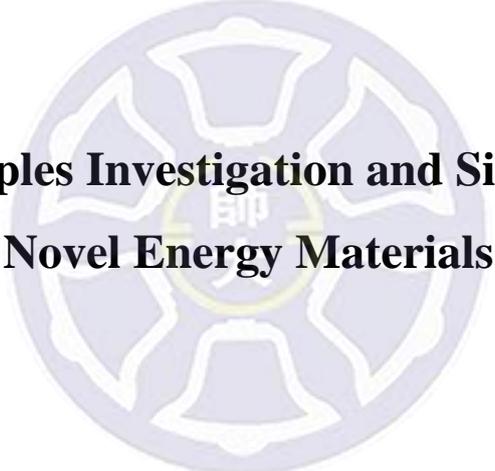


國立臺灣師範大學化學系

博士論文

Department of Chemistry  
National Taiwan Normal University  
Doctoral Dissertation

新穎能源材料之第一原理計算模擬與研究



First-Principles Investigation and Simulation on  
Novel Energy Materials

劉啟佑

Liu, Chi-You

指導教授 Advisor：李祐慈 博士 Ph.D.

中華民國 109 年 1 月

Jan. 2020



## 謝誌

不知不覺接觸計算這個領域已經將近七年了，特別感謝專題及碩班時期的指導教授何嘉仁教授與博班時期的指導教授李祐慈教授；再來，感謝口試委員蔡明剛教授、王禎翰教授、陳俊維教授與許良彥教授的指教及評鑑；此外也要感謝香港中文大學的合作者盧怡君教授、系上的洪偉修教授、李以仁教授，以及所有助教們在各方面上給予我的幫助。

除了教授們的幫助之外，也十分感謝從以前到現在的同學同事們，包含何老師實驗室的亘曜學長、丞豪學長、鈞智學長、志均學長和建豪學長；李老師實驗室的麒彰學長、俊吟學長、資庭學姊、俊皓學長、欣穆學長、大緯、冠瑩、其錡、合良、明緯與大喆；蔡老師實驗室的侑得學長、相均學長、怡碩學長、皓融學長、宗融學長、振成、翔凱、奕銘、孝天、敏韶、承庭、博修、孟錡、明仁、永宜與柏豪；王老師實驗室的昭穎、勇達與雅甄；另一位李老師實驗室的文昊。與大家相處的時光十分愉快，藉由討論研究、常常一起聚會或聚餐、一起運動等，彼此培養了非常好的感情。

其中需要特別感謝丞豪及鈞智學長，當初專題時期是他們教會了我計算的原理及技巧，平常也會聚在一起討論研究或者聊生活中的大小事，甚至後來也是與他們一起去日本開會，渡過了各種愉快的時光。感謝丞豪學長在計算原理、期刊論文、機房管理等方面的幫助；感謝鈞智學長在整理何老師實驗室、人生態度、研究方向與分析等方面的幫助；也感謝振成當初的一句話讓我開始做計算專題，以及感謝昭穎與我一起至遙遠的挪威開會。

最後得感謝我的家人，能夠支持、體諒並協助我在取得博士學位過程中的各種大小事，謝謝大家。

劉啟佑

於國立臺灣師範大學化學系



# 中文摘要

為了降低石化燃料的使用，科學家們一直致力於尋找乾淨的替代能源，希望在未來使用液態或固態形式的能源。與此同時，也需要發展安全又具經濟效益的新能源儲存系統，最終的目標是尋找具有高能源密度、容易儲存及運輸、並且更為永續的能源。在本論文當中使用了計算化學的方法，在奈米至原子尺度下，藉由電子結構、催化性質和化學反應機構的探討，來改善並發展新的能源材料。總和來說，我們基於第一原理方法的理論模擬，針對不同能源與能源儲存系統的材料表面進行研究，包含了直接甲醇燃料電池 (Direct methanol fuel cell, DMFC)、鋰硫(Li-S)電池、質子交換膜燃料電池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 和費托合成反應 (Fischer-Tropsch synthesis, FTS)等領域。各部分詳細的介紹如下：

## 第一部份：直接甲醇燃料電池內一氧化碳移除反應在鉑修飾多氧陽極表面 (Pt<sub>2</sub>/o-MO<sub>2</sub>(110), M = Ru 及 Ir)的研究

在第三章中將針對液態的直接甲醇燃料電池(DMFC)進行討論。DMFC反應過程中產生的CO或其他碳氫化合物(C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>)很容易就毒化Pt金屬陽極表面。我們研究CO及H<sub>2</sub>O於乾淨Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)以及多氧Pt<sub>2</sub>/o-MO<sub>2</sub>(110)表面(M = Ru 及 Ir)上的吸附現象。結果顯示使用多氧的表面能夠有效的降低CO及H<sub>2</sub>O的吸附能，並且讓CO與表面的OH基團以更低的活化能進行類水氣

轉換(WGS-like)反應，減緩 CO 毒化的現象。

## 第二部分：鋰硫電池中含鋰多硫化物在石墨稀基底材料上的吸附結構研究分析

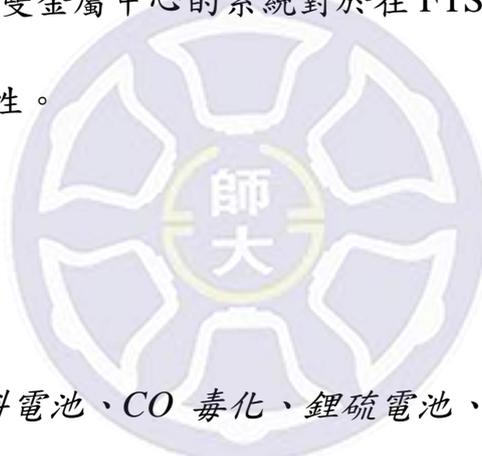
第四章我們則針對鋰硫(Li-S)二次電池進行研究。近期的文獻顯示，若在陰陽極中間放置以碳為基底的材料做為中間層(interlayer)，能夠有效改善含鋰多硫化物(LiPSs)的飛梭現象並增加電池壽命。我們建構了不同結構形式的異原子(N 或 S)取代的石墨稀表面，發現當使用含鋰的 N 及 S 共同取代石墨稀表面做為鋰硫電池中間層時，能夠讓 LiPSs 以完整吸附機制吸附，有效的減緩飛梭現象。

## 第三部分：Pt/ $\nu$ -Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub> 二維材料表面邊界性質對氧氣還原反應催化的影響

第五章中探討了質子交換膜燃料電池(PEMFC)的陰極氧氣還原反應(ORR)，當使用二維 Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub> 與 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub> (n = 1 ~ 3, T = O and/or F)的材料時，不同取代基對於 ORR 反應過電壓 $\eta$ 的影響。我們的結果顯示 F 的取代基在表面上鍵結較弱且較不穩定，與實驗上觀察到脫附或被取代的現象符合。但由於 F 取代基在表面上時，內層的 Ti 與 C 具有較高的共價性，有利於吸附物吸附並反應，導致使用含有 F 取代基的表面進行 ORR 時可以得到較低的過電壓 $\eta$ 。

#### 第四部份：利用雙金屬中心的 CNT 基底材料促進費托合成中 C-C 成鍵反應

在費托合成(FTS)中，C-C 成鍵的效率是最重要的因素。在第六章中我們模擬了雙金屬中心的  $M_1M_2/N_6h$ -CNT ( $M = Fe, Co, \text{ and } Mn$ )表面，分析其電子結構及催化活性，並考慮了三種能夠增長碳鏈長度的 C-C 成鍵反應： $[CO + CH_3]$ 、 $[CO + CH_2]$ 和 $[CH_2 + CH_2]$ 。結果顯示， $CH_2$  單體在  $2Co/N_6h$  和  $CoMn/N_6h$  表面上能經由一個近乎為零的活化能，順利進行 C-C 成鍵反應。整體來說，我們分析了雙金屬中心的系統對於在 FTS 中增加 CO 轉換率並降低  $C_1$  產物比例的可行性。



關鍵字：直接甲醇燃料電池、CO 毒化、鋰硫電池、飛梭效應、質子交換膜

燃料電池、MXene、費托合成、奈米碳管、理論計算、催化反應、VASP

# Abstract

To reduce the usage of fossil fuels, scientists have constantly been searching for clearer alternative energy sources by using the liquid or gas phase power source in the future. In the meanwhile, the development of new energy storage systems is also necessary to construct a safe and economical energy network. The ultimate goal is to achieve higher energy density, easier storage, more facile transportation, and an overall more sustainable energy supply system.

In this thesis, we apply computational chemistry to understand the catalytic chemical and electrochemical reaction mechanisms with an aim to help modify, optimize, and design new energy materials from the nano to the atomic scale. In particular, we have carried out theoretical simulations based on first-principles methods to investigate the surface chemistry on various energy source and energy storage systems, including the direct methanol fuel cell (DMFC), the lithium-sulfur (Li-S) rechargeable batteries, the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), and the catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis (FTS). The specific details are summarized below:

**Part 1: CO Removing Mechanism on Pt-Decorated Oxygen-Rich Anode Surfaces (Pt<sub>2</sub>/o-MO<sub>2</sub>(110), M = Ru and Ir) in DMFC**

In Chapter 3, we focus on the liquid energy source, the direct methanol fuel cell (DMFC). The Pt metal anodes are easily toxified by CO or other hydrocarbons during operation. We apply density functional theory (DFT) to investigate the adsorption of CO and H<sub>2</sub>O on pristine Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110) and the oxygen-rich Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110) surfaces (M = Ru and Ir). The results show that the application of the oxygen-rich surfaces significantly reduces the adsorption energies of CO and H<sub>2</sub>O molecules as well as the major reaction barrier in the water-gas-shift-like (WGS-like) reactions forming CO<sub>2</sub>, leading to an efficient CO removal.

## **Part 2: Adsorption Mechanisms of Lithium Polysulfides on Graphene-Based Interlayers in Lithium Sulfur Batteries**

In Chapter 4, we focus on the lithium-sulfur (Li-S) rechargeable batteries. Recent studies reveal that the carbon-based interlayer materials introduced between the cathode and anode can effectively improve the shuttle effect problem and increase the battery life cycles. Here, different types of the heteroatom-doped (N and/or S) graphene surfaces are investigated by theoretical calculations. We find that the Li-trapped N, S co-doped graphene interlayers (**NSG1** and **NSG2**) could efficiently reduce the shuttle effect through the *intact* adsorption

mechanism.

### **Part 3: Termination Effects of Pt/ $\nu$ -Ti $_{n+1}$ C $_n$ T $_2$ MXene Surfaces for Oxygen**

#### **Reduction Reaction Catalysis**

The theoretical investigation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and oxygen reduction reaction (ORR) is demonstrated in Chapter 5. We simulate the 2-D Ti $_{n+1}$ C $_n$ T $_x$  and the Pt-decorated Pt/ $\nu$ -Ti $_{n+1}$ C $_n$ T $_x$  ( $n = 1-3$ ,  $T =$  O and/or F) surfaces. Different terminator effects, extent of electron transfer, and the over-potentials of ORR are discussed in this chapter. On the basis of our results, the F-terminated surfaces are predicted to show a better performance for ORR but with a lower stability than the O-terminated counterparts.

### **Part 4: C-C Coupling Reactions Promoted by CNT-Supported Bimetallic**

#### **Center in Fischer-Tropsch Synthesis**

C-C coupling efficiency is the most important aspect in Fischer-Tropsch synthesis (FTS). In Chapter 6, we propose a unique bimetallic center based on N-doped CNTs, the M $_1$ M $_2$ /N $_d$ h-CNT ( $M =$  Fe, Co, and Mn). We investigate three critical C-C coupling reactions, the [CO + CH $_3$ ], the [CO + CH $_2$ ], and the [CH $_2$  + CH $_2$ ], for the formation of long chain carbons in the FTS, and identify the

dominant electronic effects for the catalytic activity. In particular, the  $2\text{Co}/\text{N}_6\text{h}$  and the  $\text{CoMn}/\text{N}_6\text{h}$  surfaces are predicted to catalyze an almost barrierless C-C coupling between the  $\text{CH}_2$  fragments. The potential of such bimetallic centers is promising in increasing the CO conversion efficiency and suppressing  $\text{C}_1$  product ratio in FTS.

*Keywords: Direct methanol fuel cell (DMFC), CO poison, Lithium-sulfur (Li-S) batteries, Shuttle effect, Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), MXene, Fischer-Tropsch synthesis (FTS), Carbon nanotube (CNT), Theoretical calculations, Catalysis, VASP*

# 目錄

|   |           |
|---|-----------|
| 謝誌.....   | I         |
| 中文摘要.....   | III       |
| Abstract.....   | VI        |
| 目錄.....   | X         |
| 表目錄.....  | XIII      |
| 圖目錄.....  | XV        |
| <b>第一章 緒論.....</b>  | <b>1</b>  |
| §1-1 替代能源.....  | 1         |
| §1-2 氫經濟.....   | 4         |
| §1-2-1 氫氣能源.....  | 4         |
| §1-2-2 氫氣的製造.....   | 6         |
| §1-2-3 氫氣的轉換及運輸.....  | 9         |
| §1-2-4 氫氣的利用與燃料電池.....  | 10        |
| §1-2-5 合成氣與費托合成.....  | 11        |
| §1-3 甲醇經濟.....  | 14        |
| §1-4 能源儲存.....  | 17        |
| <b>第二章 計算原理.....</b>  | <b>21</b> |
| §2-1 薛丁格方程式(Schrödinger equation).....  | 21        |
| §2-2 玻恩-奧本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)與絕熱近似(Adiabatic approximation)..... | 22        |
| §2-3 電子結構計算.....  | 24        |
| §2-4 Hartree-Fock 方程式與平均場理論(Mean field theory).....                               | 25        |
| §2-5 變分原理(Variational principle) 與自洽場方法(Self-consistent field method).....        | 28        |
| §2-6 後 HF 方法(Post Hartree Fock method).....                                       | 30        |
| §2-6-1 組態相互作用方法(Configuration interaction, CI).....                               | 30        |
| §2-6-2 多組態自洽場方法(Multi-configurational self-consistent field, MCSCF).....          | 32        |
| §2-6-3 耦合簇方法(Coupled cluster method, CC).....                                     | 33        |
| §2-6-4 微擾理論(Perturbation theory).....   | 34        |
| §2-7 密度泛函理論(Density functional theory, DFT).....                                  | 36        |
| §2-7-1 湯瑪斯-費米-狄拉克模型(Thomas-Fermi-Dirac model).....                                | 36        |
| §2-7-2 奧昂貝格-科恩定理(Hohenberg-Kohn Theorems)和科恩-沈方程式(Kohn-Sham equation).....        | 38        |
| §2-7-3 局域密度近似法(Local density approximation, LDA).....                             | 40        |
| §2-7-4 廣義密度梯度近似法(Generalized gradient approximation, GGA)與 meta-GGA               |           |

|  |           |
|--|-----------|
| .....  | 41        |
| §2-7-5 絕熱系統連結法(Adiabatic connection method) 與混成泛函(Hybrid functional)           | 43        |
| .....  | 43        |
| §2-7-6 倫敦分散力修正(London dispersion force correction).....                        | 46        |
| §2-8 固態表面材料計算.....   | 48        |
| §2-8-1 空間週期性與布洛赫理論(Bloch theorem).....   | 48        |
| §2-8-2 快速傅立葉變換(fast Fourier transform, FFT)與倒空間(reciprocal space).....         | 49        |
| §2-8-3 全電子(all electron)計算與投影綴加波(projector augmented wave method, PAW)         | 51        |
| .....  | 51        |
| §2-8-4 賡勢(pseudo-potential)的發展.....  | 52        |
| §2-8-5 平面波的展開與截止動能(Cutoff energy).....   | 54        |
| §2-9 化學反應的計算.....  | 56        |
| §2-9-1 過渡態理論(Transition state theory, TST)與虛頻(Imaginary frequency).....        | 56        |
| §2-9-2 NEB (Nudged elastic band)與 CINEB (Climbing image nudged elastic band) . | 58        |
| §2-9-3 熱力學產物(Thermodynamic product)與動力學產物(Kinetic product).....                | 60        |
| §2-10 電荷處理方法.....  | 61        |
| §2-10-1 淨原子電荷(Net atomic charge).....  | 61        |
| §2-10-2 分子中的原子理論(atoms in molecules, AIM).....                                 | 63        |
| §2-10-3 電子局域化函數(Electron localization function, ELF).....                      | 64        |
| <b>第三章 直接甲醇燃料電池內一氧化碳移除反應在鉑修飾多氧陽極表面</b>   |           |
| <b>(Pt<sub>2</sub>/o-MO<sub>2</sub>(110), M = Ru 及 Ir)的研究.....</b>             | <b>65</b> |
| §3-1 前言.....   | 65        |
| §3-2 計算參數.....   | 69        |
| §3-3 MO <sub>2</sub> (110)及 o-MO <sub>2</sub> (110)模型.....                     | 71        |
| §3-4 Pt 的吸附以及分散性測試.....  | 72        |
| §3-5 CO 與 H <sub>2</sub> O 的吸附.....  | 77        |
| §3-6 吸附物的電子結構分析.....   | 79        |
| §3-7 水氣轉換反應(WGS).....  | 83        |
| §3-8 本章結論.....   | 86        |
| <b>第四章 鋰硫電池中含鋰多硫化物在石墨稀基底材料上的吸附結構研究分析</b>                                       |           |
| <b>.....</b>   | <b>87</b> |
| §4-1 前言.....   | 87        |
| §4-2 計算參數.....   | 91        |
| §4-3 異原子取代的石墨烯表面及 LiPS 分子.....   | 93        |
| §4-4 LiPS 在不含鋰表面的吸附及電荷分析.....  | 95        |
| §4-5 含鋰異原子取代石墨稀表面測試.....   | 101       |

|   |   |            |
|---|---|------------|
| §4-6  | LiPS 在含鋰表面的吸附及電荷分析.....   | 104        |
| §4-7  | 含鋰表面電子結構對 LiPS 吸附機制的影響.....   | 109        |
| §4-8  | 本章結論.....   | 114        |
| <b>第五章 Pt/v-Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub> 二維材料表面邊界性質對氧氣還原反應催化的影響</b> |   | <b>115</b> |
| .....   |   |            |
| §5-1  | 前言.....   | 115        |
| §5-2  | 計算參數.....   | 120        |
| §5-2-1  | 計算參數設定.....   | 120        |
| §5-2-2  | 水層修正項.....  | 122        |
| §5-2-3  | 自由能修正項.....   | 123        |
| §5-2-4  | 火山圖(Volcano plot)與啟動電壓(Onset potential).....  | 124        |
| §5-3  | Ti <sub>n+1</sub> C <sub>n</sub> T <sub>2</sub> 表面.....   | 125        |
| §5-4  | Pt/v-Ti <sub>n+1</sub> C <sub>n</sub> T <sub>2</sub> 表面.....  | 128        |
| §5-5  | 混成的 Pt/v-Ti <sub>n+1</sub> C <sub>n</sub> T <sub>2</sub> -O/F 表面.....   | 132        |
| §5-6  | 氧氣還原反應(ORR)中間產物的吸附.....   | 134        |
| §5-7  | 自由能圖(Free energy diagram)與火山圖(Volcano plot).....  | 138        |
| §5-8  | 本章結論.....   | 142        |
| <b>第六章 利用雙金屬中心的 CNT 基底材料促進費托合成中 C-C 成鍵反應</b>                                      |   | <b>143</b> |
| .....   |   |            |
| §6-1  | 前言.....   | 143        |
| §6-2  | 計算參數.....   | 146        |
| §6-3  | 金屬中心的氮取代 CNT 表面形成能比較.....   | 148        |
| §6-4  | FTS 中間產物的共吸附.....   | 151        |
| §6-5  | C-C 成鍵反應.....   | 153        |
| §6-6  | M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> /N <sub>6</sub> h 與 A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> @M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> /N <sub>6</sub> h 表面的電子結構分析..... | 157        |
| §6-7  | 本章結論.....   | 164        |
| <b>第七章 總結.....</b>  |   | <b>165</b> |
| <b>參考文獻.....</b>  |   | <b>167</b> |
| <b>附錄一 著作列表.....</b>  |   | <b>185</b> |
| <b>附錄二 會議參與及報告.....</b>   |   | <b>193</b> |

# 表目錄

|   |     |
|---|-----|
| 表 1-2-1-1 統計各種轉化氫氣方法的轉換率 <sup>5</sup> .....   | 5   |
| 表 1-2-2-1 不同製造氫氣方法的成本比較(價格以美元表示) <sup>8</sup> .....   | 8   |
| 表 3-4-1 Pt 在各表面上的吸附能數據( $E_{ads}$ , in eV) .....  | 72  |
| 表 3-4-2 兩顆 Pt 於(6 x 6)- $MO_2(110)$ 表面的共吸附能( $E_{coads}$ , in eV) .....   | 74  |
| 表 3-5-1 CO 及 $H_2O$ 於 $MO_2(110)$ 以及 $o-MO_2(110)$ 表面吸附後的鍵長( $d$ , in Å).....   | 78  |
| 表 3-5-2 CO 及 $H_2O$ 於 $MO_2(110)$ 以及 $o-MO_2(110)$ 表面上的吸附能( $E_{ads}$ , in eV).....   | 78  |
| 表 3-6-1 $o-MO_2(110)$ 表面上 $O_{cus}$ 的 Bader 電荷數值( $q$ , in  e ).....  | 80  |
| 表 3-6-2 $Pt_2/MO_2(110)$ 與 $Pt_2/o-MO_2(110)$ 表面上 Pt 與 $O_{cus}$ 的 Bader 電荷數值( $q$ , in  e ), 其中 $O_{cus-act.}$ (active)代表與 Pt 接觸、 $O_{cus-spec.}$ (spectator)代表未接觸 Pt 的 $O_{cus}$ .....  | 81  |
| 表 3-6-3 $CO@Pt_2/MO_2(110)$ 與 $CO@Pt_2/o-MO_2(110)$ 表面上 Pt、CO 與 $O_{cus}$ 的 Bader 電荷數值( $q$ , in  e ), 其中 $Pt_{cus-act.}$ (active)代表與 C 接觸、 $Pt_{cus-spec.}$ (spectator)代表未接觸 C 的 Pt。氣態 CO 分子的 Bader 電荷為 $\pm 1.86  e $ .....                             | 81  |
| 表 3-6-4 $H_2O@Pt_2/MO_2(110)$ 與 $H_2O@Pt_2/o-MO_2(110)$ 表面上 Pt、 $H_2O$ 與 $O_{cus}$ 的 Bader 電荷數值( $q$ , in  e ), 其中 $Pt_{cus-act.}$ (active)代表與 $O_w$ 接觸、 $Pt_{cus-spec.}$ (spectator)代表未接觸 $O_w$ 的 Pt。氣態 $H_2O$ 分子的 Bader 電荷為-2.00 (O)及+1.00 (H)  e ..... | 81  |
| 表 4-3-1 LiPSs 內各部分原子的平均 Bader 電荷數值( $q$ , in  e ).....  | 94  |
| 表 4-4-1 LiPSs 於各表面上的吸附能( $E_{ads}$ , in eV) .....   | 95  |
| 表 4-4-2 LiPSs 於各表面吸附後表面的鬆動能( $E_{rel}$ , in eV)以及 LiPS 的扭轉能( $E_{dis}$ , in eV)數據 .....   | 98  |
| 表 4-4-3 LiPSs 於各表面上吸附後, LiPSs 內 $S_n$ 的 Bader 電荷數值( $q(S_n)$ , in  e ).....   | 99  |
| 表 4-5-1 不同數量的鋰離子吸附於 NSG1、NSG2、NG3、NG4 時的吸附能數據( $E_{ads}$ , in eV) .....   | 102 |
| 表 4-6-1 LiPSs 於四種含鋰表面上的吸附能數據( $E_{ads}$ , in eV) .....  | 106 |
| 表 4-6-2 LiPSs 於四種含鋰表面上吸附後 $S_n$ 的 Bader 電荷數據( $q(S_n)$ , in  e ) .....  | 107 |
| 表 5-4-1 Pt 原子吸附至 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 與 $\nu-Ti_{n+1}C_nT_2$ 的吸附能數據( $E_{ads}$ , in eV).....  | 129 |
| 表 5-5-1 Pt 於 $\nu-Ti_3C_2T_2-O/F$ 上的吸附能( $E_{ads}$ , in eV) .....   | 133 |
| 表 5-6-1 OOH、O 和 OH 吸附於 $Pt/\nu-Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面後的 Bader 電荷數據( $q$ , in  e ), 其中 $O_1$ 代表 OOH 內距離 Pt 最近的 O 原子.....   | 135 |
| 表 5-6-2 OOH、O 和 OH 吸附於 $Pt/\nu-Ti_{n+1}C_nT_2-O/F$ 表面後的 Bader 電荷數據( $q$ , in  e ), 其中 $O_1$ 代表 OOH 內距離 Pt 最近的 O 原子.....   | 137 |
| 表 5-7-1 ORR 於 $Pt/\nu-Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面反應時的自由能修正項數據(in eV).....  | 139 |
| 表 6-4-1 不同 C-C 成鍵反應物於 $M_1M_2/N_6h$ 系統上的共吸附能( $E_{coads}$ , in eV)及吸附位置 ( $M_1^{CO}$ 或 $M_2^{CO}$ ) .....   | 152 |
| 表 6-5-1 $[CO + CH_3]$ 反應在不同 $M_1M_2/N_6h$ 表面下的活化能( $E_a$ , in eV)、反應能( $\Delta E$ , in eV)與最終能量( $E_p$ , in eV) .....   | 153 |

|  |     |
|--|-----|
| 表 6-5-2 [CO + CH <sub>2</sub> ]與[CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> ]反應在不同 M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> /N <sub>6</sub> h 表面下的活化能(E <sub>a</sub> , in eV)、反應能(ΔE, in eV)與最終能量(E <sub>p</sub> , in eV)..... | 154 |
| 表 6-6-1 M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> /N <sub>6</sub> h 系統的 Bader 電荷數據( <i>q</i> , in eV)，其中編號方式參考圖 6-4-2 .....  | 157 |
| 表 6-6-2 M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> /N <sub>6</sub> h 系統在吸附物吸附後的 Bader 電荷變化量(Δ <i>q</i> , in eV)數據，表格中也標示了 A <sub>1</sub> 與 A <sub>2</sub> 的物種，代表吸附於 M <sub>1</sub> 或 M <sub>2</sub> 上的吸附物.....          | 158 |
| 表 6-6-3 [CO + CH <sub>2</sub> ]與[CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> ]反應在不同表面下的反應活化能(E <sub>a</sub> , in eV)與吸附物最低的 anti-bonding 能量(π*, in eV) .....   | 162 |
| 表 6-6-4 文獻中計算[CO + CH <sub>3</sub> ]、[CO + CH <sub>2</sub> ]與[CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> ]反應於不同材料上的反應活化能(E <sub>a</sub> , eV).....  | 163 |



# 圖目錄

|  |    |
|--|----|
| 圖 1-1-1 在西元 2050 年 100%使用替代能源時，不同能源的貢獻比例及整體能源需求 <sup>1</sup>                   | 2  |
| 圖 1-1-2 預估從西元 2012 至 2050 年，未來替代能源供應比例變化的示意圖 <sup>1</sup>                      | 2  |
| 圖 1-1-3 從西元 1850 年至 2150 年，世界上使用的能源種類和形式以及未來能源目標 <sup>2</sup>                  | 3  |
| 圖 1-2-1-1 常見的液態、氣態以及電池能源物質其重量與體積能源密度的關係圖 <sup>3</sup>                          | 4  |
| 圖 1-2-1-2 一些常用能源的體積能源密度比較圖 <sup>4</sup>  | 5  |
| 圖 1-2-2-1 氫氣能源從製造、運輸到使用的流程簡圖 <sup>6</sup>                                      | 6  |
| 圖 1-2-2-2 利用再生能源製造氫氣的數種方法 <sup>7</sup>   | 7  |
| 圖 1-2-3-1 CO <sub>2</sub> RR 及 NRR 的催化反應示意圖 <sup>9</sup>                       | 9  |
| 圖 1-2-4-1 一些燃料電池的燃料、電解質、工作溫度等 <sup>10</sup>                                    | 10 |
| 圖 1-2-5-1 合成氣的來源與 FTS 的產物種類及催化劑 <sup>11</sup>                                  | 12 |
| 圖 1-2-5-2 鏈成長機率常數 $\alpha$ 與產物長度分布的 ASF 模型圖 <sup>12</sup>                      | 13 |
| 圖 1-3-1 液態能源在使用上的優勢 <sup>13</sup>  | 14 |
| 圖 1-3-2 甲醇做為氫氣載體的示意圖 <sup>13</sup>   | 15 |
| 圖 1-3-3 未來替代能源從製造、轉換到應用的流程示意圖 <sup>15</sup>                                    | 16 |
| 圖 1-4-1 能源儲存的多種形式(文獻圖片重製 <sup>16</sup> )                                       | 17 |
| 圖 1-4-2 各式能量儲存系統的效率與儲存時間分布 <sup>17</sup>                                       | 18 |
| 圖 1-4-3 二次電池的能量現況及未來的發展進度 <sup>18</sup>  | 19 |
| 圖 2-1-1 圖左為 Schrödinger(1887-1961)、圖右為 Dirac(1902-1984)                        | 21 |
| 圖 2-2-1 圖左為 Born(1882-1970)、圖右為 Oppenheimer(1904-1967)                         | 23 |
| 圖 2-2-2 圓錐交叉點(Conical intersection)的示意圖。圖中兩電子位能曲面所接觸的地方即為圓錐交叉點，此時需考慮非絕熱系統      | 23 |
| 圖 2-4-1 圖左為 Hartree(1897-1958)、中間為 Fock(1898-1974)、圖右為 Slater(1900-1976)       | 26 |
| 圖 2-5-1 自洽場方法的示意圖  | 29 |
| 圖 2-6-1-1 圖中 HF 為基態，S-type、D-type 和 T-type 則代表一次、二次和三次激發 <sup>19</sup>         | 31 |
| 圖 2-6-1-2 HF 與 Full CI 使用的 AO 基底數量與 SSD 數量關係圖 <sup>19</sup>                    | 31 |
| 圖 2-6-2-1 CASSCF 以及 RASSCF 的差異 <sup>19</sup>                                   | 32 |
| 圖 2-6-4-1 圖左為 Rayleigh(1842-1919)、中間為 Møller(1904-1980)、圖右為 Plesset(1908-1991) | 35 |
| 圖 2-7-1-1 圖左為 Thomas(1903-1992)，圖右為 Fermi(1901-1954)                           | 37 |
| 圖 2-7-1-2 從完全無交互作用的 Fermi gas 假設到完全作用的 Bose gas 假設示意圖 <sup>20</sup>            | 37 |
| 圖 2-7-2-1 圖左為 Hohenberg(1934-2017)，圖中為 Kohn(1923-2016)，圖右為 Sham(1938-)         | 39 |
| 圖 2-7-4-1 圖左為 Becke(1953-)、圖中為 Perdew(1943-)、圖右為 Truhlar(1944-)                | 42 |
| 圖 2-7-5-1 絕熱系統連結法的示意圖  | 44 |
| 圖 2-7-5-2 各種階層及精度的 DFT 方法，又稱為 Jacob's Ladder of DFT                            | 45 |

|  |    |
|--|----|
| 圖 2-7-6-1 圖左為 Grimme(1963-), 圖右為 Johnson(1982-)  | 47 |
| 圖 2-8-1-1 空間週期性的示意圖  | 48 |
| 圖 2-8-2-1 實空間中為面心立方(fcc)晶格, 經 FFT 轉換後的 1BZ 圖形  | 50 |
| 圖 2-8-2-2 在倒空間中進行 $k$ 點取樣的示意圖, 其中 A 為 Monkhorst-Pack 形式的取樣方法, B 為 $\Gamma$ 中心的取樣方法 <sup>21</sup>   | 50 |
| 圖 2-8-4-1 質勢的示意圖, 藍色為原本的波函數及位能, 紅色為質勢所簡化後的波函數及位能   | 52 |
| 圖 2-8-4-2 氧原子的 2p 波函數圖形, 實線為原本的波函數、點狀虛線為範數守恆質勢、線狀虛線為超軟質勢 <sup>22</sup>   | 53 |
| 圖 2-8-5-1 利用截止動能在倒空間中控制平面波數量   | 55 |
| 圖 2-8-5-2 測試截止動能的示意圖, 系統總能量最終將會收斂 <sup>23</sup>  | 55 |
| 圖 2-9-1-1 反應物與產物在 PES 上的示意圖, 其中也顯示了兩條可能的反應路徑以及其中間產物  | 57 |
| 圖 2-9-1-2 一個複雜反應的二維 PES 示意圖 <sup>24</sup>  | 57 |
| 圖 2-9-2-1 NEB 與 CINEB 在反應路徑曲線上的示意圖   | 58 |
| 圖 2-9-3-1 熱力學及動力學產物的反應路徑差異示意圖 <sup>25</sup>  | 60 |
| 圖 2-10-1-1 圖左為 Hund(1896-1997)、中間為 Mulliken(1896-1986)、圖右為 Lennard-Jones(1894-1954)  | 61 |
| 圖 2-10-2-1 圖左為 Bader (1931-2012), 圖右則為利用 Bader 的方法在空間中的各個格點取樣並區分原子的電子 <sup>26</sup>  | 63 |
| 圖 2-10-3-1 一個氣態 O <sub>2</sub> 分子的 ELF 切面圖, 紅色及藍色代表 ELF 趨近於 1 或 0  | 64 |
| 圖 3-1-1 直接甲醇燃料電池(DMFC)的外觀, 輕巧的特性使其便於攜帶   | 65 |
| 圖 3-1-2 DMFC 放電時其內部的反應示意圖  | 66 |
| 圖 3-1-3 (左圖)在實驗中觀測到被氧原子完全覆蓋的多氧 RuO <sub>2</sub> (110)表面 <sup>55</sup>  | 68 |
| 圖 3-1-4 (右圖)O <sub>2</sub> 分子在 RuO <sub>2</sub> (110)的 cus 位置進行斷鍵的反應位能圖 <sup>57</sup>  | 68 |
| 圖 3-2-1 NEB 方法於反應位能曲面上選取切點的示意圖, 其中綠色的點為過渡態   | 70 |
| 圖 3-3-1 金紅石形式的 MO <sub>2</sub> (M = Ir 與 Ru)塊材結構, 其中灰色為 M、紅色為 O  | 71 |
| 圖 3-3-2 乾淨的 MO <sub>2</sub> (110)與多氧的 <i>o</i> -MO <sub>2</sub> (110)表面結構圖。圖中藍綠色為 M、紅色為 O。其中 M 的原子環境區分為 M <sub>cus</sub> 及 M <sub>br</sub> ; O 的原子環境區分為 O <sub>br</sub> 及 O <sub>3f</sub> 兩種 | 71 |
| 圖 3-4-1 單顆及兩顆 Pt 吸附於 MO <sub>2</sub> (110)與 <i>o</i> -MO <sub>2</sub> (110)表面時的結構。   | 72 |
| 圖 3-4-2 (6 x 6)-MO <sub>2</sub> (110)的結構圖, 其中 Pt 可能的共吸附位置已標註為 A ~ H。圖中藍綠色為 M、紅色為 O   | 73 |
| 圖 3-4-3 在 fixed 以及 relaxed 兩種狀況下兩顆 Pt 位於 MO <sub>2</sub> (110)表面的 $d$ 軌域 PDOS 分布和兩顆 Pt 之間的距離( $d$ , in Å)  | 75 |
| 圖 3-4-4 兩顆 Pt 位於氣態、MO <sub>2</sub> (110)以及 <i>o</i> -MO <sub>2</sub> (110)表面上的 $d$ 軌域 PDOS 分布。其中 $x$ 及 $y$ 軸的單位同圖 3-4-3  | 76 |
| 圖 3-5-1 CO 與 H <sub>2</sub> O 於(a,c) Pt <sub>2</sub> /MO <sub>2</sub> (110)與(b,d) Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -MO <sub>2</sub> (110)表面的吸附結構圖。圖中藍綠色為 M、紅色為 O、深藍色為 Pt、灰色為 C、白色為 H               | 77 |

|  |     |
|--|-----|
| 圖 3-6-1 CO 於各表面吸附前後的 EDD，其中藍色為失去電子、黃色為得到電子的部分。<br>紅色箭號處則為 <i>o</i> -rich 表面特有的差異分布現象.....  | 79  |
| 圖 3-6-2 H <sub>2</sub> O 於各表面吸附前後的 EDD，其中藍色為失去電子、黃色為得到電子的部分<br>.....   | 80  |
| 圖 3-7-1 CO 及 H <sub>2</sub> O 於 Pt <sub>2</sub> /MO <sub>2</sub> (110)和 Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -MO <sub>2</sub> (110)進行 WGS 反應的結構.....   | 83  |
| 圖 3-7-2 CO 及 H <sub>2</sub> O 於 Pt <sub>2</sub> /MO <sub>2</sub> (110)和 Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -MO <sub>2</sub> (110)進行 WGS 反應的位能圖.....  | 84  |
| 圖 3-8-1 WGS-like 反應於 Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -MO <sub>2</sub> (110)系統上順利進行，並可以有效減少 CO 毒化現象<br>.....   | 86  |
| 圖 4-1-1 鋰硫電池的組成，鋰離子及 LiPS 皆會在充放電時於電解質內移動 <sup>97</sup> .....   | 88  |
| 圖 4-1-2 為了改善飛梭現象而加入了中間層的鋰硫電池組成.....  | 89  |
| 圖 4-3-1 各種氮、硫取代的石墨稀表面結構及表面形成能( $E_f$ )，圖中灰色為 C、藍色為 N、<br>黃色為 S.....  | 93  |
| 圖 4-3-2 四種可溶於電解質的 LiPSs 結構及 ESP 分布圖，圖中黃色為 S.....<br>、紫色為 Li.....   | 94  |
| 圖 4-4-1 LiPSs 於各表面上的吸附結構俯視圖與吸附能( $E_{ads}$ , in eV)，吸附形式分為垂直( <i>p</i> )<br>及水平( <i>h</i> )兩種.....   | 96  |
| 圖 4-4-2 Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub> 和 Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> 分子於吸附能較強表面(NSG1, NSG2, NG3, NG4)上的吸附結構，其<br>中兩顆 Li 的距離( $d$ , in Å)也標註於圖中.....   | 97  |
| 圖 4-4-3 LiPSs 於各表面上的吸附能絕對值( $ E_{ads} $ , in eV)以及 S <sub>n</sub> 吸附後的電荷( $(q(S_n))$ , in  e )<br>數值關係圖，三種不同的吸附機制也標示於圖上.....   | 100 |
| 圖 4-5-1 文獻中所考慮的含鋰氮取代石墨稀表面，以及吸附於上方的 LiPSs <sup>112</sup> .....  | 101 |
| 圖 4-5-2 不同數量的鋰離子吸附於 NSG1、NSG2、NG3、NG4 時的吸附結構.....  | 102 |
| 圖 4-5-3 最終考慮的四種含鋰異原子取代石墨稀表面結構.....   | 103 |
| 圖 4-6-1 LiPS 於四種含鋰表面上的吸附結構俯視圖及吸附能( $E_{ads}$ , in eV).....   | 105 |
| 圖 4-6-2 LiPSs 吸附於各表面上的吸附能絕對值( $ E_{ads} $ , in eV)及 S <sub>n</sub> 電荷( $(q(S_n))$ , in  e )關係圖<br>.....  | 107 |
| 圖 4-7-1 三種含鋰表面的 ELF 圖，圖中的數值為該原子的 Bader 電荷數據( $q$ , in  e ) ...   | 110 |
| 圖 4-7-2 Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> 吸附於 2Li@NSG1 和 2Li@NG3 表面上的吸附結構與 EDD 圖，其中藍色<br>為失去電子、黃色為得到電子的部分。S-S 之間的鍵長( $d$ , in Å)和電子在吸附前後的<br>流向也標示於圖中.....  | 111 |
| 圖 4-7-3 Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> 吸附於 2Li@NSG1、2Li@NSG2 和 2Li@NG3 時的吸附結構以及 S <sub>6</sub> 的 <i>p</i> 軌<br>域 PDOS 圖形。其中原子距離( $d$ , in Å)、吸附能( $E_{ads}$ , in eV)以及 S <sub>n</sub> 的帶電荷( $(q(S_6))$ , in<br> e )皆標示於圖中..... | 112 |
| 圖 4-8-2 LiPSs 於含鋰或不含鋰異原子取代的石墨稀表面上的三種吸附機制示意圖.....   | 114 |
| 圖 5-1-1 PEMFC 的構造示意圖 <sup>121</sup> .....  | 115 |
| 圖 5-1-2 啟動電壓(Onset potential)與半波電壓(Half-wave potential)的示意圖。啟動電壓<br>(Onset potential)的定義為電流密度沿著曲線開始不為零的地方(圖中虛線處);半波電   |     |

|  |     |
|--|-----|
| 壓為最大電流密度一半時的電壓。範例為實驗中使用含氮碳基底材料(N-GNS)進行 ORR 的電流密度對電壓圖 <sup>137</sup> 。.....  | 116 |
| 圖 5-1-3 MXene 從 MAX 剝離而出，共有 $M_2X$ 、 $M_3X_2$ 、 $M_4X_3$ 三種層數差異 <sup>147</sup> .....   | 117 |
| 圖 5-1-4 MXene 的製造流程示意圖 <sup>147</sup> .....  | 118 |
| 圖 5-2-2-1 (a)加入水層考量後的俯視圖，兩軸的軸長也列於圖中，單位為 Å (b)水層、吸附物與表面的示意圖。圖中紅色為 O、灰色為 C、白色為 H、紫色為 Ti.....   | 122 |
| 圖 5-3-1 結構優化過後的 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面，圖中虛線處標示出了最外層取代基與第二層原子的距離( $d$ , in Å)。圖中紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F.....   | 125 |
| 圖 5-3-2 $Ti_{n+1}C_nO_2$ 與 $Ti_{n+1}C_nF_2$ 表面的 PDOS 圖譜.....   | 126 |
| 圖 5-3-3 $Ti_{n+1}C_nO_2$ 與 $Ti_{n+1}C_nF_2$ 表面中各層原子的平均 Bader 電荷數據( $q$ , in $ e $ )，由於對稱性的因素，此處僅列出一半的層數數據。圖中紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F.....         | 127 |
| 圖 5-4-1 Pt 吸附於 $Ti_{n+1}C_nF_2$ 表面上取代反應的反應焓(enthalpy, H, in eV)，圖中灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F、深藍色為 Pt.....   | 128 |
| 圖 5-4-2 Pt 吸附後的 Pt/ $\nu$ - $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面結構與各層原子的平均 Bader 電荷數據( $q$ , in $ e $ )，圖中紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F、深藍色為 Pt.....                    | 129 |
| 圖 5-4-3 Pt/ $\nu$ - $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面上 Pt $d$ -band 的 PDOS 圖譜，其中有兩種簡併態： $d_{yz} = d_{xz}$ , $d_{xy} = d_{x^2-y^2}$ .....                         | 130 |
| 圖 5-5-1 Pt/ $\nu$ - $Ti_3C_2T_2$ -O/F 表面的結構圖，其中黃色圓圈標示了空缺表面時所挖空的位置。紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F.....   | 132 |
| 圖 5-5-2 $Ti_3C_2T_2$ -O/F 表面(左側)與 Pt/ $\nu$ - $Ti_3C_2T_2$ -O/F 中 Pt 的 $d$ -band(右側)PDOS 圖.....  | 133 |
| 圖 5-6-1 OOH、O 和 OH 吸附於 Pt/ $\nu$ - $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面的結構圖。圖中紅色為 O、紫色為 Ti、淺藍色為 F、白色為 H.....  | 134 |
| 圖 5-6-2 O*吸附至 Pt/ $\nu$ - $Ti_{n+1}C_nT_2$ 前後，各層原子平均 Bader 電荷的數值變化量( $\Delta e$ , in eV)。紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F、深藍色為 Pt.....                    | 136 |
| 圖 5-6-3 吸附物吸附後的電子流向示意圖.....  | 136 |
| 圖 5-6-4 ORR 中間產物於 Pt/ $\nu$ - $Ti_{n+1}C_nT_2$ -O/F 表面吸附後的焓(enthalpy, H, in eV).....   | 137 |
| 圖 5-7-1 ORR 於 Pt/ $\nu$ - $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面時的反應自由能圖(G, in eV)，其中包含了外加電壓 $U$ 為 0 及 1.23 V 時的狀況，分別以實線及虛線表示.....                                    | 138 |
| 圖 5-7-2 ORR 於 Pt/ $\nu$ - $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面的反應火山圖，圖中藍色及紫色實線為擬和線，分別代表 ORR 中的第一步與第四步電子轉移反應，紅色箭頭則標示了過電壓的計算方式.....                                   | 140 |
| 圖 5-7-3 Pt/ $\nu$ - $Ti_3C_2T_2$ -O/F (31/1、16/16 和 1/31)混成表面的 PDOS 圖形，其中淡橘色標示了能量從 -1 至 1 eV 的區間，圖中也標示了 Ti 的 $d$ -band 中心( $d_{cen}$ , in eV)..... | 141 |
| 圖 5-8-1 ORR 於 Pt/ $\nu$ - $Ti_{n+1}C_nT_2$ ( $n = 1 \sim 3$ , $T = O$ or $F$ ) 表面的反應性示意圖.....  | 142 |
| 圖 6-1-1 雙金屬修飾的氮取代碳材結構 <sup>220</sup> .....   | 144 |
| 圖 6-3-1 直式與螺旋取代方式 $FeN_4$ -、 $2FeN_6$ -和 $2FeN_8$ -CNT 三種系統的結構及形成能( $E_f$ , in eV)，其中灰色為 C、深藍色為 N、紫色為 Fe.....                                      | 148 |

|  |     |
|--|-----|
| 圖 6-3-2 不同金屬於 $M_1M_2/N_{6a}$ 和 $M_1M_2/N_{6h}$ 系統下的結構及形成能( $E_f$ , in eV), 其中灰色為 C、深藍色為 N, 其餘標示於圖中 .....  | 149 |
| 圖 6-3-3 直式( <i>a</i> )與螺旋( <i>h</i> )取代方式在單、雙金屬原子中心 $MN_4$ -和 $M_1M_2N_6$ -(6,6)CNT 系統的形成能( $E_f$ , in eV)比較 .....   | 150 |
| 圖 6-4-1 不同 C-C 成鍵反應的共吸附結構, 其中灰色為 C、深藍色為 N、紅色為 O、白色為 H, 其餘金屬則標示於圖中 .....  | 151 |
| 圖 6-4-2 不同 C-C 成鍵反應物在 $M_1M_2/N_{6h}$ 表面上的共吸附能( $E_{coads}$ , in eV), 其中 $M_1^{CO}$ 或 $M_2^{CO}$ 代表 CO 吸附於 $M_1$ 或 $M_2$ 金屬上, 此處僅選出表 6-4-1 中粗體的數據作圖 .....  | 152 |
| 圖 6-5-1 [CO + CH <sub>3</sub> ]反應時的四種可能反應位向示意圖 .....   | 155 |
| 圖 6-5-2 不同 $M_1M_2/N_{6h}$ 表面上的 C-C 成鍵反應活化能( $E_a$ , in eV) .....  | 156 |
| 圖 6-5-3 $E_a$ 對 $ E_{coads} $ 的相關性作圖, 圖中三種反應的數據皆呈現正相關 .....  | 156 |
| 圖 6-6-1 不同表面對於共吸附[CO + CH <sub>3</sub> ]時的電子結構差異示意圖 .....  | 159 |
| 圖 6-6-2 [CO + CH <sub>2</sub> ]共吸附時, C 與 M 於 $A_1A_2@M_1M_2/N_{6h}$ 表面上的 PDOS 圖譜, 原子的標號也如圖中所示。為了方便觀察, 已將將能量 0 至 2.5 eV 處以綠色區塊做標記 .....   | 160 |
| 圖 6-6-3 [CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> ]共吸附時, C 與 M 於 $A_1A_2@M_1M_2/N_{6h}$ 表面上的 PDOS 圖譜, 原子的標號也如圖中所示。為了方便觀察, 已將將能量 0 至 0.5 eV 處以綠色區塊做標記。紅色箭號則指出了 CH <sub>2</sub> 最靠近 Fermi level 的 $\pi^*$ 能量處 ..... | 161 |
| 圖 6-6-4 [CO + CH <sub>2</sub> ]與[CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> ]反應於不同表面下的 $E_a$ 與 $\pi^*$ 關聯圖 .....  | 162 |
| 圖 6-7-1 C-C 成鍵反應的反應機制示意圖 .....   | 164 |
| 圖 7-1 統整本論文第三章至第六章的研究內容應用層面示意圖, 此處包含了第三章的 DMFC、第四章的 Li-S 電池、第五章的 PEMFC 與第六章的 FTS .....   | 166 |



# 第一章 緒論

## §1-1 替代能源

隨著十九世紀工業革命開始，人類大量的開採及使用化石燃料，對於它們的依賴性以及消耗量也逐年上升。化石燃料包括煤炭、石油和天然氣等自然資源，其生成需耗時數百萬年，因此被視為有限的資源。而隨著地球上化石燃料的存量越來越少，其價格也不斷上升，再加上自然資源在地球上分布本來就不平均，當某些國家刻意控制開採量、輸出量及價格時，容易造成能源危機，嚴重影響全球經濟；此外，化石燃料在燃燒時所釋放的物質，更是會造成如全球暖化、溫室效應、光化學煙霧、酸雨、空氣汙染等問題。為了尋求能夠取代化石燃料的能源，因而產生了對替代能源的迫切需求。

不論太陽能、地熱、核能、水力發電、風能、生質能、氫能等，皆屬於替代能源的一種。一篇文獻中估算了全世界 139 個國家在 2050 年時若想要 100% 以風力、水力和太陽能組成的可再生源來取代化石燃料，其所需要的技術發展、有潛力的能源、不同能源貢獻的比例與工作機會變化等，如圖 1-1-1 所示<sup>1</sup>。由於能源轉換效率的技術會提升，整體的能源需求也會比起使用化石燃料降低約 42.5%<sup>1</sup>。文獻中還推測了可再生能源取代化石燃料的比例隨時間的變化(圖 1-1-2)，其中以太陽能(57.55%)、風能(37.14%)和氫能(4.00%)形式所產生的能源，在 2050 年時就可取代現在將近 99% 的化石能源使用量<sup>1</sup>。

# 100% IN 139 COUNTRIES

Transition to 100% wind, water, and solar (WWS) for all purposes (electricity, transportation, heating/cooling, industry)



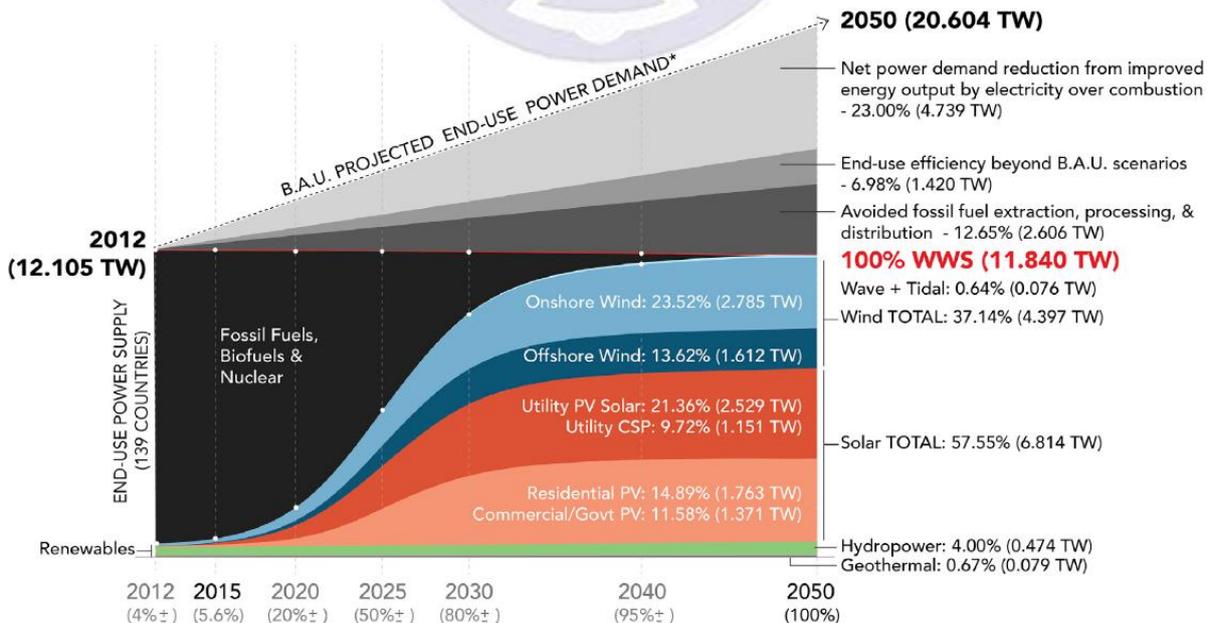
**JOBS CREATED 52 MILLION**  
**JOBS LOST 27.7 MILLION**

Using WWS electricity for everything, instead of burning fuel, and improving energy efficiency means you need much less energy.



THE SOLUTIONS PROJECT

圖 1-1-1 在西元 2050 年 100% 使用替代能源時，不同能源的貢獻比例及整體能源需求<sup>1</sup>



## Projected Power Supply & Demand, 139 Countries

\*ENERGY FOR ALL USES INCLUDING ELECTRICITY, HEATING, TRANSPORTATION, INDUSTRY

圖 1-1-2 預估從西元 2012 至 2050 年，未來替代能源供應比例變化的示意圖<sup>1</sup>

隨著科技的進步，人類所使用的能源種類也不斷改變，圖 1-1-3 中顯示了世界能源從西元 1850 年至今的變遷，也包含了未來所追求的替代能源形式<sup>2</sup>。能源形式大致上以固態、液態、至氣態的順序演進。在約 19 世紀末時，固態的木材和極少量的液態鯨油為最頻繁使用的能源；而從 20 世紀至今，柴油、水力發電及石油等液態能源開始慢慢發展，佔據了一半的供應量，固態能源則轉為使用煤炭和核能，與氣態甲烷和天然氣能源各自提供了約四分之一的比例<sup>2</sup>。不過科學家們未來的目標是希望能夠再減少固態和液態能源的使用，讓供應的能源大部分以最乾淨的氣態永續能源為主，例如氫氣就是十分乾淨的氣態能源，燃燒之後只產生水及能量。

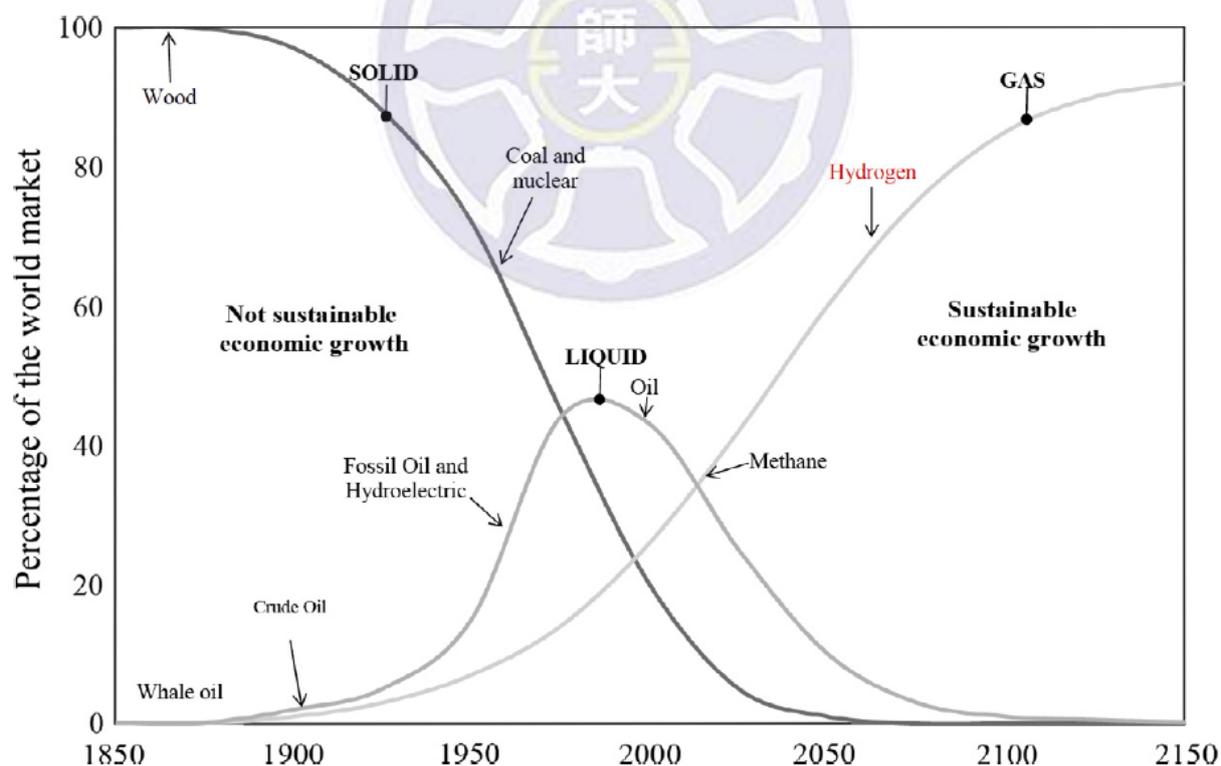


圖 1-1-3 從西元 1850 年至 2150 年，世界上使用的能源種類和形式以及未來能源目標<sup>2</sup>

## §1-2 氫經濟

### §1-2-1 氫氣能源

我們於上節中提到了能源形式最終會走向氣態，其中氫氣是科學家們寄予厚望的替代能源之一。氫氣的重量十分輕，其重量能源密度非常高 (Gravimetric energy density)；而純氫氣在燃燒後產生水，不具其他副產物，對環境不會造成危害；除此之外，在使用氫氣能源的方法上，也能藉由轉換成其他載體(如甲醇、甲醛、氨等)的方式進行能源的儲存。儘管使用氫氣燃料非常具有潛力，但其缺點也十分難以克服及解決，即使到了現在也鮮少有人使用純氫氣做為能源。如市售的氫動力汽車，皆是使用氫氧燃料電池或者再輔以汽油(油電混合)的形式，而非直接載著氫氣鋼瓶。

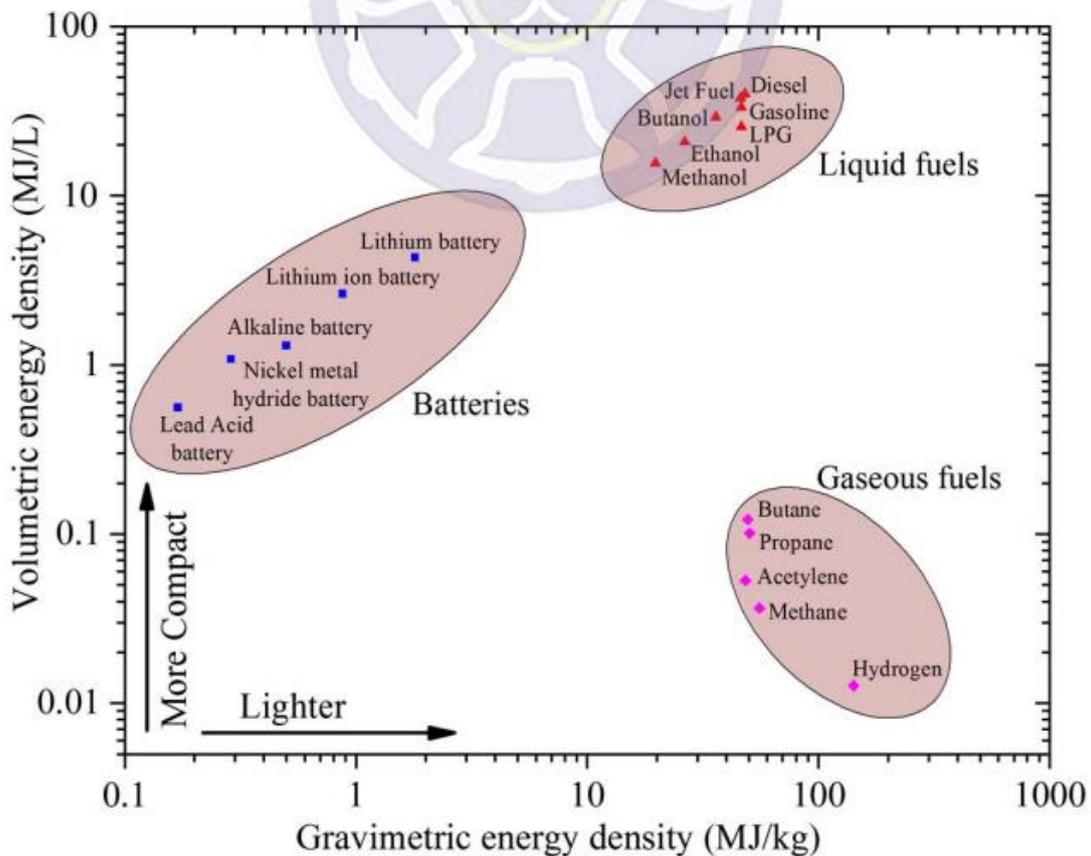


圖 1-2-1-1 常見的液態、氣態以及電池能源物質其重量與體積能源密度的關係圖<sup>3</sup>

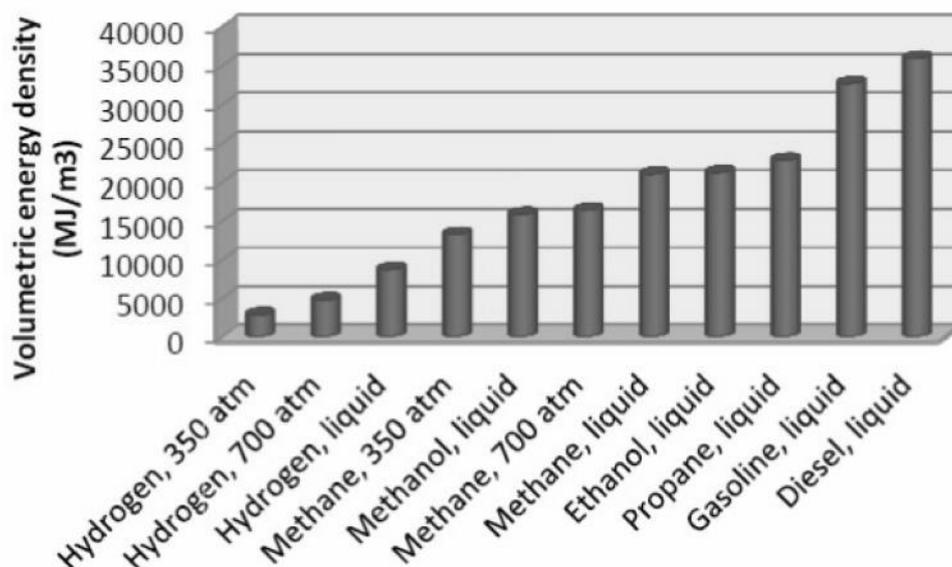


圖 1-2-1-2 一些常用能源的體積能源密度比較圖<sup>4</sup>

由於氫氣本身為氣態，其本身的體積就比液態燃料大非常多，也因此其體積能源密度(Volumetric energy density)並不高，如圖 1-2-1-1 及圖 1-2-1-2 所示<sup>3,4</sup>。再者，氫氣在運輸上也需要特別處理，目前常用的方法有幾種：(1) 加壓成液態氫運送，這種方法比運送一般的液態物質在成本上高出許多；(2) 使氫氣吸附至其他物質，形成固體或液體進行運送；或者(3)轉換成其他化學品運送，如碳氫化合物、氨氣等。除了直接加壓成液態氫之外，表 1-2-1-1 呈現了幾種利用化學方法轉換氫氣或者使用物理吸附進行運輸的方法，可以看到其儲存率並不高，皆小於 20% 的重量百分比<sup>5</sup>。

表 1-2-1-1 統計各種轉化氫氣方法的轉換率<sup>5</sup>

|                        | Material-based storage method    | Maximum reported storage capacity [%wt] |
|------------------------|----------------------------------|---|
| Chemical               | Ammonia Borane                   | 19.4                                    |
|                        | Metal Hydrides                   | 12.6                                    |
|                        | Alanates                         | 9.3                                     |
|                        | Formic Acid                      | 4.4                                     |
|                        | Carbohydrate                     | 14.8                                    |
|                        | Liquid Organic Hydrogen Carriers | 7.2                                     |
|                        | Physical                         | Carbon Materials                        |
| Zeolites               |                                  | 9.2                                     |
| Glass Capillary Arrays |                                  | 10                                      |
| Glass Microspheres     |                                  | 14                                      |

## §1-2-2 氫氣的製造

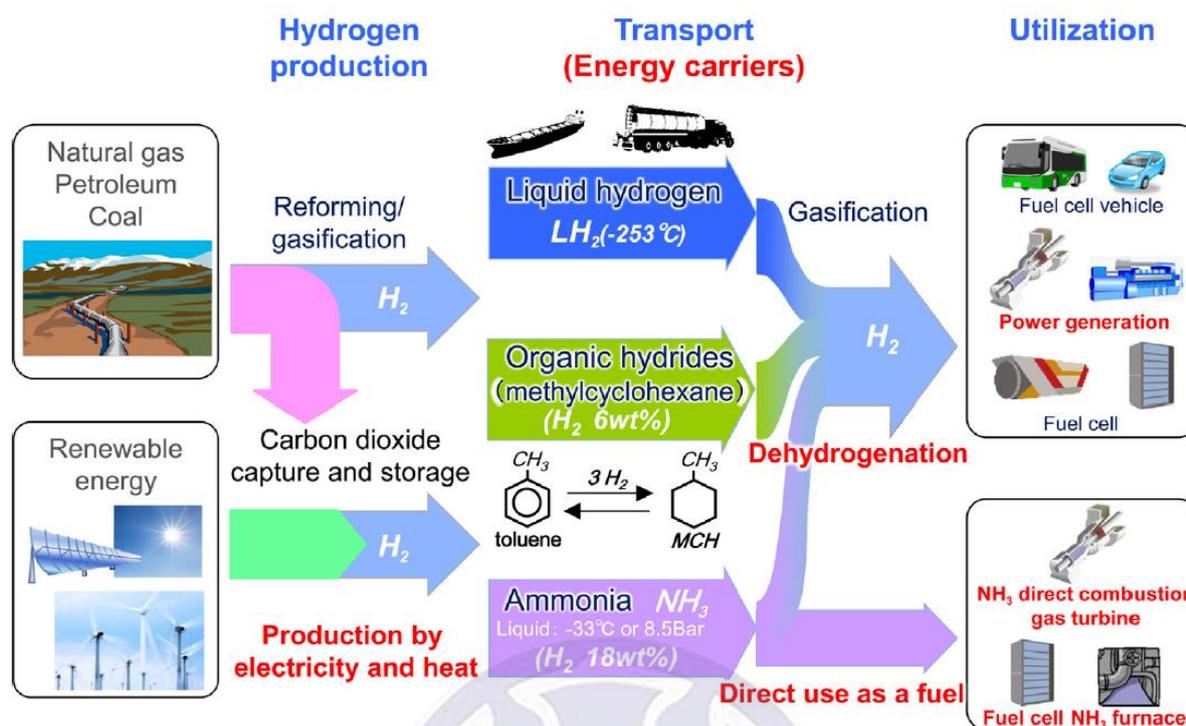
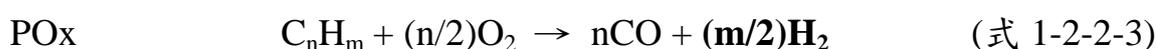
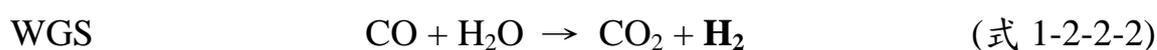
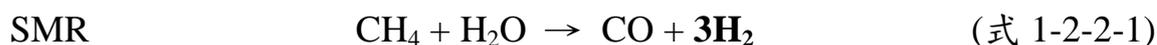


圖 1-2-2-1 氫氣能源從製造、運輸到使用的流程簡圖<sup>6</sup>

一般使用氫氣能源的流程上，從製造、轉換運輸到使用如圖 1-2-2-1 所示<sup>6</sup>。在製造氫氣的部分，可以使用甲烷蒸氣重組(Steam methane reforming, SMR)與水氣轉換反應(Water-gas shift reaction, WGS)、部分氧化反應(Partial oxidation reaction, POx)、電解水等方法：



上述的方法中，工業上最常使用的是甲烷蒸氣重組，在高溫下(700 ~ 1100 °C)通入 CH<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub>O，讓其與金屬催化劑反應產生 CO 及 H<sub>2</sub>，而產生的 CO 則繼續與 H<sub>2</sub>O 進行水氣轉換反應，再產生更多的 H<sub>2</sub> 產物。藉由這些式子可以發現，除了電解水的方法之外，其餘的反應皆會產生含碳的副產物(CO 及 CO<sub>2</sub>)，若要使用這些方法製造氫氣，最終仍需分離含碳副產物及 H<sub>2</sub>，造成成本增加。而且即使經過分離，含碳副產物也不能完全被去除，造成氫氣能源在使用時，仍然有可能產生一些含碳的廢氣出現；或者更糟的狀況，毒化或破壞後續使用氫氣能源時的材料。

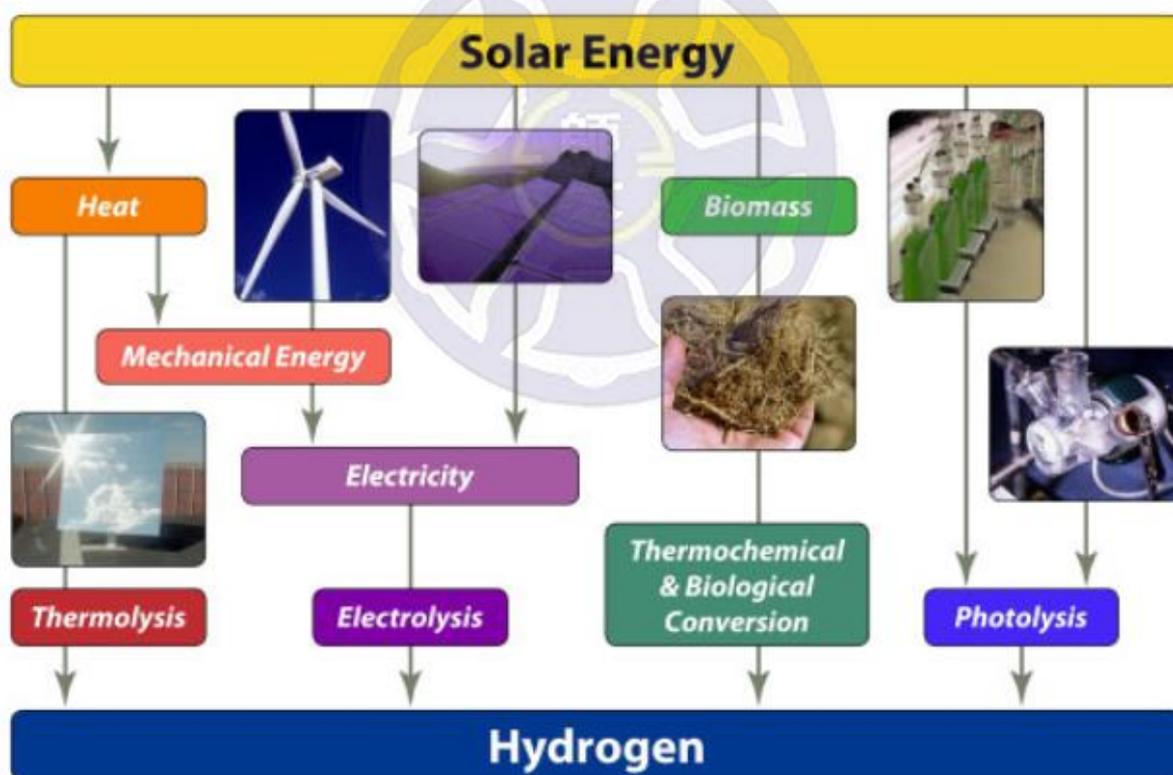


圖 1-2-2-2 利用再生能源製造氫氣的數種方法<sup>7</sup>

若排除上述工業上常用的做法，進行電解水製造氫氣的話，能夠避免含碳副產物的出現，但電解則需要解決電力的來源及成本問題。目前的目標或

想法是盡量使用再生能源(如太陽能、風力、水力等)產生電，再將產生的電用來電解水，產生氫氣並儲存；或者再尋找其他的方法來進行製造，如生質能、熱能等(圖 1-2-2-2) <sup>7</sup>。以這樣的模式能夠利用到再生能源，看似較為環保綠能，但由於再生能源的設備目前成本也不低，因此在取捨上各有考量。表 1-2-2-1 列出了使用不同方法製造氫氣的成本，可以發現使用水或風力來源的電解方法，其成本依然高出其他方法數倍 <sup>8</sup>。除此之外，能源在轉換的過程中一定會有所損耗，直接使用或儲存再生能源產生的電或許更具效益。截至目前為止，使用氫氣做為能源仍有許多需要克服的問題。

表 1-2-2-1 不同製造氫氣方法的成本比較(價格以美元表示)<sup>8</sup>

| Sources for hydrogen production | Hydrogen production method               | Hydrogen production cost |
|---------------------------------|--|--------------------------|
| Natural gas SOFC                | Internal steam reforming method          | \$1.47 per kg            |
| Biomass(Syngas)                 | Thermo chemical and bio chemical process | \$5-7 per kg             |
| Coal                            | Gasification process                     | \$2.00-2.50 per kg       |
| Water                           | Electrolysis method                      | \$6-7 per kg             |
| methanol                        | Steam methane reforming                  | \$2-5/kg [Ref]           |
| Distributed wind                | Electrolysis                             | \$7.26 per kg            |

### §1-2-3 氫氣的轉換及運輸

氫氣由於運輸不便，需要轉換為其他物質進行替代(圖 1-2-2-1)<sup>9</sup>。以化學轉換方法為例，許多氫化(Hydrogenation)反應的研究因而誕生，較常見的如二氧化碳還原反應(CO<sub>2</sub> reduction reaction, CO<sub>2</sub>RR)、氮氣還原反應(Nitrogen reduction reaction, NRR)、有機物的氫化反應等。透過催化劑，將 H 加入至其他分子中，進行運輸或儲存，需要能源時再將氫氣釋放出來，所以除了氫化反應之外，脫氫(Dehydrogenation)反應的研究也十分重要，如何將氫能源以高轉換率轉換直接影響了這些方法的實用性。

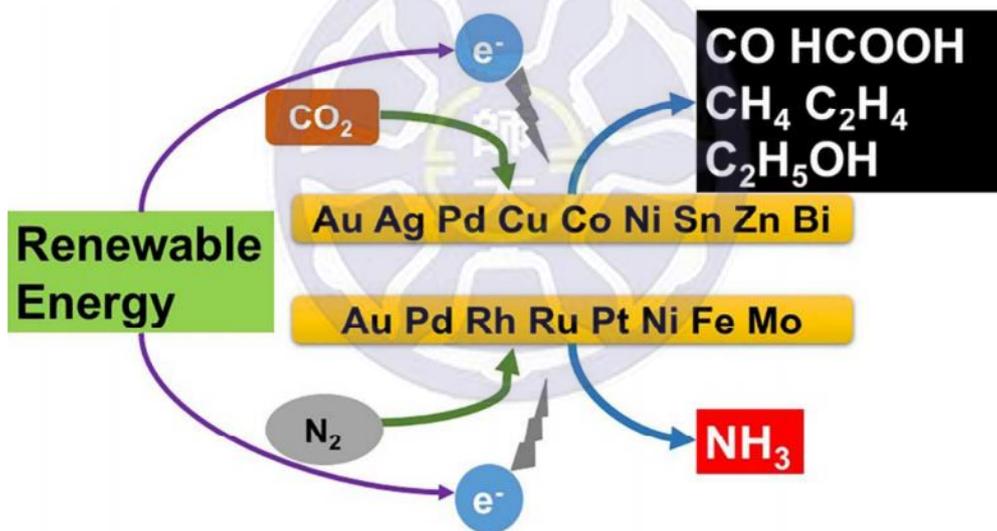


圖 1-2-3-1 CO<sub>2</sub>RR 及 NRR 的催化反應示意圖<sup>9</sup>

這些轉換後的物質，本身也具有非常多種用途，其實不一定要轉換回氫氣使用。以 CO<sub>2</sub>RR 為例子，產生的酸、醛、醇等產物皆大量使用在工業界中，而且藉由此種方法也能達到碳捕捉或碳封存的效果；或者 NRR 的產物氨，也能夠拿去製作肥料或清潔原料的成分。因此，這些方式也不僅僅是轉換氫氣而已，還具有製造其他有用物質的功能。

### §1-2-4 氫氣的利用與燃料電池

若不轉換氫氣的形式而直接使用，或者使用轉換回來的氫氣，就可以讓氫氣以燃料的形式被利用。氫氣為燃料電池中最常見的燃料，其次一些能夠釋放出氫氣的碳氫化合物也能做為燃料使用。燃料電池根據使用的燃料、隔離膜材料、電解液不同區分為許多種類，但基本上都是由陰、陽極與電解質組成，如圖 1-2-4-1 所示<sup>10</sup>。

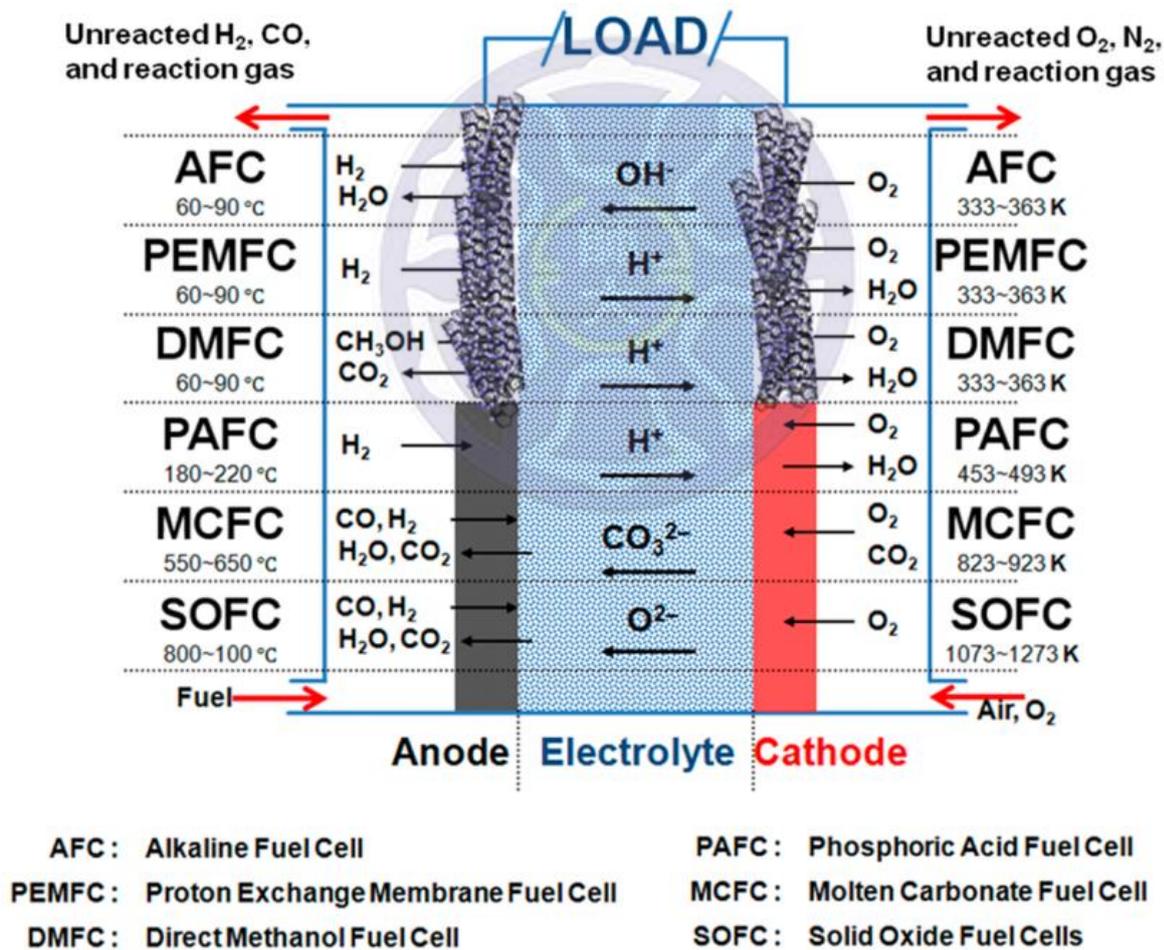
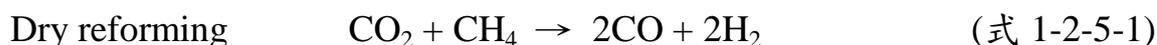


圖 1-2-4-1 一些燃料電池的燃料、電解質、工作溫度等<sup>10</sup>

這邊我們將著墨在質子交換膜燃料電池(PEMFC)與直接甲醇燃料電池(DMFC)，兩者皆能於常壓中運作、電解質皆為水溶液、工作溫度也都落在60~90 °C之間。有關甲醇的相關部分將於1-3節中詳述，而本論文的第五章將針對PEMFC中陰極材料進行模擬，利用近期發現的MXene新材料配合Pt做測試，在考慮簡易水層的環境中，探討不同表面官能基(O與F)在表面上的穩定程度及表面電子密度分布變化，最後針對氧氣還原反應(oxygen reduction reaction, ORR)的表現性做研究，計算出其反應的理論起始電壓(onset potential)。

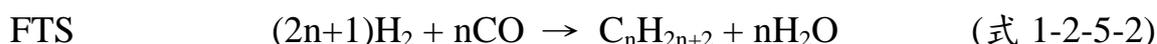
#### §1-2-5 合成氣與費托合成

在1-2-2節中，若要利用SMR或POx的方式製造氫氣，會產生CO + H<sub>2</sub>的產物(式1-2-2-1及式1-2-2-3)，這個產物又稱之為合成氣(Syngas)。合成氣是製造氫氣、氨、甲醇、甲烷等物質的中間產物，本身也是燃料的一種，除了SMR或POx的方式之外，也能用乾式重組(Dry reforming，又被稱為二氧化碳重組)、化石燃料或生質能的氣化(Gasification)反應製造：



合成氣的另一個重要應用層面是可以透過費托合成(Fischer-Tropsch

synthesis, FTS)方法製造長碳鏈( $C_{10} \sim C_{20} \uparrow$ )的液態柴油或部分短碳鏈( $C_2 \sim C_5$ )的醇、醛、烯類，為一種將物質從氣態轉換至液態(Gas-to-liquid)的方法。FTS 早在 1923 年就被發展出來，廣泛的用於工業中，將  $CO/H_2$  用不同比例在約  $200 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  條件下通過鐵或鈷金屬的催化劑，就能得到產物：



而近年來也會利用生物廢料(如木屑、稻稈等)製造合成氣，並透過 FTS 反應成生質柴油，導致 FTS 也出現在再生能源等能源議題的討論範疇內。



圖 1-2-5-1 合成氣的來源與 FTS 的產物種類及催化劑<sup>11</sup>

FTS 的產物鏈長遵循 Anderson-Schulz-Flory (ASF)的數學模型，不同催化劑的鏈成長機率常數(Chain growth probability,  $\alpha$ )不同，導致產物分布比率

也會因此改變，如圖 1-2-5-2 所示。

我們將於本論文的第六章探討 FTS 的其中一個關鍵步驟，也就是 C-C 鍵生成的反應。考慮  $\text{CO} + \text{CH}_x$  ( $x = 2 \sim 3$ ) 和  $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$  自結合的反應途徑，並以雙金屬中心  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_6\text{h-CNT}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{ and Mn}$ ) 表面，研究不同金屬對於 C-C 鍵結生成反應的影響，包含起始物共吸附能、材料電荷變化、反應活化能等數據。藉此了解 C-C 鍵結的反應機制，並尋求最佳的催化劑表面，減少單碳產物( $\text{C}_1$  product)的產生，增加長碳鏈或含氧產物的比例，提升 CO 的轉換率。

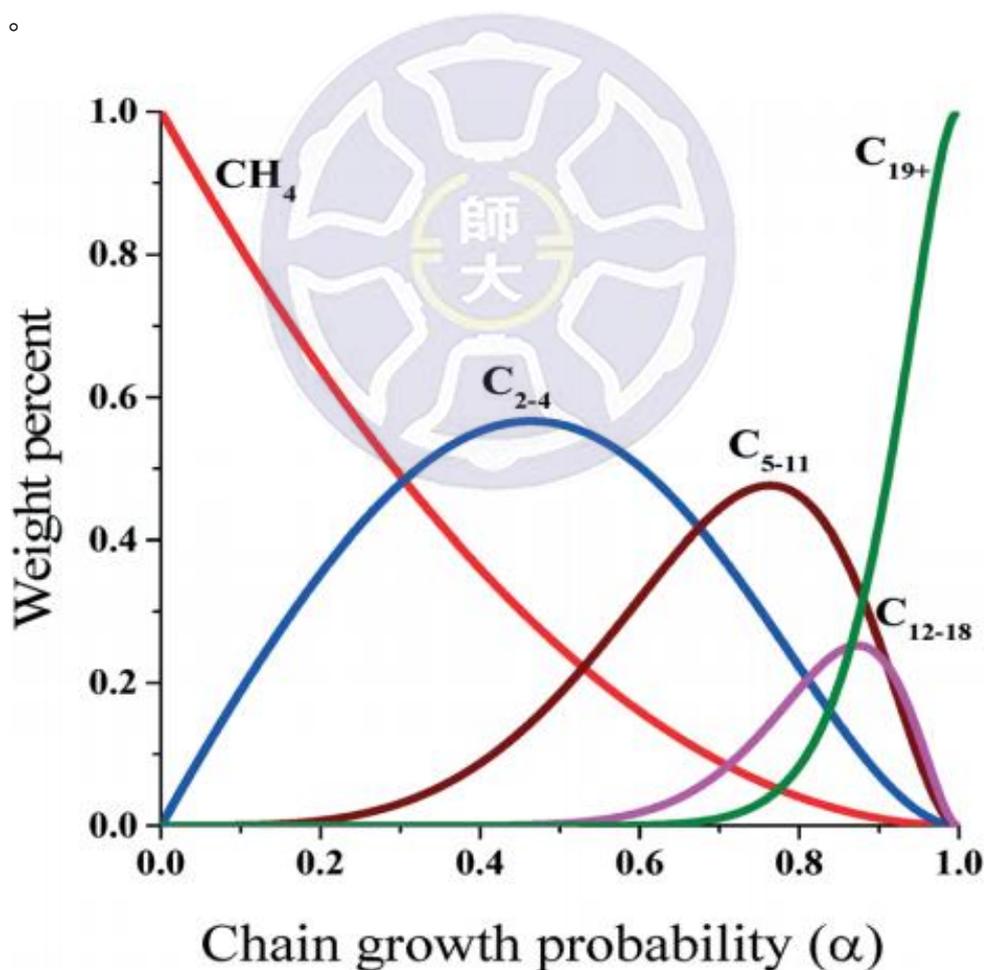


圖 1-2-5-2 鏈成長機率常數 $\alpha$ 與產物長度分布的 ASF 模型圖<sup>12</sup>

## §1-3 甲醇經濟

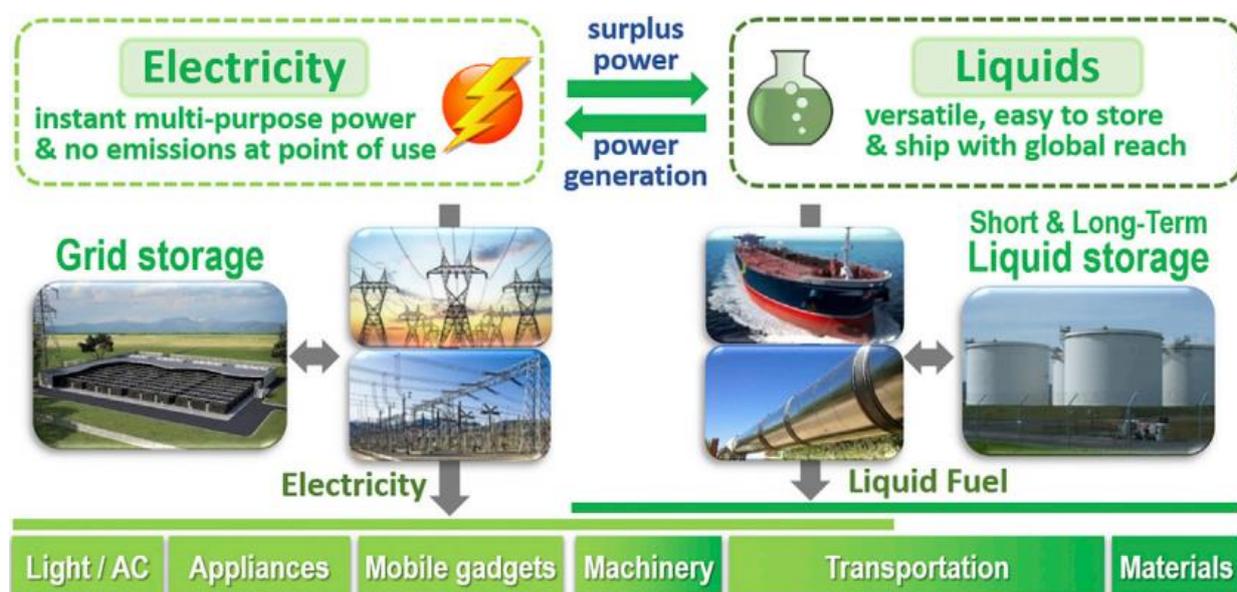


圖 1-3-1 液態能源在使用上的優勢<sup>13</sup>

比起氣態的能源，液態能源在運輸及儲存上具有許多優勢(圖 1-3-1)<sup>13</sup>，甲醇則是其中一種具經濟效益的液態能源選擇。甲醇經濟的概念首先在 1990 年由喬治·安德魯·歐拉教授(George A. Olah)提出，基本的概念是使用甲醇來取代目前的化石燃料，作為能量儲存、交通燃料以及合成其他碳氫化合物的原料<sup>14</sup>，但甲醇也有像易燃、具有毒性和腐蝕某些金屬等缺點。在氫經濟的描述之中，甲醇也可以做為氫氣的載體，將二氧化碳氫化後轉換為甲醇運輸及儲存，需要時再轉換回氫氣使用，如圖 1-3-2 所示<sup>13</sup>。

甲醇的來源十分廣泛，目前大部分是由甲烷通過合成氣(CO + H<sub>2</sub>)生產，其他的來源也包括了化石燃料、農產品與木材等，直接氧化甲烷或回收二氧化碳進行合成也是可行的方法。在應用層面，高辛烷值讓甲醇能夠用於內燃機之中，非常適合做為汽油的替代品；脫水後轉化成的二甲醚也能夠取代柴

油或者用於燃氣渦輪發電；在燃料電池方面，甲醇能用於直接甲醇燃料電池 (DMFC) 中，或者轉換為氫氣能源使用。除此之外，甲醇本身就已被大規模的應用於化工領域中，例如轉化成乙烯及甲醛等重要的反應中間體，或者做為溶劑使用。

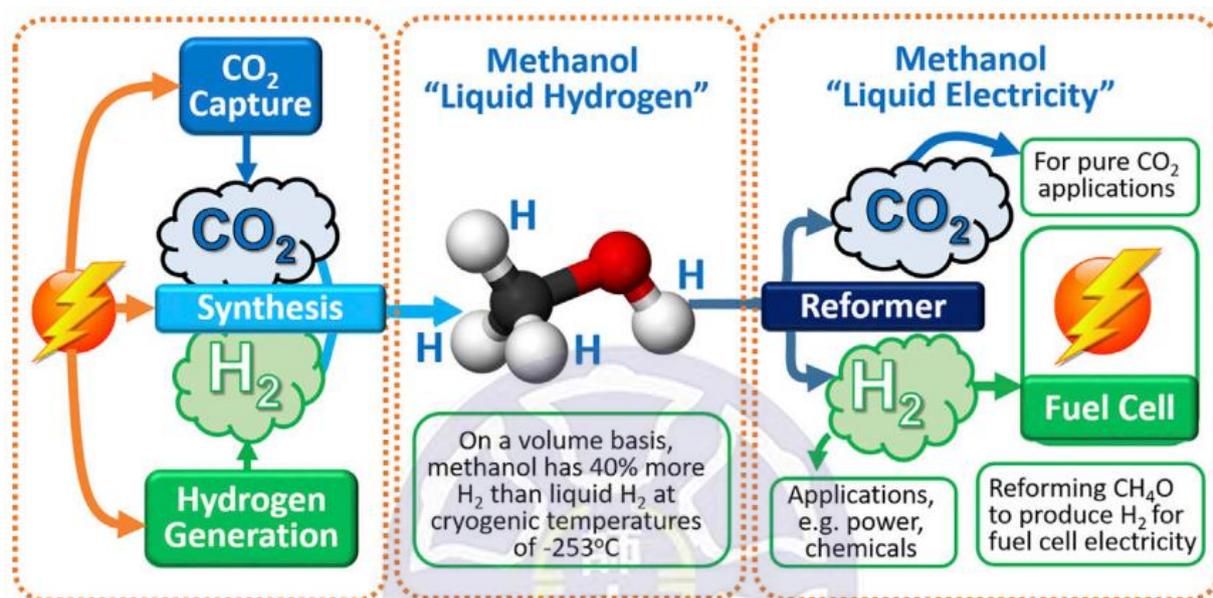


圖 1-3-2 甲醇做為氫氣載體的示意圖<sup>13</sup>

圖 1-3-3 統整了未來替代能源的使用形式，能量經由各種方式產生後，皆轉換成氫氣或甲醇等液態及氣態燃料儲存，使用時再經由燃料電池的方式輸出能量，便可應用在如交通工具、一般電子產品或發電機等領域<sup>15</sup>。因此本篇論文的第三章將會著重在直接甲醇燃料電池(Direct methanol fuel cell, DMFC)這個領域，研究當使用 Pt 修飾過後的 RuO<sub>2</sub>(110)或 IrO<sub>2</sub>(110)表面做為 DMFC 的陽極材料時，表面上存在多氧或者非多氧的差異將會如何影響 CO 毒化現象，並且嘗試著利用表面的 OH 基團使 CO 更容易被移除。

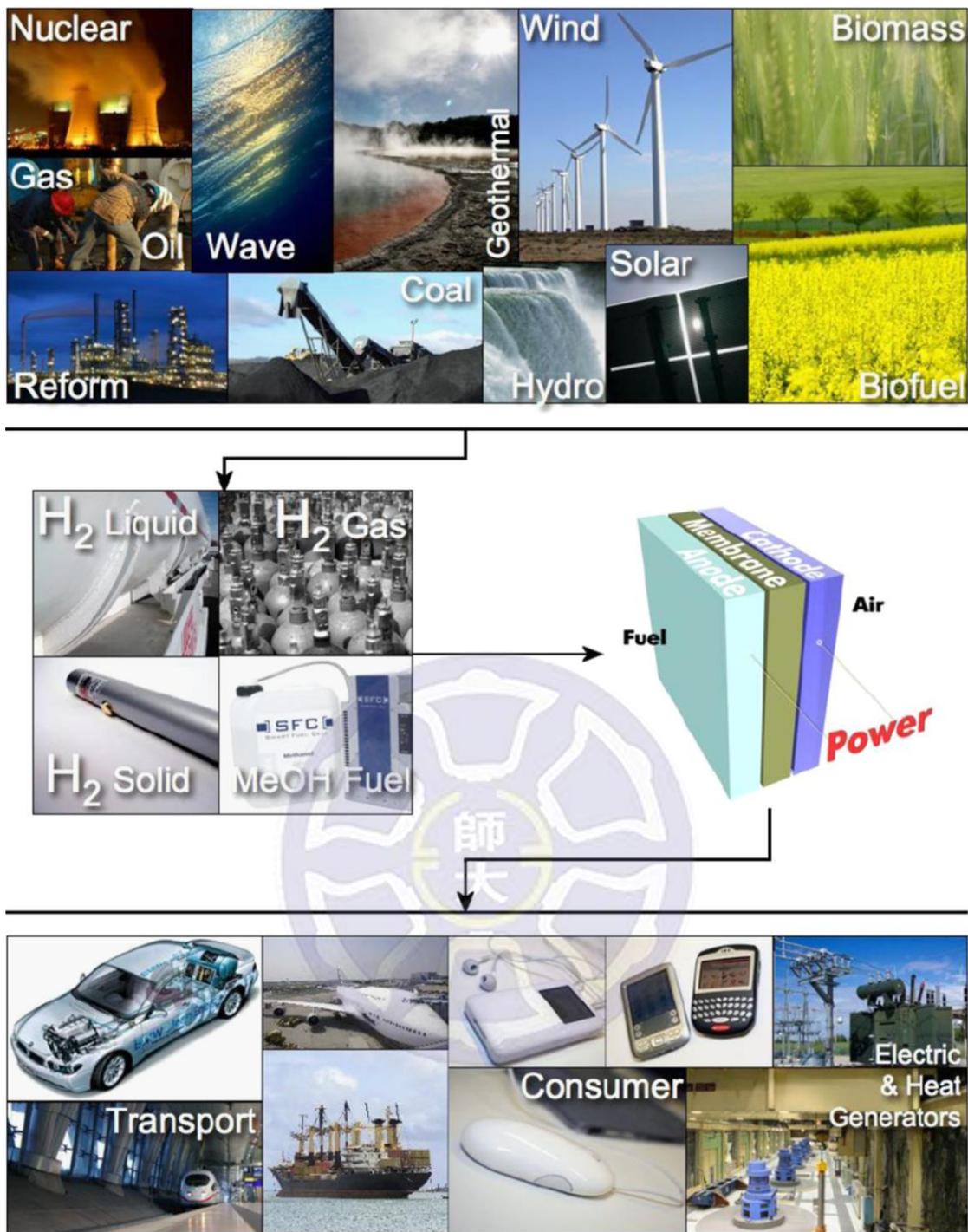


圖 1-3-3 未來替代能源從製造、轉換到應用的流程示意圖<sup>15</sup>

## §1-4 能源儲存

除了尋求替代能源之外，由於電子產品的蓬勃發展，如何將電力儲存並方便攜帶也是一個重要議題。儲存的方式可以分為許多種，包含了化學(燃料)、電化學(電池)、電子式、機械式、熱能等形式，如圖 1-4-1 所示<sup>16</sup>。

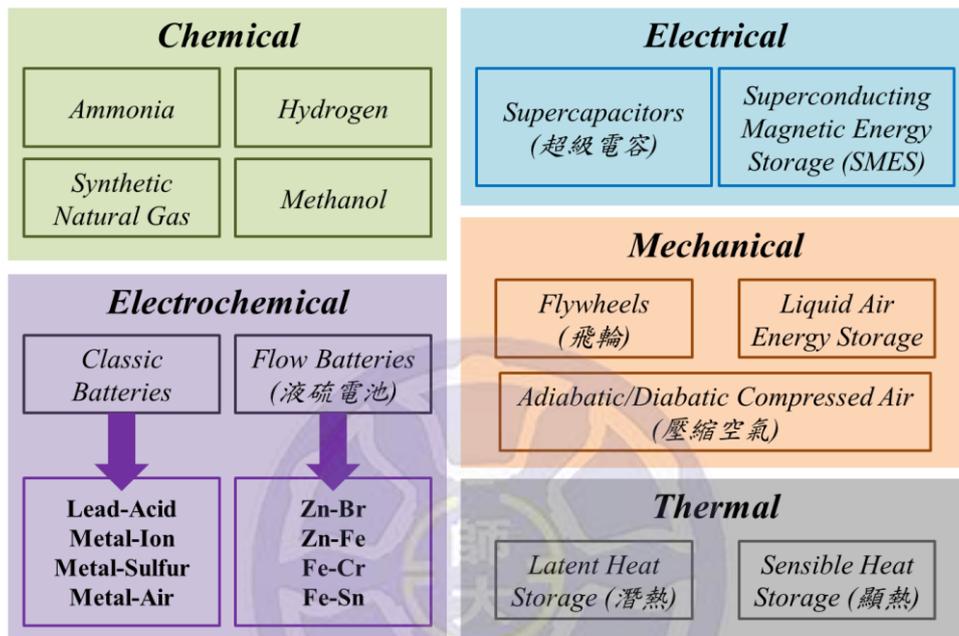


圖 1-4-1 能源儲存的多種形式(文獻圖片重製<sup>16</sup>)

而圖 1-4-2 則顯示了這些儲存形式其效率及儲存時間的分布<sup>17</sup>，若要使用自放電較慢(即儲存時間較長)且能量較高、效率較佳的方式，電化學形式中的電池系統是一個很不錯的選擇。電池系統中目前最常見的為鋰離子電池，已經被廣泛使用在許多裝置上，不論是手機、行動電源、電腦、電動車及不斷電系統等，或者到太陽能與軍事航太領域皆有涵蓋。但大量使用也造成了用於陰極的鈷礦原料短缺，勢必得尋找其他替代的材料；而且鋰離子電池本身仍有許多缺點，因此科學家們仍然在持續尋找新的電極材料，或者開發新的二次電池(充電電池)，讓能量密度、電容量以及穩定性等表現比原本的鋰

離子電池更好。

要尋找新一代的電池，一種方法是將負責嵌入(Intercalation)的鋰離子替換成其他金屬離子(如鈉、鎂或鋁離子電池等)，這種電池在運作時只牽涉到金屬離子的移動；然而也有不使用嵌入，而是金屬直接在內部進行氧化還原的方式，如金屬-空氣(鋅空、鎂空等)電池、金屬-硫化物(鋰硫、鈉硫等)電池等。圖 1-4-3 列出了一些二次電池的選擇以及預估的發展性<sup>18</sup>，儘管科學家們提出了許多種類型的電池嘗試取代原本的鋰離子電池，但都仍處於實驗及研究階段，距離真正開始量產並廣泛使用還有待努力。

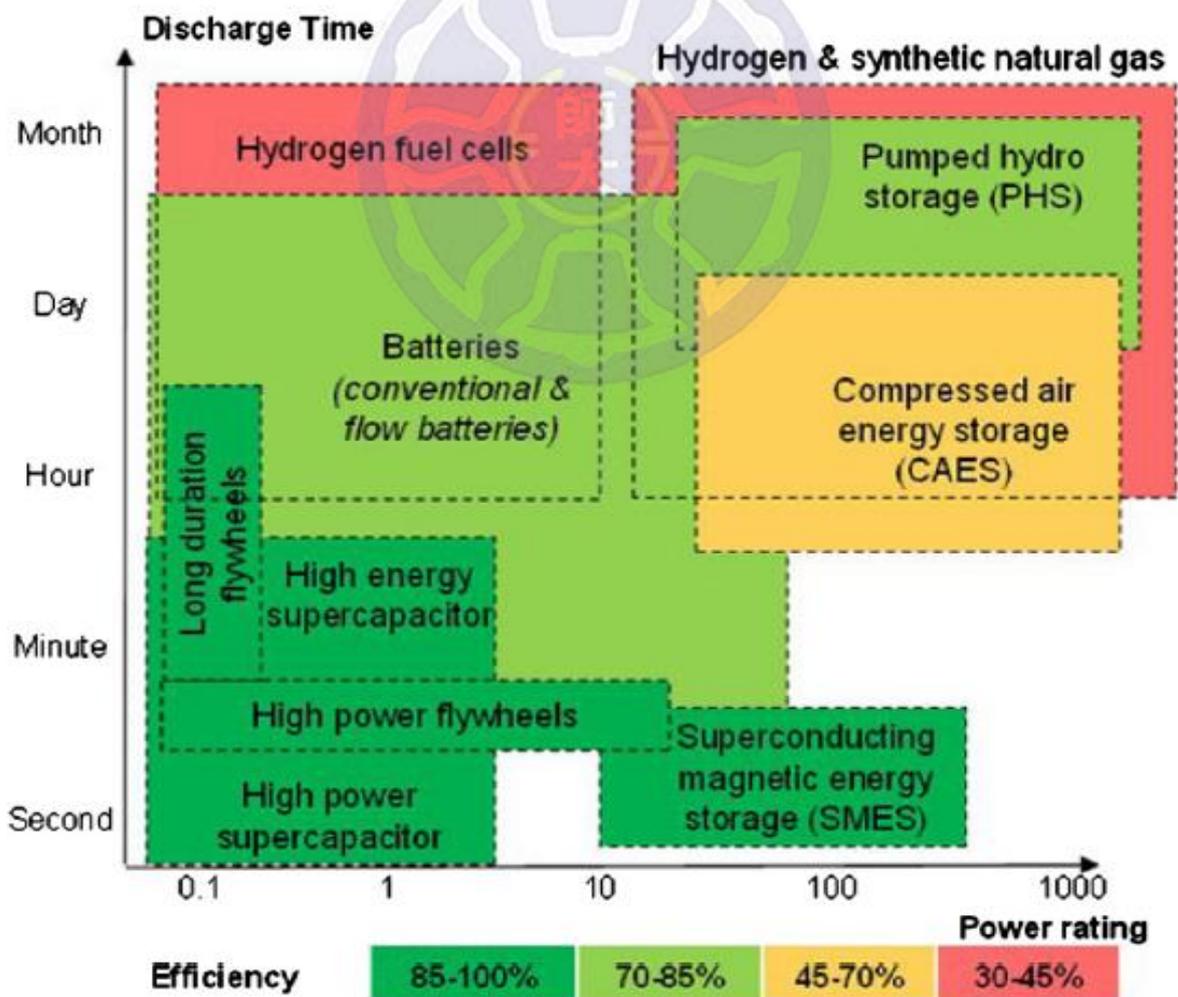


圖 1-4-2 各式能量儲存系統的效率與儲存時間分布<sup>17</sup>

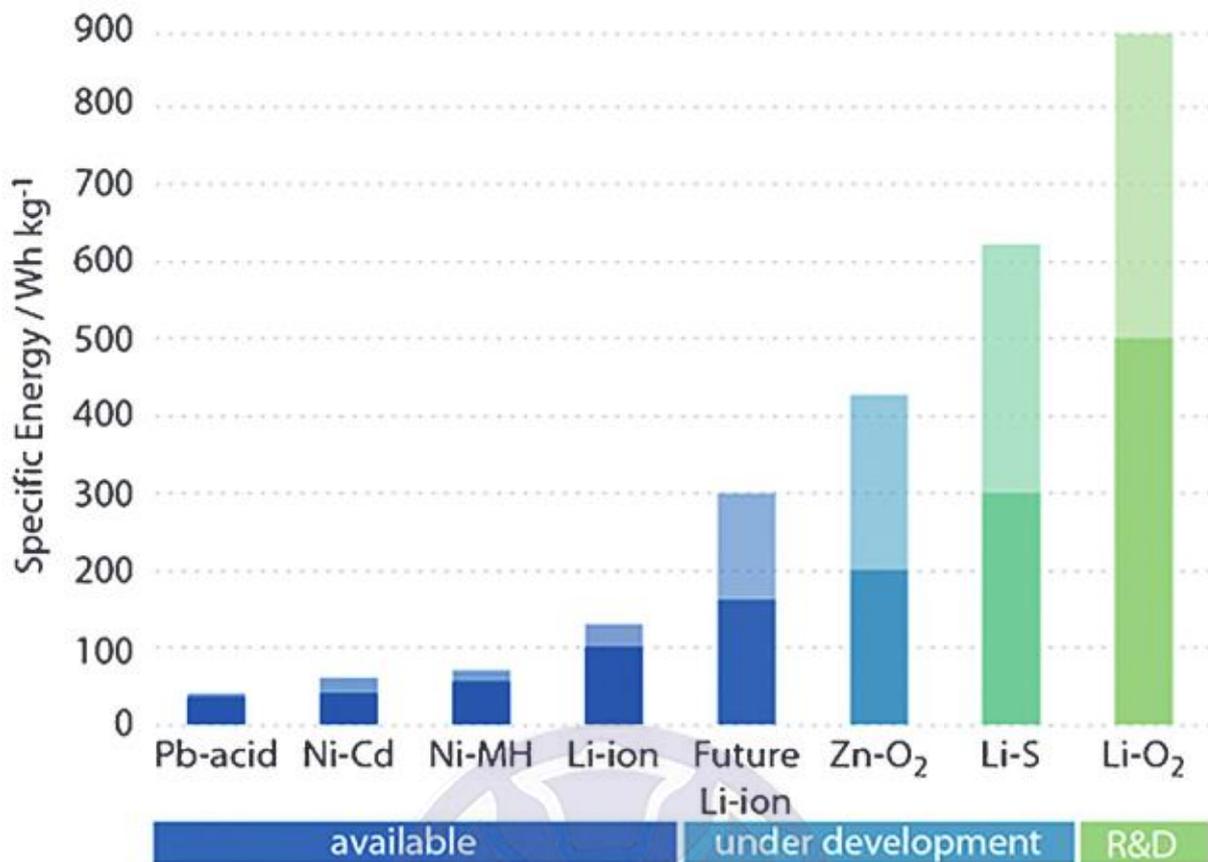


圖 1-4-3 二次電池的能量現況及未來的發展進度<sup>18</sup>

綜上所述，本篇論文的第四章將會針對其中的鋰硫(Li-S)電池領域進行研究，鋰硫電池使用了鋰金屬和硫粉做為兩極，其優勢包含了理論能量密度高、低成本與低污染等。儘管如此，鋰硫電池也還有許多問題需要改善，我們將會探討當使用含鋰的N及S共同取代石墨稀表面材料做為鋰硫電池的中間層(Interlayer)時，比起其他類似的石墨稀材料，為何其在實驗觀測中能夠有效的增加循環充放電次數以及電池效率，並且有效減少電池內部的飛梭現象。



## 第二章 計算原理

\*此章節中若圖片未標示來源，皆為網路來源

### §2-1 薛丁格方程式(Schrödinger equation)

通常在討論巨觀的物體運動時，會利用牛頓所提出的古典物理方程式；而在量子力學的微觀世界中，則會使用到薛丁格方程式。此方程式在 1926 年由奧地利的埃爾溫·薛丁格(Erwin Schrödinger)提出，為量子力學奠定了厚實的基礎。若體系需再加上相對論的考量，則會使用到 1928 年由英國的保羅·狄拉克(Paul Dirac)提出的狄拉克方程式，在此便不贅述。



圖 2-1-1 圖左為 Schrödinger(1887-1961)、圖右為 Dirac(1902-1984)

在量子力學中，若我們要計算整個系統的能量( $E$ )，需考慮各個原子核及電子之間的所有交互作用。在不含時的(Time-independent)薛丁格方程式中，將漢米頓算符(Hamiltonian,  $\hat{H}$ )作用在波函數( $\psi$ )上，即可得到該系統的能量：

$$\underline{\text{Schrödinger equation}} \quad \hat{H}(r, R)\psi(r, R) = E \cdot \psi(r, R) \quad (\text{式 2-1-1})$$

而 Hamiltonian 又可分為下列五種作用力(含有 N 個電子及 M 個原子核的系統)：

$$\hat{H}(r, R) = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{式 2-1-2})$$

原子核的動能：
$$\hat{T}_n = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{j=1 \rightarrow M} \frac{\nabla_j^2}{m_j} \quad (\text{式 2-1-3})$$

電子的動能：
$$\hat{T}_e = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{j=1 \rightarrow N} \frac{\nabla_j^2}{m_e} \quad (\text{式 2-1-4})$$

核與電子的吸引位能：
$$\hat{V}_{en} = - \sum_{j=1 \rightarrow M} Z_j \sum_{k=1 \rightarrow N} \frac{e^2}{|r_k - R_j|} \quad (\text{式 2-1-5})$$

電子與電子的斥力位能：
$$\hat{V}_{ee} = \sum_{j=1 \rightarrow N} \sum_{k(j < k)=1 \rightarrow N} \frac{e^2}{r_{j,k}} \quad (\text{式 2-1-6})$$

核與核的斥力位能：
$$\hat{V}_{nn} = \sum_{j=1 \rightarrow M} \sum_{k(j < k)=1 \rightarrow M} \frac{Z_j Z_k e^2}{|R_k - R_j|} \quad (\text{式 2-1-7})$$

## §2-2 玻恩-奧本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)與絕熱近似(Adiabatic approximation)

1927 年，德國的馬克斯·玻恩(Max Born)及其來自美國的學生羅伯特·奧本海默(J. Robert Oppenheimer)提出，在多電子的系統中，因原子核與電子兩者的質量存在極大差異，當質量較小電子在運動時，質量較大的原子核可以視為靜止不動，便可以將系統簡化處理，區分為電子的運動以及原子核的運動兩部分。



圖 2-2-1 圖左為 Born(1882-1970)、圖右為 Oppenheimer(1904-1967)

但即使電子及原子核的運動可以分開看待，其兩者之間還是存在作用力，即電子振動耦合(Vibronic coupling)。若將 vibronic coupling 完全忽略，則為絕熱近似(Adiabatic approximation)的系統，代表只需處理電子、原子核其各自的部分；但若研究的體系涉及到兩電子態之間的位能面接觸，產生圓錐交叉點(Conical intersection)，則不可忽略 vibronic coupling 所造成的影響，此時就為非絕熱近似(Non-adiabatic approximation)的系統。

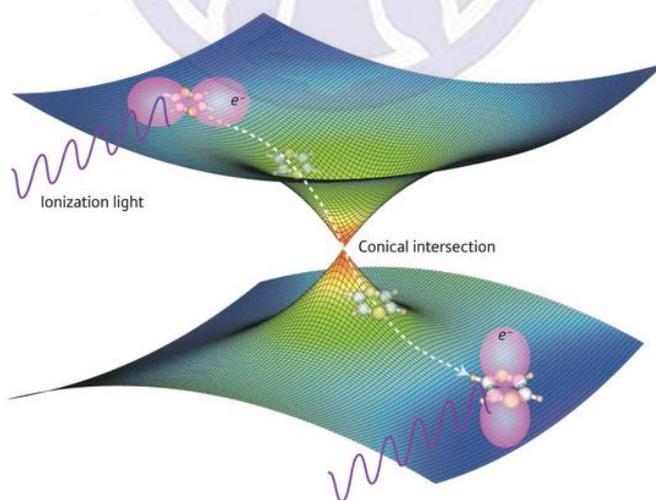


圖 2-2-2 圓錐交叉點(Conical intersection)的示意圖。圖中兩電子位能曲面所接觸的地方即為圓錐交叉點，此時需考慮非絕熱系統

若我們考慮 Born-Oppenheimer (為一種絕熱近似)時，在前述的 Hamiltonian 內(式 2-1-2)，則可將原子核的動能項 $\hat{T}_n$ 區分出來，再針對剩餘

部分去解電子的薛丁格方程式，藉此得到電子的波函數和絕熱位能曲面：

$$\hat{H}(r, R) = \hat{T}_n + \hat{H}_n(r, R) \quad (\text{式 2-2-1})$$

$$\hat{H}_n(r, R)\psi(r, R) = E_e\psi(r, R) \quad (\text{式 2-2-2})$$

此處的 $\hat{H}_n$ 包含了式 2-1-2 內所有的靜電交互作用( $\hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$ )以及電子動能 $\hat{T}_e$ ，而 $E_e$ 則代表了電子在絕熱系統下的能量。不過因為此處假設原子核為靜態，其原子核之間的斥力位能 $V_{nn}$ (式 2-1-7)，只要知道原子種類及座標，則可帶入固定參數使其成為定值。因此 $\hat{H}_n$ 內真正需要計算處理的部分只剩下 $\hat{T}_e$ 、 $\hat{V}_{en}$ 和 $\hat{V}_{ee}$ 。其中 $\hat{T}_e$ 和 $\hat{V}_{en}$ 為單電子算符(One electron integral)， $\hat{V}_{ee}$ 則為較複雜的二電子算符(Two electron integral)。

### §2-3 電子結構計算

前述的式 2-2-2 常稱之為電子結構計算，由於系統內的電子數通常遠大於原子核的數量，因此往往是在整個計算整個系統時，最昂貴且耗時的部分。根據不同的需求，在進行電子結構計算時可以選擇不同的方法近似出能量。如從頭計算法(Ab-initio method)、密度泛函理論(Density functional theory, DFT)、半經驗法(Semi empirical method)、分子動力學(Molecular dynamics, MD)等等。此處將針對從頭計算法以及密度泛函理論進行較深的討論。

## §2-4 Hartree-Fock 方程式與平均場理論(Mean field theory)

Hartree-Fock 方程式的雛型，Hartree 方程式(Hartree equation)，於 1927 年由英國的道格拉斯·哈特里(Douglas Hartree)提出。若我們將多電子系統中，一個電子感受到的斥力，視為其他  $N-1$  個電子對該電子的平均影響，利用一個均勻分布的平均場  $\mathbf{v}$  來代替，那麼原本的多電子薛丁格方程式則可以簡化，這種方式稱之為平均場理論(Mean field theory)。更精確地來說，是將複雜的二電子算符  $\hat{V}_{ee}$  項，利用單電子算符的  $\mathbf{v}^{HF}(\mathbf{i})$  來近似。根據此理論基礎，由於電子跟電子之間的斥力作用已被平均場取代，多電子波函數  $\psi^H$  可以寫成多個單電子波函數  $\chi$  的乘積， $\hat{H}_n$  也可以寫成簡化過後的 Hamiltonian  $\hat{\mathcal{H}}$ ：

$$\psi^H(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \quad (\text{式 2-4-1})$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{式 2-4-2})$$

$$h(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j\chi_j(x_i) \quad (\text{式 2-4-3})$$

此時的薛丁格方程式則變為：

$$\underline{\text{Hartree equation}} \quad \hat{\mathcal{H}}\psi^H = E^H\psi^H \quad (\text{式 2-4-4})$$

$$E^H = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots \varepsilon_k \quad (\text{式 2-4-5})$$

此處若將式 2-4-1 的波函數進行平方運算，得到的數值即為找到電子的機率，但因為單電子波函數各自獨立，因此機率也各自獨立。實際上電子與電子之間彼此有相關，一個電子的位置會受到另一個電子的影響，機率彼此之間有相關而非獨立，Hartree 方程式在此並無考慮到關聯能(Correlation energy)。除此之外，多電子系統的波函數也無法以乘積表示，若考慮電子為費米子(Fermion)的特性，其並不符合包利不相容原理(Pauli exclusion principle)。

在 1930 年，Hartree 來自美國的學生約翰·斯萊特(John C. Slater)和俄國的學生弗拉基米爾·福克(Vladimir Fock)，用行列式的方式描述波函數，解決了這個問題，稱之為 Slater 行列式(Slater determinant)：

$$\text{Slater determinant } \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{式 2-4-6})$$



圖 2-4-1 圖左為 Hartree(1897-1958)、中間為 Fock(1898-1974)、圖右為 Slater(1900-1976)

Slater 行列式(式 2-4-6)所描述的波函數，在經過任意兩個編號的電子交換後(例如  $x_1$  和  $x_2$  互換)，因行列式的計算會與原本相差一個負號，使其符合電子為費米子的特性。此行列式也限制了一個電子只能填入一個自旋軌域，讓波函數符合包利不相容原理。最後的 HF 方程式如下：

$$\underline{\text{Hartree-Fock equation}} \quad f(i)\chi(x_i) = \varepsilon\chi(x_i) \quad (\text{式 2-4-7})$$

$$f(i) = h(i) + \sum J - \sum K \quad (\text{式 2-4-8})$$

其中， $J$  為庫倫算符(Coulomb operator)、 $K$  為交換算符(Exchange operator)，兩者的組合  $J - K$  則成為 HF 內近似  $\hat{V}_{ee}$  的平均場方法。而 HF 方法沒有考慮的能量，即關聯能(Correlation energy)，則因此定義為系統真實能量  $E_{exact}$  與 HF 能量  $E_{HF}$  的差異：

$$J = \left\langle \chi_a(x_1)\chi_a(x_1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \chi_b(x_2)\chi_b(x_2) \right\rangle \quad (\text{式 2-4-9})$$

$$K = \left\langle \chi_a(x_1)\chi_b(x_1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \chi_b(x_2)\chi_a(x_2) \right\rangle \quad (\text{式 2-4-10})$$

$$E_{exact} - E_{HF} = E_{correlation} \quad (\text{式 2-4-11})$$

## §2-5 變分原理 (Variational principle) 與自洽場方法 (Self-consistent field method)

在 HF 方法中，以  $f(i)$  作為 Hamiltonian (式 2-4-8)，單一 Slater 行列式為波函數 (式 2-4-7) 的起始基底 (Basis)，便可以開始計算系統能量。根據變分原理 (Variational principle) 的規定，能量可由下列式子計算，並且任何計算出的能量  $E$  將會大於等於基態能量  $E_0$ ：

Variational principle 
$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{式 2-5-1})$$

利用變分法，我們可以將 Hamiltonian 作用在一開始猜測的波函數基底，在原子核固定的狀態下得到第一個電子的位能  $E_1$ ，之後利用  $E_1$  解出新的波函數  $\psi_1$ ，而  $\psi_1$  又可以再計算出第二個電子位能  $E_2$ ，之後一直重複相同的運算，直到位能與波函數都不再改變為止。根據層級的精密程度，最終收斂的能量會幾乎等於  $E_0$ ，這種不斷計算位能及波函數的方法稱之為自洽場方法 (Self-consistent field method, SCF)，每一次帶入的過程則稱為一次迭代 (Iteration) 或一個電子步 (Electronic step)。而當 SCF 完成 (即達到設定的收斂條件) 時，僅僅代表在給定的原子座標下，這個波函數是接近基態的。若要得到更穩定的能量，則須開始微調原子座標，並重新開始一次 SCF 的計算，改變原子座標的過程則稱為離子步 (Ionic step)。

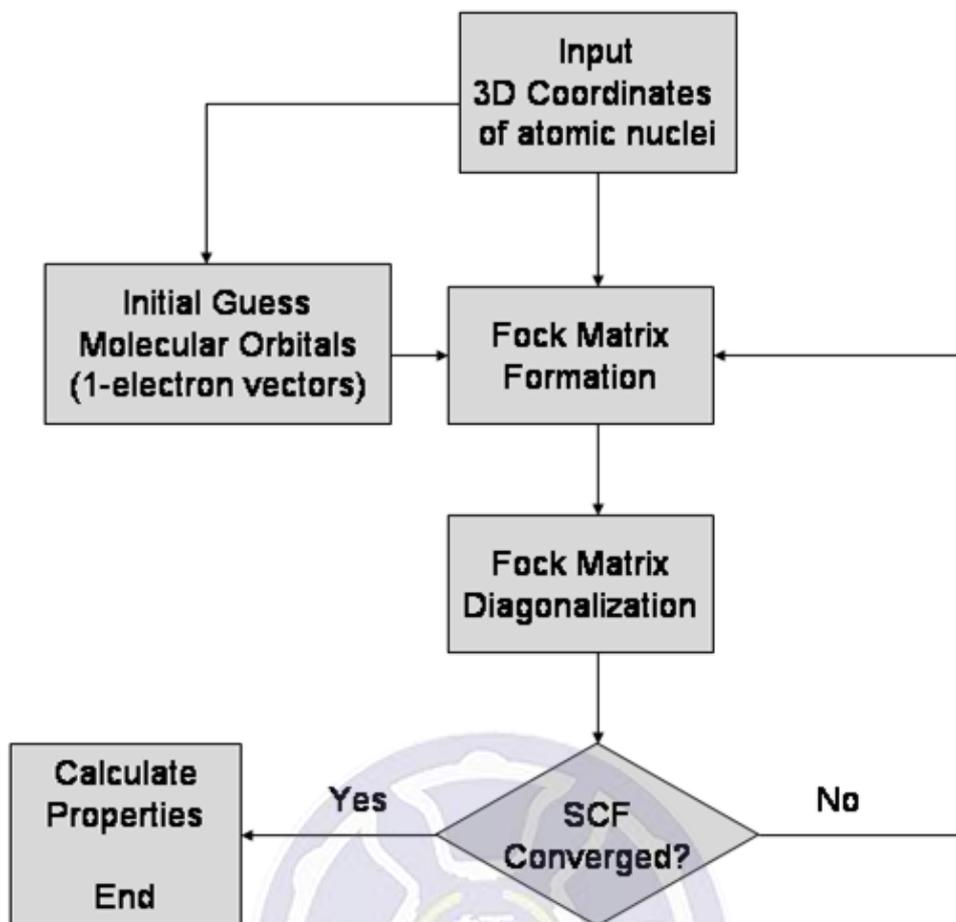


圖 2-5-1 自洽場方法的示意圖

## §2-6 後 HF 方法(Post Hartree Fock method)

### §2-6-1 組態相互作用方法(Configuration interaction, CI)

為了補足 HF 方法中不包含 correlation energy 的部分，必須改變僅僅使用單一 Slater 行列式(Single Slater determinant, SSD)做為基底的方式。首先，可以將波函數改寫成 LCAO (Linear combination of atomic orbitals)的形式，其中  $a_i$  為原子軌域(Atomic orbital)， $C_{v,i}$  為原子軌域的係數：

$$\underline{LCAO(MO)} \quad \chi_v = \sum_i C_{v,i} a_i = C_{v,1} a_1 + C_{v,2} a_2 + C_{v,3} a_3 \cdots \quad (\text{式 2-6-1-1})$$

經由 LCAO 的操作，波函數變成分子軌域(Molecular orbital, MO)，這些 MO 再經由 Slater 行列式組成 SSD，又可稱之為一個組態態函數  $\varphi_i$  (Configuration state function, CSF)。若此時固定常數  $C_{v,i}$  不變，並且進行多個 CSF 的線性組合，則稱之為組態相互作用方法(Configuration interaction, CI)：

$$\underline{CI} \quad \sum_I C_I \varphi_{I,i} = C_0 \varphi_{0,i} + C_1 \varphi_{1,i} + C_2 \varphi_{2,i} \cdots \quad (\text{式 2-6-1-2})$$

其中  $C_I$  為組態相互作用係數(Configuration interaction coefficient)， $\varphi_{0,i}$ 、 $\varphi_{1,i}$  和  $\varphi_{2,i}$  則為基態和一次、二次激發的 CSF(Ground state, singly excited, doubly excited)。此處的幾次激發可以解釋為，與原有的基態差異多少個單電子波函

數，並且不限於只有一種，如圖 2-6-1-1 所示。

在式 2-6-1-2 這種表示方法下，由於 HF 方法內僅考慮了第一項  $C_0\varphi_{0,i}$  (一個 CSF，或者 SSD)，導致缺少了絕大部分的 correlation energy，並且在激發態的計算上也不甚準確，因此在 CI 中考慮了各個 CSF 的線性組合。理想上，當我們考慮所有激發狀況時稱之為完全組態相互作用(Full CI)，但幾乎不可能達到此種計算層級，只能在考量時進行近似。通常常見的為只考慮一次及二次激發的狀況，稱為 CISD；而多考慮到三次激發時，則稱為 CISDT。

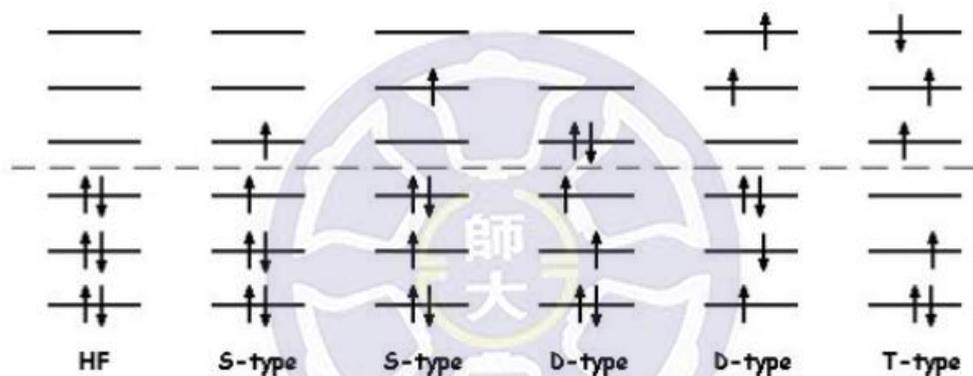


圖 2-6-1-1 圖中 HF 為基態，S-type、D-type 和 T-type 則代表一次、二次和三次激發<sup>19</sup>

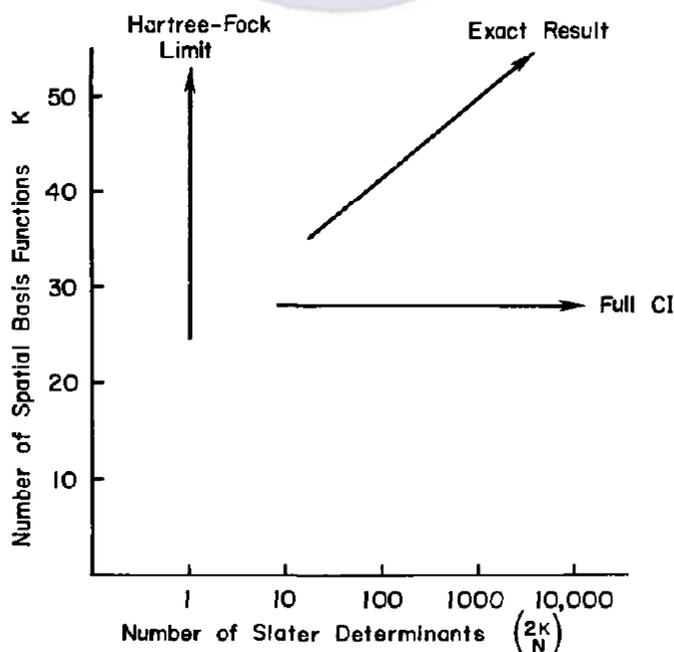


圖 2-6-1-2 HF 與 Full CI 使用的 AO 基底數量與 SSD 數量關係圖<sup>19</sup>

## §2-6-2 多組態自洽場方法 (Multi-configurational self-consistent field, MCSCF)

如上所述，CI 在計算時並不針對式 2-6-1-1 中的  $C_{v,i}$  做任何改變，只針對  $C_I$  進行變換，若又要再將 CSF 中的  $C_{v,i}$  跟著變動的方法則稱之為多組態自洽場方法 (Multi-configurational self-consistent field, MCSCF)：

$$\underline{MCSCF} \quad \sum_I C_I \varphi_{I,i} = \sum_I C_I (\sum_i C_{v,i} \chi_i) \quad (\text{式 2-6-2-1})$$

而在 MCSCF 中又可細分為完全活性空間自洽場方法 (Complete active space SCF method, CASSCF) 及限制活性空間自洽場方法 (Restricted active space SCF method, RASSCF) 兩種。MCSCF 方法的好處是可以選擇特定幾個軌域做接近 full CI 的方法，而對於不在意的軌域部分則非常簡化。圖 2-6-2-1 顯示了 CASSCF 以及 RASSCF 的差異，基本上在 CAS 以及 RAS2 的軌域數量內可以視為使用了類似 full CI 的方法。通常的表示方法，例如 CASSCF(11,8)，代表考慮 11 個價電子在 8 個軌域中的所有激發可能性。

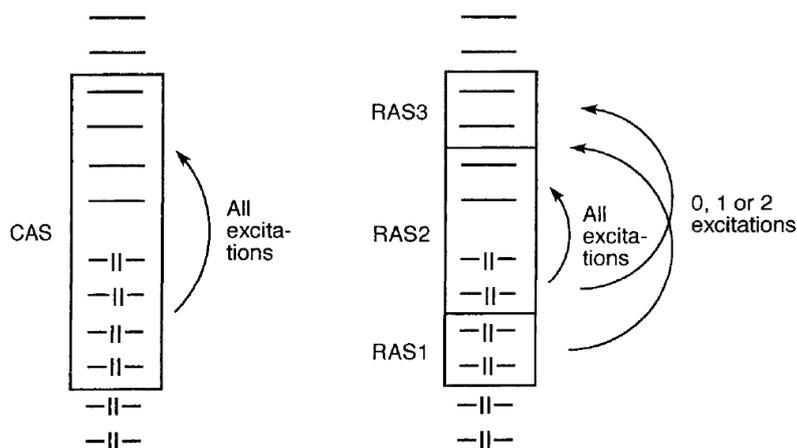


圖 2-6-2-1 CASSCF 以及 RASSCF 的差異<sup>19</sup>

### §2-6-3 耦合簇方法(Coupled cluster method, CC)

除了使用 CI 或者 MCSCF 這種線性組合的方法處理 CSF 以外，也可以使用指數的形式展開波函數修正 correlation energy，稱之為耦合簇方法 (Coupled cluster method, CC)：

$$\text{Coupled cluster} \quad \psi = e^{\hat{T}} \varphi_i = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} \cdots\right) \varphi_i \quad (\text{式 2-6-3-1})$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \cdots \quad (\text{式 2-6-3-2})$$

其中  $\hat{T}_1$ 、 $\hat{T}_2$  和  $\hat{T}_3$  為一、二、三次激發的運算子(operator)，功能是使  $\varphi_i$  這個 CSF 成為幾次激發的波函數。儘管一般的體系並不需要考慮到太高項次的激發態(即  $\hat{T}$  本身的項次不多)，但由於在運算上使用了泰勒展開式，使得  $e^{\hat{T}}$  的計算非常昂貴；與此相對，使用 CC 計算出來的結果非常準確，經常在眾多的計算方法中做為最高精度的標準之一。通常 CC 的表示方法與 CI 類似，例如 CCSD 代表了在只考慮一次與二次激發的運算子( $\hat{T}_1$  和  $\hat{T}_2$ )。

由於 HF 與 CC 本身皆使用單一 CSF 的方法，精度並不受限於電子數量的影響，即其具有大小廣延性(Size extensivity)，此性質保證兩個無相互作用的系統，其能量也等於兩系統之和；反之，使用了多個 CSF 組成的 CI 及 MCSCF 方法則不具有此特性。

$$\text{Size extensivity} \quad E(A + B) = E(A) + E(B) \quad (\text{式 2-6-3-3})$$

## §2-6-4 微擾理論(Perturbation theory)

除了使用變分原理處理薛丁格方程式之外，薛丁格於 1926 年也提出微擾理論(Perturbation theory)，其中引用了英國的約翰·斯特拉特，第三代瑞利男爵(John Strutt, 3rd Baron Rayleigh)的研究，也稱作瑞利-薛丁格微擾理論(Rayleigh-Schrödinger perturbation theory, RSPT)：

$$\underline{RSPT} \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (\text{式 2-6-4-1})$$

$$\psi = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \lambda^3 \psi_n^{(3)} \dots \quad (\text{式 2-6-4-2})$$

Hamiltonian 在此處被拆解成  $\hat{H}_0$  及  $\lambda \hat{V}$ ，其中  $\lambda$  為介於 0 ~ 1 的參數， $\hat{V}$  則為微擾項。 $\hat{H}_0$  本身包含了原本大部分的 Hamiltonian 項目，純粹將不確定或較難計算的部分使用  $\hat{V}$  做微擾，因此其就算不含微擾的能量  $E_n^{(0)}$  也包含了大部分的能量。而由於總能量  $E_n$  在 Hamiltonian 帶入薛丁格方程式後會展開成式 2-6-4-3 的形式，高階層的能量擾動極小，會很快的使總能量收斂到一定值，如此一來，不需要考慮太高階層就可使能量十分精確：

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} \dots \quad (\text{式 2-6-4-3})$$

值得一提的是，微擾理論本身不同於變分原理，總能量  $E_n$  並不保證會大於等

於真實系統能量  $E_{exact}$ ，而是根據所使用的階層數在  $E_{exact}$  附近來回震盪；微擾理論方法本身也具有大小廣延性，不受限於系統的電子數量影響。

立基於 RSPT 的理論，來自丹麥的克里斯蒂安·慕拿(Christian Møller)和美國的米爾頓·普雷塞特(Milton S. Plesset)於 1934 年提出了慕拿-普雷塞特微擾理論(Møller-Plesset perturbation theory, MPPT)。MPPT 利用了 HF 理論中的  $f(i)$  之和做為  $\hat{H}_0$ ，而  $\hat{V}$  則對 HF 之中的平均場  $\hat{V}^{HF}$  做修正：

MPPT 
$$\hat{H}_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + \hat{V}^{HF}(i)] \quad (\text{式 2-6-4-4})$$

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \left[ \frac{1}{r_{ij}} - \hat{V}^{HF} \right] \quad (\text{式 2-6-4-5})$$

由於使用 MPPT 在層級的考量上，第一層級(MP1)的總能量結果會與 HF 完全一致，因此 MPPT 最低需考量至第二層級(MP2)，MP2 也為在計算中最常使用的層級數量。

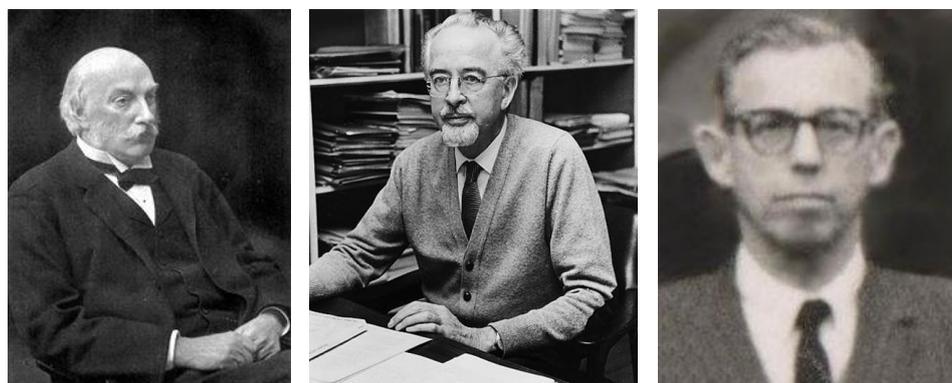


圖 2-6-4-1 圖左為 Rayleigh(1842-1919)、中間為 Møller(1904-1980)、圖右為 Plesset(1908-1991)

## §2-7 密度泛函理論(Density functional theory, DFT)

### §2-7-1 湯瑪斯-費米-狄拉克模型(Thomas-Fermi-Dirac model)

由於不論是 HF 或者 post-HF 方法，皆使用多電子波函數，其總變量包含了  $3N$  個維度，一個較為簡便的方法是利用可觀測的電子密度來取代多電子波函數，讓總變量只剩下 3 個維度，此方法稱之為密度泛函理論(Density functional theory, DFT)。根據 2-2 節所述，在各種假設的前提下，Hamiltonian 已被簡化為三項： $\hat{T}_e$ 、 $\hat{V}_{en}$ 和 $\hat{V}_{ee}$ 。在 1927 年，英國的李韋林·湯瑪斯(Llewellyn H. Thomas)和義大利的恩里科·費米(Enrico Fermi)提出的早期的 DFT 構想，稱為湯瑪斯-費米模型(Thomas-Fermi model)。其中在 $\hat{V}_{en}$ 和 $\hat{V}_{ee}$ 的表示上沿用了類似古典的方法(式 2-7-1-1 及 2-7-1-2)，並改用電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 來描述，而 $\hat{T}_e$ 的部分則使用了費米氣體(Fermi gas)的概念：

$$\underline{\text{Thomas-Fermi}} \quad \hat{V}_{en}[\rho(r)] = \sum_j^M \int_k^N \frac{z_j}{|r_k - R_j|} \rho(r_k) dr \quad (\text{式 2-7-1-1})$$

$$\hat{V}_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{式 2-7-1-2})$$

$$\hat{T}_e[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{式 2-7-1-3})$$

$$N = \int \rho(r) dr \quad (\text{式 2-7-1-4})$$

Thomas-Fermi 模型中包含幾個重要觀念及假設。第一，此處的核電荷皆假設為點電荷，即古典中使用的方法；第二， $\rho(\mathbf{r})$ 事實上代表電子密度在全

空間中的分布函數，對全空間積分後會等同與總電子數  $N$ (式 2-7-1-4); 第三，由於  $\hat{T}_e$ 、 $\hat{V}_{en}$  和  $\hat{V}_{ee}$  這三項皆為  $\rho(\mathbf{r})$  這個函數的函數，因此被稱之為泛函 (Functional); 最後也是最重要的一點，在處理  $\hat{T}_e$  項時使用了 Fermi gas 的概念，Fermi gas 為一理想狀態模型，描述了一群不具有交互作用的 fermion (如圖 2-7-1-2 所示)，並且符合包利不相容以及 Fermi-Dirac 統計分布，又可稱為自由電子氣體 (Free electron gas)。

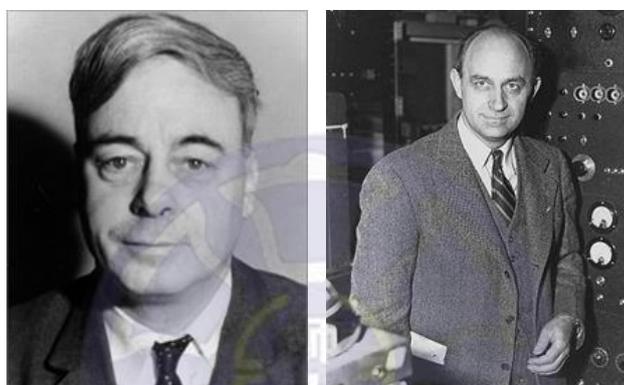


圖 2-7-1-1 圖左為 Thomas(1903-1992)，圖右為 Fermi(1901-1954)

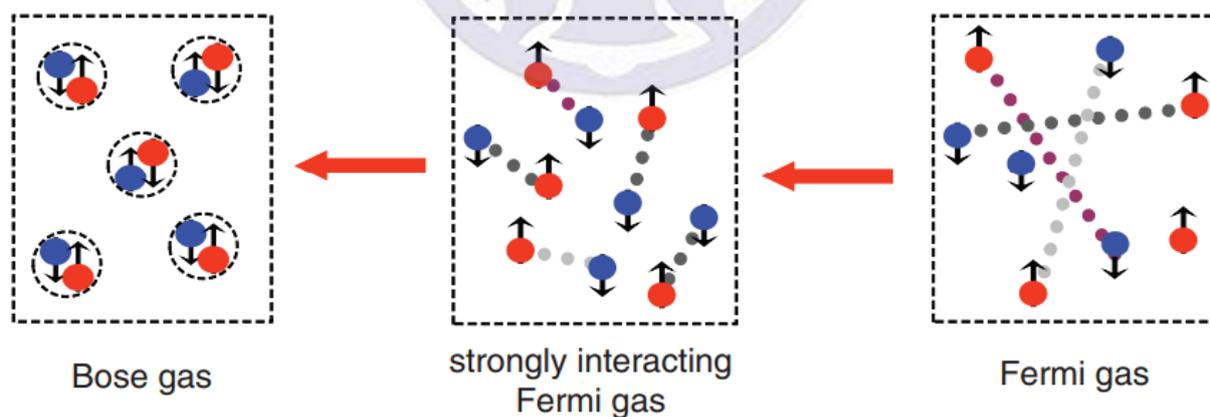


圖 2-7-1-2 從完全無交互作用的 Fermi gas 假設到完全作用的 Bose gas 假設示意圖<sup>20</sup>

在 Fermi gas 的假設下，系統可以簡化為純粹研究各個 fermion 獨立的行為，這種假設與 HF 方法中，使用單電子波函數乘積做為系統波函數的方式相同(式 2-4-1)，因為忽略了電子與電子之間的作用力，會欠缺 correlation

energy 的考量；除此之外，由於使用了電子密度而非波函數，Thomas-Fermi 模型連 exchange energy 也不包含在內，並且還會產生所謂的自我作用誤差 (Self-interaction error, SIE)，在單電子系統也會產生電子斥力。儘管 Dirac 於 1928 年嘗試著使用 HF 方法中的 exchange energy (Slater exchange) 加入做修正，即 Thomas-Fermi-Dirac 模型，但由於仍欠缺 correlation energy，在準確度上與實際相差較多，此模型不被當時所認同，但在概念上卻是 DFT 理論發展的開始。

**Slater exchange**

$$E_x = \frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (\text{式 2-7-1-5})$$

## §2-7-2 奧昂貝格-科恩定理 (Hohenberg-Kohn Theorems) 和科恩-沈方程式 (Kohn-Sham equation)

一直到 1964 年，法國的皮埃爾·奧昂貝格 (Pierre C. Hohenberg) 和奧地利的沃爾特·科恩 (Walter Kohn) 提出了兩項奧昂貝格-科恩定理 (Hohenberg-Kohn Theorems)，才讓 DFT 開始被成功應用。第一項定理利用反證法證明，一個多電子系統的非簡併基態能量 (Non-degenerate ground state energy) 只對應到一組電子密度，並且只與三個空間維度相關；第二項定理則保證利用電子密度的計算方式也能符合變分原理。根據這些，Kohn 與美國的沈呂九 (Lu Jeu Sham) 提出了科恩-沈方程式 (Kohn-Sham equation, KS)，使

DFT 與薛丁格方程式產生連結，Kohn 也因此獲得 1998 年的諾貝爾化學獎：

**KS equation** 
$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (\text{式 2-7-2-1})$$

$$h_i^{KS} = \hat{T}_e[\rho(r)] + \hat{V}_{en}[\rho(r)] + \hat{V}_{ee}[\rho(r)] + \hat{V}_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{式 2-7-2-2})$$

$$\hat{V}_{xc} = \Delta\hat{T}_e + \Delta\hat{V}_{ee} \quad (\text{式 2-7-2-3})$$



圖 2-7-2-1 圖左為 Hohenberg(1934-2017)，圖中為 Kohn(1923-2016)，圖右為 Sham(1938-)

其中  $\chi_i$  為 Kohn-Sham 軌域，而  $\hat{V}_{xc}$  則包含了部分動能以及所有交換關聯能的修正項。這裡的 KS 方程式還是沿用了類似 Thomas-Fermi-Dirac 模型的形式，一樣屬於基於自由電子氣體的方法，只是針對缺失的動能及交換關聯項進行修正(式 2-7-2-3)，但  $\hat{V}_{xc}$  卻是整個 DFT 中最難處理的部分，到目前為止都沒有一個最完美的描述方法。

### §2-7-3 局域密度近似法(Local density approximation, LDA)

KS 方程式提出了使用  $\hat{V}_{XC}$  做為交換關聯能的修正，而實際上  $\hat{V}_{XC}$  是將交換能與關聯能分開加總的結果。最開始的 DFT 理論中，交換能依然使用 Dirac 提出的 Slater 交換能(式 2-7-1-5)，由於在自旋相同的電子之間，會產生令能量下降且穩定的費米洞(Fermi hole)，與原子球殼半徑  $r_s(\mathbf{r})$  相關，因此交換能  $E_x$  也能寫成下列形式：

$$E_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [\rho(r)]^{\frac{1}{3}} = \frac{-0.458}{r_s(r)} \quad (\text{式 2-7-3-1})$$

$$\frac{1}{\rho(r)} = \frac{4}{3} \pi [r_s(r)]^3 \quad (\text{式 2-7-3-2})$$

而關聯能  $E_c$  因為不存在精確解，需要用其他方式得到近似的函數。1980 年，Ceperley 和 Alder 利用量子蒙地卡羅法(Quantum Monte Carlo)，得到了假設自由電子氣體能夠完全作用下的總能，讓許多人能夠依據此基礎，進行關聯能函數的描述(從總能中將已知的交換能與其他能量扣除)。關聯能函數實際上非常複雜，每種形式都不甚相同，最常見的有 Vosko、Wilk 和 Nusair 於 1980 年提出的 VWN 關聯能(與 Slater 交換能並稱為 SVWN 方法)，或者 Perdew 和 Zunger 於 1981 年提出的 PZ81 關聯能。

而這些描述  $\hat{V}_{XC}$  的方法，由於在交換及關聯能中，其任意一點能量都已經簡化為只與該點的電子密度相關，因此又稱為局域密度近似法(Local

density approximation, LDA)，而 LDA 還可以再推廣成，分開計算不同自旋的電子能量，稱為 LSDA(Local spin density approximation)。Kohn 曾經在 1998 年的諾貝爾典禮的演講中提出，LSDA 本身對於分子或固態材料，在結構上的計算十分準確，其誤差甚至大概只有 1%。除此之外，由於金屬塊材內部電子海的分布十分類似自由電子氣體，LDA 在應用層面上十分成功，因而開始蓬勃發展。

#### §2-7-4 廣義密度梯度近似法(Generalized gradient approximation, GGA)與 meta-GGA

儘管 LDA 在許多計算結果上已經能夠接受，但其依然是建立在自由電子氣體假設上的方法，對於非均勻電子系統的處理就會顯得不準確，在能量上有較大的誤差。對於 LDA 的修正可以分為許多階段，最簡單的方式是開始考量電子密度的梯度值  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ，稱為廣義密度梯度近似法(Generalized gradient approximation, GGA)，如下列所示：

**GGA**  $\hat{V}_{XC}^{GGA} = \hat{V}_{XC}^{LDA} [1 + \mu s^2]$  (式 2-7-4-1)

$$s = constant \times \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{[\rho(\mathbf{r})]^{5/3}}$$
 (式 2-7-4-2)

不同 GGA 方法對於參數 $\mu$ 的設定也不相同，而此時的交換能 $E_x$ 也已經不限制為 Slater 交換能(式 2-7-3-1)的形式，加入了更多經驗參數(Empirical parameters)，如德國的 Axel D. Becke 教授在 1988 年提出的 B88 交換能。常見的 GGA 方法有 1988 年的 Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)、1991 年的 Perdew-Wang 92 (PW91)、1996 年的 Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE) 等等。若要在 GGA 的考量上加上電子密度二次微分以上的修正，則稱之為 meta-GGA。最知名的為美國明尼蘇達大學的 Donald G. Truhlar 教授團隊提出的交換關聯函數(Minnesota functionals, Myz)，如 2006 年的 M06-L 方法、2011 年的 M11-L 方法等等。此外，也有如 2003 年的 Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria(TPSS)。



圖 2-7-4-1 圖左為 Becke(1953-)、圖中為 Perdew(1943-)、圖右為 Truhlar(1944-)

## §2-7-5 絕熱系統連結法(Adiabatic connection method) 與混成泛函(Hybrid functional)

儘管已經使用 GGA 或 meta-GGA 對  $\hat{V}_{xc}$  進行修正，DFT 本身還是存在著自我作用誤差(SIE)；而 HF 也仍然有關聯能的問題需要修正。因此許多人著手研究將 DFT 與 HF 理論進行結合，即在  $\hat{V}_{xc}$  內同時含有 DFT 與 HF 的交換關聯能項。一種簡便的方法稱為絕熱系統連結法(Adiabatic connection method)，利用 HF 對 KS 軌域做出已知的  $E_x$ ，與純 DFT 方法的  $E_{xc}$  相扣，即可得到  $E_c$ ，如圖 2-7-5-1 所示。其中的 x 軸為電子交互作用係數(Inter-electronic interaction,  $\lambda$ )， $\lambda=0$  為完全不作用，即只包含了  $E_x$ ； $\lambda=1$  為完全作用，代表完整的  $E_{xc}$ 。在這種條件下，整個系統的  $E_{xc}$  可以用 HF 以及 DFT 算出的結果表示：

**Hyper-GGA** 
$$E_{xc} = E_x^{HF} + z (E_{xc}^{DFT} - E_x^{HF}) \quad (\text{式 2-7-5-1})$$

這裡利用了常數  $z$  來控制  $E_c$  的取用比例，基本上會與較準確的計算結果或實驗結果來比對，為一個經驗常數。

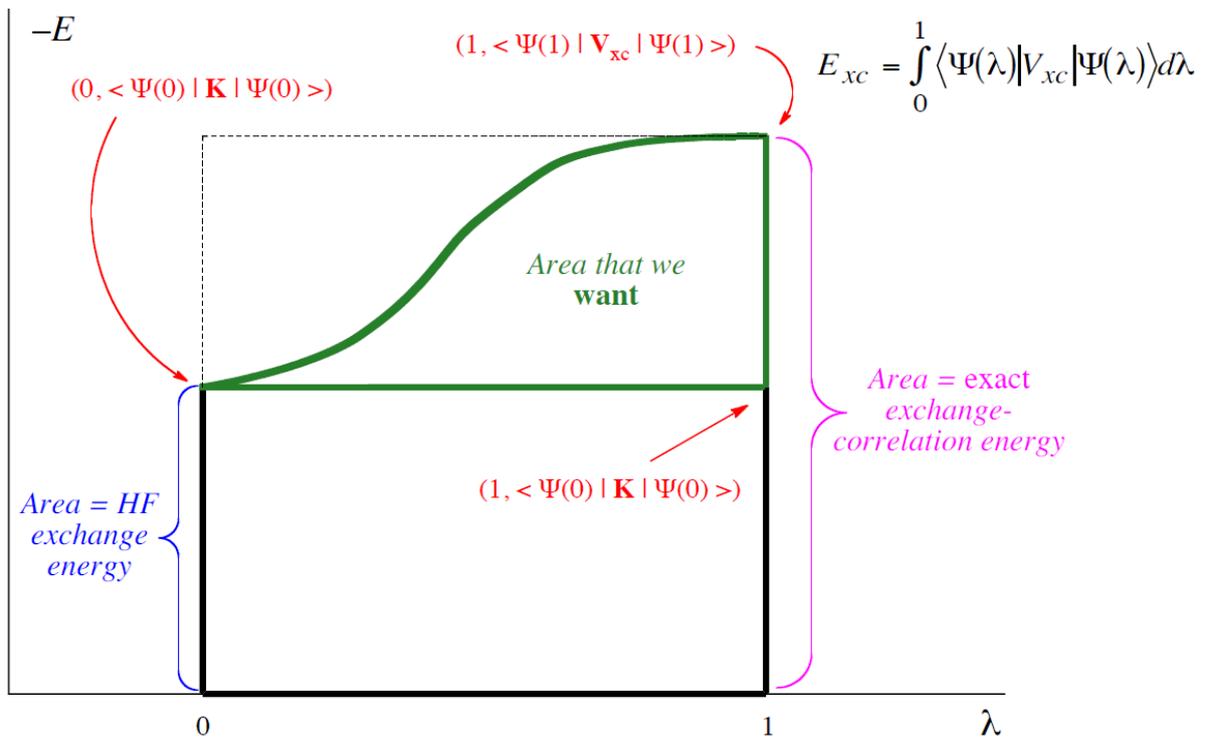


圖 2-7-5-1 絕熱系統連結法的示意圖

這種作法也稱為混成泛函(Hybrid functional)，最早的概念由 Becke 於 1993 年提出，他假設  $\alpha$  為 0.5，得到所謂的 Becke half-and-half (BHH) 泛函，等於用線性的方式假設  $E_{xc}$  (圖 2-7-5-1 中的綠色函數)。但此 BHH 泛函並沒有取得很準確的結果，因此在同年，Becke 提出了利用三個常數做為變數的 B3 泛函(Becke 3-parameter functional)，根據取用不同的 DFT 方法有不同的稱呼，最常見且知名的混成泛函為 B3LYP，其針對實驗結果進行擬和後，具有高度的泛用性：

$$\mathbf{B3} \quad E_{xc}^{B3} = aE_x^{HF} + (1-a)E_x^{LDA} + b\Delta E_x^{B88} + cE_c^{GGA} + (1-c)E_c^{LDA} \quad (\text{式 2-7-5-1})$$

$$\mathbf{B3LYP} \quad E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_x^{LDA} + 0.72\Delta E_x^{B88} + 0.81E_c^{LYP} + 0.19E_c^{VWN} \quad (\text{式 2-7-5-2})$$

隨著 B3LYP 的成功，之後也陸續產生許多不同的混成泛函。儘管並沒有任何理論證明使用越多參數，準確度會越高，但後續的泛函開發仍然使用了更多的參數。如 Becke 本人於 1997 年所開發的 B97 泛函擴增到了 10 個參數，或者將參數概念進行更多改良並發展的明尼蘇達系列泛函 M06 (27%  $E_x^{HF}$ )、M06-2X (54%  $E_x^{HF}$ )、MN15 (44%  $E_x^{HF}$ ) 等。

混成泛函的階層再往上則是利用類似 MP2 的方法取得 correlation energy，這裡不再贅述。DFT 理論內的考量階層示意圖如圖 2-7-5-2 所示。

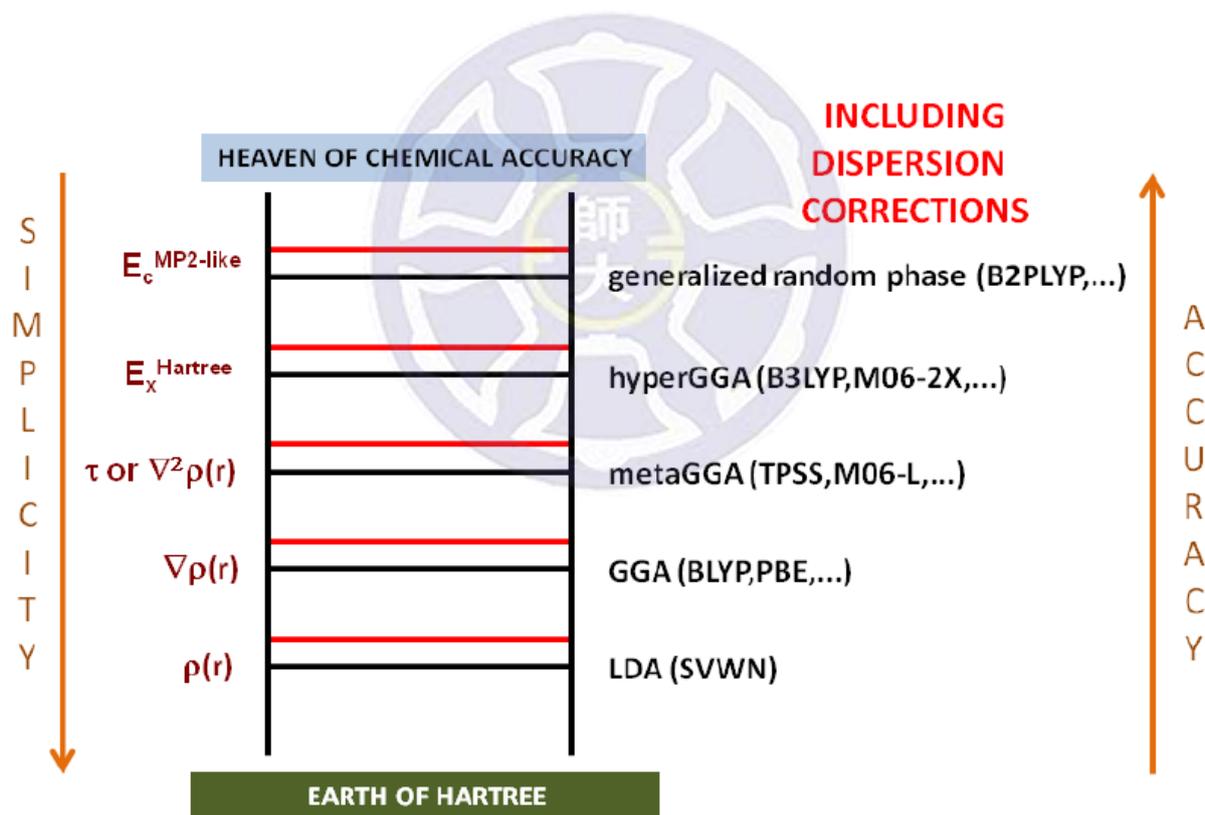


圖 2-7-5-2 各種階層及精度的 DFT 方法，又稱為 Jacob's Ladder of DFT

## §2-7-6 倫敦分散力修正(London dispersion force correction)

儘管 DFT 在電子作用力上相對成功，但其對於分子間作用力(如凡德瓦力、氫鍵)的表現卻較弱，原因是電子作用力在較長的距離下會幾乎趨近於零，導致這些長距離(Long range)作用力被忽略，而其中又以倫敦分散力(London dispersion force，又稱為誘導偶極-誘導偶極力)最為嚴重。因此在原本的 $E_{xc}$ 中若要進行長距離修正，會額外加入一項 $E_{xc}^{disp}$ 針對分散力作修正：

$$\text{Dispersion function} \quad E_{xc}^{disp}(R) = \sum_{ij} \left[ \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \right] f^{damp}(R_{ij}) \quad (\text{式 2-7-6-1})$$

其中 $f^{damp}(R_{ij})$ 為 damping function；而 $C_6^{ij}$ 為一未知常數，與原子種類及鍵結方式有關，通常會利用已知實驗數據或者較準確的計算方式進行擬和。除了 $\frac{1}{R^6}$ 項以外，更高階的分散力修正還會考量到 $\frac{1}{R^8}$ 及 $\frac{1}{R^{10}}$ 項，但最重要的還是針對 $C_n^{ij}$ 參數的擬和精確度。目前常見分散力修正方法，有德國的 Stefan Grimme 教授針對 GGA 方法所開發的 DFT-D 系列，包含 2006 年的 DFT-D2(不同元素使用各自固定的 $C_6^{ij}$ 常數)、2010 年的 DFT-D3(不同元素針對鍵結方式使用不同 $C_6^{ij}$ 及 $C_8^{ij}$ 常數)和 2019 年的 DFT-D4(基於 D3 方法再改良)。這些方法的 $C_n^{ij}$ 皆需要與其他結果做擬和，因此為半經驗法，函數形式如下，其中 $L$ 為超晶胞(super cell)的向量：

$$\underline{\text{DFT-D2}} \quad E_{xc}^{disp}(R) = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_L \left[ \frac{C_6^{ij}}{R_{ij,L}^6} \right] f_6^{damp}(R_{ij,L}) \quad (\text{式 2-7-6-2})$$

$$\underline{\text{DFT-D3}} \quad E_{xc}^{disp}(R) = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_L \left\{ \left[ \frac{C_6^{ij}}{R_{ij,L}^6} \right] f_6^{damp}(R_{ij,L}) + \left[ \frac{C_8^{ij}}{R_{ij,L}^8} \right] f_8^{damp}(R_{ij,L}) \right\} \quad (\text{式 2-7-6-3})$$

同樣為半經驗法的還有針對 hyper-GGA 方法的明尼蘇達系列泛函，甚至會根據不同距離取不同的混成泛函比例，如 M11 (短距離 42.8%  $E_x^{HF}$ 、長距離 100%  $E_x^{HF}$ )、MN12-SX (短距離 25%  $E_x^{HF}$ 、長距離 0%  $E_x^{HF}$ )；或者使用庫倫衰減方法(Coulomb-attenuating method, CAM)的 CAM-B3LYP (短距離 19%  $E_x^{HF}$ 、長距離 65%  $E_x^{HF}$ )

除了使用原子種類半徑及鍵結形式考量外，也有使用偶極矩作為參考的分散力修正方法，即 Becke 與其學生 Erin R. Johnson 於 2005 至 2007 年提出的 XDM 模型(Exchange-hole dipole moment model)。XDM 的好處是不需要藉由與其它結果的擬和便可使用，但其形式較為複雜，牽扯到了  $C_6^{ij}$ 、 $C_8^{ij}$  和  $C_{10}^{ij}$  三個參數。



圖 2-7-6-1 圖左為 Grimme(1963-)，圖右為 Johnson(1982-)

## §2-8 固態表面材料計算

### §2-8-1 空間週期性與布洛赫理論(Bloch theorem)

在計算固體表面材料時，由於在巨觀條件下材料是均勻的，可以使用最小的重複單元或晶格(Unit cell)進行空間上的無限拓展，來模擬整個表面材料。空間週期性即是表面材料所具有的特性，在任何重複晶格的同一點，其所有的物理量完全相同。

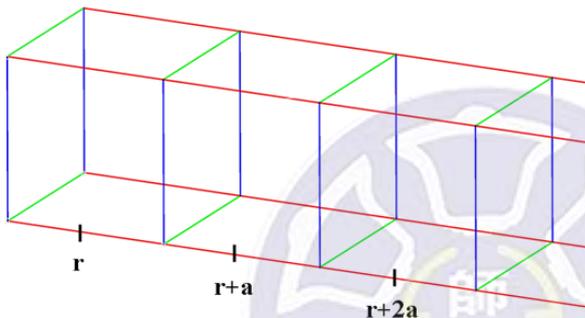


圖 2-8-1-1 空間週期性的示意圖



圖 2-8-1-2 圖中為 Bloch(1905-1983)

為了符合空間週期性的計算條件，瑞士的費利克斯·布洛赫(Felix Bloch)於 1928 年提出布洛赫理論(Bloch theorem)，利用所謂的布洛赫波(Bloch wave)作為週期性的波函數，其中包含了平面波 $e^{ikr}$ 及週期函數 $\mu(r)$ ：

Bloch wave 
$$\psi(r) = e^{ikr} \mu(r) \quad (\text{式 2-8-1-1})$$

$$\psi(r + R) = e^{ik(r+R)} \mu(r) = e^{ikR} \psi(r) \quad (\text{式 2-8-1-2})$$

其中 $k$ 為波向量(Wave vector)， $R$ 則為晶格向量(同圖 2-8-1-1 中的  $a$ )。

## §2-8-2 快速傅立葉變換(fast Fourier transform, FFT)與倒空間(reciprocal space)

當波函數基底使用平面波時，在數學上可以使用快速傅立葉變換(Fast Fourier transform, FFT)對平面波做展開，對內部的矩陣式進行快速的計算。對應到轉換前的實空間(Real space)，倒空間(Reciprocal space)為進行 FFT 之後所產生的空間，為一個動量空間，原本平面波內的晶格向量 $\mathbf{R}$ 也對應到動量 $\mathbf{G}$ 。倒空間依然符合空間週期性，但由於實空間的軸與倒空間的軸為反比關係，其大小並不與原本相同。

實空間的最小晶格(Wigner-Seitz)，經過 FFT 轉換後，在倒空間則形成了第一布里淵區(First Brillouin zone, 1BZ)。1BZ 所包含區域內的所有格點，皆可以用波向量 $\mathbf{k}$ 表示，但由於 1BZ 內的 $\mathbf{k}$ 實際上能夠取出無限多個，通常只會根據需要的精度進行 $k$ 點取樣( $k$ -point sampling)。相鄰的 $k$ 點其代表的波函數較為類似，因此最好的方法是盡量均勻地在 1BZ 內進行取樣，如圖 2-8-2-2 所示。此外，由於實空間及倒空間皆具有一定的對稱性， $k$ 點在取樣時也會因對稱性而有相同，在計算時會考慮對稱性並簡化 $k$ 點數量，使用權重的方式考量其對於能量的貢獻。

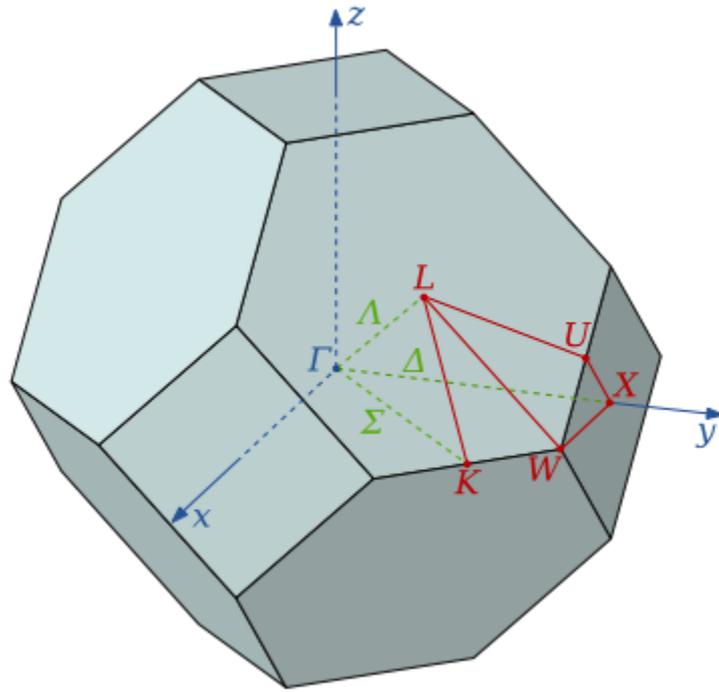


圖 2-8-2-1 實空間中為面心立方(fcc)晶格，經 FFT 轉換後的 1BZ 圖形

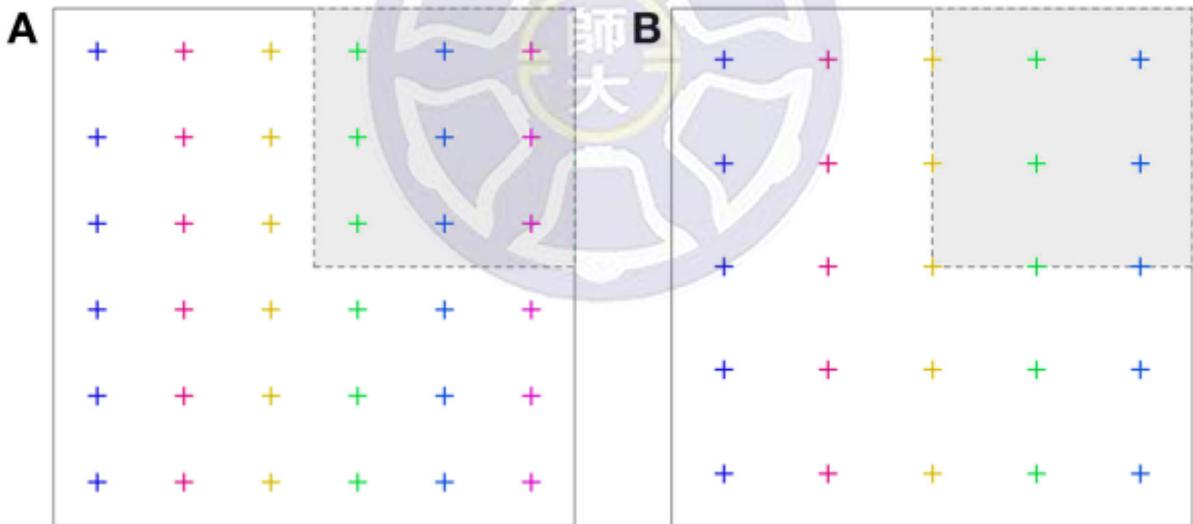


圖 2-8-2-2 在倒空間中進行  $k$  點取樣的示意圖，其中 A 為 Monkhorst-Pack 形式的取樣方法，B 為  $\Gamma$  中心的取樣方法<sup>21</sup>

### §2-8-3 全電子(all electron)計算與投影綴加波(projector augmented wave method, PAW)

在使用波函數基底(Basis)時，若將原子所包含的全部電子都考慮進去，稱之為全電子法(All electron)。但對於複雜系統，電子數量過多，再加上許多化學反應及性質與內核電子較不相關，使用全電子法在計算時間上並不符合效率。為了更簡化計算量，我們可以針對 DFT 內的 Kohn–Sham 波函數做處理，將其切割成截止半徑(Cutoff radius)以內及以外兩個部分，利用所謂的贗波函數(Pseudo-wavefunction)進行近似。贗波函數在截止半徑外維持原本的 KS 波函數，但對截止半徑內的函數做簡化處理。而計算時使用贗波函數，計算完成後再利用線性轉換(Linear transformation)轉換回原本的 KS 波函數：

$$\psi(R) = N(1 + \sum_r \tau_r) \cdot \tilde{\psi}(R) \quad (\text{式 2-8-3-1})$$

其中 $\psi(R)$ 為 KS 波函數、 $\tilde{\psi}(R)$ 為贗波函數、 $N$ 為歸一化常數、 $\tau_r$ 則為截止半徑外的修正轉換函數。這種簡化近似波函數的方法在 1994 年由 Peter E. Blöchl 教授提出，稱之為投影綴加波(projector augmented wave method, PAW)。

PAW 儘管在截止半徑內使用了贗波函數，但其系統總電子仍守恆。

## §2-8-4 賡勢(pseudo-potential)的發展

其實早在 1934 年，德國的漢斯·赫爾曼(Hans Hellmann)就已經提出賡波函數的概念，稱之為賡勢(Pseudo-potential)。賡勢只是 PAW 的其中一種表示方法，賡勢一樣利用賡波函數進行計算，但計算後並不會轉換回原本的 Kohn–Sham 基底，等於 $\tau_r$ 為 0 時的狀況。而賡勢的概念與賡波函數相同，利用一個不具節點、較平緩的函數敘述原本的波函數，讓較內層的電子波函數節點減少，如圖 2-8-4-1 表示。

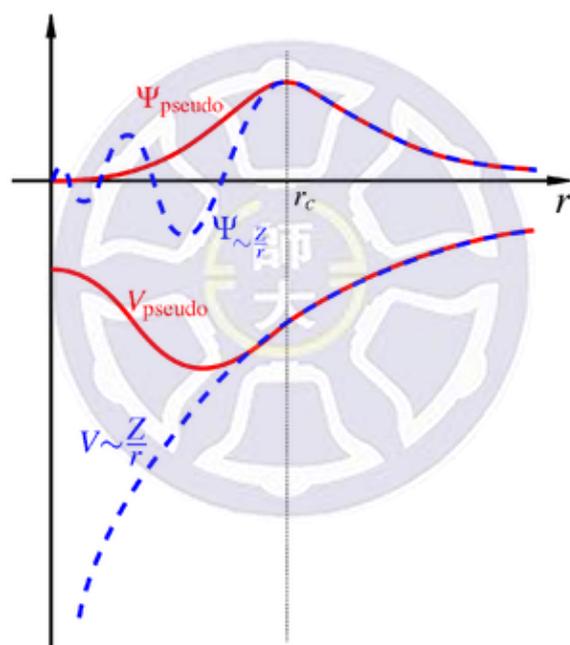


圖 2-8-4-1 賡勢的示意圖，藍色為原本的波函數及位能，紅色為賡勢所簡化後的波函數及位能

以目前最常用到的賡勢來說，有範數守恆(Norm-conserving)及超軟(Ultrasoft)兩種賡勢。範數守恆的賡勢限制了幾件事情：總電子數必須守恆、截止半徑 $r_c$ 以外的價電子波函數與原本幾乎相同、使用不具結點的函數做近似、並且函數在 $r_c$ 處要具有連續性。但這些限制會導致某些並沒有節點的波

函數(2p, 3d, 4f...), 在計算時與原本的波函數相差無幾, 造成效率降低。因此另一種超軟屢勢誕生, 將電子數改成不需守恆的形式, 在計算上省略了一些精準度, 藉此換取更快的計算效率, 如圖 2-8-4-2 所示。

屢勢在數學上能更有效率的讓平面波形式的基底進行展開, 針對不同的需求,  $r_c$  也可以進行調整。較軟(soft)的屢勢其  $r_c$  較大, 計算時間較快但也較不精確; 硬(hard)的屢勢則剛好相反。以硫原子的屢勢做為例子, 軟屢勢可能只包含了完整的 3p KS 波函數, 其餘用屢勢簡化; 硬屢勢則可能包含了 3p、3s 的 KS 波函數, 甚至 2p 都使用完整的 KS 波函數, 剩下的則用屢勢簡化。

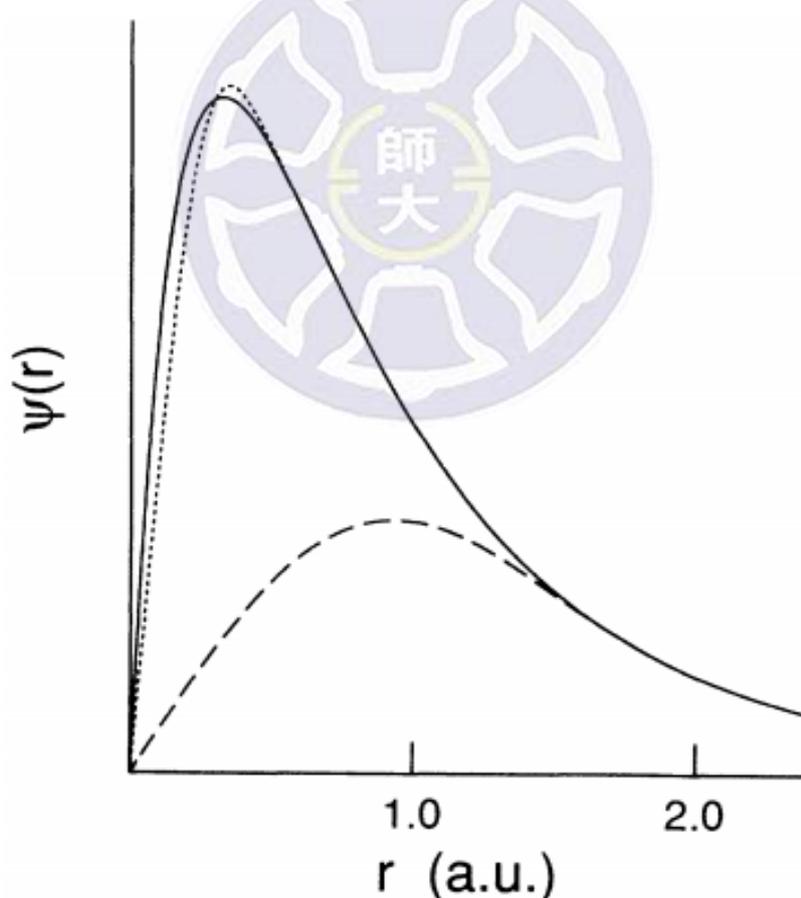


圖 2-8-4-2 氧原子的 2p 波函數圖形, 實線為原本的波函數、點狀虛線為範數守恆屢勢、線狀虛線為超軟屢勢<sup>22</sup>

### §2-8-5 平面波的展開與截止動能(Cutoff energy)

前面所提及的週期函數 $\mu(\mathbf{r})$ ，其實就是利用不同數量的平面波基底去組成波函數，而膺勢的出現讓波函數更適合利用平面波展開，讓計算效率再往上提升。 $\mu(\mathbf{r})$ 的展開式如下，其中 $c_{\mathbf{k},G}$ 為平面波係數：

$$\mu_k(r) = \sum_G c_{k,G} \cdot e^{iGr} \quad (\text{式 2-8-5-1})$$

而由於不同程度的膺勢，展開波函數所需要的平面波數量不相同，較軟的膺勢對於平面波數量的要求較低。因此在使用膺勢的時候，會有所謂的截止動能(Cutoff energy)，利用這個條件給予平面波展開數量的限制。截止動能在倒空間中限制了一個從原點到最大動量( $G_{max}$ )的球殼，而只需在此球殼中取格點進行平面波數量的取用即可，截止動能與 $G_{max}$ 的關係如下：

Cutoff energy 
$$E_{cutoff} = \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m} \quad (\text{式 2-8-5-2})$$

截止動能的值有可能來自於與全電子法結果的擬和(Fitting)，也可能是來自於計算後物理量與實驗的比對，不過通常來說，膺勢的作者會針對常見的材料做完擬和後，給予使用者建議的截止動能值。

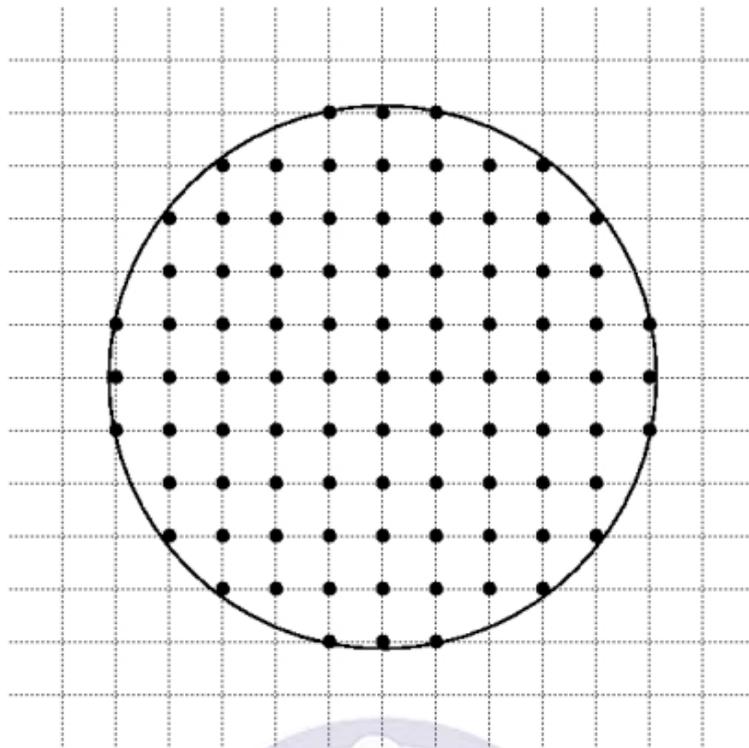


圖 2-8-5-1 利用截止動能在倒空間中控制平面波數量

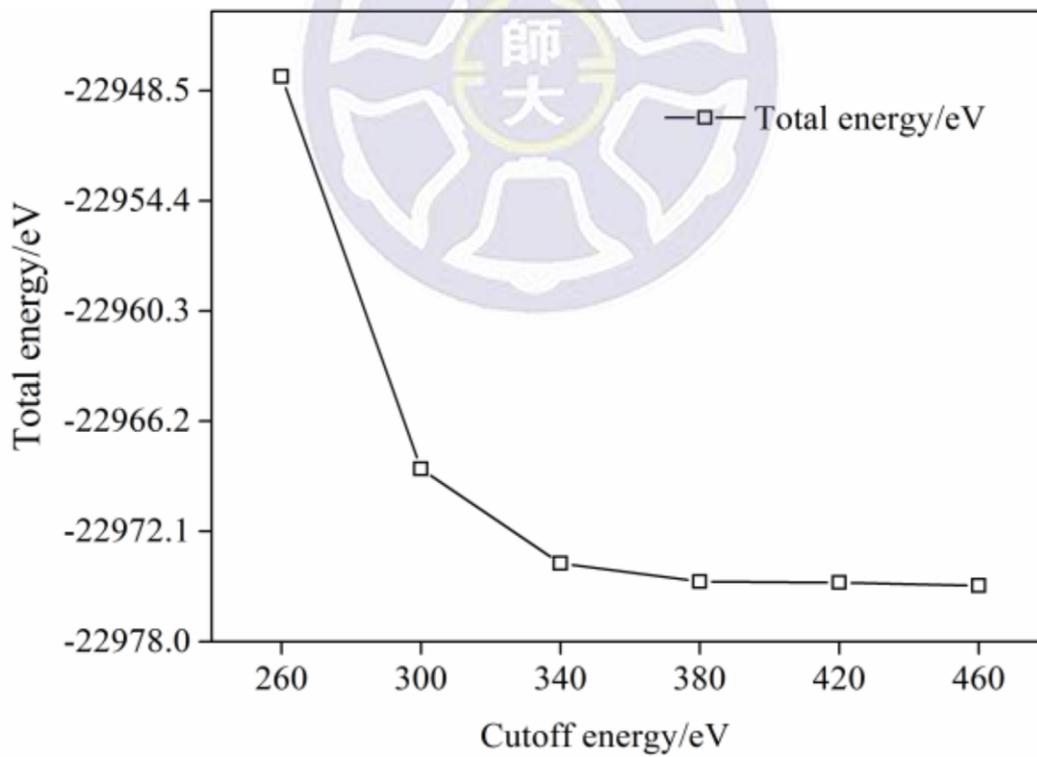


圖 2-8-5-2 測試截止動能的示意圖，系統總能量最終將會收斂<sup>23</sup>

## §2-9 化學反應的計算

### § 2-9-1 過渡態理論 (Transition state theory, TST) 與虛頻 (Imaginary frequency)

當我們要計算一個化學反應時，會有所謂的反應物及產物，其各自分別落於多維度位能曲面(Potential energy surface, PES)的相對能量低點處。而根據過渡態理論(Transition state theory, TST)的描述，我們能於多維度 PES 中找到一條路徑，使其能量盡量維持在低處(Minimum energy path, MEP)，讓反應順利進行，如同走在山谷或河谷地形中的道路一樣。在路徑過程中能量最大處稱為過渡態(Transition state)，理想的過渡態在其中一個維度上為能量最高，其他維度依然為能量最低處，並且僅有一個維度的振動頻率為負數，即虛頻 (Imaginary frequency)。過渡態在曲面上的形狀可以想像為馬鞍，故又稱之為馬鞍點(Saddle point)，其與起始物及產物的能量差異則稱之為正/逆反應活化能(Activation energy)，根據系統不同，其位能曲面也不同；除此之外，選取的路徑也會造成活化能上的差異，如何正確的選取與反應最相關的路徑也是計算上需要考量的因素。圖 2-9-1-1 為 PES 以及反應路徑的示意圖，圖 2-9-1-2 則為一個複雜反應的二維 PES 切面示意圖。

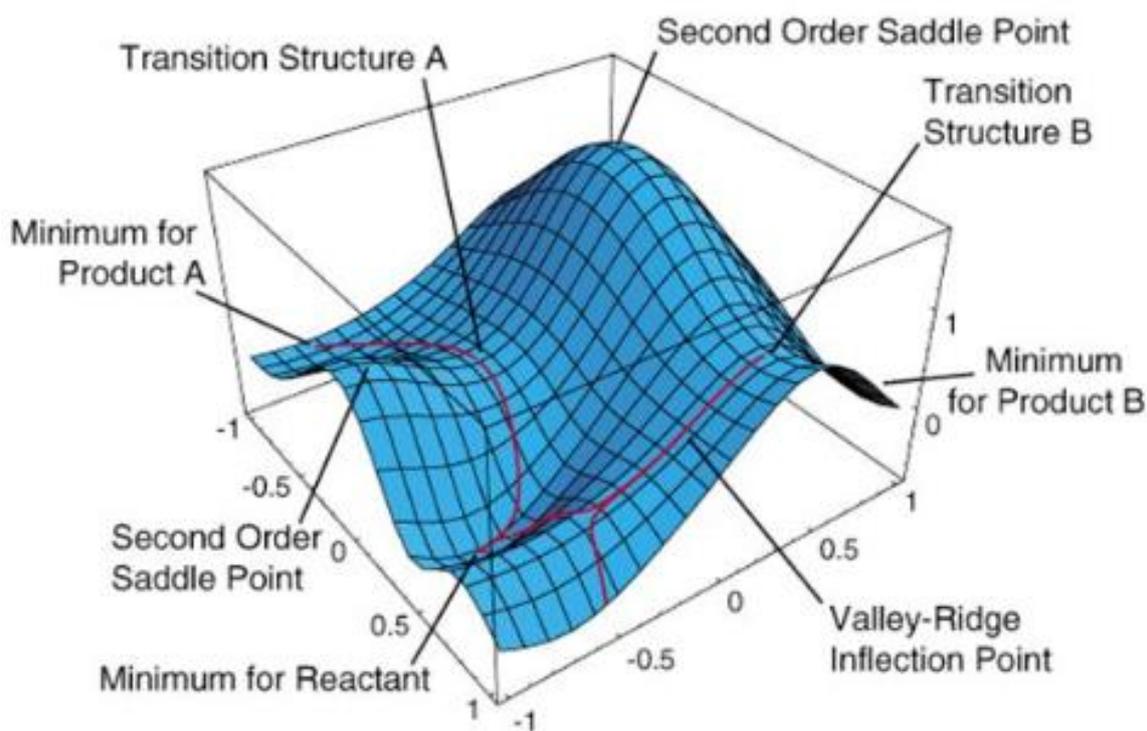


圖 2-9-1-1 反應物與產物在 PES 上的示意圖，其中也顯示了兩條可能的反應路徑以及其中間產物

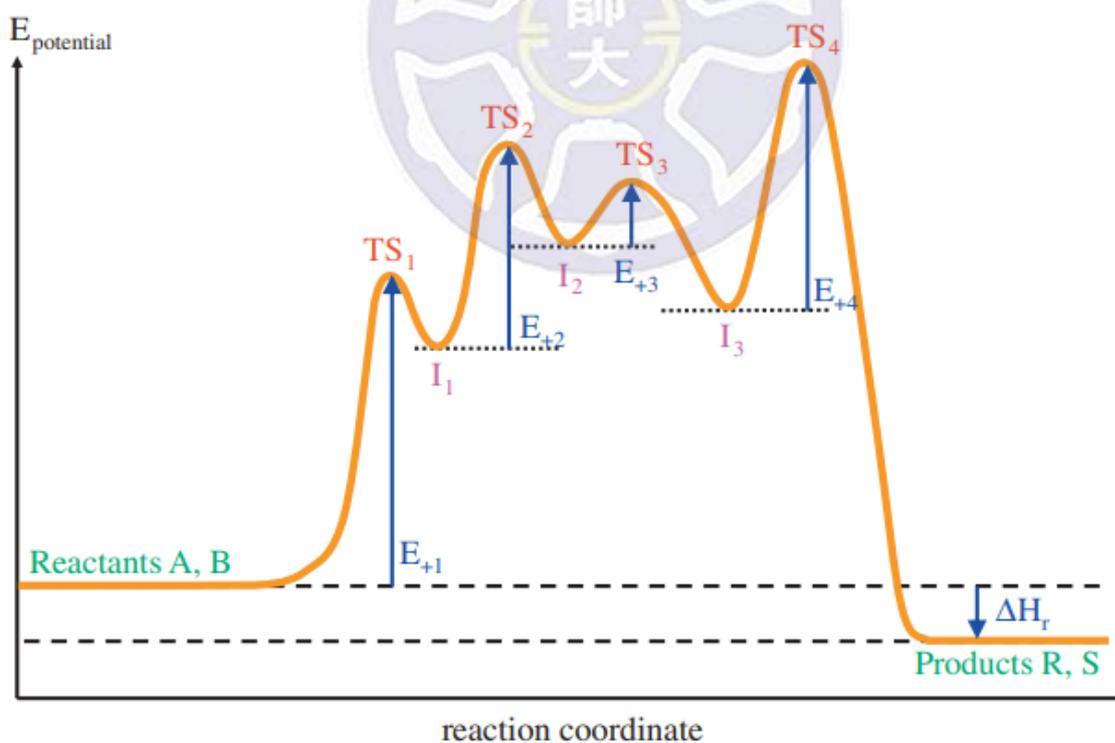


圖 2-9-1-2 一個複雜反應的二維 PES 示意圖<sup>24</sup>

## §2-9-2 NEB (Nudged elastic band)與 CINEB (Climbing image nudged elastic band)

為了計算反應的活化能，我們就需要了解反應是如何進行的，許多尋找過渡態的計算方法也因此產生，此處將針對 NEB (Nudged elastic band)的方法做探討。NEB 方法可以視為在反應物與產物的位能曲面上拉一條反應路徑 (Reaction path) 曲線，線上切割為許多點，將這些點進行計算，依據各個結構的受力使其進行能量收斂，並且考慮各點之間的關聯性，最終計算出能量最高的那點稱之為過渡態。而 CINEB (Climbing image nudged elastic band) 則是針對 NEB 的修正，利用反向尋找受力最大的能量收斂方法，藉此計算出曲線上能量最大處，使過渡態更為準確。圖 2-9-2-1 為 NEB 與 CINEB 在反應路徑上的示意圖：

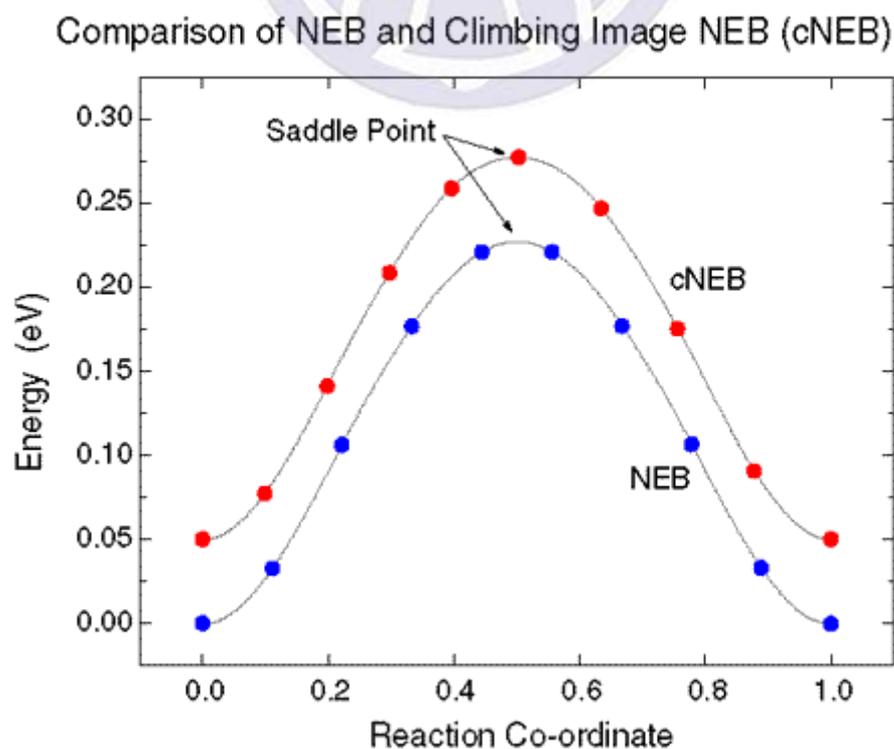


圖 2-9-2-1 NEB 與 CINEB 在反應路徑曲線上的示意圖

理論上來說，路徑中所切割的點越多，越能描繪出真正的反應路徑曲線，但計算時仍需考慮計算資源以及等待時間的消耗，故除了特殊需求外，通常皆取樣 10 至 20 個點進行計算。而若是 NEB 的計算結果有兩個以上的過渡態(代表路徑尚有其他 local minimum energy)，則需再切割成數個反應重新計算。



### § 2-9-3 熱力學產物 (Thermodynamic product) 與動力學產物 (Kinetic product)

在計算反應時，常常遇到彼此競爭的反應路徑，此時會出現兩種狀況，如圖 2-9-3-1 所示。第一種狀況顯示在圖的上方，走產物 B 的路徑不論是反應活化能或者反應能皆小於產物 A 的路徑，此時產物 B 同時為這個反應下的熱力學產物(Thermodynamic product)與動力學產物(Kinetic product)；第二種狀況則顯示在圖的下方，以反應活化能來看是產物 A 的路徑較佳，但反應能來看卻是產物 B 的路徑較佳，此時我們會稱產物 A 為動力學產物、產物 B 為熱力學產物，在這種狀況下，可以藉由操控不同的實驗條件(溫度、濃度等)，選擇性的讓產物 A 或 B 產生，藉此達到實驗上的需求。

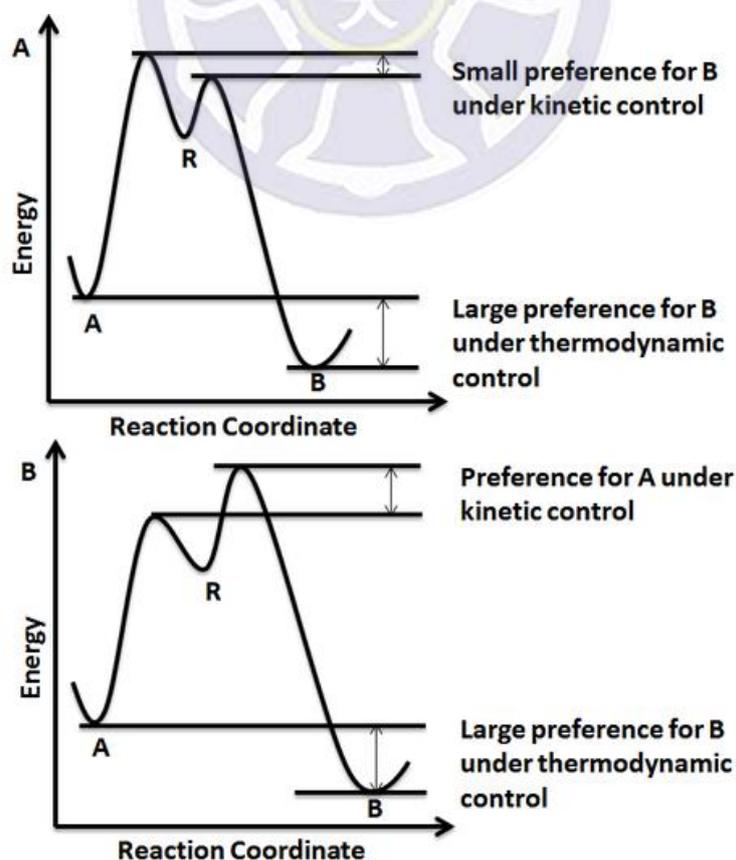


圖 2-9-3-1 熱力學及動力學產物的反應路徑差異示意圖<sup>25</sup>

## §2-10 電荷處理方法

### §2-10-1 淨原子電荷(Net atomic charge)

對於化學家來說，能夠得知分子內各個原子的淨電荷(或者稱為部分電荷 partial charge)，對於性質分析以及預測反應可能性來說有重要的影響。最早的電荷計算是隨著分子軌域理論(Molecular orbital theory)而產生，在 1930 年代前後，德國的弗里德里希·洪德(Friedrich Hund)、美國的羅伯特·馬利肯(Robert S. Mulliken)、約翰·斯萊特(John C. Slater)、英國的約翰·倫納德—瓊斯(John Lennard-Jones)等人開創了現在的分分子軌域理論。其中，Mulliken 對於分子軌域理論的貢獻使其在 1966 年拿到諾貝爾化學獎，他不但創造出軌域一詞，這種方法計算出的電荷也由他的名字命名為 Mulliken charges，而分子軌域理論又可稱為 Hund-Mulliken theory。



圖 2-10-1-1 圖左為 Hund(1896-1997)、中間為 Mulliken(1896-1986)、圖右為 Lennard-Jones(1894-1954)

Mulliken charges 的概念為，若有兩原子 A 與 B，則將電子密度切割成純粹只有 A 或 B 的部分以及 AB 重疊的部分，並且將重疊的部分做平分(A、B 各拿一半)，藉此計算出 A 與 B 的淨電荷。但這種方法完全不考慮 A 與 B 兩原子之間的差異，會產生許多誤差，因此之後發展出許多新的電荷處理方法，如針對波函數處理的 Löwdin charges、Natural charges 等(包含 NAO 及 NBO 等)；針對電子密度處理的 Bader charges、Hirshfeld charges 等；針對靜電位能的 CHELPG；或者也有從實驗中得到的電荷，如光譜、介電常數、壓電效應、電負度等。



## §2-10-2 分子中的原子理論(atoms in molecules, AIM)

分子中的原子理論(Atoms in molecules, AIM)由加拿大的理查·貝德(Richard F. W. Bader)在 1960 年代提出，但在當時並不被科學家們所接受，隨著計算不斷發展，Bader 最終將其理論統整並於 1991 年出版成書《*Atoms in Molecules, a Quantum Theory*》。AIM 利用數學方法處理計算中得到的電子密度，根據其零通量面(Zero-flux surfaces)將分子劃分為數個區域，每個區域中僅包含一個原子核，再利用每個原子區域內的拓譜性質來描述分子中的成鍵、原子電荷、偶極矩、能量等物理性質，AIM 因此能夠廣泛的使用於化學體系之中，而利用此種方法計算出的原子電荷也稱為 Bader 電荷。

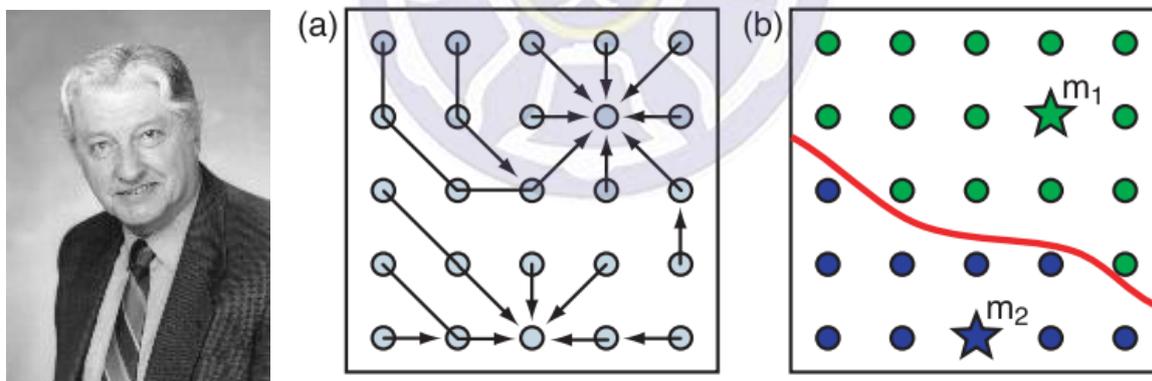


圖 2-10-2-1 圖左為 Bader (1931-2012)，圖右則為利用 Bader 的方法在空間中的各個格點取樣並區分原子的電子<sup>26</sup>

### §2-10-3 電子局域化函數(Electron localization function, ELF)

有時候為了方便尋找出系統中電子聚集的地方，我們會使用電子局域化函數(Electron localization function, ELF)來進行分析。ELF 的定義如下：

$$D_{\sigma}(\mathbf{r}) = \tau_{\sigma}(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r}))^2}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (\text{式 2-10-3-1})$$

$$D_{\sigma}^0(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) \quad (\text{式 2-10-3-2})$$

$$\chi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{D_{\sigma}(\mathbf{r})}{D_{\sigma}^0(\mathbf{r})} \quad (\text{式 2-10-3-3})$$

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \chi_{\sigma}^2(\mathbf{r})} \quad (\text{式 2-10-3-4})$$

其中  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  為電子密度函數、 $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$  為電子動能函數，因此  $D_{\sigma}(\mathbf{r})$  可以視為該系統電子局域化程度的函數，簡單來說，電子動能越小或者電子密度越大，其局域化程度越小；而  $D_{\sigma}^0(\mathbf{r})$  則代表在相同的電子密度下，自由電子氣(Free electron gas)的局域化程度； $\chi_{\sigma}(\mathbf{r})$  則為  $D_{\sigma}(\mathbf{r})$  及  $D_{\sigma}^0(\mathbf{r})$  的比值，當兩者完全相同時  $\chi_{\sigma}(\mathbf{r})=1$ ， $ELF(\mathbf{r})$  就為 0.5。ELF 的值只會介於 0 至 1 之間，當 ELF 趨近於 1 時，代表電子局域化程度極高，換言之電子大部分機率都集中於此處，ELF 趨近於 0 時則相反。

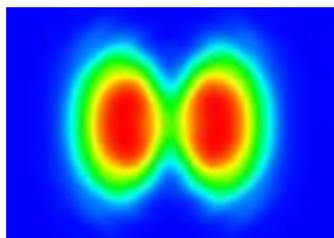


圖 2-10-3-1 一個氣態 O<sub>2</sub> 分子的 ELF 切面圖，紅色及藍色代表 ELF 趨近於 1 或 0

# 第三章 直接甲醇燃料電池內一氧化碳移除反應在鉑修飾多氧陽極表面( $\text{Pt}_2/\text{o-MO}_2(110)$ , $\text{M} = \text{Ru}$ 及 $\text{Ir}$ )的研究

## §3-1 前言

做為甲醇經濟的其中一環，直接甲醇燃料電池(Direct methanol fuel cell, DMFC)以液態甲醇作為燃料，與氧氣反應後產生二氧化碳以及水，為一個低污染的質子交換膜燃料電池，其外觀如圖 3-1-1 所示。因為甲醇本身具有高能源密度、常保液態、便於攜帶運輸等優勢，使得 DMFC 在攜帶型及手持式裝置，如小型車輛、手機、筆電、相機的應用上十分具有潛力，甚至也能運用在軍事方面的裝置上。



圖 3-1-1 直接甲醇燃料電池(DMFC)的外觀，輕巧的特性使其便於攜帶

DMFC 的運作原理如圖 3-1-2 所示，放電時陽極進行甲醇氧化反應(Methanol oxidation reaction, MOR)，陰極則為氧氣還原反應(Oxygen reduction reaction, ORR)，過程中質子則藉由陰陽極中間的質子交換膜進行移動，最終產生液態水和氣態的二氧化碳產物：

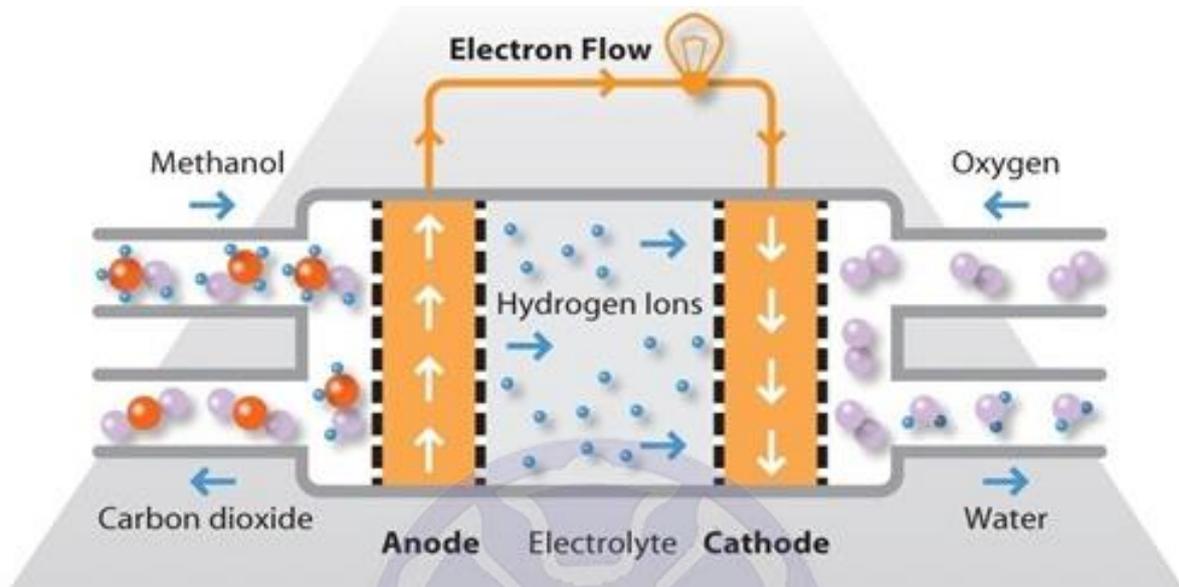
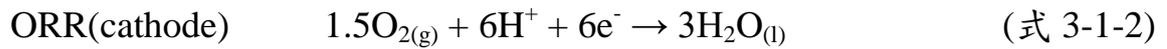
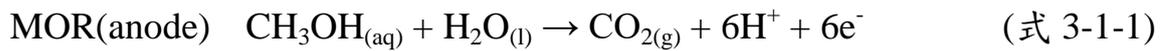
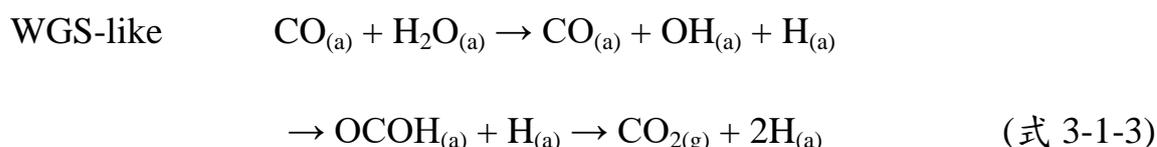


圖 3-1-2 DMFC 放電時其內部的反應示意圖

一般來說，DMFC 陽極的電極會使用以 Pt 做為基底的材料<sup>10,27-33</sup>，文獻中也利用理論計算驗證 MOR 在純 Pt(111) 表面上的反應能障非常低<sup>33</sup>。儘管 Pt 金屬的反應性非常好，但其過於昂貴、反應速率慢、催化劑穩定度差等問題<sup>34-36</sup>，讓科學家不得不持續尋找其他的替代材料。其中最嚴重的問題是一氧化碳的毒化 (Poison)，在 MOR 進行時甲醇會進行脫氫反應 (Dehydrogenation)，產生 CO 的中間產物於催化劑表面，而由於 CO 與 Pt 的鍵結能力十分強，會造成難以使其反應或脫附的狀況，讓催化劑表面失去活性，這個現象就稱之為 CO 毒化<sup>10,27-32,37-39</sup>。

許多文獻因此特別著重在 CO 毒化現象的研究，有研究顯示，在水溶液環境下，已吸附於表面的 CO 可以與鄰近的 OH 基團反應，形成 OCOH 的中間體，之後再脫氫產生二氧化碳的最終產物，也就是所謂的類水氣轉換 (Water-gas-shift-like, WGS-like) 反應<sup>10,27,28,37,40-46</sup>：



而當 Pt 摻雜了其他金屬或金屬氧化物，例如使用合金材料 PtRu<sup>10,27</sup>、或者 Pt/RuO<sub>2</sub><sup>28</sup> 及 Pt/IrO<sub>2</sub><sup>29-32</sup> 的催化劑表面，則能有效的產生 OH 基團於表面上。這些材料中，以添加 RuO<sub>2</sub> 或 IrO<sub>2</sub> 的效果最為優秀，此二者不但在進行水解離 (Water dissociation) 反應的效果非常好<sup>10,47</sup>，在酸性環境中也有較高的穩定度<sup>30,48</sup>。OH 基團能夠藉由水解離反應而形成在表面上，與吸附在 Pt 位置的 CO 反應，讓催化劑恢復原有的催化活性及效率<sup>10,28,37</sup>。如此之外，加入 RuO<sub>2</sub> 或 IrO<sub>2</sub> 也有助於使 Pt 分散成團簇 (Cluster) 或單原子 (Single atom) 於表面上，讓反應性更好<sup>29,30,37,49-52</sup>。

取決於不同的酸鹼性質，水於 RuO<sub>2</sub> 或 IrO<sub>2</sub> 表面上解離後，會在表層覆蓋 O 或者 OH 的官能基<sup>10,28,37,48,49,53</sup>。不論是實驗<sup>54,55</sup> 或計算<sup>56-60</sup> 的文獻皆指出，RuO<sub>2</sub> 或 IrO<sub>2</sub> 表面可能形成所謂的多氧 (o-rich) 環境。圖 3-1-3 顯示了藉由

STM 的輔助，實驗中能夠在室溫下看到完全被氧覆蓋的  $\text{RuO}_2(110)$  表面<sup>55</sup>；而理論計算結果也計算出氧氣在  $\text{RuO}_2(110)$ <sup>57</sup> 或  $\text{IrO}_2(110)$ <sup>60</sup> 表面上斷鍵的能障分別是 0.25 和 0.29 eV，因而形成反應性較強的未完全鍵結氧原子於表面上 ( $\text{O}_{\text{cus}}$ , coordinatively unsaturated sites)。儘管有許多文獻提出所謂的 *o*-rich 環境，但卻鮮少研究其對於 MOR 的影響，因為若此系統在 MOR 的過程中會存在，則具有其研究的必要性。

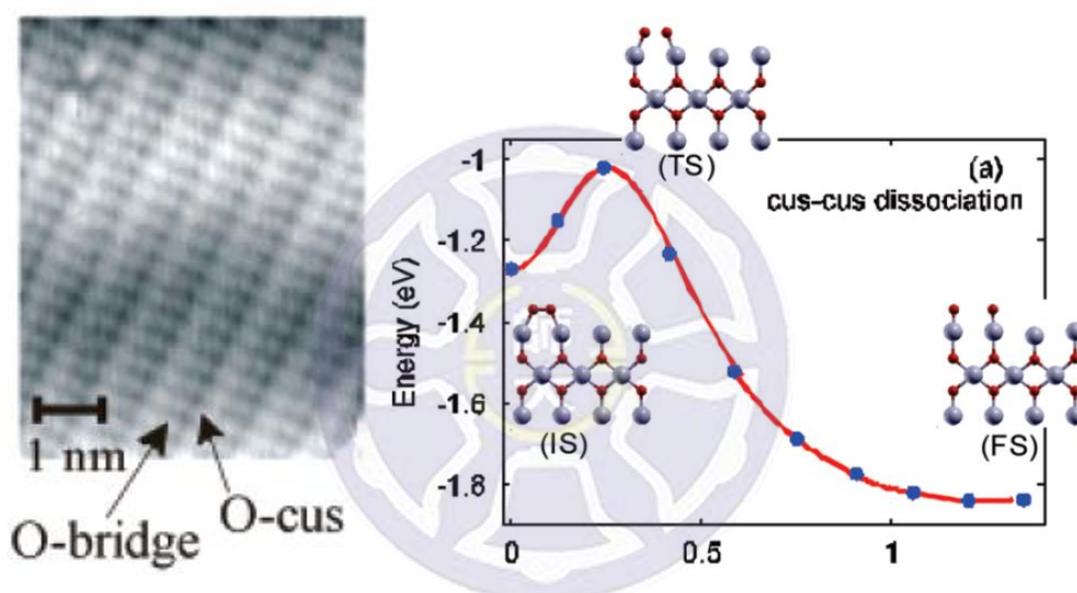


圖 3-1-3 (左圖)在實驗中觀測到被氧原子完全覆蓋的多氧  $\text{RuO}_2(110)$  表面<sup>55</sup>  
 圖 3-1-4 (右圖) $\text{O}_2$  分子在  $\text{RuO}_2(110)$  的 cus 位置進行斷鍵的反應位能圖<sup>57</sup>

因此在本章節中，我們將藉由 DFT 方法的輔助，研究 Pt 原子在乾淨的  $\text{MO}_2(110)$  和多氧的 *o*- $\text{MO}_2(110)$  ( $\text{M} = \text{Ru}$  或  $\text{Ir}$ ) 這兩種表面條件下的分散性，計算 WGS 於  $\text{Pt}_2/\text{MO}_2(110)$  和  $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  的反應能障，並且利用一些分析方法解釋這兩種系統表面本身的電子結構差異、CO 吸附能差異，以及其對 MOR 催化性質的影響。

## §3-2 計算參數

本章節中所有的計算都是利用 VASP (Vienna ab initio simulation package) 套裝軟體來進行<sup>61-64</sup>。計算方法是採用密度泛函理論(Density functional theory, DFT)方法，利用 Blöchl 等作者發展的投影綴加波(Projector augmented wave, PAW)<sup>65,66</sup>方法以及軟體內建的虛位勢(Pseudo-potential)，來做系統分子結構及能量的計算。交換關聯函數(Exchange-correlation function)則選用了 GGA-PW91 (Generalized gradient approximation of Perdew-Wang 1991)<sup>67,68</sup>。電子步(Electronic step)及離子步(Ionic step)的收斂條件分別設定為  $10^{-4}$  及  $10^{-3}$  eV，截止能量(Cutoff energy)設定為 400 eV。而布里淵區(Brillouin zone)的取樣方法使用了 Monkhorst-Pack 的方法<sup>69</sup>，我們分別在較小的(2 x 2)及較大的(6 x 6)-MO<sub>2</sub>(110) (M = Ru 及 Ir)表面系統使用 4 x 2 x 1 和 4 x 6 x 1 的 MP *k* points。真空層則使用了 12 Å，藉此忽略層與層之間的作用力。

我們藉由下列式子計算吸附能：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sur+adsorbate}} - (E_{\text{sur}} + E_{\text{adsorbate}}) \quad (\text{式 3-2-1})$$

其中  $E_{\text{ads}}$  代表吸附物的吸附能、 $E_{\text{sur+adsorbate}}$  是吸附物吸附在表面時的系統總能、 $E_{\text{sur}}$  是純粹只有表面的能量、 $E_{\text{adsorbate}}$  則是吸附物在真空下的能量。而關於反應過渡態的計算，我們均使用 NEB(Nudged elastic band)的方法求得<sup>70-72</sup>，這

是一種在不同路徑中尋找出最小能量路徑(Minimum energy path, MEP)的方法，示意圖見圖 3-2-1。該方法在相對的反應物及生成物的反應位向(位能曲面)中，利用線性切點公式得到多個中間結構座標。根據過渡態理論(Transition state theory, TST)，得到的能量最高點稱之為過渡態，此過渡態與反應物的能量差異，即為反應的活化能。我們在計算中也考慮了頻率的分析，藉由計算過渡態結構的頻率，確認過渡態的所有頻率中只能存在一個虛頻(Imaginary frequency)，符合 TST 的結果。電子結構的分析上我們則選用了 Bader 的電荷分析方法<sup>73-75</sup>。

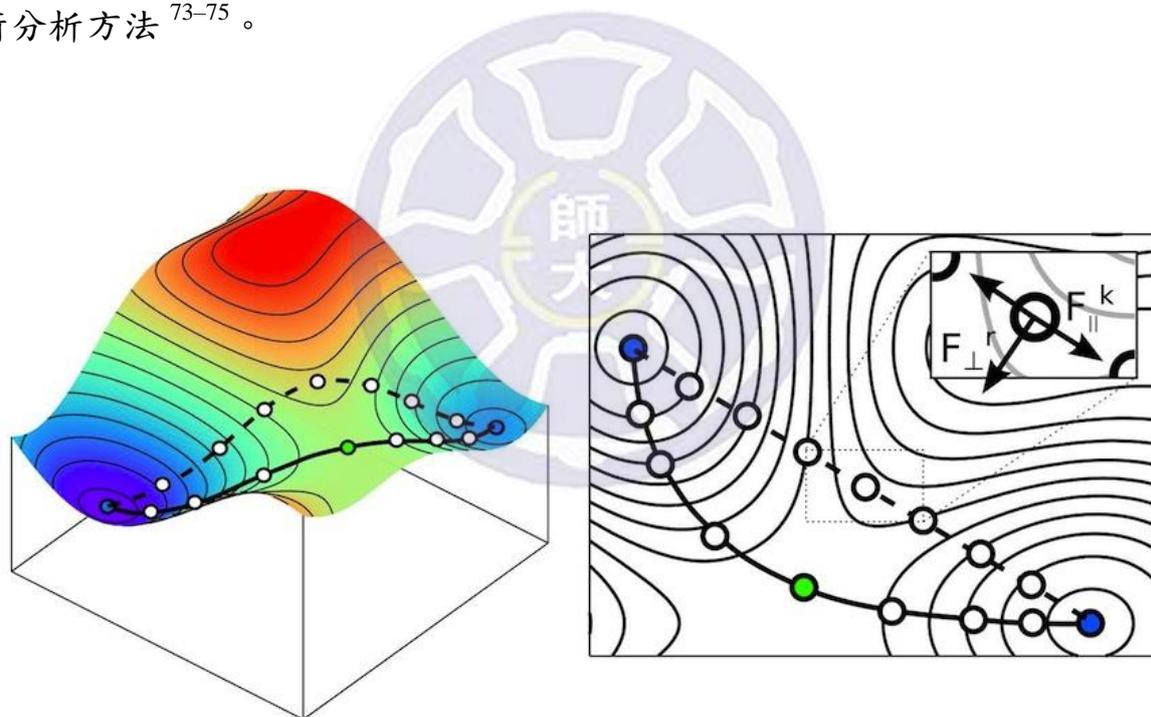


圖 3-2-1 NEB 方法於反應位能曲面上選取切點的示意圖，其中綠色的點為過渡態

### §3-3 $\text{MO}_2(110)$ 及 $o\text{-MO}_2(110)$ 模型

$\text{RuO}_2$ 及 $\text{IrO}_2$ 的塊材皆為金紅石(Rutile)形式的結構，其中金屬為六配位、氧為三配位，如圖 3-3-1 所示：

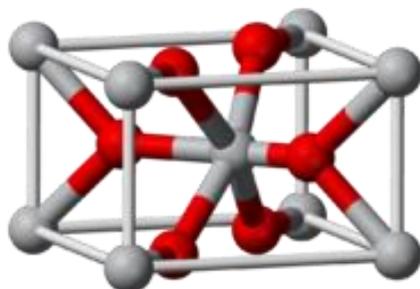


圖 3-3-1 金紅石形式的  $\text{MO}_2$  ( $M = \text{Ir}$  與  $\text{Ru}$ ) 塊材結構，其中灰色為  $M$ 、紅色為  $O$

我們利用此塊材建構出穩定的  $\text{MO}_2(110)$  的  $(2 \times 2)$  模型，如圖 3-3-2。在原子層數的選擇上，我們在模擬時使用了兩個重複性單元，單元晶胞的長、寬、高分別為  $(a, b, c) = (6.33, 12.77, 24)$ ，單位為  $\text{\AA}$ 。此外，除了乾淨(Pristine)的表面，我們還考量了當氧氣完全覆蓋時，額外多出四個  $\text{O}_{\text{cus}}$  於原有的  $\text{M}_{\text{cus}}$  原子上的情況，並且將其命名為多氧的  $o\text{-rich}$  表面。

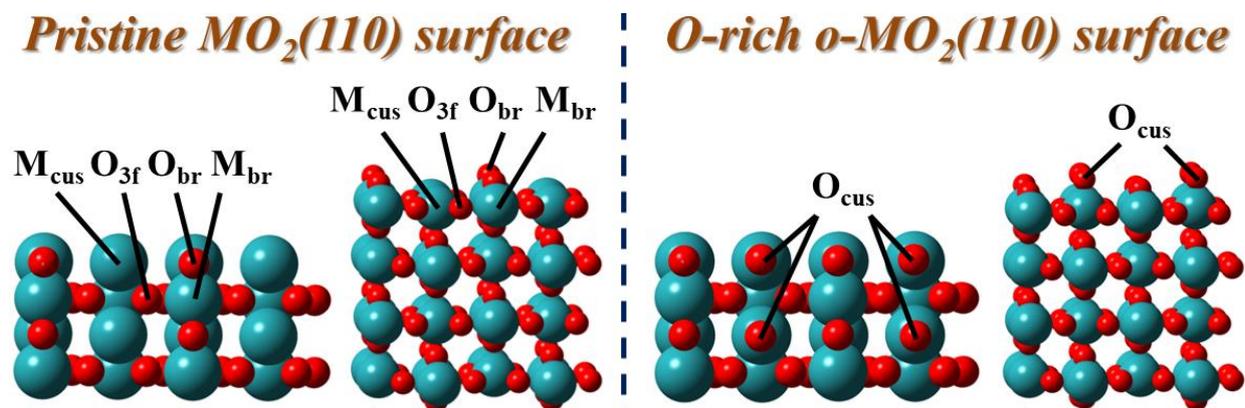


圖 3-3-2 乾淨的  $\text{MO}_2(110)$  與多氧的  $o\text{-MO}_2(110)$  表面結構圖。圖中藍綠色為  $M$ 、紅色為  $O$ 。其中  $M$  的原子環境區分為  $\text{M}_{\text{cus}}$  及  $\text{M}_{\text{br}}$ ； $O$  的原子環境區分為  $\text{O}_{\text{br}}$  及  $\text{O}_{3\text{f}}$  兩種

### §3-4 Pt 的吸附以及分散性測試

我們接著在  $\text{MO}_2(110)$  與  $o\text{-MO}_2(110)$  表面進行 Pt 吸附能的比較，吸附後的結構及吸附能分別列於圖 3-4-1 及表 3-4-1。首先，在乾淨的表面上，第一顆 Pt 的吸附能分別為 -3.68 及 -4.09 eV，而當第二顆 Pt 吸附後，兩顆 Pt 會彼此靠近並產生交互作用，其吸附狀況無法分離成各自的吸附能，因此只能以共吸附能表示。而在  $o\text{-rich}$  表面上，單顆 Pt 的吸附能明顯比乾淨表面的狀況時增強，為 -5.44 及 -5.98 eV。此時 Pt 皆會吸附在  $\text{O}_{\text{cus}}$  位置(圖 3-4-1)，彼此之間距離較大，不會產生交互作用，第二顆 Pt 的吸附能為 -5.31 及 -5.87 eV，與第一顆 Pt 的吸附能數據相差不遠。由此差異可知，乾淨的  $\text{MO}_2(110)$  表面容易使 Pt 聚集，而  $o\text{-rich}$  的表面則因為吸附距離較遠，Pt 較難在表面上聚集。

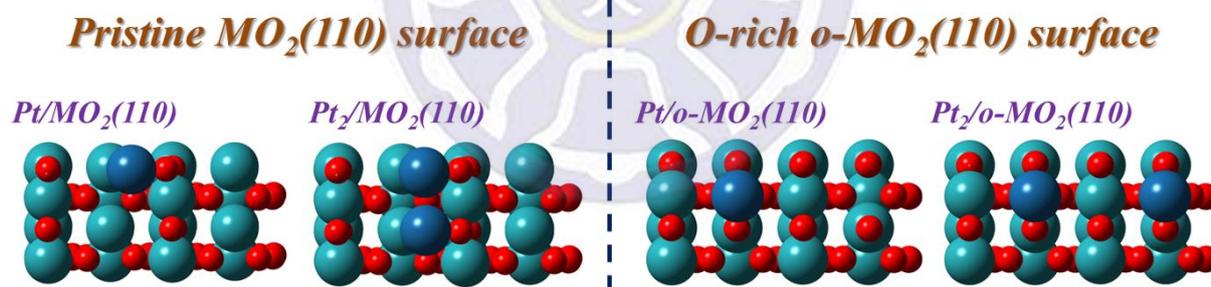


圖 3-4-1 單顆及兩顆 Pt 吸附於  $\text{MO}_2(110)$  與  $o\text{-MO}_2(110)$  表面時的結構。

表 3-4-1 Pt 在各表面上的吸附能數據( $E_{\text{ads}}$ , in eV)

| Adsorbate | Adsorption Energies (eV) |                       |
|-----------|--------------------------|-----------------------|
|           | $\text{RuO}_2(110)$      | $\text{IrO}_2(110)$   |
| Pt        | -3.68                    | -4.09                 |
| 2Pt       | -8.46 <sup>a</sup>       | -9.40 <sup>a</sup>    |
|           | $o\text{-RuO}_2(110)$    | $o\text{-IrO}_2(110)$ |
| First Pt  | -5.44                    | -5.98                 |
| Second Pt | -5.31                    | -5.87                 |

<sup>a</sup> The co-adsorption energies of two Pt atoms

由於我們僅選用(2 x 2)的模型測試Pt的吸附能，有可能因為晶胞過小造成誤差而使Pt聚集，因此我們又建立了更大的(6 x 6)-MO<sub>2</sub>(110)系統，藉此確認這個現象並非因為模型過小而造成。放大後的結構如圖3-4-2所示，單元晶胞的長、寬、高分別為(a, b, c) = (19.27, 12.77, 24)，單位為Å。我們標註了從A ~ H共八個共吸附位置，並且將兩顆Pt分別吸附在這些位置上，得到表3-4-2的數據。從共吸附能數據當中可以看出，除了在最接近的A、B位置之外，其餘的共吸附能皆差不多，而A、B位置的共吸附能比其他吸附狀況增強了約0.8 ~ 1.0 eV。此處多餘的能量則來自兩顆Pt交互作用的能量，而根據這個共吸附能的數據，也能排除因模型過小所造成的Pt聚集問題。

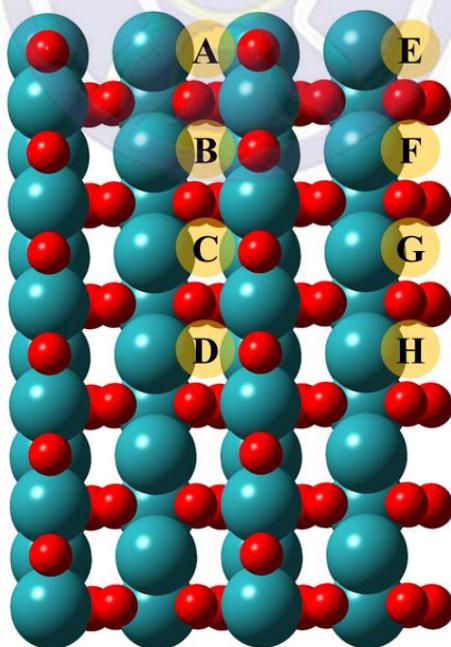


圖3-4-2 (6 x 6)-MO<sub>2</sub>(110)的結構圖，其中Pt可能的共吸附位置已標註為A ~ H。圖中藍色為M、紅色為O

表 3-4-2 兩顆 Pt 於(6 x 6)-MO<sub>2</sub>(110)表面的共吸附能(E<sub>coads</sub>, in eV)

| Pt adsorption site | (6 x 2)-RuO <sub>2</sub> (110)<br>E <sub>coads</sub> (eV) | (6 x 2)-IrO <sub>2</sub> (110)<br>E <sub>coads</sub> (eV) |
|--------------------|---|---|
| A, B               | <b>-8.45</b>  | <b>-9.05</b>  |
| A, C               | -7.37   | -8.22   |
| A, D               | -7.56   | -8.24   |
| A, E               | -7.43   | -8.24   |
| A, F               | -7.47   | -8.21   |
| A, G               | -7.54   | -8.21   |
| A, H               | -7.43   | -8.21   |

除了吸附能的數據之外，我們也嘗試著利用兩顆 Pt 之間的距離以及態密度分析(Partial density of states, PDOS)來量化聚集的程度，如圖 3-4-3 所示。我們設計了兩種條件：將兩顆 Pt 的座標固定在未產生交互作用前的位置(Fixed)、或者不固定座標讓其自然靠近(Relaxed)。這兩種條件在結構優化後，再分別分析兩顆 Pt 之間的距離變化及 PDOS 的 *d* 軌域圖譜。從圖中可以看出，在不固定兩顆 Pt 座標的情況下，Pt 傾向於聚集，兩者之間的距離比起固定座標時減少了約 0.2 ~ 0.3 Å。而 PDOS 的 *d* 軌域圖形也有所差異，在固定座標的條件下，兩顆 Pt 的 *d* 軌域鋒型較不固定的系統尖銳許多，代表其交互作用更少。兩顆 Pt 聚集後因為產生了微弱的交互作用，其 PDOS 圖形分布將會變廣，可以視為軌域之間有相互作用。

分析完 Pt 聚集的現象後，我們將乾淨及多氧表面下 Pt 吸附後的 PDOS 的 *d* 軌域圖譜繪於圖 3-4-4。儘管在乾淨 MO<sub>2</sub>(110)表面上的 PDOS 峰型已非常尖銳，但 Pt 於 *o*-MO<sub>2</sub>(110)表面的 *d* 軌域能量分布更為集中，密度也更高。

而比對 Ru 與 Ir 兩種金屬氧化物表面的差異時，會發現 Pt 的  $d$  軌域於  $\text{IrO}_2(110)$  或  $o\text{-IrO}_2(110)$  的 PDOS 峰型較平緩，分布也較廣。這部分的數據也能對應至表 3-4-1 中的吸附能，Pt 於表面的吸附能越大，其交互作用也越大。

綜合 3-4 節中的分析，整個 Pt 分散性測試利用了吸附能、放大晶胞、PDOS、Pt 之間的距離證明了 Pt 的確會在乾淨的  $\text{MO}_2(110)$  表面上聚集，而在多氧表面上則能夠有效的被分散。這個結果也證明了實驗中所觀察到 Pt 在  $\text{RuO}_2$  及  $\text{IrO}_2$  上的分散現象<sup>29,30,37,49-51</sup>，其原因應該是由多氧表面所造成，而非乾淨的表面系統。

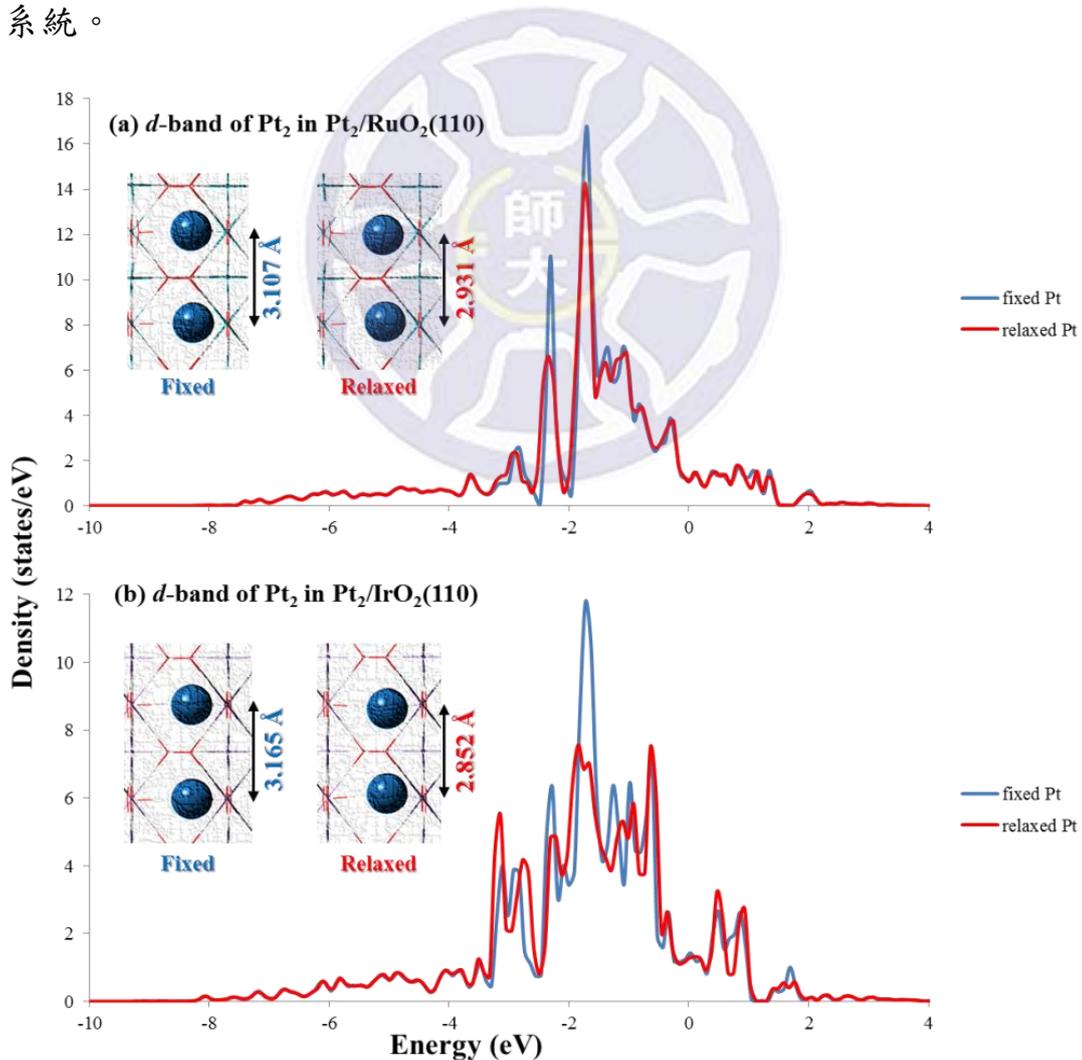


圖 3-4-3 在 fixed 以及 relaxed 兩種狀況下兩顆 Pt 位於  $\text{MO}_2(110)$  表面的  $d$  軌域 PDOS 分布和兩顆 Pt 之間的距離( $d$ , in Å)

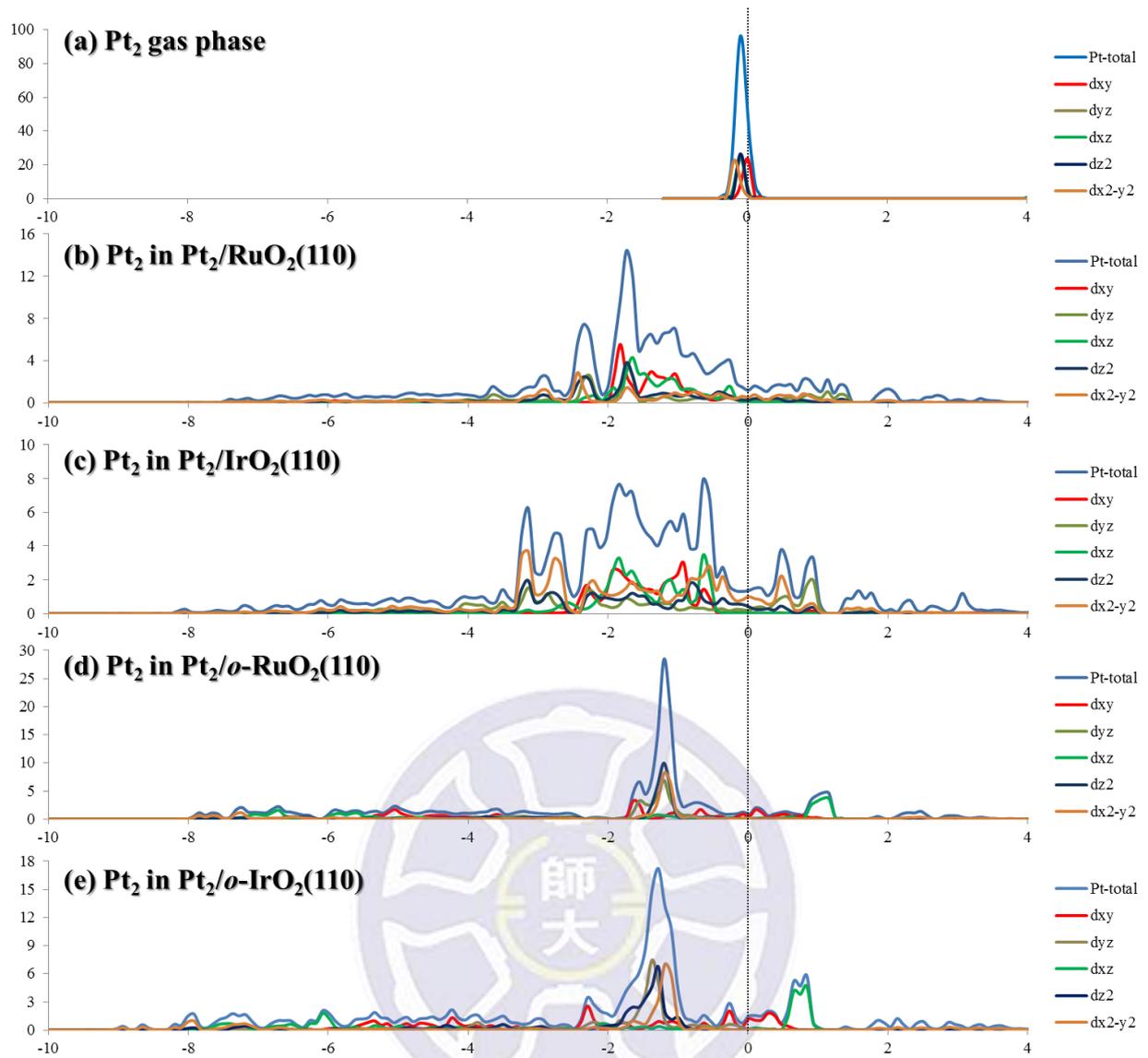


圖 3-4-4 兩顆 Pt 位於氣態、 $\text{MO}_2(110)$  以及  $o\text{-MO}_2(110)$  表面上的  $d$  軌域 PDOS 分布。其中  $x$  及  $y$  軸的單位同圖 3-4-3

### §3-5 CO 與 H<sub>2</sub>O 的吸附

建立完 Pt 吸附於表面的模型後，我們接著將做為反應物的 CO 及 H<sub>2</sub>O 吸附至表面上，如圖 3-5-1 所示。不論是在 Ru 或者 Ir 的系統，其結構及吸附位置皆相差不遠，CO 會以與表面呈現接近 45 度夾角的 end-on 形式吸附，而 H<sub>2</sub>O 則會利用 O 的其中一對孤對電子(Lone pair)與 Pt 鍵結。詳細的各個鍵長數據列於表 3-5-1，在乾淨或者 *o*-rich 表面，大部分的鍵長並無太大差異。唯一值得注意的是，由於表面也存在 O 原子(O<sub>br</sub>)，H<sub>2</sub>O 在吸附之後，會與表面產生氫鍵(O<sub>w</sub>-H<sub>a</sub>-O<sub>br</sub>)，這個現象也造成 H<sub>2</sub>O 的其中一個 O-H 鍵長被拉長了約 0.1 Å，對於後續進行 O<sub>w</sub>-H<sub>a</sub> 的斷鍵反應會有所幫助。

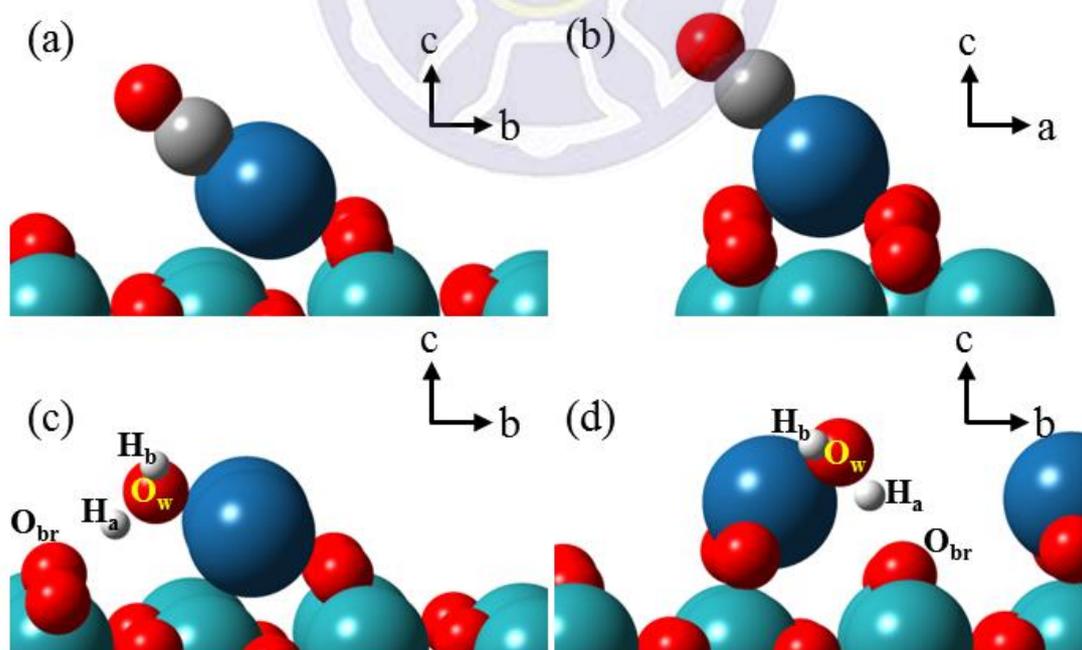


圖 3-5-1 CO 與 H<sub>2</sub>O 於(a,c) Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)與(b,d) Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110)表面的吸附結構圖。圖中藍綠色為 M、紅色為 O、深藍色為 Pt、灰色為 C、白色為 H

表 3-5-1 CO 及 H<sub>2</sub>O 於 MO<sub>2</sub>(110)以及 *o*-MO<sub>2</sub>(110)表面吸附後的鍵長(*d*, in Å)

| CO adsorption (Å)               |   |   |  |  |
|---------------------------------|---|---|--|--|
|                                 | Pt <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> (110) | Pt <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> (110) | Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -RuO <sub>2</sub> (110) | Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -IrO <sub>2</sub> (110) |
| R <sub>O-C</sub>                | 1.16                                    | 1.16                                    | 1.16   | 1.16   |
| R <sub>C-Pt</sub>               | 1.84                                    | 1.84                                    | 1.88   | 1.88   |
| H <sub>2</sub> O adsorption (Å) |   |   |  |  |
|                                 | Pt <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> (110) | Pt <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> (110) | Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -RuO <sub>2</sub> (110) | Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -IrO <sub>2</sub> (110) |
| R <sub>Obr-Ha</sub>             | 1.59                                    | 1.58                                    | 1.66   | 1.62   |
| R <sub>Ha-Ow</sub>              | <b>1.05</b>                             | <b>1.06</b>                             | <b>1.03</b>  | <b>1.03</b>  |
| R <sub>Hb-Ow</sub>              | <b>0.97</b>                             | <b>0.98</b>                             | <b>0.98</b>  | <b>0.98</b>  |
| R <sub>Ow-Pt</sub>              | 2.10                                    | 2.11                                    | 2.14   | 2.13   |

CO 以及 H<sub>2</sub>O 於各表面的吸附能數據則如表 3-5-2 所示。可以從表中觀察到，比起在乾淨表面，兩種吸附物在 *o*-rich 表面上的吸附能皆較小。其中 CO 的吸附能降低了約 0.75 eV，而 H<sub>2</sub>O 的吸附能則降低了 0.40 ~ 0.65 eV，代表這兩者在 *o*-rich 的表面上已有明顯的毒化降低現象，詳細的原因將於下節的電子結構分析中解釋。

表 3-5-2 CO 及 H<sub>2</sub>O 於 MO<sub>2</sub>(110)以及 *o*-MO<sub>2</sub>(110)表面上的吸附能(E<sub>ads</sub>, in eV)

| Adsorbates       | Adsorption Energy (eV)                             |  |
|------------------|--|--|
|                  | Pt <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> (110)            | Pt <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> (110)            |
| CO               | -2.86  | -2.84  |
| H <sub>2</sub> O | -1.75  | -1.67  |
|                  | Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -RuO <sub>2</sub> (110) | Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -IrO <sub>2</sub> (110) |
| CO               | -1.99  | -2.07  |
| H <sub>2</sub> O | -1.09  | -1.24  |

### §3-6 吸附物的電子結構分析

為了解釋 CO 及 H<sub>2</sub>O 吸附於乾淨及 *o*-rich 的表面的差異，我們計算了吸附物在吸附前後的電荷分布，並繪製出其電荷差異分布圖(Electron density difference, EDD)，如圖 3-6-1 及 3-6-2。不論是 CO 或 H<sub>2</sub>O 吸附時，Pt 都會提供部分電子至與吸附物的鍵結處並產生鍵結，因此可以在圖中發現吸附物與 Pt 的鍵結處有大量黃色區域。除此之外，圖 3-6-1 中紅色箭號標示處為 *o*-rich 表面特有的現象，當 CO 吸附時，Pt 與表面 O<sub>cus</sub> 的電子交換程度相較乾淨表面減少了一些。

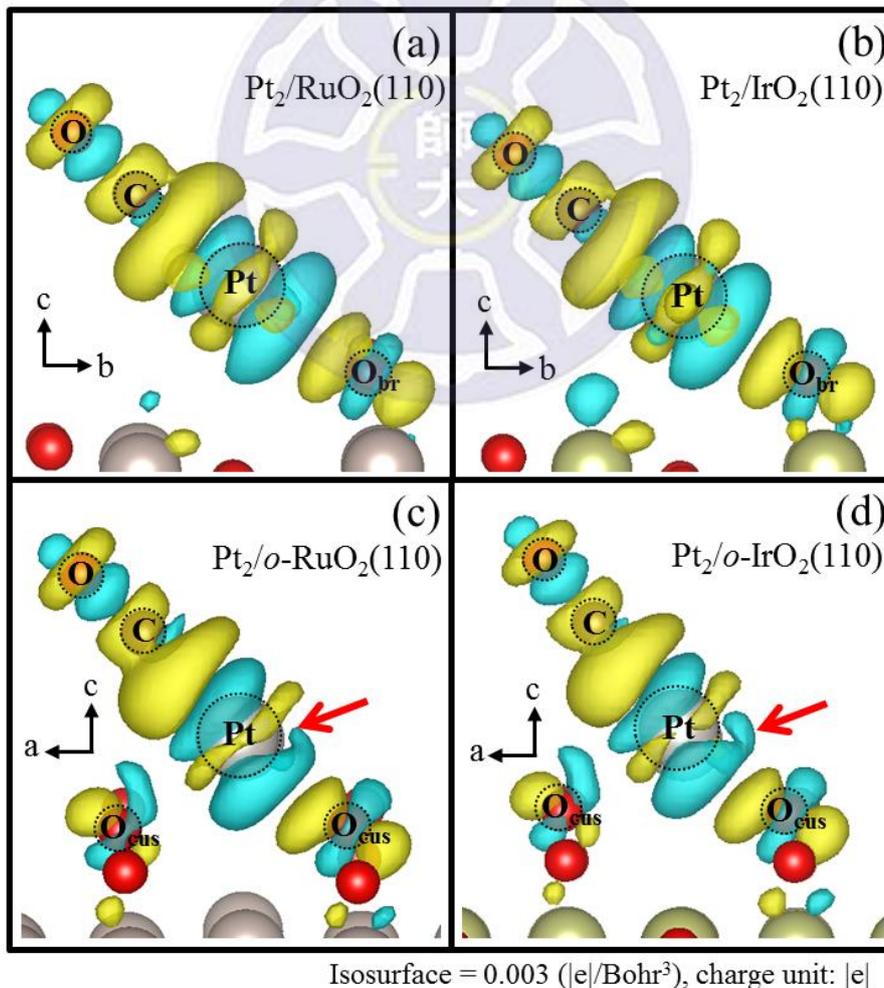


圖 3-6-1 CO 於各表面吸附前後的 EDD，其中藍色為失去電子、黃色為得到電子的部分。紅色箭號處則為 *o*-rich 表面特有的差異分布現象

而從圖 3-6-2 中也能觀察到  $O_{br}$  與  $H_a$  之間存在強烈的電子交換，代表氫鍵的確存在。除了吸附前後的 EDD 之外，我們也輔以 Bader 電荷的數值進行分析，從表 3-6-1 至表 3-6-4 分別為  $o\text{-MO}_2(110)$ 、 $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$ 、 $\text{CO@Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  和  $\text{H}_2\text{O@Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  中各個相關原子的 Bader 電荷。

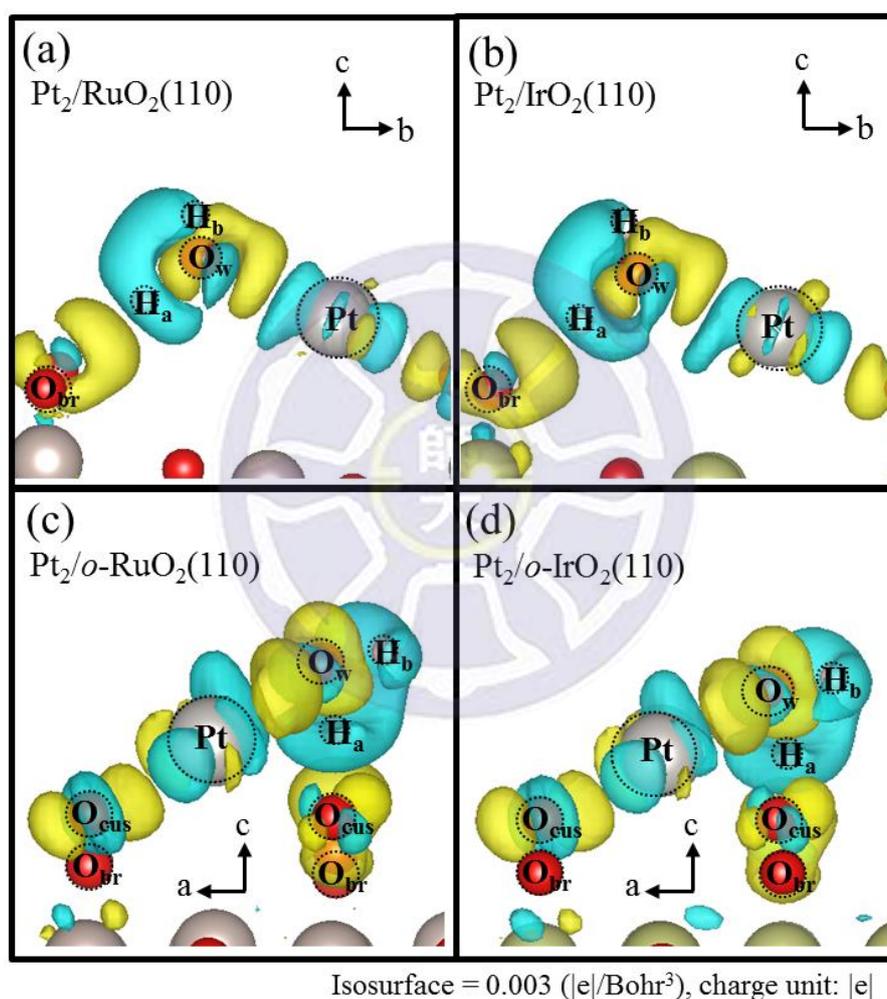


圖 3-6-2  $\text{H}_2\text{O}$  於各表面吸附前後的 EDD，其中藍色為失去電子、黃色為得到電子的部分

表 3-6-1  $o\text{-MO}_2(110)$  表面上  $O_{cus}$  的 Bader 電荷數值 ( $q$ , in  $|e|$ )

| Clean Surfaces        | Bader charge populations ( $ e $ ) |                                  |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|                       | $O_{cus\text{-act.}}$ ( $ e $ )    | $O_{cus\text{-spec.}}$ ( $ e $ ) |
| $o\text{-RuO}_2(110)$ | -0.69/-0.69                        | -0.69/-0.69                      |
| $o\text{-IrO}_2(110)$ | -0.64/-0.64                        | -0.63/-0.63                      |

表 3-6-2 Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)與 Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110)表面上 Pt 與 O<sub>cus</sub> 的 Bader 電荷數值( $q$ , in  $|e|$ ), 其中 O<sub>cus-act.</sub>(active)代表與 Pt 接觸、O<sub>cus-spec.</sub>(spectator)代表未接觸 Pt 的 O<sub>cus</sub>

| Surfaces                         | Pt adsorption ( $ e $ ) |                       |                        |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
|                                  | Pt                      | O <sub>cus-act.</sub> | O <sub>cus-spec.</sub> |
| RuO <sub>2</sub> (110)           | 0.19/0.20               | -                     | -                      |
| <i>o</i> -RuO <sub>2</sub> (110) | 0.93/0.92               | -0.81/-0.81           | -0.80/-0.81            |
| IrO <sub>2</sub> (110)           | 0.27/0.21               | -                     | -                      |
| <i>o</i> -IrO <sub>2</sub> (110) | 0.93/0.94               | -0.80/-0.80           | -0.79/-0.80            |

表 3-6-3 CO@Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)與 CO@Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110)表面上 Pt、CO 與 O<sub>cus</sub> 的 Bader 電荷數值( $q$ , in  $|e|$ ), 其中 Pt<sub>cus-act.</sub>(active)代表與 C 接觸、Pt<sub>cus-spec.</sub>(spectator)代表未接觸 C 的 Pt。氣態 CO 分子的 Bader 電荷為 $\pm 1.86 |e|$

| Surfaces   | CO adsorption ( $ e $ ) |          |      |       |                       |                        |
|--|-------------------------|----------|------|-------|-----------------------|------------------------|
|  | Pt-act.                 | Pt-spec. | C    | O     | O <sub>cus-act.</sub> | O <sub>cus-spec.</sub> |
| Pt <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> (110)            | 0.45                    | 0.21     | 1.71 | -1.89 | -                     | -                      |
| Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -RuO <sub>2</sub> (110) | 0.99                    | 0.91     | 1.75 | -1.87 | -0.94/<br>-0.80       | -0.80/<br>-0.80        |
| Pt <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> (110)            | 0.43                    | 0.27     | 1.70 | -1.84 | -                     | -                      |
| Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -IrO <sub>2</sub> (110) | 1.01                    | 0.93     | 1.73 | -1.84 | -0.91/<br>-0.77       | -0.80/<br>-0.80        |

表 3-6-4 H<sub>2</sub>O@Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)與 H<sub>2</sub>O@Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110)表面上 Pt、H<sub>2</sub>O 與 O<sub>cus</sub> 的 Bader 電荷數值( $q$ , in  $|e|$ ), 其中 Pt<sub>cus-act.</sub>(active)代表與 O<sub>w</sub> 接觸、Pt<sub>cus-spec.</sub>(spectator)代表未接觸 O<sub>w</sub> 的 Pt。氣態 H<sub>2</sub>O 分子的 Bader 電荷為-2.00 (O)及+1.00 (H)  $|e|$

| Surfaces   | H <sub>2</sub> O adsorption ( $ e $ ) |          |                |               |                       |                        |
|--|---------------------------------------|----------|----------------|---------------|-----------------------|------------------------|
|  | Pt-act.                               | Pt-spec. | O <sub>w</sub> | H             | O <sub>cus-act.</sub> | O <sub>cus-spec.</sub> |
| Pt <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> (110)            | 0.37                                  | 0.17     | -1.88          | 1.00/<br>1.00 | -                     | -                      |
| Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -RuO <sub>2</sub> (110) | 1.00                                  | 0.89     | -1.88          | 1.00/<br>1.00 | -0.81/<br>-0.86       | -0.80/<br>-0.80        |
| Pt <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> (110)            | 0.43                                  | 0.21     | -1.88          | 1.00/<br>1.00 | -                     | -                      |
| Pt <sub>2</sub> / <i>o</i> -IrO <sub>2</sub> (110) | 1.02                                  | 0.92     | -1.87          | 1.00/<br>1.00 | -0.81/<br>-0.86       | -0.81/<br>-0.81        |

首先我們針對 Pt 吸附於各表面的電荷進行分析，從表 3-6-2 中可以觀察到，Pt 位於乾淨表面的電荷皆小於  $+0.30 |e|$ ，但在 *o*-rich 表面卻高達約  $+0.93 |e|$ 。此數據代表於 *o*-rich 表面上的  $O_{\text{cus}}$  具有極強的電子吸引力，比對表 3-6-1 及表 3-6-2 後也能發現兩顆  $O_{\text{cus-act}}$  在 Pt 吸附後得到了共  $0.22 \sim 0.32$  個電子。接著在 CO 或者  $H_2O$  吸附之後，乾淨表面上與 CO 接觸的 Pt (Pt-act.) 減少了  $0.16 \sim 0.26 |e|$ ，但 *o*-rich 表面的系統卻只減少了不到  $0.10 |e|$  (表 3-6-3 及表 3-6-4)。這個現象驗證了位於 *o*-rich 表面上的 Pt 已無多餘的電子能提供給吸附物，間接造成與吸附物的電子交換程度減輕、吸附能下降。

儘管在吸附物吸附後，Pt 流失的電子數在乾淨及 *o*-rich 的系統之間有明顯差異，但不論在哪個系統中，CO 及  $H_2O$  這兩者在吸附後的電荷卻幾乎差不多。整體來說，CO 吸附後會從表面的 Pt 得到電子， $H_2O$  吸附後則是由其中的 O 給予表面電子。而從圖 3-6-2 及表 3-6-4 的結果來看，不論是哪個表面， $H_2O$  內 O 的電子除了藉由 Pt 流向表面之外，也可以藉由  $H_a$  流向表面的  $O_{\text{br}}$ ，形成一個穩定的氫鍵。這個特殊的現象可能會因此輔助  $H_2O$  的斷鍵反應，與文獻中觀察到  $RuO_2$  及  $IrO_2$  這兩種材料易形成 OH 基團的結論相吻合<sup>10,28,37</sup>。

### §3-7 水氣轉換反應(WGS)

做完 CO 及 H<sub>2</sub>O 的吸附分析後，我們接著考慮兩者於 Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)和 Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110)表面進行 WGS 反應的過程(反應式見式 3-1-3)，所有的中間產物結構列於圖 3-7-1，而反應的位能圖則如圖 3-7-2 所示。首先，兩個吸附物在 Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)表面上共吸附時會各自吸附在相鄰的兩個 Pt 上方，但在 Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110)表面則傾向於吸附在同個 Pt 原子上(IM1)。此時，所有表面上吸附的 H<sub>2</sub>O 分子依然跟表面存在氫鍵，經過一個非常小的能障後(0.06 ~ 0.34 eV)斷鍵，形成 OH 基團於 Pt 上、H 於 O<sub>br</sub>上的結構(IM2)。

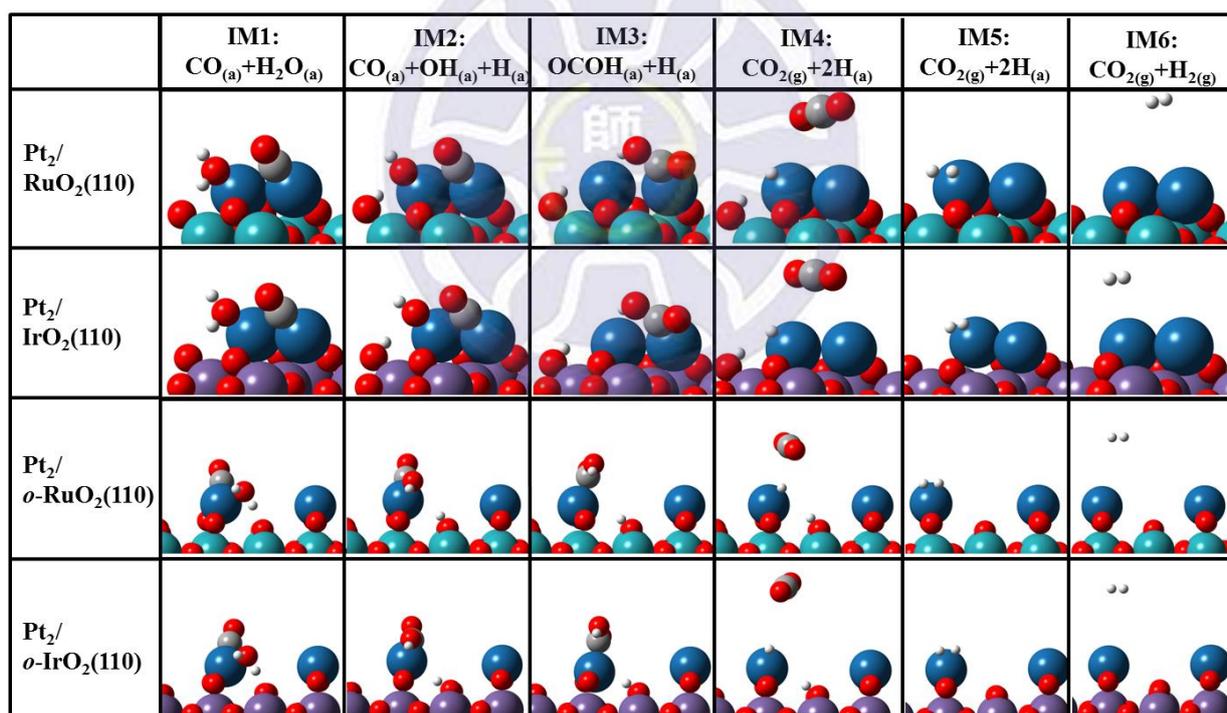


圖 3-7-1 CO 及 H<sub>2</sub>O 於 Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)和 Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110)進行 WGS 反應的結構

接著進行最關鍵的步驟，CO 會與甫形成的 OH 基團結合，產生 OCOH 的中間產物，形成以 C 鍵結在 Pt 上方的結構(IM3)。這個步驟在 Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110)表面的反應能障高達 1.93 eV 左右，也為整條 WGS 路徑中最高的反應能障，

並且相較於  $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  的系統來說高出了約 0.50 ~ 0.70 eV。若從 CO 與 OH 結合前後的結構來分析，乾淨表面上的 OH 需從其中一顆 Pt 位移至另一顆 Pt，位移的距離大約為 3.00 Å (H-O...C-O)；但在 *o*-rich 表面卻在同一顆 Pt 上進行反應，其距離約為 2.68 Å (H-O...C-O)，相對來說比較近，在反應上容易許多。

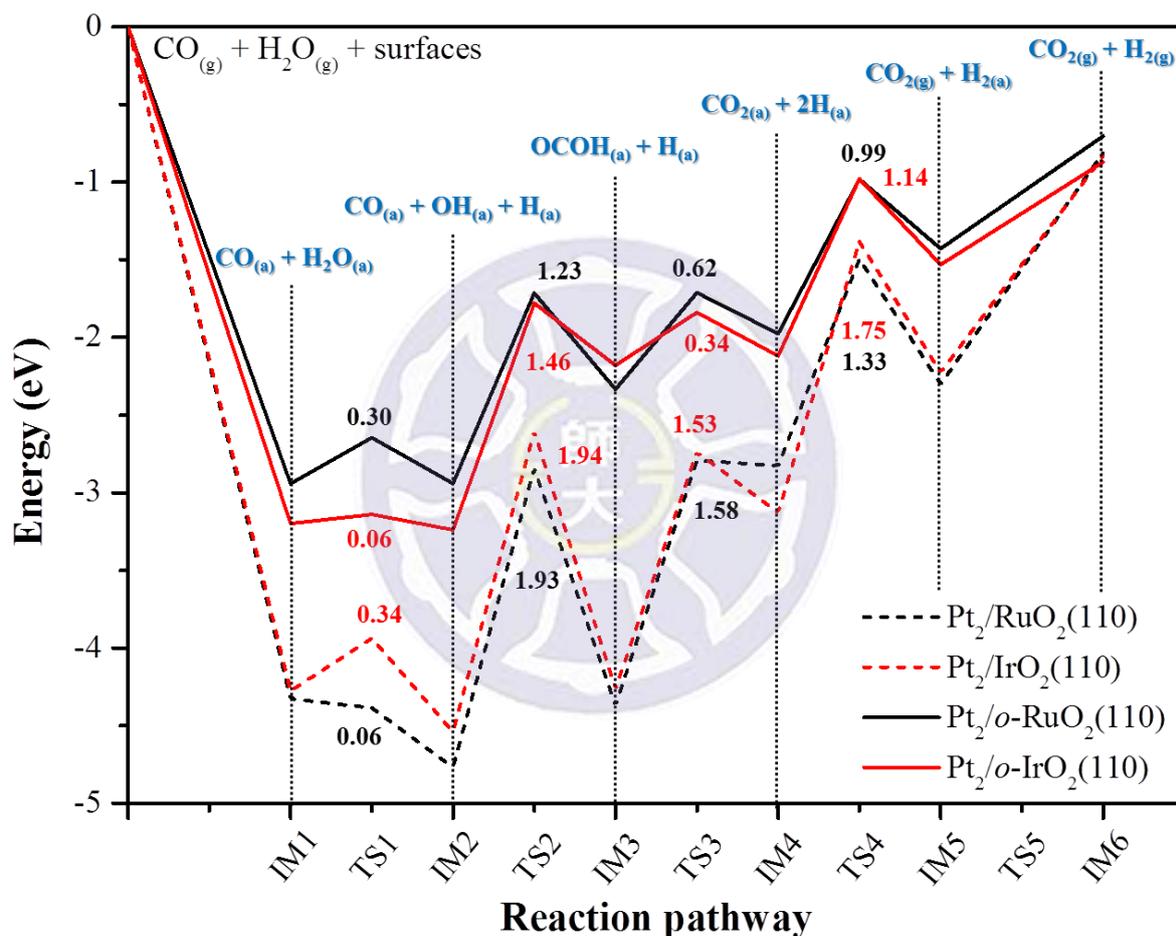


圖 3-7-2 CO 及 H<sub>2</sub>O 於  $\text{Pt}_2/\text{MO}_2(110)$  和  $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  進行 WGS 反應的位能圖

而 OCOH 的中間產物會再進行 O-H 的斷鍵，形成 CO<sub>2</sub> 與兩顆 H 於表面上(IM4)。此反應在  $\text{Pt}_2/\text{MO}_2(110)$  表面不但有高於 1.50 eV 的反應能障，反應後也大量吸熱，在動力學及熱力學的考量下皆不易發生；但在  $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  表面卻只需要 0.30 ~ 0.60 eV 的反應能障。此時，反應可能在此處停下(IM4):

$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_{(a)}$ ，或者表面上的兩顆 H 再跨越一個大於 1.00 eV 的反應能障，結合成  $\text{H}_2$  (IM5) 並且脫附(IM6)。

以 DMFC 或者 MOR 的角度來看，反應如果停留在 IM4，能夠產生 H 原子在表面上，而 H 原子能再藉由水溶液中分子的傳遞，通過陰陽極中間的質子交換膜移動至另一側，是一個最佳的狀況。但從圖 3-7-2 的反應位能來看，乾淨的  $\text{Pt}_2/\text{MO}_2(110)$  除了能輕鬆的製造 OH 基團在表面上之外，其餘的反應能障皆大於 1.30 eV，不僅難以產生 OCOH 的中間產物，連主產物  $\text{CO}_2$  的產生都十分困難，整條位能曲線更是大量吸熱(吸附物的共吸附能過大)。反觀  $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  的表面，Ir 跟 Ru 系統整條路徑最高的能障分別為 1.46 及 1.23 eV，不但反應能障較低，整條反應路徑也吸熱較少，產生  $\text{CO}_2$  後，不論是表面上 H 相互結合的能障，或者  $\text{H}_2$  的脫附能也都相對高(大於 0.65 eV)，非常有機會將反應停止在 IM4 處，完成 DMFC 內反應的需求。

### §3-8 本章結論

綜上所述，我們將整章研究的示意圖繪製成圖 3-8-1。研究結果證明了  $o\text{-MO}_2(110)$  ( $M = \text{Ru}$  或  $\text{Ir}$ ) 的系統能夠更有效的分散 Pt 原子，而且文獻中所觀察到的 Pt 分散現象更有可能是出現在  $o\text{-MO}_2(110)$  而非  $\text{MO}_2(110)$  的表面。此外，CO 對於  $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  表面的吸附能相較於  $\text{Pt}_2/\text{MO}_2(110)$  減少了約 0.80 eV，有利於 CO 的脫附或者後續反應，等同是減緩了 CO 毒化的問題；電子結構的分析結果也成功解釋了吸附能於兩種表面上的差異。配合 WGS 的反應能障差異結果，CO 能順利的在  $o\text{-rich}$  的表面上，藉由與水解離產生的 OH 結合成 OCOH 中間產物，最後再反應成  $\text{CO}_2$  產物及 H 原子。 $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  的系統不但在實驗中更容易存在，其特性也有助於 MOR 催化性的提升，降低反應能障並且減少 CO 毒化現象。

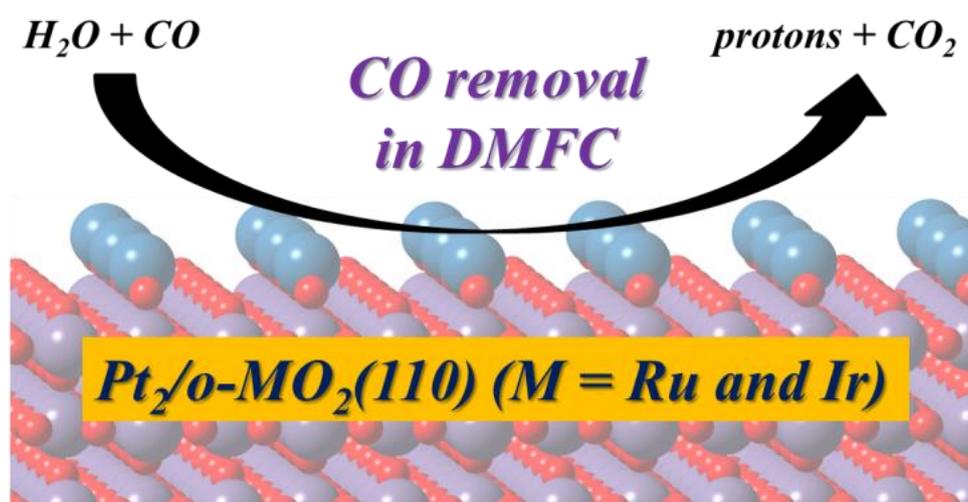


圖 3-8-1 WGS-like 反應於  $\text{Pt}_2/o\text{-MO}_2(110)$  系統上順利進行，並可以有效減少 CO 毒化現象

# 第四章 鋰硫電池中含鋰多硫化物在石墨稀基底材料上的吸附結構研究分析

## §4-1 前言

為了取代現今的鋰離子電池，替代能源一直是科學家們研究的重要領域，鋰硫電池(Lithium sulfur battery, Li-S Battery)則是其中的一個分支。其優點包含高理論能源密度(2600 Wh/kg)、高理論電容量(1675 mAh/g)，以及使用地球含量高且無毒的硫元素作為材料<sup>76-78</sup>。一般鋰硫電池的組成包含了陽極的鋰金屬，陰極的硫粉(S<sub>8</sub>)，以及陰陽極中間的一層隔離膜(Separator)，而放電時的全反應如下：



如圖4-1-1所示，在放電的過程中，鋰金屬會不斷氧化成鋰離子，爾後鋰離子會隨著電解液穿過隔離膜，從陽極移動至陰極，與S<sub>8</sub>反應形成含鋰多硫化物(Lithium polysulfides, LiPSs)的中間產物，化學式為Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub> (n = 1 ~ 8)，而其中Li<sub>2</sub>S及Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>為不可溶的固體，其餘則為可溶於電解質的中間產物<sup>76-83</sup>。儘管鋰硫電池對比一般的鋰離子電池有著許多優勢，但仍存在一些問題需要被改善，如陰極的硫粉導電性差、陰極體積在反應中的劇烈改變、陽極鋰金屬尖刺(Dendrite)等<sup>76,77,86-94,78-85</sup>。而最嚴重也最難解決的部分是飛梭現象

(Shuttle effect), 此現象會造成電容量降低、循環充放電次數減少, 讓整體反應性變差<sup>76-78</sup>。飛梭現象形成的原因來自於前段敘述中提到的LiPS, 在放電的過程中, 部分可溶於電解質的LiPS, 會反向從陰極穿過隔離膜移動至陽極, 形成一層不具電化學反應活性的表面, 並且覆蓋在鋰金屬上<sup>76</sup>。有文獻指出, 一些聚合物材質的隔離膜能夠藉由物理阻擋的方式, 阻擋LiPS並減緩飛梭現象, 但效果十分有限<sup>95,96</sup>。

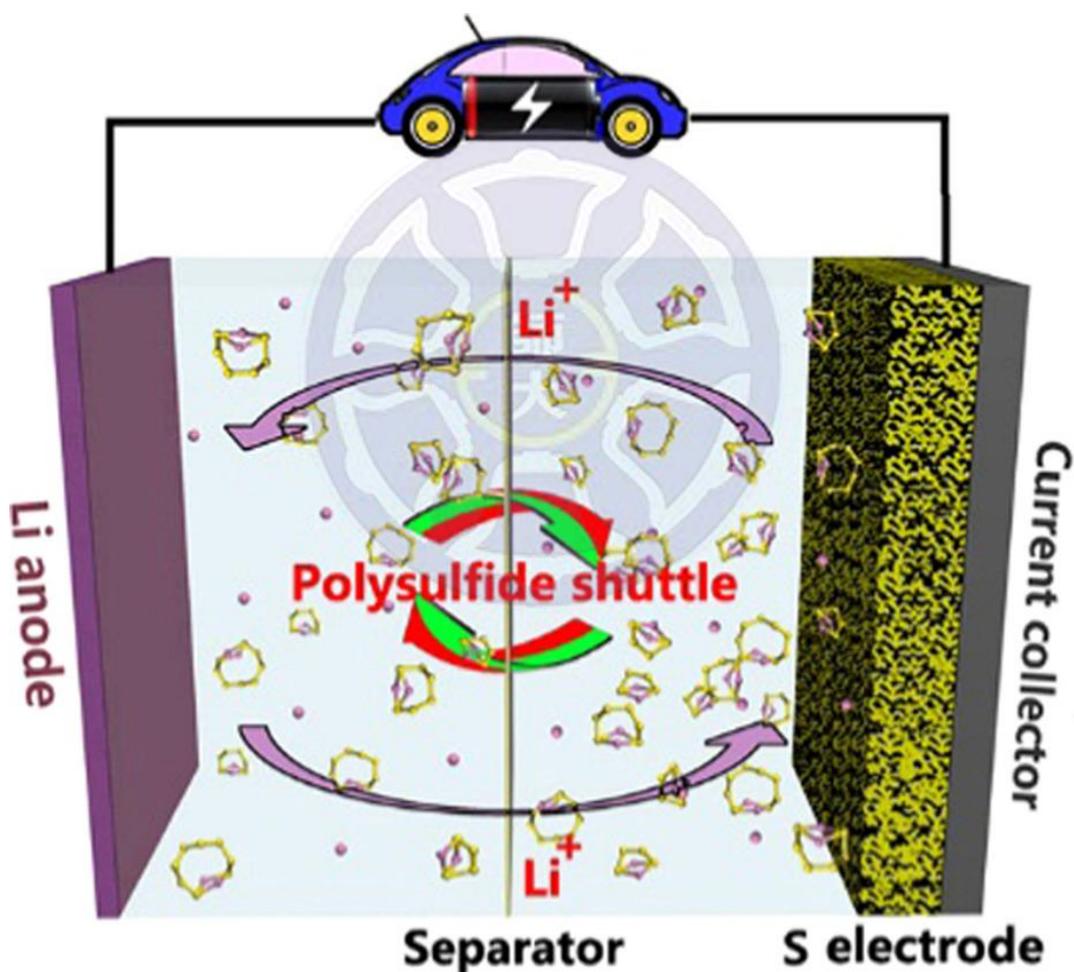


圖 4-1-1 鋰硫電池的組成, 鋰離子及 LiPS 皆會在充放電時於電解質內移動<sup>97</sup>

立於此基礎上, 有兩種能夠更有效減少飛梭現象的方法: 第一種為改善原本的隔離膜材質、第二種則為再加入一層中間層(Interlayer)在隔離膜以及

陰極之間。改善隔離膜的材質包括了在原有的隔離膜上塗覆金屬氧化物粒子，常見的塗覆物如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等<sup>96,98-100</sup>，這些金屬氧化物具有較強的極性差異環境(即M-O鍵)，能夠增強同樣具有極性的LiPS吸附能，使其不會移動至鋰金屬陽極<sup>96</sup>；或者直接在原有的隔離膜上塗覆一層二維的MXene材料，也能達到一樣的效果<sup>95,101</sup>。至於在電池結構中加入中間層，也能有效的阻擋可溶於電解質的LiPS<sup>82,83,102-106</sup>，它與塗覆物的概念相同，皆是利用能與LiPS產生化學性交互作用的原因進行阻擋，其電池結構的示意圖如圖4-1-2所示。而關於中間層的材質，一些研究顯示以碳做為基底的材料顯現出不錯的結果，例如異原子取代(Heteroatom-doped)的石墨烯<sup>102,106-108</sup>、二維的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>109,110</sup>、或者是氧化石墨烯(Graphene oxide)<sup>111</sup>，皆能有效改善飛梭現象的問題，並增加電池的循環充放電次數。在這些材料之中，又以氮、硫共同取代(N,S-codoped)的石墨烯材料作為中間層效果最佳<sup>102,106</sup>。

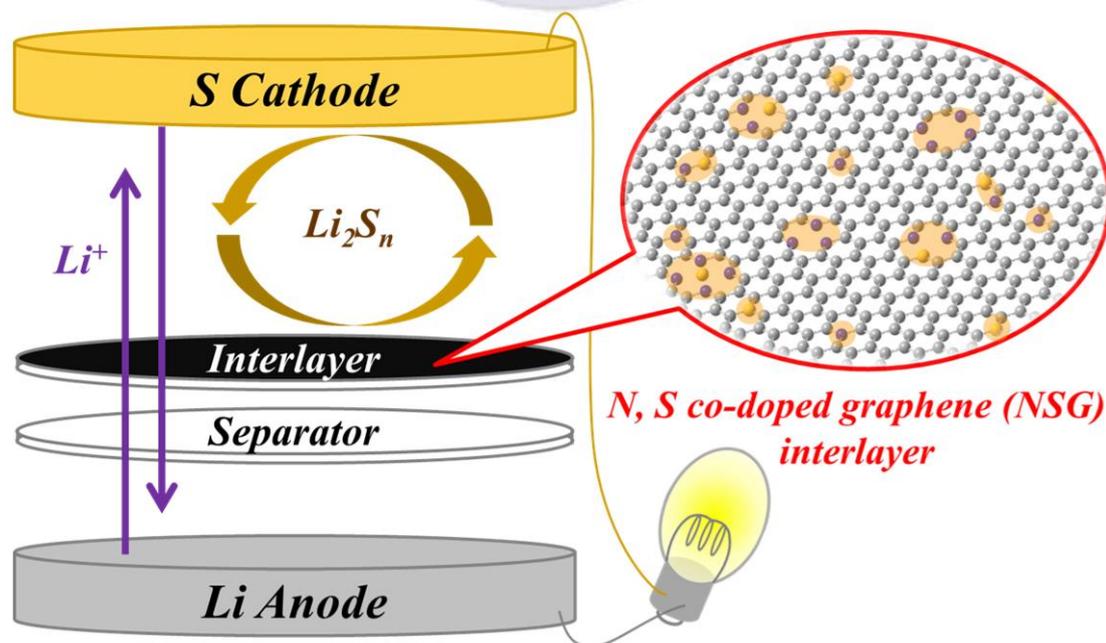


圖 4-1-2 為了改善飛梭現象而加入了中間層的鋰硫電池組成

儘管許多理論計算的文獻有針對以碳做為基底的中間層材料做探討，但大部分卻只是停留在LiPS的吸附能比較<sup>102,106-110</sup>。實際上，異原子取代的石墨烯表面在鋰硫電池中可能存在更複雜的現象，例如被鋰離子所吸附而產生含鋰的氮取代石墨烯(Li-trapped N-doped graphene)<sup>108,112</sup>。近期一篇理論計算文獻探討了LiPS於含鋰的氮取代石墨烯上的吸附能<sup>112</sup>，但文獻中僅考量了一種氮取代石墨烯的模型(Pyridinic tri-N-doped)，而且鋰離子的吸附數量也侷限於一顆。經過這些文獻的比較，我們認為目前並沒有人針對氮、硫以及氮硫共同取代石墨烯的表面結構進行細部的探討，包含鋰離子的吸附數量研究、LiPS的吸附電子結構分析以及LiPS於表面的吸附機制等。

因此，本章節將利用理論計算針對鋰硫電池的中間層材料進行研究，包含氮、硫以及氮硫共同取代石墨烯的表面，並且再探討可溶於電解質的LiPSs ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $n = 3 \sim 8$ )於其上方的吸附機制。我們的結果證實了一些表面對於鋰會有強烈的電子交換現象，造成含鋰表面的形成；而藉由細部的結構及電子環境分析，我們歸類出三種LiPS於不同表面上的吸附機制，其中含鋰的氮硫共同取代石墨烯(Li-trapped N,S-codoped graphene)做為中間層，能夠藉著完整吸附(*Intact adsorption*)的機制，最有效減少飛梭現象，與實驗中觀察的結果相吻合。

## §4-2 計算參數

本章研究中使用了以密度泛函數理論(Density functional theory, DFT)及平面波(plane wave)做為基底的 VASP (Vienna ab initio simulation package)軟體進行模擬計算<sup>61-64</sup>。我們在虛位勢(Pseudo-potential)的處理上使用了投影綴加波(Projector augmented wave, PAW)方法<sup>65,66</sup>，交換關聯函數(Exchange-correlation function)則選用了 GGA (Generalized gradient approximation)中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)方法<sup>113</sup>，截止能量(cutoff energy)設定為 400 eV。為了計算原子之間的凡德瓦力(Van der waals force)，分散校正函數選用了 DFT-D3<sup>114-117</sup>。電子步(Electronic step)及離子步(Ionic step)的收斂條件分別設定為  $10^{-4}$  及  $10^{-3}$  eV。模型則選用了 6 x 6 單位晶格大小的石墨烯表面，真空層設定為 15 Å，藉此忽略層與層之間的交互作用能量。布里淵區(Brillouin zone)的取樣方法則利用了 Monkhorst-Pack 方法<sup>69</sup>，選用 5 x 5 x 1，而在計算優化過程中所有原子皆為鬆動(Fully relaxed)狀態。電子結構的分析上我們則選用了 Bader 的電荷分析方法<sup>73-75</sup>。系統中若是包含了未成對電子(Unpair electron)，我們也使用 ISPIN = 2 以及 NUPDOWN 參數進行自旋極化(Spin polarization)影響的校正。

表面的形成能(Formation energy,  $E_f$ )經由下列式子計算得出：

$$E_f = E(C_x N_y S_z) - n_x \mu_C - n_y \mu_N - n_z \mu_S \quad (\text{式 3-2-1})$$

其中  $E(C_xN_yS_z)$  為異原子(N 及 S)取代的石墨烯表面總能量、 $n_x/n_y/n_z$  則代表了系統中 C/N/S 的原子個數、 $\mu_C/\mu_N/\mu_S$  則分別代表單顆 C/N/S 原子於石墨烯  $N_{2(g)}/S_8$  塊材內的化學勢。所有分子的吸附能(Adsorption energy,  $E_{ads}$ )、鬆動能(Relaxation energy,  $E_{rel}$ )、扭轉能(Distortion energy,  $E_{dis}$ )則藉由下列式子計算：

$$E_{ads} = E_{sur+adsorbate} - (E_{sur} + E_{adsorbate}) \quad (\text{式 4-2-2})$$

$$E_{rel} = E_{distorted-sur} - E_{sur} \quad (\text{式 4-2-3})$$

$$E_{dis} = E_{distorted-adsorbate} - E_{adsorbate} \quad (\text{式 4-2-4})$$

其中  $E_{sur+adsorbate}$ 、 $E_{sur}$  以及  $E_{adsorbate}$  分別代表吸附物吸附在表面時的系統總能、尚未被吸附的表面能量、真空下的吸附物能量； $E_{distorted-sur}$  和  $E_{distorted-adsorbate}$  則各自代表結構錯動過的表面和吸附物。

### §4-3 異原子取代的石墨烯表面及 LiPS 分子

首先，我們先進行異原子取代石墨烯表面系統的建立。先前的文獻顯示，氮取代於石墨烯表面的形式有吡啶形式(Pyridinic)、吡咯形式(Pyrolic)以及原子直接置換(Quaternary)形式；硫取代的石墨烯表面則有噻吩(Thiophene)形式以及雙單鍵(C-S-C)形式存在<sup>118-120</sup>。而當氮硫共同取代時，這些形式也被證實過一樣會出現在石墨烯表面上<sup>118-120</sup>。根據這些條件，我們考慮了數種可能的氮、硫、或氮硫共同取代石墨烯表面，其結構、命名與形成能( $E_f$ )皆呈現於圖4-3-1。由於在實驗中，形成能過高的表面結構可能較難出現，或者出現比例較低，因此我們將形成能高於5.00 eV的表面(NG2, *o*-NSG, *m*-NSG, *p*-NSG)排除於之後的研究之中，僅留下實驗中存在機率較高的其他表面。

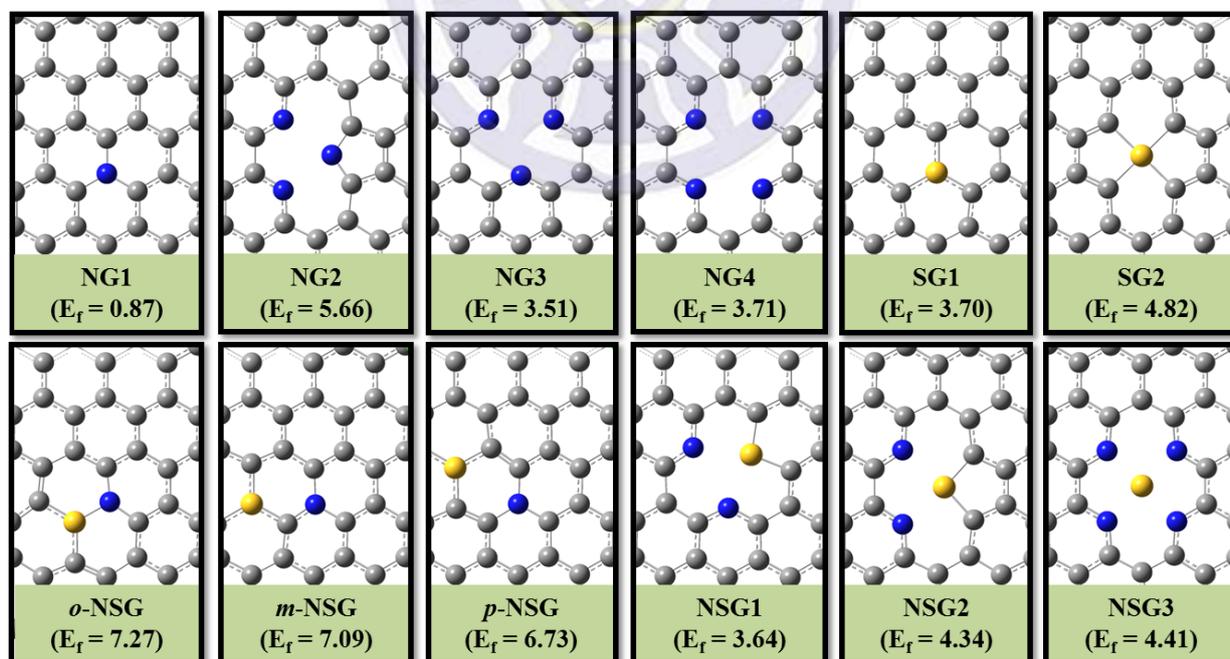


圖 4-3-1 各種氮、硫取代的石墨烯表面結構及表面形成能( $E_f$ )，圖中灰色為 C、藍色為 N、黃色為 S

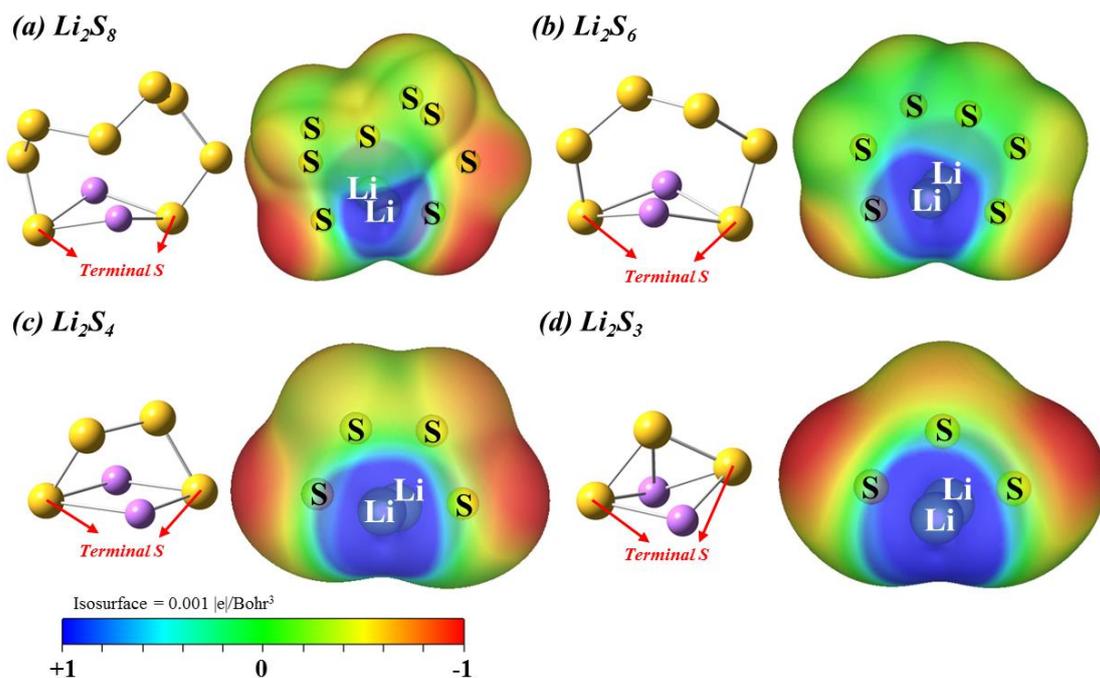


圖 4-3-2 四種可溶於電解質的 LiPSs 結構及 ESP 分布圖，圖中黃色為 S、紫色為 Li

關於可溶於電解質的 LiPS，我們考慮了  $\text{Li}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  和  $\text{Li}_2\text{S}_3$  共四種分子，其結構如圖 4-3-2 所示。所有的 LiPS 結構中，長鏈的 S 原子皆會形成一個拱形，兩顆 Li 分別位於拱形的兩端。根據靜電位能圖的分析 (Electrostatic potential, ESP)，大部分的負電荷會集中在末端的 S 原子 (圖 4-3-2 中的紅色區域)，而正電荷則於 Li 處。Bader 電荷的數據也與 ESP 結果相同，如表 4-3-1 所示，大部分的負電荷集中在末端 S，約為  $-0.79 |e|$ ，拱形中間的 S 則有些微的負電量 ( $-0.06 \sim -0.23 |e|$ )。

表 4-3-1 LiPSs 內各部分原子的平均 Bader 電荷數值 ( $q$ , in  $|e|$ )

|                   | Average Bader charge populations of LiPSs ( $ e $ ) |                         |                         |                         |
|-------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                   | $\text{Li}_2\text{S}_8$                             | $\text{Li}_2\text{S}_6$ | $\text{Li}_2\text{S}_4$ | $\text{Li}_2\text{S}_3$ |
| Li (avg.)         | +1.00   | +1.00                   | +1.00                   | +0.99                   |
| Terminal S (avg.) | -0.77   | -0.76                   | -0.79                   | -0.84                   |
| Internal S (avg.) | -0.06   | -0.10                   | -0.18                   | -0.23                   |

## §4-4 LiPS 在不含鋰表面的吸附及電荷分析

建構好所有模型後，我們接著開始測試LiPS的吸附情形，讓其吸附至圖4-3-1的各表面上，其吸附能如表4-4-1所示，此處的吸附能皆已包含凡德瓦力修正(即4-2節中提到的DFT-D3修正)。首先在單原子取代石墨稀表面(NG1, SG1, SG2)上，LiPS於其上方的吸附能皆與乾淨的石墨稀相差不遠，皆落在約-0.50 ~ -1.20 eV之間。而在這些表面上，隨著LiPS中S的數量減少，吸附能也有降低的趨勢，因此我們推論LiPS與這些表面僅僅只存在凡得瓦力，即只產生物理性吸附(*Physisorption*)，並無太多的電子交換發生。至於在其他表面上，LiPS則顯現了較強的吸附能力，例如在NSG1及NSG2的表面上有約莫-1.50 eV的吸附能、在NG3及NG4上所有LiPS的吸附能甚至超過了-2.00 eV。

表 4-4-1 LiPSs 於各表面上的吸附能( $E_{\text{ads}}$ , in eV)

| Adsorption energies of LiPSs on non-Li-trapped surfaces (eV) |                         |                         |                         |                         |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $E_{\text{ads}}$   | $\text{Li}_2\text{S}_8$ | $\text{Li}_2\text{S}_6$ | $\text{Li}_2\text{S}_4$ | $\text{Li}_2\text{S}_3$ |
| G  | -0.99                   | -0.74                   | -0.58                   | -0.58                   |
| NG1  | -1.01                   | -0.75                   | -0.60                   | -0.54                   |
| SG1  | -1.12                   | -0.89                   | -0.73                   | -0.73                   |
| SG2  | -0.96                   | -0.76                   | -0.62                   | -0.65                   |
| NSG3   | -1.28                   | -1.08                   | -0.88                   | -0.86                   |
| NSG2   | -1.64                   | -1.59                   | -1.27                   | -1.50                   |
| NSG1   | -1.64                   | -1.59                   | -1.33                   | -1.48                   |
| NG3  | -2.29                   | -2.09                   | -2.21                   | -2.58                   |
| NG4  | -2.53                   | -2.33                   | -2.85                   | -3.35                   |

圖4-4-1顯示了LiPS於各表面上的吸附結構、吸附能以及吸附形式。從LiPS的吸附後結構來看，長鏈的LiPS分子( $\text{Li}_2\text{S}_8$ 和 $\text{Li}_2\text{S}_6$ )皆會以垂直(Perpendicular,  $p$ )的方式吸附，將其中一顆Li與表面的活性中心接觸。但比起使用垂直方式吸附，短鏈的LiPS分子( $\text{Li}_2\text{S}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{S}_3$ )更傾向於以水平(Horizontal,  $h$ )的方式進行吸附，讓兩顆Li都與表面接觸，導致與表面的凡德瓦力增強。也因為如此，短鏈的LiPS吸附能不一定會比長鏈的低，甚至還可能高於長鏈LiPS的吸附能，位於NG3及NG4的表面上時即是這種情形。

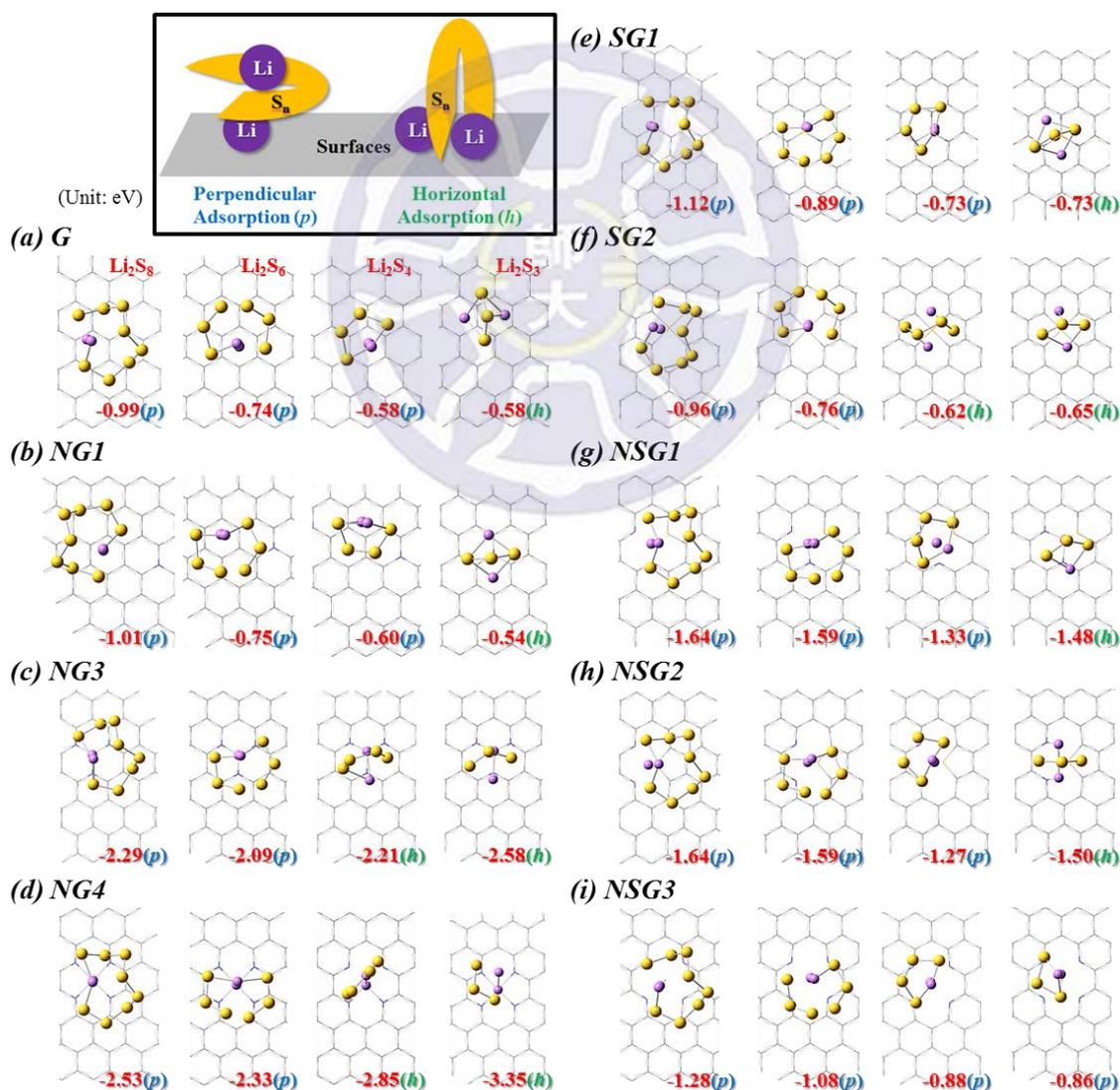


圖 4-4-1 LiPSs 於各表面上的吸附結構俯視圖與吸附能( $E_{\text{ads}}$ , in eV)，吸附形式分為垂直( $p$ )及水平( $h$ )兩種

除此之外，吸附後的LiPS分子，其兩顆Li之間的鍵長( $d$ )也有明顯的增加，如圖4-4-2所示。以 $\text{Li}_2\text{S}_8$ 和 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 分子為例，若與氣態時的分子比較，其吸附後 $d$ 的變化程度趨勢為 $\text{NG4} (\Delta d \sim 1.65) > \text{NG3} (\Delta d \sim 0.76) > \text{NSG1} (\Delta d \sim 0.40) > \text{NSG2} (\Delta d \sim 0.35)$ 。如此劇烈的鍵長變化，可以認定為已經產生所謂的預解離性吸附(*Pre-dissociative*)以及解離性吸附(*Dissociative*)，代表分子在吸附的同時被解離：

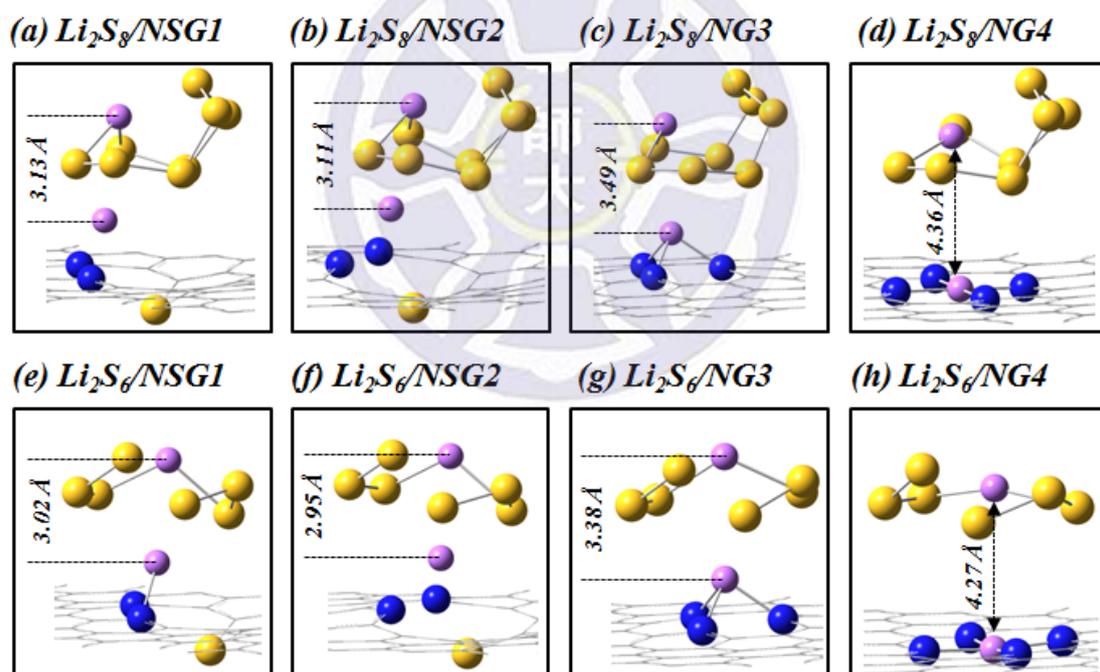


圖 4-4-2  $\text{Li}_2\text{S}_8$  和  $\text{Li}_2\text{S}_6$  分子於吸附能較強表面(NSG1, NSG2, NG3, NG4)上的吸附結構，其中兩顆Li的距離( $d$ , in Å)也標註於圖中

這個現象間接解釋了為何LiPS於此四種表面上的吸附能如此強烈，因為所計算出的吸附能還包含了表面與Li產生破壞結構的強烈交互作用。而Li會解離至表面的現象，也增加了含鋰表面出現的可能性。

表 4-4-2 LiPSs 於各表面吸附後表面的鬆動能( $E_{rel}$ , in eV)以及 LiPS 的扭轉能( $E_{dis}$ , in eV)數據

|      | Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub> |           | Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> |           | Li <sub>2</sub> S <sub>4</sub> |           | Li <sub>2</sub> S <sub>3</sub> |           |
|------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
|      | $E_{rel}$                      | $E_{dis}$ | $E_{rel}$                      | $E_{dis}$ | $E_{rel}$                      | $E_{dis}$ | $E_{rel}$                      | $E_{dis}$ |
| G    | 0.06                           | 0.03      | 0.03                           | 0.04      | 0.01                           | 0.02      | 0.03                           | 0.10      |
| NG1  | 0.01                           | 0.03      | 0.01                           | 0.04      | 0.05                           | 0.01      | 0.02                           | 0.00      |
| SG1  | 0.01                           | 0.05      | 0.01                           | 0.04      | 0.03                           | 0.02      | 0.00                           | 0.08      |
| SG2  | 0.02                           | 0.01      | 0.01                           | 0.00      | 0.01                           | 0.01      | 0.02                           | 0.09      |
| NSG3 | 0.03                           | 0.04      | 0.03                           | 0.03      | 0.01                           | 0.01      | 0.02                           | 0.01      |
| NSG2 | 0.02                           | 0.33      | 0.01                           | 0.20      | 0.03                           | 0.63      | 0.07                           | 0.56      |
| NSG1 | 0.09                           | 0.36      | 0.10                           | 0.25      | 0.08                           | 0.26      | 0.25                           | 0.99      |
| NG3  | 0.13                           | 1.11      | 0.10                           | 0.84      | 0.20                           | 2.26      | 0.22                           | 1.40      |
| NG4  | 0.09                           | 2.61      | 0.10                           | 2.71      | 0.18                           | 3.89      | 0.18                           | 2.21      |

為了更詳細的定量LiPS於吸附後解離程度，我們輔以表面的鬆動能( $E_{rel}$ )以及LiPS的扭轉能( $E_{dis}$ )進行分析，其數據列於表4-4-2中。可以發現，除了NSG1、NSG2、NG3、NG4這四個表面之外，其餘只產生物理性吸附表面的 $E_{rel}$ 及 $E_{dis}$ 數據皆微小到可忽略( $< 0.10$  eV)。以NSG1和NSG2的情況來看， $E_{dis}$ 的數值介於0.20 ~ 1.00 eV，這代表吸附在表面上的LiPS，結構在扭轉後與氣態結構的能量差異，而此差異則來自於分子中的Li被表面吸引，造成如同圖4-4-2中的鍵長增加，但尚未完全解離(如式4-4-1)。在NG3以及NG4的表面上， $E_{dis}$ 的數值又更高，甚至可以高達3.89 eV，在這種情形下，我們認為所有LiPS上的一至二顆Li(取決於吸附形式)幾乎完全解離。除此之外，根據表4-4-1與表4-4-2的結果，我們也發現 $E_{rel}$ 及 $E_{dis}$ 的數據與LiPS的吸附能有正相關性存在，即分子的扭轉能越高，其吸附能也越高。

表 4-4-3 LiPSs 於各表面上吸附後，LiPSs 內  $S_n$  的 Bader 電荷數值( $q(S_n)$ , in  $|e|$ )

| Bader Charge populations of $S_n$ on non-Li-trapped surfaces ( $ e $ ) |                          |                          |                          |                          |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $q$  | $S_8^{n-}$ ( $Li_2S_8$ ) | $S_6^{n-}$ ( $Li_2S_6$ ) | $S_4^{n-}$ ( $Li_2S_4$ ) | $S_3^{n-}$ ( $Li_2S_3$ ) |
| G  | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.74 ( <i>h</i> )       |
| NG1  | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.87 ( <i>h</i> )       |
| SG1  | -1.92 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.78 ( <i>h</i> )       |
| SG2  | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>h</i> )       | -1.75 ( <i>h</i> )       |
| NSG3   | -1.90 ( <i>p</i> )       | -1.90 ( <i>p</i> )       | -1.91 ( <i>p</i> )       | -1.90 ( <i>p</i> )       |
| NSG2   | -1.87 ( <i>p</i> )       | -1.85 ( <i>p</i> )       | -1.57 ( <i>p</i> )       | -1.40 ( <i>h</i> )       |
| NSG1   | -1.87 ( <i>p</i> )       | -1.83 ( <i>p</i> )       | -1.78 ( <i>p</i> )       | -1.27 ( <i>h</i> )       |
| NG3  | -1.48 ( <i>p</i> )       | -1.49 ( <i>p</i> )       | -0.95 ( <i>h</i> )       | -1.01 ( <i>h</i> )       |
| NG4  | -1.44 ( <i>p</i> )       | -1.39 ( <i>p</i> )       | -0.60 ( <i>h</i> )       | -0.79 ( <i>h</i> )       |

分析完LiPS於吸附後的結構及能量變化後，我們接著計算其吸附後的Bader電荷數據，而因為Li不論吸附前後，其電荷皆為+1.00  $|e|$ ，因此我們只列出LiPS中鏈狀硫( $S_n$ )的電荷結果( $q(S_n)$ )於表4-4-3。在理想情況下，若只是純粹的吸附，沒有結構破壞或過多的電子交互作用， $q(S_n)$ 電荷值應該保持在接近-2.00  $|e|$ ，而LiPS在物理性吸附各表面上的 $q(S_n)$ 的確十分接近這個數值，大致都維持在-1.80 ~ -1.90  $|e|$ 附近。在預解離性吸附的NSG1和NSG2上， $q(S_n)$ 的負電荷開始下降，來到了-1.20 ~ -1.80  $|e|$ 左右，在解離性吸附的NG3和NG4上更是只有-0.60 ~ -1.50  $|e|$ 。我們可以理解為，當Li被表面拉走時，剩下的LiPS更適合視為 $LiS_n$ ，因此 $q(S_n)$ 會向-1.00  $|e|$ 靠攏；甚至當兩個Li都被拉走時， $q(S_n)$ 的帶電荷可以再遠離-1.00  $|e|$ 。並且此處 $q(S_n)$ 也完全與吸附能呈現負相關，當LiPS的吸附能越大，其 $q(S_n)$ 所帶的負電荷越低。

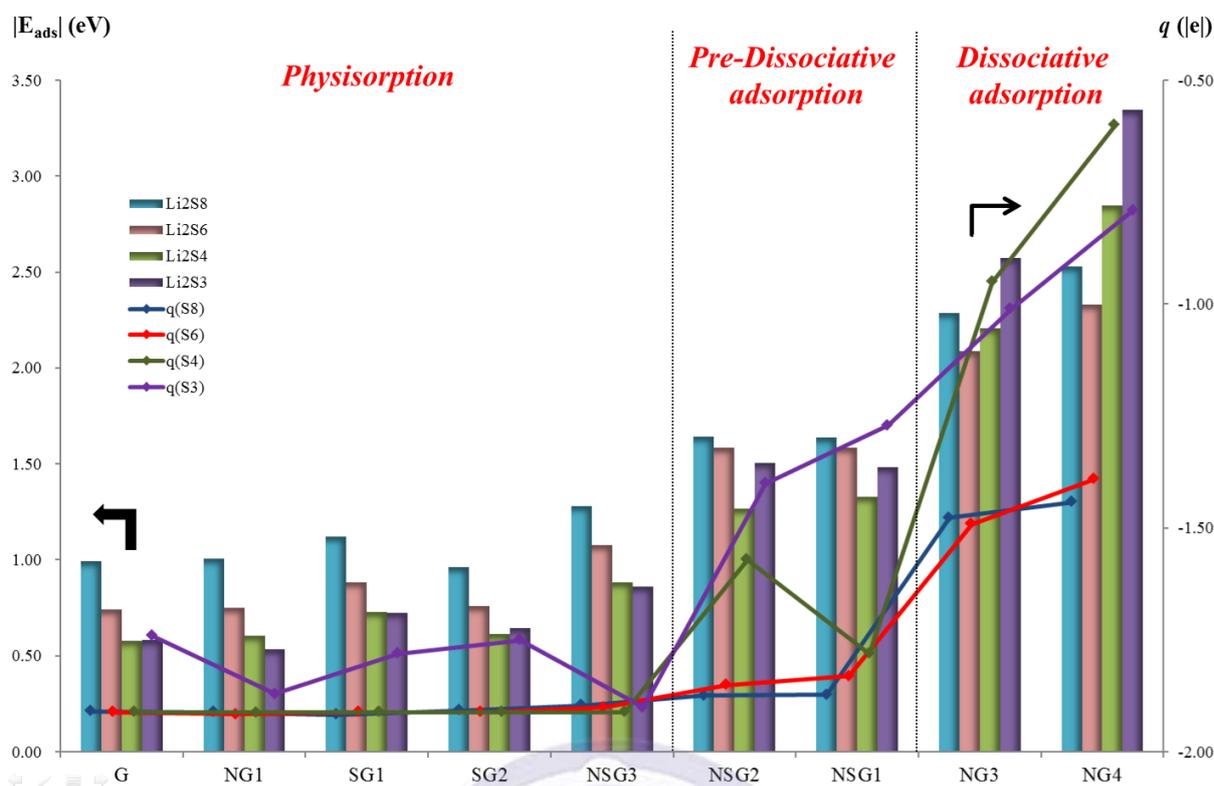


圖 4-4-3 LiPSs 於各表面上的吸附能絕對值( $|E_{ads}|$ , in eV)以及  $S_n$  吸附後的電荷( $q(S_n)$ , in |e|) 數值關係圖，三種不同的吸附機制也標示於圖上

綜合4-4節中的數據，我們將LiPS的吸附能(表4-4-1)及其吸附後 $q(S_n)$ 的電荷數值(表4-4-3)彙整成圖4-4-3，其中長條圖代表吸附能的絕對值( $|E_{ads}|$ )、折線圖代表 $S_n$ 吸附後的電荷數值( $q(S_n)$ )。藉由這兩個數據，我們將吸附機制一共分為三類，分別為之前提到的物理性吸附(*Physisorption*)、預解離性吸附(*Pre-dissociative*)以及解離性吸附(*Dissociative*)。以物理性吸附表面(**G**, **NG1**, **SG1**, **SG2**, **NSG3**)來說， $|E_{ads}|$ 皆落在小於1.20 eV的範圍， $q(S_n)$ 也落在代表幾乎無電子交換的-1.90 |e|附近；到了預解離性吸附表面(**NSG1**, **NSG2**)，其兩者數值都再往上提升，並在解離性吸附表面(**NG3**, **NG4**)上達到最高峰，此圖清楚的顯現了LiPS吸附能及吸附後 $S_n$ 的電荷相關性。此外，折線圖中 $q(S_3)$ 或部分 $q(S_4)$ 的特殊趨勢來自於LiPS吸附機制的不同(*h*或*p*)。

## §4-5 含鋰異原子取代石墨稀表面測試

基於4-4節中的結果，我們接著考慮含鋰的異原子取代石墨稀表面，並且只針對發生預解離性吸附以及解離性吸附的NSG1、NSG2、NG3、NG4這四個表面進行探討。如同前言中所述，文獻中也有考慮過含鋰表面的形成(圖4-5-1)<sup>108,112</sup>。但其含鋰的數量卻並沒有十分明確的解釋或研究，因此我們計算了不同數量的鋰離子(一至四顆)吸附於表面上的吸附能及結構，如表4-5-1和圖4-5-2所示。

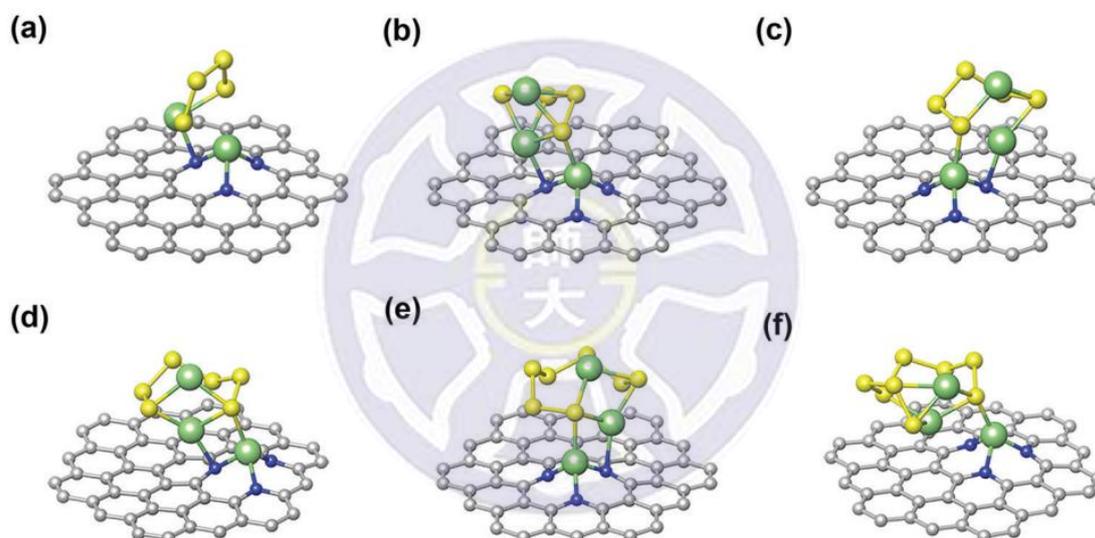


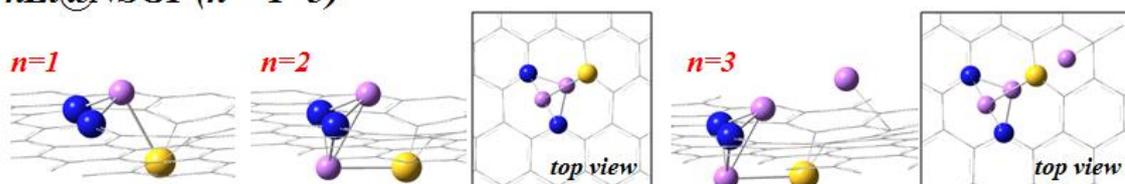
圖 4-5-1 文獻中所考慮的含鋰氮取代石墨稀表面，以及吸附於上方的 LiPSs<sup>112</sup>

首先，當第一及第二顆鋰離子吸附於表面上時，NG3和NG4對Li的吸附能力相較於另二者強非常多。第一顆Li吸附在NG3和NG4上的吸附能高達-5.0 eV以上，比起吸附在NSG1和NSG2時還強了約1.3 ~ 2.0 eV；而當第二顆Li吸附時，其差異則降低許多，這個結果也與4-4節中對於Li的鍵結能力相符合，導致了LiPS於其上方展現了不同的吸附機制。至於第三顆Li以後的吸附能，四個表面皆差不多，能量上並無特殊差異，皆落在-1.5 ~ -1.8 eV的範圍。

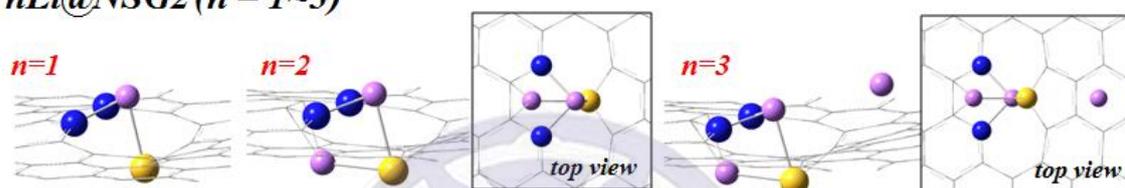
表 4-5-1 不同數量的鋰離子吸附於 NSG1、NSG2、NG3、NG4 時的吸附能數據( $E_{\text{ads}}$ , in eV)

| $E_{\text{ads}}$ (eV) | 1 <sup>st</sup> | 2 <sup>nd</sup> | 3 <sup>th</sup> | 4 <sup>th</sup> |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| NSG1                  | -3.87           | -3.06           | -1.87           | -               |
| NSG2                  | -3.68           | -2.52           | -1.45           | -               |
| NG3                   | -5.17           | -3.32           | -1.55           | -               |
| NG4                   | -5.61           | -3.96           | -1.83           | -1.85           |

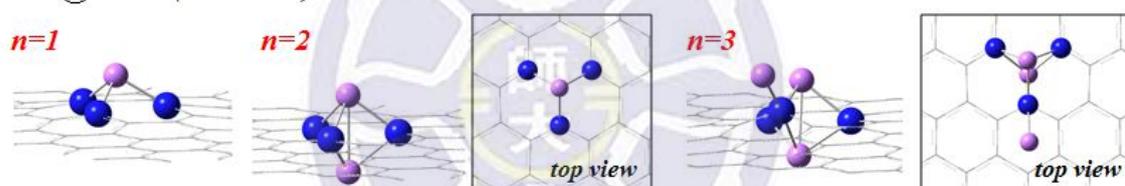
(a)  $n\text{Li}@NSG1$  ( $n = 1\sim3$ )



(b)  $n\text{Li}@NSG2$  ( $n = 1\sim3$ )



(c)  $n\text{Li}@NG3$  ( $n = 1\sim3$ )



(d)  $n\text{Li}@NG4$  ( $n = 1\sim4$ )

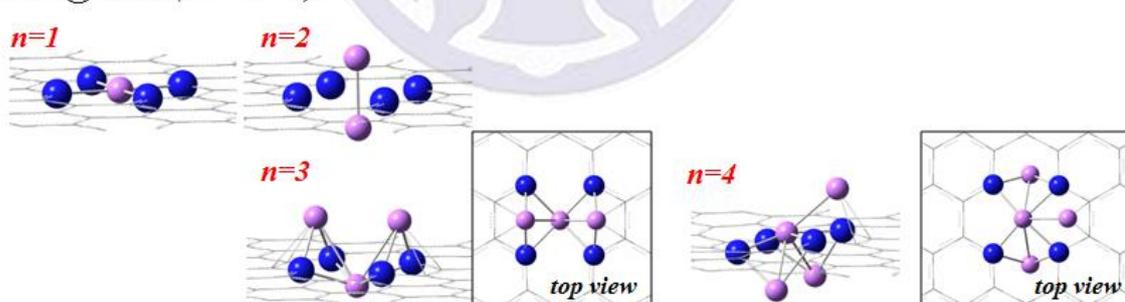


圖 4-5-2 不同數量的鋰離子吸附於 NSG1、NSG2、NG3、NG4 時的吸附結構

再來我們針對不同數量鋰離子吸附於表面的結構進行分析。當第一顆Li吸附時，皆位於整個表面活性中心的正中央，並且除了在NG4之外，Li與石墨稀表面皆不在同個水平面上；第二顆Li吸附時，儘管依然還在活性中心的中央，但兩顆Li各自吸附在表面的兩側，並且由於NSG1及NSG2本身表面結

構位向關係，兩顆Li不在同一個垂直軸上；而從第三顆Li之後的吸附，除了在NG4表面之外，在結構上皆已離活性中心太遠，儘管依然有約-1.50 eV左右的吸附能，但我們認為此處第三顆Li已對LiPS的吸附無太大影響，在NSG1、NSG2、NG3表面上僅會考慮只吸附兩顆Li的狀態。至於在NG4上，第三顆Li同樣會吸附在反應中心附近，並且呈現一個左右對稱的V字型結構。不過第四顆Li在NG4上也因為距離的因素而被我們排除，僅使用三顆Li吸附於表面的狀態。我們將上述的測試結果統整為圖4-5-3，最終將會只考慮2Li@NSG1、2Li@NSG2、2Li@NG3和3Li@NG4這四種的含鋰表面。

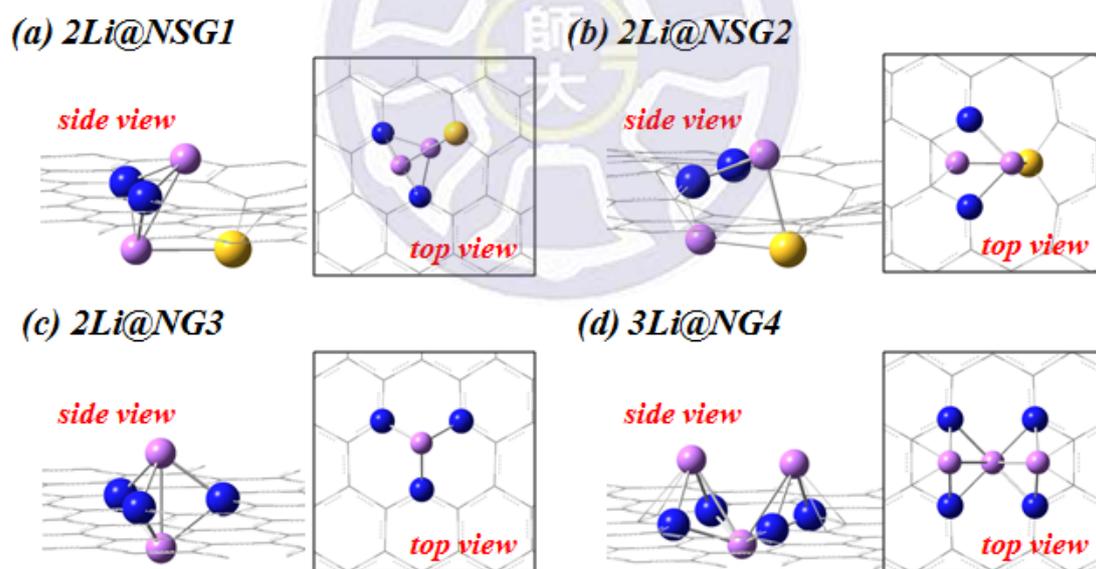


圖 4-5-3 最終考慮的四種含鋰異原子取代石墨稀表面結構

## §4-6 LiPS 在含鋰表面的吸附及電荷分析

確認完含鋰的異原子取代石墨稀表面後，我們一樣將LiPS吸附於四個含鋰表面上，其吸附能如表4-6-1所示。可以發現除了在**3Li@NG4**之外，在**2Li@NSG1**、**2Li@NSG2**、**2Li@NG3**表面上其吸附能比起不含鋰的表面降低非常多(對比表4-4-1)，原本在不含鋰表面上LiPS的吸附能超過-1.50 eV，在含鋰表面則降低至約-0.90 ~ -1.50 eV。儘管如此，此處的吸附能仍然比物理性吸附的吸附能高，尤其短鏈LiPS的吸附能有明顯的上升。至於LiPS於**3Li@NG4**表面上的吸附能來到了約-2.80 ~ -3.30 eV附近，反而比吸附在不含鋰表面時的吸附能還高。

而LiPS在含鋰表面上吸附後的結構顯示於圖4-6-1中。與吸附於不含鋰表面時相同，長鏈的LiPS傾向於以垂直(*p*)方式吸附，短鏈則是水平(*h*)方式。但其中比較特別的現象是，一些LiPS在含鋰表面吸附後，會產生所謂的結構分裂(*Destructive splitting*)吸附機制，其 $S_n$ 的部分會斷裂成二至三段不等的鏈狀硫：

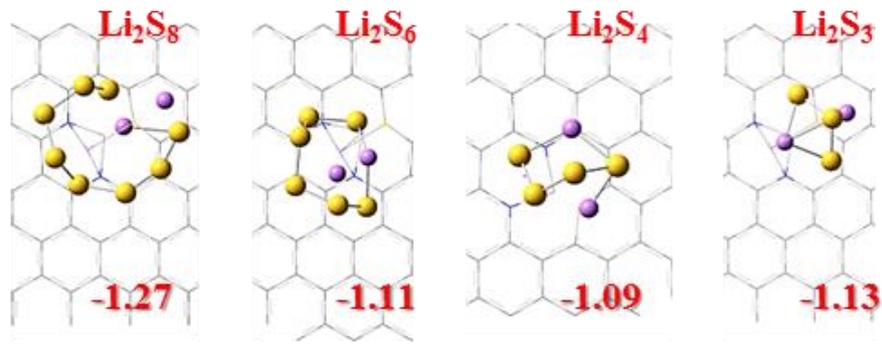
### *Destructive splitting*



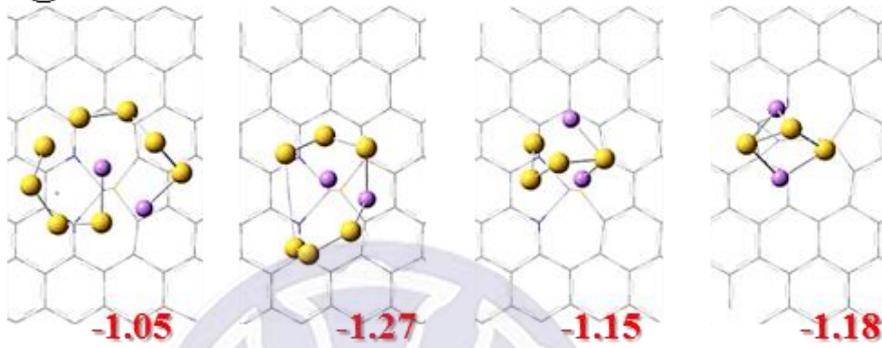
長鏈的LiPS在**2Li@NSG2**和**2Li@NG3**上會出現這個現象，在**3Li@NG4**上更是每種LiPS吸附時都會出現。與不含鋰時的解離性吸附相同，結構分裂的吸附機制會破壞原有LiPS的結構，並不該出現在中間層材料上。

**(a) 2Li@NSG1**

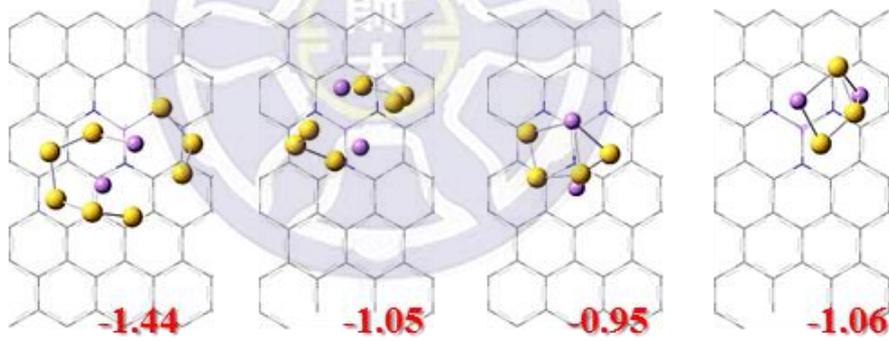
(Unit: eV)



**(b) 2Li@NSG2**



**(c) 2Li@NG3**



**(d) 3Li@NG4**

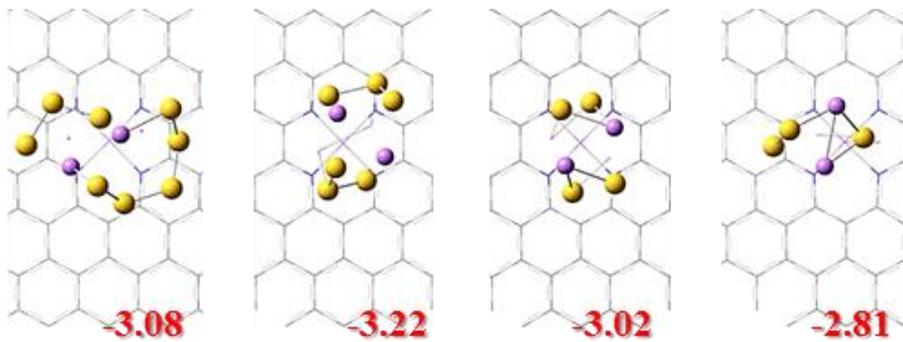


圖 4-6-1 LiPS 於四種含鋰表面上的吸附結構俯視圖及吸附能( $E_{\text{ads}}$ , in eV)

表 4-6-1 LiPSs 於四種含鋰表面上的吸附能數據( $E_{\text{ads}}$ , in eV)

| Adsorption energies of LiPSs on Li-trapped surfaces (eV) |                         |                         |                         |                         |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|  | $\text{Li}_2\text{S}_8$ | $\text{Li}_2\text{S}_6$ | $\text{Li}_2\text{S}_4$ | $\text{Li}_2\text{S}_3$ |
| 2Li@NSG1   | -1.27                   | -1.11                   | -1.09                   | -1.13                   |
| 2Li@NSG2   | -1.05                   | -1.27                   | -1.15                   | -1.18                   |
| 2Li@NG3  | -1.44                   | -1.05                   | -0.95                   | -1.06                   |
| 3Li@NG4  | -3.08                   | -3.22                   | -3.02                   | -2.81                   |

確認完吸附能及吸附結構後，我們計算了LiPS於四種含鋰表面上的Bader電荷進行分析，其數值列於表4-6-2。以**2Li@NSG1**的表面來說，所有LiPS中 $S_n$ 的電荷皆維持在接近-2.00 |e|處，配合其吸附能的數據以及吸附後結構判斷，可以確定其利用完整(*Intact*)吸附的機制吸附，代表LiPS僅僅只是吸附於表面上，並無產生過多的電子交換或結構錯動，為一個最理想的吸附機制，同樣的情形也出現在短鏈LiPS吸附於**2Li@NSG2**和**2Li@NG3**時。

至於長鏈LiPS在**2Li@NSG2**和**2Li@NG3**上， $S_n$ 的電荷開始下降，從原本該維持的-2.00降至接近-3.00 |e|；在所有LiPS吸附於**3Li@NG4**上的時候，其 $S_n$ 電荷甚至降至了超過-3.00 |e|。由於前述的結構分裂吸附機制，表面上的Li與LiPS中的Li各自把 $S_n$ 拆開，形成類似 $[\text{Li}_2\text{S}_m + \text{Li}_2\text{S}_m']$ 的分子於表面上，因此原本 $S_n$ 的電荷數據也理所當然地會變成 $[q(S_m) + q(S_m')]$ 這兩個總和接近-4.00 |e|的電荷值。換句話說，若已經以結構分裂吸附機制吸附於表面上，那麼 $S_n$ 的總和越接近-4.00 |e|，代表LiPS於這個表面上結構分裂的越嚴重。

表 4-6-2 LiPSs 於四種含鋰表面上吸附後  $S_n$  的 Bader 電荷數據( $q(S_n)$ , in |e|)

| Bader Charge populations of $S_n$ on Li-trapped surfaces ( e ) |              |              |              |              |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
|  | $q(S_8)$     | $q(S_6)$     | $q(S_4)$     | $q(S_3)$     |
| 2Li@NSG1   | -2.00        | -1.94        | -1.92        | -1.93        |
| 2Li@NSG2   | -2.15        | <b>-2.92</b> | -1.91        | -1.87        |
| 2Li@NG3  | <b>-2.46</b> | <b>-2.69</b> | -1.92        | -1.92        |
| 3Li@NG4  | <b>-3.44</b> | <b>-3.78</b> | <b>-3.83</b> | <b>-3.35</b> |

如同於圖4-4-3中所表示的一樣，我們也將LiPS於四種含鋰表面上的吸附能以及吸附後的 $S_n$ 電荷統整成圖4-6-2。藉由此圖可以很明顯的發現，儘管LiPS在**2Li@NSG2**和**2Li@NG3**上的吸附能數據並無異常，但其長鏈LiPS的 $S_n$ 電荷卻偏離了-2.00 |e|。這個現象也代表先前文獻中僅考慮LiPS吸附能的方法有所缺陷，應該連同吸附結構及電荷數據一同考量。

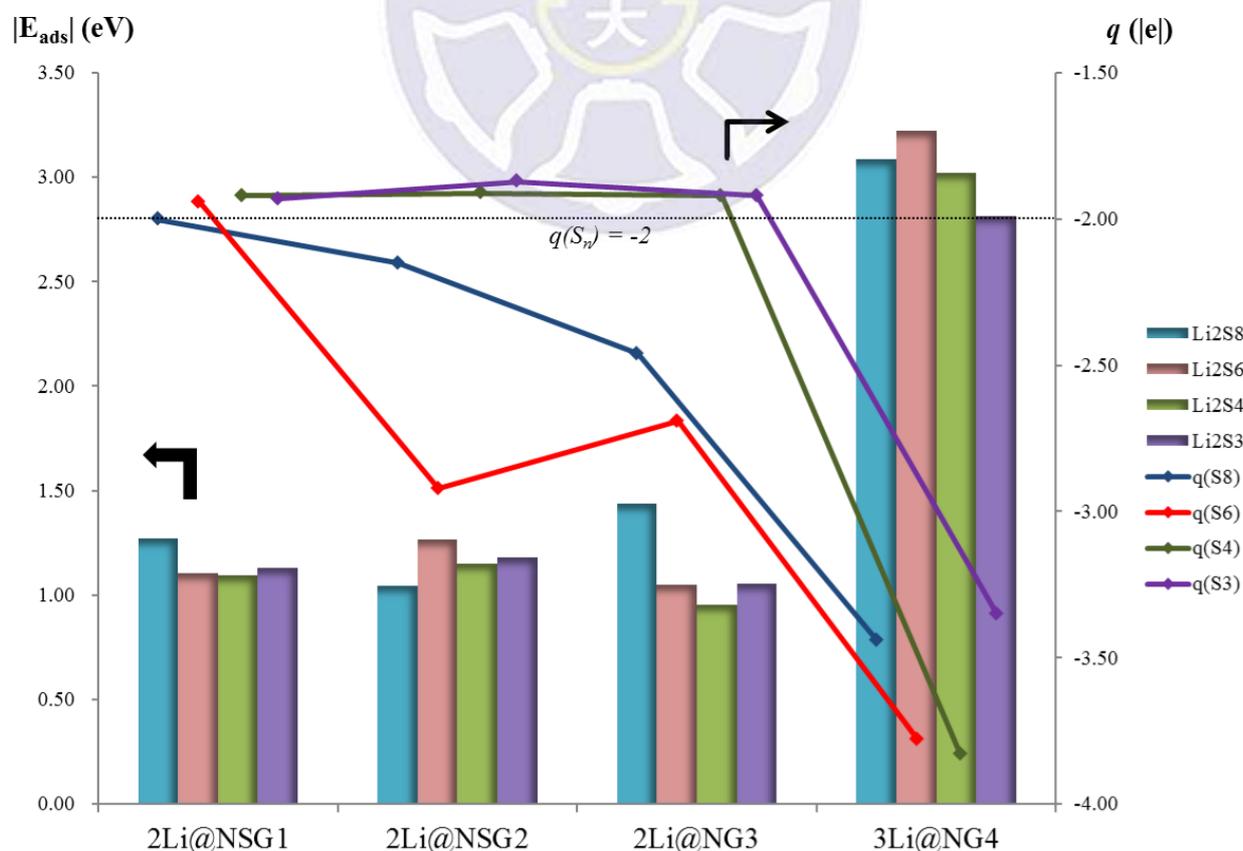


圖 4-6-2 LiPSs 吸附於各表面上的吸附能絕對值( $|E_{ads}|$ , in eV)及  $S_n$  電荷( $q(S_n)$ , in |e|)關係圖

此外，由於鋰硫電池的中間層不能讓LiPS分解，否則其循環充電次數以及電容量等電池效能會因此而下降，最好的情況就只是剛好吸附在表面上。四種含鋰表面中只有2Li@NSG1能夠讓所有的LiPS以完整吸附機制吸附，在部分的LiPS在2Li@NSG2上也可以達到；至於其餘的兩個表面皆會讓LiPS產生嚴重的結構分裂，並不適合做為鋰硫電池中間層材料。



## §4-7 含鋰表面電子結構對 LiPS 吸附機制的影響

除了4-6節中所討論的之外，我們也利用其他分析方法來解釋為何LiPS會產生完整吸附及結構破壞吸附這兩種差異。其中電子局域分布圖(Electron localization function, ELF)能夠看出材料切面上的電子局域化程度，因此我們將**2Li@NSG1**、**2Li@NSG2**和**2Li@NG3**三個表面的ELF圖形繪製於圖4-7-1中(top view處)，紅色以及藍色的部分分別代表電子局域化程度較高以及較低。而圖上所標示的數值則為各原子的Bader電荷。此外，由於N及S共同取代的石墨稀表面並非平面，ELF的切面使用了不同的高度，並且以紅色區塊標示於side view中。

從ELF圖形來看，三個含鋰表面的N原子上皆有非常明顯的紅色區域，這個現象也可以對應到其約-2.90 |e|的高電荷值，代表有大量的電子聚集在N上方；而在**2Li@NSG1**及**2Li@NSG2**表面上，與S有所接觸的碳環(圖中黑色圓圈處)，電子聚集程度比起有N取代的碳環高出許多(顏色較紅)，而且S所帶的電荷與N相比也低非常多，約只有-0.13 |e|左右。由於C、N和S各自的電負度分別為2.55、3.04和2.58 (in Pauling scale)，當N取代於碳環上時，N的電負度較大，與N相鄰的C落在約+0.92 ~ +1.28 |e|的正電荷範圍；而當S取代於碳環上時，S與C的電負度幾乎相同，導致電子分布較為平均，與S有接觸的C因此落在-0.16 ~ -0.30 |e|的負電荷範圍。

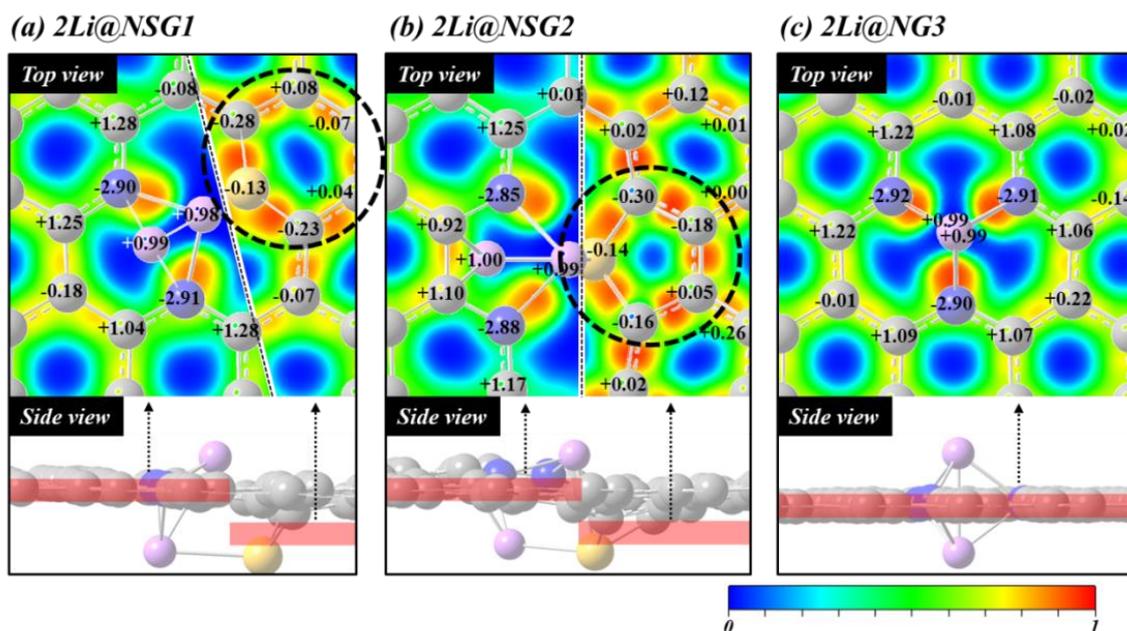
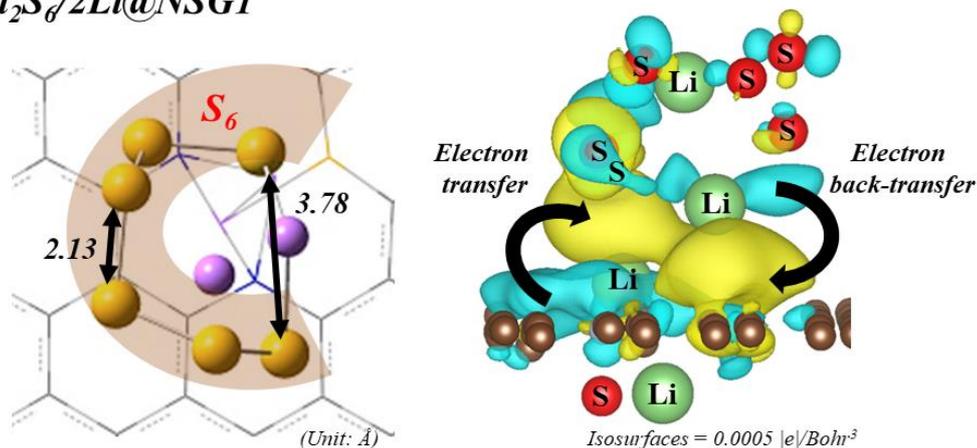


圖 4-7-1 三種含鋰表面的 ELF 圖，圖中的數值為該原子的 Bader 電荷數據( $q$ , in  $|e|$ )

藉由 ELF 的結果可以發現，表面上有無包含 S 取代，其對於電子分布的影響非常大，S 的存在能夠有效的分散電荷於表面上，對於 LiPS 的吸附機制起到關鍵的作用。此處我們以  $\text{Li}_2\text{S}_6$  吸附於  $2\text{Li@NSG1}$  和  $2\text{Li@NG3}$  表面上做為例子，其吸附後的結構如圖 4-7-2 所示。首先， $\text{Li}_2\text{S}_6$  以垂直 ( $p$ ) 的吸附形式吸附在  $2\text{Li@NSG1}$  表面， $\text{Li}_2\text{S}_6$  內缺電子的 Li 對應到表面上電子充裕的 N，而電子較多的  $\text{S}_6$  則有部分對應至表面缺電子的 Li，並且在吸附後  $\text{S}_6$  之間所有的 S-S 距離依然與吸附前相差不遠，結構也還維持著長鏈狀，鏈兩端的直線距離為  $3.78 \text{ \AA}$ ；但當  $\text{Li}_2\text{S}_6$  吸附至  $2\text{Li@NG3}$  上時，則是以水平 ( $h$ ) 的吸附形式吸附， $\text{Li}_2\text{S}_6$  僅有部分的  $\text{S}_6$  接觸到表面的 Li，而且  $\text{S}_6$  在吸附後斷裂成了兩個  $\text{S}_3$ ，其各自兩端的距離分別為  $3.44$  以及  $3.82 \text{ \AA}$ 。由吸附結構配合 ELF 的結果可知， $2\text{Li@NSG1}$  能夠有效創造活性中心的極性環境，讓同樣具有極性的  $\text{Li}_2\text{S}_6$  完整吸附，在  $2\text{Li@NG3}$  上則無法，最終導致  $\text{Li}_2\text{S}_6$  的結構分裂。

(a)  $\text{Li}_2\text{S}_6/2\text{Li@NSG1}$



(b)  $\text{Li}_2\text{S}_6/2\text{Li@NG3}$

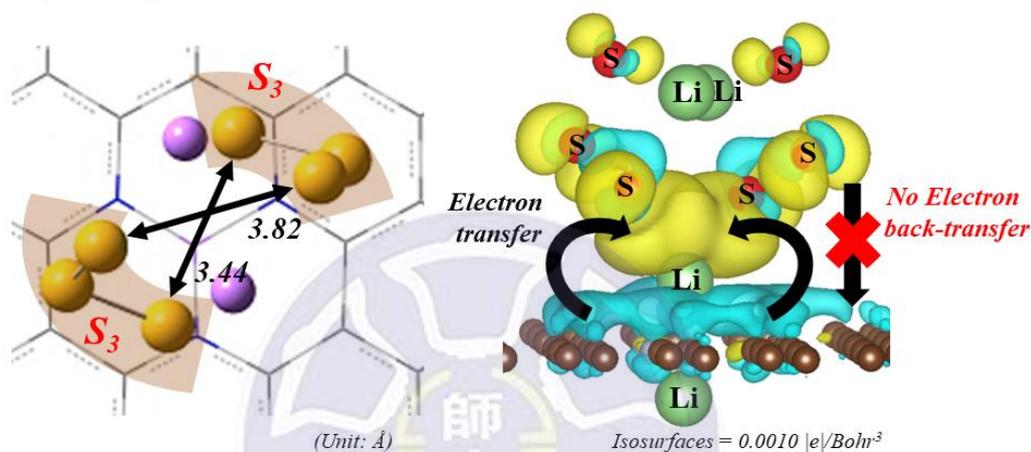
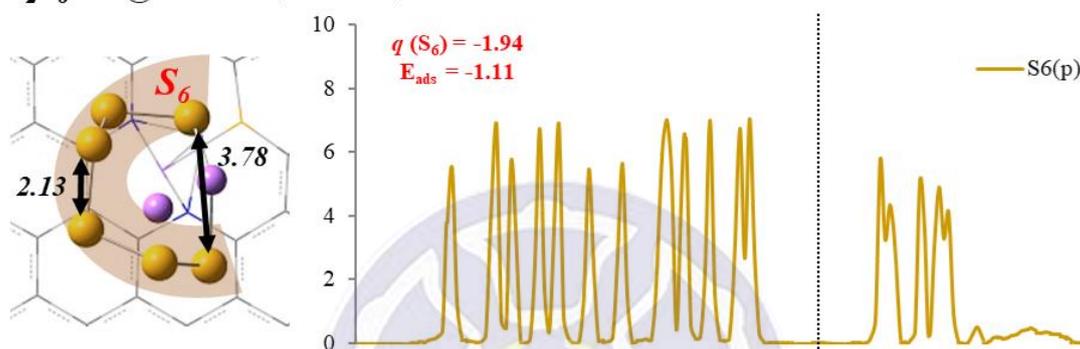


圖 4-7-2  $\text{Li}_2\text{S}_6$  吸附於  $2\text{Li@NSG1}$  和  $2\text{Li@NG3}$  表面上的吸附結構與 EDD 圖，其中藍色為失去電子、黃色為得到電子的部分。S-S 之間的鍵長( $d$ , in Å)和電子在吸附前後的流向也標示於圖中

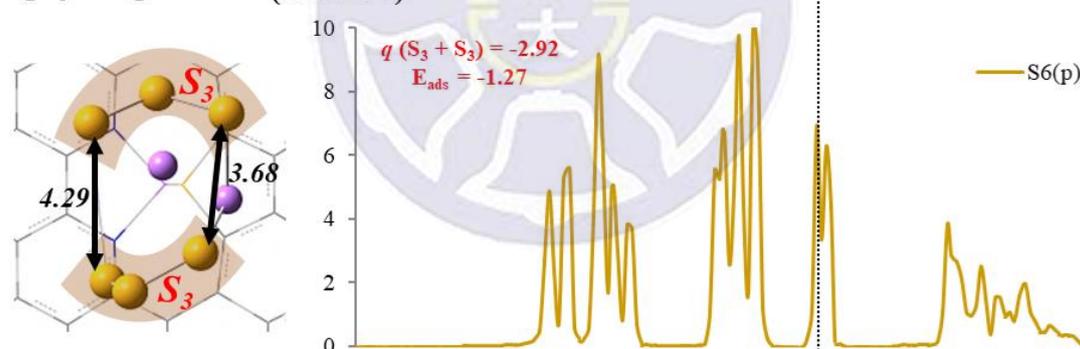
分析完吸附結構的差異後，我們也輔以LiPS在吸附前後的電荷密度差異圖(Electron density difference, EDD)進行分析，同樣顯示於圖4-7-2中。EDD可以顯示整個系統中的電荷在吸附前後的空間變化，藍色跟黃色各自代表吸附後失去電子以及得到電子的區域。而在圖中可以看見 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 吸附後，兩個表面的EDD圖有明顯差異。 $2\text{Li@NSG1}$ 在 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 吸附前後，由表面上有S取代的碳環提供電子至 $\text{S}_6$ (標示為Electron transfer)，而 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 中的Li則反向將電子提供給表面的N(標示為Electron back-transfer)，這個現象讓 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 與表面的電子在

吸附後只是互相轉移，對於各自的總電荷影響不大，由 $S_6$ 吸附後所帶的電荷也能證明這點(-1.94 |e|)。但當 $Li_2S_6$ 吸附在 $2Li@NG3$ 上時，卻僅有表面單方向的給予 $S_6$ 電子(藍色區域)，而 $Li_2S_6$ 又無法把電子回饋給表面，因而造成 $S_6$ 所帶的負電荷上升(-2.69 |e|)，並且由於電子過多， $S_6$ 的結構只能從中間斷裂成兩個 $S_3$ ，形成類似於 $[Li_2S_3 + LiS_3]$ 的分子於表面上。

(a)  $Li_2S_6/2Li@NSG1$  (States/eV)



(b)  $Li_2S_6/2Li@NSG2$  (States/eV)



(c)  $Li_2S_6/2Li@NG3$  (States/eV)

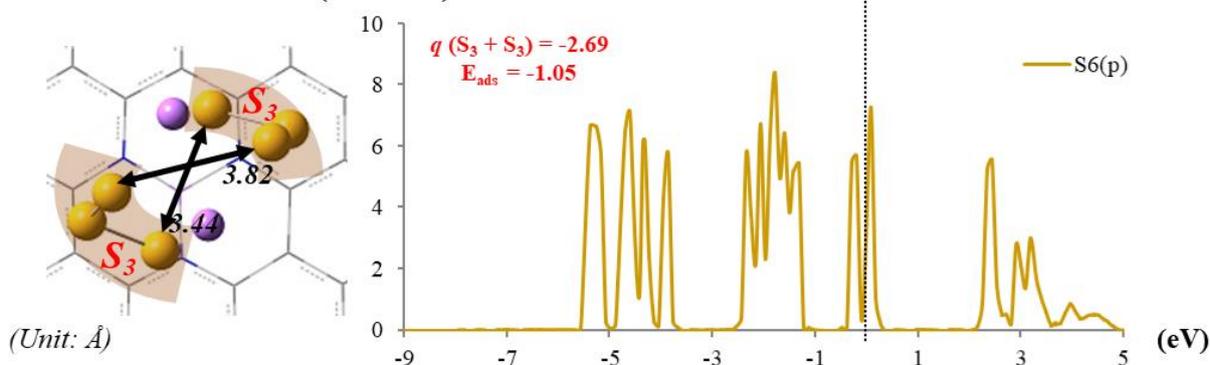


圖 4-7-3  $Li_2S_6$  吸附於  $2Li@NSG1$ 、 $2Li@NSG2$  和  $2Li@NG3$  時的吸附結構以及  $S_6$  的  $p$  軌域 PDOS 圖形。其中原子距離( $d$ , in Å)、吸附能( $E_{ads}$ , in eV)以及  $S_n$  的帶電荷( $q(S_6)$ , in |e|)皆標示於圖中

除此之外，我們還計算了 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 吸附於**2Li@NSG1**、**2Li@NSG2**和**2Li@NG3**這三個表面時，其 $\text{S}_6$ 的 $p$ 軌域態密度分析(Partial density of states, PDOS)圖形，如圖4-7-3所示。 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 利用完整吸附機制吸附於**2Li@NSG1**表面，其PDOS圖形較為分散；而在**2Li@NSG2**和**2Li@NG3**上， $\text{Li}_2\text{S}_6$ 都是利用結構分裂機制吸附，PDOS的圖形也十分相像， $p$ 軌域圖形較為集中。這個結果也再次說明，儘管 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 在三種表面上的吸附能幾乎相同(約-1.05 ~ -1.27 eV)，但其吸附結構、電荷變化以及PDOS也有可能完全不同，文獻中只考慮吸附能進行分析的方式過於草率，在解釋並區分吸附機制時可能會有所偏誤，考量細部的電子結構分析會是較好的選擇。



## §4-8 本章結論

在本章研究中我們將LiPSs吸附於不含鋰以及含鋰的異原子取代石墨稀表面上，並且對其電子結構進行了詳盡的分析。其吸附機制共可分為三種，我們將其統整在圖4-8-1，包含了解離性吸附、結構分裂吸附以及完整吸附。圖中顯示了在不含鋰的N取代石墨稀上，由於N對於Li的鍵結能力太強，會將LiPSs進行解離(Mechanism A)；而在含鋰的N取代石墨稀上，又會因為LiPSs得到過多電子而產生結構分裂(Mechanism B)，這兩種材料皆無法做為鋰硫電池的中間層使用。但當含鋰的N取代石墨稀中摻雜了S原子，其表面電子結構被改變，能讓LiPSs在吸附後與表面互相交換電子，並且僅僅是吸附在表面上，不破壞分子本身(Mechanism C)，而這種完整吸附的方式，其LiPSs的吸附能又可以比在物理性吸附的表面上高。綜上所述，以N及S共同取代的石墨稀表面做為鋰硫電池的中間層材料，LiPSs分子的吸附能高於物理性吸附的數值，因此能夠有效阻擋LiPSs從陰極移動至陽極，藉此降低飛梭現象，增加電池的循環充放電次數以及效率，與文獻中所觀察到的所有現象吻合。

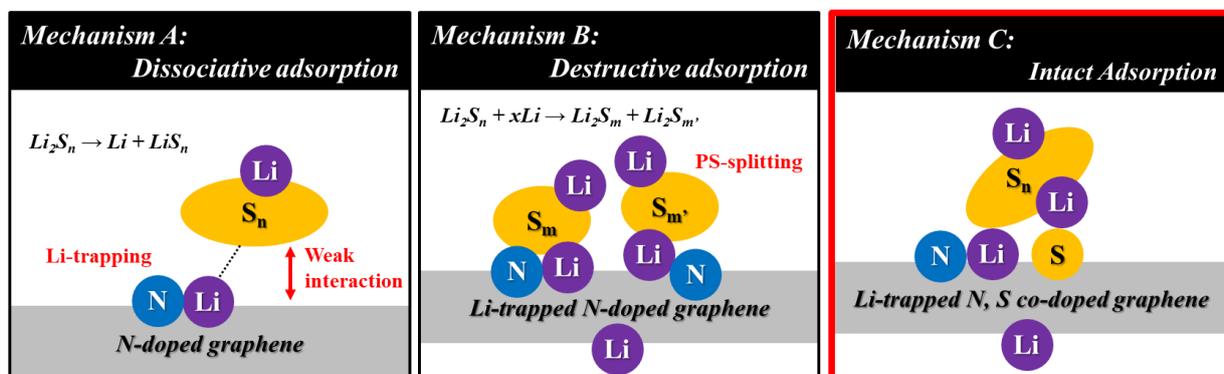


圖 4-8-2 LiPSs 於含鋰或不含鋰異原子取代的石墨稀表面上的三種吸附機制示意圖

# 第五章 Pt/ $\nu$ -Ti $_{n+1}$ C $_n$ T $_2$ 二維材料表面邊界性質對氧氣還原反應催化的影響

## §5-1 前言

在使用氫氣能源時，其中一種方式是使用質子交換膜燃料電池(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)，在電池兩極通入氫氣與氧氣(或空氣)，最終反應成水及能量。陰陽極的反應分別為氫氣氧化反應(Hydrogen oxidation reaction, HOR)與氧氣還原反應(Oxygen reduction reaction, ORR)：

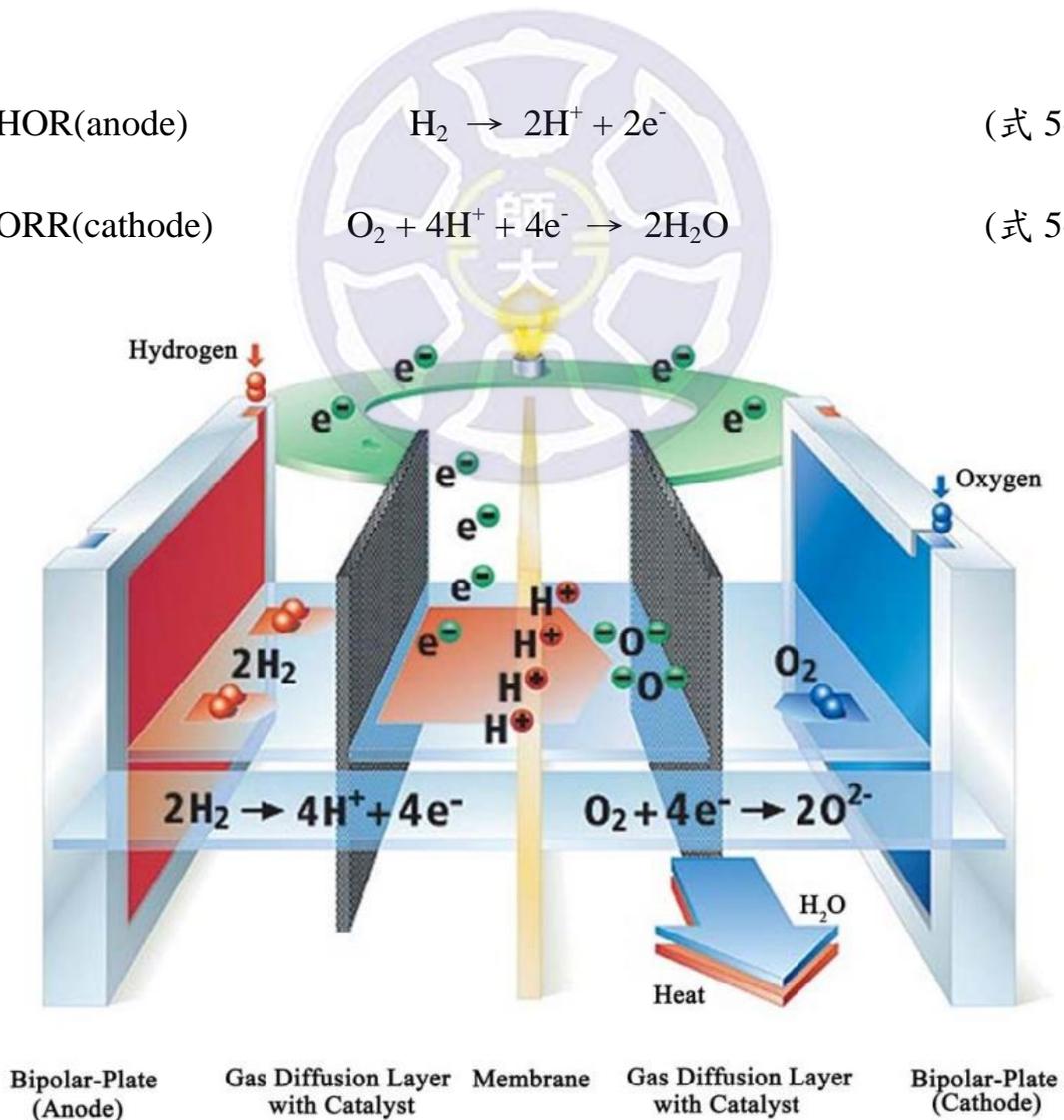
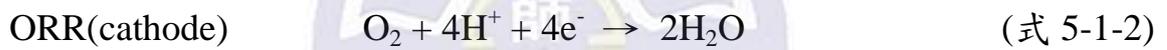


圖 5-1-1 PEMFC 的構造示意圖<sup>121</sup>

在充放電的過程中，影響 PEMFC 表現性的最大關鍵之一在於陰極 ORR 的過電壓(Overpotential,  $\eta$ )。目前陰極常使用的催化劑為 Pt/C 或以 Pt 為基底的材料，因為它們在研究中比其他材料顯現了更好的電池效率及表現性<sup>122,123</sup>。但由於 Pt 金屬價格昂貴，要廣泛並普及使用這類材料會有所受限，許多文獻嘗試著減少 Pt 金屬於催化劑中的使用量，或者研究可以取代 Pt 催化劑的材料。這些方法包含了改用含 Pt 的合金<sup>122-127</sup>、金屬氧化物<sup>122,128,129</sup>、無貴金屬(Noble-metal-free)<sup>122,127,130-135</sup> 甚至無金屬(Metal-free)<sup>122,136</sup> 的材料來替代。與 Pt 為主的材料相比，這些替代材料具有相同或稍微更好的催化穩定度，在進行 ORR 時的啟動電壓(Onset potential)與半波電壓(Half-wave potential)大約落在 0.8 ~ 1.0 V 以及 0.7 ~ 0.9 V (versus R.H.E)的區間<sup>122-127,129,130,132-134</sup>。

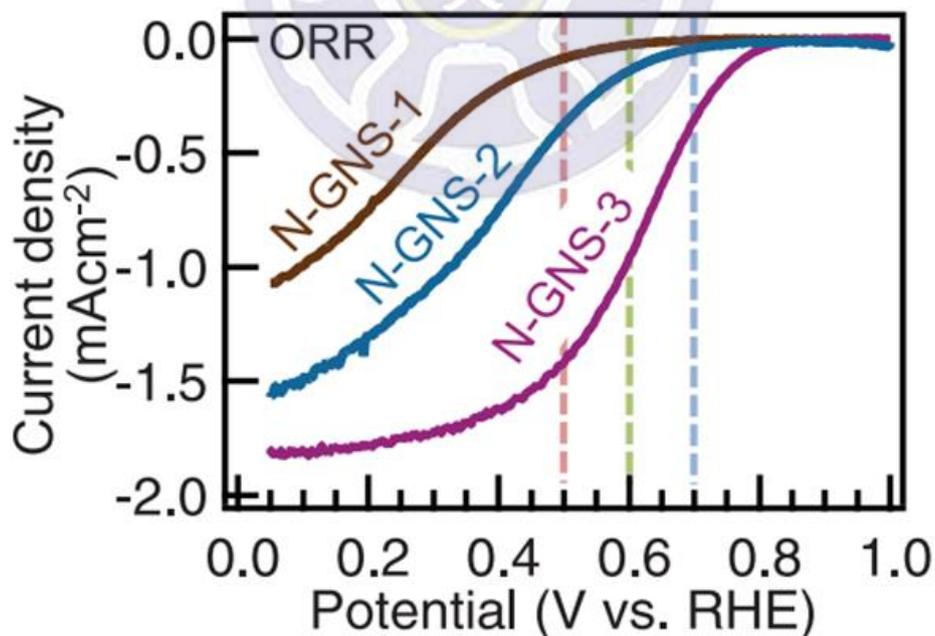


圖 5-1-2 啟動電壓(Onset potential)與半波電壓(Half-wave potential)的示意圖。啟動電壓(Onset potential)的定義為電流密度沿著曲線開始不為零的地方(圖中虛線處)；半波電壓為最大電流密度一半時的電壓。範例為實驗中使用含氮碳基底材料(N-GNS)進行 ORR 的電流密度對電壓圖<sup>137</sup>。

而由於其特別的光學、機械、電子等性質，越來越多文獻開始將二維(2-D)材料應用至許多電池或燃料電池的系統中<sup>130,136,138-143</sup>。其中一個較新的二維材料稱之為 MXene (Early transition metal carbides/nitrides)<sup>144</sup>，一些文獻探討過其做為 ORR 催化材料的可能性<sup>131,145,146</sup>。MXene 的一般式為  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n = 1 \sim 3$ )，M 為前列過渡金屬(常見有 Ti、Zr、V 等)，X 代表碳或氮，T 則代表表面上的取代基(常見有 O、OH、F 等)<sup>147-156</sup>。MXene 是由 MAX (A 為 13 或 14 族金屬，如 Al 等)的塊材利用 HF 溶液進行層剝離而產生<sup>156</sup>，與石墨稀從石墨塊材中剝離的原理類似，這種製造方式導致表面上會存在不同種類的取代基，性質也因此不同。

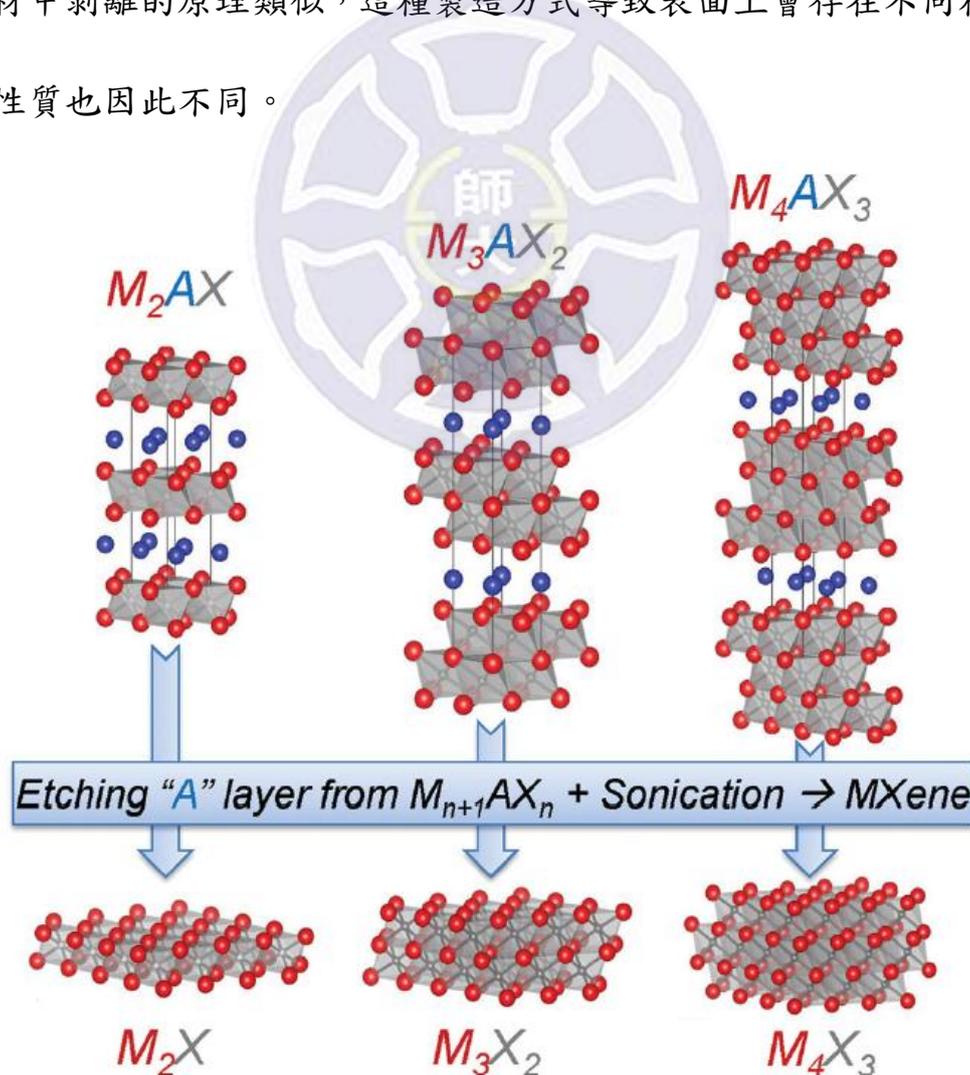


圖 5-1-3 MXene 從 MAX 剝離而出，共有  $M_2X$ 、 $M_3X_2$ 、 $M_4X_3$  三種層數差異<sup>147</sup>

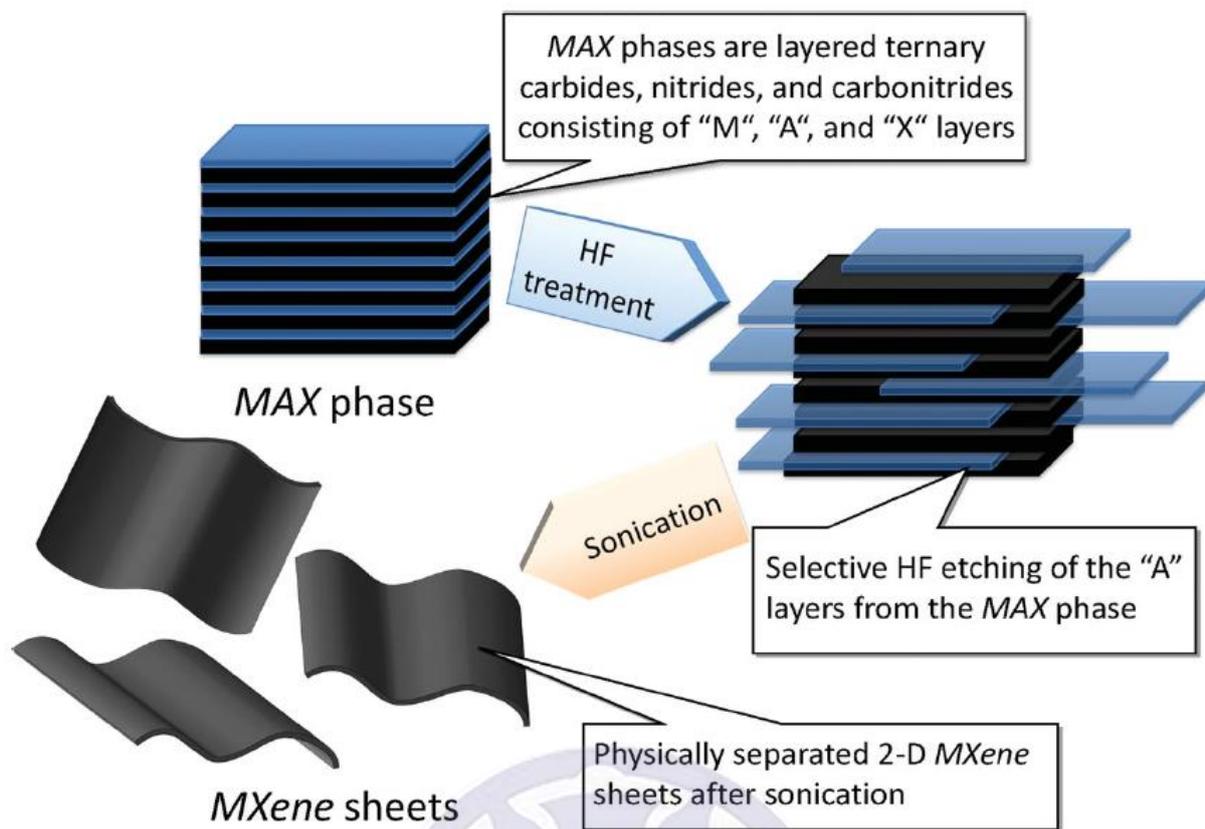


圖 5-1-4 MXene 的製造流程示意圖<sup>147</sup>

有別於其他種二維材料，由於來源的 MAX 塊材起始物可以隨意替換，讓 MXene 在使用時能選擇組成的 M、X 及 T，藉此針對不同的需求來調控材料的化學與物理性質。而在這麼多種元素的排列組合中，最常見的以 Ti 及 C 組成的  $Ti_{n+1}C_nT_x$  ( $n = 1 \sim 3$ ) 為主，目前這個材料已經應用於許多領域中，如  $NH_3$  的偵測計<sup>157</sup>、鋰硫電池<sup>158,159</sup>、ORR<sup>145</sup>、CO oxidation<sup>160</sup>、與  $CO_2RR$ <sup>161</sup> 等等。

儘管基本的組成皆為  $Ti_{n+1}C_nT_x$ ，但性質仍會被最外層的取代基  $T_x$  影響，且因為其種類繁多且複雜，目前還尚未有文獻探討取代基如何影響表面性質。一篇實驗的文獻中提到，若使用 Pt 修飾過後的  $Ti_3C_2T_2$  ( $T = OH$  or  $F$ ) 材料，在室溫的酸性環境中進行 ORR，其材料不但非常穩定而且過電壓( $\eta$ )也較低

<sup>145</sup>；但又有其他文獻預測，表面的 F 取代基並不穩定，容易從表面脫附或者被其他原子所取代<sup>148,155</sup>。結合這些結果，取代基是如何影響整體材料性質、影響催化性等原因還不明確，再加上之前並無人探討，因此有其研究必要性。

這一章節將利用計算模擬  $Ti_{n+1}C_nT_2$  與  $Pt/v-Ti_{n+1}C_nT_2$  ( $n = 1 \sim 3, T = O$  and/or F) 這些表面對於 ORR 反應性的差異。為了更貼近實驗中存在的表面狀況，也考慮了兩種取代基以不同比例共同存在於混成表面上的狀況( $Ti_3C_2T_2$ )。由於單原子催化(Single atom catalysis, SAC)的系統有其特殊的催化性與活性<sup>162-168</sup>，並且有許多計算的文獻提出，利用 SAC 的簡易基礎模型其實可以解釋反應性的差異<sup>169-174</sup> (如計算 ORR 在單原子 Pt 修飾的石墨烯系統中反應<sup>138,166</sup>)。所以我們在催化中心的選用上，使用了單原子 Pt 修飾的表面，讓 ORR 中間產物於上方吸附並反應。除此之外，透過態密度(Density of states, DOS)與 Bader 電荷分析，能夠證實 F 取代基與表面鍵結較弱，並且表面上 O/F 的比例對於 ORR 反應性為一個線性的關係，同時也繪製了 ORR 在不同表面下的反應自由能圖譜與火山圖(Volcano plot)。這些結果讓我們對於取代基如何影響  $Ti_{n+1}C_nT_2$  表面性質及 ORR 反應性有更深入的了解，藉此尋求更低的反應過電壓 $\eta$ 來增加電池效率。

## §5-2 計算參數

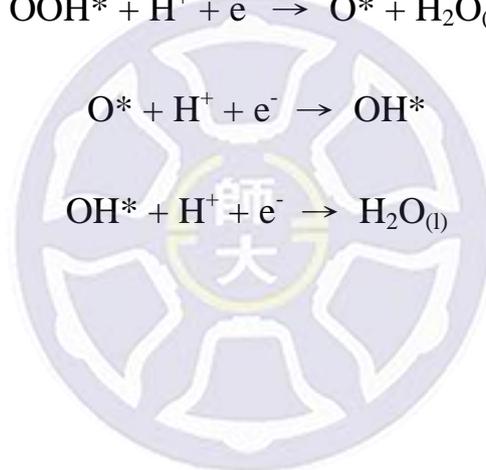
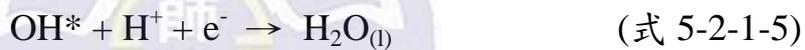
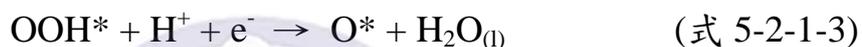
### §5-2-1 計算參數設定

本章的計算使用了 DFT 方法，其交換關聯函數為 GGA-PBE (Generalized gradient approximation, Perdew-Burke-Ernzerhof)<sup>113</sup>，配合平面波(Plane wave)基底於 VASP (Vienna ab initio simulation package)套裝軟體中運算<sup>61-64</sup>。在計算結構優化以及能量的過程中，所有原子皆為鬆動(Fully relaxed)狀態。配合投影綴加波(Projector augmented wave, PAW)方法<sup>65,66</sup>，截止能量(cutoff energy)設定為 400 eV，電子步(Electronic step)的收斂條件設定為  $10^{-5}$  eV。 $Ti_{n+1}C_nT_x$  ( $n = 1 \sim 3$ ,  $T = O$  and/or  $F$ )的表面使用了  $4 \times 4$  與  $7 \times 5$  的單位晶格大小，並且保證真空層至少大於  $15 \text{ \AA}$  的高度，藉此忽略層與層之間交互作用。而布里淵區(Brillouin zone)則使用了 Monkhorst-Pack 的方法<sup>69</sup>，在較小的  $4 \times 4$  及較大的  $7 \times 5$  系統分別使用了  $5 \times 5 \times 1$  和  $5 \times 7 \times 1$  的 MP  $k$  points 進行取樣。電子結構的分析上我們則選用了 Bader 的電荷分析方法<sup>73-75</sup>，此外，若系統中包含了未成對電子(Unpair electron)，我們也使用  $ISPIN = 2$  以及 NUPDOWN 參數進行自旋極化(Spin polarization)影響的校正。

我們藉由下列式子計算吸附能：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sur+adsorbate}} - (E_{\text{sur}} + E_{\text{adsorbate}}) \quad (\text{式 } 5-2-1-1)$$

其中  $E_{\text{ads}}$  代表吸附物的吸附能、 $E_{\text{sur+adsorbate}}$  是吸附物吸附在表面時的系統總能、 $E_{\text{sur}}$  是純粹只有表面的能量、 $E_{\text{adsorbate}}$  則是吸附物在真空下的能量。而 ORR 的反應利用了標準氫電極方法(Standard hydrogen electrode method)<sup>47</sup> 計算，在酸性環境中四個電子的反應路徑如式 5-2-1-2 到式 5-2-1-5 所列， $\text{O}_2$  與  $\text{H}^+$  反應過後將會得到兩分子的水，其中\*代表分子吸附於表面上：



## §5-2-2 水層修正項

由於 PEMFC 的 ORR 實驗條件為在水溶液當中反應，本章的計算中也加入了簡易的水溶液效應進行能量修正，考慮到水能夠與 ORR 的中間產物產生氫鍵，我們不使用一般只包含介電常數模擬的 PCM (Polarizable continuum model) 模型，而是在表面上鋪上一層結晶水進行結構優化。為了配合結晶水的晶格，原本的  $Ti_{n+1}C_nT_2$  ( $n = 1 \sim 3$ ,  $T = O$  and/or  $F$ ) 表面增加至  $7 \times 5$  的單位晶格大小、結晶水的大小則為  $2 \times 3$ ，總共加入 24 個額外的水分子於系統中，如圖 5-2-2-1 所示。

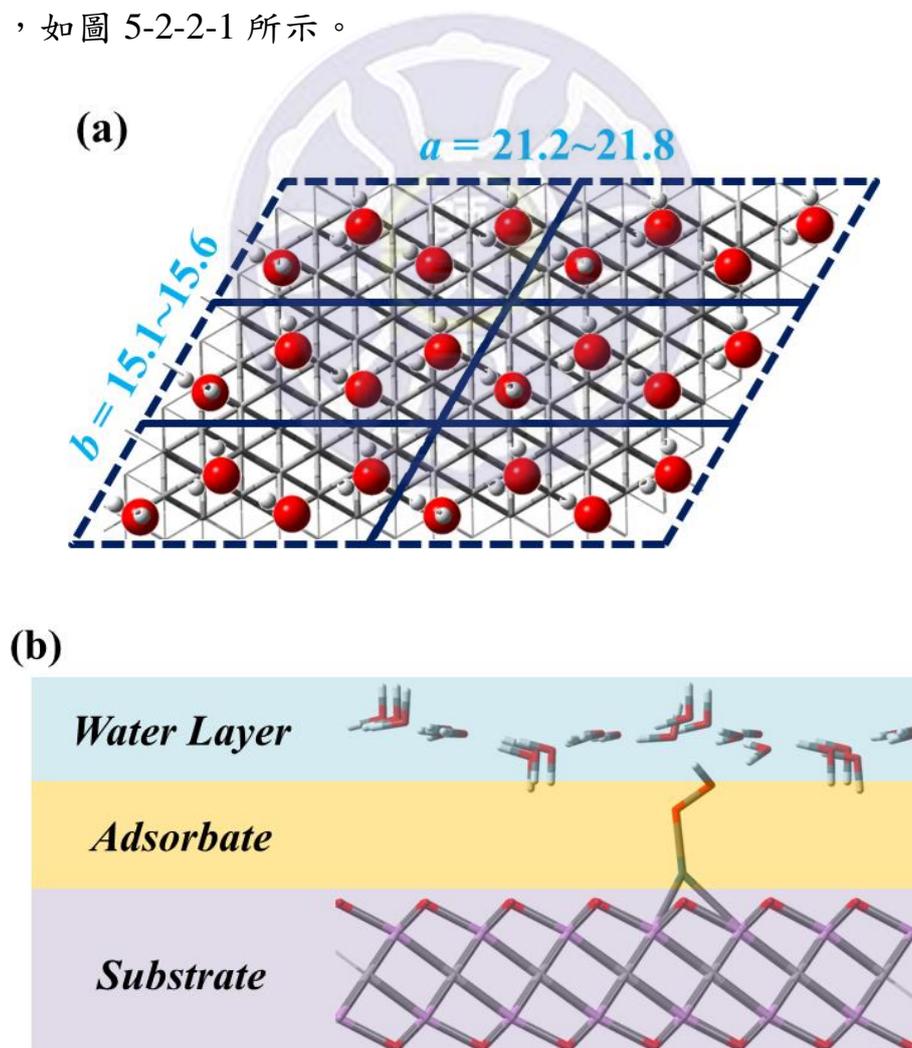


圖 5-2-2-1 (a)加入水層考量後的俯視圖，兩軸的軸長也列於圖中，單位為 Å (b)水層、吸附物與表面的示意圖。圖中紅色為 O、灰色為 C、白色為 H、紫色為 Ti

### §5-2-3 自由能修正項

為了計算系統的自由能，零點能(Zero-point energy, ZPE)、熵(Entropy, S)與溶液修正項(Solvation energy,  $\Delta\text{Sol}$ )，其公式列於下方<sup>175</sup>：

$$\Delta\text{ZPE} = R \sum_k \left( \frac{\Theta_k}{2} + \frac{\Theta_k}{\exp\left(\frac{\Theta_k}{T}\right) - 1} \right), \quad \Theta_k = \frac{h\nu_k}{k_B} \quad (\text{式 5-2-3-1})$$

$$\Delta S = R \sum_k \left( \frac{\frac{\Theta_k}{T}}{\exp\left(\frac{\Theta_k}{T}\right) - 1} - \ln[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_k}{T}\right)] \right) \quad (\text{式 5-2-3-2})$$

$$\Delta\text{Sol} = E_{\text{tot}} - E_{(\text{sur} + \text{adsorbate})} - E_{\text{water}} + E_{(\text{sur} + \text{water})} \quad (\text{式 5-2-3-3})$$

$$\Delta G = \Delta E + \Delta\text{ZPE} - T\Delta S + \Delta\text{Sol} + xeU - 4eU \quad (\text{式 5-2-3-4})$$

其中  $R$ 、 $h$  及  $k_B$  分別為理想氣體、普朗克及波茲曼常數； $\nu_k$  為分子的第  $k$  個振動頻率； $E_{\text{tot}}$ 、 $E_{(\text{sur} + \text{adsorbate})}$ 、 $E_{\text{water}}$  與  $E_{(\text{sur} + \text{water})}$  則分別代表整個系統、包含吸附物與表面、單一層水層與包含水層級表面的能量； $x$  代表  $\text{O}_2$  在進行還原反應時的電子轉移數，針對  $\text{OOH}^*$ 、 $\text{O}^*$  和  $\text{OH}^*$  各自為 1、2 和 3。計算自由能時的溫度  $T$  訂為室溫 298 K，外加電壓  $U$  則考慮了 0 與 1.23 V 這兩種。

在式 5-2-3-4 中的  $\Delta E$ ，我們可以經由下列式子得到，此處的  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  與  $E_{\text{H}_2}$  為水的六角(hexagonal)晶體塊材以及氣態的氫氣能量：

$$E_{\text{OOH}^*} = E_{(\text{OOH}^* + \text{sur})} - E_{\text{sur}} - 2E_{\text{H}_2\text{O}} + 1.5E_{\text{H}_2} \quad (\text{式 5-2-3-5})$$

$$E_{\text{O}^*} = E_{(\text{O}^* + \text{sur})} - E_{\text{sur}} - E_{\text{H}_2\text{O}} + E_{\text{H}_2} \quad (\text{式 5-2-3-6})$$

$$E_{\text{OH}^*} = E_{(\text{OH}^* + \text{sur})} - E_{\text{sur}} - E_{\text{H}_2\text{O}} + 0.5E_{\text{H}_2} \quad (\text{式 5-2-3-7})$$

#### §5-2-4 火山圖(Volcano plot)與啟動電壓(Onset potential)

利用 5-2-3 節中的方法得到自由能後，我們可以藉由計算自由能差值  $\Delta G$  來得到理論的過電壓(Over potential,  $\eta_{ORR}$ )， $\Delta G$  的計算方法如下：

$$\Delta G_1 = \Delta G_{OOH^*} - 4.92 + eU \quad (\text{式 5-2-4-1})$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{O^*} - \Delta G_{OOH^*} + eU \quad (\text{式 5-2-4-2})$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_{OH^*} - \Delta G_{O^*} + eU \quad (\text{式 5-2-4-3})$$

$$\Delta G_4 = 0 - \Delta G_{OH^*} + eU \quad (\text{式 5-2-4-4})$$

其中  $U$  為外加電壓，這裡設定為  $0 \text{ V}$ ； $\Delta G_{OOH^*}$ 、 $\Delta G_{O^*}$ 和  $\Delta G_{OH^*}$ 則來自於式 5-2-3-4。將這四個步驟的  $\Delta G$  換算成電壓，可以得到一個  $U_{ORR}$  集合，而集合中電壓最低(電壓控制步驟)的值，與理想 ORR 反應電壓  $1.23 \text{ V}$  的差值，則為計算中可以得到的理論的過電壓  $\eta_{ORR}$  (此處的做法參考了部分文獻<sup>47,124,131</sup>)：

$$U_{ORR} = \{-\Delta G_1/e, -\Delta G_2/e, -\Delta G_3/e, -\Delta G_4/e\} \quad (\text{式 5-2-4-5})$$

$$\eta_{ORR} = |\min\{U_{ORR}\} - 1.23| \quad (\text{式 5-2-4-6})$$

### §5-3 $Ti_{n+1}C_nT_2$ 表面

首先我們先建立  $Ti_{n+1}C_nO_2$  與  $Ti_{n+1}C_nF_2$  這兩種表面( $n = 1 \sim 3$ )，其結構如圖 5-3-1 所示。所有取代基的鍵結方式皆位於與 Ti 三配位的 hollow 處，並且與內層的 Ti 在 z 軸上直接相對應，為文獻中提及的 Type I 取代方式<sup>147-150,176</sup>。而取代基與第二層原子(Ti)的距離分別約為 0.90 ( $Ti_{n+1}C_nO_2$ )和 1.24 ( $Ti_{n+1}C_nF_2$ ) Å，這個距離與層數並無太大關聯性。由於 O 及 F 的原子半徑差異不大，因此這個數據顯示了 O 與表面鍵結較強，F 與表面鍵結相對較弱。

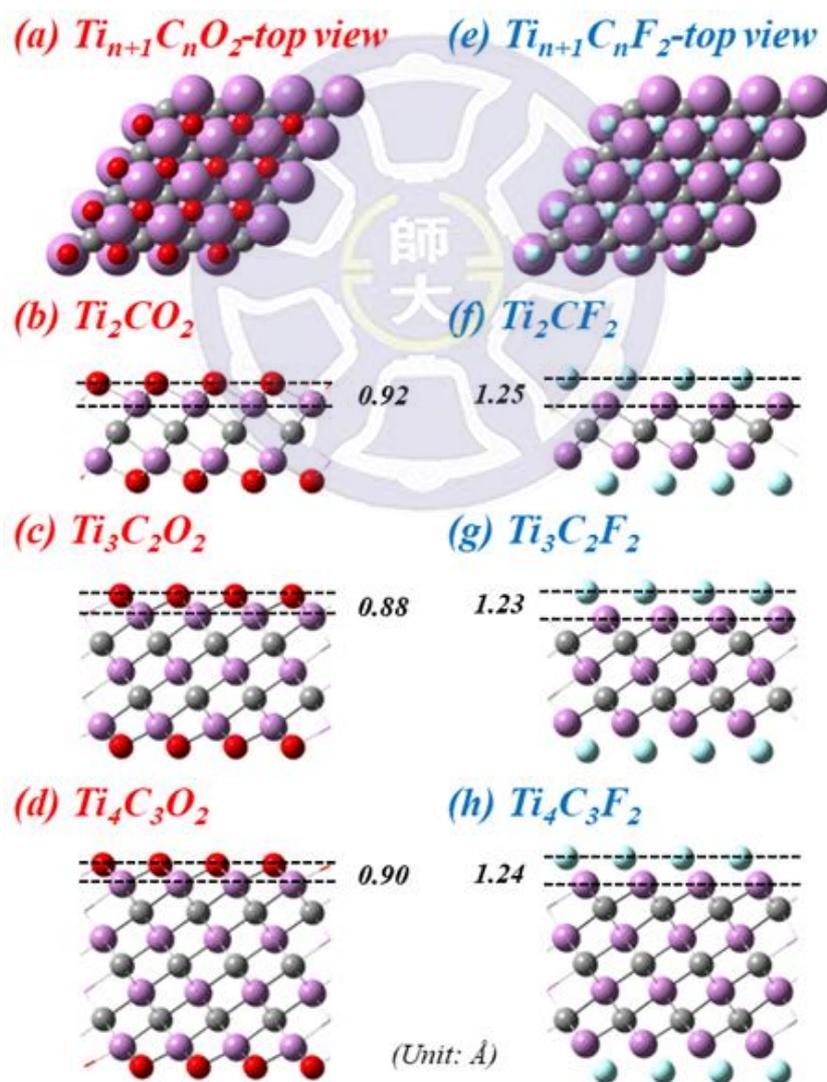


圖 5-3-1 結構優化過後的  $Ti_{n+1}C_nT_2$  表面，圖中虛線處標示出了最外層取代基與第二層原子的距離( $d$ , in Å)。圖中紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F

在化學性質方面，從部分態密度(Partial density of states, PDOS)分析圖譜(圖 5-3-2)可以得知，除了  $Ti_2CO_2$  為半導體(band gap  $\sim 1$  eV)之外，其餘的表面皆為導體。而從圖中也可以得知，在  $Ti_{n+1}C_nO_2$  系統中，其 O 和 Ti 的訊號重疊(Overlap)較多，在能量 -1 至 -6 eV 處的訊號幾乎完全重疊；而  $Ti_{n+1}C_nF_2$  系統中 F 與 Ti 的 overlap 卻少非常多，僅有在接近 -7 eV 處訊號有少量重疊。這個結果也說明了為何 O 及 F 對表面的鍵長有所差異，證實了 O 與表面的鍵結能力較強、F 則較弱。

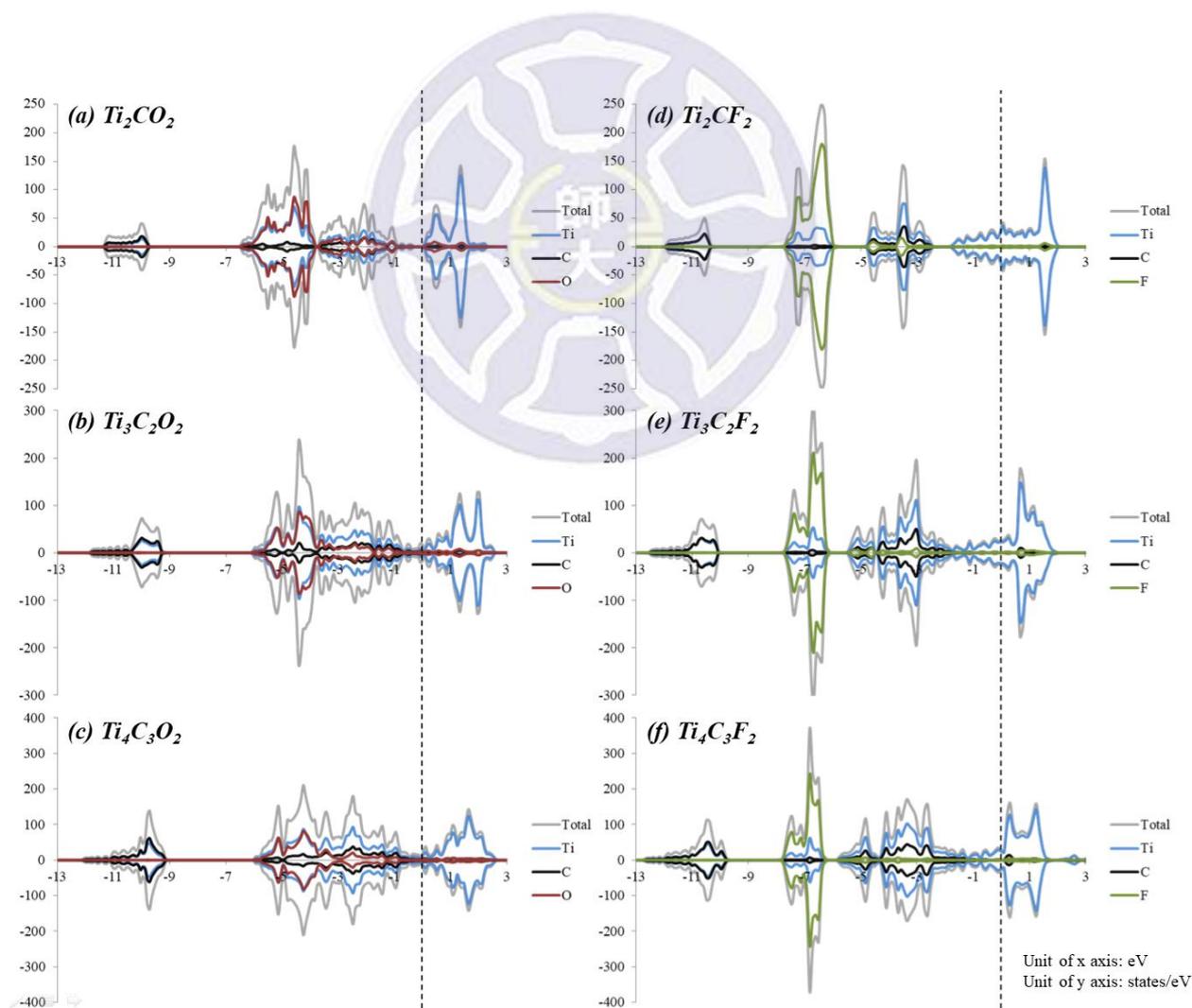


圖 5-3-2  $Ti_{n+1}C_nO_2$  與  $Ti_{n+1}C_nF_2$  表面的 PDOS 圖譜

圖 5-3-3 列出了  $Ti_{n+1}C_nO_2$  與  $Ti_{n+1}C_nF_2$  各層原子的平均 Bader 電荷，從數據中可以看出，儘管 F 的電負度比 O 來的高，但其帶電量卻少於 O，分別為 -1.32 (O)與-0.82 (F)  $|e|$ ，而不同的  $n$  幾乎不影響結果。至於其他的原子層，同樣因為電負度的關係，導致 Ti 層皆帶正電、C 層皆帶負電，而 O 取代表面其第一 C 層的帶電量( $q \sim -2.18 |e|$ )比 F 取代的表面低出許多( $q \sim -2.60 |e|$ )。

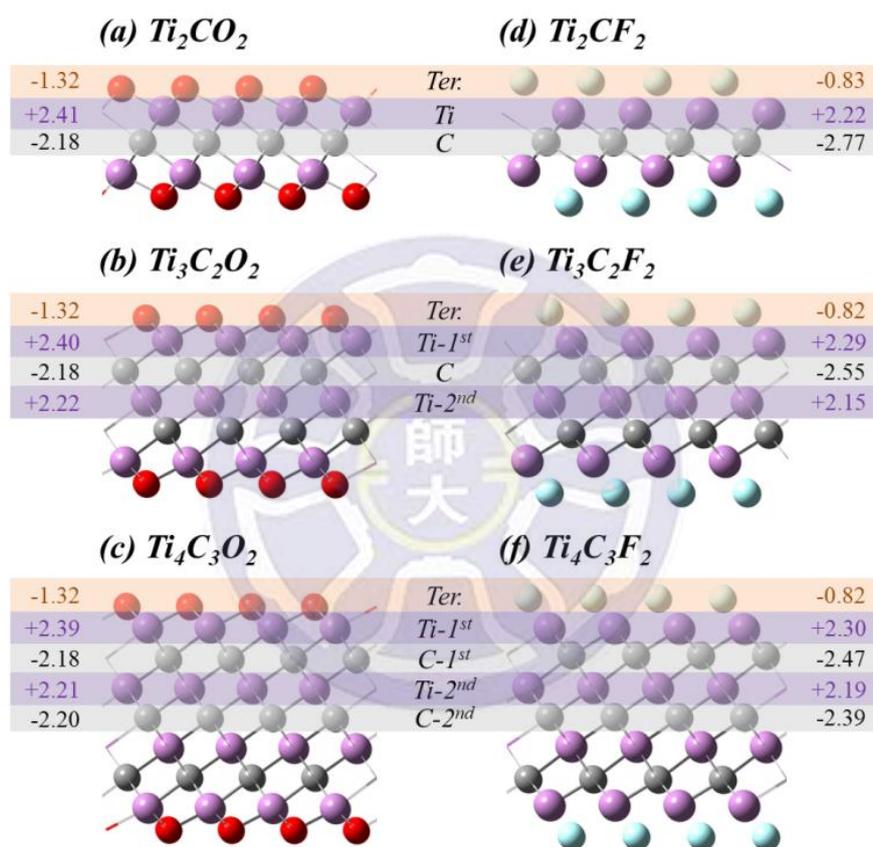


圖 5-3-3  $Ti_{n+1}C_nO_2$  與  $Ti_{n+1}C_nF_2$  表面中各層原子的平均 Bader 電荷數據( $q$ , in  $|e|$ )，由於對稱性的因素，此處僅列出一半的層數數據。圖中紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F

綜合以上的三個數據：鍵長、PDOS 的重疊度與 Bader 電荷，可以證明比起 O 取代基，F 取代基的確與表面鍵結較弱，這個結果或許可以解釋許多文獻中觀察到 F 從表面脫附以及 F 被其他原子取代的原因<sup>145,148,155,176-178</sup>，導致表面出現取代基的空缺或者在混合取代基時具有較高的 O/F 比例。

## §5-4 Pt/ $\nu$ - $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$ 表面

於上一節中我們確認了表面可能出現取代基空缺，因此在吸附 Pt 原子時我們同時考慮了  $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$  與  $\nu\text{-Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$  的表面，其吸附能列於表 5-4-1。Pt 於具有空缺的  $\nu\text{-Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$  表面上，吸附能皆強於沒有空缺的  $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{O}_2$  表面(差異約 2.0 eV)，且含有 F 取代基的空缺表面其吸附能又更強(超過 -5.0 eV)。此處值得注意的是，Pt 直接吸附在  $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{F}_2$  表面的 F 取代基上(圖 5-4-1)並不會是一個穩定的結構(IM1)。Pt 反而會跨越一個 0.42 eV 的反應活化能(TS1)，由 Pt 取代原本 F 的位置，而 F 移動其中一個 Ti 上(IM2)，而這個能量並不該被稱之為吸附能，因此表 5-4-1 之中並沒有列出(N/A)。

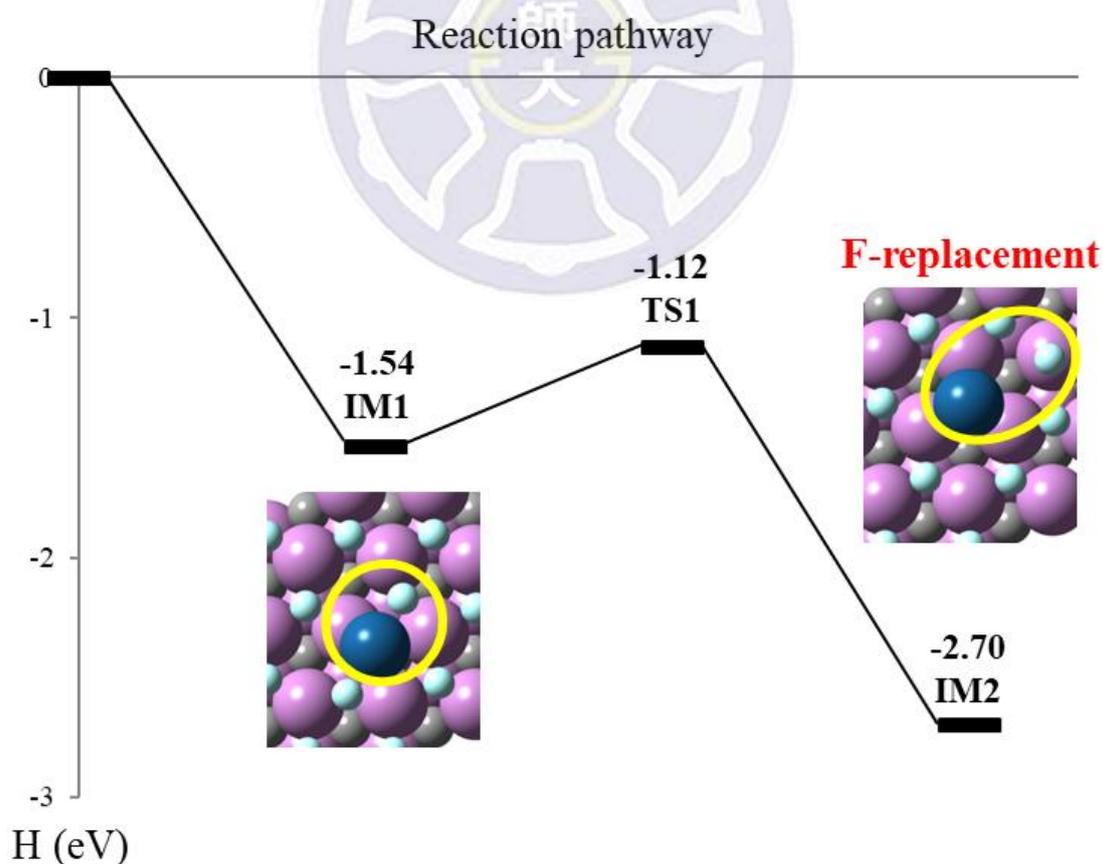


圖 5-4-1 Pt 吸附於  $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{F}_2$  表面上取代反應的反應焓(enthalpy, H, in eV)，圖中灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F、深藍色為 Pt

表 5-4-1 Pt 原子吸附至  $Ti_{n+1}C_nT_2$  與  $\nu-Ti_{n+1}C_nT_2$  的吸附能數據( $E_{ads}$ , in eV)

| Surfaces         | $E_{ads}$ (eV) | Surfaces     | $E_{ads}$ (eV) |
|------------------|----------------|--------------|----------------|
| $\nu-Ti_2CO_2$   | -4.82          | $Ti_2CO_2$   | -2.24          |
| $\nu-Ti_2CF_2$   | -5.43          | $Ti_2CF_2$   | N/A            |
| $\nu-Ti_3C_2O_2$ | -4.27          | $Ti_3C_2O_2$ | -2.02          |
| $\nu-Ti_3C_2F_2$ | -5.59          | $Ti_3C_2F_2$ | N/A            |
| $\nu-Ti_4C_3O_2$ | -4.25          | $Ti_4C_3O_2$ | -2.02          |
| $\nu-Ti_4C_3F_2$ | -5.70          | $Ti_4C_3F_2$ | N/A            |

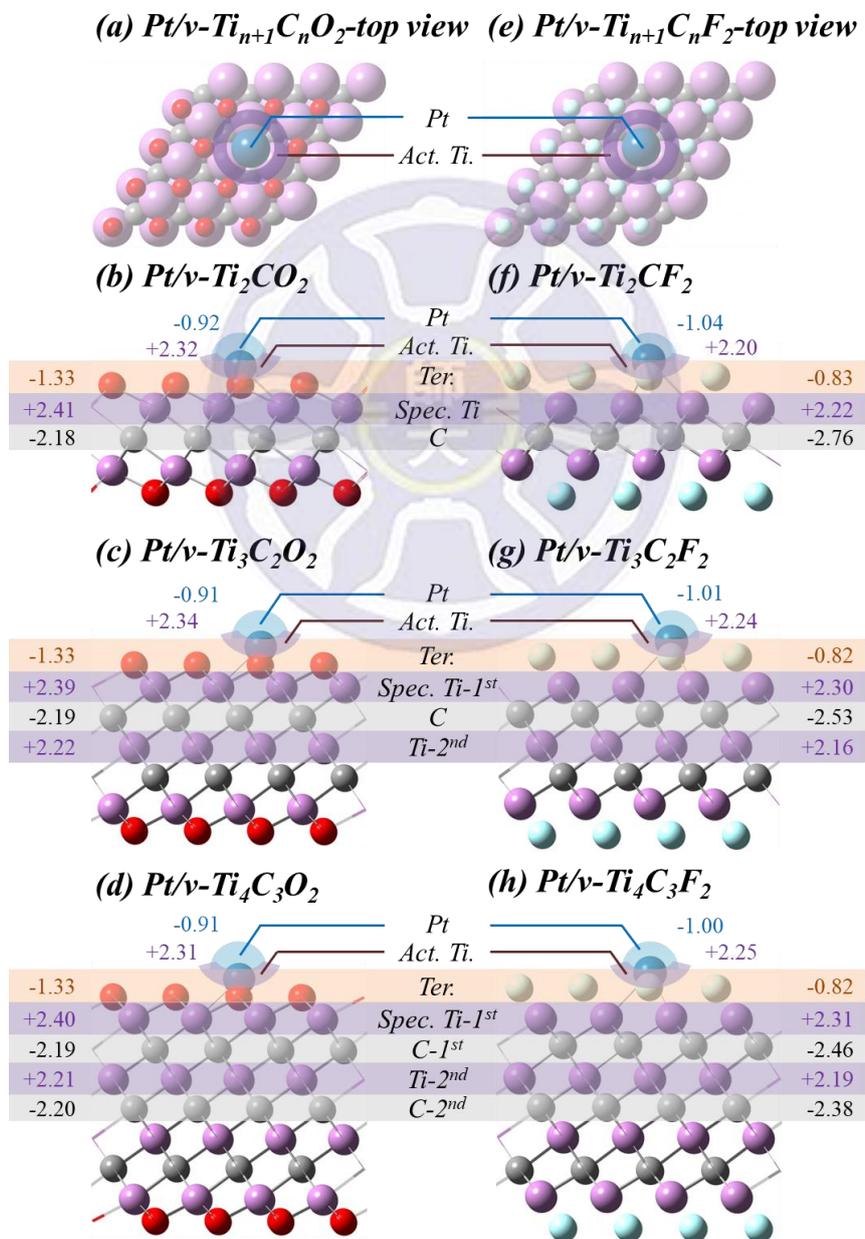


圖 5-4-2 Pt 吸附後的  $Pt/\nu-Ti_{n+1}C_nT_2$  表面結構與各層原子的平均 Bader 電荷數據( $q$ , in  $|e|$ )，圖中紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F、深藍色為 Pt

Pt 吸附於空缺表面的結構以及 Bader 電荷數據統整於圖 5-4-2，從圖中可以看到 Pt 與取代基所在的位置相同，與 Ti 產生三配位(trigonal)的鍵結形式(這三個 Ti 在圖中標示為 *Act. Ti.*)，較一般常見二配位的橋接(bridge)形式不同<sup>173,179,180</sup>。Pt 吸附後的 Bader 電荷落在大約-0.91 至-1.04 |e|的區間，較原先的 F 取代基有更多電子，並且對於週遭取代基的電荷並無太大影響。在 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2</sub> 中，第一 C 層的帶電量隨著 *n* 的增加而減少(-2.76 → -2.53 → -2.46 |e|)，這部分的趨勢則保持著與 Pt 吸附前相同。

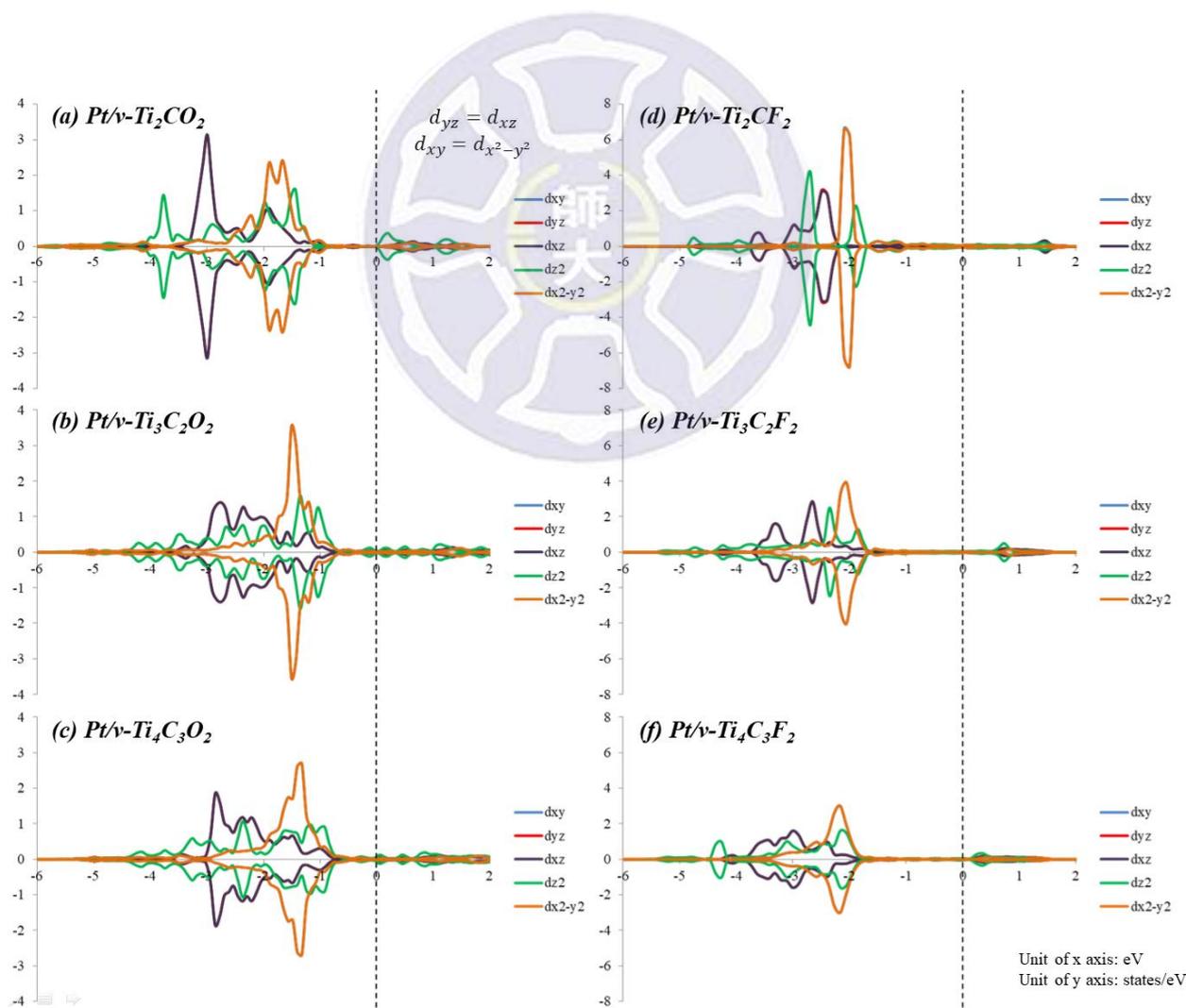


圖 5-4-3 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub> 表面上 Pt *d*-band 的 PDOS 圖譜，其中有兩種簡併態： $d_{yz} = d_{xz}$ ,  $d_{xy} = d_{x^2-y^2}$

由於其特殊的三配位環境，Pt 的  $d$ -band 在 PDOS 圖譜中具有高簡併 (degenerate) 性，一共分裂為三種能態 ( $d_{z^2}$ ,  $d_{yz} = d_{xz}$ ,  $d_{xy} = d_{x^2-y^2}$ )。在 Pt/ $\nu$ -Ti <sub>$n+1$</sub> C <sub>$n$</sub> F<sub>2</sub> 表面上，隨著層數  $n$  的增加，Pt 的  $d$ -band 訊號也不斷變寬，這部分的解釋可以對應至表 5-4-1 中越來越強的吸附能。



## §5-5 混成的 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub>-O/F 表面

前面提到為了更貼近實驗中的情況<sup>155,176,181</sup>，我們考量了 O 與 F 取代基共同存在的 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-O/F 表面，O/F 代表系統中 O 與 F 的比例，包含 O/F = 32/0、31/1、16/16、1/31 及 0/32 五種。其中 32/0 和 0/32 等同於原本的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 與 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 表面，結構則如圖 5-5-1 所示，圖中還標示了計算空缺表面時所挖空的取代基位置(圖中黃色圓圈處)。儘管知道 F 與表面的鍵結較弱，但若在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-31/1 表面上挖空 F，就會完全等同於  $\nu$ -Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-32/0，因此此處還是選擇挖空 O 的取代基位置。

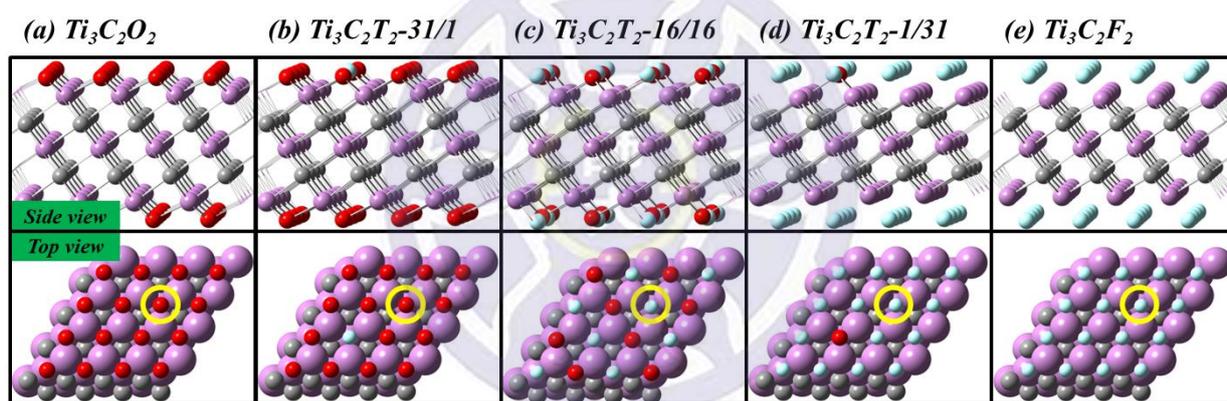


圖 5-5-1 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-O/F 表面的結構圖，其中黃色圓圈標示了空缺表面時所挖空的位置。  
紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F

之後我們將 Pt 吸附至  $\nu$ -Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-O/F 表面上，其吸附能數據列於表 5-5-1。除了 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-31/1 的數據之外，其餘的吸附能隨著 O/F 的比例降低而變強，為一個線性相關。而在 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-31/1 系統內，由於挖空了 O 形成較不穩定的表面，因此數據偏離了 O/F 比例改變時吸附能的相關性。而圖 5-5-2 的 PDOS 圖也呈現了類似的情形，隨著 O/F 比例降低，取代基的訊號跟 Ti 重疊度變低，Pt 的 *d*-band 也偏移至較低的能量區間。

表 5-5-1 Pt 於  $\nu$ -Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-O/F 上的吸附能( $E_{ads}$ , in eV)

| Surfaces  | $E_{ads}$ (eV) |
|---|----------------|
| $\nu$ -Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>        | -4.27          |
| $\nu$ -Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>2</sub> -31/1  | -4.19          |
| $\nu$ -Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>2</sub> -16/16 | -4.98          |
| $\nu$ -Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>2</sub> -1/31  | -5.56          |
| $\nu$ -Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>        | -5.59          |

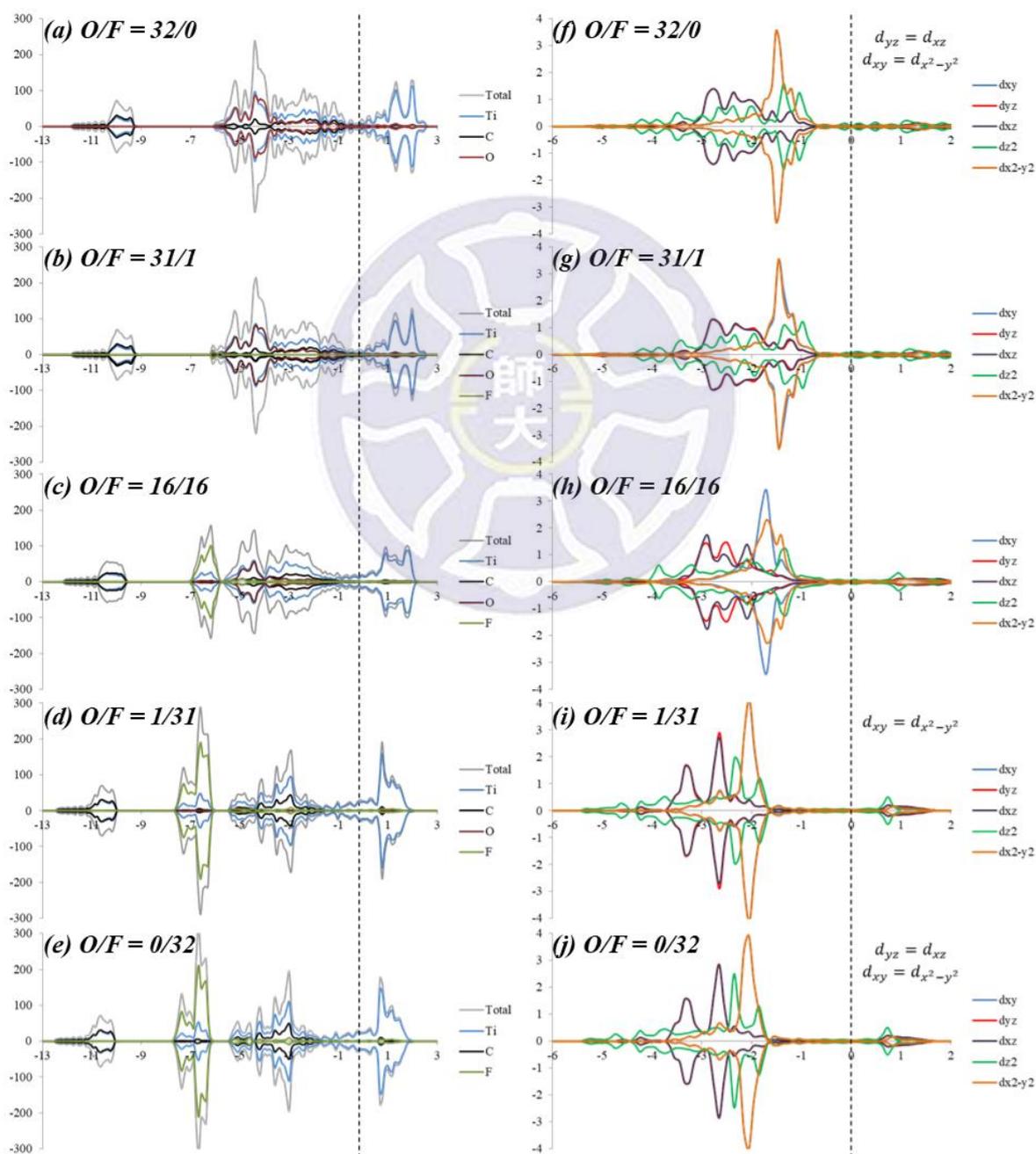


圖 5-5-2 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-O/F 表面(左側)與 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-O/F 中 Pt 的  $d$ -band(右側)PDOS 圖

## §5-6 氧氣還原反應(ORR)中間產物的吸附

建立完表面系統後，我們接著將 ORR 的中間產物  $\text{OOH}^*$ 、 $\text{O}^*$  和  $\text{OH}^*$  吸附至  $\text{Pt}/\nu\text{-Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$  表面，其吸附結構如圖 5-6-1 所示。由於 Pt 以三配位形式鍵結與表面上，因此中間產物僅能以 top 位置吸附，讓 Pt 以 tetrahedral 的配位形式存在，導致 ORR 中常見的  $\text{OOH}^*$  斷鍵反應 ( $\text{OOH}^* \rightarrow \text{O}^* + \text{OH}^*$ ) 難以發生。而這些結構中不論是 O-OH\* 或者 O-H\* 鍵的角度皆對系統影響不大。而這三種中間產物吸附後的 Bader 電荷數據列於表 5-6-1，所有的中間產物吸附於 F 取代基表面時的帶電量皆略高於在 O 取代基表面，而 Pt 的帶電量也是同樣的趨勢；此外，表面層數  $n$  對電荷則幾乎沒有影響。

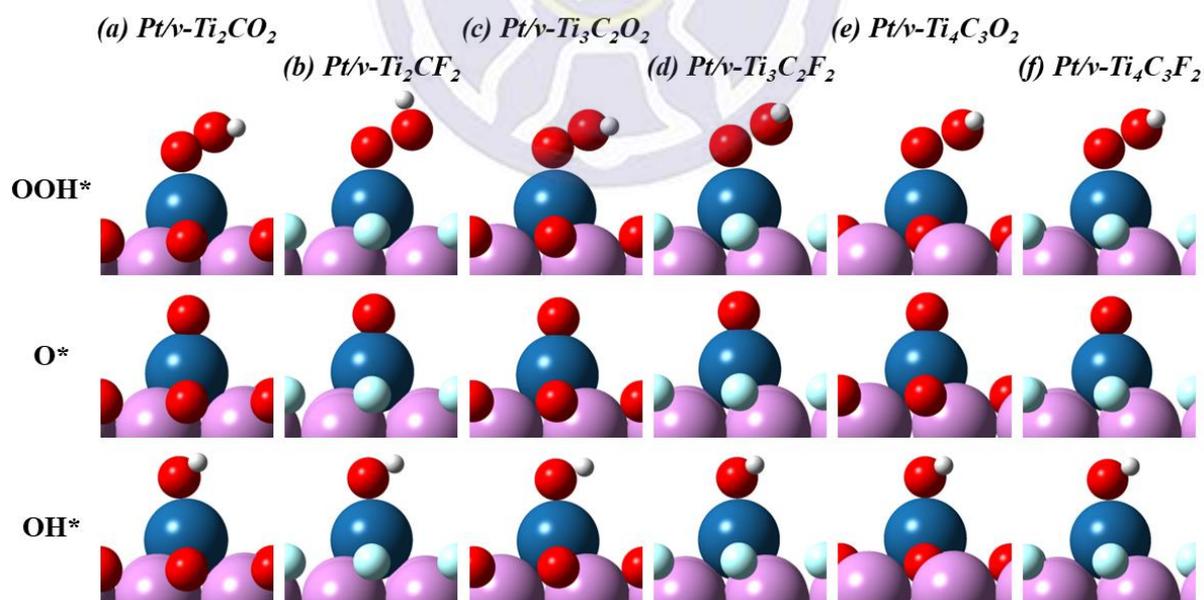


圖 5-6-1  $\text{OOH}$ 、 $\text{O}$  和  $\text{OH}$  吸附於  $\text{Pt}/\nu\text{-Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$  表面的結構圖。圖中紅色為 O、紫色為 Ti、淺藍色為 F、白色為 H

表 5-6-1 OOH、O 和 OH 吸附於 Pt/ $\nu$ -Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub> 表面後的 Bader 電荷數據( $q$ , in  $|e|$ )，其中 O<sub>1</sub> 代表 OOH 內距離 Pt 最近的 O 原子

|  | OOH*  |                |                |      | O*    |       | OH*   |       |      |
|--|-------|----------------|----------------|------|-------|-------|-------|-------|------|
|  | Pt    | O <sub>1</sub> | O <sub>2</sub> | H    | Pt    | O     | Pt    | O     | H    |
| Pt/ $\nu$ -Ti <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>               | -0.74 | -0.38          | -0.91          | 1.00 | -0.44 | -0.71 | -0.77 | -1.42 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>               | -0.89 | -0.46          | -0.98          | 1.00 | -0.76 | -0.78 | -0.91 | -1.45 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | -0.68 | -0.43          | -0.92          | 1.00 | -0.49 | -0.70 | -0.69 | -1.44 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | -0.84 | -0.48          | -0.98          | 1.00 | -0.76 | -0.79 | -0.84 | -1.51 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | -0.67 | -0.42          | -0.92          | 1.00 | -0.48 | -0.70 | -0.68 | -1.45 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti <sub>4</sub> C <sub>3</sub> F <sub>2</sub> | -0.86 | -0.46          | -0.98          | 1.00 | -0.79 | -0.79 | -0.83 | -1.51 | 1.00 |

雖然 ORR 中間產物吸附至 F 或 O 取代基表面後，其帶電量僅有些微差異( $\sim 0.10 |e|$ )，但 Pt 卻能夠產生將近  $0.30 |e|$  的差異。此處我們取 O\* 吸附前後的 Bader 電荷變化( $\Delta e$ )做為例子(圖 5-6-2)，綜觀整體來說，吸附後皆由 Pt 以及表面中的第一 C 層提供電子給 O\*。可以觀察到在 O 取代基的表面時，Pt 做為主要的電子提供者，貢獻了較多( $\sim +0.45 |e|$ )給 O\*，導致本身的帶電量降低(表 5-6-1)，而第一 C 層的電子貢獻落在  $+0.13 \sim +0.26 |e|$  的範圍；但當 O\* 吸附至含 F 取代基的表面時，狀況卻相反，Pt 的貢獻量降低至約  $+0.25 |e|$ ，第一 C 層的貢獻卻提高到了約  $+0.35 |e|$ 。我們認為產生此貢獻差異的原因，來自於吸附前表面的電荷分布不同，回顧圖 5-4-2，F 取代基表面的第一 C 層帶電量( $\sim -2.58 |e|$ )遠大於 O 取代基表面( $\sim -2.19 |e|$ )，因而有更多的電子能夠藉由 Ti 和 Pt，一路傳送給中間產物 O\*；而 O 取代基表面內的第一 C 層電子較為不足，導致 Pt 需要提供更多電子進行代償。

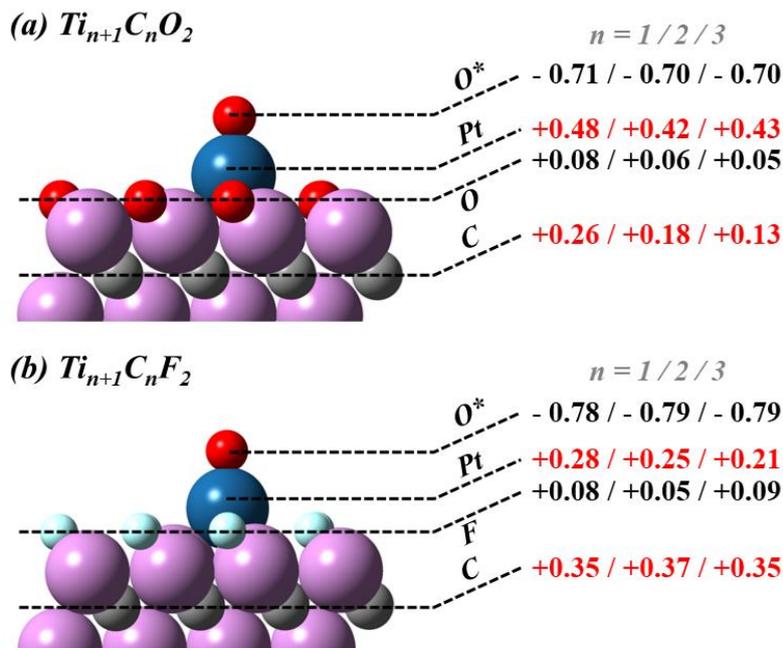


圖 5-6-2  $O^*$  吸附至  $Pt/v-Ti_{n+1}C_nT_2$  前後，各層原子平均 Bader 電荷的數值變化量 ( $\Delta e$ , in eV)。紅色為 O、灰色為 C、紫色為 Ti、淺藍色為 F、深藍色為 Pt

我們將不同取代基對於表面電荷分佈的效應，以及吸附物吸附後的電子流向整合成圖 5-6-3。由於 F 取代基在表面上鍵結相對弱、帶電量也少，更多的電子集中在第一 C 層，電子可以再經由 Ti 流向至 Pt，最終提供給吸附物；O 取代基表面則因為電子相對集中在 O 取代基上，第一 C 層的帶電量較低，能夠再提供給吸附物的電子量也隨之降低。

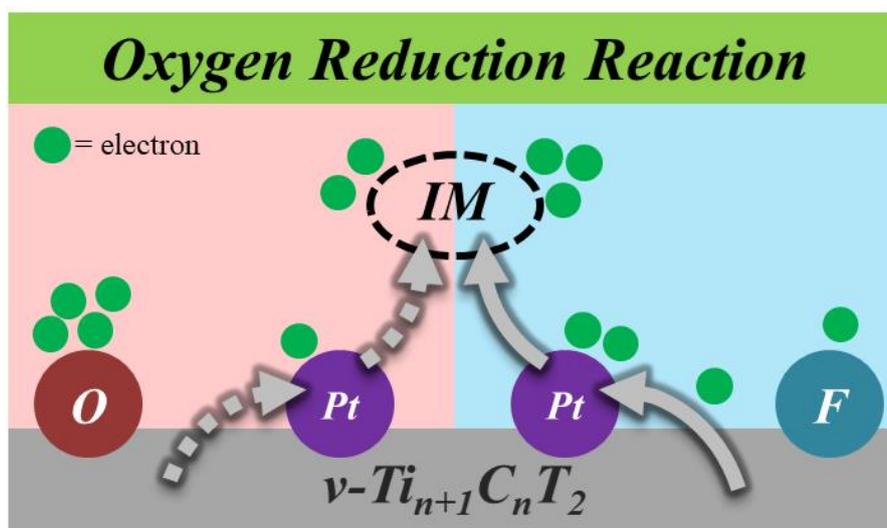


圖 5-6-3 吸附物吸附後的電子流向示意圖

而除了純粹的 O 或 F 取代基表面外，我們同樣也將 ORR 中間產物吸附至混成的 Pt/ $\nu$ -Ti $_{n+1}$ C $_n$ T $_2$ -O/F 表面，其吸附後的 Bader 電荷以及焓(Enthalpy)分別列於表 5-6-2 與圖 5-6-4。由於這些數據一樣隨著 O/F 的比例呈現線性相關，此處便不再贅述。

表 5-6-2 OOH、O 和 OH 吸附於 Pt/ $\nu$ -Ti $_{n+1}$ C $_n$ T $_2$ -O/F 表面後的 Bader 電荷數據( $q$ , in  $|e|$ )，其中 O $_1$  代表 OOH 內距離 Pt 最近的 O 原子

|   | OOH*  |        |        |      | O*    |       | OH*   |       |      |
|---|-------|--------|--------|------|-------|-------|-------|-------|------|
|   | Pt    | O $_1$ | O $_2$ | H    | Pt    | O     | Pt    | O     | H    |
| Pt/ $\nu$ -Ti $_3$ C $_2$ O $_2$        | -0.68 | -0.43  | -0.92  | 1.00 | -0.49 | -0.70 | -0.69 | -1.44 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti $_3$ C $_2$ T $_2$ -31/1  | -0.69 | -0.43  | -0.92  | 1.00 | -0.50 | -0.70 | -0.70 | -1.45 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti $_3$ C $_2$ T $_2$ -16/16 | -0.78 | -0.43  | -0.94  | 1.00 | -0.61 | -0.74 | -0.77 | -1.46 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti $_3$ C $_2$ T $_2$ -1/31  | -0.83 | -0.49  | -0.97  | 1.00 | -0.75 | -0.79 | -0.82 | -1.50 | 1.00 |
| Pt/ $\nu$ -Ti $_3$ C $_2$ F $_2$        | -0.84 | -0.48  | -0.98  | 1.00 | -0.76 | -0.79 | -0.84 | -1.51 | 1.00 |

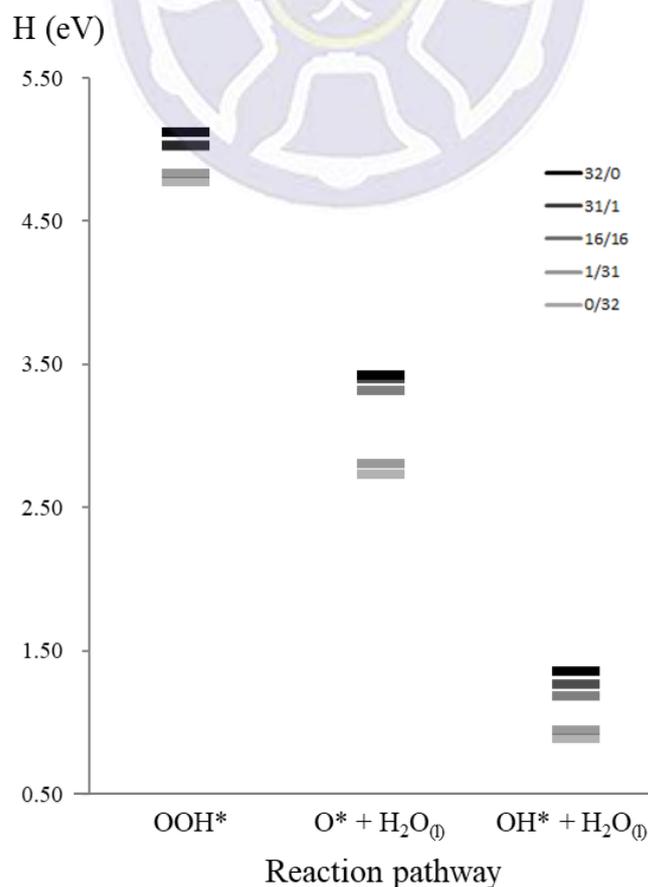


圖 5-6-4 ORR 中間產物於 Pt/ $\nu$ -Ti $_{n+1}$ C $_n$ T $_2$ -O/F 表面吸附後的焓(enthalpy, H, in eV)

## §5-7 自由能圖(Free energy diagram)與火山圖(Volcano plot)

根據 5-2-3 節中的自由能修正方法，我們可以得到在外加電壓  $U = 0$  或  $1.23\text{ V}$  狀況下的反應自由能，如圖 5-7-1 所示，詳細的數據值則列於表 5-7-1。當層數  $n$  相同時，F 取代基表面的自由能皆低於 O 取代基表面，但自由能越低並不代表反應越順利。由於 ORR 每一個電子轉移反應，在沒有外加電壓的情形下(即  $U = 0\text{ V}$ )，其理論還原電壓為  $1.23\text{ V}$ ，因此要是有其中一步反應過低或過高皆會產生過電壓  $\eta$ 。理想狀況下，ORR 在外加電壓為  $1.23\text{ V}$  的狀況下，自由能應該會處於零位面上(不須額外能量)，但實際狀況絕對會產生部分的過電壓。

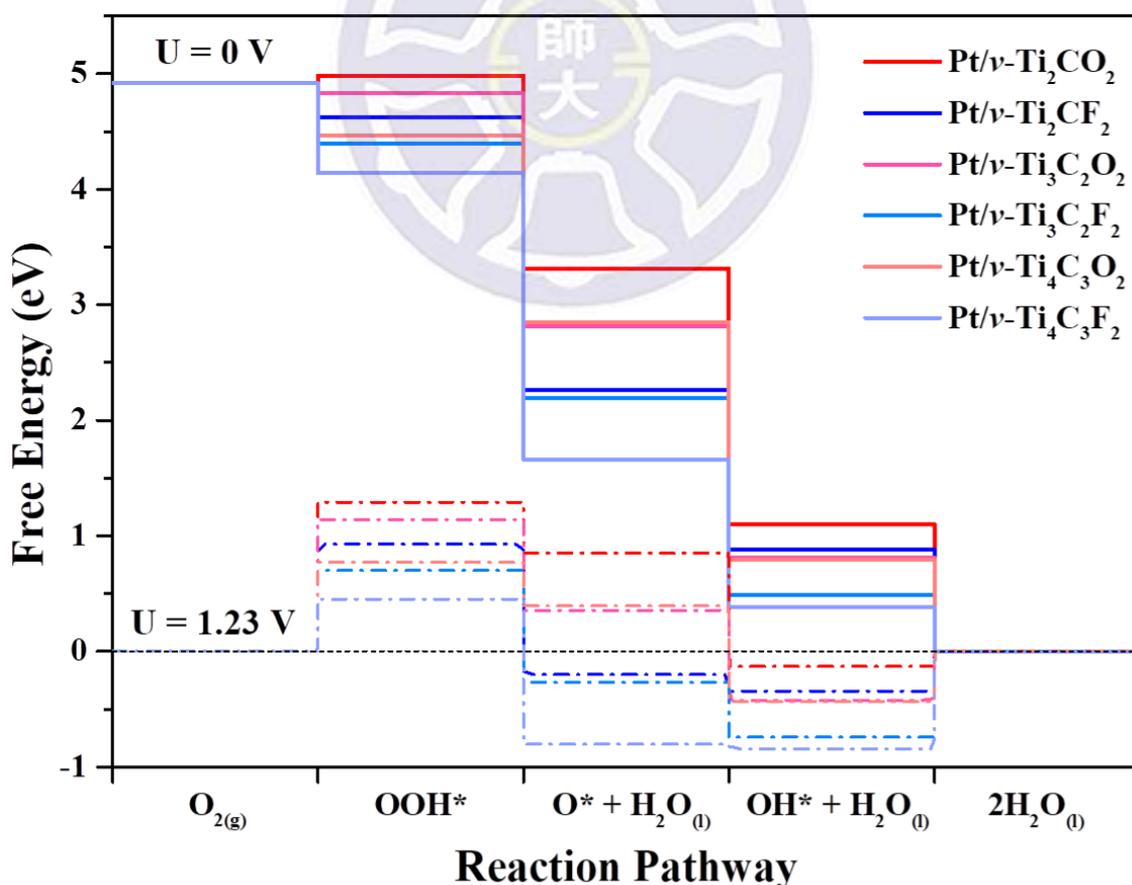


圖 5-7-1 ORR 於  $\text{Pt}/\nu\text{-Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_2$  表面時的反應自由能圖( $G$ , in eV)，其中包含了外加電壓  $U$  為  $0$  及  $1.23\text{ V}$  時的狀況，分別以實線及虛線表示

表 5-7-1 ORR 於 Pt/v-Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub> 表面反應時的自由能修正項數據(in eV)

|      | $\Delta ZPE$                                       | TAS  | $\Delta Sol$ | $\Delta G$ | $\Delta ZPE$                                       | TAS  | $\Delta Sol$ | $\Delta G$ |
|------|--|------|--------------|------------|--|------|--------------|------------|
|      | Pt/v-Ti <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>               |      |              |            | Pt/v-Ti <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>               |      |              |            |
| OOH* | 0.53   | 0.26 | -0.60        | 4.98       | 0.53   | 0.27 | -0.54        | 4.62       |
| O*   | 0.10   | 0.13 | -0.45        | 3.31       | 0.10   | 0.09 | -0.54        | 2.26       |
| OH*  | 0.40   | 0.13 | -0.77        | 1.10       | 0.39   | 0.14 | -0.35        | 0.89       |
|      | Pt/v-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |      |              |            | Pt/v-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> |      |              |            |
| OOH* | 0.53   | 0.24 | -0.58        | 4.83       | 0.53   | 0.28 | -0.63        | 4.39       |
| O*   | 0.10   | 0.09 | -0.62        | 2.82       | 0.10   | 0.08 | -0.55        | 2.19       |
| OH*  | 0.40   | 0.13 | -0.81        | 0.81       | 0.39   | 0.14 | -0.65        | 0.49       |
|      | Pt/v-Ti <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> |      |              |            | Pt/v-Ti <sub>4</sub> C <sub>3</sub> F <sub>2</sub> |      |              |            |
| OOH* | 0.53   | 0.26 | -0.90        | 4.46       | 0.53   | 0.27 | -0.75        | 4.14       |
| O*   | 0.10   | 0.09 | -0.60        | 2.85       | 0.10   | 0.08 | -0.79        | 1.66       |
| OH*  | 0.40   | 0.13 | -0.81        | 0.79       | 0.40   | 0.13 | -0.61        | 0.39       |

為了讓自由能與過電壓 $\eta$ 的關係更為直觀，可以藉由 5-2-4 節中的計算方法繪製出火山圖(Volcano plot)。如圖 5-7-2 所示，火山圖為  $U_{ORR}$  值對任何一個吸附物自由能作圖，ORR 的每一個步驟皆有可能是反應決定步驟，而在該步驟會得到一個最小的  $U_{ORR}$  值，為該材料上最不理想的啟動電壓(Onset potential)。而啟動電壓與 ORR 的理論還原電壓 1.23 V，其差值就為過電壓 $\eta$ ，如圖中紅色箭頭所標示。整體來說，F 取代基表面的過電壓 $\eta$ 皆比 O 取代基表面的表現相同甚至更好，其中最佳的為 Pt/v-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 表面，其 $\eta = 0.74$  V。火山圖也可以用來預測受限制的步驟，圖中顯示大部分表面皆以第一步反應(OOH 的產生，標示為藍色)為限制步驟，而 Pt/v-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 和 Pt/v-Ti<sub>4</sub>C<sub>3</sub>F<sub>2</sub> 的限制步驟則為第四步反應(水的產生，標示為紫色)，這個結果代表若在實驗中使用不同表面，O<sub>2</sub> 的轉換速度及轉換量可能因此產生差異。

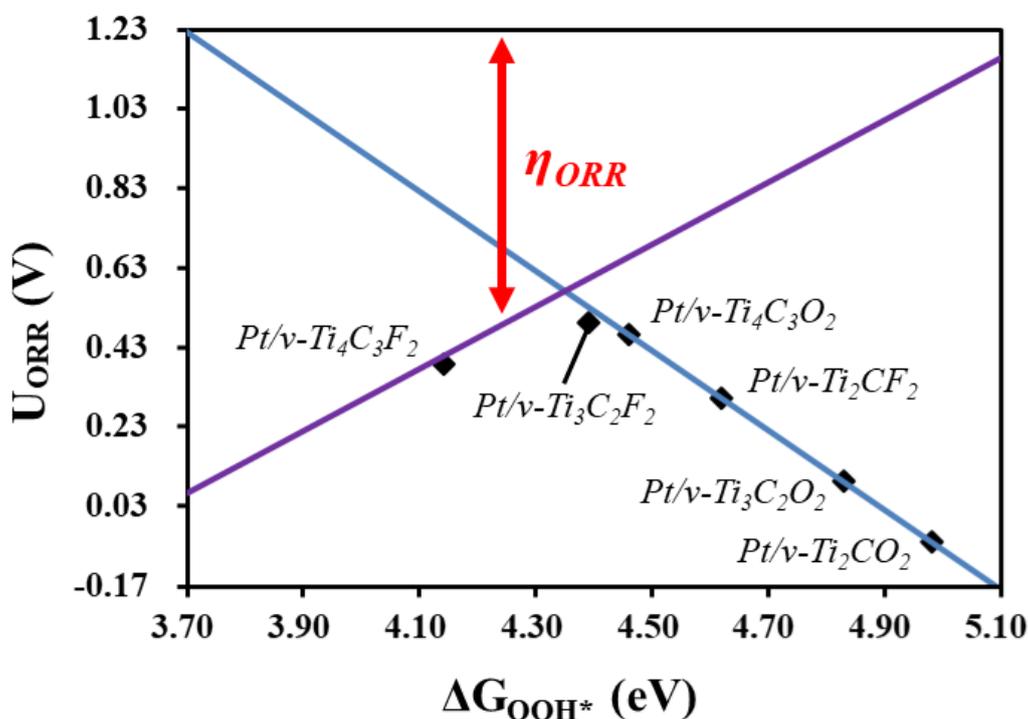


圖 5-7-2 ORR 於  $Pt/v-Ti_{n+1}C_nT_2$  表面的反應火山圖，圖中藍色及紫色實線為擬和線，分別代表 ORR 中的第一步與第四步電子轉移反應，紅色箭頭則標示了過電壓的計算方式

而為了得知 F 取代基表面 ORR 效果較佳的原因，我們將  $Pt/v-Ti_3C_2T_2-O/F$  (31/1、16/16 和 1/31) 混成表面的 PDOS 圖形繪製於圖 5-7-3。從圖中可以發現，Pt 的  $d$ -band 隨著 O/F 值降低而向能量低的區間偏移(紅色實線)，看似難以解釋為何  $d$ -band 能量較低但反應性較佳。但當觀察 Ti 時，我們發現其  $d$ -band 中心( $d_{cen}$ )反而隨著 O/F 值降低而增加，尤其在圖中淡橘色區間(能量從 -1 至 1 eV)內，Ti 的  $d$ -band 增加趨勢十分明顯；除此之外，隨著 O/F 的降低，Ti 的  $d$ -band 與 C 的重疊度也越高，顯示兩者之間能夠更容易的傳遞電子、共價性增加。這個結果顯示了儘管與吸附物接觸的為 Pt 而非 Ti，但由於 Ti 與 C 的共價性增加，更容易將表面中第一 C 層內的電子傳遞至吸附物，導致了 F 取代基表面對於 ORR 反應性更好。

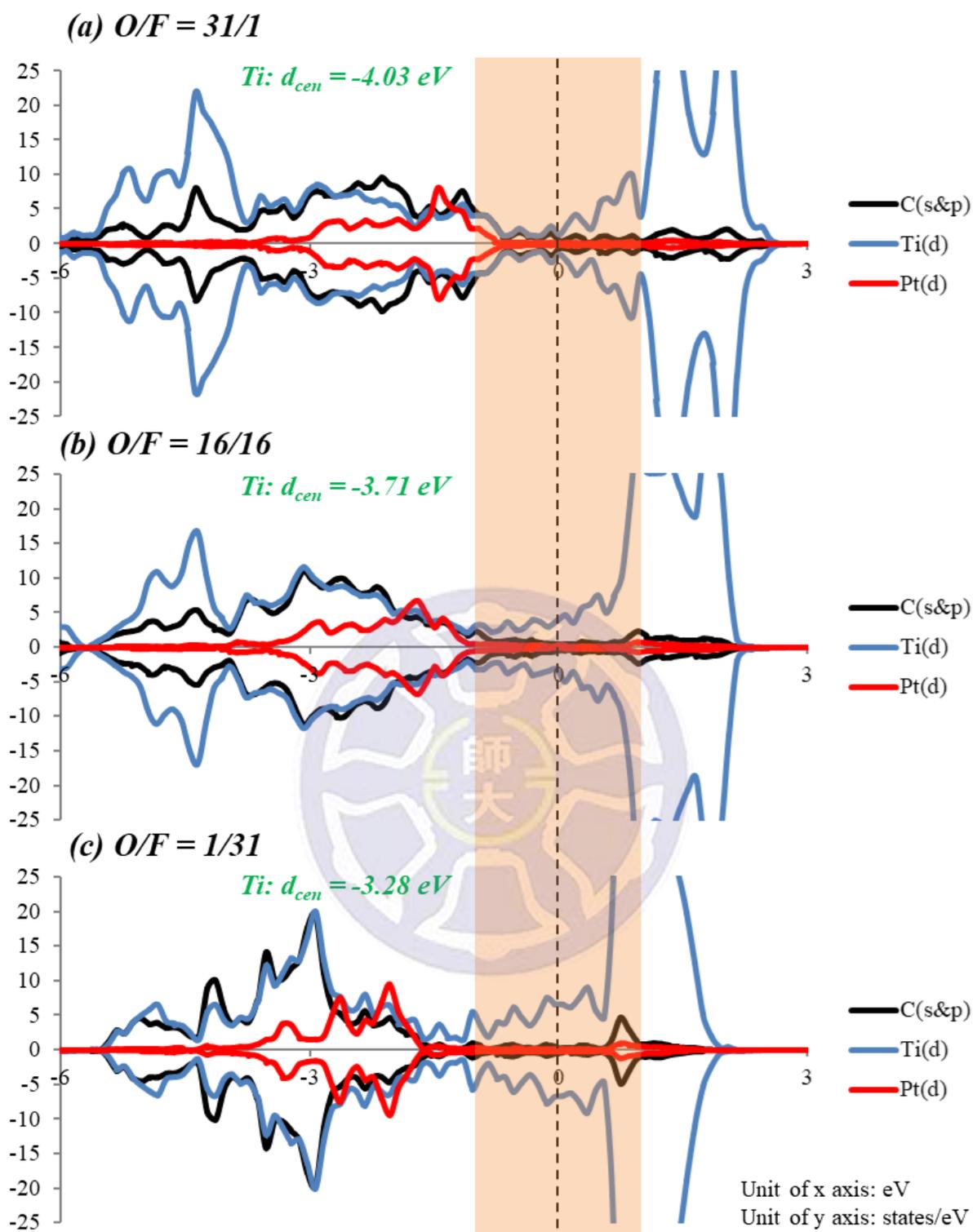


圖 5-7-3 Pt/v-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub>-O/F (31/1、16/16 和 1/31)混成表面的 PDOS 圖形，其中淡橘色標示了能量從-1 至 1 eV 的區間，圖中也標示了 Ti 的  $d$ -band 中心( $d_{cen}$ , in eV)

## §5-8 本章結論

我們建立了  $Ti_{n+1}C_nT_2$  與  $Pt/v-Ti_{n+1}C_nT_2$  ( $n = 1 \sim 3$ ,  $T = O$  and/or  $F$ ) 的表面結構，並且探討了不同取代基對於表面性質以及 ORR 效果的影響。首先我們藉由鍵長、電荷及 PDOS 圖形的分析，證實了 F 取代基與表面鍵結較弱，容易產生實驗中所觀察到的脫附或者被取代現象；再來，不同取代基共同存在的混成表面，其性質及表現僅是隨著 O/F 值產生線性變化，並無特殊之處；最終透過自由能圖與火山圖的結果，發現具有 F 取代基的表面在進行 ORR 時會有較小的理論過電壓  $\eta$ ，但 F 取代基在表面上較 O 取代基更為不穩定。圖 5-8-1 統整了本章所述，我們的數據針對  $Ti_{n+1}C_nT_2$  與  $Pt/v-Ti_{n+1}C_nT_2$  系統提供了半定量的分析，並且包含了不同取代基比例的研究，希望能夠啟發後續的研究並成功增加 ORR 的表現性。

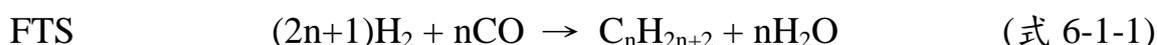


圖 5-8-1 ORR 於  $Pt/v-Ti_{n+1}C_nT_2$  ( $n = 1 \sim 3$ ,  $T = O$  or  $F$ ) 表面的反應性示意圖

# 第六章 利用雙金屬中心的 CNT 基底材料促進費托合成中 C-C 成鍵反應

## §6-1 前言

我們於第一章時提過利用合成氣 (Syngas, CO + H<sub>2</sub>) 進行費托合成 (Fischer-Tropsch synthesis, FTS) 來製造長碳鏈的液態柴油，其反應式如下：



工業上使用 Fe 或 Co 金屬做為 FTS 的催化劑，生成的產物其碳鏈長度因催化劑而不同，最終的目標是得到長碳鏈產物 (C<sub>5</sub> ~ C<sub>10</sub>)。在 FTS 的反應過程中，CO 會不斷被氫化，在表面產生 CH<sub>x</sub> (x = 0 ~ 3) 的中間產物，而 CO 可以藉由與這些 CH<sub>x</sub> 鍵結 (CO + CH<sub>x</sub>)<sup>182-186</sup>、或者 CH<sub>x</sub> 彼此互相鍵結而使碳鏈長度增加，其中 CH<sub>2</sub> 為公認最常見的單體 (Monomer)<sup>182-187</sup>。除此之外，近期也有文獻針對較具有經濟價值的短碳鏈產物 (C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub>) 選擇性做研究，如醇、稀類等<sup>187,188,197,189-196</sup>，而非 C<sub>5</sub> 以上的產物。所有產物中，僅含一個碳的產物 (C<sub>1</sub> product，如 CO<sub>2</sub> 與 CH<sub>4</sub>) 並沒有特別的用途<sup>185</sup>。

在催化劑材料的選擇上，大部分都以原本的 Fe 或 Co 做為基礎，再加入如 IA 族金屬<sup>185,186,190,191,193-195,198</sup>、IIA 族金屬<sup>199</sup>、過渡金屬 (Mn<sup>185,190,191,194,197,199-201</sup>、Ru<sup>185,201-203</sup>、Zn<sup>186,202,204</sup>、Ni<sup>205</sup> 等) 做為添加劑。其中 Mn 做為添加劑加入

至 Fe 或 Co 為基底的材料進行 FTS 時，能夠有效的增加 CO 轉換率並且降低 CH<sub>4</sub> 的產物比例<sup>187,206</sup>。此外，有些實驗也會試著改變基材<sup>186,187,195,196,202,203</sup>，藉此減少金屬的使用量並提高效率及表面積<sup>185</sup>。許多人也探討了金屬或合金放置於奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)上進行 FTS 的可行性<sup>186,188-191,198,203,205,207</sup>。其中一篇結果顯示 Co 金屬能有效的分散在 CNT 材料上，使其在進行 FTS 時讓 CH<sub>4</sub> 的選擇性降低並增加 C<sub>5+</sub> 以上的選擇性<sup>186,207</sup>，代表 CNT 做為反應基材有助於提升催化劑對 FTS 的活性。

單原子催化(Single atom catalysis, SAC)在提升催化活性及性質上都有非常獨特的表現<sup>208-211</sup>，而一種可行且可信的方式是將金屬原子裝飾於氮原子取代的中心(MN<sub>x</sub>)，這種做法不論是在 CNT<sup>212-215</sup>、二維石墨稀<sup>139,216,217</sup> 或者其他碳材<sup>218,219</sup> 上都十分常見。然而，單原子的 MN<sub>x</sub> 中心並無法有效的提供兩個以上的吸附物進行穩定的吸附，例如在 MnN<sub>4</sub>/CNT 上 CO 與 O<sub>2</sub> 的共吸附能(-2.14 eV)反而比 CO 單獨的吸附能(-2.20 eV)來的弱<sup>212</sup>。雙金屬中心的系統需求因而產生，文獻中已有建立出些許模型<sup>219,220</sup>(例如圖 6-1-1)並應用於 ORR 之中。

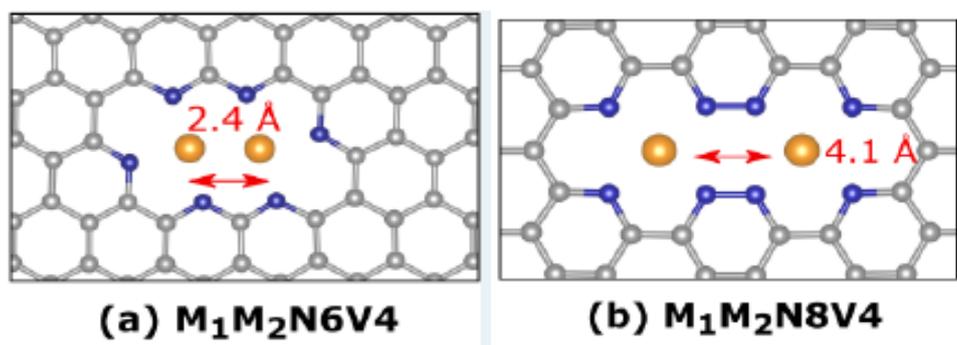


圖 6-1-1 雙金屬修飾的氮取代碳材結構<sup>220</sup>

基於以上原因，本章將模擬雙金屬中心的氮取代 CNT 系統，並探討 FTS 中 C-C 成鍵反應在  $M_1M_2/N_6h$ -CNT ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Mn}$ ) 表面的可行性。我們考慮了  $[\text{CO} + \text{CH}_3]$ 、 $[\text{CO} + \text{CH}_2]$  與  $[\text{CH}_2 + \text{CH}_2]$  三種不同的共吸附狀況，並且計算了反應機構與反應活化能，分析了電子結構於不同狀況下的影響。總結來說，藉由此新穎的催化劑能夠有效的降低 C-C 成鍵反應的活化能，最終增加 CO 轉化率並降低  $C_1$  產物。



## §6-2 計算參數

所有於本章中的計算皆使用了 VASP (Vienna ab initio simulation package) 軟體<sup>61-64</sup>與平面波(plane wave)做為基底的密度泛函數理論(Density functional theory, DFT)，交換關聯函數(Exchange-correlation function)則選用了 GGA (Generalized gradient approximation)中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)方法<sup>113</sup>，截止能量(cutoff energy)設定為 400 eV。虛位勢(Pseudo-potential)的處理則使用了投影綴加波(Projector augmented wave, PAW)方法<sup>65,66</sup>，分散校正函數選用了 Grimme 教授開發的 DFT-D4<sup>221,222</sup>進行凡德瓦力(Van der waals force)的校正。電子步(Electronic step)及離子步(Ionic step)的收斂條件分別設定為  $10^{-4}$  及  $10^{-3}$  eV，而力收斂常數則為  $0.02 \text{ eV/\AA}$ 。

計算的模型選用了 6 個重複單位組成的(6,6)-CNT，並以 arm-chair 方向作為邊界，在不具有重複性的兩座標軸取  $15 \text{ \AA}$  的距離忽略 CNT 之間的交互作用。不同數量(4、6 和 8 顆)氮原子取代的(6,6)-CNT，其取代率分別為 2.82、4.29 和 5.71 wt%。 $k$ -point 則利用了 Monkhorst-Pack 方法<sup>69</sup>在布里淵區(Brillouin zone)內進行  $1 \times 1 \times 5$  的取樣。在計算優化過程中所有原子皆為完全鬆動(Fully relaxed)狀態，系統中若是包含了未成對電子(Unpair electron)，我們也使用 ISPIN = 2 以及 NUPDOWN 參數進行自旋極化(Spin polarization)影響的校正。而電子結構的分析上我們則選用了 Bader 的電荷分析方法<sup>73-</sup>

75。

表面的形成能(Formation energy,  $E_f$ )經由下列式子計算得出：

$$E_f = E(C_xN_yM_z) - n_x\mu_C - n_y\mu_N - n_z\mu_M \quad (\text{式 6-2-1})$$

其中  $E(C_xN_yM_z)$  為金屬中心的氮取代(6,6)-CNT 總能量、 $n_x/n_y/n_z$  則代表了系統中 C/N/M 的原子個數、 $\mu_C/\mu_N/\mu_M$  則分別代表單顆 C/N/S 原子於(6,6)-CNT、氣態  $N_2$  以及塊材金屬(bcc 排列的 Fe、hcp 排列的 Co 與 Fcc 排列的 Mn)內的化學勢。

吸附物的共吸附能則利用下面的式子算出：


$$E_{\text{coads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{sur}} - E_{\text{CO}} - E_{\text{CH}_x} \quad (\text{式 6-2-2})$$

$$E_{\text{coads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{sur}} - 2E_{\text{CH}_2} \quad (\text{式 6-2-3})$$

其中  $E_{\text{total}}$ 、 $E_{\text{sur}}$ 、 $E_{\text{CO}}$  與  $E_{\text{CH}_x}$  分別代表共吸附後的表面總能、不包含吸附物的表面能量、氣態 CO 的能量與氣態  $\text{CH}_x$  的能量。

### §6-3 金屬中心的氮取代 CNT 表面形成能比較

首先我們針對金屬鐵修飾的不同數量氮取代(6,6)-CNT 做形成能 (Formation energy,  $E_f$ )的比較,如圖 6-3-1 所示。部分的結構參考了文獻<sup>215,220</sup>, 氮原子的取代排列方式有直式(Axial, **a**)與螺旋(Helical, **h**)兩種, 取代數量包含  $FeN_4$ -、 $2FeN_6$ -和  $2FeN_8$ -(6,6)CNT 三種, 而其中  $FeN_4$ -的取代結構在碳材上十分常見<sup>216,223</sup>, 但在此僅做為比對  $E_f$  的系統使用。從整體的  $E_f$  來看, 在相同的取代原子數量下, 除了  $2Fe/N_6h$ -r 系統, 螺旋(**h**)形式的排列其  $E_f$  皆較低。兩個 Fe 中心系統中  $E_f$  最低的分別為  $2Fe/N_6a$  (1.61 eV)和  $2Fe/N_6h$  (1.27 eV), 數值上甚至與  $FeN_4$ -系統十分接近。值得注意的是, 在此兩金屬中心並不視為成鍵。後續我們會用  $N_6a$  與  $N_6h$  做為樣板, 計算取代其他金屬時的狀況。

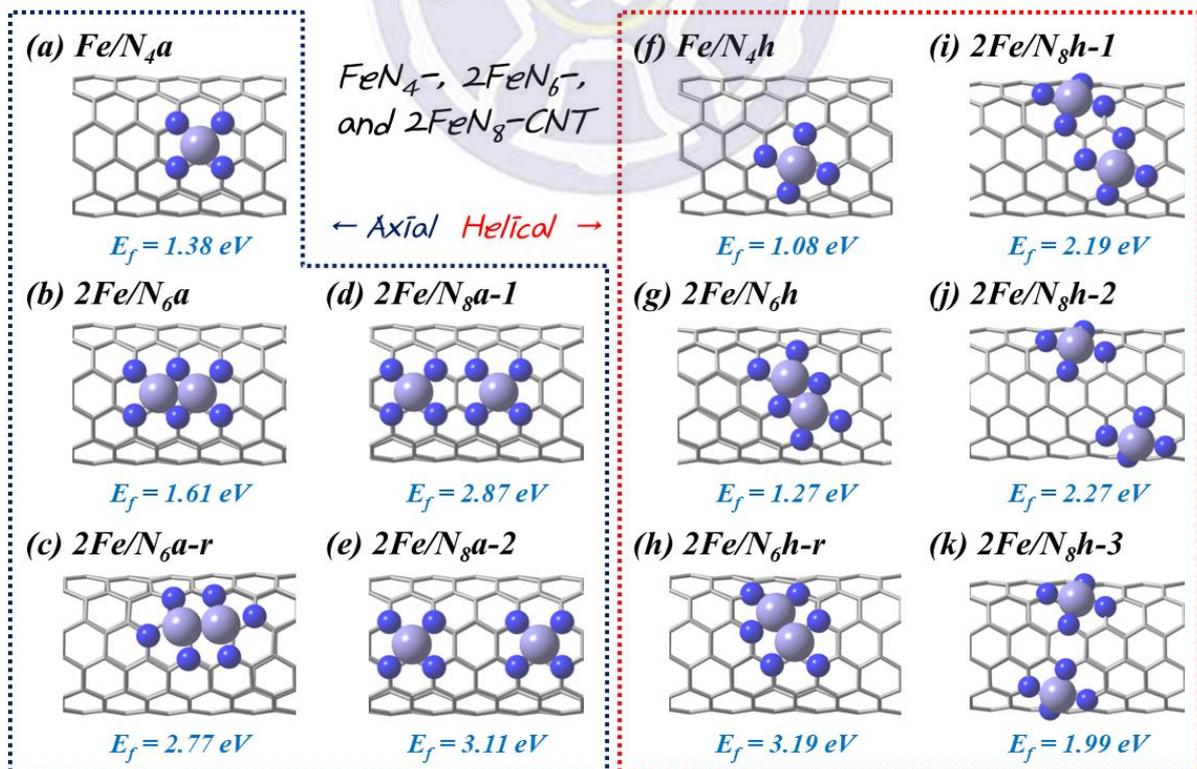


圖 6-3-1 直式與螺旋取代方式  $FeN_4$ -、 $2FeN_6$ -和  $2FeN_8$ -CNT 三種系統的結構及形成能( $E_f$ , in eV), 其中灰色為 C、深藍色為 N、紫色為 Fe

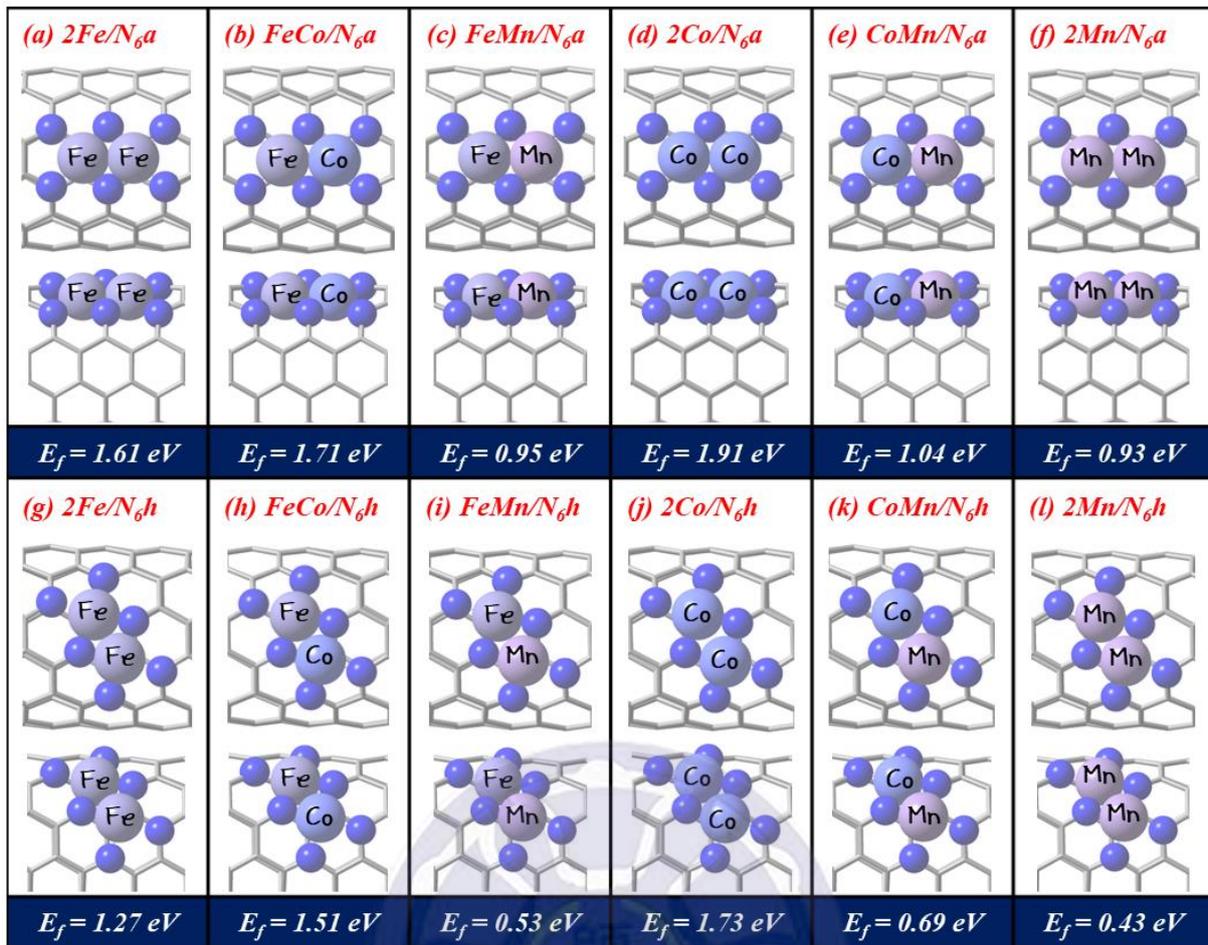


圖 6-3-2 不同金屬於  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_{6a}$  和  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_{6h}$  系統下的結構及形成能( $E_f$ , in eV), 其中灰色為 C、深藍色為 N, 其餘標示於圖中

我們接著將 Fe 用 Co 與 Mn 進行置換，並考慮各種金屬的排列組合 ( $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_{6a}$  和  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_{6h}$ )，其結構圖與  $E_f$  列於圖 6-3-2。儘管為不同的金屬中心，但結構上並無特殊差異，CNT 表面的曲率也未因此被影響。而  $E_f$  的數據則十分一致，螺旋(h)排列方式的  $E_f$  皆較低，尤其當系統中包含 Mn 中心時， $E_f$  皆會降低許多。基於以上結果，我們選用  $E_f$  較低的  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_{6h}$  系統進行後續計算，並將所有  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_{6a}$  和  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_{6h}$  表面的  $E_f$  列於圖 6-3-3 中。若以實驗中較常見  $\text{FeN}_4$ -(6,6)CNT 表面的  $E_f$  做為基準，我們考慮的這些系統在實驗中皆有可能存在( $E_f < 2 \text{ eV}$ )。

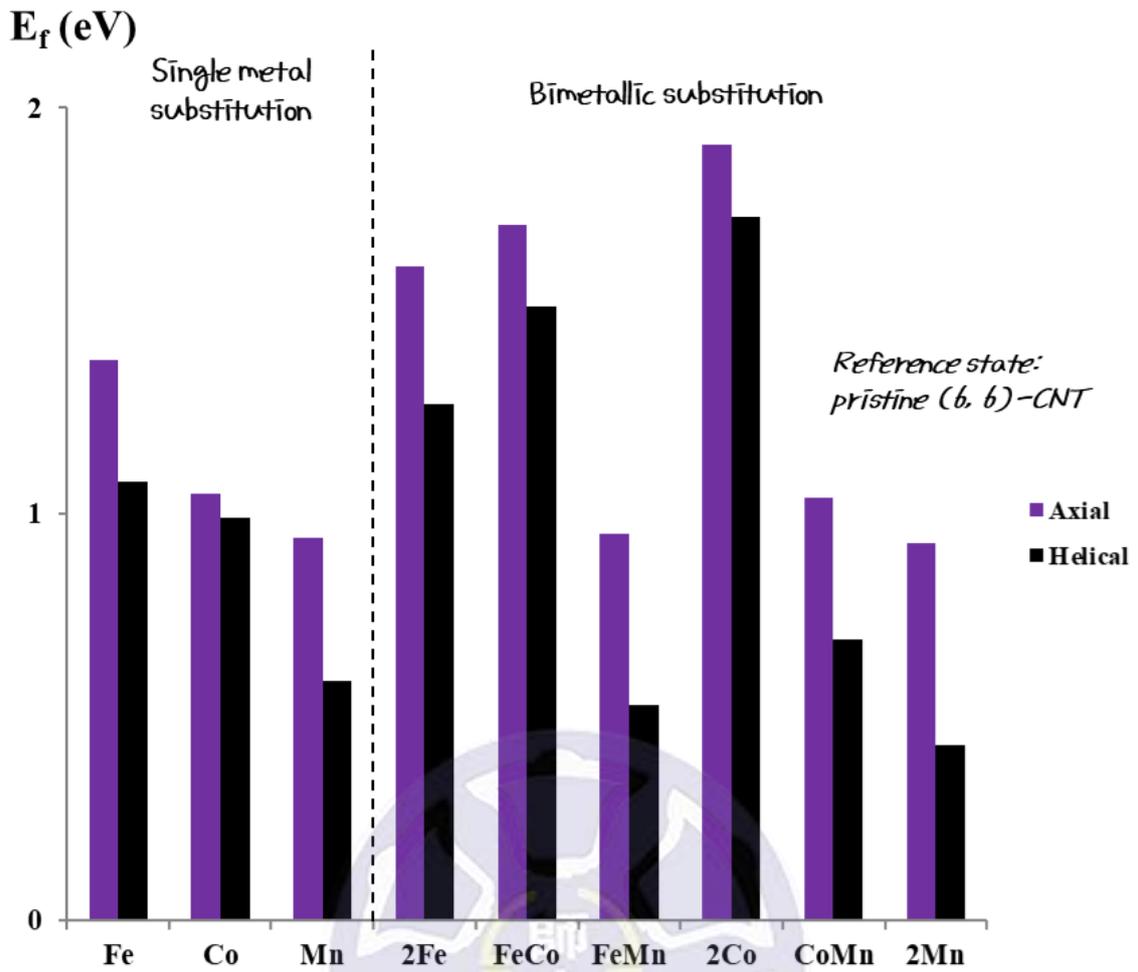


圖 6-3-3 直式(*a*)與螺旋(*h*)取代方式在單、雙金屬原子中心  $MN_4$ -和  $M_1M_2N_6$ -(6,6)CNT 系統的形成能( $E_f$ , in eV)比較

## §6-4 FTS 中間產物的共吸附

為了考慮 FTS 中的 C-C 成鍵反應，我們將考慮  $[\text{CO} + \text{CH}_3]$ 、 $[\text{CO} + \text{CH}_2]$  與  $[\text{CH}_2 + \text{CH}_2]$  三種共吸附狀況於  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_6\text{h}$  系統上，結構圖如圖 6-4-1 所示。三種不同吸附物在所有的系統中皆以垂直於表面的方式吸附於金屬原子上，也因如此，CO 在吸附後並不容易進行 C-O 的斷鍵。

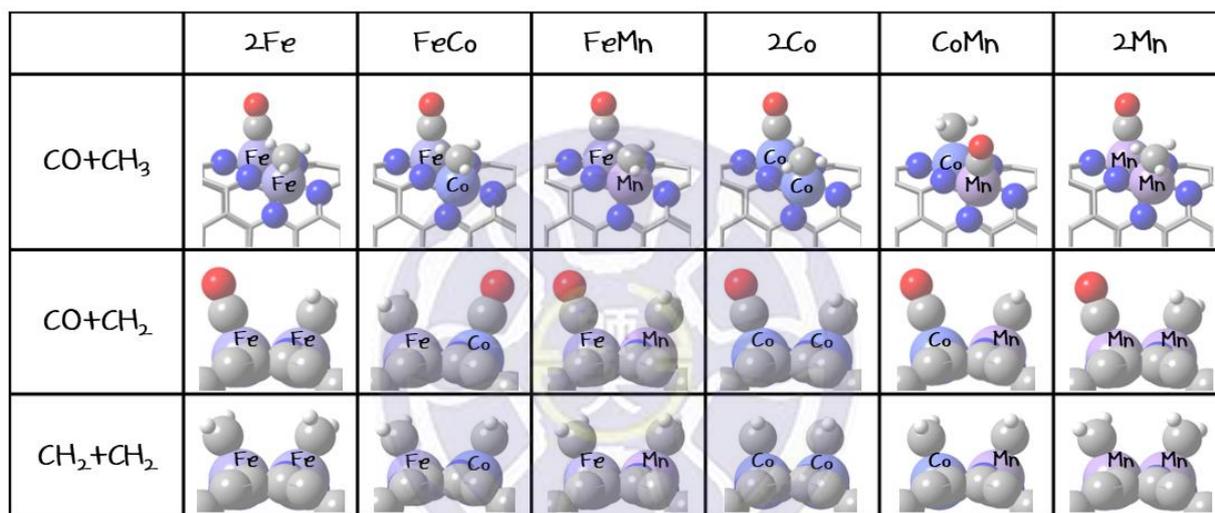


圖 6-4-1 不同 C-C 成鍵反應的共吸附結構，其中灰色為 C、深藍色為 N、紅色為 O、白色為 H，其餘金屬則標示於圖中

吸附物於  $\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_6\text{h}$  表面上的共吸附能 ( $E_{\text{coads}}$ ) 數據列於表 6-4-1 與圖 6-4-2 中。表面存在不同種金屬時，CO 可能會吸附在  $\text{M}_1$  或者  $\text{M}_2$  上，這邊用  $\text{M}_1^{\text{CO}}$  及  $\text{M}_2^{\text{CO}}$  的代號區分。對所有吸附物來說， $2\text{Co}/\text{N}_6\text{h}$  表面的吸附能力最弱、 $2\text{Mn}/\text{N}_6\text{h}$  表面則最強，而存在兩種金屬的系統其  $E_{\text{coads}}$  則介於只有單獨金屬的數據中間。

表 6-4-1 不同 C-C 成鍵反應物於  $M_1M_2/N_6h$  系統上的共吸附能( $E_{\text{coads}}$ , in eV)及吸附位置 ( $M_1^{CO}$  或  $M_2^{CO}$ )

| $M_1M_2$ | Sites               | CO+CH <sub>3</sub> | CO+CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> |
|----------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| 2Fe      | $M_1^{CO}=M_2^{CO}$ | <b>-3.08</b>       | <b>-4.13</b>       | <b>-5.78</b>                     |
| FeCo     | $M_1^{CO}$          | <b>-2.89</b>       | <b>-3.58</b>       | <b>-5.24</b>                     |
|          | $M_2^{CO}$          | -2.63              | -3.80              |                                  |
| FeMn     | $M_1^{CO}$          | <b>-3.06</b>       | -4.21              | <b>-5.86</b>                     |
|          | $M_2^{CO}$          | -3.16              | <b>-4.06</b>       |                                  |
| 2Co      | $M_1^{CO}=M_2^{CO}$ | <b>-2.62</b>       | <b>-3.36</b>       | <b>-4.73</b>                     |
| CoMn     | $M_1^{CO}$          | -2.52              | <b>-3.69</b>       | <b>-5.12</b>                     |
|          | $M_2^{CO}$          | <b>-2.70</b>       | -3.24              |                                  |
| 2Mn      | $M_1^{CO}=M_2^{CO}$ | <b>-3.81</b>       | <b>-5.03</b>       | <b>-6.90</b>                     |

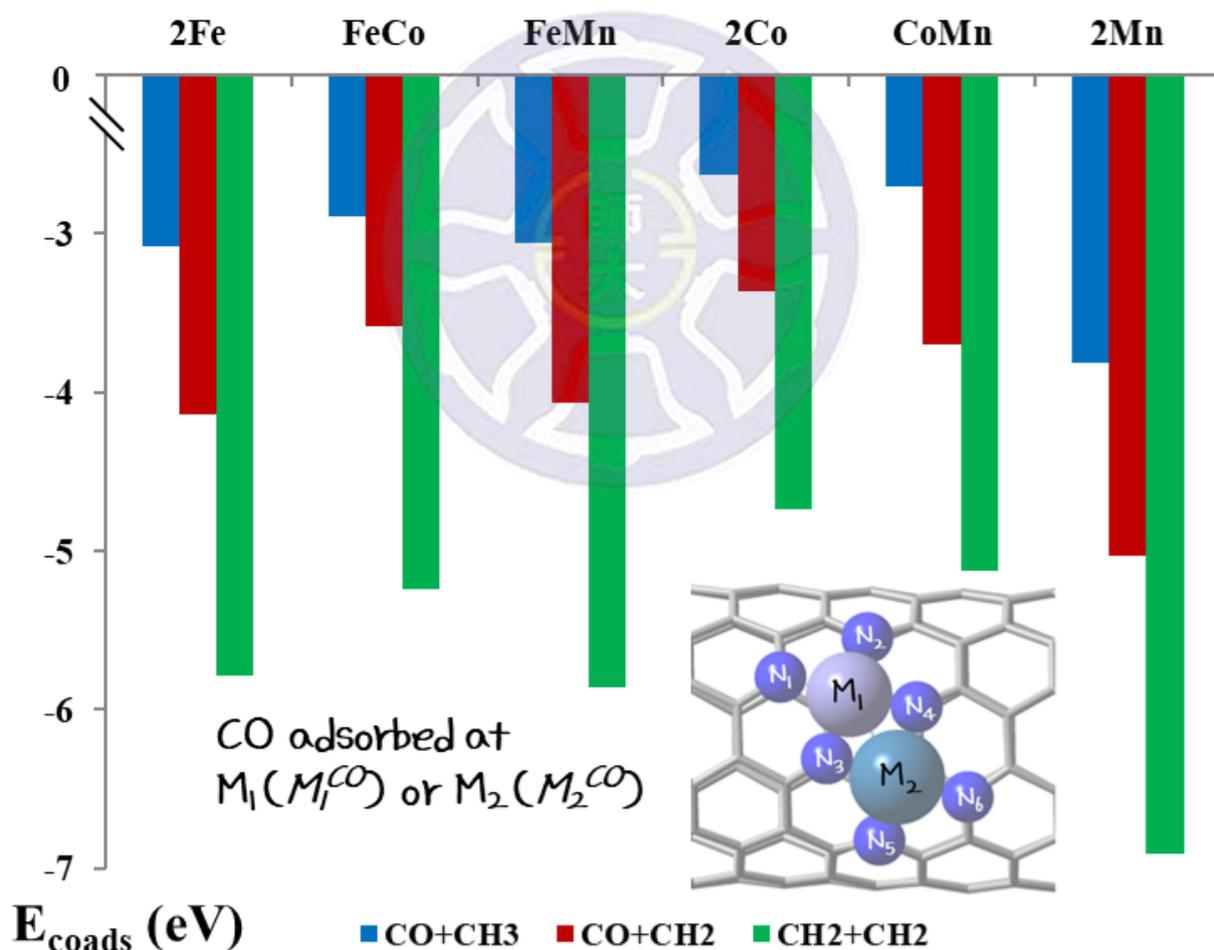


圖 6-4-2 不同 C-C 成鍵反應物在  $M_1M_2/N_6h$  表面上的共吸附能( $E_{\text{coads}}$ , in eV), 其中  $M_1^{CO}$  或  $M_2^{CO}$  代表 CO 吸附於  $M_1$  或  $M_2$  金屬上, 此處僅選出表 6-4-1 中粗體的數據作圖

## §6-5 C-C 成鍵反應

當 $[\text{CO} + \text{CH}_3]$ 、 $[\text{CO} + \text{CH}_2]$ 與 $[\text{CH}_2 + \text{CH}_2]$ 共吸附至表面後，我們接著計算所有可能的反應位向、C-C 成鍵反應活化能( $E_a$ )與反應能( $\Delta E$ )數據，如表 6-5-1 與表 6-5-2 所列。

表 6-5-1  $[\text{CO} + \text{CH}_3]$ 反應在不同  $M_1M_2/\text{N}_6\text{h}$  表面下的活化能( $E_a$ , in eV)、反應能( $\Delta E$ , in eV)與最終能量( $E_p$ , in eV)

| $M_1M_2$ | Pathways   | $E_a$       | $\Delta E$   | $E_p$        |
|----------|--|-------------|--------------|--------------|
| 2Fe      | $M_1^{\text{CO}\leftarrow} = M_1^{\text{CO}\rightarrow}$ | <b>1.97</b> | <b>-0.14</b> | <b>-0.14</b> |
| FeCo     | $M_1^{\text{CO}\leftarrow}$                              | <b>1.59</b> | <b>-0.38</b> | <b>-0.38</b> |
|          | $M_1^{\text{CO}\rightarrow}$                             | 2.23        | +0.19        | +0.19        |
|          | $M_2^{\text{CO}\rightarrow}$                             | 1.87        | -0.61        | -0.35        |
|          | $M_2^{\text{CO}\leftarrow}$                              | 2.02        | -0.15        | +0.11        |
| FeMn     | $M_1^{\text{CO}\leftarrow}$                              | <b>1.89</b> | <b>-0.16</b> | <b>-0.06</b> |
|          | $M_1^{\text{CO}\rightarrow}$                             | 1.95        | +0.10        | +0.20        |
|          | $M_2^{\text{CO}\rightarrow}$                             | 2.51        | +0.26        | +0.26        |
|          | $M_2^{\text{CO}\leftarrow}$                              | 2.12        | +0.09        | +0.09        |
| 2Co      | $M_1^{\text{CO}\leftarrow} = M_1^{\text{CO}\rightarrow}$ | <b>1.71</b> | <b>-0.53</b> | <b>-0.53</b> |
| CoMn     | $M_1^{\text{CO}\leftarrow}$                              | 1.87        | -0.13        | +0.05        |
|          | $M_1^{\text{CO}\rightarrow}$                             | 1.62        | -0.58        | -0.40        |
|          | $M_2^{\text{CO}\rightarrow}$                             | 2.28        | +0.09        | +0.09        |
|          | $M_2^{\text{CO}\leftarrow}$                              | <b>1.33</b> | <b>-0.44</b> | <b>-0.44</b> |
| 2Mn      | $M_1^{\text{CO}\leftarrow} = M_1^{\text{CO}\rightarrow}$ | <b>2.36</b> | <b>+0.14</b> | <b>+0.14</b> |

表 6-5-2 [CO + CH<sub>2</sub>]與[CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>]反應在不同 M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>/N<sub>6</sub>h 表面下的活化能(E<sub>a</sub>, in eV)、反應能(ΔE, in eV)與最終能量(E<sub>P</sub>, in eV)

| M <sub>1</sub> M <sub>2</sub>                 | Sites  | E <sub>a</sub> | ΔE           | E <sub>P</sub> | M <sub>1</sub> M <sub>2</sub>   | E <sub>a</sub> | ΔE=E <sub>P</sub> |
|---|--|----------------|--------------|----------------|---|----------------|-------------------|
| <b>CO + CH<sub>2</sub> → COCH<sub>2</sub></b> |  |                |              |                | <b>CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub> → (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> |                |                   |
| 2Fe   | <b>M<sub>1</sub><sup>CO</sup>=M<sub>2</sub><sup>CO</sup></b> | <b>1.06</b>    | <b>-0.44</b> | <b>-0.44</b>   | 2Fe   | <b>0.77</b>    | <b>-2.08</b>      |
| FeCo  | <b>M<sub>1</sub><sup>CO</sup></b>                            | <b>0.56</b>    | <b>-0.82</b> | <b>-0.59</b>   | FeCo  | <b>0.43</b>    | <b>-2.43</b>      |
|   | M <sub>2</sub> <sup>CO</sup>                                 | 0.66           | -0.73        | -0.73          |   |                |                   |
| FeMn  | M <sub>1</sub> <sup>CO</sup>                                 | 0.90           | -0.45        | -0.45          | FeMn  | <b>0.47</b>    | <b>-2.09</b>      |
|   | <b>M<sub>2</sub><sup>CO</sup></b>                            | <b>0.85</b>    | <b>-0.47</b> | <b>-0.31</b>   |   |                |                   |
| 2Co   | <b>M<sub>1</sub><sup>CO</sup>=M<sub>2</sub><sup>CO</sup></b> | <b>0.46</b>    | <b>-1.18</b> | <b>-1.18</b>   | 2Co   | <b>0.12</b>    | <b>-2.92</b>      |
| CoMn  | <b>M<sub>1</sub><sup>CO</sup></b>                            | <b>0.61</b>    | <b>-0.73</b> | <b>-0.73</b>   | CoMn  | <b>0.14</b>    | <b>-2.39</b>      |
|   | M <sub>2</sub> <sup>CO</sup>                                 | 0.53           | -0.73        | -0.28          |   |                |                   |
| 2Mn   | <b>M<sub>1</sub><sup>CO</sup>=M<sub>2</sub><sup>CO</sup></b> | <b>1.15</b>    | <b>-0.03</b> | <b>-0.03</b>   | 2Mn   | <b>0.74</b>    | <b>-1.44</b>      |

此處，[CO + CH<sub>3</sub>]的反應機構與另兩者有明顯不同。當[CO + CH<sub>2</sub>]與[CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>]在反應時，兩個吸附物與原本所鍵結的金屬並無明顯斷鍵，僅在表面上移動並形成 C-C 鍵；但[CO + CH<sub>3</sub>]在反應時，其中一個吸附物會與原本的金屬原子斷鍵，之後移動至另一個吸附物上形成 C-C 鍵，產物 COCH<sub>3</sub> 最終僅與一個金屬原子有所鍵結。也因如此，[CO + CH<sub>3</sub>]反應總共會有四種反應位向(圖 6-5-1)：M<sub>1</sub><sup>CO→</sup>、M<sub>1</sub><sup>CO←</sup>、M<sub>2</sub><sup>CO→</sup>及 M<sub>2</sub><sup>CO←</sup>。舉例來說，M<sub>1</sub><sup>CO←</sup>就代表原本 CO 吸附在 M<sub>1</sub> 上，反應時由 CH<sub>3</sub> 移動至 CO 處，最終產物 COCH<sub>3</sub> 則停留在 M<sub>1</sub> 上方。而在計算出[CO + CH<sub>3</sub>]所有可能反應位向在所有表面上的 E<sub>a</sub> 能後，我們發現最低的活化能皆出現在 CH<sub>3</sub> 移動至 CO 的反應位向時，即表 6-5-1 和表 6-5-2 中粗體標示的欄位。

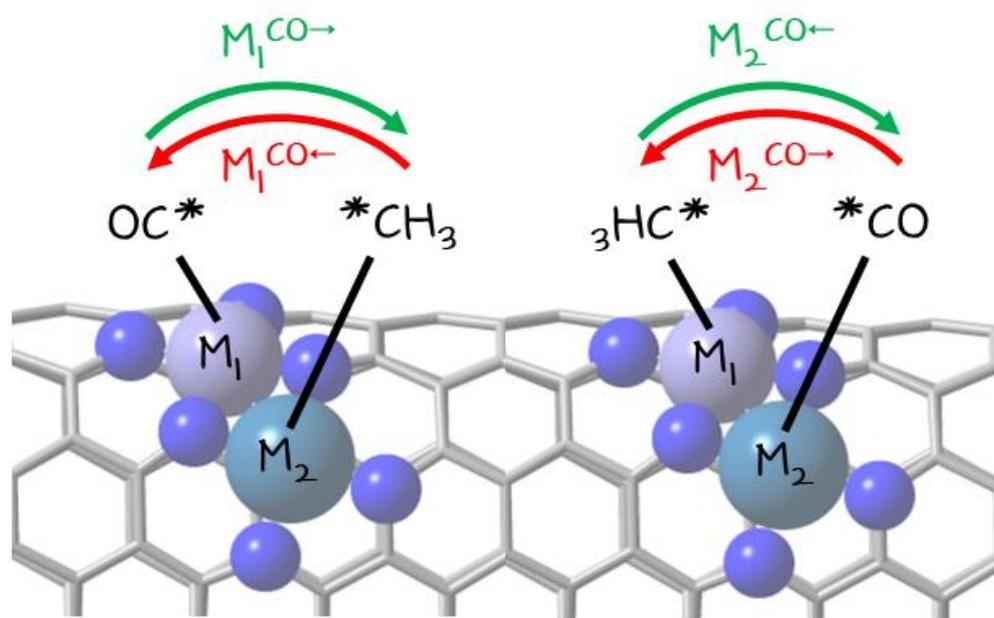


圖 6-5-1 [CO + CH<sub>3</sub>]反應時的四種可能反應位向示意圖

圖 6-5-2 中繪製了各個 C-C 成鍵反應於不同表面上的活化能，除了[CO + CH<sub>2</sub>]反應於 CoMn/N<sub>6</sub>h 表面所選用的為最終能量較低的  $M_1^{CO}$  反應位向之外，其餘皆使用最低活化能。所有的  $E_a$  皆呈現  $[CO + CH_3] > [CO + CH_2] > [CH_2 + CH_2]$  的趨勢，這也對應到了之前敘述的反應機構差異，由於牽扯到吸附物與原本金屬原子的斷鍵，導致  $[CO + CH_3]$  反應較難進行而具有較高的  $E_a$ 。而特別的是， $[CH_2 + CH_2]$  反應在 2Co/N<sub>6</sub>h 和 CoMn/N<sub>6</sub>h 表面上的  $E_a$  僅有 0.12 和 0.14 eV，代表在 FTS 中這兩種系統產生 C-C 鍵結的可能性非常高。此外，我們也將  $E_a$  對  $|E_{\text{coads}}|$  進行作圖，如圖 6-5-3 所示。圖中三種反應活化能皆與  $|E_{\text{coads}}|$  呈現明顯的正相關，代表吸附物與表面鍵結越強，越難在表面上移動並反應，導致  $E_a$  較高。總體來說，CoMn/N<sub>6</sub>h 表面在進行  $[CO + CH_3]$  反應時有最低的  $E_a$ 、而 2Co/N<sub>6</sub>h 表面則在進行  $[CO + CH_2]$  與  $[CH_2 + CH_2]$  反應時有最低的  $E_a$ 。

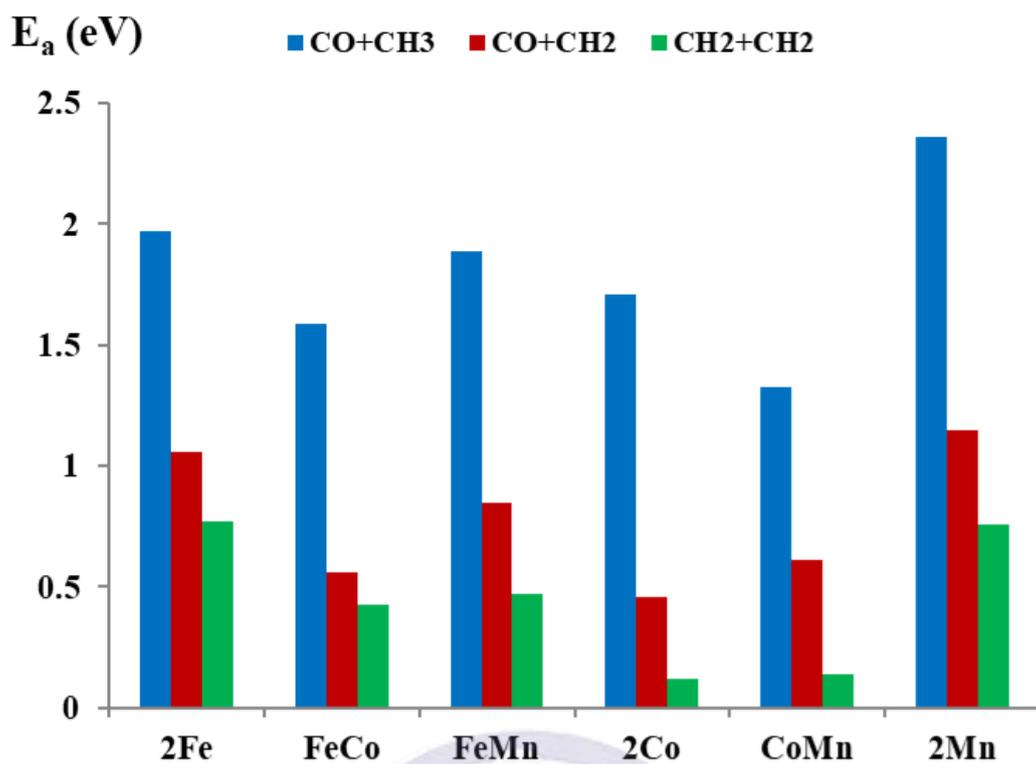


圖 6-5-2 不同  $M_1M_2/N_6h$  表面上的 C-C 成鍵反應活化能( $E_a$ , in eV)

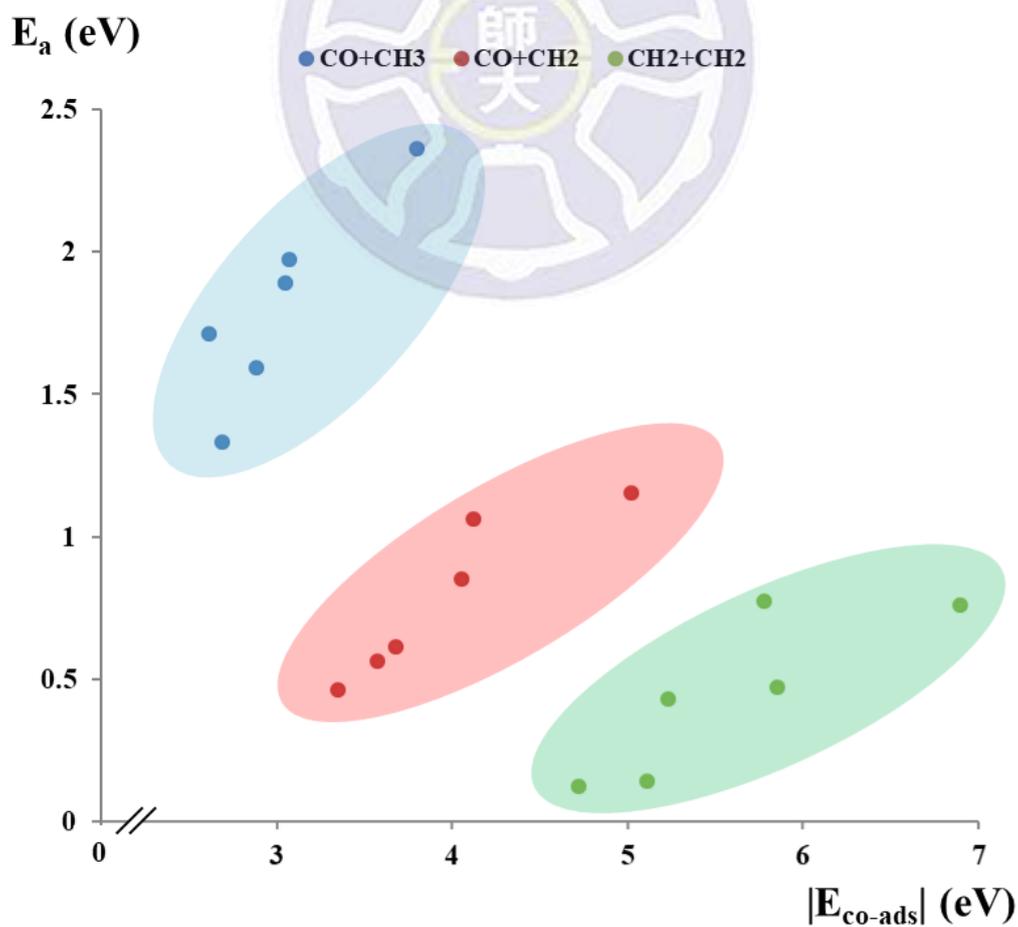


圖 6-5-3  $E_a$  對  $|E_{\text{co-ads}}|$  的相關性作圖，圖中三種反應的數據皆呈現正相關

## §6-6 $M_1M_2/N_6h$ 與 $A_1A_2@M_1M_2/N_6h$ 表面的電子結構分析

除了吸附結構、共吸附能( $E_{\text{coads}}$ )、反應活化能( $E_a$ )及反應能( $\Delta E$ )的比較，我們也針對吸附前後的電子結構進行分析，嘗試解釋其反應數據上的差異。首先觀察吸附前的  $M_1M_2/N_6h$  系統，其 Bader 電荷列於表 6-6-1，而結構中對應的編號則如圖 6-4-2 所示。由於表面上的 N 會從金屬處得到電子，使金屬皆帶正電，因此不同系統中的金屬的電荷差異來自於金屬本身的電負度  $\chi$  差異 ( $N > C > Co > Fe > Mn$ )，金屬的  $\chi$  越高則給予出的電子越少；而當混合不同金屬時 ( $M_1 \neq M_2$ )，儘管兩金屬並無直接鍵結，但  $\chi$  小的金屬會再貢獻出些微電子，而  $\chi$  大的金屬則貢獻相對減少。如  $\chi$  值差異最大的 CoMn/ $N_6h$  系統，Co 與 Mn 的帶電量為 +0.97 與 +1.60 |e|，各自為所有系統中最低與最高的金屬 Bader 電荷數據。此外，表面的 6 個 N 原子可藉由帶電量區分為兩種，帶電量較低的  $N_3$  與  $N_4$  ( $q = -1.9 \sim -2.2$  |e|) 和帶電量較高的  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_5$  與  $N_6$  ( $q = -2.4 \sim -2.7$  |e|)。

表 6-6-1  $M_1M_2/N_6h$  系統的 Bader 電荷數據( $q$ , in eV)，其中編號方式參考圖 6-4-2

| Bader charge population of $M_1M_2/N_6h$ surfaces (in  e ) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $M_1M_2$   | $q(M_1)$ | $q(M_2)$ | $q(N_1)$ | $q(N_2)$ | $q(N_3)$ | $q(N_4)$ | $q(N_5)$ | $q(N_6)$ |
| 2Fe  | +1.28    | +1.28    | -2.51    | -2.59    | -1.98    | -2.03    | -2.59    | -2.61    |
| FeCo   | +1.30    | +1.00    | -2.48    | -2.58    | -1.94    | -1.88    | -2.54    | -2.56    |
| FeMn   | +1.24    | +1.57    | -2.48    | -2.58    | -2.03    | -2.10    | -2.61    | -2.63    |
| 2Co  | +1.05    | +1.04    | -2.57    | -2.67    | -1.97    | -1.94    | -2.56    | -2.57    |
| CoMn   | +0.97    | +1.60    | -2.45    | -2.54    | -1.98    | -2.02    | -2.62    | -2.65    |
| 2Mn  | +1.51    | +1.45    | -2.62    | -2.59    | -2.07    | -2.13    | -2.61    | -2.63    |

表 6-6-2  $M_1M_2/N_6h$  系統在吸附物吸附後的 Bader 電荷變化量( $\Delta q$ , in eV)數據，表格中也標示了  $A_1$  與  $A_2$  的物種，代表吸附於  $M_1$  或  $M_2$  上的吸附物

| $M_1M_2$                               | $\Delta q(M_1)$ | $\Delta q(M_2)$ | $\Delta q(A_1)$          | $\Delta q(A_2)$          |
|--|-----------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>CO + CH<sub>3</sub></b>             |                 |                 |                          |                          |
| 2Fe                                    | +0.11           | +0.13           | -0.26 (CO)               | -0.17 (CH <sub>3</sub> ) |
| FeCo                                   | +0.11           | +0.14           | -0.29 (CO)               | -0.10 (CH <sub>3</sub> ) |
| FeMn                                   | +0.12           | +0.13           | -0.27 (CO)               | -0.26 (CH <sub>3</sub> ) |
| 2Co                                    | +0.09           | +0.09           | -0.18 (CO)               | -0.08 (CH <sub>3</sub> ) |
| CoMn                                   | +0.14           | +0.06           | -0.08 (CH <sub>3</sub> ) | -0.38 (CO)               |
| 2Mn                                    | +0.09           | +0.20           | -0.36 (CO)               | -0.24 (CH <sub>3</sub> ) |
| <b>CO + CH<sub>2</sub></b>             |                 |                 |                          |                          |
| 2Fe                                    | +0.12           | +0.17           | -0.27 (CO)               | -0.24 (CH <sub>2</sub> ) |
| FeCo                                   | +0.11           | +0.17           | -0.28 (CO)               | -0.11 (CH <sub>2</sub> ) |
| FeMn                                   | +0.16           | +0.07           | -0.18 (CH <sub>2</sub> ) | -0.37 (CO)               |
| 2Co                                    | +0.14           | +0.09           | -0.18 (CO)               | -0.12 (CH <sub>2</sub> ) |
| CoMn                                   | +0.12           | +0.18           | -0.17 (CO)               | -0.34 (CH <sub>2</sub> ) |
| 2Mn                                    | +0.08           | +0.21           | -0.36 (CO)               | -0.34 (CH <sub>2</sub> ) |
| <b>CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub></b> |                 |                 |                          |                          |
| 2Fe                                    | +0.17           | +0.16           | -0.23                    | -0.23                    |
| FeCo                                   | +0.16           | +0.16           | -0.24                    | -0.10                    |
| FeMn                                   | +0.19           | +0.17           | -0.22                    | -0.36                    |
| 2Co                                    | +0.12           | +0.13           | -0.13                    | -0.12                    |
| CoMn                                   | +0.18           | +0.17           | -0.12                    | -0.34                    |
| 2Mn                                    | +0.12           | +0.19           | -0.34                    | -0.35                    |

至於吸附後的系統，為了方便討論，我們將吸附於  $M_1$  或  $M_2$  的吸附物命名為  $A_1$  及  $A_2$ ，整個系統則表示為  $A_1A_2@M_1M_2/N_6h$ ，其 Bader 電荷變化量( $\Delta q$ )列於表 6-6-2。由於  $N_1$  至  $N_6$  的數據在吸附前後的電荷變化差異不大，此處並沒有列出。不論是  $CH_3$ 、 $CH_2$  或是  $CO$  分子，在吸附後皆從表面得到電子而帶負電，而表面主要由金屬貢獻電子，因此金屬皆再度失去電子( $\Delta q > 0$ )。在  $[CO + CH_3]$  反應時， $H_3C-M$  鍵會先斷裂，爾後才形成  $OC-CH_3$  鍵，因此若  $CH_3$  與金屬的鍵結(或者靜電作用力)越弱，同時再加上  $CO$  與  $CH_3$  的共價作用力越強，對反應越有利， $E_a$  也會越低；意即  $CH_3$  的帶電量要越低、 $CO$  的帶電量要越高。在  $CoMn/N_6h$  表面上由於  $CH_3$  吸附於  $\chi$  最高的  $Co$ 、 $CO$  吸附於  $\chi$  最低的  $Mn$ ，其  $M_2^{CO^-}$  反應位向下的反應活化能為所有表面中最低( $E_a = 1.33$  eV)。我們將吸附物受到電子結構的影響統整於圖 6-6-1 中。

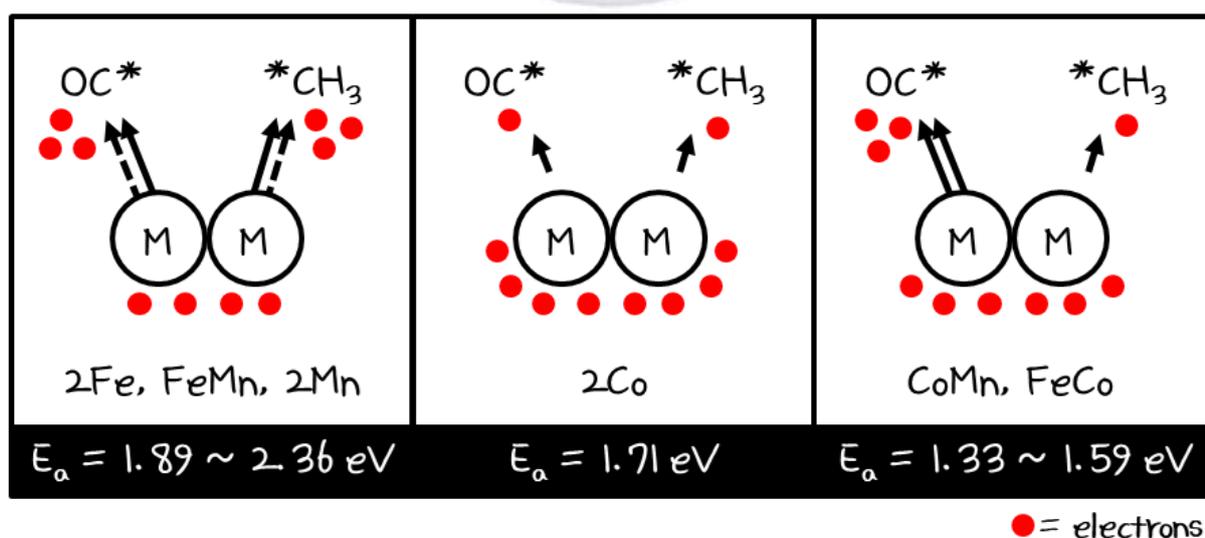


圖 6-6-1 不同表面對於共吸附  $[CO + CH_3]$  時的電子結構差異示意圖

接下來我們試著利用態密度分析(Partial density of states, PDOS)解釋[CO + CH<sub>2</sub>]與[CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>]反應中 E<sub>a</sub>趨勢的形成原因，PDOS 圖呈現於圖 6-6-2 與圖 6-6-3 中。由於這兩種反應皆只是吸附物靠近成鍵(即圖中的 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 成鍵)，與吸附物反應前的最低 anti-bonding ( $\pi^*$ )能量關聯性較大，其  $\pi^*$ 能量越低，越容易得到電子並成鍵。在圖 6-6-2 中可以觀察到，在 2Co/N<sub>6</sub>h 表面上，CH<sub>2</sub> 與 CO 的  $\pi^*$ 皆最低，也因此具有最低的[CO + CH<sub>2</sub>]反應活化能；2Mn/N<sub>6</sub>h 反而因過高的 CO  $\pi^*$ 能量，導致其具有最高的[CO + CH<sub>2</sub>]反應活化能。

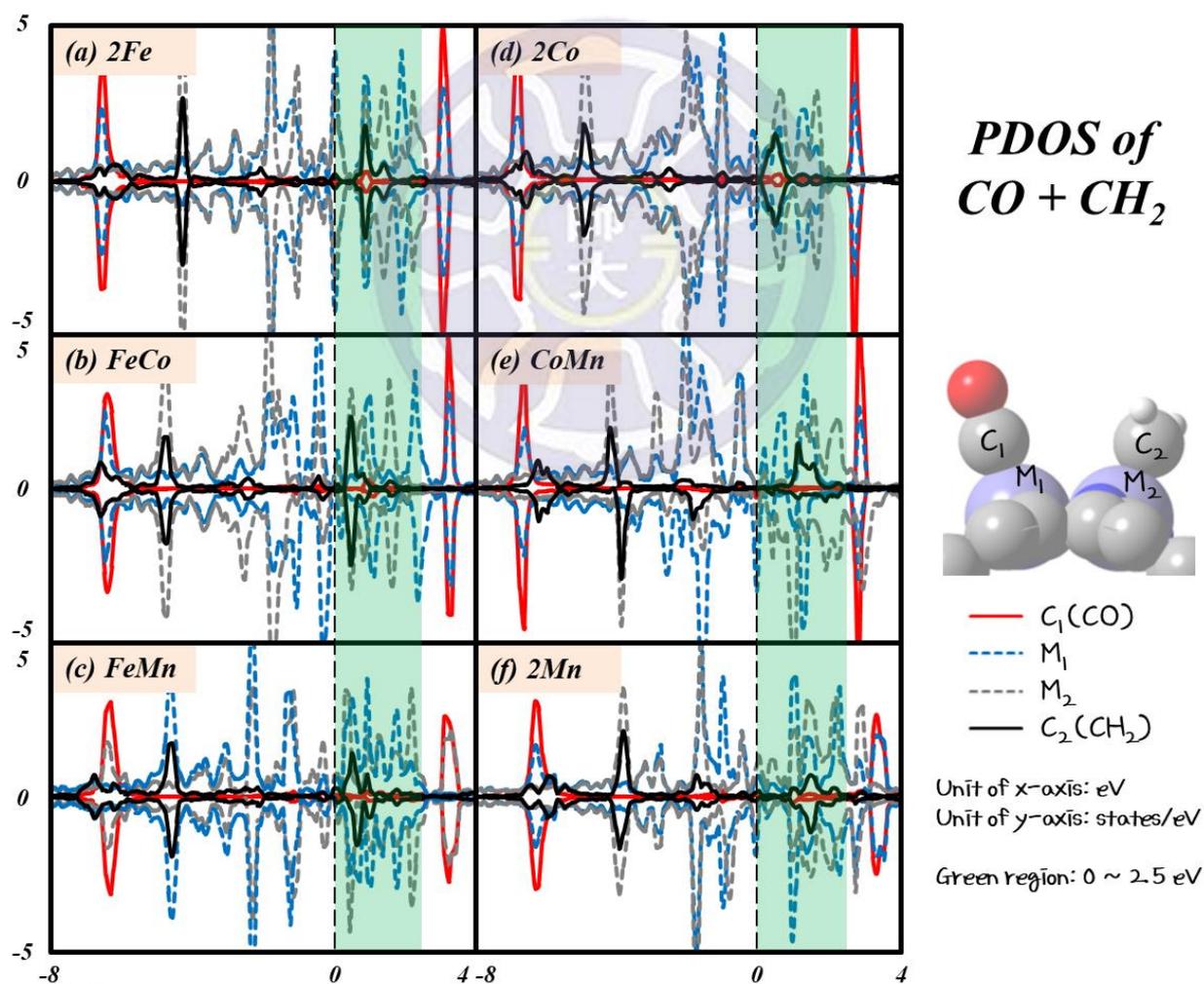


圖 6-6-2 [CO + CH<sub>2</sub>]共吸附時，C 與 M 於 A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>@M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>/N<sub>6</sub>h 表面上的 PDOS 圖譜，原子的標號也如圖中所示。為了方便觀察，已將將能量 0 至 2.5 eV 處以綠色區塊做標記

而在 $[\text{CH}_2 + \text{CH}_2]$ 共吸附時，這些 anti-bonding 的能量差異更為明顯(圖 6-6-3)。整體來說，比起 $[\text{CO} + \text{CH}_2]$ 共吸附時的狀況，此時所有的  $\pi^*$  更靠近 Fermi level，因此整體的  $E_a$  也都低於 $[\text{CO} + \text{CH}_2]$ 的反應活化能。從圖中可以看到吸附物吸附於  $2\text{Co}/\text{N}_6\text{h}$  與  $\text{CoMn}/\text{N}_6\text{h}$  兩個表面時，其  $\pi^*$  能量非常靠近 Fermi level，這也解釋了為何在這兩個系統中能夠得到極低的 $[\text{CH}_2 + \text{CH}_2]$ 反應活化能(0.12 和 0.14 eV)。

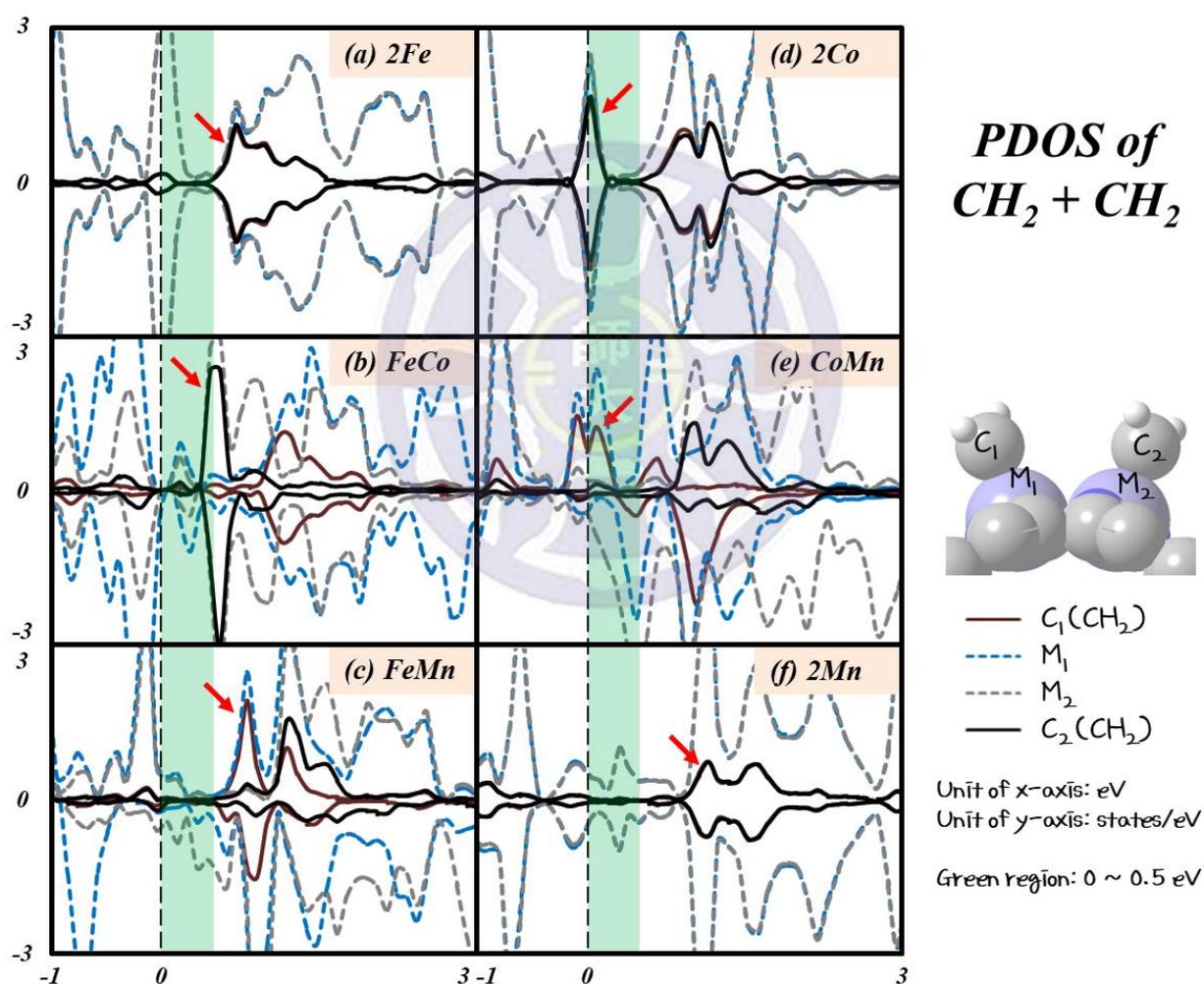


圖 6-6-3  $[\text{CH}_2 + \text{CH}_2]$ 共吸附時，C 與 M 於  $\text{A}_1\text{A}_2@\text{M}_1\text{M}_2/\text{N}_6\text{h}$  表面上的 PDOS 圖譜，原子的標號也如圖中所示。為了方便觀察，已將將能量 0 至 0.5 eV 處以綠色區塊做標記。紅色箭號則指出了  $\text{CH}_2$  最靠近 Fermi level 的  $\pi^*$  能量處

表 6-6-3 [CO + CH<sub>2</sub>]與[CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>]反應在不同表面下的反應活化能(E<sub>a</sub>, in eV)與吸附物最低的 anti-bonding 能量(π\*, in eV)

| M <sub>1</sub> M <sub>2</sub>                 | E <sub>a</sub> | σ* (C <sub>1</sub> ) | M <sub>1</sub> M <sub>2</sub>   | E <sub>a</sub> | σ* (C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> ) |
|---|----------------|----------------------|---|----------------|--------------------------------------|
| <b>CO + CH<sub>2</sub> → COCH<sub>2</sub></b> |                |                      | <b>CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub> → (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> |                |                                      |
| 2Fe   | 1.06           | 3.05                 | 2Fe   | 0.77           | 0.72                                 |
| FeCo  | 0.66           | 2.84                 | FeCo  | 0.43           | 0.53                                 |
| FeMn  | 0.90           | 3.00                 | FeMn  | 0.47           | 0.64                                 |
| 2Co   | 0.46           | 2.75                 | 2Co   | 0.12           | 0.05                                 |
| CoMn  | 0.61           | 2.88                 | CoMn  | 0.14           | 0.11                                 |
| 2Mn   | 1.15           | 3.39                 | 2Mn   | 0.74           | 1.12                                 |

我們將 E<sub>a</sub> 與 π\* 的數據列於表 6-6-3 中，並且將兩者的關聯圖呈現於圖 6-6-4。在兩種反應下，E<sub>a</sub> 與 π\* 皆呈現完全的正相關，代表在這種僅是靠近成鍵的反應機構下，吸附物的 π\* 能量越低，E<sub>a</sub> 就會越低。

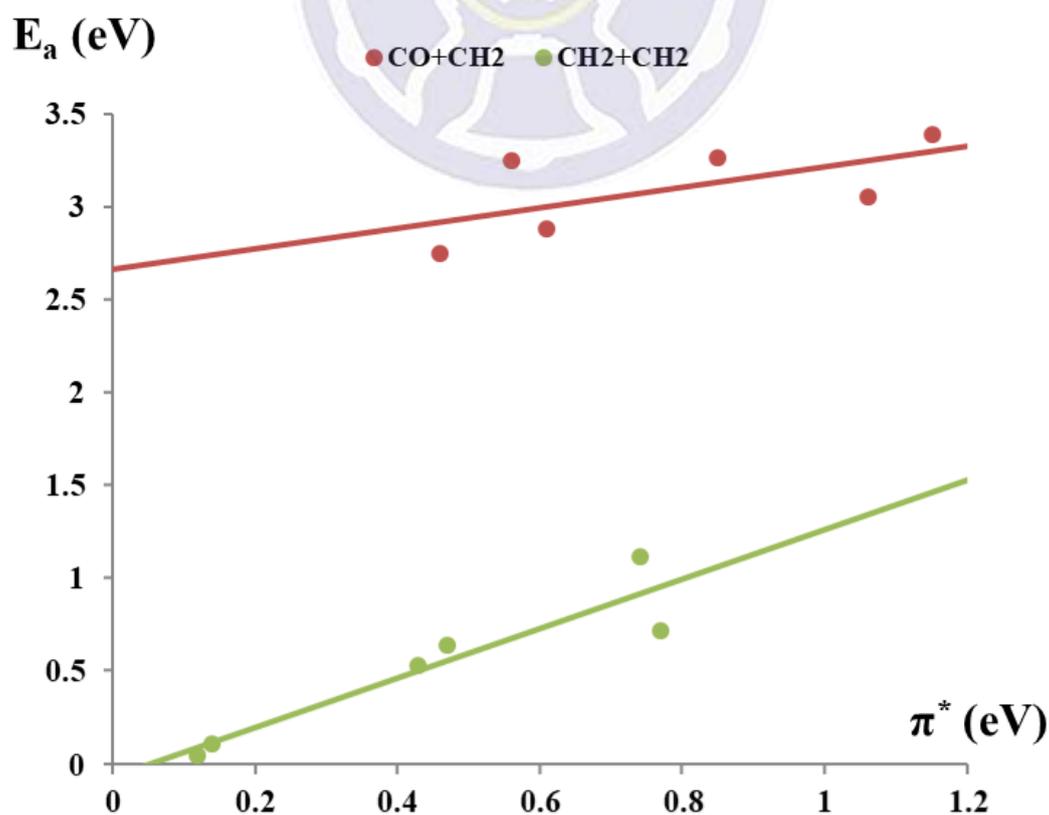


圖 6-6-4 [CO + CH<sub>2</sub>]與[CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>]反應於不同表面下的 E<sub>a</sub> 與 π\* 關聯圖

表 6-6-4 文獻中計算[CO + CH<sub>3</sub>]、[CO + CH<sub>2</sub>]與[CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>]反應於不同材料上的反應活化能(E<sub>a</sub>, eV)

| Catalysts                              | CO + CH <sub>3</sub> | CO + CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> | Reference        |
|--|----------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------|
| Fe(111)                                | 1.05                 | 1.35                 | 1.06                              | 224              |
| γ-Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> (510) | 1.35                 | 1.16                 | 1.03                              | 225              |
| Co(111)                                | 1.37                 | 0.69                 | 0.42                              | 226              |
| Co(0001)                               | 1.19                 | 0.56                 | 0.12                              | 227              |
| Co(10-11)                              | 1.50                 | 1.00                 | 0.47                              | 183              |
| Co(10-10)                              | 1.17                 | 0.60                 | 0.33                              | 228              |
| Co <sub>2</sub> C(101)                 | 1.18                 | 0.99                 | 0.73                              | 229              |
| Co <sub>2</sub> C(011)                 | 0.46                 | 0.87                 | 0.55                              | 230              |
| C-Co <sub>2</sub> C(101)               | 0.94                 | 0.60                 | 0.42                              | 231              |
| <b>2Co/N<sub>6</sub>h-CNT</b>          | <b>1.71</b>          | <b>0.46</b>          | <b>0.12</b>                       | <b>This work</b> |
| <b>CoMn/N<sub>6</sub>h-CNT</b>         | <b>1.33</b>          | <b>0.61</b>          | <b>0.14</b>                       | <b>This work</b> |

而為了瞭解 M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>/N<sub>6</sub>h 這種材料與其他催化劑在進行 FTS 時可能產生的差異，我們比較了一些計算文獻中使用的材料(塊材表面)，並將這些材料對三種 C-C 成鍵反應的 E<sub>a</sub> 列於表 6-6-4。從表中可以發現，我們所選用的 M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>/N<sub>6</sub>h 催化劑在 E<sub>a</sub> 數據上可以呈現幾乎相同甚至更好的表現性。

## §6-7 本章結論

在本章的研究中我們模擬了不同的雙金屬氮取代 CNT 表面  $M_1M_2/N_6h$ -CNT ( $M = Fe, Co, \text{ and } Mn$ )，並計算在 FTS 中能有效延長碳鏈長度的三種 C-C 成鍵反應。根據電子結構的計算結果顯示，原子的帶電量差異以及 anti-bonding 能量( $\pi^*$ )差異會直接影響反應時的活化能，整體的反應機制繪製於圖 6-7-1。綜上所述，我們探討了雙金屬中心的系統結構、電子分布以及在 FTS 中應用的可行性，並希冀可以將其應用至其他層面。

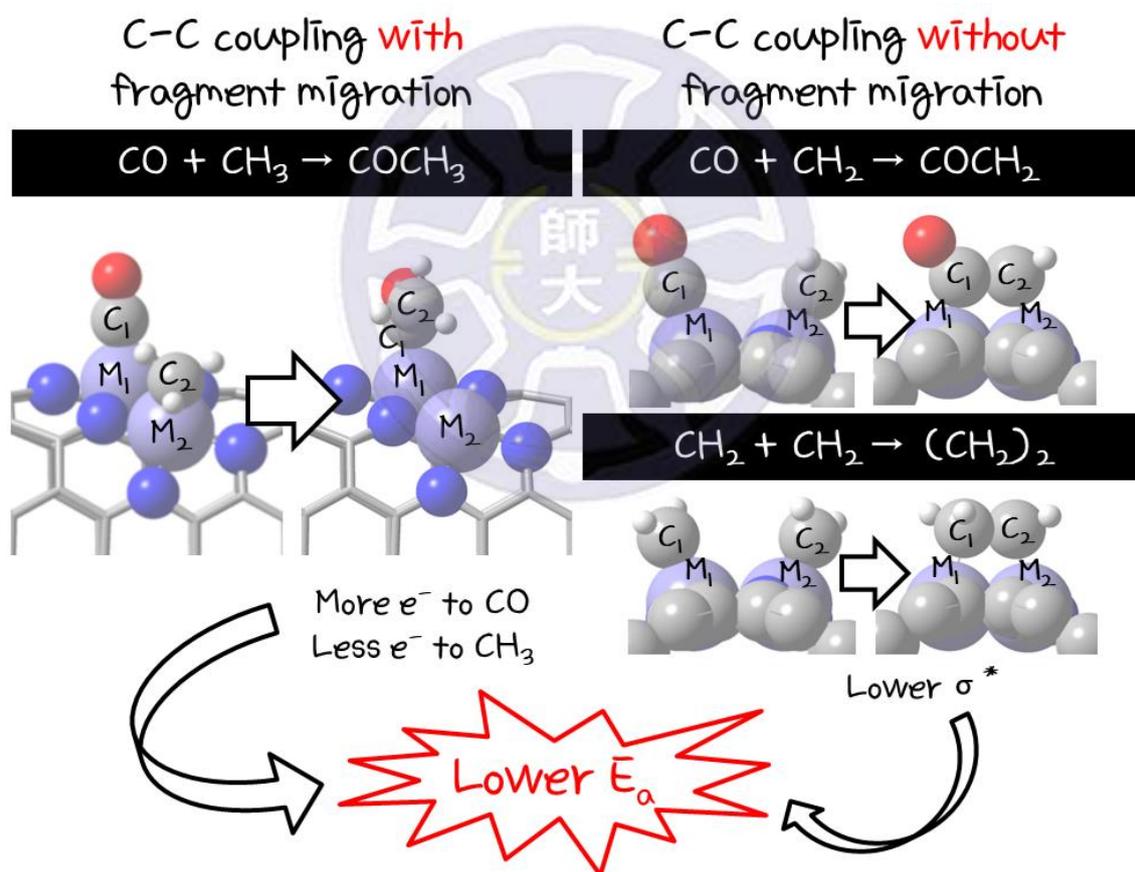


圖 6-7-1 C-C 成鍵反應的反應機制示意圖

## 第七章 總結

在本篇研究論文中，我們探討了包含液態甲醇、氣態氫氣能源與能源儲存的能源議題，其應用層面的示意圖如圖 7-1 所示。我們對不同能源議題中的化學反應，提出不同的催化表面來進行模擬，並且發現其表面性質與催化劑特性可以歸納出以下幾個共通點：

(1) 若分子在材料上的吸附力太強，會導致其在表面上很難移動與反應，如第三章中 CO 吸附於  $\text{Pt}_2/\text{MO}_2(110)$  表面及第六章中  $[\text{CO} + \text{CH}_3]$  共吸附在  $2\text{Mn}/\text{N}_6\text{h}$  表面；吸附能太弱則是會較難吸附或者較難反應，如第四章提到的物理吸附機制及第六章中  $[\text{CO} + \text{CH}_3]$  在  $2\text{Co}/\text{N}_6\text{h}$  表面上的低吸附能。在選擇材料時還是需要一個具有適中吸附能力的系統，才能有效的吸附，並以較低的反應活化能反應。

(2) 表面先天的電子密度分布特性，會影響電子在反應物吸附前後的變化與流向，進而影響反應的活化能，類似系統中產生的差異都可以用電負度做解釋。如第三章中 Pt 在有無 *o*-rich 表面的電荷差異、第四章中 N 或 S 在對於表面 ELF 的影響、第五章中 MXene 傳遞電子至吸附物的效應及第六章中反應前的電荷密度分析差異。

(3) 當反應中心具有極性(Dipole)時，能夠有效的讓表面電子密度分布產生差異，導致反應物被活化，進而降低反應活化能。如第四章中 N 與 S 共同存在石墨稀表面上及第六章  $\text{M}_1\text{M}_2$  在  $\text{N}_6\text{h-CNT}$  上所產生的極性差異。

(4) 使用單金屬做為反應中心，在許多文獻中皆有提及其特殊的催化活性與電子密度分布，從我們的結果也顯示了相同的結果，但單金屬會因所在的表面不同而被劇烈的影響其特性。如第三章及第五章中的 Pt 由於吸附在不同表面上而分別帶正電荷與負電荷，但仍都具有不錯的催化活性。

綜合以上所有結果，我們希望能夠在理想中的未來，利用許多再生能源(如太陽能、風力、生質能等)製造液態或氣態燃料，並且針對不同的需求互相自由轉換及使用；或者，將電力儲存在電池中，需要時再將其釋放出來。本論文利用了理論計算的微觀角度，探討這些領域之中材料的特性與應用性，並且嘗試著與實驗中的現象或結果做連結，希望能給予後續研究者更多的啟發。

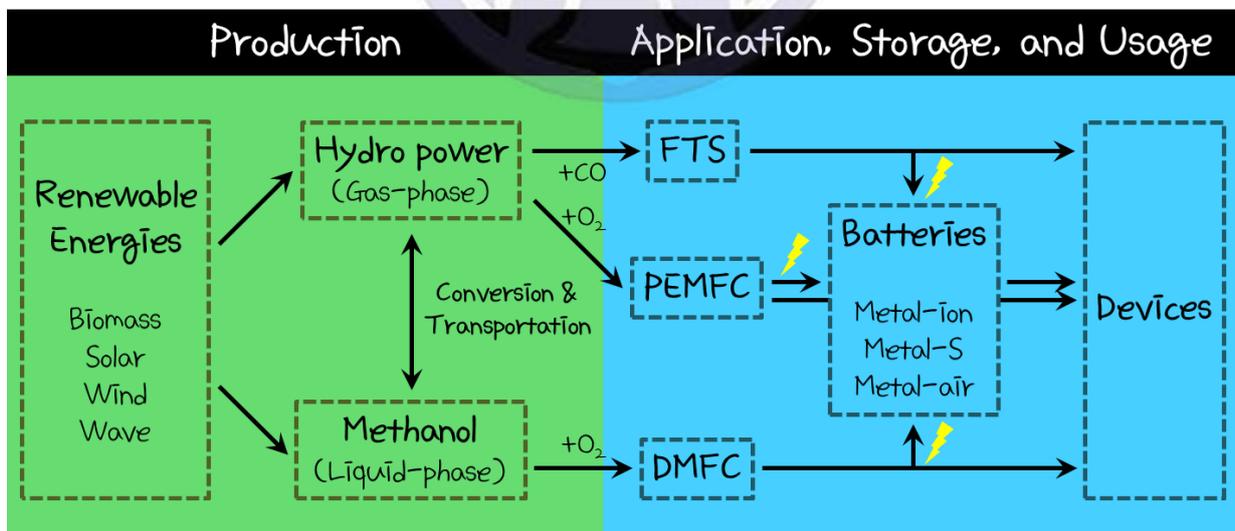


圖 7-1 統整本論文第三章至第六章的研究內容應用層面示意圖，此處包含了第三章的 DMFC、第四章的 Li-S 電池、第五章的 PEMFC 與第六章的 FTS

## 參考文獻

- (1) Jacobson, M. Z.; Delucchi, M. A.; Bauer, Z. A. F.; Goodman, S. C.; Chapman, W. E.; Cameron, M. A.; Bozonnat, C.; Chobadi, L.; Clonts, H. A.; Enevoldsen, P.; et al. 100% Clean and Renewable Wind, Water, and Sunlight All-Sector Energy Roadmaps for 139 Countries of the World. *Joule* **2017**, *1*, 108–121.
- (2) Nicoletti, G.; Arcuri, N.; Nicoletti, G.; Bruno, R. A Technical and Environmental Comparison between Hydrogen and Some Fossil Fuels. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *89*, 205–213.
- (3) Rajasegar, R.; Mitsingas, C. M.; Mayhew, E. K.; Liu, Q.; Lee, T.; Yoo, J. Development and Characterization of Additive-Manufactured Mesoscale Combustor Array. *J. Energy Eng.* **2018**, *144*, 04018013.
- (4) Goede, A. P. H. CO<sub>2</sub>-Neutral Fuels. *EPJ Web Conf.* **2015**, *98*, 07002.
- (5) Moradi, R.; Groth, K. M. Hydrogen Storage and Delivery: Review of the State of the Art Technologies and Risk and Reliability Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 12254–12269.
- (6) Kobayashi, H.; Hayakawa, A.; Somarathne, K. D. K. A.; Okafor, E. C. Science and Technology of Ammonia Combustion. *Proc. Combust. Inst.* **2019**, *37*, 109–133.
- (7) Turner, J.; Sverdrup, G.; Mann, M. K.; Maness, P. C.; Kroposki, B.; Ghirardi, M.; Evans, R. J.; Blake, D. Renewable Hydrogen Production. *Int. J. Energy Res.* **2008**, *32*, 379–407.
- (8) Shaikh, S. P. S.; Muchtar, A.; Somalu, M. R. A Review on the Selection of Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 1–8.
- (9) Zhou, J. H.; Zhang, Y. W. Metal-Based Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide and Nitrogen: Mechanisms, Recent Advances and Perspective. *React. Chem. Eng.* **2018**, *3*, 591–625.
- (10) Kakati, N.; Maiti, J.; Lee, S. H.; Jee, S. H.; Viswanathan, B.; Yoon, Y. S. Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells in Acidic Media: Do We Have Any Alternative for Pt or Pt-Ru? *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12397–12429.
- (11) Gao, W.; Zhu, Q.; Ma, D. Nanostructured Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis. *Chinese J. Chem.* **2018**, *36*, 798–808.
- (12) Yang, H.; Zhang, C.; Gao, P.; Wang, H.; Li, X.; Zhong, L.; Wei, W.; Sun, Y. A Review of the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide into Value-Added Hydrocarbons. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4580–4598.
- (13) Shih, C. F.; Zhang, T.; Li, J.; Bai, C. Powering the Future with Liquid Sunshine. *Joule* **2018**, *2*, 1925–1949.
- (14) Simons, S. J. R. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, *86*, 2636–2639.

- (15) Sharma, S.; Ghoshal, S. K. Hydrogen the Future Transportation Fuel: From Production to Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1151–1158.
- (16) Sufyan, M.; Rahim, N. A.; Aman, M. M.; Tan, C. K.; Raihan, S. R. S. Sizing and Applications of Battery Energy Storage Technologies in Smart Grid System: A Review. *J. Renew. Sustain. Energy* **2019**, *11*, 014105.
- (17) Aneke, M.; Wang, M. Energy Storage Technologies and Real Life Applications – A State of the Art Review. *Appl. Energy* **2016**, *179*, 350–377.
- (18) Choi, N. S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y. K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G. Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9994–10024.
- (19) Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; 1989.
- (20) Turlapov, A.V.; Yu Kagan, M. Fermi-to-Bose Crossover in a Trapped Quasi-2D Gas of Fermionic Atoms. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 383004.
- (21) Kratzer, P.; Neugebauer, J. The Basics of Electronic Structure Theory for Periodic Systems. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 106.
- (22) Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892–7895.
- (23) Nan, N.; Zhu, Y.; Han, Y.; Liu, J. Molecular Modeling of Interactions between N-(Carboxymethyl)-N-Tetradecylglycine and Fluorapatite. *Minerals* **2019**, *9*, 278.
- (24) DeOliveira, L. P.; Hudebine, D.; Guillaume, D.; Verstraete, J. J. A Review of Kinetic Modeling Methodologies for Complex Processes. *Oil Gas Sci. Technol.* **2016**, *71*, 45.
- (25) Anslyn, E.; Dougherty, D. *Modern Physic Organic Chemistry*; 2006.
- (26) Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 084204.
- (27) Aricò, A. S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells* **2002**, *1*, 133–161.
- (28) Liu, R.; Luo, Z.; Wei, Q.; Zhou, X. Pt-RuO<sub>2</sub> Nanoparticles Supported on Diaminoanthraquinone-Functionalized Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for Methanol Oxidation. *Mater. Des.* **2016**, *94*, 132–138.
- (29) Wang, H.; Zheng, J.; Peng, F.; Yu, H. Pt/IrO<sub>2</sub>/CNT Anode Catalyst with High Performance for Direct Methanol Fuel Cells. *Catal. Commun.* **2013**, *33*, 34–37.
- (30) Chen, A.; LaRussa, D. J.; Miller, B. Effect of the Iridium Oxide Thin Film on the Electrochemical Activity of Platinum Nanoparticles. *Langmuir* **2004**, *20*, 9695–9702.
- (31) Baglio, V.; Amin, R. S.; El-Khatib, K. M.; Siracusano, S.; D’Urso, C.; Aricò, A. S. IrO<sub>2</sub> as a Promoter of Pt-Ru for Methanol Electro-Oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10414–10418.
- (32) Shan, C. C.; Tsai, D. S.; Huang, Y. S.; Jian, S. H.; Cheng, C. L. Pt-Ir-IrO<sub>2</sub> NT Thin-Wall

- Electrocatalysts Derived from IrO<sub>2</sub> Nanotubes and Their Catalytic Activities in Methanol Oxidation. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 424–431.
- (33) Sakong, S.; Groß, A. The Importance of the Electrochemical Environment in the Electro-Oxidation of Methanol on Pt(111). *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5575–5586.
- (34) Antolini, E. The Problem of Ru Dissolution from Pt-Ru Catalysts during Fuel Cell Operation: Analysis and Solutions. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 455–472.
- (35) Cabello-Moreno, N.; Crabb, E.; Fisher, J.; Russell, A. E.; Thompsett, D. Impact of PtRu Anode Catalyst Degradation on DMFC MEA Performance. *ECS Trans.* **2008**, *16*, 483–496.
- (36) Gancs, L.; Hakim, N.; Hult, B.; Mukerjee, S. Dissolution of Ru from PtRu Electrocatalysts and Its Consequences in DMFCs. *ECS Trans.* **2006**, *3*, 607–618.
- (37) Villullas, H. M.; Mattos-Costa, F. I.; Nascente, P. A. P.; Bulhões, L. O. S. Sol-Gel Prepared Pt-Modified Oxide Layers: Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5563–5570.
- (38) Sundmacher, K.; Schultz, T.; Zhou, S.; Scott, K.; Ginkel, M.; Gilles, E. D. Dynamics of the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC): Experiments and Model-Based Analysis. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 333–341.
- (39) Parsons, R.; Van derNoot, T. The Oxidation of Small Organic Molecules. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *257*, 9–45.
- (40) Huang, W.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Duchesne, P. N.; Muir, D.; Zhang, P.; Han, N.; Zhao, F.; Zeng, M.; et al. Highly Active and Durable Methanol Oxidation Electrocatalyst Based on the Synergy of Platinum-Nickel Hydroxide-Graphene. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10035.
- (41) Davó-Quñonero, A.; Navlani-García, M.; Lozano-Castelló, D.; Bueno-López, A.; Anderson, J. A. Role of Hydroxyl Groups in the Preferential Oxidation of CO over Copper Oxide-Cerium Oxide Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1723–1731.
- (42) Maestri, M.; Livio, D.; Beretta, A.; Groppi, G. Hierarchical Refinement of Microkinetic Models: Assessment of the Role of the WGS and r-WGS Pathways in CH<sub>4</sub> Partial Oxidation on Rh. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 10914–10928.
- (43) Song, W.; Hensen, E. J. M. Mechanistic Aspects of the Water-Gas Shift Reaction on Isolated and Clustered Au Atoms on CeO<sub>2</sub>(110): A Density Functional Theory Study. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1885–1892.
- (44) Tang, Q. L.; Liu, Z. P. Identification of the Active Cu Phase in the Water-Gas Shift Reaction over Cu/ZrO<sub>2</sub> from First Principles. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8423–8430.
- (45) Liu, P.; Rodriguez, J. A. Water-Gas-Shift Reaction on Metal Nanoparticles and Surfaces. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 164705.
- (46) Lee, M. J.; Kang, J. S.; Kang, Y. S.; Chung, D. Y.; Shin, H.; Ahn, C. Y.; Park, S.; Kim, M. J.; Kim, S.; Lee, K. S.; et al. Understanding the Bifunctional Effect for Removal of

- CO Poisoning: Blend of a Platinum Nanocatalyst and Hydrous Ruthenium Oxide as a Model System. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2398–2407.
- (47) Rossmeisl, J.; Qu, Z. W.; Zhu, H.; Kroes, G. J.; Nørskov, J. K. Electrolysis of Water on Oxide Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 83–89.
- (48) Savan, A.; Ratna, B.; Merzlikin, S.; Breitbach, B.; Ludwig, A.; Mayrhofer, K. J. J. J.; Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Kulyk, N.; et al. Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes in Acidic and Alkaline Electrolytes: A Comparative Study on Activity and Stability. *Catal. Today* **2016**, *262*, 170–180.
- (49) Park, S.; Shao, Y.; Liu, J.; Wang, Y. Oxygen Electrocatalysts for Water Electrolyzers and Reversible Fuel Cells: Status and Perspective. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9331–9344.
- (50) Ye, F.; Li, J.; Wang, X.; Wang, T.; Li, S.; Wei, H.; Li, Q.; Christensen, E. Electrocatalytic Properties of Ti/Pt-IrO<sub>2</sub> Anode for Oxygen Evolution in PEM Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 8049–8055.
- (51) Yao, W.; Yang, J.; Wang, J.; Nuli, Y. Chemical Deposition of Platinum Nanoparticles on Iridium Oxide for Oxygen Electrode of Unitized Regenerative Fuel Cell. *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1029–1034.
- (52) Gu, Y.-J.; Wong, W.-T. Electro-Oxidation of Methanol on Pt Particles Dispersed on RuO<sub>2</sub> Nanorods. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1714–A1718.
- (53) Hansen, H. A.; Man, I. C.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J. Electrochemical Chlorine Evolution at Rutile Oxide (110) Surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 283–290.
- (54) Over, H.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Seitsonen, A. P.; Schmid, M.; Varga, P. Visualization of Atomic Processes on Ruthenium Dioxide Using Scanning Tunneling Microscopy. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 167–174.
- (55) Crihan, D.; Knapp, M.; Seitsonen, A. P.; Over, H. Comment on “Interaction of Hydrogen with RuO<sub>2</sub>(110) Surfaces: Activity Differences between Various Oxygen Species.” *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22947.
- (56) Wang, H.; Schneider, W. F. Effects of Coverage on the Structures, Energetics, and Electronics of Oxygen Adsorption on RuO<sub>2</sub>(110). *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 064706.
- (57) Wang, H.; Schneider, W. F.; Schmidt, D. Intermediates and Spectators in O<sub>2</sub> Dissociation at the RuO<sub>2</sub>(110) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15266–15273.
- (58) Atmaca, D. O.; Düzenli, D.; Ozbek, M. O.; Onal, I. A Density Functional Theory Study of Propylene Epoxidation on RuO<sub>2</sub>(110) Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *385*, 99–105.
- (59) Kim, Y. D.; Seitsonen, A.; Wendt, S.; Wang, J.; Fan, C.; Jacobi, K.; Over, H.; Ertl, G. Characterization of Various Oxygen Species on an Oxide Surface: RuO<sub>2</sub>(110). *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3752–3758.

- (60) Chung, W. H.; Wang, C. C.; Tsai, D. S.; Jiang, J. C.; Cheng, Y. C.; Fan, L. J.; Yang, Y. W.; Huang, Y. S. Deoxygenation of IrO<sub>2</sub>(110) Surface: Core-Level Spectroscopy and Density Functional Theory Calculation. *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 118–124.
- (61) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- (62) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metalmorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- (63) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (64) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (65) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- (66) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (67) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- (68) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- (69) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (70) Ulitsky, A.; Elber, R. A New Technique to Calculate Steepest Descent Paths in Flexible Polyatomic Systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1510–1511.
- (71) Mills, G.; Jónsson, H.; Schenter, G. K. Reversible Work Transition State Theory: Application to Dissociative Adsorption of Hydrogen. *Surf. Sci.* **1995**, *324*, 305–337.
- (72) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- (73) Bader, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- (74) Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 354–360.
- (75) Sanville, E.; Kenny, S. D.; Smith, R.; Henkelman, G. Improved Grid-Based Algorithm for Bader Charge Allocation. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 899–908.
- (76) Yin, Y. X.; Xin, S.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry,

- Materials, and Prospects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13186–13200.
- (77) Angulakshmi, N.; Stephan, A. M. Efficient Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries. *Front. Energy Res.* **2015**, *3*, 17.
- (78) Kang, W.; Deng, N.; Ju, J.; Li, Q.; Wu, D.; Ma, X.; Li, L.; Naebe, M.; Cheng, B. A Review of Recent Developments in Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Nanoscale* **2016**, *8*, 16541–16588.
- (79) Wang, B.; Alhassan, S. M.; Pantelides, S. T. Formation of Large Polysulfide Complexes during the Lithium-Sulfur Battery Discharge. *Phys. Rev. Appl.* **2014**, *2*, 034004.
- (80) Zhou, G.; Paek, E.; Hwang, G. S.; Manthiram, A. Long-Life Li/Polysulphide Batteries with High Sulphur Loading Enabled by Lightweight Three-Dimensional Nitrogen/Sulphur-Codoped Graphene Sponge. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7760.
- (81) Chen, J. J.; Yuan, R. M.; Feng, J. M.; Zhang, Q.; Huang, J. X.; Fu, G.; Zheng, M.; Sen, Ren, B.; Dong, Q. F. Conductive Lewis Base Matrix to Recover the Missing Link of  $\text{Li}_2\text{S}_8$  during the Sulfur Redox Cycle in Li-S Battery. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2048–2055.
- (82) Hou, T. Z.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Li, B. The Formation of Strong-Couple Interactions between Nitrogen-Doped Graphene and Sulfur/Lithium (Poly)Sulfides in Lithium-Sulfur Batteries. *2D Mater.* **2015**, *2*, 014011.
- (83) Guo, Y.; Zhao, G.; Wu, N.; Zhang, Y.; Xiang, M.; Wang, B.; Liu, H.; Wu, H. Efficient Synthesis of Graphene Nanoscrolls for Fabricating Sulfur-Loaded Cathode and Flexible Hybrid Interlayer toward High-Performance Li-S Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 34185–34193.
- (84) Lu, S.; Cheng, Y.; Wu, X.; Liu, J. Significantly Improved Long-Cycle Stability in High-Rate Li-S Batteries Enabled by Coaxial Graphene Wrapping over Sulfur-Coated Carbon Nanofibers. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2485–2489.
- (85) Zhou, G.; Yin, L. C.; Wang, D. W.; Li, L.; Pei, S.; Gentle, I. R.; Li, F.; Cheng, H. M. Fibrous Hybrid of Graphene and Sulfur Nanocrystals for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5367–5375.
- (86) Wang, X.; Zhang, Z.; Qu, Y.; Lai, Y.; Li, J. Nitrogen-Doped Graphene/Sulfur Composite as Cathode Material for High Capacity Lithium-Sulfur Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 361–368.
- (87) Zhao, M. Q.; Zhang, Q.; Huang, J. Q.; Tian, G. L.; Nie, J. Q.; Peng, H. J.; Wei, F. Unstacked Double-Layer Templated Graphene for High-Rate Lithium-Sulphur Batteries. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3410.
- (88) Cheng, X. B.; Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Peng, H. J.; Zhao, M. Q.; Wei, F. Aligned Carbon Nanotube/Sulfur Composite Cathodes with High Sulfur Content for Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Energy* **2014**, *4*, 65–72.
- (89) Chang, C. H.; Chung, S. H.; Manthiram, A. Ultra-Lightweight

- PANiNF/MWCNT-Functionalized Separators with Synergistic Suppression of Polysulfide Migration for Li-S Batteries with Pure Sulfur Cathodes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18829–18834.
- (90) Jand, S. P.; Chen, Y.; Kaghazchi, P. Comparative Theoretical Study of Adsorption of Lithium Polysulfides ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ) on Pristine and Defective Graphene. *J. Power Sources* **2016**, *308*, 166–171.
- (91) Hou, T. Z.; Xu, W. T.; Chen, X.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. Lithium Bond Chemistry in Lithium-Sulfur Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8178–8182.
- (92) Zhou, G.; Tian, H.; Jin, Y.; Tao, X.; Liu, B.; Zhang, R.; Seh, Z. W.; Zhuo, D.; Liu, Y.; Sun, J.; et al. Catalytic Oxidation of  $\text{Li}_2\text{S}$  on the Surface of Metal Sulfides for Li-S Batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 840–845.
- (93) Chen, X.; Peng, H. J.; Zhang, R.; Hou, T. Z.; Huang, J. Q.; Li, B.; Zhang, Q. An Analogous Periodic Law for Strong Anchoring of Polysulfides on Polar Hosts in Lithium Sulfur Batteries: S- or Li-Binding on First-Row Transition-Metal Sulfides? *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 795–801.
- (94) Tao, X.; Wan, J.; Liu, C.; Wang, H.; Yao, H.; Zheng, G.; Seh, Z. W.; Cai, Q.; Li, W.; Zhou, G.; et al. Balancing Surface Adsorption and Diffusion of Lithium-Polysulfides on Nonconductive Oxides for Lithium-Sulfur Battery Design. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11203.
- (95) Song, J.; Su, D.; Xie, X.; Guo, X.; Bao, W.; Shao, G.; Wang, G. Immobilizing Polysulfides with MXene-Functionalized Separators for Stable Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 29427–29433.
- (96) Fan, C. Y.; Liu, S. Y.; Li, H. H.; Wang, H. F.; Wang, H. C.; Wu, X. L.; Sun, H. Z.; Zhang, J. P. Synergistic Design of Cathode Region for the High-Energy-Density Li-S Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 28689–28699.
- (97) Pu, J.; Shen, Z.; Zheng, J.; Wu, W.; Zhu, C.; Zhou, Q.; Zhang, H.; Pan, F. Multifunctional  $\text{Co}_3\text{S}_4$ @sulfur Nanotubes for Enhanced Lithium-Sulfur Battery Performance. *Nano Energy* **2017**, *37*, 7–14.
- (98) Liang, G.; Wu, J.; Qin, X.; Liu, M.; Li, Q.; He, Y. B.; Kim, J. K.; Li, B.; Kang, F. Ultrafine  $\text{TiO}_2$  Decorated Carbon Nanofibers as Multifunctional Interlayer for High-Performance Lithium-Sulfur Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 23105–23113.
- (99) Liang, X.; Garsuch, A.; Nazar, L. F. Sulfur Cathodes Based on Conductive MXene Nanosheets for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3907–3911.
- (100) Zhu, X.; Jiang, X.; Ai, X.; Yang, H.; Cao, Y. A Highly Thermostable Ceramic-Grafted Microporous Polyethylene Separator for Safer Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24119–24126.

- (101) Xu, W.; Wang, Z.; Shi, L.; Ma, Y.; Yuan, S.; Sun, L.; Zhao, Y.; Zhang, M.; Zhu, J. Layer-by-Layer Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Multilayer on Microporous Polyethylene Separator to Enhance the Electrochemical Performance of Lithium-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 20678–20686.
- (102) Balach, J.; Singh, H. K.; Gomoll, S.; Jaumann, T.; Klose, M.; Oswald, S.; Richter, M.; Eckert, J.; Giebeler, L. Synergistically Enhanced Polysulfide Chemisorption Using a Flexible Hybrid Separator with N and S Dual-Doped Mesoporous Carbon Coating for Advanced Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 14586–14595.
- (103) Su, Y. S.; Manthiram, A. Lithium-Sulphur Batteries with a Microporous Carbon Paper as a Bifunctional Interlayer. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1166.
- (104) Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Wei, F. Multi-Functional Separator/Interlayer System for High-Stable Lithium-Sulfur Batteries: Progress and Prospects. *Energy Storage Mater.* **2015**, *1*, 127–145.
- (105) Kim, J. H.; Seo, J.; Choi, J.; Shin, D.; Carter, M.; Jeon, Y.; Wang, C.; Hu, L.; Paik, U. Synergistic Ultrathin Functional Polymer-Coated Carbon Nanotube Interlayer for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20092–20099.
- (106) Pang, Q.; Tang, J.; Huang, H.; Liang, X.; Hart, C.; Tam, K. C.; Nazar, L. F. A Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Carbon Derived from Polyrhodanine@Cellulose for Advanced Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6021–6028.
- (107) Hou, T. Z.; Chen, X.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Li, B. Q.; Zhang, Q.; Li, B. Design Principles for Heteroatom-Doped Nanocarbon to Achieve Strong Anchoring of Polysulfides for Lithium-Sulfur Batteries. *Small* **2016**, *12*, 3283–3291.
- (108) Yin, L. C.; Liang, J.; Zhou, G. M.; Li, F.; Saito, R.; Cheng, H. M. Understanding the Interactions between Lithium Polysulfides and N-Doped Graphene Using Density Functional Theory Calculations. *Nano Energy* **2016**, *25*, 203–210.
- (109) Liang, J.; Yin, L.; Tang, X.; Yang, H.; Yan, W.; Song, L.; Cheng, H. M.; Li, F. Kinetically Enhanced Electrochemical Redox of Polysulfides on Polymeric Carbon Nitrides for Improved Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 25193–25201.
- (110) Fan, C. Y.; Yuan, H. Y.; Li, H. H.; Wang, H. F.; Li, W. L.; Sun, H. Z.; Wu, X. L.; Zhang, J. P. The Effective Design of a Polysulfide-Trapped Separator at the Molecular Level for High Energy Density Li-S Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 16108–16115.
- (111) Huang, J. Q.; Zhuang, T. Z.; Zhang, Q.; Peng, H. J.; Chen, C. M.; Wei, F. Permselective Graphene Oxide Membrane for Highly Stable and Anti-Self-Discharge Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2015**, *9*, 3002–3011.
- (112) Yi, G. S.; Sim, E. S.; Chung, Y. C. Effect of Lithium-Trapping on Nitrogen-Doped

- Graphene as an Anchoring Material for Lithium-Sulfur Batteries: A Density Functional Theory Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 28189–28194.
- (113) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (114) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (115) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- (116) Antony, A.; Hakanoglu, C.; Asthagiri, A.; Weaver, J. F. Dispersion-Corrected Density Functional Theory Calculations of the Molecular Binding of n-Alkanes on Pd(111) and PdO(101). *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 054702.
- (117) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (118) Xu, J.; Su, D.; Zhang, W.; Bao, W.; Wang, G. A Nitrogen-Sulfur Co-Doped Porous Graphene Matrix as a Sulfur Immobilizer for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17381–17393.
- (119) Duan, J.; Chen, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5207–5234.
- (120) Yuan, X.; Liu, B.; Hou, H.; Zeinu, K.; He, Y.; Yang, X.; Xue, W.; He, X.; Huang, L.; Zhu, X.; et al. Facile Synthesis of Mesoporous Graphene Platelets with in Situ Nitrogen and Sulfur Doping for Lithium-Sulfur Batteries. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22567–22577.
- (121) Garraín, D.; Lechón, Y.; Rúa, C. dela. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) in Automotive Applications: Environmental Relevance of the Manufacturing Stage. *Smart Grid Renew. Energy* **2011**, *2*, 68–74.
- (122) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J. P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594–3657.
- (123) Sui, S.; Wang, X.; Zhou, X.; Su, Y.; Riffat, S.; Liu, C. jun. A Comprehensive Review of Pt Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: Nanostructure, Activity, Mechanism and Carbon Support in PEM Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1808–1825.
- (124) Li, J.; Yin, H.-M.; Li, X.-B.; Okunishi, E.; Shen, Y.-L.; He, J.; Tang, Z.-K.; Wang, W.-X.; Yücelen, E.; Li, C.; et al. Surface Evolution of a Pt-Pd-Au Electrocatalyst for Stable Oxygen Reduction. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17111.
- (125) Stamenkovic, V. R.; Strmcnik, D.; Lopes, P. P.; Markovic, N. M. Energy and Fuels from Electrochemical Interfaces. *Nat. Mater.* **2016**, *16*, 57–69.
- (126) Mahesh, I.; Sarkar, A. Self-Restraining Electroless Deposition for Shell@Core Particles

- and Influence of Lattice Parameter on the ORR Activity of Pt(Shell)@Pd(Core)/C Electrocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 9283–9291.
- (127) Morozan, A.; Josselme, B.; Palacin, S. Low-Platinum and Platinum-Free Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction at Fuel Cell Cathodes. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1238–1254.
- (128) Groenenboom, M. C.; Anderson, R. M.; Horton, D. J.; Basdogan, Y.; Roeper, D. F.; Policastro, S. A.; Keith, J. A. Doped Amorphous Ti Oxides to Deoptimize Oxygen Reduction Reaction Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 16825–16830.
- (129) Chuong, N. D.; Thanh, T. D.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Hierarchical Heterostructures of Ultrasmall Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Encapsulated MoS<sub>2</sub>/N-Graphene as an Effective Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 24523–24532.
- (130) Bhange, S. N.; Unni, S. M.; Kurungot, S. Graphene with Fe and S Coordinated Active Centers: An Active Competitor for the Fe-N-C Active Center for Oxygen Reduction Reaction in Acidic and Basic PH Conditions. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 368–376.
- (131) Zhou, S.; Yang, X.; Pei, W.; Liu, N.; Zhao, J. Heterostructures of MXenes and N-Doped Graphene as Highly Active Bifunctional Electrocatalysts. *Nanoscale* **2018**, *10*, 10876–10883.
- (132) Kim, D.; Zussblatt, N. P.; Chung, H. T.; Becwar, S. M.; Zelenay, P.; Chmelka, B. F. Highly Graphitic Mesoporous Fe,N-Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Electrochemical Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 25337–25349.
- (133) Dilpazir, S.; He, H.; Li, Z.; Wang, M.; Lu, P.; Liu, R.; Xie, Z.; Gao, D.; Zhang, G. Cobalt Single Atoms Immobilized N-Doped Carbon Nanotubes for Enhanced Bifunctional Catalysis toward Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 3283–3291.
- (134) Ren, G.; Gao, L.; Teng, C.; Li, Y.; Yang, H.; Shui, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Dai, L. Ancient Chemistry “Pharaoh’s Snakes” for Efficient Fe-/N-Doped Carbon Electrocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 10778–10785.
- (135) Luo, G.; Wang, Y.; Li, Y. Two-Dimensional Iron-Porphyrin Sheet as a Promising Catalyst for Oxygen Reduction Reaction: A Computational Study. *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 1337–1343.
- (136) Jiao, Y.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4394–4403.
- (137) Guo, D.; Shibuya, R.; Akiba, C.; Saji, S.; Kondo, T.; Nakamura, J. Active Sites of Nitrogen-Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Reaction Clarified Using Model Catalysts. *Science* **2016**, *351*, 361–365.
- (138) Liu, S.; Huang, S. Theoretical Insights into the Activation of O<sub>2</sub> by Pt Single Atom and

- Pt<sub>4</sub> Nanocluster on Functionalized Graphene Support: Critical Role of Pt Positive Polarized Charges. *Carbon N. Y.* **2017**, *115*, 11–17.
- (139) Liu, C. Y.; Li, E. Y. Adsorption Mechanisms of Lithium Polysulfides on Graphene-Based Interlayers in Lithium Sulfur Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 455–463.
- (140) Liang, Y.; Yoo, H. D.; Li, Y.; Shuai, J.; Calderon, H. A.; Robles Hernandez, F. C.; Grabow, L. C.; Yao, Y. Interlayer-Expanded Molybdenum Disulfide Nanocomposites for Electrochemical Magnesium Storage. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2194–2202.
- (141) Niu, W.; Marcus, K.; Zhou, L.; Li, Z.; Shi, L.; Liang, K.; Yang, Y. Enhancing Electron Transfer and Electrocatalytic Activity on Crystalline Carbon-Conjugated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1926–1931.
- (142) Kim, Y.; Koo, D.; Ha, S.; Jung, S. C.; Yim, T.; Kim, H.; Oh, S. K.; Kim, D. M.; Choi, A.; Kang, Y.; et al. Two-Dimensional Phosphorene-Derived Protective Layers on a Lithium Metal Anode for Lithium-Oxygen Batteries. *ACS Nano* **2018**, *12*, 4419–4430.
- (143) Li, Z.; Niu, B.; Liu, J.; Li, J.; Kang, F. Rechargeable Aluminum-Ion Battery Based on MoS<sub>2</sub> Microsphere Cathode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 9451–9459.
- (144) Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4248–4253.
- (145) Xie, X.; Chen, S.; Ding, W.; Nie, Y.; Wei, Z. An Extraordinarily Stable Catalyst: Pt NPs Supported on Two-Dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = OH, F) Nanosheets for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10112–10114.
- (146) Xiao, Y.; Hwang, J. Y.; Sun, Y. K. Transition Metal Carbide-Based Materials: Synthesis and Applications in Electrochemical Energy Storage. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10379–10393.
- (147) Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Adv. Mater.* **2013**, *26*, 992–1005.
- (148) Khazaei, M.; Ranjbar, A.; Arai, M.; Sasaki, T.; Yunoki, S. Electronic Properties and Applications of MXenes: A Theoretical Review. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2488–2503.
- (149) Xie, Y.; Kent, P. R. C. Hybrid Density Functional Study of Structural and Electronic Properties of Functionalized Ti<sub>N+1</sub>X<sub>n</sub> (X=C, N) Monolayers. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 235441.
- (150) Chen, C.; Ji, X.; Xu, K.; Zhang, B.; Miao, L.; Jiang, J. Prediction of T- and H-Phase Two-Dimensional Transition-Metal Carbides/Nitrides and Their Semiconducting–Metallic Phase Transition. *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 1897–1902.
- (151) Anasori, B.; Lukatskaya, M. R.; Gogotsi, Y. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16098.

- (152) Han, M.; Yin, X.; Li, X.; Anasori, B.; Zhang, L.; Cheng, L.; Gogotsi, Y. Laminated and Two-Dimensional Carbon-Supported Microwave Absorbers Derived from MXenes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 20038–20045.
- (153) Hong Ng, V. M.; Huang, H.; Zhou, K.; Lee, P. S.; Que, W.; Xu, J. Z.; Kong, L. B. Recent Progress in Layered Transition Metal Carbides and/or Nitrides (MXenes) and Their Composites: Synthesis and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3039–3068.
- (154) Zhang, X.; Zhang, Z.; Zhou, Z. MXene-Based Materials for Electrochemical Energy Storage. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 73–85.
- (155) Lai, S.; Jeon, J.; Jang, S. K.; Xu, J.; Choi, Y. J.; Park, J. H.; Hwang, E.; Lee, S. Surface Group Modification and Carrier Transport Properties of Layered Transition Metal Carbides ( $Ti_2CT_x$ , T: -OH, -F and -O). *Nanoscale* **2015**, *7*, 19390–19396.
- (156) Hu, M.; Hu, T.; Li, Z.; Yang, Y.; Cheng, R.; Yang, J.; Cui, C.; Wang, X. Surface Functional Groups and Interlayer Water Determine the Electrochemical Capacitance of  $Ti_3C_2T_x$  MXene. *ACS Nano* **2018**, *12*, 3578–3586.
- (157) Yu, X. F.; Li, Y. C.; Cheng, J. B.; Liu, Z. B.; Li, Q. Z.; Li, W. Z.; Yang, X.; Xiao, B. Monolayer  $Ti_2CO_2$ : A Promising Candidate for  $NH_3$  Sensor or Capturer with High Sensitivity and Selectivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13707–13713.
- (158) Sim, E. S.; Yi, G. S.; Je, M.; Lee, Y.; Chung, Y. C. Understanding the Anchoring Behavior of Titanium Carbide-Based MXenes Depending on the Functional Group in Li-S Batteries: A Density Functional Theory Study. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 64–69.
- (159) Zhao, Y.; Zhao, J. Functional Group-Dependent Anchoring Effect of Titanium Carbide-Based MXenes for Lithium-Sulfur Batteries: A Computational Study. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *412*, 591–598.
- (160) Zhang, X.; Lei, J.; Wu, D.; Zhao, X.; Jing, Y.; Zhou, Z. A Ti-Anchored  $Ti_2CO_2$  Monolayer (MXene) as a Single-Atom Catalyst for CO Oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4871–4876.
- (161) Zhang, X.; Zhang, Z.; Li, J.; Zhao, X.; Wu, D.; Zhou, Z.  $Ti_2CO_2$  MXene: A Highly Active and Selective Photocatalyst for  $CO_2$  Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 12899–12903.
- (162) Moses-Debusk, M.; Yoon, M.; Allard, L. F.; Mullins, D. R.; Wu, Z.; Yang, X.; Veith, G.; Stocks, G. M.; Narula, C. K. CO Oxidation on Supported Single Pt Atoms: Experimental and Ab Initio Density Functional Studies of CO Interaction with Pt Atom on  $\theta-Al_2O_3(010)$  Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12634–12645.
- (163) Wang, C.; Gu, X. K.; Yan, H.; Lin, Y.; Li, J.; Liu, D.; Li, W. X.; Lu, J. Water-Mediated Mars-Van Krevelen Mechanism for CO Oxidation on Ceria-Supported Single-Atom  $Pt_1$  Catalyst. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 887–891.
- (164) Back, S.; Lim, J.; Kim, N. Y.; Kim, Y. H.; Jung, Y. Single-Atom Catalysts for  $CO_2$  Electroreduction with Significant Activity and Selectivity Improvements. *Chem. Sci.*

- 2017, 8, 1090–1096.
- (165) Li, F.; Li, Y.; Zeng, X. C.; Chen, Z. Exploration of High-Performance Single-Atom Catalysts on Support M1/FeO<sub>x</sub> for CO Oxidation via Computational Study. *ACS Catal.* **2015**, 5, 544–552.
- (166) Li, T.; Liu, J.; Song, Y.; Wang, F. Photochemical Solid-Phase Synthesis of Platinum Single Atoms on Nitrogen-Doped Carbon with High Loading as Bifunctional Catalysts for Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction Reactions. *ACS Catal.* **2018**, 8, 8450–8458.
- (167) Wang, A.; Li, J.; Zhang, T. Heterogeneous Single-Atom Catalysis. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 65–81.
- (168) Xie, P.; Pu, T.; Nie, A.; Hwang, S.; Purdy, S. C.; Yu, W.; Su, D.; Miller, J. T.; Wang, C. Nanoceria-Supported Single-Atom Platinum Catalysts for Direct Methane Conversion. *ACS Catal.* **2018**, 8, 4044–4048.
- (169) Sun, X.; Han, P.; Li, B.; Zhao, Z. Tunable Catalytic Performance of Single Pt Atom on Doped Graphene in Direct Dehydrogenation of Propane by Rational Doping: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 1570–1576.
- (170) Tak, Y. J.; Yang, S.; Lee, H.; Lim, D. H.; Soon, A. Examining the Rudimentary Steps of the Oxygen Reduction Reaction on Single-Atomic Pt Using Ti-Based Non-Oxide Supports. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 58, 208–215.
- (171) Cong, W. T.; Tang, Z.; Zhao, X. G.; Chu, J. H. Enhanced Magnetic Anisotropies of Single Transition-Metal Adatoms on a Defective MoS<sub>2</sub> Monolayer. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 9361.
- (172) Kwon, Y.; Kim, T. Y.; Kwon, G.; Yi, J.; Lee, H. Selective Activation of Methane on Single-Atom Catalyst of Rhodium Dispersed on Zirconia for Direct Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 17694–17699.
- (173) Liu, C.-Y.; Chang, C.-C.; Ho, J.-J.; Li, E. Y. First-Principles Study on CO Removing Mechanism on Pt-Decorated Oxygen-Rich Anode Surfaces (Pt<sub>2</sub>/o-MO<sub>2</sub>(110), M = Ru and Ir) in DMFC. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 9825–9832.
- (174) Ling, C.; Li, Q.; Du, A.; Wang, J. Computation-Aided Design of Single-Atom Catalysts for One-Pot CO<sub>2</sub> Capture, Activation, and Conversion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 36866–36872.
- (175) Yeh, C. H.; Ho, J. J. A First-Principle Calculation of Sulfur Oxidation on Metallic Ni(111) and Pt(111), and Bimetallic Ni@Pt(111) and Pt@Ni(111) Surfaces. *ChemPhysChem* **2012**, 13, 3194–3203.
- (176) Persson, I.; Näslund, L. Å.; Halim, J.; Barsoum, M. W.; Darakchieva, V.; Palisaitis, J.; Rosen, J.; Persson, P. O. Å. On the Organization and Thermal Behavior of Functional Groups on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene Surfaces in Vacuum. *2D Mater.* **2018**, 5, 015002.
- (177) Hu, T.; Li, Z.; Hu, M.; Wang, J.; Hu, Q.; Li, Q.; Wang, X. Chemical Origin of

- Termination-Functionalized MXenes:  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$  as a Case Study. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19254–19261.
- (178) Sang, X.; Xie, Y.; Lin, M. W.; Alhabeab, M.; VanAken, K. L.; Gogotsi, Y.; Kent, P. R. C.; Xiao, K.; Unocic, R. R. Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) MXene. *ACS Nano* **2016**, *10*, 9193–9200.
- (179) Bliem, R.; Van DerHoeven, J. E. S.; Hulva, J.; Pavelec, J.; Gamba, O.; DeJongh, P. E.; Schmid, M.; Blaha, P.; Diebold, U.; Parkinson, G. S. Dual Role of CO in the Stability of Subnano Pt Clusters at the  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  Surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 8921–8926.
- (180) Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, T. Single-Atom Catalysis of CO Oxidation Using  $\text{Pt}_1/\text{FeO}_x$ . *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 634–641.
- (181) Fan, G.; Li, X.; Ma, Y.; Zhang, Y.; Wu, J.; Xu, B.; Sun, T.; Gao, D.; Bi, J. Magnetic, Recyclable  $\text{Pt}_y\text{Co}_{1-y}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{F}$ ) Catalyst: A Facile Synthesis and Enhanced Catalytic Activity for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 2793–2799.
- (182) Foppa, L.; Iannuzzi, M.; Copéret, C.; Comas-Vives, A. Facile Fischer-Tropsch Chain Growth from  $\text{CH}_2$  Monomers Enabled by the Dynamic CO Adlayer. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6571–6582.
- (183) Liu, H.; Zhang, R.; Ling, L.; Wang, Q.; Wang, B.; Li, D. Insight into the Preferred Formation Mechanism of Long-Chain Hydrocarbons in Fischer-Tropsch Synthesis on Hcp Co(10-11) Surfaces from DFT and Microkinetic Modeling. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3758–3776.
- (184) Zhuo, M.; Tan, K. F.; Borgna, A.; Saeys, M. Density Functional Theory Study of the CO Insertion Mechanism for Fischer-Tropsch Synthesis over Co Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8357–8365.
- (185) Ail, S. S.; Dasappa, S. Biomass to Liquid Transportation Fuel via Fischer Tropsch Synthesis - Technology Review and Current Scenario. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 267–286.
- (186) Gholami, Z.; Asmawati Mohd Zabidi, N.; Gholami, F.; Ayodele, O. B.; Vakili, M. The Influence of Catalyst Factors for Sustainable Production of Hydrocarbons via Fischer-Tropsch Synthesis. *Rev. Chem. Eng.* **2017**, *33*, 337–358.
- (187) Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y. Recent Advances in Understanding the Key Catalyst Factors for Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Energy Chem.* **2013**, *22*, 27–38.
- (188) Liu, J.; Guo, Z.; Childers, D.; Schweitzer, N.; Marshall, C. L.; Klie, R. F.; Miller, J. T.; Meyer, R. J. Correlating the Degree of Metal-Promoter Interaction to Ethanol Selectivity over MnRh/CNTs CO Hydrogenation Catalysts. *J. Catal.* **2014**, *313*, 149–158.
- (189) Shi, X.; Yu, H.; Gao, S.; Li, X.; Fang, H.; Li, R.; Li, Y.; Zhang, L.; Liang, X.; Yuan, Y. Synergistic Effect of Nitrogen-Doped Carbon-Nanotube-Supported Cu-Fe Catalyst for

- the Synthesis of Higher Alcohols from Syngas. *Fuel* **2017**, *210*, 241–248.
- (190) Chen, B.; Zhang, X.; Chen, W.; Wang, D.; Song, N.; Qian, G.; Duan, X.; Yang, J.; Chen, D.; Yuan, W.; et al. Tailoring of Fe/MnK-CNTs Composite Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis of Lower Olefins from Syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 11554–11560.
- (191) Chen, Q.; Qian, W.; Zhang, H.; Ma, H.; Sun, Q.; Ying, W. Effect of Li Promoter on FeMn/CNTs for Light Olefins from Syngas. *Catal. Commun.* **2019**, *124*, 92–96.
- (192) Gao, S.; Li, X.; Li, Y.; Yu, H.; Zhang, F.; Sun, Y.; Fang, H.; Zhang, X.; Liang, X.; Yuan, Y. Effects of Gallium as an Additive on Activated Carbon-Supported Cobalt Catalysts for the Synthesis of Higher Alcohols from Syngas. *Fuel* **2018**, *230*, 194–201.
- (193) Torres Galvis, H. M.; Koeken, A. C. J.; Bitter, J. H.; Davidian, T.; Ruitenbeek, M.; Dugulan, A. I.; DeJong, K. P. Effects of Sodium and Sulfur on Catalytic Performance of Supported Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis of Lower Olefins. *J. Catal.* **2013**, *303*, 22–30.
- (194) Li, Z.; Zhong, L.; Yu, F.; An, Y.; Dai, Y.; Yang, Y.; Lin, T.; Li, S.; Wang, H.; Gao, P.; et al. Effects of Sodium on the Catalytic Performance of CoMn Catalysts for Fischer – Tropsch to Olefin Reactions. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3622–3631.
- (195) Cheng, Y.; Lin, J.; Xu, K.; Wang, H.; Yao, X.; Pei, Y.; Yan, S.; Qiao, M.; Zong, B. Fischer-Tropsch Synthesis to Lower Olefins over Potassium-Promoted Reduced Graphene Oxide Supported Iron Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 389–399.
- (196) Qin, H.; Zhou, Y.; Bai, J.; Zhu, B.; Ni, Z.; Wang, L.; Liu, W.; Zhou, Q.; Li, X. Lignin-Derived Thin-Walled Graphitic Carbon-Encapsulated Iron Nanoparticles: Growth, Characterization, and Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 1917–1923.
- (197) Xie, J.; Paalanen, P. P.; vanDeelen, T. W.; Weckhuysen, B. M.; Louwse, M. J.; deJong, K. P. Promoted Cobalt Metal Catalysts Suitable for the Production of Lower Olefins from Natural Gas. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 167.
- (198) Badoga, S.; Vosoughi, V.; Dalai, A. K. Performance of Promoted Iron/CNT Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis: Influence of Pellet Shapes and Binder Loading. *Energy and Fuels* **2017**, *31*, 12633–12644.
- (199) Tao, Z.; Yang, Y.; Zhang, C.; Li, T.; Wang, J.; Wan, H.; Xiang, H.; Li, Y. Effect of Calcium Promoter on a Precipitated Iron-Manganese Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 1061–1066.
- (200) Ma, G.; Wang, X.; Xu, Y.; Wang, Q.; Wang, J.; Lin, J.; Wang, H.; Dong, C.; Zhang, C.; Ding, M. Enhanced Conversion of Syngas to Gasoline-Range Hydrocarbons over Carbon Encapsulated Bimetallic FeMn Nanoparticles. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 4304–4312.
- (201) Pedersen, E. Ø.; Blekkan, E. A. Noble Metal Promoted CoMn Catalysts for Fischer–

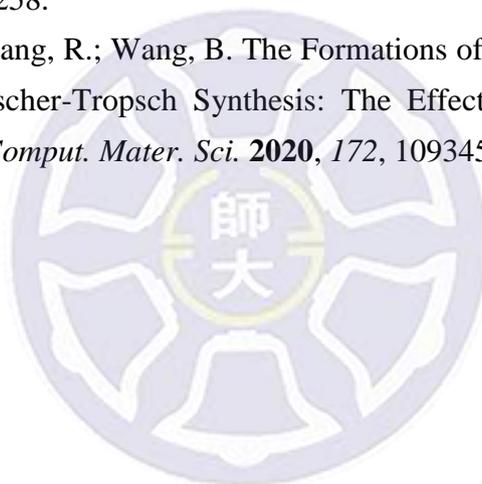
- Tropsch Synthesis. *Catal. Letters* **2018**, *148*, 1027–1034.
- (202) Escalona, N.; Medina, C.; Garca, R.; Reyes, P. Fischer Tropsch Reaction from a Mixture Similar to Biosyngas. Influence of Promoters on Surface and Catalytic Properties of Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts. *Catal. Today* **2009**, *143*, 76–79.
- (203) Shariati, J.; Haghtalab, A.; Mosayebi, A. Fischer–Tropsch Synthesis Using Co and Co-Ru Bifunctional Nanocatalyst Supported on Carbon Nanotube Prepared via Chemical Reduction Method. *J. Energy Chem.* **2019**, *28*, 9–22.
- (204) James, O. O.; Chowdhury, B.; Maity, S. Comparative TPR and TPD Studies of Cu and Ca Promotion on Fe-Zn- and Fe-Zn-Zr-Based Fischer-Tropsch Catalysts. *Oil Gas Sci. Technol.* **2015**, *70*, 511–519.
- (205) Wang, S.; Yin, Q.; Guo, J.; Zhu, L. Influence of Ni Promotion on Liquid Hydrocarbon Fuel Production over Co/CNT Catalysts. *Energy and Fuels* **2013**, *27*, 3961–3968.
- (206) Luque, R.; DeLa Osa, A. R.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Valverde, J. L.; Sanchez, P. Design and Development of Catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) Processes for Biofuels Production. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5186–5202.
- (207) Karimi, A.; Nasernejad, B.; Rashidi, A. M.; Tavasoli, A.; Pourkhalil, M. Functional Group Effect on Carbon Nanotube (CNT)-Supported Cobalt Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis Activity, Selectivity and Stability. *Fuel* **2014**, *117*, 1045–1051.
- (208) Dvořak, F.; Camellone, M. F.; Tovt, A.; Tran, N. D.; Negreiros, F. R.; Vorokhta, M.; Skala, T.; Matolinova, I.; Mysliveček, J.; Matolin, V.; et al. Creating Single-Atom Pt-Ceria Catalysts by Surface Step Decoration. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10801.
- (209) Zhu, C.; Fu, S.; Song, J.; Shi, Q.; Su, D.; Engelhard, M. H.; Li, X.; Xiao, D.; Li, D.; Estevez, L.; et al. Self-Assembled Fe-N-Doped Carbon Nanotube Aerogels with Single-Atom Catalyst Feature as High-Efficiency Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Small* **2017**, *13*, 1603407.
- (210) Yang, S.; Tak, Y. J.; Kim, J.; Soon, A.; Lee, H. Support Effects in Single-Atom Platinum Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1301–1307.
- (211) Lin, J.; Wang, A.; Qiao, B.; Liu, X.; Yang, X.; Wang, X.; Liang, J.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. Remarkable Performance of Ir<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> Single-Atom Catalyst in Water Gas Shift Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15314–15317.
- (212) Lu, Z.; Yang, M.; Ma, D.; Lv, P.; Li, S.; Yang, Z. CO Oxidation on Mn-N<sub>4</sub> Porphyrin-like Carbon Nanotube: A DFT-D Study. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *426*, 1232–1240.
- (213) Zhang, S.; Wu, Q.; Tang, L.; Hu, Y.; Wang, M.; Zhao, J.; Li, M.; Han, J.; Liu, X.; Wang, H. Individual High-Quality N-Doped Carbon Nanotubes Embedded with Nonprecious Metal Nanoparticles toward Electrochemical Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*

2018, 10, 39757–39767.

- (214) Chan, Y. Te; Tsai, M. K. CO<sub>2</sub> Reduction Catalysis by Tunable Square-Planar Transition-Metal Complexes: A Theoretical Investigation Using Nitrogen-Substituted Carbon Nanotube Models. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 29068–29076.
- (215) Titov, A.; Zapol, P.; Kral, P.; Liu, D. J.; Iddir, H.; Baishya, K.; Curtiss, L. A. Catalytic Fe-XN Sites in Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21629–21634.
- (216) Wang, Y.; Mao, J.; Meng, X.; Yu, L.; Deng, D.; Bao, X. Catalysis with Two-Dimensional Materials Confining Single Atoms: Concept, Design, and Applications. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 1806–1854.
- (217) Kattel, S.; Atanassov, P.; Kiefer, B. Stability, Electronic and Magnetic Properties of in-Plane Defects in Graphene: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8161–8166.
- (218) Yang, W.; Xu, X.; Hou, L.; Li, Z.; Deng, B.; Tian, J.; Yang, F.; Li, Y. Nitrogen-Enriched Hollow Carbon Spheres Coupled with Efficient Co-N<sub>x</sub>-C Species as Cathode Catalysts for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 2679–2685.
- (219) Holby, E. F.; Wu, G.; Zelenay, P.; Taylor, C. D. Structure of Fe-N<sub>x</sub>-C Defects in Oxygen Reduction Reaction Catalysts from First-Principles Modeling. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14388–14393.
- (220) Hunter, M. A.; Fischer, J. M. T. A.; Yuan, Q.; Hankel, M.; Searles, D. J. Evaluating the Catalytic Efficiency of Paired, Single-Atom Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7660–7667.
- (221) Caldeweyher, E.; Bannwarth, C.; Grimme, S. Extension of the D3 Dispersion Coefficient Model. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
- (222) Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Neugebauer, H.; Spicher, S.; Bannwarth, C.; Grimme, S. A Generally Applicable Atomic-Charge Dependent London Dispersion Correction. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- (223) Deng, D.; Chen, X.; Yu, L.; Wu, X.; Liu, Q.; Liu, Y.; Yang, H.; Tian, H.; Hu, Y.; Du, P.; et al. Chemistry: A Single Iron Site Confined in a Graphene Matrix for the Catalytic Oxidation of Benzene at Room Temperature. *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500462.
- (224) Li, H. J.; Chang, C. C.; Ho, J. J. Density Functional Calculations to Study the Mechanism of the Fischer-Tropsch Reaction on Fe(111) and W(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11045–11055.
- (225) Pham, T. H.; Qi, Y.; Yang, J.; Duan, X.; Qian, G.; Zhou, X.; Chen, D.; Yuan, W. Insights into Hägg Iron-Carbide-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis: Suppression of CH<sub>4</sub> Formation and Enhancement of C-C Coupling on  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> (510). *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2203–2208.
- (226) Chen, C.; Wang, Q.; Wang, G.; Hou, B.; Jia, L.; Li, D. Mechanistic Insight into the C<sub>2</sub>

Hydrocarbons Formation from Syngas on Fcc-Co(111) Surface: A DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9132–9147.

- (227) Qi, Y.; Yang, J.; Holmen, A.; Chen, D. Investigation of  $C_1 + C_1$  Coupling Reactions in Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis by a Combined DFT and Kinetic Isotope Study. *Catalysts* **2019**, *9*, 551.
- (228) Zhang, R.; Kang, L.; Liu, H.; He, L.; Wang, B. Insight into the C-C Chain Growth in Fischer-Tropsch Synthesis on HCP Co(10-10) Surface: The Effect of Crystal Facets on the Preferred Mechanism. *Comput. Mater. Sci.* **2018**, *145*, 263–279.
- (229) Zhang, R.; Wen, G.; Adidharma, H.; Russell, A. G.; Wang, B.; Radosz, M.; Fan, M.  $C_2$  Oxygenate Synthesis via Fischer-Tropsch Synthesis on  $Co_2C$  and  $Co/Co_2C$  Interface Catalysts: How to Control the Catalyst Crystal Facet for Optimal Selectivity. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8285–8295.
- (230) Wang, B.; Liang, D.; Zhang, R.; Ling, L. Crystal Facet Dependence for the Selectivity of  $C_2$  Species over  $Co_2C$  Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 29249–29258.
- (231) Liu, P.; Liang, D.; Zhang, R.; Wang, B. The Formations of  $C_2$  Species and  $CH_4$  over the  $Co_2C$  Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis: The Effect of Surface Termination on Product Selectivity. *Comput. Mater. Sci.* **2020**, *172*, 109345.



## 附錄一 著作列表

- Weng, G.-M.<sup>#</sup>; Yang, B.<sup>#</sup>; **Liu, C.-Y.**; Du, G.-Y.; Li, E. Y.\*; Lu, Y.-C.\* Asymmetric Allyl-Activation of Organosulfides for High-Energy Reversible Redox Flow Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2244-2252. (IF = 33.25) (#: Equal Contribution)
- **Liu, C.-Y.** and Li, E. Y.\* Termination Effects of Pt/ $\nu$ -Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>2</sub> MXene Surfaces for Oxygen Reduction Reaction Catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 1638-1644. (IF = 8.46)
- Zou, Q.-L.; Liang, Z.-J.; Du, G.-Y.; **Liu, C.-Y.**; Li, E. Y.; Lu, Y.-C.\* Cation-Directed Selective Polysulfide Stabilization in Alkali Metal-Sulfur Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10740-10748. (IF = 14.70)
- **Liu, C.-Y.** and Li, E. Y.\* Adsorption Mechanisms of Lithium Polysulfides on Graphene-Based Interlayers in Lithium Sulfur Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 455-463. (New journal)
- **Liu, C.-Y.**; Chang, C.-C.; Ho, J.-J.; Li, E. Y.\* First-Principles Study on CO Removing Mechanism on Pt-Decorated Oxygen-Rich Anode Surfaces (Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110), M = Ru and Ir) in DMFC. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9825-9832. (IF = 4.48)
- Chang, C.-C.; **Liu, C.-Y.**; Wu, S.-Y.; Tsai, M.-K.\* Adsorption and Dehydrogenation of Ethane, Propane and Butane on Rh<sub>13</sub> Clusters Supported on Unzipped Graphene Oxide and TiO<sub>2</sub>(110) - A DFT Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 4989-4996. (IF = 3.91, Back Cover, 2017 PCCP Hot Articles)

### Unpublished works

- **Liu, C.-Y.** and Li, E. Y.\* C-C coupling reactions promoted by CNT-supported bimetallic center in Fischer-Tropsch Synthesis.
- **Liu, C.-Y.**<sup>#</sup>; Du, G.-Y.<sup>#</sup>; Li, E. Y.\* How Solvent Parameters Affect the Mechanisms of Polysulfide Reduction Reactions in Li-S Batteries: A Theoretical Investigation. (#: Equal Contribution)
- Chang, C.-C.\*; **Liu, C.-Y.**; Sun, Y.-C.\* Effective Methane Conversion to Methanol on Bi-Functional Graphene-Oxide-Supported Platinum Nanoclusters (Pt<sub>5</sub>) – A DFT Study.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2017, 19, 4989

## Adsorption and dehydrogenation of ethane, propane and butane on Rh<sub>13</sub> clusters supported on unzipped graphene oxide and TiO<sub>2</sub>(110) – a DFT study†

Chun-Chih Chang, Chi-You Liu, Shuan-Yau Wu and Ming-Kang Tsai\*

Received 18th October 2016.  
Accepted 28th November 2016

DOI: 10.1039/c6cp07130a

[www.rsc.org/pccp](http://www.rsc.org/pccp)

The catalytic activity for the adsorption and dehydrogenation of alkanes (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, *n* = 2, 3, 4) on a low-symmetry Rh<sub>13</sub> cluster (Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>) is compared with a system consisting of the same cluster (Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>) supported on either an unzipped graphene-oxide (UGO) sheet (Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/UGO) or a TiO<sub>2</sub>(110) surface (Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/TiO<sub>2</sub>). The adsorption energies of these alkanes, calculated using density-functional theory, follow the order Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/TiO<sub>2</sub> ≈ Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/UGO > Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>. Our proposed reaction path for the dehydrogenation of ethane, propane and butane on Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/UGO has first barrier heights of 0.21, 0.22 and 0.16 eV for the dissociation of a terminal C–H bond to form –C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, –C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> and –C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, respectively. Compared with the barriers on Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub> and Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/TiO<sub>2</sub>, the barrier on Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/UGO is the lowest for all alkanes. The calculated data, including the electronic distribution and the density of states of alkanes adsorbed on Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/UGO, Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub> and Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/TiO<sub>2</sub>, to support our results are presented.

### 1. Introduction

To improve traditional steam-cracking processes, the direct dehydrogenation of alkanes (such as ethane, propane and butane) to form light alkenes is regarded to have growing commercial importance, and could provide a flexible source for the formation of natural gas. These strongly endothermic dehydrogenation reactions (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2(g)</sub> → C<sub>n</sub>H<sub>2n(g)</sub> + H<sub>2(g)</sub>) are however driven at high temperature, therefore requiring a considerably large supply of energy.<sup>1</sup> The selection of a catalyst to activate alkanes accordingly becomes an important issue. According to literature reports,<sup>2–8</sup> rhodium is regarded as a general catalyst with an excellent catalytic ability to facilitate the dehydrogenation and selective partial oxidation of alkanes. The specific activity of a metallic catalyst is related to its particle size and the degree of particle dispersion. Highly distributed catalyst particles of small size on supports are generally considered to be ideal catalytic materials because of their unique electronic characteristics,<sup>9–12</sup> especially nanoclusters containing fewer than 20 atoms.<sup>13,14</sup> Adlhart and Uggerud<sup>15</sup> measured the reactivity of C–H bond scission of various alkanes on Rh<sub>n</sub><sup>+</sup> clusters up to *n* = 30. The reaction rates were cluster size dependent and gave the same trend for the ethane, propane and butane systems. Maximum dehydrogenation was observed for Rh<sub>n</sub><sup>+</sup> clusters, 10 ≤ *n* ≤ 15. As pointed out by

the authors, small Rh clusters (*n* < 10) could compensate the endothermic C–H bond scission of alkanes by forming more Rh–C bonds, thus increasing cluster size is favorable. For *n* > 15 clusters, the internal cluster temperature played a destructive role and suppressed the dehydrogenation kinetics. It is difficult, however, to control the particle size of nanoclusters where *n* ≤ 20, unless a suitable substrate is used to disperse and to support these particles. Furthermore, the catalytic activity of the same nanoparticle on various supports would differ appreciably because of the varied interactions between the particle and the support, depending on whether the interactions induce a positive or negative charge transfer effect.

In this work, we selected two supports, unzipped graphene oxide (UGO) and a titanium oxide surface (TiO<sub>2</sub>), to anchor Rh clusters. Graphene oxide (GO) with an unzipped structure is a novel material that has been investigated experimentally and theoretically.<sup>16–18</sup> It is composed of highly ordered oxygen atoms doped onto the hexagonal lattice of pristine graphene.<sup>19</sup> Having GO as a support for a Rh cluster was reported to improve catalytic activities in a previous study.<sup>20</sup> We also selected a traditional metal oxide, titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), for comparison, because some authors have shown that titanium oxide as a support can provide a strong charge transfer between the metal catalyst and the support, such as Ru/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, and Rh/TiO<sub>2</sub>,<sup>21–24</sup> thus enhancing the catalytic activities. In this work, we investigated the adsorption and dehydrogenation of three alkanes – ethane, propane and butane – on Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub>/UGO (Rh<sub>13</sub>-L<sub>s</sub> cluster supported on a sheet of unzipped graphene oxide), for

Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, No. 88, Section 4, Tinchow Road, Taipei 116, Taiwan. E-mail: mksai@ntnu.edu.tw;

Fax: +886-2-2932424; Tel: +886-2-77346217

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6cp07130a

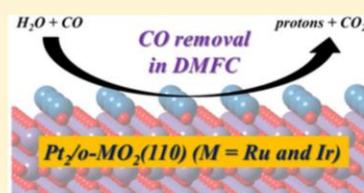
# First-Principles Study on CO Removing Mechanism on Pt-Decorated Oxygen-Rich Anode Surfaces (Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110), M = Ru and Ir) in DMFC

Chi-You Liu, Chun-Chih Chang, Jia-Jen Ho, and Elise Y. Li\*

Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, No. 88, Section 4, Tingchow Road, Taipei 116, Taiwan

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** Direct methanol fuel cell (DMFC) is an efficient power source. However, the DMFC anodes are easily poisoned by CO or other hydrocarbons, which terminates the methanol oxidation reaction (MOR). The most commonly used high performance catalyst on DMFC anodes is Pt or bimetallic PtRu. In this work, we apply density functional theory (DFT) to investigate the adsorption of CO and H<sub>2</sub>O on pristine Pt<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>(110) and the oxygen-rich Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110) surfaces (M = Ru and Ir). We find that the application of the oxygen-rich surfaces significantly reduces the adsorption energies of CO and H<sub>2</sub>O molecules as well as the major reaction barrier (CO + OH → CO<sub>2</sub>) in the water–gas–shift-like (WGS-like) reactions forming CO<sub>2</sub>. Our detailed analyses on the electronic interaction between the catalysts and adsorbates indicate that Pt<sub>2</sub>/*o*-MO<sub>2</sub>(110) may be a promising DMFC anode material, which reduces the poison problem, and that it may be the actual experimental system that is responsible for the observed efficient CO removal.

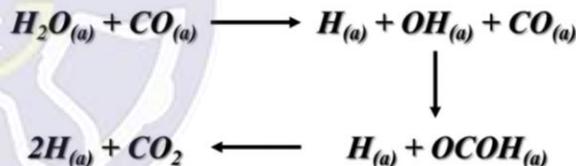


## I. INTRODUCTION

Direct methanol fuel cell (DMFC) represents a promising renewable power source for portable and mobile applications.<sup>1</sup> During the operation, methanol oxidation reaction (MOR, CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + 6H<sup>+</sup> + 6e<sup>-</sup>) and oxygen reduction reaction (ORR, 1.5O<sub>2</sub> + 6H<sup>+</sup> + 6e<sup>-</sup> → 3H<sub>2</sub>O) occur at the anode and the cathode, respectively. The most common catalysts for DMFC anodes are Pt-based materials.<sup>1–8</sup> DFT computations have confirmed that the reaction barriers of MOR are low on Pt(111) surface even without the inclusion of the solvation effect.<sup>8</sup> Despite of their high performance in MOR, many issues persist with Pt-based catalysts, such as high cost, slow oxidation rate, and poor catalyst stability.<sup>9–11</sup> The most severe of all is CO poisoning on the Pt-based anode that occurs during the stepwise dehydrogenation of MOR, leading to a nonreversible loss of reaction activity within several cycles.<sup>1–7,12–14</sup>

Previous studies have shown that the adsorbed CO may be detached via coupling with OH species in aqueous environment through the water–gas–shift-like (WGS-like) reactions,<sup>1–3,12,15–21</sup> as shown in Scheme 1. It has been shown that the application of Pt/Ru bimetallic materials<sup>1,2</sup> or the combination of Pt/RuO<sub>2</sub><sup>3</sup> and Pt/IrO<sub>2</sub>,<sup>4–7</sup> while maintaining the MOR activity, leads to an effective production of OH species on the catalyst surface. Among these, RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> surfaces have been shown to exert the highest catalytic activity for water dissociation<sup>1,22</sup> and remain stable in an acidic environment.<sup>5,23</sup> The OH species generated on the RuO<sub>2</sub> or IrO<sub>2</sub> surfaces would thus couple efficiently with the CO molecules adsorbed at neighboring Pt active sites, recovering the MOR performance.<sup>1,3,12</sup> In addition, RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> can act

### Scheme 1. WGS-like Reaction Mechanism<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Symbol (a) refers to the adsorbed state.

as benefit species for dispersing Pt into smaller clusters or atoms on surfaces.<sup>4,5,12,24–26</sup>

Previous studies have shown that the facile water splitting reaction driven by RuO<sub>2</sub> or IrO<sub>2</sub> surfaces results in the O- or OH-covered surfaces, depending on the environment.<sup>1,3,12,23,24,27</sup> Both experimental<sup>28,29</sup> and theoretical<sup>30–34</sup> studies indicated that in the presence of oxygen, the oxygen-covered (also called “oxygen-rich” or “*o*-rich”) RuO<sub>2</sub> or IrO<sub>2</sub> surfaces might form. Crihan et al.<sup>29</sup> observed via STM the existence of fully occupied *o*-rich RuO<sub>2</sub>(110) surface at room temperature. First-principles calculations reported energy barriers as low as 0.25 and 0.29 eV, respectively, for the dissociation of the oxygen molecule into the two coordinatively unsaturated O sites (O<sub>cus</sub>) on pristine RuO<sub>2</sub>(110)<sup>31</sup> and IrO<sub>2</sub>(110)<sup>34</sup> surfaces. The existence of such *o*-rich surfaces is often overlooked regarding the catalytic performance of RuO<sub>2</sub> or IrO<sub>2</sub> surfaces for MOR reactions. It is evident that a

Received: December 28, 2016

Revised: April 6, 2017

Published: April 17, 2017

# Adsorption Mechanisms of Lithium Polysulfides on Graphene-Based Interlayers in Lithium Sulfur Batteries

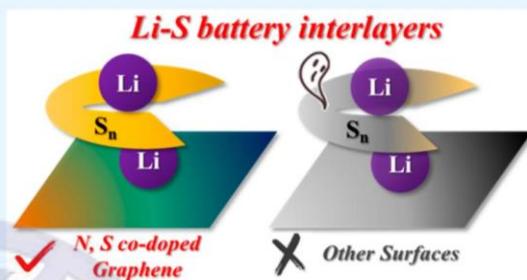
Chi-You Liu and Elise Y. Li\*

Department of Chemistry, National Taiwan Normal University No. 88, Section 4, Tingchow Road, Taipei 116, Taiwan

Supporting Information

**ABSTRACT:** One of the most critical problems in lithium–sulfur (Li–S) batteries is the shuttle effect. The transfer of soluble lithium polysulfides (LiPSs) from the sulfur cathode to the lithium anode leads to a degradation in Li–S battery capacity and life cycles. Recent studies reveal that the carbon-based interlayer materials introduced between the cathode and anode can effectively improve the shuttle effect problem and increase the battery life cycles. In this work, different types of the N-doped, S-doped, and N,S-codoped graphene surfaces are investigated by theoretical calculations. We find that a strong interaction may exist between some of the heteroatom-doped graphene surfaces and lithium ions, and that the adsorption of LiPSs may proceed via one of the three mechanisms, the *dissociative*, the *destructive*, and the *intact adsorptions*. Detailed structural and electronic analyses indicate that the Li-trapped N,S-codoped graphene interlayers (NSG1 and NSG2) could efficiently reduce the shuttle effect through the *intact adsorption* mechanism. Our results provide a plausible explanation for the observed better performance of the N,S-codoped graphene interlayers in Li–S batteries.

**KEYWORDS:** Li–S battery, heteroatom-doped graphene, lithium polysulfides, shuttle effect, DFT calculation, VASP



## I. INTRODUCTION

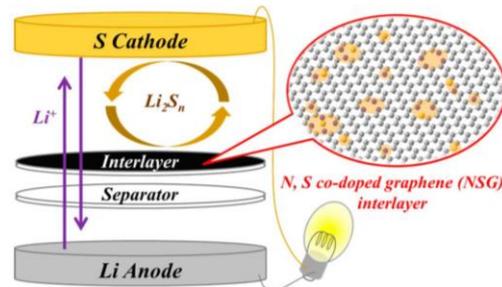
The lithium–sulfur (Li–S) battery is a promising candidate for a future energy storage system due to its high theoretical energy density (2600 Wh/kg), high theoretical capacity (1675 mAh/g), as well as the abundance and nontoxicity of the sulfur element.<sup>1–3</sup> A typical Li–S battery consists of a lithium metal anode, a sulfur ( $S_8$ ) cathode, and electrolytes. The overall discharge reaction is  $S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$ . During the discharge process, the Li ions, oxidized from the Li anode, diffuse to the cathode and combine with sulfur to form various intermediates, including the soluble ( $Li_2S_n$ ,  $n = 3–8$ ) and insoluble ( $Li_2S_n$ ,  $n = 1–2$ ) lithium polysulfides (LiPSs).<sup>1–8</sup>

Despite the many advantages of Li–S batteries, some persisting problems need to be solved, such as poor cathode conductivity, cathode volume expansion, and lithium dendrite formation at the anode.<sup>1–19</sup> One of the most difficult problems is the shuttle effect, which directly leads to low capacity, short life cycles, and an overall poor battery performance.<sup>1–3</sup> During the battery operation, the soluble LiPS intermediates diffuse from the cathode to the anode and create an electrochemical inactive layer on the anode surface.<sup>1</sup> Some literature studies reported setting up a polymer separator between the cathode and the anode, in an attempt to reduce the shuttle effect by physically blocking the LiPSs diffusion, but the effect is limited.<sup>20,21</sup> A better improvement may be achieved by applying an extra coating on the separator, such as metal oxides ( $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , and  $ZrO_2$ ),<sup>21–24</sup> to enhance the adsorptivity of the LiPSs

through the polar metal–oxygen bonds,<sup>21</sup> or 2D metal carbides (MXene phases).<sup>20,25</sup>

A different strategy to resolve the shuttle effect problem is to add an interlayer between the separator and the sulfur cathode to restrict the soluble LiPSs,<sup>7,8,26–30</sup> as shown in Scheme 1. Both the interlayer and the coated separator in the Li–S battery attract the LiPSs via the chemical interaction between LiPSs and the surfaces. Recent studies reveal that the carbon-based interlayer materials, such as heteroatom-doped graphe-

**Scheme 1. Composition of an Improved Li–S Battery Including an Interlayer and a Separator**



Received: November 1, 2017

Accepted: February 6, 2018

Published: February 6, 2018

# Cation-Directed Selective Polysulfide Stabilization in Alkali Metal–Sulfur Batteries

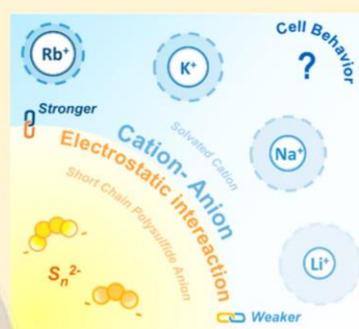
Qingli Zou,<sup>†</sup> Zhuojian Liang,<sup>†</sup> Guan-Ying Du,<sup>‡</sup> Chi-You Liu,<sup>‡</sup> Elise Y. Li,<sup>‡</sup> and Yi-Chun Lu<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Electrochemical Energy and Interfaces Laboratory, Department of Mechanical and Automation Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, NT 999077, Hong Kong

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, No. 88, Section 4, Tingchow Road, Taipei 116, Taiwan

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** Alkali metal sulfur redox chemistry offers promising potential for high-energy-density energy storage. Fundamental understanding of alkali metal sulfur redox reactions is the prerequisite for rational designs of electrode and electrolyte. Here, we revealed a strong impact of alkali metal cation (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Rb<sup>+</sup>) on polysulfide (PS) stability, redox reversibility, and solid product passivation. We employed *operando* UV–vis spectroscopy to show that strongly negatively charged short-chain PS (e.g., S<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sub>3</sub><sup>2-</sup>) is more stabilized in the electrolyte with larger cation (e.g., Rb<sup>+</sup>) than that with the smaller cation (e.g., Li<sup>+</sup>), which is attributed to a stronger cation–anion electrostatic interaction between Rb<sup>+</sup> and S<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sub>3</sub><sup>2-</sup> owing to its weaker solvation energy. In contrast, Li<sup>+</sup> is much more strongly solvated by solvent and thus exhibits a weaker electrostatic interaction with S<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sub>3</sub><sup>2-</sup>. The stabilization of short-chain PS in K<sup>+</sup>–, Rb<sup>+</sup>–sulfur cells promotes the reduction of long-chain PS to short-chain PS, leading to high discharge potential. However, it discourages the oxidation of short-chain PS to long-chain PS, leading to poor charge reversibility. Our work directly probes alkali metal–sulfur redox chemistry in *operando* and provides



critical insights into alkali metal sulfur reaction mechanism.

## INTRODUCTION

Developing redox-active chemistry beyond lithium-based materials is critical to ensure long-term sustainability in energy storage. Elemental sulfur offers one of the highest gravimetric capacity among all electrode materials reported to date with large earth-abundance and relatively low cost.<sup>1–8</sup> Unlike most of the lithium-ion (Li-ion) intercalation materials whose reactions are based on one electron per transition metal ion (typically less than 300 mAh/g),<sup>9,10</sup> reactions between elemental sulfur and metal sulfide store two electron per sulfur atom, yielding 1675 mAh/g<sub>sulfur</sub>.<sup>3,7,11,12</sup> Much attention has been focused on lithium–sulfur (Li–S) batteries, which operate based on the formation of lithium sulfide (Li<sub>2</sub>S) (2Li + S → Li<sub>2</sub>S, E° = 2.15 V), yielding a theoretical specific energy of 2600 Wh/kg.<sup>4,11</sup>

Recently, other metal–sulfur batteries including room-temperature sodium sulfur battery,<sup>13–25</sup> potassium sulfur battery,<sup>26,27</sup> magnesium sulfur battery,<sup>28–30</sup> and calcium sulfur battery<sup>31</sup> are emerging as alternatives to the Li–S batteries considering their high earth abundance. The development of metal sulfur batteries is limited by several problems including irreversible loss of active material, low Coulombic efficiency, rapid capacity fading, limited rate capability, and high self-discharge.<sup>1,3,4,7,12,32–34</sup> These challenges are deeply related to the reactivity/stability of the soluble polysulfide intermediates and their subsequent side reactions with the metal anode (crossover).

To tackle these challenges, mechanistic studies<sup>35–40</sup> and material designs on sulfur cathodes<sup>41–46</sup> have been intensively conducted for Li–S battery system.<sup>1,7,32,47</sup> The stability and reactivity of polysulfide, the reaction pathways, and the influence of solvent molecules on these key factors have been studied in the Li<sup>+</sup>-containing electrolytes.<sup>33,34,37,39,48,49</sup> Going beyond Li–S batteries, understanding the differences and correlations between the Li–S and other alkali metal–sulfur redox reactions is the key to leverage the knowledge in Li–S batteries and benefit other metal–sulfur systems.

Alkali metal–sulfur batteries behave drastically different from each other and the underlying mechanism governing the differences are not well-understood.<sup>10,11,13,15,20,21,23,47</sup> For instance, we compare representative voltage profiles of Li–,<sup>33</sup> Na–,<sup>25</sup> and K–sulfur<sup>26</sup> batteries reported in the literature (all in tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), as shown in Figure S1. Clearly, the voltage pattern, achievable discharge capacity, Coulombic efficiency, and polarization are extremely different.<sup>25,26,33</sup> However, these differences originated from combinatorial effects from cathode and the anode (the two-electrode cell). Therefore, it is critical to systematically study the influence of cation on the sulfur redox reaction kinetics, reaction intermediates and reaction products excluding the contribution from the metal anodes.

Received: April 30, 2018

Published: July 31, 2018

# Termination Effects of Pt/v-Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>x</sub> MXene Surfaces for Oxygen Reduction Reaction Catalysis

Chi-You Liu and Elise Y. Li\*<sup>✉</sup>

Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, No. 88, Section 4, Tingchow Road, Taipei 116, Taiwan

 Supporting Information

**ABSTRACT:** Ideal catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) have been searched and researched for decades with the goal to overcome the overpotential problem in proton exchange membrane fuel cells. A recent experimental study reports the application of Pt nanoparticles on the newly discovered 2D material, MXene, with high stability and good performance in ORR. In this work, we simulate the Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>x</sub> and the Pt-decorated Pt/v-Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>x</sub> ( $n = 1-3$ , T = O and/or F) surfaces by first-principles calculations. We focus on the termination effects of MXene, which may be an important factor to enhance the performance of ORR. The properties of different surfaces are clarified by exhaustive computational analyses on the geometries, charges, and their electronic structures. The free-energy diagrams as well as the volcano plots for ORR are also calculated. On the basis of our results, the F-terminated surfaces are predicted to show a better performance for ORR but with a lower stability than the O-terminated counterparts, and the underlying mechanisms are investigated in detail. This study provides a better understanding of the electronic effect induced by the terminators and may inspire realizations of practical MXene systems for ORR catalysis.

**KEYWORDS:** MXene, termination effects, oxygen reduction reaction, single atom catalysis, DFT, VASP



## 1. INTRODUCTION

During the operation of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), the overpotential of the oxygen reduction reaction (ORR) is one of the determining factors for cell efficiency. In the past decades, the Pt/C or Pt-based catalyst has been observed to show the highest performance for ORR.<sup>1,2</sup> However, the popularization of PEMFC is limited by the high cost of Pt. Many recent literatures focus on reducing or replacing the usage of the Pt catalyst by applying Pt-based alloy,<sup>1-6</sup> metal oxides,<sup>1,7,8</sup> and noble-metal-free<sup>1,6,9-14</sup> or even metal-free materials.<sup>1,15</sup> Compared with the pure Pt catalyst, these promising materials show similar to slightly better catalytic capability, with an onset potential and a half-wave potential of ORR in the range of 0.8–1.0 and 0.7–0.9 V (vs RHE), respectively.<sup>1-6,8,9,11-13</sup>

Alternatively, the applications of two-dimensional (2D) materials are attracting growing attention in many battery or fuel cell systems because of their unusual optical, mechanical, and electronic properties.<sup>9,15-21</sup> In particular, the newly discovered early transition-metal carbides/nitrides (MXenes)<sup>22</sup> have also been explored for their catalytic potential in ORR.<sup>10,23,24</sup> The general formula of MXene is M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>T<sub>x</sub> ( $n = 1-3$ ), in which M represents an early transition metal (usually Ti or Zr), X is carbon and/or nitrogen, and T<sub>x</sub> represents the surface terminations (usually O, OH, or F)<sup>25-34</sup> controlled by HF etching from the MAX phases (A represents mostly group 13 or 14 elements, e.g., Al).<sup>34</sup> With respect to other 2D materials, MXenes can be relatively easily maneuvered by switching the elements M, X, and T to achieve

chemical and mechanical stability, as well as to adjust the physical properties for different applications. Among all possible permutations and combinations of MXene, Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>x</sub> ( $n = 1-3$ ) is the most commonly used material in several territories, such as NH<sub>3</sub> sensor,<sup>35</sup> Li-S battery,<sup>36,37</sup> ORR,<sup>23</sup> CO oxidation,<sup>38</sup> CO<sub>2</sub> reduction,<sup>39</sup> and so on.

The properties of the Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>x</sub> surfaces are largely determined by the identity of T<sub>x</sub> (the termination type), but the effect has not been fully investigated because of its high complexity. One literature reported a low overpotential as well as a high stability in ORR when catalyzed by the Pt nanoparticle-decorated Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = OH and F) surface under an acidic environment at room temperature.<sup>23</sup> However, it has also been predicted that the terminated fluorine groups may desorb or can be replaced by other elements.<sup>26,33</sup> The influence of the terminators on the surfaces has not been explored, which may be an important factor to enhance the performance of ORR.

In this work, we simulate the Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>x</sub> and Pt/v-Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>T<sub>x</sub> ( $n = 1-3$ , T = O and/or F) surfaces to investigate their catalytic behavior for ORR by first-principles calculations. To mimic the experimental environment, both the pure and hybrid terminations of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub> are constructed. The active center is constructed by a single Pt atom adsorption for the ORR intermediates to adsorb and to react. Single-atom

Received: October 9, 2018

Accepted: December 12, 2018

Published: December 12, 2018



Cite this: *Energy Environ. Sci.*,  
2019, 12, 2244

## Asymmetric allyl-activation of organosulfides for high-energy reversible redox flow batteries†

Guo-Ming Weng,<sup>†‡</sup> Bin Yang,<sup>‡</sup> Chi-You Liu,<sup>b</sup> Guan-Ying Du,<sup>b</sup> Elise Y. Li<sup>†\*</sup> and Yi-Chun Lu<sup>†\*</sup>

Organosulfides (R-S<sub>n</sub>-R) exhibit a high theoretical capacity and low cost, but suffer from sluggish kinetics and poor reversibility. Here, we demonstrate an effective and universal strategy to improve their redox activity by replacing one organic functional group with an allyl (A) to form asymmetric allyl-substituted organosulfides (R-S<sub>n</sub>-A). This promotes the cleavage of the A-S bond owing to facile generation of allyl radicals, thereby improving the reduction kinetics and capacity. We verified the formation of asymmetric organosulfides by gas-chromatography–mass spectrometry and show that the allyl-activation strategy is universal to a series of functional groups. We successfully increased the discharge potential (up to 280 mV) and discharge capacity (up to 200%) of the organosulfide compared to its symmetric counterpart. A highly-concentrated liquid electrolyte (5 M) with a volumetric capacity of 224 A h L<sup>-1</sup> was realized, demonstrating a substantial improvement in volumetric capacity compared to other reported liquid electrolytes to date. This strategy revitalizes organosulfides for high-energy and low-cost energy storage applications.

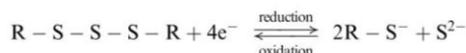
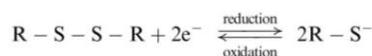
Received 29th January 2019,  
Accepted 9th May 2019

DOI: 10.1039/c9ee00336c

rsc.li/ees

### Introduction

Sulfur-containing materials have been widely applied for energy storage applications owing to its high energy capacity and low cost.<sup>1</sup> Organosulfides, organic compounds containing sulfur atoms such as disulfide (R-S-S-R) and trisulfide (R-S-S-S-R) bonds, are promising redox active materials for energy storage due to their large abundance, high degree of environmental friendliness, high structural diversity, and high theoretical capacity.<sup>2–10</sup> The reaction mechanisms of organodisulfide (R-S-S-R) and trisulfide (R-S-S-S-R) involve reversible redox reactions between organosulfides (R-S<sub>n</sub>-R, 2 ≤ n ≤ 3) and thiosalts (R-S<sup>-</sup>) and sulfide ions (S<sup>2-</sup>) when n > 2.<sup>3,5,11–13</sup>



Visco *et al.* first reported tetraethylthiuram disulfide as a cathode material for sodium batteries.<sup>14</sup> Subsequently, dimeric<sup>2,3</sup> and polymeric organodisulfides<sup>5,15–17</sup> have been reported. Liu *et al.* have systematically evaluated the redox behaviors of organodisulfides<sup>2,3</sup> and found that the redox kinetics are sluggish as evidenced from the large peak separation of the cyclic voltammograms ranging from 1250 mV to 1630 mV for various organodisulfides.<sup>2</sup> Organodisulfides exhibit intrinsic slow kinetics and low achievable capacities<sup>1</sup> despite many efforts in developing electrocatalysts.<sup>6,9,15,18–20</sup> This can be potentially attributed to the large bond cleavage energy required during electrochemical reduction, slow charge transfer rate and irreversible side reactions. Recently, Wu *et al.* reported that organotrissulfides (dimethyl trissulfide<sup>10</sup> and diphenyl trissulfide<sup>13</sup>) exhibit a higher discharge capacity and faster redox kinetics than their organodisulfide counterparts owing to the extra sulfur atom (that is not bound to the alkyl group) and the reduced dissociation energy of the S-S bond.<sup>10</sup>

In this study, we introduce a new strategy to improve the reaction kinetics and achievable capacity of organodisulfides *via* asymmetric allyl-activation. We substitute one alkyl group (R) in the symmetric organodisulfides (R-S-S-R) with one allyl group (A = allyl) to form asymmetric organosulfides. Such substitution is expected to facilitate the cleavage of the A-S bond owing to the facile generation of the allyl radical (A•).<sup>21</sup> The formation of asymmetric organosulfides is confirmed by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). We show that the allyl-activation strategy is universal to a series of functional

<sup>a</sup> Electrochemical Energy and Interfaces Laboratory, Department of Mechanical and Automation Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, N. T. 999077, Hong Kong. E-mail: yichunlu@mae.cuhk.edu.hk

<sup>b</sup> Department of Chemistry, National Taiwan Normal University, No. 88, Section 4, Tingchow Road, Taipei 116, Taiwan. E-mail: eliseyli@ntnu.edu.tw

† Electronic supplementary information (ESI) available: Detailed experimental procedures and additional characterization. See DOI: 10.1039/c9ee00336c

‡ G. M. W. and B. Y. contributed equally to this work.



## 附錄二 會議參與及報告

### International conferences (Sort by date)

- 10th Triennial Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (**ISTCP-2019**) (*Clarion Hotel The Edge, Tromsø, Norway, Jul. 2019*) (**Poster**)
- The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (**TOCAT8**) (*Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, Aug. 2018*) (**Poster**)
- International Conference on Functional Carbons (**ICFC**) (*National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, Nov. 2017*) (**Poster**)
- Asian Consortium on Computational Materials Science (**ACCMS-8**) (*National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, Jun. 2015*)

### Internal conferences (Sort by date)

- 國立臺灣師範大學化學系專題演講 (*National Taiwan Normal University, Taipei, Taiwan, Dec. 2019*) (**Oral**)
- 國際鋰電池及材料技術論壇 (*GIS MOTC Convention Center, Taipei, Taiwan, Jun. 2019*)
- 2019 4<sup>th</sup> ACS Taiwan Chapter Graduate Student Conference (*National Taiwan University, Taipei, Taiwan, May 2019*) (**Oral**)
- 中國化學會年會 (*National Sun Yat-sen University, Kaohsiung, Taiwan, Dec. 2018*) (**Poster**)
- 理論計算化學小組九月研討會 (*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Taipei, Taiwan, Sep. 2018*)
- 中國化學會年會 (*National Chiayi University, Chiayi, Taiwan, Dec. 2017*) (**Poster**)
- 理論計算化學小組九月研討會 (*National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, Sep. 2017*) (**Oral**)
- 15th Workshop on First-Principles Computational Materials Physics (*National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, Jun. 2017*) (**Oral**)
- 中國化學會年會 (*National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, Dec. 2016*) (**Poster**)
- NTU-University of Tokyo Joint Colloquium on Modeling and Simulations of Materials

*(National Taiwan University, Taipei, Taiwan, Nov. 2016)*

- 理論計算化學小組九月研討會 (*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Taipei, Taiwan, Sep. 2016*)
- Topical Summer School on Theoretical and Computational Chemistry: kMC Modeling (*Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan, Jul. 2016*).
- 國立臺灣師範大學化學系 105 學年度碩士班畢業海報展 (*National Taiwan Normal University, Taipei, Taiwan, Jun. 2016*) (**Poster award**)
- 中國化學會年會 (*National Dong Hwa University, Hualien, Taiwan, Dec. 2015*) (**Poster**)
- 理論計算化學小組冬季研討會 (*Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan, Feb. 2014*)

