

双氮配位单原子 Fe 基催化剂的电解水析氢性能优化研究

李倩琳¹ 陈栋² 唐春梅^{1,*} 叶东旭¹ 周晓锋¹

1) 河海大学力学与工程科学学院, 南京 210098

2) 江苏省水利勘测设计院有限公司, 南京 210024

摘 要

氢能凭借其零碳排放以及高能量密度的特性, 在全球能源结构朝着低碳化发展的背景之下, 成为了关键可再生清洁能源。电解水催化制氢技术可有效提升制氢效率, 还可以减少碳排放量, 为规模化生产绿氢开拓了新的思路。近年来, 单原子催化剂 (Single-Atom Catalysts, SACs) 因高原子利用率、可控的电子结构和优越的性能, 成为目前用于电解水制氢的关键催化材料。本研究使用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 结合相关性分析详细探究以碳材料为基底的双氮配位的新型二维铁基单原子催化剂 Fe-N₄-2N 的电解水析氢 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 性能。研究结果表明, Fe-N₄-2N 具有良好的稳定性, 氢吸附吉布斯自由能变化 ($\Delta G^*_{\text{H}} \approx 0.06$ eV) 相比 Fe-N₄-C ($\Delta G^*_{\text{H}} \approx 0.24$ eV) 更接近于 0, 从而可以成为出色的电解水制氢催化剂, 电子结构分析与相关性分析结果进一步验证了 Fe 的电荷转移是决定 Fe 基催化剂 ΔG^*_{H} 的主导因素, 证实了配位环境诱导的电子结构调控在优化 HER 吸附/脱附平衡中的关键作用。因此, 双 N 配位可以有效提升 Fe 基氮原子催化剂 Fe-N₄-C 的电解水析氢性能。

关键词: 石墨烯; Fe-N₄; 析氢反应; 密度泛函理论; 相关性分析

PACS: 63.20.dk, 63.22.Np, 82.45.Jn, 07.05.Mh

*基金: 河海大学大型仪器设备共享基金(Grant No. GX202408B)和江苏省水利科技项目 (Grant 2025012, 2024005)

通讯作者: 唐春梅, E-mail: tcmnj@163.com

1. 引言

氢气属于可再生清洁能源，在应对全球气候变暖 and 环境污染问题上有独特优势。在较长的技术发展进程中，主要借助化石燃料制取氢气，然而会排放大量的 CO_2 和其他污染物^[1, 2]。电解水制氢以水为原料，电解产物仅为氢气和氧气，是获取“绿氢”的重要途径，有助于实现碳中和目标^[3, 4]。但是，电解水制氢技术目前受限于较高的电能损耗与贵金属催化剂^[5]。因此，开发低成本且高催化活性的先进催化剂对于提高电解水催化过程的效率具有重要意义^[6]。近年来，过渡金属的单原子催化剂（Single-Atom Catalysts, SACs）具有原子利用率最高、几何结构可控、电子性能优越等优点，已被广泛研究^[7-9]。Hossain 等人系统性地研究了 N 掺杂石墨烯基的单原子催化剂的 HER 性能，其中 Co-SAC 的吉布斯自由能差为 0.13 eV。该研究系统探究了反键轨道的能态对 HER 活性的影响，帮助理解并设计过渡金属单原子催化剂^[10]。Yang 等人研究发现含有氮缺陷的石墨烯基单原子催化剂 Ru SACs@N_pyrrolic 和 Fe SACs@2N 体现良好的稳定性和 HER 催化活性，过电势分别为 0.26V 和 0.23V，证实 Ru/Fe-N 键能够为 HER 提供有效活性位点^[11]。

由于铁元素在地壳中含量丰富且价格低廉，二维材料石墨烯^[12]可以稳定和支撑单个金属原子或者金属原子基团。Wu 等人^[13]受 Haber-Bosch 催化剂（Fe 基化合物）和固氮酶（主要含有 Fe-Mo 辅因子）中 Fe 活性位点的启发，已在石墨烯基底上实验合成吡啶 N_4 配位的单原子催化剂 Fe- N_4 -C 并用于电催化还原 NO_3^- ，其产率可达 $\sim 2 \times 10^4 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ，展现高于 Fe 纳米颗粒的催化活性。Li 等^[14]通过聚合物-水凝胶策略制备了功能化的 Fe- N_4 -C 催化剂，呈现出优异的 NH_3 产率和近 100% 的法拉第效率，其转化频率是 Fe 纳米颗粒的 13 倍。

然而，许多研究表明，Fe- N_4 -C 位点对反应物的吸附过强^[15]，不利于产物的解吸附。

根据 Sabatier 原理，中间体以及产物在理想的电催化活性中心应该结合强度适中^[16]。近期研究表明，通过 N 配位调控（如 Fe-N₄-2N 构型）可有效优化 d-p 轨道杂化效应，显著提升电催化 CO₂ 还原性能^[17]。然而该研究主要探究 N 配位调控 Fe 构型的 CO₂RR 性能，并将 Fe-N₄-C 和 Fe-N₄-2N 两种构型的 HER 作为 CO₂RR 的竞争反应，证实了经过 2N 修饰后的 Fe-N₄ 结构 HER 自由能差显著减小（0.70 eV 降至 0.34 eV）。该研究同时发现，尽管 N 配位调控能够有效改变 Fe-N₄ 活性中心的电子结构，单碳空位缺陷（FeN₄+V）反而使 HER 自由能升高至 0.93 eV，说明活性位点环境对 HER 性能的调控具有结构特异性，并非所有缺陷修饰均能改善析氢性能。这一发现同样启示我们：类似的配位调控策略是否适用于 Fe-N₄-2X 类型催化剂 HER 性能的优化？基于此科学问题，本文拟采用密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）详细研究平面内轴向双氮配位的 Fe-N₄-2X 单原子催化剂，系统探究 2 个 X 原子对其电解水析氢反应性能的影响和调控机制，同时采用相关性分析方法探究影响因素并进行合理预测，为高效电解水催化剂研发提供必要的理论基础和强有力的理论支撑。

2. 计算方法

本文使用基于平面波赝势方法的 VASP 软件包开展计算研究^[18]，使用 VASPKIT 插件执行相关性分析^[19]。离子和价电子之间的相互作用由投影增强波（PAW）方法描述^[20]，电子的交换相关相互作用由广义梯度近似（GGA）^[21, 22]下的 Perdew–Burke–Ernzerhof（PBE）泛函处理^[25]。采用 15×15×1 的 K 点网格采样来进行几何优化过程，平面波截断能设成 520 eV，力和能量的收敛标准分别为 0.01 eV/Å 和 10⁻⁸ eV，以此保证结构弛豫的精确性。构建了 Fe-N₄-2N 的 3×3×1 的超胞模型，并在计算中设置 4×5×1 的 K 点网格。本文构建的 Fe-N₄-C 与 Fe-N₄-2N 模型均基于 3×3×1 超胞，对应的 Fe 缺陷浓度约为 5.6%。

在石墨基单原子催化剂体系中，5%左右的低掺杂浓度范围可以保证单原子 Fe 位点之间的相互作用可忽略不计，孤立活性位点的电子结构能够得到较好保留，保证计算所得的电子结构特征和催化性质具有参考价值。氢吸附过程中通过引入范德华修正来准确描述氢原子与催化剂表面的弱相互作用^[23]。通过攀升图像弹性带（climbing image nudged elastic band, CI-NEB）^[24]方法确认扩散路径。优化中间态路径来确定反应能垒，力和能量的收敛阈值设为 10^{-6} eV/Å 和 10^{-5} eV。此外，电子自洽计算采用费米能级展宽（Smearing）技术，将展宽参数设定为 0.05 eV，以此提高收敛效率。

3. 结果与讨论

3.1. Fe-N₄-2N 的几何结构和稳定性

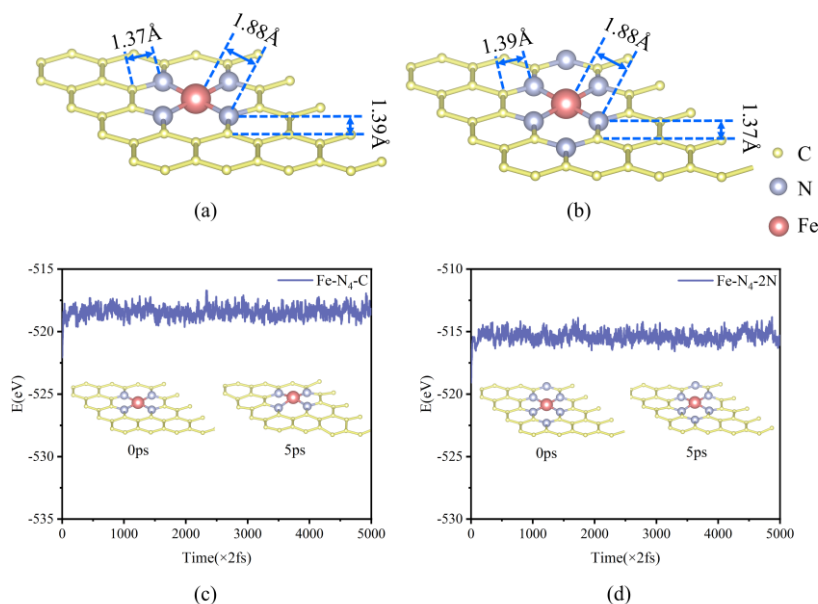


图 1 (a) Fe-N₄-C 的几何结构示意图；(b) Fe-N₄-2N 的几何结构示意图；(c) Fe-N₄-C 的反应动力学模拟能量变化；(d) Fe-N₄-2N 的反应动力学模拟能量变化

Fig.1. (a)geometric structure of Fe-N₄-C; (b) geometric structure of Fe-N₄-2N; (c) the AIMD simulation of Fe-N₄-C; (d) the AIMD simulation of Fe-N₄-2N

如图 1 (a) 所示，二维单原子催化剂材料 Fe-N₄-C 的几何结构中，Fe 原子和 4 个 N 原子精准配位，呈高度对称的正方形配位特征，Fe-N 键长为 1.88 Å，六元环中的 C-N 键长 (1.39 Å) 略长于五元环中的 C-N 键长 (1.37 Å)。我们进一步在平面内轴向引入两个氮原子 (2N) 替换 C 原子形成 Fe-N₄-2N 平面，与 Fe 配位的四个 N 分别位于一个五元环、一个包含 Fe 的六元环和一个不包含 Fe 的六元环中，如图 1 (b) 所示，此时五元环中的 C-N 键长 (1.39 Å) 长于六元环中的 C-N 键长 (1.37 Å)。因此，这种非对称 2N 平面内轴向配位模式改变了配位 N 在 x 和 y 方向上的键长与拉伸程度。因此，2N 与 Fe-N₄ 位点的协同作用是否能够进一步增强催化剂的稳定性和活性非常值得深入探讨。

材料的稳定性直接影响了其合成与应用的可行性，弹性常数是描述材料弹性行为的核心参数，反映了材料在外部应力作用下抵抗形变的能力^[25, 26]。本文接下来先通过对 Fe-N₄-2N 弹性常数判断其力学稳定性。众所周知，对于二维材料，弹性常数可以通过矩阵形式表示，其中独立分量 (如 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{22} 、 C_{66} 等) 分别对应材料在不同方向上的刚度特性。Fe-N₄-2N 为具有正交对称约束的二维周期性超胞结构，因此存在六个独立的弹性常数： C_{11} ， C_{12} ， C_{16} ， C_{22} ， C_{26} ， C_{66} 。弹性常数矩阵如下描述^[27]：

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{66} \\ C_{16} & C_{26} & C_{66} \end{pmatrix} \quad (1)$$

一种稳定材料的弹性常数需满足以下几点：(1) $C_{11} > 0$ ，确保材料能够有效抵抗拉伸或压缩变形；(2) $C_{11} \cdot C_{22} > C_{12}^2$ ，防止横向失稳，确保多方向受力时的稳定性；(3) $\det(C_{ij}) > 0$ (行列式为正)，表明材料在任何方向的变形下都能保持弹性恢复力，不会出现突然弯曲或断裂^[28]。

其中，Fe-N₄-2N 的弹性常数 $C_{11}=333.829$ N/m， $C_{22}=332.88$ N/m，非常接近，因此 Fe-N₄-2N 呈现出在 x 方向和 y 方向有相近的拉伸或者收缩刚度，这种特性使得材料较为

接近各向同性。柔度张量 S_{ij} 可以由 $[S_{ij}] = [C_{ij}]^{-1}$ 计算得出，Fe-N₄-2N拥有极低的 S_{11} （-0.000591 m/N）以及 S_{22} （0.003116 m/N），证实Fe-N₄-2N材料在这两个方向上有较高的抗形变能力^[29]。另外，Fe-N₄-2N的剪切刚度 C_{66} =140.765 N/m，明显低于 C_{11} 以及 C_{22} ，而 S_{66} =0.007104 m/N为柔度张量的最大值，说明Fe-N₄-2N在受到剪切应力时更容易发生形变，但其剪切刚度仍高于典型柔性材料，整体还是属于高刚度二维材料。

由计算结果可知，Fe-N₄-2N 的弹性常数矩阵(以 N/m 为单位)如下：

$$\begin{pmatrix} 333.829 & 63.271 & -0.176 \\ 63.271 & 332.880 & 0.858 \\ -0.176 & 0.858 & 140.765 \end{pmatrix} \quad (2)$$

显然，Fe-N₄-2N 的所有特征值都大于 0。因此，Fe-N₄-2N 有较高的刚度、接近各向同性的力学响应，以及严格的弹性稳定性，这使得其在电解水析氢等动态催化过程中可长时间维持结构完整性，能确保后面的析氢过程顺利进行。

为了确保 Fe-N₄-2N 具有动力学稳定性，我们对其开展了 300 K 下步长为 2 fs 的 10 ps 动力学模拟，如图 1（d）所示。计算可知：整个动力学过程中，Fe-N₄-2N 能量基本保持稳定，表明其具有较好的动力学稳定性。

3.2 Fe-N₄-2N 析氢性能

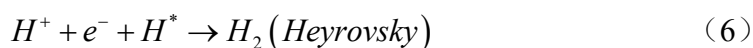
吸附能（ E_{ad} ）可以用于评估吸附物质和基底之间的表面吸附强度^[30]，Fe-N₄-C 和 Fe-N₄-2N 对 H 的吸附能可以通过以下公式^[31]计算：

$$E_{ad} = E_{H^*} - (E_* + E_H) \quad (3)$$

其中， E_* 代表未吸附 H 原子的基底能量， E_H 代表单个 H 原子的能量， E_{H^*} 代表吸附了 H 原子之后的总能量。经计算得知：氢原子在 Fe-N₄-C 和 Fe-N₄-2N 表面的吸附能分别为-2.68 eV 和-2.43 eV，均为负值，揭示其为放热过程，因此氢原子的吸附过程可以自发进行^[32]，且氢原子在催 Fe-N₄-C 和 Fe-N₄-2N 表面上稳定吸附，促进了（4）式及（6）

式催化过程的进行。Fe-N₄-2N 的吸附能的绝对值略小于 Fe-N₄-C，因此，其更容易实现更高析氢过程。

对于析氢反应，通过攀升图像弹性带（climbing image nudged elastic band, CI-NEB）方法确定反应路径。HER 在酸性介质中首先经历吸附游离 H⁺ 离子的 Volmer 过程，然后通过电化学脱附（Heyrovsky）过程或化学复合（Tafel）过程产生氢气^[33]：



由于 Fe-N₄-2N 和 Fe-N₄-C 为单原子催化剂，其中 Fe 为孤立单原子活性位点，导致同一位点难以同时吸附两个 H^{*}。因此 Volmer-Tafel 路径在单原子催化剂中不占主导，该体系主要遵循 Volmer-Heyrovsky 机制。

在 Volmer-Heyrovsky 机制中，氢吸附在催化剂表面的中间体的吉布斯自由能变化（ΔG_{*H}）是判断催化性能的重要指标，它代表反应中间态的稳定性与电催化活性，直接决定了反应速率。ΔG_{*H} 的数值可以通过以下公式得到^[34]：

$$\Delta G_{*H} = \Delta E_H + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_H \quad (7)$$

在公式（7）中，ΔE_{ZPE} 表示吸附态氢原子与气态氢原子的零点能的差值，ΔS_H 则表示这两者的熵值的变化大小。公式（7）中的 ΔE_H、ΔE_{ZPE} 可通过以下公式获得^[35]：

$$\Delta E_H = E_{nH^*M} - E_{(n-1)H^*M} - \frac{1}{2}E_{H_2} \quad (8)$$

$$\Delta E_{ZPE} = E_{ZPE}^{nH} - E_{ZPE}^{(n-1)H} - \frac{1}{2}E_{ZPE}^{H_2} \quad (9)$$

其中，星号（*）用于标记催化剂。E_{nH^{*}M 与 E_{(n-1)H^{*}M 分别为吸附 n 个氢原子和 (n-1) 个氢原子的结构的总能量，E_{H₂} 代表单个 H₂ 分子的能量。E_{ZPE}^{nH} 和 E_{ZPE}^{(n-1)H} 分别为吸附 n}}

个氢原子和(n-1)个氢原子的结构的零点能。 $E_{ZPE}^{H_2}$ 表示气态 H_2 分子在标准条件下的零点能。 $|\Delta G_{*H}|$ 的值越小，表明 H 吸附与脱附接近热中性，催化剂性能最优^[36]。图 2 给出了 Fe-N₄-C 与 Fe-N₄-2N 的吉布斯自由能改变量(ΔG_{*H})，由图可知：Fe-N₄-2N 相比 Fe-N₄-C 而言拥有更低的 ΔG_{*H} 。Fe-N₄-C 和 Fe-N₄-2N 与近期 Fe 单原子文献中 HER 的 ΔG_{*H} 值对比如下表 1 所示。

表 1 Fe-N₄-C 和 Fe-N₄-2N 与近期 Fe 单原子文献中 HER 的 ΔG_{*H} 值对比

Table 1. Comparison of ΔG_{*H} values for Fe-N₄-C and Fe-N₄-2N with those reported for recent Fe-doped single-atom HER catalysts.

催化剂种类	Fe-N ₄ -C	Fe-N ₄ -2N	Fe@Au-ene ^[37]	Fe-SACs@2N ^[11]	Fe-SACs C-Ni@3 ^[38]	Fe-doped MoS ₂ ^[39]	Fe-doped β -Mo ₂ C ^[40]
$\Delta G_{*H}/\text{eV}$	0.24	0.06	0.28	0.23	0.16	-0.27	0.4

由表 1 可知，在所列出的近期 Fe 单原子催化剂中，Fe-N₄-2N 的 ΔG_{*H} (0.06 eV) 最接近 0 eV，其次是同样使用调控手段的 Fe-SACs|C-Ni@3 (0.16 eV)，展现出优秀的催化活性。Fe-SACs@2N (0.23 eV)、Fe-N₄-C (0.24 eV) 和 Fe@Au-ene (0.28 eV) 的作为单质负载的催化剂，性能适中，具有良好的优化潜力。过渡金属化合物负载的 Fe-doped β -Mo₂C (0.40 eV) H 吸附能力较弱，意味着进行催化反应需要较多的能量，而 Fe-doped MoS₂ 的 ΔG_{*H} 为负值 (-0.27 eV)，表明该体系 H 吸附较强，H 的脱附成为决速步。综合来看，本文提出的双 N 配位优化策略能够将 ΔG_{*H} 从 Fe-N₄-C 的 0.24 eV 降低至 Fe-N₄-2N 的 0.06 eV，实现了良好的吸附/脱附平衡，验证了通过配位环境精细调控提升 Fe 基单原子催化剂 HER 性能的有效性。

在析氢反应中，由于理论电位等于零，过电位可以由以下公式计算得到^[41]：

$$\begin{aligned}
 \eta_{HER} &= U_{actual} - U_{equilibrium} \\
 &= U_{actual} - 0 \\
 &= \frac{\Delta G_{*H}}{e}
 \end{aligned} \tag{10}$$

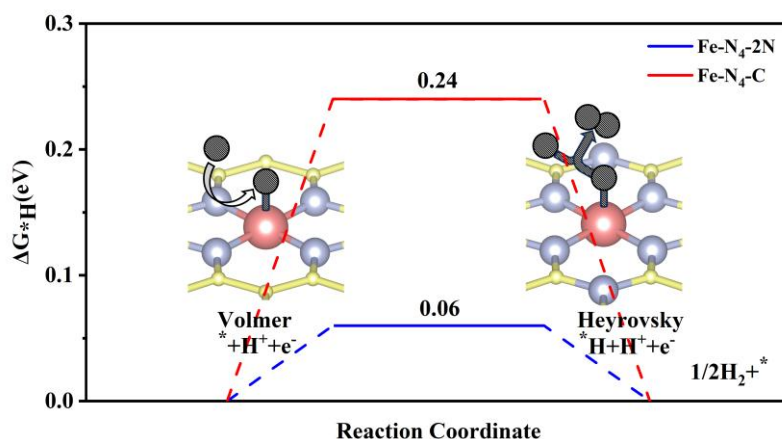


图 2 Fe-N₄-2N 与 Fe-N₄-C 析氢反应的 ΔG^*_H 对比图

Fig.2. Comparison figure of ΔG^*_H for HER between Fe-N₄-2N and Fe-N₄-C

由图可知：Fe-N₄-C 需要附加 0.24 V 的电压才能进行反应，而 Fe-N₄-2N 需要施加的额外的电位降至 0.06 V，远低于已报道的纯石墨烯催化剂（0.67 V）^[42]，也低于众多相似体系的最低值，如由氮掺杂石墨烯纳米带作为前驱体制备的 Co/N/C 催化剂（0.26 V）^[43]和以吡咯氮掺杂的石墨烯为基底的铈单原子催化剂 Ir-3-N₁-Pi（0.24 V）^[44]。因此，平面内轴向引入 2N 替代掺杂，可以进一步通过电子调控优化 H* 的吸附-脱附平衡，使得 H 的吸附与脱附过程都能高效进行，提高了析氢反应效率。Fe-N₄-2N 表现出高析氢活性，因此是一种优异的电解水催化剂材料。

3.3 Fe-N₄-2N 的电子结构

为了搞清楚 Fe-N₄-2N 相比 Fe-N₄-C 为何具有更优异的析氢性能，本文接下来详细研究其电子结构，旨在揭示其析氢机理。催化剂的导电性在电解水反应里非常关键，会直接影响其电子传输效率、反应动力和电极稳定性^[45]。导电性良好的材料可以降低过电位、减少能量损耗，还可以与催化活性位点协同提升整体性能^[46]。我们首先通过能带图分析其导电性能。图 3 给出了 Fe-N₄-C 与 Fe-N₄-2N 的能带图，将费米能级（ E_f ）设为 0 eV。由图可知，Fe-N₄-C 的导带与价带之间的带隙约为 0.2 eV，因此体现半导体特性。

而 Fe-N₄-2N 的能带图中有能带穿过费米能级，因此带隙为 0，从而完全体现金属特性，这赋予 Fe-N₄-2N 更好的导电性能。

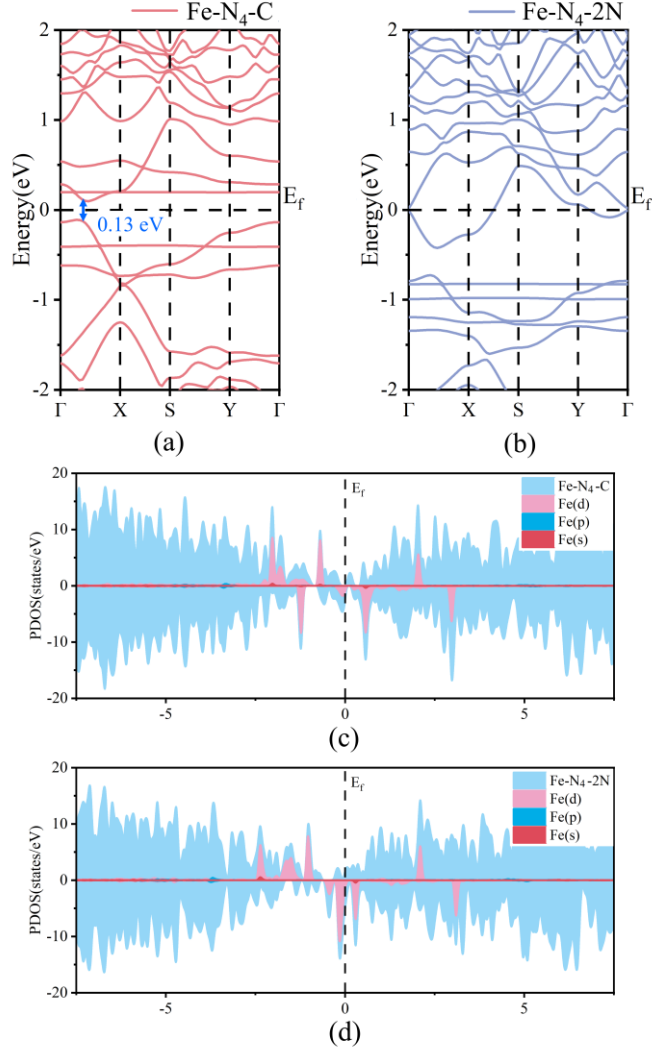


图 3 (a) Fe-N₄-C 的能带图；(b) Fe-N₄-2N 的能带图；(c) Fe-N₄-C 的分波态密度图；(d) Fe-N₄-2N 的分波态密度图。

Fig.3. (a) Band structure of Fe-N₄-C; (b) Band structure of Fe-N₄-2N; (c) PDOS of Fe-N₄-C; (d)

PDOS of Fe-N₄-2N.

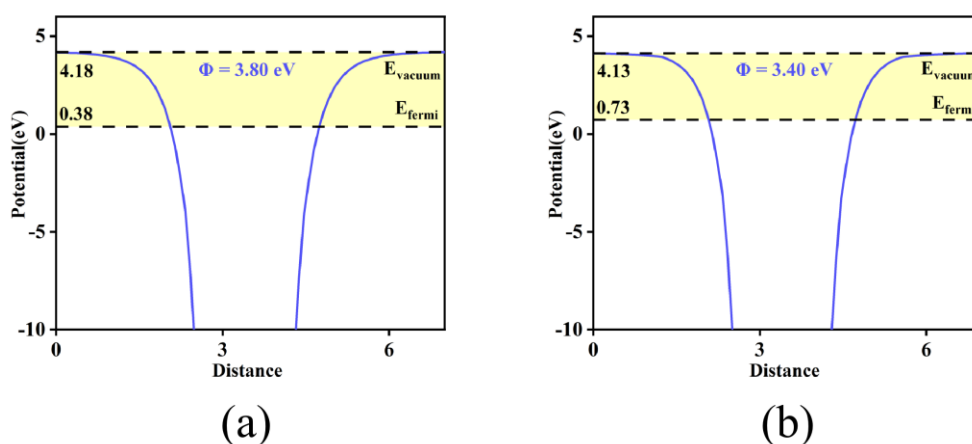


图 4 (a) Fe-N₄-C 功函数图; (b) Fe-N₄-2N 功函数图

Fig.4. (a) Work function of Fe-N₄-C; (b) work function of Fe-N₄-2N

虽然能带图可以直接判断结构的导电性能,但是不能给出对导电其主要作用的电子来自哪个原子轨道,因此,本文接下来在图 3(c, d)中进一步给出其分波态密度图(Partial Density of States, PDOS)。费米能级附近的分波态密度可直接判断具体原子轨道电子转移能力^[47],而 d 带态密度的分布情况则决定了催化剂中的金属原子与反应中间体之间相互作用的强度^[48, 49]。由图 3 (c, d)可知,Fe 的 d 轨道在费米能级附近贡献的态密度要远远大于其他轨道,表明 F 原子的 d 轨道电子是催化活性的主要来源。由图可知,Fe-N₄-2N 在费米能级附近的 d 轨道态密度显著高于 Fe-N₄-C,因此,平面内轴向双 N 配位修饰有效调节了 Fe 原子的 d 轨道电子在费米能级附近的占据,此特性让 Fe-N₄-2N 可迅速接收来自电解液电子,减小界面电阻,加快发生析氢反应。

态密度分析可以快速费米能级附近具体分布哪些原子轨道,但是还需要进一步确定电子转移需要的能量。因此本文在图 4 中给出功函数(Φ)图。功函数 Φ 指的是将电子从固体内部的费米能级激发至外部真空态所需的最小能量,也可以看作是固体内部的一个电子移动到固体表面所需的最小能量,表示物体捕捉电子的能力^[50]。其数值大小等于真空中的静电势 (E_v) 与固体内部的费米能级 (E_f) 之差,如下式 (11) 所示:

$$\Phi = E_v - E_f \quad (11)$$

由图 4 可知：相较 Fe-N₄-C 结构，Fe-N₄-2N 结构的 Φ 值低了 0.4 eV。因此，Fe-N₄-2N 在析氢反应中给与氢离子电子的能力增强，从而提升了催化活性。结合图 3（d）可知，Fe-N₄-2N 在费米能级附近引入了新的电子态，导致费米能级向导带底方向移动，从而缩小了费米能级与真空能级的差距，有效降低 Φ 值。此外，Fe-N₄ 结构的引入有效降低了基底的功函数，低于 Fe（4.67-4.81 eV）^[51]和纯石墨烯（4.50 eV）^[52]的功函数，同时接近于相似的 N 掺杂石墨烯结构（3.10 eV）^[53]，进一步验证了 Fe-N₄ 修饰石墨烯结构对基底催化环境的改善。

电荷分布是进一步探究吸附物质吸附强弱的常用指标^[54]。氢吸附前后的 Fe-N₄-C 和 Fe-N₄-2N 的差分电荷密度和电荷转移情况如图 5 所示。首先由图可知：电负性强于 C 的两个 N 原子掺杂到 Fe-N₄-C 结构中，激活了中心的 Fe 原子，有助于其电子离开表面。当氢吸附过程发生时，激活的 Fe 只需提供更少的电子即可进行催化反应。

电荷转移计算结果显示，Fe-N₄-C 结构中的 Fe 提供 0.87e 给四周的 N 原子，而 Fe-N₄-2N 结构中 Fe 给四周的 N 原子提供 0.85e 电荷量，略有降低。通常来说，电荷转移越多意味着成键能力越强。因此，额外的 N 掺杂进一步削弱了 Fe 和周围 N 之间的结合强度，改变了 Fe 的配位环境。当吸附 H 原子后，Fe-N₄-C 结构中 Fe 为 H 原子提供 0.13e 的电荷，而 Fe-N₄-2N 结构中的 Fe 却成为了电子受体，接收来自周围 N 原子约 0.19e 的电荷，和 H 原子之间的电荷转移量减少到 0.04e。一般而言，析氢反应包含 H 的吸附与脱附两个过程，这意味着过强的吸附反而不利于催化活性。因此，Fe-N₄-2N 的催化活性的提升源于平面内轴向掺杂的 2 个 N 原子的反向电子供给，从而降低了 Fe 和 H 之间的电荷转移量，这能使吸附与脱附过程更易进行，从而表现出更优的催化活性。

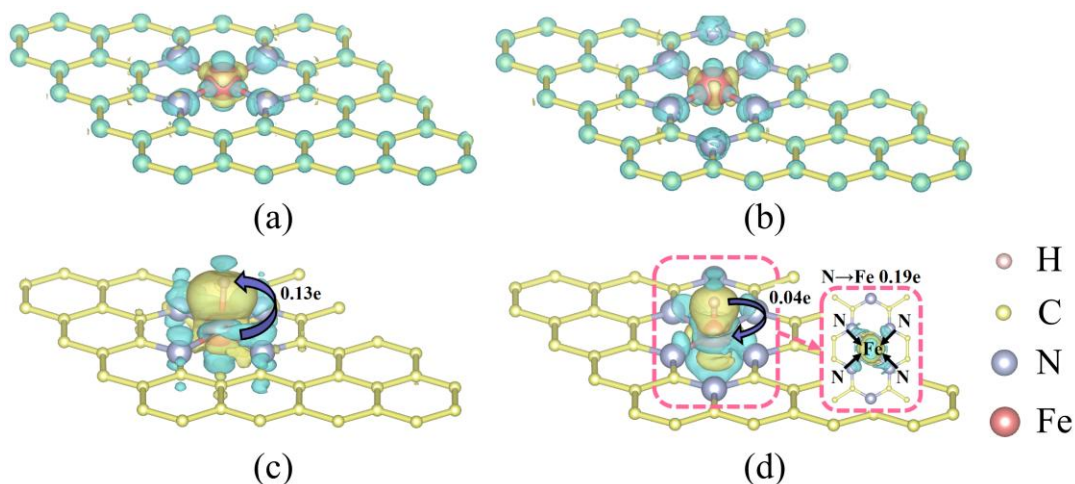


图 5 (a) Fe-N₄-C 差分电荷密度图; (b) Fe-N₄-2N 差分电荷密度图; (c) Fe-N₄-C 差分电荷密度及电荷转移示意图; (d) Fe-N₄-2N 差分电荷密度及电荷转移示意图。蓝色区域代表电荷损失, 黄色区域代表电荷获得。箭头所指方向代表电荷转移方向。

Fig.5. (a) Difference charge densities of Fe-N₄-C; (b) difference charge densities of Fe-N₄-2N; (c) difference charge densities and charge transfer of Fe-N₄-C; (d) difference charge densities and charge transfer of Fe-N₄-2N. The blue area represents charge loss, and the yellow area represents charge gain. Arrows indicate the direction of charge transfer.

在诸如 Fe-N₄-C 等以四配位 3d 过渡金属掺杂的单层二维材料中, 配位原子会与金属单原子的 d 轨道发生强相互作用, 从而显著调控其催化性质。在 Fe-N₄-C 中, 当 Fe 与共面的 4 个 N 杂化时, Fe 的 d 电子更多填充能量较高的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道, 与 N 的面内 p 轨道形成强 σ 键, d_{xz} 和 d_{yz} 则与配位原子的 p 轨道形成相对稳定的 π 键, 而 d_{xy} 则是空轨道^[55], 如图 6 所示。而 2 个 N 原子平面内进一步轴向配位时, 则会改变原有 C-C 键的电负性分布, 使电子云向 C-N 键中的 N 偏移, 从而增强键的极性并降低邻近 C 对 Fe-N₄ 的成键能力。同时, 2N 引入的额外电子会重排轨道占据, 破坏原先较稳定的 Fe-N₄ 的 π 键, 使正方形配位 Fe 的 N 更倾向于向中心 Fe 提供电子, 从而增强活性位点的电子供应并提升催化活性。与此同时, Fe 中心的电荷转移量影响 d 轨道的占据态, 进而调控了

活性位点与 HER 中 Volmer-Heyrovsky 过程中间体之间的相互作用强度，使原本较强的 Fe-H 吸附 ($\Delta G^*_{\text{H}} = 0.24 \text{ eV}$) 向利于脱附的方向移动 ($\Delta G^*_{\text{H}} = 0.06 \text{ eV}$)。

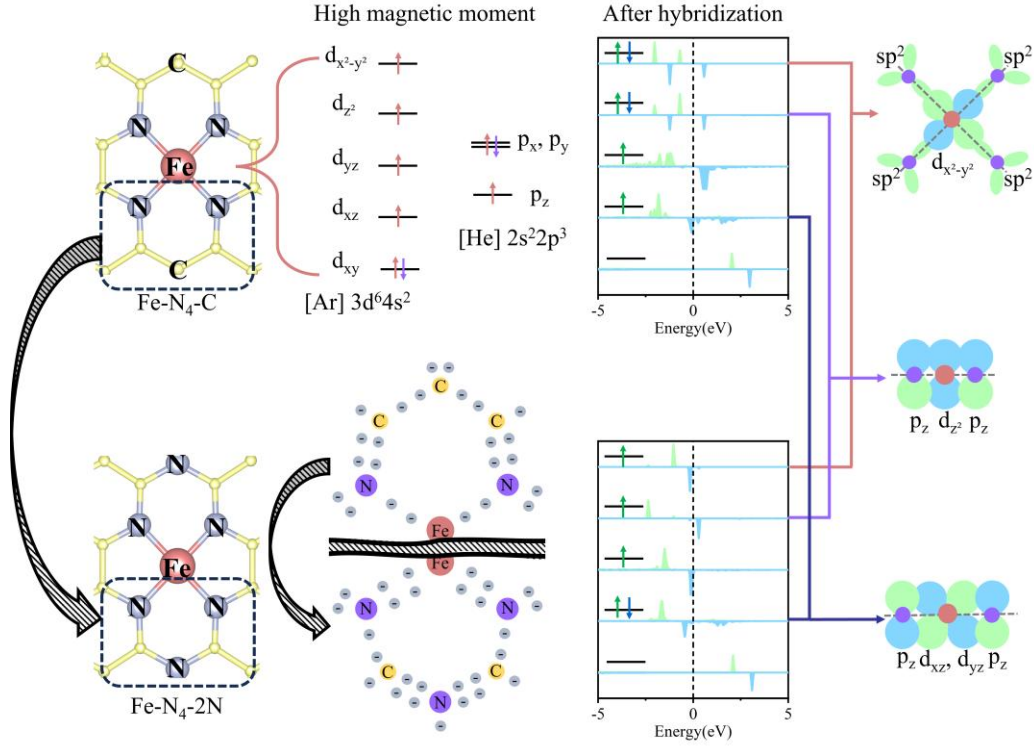


图 6 Fe-N₄-C 和 Fe-N₄-2N 核外电子排布示意图

Fig.6. Arrangement of extranuclear electron of Fe-N₄-C and Fe-N₄-2N

为进一步探究 2N 对极性的影响，本文进一步进行了自旋极化计算。结果显示，Fe-N₄-C 的磁矩约为 $1.98 \mu_B$ 。而 Fe-N₄-2N 结构的磁矩显著下降至 $1.12 \mu_B$ ，表明 Fe 中心自旋态向低自旋演化。该变化源于额外的两个 N 显著增大了 Fe 原子的 3d 轨道的晶场分裂，使得电子倾向于在低能轨道中配对。基于朗之万顺磁模型，有效磁矩 μ_{eff} 可表示为^[56]：

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (12)$$

其中，g 为朗德因子，用于描述磁矩与角动量之间的比例关系，S 表示体系的总自旋量子数。在朗之万顺磁模型中，大多数过渡金属离子的磁矩主要来源于电子的自旋角

动量，因此对于 Fe 配位环境的 Fe-N₄ 结构，g 取近似值 2。总自旋量子数则可以由式

$$S = \frac{\mu_z}{g\mu_B} \text{ 计算得到。在 Fe-N}_4\text{-C 结构中，} S \approx 1, \text{ 对应的朗之万有效磁矩 } \mu_{eff} \approx 2.83 \mu_B;$$

而 Fe-N₄-2N 结构中，由于磁矩显著下降至 1.12 μ_B ，因此计算得到 $S \approx 1/2$ ，有效磁矩降低至约 1.73 μ_B 。尽管 Fe-N₄-2N 具有更低的总磁矩和有效磁矩，其在电催化析氢反应中的活性却显著优于 Fe-N₄-C，该现象主要归因于配位环境的改变对电子结构的精细调控。额外的 N 调控使得 Fe 的 d 带中心下移，打破了 Fe 与 N₄ 之间的稳定共价键，削弱了 Fe-H 的相互作用，从而改善了 Fe-N₄-C 对 H 的强吸附作用，促进 H 的高效吸附与脱附。此外，配位饱和的 Fe-N₄-2N 结构在反应过程中也具有更高的结构稳定性，有助于维持活性位点的持续有效参与反应。

表 2 可能影响五种配位结构 Fe-N₄-2X (X = C、N、S、P、B) ΔG^*_{H} 的因素

Table 2. Factors that may influence ΔG^*_{H} of the structures of five types ligands Fe-N₄-2X (X = C、N、S、P、B).

配位 结构	ΔG^*_{H} /eV	X 电 负性	Fe-N 键长 /Å	X-C 键长 /Å	X-Fe 距离 /Å	d 带 中心 /eV	Fe 电 荷转 移/e	H 电 荷转 移/e	X 电 荷转 移/e	吸附 能/eV	X 范德 华半径 /Å
Fe-N ₄ -2C	0.24	2.55	1.884	1.437	3.442	-0.811	-0.87	0.13	-0.14	0.05	1.70
Fe-N ₄ -2N	0.06	3.04	1.878	1.424	3.434	-0.762	-0.85	-0.04	1.12	-0.14	1.55
Fe-N ₄ -2S	-0.05	2.58	1.908	1.767	3.445	-0.941	-0.78	0.24	-0.33	-0.31	1.80
Fe-N ₄ -2P	-0.24	2.19	1.914	1.796	3.494	-0.067	-0.80	0.16	-1.98	-0.43	1.80
Fe-N ₄ -2B	0.35	2.04	1.907	1.496	3.443	-0.352	-0.90	0.14	-1.72	0.15	1.92

为系统地探究配位 N 原子对 Fe-N₄ 活性中心的催化作用的影响，并在更广的范围内揭示结构与 HER 催化性能之间的内在关联，本文接下来对五种配位结构 Fe-N₄-2X (X = C、N、S、P、B) 的 ΔG^*_{H} 的可能影响因素进行相关性分析。由于支持向量机在小样本条件下对非线性问题具有良好的泛化能力，且其预测结果主要由支持向量决定^[57]，因此，本文主要选用支持向量机回归模型 (Support Vector Regression, SVR) 对五组数据进行回归建模，所采用的数据如表 2 所示。研究发现：训练后的 SVR 模型表现出可靠的预测性能，其决定系数 R^2 约为 0.85，平均绝对误差 (Mean Absolute Error, MAE) 约

为 0.07，均方误差 (Mean Squared Error, MSE) 约为 0.006，对应的均方根误差 (Root Mean Squared Error, RMSE) 为 0.155。

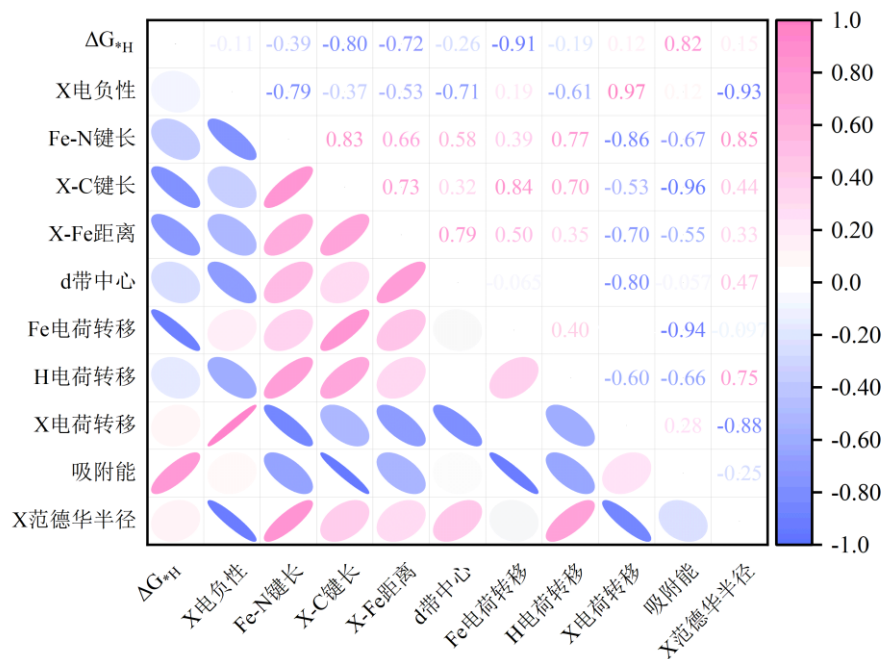


图 7 五种配位结构 Fe-N₄-2X (X = C、N、S、P、B) ΔG^*_H 的影响因素的相关性分析图

Fig.7. correlation analysis of factors influence ΔG^*_H of the structures with five types ligands Fe-N₄-2X (X = C、N、S、P、B).

相关性分析表明， ΔG^*_H 与 X-C 键长、X-Fe 距离、Fe 电荷转移和吸附能的数值之间存在相关关系，如图 7 所示。皮尔逊相关系数 (Pearson correlation coefficient, PCC) 用于量化两个变量之间的线性相关性，取值范围为-1 到 1，其绝对值越接近 1 表示越强烈的相关性^[58]。其中，X-C 键长、X-Fe 距离以及 Fe 电荷转移与 ΔG^*_H 呈现明显负相关，对应的皮耳孙相关系数分别为-0.80、-0.72 和-0.91，而吸附能与 ΔG^*_H 呈正相关，相关系数为 0.82。结果表明，Fe 原子的电荷转移量与 ΔG^*_H 之间呈现出最强的负相关关系，其皮耳孙相关系数达到-0.91，显著高于其他因素，表明 Fe 中心的电子结构调控是影响催化活性的主导因素。此外，X-Fe 的距离以及 X-C 键长同样与过电位呈现明显负相关，

进一步印证了局域配位环境变化通过影响 Fe-N 成键强度和电子离域程度，从而调控 H 在 Fe 上的吸附与脱附。

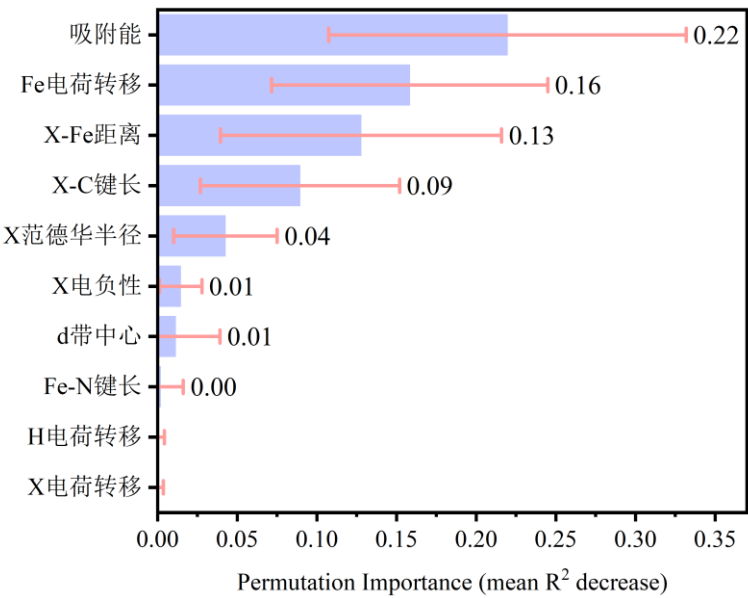


图 8 五种配位结构 Fe-N₄-2X (X = C、N、S、P、B) 对 ΔG^*_{H} 影响的排列重要性检验

Fig.8. Permutation Importance test of factors influence ΔG^*_{H} of the structures of five types ligands

Fe-N₄-2X (X = C、N、S、P、B).

此外，为了验证所选用的模型和描述符针对五种配位结构 Fe-N₄-2X (X = C、N、S、P、B) 分析结论的可靠性，我们对数据进行了排列重要性检验 (Permutation Importance) [59, 60]，如图 8 所示。结果表明，X-C 键长、X-Fe 距离、Fe 电荷转移和吸附能的数值对 ΔG^*_{H} 的重要性得分显著高于其他描述符，与先前用 SVR 模型进行皮尔逊相关系数分析的结论一致，证实了 SVR 模型在小样本量及多维度非线性情况下的可靠性。在排除了理论上与 ΔG^*_{H} 高度相关的吸附能后，Fe 电荷转移仍然是 Fe-N₄-2X 类型催化剂 ΔG^*_{H} 数值的主要影响因素，进一步印证了 Fe 中心电子结构调控是影响 HER 催化活性的主导因素。综合 DFT 和相关性分析研究表明，Fe 电荷转移数值综合反映了 2X 局域配位环境对 Fe 中心电子云密度的调制作用。X-C 键长、X-Fe 距离、Fe 电荷转移三个特征之间的

高度相关性表明， ΔG^*_{H} 的变化可以由改变中心单原子的电子增益/亏损状态决定的轨道重叠效率来精细调控。因此，相关性分析模型所揭示的统计规律与第一性原理计算得到的电子结构影响趋势保持了良好的一致性，表明 Fe-N₄-2N 体系中催化活性的提升源于配位环境诱导的电荷重分布，而非单一随机因素的影响。这一结果进一步验证了通过精细调控金属中心电子结构以优化吸附/脱附平衡，是提升单原子催化剂 HER 性能的有效策略。

4 结论

本文通过对二维铁基单原子催化剂 Fe-N₄-2N 的电解水制氢性能研究，得出以下四点主要结论：

(1) Fe-N₄-2N 的弹性常数满足所有力学稳定性判据 ($C_{11} > 0$, $C_{11} \cdot C_{22} > C_{12}^2$, $\det(C_{ij}) > 0$)，弹性常数矩阵特征值均为正值，表明其具备优异的抗变形能力和长期反应条件下的结构耐久性，具有良好的力学稳定性。

(2) 在动力学模拟中，Fe-N₄-2N 在反应过程中能量波动极小，说明材料具有良好的动力学稳定性。

(3) Fe-N₄-2N 表现出金属性导电特征，费米能级穿过导带，并且 PDOS 说明 Fe 的 3d 轨道主导催化活性，2N 的 p 轨道杂化扩展了电子分布，提升了电荷转移效率，为高效析氢反应提供动力学方面的保障。

(4) Fe-N₄-2N 的平面四配位构型 (Fe-N₄) 结合轴向双氮 (2N) 修饰，优化了活性位点的电子微环境，借助电荷转移和 d-p 轨道杂化，氢吸附吉布斯自由能变化量 ($\Delta G^*_{\text{H}} \approx 0.06 \text{ eV}$)，相比 Fe-N₄-C ($\Delta G^*_{\text{H}} \approx 0.24 \text{ eV}$) 降低，析氢反应过电位降低。

(5) 相关性分析结果进一步验证了 Fe 电荷转移是决定 Fe-N₄-2X 结构催化剂 ΔG^*_{H} 的主导因素，证实了配位环境诱导的电子结构调控在优化 HER 吸附/脱附平衡中的关键

作用。

综合上述各项结论可知, Fe-N₄-2N 借助 N 配位调控, 达成了析氢反应活性与稳定性的共同提升, 这为开发低成本且高性能的非贵金属催化剂奠定了理论基础。

参考文献

- [1] Qin Y, Huang X L, Lin L 2025 *Resour. & Ind.* **27** 1 (in Chinese) [秦宇, 黄晓莉, 林绿, 2025 资源与产业 **27** 1]
- [2] Megía P J, Vizcaíno A J, Calles J A, Carrero A 2021 *Energy Fuels* **35** 16403
- [3] Long X, Zhang J B, Chen L T 2025 *Power Gener. Technol.* **46** 651 (in Chinese) [龙潇, 张晋宾, 陈令特, 2025 发电技术 **46** 651]
- [4] Cheng Y L, Wang N X, Ding R, Zhang L, Ma Y X, Fan X C 2025 *Adv. Mech.* **55** 1 (in Chinese) [程友良, 王乃潇, 丁瑞, 张磊, 马伊宣, 樊小朝 2025 力学进展 **55** 1]
- [5] Yu J C, Yan A, Meng L 2025 *Shandong Chem. Ind.* **54** 85 (in Chinese) [于均超, 颜奥, 孟玲 2020 山东化工 **54** 85]
- [6] Khan M A, Zhao H B, Zou W W, Chen Z, Cao W J, Fang J H, Xu J Q, Zhang L, Zhang J J 2018 *Electrochem. Energy Rev.* **1** 483
- [7] Song W Q, Xiao C X, Ding J, Huang Z C, Yang X Y, Zhang T, Mitlin D, Hu W B 2024 *Adv. Mater.* **36** 2301477
- [8] Zhuo H Y, Zhang X, Liang J X, Yu Q, Xiao H, Li J 2020 *Chem. Rev.* **120** 12315
- [9] Wang X, Zhang Y H, Wu J, Zhang Z, Liao Q L, Kang Z, Zhang Y 2021 *Chem. Rev.* **122** 1273
- [10] Hossain M D, Liu Z J, Zhuang M H, Yan X X, Xu G L, Gadre C A, Tyagi A, Abidi I H, Sun C J, Wong H, Guda A, Hao Y F, Pan X Q, Amine K, Luo Z T 2019 *Adv. Energy Mater.*

- [11] Yang H Y, Xia X, An S J, Huang M J, Ma H, Ye F, Peng C, Xu C 2025 *RSC Adv.* **15** 7682
- [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [13] Wu Z Y, Karamad M, Yong X, Huang Q Z, Cullen D A, Zhu P, Xia C, Xiao Q F, Shakouri M, Chen F Y, Kim J Y, Xia Y, Heck K, Hu Y F, Wong M S, Li Q L, Gates I, Siahrostami S & Wang H T 2021 *Nat. Commun.* **12** 2870
- [14] Li P P, Jin Z Y, Fang Z W, Yu G H 2021 *Energy Environ. Sci.* **14** 3522
- [15] Zhu P, Xiong X, Wang X L, Ye C L, Li J Z, Sun W M, Sun X H, Jiang J J, Zhuang Z B, Wang D S 2022 *Nano Lett.* **22** 9507
- [16] Zhai W J, Huang S H, Lu C B, Tang X N, Li L B, Huang B Y, Hu T, Yuan K, Zhuang X D, Chen Y W 2022 *Small* **18** 2107225
- [17] Lei J C, Zhu T Y 2024 *ACS Catal.* **14** 3933
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [19] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [20] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [21] Perdew J P, Chevary J A & Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R & Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [22] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [23] Zhang C, Han M J, Xu K C, Zheng Z C, He X X, Wu K D 2025 *J. Yangzhou Univ.(Nat. Sci. Ed.)* **28** 1 (in Chinese) [张超, 韩梦洁, 许开春, 郑子晨, 何孝曦, 吴凯迪 2025 扬州

- [24] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [25] Hearmon R 1946 *Rev. Mod. Phys.* **18** 409
- [26] Wallace D C 1967 *Phys. Rev.* **162** 776
- [27] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [28] Li X Y, Lu L, Li J G, Zhang X, Gao H J 2020 *Nat. Rev. Mater.* **5** 706
- [29] Li K, Li N, Yan N N, Wang T Y, Zhang Y T, Song Q, Li H J 2020 *Appl. Surf. Sci.* **515** 146028
- [30] Bahamon D, Khalil M, Belabbes A, Alwahedi Y, Vega L F, Polychronopoulou K 2021 *RSC Adv.* **11** 2947
- [31] Sun Y, Cheng Y F, 2021 *Int. J. Hydrogen Energy* **46** 34469
- [32] Liu Y H, Wang Q L, Zhang J C, Ding J, Cheng Y Q, Wang T, Li J, Hu F X, Yang H B, Liu B 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2200928
- [33] Roth-Zawadzki A M, Nielsen A J, Tankard R E, Kibsgaard J 2024 *ACS Catal.* **14** 1121
- [34] Meng W Z, Liu Y, Zhang X M, He Z Q, Yu W W, Zhang H, Tian L, Liu G D 2023 *Phys. Rev. B* **107** 115167
- [35] Ding M, Ong W J, Jiang J Z, Chen X Z, Li N 2020 *Appl. Surf. Sci.* **500** 143987
- [36] García-Miranda Ferrari A, Brownson D A. C., Banks C E 2019 *Sci. Rep.* **9** 15961
- [37] Picello S, Inico E, Saetta C, Liberto G D, Pacchioni G 2025 *ACS Catal.* **15** 11232
- [38] Shankar A, Marimuthu S, Maduraiveeran G 2024 *J. Mater. Chem. A* **12** 121
- [39] Liu M J, Hybertsen M S, Wu Q 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 14835
- [40] Yang T T, Wang A, House S D, Yang J, Lee J K, Saidi W A 2022 *ACS Catal.* **12** 11791

- [41] Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin J R, Bligaard T, Jónsson H
2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 17886
- [42] Matsumoto K, Onoda A, Campidell S, Hayashi T 2021 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94** 2898
- [43] Liu X, Jiang Z, Guo Y 2024 *Chem. Phys. Lett.* **834** 140971
- [44] Uddin M N, Nageshkar V V, Asmatulu R 2020 *Energy Ecol. Environ.* **5** 108
- [45] Yu Q, Luo Y, Mahmood A, Liu B, Cheng H M 2019 *Electrochem. Energy Rev.* **2** 373
- [46] Toriyama M Y, Ganose A M, Dylla M, Anand S, Park J, Brod M K, Munro J M, Persson
K A, Jain A, Snyder G J 2022 *Mater. Today Electron.* **1** 100002
- [47] Jiao S L, Fu X W, Huang H W 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2107651
- [48] Santos E, Schmickler W 2006 *Chem. Phys. Chem.* **7** 2282
- [49] Geng J Y, Zhang H, Meng X H, Xie H, Zhao X 2024 *Sci. China: Technol. Sci.* **54** 2221
(in Chinese) [耿俊媛, 张号, 孟祥和, 谢晖, 赵新, 2024 中国科学:技术科学 **54** 2221]
- [50] Kobayashi K, Kato S 1969 *Surf. Sci.* **18** 341
- [51] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Karpan V M, van den Brink J, Kelly P J
2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026803
- [52] Petr L, Radek Z, Martin P, Michal O 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 14231
- [53] Yang C H, Zhang H G, Shen Z H 2025 *Energy Storage Sci. and Technol.* **15** 435 (in
Chinese) [杨昌恒, 张会刚, 沈子涵 2025 储能科学与技术 **15** 435]
- [54] Cortés-Arriagada D, Villegas-Escobar N, Miranda-Rojas S, Toro-Labbé A 2017 *Phys.
Chem. Chem. Phys.* **19** 4179
- [55] Perilli D, Breglia R, Valentin C D 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 9615
- [56] Wang N, Meng C, Wang B, Tan X J, Wan Y, Yang Yang, Kong D Y, Wang W L, Cao F L,

Fielding A J, Li L, Wu M B, Hu H 2025 *Natl. Sci. Rev.* **16** 21298

[57] Meng M H, Zhao C F 2015 *Adv. Pet. Explor. Dev.* **10** 72

[58] Dong Y X, Li L N, Tian W D 2018 *CIESC J.* **69** 9 (in Chinese) [董玉玺, 李乐宁, 田文德 2018 化工学报 **69** 9]

[59] Yang L X, Chen K A, Wu Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **19** 9 (in Chinese) [杨立学, 陈克安, 伍莹 2013 物理学报 **19** 9]

[60] Lu Y L, Dong S J, Cui F C, Chen D M, Mao Z 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 16 (in Chinese)

[卢一林, 董盛杰, 崔方超, 陈东明, 毛卓 2025 物理学报 **74** 16]

录用稿件，非最终出版稿

Optimization Study of the Hydrogen Evolution Reaction Performance of a Dual-Nitrogen-Coordinated Single-Atom Fe-Based Catalyst for Water Electrolysis

Li Qian-Lin¹ Chen Dong² Tang Chun-Mei^{*,1} Ye Dong-Xu¹ Zhou Xiao-Feng¹

1)(College of Mechanics and Engineering Sciences, Hohai University, Nanjing, 210098, China)

2)(Jiangsu Provincial Institute of Water Resources Survey and Design Co., Ltd., Nanjing 210024, China)

Abstract

Hydrogen energy, characterized by its zero carbon emissions and high energy density, has emerged as a pivotal renewable and clean energy source amid the global transition toward a low-carbon energy structure. Electrocatalytic water splitting for hydrogen production not only enhances hydrogen generation efficiency but also reduces carbon emissions, offering a promising pathway for large-scale green hydrogen production. In recent years, single-atom catalysts (SACs) have become key catalytic materials for water electrolysis due to their high atom utilization efficiency, tunable electronic structures, and superior catalytic performance. In this study, density functional theory (DFT) combined with machine learning was employed to systematically investigate the hydrogen evolution reaction (HER) performance of a novel two-dimensional iron-based SAC, denoted as Fe-N₄-2N, supported on a carbon substrate with dual nitrogen coordination. Specifically, a support vector regression (SVR) model was applied to identify the dominant descriptors governing ΔG^*_{H} across five Fe-N₄-2X (X = C,

N, S, P, B) configurations. The results demonstrate that Fe-N₄-2N exhibits good structural stability, where elastic constant analysis and ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations at 300 K confirm that Fe-N₄-2N maintains structural integrity throughout the catalytic process. Its hydrogen adsorption energy difference ($\Delta G_{*H} \approx 0.06$ eV) is much closer to the thermoneutral value (0 eV) than that of Fe-N₄-C ($\Delta G_{*H} \approx 0.24$ eV), indicating its superior catalytic potential for water-splitting hydrogen production. Electronic structure analysis together with machine learning results further reveal that the charge transfer of the Fe center serves as the dominant descriptor governing ΔG_{*H} in Fe-based catalysts, confirming that coordination environment induced electronic structure modulation plays a crucial role in optimizing the adsorption/desorption balance during HER. Therefore, dual nitrogen coordination effectively enhances the HER activity of Fe-N₄-C-based catalysts. This work suggests that deliberate modulation of the local coordination environment around Fe-center single atoms represents a broadly applicable strategy for developing high-performance single-atom electrocatalysts beyond the Fe-N₄ system.

Keywords: graphene; Fe-N₄-2N; density functional theory; hydrogen evolution reaction; correlation analysisⁱ

ⁱ *funding: Support by the Open Sharing Fund for the Large-scale Instruments of Hohai University (Grant No. GX202408B) and the Water Conservancy Science and Technology Project of Jiangsu Province (Grant 2025012, 2024005)
Corresponding author, E-mail: tcmnj@163.com