中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 5 期: 741 ~ 751
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 庆祝南开大学成立100周年专刊

3d过渡金属氧化物/氢氧化物氧析出电催化DFT研究进展

樊桂兰, 孙洪明, 程方益*, 陈军

南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071
*通讯作者, E-mail: fycheng@nankai.edu.cn

收稿日期: 2018-11-17; 接受日期: 2019-01-29; 网络版发表日期: 2019-04-01
国家自然科学基金(编号: 51571125, 21871149)、国家重点研发计划纳米科技专项(编号: 2017YFA0206700)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

摘要 氧析出(OER)是电解水、空气电池充电等电化学能量转换与储存过程中的关键反应. 从原子尺度上认识反应机理和构效关系是高效OER电催化剂设计与应用的基础. 本文概述密度泛函理论(DFT)在3d过渡金属(Mn、Fe、Co、Ni)氧化物及氢氧化物OER电催化材料中的研究进展, 介绍DFT+U方法研究晶体结构变化、元素掺杂、缺陷形成及基底装载对催化性能的影响, 总结催化剂性能提升策略, 并讨论DFT+U方法在3d金属氧化物催化剂的设计和改良中的研究发展方向.

关键词 氧析出, 电催化剂, 密度泛函理论, 过渡金属氧化物, 金属氢氧化物

1 引言

氧析出(OER)是可充金属空气电池和水电解器等电化学能量储存与转化装置的关键反应[1~4]. OER包含多电子转移过程, 存在过电位高、动力学缓慢等问题, 需要高效催化剂来提升反应动力学. 目前性能最优异的OER催化剂以IrO_2、RuO_2等贵金属氧化物为主[5,6], 但贵金属的稀缺性和高成本限制了其规模应用. 锰[7~10]、铁[11~14]、钴[15~18]、镍[19~22]等3d过渡金属的氧化物、氢氧化物、合金具有良好的OER催化活性, 且价格低廉、来源丰富, 因此受到广泛关注. 然而, 3d金属基OER催化剂的作用机制与构效关系仍有待深入研究, 以期提升其催化活性和稳定性. 密度泛函理论(DFT)[23,24]被广泛应用于多相催化研究领域, 可以获得分子或者晶体的几何与电子结构[25,26], 识别催化活性位点[27], 描述反应物在催化剂表面的吸附状态[28], 推断催化反应机理[29,30], 为传统催化剂的改性以及新型催化剂的设计提供理论依据, 从而缩短研制周期, 降低开发成本. DFT计算也逐渐成为高效OER催化剂研究的有力工具.

过渡金属化合物属于强电子关联体系, 其中d轨道电子是局域化的, 自旋电子间、自旋电子与内层电子间存在相互作用, 而传统的DFT采用单电子近似法会低估这类材料的带隙值, 高估分子和固体的结合能, 影响催化剂表面电子结构和非均相反应的探究. 引入在位库仑校正(U)可以克服DFT方法的缺陷, 更好地描

引用格式: Fan G, Sun H, Cheng F, Chen J. Progress in DFT study on 3d transition metal oxide/hydroxide electrocatalyst for oxygen evolution. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 741–751, doi: 10.1360/N032018-00252

© 2019 《中国科学》杂志社

述过渡金属的d轨道和氧的p轨道之间的杂化作用，更准确地预测结构和电子性能[31~33]. 本文概述DFT+U在3d金属(Mn, Fe, Co, Ni)氧化物及其氢氧化物OER电催化中的应用. 通过计算表面能，分析态密度、能带结构、电荷密度、磁性等性质，探究不同催化剂的晶相、活性晶面的电子结构特征. 通过计算OER反应机理，探究元素掺杂、缺陷形成及基底装载对催化性能的影响. 最后，对DFT计算在电催化领域的应用前景进行展望，并讨论电催化剂的结构与催化性能研究所面临的挑战.

2 DFT+U在OER电催化中的应用

2.1 模拟晶相

3d金属氧化物通常存在多种化学组成与晶相，不同晶相的催化性能有所差异. 同时在电催化过程中，催化剂被氧化或还原后发生相转变，存在部分晶相不稳定现象，难以通过电化学实验表征手段得到精确的晶体结构[34,35]. 晶相结构的不确定性增加了探究催化反应机理的难度. 理论计算通过构相搜索可快速获得晶体结构，实现对催化剂晶相的模拟，为进一步探索催化剂的本征活性提供基本的结构信息.

Li等[36]采用遗传算法搜索β-NiOOH的稳定晶体结构，结合DFT+U方法计算形成能，确定了9种可能的Ni–O结构，分为两类: (1) 层状结构(图1中的结构1、2和6)，由β-$Ni(OH)_2$层和NiO_2层交叉排列; (2) 隧道结构(图1中的结构3~5和7~9)，与MnO_2多晶型物的晶相结构相似. 在电催化过程中，层状的β-$Ni(OH)_2$和β-NiOOH在充放电循环时发生可逆转化，隧道结构在氧化过程中形成并保持不变，二者共同组成马赛克结构. 从理论角度阐明了催化剂活性晶相β-NiOOH在电催化过程中的结构组成. γ-NiOOH作为$Ni(OH)_2$电催化OER的另一活性晶相，其精确的晶体结构目前仍不明确，仅知其氧堆积形式为P3，与β相类似. 在电催化性能研究中，一般仿β相的结构建立γ相[37]. 关于MnO_x催化剂，Liu等[38]采用随机势能面行走方法(SSW)探索锰氧化物的晶相转变过程，结合DFT+U确定了最低能量反应路径，提出了尖晶石Mn_3O_4在水溶液电解质中的固相转变机理(图2)，即尖晶石Mn_3O_4在高电压(>1 V)下首先形成中间态$H_{0.5}MnO_2$，然后经历固固相变生成层状δ-MnO_2. 经过相转变得到的层状δ-MnO_2拥有更多的活性位点，其OER催化性能高于原始尖晶石Mn_3O_4.

通过理论构相搜索方法模拟催化剂晶相，探究催化剂的本征活性，可确定活性晶相，指导实验利用材料的不同晶相结构来控制表面结构和形貌，获得高效稳定的催化材料.

2.2 活性晶面的判断

电催化剂的不同晶面因其原子和电子排布方式不同，对反应分子的吸附能力不同，进而导致其电催化性能存在差异. 运用密度泛函计算表面的表面能、磁性、态密度、能带结构、电荷等，分析表面电子结构，可判断催化剂晶面的活性.

部分催化剂的同一密勒指数晶面，以不同元素为终止面会展现出两种活性表面. 以Co_3O_4(110)面为例，(110)–A是以两个Co^{2+}、两个Co^{3+}和四个O^{2-}形成表面电荷量为+2的终止面，(110)–B是以两个Co^{3+}和四个O^{2-}形成表面电荷量为−2的终止面，两种带电层形成电荷补偿可稳定表面防止其极化突变. 理论计算可从原子角度探究这种电荷补偿机制，确定不同终止面的稳定性及催化活性，进而实现选择性催化. Chen等[39]采用DFT+U方法研究了Co_3O_4(110)极性表面的电子结构，表面能计算结果显示表面稳定性A>B. 表面自旋密度图(图3(a))说明B表面中的O发生自旋极化，表面稳定性低. 两种表面均存在磁性Co^{3+}，通过计算表面能可确定钴离子的稳定磁基态构型(图3(b))，A表面中钴离子的自旋电子大致按同一方向排列呈铁磁性，而B表面中钴离子的自旋电子方向相反，呈反铁磁性，磁性结果说明A的稳定性大于B. 从能带结构图(图3(c))可知，表面电子态存在于体相使其带隙缩小，这些电子态通过电荷补偿机制可稳定两极性表面，但B表面因其高极性使得金属化特征更明显. H_2O亲核加成到这两种表面，B表面表现出更高的OER活性[40]，说明低稳定性的表面催化活性更高. Zayed等[41]采用同样的计算方法研究了Co_3O_4(100)的两种终止面的电子结构，表面能计算结果(图3(d))说明表面稳定性B>A. 由于它们的高表面极性，激发了作为稳定机制的体相带隙中表面电子态的额外存在，使其带隙缩小而表现出金属化特征，如态密度图(图3(e))所示. 非化学计量(non)的Co_3O_4(100)表面比化学计量(stoi)的表面极化程度高且稳定性低. A、B两种表面可吸附H_2O并使其发生氧化[42]，其中稳定性低的A表面具有更高的OER活性，这

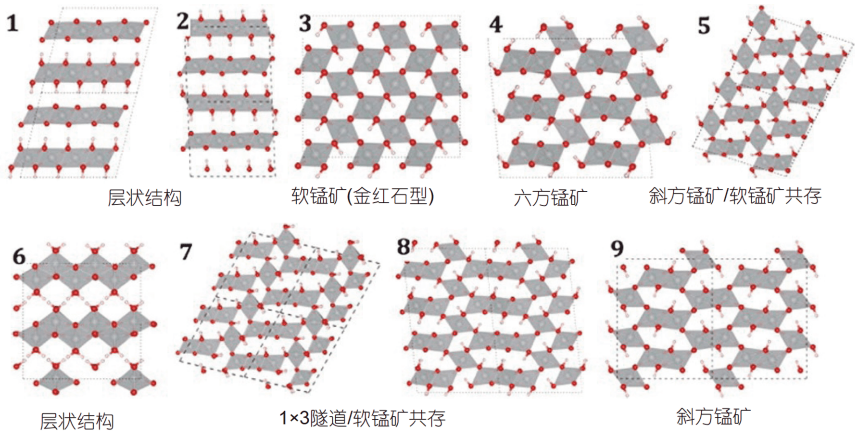


图 1　β-NiOOH的NiO_6八面体稳定结构示意图. 1、2和6为层状结构, 3~5和7~9为类MnO_2隧道结构[36] (网络版彩图)

Figure 1　Energetically favorable NiO_6 octahedral frameworks of β-NiOOH. Structures 1, 2 and 6 are layered frameworks; structures 3–5 and 7–9 are tunnel structures isostructural with MnO_2 polymorphs [36] (color online).

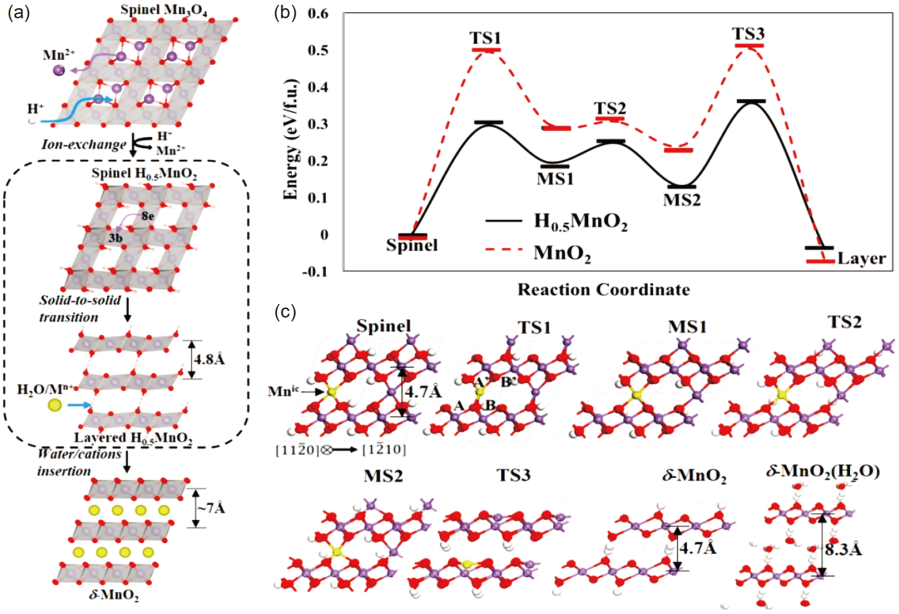


图 2　尖晶石Mn_3O_4到层状δ-MnO_2的固相转变. (a) 相转变机理; (b) 最低能量反应路径示意图; (c) 中间体构型[38] (网络版彩图)

Figure 2　Phase transition from spinel Mn_3O_4 to layered δ-MnO_2. (a) Mechanism; (b) energetic profiles; (c) intermediate states [38] (color online).

是由于钴电子结构在费米能级附近呈现出较大的态密度, 可以更大程度稳定中间体O*, 从而降低OER过电位.

同种催化剂的不同密勒指数晶面因电子结构不同而具有不同的催化活性. 经对比, Co_3O_4(110)面和(100)面的电子结构特征有一定的相似性: 表面自旋密度和电荷分析表明Co^{3+}在两种晶面均具有磁性, 且含反铁磁性Co^{3+}的表面稳定性低; 表面的共价性比体相更高. 能带结构和态密度分析结果显示, (100)晶面因高的表面极性相比(110)面表现出更显著的金属行为, 其表面稳定性低而活性高. 对于MnO_2[43], 晶体表面部分原子的电荷丢失和几何结构的变化导致其电子结构与体表面不同. 表面的价电子在MnO_2(110)和(100)表面的分子轨道占据情况存在差异, 价电子最高占据轨道(HOMO)只出现在MnO_2(110)表面的分子轨道中, 导致MnO_2的不同晶面具有选择性催化活性. 需要注意的

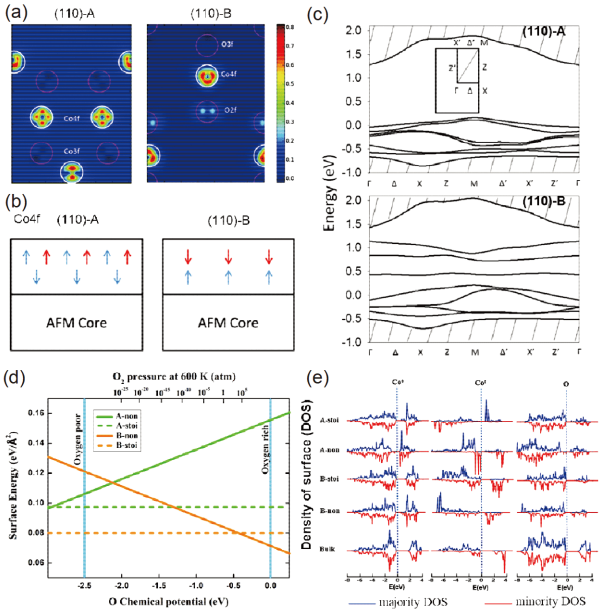


图 3 Co_3O_4(110)表面终止面[39]: (a) 表面自旋密度, (b) 磁基态构型, (c) 能带结构. Co_3O_4(100)表面终止面[41]: (d) 表面能, (e) 态密度(网络版彩图)

Figure 3 Surface terminations of Co_3O_4(110) [39]: (a) contour plots of the surface spin density, (b) magnetic ground-state configurations, (c) band structures. Surface terminations of Co_3O_4(100) [41]: (d) surface energies, (e) density of states (color online).

是, 活性表面的确定在一定条件下依赖于U值的变化[44], 不同U值所描述的表面电子结构、稳定性及磁性不同.

以上实例表明, 催化剂晶体表面的稳定性和催化活性与其电子结构息息相关. 通过调节催化剂晶面的电子结构, 可改变物种的吸附强度, 提升催化剂的催化活性. 借助催化剂的HOMO能级与电子迁移的关系, 研究电催化剂的导电性和催化活性, 为催化剂的晶面择优及活性位点的探索提供理论指导.

2.3 元素掺杂影响的探究

元素掺杂可显著提升催化剂的OER催化性能, 该研究是目前的研究热点[45~49]. 例如, 将CeO_2和$Ni(OH)_2$共电沉积到NO_3^-嵌入的石墨电极, 所制备出的OER催化剂性能优于RuO_2[50]. 掺杂元素改变了原催化剂的电子结构, 运用DFT计算催化剂晶体的态密度、能带结构、电荷密度等, 可考察掺杂元素对催化剂的结构稳定性、催化活性和电导率的影响.

Tripkovi等[51]研究了21种金属分别掺杂α-MnO_2的催化活性(图4(a)). 生成热计算结果表明, Co、Al、Pd更易取代Mn, Pd掺杂可有效促进Mn氧化, 其催化性能最佳且优于原始α-MnO_2. 通过态密度分析可探究α-MnO_2的导电性(图4(b)), 结果表明, Nb的掺入会在费米能级产生小的极化子态, 极化子沿着Mn^{4+}–O–Mn^{3+}结构跃迁可促进电荷传输, 有效提高尖晶石MnO_2的电导率. 但Nb掺杂结构不稳定, 可采用阳离子嵌入策略[52], 以期达到同样的性能提升效果, Li^+嵌入产生的极化子态与其导带边缘合并, 将晶体变成了N型半导体(自由电子浓度远大于空穴浓度), 实现导电性和稳定性的同步优化. MnO_2的OER/ORR(氧还原)催化性能还可通过加氢作用来提升[53], 氢键的形成和微观结构的改变以及电子性能的提高, 加快了反应动力学.

不同掺杂量产生的催化性能不同, 通过理论计算可探究掺杂量对催化剂活性的影响, 确定催化活性中心. Fe掺杂可提高催化剂β-NiOOH和γ-NiOOH的电导率[54], 增强其OER催化活性. Bell等[55]采用实验结合理论计算的方法研究了Fe掺杂量对γ-NiOOH体系催化性能的影响(图5(a)). 计算结果表明, 随着Fe掺杂量的增多, γ-NiOOH中Ni逐渐被Fe取代, 当Fe掺杂量达25%时, Fe与周围[NiO_6]相互作用形成Fe–O键, γ-$Ni_{1-x}Fe_xOOH$的催化性能最优(过电位η=0.43 V), 活性中心是Fe; 当Fe掺杂量继续增加, γ-FeOOH占主导, 虽然纯γ-FeOOH的本征活性要比Ni高, 但其OER催化性能并非最佳. 值得指出的是, NiFe体系的催化机理复杂且尚存争议. Toroker等[56]分析了β-$Ni(OH)_2$和Fe掺杂体系的电子结构, 发现Fe掺杂可降低β-$Ni(OH)_2$带隙, 其最低空轨道和最高占据轨道的电子态组成不同导致Fe掺杂体系的电子-空穴复合程度更低, 他们认为这是Fe掺杂提升β-$Ni(OH)_2$的OER催化性能的重要原因. Nocera等[57]则认为, Fe掺杂能够促进Ni^{4+}的形成并且提高其催化活性, 高价镍是催化氧气生成的活性位点. 对于Pt掺杂α-Fe_2O_3体系[58](图5(b, c)), Pt掺杂改变了Fe的电子结构, 使其3d轨道能级发生分裂, 破坏晶格对称性, Fe的d轨道被额外电子所占据. 因Pt掺杂既有正面又有负面效应, Toroker等[58]提出了浓度梯度掺杂策略, 即在催化剂体相, 高Pt掺杂量可有效增强其导电性; 而在催化剂表面, 低Pt掺杂量不影响原催化剂活性. 梯度掺杂可有效改善α-Fe_2O_3催化水分解的性能.

因此, 掺杂元素种类与掺杂量对OER催化剂均有

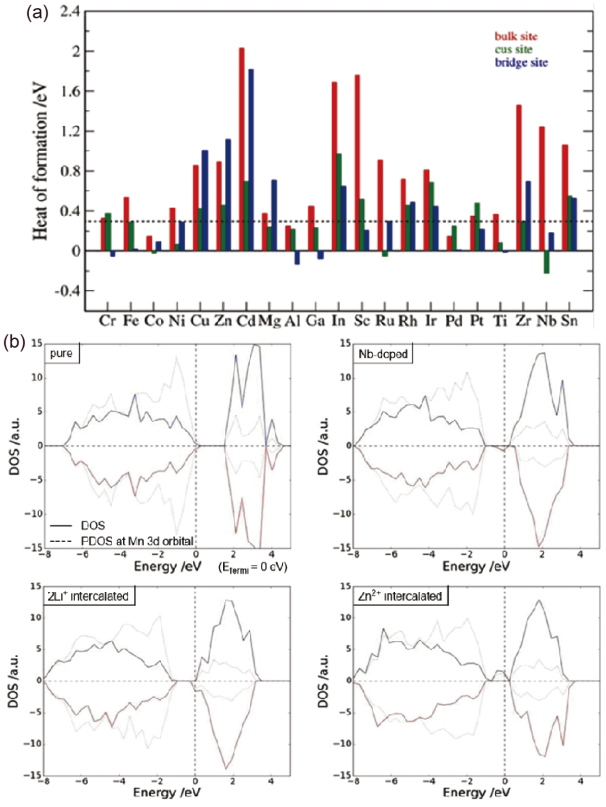


图 4　(a) 金属掺杂α-MnO_2的生成热和(b)态密度[51] (网络版彩图)

Figure 4　(a) Heats of formation of doped α-MnO_2 catalysts and (b) related density of states [51] (color online).

重要影响，二者共同调节催化剂的电子结构、能带和表面电荷分布，从而优化电荷输运性质和表面活性位点, 提升催化性能.

2.4　缺陷影响的探究

催化剂中缺陷的存在能够改变其电子结构，从而提高其导电性和中间体的稳定性，进而提升其催化活性[59]. 理论计算可从原子层面展现缺陷结构、电子密度分布及原子占位情况，揭示缺陷对催化剂性能的影响.

以氧缺陷(O_{Vac})为例，Cheng等[60]采用实验结合理论计算的方法证实氧缺陷的存在可以降低反应动力学能垒，显著提升β-MnO_2(110)的催化性能. 但O_{Vac}的浓度并非越高越好[61]，中等浓度的O_{Vac}会使MnO_2催化剂有高导电性和催化活性. 氧缺陷浓度变化对尖晶石$CaMnO_{3-\delta}$ ($0<\delta\leq0.5$)的催化活性也有显著影响[62]. 如

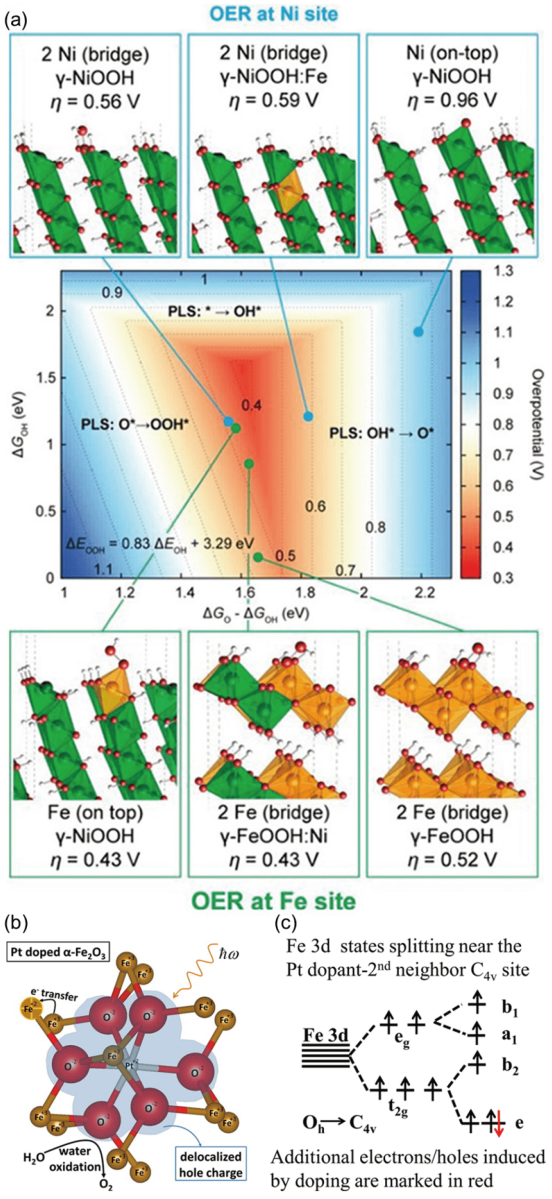


图 5　(a) 金属掺杂γ-NiOOH和γ-FeOOH催化OER的吸附自由能与催化活性(过电位)关系火山图[55]; Pt掺杂α-Fe_2O_3体系(b)活性中心结构和(c) Fe的d轨道能级分裂示意图[58] (网络版彩图)

Figure 5　(a) Volcano plotof absorption free energy change versus catalytic activity (in terms of overpotentials) for cation-doped γ-NiOOH and γ-FeOOH [55]; diagrams of (b) active center structure and (c) splitting of Fe d states for the Pt-doped α-Fe_2O_3 catalyst [58] (color online).

图6(a~c)所示，随着氧缺失，其阳离子结构框架和剩余的阴离子亚晶格基本被保留下来，O空位有利于O_2吸附并活化. 态密度分析结果表明(图6(d)), δ=0.25即Mn的氧化态为+3.5时，$CaMnO_{2.75}$在费米能级处产生较大

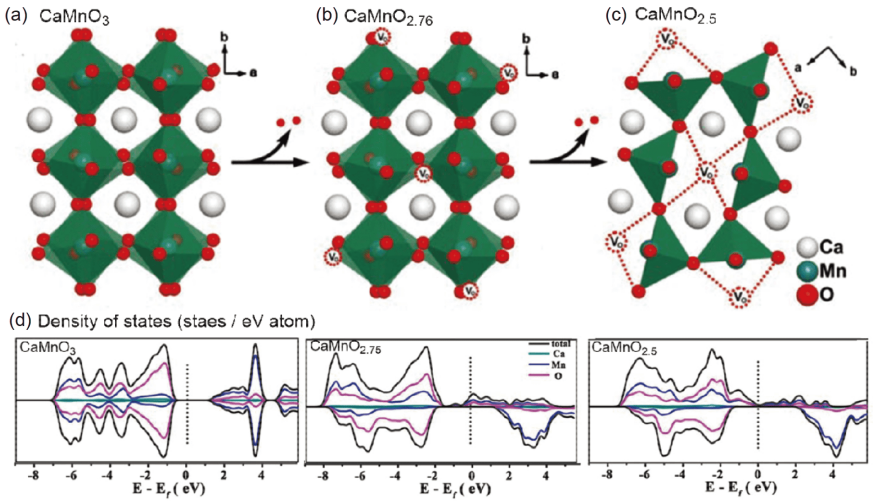


图 6 钙钛矿$CaMnO_{3-\delta}$ (δ=0, 0.25, 0.5)从完整晶型到氧缺陷结构的转变. (a~c) 晶体构型示意图; (d) 态密度[62] (网络版彩图)
Figure 6 Schematic representation of the crystal frameworks of perovskite oxides $CaMnO_{3-\delta}$ (δ=0, 0.25, 0.5) showing a transition from (a) to (c). (d) Density of states [62] (color online).

的自旋极化, 具有半金属性, 其电导率提高程度最大, OER/ORR催化性能最佳. 氧缺陷浓度可通过氢化进行调控[63], 以达到更高的OER催化效率.

除了O缺陷, H缺陷和OH缺陷也常被研究. 例如, Toroker等[64]采用DFT+U方法探究了β-NiOOH(0$\bar{1}$5)表面不同位置的H缺陷和OH缺陷(图7(a))对其OER催化性能的影响. 计算结果表明, 这些缺陷的存在可改变Ni的氧化态, 使得表面电子结构发生变化进而降低过电位(图7(c)). 当H缺失, 邻近的O呈−1价, Ni–O键更加离子化, 导致Ni上的部分电子向O偏移(Ni的磁化强度减弱), 使Ni的氧化态由+3增加到+4; 当OH缺失, 活性位点处的Ni呈较低的氧化态(+2.5), 有利于Ni的氧化. OH缺陷(η=0.26 V)的引入与纯β-NiOOH (η=0.61 V)相比可有效降低过电位. 在不存在缺陷的催化剂中, Fe掺杂可有效改善β-NiOOH的催化活性[65]. 不同缺陷结构可导致Fe掺杂催化剂金属中心的局部氧化态发生变化(图7(b, d)); H缺陷不会明显改变Fe掺杂催化剂的活性, OH缺陷的存在相比于纯镍铁化合物, 过电位升高0.18 V.

因此, 引入合适类型与浓度的缺陷可提升催化剂的活性. 通过对缺陷结构的模拟, 可以获得相应的电子结构信息, 有助于指导实验调控催化剂缺陷的形成与组成, 以期提高与载流子相关的本征电导率以及优化氧结合与活化能力.

2.5 基底影响的探究

过渡金属氧化物催化剂的导电性一般较差, 不利于氧析出过程的电子转移. 通过与合适的基底复合, 可增强其导电性、稳定性, 及催化活性[66~69]. 基于基底材料对催化剂活性提升的重要性, DFT计算被用于研究基底与催化剂的作用机制, 从理论角度说明了基底对催化剂本征活性的影响.

Au基底可有效增强3d过渡金属氧化物的OER催化活性. Bell课题组[70]报道, Au作为催化剂基底能极大增强CoO_x催化剂在水氧化中的活性. 此增强效应对于少量的催化剂作用更明显, 当沉积在Au上的CoO_x只有0.4分子层时, 与体相的Co相比, 转换频率(TOF)提高了40倍. 与其他几种金属基底Pt、Pd、Cu和Co相比发现, 基底对催化剂的增强效果与基底的电负性顺序一致(Au>Pt>Pd>Cu>Co), 因此Au的高电负性是催化剂活性增强的关键. 为深入研究Au对于OER催化剂的性能增强机理, Lauritsen等[71]采用计算模拟了Au基底对CoO_x的影响. 结果表明, Au具有催化惰性, 催化活性相为氧化钴. CoO_x倾向以O–Co端吸附在Au(111)表面原子的空心位, 以O–Co–O端吸附在Au(111)表面原子的正上方. Au基底借助CoO_x–Au界面的高活性氧促进电荷传输, 使Co^{2+}发生氧化生成活性β-CoOOH, 从而催化氧析出. 表面能计算结果说明, 在低氧压条件下, 1分子层的岩盐型CoO (图8(a))和2分子层的纤锌矿型

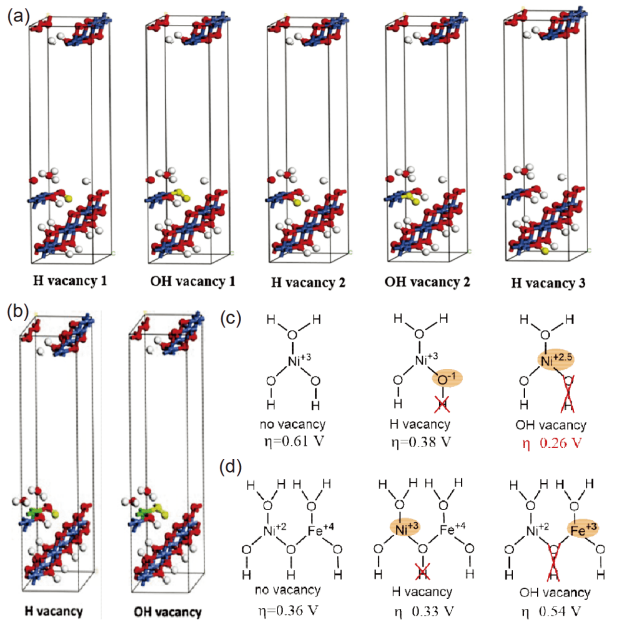


图 7　(a) NiOOH [64]和(b) Fe掺杂体系[65]电催化OER反应中间体的H和OH空位示意图; (c) NiOOH[64]和(d) Fe掺杂体系[65]中金属原子的形式电荷及相应体系的OER反应过电位(网络版彩图)

Figure 7　Surface unit cells of NiOOH for (a) pure [64] and (b) Fe-doped case [65] in OER showing the location of H and OH vacancies; atomic formal charges and OER overpotential of NiOOH for (a) pure [64] and (b) Fe-doped case [65] with or without vacancies (color online).

CoO最稳定(图8(b)); 在高氧压条件下, 1分子层的岩盐型CoO_2最稳定(图8(c)). 而尖晶石Co_3O_4和Co_2O_3在该氧压范围内均不稳定(图8(d~e)).

Au基底不仅对CoO_x的OER催化性能提升有促进作用, 还对NiO_x起作用. Jaramillo等[72]探究了Au基底对Ce掺杂NiO_x的催化性能的影响. 密度泛函揭示, NiO_x通过O–Ni–O与Au(111)表面紧密结合. Au的存在可通过改变催化剂的几何结构或增强其电导率来增加活性位点的数量, 进而增强反应中间体的稳定性, 改善Ni-CeO_x–Au的OER催化活性. 此外, CoO与Ir(100)表面[73]和FeO与Pt基底[74]的结合方式与上述体系类似, 但催化性能提升效果没有Au基底明显. 基于此认识, Jaramillo[75]合成了一系列Au–MO_x (M=Ni, Co, Fe)的纳米核壳结构, Au作为内壳, OER催化剂的过电位均有所降低. 单原子Au的作用也不容忽视, Wang等[76]采用实验结合DFT计算的方法, 研究了单原子Au与单层的NiFe双金属氢氧化物的相互作用. OER机理探究和电荷分析结果说明, 负载的单原子Au对NiFe催化剂的增强作用来自于改变活性位点Fe和周围原子的电荷分布, 催化剂的活性中心是Fe.

运用DFT探究基底对催化剂性能的影响, 其结果表明金属基底的引入能够促进电子传输, 增加活性位

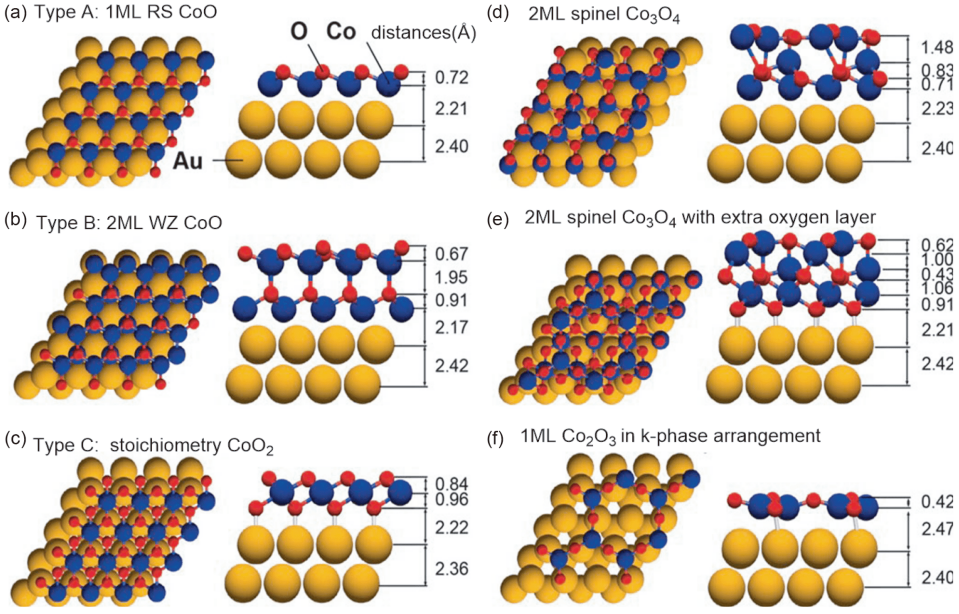


图 8　Au(111)表面吸附不同类型的CoO_x[71] (网络版彩图)

Figure 8　Different types of CoO_x adsorbed on Au(111) surface [71] (color online).

点数量, 调控反应中间体的表面结合能, 锚定催化剂, 为选择合适的金属氧化物催化剂基底材料提供理论依据.

3 总结与展望

本文概述了近年来运用密度泛函理论研究3d金属(Mn、Fe、Co、Ni)氧化物及其氢氧化物电催化氧析出反应的工作进展. 理论计算的引入弥补了实验条件的不足, 既为实验现象提供辅助说明, 又可通过性质预测指导实验设计. 在电催化领域中, 常用的计算手段是表面能计算, 态密度、能带结构、电荷密度、磁性等性质分析, 用于描述不同催化体系的电子结构特征、晶体表面反应活性、水在催化剂表面的吸附; 基于氧析出反应的质子-电子转移过程探究催化反应机理, 计算理论过电位反映催化剂的理论催化性能.

提升3d金属基电催化剂的催化性能可通过以下几种方式: (1) 优化晶体结构, 调整晶相, 设计微/纳米形态; (2) 优选催化剂活性晶面; (3) 元素掺杂; (4) 创建合适的缺陷; (5) 装载导电基底和稳定结构的载体. 可根据相应的研究体系选用高效的催化性能提升策略, 在OER过程中, 通过调节催化剂将实现更低的过电位、更高的TOF和更小的Tafel斜率.

尽管DFT+U方法很好地解决了传统密度泛函理论在研究3d金属基电催化剂中存在的缺陷, 但该方法在应用中仍然存在许多挑战: 在计算方法发展方面, 目前所采用的U值仍通过实验和计算结果进行调整, 缺少更通用的U值确定方法; 3d金属涉及自旋极化, 高精度交换相关泛函很有限且成本高, 需开发高速且精确的程序算法, 构建高通量计算框架. 在DFT计算应用方面, 活性位点的确定以及OER活性与催化剂结构之间的定量关系仍有待进一步探究. 因此, 在探究催化剂的催化机理时, 必要的原位表征手段仍不可少, 通过X射线衍射(XRD)可以原位分析催化剂晶相、结构等演变过程; 利用透射电子显微镜(TEM)可以在线观察催化剂微纳结构、表面原子排布等重构情况; 采用X射线吸收精细结构谱(XAFS)可以原位检测催化活性中心的配位环境、元素价态等. 这些原位表征技术可以为真正催化活性中心的鉴定、理论模型的建立提供关键实验依据, 缩小计算模拟范围, 提高效率.

可以预期, DFT计算在3d过渡金属氧化物及氢氧化物电催化OER研究中将发挥更加重要的作用. 由于电催化剂表界面的电荷布居与电子迁移直接影响电催化过程, 通过计算催化剂的能带结构、态密度、轨道电子占据与成键情况等可判断极化难易程度和电荷输运快慢, 预测本征电导率和催化性能. DFT计算还是探究电催化OER反应机理的有力手段, 通过分析模拟吸附位点和构型, 计算多步骤基元反应的能量变化可明晰速控步, 可确定催化活性中心, 获得不同催化剂、不同晶面的活化能垒值, 揭示构效关系, 指导催化活性和稳定性的同步优化. 将DFT计算与实验手段相结合, 系统深入地描述催化剂的结构和反应特征以及性能强化机制, 建立可靠的电催化模型, 为高性能3d金属氧化物和氢氧化物基OER催化剂的理性设计和制备提供新思路.

参考文献

1 Zhang D, Zhang CZ, Mu DB, Wu BR, Wu F. *Prog Chem*, 2012, 24: 2472–2482 (in Chinese) [张栋, 张存中, 穆道斌, 吴伯荣, 吴锋. 化学进展, 2012, 24: 2472–2482]

2 Xin S, Chang ZW, Zhang XB, Guo YG. *Natl Sci Rev*, 2017, 4: 54–70

3 Cheng FY, Chen J. *Acta Chim Sin*, 2013, 71: 473–477 (in Chinese)[程方益, 陈军. 化学学报, 2013, 71: 473–477]

4 Peng LS, Wei ZD. *Prog Chem*, 2018, 30: 14–28 (in Chinese) [彭立山, 魏子栋. 化学进展, 2018, 30: 14–28]

5 Cherevko S, Geiger S, Kasian O, Kulyk N, Grote JP, Savan A, Shrestha BR, Merzlikin S, Breitbach B, Ludwig A, Mayrhofer KJJ. *Catal Today*, 2016, 262: 170–180

6 Fan B, Guo YG, Wan LJ. *Prog Chem*, 2010, 22: 852–860 (in Chinese) [樊博, 郭玉国, 万立骏. 化学进展, 2010, 22: 852–860]

7 Huynh M, Bediako DK, Nocera DG. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6002–6010

8 Ramírez A, Hillebrand P, Stellmach D, May MM, Bogdanoff P, Fiechter S. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14073–14081

9 Cheng FY, Li C, Han XP, Chen CC, Chen J. *Bull Natl Nat Sci Found Chin*, 2015, 29: 382–385 (in Chinese) [程方益, 李淳, 韩晓鹏, 陈程成, 陈

军. 中国科学基金, 2015, 29: 382–385]
10 Hu Y, Zhang T, Cheng F, Zhao Q, Han X, Chen J. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4338–4343
11 Sivula K, Le Formal F, Grätzel M. *ChemSusChem*, 2011, 4: 432–449
12 Pu A, Deng J, Li M, Gao J, Zhang H, Hao Y, Zhong J, Sun X. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2491–2497
13 Louie MW, Bell AT. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 12329–12337
14 Chen X, Lei KX, Sun HM, Cheng FY, Chen J. *Energ Stor Sci Technol*, 2017, 6: 904–923 (in Chinese) [陈祥, 雷凯翔, 孙洪明, 程方益, 陈军. 储能科学与技术, 2017, 6: 904–923]
15 Xu L, Jiang Q, Xiao Z, Li X, Huo J, Wang S, Dai L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5277–5281
16 Chen D, Dong CL, Zou Y, Su D, Huang YC, Tao L, Dou S, Shen S, Wang S. *Nanoscale*, 2017, 9: 11969–11975
17 Liu PF, Yang S, Zheng LR, Zhang B, Yang HG. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9578–9584
18 Burke MS, Kast MG, Trotochaud L, Smith AM, Boettcher SW. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3638–3648
19 Wu G, Chen W, Zheng X, He D, Luo Y, Wang X, Yang J, Wu Y, Yan W, Zhuang Z, Hong X, Li Y. *Nano Energy*, 2017, 38: 167–174
20 Dionigi F, Strasser P. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600621–1600640
21 Enman LJ, Burke MS, Batchellor AS, Boettcher SW. *ACS Catal*, 2016, 6: 2416–2423
22 Morales-Guio CG, Liardet L, Hu X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8946–8957
23 Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
24 Kohn W, Sham LJ. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
25 Bockris JOM, Khan SUM. *Quantum Electrochemistry* (in Chinese). Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1988 [Bockris JOM, Khan SUM. 量子电化学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1988]
26 Li L, Wei ZD. *J Electrochem*, 2014, 20: 307–315 (in Chinese) [李莉, 魏子栋. 电化学, 2014, 20: 307–315]
27 Chen Z, Mao Y, Chen J, Wang H, Li Y, Hu P. *ACS Catal*, 2017, 7: 4281–4290
28 Zasada F, Piskorz W, Cristol S, Paul JF, Kotarba A, Sojka Z. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22245–22253
29 Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, Jónsson H. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 17886–17892
30 Fan XT, Huang JX, Fan QY, Wen XJ, Yue HL, Cheng J. *Sci Sin Chim*, 2017, 48: 9–17 (in Chinese) [范雪婷, 黄剑兴, 樊祺源, 文小健, 岳会利, 程俊. 中国科学: 化学, 2018, 48: 9–17]
31 García-Mota M, Bajdich M, Viswanathan V, Vojvodic A, Bell AT, Nørskov JK. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 21077–21082
32 Huang X, Ramadugu SK, Mason SE. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 4919–4930
33 Li X, Yang J. *Nat Sci Rev*, 2016, 3: 365–381
34 Robinson DM, Go YB, Mui M, Gardner G, Zhang Z, Mastrogiovanni D, Garfunkel E, Li J, Greenblatt M, Dismukes GC. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3494–3501
35 Bode H, Dehmelt K, Witte J. *Electrochim Acta*, 1966, 11: 1079–1087
36 Li YF, Selloni A. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3981–3985
37 Van der Ven A, Morgan D, Meng YS, Ceder G. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A210–A215
38 Li YF, Liu ZP. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1783–1792
39 Chen J, Selloni A. *Phys Rev B*, 2012, 85: 085306
40 Plaisance CP, Reuter K, van Santen RA. *Faraday Discuss*, 2016, 188: 199–226
41 Hashim AH, Zayed A'OH, Zain SM, Lee VS, Said SM. *Appl Surf Sci*, 2018, 427: 1090–1095
42 Chen J, Selloni A. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2808–2814
43 Chen Z, Li G, Zheng H, Shu X, Zou J, Peng P. *Appl Surf Sci*, 2017, 420: 205–213
44 Selcuk S, Selloni A. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 9973–9979
45 Han S, Liu S, Yin S, Chen L, He Z. *Electrochim Acta*, 2016, 210: 942–949
46 Xiang R, Tong C, Wang Y, Peng L, Nie Y, Li L, Huang X, Wei Z. *Chin J Catal*, 2018, 39: 1736–1745
47 Zhu K, Liu H, Li M, Li X, Wang J, Zhu X, Yang W. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7753–7758
48 Liang Q, Zhong L, Du C, Luo Y, Zheng Y, Li S, Yan Q. *Nano Energy*, 2018, 47: 257–265
49 Liao W, Zhou G. *Sci China Mater*, 2017, 60: 664–673
50 Yan Z, Sun H, Chen X, Liu H, Zhao Y, Li H, Xie W, Cheng F, Chen J. *Nat Commun*, 2018, 9: 2373–2381

51 Tripkovic V, Hansen HA, Vegge T. *ChemSusChem*, 2018, 11: 629–637

52 Guduru RK, Icaza JC. *Nanomaterials*, 2016, 6: 41–59

53 Zhang T, Cheng F, Du J, Hu Y, Chen J. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1400654–1400662

54 Li YF, Selloni A. *ACS Catal*, 2014, 4: 1148–1153

55 Friebel D, Louie MW, Bajdich M, Sanwald KE, Cai Y, Wise AM, Cheng MJ, Sokaras D, Weng TC, Alonso-Mori R, Davis RC, Bargar JR, Nørskov JK, Nilsson A, Bell AT. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1305–1313

56 Butera V, Caspary Toroker M. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 12344–12350

57 Li N, Bediako DK, Hadt RG, Hayes D, Kempa TJ, von Cube F, Bell DC, Chen LX, Nocera DG. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 1486–1491

58 Neufeld O, Toroker MC. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5836–5847

59 Asnavandi M, Yin Y, Li Y, Sun C, Zhao C. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1515–1520

60 Cheng F, Zhang T, Zhang Y, Du J, Han X, Chen J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2474–2477

61 Li L, Feng X, Nie Y, Chen S, Shi F, Xiong K, Ding W, Qi X, Hu J, Wei Z, Wan LJ, Xia M. *ACS Catal*, 2015, 5: 4825–4832

62 Du J, Zhang T, Cheng F, Chu W, Wu Z, Chen J. *Inorg Chem*, 2014, 53: 9106–9114

63 Zhuang L, Jia Y, He T, Du A, Yan X, Ge L, Zhu Z, Yao X. *Nano Res*, 2018, 11: 3509–3518

64 Fidelsky V, Toroker MC. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 25405–25410

65 Fidelsky V, Toroker MC. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 7491–7497

66 Han X, Cheng F, Zhang T, Yang J, Hu Y, Chen J. *Adv Mater*, 2014, 26: 2047–2051

67 Zhang X, Zhang X, Wang XG, Xie Z, Zhou Z. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9390–9393

68 Ma T, Li C, Chen X, Cheng F, Chen J. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 1628–1633

69 Zhao Q, Yan Z, Chen C, Chen J. *Chem Rev*, 2017, 117: 10121–10211

70 Yeo BS, Bell AT. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5587–5593

71 Walton AS, Fester J, Bajdich M, Arman MA, Osiecki J, Knudsen J, Vojvodic A, Lauritsen JV. *ACS Nano*, 2015, 9: 2445–2453

72 Ng JWD, García-Melchor M, Bajdich M, Chakthranont P, Kirk C, Vojvodic A, Jaramillo TF. *Nat Energy*, 2016, 1: 16053–16060

73 Gubo M, Ebensperger C, Meyer W, Hammer L, Heinz K. *Phys Rev B*, 2011, 83: 075435

74 Zeuthen H, Kudernatsch W, Peng G, Merte LR, Ono LK, Lammich L, Bai Y, Grabow LC, Mavrikakis M, Wendt S, Besenbacher F. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 15155–15163

75 Strickler AL, Escudero-Escribano M, Jaramillo TF. *Nano Lett*, 2017, 17: 6040–6046

76 Zhang J, Liu J, Xi L, Yu Y, Chen N, Sun S, Wang W, Lange KM, Zhang B. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3876–3879

Progress in DFT study on 3d transition metal oxide/hydroxide electrocatalyst for oxygen evolution

Guilan Fan, Hongming Sun, Fangyi Cheng*, Jun Chen

Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China
**Corresponding author (email: fycheng@nankai.edu.cn)*

Abstract: Oxygen evolution reaction (OER) is a key reaction in electrochemical energy conversion and storage devices such as water electrolyzer and rechargeable metal-air battery. The design and application of efficient OER electrocatalysts rely largely on understanding of the mechanism and structure-activity relationship at the atomic scale. In this article, we briefly overview recent progress made in density functional theory (DFT) studies on 3d transition metal (e.g., Mn, Fe, Co and Ni) oxide/hydroxide electrocatalysts for the OER. Using DFT correlated by on-site coulomb interactions (DFT+U), much insight can be gained in elucidating the effect of crystal structure, element doping, defect formation and substrate loading on the catalytic activity. Furthermore, representative examples and discussions are provided on the efficient strategies to improve the performance of 3d transition metal-based electrocatalysts.

Keywords: oxygen evolution, electrocatalyst, density functional theory, transition metal oxide, metal hydroxide

doi: 10.1360/N032018-00252