[文章编号] 1003－4684(2025)01-0114-07

氮化碳为基的过渡金属单原子析氢催化剂的理论研究

王昭洋，李 嘉

（湖北工业大学理学院，湖北 武汉 430068）

[摘 要] 利用密度泛函理论，研究了 3d 过渡金属（M＝Sc－Cu）嵌入 g-C_3N_4 用作析氢反应的单原子催化剂的可能性。gt-C_3N_4 和 gh-C_3N_4 的孔径大小和结构，导致了所有金属原子在这两个载体上有着不一样的结合能和结构。中心金属原子 M 的配位环境决定了单原子催化剂 M/g-C_3N_4 的析氢性能和反应机制。结果表明，M/gh-C_3N_4（M＝Sc，Ti）和 M/gt-C_3N_4（M＝Cr，Cu）表现出与铂族金属相当的令人满意的析氢反应活性。热力学和动力学计算表明，较高的稳定性确保了这四种单原子催化剂在产氢过程中不会过早失效。提出了一个孔/原子尺寸匹配规则，以开发更多基于 C_xN_y 的单原子催化剂。

[关键词] 石墨相氮化碳；密度泛函理论；单原子催化剂；析氢反应；过渡金属

[中图分类号] O64 [文献标识码] A

为了保护环境和节省能源，以实现人类社会的可持续发展，寻求新型清洁、可再生能源来替代传统石化燃料，已经成为近些年来新能源和新材料研究的热点之一。氢气因为来源广且无污染等优点而受到人们的青睐。在光电催化/电催化分解水析氢反应（hydrogen evolution reaction，HER）中，贵金属常被用作高效催化剂[1]，但高昂的成本和稀缺的资源限制了它们的大规模商用。为此，开发出低成本、高性能的基于 3d 过渡金属的催化剂对推动光电/电解水制氢的发展具有重要意义。石墨相氮化碳（graphitic carbon nitride，g-C_3N_4）是一个二维层状材料，有着优异的物理和化学性质，独特的电子性能和较高的化学稳定性和热稳定性。特别是适中的带隙（约为 2.7 eV），可以实现其在可见光照射下分解水制氢，从而引起人们广泛的关注[2-3]。然而，g-C_3N_4 也存在着一些光电学性能上的不足，比如，光生电子－空穴对复合率高，光吸收效率和载流子迁移率低等[4-5]，这些直接影响了其在光催化方面的应用。为此，人们采取多种方法对 g-C_3N_4 进行改性来提高其光催化性能。具体方法有：原子分子掺杂、缺陷构筑、增加孔隙率、异质结化等[6-8]。在这些方法中，原子掺杂（包括金属和非金属）被认为是调制 g-C_3N_4 电子结构以改善其电子、光学和光催化性质的重要方法之一[9]，且操作起来简单方便，易于实现。例如，Tay 等在 g-C_3N_4 热缩合过程中导入氢气，合成出有缺陷的纳米片。这个氮空位缺陷的存在减小了纳米片带隙，降低了电子－空穴对复合率，提高了 g-C_3N_4 的析氢反应活性[10]。Sun 等通过光沉积技术制备出掺 S 的 g-C_3N_4，并在其表面负载 Ni 纳米颗粒，发现其光生电子转移速率和电荷分离效率得到了极大提高。Ni/g-S-C_3N_4 所具有的 H_2 产生速率分别是 g-C_3N_4 的 334.1 倍和 g-S-C_3N_4 的 83.7 倍[11]。此外，Wang 等采用原位光还原法制备出不同浓度的 Pt_x－CN。测试发现单原子 Pt 比纳米晶有着更高的产氢率，达到 473.82 μmol mg^{-1}。这是因为单原子 Pt 与 g-C_3N_4 之间形成的肖特基势垒提高了电子－空穴对分离效率。更为重要的是，单原子负载实现了贵金属 Pt 的高效利用，降低了催化剂成本[12]。此外，Jiang 等制备出负载 Pd 的 g-C_3N_4，发现其光催化产氢活性是 g-C_3N_4 的 15.3 倍。他们认为 Pd 的存在改变了 g-C_3N_4 中电子激发方式和改进了其加氢反应动力学[13]。Peng 等在研究 Ru/C_3N_4 纳米材料中，预测性地提出可以利用 Ru-N 键来指导析氢反应共催化剂的设计[14]。

考虑到目前过渡金属 M 主要是以磷化物、硫化物、碳化物等用作析氢反应共催化剂，其中的 M-P、M-S、M-C 键的特性符合利用化学键调制金属单原子活性的设计思想。这里，我们考虑利用金属单原

[收稿日期] 2023－05－29

[第一作者] 王昭洋（1991－），男，河南焦作人，湖北工业大学硕士研究生，研究方向为氮化碳改性计算。

[通信作者] 李 嘉（1984－），男，湖北武汉人，湖北工业大学讲师，研究方向为材料计算和设计。

子 M 与 g-C_3N_4 结合来实现共催化作用，并通过调制 M-N 键的性质来提高 g-C_3N_4 的产氢效率。从配位环境来看，M-N 键的可调性主要是通过 C_3N_4 与 M 之间成键的数目和化学键的属性反映出来的。因此选取具有不同孔洞的两类 g-C_3N_4 作为单原子的载体，它们分别是最稳定的 tri-s-triazine（C_6N_7，gh-）相[15]和自然界常见的 triazine（C_3N_3，gt-）相[16]。利用基于密度泛函理论的第一原理方法，结合热化学模型，通过计算研究了从 Sc 到 Zn 的 3d 过渡金属单原子作为共催化剂对 g-C_3N_4 析氢反应活性的影响，并对它们的析氢机制和路径进行分析，最终讨论了开发基于 g-C_3N_4 的过渡金属单原子催化剂的可能性。

1　计算模型及方法

本文所进行的基于密度泛函理论（density functional theory，DFT）的自旋极化计算源于 Vienna Ab Initio Simulation Package（VASP）软件包[17]。采用广义梯度近似下的 PBE（Perdew-Burke-Eruzerhof）泛函来处理交换相关项[18]，和投影缀加波方法描述价电子和离子芯的相互作用[19]。平面波基组动能截止值为 520 eV。DFT-D2 中的色散校正处理被用来修正范德瓦尔斯作用[20]。采用 Monkhorst-Pack 网格形式抽样产生 6×6×1000 点。电子自洽迭代能量收敛标准为 10^{-5} eV，离子弛豫收敛标准是每个原子受力小于 0.05 eVÅ^{-1}。使用了 20Å 厚的真空层，来消除平板模型中层间镜像作用影响。首先，我们对 gt-C_3N_4 和 gh-C_3N_4 进行结构优化，得到的晶格参数分别为 a＝b＝4.780 Å 和 a＝b＝7.131 Å，如图 1 所示。采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof（HSE06）杂化泛函方法[21]，混合参数 α 设置为 0.24，得到 gh-C_3N_4 和 gt-C_3N_4 的带隙分别为 2.82 eV 和 3.04 eV，这与实验值[14]和 GW 方法计算值基本一致[22]。

析氢反应一般有两种机制，Volmer-Heyrovsky 和 Volmer-Tafel[23]反应。在 Volmer-Heyrovsky 反应机制中，氢分子 H_2 的产生主要经历两步反应：

$$H^+ + e^- + * \rightarrow H^* \quad (1)$$

$$H^* + e^- + H^+ \rightarrow H_2(g) \quad (2)$$

式中：“*”代表固体表面上的吸附位点。反应(1)是指一个 H^+ 从固体得到电子，被还原成 H 原子，并吸附在固体表面上。反应(2)是指下一个 H^+ 直接与吸附在固体表面上 H^* 作用，先得电子被还原，而后再与 H * 反应，形成氢分子析出。在 Volmer-Tafel 反应机制中，析氢过程为

$$H^+ + e^- + * \rightarrow H^* \quad (3)$$

$$2H^* \rightarrow H_2(g) \quad (4)$$

反应(3)与反应(1)一样，均为 Volmer 反应。只是在固体表面连续发生两次，产生出两个吸附 H^* 原子。反应(4)表明，这两个吸附 H^* 原子，通过相互作用形成气态 H_2。金属单原子与 g-C_3N_4 的结合能 $E_{binding}$ 表示为

$$E_{binding} = E_{M/g-C_3N_4} - E_M - E_{g-C_3N_4} \quad (5)$$

$E_{g-C_3N_4}$ 和 $E_{M/g-C_3N_4}$ 分别是纯的和负载单原子 M 的 C_3N_4 总能量。E_M 是金属原子 M 的 DFT 计算值。

Volmer-Heyrovsky 和 Volmer-Tafel 反应各自的氢吸附能 ΔE_H 可以用(6)和(7)式计算[24]

$$\Delta E_H = \frac{1}{n}(E_{(M/g-C_3N_4)+nH} - E_{M/g-C_3N_4} - \frac{n}{2}E_{H_2}) \quad (6)$$

$$\Delta E_H = E_{(M/g-C_3N_4)+nH} - E_{(M)/g-C_3N_4)+(n-1)H} - \frac{1}{2}E_{H_2} \quad (7)$$

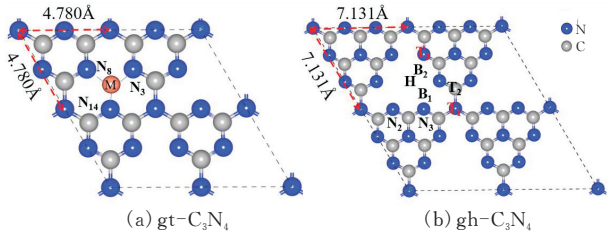
其中：n 为 H 原子数目，$E_{(M/g-C_3N_4)+nH}$ 和 $E_{(M/g-C_3N_4)+(n-1)H}$ 分别为吸附了 n 个和 $n-1$ 个 H 原子的 M/g-C_3N_4 总能量，E_{H_2} 表示气相氢分子的能量。H 吸附吉布斯自由能 ΔG_{H^*} 定义为：

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_H + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_H \quad (8)$$

式中：ΔE_{ZPE} 和 ΔS_H 分别是 H 吸附态和标准气相的零点振动能和熵值之差。第一原理计算得到 M/g-C_3N_4 的 ΔE_{ZPE} 为 0.05 eV，它与 H 吸附在金属上的结果相一致[25]，都显示出 M-H 键作用。T 代表反应温度。在标准条件（温度 300K 和 1 个大气压）下，$T\Delta S_H$ 的计算值为 −0.20 eV。

2　结果与讨论

由图 1a 可知，原子结构决定了在 gt-C_3N_4 中，吸附或固定金属单原子 M 最适合的位点是孔洞中心。计算给出从 Sc 到 Zn 这 10 种 3d 过渡金属单原子在 gt-C_3N_4 纳米片上的结合能，如表 1 所示。



(a) gt-C_3N_4　　(b) gh-C_3N_4

图 1　gt-C_3N_4 和 gh-C_3N_4 的原子结构

表 1　过渡金属单原子与 gt-C_3N_4 的结合能　eV

Sc	Ti	V	Cr	Mn
−4.91	−5.08	−4.63	−2.80	−3.12
Fe	Co	Ni	Cu	Zn
−3.83	−4.13	−4.24	−2.75	−1.01

结果表明，所有的 3d 过渡金属 M 与孔洞周围

的边界原子(N_3、N_8、N_{14})都有着较强的结合。这是与边界 N 原子存在的非配对电子或悬挂键,且自身活性较 C_3N_4 基片更大的属性有关。这个看法与之前过渡金属吸附在 gt-C_3N_4 的磁性计算和原因探讨的结果相一致[26]。而对于 gh-C_3N_4,因为其孔洞尺度较大,情况变得较为复杂,为此需要考虑尽可能多的原子吸附位点。gh-C_3N_4 中有三配位 C 原子(C_{3c})和 N 原子(N_{3c}),和二配位 N 原子(N_{2c})。如图 1b 所示,设置了六个吸附位点,分别为一个孔洞中心位(H),角上两个 N_{2c} 的桥位(B_1)和边上两个 N_{2c} 的桥位(B_2),C_{3c},N_{3c} 和 N_{2c} 原子顶位(T_1,T_2 和 T_3),计算了所有过渡金属原子在 gh-C_3N_4 上不同位点的结合能。首先,发现了一个有趣的现象:当金属原子 M 从 H 位开始驰豫,M 会一直滞留在孔洞中,且与 gh-C_3N_4 保持同一平面,不会引起 gh-C_3N_4 形变。通过分析受力状态,笔者认为由于 gh-C_3N_4 孔洞边界原子是关于 H 位成中心对称,结果导致了 M 受力在各个成键方向上相同且可以相互抵消。这种对应着一个局域能量最低点的吸附构型,被记为平面构型(用下角标 s 表示)。但是,当过渡金属原子 M 从其它位点(B_1,B_2,T_1,T_2 和 T_3)开始结构弛豫时,gh-C_3N_4 会发生明显的形变。

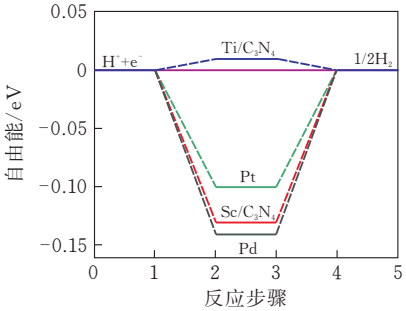
表 2 不同构型的金属单原子在 gh-C_3N_4 上的结合能

eV

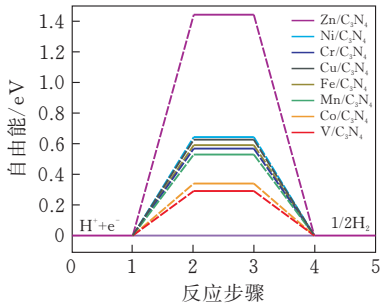
	平面构型	褶皱构型
Sc	−7.05(H_s)	−8.32(H)
Ti	−6.77(H_s)	−7.83(H)
V	−5.59(H_s)	−6.63(B_1)
Cr	−3.66(B_{1s})	−4.95(B_1)
Mn	−3.67(H_s)	−5.07(H)
Fe	−3.81(B_{1s})	−5.07(B_2)
Co	−3.58(B_{1s})	−4.75(B_1)
Ni	−3.69(B_{1s})	−5.12(B_1)
Cu	−2.45(B_{1s})	−4.09(B_1)
Zn	−0.32(H_s)	−1.95(B_1)

结果表明,在平面构型中,Sc、Ti、V、Mn 和 Zn 最稳定的吸附位点是 H(Hollow)位,结合能分别是 −7.05、−6.77、−5.59、−3.67、−0.32 eV。Cr、Fe、Co、Ni 和 Cu 则更倾向于吸附在 B_{1s} 位点,结合能分别是 −3.66、−3.81、−3.58、−3.69、−2.45 eV。而在发生形变的褶皱构型中,Sc 和 Ti 在 gh-C_3N_4 的 H 位点最稳定,结合能分别为 −8.32 eV 和 −7.83 eV,此时金属原子 M 与六个边界 N 原子之间的距离分别在 2.375 Å～2.402 Å 和 2.338 Å～2.380 Å 之间,存在着一定的配位。从能量的角度来看,Mn/gh-C_3N_4 的 B_2(−5.02 eV)和 H(−5.07 eV)可以被认为是简并的,都是最稳定的位点。Fe 最稳定的吸附位点在 B_2(−5.07 eV),余下的过渡金属原子更倾向于吸附在 B_1 位点。对比之前研究所给出的过渡金属原子在 gh-C_3N_4 上的结合能[27],可以确定他们只是研究了平面构型情况。而通过计算不难发现,形变发生后,M/gh-C_3N_4 的褶皱结构会更稳定,这也符合 gh-C_3N_4 固有的易变形属性[9]。进一步考虑到,在实际合成 M/gh-C_3N_4 的过程中,由于热运动影响,过渡金属原子 M 的扩散运动和吸附是随机的,所以笔者认为考虑 C_3N_4 形变的模型更有实际研究意义。在接下来的 H 吸附计算和析氢反应讨论中,都采用了这类最稳定的结构(褶皱构型)。

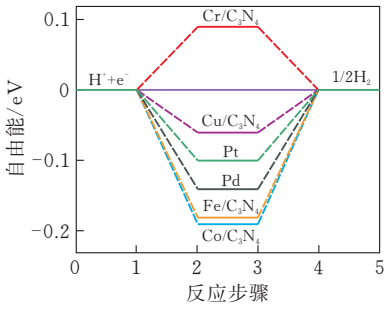
对一个理想的光电催化剂而言,除了必须有高的电荷分离效率以外,依据 Nørskov 热力学模型[23],可以确定 H 吸附吉布斯自由能 ΔG_{H^*} 是一个实用有效的描述其产氢性能或催化活性的量。当 H 吸附自由能变化值$|\Delta G_{H^*}|=0$ 时,电化学反应处于热中性,最容易进行,因为此时反应不需要消耗过多的额外能量。具有这种性能的材料被认为是最有希望的析氢催化材料。当 H 吸附自由能太低(过负)时,活性反应位点吸附 H 原子的能力过强,会导致两个吸附态 H^* 反应生成氢分子很困难;反之,当 H 吸附自由能太高(过正)时,活性反应位点对 H 的吸附能力比较弱,其结果是吸附态 H^* 很难在催化剂表面稳定存在。这两种情况都不利于析氢反应的发生。在 M/g-C_3N_4 中,过渡金属 M 比 g-C_3N_4 基底更容易作为活性位点参与析氢反应,实现了共催化作用。计算 M/g-C_3N_4 进行 Volmer-Heyrovsky 反应的 H 吸附自由能,如图 2 所示。



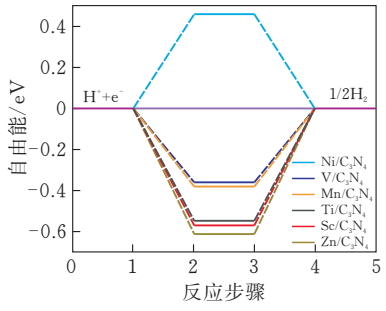
(a)M/gt-C_3N_4(M=Sc,Ti)



(b)M/gt-C_3N_4(M=V−Zn)



(c)M/gt-C_3N_4(M=Cr,Fe,Co,Cu)

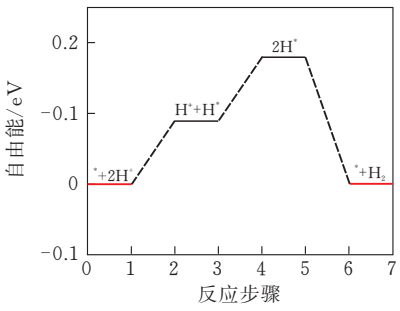


(d)M/gt-C_3N_4(M=Sc,Ti,V,Mn,Ni,Zn)

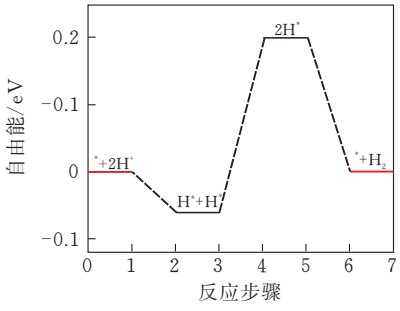
图 2　平衡(U=0)时 M/gh-C_3N_4 和 M/gt-C_3N_4 电化学析氢自由能

由图 2 可知，Sc/gh-C_3N_4 和 Ti/gh-C_3N_4 的 ΔG_{H^*} 分别为−0.13 eV 和 0.01 eV，比贵金属 Pd 的−0.15 eV 更加接近反应热中性。这表明，Sc 和 Ti 的单原子负载能够有效改善 gh-C_3N_4 的析氢反应催化活性。对于 M/gt-C_3N_4 来说，也有四种单原子催化剂可以考虑，其中最值得期待的是 Cr/gt-C_3N_4 和 Cu/gt-C_3N_4，它们的 ΔG_{H^*} 分别为 0.09 eV 和−0.06 eV。其次是 Fe/gt-C_3N_4 和 Co/gt-C_3N_4，对应的 ΔG_{H^*} 分别为−0.18 eV 和−0.19 eV。其它过渡金属形成的 M/gh-C_3N_4 和 M/gt-C_3N_4 的 ΔG_{H^*} 远远大于 0.25 eV(固体 Ni 和 Co 的 ΔG_{H^*}[23])，不适用。接下来，研究了这 4 种 M/gt-C_3N_4 催化剂进行 Volmer-Tafel 反应的 H 吸附自由能，结果如图 3 所示。

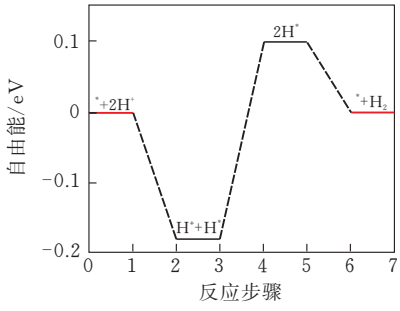
总的来说，除了 Cr/gt-C_3N_4 的第二个反应限制步所对应的能量较小外(0.09 eV)，Cu/gt-C_3N_4、Fe/gt-C_3N_4 和 Co/gt-C_3N_4 的第二个反应限制步所消耗的能量都较大，分别为 0.26、0.28、0.27 eV，都明显高于 Volmer-Heyrovsky 路径下的 H 吸附自由能 ΔG_{H^*}。因此，Cr/gt-C_3N_4 的析氢反应是两条路径都可以进行，而 Cu/gt-C_3N_4、Fe/gt-C_3N_4 和 Co/gt-C_3N_4 催化剂的析氢反应更倾向于遵循 Volmer-Heyrovsky 路径，即 $H^+ + e^- + * \rightarrow H^*$，$H^* + e^- + H^+ \rightarrow H_2(g)$。此时，单原子的共催化剂作用非常明显。



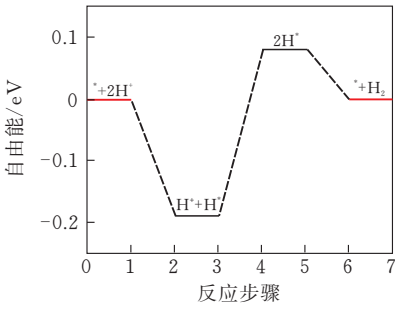
(a)Cr/gt=C_3N_4



(b)Cu/gt=C_3N_4



(c)Fe/gt=C_3N_4



(d)Co/gt=C_3N_4

图 3　平衡(U=0)时 M/gt-C_3N_4 电化学析氢自由能

影响单原子催化剂合成的一个不可忽视的问题就是它的稳定性，这也会直接决定 M/g-C_3N_4 在催化过程中的使用效果。为了证明过渡金属能以单原子形式存在于 g-C_3N_4 表面，从热力学角度和动力学角度来评估这个问题。从 Sc 到 Zn 过渡金属晶体的内聚能如表 3 所示。通常情况下，可以通过金属内聚能与表面上单原子结合能的比较，来判断原子团聚行为在热力学上是否容易发生[28]。对于 gh-C_3N_4 而言，过渡金属单原子在 gh-C_3N_4 上的最大结合能都强于内聚能，表明单原子不容易团聚。这

可能是因为 gh-C_3N_4 孔洞大，金属原子配位多，配位键类型多样化等的原因。而过渡金属单原子在 gt-C_3N_4 上的结合能都弱于晶体内聚能，从热力学上来看，gt-C_3N_4 上金属原子易于团聚成纳米颗粒。但是这个行为能否发生还将取决于动力学结果。

表 3 过渡金属晶体和团簇的内聚能 eV

物态	Sc	Ti	V	Cr	Mn
晶体	−4.18	−5.32	−5.33	−4.04	−3.87
团簇	−4.03	−5.17	−5.18	−3.89	−3.72
物态	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
晶体	−4.88	−5.15	−4.82	−3.49	−1.08
团簇	−4.73	−5.00	−4.67	−3.34	−0.93

采用 climbimage nudged elastic band (CI-NEB)方法[29]来模拟研究 gt-C_3N_4 上金属二聚体形成过程。gt-C_3N_4 孔洞尺度只能容纳一个金属原子(图 1a 中 M)，因此，当有多个金属原子吸附时，首先必须考虑单原子吸附位置是否在同一个侧面。通过计算，发现 Cr 吸附在 gt-C_3N_4 同侧的结构更稳定，吸附能相对于异侧吸附要低 0.21eV。而 Cu 的表现恰恰相反，它在 gt-C_3N_4 的异侧吸附能要比同侧吸附能低 0.66eV，此时两个 Cu 原子距离为 5.765 Å。考虑到处于异侧的 Cu 原子难以穿过孔洞到达同一侧而后再形成团簇，所以认为 Cu 在 gt-C_3N_4 上可以保持单原子状态。这里，只考虑 Cr 是否能以单原子形式存在于 gt-C_3N_4 表面。基于对单原子 Cr 稳定构型的理解，选取两个相邻的同侧空位作为 Cr 原子的吸附位点，经过优化，得出了 Cr 原子分离状态下的稳定构型。

如图 4 左所示，左侧的 Cr 原子与三个边界 N 原子的 Cr-N 键长分别为1.991 Å，1.996 Å 和 1.964 Å，右侧的 Cr 原子与周围三个边界 N 原子的 Cr-N 键长分别为 1.992Å，1.913 Å和 1.989 Å，两个 Cr 原子之间的距离为 4.696 Å。Cr 原子与周围 N 原子都形成类金字塔结构，而这两个金字塔中原子位置的些许差异是由 Cr 吸附时诱发的表面张力分布不均所造成的。另外，模拟出 Cr_2 二聚体的稳定构型(如图 4 右所示)，其中一个 Cr 原子保持悬空状态，与吸附在 gt-C_3N_4 上的 Cr 距离为2.253 Å，小于晶体中的 Cr—Cr 原子间距(2.498 Å)。Cr 原子在 gt-C_3N_4 表面上的二聚化路径如图 4 所示。在这个二聚化过程中，遇到了一个 1.39 eV 势垒。从动力学角度上来看，这么高的势垒足以确保 Cr 以单原子形式存在于 gt-C_3N_4 表面[24]。总之，Cr/gt-C_3N_4 与 Cu/gt-C_3N_4 一样都可以作为实用的单原子催化剂用在制氢中。

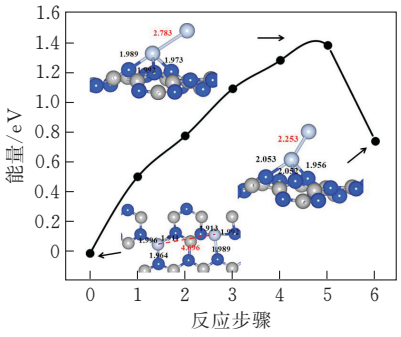


图 4 gt-C_3N_4 上 Cr 原子二聚化的最小能量路径

3 结论

理论研究表明，无论是 gt-C3N4 还是 gh-C_3N_4 都可作为 3d 过渡金属单原子催化剂的载体。由于孔径大小和结构不一样，适配 gt-C_3N_4 和 gh-C_3N_4 用作单原子催化剂的金属原子种类不一样，效果也不一样。其中，Ti/gh-C_3N_4，Cr/gt-C_3N_4 和 Cu/gt-C_3N_4 单原子催化剂的析氢反应性能与 Pt/C 相当；Sc/gh-C_3N_4 析氢性能次之，与 Pd 接近；而其它过渡金属均不适合用作基于 g-C_3N_4 的单原子析氢催化剂。金属原子只能位于 gt-C_3N_4 孔上方，与 3 个 N 原子配位；而在 gh-C_3N_4 中，金属原子处于孔中且尽可能地与周围多个 N 原子配位成键。金属原子不一样的配位环境和属性导致了 M/gt-C_3N_4 和 M/gh-C_3N_4 不一样的析氢性能和反应机制。提出了一个孔/原子尺寸匹配规则，以开发出更多基于 C_xN_y 的单原子和少原子催化剂。

[参 考 文 献]

[1] CHENG N, STAMBULA S, WANG D, et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. Nature Communications, 2016, 7:13638.

[2] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2008, 8(01):76-80.

[3] LIU J, LIU Y, LIU N, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. Science, 2015, 347(6225): 970-974.

[4] ZHANG Y, LIU J, WU G, et al. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production[J]. Nanoscale, 2012, 4(17): 5300-5303.

[5] HE Y, ZHANG M, SHI J, et al. Two-dimensional g-

C_3N_4/InSe heterostructure as a novel visible-light photocatalyst for overall water splitting: a first-principles study[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 52(01):015304.

[6] ZHANG J, SUN J, MAEDA K, et al. Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(03):675-678.

[7] ZHANG J, ZHANG M, YANG C, et al.Nanospherical carbon nitride frameworks with sharp edges accelerating charge collection and separation at a soft photocatalytic interface[J]. Advanced Materials, 2014, 26(24):4121-4126.

[8] SUN J, ZHANG J, ZHANG M, et al. Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles[J]. Nature Communications, 2012, 3:1139.

[9] ONG W, TAN L, NG Y, et al. Graphitic carbonnitride (g-C_3N_4)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(12):7159-7329.

[10] TAY Q, KANHERE P, NG C,et al.Defect engineered for efficient visible light photocatalytic hydrogen production[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(14):4930-4933.

[11] SUN C, ZHANG H, LIU H, et al. Enhanced activity of visible-light photocatalytic H_2 evolution of sulfur-doped g-C_3N_4 photocatalyst via nanoparticle metal Ni as cocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 235:66-74.

[12] ZHU Y, WANG T, XU T, et al. Size effect of Pt cocatalyst on photocatalytic efficiency of g-C_3N_4 for hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2019, 464:36-42.

[13] WANG N, WANG J, HU J, et al. Design of palladium-doped g-C_3N_4 for enhanced photocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction[J].ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(06):2866-2873.

[14] PENG Y, LU B, CHEN L, et al. Hydrogen evolution reaction catalyzed by ruthenium ion-complexed graphitic carbon nitride nanosheets[J].Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34):18261-18269.

[15] TETER D M, HEMLEY R J. Low-compressibility carbon nitrides[J]. Science, 1996, 271(5245):53-55.

[16] KROKE, E. gt-C_3N_4-The first stable binary carbon (iv) nitride[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(42):11134-11136.

[17] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, 6(01):15-50.

[18] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18):3865-3868.

[19] BLÖCHL. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24):17953-17979.

[20] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. Journal of Computational Chemistry, 2006, 27(15):1787-1799.

[21] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 118(18):8207-8215.

[22] XU Y, GAO SP. Band gap of C_3N_4 in the GW approximation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(15):11072-11080.

[23] NøRSKOV J K, BLIGAARD T, LOGADOTTIR A, et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(03):J23-J26.

[24] BI H, ZHANG L, WANG Z, et al.Identification of active sites available for hydrogen evolution of single-atom Ni_1/TiO_2 catalysts [J]. Applied Surface Science 2022, 579:152139.

[25] YANG K, ZHOU G. Hydrogen evolution/spillover effect of single cobalt atom on anatase TiO_2 from first-principles calculations [J]. Applied Surface Science, 2021, 536:147831.

[26] HU AM, LUO HJ, XIAO W. Electronic structures and magnetic properties in transition metal adsorbed gt-C_3N_4 monolayer [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020,493:165745.

[27] CHEN Z, ZHAO J, CABRERA C R, et al. Computational screening of efficient single-atom catalysts based on graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) for nitrogen electroreduction [J]. Small Methods, 2019, 3(06):1800368.

[28] LING C, SHI L, OUYANG Y, et al. Nanosheet supported single-metal atom bifunctional catalyst for overall water splitting[J]. Nano Letters, 2017, 17(08):5133-5139.

[29] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22):9901-9904.

Theoretical Study on Transition Metal Single Atom Catalysts Based on Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_4) for Hydrogen Evolution

WANG Zhaoyang, LI Jia

(*School of Science, Hubei Univ. of Tech., Wuhan* 430068, *China*)

Abstract: Using density functional theory, we investigated the possibility of 3d transition metal (M=Sc-Cu) embedded g-C_3N_4 as single atom catalysts for the hydrogen evolution reaction. The pore sizes and structures of gt-C_3N_4 and gh-C_3N_4 result in different binding energies and structures of all metal atoms on the two C_3N_4 samples. The coordination environment of the central metal atom M determines the hydrogen evolution performance and reaction mechanism of M/g C_3N_4. Results showed that M/gh-C_3N_4 (M=Sc, Ti) and M/gt-C_3N_4 (M=Cr, Cu) exhibit outstanding hydrogen evolution reaction performances, which are comparable to those of Pt group metals. Thermodynamic and kinetic calculations indicated that these four single atom catalysts have high stability, ensuring that they do not fail prematurely. We proposed a size matching rule for pore/atom to develop more C_xN_y based single atom catalysts.

Keywords: graphitic-C_3N_4; density functional theory; single atom catalysts; hydrogen evolution reaction; transition metal

[责任编校: 闫 品]

(上接第 108 页)

Research on Option Pricing of CSI 300ETF Based on Double Exponential Jump Diffusion Model

ZHU Zhaomei, SHANG Hao

(*School of Science, Hubei University of Tech, Wuhan* 430068, *China*)

Abstract: Since the end of 2019, Covid-19, the outbreak of this sudden event to people's normal social order, economic stability caused a huge impact. The price of assets turns into a jump. In this paper, a double exponential jump diffusion model is used to describe the yield of CSI 300 Index 300 ETF. The sample paths under the double exponential jump diffusion model and B S model are Monte Carlo method, the aim is to choose a model that can better reflect the real price change of options. The results show that the double exponential jump diffusion model has less pricing error and better fitting effect. The double index jump diffusion model can reflect the jump of assets more accurately, and can describe the"Peak fat tail" and"Volatility smile" of assets.

Keywords: double exponential jump diffusion model; Monte Carlo; CSI 300 Index 300 ETF ;pricing

[责任编校: 闫 品]