

含 CoN_x 中心的石墨烯电催化氧还原反应机理研究

张 静, 崔丹丹, 杨钧钰, 刘一鸣*

(太原科技大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024)

摘要: 采用理论计算方法深入研究了两种含三配位 $\text{CoN}_x(x=2,3)$ 中心的石墨烯 ($\text{CoN}_x\text{-G}$) 催化剂在氧还原反应 (ORR) 中的催化机理. 在这两种催化剂表面, ORR 的最低能量反应路径遵循相同的机制: $\text{O}_2(\text{ads})$ 分子首先加氢还原为 $\text{OOH}(\text{ads})$, 随后 $\text{OOH}(\text{ads})$ 加氢解离为两个 $\text{OH}(\text{ads})$, 最终 $\text{OH}(\text{ads})$ 继续加氢还原为产物水. 在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 上, 整条反应路径中 $\text{OH}(\text{ads})$ 还原为 $\text{H}_2\text{O}(\text{ads})$ 具有最高能垒; 而在 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 表面, $\text{O}_2(\text{ads})$ 还原为 $\text{OOH}(\text{ads})$ 具有最高能垒. 相比 $\text{CoN}_2\text{-G}$, $\text{CoN}_3\text{-G}$ 具有较低的最高势垒, 更佳的结构对称性, 更负的形成能, 且在 ORR 过程中 Co 中心始终保持正电荷, 有利于含氧中间体的活化. 因此, $\text{CoN}_3\text{-G}$ 表现出比 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 更优良的 ORR 催化性能, 归因于配位的三个 N 原子对 Co 位点电子结构的优化以及体系稳定性的增强.

关键词: $\text{CoN}_x\text{-G}$ 催化剂; 催化机理; 反应势垒; 氧还原反应; 密度泛函理论

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.06.006

燃料电池作为一种高效的能源转换装置, 其在将化学能转换为电能的过程中显示出巨大的潜力, 因而引起了科学界的广泛关注^[1]. 然而, 阴极一侧发生的氧还原反应 (ORR) 由于多电子转移而导致了动力学反应缓慢, 这严重影响了燃料电池的工作效率^[2-3]. 目前, 铂 (Pt) 基催化剂因其高内在活性而被广泛使用, 但也受限于地表储量少、价格昂贵^[4]、聚集失活^[5]、易被 CO 毒化等问题^[6] 而很难大规模应用于燃料电池. 因此, 开发高活性、低成本且性能稳定的非贵金属 ORR 催化剂对于燃料电池商业化至关重要.

含过渡金属的氮杂碳 ($\text{MN}_x\text{-C}$) 材料因其具有较高的 ORR 催化活性^[7-22], 被视为传统铂基催化剂有力的替代材料^[4, 23]. 近年来, 实验中通过将多种不同过渡金属 (如 Fe、Co、Mn、Ni、Cu) 与 N 元素进行共掺杂制备了一系列的 $\text{MN}_x\text{-C}$ 催化剂^[15, 23-29]. 这些研究发现, 不同条件下合成的催化剂在 ORR 的催化性能上存在显著差异^[13], 尤其是通过热解法制备的催化剂, 其金属中心的周围环境非常复杂^[30]. 而且过渡金属本身及周围配位原子的类型及个数等

对催化活性、选择性及稳定性产生了显著的影响^[31-33]. 普遍认为, MN_x 结构是 $\text{MN}_x\text{-C}$ 催化剂的活性中心^[34], 过渡金属中心可以是 Fe、Co、Mn、Ni、Cu 等元素, 而 N 原子的类型有类石墨型、吡啶型、吡咯型等, N 原子的配位数 x 可以是 2、3、4、5 等, 这些因素的不同组合构成了性质各异的 $\text{MN}_x\text{-C}$ 催化剂^[35]. 目前文献中报道的多为含四配位的金属 Fe 和 Co 中心的体系. 在 Byon 等^[36] 报道的基于改性石墨烯的 Fe/N/C 催化剂中, 与 Fe 配位的 N 原子个数为 3, 该催化剂在酸性环境中表现出优异的 ORR 活性、稳定性以及较低的 H_2O_2 产量. 理论计算结果^[37] 也揭示了含三配位的 FeN_3 中心的团簇能够有效促进 O—O 键的断裂. 类似地, Xu 等^[38] 开发了一种 N 原子配位数为 3 的 Co- $\text{N}_3\text{-C}$ 结构催化剂, 这种特殊的 Co- N_3 配位环境能够极大地优化含氧中间体在该位点的吸附-解吸途径, 使其在碱性条件下表现出增强的 ORR 活性, 半波电位可达 0.891 V (相对于可逆氢电极), 同时也展示出高效的四电子 ORR 催化性能. 另外, Qin 等的实验也进一步证实含三配位氮的 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 结构在 Li-O₂ 电池^[39] 及 N₂ 还原反应中

收稿日期: 2024-09-07; 修回日期: 2024-10-16.

基金项目: 国家自然科学基金 (22075197, 22278290); 山西省科技合作交流专项项目 (202204041101029) 和山西省基础研究计划 (自由探索类) 项目 (20210302123214)(National Natural Science Foundation of China(22075197, 22278290); The Science and Technology Cooperation and Exchange Special Project of Shanxi Province(202204041101029) and The Basic Research Program of Shanxi Province(20210302123214)).

作者简介: 张静 (1980-), 女, 博士, 副教授, 主要从事电催化机理研究. E-mail: zhangjing2726@tyust.edu.cn (Zhang Jing(1980-), female, PhD, associate professor, mainly engaged in the research of electrocatalytic mechanism. E-mail: zhangjing2726@tyust.edu.cn).

* 通信联系人, E-mail: liuyun812@163.com.

都表现出有效增强的电催化活性^[40].

鉴于此, 我们考察了含三配位 CoN_x($x=1, 2, 3$) 中心的三种石墨烯结构 (CoN_x-G) 催化剂在 ORR 中的催化机制, 并重点研究了其中的两种结构 ($x=2, 3$). 基于密度泛函理论的计算方法, 详细分析 ORR 过程中各个中间产物在催化剂表面的吸附特性, 获得所有基元反应的反应热和活化势垒. 通过对各基元反应步骤的势垒进行比较, 揭示了一条能量最低的反应路径, 并确定其反应的动力学最高能垒. 此外, 通过对比 CoN_x-G($x=2, 3$) 催化剂的最高能垒, 评估了 CoN₂-G 和 CoN₃-G 催化剂的 ORR 催化性能, 为设计新型高效的 CoN_x-C 非贵金属基 ORR 催化剂提供理论依据.

1 计算方法及模型

1.1 计算方法

本研究采用基于密度泛函理论的 Materials Studio(MS) 软件中的 DMol³ 模块进行计算^[41-42]. 选用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 交换相关泛函^[43-44] 来描述电子之间的交换作用, 并采用包含 d 和 p 轨道极化成分的双数值基组, 对电子的处理采用不限制自旋的方法. Monkhorst-Pack 网格参数 k 点设定为 $5 \times 5 \times 1$, 以确保计算结果的准确性. 对结构优化时设定的能量、最大力及最大位移的收敛标准分别为 $2.625 5 \times 10^{-2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $5.251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$, $5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. 所有的计算均采用以上相同的 k 点设置和收敛标准.

反应吸附能 (E_{ads}), 基元反应的反应热 (ΔE) 和活化势垒 (E_{a}) 分别通过以下公式 (1)、(2)、(3) 来计算:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{sur}} - E_{\text{A}} \quad (1)$$

$$\Delta E = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}} \quad (2)$$

$$E_{\text{a}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}} \quad (3)$$

其中, E_{A} 、 E_{sur} 和 E_{tot} 分别代表单个吸附质 A、CoN_x-G 催化剂洁净表面以及吸附 A 的 CoN_x-G 催化剂表面的能量^[45]. E_{IS} 、 E_{TS} 和 E_{FS} 分别代表反应物、过渡态和产物结构的能量. Dmol³ 模块通过线性同步转变/二次同步转变 (LST/QST) 法搜索基元反应的过渡态, 从而得到了所有基元反应的过渡态结构.

形成能 (E_f) 通过如下公式计算:

$$E_f = E(\text{CoN}_x\text{-G}) + y\mu_{\text{C}} - E(\text{G}) - x\mu_{\text{N}} - E(\text{Co}_{(\text{g})}) \quad (4)$$

其中 $E(\text{CoN}_x\text{-G})$ 和 $E(\text{G})$ 分别代表掺杂了 CoN_x 中

心的石墨烯和纯净石墨烯的能量; μ_{C} 、 μ_{N} 分别代表一个 C 原子、一个 N 原子的化学势; $E(\text{Co}_{(\text{g})})$ 表示一个气相 Co 原子的能量; x 为掺杂在体系中的 N 原子的个数; y 为由纯净石墨烯形成 CoN_x-G 时从石墨烯表面移除的 C 原子的个数. 形成能是指形成晶体中一个特定缺陷时, 相对于无缺陷晶体而言所需要的能量变化. 依照公式 (4) 计算得到的 E_f 数值越负表明该结构越容易形成, 若为正值则表明该结构难以形成.

1.2 理论模型

构建了一种 CoN_x 中心掺杂于周期性 (5×5) 排列的石墨烯晶胞的模型, 该模型中包含 50 个原子. 其中 Co 原子与 1 个、2 个以及 3 个 N 原子配位的结构分别记作 CoN₁-G、CoN₂-G 和 CoN₃-G. 同时在 z 方向上设置了 1.5 nm 的真空层以避免模型两层之间的相互干扰.

图 1 所示为优化后的 CoN_x-G 结构, 其中 Co 原子明显凸出于石墨烯表面. 在 CoN₁-G 结构中, 两个 Co—C 键的键长相等, 均为 0.177 4 nm, 而 Co—N 键略长, 为 0.180 2 nm. 在 CoN₂-G 结构中, 两个 Co—N 键的键长均为 0.187 0 nm, 而 Co—C 键的键长为 0.181 4 nm. 对于 CoN₃-G 结构, 三个 Co—N 键的长度保持一致, 为 0.186 7 nm. 可见, 在这三种结构中 CoN₃-G 结构具有最好的结构对称性, 并且 Co 原子凸出表面的程度最显著. 通过计算, 得到 CoN₁-G、CoN₂-G 和 CoN₃-G 三种结构的形成能分别为 0.31、-1.12、-2.75 eV. CoN₁-G 的形成能为正值, 表明该结构在热力学上较难形成. 因此在之后的内容中不再讨论. CoN₃-G 结构形成能最负, 表明这种结构在实验条件下更有可能形成. 与我们之前采用相同理论方法和参数计算得到的四配位 CoN₄-G 结构 (-3.41 eV)^[46] 和 CoN₂C₂-G 结构^[47] 的形成能 (-0.74、-1.25、-0.85 eV) 相比, 四配位 CoN₄-G 结构具有最负的形成能因而最容易形成, 其次为本研究中的三配位 CoN₃-G 结构, 而 CoN₂-G 的形成能与 CoN₂C₂-G 中最稳定结构的形成能数值相近. 理论上这些结构在实验中都可能形成. 实验结果也证实了合成的 CoN₃-G 结构^[39] 呈现出一种褶皱形态^[48], 并且在碱性的 Li-O₂ 电池^[39] 及酸性条件的 N₂ 还原电催化反应^[40] 中展现出良好的稳定性. 这些发现为 CoN₃-G 作为一种高效的 ORR 催化剂提供了有力的实验和理论支持.

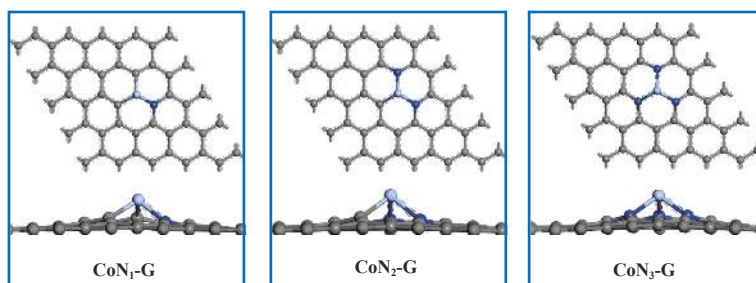


图 1 三种 $\text{CoN}_x\text{-G}$ 结构的俯视图和侧视图 (碳、钴和氮原子分别用灰色、紫色和蓝色的球代表)

Fig.1 Three optimized $\text{CoN}_x\text{-G}$ configurations (C, Co and N atoms are represented by gray, purple and blue spheres, respectively)

2 结果与讨论

2.1 分子 O_2 的吸附

为了研究催化剂的 ORR 活性, 首先考察了 O_2 分子在 $\text{CoN}_x\text{-G}$ 结构上的吸附. 在优化之前, O_2 分子被放置在所有可能的吸附位上, 如 Co、N、C 原子的顶位, C—C 或 C—N 键的桥位, 六元环的中心位置等. 优化后发现, 在两种 $\text{CoN}_x\text{-G}$ ($x=2, 3$) 结构上 O_2 分子都优先吸附在金属 Co 上, 可见金属 Co 位是 $\text{CoN}_x\text{-G}$ 催化剂的活性中心. 研究表明在 $\text{CoN}_x\text{-G}$ ($x=2, 3$) 催化剂表面, O_2 分子均仅能吸附在金属 Co 位点上. 通常 O_2 分子可以通过平行吸附 (side-on) 和垂直吸附 (end-on) 两种方式^[47,49] 吸附在含四配位 Co 催化剂表面. 但对于两种三配位的 $\text{CoN}_x\text{-G}$ ($x=2, 3$) 模型, O_2 分子只能以 side-on 结构吸附 (如图 2), 这与 O_2 分子在 Fe ^[50] 和 Au ^[51] 掺杂的石墨烯以及含 FeN_3 的碳纳米管^[52]、石墨烯^[53] 的吸附行为类似. 电荷分析结果表明, 相对于含四配位 FeN_4 的碳纳米管和石墨烯结构, 在低配位的 FeN_2 和 FeN_3 结构中 Fe 原子可以将更多的电子转移到吸附的 O_2 分子上^[50,52-53]. PDOS 结果也显示, 在四配位的 $\text{O}_2\text{-FeN}_4$ 体系中, 主要的相互作用来自 $\text{Fe-}3d$ 轨道与 $\text{O}_2\text{-}2\pi^*$ 反键轨道的杂化. 而在三配位的 $\text{O}_2\text{-FeN}_3$ 体系中, $\text{Fe-}3d$ 轨道变得更宽, 其不仅与 $\text{O}_2\text{-}2\pi^*$ 反键轨道作用, 同时也与 $\text{O}_2\text{-}1\pi$, 5σ 及 σ^* 轨道发生了相互作用^[52]. 因此 Fe 原子的配位数越低, 其 $3d$ 能态越高, Fe 原子与吸附分子的相互作用越强. 与含 Fe 体系相似, 本研究中 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 上的 Mulliken 电荷布局分析显示, 分别有 0.430 和 0.448 个电子从 Co 原子表面转移到 O_2 分子上, 而在四配位的 $\text{CoN}_2\text{C}_2\text{-G}$ 体系中电子的转移数仅为 0.25 左右^[47]. 这也表明, 在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 的结构中, 吸附的 O_2 分子因得到更多的电子而更易被激活,

O—O 键由自由分子中的 0.122 0 nm 被拉长到 0.136 8 和 0.139 4 nm. 而且, 在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 上, O_2 分子的吸附能分别为 -2.19 和 -2.05 eV, 其明显高于四配位的 $\text{CoN}_4\text{-G}$ ^[46] 和 $\text{CoN}_2\text{C}_2\text{-G}$ ^[47] 体系中 O_2 分子的吸附能 (绝对值都不超过 1 eV). 值得注意的是, 由于 N 原子的电负性比 C 原子大, Mulliken 电荷布局结果表明在 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 中 Co 原子带正电且在吸附 ORR 中间产物时始终保持带正电, 这种正电中心更利含氧中间体的吸附和活化.

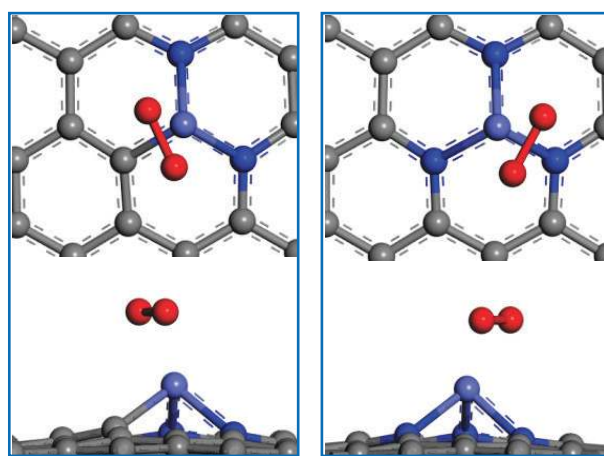


图 2 两种 $\text{CoN}_x\text{-G}$ 上 O_2 分子的稳定吸附结构 (红色的球代表氧原子)

Fig.2 The stable adsorption configurations of O_2 molecule on two $\text{CoN}_x\text{-G}$ (O atoms are represented by red spheres)

2.2 吸附态分子 $\text{O}_{2(\text{ads})}$ 的解离及还原

$\text{O}_{2(\text{ads})}$ 分子的还原过程可以通过直接解离形成两个 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 原子, 如下式 (5) 所示.



其中, 下标 (ads) 表示反应的分子吸附在催化剂表面. 表 1 中列出了在 ORR 过程中各个基元反应的反应热和活化势垒. 分析数据可知, 在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 表面上, $\text{O}_{2(\text{ads})}$ 的解离反应需要吸收大量的

热且活化势垒分别高达 1.40 和 1.85 eV. 如此高的势垒意味着 O₂ 分子在这两种 CoN_x-G 催化剂表面

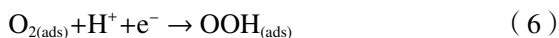
的直接解离路径在动力学上不可行, ORR 需要通过其他反应路径进行.

表 1 CoN₂-G 和 CoN₃-G 上 ORR 基元步骤的反应热 (ΔE) 和活化势垒 (E_a)

Table 1 The reaction energies (ΔE , eV) and activation barriers (E_a , eV) of different elementary reaction steps on CoN₂-G and CoN₃-G

Elementary reaction	$\Delta E(\text{CoN}_2\text{-G})$	$E_a(\text{CoN}_2\text{-G})$	$\Delta E(\text{CoN}_3\text{-G})$	$E_a(\text{CoN}_3\text{-G})$
$\text{O}_{2(\text{ads})} \rightarrow 2\text{O}_{(\text{ads})}$	0.96	1.40	0.73	1.85
$\text{O}_{2(\text{ads})} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{OOH}_{(\text{ads})}$	-1.18	0.39	-1.60	0.40
$\text{OOH}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{O}_{(\text{ads})} + \text{OH}_{(\text{ads})}$	-0.18	0.68	0.05	0.50
$\text{OOH}_{(\text{ads})} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_{(\text{ads})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$	-3.17	1.56	-2.06	0.10
$\text{OOH}_{(\text{ads})} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}_{(\text{ads})}$	-3.31	0.17	-3.82	0.17
$\text{O}_{(\text{ads})} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}_{(\text{ads})}$	-1.85	0.28	-2.34	0.84
$\text{OH}_{(\text{ads})} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$	-0.65	0.46	-0.78	0.29

O_{2(ads)} 分子还可以通过结合 H⁺和 e⁻还原为 OOH_(ads), 如下式 (6) 所示. (考虑到整个体系处于电中性状态^[54], 因此在实际模拟计算时用 H 原子替代 H⁺加 e⁻):



由计算结果可知, 在 CoN₂-G 和 CoN₃-G 催化剂表面, O₂ 的加氢反应均为放热反应, 因而释放出大量的热, 并且活化能垒较低, 分别为 0.39 和 0.40 eV, 远远低于 O₂ 分子的解离势垒. 以 CoN₂-G 表面为

例, 该反应的反应物、过渡态和产物的结构示于图 3 中. 在 O₂ 和 H 共吸附的结构中, O₂ 分子仍然吸附在金属 Co 位点上, 而 H 原子则吸附在碳原子上. H 原子的吸附导致该 C 原子凸出于表面, 且在 Co 位点所吸附 O_{2(ads)} 分子的键长由 0.136 8 nm 被拉长到 0.140 9 nm. 而在过渡态结构中, O—O 键被进一步拉长至 0.143 6 nm, 其更加接近产物中 O—O 键的键长 (0.148 2 nm). 这些结果表明, H_(ads) 和 O_{2(ads)} 的共吸附有效削弱了 O—O 键, 从而促进 O_{2(ads)} 分子加氢反应的顺利进行.

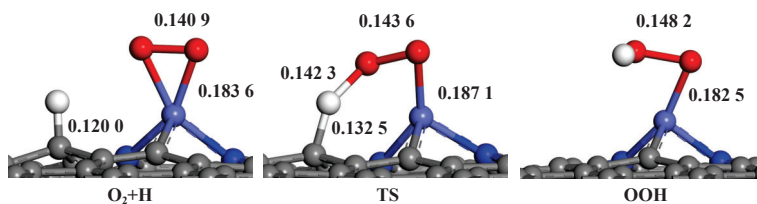


图 3 O₂ 分子加氢还原为 OOH 的反应物 (O₂+H), 过渡态 (TS) 结构和产物 (OOH)

(图中数据表示键长, 单位为 nm; 白色的球代表氢原子)

Fig.3 Optimized structures for the initial (O₂+H), transition (TS) and final (OOH) states of O₂ reduction into OOH on CoN₂-G (The data in the figure represents the bond length in nm unit, and the white balls represent hydrogen atoms)

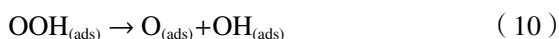
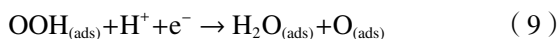
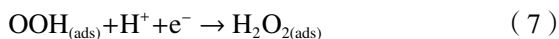
在 CoN₃-G 上, O_{2(ads)} 的加氢还原过程与在 CoN₂-G 上的情况基本一致, 在此不再赘述. 总体而言, 无论是在 CoN₂-G 还是 CoN₃-G 表面, O_{2(ads)} 还原为 OOH_(ads) 的活化势垒都较低, 表明这一加氢还原过程是 O_{2(ads)} 分子的首选路径.

2.3 中间体 OOH_(ads) 的解离和还原

如式 (7), 生成的 OOH_(ads) 可通过结合一个 H 原子还原为 H₂O₂, 这是 ORR 的二电子反应路径.

对 H₂O₂ 在 CoN₂-G 和 CoN₃-G 催化剂表面的吸附进行详细分析, 结果显示 H₂O₂ 分子在这两种表面无法稳定吸附, 而是在结构优化后立即解离为两个 OH_(ads). 这一现象揭示了在这两种催化剂上 ORR 均无法通过二电子反应路径进行. 中间体 OOH 的吸附自由能 (ΔG_{OOH}^*) 常被看作是判断 ORR 能否沿二电子路径进行的重要指标^[55]. OOH 的吸附越强越有利于 ORR 沿四电子路径发生, OOH 的弱吸附则有

利于 ORR 的二电子路径^[56-57]. 采用已有文献报道的方法^[26, 58-62] 计算了在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 催化剂表面上的 ΔG_{OOH}^* 值, 用该方法得到的 ΔG 值越低表明 OOH 与表面的结合越强. 结果表明 OOH 在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 催化剂表面的 ΔG_{OOH}^* 分别为 2.32 和 2.78 eV, 明显比 OOH 在一系列四配位过渡金属结构 $\text{TM-N}_4/\text{G}$ ($\text{TM}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pt}$; ΔG_{OOH}^* 分别为 3.536、4.743、4.678、4.058、5.115 eV) 以及纯 $\text{Pt}(111)$ ($\Delta G_{\text{OOH}}^* = 4.030$ eV) 面上的吸附更强烈^[26], 这进一步证明了在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 催化剂上 ORR 更倾向于沿四电子反应路径发生而很难沿二电子反应路径进行.



依据式 (8)–(10) 所示, O—OH 键的断裂可通过三种途径实现. 在 H 原子的辅助下可实现 O—OH 键的断裂, 产生 2 个 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 或 1 个 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ 和 1 个 $\text{O}_{(\text{ads})}$. 根据表 1 数据可知, 这两个反应在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 表面都是放热过程. 在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 表面, 生成 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ 和 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 的反应具有 1.56 eV 的较高活化势垒, 这导致该反应在动力学上难以实现. 相反, 生成 2 个 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 的反应仅需 0.17 eV 的活化势垒, 因而成为 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 表面 $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ 加氢还原的首选路径. 对于 $\text{CoN}_3\text{-G}$, 反应 (8) 和 (9) 的活化势垒显著降低, 分别为 0.10 和 0.17 eV, 如此低的势垒意味着两个

反应都容易进行.

此外, O—OH 键也可以不依赖氢原子的辅助而直接断键形成 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 和 $\text{OH}_{(\text{ads})}$. 与四配位的 $\text{CoN}_x\text{-G}$ 体系^[46-47] 不同, 该反应在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 上的势垒都不高, 分别为 0.68 和 0.50 eV. 这一结果与 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 表面上吸附的 $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ 中 O—O 键被拉长有关, 其键长由自由状态时的 0.1476 nm 分别拉长至 0.1480 和 0.1484 nm, 从而显著降低了断裂该 O—OH 键的势垒.

综合比较以上三种解离路径, 在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 上, $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ 加 H 解离为 2 个 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 和 $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ 直接解离都是可行的. 在 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 上, 这三种解离路径的反应势垒都较小, 表明这些反应可以同时发生, 这也为 ORR 过程提供了多样化的路径选择.

2.4 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 和 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 的还原

根据式 (11) 和 (12) 解离得到的 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 通过两个连续的还原步骤最终转化为 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$. 由于在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 表面 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 还原为 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 都是放热反应, 因而这一转化过程均为热力学有利过程. 同时在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 上, 该反应势垒只有 0.28 eV, 但在 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 上该反应势垒升高至 0.84 eV, 明显高于之前发生的各步骤的势垒. 可以看到 ORR 的路径并不一定要经过 $\text{O}_{(\text{ads})}$ 的还原步骤, 尤其是当 $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ 能够以较低势垒加氢还原为 2 个 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 时, 后续的反应即为 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 的还原. 在本研究中 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 上的 $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ 还原为 2 个 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 的势垒仅为 0.17 eV, 因此 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 的还原步骤是我们关注的重点.

图 4 所示为在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 表面上 $\text{OH}_{(\text{ads})}$

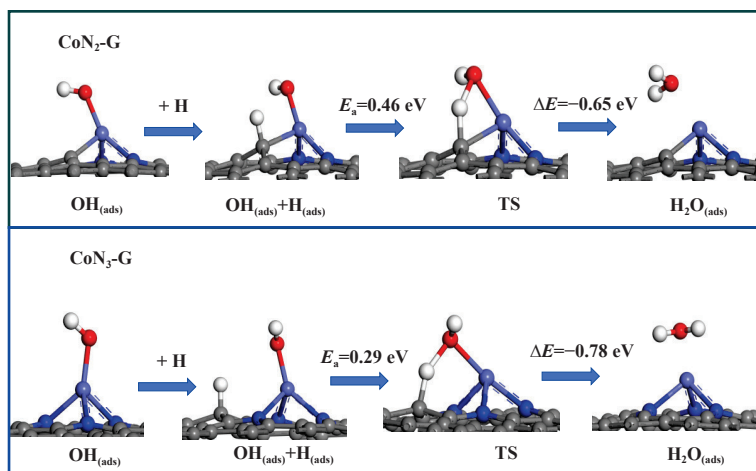


图 4 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 和 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 上 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 的吸附结构及加氢还原的反应热和活化势垒以及优化得到的反应物, 过渡态结构和产物
Fig.4 Optimized structures for the $\text{OH}_{(\text{ads})}$ and initial, transition (TS), and final states of $\text{OH}_{(\text{ads})}$ reduction on $\text{CoN}_2\text{-G}$ and $\text{CoN}_3\text{-G}$ together with corresponding activation barrier and reaction energy

的吸附结构, 以及加氢反应的反应物、产物和过渡态结构. 由于 CoN₂-G 结构的不对称性, OH_(ads) 吸附在 Co—C 键一侧; 而在 CoN₃-G 表面, 吸附的 OH_(ads) 中 O 原子几乎位于 Co 原子的正上方. 在 OH_(ads) 的吸附体系中引入一个 H 原子后, 观察到 OH_(ads) 与 H_(ads) 在优化后结合生成水分子. 计算结果显示, 该反应在 2 个 CoN_x-G(x=2, 3) 表面都是放热反应, 且反应势垒较低, 分别为 0.46 和 0.29 eV, 表明 OH_(ads) 的还原步骤可以顺利进行.

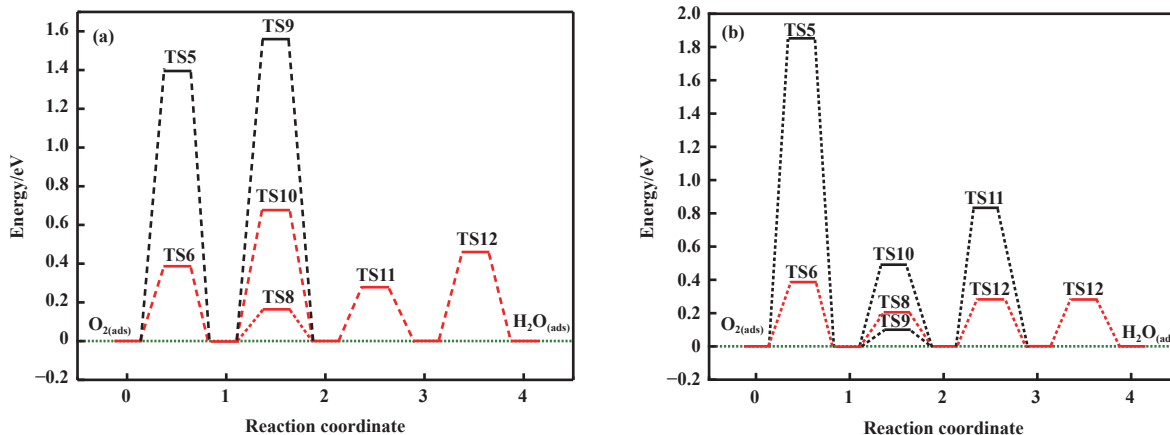
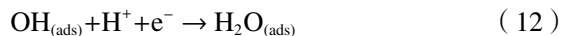


图 5 (a) CoN₂-G 和 (b) CoN₃-G 上 ORR 中各基元反应的反应势垒

Fig.5 The reaction barriers of each elementary reaction of ORR on CoN₂-G (a) and CoN₃-G (b)

如图 5(a) 所示, 红线代表在 CoN₂-G 催化剂上氧分子经历四步加氢还原为水的反应机制. 这一过程首先是 O_{2(ads)} 加氢还原为 OOH_(ads); 随后 OOH_(ads) 还原为 2 个 OH_(ads) 或者直接解离为 O_(ads) 和 OH_(ads), 直接解离生成的 O_(ads) 进而还原为 OH_(ads); 最终 OH_(ads) 继续还原形成 H₂O_(ads). 在第二步中, 若 OOH_(ads) 选择还原为 2 个 OH_(ads), 那么整条路径的最高能垒步骤为最后一步 OH_(ads) 还原为 H₂O_(ads), 其活化势垒为 0.46 eV; 若 OOH_(ads) 选择直接解离, 则该步骤本身即为整条路径的最高能垒步骤, 活化势垒为 0.68 eV. 通过比较这两条路径的最高能垒, 可以确定在 CoN₂-G 上 ORR 的能量最低反应通道为 O_{2(ads)} → OOH_(ads) → 2OH_(ads) → OH_(ads) + H₂O_(ads) → 2H₂O_(ads).

如图 5(b) 红线描述了在 CoN₃-G 催化剂上氧分子的还原反应催化机制. 其中, O_{2(ads)} 首先被还原为 OOH_(ads); OOH_(ads) 进一步还原生成 2 个 OH_(ads); 最终这 2 个 OH_(ads) 加氢还原生成 2 个 H₂O_(ads). 在这一连续反应路径中 O_{2(ads)} 还原为 OOH_(ads) 步骤的势垒最高为 0.40 eV, 是整条反应路径的最高能垒步骤. 与



2.5 ORR 催化机理

图 5 (a) 和 (b) 分别详细展示了在 CoN₂-G 和 CoN₃-G 催化剂上 ORR 涉及到的所有基元步骤以及各步的活化势垒. 在这两个图中, 所有反应物和产物的能量标准化为 0 eV. 每个基元步骤的过渡态均以 TS_n 表示, *n* 对应文中各反应方程式的标号.

CoN₂-G 结构相比, CoN₃-G 展现出更优的结构对称性, 更低的形成能, 其电荷分布也更有利于 O₂ 分子及含氧中间体的活化, 这些特性赋予了 CoN₃-G 更低的最高能垒, 从而表现出比 CoN₂-G 更优越的 ORR 催化活性. 实验结果也进一步证实了 CoN₃-G 结构在电化学还原反应中优异的催化性能. 在 Li-O₂ 电池中, CoN₃-G 催化剂可以推动氧还原反应沿着直接四电子路径进行, 同时显著减少了副反应的发生, 因而降低了对电解质和阴极材料的损害^[39]. 此外, Lu 团队^[40] 通过结合 X 射线吸收精细结构光谱 (XAFS) 和理论计算方法, 确定了 CoN₃ 位点是电催化 N₂ 还原反应 (N₂RR) 的活性中心, 这一活性中心不仅促进了 N₂ 的吸附, 还降低了最高能垒步骤的自由能, 使其得以实现高达 37.6 μg·mg⁻¹·h⁻¹ 的 NH₃ 产量, 且兼具较高的法拉第效率 (17.6%). 这些研究突显了 CoN₃-G 在电化学转化能源领域的应用潜力.

3 结论

采用量子化学计算方法重点研究了含 CoN_x (x=2, 3) 中心的石墨烯作为 ORR 催化剂的催化机

理. 理论计算结果表明, $\text{CoN}_x\text{-G}(x=2, 3)$ 催化剂表面吸附的氧分子通过四步加氢逐步还原为 H_2O , 其表现出极高的四电子 ORR 选择性. 在 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 催化剂上, ORR 的能量最低反应通道遵循 $\text{O}_{2(\text{ads})} \rightarrow \text{OOH}_{(\text{ads})} \rightarrow 2\text{OH}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{OH}_{(\text{ads})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ 的路径机制, 其中 $\text{OH}_{(\text{ads})}$ 还原为 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ 的步骤是最高能垒步骤, 具有 0.46 eV 的活化势垒. 而在 $\text{CoN}_3\text{-G}$ 催化剂上, ORR 的能量最低反应通道虽与 $\text{CoN}_2\text{-G}$ 相同, 但 $\text{O}_{2(\text{ads})}$ 还原为 $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ 成为了整条反应路径的最高能垒步骤, 活化势垒为 0.40 eV. 相比 $\text{CoN}_2\text{-G}$, $\text{CoN}_3\text{-G}$ 不仅具有略低的最高能垒, 还展现出更优的结构对称性和更负的形成能. 同时, Mulliken 电荷布局分析显示, 在 ORR 整个过程中 Co 中心始终保持正电荷, 这有利于 O_2 分子及其他含氧中间产物的活化. 因此, $\text{CoN}_3\text{-G}$ 作为 ORR 催化剂的性能优于 $\text{CoN}_2\text{-G}$, 这一发现也为 $\text{CoN}_x\text{-G}$ 基材料在燃料电池阴极的应用开发提供了理论支撑.

参考文献:

- [1] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. *Nature*, 2012, **486**: 43–51.
- [2] Kulkarni A, Siahrostami S, Patel A, *et al.* Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction[J]. *Chem Rev*, 2018, **118**(5): 2302–2312.
- [3] Gewirth A A, Varnell J A, DiAscro A M. Nonprecious metal catalysts for oxygen reduction in heterogeneous aqueous systems[J]. *Chem Rev*, 2018, **118**(5): 2313–2339.
- [4] Martinez U, Babu S K, Holby E F, *et al.* Progress in the development of Fe-based PGM-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(31): 1806545.
- [5] Huang X Q, Zhao Z P, Cao L, *et al.* High-performance transition metal-doped Pt_3Ni octahedra for oxygen reduction reaction[J]. *Science*, 2015, **348**(6240): 1230–1234.
- [6] Wang Y J, Wilkinson D P, Zhang J J. Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts[J]. *Chem Rev*, 2011, **111**(12): 7625–7651.
- [7] Jiang R, Li L, Sheng T, *et al.* Edge-site engineering of atomically dispersed Fe- N_4 by selective C—N bond cleavage for enhanced oxygen reduction reaction activities[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(37): 11594–11598.
- [8] Liu S W, Li C Z, Zachman M J, *et al.* Atomically dispersed iron sites with a nitrogen-carbon coating as highly active and durable oxygen reduction catalysts for fuel cells[J]. *Nat Energy*, 2022, **7**(7): 652–663.
- [9] Jiao L, Li J, Richard L L, *et al.* Chemical vapour deposition of Fe-N-C oxygen reduction catalysts with full utilization of dense Fe- N_4 sites[J]. *Nat Mater*, 2021, **20**(10): 1385–1391.
- [10] Zhang D, Wang Z Y, Liu F Z, *et al.* Unraveling the pH-dependent oxygen reduction performance on single-atom catalysts: From single- to dual-sabatier optima[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, **146**(5): 3210–3219.
- [11] Zhu X, Liu G L, Tao X F, *et al.* Role of the metal precursor in preparing dual-atom catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Omega*, 2023, **8**(44): 41708–41717.
- [12] Kumar K, Dubau L, Jaouen F, *et al.* Review on the degradation mechanisms of metal-N-C catalysts for the oxygen reduction reaction in acid electrolyte: Current understanding and mitigation approaches[J]. *Chem Rev*, 2023, **123**(15): 9265–9326.
- [13] Li F, Ding X B, Cao Q C, *et al.* Effect of synthesis method on the oxygen reduction performance of Co-N-C catalyst[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, **47**(6): 3762–3770.
- [14] Shi Z S, Yang W Q, Gu Y T, *et al.* Metal - nitrogen - doped carbon materials as highly efficient catalysts: Progress and rational design[J]. *Adv Sci*, 2020, **7**(15): 2001069.
- [15] Liao L M, Zhao Y M, Xu C, *et al.* B, N-codoped Cu-N/B-C composite as an efficient electrocatalyst for oxygen-reduction reaction in alkaline media[J]. *ChemistrySelect*, 2020, **5**(12): 3647–3654.
- [16] Zhang Jing(张静). A theoretical study of oxygen reduction reaction on N-doped graphene-based catalysts(氮杂石墨烯基催化剂的氧还原反应理论研究)[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences(中国科学院大学), 2014.
- [17] Yang Jun-yu(杨钧钰). Theoretical study of oxygen reduction reaction catalyzed by cobalt-coordinated N-doped graphene(含钴的氮杂石墨烯催化氧还原反应的理论研究)[D]. Shanxi(山西): Taiyuan University of Science and Technology(太原科技大学), 2022.
- [18] Zhang Jing(张静). Catalysis of oxygen reduction reaction by nitrogen-doped carbon nanomaterials: Mechanism and performance study(氮杂碳纳米材料催化氧还原反应: 机理及性能研究)[M], Beijing: Chemical

- Industry Press(化学工业出版社), 2023.
- [19] Jiang R, Qiao Z L, Xu H X, *et al.* Defect engineering of Fe-N-C single-atom catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chin J Catal*, 2023, **48**(5): 224–234.
- [20] Wu D G, Xiong X G, Zhao Z D, *et al.* Unravelling ligand topology effect on the binding of oxygen reduction reaction intermediates on Fe-N_x-C single-atom catalysts[J]. *Chin J Catal*, 2024, **59**(4): 214–224.
- [21] Wang Wei-bo(王伟博), Liang Chen(梁辰), Han Xu(韩旭), *et al.* Recent progress in Co-N-C single-atom catalysts for the electrochemical oxygen reduction reaction(Co-N-C 单原子催化剂电催化氧还原反应的研究进展)[J]. *Sci Sin Chim(中国科学: 化学)*, 2022, **52**(3): 397–408.
- [22] Zhou Dan(周丹), Zhu Hong-yue(朱宏跃), Zhao Yang(赵阳), *et al.* De novo-design of highly exposed Co-N-C single-atom catalyst for oxygen reduction reaction(高暴露 Co-N-C 单原子催化剂设计及其在氧还原反应中的应用)[J]. *J Fuel Chem Technol(燃料化学学报(中英文))*, 2025, **53**, <https://link.cnki.net/urlid/14.1410.tq.20240812.1309.009>.
- [23] Zhu A Q, Qiao L L, Tan P F, *et al.* Iron-nitrogen-carbon species for oxygen electro-reduction and Zn-air battery: Surface engineering and experimental probe into active sites[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, **254**: 601–611.
- [24] Zhu X F, Amal R, Lu X Y. N, P co-coordinated manganese atoms in mesoporous carbon for electrochemical oxygen reduction[J]. *Small*, 2019, **15**(29): 1804524.
- [25] Zagal J H, Koper M T M. Reactivity descriptors for the activity of molecular MN₄ catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, **55**(47): 14510–14521.
- [26] Zhu G Q, Liu F, Wang Y C, *et al.* Systematic exploration of N, C coordination effects on the ORR performance of Mn-N_x doped graphene catalysts based on DFT calculations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, **21**(24): 12826–12836.
- [27] Zhong G Y, Zou L Y, Chi X, *et al.* Atomically dispersed Mn-N_x catalysts derived from Mn-hexamine coordination frameworks for oxygen reduction reaction[J]. *Carbon Energy*, 2024, **6**(5): e484.
- [28] Zheng Long-zhen(郑龙珍), Tao Kun(陶堃), Xiong Le-Yan(熊乐艳), *et al.* Electrocatalytic activity of Fe/N/C Catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte(碱性介质中 Fe/N/C 催化剂的氧气还原反应催化性能研究)[J]. *Acta Chim Sin(化学学报)*, 2012, **70**(22): 2342–2346.
- [29] Zhang Rong(张蓉), Zhang Jing(张晶), Ma Fei(马飞), *et al.* Preparation of Mn-N-C catalyst and its electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in alkaline medium(Mn-N-C 催化剂的制备及其在碱性介质中对氧还原反应的电催化性能)[J]. *J Fuel Chem Technol(燃料化学学报)*, 2014, **42**(4): 467–475.
- [30] Yang X D, Zheng Y P, Yang J, *et al.* Modeling Fe/N/C catalysts in monolayer graphene[J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(1): 139–145.
- [31] Xiao Z R, Zou Y, Li Y T, *et al.* Hollow nanospheres of Co/N-C composite as an efficient nonprecious electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *ChemistrySelect*, 2019, **4**(5): 1700–1705.
- [32] Liu K, Fu J W, Lin Y Y, *et al.* Insights into the activity of single-atom Fe-N-C catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**(1): 2075.
- [33] Li X Y, Rong H P, Zhang J T, *et al.* Modulating the local coordination environment of single-atom catalysts for enhanced catalytic performance[J]. *Nano Res*, 2020, **13**(7): 1842–1855.
- [34] Chung H T, Cullen D A, Higgins D, *et al.* Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst[J]. *Science*, 2017, **357**(6350): 479–484.
- [35] Tao L, Wang Y Q, Zou Y Q, *et al.* Charge transfer modulated activity of carbon-based electrocatalysts[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, **10**(11): 1901227.
- [36] Byon H R, Suntivich J, Shao-Horn Y. Graphene-based non-noble-metal catalysts for oxygen reduction reaction in acid[J]. *Chem Mat*, 2011, **23**(15): 3421–3428.
- [37] Holby E f, Wu G, Zelenay P, *et al.* Structure of Fe-N_x-C defects in oxygen reduction reaction catalysts from first-principles modeling[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(26): 14388–14393.
- [38] Xu H B, Jia H X, Li H Z, *et al.* Dual carbon-hosted Co-N₃ enabling unusual reaction pathway for efficient oxygen reduction reaction[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **297**: 120390.
- [39] Huang K, Wan H, Gong Z C, *et al.* Cobalt single atom-catalyzed formation of LiOH in Li-O₂ batteries via the direct 4-electron oxygen reduction pathway[J]. *CCS Chem*, 2024, **6**(10): 2502–2514.
- [40] Qin M C, Li X Y, Gan G Q, *et al.* Boosting electrocatalytic nitrogen fixation with Co-N₃ site-decorated porous carbon[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, **8**(35):

- 13430–13439.
- [41] Delley B. From molecules to solids with the DMol³ approach[J]. *J Chem Phys*, 2000, **113**: 7756–7764.
- [42] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1990, **92**: 508–518.
- [43] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [44] 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*, 1992, **46**(11): 6671–6687.
- [45] Kattel S, Atanassov P, Kiefer B. Catalytic activity of Co-N_x/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction: A density functional theory study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**(1): 148–153.
- [46] Zhang J, Yang J Y, Wang Y, *et al.* Catalytic mechanism of oxygen reduction on two types of CoN₄-graphene: A density functional study[J]. *Int J Energy Res*, 2021, **45**(7): 10858–10868.
- [47] Zhang J, Wang Y, Wang Y Y, *et al.* Catalytic activity for oxygen reduction reaction on CoN₂ embedded graphene: A density functional theory study[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, **164**(12): F1122–F1129.
- [48] Zhang P, Zhao Y, Zhang X B. Functional and stability orientation synthesis of materials and structures in aprotic Li–O₂ batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, **47**(8): 2921–3004.
- [49] Zhang J, Liu L J, Liu W, *et al.* Catalytic activity for oxygen reduction reaction on CoN₂-graphene: A density functional theory study[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, **163**(3): F160–F165.
- [50] Li Y F, Zhou Z, Yu G T, *et al.* CO catalytic oxidation on iron-embedded graphene: Computational quest for low-cost nanocatalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(14): 6250–6254.
- [51] Zhang T, Xue Q Z, Shan M X, *et al.* Adsorption and catalytic activation of O₂ molecule on the surface of Au-doped graphene under an external electric field[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(37): 19918–19924.
- [52] Zhang P, Chen X F, Lian J S, *et al.* Structural selectivity of CO oxidation on Fe/N/C catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(33): 17572–17579.
- [53] Zhang J, Wang Z, Zhu Z P. A density functional theory study on mechanism of electrochemical oxygen reduction on FeN₃-graphene[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, **162**(10): F1262–F1267.
- [54] Zhang L P, Xia Z H. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(22): F11170–F11176.
- [55] Zhao X, Yin Q, Mao X, *et al.* Theory-guided design of hydrogen-bonded cobalttoporphyrin frameworks for highly selective electrochemical H₂O₂ production in acid[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**(1): 2721.
- [56] Cheng Y j, Wang H, Song H Q, *et al.* Design strategies towards transition metal single atom catalysts for the oxygen reduction reaction – A review[J]. *Nano Res Energy*, 2023, **2**: e9120082.
- [57] Chen S Y, Luo T, Li X Q, *et al.* Identification of the highly active Co–N₄ coordination motif for selective oxygen reduction to hydrogen peroxide[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, **144**(32): 14505–14516.
- [58] 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**(46): 17886–17892.
- [59] Li Shan-qi(李善奇), Li Shuang-ming(李双明), Yu Sansan(于三三), *et al.* Research progress on active sites of nitrogen and boron doped graphene and their roles in oxidation reactions(氮、硼掺杂石墨烯活性位点及其在氧化反应中作用的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(3): 293–304.
- [60] Wang Wei-ze(王伟泽), Liu Lu(刘璐), Hu Yan-gang(胡延岗), *et al.* Density functional theory calculation of CO₂ hydrogenation over single Zr atom incorporated N doped graphene(氮掺杂石墨烯负载单原子 Zr 催化 CO₂ 加氢的密度泛函理论研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(5): 419–427.
- [61] Hou Yu-wei(侯雨薇), Yu Meng-fei(于梦飞), Yu Xiao-hua(俞小花), *et al.* Influence of preparation method on the catalytic performance of ZnMnO₃/N-CNT composites for electrochemical redox reaction(制备方法对 ZnMnO₃/N-CNT 复合材料电化学氧化还原反应催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **38**(1): 35–41.
- [62] Wu Ting(吴婷), Chen Lu(陈璐), Li Yong-gang(李永刚), *et al.* Preparation of REDOX catalyst LaMnO₃ by activated carbon template and its electrochemical properties(活性炭模板制备氧化还原催化剂 LaMnO₃ 及其电化学性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(5): 492–497.

Study on the Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Graphene with CoN_x Centers

ZHANG Jing, CUI Dan-dan, YANG Jun-yu, LIU Yi-ming*

(School of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The oxygen reduction reaction (ORR) catalytic mechanism of two graphene ($\text{CoN}_x\text{-G}$) catalysts containing CoN_x ($x=2,3$) centers was investigated using theoretical computational methods. On both catalysts, the lowest-energy reaction pathway for ORR follows the same mechanism: the $\text{O}_{2(\text{ads})}$ molecules are first hydrogenated and reduced to $\text{OOH}_{(\text{ads})}$, which then undergoes hydrogenation and dissociation to produce two $\text{OH}_{(\text{ads})}$ molecules, and finally the $\text{OH}_{(\text{ads})}$ continues to hydrogenate and reduce to form water. The key difference lies in the fact that the reduction of $\text{OH}_{(\text{ads})}$ to $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ on the $\text{CoN}_2\text{-G}$ structure serves as the highest energy barrier (HEB) step of the entire pathway, whereas on the $\text{CoN}_3\text{-G}$ structure, the reduction of $\text{O}_{2(\text{ads})}$ to $\text{OOH}_{(\text{ads})}$ is the HEB. Compared to $\text{CoN}_2\text{-G}$, $\text{CoN}_3\text{-G}$ exhibits a lower HEB, a better structural symmetry, more negative formation energy, and maintains a positive charge on the Co centers throughout the ORR process, which facilitates the activation of oxygen-containing intermediate. Consequently, $\text{CoN}_3\text{-G}$ shows a better ORR catalytic performance than $\text{CoN}_2\text{-G}$, which is attributed to the optimization of the electronic structure of the Co sites and the enhancement of system stability through the coordination of three N atoms.

Key words: $\text{CoN}_x\text{-G}$ catalysts; catalytic mechanism; reaction barrier; oxygen reduction reaction; density functional theory