S 掺杂 Fe-NC 单原子催化剂氧还原机理研究

鲁效庆* 曹守福 魏晓飞 李邵仁 魏淑贤*

(中国石油大学 材料科学与工程学院 青岛 266580)

摘要 杂原子掺杂的 Fe-NC 催化剂在氧还原反应中表现出优异的性能. 本工作采用密度泛函理论研究了 S 原子掺杂对 Fe-NC 单原子催化剂电子结构的调控及促进氧还原反应的作用机理, 分析了硫原子掺杂后 Fe-NC 催化剂的稳定构型, S 原子对 FeN₄ 活性位点电子结构的调控, 以及氧气的吸附和氧还原反应作用机理. 研究表明, 在 FeN₄ 活性位点周围掺杂少量 S 原子, 可以提高催化剂的稳定性. S 原子掺杂提高氧还原性能的机理为: (1) S 原子的掺杂降低了催化剂的带隙, 提高催化剂导电性, 有利于电催化氧还原反应; (2) S 原子的掺杂可以提高催化剂吸附氧气的的能力, 有利于氧还原反应; (3) 体系中引入四个 S 原子可以降低氧还原反应的过电位, 提高 FeN₄ 位点催化氧还原反应的活性. 这项工作可能为基于碳材料的单原子催化剂上杂原子掺杂的调控提供新的思路.

关键词 Fe-NC 催化剂; 杂原子掺杂; 氧还原反应; 密度泛函理论

Investigation on Oxygen Reduction Reaction Mechanism on S Doped Fe-NC Isolated Single Atoms Catalyst

Lu, Xiaqing* Cao, Shoufu Wei, Xiaofei Li, Shaoren Wei, Shuxian*

(School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract Heteratom-doped Fe-NC catalyst is promising for highly efficiently oxygen reduction reaction (ORR). In this work, density functional theory with the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) has been employed to systematically study the electronic structure regulation mechanism and oxygen reduction promoting mechanism on sulfur atom doped Fe-NC catalyst. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional within a generalized gradient approximation (GGA) was used in this work. The computational hydrogen electron model was used to calculate the changes in Gibbs free energy. To consider the influence of S doping proportion, we build FeNS_x models with 1~4 S atoms. The thermodynamic stability of catalysts was firstly considered based on formation energy, following by electronic structure analysis through Bader charge analysis and densities of states. Then, the oxygen adsorption ability was considered based on oxygen adsorption configurations and energies analyses. At last, reaction overpotentials were calculated based on computational hydrogen electrode model to study activity of catalytic sites. The results show that the catalyst doped with few sulfur atoms around the active sites of FeN₄ could remain stable. Three possible ORR promoting mechanisms of S atoms doping were investigated. Firstly, the doping of sulfur atoms would reduce the band gap of the catalyst, thus improving the conductivity of the catalyst, which is beneficial to electrocatalytic oxygen reduction reactions. Secondly, the doping of a small amount of S atoms can improve the affinity between oxygen and the catalysts, which is also important for oxygen reduction reaction. At last, the introduction of four S atoms in the system would reduce the overpotential of ORR, thus improving the activity of the active sites to catalyze the oxygen reduction reaction. Our results predict that few S atoms doping would improve ORR performance of the Fe-NC catalyst through reducing band gap, improving ability to adsorb oxygen, and improving catalytic activity of FeN₄ site. This work may give a new insight into regulation rules of heteratom doping on single atom catalysts based on carbon materials.

Keywords Fe-NC catalyst; heteratom doping; oxygen reduction reaction; density functional theory

1 引言

能源可持续发展是当今经济和社会可持续发展的重要保障, 同时也是科学研究密切关注的热门话题^[1]. 新一代能源转换装置及能源储存设备的研究成为迫在眉睫的任务, 而燃料电池^[2]和金属空气电池^[3]等新能源

的开发依赖于氧还原反应的催化剂. 传统的 Pt 基催化剂在电催化氧还原方面具有较高的催化活性^[4], 但是 Pt 金属的成本较高, 资源有限, 且长期稳定性差等因素限制了大规模商业化应用^[5].

非金属催化剂不仅可以降低催化剂的成本, 还可以保持较高的电催化氧还原活性^[6]. 在实际的燃料电池测

* E-mail: luxq@upc.edu.cn, wshx@upc.edu.cn

Received June 10, 2020; published July 25, 2020.

Project supported by the Major Scientific and Technological Projects of China National Petroleum Corporation (ZD2019-184-001) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (18CX02042A and 18CX05011A).

项目受中石油重大科技项目(ZD2019-184-001)和中央高校自主创新交叉专项(18CX02042A, 18CX05011A)资助.

试中, 氮掺杂碳材料展示出了比 Pt 基催化剂更优异的催化活性和稳定性^[7]. 在此基础上, 含氮碳材料表面掺杂金属单原子(M-NC)可以进一步提高材料的催化活性. 该类催化剂表面的活性位点为 MN_4 位点^[8]. 其中, Fe-NC 在电催化氧还原方面展现出优异的催化性能^[9]. 对催化活性位点结构进行精确调控可以进一步优化其催化性能. 在 Fe-NC 催化剂表面掺杂杂质原子, 尤其是 S 原子, 可以调控电子结构, 提高其催化性能^[10]. S 原子与 N 原子相类似, 同为 p 区元素, 但是两者的电负性和原子半径都有很大的差异. S 原子具有相对较大的原子半径, 所以容易在碳材料表面引入缺陷; 另外, S 原子的电负性较低, 可以调节 FeN_4 活性位点的电子结构. 实验上可以通过高温下热解含 S 分子、盐等物质在 N 掺杂碳材料上引入 S 原子, 如 $Fe(SCN)_3$ ^[11], $CS(NH_2)_2$ ^[12], 二硫代乙酰胺锌^[13]以及三聚氰胺-苄基二硫化物树脂^[14]; 或者用等离子体处理和化学气相沉积^[15].

提高电催化氧还原反应的催化性能有三个主要因素: (1)提高催化剂整体导电性; (2)提高活性位点吸附氧气的的能力; (3)降低电催化过电势从而提高催化剂活性. S 原子掺杂 Fe-NC 可以显著提高其电催化氧还原反应的催化性能, 但是, 目前仍不清楚 S 原子掺杂对 Fe-NC 催化性能具体的调控机理. 因此, 深入系统地研究 S 原子掺杂对催化性能的促进机理十分必要. 本工作采用密度泛函理论研究了 S 原子掺杂 Fe-NC 的结构和稳定性, 催化剂的电子结构, 氧气在活性位点的吸附, 以及在活性位点氧还原反应机理.

2 结果与讨论

2.1 FeNS 的结构与稳定性

大量的研究已经表明, 单原子铁掺杂含氮碳材料的催化活性中心是 FeN_4 位点, 即铁单原子与四个吡啶氮配位, 如图 1 所示^[16]. 因此, 我们研究的 Fe-NC 催化剂采用与文献中相同的 FeN_4 模型, 在此基础上研究 S 原子掺杂的可能构型. 根据 Li 等^[10]的研究, S 原子和 N 原子的比例为 $n(S):n(N)=1:1$ 时, FeNS 催化剂催化氧还原反应的活性是最高的, 为了研究 S 掺杂比例的影响, 我们考虑了 1~4 个 S 原子掺杂的构型, 如图 1 所示, 一个 S 原子掺杂有两种可能的构型, 分别为 S 原子与 N 原子成键($FeNS1a$)和 S 原子不与 N 原子成键($FeNS1b$). 形成能的数值小于零, 表明该结构是热力学稳定的, 形成能的数值大于零, 表明该结构是不稳定的. 根据形成能计算(表 1), $FeNS1a$ 的形成能为 -0.06 eV, $FeNS1b$ 的形成能为 0.50 eV, 结构 $FeNS1a$ 的稳定性优于结构 $FeNS1b$, 因此 2~4 个 S 原子掺杂的 FeNS 只考虑 S 原子与 N 原子直接成键结构. 在 $FeNS2$ 结构中, 引入两个 S 原子的形成能为 -0.27 eV, 表明其热力学稳定性优于 $FeNS1a$ 结构, 进一步提高 S 原子掺杂的量, 可以进一步提高催

图 1 FeN_4 及硫原子掺杂结构示意图

Figure 1 The optimized structures of FeN_4 and $FeNS_x$

Blue spheres represent nitrogen atoms, yellow spheres represent sulfur atoms, and gray spheres represent iron atoms, shown here. The number is the length of the Fe-N bond

表 1 催化剂结构的形成能和具体计算参数

Table 1 Formation energy of catalysts and specific calculation parameters

	$E(FeNS_x)/eV$	$\mu(C)/eV$	$\mu(S)/eV$	$E(FeN_4)/eV$	E_f/eV
$FeNS1a$	-421.13	-9.26	-0.94	-429.40	-0.06
$FeNS1b$	-420.58	-9.26	-0.94	-429.40	0.50
$FeNS2$	-413.02	-9.26	-0.94	-429.40	-0.27
$FeNS3$	-404.91	-9.26	-0.94	-429.40	-0.49
$FeNS4$	-397.82	-9.26	-0.94	-429.40	-1.74

化剂结构的稳定性, 在 FeN_4 位点引入四个 S 原子掺杂时, 结构的形成能为 -1.74 eV. 形成能的计算结果表明, 在 FeN_4 位点周围引入 S 原子掺杂可以提高催化剂结构的稳定性. 通过计算 Fe—N 键长发现, 硫原子掺杂对 Fe—N 键长有较大影响. FeN_4 结构中 Fe—N 键的键长为 0.188 nm, 而 $FeNS1a$ 和 $FeNS1b$ 中 Fe—N 的键长分别为 0.183 nm 和 0.189 nm, $FeNS2$ 结构中 Fe—N 的键长为 0.183 nm. $FeNS1a$ 和 $FeNS2$ 构型中 Fe—N 键长明显缩短, 此时所有的原子仍然在同一平面内. 在 $FeNS3$ 结构中, Fe—N 键长为 0.187 nm, $FeNS4$ 结构中, Fe—N 键长为 0.201 nm, 此时, 由于 S 原子的原子半径大于氮原子, 所以过多 S 原子的掺杂导致空缺位的出现, 此时, 其中一个 S 原子与 N 原子断键.

2.2 Fe-NS 催化剂电子结构的研究

为了研究 S 原子掺杂对 FeN_4 催化剂电子结构的影响, 我们计算了五个研究结构的巴德电荷. 巴德电荷分析如表 2 所示. FeN_4 结构中 Fe 原子的电子转移数为 1.08

$|e|$, 引入一个 S 原子后 Fe 原子的电子转移数变为 1.05 $|e|$. 引入两个 S 原子后, Fe 原子向周围转移 1.02 $|e|$ 的电子数, 在 FeNS3 结构中, Fe 原子向周围转移的电子数为 0.90 $|e|$, 但是在 FeNS4 结构中, Fe 原子失去的电子数为 1.14 $|e|$, 高于在其他结构中的电子转移数, 因而, 在 FeNS4 结构中, Fe 的价态高于 FeN₄ 中 Fe 的价态. 接下来, 我们进一步利用电子态密度分析 Fe 原子与周围配位环境的成键情况, 如图 2 所示. 因为在实际成键过程中起主要作用的是最外层的电子, 所以对于 Fe 原子而言, 只考虑其 3d 轨道, 对于 N 原子和 S 原子而言, 只考虑其 2p 轨道. 结果表明, FeN₄ 催化剂表面 Fe 原子 3d 轨道的电子密度较大, 且 Fe 原子的 3d 轨道发生明显的电子自旋现象, 由于轨道强相互作用, 其自旋向上的轨道向费米能级以下偏移了大约 2.0 eV, 导致在费米能级附近只有自旋向下的轨道, 而且此自旋向下的轨道在费米能级处的带隙为 0.907 eV. 引入一个 S 原子掺杂后, 催化剂的带隙明显降低, 在 FeNS1a 中, 带隙为 0.449 eV. 引入 S 原子的 2p 轨道, 没有引起 Fe 原子的 3d 轨道杂化, 但是会降低催化剂能带的带隙. 引入更多 S 原子时, 能带结构表现出同样的规律, FeNS2 催化剂的带隙为 0.351 eV, FeNS3 催化剂的带隙为 0.254 eV, FeNS4 催化剂的带隙为 0.121 eV. 电子态密度及能带分析表明, FeN₄ 催化剂掺杂 S 原子的比例越高, 催化剂电子结构的带隙变得

越窄从而增强催化剂导电能力, 在电催化的过程中更有利于电子的转移, 因此, 在 FeN₄ 催化剂中引入 S 原子可以显著提高催化剂的电子转移速率.

2.3 氧气的吸附机理

催化剂对氧气的吸附能力对催化剂整体氧还原性能至关重要. 氧气在不同催化剂表面的吸附构型和吸附能如图 3 所示. 我们发现了两种氧气吸附构型, 分别命名为 side-on 和 end-on 吸附构型. 在 side-on 吸附构型中, O₂ 分子中的两个氧原子都与基底成键, 在 end-on 吸附构型中, 氧气分子竖直吸附在催化剂表面, 其中的一个氧原子与催化剂相连. 在 FeN₄ 表面, 氧气在催化剂表面倾向于以 end-on 构型吸附, 吸附能为 -2.03 eV,

表 2 催化剂的巴德电荷分析

Table 2 Bader charge analyses of catalysts

	FeN ₄ ($ e $)	FeNS1a ($ e $)	FeNS2 ($ e $)	FeNS3 ($ e $)	FeNS4 ($ e $)
Fe	-1.08	-1.05	-1.02	-0.90	-1.14
N	1.11	1.17	1.17	1.18	1.21
S1		-0.75	-0.77	-0.78	-0.15
S2			-0.81	-0.70	-0.72
S3				-0.95	-0.83
S4					-0.42

图 2 态密度图(a) FeN₄, (b) FeNS1a, (c) FeNS1b, (d) FeNS2 和 (e) FeNS3

Figure 2 Densities of states of (a) FeN₄, (b) FeNS1a, (c) FeNS1b, (d) FeNS2 and (e) FeNS3

其 side-on 吸附构型的吸附能为 -1.93 eV. 相比于在 FeN_4 催化剂表面的吸附, 氧气在 FeNS1 催化剂表面的吸附更稳定, 表明在 FeN_4 催化剂表面引入一个 S 原子掺杂可以提高氧气的吸附能力, 从而提高氧气分子的活化性能. 计算结果表明, 一个 S 原子掺杂的催化剂中, 氧气倾向于以 side-on 吸附构型吸附在催化剂表面, 在 FeNS1a 催化剂上, 其吸附能为 -2.18 eV, 继续增加 S 原子掺杂的比例, 相比于掺杂一个 S 原子的催化剂, 氧气的吸附能降低. 在 FeNS2 催化剂表面, 氧气倾向于 side-on 吸附构型, 其吸附能为 -2.16 eV, 氧气以 end-on 构型吸附的吸附能为 -2.06 eV. 在 FeNS3 催化剂表面, 氧气只有 end-on 吸附构型, 其吸附能为 -1.97 eV, 吸附能低于氧气在 FeN_4 催化剂表面的吸附能. 在 FeNS4 催化剂表面, 氧气的吸附构型为 end-on, 吸附能为 -1.97 eV. 氧气在 S 原子掺杂 Fe-NC 催化剂表面的吸附研究表明, 引入少量的 S 原子掺杂可以提高催化剂吸附氧气的的能力, 提高 S 原子掺杂比例, 将降低其对氧气的吸附能力.

	End-on adsorption	Side-on adsorption
FeN_4	 -2.03 eV	 -1.93 eV
FeNS1	 -2.17 eV	 -2.18 eV
FeNS2	 -2.06 eV	 -2.16 eV
FeNS3	 -1.97 eV	
FeNS4	 -1.97 eV	

图3 氧气可能吸附构型

Figure 3 The optimized adsorption configurations of oxygen

2.4 氧还原反应机理研究

我们对催化剂活性位点的氧还原催化活性进行具体的研究. 根据 Li 等^[10]的研究, 氧气在 Fe-NS 催化剂表面的还原反应通过四个电子反应步骤生成水. 因此, 我们主要针对这一机理进行研究. 在反应自由能的计算过程中, 因为 VASP 计算双原子气体分子的振动频率不够准确, 因此我们采用 Norskov 等^[17]应用的方法, 用氧还

原反应的标准电极电势减去其他三项反应步骤的自由能, 得到第一步反应的反应自由能: $\text{O}_2 + * + (\text{H}^+ + \text{e}^-) \rightarrow *\text{OOH}$. 氧还原反应的平衡电极电势为 4.92 V, 为了显著表示氧还原反应的过电位, 我们计算了 $U=1.23$ V 时的反应自由能. 氧还原反应过程中涉及到的反应中间体有 $*\text{OOH}$, $*\text{O}$ 和 $*\text{OH}$ ($*$ 表示中间体在催化剂表面吸附). 氧还原反应自由能图如图 4, 反应过程中涉及到的反应中间体吸附构型如图 5, 具体的反应自由能能量如表 3 所示. 在 FeN_4 催化剂表面, 氧气以 end-on 构型稳定吸附在铁原子的顶位上, 溶液中一个质子-电子对转移到氧气分子上, 质子与远端的氧原子连接, 形成 OOH^* 中间体, 该步反应的自由能为 -0.27 eV, 是自发进行的. 接下来 OOH^* 中间体接收一对质子-电子, 生成一个水分子和吸附的氧原子 O^* , 该步反应的反应自由能为 -0.91 eV, 同样是自发进行的, 表明一旦氧气吸附在 FeN_4 表面, 就会自发生成 O^* 和一个水分子. 接下来 O^* 经过质子-电子反应生成 OH^* , 需要克服 0.48 eV 的能量. 最后, 一个质子转移到 O 原子上生成一个水分子, 需要克服 0.70 eV 的能量, 最后一步反应是氧还原反应的电势控制步骤, 表明在 FeN_4 催化剂上氧还原反应的过电位是 0.70 V. 在 FeNS1a 和活性位点, 氧还原反应的电势控制步骤同样是最后一步, 过电位为 0.79 V, 表明引入一个 S 原子之后不仅没有降低氧还原反应的过电位, 反而使得过电位增加. 在 FeNS2 催化剂表面, 由于 OOH^* 的吸附能力较弱, 初步反应需要较大的能量, 为 0.21 eV, 氧还原反应的电势控制步骤是 $\text{OH}^* + (\text{H}^+ + \text{e}^-) \rightarrow * + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 过电位是 0.82 V. 在 FeNS3 催化剂表面, 电势控制步骤与 FeN_4 表面一样, 过电位是 0.77 V. 在 FeNS4 催化剂表面, 电势控制步骤同样为最后一步, 过电位是 0.68 V, 在五种研究的催化剂中, 其过电位是最低的. 对比巴德电荷分析, FeNS4 催化剂中, Fe 的价态是最高的, 表明 Fe 较高的氧化态可以降低反应中间体 $*\text{OH}$ 的吸附.

图4 氧还原反应自由能图及反应中间体吸附结构

Figure 4 Reaction energy diagram for the catalysts during ORR and optimized adsorption configurations of reaction intermediates

图5 氧还原反应中间体吸附结构

Figure 5 Optimized adsorption configurations of reaction intermediates during ORR

表3 氧还原反应能量

Table 3 Reaction energies of oxygen reduction reaction

	$\Delta G_1/\text{eV}$	$\Delta G_2/\text{eV}$	$\Delta G_3/\text{eV}$	$\Delta G_4/\text{eV}$
FeN ₄	-0.27	-0.91	0.48	0.70
FeNS1a	0.06	-1.38	0.52	0.79
FeNS2	0.21	-1.61	0.57	0.82
FeNS3	0.01	-1.09	0.32	0.76
FeNS4	-0.17	-0.80	0.29	0.68

3 结论

本工作基于密度泛函理论,对在 FeN₄ 催化剂表面引入硫原子掺杂的电子调控机理进行了计算研究,研究结果如下。

(1) 在 FeN₄ 催化剂表面掺杂 S 原子可以提高催化剂的稳定性,掺杂 S 原子的比例越高,催化剂越稳定。

(2) S 原子掺杂可以降低 FeN₄ 催化剂的带隙,提高导电性,有利于氧还原反应过程中电子的转移,有利于电催化反应的进行。在 FeN₄ 活性位点周围引入一个 S 原子时,其带隙由 0.907 eV 降低为 0.449 eV,导电性质明显改善。

(3) 相比于 FeN₄ 结构,在 FeNS1 的两个结构中,氧气的吸附能力明显提高,在此基础上增加 S 原子掺杂的比例,其氧气吸附能力反而下降,因此,在 FeN₄ 中引入少量 S 原子掺杂,可以提高催化剂对氧气的吸附能力。

(4) 氧还原反应机理研究表明,在 FeN₄ 催化剂表面引入四个 S 原子形成 FeNS4 位点可以降低氧还原过电势,提高催化位点的活性。

4 计算方法

所有计算均采用自旋极化密度泛函理论(DFT)和 Vienna 从头算模拟包(VASP)进行^[18]。本研究使用广义

梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换相关函数^[19]。为了描述离子核,应用了投影缀加平面波(PAW)赝势^[18]。几何优化的 k 点设置为 $5 \times 5 \times 1$, DOS 计算的 k 点设置为 $20 \times 20 \times 1$ 。截断能量采用 500 eV。电子能量和力的收敛标准分别为 10^{-5} eV 和 0.01 eV/Å。在采用 Grimme (DFT-D3)方法时考虑到了范德瓦尔斯相互作用。在我们的计算中,采用 VASP 隐式溶剂模型考虑水的影响^[20]以模拟真实的电催化环境。

催化剂的热力学稳定性通过形成能(E_f)计算:

$$E_f = E(\text{FeNS}_x) + m\mu(\text{C}) - n\mu(\text{S}) - E(\text{FeN}_4) \quad (1)$$

其中 $E(\text{total})$ 表示 S 原子掺杂后催化剂的能量, $E(\text{graphite})$ 表示完整碳材料的能量, $\mu(\text{C})$ 、 $\mu(\text{S})$ 、 $\mu(\text{Fe})$ 分别表示 C 原子、S 原子和 Fe 原子的化学势,碳原子的化学势通过完整碳材料的能量除去 C 原子的数目得到, m 表示得到目标催化剂需要在碳材料表面去掉的碳原子数目, n 表示催化剂中硫原子的数目,通过以上公式可以得到催化剂结构的稳定性,若催化剂的形成能小于零,则表明催化剂的热力学稳定性。

氧气和反应中间体的吸附能(E_{ads})计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{M/S}} - E_{\text{S}} - E_{\text{M}} \quad (2)$$

其中 $E_{\text{M/S}}$ 、 E_{S} 和 E_{M} 分别代表吸附后系统的总能量、吸附前催化剂的能量和吸附物的能量^[21]。

计算氢电极(CHE)模型是用来计算吉布斯自由能的变化(ΔG)。在 CHE 模型中,所有 pH 值下,下列反应在 0 V 与可逆氢电极平衡

因此,在计算其自由能时,基本步 $\text{A} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{AH}$ 可以被 $\text{A} + 1/2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AH}$ 所代替。每一状态的自由能(G)如公式(4)所示:

$$G = E + \text{ZPE} + \int C_p dT - TS + G_{\text{pH}} \quad (4)$$

其中, T 是温度, E 是电子能量。ZPE、 $\int C_p dT$ 、 TS 分别为分子振动贡献的零点能量、从 0 到 T K 的焓变以及 298.15 K 处的熵修正,它们是在振动频率分析的基础上得到的。 G_{pH} 为 pH 的自由能修正量,可由 $G_{\text{pH}} = k_B T \ln 10 \cdot \text{pH}$ 计算,本工作假设 pH 值为 0^[22]。利用 $G(U) = G(0 \text{ V}) - neU$ 来计算与应用电势(U)有关的自由能,本工作中计算了 $U = 1.23 \text{ V}$ 时的反应自由能,过电位定义为最大的反应自由能变,即:

$$\eta = \Delta G_{\text{max}}(G_1, G_2, G_3, G_4)/ne \quad (5)$$

其中, n 为反应过程中转移的电子数。

References

- [1] Birdja, Y. Y.; Pérez-Gallent, E.; Figueiredo, M. C.; Gttle, A. J.; Koper, M. T. M. *Nature Energy* **2019**, 732.
- [2] Zhao, W. C.; Xu, X.; Bai, H.; Zhang, J.; Lu, S.; Xiang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 69 (in Chinese). (赵韦辰, 徐鑫, 白慧娟, 张劲, 卢善富, 相艳, 化学学报, **2020**, 78, 69.)
- [3] Suntivich, J.; Gasteiger, H. A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 546.
- [4] Li, J.; Feng, X.; Wei, Z. D. *J. Electrochem.* **2018**, 24, 22 (in Chinese). (李静, 冯欣, 魏子栋, 电化学, **2018**, 24, 22.)

- [5] Wang, Y. J.; Zhao, N.; Fang, B.; Li, H.; Bi, X. T.; Wang, H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3433.
- [6] Dai, L.; Xue, Y.; Qu, L.; Choi, H. J.; Baek, J. B. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4823.
- [7] Strickland, K.; Miner, E.; Jia, Q.; Tylus, U.; Ramaswamy, N.; Liang, W.; Sougrati, M. T.; Jaouen, F.; Mukerjee, S. *Nat. Chem.* **2015**, *6*, 7343.
- [8] (a) Huang, W. J.; Zhang, H. Y.; Hu, S.-Z.; Niu, D. F.; Zhang, X.-S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 723 (in Chinese). (黄文姣, 张浩宇, 胡硕真, 钮东方, 张新胜, 化学学报, **2018**, *76*, 723); (b) Zhang, Z. Q.; Ge, C. X.; Chen, Y. G.; Wu, Q.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 60 (in Chinese). (张志琦, 葛承宣, 陈玉刚, 吴强, 胡征, 化学学报, **2019**, *77*, 60); (c) Wang, Y. L.; Wang, M. J.; Li, J.; Wei, Z. D. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 84 (in Chinese). (王艺霖, 王敏杰, 李静, 魏子栋, 化学学报, **2019**, *77*, 84).
- [9] Chang, Z. W.; Meng, F. L.; Zhong, H. X.; Zhang, X. B. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 287.
- [10] Li, Q.; Chen, W.; Xiao, H.; Gong, Y.; Li, Z.; Zheng, L.; Zheng, X.; Yan, W.; Cheong, W. C.; Shen, R.; Fu, N.; Gu, L.; Zhuang, Z.; Chen, C.; Wang, D.; Peng, Q.; Li, J.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1800588.
- [11] Chen, P.; Zhou, T.; Xing, L.; Xu, K.; Tong, Y.; Xie, H.; Zhang, L.; Yan, W.; Chu, W.; Wu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *129*, 625.
- [12] Hu, K.; Tao, L.; Liu, D.; Huo, J.; Wang, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30.
- [13] Naveen, M. H.; Shim, K.; Hossain, M. S. A.; Kim, J. H.; Shim, Y. B. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602002.
- [14] Ji, L.; Yan, J.; Jaroniec, M.; Shi, Z. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11808.
- [15] Shen, H.; Gracia-Espino, E.; Ma, J.; Zang, K.; Luo, J.; Wang, L.; Gao, S.; Mamat, X.; Hu, G.; Wagberg, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *129*, 13988.
- [16] (a) Lei, C.; Chen, H.; Cao, J.; Yang, J.; Qiu, M.; Xia, Y.; Yuan, C.; Yang, B.; Li, Z.; Zhang, X.; Lei, L.; Abbott, J.; Zhong, Y.; Xia, X.; Wu, G.; He, Q.; Hou, Y. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801912; (b) Lin, Y.; Liu, P.; Velasco, E.; Yao, G.; Tian, Z.; Zhang, L.; Chen, L. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1808193; (c) Mun, Y.; Lee, S.; Kim, K.; Kim, S.; Lee, S.; Han, J. W.; Lee, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6254; (d) Wagner, S.; Auerbach, H.; Tait, C. E.; Martinaiou, I.; Kumar, S. C. N.; Kubel, C.; Sergeev, I.; Wille, H. C.; Behrends, J.; Wolny, J. A.; Schunemann, V.; Kramm, U. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 10486.
- [17] Norskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.
- [18] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [19] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [20] Mathew, K.; Sundararaman, R.; Letchworth-Weaver, K.; Arias, T. A.; Hennig, R. G. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 084106.
- [21] Guo, C.; Wei, S.; Zhou, S.; Zhang, T.; Wang, Z.; Ng, S. P.; Lu, X.; Wu, C. M. L.; Guo, W. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26107.
- [22] Chen, Z.; Zhao, J.; Cabrera, C. R.; Chen, Z. F. *Small Methods* **2019**, *3*, 1800368.

(Cheng, B.)