

Mo 掺杂 α - MnO_2 电催化析氧反应的理论研究

王 鹏, 靳遵龙, 陈宁光, 刘勇豪

(郑州大学 机械与动力工程学院, 郑州 450001)

摘要: 析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)在解决能源短缺和环境问题中扮演了重要角色, 但需要巨大的过电位克服缓慢的动力学势垒, 因此开发高效电催化剂成为不可或缺的一步。本工作应用密度泛函理论研究了 α - $\text{MnO}_2(001)$ 和 Mo 掺杂 α - $\text{MnO}_2(001)$ 的电催化析氧反应性能, 根据反应路径计算了吉布斯自由能、态密度和差分电荷密度。研究表明 Mo 掺杂可以有效调节 α - $\text{MnO}_2(001)$ 面的电子结构, 改善中间物和催化剂之间的脱吸附能力, 为 OER 提供更多的电子。吉布斯自由能结果表明 Mo 掺杂 α - $\text{MnO}_2(001)$ 体系中*OOH 生成 O_2 是发生 OER 的决速步骤, Mo 掺杂降低了过电位, 产生的过电位为 1.01 V, 表现出良好的析氧催化性能。

关键词: 析氧反应; 密度泛函理论; 吉布斯自由能; 催化活性

中图分类号: TQ151 文献标志码: A

Theoretical Investigation of Mo Doped α - MnO_2 Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction

WANG Peng, JIN Zunlong, CHEN Ningguang, LIU Yonghao

(School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Oxygen evolution reaction (OER) plays an important role in solving energy shortage and environmental problems, but it requires a huge overpotential to overcome the slow kinetic barriers, so the development of high-efficiency electrocatalysts has become an indispensable step. In this work, the performance of α - $\text{MnO}_2(001)$ and Mo doped α - $\text{MnO}_2(001)$ electrocatalytic oxygen evolution reaction were studied by using density functional theory. Gibbs free energy, density of states and differential charge density were calculated according to the reaction path. The research results show that Mo doping can effectively modulate the electronic structure of α - $\text{MnO}_2(001)$ surface, improve desorption and adsorption capacity between intermediates and the catalyst, and provide more electrons for OER. Gibbs free energy calculation results indicate that the formation of O_2 from *OOH is the rate-determining step for OER in the Mo doped α - $\text{MnO}_2(001)$ system. Mo doping reduces the overpotential to 1.01 V, which presents a good catalytic performance for oxygen evolution.

Key words: oxygen evolution reaction; density functional theory; Gibbs free energy; catalytic activity

传统化石燃料的快速消耗及其带来的环境问题使环境友好且可持续能源转换与储存系统的研

究^[1-2]。电催化水分解是实现清洁氢燃料大规模生产的可行方法, 受到了相当多的关注^[3]。但是作为水分

收稿日期: 2021-04-29; 收到修改稿日期: 2021-06-07; 网络出版日期: 2021-07-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21676257) National Natural Science Foundation of China (21676257)

作者简介: 王 鹏(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 770352508@qq.com

WANG Peng (1995-), male, Master candidate. E-mail: 770352508@qq.com

通信作者: 靳遵龙, 教授. E-mail: zljin@zzu.edu.cn

JIN Zunlong, professor. E-mail: zljin@zzu.edu.cn

解的阳极反应,析氧反应通常需要巨大的过电位去克服缓慢的动力学势垒,成为整个水裂解系统的障碍,并限制其发展和大规模应用^[4]。因此需要开发高活性、低成本的电催化剂来降低过电位、提高析氧反应速率,从而提高能量转换效率。

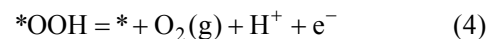
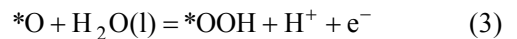
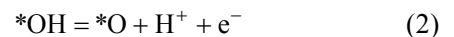
理论模拟不仅可以研究析氧反应的反应机理,还可以理解催化剂性能与其电子结构之间的关系^[5-6]。基于第一性原理的密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算方法已广泛应用于催化剂的电化学性能研究,并预测了有前景的催化剂。目前在电催化析氧反应中,二氧化铱(IrO₂)和二氧化钌(RuO₂)被认为是最先进的催化剂,但是低储量和昂贵的价格阻碍了它们的广泛应用^[7-9]。国内外学者开展了大量研究来探索高效和低成本催化剂,以替代二氧化铱和二氧化钌。储量丰富且具有良好稳定性和活性的过渡金属在析氧反应中表现出巨大的潜力^[10-11]。研究表明掺杂杂原子是进一步提高 α -MnO₂析氧反应催化活性极为有效的策略^[12]。Zhao等^[13]设计了Co掺杂的MnO₂超薄纳米片用于催化OER,在10 mA/cm²电流密度下达到了279 mV的过电位。Meng等^[14]研究了掺杂Fe、Co、Ni、Ti和Cu的 α -MnO₂体系对析氧反应的影响,掺入Co和Ru,提高了金属氧化物催化剂OER催化活性。Selvakumar等^[15]运用第一性原理研究了 α -MnO₂(110)、(200)、(310)和(211)等不同面的催化活性,结果表明(310)面对水具有较高的吸附能,催化活性较好。这些研究显示,拥有大比表面积和开放结构的 α -MnO₂具有高天然丰度、低成本和低毒性的特性^[16],适于用作电催化析氧反应的催化剂,在实验和理论上都具有研究价值。但这些研究在提高 α -MnO₂(001)面与中间物的脱吸附强度和增加参与反应的电子数量方面仍有待改善。

本研究运用密度泛函理论,计算了未掺杂 α -MnO₂(001)和金属原子Mo掺杂 α -MnO₂(001)面发生OER四步反应的吉布斯自由能,并建立了吸附三种中间物的态密度以及差分电荷密度,分析其对电子结构的影响。本研究为设计和优化其他过渡金属氧化物基催化剂提供了参考。

1 计算方法

所有模拟计算采用VASP软件包^[17],采用自旋极化的密度泛函理论进行结构优化。赝势采用Projector-Augmented Wave (PAW)^[18],交换相关泛函采用Perdew、Burke and Ernzerhof (PBE)^[19]。K点网格大小设置为2×2×1,平面波截止能设为400 eV。

为避免平板间的相互作用,把真空层厚度设置为15 nm。析氧反应涉及复杂的四电子转移过程,计算了析氧反应的四步反应^[20]:



其中,*为活性位点,*OH,*O和*OOH为反应中间物,l为液态,g为气态。

为找出决速步骤,需要计算吉布斯自由能。每一步的吉布斯自由能 ΔG 可以表示为^[21]:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S + eU + k_{\text{b}}T\ln 10 * \text{pH} \quad (5)$$

ΔE 为DFT计算得到的能量, ΔE_{ZPE} 为零点能, T 为温度, ΔS 为熵增, e 为电荷, U 为标准电势, k_{b} 为玻尔兹曼常数,pH表示氢离子浓度。本研究选取标准条件进行计算,即 $U=0$, $\text{pH}=0$, $T=298$ K。通常用 $\Delta G_{\text{O}_2,\text{g}} + 4\Delta G_{\text{H}_2,\text{g}} - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O},\text{l}} = 4.92$ 来计算气体O₂的自由能。四步反应的 ΔG 可表示为^[22]:

$$\Delta G_1 = \Delta G_{*\text{OH}} \quad (6)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{*\text{O}} - \Delta G_{*\text{OH}} \quad (7)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_{*\text{OOH}} - \Delta G_{*\text{O}} \quad (8)$$

$$\Delta G_4 = 4.92 - \Delta G_{*\text{OOH}} \quad (9)$$

OER决速步骤的吉布斯自由能是描述催化性能的重要指标。四步反应中 ΔG 最大的一步为决速步骤。OER的过电位 η 为^[22]:

$$\eta = \max\{\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4\} / e - 1.23 \quad (10)$$

2 结果与讨论

析氧反应通常发生在催化剂的表面,基态 α -MnO₂是非磁性体系^[23],实验中成功合成了暴露大部分(001)面的 α -MnO₂,因此选择(001)面来模拟OER催化性能,优化的 α -MnO₂(001)和Mo掺杂 α -MnO₂(001)面结构如图1(a,b)所示。

2.1 析氧反应性能

在OER四步反应中,每一步都会发生电子转移。通过计算每一步的反应自由能,可以得到OER的决速步骤和过电位。未掺杂 α -MnO₂相应的反应自由能为 $\Delta G_{*\text{OH}}=1.02$ eV, $\Delta G_{*\text{O}}=2.21$ eV, $\Delta G_{*\text{OOH}}=4.71$ eV,根据公式(6~9)可以得到 $\Delta G_1=1.02$ eV, $\Delta G_2=1.19$ eV, $\Delta G_3=2.50$ eV, $\Delta G_4=0.21$ eV,而Mo掺杂 α -MnO₂相应的反应自由能为 $\Delta G_{*\text{OH}}=0.89$ eV, $\Delta G_{*\text{O}}=1.77$ eV, $\Delta G_{*\text{OOH}}=2.68$ eV,可以得到 $\Delta G_1=0.89$ eV,

$\Delta G_2=0.88$ eV, $\Delta G_3=0.91$ eV, $\Delta G_4=2.24$ eV, 为更直观地展示 OER 活性, 绘制了 α -MnO₂ 和 Mo- α -MnO₂ 的 OER 吉布斯自由能图(图 2)。由图 2 可见未掺杂 α -MnO₂(001)面中间物*O 氧化生成*OOH 是整个析氧反应发生的决速步骤^[24], 根据公式(10)可以计算得到理论上的过电位为 1.27 V。而在 Mo 掺杂 α -MnO₂(001)面中间物*OOH 生成 O₂ 是发生析氧反应的决速步骤^[25], 理论上的过电位为 1.01 V, 与未掺杂表面相比下降了 0.26 V, 提高了 OER 性能, 与实验合成 α (K)-MnO₂ 产生的 0.54 V 过电位相比仍有差距^[26]。中间物*OH、*O 和*OOH 在催化剂上的吸附强度影响了 OER 性能, 掺杂 Mo 可以调节中间物的活化能, 有效平衡各步反应间的反应能垒, 改善 α -MnO₂(001)面发生析氧反应的催化活性, 促进了

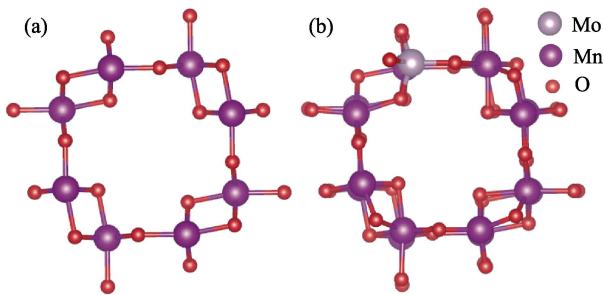


图 1 (a) α -MnO₂(001)和(b) Mo 掺杂 α -MnO₂(001)优化结构的俯视图

Fig. 1 Top view of optimized structures for (a) α -MnO₂(001) and (b) Mo doped α -MnO₂(001)

水裂解反应。

2.2 态密度及差分电荷密度分析

自由能的计算结果表明, Mo 掺杂能够通过降低反应过程中能垒来提升 α -MnO₂ 的 OER 反应动力学。为进一步理解 Mo 掺杂对 OER 催化性能的影响, 通过 DFT 计算结果分别建立了未掺杂 α -MnO₂ 和 Mo 掺杂 α -MnO₂ 吸附三种中间物的态密度(Density of States, DOS), 来分析相关的电子结构性质。

对于 α -MnO₂(001)面, 其 DOS 如图 3 所示。图 3(a) 中, 未吸附中间物时, α -MnO₂ 面的总态密度(Total DOS, TDOS)主要由 Mn3d 和 O2p 轨道的杂化组成。当吸附*OH 时, DOS 如图 3(b) 所示, Mn3d 和 O2p 轨道的电子密度发生变化, 轨道杂化程度增加, *OH

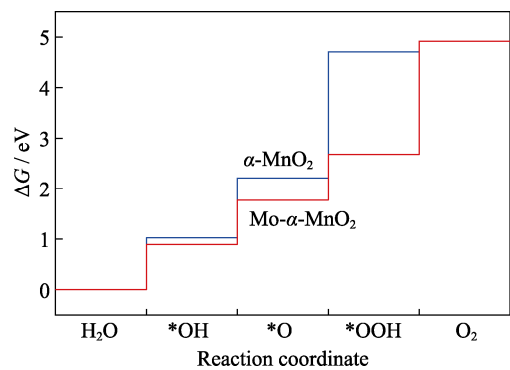


图 2 α -MnO₂ 和 Mo 掺杂 α -MnO₂ 的 OER 自由能图

Fig. 2 OER free energy diagrams of α -MnO₂ and Mo doped α -MnO₂

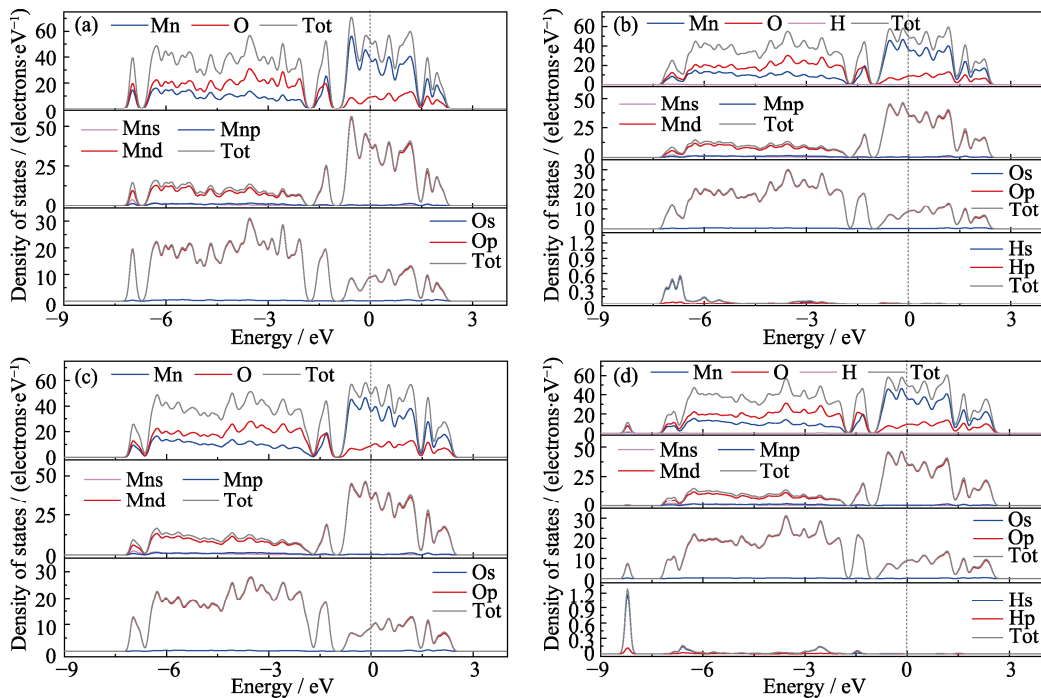


图 3 α -MnO₂ 吸附不同中间物的态密度图

Fig. 3 DOS of α -MnO₂ adsorbing different intermediates (a) Undoped; (b)*OH; (c)*O; (d)*OOH. Colorful figures are available on website

吸附在 Mn 位点上, 对 Mn 原子轨道的影响强于 O 原子。当吸附*O 时, 图 3(c)中的 DOS 与图 3(b)几乎没有变化, 这是因为与吸附*OH 相比少了 H 原子, 而 H 原子对 DOS 影响不大。当吸附*OOH 时, α -MnO₂ DOS 如图 3(d)所示, *OOH 的吸附导致 O 元素在 -8.2 eV 产生额外的峰, O 和 H 轨道之间发生强烈的杂化效应, 说明*OOH 与 α -MnO₂(001)面具有强的相互作用。另外从*O 到*OOH, DOS 发生显著变化, 表明其电子结构发生了改变, 意味此步是 OER 在 α -MnO₂(001)面顺利进行的决速步骤, 证实了 OER 自由能的计算结果。

对于 Mo 掺杂 α -MnO₂(001)面, 其 DOS 如图 4 所示。在费米能级(能量为零处)附近的电荷密度越高, 材料的导电性就越好^[27]。通过分析可以发现 α -MnO₂ 和 Mo 掺杂 α -MnO₂ 的态密度在费米能级处是连续的, 表明两种材料都具有导电性。而在图 4(a)中发现 Mo 窄化了 α -MnO₂ 带隙, 增强了其电子传导能力^[28]。Mo 对 α -MnO₂ 电子密度的影响主要源于其 3d 轨道。Mo 掺杂会显著影响 Mn 的 DOS, 意味着 Mo 和 Mn 之间发生了相互作用, 存在电子转移。吸附*OH 时, 在图 4(b)中, Mo 和 O2p 轨道在 -7.5 eV 处的 DOS 峰负移至 -7.8 eV, 接近 Hsp 轨道杂化峰, 说明 Mo 和 *OH 间强的相互作用。对比图 3(b), *OH 在 Mo 掺杂 α -MnO₂(001)面的吸附强度强于 α -MnO₂(001)面, 这表明 H₂O 更容易在 Mo 掺杂 α -MnO₂(001)面发生 O-H 键断裂, 生成*OH。吸附*O 时, 位于 -7.8 eV

的 DOS 峰消失, 如图 4(c)所示, 这时体系中没有 H 元素, 其余位置 DOS 没有发生明显变化, 表明吸附 *O 对体系影响较小, 其处于相对平衡的脱吸附状态。在图 4(d)中, 吸附*OOH 时, O、Mo 和 TDOS(灰色 Tot 线)在 -7.2 eV 处出现 DOS 峰, 但该峰相较于图 3(d)发生了明显的正移现象, 说明吸附中间物 *OOH 对催化剂的影响小于未掺杂体系, 表明 Mo 掺杂有效降低了 α -MnO₂ 中决速步骤的反应能垒, 这与自由能的分析结果相吻合。Mo 掺杂能够平衡吸附中间物和催化剂之间的吸附和脱附能力, 促进反应动力学, 最终提高 OER 性能。

差分电荷密度能够有效揭示电荷的转移情况。 α -MnO₂(001)及 Mo 掺杂 α -MnO₂(001)吸附*OH、*O 和*OOH 的差分电荷密度如图 5 所示, 图中蓝色区域代表消耗电荷, 黄色区域代表电荷的聚集。可以发现, 两种表面体系在吸附*OH、*O 和*OOH 之后, 均存在明显的电荷消耗区域, 说明吸附结构中存在电荷的极化现象。另外, 可以观察到两种表面体系吸附*OH 时的电荷消耗区域大于*O, 但是小于*OOH。Mo 掺杂的 α -MnO₂ 吸附*OOH 后, 周围的 Mn 原子也存在一定的电荷消耗区域, 可以推测 Mo 掺杂会影响周围 Mn 原子的电子云密度, 这与 DOS 的分析结果相吻合。对比图 5(a)和图 5(b)可知, 相对于未掺杂 α -MnO₂ 体系, Mo 掺杂体系会提供更多的电子参与反应^[29], 有利于 OER 顺利进行。

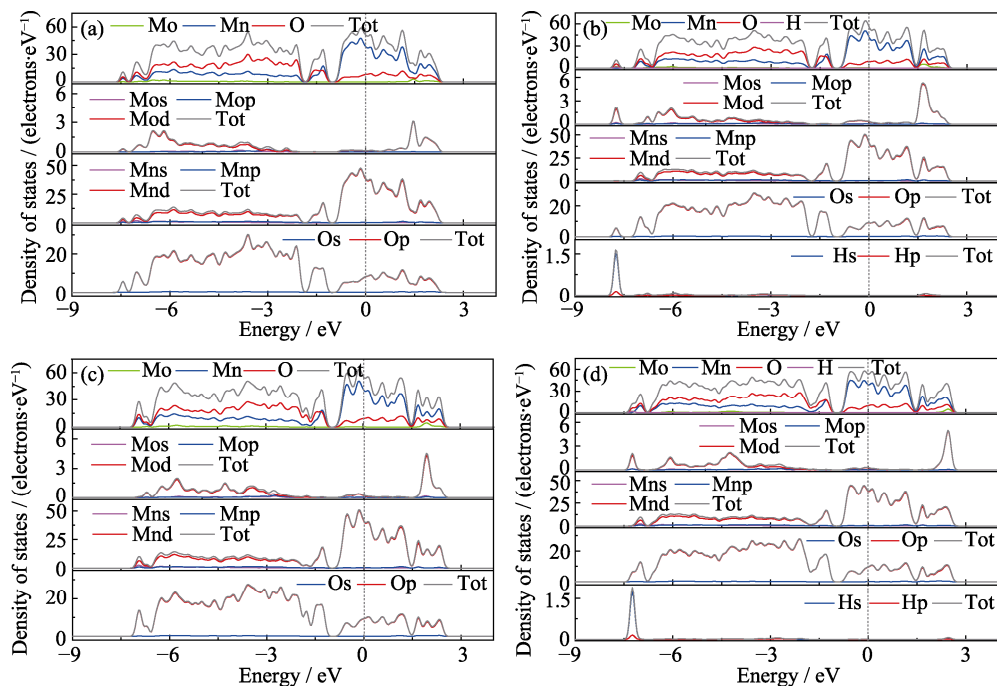


图 4 Mo 掺杂 α -MnO₂ 吸附不同中间物的态密度图

Fig. 4 DOS of Mo-doped α -MnO₂ adsorbing different intermediates (a) Undoped; (b)*OH; (c)*O; (d)*OOH. Colorful figures are available on website

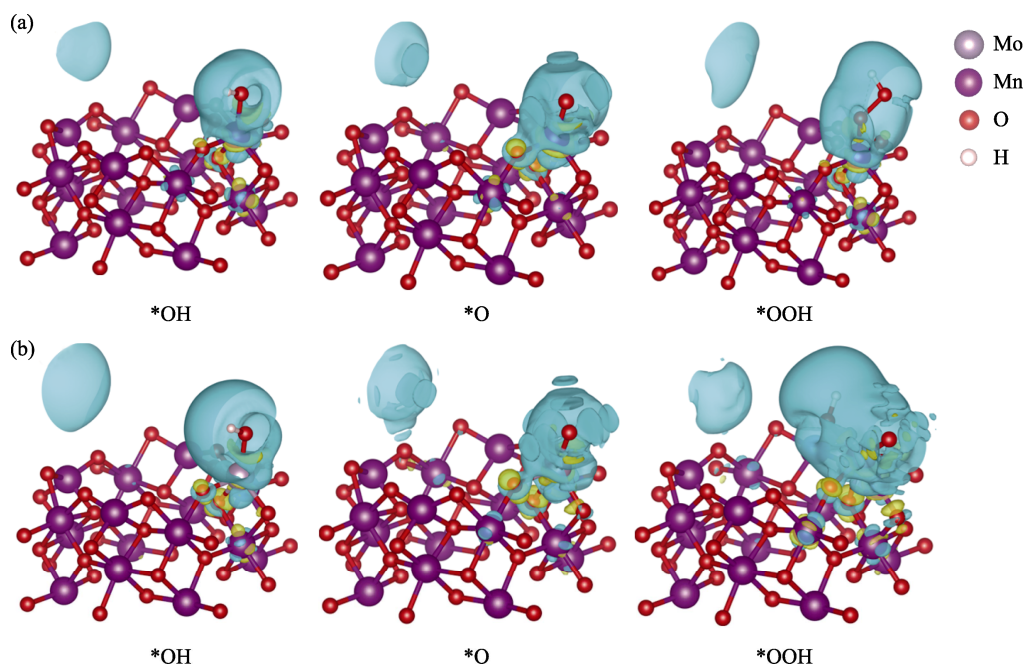


图 5 (a) α -MnO₂ 和 (b) Mo 掺杂 α -MnO₂ 吸附不同中间物的差分电荷密度图

Fig. 5 Charge density difference of (a) α -MnO₂ and (b) Mo doped α -MnO₂ adsorbing different intermediates
Blue area refers consuming charge; Yellow area refers assembling charge

3 结论

通过密度泛函理论计算研究了 α -MnO₂(001) 和 Mo 掺杂 α -MnO₂(001) 面析氧反应过程。研究发现在 Mo 掺杂 α -MnO₂(001) 面体系中第四步 *OOH 生成 O₂ 是发生析氧反应的决速步骤, 且比 α -MnO₂(001) 面有更低的析氧过电位, 产生的过电位为 1.01 V。Mo 掺杂改善了反应中间物与催化剂表面的脱吸附能力, 有效平衡了各步反应间的反应能垒。另外 Mo 掺杂 α -MnO₂(001) 产生了较大的电荷消耗区域, 为发生 OER 提供更多的电子, 加快了电荷转移, 提高了 OER 催化性能。本研究为设计和优化其他过渡金属氧化物基催化剂提供了参考。

参考文献:

- [1] JAMESH M I. Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media. *Journal of Power Sources*, 2016, **333**: 213–236.
- [2] SHEN J Q, LIAO P Q, ZHOU D D, *et al.* Modular and stepwise synthesis of a hybrid metal-organic framework for efficient electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**: 1778–1781.
- [3] ZHANG Y C, AFZAL N, PAN L, *et al.* Structure-activity relationship of defective metal-based photocatalysts for water splitting: experimental and theoretical perspectives. *Advanced Science*, 2019, **6**: 1900053.
- [4] LIM J, PARK D, JEON S S, *et al.* Ultrathin IrO₂ nanoneedles for electrochemical water oxidation. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(4): 1704796.
- [5] ZHAO Z H, ZHANG L P, XIA Z H, *et al.* Electron transfer and catalytic mechanism of organic molecule-adsorbed graphene nanoribbons as efficient catalysts for oxygen reduction and evolution reactions. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**: 2166–2175.
- [6] ZHAO Z H, XIA Z H. Design principles for dual-element-doped carbon nanomaterials as efficient bifunctional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(3): 1553–1558.
- [7] YE Z G, QIN C L, MA G, *et al.* Cobalt-iron oxide nanoarrays supported on carbon fiber paper with high stability for electrochemical oxygen evolution at large current densities. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(46): 39809–39818.
- [8] ANANTHARAJ S, REDDY P N, KUNDU S. Core-oxidized amorphous cobalt phosphide nanostructures: an advanced and highly efficient oxygen evolution catalyst. *Inorganic Chemistry*, 2017, **56**(3): 174–1756.
- [9] YU L, YANG J F, GUAN B Y, *et al.* Hierarchical hollow nanoprisms based on ultrathin Ni-Fe layered double hydroxide nanosheets with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen evolution. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, **57**(1): 172–176.
- [10] BURKE M S, KAST M G, TROTOCHAUD L, *et al.* Cobalt-iron (oxy) hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: the role of structure and composition on activity, stability, and mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(10): 3638–3648.
- [11] TROTOCHAUD L, YOUNG S L, RANNEY J K, *et al.* Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and incidental iron incorporation. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**: 6744–6753.
- [12] PARGOLETTI E, CAPPELLETTI G, MINGUZZI A, *et al.* High-performance of bare and Ti-doped α -MnO₂ nanoparticles in catalyzing the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2016, **325**: 116–128.
- [13] ZHAO Y F, ZHANG J Q, WUA W J, *et al.* Cobalt-doped MnO₂ ultrathin nanosheets with abundant oxygen vacancies supported on functionalized carbon nanofibers for efficient oxygen evolution.

- Nano Energy*, 2018, **54**: 129–137.
- [14] LEHTIMAEMI M, HOFFMANNOVA H, BOYTSOVA O, *et al.* Targeted design of α -MnO₂ based catalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 2016, **191**: 452–461.
- [15] SELVAKUMAR K, KUMAR S M S, THANGAMUTHU R, *et al.* Development of shape-engineered α -MnO₂ materials as bi-functional catalysts for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39(36)**: 21024–21036.
- [16] XIA W, MAHMOOD A, LIANG Z B, *et al.* Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, **55(8)**: 2650–2676.
- [17] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid metalamorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 1994, **49**: 14251–14269.
- [18] BLOCH P E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1994, **50(24)**: 17953–17979.
- [19] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *Chemical Physics*, 1996, **105(22)**: 9982–9985.
- [20] PENG L, WANG L, NIE Y, *et al.* Dual-ligand synergistic modulation: a satisfactory strategy for simultaneously improving the activity and stability of oxygen evolution electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 2017, **7**: 8184–8191.
- [21] XUE Z, ZHANG X Y, QIN J Q, *et al.* Revealing Ni-based layered double hydroxides as high-efficiency electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: a DFT study. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(40)**: 23091–23097.
- [22] MURDACHAEW G, LAASONEN K. Oxygen evolution reaction on nitrogen-doped defective carbon nanotubes and graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122(45)**: 25882–25892.
- [23] WANG L X, WU M H, LANG X Y, *et al.* High-performance nitrogen fixation over Mo atom modified defective α -MnO₂(001). *ChemCatChem*, 2020, **12**: 3937–3945.
- [24] GAO X P, ZHOU Y N, TAN Y J, *et al.* Graphyne doped with transition-metal single atoms as effective bifunctional electrocatalysts for water splitting. *Applied Surface Science*, 2019, **492**: 8–15.
- [25] LI A, FENG J R, ZHANG Y, *et al.* Controllable tuning of Fe-N nanosheets by Co substitution for enhanced oxygen evolution reaction. *Nano Energy*, 2019, **57**: 644–652.
- [26] HEESE-GARTLEIN J, RABE A, BEHRENS M. Challenges in the application of manganese oxide powders as OER electrocatalysts: synthesis, characterization, activity and stability of nine different Mn_xO_y compounds. *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2021, **647**: 1–11.
- [27] ZHOU Y N, GAO G P, LI Y, *et al.* Transition-metal single atoms in nitrogen-doped graphenes as efficient active centers for water splitting: a theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21(6)**: 7959–7966.
- [28] LI R C, HU B H, YU T W, *et al.* Insights into correlation among surface-structure-activity of cobalt-derived pre-catalyst for oxygen evolution reaction. *Advanced Science*, 2020, **7(5)**: 1902830.
- [29] LEE T H, LEE S A, PARK H, *et al.* Understanding the enhancement of the catalytic properties of goethite by transition metal doping: critical role of O* formation energy relative to OH* and OOH*. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3(2)**: 1634–1643.