J. At. Mol. Phys., 2025, 42: 021008 (6pp)

MgN_4 掺杂石墨烯 CO 氧化催化活性的密度泛函研究

袁 利[1], 郑灵丹[2], 周慧颖[2], 徐先燕[2]

(1. 广州医科大学 公共卫生学院, 广州 511436; 2. 韶关学院 化学与土木工程学院, 韶关 512005)

摘 要: 鉴于镁卟啉所呈现的催化活性, 采用密度泛函理论考察了 MgN_4 结构掺杂石墨烯的 CO 氧化催化活性. 研究发现 MgN_4 掺杂石墨烯具有良好的结构稳定性, O_2 优先吸附在金属活性位点且不易解离. 其 CO 氧化以 Eley - Rideal (ER) 机理实现, 决速步能垒仅为 0.67 eV, 与 FeC_3、AlN_4 掺杂石墨烯具有相当的催化活性. MgN_4 掺杂石墨烯有望是一种具有潜在 CO 氧化催化活性的催化剂.

关键词: MgN_4 掺杂石墨烯; CO 氧化; 密度泛函理论

中图分类号: O561 **文献标志码:** A **DOI:** 10.19855/j.1000-0364.2025.021008

A DFT investigation on the catalytic performance of MgN_4 - doped graphene to CO oxidation

YUAN Li[1], ZHENG Ling-Dan[2], ZHOU Hui-Ying[2], XU Xian-Yan[2]

(1. School of Public Health, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China;
2. College of Chemistry and Civil Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

Abstract: Considering the catalytic performance of Mg porphyrin, a density functional theory (DFT) investigation has been performed on CO oxidation by MgN_4 - doped graphene. It is found that MgN_4 - doped graphene shows a high structural stability. O_2 is more preferred to be adsorbed on the active site and it is difficult to be dissociated. Moreover, the determined reaction barrier for CO oxidation is 0.67 eV via Eley - Rideal (ER) mechanism, comparable to that of FeC_3 and AlN_4 - doped graphene, indicating that the MgN_4 - doped graphene will be a potential catalyst towards CO oxidation.

Key words: MgN_4 - doped graphene; CO oxidation; DFT

1 引 言

CO 氧化反应的研究一直是催化领域的学术研究热点之一. 此反应过程简单具有代表性, 在科学基础研究方面常用做催化剂研究的探针反应, 而且它的应用对环境保护和人类健康及工业发展具有十分重要的作用[1-3]. 如 CO 氧化可有效降低大气中 CO 含量, 可实现对燃料电池、CO 气体传感器、CO_2 激光器气体纯化、呼吸用气体净化装置(潜艇、飞机、宇宙飞船)等封闭体系中微量 CO 的有效控制或消除. 然而, CO 氧化常用催化剂中, 非贵金属催化剂普遍存在对水蒸气敏感, 潮湿环境下易失活, 室温活性差等缺点; 而铂、钯等贵金属催化剂适用于 CO 浓度较低的情形, 且通常要求在较高温度下使用, 又因其价格昂贵、自然存储量少、易发生硫中毒限制了其应用. 因此, 开发廉价、稳定、高效的 CO 氧化催化剂以减少贵金属催化剂的使用, 对 CO 氧化应用具有重要的意义.

自成功从石墨中剥离出来以后, 石墨烯因优

收稿日期: 2023-05-24
基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515010163)
作者简介: 袁利(1978—), 女, 湖北武汉人, 高级实验师, 主要从事原子分子结构和光谱以及基础医学等方面的研究工作. E-mail: 1263547660@qq.com
通信作者: 徐先燕. E-mail: sofiaxxy@sgu.edu.cn

异的热电性能及机械性能、较大的比表面积、结构的可调控性、可大规模制备等优点，在气体吸附与分离、气体储存、催化反应、生物医疗及传感等领域受到广泛关注．然而，石墨烯上单掺杂原子在高温下容易发生迁移，进而团聚形成纳米团簇，从而失去其独特的结构与性能．为此，借鉴金属卟啉中金属－N－C(M－N－C)结构中N原子对金属的配位稳定作用及其生物活性，石墨烯中引入N原子以实现金属的稳定化在近期受到广泛关注．研究发现具有M－N－C构型的金属掺杂石墨烯在电化学氧还原反应、析氧/析氢反应、CO_2还原等领域具有潜在的催化活性[4-8]．然而，这些研究主要集中在过渡金属，过渡金属因具有d轨道电子，通常对反应分子有适当的吸附能力，因此在反应中能表现出较优异的催化活性．然而，主族金属因价层d轨道的缺失，在催化领域往往面临更大的挑战．但铝卟啉、镁卟啉等在生物体系所呈现的反应活性恰恰表明主族金属活性位点催化应用的潜力，这为具有类似主族金属－N－C结构的催化剂的开发提供了新思路．近年来，Al－N－C结构的CO氧化催化应用已有报道[9]，但Mg－N－C结构的CO氧化催化应用研究尚未见报道，其催化反应机理及活性的研究可为CO氧化催化剂的开发具有重要的理论参考价值．因此，本工作基于密度泛函理论开展了具有Mg－N－C结构的MgN_4掺杂石墨烯(MgN_4－Gr)的CO氧化活性研究．

2　计算方法与模型

本文所有的计算都采用了周期性密度泛函理论，在$DMol^3$程序包上实现．其中，碳原子采用全电子基组表达，而金属原子采用经相对论效应校正的半核赝式基组(DFT semicore pseudopotenials，DSSPs)[10]表达．所有计算采用了广义梯度近似(GGA)的Perdew－Burke－Ernzerhof(PBE)[11]交换相关泛函，并引入了基于Grimme公式的范德华校正[12]描述弱相互作用．基函数为双数值基组(DNP)[13]．结构优化时，能量收敛标准为1.0×10^{-5} Ha，力的收敛标准为2.0×10^{-3} Ha Å^{-1}，原子位移的收敛标准为5.0×10^{-3} Å．真空全局轨道截断半径设置为4.7 Å．过渡态搜索采用LST/QST[14]方法，并通过NEB方法[15]进行最小能量路径实现过渡态的确认．所有的计算都是在布里渊区(Brillouin zone)采用Monkhorst－Pack方法[16]布点，几何优化的k点设置为5 × 5 × 1，态密度计算k点设置为15 × 15 × 1．电荷布局分析采用Hirshfeld电荷布局分析方法[17]．

MgN_4－Gr催化氧化CO的计算模型是采用5 × 5石墨烯，通过在5 × 5石墨烯中的两个碳原子替换成Mg原子，而与Mg最近的4个C用N原子进行替换，获得MgN_4掺杂石墨烯结构．MgN_4－Gr模型中含有46个碳原子、4个N原子和1个Mg原子，如图1a所示．为了避免相邻层的相互作用，石墨烯层间距设置大于20 Å．

本文中的吸附能E_{ad}定义为$E_{ad}=E_{[MgN_4-Gr+molecule]}-[E_{MgN_4-Gr}+E_{molecule}]$，其中$E_{[MgN_4-Gr+molecule]}$、$E_{MgN_4-Gr}$、$E_{molecule}$分别代表分子吸附在$MgN_4$－Gr的整体能量、$MgN_4$－Gr的能量、分子的能量．如果$E_{ad}<0$，则表示吸附放热；反之，表示吸附吸热．形成能$E_f$定义为$E_f=E_{MgN_4-Gr}+\Delta n_C\mu_C-E_{Gr}-\Delta n_N\mu_N-\mu_{Mg}$，其中，$E_{MgN_4-Gr}$是$MgN_4$掺杂石墨烯的总能量，$E_{Gr}$是纯石墨烯，$\mu_C$是C原子的化学势，$\mu_N$是N原子的化学势，$\mu_{Mg}$是Mg原子的化学势，$\Delta n$分别是C、N原子反应前后的变化个数．

3　结果与讨论

3.1　MgN_4掺杂石墨烯的结构与稳定性

经过全优化，发现MgN_4－Gr中Mg原子能与N原子配位嵌在石墨烯平面(图1a)，形成了类似于镁卟啉中Mg－N－C结构．Mg－N成键键长为1.94 Å．MgN_4－Gr的形成能为－0.18 eV，表明MgN_4－Gr在热力学上具有形成可行性．MgN_4－Gr的分波态密度图(图1b)显示在费米能级E_f附近Mg原子的s和p轨道与N原子的p轨道有一定的重叠，表明N原子对金属Mg的稳定作用．Hirshfeld电荷分析显示由于与N原子配位，Mg原子带上了+0.47 |e|电荷．分子动力学模拟(图2)进一步表明，在10 ps、500 K条件下，MgN_4－Gr的势能在固定值的较小范围内上下波动，并且这一过程没有旧键断裂和新键生成的现象，结构只是略有变形，但仍然保持了Mg－N－C构型的稳定性．由此可见，MgN_4－Gr具有良好的高温稳定性．

3.2　O_2和CO在MgN_4－Gr上的吸附

在固体表面催化中，反应气体在固体表面的吸附强度往往决定了反应的活性与反应机理．因此，基于稳定的MgN_4－Gr，首先考察了反应气体CO、O_2的吸附行为．计算结果显示(图3a)，O_2在

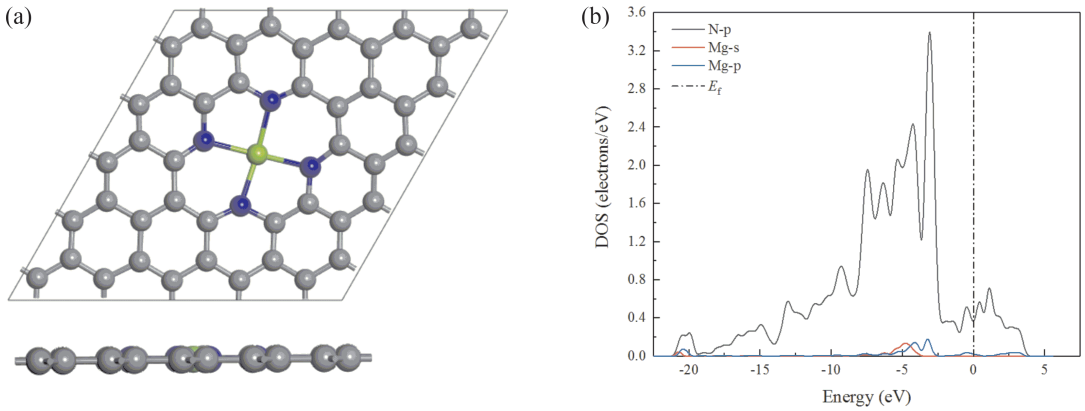

图 1　MgN_4 – Gr 结构示意图(a)及其分波态密度图(b)

Fig. 1　Geometries (a) and the partial density of states (PDOSs) (b) of MgN_4 – Gr

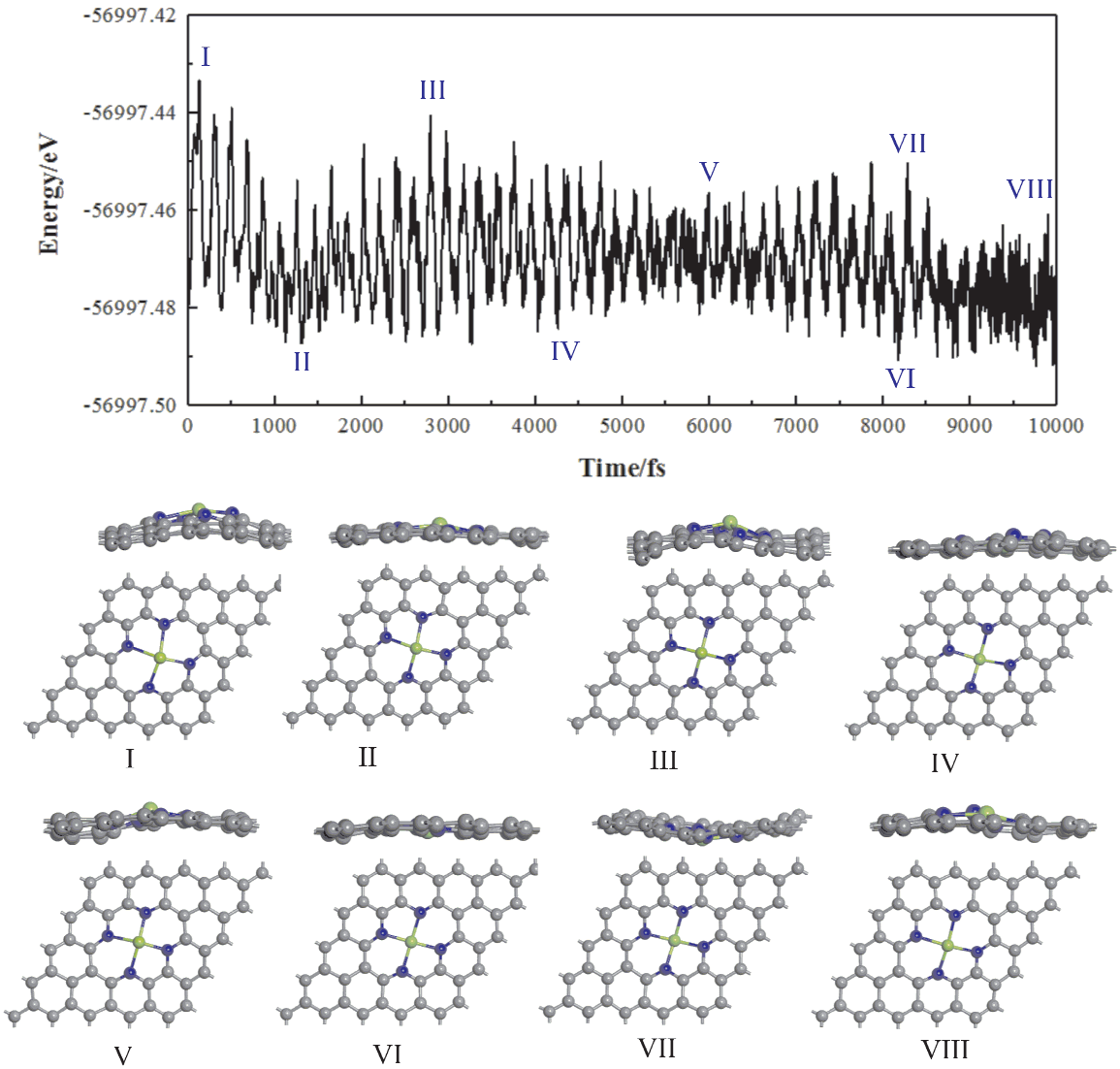

图 2　500 K 时 10 ps 的 MgN_4 – Gr 结构分子动力学模拟及其某些时刻的构型

Fig. 2　Molecular dynamics simulation of MgN_4 – Gr in 10 ps at 500 K with some configurations along the simulation.

MgN_4 – Gr 的吸附能为 –0.75 eV. O_2的两个氧原子同时与 Mg 原子成键，Mg – O 键长为 2.13 Å，吸附后 O – O 键从 1.22 Å 拉长到 1.32 Å. Hirshfeld 电荷分析显示，吸附后 O_2获得了 0.22 |e|电荷，Mg 原子此时携带 +0.35 |e|电荷. 与未发生吸附时的 MgN_4 – Gr 相比，Mg 获得了 0.12 |e|电荷，

表明石墨烯以 Mg 为介质将电子传递给 O_2，使 O－O 键得以活化．对比 O_2 吸附前后 MgN_4－Gr 中 Mg 原子、O_2 的分波态密度，发现吸附 O_2 后 Mg 原子的 2p 轨道（图 3c）和 O_2 的 $2\pi^*$ 轨道发生蓝移，而且都有明显的分裂，这与吸附后 Mg 作为介质将电子从石墨烯传递给 O_2 的事实相符．

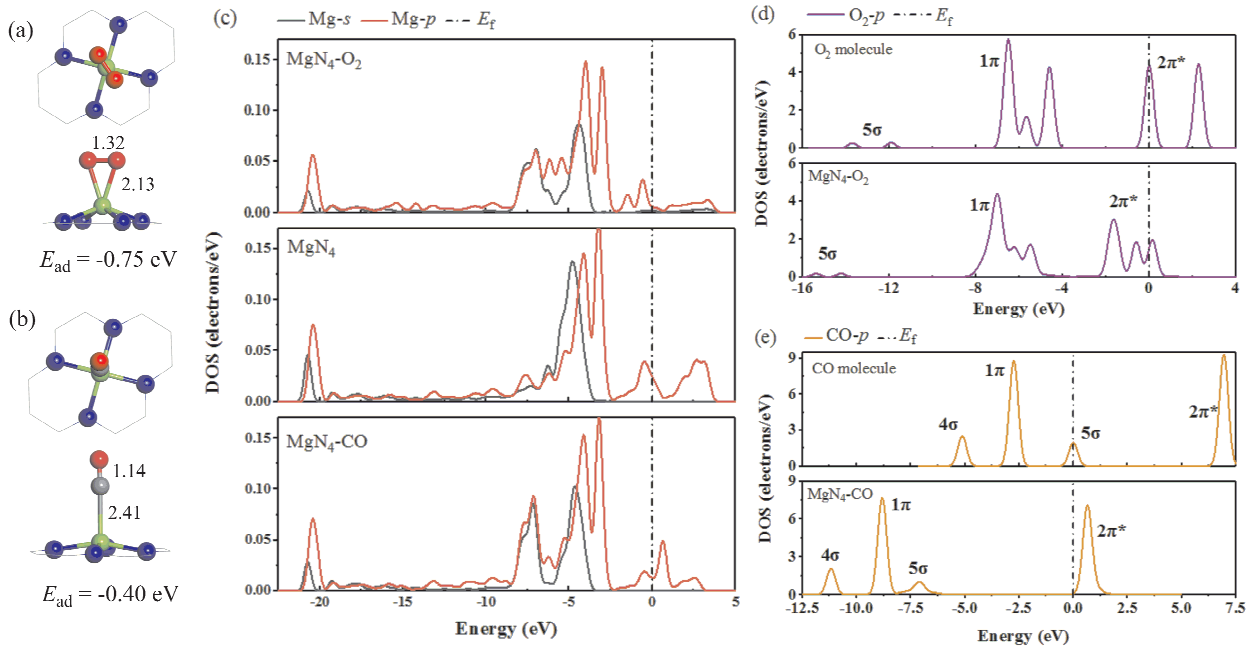

图 3　MgN_4－Gr 上 O_2（a）、CO（b）的吸附，及吸附前后体系中 Mg 原子（c）、O_2（d）、CO（e）的分波态密度．键长单位为 Å．

Fig. 3　The geometry of O_2 (a) and CO (b) adsorption on MgN_4－Gr. The PDOSs of Mg atom (c), O_2 (d) and CO (e) before and after adsorption. The distance is in unit of angstrom.

而 CO 分子是通过 C 原子与 Mg 原子的相互作用而吸附在 MgN_4－Gr 上，吸附能为－0.40 eV（图 3b）．吸附前后 MgN_4－Gr 中 Mg 原子、CO 的分波态密度相比较（图 3c 和 3e），发现吸附 CO 后由于 CO 的 5σ 轨道提供电子与 Mg 原子的空的 p 轨道有 σ 配键作用使得 Mg 原子的 p 轨道分波态密度发生蓝移，而 Mg 原子的 s 轨道对 CO 分子的 $2\pi^*$ 轨道的反馈 π 键作用，使得 CO 的 $2\pi^*$ 轨道分波态密度发生蓝移．

由于 MgN_4－Gr 上 CO 的吸附（Ead = －0.40 eV）弱于 O_2 的吸附（Ead = －0.75 eV）．因此，当 O_2 和 CO 同时存在，O_2 将优先占据 Mg 原子位点，不存在 CO 中毒的可能性．此外，测试发现两分子 O_2、两分子 CO、或一分子 O_2 与一分子 CO 在 MgN_4－Gr 上的吸附时，优化后只获得单个 O_2 分子在 Mg 上的吸附，其他分子都远离了催化剂表面，进一步验证了 Mg 原子对 O_2 的优先吸附．所以，MgN_4－Gr 上 CO 氧化活性将从 O_2 吸附这一构型出发．

3.3　MgN_4－Gr 上的 CO 氧化反应机理

O_2 优先吸附在 MgN_4－Gr 上，但 O_2 是否解离将导致后续 CO 氧化反应机理的不同．因此，进一步考察了 O_2 在 MgN_4－Gr 上的解离．计算结果显示 O_2 在 MgN_4－Gr 上的解离能垒高达 3.09 eV，而且解离反应需吸热 2.61 eV（图 4）．因此，无论是从动力学还是热力学角度，MgN_4－Gr 上 O_2 的解离都是不可行的．

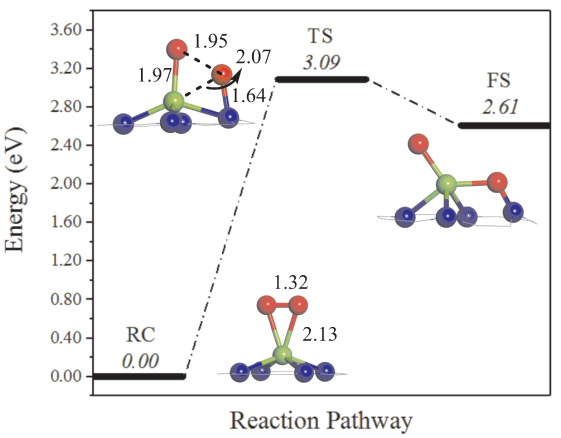

图 4　O_2 在 MgN_4－Gr 上的解离势能面

Fig. 4　The potential energy surfaces of O_2 dissociated on MgN_4－Gr.

由于 MgN_4－Gr 上只发生 O_2 的吸附且 O_2 难解

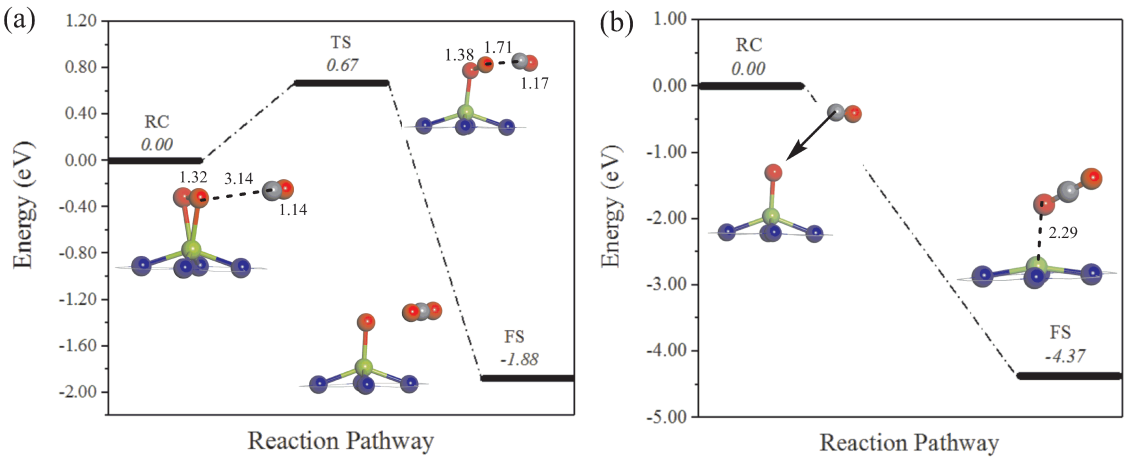

图 5　MgN_4 – Gr 催化 CO 氧化的 ER 反应势能面：(a) CO + $^*O_2 \rightarrow CO_2 + O^*$；(b) CO + O * $\rightarrow CO_2$.

Fig. 5　The potential energy surfaces of ER processes on MgN_4 – Gr: (a) CO + $^*O_2 \rightarrow CO_2 + O^*$ and (b) CO + $O^* \rightarrow CO_2$.

离，所以我们直接进行了 CO 氧化的 Eley – Rideal (ER) 机理的探索，即 CO 分子将直接进攻吸附的 O_2后，转化为 CO_2(CO + $^*O_2 \longrightarrow CO_2 + O^*$)，反应后活性位点余留一个吸附氧，此吸附氧随后被另一 CO 分子进攻形成第二分子 CO_2(CO + $O^* \longrightarrow CO_2$). 计算结果显示，当 CO 离 O_2中 O 原子的最近距离为 3.14 Å 时(图 5a：RC)，CO 的键长为 1.14 Å，与 CO 分子相比没有发生变化，此时 CO 与催化剂无相互作用，因此以此为反应物．随着 CO 分子逐渐靠近 MgN_4 – Gr 上吸附的 O_2，C 与 O 距离的缩短，O – O 键逐渐拉长，反应需克服 0.67 eV 的能垒到达过渡态(图 5a：TS)，过渡态中 CO 与 O_2中最近距离为 1.71 Å，O – O 键长此时为 1.38 Å. 随后 C 与 O 成键、O – O 键断裂形成 CO_2并离开催化剂表面，剩余一个 O 原子吸附在 Mg 原子上(图 5a：FS)，反应放热 1.88 eV.

第二个 CO 进一步进攻 MgN_4 – Gr 上的剩余 O 生成第二个 CO_2，反应势能面及关键结构如图 5b 所示．第二个 CO_2的生成过程中，CO 上的 C 原子将直接进攻 MgN_4 – Gr 上的剩余 O，CO 中 C 原子与 O 原子距离缩短形成 CO_2的过程是一个不需要克服能垒的过程，反应放热 4.37 eV. 而 CO_2在 MgN_4 – Gr 上的吸附能为 –0.33 eV，小于 CO 氧化得到 CO_2的释放的能量，因此，CO_2可以轻易地从催化剂表面脱附，使得 MgN_4 – Gr 能循环应用于 CO 氧化催化中．

由以上 MgN_4 – Gr 的 CO 氧化反应机理分析可知，CO 直接进攻 O_2中的一个氧原子转化为第一分子 CO_2为反应的决速步，总反应能垒为 0.67 eV. 与 Mn 掺杂石墨烯(MnC_3 – Gr)[18]、Fe 掺杂石墨烯(FeC_3 – Gr)[19]、Ni 掺杂石墨烯(NiC_3 – Gr)[20]、MnC_4掺杂石墨烯(MnC_4 – Gr)[21]、AlN_4掺杂石墨烯(AlN_4 – Gr)[9]的 CO 氧化相比，表现出相当的决速步能垒(表 1)，即 MgN_4 – Gr 可表现出与这些掺杂石墨烯相当的 CO 氧化催化活性．

表 1　掺杂石墨烯 CO 氧化的决速步及其能垒

Table 1　The determined step with corresponding energy barrier of CO oxidation catalyzed by the doping graphene

催化剂	E_a/eV	决速步	文献
MnC_3 – Gr	0.72	Langmuir – Hinshelwood (LH)	[18]
FeC_3 – Gr	0.71	ER	[19]
NiC_3 – Gr	0.63	LH	[20]
MnC_4 – Gr	0.57	LH	[21]
AlN_4 – Gr	0.59	ER	[9]
MgN_4 – Gr	0.67	ER	本文

ER 机理中反应活性的高低不仅与 O_2在活性位点吸附时 O – O 键的活化程度有关，同时受金属与 O 的成键强度影响．所以，为了分析 MgN_4 – Gr 的 CO 氧化催化活性根源，进一步将其与 CO 氧化催化中决速步同为 ER 机理的 FeC_3 – Gr、AlN_4 – Gr 催化剂进行对比．FeC_3 – Gr、AlN_4 – Gr、MgN_4 – Gr 上 O_2的吸附能分别为 –1.77 eV、–1.67 eV、–0.75 eV，吸附后 O – O 键长分别为 1.37 Å、1.40 Å、1.32 Å. 可见，与 FeC_3 – Gr、AlN_4 – Gr 相比，MgN_4 – Gr 对 O_2的吸附更弱．但 FeC_3 – Gr、AlN_4 – Gr、MgN_4 – Gr 上 O 的吸附能

分别为 −5.05 eV、−4.19 eV、−2.32 eV，MgN_4 − Gr 中 Mg 与 O 的成键较弱，更利于 CO 进攻时 Mg − O 键断裂．所以，MgN_4 − Gr 上对 O − O 键的活化及较弱的 Mg − O 成键，利于在 CO 进攻时 O − O 键与 Mg − O 的同时断裂，最后形成 CO_2，MgN_4 − Gr 因此表现出与 FeC_3 − Gr、AlN_4 − Gr 相当的催化活性．

4 小 结

本文采用密度泛函理论方法研究了 MgN_4掺杂石墨烯对 CO 氧化的催化反应机理及性能．计算结果表明用于催化 CO 氧化的 MgN_4 − Gr 具有材料的相对稳定性，为 CO 氧化提供了反应平台．而 O_2在 MgN_4 − Gr 上的吸附强于 CO，且 O_2难解离，使 MgN_4 − Gr 催化 CO 氧化的反应机理为 ER 机理，决速步能垒为 0.67 eV，表现出与 FeC_3 − Gr、AlN_4 − Gr 相当的催化活性．MgN_4 − Gr 的 CO 氧化催化活性与其对 O_2恰当的活化及较弱的 Mg − O 成键密切相关．

参考文献：

[1] Liu K, Wang A, Zhang T. Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts[J]. *ACS Catal.*, 2012, 2: 1165.

[2] Freund H J, Meijer G, Scheffler M, *et al.* CO oxidation as a prototypical reaction for heterogeneous processes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 10064.

[3] Zhang X, Zhang Z, Wu D, *et al.* $K_{1-x}Mo_3P_2O_{14}$ as support for single − atom catalysts[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121: 22895.

[4] Wu L, Cao X, Hu W, *et al.* Improving the oxygen reduction reaction activity of FeN_4 − graphene via tuning electronic characteristics[J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2: 6634.

[5] Huang Q, Liu H, An W, *et al.* Synergy of a metallic NiCo dimer anchored on a C_2N − graphene matrix promotes the electrochemical CO_2 reduction reaction[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7: 19113.

[6] Xie X, He C, Li B, *et al.* Performance enhancement and degradation mechanism identification of a single − atom Co − N − C catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nat. Catal.*, 2020, 3: 1044.

[7] Shang R, Steinmann S N, Xu B Q, *et al.* Mononuclear Fe in N − doped carbon: computational elucidation of active sites for electrochemical oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Catal. Sci. Technol.*, 2020, 10: 1006.

[8] Liu X, Jiao Y, Zheng Y, *et al.* A computational study on Pt and Ru dimers supported on graphene for the hydrogen evolution reaction: new insight into the alkaline mechanism[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7: 3648.

[9] Xu X Y, Lin S, Xu H, *et al.* AlN_4 − Graphene as an efficient catalyst for CO oxidation: a DFT study[J]. *New J. Chem.*, 2020, 44: 17222.

[10] Delley B, Hardness conserving semilocal pseudopotentials[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66: 155125.

[11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.

[12] Grimme S. Semiempirical GGA − type density functional constructed with a long − range dispersion correction[J]. *J. Comput. Chem.*, 2006, 27: 1787.

[13] Delley B. An all − electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules[J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92: 508.

[14] Halgren T A, Lipscomb W N. The synchronous − transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 49: 225.

[15] Henkelman G, Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths andsaddle points[J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, 113: 9978.

[16] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin − zone integrations[J]. *Phys. Rev. B*, 1976, 13: 5188.

[17] Hirshfeld F. Bonded − atom fragments for describing molecular charge densities[J]. *Theor. Chim. Acta*, 1977, 44: 129.

[18] Xu X Y, Guo H, Zhao C. Probing the electric field effect on the catalytic performance of Mn − doped graphene to CO oxidation[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121: 27983.

[19] Xu X Y, Xu H, Guo H, *et al.* Mechanism investigations on CO oxidation catalyzed by Fe − doped graphene: a theoretical study[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 523: 146496.

[20] Xu X Y, Li J, Xu H, *et al.* DFT investigation of Ni − doped graphene: catalytic ability to CO oxidation[J]. *New J. Chem.*, 2016, 40: 9361.

[21] Luo M, Liang Z, Chen M, *et al.* Catalytic oxidation mechanisms of carbon monoxide over single − and double − vacancy Mn − embedded graphene[J]. *New J. Chem.*, 2020, 44: 9402.