科学通报 2021 年 第 66 卷 第 6 期: 640 ~ 656
二维材料理论与计算专辑 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

基于电子结构理论筛选二维材料用于高性能能量存储及转化器件

杨鑫, 吴曦, 李佳*

清华大学深圳国际研究生院, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: li.jia@sz.tsinghua.edu.cn

2020-08-22 收稿, 2020-10-10 修回, 2020-10-21 接受, 2020-10-28 网络版发表
国家重点研发计划(2017YFB0701600)和国家自然科学基金(11874036)资助

摘要 在能源危机与环境污染问题日益严峻的背景下, 探索新型的高性能能量存储和转化材料成为当今材料科学界研究的热点. 近年来, 有关新型能量存储和转化材料的预测、合成和性能研究取得了突飞猛进的进展; 但同时如何提高能量的转化效率以及材料的循环性能和安全性能是制约其实际应用的瓶颈. 另一方面, 基于密度泛函方法的理论计算在揭示微观反应机理和筛选高性能的能量存储和转化材料方面发挥了重要的作用. 通过理论计算能够从原子尺度上建立材料的本征属性与能量存储和转化性能之间的关系, 为筛选高性能能量存储和转化材料提供重要的理论依据. 本文首先从锂离子电池、燃料电池等能源器件所涉及的电化学反应出发, 回顾二维材料在这些电化学反应中的应用, 进一步探讨二维材料的电子结构与其化学反应性能之间的关系, 并总结目前提出的用于化学反应性能的描述符并阐述其具体的应用领域, 最后指出目前理论计算在研究能量存储及转化材料上存在的不足和未来的发展方向.

关键词 二维材料, 能量存储与转化, 密度泛函理论, 电子结构理论, 电催化反应

在现代社会快速发展的同时, 能源危机和环境污染问题也日益突出, 化石燃料大规模应用虽然极大地提升了社会生产力并改善了社会生活质量, 但也造成了温室气体的大量排放, 产生温室效应并导致全球气候突变. 同时, 化石燃料的储量有限, 将难以满足人们未来日益增长的生产和生活的需求. 为了降低人类社会对化石燃料的依赖程度, 人们将目光投向了太阳能、风能、水力和潮汐能等清洁可再生能源, 实现这些新型能源利用的关键在于将这些在空间和时间上不连续的能量转化并存储成随时能利用的电能和化学能, 人们亟须发展各种新能源存储与转化技术以实现这一目标. 在这些新能源技术中, 目前较有潜力的主要有锂离子电池、燃料电池、电解水制取氢气和电催化二氧化碳还原技术等. 然而这些新技术的突破都是以该领域的新材料技术突破为前提.

在能源存储领域, 制约锂离子电池技术发展的最大瓶颈便是其较低的能量密度. 尽管近几十年来锂离子电池技术得到了长足发展, 但目前, 无论是对于质量能量密度还是体积能量密度, 锂离子电池仍然达不到汽油或者柴油的1%, 这实际上严重制约了近年来新能源电动汽车的发展[1,2]. 具体来说, 锂离子电池的能量密度主要取决于以下两点: (1) 正负极之间的电势差; (2) 单位质量或体积下正负极材料所能容纳的锂离子数目[3]. 由此可见, 筛选高性能的电极材料对高能量密度电池技术的发展至关重要. 相较于锂离子电池来说, 燃料电池具有较高的能量密度, 不需要过长的充电时

引用格式: 杨鑫, 吴曦, 李佳. 基于电子结构理论筛选二维材料用于高性能能量存储及转化器件. 科学通报, 2021, 66: 640–656
Yang X, Wu X, Li J. Recent advances in screening two-dimensional materials for high-performance energy storage and conversion devices based on electronic structure theory (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 640–656, doi: 10.1360/TB-2020-1058

© 2020《中国科学》杂志社

间, 且排放产物完全清洁无污染, 在新能源汽车领域具有很好的应用前景. 目前, 燃料电池每输出千瓦功率平均需要0.25 g(0.25 g/kW)贵金属铂作为催化剂来驱动发生在阴极上的氧气还原反应(oxygen reduction reaction, ORR), 而贵金属铂有限的储量和昂贵的价格严重地制约了燃料电池的大规模应用. 因此, 人们一直致力于寻找廉价高效且稳定的非贵金属催化剂作为铂的替代品[4,5]. 在能源转化领域, 目前电解水制氢和二氧化碳还原还存在较大制约因素, 在电极上发生的催化反应过程较慢, 需要较大的外加电势来驱动反应的进行, 从而消耗大量电能. 为了减少能源转化过程中能量的消耗, 整个反应需要使用高效且在电解液环境和外加电势下仍然能够保持稳定的催化剂来降低反应的能垒, 从而达到降低外加电势的目的[6,7]. 目前, 对于电解水制氢的反应机理已经有了较清晰的认识, 特别是发生在电解池阴极上的氢气析出反应(hydrogen evolution reaction, HER). 同时, 在探索具有商业化应用前景的催化剂过程中, 开始探索将材料的HER催化活性与材料的本征性质联系起来, 从而利用材料的本征性质来大规模筛选性能优异的HER催化剂[7~9]. 对于发生在电解池阳极上的氧气析出反应(oxygen evolution reaction, OER), 其需要较大的外加过电势来驱动反应, 导致OER催化剂的工作环境相较于HER更加严苛, 面临更加严峻的稳定性问题[10~12]. 对于HER和OER反应的催化剂而言, 目前研究的重点是考虑催化剂的活性与稳定性, 而对于二氧化碳还原反应(carbon dioxide reduction reaction, CRR)来说, 由于其可能的反应产物众多, 反应路径复杂, 且涉及电子质子对的非协同转移, 这不仅要求催化剂具有良好的活性和稳定性, 更需要催化剂对产物的生成具有一定的选择性, 从而可获得具有高附加值的化工原料[13].

为了筛选性能优异的电极材料, 需要从原子尺度上对反应所涉及的机制进行深入研究. 目前, 基本上都是在原子尺度上利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算来理解电化学能量存储和转化反应的微观机制. 对于锂离子电池而言, 通过计算锂离子嵌入电极材料的形成能, 获得锂离子电池的充放电平均电压, 从而来模拟电池实际的充放电电压平台; 同时, 通过计算锂离子在电极材料中的迁移势垒来衡量锂离子输运的快慢[14~16]. 对于HER、OER和CRR电催化反应而言, 目前的理论研究主要基于反应中间产物的吸附能计算, 以此来理解反应的微观机制并评估材料的催化反应活性. 其中, Nørskov研究团队[17~24]发展的计算氢电极方法(computational hydrogen electrode, CHE)在电催化反应的理论计算中发挥了至关重要作用. 该方法解决了DFT方法难以计算离子和电子能量的难题, 同时使DFT方法计算得到的反应电势能够与实验测试的结果联系起来. DFT方法不仅能够帮助研究者从微观尺度上理解电极表面的反应机理, 而且还能够建立材料本征电子结构性质与材料催化性能之间的关系. 举例来说, 在HER催化领域发现了金属d带中心的位置与其表面催化活性之间的关系[25~27], 此发现为选择性能优异的金属及合金HER催化剂提供了有力理论指导; 而在OER催化领域, Shao-Horn研究组[12,28~30]通过过渡族金属e_g轨道占据数这一催化活性描述符, 筛选出包括钙钛矿、尖晶石等氧化物在内的众多性能优异的OER催化剂, 并通过分子轨道理论分析, 深入地探索了在OER过程中反应中间产物与表面催化活性位点的键合作用. 随着对这些能量存储和转化反应机制的进一步理解以及计算机的计算能力发展, 通过DFT方法来大规模筛选多种材料用于能量存储与转化领域已经具备可行性.

近年来, 伴随着石墨烯的成功制备, 众多具有奇特物理化学性质的二维材料开始被人们广泛用于各种领域, 尤其是能量存储与转化领域(图1). 二维材料的应用为这些领域的发展带来了巨大的变革, 比如掺杂石墨烯材料具有堪比铂基贵金属的ORR催化活性, 有望取代贵金属铂用作燃料电池或金属空气电池的阴极材料[1,31~34]; 二维的二硫化钼材料被证实具有优异的边缘HER催化活性[35~37], 该结果也启发了研究者对多种二维材料边缘催化性能的研究. 层状氧化物材料在锂离子电池电极材料中的研究, 更是已经有了多年的历史[38~41]. 在这些研究中, DFT方法起到了至关重要的作用, 能够帮助研究者从微观尺度上理解能量存储与转化的机制, 同时从庞大的材料数据库中筛选出一系列具有优异性能的能量存储与转化材料.

本文将从二维能源材料的能量存储与转化的微观机制出发, 揭示二维材料在能量存储和转化过程中的电子结构和电化学性能之间的关系, 建立可用于大规模筛选高性能二维能源材料的描述符. 本文分别从锂离子电池、HER、OER/ORR和CRR催化反应等领域出发, 回顾二维材料在这些领域的应用, 探讨二维材料的电子结构与其性能之间的关系; 最后总结了目前所提出的电子结构描述符, 阐述其适用的条件, 并展望未

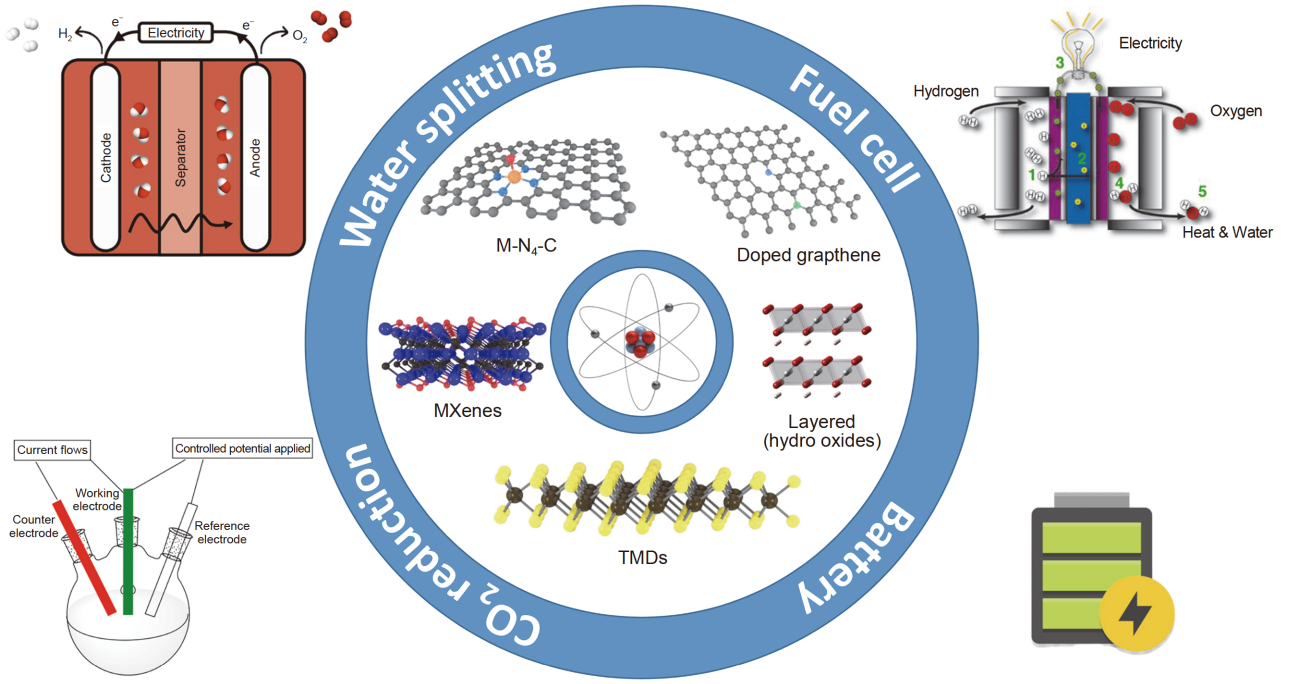


图 1 (网络版彩色)二维材料及其在不同领域中的应用
Figure 1 (Color online) Two-dimensional materials and their applications in different energy-relating fields

来二维能源材料理论计算的发展方向.

1 二维材料在锂离子电池中的应用

二维材料在锂离子电池技术的发展中起到了重要作用, 它们既可作为电池的正负极材料使用, 也可以作为电解液添加剂来增强导电性, 同时还起到固定电极材料等作用. 锂离子电池的发展经过了两个重要的时间节点, 首先是20世纪70年代Goodenough研究组[38]提出使用层状嵌锂过渡金属氧化物($LiMO_2$, M=Co, Ni, Mn)作为电池的正极材料, 通过锂离子嵌入或脱出$LiMO_2$层间的方式来实现锂离子电池的充放电行为. 接着在1991年, 日本索尼公司将石墨用作锂离子电池的负极材料, 解决了锂离子电池使用过程中的安全性问题, 成功实现了锂离子电池的商业化[42]. 以这两种材料为电极的锂离子电池充放电过程反应式为

正极: $LiMO_2(s) \leftrightarrow xLi^+(aq) + Li_{1-x}MO_2(s) + xe^-$

负极: $Li_xC_6(s) \leftrightarrow xLi^+(aq) + C_6(s) + xe^-$

其他的二次电池如钠离子电池、钾离子电池和高价态离子电池的充放电反应也与之类似. 电极的质量能量密度取决于质量比容量和电压两个因素, 因此高能量密度意味着电池的电极材料能在高电压下存储尽可能多的阳离子. 电极质量比容量的计算式为[43]

$$C = \frac{n_i N_A n_e e}{m}, \quad (1)$$

其中, n_i为电极材料可嵌入的离子数目, n_e为嵌入阳离子的价态, N_A为阿伏伽德罗常数, e为电子带电量, m为电极材料的质量. 由于可存储阳离子的数目较多, 层状氧化物正极材料在质量比容量上相较于其他类型正极材料具有优势, 尤其是在采用轻过渡金属元素的情况下. 另外, 仅仅根据电极材料的结构并不足以确定其可嵌入的离子数目, 尤其是比层状氧化物结构更为复杂的一些氧化物, 如α-MnO_2[44,45]、V_2O_5[46,47]等, 其离子嵌入结构和数目难以确定. 但是DFT方法能够从原子尺度上获得离子嵌入后的结构, 确定电极材料可嵌入的离子数目, 同时还可给出离子嵌入过程中材料结构变化的信息, 以此来评估电极材料的质量比容量、循环性能和安全性能. 例如, Ling和Mizuno[44]通过DFT方法研究了锂离子在α-MnO_2中的嵌入行为, 并确定了在α-MnO_2通道中可以嵌入的最大锂离子数目. 他们发现当锂离子数目过多时, 锂离子之间的库仑排斥作用及锂离子嵌入所引起的Jahn-Teller畸变将使α-MnO_2结构发生较大畸变, 因此α-MnO_2在实际用作锂离子电池正极时面临严峻的循环和安全性问题.

决定锂离子电池能量密度的另一个因素是电池的

工作电压, 其计算式为[16]

$$V=-\frac{\mu_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{cat}}-\mu_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{an}}}{e}, \tag{2}$$

其中, $\mu_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{cat}}=\mathrm{d}G^{\mathrm{cat}}/\mathrm{d}N_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{cat}}$和$\mu_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{cat}}=\mathrm{d}G^{\mathrm{an}}/\mathrm{d}N_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{an}}$分别为锂原子在正极和负极的化学势, 可以通过计算锂原子的嵌入能得到. 锂原子在电极材料中的嵌入过程实际上可以视为是1个锂离子与1个电子共同嵌入到电极材料中, 即$\mu_{\mathrm{Li}}=\mu_{\mathrm{Li}^+}+\mu_{\mathrm{e}^-}$. 以层状氧化物$LiCoO_2$与$LiNiO_2$为例, 锂离子嵌入到层间时, 在这两种氧化物中锂离子所处的配位环境非常接近, 因此$\mu_{\mathrm{Li}^+}(LiCoO_2)=\mu_{\mathrm{Li}^+}(LiNiO_2)$; 而电子的嵌入化学势等于过渡金属氧化物中金属元素的未占据轨道上填1个电子所需的能量, 依据金属元素d轨道的电子占据情况不同, μ_{e^-}可能会有较大的差别. 图2(a)给出了几种层状氧化物中不同价态过渡金属的d电子排布情况. 在层状氧化物中, 金属M的d轨道将在氧八面体晶体场下劈裂为能量较低的t_{2g}和能量较高的e_g轨道, 根据晶体场劈裂稳定能的大小, 电子排布有低自旋和高自旋两种类型. Ni元素与Co元素的电子排布均为低自旋态, 在没有锂离子嵌入的情况下, Co和Ni的价态为+4, 此时Co^{4+}的t_{2g}轨道电子数为5, Ni^{4+}则为6, t_{2g}轨道被占满; 当锂离子嵌入后, 体系增加1个电子, Co和Ni的价态为+3, 对于Co^{3+}而言, 新增加的1个电子直接占据能量较低的t_{2g}轨道, μ_{e^-}较小, 而对于Ni^{3+}来说, 新增加的1个电子只能占据能量较高的e_g轨道, μ_{e^-}较大. 因此总体来说, $\mu_{\mathrm{Li}}(LiCoO_2)<\mu_{\mathrm{Li}}(LiNiO_2)$, 对于同一负极材料, $LiCoO_2$提供的电压将大于$LiNiO_2$. 与正极材料电子结构研究相似, Liu等人[48]系统研究了石墨烯基二维材料用作锂离子电池负极材料时锂离子的嵌入行为, 并提出态填充模型. 一个锂离子的嵌入过程可以简化为1个电子的填充过程, 并且锂离子的嵌入化学势与电子填充功W_{filling}之间呈良好的线性关系(图2(b)), 即电子填充所需能量实际上反映了锂离子嵌入所需的能量. 此外, Liu等人[48]还指出了态填充模型的适用范围, 即当原子吸附或嵌入二维材料结构后, 体系的本征电子结构不能发生大的改变, 仅仅是费米能级位置发生移动. d轨道电子占据模型和态填充模型的建立, 为筛选高性能二维材料用于离子嵌入型电池的电极材料提供了重要的理论指导.

2 二维材料用于HER催化剂

发展氢能经济的关键在于如何低成本从常规化学原料中获得氢气, 目前电解水反应制氢是一种非常有潜力的氢气制取方式. 但电解水制氢往往同时受到阴极和阳极反应动力学的制约, 导致用于驱动反应的外加过电势太大, 因此需要寻找性能优异的催化剂来降低反应势垒. 对于阴极发生的HER来说, 其反应过程分为两个步骤[7,8], 首先是氢离子在反应活性位点上的吸附: $H^++e^-+*\rightarrow H^*$, 也叫Volmer步骤, 其中*表示反应活性点; 其次是活性位点上氢原子的脱附, 可以以$2H^*\rightarrow H_2+*$或$H^++e^-+H^*\rightarrow H_2+*$两种方式进行, 前一种方式称为Tafel步骤, 后一种方式称为Heyrovsky步骤. 从HER反应过程可以看出, HER的反应活性主要取决于氢原子在催化剂吸附位点上的吸附和脱附难易程度, 当氢吸附强度过小时, Volmer步骤难以进行; 而当氢吸附强度过大时, Tafel或Heyrovsky步骤难以发生, 造成催化剂表面位点被堵塞. 因此, 理想的催化剂必须具有

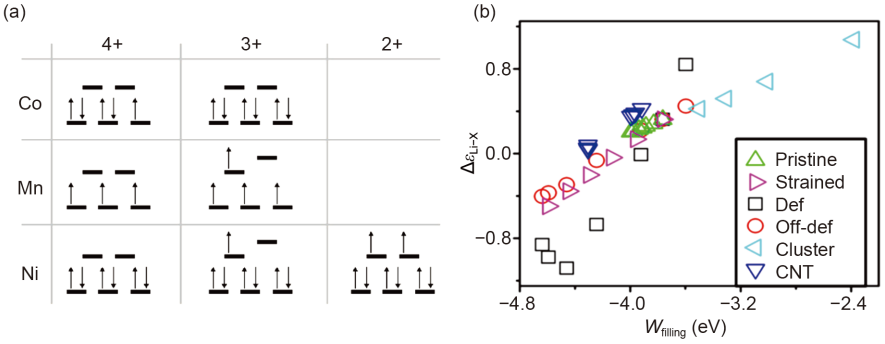


图 2 (网络版彩色)用于预测离子嵌入型电池电极电化学性能的理论模型. (a) 不同过渡金属d轨道电子占据模型[16], Copyright © 2017, John Wiley & Sons. (b) 碳基二维材料的锂离子嵌入能与其电子填充功之间的线性关系[48], Copyright © 2014, American Physical Society

Figure 2 (Color online) Theoretical model for predicting electrochemical performance of the electrode in ion intercalation battery. (a) Occupancy of d electrons for different transition metals[16], Copyright © 2017, John Wiley & Sons. (b) Linear dependence of Li-ion intercalation energy ($\Delta\varepsilon_{\mathrm{Li-x}}$) on the energy required to fill empty states with the Li-donated excess electron (W_{filling}) for carbon-based two-dimensional materials[48], Copyright © 2014, American Physical Society

适中的氢吸附强度，这一经验规则也被称为Sabatier原理. 通过DFT方法计算氢吸附自由能(ΔG_{H^*})可以衡量催化剂表面活性位点的氢吸附强度，研究者发现ΔG_{H^*}与金属表面催化活性位点的活性之间形成火山型关系[10,21]，火山顶点位于ΔG_{H^*}=0附近，其中Pt、Pd等铂基贵金属位于火山顶峰，与实验所得到的结果一致. 这意味着ΔG_{H^*}可以作为HER反应活性描述符，来预测材料的HER催化性能，并以此大规模筛选性能优异的HER催化剂以作为铂基贵金属的替代品. 而二维材料具有高的比表面积、优异的电学和机械性能，因此近年来被广泛用于HER催化剂的研究，但如何在数目众多的二维材料中筛选出优异的HER催化剂，仍然还是一个难题，需要研究者对材料本征电子结构与催化活性间的关系有进一步的理解.

2.1 基于分子轨道成键模型

材料的HER催化性能可以通过氢吸附自由能ΔG_{H^*}的数值来评价，但是不同材料的ΔG_{H^*}为什么不同，以及如何从众多材料中筛选出具有ΔG_{H^*}接近于0的催化剂，还需要研究者做进一步的探索. 此外，ΔG_{H^*}的计算往往还需要对材料构建复杂的表面模型，并不适合用于大规模的材料筛选计算. 基于此，国内外多个研究组从原子尺度出发，将ΔG_{H^*}与材料的本征电子结构联系在一起，通过材料的本征性质来筛选性能优异的HER催化剂，其中被广泛认可的模型为适用于过渡金属表面的d带中心模型[25~27]. d带中心指的是过渡金属原子d能带的能量平均值，可以通过DFT方法计算态密度(density of states, DOS)的加权平均得到. 如图3(a)所示，根据分子轨道理论，当表面过渡金属原子与H原子成键时，d轨道电子与H的1s轨道杂化形成成键轨道和反键轨道，d带中心位置实际上决定了反键轨道的占据程度，只有当d带中心位置适中时，H原子在表面活性位点上的吸附强度才适中，因此d带中心与ΔG_{H^*}具有线性关系，并与材料的HER催化活性也呈火山型关系. 除d带中心以外，基于分子轨道理论分析来评估吸附位点与H原子结合强度的材料本征电子性质还有功函数[24,51]、最高能态密度的能级位置[50]等，可用于大规模地高效筛选HER催化剂.

在众多二维材料中，过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)被认为是一类具有潜在应用价值的HER催化剂，而MoS_2是TMD材料的典型代表. 对于MoS_2而言，其基面S原子对氢吸附能力较差，即HER反应的第一步Volmer步骤难以进行，但Hinnemann等人[35]通过DFT方法计算发现，MoS_2边缘的Mo原子位点上对氢的吸附自由能ΔG_{H^*}为–0.08 eV，比贵金属Pt对氢的吸附更加适宜，因此在理论上具有优异的HER催化活性. 而Jaramillo等人[37]通过结构表征和性能测试建立了MoS_2边缘长度与其HER催化活性之间的线性关系，在实验上验证了MoS_2的Mo边界具有优异的HER催化活性. 这些结果也促进了对二维MoS_2的尺寸调控的研究[52~54]，同时MoS_2优异HER催化活性也启发了研究者将目光投向其他的二维TMDs材料[36,55~57]. 不同于贵金属及其合金较为均一的表面结构，TMDs材料的边缘形态受制备条件影响较大，在不同气氛下边缘处金属原子和硫族原子的比例会有所不同，在实际催化过程中H原子既可能吸附在金属位点，也可能吸附在硫族原子位点，导致寻找一个普适的HER活性描述符非常困难[58]. Tsai等人[36]从d带中心模型出发，认为边缘位金属原子的d带中心可以决定TMDs材料中金属与配位的硫族原子的结合强度，从而可预测TMDs材料的边缘结构，以及反应中间产物在其上的吸附强度. 从图3(b)可以看出，TMDs材料边缘金属d带中心能级位置与不同反应中间产物的吸附能间具有一定的线性关系. Ouyang等人[59]进一步研究发现，当考虑TMDs材料的d带中心时，选取费米能级附近–1~0 eV范围而非所有能量范围，可以获得与ΔG_{H^*}之间更好的线性关系，这可能是由于费米能级附近的金属d轨道对H吸附起到更加重要的作用. 尽管MoS_2的边缘Mo原子展现出堪比Pt的HER催化活性，但与Pt的表面活性位点相比，MoS_2边缘所能暴露出来的活性位点数目过少，使其实际HER催化活性比贵金属Pt要差. 考虑到MoS_2基面具有众多的潜在吸附位点，Li等人[60]通过MoS_2表面引入S空位并施加应力，使得MoS_2的电子结构发生显著改变，从半导体变为金属，从而大大改善了HER的催化活性. 该研究促使后续研究者开始关注TMDs材料的基面活性，并发展出许多方法用于提升TMDs材料的基面活性[61~63].

在二维材料家族中，除TMDs材料以外，另一类与其结构类似且具有潜在应用价值的二维材料为过渡金属碳化物、氮化物及碳氮化物，这类材料被统称为MXenes[64,65]，其化学表达式通常为$M_{n+1}X_nT_x$，其中M为过渡金属元素，X为氮或碳元素，T为表面基团，如O、F和OH等. MXenes材料的结构类型丰富，可以通过改变过渡金属种类、原子层数及表面官能团等方式来调控其性能，同时相较TMDs材料，它还具有更优异的导电

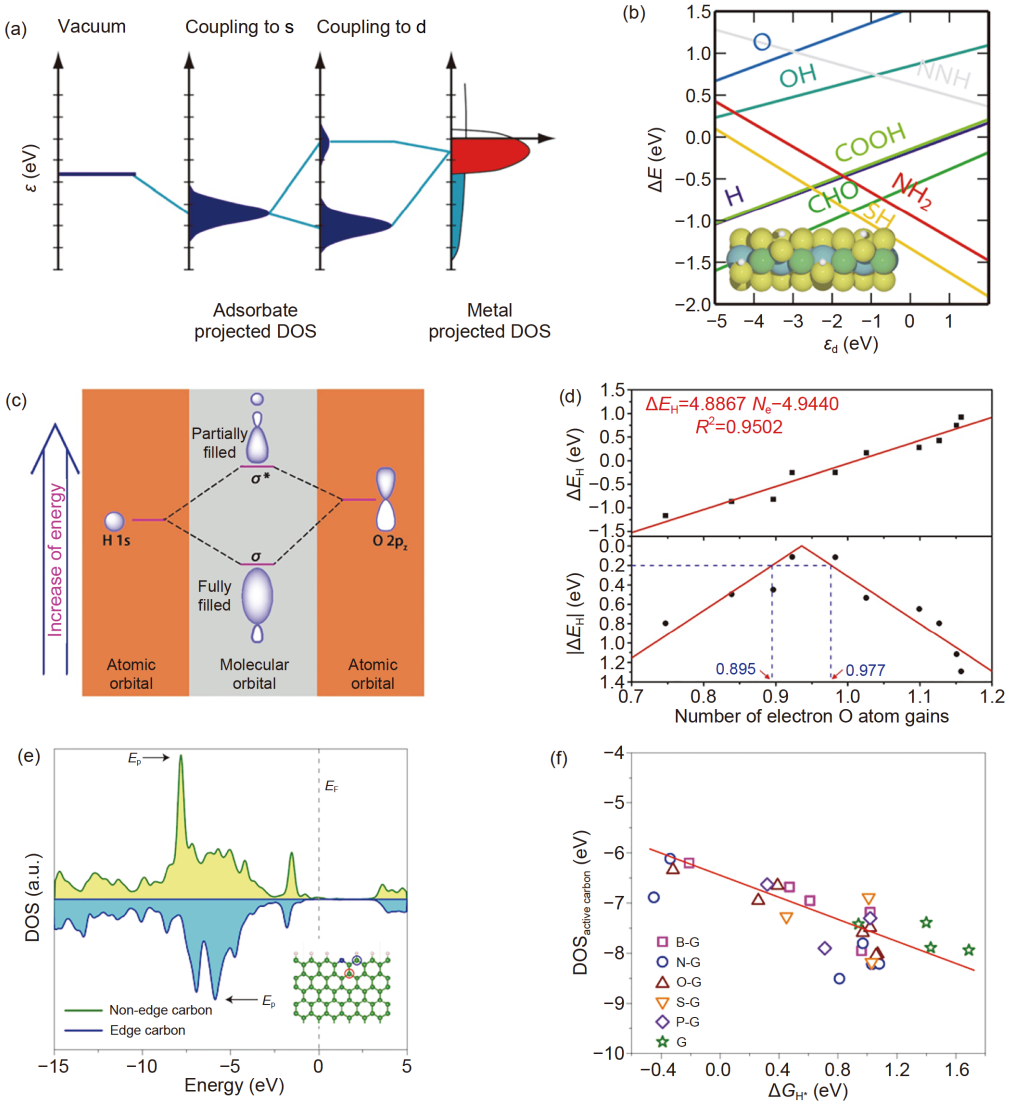


图 3 (网络版彩色)分子轨道模型. (a) 过渡族金属原子d带中心模型[27], Copyright © 2011, National Academy of Sciences. (b) 过渡族金属原子d带中心与反应中间产物吸附能的线性关系[36], Copyright © 2014, American Chemical Society. (c) 表面氧得电子数模型[49]. (d) 表面氧得电子数与H原子吸附能的线性关系[49], Copyright © 2016, American Chemical Society. (e) 石墨烯不同位置C原子的态密度图[50]. (f) C原子的最高态密度能级位置与H原子吸附自由能的线性关系[50], Copyright © 2016, Springer Nature

Figure 3 (Color online) Molecule orbital model. (a) d-band center theory for transition metal[27], Copyright © 2011, National Academy of Sciences. (b) Linear relationship between adsorption free energies of different reaction intermediates on MoS_2 edge sites and their d band center of Mo atoms[36], Copyright © 2014, American Chemical Society. (c) Scheme of the formation of the H−O bond on the surface of O-terminated MXenes[49]. (d) Linear dependence of the adsorption energies of H on the number of electrons O atom gain for M_2CO_2[49], Copyright © 2016, American Chemical Society. (e) Density of states of C atoms on different sites of graphene[50]. (f) Linear dependence of the H adsorption energies on the energy level of highest density peak of C atoms for graphene[50], Copyright © 2016, Springer Nature

性, 因此被广泛用作HER催化剂的研究[49,66~69]. Gao等人[69]通过DFT方法计算不同MXenes材料的氢吸附自由能ΔG_{H^*}, 发现Ti_2CO_2、$Ti_3C_2O_2$、Nb_2CO_2和V_2CO_2等具有堪比甚至优于贵金属Pt的理论HER催化活性. Ling等人[49]的研究进一步验证了Ti_2CO_2优异的HER催化性能, 并且对于M_2CO_2材料, H原子在表面的吸附自由能ΔG_{H^*}与表面氧得电子数形成较好的线性关系(图3(d)). 这是由于O的$2p_z$轨道与H的1s轨道相互作用形成σ成键轨道和σ*反键轨道, 表面氧得电子数实际上决定了反键轨道的占据程度, 因此可以有效预测M_2CO_2材料的HER催化活性(图3(c)). 对石墨烯而言, H原子在其表面的吸附强度非常弱[50,70,71], 导致其HER催化活性较差.

通过对石墨烯掺杂B、N、O、P、S等非金属元素, Jiao等人[50]发现掺杂原子周围C原子的理论HER催化活性得到了显著改善, 并通过进一步的实验证实了掺杂异质原子对石墨烯HER催化性能的提升作用. 通过分子轨道成键分析, C原子的最高能态密度的能级位置决定了C原子与H原子的结合强度(图3(e)), 因此可以作为一种HER活性描述符(图3(f)), 衡量并预测石墨烯体系的HER催化性能.

2.2 态填充模型

尽管基于分子轨道成键模型所提出的HER催化活性描述符对一些二维材料体系具有较好的适用性, 然而催化活性位点与周围原子复杂的相互作用对分子轨道的成键分析具有重要影响. 研究者依据材料在H原子吸附前后电子结构发生的变化, 提出一种态填充模型, 用来描述H原子与一些二维材料的相互作用机制[55]. 具体来说, 态填充模型是指对于一些二维材料, H原子在其表面吸附后, 几乎不改变整个体系的电子结构, 而仅仅是对体系引入电子使其费米能级位置发生移动, 这时氢吸附自由能便与体系容纳1个电子所做的功相当, 该模型也可看作是基于刚性能带近似建立的. Liu等人[48]研究用作锂离子电池负极的碳基材料时, 发现Li原子与碳基材料的相互作用便满足这样一种刚性近似, 即Li原子吸附后向碳基材料转移了1个电子, 而 Li原子的吸附能与电子的填充功具有非常好的线性关系. 基于态填充模型, Liu等人[56]提出最低未占据态能级位置的HER活性描述符(图4(a)), 有效描述并预测了二维TMDs材料的基面HER催化活性(图4(b)). 最低未占据态实际上是电子填充功的极限情况, 即体系的总电子数远大于H原子所填充的电子数, 此时电子填充功便等价于最低未占据态的能级位置. 利用该描述符, Liu等人[56]从数目众多的二维TMDs材料中筛选出了具有优异基面活性的TaS_2和NbS_2, 通过实验验证了它们的HER催化性能堪比贵金属Pt甚至在低电流密度情况下超过了贵金属Pt, 并且随反应过程的进行其活性进一步增强, 表现出自优化特性. 该描述符也被广泛用于筛选其他类型的二维HER催化材料[72~74].

2.3 结构因素

对于某些二维材料来说, H原子吸附可能对原子结构和电子结构都产生较大影响, 此时态填充模型便不再适用. 以石墨烯体系为例, 从原子结构上来说, H原子吸附将使吸附位点C原子脱离石墨烯平面, 吸附位点的C原子从sp^2杂化变成sp^3杂化; 从电子结构上来说, H原子吸附会破坏石墨烯表面共轭的π键, 从而在Fermi能级处打开一个能隙使得石墨烯的电子结构发生改变, 因此态填充模型显然不适用于石墨烯体系[75~77]. Tozzini和Pellegrini[77,78]研究表明H原子与石墨烯的结合能与表面的曲率呈线性关系, 即H原子与石墨烯凸面上的C原子结合较强, 而与平面和凹面上的C原子结合较弱.

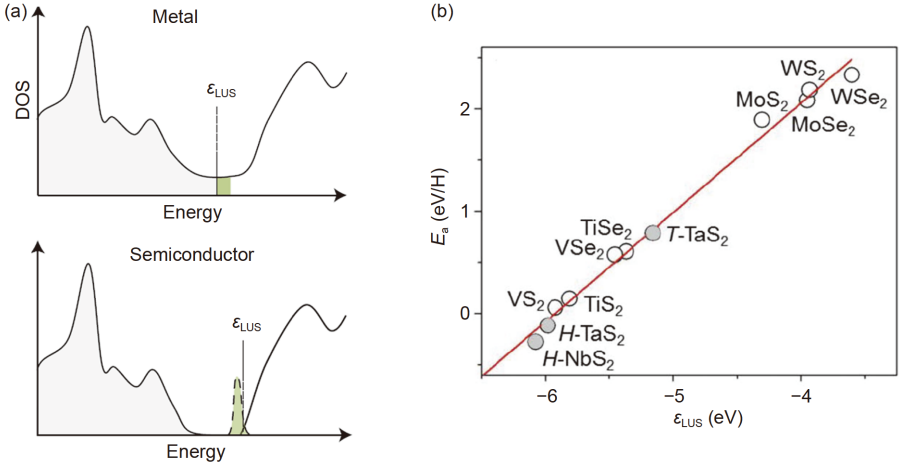


图 4 (网络版彩色)态填充模型[56]. (a) 过渡金属硫化物最低未占据态模型; (b) 过渡金属硫化物最低未占据态能级位置与H原子吸附强度的线性关系. Copyright © 2017, Springer Nature

Figure 4 (Color online) State-filling model[56]. (a) Lowest unoccupied states for metal and semiconductor; (b) linear dependence of H adsorption energy on the energy level of lowest unoccupied states of transition metal dichalcogenides. Copyright © 2017, Springer Nature

这是因为在凸面上H原子吸附所引起的结构畸变较小, 由畸变引起的能量上升也小, 因此相较平面和凹面H原子的吸附强度较大, 这也解释了为何H原子在碳纳米管上更容易吸附. Holmberg和Laasonen[79]研究了碳纳米管边缘的理论HER催化活性, 发现边缘处形成五环的C原子的HER活性远高于碳纳米管管壁六环的C原子, 这一差别也是由于边界的曲率所产生的. 另外, 本课题组[80]在MXenes体系中也发现MXenes的HER催化活性与H原子吸附后原子结构具有很强的关联性. 研究发现在层数较少的M_2CO_2中, 材料的HER催化活性与表面O原子的电子数呈现良好的线性关系; 而对于$M_3C_2O_2$, 尽管表面O原子电子数并未发生明显变化, 而HER催化活性却不再与其线性相关. 此外, 由于$M_3C_2O_2$在H原子吸附前后发生了原子结构与电子结构上的明显改变(图5(a), (b)), 态填充模型在此也不再适用. 通过重新定义的O原子空位形成能这一描述符可以准确描述H原子吸附引起的形变能, 从而得到和吸附自由能ΔG_{H*}很好的线性关系(图5(a), (c)).

3 二维材料用于ORR/OER催化剂

除HER外, 二维材料也被广泛用作ORR和OER的催化剂. ORR和OER实际上互为逆反应, 相较于HER, ORR和OER反应过程更为复杂, 涉及O_2以及OH、O、OOH等中间产物, 这些中间产物在催化剂表面的吸附强度决定了催化剂的催化活性. 以ORR为例, 其反应过程存在两种机理: 一种是产生OOH中间产物的缔合机理(associative mechanism), 另一种是O_2直接解离的解离机理(dissociation mechanism). 对于缔合机理, 其反应过程中在酸性和碱性环境下质子供体不同而有所区别. 在酸性环境下, 溶液中存在大量质子, 可直接参与反应, 其过程如下:

$$O_2(g) + * \rightarrow O_2*$$
$$O_2* + H^+ + e^- \rightarrow HOO*$$
$$HOO* + H^+ + e^- \rightarrow O* + H_2O(l)$$
$$O* + H^+ + e^- \rightarrow HO*$$
$$HO* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O(l)$$

在碱性溶液中存在极稀浓度的氢离子, 所以质子供体一般来自H_2O或者H_3O^+, 此时ORR的反应过程如下:

$$O_2(g) + * \rightarrow O_2*$$
$$O_2* + H_2O(l) + e^- \rightarrow HOO* + OH^-$$
$$HOO* + e^- \rightarrow O* + OH^-$$
$$O* + H_2O(l) + e^- \rightarrow HO* + OH^-$$
$$HO* + e^- \rightarrow OH^- + *$$

对于解离机理, 其反应过程中O_2将直接解离为两个吸附O($O_2(g)+2*\rightarrow 2O*$), 从而不会出现OOH的中间产物, 而后续反应过程和缔合机理中O*后续反应一致.

Nørskov研究组[17,18,21]通过DFT方法计算发现, 这些中间产物在催化剂表面的吸附自由能之间满足线性关系. 其中, OOH吸附自由能与OH吸附自由能之间线性关系的斜率近似为1, 而O吸附自由能和OH吸附自由能之间的斜率近似为2, 这是因为OOH和OH都是通过单键与催化剂位点结合, 而O是通过双键与催化剂位点结合. 这些线性关系的存在使得催化剂的ORR和OER活性可以仅由某种中间产物的吸附自由能决定, 对于

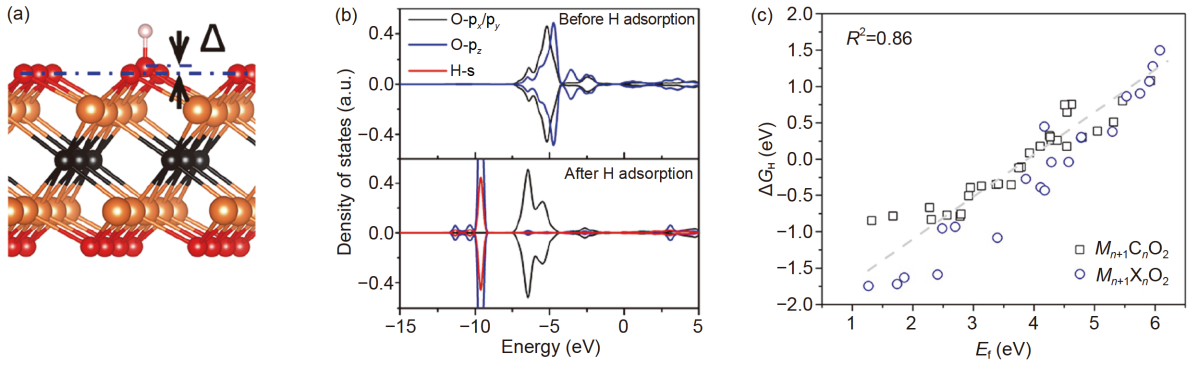


图 5 (网络版彩色)结构因素[80]. (a) H原子吸附对$M_3C_2O_2$表面结构的影响; (b) 表面O原子在H吸附前后态密度变化; (c) 表面O原子空位形成能与H原子吸附自由能的线性关系. Copyright © 2018, American Chemical Society

Figure 5 (Color online) Structural factor[80]. (a) H adsorption on the surface O atom of $M_3C_2O_2$; (b) change of density of states of surface O atoms after the adsorption of H atom; (c) linear dependence of H adsorption free energies on the O vacancy formation energy of MXenes. Copyright © 2018, American Chemical Society

ORR的活性一般使用OH吸附自由能ΔG_{*OH}这一变量, 而OER的活性一般使用OH吸附自由能与O吸附自由能的差值($\Delta G_{*OH}-\Delta G_{*O}$)为变量. 催化剂的活性与这些变量构成火山型关系, 限制了OER和ORR的最佳活性只能出现在火山顶峰, 过电势始终不可能为0 V.

3.1 二维材料用于ORR催化剂

目前最常用于ORR的催化剂由贵金属Pt及其合金组成[81~84]. 但近年来, 杂原子掺杂的碳材料尤其是石墨烯也展现出较大的ORR应用潜力. 与HER类似, 石墨烯对ORR中间产物吸附较弱而导致催化活性不高, 但石墨烯掺杂B、N、S、P等元素可增强杂原子附近的C原子对ORR中间产物的吸附, 从而提升ORR催化活性. 自从2009年Dai课题组[33]发现N原子掺杂碳纳米管ORR催化活性堪比贵金属Pt, N原子的掺杂石墨烯便受到研究者的广泛关注[85~87]. N原子与碳原子的原子尺寸相近, 却具有更强的电负性, 使得N原子掺杂可以在不改变石墨烯晶格结构的基础上, 改变掺杂N原子附近C原子的电子排布情况. 此外, N原子掺杂石墨烯材料的制备工艺简单, 既可以通过对石墨烯晶格进行原位掺杂, 也可以直接通过控制化学气相沉积法的反应气氛来直接生长N原子掺杂的石墨烯[88]. 石墨烯晶格可掺杂位点众多, 仅以研究最为广泛的N原子掺杂为例, 依据N原子的配位情况可区分为石墨N、吡啶N和吡咯N等. 并且相关研究表明, 位于石墨烯边缘和晶格内部的掺杂N原子的活性也存在巨大差别[89]. 为了能够确认掺杂石墨烯微观活性位结构, 同时进一步提升ORR性能, 必须从原子尺度来研究ORR中间产物在掺杂石墨烯材料上的吸附行为.

Jiao等人[90]结合实验表征和DFT计算, 系统研究了不同掺杂原子对石墨烯ORR催化活性的影响, 并且通过分子轨道成键分析, 提出了一个新的参量E_{diff}来建立与OH吸附自由能之间的关系(图6(a)). 其中, E_{diff}表示活性位点原子的最低价电子轨道能级与整个体系的最高价电子轨道能级(即Fermi能级)之差, 可以反映活性位点原子与含氧中间产物成键时反键态的占据情况. 但是值得注意的是, 该描述符与ΔG_{*OH}间的线性度较差. 在考虑到石墨烯中C原子π轨道在成键时的重要作用, Sinthika等人[94]在B、N掺杂石墨烯体系中提出p_z轨道占据度这一参量可以有效地描述C原子与含氧中间产物的相互作用, 其与ΔG_{*OH}具有非常好的线性关系.

除非金属原子掺杂外, 金属与N原子共掺杂也被用于提升石墨烯的ORR催化活性[31,32]. 但与非金属原子掺杂不同的是, 金属与N原子共掺杂石墨烯材料的活性位点不再是C原子, 而是金属原子本身. 金属与N原子共掺杂石墨烯材料的研究最早起源于金属卟啉、酞菁等大环配合物[94~97], 其活性位结构为M-N_4-C结构, 且当金属原子为Fe原子时, 其ORR催化性能最好. 这些大环配合物用作ORR催化剂的研究已经有几十年的历史, 但由于催化剂稳定性较差, 始终没有实现大规模商业化的应用. 通过热解法制备M-N_4掺杂的碳材料, 其稳定性得到了显著改善[32,82], 并展现出堪比甚至优于贵金属Pt的ORR催化性能, 因此M-N_4掺杂的碳材料近年来引起了研究者的广泛关注. Calle-Vallejo等人[98,99]通过DFT方法计算比较了M-N_4掺杂的碳材料中不同金属中心的ORR反应的过电势, 发现其与金属原子的外层d电子数有关. 利用Mössbaue谱和X射线光电子谱等技术, 多个课题组也发现M-N-C材料的ORR催化活性与金属中心的价态和磁矩密切相关[100~102]. 本课题组[103]也发现在Fe-N-C体系中, 计算得到的ORR反应过电势与Fe原子的磁矩呈线性关系. 对于Fe-N-C体系, Fe原子的d电子分别通过d_{xz}/d_{yz}轨道和d_{z^2}轨道与含氧中间产物形成π键和σ键, 因此Fe原子的磁矩、价态和d电子数等本质上都反映了Fe原子d轨道的占据情况, 从而决定了Fe原子对含氧中间产物吸附作用的强弱.

基于活性位点p轨道的描述符不仅适用于石墨烯体系ORR催化活性, 对于TMDs的ORR催化活性也有很好的适用性. 本课题组[91]系统地研究了由第五族金属所构成的TMDs材料基面的ORR催化性能, 发现$NbSe_2$的基面具有良好ORR催化活性. 基于分子轨道成键理论分析, 发现Se与O原子之间的相互作用强度主要由它们之间所成的π*反键轨道位置决定, 因此定义了Se原子的p_z轨道中心与p_x/p_y轨道中心之差ΔE这一描述符来衡量π*反键轨道的占据程度(图6(b)). 该描述符可以很好地描述基面原子与含氧中间产物的结合强度, 与ΔG_{*OH}具有良好的线性关系, 从而可用于大规模筛选用于ORR催化剂的TMDs材料.

除了基于分子轨道成键理论提出的ORR活性描述符外, 另一类基于电子转移能力的描述符也常被用于预测杂原子掺杂石墨烯体系的ORR催化活性. Xia研究组[92]通过掺杂原子电负性、电子亲和性等性质, 定义了$\Phi=(E_X/E_C)\times(A_X/A_C)$这一描述符, 其中$E_X$和$E_C$分别表示掺杂原子和C原子的电负性, A_X和A_C分别表示掺杂原子和C原子的电子亲和性. 如图6(c)所示, 电负性和

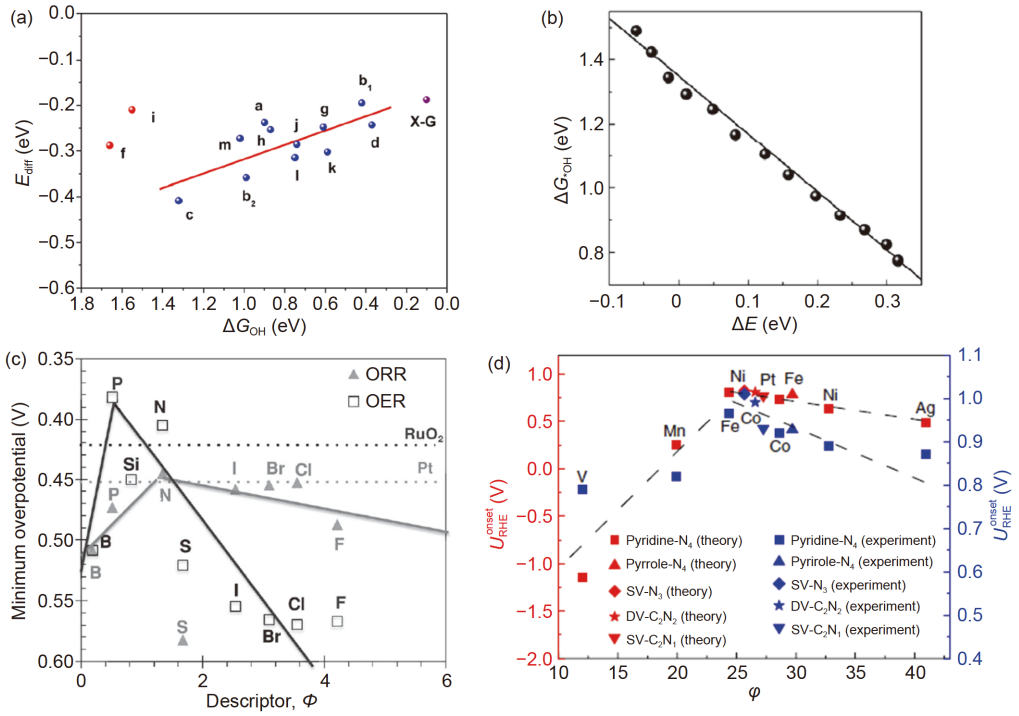


图 6 (网络版彩色)ORR催化活性的描述符. (a) 活性位点原子的最低价电子轨道能级与整个体系的最高价电子轨道能级(即Fermi能级)之差E_{diff}与OH吸附自由能ΔG_{*OH}的线性关系[90], Copyright © 2014, American Chemical Society. (b) p_z轨道中心与p_x/p_y轨道中心能级之差ΔE与OH吸附自由能ΔG_{*OH}的线性关系[91], Copyright © 2019, Elsevier. (c) 包含原子电负性和电子亲和性的描述符Φ与ORR反应过电势的关系[92], Copyright © 2015, John Wiley & Sons. (d) 基于元素本征参数构建的描述符φ与ORR反应过电势的关系[93], Copyright © 2018, Springer Nature

Figure 6 (Color online) Activity descriptor for predicting ORR activity. (a) Linear dependence of OH adsorption free energies on the energy difference between lowest valence electron orbitals of the active center and highest valence electron orbitals of entire graphene cluster (namely Fermi level)[90], Copyright © 2014, American Chemical Society. (b) Linear dependence of OH adsorption free energies on the energy difference between p_z orbital center and p_x/p_y orbital center of surface Se atom for $NbSe_2$[91], Copyright © 2019, Elsevier. (c) Linear dependence of ORR reaction overpotential on the descriptor containing electron negativity and affinity of carbon and heteroatoms[92], Copyright © 2015, John Wiley & Sons. (d) Linear dependence of ORR reaction overpotential on the descriptor which constructed based on the intrinsic parameters of elements[93], Copyright © 2018, Springer Nature

电子亲和性数据的加入可以更好地描述杂原子与石墨烯的C原子之间的共价性, 因此能够更好地描述活性位点与含氧中间产物的相互作用强度, 使得这一描述符与不同含氧中间产物吸附自由能之间具有良好的线性关系, 其预测的理论ORR活性与实验结果符合得很好. 在此研究的基础上, Xu等人[93]在金属、N共掺杂的石墨烯体系中定义了一个新的通用活性描述符:

$$\varphi = \theta_d \times \frac{E_M + \alpha \times (n_N \times E_N + n_C \times E_C)}{E_{O/H}}, \quad (3)$$

其中, θ_d为金属d轨道电子占据数, E_M、E_N、E_C、$E_{O/H}$分别为金属原子、N原子、C原子和吸附物的电负性, n_N和n_C分别为活性中心最近邻N原子和C原子数, α则为修正系数. 这一参量与ΔG_{*OH}和ΔG_{*H}都具有良好的线性关系, 因此可同时用于预测M-N-C材料的HER和ORR/OER活性(图6(d)). 通过元素的本征参数构建的描述符最大的优点在于不需要任何理论计算或实验表征, 只需查找材料构成元素的数据便能直接预测材料体系的ORR活性, 因此可非常方便地用于大规模筛选性能优异的催化剂.

3.2 二维材料用于OER催化剂

OER反应可以看作是ORR的逆反应. 相较于ORR, OER反应发生在较高的电位下, 此时催化剂容易被氧化, 需要考虑催化剂的稳定性问题. 另外, 相较于HER和ORR使用贵金属及其合金作为催化剂, OER反应常用的催化剂为金属氧化物. 目前, OER性能最好的催化剂为金红石相的RuO_2和IrO_2, 但是这两类氧化物同样面临价格过于昂贵的问题[104]. Shao-Horn研究组[12,26,28,105]系统地研究了多种钙钛矿及尖晶石类型氧化物的OER催化性能, 基于分子轨道成键理论分析, 他

们认为OER反应过程中含氧中间产物与氧化物表面金属原子d电子的e_g轨道形成σ键, 从而e_g轨道的占据数可以决定σ*反键轨道的占据程度, 因此与氧化物的OER含氧中间产物的吸附自由能形成良好的线性关系. 除钙钛矿和尖晶石类型的氧化物外, 另一类非常具有潜力可用于OER催化剂的材料为层状金属氧化物和氢氧化物. 前面提到层状氧化物可用作锂离子电池的正极材料, 其氧化还原电势可达到4 V以上, 以可逆氢电极为参比电极时, 其充放电平台正好穿越OER氧化还原电势的1.23 V, 因此从氧化还原势这一角度上看, 这类材料作为OER催化剂具有非常好的稳定性[10]. 此外, 对于尖晶石类型的氧化物, 通过原位表征手段发现尖晶石结构在OER外加高电位和强氧化环境下, 表面的结构已经转化成层状氢氧化物, 因此真正起到催化作用的是这些层状氢氧化物[106,107].

层状(氢)氧化物近年来越来越受到人们的关注, 其中层状镍铁氢氧化物被认为是碱性介质中OER的基准催化剂[108,109]. Lu等人[110]直接选取了几种常用于电池正极材料的层状嵌锂过渡金属氧化物, 通过调控层间嵌入锂离子的比例后, 发现这些金属氧化物的OER催化活性得到明显的改善, 甚至可接近于贵金属氧化物IrO_2的性能. Zhang等人[111]研究了基于Fe、Co、W的层状氢氧化物的OER催化性能, 发现由Fe、Co、W组成的三元层状氢氧化物在碱性溶液中具有优异的OER活性. Nørskov研究组[108,112]通过DFT方法计算研究发现, 这些层状(氢)氧化物的催化活性位点主要为边缘处的金属位点. Zhao等人[113]系统研究了一系列不同层状氧化物和氢氧化物边缘活性位点处的OER催化活性, 并建立了OER反应中间产物的吸附自由能与金属d电子数、金属/氧Bader电荷数之比、过渡金属氧化态等参量的线性回归模型. 这类线性回归模型表明, 对于结构较为复杂的材料体系, 仅依靠一个物理参量往往难以准确描述出催化剂表面与反应中间产物的成键行为, 而基于统计学方法以及基于机器学习的多特征回归分析, 可以建立更明晰的材料本征性质与催化活性之间的关系. 例如, 目前比较热门的双金属位点催化剂(dual-metal site catalyst), 很难找到单一的、普适的本征描述符来描述材料的催化性能, Zhu等人[114]使用机器学习的方法, 揭示了双金属位点催化剂的ORR活性与其金属电负性、电子亲和势和金属半径等金属元素的基本性质有关, 并给出基于以上基本性质的方程式来预测催化剂的活性. 以上方法并未充分考虑材料的结构信息, 比较适合探索同一结构体系下的催化剂材料. 对于复杂结构体系, 有时候需要考虑材料的结构信息. 配位数是一个比较有效的特征参数, 可用来描述指定原子的环境信息. Tran和Ulissi[115]基于金属体系, 使用元素的原子序数、电负性, 反应位点原子的配位数和反应物(如H原子)的吸附能来构建指纹向量, 而这些指纹向量将用于主动机械学习, 来预测特定结构下的反应物吸附能, 并将其与DFT的计算结果比对后作为输入结果来反复训练预测模型, 最终提出可用于HER反应的基于102个金属间化合物的258种表面结构.

4 二维材料用于CRR催化剂

由温室气体引起的全球气候变化促使人们越来越多地关注CO_2的处理. 而电催化CRR是一种理想的处理CO_2并将其转化为有用的工业化学原料的技术. 电催化CRR同样面临着反应动力学缓慢的问题, 此外还面临催化剂选择性不高以及副反应严重等问题. 从CO_2还原为CO、HCOOH、CH_3OH等产物的反应涉及将近100种反应中间产物, 总计约200个基元反应, 其中反应路径更是多达2000条以上[13]. 此外, CRR反应中C–O键的断裂需要质子耦合电子转移, 意味着催化剂表面在电极电势下还可能发生HER等副反应. Yoo等人[116]研究了CRR生成HCOOH与HER之间的竞争关系, 发现在H吸附较弱且COOH吸附所需电势适中的催化剂表面上, 反应具有较好的活性和HCOOH的选择性. 然而, HCOOH仅仅作为CRR的初步产物, 根据选择性不同, CRR后续会生成诸如CO、CH_2O、CH_3OH和CH_4等一系列不同产物. 目前, 通过DFT方法计算CRR反应中间产物的吸附自由能依然是理论研究CRR反应的主要方法. 类似于ORR/OER等催化反应, CRR反应中间产物的吸附自由能之间也存在线性关系. 另一方面, CRR反应过程中的热力学行为是通过计算中间产物吸附自由能得到的, 而CRR反应过程中的动力学因素同样在产物选择性上起到重要作用. 因此, 将中间产物的吸附自由能和基元反应势垒结合是研究CRR反应机理并判断产物选择性的重要依据. Studt等人[117]研究了不同组分NiGa合金的CRR性能, 发现当组分满足Ni:Ga = 3:1时, 催化剂具有优异的CH_3OH转化活性和选择性. 除了合金组分以外, 大量研究结果表明催化剂颗粒大小、表面形貌、应力和缺陷等都能影响催化剂的CRR活性和选择性[118~120]. 由于CRR存在产物选择性问题, 因此寻找新的、普适的描述符来预测材料的CRR性能仍然是

目前理论研究的重要方向.

5 总结与展望

在新世纪能源危机与环境污染问题的严峻背景下, 新能源存储与转化技术的发展一直受到研究者的广泛关注, 其中最受瞩目的莫过于锂离子电池和电催化技术. 发展这些技术的关键在于寻找合适的电极材料, 提高反应中能量的利用效率同时保证材料的循环性能和安全性能. 其中, 基于DFT方法的理论计算在揭示微观反应机理和筛选合适的电极材料等方面发挥了重要作用. 特别值得说明的是, 利用DFT方法, 研究者正逐渐从原子尺度上来解析材料的本征性质与性能之间的关系, 为能源存储与转化技术的研究提供深入的理论理解.

从理论计算的角度出发, 本文首先概述了锂离子电池, 电催化HER、OER/ORR和CRR等领域涉及的基本原理和亟待解决的问题; 其次总结了新型二维材料在这些领域的应用前景; 最后探究了二维材料性能与本征电子结构的关系, 为加深人们对这些新能源技术的理解、大规模筛选潜在的优异能源材料提供理论指导. 值得说明的是, 尽管目前DFT方法在这些领域已经起到了至关重要的作用, 然而在真实体系的材料性能模拟上仍然存在一些问题, 其中包括: (1) DFT方法难以反映实际的工作条件, 例如在锂离子电池中, DFT方法往往忽略了电解液对于电极材料性能的影响, 在实验中颇受关注的固体电解质界面膜却鲜少考虑; 在电催化反应中, 理论计算常常忽略溶液环境、外加电势以及质子电子非协同转移对反应过程的影响等. (2) 在建立电催化反应活性描述符的过程中, 对于复杂体系往往难以用一个简单材料的本征性质来描述反应活性, 造成活性描述符与反应活性的函数关系较为不明显. (3) DFT方法本身的一些不足, 如带隙低估、弱相互作用描述不准确等. 因此, 从这些方面出发, 发展精确、有效的理论计算模型和方法仍然是这一领域亟待发展的方向.

参考文献

1 Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy. Nat Mater, 2016, 16: 16–22
2 Olivetti E A, Ceder G, Gaustad G G, et al. Lithium-ion battery supply chain considerations: Analysis of potential bottlenecks in critical metals. Joule, 2017, 1: 229–243
3 Gao X P, Yang H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries. Energy Environ Sci, 2010, 3: 174–189
4 Stephens I E L, Rossmeisl J, Chorkendorff I. Toward sustainable fuel cells. Science, 2016, 354: 1378–1379
5 Kongkanand A, Mathias M F. The priority and challenge of high-power performance of low-platinum proton-exchange membrane fuel cells. J Phys Chem Lett, 2016, 7: 1127–1137
6 Seh Z, Kibsgaard J, Dickens C, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. Science, 2017, 355: 4998
7 Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. Chem Soc Rev, 2015, 44: 2060–2086
8 Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, et al. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. Nat Mater, 2006, 5: 909–913
9 Montoya J H, Seitz L C, Chakthranont P, et al. Materials for solar fuels and chemicals. Nat Mater, 2016, 16: 70–81
10 Grimaud A, Hong W T, Shao-Horn Y, et al. Anionic redox processes for electrochemical devices. Nat Mater, 2016, 15: 121–126
11 Grimaud A, Diaz-Morales O, Han B, et al. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. Nat Chem, 2017, 9: 457–465
12 Hwang J, Rao R R, Giordano L, et al. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. Science, 2017, 358: 751–756
13 Ulissi Z W, Medford A J, Bligaard T, et al. To address surface reaction network complexity using scaling relations machine learning and DFT calculations. Nat Commun, 2017, 8: 14621
14 Persson K, Hinuma Y, Meng Y S, et al. Thermodynamic and kinetic properties of the Li-graphite system from first-principles calculations. Phys Rev B, 2010, 82: 125416
15 Ong S P, Chevrier V L, Hautier G, et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. Energy Environ Sci, 2011, 4: 3680–3688
16 Radin M D, Hy S, Sina M, et al. Narrowing the gap between theoretical and practical capacities in Li-ion layered oxide cathode materials. Adv Energy Mater, 2017, 7: 1602888
17 Vojvodic A, Nørskov J K. New design paradigm for heterogeneous catalysts. Natl Sci Rev, 2015, 2: 140–143

18 Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. J Phys Chem B, 2004, 108: 17886–17892
19 Nørskov J, Bligaard T, Logadottir A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. J Electrochem Soc, 2005, 152: 23–26
20 Rossmeisl J, Qu Z W, Zhu H, et al. Electrolysis of water on oxide surfaces. J Electroanal Chem, 2007, 607: 83–89
21 Man I C, Su H, Calle-Vallejo F, et al. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. ChemCatChem, 2011, 3: 1159–1165
22 Shi C, Hansen H A, Lausche A C, et al. Trends in electrochemical CO_2 reduction activity for open and close-packed metal surfaces. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16: 4720–4727
23 Hansen H A, Varley J B, Peterson A A, et al. Understanding trends in the electrocatalytic activity of metals and enzymes for CO_2 reduction to CO. J Phys Chem Lett, 2013, 4: 388–392
24 Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 1972, 39: 163–184
25 Nørskov J K, Bligaard T, Rossmeisl J, et al. Towards the computational design of solid catalysts. Nat Chem, 2009, 1: 37–46
26 Hammer B, Norskov J K. Why gold is the noblest of all the metals. Nature, 1995, 376: 238–240
27 Nørskov J K, Abild-Pedersen F, Studt F, et al. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. Proc Natl Acad Sci USA, 2011, 108: 937–943
28 Suntivich J, May K J, Gasteiger H A, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. Science, 2011, 334: 1383–1385
29 Hong W T, Risch M, Stoerzinger K A, et al. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. Energy Environ Sci, 2015, 8: 1404–1427
30 Wei C, Feng Z, Scherer G G, et al. Cations in octahedral sites: A descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels. Adv Mater, 2017, 29: 1606800
31 Zitolo A, Goellner V, Armel V, et al. Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials. Nat Mater, 2015, 14: 937–942
32 Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, et al. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. Science, 2009, 324: 71–74
33 Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. Science, 2009, 323: 760–764
34 Zhang J, Zhao Z, Xia Z, et al. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. Nat Nanotechnol, 2015, 10: 444–452
35 Hinnemann B, Moses P G, Bonde J, et al. Biomimetic hydrogen evolution: MoS_2 nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. J Am Chem Soc, 2005, 127: 5308–5309
36 Tsai C, Chan K, Nørskov J K, et al. Understanding the reactivity of layered transition-metal sulfides: A single electronic descriptor for structure and adsorption. J Phys Chem Lett, 2014, 5: 3884–3889
37 Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H_2 evolution from MoS_2 nanocatalysts. Science, 2007, 317: 100–102
38 Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0<x<-1$): A new cathode material for batteries of high energy density. Mater Res Bull, 1980, 15: 783–789
39 Ohzuku T, Brodd R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. J Power Sources, 2007, 174: 449–456
40 Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. Energy Environ Sci, 2011, 4: 3243–3262
41 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable batteries. J Power Sources, 2011, 196: 6688–6694
42 Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. Nature, 2008, 451: 652–657
43 Wu X, Kang F, Duan W, et al. Density functional theory calculations: A powerful tool to simulate and design high-performance energy storage and conversion materials. Prog Nat Sci-Mater Int, 2019, 29: 247–255
44 Ling C, Mizuno F. Capture lithium in αMnO_2: Insights from first principles. Chem Mater, 2012, 24: 3943–3951
45 Ling C, Zhang R, Arthur T S, et al. How general is the conversion reaction in Mg battery cathode: A case study of the magnesiation of α-MnO_2. Chem Mater, 2015, 27: 5799–5807
46 Yan M, He P, Chen Y, et al. Water-lubricated intercalation in $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries. Adv Mater, 2018, 30: 1703725
47 Cao A M, Hu J S, Liang H P, et al. Self-assembled vanadium pentoxide (V_2O_5) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 4391–4395

48 Liu Y, Wang Y M, Yakobson B I, et al. Assessing carbon-based anodes for lithium-ion batteries: A universal description of charge-transfer binding. Phys Rev Lett, 2014, 113: 028304

49 Ling C, Shi L, Ouyang Y, et al. Searching for highly active catalysts for hydrogen evolution reaction based on O-terminated MXenes through a simple descriptor. Chem Mater, 2016, 28: 9026–9032

50 Jiao Y, Zheng Y, Davey K, et al. Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene. Nat Energy, 2016, 1: 16130

51 Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. Electrochim Acta, 1984, 29: 1503–1512

52 Kibsgaard J, Chen Z, Reinecke B N, et al. Engineering the surface structure of MoS_2 to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. Nat Mater, 2012, 11: 963–969

53 Kibsgaard J, Jaramillo T F, Besenbacher F. Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ clusters. Nat Chem, 2014, 6: 248–253

54 Chen Z, Cummins D, Reinecke B N, et al. Core-shell MoO_3-MoS_2 nanowires for hydrogen evolution: A functional design for electrocatalytic materials. Nano Lett, 2011, 11: 4168–4175

55 Tsai C, Chan K, Nørskov J K, et al. Theoretical insights into the hydrogen evolution activity of layered transition metal dichalcogenides. Surf Sci, 2015, 640: 133–140

56 Liu Y, Wu J, Hackenberg K P, et al. Self-optimizing, highly surface-active layered metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution. Nat Energy, 2017, 2: 17127

57 Er D, Ye H, Frey N C, et al. Prediction of enhanced catalytic activity for hydrogen evolution reaction in Janus transition metal dichalcogenides. Nano Lett, 2018, 18: 3943–3949

58 Tsai C, Chan K, Abild-Pedersen F, et al. Active edge sites in $MoSe_2$ and WSe_2 catalysts for the hydrogen evolution reaction: A density functional study. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16: 13156–13164

59 Ouyang Y, Ling C, Chen Q, et al. Activating inert basal planes of MoS_2 for hydrogen evolution reaction through the formation of different intrinsic defects. Chem Mater, 2016, 28: 4390–4396

60 Li H, Tsai C, Koh A, et al. Activating and optimizing MoS_2 basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. Nat Mater, 2015, 15: 48–53

61 Xiao W, Liu P, Zhang J, et al. Dual-functional N dopants in edges and basal plane of MoS_2 nanosheets toward efficient and durable hydrogen evolution. Adv Energy Mater, 2017, 7: 1602086

62 Huang H, Fan X, Singh D J, et al. Modulation of hydrogen evolution catalytic activity of basal plane in monolayer platinum and palladium dichalcogenides. ACS Omega, 2018, 3: 10058–10065

63 Huang X, Leng M, Xiao W, et al. Activating basal planes and S-terminated edges of MoS_2 toward more efficient hydrogen evolution. Adv Funct Mater, 2017, 27: 1604943

64 Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. Nat Rev Mater, 2017, 2: 16098

65 Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2. Adv Mater, 2011, 23: 4248–4253

66 Bai X, Ling C, Shi L, et al. Insight into the catalytic activity of MXenes for hydrogen evolution reaction. Sci Bull, 2018, 63: 1397–1403

67 Li P, Zhu J, Handoko A D, et al. High-throughput theoretical optimization of the hydrogen evolution reaction on MXenes by transition metal modification. J Mater Chem A, 2018, 6: 4271–4278

68 Zhang J, Zhao Y, Guo X, et al. Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. Nat Catal, 2018, 1: 985–992

69 Gao G, O'Mullane A P, Du A. 2D MXenes: A new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction. ACS Catal, 2016, 7: 494–500

70 Casolo S, Løvvik O M, Martinazzo R, et al. Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene. J Chem Phys, 2009, 130: 054704

71 Duplock E J, Scheffler M, Lindan P J D. Hallmark of perfect graphene. Phys Rev Lett, 2004, 92: 225502

72 Lu J, Zhang X, Liu D, et al. Modulation of phosphorene for optimal hydrogen evolution reaction. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 37787–37795

73 Yang W, Ling B, Hu B, et al. Innentitelbild: Synergistic N-heterocyclic carbene/palladium-catalyzed umpolung 1,4-addition of aryl iodides to enals (Angew. Chem. 1/2020). Angew Chem, 2020, 132: 2

74 Liu D, Wang J, Lu J, et al. Direct synthesis of metal-doped phosphorene with enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. Small Methods, 2019, 3: 1900083

75 Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. Science, 2009, 323: 610–613

76 Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Lichtenstein A I. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and

magnetism from first-principles calculations. Phys Rev B, 2008, 77: 035427
77 Tozzini V, Pellegrini V. Prospects for hydrogen storage in graphene. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15: 80–89
78 Tozzini V, Pellegrini V. Reversible hydrogen storage by controlled buckling of graphene layers. J Phys Chem C, 2011, 115: 25523–25528
79 Holmberg N, Laasonen K. Theoretical insight into the hydrogen evolution activity of open-ended carbon nanotubes. J Phys Chem Lett, 2015, 6: 3956–3960
80 Jiang W, Zou X, Du H, et al. Universal descriptor for large-scale screening of high-performance MXene-based materials for energy storage and conversion. Chem Mater, 2018, 30: 2687–2693
81 Cui C, Gan L, Li H H, et al. Octahedral PtNi nanoparticle catalysts: Exceptional oxygen reduction activity by tuning the alloy particle surface composition. Nano Lett, 2012, 12: 5885–5889
82 Shao M, Chang Q, Dodelet J P, et al. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. Chem Rev, 2016, 116: 3594–3657
83 Kulkarni A, Siahrostami S, Patel A, et al. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction. Chem Rev, 2018, 118: 2302–2312
84 Greeley J, Stephens I E L, Bondarenko A S, et al. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. Nat Chem, 2009, 1: 552–556
85 Zhang J, Dai L. Heteroatom-doped graphitic carbon catalysts for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction. ACS Catal, 2015, 5: 7244–7253
86 Dai L, Xue Y, Qu L, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. Chem Rev, 2015, 115: 4823–4892
87 Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. Nat Rev Mater, 2016, 1: 16064
88 Jin H, Guo C, Liu X, et al. Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis. Chem Rev, 2018, 118: 6337–6408
89 Li M, Zhang L, Xu Q, et al. N-doped graphene as catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Theoretical considerations. J Catal, 2014, 314: 66–72
90 Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: A roadmap to achieve the best performance. J Am Chem Soc, 2014, 136: 4394–4403
91 Zhao S, Wang K, Zou X, et al. Group VB transition metal dichalcogenides for oxygen reduction reaction and strain-enhanced activity governed by p-orbital electrons of chalcogen. Nano Res, 2019, 12: 925–930
92 Zhao Z, Li M, Zhang L, et al. Design principles for heteroatom-doped carbon nanomaterials as highly efficient catalysts for fuel cells and metal-air batteries. Adv Mater, 2015, 27: 6834–6840
93 Xu H, Cheng D, Cao D, et al. A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts. Nat Catal, 2018, 1: 339–348
94 Sinthika S, Waghmare U V, Thapa R. Structural and electronic descriptors of catalytic activity of graphene-based materials: First-principles theoretical analysis. Small, 2018, 14: 1703609
95 Wang B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. J Power Sources, 2005, 152: 1–15
96 Chen Z, Higgins D, Yu A, et al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. Energy Environ Sci, 2011, 4: 3167–3192
97 Zagal J H, Griveau S, Silva J F, et al. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. Coord Chem Rev, 2010, 254: 2755–2791
98 Calle-Vallejo F, Martínez J I, Rossmeisl J. Density functional studies of functionalized graphitic materials with late transition metals for oxygen reduction reactions. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 15639–15643
99 Calle-Vallejo F, Martínez J I, García-Lastra J M, et al. Oxygen reduction and evolution at single-metal active sites: Comparison between functionalized graphitic materials and protoporphyrins. Surf Sci, 2013, 607: 47–53
100 Zagal J H, Koper M T M. Reactivity descriptors for the activity of molecular MN_4 catalysts for the oxygen reduction reaction. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 14510–14521
101 Kramm U I, Herrmann-Geppert I, Behrends J, et al. On an easy way to prepare metal-nitrogen doped carbon with exclusive presence of MeN_4-type sites active for the ORR. J Am Chem Soc, 2016, 138: 635–640
102 Kramm U I, Lefèvre M, Larouche N, et al. Correlations between mass activity and physicochemical properties of Fe/N/C catalysts for the ORR in PEM fuel cell via ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and other techniques. J Am Chem Soc, 2014, 136: 978–985
103 Xia D, Yang X, Xie L, et al. Direct growth of carbon nanotubes doped with single atomic Fe-N_4 active sites and neighboring graphitic nitrogen for efficient and stable oxygen reduction electrocatalysis. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1906174
104 Suen N T, Hung S F, Quan Q, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. Chem Soc Rev, 2017, 46: 337–365
105 Lee Y L, Gadre M J, Shao-Horn Y, et al. *Ab initio* GGA+U study of oxygen evolution and oxygen reduction electrocatalysis on the (001) surfaces of lanthanum transition metal perovskites $LaBO_3$ (B = Cr, Mn, Fe, Co and Ni). Phys Chem Chem Phys, 2015, 17: 21643–21663
106 Wang H Y, Hsu Y Y, Chen R, et al. Ni^{3+}-induced formation of active NiOOH on the spinel Ni-Co oxide surface for efficient oxygen evolution

reaction. Adv Energy Mater, 2015, 5: 1500091
107 Tung C W, Hsu Y Y, Shen Y P, et al. Reversible adapting layer produces robust single-crystal electrocatalyst for oxygen evolution. Nat Commun, 2015, 6: 8106
108 Friebel D, Louie M W, Bajdich M, et al. Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting. J Am Chem Soc, 2015, 137: 1305–1313
109 Dionigi F, Strasser P. NiFe-based (oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1600621
110 Lu Z, Wang H, Kong D, et al. Electrochemical tuning of layered lithium transition metal oxides for improvement of oxygen evolution reaction. Nat Commun, 2014, 5: 4345
111 Zhang B, Zheng X, Voznyy O, et al. Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts. Science, 2016, 352: 333–337
112 Bajdich M, García-Mota M, Vojvodic A, et al. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water. J Am Chem Soc, 2013, 135: 13521–13530
113 Zhao Z, Schlexer Lamoureux P, Kulkarni A, et al. Trends in oxygen electrocatalysis of 3d-layered (oxy)(hydro)oxides. ChemCatChem, 2019, 11: 3423–3431
114 Zhu X, Yan J, Gu M, et al. Activity origin and design principles for oxygen reduction on dual-metal-site catalysts: A combined density functional theory and machine learning study. J Phys Chem Lett, 2019, 10: 7760–7766
115 Tran K, Ulissi Z W. Active learning across intermetallics to guide discovery of electrocatalysts for CO_2 reduction and H_2 evolution. Nat Catal, 2018, 1: 696–703
116 Yoo J S, Christensen R, Vegge T, et al. Theoretical insight into the trends that guide the electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid. ChemSusChem, 2016, 9: 358–363
117 Studt F, Sharafutdinov I, Abild-Pedersen F, et al. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. Nat Chem, 2014, 6: 320–324
118 Gao D, Zhou H, Wang J, et al. Size-dependent electrocatalytic reduction of CO_2 over Pd nanoparticles. J Am Chem Soc, 2015, 137: 4288–4291
119 De Luna P, Quintero-Bermudez R, Dinh C T, et al. Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon dioxide reduction. Nat Catal, 2018, 1: 103–110
120 Gao S, Sun Z, Liu W, et al. Atomic layer confined vacancies for atomic-level insights into carbon dioxide electroreduction. Nat Commun, 2017, 8: 14503

Summary for “基于电子结构理论筛选二维材料用于高性能能量存储及转化器件”

Recent advances in screening two-dimensional materials for high-performance energy storage and conversion devices based on electronic structure theory

Xin Yang, Xi Wu & Jia Li*

Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China
* Corresponding author, E-mail: li.jia@sz.tsinghua.edu.cn

With the ever-growing global energy demands and environmental pollution issues, developing high-performance energy storage and conversion materials has become a hot topic in the material science community. In this regard, substantial progress has been made in theoretically predicting new materials for energy-related fields, experimentally synthesizing these materials, and further improving their properties for high performance in energy storage and conversion devices. In particular, two-dimensional (2D) materials have shown great potential in the field of energy storage and conversion. However, it remains challenging to explore 2D materials that render high efficiency of energy storage and conversion while guarantee long-term stability and safety. Over the past decades, theoretical calculations based on density functional theory (DFT) have become a practical toolkit to address this issue by revealing the reaction mechanism at an atomic scale and screening high-performance energy storage and conversion materials on a large scale. In particular, DFT calculations enable us to establish the relationships between the intrinsic properties of materials and their performance for energy storage and conversion, and provide theoretical guidance for screening and experimentally synthesizing the promising materials.

In this review, we summarize the DFT calculations' applications in recent studies of developing high-performance and reliable energy-related 2D materials for Li-ion battery (LIB), water splitting, fuel cells, and electrochemical carbon dioxide reduction (CRR). First, we introduce the reaction mechanism of LIB, hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction/oxygen reduction reaction (OER/ORR), and CRR in detail and the application of 2D material in these fields. Then, we highlight the role of DFT calculations in unveiling the intrinsic relationships between the electronic structure and the performance of 2D materials by comprehensively discussing the descriptors in predicting the performance of 2D materials. For example, the occupancy of d orbital and energy required to fill empty states serve as descriptors to predict the electrochemical performance of the electrode in ion intercalation battery. The d orbital center, lowest unoccupied states, and oxygen vacancy formation energy serve as descriptors to predict the catalytic performance of electrode in HER. The energy difference between the lowest valance electron orbital center and Fermi level, occupancy of p_z orbital, and the energy difference between p_z and p_x/p_y orbital center serve as descriptors to predict the catalytic performance of electrode in ORR. Even though these descriptors can help to further understand the relationships between the electronic structure and the performance of the electrochemical electrode, they are only reliable to specific materials and inapplicable to the electrode with a complex structure or complex reaction path, such as the electrode in CRR. Newly developed machine learning methods may bring a breakthrough to the exploration of a universal descriptor, which is a key factor in the large-scale screening of potential electrode materials with excellent performance and the dependable guidance to experimental synthesis. Finally, we summarize the disadvantage of DFT calculation, such as the underestimation of bandgap and incorrect description of van der Waals interaction, and give a perspective of DFT calculations in the study of new energy-related materials. The method to simulate the ambient environment of the electrode (including the electrolyte, external electric field, and non-cooperative transfer of proton and electron) based on DFT calculation is needed to be developed, which is vital to reflect the actual working condition of the electrode. The universal descriptor applicable to the electrode with a complex structure is also needed to explore to overcome the poor versatility of single intrinsic property of the material in predicting the performance of the electrochemical electrode.

two-dimensional materials, energy storage and conversion, density functional theory, electronic structure theory, electrochemical catalysis

doi: 10.1360/TB-2020-1058