

(TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂用于HER及轴向配体修饰实现高效OER单功能催化

李莞蕊

上海理工大学理学院, 上海

收稿日期: 2025年4月15日; 录用日期: 2025年5月22日; 发布日期: 2025年5月30日

摘要

在碳中和战略推动下, 开发高效稳定的非贵金属催化剂已成为清洁能源领域的重要研究方向。通过构建多孔h-BN (B₁₂N₁₂)基底并引入过渡金属(TM)-O₄配位结构, 成功构建单原子催化剂。密度泛函理论计算表明: (Os-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂在氢析出反应(HER)中表现出优异活性($\eta^{\text{HER}} = 0.09 \text{ V}$), 展现出替代贵金属催化剂的潜力。值得注意的是, 该体系在析氧反应(OER)和氧还原反应(ORR)中的催化性能未达预期。针对此瓶颈, 我们创新性地对(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂体系引入轴向Cl配体进行结构修饰。理论计算结果显示, Cl配体的引入显著改变了Rh原子在费米能级附近的电子分布状态, 优化了金属中心与O₄配体间的协同作用。这种电子结构的调整有效改善了催化剂对含氧中间体的吸附强度, 使得OER理论过电位从初始体系的0.814 V显著降低至0.395 V。本研究通过配位工程策略实现了h-BN基催化剂的选择性性能调控, 其中(Os-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂在HER中的突出表现以及Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂在OER中的活性提升, 为设计非贵金属双功能催化剂提供了新的理论视角。特别是轴向配体修饰策略的成功实施, 为二维材料催化活性位点的精准调控开辟了创新路径。

关键词

析氢反应, 析氧反应, 氧还原反应, 电催化

(TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ for Hydrogen Evolution Reaction and Achieving Highly Efficient Single-Functional Oxygen Evolution Reaction Catalysis via Axial Ligand Modification

Yuanrui Li

College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

文章引用: 李莞蕊. (TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 用于 HER 及轴向配体修饰实现高效 OER 单功能催化[J]. 物理化学进展, 2025, 14(2): 395-406. DOI: 10.12677/japc.2025.142037

Abstract

Under the impetus of the carbon neutrality strategy, the development of efficient and stable non-precious metal catalysts has become an important research direction in the field of clean energy. The single-atom catalyst was successfully constructed by constructing a porous h-BN(B₁₂N₁₂) substrate and introducing the transition metal (TM)-O₄ coordination structure. Density functional theory calculations show that: (Os-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ exhibits excellent activity ($\eta^{\text{HER}} = 0.09$ V) in the hydrogen evolution reaction (HER), demonstrating potential as an alternative to noble metal catalysts. It is worth noting that the catalytic performance of this system in the oxygen evolution reaction (OER) and the oxygen reduction reaction (ORR) did not meet expectations. To address this bottleneck, we innovatively introduced axial Cl ligands to the (Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ system for structural modification. Theoretical calculation results show that the introduction of the Cl ligand significantly changes the electron distribution state of the Rh atom near the Fermi level and optimizes the synergy between the metal center and the O₄ ligand. This adjustment of the electronic structure effectively improved the adsorption strength of the catalyst for oxygen-containing intermediates, significantly reducing the theoretical overpotential of OER from 0.814 V in the initial system to 0.395 V. In this study, the selective performance control of H-BN-based catalysts was achieved through coordination engineering strategy. Among them, the outstanding performance of (Os-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ in HER and the enhanced activity of Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ in OER provide a new theoretical perspective for the design of non-noble metal bifunctional catalysts. In particular, the successful implementation of the axial ligand modification strategy has opened up an innovative path for the precise regulation of catalytic active sites in two-dimensional materials.

Keywords

Hydrogen Evolution Reaction, Oxygen Evolution Reaction, Oxygen Reduction Reaction, Electrocatalysis

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

现在, 随着科学技术的进步以及人类生活所需的发展, 能源危机已经成为人们无法忽视的一个重要问题。为解决当下的燃眉之急, 必须寻找高效催化的可再生低碳能源, 这不仅符合国家可持续能源发展的要求, 而且对解决全球污染问题起到一定的关键作用[1]。在以往催化剂的研究中, 贵金属原子往往能够表现出非常好的催化活性, 但是由于成本高昂和资源限制使得这些贵金属催化剂不能被广泛应用和发展[2][3]。一直以来, 电化学反应因为其低成本可重复性、环境友好、储能稳定和资源丰富等优势一度成为催化领域研发清洁高效能源的主要选择之一[4], 其中析氢反应(HER)、析氧反应(OER)和氧还原反应(ORR)是当下低成本的电化学反应[5]。而在催化领域中, 贵金属氧化物 IrO₂ 往往被认作是 OER 反应中最优催化剂, 同理, 不同晶面结构的 Pt 分别认为是 ORR 和 HER 优质催化剂, 他们都凭借高效的催化性能, 被当作筛选催化剂的标准值[6][7]。但其稀缺性与高昂成本严重制约了规模化应用, 因此寻找更低成本的催化剂仍然是我们所追寻的目标, 单原子催化剂(SAC)因为相对于其他催化剂具有原子利用率高、超

高的催化活性和高的选择性的特点,成为当今研究的主流趋势[8][9]。通过将活性金属原子以原子级分散形式锚定于载体材料表面,不仅能显著降低贵金属用量,还可通过载体-金属协同效应优化反应路径,从而在活性、稳定性与成本效益间实现平衡[9][10]。该技术路径为发展新一代非贵金属催化体系提供了理论框架与设计策略,对推进碳中和目标具有重要战略意义。

2. 计算方法

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算[11],基于自旋极化密度泛函理论方法,通过维也纳从头算模拟软件包(VASP)[12]进行电子结构及其相关性质的详细计算。利用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[13]泛函的广义梯度近似(GGA)[14]和投影缀加波方法(PAW)[15]处理电子交换和相互作用的能量描述。所有计算均采用 500 eV 的平面波截止能量,保证了计算精度与效率的平衡。布里渊区采样使用 $2 \times 2 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格,也就是说,在几何优化过程中,沿着晶体的三个基矢方向在倒空间中构建了一个离散的 k 点网格来进行计算。同时能量收敛阈值设定为 10^{-5} eV,即当两次连续自洽场(SCF)循环之间的能量差小于该值时,认为 SCF 收敛。力的收敛标准为 -0.01 eV/Å,当原子上的最大力小于此值时,结构优化过程收敛。优化步骤保持元胞体积不变,同时对离子位置和元胞形状进行调整。对于赝势的选择,所有元素均采用由 VASP 推荐的标准 PAW 赝势。在结构优化过程中,我们对体系施加了默认的对称性约束,以确保计算结果符合体系的对称性特征。另外,为深入分析电子相互作用机制,基于 VASP 计算使用 vaspkit 进行数据处理[16],通过晶体轨道哈密顿布居(COHP)计算、体系态密度(DOS)分布计算以及 Bader 电荷分析[17],从化学键成键特性、电子轨道贡献和活性位点电荷转移等不同角度,对电子相互作用机制进行分析。

3. 结果讨论

3.1. 结构稳定性

氮化硼(BN)是本世纪最有前途的无机材料之一,其独特的结构特性驱动了从航空航天到生物医学的多元化应用。该材料不仅展现出卓越的介电性能、机械强度与热稳定性,更兼具化学惰性、低介电常数及超低摩擦系数等特性组合[18]。这种综合性能优势使其在极端环境耐受性材料、精密器件界面工程等领域展现出不可替代的应用价值[19]。上述综合性能优势为拓展氮化硼材料的创新应用奠定了理论基础。本研究聚焦于二维六方氮化硼(h-BN)的结构功能化修饰,其层内 B-N 原子间的强协同效应赋予体系独特的电子结构特征。文献研究表明,h-BN 基催化剂可通过活性位点的精准构筑实现高效的电子转移过程,在多种催化反应中展现出可与贵金属相媲美的本征活性[20][21]。基于此研究背景,我们通过配位工程策略对 h-BN 载体进行拓扑修饰,致力于开发具有明确构效关系的非贵金属催化体系,即在原有结构的基础上通过多孔设计通过选择性地去除 B/N 原子,在提升反应物传质效率的同时引入丰富的活性位点。在此基础上,将过渡金属(TM)原子精准固载于孔道边缘,形成以 TM 为催化活性中心的复合体系。该设计策略有效协同了 h-BN 基底的结构稳定性与 TM 原子的本征催化活性,为优化 HER、ORR 及 OER 反应性能提供了创新解决方案。h-BN 的稳定结构源于层内 B-N 共价键与层间范德华力的协同作用。本工作通过拓扑修饰构建的(TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 结构(图 1(a)),在保持 h-BN 本征优势的同时实现了活性位点的可控构筑。研究重点选取第Ⅷ族过渡金属元素(Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pt、Os、Ir)作为催化中心(图 1(b)),此类金属与基底间的强电子相互作用已被证实可显著提升催化体系的电荷转移效率,这为后续性能优化奠定了结构基础[22]-[25]。在催化材料设计中,热力学稳定性是评估结构可行性的核心判据。本研究通过形成能(E_f)定量表征(TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 体系的稳定性,其具体计算公式如下[26]:

$$E_f = (E_{\text{TMO}_4} - E_{\text{O}_4} - 3E_{\text{TM}}) / 3 \quad (3.1)$$

其中 E_{TMO_4} 表示的是基底的总能量, E_{O_4} 和 E_{TM} 分别表示多孔 h-BN 基底和孤立的 TM 原子的能量。根据热力学基本原理, 形成能(E_f)负值的绝对值越大, 表明复合体系相较于初始组分具有更高的热力学稳定性。这意味着该体系在合成过程中更易自发形成, 且在使用环境下能维持结构完整性。计算结果如图 1(c) 所示。通过对 E_f 的计算结果分析可知, 所有结构的形成能均显著小于零, 该结果从热力学角度证明了这些结构均具有良好的稳定性, 满足开展 HER、OER 及 ORR 催化性能研究的基础条件, 为后续探究其在催化领域的应用潜力提供了重要的理论依据。

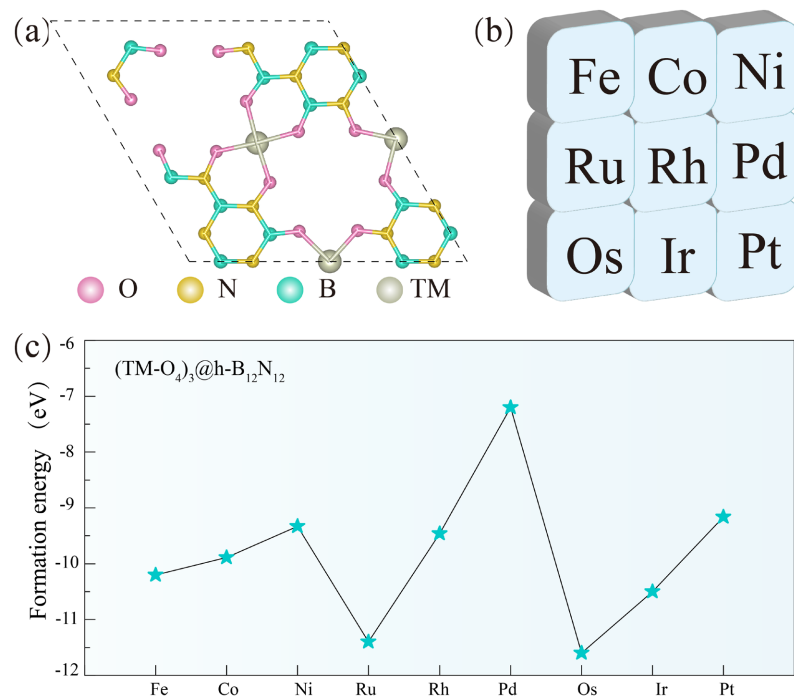


Figure 1. (a) Structure diagram of (TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂, (b) TM atoms used in this study, (c) E_f values of all structures in the (TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ system

图 1. (a) (TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 结构示意图, (b) 本研究所采用的 TM 原子, (c) (TM-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 体系中所有结构的 E_f 值

3.2. HER 催化活性

在 HER 过程中, 反应遵循两步机制: 首先是氢离子(H^+)在电极表面获得电子生成吸附态氢原子(H^*), 即 $\text{*} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^*$; 随后, 吸附态氢原子(H^*)相互结合生成氢气(H_2), 反应式为 $\text{H}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{*} + \text{H}_2$ 。在理想的热力学平衡状态下, HER 过程生成 H_2 所需的过电位应无限趋近于零, 过电位过高会显著增加反应的能量势垒, 从而抑制氢气的有效生成。在 HER 反应动力学研究中, 吸附态氢原子(H^*)与过渡金属 (TM) 原子之间的相互作用强度, 是决定 HER 催化活性的关键因素之一, 该相互作用直接影响吸附态氢原子的吉布斯自由能变化 (ΔG_{H^*}), 使其呈现正值或负值, 所以, ΔG_{H^*} 是评估催化性能的关键参数, 在本研究中选择 ΔG_{H^*} 作为一个描述符来客观的呈现过电位, 使其可以客观、准确地表征催化反应的热力学与动力学特征。根据 Sabatier 的原理[27], ΔG_{H^*} 的数值无论是过正还是过负, 均会对催化反应进程产生不利影响。 ΔG_{H^*} 过正意味着 H^+ 转化为 H^* 的过程存在较大能量障碍, 不利于 H^* 的生成; 而 ΔG_{H^*} 过负则表明 H^* 过于稳定, 难以进一步结合生成 H_2 , 导致反应难以向生成氢气的方向推进。这两种情况均会显著抑制

HER 催化反应活性。因此, 寻求适宜的 ΔG_{H^*} 数值范围, 成为提升 HER 催化效率的核心研究方向。本研究以金属铂(Pt)的 ΔG_{H^*} (± 0.09 eV)作为性能筛选基准, 系统测定并分析各结构的 ΔG_{H^*} 数值分布, 结果如图 2(a)所示。具体的计算公式为[28]:

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{H^*} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_{H^*} + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad (3.2)$$

其中, ΔE_{H^*} 为 H 吸附能, ΔE_{ZPE} 表示吸附氢(H*)和气态氢(1/2 H₂)之间的零点能量差。设 T 为温度, 为 298.15 K, $T\Delta S_{H^*}$ 表示吸附态和气相之间发生的熵变。 ΔG_{pH} 由 $k_B T \times \ln 10 \times pH$ 来计算得出。本研究中, 在酸性条件下, pH 取 0。另外, $\Delta G_U = -neU$, 这里 U 为电极电位, n 为转移电子数。

在图 2(a)的研究结果中, 众多结构的 ΔG_{H^*} 呈现出较大数值, 这意味着 HER 反应所需克服的能量势垒显著增大, 进而导致最终的 HER 过电位过高。其中(Ni-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 结构的 ΔG_{H^*} 严重偏离筛选标准 (± 0.09 eV), 表明该结构存在严重的氢吸附动力学障碍, 进而导致了极高的过电位($\eta^{HER} = 1.23$ V)。令人欣喜的是, 在九种研究结构中(Os-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 以 $\eta^{HER} = 0.09$ V 的优异成绩脱颖而出, 其性能可与标准催化剂 Pt 相媲美, 证实其具有实际应用潜力, 成为了一种优质的 HER 催化剂。交换电流密度(i_0)作为 HER 活性的核心动力学指标, 表征了质子从溶剂向催化剂表面转移的反应速率, i_0 值越大, 一方面意味着该结构仅需极小的过电位便能达到一定的总电流密度; 另一方面, 也体现出催化剂表面促进氢气析出的能力更强, 即催化活性更高[29][30]。此外, 具有高交换电流密度的材料在长期运行过程中, 有望展现出更好的抗腐蚀和抗中毒性能, 这对于延长电极的使用寿命意义重大。而且, 此类材料能够在较低的过电位下实现高效的析氢反应, 从而有效降低能耗, 显著提高电解水制氢等相关技术的能源效率。具体计算式如下[29]:

$$i_0 = -ek_0 \frac{1}{1 + \exp\left(\left|\frac{\Delta G_{H^*}}{K_B T}\right|\right)} \quad (3.3)$$

其中 k_0 为速率常数, k_B 为玻尔兹曼常数。在 HER 催化性能研究领域, 通常通过构建 ΔG_{H^*} 与 i_0 的火山图, 来直观展现催化剂性能与关键参数之间的关系, 图 2(b)展示了 ΔG_{H^*} 与 i_0 的关联性分布。然而, 受限于本研究的数据集规模, 所构建的火山图呈现不对称特征, 仅呈现单侧火山型曲线的特征分布。尽管如此, 该结果仍能为 HER 性能分析提供有效依据。通过对火山图数据的深入剖析, 发现同一周期内 TM 元素呈现出显著的规律性变化: 随着原子序数递增, i_0 值逐渐减小(数值更负), 同时 ΔG_{H^*} 相应增大, 这种变化趋势直接导致催化剂的 HER 催化性能降低。该规律表明, 在常规条件下, 吉布斯自由能变化与原子序数的协同作用会对 HER 催化反应动力学产生抑制效应, 也就是说 i_0 的减小本质上反映了催化活性中心对反应的促进能力减弱。值得关注的是, 在第六周期的 Ir、Pt 和 Au 元素中, Os 展现出独特的催化行为, 完全突破了上述周期变化规律。数据结果清晰表明, Os 具有优异的 HER 催化性能, 表现为极低的过电位和极高的催化效率。这种异常性能的产生, 极有可能源于 Os 独特的固有属性, 包括其特殊的电子构型、原子尺寸以及在晶格中的占位模式。这些本征特性协同优化了反应物和产物在催化剂表面的吸附-脱附过程, 显著降低了反应路径中的能量势垒, 从而赋予 Os 卓越的 HER 催化活性。

然而, 在 HER 催化剂的性能评估与设计过程中, 单一依赖 i_0 指标存在显著局限性。本研究表明, 催化剂活性中心原子的固有电子结构特征, 对催化反应进程起决定性作用。具体而言, 晶体轨道哈密顿布居(ICOHP)数值直观反映了活性位点的化学键合特性, 而费米能级值则体现了电子态的关键分布特征, 二者从不同维度揭示了催化剂电子结构对催化性能的影响机制。为深入剖析 Os 基催化剂展现优异 HER 催化性能的本质原因, 本研究基于理论计算结果, 在图 2(c~d)中构建了 ΔG_{H^*} 与基底 DOS 费米能级、吸附

H 后 ICOHP 数值的点线关联图。通过对该组图的系统分析,旨在从电子结构层面揭示 HER 高活性原子的构效关系,探索影响催化活性的关键因素,为高性能 HER 催化剂的设计开发提供更深入的理论依据。在图 2(c)中,Os 的费米能级为 -3.85 eV ,略高于其他过渡金属。这一特性表明其 d 轨道电子具有更高的可用性,能够与 H 的 s 轨道更有效地耦合,形成显著的 σ 成键态。相比之下,Ir 的费米能级为 -4.02 eV ,尽管其吸附能力较强,但反键态填充略多,导致吸附过强,从而 ΔG_{H^*} 偏负;而 Pd 的费米能级为 -4.33 eV ,电子分布偏低,吸附能力不足,使 ΔG_{H^*} 偏正。Os 的费米能级介于 Ir 和 Pd 之间,既能形成强成键态,又可能有效避免反键态的过度填充,从而实现了吸附和脱附的平衡。结合点线图分析,Os 的 ΔG_{H^*} 接近零,显示其吸附性能的优化。这表明 Os 在费米能级上的独特位置赋予了其优异的催化特性。在图 2(d)中,Os 吸附 H 后的 ICOHP 值为 -3.23 eV ,表明其 TM-H 键具有较高的成键能力。相比 Ru (-2.93 eV)和 Ni (-2.24 eV),Os 的成键强度更强,这有助于稳定吸附中间体;而相比 Pt (ICOHP 值为 -3.09 eV),Os 的成键稍强但仍处于适中的范围。这种优化的成键能力不仅支持吸附中间体的稳定性,同时也避免了 TM-H 键过度稳定化,确保了脱附步骤的可行性。Os 在 HER 优化的费米能级和适中的 ICOHP 值共同决定了其成键-反键态的平衡特性,使 ΔG_{H^*} 接近零。这种独特的电子结构调控能力,使 Os 在 HER 中具备卓越的催化性能,不仅表现为成键能力的显著增强,更体现为对反键态填充的精准调控和电子分布的优化。这些特性共同赋予了该体系中 Os 作为高效 HER 催化剂的独特地位,为未来的催化剂设计提供了重要的理论参考。

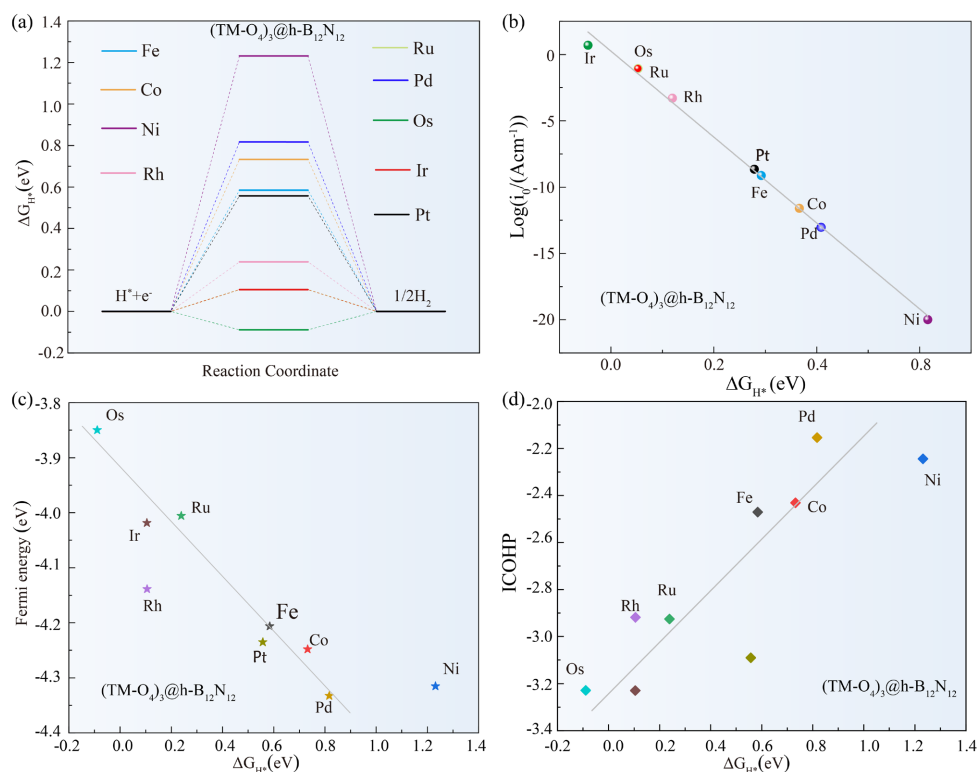


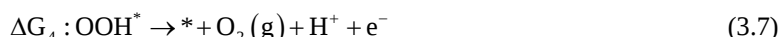
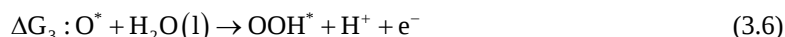
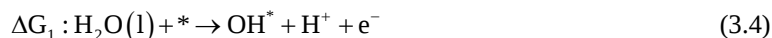
Figure 2. (a) HER free energy diagram under standard conditions, (b) Volcanic maps show a functional relationship between the exchange current density (i_0) and the Gibbs free energy of hydrogen adsorption (ΔG_{H^*}) on $(\text{TM-O}_4)_3@h\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$, highlighting important catalytic trends, The dot-line correlation graph of ΔG_{H^*} with (c) the DOS Fermi level of the substrate and (d) the ICOHP value after adsorption H

图 2. (a) HER 在标准条件下的自由能图, (b) 火山图展示了 $(\text{TM-O}_4)_3@h\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$ 上交换电流密度(i_0)和吸附氢的吉布斯自由能(ΔG_{H^*})之间的函数关系, 凸显了重要的催化趋势, ΔG_{H^*} 与(c)基底 DOS 费米能级和(d)吸附 H 后 ICOHP 数值的点线关联图

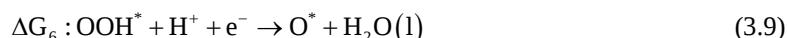
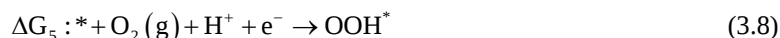
3.3. OER 和 ORR 催化活性

OER 与 ORR 作为能源转换技术的核心过程，均遵循四电子转移路径，其反应动力学受限于多中间体能垒及电荷转移效率。在典型电化学体系中，OER 与 ORR 分别发生于阳极和阴极表面，构成互补的氧化还原循环。

OER 催化反应的四步过程[31]:



ORR 催化反应的四步过程[32]:



而在 OER 和 ORR 的催化反应过程中，过电位是评估催化性能的核心参数，其数值直接反映了催化反应偏离热力学平衡态的程度，是衡量催化剂效率的关键指标。具体的计算公式如下[33]:

$$\eta^{\text{OER}} = \max(\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4) / e - 1.23 \text{ V} \quad (3.12)$$

$$\eta^{\text{ORR}} = \max(\Delta G_5, \Delta G_6, \Delta G_7, \Delta G_8) / e + 1.23 \text{ V} \quad (3.13)$$

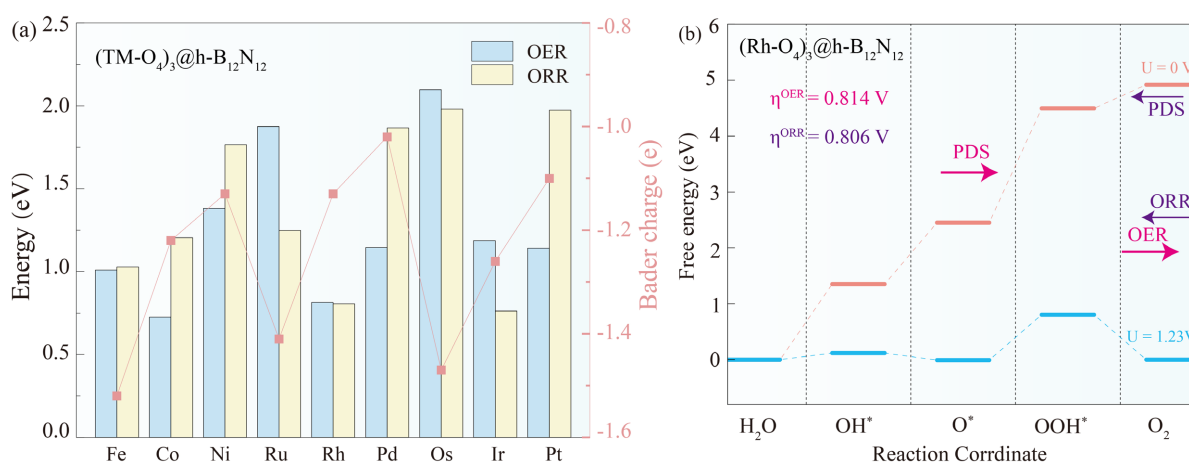


Figure 3. (a) Histogram of OER (blue) and ORR (yellow) overpotential of nine structures, where the pink line graph represents the Bader charge (pink line graph) values of different structures, (b) Free energy diagram of (Rh-O4)₃@h-B₁₂N₁₂ under standard conditions

图 3. (a) 九种结构的 OER (蓝色)和 ORR (黄色)过电位的柱状图，图中粉色折线图表示不同结构的 Bader 电荷(粉色折线图)数值，(b) (Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 在标准条件下的自由能图

本研究选取贵金属 Pt 及贵金属氧化物 IrO₂ 作为基准参照，对所有目标结构的 OER 与 ORR 过电位开

展系统计算分析[6]。计算结果如图 3(a)所示,但是本研究中的目标结构在 OER 和 ORR 催化过程中展现出了与基准催化剂的显著差距,这不仅意味着结构在催化反应中需要克服更高的能量势垒,而且意味着所有结构都未能达到预期的优异表现。

在图 3(a)中,我们采用了独特的可视化方式,以柱状图直观呈现九种结构在 OER 和 ORR 中的过电位,同时以折线图的形式将 Bader 电荷值穿插展示其中。在催化反应里,当反应物与催化剂表面相互作用时,电子会发生转移和重新分布。Bader 电荷这一参数能够定量描述原子或基团在化学反应中的电子得失情况,借助这种可视化组合,我们可以更全面地分析催化剂结构与性能之间的关系[34]。电子转移程度与催化性能密切相关。当 Bader 电荷值较高时,表明催化反应中间体与 TM 原子间存在较强的相互作用,这种强相互作用会显著增加中间体脱附的难度,进而导致过电位升高;反之,若 Bader 电荷值较低,则意味着活性位点 TM 原子与中间体的相互作用较弱,难以实现有效结合,同样不利于催化反应的进行。如图 3(a)所示, $(\text{Rh-O}_4)_3@h\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$ 在众多结构中以 $\eta^{\text{OER}} = 0.814 \text{ V}$ 和 $\eta^{\text{ORR}} = 0.806 \text{ V}$ 从九种结构中脱颖而出。值得注意的是,该结构的 Bader 电荷值在九组构型中仅次于另一结构,处于较高水平,显示出其活性位点与反应中间体之间存在着较强的电子转移与相互作用。尽管 $(\text{Rh-O}_4)_3@h\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$ 在本组结构中表现最佳,但其催化性能与标准催化剂相比仍存在显著差距。结合图 3(b)的自由能图进一步分析可知,该催化剂对中间体 O 的吸附作用过强,极大地限制了其后续对氢原子的吸附能力,同时也阻碍了 OOH 中间体的形成过程。这可能是造成其催化效率不理想的关键因素。

3.4. OER 和 ORR 催化性能改善

鉴于现有催化剂对 O 中间体吸附过强导致过电位居高不下的问题,寻求有效调控 O 中间体与底物相互作用的策略成为提升催化性能的关键。在催化研究领域,于活性位点轴向引入配体是一种经典且有效的调控手段[35]。通过合理设计轴向配体,能够对催化剂从电子结构、空间构型和表面性质等多个维度进行精准调节,进而显著改变中间体在活性位点上的吸附模式与脱附动力学,最终实现对催化反应活性和选择性的有效调控。本研究选取 OER/ORR 中性能最优的 $(\text{Rh-O}_4)_3@h\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$ 作为优化对象,探索轴向配体调控策略对催化性能的影响。如图 4(a)所示,通过在该结构中引入轴向配体-Cl,构建了新型催化剂 $\text{Cl}-(\text{Rh-O}_4)_3@h\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$ 。图 4(b)的自由能分析表明,Cl 配体的引入显著改善了催化性能,有效缓和 Rh 位点对 O 中间体的吸附强度,降低了反应能垒,从而显著提升了催化反应的动力学效率。其中 OER 过电位从 0.814 V 降至 0.395 V , ORR 过电位从 0.806 V 降至 0.512 V ,特别是 OER 活性提升尤为显著。在图 4(c~d)中,进一步的 DOS 分析显示,Cl 的 p 轨道与 Rh 的 d 轨道在费米能级附近发生显著杂化,导致 Rh 的 d 轨道能级向费米能级以下迁移。这种轨道变化削弱了 Rh 与吸附氧原子之间的强成键作用,使得吸附强度处于更加适宜的范围,优化了催化反应中的吸附/脱附平衡。

此外,Bader 电荷分析和吸附中间体的 ICOHP 值进一步揭示了电子结构调控对催化性能的深远影响。引入 Cl 配体后,活性位点的 Bader 电荷从 -1.13 e 增加至 -1.28 e ,表明 Cl 配体显著提高了活性位点的电子密度,这种变化削弱了 Rh 对 O 中间体的过强吸附,避免了吸附能过高对脱附步骤的抑制。同时,在图 4(e~f)中,我们探讨了在引入轴向配体前后的 $(\text{Rh-O}_4)_3@h\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$ 结构在吸附 O 中间体后的 COHP 图,其中 ICOHP 值从 -5.98 eV 降低至 -5.52 eV ,表明 Rh 与 O 键结合强度适度减弱。这种结合强度的优化归因于 Cl 配体对成键轨道与反键轨道的重新分布,使得吸附能的降低与中间体脱附的能量需求之间达到理想平衡。结合自由能、电子结构及 Bader 和 ICOHP 的综合分析结果,Cl 配体通过调节 O 吸附行为和电子特性有效提升了催化剂的热力学和动力学性能,为设计高效电催化剂提供了重要的理论依据和优化策略。

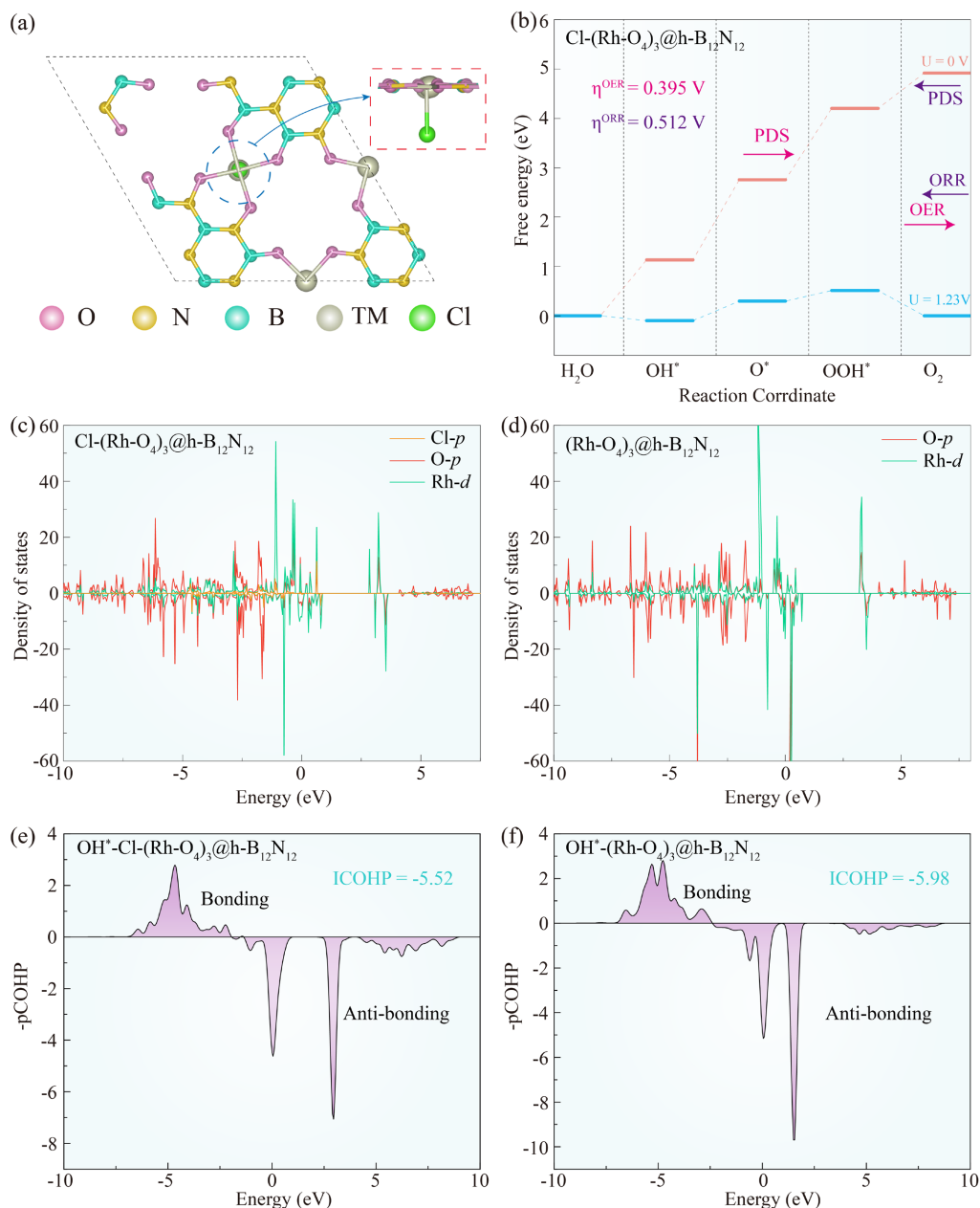


Figure 4. (a) Main view of Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ formed after the introduction of the axial ligand-Cl into the (Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ structure, where the smaller figure is a side view of the localized part around the TM atom, (b) Free energy diagram of Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ under standard conditions, Density of states plots of (c) Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ and (d) (Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂, COHP diagrams for (e) OH*-Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ and (f) OH*-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂

图 4. (a) 在(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 中引入轴向配体-Cl 后形成的 Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 的主视图, 其中小图为 TM 原子周围局域部分的侧视图, (b) 标准条件下 Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 的自由能图, (c) Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 和(d) (Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 的态密度图, (e) OH*-Cl-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 和(f) OH*-(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 的 COHP 图

4. 小结

基于结构的密度泛函理论(DFT)计算, 本研究重点探索了 h-BN(B₁₂N₁₂)基底负载的单原子催化剂在清洁能源领域的应用潜力。结果表明: (Os-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 在 HER 中展现了优异性能($\eta^{\text{HER}} = 0.09 \text{ V}$), 具备替代传统贵金属催化剂的潜力。然而, 该体系在 OER 和 ORR 中的催化性能仍未达到标准催化剂的水平。

为了克服这一瓶颈,本研究对 OER/ORR 性能较优的(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 体系进行了轴向配体-Cl 的修饰。通过电子结构分析发现, Cl 配体的引入显著改变了 Rh 原子在费米能级附近的电子分布, 强化了其 *d* 轨道与 O₄ 配位间的协同作用。这一电子结构的优化有效调节了 Rh 原子与含氧中间体之间的吸附强度, 降低了反应能垒, 显著改善了 OER 性能, 使其理论过电位由初始的 0.814 V 降至 0.395 V, 表现出优异的催化活性。这表明, 轴向配体修饰是一种高效的催化性能调控策略。本研究通过配位工程策略, 成功实现了对 h-BN 基催化剂的选择性性能优化, 不仅验证了(Os-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 在 HER 中的出色表现, 还通过引入轴向 Cl 配体, 显著提升了(Rh-O₄)₃@h-B₁₂N₁₂ 在 OER 中的催化活性。这一创新性研究为设计非贵金属双功能催化剂提供了新的理论视角, 并为利用二维材料实现催化活性位点的精准调控开辟了新路径。

参考文献

- [1] Yan, X., Zhou, Y. and Wang, S. (2024) Nano-High Entropy Materials in Electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article 2413115. <https://doi.org/10.1002/adfm.202413115>
- [2] Lu, S., Ying, J., Liu, T., Wang, Y., Guo, M., Shen, Q., *et al.* (2024) A Novel Thiophene-Linked Metalloporphyrin Conjugated Polymer: A Highly Efficient Trifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting and Oxygen Reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 17676-17687. <https://doi.org/10.1039/d4ta02463j>
- [3] Li, R., Niu, W., Zhao, W., Yu, B., Cai, C., Xu, L., *et al.* (2024) Achievements and Challenges in Surfactants-Assisted Synthesis of MOFs-Derived Transition Metal-Nitrogen-Carbon as a Highly Efficient Electrocatalyst for ORR, OER, and Her. *Small*, **21**, Article 2408227. <https://doi.org/10.1002/sml.202408227>
- [4] Yang, X., Lin, L., Guo, X. and Zhang, S. (2024) Design of Multifunctional Electrocatalysts for ORR/OER/HER/HOR: Janus Makes Difference. *Small*, **20**, Article 2404000. <https://doi.org/10.1002/sml.202404000>
- [5] Gu, T., Shen, J., Sun, Z., Li, F., Zhi, C., Zhu, M., *et al.* (2024) Engineering Non-Precious Trifunctional Cobalt-Based Electrocatalysts for Industrial Water Splitting and Ultra-High-Temperature Flexible Zinc-Air Battery. *Small*, **20**, Article 2308355. <https://doi.org/10.1002/sml.202308355>
- [6] Chen, W., Zhu, X., Wei, W., Chen, H., Dong, T., Wang, R., *et al.* (2023) Neighboring Platinum Atomic Sites Activate Platinum-Cobalt Nanoclusters as High-Performance ORR/OER/HER Electrocatalysts. *Small*, **19**, Article 2304294. <https://doi.org/10.1002/sml.202304294>
- [7] Jiang, D., Wan, G., Halldin Stenlid, J., García-Vargas, C.E., Zhang, J., Sun, C., *et al.* (2023) Dynamic and Reversible Transformations of Subnanometre-Sized Palladium on Ceria for Efficient Methane Removal. *Nature Catalysis*, **6**, 618-627. <https://doi.org/10.1038/s41929-023-00983-8>
- [8] Talib, S.H., Lu, Z., Yu, X., Ahmad, K., Bashir, B., Yang, Z., *et al.* (2021) Theoretical Inspection of M₁/PMA Single-Atom Electrocatalyst: Ultra-High Performance for Water Splitting (HER/OER) and Oxygen Reduction Reactions (OER). *ACS Catalysis*, **11**, 8929-8941. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01294>
- [9] Tamtaji, M., Goddard III, W.A., Hu, Z. and Chen, G. (2025) High-Throughput Screening of Axially Bonded Dual Atom Catalysts for Enhanced Electrocatalytic Reactions: The Effect of Van Der Waals Interaction. *Journal of Materials Science & Technology*, **218**, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.09.009>
- [10] Humayun, M., Israr, M., Khan, A. and Bououdina, M. (2023) State-of-the-Art Single-Atom Catalysts in Electrocatalysis: From Fundamentals to Applications. *Nano Energy*, **113**, Article 108570. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108570>
- [11] Eschrig, H. (1996) The Fundamentals of Density Functional Theory. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-322-97620-8>
- [12] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [13] Hammer, B., Hansen, L.B. and Nørskov, J.K. (1999) Improved Adsorption Energetics within Density-Functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals. *Physical Review B*, **59**, 7413-7421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413>
- [14] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [15] Rangel, T., Caliste, D., Genovese, L. and Torrent, M. (2016) A Wavelet-Based Projector Augmented-Wave (PAW) Method: Reaching Frozen-Core All-Electron Precision with a Systematic, Adaptive and Localized Wavelet Basis Set. *Computer Physics Communications*, **208**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.06.012>
- [16] Wang, V., Xu, N., Liu, J., Tang, G. and Geng, W. (2021) VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-

- Throughput Computing and Analysis Using VASP Code. *Computer Physics Communications*, **267**, Article 108033. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>
- [17] Maintz, S., Deringer, V.L., Tchougréeff, A.L. and Dronskowski, R. (2016) LOBSTER: A Tool to Extract Chemical Bonding from Plane-Wave Based DFT. *Journal of Computational Chemistry*, **37**, 1030-1035. <https://doi.org/10.1002/jcc.24300>
- [18] Falin, A., Cai, Q., Santos, E.J.G., Scullion, D., Qian, D., Zhang, R., *et al.* (2017) Mechanical Properties of Atomically Thin Boron Nitride and the Role of Interlayer Interactions. *Nature Communications*, **8**, Article 15815. <https://doi.org/10.1038/ncomms15815>
- [19] Maity, A., Grenadier, S.J., Li, J., Lin, J.Y. and Jiang, H.X. (2020) High Efficiency Hexagonal Boron Nitride Neutron Detectors with 1 cm² Detection Areas. *Applied Physics Letters*, **116**, Article 142102. <https://doi.org/10.1063/1.5143808>
- [20] Zhang, K., Feng, Y., Wang, F., Yang, Z. and Wang, J. (2017) Two Dimensional Hexagonal Boron Nitride (2D-hBN): Synthesis, Properties and Applications. *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, 11992-12022. <https://doi.org/10.1039/c7tc04300g>
- [21] Roy, S., Zhang, X., Puthirath, A.B., Meiyazhagan, A., Bhattacharyya, S., Rahman, M.M., *et al.* (2021) Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride. *Advanced Materials*, **33**, e2101589. <https://doi.org/10.1002/adma.202101589>
- [22] Zhang, Y., Wang, D., Wei, G., Li, B., Mao, Z., Xu, S., *et al.* (2024) Engineering Spin Polarization of the Surface-Adsorbed Fe Atom by Intercalating a Transition Metal Atom into the MoS₂ Bilayer for Enhanced Nitrogen Reduction. *JACS Au*, **4**, 1509-1520. <https://doi.org/10.1021/jacsau.4c00030>
- [23] Wang, Q., Yu, G., Yang, E. and Chen, W. (2023) Through the Self-Optimization Process to Achieve High OER Activity of SAC Catalysts within the Framework of TMO₃@G and TMO₄@G: A High-Throughput Theoretical Study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **640**, 405-414. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.122>
- [24] Zhang, Y., Zhang, Y., Guo, Z., Fang, Y., Tang, C., Miao, N., *et al.* (2023) Establishing Theoretical Landscapes for Identifying Basal Plane Active Sites in MBene toward Multifunctional HER, OER, and ORR Catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, **652**, 1954-1964. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.006>
- [25] Lu, S., Huynh, H.L., Lou, F., Guo, K. and Yu, Z. (2021) Single Transition Metal Atom Embedded Antimonene Monolayers as Efficient Trifunctional Electrocatalysts for the HER, OER and ORR: A Density Functional Theory Study. *Nanoscale*, **13**, 12885-12895. <https://doi.org/10.1039/d1nr02235k>
- [26] Zhou, Y., Sheng, L., Luo, Q., Zhang, W. and Yang, J. (2021) Improving the Activity of Electrocatalysts toward the Hydrogen Evolution Reaction, the Oxygen Evolution Reaction, and the Oxygen Reduction Reaction via Modification of Metal and Ligand of Conductive Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 11652-11658. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c03452>
- [27] Medford, A.J., Vojvodic, A., Hummelshøj, J.S., Voss, J., Abild-Pedersen, F., Studt, F., *et al.* (2015) From the Sabatier Principle to a Predictive Theory of Transition-Metal Heterogeneous Catalysis. *Journal of Catalysis*, **328**, 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.033>
- [28] Kosar, N., Mahmood, T., *et al.* (2025) Exploration of Hydrogen Evolution Reaction (HER) by Using First Row Transition Metals Doped B₆ Complexes as Support Materials. *Inorganic Chemistry Communications*, **172**, Article ID: 113672. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113672>
- [29] Noerskov, J.K., Bligaard, T., Logadottir, A., Kitchin, J.R., Chen, J.G., Pandalov, S., *et al.* (2005) Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, J23-J26. <https://doi.org/10.1149/1.1856988>
- [30] Fang, C., Wang, X., Zhang, Q., Zhang, X., Shi, C., Xu, J., *et al.* (2023) Coordination Environments Build up and Tune a Superior Synergistic "Genome" toward Novel Trifunctional (TM-N_xO₄-x)@g-C₁₆N₃-H₃: High-Throughput Inspection of Ultra-High Activity for Water Splitting and Oxygen Reduction Reactions. *Nano Research*, **17**, 2337-2351. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6057-4>
- [31] Bak, J., Heo, Y., Yun, T.G. and Chung, S. (2020) Atomic-Level Manipulations in Oxides and Alloys for Electrocatalysis of Oxygen Evolution and Reduction. *ACS Nano*, **14**, 14323-14354. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c06411>
- [32] Shan, P., Bai, X., Jiang, Q., Chen, Y., Lu, S., Song, P., *et al.* (2023) Bilayer MN₄-O-MN₄ by Bridge-Bonded Oxygen Ligands: Machine Learning to Accelerate the Design of Bifunctional Electrocatalysts. *Renewable Energy*, **203**, 445-454. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.059>
- [33] Baran, J.D., Grönbeck, H. and Hellman, A. (2014) Analysis of Porphyrines as Catalysts for Electrochemical Reduction of O₂ and Oxidation of H₂O. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 1320-1326. <https://doi.org/10.1021/ja4060299>
- [34] Beom Cho, S., He, C., Sankarasubramanian, S., Singh Thind, A., Parrondo, J., Hachtel, J.A., *et al.* (2021) Metal-Nitrogen-Carbon Cluster-Decorated Titanium Carbide Is a Durable and Inexpensive Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst. *ChemSusChem*, **14**, 4680-4689. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101341>

-
- [35] Ma, N., Wang, Y., Zhang, Y., Liang, B., Zhao, J. and Fan, J. (2022) First-Principles Screening of Pt Doped Ti₂CNL (N=O, S and Se, L=F, Cl, Br and I) as High-Performance Catalysts for ORR/OER. *Applied Surface Science*, **596**, Article 153574. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153574>