源资科技
Biotech(Shanghai) Ltd.

催化领域案例合集

Catalytic field

Tri-I Biotech (Shanghai), Ltd. www.tri-ibiotech.com 86-21-32504385

目录

光催化 1

电催化 28

石化催化之工业有机催化反应 153

石化催化之环保催化过程 161

石化催化之碳一化学研究 198

石化催化之油气勘探 210

MedeA 在催化领域之光催化中的应用

N 掺杂锐钛矿 TiO_2 光学性质的第一性原理研究

1. 研究背景

众所周知，半导体材料二氧化钛（TiO_2）是一类非常重要的光催化剂，并且其带隙大小对光学性质和光催化活性的影响非常大。锐钛矿 TiO_2 的带隙宽度为 3.20 eV，其价带电子激发到导带需要 290-400 nm 的紫外线照射，相当于只利用了 3-5%的太阳能可见光（400-800 nm）。因此，充分利用光能来提高材料在可见光区间的光响应效应正是光催化材料面临的挑战。目前来说，优化制备工艺和改进材料结构是两种较为可行的方法。在本案例中，作者通过 N 元素掺杂的方法对 TiO_2 材料的结构做了改进，利用密度泛函理论系统地计算了 N 掺杂锐钛矿 TiO_2 材料的光学性质，揭示了 N 掺杂能够有效地增强 TiO_2 材料对可见光吸收的根本原因。

2. 几何结构

本案例中，作者通过 **MedeA** 的 **Supercell builder** 构建了 TiO_2 超晶胞模型；通过 **Substitutions Search** 和 **Find Empty Space** 功能构建了多种不同浓度 N 掺杂 TiO_2 模型（图 1）。其中图 1 展示了八种不同浓度 N 原子掺杂到 TiO_2 中的模型，经过 **MedeA-VASP** 模块计算，得到其中(a)-(d)为稳定结构，(e)-(h)为亚稳定结构。

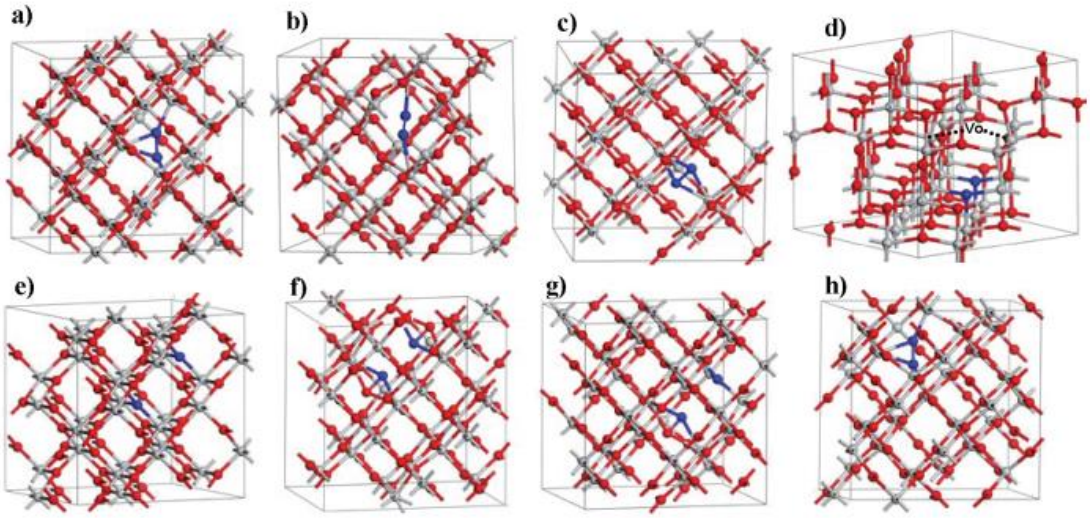
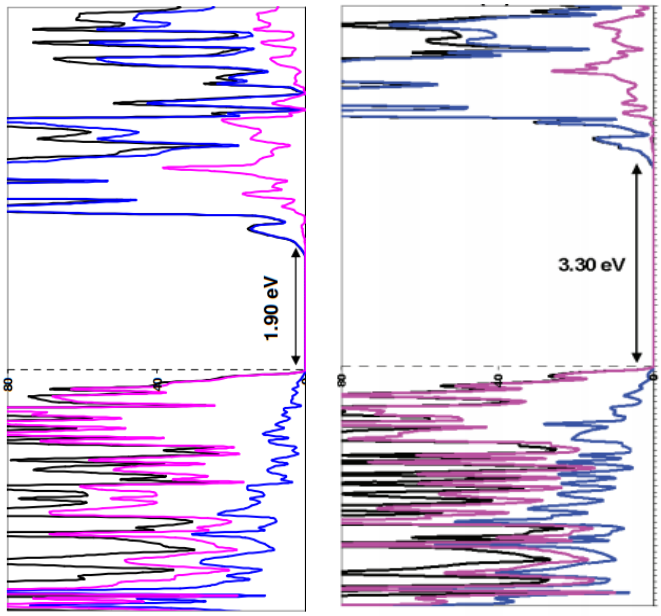


图 1 N-TiO_2 的（2√2×2√2×1）超晶胞模型（x=0.625; N 掺杂量为 2%）；（a-d）为最稳定结构；（e-h）为亚稳定结构；(a,e) $TiO_{(2-2x)}N_{2x}$, (b,f) TiO_2N_{2x}, (c,g) $TiO_{(2-x)}N_{2x}$，以及(d,h) $TiO_{(2-3x)}N_{2x}$

3. 电子结构分析

接着，作者又通过 **MedeA-VASP** 计算模块，采用了普通 PBE 泛函和 HSE06 杂化泛函对非掺杂 TiO_2 体系，N 掺杂 TiO_2 体系做了电子态密度 DOS 计算。



(a) **(b)**

图 2 锐钛矿 TiO_2 态密度（a）采用 PBE 泛函；（b）采用 HSE06 泛函。

实验中测得锐钛矿 TiO_2 的带隙宽度为 3.20 eV，采用 PBE 泛函计算得到的带隙宽度与实验值对比，被低估了 1.30 eV，仅为 1.90 eV，而采用 HSE06 杂化泛函计算时，TiO_2 的带隙宽度为 3.30 eV，仅与实验值误差 0.10 eV（见图 2）。

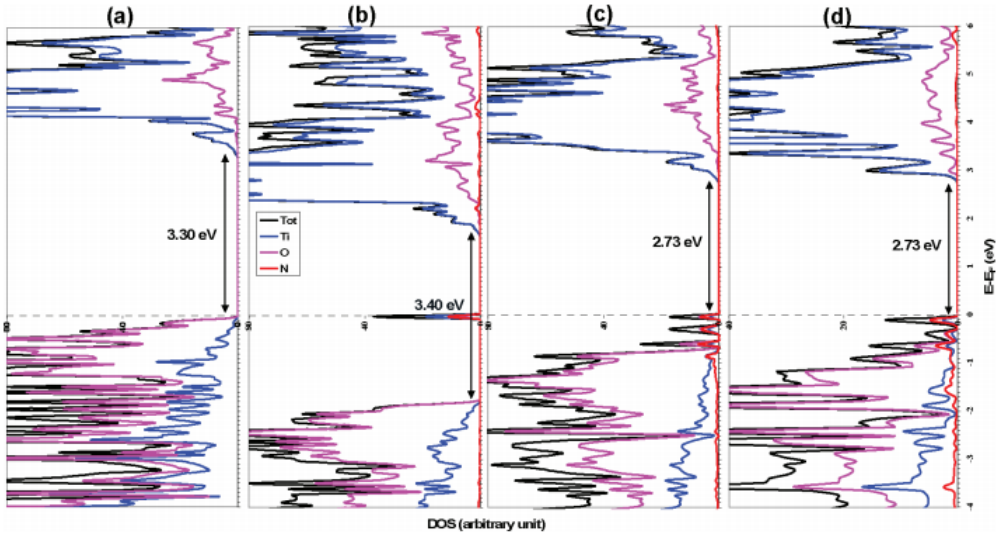


图 3 HSE06 杂化泛函计算的态密度（DOS）（a）锐钛矿 TiO_2（无掺杂）；（b）$TiO_{(2-x)}N_{2x}$ 取代掺杂（x= 0.0625 ；2% N 掺杂）；（c）$TiO_{(2-3x)}N_{2x}$ 取代掺杂（x= 0.0625 ；2% N 掺杂量，同时含 1% O 空穴）；（d） $TiO_{(2-3x)}N_{2x}$ 取代掺杂（x= 0.125，4% N 掺杂量且含 2% O 空穴）。

图 3 为非掺杂和 N 掺杂结构经过 HSE06 泛函计算得到的态密度图。由图 3（a）可知，

无掺杂 TiO_2 材料的价带（VB）主要由 O-2p 轨道来贡献，而导带（CB）主要由 Ti-3d 轨道贡献。当掺杂 N 之后，由图 3（b-d）中能明显看到，导带（CB）向价带（VB）有明显偏移。在图 3（b）中，导带和价带之间出现了间隙态，由 N-2p 和 Ti-3d 轨道共同贡献，说明在此结构中 N 与 Ti 之间具有强烈的相互作用。而图 3（b）对应的几何结构为图 1（c），其中 N-N 距离仅为 1.13 Å，N-Ti 距离也只有 2.07 Å，N-N 和 N-Ti 之间确实具有强烈的相互作用。此结构对应的电荷密度见图 4（a），可以看到 p 轨道电子云的空间分布主要集中在两个 N 原子上，d 轨道电子云出现在 2 个 N 邻近位置的 Ti 原子上。由于电子密度重叠程度增强，缩短了 N-N 和 N-Ti 之间的化学键。对于光催化剂，新出现的间隙态为电子从价带跃迁到导带提供了一个平台，电子可以先跃迁到间隙态上，再跃迁到导带，从而增强材料的光催化活性。

对于图 3（c）和图 3（d）的 N-TiO_2 掺杂结构，我们发现价带和导带间的禁带宽度从 3.30 eV 下降到了 2.73 eV，显然更有利于电子跃迁，增强材料的光催化活性，其对应的电荷密度见图 4（b）和（c）。

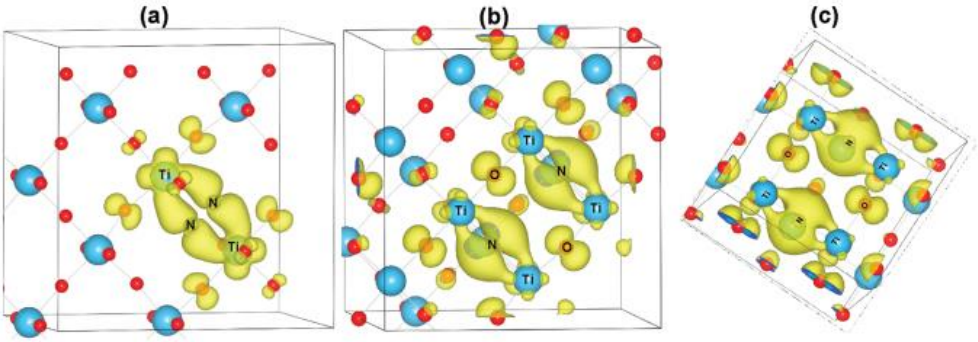


图 4　N 掺杂的电子密度空间分布图 （HSE06 计算）（a）$TiO_{(2-x)}N_{2x}$（x= 0.0625 ；2% N 掺杂量）；（b）$TiO_{(2-3x)}N_{2x}$（x= 0.625 ；2% N 掺杂量，同时含 1% O 空穴）；（c）$TiO_{(2-3x)}N_{2x}$ 取代掺杂（x= 0.125，4% N 掺杂量且含 2% O 空穴）

4. 光学性质

本案例中，作者通过 **MedeA-VASP** 计算了非掺杂锐钛矿二氧化钛对 UV-vis 紫外可见光的光响应性能。通过 **MedeA-Phonon** 计算了 TiO_2 材料的声子能量，并由介电函数的虚部对应声子能量的变化预测出了较好的光吸收模式。从图 5 中可以看到，垂直于 C 轴偏振模式的可见光吸收边缘对应的声子能量更低，因此在可见光范围内，垂直于 C 轴偏振模式更有利于对可见光的吸收，这与实验的结果也相一致。

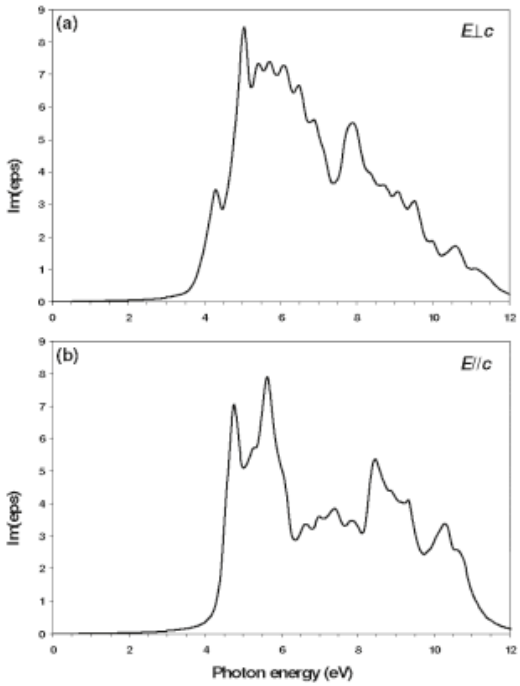


图 5 无掺杂锐钛矿二氧化钛的介电函数（与频率相关的虚部）（HSE06 泛函计算，入射光的声子能量为变量）。（a）为 E 垂直于 C 轴的偏振矢量；（b）为 E 平行于 C 轴的偏振矢量

另外，作者还进一步计算了 N-TiO_2 材料的介电函数与可见光波长的对应关系，见图 6。

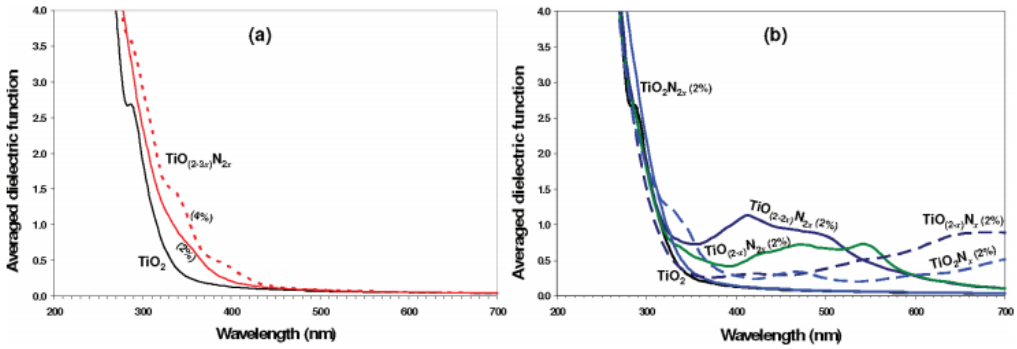


图 6 紫外-可见光响应谱图 （HSE06 计算）。（a）$TiO_{(2-3x)}N_{2x}$ 掺杂结构 x= 0.0625；2% N 掺杂量；1% O 空穴（红色实线）； x= 0.125 or 4% N 掺杂量和 2% O 空穴（红色虚线）。（b）$TiO_{(2-2x)}N_{2x}$、TiO_2N_{2x} 以及 $TiO_{(2-x)}N_{2x}$（x= 0.0625，2% N 掺杂量）（实线）；$TiO_{(2-x)}N_x$ 、TiO_2Nx（x= 0.0625，2% N 掺杂量）（虚线）；

由图 6（a）可知，N 掺杂后，TiO_2 材料对可见光波长的响应区间红移了 80 nm，当掺杂量更大的时候（4%，红色虚线），红移的效果更强，这与实验结果相一致，也与 DOS 分析相吻合，即 VB 的顶部位置，由于掺杂 N-2p 轨道的占据，导致了更强的非局域效果，从而大大提高了光响应性能（见图 3（c-d））。在图 6（b）中也可以看到，由于强烈的 N-N 键结合，也导致了相关结构的光吸收谱图上在 300-600 nm 区域出现非常局域的吸收峰，比如 $TiO_{(2-x)}N_{2x}$ 结构，也与 DOS 上出现的局域态密度密切相关（见图 3（b））。

5. 结论与展望

本案例中，作者构建了 TiO_2 材料取代掺杂 N 原子和间隙掺杂 N 原子的多种掺杂模型，并采用第一性原理 HSE06 高精度杂化泛函系统地计算了 N 掺杂锐钛矿 TiO_2 材料的几何结构、电子结构和光学性质，揭示了 N 掺杂能够有效地增强 TiO_2 材料对可见光吸收的根本原因。因此，本案例的研究对于光催化材料的设计和发展具有非常实际的指导意义。

参考文献：（对应标准案例-8）

M. Harb, P. Sautet, and P. Raybaud. Origin of the Enhanced Visible-Light Absorption in N-Doped Bulk Anatase TiO_2 from First-Principles Calculations, The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115, 19394-19404

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-VASP**
- **MedeA -Phonon**

MedeA 在催化领域之光催化中的应用

氮空位诱导磷酸银与氮化钨间的界面电荷转移以促进催化剂对β-内酰胺类抗生素的去除

关键词：电荷转移，氮空位，光催化，磷酸银，氮化钨

1.案例背景

抗生素作为可灭活或杀死人类和牲畜病原体的最重要药物之一，而被广泛使用，但抗生素的污染也严重威胁着人类健康。因此开发出高效降解或去除该类药物的策略至关重要。光催化能利用太阳能分解污染物，是一种绿色高效的环境污染处理技术。在光催化中，磷酸银（Ag_3PO_4）作为一种典型的可见光响应半导体光催化剂，富氮的氮化钨（如 W_2N_3 和 W_3N_4）由于 N 原子可以调节 W 原子的电子结构，也是催化反应的理想材料，两种材料都因其高光催化氧化能力而备受关注。为了得到具有更强光催化能力的催化剂，作者合成了含 N 空位的 Ag_3PO_4@W_2N_3 -NV 异质结材料，并通过第一性原理，研究了复合材料界面处电子转移情况，最后解释了反应机理。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 Ag_3PO_4 和 W_2N_3 的结构，随后采用 **Surfaces Builder** 对 Ag_3PO_4 材料进行切面得到 Ag_3PO_4（100）、Ag_3PO_4（110）、Ag_3PO_4（111）表面模型；然后使用 **Supercell Builders** 扩胞；**Interface Builder** 创建了 Ag_3PO_4（100）@ W_2N_3-NV 异质结模型。采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 方法对各结构进行优化，范德华作用力考虑了 DFT+D3，截断能选取 400 eV，K 点选取 0.5 per Angstrom 的 K 点间距；计算

了不同 Ag_3PO_4 面的表面能；并分析了 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 异质结界面的电子结构，最后分析了催化反应机理。

3.结果与讨论

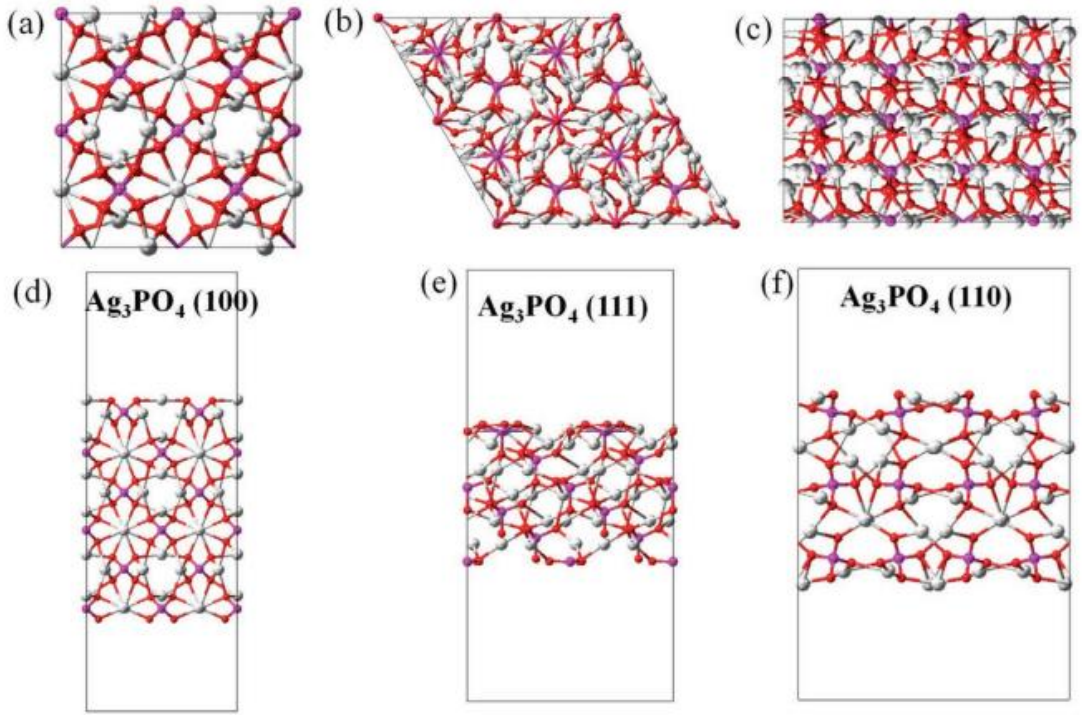


图 1（a）、（d）Ag_3PO_4（100）表面；（b）、（e）Ag_3PO_4（111）表面；（c）、（f）Ag_3PO_4（110）表面俯视及侧视图

Ag_3PO_4 surfaces	Supercell parameters			E_{slab} [eV]	E_{bulk} [eV]	Surface energy [J m^{-2}]
	a [Å]	*b* [Å]	Gama [°]			
(100)	12.02872	12.02872	90	−999.694537	−41.809788	0.207
(111)	17.01118	17.01118	120	−997.303845		0.522
(110)	12.02872	17.01118	90	−987.090243		0.240

表 1 Ag_3PO_4（100）、Ag_3PO_4（111）、Ag_3PO_4（110）表面的晶格参数和表面能

作者首先通过计算模拟研究了 Ag_3PO_4表面性质。利用 **MedeA** 软件中 **InfoMaticA** 搜索了 Ag_3PO_4 结构，通过 **SuperCell Builders** 创建了超胞结构，然后采用 **Surfaces Builder** 分别创建了 Ag_3PO_4（100）、Ag_3PO_4（111）、Ag_3PO_4（110）三种表面模型；**MedeA-VASP** 计算了三种不同表面的表面能，表面能结果见表 1。结果表明（100）、（111）、（110）的表面能分别为 0.207、0.522、0.240 J

m^{-2}，其中（111）面的表面能最大，远高于（100）和（110）面，拥有较高表面能的晶面具有高反应活性，因此具有更多暴露的高反应活性晶面的 Ag_3PO_4@W_2N_3 -NV 复合材料会具有更高的光催化性能，将有利于有机污染物分子的降解。但计算各表面的能量后发现(100)面的能量最低，最稳定，所以 Ag_3PO_4（100）被使用于构建 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV，以及之后的计算。

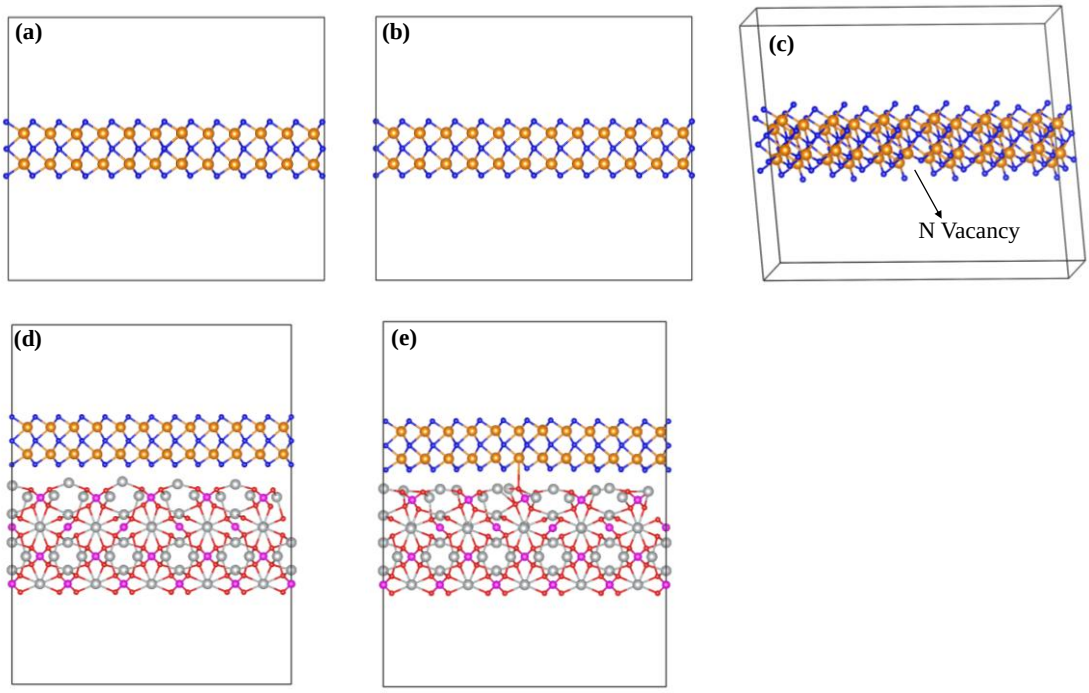


图 2 W_2N_3 (a)和 W_2N_3-NV (b: 侧视图; c: 旋转视图), Ag_3PO_4@W_2N_3 (d) 和 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 复合物 (e)的结构模型.

随后作者通过熔融盐辅助退火策略制备出一种含有氮空位的二维过渡金属氮化物 W_2N_3-NV，与 Ag_3PO_4 复合并进行表征，得到了一种新型的 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 复合光催化剂，具有很高的光催化活性，对青霉素（PNL）和阿莫西林（AMX）的降解速率是 Ag_3PO_4 单体的 77.7 倍和 42.9 倍。为了探究 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 高效光催化的原因。作者采用 MedeA Environment 构建了 W_2N_3 模型。因为在最开始的计算中 Ag_3PO_4(100)晶面已被证明是众多晶面中最稳定的一个，所以

Ag_3PO_4(100)被选用去构造异质结。作者使用 **Interface Builder** 构造了 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 异质结模型（图 2）；**MedeA-VASP** 计算了异质结以及单独 Ag_3PO_4 和 W_2N_3 结构的平面平均静电势和功函数，计算结果如图 3 所示。计算结果显示，Ag_3PO_4 和 W_2N_3-NV 两材料形成异质结后，表面形成新的 W-O 键，成为电子转移通道，Ag_3PO_4 和 W_2N_3-NV 的功函数分别为 4.344 和 6.894 eV, Ag_3PO_4 的费米能级高于 W_2N_3-NV 的费米能级，两材料结合后，为了平衡费米能之间的电势差，电子将由 Ag_3PO_4 转移到 W_2N_3-NV 上。费米能级接近平衡时，Ag_3PO_4 表面附近的能带形成势垒，防止了电子的回流。当材料暴露于光照下时，为了保证复合材料费米能级的统一 Ag_3PO_4 的电子将继续由其导带转移到 W_2N_3-NV，实现了电子的持续传输，同时抑制了光生载流子的再复合(如图 4 所示)。

此外，作者还计算了 Ag_3PO_4（100）@W_2N_3-NV 复合材料的平面平均自洽静电势作为 z 方向上的函数，结果如图 3c 所示。可以观察到，经过结构优化后，Ag_3PO_4（100）上面两层原子被重新排列。W_2N_3-NV 中 N 空位正下方属于 Ag_3PO_4（100）的 O 原子明显向上移动，W 和 O 之间形成了一个新的化学键，该化学键的形成可为界面间的电子转移提供新的通道。如图 3c 所示，尽管 Ag_3PO_4（100）上层原子有所移动，但也可以清楚地观察到 Ag_3PO_4（100）静电势整体随晶格呈现周期性变化。并且在 Ag_3PO_4（100）和 W_2N_3-NV 的界面处出现了一个巨大的内建势阱，这可以显著促进界面之间电子的转移。

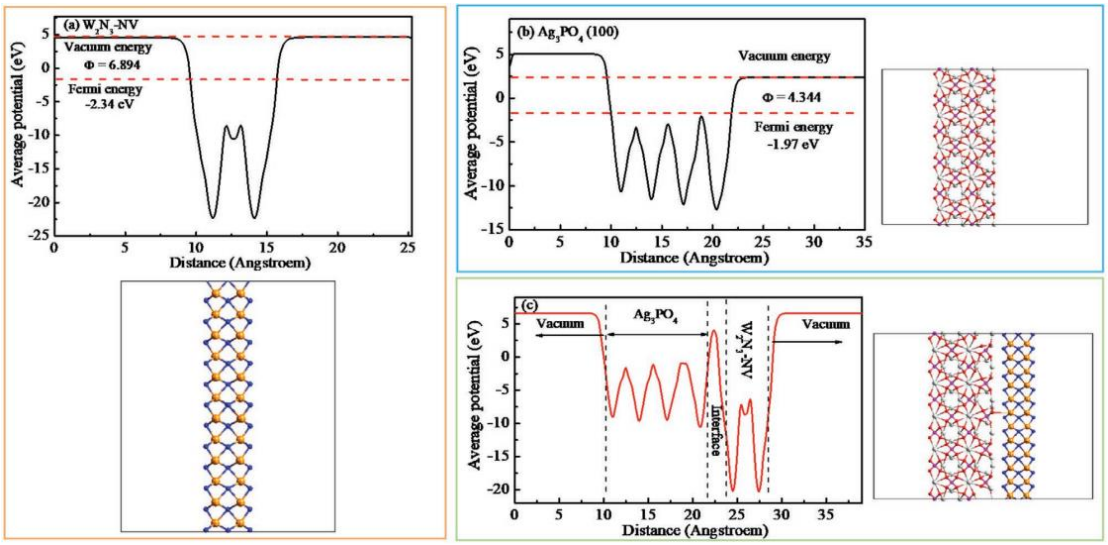


图 3 W_2N_3 、Ag_3PO_4 、Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 的平面平均静电势和功函数

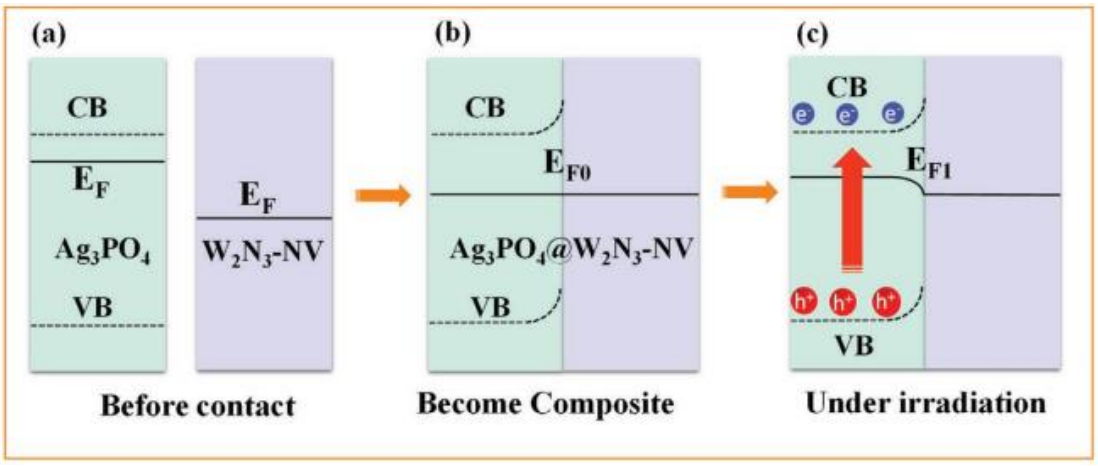


图 4 W_2N_3 、Ag_3PO_4 、Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 的带边位置示意图，(a)复合前；（b）黑暗中的 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV；（c）光照下的 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV

为了进一步探索 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 复合材料界面处的电荷转移和分离，作者采用 **MedeA-VASP** 计算了复合异质结构的电荷密度差，结果如图 5 所示。在 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 复合材料界面处 Ag_3PO_4 失电子，W_2N_3-NV 得电子。计算了复合材料的最高占据轨道（HOEB）和最低未占据轨道（LUEB），HOEB 集中在 Ag_3PO_4 上，LUEB 在上 W_2N_3-NV，这证明了当 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 复合材料在接受光照后，Ag_3PO_4 上的电子将持续转移至 W_2N_3-NV，从而增强光催化作用。

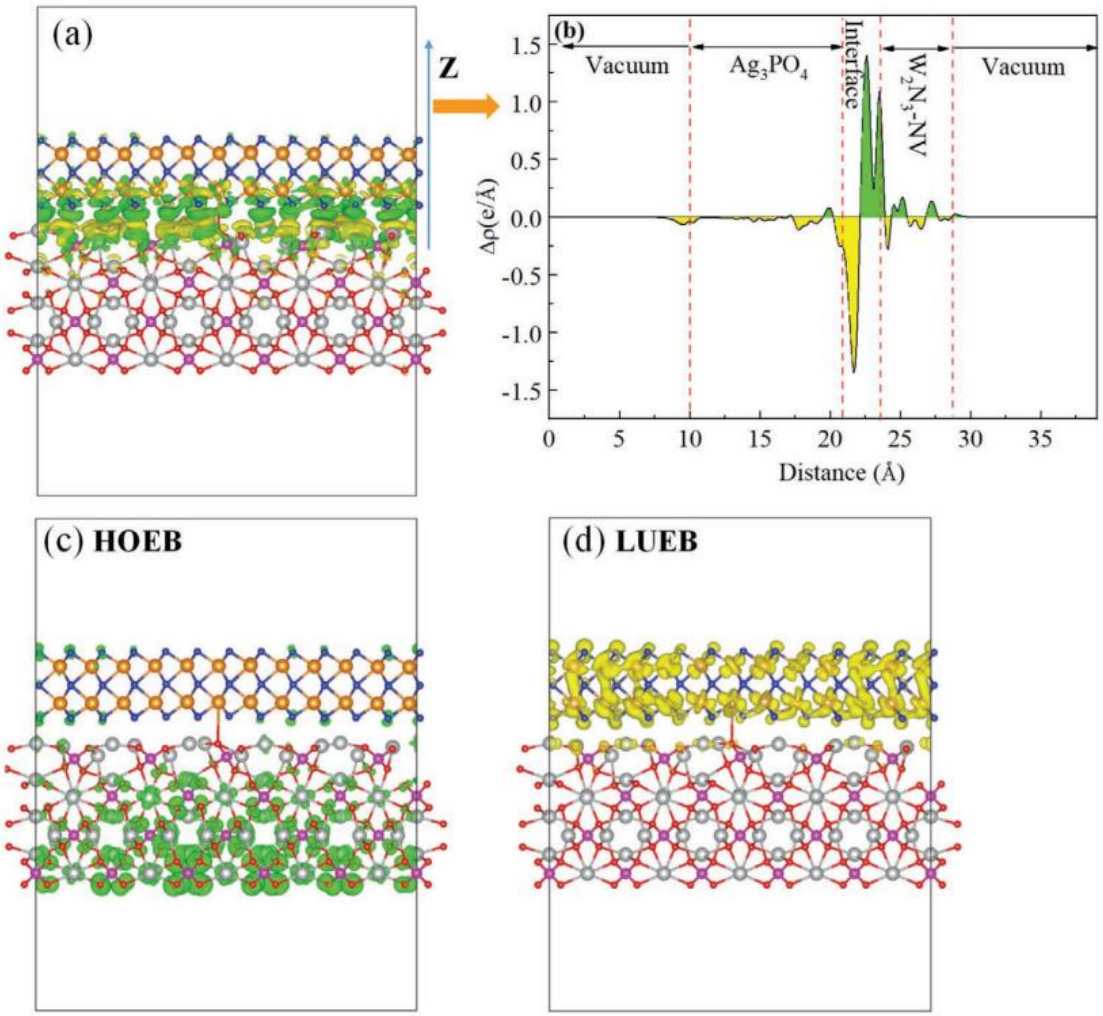


图 4（a）Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 复合材料的差分电荷密度（绿色和黄色区域分别表示电荷累积和耗尽）。（b）复合材料平面平均电子密度差。能带电荷密度分布，（c）最高占据轨道（HOEB）和（d）最低未占据轨道（.LUEB）。绿色和黄色表示有电子占据和无电子占据的电荷密度分布。

4.总结与展望

本案例中，作者通过实验方法制备并表征，得到了含 N 缺陷 W_2N_3-NV 与 Ag_3PO_4 结合为 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 的异质结复合材料，随后采用第一性原理分析了 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 异质结界面处的电子性质，证明了 Ag_3PO_4@W_2N_3-NV 能有效进行电子转移并抑制载流子的再复合，具有很强的光催化效果。本案例的研究具有非常重要的科学意义，为高效多相光催化剂的界面工程提供了一种新的策略。

参考文献：（对应标准案例-81）

Y. Lin, C. Yang, et. al, Interfacial Charge Transfer between Silver Phosphate and W_2N_3 Induced by Nitrogen Vacancies Enhances Removal of β-Lactam Antibiotics, Advanced Functional Materials, 2022, 2108814

- **MedeA Environment**
- **MedeA-VASP**
- **MedeA-Interface Builder**

MedeA 在催化领域之光催化中的应用

通过压电极化打破钙钛矿氧化物光催化剂催化 CO_2 还原的固有活性障碍

关键词：钙钛矿氧化物、二氧化碳还原、压电极化、压电催化、能带工程

1.案例背景

近年来，煤、石油等化石燃料的燃烧导致大气二氧化碳浓度上升，进而导致了温室效应和自然灾害，威胁着人类和环境。为降低大气中 CO_2 的含量，已经开发了各种技术，如光催化、电催化、生物转化和光热催化，用于将 CO_2 转化为 CH_4，CO 和其他高价值产品。光催化由于其可在环境温度下操作、较低的压力和较低的能耗脱颖而出。在众多的光催化剂材料中，钙钛矿氧化物（通式：$A_xB_yO_z$）因其高度稳定而被认为是有前途的半导体光催化剂。然而，大多数宽光吸收钙钛矿氧化物的导带最小值（CBM）不在还原 CO_2 的热力学可行性范围内，只有一些紫外活化的钙钛矿氧化物具有比 CO 的还原电势更负的电势，但却因为较宽的带隙而不利于 CO_2 还原。为解决这一问题，本案例作者利用机械应力打破了钙钛矿氧化物固有氧化还原电势的限制，用于催化 CO_2 还原。在机械振动能量的存在下，$BiFeO_3$（BFO）上建立内置电场，能带发生倾斜，正电荷和负电荷向反方向的迁移。电荷的有效分离促进了催化 CO_2 还原。基于密度泛函理论（DFT）计算，进一步证实了在机械振动应力下 BFO 中能带结构的调节和压电极化的存在。压电产生的载流子的分离有利于活化 CO_2，并降低催化 CO_2 还原过程的反应势垒，促进 CO_2 转化。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索了 $BiFeO_3$ 晶胞。使用 **Surface Builder** 切面得到 $BiFeO_3$（012）表面；随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 对结构进行优化和电子性质计算，截断能选取 450 eV，K 点基矢选取 3×3×1，最后计算了 CO_2 在 $BiFeO_3$（012）表面的反应吉布斯自由能，分析了析出产物的选择性。

3.结果与讨论

3.1 实验部分：

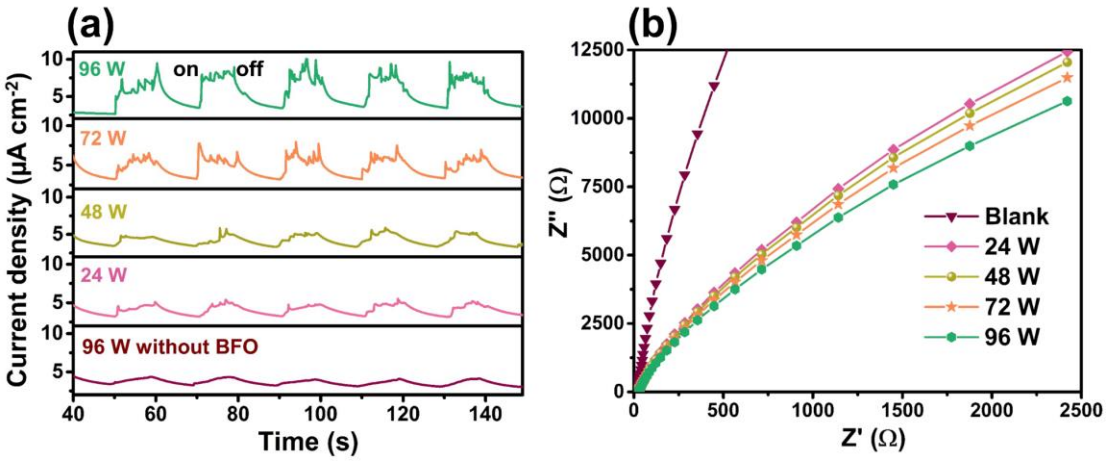


图 1（a）不同超声功率下 BFO 的瞬态压电电流响应和（b）电化学阻抗谱。

作者通过水热法合成了 BFO 薄片，并经过实验检测验证了 BFO 的成功合成。随后对 BFO 进行了瞬态压电电流响应实验（图 1a），BFO 的压电电流密度随着机械功率的增加而提高，表明机械能越强，载流子分离越有效，BFO 表面的压电电子越多。电化学阻抗谱（EIS）进一步测试 BFO 中的电荷传输行为，在实验的所有功率中，96W 超声功率的曲线弧径最小（图 1b）。较低的电荷传输电阻和较高的电子迁移率会使得曲线弧径更小，这揭示了强的机械力导致 BFO 的更高电荷转移效率。在外部机械振动和光驱动工艺下，检测了 BFO 光催化还原 CO_2 产率，结果发现，96W 超声振动应力是最佳功率（图 2a）这与图

1b 的结果相复合。1 gL^{-1} 为 BFO 的最佳用量（图 2b），持续增加 BFO 的用量会导致材料各部分受到的超声振动不恒定，从而难以分解应力从而降低了压电电荷。为了更深入地了解各组分之间的协同性质，随后进行密度泛函理论（DFT）计算。

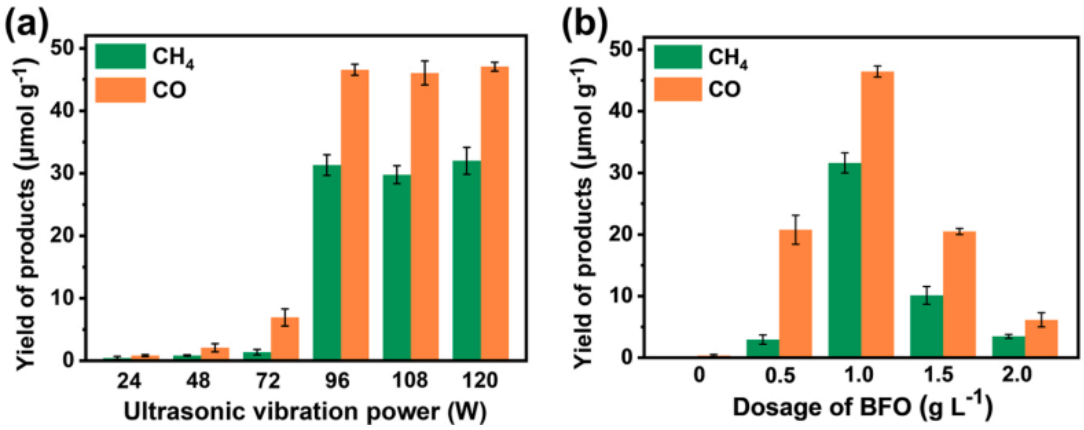


图 2 （a）超声功率和（b）不同剂量 BFO 在 100min 反应内还原产物的产率。

3.2 理论计算部分

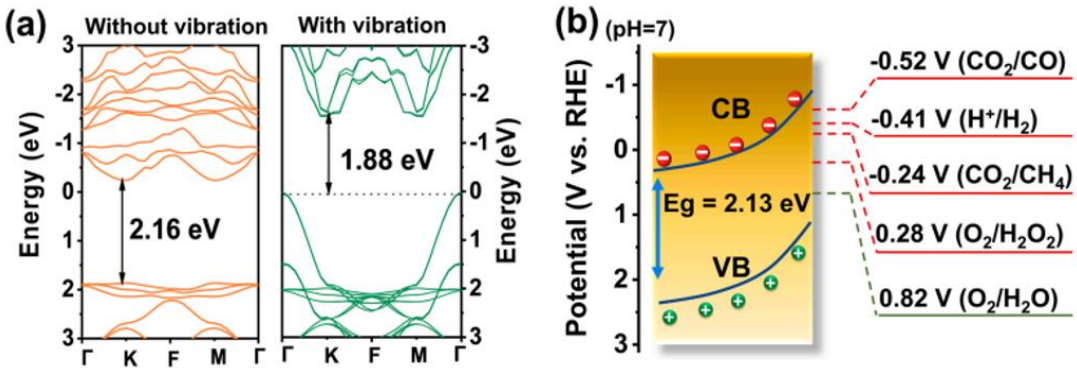


图 3 （a）HSE06 计算了有和无振动 BFO 的能带结构。（b）通过 BFO 中振动应力的压电效应使能带倾斜，以实现氧化还原反应。

为深入了解压变前后 BFO 的电子结构，作者通过 MedeA-VASP 对其进行了 DFT 计算分析。首先计算了有无振动的 BFO 的能带，如图 3a 所示，在施加外部应力后 BFO 的带隙值由 2.16eV 降低至 1.88eV，导带（CB）和价带（VB）均发生偏移。这种通过振动应力导致的能带的偏移和带隙的减小有助于增强压电催化还原 CO_2 为 CO 和 CH_4（图 3b）。此外，从图 3a 的能带图中也可看出，

随着振动，能带曲线占据的宽度变宽，表明电子离域程度更大，导电性更好。在吸附 CO_2 后计算了电子局域函数（ELF），结果显示有振动的 BFO 上的 CO_2 的电子云颜色更深，与 CO_2 结合能力更强（图 4a）。结合差分电荷密度（图 4c）可以看出，吸附振动的 BFO 上的 CO_2 积累电子更多，CO_2 键角由 180°变为 134.2°，这证明 CO_2 被有效活化。而无振动的 BFO 上的 CO_2 键角几乎无变化。随后研究了 BFO 上 Fe 和 Bi 活性位点，CO_2 吸附在 Fe 上时吸附能更大（图 4b），证明 Fe 为 BFO 上的最佳反应位点。为研究 BFO 上 CO_2 还原路径，计算了各反应中间体的吉布斯自由能，如图 4d 所示。观察发现，CO_2 还原的限速步骤为*CO_2 到*COOH，有振动的 BFO 将势垒由 0.95eV 降低至 0.83eV。与之类似的，*CH_3OH 到*CH_2 步骤中，振动的 BFO 势垒更低，这说明外部应力增强了 BFO 催化 CO_2 还原为 CH_4 的性能。但是在有无振动的情况下*CO 到*+CO 的势垒都低于*CO 到*CHO，这也解释了图 2 中 CO 产物更多的原因。

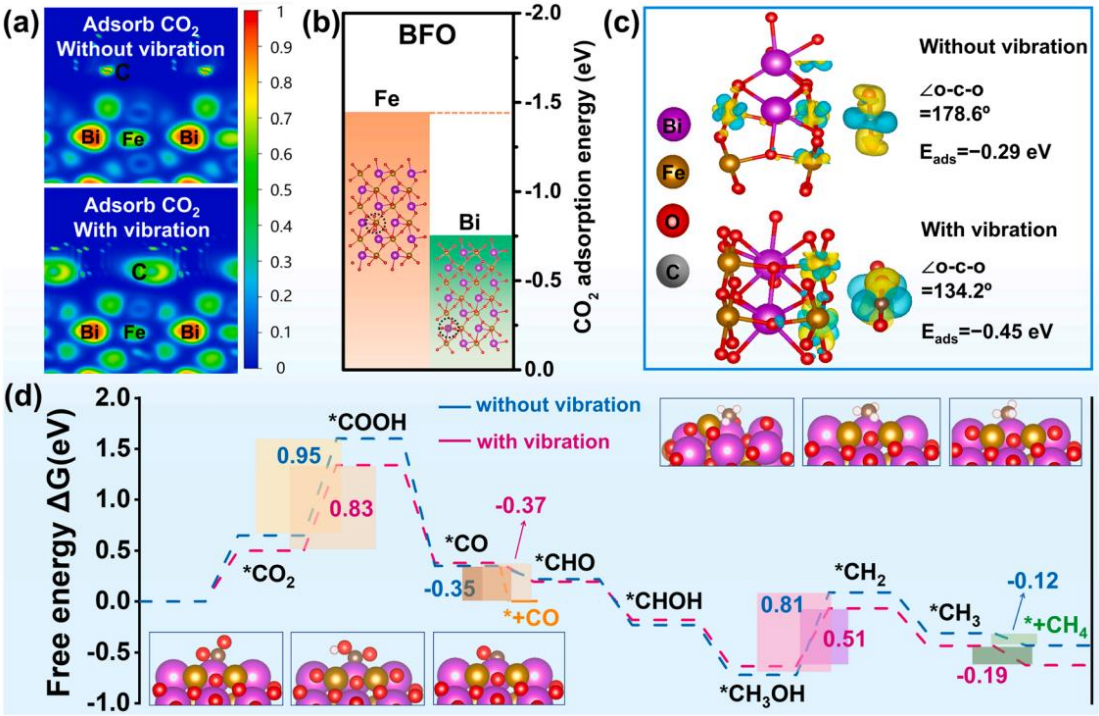


图 4（a）有振动和无振动吸附的 BFO 的 ELF。（b）振动条件下 BFO 对 Fe 和 Bi 上的 CO_2 吸附能。（c）有振动和无振动时 BFO 和吸附的 CO 之间的接触界面处的差分电荷密度

（电子积累和耗尽分别用青色和黄色凝聚体标记）。紫色、黄色、红色、灰色和白色球体分别指 Bi、Fe、O、C 和 H 原子。

4.总结与展望

本案例中，作者通过水热法合成了 BFO 薄片，通过压电极化增强了 BFO 非活性 CO_2 光还原能力。BFO 的能带倾斜使其还原电位达到 CO_2 还原的电位，并通过引入振动能建立用于 CO_2 吸附和活化的压电场，诱导催化还原 CO_2。此项研究首次通过钙钛矿氧化物的压电效应，通过添加可用的机械能，增强了 CO_2 催化转化为基本化学燃料，为能带结构工程提供了新的见解，促进了环境净化和碳的可循环利用的研究。

参考文献：（对应标准案例-109）

J. He, X. Wang, et. al. Breaking the intrinsic activity barriers of perovskite oxides photocatalysts for catalytic CO_2 reduction via piezoelectric polarization, Applied Catalysis B: Environmental 317 (2022) 121747

使用模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP

MedeA 在催化领域之光催化中的应用

掺杂空位协同影响 Ag_2O 颗粒光催化抗生素降解研究

关键词：抗生素降解、环丙沙星、光催化、Ag_2O、DFT

1.案例背景

随着现代分析技术的发展和人们环境安全意识的增强，抗生素等新兴有机污染物在自然水环境中的出现已引起广泛关注。环丙沙星（CIP）就是抗生素污染物的其中之一。人类长期饮用被 CIP 污染的水源，会出现腹痛、腹泻、头痛、头晕等不良反应。因此为了降低此类抗生素在环境中的浓度，科研人员利用光催化技术对 CIP 进行降解。寻找高效的光降解催化剂成了此类研究的重中之重。为了在光催化中利用更多的光辐射，小带隙半导体是研究的重点，Ag_2O 即为此类材料，其带隙为 1.2-1.4eV。但因 Ag_2O 纳米颗粒的光稳定性较差，需要通过改性调节 Ag_2O 的电荷转移，来转移或减少此类问题。本案例作者通过水热法制备了 Ni 掺杂的 Ag_2O 纳米颗粒，并且材料中含有一定量的 O 空位。Ni 掺杂和 O 空位的协同效应改善了 Ag_2O 费米能级附近的能带结构，增强了电荷分离效率，促进了 CIP 的降解。最后作者使用 DFT 计算验证了实验观点，并推测了可能的降解机理。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索了 Ag_2O 晶胞。使用 Supercell Builder 扩胞得到 Ag_2O-2×2×2 超胞；而后分别使用 **Substitutional search** 和 **Find empty space** 创建了 Ni 取代 Ag 掺杂和 Ni 空位掺杂的 Ag_2O 超胞，并在结构中引入了一定的氧空位。随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 对结构进行优化和电子性

质计算，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 4×4×4，最后计算结合实验推测了光催化降解的机理。

3.结果与讨论

3.1 实验部分：

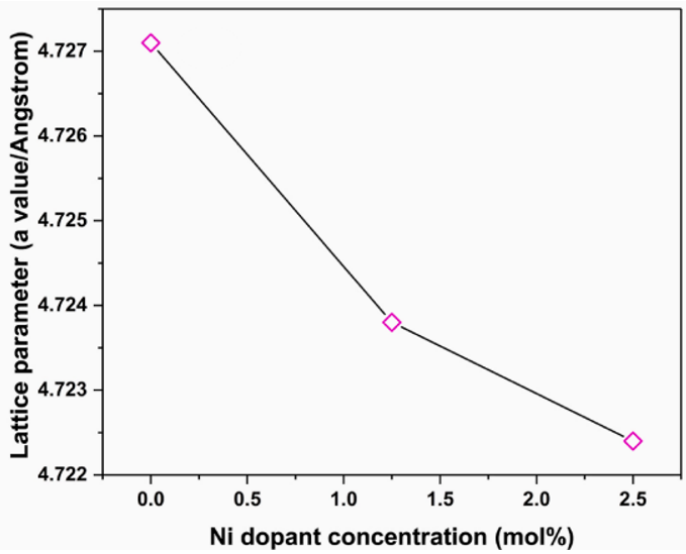


图 1 Ag_2O 纳米颗粒的晶格随着 Ni 掺杂剂摩尔百分比的增加变化图。

作者通过水热法合成了 Ag_2O 纳米颗粒，并用 Ni 进行掺杂，得到了不同 Ni 掺杂剂比例的 Ag_2O，并按照 1.25、2.5、5 摩尔百分比命名为 N1、N2、N3，纯 Ag_2O 为 N0。通过 X 射线衍射（XRD），投射电子显微镜（TEM），X 射线电子能谱（XPS）等验证了材料的成功合成，但在 N3 中发现了新产生的 NiO 相，所以在之后并未对 N3 进行更多的研究。随后分析了 Ni 掺杂 Ag_2O 的晶体结构。Ni^{2+}和 Ag^{+}的有效离子半径分别为 69 p.m.和 115 p.m.，这说明掺杂剂中的 Ni 原子能够占据 Ag_2O 晶胞中的间隙位置或取代 Ag 原子。半径较小的 Ni 原子取代半径较大的 Ag 原子，晶格会发生收缩。Ni 占据较小的间隙位置晶格将会增大。图 1 显示了 Ag_2O 晶格参数随掺杂剂浓度的变化而变化。随着 Ni 掺杂剂

浓度的上升，Ag_2O 的晶格随之收缩。显然掺杂剂中的 Ni 会取代 Ag，在 Ag_2O 中进行掺杂。

而后作者结合 X 射线电子能谱（XPS）分析了材料的能隙信息。如图 2a 所示，曲线线性部分的切线切割 x 轴，表示材料带隙能量值（eV），样品 N0、N1 和 N2 的带隙值分别为 1.53、1.43 和 1.4 eV。带隙随 Ni 掺杂浓度的上升而减小。N2 具有三个样品中最小的带隙（1.4 eV）。图 2b 显示了 N0 和 N2 样品的 VB-XPS 光谱。VB-XPS 的 x 轴截距表示 VB 位置，N0=0.8 eV，N2=0.87 eV。N2 的 VB 位置略微偏移，移动到了比 N0 更正的值。样品 N0 和 N2 的 CB 边缘分别为-0.73 和-0.53eV。N2 样品的 CB 比 N0 样品更负，偏移达到 0.2eV。随后为了更深入地研究氧空位和 Ni 掺杂的协同性质，进行密度泛函理论（DFT）计算。

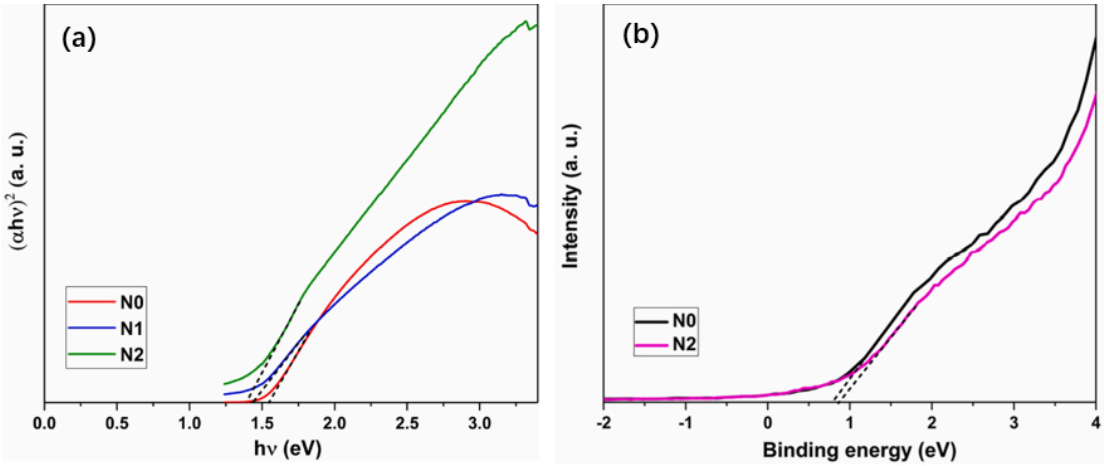


图 2 （a）N0、N1、N2 的 XPS 图（b）N0 和 N2 的 VB-XPS 图

3.2 理论计算部分

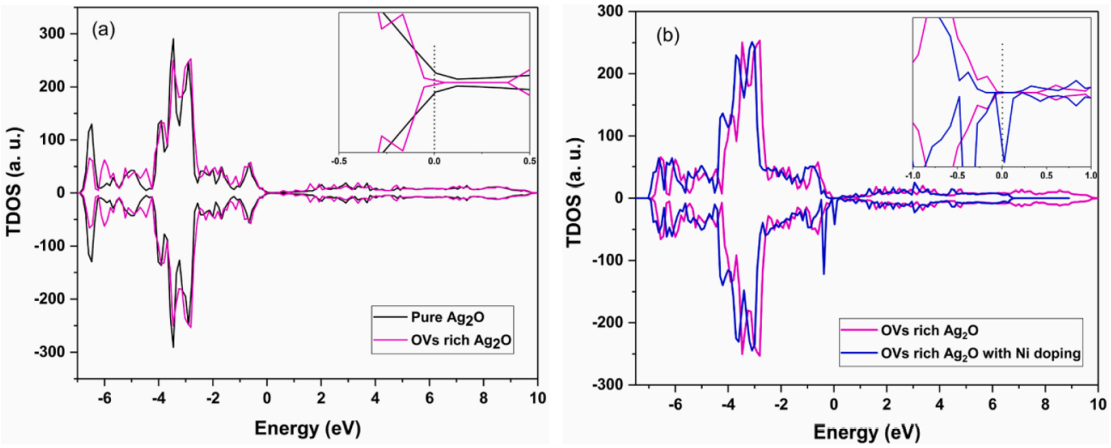


图 3 （a）纯 Ag_2O 和富 O_v 的 Ag_2O 的总态密度（TDOS）的比较。（b）富含 O_v 的 Ag_2O 和 Ni 掺杂 Ag_2O 的总态密度（TDOS）的比较。

为深入了解 O_v 和 Ni 掺杂对 Ag_2O 的影响，作者通过 **MedeA-VASP** 对其进行了 DFT 计算分析。首先计算了 Ni 原子取代 Ag 的位置和占据间隙位置的形成能。Ni 掺杂取代 Ag 体系的形成能为 0.18eV，而间隙掺杂体系的形成能量为 1.09eV。因此，Ag_2O 结构中的 Ni 掺杂取代 Ag 在能量方面明显更有利，并与先前讨论的实验发现一致。

随后作者在 Ag_2O 引入 O_v，并计算了引入 O_v 前后的 Ag_2O 的态密度。图 3a 显示了纯 Ag_2O 和富含 O_v 的 Ag_2O 的总态密度（TDOS）的对比。纯 Ag_2O 的 TDOS 显示其没有带隙，在引入 O_v 后带隙为 0.5eV。这说明 O 空位的引入能改善 Ag_2O 的电子结构，有助于电荷的有效分离。图 3b 展示的是在富含 O_v 的 Ag_2O 中引入 Ni 掺杂前后计算得到的 TDOS 的对比。在 Ni 掺杂之后禁带区域出现新的掺杂能级，从而使得富含 O_v 的 Ag_2O 的 TDOS 显示没带隙值。但是掺杂能级能够作为价带电子跃迁的平台，从而有效加速电荷的转移。并且能观察到富含 O_v 和 Ni 掺杂的 Ag_2O 的 CB 有效区（从 CB 最小值到 CB 最大值）从 9.8eV 转变到 6.7eV，而 VB 从 6.7eV 转变为 6.9eV，与先前的实验发现一致。

3.3 机理推测

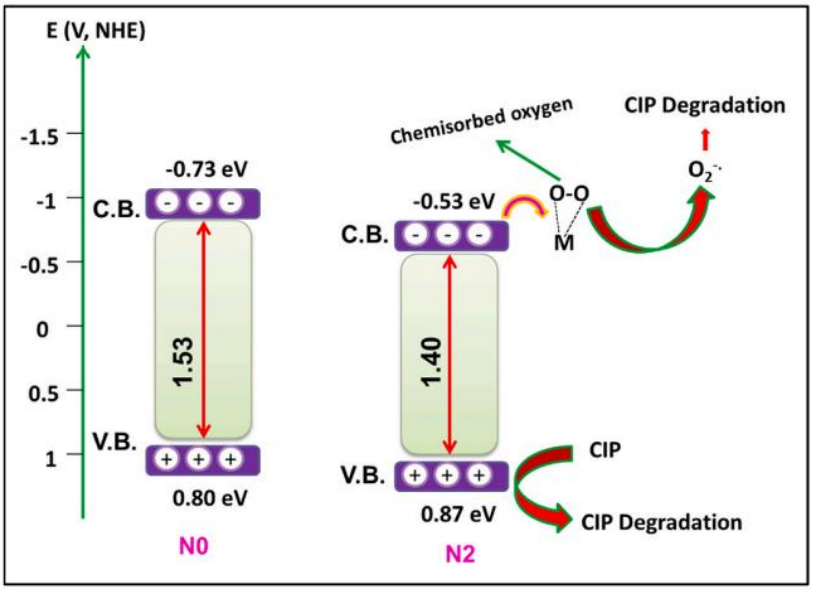


图 4 CIP 光降解机理推测示意图。

图 4 为光催化 CIP 降解机理推测示意图。通过实验和 DFT 模拟得到，O_v 的存在使得 Ag_2O 纳米颗粒的带隙（1.53eV）变宽。O_v-Ag_2O 体系中的 Ni 掺杂将带隙降低到 1.4eV，并且还改变了 VB 和 CB 带位置。在用可见光照射光催化剂时，电子从其 VB 被光激发到 CB。O_vs 可以捕获这种光激发的电子并将其转移到化学吸附的氧中，形成超氧自由基，从而形成其他活性氧物种，将会加速 CIP 的降解。光催化剂的 VB 位置也至关重要。由于 N2 具有比 N0 更正的 VB 位置，所以在 VB 上氧化 CIP 的效果会更加明显。

4.总结与展望

本案例中，作者通过水热法合成了 Ag_2O 纳米颗粒，具有 1.53eV 的带隙。XPS 分析和 DFT 计算表明，引入 O 空位会使 Ag_2O 的带隙增大。掺杂 Ni 会降低纳米颗粒中的 O_v 浓度，同时注入了额外的电子，增加了化学吸附氧的百分比。价带 XPS 分析表明，Ni 掺杂后材料显示出更负的 CB 和更正 VB，DFT 计算也证明了定性相似的结果。Ni 掺杂 Ag_2O 体系表现出更快的 CIP 降解速率。最后推测

了光催化降解 CIP 的机理，为能带结构工程提供了新的见解，为环境净化的研究做出了贡献。

参考文献：（对应标准案例-110）

A. De, I. Sinha. Synergistic effect of Ni doping and oxygen vacancies on the visible light photocatalytic properties of Ag2O nanoparticles, Journal of Physics and Chemistry of Solids 167 (2022) 110733

- MedeA Environment
- MedeA VASP

MedeA 在催化领域之光催化中的应用

Cd 掺杂 $Ag_2O/BiVO_4$ 可见光 Z 型光催化剂用于环丙沙星的高效降解

关键词：抗生素降解、环丙沙星、光催化、Ag_2O、$BiVO_4$、DFT

1.案例背景

掺杂半导体光催化剂可以改变其电子结构并诱导电荷分离，使载流子延迟复合，带隙、价带（VB）或导带（CB）位置也会受到影响。因此，掺杂会影响光催化剂的能带结构、带边位置和吸附行为。通过掺杂能有效地制备具有不同光催化性能的新型光催化剂。为了在光催化中利用更多的光辐射，小带隙半导体是研究的重点，Ag_2O 即为此类材料。但因 Ag_2O 纳米颗粒的光稳定性较差和光腐蚀原因，掺杂 Ag_2O 及与另一种半导体的复合改性可以显著减少这类问题，同时改善催化剂的电荷分离。本案例中作者通过 DFT 计算和实验分析了 Cd 在 Ag_2O 中的掺杂位置。随后通过水热法制备并通过实验表征，得到了 Cd 掺杂 $Ag_2O/BiVO_4$ 材料。最后在可见光下评估了此复合材料光催化降解环丙沙星（CIP）的活性。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 分别搜索了 Ag_2O 晶胞和 $BiVO_4$ 晶胞。使用 **Supercell Builder** 将两晶胞扩胞形成 2×2×2 的超胞；**Surface Builder** 切面得到 Ag_2O 晶胞的（200）面和 $BiVO_4$ 晶胞的（112）面；随后使用 **Random substitutions** 和 **Find empty space** 将 Cd 原子掺杂在 Ag_2O 晶胞中的 Ag 取代位置和间隙位置；随后采用 **MedeA VASP** 模块中的 DFT 方法对各结构进行优化，对 Cd 在 Ag_2O 中的掺杂位置进行了分析，截断能选取 520 eV，K 点基矢选取 2×2×2；同时计算了 H_2O 和 O_2 在 Ag_2O 和 $BiVO_4$ 表面的吸附能并分析了吸附分子的距离和键长，验证了实验。

3.结果与讨论

3.1 实验部分

研究人员通过水热沉淀法了 Cd 掺杂的 Ag_2O 纳米颗粒，通过 XRD（图 a，b）证明了纯 Ag_2O（D0）和 Cd 掺杂的 Ag_2O（D1=0.3 mol%和 D2=0.62 mol%）的成功合成。图 1b 比较了 D1 和 D2 样本的（111）面峰值位置。Cd 掺杂的 Ag_2O 纳米颗粒的（111）峰位置向更高的区域移动，表明晶格收缩。然而，峰移并不均匀。其中 D1 的峰迁移最大。Cd 和 Ag 的有效离子半径分别为 95 和 115pm。只有当较小的 Cd 取代晶格中的 Ag 时，晶格收缩才可能发生。因此，D1 样品的 XRD 图谱显示，Cd 取代 Ag_2O 中的 Ag，而不是掺杂在间隙位置。

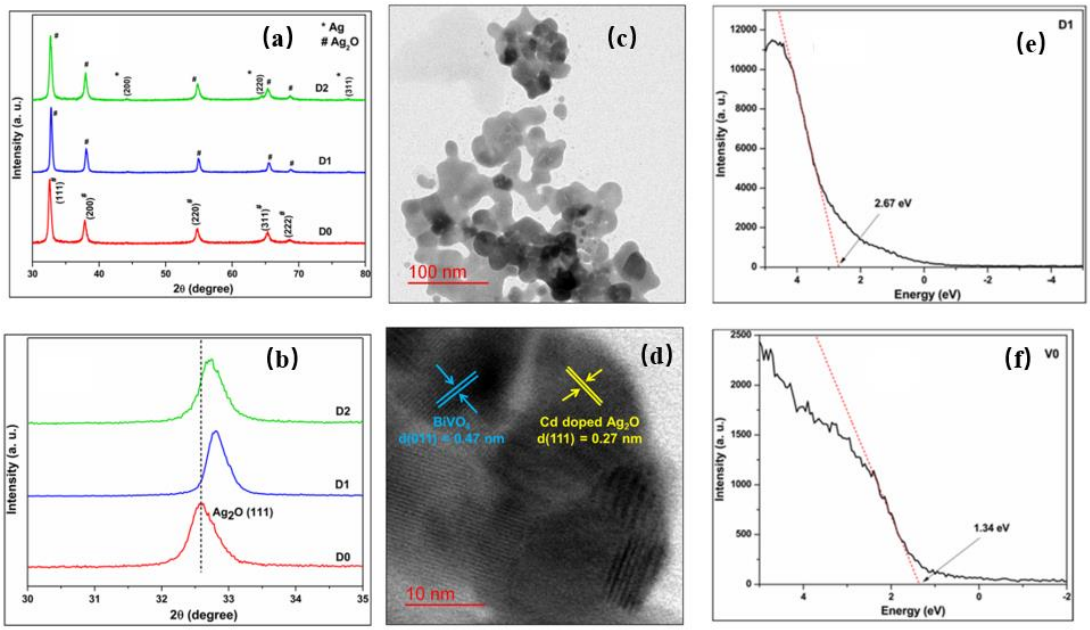


图 1 （a）Cd 掺杂 Ag_2O 的 XRD 图和（111）峰图；Cd 掺杂 $Ag_2O/BiVO_4$ 的（c）TEM 图和（d）HRTEM 图；（e）Cd 掺杂 Ag_2O 的 XPS 图和（f）$BiVO_4$ 的 XPS 图

随后研究人员又使用水热法制备了单斜晶系 $BiVO_4$ 材料，再将 $BiVO_4$ 材料与 Cd 掺杂 Ag_2O 纳米颗粒进行连接，制备了 Cd 掺杂 $Ag_2O/BiVO_4$ 异质结结构。使用不同的技术对制备的复合颗粒进行表征，证明了材料的成功合成。图 1e 和 1f 显示了 Cd 掺杂 Ag_2O 和 $BiVO_4$ 的价带 XPS 图。Cd 掺杂 Ag_2O 的 VB 边缘为 2.67eV，$BiVO_4$ 为 1.34eV。未掺杂 Cd 的 Ag_2O 样品的 VB 位置为 0.8eV。因此，Ag_2O 中 Cd 掺杂导致样品的 VB 位置发生较大偏移。具有更多负 CB 的部分

（$BiVO_4$）变得富含电子，而 Cd 掺杂的 Ag_2O 变得缺乏电子而富含空穴，符合 Z 型异质结电子转移机理。

3.2 理论计算

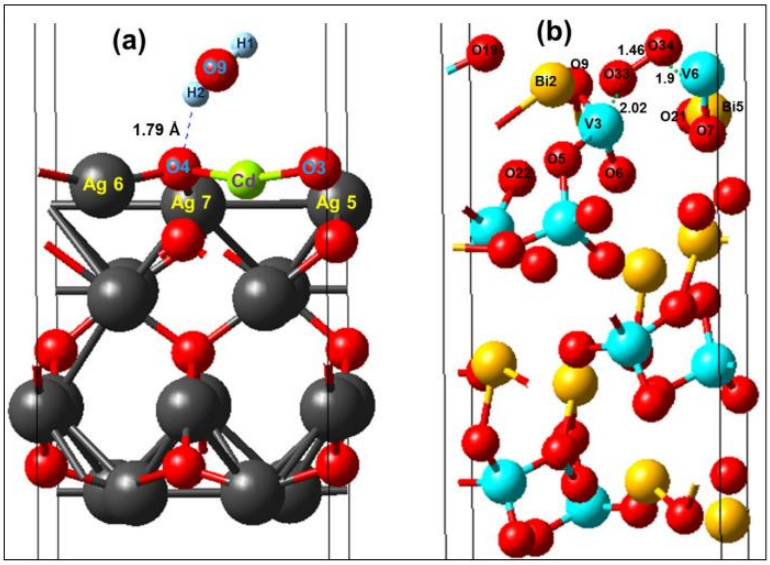


图 2 DFT 计算(a) H_2O 与 Cd-doped Ag_2O (200) 表面的相互作用 (b) O_2 与 $BiVO_4$ （112）表面的相互作用

研究人员使用 MedeA VASP 计算了 Cd 原子掺杂在 Ag_2O 晶胞中的 Ag 取代位置和间隙位置的形成能。其中 Cd 取代 Ag 位置的形成能为-0.43eV，间隙位置取代的形成能为 0.53eV，说明在 Ag_2O 晶胞中 Cd 原子会取代 Ag 原子，而不是在间隙位置进行掺杂，此结果验证了实验。

表 1 列出了 H_2O 和 O_2 吸附在 Cd 掺杂的 Ag_2O 和 $BiVO_4$ 表面上的吸附能，还给出了吸附物分子中不同原子与吸附剂表面上不同原子之间的距离。吸附能表明，H_2O 在 Cd 掺杂的 Ag_2O 表面上的吸附比吸附在 $BiVO_4$ 表面上更有利。同样，O_2 在 $BiVO_4$ 表面上的吸附比在 Cd 掺杂 Ag_2O 上的吸附效果更好。图 2 显示了 H_2O 在 Cd 掺杂的 Ag_2O（200）表面上的吸附以及 O_2 分子在 $BiVO_4$（112）表面上的吸附。H_2O 吸附在 Cd 掺杂的 Ag_2O 表面时 O-H 键从 0.97 拉长到 1.00 Å，表明 H_2O 被活化。类似的 O_2 分子吸附在 $BiVO_4$ 表面上时，O_2 键从 1.24 拉长到 1.46 Å，表明 O_2 被活化。$BiVO_4$ 比 Cd 掺杂的 Ag_2O 具有更高的氧亲和力，当抗生素环丙沙星吸（CIP）附到复合材料表面，$BiVO_4$ 提供的 O_2^- 能有效促进 CIP 与 H_2O 结合，在 Cd 掺杂的 Ag_2O 上进行降解。

表 1 H_2O 和 O_2 在 Cd 掺杂 Ag_2O 和 $BiVO_4$ 表面的吸附能和距离

Slab surface	E_{ads} (eV)		Distance (Å)		
	H_2O	O_2		Before adsorption	After adsorption
Cd doped Ag_2O(200)	−1.56	−1.68	H1–O9	0.97	0.97
			H2–O9	0.97	1.00
			H2–O4	1.75	1.79
$BiVO_4$(112)	−0.27	−4.39	O33–O34	1.24	1.46
			V3–O33	1.82	2.02
			V6–O34	1.81	1.90

4.总结与展望

本案例中，作者通过三步水热法，分别合成了 Cd 掺杂的 Ag_2O 颗粒、$BiVO_4$、Cd 掺杂 $Ag_2O/BiVO_4$ 异质结材料。经实验表征证明了三种材料的合成。XRD 显示，Cd 掺杂的 Ag_2O 材料中，Cd 取代 Ag_2O 中的 Ag，而不是掺杂在间隙位置，DFT 形成能计算结果能验证了这一结果，并且计算显示 H_2O 和 O_2 能分别在 Cd 掺杂的 Ag_2O 上和 $BiVO_4$ 上被有效活化。XPS 结果表明，Cd 掺杂的 Ag_2O 的 VB 更正，可以氧化水分子以产生氧，$BiVO_4$ 又能有效的提供超氧自由基，在光催化降解 CIP 中起到关键作用。此案例证明了掺杂小带隙半导体可以显著改变其电子结构。此外，经掺杂的材料可以与另一种可见吸收半导体进行复合用于设计新型光催化剂。

参考文献：（对应标准案例-113）

De A K, Kumar U, Jatav N, et al. Cd-doped $Ag_2O/BiVO_4$ visible light Z-scheme photocatalyst for efficient ciprofloxacin degradation[J]. RSC Advances, 2022, 12(55): 35639-35648.

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP

MedeA 在催化领域之电催化中的应用

MOF 构建三维碳纳米管/还原氧化石墨烯多功能膜材料

关键词：重建膜，金属-有机框架，多功能电催化剂，水裂解，锌-空气电池

1. 案例背景

发展可再生、安全、清洁、可持续的新能源及其所需的能源存储与转换技术是当下全球性的热门课题。氧还原反应（ORR）、析氧反应（OER）、析氢反应（HER）等，均为能源转化和储存能源的有效方法，因此高效催化剂的制备成为了研究热点。相较于传统的粉末催化剂，自支撑碳基膜材料，不仅具备优异的电子转移效果，其较高的比表面积也可以暴露出更多的催化活性位点，提高膜材料的催化性能。本案例选用中空球形金属有机框架化合物（MOF）作为“间隔物”和自牺牲模板，利用 MOF 自生长的碳纳米管“针线”，巧妙的将二维石墨烯片层“缝合”起来，构建了一种柔性三维自支撑的多孔碳纳米管石墨烯复合膜材料（Ni@N-HCGHF）。作者通过实验研究发现 Ni@N-HCGHF 具有很强的电解水性能，而后通过第一性原理深入挖掘了膜材料的活性来源及反应机理。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建了具有中空结构的 Ni@N-HCGHF 薄膜结构；使用 **Nanotubes** 构建了碳纳米管；**Nanowire** 构建了 rGo 纳米片。在 **MedeA Environment** 将 Ni@N-HCGHF 与碳纳米管和 rGo 结合，得到 3D 异质结模型。随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 方法对结构进行优化，截断能选取 400 eV，K 点采用 Gamma 点；计算了电解水反应过程的吉布斯自由能，

证明了镍纳米粒子的内核和氮掺杂的碳外壳具有协同作用，明显改善了电催化性能，计算得到的结论与实验结果一致。

3. 结果与讨论

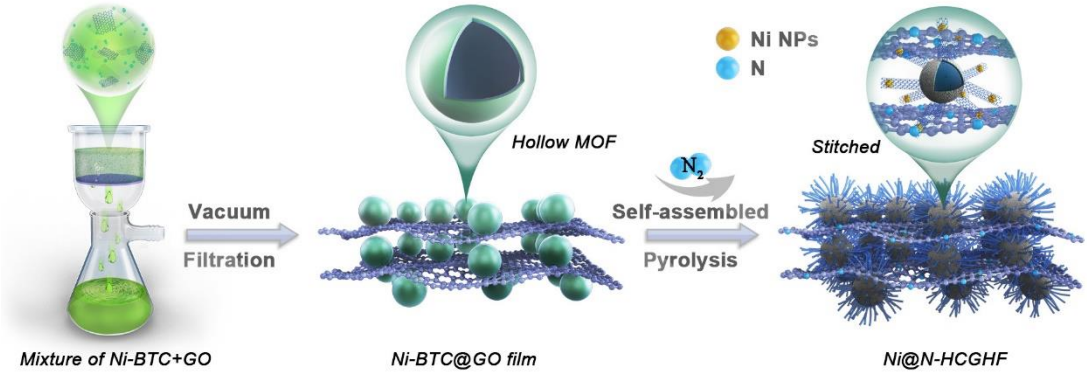


图 1 制备 Ni@N-HCGHF 的示意图

图 1 为 Ni@N-HCGHF 的制备过程，首先水热法得到具有中空结构的 Ni-BTC MOF（Ni-BTC-HM），再真空抽滤混合 Ni-BTC 和 GO 的溶液得到 MOF/GO 薄膜，然后该薄膜在惰性气氛中高温处理得到该 Ni@N-HCGHF 薄膜，Ni-BTC 在高温过程中会生长碳纳米管缝合 rGO 纳米片，形成自支撑结构。

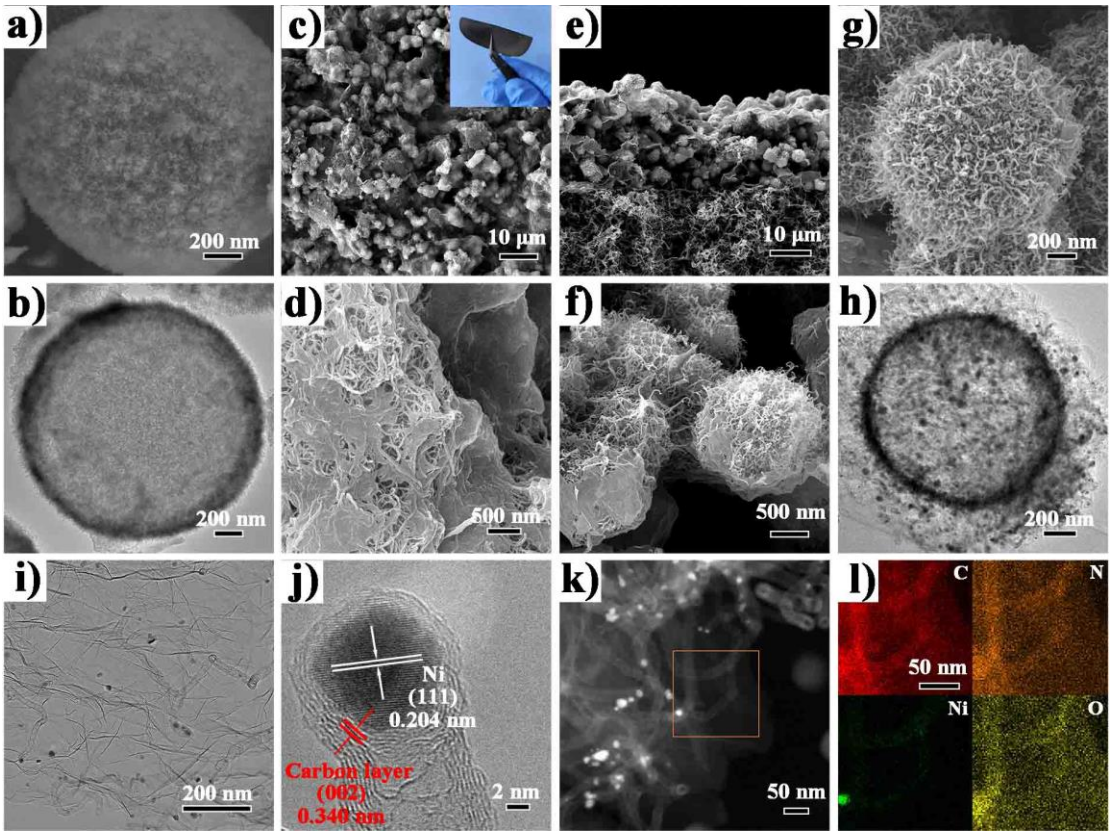


图 2 Ni-BTC-HM 的 a）SEM 和 b）TEM 图像。c，d）俯视图；e，f）Ni @N-HCGHF 的横截面 SEM 图像。MOF 衍生的 N 掺杂碳纳米管空心微球的 g）SEM 和 h）TEM 图像。Ni @N-HCGHF 的透射图像：i）TEM，j）HRTEM，k）HAADF-STEM 图像，l）EDS 图像。

作者利用场发射扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜对实验合成的 Ni-BTC-HM 前驱体、Ni@N-HCGHF 薄膜的形貌进行了详细表征。实验合成的 Ni-BTC-HM 微球具有明显的中空结构（图 2a, 2b），可为薄膜提供更多的比表面积和活性位点。经过热处理后，从薄膜的表面和截面中均可发现形成的碳纳米管/MOF 核壳的超结构（图 2c, 2d, 2e, 2f）。从图 2g 和 2h 中可以看出，该核壳超结构是有中空的 MOF 球形结构和外层碳纳米管组成的核壳超结构，这种结构可以大大提高薄膜的比表面积，形成的碳纳米管互相交错，形成了三维的碳纳米管/还原氧化石墨烯的薄膜。此外，该氮掺杂的碳纳米管/MOF 核壳超结构在形成三维薄膜的的同时，可以防止二维的还原氧化石墨烯聚集，大大提高氧化石墨烯的利用率，并可以产生更多的活性位点，从而增加催化活性。图 2i 和 2j 证实了碳

纳米管封装的过渡金属 Ni 纳米颗粒的存在，且通过对选取的元素 mapping 表征可以看出，Ni、C、N、O 等元素均匀分布在薄膜材料的纳米结构中，也验证了项目选题的设想，通过 MOF 出发，可以得到均匀的纳米材料。

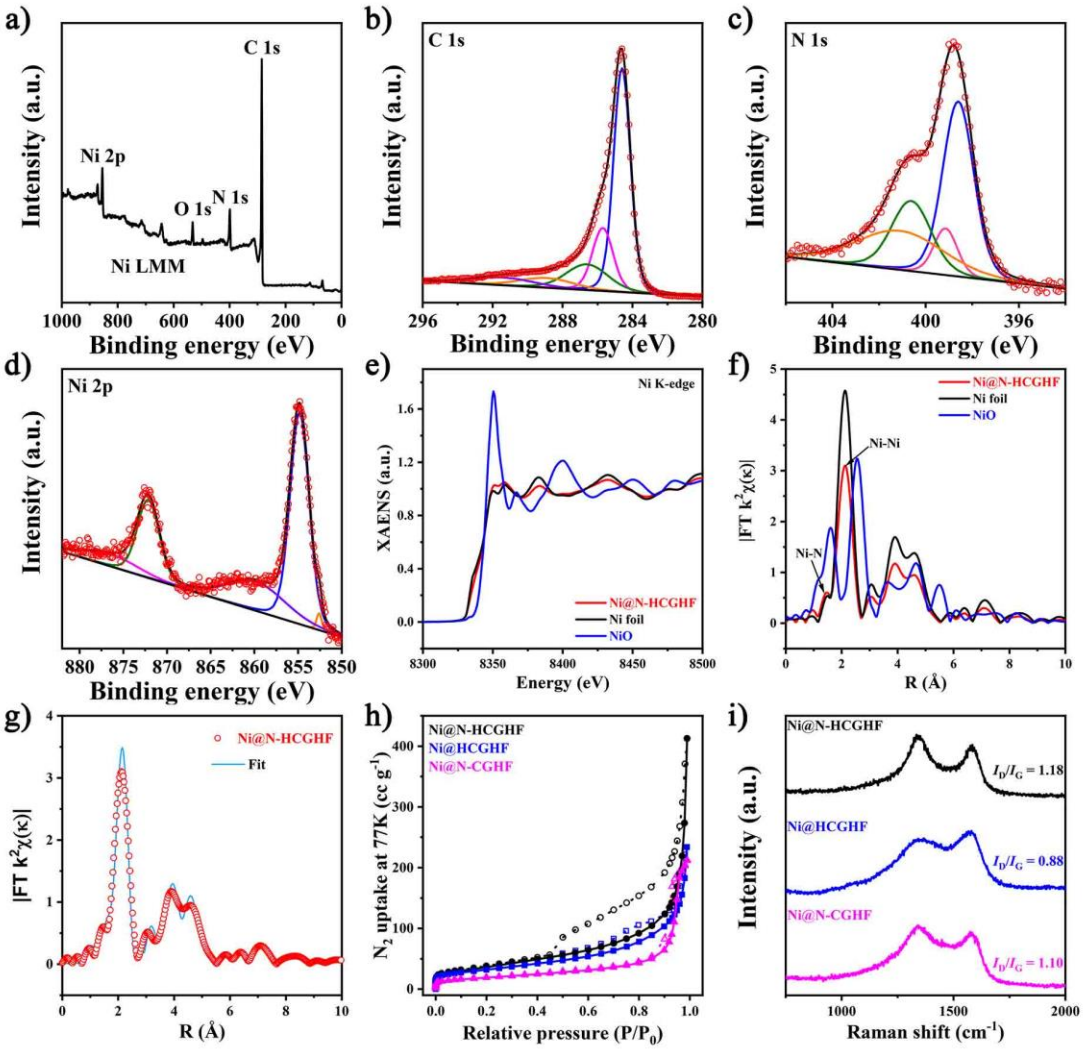


图 3 a）Ni@N-HCGHF 的 XPS 全谱。Ni@N-HCGHF 的 b) C 1s，b) N 1s，b) Ni 2p 高分辨谱图。Ni@N-HCGHF 的 e) Ni K 边 XANES 谱图，f) FT-EXAFS 谱图及 g)拟合曲线。不同薄膜的 h) 氮气吸附等温线和 i) 拉曼光谱图。

通常，电解水的实际应用中大多采用碱性电解液，因此使用标准三电极体系对膜材料的电催化反应活性进行了测试（1.0 M KOH 用来测试 HER 和 OER，0.1 M KOH 用来测试 ORR）。如图 4a 所示，Ni@N-HCGHF 仅需 95 mV 过电势就可

以得到 10 mA cm^{-2} 的电流密度，该值接近于贵金属催化剂 Pt/C 的反应活性。从图 4b 可以看出，Ni@N-HCGHF 具有优异的催化稳定性，在 2000 次 CV 循环未见明显的性能衰减，且连续催化反应 10 小时后，仍然可以维持 94.5%析氢活性。图 4c 的电化学阻抗谱及图 4d 的电容电流-扫描速率曲线证明 Ni@N-HCGHF 具较小的电化学阻抗和较大的电化学活性表面积，因此表现出了更好的催化反应活性。机理研究表明，在电解液中加入 10×10^{-3} M KSCN 后，过电势从 95 mV 增加到 150 mV，这说明通过电解液中引入 SCN^-将 Ni 纳米颗粒的活性位点钝化后薄膜仍然保持了非常优异的催化反应活性，表明薄膜材料的活性位点为 Ni 纳米颗粒与氮掺杂的碳骨架，且形成的三维碳纳米管/还原氧化石墨烯碳骨架起主要作用(图 4e)。如图 4f 所示，在相同条件下 Ni@N-HCGHF 在催化 OER 反应时仅需 260 mV 的过电势就可以得到 10 mA cm^{-2} 的电流密度，低于贵金属催化剂 RuO_2 (290 mV)和绝大部分文献报道的非贵金属催化剂。此外，Ni@N-HCGHF 在催化 OER 反应时同样表现出了优异的催化稳定性，在 2000 次 CV 循环未见明显的性能衰减，且连续催化反应 10 小时后，仍然可以维持 97.2%析氧活性（图 4g）。图 4h 为在 0.1 M KOH 的溶液中利用圆盘电极（1600 r/min）测得的薄膜的 ORR 性能。从图中可以看出，Ni@N-HCGHF 电极的半波电位可以达到 0.875 V，高于贵金属催化剂 Pt/C (0.842 V)和绝大多数的非贵金属催化剂。如图 4h 所示，Ni@N-HCGHF 电极在 2000 次循环之后基本无衰减，而对照组的 Pt/C 电极衰减至 90–81%（图 4i）。

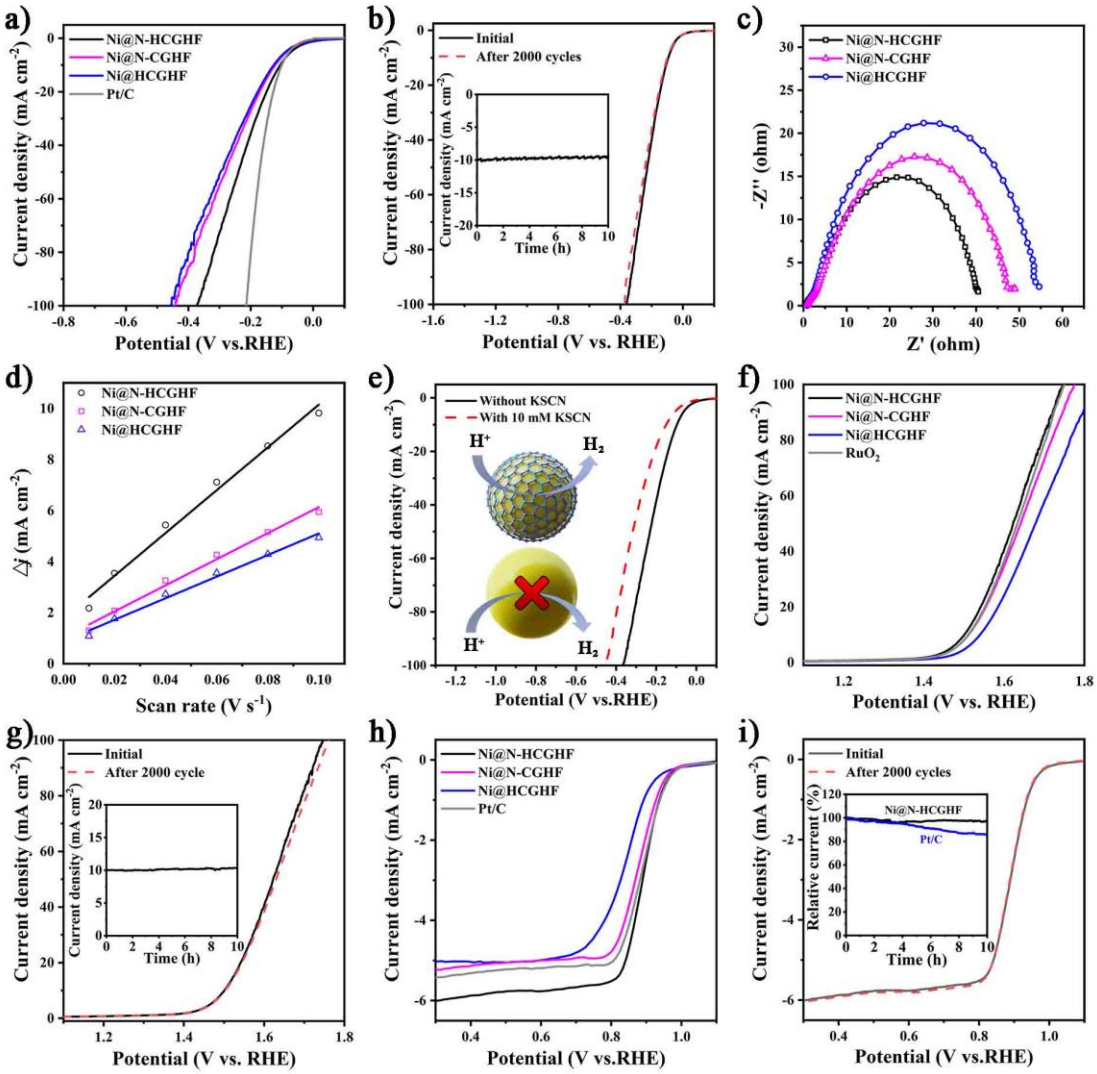


图 4 a）不同样品在析氢反应中的线性扫描曲线。b) Ni@N-HCGHF 在析氢反应中经 2000 次 CV 循环的前后对比。（插图为时间电流曲线）不同样品的 c)阻抗曲线和 d）电容电流-扫描速率曲线。e）加入 KSCN 后的 Ni@N-HCGHF 样品线性扫描曲线对比。f）几种样品析氧反应的线性扫描曲线。g）Ni@N-HCGHF 析氧反应中线性扫描经 2000 次 CV 循环的前后对比。（插图为时间电流曲线）氧还原反应的不同样品的 h）线性扫描曲线。i）Ni@N-HCGHF 在 ORR 中扫描 2000 次 CV 循环前后对比。（插图为时间电流曲线）

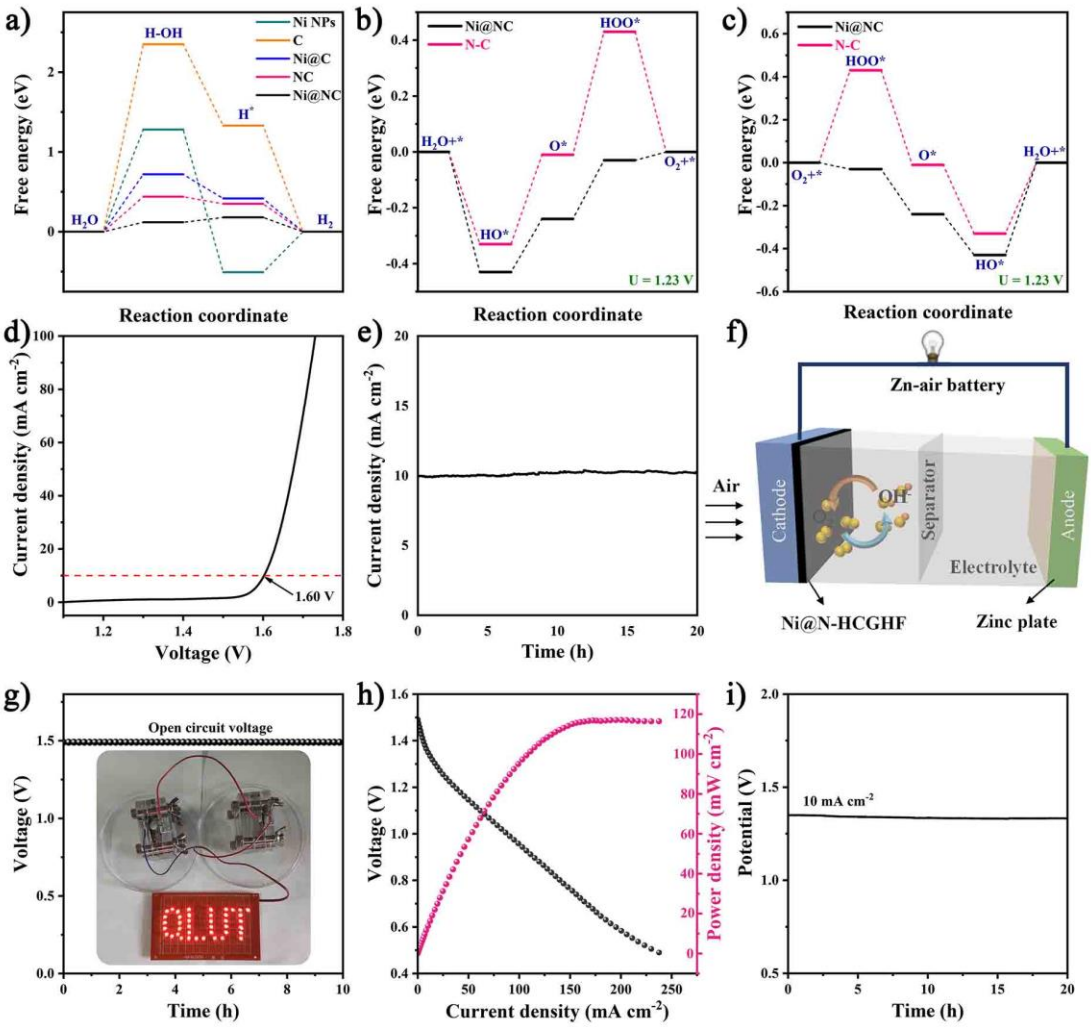


图 5 计算得到的各种材料的自由能曲线 a）HER；b) OER；c) ORR；d) Ni@N-HCGHF 电极的电解水性能和 e)催化剂稳定性性能。锌-空电池的 f）示意图，g）开路电压曲线，h）放电极化曲线及相应的功率密度曲线。i）Ni@N-HCGHF 电极搭建的锌-空电池稳定性曲线。

为了进一步探究材料的催化活性的来源，作者利用 MedeA 软件的 VASP 模块进行了第一性原理（DFT）的理论计算。通过理论计算证明了镍纳米粒子的内核和氮掺杂的碳外壳会形成具有协同作用的电子结构，从而调节自由能大小，优化电化学反应步骤（图 5a-c）。由于该协同效应，薄膜的电催化性能明显改善，计算得到的结论与实验结果一致。为了进一步研究多功能膜的应用前景，作者在 1.0 M KOH 电解液中对其电催化全分解水的性能进行了研究。如图 5d 所示，Ni@N-HCGHF 电极仅需 1.60 V 的电压即可得到 10 mA cm^{-2} 电流密

度，优于由贵金属 RuO_2 和 Pt/C 电极组成的电解槽的性能(1.61 V)，同时该电极在连续催化全解水反应 20 小时后未见明显衰减，表现出了优异的稳定性（图 5e）。此外，利用该电极材料组装的的锌空气电池（图 5f）的开路电压可以达到 1.49V（图 5g）。图 5h 说明该锌-空气电池在电流密度为 10 mA cm^{-2} 条件下可以输出 1.35 V 的电压，而在电流密度为 100 mA cm^{-2} 条件下可以输出 0.95 V 电压。在电流密度为 199.1 mA cm^{-2} 条件时，电池的功率密度、容量和能量密度可以达到 117.1 mW cm^{-2}、706 mA h g^{-1} 和 841 W h kg^{-1}，均优于大多数已报到的非贵金属基催化剂的性能。如图 5i，在 10 mA cm^{-2} 电流密度下，该锌-空气电池在 20 小时内未见明显的性能衰减。

4. 总结与展望

综上所述，作者开发了一种简单、有效、通用的 MOF 辅助策略来构建柔性自支撑的三维碳纳米管/还原氧化石墨烯复合膜，在催化 HER、OER、ORR 多个反应时均取得了优于贵金属的催化活性。通过实验和 DFT 理论计算相结合，深入挖掘了膜材料的活性来源及反应机理。结果表明：氮掺杂碳壳与镍纳米粒子的协同效应是优异电催化性能的来源。基于 Ni@N-HCGHF 电极，得到的全解水电解池和锌-空气电池器件均表现出了优异的性能和潜在的实际应用前景。MOF 衍生的碳纳米管超结构的方法可能会在新型的三维自支撑功能膜的设计上开辟一条新的道路。该方法易于大规模制备二元和三元杂化薄膜用于电化学能量储存和转换的应用。

参考文献：（对应标准案例-82）

L. Yan, Y. Xue, et. al，A Freestanding 3D Heterostructure Film Stitched by MOF-Derived Carbon Nanotube Microsphere Superstructure and Reduced Graphene Oxide Sheets: A Superior Multifunctional Electrode for Overall Water Splitting and Zn–Air

Batteries, Advanced Materials, 2020, 32, 2003313

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之电催化固氮中的应用

形状记忆型 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 可折叠 N_2 固定电催化剂

关键词：形状记忆型材料，电催化，氮还原反应（NRR），密度泛函（DFT）

1.案例背景

电化学固氮是一种可行的氨生产技术，它可以在常温常压下工作，且无需使用化石燃料。固氮的主要过程是阴极氮还原反应（NRR，$N_2 + 6H_2O + 6e \rightarrow 2NH_3 + 6OH^-$），它发生在复杂的 N_2/电解质/电极界面上，涉及六电子耦合和质子转移过程。因此，已经设计了各种 NRR 电催化剂，包括分子和非均相，以提高反应效率。形状记忆材料代表了一类功能材料，以其优异的机械柔韧性而著称，在准塑性变形后仍能保持原有的功能。本案例作者使用冷冻铸造组装方法合成了 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 材料，在研究其微观结构各向异性排列后，发现该材料具有形状记忆特性。通过实验测试了 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 的电化学性能，发现 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 在折叠前后都具有优异的电催化性能和催化剂稳定性。然后通过密度函数理论研究了 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 的 NRR 活性位点，阐明了催化机理。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 模型，空间群为 Pnam。使用 **Surface Builder** 切面得到 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 材料的（200）面；使用 **Supercells Builder** 扩胞得到 $V_3O_7{\cdot}H_2O$（200）的 2×2×1 超胞表面；随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 方法对 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 晶体和表面结构进行优化，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 1×2×3；同时计算不同位点上的 NRR 的反应路径和自由能垒，发现了 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 具有的高 NRR 活性，活性位点为 V 位点，验证了实验。

3.结果与讨论

3.1 实验部分

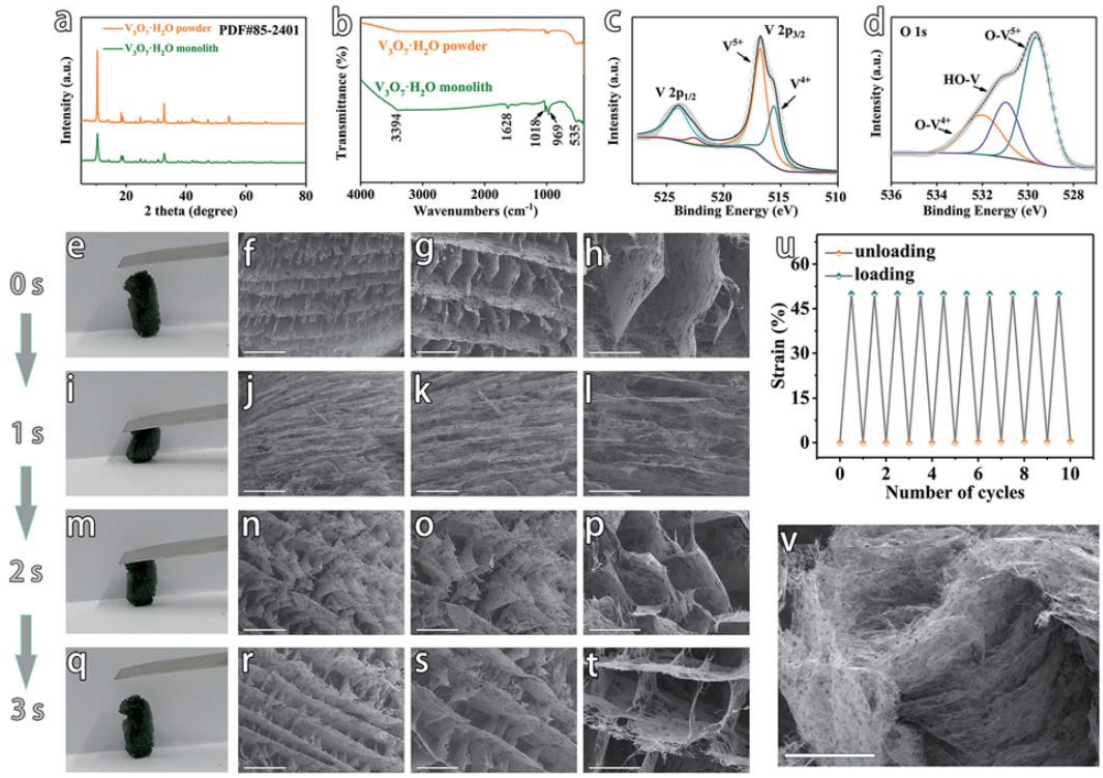


图 1 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 的整体结构表征和力学特性。(a) $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 的 XRD 图； (b) FT-IR 光谱；(c，d) $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 上 V 2p 和 O 1s 的 XPS 图； (e-t) $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 随时间的压缩和实时 SEM 图像；(u) 重复压缩至 50%应变图； (v) $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 压缩后作为电极的 SEM 图像。

作者通过两步法结合冷冻铸造组装合成了 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 材料，通过 XRD 图（图 1a）验证了材料的成功合成。而后对材料进行了多次压缩比为 50%的压缩（图 1u），发现在发生明显的机械变形后能够快速恢复原始形状，并研究了压缩前后材料的内部结构，如图 1 e-t 所示，发现 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 为形状记忆材料。然后作者将 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 制作成电极，如图 v 所示，该电极具有丰富的孔结构和分层排列。随后使用 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 电极进行了电化学测试。发现 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 催化具有优异电催化促进 NRR 性能，氨产率高达 36.42 μg h^{-1} mg^{-1}(图 2a)，-0.55 V 时的法拉第效率为 14.20%（vs.RHE），在运行七个循环也没有活性和结构的退化（图 2b）。并且

$V_3O_7{\cdot}H_2O$ 的 NRR 法拉第效率在电极变形期间没有改变（图 2d），而氨产率在折叠变形后也仅出现轻微下降（图 2c）。

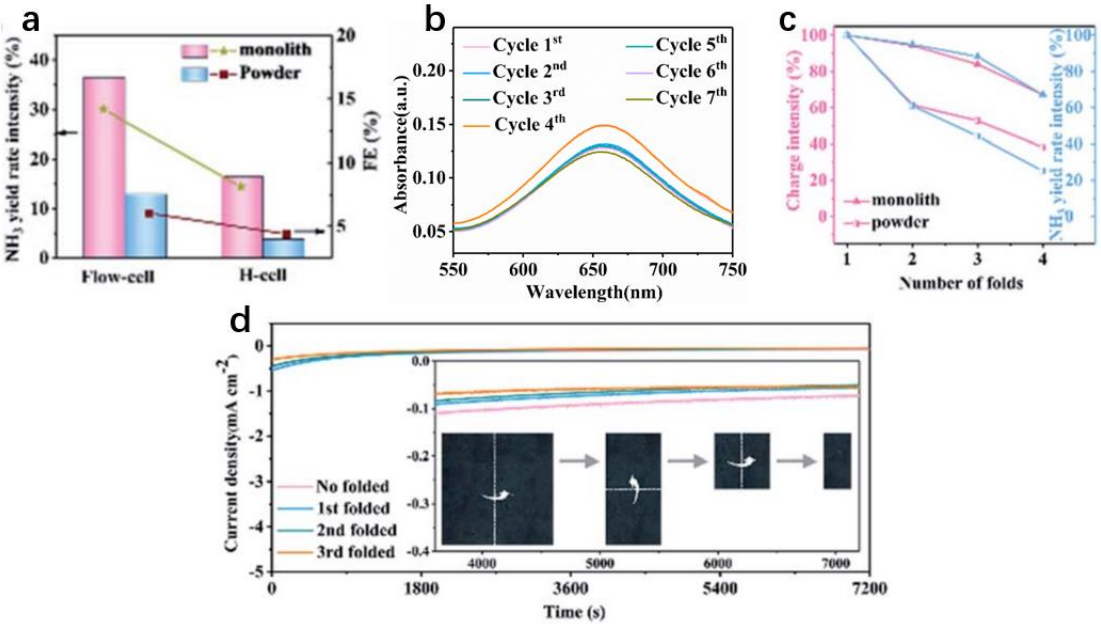


图 2 (a) 整体和粉末态 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 的氨产率； (b) $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 在-0.55V 下循环 7 次的紫外吸收光谱； (c) 不同折叠程度的 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 上的点电荷分析和氨产率； (d) 不同折叠程度的 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 电流曲线。

3.2 理论计算

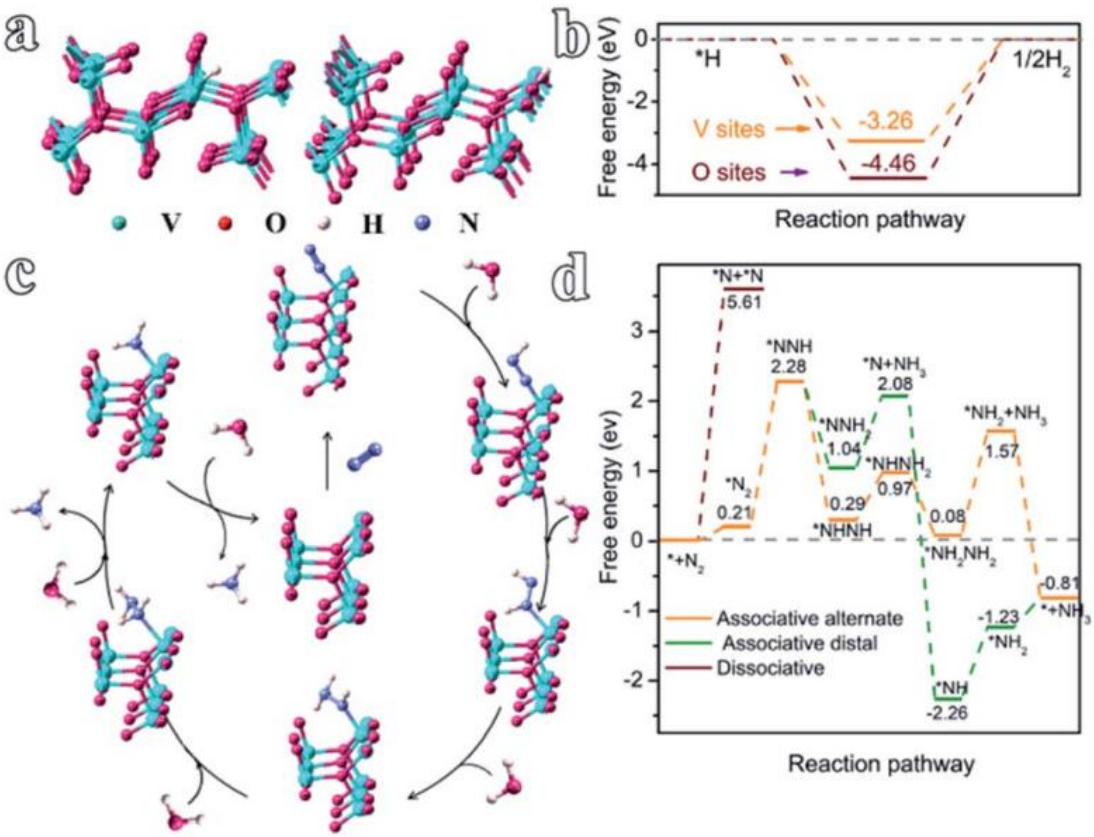


图 3 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 的 NRR 机理研究。 a, b) $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 中氢原子的优化结构和相应的吉布斯自由能变化。 c) $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 的缔合替代反应路径的优化结构。 d) 三种可能的 NRR 路径的吉布斯自由能变化。

为了阐明 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 电极上 NRR 的活性位点，使用 **MedeA-VASP** 计算研究了 N_2 在 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 上的还原路径和机理，指明了限速步骤的吉布斯自由能垒。通常，NRR 是通过交替缔合、远端缔合或解离发生的。计算表明，$V_3O_7{\cdot}H_2O$ 是通过交替缔合路径反应，从而促进了 NRR，活化能最低的反应路径的能垒的为 2.28 eV （图 3d）。此外，通过计算 O 位点和 V 位点的催化 NRR 活性得出，$V_3O_7{\cdot}H_2O$ 上的 V 为 NRR 的最佳活性位点，其限速步骤的能垒为 2.28 eV，而 O 位点上反应限速步骤的能垒为 3.86 eV（图 4）。随着计算出的氢吸附吉布斯自由能结果，V 位点为还原反应活性位点这一结果被进一步证实（图 3a，b），这表明钒活性位点比氧活性位点氢吸附能力更强，因此在 V 上吸附 N_2，可以从水中获得更多的氢，从而促进 NRR 反应（$N_2 + 6H_2O + 6e^- \rightarrow 2NH_3 + 6OH^-$）。

接下来，研究了 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 电极上交替缔合反应途径的每个中间步骤（图 3d）。 NRR 过程开始于 N_2 气体分子物理吸附到电极表面上，其吉布斯自由能很小，为 0.21 eV，这使得 N_2 活化，从而进一步氢化。随后 NRR 进行第一次氢化（即 $*NN + H^+ \rightarrow *NNH$），吉布斯自由能为 2.28 eV，随后在未氢化的氮原子上进行第二次质子-电子对转移，这形成了*NHNH 中间体，吉布斯自由能为 0.29 eV。接下来，第三和第四个质子-电子对转移产生 *NH 和 $*NH_2$ 中间体，吉布斯自由能分别为 0.97 和 0.08 eV。因此，第一个氨 (NH3) 分子在第五个质子-电子对转移之后形成，吉布斯自由能为 1.57 eV。最后剩余的一个$*NH_2$ 中间体再次氢化形成 NH_3 分子，通过释放能量 -0.81 eV 结束电催化反应。

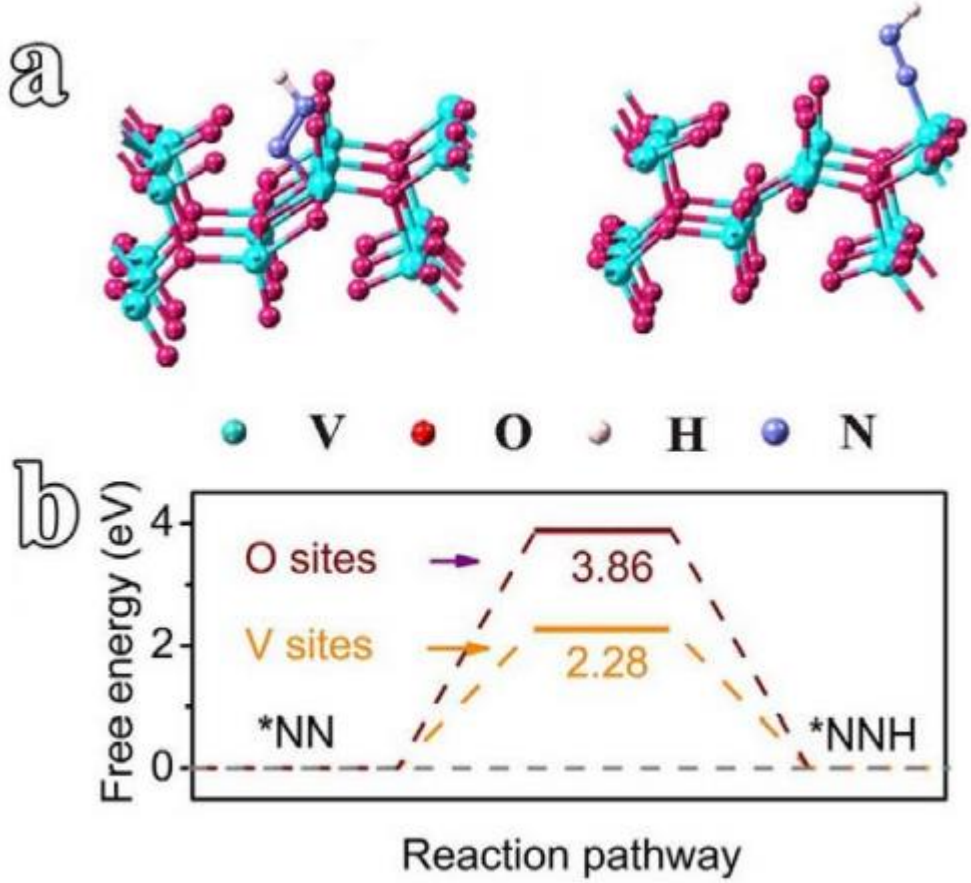


图 4 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 上 O 和 V 位点上的*NN 吸附结构以及不同位点 NRR 反应的吉布斯自由能

4.总结与展望

本案例中，作者使用两步法结合冷冻铸造组装方法合成了 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 材料，在研究其微观结构各向异性排列后，发现该材料具有形状记忆特性。经过电化学测试研究发现 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 具有优异电催化促进 NRR 性能，氨产率高达 36.42 $\mu g\ h^{-1}\ mg^{-1}$，-0.55 V 时的法拉第效率为 14.20%（vs.RHE），且结构具有稳定性。并且 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 电极变形后的 NRR 法拉第效率没有发生改变，依旧表现出很高的氨产率。随后作者通过 DFT 计算得 $V_3O_7{\cdot}H_2O$ 上的 V 位点为最佳活性位点，最后阐明了 NRR 反应机理。到这项工作将为基于金属氧化物的新类型柔性材料的研究铺平道路。此外，这使得其它的功能性金属氧化物材料能容易地填充到开放的空隙空间中，为制造基于金属氧化物的新混合材料的研究提供了足够的空间。

参考文献：（对应标准案例-89）

Y. Sun, S. Ding, et. al，A shape-memory $V_3O_7{\cdot}H_2O$ electrocatalyst forfoldable N_2 fixation, J. Mater. Chem. A, 2021, 9:1603

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP

MedeA 在催化领域之电催化析氢中的应用

海水电解析氢超塑性金属-有机骨架气凝胶的仿生组装

关键词：气凝胶，电催化，析氢反应（HER），金属-有机框架，超塑性

1. 案例背景

金属有机框架（MOF）是一类具有多孔结构、高比表面积和活性金属节点的材料，它可作为纳米级结构单元来构建广泛应用的三维（3D）组件。 然而通过掺杂和凝胶化等策略制造的三维 MOF 气凝胶很脆，只能承受很小的可恢复形变。超塑性是许多应用领域的重要力学性能，但在 MOFs 中尚未开发。对于 3D MOF 组件来说，有能力在较大的形变过程中保持结构完整性是至关重要的，不仅对于制造柔性能源器件来如此，在设计基于 MOF 的膜、气体存储系统和耐机械阻尼的生物组织来说也是如此。在自然界中，软木因其独特的机械坚固性被认为是人类开发的最古老的材料之一。在软木微结构中，一维纳米纤维的排列方式是高度定向的，能够达到合理的强度。此外，几十微米大小的单个薄层彼此错综复杂地连接在一起，形成一个三维蜂窝状结构，这有助于最大化的超塑性模量。作者以此为启发合成了 3D 超塑性 MOF 气凝胶，在实验和理论计算中证明了 3D 超塑性 MOF 气凝胶在折叠前后都具有很高的电催化活性。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建了 NiMn-MOF 模型结构，采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT+U 方法对结构进行优化，其中 Ni 和 Mn 的 U 值都为 3 eV，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 5×3×1；计算了 NiMn-MOF 上不同吸附位点的 H^*的吸附自由能，得到了最佳吸附吸附位点；计算了 Ni-MOF、

Mn-MOF、NiMn-MOF 的析氢反应吉布斯自由能，分析发现 NiMn-MOF 的析氢反应活性最高。

3. 结果与讨论

3.1 实验部分

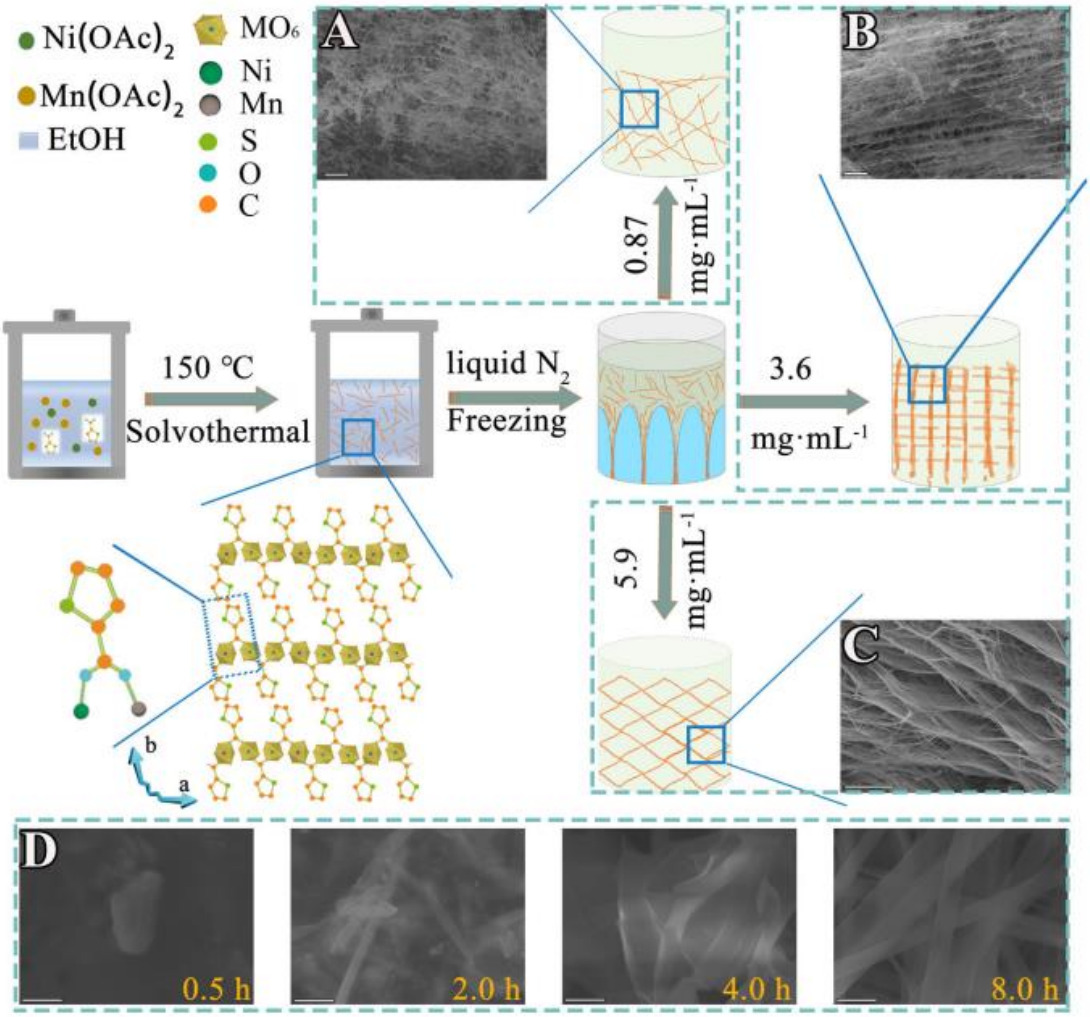


图 1 NiMn-MOF 气凝胶的合成。（A–C）从水溶液合成 NiMn-MOF 的 SEM 图像和方案（A）0.87 mg·mL^{-1}（B）3.6 mg·mL^{-1}和（C）5.9 mg·mL^{-1}（A、B 和 C 比例尺分别为 30、30 和 20μm，分别）；（D） NiMn-MOF 合成过程中不同反应持续时间收集的反应中间体的 SEM 图像（比例尺 1μm）

作者通过两步合成了 NiMn-MOF 气凝胶（图 1A-C），第一步镍和锰醋酸盐与乙醇溶液中的 2-噻吩甲酸有机配体混合，第二步在 150℃下进行水热处理。通过各

种实验表征，证明合成了 NiMn-MOF 气凝胶。NiMn-MOF 气凝胶在用于水裂解析氢反应 (HER) 时，只需要 243 mV 的低过电位就能够实现 10 mA·cm^{-2} 的电流密度，即使在变形时，也能保持稳定（图 2）。

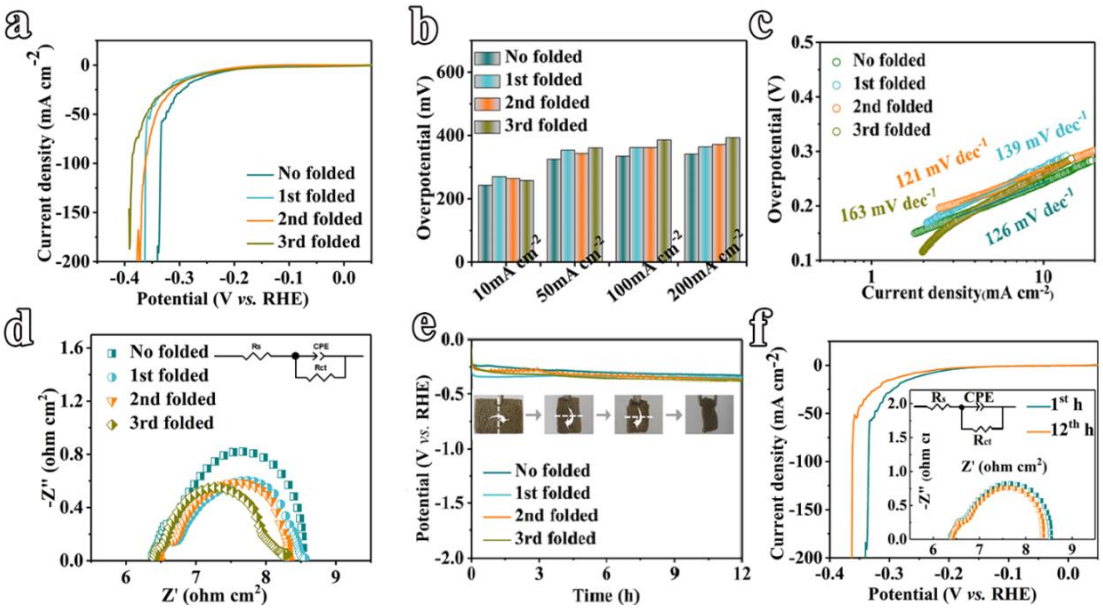


图 2 天然海水电解 HER 的电催化性能和机理研究。 (a) 不同折叠次数下 NiMn-MOF 电极的 LSV 曲线； (b) 实现不同电流密度的过电位； (c) 塔菲尔地块； (d) EIS 图； (e) 12 小时稳定性测试，插图 (e) 显示了不同折叠时间的催化剂电极的光学图像； (f) NiMn-MOF 在稳定性测试前后的 LSV 曲线，(f)的插图为 EIS 图

3.2 计算部分

为了深入了解 NiMn-MOF 催化剂促进 HER 的机理，作者进行了 DFT 模拟来计算 H^* 吸附的吉布斯自由能变化 (ΔG_{H*})。一般来说，ΔG_{H*}为正值的电催化剂意味着氢吸附反应动力学低，而负值表明氢解吸反应动力学低，因此ΔG_{H*}的最佳值为零。首先，利用 **MedeA Environment** 构建了 H 吸附在 NiMn-MOF 上不同吸附位点结构模型，使用 **MedeA-VASP** 进行了结构优化（图 3）。而后计算了最稳定 NiMn-MOF 构型中不同活性位点（Ni、Mn 和 O 位点）的 ΔG_{H*}（图 4h）。 其中 Mn 位点的 ΔG_{H*} 最正 (0.991 eV)，表明 Mn 位点的氢吸附很差，而 O 的 ΔG_{H*} 最负 (-1.51 eV)，表明 O 位点的氢解吸很差。Ni 活性位点的 Δ

G_{H*} 最接近于零的（-0.709 eV），表明 HER 的活性位点是 Ni 原子（图 4h）。此外，比较了制备的全部 MOF 催化剂的 ΔG_{H*}，NiMn-MOF 的ΔG_{H*}比 Ni-MOF（1.10 eV）和 Mn-MOF（2.65 eV）小得多，为-0.709 eV（图 4i）。这个结果可能与 NiMn-MOF 的构型变化有关，与未掺杂 Mn 的 Ni-MOF 相比，Ni-H 键减少了 0.01 Å。此外，具有不同电负性的金属（Ni 或 Mn）与氧（O）之间的竞争配位形成不对称的 M-O 共价键，这可能会改善阳离子暴露的活性位点，从而有助于提高 HER 反应活性。

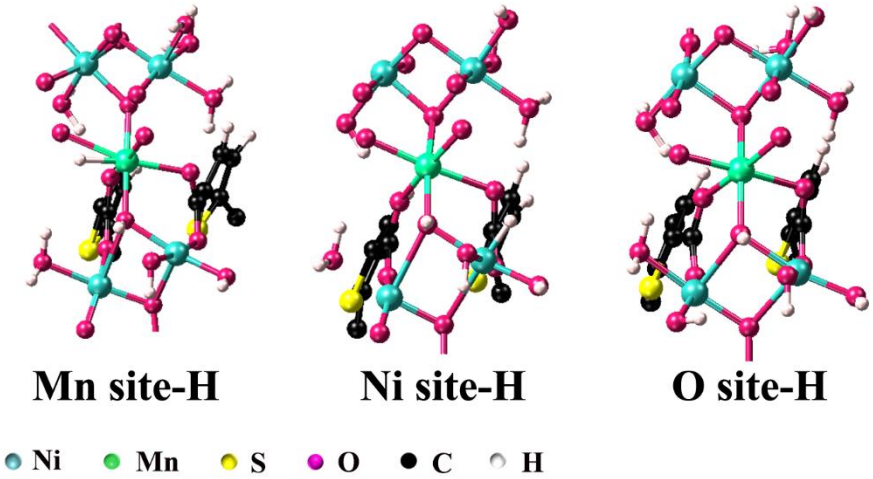


图 3 NiMn-MOF 在不同活性位点吸收氢原子的优化晶格结构。

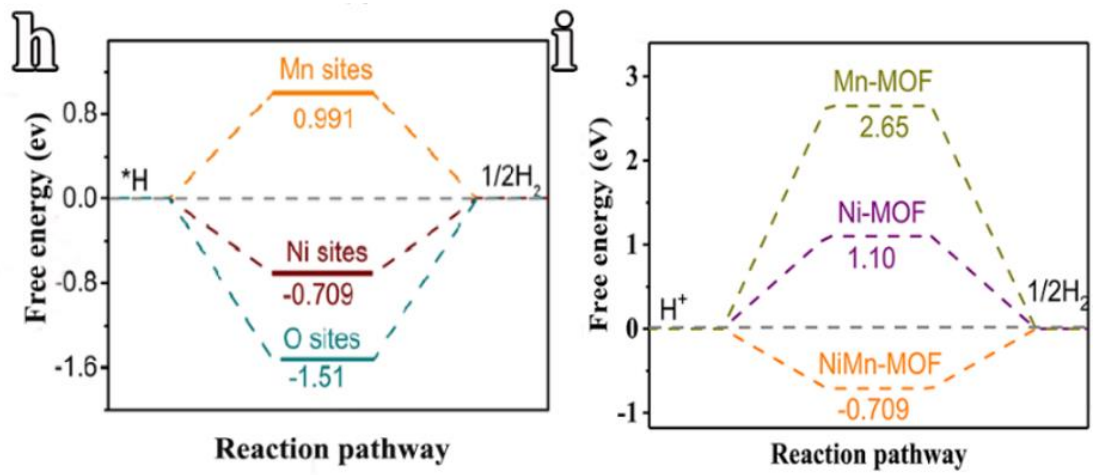


图 4 天然海水电解 HER 的电催化性能和机理研究。 (h) NiMn-MOF 中不同活性位点催化的 HER 的吉布斯能图； (i) NiMn-MOF、Ni-MOF 和 Mn-MOF 促进的 HER 的吉布斯能量图。

4. 总结与展望

本案例中，作者模仿天然软木的分层结构，通过低成本，两步合成了 3D 超塑性 MOF 气凝胶。这种 3D 超塑性 MOF 气凝胶表现出优异的材料特性，如超塑性、高导电性、大比表面积和丰富的活性位点。并且在电解天然海水的实验中表现出优异的 HER 活性和稳定性。然后作者通过 DFT 计算验证了材料的高 HER 活性。为这种特殊材料的合成和应用奠定了基础。特别是探索了 MOF 自支撑、结构灵活、3D 宏观材料的应用。3D 超塑性 MOF 气凝胶分级多孔结构中能够轻易引入其它功能材料，为开发新型 MOF 基纳米材料，例如光催化、电催化、金属空气电池、生物传感器等提供了机会。

参考文献：（对应标准案例-90）

Y. Sun, S. Xu, et. al，Biomimetic assembly to superplastic metal–organic framework aerogels for hydrogen evolution from seawater electrolysis, Exploration, 2021, 1:20210021

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之电解水中的应用案例

金属性二维金属有机框架阵列超快水裂解

关键词：水裂解，催化剂，金属-有机框架，二维阵列

1. 案例背景

电解水的大规模工业应用需要使用高效催化剂，在阳极进行快速析氧反应(OER) 和阴极氢还原反应 (HER) ，即以低过电位实现高电流密度 (≥500 mA cm^{-2}) 。在早期的报告中，研究人员专注于开发用于单独水分解的 HER 或 OER 电催化剂。尽管一些研究也证明了在高电流密度下的高效水裂解，但它们将不同种类的 OER 和 HER 电催化剂结合在一起，与探索单独用于 OER 和 HER 的特定电催化剂相比，开发双功能催化剂是更有效的方案，这可以将电化学系统配置简单化，从而减少电催化剂的交叉污染，提高催化剂的利用率。本案例使用溶解-重结晶方法来合成二维 (2D) 导电金属有机骨架 (MOF) 阵列，在实验和理论计算上同时证明了它的高效水裂解活性。

2. 建模与计算方法

作者通过实验表征得到结构信息，随后通过 **MedeA Environment** 创建了 NiFe-MOF 模型结构，接着采用 **Surface builder** 功能创建板层体系，随后此体系采用 **Random Substitution** 功能将三分之一镍原子被铁原子取代，得到最终结构。采用 **MedeA-VASP** 模块中自旋极化密度泛函方法对结构进行优化，计算中 Ni、Fe 加入有效库伦相互作用参数 U，U 分别为 3 eV 和 4 eV，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 5×3×1；计算 NiFe-MOF 上不同吸附位点的 H^*和 OH^*的吸附自由能，得到 HER 和 OER 反应路径，与实验结果吻合。

3. 结果与讨论

3.1 实验分析

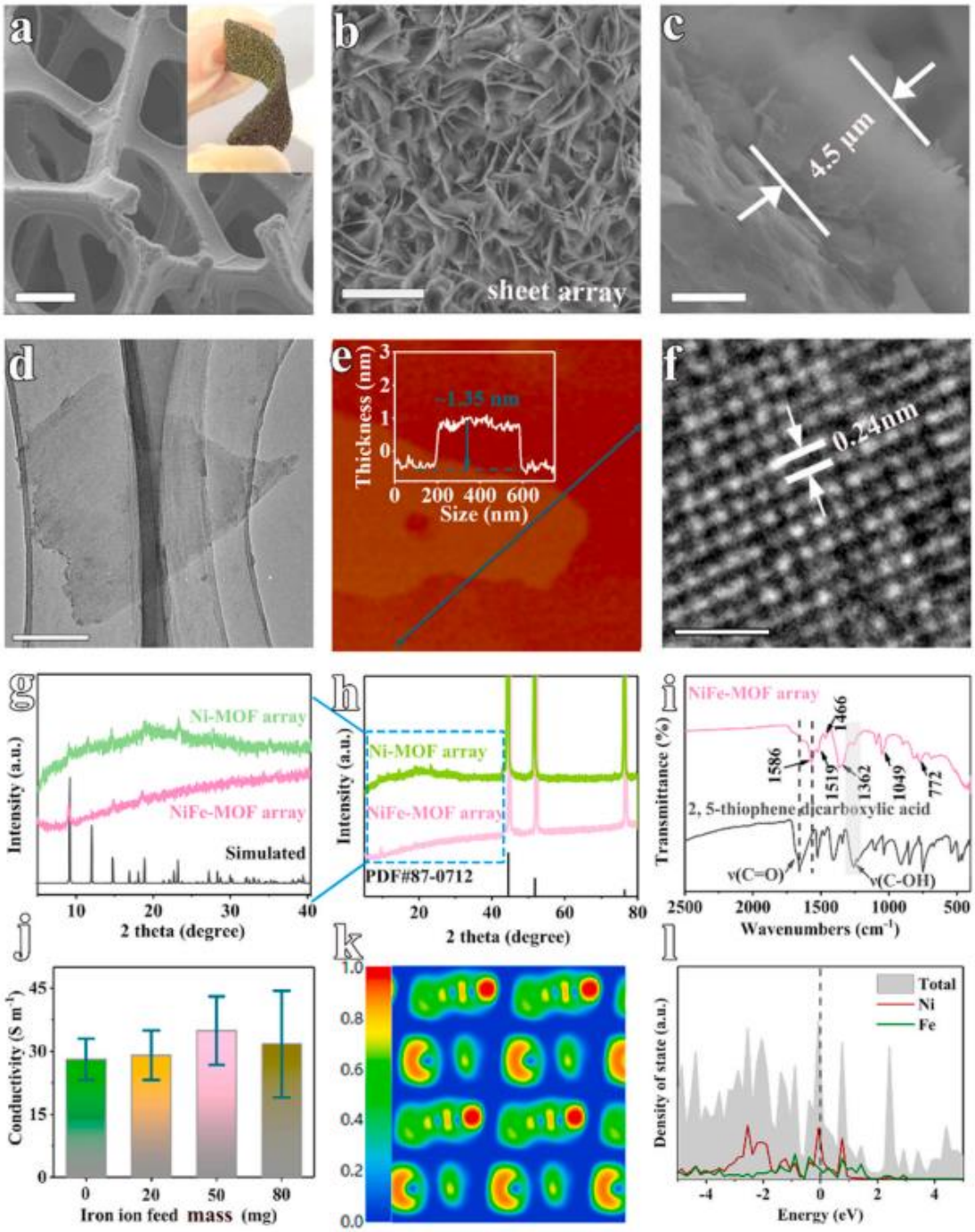


图 1 二维镍、铁金属有机骨架阵列的形态和结构特征。（a-c）SEM 图像;（d）TEM 图像（比例尺：200 nm）;（e）AFM 图像和相应的高度轮廓;（f）HRTEM 图像（1nm）。（g，h）理论模拟的 NiFe-MOF、实验合成的 NiFe-MOF 阵列和 Ni MOF 阵列的 XRD 图案。（i） NiFe-MOF 阵列和 2，5-噻吩二羧酸有机配体的 FT-IR 光谱。（j）不同 Ni，Fe

质量的材料电导率（k）NiFe-MOF 阵列的电子位置函数（ELF）。（l）NiFe-MOF 阵列的状态密度（DOS）。

作者采用溶解-重结晶方法来合成二维（2D）导电金属有机骨架（MOF）阵列 NiFe-MOF。经过 XRD,SEM,TEM,HRTEM 表征，证明了 2D NiFe-MOF 被成功的合成（图 1）。然后作者通过电化学实验发现，2D NiFe-MOF 阵列作为双功能电催化剂用于水分解，在阳极析氧反应（OER）的过电位为 305 mV，能提供 500 mA cm^{-2} 的电流密度，析氢反应（HER）的过电位为 359 mV。总反应约为 640 mV。该电极还显示出对大量水分解的长期稳定性（在 500 mA cm^{-2} 下长达 20 小时），表明了 NiFe-MOF 具有高活性的特点。检测 NiFe-MOF 阵列的电导率后发现，NiFe-MOF 电导率高达(28 ± 5 S m^{-1})（图 1j）。

3.2 OER 理论计算

自由能变化（ΔG）是表征电催化剂活性的关键描述符，其中热中性值对应有利的催化过程。作者采用 **MedeA-VASP** 研究了 OH^* 和 H^* 的不同吸附位点，以获得 OER 和 HER 途径。

在 OER 过程中检测了 Ni 和 Fe 位点之间的强协同效应。如图 2a 所示，NiFe-MOF 催化的 OER 反应途径显示四个基本步骤：

$* + 4OH^- \rightarrow *OH + 3OH^-$（步骤 1）

$\rightarrow *O + H_2O + 2OH^-$（步骤 2）

$\rightarrow *OOH + OH^-$（步骤 3）

$\rightarrow * + O_2 + 2H_2O$（步骤 4）

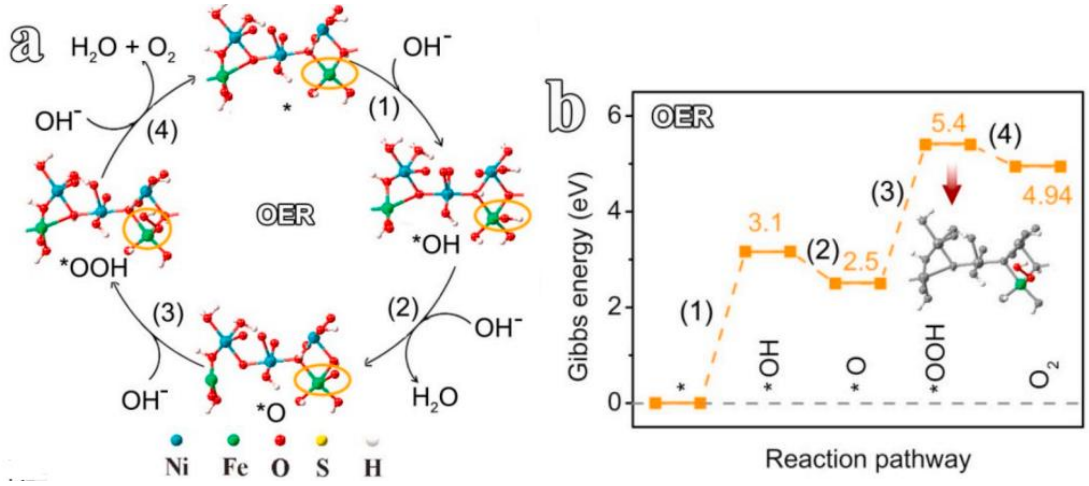


图 2 (a) OER 的反应途径。 (b) OER 自由能图。

根据图 2b 中的 DFT 计算，OER 通过在 NiFe-MOF 表面吸附氢氧根离子 (OH^-) 的自由能上升为 3.1 eV。这比单独的 Ni-MOF 和 Fe-MOF 小，其中产生 *OH 时，自由能分别升高 3.2 和 3.3 eV。值得注意的是，羟基去质子化形成 O^* 的第二个 OER 的中间步骤对所有 NiFe-MOF、Ni-MOF 和 Fe-MOF 有效。第三，OER 的下一个中间步骤是吸附另一个氢氧根离子（$O^* + OH^- \rightarrow OOH^*$）。NiFe-MOF 的吉布斯自由能从 2.5 eV 增加到 5.4 eV，上升幅度为 2.9 eV，与 Fe-MOF (2.71 eV) 相当，低于 Ni-MOF (3.0 eV)，，表明 Fe 能够起到促进 OER 的作用。第四，OER 过程通过释放了自由能为 4.94 eV 的氧分子 (O_2) 。值得注意的是，NiFe-MOF 促进的第一个中间步骤的羟基吸附为电位决定步骤 (PDS)，因为与其他步骤相比，它在热力学上的数值更大 (3.1 eV)。与 Ni-MOF 和 Fe-MOF 相比，NiFe-MOF 内部 Fe 位点的存在可以降低 PDS 的自由能，因为它具有很强的协同效应。当 Ni^{2+} 被 Fe^{3+} 部分取代作为活性中心时，由此产生的二元位点能够促进水解离作用，从而提高 OER 活性。

3.3 HER 理论计算

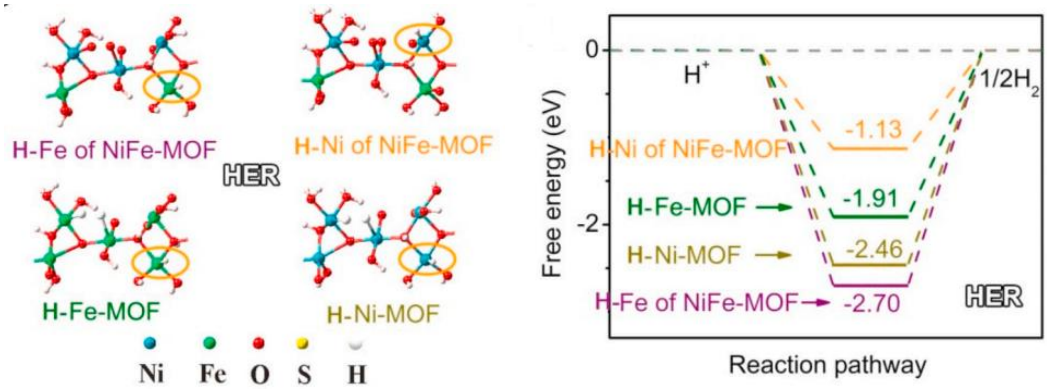


图 3 左侧： HER 的反应途径。 右侧：HER 自由能图。

随后，作者采用 MedeA-VASP 模块分析 HER 的反应途径的吉布斯自由能，见图 3。对于 HER 过程，具有正 ΔG 值代表催化剂不利于氢吸附，而更负的 ΔG 值代表不利于氢解吸。分析可知 H^* 解吸是电位决定步骤。在 NiFe-MOF 中，Ni 位点吸附氢的 ΔG 为-1.13 eV，NiFe-MOF 的 Fe 位点吸附氢的 ΔG 为-2.7 eV，由此可以得出结论，Ni 位点有利于 H^* 解吸。此外，NiFe-MOF 中 Ni 和 Fe 的共存可具有强烈的协同效应，能够促进了 HER 过程，NiFe-MOF 的 ΔG 值（-1.13 eV）比 Ni-MOF 的值(-1.91 eV) 和 Fe-MOF (-2.46 eV)更接近于 0，HER 活性更高。

3.4 电荷密度分析

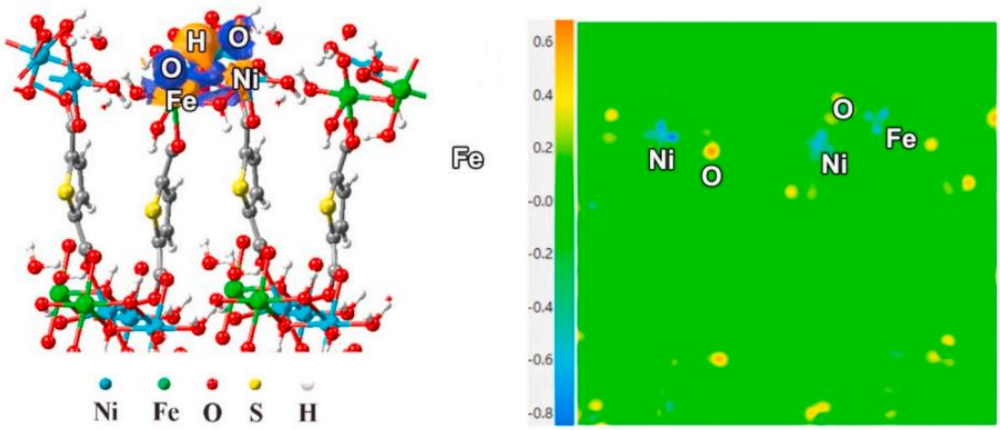


图 4 NiFe-MOF 差分电荷密度示意图，左侧： 3D 示意图，其中蓝色代表电子积累，黄色代表电子耗尽区；右侧：二维示意图，黄色代表电子积累，而青色代表电子耗尽区。

为进一步理解强协同效应，作者通过 **MedeA-VASP** 模块计算了 NiFe-MOF 催化剂吸附 H_2O 的差分电荷密度，如上图所示，NiFe-MOF 上 H_2O 的吸附使电子重新分布。二维差分电荷密度清楚地显示了这种现象。可以看出， Ni 3d 和 Fe 3d 的重叠区域失电子，而电子在 O 原子上积累。这表明 Ni 和 Fe 是活性位点，在 OER 和 HER 过程中对反应中间体的吸附/解吸有着重要影响。

4. 总结与展望

本案例中，作者通过溶解-重结晶方法合成了一类金属二维 MOF 阵列。因其独特的 2D 结构，这种材料在电催化反应中表现优异，其活性位点易于暴露、具有用于电解质和气体快速扩散的分级高孔隙率以及用于电荷传输的优异导电性。这种金属二维 MOF 阵列的二维结构之间具有强大协同的作用，也使得这种材料作为电极时表现出优异的 OER 和 HER 催化活性。随后，进一步的 DFT 计算揭示了 MOF 材料的内在活性位点以及 OER 和 HER 的限速步骤。由于金属 MOF 阵列具有如此多的优势，此项研究结果有希望在用于开发可再生能源应用领域提供巨大的机会。

参考文献：（对应标准案例-91）

Y. Sun, S. Ding, et. al，Metallic two-dimensional metal-organic framework arrays for ultrafast water splitting, Journal of Power Sources, 2021, 494, 229733

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之电催化固氮中的应用

刚性二维金属有机铟骨架在所有 pH 值下促进氮的电还原

关键词：金属有机框架，电催化，氮还原反应（NRR），密度泛函（DFT）

1.案例背景

氨(NH_3)作为世界上消耗最多的化学品之一，主要依靠几个世纪前发明的 Haber-Bosch 法进行工业化生产。该反应需要在高温(350-550℃)和高压(150-350 atm)的极端条件下运行，每年因 Haber-Bosch 过程生产 NH_3 需要消耗全球 1-2%的能源，且排放数百万吨 CO_2 等温室气体，严重污染环境。电化学氮还原反应(NRR)作为一种低能耗、可持续的方法引起了广泛的关注，该方法可以在自然环境条件下利用大气中的 N_2(来自空气)、水和可再生电力(来自太阳能和风能)产生 NH_3。本案例中，作者根据离子交换和溶解-再结晶机理，在温和条件下合成了铟刚性金属有机框架(In-MOF)纳米片，具有刚性和超薄的二维（2D）结构(厚度:1.3 nm)。实验测得 In-MOF 纳米片在较宽的 pH 范围内具有良好的电化学合成氨（NRR）活性和稳定性。而后，使用密度泛函理论（DFT）揭示了 NRR 的反应机理和电位决速步骤。本研究可望为低成本、高效的全 pH 值 NRR 催化剂的设计和制备提供有价值的线索。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建了 CH_4O_4S，**MedeA InfoMaticA** 搜索 InO_6 模型，将两部分结合构建了 In-MOF 模型；随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 方法对 In-MOF 结构进行优化，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 5×1×6；

同时计算了不同 pH 值下 NRR 的吉布斯自由能和电位决速步骤，揭示了反应机理。

3.结果与讨论

3.1 实验部分

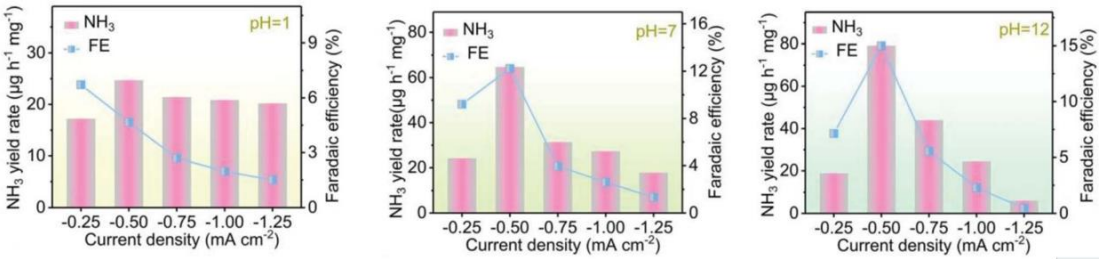


图 1 In-MOF 在 PH=1，7，12 下电催化生成 NH_3 和 FE 产率

作者根据离子交换和溶解-再结晶机理，在温和条件下合成了铟刚性金属有机框架(In-MOF)纳米片。经实验检测该材料具有刚性和超薄的二维（2D）结构(厚度:1.3 nm)。随后检测了 In-MOF 的电化学性质，结果显示 In-MOF 纳米片在较宽的 pH 范围内具有良好的电化学合成氨（NRR）活性和稳定性。如图 1 左所示，在 pH < 7 时，In-MOF 的氨产率≥ 24.70 μg h^{-1} mg^{-1}（4.94 μg h^{-1} cm^{-2}），法拉第效率（FE）≥ 6.72%。在 pH ≥ 7 时，In-MOF 的 NH_3 产率和 FE 分别达到 79.20 μg h^{-1} mg^{-1}（15.94μg h^{-1} cm^{-2}）和 14.98%（图 1 右）。

3.2 理论计算

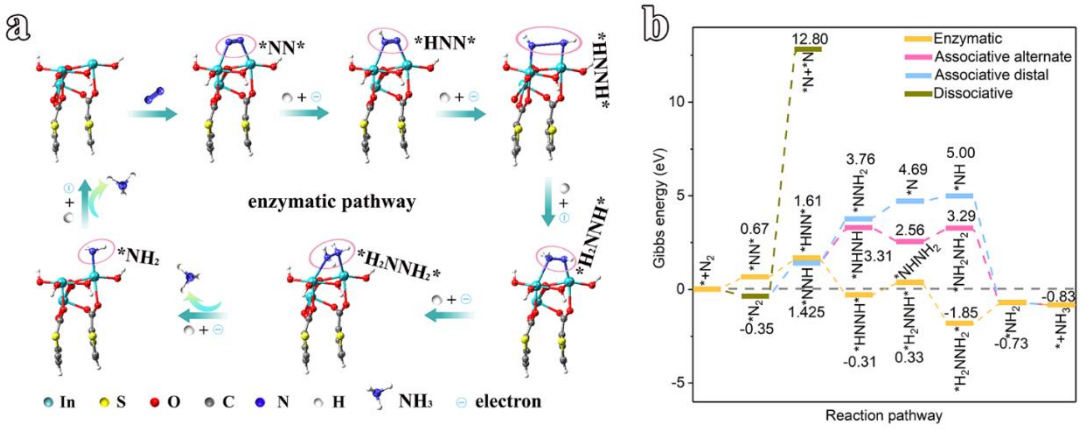


图 2 2D-In-MOF 纳米片的电催化剂 NRR 研究。（a）In-MOF 通过最低ΔG 途径的优化结构；以及（b）吉布斯自由能图

为了了解二维 In-MOF 纳米片 NRR 的电催化活性的原因，作者使用 MedeA-VASP 进行了 DFT 计算。模拟得到了 In-MOF 表面进行 NRR 反应的最佳反应路径和吉布斯自由能(ΔG)图。通常，NRR 具有四种反应类型，结合-远端、结合-交替、解离和酶促途径。理论计算结果表明，在 In-MOF 上 NRR 反应是通过最低 ΔG 的酶促机制进行的（图 4a）。首先，NRR 第一步为 N_2 的吸附步骤，随后 N_2 与六个质子和电子结合（* + N_2 → *NN* → *HNN* → *HNNH* → *H_2NNH* → *H_2NNH_2* →*NH_2 + NH_3→* + 2NH_3，图 4a、b)。最初，N_2 吸附自由能 ΔG (*NN*) 为 0.67 eV，这证明 N_2 在 In-MOF 上吸附能够被活化。接下来，第一个氢化步骤 (*NN* + H+ → *HNN*) 的 ΔG 为 0.94 eV，然后 *HNN* 中间体捕获第二、第三和第四个(H^+ + e^-) 对以形成 *NHNH*，*H_2NNH* 和 *H_2NNH_2*，ΔG 分别为 -0.31、0.33 和 -1.68 eV。在五次加氢后，第一个 NH_3 分子生成 (*H_2NNH_2* → *NH_2 + NH_3)，ΔG 为 1.12 eV，是整个 NRR 反应具有最高能垒的一步，即电位决定步骤。最后，*NH_2 中间体继续吸附 (H^+ + e^-) 对进行氢化，生成第二个 NH_3 分子一个，对应 ΔG 为 -0.83 eV，完成 NRR 反应。

4.总结与展望

本案例中，作者通过快速离子交换和溶解-重结晶机制在温和的反应条件下批量制备得到了刚性 2D In-MOF 纳米片。2D In-MOF 纳米片具有许多卓越的特性，如刚性内部结构、超薄二维纳米层、丰富的孔隙率和优异的导电性。因此，它可以在所有 pH 值下表现出优异的 NRR 活性、选择性和稳定性。进一步的 DFT 计算揭示，在整个 pH 范围内 2D In-MOF 遵循酶促机制实现 NRR，而电位决定步骤为 $*H_2NNH_2* \rightarrow *NH_2 + NH_3$。这种材料开发方法对于合成其他二维 MOF 材料（如 Mn-MOF）具有可扩展性和通用性，这推动了 MOF 在电化学传感器、电池和燃料电池等下一代技术中的应用和发展。

参考文献：（对应标准案例-92）

Y. Sun, B. Xia, et. al，Rigid two-dimensional indium metal-organic frameworks boosting nitrogen electroreduction at all pH values, J. Mater. Chem. A, 2021, 9:20040

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之电催化制氨中的应用

$Ce_{1/3}NbO_3$ 钙钛矿在环境条件下氮还原制氨的电催化活性及机理研究

关键词：$Ce_{1/3}NbO_3$、氮还原反应（NRR）、电催化、反应机理、DFT

1.案例背景

氨（NH_3）作为世界上最重要的工业化学品之一，被广泛用于化肥生产、能源载体、新兴清洁燃料等。但迄今为止，NH_3 的生产仍主要依赖以 N_2 和 H_2 为原料气在高温高压下进行，造成了严重的环境污染和大量的能源消耗。 为此，寻求在温和反应条件下生产 NH_3 的绿色环保方法具有重要意义。据系统的研究和调查，铈(Ce)元素和铌（Nb）元素具有良好的氮还原反应（NRR）活性和激活 N≡N 三键的能力。最重要的是，Ce 和 Nb 元素可以分别作为 A 位和 B 位原子，构成钙钛矿型 $Ce_{1/3}NbO_3$。为确定 $Ce_{1/3}NbO_3$ 钙钛矿是否具有激活 N_2 的能力，作者先使用 DFT 计算研究了 $Ce_{1/3}NbO_3$ 钙钛矿的电子结构和 N_2 吸附前后的差分电荷密度。随后在实验上制备了具有花状多孔结构的 $Ce_{1/3}NbO_3$ 纳米材料，并通过各种分析方法确定了其 NRR 高活性。 此外，通过对 NRR 过程中反应中间体的自由能图、态密度（DOS）和差分电荷密度的理论分析，揭示了详细的反应机理。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建了 $Ce_{1/3}NbO_3$ 结构，采用 **Surfaces Builder** 对 $Ce_{1/3}NbO_3$ 材料进行切面得到 $Ce_{1/3}NbO_3$（111）面，使用 **Supercells Builder** 构建了 2x2x1 超胞。 随后使用 **MedeA-VASP** 模块中的 GGA-PBE 方法对结构进行优化，截断能选取 500 eV，K 点基矢选取 3x3x1；计算了 $Ce_{1/3}NbO_3$

（111）吸附 N_2 前后的态密度（DOS）和 $Ce_{1/3}NbO_3$（111）吸附 N_2 的差分电荷密度；最后通过对 NRR 过程中反应中间体的自由能、态密度和差分电荷密度的理论计算和分析，揭示了详细的反应机理。

3.结果与讨论

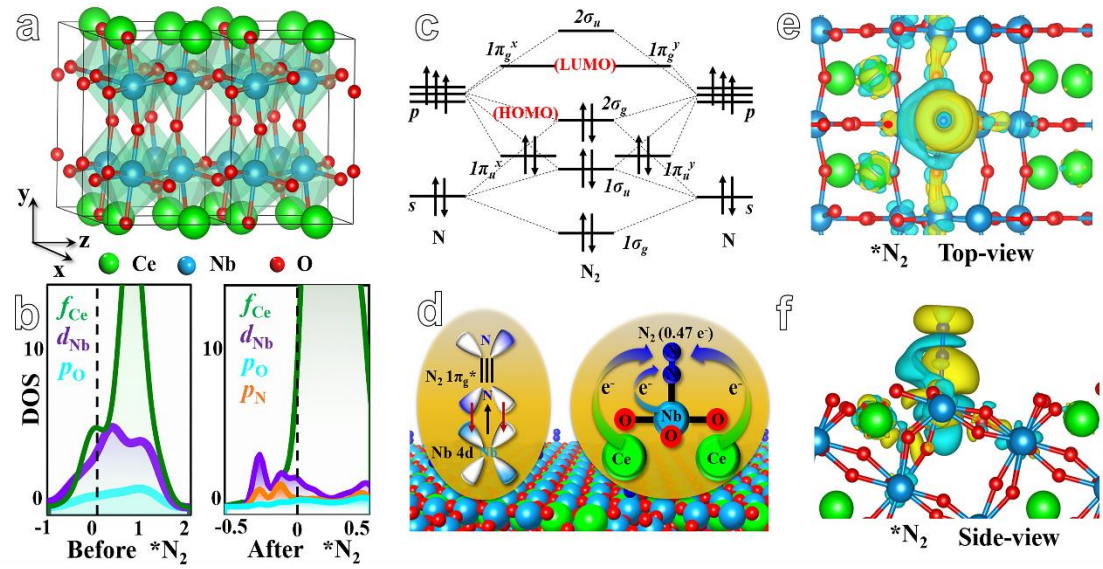


图 1. $Ce_{1/3}NbO_3$：(a) 晶体结构模型； (b) N_2 吸附前后费米能级附近的态密度（DOS）；(c) N_2 分子轨道图； (d) N_2 与 $Ce_{1/3}NbO_3$ 吸附的简化示意图； (e-f) *N_2 的顶视图和侧视图的差分电荷密度图。 等值面值设置为 0.002 e/Bohr3。 黄色和青色区域分别代表正电荷和负电荷。

作者创建的 $Ce_{1/3}NbO_3$ 为单斜钙钛矿型结构，P2/m 空间群如图 1a 所示。使用 MedeA-VASP 计算了材料的电子性质，分析态度密图（图 1b）可知，费米能级附近的 DOS 峰值由 Ce 4f、Nb 4d 和 O 2p 轨道组成，表明费米能级处的载流子密度高，这可能会促进电化学过程中的电荷转移。此外，Ce 4f 轨道为 DOS 的最高峰，表明费米能级处的态密度主要由 Ce 4f 贡献，说明 Ce 原子可能在电催化 NRR 活性中发挥重要作用。

众所周知，NRR 的开始步骤是 N_2 分子的吸附和活化，此步骤对整个还原反应非常重要。原因可以归结为 N_2 由于三键强、能隙大、没有永久偶极子等原因，很难被激活（图 1c）。因此，为了预测 $Ce_{1/3}NbO_3$ 对 N_3 具有潜在的激活能力，作

者研究了 N_2 在 $Ce_{1/3}NbO_3$ 表面的吸附作用。结果表明，N_2 可以通过 end-on 方式很好地被 Nb 原子捕获，吸附能为-0.94 eV，这说明 N_2 与 $Ce_{1/3}NbO_3$ 之间具有强的结合作用。图 1b 中 $Ce_{1/3}NbO_3$ 表面吸附 N_2 后 N 2p 轨道的峰值与 Nb 4d 轨道部分重叠，也可以证明 N_2 与 $Ce_{1/3}NbO_3$ 的强烈结合作用。随后研究发现，Ce 4f 轨道的峰在费米能级附近变得比吸附前的峰高，这将有利于电还原过程中的电荷转移。此外，Bader 电荷分析表明 0.47 e^- 从 $Ce_{1/3}NbO_3$ 转移到 N_2，其中不仅有 Nb 原子参与 N 原子键合并贡献电子，还包括相邻的 Ce 原子(图 1d)。$Ce_{1/3}NbO_3$ 上产生的正电荷也可以阻碍 HER 的发生，较少的 H^+ 吸附使 N_2 吸附更容易，从而提高了 NRR 的选择性。为了进一步探究电子分布，作者计算了 N_2 吸附后的差分电荷密度，图 1e 和 1f。研究发现，N 原子和活化的 Nb 原子明显失电子和得电子。这项结果表明，Nb 原子的空 4d 轨道可以接收孤对电子，同时 Nb 原子可以将其 4d 电子转移至 N_2 的反键轨道。N_2 和 $Ce_{1/3}NbO_3$ 的强结合以及两者之间的电子转移，充分说明了 $Ce_{1/3}NbO_3$ 潜在的 N_2 活化能力。

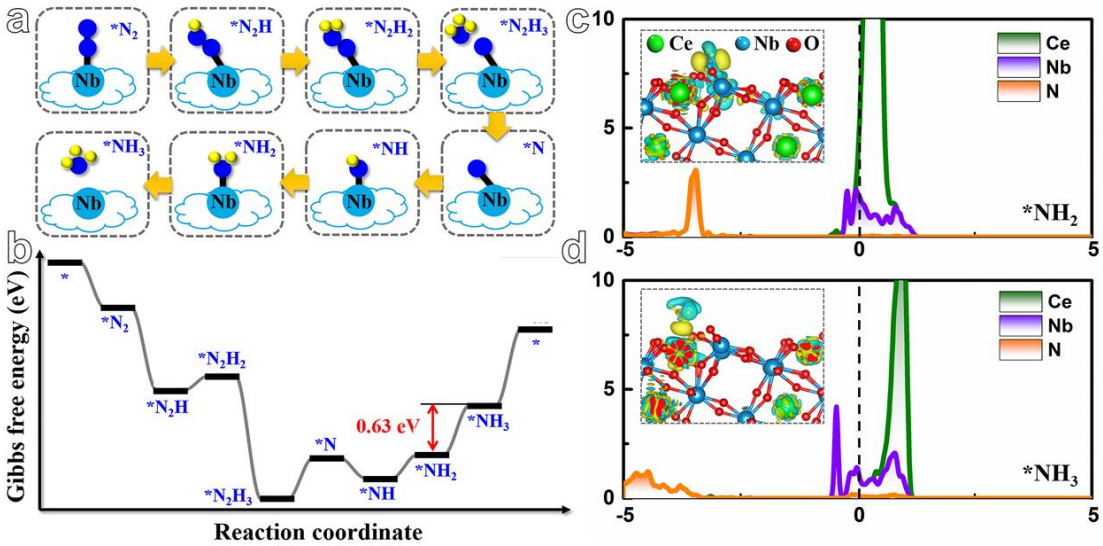


图 2 (a) 各种中间体和 (b) Ce1/3NbO3 表面整个 NRR 的自由能图。 *NH2(c)和*NH3(d)的态密度，以及差分电荷密度图

作者在实验上通过电化学测试揭示了 $Ce_{1/3}NbO_3$ 上 NRR 的高活性。为了深入研究 $Ce_{1/3}NbO_3$ 的 NRR 性能，作者再次进行了 DFT 计算，探究了 $Ce_{1/3}NbO_3$ 表面上可能的电催化反应机制。 $Ce_{1/3}NbO_3$ (111) 表面上 NRR 反应的全部中间体及自由能如图 2a 和 2b 所示。计算结果表明，N_2 倾向以一端的 N 原子吸附在 $Ce_{1/3}NbO_3$ 表面的 Nb 原子上。随后的还原反应在 Nb 活性位点上进一步发生，包括 $*N_2$、$*N_2H$、$*N_2H_2$、$*N_2H_3$、*N、*NH、$*NH_2$ 和 $*NH_3$ 中间体（图 2b）。具体来看，N_2 的第一个氢化步骤是一个放热过程，释放出 1.06 eV 的能量。接下来，吸附的 N_2H 氢化生成 N_2H_2 ，此过程较易发生，自由能上升 0.19 eV。需要注意的是，电位确定步骤 (PDS) 是 $*NH_2 + H^+ + e^- \rightarrow *NH_3$) 在所有反应步骤中具有最大 ΔG 值 (0.63 eV) 的氢化（图 2b）。与大多数报道的电催化剂（例如 Ru(-0.98 V)和缺陷氮化硼单层上的单个 Mo 原子(-0.75 V))相比，$Ce_{1/3}NbO_3$ 的 NRR 性能是优异的，同时表明 $Ce_{1/3}NbO_3$ 表面上 Nb 原子是有效的反应活性位点。

然后，作者计算了 $*NH_2$ 和 $*NH_3$ 中间体吸附在 $Ce_{1/3}NbO_3$ 上的的电子性质（DOS 和差分电荷密度），如图 2c 和 2d 所示。费米能级附近有很高的峰，由 Ce 4f 轨道贡献。费米能级附近高峰表示此处的载流子密度大，表明 NRR 过程中的电荷转移效率很高。 此外，从图 2c 和 2d 中插入的差分电荷密度图可以看出，除了表面 Ce 原子外，内部 Ce 原子也能够储存电子，从而参与电子转移。 这表明 Ce 原子在 NRR 的加氢反应中起着不可或缺的作用。这些结果揭示了 $Ce_{1/3}NbO_3$ 具有优异的 NRR 活性，能与实验结果相吻合。

4.总结与展望

作者通过计算 $Ce_{1/3}NbO_3$ 的电子性质，发现 N_2 与 $Ce_{1/3}NbO_3$ 具有很强的结合能力和电子转移性能，从理论上预测了 $Ce_{1/3}NbO_3$ 钙钛矿是一种高效的 NRR 电催化剂。随后通过实验证了这一结果。最后通过 DFT 计算了反应的各中间体的自由能和 $Ce_{1/3}NbO_3$ 上吸附模型的电子性质，找到了反应活性位点并揭示了详细的反应机理。为开发更高效钙钛矿型 NRR 电催化剂提供了新的策略。

参考文献：（对应标准案例-97）

H. Xue, S. Yun, et al. Identifying electrocatalytic activity and mechanism of $Ce_{1/3}NbO_3$ perovskite for nitrogen reduction to ammonia at ambient conditions[J], Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119419.

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之电催化析氢中的应用

等离子体调节二维高熵氧化物阵列协同析氢:从理论预测到电催化应用

关键词：高熵氧化物，二维阵列，析氢反应（HER），氩等离子体

1.案例背景

随着全球变暖、污染加剧、能源问题相关的化石燃料不断减少，社会可持续发展面临的最大挑战是从太阳能、风能、地热能和潮汐中寻找清洁的可再生能源。电化学在可再生能源的转化和利用中起着至关重要的作用。特别是，电催化分解水是通过析氢反应（HER：$2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$）产生氢能，也是生产氢能最有前景的途径之一。因此，稳定的电催化剂已得到越来越多的研究。本案例中作者通过一步溶剂热方法合成了二维 HEO 阵列。这种排列明确的垂直阵列结构可以有效地抑制纳米粒子的重新堆叠，并促进气泡的传输。 然后，作者通过密度泛函理论（DFT）分析，在 HEO 框架中引入空位有助于增强金属活性位点的电子密度，显着提高 HER 的电催化活性。 因此通过 Ar 等离子体后处理调制 HEO 后，在样品表面能产生氧空位，表现出优异的 HER 性能、低过电位、小 Tafel 斜率和强耐久性。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建了由 1/3 $M(II)O_4$ 和 2/3 $M(III)O_6$ 组成的单相尖晶石结构形式的 HEOs 理论模型，使用 **Surface Builder** 切面得到 HEOs 材料的（110）面，接着作者创建 HEOs 氧空位结构：HEO（x-1）、HEO（x-2）；随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT+U 方法对各结构进行优化，其中各过渡

金属元素的 U 值为：Ni (6.4 eV)、Co (3.0 eV)、Fe (4.0 eV)、Mn (3.0 eV) 和 V (0 eV)，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 3×2×1；同时计算 HEOs（110）上 HER 的吉布斯自由能，发现了 HEOs 的高 HER 活性，指导了实验。

3.结果与讨论

3.1 计算部分

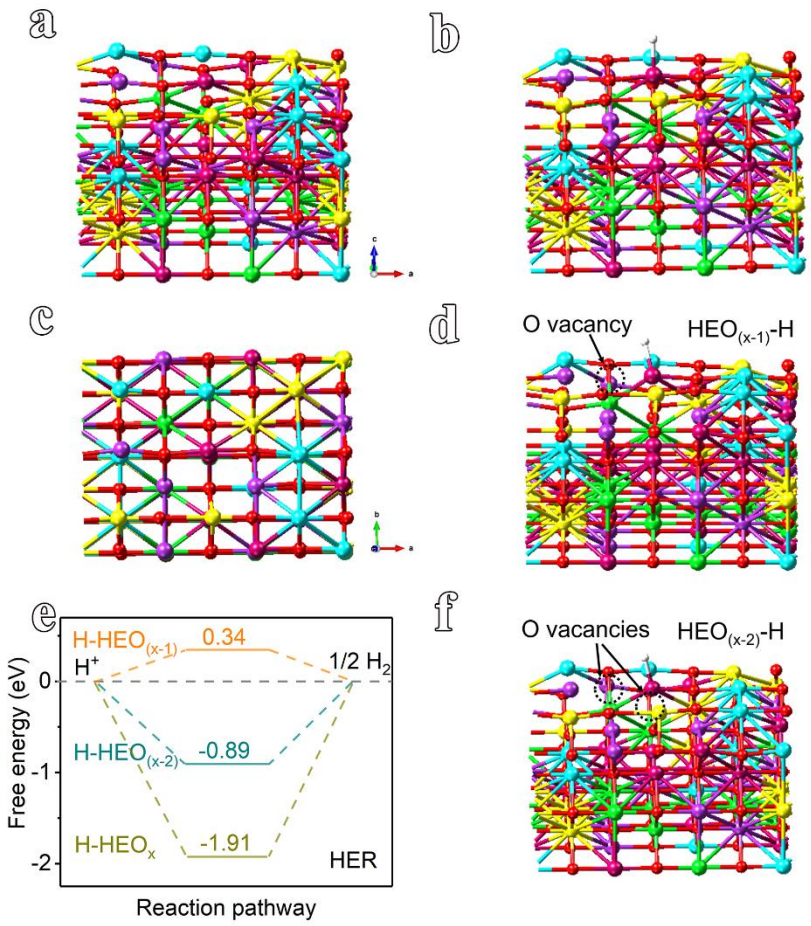


图 1 FeNiCoMnVOx 高熵氧化物 HER 优化结构模型的 DFT 预测和吉布斯能量图。 (a) HEO (FeNiCoMnVOx) 的侧视图； (b) HEO 吸附氢（FeNiCoMnVOx-H）； (c) FeNiCoMnVOx 的俯视图； (d) HEOs 去除了一个氧原子 (FeNiCoMnVOx-1-H) ；(e) HER 不同氧空位的自由能图； (f) FeNiCoMnVOx-2-H（HEO 去除了两个氧原子）。 颜色代码：天蓝色、镍色； 橙色，铁； 绿色，钴； 紫色，锰； 黄色，钒； 蓝色，氮； 红色，氧。

如图 1a、c 所示，作者通过 **MedeA Environment** 创建了由 1/3 M(II)O_4 和 2/3 M(III)O_6 组成的单相尖晶石结构形式的 HEOs 理论模型，通过共享 O 原子连接（M = Fe、Ni、Co、Mn、V，Fe：Ni：Co：Mn：V 的原子比为 1：1：1：1：1）。使用 **Surface Builder** 切面得到 HEOs 材料的（110）面，其中 Fe: Ni: Co: Mn: V 的原子比接近 1：1：1：1：1，然后作者分别去掉 1 个和 2 个 O 原子形成 O 空位模型（图 1d、f）。

随后，作者使用 **MedeA-VASP** 对各结构进行优化，计算 HER 反应的吉布斯自由能。对于 HER 过程，具有正 ΔG 值的催化剂代表不利于氢吸附，而负 ΔG 值代表不利于氢解吸。 图 1e 显示了 HEO 不同氧空位促进的 HER 自由能图。H-HEO $_{(x-1)}$ 的 ΔG 最高不利于 H^*吸附，H-HEO_x 的 ΔG 为-1.91eV，过负的 ΔG 导致 H-HEO_x 上的 H^* 极难脱附，也将不利于 HER 反应。而 H-HEO $_{(x-2)}$ 的 ΔG 为-0.89eV 最接近 0 eV，表现出最强的 HER 活性。

3.2 实验部分

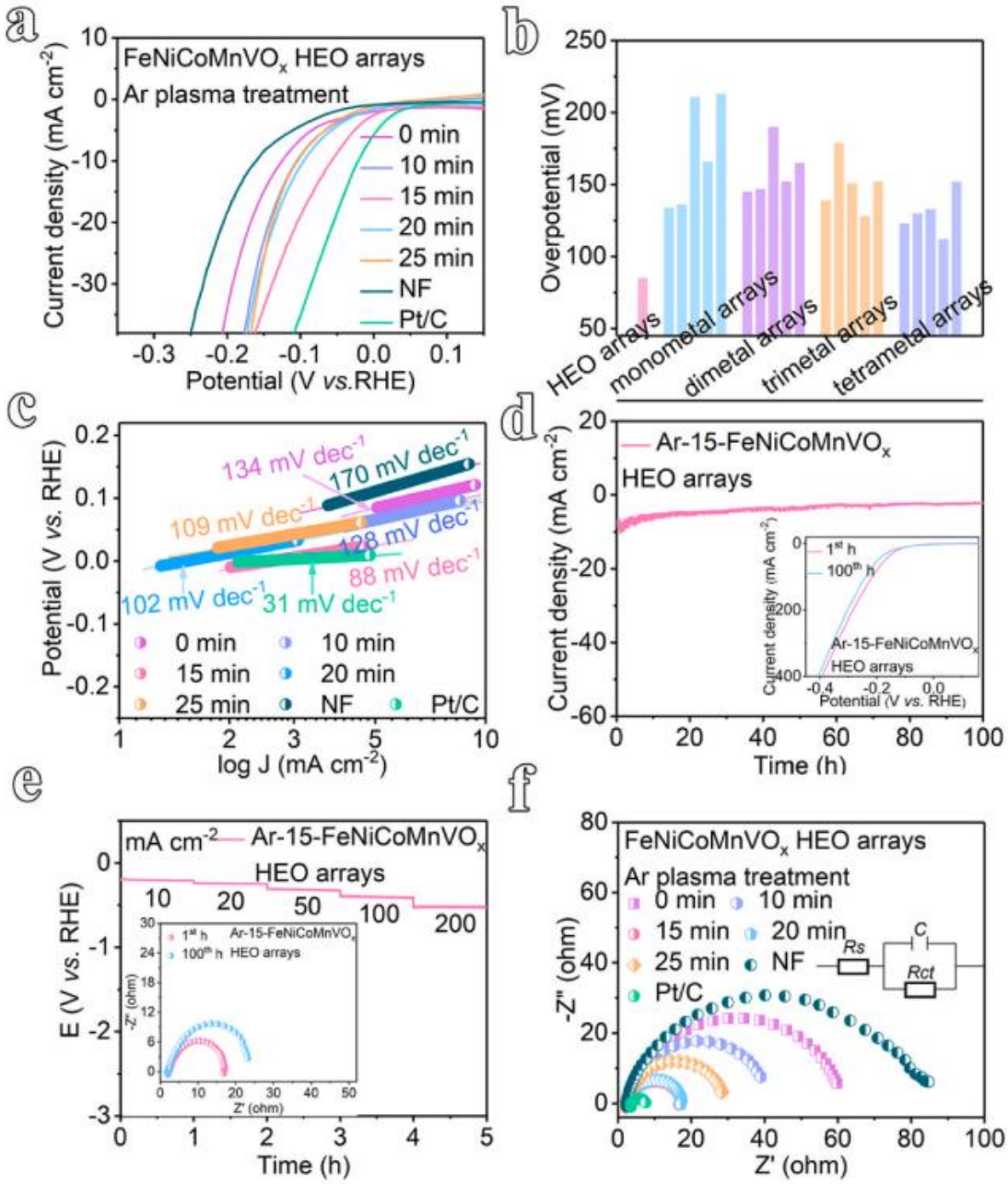


图 2 Ar 等离子体驱动的 FeNiCoMnVOx 和其他对应物在 1M KOH 电解质中的析氢反应（HER）的电催化性能。（a） 扫描速率为 5mV/s 时的 LSV 图。（b）过电位。（a）塔菲尔斜坡。（d） 在电流密度为 10 mA-cm 的情况下进行高达 100h 的计时电流测试，（d）的插图为耐久性测试前后的 LSV 图。（e）分别在 10、20、50、100、200 mA cm^{-2} 下的电流密度的多电位阶跃，（e）的插图是稳定性试验前后的 EIS 谱。（f）开路电压下的 EIS 频谱，（f）插图为等效电路。

在理论计算中得到了 HEO $_{(x-2)}$ 的高 HER 活性之后，作者通过溶剂热工艺合成了含有氧空位的 HEO 材料。在实验上测定了 HEO 的电催化性能，发现 HEO 表现出优异的 HER 活性：具有 81 mV 的小过电位，可实现 10 mA cm^{-2} 的电

流密度和 88 mV dec^{-1} 的塔菲尔斜率。并且可以在 10 mA cm^{-2} 下稳定运行长达 100 小时，活性衰减可以忽略不计（图 2）。因此作者通过理论计算验证了实验，得到了具有 HER 高活性的含氧空位 HEO 材料。

4.总结与展望

本案例中，作者研究了等离子体调节的二维高熵 FeNiCoMnVOx 阵列被用作高性能催化剂的效果，从理论预测到电催化应用，验证了多析氢位点的协同析氢性能。 五个金属活性位点的协同作用可以降低 HER 过程中 H^* 解吸步骤的吉布斯能垒，显着提高 HER 性能。 此外，Ar 等离子体驱动催化剂表面氧空位的调节也有助于优异的性能，在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下具有 89 mV 的小过电位，88 mV dec^{-1} 的小塔菲尔斜率。 此外，长期耐用性已测试长达 100 小时，活性衰减可忽略不计。这项研究为高熵材料的设计和工程开辟了一条新的总体战略，可用于催化、光化学和储能设备的广泛实际应用。

参考文献：（对应标准案例-99）

S. Ding, Y. Sun, et. al，Plasma-regulated two-dimensional high entropy oxide arrays for synergistic hydrogen evolution: From theoretical prediction to electrocatalytic applications, Journal of Power Sources 520, 2022, 230873

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之电催化固氮中的应用

基于高熵催化剂的电池驱动 N_2 电解:从理论预测到原型模型

关键词：高熵材料，电催化，氮还原反应（NRR），密度泛函（DFT）

1.案例背景

氨（NH_3）是生产肥料和其他工业化学品至关重要的材料。目前可以通过 Haber-Bosch 工艺在高温（350-550 ℃）和压力（150-350 atm)下生产 NH_3，需要基础设施极为严苛。这意味着 NH_3 通常是在大型集中设施中批量制造。相比之下，如果 NH_3 可以在要求较低的条件下生产，使用较小的设备去生产少量 NH3 供单个地方使用，这可以降低大规模存储、运输和相关过程的大量成本。研究表明，电化学是实现此目的的一项先进技术，它具有相对简单地反应装置和易得的原材料。以水（H_2O）和氮气(N_2) 作为反应物，在电解槽中以催化剂促进 N_2 电解，从而环保的生产 NH_3（$N_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3/2O_2$）。高熵（HE）材料，尤其是高熵氧化物（HEO)，代表了一类由超过五种金属或金属阳离子组成的材料，由于几乎无限可能的元素组合，因此可以应用于各种领域（例如催化、能量存储和热电）。本案例中，作者利用 DFT 计算预测了高熵氧化物（HEO）能够有效促进 N_2 还原反应(NRR）和 析氧反应(OER）。随后通过实验合成了 HEO，其形态为由超薄纳米片组装而成的海胆形中空纳米球，且具有出色的电催化活性。而后进一步使用 DFT 计算了 HEO 的 NRR 反应的路径的吉布斯自由能，解释了其高效 NRR 的原因。

2.建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 创建了由 1/3 的 $M(II)O_4$ 和 2/3 的 $M(III)O_6$ 组成的单相尖晶石结构形式的 HEOs 理论模型，不同金属间通过共享 O 原子相连（M = Ni、Co、Fe、Mn、V，Ni:Co:Fe:Mn:V 的原子比为 1:1:1:1:1）；随后采用 MedeA-VASP 模块中的 DFT 方法对 HEOs 结构进行优化，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 3×2×1；同时计算 HEOs 的电子结构和 NRR 反应路径的吉布斯自由能，揭示了其高效催化反应的原因。

3.结果与讨论

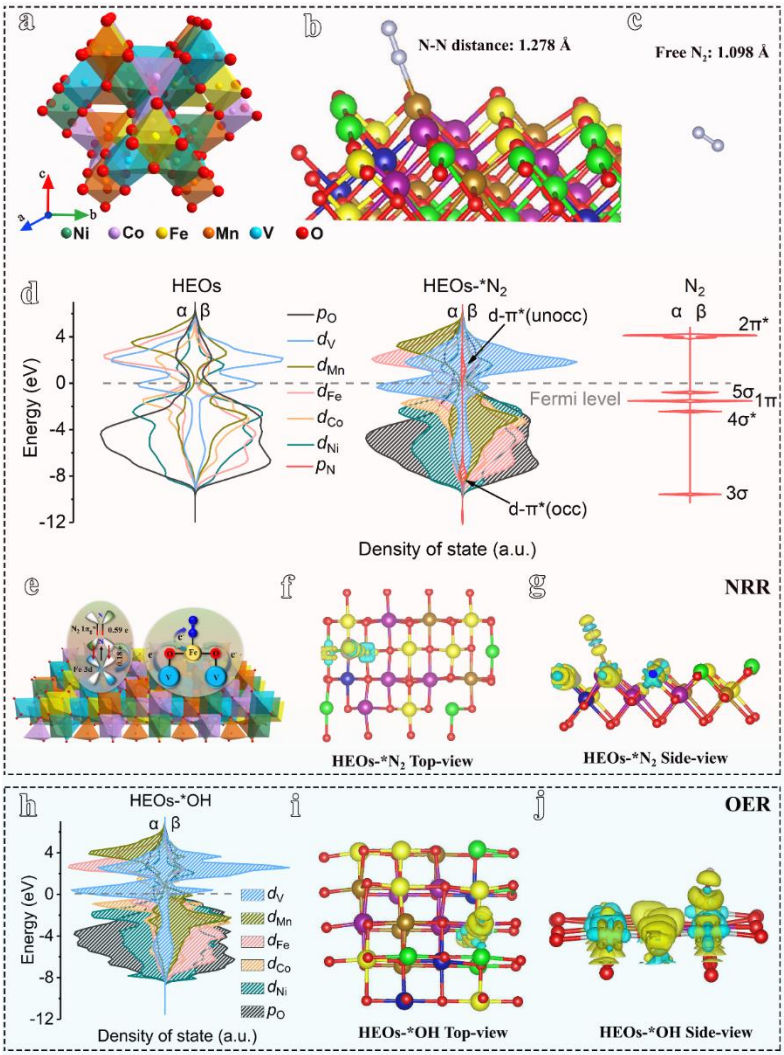


图 1 HEO 上阴极 NRR 和阳极 OER 活性的预测。 (a-g) 阴极 NRR 活性的预测。HEOs(a)、*N_2(b)、游离 N_2(c)的晶体结构模型； (d) N_2 吸附前后 HEO 费米能级附近的态

密度（DOS），以及与游离 N_2 进行比较；（e）N_2 吸附 HEO 的简化示意图；*N_2 的差分电荷密度图：顶视图（f）和侧视图（g）；（h-j）阳极 OER 活性的预测：(h) OH^- 吸附后 HEO 费米能级附近的 DOS；*OH 差分电荷密度图：顶视图（i）和侧视图（j）。黄色和青色区域分别代表电荷积累和耗尽。

对于 NRR 过程，N_2 分子的活化是非常具有挑战性的，这是后续氢化步骤的先决条件（图 1b）。因此，作者使用 **MedeA-VASP** 计算了 HEO 材料吸附 N_2 前后的电子性质。首先是通过态密度（DOS）和差分电荷密度来预测 N_2 在 HEO 表面的活化能力。DOS 显示 HEO 费米能级附近的顶价带主要由 Ni d、Co d、Fe d、Mn d、V d 和 O p 价轨道组成，且 Fe 是 NRR 的活性中心（图 1d）。这种高密度的价电子轨道表明 HEO 具有高电子转移能力，这可以促进 NRR 反应的 N2 活化（图 1d）。在 HEO 吸附 N_2 后，N2 p 轨道的能级与 Fe d 轨道重叠，这导致 d-π* 轨道被部分占据（图 1d）。特别是，在 N_2 吸附后，V d 的价电子 α 和 β 轨道移动到费米能级附近且高自旋极化，表明弱化 N≡N 三键对 NRR 具有显着的协同效应（图 1d）。因此，N≡N 键在吸附后从 1.098 拉长到 1.278 Å（图 1b、c ）。Bader 显示 HEO 上 0.59 |e|电子转移到 N_2 上，这是因为 Fe 3d 轨道上的电子被捐赠给 *N_2 的反键轨道（π*）（图 1e-g）。基于上述分析，我们预测 HEO 可以为 NRR 活化 N_2。随后作者在实验上合成了 HEO，其形态为由超薄纳米片组装而成的海胆形中空纳米球。经检测， HEO 对 NRR（NH_3 产率：47.58 μg h^{-1} mg^{-1} 和法拉第效率（FE）：10.74%）和 OER（226 mV @10 mA cm^{-2}）的出色电催化活性。

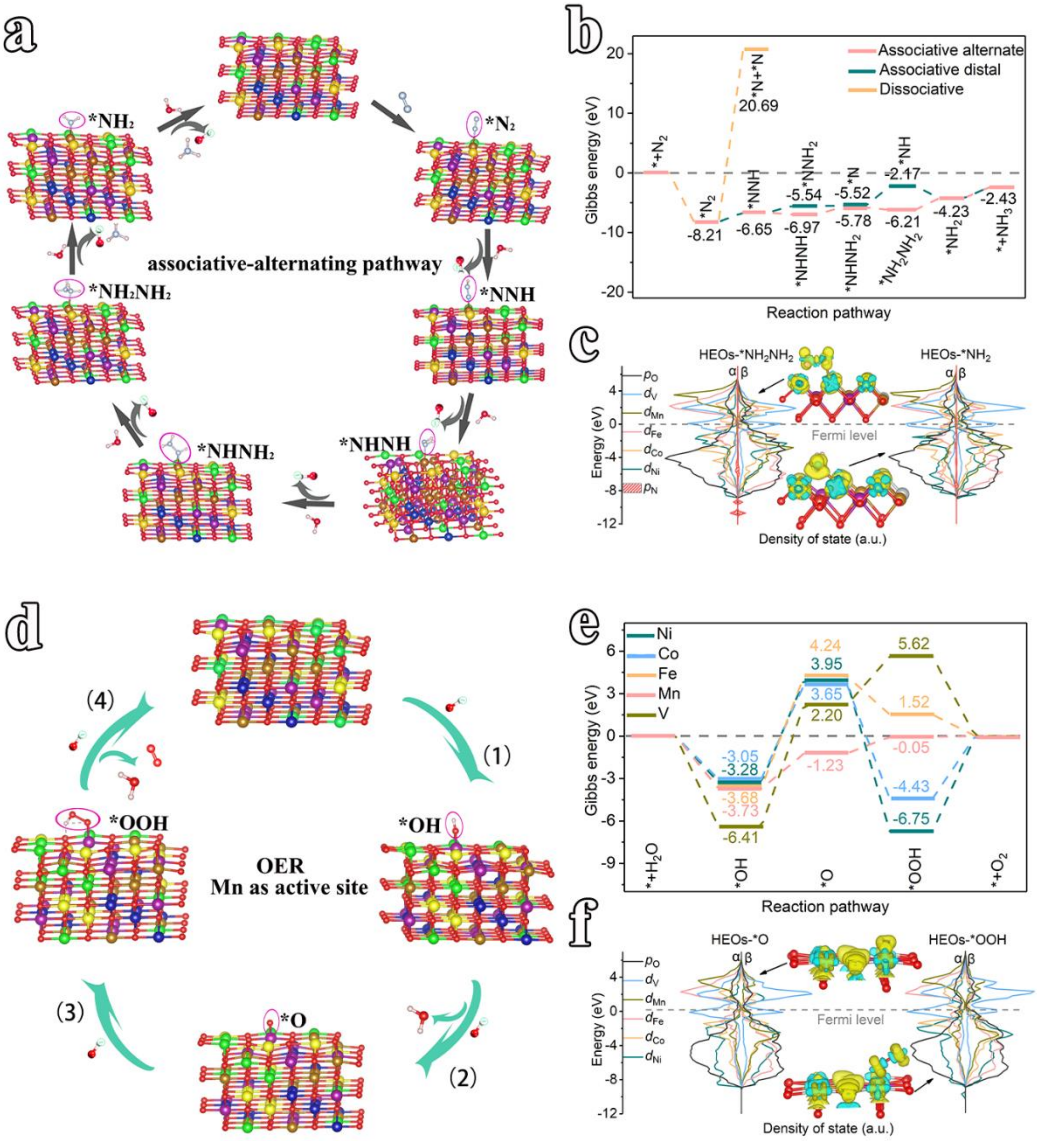


图 2 HEO 上 NRR 和 OER 的 DFT 计算。 (a) NRR 的关联交替反应路径； (b) NRR 自由能图； （c）从*NH_2NH_2到*NH_2的 NRR 电位决定步骤的态密度（DOS）和差分电荷密度图； (d) OER 的反应路径； (e) 不同金属位点的 OER 自由能图； (f) OER 电位决定步骤从 *O 到 *OOH 的 DOS 和差分电荷密度。

为了进一步了解 HEO 催化剂上 NRR 和 OER 的反应机理，使用 MedeA-VASP 计算了两反应路径的吉布斯自由能。首先，研究了 NRR 路径（即分离、远端缔合和交替缔合）（图 2a-c）。如图 2b 所示，HEO 可以自发吸附 N_2 分子，其 ΔG 为-8.21 eV，这证明 N_2 被轻松激活。接下来，对于第一个加氢步骤（$*N_2 + H_2O + e^- \rightarrow *NNH + OH^-$），缔合路径的能垒（1.56 eV）远低于解离路径的能垒（28.90 eV），表明缔合路径为本步反应步骤（图 2a、b）。此

外，对于第二个氢化步骤，交替缔合路径（*NNH + H_2O + e → *NHNH + OH^-，-0.32 eV）中所需的能垒小于远端缔合路径（*NNH + H_2O + e → *NNH_2 + OH^-; 1.11 eV)，表明交替缔合路径更适合后续的氢化反应。随后研究了 HEO 上 NRR 的关联交替路径。 *NHNH 中间体捕获第三个（H_2O + e^-）对形成 *$NHNH_2$ ΔG 为 1.19 eV，然后 *$NHNH_2$ 中间体的捕获第四个（H_2O + e^-）对以形成*NH_2NH_2 ΔG 为-0.43 eV，表明该氢化步骤是放热的并且自发发生（图 2a、b）。 此外，*NH_2NH_2 中间体通过连续吸附两个(H_2O+e^-)对进行氢化，生成 NH_3 分子，生成的两个 NH_3 都具有高能垒（1.98 和 1.80eV）。这证明了电位决定步骤(PDS)是*NH_2NH_2 的氢化(*NH_2NH_2 + H2O + e^- → *NH_2 + NH_3) 而不是文献中的 N≡N 裂解。

为了解释 HEO 上多金属位点之间协同效应的增强 NRR 催化活性，计算了 DOS 和差分电荷密度（ *NH2NH2 和 *NH2，图 6c）。首先，*NH2NH2 α和 β-spin π轨道的能级显示与 HEO 的所有金属 d 轨道部分重叠，表明 HEO 的多金属位点可以优化氢化步骤，通过协同调节行为促进分子 NH_3 的吸附解吸和电子转移（图 6c）。同样，差分电荷密度图图也显示 N 原子、Fe 和相邻金属原子失电子，表明 Ni、Co、Fe、Mn 和 V d 轨道之间的多金属协同效应可以促进电荷的转移，从而有利于加氢步骤。此外，对于*NH_2 中间体，*NH_2 的α和β-自旋π轨道与 HEO 的金属原子轨道大量重叠，这能够进一步促进 Fe 位点与吸附的 N 之间的相互作用和电子转移，从而促进了后续的氢化步骤，增强 NRR 活性。

4.总结与展望

本案例中作者对 HEO 的理论预测、实验分析和应用提出了系统研究。 从理论上讲，发现 HEO 可以同时激活 N2 以实现 NRR，并通过高 DOS 和独特的 α 和 β 轨道自旋极化过程加速 OER 的羟基去质子化。 然后，通过一种简单方法合成了 HEO，其形态为由超薄纳米片组装而成的海胆形中空纳米球。由于独特的电子结构， HEO 对 NRR、OER 和 N_2 电解表现出优异的催化活性，具有显着的 NH_3、FEs 和 EEs 产率。本工作可以为广泛的实际应用的催化剂设计和装置制造提供新的线索。

参考文献：（对应标准案例-100）

Y. Sun, L. Yu, et. al，Battery-Driven N2 Electrolysis Enabled by High-Entropy Catalysts: From Theoretical Prediction to Prototype Model, Small, 2022, 18:2106358

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP

MedeA 在催化领域之电催化中的应用

金属有机框架衍生的 Fe-Co-CN/还原氧化石墨烯高效 HER 和 OER

关键词：金属有机框架、析氢反应（HER）、析氧反应（OER）、电解水

1.案例背景

电解水产氢是解决能源危机的有效办法，但由于水裂解所需的高过电位，研究用于高效析氢反应（HER）和析氧反应（OER）的高活性和稳定的电催化剂是一个重大挑战。含碳氮的过渡金属催化剂（M-CN）由于其电子结构被改进，展现出高活性的电解水性能，被认为是贵金属基催化剂最有前途的替代品。同时，金属有机框架（MOF）衍生的电催化剂因为具有高孔隙率、高分散的金属原子、三维结构和组成灵活性等内在优势，也具有良好的 OER 和 HER 催化活性。因此作者以 MOF 作为模板通过原位合成 Fe-Co-ZIF/GO，随后将 Fe-Co-ZIF/GO 在 700℃碳化，形成拥有 HER 和 OER 双功能电催化剂 Fe-Co-CN/rGO-700。然后通过第一性原理分析了材料的电子性质，并计算了 H 的吸附自由能，证明了 Fe-Co-CN/rGO-700 的高活性。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建了 Fe-Co-CN/rGO-700 结构，采用 **MedeA-VASP** 模块中的 GGA-PBE 方法对各结构进行优化，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 2x2x1；计算了 Fe-Co-CN/rGO-700 的态密度和 H 的吸附自由能，证明了 Fe-Co-CN/rGO-700 的高活性。

3.结果与讨论

3.1 实验部分：

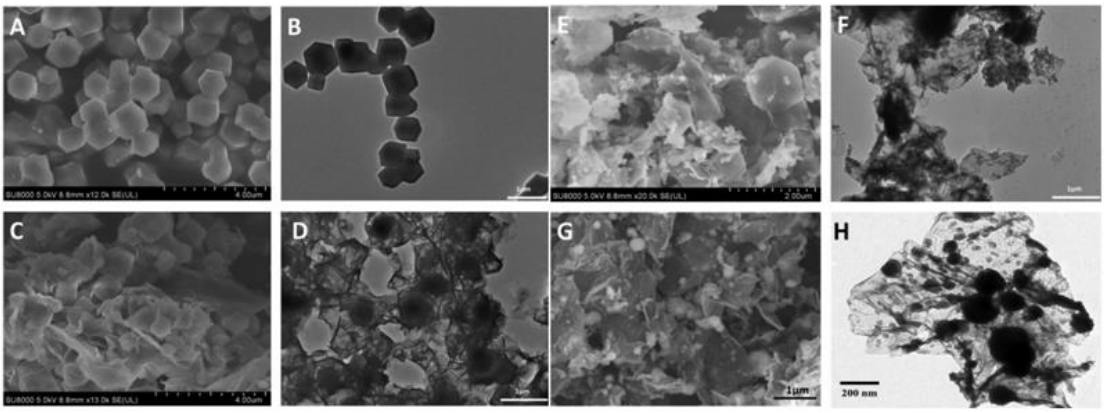


图 1 (A, B) ZIF-67; (C, D) ZIF-67/GO; (E, F) Fe-Co-ZIF/GO and (G, H) Fe-Co-CN/rGO-700 的 SEM 和 TEM 图

作者通过原位合成而后加温煅烧的方法制成铁钴修饰的氮掺杂碳还原氧化石墨烯 Fe-Co-CN/rGO。使用 SEM 和 TEM 进行了表征，Fe-Co-ZIF/GO 在炭化后，得到的 Fe-Co-CN/rGO 显示出粗糙的表面，含有大量 Co-Fe-CN 物种表明合成了 Fe-Co-CN/rGO。并且在前驱体的比例为 ZIF-67：GO 为 1：4，煅烧温度为 700℃时得到的 Fe-Co-CN/rGO-700 为电化学性能最优异的催化剂。对 Fe-Co-CN/rGO-700、Fe-Co-ZIF/GO、ZIF67/GO、ZIF67 进行了电化学阻抗谱（EIS）测量，评估 HER 和 OER 过程中的电荷转移（图 2），图中显示 Fe-Co-CN/rGO-700 的电阻率最低，表明 Fe-Co-CN/rGO-700 有利于电子转移。为了更深入地了解各组分之间的协同性质，随后进行密度泛函理论（DFT）计算。

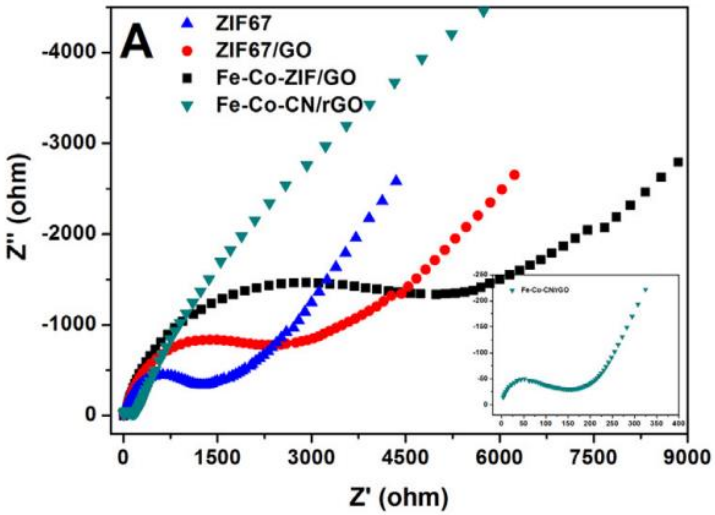


图 2 电化学阻抗谱（EIS）测量

3.2 理论计算部分

为深入了解 Fe-Co-CN/rGO-700 的电子结构，作者通过 **MedeA-VASP** 计算分析 Fe-Co-CN/rGO-700 结构的态密度，如图 3A 所示，费米能级处被强峰所占据，表明 Fe-Co-CN/rGO-700 具有很强的电子传输能力。随后导出了 Co-Fe、Co、Fe 的 3d 轨道上的分波态密度（图 3B），观察发现 Fe 和 Co 的共掺杂会增加体系费米能级附近的态密度；说明 Fe 和 Co 增强了电荷转移的效率，此结果与 EIS 一致。然后计算了 H 的吸附自由能（图 3C）。从图 3C 中可知：（1）C（红线）H 吸附自由能ΔG_{H*}与 CN 相比较大，说明 C 不利于 H 的吸附，不利于 HER 反应；（2）Co-CN 和 Fe-CN 对 H 吸附过强，导致 H_2析出困难，也不利于 HER 反应；（3）Fe-Co-CN 上的ΔG_{H*}，比 C、CN 的ΔG_{H*}小，而对 H 吸附又比 Fe-CN 及 Co-CN 小的多，表明 Fe 和 Co 共掺杂后的石墨烯具有较强的 HER 性能。DFT 计算结果与实验表征一致，多活性 Fe/Co 金属纳米团簇与 N 掺杂 C 的整合有效地提高了电催化 HER 性能。

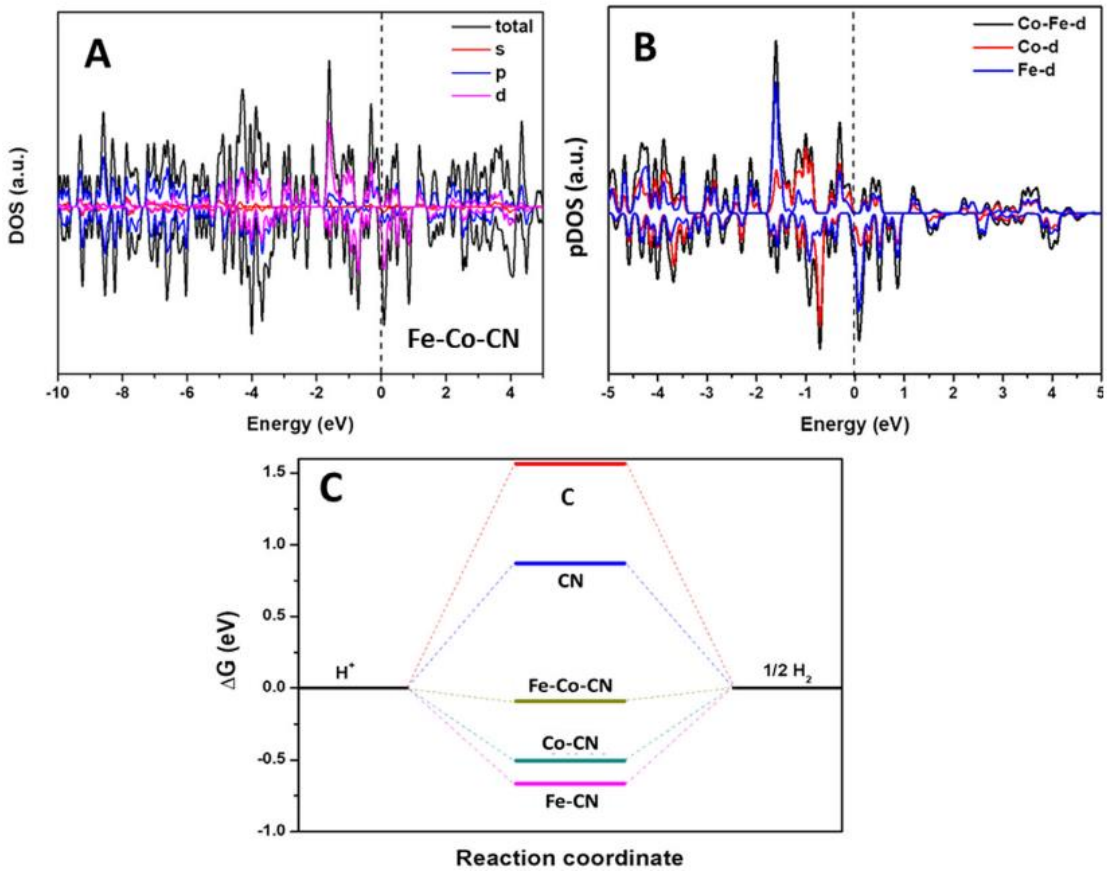


图 3 （A）Fe-Co-CN 的分波态密度；（B）Fe-Co-CN 上 Fe-Co、Fe、Co 的分波态密度；（C）H 的吸附自由能

4.总结与展望

本案例中，作者以 MOF 作为模板通过原位合成 Fe-Co-ZIF/GO，将 Fe-Co-ZIF/GO 在 700℃碳化，形成拥有 HER 和 OER 双功能电催化剂 Fe-Co-CN/rGO-700。通过实验结合 DFT 理论计算表明多活性 Fe/Co 金属纳米团簇与 N 掺杂 C 的整合有效地提高了电催化性能。因此，合成具有 M-CN 高分散双活性中心的非贵金属电催化剂是未来氢能领域非常有前景的方法。

参考文献：（对应标准案例-103）

W. Fang, J. Wang, et. al. Metal-organic framework derived Fe-Co-CN/reduced graphene oxide for efficient HER and OER, Electrochimica Acta 365 (2021) 137384

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之电催化析氢中的应用

NiSi 中杂化 Weyl 态和析氢相关的高性能催化的理论研究

关键词：电催化，HER，杂化 Weyl 半金属，新能源

1.案例背景

由于世界城市化和工业化的爆炸式发展，全球能源消耗迅速。在能源生产过程中，对化石燃料的过度依赖导致了碳排放和相关的环境恶化。面对这些问题，人们在开发绿色能源载体方面做出了大量努力，其中，氢能有望成为替代化石燃料发电的新能源。而电解水析氢（HER 反应）就是一种有效制氢方法，但具有高活性 HER 的催化剂，大多为贵金属催化剂，这限制了 HER 的发展。本文中作者研究了基于杂化 Weyl 态拓扑工程镍基材料高效 HER 反应。通过对 140000 种材料的高通量计算筛选，确定了手性化合物 NiSi 是一种杂化 Weyl 半金属催化剂，并使用 DFT 的方法模拟验证了它是一种高效 HER 催化剂。这项工作为通过拓扑工程（而不是通过传统的缺陷工程、掺杂工程、应变工程）开发不含贵金属的 HER 催化剂开辟了一条新的路线。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索了空间群为 Pnma 的 NiSi 晶胞，NiSi 晶胞包含 4 个 Ni 和 4 个 Si 原子。使用 **Surface Builder** 切面得到 NiSi 晶胞的(001)面；**Supercell Builder** 扩胞形成 2×2×1 的超胞表面；随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 方法对各结构进行优化，同时计算了 NiSi 体相和表面的电子性质，截断能选取 500 eV，K 点基矢选取 9×9×9，计算考虑范德华相互作用，采用 DFT-

D2 方法；使用 **MedeA-TSS** 模块搜索了 NiSi（001）上 HER 的反应路径并计算反应的吉布斯自由能，证明 NiSi 具有高 HER 活性。

3.结果与讨论

3.1 NiSi 晶体结构和能带结构分析

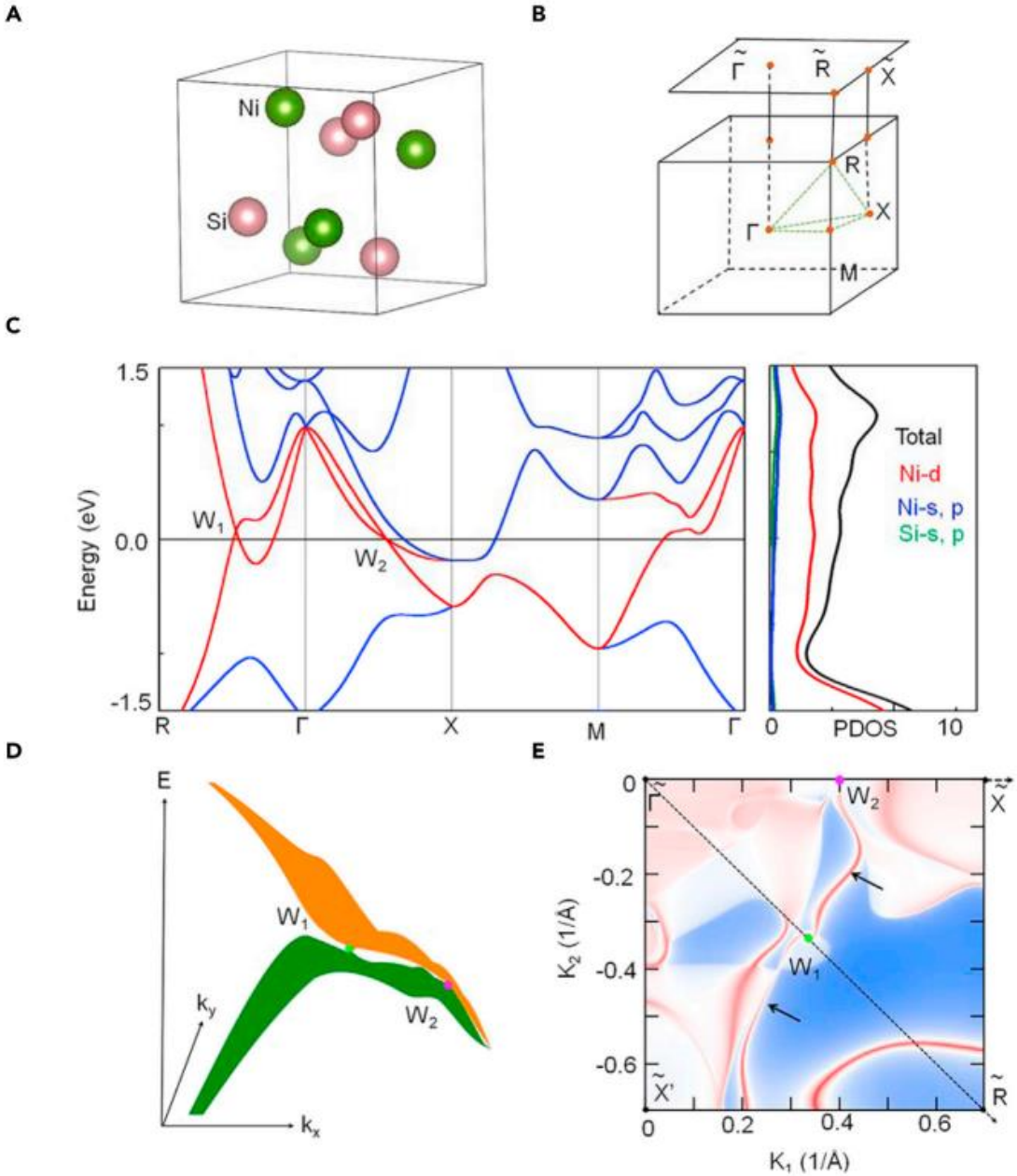


图 1 (A) NiSi 模型； (B) NiSi 体相和表面的布里渊区和高对称性 k 点路径；(C) NiSi 的能带结构和态密度（PDOS）。能带结构中两个带交叉表示为 W_1 和 W_2； (D) 杂化 Weyl 节点的能带 3D 色散图；(E) 费米能级在（001）上的恒定能量面。

作者使用 **MedeA-VASP** 对各结构进行优化，并计算了各模型的能带结构。观察 NiSi 的能带结构（图 1C）可以发现，在费米能级附近可以观察到两个 Weyl 节点（标记为 W_1 和 W_2），其中 W_1 位于费米能级上方 0.079 eV 处，位于 k 路径 R-G 上，而 W_2 也在费米能级上方，位于 G-X 路径上的 0.005 eV 处。Weyl 节点处具有不同的能带斜率，其中 W_1 是 I 型 Weyl 结点，而 W_2 是 II 型。构成这两个 Weyl 节点的能带可以形成一个界面（图 1D）。由此充分说明 NiSi 为杂化 Weyl 态半金属（WSM）。随后作者采用 NiSi（001）表面在恒定能量上费米能级投影，来研究 NiSi 的表面状态（图 1E）。因体系对称性的原因，切面范围仅选择为整个表面布里渊区的 1/4。图 1E 中观察到了对应于 Weyl 节点 W_1 和 W_2 的长费米弧，其中费米弧的延伸跨越切面的大部分区域，如图 1C 所示。

3.2 NiSi 的 HER 性能

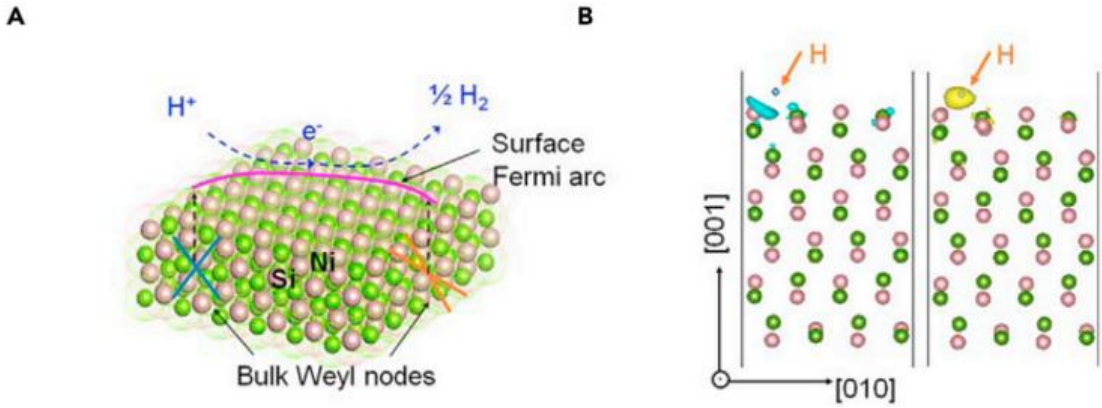


图 2（A）NiSi (001)上 HER 示意图；（B）NiSi (001)上吸附 H 的差分电荷密度（青色代表失电子，黄色代表得电子）。

考虑到杂化 Weyl 态和表面长费米弧的存在，作者研究了 NiSi 的 HER 催化性能。NiSi 上的 HER 催化机理预测如图 2A 所示。杂化 Weyl 节点在 NiSi 的(001)表面上产生长费米弧，这使得表面活性增高，能够通过增加表面导电率来加速 HER 过程。作者通过在 NiSi(001)-Ni 端上吸附单个 H 原子来模拟 HER 反应过程。

计算表明，H 最有利的吸附位置在 Ni 原子的顶部，并计算了当前吸附模型的差分电荷密度（图 2B）。研究发现 NiSi（001）表面上失去大量电子（图 2B 左），这些失去的电子会转移到上方的 H 原子上（即 H 得电子，见图 2B 右）。之后作者通过 **MedeA-VASP** 计算了 NiSi（001）上 HER 得吉布斯自由能。将 NiSi 的ΔG 和已经报道的 Weyl-HER 催化剂的 HER 的ΔG 比较（图 3 左侧）。发现，NiSi 的 ΔG（0.07 eV）明显低于 WSMs NbAs（0.96 eV）、TaAs（0.74 eV）、TaP（0.38 eV）和 NbP（0.31 eV）以及 Ni（0.22 eV）。此外，催化剂性能比较火山曲线（见图 3 左侧）中可以观察到，NiSi 几乎位于火山曲线的顶部，HER 活性甚至比稀有金属 Pt（0.07 eV）更好（见图 3 右侧）。

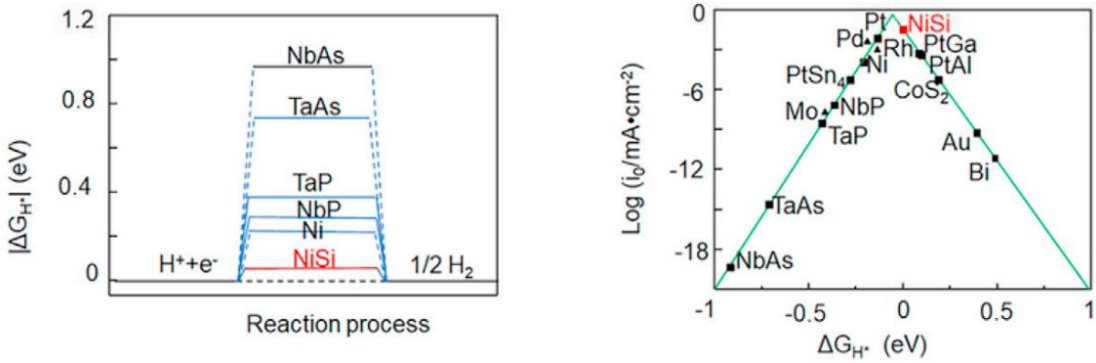


图 3 左侧：NiSi 和典型 Weyl 催化剂的析氢自由能图；右侧：NiSi 与经典催化剂比较火山曲线图。

此外，作者使用 **MedeA-TSS** 研究了 HER 的反应路径，包括 Heyrovsky 反应（H 反应）和 Tafel 反应（T 反应）。结果表明 T 反应势垒更低（见图 4），说明 HER 过程更可能通过 T 反应路线。尤其是 NiSi 中 T 反应的势垒低至 0.48 eV，接近改性的 MXenes 和含贵金属催化剂。由此可见杂化 WSM 催化剂 NiSi，是不含贵金属元素的优良 HER 催化剂。

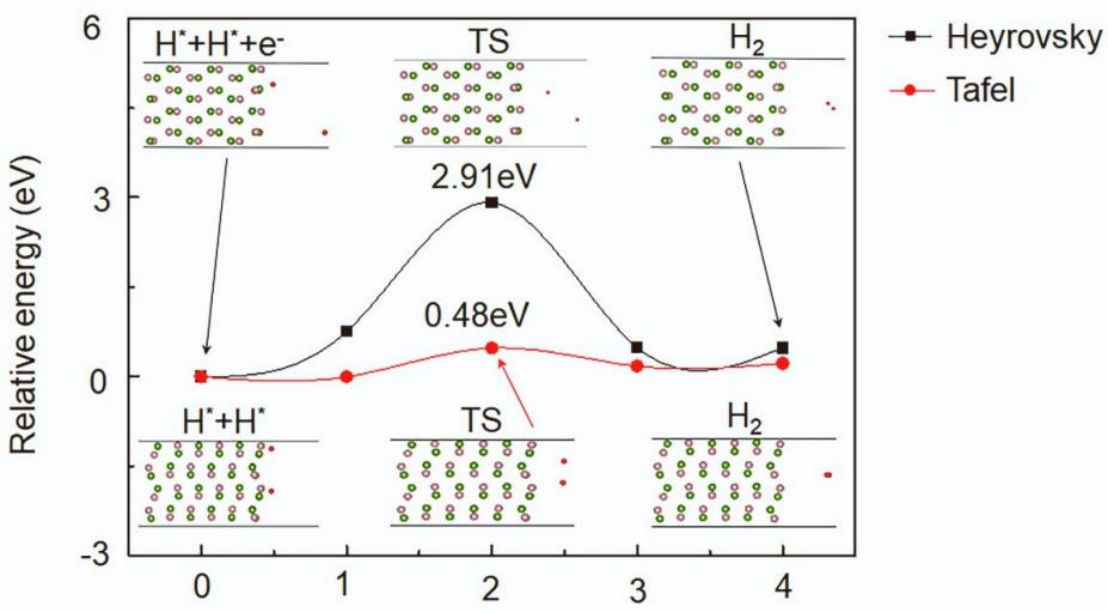


图 4 H 反应和 T 反应的反应路径及过渡态搜索

4.总结与展望

本案例中，作者证明了杂化 WSM 材料能有效增强 HER 催化活性，其中与杂化 Weyl 节点相关的长费米弧使表面具有高活性。NiSi，是一种具有高 HER 活性的新型杂化 WSM 材料。NiSi 遵循手性空间群，并在费米能级附近显示了 I 型和 II 型 Weyl 节点。计算了 NiSi（001）面 HER 反应的吉布斯自由能，当存在来自杂化 Weyl 节点的长费米弧时，HER 的ΔG 几乎为零（0.07eV），有利于高效催化析氢。令人惊讶的是，NiSi 的 ΔG 的绝对值比 Pt 还小（0.07eV.vs.0.09eV），并且 NiSi 催化性能几乎位于火山曲线的顶部。这项工作为利用杂化 WSMs 开发不含贵金属的高效催化剂提供了新的见解。

参考文献：（对应标准案例-106）

W. Liu, X .Zhang, W .Meng, et al. Theoretical realization of hybrid Weyl state and associated high catalytic performance for hydrogen evolution in NiSi[J], iScience, 2021: 103543.

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment

- MedeA-VASP
- MedeA-TSS

MedeA 在催化领域之电催化析氢中的应用

Mo_2C 纳米薄片与 Co@NC 多面体的界面耦合用于促进电催化水分解和锌空气电池

关键词：金属有机框架，水分解，电催化，碳化钼，锌空气电池

1.案例背景

随着人们对化石燃料的需求日益增长，可再生能源储存和转换技术得到了广泛研究。如水裂解、金属空气电池和燃料电池。化学能和电能之间的可逆转换由于其环境友好性和安全性，从而具有了重要意义。氢是一种可靠的能源，具有高能量密度和绿色转化产物。通过电解水的析氢反应（HER）是大规模生产氢的有效方案，且具有较高的能量转换效率。本文作者制备了一种无贵金属三功能异质结电催化剂 Mo_2C/Co@NC，具有高效 HER 和 OER 活性和耐久性。使用 DFT 的方法计算了催化剂的电子结构和吸氢自由能结果表明 Mo_2C/Co@NC 是一种高效 HER 催化剂。这项工作为构建新型无贵金属三功能电催化剂促进水裂解和锌空气电池提供了一种有前景的方案

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 分别搜索了 Mo_2C 晶胞和 NC 晶胞。使用 **Surface Builder** 切面得到 Mo_2C 晶胞的(001)面和 NC 晶胞的(001)面；**Supercell Builder** 将 Mo_2C（001）面扩胞形成 6×6×1 的超胞表面，将 NC（001）面扩胞形成 7×7×1 的超胞表面；随后在 **MedeA Environment** 中将 Co 原子吸附在 NC（001）超胞上，形成 Co@NC；使用 **Interface Bulilder** 将 Mo_2C (001) 和 Co@NC 构造为 Mo_2C/Co@NC 异质结模型；随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 方法对各结构进行优化，同时计算了 Mo_2C/Co@NC 异质结的电子性质和氢吸附自由

能，截断能选取 400 eV，K 点基矢选取 1×1×1。通过 DFT 计算验证了 Mo_2C/Co@NC 的 HER 高活性，与实验结果相吻合。

3.结果与讨论

3.1 实验部分

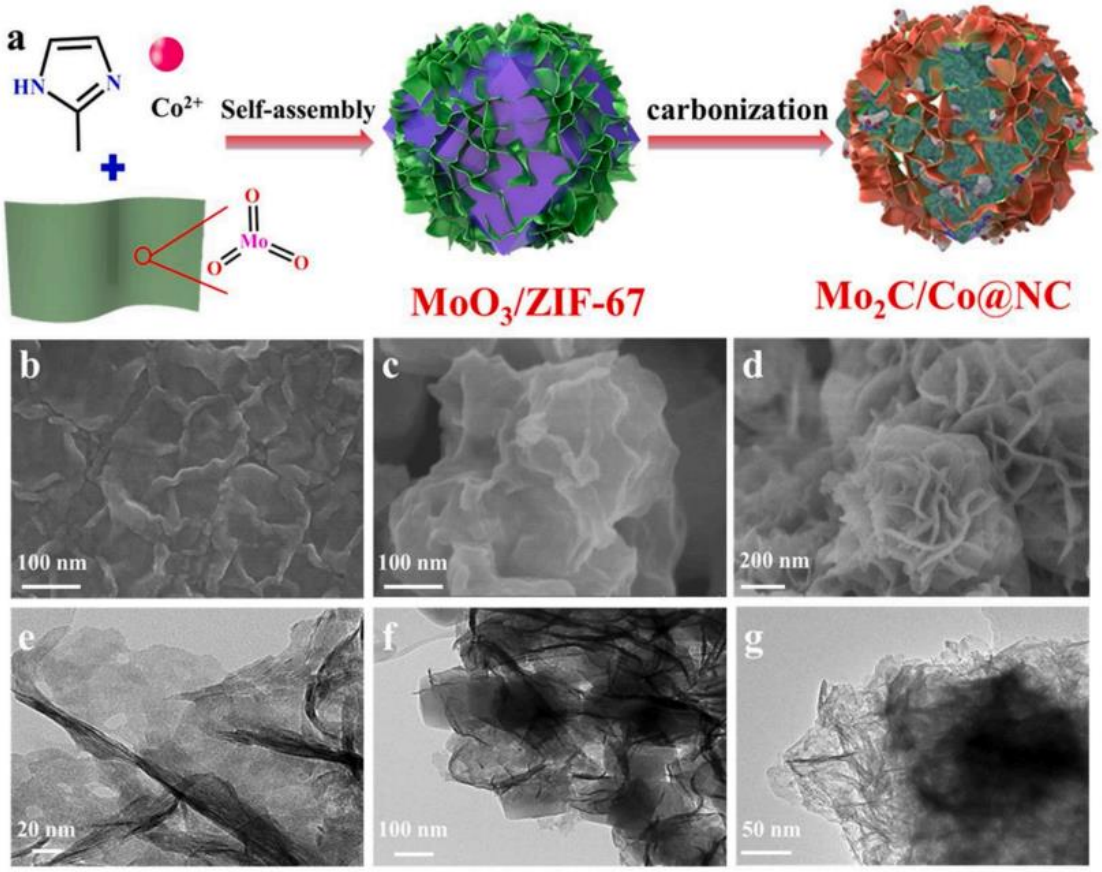


图 1 (a) 合成 Mo_2C/Co@NC 的示意图； SEM 和 TEM 图像 ：(b，e) MoO_3 纳米片；(c，f) MoO_3/ZIF-67； (d，g) Mo_2C/Co@NC

研究人员通过水热剥离商业 MoO_3，轻松获得了 MoO_3 纳米片。然后用 $Co(NO_3)2{\cdot}H_2O$ 在甲醇中处理得到的 MoO_3 纳米片（图 1b，e），使 Co^{2+}吸附在 MoO_3 纳米片的表面，然后表面 Co^{2+}与 2-甲基咪唑（2MIm）组装生成 MoO_3/ZIF-67（图 1c，f）。作为对比，用 Co^{2+}和 2-MIm 在没有 MoO_3 纳米片的情况下自组装制备了 ZIF-67。最后，ZIF-67 和 MoO_3/ZIF-67 分别在 350 和 700 °C 的 H_2/Ar

气流中直接炭化 1 和 3 h 后，分别得到了 Co@NC 和 Mo_2C/Co@NC（图 1d，g）。为了研究 Mo_2C/Co@NC 的电催化 HER 性能，在 1M 的氢氧化钾电解液中进行了电化学测试。研究发现，为了获得 10 mA cm 的电流密度，Mo_2C/Co@NC 只需要 51 mV 的过电位，这比 Co@NC（281 mV）、Mo_2C（238 mV）中的过电位低得多（图 2 左）。与 Co@NC 和 Mo_2C 相比，Mo_2C/Co@NC 的 HER 活性显著提高，表明 HER 反应中 Co@NC 与 Mo_2C 之间存在正界面耦合效应。通过计时电位法评估了 Mo_2C/Co@NC 的催化稳定性。如图 2 右所示，Mo_2C/Co@NC 的 HER 实时电流在连续运行 12 小时后保持可忽略的变化。此外在 1M KOH 中 1000 次重复循环伏安（CV）扫描 Mo_2C/Co@NC 的 HER 极化曲线发现，材料的钝化也可以忽略不计（图 2 右插图）。由此，证明了 Mo_2C/Co@NC 在碱性电解质中，对 HER 具有高活性和耐用性。

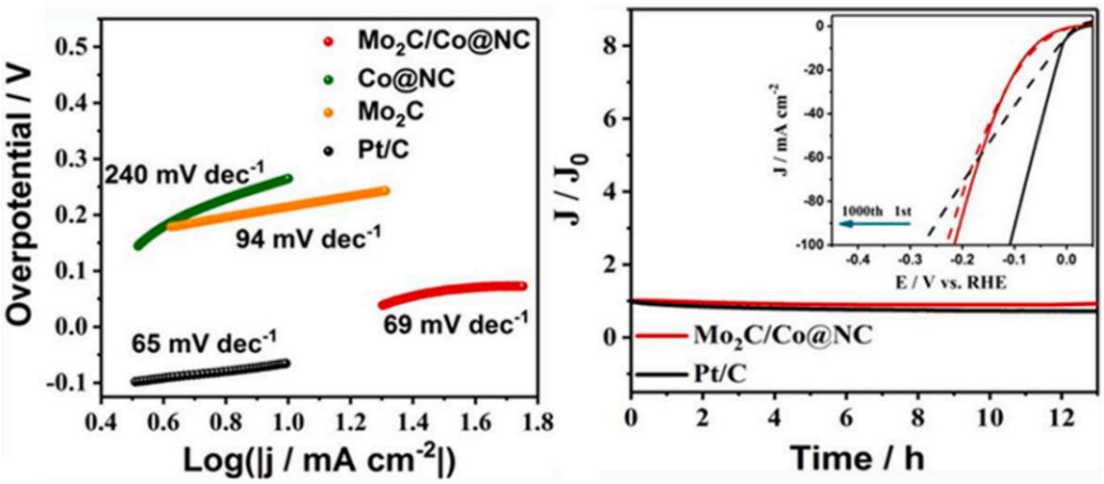


图 2（左）Mo_2C/Co@NC、Co@NC、Mo_2C、Pt/C 在 1M 的氢氧化钾中电化学测试；（右）Mo_2C/Co@NC 和 Pt/C 的稳定性测试，插图是 1000 CV 测量的极化曲线。

3.2 理论计算

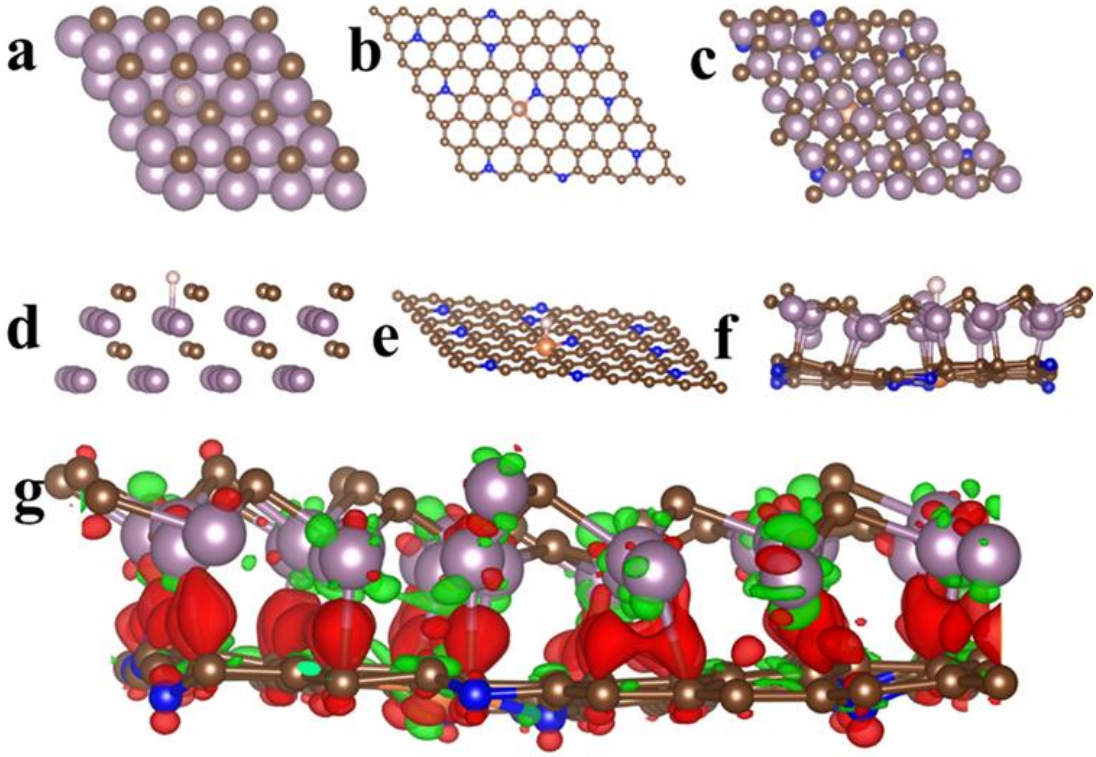


图 3（a-f）经过结构优化的 H 吸附 Mo2C， Co@NC ，Mo_2C/Co@NC 模型；（g）Mo_2C/Co@NC 的差分电荷密度

为了深入探究 Mo_2C/Co@NC 具优异 HER 性能的原因，使用 MedeA-VASP 计算研究了 Mo_2C/Co@NC 异质结构的电子性质和 H 吸附自由能。Mo_2C/Co@NC 的差分电荷密度图显示（图 3g），Mo_2C 和 Co@NC 间电荷发生重新分布，这使得电荷从 Co 转移到 Mo_2C。并且，可以清楚地观察到 Co@NC 与 Mo_2C 之间的耦合效应。如图 4 所示，H 吸附在 Mo_2C/Co@NC 的 Mo 位点的吸附自由能（ΔG）为-0.15 eV，低于 Co@NC 的（-0.37 eV）和 MoC 的（-0.40 eV），这证明 Co@NC 和 Mo_2C 界面间的电子相互作用提高了 HER 活性。

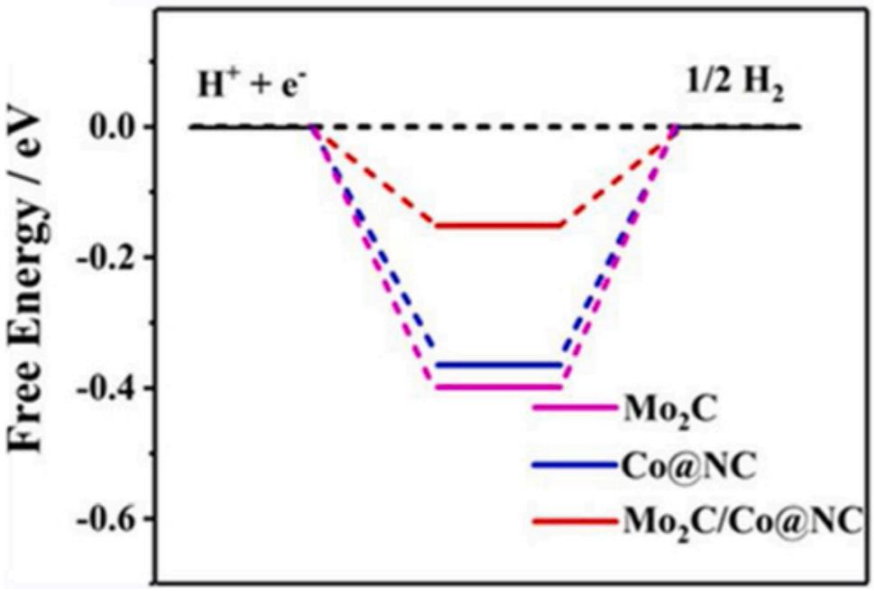


图 4 Mo_2C/Co@NC、Co@NC、Mo_2C 的 H 吸附自由能图

4.总结与展望

本案例中，作者基于金属有机骨架（MOF）制备了无贵金属三功能异质结构电催化剂 Mo_2C/Co@NC。与传统的 MOF 衍生复合材料不同，Mo_2C 纳米片垂直排列在嵌钴含氮碳多面体的表面（Mo_2C/Co@NC）。因此，由于 Mo_2C 纳米薄片与 Co@NC 多面体之间相互渗透的结构和较强的界面耦合效应，使得 Mo_2C/Co@NC 的本征活性和对 HER 催化活性得到了显著提高，从而使 Mo_2C/Co@NC 具有较高的电催化活性和耐久性。本案例提出的这种异质结构方案，有助于推进水分解和锌-空气电池的研究。

参考文献：（对应标准案例-107）

T. Gu, R .Sa, L .Zhang, et al. Engineering interfacial coupling between Mo_2C nanosheets and Co@NC polyhedron for boosting electrocatalytic water splitting and zinc-air batteries [J], Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 296: 120360.

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之电催化中的应用

外层电子转移反应的阳离子相关界面结构和动力学

关键词：电解质、阳离子、氧化还原反应、溶液界面、电子转移

1. 案例背景

水溶液中，外层电子转移反应的动力学在很大程度上取决于周围电解质溶液的非共价静电相互作用。改变电解质组成（例如阳离子、阴离子或 pH）会影响电化学反应动力学趋势，可以通过调控离子浓度来改变水溶液中金属络合物离子的氧化还原反应速率。目前，电解质对大多数多电子电化学反应的活性和选择性的特殊作用以及它们如何影响带电界面的溶剂化环境等问题仍然有待深入探索。本案例结合了电化学实验、原位表面增强红外吸收光谱（SEIRAS）和分子动力学模拟，研究了一系列阳离子（Li^+，Na^+，K^+，Rb^+，Cs^+等）与 $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子的非共价作用及其对简单的外层电子转移反应动力学的影响，依据 Marcus-Hush-Chidsey（MHC）理论进一步探究了阳离子如何改变氧化还原反应中的界面水结构和溶剂化结构以及电子转移动力学的交换电流密度和重组能。

2. 建模与计算方法

作者用 **MedeA Environment** 中的 **Amorphous Builder** 功能建立了一个含有 10738 个水分子的盒子，其中加入了 119 个碱金属离子（Li^+，Na^+，K^+，Rb^+，Cs^+等）和 119 个 Cl^-阴离子，对应溶液浓度约为 0.6 M，用 Shake 算法固定了水分子的键长和键角。随后用类似的方法建立了第二个体系，包含 7336 个水分子，80 个碱金属离子、80 个 Cl^-离子和 8 个 $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子，力场参数来源于 PCFF+力场。

采用 **MedeA LAMMPS** 模块开展分子动力学模拟。长程静电相互作用使用粒子网格 Ewald 算法进行计算，实空间截止值为 9 Å。反应体系最初在 NPT 系综下以 2 fs 的步长模拟了 0.1 ns，达到平衡密度，随后在 NVT 系综下再次平衡 0.1 ns，最后在 NVE 系综中运行了 1

ns 的模拟，收集氧化还原离子对与水分子之间相互作用的统计数据。平衡阶段采用了 Nose-Hoover 热浴和压浴将温度和压强分别控制在 300 K 和 1 atm。

3. 结果与讨论

3.1 分子动力学模拟

MedeA LAMMPS 分子动力学模拟结果显示，氧化还原反应对附近的局部溶液环境与阳离子高度相关。Fe 与阳离子之间的径向分布函数的第一个峰按照 $Li^+<Na^+<K^+<Rb^+<Cs^+$的顺序依次递增，并且在$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子的第一个峰比$[Fe(CN)_6]^{3-}$的更窄（图 1a-b），说明负电荷更多的阴离子与临近的阳离子结合更紧密。

另一方面，Fe-O 的径向分布函数（图 1c-d）在 5 Å 附近有一个宽峰，高度按照 $Li^+>Na^+>K^+>Rb^+>Cs^+$的顺序依次递减，积分后得到溶液中水分子的配位数。对于$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子，配位数从 Li^+的 16 到 Cs^+的 12 依次递减；对于$[Fe(CN)_6]^{3-}$离子，配位数从 Li^+的 14 到 Cs^+的 12 依次递减（图 1e），进一步说明了$[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子和水的相互作用按照 $Li^+<Na^+<K^+<Rb^+<Cs^+$的顺序依次递增，说明随着阳离子半径增大，离子取代了水分子的位置（图 1f）。

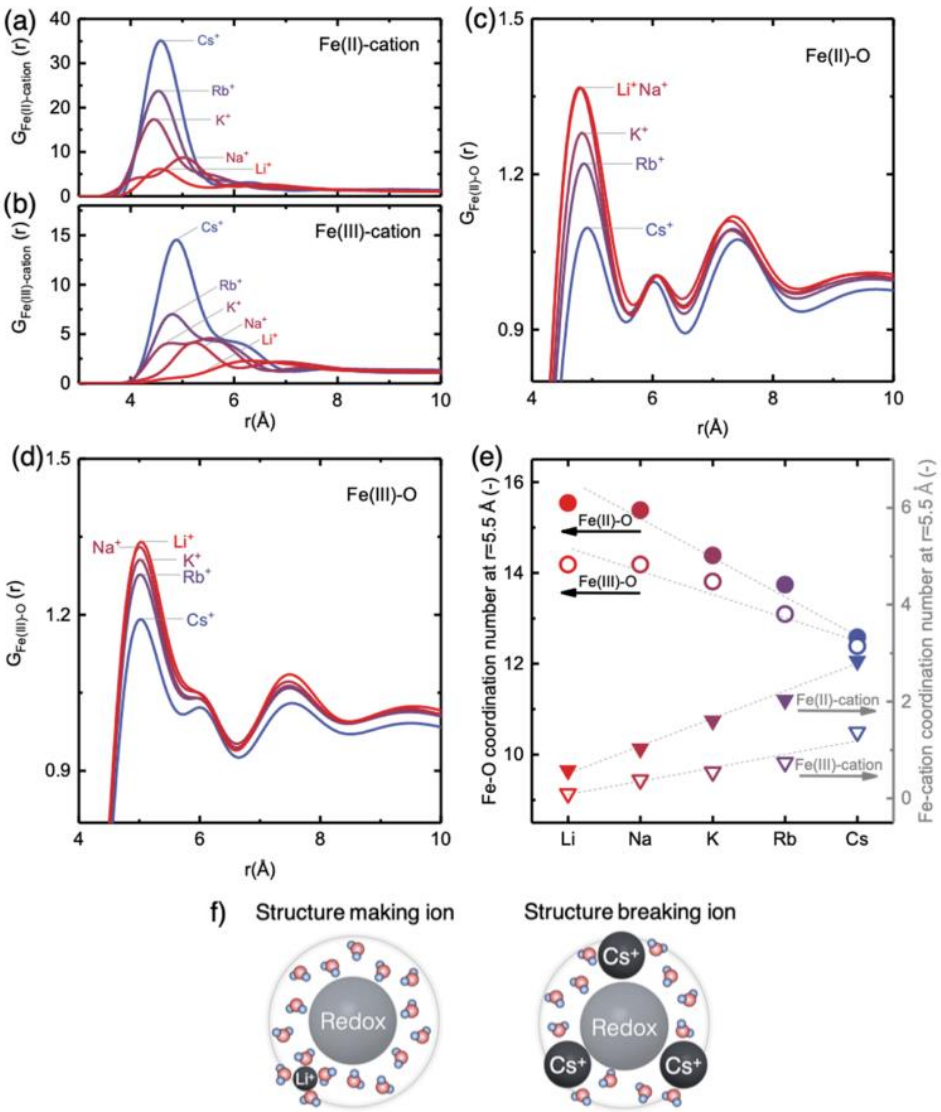


图 1. $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子第一溶剂化层：(a-b) Fe-碱金属离子的径向分布函数； (c-d) Fe-O 的径向分布函数； (e) r= 5.5 Å 处 Fe-O 和 Fe-碱金属离子的配位数； (f) 左为 1 个 Li^+和 16 个水分子的示意图，右为 3 个 Cs^+和 12 个水分子的示意图。

图 2 显示，不同阳离子存在时，水溶液中的 O 的静电势分布曲线非常类似，说明长程静电作用与阳离子无关，因此仅需关注第一溶剂化层内部结构。Madelung 电位分布图说明，除了 Li^+离子之外，其他不同阳离子对第一溶剂化层内部也不会造成很强的影响。作者对于阳离子本身的静电势分布也进行了计算，发现几种阳离子的静电势分布的平均值和方差按照 $Cs^+<Rb^+<K^+<Na^+<<Li^+$的顺序递增，进一步证实了 Li^+离子的特殊性。

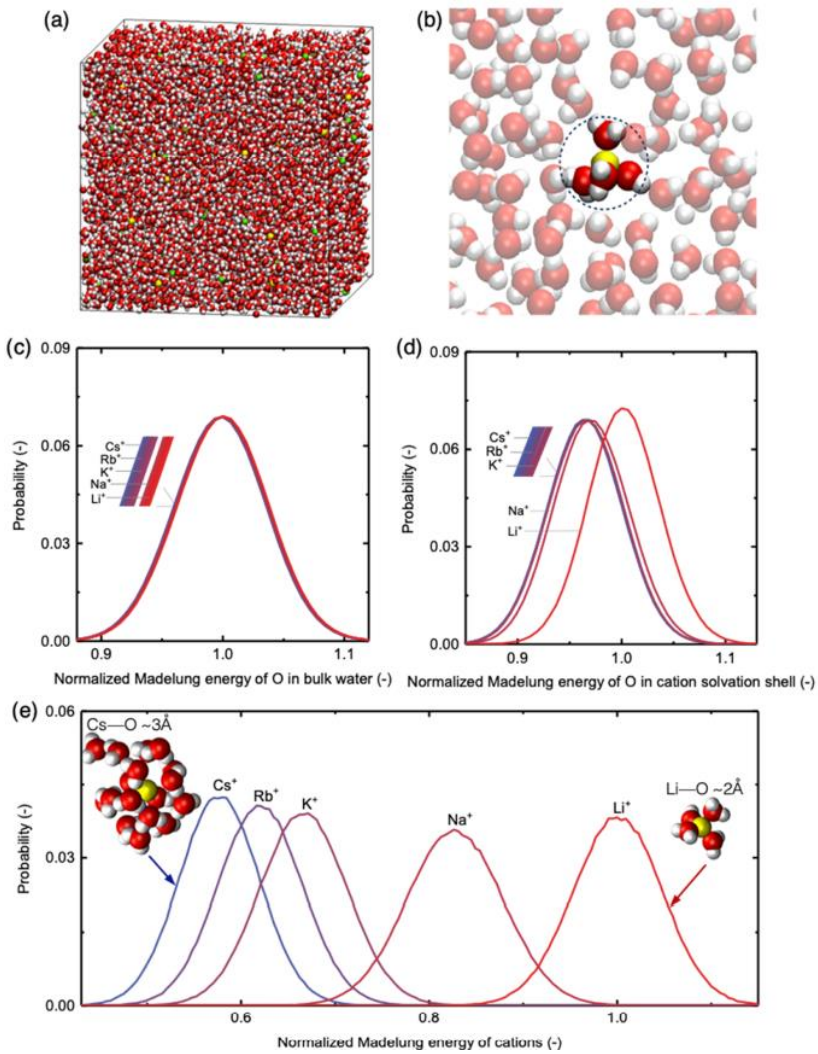


图 2. 含有阳离子的水溶液模型：(a) 模拟所采用的模型，含有 10738 个水分子，109 个阳离子和 109 个 Cl^-离子；(b) Li^+离子附近第一溶剂化层的结构，含有四个水分子； (c) 水溶液中 O 的 Madelung 电位分布图；(d) 第一溶剂化层内，水分子中 O 的 Madelung 电位分布图 (e) 阳离子的 Madelung 电位分布图

3.2 实验部分

旋转圆盘电极（RDE）测量表明，$[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$的电子转移动力学强烈依赖于电解质中阳离子的性质，按照 $Li^+<Na^+<K^+<Rb^+<Cs^+$的顺序依次递增。提取交换电流密度值后，依据 Butler−Volmer 和 MHC 理论构建了快速动力学模型，验证了上述排序，如图 3 所示。

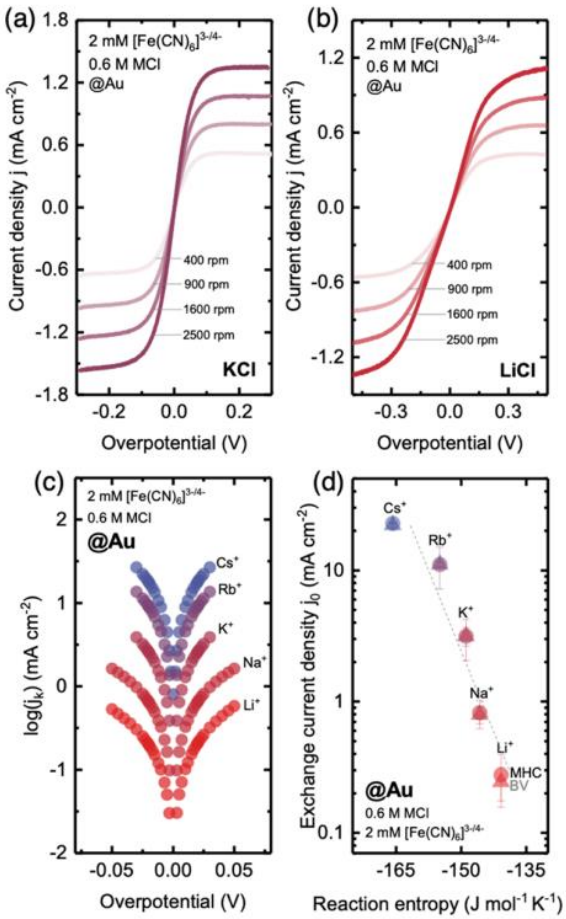


图 3. 水电解质电极中 2 mM 等摩尔$[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$的阳离子依赖动力学。在 Au RDE 电极上 0.6 M（a）KCl 和（b）LiCl 的 Ar 饱和水溶液中以 10 mV s^{-1}和 400、900、1600 和 2500 rpm 在 293 K 下测量的循环伏安图；（c）通过 Koutechy−Levich 分析法的快速动力学模型提取的动力学电流密度（d）通过 Butler−Volmer 和 MHC 形式拟合的快速动力学模型。

图 3 中，原位 SEIRAS 测量揭示了带电界面$[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$氧化还原的阳离子依赖性溶剂化环境，包括 OH 拉伸（~3600−3200 cm^{-1}）和 HOH 弯曲（~1700−1600 cm^{-1}），OH 拉伸的特征峰按照 Li^+、K^+、Cs^+的顺序递减，与此同时，水溶液中弱氢键作用递增，强氢键作用递减。由此推导出了阳离子依赖动力学机制的示意图：结构破坏阳离子可以活化金属表面的弱氢键水分子，并使氧化还原溶剂化壳层与松散键合的水分子无序排列；结构形成阳离子可以活化强氢键（类冰）界面水层，并使氧化还原溶剂化壳与紧密结合的水分子有序排列。

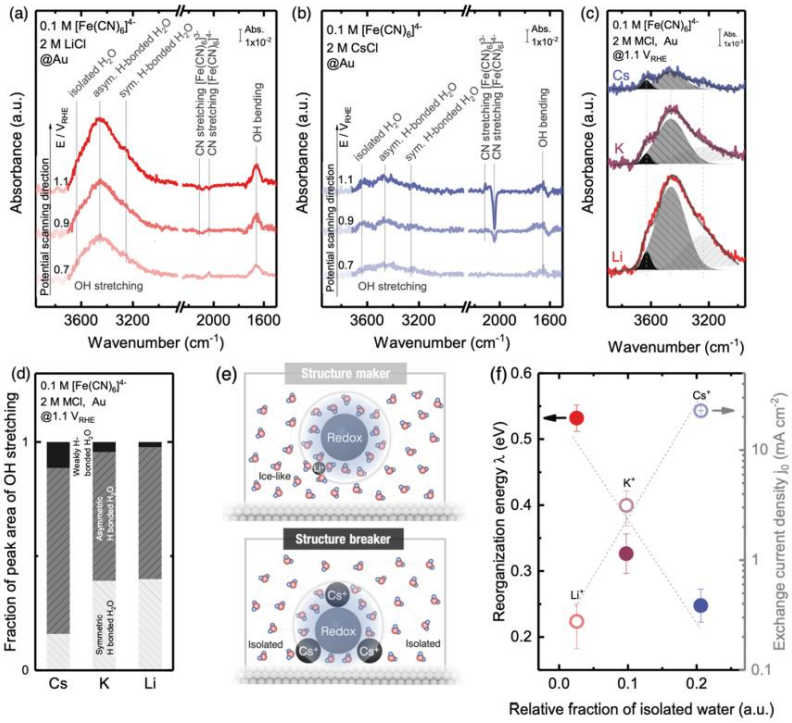


图 4. 通过与氧化还原中心、惰性阳离子、水分子和金表面相关的非共价相互作用，改变水电解质中金表面的界面结构。在（a）Li^+和（b）Cs^+的 2M 氯化物盐的水溶液中，0.1 M $[Fe(CN)_6]^{4-}$氧化的原位 SEIRAS 光谱；c） $[Fe(CN)_6]^{4-}$氧化过程中 OH 拉伸的阳离子趋势；（d）弱氢键水与氢键水的相对峰面积的比较；（e）阳离子依赖动力学机制的示意图；（f）$[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$氧化还原的重组能量λ和交换电流密度 j_0 与 OH 拉伸带中弱氢键合水峰面积的相对分数的函数关系。

4. 总结与展望

对于含有 0.6 M 碱金属氯化物盐和 0.06 M $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$离子的溶液的经典分子动力学模拟说明了$[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$氧化还原中心的溶剂化层会受到碱金属离子的影响，且第一溶剂化层中的水分子会被半径较大的碱金属离子取代。与此同时，Madelung 静电势能分析说明水溶液的整体结构基本未受影响，原位表面增强红外吸收光谱实验也解释了从 Li^+到 Cs^+静电介电系数差异的来源。本研究推进了对电解质溶液中结构形成离子和结构破坏离子的认识，有助于调控电化学反应的速率和选择性。

参考文献：（对应标准案例-114）

Huang B, Myint K H, Wang Y, et al. Cation-Dependent Interfacial Structures and Kinetics for Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(8): 4397-4411.

使用MedeA模块：

- MedeA Amorphous Builder
- MedeA Environment
- MedeA LAMMPS

MedeA 在催化领域之电催化析氧中的应用

铜掺杂增强钴基尖晶石电催化 OER 性能

关键词：Co 基尖晶石、取代掺杂、电催化、OER、DFT

1. 案例背景

随着现代社会的快速发展，能源供给需求变得越来越紧张和复杂，因此开发高效清洁的能源供给是必要的。水分解已被认为是从水溶液中生产清洁氢燃料的有前途和可持续的方法。在水分解反应当中，氧析出反应（OER）较氢析出反应（HER）需要更高的过电位进行驱动。因此，对电催化活性优异的催化剂的研究成为了热点。Cu 取代的尖晶石材料（$CuCo_2O_4$）已被证明是一种耐腐蚀高效的 OER 电催化剂，用 Cu 取代 Co 显著提高了电导率和电荷转移能力，从而提升了电催化性能。本案例中，作者采用了水热法合成了 Cu/Co 比例为 1/2 的尖晶石氧化物，实验检测材料具有花状介孔形貌和高结晶度，并在电化学检测中表现出优异的 OER 性能。最后利用密度泛函理论，计算了材料的电子性质和反应 Gibbs 自由能图，解释了反应机理。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索了 Co_3O_4 晶胞；随后将 1 个 Cu 原子掺杂至 Co 位点（Co_2CuO_4）；使用 **Surface Builder** 切面得到 Co_2CuO_4 晶胞的（100）面；随后作者采用 **MedeA VASP** 模块中 GGA-PBE 方法对结构进行优化，并计算了材料的电子性质以及反应 Gibbs 自由能，截断能 400 eV；K 点间隔 0.5 $Å^{-1}$。

3. 结果与讨论

3.1 实验部分

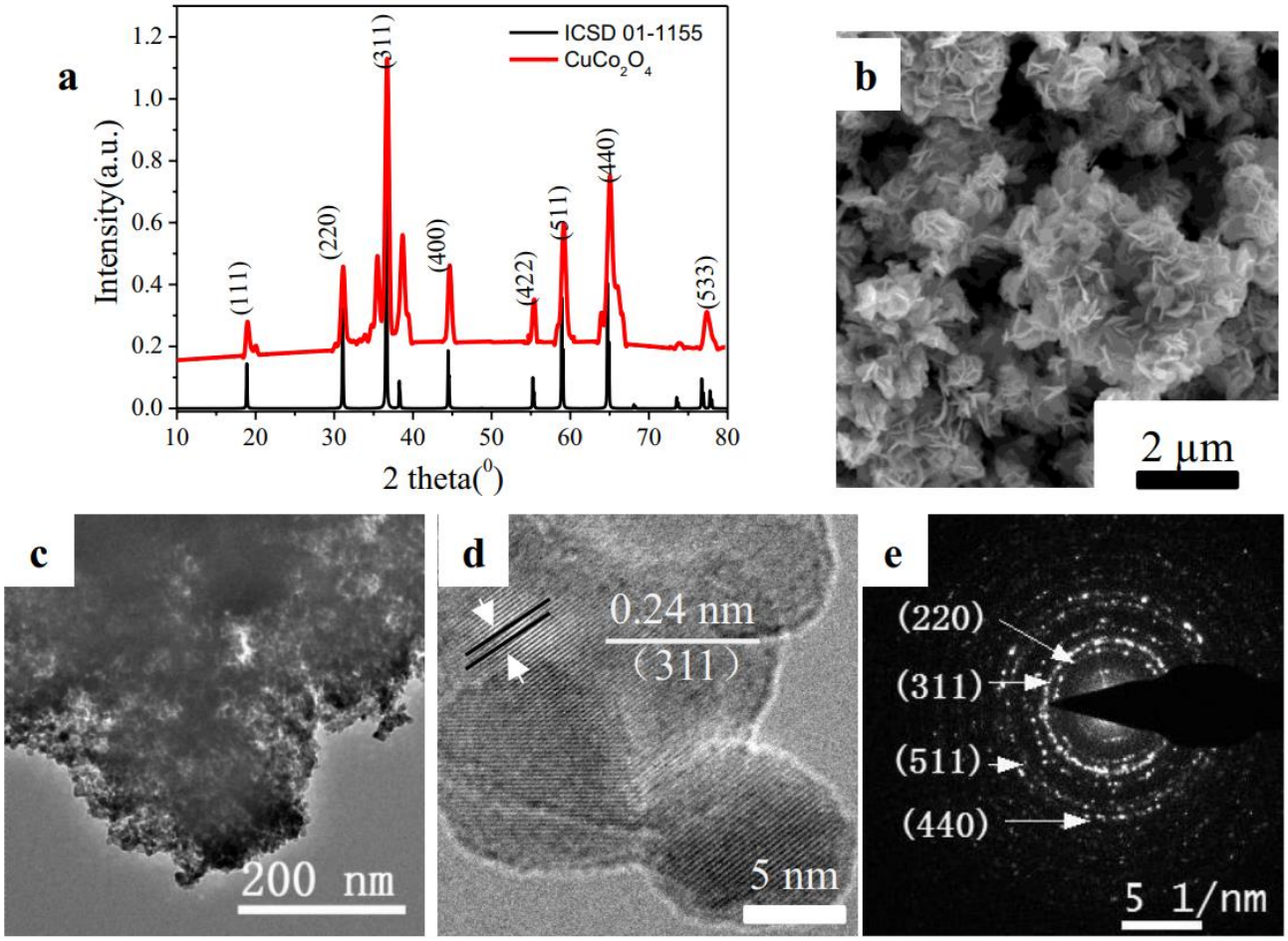


图 1 $CuCo_2O_4$ 材料的 (a) XRD 图；(b)FE-SEM 图；(c)低精度 TEM 图；(d)HRTEM 图；(e) SAED 图

作者采用水热法合成了 Cu/Co 比例为 1/2 的 $CuCo_2O_4$ 材料，通过 XRD、SEM、TEM、SAED 的检测证明了材料的成功合成。XRD 显示（图 1a）材料的 2θ衍射峰能与 $CuCo_2O_4$ 的晶格面相对应，证明了 $CuCo_2O_4$ 晶粒的形成。SEM（图 1b）和 TEM（图 1c d）图像下材料呈现多孔结构的花瓣形状。SAED 图（图 1e）显示材料具有周期性和多晶特性。随后作者检测了 $CuCo_2O_4$ 材料的电化学活性与 Co_3O_4 和 IrO_2 进行对比。图 2a 和图 2b 显示 $CuCo_2O_4$ 在 1 M KOH 下，10 mA cm^{-2} 时过电势为 230 mV，接近于 IrO_2 的 190 mV，低于 Co_3O_4 的 270 mV。并且 $CuCo_2O_4$ 的 Tafel 斜率为 79.7 mV dec^{-1}，低于 Co_3O_4（83.7 mV dec^{-1}）和 IrO_2（80.7 mV dec^{-1}）。证明 Cu 的掺杂增强了 Co_3O_4 的电化学性能。

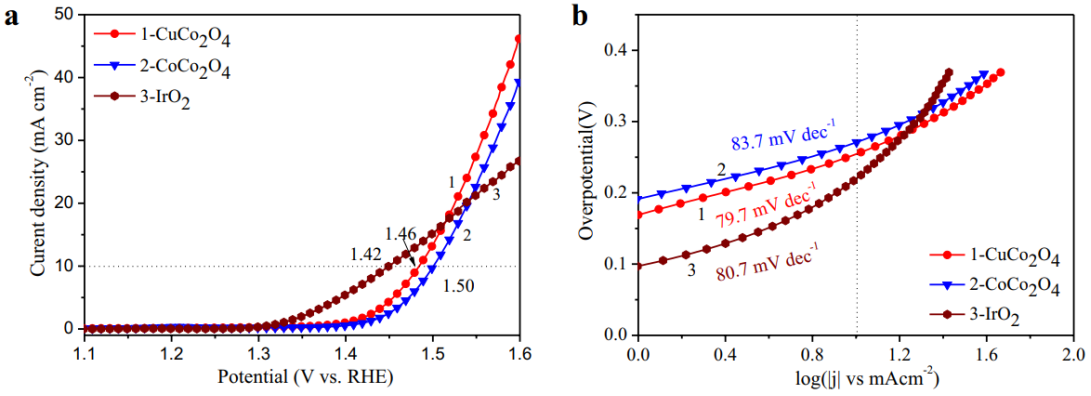


图 2 (a) 电化学比表面积（ECSA）校正的 OER LSV 曲线对应结果；(b) $CuCo_2O_4$、Co_3O_4、IrO_2 在扫描速率为 5 mV s^{-1} 时未进行 iR 补偿的 Tafel 图

3.2 理论计算

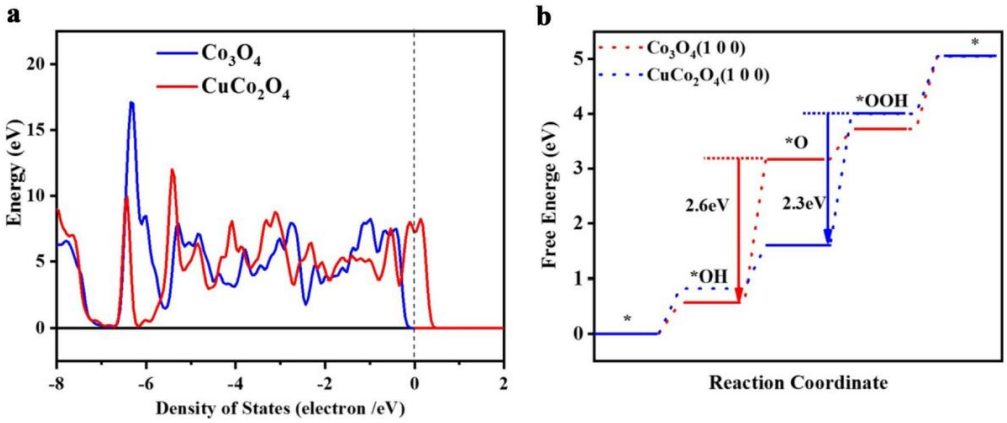


图 3 $CuCo_2O_4$ 和 Co_3O_4 的 (a)态密度图；(b)OER 反应的 Gibbs 自由能图

为了进一步研究 Cu 掺杂对 Co_3O_4 材料带来的影响，作者构建了 Co_3O_4 和 $CuCo_2O_4$ 两材料的模型并使用 MedeA VASP 进行了模拟计算。根据态密度计算结果（图 3a）发现，$CuCo_2O_4$ 态密度的轨道穿过了费米能级，而 Co_3O_4 的价带底则在费米能级以下，这说明 Cu 的掺杂，使尖晶石材料的电子更加活跃，增强了导电性。图 3b 为 OER 反应的吉布斯自由能图，作者计算了 $CuCo_2O_4$ 和 Co_3O_4 上反应的所有可能的路径。分析发现*OOH 中间体的吸附为 $CuCo_2O_4$ 上反应的速控步骤，其 Gibbs 自由能垒为 2.3 eV，低于 Co_3O_4 上的速控步的 Gibbs 自由能垒（2.6 eV）。这进一步证明了，通过高导电材料的掺杂可以进一步提高电催化剂的 OER 活性。

4. 总结与展望

本案例中，作者采用水热法合成了 Cu/Co 比例为 1/2 的 $CuCo_2O_4$ 材料，通过实验检测证明了材料的成功合成，材料呈现多孔结构的花瓣形状，并带有周期性和多晶特性。电化学活性检测发现，在 1 M KOH 溶液下，$CuCo_2O_4$ 在 10 mA cm^{-2} 时过电势为 230 mV，接近于 IrO_2 的 190 mV，并且其 Tafel 斜率为 79.7 mV dec^{-1}，低于 Co_3O_4 和 IrO_2，$CuCo_2O_4$ 表现出更高的电化学活性。为解释 $CuCo_2O_4$ 展现的高电化学活性，作者利用 DFT 方法计算材料的态密度和反应 Gibbs 自由能，证实了 Cu 的掺杂可使 $CuCo_2O_4$ 材料的电子更加活跃，增强其导电性。$CuCo_2O_4$ 上*OOH 中间体的吸附为速控步骤，Gibbs 自由能垒为 2.3 eV，低于 Co_3O_4 上速控步的 Gibbs 自由能垒（2.6 eV）。这表明高导电材料的掺杂可以进一步提高电催化剂的 OER 活性，在电催化剂研究中提供了一定的指导意义。

参考文献：（对应标准案例-127）
DOI: https://doi.org/10.1007/s10562-022-04209-7

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**

MedeA 在催化领域之电催化 N_2 还原中的应用

Fe 掺杂 Mo_2C 促进电催化 N_2 还原

关键词：氨合成、NRR、电催化、铁掺杂、Mo_2C、DFT

1. 案例背景

氨（NH_3）是现代工农业生产的主要的化工原料之一，它影响着人类的生产、生活，广泛用于生产复合肥料、制药、塑料等领域。氨作为燃料燃烧后，其产物为水和氮气，利于环境的保护，因此可作为内燃机的燃料，为机器提供动力来源。目前工业生产氨的主要方式是 Haber-Bosch 工艺（$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$），该方法需要的温度达到 300 ~ 500℃和压强达到 200 ~ 300atm，才能高效生产 NH_3，对生产设备要求较高。电催化合成氨能在温和条件下进行反应，因此具有较好的发展前景。由于过渡金属催化剂兼具价格低廉和导电能力强等优点，引起了科研人员的研究兴趣。本案例作者探索了 Fe 掺杂 Mo_2C 催化剂在氨氮还原合成中的性能，证明了 5% Fe 掺杂的 Mo_2C 的电催化性能较高，且具有较高的耐久度。最后通过密度泛函理论（DFT）计算发现 5% Fe 掺杂的 Mo_2C 能较好的激活 N_2 分子，并具有较低的反应能垒（0.84 eV）。本研究为电催化 N_2 还原合成氨提供了一种有吸引力的非贵金属催化剂。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索了 Mo_2C 晶胞；使用 **Surface Builder** 切面得到 Mo_2C 晶胞的（121）面；随后利用 **Supercell Builder** 将表面扩胞形成 2×2×1 的超胞表面；而后分别用 Mo 原子数量的 5 %和 11.1 %的 Fe 原子负载在 Mo_2C 表面，构建了 Fe 负载型掺杂的 Mo_2C 表面结构；随后作者采用 **MedeA VASP** 模块中 GGA-PBE 方法对结构进行优化，并计算了材料在 N_2 催化还原中的反应 Gibbs 自由能，得到了反应能垒，截断能 500 eV；K 点基矢为 5×5×1。

3. 结果与讨论

3.1 实验部分

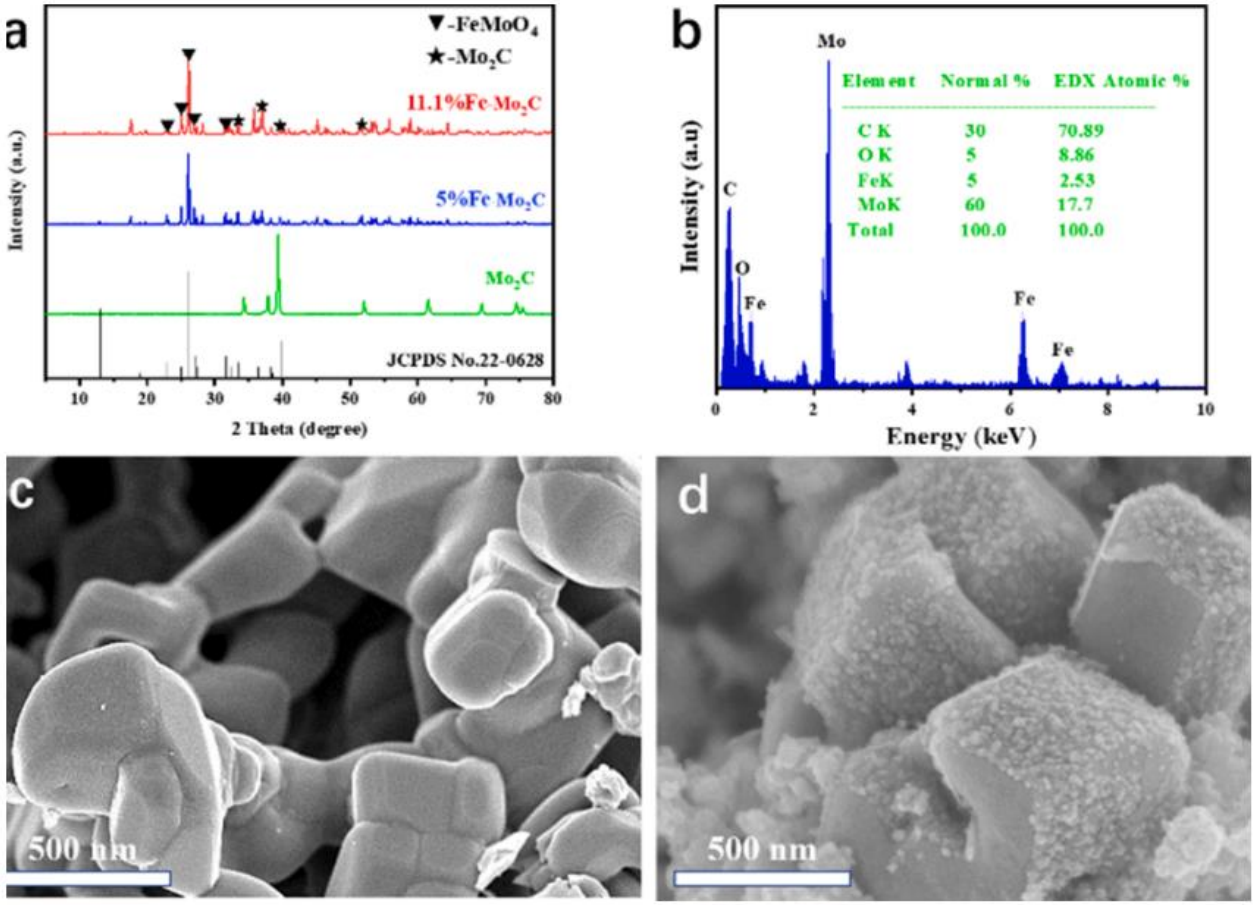


图 1 (a) 纯 Mo_2C、5%Fe 掺杂 Mo_2C、10%Fe 掺杂 Mo_2C 的 XRD 图；(b) 5%Fe 掺杂 Mo_2C 的 EDX 图；(c) 纯 Mo_2C 的 TEM 图；(d) 5%Fe 掺杂 Mo_2C 的 TEM 图

作者分别合成了纯 Mo_2C、5%Fe 掺杂的 Mo_2C、10%Fe 掺杂的 Mo_2C，并通过实验手段进行检测。XRD 显示（图 1a）三种材料的衍射峰都能与标准卡片中的峰值相对应，证明了三种 Mo_2C 材料的成功合成；随后使用 X 射线能谱分析(EDS)对 5%Fe 掺杂的 Mo_2C 进行了检测，结果分析得到（图 1b），材料中的 Mo/C 的比例为 2/1，表明 Fe 不是以取代的形式掺杂到 Mo_2C 中。通过结合 SEM（图 1c d）分析发现纯的 Mo_2C 是表面光滑的块体，而 5%Fe 掺杂的 Mo_2C 的材料表面是 Fe 元素聚集的小颗粒，说明 Fe 的掺杂为负载形式。

随后作者对三种材料进行了电化学实验检测，图 2a 显示，Fe 掺杂的 Mo_2C 的 Tafel 斜率小于纯的 Mo_2C 材料，并且 5%Fe 的掺杂 Mo_2C 的 Tafel 斜率（158.6 mV dec^{-1}）较 11.1%Fe 掺

杂的材料（165.2 mV dec^{-1}）更小。之后检测了 5%Fe 掺杂 Mo_2C 的电催化还原 N_2 效率，结合图 2 和 c 的分析发现，5%Fe 掺杂 Mo_2C 在-0.3V vs RHE 的电位时的电化学活性最高，氨产率为 36.6μg ·h^{-1}·mg^{-1}，远高于纯 Mo_2C，并优于大多 NRR 催化剂。最后评估了 5%Fe 掺杂 Mo_2C 的稳定性，图 2d 显示，经过 2 小时的电解，电流密度仍保持稳定。综上所述，作者在实验中证明了 5%Fe 掺杂 Mo_2C 为一种高效且耐用的 NRR 电催化剂。

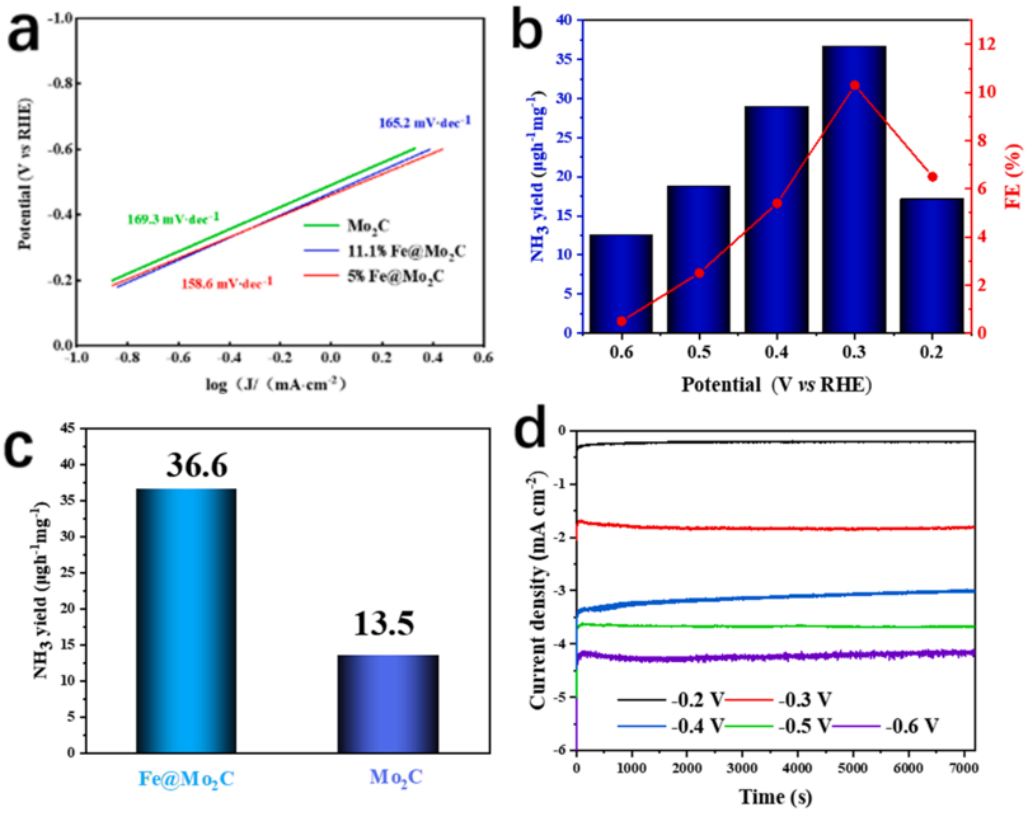


图 2 (a) 纯 Mo_2C、5%Fe 掺 Mo_2C、10%Fe 掺杂 Mo_2C 的 Tafel 斜率图；(b) 不同电位下，0.1 M Na_2SO_4 中 5%Fe 掺杂的 Mo_2C 的氨产率及 FE 值；(c) 纯 Mo_2C、5%Fe 掺杂 Mo_2C 上的氨产率对比；(d) 不同电位下，5%Fe 掺杂 Mo_2C 的计时安培曲线

3.2 理论计算

经过实验检测和分析，作者认为电催化 N_2 还原中，缔合末端机制合成氨的能垒较低，所以作者使用 **MedeA VASP** 对 Mo_2C、5%Fe 掺杂 Mo_2C、11.1% Fe 掺杂 Mo_2C 的缔合末端机制进行了计算，得到了三种催化剂在电化学合成氨中的 Gibbs 自由能图，如图 3 所示。分析发

现，Mo_2C、5%Fe 掺杂 Mo_2C、11.1% Fe 掺杂 Mo_2C 的决速步的自由能垒分别为+0.9eV、+0.84eV、+1.17eV。由于 Mo 和 Fe 双活性中心的协同作用，5% Fe 掺杂 Mo_2C 催化剂适中的吸附能更有利于 N_2 的吸附和反应中间产物的释放，以及具有更低反应决速步自由能垒，能够更好地激活 N_2 分子，有利于促进后续 NRR 反应的进行。此外，Fe 的掺杂浓度在 5%～11.1%可能还存在更低的反应决速步自由能垒。

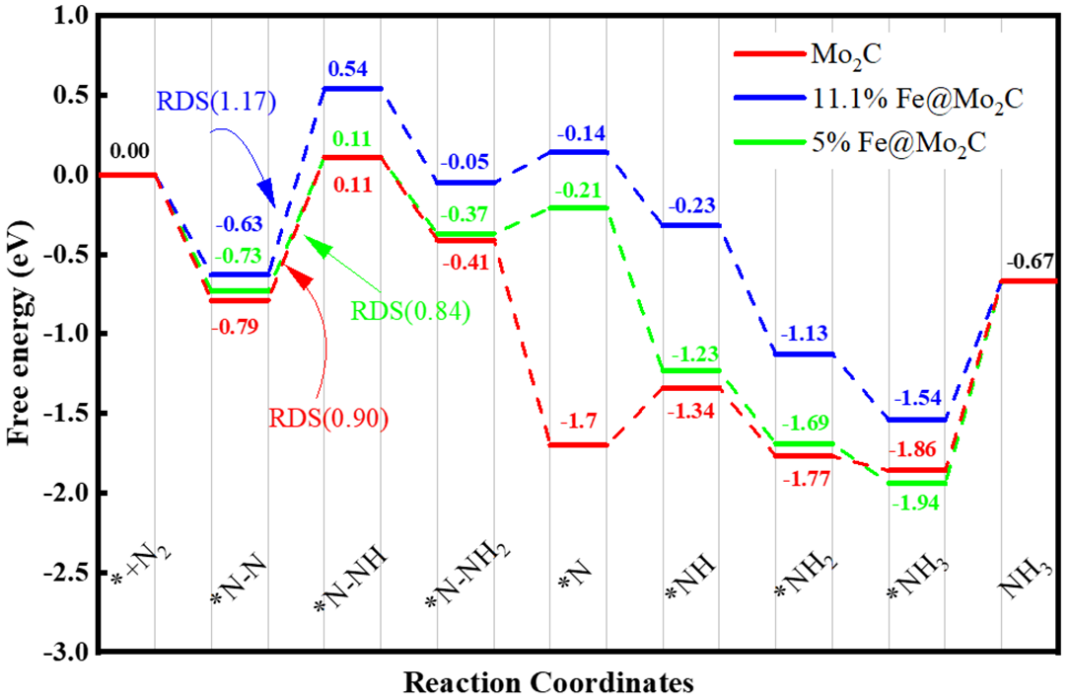


图 3 纯 Mo_2C、5%Fe 掺杂 Mo_2C、10%Fe 掺杂 Mo_2C 的上 NRR 反应缔合末端机制的 Gibbs 自由能图

4. 总结与展望

本案例中，作者合成了 Fe 掺杂比例为 5%和 11.1%的 Mo_2C 材料，通过实验检测证明了材料的成功合成并检测了 Fe 的掺杂形式为负载型掺杂。经过电化学实验检测，5%Fe 掺杂 Mo_2C 的 Tafel 斜率（158.6 mV dec^{-1}）较纯 Mo_2C 和 11.1%Fe 掺杂 Mo_2C 材料最低，且氨产率为 36.6μg ·h^{-1}·mg^{-1}，远高于纯 Mo_2C，并优于大多 NRR 催化剂。利用 DFT 方法对 Mo_2C、5%Fe

掺杂 Mo_2C、11.1% Fe 掺杂 Mo_2C 的缔合末端机制进行了计算，得到了三种催化剂在电化学合成氨中各中间反应的 Gibbs 自由能垒，分析发现，5%Fe 掺杂 Mo_2C 的决速步能垒最低（+0.84eV），证明了 Mo 和 Fe 双活性中心的协同作用更有利于 N_2 的吸附和活化。这项研究为电催化 NH_3 合成提供了一种高效且耐用的非贵金属催化剂，并为设计具有优异电催活性的 N_2 还原催化剂开辟了新途径。

参考文献：（对应标准案例-128）

DOI: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110003

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**

MedeA 在 催化领域之电催化中的应用

基于 DFT 和比较 DOS 分析单原子修饰石墨炔的 HER/OER/ORR 催化活性的理论研究

关键词：石墨炔、单原子催化剂、多功能电催化剂、d 带中心

1. 案例背景

水分解装置、燃料电池、空气电池涉及一系列电化学氧化还原反应，如析氢反应（HER）、氢氧化反应（HOR）、析氧反应（OER）和氧还原反应（ORR），由于反应动力学缓慢的影响限制了上述反应的发生和相关能量转换技术的发展。目前改性此类催化剂的方法是，引入贵金属原子及化合物，但大规模的应用又受限于高额的成本。因此，越来越多的研究工作致力于研究高活性、高效、多功能的电催化剂以应用于不同的工作条件。随着合成方法和表征技术的发展，单过渡金属（TM）原子锚定在催化剂基底上的单原子催化剂（SACs）受到广泛发展。本案例中作者在改性石墨炔（GY）上进行一系列原子的锚定（TM@3X-GY；X = B，C，N，P，S，TM = 众多过渡金属 Sc-Zn），利用 DFT 系统的研究了它们对 HER/OER/ORR 的催化活性，证明了 Co@GY 和 Ni@3B-GY 是其中最有前景的多功能催化剂。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 创建了单层石墨炔表面，而后将 3 个 X（B、N、P、S）原子分别掺杂至石墨炔表面结构上，最后将 Sc-Zn 过渡金属分别负载到模型上，成功构建了多种 TM@3X-GY 模型；**MedeA TSS** 计算了两种不同吸附位点间相互转化的能垒，确定了单原子过渡金属最佳负载位点；**MedeA VASP** 优化了全部结构，计算了各过渡金属单原子负载的催化剂的结合能、电子性质、反应吉布斯自由能、反应过电势，评估了各催化剂的电催化活性，筛选出了 HER/OER/ORR 三功能催化剂，最后通过第一性原理动力学（AIMD）计算评

估了催化剂的热稳定性。截断能 550 eV；K-mesh：2×2×1；采用色散校正 DFT-D3 方法来描述范德华相互作用；考虑过渡金属 d、f 轨道强耦合作用，采用 hubbard U 对各过渡金属原子进行校正。

3. 结果与讨论

3.1 单过渡金属原子最佳负载位点研究

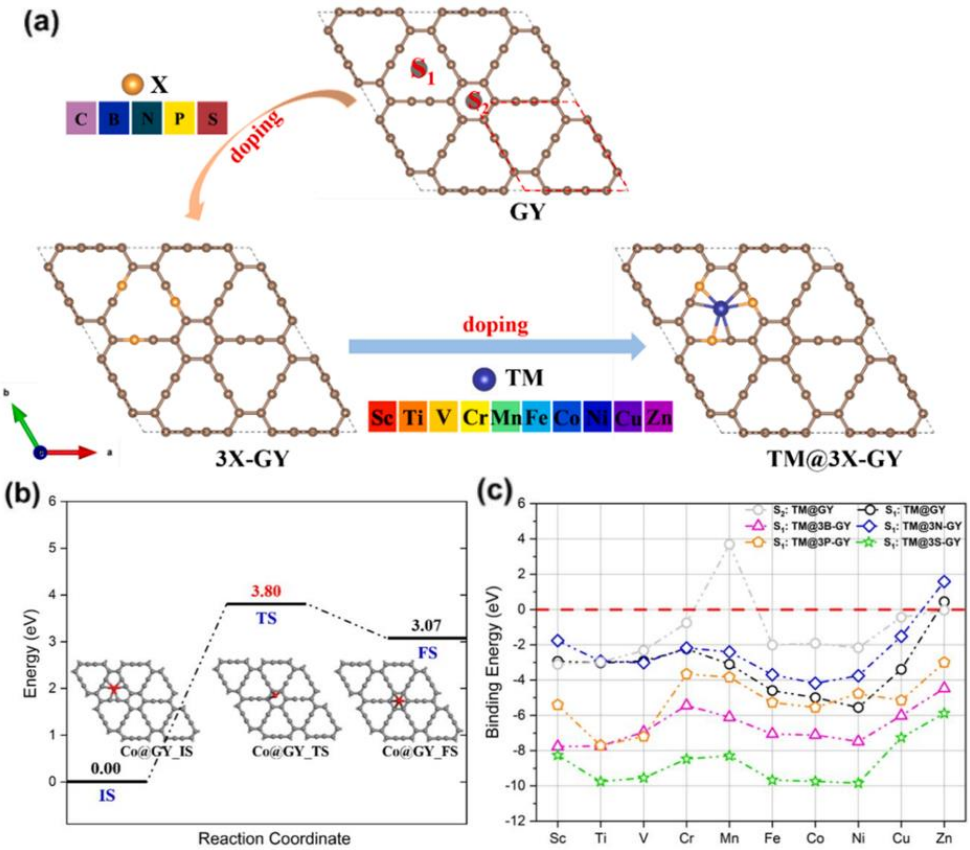


图 1 (a) GY、3X-GY 和 TM@3X-GY 的结构，S1 和 S2 标记了 GY 上单个 TM 原子最稳定的结合位点；(b) 单个 Co 原子从 GY 表面的 S1 位点迁移到其邻近位点(S2) 的能量分布；(c) TM 原子吸附在 GY、3B-GY、3N-GY、3P-GY、3S-GY 的 S1 或 S2 位点上的结合能

作者在 MedeA Environment 中构建了一系列 TM@3X-GY 结构，在负载 TM 原子时考虑了两种可能的结合位点（图 1a）：（1）乙炔环中心（S1）；（2）六角环（S2）。为确定最佳负载位点，作者利用 MedeA TSS 计算出了 Co 原子由 S1 位点负载迁移到 S2 点的过渡态能垒为 3.80 eV（图 1b）。较高的迁移能垒表明 Co 原子能够稳定的吸附在 S1 上。随后利用

MedeA VASP 计算了不同 TM 原子在两位点负载的结合能，结果如图 1c 所示，TM 原子锚定在 S1 上时，其与 GY 的结合强度远高于与 S2 结合的结合强度。上述结果表明乙炔上的 S1 位点为最佳负载位点。

3.2 电催化性能筛选

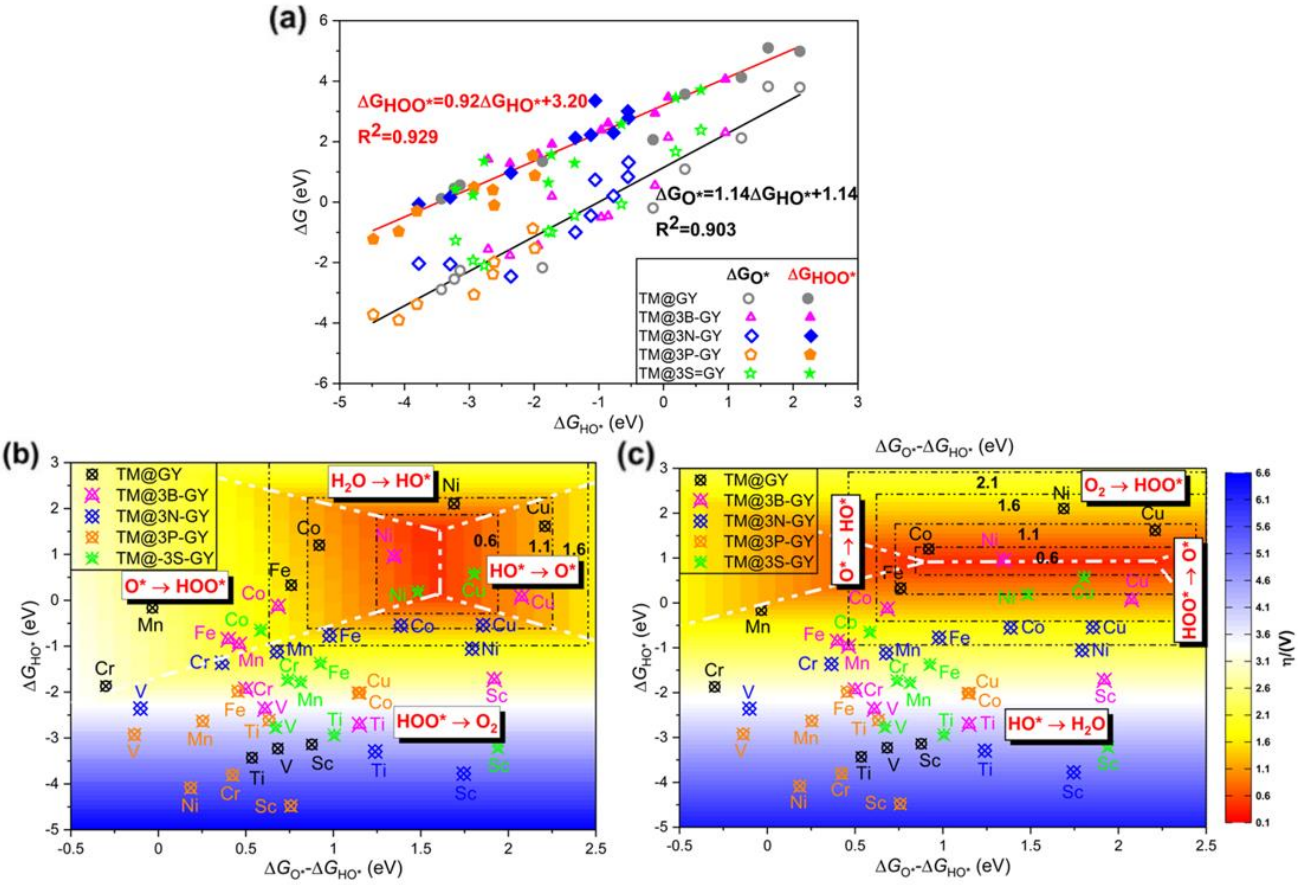


图 2 (a) 不同反应中间体（HO*，O*，HOO*）的吉布斯自由能之间的线性关系；(b) OER 过电位 η^{OER} 的彩色等值线图；（c）ORR 过电位 η^{ORR} 的彩色等值线图

随后作者对一系列金属-非金属共修饰石墨炔进行高通量多功能催化剂筛选，并绘制了不同性质的火山对比图。如图 2a 所示，不同 TM@3X-GY 催化剂中ΔG_{HOO*}和ΔG_{HO*}之间存在很好的线性关系，$\Delta G_{HOO*} = 0.92\Delta G_{HO*} + 3.20$, $R^2 = 0.929$。斜率接近 1，反映了 TM@3X-GY 上 HO*转换为 HOO*的过程中 TM 原子与反应中间体之间电荷转移为 1 e。相比之下，ΔG_{O*}和ΔG_{HO*}之间的线性关系相对较小，$\Delta G_{O*} = 1.14\Delta G_{HO*} + 1.14$,$R^2 = 0.903$，这可能由于 O*的氧化态不总是

-2。在 O* → HOO*反应过程中，TM@3X-GY 中 TM 原子与 O*自由基之间的相互作用，能够很好促进 O-O 的偶联，从而促进 OER/ORR 过程。

为了更为直观地获得 TM@3X-GY 催化剂的催化活性，借助上述获得的线性关系，以ΔG_{HO*},ΔG_{O*}和ΔG_{HOO*}为自变量，采用不同的 TM@3X-GY 体系的 OER 和 ORR 的过电势（η^{OER}和η^{ORR}）绘制了二维火山图，如图 2b 和 2c 所示。在二维火山图中的红色区域内，TM@3X-GY 催化剂表现出较低的η^{OER}和η^{ORR}。例如，在 OER 火山图中，Co@GY，Ni@3B-GY，Ni@3S-GY 和 Cu@3S-GY 分别具有η^{OER}为 0.77、0.53、0.54 和 0.57 V；在 ORR 火山图中，Co@GY，Ni@3B-GY 和 Cu@3S-GY 的η^{ORR}分别为 0.43、0.37 和 0.65 V。这表示它们在催化氧气析氧反应（OER）和氧气还原反应（ORR）方面具有更高的催化活性，为双功能电催化剂。

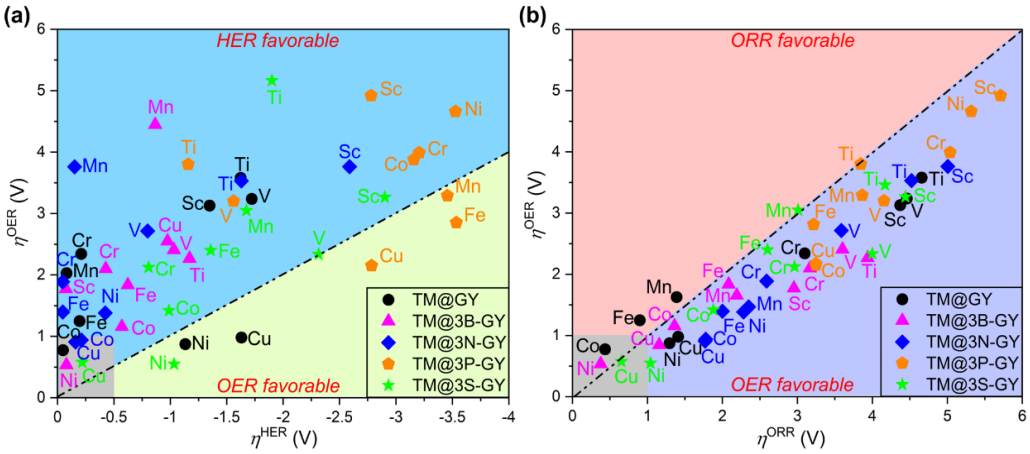


图 3 基于 (a) η^{OER} vs. η^{HER}和 (b) η^{OER} vs. η^{ORR}筛选双功能 TM@3X-GY 催化剂

为筛选 HER/OER/ORR 三功能电催化剂，作者对比了不同催化剂上三个反应的过电势（η^{HER}，η^{OER}和η^{ORR}），如图 3 所示。图 3a 中，灰色框内的 Co@GY, Ni@3B- GY 和 Cu@3S-GY 催化剂同时具有较低的 HER/OER 过电势，故这些体系可作为 HER/OER 双功能催化剂，它们对应的η^{HER}/η^{OER}分别为-0.049/0.77 V, -0.079/0.53 V 和-0.21/0.57 V。这些共修饰的 GY 中 HER/OER 的理论过电位优于或接近于 Mn-C_2N（-0.15/0.67 V）和 $Cu_3(HITP)_2$（-0.02/0.75 V）。OER 和 ORR 的过电势之和（$\eta^{OER+ORR}$）可被用作双功能电催化活性的描述符。如图 3b 所示，灰色区域内 Co@GY，Ni@3B-GY 和 Cu@3S-GY 是潜在的 OER/ORR 双功能催化剂，这些体系对应的$\eta^{OER+ORR}$（η^{HER}/η^{OER}）

分别为 1.20 V（0.77/0.43 V），0.90 V（0.53/0.37 V）和 1.22 V（0.57/0.65 V）。综上可知，筛选出 Co@GY(-0.049/0.77/0.43 V)和 Ni@3B-GY(-0.079 / 0.53/0.37 V)是潜在的 HER/OER/ORR 三功能催化剂。

3.3 催化剂动力学稳定性

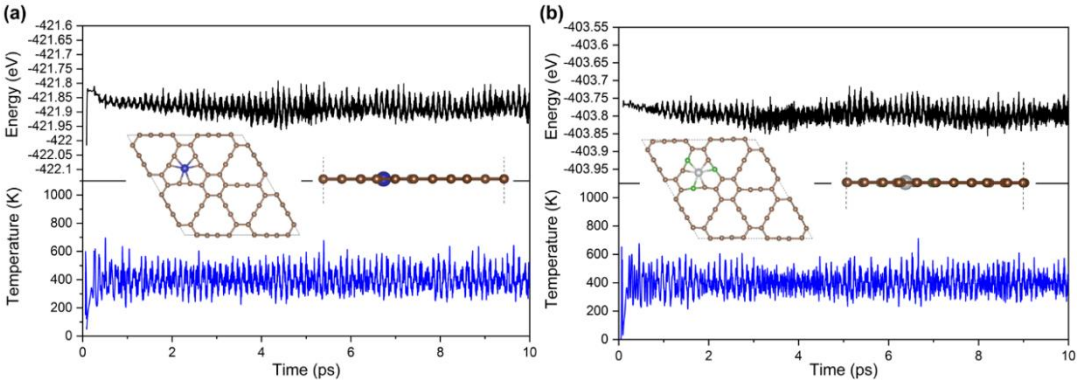


图 4 (a) Co@GY 和 (b) Ni@3B-GY 在 400 K 下 AIMD 模拟（能量用黑色线表示和温度用蓝色线表示）

在实际生产和使用中，催化剂可能要面临较为严苛的环境条件。为了进一步研究 Co@GY 和 Ni@3B-GY 的热稳定性，作者采用了第一性原理分子动力学（AIMD）进行 10 ps 模拟,步长为 2 fs。如图 4 所示，在 400 K 的温度下，Co@GY 和 Ni@3B-GY 催化剂基底上的 TM 原子都没有发生明显的移动，结构也没有出现很大的褶皱，整个催化剂的总能量均在平衡态附近震荡。这些结果表明，Co@GY 和 Ni@3B-GY 催化剂具有良好的热稳定性，并且将在催化反应过程中能够稳定存在。

3.4 催化剂电子结构分析

为了研究 TM@3X-GY 体系的结构与催化活性之间的关系，作者对吸附在 Ni@3B-GY 表面的反应中间体进行了电子结构分析。态密度（DOS）结果显示，Ni@3B-GY 的 d 轨道的 DOS 比 HO- 2p 轨道更广泛地分布在费米能级以下。在 Ni@3B-GY-OH 的 DOS 中，部分 Ni@3B-GY 的 d 轨道与 HO-的 2p 轨道重叠，形成了新的轨道（d-p 轨道）。差分电荷密度图也显示了电子的重新分布和 Ni 原子与其邻近 C 和 B 原子之间的铁磁耦合。由于吸附作用，Ni@3B-

GY 的 d 轨道和 HO-的 p 轨道发生了重排，导致体系中电子的重新分布。这种电子的重新分布促进了 TM@3X-GY 中金属与非金属原子之间的电荷转移，增强了金属与炔基之间的配位作用，提高了整体结构的热力学稳定性。因此，在金属-非金属共修饰石墨炔中，TM 中心的 d 轨道受到邻近非金属配位原子的 p 轨道影响，这对催化活性产生了影响。

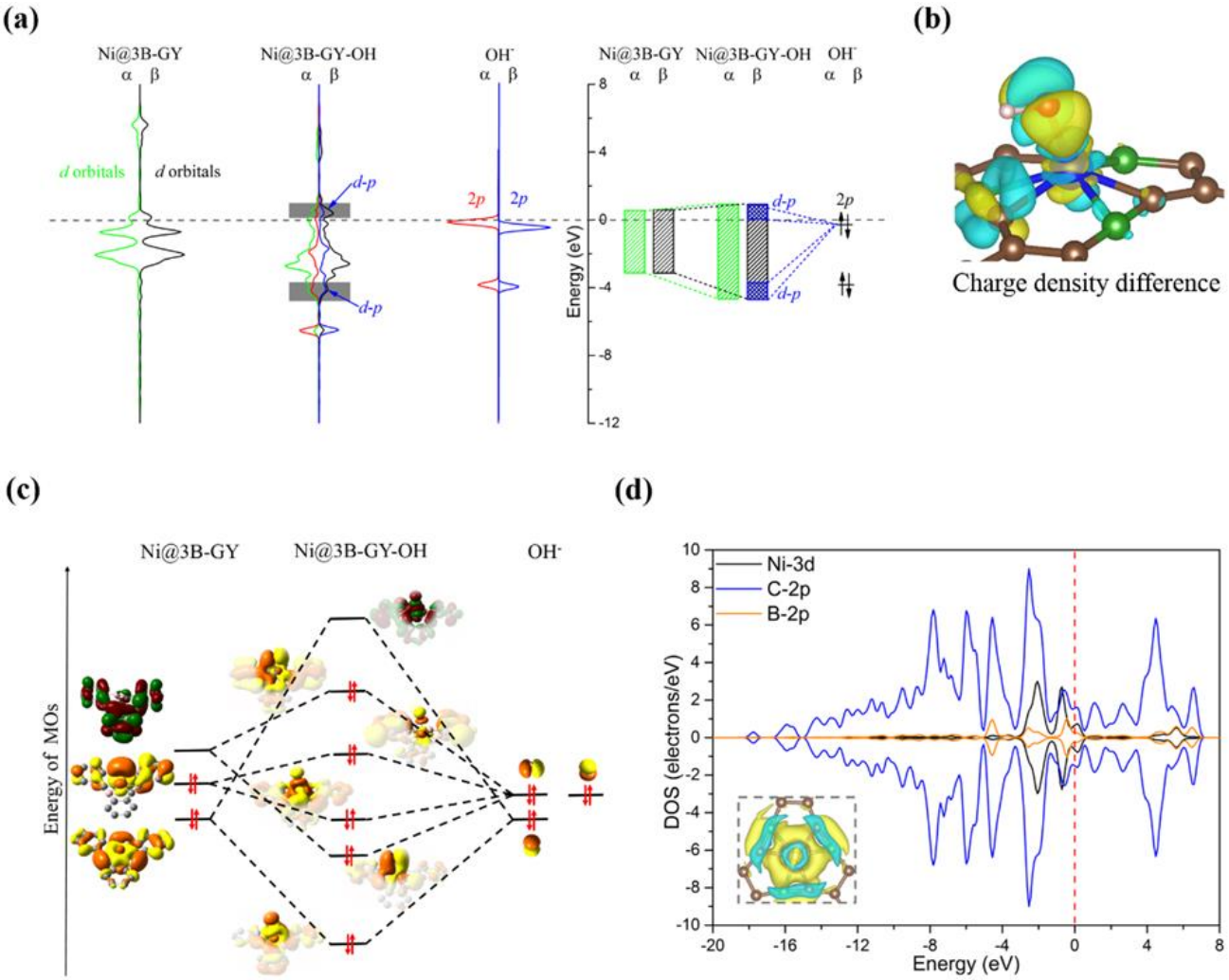


图 5 (a) Ni@3B-GY 的 d 轨道，孤立 OH-的 2p 轨道以及 Ni@3B-GY-OH 的 DOS，(b) HO 自由基吸附在 Ni@3B-GY 的电荷差分图，(c) Ni@3B-GY-OH 的分子轨道主要相互作用和能级，(d) Ni@3B-GY 的 DOS（其中，Ni@3B-GY 的α-和β-自旋 d 轨道分别用绿色和黑色表示，青色代表空穴和黄色代表电子，红色/橄榄色和黄色/橙色分别表示未占据轨道和已占据轨道）

3.5 CoDOSA 分析

受到 CoMFA 方法的建模思路启发，并且由于偏最小二乘法(PLS) 能较好地处理样本量较少和存在多重相关性的数据，作者提出了比较态密度分析（Comparative density of states

analysis,CoDOSA）。CoDOSA 主要采用了 PLS 将 DOS 作为结构描述符和以 η^{OER}，ΔG_{HO*}，ΔG_{O*} 和ΔG_{HOO*}为活性描述符建立定量构效关系，结果如图 6 所示。CoDOSA 训练和测试中 η^{OER} 的 R^2 分别是 0.624 和 0.790。如图 6b 所示，CoDOSA 对ΔG_{HO*}训练和测试的效果明显优于 η^{OER}，训练和测试的 R^2 分别为 0.799 和 0.890,均方根误差（MSEs）分别是 0.539 和 0.208。与此同时，CoDOSA 也能够较好地预测ΔG_{O*}和ΔG_{HOO*}，结果如图 6c,d 所示。其中，CoDOSA 之所以能够很好预测氧化还原中间体的吸附自由能，这归因于催化剂活性反应中心的 d 轨道与吸附分子 p 轨道之间的相互作用，这与之前的电子结构分析结果吻合（图 5）。考虑到计算的时间成本，比较了通过 CoDOSA 预测比传统的 DFT 计算出 η^{OER} 和ΔG_{HO*}效率上快了 52 倍和 30 倍以上，这说明 CoDOSA 在计算效率上具有很好的优势。

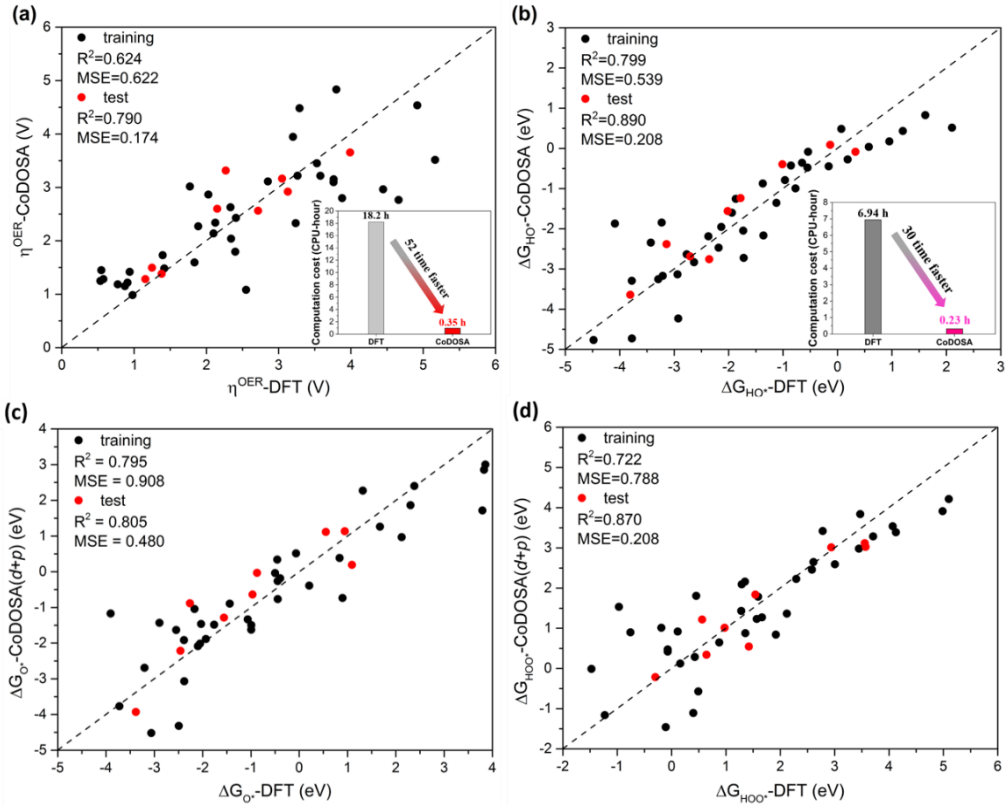


图 6 DFT 计算和 CoDOSA 预测的 (a) η^{OER}，(b) ΔG_{HO*}，(c) Δ_{GO*} 和 (d) Δ_{GHOO*}

为进一步解释和理解不同 TM@3X-GY 的 OER/ORR 催化活性，研究人员使用 CoDOSA 回归模型进行可视化，快速建立其内部电子结构与催化性能之间的关系，绘制了在不同能量下Δ

GHO 的 DOS 贡献图（图 7）。其中，图 7a 展示了 TM 单原子的 d 轨道对ΔGHO 的贡献，蓝色区域表示该处 DOS 对ΔGHO 值的负贡献。这些蓝色区域主要位于费米面附近，说明 TM 原子 d 轨道越接近费米面，越有利于 HO 吸附。图 7b 展示了 3X-GY 中紧邻 TM 原子的非金属原子 p 轨道的 DOS 贡献，蓝色区域有利于与底物结合，而绿色区域则不利于结合。根据 DOS 贡献图，可以选择合适的 TM 原子和 3X-GY 组合成为 TM@3X-GY，实现ΔGHO 接近理想值 1.23 eV。类似地，选择合适的 TM 原子或掺杂策略也可实现ΔGO 和ΔGHOO 接近理想值 2.46 eV 和 3.69 eV。

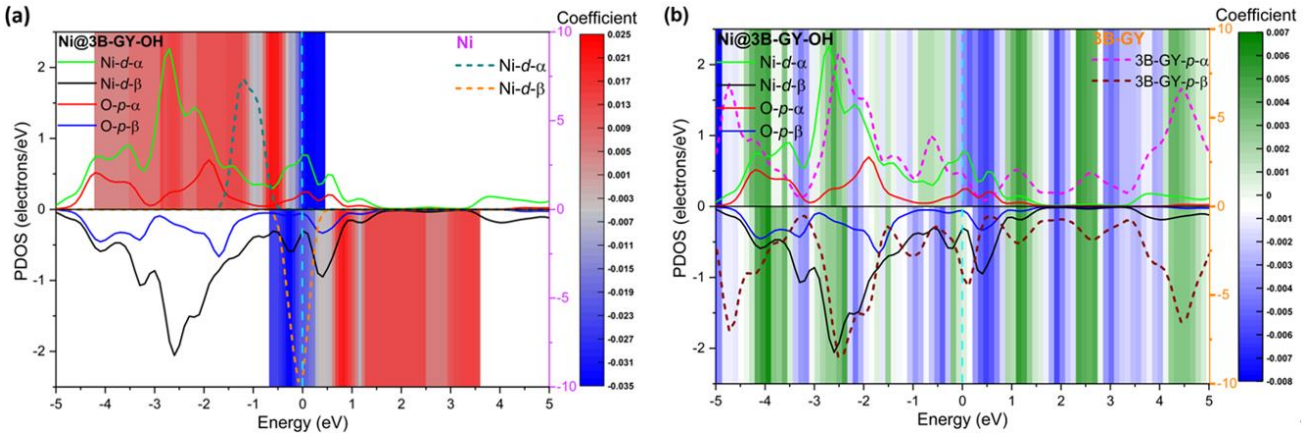


图 7 基于 CoDOSA 的 DOS 贡献映射到ΔG_{HO*} (a) TM 原子 d 轨道的 DOS 贡献图和 (b) 邻近的六个非金属原子 p 轨道的 DOS 贡献图（红色和绿色表示正作用，蓝色表示负作用）

4. 总结与展望

本案例通过 DFT 计算了一系列 TM@3X-GY 的催化活性，并利用 CoDOSA 建立了 TM@3X-GY 的电子结构和催化活性之间的关系，以及可视化的 DOS 贡献图。掺杂后的 TM@3X-GY 表现出良好的结合能和导电性能。在此基础上，研究了 TM@3X-GY 在 HER、OER 和 ORR 催化中的活性。通过二维火山图筛选出具有多功能催化性能的体系，如 Co@GY（-0.049/0.77/0.43 V）和 Ni@3B-GY（-0.079/0.53/0.37 V）。AIMD 模拟结果显示，在 400 K 下，Co@GY 和 Ni@3B-GY 仍然具有良好的热稳定性。通过电子结构分析，发现催化剂和吸附分子之间的吸附强度取

决于 TM 原子和反应中间体的轨道重组。CoDOSA 模型采用 DOS 和吸附能作为描述符，建立了结构-性能的定量构效关系，并具有较高的预测能力和计算效率。另外，通过 DOS 贡献图，可以选择合适的 TM 原子和 3X-GY 组合成具有优异催化活性的 TM@3X-GY。总之，本研究不仅探索了金属-非金属修饰石墨炔的催化活性，还通过 CoDOSA 建立了 DOS 和吸附能之间的关系，并为设计优异催化剂提供了指导。

参考文献：（对应标准案例-134）

DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153237

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**
- **MedeA TSS**

MedeA 在催化领域之电催化中的应用

氧空缺型 Marsevan Krevelen 机制驱动超快双氧电还原制过氧化氢

关键词：氧还原反应（ORR）、ZnO、H_2O_2、氧空位、

1. 案例背景

氧与水通过氧还原反应（ORR）电化学合成过氧化氢（H_2O_2）越来越受到人们的关注。该技术具有前体环保、电力可再生、操作安全等先进性，是替代传统蒽醌氧化工艺生产 H_2O_2 的重要途径。为了提高 ORR 的活性，人们探索了多种策略，包括设计新型催化剂、电解质、电池配置等。然而，所有报道的 ORR 反应的活性仍远未达到工业应用的要求(电流密度≥1 A/cm^2 和法拉第效率(FE)≈100%)。本研究中，作者结合理论模拟、实验和应用，建立了“氧空缺型”的 ORR 的 Marsevan Krevelen 机制。作者使用氧化锌（ZnO）作为概念验证催化剂模型，在其中合成了有氧空位（表示为 ZnO-v）和没有氧空位的 ZnO，并在工业相关电流密度下测试了 ORR 产生 H_2O_2 的能力。事实上，这些催化剂可以显著提高 ORR 活性，并在电流密度为 1 A /cm^2 时达到 98.1%的最高 FEs（法拉第效率）。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中 **InfoMaticA** 数据库搜索到 ZnO 结构，采用 **Surface Builder** 切面得到 ZnO（001）面，随后采用 **Supercell Builder** 功能创建 4x3x1 超胞体系，结构优化中固定下三层原子，上两层保持柔性；并创建氧化锌吸附氧气体系（ZnO-*O_2 及 ZnO-v-*O_2）。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，计算过程中在 Zn 3d 轨道加 U；设置 U-J 为 2.5 eV；截断能为 400 eV，K 点 1x1x1；对体系进行结构优化，计算电荷密度、态密度、Gibbs 自由能。

3. 结果与讨论

3.1 理论研究

作者通过 **MedeA** 创建 ZnO 超胞模型及 ZnO 吸附 O_2 模型（ZnO-*O_2 及 ZnO-v-*O_2），见图 1 a、1b；随后采用 **MedeA VASP** 模块优化体系并计算吸附能。ZnO-v-*O_2 结构表现典型的化学吸附特征，如 O=O 键减弱，键长从 1.29 Å 增加到 1.40 Å。而 ZnO-*O_2 体系，当 O=O 键从 1.29 Å 增加到 1.37 Å 时，只有较弱的活化特征。这一结果与计算得到的 O_2 吸附能（E_{ads}-ZnO-v 为 -1.619 eV；E_{ads}-ZnO 为 -1.031 eV）一致。电荷密度分析进一步说明 ZnO-v 上有较强的 O_2 活化作用，见图 1c。相比于氧化锌，ZnO-v-*O_2 有更清晰的电荷局域，电子从 Zn 原子转移到 O 原子，Zn 原子缺电子。此外，氧在空位处吸附能越高，Zn 中心越缺电子，导致 Bader 电荷和电子密度分布降低（见图 1d）。以上计算表明，这样不仅吸附力强、吸附速度快，而且初始电荷转移高，有利于后续氧还原。

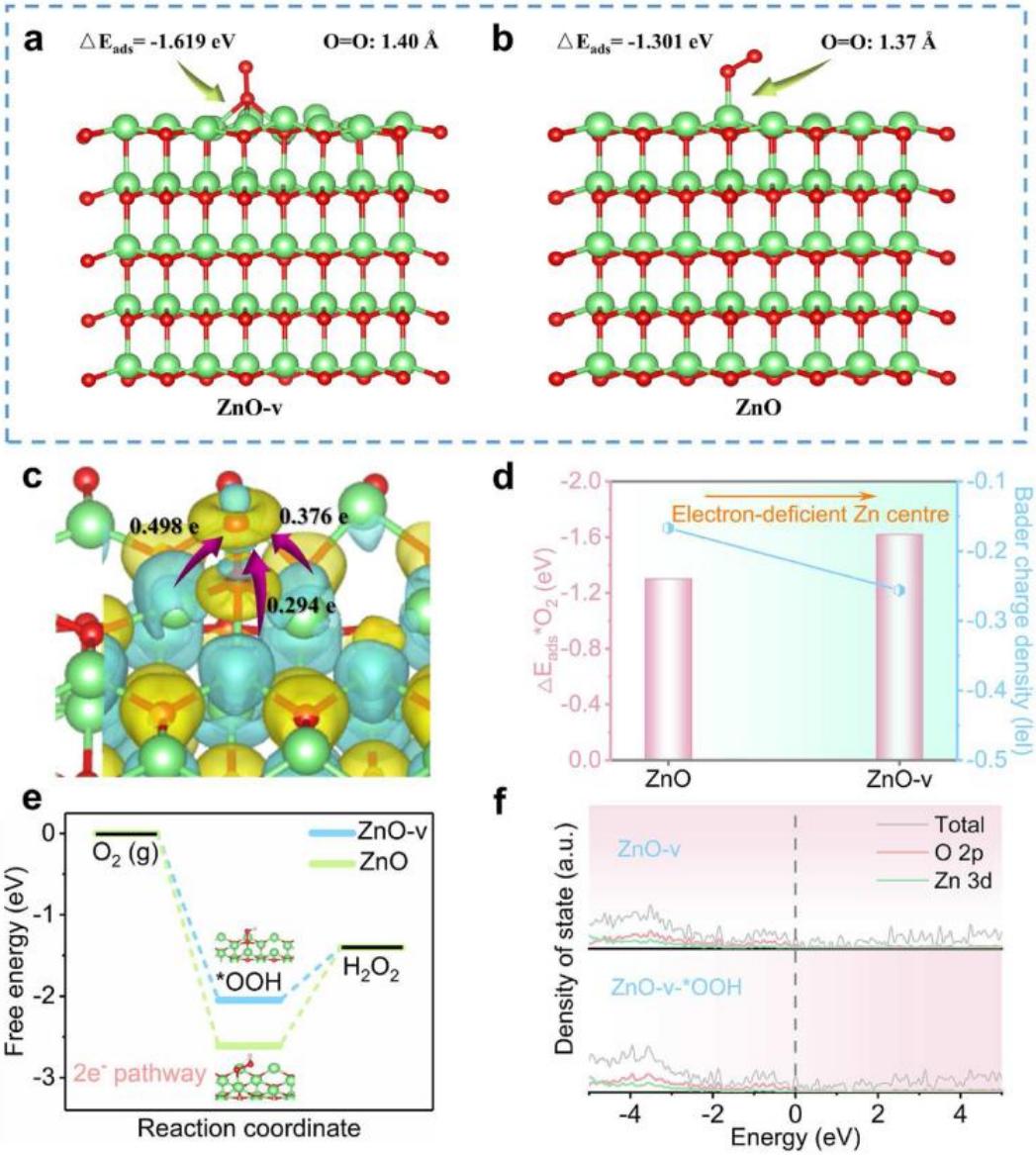


图 1 (a, b) ZnO-v (a)和 ZnO (b)上 O_2 吸附的优化晶格结构，键长为 O=O 和吸附能(颜色代码:绿色- Zn; 红色的 O); (c) ZnO-v 吸附 O_2 的电荷密度示意图，其中黄色表示电子积累区，蓝色表示电子耗尽区; (d) 计算 Zn 中心在 ZnO 和 ZnO-v 中的*O_2 吸附能和 Bader 电荷; (e)模拟 ZnO-v 和 ZnO 对 2e- ORR 途径的 Gibbs 自由能比较; (f) *OOH 中间体吸附前后的态密度(DOS)比较。

为了进一步了解 ORR 过程中 Marsevan Krevelen 机理，作者计算了所有吸附中间体的 Gibbs 自由能（见图 1e）。已知*OOH 中间体还原生成 H_2O_2 是双电子 ORR 过程中的速率决定步（RDS）。ZnO-v 与 ZnO 相比，仅需克服较低的反应能垒（0.99 vs 1.55 eV），表明双电子途径更利于促进反应。

3.2 实验研究

实验中，作者以乙酸锌和萘-2-磺酸为前驱体，采用化学浴沉积法合成了氧化锌。XRD 分析得到的 ZnO-v 和 ZnO 均符合纤锌矿晶体构型；使用 XPS（图 2b, c）及拉曼光谱和 EPR（图 2d）表征结构空位。Zn $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 在 ZnO-v 中的结合能比 ZnO 有所降低，可能与 ZnO-v 中氧空位浓度增加有关（图 2b）。同样，XANES 和 FT-EXAFS 模拟表明，ZnO-v 内部存在氧空位（见图 2e）。

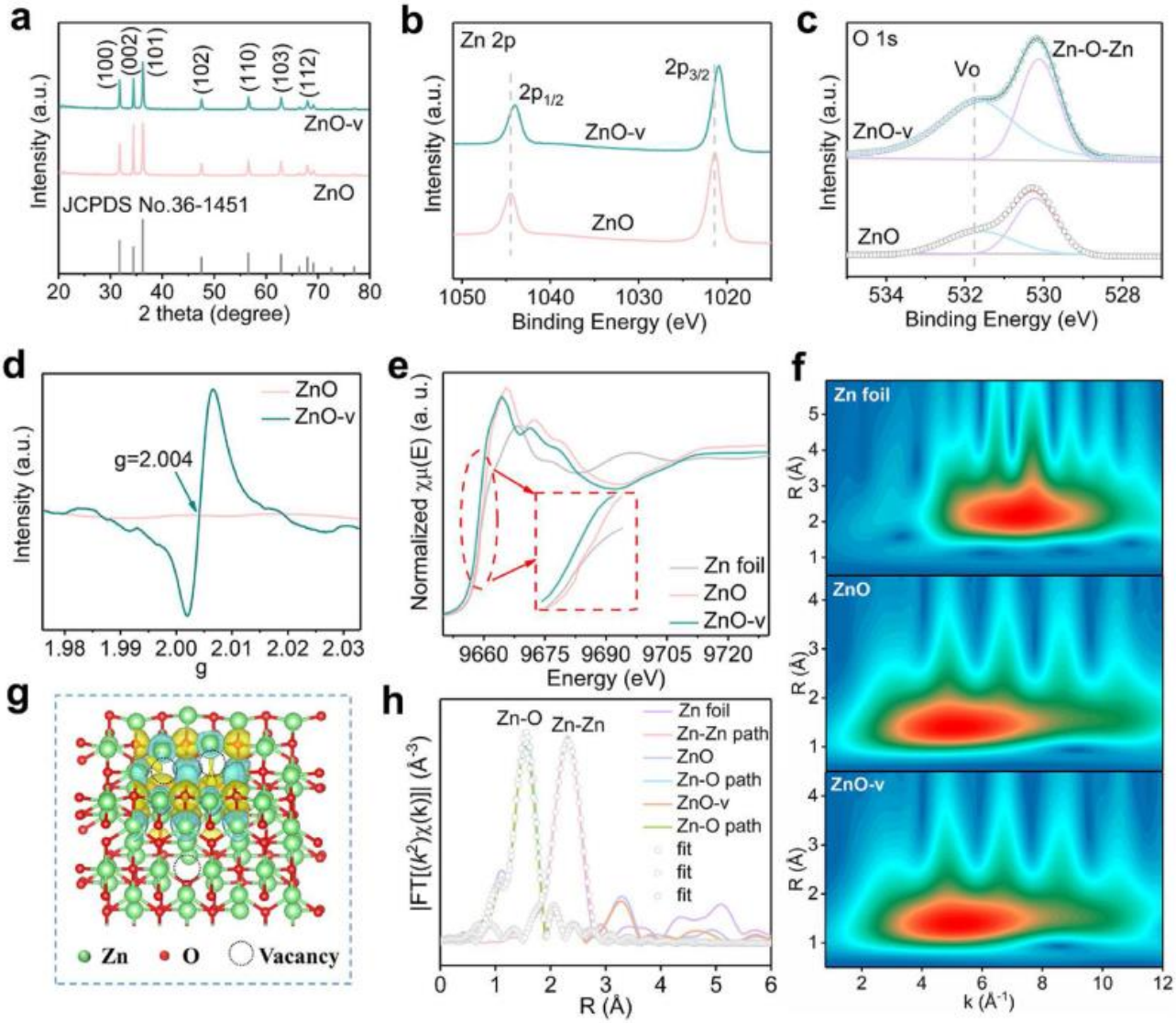


图 2 ZnO 和 ZnO-v 结构表征 (a) XRD 图谱; (b XPS Zn 2p 图谱; (c) XPS O 1s 图谱; (d) EPR 图谱; (e) XANES 光谱; (f) EXAFS 图谱; (g) ZnO-v 电荷密度图; (h) FT-EXAFS 拟合光谱。

作者通过 RRDE 测量和电解液池对 ZnO-v 和 ZnO 样品的 ORR 性能进行评估。两种样品的 RRDE 循环伏安（CVs）测试表明 ORR 中存在有 O_2 氛围（见图 3b）；与 ZnO 相比，ZnO-v 的 ORR 极化曲线呈现更正的起始电位（0.43 vs 0.40 V vs RHE，见图 3a），是因为氧空位的

存在有利于 O_2 吸附和活化。此外，用 RRDE 测试了 H_2O_2 摩尔选择性和 FEs，见图 3d、3e；两种样品对过氧化氢的选择性都很高（~98.4%）。更重要的是，ZnO-v 电极在电流密度为 1 A/cm^2 下进行了 10 次计时电位测试，显示出良好的循环稳定性，H_2O_2 产率和 FEs 分别保持在 613.33 mg h^{-1}cm^{-2} 和 96.8%（见图 3i）。这与 ZnO-v 电极稳定性测试结果一致，连续电解 20 h 后活性衰减很小（FE: 86.74%，见图 3j）。通过与最新文献对比，作者制备的 ZnO-v 样品是迄今为止报道的最有效的 ORR 催化剂。

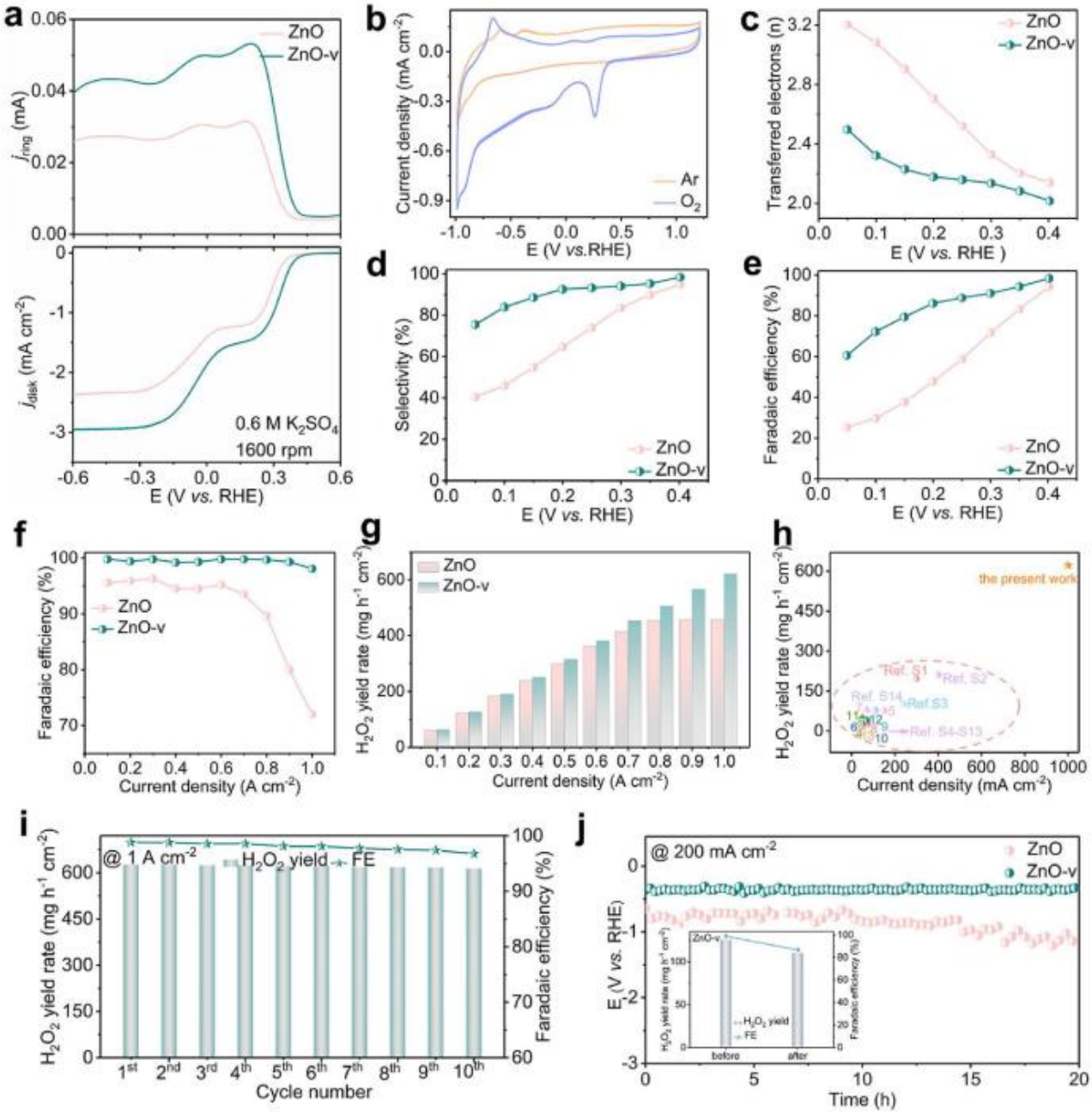


图 3 ZnO 和 ZnO-v 电极在 0.6 M K_2SO_4 电解液中 ORR 活性: (a) RRDE 测试记录; (b) RRDE 循环伏安法(CV)测试; (c) RRDE 计算的电子转移数(N); (d) 根据 RRDE 结果计算的 H_2O_2 选择性; (e) 根据 RRDE 结果计算的法拉第效率(FEs); (f) 不同电流密度下测试电位获得的 FEs; (g) 不同电流密度下计时电位测试获得的 H_2O_2 产率; (h) 最新电催化剂，电流密度和 H_2O_2 产率; (i) 1 A/cm^2 下 H_2O_2 产率及法拉第效率(FEs)循环能量测试; (j) 200 mA/cm^2 下持续 20 h 耐久性试验。

4. 总结与展望

本案例中，作者报道了一种新的氧空缺型 Marsevan Krevelen 机制的催化途径，促进高选择性双电子双氧还原为 H_2O_2，特别是在大电流密度下。氧空位结合并激活 O_2，并以特定的方式稳定关键*OOH 中间体，避免 O=O 键断裂，这是与最终产物 H_2O_2 保持双电子氧电还原路径的必要条件。鉴于优越的 ORR 性能，此项技术有望使用在可再生电力进行分布式和连续式生成水中；此外，由于还有很多其它杂质原子（如硫、磷、氟、氯化物、碳、硼等），这项工作将为产生除氧和氮之外的大量新的空缺型 Marsevan Krevelen 机制提供机会，以在更广泛的背景下应用。

参考文献：（对应标准案例-143）

Shan Ding, Yuxiang Zhang, Fengqian Lou, et al. Oxygen-vacancy-type Mars-van Krevelen mechanism drives ultrafast dioxygen electroreduction to hydrogen peroxide. Materials Today Energy 38 (2023) 101430

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**

MedeA 在催化领域之电催化 NRR 中的应用

打破对称性调整锌配位结构加速电催化

关键词：Zn-MOF、NRR、电催化、配位结构

1. 案例背景

电催化剂在加速可再生能源通过电催化反应转化为高价值化学品方面发挥着关键作用，如氮(N_2)还原反应(NRR)转化为氨(NH_3)、氧(O_2)还原反应(ORR)转化为过氧化氢(H_2O_2)、二氧化碳还原反应(CO_2RR)生成乙烯/乙醇(C_2H_4/C_2H_5OH)。电催化剂的性能在很大程度上取决于其几何结构和电子结构，电子结构尤其重要，因为它可以通过改变反应中间体的吸收/解吸能垒来提高活性位点的内在活性，最终决定目标产物的产率和选择性。在单原子催化剂(SACs)的背景下，打破对称是精确调整催化中心电子结构的一种有效策略，但通过对称破坏实现精确的单位点调控仍然是难点挑战。共轭金属-有机骨架(c-MOF)催化剂，由于其独特的优点，如环境条件下易于合成，精确的结构和可调的协调环境，成为以上难点的解决方案。本研究中，作者利用简单的低温方法，通过精确调制 S/N 原子，预测、设计并合成了一系列打破对称的共轭 Zn-MOFs，随后研究了其作为 NRR、2e ORR 和 CO_2RR 电催化剂的多功能催化性能，以及对称破坏电子结构与 NRR 活性之间的构效关系。作者结合实验表征和理论计算，发现 Zn-N_2S_2 - MOF 中未配对低价 $Zn^{\delta+}$降低了 PDS 能垒，抑制了析氢反应(HER)，促进了反应动力学，提高了 NRR 活性。

2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 创建了单层石墨炔表面，然后按照同步辐射键长关系确定 Zn 位置，构建不同的配位 Zn-N4，Zn-N3，随后采用 Substitution search 功能将不同 S 原子分别掺杂至 Zn-N4，Zn-N3 表面结构上，构建了 Zn-MOFs (Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-

MOF 和 Zn-N_2S_2-MOF 模型)。作者采用 **MedeA VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，优化所有结构，计算中采用采用色散校正 DFT-D3 方法来描述范德华相互作用，截断能 5000 eV；K-mesh：2×2×1；同时计算了 NRR 过程中间产物在 Zn-MOFs (Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF 和 Zn-N_2S_2-MOF)表面的反应吉布斯自由能，分析了析出产物的选择性；之后通过第一性原理动力学（AIMD）计算评估了催化剂的热稳定性。采用 **MedeA TSS（Transition State Search）** 模块计算了不同 N_2 的吸附构型，确定了 N_2 的吸附行为。

3. 结果与讨论

3.1 理论研究

3.1.1 结构及吸附位点分析

作者通过 **MedeA Environment** 构建了三种破坏对称的共轭 Zn-MOFs(Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF 和 Zn-N_2S_2-MOF)，采用 **MedeA VASP** 模块优化体系分析体系键长（见图 1），计算发现 Zn-N 键长度随着 S 原子的增加而逐渐减小（Zn-N_4-MOF(2.065Å）、Zn-N_3S-MOF(2.045Å)、Zn-N_2S_2-MOF(1.982Å)）；Zn-N_2S_2-MOF 中 Zn-S 键（2.351Å）长度远高于 Zn-N 键（0.369Å）。此结果表明 N 原子被更重的 S 原子取代会破坏 Zn-MOF 空间结构对称性。

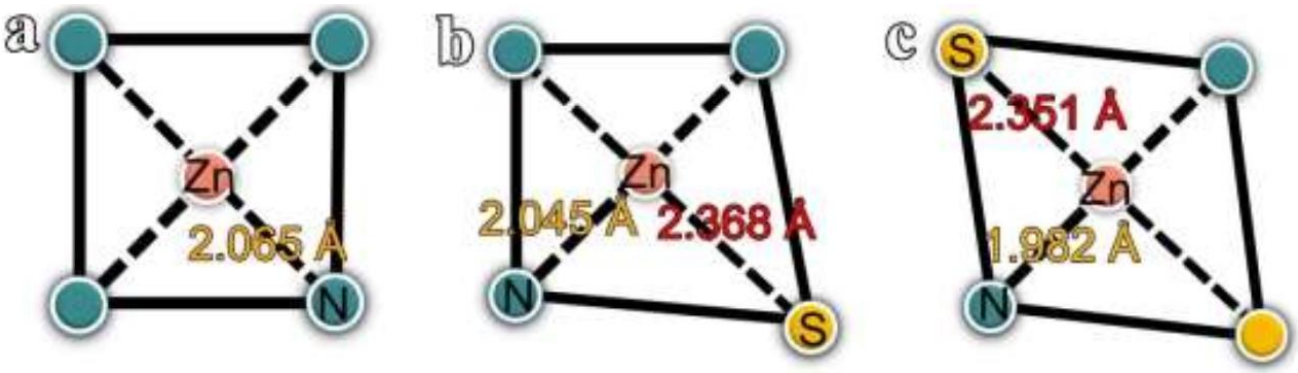


图 1 N 被 S 取代后，相关键长示意图：(a)Zn-N_4-MOF; (b)Zn-N_3S-MOF; (c)Zn-N_2S_2-MOF

作者对 Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF 和 Zn-N_2S_2-MOF 吸附 N_2 体系研究，见图 2。三个 Zn-MOFs 中，Zn 位点比 N、S 和 C 位点表现出最低的 N_2 吸附自由能垒，Zn 被确定为 NRR 的活性位点。N_2 吸附自由能也随着对称破缺程度的增加呈梯度下降，表明 Zn-N_2S_2-MOF 因其强的对称性破坏而具有最佳 N_2 活化能力。

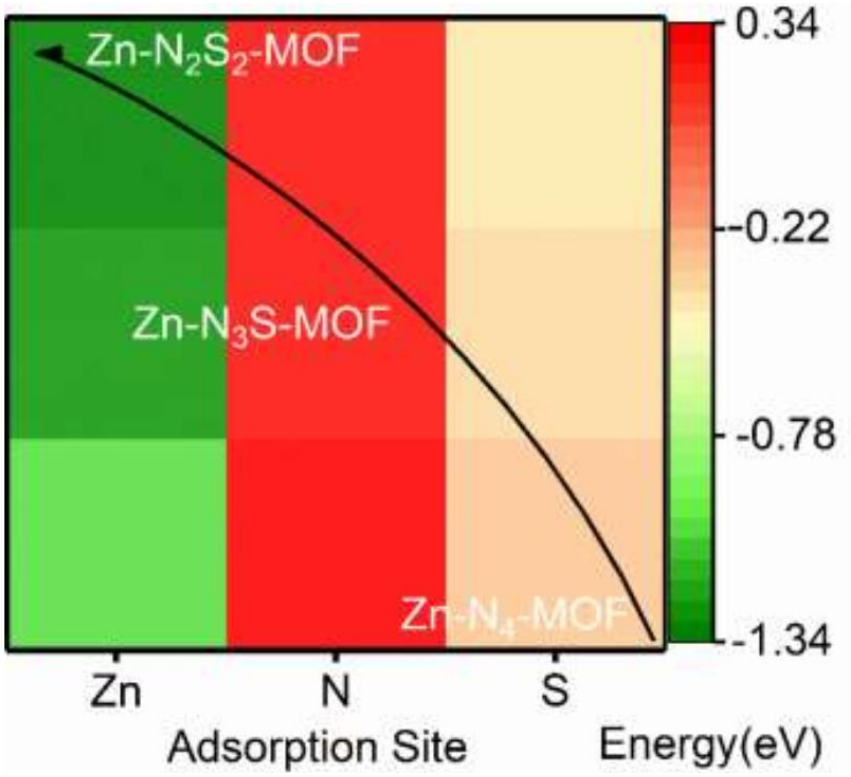


图 2 不同位点吸附 N 吸附能

3.1.2 电子性质分析

作者进一步采用 **MedeA VASP** 模块分析体系电子局域函数、电荷密度及态密度（DOS）电子性质，见图 3。从图 3a-c 中电子局域函数可知 Zn-N_2S_2-MOF 界面上存在化学键，Zn 与 S 原子之间存在较强的局域电子，电荷从 S 转移到 Zn 原子；说明破坏对称性可促进 Zn-N_2S_2-MOF 内部电荷传输，为 N≡N 活化提供更多活性位点。电荷密度和 PDOS 分析表明 Zn-N_2S_2-MOF 与 N_2 的杂化程度远高于 Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF；Zn-N_2S_2-MOF 的 NRR 过程具有更快的催化动力学及更高活性。晶体轨道（COHP）图表明，与 Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF 相比，Zn-N_2S_2-MOF 与 N_2 有更多的反键轨道，随着对称破坏的增加，更多的电子从 Zn 位置转

移到 N_2 的反键轨道上，填充反键轨道，并在能带带隙中造成不平衡，这种不平衡使得 N≡N 易极化。综上所述，Zn-N_2S_2-MOF 优异的电化学 NRR 活性源于期固有的对称性破坏作用。

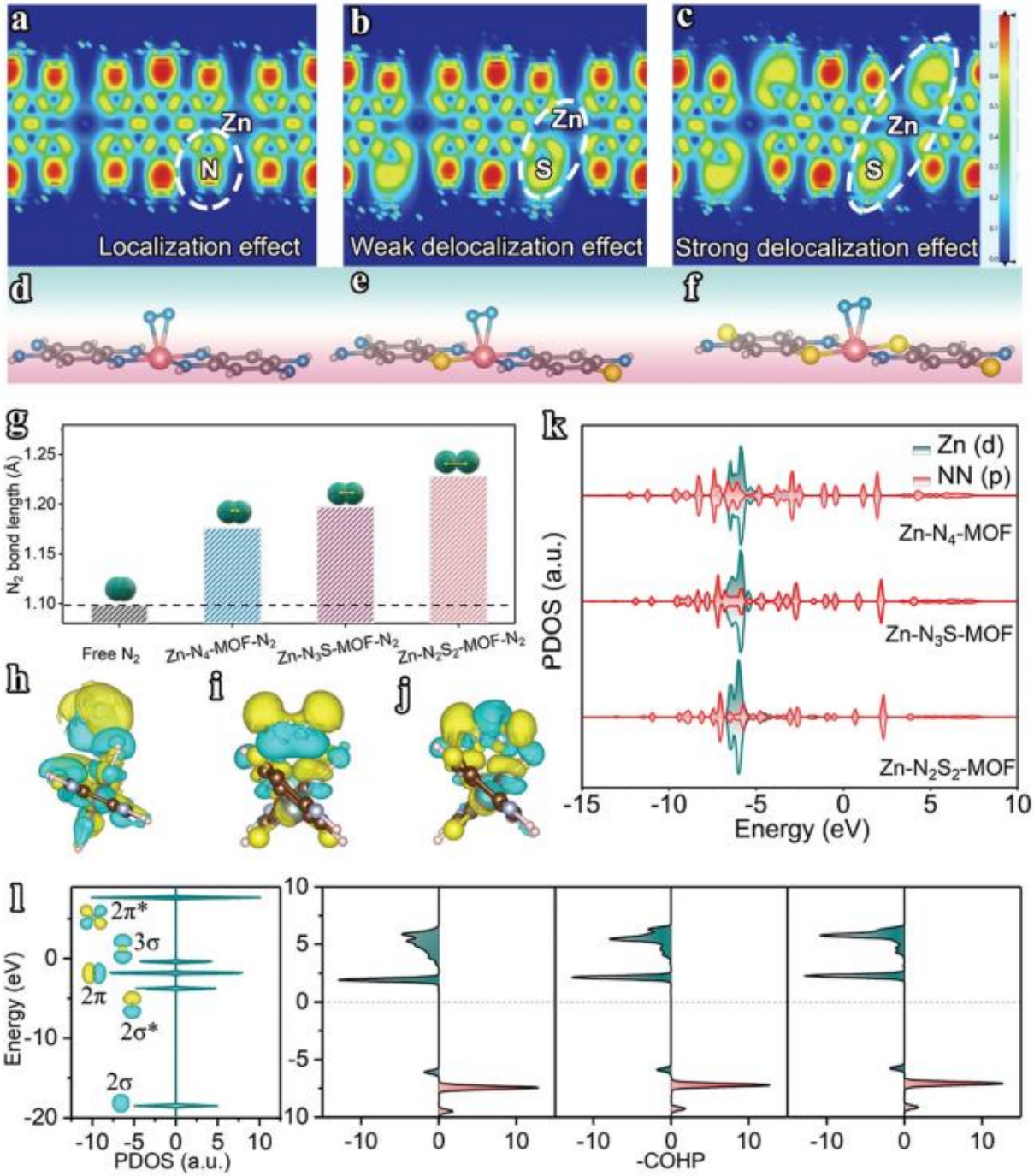


图 3 Zn - N_2S_2 金属有机骨架纳米片(Zn-N_2S_2-MOF) NRR 活性的理论预测：a-c) Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF 和 Zn-N_2S_2-MOF 的电子局域函数；d-f)优化 Zn-N_4-MOF-*N_2、Zn-N_3S-MOF-*N_2 和 Zn-N_2S_2-MOF-*N_2 的晶格结构（蓝绿色-氮；粉色-锌；黄色-硫；深灰色-碳；浅灰色-氢）；g) N_2 吸附后典型的 N≡N 键，键长度；h-j) Zn-N_4-MOF-N_2 *、Zn-N_3S-MOF-N_2*和 Zn-N_2S_2-MOF-N_2*的电荷密度图；k) Zn-N_4-MOF-N_2*、Zn-N_3S-MOF-N_2*和 Zn-N_2S_2-MOF-N_2*的 PDOS；l) Zn-N_4-MOF-N_2 *、Zn-N_3S-MOF-N_2*、Zn-N_2S_2-MOF-N_2*的 COHP 图

3.1.3 NRR 机理研究

作者进一步采用 DFT 计算，分析 Zn-MOFs 中对称性破坏导致的 NRR 性能改善内在机理。NRR 可通过交替、远端或酶促途径进行，其中第一个常见的加氢步骤($*N_2 + H^+ \rightarrow *N_2H$)被认为是 PDS（图 4a）。Zn-$N_2S_2$-MOF 通过酶促途径裂解 N_2，在 Zn 位点生成 NH_3，PDS 能垒为 0.52 eV($*NH*+H^+ \rightarrow *NNH*$)，比交替或远端途径（($*N_2+H^+ \rightarrow *N_2H$，图 4b）的能垒小很多。如图 4a、b 所示，除第一步加氢需向上能垒 0.52 eV 外，其余加氢步骤均为下坡过程。NRR 催化反应最终通过自发连续释放两个 NH_3 终止。

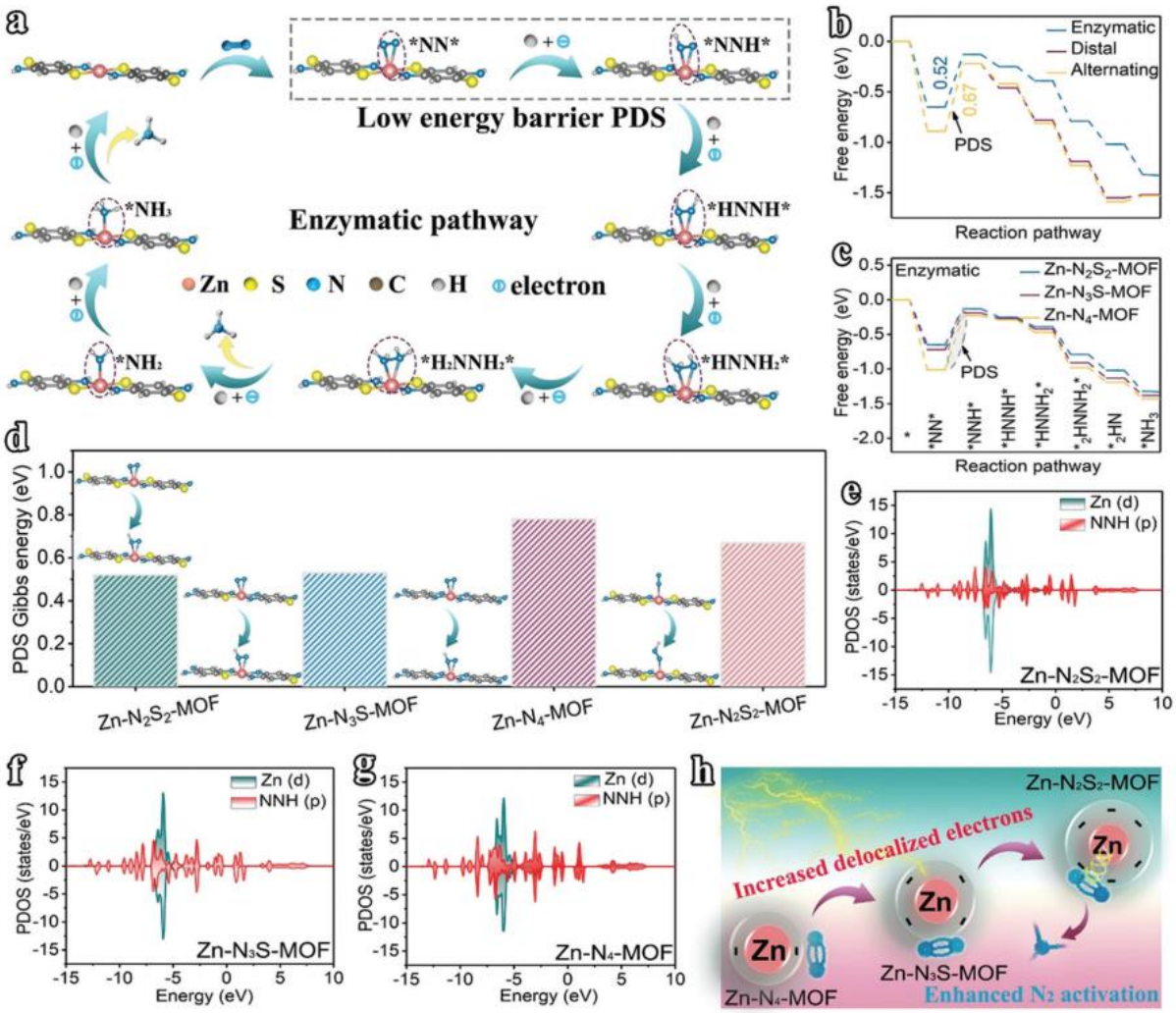


图 4 a) Zn-N_2S_2-MOF NRR 反应图；b) Zn-N_2S_2-MOF 合-远端、缔合-交替和酶解途径的自由能图；c) Zn-N_2S_2-MOF、Zn-N_3S-MOF 及 Zn-N_4-MOF 自由能图；d) PDS Gibbs 能量；e-g) PDOS；h) 过增加对称破坏实现的 NRR 活性增强的示意图

3.2 实验研究

3.2.1 实验合成与结构表征

作者通过调整配体类型和比例，合成了 3 种 Zn-MOFs 材料（Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF 和 Zn-N_2S_2-MOF），随后采用不同表征手段分析 Zn-MOFs 材料。XRD 分析表明三种 Zn-MOFs 衍射图谱相似，分别在 11.30°、18.98°、21.04°、22.40°、23.38°、27.02°、28.74°、31.10°和 34.36°处有明显的衍射峰，分别对应于(001)、(110)、(020)、(002)、(111)、(021)、(211)、(022)和(221)晶面；与 DFT 模型一致。傅里叶变换红外光谱（FT-IR）进一步证实合成了三种 Zn-MOFs 结构，Zn-N_2S_2-MOF 和 Zn-N_3S-MOF 中 C-S 及 C═S 键的振动特征表明 Zn-S 形成共轭结构，而 C—N 及 C═N 的振动特征表明形成了 Zn-N 配位结构（见图 5d），三种 Zn-MOFs 孔结构相似，表明配位形式均匀，与 XRD 结果一致。当部分 N 原子被 S 取代与 Zn 配位时，即使配位模式不变，N 和 S 原子的固有大小也会引起空间结构的不对称性。因此，这导致了孔隙大小的微小变化，与理论预测一致。

作者通过场发射扫描电子显微镜（FESEM）、高分辨透射电子显微镜（HR-TEM）对三种 Zn-MOFs 形貌、结构表征，体系具有清晰的原子晶格，间距分别为 0.78 nm 和 0.42 nm，分别对应于 Zn-N_2S_2-MOF 的(001)和(020)平面。FFT 则证实了其从[100]轴向[001]和[010]方向的有序扩展，与 HR-TEM 结果一致(图 5b,i,j)。此外，STEM 元素映射显示 Zn- N_2S_2 - MOF 中 Zn、N、S 和 C 的均匀分布(图 5k)。元素分析、能量色散谱和 x 射线光电子能谱(XPS)数据表明，N 和 S 的原子比与 DFT 计算结果一致。

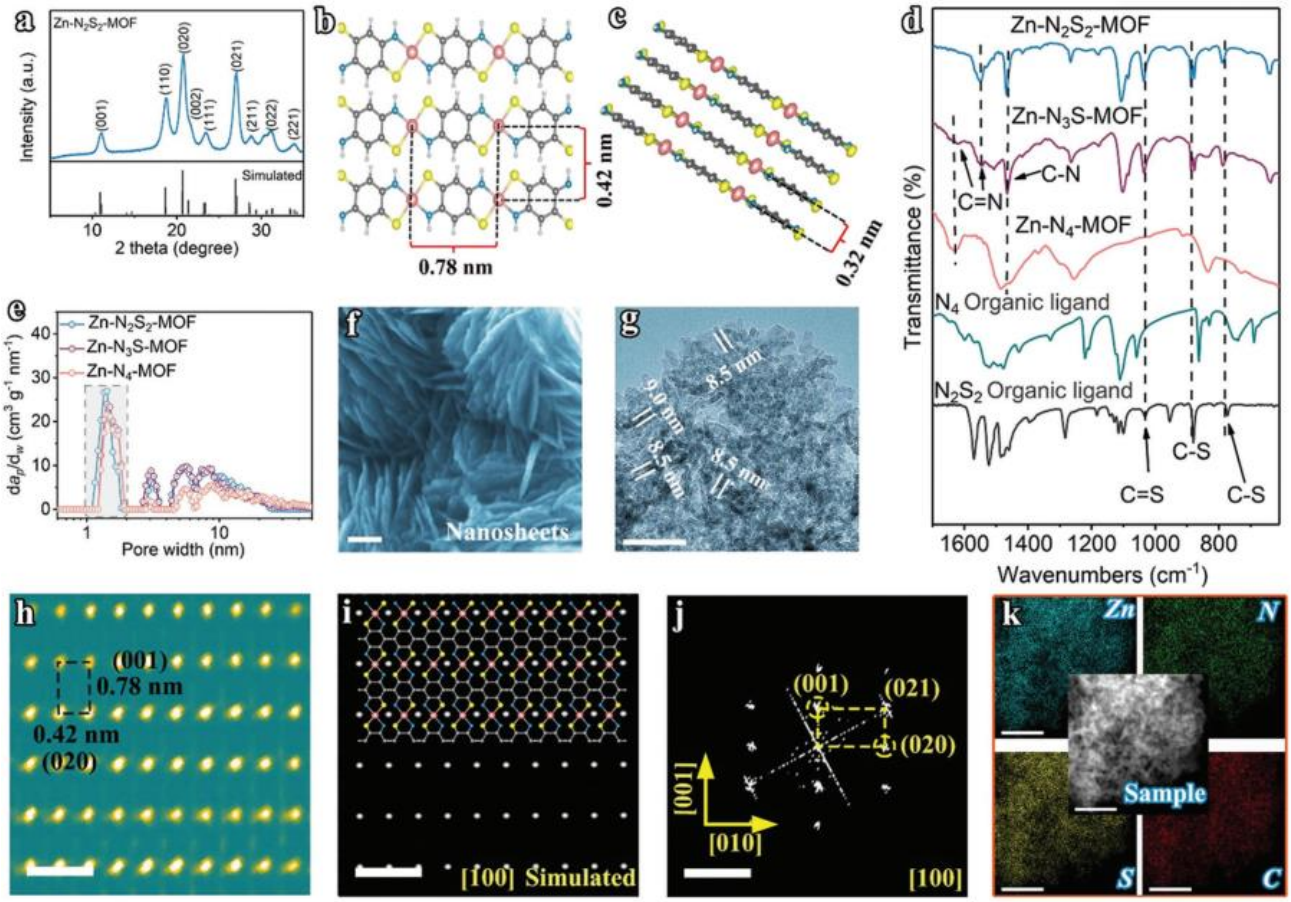


图 5 Zn-N_2S_2-MOF 的结构和形态特征。a) Zn-N_2S_2-MOF 的 XRD 图；b,c) Zn-N_2S_2-MOF 的晶体结构示意图；d)所有 MOFs 和有机配体的 FT-IR 光谱；e)所有 Zn-MOFs 的 BJH 孔隙宽度；f)扫描电镜图像(比例尺:200nm)；g) TEM 图像(比例尺:100nm)；(h) HR-TEM 图像(比例尺:1 nm)；i)沿[100]方向模拟 HR-TEM 图像(比例尺:1 nm)；(i)的插图显示了晶体结构；j) FFT 图像(比例尺:5 1nm)；k) STEM 及相应元素 Zn、N、S、C 的元素映射(比例尺:100 nm)

3.2.2 电催化 NRR 性能研究

作者将合成的 Zn-MOFs 作为改性工作电极涂覆在气体扩散电极（GDE）上并在流动型电解池中测试评估电催化 NRR 性能。线性扫描伏安曲线（LSV）显示，Zn-N_2S_2-MOF 在 N_2 饱和电解质中的电流高于 Ar 的，说明 Zn-MOF 可以激活 N≡N 三键生成 NH3（图 6a）。Zn-N_2S_2-MOF 的 NH_3 产率及 FEs（法拉第效率）随电极负向移动而增加，在-0.3 V(vs RHE)时达到最大值 25.07±1.57 μg $h^{-1}cm^{-2}$、44.57±2.79%，随后由于 HER 抑制而缓慢下降（见图 6c）。此外 Zn-N_2S_2-MOF 在-0.3 V(vs RHE)下连续电化学测试（超过 100 h），活性损失可忽略不计，证明其耐久性。

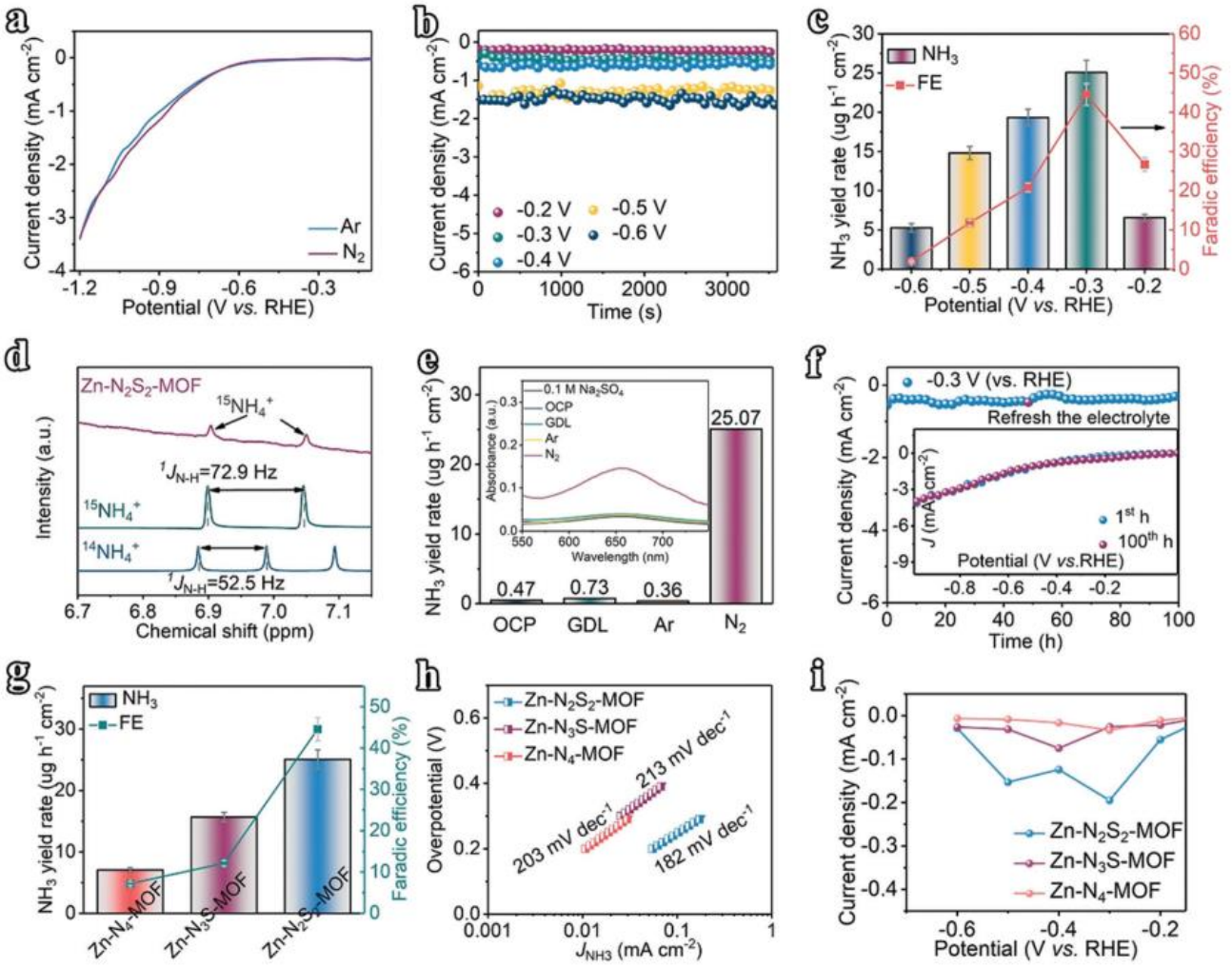


图 6 Zn-N_2S_2-MOF 的电化学 NRR 性能及比较样品。a) N_2和 Ar 饱和时 0.1m Na_2SO_4溶液中 LSV 曲线；b) 0.1m Na_2SO_4饱和氮气溶液中，从-0.2 V 到-0.6 V(vs RHE)计时电流曲线；c)不同电势下 NH3 产率和法拉第效率；d)使用 N_2进料源在-0.3 V(vs RHE)下测试 NRR 产物的 500 MHz 1H NMR 光谱；e)紫外-可见吸收光谱；f) -0.3 V(vs RHE)下 100 h 稳定性试验；g) Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF 和 Zn-N_2S_2-MOF 最佳 NH3 产率和法拉第效率比较；h,j) NH_3产生的 Tafel 图及偏电流密度

作者进一步比较 Zn-N_4-MOF、Zn-N_3S-MOF 和 Zn-N_2S_2-MOF 的 NRR 性能（见图 5g），随着 Zn 位点的对称性，最大 NH_3产率及 FEs 逐渐降低，从对称性破坏（Zn-N_2S_2-MOF，25.07±1.57 μg h-^{1}cm^{-2}、44.57±2.79%）经过弱对称性破坏（Zn-N_3S-MOF，15.67±0.76 μg h^{-1} cm^{-2}和 12.13±0.59%）到对称性体系（Zn-N_4-MOF, 7.04±0.41 μg h^{-1} cm⁻2 和 7.17±0.42%），表明打破对称可以提高 NRR 性能，与理论预测结果一致。研究还发现对称破坏可通过调控活性中心的电子结构来促进 NRR 的反应动力学，Zn-N_2S_2-MOF (182 mV dec^{-1})的 Tafel 斜率显著低于 Zn-N_3S-MOF (213 mV dec^{-1})和 Zn-N_4-MOF (203 mV dec^{-1})。这表明

对称性破坏改善了 N_2 转化为 NH_3 的动力学过程。综上所述，打破对称性的结构通过打破固有活性和动力学阻力提高了 NRR 的性能。

4. 总结与展望

本案例中，作者通过理论预测和简单合成工艺，开发了新型对称性破坏的 MOF 催化剂（Zn-N_2S_2-MOF）。Zn-N_2S_2-MOF 的 NH_3 产率和 FEs 在-0.3 V(vs RHE)下分别为 25.07±1.57 μg $h^{-1}cm^{-2}$、44.57±2.79%，且具备优良的耐久性能，是迄今为止最好的锌基 NRR 催化剂。理论结合实验表征证明对称破坏能调节 Zn 位点周围的离域电子，从而扭曲 Zn 位点的配位环境，导致未配对的低价 $Zn^{\delta+}$ 的形成，低价态 $Zn^{\delta+}$ 能有效降低 PDS 能垒，抑制 HER 竞争性，促进动力学过程，提高 NRR 活性。打破对称性的 MOF 为合理设计各种电化学反应的 MOF 基催化剂开辟了新的途径。

参考文献：（对应标准案例-145）

Yuntong Sun, Wenjun Fan et al. Tuning Coordination Structures of Zn Sites Through Symmetry-Breaking Accelerates Electrocatalysis. Advanced Materials 2023, 2306687

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**
- **MedeA TSS**

MedeA 在催化领域之电催化 ORR 中的应用

异常尺寸效应使得在中性电解质中安培级 O_2 电还原为过氧化氢成为可能

关键词：氧气电还原、过氧化氢、ZnO、尺寸效应

1. 案例背景

采用双电子转移（2e）路径的氧还原反应（ORR）为地球上丰富的 O_2 转为为 H_2O_2 提供了有前途的途径。从技术上来讲，ORR 可在较广的 pH 值（0-14）溶液中产生 H_2O_2。酸性条件下（pH<7），ORR 产生的 H_2O_2 通常用于废水处理、有机合成或可再生能源转换和存储等；另一方面，碱性条件（pH>7）中产生的 H_2O_2 可用于纸张、纸浆漂泊。然而，由于 pH 和环境问题限制，酸性或碱性介质中产生的 H_2O_2 限制了实际应用。因此，在中性或接近中性环境（pH≈7）中，从 ORR 产生的 H_2O_2 最理想。尺寸效应被广泛用来表示由于尺寸减小而使催化剂的活性增强；与传统的尺寸效应相比，大尺寸 ZnO 纳米片可以打破流动型电解槽中固有的活性-选择性权衡关系，并且在安培级电流密度下对 H_2O_2 表现出≈100%选择性及优越 ORR 活性。本研究中，作者合成了三种不同厚度的氧化锌纳米板催化剂(分别为 87.7、26.3 和 1.70 nm)，通过实验验证，在中性电解质中，在电流密度为 0.05-1.3 A cm^2 范围内，大尺寸氧化锌板（即 87.7 nm）表现出优异的氧电还原活性，对 H_2O_2 的选择性接近 100%，而其他尺寸仅表现出中等的活性。通过理论计算和原位拉曼光谱研究发现异常尺寸效应为在高电流密度下实现氧电还原的关键作用，这不仅可以激活 O_2，还可以通过将 d 波段中心移向 Femi 能级来稳定关键反应中间体(*OOH)。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中 **InfoMaticA** 数据库搜索 ZnO 结构，采用 **Surface Builder** 切面得到 ZnO（001）面，随后采用 **Supercell Builder** 功能创建超胞体系（L-ZnO:

5x3x1; S-ZnO: 2x3x1）。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，对体系进行结构优化，计算过程中在 Zn 3d 轨道上加 U，设置 U-J 为 2.5 eV；理论计算 ZnO 上 ORR 反应，计算吸附能、吉布斯自由能，并分析体系态密度、差分电荷密度等电子性质。

3. 结果与讨论

3.1 实验研究

作者通过化学沉积法（CBD）合成了三种厚度（小、中、大）ZnO 样品（分别表示为 S-ZnO (1.7 nm)、M-ZnO (26.3 nm)及 L-ZnO (87.7 nm)），见图 1。这些纳米片与六方 ZnO 晶体结构（JCPDS No. 36-1451）相同；样品晶格间距相当（S-ZnO 为 0.258 nm，M-ZnO 为 0.255 nm，L-ZnO 为 0.256 nm，见图 1b）。XPS 图像显示 S-、M-、L-ZnO 化学结构相同，且 Zn 2p 和 O 1s 能谱变化不大。

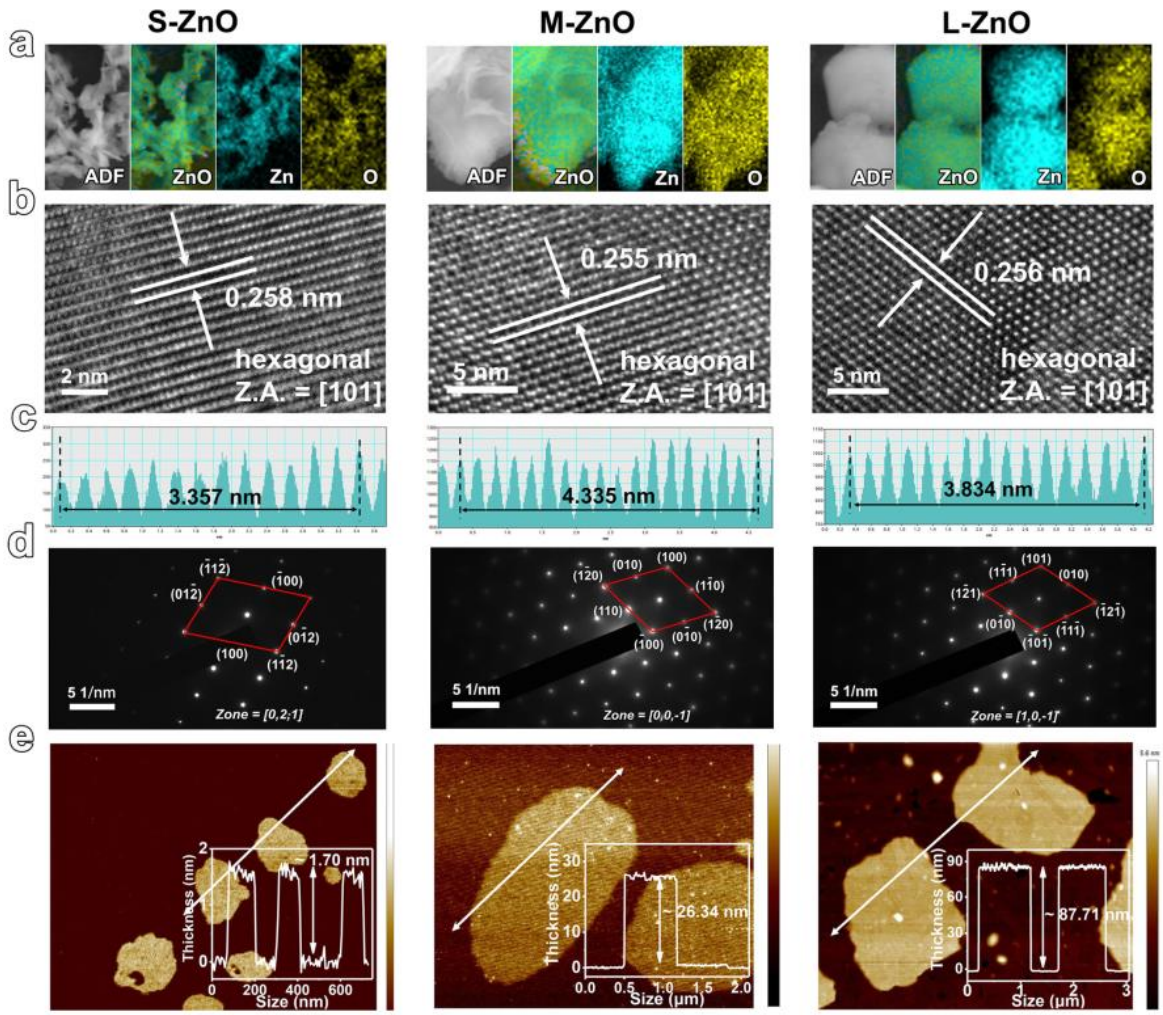


图 1 S-ZnO、MZnO-及 L-ZnO 晶体形貌表征：(a) SEM 图像；(b) HRTEM 图像；(c) 原子间距图；(d) SAED 图像；(e) AFM 图像

随后作者对三种 ZnO 催化剂的本征 ORR 活性进行表征，见图 2。图 2b 为 L-ZnO 在 O_2 饱和电解质中循环伏安（CV）曲线，在 0.2 V 处有明显的氧还原峰（vs. RHE），表明实验条件下发生了 ORR。从图 2g 中可知，与其它两种样品相比，S-ZnO 表现出缓慢的 ORR 活性，在 0.05 至 1.3 A cm^{-2}（图 2f 和 g）电流密度下，O_2-to-H_2O_2 法拉第效率为 77.96-72.07%；M-ZnO 在 0.05 A cm^{-2} 下，选择性达到了 90%以上，但较大电流（>0.2 A cm^{-2}）其催化活性迅速下降；L-ZnO 在整个电流密度窗口中具有较高的法拉第效率（~100%），在 1.0 A cm^{-2} 下，其最高的法拉第效率为 98.48%（H_2O_2 产率为 624.15 mg $cm^{-2}h^{-1}$）。

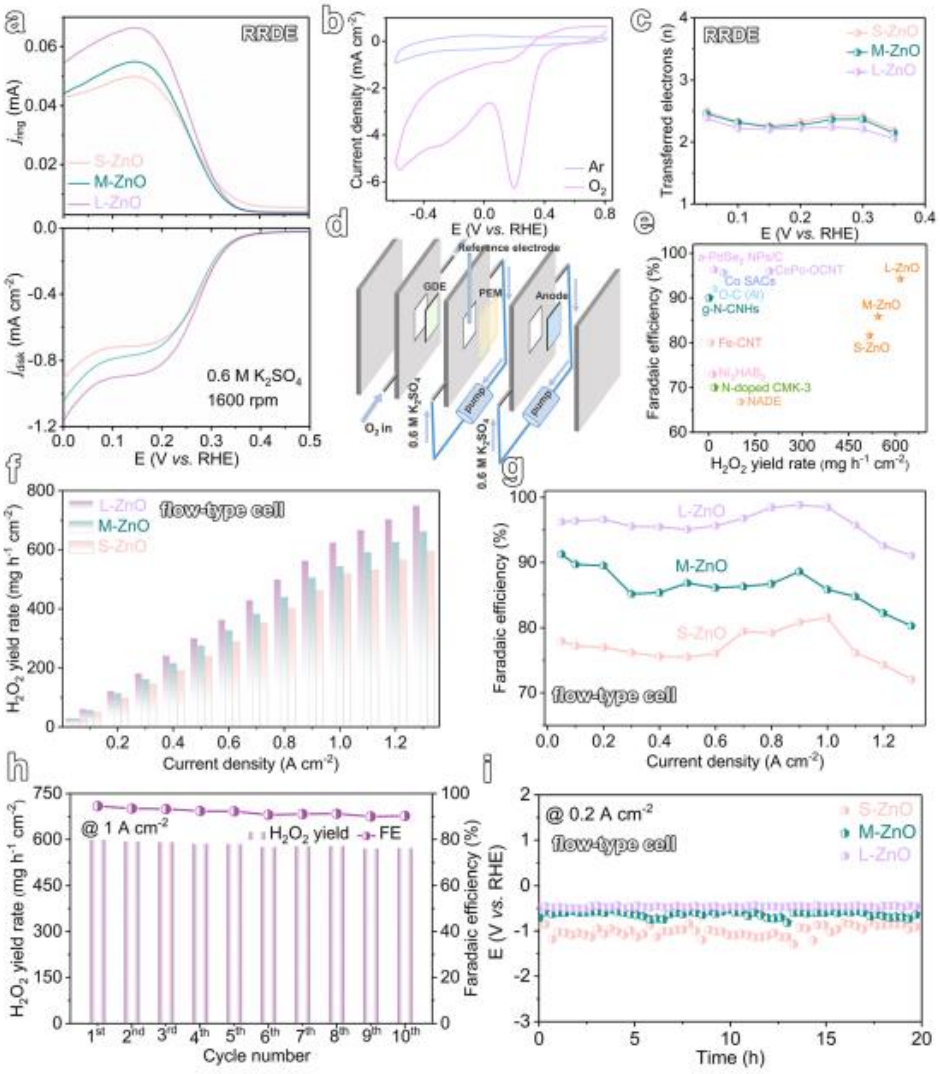


图 2 S-ZnO、M-ZnO-及 L-ZnO 电极 H_2O_2 产率及法拉第效率

3.2 理论研究

作者通过实验研究发现上述电化学结果与文献中广泛报道的“尺寸效应”的常见概念相矛盾，为了理解这种“异常尺寸效应”，作者采用 **MedeA VASP** 模块对不同样品 ZnO 上 ORR 反应路径进行分析，见图 3。如图 3a-c 所示，ORR 反应首先是一个 O_2 分子被吸附到催化剂表面(001)上，随后加氢形成*OOH，最后生成 H2O2。DFT 计算表明，*O_2 和*OOH 都倾向于催化剂 top 位点。计算反应吉布斯自由能（ΔG）如图 3c 所示，L-ZnO 的第一步（*O_2 → *OOH, -0.75 eV）及第二步（*OOH → H_2O_2, -0.3 eV）均为放热；而 S-ZnO 第一步为吸热反应（ΔG=0.45 eV），因此，L-ZnO 比 S-ZnO 热力学上更有利于促进 ORR。ORR 决速步骤（RDS）对 L-ZnO 为*OOH → H_2O_2（能垒为-0.3 eV），S-ZnO 为*O_2 → *OOH（能垒为 0.45 eV）；表明 L-ZnO 可通过降低能垒促进 ORR。

作者采用 **MedeA VASP** 从电子性质角度进一步分析上述结果，计算 L-ZnO、S-ZnO 吸附*OOH 中间体的态密度（DOS）及差分电荷密度。如图 3d 所示，费米能级附近峰值越高、越陡说明*OOH 在 L-ZnO 表面吸附比 S-ZnO 上强。同样，S-ZnO+*OOH 吸附能为 0.6983 eV；L-ZnO+*OOH 吸附能为-0.5084 eV，见表 1，进一步说明*OOH 在 L-ZnO 上自发吸附且具有较好的 ORR 性能。差分电荷密度（图 3a 和 b）证明 L-ZnO 与*OOH 有更多电子/质子转移，说明*OOH 更易在 L-ZnO 表面还原为 H_2O_2。

作者采用原位拉曼光谱表征 ORR 过程中中间物质（*O_2 和*OOH）见图 3h-j，从图中可知三种 ZnO 催化剂都能促进氧还原生成 H_2O_2，L-ZnO 具有较好的*O_2 和*OOH 吸附性能，表征结果与理论计算结果一致。

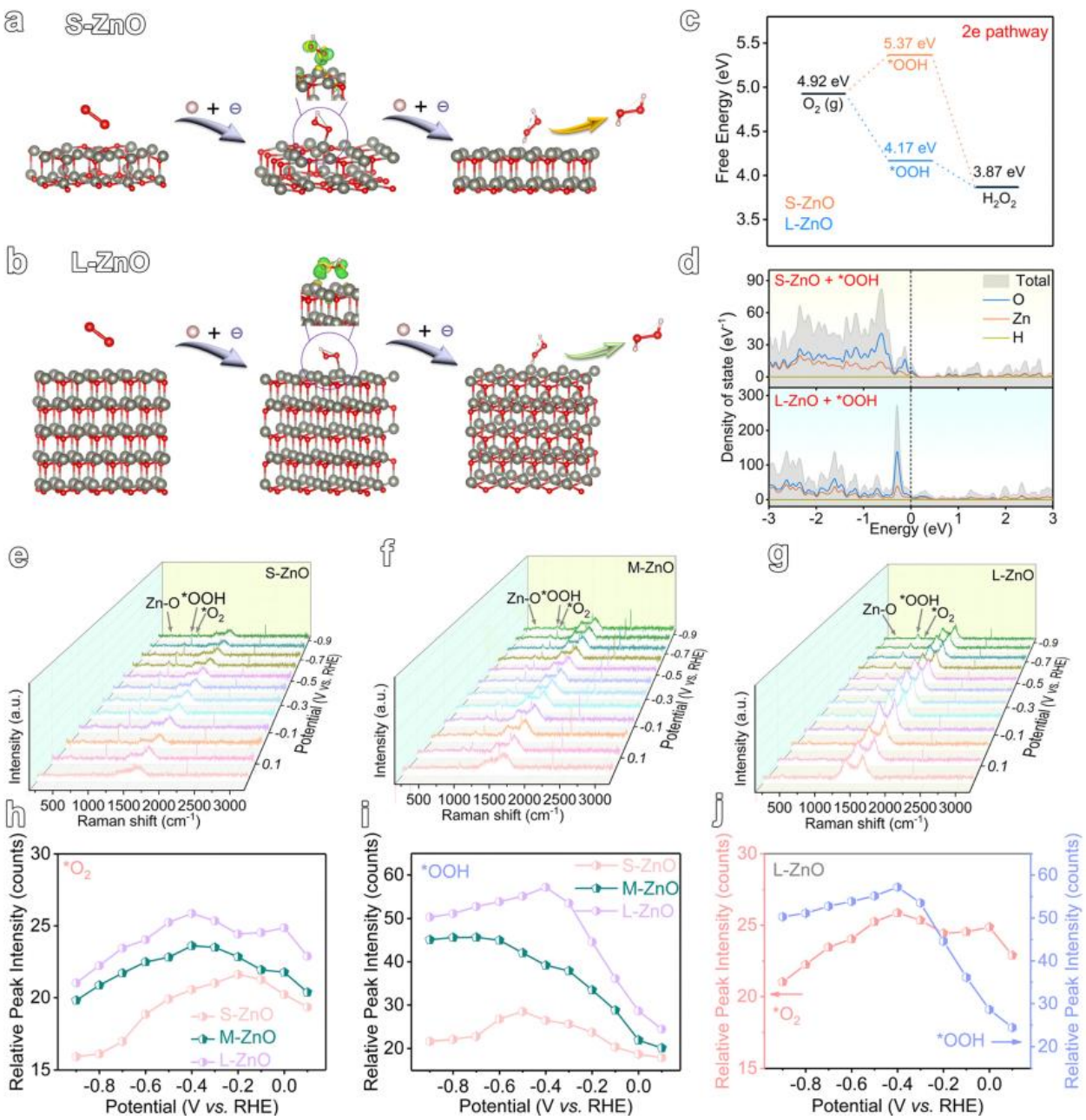


图 3 S-ZnO 及 L-ZnO DFT 计算及原位拉曼表征：(a-b)ORR 反应图；(c)吉布斯自由能；(d) DOS；(e-g) 原位拉曼光谱；(h-j) *O_2和*OOH 的相对峰强度与 S-、M-及 L-ZnO 电位关系

表 1 L-ZnO/S-ZnO 上*OOH 吸附能

Entry	Total Energy (eV)	Energy of *OOH (eV)	Energy of substrate (eV)	Adsorption energy (eV)
L-ZnO + *OOH	-693.1908	-13.8559	-678.8265	-0.5084
S-ZnO + *OOH	-280.2802	-13.8559	-267.1229	0.6983

4. 总结与展望

本案例中，作者报道了一种促进氧电还原生成过氧化氢的异常尺寸效应，大尺寸 ZnO 纳米片可以打破流动型电解槽中固有的活性-选择性权衡关系，并且在安培级电流密度下对 H_2O_2 表现出≈100%选择性及优越 ORR 活性。通过密度泛函（DFT）理论计算和原位拉曼光谱探究机理，明确异常尺寸效应来源。基于上述实验室实验数据，我们对电解系统进行了技术经济评价，得出了最低的 H_2O_2 生产成本。这项工作不仅为工业规模 H_2O_2 合成提供了路线图，还为许多其他体系（如氮电还原、二氧化碳电还原、燃料电池和水分解）提供了解决方案。

参考文献：（对应标准案例-146）

Shan Ding, Baokai Xia et al. An abnormal size effect enables ampere-level O2 electroreduction to hydrogen peroxide in neutral electrolytes. Energy Environ. Sci., 2023, 16, 3363–3372

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**

MedeA 在催化领域之电催化 CO_2 还原中的应用

电化学 CO_2 还原过程中低配位原子铜二聚体促进碳-碳耦合

关键词：CO_2 还原、铜基 MOF 结构、C_2 产物、DFT 研究

1. 案例背景

电化学二氧化碳还原反应（eCO_2RR）不仅可以将 CO_2 转化为高附加值的燃料和化学品，还能消除碳污染，是一种非常有前途的碳中和技术。铜基 eCO_2RR 催化剂被广泛用于生成多碳（C_{2+}）产物，但由于碳-碳偶练对 C_{2+} 产物高动力学阻碍及副反应如析氢反应（HER）等，铜基 eCO_2RR 催化剂在提高活性和选择性方面几乎没取得显著进展，反应机理尚未完全阐明。对于铜基 eCO_2RR 催化剂，大多数研究主要集中在碳基支架上的金属二聚体上，其几何位置难以调整。因此，合成具有明确金属-有机框架（MOF）结构的二聚体铜作为 eCO_2RR 电催化剂具有重要意义。本文研究了一种具有低配为铜二聚体的金属-有机框架（MOF），该框架具有优异的电化学 CO_2 还原（eCO_2RR）性能，具有 0.9 A cm^{-2} 的电流密度和 C_2 产物为 71% 的法拉第效率；作者通过原位表征和理论计算表明，两个*CO 中间体稳定地吸附在 Cu 二聚体的每个位点上，这有利于通过*CH_2CHO 关键中间体进行二聚化。高度不饱和的双原子 Cu 为碳-碳偶联提供了大量高质量的活性位点，实现了 eCO_2RR 对 C_2 产物的活性和选择性之间的最佳权衡。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中创建了铜基 MOF 结构（Cu-TDCB、Cu-TDCH），采用 **Molecule Builder** 功能创建 CO、CHCO、CH_2CHO 等吸附体系。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，对体系进行结构优化并分析态密度、电荷密度等电子性质，同时计

算吸附体系吉布斯自由能。计算过程中在考虑范德华作用力（DFT+D3）；设置截断能为 400 eV，结构优化 K 点 1x1x1，态密度计算 K 点 3x3x3；力收敛精度为 0.05 eV/Å，电子收敛标准为 10^{-5} eV/atom。

3. 结果与讨论

3.1 实验研究

作者首次采用噻吩类有机分子作为有机配体，乙酸铜和 2,5-TDC 为铜源，合成了铜基 MOFs 结构，并通过改变合成条件，得到两种 Cu-O 配位不同的 Cu-TDCs 结构（分别记为 Cu-TDCB、Cu-TDCH），随后通过 XPS、XANES、EXAFS 等实验方法表征结构（见图 1）。XPS 光谱显示 Cu-TDC MOFs 中存在 Cu、C、S 和 O 元素，说明 Cu-TDC MOFs 结构合成成功；XPS 光谱中，934.8 和 954.7 eV 附近的$2p_{3/2}$、$2p_{1/2}$峰及 942.0、962.0 eV 处峰来自于Cu^{2+}，而 932.7 和 952.5 eV 及 946.0 eV 处峰属于Cu^{+}（见图 1a, b）。XANES 光谱显示，Cu-TDC MOFs 中 Cu 吸收边位置与 Cu_2O、CuO 吸收边位置相当，表明 Cu-MOFs 中 Cu 价态位于单价和二价之间。Cu-TDCB 中 Cu 更接近二价态；Cu-TDCH 中 Cu 更接近一价（见图 1c）。EXAFS 光谱中 Cu-TDCB、Cu-TDCH 在 1.5-2 Å 处有一个峰；EXAFS 表明此峰来源于 Cu-O 键。Cu-TDCH 在 3-3.5 Å 处的峰属于 Cu……Cu 配位，其键长（3.28 Å）比体相 Cu 材料（如铜箔）中铜键长（2.54 Å）。通过各种表征说明成功合成 Cu-TDC MOFs 结构。

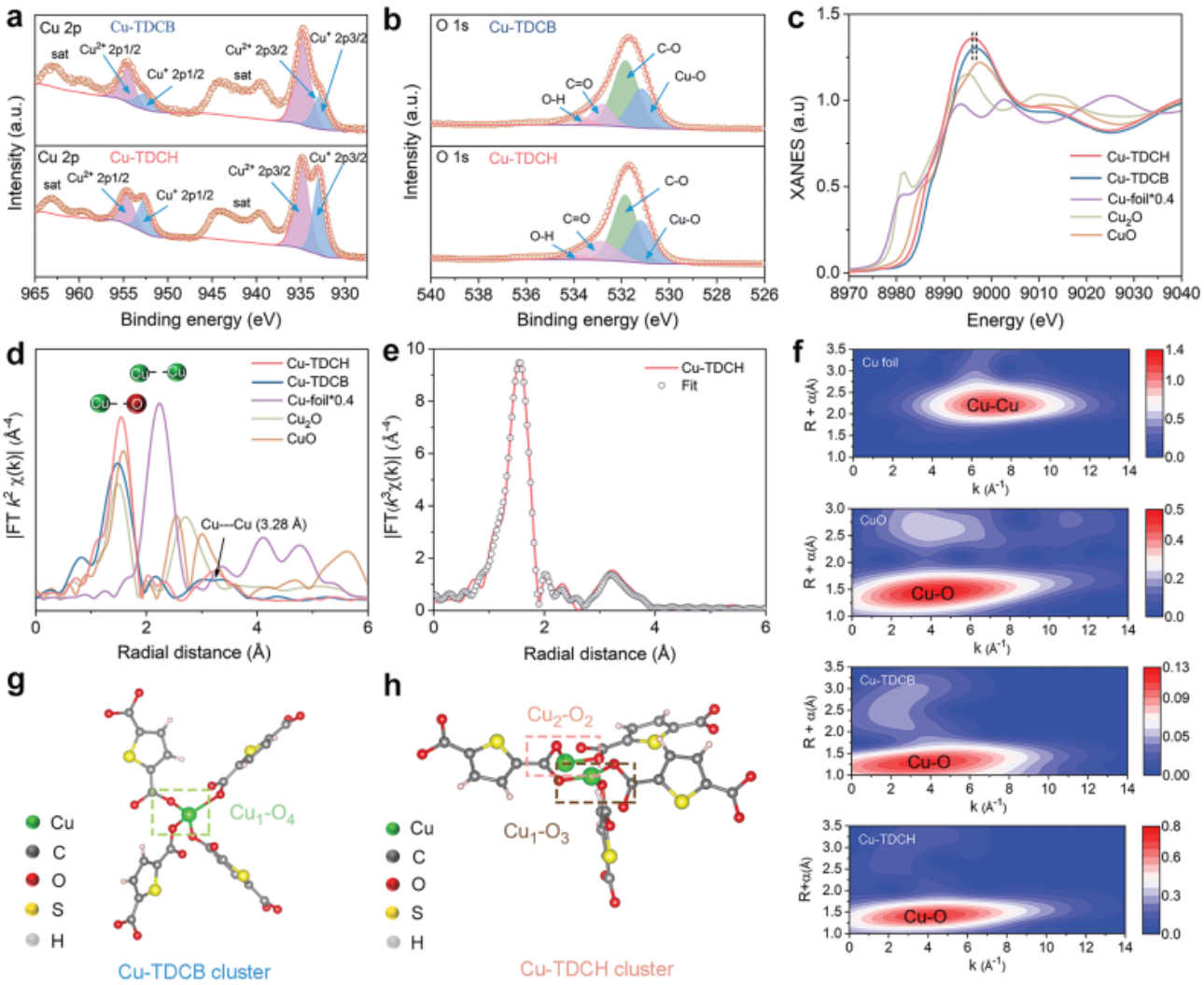


图 1 Cu-TDC MOFs 表征：(a, b) XPS 谱图；(c, d) XANES 及 EXAFS 谱图；(e) Cu-TDCH 的 EXAFS 拟合曲线；(f) Cu 箔、CuO 和 Cu-TDC MOFs 的小波转化图；(g, h) Cu-TDCB 及 Cu-TDCH 结构示意图

随后作者对 Cu-TDC MOFs 进行 eCO_2RR 性能测试。与 Cu-TDCB 相比，Cu-TDCH 在 eCO_2RR 和 HER 整个反应中表现出更高的总电流密度，与线性扫描伏安法（LSV）结果一致。因此，Cu-TDC MOFs 反应产物类型高度依赖于时间的电流密度（图 2c）或电位（图 2b），随着电位和电流密度增加，反应产物逐渐向 C_2 产品集中；随着电解质溢出，HER 占主导地位（图 2b, c）。Cu-TDCH 比 Cu-TDCB 具有更高的 CO_2RR 局部电流密度，且起始电位更低（图 2d）；在较高电流密度下，Cu-TDCH 对 eCO_2RR 中 C_2 产物的法拉第效率（FE）高于 Cu-TDCB，在电流密度为 0.9 A cm^{-2} 时达到最大值 71%，之后开始减小（图 2e），其中，C_2H_4 和 C_2H_5OH 在 0.9 A cm^{-2} 时 FE 也分别达到 43.2%、22.3%（图 2f）；Cu-TDCH 作为 eCO_2RR 催化

剂在 0.3 A cm^{-2} 高电流密度下表现出良好的耐久性，Cu-TDCH 经历了结构重构（图 2g）；综上所述，Cu-TDCH 为 eCO_2RR 到 C_2 产物的最佳 MOF 催化剂。

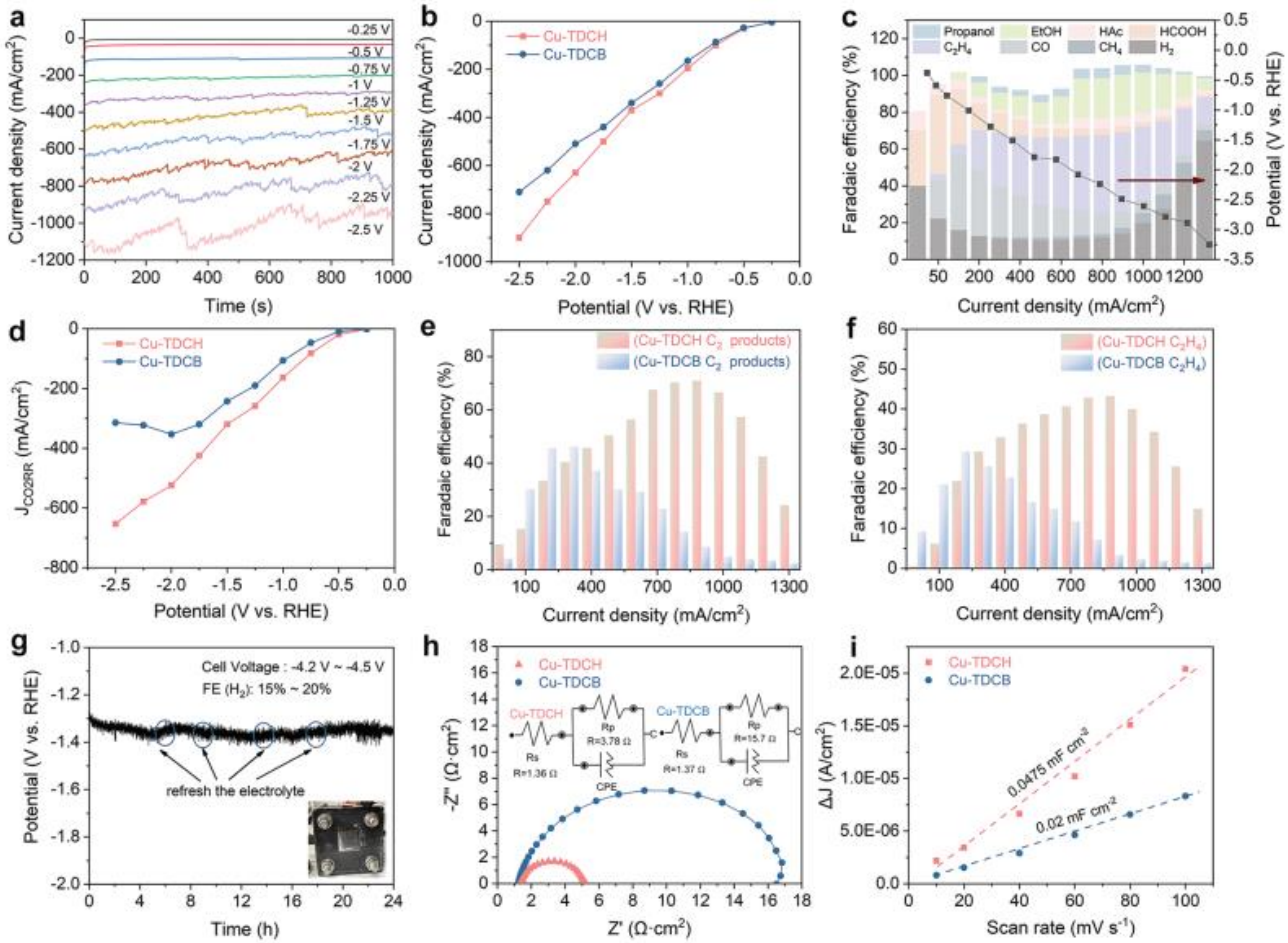


图 2 Cu-TDC MOFs 电催化性能测试：(a) Cu-TDCH 计时电流曲线；(b) 稳态电流密度绘制的极化曲线；(c) Cu-TDCH 的法拉第效率及极化曲线；(d) 局部电流密度绘制的极化曲线；(e, f) 总 C_2 产物及 C2H4 产物的法拉第效率；(g) Cu-TDCH 在 300 mA cm-2 下 eCO_2RR 电位测定；(h) eCO_2RR 在-0.5 V 时 EIS 谱图；(i) 电流密度与扫描速率线性拟合图

3.2 理论研究

作者为阐明 Cu-TDC MOFs 上 eCO_2RR 机理，采用 **MedeA VASP** 模块对 Cu-TDCB、Cu-TDCH 构型分析，计算吸附 CO 后能量、态密度（DOS）及电荷密度等电子性质，同时计算 eCO_2RR 反应自由能图分析其机理。首先，通过理论计算确定 Cu-TDCB 中 Cu 单体、Cu-TDCH 中 Cu 二聚体配位构型分别以 Cu_1-O_4、O_3-Cu_1……Cu_2O_2 形式存在；XRD（图 3a）谱图表明，Cu-TDCH 在 eCO_2RR 过程中发生了结构重构；在低电流密度（25 mA cm^{-2}）或-0.25 V

低电位下，Cu-TDCH 促进 eCO_2RR 也能产生乙酸盐，而 Cu-TDCB 只能产生 CO 等 C_1 产物（图 2c）；拉曼光谱显示 Cu-TDCH 催化 eCO_2RR 过程中 530、1070cm^{-1} 处信号分别属于桥位吸附结构*OCO 面外振动和*OCO 不对称拉伸，与理论计算的拉曼光谱一致（图 3b）；Cu 基催化剂在 eCO_2RR 中，*CO 在高电位下会形成二聚体 C_2 中间体。态密度（图 3c）中可知，*CO 吸附在 Cu_1-O_3 和 Cu_2-O_2 团簇 Cu 3d 轨道在 0 eV 附近发生显著变化，说明*CO 在 Cu-TDCH 的 Cu_1-O_3 和 Cu_2-O_2 团簇发生电子转移，有利于*CO 吸附；差分电荷密度图也清晰表明电子从 Cu_1-O_3 和 Cu_2-O_2 团簇到*CO（图 3d）；ATR-FTIR 测试证明 eCO_2RR 过程中 Cu-TDCH 上能吸附 C_2 中间体（图 3e）。吉布斯自由能图（图 3f）显示，Cu-TDCH 电极表面*CH_2CHO 中间体氢化反应，在表面形成吸附的乙醛（*CH_3CHO）或乙烯（*C_2H_4）解吸；Cu-TDCH 的 Cu_2-O_2 中心，在 C_2H_4 途径中，*CH_2CHO 到 C_2H_4 的 RDS 为-0.26 eV；比 CH_3CH_2OH 途径中*CH_2CHO 到*CH_3CHO 的 RDS -0.13 eV 更负，说明更易产生 C_2H_4；Cu-TDCH 在 Cu_1-O_3 位点，C_2H_4 途径的 RDS ΔG（1.37 eV）高于 CH_3CH_2OH 途径的 RDS ΔG（-0.61 eV），说明其主要产生 CH_3CH_2OH。综上，Cu-TDCB 中 Cu 单体（Cu_1-O_4）倾向于生成 CO，而 Cu-TDCH 中 Cu 二聚体倾向于产生 C_2 产物（图 3g），Cu_2-O_2 位点产生 C_2H_4，Cu_1-O_3 位点产生 CH_3CH_2OH。

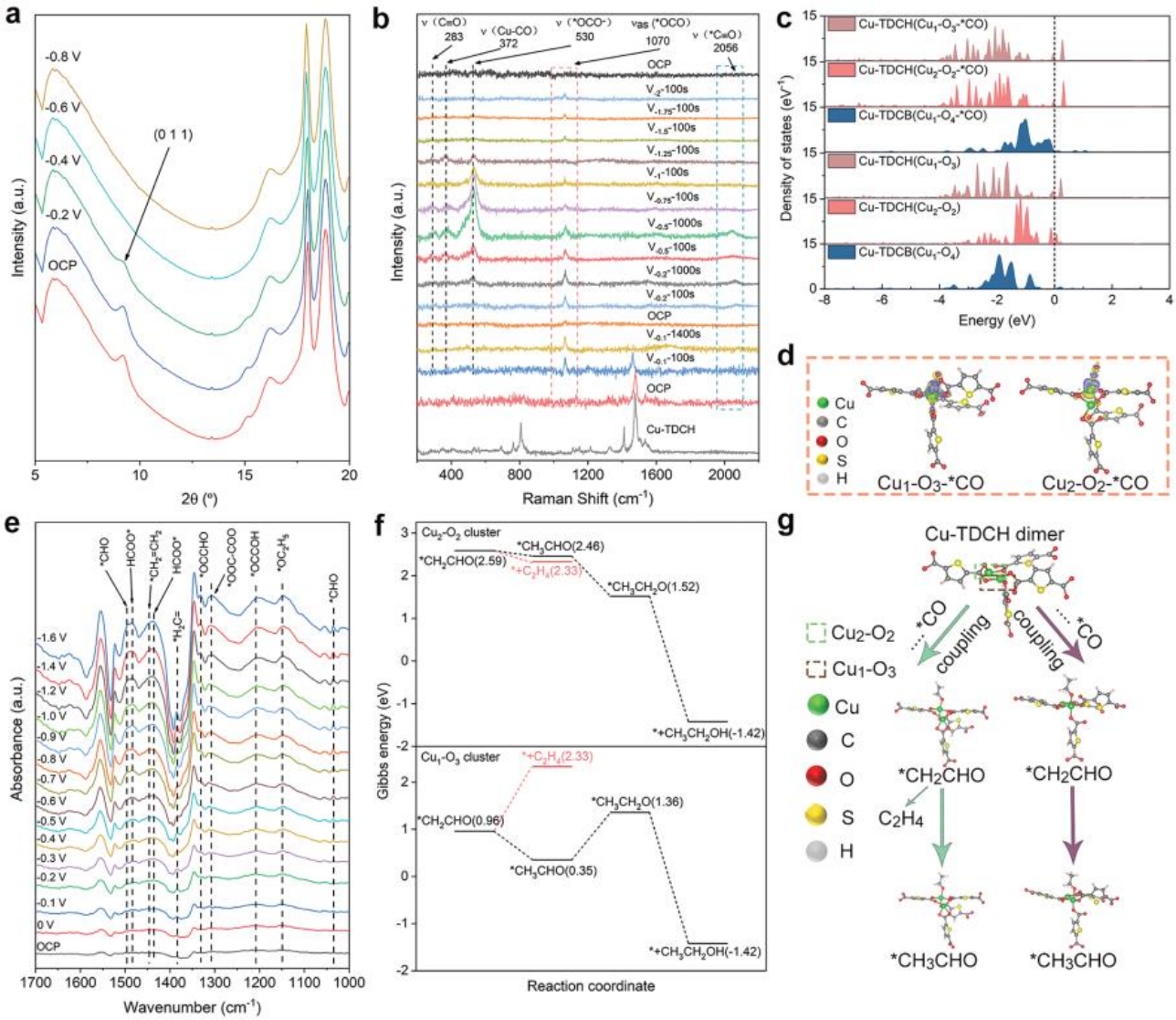


图 3 (a) eCO_2RR 期间 Cu-TDCH 的原位 XRD 图；(b) operando Raman 光谱；(c) DOS；(d) 电荷密度图；(e) 原位 FTIR 光谱；(f) 吉布斯自由能图；(g) Cu 二聚体上生成 C_2 产物反应示意图

4. 总结与展望

本案例中，作者以 2,5-TDC 为配体，在铜基 MOF 中构建了 Cu 二聚体（Cu-TDCB、Cu-TDCH），通过 XPS、XANES、XRD 等实验表征和理论计算证明，Cu-TDCH 为 eCO_2RR 到 C_2 产物的最佳 MOF 催化剂，具有 0.9 A cm^{-2} 电流密度和 71% C_2 产物法拉第效率。本研究为原子金属二聚体的制备和配位修饰提供了一种简便的策略，使其在 eCO_2RR 过程中对 C_2 产物具有优异的活性和选择性，因此在材料科学、电催化和能量转换领域具有重要意义。

参考文献：（对应标准案例-150）

Kang Yang, Yuntong Sun et al. Less-Coordinated Atomic Copper-Dimer Boosted Carbon-Carbon Coupling During Electrochemical CO2 Reduction. Small 2023, 19, 2301536

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA VASP

MedeA 在催化领域之电催化 eCO_2RR 中的应用

可逆高能 Zn-CO_2 水电池的双阴离子调控

关键词：二氧化碳还原、双阴离子催化剂、BiOF、DFT

1. 案例背景

现代社会消耗化石燃料（煤、石油、天然气），向大气排放大量二氧化碳（CO_2），从而一系列全球气候和环境问题，如温室效应。CO_2 作为一种经济、安全、可持续的碳氧资源化合物，在转化为液体燃料和化学品方面具有巨大潜力。然而 CO_2 化学性质稳定，需要额外能量激活和转化它。含水锌-二氧化碳电池不仅可以将二氧化碳转化为高价值的化学品，还可以储存/输出电能供外部使用。然而，它们的性能受到阴极缓慢和复杂的 CO_2 电还原的限制。本文开发了一种双阴离子调节的铋电催化剂，可选择性还原 CO_2，在 250 mA cm^{-2} 大电流密度下，法拉第效率（CO_2 还原为甲酸盐）高达 97%。铋催化剂作为锌-二氧化碳电池的正极，可以在充电过程中氧化液体产物，形成可逆循环。同时，通过 CO_2 预溶策略可将放电电压提高到 1.2 V，减小充放电过程中电压差，实现了较高的能量转换效率，此外该电压间隙获得的理论能量密度高达 803 Wh kg^{-1}，功密度高达 4.51 mW cm^{-2}，且具有良好的循环性能。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中 **InfoMaticA** 数据库搜索 BiOF、BiF_3 及 Bi_2O_3 结构，然后根据 XRD 表征确定晶体表面，采用 **Builder surface** 功能创建各表面，用 **Supercell Builder** 功能进行扩胞。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，对体系进行结构优化并分析态密度、电荷密度等电子性质，并研究 CO_2 到甲酸盐反应途径。计算过程中在 Bi 3d 轨道上加 U；计算设置截断能为 400 eV，K 点 1x1x1；力收敛精度为 0.05 eV/Å，电子收敛标准为 10^{-5} eV/atom。

3. 结果与讨论

3.1 实验研究

3.1.1 晶体结构分析

作者采用简单的溶剂热法合成了铋催化剂（BiOF、BiF_3、Bi_2O_3），随后采用 XRD、SEM、HRTEM 等表征手段分析，见图 1。XRD 表征显示，合成的 BiOF、BiF_3、Bi_2O_3符合标准结构（JCPDS#86-1648，JCPDS#73-1988 及 JCPDS#29-0236）（图 1b）；BiOF 主峰位于 10°，27.2°及 30°处，匹配晶体表面(001)、(101)和(002)。SEM 显示 BiOF 样品呈现堆叠纳米板形状；EDS 表明，BiOF 中 Bi、O 及 F 均匀分布；HRTEM 图像显示出(101)平面清晰的晶格条纹，所选区域衍射图也证实了 BiOF 成功合成。

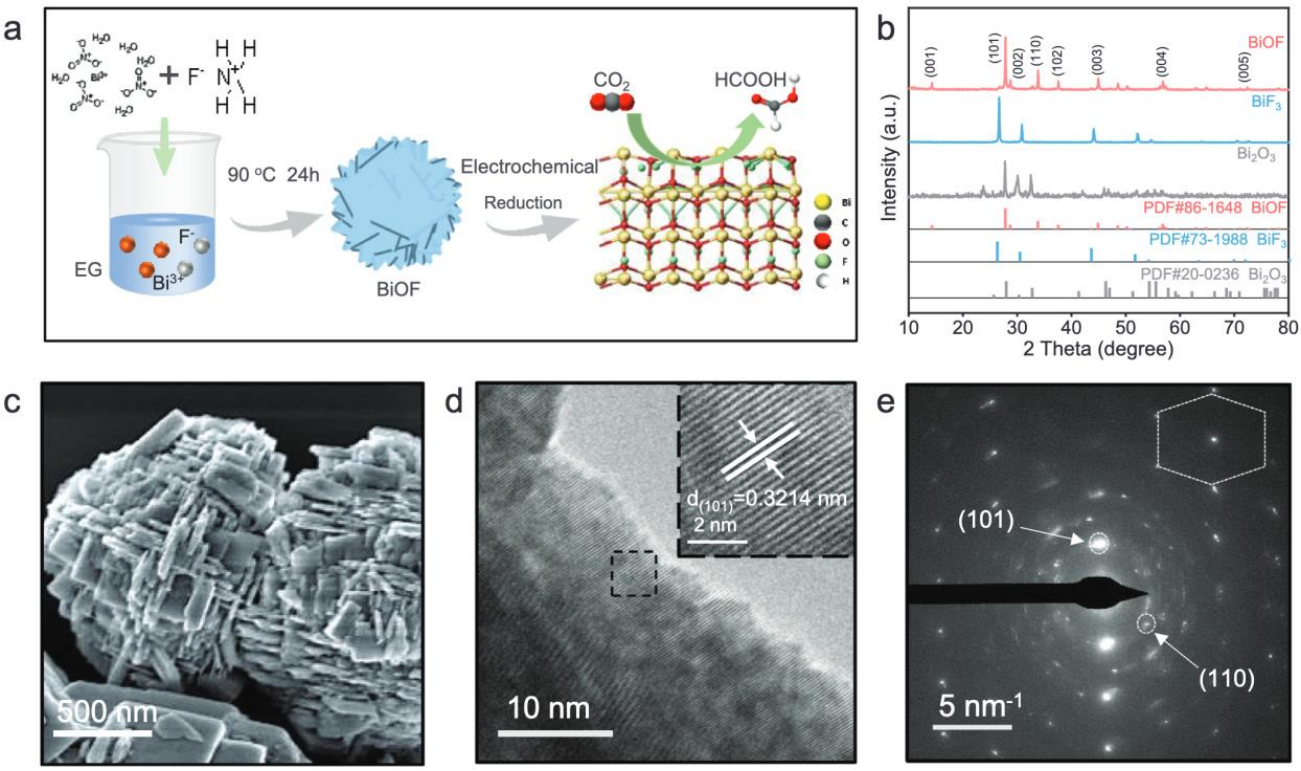


图 1 (a) BiOF 合成过程；(b) XRD 表征；(c) SEM 图像；(d) HRTEM 图像；(e) BiOF 选定区域电子衍射图像

3.1.2 eCO_2RR 性能表征

作者对 BiOF、BiF_3及 Bi_2O_3的 eCO_2RR 性能表征，LSV（Linear sweep voltammetry）可看出，三种材料都有显著的电流密度和正起始电位。BiOF 比 Bi_2O_3、BiF_3有更好的 eCO_2RR 活性，与时间电位测定（i-t）数据一致（图 2a, b）。图 2c 显示了不同电位下 $HCOO^-$的法拉第

效率（FE_{HCOO^-}）。BiOF 具有较高的FE_{HCOO^-}，在 -1.8 V 高达 97%；而 BiF_3、Bi_2O_3 在-1.2 V 仅 85%、70%；以上结果表明，BiF_3 和 Bi_2O_3 中单阴离子转化$CO_2/HCOO^-$性能较差，而 F 和 O 离子联合加入可显著提高$CO_2/HCOO^-$转化率。BiOF 产物分布如图 2d 所示，H_2 法拉第效率在 -0.8 ~ -1.6 V 范围内始终小于 0.6%；在-2.0 V 时仅 1.8%，析氢反应（HER）被极大抑制；结果表明，F 和 O 共惨杂对抑制析氢有显著作用。图 2e 所示，BiOF 催化 eCO_2RR 过程中具有最小的电荷转移阻力，这是低过电位和高流通性原因。200 mA cm^{-2} 恒定电流密度下计时电流测试（图 2f）显示，BiOF 电极能稳定工作 24 h，且保持较高的FE_{HCOO^-} 95%。

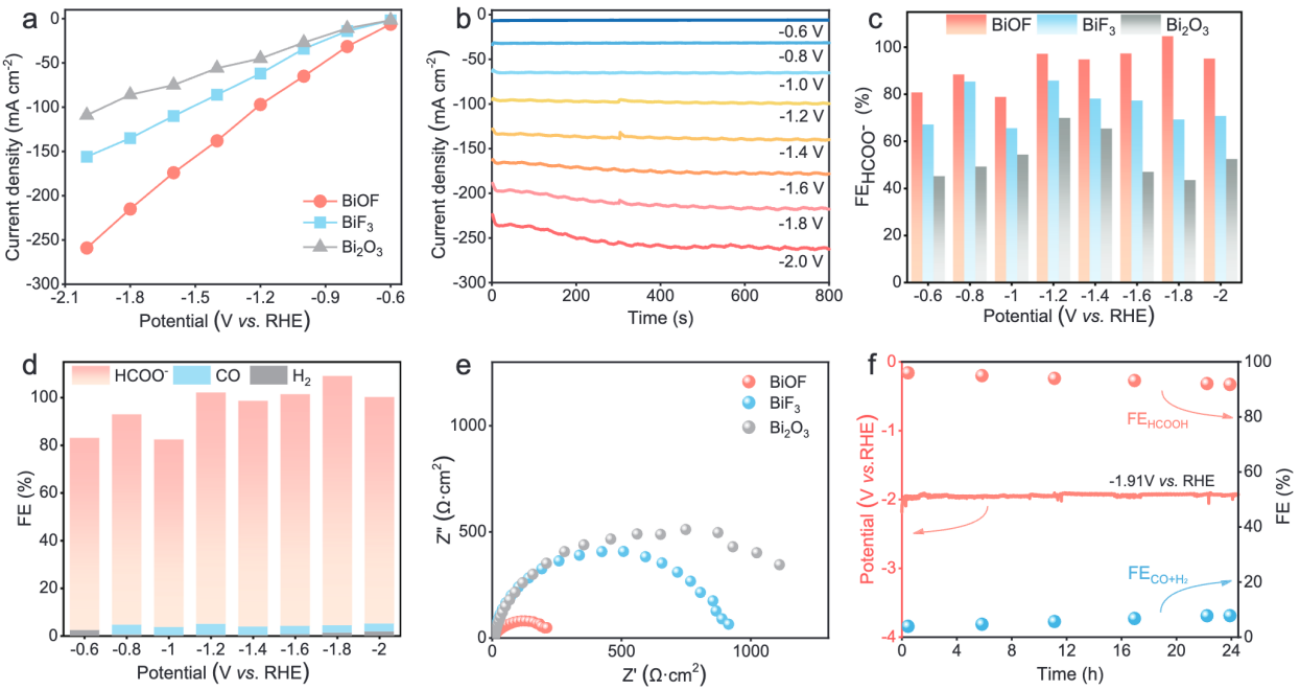


图 2 (a) 样品稳定电流密度；(b) BiOF 不同电位下 i-t 曲线；(c) 法拉第效率 FE；(d) BiOF 的 $HCOO^-$、CO 及 H_2 的 FE；(e) EIS 曲线；(f) BiOF 稳定性测试

3.2 理论研究

为了理解 eCO_2RR 反应机理，作者采用 **MedeA VASP** 模块对不同样品上 eCO_2RR 反应路径进行分析，见图 3。从 CO_2 到甲酸盐反应路径包括 2 个 PCET 步骤：催化剂和电解质向吸附的 CO_2 提供一个电子和H^+，形成中间产物$*OCHO$；然后它们继续给出一个电子和H^+，得到最终产物 HCOOH。图 3a 是 eCO_2RR 反应中各步的吉布斯自由能（ΔG），第一步电子转移（$CO_2 \rightarrow *OCO$）过程ΔG 为负值，说明热力学稳定。第二步$*CO_2$到$*OCHO$，Bi_2O_3 比 BiF_3、

BiOF 需克服更高能垒（0.96 vs -0.24、-0.49 eV）；第三步$*OCHO$到$*OCHOH$，BiOF ΔG 为 0.54 eV；最后一步（$*OCHOH \rightarrow * + HCOOH$），BiOF ΔG 为 0.63 eV。$CO_2$到甲酸盐反应中，BiOF、$BiF_3$上决速步骤（RDS）为第一步；$Bi_2O_3$的 RDS 为第二步（$CO_2$到$*OCHO$），$Bi_2O_3$上反应能垒最高，理论计算结果与实验表征一致。

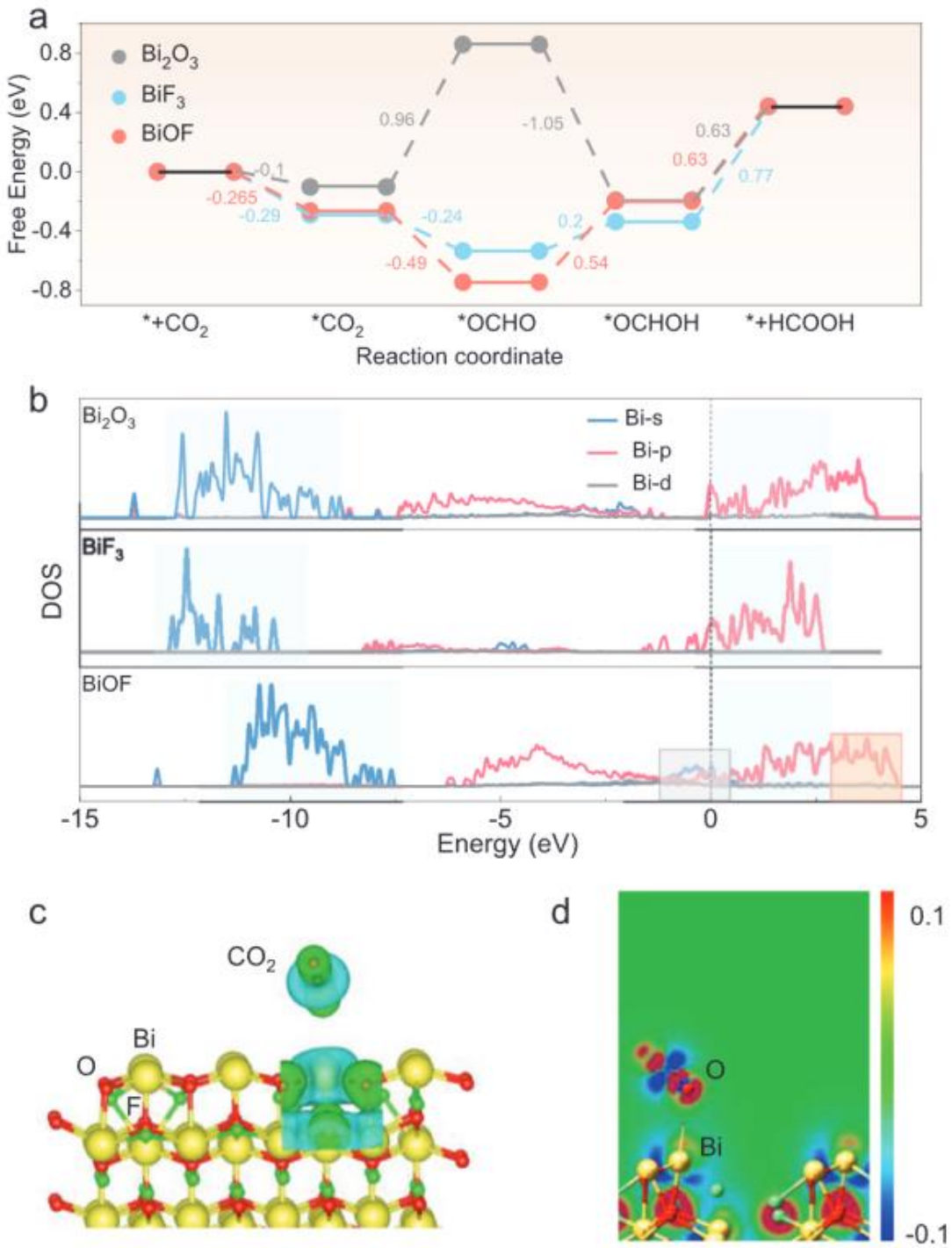


图 3 (a) 吉布斯自由能图；(b) DOS；(c) BiOF 上差分电荷密度图；(d) BiOF 二维差分电荷密度图

为了更深入理解反应机理，作者采用 **MedeA VASP** 模块计算 Bi_2O_3、BiF_3 及 BiOF 的态密度（DOS）及电荷密度，见图 3。从图 3b 中可知，各样品的$*OCHO$与 Bi 相互作用，主要来自 Bi s-p 轨道杂化，且杂化区分布在两个浅色区内。BiOF 中形成红色矩形区，杂化区域更宽、更明显，主要是 Bi p-d 轨道杂化。这些额外的轨道杂化增强了 Bi 表面对$*OCHO$中间体吸附的稳定性。图 3c, d 为 BiOF 上差分电荷密度，可清晰看到电子聚集在 Bi 原子上，可促进相互作用激活 CO_2 分子

4. 总结与展望

本案例中，作者制备了一种高效的 BiOF 双阴离子催化剂，用于可逆水性 Zn-CO_2 电池的阴极。在大电流密度（250 mA cm^{-2}）下，BiOF 对 eCO_2RR 具有优异的选择性和持久性，最大 FE_{HCOO^-}为 97%±2%。DFT 计算表明，不同阴离子掺杂可调节反应的 RDS 及能垒。采用 BiOF 阴极的 Zn-CO_2 电池具有高达 1.8 V 的 OCP，4.51 mW cm^{-2} 的峰值功率密度，良好可逆循环性及较高放电电压。本项研究为制备高效可逆 Zn-CO_2 电池提供了新策略，扩大了 CO_2 固定和能源生产的选择范围。

参考文献：（对应标准案例-152）

Herui Wang, Muhammad Kashif Aslam et al. Dual-Anion Regulation for Reversible and Energetic Aqueous Zn-CO_2 Batteries. Small Methods 2023, 2300867

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**

MedeA 在催化领域之电催化 H_2O_2 合成中的应用

多相 Co-N-C 分子催化剂高效电化学合成 H_2O_2

关键词：电催化、2 电子 ORR、H_2O_2 合成、高选择性

1. 案例背景

过氧化氢是一种重要的氧化剂，广泛用于化学工业、环境保护和医疗卫生领域。传统的过氧化氢制备方法主要通过钯（Pd）催化的蒽醌氧化还原（AO）工艺来生产，但这种方法存在能耗高、污染严重等问题。通过电化学方法，利用双电子氧还原反应($2e^-$-ORR: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$, $E^0 = 0.68$ V)来生产 H_2O_2，可以显著提高过氧化氢的产量和选择性，具有更高的效率和经济性。于是作者设计了多种钴卟啉β-取代基/碳纳米管结构，经第一性原理预测和实验验证发现，将卟啉β位的 8 个氢原子用氟取代后(即 CoPorF/CNT)，再吸附到碳纳米管上，可以协同调控催化剂的活性，催化效果最佳。在 0.1M $HClO_4$ 电解质中，200 mV 的过电压下，H_2O_2 的选择性大于 94%，每秒转换频率（TOF）达到 3.51 s^{-1}；在双电极电解槽中最大 H_2O_2 产率为 10.76 $mol_{H2O2}\cdot g_{cat}^{-1}\cdot h^{-1}$，且能够显著抑制该过程中的四电子氧还原反应副反应，即 $4e^-$-ORR: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$, E0 = 1.23 V。

2. 建模与计算方法

作者在 **MedeA Environment** 中构建了四种不同结构的钴卟啉化合物 CoPorX（X=H、Et、Br 和 F）。使用 **Builder Nanotubes** 功能创建了 C 纳米管；将四种 CoPorX 分别吸附到碳纳米管（CNT）上后，成功构建了非均相催化剂 CoPorX/CNT。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，对体系进行结构优化并计算了差分电荷密度、$*O_2$ 结合能、*HOOH 结合能等性质，并计算得到了沿不同反应路径的理论 ORR 电位和反应选择性。结构优化时，模型被完全放开，力收敛精度为 0.05 eV/Å。

3. 结果与讨论

3.1 理论预测

钴卟啉是电催化合成 H_2O_2 的良好催化剂，其结构如图 1a 所示。为设计性能更加优异的催化剂，可以通过调控 Co 活性中心与 ORR 中间产物至最佳结合强度得到。钴卟啉上有 meso-位和β-位两个官能团位点，改变不同位点上的官能，团利用位阻效应和辅助因子（co-factor）效应改变结合强度，能设计出性能更优异的电催化剂。

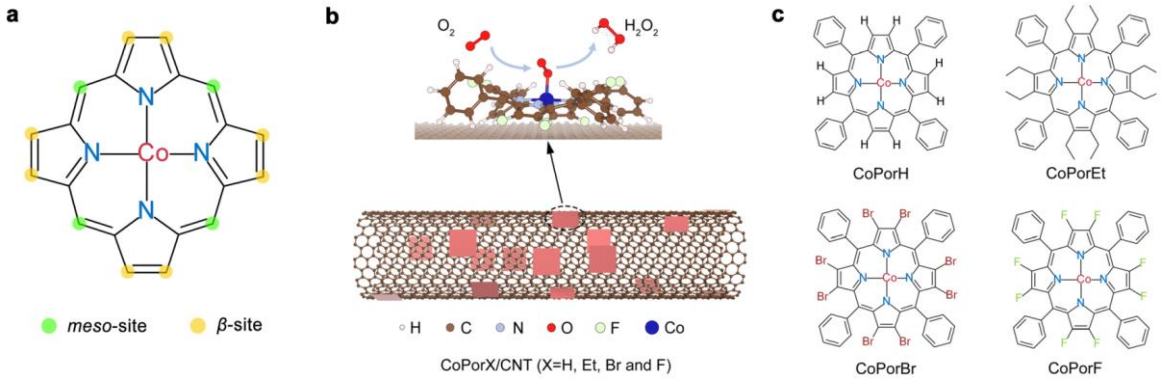


图 1 (a) 卟啉化学结构和两种取代位；(b) ORR 电合成原理及催化剂结构示意图；(c) 本文合成的钴卟啉分子结构

作者在 **MedeA Environment** 中构建了四种不同结构的钴卟啉化合物 CoPorX（X=H、Et、Br 和 F）。利用范德华力，将四种不同结构的钴卟啉化合物吸附到碳纳米管（CNT）上，合成了一种非均相催化剂 CoPorX/CNT，结构如图 1b-c 所示。

利用 **MedeA VASP**，计算了 H、Et、Br 和 F 四种β位取代基催化剂的电子结构以及与 ORR 中间产物的结合能。发现在 CoPorH/CNT 和 CoPorF/CNT 中，Co 原子失去电子，使得其带有正电性，而在 CoPorBr/CNT 和 CoPorEt/CNT 中 Co 得电子，显负电性（图 2a）。随后，分析了 Co 中心和不同 ORR 中间体之间的相互作用，以预测其催化活性。发现 Co-d_{z^2} 与*O_2 中间体的结合能呈线性相关（图 2b），Et 取代后，活性中心与*O_2 中间体结合能最弱，F 和 Br 取代的最强（图 2c），在 Co 与*HOOH 的结合能关系曲线中也发现了类似的规律。因

此，Co 活性中心与*O_2和*HOOH 的吸附既不应太强也不能太弱，这样才能有效实现反应物和产物的转化。

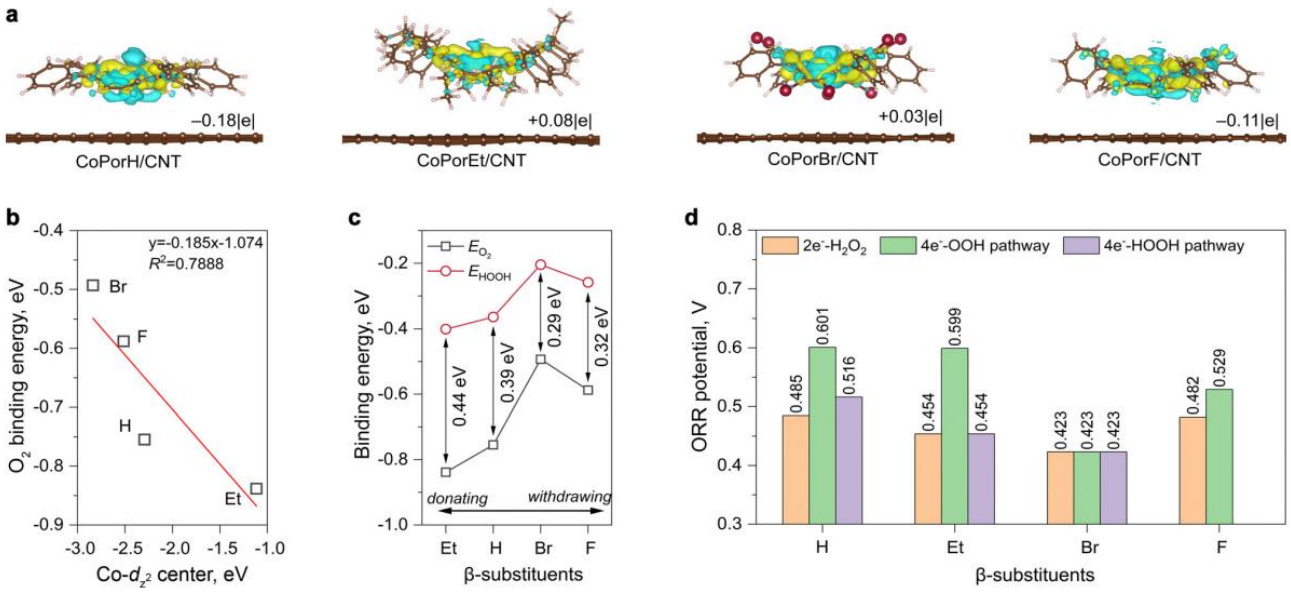


图 2 (a) 不同 CoPorX 催化剂的电荷密度（黄色和青色分别代表电荷积累和消耗）；(b) 不同 CoPorX 催化剂的 Co-d_{z^2}轨道中心与*O_2结合能之间的关系；(c) 不同 CoPorX 催化剂与*O_2和*HOOH 中间体结合能之间的关系；(d) 沿不同反应路径的理论 ORR 电位。

比较了不同 CoPorX 催化剂的理论电势，如图 2d 所示，发现 H、F 取代的催化剂，其电势分别为 0.485 和 0.482 V，优于 Et 和 Br 的 0.454 和 0.423 V，但伴随着副反应 4e⁻ORR 的发生。而吸电子的 F 和 Br 取代的催化剂，几乎不会催化副反应，特别是 CoPorF 催化剂。预测的 ORR 反应活性顺序为 H≈F>Et>Br，H_2O_2选择性顺序为 Br>F>H>Et。

3.2 催化剂实验表征

在理论计算的指导下，作者合成了四种结构的催化剂，并进行了表征。发现四种催化剂的带隙，及其在 Co 金属化前后的变化与计算结果非常吻合（图 3a）。钴卟啉分子在 CNT 载体上高度分散，没有形成聚集体（图 3b）。在 X 射线近边吸收光谱（XANES）中，Co 在卟啉核中呈现 D_{4h}对称性，放大边缘区域后，发现不同β取代的卟啉中的 Co 价态接近 2+（图

3c-d）。同时，Co 在 Co–N 键长和卟啉核畸变参数之间建立了良好的相关性（图 3e），因此卟啉核变形主要是由鞍形变形所致，取代基体积越大，形变越显著。

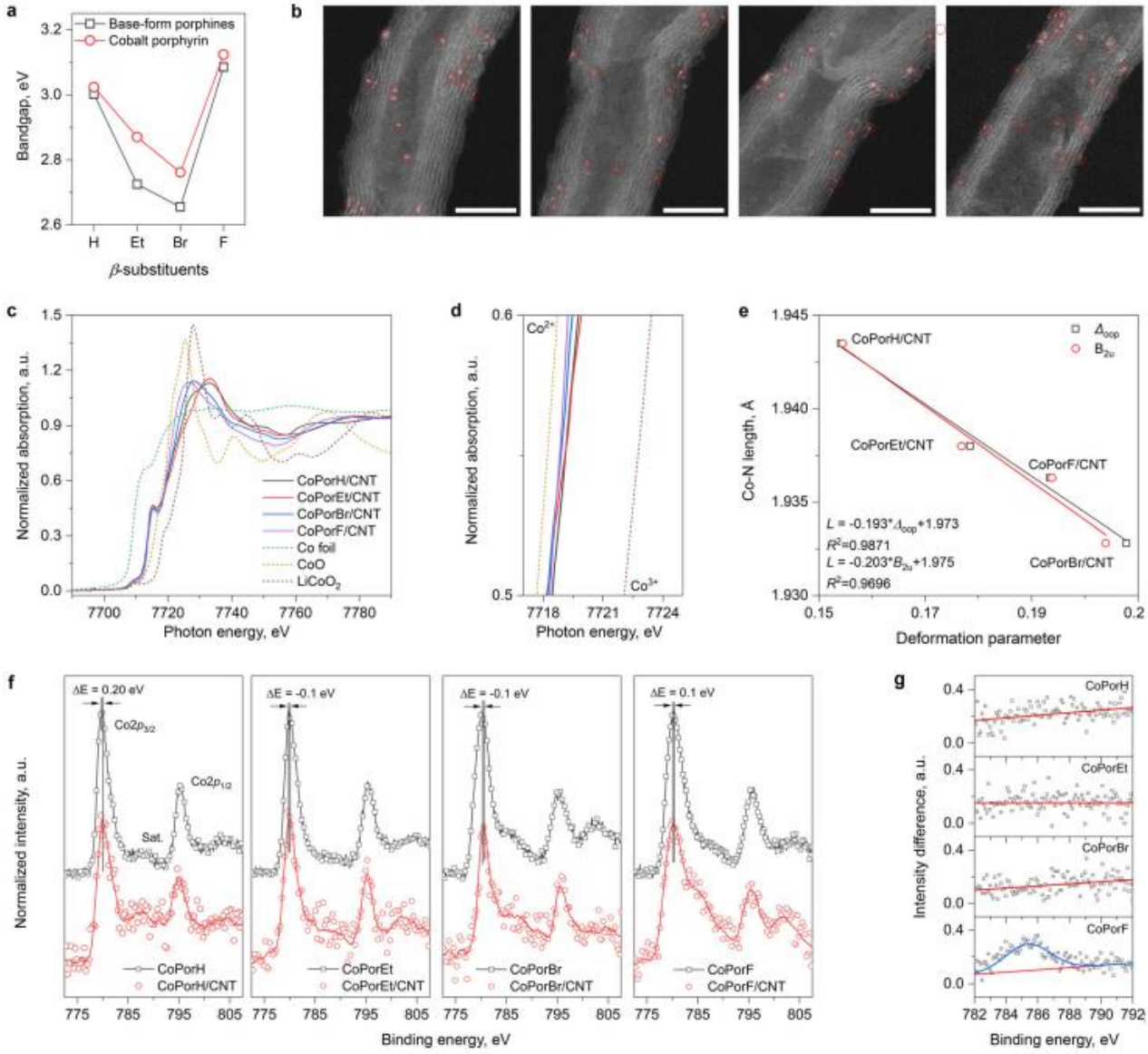


图 3 (a) 不同 CoPorX 催化剂的 UV 光谱带隙；(b) 催化剂的 HAADF-STEM 图，从左起依次为 CoPorH/CNT、CoPorEt/CNT、CoPor Br/CNT 和 CoPorF/CNT；(c) Co 的 K-edge XANES 谱图；(d) 边缘区域放大图；(e) Co–N 键长与卟啉分子变形参数之间的关系；(f) 卟啉分子在 CNT 上吸附前后的高分辨率 Co2p XPS 谱图；(g) 在 2p3/2 轨道上 Co2p 的 XPS 光谱差异。

在 Co2p XPS 谱图中，四种钴卟啉在大约 780 和 795 eV 处显示出自旋轨道分裂的 $2_{p3/2}$ 和 $2_{p1/2}$ 峰，在 CNT 上吸附后，所有化合物出现了 0.1–0.2 eV 的位移，CoPorH/CNT 和 CoPorF/CN 的 2_{pz} 峰移向更高的结合能，而 CoPorEt/CNT 和 CoPorBr/CNT 则呈相反趋势，证实了吸附的钴卟啉分子与 CNT 之间强烈的电子相互作用（图 3f-g）。

3.3 H_2O_2 活性测试

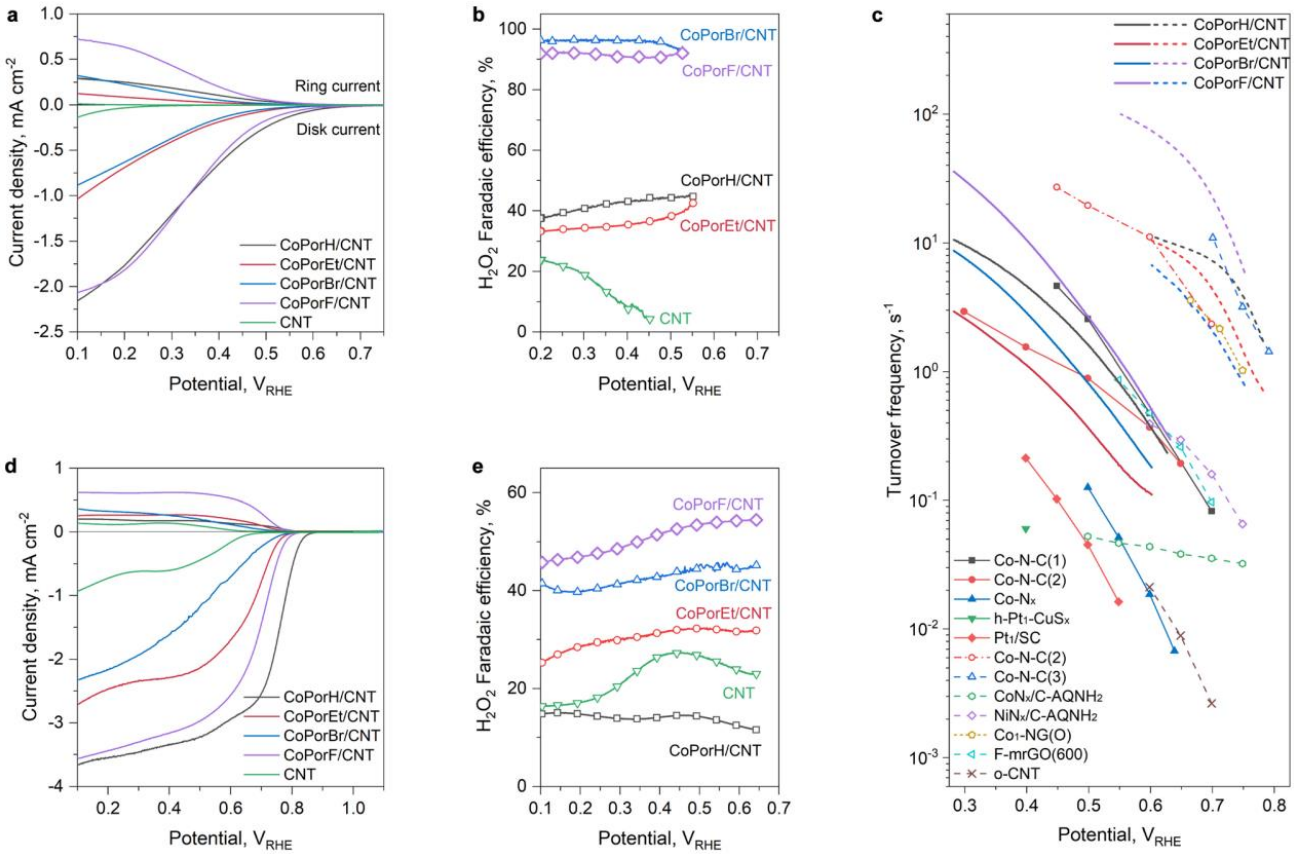


图 4 (a) LSV 曲线和 (b) 在 O_2 饱和 0.1 M HClO4 电解质中的 H_2O_2 法拉第效率（扫描速率：5 mV·s-1，转速：1600 rpm）；(c) 与文献报道的催化剂做比较；(d) LSV 曲线和 (e) 在 O_2 饱和 0.1M KOH 电解质中的 H_2O_2 法拉第效率。

线性扫描伏安测试（LSV）。在酸性条件下，CoPorF/CNT 和 CoPorH/CNT 表现出较小的起始电位差，并且 CoPorF/CNT 在 200 mV 过电势下的 H_2O_2 转化效率最高，为 89.3%。通过比较 H_2O_2 每秒转换频率(TOF)和总质量活性，的 TOF 达到 3.51±0.06 s^{-1}，总质量活性和比质量活性分别达到 22.01 $A{\cdot}g_{cat}^{-1}$ 和 11584 $A{\cdot}g_{Co}^{-1}$，高于其它催化剂。在碱性条件下，四种催化剂显示出更高的电流密度，但 H_2O_2 选择性有所下降，其中 CoPorF/CNT 的性能仍然最佳，表现出作为环境友好型 H_2O_2 生产的有效催化剂潜力。

4. 总结与展望

本案例中，作者设计了一种钴卟啉β-取代基/碳纳米管结构催化剂，用于高效电化学合成H_2O_2。理论计算显示，β-位取代基能有效调控碳纳米管上钴活性中心的电子性质和催化活性，其中氟取代的 CoPorF 表现最佳。此外，β-位取代能通过影响卟啉构象来提高催化剂的稳定性。CoPorF/CNT 催化剂在酸性和碱性电解质中显示出分别为 3.51 和 85.1 s^{-1}的高周转频率，其质量活性达 10.76 $mol \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$，能够生产纯净的 H_2O_2 水溶液，适用于水处理和化学合成。本案例的研究策略为理解单原子活性中心在催化性能中作用的基本原理提供了重要见解，有望扩展至其他反应的催化剂开发当中。

参考文献：（对应标准案例-156）

Liu C, Yu Z, She F, Chen J, Liu F, Qu J, Cairney JM, Wu C, Liu K, Yang W, Zheng H. Heterogeneous molecular Co–N–C catalysts for efficient electrochemical H_2O_2 synthesis. Energy & Environmental Science. 2023;16(2):446-59.

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**

MedeA 在催化领域之工业有机催化反应中的应用

VIB 族金属单原子负载 N 掺杂石墨 CO_2 热催化加氢机理：密度泛函理论研究

关键词：热化学反应、CO_2 加氢、单原子负载、N 掺杂石墨、DFT

1.案例背景

由于大气中温室气体浓度上升，导致气候发生变化，CO_2 氢化引起了人们的极大兴趣。当下以 CO_2 转化为 C-C 燃料的的背景下，实现低温下的逆水煤气变换（RWGS）反应仍然是一个重大挑战。单原子催化剂（SAC）与普通固体催化剂（例如金属氧化物和过渡金属碳化物）相比在 CO_2 氢化中表现出独特的催化属性。据报道 SAC 的金属原子负载在 2D 碳材料上具有良好的稳定性，并且由于金属原子的配位可调性，能够产生各种电子结构，从而满足各类催化反应要求。碳基 SAC 在 CO2 加氢反应中，由于原子的掺杂可提供多种配位环境，并且碳载体由于其易于制造也被广泛的使用。本案例中作者基于密度泛函理论（DFT）系统的研究了 VIB 族金属负载 N 掺杂石墨的 SAC 在 CO_2 氢化中的性能，揭露了催化活性的潜在催化机制

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索了石墨（Gt）晶胞。使用 **Surface Builder** 切面得到 Gt（100）表面，并保留三层模型；而后使用 **Supercell Builder** 创建 Gt（100）4×4×1 超胞。随后在 **MedeA Environment** 中通过取代掺杂和原子添加，构造了 18 种 X/N_3-Gt（X=Mg、Ni、Cr、Mo、Mn、Fe、Ag、Re、W、Co、Pd、Cu、Rh、Ru、Tc、Au、Os、Ir、Mg）单原子负载的 N 掺杂石墨的 SAC。后采用 **MedeA VASP** 模块中的 DFT 方法对各结构进行优化，同时计算各结构上 CO_2、

CO、H_2O 的吸附、脱附及活化。截断能选取 450 eV，K 点基矢选取 4×4×1，计算过程考虑范德华作用力，采用 DFT-D3 计算。最后通过 MedeA TSS 模块研究了 CO_2 在不同 VIB 族金属基 SAC 催化剂上的吉布斯自由能，研究得到了最利于 CO_2 加氢的金属基 SAC 催化剂。

3.结果与讨论

3.1 SAC 活性位点上反应分子和产物分子的吸附、脱附、活化

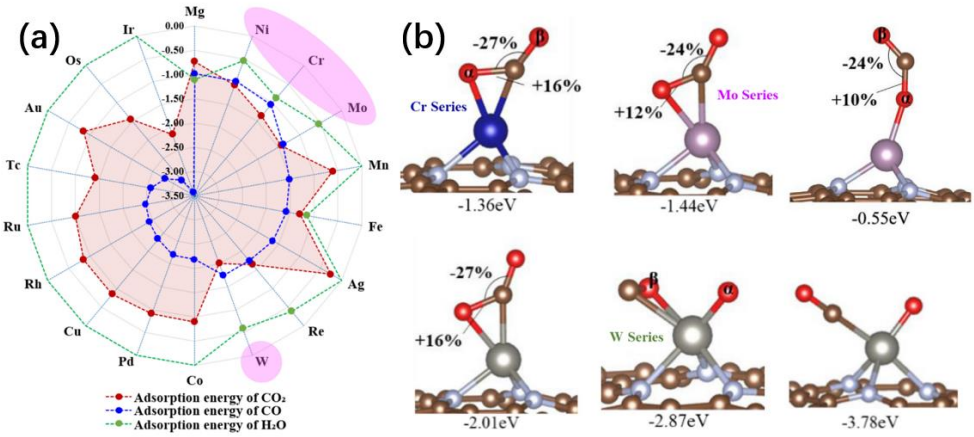
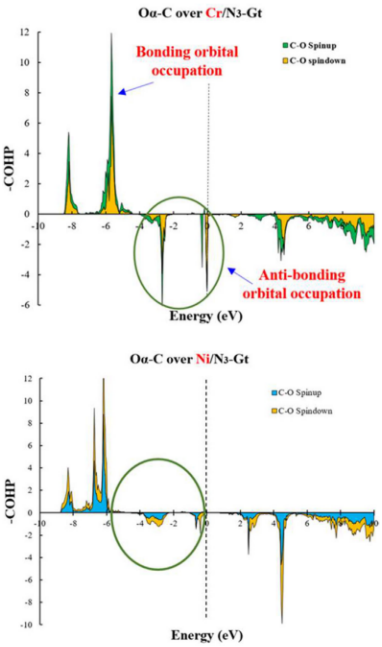


图 1．(a) 反应物和产物在不同配位金属活性中心上的吸附能（eV）。(b) VIB 族金属基催化剂上 CO_2 吸附构型。

在优化结构后得到 18 种 X/N_3-Gt 单原子催化剂之后，作者首先通过 MedeA VASP 计算了 CO_2、CO、H_2O 在 X/N_3-Gt 上的吸附能，如图 1a 所示。催化剂上 CO2 的吸附能力越强将利于 CO_2 加氢反应，而反应后 CO 和 H_2O 快速的解离将能够保证反应的稳定性，即 CO 和 H_2O 的吸附能小，将有利于反应的进行。分析图 1a 中数据可以发现，Ir/N_3-Gt 的 CO_2 吸附能力最强，吸附能达到了 2.16 eV，其次为 W/N_3-Gt（2.01 eV）和 Re/N_3-Gt（1.65 eV）。而后计算了各催化剂上 CO 的吸附能，过高的 CO 吸附能力会促进甲酸类产物的生成，但不利于 RWG 反应，因此需要催化剂具有一定的 CO 脱附能力。计算结果表明

VIB 和 VIIB 族的 SAC 吸附 CO 能力过强，不利于其脱附。随后作者计算了 CO 脱附能力较好的 SAC 上的 H_2O 的吸附能，结果表明 Ni 原子和 VIB 族的 Cr、Mo、W 的 SAC 在具有一定的 CO_2 吸附能力的同时，在反应过后也具有比较好的 CO 和 H_2O 的脱附能力，有利于 RWG 反应。并且 Cr、Mo、W 三种 SAC 在吸附 CO_2 后能够有效的对 CO_2 进行活化，如图 1b 所示。CO_2 被吸附后，C-O 键的键长被拉伸超过 10%至 16%，并且键角弯曲超过 24%，证明 CO_2 被有效的活化了。

为了研究 CO_2 分子在催化剂上的活化程度，计算了 VIB 族金属基 SAC 催化剂结合 CO_2 后的晶体轨道 Hamilton population（COHP）和自旋可辨晶体轨道 Hamilton population（ICOHP）来分析键强度，如图 2 所示。计算结果显示，在 VIB 族金属基 SAC 上，与催化剂结合后的 CO_2 上的 O-C 的平均 ICOHP 约为 6.2，远小于单独 CO_2 分子中的 ICOHP。这表明 VIB 族金属基 SAC 向 O、C 键的反键轨道转移了更多电子，吸附的 CO_2 分子活化程度增强。



(a)

-ICOHP		Oα-C	Oβ-C	Oα-C	Oβ-C
CO_2	Spin-up	9.1890	9.1890	9.1890	9.1890
	Spin-down	9.1891	9.1891		
Over Cr	Spin-up	6.2477	8.5145	6.1532	8.5051
	Spin-down	6.0587	8.4957		
Over Mo	Spin-up	6.2571	7.4023	6.2556	7.4043
	Spin-down	6.2541	7.4062		
Over W	Spin-up	6.0920	7.4966	6.0893	7.4897
	Spin-down	6.0866	7.4828		
Over Fe	Spin-up	7.7820	8.7150	7.6903	8.6993
	Spin-down	7.5985	8.6837		
Over Ni	Spin-up	7.8804	8.9410	7.8302	8.8857
	Spin-down	7.7801	8.8305		

(b)

图 2 （a）Cr/N_3Gt 和 Ni/N_3Gt 上 C-O 键的 COHP 分析；（b）各单金属基活性中心上的 ICOHP 分析

3.2 VIB 族金属基 SAC 上 CO_2 加氢路径

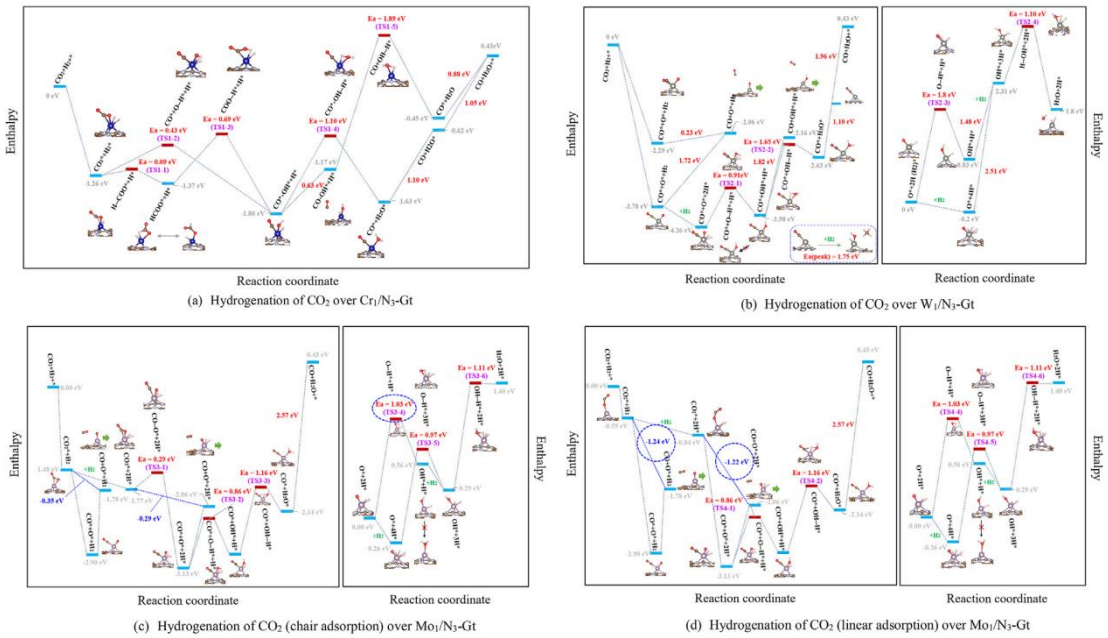


图 3 VIB 族金属基 SAC 催化剂上 CO_2 加氢路径图

为了深入研究 CO_2 在 VIB 族金属基 SAC 催化剂上的加氢反应，作者利用 MedeA VASP 结合 MedeA TSS 模块计算了各催化剂上 CO_2 加氢的可能路径，并搜索了各中间反应过程的过渡态。吉布斯自由能图如图 3 所示。分析发现在 VIB 族金属基 SAC 催化剂中，Mo/N_3Gt 最有利于 CO_2 加氢产生的 CO。特别是在形成 H_2O 时的电势速控步上，Mo/N_3Gt 的能垒为 1.11eV,比 W/N_3Gt 上容易的多，Mo/N_3Gt 在 rWGS 反应中的性能比贵金属催化剂更加优异。

4.总结与展望

本案例中，作者基于 DFT 系统的模拟了 18 种金属负载 N 掺杂石墨的 SAC 在 CO_2 氢化中的性能。VIB 族金属基 SAC 在选择性活化 CO_2 分子和促进 CO 和 H_2O 脱附方面的能力优于其他 15 种金属原子。而后通过过渡态搜索和吉布斯自

由能的计算发现 Mo/N_3Gt 在催化过程的电势速控步骤的能垒仅为 1.11eV 远远小于其它金属基 SAC。Mo/N_3Gt 会通过有效的电子转移，使 CO_2 获得更多的电子，自发的生成 CO 和 O*。Mo/N_3Gt 在 rWGS 反应中的性能甚至比贵金属催化剂更加优异。

参考文献：（对应标准案例-112）

J. Zhang, B. Yang. Unveiling the mechanism of controllable CO2 hydrogenation by group VIB metal single atom anchored on N-doped graphite: A density functional theory study, International Journal of Hydrogen Energy, 47 (2022), 40972-40985

使用模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**
- **MedeA TSS**

MedeA 在催化领域之工业有机催化反应中的应用

Ag_2O 纳米颗粒中掺杂 Zn 带隙研究

关键词：Ag_2O 纳米团簇、掺杂、光催化、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

单组分光催化剂有以下缺点，例如，只有宽带半导体具有导带(CB)和价带(VB)位置，为光氧化或还原反应提供足够驱动力。然而，这种光催化存在复合和光效率问题。它们需要紫外线来激发，而紫外线仅占太阳光谱的 4%。事实上，人们更喜欢可见光催化剂，而不是需要那些紫外线辐射范围的光催化剂。本案例中，作者实验结合第一性原理研究了 Ag_2O 中掺杂 Zn^{2+}，其带隙变化。当 Zn 掺杂量为 5mol%时，Ag_2O 带隙宽度增加至 1.65eV；作者进一步分析 Ag_2O 中掺杂 Zn 后电子性质。研究表明掺杂的 Ag_2O 纳米颗粒在可见光下对甲基橙降解具有光催化作用。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 Ag_2O 结构，随后采用 **Builders Supercell** 创建 2x2x2 超胞，采用 **Substitution** 进行 Zn 掺杂。接着，作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 DFT 方法对各结构进行优化，截断能选取 800 eV，K 点选取 4x4x4；计算了不同结构的形成能；并进一步分析 Zn 掺杂后 Ag_2O 电子性质。

3. 结果与讨论

3.1 结构性质

作者通过水热共沉淀法制备了 Zn 掺杂 Ag_2O 纳米粒子，并采用 **MedeA-VASP** 模块各结构进行优化。Ag_2O 结构见图 1(a)，Ag_2O 超胞中，Zn 替代 Ag，标记为 M1，见图 1(b)，另一种掺杂模型，Zn 掺杂在 Ag_2O 超胞间隙位置（标记为 M2），见图 1(c)。作者计算了各结构形成能，计算公式如下：

E_f=E_defect (M1)-[E_perfect (〖Ag〗_2 O)-μ_Ag+μ_Zn]　(1)

E_f=E_defect (M2)-[E_perfect (〖Ag〗_2 O)+μ_Zn]　(2)

DFT 计算形成能显示，M1 和 M2 分别是 0.52eV、0.96eV，M2 间隙掺杂 Zn 更为有利，与实验结果一致。表 1 给出了 Ag_2O 间隙掺杂 Zn 后晶格变化，计算表明，立方 Ag_2O 晶格在三个方向上都发生了膨胀，但在 Z 方向上增加幅度较小，与 XRD 测试结果一致。

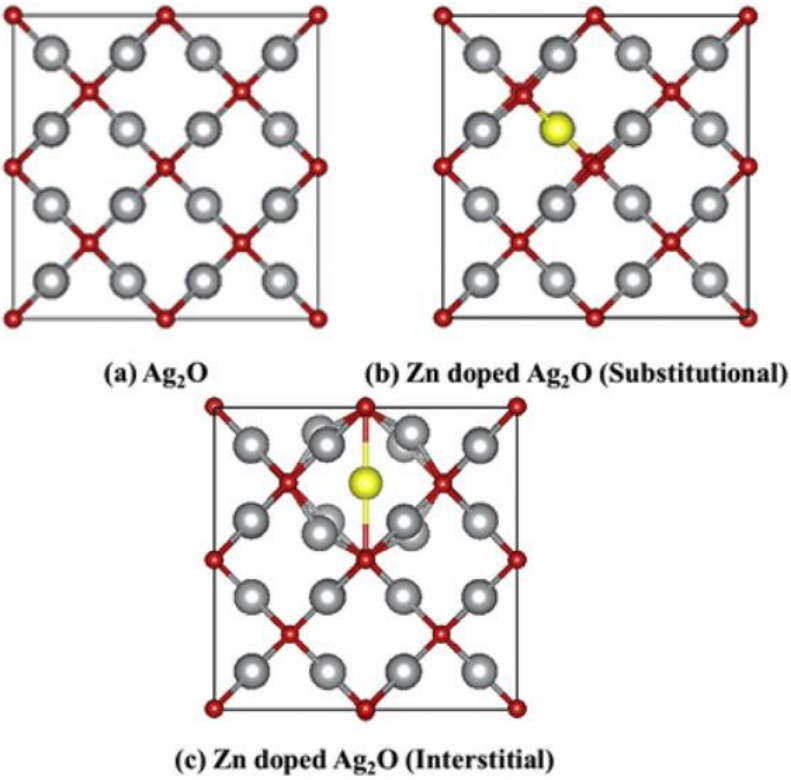


图 1 Ag2O 及 Zn 掺杂 Ag2O 结构

表 1　Ag2O 间隙掺杂 Zn 晶格参数

Dimension	Pure Ag_2O	After doping
X	9.620	9.678
Y	9.620	9.678
Z	9.620	9.647

3.2 电子性质

接着作者采用 **MedeA-VASP** 模块对 Ag_2O 各掺杂结构进行电子性质分析。密度泛函计算发现纯 Ag_2O 零带隙，见图 2(a)及图 3(a)。图 2(b)及图 3(b)是 Ag_2O 中间隙掺杂 Zn，从图中明显看到带隙拓宽，能带结构拓宽幅度与 DOS 图相似。对比掺杂前后的 DOS 发现，价带从 pure Ag_2O 的~6eV 扩展到~7eV。此外，作者发现价带下边缘出现了 Zn 3d 掺杂态；相对于 pure Ag_2O PDOS 中 Ag 4d 和 O 2p，掺杂 Zn 后 Ag_2O 的 Ag 4d 和 O 2p 向左移动。

4. 总结与展望

本案例中，作者实验结合第一性原理分析了 Zn 掺杂 Ag_2O 结构及电子性质变化，通过实验证明 Ag_2O 中间隙位置掺杂 Zn 后，在可见光下能提高 Ag_2O 纳米颗粒对甲基橙降解的催化作用。本案例的研究具有非常重要的科学意义，为日后进一步研究 Ag_2O 纳米材料打下了坚实的基础。

参考文献：（对应标准案例-56）

Arup Kumar De. et. al. Zn doping induced band gap widening of Ag_2O nanoparticles.. Journal of Alloys and Compouds 832 (2020) 154127

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之环保催化过程中的应用

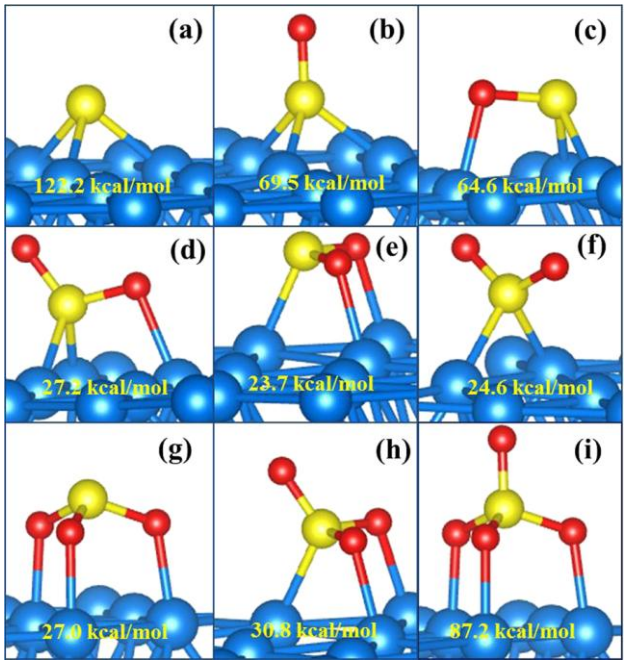
贵金属催化剂（Pt、Pd）脱硫反应机理研究

硫氧化物(SO_x)主要来自发电厂和供热厂中含硫燃料(其中 80%是煤)的燃烧、金属冶炼、石油炼制硫酸(H_2SO_4)生产和硅酸盐制品焙烧等过程。它是大气中的主要污染物之一，不仅危害人体健康和植物生长，而且还会腐蚀设备、建筑物和名胜古迹。因此，如何去除硫氧化物尤为重要。目前，贵金属催化剂在脱硫过程中的应用极为广泛。然而，由于 SO_x(SO_2 与 SO_3 等)与催化剂表面之间的相互作用容易导致稳定的硫酸盐流失及催化剂失活。因此，SO_x 与催化剂表面之间的相互作用及脱硫过程反应机理对耐硫催化剂的发展至关重要。

本案例中，作者系统地考察了 SO_x(x=0-4)在 Pt(111)和 Pd(111)表面上吸附、脱附和氧化行为。其中，作者首先创建了 SO_x 分子在表面 fcc 和 hcp 两种位置吸附的全部构型 (**MedeA** 中的 **Surface Builder** 和 **Molecular Builder** 可以建模)；然后优化了 SO_x 及 O 原子在 Pt(111)和 Pd(111)表面上的平衡吸附结构与电荷密度，并分析了 SO_x 及 O 原子在表面上的覆盖度对其键能的影响 (**MedeA** 中的 **VASP** 模块可以实现)；最后利用 CI-NEB 方法确定了 SO_2*和 SO_3*两个氧化反应的路径及能垒 (**MedeA** 中的 **VASP 和 Transition State Search** 模块可以实现)。作者通过 **MedeA** 平台创建各种表面吸附模型、优化结构、计算电子性质、搜索过渡态、对数据进行后处理，对此体系的催化过程进行了全面完整的计算分析。具体结果如下：

1. 优化平衡吸附结构：

图一为 SO_x(S、SO、SO_2、SO_3、SO_4)在 Pt(111)(Pd(111))表面上相对稳定的吸附结构及结合能。黄色与红色球分别代表 S 原子和 O 原子。对于所有体系，Pd(111)表面上，S-metal 键比 Pt(111)表面更短。



图一 SO_x 在 Pt(111)/Pd(111)表面吸附结构及结合能

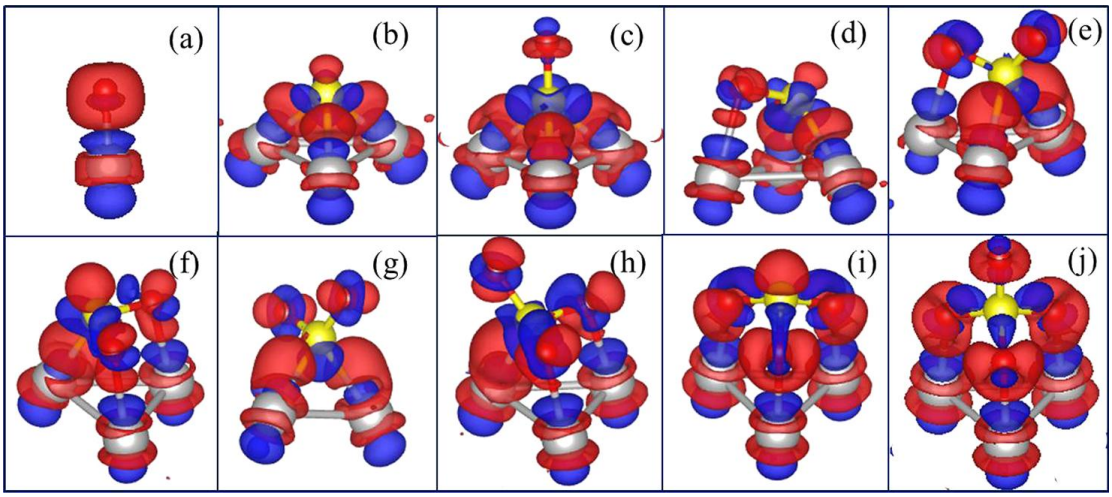
2. Bader Charge 分析及电荷密度

表一为 SO_x(S、SO、SO_2、SO_3、SO_4)及 O 原子在 Pt(111)和 Pd(111)两种表面上吸附体系的 Bader Charge 分析。Q_{mol}、Q_{Pt}/Q_{Pd}、Q_S 分别为吸附物种、Pd/Pt 原子及 S 原子的 Bader Charge。红框则为最稳定吸附体系的 Bader Charge 结果。由下表可以看出，Pd(111)表面与 SO_x 之间的电荷转移量比 Pt(111)表面多。由下表可以看出当两种表面上的 SO_x 中 O 原子增多时，电荷转移量增大。

Molecule	Conformation	Pt(111) surface			Pd(111) surface		
		Q_{mol}	Q_{Pt}	Q_S	Q_{mol}	Q_{Pd}	Q_S
SO_4	(fcc)η^3–$O_aO_aO_a$	−1.010	+0.700	+6.000	−1.070	+0.670	+6.000
SO_4	(hcp)η^3–$O_aO_aO_a$	−1.000	+0.690	+6.000	−1.070	+0.671	+6.000
SO_3	(fcc)η^3–$S_aO_aO_a$	−0.656	+0.412	+4.60	−0.696	+0.424	+4.714
SO_3	(hcp)η^3–$S_aO_aO_a$	−0.652	+0.414	+4.614	−0.694	+0.411	+4.697
SO_3	(fcc)η^3–$O_aO_aO_a$	−0.891	+0.646	+4.280	−0.957	+0.585	+4.316
SO_3	(hcp)η^3–$O_aO_aO_a$	−0.920	+0.685	+4.263	−0.937	+0.466	+4.313
SO_2	(fcc)η^2–S_aO_a	−0.330	+0.189	+3.325	−0.369	+0.258	+3.334
SO_2	(hcp)η^2–S_aO_a	−0.327	+0.157	+3.336	−0.373	+0.201	+3.361
SO_2	(bridge)η^1–S⊥	−0.272	+0.023	+3.475	−0.353	+0.114	+3.403
SO_2	(fcc)η^3–$S_aO_aO_a$	−0.443	+0.341	+2.997	−0.471	+0.362	+3.095
SO_2	(hcp)η^3–$S_aO_aO_a$	−0.439	+0.317	+2.999	−0.469	+0.343	+3.098
SO	(fcc)η^1–S_f	−0.196	+0.152	+1.693	−0.195	+0.152	+1.693
SO	(hcp)η^1–S_h	−0.163	+0.142	+1.700	−0.151	+0.202	+1.701
SO	(fcc)η^2–S_bO_a	−0.236	+0.057	+1.434	−0.267	+0.165	+1.469
SO	(hcp)η^2–S_bO_a	−0.232	+0.056	+1.451	−0.303	+0.163	+1.146
S	(fcc)η^1–S_f	−0.125	+0.076	−0.125	−0.256	+0.244	−0.256
S	(hcp)η^1–S_h	−0.081	+0.060	−0.081	−0.256	+0.228	−0.256
O	(fcc)η^1–O_f	−0.772	+0.622		−0.773	+0.752	
O	(hcp)η^1–O_h	−0.757	+0.633		−0.764	+0.714	
O	(atop)η^1–O_a	−0.599	+0.484		−0.604	+0.386	

表一 O 原子及 SO_x 在 Pt(111)/Pd(111)表面吸附体系的 Bader Charge 分析

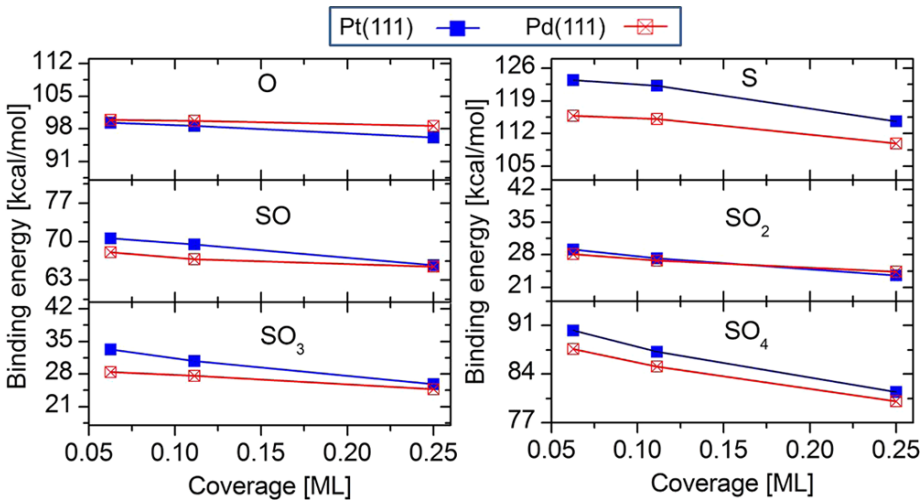
图二为 O 原子及 SO_x(S、SO、SO_2、SO_3、SO_4)吸附在 Pd(111)表面(fcc)上所有体系的电荷密度图。电荷从蓝色向红色方向转移。灰色球代表 Pd 原子。由下图可以看出当 SO_x 中 O 原子增多时，电荷转移量增大。



图二 O 原子及 SO_x 在 Pd(111)表面吸附体系的电荷密度分布

3. 吸附物覆盖度与结合能之间的关系：

图三为 Pt(111)和 Pd(111)表面上 O 原子及 SO_x(S、SO、SO_2、SO_3、SO_4)覆盖度与表面结合能之间的关系。研究表明 SO_4 受表面覆盖度影响最大，O 原子受表面覆盖度的影响最小。

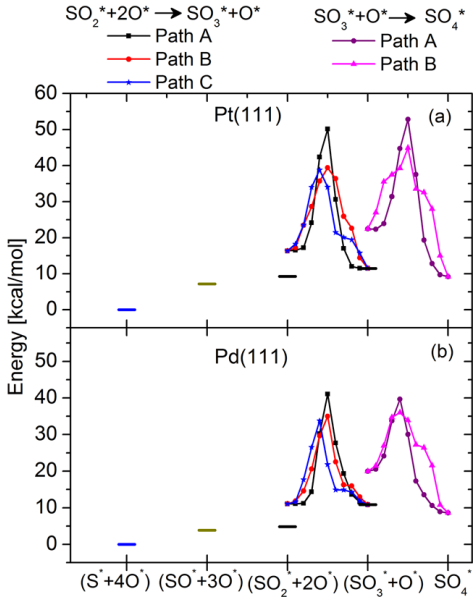


图三 O 原子及 SO_x 在 Pt(111)/Pd(111)吸附体系中吸附物种覆盖度与结合能之间的关系

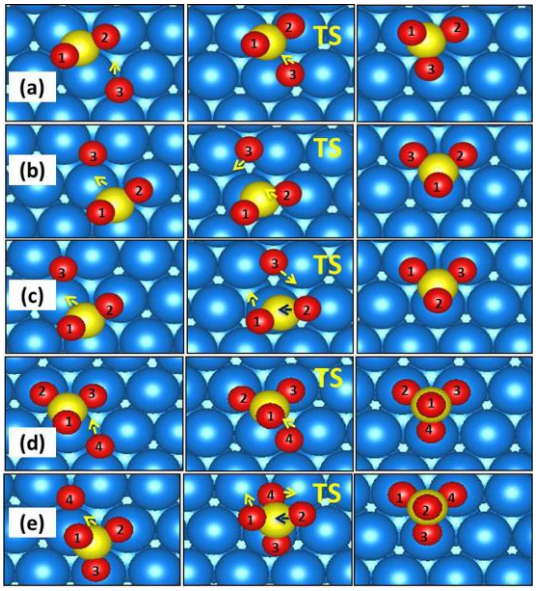
4. SO_x 氧化反应路径及能垒

图四为 SO_2*+2O*⟶SO_3*+O*(Path A、B、C)及 SO_3*+O*⟶SO_4*(Path A、B)两个反应不同路径的能量曲线图。图五为图四中五种反应路径对应的反应初态（左），过渡态（中间）及末态（右）结构((a), (b), (c)为 SO_2* Path A, B, C; (d),(e)为 SO_3* Path A, B)。

在两个表面上，SO_2*⟶SO_3* Path B (23.1 kcal/mol) 和 Path C (22.5 kcal/mol) 两种反应路径的能垒较 Path A (33.8 kcal/mol)低；SO_3*⟶ SO_4* Path B (22.4 kcal/mol) 反应路径的能垒较 Path A (30.3 kcal/mol)低。由于 O 原子比 SO_2*和 SO_3*与表面的结合能高的多，因此，SO_2*或 SO_3*向 O 原子移动的反应路径能垒较低(右图(b), (c), (e))。



图四 SO_2*与 SO_3*氧化五种反应路径的能量曲线图



图五 SO_2*与 SO_3*氧化五种反应初态、过渡态、末态结构

在本案例中，作者对 Pt(111)和 Pd(111)两种贵金属催化剂表面上 SO_x 的吸附、脱附及氧化行为进行了全面考察，提出了 SO_2*氧化的三种主要反应途径及 SO_3*氧化的两种主要反应途径，而且发现只有当 SO_2*或 SO_3*迁移至 O 原子附近推动氧化反应发生时，反应能垒最低(分别为 22.5 kcal/mol 和 22.4 kcal/mol)。总体来说，在 Pt 和 Pd 两种催化剂表面上从 SO_x*氧化到 SO_4*整个过程在热力学上都是容易发生的。但相对于 Pt，Pd 的表面上更容易形成硫酸盐，这与之前的实验结果是完全一致的。此案例使科研人员对脱硫催化剂的表面化学和催化反应机理形成了清晰的认识，同时，也对合理设计耐硫催化剂等实验工作具有十分重要的科学价值。

参考文献：（对应标准案例-1）

H. N. Sharma, V. Sharma, T. Hamzehlouyan, W. Epling, A. B. Mhadeshwar, R. Ramprasad, SO_x Oxidation Kinetics on Pt(111) and Pd(111): First-Principles Computations Meet Microkinetic Modeling, The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(13): 6934-6940

使用MedeA模块：

Welcome MedeA Bundle

MedeA VASP

MedeA TSS

MedeA 在催化领域之环保催化过程中的应用

SO_2 在 Ni(111)及羟化 NiO(111)表面上吸附的第一性原理研究

1. 研究背景

近年来，由化石燃料的燃料产生的 SO_2 作为酸雨的主要成分，是一种常见的大气污染物，因此系统研究 SO_2 与金属表面之间的腐蚀行为十分重要。当金属表面暴露在大气中时，通常表面会被一层金属氧化物覆盖。此文献中研究了 SO_2 和 O 原子在干净 Ni（111）表面上的吸附行为；通过 O_2 分子在干净 Ni（111）表面上的吸附研究钝化的 Ni 薄膜生长机理；考虑到表面 O 空穴的影响，作者还对比研究了 SO_2 在有无 O 空穴的羟基化 NiO（111）表面上的吸附结构；通过 O 和 SO_2 分子在有无 O 空穴的羟基化 NiO（111）表面上的共吸附结构研究 O 原子对 SO_2 分子吸附行为的影响。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **Surface Builder** 和 **Supercell Builder** 创建了（2x2）的 Ni（111）及 NiO（111）表面和羟基化的 NiO（111）表面结构及有无氧空穴的羟基化的 NiO（111）表面。接着，作者又创建了 O_2 和 SO_2 在不同表面上的吸附结构。

作者采用 **MedeA-VASP** 模块中自旋极化的 DFT+U 的方法（U 值为 6.3 eV），对不同体系进行结构优化；采用 Bader 电荷分析说明不同体系中的价电子转移。（2x2）的体系均采用（4x4x1）的 k 点进行计算。

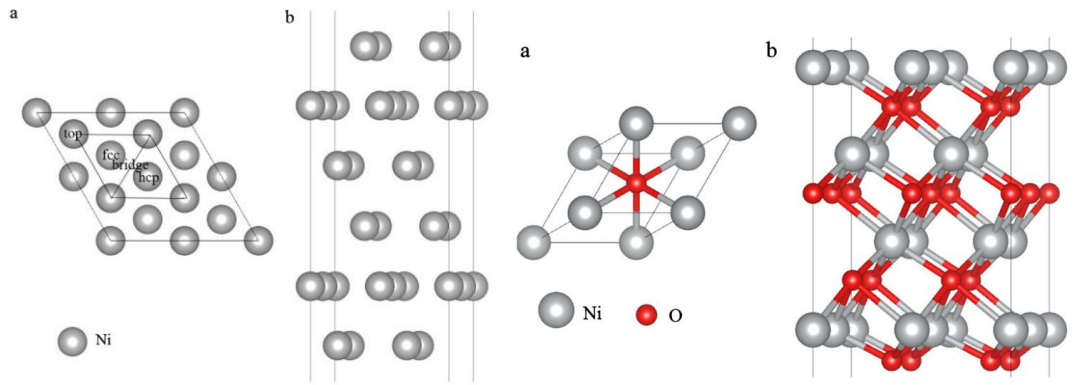


图 1 左（a）和（b）为 2x2-Ni（111）表面结构的俯视图和侧视图；右（a）和（b）为 2x2-NiO（111）表面结构的俯视图和侧视图。

3. 结果与讨论

3.1 干净 Ni（111）表面上 O 原子、O_2 分子、SO_2 分子的吸附及 O 和 SO_2 分子的共吸附

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对不同的吸附体系做结构优化，并给出了不同吸附体系的结构（见表 1）及对应结构中的相关键长、价电子转移及吸附能（见表 2）。结果表明：1）O 原子倾向于吸附在干净 Ni（111）表面上的 hcp 位，此结果与 NiO 钝化膜沿（111）方向的 O 原子位置一致。2）O_2 分子在覆盖度为 0.25 ML 时在 Ni（111）表面上解离吸附；在覆盖度为 0.5 ML 时为分子吸附。3）SO_2 分子在 Ni（111）表面上只能以分子形式吸附，当与 O 原子共吸附在表面上时，SO_2 分子会被氧化成 SO_3。O 原子的存在会提高 SO_2 在 Ni（111）表面上的吸附能力。

表 1　干净 Ni（111）表面上 O 原子、O2 分子、SO_2 分子的吸附及 O 和 SO_2 分子的共吸附结构

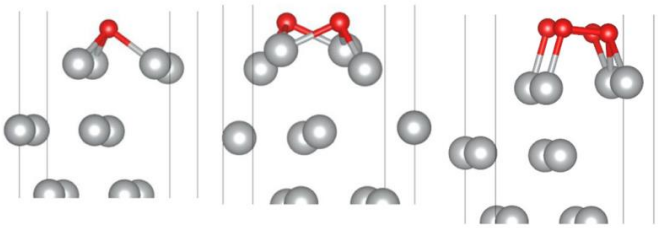
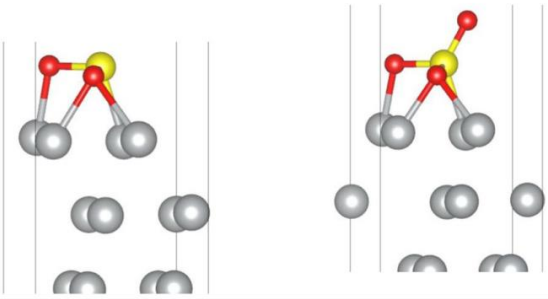
Adsorbates	O	O_2	
Coverage/ ML	0.25	0.25	0.5
Final structure			
Adsorbates	SO_2	SO_2&O	
Coverage/ ML	0.25	0.25	
Final Structure			
Remarks	Ni　S　O		

表 2　干净 Ni（111）表面上 O 原子、O_2 分子、SO_2 分子的吸附及 O 和 SO_2 分子共吸附相关键长、电荷转移和吸附能

Coverage/ML			Distance/Å				Charge transfer	Adsorption energy/eV
O	O_2	SO_2	Ni—O	S—Ni	S—O	O—O		
0.25	0	0	1.83	–	–	–	0.8336	2.281
0	0.25	0	1.84	–	–	2.38	0.7509	1.516
0	0.5	0	1.92	–	–	1.38	0.2957	0.514
0	0	0.25	2.10	2.13	1.56	–	0.6030	1.065
0.25	0	0.25	2.02	2.14	1.53	–	0.7939	2.475

3.2 有无 O 空穴的羟基化 Ni（111）表面上 SO_2 分子的吸附及 O 和 SO_2 分子的共吸附

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对不同的吸附体系做结构优化，并给出了不同吸附体系的结构（见表 3）及对应结构中的相关键长、价电子转移及吸附能（见表 4）。结果表明：1）在没有 O 缺陷的羟基化 NiO（111）表面上，SO_2 分子没有呈现出明显的化学吸附。当 O 原子与 SO_2 分子共吸附在表面上时，仍然没有呈现出明显的化学吸附。2）在有 O 缺陷的羟基化 NiO（111）表面上，SO_2 分子呈现为化学吸附，而且随着 O 缺陷的浓度增大，SO_2 分子吸附能和价电子的转移也随之增大。3）当 O 原子与 SO_2 分子共吸附在有 O 缺陷的羟基化 NiO（111）表面上时，SO_2 分子被吸附的 O 原子氧化成 SO_3，SO_3 吸附在羟基化的 NiO（111）表面的 O 空穴位置上。O 原子的存在能够提高 SO_2 分子在表面的吸附能力。同样，随着 O 缺陷的浓度增大，SO_2 分子吸附能和价电子的转移也随之增大。

表 3 有无 O 空穴的羟基化 NiO（111）表面上 SO_2 分子的吸附及 O 和 SO_2 分子的共吸附结构

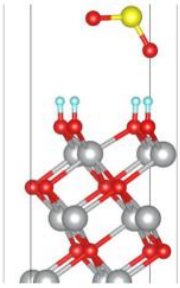
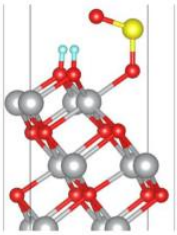
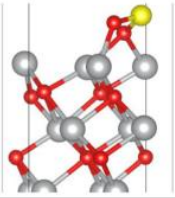
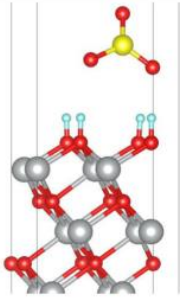
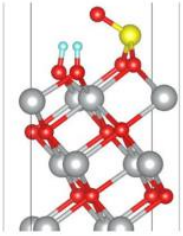
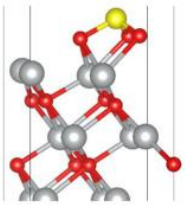
Percentage of surface O vacancy%	0	50	100
Final structure			
Final structure			
Remarks	Ni S O H		

表 3 有无 O 空穴的羟基化 NiO（111）表面上 SO_2 分子的吸附及 O 和 SO_2 分子的共吸附的相关键长、电荷转移和吸附能

Percentage% O vacancy	Coverage/ML	Distance/Å			Adsorption energy/eV	Charge transfer
	O	Ni—O[SO_2] (minimum)	S—O (average)	H—O (average)		
0	0	–	1.47	0.97	0.610	0.1912
50	0	1.99	1.56	0.98	2.113	0.7247
100	0	1.92	1.63	–	3.022	0.9964
0	0.25	–	1.45	0.97	1.504	0.2166
50	0.25	2.08	1.59	0.98	5.065	1.3354
100	0.25	2.13	1.58	–	6.178	1.3577

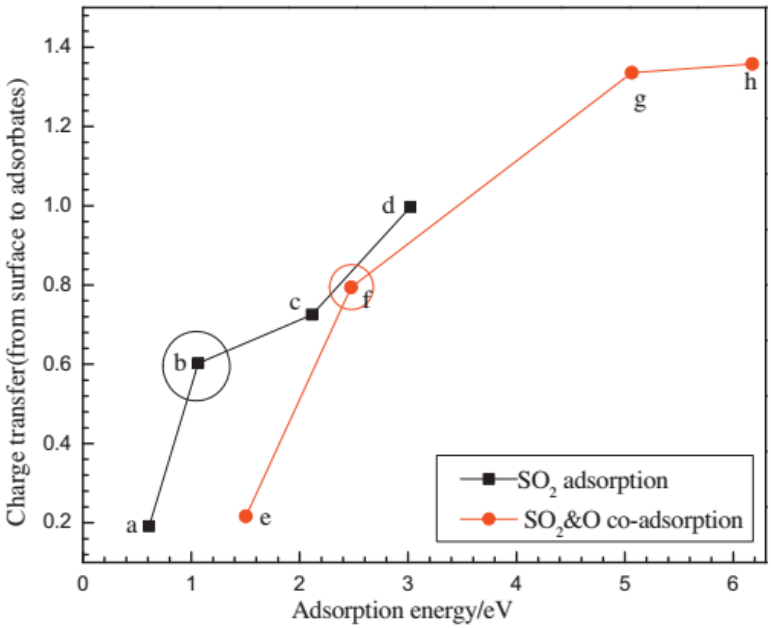


图 2　SO_2 分子及 SO2 和 O 共吸附在不同表面上的吸附能和电子转移。
点 a（e）：SO_2 分子（SO_2 分子和 O 原子）在无 O 缺陷的羟基化 NiO（111）表面；
点 b（f）：SO_2 分子（SO_2 分子和 O 原子）在干净 Ni（111）表面；点
点 c（g）：SO_2 分子（SO_2 分子和 O 原子）在 50%O 缺陷的羟基化 NiO（111）表面；
点 d（h）：SO_2 分子（SO_2 分子和 O 原子）在 100%O 缺陷的羟基化 NiO（111）表面。

图 2 通过将 SO2 分子在 Ni（111）表面和羟基化 NiO（111）表面上的吸附性质进行对比，发现 SO_2 分子只能吸附在干净的 Ni 表面或有 O 缺陷的 NiO 表面，O 原子的共吸附和羟基化 NiO（111）表面上 O 缺陷的浓度都对 SO_2 分子的吸附性质有极大的影响。

4. 总结与展望

本案例中，作者通过第一性原理 DFT 计算，详细地研究了酸雨污染物主要成分 SO_2 分子在 Ni（111）及有无 O 缺陷的 NiO（111）表面上的吸附行为，最终发现金属钝化膜的完整性和稳定性都会影响金属的抗腐蚀能力，这对于目前大家都关注的环境保护中酸雨腐蚀的研究又是一个重要的贡献。

参考文献：（对应标准案例-21）

X. Wei, C. F. Dong, Z. H. Chen, K. Xiao, X. G. Li. Density functional theory study of SO_2-adsorbed Ni(111) and hydroxylated NiO(111) surface. Applied Surface Science 355 (2015) 429 – 435.

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-VASP**

MedeA 在催化领域之环保催化过程中的应用

关于氧化铈不同缺陷形成熵的第一性原理研究

1. 研究背景

众所周知，氧化铈是一种具有萤石结构，带隙约为 6 eV 的绝缘体。纯氧化铈和异价掺杂氧化铈由于其广泛应用而引起人们关注。它们可应用到涂层材料、研磨材料中，同时也是汽车尾气净化用的三效催化剂的重要组成成分。尽管目前有一些理论计算的工作研究了氧化铈含氧空穴的形成熵，但仍缺乏对氧化铈含其它类型空穴体系的研究。在本案例中，作者系统地研究了氧化铈不同缺陷体系的形成熵，并计算了其体模量、吉布斯自由能等热力学性质。

2. 建模与计算方法

本案例中，作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了具有萤石结构的 CeO_2，然后采用 **Supercell Builder** 创建了 2x2x2 的超晶胞。根据缺陷的种类不同，分别创建了不同类型单缺陷和掺杂的 CeO_2 结构（O 空穴，Ce 空穴，O 间隙掺杂，Ce 间隙掺杂），命名为$V_O^{\cdot\cdot}$、V_{Ce}''''、O_i''、$Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$、$Ce_{Ce}'$。

接着，作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA+U 的方法（U 值为 5 eV），对不同体系进行结构优化。对于优化好的结构，采用 **MedeA-MT** 模块计算 CeO_2 结构的振动熵、自由能及体模量等热力学性质。；采用 **MedeA-Phonon** 模块研究了 CeO_2 不同体系的声子色散曲线和与振动相关的热力学参数。

3. 结果与讨论

3.1 纯氧化铈的体相性质

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对不同体系进行结构优化。随后，作者采用 **MedeA-MT** 模块计算了不同体积 CeO_2 结构的体模量、热膨胀系数及其导数。表 1 文献中实验测试测得的体模量和热膨胀系数。室温下计算值低于实验值，热膨胀系数是给定温度范围内的平均值。

表 1　文献中实验测得的体模量和热膨胀系数

Author	Temperature range (K)	B_T (GPa)	$\alpha_V{}^a$ (10^{-5} K^{-1})
Sameshima *et al.*[51]	298–1173	—	3.54
Chavan *et al.*[52]	293–1123	—	3.47
Duclos *et al.*[53]	r.t.	230	—
Gerward *et al.*[54]	r.t.	220	—
This study	293–1123	170–121	3.5–6.5
This study	r.t.	170	3.5

[a] Using the approximation for isotropic materials $\alpha_V = 3\alpha_L$, where α_L is the linear thermal expansion coefficient.

3.2 单个点缺陷的形成熵

作者采用 **MedeA-Phonon** 模块计算了含有不同缺陷 CeO_2 结构的声子色散曲线；图 1 给出了含有一个 Ce 空穴结构的声子色散曲线，经过 **MedeA-Phonon** 模块计算，发现没有虚频。作者对其他结构也进行了声子计算，结果都一样，没有虚频，结构稳定。

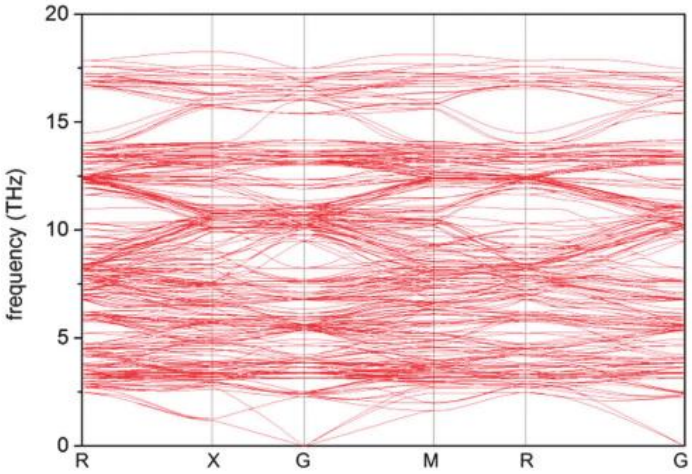


图 1　含 Ce 空穴的 CeO_2 晶胞$(Ce_{31}O_{64})^{4-}$（空间群 $Pm\bar{3}m$）声子色散曲线。

随后，作者计算了两种点缺陷结构的振动熵（见图 2 左）。恒容室温下，两者的熵值均为定值 2.5 k_B。对于含单个 O 空穴的 CeO_2 结构，6 个 O 离子朝空穴移动 0.21 Å，4 个 Ce 离子朝远离空穴的方向移动 0.16 Å，由此造成含单个 O 空穴的 CeO_2 体积弛豫是负的，因此在恒压下含单个 O 空穴的 CeO_2 的熵为负值。相反，含有 Ce 空穴的结构有较大的体积弛豫，8 个 O 离子朝远离空穴的方向移动 0.24 Å，12 个 Ce 离子朝空穴移动 0.06 Å，因此在恒压 P=0，T=1000 K 时，此体系的熵值约为 28 k_B。

图 2 右为 O 间隙和 Ce 间隙掺杂结构的振动熵。恒容下，两者的熵值也均为定值，Ce 间隙会提高晶胞的振动频率，降低晶胞的熵值，因此 Ce 间隙掺杂结构的振动熵是负值。而 O 间隙掺杂结构体积弛豫较小，振动熵为正值，与之前实验值一致。恒压下，体积弛豫影响了熵值的变化，O 间隙掺杂比之前 Ce 缺陷的振动熵略小是因为结构弛豫略小。

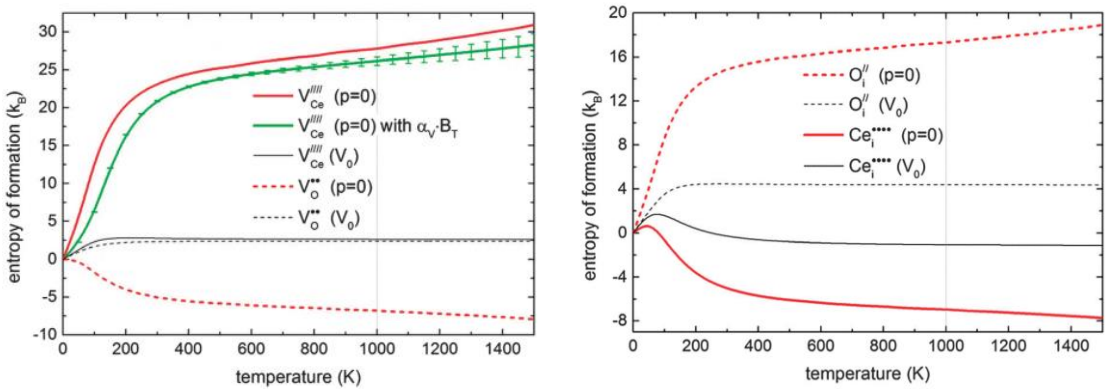


图 2 恒容 V_0（黑色细线）和恒压 P=0（红色细线）下 CeO_2 不同缺陷和掺杂结构的振动熵。左图：$V_O^{\cdot\cdot}$（O 空位）、$V_{Ce}^{''''}$（Ce 空位）；右图：$O_i^{''}$（O 间隙）、$Ce_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$（Ce 间隙）

3.3 Schottky，Frenkel 和 anti-Frenkel 形成熵

由 3.2 中计算的到的单个缺陷和掺杂的熵值，可以获得 Frenkel、anti-Frenkel、Schottky 三种实验中缺陷类型的形成熵。计算公式 Frenkel（1a）、anti-Frenkel（1b）及 Schottky（1c）：

$$Ce_{Ce}^{X} \rightleftarrows V_{Ce}'''' + Ce_{i}^{\cdots} \quad (1a)$$

$$O_{O}^{X} \leftrightarrows V_{O}^{\cdot\cdot} + O_{i}'' \quad (1b)$$

$$2O_{O}^{X} + Ce_{Ce}^{X} \leftrightarrows 2V_{O}^{\cdot\cdot} + V_{Ce}'''' + CeO_{2(surface)} \quad (1c)$$

图 3 给出了 CeO_2 不同缺陷类型的熵与温度之间的关系。图中可以看出在恒压 P=0 时 Frenkel 结构的熵最大。形成 Ce 空穴时会导致晶格参数扩张，而形成 Ce 间隙则会造成很小的压缩，这些最终会导致 CeO_2 有较大的体积弛豫，使得 Frenkel 结构的熵较大，如 1000 K，Frenkel 结构的熵为 10 k_B。

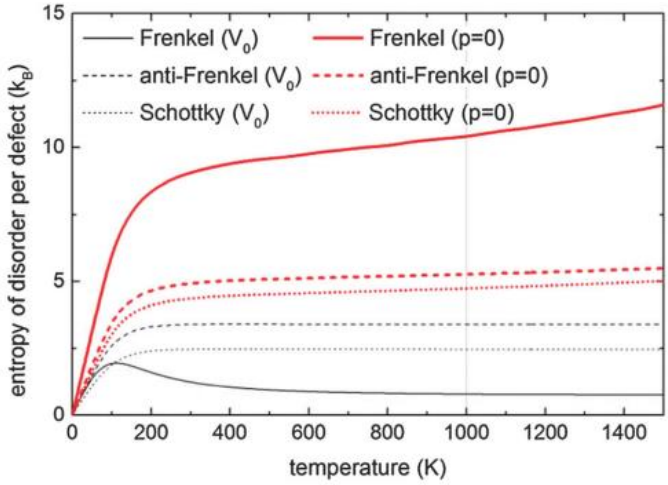


图 3　对于于 Frenkel（实线）、anti-Frenkel（虚线）及 Schottky（点）结构的熵。熵在恒容 V_0（黑色细线）及恒压 P=0（红色粗线）条件下的数值

3.4 Gibbs 自由能

图 4 给出了恒压 P=0 不同缺陷结构的吉布斯自由能。在 1000K，熵约贡献 14%到 22%的电子能给吉布斯自由能。

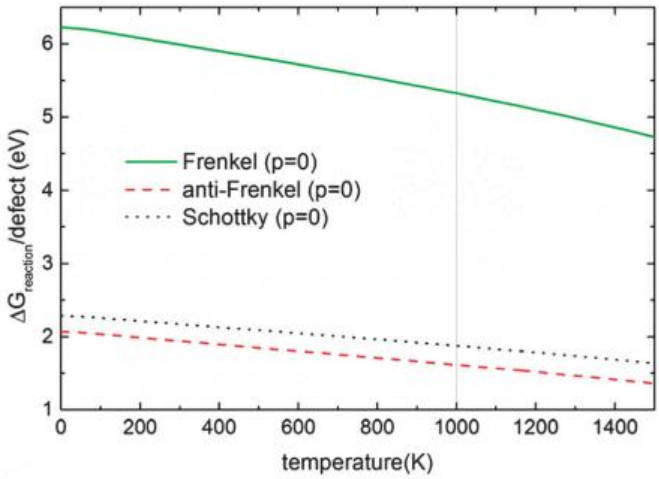


图 4　Frenkel（绿色实线）、anti-Frenkel（红色虚线）及 Schottky（黑色点）结构的吉布斯自由能

4. 总结与展望

本案例中，作者通过第一性原理研究了含不同缺陷结构的氧化铈的熵，加深了对氧化铈材料的认识，尤其是对氧化铈热力学性质做了非常重要的补充。本案例的研究具有非常重要的科学意义，为日后研究氧化铈熵的改变对缺陷浓度的影响打下了坚实的基础。

参考文献：（对应标准案例-23）

Steffen Grieshammer, Tobias Zacherle and Manfred Martin. Entropies of defect formation in ceria from first principles, Phys. Chem. Chem. Phys, 2013, 15, 15935-15942

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-VASP**
- **MedeA-Mechanical Thermal**
- **MedeA -Phonon**

MedeA 在催化领域之环保催化过程中的应用

四方硫铁矿拉曼分析及第一性原理研究

1. 研究背景

最近研究发现，四方硫铁矿可通过吸附机理固定重金属原子，四方硫铁矿也能通过非生物还原金属污染物如铬和硒，四方硫铁矿在整治污染场地中起至关重要的作用；另外四方硫铁矿也可用来吸附海洋环境中的汞。本案例中，作者制备了四方硫铁矿晶体，并对其进行了拉曼谱图分析，同时与第一性原理计算得到的拉曼结果进行对比研究。在第一性原理计算部分，作者采用 **MedeA-VASP** 模块研究了四方硫铁矿的结构；采用 **MedeA-Phonon** 模块研究了四方硫铁矿的频率及声子色散谱。

2. 建模与计算方法

本案例中，作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了空间群为 P4/nmm 的 FeS。接着，采用 **MedeA-VASP** 模块中的 GGA-BLYP 泛函及 Grimm 范德华力修正对 FeS 进行结构优化。对于优化好的结构，采用 **MedeA-Phonon** 模块对 2x2x2 的超胞进行声子计算，分析了四方硫铁矿的拉曼频率及声子色散曲线。

3. 结果与讨论

3.1 四方硫铁矿晶体结构及声子色散曲线

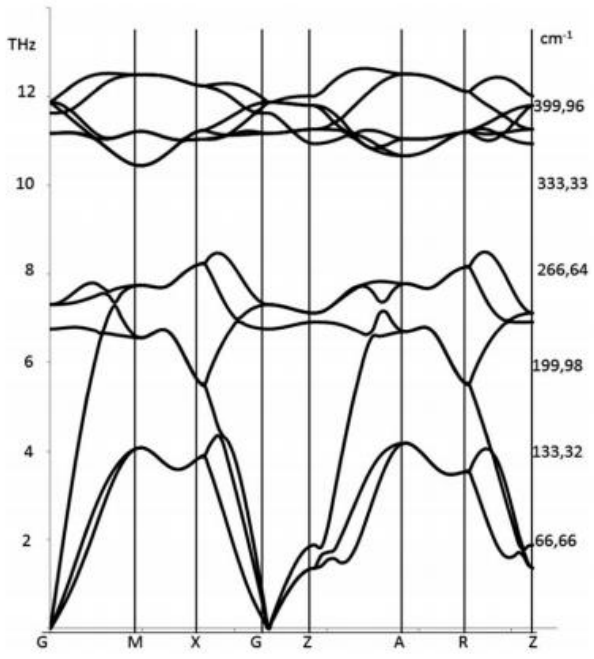


图 1　FeS 结构的声子色散曲线

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对 FeS 单胞进行结构优化，晶格参数为$a = 3.61Å, c = 4.95Å$。然后，作者采用 **MedeA-Phonon** 模块计算了 FeS 在 0K 及 0Pa 下的声子色散曲线，如图 1。由图 1 可以发现没有虚频，说明此结构是稳定的。在最低能量处的三种声模与同向原子位移相关。在最低能量 G 点处，简并模沿 GM 和 GX 方向分成了三支，沿 GZ 方向分成两支。较高能量处呈现出 3N-3 的光学模式，与异相原子位移相关。

表 2　DFPT 及直接法计算值和实验值，频率单位是cm^{-1}，拉曼模式为加粗，红外模式为斜体

DFPT	Direct method	Experimental data
248/1	225/1 (**B_{1g}**)	228
247/2	243/2 (**E_g**)	246
372/2	372/2 (E_u)	
390/1	388/1 (**A_{1g}**)	373
392/1	396/1 (A_{2u})	
395/2	396/2 (**E_g**)	402

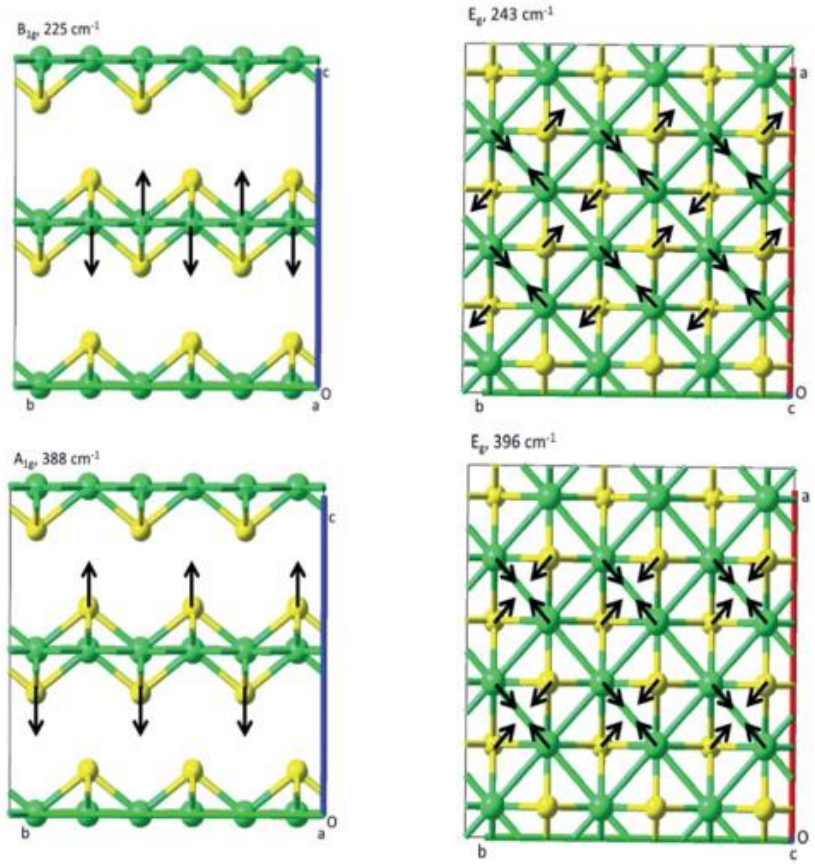


图 2 四方硫铁矿振动模式

随后，表 1 给出采用 DFPT 及直接法计算的声子频率结果及与实验值的对比分析。图 2 给出了不同模式$B_{1g}(225cm^{-1})$、$E_g(243cm^{-1})$、$A_{1g}(388cm^{-1})$、$E_g(396\ cm^{-1})$下 FeS 的振动模式。其中，DFPT 与直接法数值差别最大的即为B_{1g}模式，DFPT 计算值为 $248cm^{-1}$，直接法数值为 $225cm^{-1}$，实验值为 $228c^{-1}$，对称性分析认此模式属于B_{1g}模式。B_{1g}模式源于

Fe 原子沿 c 轴方向的平移。E_g模式计算值是 243cm^{-1}（DFPT 计算值是 248cm^{-1}），可认为是沿[110]和[$\bar{1}$10]方向，Fe 和 S 原子的异相径向平移，也因此导致 FeS_4 四面体角度变形。A_{1g}模式为 S 原子沿着平行 c 轴方向移动。第二个E_g模式为同向径向位移而导致一种呼吸模式，如图 2。

4. 总结与展望

本案例中，作者通过第一性原理研究了四方硫铁矿结构及声子频率，理论值与实验值较吻合，加深了对四方硫铁矿的认识。本案例的研究具有非常重要的科学意义，为日后进一步研究四方硫铁矿的性质打下了坚实的基础。

参考文献：（对应标准案例-27）

Y. El Mendili, B. Minisini, A. Abdelouas, J. F. Bardeau. Assignment of Raman-active vibrational modes of tetragonal mackinawite: Raman investigations and ab initio calculations, RSC Advances, 2014, 4, 25827-25834

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-VASP**
- **MedeA –Phonon**

MedeA 在催化领域之环保催化过程中的应用

羟基化 TiO_2(110)表面上 NO→NH_3+H_2O 反应机理研究

1. 研究背景

含氮和氧染料燃烧在高温下反应生成 NO_x，如汽车发动机。因此，发展高效催化剂转化 NO_x 污染物是现代催化剂的一个重要挑战。TiO_2 是一种很有前景的材料，能应用到很多领域，如太阳能电池、光催化剂、气体传感器及处理环境污染物的多相催化等。过去几年，关于 NO 在 TiO_2 表面上反应生成 N_2O 的机理研究不少，但对于 NO 与羟基化的 TiO_2 表面上的 OH 之间的反应却少有研究。本案例中，作者系统地研究了 NO 在羟基化的 TiO_2（110）表面上转化为 NH_3 和 H_2O 的反应，并给出了详细的反应路径。

2. 建模与计算方法

本案例中，作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中 **InfoMaticA** 数据库检索到了金红石 TiO_2 结构，然后采用 **Surface Builder** 和 **Supercell builder** 构建 TiO_2(110)超晶胞模型。计算采用 **MedeA-VASP** 模块，对羟基化的 TiO_2(110)表面及其吸附结构进行结构优化。最后，采用 **MedeA-TSS** 模块对 NO 转化为 NH_3 和 H_2O 的反应机理进行研究。

3. 结果与讨论

3.1 结构优化

NO 分子在羟基化金红石 TiO_2(110)表面上有三种吸附结构，分别是 $N_{ad}O$、NO_{ad} 和 $Na_{ad}O_{ad}$，不同吸附结构优化结果见图 1。其中，$N_{ad}O_{ad}$ 吸附结构的吸附能最大为 1.77 eV（见表 1），高于 $N_{ad}O$ 和 NO_{ad} 吸附结构分别为 1.43 eV、0.69eV。

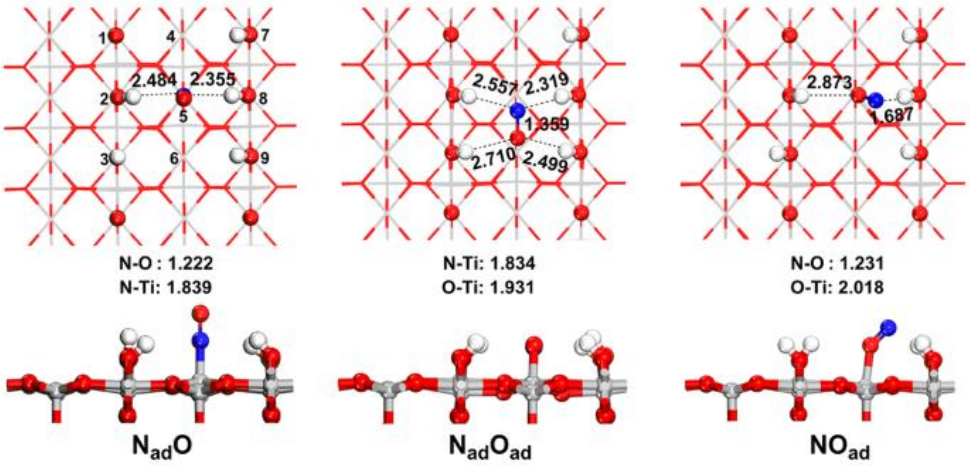


图 1 NO 在羟基化金红石 TiO_2(110)面三种吸附结构。（N, O, Ti 及 H 原子分别用蓝色、红色、灰色及白色表示）

表 1 不同吸附结构的吸附能（能量 eV）

structure	$N_{ad}O$	NO_{ad}	$N_{ad}O_{ad}$
energies	1.43	0.69	1.77

3.2 反应机理

作者重点研究了稳定吸附结构 $N_{ad}O$ 和 $N_{ad}O_{ad}$ 在 TiO_2(110)面上的反应路径，总催化反应分成两步，第一步 NO 分子被活化，在羟基化 TiO_2(110)面上反应生成 HN+O 和 HNOH 中间体；第二步反应生成最后产物 NH_3 和 H_2O。

3.2.1 NO → HN+O

以 $N_{ad}O$ 为反应初态时，H8 原子会先迁移至 NO 分子上的 N 原子与之成键生成 HNO 中间体，然后再解离为 HN 和 O（如图 2）。以 $N_{ad}O_{ad}$ 为反应初态时，不生成 HNO 中间体，直接生成 HN 和 O（如图 3）。其键长和能垒如图 2 和图 3。

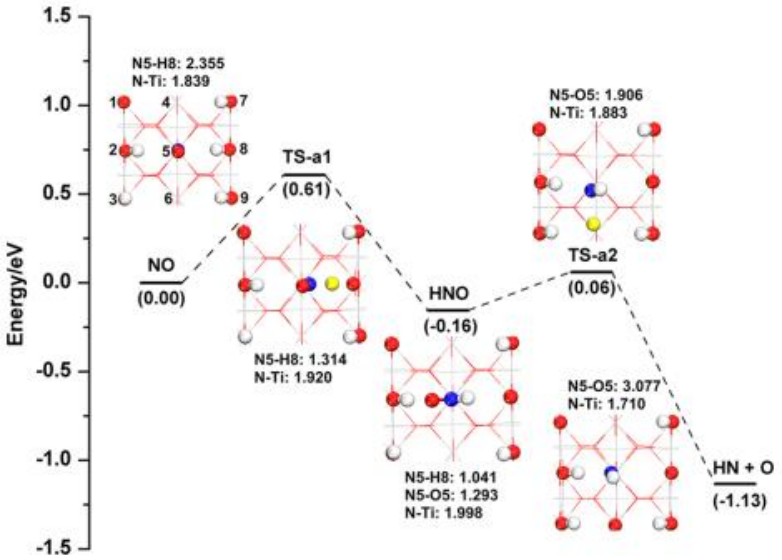


图 2 以 $N_{ad}O$ 为初始结构，NO → HN+O 能量曲线（单位 eV）

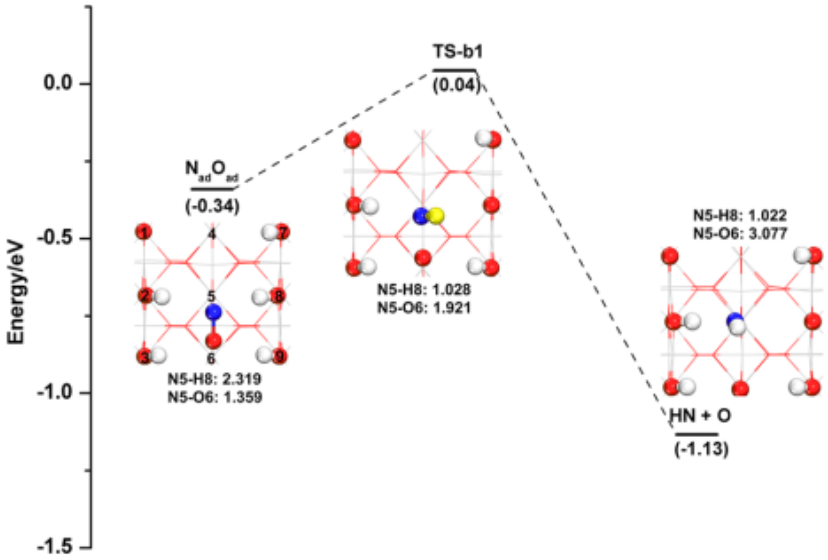


图 3 以 $N_{ad}O_{ad}$ 为初始结构，NO → HN+O 能量曲线（单位 eV）

3.2.2 NO→HNOH

接下来，作者讨论了以 $N_{ad}O$ 为反应初态的生成 HNOH 中间体的两种反应。第一种反应路径为 $N_{ad}O$ 先形成 HNO 中间体，然后再生成 HNOH 中间体（如图 4）。第二种反应路径为反应开始先形成 NOH 中间体，然后再生成 HNOH 中间体（如图 5）。其键长和能垒如图 4 和图 5。

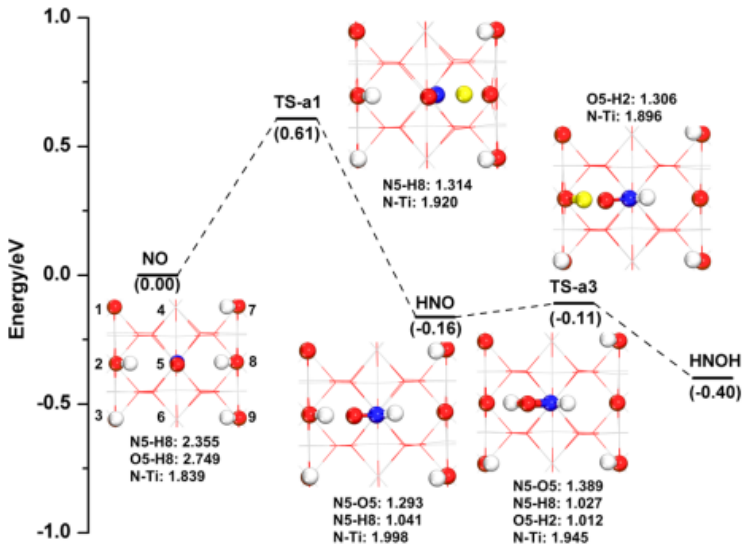


图 4 $N_{ad}O$ 吸附结构形成 HNOH 中间体的能量曲线（单位 eV）

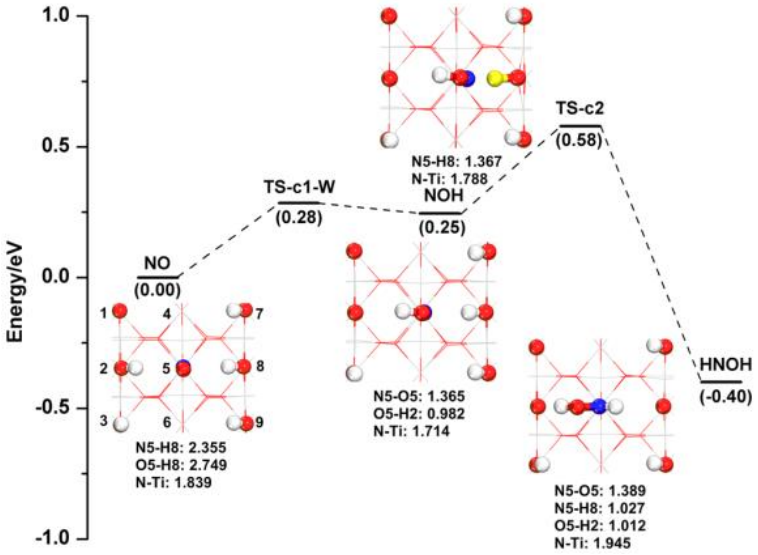


图 5 $N_{ad}O$ 吸附结构在水分子参与下反应生成 HNOH 中间体的能量曲线（单位 eV）

3.2.3 HN+O → NH_3+H_2O

由 HN+O 生成 NH_3 和 H_2O 的反应能量曲线及相关结构如图 6。

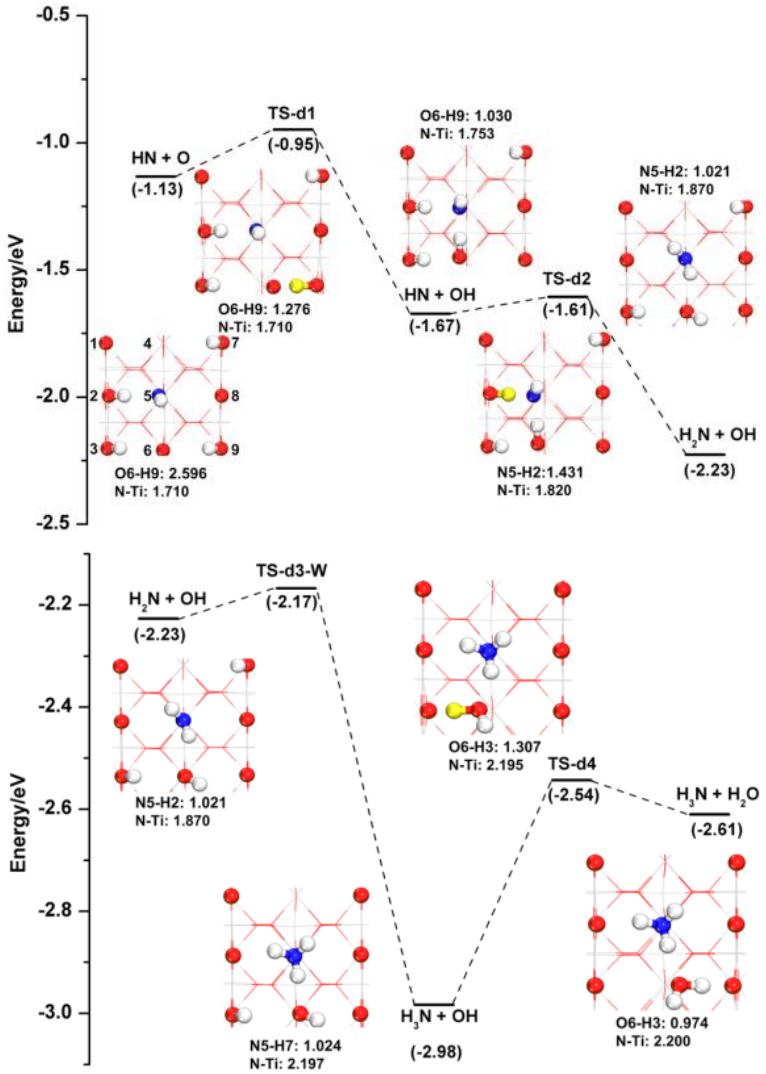


图 6 HN+O 中间产物生成 NH_3+H_2O 能量曲线

3.2.4 HNOH→ NH_3+H_2O

由 HNOH 生成 NH_3 和 H_2O 的反应能量曲线及相关结构如图 7。

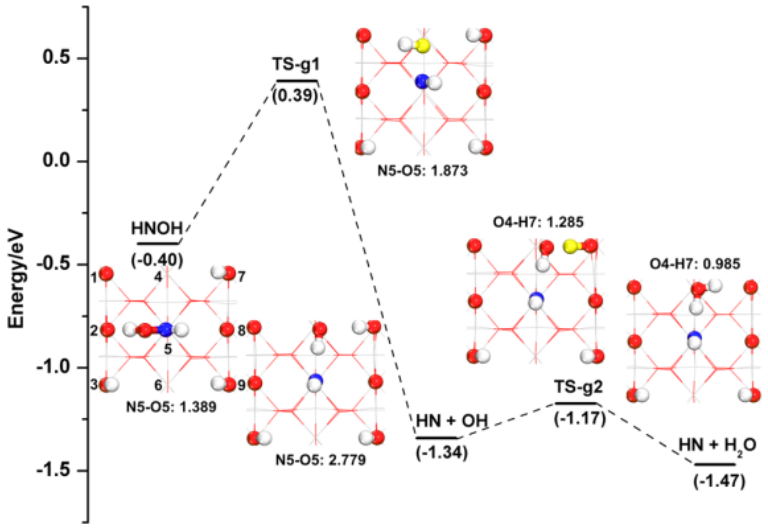


图 7 HNOH 生成 HN+H_2O 反应路径（单位 eV）

4. 总结与展望

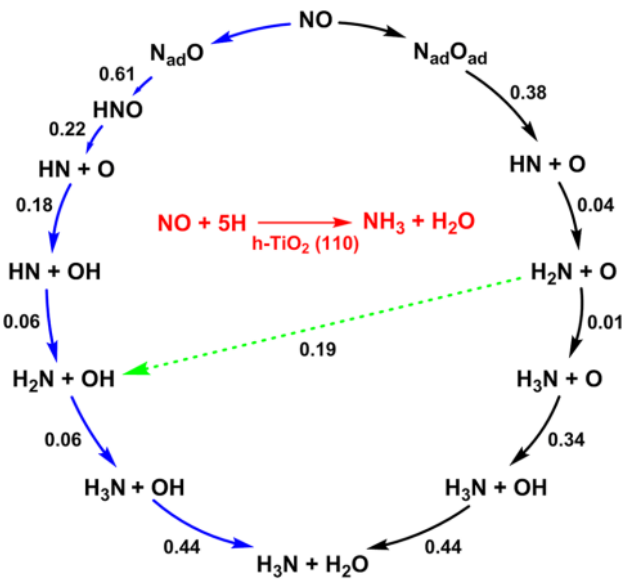


图 8 整个反应过程及能垒（单位 eV）

本案例中，作者利用 MedeA-VASP、MedeA-TSS 模块，系统地研究了 NO 分子吸附在羟基化金红石 TiO_2（110）表面并与表面 H 发生反应最终生成 NH_3 和 H_2O 分子的整个过程（如图 8）。其中，作者采用两个稳定结构 $N_{ad}O$ 和 $N_{ad}O_{ad}$ 分别作为初始结构，最终发现此反应过程中的限速步骤为 NO 分子在表面上的活化解离。前者需要表面上的 H 原子协助 NO 分子解离，而后者在吸附到表面上即已经接近解离结构。当 NO 分子解离之后，表面上的 H 才会接着与 N 和 O 成键，最终生成 NH_3 和 H_2O 分子。

参考文献：（对应标准案例-30）

Xiao-Ying Xie, Qian Wang, Wei-Hai Fang, Ganglong Cui. DFT Study on Reaction Mechanism of Nitric Oxide to Ammonia and Water on a Hydroxylated Rutile TiO_2(110) Surface. The Journal of Physical Chemistry C, 2017,121,16373-16380

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-VASP**
- **MedeA-TSS**

MedeA 在催化领域之环保催化过程中的应用

铂掺杂碳化铁析氢反应研究

关键词：Fe_2C、Pt/Fe_2C、氢吸附、电荷分析、态密度、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

全球对清洁、安全及可持续能源的需求涉及科学和技术挑战。储氢系统作为解决大规模可再生能源储存、运输和出口的低成本解决方案，拥有广泛的应用前景，同时可引领我们走向 100%的可再生能源经济，即氢能经济。本案例中，作者采用第一性原理研究了 Pt 掺杂 Fe_2C(001)表面（Pt/Fe_2C）析氢反应（HER）的催化活性，并与纯 Pt(001)表面进行对比。与纯 Pt（$\Delta G_{H^*} = -0.09\ eV$）实验值相比，在 Pt/$Fe_2C$($Fe_{13}Pt_3C_8$)空穴处获得了最佳的 HER 活性（$\Delta G_{H^*} = -0.02\ eV$），表明 $Fe_{13}Pt_3C_8$ 表面很可能形成 H_2。研究发现，增加 Pt 掺杂量，可改善催化剂表面，从而增强 HER 活性。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了η-Fe_2C 及 Pt 结构，随后用 **Builders Surface** 创建 Fe_2C(001)、Pt(001)表面，采用 **Builders Supercell** 创建 2x2 Fe_2C(001)、4x4 Pt(001)超胞。并创建 Pt/Fe_2C 掺杂结构。随后作者采用 **MedeA-VASP** 模块中密度泛函方法对结构进行优化，计算过程考虑范德华作用力，采用 DFT-D3 计算。结构优化中 K 点选取 4x4x1；截断能 cutoff= 400 eV；电子性质分析进一步提高 K 点，选取 9x9x1，态密度 DOS 计算中考虑偶极校正和自旋极化。

3. 结果与讨论

3.1 结构分析

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对 Fe_2C(001)、Pt(001)结构进行优化，并给出 Pt 掺杂具体位点（见图 1），同时计算形成能（见表 1），从表中可知 3D 构型（E_f=-0.67 eV）比 1D 构型（E_f=+0.71 eV）和 2D 构型（E_f=-0.03 eV）稳定，与其它构型相比，3D 构型是最好的 HER 催化剂。

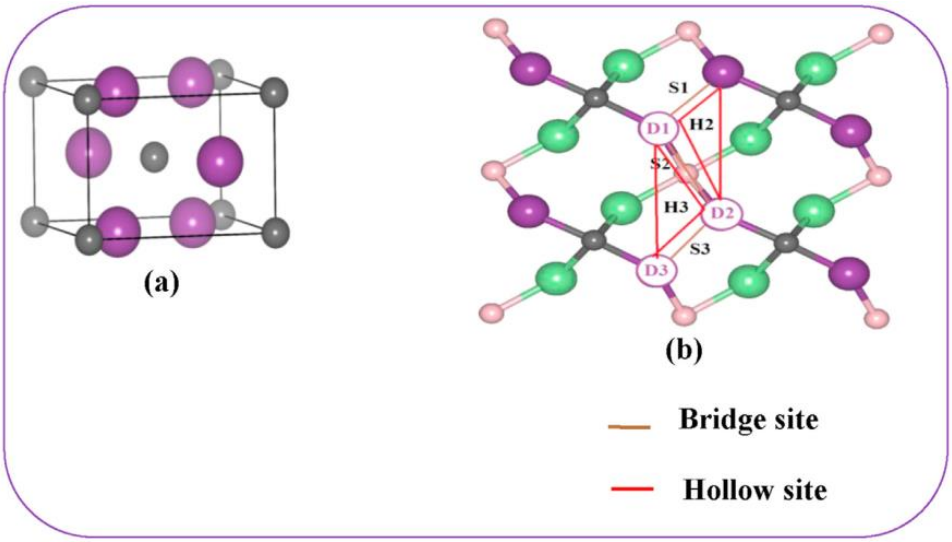


图 1 (a) Fe_2C 结构 (b) Fe_2C(001)-2x2x1 结构，D1-D3 Pt 掺杂位点

表 1 不同吸附位点形成能

Configuration	Number of dopants	Dopant Positions	Adsorption Sites	Formation Energy (E_f) (eV)
1D	1	D1	S1, S2	0.71
2D	2	D1, D2	S1, S3	−0.03
3D	3	D1, D2, D3	H2, H3	−0.67

为了匹配 4 种构型的 HER 活性，作者选取了不同吸附位点计算 H 吸附后的吉布斯自由能（ΔG_{H^*}）（见表 2），吸附位点分别是 1P 位干净的 Fe2C(001)面，1D、2D、3D 位 Pt/Fe2C(001)面（见图 2）。Pt(001)面上ΔG_H=-0.17 eV，表明 1P 构型上 HER 活性仍受解离氢限制，难以降低 H 原子与表面 Fe 原子之间的耦合强度。

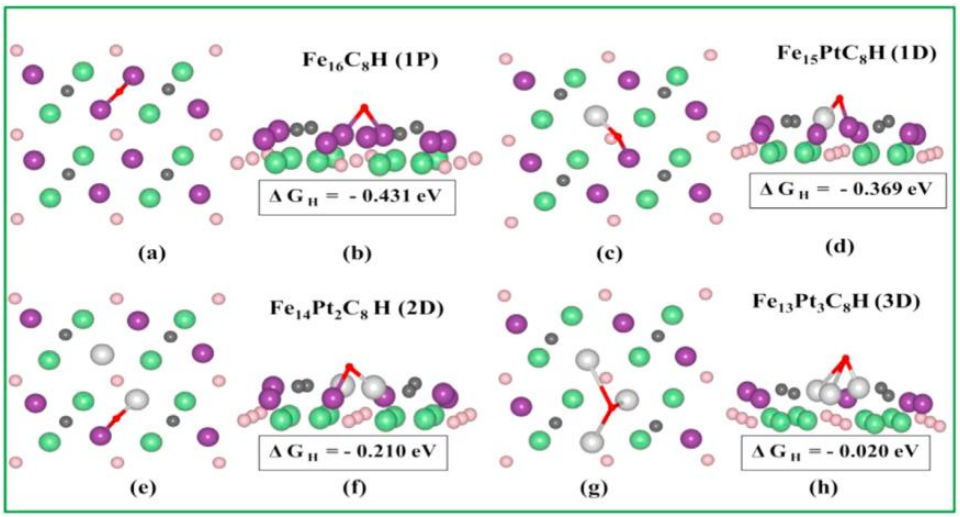


图 2 主视图和侧视图：(a),(b) 1P; (c),(d) 1D; (e),(f) 2D; (g),(h) 3D

表 2 不同吸附位点处吸附物与位置距离(d_{H-site})、吉布斯自由能(ΔG_{H^*})、键长(L)

Configuration	Adsorption sites	$d_{H\text{-}site}$ (Å)	ΔG_{H^*} (eV)	L (Å) Before H ads
Pt (001)	Pt_{15}–on top	1.565	−0.172	2.8012
$Fe_{16}C_8$ (001) 1P	Fe_3–Fe_8 (S1)	1.662 (Fe_8) 1.668 (Fe_3)	−0.431	Fe_3–Fe_8 = 2.306
	C_1 – on top	1.108 (C_1)	0.413	C_1–Fe_4 = 1.808
$Fe_{15}PtC_8$ 1D	Fe_{11} – D_1 (S1)	1.721 (Fe_{11}) 1.746 (D_1)	−0.210	Fe_{11} – D_1 = 2.532
	Fe_{15} – D_1 (S2)	1.731 (Fe_{15}) 1.763 (D_1)	−0.369	Fe_{15} – D_1 = 2.804
	C_1–Fe_9 (B1)	1.162 (C_1) 1.847 (Fe_9)	−0.348	C_1–Fe_9 = 1.790
$Fe_{14}Pt_2C_8$ 2D	Fe_{11} – D_1 (S1)	1.708 (Fe_{11}) 1.756 (D_1)	−0.210	Fe_{11} – D_1 = 2.519
	Fe_{12} – D_2(S3)	1.704 (Fe_{12}) 1.759 (D_2)	−0.210	Fe_{12} – D_2 = 2.517
	C_1–Fe_9 (B1)	1.159 (C_1) 1.841 (Fe_9)	−0.328	C_1–Fe_9 = 1.768
$Fe_{13}Pt_3C_8$ 3D	Fe_{11} – D_1 – D_2 (H2)	2.605 (Fe_{11}) 1.611 (D_1) 2.671 (D_2)	−0.032	D_1D_2 = 2.736 $Fe_{11}D_1$ = 2.489
	D_1 – D_2 – D_3 (H3)	2.982 (D_1) 1.606 (D_2) 2.823 (D_3)	−0.020	D_1D_2 = 2.736 D_2D_3 = 2.724
	D_2 – D_3 – Fe_{11}(H2)	3.304 (D_2) 1.871 (D_3) 1.913 (Fe_{11})	−0.100	D_2D_3 = 2.724 $Fe_{11}D_3$ = 2.643
	C_1–Fe_9 (B1)	1.156 (C_1) 1.861(Fe_9)	−0.363	C_1–Fe_9 = 1.778

3.2 电子性质分析

接着作者采用 **MedeA-VASP** 模块分析各构型上电子性质。Bader 电荷分析见表 3，差分电荷密度分析见图 3。从表中可知，以 1P 构型为例，吸附前，表面上每个 Fe 原子净电荷约为-0.45。1P(S1)构型吸附 H 原子后，H 原子附近的 Fe 原子净电荷分别是：Fe3(-0.509)、Fe4(-0.490)、Fe8(-0.516)、Fe16(-0.497)，各 Fe 原子总共损失电子 0.205，结果表明，H 原子吸附过程中有少量电荷转移，$\Delta G_{H^*} = -0.43\ eV$，吸附作用较强。

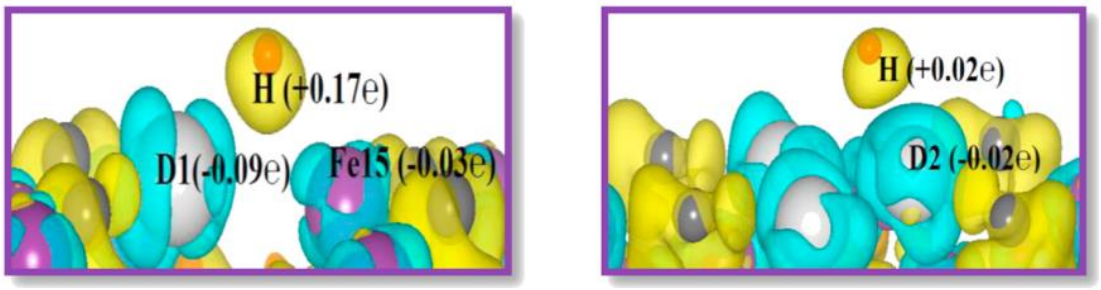


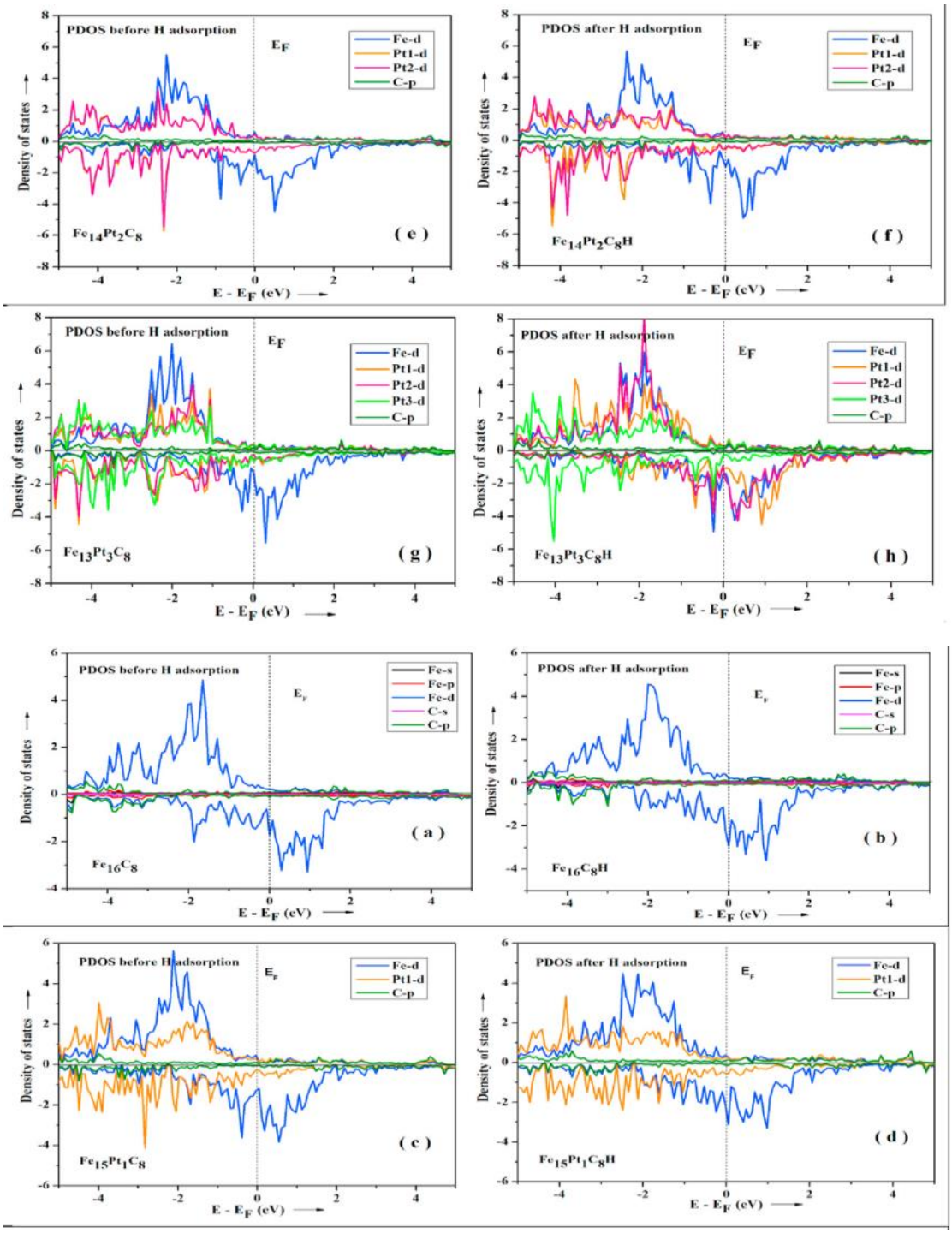
图 3 差分电荷密度：左侧 (1D) S3 位点；右侧 (3D) H3 位点

表 3 不同吸附位点 Bader 电荷分析及电荷转移量(△e)

Conf.	Adsorption	Atomic charges	Surface atoms around the adsorbed H atom				
			Fe3	Fe4	Fe8	Fe16	H
1P(S1)	Before H	Bader charge	7.5553	7.546	7.546	7.546	
		loss/gain of ē	−0.4447	−0.454	−0.454	−0.454	
	After H	Bader charge	7.4912	7.5096	7.4845	7.5029	1.2125
		loss/gain of ē	−0.5088	−0.4904	−0.5155	−0.4971	0.2125
		charge transfer (Δe)	−0.0641	−0.0364	−0.0615	−0.0431	
						−0.2051	
			Fe11	Fe15	D1		H
1D (S2)	Before H	Bader charge	7.5345	7.5235	10.0516		
		loss/gain of ē	−0.4655	−0.4765	0.0516		
	After H	Bader charge		7.4709	9.9602		1.1723
		loss/gain of ē		−0.5291	−0.0398		0.1723
		charge transfer (Δe)		−0.0526	−0.0914		
						−0.1440	
			Fe11	Fe12	D2	D1	H
2D (S3)	Before H	Bader charge	7.5179	7.514	10.0422	10.04	
		loss/gain of ē	−0.4821	−0.486	0.0422	0.04	
	After H	Bader charge		7.4655	9.987	10.0307	1.1118
		loss/gain of ē		−0.5345	−0.013	0.0307	0.1118
		charge transfer (Δe)		−0.0485	−0.0552		
						−0.1037	
				D3	D2	D1	H
3D (H3)	Before H	Bader charge		9.95	9.9568	10.0559	
		loss/gain of ē		−0.05	−0.0432	0.0559	
	After H	Bader charge		9.9727	9.908	10.0424	1.0162
		loss/gain of ē		−0.0273	−0.092	0.0424	0.0162
		charge transfer (Δe)		0.0227	−0.0488	−0.0135	
						−0.0396	

为了更好评估表面 HER 活性，作者采用 **MedeA-VASP** 模块分析各构型态密度（PDOS）和能量（eV）之间关系，见图 4。结果表明，所有构型显示金属性质。3D 构型中，Pt-d 轨道占优势，除了 3D 构型，H 吸附前后费米能级的贡献主要来自 Fe-d 轨道。磁性的存在是由自旋上下态分布不对称造成的。由于表面 H 原子吸附，Ef 从-19.62 变化至-28.71，稍微向上移动，使得 DOS 在费米能级附近值也略有增加。综述分析，HER 活性顺序为：1P < 1D < 2D < 3D，3D 构型 HER 活性较好。

图 4 H 吸附前后态密度（PDOS）



4. 总结与展望

本案例中，作者通过 DFT 计算研究了纯 Fe_2C 和 Pt/Fe_2C(001)面上 HER 活性。Pt/Fe_2C($Fe_{13}Pt_3C_8$)空穴处获得了最佳 HER 活性，为后续试验合成 $Fe_{13}Pt_3C_8$ 提供了方向。态密度（DOS）揭示了 Pt/Fe_2C 材料的磁性和金属性质，另外

$Fe_{13}Pt_3C_8$ 中 H-H 键长度的延长促进了 H_2 的吸附和活化。本案例的研究具有非常重要的科学意义，有助于设计和开发高活性 Pt 基 TMCs 催化剂。

参考文献：（对应标准案例-71）

A. Aseema Banu. et. al. Platinum doped iron carbide for the hydrogen evolution reaction: The effects of charge transfer and magnetic moment by first-principles approach. International Journal of Hydrogen Energy. 45(56) 2020, 31825-31840

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之环保催化过程中的应用

锚定在氮掺杂的碳纳米管上的二氧化钼作为高效氧化脱硫催化剂：电子转移对活性和稳定性的影响

关键词：电子转移，金属有机框架，二氧化钼，氮掺杂碳纳米管，氧化脱硫

1.案例背景

尽管新能源应用日益普及，但电力和交通运输行业仍然严重依赖燃油。燃油中硫含量过高会导致金属设备腐蚀和环境污染。因此，许多国家和地区都采用了硫含量限制在 10 ppm 以下的国际超低硫燃料标准。加氢脱硫（HDS）被广泛应用于降低燃料油中的硫含量，但未能达到令人满意地去除芳香族硫化合物的效果。金属有机骨架（MOF）是通过中心金属离子或簇与多齿有机配体的连接而形成的杂化材料，吸引了越来越多的研究兴趣。在本案例中，作者以 Mo-MOF 为前驱体成功地制备了一种新型的复合催化剂（V_O-MoO_2@NC），其特征是具有氧空位的二氧化钼（V_O-MoO_2）锚定在富电子密度的 NC 上，并可以进一步应用于燃油的氧化脱硫（ODS）。密度泛函理论（DFT）计算研究催化剂的电子结构，缺陷影响，界面相互作用和电子转移，探讨了电子转移在 V_O-MoO_2@NC 催化剂增强 ODS 性能中的作用。

2.建模与计算方法

作者通过 MedeA InfoMaticA 搜索了 MoO_2 模型，删除一个 O 后使用 Surface Builder 切面得到了 V_O-MoO_2（011）；使用 Nanowir Builder 创建了 C 纳米片，使用一个 N 替换 C 得到 N 掺杂碳（NC）；采用 Interface Builder 建立了 V_O-

MoO_2@NC 模型与 V_O-MoO_2@C 模型；随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 方法对创建的全部结构进行优化，截断能选取 520 eV，K 点基矢选取 4×4×4；计算考虑范德华相互作用，采用 DFT+ D3 方法；同时计算了材料界面电子性质，揭示界面之间电子转移机制。

3.结果与讨论

3.1 界面间相互作用分析

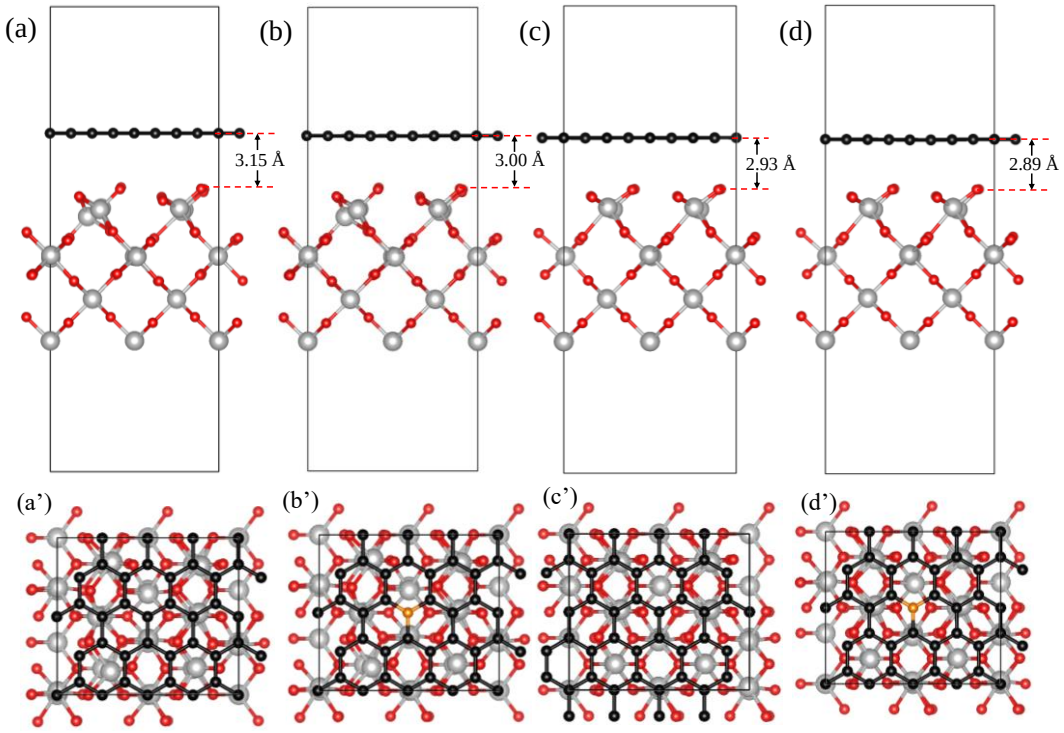


图 1 V_O-MoO_2@C（a,a'）、V_O-MoO_2@NC（b,b'）、MoO_2@C（c,c'）和 MoO_2@NC（d,d'）模型的优化结构（正视图及相对应的俯视图）

作者将钼基金属有机框架衍生的具有氧空位的二氧化钼（V_O-MoO_2）催化剂锚定在富电子的氮掺杂碳纳米管（NC）上制成 V_O-MoO_2@NC 催化剂。经实验检测 V_O-MoO_2@NC 能够高效促进 ODS。为了进一步阐明界面之间的相互作用和电子转移，作者通过 **MedeA-VASP** 计算分析了四种不同的复合材料，图 1 为优化好的结构模型。图 1 总结了四个优化模型的正视图以及界面上两模型之间的距

离。将氮原子掺杂到碳的骨架中后，可以清楚地看到 V_O-MoO_2 和碳材料之间的间隔从 3.15 Å（V_O-MoO_2@C）降至 3.00 Å（V_O-MoO_2@NC）。同样，无缺陷的二氧化钼（MoO_2）和碳层之间的间隔从 2.93 Å（MoO_2@C）降低至 2.89 Å（MoO_2@NC）。结果表明，将氮原子引入碳骨架后，NC 与 V_O-MoO_2 或 MoO_2 的界面之间产生了更强的相互作用，这与实验结果一致。

3.2 界面间电子转移分析

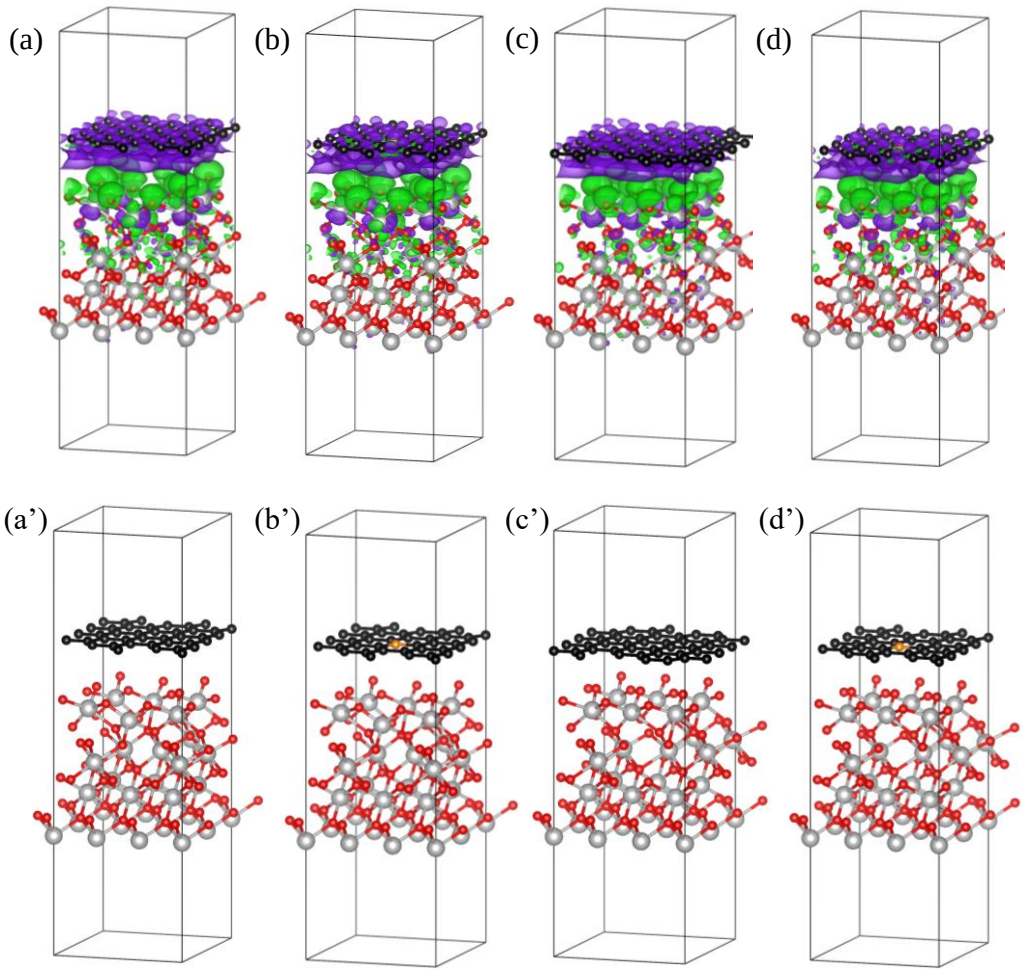


图 2 V_O-MoO_2@C（a）、V_O-MoO_2@NC（b）、MoO_2@C（c）和 MoO_2@NC（d）的 3D 差分电荷（0.0008 e /Å3）（绿色和紫色区域分别表示电荷累积和消耗）；相应优化的无电荷分布模型：V_O-MoO_2@C（a'），V_O-MoO_2@NC（b'），MoO_2@C（c'）和 MoO_2@NC（d'）

随后研究了材料的差分电荷密度，如图 2 所示，电子积累显示为绿色，电荷耗尽显示为紫色。界面处电荷密度的变化表明电子从 NC（C）转移到 V_O-MoO_2

（MoO_2）。另外，电子的累积区域主要集中在 NC（C）附近的 V_O-MoO_2（MoO_2）（特别是 Mo–O 键和 Mo 原子区域），而电子消耗区域出现在 NC（C）的表面，表明 V_O-MoO_2（MoO_2）中的 Mo–O 键和 Mo 原子充当了主要的电子受体。通过 Bader 电荷的分析（表 1），进一步获得了电子转移的定量结果。V_O-MoO_2@C 和 V_O-MoO_2@NC 结构中，分别从 C 和 NC 转移到 V_O-MoO_2 的电子数分别为 0.443 和 0.738，而 MoO_2@C 和 MoO_2@NC 的 C 和 NC 转移到 MoO_2 的电子数分别为 0.600 和 0.907（表 1）。这种趋势与复合材料中界面相互作用强度的顺序高度吻合，表明 V_O-MoO_2（MoO_2）和 NC（C）之间的电子转移能够用来区分界面相互作用的强度。此外，与 MoO_2 相比，从碳材料转移到 V_O-MoO_2 的电子数量较少，这表明氧空位的存在有利于复合材料电子态的稳定性。也就是说，可以通过电子转移来诱导氧空位的产生以稳定复合材料的电子状态，从而最终达到增强 ODS 的效果。

表 1 不同复合材料的 Bader 电荷分析

Theoretical model	Bader charge (e)	
	C/NC	MoO_2/ V_O-MoO_2
MoO_2@C	0.600	-0.600
MoO_2@NC	0.907	-0.907
V_O-MoO_2@C	0.443	-0.443
V_O-MoO_2@NC	0.738	-0.738

4.总结与展望

本案例中，作者以钼基金属有机骨架为前驱体，通过自组装成功制备了新型 V_O-MoO_2@NC 催化剂，并用于苯并噻吩类有机硫化合物的氧化。当 CHP 用作氧化剂时，V_O-MoO_2@NC 可以在 40 min 内 100%催化氧化除去燃油中的 DBT 或 4,6-DMDBT。经过五个反应循环后，V_O-MoO_2@NC 催化剂上 DBT 和 4,6-DMDBT

的去除率仍分别达到 99.5%和 95.0%，而 ODS 活性没有明显降低。结果表明，V_O-MoO_2@NC 催化剂具有优异的 ODS 活性和良好的稳定性，这主要归因于 NC 对 V_O-MoO_2 强大的供电子作用。这种强大的供电子作用不仅可以通过锚定效应提高 V_O-MoO_2 的分散度，而且可以有效地削弱 V_O-MoO_2 中 Mo–O 键的键能，从而诱导更多的氧空位的产生。此外，V_O-MoO_2 和 NC 界面之间更多的电子转移可以增强界面静电相互作用，从而减轻反应过程中活性相的浸出。

参考文献：（对应标准案例-93）

J. Zou, Y. Lin, et. al，Molybdenum dioxide nanoparticles anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as oxidative desulfurization catalysts: Role of electron transfer in activity and reusability. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2100442.

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA Interface Builder
- MedeA-VASP

MedeA 在催化领域之环保催化过程中的应用

金属有机框架衍生的碳负载的钼催化剂中磷化物与载体的电子相互作用

关键词：界面相互作用、碳载体催化剂、磷化钼、氧化脱硫、MOF

1. 案例背景

碳支撑催化剂在现代化学工业中发挥着至关重要的作用，不同组分之间的界面相互作用最值得注意，因为它被视为影响催化性能的关键因素。人们已经对对碳支撑金属催化剂（金属/碳催化剂）中的金属-支撑相互作用（MSI）进行了全面研究，其中电子金属-支撑相互作用（EMSI）和强金属-支撑相互作用（SMSI）的重要概念已经完全确立。近期，研究者在碳支撑的氧化物催化剂（氧化物/碳催化剂）中也发现了氧化物-支撑相互作用，根据金属/碳催化剂中的 EMSI 概念，提出了氧化物/碳催化剂中的电子氧化物-支撑相互作用（EOSI）概念。活性相在上述所有界面相互作用中起着重要作用，活性相通常是具有还原性的金属或氧化物。然而，具有良好还原性的过渡金属磷化物却鲜有报道。在本项工作中，作者提出了电子磷化物-支撑相互作用（EPSI）的新概念，并通过使用氮磷共掺杂碳（NPC）支撑的磷化钼（MoP）作为模型催化剂（MoP@NPC）证实了这一概念。这种强 EPSI 不仅能使 MoP 在环境条件下稳定在低氧化态，还能调节其电子结构，从而降低含氧中间产物的解离能，提高氧化脱硫的催化活性。MoP@NPC 对二苯并噻吩的脱除率高达 100%，翻转频率（TOF）值为 0.0027 s^{-1}，是不含 EPSI 的 MoP 的 33 倍。

2. 建模与计算方法

作者通过 **MedeA Environment** 中 **InfoMaticA** 数据库搜索 MoP 结构，采用 **Surface Builder** 功能创建 MoP(001)表面；采用 **Molecule Builder** 功能创建氮磷共掺杂碳（NPC）结构。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法，对体系进行结构优化并分析能带结

构、态密度、电荷密度等电子性质，计算过程考虑范德华作用力（DFT+D3）；MoP 晶胞优化截断能为 520 eV，其余体系设置截断能为 400 eV；结构优化 K 点 2x2x1，电子性质 K 点 4x4x1；电子收敛标准为 10^{-5} eV/atom。

3. 结果与讨论

3.1 实验研究

作者以有机-无机杂化结构的钼基金属-有机框架（Mo-MOFs）为 Mo 前驱体制备了 MoP@NPC 复合材料，随后通过 SEM、TEM、XRD 等表征结构。MoP@NPC 呈现垂直排列的二维薄片构型（厚度约 100 nm），并形成完全互连多孔结构。TEM 图像显示，纳米级 MoP 紧密嵌入碳层（图 1d）；测量到晶格条纹间距为 0.28 nm，对应 MoP(100)面；HRTEM 中观察到 NPC 覆盖层与 MoP 晶体之间存在界面接触（图 1e）；XRD 进一步证实 MoP@NPC 中 MoP 晶体的随机取向和多晶特性（图 1f, g）；元素映射图表明，Mo、P、N 和 C 在 MoP@NPC 复合材料中分布均匀（图 1h-k）。

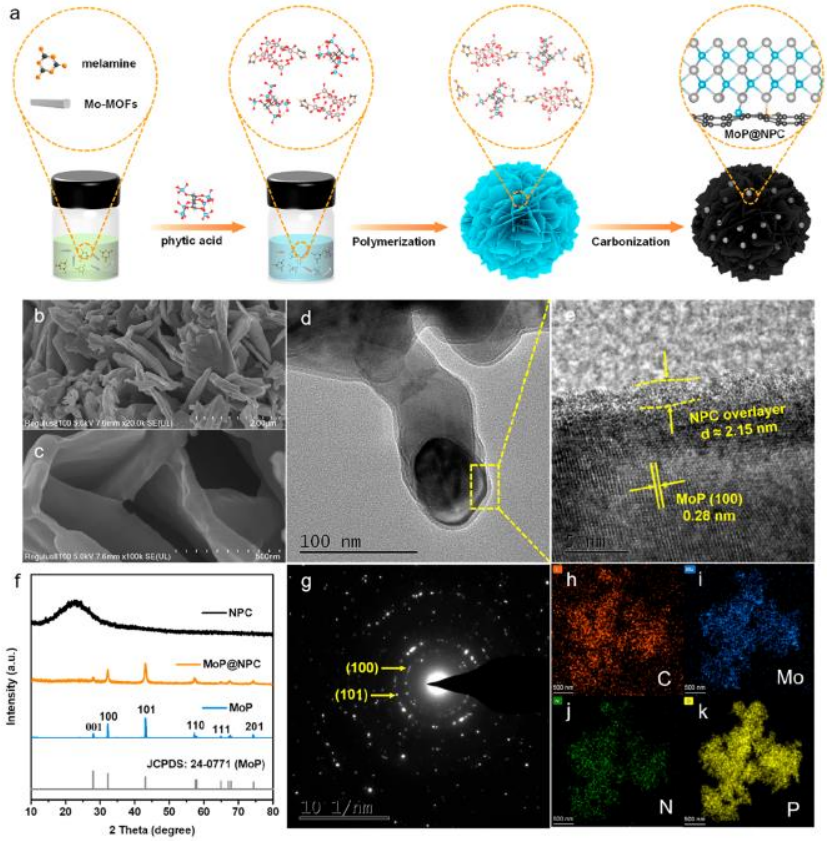


图 1 MoP@NPC 合成及结构表征：(a) 合成示意图；(b, c) SEM 图像；(d) TEM 图像；(e) HRTEM 图像；(f) XRD 图像；(g) SAED 图像；(h-k) 元素映像图

随后作者对 MoP@NPC 样品进行化学性能表征，见图 2。从图中可知，MoP@NPC 的 Electron paramagnetic resonance (EPR)强度远高于 MoP，说明 MoP@NPC 中低价 Mo（Mo^{3+} 和 Mo^{4+}）含量高，说明 NPC 能显著降低 MoP 表面氧化，它们之间存在强电子相互作用；XPS 与拉曼光谱显示，MoP@NPC 中 Mo 3d 峰移至正的位置（图 2b）；MoP 与 NPC 结合后，Mo-P 的 P 2p 结合能增加了 0.29 eV（图 2c），此外，NPC 中 P 2p 和 N 1s 峰向结合能低的方向移动。上述结果表明电子从 MoP 向 NPC 转移，MoP 与 NPC 之间存在强电子相互作用。MoP@NPC 中 MoP 表面保持稳定，不易氧化，这与 EMSI 中金属-支撑相互作用概念相似，作者提出了氧化物/碳催化剂中的电子氧化物-支撑相互作用（EOSI）概念。

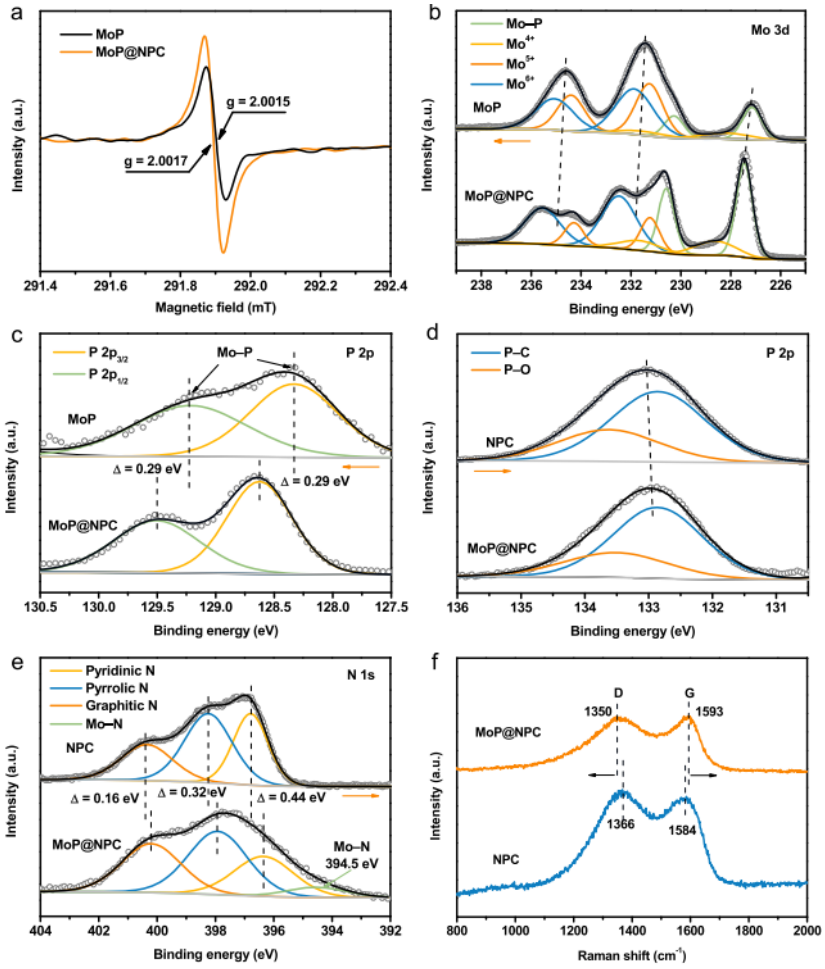


图 2 MoP@NPC 样品表征：(a) EPR 谱图；XPS 光谱 (b) Mo 3d，(c, d) P 2p，(e) N 1s；(f) 拉曼光谱

3.2 理论研究

3.2.1 EPSI（电子磷-支撑相互作用）理论研究

作者采用 **MedeA VASP** 模块验证 MoP@NPC 中强的 EPSI。通过理论计算发现，MoP@NPC 中界面键能极负（-8.79 eV），表明 MoP 和 NPC 之间存在强相互作用。计算 MoP@NPC 的平面平均自洽静电位于 Z 方向位置之间关系，如图 3a 所示，MoP 和 NPC 界面上出现了一个巨大的势阱，再次证明界面间有强的电子相互作用。电荷密度和 Bader 电荷（图 3b）显示，NPC 通过界面和化学键从 MoP 中捕获多大 5.06 个电子。理论计算结果与实验结果高度一致，共同揭示了 MoP 和 NPC 之间存在界面化学键和强 EPSI。

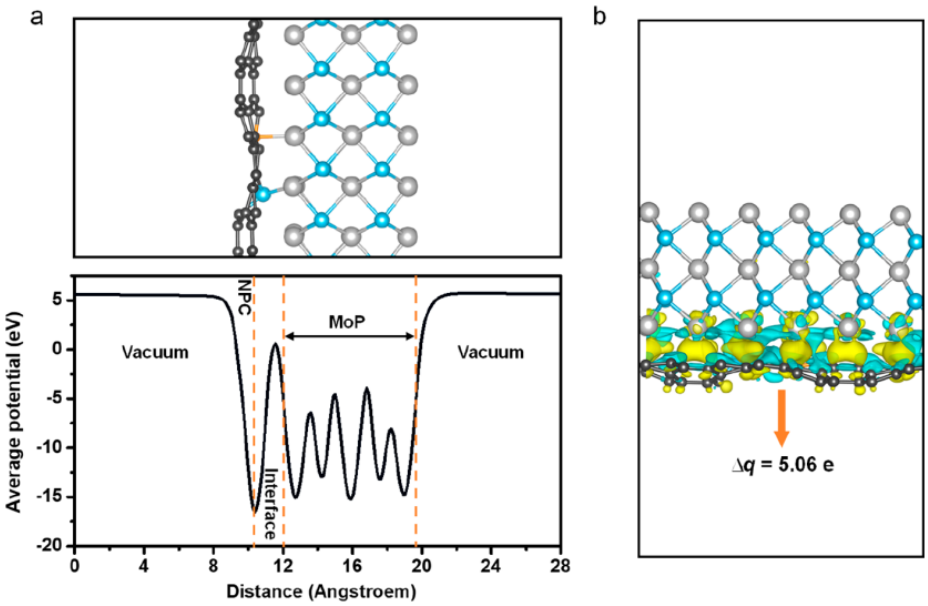


图 3 (a) MoP@NPC 结构及平均静电位；(b) MoP@NPC 电荷密度图

3.2.2 MoP@NPC 氧化脱硫（ODS）性能研究

作者进一步通过理论计算研究 MoP@NPC 氧化脱硫性能。计算结果表明，MoP(001)对 H_2O_2 分子具有较强的吸附能（-6.93 eV），且它们之间有大量的电子转移，因此具有丰富活性位点（Mo^{3+} → Mo^{6+}）的 MoP 理论上很有前景的生成自由基的催化剂。然而，MoP 对含氧基团吸附性极强，可能会严重抑制活性物种（* OH 自由基）与噻吩之间的相互作用，从而导致内在催化活性降低。因此，MoP@NPC 中独特的强 EPSI 可能激发 MoP 内在催化活性，从而提供 ODS 反应中的催化性能。

以* OH 为主导的 ODS 反应有两种活化机制：O-H 或 O-O 键活化机制。作者进一步进行 DFT 计算，以推断 H_2O_2 活化机制。MoP@NPC 上 H_2O_2 吸附构型有两种：Mo 原子与 O 原子（Type I）或 H 原子（Type II）的配位（图 4）。Type I 中 H_2O_2 中 O-O 键被打断，从而在 Mo 位点表面形成了 OH 基团的吸附状态，这对* OH 形成极为有利；Type II 构型中 H_2O_2 的 O-H 键和 O-O 键被拉断，直接生成 H_2O。以上计算表明 H_2O_2 更有可能以 Type I 构型吸附在 MoP 表面。活性中间产物的解离是 ODS 反应过程中决定速率的一步。计算纯 MoP 和 NoP@NPC 上反应中间体* OH 解离能，结果表明，* OH 在 MoP@NPC 上解离能（3.94 eV）比 MoP 上解离能（5.20 eV）低。

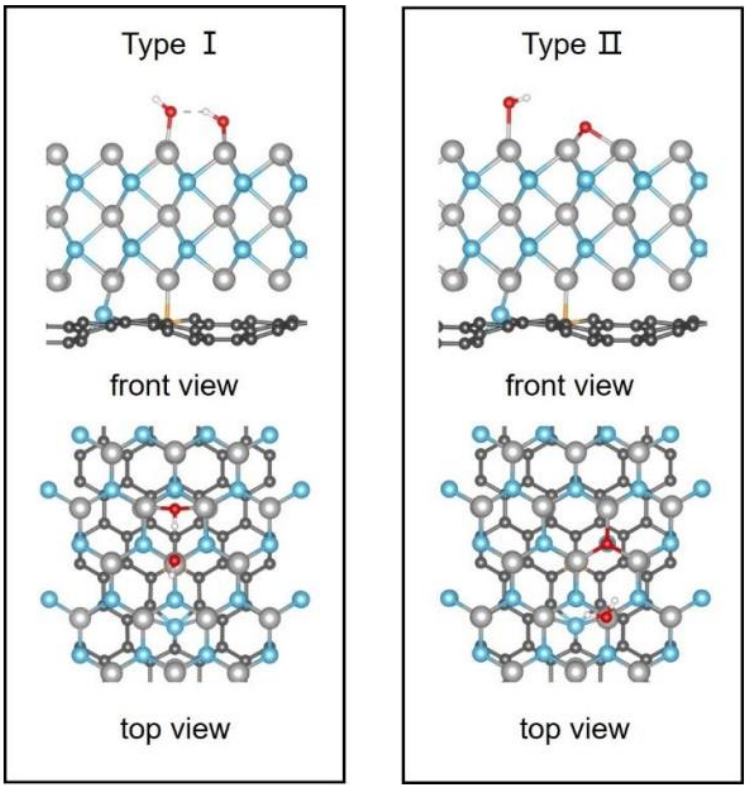


图 4 MoP@NPC 吸附 H_2O_2 两种构型

为了深入理解请 EPSI 对 MoP@NPC 催化性能潜在影响。作者计算了参与 ODS 反应的表面 Mo 原子态密度（DOS），见图 5。MoP@NPC 中 Mo 的 d 带中心（-0.65 eV）比 MoP 的 d 带中心（-0.86 eV）更接近费米能级，表明 NPC 上 MoP 具有更高的内在活性。反应中间体* OH 解离后，MoP 的 d 带中心从 -1.42 eV 上升到 -0.86 eV，而 MoP@NPC 上仅观察到轻

微移动（-0.86 到-0.65 eV）。Mo 的 d 带中心上移表明，Mo 在解离过程中俘获了* OH 的电子。通过比较发现 MoP@NPC 上* OH 解离所需电子少，更有利于* OH 解离和后续氧化。综上所述，强 EPSI 改变了 MoP 表面 Mo 原子电子结构，从而优化了反应中间产物* OH 解吸行为，进一步激发了 MoP@NPC 在氧化噻吩方面的优异催化性能。

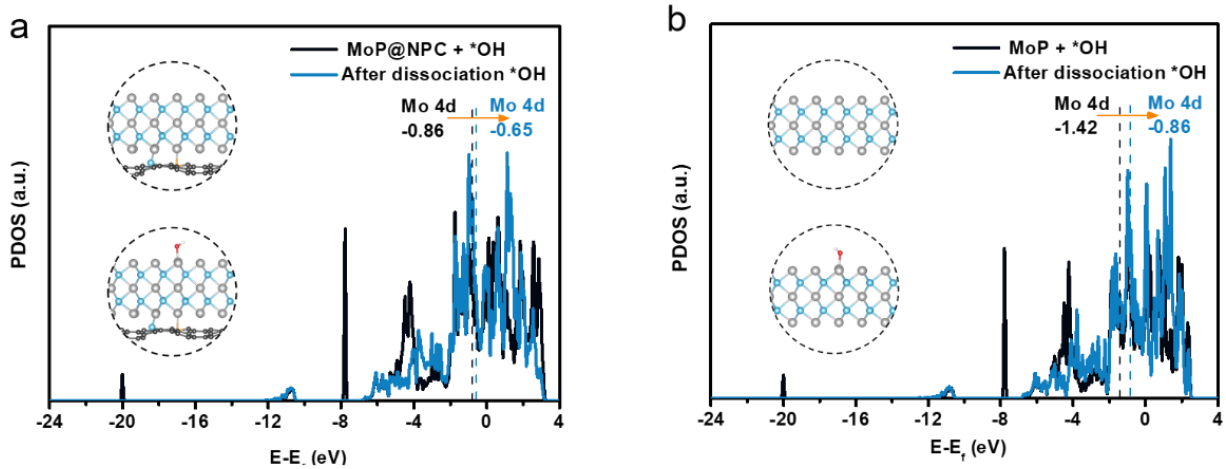


图 5 MoP@NPC 及 MoP 吸附*OH 的 DOS

4. 总结与展望

本案例中，作者在 MoP@NPC 催化剂中发现了一种新型强 EPSI，它与强 EMSI 和 EOSI 的概念类似，强 EPSI 不仅使 MoP 稳定在低氧化态，还能调节其电子结构，从而降低含氧中间产物的解离能，提高氧化脱硫催化活性。MoP@NPC 对二苯并噻吩的脱除率高达 100%，翻转频率（TOF）值为 0.0027 s^{-1}，是不含 EPSI 的 MoP 的 33 倍。这项工作为理解支撑催化剂中的界面相互作用提供一个新的思路，为开发高性能支撑磷化物催化剂开辟新的途径。

参考文献：（对应标准案例-151）

Juncong Zou, Shaohua wu, Yan Lin et al. Electronic Phosphide-Support Interactions in Carbon-Supported Molybdenum Phosphide Catalysts Derived form Metal-Organic Frameworks. Namo Lett. 2023, 23, 10955-10963

使用MedeA模块：

- **MedeA Environment**
- **MedeA VASP**

MedeA 在催化领域之碳一化学研究中的应用

CO 在 CeO_2/Co_3O_4 催化剂上氧化研究

关键词：CO 氧化、CeO_2/Co_3O_4(110)、界面、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

CO 催化氧化的催化剂在烯烃原料净化、气体传感器、燃料电池等方面具有重要应用价值。Co_3O_4 因其具有优良的低温催化氧化 CO 活性而受广泛关注。与单组分结构相比，多组分结构具有协同效应和界面效应，表现出更强的催化性能。Co_3O_4 和 CeO_2 结合形成的复合氧化物具有较高的 CO 催化活性。本案例中，作者采用第一性原理结合原位漫反射红外傅里叶转换光谱（in situ DRIFTS）方法研究 CeO_2/Co_3O_4 表面结构性质及其催化氧化 CO 反应机理。研究发现，CO 在 CeO_2/Co_3O_4(110)界面及阶梯 Co 位点上发生化学吸附。界面处晶格氧更易于气相 CO 反应生成 CO_2，而 CO_2 解离能垒较高。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **InfoMaticA** 搜索了 Co_3O_4 及 CeO_2 结构，随后用 **Builders Surface** 创建 Co_3O_4(110)表面，采用 **Builders Supercell** 创建 2x2 超胞。随后作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 DFT+U 方法对结构进行优化，Ce 4f 及 Co 3d 分别加 U=4.5 eV、3eV；截断能选取 450 eV，K 点选取 1x1x1；优化过程中固定底层原子。接着，作者采用 **MedeA-TSS** 模块中 CI-NEB 方法分析 CO 在 CeO_2/Co_3O_4(110)表面上反应路径。

3. 结果与讨论

3.1 结构及电子性质

作者采用 **MedeA-VASP** 模块对 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$结构进行优化，并分析其电荷分布，见图 1。从图 1(a)中可知，$Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$表面阶梯处有 2 种类型的 Co(Co_{3c}和 Co_{4c})、1 种类型 O(O_{3c})；而在 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$界面处有 2 种类型的 Co(Co_{3c}'和 Co_{4c}')和 2 种类型 O(O_{3c}'和 O_{2c})。图 1(b)可看到 Ce_3O_6 团簇与 $Co_3O_4(110)$衬底之间有明显的电荷转移，界面处有强电子耦合效应。

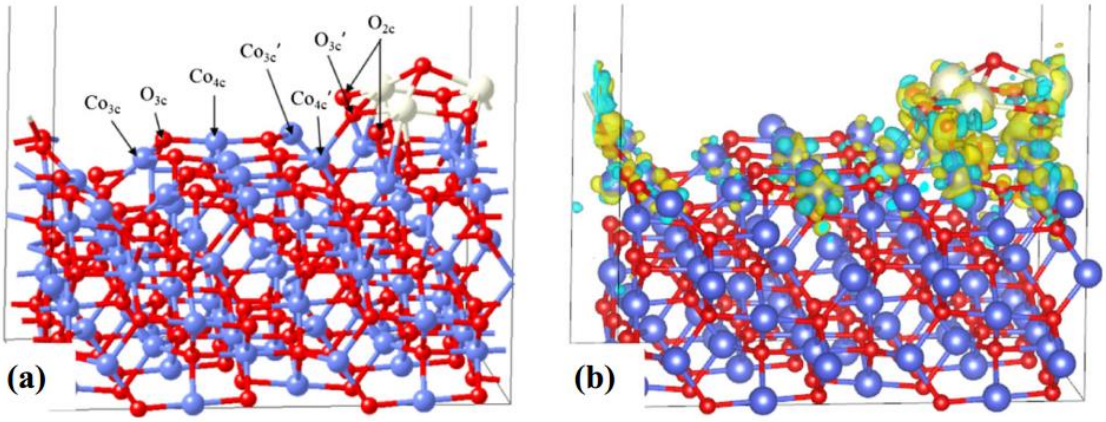


图 1 (a) $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$结构 (b) $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$电荷分布

$Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$结构上有 4 种不同类型 Co 原子（Co_{3c}、Co_{4c}、Co_{3c}'和 Co_{4c}'），随后作者采用 **MedeA-VASP** 模块分析 CO 在 Co 原子上的吸附结构（见图 2），并计算 CO 吸附能、结合能（见表 1），计算公式如下：

吸附能：$E_a = -\ (E_{CeO2/Co3O4+mol} - E_{mol} - E_{CeO2/Co3O4})$

结合能：$E_{bind} = -\ (E_{CeO2/Co3O4+CO} - E_{CO}^{fix} - E_{CeO3/Co3O4}^{fix})$

通过计算可知，Co_{3c}、Co_{4c}'、Co_{3c}'和吸附位点处结构有明显的驰豫，而 Co_{4c} 上驰豫较小。从表 1 中可知，Co_{4c}'位点处 CO 结合能为 3.11 eV，高于吸附能。Co 位结合能顺序是 Co_{4c}> Co_{3c}> Co_{4c}'> Co_{3c}'，与键长负相关。这表明，CO 能化学吸附在不同 Co 位点上，从而导致 CO 分子及 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$表面活化。

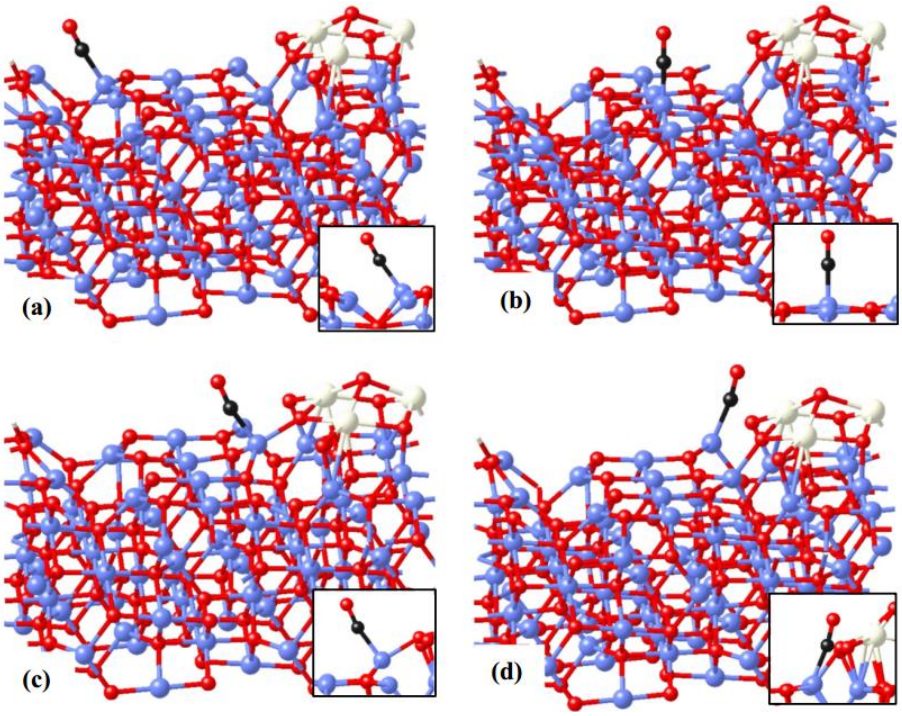


图 2 CO 在 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$上吸附，a Co_{3c}; b Co_{4c}; c Co_{4c}'; d Co_{3c}'

表 1　CO 吸附能、结合能及 C-Co 距离

Sites	E_a	C-Co distance	E_{bind}
Co_{4c}	1.68	1.74	3.4
Co_{3c}	1.26	1.81	3.16
Co_{4c}'	0.25	1.83	3.11
Co_{3c}'	0.71	1.86	2.77

3.2 CO 在 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$上氧化机理研究

接着作者采用 MedeA-TSS 模块 CO 在 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$上氧化机理研究。作者研究了两种不同反应机理：（1）吸附的 CO 与晶格氧反应；（2）气相 CO 与晶格氧直接反应。CO 在 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$上吸附位点 O_{2c} 和 O_{3c}'位置，见图 3。当 CO 分子接近 O_{2c} 和 O_{3c}'时，被吸附的 CO 会自发形成弯曲的 CO_2。从反应机理图中可知，吸附的 CO 首先与 O_{2c} 和 O_{3c}'反应，形成过渡态（TS）结构（TS1），见图 4 a、b，能垒分别为 0.47 eV、0.63eV。TS 之后，形成弯曲的

CO_2（IMS）吸附在界面上。吸附的 CO2 分别克服 1.73 eV、2.04 eV 能垒，解吸形成线性 OCO_{2c} 和 OCO_{3c}'分子。这表明，CO2 解离需要更多能量。

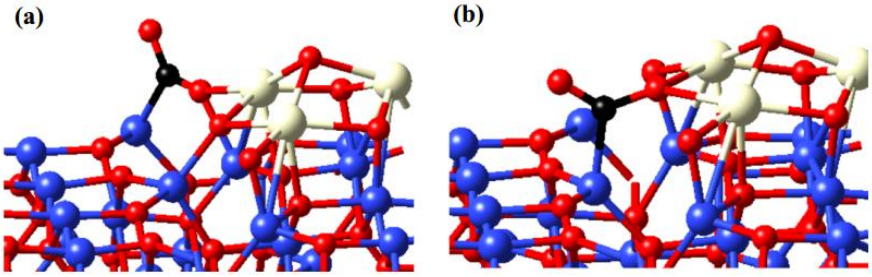


图 3 CO 在 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$上吸附，a O_{2c}; b O_{3c}'

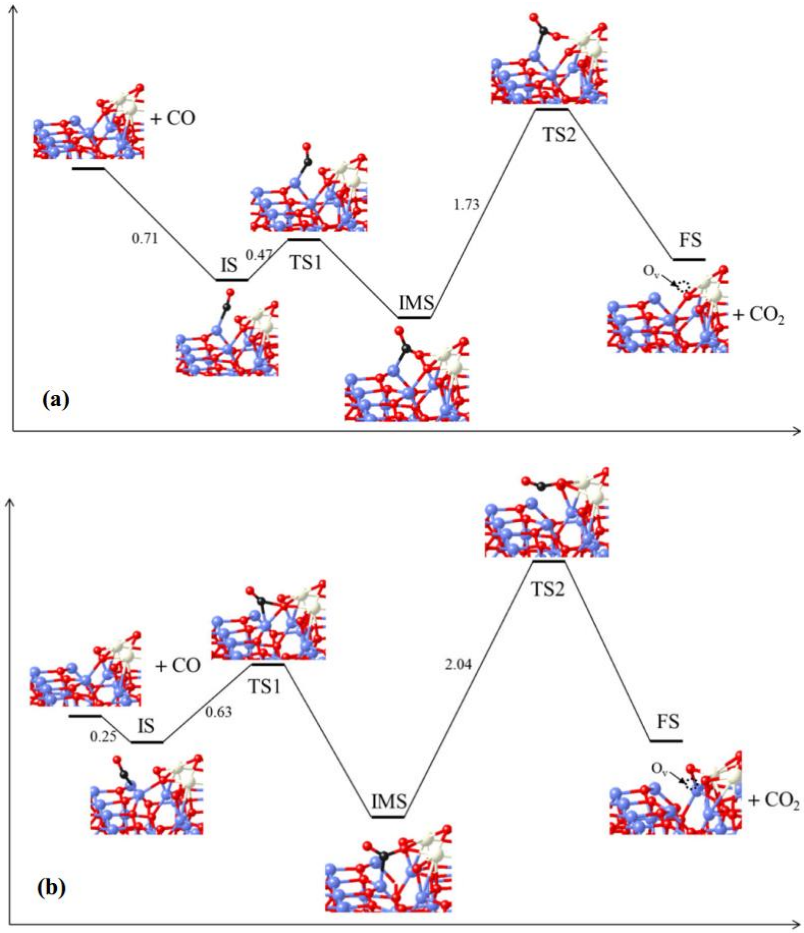


图 4 CO 与晶格氧反应路径

4. 总结与展望

本案例中，作者通过 DFT+U 计算和 in situ DRIFTS 方法系统研究了 Ce_3O_6/Co_3O_4 催化剂性能。通过计算分析可知 CeO2 在 $Co_3O_4(110)$表面形成纳米团簇，在 $Ce_3O_6/Co_3O_4(110)$上，CO 可被晶格氧自发氧化，解离 CO2 则需较高

能量，与 in situ DRIFTS 实验分析一性。本案例的研究具有非常重要的科学意义，为日后进一步研究多组分催化材料打下了坚实的基础。

参考文献：（对应标准案例-70）

Liping Ye. et. al. DFT calculations and in situ DRIFTS study of CO oxidation on CeO2/Co3O4 catalyst. Structural Chemistry. 32, 799-804(2021)

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP
- MedeA-TSS

MedeA 在催化领域之碳一化学研究中的应用

CO_2 在铁改性二硫化钼催化剂上的吸附和解离：DFT 研究

关键词：CO_2 还原，密度泛函，吸附，直接解离，MoS_2，铁

1.案例背景

大气中温室气体（CHA）浓度的升高导致全球变暖，气候变暖、降雨量增加、海平面上升、臭氧层破坏和海洋酸化。二氧化碳（CO_2）则是最重要的温室气体，占总排放量的 77%以上，但同时 CO_2 又是一种有价值的化学原料。将 CO_2 转化为有价值的碳产品被认为是，解决这些环境问题的有发展的战略。其中 CO_2 直接解离成为 CO，是 CO_2 还原的关键步骤。CO 不仅是有价值的化学品，CO_2 能够通过生成 CO 中间体进而还原成甲醇（CH_3OH）,甲烷（CH_4）等。MoS_2 是一种结构类似于石墨烯的非贵金属基二维材料催化剂。因 MoS_2 特殊的电子特性、可调特性、高的表面体积比和优异的热稳定性，成为了 CO_2 和其它 CHA 非极性气体的高效吸附剂，并有望成为 CO_2 还原催化剂。但是由于 MoS_2 的活性位点密度低，电子输运效率低，以及导带不够负等问题，限制了 MoS_2 的催化活性。因此本案例通过 Fe 负载和掺杂改性 MoS_2，通过 DFT 计算，比较了单个 Fe 和两个 Fe 改性的 MoS_2 的 CO_2 吸附能力和结构电子性质，发现带有硫（S）空位的双 Fe 原子掺杂的 MoS_2 催化还原 CO_2 能力最强。

2.建模与计算方法

作者通过 **MedeA InfoMaticA** 搜索了 MoS_2 晶胞。使用 **Supercell Builder** 将 MoS_2 扩展成 4×4×1 的超晶胞；使用 **Surface Builder** 切面得到 MoS_2（001）超胞表面；随后在 **MedeA Environment** 中通过取代掺杂，构造了单 S 空位 MoS_2

（S1V-MoS_2）、单 Fe 原子负载的 MoS_2(Fe1Dep-MoS_2)、单 Fe 原子掺杂的 MoS_2 (Fe1Dop-MoS_2）、双 Fe 掺杂的 MoS_2（Fe2DopS-MoS_2 和 Fe2DopD-MoS_2）；随后采用 **MedeA-VASP** 模块中的 DFT 方法对各结构进行优化，同时计算各结构上 CO_2 的吸附及活化，同时计算并分析了 Bader、态密度、差分电荷密度等。截断能选取 500 eV，K 点基矢选取 3×3×1，计算过程考虑范德华作用力，采用 DFT-D3 计算。通过 DFT 计算得到了 Fe 改性 MoS_2 的方法，最后通过 **MedeA-TSS** 模块研究了 CO_2 在不同方法 Fe 改性的 MoS_2 上直接裂解的反应能垒，为后续 MoS_2 基催化剂研究打好了基础。

3.结果与讨论

3.1 催化剂结构和 CO_2 的吸附：

表 1 结合能（Eb，eV），磁矩（(M, μB），Fe 原子上的电荷(Q, e)，单和双 Fe 原子 MoS_2 的电荷转移（Δq）

Properties	Fe1Dep-MoS_2	Fe1Dop-MoS_2	Fe2DopS-MoS_2	Fe2DopD-MoS_2
E_b (eV)	−2.80	−4.38	−4.67	−4.38
M (μB)	−2.04	−2.52	−2.61(2.61)	−2.76(-2.85)
Q (e)	7.36	7.65	7.69(7.69)	7.64(7.60)
Δq	0.64	0.35	0.31(0.31)	0.36(0.40)

本案例中，在优化好各结构后，作者首先计算了各结构的结合能，判断了改性后的结构稳定性，如表 1 所示，结合能越大代表结构越稳定。其结合能排序为 Fe2DopS-MoS_2 > Fe2DopD-MoS_2 ≈ Fe1Dop-MoS_2 > Fe1Dep-MoS_2。结果表明两 Fe 原子掺杂在相同 Mo 原子上的 MoS_2 结构更稳定。随后通过第一性原理分子动力学（AIMD）计算，发现 Fe 改性催化剂的键只在小范围振荡，验证了 Fe 掺杂结构稳定性的特点。另外，研究表 1 可以发现，Fe 改性 MoS_2 后，Fe 上富正电荷，也就是说 Fe 原子为电子给体，可作为 CO_2 吸附活性位点。

CO_2直接解离的第一步是在催化剂表面吸附 CO_2。为了在催化剂表面获得最稳定的 CO_2吸附结构，考虑了六种 MoS_2催化剂上 CO_2吸附的不同结构，经结构优化后得到了能量最低吸附络合物，如图 1 所示，计算了各催化剂的吸附能（如图 2）。吸附能越负代表 CO_2吸附性越强，其吸附能力强弱遵循：Fe2DopS-MoS_2 > Fe2DopD-MoS_2 > Fe1Dop-MoS_2 > Fe1Dep-MoS_2 >S1V-MoS_2 > pristine MoS_2。pristine MoS_2和 S1V-MoS_2与 CO_2的吸附为范德华力作用，属于物理吸附，故吸附能较小。MoS_2经 Fe 原子掺杂和负载之后，CO_2吸附能力明显上升，这是因为 CO_2中的 O 原子倾向与催化剂中 Fe 原子成键，为化学吸附，且吸附距离更短。其中，两个 Fe 掺杂的 Fe2DopS-MoS_2的 CO_2吸附能力最强，且吸附后直线型的 CO_2键角发生弯曲，键角从 180°变为 142.21 度，这说明 Fe2DopS-MoS_2为潜在的 CO_2吸附材料。

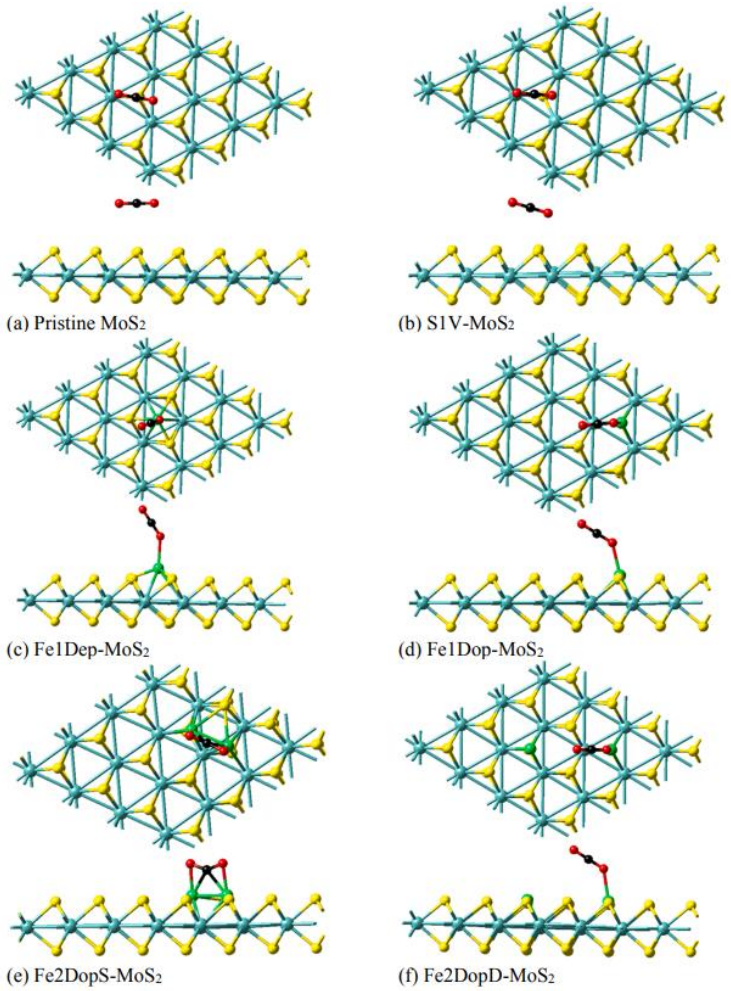


图 1 优化后的单 S 空位 MoS_2（S1V-MoS_2）、单 Fe 原子负载的 MoS_2 (Fe1Dep-MoS_2)、单 Fe 原子掺杂的 MoS_2 (Fe1Dop-MoS_2）、双 Fe 掺杂的 MoS_2（Fe2DopS-MoS_2 和 Fe2DopD-MoS_2）的俯视和侧视图。

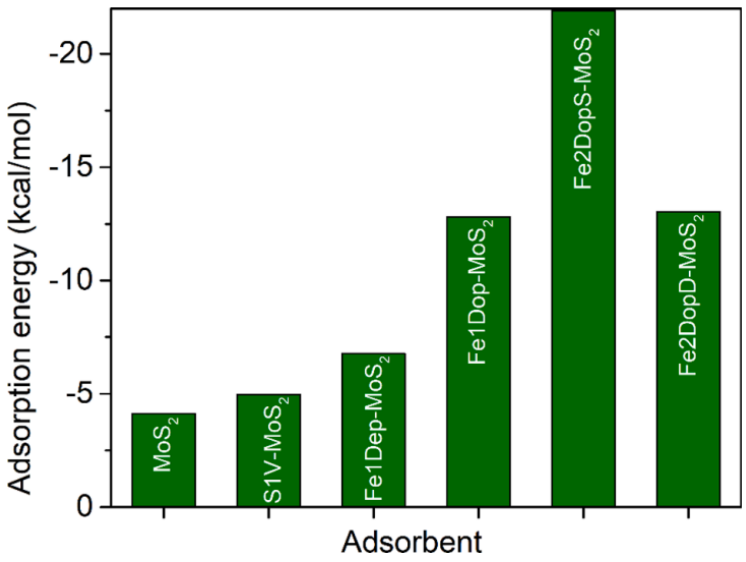


图 2 六种 MoS_2 催化剂的 CO_2 吸附能。

而后作者计算了六种催化剂吸附 CO_2 后的电子性质。图 3 比较了六种催化剂吸附 CO_2 前后的态密度（DOS）。六种催化剂在吸附 CO_2 后，只有 Fe2DopS-MoS_2 的 DOS 发生显著的偏移，并在费米能级附近产生新的峰，这个结果恰好与 Fe2DopS-MoS_2 上 CO_2 吸附能力最强的结果相对应，并且通过差分电荷密度（图 3）分析得到 Fe2DopS-MoS_2 上 CO_2 得电子量最高，与催化剂电荷交互最强。

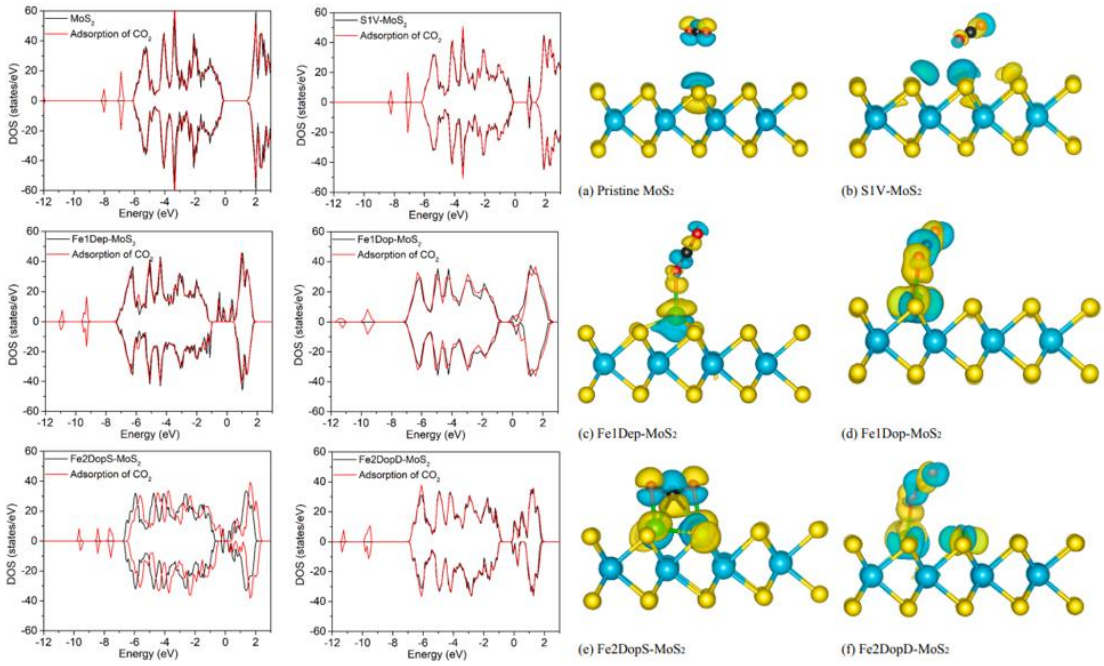


图 3 六种 MoS_2 催化剂吸附 CO_2 前后的态密度（DOS）和吸附 CO_2 的差分电荷密度

3.2 CO_2 解离过渡态：

为了深入探究 Fe 改性后 MoS_2 是否具有优异 CO_2 裂解性能，作者使用 **MedeA-TSS** 搜索了六种催化剂上 CO_2 裂解为 CO 的过渡态结构，如图 4 所示。图中所有过渡态结构中的 CO_2 的 C-O 键长都延长了，并且 O-C-O 键角都是弯曲的。pristine MoS_2 、S1V-MoS_2、Fe1Dep-MoS_2、Fe1Dop-MoS_2、Fe2DopD-MoS_2 上 CO_2 裂解的过渡态都是通过 O 原子与 Fe 原子相互作用，形成新的 Fe-O 键从而使得 C-O 键被拉长。而在 Fe2DopS-MoS_2 上，CO_2 的 C 原子和 O 原子会分别与两个 Fe 原子发生相互作用，产生 O-Fe 键和两个 C-Fe 键。随后比较了六种催

化剂上 CO_2 裂解能垒(表 2)。其大小顺序为: MoS_2 > S1V-MoS_2 > Fe1Dep-MoS_2 > Fe1Dop-MoS_2 > Fe2DopD-MoS_2 > Fe2DopS-MoS_2。结果显示，改性后的 MoS_2 均在不同程度上增强了 CO_2 裂解能力，其中 Fe2DopS-MoS_2 上 CO_2 的裂解能垒最小（32.75 kcal/mol），对比于未改性的 MoS_2（87.00 kcal/mol）能垒减小了 54.25 kcal/mol。因此 Fe 原子的掺杂不仅使得 MoS_2 对 CO_2 的吸附能力增强，也改变了 MoS_2 的电子结构，使其催化裂解 CO_2 能力增强，其中两个 Fe 原子掺杂的 Fe2DopS-MoS_2 是最优异的 CO_2 裂解催化剂。

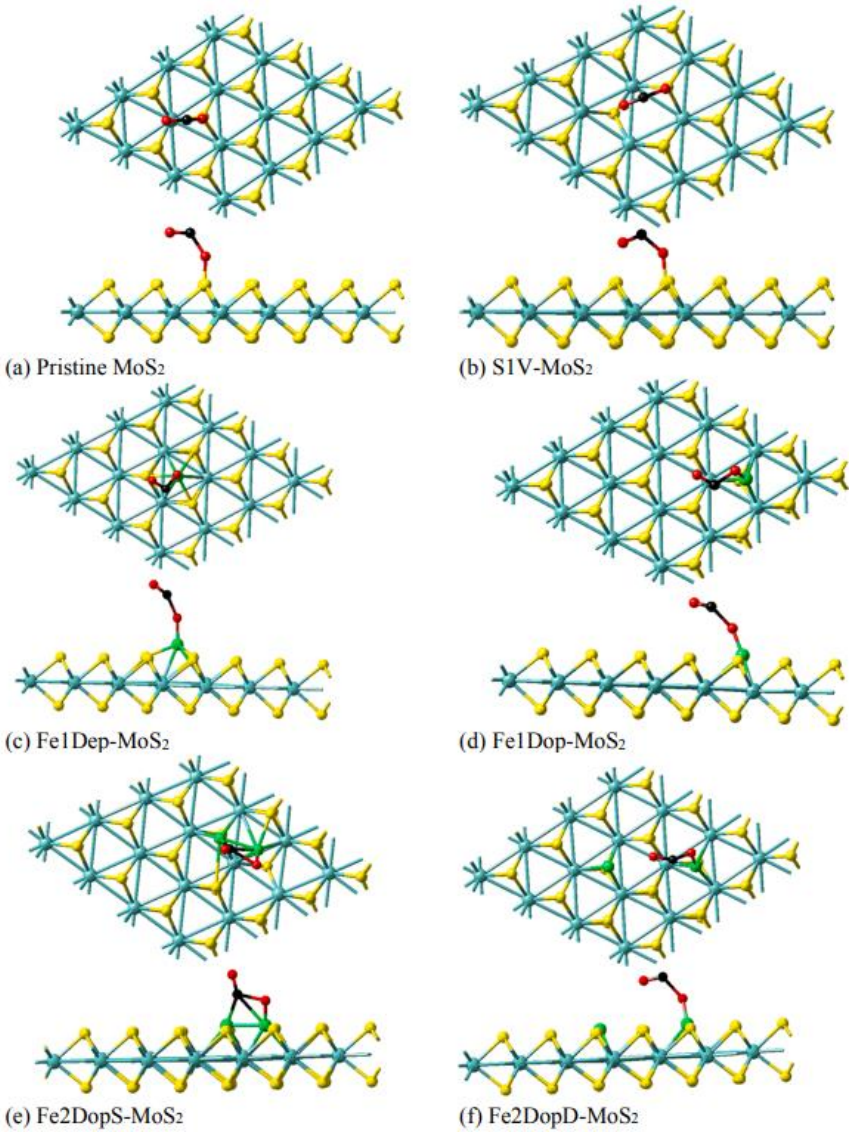


图 4 六种 MoS_2 催化剂上 CO_2 裂解为 CO 的过渡态

表 2 CO_2 在六种催化剂上的裂解能垒

Catalysts	Energy Barrier (kcal/mol)
Pristine MoS_2	87.00
S1V-MoS_2	84.18
Fe1Dep-MoS_2	56.21
Fe1Dop-MoS_2	54.70
Fe2DopS-MoS_2	32.75
Fe2DopD-MoS_2	46.67

4.总结与展望

本案例中，作者系统的研究了 CO_2 在单 S 空位 MoS_2（S1V-MoS2）、单 Fe 原子负载的 MoS_2 (Fe1Dep-MoS_2)、单 Fe 原子掺杂的 MoS_2 (Fe1Dop-MoS_2）、双 Fe 掺杂的 MoS_2（Fe2DopS-MoS_2 和 Fe2DopD-MoS_2）上的直接解离。与现有的 CO_2 还原催化剂相比，本案例中的催化剂是经济可行的、环保的。作者计算了催化剂表面的 CO_2 吸附以及 CO_2 解离为 CO 的直接活化。获得了吸附能和反应势垒，以筛选出了最优异的催化剂。此外，还分析了 Bader 电荷转移、态密度以及电荷密度差异，探索其吸附 CO_2 的电子结构。本案例为 MoS_2 基催化剂的改性设计提供了指南。

参考文献：（对应标准案例-108）

C. Wu, W . Yang, et al. CO_2 adsorption and dissociation on single and double iron atomic molybdenum disulfide catalysts: A DFT study [J], Fuel, 2021, 305: 121547.

使用 MedeA 模块：

- MedeA Environment
- MedeA-VASP
- MedeA-TSS

MedeA 在催化领域之油气勘探中的应用

次临界混合物竞争吸附的理论模型研究

1. 研究背景

吸附现象是分子筛、金属有机框架、纳米多孔材料等工业和学术领域中非常热点的话题。在大部分的实际应用中，研究人员不仅关注单相物质的吸附，更关注多相混合物的吸附。然而，混合相的吸附就会涉及到不同类型分子之间的竞争吸附与吸附平衡，更是涉及到多孔材料的设计问题。目前来说，已经有大量的工作预测了次临界流体的吸附现象，但是大部分都是在低浓度、低压强下的气体吸附。事实上，在更高的浓度和压力下，流体混合相可以凝聚成相当数量的吸附流体层，当达到毛细凝聚压时，则会表现出气/液的两相转变。在本案例中，作者通过统计力学模型，预测了次临界混合相在高浓度及高压下的吸附性质。

2. 吸附模型理论

在吸附过程中，如果是多相混合物吸附，会出现两种不同的吸附层，取决于吸附剂本身的吸附位点，如图 1 所示。图 1 模拟了平面上混合物吸附的情况。假如吸附相被分离为两种不同的吸附层类型，在与固体表面接触的第一层，会出现一层均匀、稳定的单层吸附，图 1 中的 Monolayer，每一处的吸附位点都能吸附一个流体分子。然而，当第一层的吸附层达到饱和以后，再往上的第二层吸附层就不再是均匀、稳定的单层吸附了，而将出现多层吸附现象，图 1 中的 Multilayer，这就不局限于一个吸附位点只吸附一个流体分子了。这样的吸附模型正是 Langmuir 吸附理论的拓展，或者被称作 IAST/BET 吸附模型。

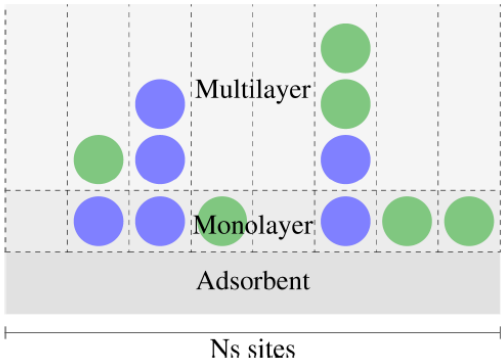


图 1 混合相在固体平面的多层吸附草图

在本案例中，作者采用 **MedeA-Gibbs** 模块研究了两相合成混合物的 Monte Carlo 吸附模型。通过 **MedeA-Gibbs** 能够模拟出单物质组分以及多物质混合物组分的相平衡状态，从而或得相关的吸附等温线或吸附等压线。本案例中，作者采用的是巨正则系综来进行 Monte Carlo 模拟，在每个单位的吸附位点上，采用了 Lennard-Jones 12-6 势来处理色散力和排斥

作用。相关的 Lennard-Jones 参数见表 1。

表 1 Monte Carlo 模拟过程中涉及到的两相多组分的 Lennard-Jones 参数

Table 1. Lennard-Jones Parameters of the Species Involved in the Simulations

species	σ (Å)	ε/k (K)
wall	3.16	91.70
1	3.73	149.92
2	4.38	166.58

固体相模拟的是一类简化的硅酸盐物质，代表了页岩中丰富的无机物组分。大部分固体都是采用巨正则系综来进行 Monte Carlo 模拟的。组分 1 的参数对应了甲烷分子，在典型的冷凝气体中，甲烷的成分通常超过 60%。流体相由两组分构成，分别对应了组分 1 和组分 2。其物性参数以及热力学条件设为 $\kappa T/\varepsilon_1 = 1$，$\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 0.9$。为了简便起见，选取的组分 2 的饱和压强大约是组分 1 饱和压强的三分之一。这也就意味着两种纯物质具有不同的毛细凝聚压力，其吸附等温线如图 2 所示。通过引入不同的吸附位点，在吸附层中，两组分的吸附物的“位阻现象”也会不同。虽然在模拟的模型中并不会特别考虑，但是“位阻现象”在实际体系中还是客观存在的。

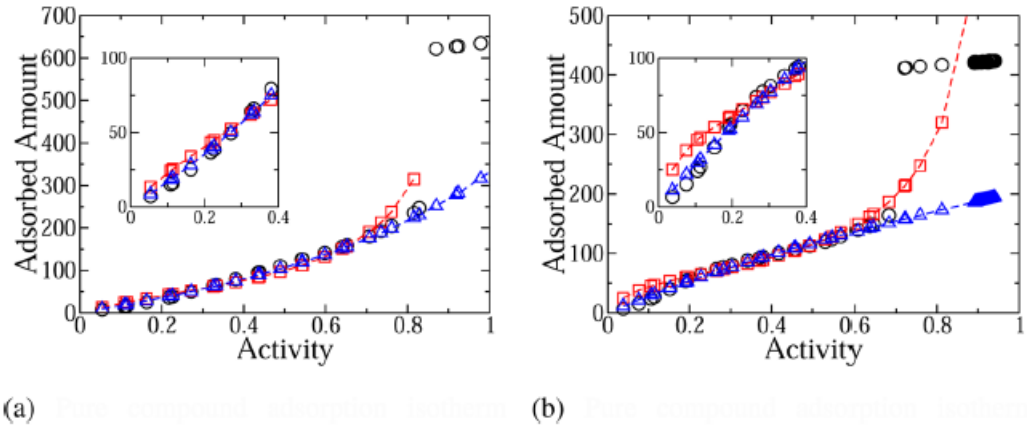


图 2 两组分的纯物质吸附等温线。（a）为组分 1 的吸附等温线。（b）为组分 2 的吸附等温线。●代表模拟计算结果。□代表与 BET 模型的拟合结果。△ 代表与 GAB 模型的拟合结果。

本案例中研究的孔结构是一类裂孔结构，这类型的孔结构能够轻松识别气体或者液体的吸附机制以及当达到毛细凝聚压力后的不同吸附机制之间的转换。图 3 表示了这类型孔结构的图解视图。固体相就是 FCC 晶格，孔径宽度 H*定为 $10\times\sigma_1$，固体相一共有 6 层单相，在长为 L_x ，宽为 L_z 的尺寸内包含了 8 个元胞。

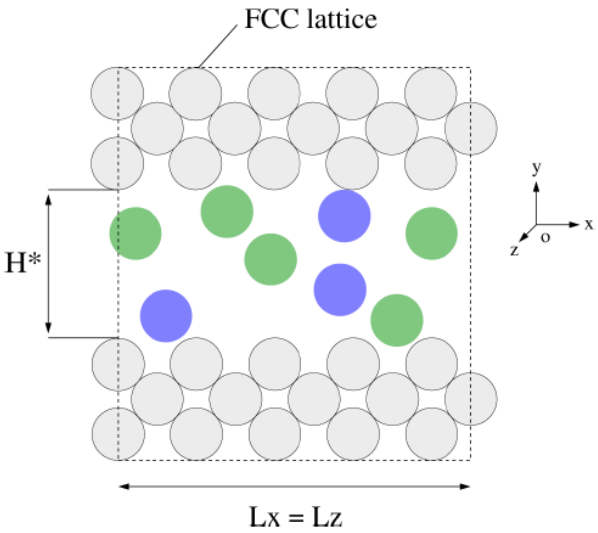


图 3 多孔结构用于计算吸附等温线的模拟盒子

3. 单物质组分吸附

从图 2 可知，在实际的吸附过程中，具有两类吸附模型，一类是 BET 吸附模型，一类是 GAB 吸附模型。BET 是最早提出的多层吸附模型，而在实际情况下，还需要研究多组分的吸附行为，进而提出了 GAB 吸附模型。表 2 中列出了混合物两组分相的吸附等温线的计算结果以及均方根偏差。

表 2 纯物质组分 BET 以及 GAB 模型的吸附等温参数

Table 2. BET and GAB Parameters Determined on Pure Compound Adsorption Isotherms[a]

model	species	N_s	$C_{i,1}$	K_i	rRMS err.
BET	1	61	4.47	1	4.05
	2	61	16.4	1	0.60
GAB	1	375	0.860	0.496	0.25
	2	375	6.22	0.125	0.40

[a]The BET model correspond to a GAB model in which $K_i = 1$.

事实上，不管是 BET 吸附模式还是 GAB 吸附模式，都无法避免每一种组分必须占据一整个吸附位点的情况，因此，Ns 所表示的组分单层吸附能力对两组分系统来说只能是一样的，这点并不能有效区分开来。因此，采用了某一组分的相关均方根偏差来区分该组分的实际吸附等温线，正如表 2 所示。

图 3 分别是两种组分的吸附等温线。由于该两组分不同的 Lennard-Jones 参数，它们表现出了不同的吸附行为。根据 IUPAC 的规定，组分 1 是典型的 V 型吸附等温模式，由于组分 1 与吸附剂的亲和作用较弱，在单独的一层吸附层中无法保证吸附物在每个吸附位点都均匀展开，因此多层吸附模式比单层吸附模式更有优势。不同的是，组分 2 则是典型的 IV

型吸附等温模式，其溶质吸附物组分与溶剂流体在吸附层表面有很强的亲和作用，因此在单层就很容易铺开，组分 2 的吸附量会更大。相比之下，V 型吸附等温行为较难复制出 BET 吸附模式，而且 V 型吸附效率会比 VI 型更低一些，这也与图 3（a）的吸附曲线是凹型的图像相吻合。

4. 多物质组分吸附

对于多物质组分吸附的研究，重点在与两方面。一方面是区分混合物多组分的成分，另一方面是预测每种吸附组分的吸附量。

4.1 吸附相组分选择性

为了准确估计吸附相的组分，则需要计算出不同组分的相关吸附选择性。在本案例中，作者研究了三种模式的流体吸附选择性，如图 4 所示。

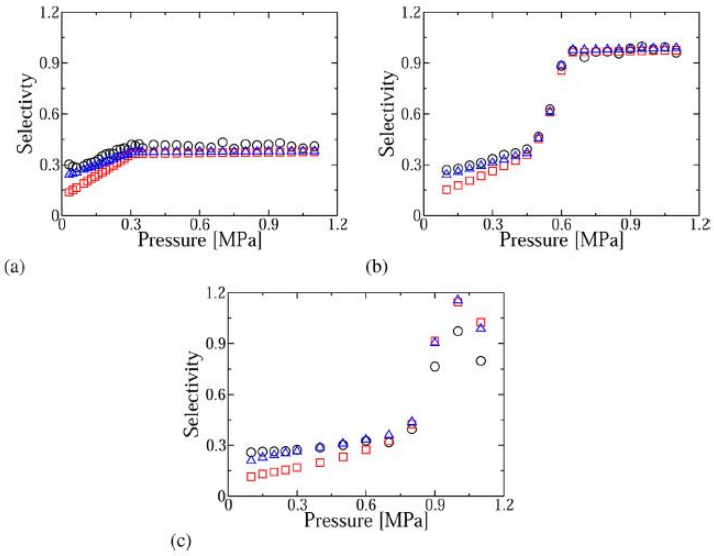


图 4 吸附选择性与压强的关系曲线。（a）10%的组分 1 与 90%的组分 2 的多物质组分系统，（b）50%的组分 1 与 50%的组分 2 的多物质组分系统，（c）90%的组分 1 与 10%的组分 2 的多物质组分系统。●代表模拟计算结果。□代表与 BET 模型的拟合结果。△代表与 GAB 模型的拟合结果。

图 4 展示了三种多物质组分系统的吸附选择性与压强的关系。压强的范围从 0.1 到 1.1 MPa，从图 4（a）可知，对于 10%的组分 1 与 90%的组分 2 组成的混合系统，选择性并不这么明显，因为对于只有 10%组分 1 的混合体系，其混合物毛细凝聚现象并不那么明显，因此将组分 1 和组分 2 进行选择性区分的效果也并不好，这与组分的成分有非常大的关系。相比之下，当两组分是以 50%的组分 1 与 50%的组分 2 构成的系统的时候，选择性曲线随着压强的变化会发生很剧烈的转变。毛细凝聚现象会迫使整个系统从气态向液态转变，如图 4（2）所示。从整个相转变的拐点来看，图 4（a）是在 0.3 MPa 压强下，图 4（b）是在 0.4MPa 压强下，图 4（c）在 0.7 MPa 压强下。尽管物质的吸附选择性与压强的关系表现出的是非单调曲线，但是 E-GAB 吸附模型依然提供了与气态或液态组分相吻合的选择性预测。

4.2 吸附相组分的吸附量测定

图 5 展示了两组分的吸附等温线。其吸附量代表了孔结构中吸附的分子数目。

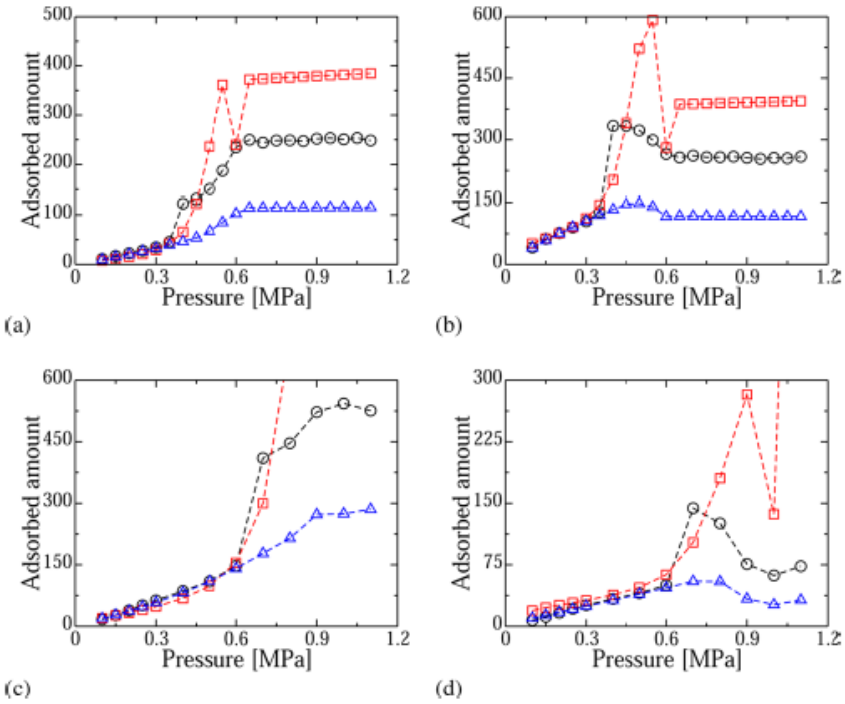


图 5 两组分相的吸附量与压强的关系。（a）10%的组分 1 与 90%的组分 2 的多物质组分系统，（b）50%的组分 1 与 50%的组分 2 的多物质组分系统，（c）90%的组分 1 与 10%的组分 2 的多物质组分系统，（d）组分 1 与含 90%的组分 2 混合后，再与 10%的组分 2 混合的混合系统。●代表模拟计算结果。□代表与 BET 模型的拟合结果。△代表与 GAB 模型的拟合结果。

对于在毛细凝聚点以上的环境下，BET 或者是 GAB 吸附模型都不能很好的预测组分的吸附量。尤其是在混合体系中存在某种组分含量比较大的情况。比如在图 5（c）（d）中，BET 模型的吸附量明显会高于实际值。然而，其选择性的预测还是十分准确的，如图 4（c）所示。虽然各个组分的毛细凝聚值不同，但是多组分毛细凝聚的交叉点并没有影响到组分间相互作用参数的变化，因此其余贡献到吸附计算中的各组分参数依然能够改进毛细凝聚点的吸附模型，并准确计算出单层吸附量 Ns 的值。

5. 总结与展望

在本案例中，作者通过 **MedeA-Gibbs** 模块预测了混合物双组份的吸附性质，通过对吸附组分的分析以及吸附量的计算，完善了从低压到高压环境下混合物双组份的吸附等温线的数据结果。**MedeA-Gibbs** 计算的结果与 Langmuir、BET、GAB 等著名的经典吸附模型也具有很好的吻合性。虽然理论模型与实际情况依然有一定的偏差，但是随着理论的发展以及数据量的不断完善，双组份甚至是多重组分的吸附性质都将获得越来越准确的结果。在实际生产、生活中，很多领域都涉及到了物质吸附性能的研究，比如食品工程、炼油分离过程、精

糖工业等等。MedeA-Gibbs 是专门用于计算物质相平衡以及吸附性质的模块，能更好的预测单相或多相的热物理学性质。

参考文献：（对应标准案例-15）

Julien Collell, Guillaume Galliero. Theoretically Based Model for Competitive Adsorption of Subcritical Mixtures. Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118, 26162-26171.

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-Gibbs**

MedeA 在催化领域之油气勘探中的应用

沥青质聚集行为（分子量及结构变化）敏感性的分子动力学研究

1. 研究背景

沥青质是重质原油中的主要成分，可溶于甲苯、烷烃溶剂及芳香烃类溶剂中。沥青质具有很大的分子量及复杂的聚合程度与结构，包含聚合芳香单体、饱和环链及烷烃支链等，主要元素有 S、N、O。因此，在炼油过程中，沥青质的结构、聚合度、流体成分、外界条件（温度、压力、溶剂、工艺条件）等因素都会对油品的质量、稳定性等产生巨大的影响。 因此，为了更好的提升炼油工艺和工业效能，作者通过分子动力学模拟对沥青质聚集行为的敏感性变化做了十分有意义的研究。

2. 建模与计算方法

作者通过 **Welcome to MedeA Bundle** 中的 **Molecular Builder** 工具分别构建了沥青质的各个单体结构，包括有支链的烷烃链、羟基官能团、醚键结构、硫桥键以及硫醇基。

分子动力学的力场使用了 **MedeA-Force Field** 中的 PCFF+力场，PCFF+是基于全原子模型的动力学力场，能够很精确地预测流体的性质（密度以及内聚能）。PCFF+力场基于 Lennard-Jones 9-6 势函数，能准确的描述分子间以及分子内的色散-排斥作用。

2.1 分子动力学计算

作者采用了 **MedeA-LAMMPS** 进行分子动力学模拟，能准确描述短程相互作用，并用 PPPM 格点方法描述长程相互作用。比较重要的一点是，所采用的 PCFF+力场是否能够准确预测烷烃和甲苯的输运性质，为此，作者在做 LAMMPS 模拟时，采用了 Green-Kubo 方法进行平衡动力学计算，时间尺度上运行 5 ns，并用 **MedeA-Viscosity** 预测沥青质聚合物的粘度。结果显示，预测的烷烃流体粘度能与碳原子数的变化关系趋势与实验值能够很好的匹配（见图 1）。类似的，在 250-400 K 的温度范围内，采用 PCFF+力场计算出的流体的剪切粘度的同温度的变化关系与实验结果也是完全一致的（见图 2）。考虑到溶剂的悬浊效应，初始优化的体系设置了较低的密度（0.08 – 0.15 g/ml）以避免分子之间的相互作用。

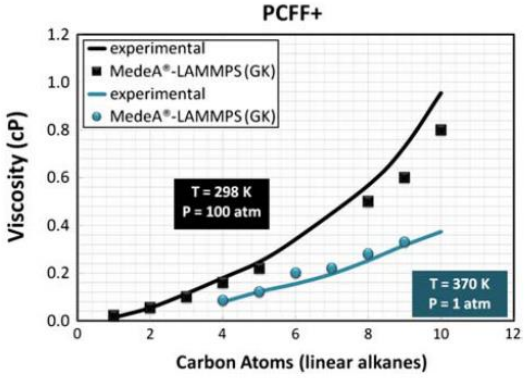


图 1 采用 PCFF+力场的烷烃剪切粘度随 C 原子个数的变化关系

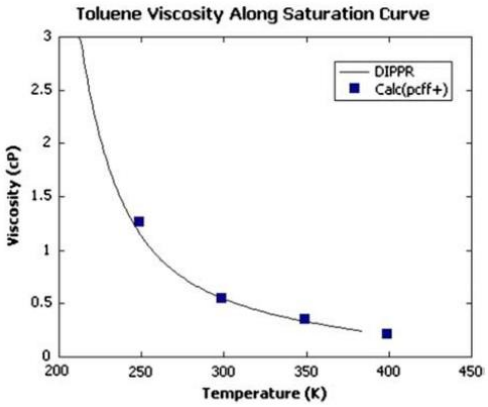


图 2 采用 PCFF+力场以及平衡动力学 Green Kubo 计算得到的甲苯的剪切粘度随温度的变化关系。

每一步的分子动力学计算流程如下：

在常数体系下进行能量最小化；

设置外界温度为 350 K，并根据温度调节选择初始速率，在这个计算过程中，无初始速率；

在每一个动力学模拟运算阶段设置 NPT 系综，压力的变化从 200 bar 下降到 1 bar，运动时间为 100 ps，并采用 Nose Hoover 恒温模型调温，初始采用 200 bar 的外压是为了加速在模拟适当密度情况下的收敛；

最后 MD 的计算结果由 **MedeA-Environment** 来可视化。

图 3 （a）展示了沥青质分子的聚合物结构。图 3（b）展示了纳米聚合物沥青质层最小间距的不同尺寸分布。 事实上，堆叠层的芳香烃单元结构对于沥青质的聚集有很大的影响。其中，最小的堆叠层间距仅有 0.4 nm，略大于石墨烯层的间距，因为在沥青质中，含有 S、O、N 等元素以及饱和的碳环，会有较强的相互作用。

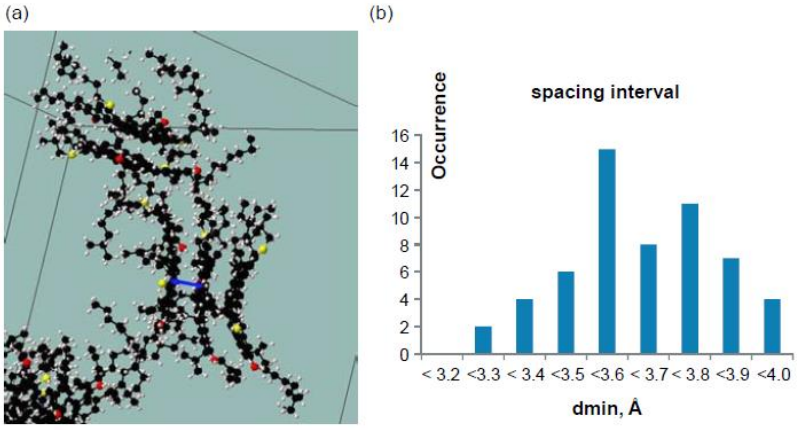


图 3　（a）3 个沥青质分子聚集的溶剂模拟结构，每片薄层结构两者间由 C 原子连接呈现堆砌结构。（b）每层沥青质层的最小间距的分布比例

2.2 分子模型

沥青质是重质原油的主要成分，其中，各类元素的比例为 H/C=1.2, S/C= 0.02, O/C= 0.02, N/C= 0.01。表 1 和图 4 展示了沥青质不同结构的分子量和结构模型。

表 1 沥青质不同结构模型的分子量和元素比例

Model	Atomic ratios				Molecular weight (g/mol)
	H/C	O/C	S/C	N/C	
Continental	1.19	0.021	0.021	0	1350
Archipelago	1.25	0.022	0.022	0	1330
Island	1.25	0	0	0.019	770

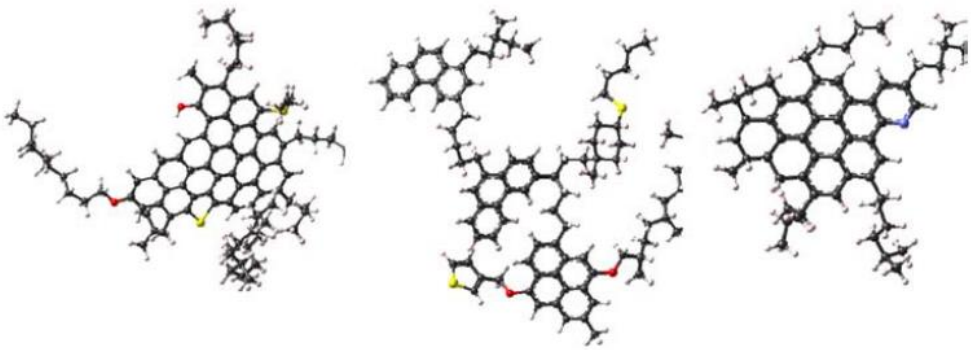


图 4　沥青质分子结构模型：（左边）continental modl 大陆式模型（一部分平面，一部分堆砌）；（中间）archipelago model 分散模型（比较平缓、分散）；（右边）island model 小岛模型。图中：黑色-C；黄色-S；红色-O；紫色-N。

总体看来，沥青质分子包含了稠环芳烃的骨架以及烷烃链结构。较大尺寸的模型意味着烷烃链中的 C 原子个数较多（包括支链）。当不同的分子构型自聚集或者共混聚合的时候，会表现出不同的理化性质。

2.3 模拟条件以及初始化结构

本案例中，主要涉及了两种溶剂： 甲苯和正庚烷。温度条件为 350 K，压力为 1 bar。模型结构为 600 个分子（甲苯和正庚烷）作为溶剂与 9 个沥青质分子共混。整个 slab 的大小为 10 nm ×10 nm ×10 nm。 在 NPT 模拟时，密度增加，slab 的体积变为 5 nm ×5 nm ×5 nm。同时，考虑到初始构型的影响，9 个沥青质分子（大陆式模型）的构型为处于平行于 Z 轴方向的一列结构，厚度为 13 nm，周围由 648 个甲苯分子包围，组成 13 nm ×13 nm ×13 nm 的盒子大小。这样就避免了聚合物聚集带来的影响。

3 计算结果与讨论

在每一种溶质沥青质分子与溶剂的系统中，其内能与密度在模拟了> 10 ps 后都能到达一个稳态。随后在一定的幅度内波动。再之后的 1 ns 时间内，便不会出现很大的密度变化了。经 MD 模拟的结果可知，甲苯溶剂体系的平均密度（0.82 -0.84 g/ml）要明显高于正庚烷溶剂体系的平均密度（0.66 -0.69 g/ml）。这或许是由不同的溶剂分子的极性所影响的。

图 5 和图 6 分别显示了沥青质分子在正庚烷溶剂和甲烷溶剂中经过动力学模拟后各个构型的模型图。在分散模型中，局域的芳香烃分子团簇是由不同的分子单元构成的。

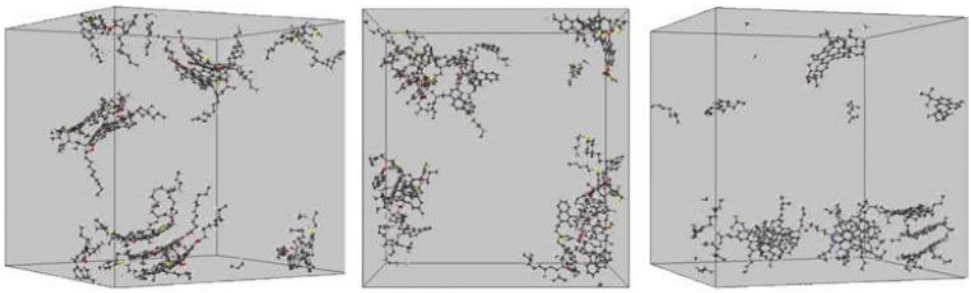


图 5　9 个沥青质溶质分子于 600 个正庚烷溶剂中在 350 K，1bar， NPT 模拟 15 ns 后的结构模型。（溶剂正庚烷分子未显示）。左图：大陆式模型，显示了 4 个、3 个、2 个分子堆积的沥青质模型；中图：分散模型，显示出了若干小原子簇堆积模型；右图：小岛模型，有 2 至 3 个沥青分子堆叠成团簇。

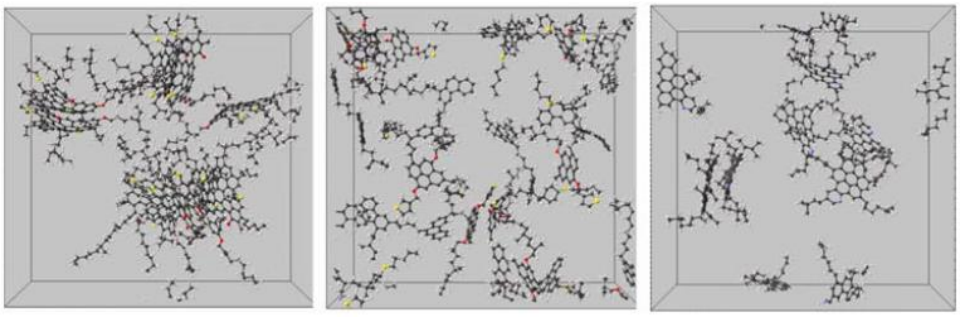


图 6　9 个沥青质溶质分子于 648 个甲苯溶剂中在 350 K，1bar， NPT 模拟 15 ns 后的结构模型。（溶剂甲苯分子未显示）。左图：大陆式模型；中图：分散模型；右图：小岛模型

同时，作者又增加对构型初始化，在做动力学模拟的测试。初始的分子队列构型会在逐渐模拟的过程中渐渐消失（见图 7），说明模型是否初始化对整个动力学过程的影响非常小。

因此，该模拟过程说明了包含了 4 个分子以上的纳米聚集并不是十分稳定的，从另一个角度讲，各个分子簇的聚集会受到一个能垒的阻碍。

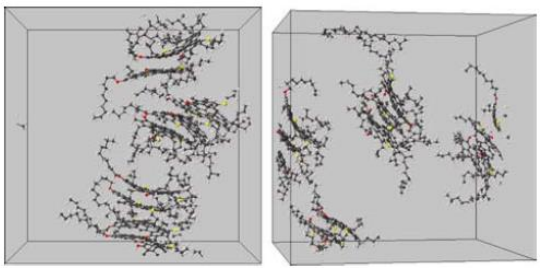


图 7　9 个沥青质溶质分子的初始化构型影响（大陆式模型）。溶剂为 648 个甲苯分子，350 K，　1 bar。（溶剂分子甲苯未显示）左图：100 ps 动力学模拟后的沥青质分子堆积情况；右图：动力学模拟了 1 ns 后的构型，显示了 3 个完全不同的团簇。

不考虑溶剂的因素，作者又考察了溶质分子团簇的粒径同动力学模拟时长的关系（见图 8）。图 8 说明了沥青质溶质分子和溶剂分子相互聚集而产生的不同特性。大陆式结构模型的分子团簇粒径会随着模拟时间的增加而持续增大。在正庚烷溶剂中，最后的跳跃点来自于两个堆积团簇在运动了 14 ns 至 15 ns 以后聚集成了四堆积的团簇。然而，这仅仅是单个分子团簇的观测到的情况，同样的高聚集现象并没有在沥青质分散型结构和小岛型结构中出现。

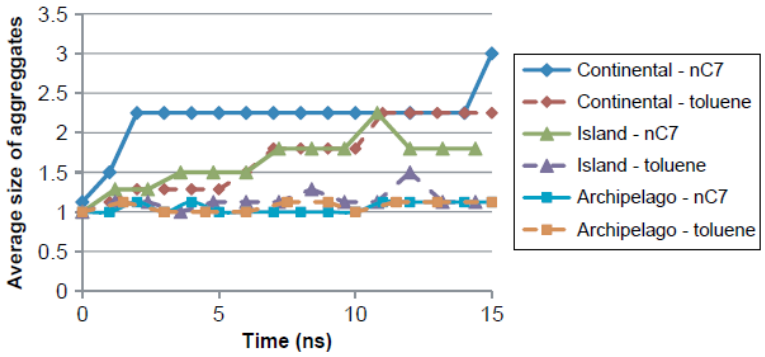


图 8 三种沥青质分子聚集的的平均团簇尺寸随着模拟时间的变化关系。体系为：9 个沥青质分子在 600 个溶剂分子里，模拟条件为 350 K，1 bar

另外，作者发现，小岛模型结构在正庚烷溶剂中的聚集作用是非常微弱的而在甲苯溶剂中的聚集效果却很强（见图 9）。

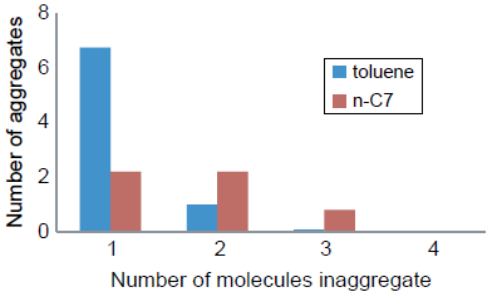


图 9 小岛式模型沥青质分子分别在甲苯和正庚烷溶剂中的粒径聚集尺寸分布

沥青质分子在各类溶剂中的扩散性质也是非常重要的，因此作者又通过 **MedeA-Diffusion** 模块计算了沥青质分子在正庚烷中的扩散系数（见图 10）。从图中可知 MSD 与模

拟时间有很好的线性关系，意味着沥青质遵循了沿着各个方向的各向异性的 Fickian 扩散规律。根据 Einstein 方程计算得到扩散系数为 4.32×10^{-5} cm^2/s。

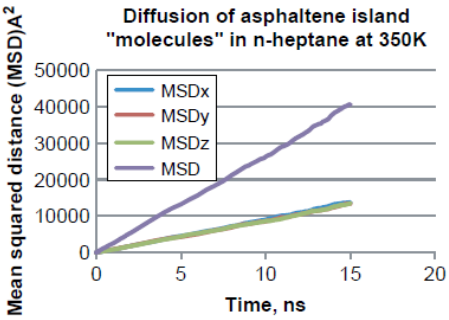


图 10 芳香烃单体中 C 原子的均方根位移（MSD）随着时间的变化关系（溶剂为正庚烷）

4. 总结与展望

本案例中，作者重点研究了重质原油主要成分沥青质分子的聚集方式和结构行为。不同的分子构型会产生不同的聚集表现行为，从聚集粒径分布，粘度性质和扩散性质等各方面来看，小岛模型的沥青质分子在正庚烷溶剂中的聚集效果是最理想的。通过对沥青质分子的聚集方式的研究，能更好的有助于对石油化工中炼油工艺的改进。

参考文献：（对应标准案例-17）

Philippe Ungerer, David Rigby, Benoit Leblanc, Marianna Yiannourakou. Sensitivity of the aggregation behaviour of asphaltenes to molecular weight and structure using molecular dynamics. Molecular Simulation. 2014, 40(1-3), 115-122.

使用 MedeA 模块:

- **Welcome to MedeA Bundle**
- **MedeA-Amorphous Builder**
- **MedeA-LAMMPS**
- **MedeA-Forcefield**
- **MedeA-Viscosity**
- **MedeA-Diffusion**

MedeA 在催化领域之油气勘探中的应用

页岩有机物中多组分烃输运的分子模拟研究

关键词：微孔碳、页岩、干酪根、扩散系数、分子动力学、LAMMPS、MedeA

1. 研究背景

无序微孔碳中流体的运移在气体分离、能量储存、油气生产等应用场合发挥重要作用。该过程中涉及到各种碳基材料，从合成微孔碳到天然材料。如煤或有机质页岩中所含的干酪根。由于流体种类的多样性以及多孔材料结构的复杂性，流体混合物在非晶态纳米多孔碳中的输运性质的研究仍然具有挑战性。本文通过分子动力学模拟研究了页岩中多组分混合物在干酪根中的输运过程，页岩有机质传质的扩散性质得到了明确的识别。基于模拟结果，作者提出了简单的标度定律来解释正构烷烃链长和流体载荷对物种比扩散系数的影响。

2. 建模与计算方法

作者首先用 MedeA 中的 Amorphous Materials Builder 创建了多组分烃混合物的无定形模型，随后在 MedeA LAMMPS 中对体系进行 NVT 分子动力学模拟，并计算了 C-C 原子的对共轭关联函数，得到结构中碳原子的径向分布。最后利用 MedeA Diffusion 计算了碳原子的自扩散系数。

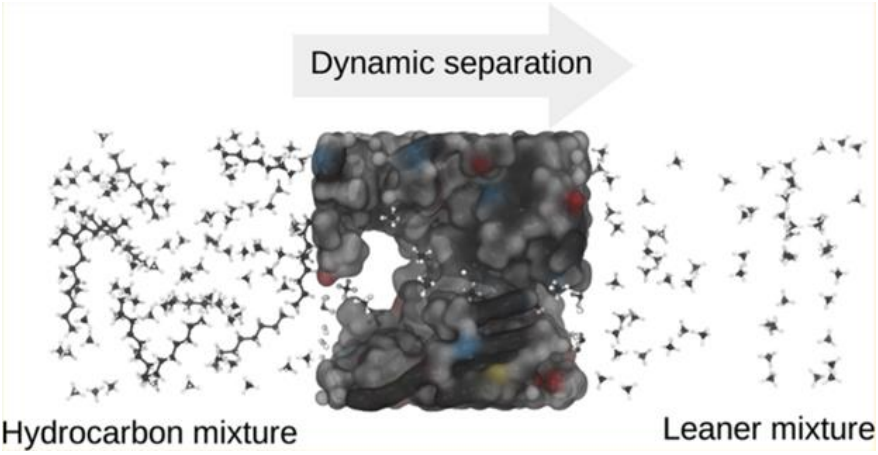


图 1 干酪根的气体输运模型

3. 结果与讨论

3.1 干酪根的多孔结构

干酪根多孔结构是通过模拟退火过程得到的。首先在高温下作平衡模拟，随后对系统施加储层压力(20MPa)，逐步冷却至储层温度(300k)。得到了干酪根和流体相相互作用的无定形有机结构。然后通过去除流体相生成干酪根多孔结构。在结构方面，从孔隙分布和 C-C 径向分布函数(见图 2)可以看出，该多孔干酪根模型接近无定形碳结构。

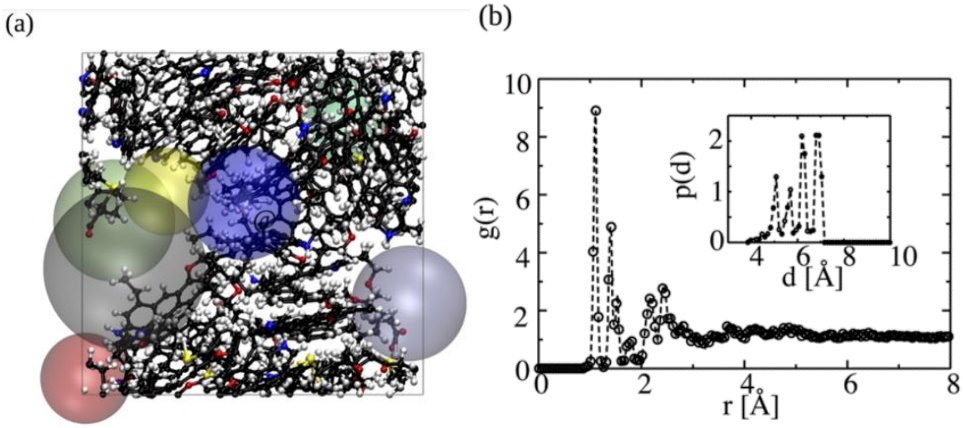


图 2 多孔干酪根结构以及 C-C 径向分布函数

3.2 扩散性质研究

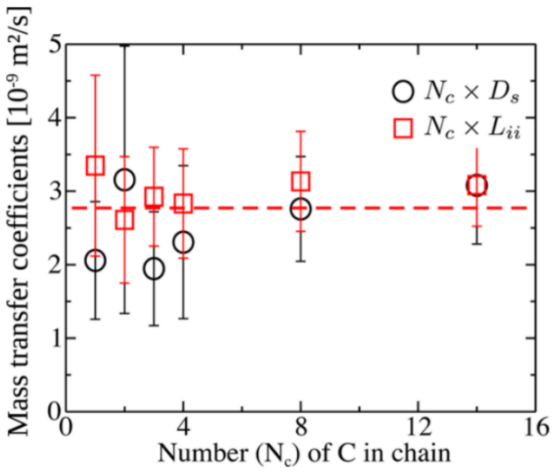


图 3 直链烷烃自扩散系数及 Onsager 自相关系数与烷烃链长的关系

作者还研究了混合物在干酪根内的扩散过程，在 EMD 模拟中，计算了富凝析气混合物中烷烃的自扩散系数。图 3 为直链烷烃自扩散系数及 Onsager 自相

关系数与烷烃链长的关系。发现除甲烷外，自扩散系数与 Onsager 的自相关系数相似，表明这种密集的环境很可能会加强各个组分间的协同关联运动。

如图 4，作者计算了总碳基负载函数标度的扩散系数。观察到纯甲烷、纯乙烷和纯丙烷(图 4 中的开号)的扩散系数在重新标度后在一条直线上衰减。对于三种烷烃，重标扩散系数随载荷的变化可以用线性关系来描述，类似于表面扩散理论。甲烷、乙烷和丙烷三元混合物(图 6 中填充符号)的重标扩散系数与加载量呈相同的线性趋势，混合物和纯化合物的数据点在不确定范围内重叠。

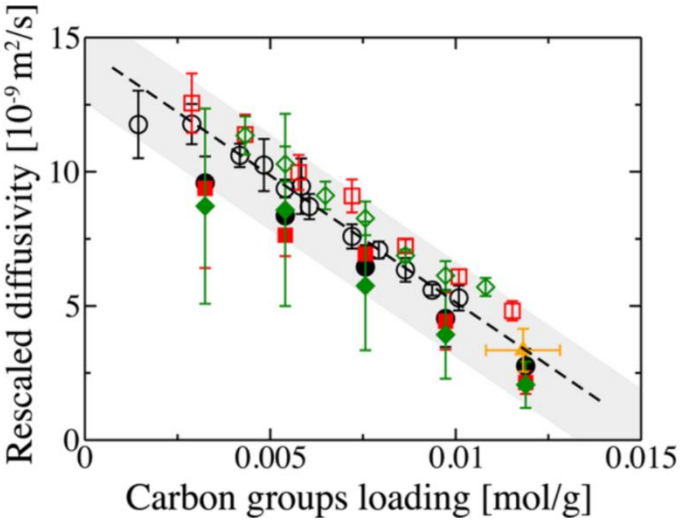


图 4 总碳基负载函数标度的扩散系数

4. 总结与展望

本文作者通过分子动力学模拟研究了页岩中多组分混合物在干酪根中的输运过程，页岩有机质传质的扩散性质得到了明确的识别。基于分子动力学模拟的结果，作者提出了简单的标度定律来解释正构烷烃链长和流体载荷对物种比扩散系数的影响。

参考文献：（对应标准案例-75）

http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07242

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA Amorphous Materials Builder
- MedeA LAMMPS
- MedeA EAM
- MedeA Diffusion

MedeA 在催化领域之油气勘探中的应用

约束和储层压力对干酪根吸附气体的影响

关键词：干酪根、页岩、分子动力学、蒙特卡洛、吸附等温线、MedeA LAMMPS

1. 研究背景

由于吸附选择性，页岩中超过一半的碳氢化合物被吸附到有机物中。吸附相的组成与自由气体的组成不同，通常吸附相比等效自由相含有更多的化合物。这些丰富的化合物在能源的开采中更有利用价值。准确预测吸附相组成以及数量对于评估页岩的增益能力和油田产量至关重要。本文作者利用吸附等温线研究多组分吸附作用，以预测超临界和亚临界混合物在气态和液态下的吸附程度。在这类材料中，约束和储层压力的影响有着重要意义。为此，一个统一的多组分吸附模型被开发出来，以预测页岩中可能遇到的不同类型的流体。

2. 建模与计算方法

作者首先用 MedeA 中的 Amorphous Materials Builder 模块创建干酪根混合物的无定形模型。随后在 MedeA LAMMPS 中对体系做充分的 NVT 预平衡模拟，得到干酪根混合物的平衡结构。最后用 GIBBS 模块基于蒙特卡洛理论计算了的不同储层条件下(储层压力)干酪根对甲烷和乙烷等气体分子的吸附数。

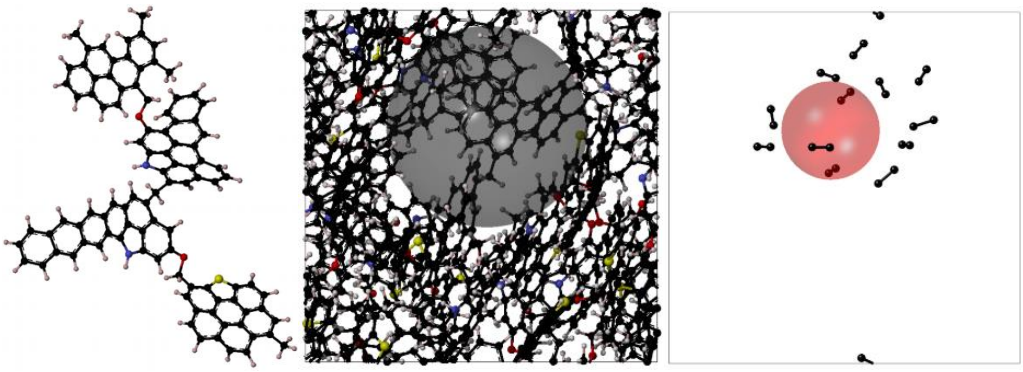


图 1 干酪根混合物以及小分子气体的吸附模型

3. 结果与讨论

3.1 不同纳米团簇的摩擦性能

如图 2 所示，对于这些体系，吸附可以看作是具有分散吸附位点的流体颗粒之间的相互作用，因此无需考虑被吸附颗粒之间的相互作用，甲烷和乙烷的单层容量随孔隙大小的减小而不同。

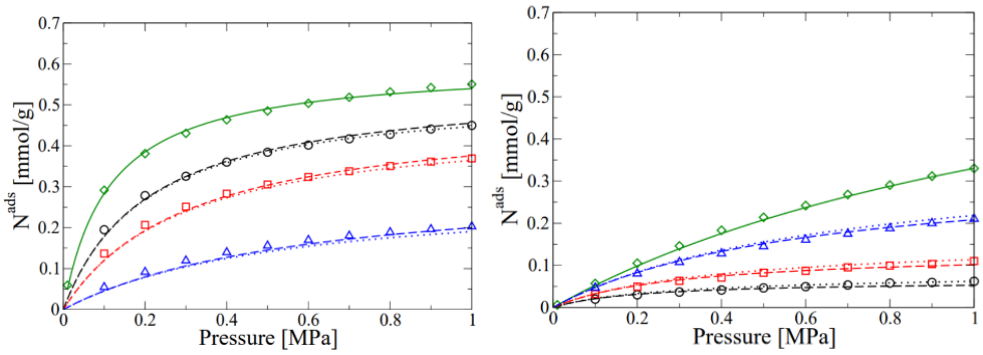


图 2 孔隙半径为 4.3A 的干酪根结构中吸收量的比较；(a)为甲烷的吸附量；(b)为乙烷的吸附量

图 3 是纯化合物吸附的等温线，这里的吸附量对应于狭缝孔内分子的总数(绝对数量)。由于不同的 Lennard Jones 参数，两种物质表现出不同的吸附行为。根据 IUPAC 的分类，物种 1 为 V 型吸附等温线由于流体与吸附剂的亲和力较弱，因此单层的形成相对于多层的形成是不利的。物种 2 表现为 IV 型吸附等温线，吸附流体与吸附剂表面具有更强的亲和力。可以看出吸附等温线很好的描述了整个活性范围的吸附数目。

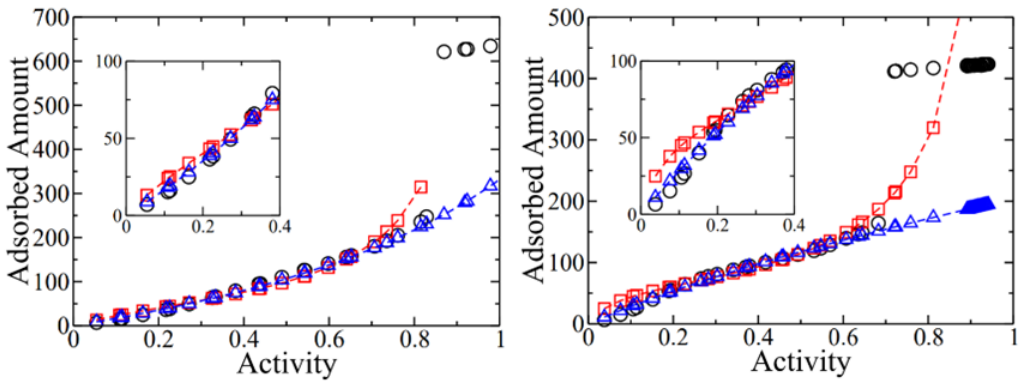


图 3 纯化合物的吸附等温线

4. 总结与展望

为了揭示混合气体在微孔干酪根上竞争吸附的机理，目前面临着理论模型和分子模拟的挑战。作者以干酪根为模型，建立了甲烷和乙烷二元混合吸附模型，利用吸附等温线研究多组分吸附作用，预测了超临界和亚临界混合物在气态和液态下的吸附程度。

参考文献：（对应标准案例-79）

Collell J, et al. Energy & Fuels, 2015, 28(nov.-dec.):7457-7466.

使用MedeA模块：

- MedeA Amorphous Materials Builder
- MedeA LAMMPS
- MedeA GIBBS

MedeA 在催化领域之油气勘探中的应用

沥青质的热回收过程研究

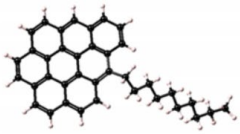
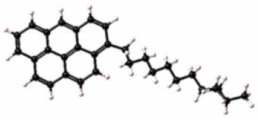
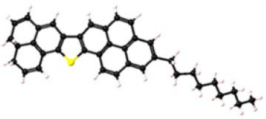
关键词：沥青质、热回收、粘度、表面张力、力学性质、无定形结构

1. 案例背景

沥青质沉积会形成堵塞，从而导致岩石地层物理性质的变化，影响最终回收率。采用热回收方法可以减轻沥青质沉淀的不利影响。本案例构建了真实存在的沥青质结构模型，评估热回收过程中的密度、粘度、界面张力、力学稳定性等特性，模拟不同温度下的热回收效果，为热回收工艺提供了原子尺度的见解。

2. 建模与计算方法

使用 **MedeA Amorphous Materials Builder 模块**构建了不同组成的沥青质结构无定形模型（图 1）后，借助 **MedeA LAMMPS 模块**在 PCFF+力场下退火后得到平衡结构，并得到不同温度下的平衡密度。

Asphaltene	Molecular Structure	Molecular Formula	Percentage of Aromatic Carbon
1		$C_{37}H_{33}$	73%
2		$C_{31}H_{35}$	58%
3		$C_{38}H_{35}S$	73%

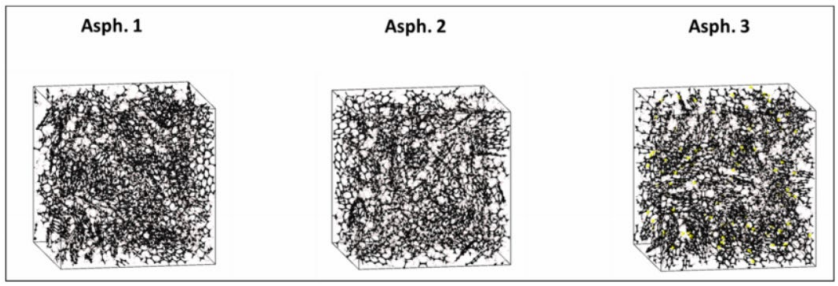


图 1. 不同组成的沥青质分子结构以及对应的无定形结构模型。

随后借助不同的性质预测模块研究不同结构、不同温度下的沥青质物理性质：使用 MedeA Viscosity 模块获得粘度、使用 MedeA GIBBS 模块获得逸度、使用 MedeA Surface Tension 模块获得表面张力、使用 MedeA Deformation 模块获得应力-应变曲线。最后，借助 MedeA LAMMPS 模块模拟了沥青质-水界面在热回收过程中的变化。

3. 结果与讨论

3.1 沥青质和沥青质-水界面的物理性质计算

使用 MedeA LAMMPS 模块和不同的性质预测模块可以研究沥青质和沥青质-水界面的物理性质，探究适合热回收的温度。因此，本案例计算了关联体系中分子聚集程度的密度、评估流动性的关键参数粘度、量化水和沥青质相互作用的界面张力、体现了水分子穿越水相来到界面能力的逸度，得出以下结论：三种沥青质的密度、粘度、界面张力都随着温度上升而降低，水分子逸度随温度上升而增加，说明升高温度有利于破坏沥青结构，容纳更多水分子，因此更易实现热回收（图 2、表 1）。

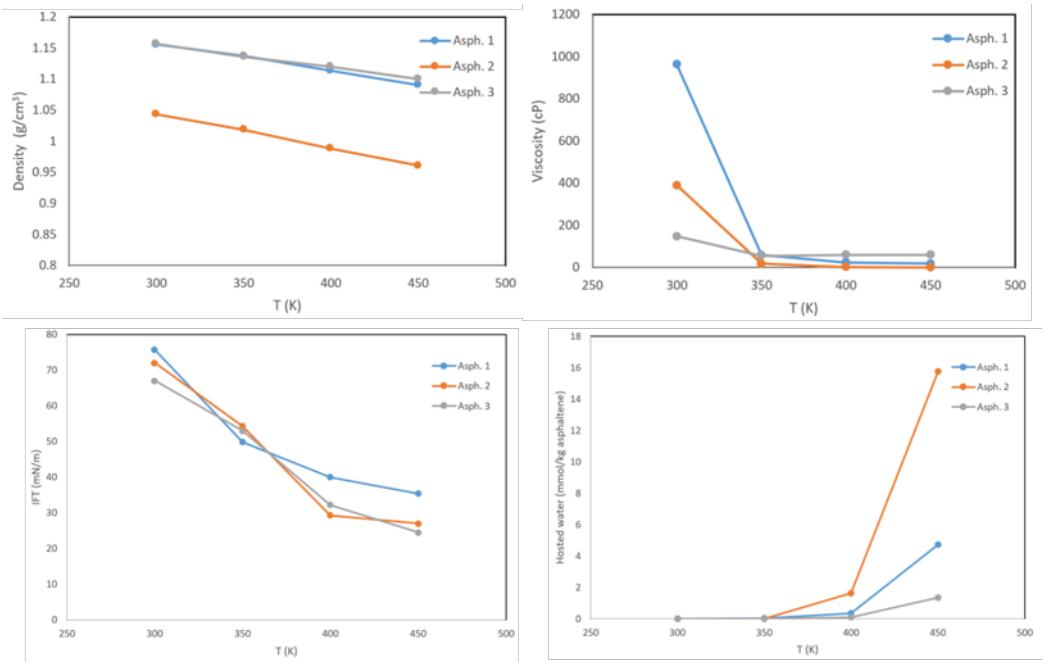


图 2. 沥青质的密度、粘度，沥青质-水界面的界面张力，沥青质容纳水分子数量随温度的变化。

表 1. 水分子逸度随温度的变化

T (K)	Fugacity (MPa)
300	0.004
350	0.052
375	0.137
400	0.311
450	1.149

3.2 沥青质的应力-应变曲线

使用 MedeA Deformation 模块得到的应力-应变曲线能够评估三种沥青质的机械稳定性。在 300K 下，沥青质具有类固体特性，弹性形变区域外发生软化。3 号沥青质相比另外两种结构具有更高的屈服强度，这是由于硫原子掺杂；加热到 450K 后，三种沥青质都没有明显的弹性区域，相比 300K 韧性降低（图 3）。这说明 450K 下，沥青质的机械稳定性被破坏。

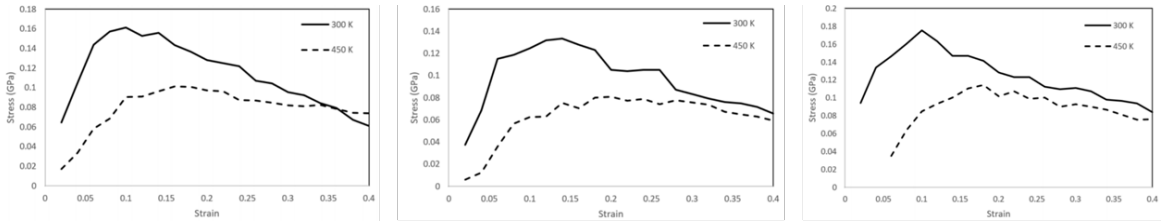


图 3. 从左到右依次为 1 号、2 号、3 号沥青质在 300K 和 450K 下的应力-应变曲线。

3.2 热回收过程模拟

为了进一步模拟热回收过程，构建沥青质、水、方解石基质堆叠的初始结构模型，借助 MedeA LAMMPS 模块在不同温度下进行分子动力学模拟。可以看出，在 450K 下，体系发生剧烈的结构变化，沥青质被水破坏；而 300K 下体系保持稳定。因此，450K 是合适的热回收温度。

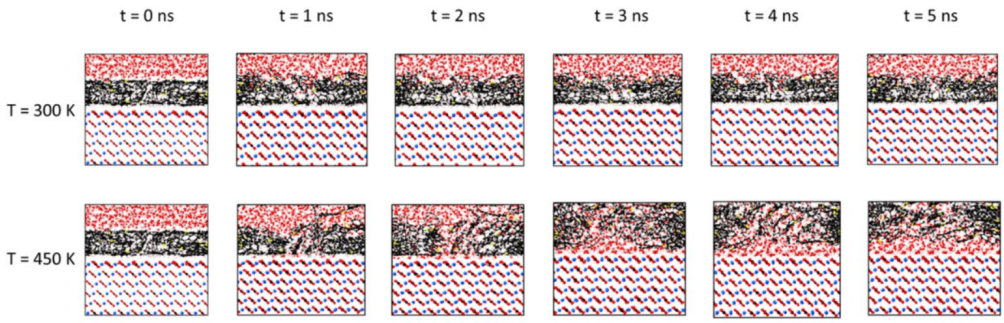


图 4. 热回收过程模拟的结构快照。

4. 总结与展望

作者借助分子动力学模拟和蒙特卡洛模拟，评估了沥青质本身以及沥青质-水界面的物理性质，并模拟了沥青质热回收的过程，发现升高温度有利于破坏沥青质结构，并确认了合理的热回收温度为 450K。以上结论有利于优化沥青质的热回收过程，缓解沥青质沉降造成的堵塞，提高回收率。

参考文献：（对应标准案例-139）

https://www.mdpi.com/2075-163X/12/10/1315

使用MedeA模块：

- MedeA Environment
- MedeA Amorphous Materials Builder
- MedeA LAMMPS
- MedeA GIBBS
- MedeA Viscosity
- MedeA Surface Tension
- MedeA Deformation

➢ 更多 MedeA 技术资料，请关注微信公众号：源资科技 VASP

➢ 更多 MedeA & VASP 教学视频和培训班讲座视频，请前往源资科技 B 站空间观看

电脑端：https://space.bilibili.com/511987491

➢ 如需 MedeA 试用/询价：

➢ 更多 MedeA 模块功能及资讯，请前往：

源资科技官网：https://www.tri-ibiotech.com/ai/1190

MedeA 官网：www.materialsdesign.com

源资信息科技(上海)有限公司

+86-21-32504385

www.tri-ibiotech.com

support@tri-ibiotech.com

上海总公司 上海市长宁区天山路18号701

北京分公司 北京市顺义区安泰大街融慧园15-3

重庆分公司 重庆市九龙坡区杨家坪西郊路19号2楼C252