

第一性原理研究缺陷石墨烯负载 Sm 单原子催化剂对 Li_2O_2 分子氧化反应的催化机理*

肖羽 柯强 雷雪玲†

(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2025 年 8 月 17 日收到; 2025 年 9 月 12 日收到修改稿)

锂-氧电池虽有超高的理论能量密度, 但实际应用仍面临氧化反应动力学缓慢、充电过电位高等严峻问题. 大多数应用于锂-氧电池的单原子催化剂主要是基于过渡金属不饱和和配位的 d 轨道, 而稀土元素 Sm 有丰富的 4f 轨道电子. 最近研究表明 Sm 单原子催化剂在锂-硫电池中能提升多硫化物的转化, 并在全电池实验中实现超稳定的循环性能. 因此, 本研究设计并优化了 17 种 Sm 单原子催化剂 SmN_xC_y ($x + y = 4, 6$), 通过稳定性和催化活性筛选出 SmN_3C_3-1 催化剂应用于锂-氧电池. 通过研究对 Li_2O_2 分子的催化氧化, 发现 Li_2O_2 分子氧化的速率决定步为第 2 步, 充电过电位为 0.52 V. 机理分析表明 SmN_3C_3-1 催化剂的 d-f-p 轨道杂化消除了对 Sm 原子 4f 轨道的屏蔽, 促进了界面电荷转移, 从而增强了对 Li_2O_2 分子的催化氧化. 本工作为稀土单原子催化剂在锂-氧电池中的应用提供了新视角.

关键词: 锂-氧电池, 氧化反应, Sm 单原子催化剂, 第一性原理计算

DOI: 10.7498/aps.75.20251108

CSTR: 32037.14.aps.75.20251108

1 引言

锂-氧电池因其超高的理论能量密度 (约为 3500 Wh/kg) 被认为是下一代有前景的储能装置^[1-3]. 然而, 由于电池阴极氧化反应动力学迟缓, 充电过电位较高, 放电产物 (过氧化锂) 在阴极表面堆积等问题使锂-氧电池在实际应用中面临严峻挑战, 如实际能量密度低、寿命短、循环稳定性差等^[4-8]. 为了解决以上问题, 研究者在阴极引入各种类型的电催化剂, 如过渡金属氧化物^[9,10]、贵金属^[11]、多孔的碳材料^[12]等. 但是, 过渡金属氧化物作为电极材料电子导电性较低^[13,14], 贵金属作为电极材料成本较高^[15], 碳基材料的稳定性较差^[16]. 因此, 开发稳定且高效的催化剂材料是解决锂-氧电池研究领域的关键科学问题.

单原子催化剂是将金属原子均匀分散在载体上, 极大地提高了金属原子的利用率^[17,18]. 与传统纳米催化剂相比, 单原子催化剂具有高活性、高选择性与可控性等优点, 当前已成为催化领域热门的研究课题之一^[19,20]. 过渡金属单原子催化剂由于均匀的原子活性位点, 最大原子利用率和高度不饱和和配位的 d 轨道而受到广泛关注和报道^[21,22]. 例如 Qiao 等^[23]实验上制备了高活性的 $\text{Au}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 单原子催化剂, 并发现 Au 负载量仅为 0.05% (质量分数) 即可在室温下实现 CO 完全转化. Sun 等^[24]通过原子层沉积技术实现了石墨烯负载 Pt 单原子催化剂的制备, 其催化活性比商业的 Pt/C 催化剂高 10 倍, 主要源于 Pt 原子 5d 轨道部分未占据的态密度. 过渡金属单原子催化剂与反应物相互作用时, 金属原子的 d 轨道与反应物的 p 轨道杂化, d-p 轨道杂化形成 σ 键或 π 键. 而且, d 带中心与 p 带中心的能量差和 d 带中心相对费米能级的偏移常

* 国家自然科学基金 (批准号: 12164020, 12564036) 和江西省自然科学基金 (批准号: 20252BAC250005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xueling@jxnu.edu.cn

用来估计 d-p 轨道杂化和对反应物的催化能力. 例如过渡金属单原子的 d 轨道与多硫化锂的 p 轨道杂化, d-p 杂化被作为理解单原子催化剂在锂-硫电池催化活性的描述符^[25]. 再如 Co 基化合物作为锂-硫电池催化剂, Co 金属的 d 带中心与阴离子 p 带中心的能量差用来衡量催化活性, 其中能量差最小的 CoP 化合物显示出对多硫化物转化的过电位最低^[26]. Pd-N₄@C 和 Pd-N₃B₁@C 单原子催化剂作为锂-氧电池催化剂, 研究发现 Pd-N₃B₁@C 比 Pd-N₄@C 的充电过电位下降, 原因是 Pd-N₃B₁@C 比 Pd-N₄@C 的 Pd 原子 d 带中心上移, 更靠近费米能级^[27]. 不同于过渡金属的 d 轨道, 稀土金属有独特的电子结构, [Xe] 4fⁿ⁻¹5d⁰⁻¹6s² ($n = 1-15$)^[28], 其电子丰富的 4f 轨道位于内层, 被 5d 和 6s 电子屏蔽, 这种屏蔽导致其电化学反应活性降低^[29]. 但是, 研究发现稀土金属可以通过与氧、氮等元素的相互作用调控其电子结构, 形成 f-d-p 轨道杂化, 从而激活其潜在的催化活性^[30,31]. 例如, Wang 等^[32]设计了一种 Eu₂O₃-Co 催化剂, 通过 3d-2p-4f 梯度轨道耦合策略增强电催化氧还原, 其性能优于商业 Pt/C 催化剂和大多数 Co 基催化剂. 最近, Zhou 等^[33]实验合成了首个稀土金属 Sm 单原子催化剂, 通过 f-d-p 轨道杂化激活的电子丰富的 4f 轨道, 提升多硫化物的催化转化及锂的均匀沉积, 并在锂-硫全电池的实验中实现超稳定的循环性能.

受上述研究的启发, 本工作设计 17 种 N 掺杂缺陷石墨烯负载的 Sm 单原子催化剂, 通过计算形成能和溶解势分别判断它们的热力学稳定性和电化学稳定性, 通过分析电子态密度及其积分判断它们的催化活性. 最后筛选出结构稳定、催化活性高的 Sm 单原子催化剂, 探究其对过氧化锂氧化反应的催化性能及催化机理. 通过第一性原理计算, 筛选出的 Sm 单原子催化剂与 N 原子是三配位, 其结构与实验上制备的结构相一致. 本文分析了 Li₂O₂ 分子的吸附性质, 计算了 Li₂O₂ 分子解离的吉布斯自由能和充电过电位, 最后分析了 Sm 单原子催化剂的催化机理. 本工作为稀土金属单原子催化剂在锂-氧电池电化学反应中的应用提供了新的视角.

2 计算方法

2.1 模型构建

为了构建缺陷石墨烯负载的 Sm 单原子催化剂模型, 首先优化二维石墨烯原胞结构, 然后进行

5×5 的扩胞. 为了构建不同孔径的缺陷, 分别从石墨烯超胞移除 2 个相邻的 C 原子和直接去掉一个碳环, 得到双空位缺陷石墨烯和六空位缺陷石墨烯. 接着将稀土原子 Sm 嵌入到空位缺陷中心位置, 再将周围的 C 原子替换为不同比例的 N 原子. 根据空位缺陷类型与 N 原子掺杂比例, 共设计 17 种单原子催化剂构型, 命名为 SmN_xC_y ($x + y = 4, 6$), 异构体命名为 SmN_xC_y-n, 其中双空位缺陷构型 5 种, 六空位缺陷构型 12 种.

2.2 第一性原理计算

所有计算基于自旋极化的密度泛函理论 (DFT), 采用 VASP 完成^[34,35]. 离子实与价电子的相互作用采用投影缀加平面波 (PAW) 描述^[36], 平面波的截断能为 500 eV. 电子的交换-关联能选用基于广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函描述^[37]. 为了减小周期性结构之间的相互作用, 在 z 轴方向设置了大于 15 Å 的真空层. 计算采用 Monkhorst-Pack 网格进行积分, 网格密度约为 0.04^[38]. 弱相互作用采用 DFT-D3 方法进行修正^[39]. 原子位置被充分优化, 能量和力的收敛标准分别为 10⁻⁴ eV/atom 和 0.02 eV/Å. 态密度计算采用四面体展宽方法 (ISMEAR = -5).

2.3 形成能与溶解势计算

为判断设计的单原子催化剂结构的热力学稳定性和电化学稳定性, 分别计算它们的形成能 (E_f) 和溶解势 (U_{diss}), 其定义如下^[40]:

$$E_f = E_{\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)} - E_{\text{Sm}} - E_{\text{N}_xC_y(x+y=4,6)}, \quad (1)$$

$$U_{\text{diss}} = U_{\text{diss}}^{\circ}(\text{metal, bulk}) - E_f/ne, \quad (2)$$

式中, $E_{\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)}$ 与 $E_{\text{N}_xC_y(x+y=4,6)}$ 分别代表 SmN_xC_y($x + y = 4, 6$) 与衬底 N_xC_y($x + y = 4, 6$) 的总能量, E_{Sm} 表示 Sm 原子在其最稳定的体相结构中的总能量. U_{diss}° 和 n 分别代表块体金属的标准溶解势与溶解中涉及电子数.

2.4 吸附能计算

我们采用吸附能作为吸附强度的描述符, Li₂O₂ 分子在 SmN_xC_y($x + y = 4, 6$) 上的吸附能 (E_{ads}) 定义为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)-\text{Li}_2\text{O}_2} - E_{\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)} - E_{\text{Li}_2\text{O}_2}, \quad (3)$$

式中, $E_{\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)-\text{Li}_2\text{O}_2}$ 为 Li_2O_2 分子吸附在 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)$ 催化剂上的总能量, 而 $E_{\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)}$ 与 $E_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ 分别表示 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)$ 催化剂的总能量和 Li_2O_2 自由分子的总能量.

2.5 吉布斯自由能计算

吉布斯自由能变化 (ΔG) 计算公式如下:

$$\Delta G = \Delta E_{\text{DFT}} + \Delta G_{\text{cor}}, \Delta G_{\text{cor}} = \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S, \quad (4)$$

其中 ΔE_{DFT} 是通过 DFT 计算获得的反应能, ΔG_{cor} 是通过 vaspkit 得到的自由能修正^[41], ΔE_{ZPE} 为零点振动能量的变化, ΔS 为熵变. 本工作中采用室温 ($T = 298.15 \text{ K}$) 计算吉布斯自由能.

3 结果与讨论

3.1 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)$ 催化剂的结构、稳定性与电子性质

根据 2.1 节的设计构型和 2.2 节的计算参数,

我们优化了 17 种 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)$ 单原子催化剂的几何结构. 如图 1 所示, 可以看到优化后的构型 Sm 原子处于空位缺陷的中心, 所有原子几乎处于同一平面. 其中, SmN_2C_2 有两个异构体, 两个 N 原子相邻的结构较两个 N 原子相对的结构能量高 0.17 eV. 类似地, SmN_2C_4 的异构体中, 两个 N 原子相邻比两个 N 原子相对能量高 0.07 eV. 值得注意的是, 对于 SmN_3C_3 的 3 种结构, 我们计算的结果是 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 的能量最低, Sm 与 3 个 N 原子配位, 且 3 个 N 原子互成 120° , 具有 C_{3v} 对称性, 这与实验报道的结果相一致^[33]. 对于 SmN_4C_2 的 3 种异构体, $\text{SmN}_4\text{C}_2\text{-1}$ 的能量最低, 其结构可以在 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 或 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-2}$ 的基础上生成.

为了分析 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)$ 单原子催化剂的稳定性, 分别计算了 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4)$ 与 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=6)$ 结构的形成能与溶解势, 用来判断它们的热力学稳定性与电化学稳定性. 根据 (1) 式和 (2) 式可知, $E_f < 0$ 的体系热力学稳定, 说明 Sm 原子与衬底具有较强的相互作用, 而相对于

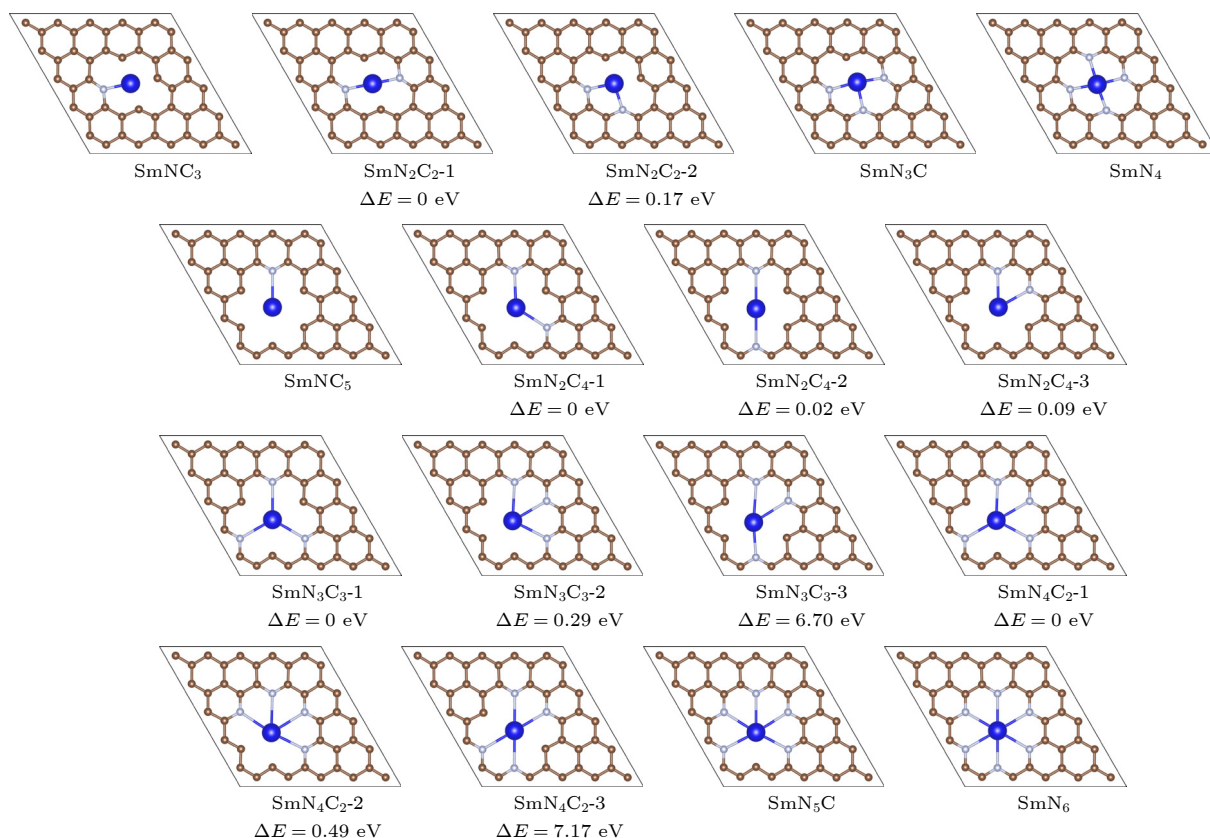


图 1 优化得到的 17 种 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)$ 催化剂的几何结构和相对能量, 对于异构体, 按能量由低到高排序, 棕色、银色和蓝色小球分别代表 C, N 和 Sm 原子

Fig. 1. Optimized structures of $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4,6)$ catalysts and the relative energy, for the isomers, order them from lowest to highest energy, brown, silver and blue spheres represent C, N and Sm atoms, respectively.

标准氢电极 (SHE), $U_{\text{diss}}^{\circ} > 0$ 的材料电化学稳定. 如图 2 所示, 形成能与溶解势几乎成线性关系, 即形成能越负, 溶解势越大. 因此, 位于左上角的体系具有较强的热力学稳定性与电化学稳定性. 具体来说, 对于 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4)$ 结构, SmN_3C 和 SmN_4 不具备热力学稳定性与电化学稳定性, 而对于 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=6)$ 结构, 形成能都小于 0 eV, 溶解势都大于 0 V, 说明它们均具有热力学稳定性与电化学稳定性. 特别注意的是, $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4)$ 的形成能与溶解势远小于 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=6)$ 的形成能与溶解势, 说明 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4)$ 结构不如 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=6)$ 结构稳定, 这也许与 Sm 的原子半径较大有关. 根据以上分析, 我们选出稳定性最大的前 5 种结构: SmN_4C_2-1 , SmNC_5 , SmN_2C_4-3 , SmN_3C_3-2 和 SmN_3C_3-1 , 进行下一步研究.

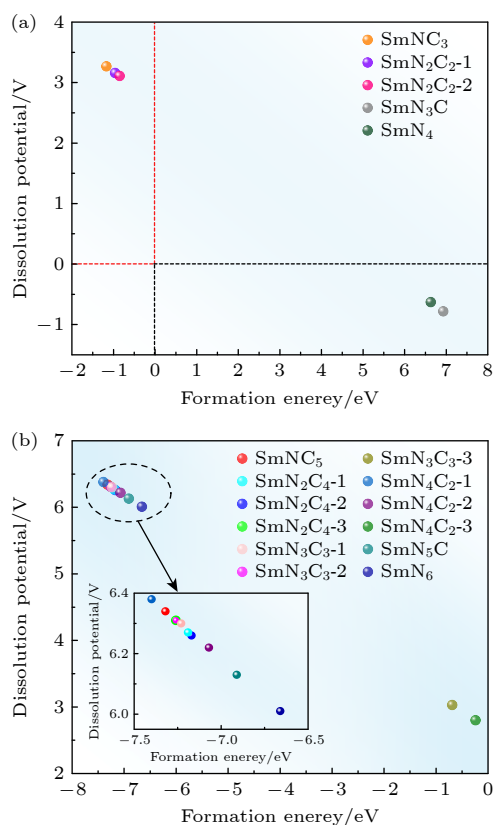


图 2 17 种 $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4, 6)$ 催化剂的形成能与溶解势 (a) $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4)$ 催化剂; (b) $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=6)$ 催化剂

Fig. 2. Formation energy versus solvation potential for $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4, 6)$ catalysts: (a) $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=4)$ catalysts; (b) $\text{SmN}_x\text{C}_y(x+y=6)$ catalysts.

为了判断上述 5 种结构中 Sm 单原子催化剂的催化活性, 计算了 Sm 原子的投影态密度及其在费米能级附近的积分. 如图 3(a)–(e) 所示, 5 种结

构中 Sm 原子的费米能级附近都出现了电子态, 尤其是 SmNC_5 和 SmN_3C_3-1 两种结构, 在费米能级处具有丰富的电子态, 说明该结构具有较强的催化活性. 另外, Sm 原子费米能级附近的电子态主要由 4f 轨道电子提供. 但对于 SmN_3C_3-1 , 费米能级处有明显的 d-f 轨道杂化, 这有利于增强其催化活性. 为了定量分析, 我们进一步计算了 Sm 原子投影态密度在 $-1 \sim 1$ eV 能量窗口的积分, 即电荷数. 如图 3(f) 所示, 其积分值大小依次为 $\text{SmN}_3\text{C}_3-1 > \text{SmNC}_5 > \text{SmN}_4\text{C}_2-1 > \text{SmN}_2\text{C}_4-3 > \text{SmN}_3\text{C}_3-2$, 其中 SmN_3C_3-1 的积分值最大, 几乎是 SmNC_5 积分值的 2 倍. 总之, SmN_3C_3-1 结构具有较高的对称性、较好的稳定性和丰富的电子态, 可作为单原子催化剂. 实验上同步辐射测试结果显示 Sm 单原子催化剂为 N 原子 3 配位, 即 SmN_3C_3 . 因此, 我们筛选的结构与实验制备的结构相一致. 接下来研究 SmN_3C_3-1 单原子催化剂对 Li_2O_2 分子氧化反应的催化性能与催化机理.

3.2 Li_2O_2 分子在 SmN_3C_3-1 上的吸附性质

Li_2O_2 分子在催化剂上的吸附是解离过程的第一步, 也是至关重要的一步. Li_2O_2 分子在 SmN_3C_3-1 表面的吸附构型如图 4(a) 所示, 采用平行吸附的方式. 由于稀土元素具有较强的亲氧性, 所以 Li_2O_2 分子中的 O 原子优先选择与 Sm 原子配位, 位于 Sm 原子正上方. 其中一个 Li 原子指向 N 原子, 另一个 Li 原子指向 C 原子. 当 Li_2O_2 分子吸附后, 其 Li—O 键长 (1.87 Å) 比自由 Li_2O_2 分子的 Li—O 键长 (1.78 Å) 增大 0.08 Å, 而 O—O 键长 (1.52 Å) 比自由 Li_2O_2 分子的 O—O 键长 (1.59 Å) 缩小 0.07 Å, 说明 Li_2O_2 分子被活化, 有利于进行氧化反应. 图 4(b) 显示 Li_2O_2 分子吸附后的电荷密度差分, 可以看到 Li 原子分别与 N 原子和 C 原子形成 σ 键, 而 O 原子与 Sm 原子形成 π 键. 为了定量分析 Li_2O_2 分子与 SmN_3C_3-1 催化剂之间的吸附强度, 利用 (3) 式计算了 Li_2O_2 分子的吸附能, 结果为 -2.79 eV, 说明 Li_2O_2 分子能够稳定吸附于 SmN_3C_3-1 催化剂表面, 有利于发生催化反应. Bader 电荷分析表明 Li 原子与 Sm 原子分别失去 $1.80|e|$ 和 $1.77|e|$ 电荷, 而 N 原子与 O 原子分别得到 $3.73|e|$ 和 $1.50|e|$ 电荷, Li_2O_2 分子向 SmN_3C_3-1 催化剂转移了 $0.30|e|$ 的净电荷, 说明 Li_2O_2 分子被氧化, 这与上述键长变化的分析相一致.

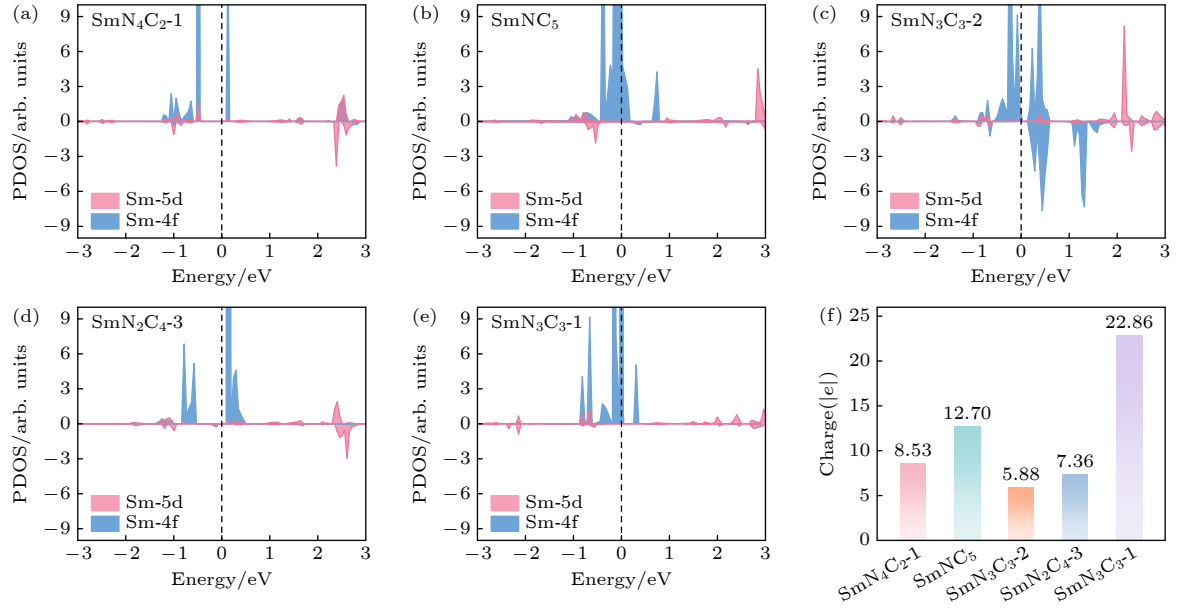


图 3 (a)–(e) $\text{SmN}_4\text{C}_2\text{-1}$, SmNC_5 , $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-2}$, $\text{SmN}_2\text{C}_4\text{-3}$ 和 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 的投影态密度 (PDOS), 0 eV 处为费米能级; (f) -1 – 1 eV 能量窗口的 PDOS 积分

Fig. 3. (a)–(e) PDOS for $\text{SmN}_4\text{C}_2\text{-1}$, SmNC_5 , $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-2}$, $\text{SmN}_2\text{C}_4\text{-3}$ and $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$, respectively, the Fermi level is at 0 eV; (f) the corresponding integrals in the -1 – 1 eV energy window.

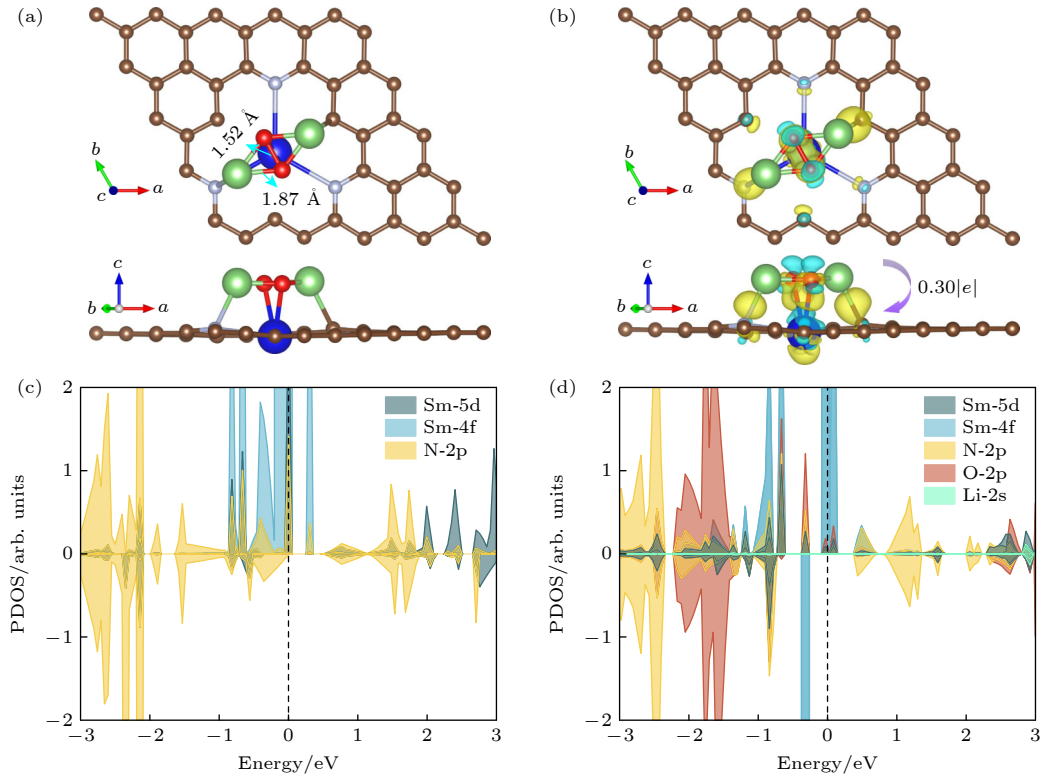


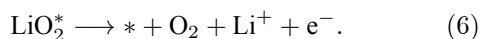
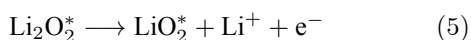
图 4 (a) Li_2O_2 分子在 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 上吸附的几何结构的俯视图与侧视图, 绿色和红色小球分别代表 Li 原子和 O 原子; (b) $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 吸附 Li_2O_2 分子的电荷密度差图, 箭头表示电荷转移方向, 黄色与蓝色分别代表电荷积聚与消失; (c), (d) Li_2O_2 分子吸附前后的投影态密度, 等值面设置为 $0.004 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Fig. 4. (a) Top and side views of Li_2O_2 molecule adsorption on $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ ($\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1-Li}_2\text{O}_2$), green and red small balls represent Li and O atoms, respectively; (b) charge density difference of $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1-Li}_2\text{O}_2$, arrow indicates the direction of charge transfer, yellow and blue represent charge accumulation and depletion, respectively; (c), (d) projected density of states of $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ and $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1-Li}_2\text{O}_2$, the isosurface value is set to $0.004 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

图 4(c), (d) 显示了 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 吸附 Li_2O_2 分子前后的投影态密度. 吸附之前, Sm 原子与 N 原子在费米能级处有明显的 d-f-p 轨道杂化, 说明 Sm 原子与 N 原子成键, Sm 原子被牢牢固定在缺陷石墨烯上, $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 催化剂结构稳定. 另外, 费米能级附近丰富的电子态说明 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 催化剂的活性高. 吸附之后, 当 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 与 Li_2O_2 相互作用, Sm 的 d-f 轨道和 O 的 p 轨道耦合, 同样形成 d-f-p 轨道杂化. 一般来说, Li_2O_2 中 O 的 p 轨道与金属离子的 d 轨道之间的 d-p 杂化被视为 Li_2O_2 催化氧化的主要原因. 因此, d-f-p 轨道杂化可以有效地促进 Li_2O_2 的催化氧化. 另外, 窄的 d 带中心与 p 带中心能量差 ($\varepsilon_d - \varepsilon_p$) 通常表示较多的 d-p 杂化和增强的界面电子转移动力学^[42]. 如图 4(d) 所示, 受益于 f-d-p 轨道耦合, $\varepsilon_d - \varepsilon_p$ 仅有 0.265 eV. 这种电子态分布促进了界面的电子转移, 有利于 Li_2O_2 分子的催化氧化.

3.3 Li_2O_2 分子在 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 上解离的吉布斯自由能

通常认为 Li_2O_2 的氧化包含以下两个基元反应:



相应的吉布斯自由能变化公式为

$$\Delta G_1 = G_{\text{LiO}_2^*} + G_{\text{Li}} - G_{\text{Li}_2\text{O}_2^*} \quad (7)$$

$$\Delta G_2 = G_* + G_{\text{O}_2} + G_{\text{Li}} - G_{\text{Li}_2\text{O}_2^*}. \quad (8)$$

图 5(a) 展示了 Li_2O_2 分子在 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 上氧化反应的吉布斯自由能曲线. 可以看到速率决定步为第 2 步, 即 LiO_2 分子的解离步骤, 相应的 $\Delta G_2 = 2.79$ eV. 由公式 $U_c = -\Delta G_{\text{RDS}}/(ne)$, n 为转移的

电荷数, e 为基本电荷量, 可以计算充电电位, 即 $U_c = -\Delta G_2/e = 2.79$ V. 此外, 利用能斯特方程 $U_{\text{eq}} = -\Delta G/(ne)$, $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$ 可以计算平衡电压, 由 $\Delta G_1 = 1.75$ eV 得 $U_{\text{eq}} = -(\Delta G_1 + \Delta G_2)/(2e) = 2.27$ V. 对于充电电位下的吉布斯自由能, 利用公式 $\Delta G'_1 = \Delta G_1 - U_c$, $\Delta G'_2 = \Delta G - 2U_c$ 分别计算, 而对于平衡电位下的吉布斯自由能, 利用公式 $\Delta G''_1 = \Delta G_1 - U_{\text{eq}}$, $\Delta G''_2 = \Delta G - 2U_{\text{eq}}$ 分别计算. 充电过电位是衡量催化剂促进 Li_2O_2 氧化反应能力的关键动力学指标, 通过公式 $\eta_{\text{OER}} = U_c - U_{\text{eq}}$ 可计算得到 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 的充电过电位, $\eta_{\text{OER}} = 0.52$ V. 此充电过电位稍高于 $\text{Ru}_{0.1}\text{SAs-NC}$ 单原子催化剂的实验值 0.49 V 和 $\text{Ru}_{0.3}\text{SAs-NC}$ 单原子催化剂的实验值 0.38 V, 但是低于 Ru NPs-NC 纳米粒催化剂的实验值 0.66 V 和热解 ZIF-8 电极的实验值 0.93 V^[43]. 值得注意的是, 我们计算的速率决定步的 ΔG_2 包括氧分子的脱附能, 因此实际的充电过电位可能会低于 0.52 V. 为了接近实际情况, 采用介电常数为 7.79 的四乙二醇二甲醚 (TEGDME) 作为溶剂^[44], 进一步计算隐式溶剂环境下的充电过电位. 结果如图 5(b) 所示, 计算得到隐式溶剂下的充电过电位为 0.59 V, 速率决定步骤仍为第二步, 该值更接近于实际情况. 在考虑溶剂化效应后, 充电过电位升高. 这种现象是合理的, 其根本原因在于溶剂化壳层改变了锂离子在电极界面处的脱出/嵌入能垒, 即锂离子在界面处挣脱电极束缚并形成溶剂化壳层需要额外能量.

另外, 为了深入对比 SmN_xC_y 催化剂不同构型之间催化效率的差异, 我们选取 Sm 原子投影态密度积分电荷数最少的 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-2}$ 催化剂, 如图 3(f) 所示, 计算 Li_2O_2 分子在 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-2}$ 上氧化反应的

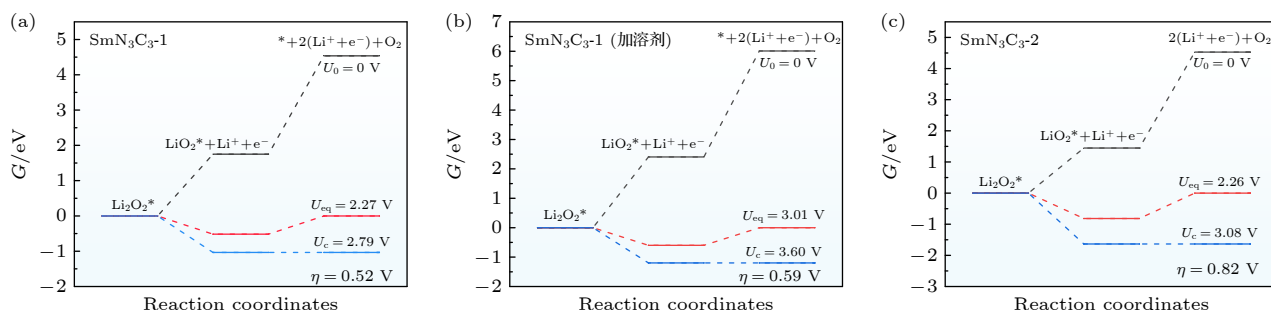


图 5 (a), (b) 无溶剂下 Li_2O_2 分子和隐式溶剂 TEGDM 环境下 Li_2O_2 分子在 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 上解离的吉布斯自由能; (c) Li_2O_2 分子在 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-2}$ 上解离的吉布斯自由能

Fig. 5. (a), (b) Gibbs free energy profiles of Li_2O_2 molecule dissociation on the $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ catalyst without and with implicit solvent; (c) Gibbs free energy profiles of Li_2O_2 molecule dissociation on the $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-2}$ catalyst without implicit solvent.

吉布斯自由能. 如图 5(c) 所示, 其速率决定步骤仍为第 2 步, 但是充电过电位高达 0.82 V. 对比 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 和 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-2}$ 催化剂的配位环境、电荷分布和轨道贡献, 我们发现轨道贡献是决定 Sm 单原子催化剂催化性能的关键因素.

3.4 讨论

为了深入理解 Sm 单原子催化剂对 Li_2O_2 氧化反应的催化机理, 我们进一步分析了 Sm 离子的 f-d 轨道杂化及 5d 和 4f 不同方向分轨道的投影态密度. 一般来说, 晶体场对稀土金属离子的影响会导致内层 4f 轨道与外层 5d 轨道之间发生电子

的莫特转变. 如图 6(a) 所示, 与过渡金属不同, 稀土元素 Sm 具有空的 5d 轨道和部分占据的 4f 轨道, 且 4f 轨道的占据态接近半满态. 因此, Sm 的内层轨道 4f 是活跃的, 会发生莫特跃迁, 从而与 5d 轨道耦合. 轨道耦合使 Sm 的 $4f^65d^0$ 电子态转变为 $4f^55d^1$ 态, 并在 Sm 离子中发生 f-d 轨道杂化. 图 6(b)—(d) 显示 Sm 原子 f 轨道中的电子自旋导致 d_{xy/x^2-y^2} 轨道的电子态增加. 因此, 在 Sm 原子与 N 原子配位时, Sm 原子的 f 轨道和 d 轨道与 N 原子的 p 轨道耦合, 形成 f-d-p 轨道杂化. 因此, Sm 单原子催化剂的 f-d-p 轨道耦合可以有效地促进 Li_2O_2 分子的催化氧化.

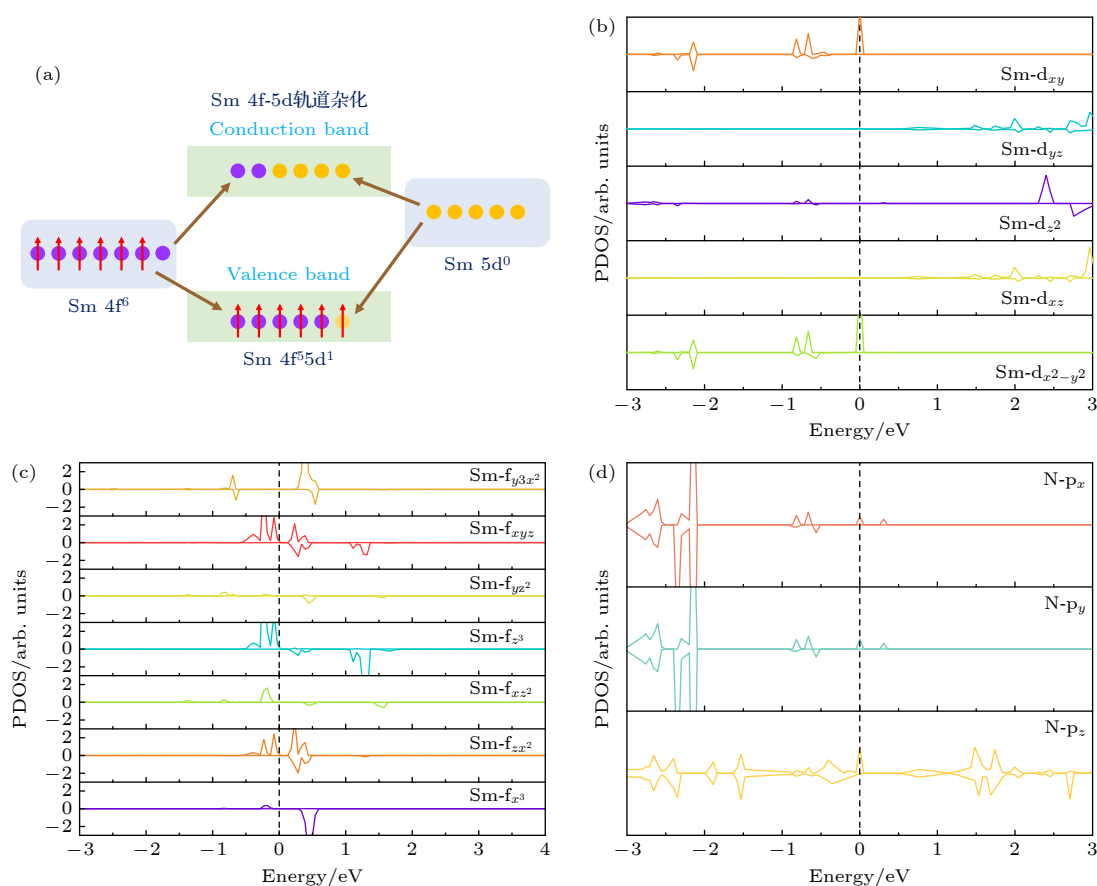


图 6 (a) Sm 4f-5d 轨道杂化示意图; (b) $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 中 Sm 5d 轨道的 5 种分轨道的投影态密度; (c) $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 中 Sm 4f 轨道的 7 种分轨道的投影态密度; (d) $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 中 N 2p 轨道的 3 种分轨道的投影态密度

Fig. 6. (a) Scenario of Sm 4f-5d hybridization; (b) PDOS for Sm 5d in five orientations; (c) PDOS for Sm 4f in seven orientations; (d) PDOS for N 2p in three orientations of $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ catalyst.

4 结论

通过第一性原理计算, 我们从 17 种 Sm 单原子催化剂 SmN_xC_y ($x + y = 4, 6$) 构型中筛选出

$\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 单原子催化剂, Sm 原子与 N 原子三配位, 且三个 N 原子互成 120° , 其结构与实验相一致. 研究 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 单原子催化剂对 Li_2O_2 分子的催化氧化, 发现 Li_2O_2 分子氧化的充电过电位为 0.52 V, 而在隐式溶剂 TEGDME 下的充电过电位

为 0.59 V. 分析投影态密度发现 Sm 单原子的 4f 轨道电子被激活, 发生 f-d 轨道杂化. Sm 原子与 N 原子配位, f-d 杂化轨道与 N 的 p 轨道耦合, 形成 f-d-p 轨道杂化. 吸附 Li_2O_2 分子后, Sm 单原子的 f-d 轨道又与 Li_2O_2 中 O 的 p 轨道耦合, 再次形成 f-d-p 轨道杂化. 电荷密度差分和 bader 电荷分析说明 Li_2O_2 分子向 $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ 催化剂转移电荷. 以上计算与分析均有利于促进 Li_2O_2 分子的催化氧化. 本工作为利用稀土元素单原子催化剂设计高性能锂-氧电池催化剂提供了新思路.

感谢合肥先进计算中心提供计算资源.

参考文献

- [1] Kang J H, Lee J, Jung J W, Park J, Jang T, Kim H S, Nam J S, Lim H, Yoon K R, Ryu W H, Kim I D, Byon H R 2020 *ACS Nano* **14** 14549
- [2] Chen K, Yang D Y, Huang G, Zhang X B 2021 *Acc. Chem. Res.* **54** 632
- [3] Jenkins M, Dewar D, Lagnoni M, Yang S, Rees G J, Bertei A, Johnson L R, Gao X, Bruce P G 2024 *Adv. Mater.* **36** 2405715
- [4] Shao Y, Ding F, Xiao J, Zhang J, Xu W, Park S, Zhang J G, Wang Y, Liu J 2012 *Adv. Funct. Mater.* **23** 987
- [5] Geng D S, Ding N, Hor T S A, Chien S W, Liu Z L, Wu D, Sun X L, Zong Y 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502164
- [6] Guo X, Sun B, Su D W, Liu X X, Liu H, Wang Y, Wang G X 2017 *Sci. Bull.* **62** 442
- [7] Wang C Y, Xie Z J, Zhou Z 2019 *APL Mater.* **7** 040701
- [8] Dang C C, Mu Q, Xie X B, Sun X Q, Yang X Y, Zhang Y P, Maganti S, Huang M N, Jiang Q L, Seok I, Du W, Hou C X 2022 *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **5** 606
- [9] Liu Z, Zhao Z, Zhang W, Huang Y, Liu Y, Wu D, Wang L, Chou S 2021 *InfoMat* **4** e12260
- [10] Kavakli C, Meini S, Harzer G, Tsiouvaras N, Piana M, Siebel A, Garsuch A, Gasteiger H A, Herranz J 2013 *ChemCatChem* **5** 3358
- [11] Lim H D, Song H, Gwon H, Park K Y, Kim J, Bae Y, Kim H, Jung S K, Kim T, Kim Y H, Lepró X, Ovalle-Robles R, Baughman R H, Kang K 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3570
- [12] Higgins D, Zamani P, Yu A, Chen Z 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 357
- [13] Zhang B W, Li C J, Yang G, Huang K, Wu J S, Li Z, Cao X, Peng D D, Hao S J, Huang Y Z 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 23807
- [14] Al-Naggar A H, Shinde N M, Kim J S, Mane R S 2023 *Coord. Chem. Rev.* **474** 214864
- [15] Rahmati M, Huang B, Schofield L M, Fletcher T H, Woodfield B F, Hecker W C, Bartholomew C H, Argyle M D 2018 *J. Catal.* **362** 118
- [16] Pandey S, Karakoti M, Bhardwaj D, Tatrari G, Sharma R, Pandey L, Lee M J, Sahoo N G 2023 *Nanoscale Adv.* **5** 1492
- [17] Cheng N C, Zhang L, Doyle-Davis K, Sun X L 2019 *Electrochem. Energy Rev.* **2** 539
- [18] Shi C Y, Fu D, Wang J, Wu X L, Chen J R 2021 *Sci. Sin. Chim.* **51** 1104 (in Chinese) [施辰阳, 傅督, 王娟, 吴西林, 陈建荣 2021 *中国科学: 化学* **51** 1104]
- [19] Pan C, El-khodary S, Wang S, Ling Q F, Hu X, Xu L J, Zhong S 2023 *Fuel Process. Technol.* **250** 107879
- [20] Yang Q Q, Jiang Y F, Zhuo H Y, Mitchell E M, Yu Q 2023 *Nano Energy* **111** 108404
- [21] Chang B S, Wu S L, Wang Y, Sun T L, Cheng Z 2022 *Nanoscale Horiz.* **7** 1340
- [22] Lu S, Chavan S M, Yu Z 2024 *J. CO₂ Util.* **80** 102690
- [23] Qiao B T, Lin J, Wang A Q, Chen Y, Zhang T, Liu J Y 2015 *Chin. J. Catal.* **36** 1505
- [24] Sun S H, Zhang G, Gauquelin N, Chen N, Zhou J G, Yang S L, Chen W F, Meng X B, Geng D S, Banis M N, Li R Y, Ye S Y, Knights S, Botton G A, Sham T K, Sun X L 2013 *Sci. Rep.* **3** 1775
- [25] Han Z Y, Zhao S Y, Xiao J W, Zhong X W, Sheng J Z, Lü W, Zhang Q F, Zhou G M, Cheng H M 2021 *Adv. Mater.* **33** e2105947
- [26] Zhou J B, Liu X J, Zhu L Q, Zhou J, Guan Y, Chen L, Niu S W, Cai J Y, Sun D, Zhu Y C, Du J, Wang G M, Qian Y T 2018 *Joule* **2** 2681
- [27] Chen L H, Ke Q, Lei X L 2025 *J. Energy Storage* **111** 115433
- [28] Guo J Q, Du Y P, Zhang H B 2020 *Acta Chim. Sin.* **78** 625 (in Chinese) [郭金秋, 杜亚平, 张洪波 2020 *化学学报* **78** 625]
- [29] Chai S S, Zhang W B, Yang J L, Zhang L, Theint M M, Zhang X L, Guo S B, Zhou X, Ma X J 2023 *RSC Sustain.* **1** 38
- [30] Li M, Wang X, Liu K, Sun H M, Sun D M, Huang K, Tang Y W, Xing W, Li H, Fu G T 2023 *Adv. Mater.* **35** 2302462
- [31] Wang X, Zhu Y, Li H, Lee J M, Tang Y W, Fu G T 2022 *Small Methods* **6** 2200413
- [32] Wang X, Wang J W, Wang P, Li L C, Zhang X Y, Sun D M, Li Y F, Tang Y W, Wang Y, Fu G T 2022 *Adv. Mater.* **34** 2206540
- [33] Zhou R, Ren Y, Li W, Guo M, Wang Y, Chang H, Zhao X, Hu W, Zhou G, Gu S 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202405417
- [34] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [36] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Froyen S 1989 *Phys. Rev. B* **39** 3168
- [39] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [40] Guo X Y, Gu J X, Lin S R, Zhang S L, Chen Z F, Huang S P 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 5709
- [41] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [42] Li H, Chuai M Y, Xiao X, Jia Y Y, Chen B, Li C, Piao Z H, Lao Z J, Zhang M T, Gao R H, Zhang B K, Han Z Y, Yang J L, Zhou G M 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 22516
- [43] Hu X L, Luo G, Zhao Q N, Wu D, Yang T X, Wen J, Wang R H, Xu C H, Hu N 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 16776
- [44] Laoire C, Mukerjee S, Plichta E J, Hendrickson M A, Abraham K M 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A302

First-principles study on catalytic mechanism of Li_2O_2 molecule oxidation reaction over defective graphene-supported Sm single-atom catalysts^{*}

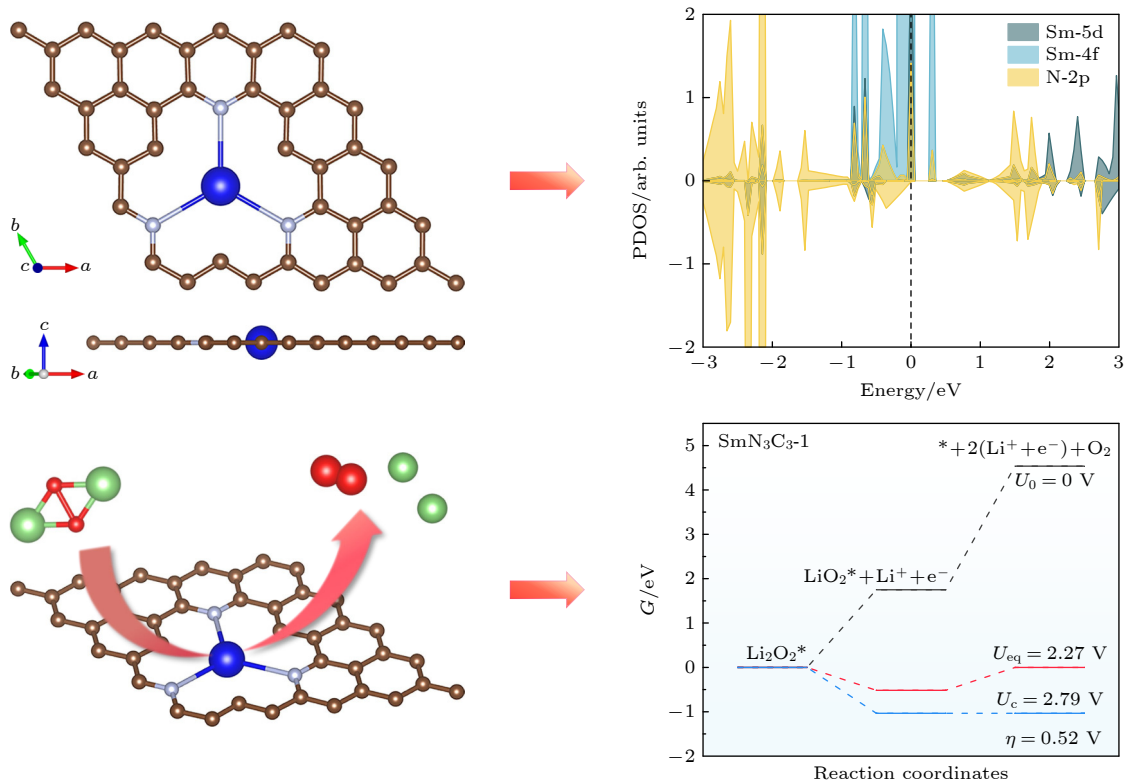
XIAO Yu KE Qiang LEI Xueling[†]

(School of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(Received 17 August 2025; revised manuscript received 12 September 2025)

Abstract

Lithium-oxygen batteries (LOBs) are renowned for their ultrahigh theoretical energy densities. However, their practical applications are significantly limited by sluggish oxidation kinetics and elevated charge overpotentials. Most single-atom catalysts (SACs) utilized in LOBs are predominantly based on transition metals, which feature unsaturated d-orbital coordination. In contrast, the rare-earth element samarium (Sm) possesses a rich array of 4f-orbital electrons. Recent studies have demonstrated that Sm SACs can effectively enhance the conversion of polysulfides in lithium-sulfur batteries (LSBs) and achieve remarkable cycling stability in full-cell experiments. Inspired by the work, we systematically design and optimize 17 configurations of Sm SACs for LOBs by using first-principles calculations, which are denoted as SmN_xC_y ($x + y = 4$ or 6).



^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12164020, 12564036) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 20252BAC250005).

[†] Corresponding author. E-mail: xueling@jxnu.edu.cn

Through comprehensive screening for stability and catalytic activity, we identify the $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ catalyst as an optimal candidate for LOBs. The catalytic mechanism of the $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ SAC over the oxygen evolution reaction of the Li_2O_2 molecule is investigated. The Gibbs free energy of the two-electron dissociation process indicates that the second step of the reaction is the rate-determining step (RDS). At the equilibrium potential, the charge overpotential is 0.52 V. Furthermore, mechanistic analysis reveals that the d-f-p orbital hybridization in $\text{SmN}_3\text{C}_3\text{-1}$ effectively reduces the shielding effect on the Sm 4f orbitals, facilitates interfacial charge transfer, and significantly improves the catalytic performance of the Li_2O_2 oxidation. This study provides novel insights into the potential of rare-earth-based SACs for improving the performance of LOBs.

Keywords: lithium-oxygen batteries, oxygen evolution reaction, Sm single-atom catalyst, first-principles calculations

DOI: [10.7498/aps.75.20251108](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251108)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251108](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251108)

第一性原理研究缺陷石墨烯负载Sm单原子催化剂对Li₂O₂分子氧化反应的催化机理

肖羽 柯强 雷雪玲

First-principles study on catalytic mechanism of Li₂O₂ molecule oxidation reaction over defective graphene-supported Sm single-atom catalysts

XIAO Yu KE Qiang LEI Xueling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010301 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251108
CSTR: 32037.14.aps.75.20251108

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251108>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理研究硼掺杂氧化石墨烯对过氧化锂氧化反应的催化机理

First-principles study of catalytic mechanism of boron-doped graphene oxide on oxygen evolution reaction of lithium peroxide
物理学报. 2024, 73(9): 098804 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240197>

锂离子电池富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成: 第一原理计算

Formation of oxygen vacancy clusters in Li-rich Mn-based cathode Materials of lithium-ion batteries: First-principles calculations
物理学报. 2023, 72(7): 078201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222300>

氧原子在氟化石墨烯上扩散的第一性原理计算

First-principles calculations of O-atom diffusion on fluorinated graphene
物理学报. 2023, 72(1): 016801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221630>

石墨烯狄拉克等离激元调控的第一性原理研究

First-principles study of modulation of graphene Dirac plasmons
物理学报. 2025, 74(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250913>

SrSnO₃作为透明导电氧化物的第一性原理研究

First-principles study of SrSnO₃ as transparent conductive oxide
物理学报. 2023, 72(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221544>

Er³⁺掺杂TiO₂的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er³⁺-doped TiO₂
物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>