

# 掺杂对 $\text{TiC}_2$ 纳米片析氢反应的第一性原理研究

孙楠楠<sup>1</sup>, 赵翠莲<sup>1</sup>, 潘美玲<sup>1</sup>, 赵志超<sup>1,2</sup>, 张宇<sup>1</sup>

(1. 河北水利电力学院 基础部, 沧州 061000; 2. 河北省数据中心相变热管理技术创新中心, 沧州 061000)

**摘要:** 过渡金属二碳化物单层作为一种廉价而丰富的材料,在制氢催化剂方面的应用越来越受到人们的关注. 在这项工作中,基于第一性原理计算研究了掺杂二碳化钛单层的析氢还原. 我们发现掺杂元素和浓度对单分子膜的催化能力有强烈的影响. 结果表明,在高氢覆盖率内,O和V掺杂能有效的降低氢吸附的吉布斯自由能. 低密度掺杂可以提高催化能力. 我们进一步研究表明,由于V原子在二碳化钛( $\text{TiC}_2$ )单层中具有最低的负形成能,因此比其他过渡金属原子更容易取代Ti原子. 期望掺钒  $\text{TiC}_2$  单分子膜能以更高的效率应用于水电解.

**关键词:** 密度泛函理论;  $\text{TiC}_2$  单层片; 覆盖率; 掺杂

中图分类号: O65

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.031005

## First-principles study on the effect of doping on hydrogen evolution of $\text{TiC}_2$ nanosheets

SUN Nan-Nan<sup>1</sup>, ZHAO Cui-Lian<sup>1</sup>, PAN Mei-Ling<sup>1</sup>, ZHAO Zhi-Chao<sup>1,2</sup>, ZHANG Yu<sup>1</sup>

(1. Foundation Department, Hebei University of Water Resources and Electric Engineering, Cangzhou 061000, China;

2. Hebei Thchnology Innovation Center of Phase Change Thermal Management of Data Center, Cangzhou 061000, China)

**Abstract:** As cheap and abundant materials, transition metal two-carbon hydride monolayer has received more and more attention in the application of hydrogen production catalysts. In this work, the hydrogen evolution reduction of doped titanium carbide monolayer is calculated based on first principles. We found that doping elements and concentrations have a strong influence on the catalytic ability of monomolecular membranes. The results show that O and V doping can effectively reduce the Gibbs free energy of hydrogen adsorption in a high hydrogen coverage. Low density doping can improve the catalytic capacity. We further showed that because the V atom has the lowest negative formation energy in the titanium dioxide ( $\text{TiC}_2$ ) monolayer, it is easier to replace the Ti atom than other transition metal atoms. It is expected that vanadium-doped  $\text{TiC}_2$  monomolecular membrane can be applied to water electrolysis with higher efficiency.

**Key words:** Density functional theory;  $\text{TiC}_2$  monolayer sheet; Coverage rate; Doping

## 1 引言

在当今世界,随着现代社会更多地转向可再生能源供应方式,能源存储和运输已成为一个更普遍的考虑. 可再生能源与能源需求之间缺乏相关性,给供需缓冲带来了许多挑战. 储存可再生

能源最有前景的想法之一是利用可再生能源产生的多余电力将水分分解成氧和氢<sup>[1-3]</sup>. 可以使用简单的水分解装置将备用(可再生)电能转化为绿色氢气,可按需运输、储存和使用,用于家庭、商业和运输应用.

不管确切的反应机制如何,高效的催化剂是

收稿日期: 2023-07-27

基金项目: 河北省教育厅科学研究项目资助(ZC2023187)

作者简介: 孙楠楠(1989—),女,河北省人,实验师. E-mail: sunhongnan2008@outlook.com

通信作者: 张宇. E-mail: zhangyu@hbwe.edu.cn

将氢能经济梦想变为现实的必要条件. 虽然像 Pt 这样的贵金属是一些最好的析氢反应 (HER) 催化剂, 但它们的高成本和稀缺性阻碍了大规模应用, 因此, 最近的研究着眼于杂原子掺杂纳米碳<sup>[4-7]</sup>等多种非贵重材料与过渡金属的氮化物、氧化物、碳化物、硒化物和硫化物<sup>[4]</sup>一起产生 HER, 可替代铂作为主要 HER 催化剂. 掺杂已被广泛应用于调节材料的物理和化学性质. 之前的研究也表明, 掺杂是改变催化剂的活性的有效途径<sup>[8-10]</sup>.

二维过渡金属二碳族化物 (MC<sub>2</sub>) 单层由于其惊人的物理、化学、电子和磁性能而受到越来越多的关注<sup>[11-16]</sup>. 在 MC<sub>2</sub> 材料中, 金属原子不位于表面, 从而避免了表面功能化, 因此其在锂离子电池<sup>[11]</sup>、自旋电子学<sup>[17]</sup>、催化剂<sup>[18]</sup>等多个领域都表现出优异的性能. 例如, TiC<sub>2</sub> 单层片经研究具有良好的锂存储能力, 迁移障碍小, 质量密度低, 化学性质稳定<sup>[11]</sup>. 其析氢反应的催化性能也被研究了, 结果表明应变可以提高其催化性能<sup>[19,20]</sup>, 但是关于掺杂对 TiC<sub>2</sub> 单层片催化性能的影响目前还没有被研究过, 本文基于第一性原理研究了掺杂 N、O、S、V、Zr、Mo 元素对 TiC<sub>2</sub> 的 HER 催化性能的影响, 希望本文的研究能够给催化领域提供一定的理论参考.

## 2 计算方法

本文运用基于密度泛函理论的第一性原理 Quantum Espresso (QE) 计算软件包<sup>[21]</sup>, 计算中电子与电子间的相互作用中的交换相关效应通过广义梯度近似 GGA 的 PBE 计算方案来处理, 电子波函数通过一平面波基矢组扩展<sup>[22]</sup>. 采用 2 × 1 的超胞计算时, Monkhorst - Pack 型 K 点网格采用的是 3 × 5 × 1, 电子平面波的能量截断能设置为了 35 Ry, 电荷密度截断能设置为 140 Ry. 为了避免周期性层状结构之间的相互作用, 真空层设置为 15 Å. 迭代过程中的能量的收敛阈值设成 1.0 × 10<sup>-4</sup> Ry, 力的原子结构弛豫的收敛标准是 1.0 × 10<sup>-3</sup> Ry/Broh. 能量计算都在倒易空间中进行. 为了得到稳定精确的计算结果, 先优化晶胞的结构, 得到晶胞参数后, 再优化其内坐标, 在此基础上进行性质的计算.

## 3 结果与讨论

### 3.1 掺杂位点及能带结构

基于已有的实验结果, 选择了 TiC<sub>2</sub> 二维单层

片进行了研究<sup>[11]</sup>, 如图 1(a) 所示. TiC<sub>2</sub> 的原胞晶格常数  $a = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.59 \text{ \AA}$ ,  $c$  方向为垂直表面的真空层, 使用 2 × 1 × 1 的超胞来研究掺杂. 在我们的计算中, 选择了 6 种元素(TM) 作为掺杂剂, 分别是 N、O、S、V、Zr 和 Mo. 为了实现掺杂, 将 TiC<sub>2</sub> 二维单层片中的一个或两个 C 原子替换为 N、O、S, 将 TiC<sub>2</sub> 二维单层片中的一个或两个 Ti 原子替换为 V、Zr 和 Mo. 优化掺杂体系后, 研究掺杂可能性及其 HER 性能.

图 1(c) 是不同原子掺杂 TiC<sub>2</sub> 二维单层片的能带结构图, 从能带图中可以看出, 掺杂后的结构依然保持了金属的特性, 都有望成为电催化析氢反应中理想的催化结构.

在电化学析氢反应中, 催化过程分为两个基本过程: 1) 氢原子吸附在催化剂活性位点  $M^*$  上 ( $H^+ + e^- + M^* = M^*H$ ),  $M^*$  代表催化剂活性位点; 2) 氢原子从催化剂活性位点解析 H<sub>2</sub> ( $H^+ + e^- + M^*H = M^* + H_2$ ), 或者说是 H 重构过程 ( $2 M^*H = 2 M^* + H_2$ ). 为了进一步探究酸性溶液中电化学析氢反应路径以及活性, 通过计算氢原子吸附在催化剂上的吉布斯自由能  $\Delta G_{H^*}$ . 定量衡量析氢催化活性. 计算公式如下:

$$\Delta G_{H^*} = E_{\text{ads}} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S_H \quad (1)$$

其中  $H^*$  表示吸附在表面上的氢,  $E_{\text{ads}}$  表示氢的吸附能,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$  表示吸附态氢原子和氢气分子零点能差, 这个值在 0.0 到 0.04 eV 之间浮动<sup>[22-25]</sup>.  $T$  代表室温.  $\Delta S_H$  表示吸附态氢原子和氢气分子熵差, 实验上氢气的  $TS$  取 0.4 eV (可查阅 NIST 数据库), 而事实表明, 吸收位上的振动熵都很小, 可以忽略不计, 因此  $\Delta S_H \approx -1/2\Delta S_H^0$ , 这里  $\Delta S_H^0$  是氢气气态时的熵. 因此吉布斯自由能可以写成  $\Delta G_{H^*} = E_{\text{ads}} + 0.24 \text{ eV}$ <sup>[24]</sup>. 吉布斯自由能的值越趋近于零, 越能表明该材料在 HER 反应中具有良好的催化性能<sup>[38]</sup>. 此外, 为了研究 HER 反应活性, 我们计算了氢在 TiC<sub>2</sub> 二维片不同吸附位上的吸附能. 吸附能公式为

$$E_{\text{ads}} = E(\text{TiC} + n\text{H}) - E(\text{TiC} + (n-1)\text{H}) - \frac{1}{2}E(\text{H}_2) \quad (2)$$

其中  $E(\text{TiC} + n\text{H})$  和  $E(\text{TiC} + (n-1)\text{H})$  分别代表 TiC 二维片吸收  $n$  个 H 原子和  $n-1$  个 H 原子后的总能,  $E(\text{H}_2)$  是气相 H<sub>2</sub> 的总能量.

### 3.2 不同氢覆盖率下的掺杂原子吉布斯自由能

为了实现氢的全覆盖, 我们从超胞上的单氢

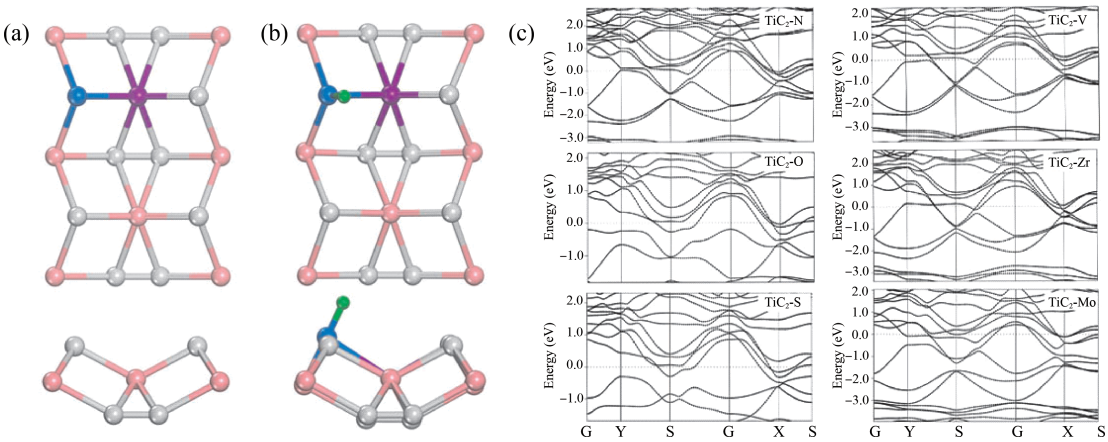


图 1 (a)  $\text{TiC}_2$  的俯视图和侧视图, 粉色球体代表 Ti 原子, 灰色球体代表 C 原子, 蓝色球体代表掺杂剂(N、O 或 S), 紫色球体代表掺杂剂(V、Zr 或 Mo). (b) H 吸附在  $\text{TiC}_2$  二维片上的优化结构, 绿色球体代表原子. (c) 不同掺杂原子的能带结构图

Fig. 1 (a) Top and side views of the  $\text{TiC}_2$  monolayer sheet. Here Ti and C atoms are in pink and gray, respectively. The blue ball is dopant (N, O or S). The purple ball is dopant (V, Zr or Mo). (b) The optimal structure of H adsorbed on  $\text{TiC}_2$  sheet, with the green sphere representing H atom. (c) Band structures of different doped atoms

覆盖开始, 逐个添加氢原子, 直至全氢覆盖<sup>[20]</sup>. 如图 2(a) 所示, 所有具有不同氢覆盖的体系都被优化计算来计算吉布斯自由能, 表明他们的几何结构都是稳定的, 氢原子保持在 C 原子的顶部, C-H 键键长为 1.12 Å. 首先研究了一个 C 原子被 N、O、S 原子取代的超胞, 这对应于掺杂浓度为 1/8, 计算出来的氢吸附的吉布斯自由能表明, 掺杂可以大幅度提高  $\text{TiC}_2$  单层的催化活性, 且掺杂  $\text{TiC}_2$  单层的催化活性还依赖于氢覆盖率. 与未掺杂的  $\text{TiC}_2$  二维片的吉布斯自由能相比, C 原子掺杂后在 1/4 到 4/4 的氢覆盖率下均改善了析氢的催化活性, 尤其是 O 原子掺杂在氢覆盖率为 1/4 时的吉布斯自由能接近于 0(0.057), 全氢覆盖时最优掺杂原子还是 O 原子, 从整个氢覆盖范围内来看, N 原子掺杂表现出较好的 HER 催化性能. 然后研究了一个 Ti 原子被 V、Zr、Mo 原子取代的超胞, 这对应于掺杂浓度为 1/4. 与未掺杂的  $\text{TiC}_2$  二维片的吉布斯自由能相比, 过渡金属元素的掺杂在不同氢覆盖率下也均改善了析氢的催化活性. 特别的, 在氢覆盖率为 1/4 时, 过渡金属掺杂后的吉布斯自由能都在 -0.2 附近, 远远小于未掺杂的  $\text{TiC}_2$  二维片, 也就是过渡金属掺杂后的  $\text{TiC}_2$  二维片的析氢催化活性被大大提升了. 全氢覆盖时最优掺杂过渡金属原子是 V 原子. 为了便于对比所有掺杂原子的催化性能, 我们将氢覆盖率为 1/4 时的所有原子的吉布斯自由能绘制在同一个图中, 如图 2(b), 掺杂 C 原子的 N、O、S 的吉布

斯自由能都是正数, 且 O 原子掺杂的吉布斯自由能最接近于零, 表明 O 掺杂  $\text{TiC}_2$  单层具有很好的催化性能. 另外, 掺杂 Ti 原子的 V、Zr、Mo 的吉布斯自由能都是负数, 分别为 -0.28 eV、-0.0145 eV 和 -0.2 eV, 数值相差不大, 其中 Zr 原子掺杂的吉布斯自由能最接近于零,

在所有考虑的掺杂元素中, 我们发现 O 和 V 掺杂可以提高  $\text{TiC}_2$  二维片在高氢覆盖率下的 HER 性能, 例如在 3/4 ~ 4/4 氢覆盖范围内, O 和 V 掺杂的 HER 性能都是最好的. 而在 1/4 ~ 2/4 和 2/4 ~ 3/4 氢覆盖范围内, N 和 Mo 掺杂的 HER 性能是最好的, 即 N 和 Mo 掺杂可以提高在较宽氢覆盖范围内的催化性能.

3.3 V 掺杂的电子态密度

为了研究掺杂浓度对 HER 性能的影响, 通过在同一超胞中替换更多的 C 原子或 Ti 原子来实现掺杂密度的增加和减少. 例如我们使用两个 O 原子代替两个 C 原子, 相当于掺杂密度为 25%, 计算得到的吉布斯自由能为 6.68 eV, 表明增加掺杂密度会使 HER 性能变差, 表明高掺杂浓度不利于应用.

为了揭示掺杂对 HER 性能的影响机理, 计算了电子态密度. 态密度用来分析不同能级轨道对电子结构的贡献. 我们计算了 V 掺杂在 1/4 到 4/4 氢覆盖范围内的分波态密度. 由图 3 可以看出, 在费米能级附近不同氢覆盖率下, 掺 V 的  $\text{TiC}_2$  单

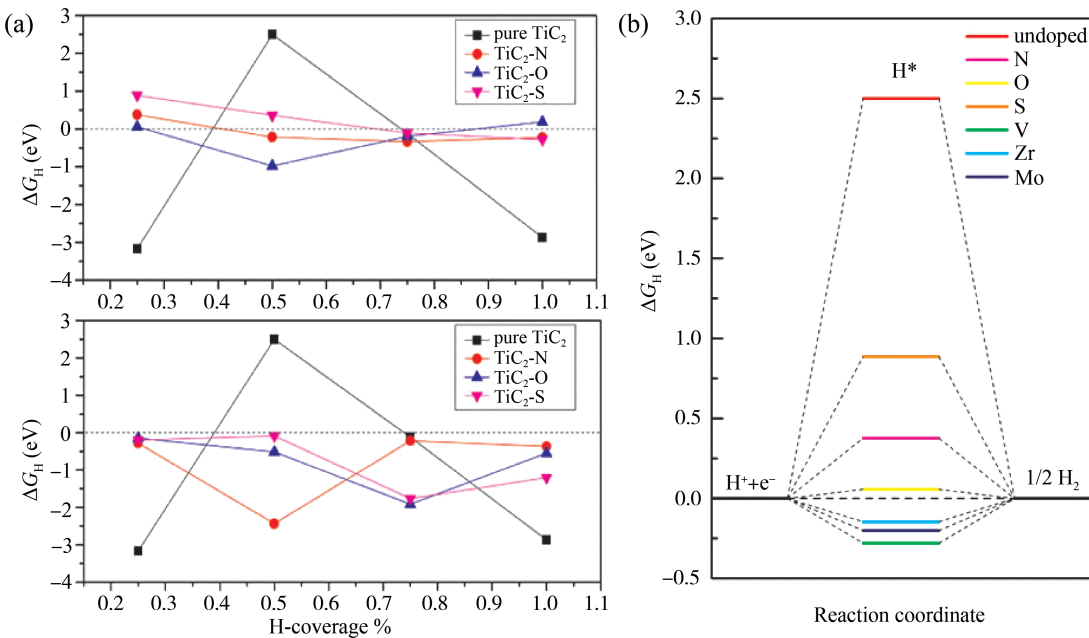


图2 (a) N、O、S、V、Zr 和 Mo 分别掺杂  $\text{TiC}_2$  二维片时的吉布斯自由能随氢覆盖率增加的变化情况，为了比较，加入了未掺杂的  $\text{TiC}_2$  二维片的吉布斯自由能. (b) 氢覆盖率为 1/4 时，所有掺杂原子的吉布斯自由能对比图

Fig. 2 (a) The changes of Gibbs free energies of  $\text{TiC}_2$  sheets doped respectively with N, O, S, V, Zr and Mo as the hydrogen coverage rate increases. For comparison, Gibbs free energy of undoped  $\text{TiC}_2$  sheet is added. (b) Gibbs free energy comparison diagram for all doped atoms with hydrogen coverage of 1/4.

层的态密度主要由 Ti - d、V - d 和 C - p 轨道贡献. 在 2/4 覆盖率时，费米能级附近掺杂原子 V - d 轨道的贡献高于 Ti - d 和 C - p 轨道贡献，验证了此时 V 掺杂的  $\text{TiC}_2$  二维片的吸附能最低，对氢原子的吸附能力最强，因此释放氢原子的能力就最弱，这就导致 HER 性能降低. 而在其他覆盖率下，V - d 轨道的贡献均低于 Ti - d 轨道贡献，且 Ti - d 和 V - d 均发生了轨道杂化，HER 催化效果都很好，其中 1/4 覆盖率时 HER 催化效果最好.

3.4 不同掺杂下的形成能

虽然计算出的吉布斯自由能表明 V 掺杂可以提高  $\text{TiC}_2$  单层的 HER 性能，但还有一个重要的问题需要说明，即掺杂能力. 通过计算形成能，可以研究掺杂剂替代宿主中 C 和 Ti 原子的可能性，如下图所示：

$$E_f = (E(\text{TiC}_2 + n\text{TM}) - E(\text{TiC}_2) - n\mu_{\text{TM}} + n\mu_{\text{Ti/C}})/n$$

式中， $E(\text{TiC}_2 + n\text{TM})$  和  $E(\text{TiC}_2)$  为添加和不添加掺杂的  $\text{TiC}_2$  单层超胞的总能量.  $\mu_{\text{TM}}$  和  $\mu_{\text{Ti/C}}$  分别为掺杂原子和 Ti 或 C 原子的能量，当掺杂原子为 N、O、S 时， $\mu_{\text{Ti/C}}$  是 C 原子的能量，当掺杂原子为 V、Zr、Mo 时， $\mu_{\text{Ti/C}}$  是 Ti 原子的能量.  $n$  是每

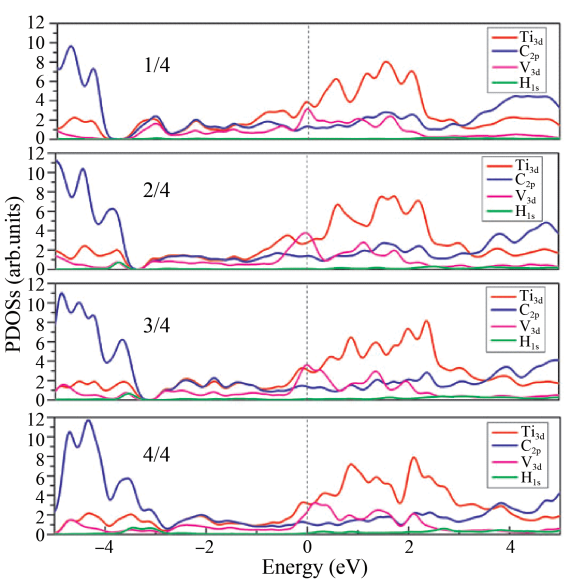


图3 不同氢覆盖率下的 V 掺杂  $\text{TiC}_2$  二维片的电子态密度.

Fig. 3 Electron state densities of V - doped  $\text{TiC}_2$  sheets with different hydrogen coverages.

个超胞单体中掺杂的数量 ( $n = 1$ ). 我们的计算表明，N - 、V - 、Zr - 和 Mo - 掺杂的形成能为负，表明这些反应是放热的，O - 和 S - 掺杂的形成能为正，因此是吸热的. 特别是，V 原子很容易取代 Ti 原子，因为它的形成能最低 ( $-0.38 \text{ eV}$ ). O

和 S 原子掺杂在合适的条件下都可以实现, 因为它们的形成能低至 0.1 eV 和 0.24 eV. 相比之下, O 比 S 原子掺杂更容易一些, 因为 S 掺杂需要更多的能量.

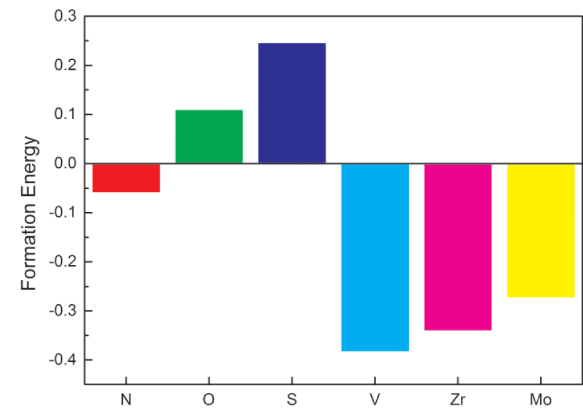


图 4 不同掺杂下的 TiC<sub>2</sub> 单层片的形成能  
Fig. 4 Calculated formation energies of the TiC<sub>2</sub> sheets with different doping elements

4 结 论

我们利用第一性原理研究了掺杂对 TiC<sub>2</sub> 单层析氢反应影响. 结果表明, 掺杂原子的选择和掺杂浓度对其析氢反应都有较大的影响. 低浓度掺杂可以显著提高不同氢覆盖率下的 TiC<sub>2</sub> 单层催化能力. 在我们考虑的掺杂元素中, V 掺杂应该是提高 TiC<sub>2</sub> 单层 HER 能力的最佳方法, 因为在较高氢覆盖范围内, 吉布斯自由能接近零. N 和 Mo 掺杂可以提高在较宽氢覆盖范围内的催化性能. 通过对掺杂单层片的形成能的研究, 发现 V 掺杂的形成能最低, V 取代钛原子反应是放热的, 并且比其他原子掺杂更容易发生. 预测掺钒 TiC<sub>2</sub> 单层具有较好的 HER 性能, 可作为电解水的催化剂.

参考文献:

[1] Li X, Zhao J, Yang J. Semihydrogenated BN sheet: a promising visible – light driven photocatalyst for water splitting[ J ]. *Sci. Rep.*, 2013, 3: 1858.  
[2] Tan SM, Sofer Z, Luxa J, *et al.* Aromatic – exfoliated transition metal dichalcogenides: implications for inherent electrochemistry and hydrogen evolution[ J ]. *ACS Catal.*, 2016, 6: 4594.  
[3] Rupp C J, Chakraborty S, Anversa J, *et al.* Rationalizing the hydrogen and oxygen evolution reaction activity of two – dimensional hydrogenated silicene and germanene[ J ]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8: 1536.

[4] Wang Y, Kong B, Zhao D, *et al.* Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting[ J ]. *Nano Today*, 2017, 15: 26.  
[5] Cui W, Liu Q, Cheng N, *et al.* Activated carbon nanotubes: a highly – active metal – free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[ J ]. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 9340.  
[6] Davodi F, Tavakkoli M, Lahtinen J, *et al.* Straightforward synthesis of nitrogen – doped carbon nanotubes as highly active bifunctional electrocatalysts for full water splitting[ J ]. *J. Catal.*, 2017, 353: 19.  
[7] Zheng Y, Jiao Y, Zhu Y, *et al.* Hydrogen evolution by a metal – free electrocatalyst [ J ]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3783.  
[8] Qu Y J, Pan H, Chi T K, *et al.* Effect of doping on hydrogen evolution reaction of vanadium disulfide monolayer[ J ]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, 10: 480.  
[9] Partanen L, Alberti S, Laasonen K. Hydrogen adsorption trends on various metal – doped Ni<sub>2</sub>P surfaces for optimal catalyst design[ J ]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21: 184.  
[10] Partanen L, Alberti S, Laasonen K. Hydrogen adsorption trends on two metal – doped Ni<sub>2</sub>P surfaces for optimal catalyst design [ J ]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23: 11538.  
[11] Zhao T, Zhang S, Guo Y, *et al.* TiC<sub>2</sub>: a new two – dimensional sheet beyond MXenes [ J ]. *Nanoscale*, 2016, 8: 233.  
[12] Ling C, Shi L, Ouyang Y, *et al.* Searching for highly active catalysts for hydrogen evolution reaction based on O – terminated MXenes through a simple descriptor [ J ]. *Chem. Mater.*, 2016, 28: 9026.  
[13] Pang J, Mendes R G, Bachmatiuk A, *et al.* Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems [ J ]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48: 72.  
[14] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, *et al.* Two – dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> [ J ]. *Adv. Mater.*, 2011, 23: 4248.  
[15] Cheng Y W, Dai J H, Zhang Y M, *et al.* Two – dimensional, ordered, double transition metal carbides (MXenes): a new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction [ J ]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122: 28113.  
[16] Yu Y, Zhou J, Sun Z. Novel 2d transition – metal carbides: ultrahigh performance electrocatalysts for overall water splitting and oxygen reduction [ J ]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30: 2000570.

- [17] Zhou B, Wang X, Mi W. Superior electronic structure of two – dimensional 3d transition metal dicarbides for applications in spintronics [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6: 4290.
- [18] Guo H Q, Kang S G, Lee S G. Exploring two – dimensional carbides as highly active catalysts for the oxygen reduction reaction: a density functional theory approach [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 599: 153907.
- [19] Sun N N, Zhao Z C, Zhang Y, *et al.* Investigation of the hydrogen evolution reaction on two – dimensional tetragonal TiC monolayer sheet [J]. *J. Mol. Catal.*, 2022, 36: 12 (in Chinese) [孙楠楠, 赵志超, 张宇, 等. 二维四角 TiC 单层片上的析氢反应研究 [J]. 分子催化, 2022, 36: 12]
- [20] Sun N N, Zhao Z C, Zhao C L, *et al.* Investigation of strain effect on hydrogen evolution reaction catalysts of TiC<sub>2</sub> [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2024, 41: 061005 (in Chinese) [孙楠楠, 赵志超, 赵翠莲, 等. 应变对析氢反应催化剂 TiC<sub>2</sub> 性能影响的研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2024, 41: 061005]
- [21] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open – sources of states project for quantum simulations of materials [J]. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 2009, 21: 395502.
- [22] Perdew J P, Burke K, Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange – correlation hole of a many – electron system [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 16533.
- [23] Rupp C J, Chakraborty S, Anversa J, *et al.* Rationalizing the hydrogen and oxygen evolution reaction activity of two – dimensional hydrogenated silicene and germanene [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8: 1536.
- [24] Norskov J K, Bligaard T, Logadottir A, *et al.* Trends in the exchange current for hydrogen evolution [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152: J23.
- [25] Tan T L, Wang L L, Johnson D D, *et al.* A comprehensive search for stable Pt – Pd nanoalloy configurations and their use as tunable catalysts [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12: 4875.