

Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction/Evolution Reactions in Two-Dimensional Diamine-Based Metal–Organic Frameworks

Cong Wang,^{a,*,+} Yun-Jie Chu,^{b,+} Yi-Fei Yang,^a Ling Meng,^{d,*} and Zhong-Min Su^c

^a *School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Engineering Research Center of Optoelectronic Functional Materials, Ministry of Education, Changchun 130022, China.*

^b *Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China.*

^c *State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Institute of Theoretical Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130021, China.*

^d *State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.*

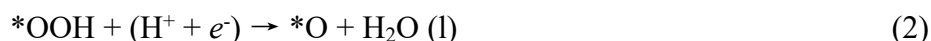
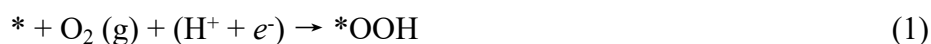
[+] These authors contributed equally to this work.

* Corresponding author e-mail address: wangc813@cust.edu.cn; lmeng@buct.edu.cn

Computational details.

The calculation of the Gibbs free energy diagrams was performed by using the concept of computational hydrogen electrode (CHE) model.^{1,2} Accordingly, the Gibbs free energy change can be calculated by $\Delta G = \Delta E + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S$. In this equation, ΔE is the reaction energy directly obtained from DFT calculations. ΔE_{ZPE} is the zero-point energy correction, T is the temperature ($T = 298.15$ K), and ΔS is the entropy change. The post-processing of energy corrections (zero point energy and entropy) were performed with the help of VASPKIT code.³ Since the solvation-induced overpotential changes in catalytic processes are typically within 0.10 V, the solvation effects were not explicitly included in this work.⁴⁻⁶

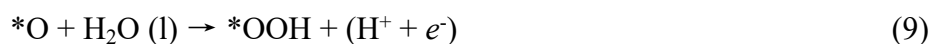
The conventional four-electron ($4e^-$) oxygen reduction reaction (ORR) process has four elementary steps in the acid environment as follows:



The two-electron ($2e^-$) oxygen reduction reaction (ORR) process has two elementary steps in the acid environment as follows:



The oxygen evolution reaction (OER) process can be regarded as a reverse reaction of ORR:



where * denotes the activity site at the catalyst, and (g) and (l) are the gas and liquid phases.

The $\Delta G_1 \sim \Delta G_4$ for the formation of *OH/*OOH, *O/*O, *OOH/*OH, and O₂/H₂O, and the overpotential (η) of the whole OER/ORR can be calculated as follows:

$$\eta_{2e\text{-ORR}} = \frac{\max(\Delta G_i)}{e} + 0.70 \text{ V} \quad (11)$$

$$\eta_{4e\text{-ORR}} = \frac{\max(\Delta G_i)}{e} + 1.23 \text{ V} \quad (12)$$

$$\eta_{\text{OER}} = \frac{\max(\Delta G_i)}{e} - 1.23 \text{ V} \quad (13)$$

Table S1. The optimized lattice parameters, the TM-N bond lengths ($d_{\text{TM-N}}$), the Bader charge (Q_{TM} , $|e|$) of per TM atom, the magnetic moment of per TM atom (Mag_{TM}) and total magnetic moment (Mag_{tot}) of the 2D $\text{TM}_3(\text{HITT})_2$ using the PBE-D3 functional ($c = 15 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$).

$\text{TM}_3(\text{HITT})_2$	$a = b/\text{\AA}$	$d_{\text{TM-N}}/\text{\AA}$	Q_{TM}/e	$\text{Mag}_{\text{TM}}/\mu_{\text{B}}$	$\text{Mag}_{\text{tot}}/\mu_{\text{B}}$
Fe	25.70	1.86	1.18	2.04	5.70
Co	25.56	1.82	0.97	0.86	2.81
Ni	25.52	1.82	0.90	0.00	0.00
Ru	26.06	1.98	1.09	1.12	3.57
Rh	25.98	1.96	0.88	0.46	2.15
Pd	26.03	1.96	0.76	0.00	0.00
Os	26.04	1.95	1.10	0.00	0.00
Ir	26.04	1.96	0.93	0.52	2.39
Pt	26.07	1.97	0.80	0.00	0.00

Table S2. Structural information of the identified Fe₃(HITT)₂.

Fe ₃ (HITT) ₂	Coordinates		
C	0.38	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.62	0.50
C	0.88	0.38	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.62	0.50	0.50
C	0.33	0.83	0.50
C	0.17	0.50	0.50
C	0.50	0.67	0.50
C	0.83	0.33	0.50
C	0.50	0.17	0.50
C	0.67	0.50	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.78	0.50
C	0.22	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.78	0.39	0.50
C	0.61	0.22	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.94	0.50
N	0.06	0.45	0.50
N	0.55	0.61	0.50
N	0.94	0.39	0.50
N	0.45	0.06	0.50
N	0.61	0.55	0.50
N	0.49	0.94	0.50
N	0.06	0.55	0.50
N	0.45	0.51	0.50
N	0.94	0.49	0.50
N	0.55	0.06	0.50
N	0.51	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.29	0.83	0.50
H	0.17	0.46	0.50
H	0.54	0.71	0.50
H	0.83	0.29	0.50
H	0.46	0.17	0.50
H	0.71	0.54	0.50
H	0.49	0.83	0.50
H	0.17	0.66	0.50
H	0.34	0.51	0.50

H	0.83	0.49	0.50
H	0.66	0.17	0.50
H	0.51	0.34	0.50
H	0.59	0.65	0.50
H	0.35	0.94	0.50
H	0.06	0.41	0.50
H	0.65	0.59	0.50
H	0.94	0.35	0.50
H	0.41	0.06	0.50
H	0.41	0.47	0.50
H	0.53	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.47	0.41	0.50
H	0.94	0.53	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Fe	0.53	0.53	0.50
Fe	0.47	0.00	0.50
Fe	0.00	0.47	0.50

Table S3. Structural information of the identified $\text{Co}_3(\text{HITT})_2$.

$\text{Co}_3(\text{HITT})_2$	Coordinates		
C	0.39	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.61	0.50
C	0.88	0.39	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.61	0.50	0.50
C	0.33	0.83	0.50
C	0.17	0.50	0.50
C	0.50	0.67	0.50
C	0.83	0.33	0.50
C	0.50	0.17	0.50
C	0.67	0.50	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.78	0.50
C	0.22	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.78	0.39	0.50
C	0.61	0.22	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.94	0.50
N	0.06	0.45	0.50
N	0.55	0.61	0.50
N	0.94	0.39	0.50
N	0.45	0.06	0.50
N	0.61	0.55	0.50
N	0.49	0.94	0.50
N	0.06	0.55	0.50
N	0.45	0.51	0.50
N	0.94	0.49	0.50
N	0.55	0.06	0.50
N	0.51	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.29	0.83	0.50
H	0.17	0.46	0.50
H	0.54	0.71	0.50
H	0.83	0.29	0.50
H	0.46	0.17	0.50
H	0.71	0.54	0.50
H	0.49	0.83	0.50
H	0.17	0.66	0.50
H	0.34	0.51	0.50

H	0.83	0.49	0.50
H	0.66	0.17	0.50
H	0.51	0.34	0.50
H	0.59	0.65	0.50
H	0.35	0.94	0.50
H	0.06	0.41	0.50
H	0.65	0.59	0.50
H	0.94	0.35	0.50
H	0.41	0.06	0.50
H	0.41	0.47	0.50
H	0.53	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.47	0.41	0.50
H	0.94	0.53	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Co	0.53	0.53	0.50
Co	0.47	0.00	0.50
Co	0.00	0.47	0.50

Table S4. Structural information of the identified Ni₃(HITT)₂.

Ni ₃ (HITT) ₂	Coordinates		
C	0.39	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.61	0.50
C	0.88	0.39	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.61	0.50	0.50
C	0.33	0.83	0.50
C	0.17	0.50	0.50
C	0.50	0.67	0.50
C	0.83	0.33	0.50
C	0.50	0.17	0.50
C	0.67	0.50	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.78	0.50
C	0.22	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.78	0.39	0.50
C	0.61	0.22	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.94	0.50
N	0.06	0.45	0.50
N	0.55	0.61	0.50
N	0.94	0.39	0.50
N	0.45	0.06	0.50
N	0.61	0.55	0.50
N	0.49	0.94	0.50
N	0.06	0.55	0.50
N	0.45	0.51	0.50
N	0.94	0.49	0.50
N	0.55	0.06	0.50
N	0.51	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.29	0.83	0.50
H	0.17	0.46	0.50
H	0.54	0.71	0.50
H	0.83	0.29	0.50
H	0.46	0.17	0.50
H	0.71	0.54	0.50
H	0.49	0.83	0.50
H	0.17	0.66	0.50
H	0.34	0.51	0.50

H	0.83	0.49	0.50
H	0.66	0.17	0.50
H	0.51	0.34	0.50
H	0.59	0.65	0.50
H	0.35	0.94	0.50
H	0.06	0.41	0.50
H	0.65	0.59	0.50
H	0.94	0.35	0.50
H	0.41	0.06	0.50
H	0.41	0.47	0.50
H	0.53	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.47	0.41	0.50
H	0.94	0.53	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Ni	0.53	0.53	0.50
Ni	0.47	0.00	0.50
Ni	0.00	0.47	0.50

Table S5. Structural information of the identified Ru₃(HITT)₂.

Ru ₃ (HITT) ₂	Coordinates		
C	0.38	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.62	0.50
C	0.88	0.38	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.62	0.50	0.50
C	0.33	0.82	0.50
C	0.18	0.50	0.50
C	0.50	0.67	0.50
C	0.82	0.33	0.50
C	0.50	0.18	0.50
C	0.67	0.50	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.77	0.50
C	0.23	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.77	0.39	0.50
C	0.61	0.23	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.93	0.50
N	0.07	0.45	0.50
N	0.55	0.61	0.50
N	0.93	0.39	0.50
N	0.45	0.07	0.50
N	0.61	0.55	0.50
N	0.48	0.94	0.50
N	0.06	0.55	0.50
N	0.45	0.52	0.50
N	0.94	0.48	0.50
N	0.55	0.06	0.50
N	0.52	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.28	0.82	0.50
H	0.18	0.46	0.50
H	0.54	0.72	0.50
H	0.82	0.28	0.50
H	0.46	0.18	0.50
H	0.72	0.54	0.50
H	0.48	0.83	0.50
H	0.17	0.65	0.50
H	0.35	0.52	0.50

H	0.83	0.48	0.50
H	0.65	0.17	0.50
H	0.52	0.35	0.50
H	0.59	0.65	0.50
H	0.35	0.93	0.50
H	0.07	0.41	0.50
H	0.65	0.59	0.50
H	0.93	0.35	0.50
H	0.41	0.07	0.50
H	0.41	0.48	0.50
H	0.52	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.48	0.41	0.50
H	0.94	0.52	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Ru	0.53	0.53	0.50
Ru	0.47	0.00	0.50
Ru	0.00	0.47	0.50

Table S6. Structural information of the identified Rh₃(HITT)₂.

Rh ₃ (HITT) ₂	Coordinates		
C	0.38	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.62	0.50
C	0.88	0.38	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.62	0.50	0.50
C	0.33	0.82	0.50
C	0.18	0.50	0.50
C	0.50	0.67	0.50
C	0.82	0.33	0.50
C	0.50	0.18	0.50
C	0.67	0.50	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.77	0.50
C	0.23	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.77	0.39	0.50
C	0.61	0.23	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.93	0.50
N	0.07	0.45	0.50
N	0.55	0.61	0.50
N	0.93	0.39	0.50
N	0.45	0.07	0.50
N	0.61	0.55	0.50
N	0.49	0.94	0.50
N	0.06	0.55	0.50
N	0.45	0.51	0.50
N	0.94	0.49	0.50
N	0.55	0.06	0.50
N	0.51	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.29	0.82	0.50
H	0.18	0.46	0.50
H	0.54	0.71	0.50
H	0.82	0.29	0.50
H	0.46	0.18	0.50
H	0.71	0.54	0.50
H	0.48	0.83	0.50
H	0.17	0.65	0.50
H	0.35	0.52	0.50

H	0.83	0.48	0.50
H	0.65	0.17	0.50
H	0.52	0.35	0.50
H	0.59	0.65	0.50
H	0.35	0.93	0.50
H	0.07	0.41	0.50
H	0.65	0.59	0.50
H	0.93	0.35	0.50
H	0.41	0.07	0.50
H	0.41	0.47	0.50
H	0.53	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.47	0.41	0.50
H	0.94	0.53	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Rh	0.53	0.53	0.50
Rh	0.47	0.00	0.50
Rh	0.00	0.47	0.50

Table S7. Structural information of the identified Pd₃(HITT)₂.

Pd ₃ (HITT) ₂	Coordinates		
C	0.38	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.62	0.50
C	0.88	0.38	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.62	0.50	0.50
C	0.33	0.83	0.50
C	0.17	0.51	0.50
C	0.49	0.67	0.50
C	0.83	0.33	0.50
C	0.51	0.17	0.50
C	0.67	0.49	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.77	0.50
C	0.23	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.77	0.39	0.50
C	0.61	0.23	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.93	0.50
N	0.07	0.46	0.50
N	0.54	0.61	0.50
N	0.93	0.39	0.50
N	0.46	0.07	0.50
N	0.61	0.54	0.50
N	0.49	0.93	0.50
N	0.07	0.55	0.50
N	0.45	0.51	0.50
N	0.93	0.49	0.50
N	0.55	0.07	0.50
N	0.51	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.29	0.82	0.50
H	0.18	0.46	0.50
H	0.54	0.71	0.50
H	0.82	0.29	0.50
H	0.46	0.18	0.50
H	0.71	0.54	0.50
H	0.48	0.83	0.50
H	0.17	0.66	0.50
H	0.34	0.52	0.50

H	0.83	0.48	0.50
H	0.66	0.17	0.50
H	0.52	0.34	0.50
H	0.58	0.65	0.50
H	0.35	0.93	0.50
H	0.07	0.42	0.50
H	0.65	0.58	0.50
H	0.93	0.35	0.50
H	0.42	0.07	0.50
H	0.41	0.47	0.50
H	0.53	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.47	0.41	0.50
H	0.94	0.53	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Pd	0.53	0.53	0.50
Pd	0.47	0.00	0.50
Pd	0.00	0.47	0.50

Table S8. Structural information of the identified Os₃(HITT)₂.

Os ₃ (HITT) ₂	Coordinates		
C	0.38	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.62	0.50
C	0.88	0.38	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.62	0.50	0.50
C	0.33	0.82	0.50
C	0.18	0.50	0.50
C	0.50	0.67	0.50
C	0.82	0.33	0.50
C	0.50	0.18	0.50
C	0.67	0.50	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.77	0.50
C	0.23	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.77	0.39	0.50
C	0.61	0.23	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.93	0.50
N	0.07	0.45	0.50
N	0.55	0.61	0.50
N	0.93	0.39	0.50
N	0.45	0.07	0.50
N	0.61	0.55	0.50
N	0.48	0.94	0.50
N	0.06	0.55	0.50
N	0.45	0.52	0.50
N	0.94	0.48	0.50
N	0.55	0.06	0.50
N	0.52	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.29	0.82	0.50
H	0.18	0.46	0.50
H	0.54	0.71	0.50
H	0.82	0.29	0.50
H	0.46	0.18	0.50
H	0.71	0.54	0.50
H	0.48	0.83	0.50
H	0.17	0.65	0.50
H	0.35	0.52	0.50

H	0.83	0.48	0.50
H	0.65	0.17	0.50
H	0.52	0.35	0.50
H	0.59	0.65	0.50
H	0.35	0.93	0.50
H	0.07	0.41	0.50
H	0.65	0.59	0.50
H	0.93	0.35	0.50
H	0.41	0.07	0.50
H	0.41	0.47	0.50
H	0.53	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.47	0.41	0.50
H	0.94	0.53	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Os	0.53	0.53	0.50
Os	0.47	0.00	0.50
Os	0.00	0.47	0.50

Table S9. Structural information of the identified Ir₃(HITT)₂.

Ir ₃ (HITT) ₂	Coordinates		
C	0.38	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.62	0.50
C	0.88	0.38	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.62	0.50	0.50
C	0.33	0.82	0.50
C	0.18	0.50	0.50
C	0.50	0.67	0.50
C	0.82	0.33	0.50
C	0.50	0.18	0.50
C	0.67	0.50	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.77	0.50
C	0.23	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.77	0.39	0.50
C	0.61	0.23	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.93	0.50
N	0.07	0.45	0.50
N	0.55	0.61	0.50
N	0.93	0.39	0.50
N	0.45	0.07	0.50
N	0.61	0.55	0.50
N	0.48	0.94	0.50
N	0.06	0.55	0.50
N	0.45	0.52	0.50
N	0.94	0.48	0.50
N	0.55	0.06	0.50
N	0.52	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.29	0.82	0.50
H	0.18	0.46	0.50
H	0.54	0.71	0.50
H	0.82	0.29	0.50
H	0.46	0.18	0.50
H	0.71	0.54	0.50
H	0.48	0.83	0.50
H	0.17	0.65	0.50
H	0.35	0.52	0.50

H	0.83	0.48	0.50
H	0.65	0.17	0.50
H	0.52	0.35	0.50
H	0.59	0.65	0.50
H	0.35	0.93	0.50
H	0.07	0.41	0.50
H	0.65	0.59	0.50
H	0.93	0.35	0.50
H	0.41	0.07	0.50
H	0.41	0.47	0.50
H	0.53	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.47	0.41	0.50
H	0.94	0.53	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Ir	0.53	0.53	0.50
Ir	0.47	0.00	0.50
Ir	0.00	0.47	0.50

Table S10. Structural information of the identified Pt₃(HITT)₂.

Pt ₃ (HITT) ₂	Coordinates		
C	0.38	0.88	0.50
C	0.12	0.50	0.50
C	0.50	0.62	0.50
C	0.88	0.38	0.50
C	0.50	0.12	0.50
C	0.62	0.50	0.50
C	0.33	0.82	0.50
C	0.18	0.51	0.50
C	0.49	0.67	0.50
C	0.82	0.33	0.50
C	0.51	0.18	0.50
C	0.67	0.49	0.50
C	0.33	0.77	0.50
C	0.23	0.56	0.50
C	0.44	0.67	0.50
C	0.77	0.33	0.50
C	0.56	0.23	0.50
C	0.67	0.44	0.50
C	0.39	0.77	0.50
C	0.23	0.61	0.50
C	0.39	0.61	0.50
C	0.77	0.39	0.50
C	0.61	0.23	0.50
C	0.61	0.39	0.50
C	0.44	0.83	0.50
C	0.17	0.61	0.50
C	0.39	0.56	0.50
C	0.83	0.44	0.50
C	0.61	0.17	0.50
C	0.56	0.39	0.50
C	0.44	0.88	0.50
C	0.12	0.56	0.50
C	0.44	0.56	0.50
C	0.88	0.44	0.50

C	0.56	0.12	0.50
C	0.56	0.44	0.50
C	0.39	0.72	0.50
C	0.28	0.67	0.50
C	0.33	0.61	0.50
C	0.72	0.39	0.50
C	0.67	0.28	0.50
C	0.61	0.33	0.50
N	0.28	0.72	0.50
N	0.28	0.56	0.50
N	0.44	0.72	0.50
N	0.72	0.28	0.50
N	0.56	0.28	0.50
N	0.72	0.44	0.50
N	0.39	0.93	0.50
N	0.07	0.46	0.50
N	0.54	0.61	0.50
N	0.93	0.39	0.50
N	0.46	0.07	0.50
N	0.61	0.54	0.50
N	0.49	0.93	0.50
N	0.07	0.55	0.50
N	0.45	0.51	0.50
N	0.93	0.49	0.50
N	0.55	0.07	0.50
N	0.51	0.45	0.50
N	0.33	0.67	0.50
N	0.67	0.33	0.50
H	0.29	0.82	0.50
H	0.18	0.47	0.50
H	0.53	0.71	0.50
H	0.82	0.29	0.50
H	0.47	0.18	0.50
H	0.71	0.53	0.50
H	0.48	0.83	0.50
H	0.17	0.66	0.50
H	0.34	0.52	0.50

H	0.83	0.48	0.50
H	0.66	0.17	0.50
H	0.52	0.34	0.50
H	0.58	0.65	0.50
H	0.35	0.93	0.50
H	0.07	0.42	0.50
H	0.65	0.58	0.50
H	0.93	0.35	0.50
H	0.42	0.07	0.50
H	0.41	0.47	0.50
H	0.53	0.94	0.50
H	0.06	0.59	0.50
H	0.47	0.41	0.50
H	0.94	0.53	0.50
H	0.59	0.06	0.50
Pt	0.53	0.53	0.50
Pt	0.47	0.00	0.50
Pt	0.00	0.47	0.50

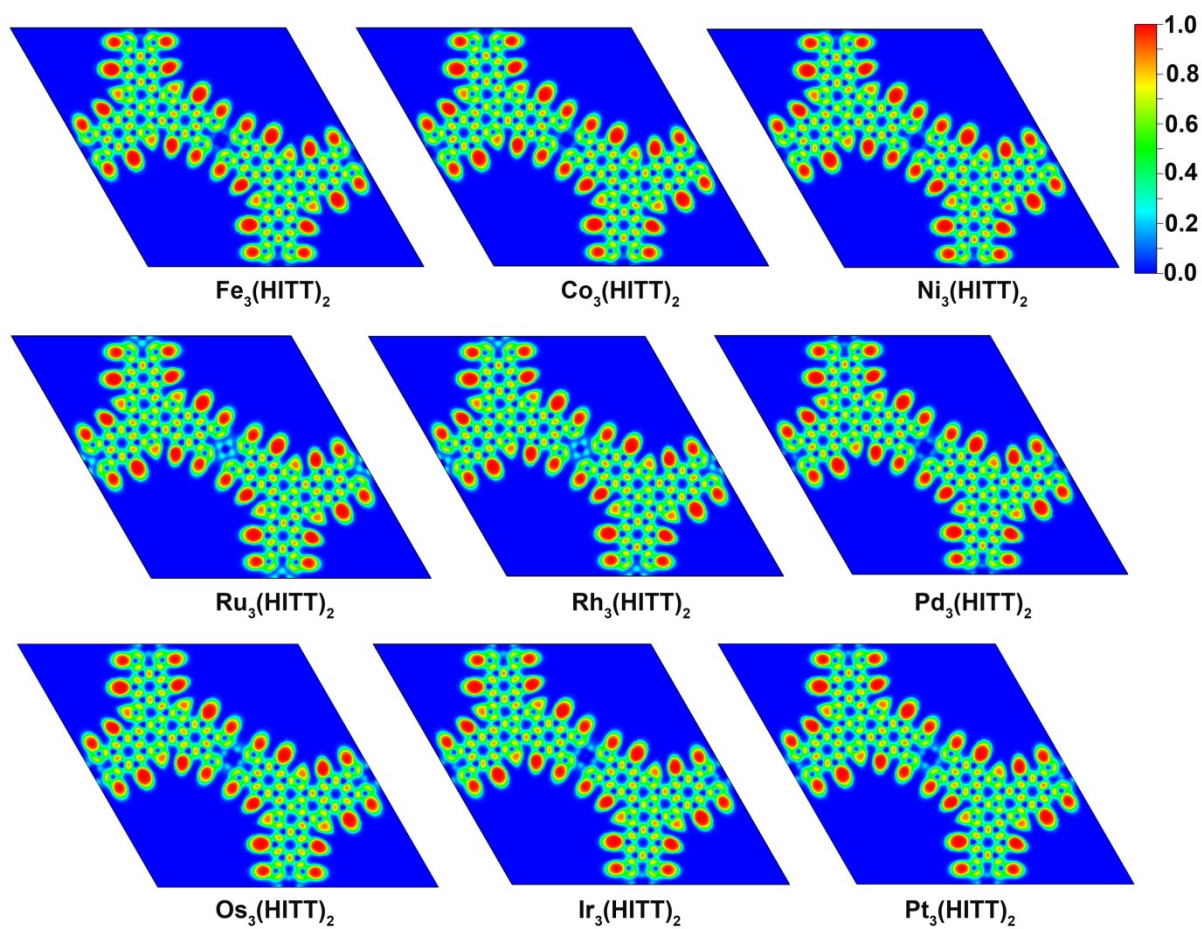


Figure S1. Electron localization function (ELF) map of 2 $\text{TM}_3(\text{HITT})_2$. The isovalues of 0 and 1 represent low and high electron localization, respectively.

Table S11. The optimized cohesive energy per atom (E_{coh} , eV), and formation energy (E_{f} , eV) of 2D $\text{TM}_3(\text{HITT})_2$.

$\text{TM}_3(\text{HITT})_2$	E_{coh} (eV)	E_{form} (eV)
Fe	-5.70	-0.08
Co	-5.71	-0.08
Ni	-5.71	-0.13
Ru	-5.72	-0.02
Rh	-5.71	-0.05
Pd	-5.64	-0.05
Os	-5.77	-0.03
Ir	-5.76	-0.05
Pt	-5.72	0.03

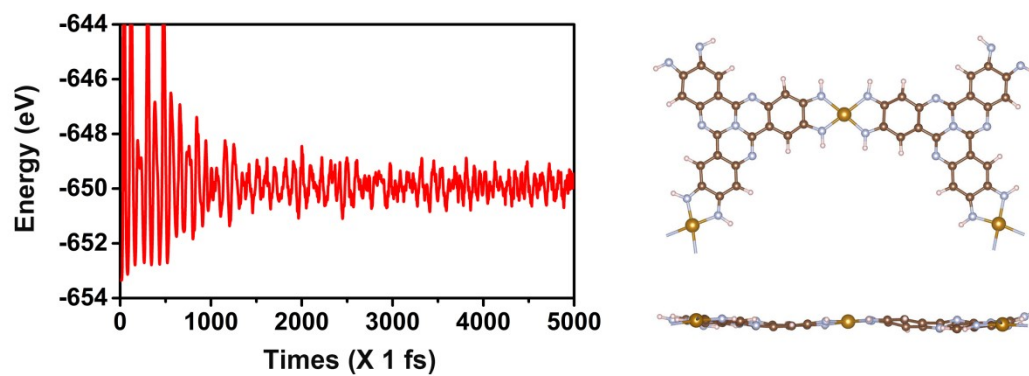


Figure S2. Variation of energy of against the time for the *ab initio* molecular dynamics simulations of Rh₃(HITT)₂, insert are top and side views of the snapshot of atomic configuration. The simulation is run under 300 K for 5 ps with a time step of 1 fs.

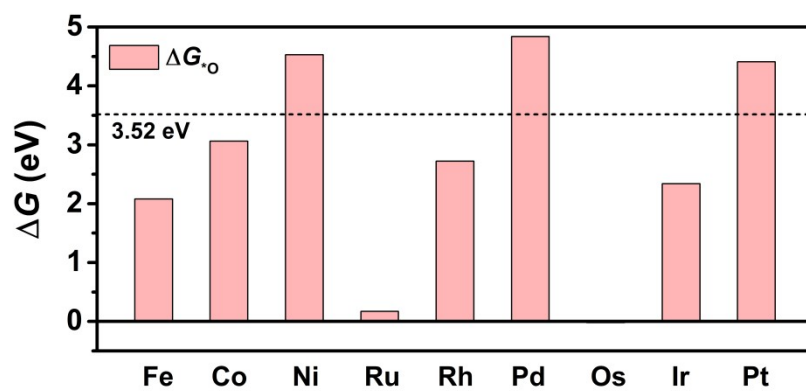


Figure S3. The ΔG° of different $\text{TM}_3(\text{HITT})_2$ systems.

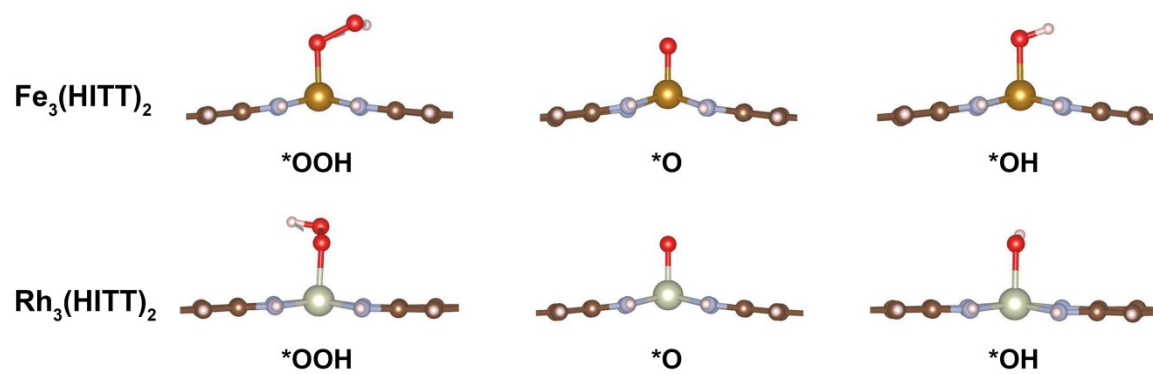


Figure S4. Optimized geometric configurations of the key ORR/OER intermediates on the screened $\text{TM}_3(\text{HITT})_2$ systems.

Supplementary references

1. T. Lu and F.W. Chen, Revealing the nature of intermolecular interaction and configurational preference of the nonpolar molecular dimers (H₂)₂, (N₂)₂, and (H₂)(N₂). *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 5387–5395.
2. G. Bussi, D. Donadio and M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 014101.
3. V. Wang, N. Xu, J.C. Liu, G. Tang and W.T. Geng, VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Comput. Phys. Commun.*, 2021, **267**, 108033.
4. J.H. Montoya, C. Tsai, A. Vojvodic, J.K. Nørskov, The challenge of electrochemical ammonia synthesis: A new perspective on the role of nitrogen scaling relations, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 2180–2186.
5. C. Zhu, C. Wen, C. Wang, M. Zhang, Y. Geng, Z. Su, Elongated heterometal double-sites promote nitrogen reduction on two-dimensional MM'B₇ monolayers, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 10855–10868.
6. T. He, K. Reuter, A. Du, Atomically dispersed asymmetric Cu-B pair on 2D carbon nitride synergistically boosts the conversion of CO into C₂ products, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 599–606.