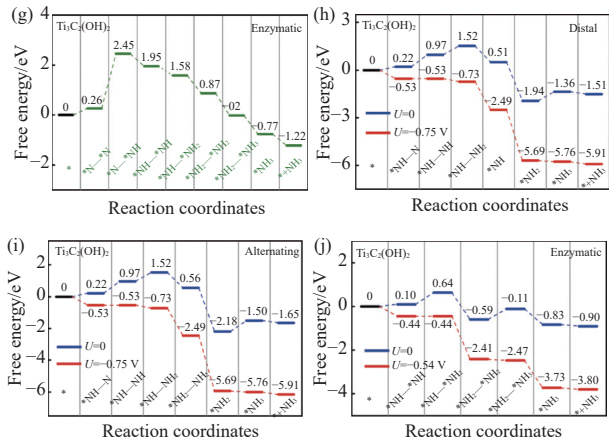
图4 Ti_2CT_2 表面 NRR 的中间结构

Fig. 4 Intermediate structure of NRR on Ti_2CT_2

$\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ ($n=1, 2$; $\text{T}=\text{O}^*$ 或 OH^*) 3种机制的各步骤反应 ΔG 如图5。 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面H原子均可作为催化活性中心,故 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的 $2 \times 2 \times 1$ 超胞表面含8个活性位点。由图5(d)~(e), (i)~(j)可看出: N_2 直接与 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面 $^*\text{H}$ 反应,对于 end-on构型(Alternating和 Distal机制),第一反应步骤是1个 $^*\text{H}$ 先吸附 N_2 (标记为 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_{1.75}\text{-}^*\text{NH}\text{-N}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_{1.75}\text{-}^*\text{NH}\text{-N}$),相应的 ΔG 分别为0.56, 0.22 eV($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$);对于 side-on构型(Enzymatic机制),第一反应步骤是2个 $^*\text{H}$ 吸附 N_2 (记为 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_{1.5}\text{-}^*\text{NH}\text{-}^*\text{NH}$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_{1.5}\text{-}^*\text{NH}\text{-}^*\text{NH}$),相应的 ΔG 分别为0.10, 0.16 eV。而 Alternating和 Distal机理的第二步反应 $^*\text{NH}\text{-N}$ 加氢生成 $^*\text{NH}\text{-}^*\text{NH}$ 的 ΔG 分别为-1.62, 0.75 eV。Enzymatic机理的第二步反应 $^*\text{NH}\text{-NH}$ 加氢生成 $^*\text{NH}\text{-}^*\text{NH}_2$ 的 ΔG 分别为0.54, 0.45 eV。 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 表面 Distal, Alternating和 Enzymatic机理的电势控制步骤(PLS)分别为形成 $^*\text{NH}_2\text{-NH}_3$, $^*\text{NH}$ 和 $^*\text{NH}\text{-NH}_2$,相应的 ΔG 分别为0.97, 0.90, 0.45 eV(图5(d)~(e)), η_{NRR} 分别为0.81, 0.74, 0.29 V。 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 表面 Distal, Alternating和 Enzymatic机理的PLS分别是形成 $^*\text{NH}\text{-NH}$, $^*\text{NH}\text{-NH}$ 和 $^*\text{NH}\text{-NH}_2$,相应的 ΔG 分别为0.75, 0.75, 0.54 eV

(图5(h)~(j)), η_{NRR} 分别为0.59, 0.59, 0.38 V。由图5可看出: Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 上NRR 3种机制的电势控制步骤(PLS)均为第二步,驱使 Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 表面NRR进行的最小电压为-2.29, -2.19 V,相应的 η_{NRR} 分别为2.13, 2.03 V,表明 O^* 终端 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{O}_2$ 表面采用 N_2 分解机理不利于NRR,需进一步研究。





(a) Ti_2CO_2 , Alternating 和 Distal 机制; (b) $Ti_2C(OH)_2$, Enzymatic 机制; (c) $Ti_2C(OH)_2$, Distal 机制; (d) $Ti_2C(OH)_2$, Alternating 机制; (e) $Ti_2C(OH)_2$, Enzymatic 机制; (f) $Ti_3C_2O_2$, Alternating 和 Distal 机制; (g) $Ti_3C_2(OH)_2$, Enzymatic 机制; (h) $Ti_3C_2(OH)_2$, Distal 机制; (i) $Ti_3C_2(OH)_2$, Alternating 机制; (j) $Ti_3C_2(OH)_2$, Enzymatic 机制。

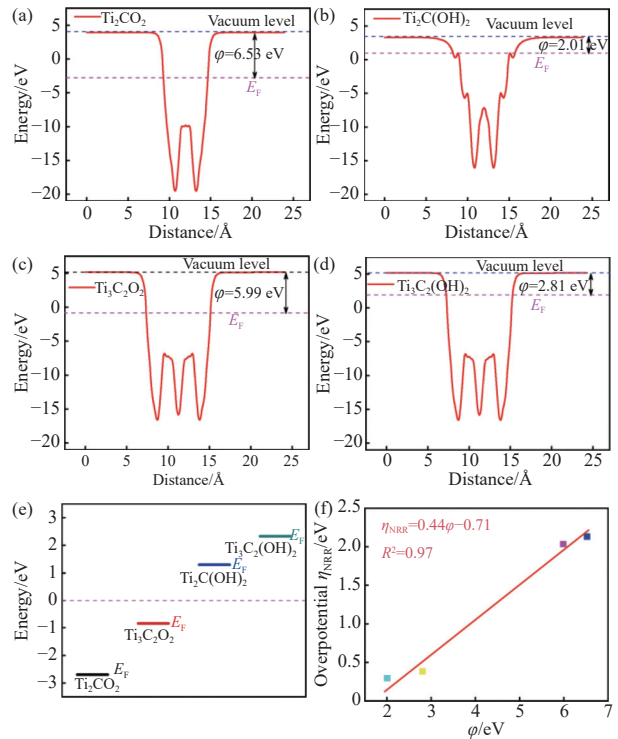
图 5 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面 NRR 的吉布斯自由能

Fig. 5 Gibbs free energy of NRR on $Ti_{n+1}C_nT_2$

综上所述: 含 OH*终端的 $Ti_2C(OH)_2$ ($\eta_{NRR}=0.29$ V) 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ ($\eta_{NRR}=0.38$ V) 表面 NRR 通过 Enzymatic 机理更易进行反应, 如此低的 η_{NRR} 可与文献 [51–53] 中的 NRR 催化剂过电位值相比拟; $Ti_2C(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ 表面 NRR 是 N_2 在初始反应时先与表面 H 相接触, 后通过表面加氢机理生成氨气。

2.4 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面的 NRR 催化机理

功函数是表征催化剂性能的重要参数之一^[54]。 $Ti_{n+1}C_nT_2$ ($n=1, 2$; $T=O^*$ 或 OH^*) 的功函数 (ϕ) 和费米能级与过电位 (η_{NRR}) 的线性相关曲线如图 6。由图 6(a)~(d) 可知: Ti_2CO_2 , $Ti_3C_2O_2$, $Ti_2C(OH)_2$, $Ti_3C_2(OH)_2$ 的功函数分别为 6.53, 5.99, 2.01, 2.81 eV, 说明 *O 终端和 *OH 终端具有不同的电子逃逸能力, 电子从 $Ti_2C(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ 转移到真空比从 Ti_2CO_2 和 $Ti_3C_2O_2$ 更容易。由图 6(e) 可看出: Ti_2CO_2 , $Ti_3C_2O_2$, $Ti_2C(OH)_2$, $Ti_3C_2(OH)_2$ 的费米能级 (E_F) 分别为 -2.71, -0.85, 1.31, 2.33 eV。较高的费米能级有利于吸附质和基底物之间的相互作用^[47], 导致功函数降低。因此, $Ti_2C(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ 比 Ti_2CO_2 和 $Ti_3C_2O_2$ 的催化活性要高 (低功函数和高费米能级)。由图 6(f) 可知: ϕ 与 η_{NRR} 之间存在函数关系, 即 $\eta_{NRR}=0.44\phi-0.71$, 线性相关系数 (R^2) 为 0.97, 说明 NRR 过电位与功函数之间存在很强的线性关系。即 MXenes 表面的功函数越低, η_{NRR} 就越低, 因此 $Ti_2C(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ 的过电位低于 Ti_2CO_2 和 $Ti_3C_2O_2$ 。

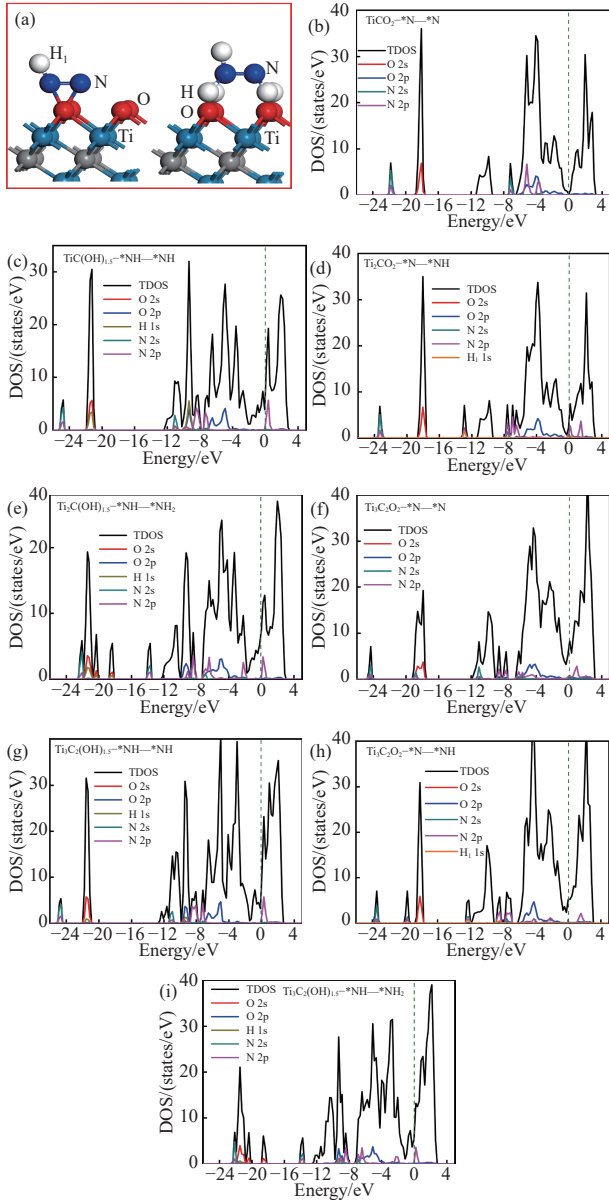


(a)~(d) 分别为 Ti_2CO_2 , $Ti_2C(OH)_2$, $Ti_3C_2O_2$ 与 $Ti_3C_2(OH)_2$ 的功函数; (e) $Ti_{n+1}C_nT_2$ 的费米能级; (f) $Ti_{n+1}C_nT_2$ 的功函数拟合曲线。

图 6 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 的功函数和费米能级及 η_{NRR} 线性相关曲线

Fig. 6 Work function, Fermi energy level and η_{NRR} linear correlation curve of $Ti_{n+1}C_nT_2$

$Ti_2CO_2-*N-*NH$ 和 $Ti_2C(OH)_{1.5}-*NH-*NH_2$ 的结构示意图和 N_2 还原的前两步的态密度如图 7(a)~(i), 其中将 $Ti_2CO_2-*N-*NH$ 中的 H 原子命名为 H_1 。由图 7 可知: Ti_2CO_2 表面吸附 N_2 后, 在能量区间为 -7~ -3 eV, N 2p 与 O 2p 电子轨道发生了杂化 (图 7(b)); 在 $Ti_2CO_2-*N-*N$ 表面加氢后, N 2p 与 O 2p 轨道杂化强度变弱 (图 7(c)); $Ti_2C(OH)_2$ 表面吸附 N_2 后 ($Ti_2C(OH)_{1.5}-*NH-*NH$), 在 -10~ -6 eV 区间, N 2p 轨道与 O 2p 轨道有很强的杂化作用 (图 7(d))。由此可知: N_2 在 $Ti_2C(OH)_2$ 表面吸附有更多的电子占据在空轨道上, 其杂化能级比 Ti_2CO_2 的更低。 $Ti_2C(OH)_{1.5}-*NH-*NH$ 在吸附 H 后, N 2p 轨道和 O 2p 轨道之间的杂化区域转移到 -7~ -4 eV (图 7(e))。同时, $Ti_2C(OH)_{1.5}-*NH-*NH_2$ 的杂化面积大于 $Ti_2CO_2-*NH-*NH$, 表明 $Ti_2C(OH)_{1.5}$ 与 *NH-*NH 之间存在较强的相互作用。在 $Ti_3C_2O_2$ (图 7(f) 和 7(g)) 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ (图 7(h) 和 7(i)) 2 个初始反应步骤中, 也能观察到 N 2p 轨道和 O 2p 轨道的杂化。



(a) 为 Ti_2CO_2 -*N-*NH 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_{1.5}$ -*NH-*NH₂ 的结构 (b)~(i) 分别为 Ti_2CO_2 -*N-*N, Ti_2CO_2 -*N-*NH, $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_{1.5}$ -*NH-*NH ($\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ -*N-*N), $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_{1.5}$ -*NH-*NH₂, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ -*N-*N, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ -*N-*NH, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_{1.5}$ -*NH-*NH 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_{1.5}$ -*NH-*NH₂ 的态密度。

图7 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 结构示意图及表面 H 和 N_2 吸附的态密度

Fig. 7 Schematic diagram of $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ structure and DOS for surface H and N_2 adsorption

另外, N_2 通过 Enzymatic 机制在 Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 吸附后的差分电荷图如图 8, 绿色部分表示电荷增加, 黄色部分表示电荷损失, 由图 8 看出: N 原子与 MXene 表面的 O 原子发生了相互作用, N 2p 轨道与 O 2p 轨道杂化表明 Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 表面具有不同的 N_2 吸附和加氢能力, 因此对 NRR 的催化活性不同。

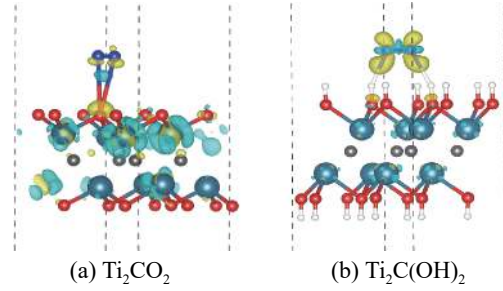


图8 N_2 在 Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 表面吸附后的差分电荷
Fig. 8 Differential charge of N_2 adsorbed on the surface of Ti_2CO_2 and $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$

爬坡微弹性带 (climbing image nudged elastic band, CI-NEB) 法研究的 N_2 在 O*终端和 OH*终端表面吸附反应能垒, 以 Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ MXenes 为例, 为用 CI-NEB 方法模拟反应, 每个反应添加 8 个中间结构, 计算得到 N_2 在 Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 表面吸附的最佳反应路径和活化能 (E_a), 结果如图 9。右边对应 MXenes 表面 N_2 吸附的初始态 (IS)、过渡态 (TS) 和最终态 (FS)。

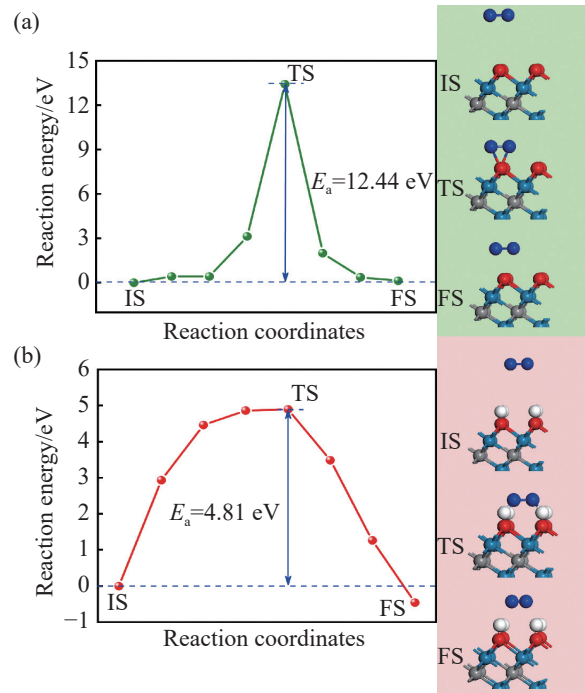


图9 Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 表面吸附 N_2 的最佳反应途径和活化能

Fig. 9 Optimal reaction pathway and activation energy for the adsorption of N_2 on the surface of Ti_2CO_2 and $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$

由图 9 可看出: Ti_2CO_2 和 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 表面 N_2 吸附 E_a 分别为 12.44, 4.81 eV, 更低的活化能表明 $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 表面更有利于 NRR 进行。随着表面 $\text{H}^*(\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_{1.5}*\text{H}_{0.5})$ 的出现, E_a 降低, 表面加氢反应更易进行 (这是由于 H^* 的存在降低了能量势垒)。

因此,对于 Ti_2CO_2 和 $Ti_3C_2O_2$, 不同于传统的机理(初始阶段为 N_2 吸附和活化), H 可在初始阶段吸附在 $Ti_2C(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ 表面, 被吸附的 H 可作为 N_2 吸附的活性中心, 通过 Enzymatic 机制继续加氢。

综上可得出: N_2 在 Ti_2CO_2 和 $Ti_3C_2O_2$ 表面发生物理吸附, 而在 $Ti_2C(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ 表面发生化学吸附, N_2 对 O*终端和 OH*终端 MXenes 的吸附方式及加氢方式不同, 导致产生不同的 η_{NRR} 。因此推断, 在初始阶段 N_2 在 Ti_2CO_2 和 $Ti_3C_2O_2$ 表面通过“ $N_2+2H=NH_2$ ”反应吸附, 后沿着 Enzymatic 机制加氢。

3 结论

采用第一性原理, 计算 O*终端和 OH*终端 MXene 表面 N_2 吸附的态密度(DOS)、NRR 的吉布斯自由能(ΔG)、差分电荷、功函数(ϕ)及活化能(E_a), 探究 OH*终端 MXene 表面发生 NRR 的机制, 所得主要结论如下:

1) N_2 在 Ti_2CO_2 和 $Ti_3C_2O_2$ 表面发生物理吸附($\Delta q \approx 0e$), 而在 $Ti_2C(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ 表面发生化学吸附($\Delta q > 0.2e$); Ti_2CO_2 和 $Ti_3C_2O_2$ 的过电位(η_{NRR})分别为 2.13, 2.03 V, 不利于 NRR 进行;

2) $Ti_2C(OH)_2$ 和 $Ti_3C_2(OH)_2$ 在初始阶段吸附 H, 后通过 Enzymatic 机制催化 NRR, 相应的 η_{NRR} 分别为 0.29, 0.38 V;

3) Ti_2CO_2 , $Ti_3C_2O_2$, $Ti_2C(OH)_2$, $Ti_3C_2(OH)_2$ 的 η_{NRR} 和 ϕ 存在函数关系 $\eta_{NRR} = 0.44\phi - 0.71$, 线性相关系数(R^2)为 0.97, 过电位和功函数之间存在较大的线性相关性;

4) N_2 在 $Ti_2C(OH)_2$ 表面吸附活化能比 Ti_2CO_2 表面小, 含 *OH 终端表面发生 NRR 比在 *O 终端表面更易实现;

5) 在 N_2 吸附和加氢过程中, $Ti_{n+1}C_nT_2$ 和 $Ti_{n+1}C_n(OH)_2$ 表面的 N 2p 和 O 2p 的轨道强度和杂化能级不同, 对 NRR 具有不同的催化活性。

参考文献:

[1] KESSEL M A H J, SPETH D R, ALBERTSEN M, et al. Complete nitrification by a single microorganism[J]. *Nature*, 2015, 528:555–559.

[2] CANFIELD D E, GLAZER A N, FALKOWSKI P G. Ammonia aynthesis by N_2 and steam electrolysis in molten hydroxide suspensions of nanoscale Fe_2O_3 [J]. *Science*, 2014, 345:637–640.

[3] GALLOWAY J N, TOWNSEND A R, ERISMAN J W, et

al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions[J]. *Science*, 2008, 320:889–892.

[4] VAN DER HAM C J, KOPER M T, HETTERSCHIED D G. Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43:5183–5191.

[5] SHI M, BAO D, WULAN B R, et al. Au sub-nanoclusters on TiO_2 toward highly efficient and selective electrocatalyst for N_2 conversion to NH_3 at ambient conditions[J]. *Adv Mater*, 2017, 29:1606550.

[6] AMAR I A, LAN R, PETIT C T G, et al. Solid-state electrochemical synthesis of ammonia: a review[J]. *J Solid State Electrochem*, 2011, 15:1845–1860.

[7] KYRIAKOU V, GARAGOUNIS I, VASILEIOU E, et al. progress in the electrochemical synthesis of ammonia[J]. *Catal Today*, 2017, 286:2–13.

[8] QIN R, LIU P, FU G, et al. Strategies for stabilizing atomically dispersed metal catalysts[J]. *Small Methods*, 2018, 2:1700286.

[9] LI J, ZHOU H, ZHUO H, et al. Oxygen vacancies on TiO_2 promoted the activity and stability of supported Pd nanoparticles for the oxygen reduction reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6:2264–2272.

[10] CUI C, HAN J, ZHU X, et al. Promotional effect of surface hydroxyls on electrochemical reduction of CO_2 over SnO_x/Sn electrode[J]. *J Catal*, 2016, 343:257–265.

[11] CHEN S, PERATHONER S, AMPELLI C, et al. Electrocatalytic synthesis of ammonia at room temperature and atmospheric pressure from water and nitrogen on a carbon-nanotube-based electrocatalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56:2699–2703.

[12] CHENG H, DING L, CHEN G, et al. Molybdenum carbide nanodots enable efficient electrocatalytic nitrogen fixation under ambient conditions[J]. *Adv Mater*, 2018, 30:1803694.

[13] LYU X, KOU L, FRAUENHEIM T. Hydroxyl-boosted nitrogen reduction reaction: the essential role of surface hydrogen in functionalized MXenes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13:14283–14290.

[14] ZHANG J, TIAN X, LIU M, et al. Cobalt-modulated molybdenum-dinitrogen interaction in MoS_2 for catalyzing ammonia synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(49):19269–19275.

[15] YANG G, ZHAO L, HUANG G, et al. Electrochemical fixation of nitrogen by promoting N_2 adsorption and N—N triple bond cleavage on the CoS_2/MoS_2 nanocomposite[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13:21474–21481.

[16] ZHAO Z, LUO S, MA P, et al. In situ synthesis of MoS_2 on C_3N_4 to form MoS_2/C_3N_4 with interfacial Mo—N coordination for electrocatalytic reduction of N_2 to

- NH₃[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8:8814–8822.
- [17] XU M, ZHAO J, TAO Z, et al. Electrochemical nitrogen reduction reaction catalyzed by a cucurbit [6] uril –phosphomolybdic –copper cation hybrid[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12:113057.
- [18] GAO G, O’MULLANE A P, DU A. 2D MXenes: a new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Catal*, 2017, 7:494.
- [19] XUE Q, ZHANG H, ZHU M, et al. Photoluminescent Ti₃C₂ MXene quantum dots for multicolor cellular imaging[J]. *Adv Mater*, 2017, 29:1604847.
- [20] YANG Q, HUANG Z, LI X, et al. Rechargeable Zn–Ti₃C₂ MXene capacitor with superior anti-self-discharge function[J]. *ACS Nano*, 2019, 13:8275–8283.
- [21] LI N, CHEN X, ONG W J, et al. Understanding of electrochemical mechanisms for CO₂ capture and conversion into hydrocarbon fuels in transition-metal carbides (MXenes)[J]. *ACS Nano*, 2017, 11:10825–10833.
- [22] YANG Q, JIAO T, LI M, et al. In situ formation of NaTi₂(PO₄)₃ cubes on Ti₃C₂ MXene for dual-mode sodium storage[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6:18525–18532.
- [23] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials[J]. *Adv Mater*, 2014, 26:992–1005.
- [24] NAGUIB M, GOGOTSI Y. Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48:128–135.
- [25] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2:16098.
- [26] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23:2185–2192.
- [27] WANG S, LI B, LI L, et al. Highly efficient N₂ fixation catalysts: transition-metal carbides M₂C (MXenes)[J]. *Nanoscale*, 2020, 12:538–547.
- [28] XIA J, YANG S, WANG B, et al. Boosting electrosynthesis of ammonia on surface-engineered MXene Ti₃C₂[J]. *Nano Energy*, 2020, 72:104681.
- [29] DU C, YANG L, TANG K, et al. Ni nanoparticles/V₄C₃T_x MXene heterostructures for electrocatalytic nitrogen fixation[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5:2338–2346.
- [30] GUO Y, WANG T, YANG Q, et al. Highly efficient electrochemical reduction of nitrogen to ammonia on surface termination modified Ti₃C₂T_x MXene nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2020, 14:9089–9097.
- [31] DANG Q, TANG S, LIU T, et al. Regulating electronic spin moments of single-atom catalyst sites via single-atom promoter tuning on S-vacancy MoS₂ for efficient nitrogen fixation[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12:8355–8362.
- [32] HANDOKO A D, STEINMANN S N, SHE Z W. Theory-guided materials design: two-dimensional MXenes in electro and photocatalysis[J]. *Nanoscale Horiz*, 2019, 4:809–827.
- [33] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficiency of abinitio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6:15–50.
- [34] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B:Condens Matter Mater*, 1996, 54:11169–11186.
- [35] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77:3865–3868.
- [36] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Phys Rev B:Condens Matter Mater Phys*, 1992, 46:6671–6687.
- [37] KRWSSE G, JOUBRET D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B:Condens Matter Mater*, 1999, 59:1758–1775.
- [38] GRIMME S, ANTONY J, EHRlich S, et al. Consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H –Pu[J]. *J Chem Phys*, 2010, 132:154104.
- [39] CHENG Y, WANG L, LI Y, et al. Deep insights into the exfoliation properties of MAX to MXenes and the hydrogen evolution performances of 2D MXenes[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7:15862–15870.
- [40] SKULASON E, BLIGAARD T, GUDMUNSDOTTIR S, et al. A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N₂ reduction[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14:1235–1245.
- [41] NØRSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108:17886–17892.
- [42] LING C, BAI X, OUYANG Y, et al. Single molybdenum atom anchored on N-doped carbon as a promising electrocatalyst for nitrogen reduction into ammonia at ambient conditions[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122:16842–16847.
- [43] GUAN Q, YAN H, CAI Y. Strongly modulated exfoliation and functionalization of MXenes with rationally designed groups in polymer: a theoretical study[J]. *Chem Mater*,

- 2022, 34:9414–9424.
- [44] GUO Z, MIAO N, ZHOU J, et al. Coincident modulation of lattice and electron thermal transport performance in MXenes via surface functionalization[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20:19689.
- [45] GAO Y, ZHUO H, CAO Y, et al. A theoretical study of electrocatalytic ammonia synthesis on single metal atom/MXene[J]. *Chin J Catal*, 2019, 40:152–159.
- [46] PETERSON A A, ABILD-PEDERSEN F, STUDDT F, et al. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, 3:1311–1315.
- [47] JIN Z, LIU C, LIU Z, et al. Rational design of hydroxyl-rich $Ti_3C_2T_x$ MXene quantum dots for high-performance electrochemical N_2 reduction[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10:2000797.
- [48] BISWAS A, BHARDWAJ S, BORUAH T, et al. Electrochemical ammonia synthesis: fundamental practices and recent developments in transition metal boride, carbide and nitride-class of catalysts[J]. *Mater Adv*, 2022, 3:5207–5233.
- [49] ZHANG Y, MA N, WANG T, et al. Work function regulation of surface-engineered Ti_3CT_2 MXenes for efficient electrochemical nitrogen reduction reaction[J]. *Nanoscale*, 2022, 14:12610–12619.
- [50] CHANG Y, DAI J, SONG Y, et al. Single molybdenum atom anchored on 2D Ti_2NO_2 MXene as a promising electrocatalyst for N_2 fixation[J]. *Nanoscale*, 2019, 11:18132.
- [51] LI L, LI B, GUO Q, et al. Theoretical screening of single-atom-embedded MoSSe nanosheets for electrocatalytic N_2 fixation[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123:14501–14507.
- [52] TANG S, DANG Q, LIU T, et al. Realizing a not-strong-not-weak polarization electric field in single-atom catalysts sandwiched by boron nitride and graphene sheets for efficient nitrogen fixation[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142:19308–19315.
- [53] WU T, MELANDER M M, HONLALA K. Coadsorption of NRR and HER intermediates determines the performance of Ru $-N_4$ toward electrocatalytic N_2 reduction[J]. *ACS Catal*, 2022, 12:2505–2512.
- [54] HU G, FUNG V, HUANG J, et al. Work function engineering of 2D materials: the role of polar edge reconstructions[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12:2320–2326.

责任编辑:何莉