

文章编号: 1000-5862(2019)06-0056-07

## 团簇 $\text{Co}_3\text{NiB}$ 催化析氢活性研究

秦 渝, 方志刚\*, 张 伟, 李历红, 廖 薇

(辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

**摘要:** 为深入探究非晶态合金  $\text{Co-Ni-B}$  3元体系的催化活性, 基于密度泛函理论在 B3LYP/Lanl2dz 水平下对团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  的初始构型进行全参数优化, 依据前线轨道理论对团簇计算所得优化构型的催化析氢反应机理进行研究, 并通过分析各优化构型的前线轨道图和前线轨道能级差探究出团簇在催化水解析氢时的反应活性, 从而确定团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  催化析氢活性最好的结构模型. 研究表明: 构型  $3^{(3)}$  与  $3^{(1)}$  不仅在与水分子反应吸附氢原子的过程中表现出较好的催化效果, 而且在解吸过程中同样表现出优于其他构型的催化能力, 故构型  $3^{(3)}$  与  $3^{(1)}$  是能使团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  在催化水解析氢反应中获得最佳效果的结构模型.

**关键词:** 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$ ; 热力学稳定性; 催化析氢; 前线轨道理论; 密度泛函理论

**中图分类号:** O 641. 12 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.01.10

## 0 引言

近年来, 由于1次能源的匮乏和环境污染等问题频发, 如何得到可持续的清洁能源来替代传统化石燃料已经引起了人们的密切关注. 氢气作为一种绿色清洁且可持续的燃料, 不仅原料丰富、产热量高, 而且因产物清洁环保和可循环利用等优点成为一种环境友好型的化石燃料替代品以满足未来全球的能源需求. 目前, 借助各种催化剂来提高电解水产生氢气的速率是科学家们常用的方法之一<sup>[1-2]</sup>. 在经过大量实验验证的前提下, 人们普遍认为通过对水的电解来生产氢气是一种安全且环保的方法, 其中在酸性介质中使用过渡金属铂及其合金催化水电解生成氢气和氧气的电催化析氢反应备受青睐<sup>[3-4]</sup>. 然而, 铂族金属的稀缺性和高成本严重阻碍了其有关化合物催化水电解的使用. 多年来, 科学界一直在积极探索地球上丰富且有效的非昂贵物质来替代铂的应用. 截至目前, 科学家们已经开发出多类型、多用途的电催化剂, 包括非贵金属的过渡金属、过渡金属磷化物、碳化物、氮化物、无金属催化剂和黄铁矿等<sup>[5]</sup>. 与此同时, 为了避免过度使用强酸或强碱以达到减少对环境的影响并提高生物相容性的目

的, 在中性水系统中追求高效及催化稳定的催化剂是必不可少的. 非晶态合金因其短程有序、长程无序的微观结构特点处于热力学亚稳态而具有不同于传统金属材料的优异性能<sup>[6-9]</sup>, 其在催化剂领域占据着十分重要的地位. 其中非贵金属化合物  $\text{Co-Ni-B}$  3元体系已被大量实验证实其在催化活性<sup>[10-12]</sup>方面具有优异效果, 因此, 本文依据相关研究成果计算出各原子配比, 并构建出团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  模型, 通过对其热力学稳定性及催化析氢反应活性2个方面进行深度研究, 希望能进一步为  $\text{Co-Ni-B}$  3元体系的相关研究提供有价值的理论参考.

## 1 实验计算方法与析氢反应机理

### 1.1 理论模型的构建

依据文献[10]中的研究过程及相关数据确定当  $n(\text{Co})/n(\text{Co} + \text{Ni}) = 0.75$  时,  $\text{Co-Ni-B}$  体系催化性能较好, 由此计算得到的  $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  原子比为  $\text{Co}:\text{Ni} = 3:1$ , 为使研究对象的原子个数适中, 故而确定用以研究  $\text{Co-Ni-B}$  体系的理论模型为团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$ . 根据拓扑学原理<sup>[13]</sup>对团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  进行假想异构体的设计, 共得到15种初始构型, 其中包括平面五边形、四

收稿日期: 2019-08-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51634004), 国家级大学生创新创业训练计划(201910146032, 201910146034, 201910146037)和辽宁省大学生创新创业训练计划(201910146039)资助项目.

通信作者: 方志刚(1964-), 男, 辽宁鞍山人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事量子化学、物理化学及表面催化研究.  
E-mail: lnfzg@163.com

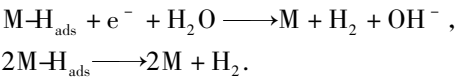
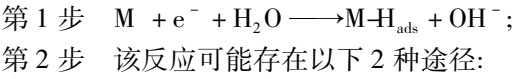
棱锥、三角双锥以及戴帽三角锥 4 类构型.

1.2 计算方法

运用密度泛函理论<sup>[14]</sup>方法在较高量子化学计算水平 B3LYP/Lan12dz 下对团簇 Co<sub>3</sub>NiB 所有的初始构型在自旋多重度为单、3 的基础上进行全参数优化和相关的频率计算<sup>[15]</sup>. 其中对 B 原子采用 Dunning/Huzinaga 双  $\xi$  基组 (9s,5p/3s,2p), 对 Co、Ni 原子采用 18- $\epsilon$ ECP 的双  $\xi$  基组 (3s,3p,3d/2s,2p,2d)<sup>[16]</sup>. 所有计算均在启天 M4390 微机上运用 Gaussian09 与 Gauss View 程序完成.

1.3 催化水析氢反应机理

以团簇 Co<sub>3</sub>NiB (本文以 M 表示) 为模拟对象, 其催化水析氢时的反应机理<sup>[17]</sup>为



2 实验结果与分析讨论

2.1 热力学稳定性研究

2.1.1 团簇 Co<sub>3</sub>NiB 的优化构型 图 1 是将团簇 Co<sub>3</sub>NiB 各异构体中的相同构型和含虚频的不稳定构型排除之后所得到的 6 种优化构型, 其中单重态与 3 重态各 3 种, 其最终优化构型分别以中心平面四边形(1<sup>(3)</sup>)、三角双锥(2<sup>(3)</sup>、3<sup>(3)</sup>和 1<sup>(1)</sup>、2<sup>(1)</sup>)及戴帽三角锥(3<sup>(1)</sup>) 3 类构型存在. 以能量最低的中心平面四边形构型 1<sup>(3)</sup> 为能量零点, 将自旋多重度为 1、3 的优化构型按相对能量由低到高进行排序.

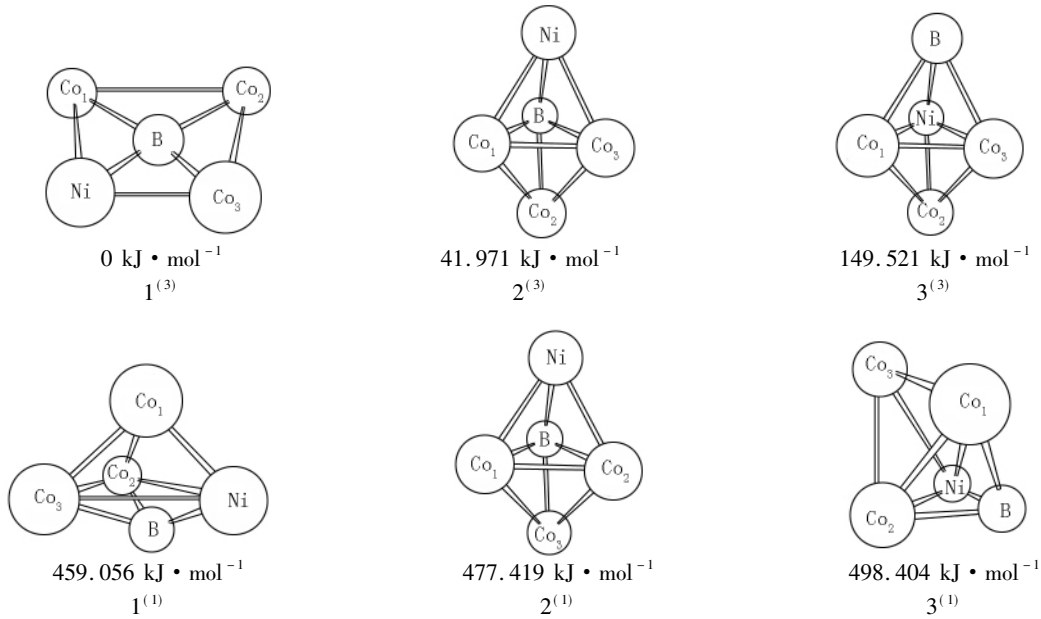


图 1 团簇 Co<sub>3</sub>NiB 的 6 种优化构型图

2.1.2 团簇 Co<sub>3</sub>NiB 的热力学稳定性分析 表 1 列出了团簇 Co<sub>3</sub>NiB 各优化构型的校正能 ( $E_{ZPE}$ )、吉布斯自由能 ( $G$ )、吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ ) 和结合能 ( $E_{BE}$ ). 从表 1 可知: 构型 1<sup>(3)</sup> 的能量最低且结合能最大, 这说明该构型的热力学稳定性最好; 构型 3<sup>(1)</sup>

的能量最高且结合能最小, 这说明该构型的热力学稳定性最差. 从整体来看, 3 重态的能量均低于单重态的能量, 这说明 3 重态构型的稳定性均优于单重态构型的稳定性.

表 1 团簇 Co<sub>3</sub>NiB 各能量参数 kJ·mol<sup>-1</sup>

| 构型               | $E_{ZPE}$      | $G$            | $\Delta G$ | $E_{BE}$  |
|------------------|----------------|----------------|------------|-----------|
| 1 <sup>(3)</sup> | -1 650 771.716 | -1 650 874.020 | -1 046.648 | 1 159.445 |
| 2 <sup>(3)</sup> | -1 650 729.745 | -1 650 824.179 | -996.808   | 1 117.474 |
| 3 <sup>(3)</sup> | -1 650 622.194 | -1 650 716.629 | -889.258   | 1 009.924 |
| 1 <sup>(1)</sup> | -1 650 312.659 | -1 650 401.847 | -574.476   | 700.389   |
| 2 <sup>(1)</sup> | -1 650 294.297 | -1 650 383.485 | -556.114   | 682.027   |
| 3 <sup>(1)</sup> | -1 650 273.312 | -1 650 362.500 | -535.128   | 661.041   |

设计团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  的形成路线为  $3\text{Co} + \text{Ni} + \text{B} \rightarrow \text{Co}_3\text{NiB}$ , 并根据表 1 的数据绘制出团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  单、3 重态各优化构型的结合能 ( $E_{BE}$ ) 和吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ ) 折线图(见图 2).  $E_{BE}$  越大, 稳定性越好;  $\Delta G$  绝对值越大, 自发程度越大. 由图 2 可知, 随着能量的增加, 各优化构型的结合能与吉布斯自由能变呈此消彼长的变化趋势. 其中各优化构型的结合能均大于 0 (变化范围为  $661.041 \sim 1159.445 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 这说明单、3 重态的所有优化构型都能稳定存在, 但稳定性依次降低; 吉布斯自由能变均小于 0 (变化范围为  $-1046.648 \sim -535.128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 这说明单、3 重态的所有优化构型都可以自发形成, 且形成过程的难度依次增大.

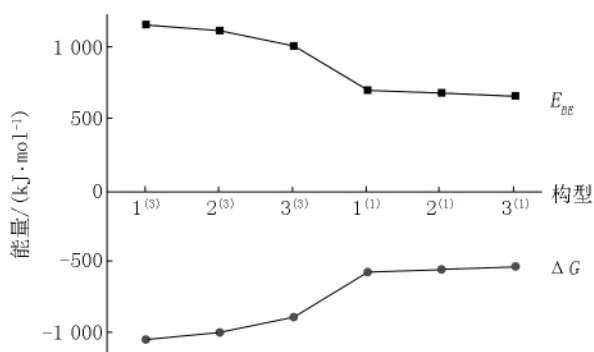


图2 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  6 种优化构型的  $E_{BE}$  和  $\Delta G$  变化趋势图

结合表 1 和图 2 并从能量角度分析可知, 构型 1<sup>(3)</sup> 的能量最低, 结合能最大 ( $E_{BE} = 1159.445 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 这说明该构型中各原子间的相互吸引力最大, 结合程度最强. 与此同时, 构型 1<sup>(3)</sup> 的吉布斯自由能变最小 ( $\Delta G = -1046.648 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 这说明该构型按上述合成路线最易形成, 故而其稳定性最好; 而戴帽三角锥构型 3<sup>(1)</sup> 则与中心平面四边形构型 1<sup>(3)</sup> 完全相反, 其各原子间的相互吸引力最小, 结合程度最弱, 按上述合成路线最不易形成, 故而其稳定性最差. 综上可得, 构型 1<sup>(3)</sup> 热力学稳定性最好, 构型 3<sup>(1)</sup> 热力学稳定性最差.

## 2.2 催化水析氢的前线轨道研究

2.2.1 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  各优化构型 HOMO 图与水分子 LUMO 图 根据前线轨道理论<sup>[18]</sup> 可知, HOMO 与 LUMO 轨道是决定一个体系能否发生化学反应的关键. 其中 HOMO 轨道 (Highest Occupied MO) 代表能量最高的电子占据轨道 (分子中已占有电子的能级最高的轨道), LUMO 轨道 (Lowest Unoccupied MO) 表示能量最低的未占轨道 (分子中未占有电子的能级最低的轨道). 在团簇分子催化水析氢时, 电子是从团簇的 HOMO 轨道流向水分子的 LUMO 轨道, 从而发生催化水析氢的第 1 步反应以形成 M-H 结构

模型<sup>[17]</sup> (M 表示团簇分子, 在本文中 M 表示  $\text{Co}_3\text{NiB}$ ). 因此, 为更加清晰地解释水分子与团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  之间前线轨道作用关系, 绘制出团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  HOMO 轨道图与水分子 LUMO 轨道图(见图 3). 在团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  的单重态构型原子间无成单电子, 而 3 重态构型原子间分别存在自旋向上的  $\alpha$  电子与自旋向下的  $\beta$  电子 2 种成单电子. 图 3 中浅色阴影表示轨道波函数相位为正, 深色阴影表示轨道波函数相位为负. 其中阴影部分的覆盖范围与面积表示电子在前线轨道中出现时的离域空间, 即团簇分子在参与催化水析氢反应时最为活跃的区域.

仔细观察水分子的 LUMO 图发现, 水分子内部仅有氧原子周围的一小部分为浅色阴影, 其外围全部被深色阴影所包围, 这说明在水分子的 LUMO 轨道中, 轨道波函数相位为负的电子离域空间更大, 即水分子在与外来分子相互作用时更容易接受 HOMO 轨道中相位为负的电子, 从而实现分子轨道重叠成键. 在团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  中, 只有当 HOMO 轨道中深色阴影区域即轨道波函数相位为负的部分与水分子的 LUMO 轨道进行同号重叠, 才能实现轨道间电子的转移与有效成键, 从而使其更好地与水分子作用吸附上氢原子.

从整体来看, 所有 HOMO 图中深色区域与浅色区域几乎全部独立, 且所有 HOMO 图深色区域的面积相差不大, 这说明团簇的 HOMO 轨道在参与反应给出电子过程中, 其对外来分子 LUMO 轨道相位为负的部分均能发挥出较好且相似的作用. 再对团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  单、3 重态构型的 HOMO 轨道图进行细致分析比较可知: 在单重态中, 仅有构型 3<sup>(1)</sup> 的浅色阴影面积大于深色阴影面积, 而在构型 1<sup>(1)</sup> 与 2<sup>(1)</sup> 的 HOMO 轨道中则表现为深色阴影面积稍大, 即构型 1<sup>(1)</sup> 与 2<sup>(1)</sup> 轨道波函数相位为负的离域空间比轨道波函数相位为正的离域空间大. 又因构型 2<sup>(1)</sup> 负相位的离域空间比 1<sup>(1)</sup> 大, 这表明在单重态下, 构型 2<sup>(1)</sup> HOMO 轨道最容易与水分子的 LUMO 轨道重叠从而使构型吸附上氢原子, 构型 1<sup>(1)</sup> 次之. 在 3 重态中, 构型 1<sup>(3)</sup> 与 2<sup>(3)</sup>  $\alpha$ -HOMO 与  $\beta$ -HOMO 轨道中相位为负的离域空间几乎相同, 仅有构型 3<sup>(3)</sup>  $\beta$ -HOMO 图中深色区域大于其  $\alpha$ -HOMO 图中的深色区域, 这说明就整体而言,  $\beta$ -HOMO 对团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  3 重态构型 HOMO 轨道中相位为负部分的贡献比  $\alpha$ -HOMO 更大, 即  $\beta$ -HOMO 更容易与水分子 LUMO 轨道中相位为负的部分进行同号重叠从而使 3 重态构型吸附上氢原子. 由此可得, 在团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  单重态构型中, 2<sup>(1)</sup> HOMO 轨道在吸附氢原子过程中贡

献较大; 而 3 重态构型在发生催化水分子析氢的吸氢反应时, 其前线  $\beta$ -HOMO 轨道在反应中稍占优

势, 其中构型  $3^{(3)}$  的  $\beta$ -HOMO 轨道贡献较大.

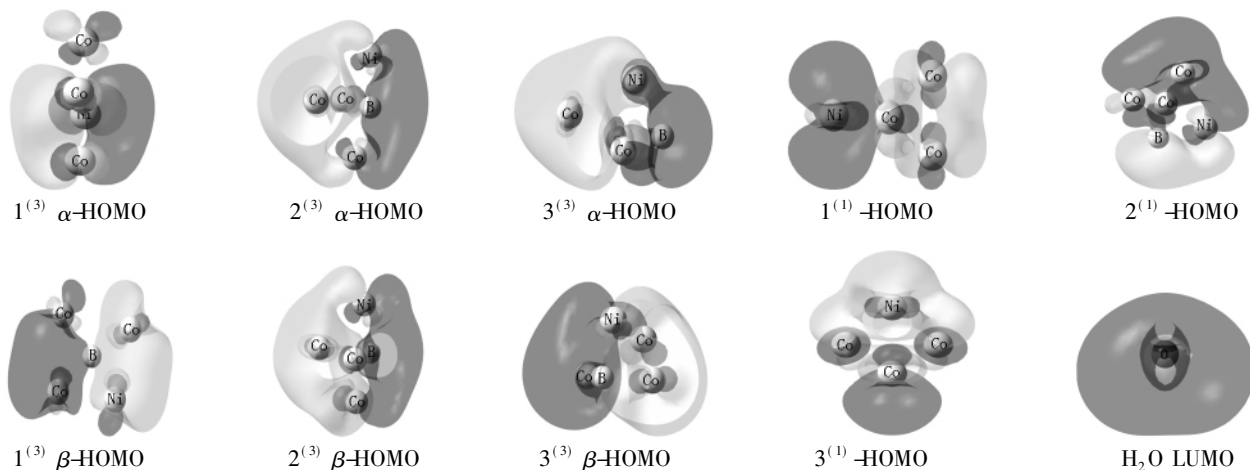


图 3 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  的 HOMO 轨道图与水分子的 LUMO 轨道图

2.2.2 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  与水分子的前线轨道能级差  
由于图 3 中的阴影面积只能表示电子在 HOMO 或 LUMO 轨道中出现的离域空间, 而不能完全反映出电子的具体离散情况, 因此仅通过比较图 3 得出团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  各构型与水分子反应的难易程度是存在一定局限性的. 根据前线轨道理论可知, 要想利于电子在 HOMO 与 LUMO 轨道间转移进而促进该反应发生的前提是参与化学反应的分子间必须具有较小的前线轨道能级差. 表 2 为团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  各优化构型的 HOMO 轨道能级数据与水分子的 LUMO 轨道能级数据. 通过比较团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  的 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道的能级差  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ), 可以进一步探究出团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  中催化析氢活性最佳的优化构型.

当反应物分子间的 HOMO 轨道与 LUMO 轨道能级差小于  $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 反应易于发生<sup>[17,19]</sup>. 由表 2 不难发现: 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  所有构型的 HOMO 能级与水分子 LUMO 能级间的差值 ( $\Delta E$ ) 均小于  $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这说明团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  各优化构型在催化水析氢反应中均能在一定程度上展现出较好的反应活性. 其中构型  $3^{(3)}$  的  $\Delta E$  为最大值  $516.216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 构型  $3^{(1)}$  的  $\Delta E$  为最小值  $502.759 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这说明团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  在与水分子反应时, 构型  $3^{(3)}$  相较于其他构型而言, 其 HOMO 轨道给出电子进而与氢原子成键的难度会稍有增加; 而构型  $3^{(1)}$  HOMO 轨道中的电子最容易流入水分子的 LUMO 轨道从而使构型  $3^{(1)}$  吸附上氢原子, 即完成析氢反应机理中的第 1 步. 结合本文 2.2.1 节与表 2 数据不难发现: 构型  $3^{(3)}$  与  $3^{(1)}$  的  $\Delta E$  相差不大 (即  $\Delta E_{\text{max}} - \Delta E_{\text{min}} = 13.457 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 加之所有构型 HOMO

图中深色区域与浅色区域几乎完全独立且各 HOMO 图之间深色区域的面积相差无几, 这进一步说明团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  所有构型在催化水析氢的吸氢过程中所表现出的反应活性相似且较好. 其中构型  $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$  与  $2^{(1)}$  的反应活性几乎相同.

表 2 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  的 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道之间的能级差  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

| 构型        | $E_{\text{HOMO}}$ | $E_{\text{LUMO}}$ of $\text{H}_2\text{O}$ | $\Delta E$ |
|-----------|-------------------|---|------------|
| $1^{(3)}$ | -440.091          | 66  | 506.091    |
| $2^{(3)}$ | -441.140          | 66  | 507.140    |
| $3^{(3)}$ | -450.216          | 66  | 516.216    |
| $1^{(1)}$ | -447.095          | 66  | 513.095    |
| $2^{(1)}$ | -439.120          | 66  | 505.120    |
| $3^{(1)}$ | -436.759          | 66  | 502.759    |

### 2.3 ( $\text{Co}_3\text{NiB}$ ) -H 解吸过程的研究

本文 2.2 节主要从前线轨道理论方面分析了团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  在催化水析氢第 1 步反应时, 其吸附氢原子的难易程度. 当第 1 步反应完成后, 团簇模型将变成 ( $\text{Co}_3\text{NiB}$ ) -H 型. 各优化构型在完成吸附氢原子后的 ( $\text{Co}_3\text{NiB}$ ) -H 空间结构如图 4 所示. 为使氢气最后能顺利地水分子中析出, 对 M-H 解吸过程的难易程度进行探究同样十分必要.

#### 2.3.1 ( $\text{Co}_3\text{NiB}$ ) -H 与水分子继续反应析出氢气

当已经吸附上氢原子的 M-H 模型继续与水分子反应吸附另外的氢原子时, 原有的氢原子与新吸附上的氢原子将会形成氢气脱离团簇, 从而使团簇变回原本的优化结构, 即团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  的催化作用发挥完毕. 该解吸过程是以 M-H 与水分子间的反应为基础, 其反应类型与反应机理中的第 1 步相似, 不同之处在于反应底物由 M 变为了 M-H. 故该解吸过程仍

可通过比较 M-H 模型的 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道能级差的大小 ( $\Delta E$ ) 来分析和预测其进

行的难易程度. 表 3 为 M-H 的 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道的能级差表.

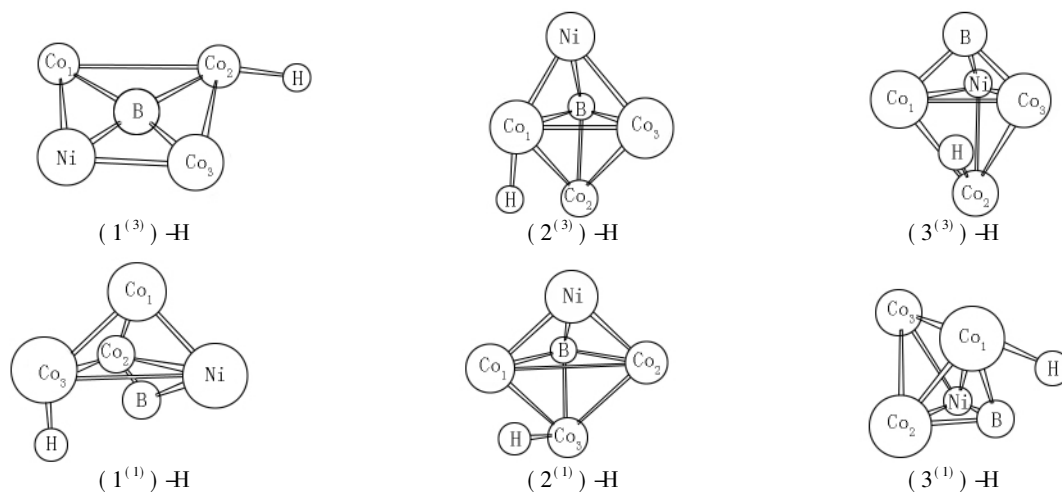


图 4 6 种优化构型的 ( $\text{Co}_3\text{NiB}$ )-H 结构图

表 3 ( $\text{Co}_3\text{NiB}$ )-H 的 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道之间的能级差  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

| M-H                   | $E_{\text{HOMO}}$ | $E_{\text{LUMO}}$ of $\text{H}_2\text{O}$ | $\Delta E$ |
|-----------------------|-------------------|---|------------|
| (1 <sup>(3)</sup> )-H | -453.967          | 66  | 519.967    |
| (2 <sup>(3)</sup> )-H | -481.143          | 66  | 547.143    |
| (3 <sup>(3)</sup> )-H | -438.648          | 66  | 504.648    |
| (1 <sup>(1)</sup> )-H | -460.866          | 66  | 526.866    |
| (2 <sup>(1)</sup> )-H | -474.323          | 66  | 540.323    |
| (3 <sup>(1)</sup> )-H | -423.171          | 66  | 489.171    |

仔细比较表 2 与表 3 中的数据发现: 当团簇模型变为 ( $\text{Co}_3\text{NiB}$ )-H 结构时, 相较于吸附氢原子前, 除 3<sup>(3)</sup> 和 3<sup>(1)</sup> 外其余构型的  $\Delta E$  值均增大, 这说明 (3<sup>(3)</sup>)-H 和 (3<sup>(1)</sup>)-H 与水反应时的活性有所增强, 而其余 M-H 与水反应的活性则有所减弱. 其中构型 2<sup>(3)</sup> 的  $\Delta E$  增幅最大 ( $40.003 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 构型 3<sup>(1)</sup> 的减幅最大 ( $-13.588 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). 由表 3 中的  $\Delta E$  可知, 构型 3<sup>(1)</sup> 在解吸过程中的反应活性最强 ( $\Delta E_{\text{min}} = 489.171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 其次是构型 3<sup>(3)</sup> ( $\Delta E = 504.648 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); 而构型 2<sup>(3)</sup> 在吸附氢原子后, 其 HOMO 轨道的能级值最小且与水分子 LUMO 轨道间的能级差最大 ( $\Delta E_{\text{max}} = 547.143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 因而在解吸过程中的反应活性最弱. 整体来看, 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  各优化构型无论是在吸附氢原子前还是在吸附氢原子后, 其 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道的能级差均小于  $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这说明在实际化学反应中各优化构型完成吸氢和解吸反应的活性都较好, 这进一步证实了团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  具有良好的催化析氢活性. 此外, 无论是在吸氢还是解吸过程中, 构型 3<sup>(1)</sup> 与 3<sup>(3)</sup> 都表现出较好的反应活性.

2.3.2 ( $\text{Co}_3\text{NiB}$ )-H 结构模型的结合能 为进一步研究解吸过程中反应活性最优的结构模型, 在以

M-H 为反应中间体的基础上对各 M-H 模型的结合能进行比较分析是十分有必要的. M-H 模型的结合能越小, 解吸过程就越易完成, 氢气分子就越容易析出. 根据表 4 可知, M-H 模型的结合能由大到小依次为  $1^{(3)} > 1^{(1)} > 2^{(3)} > 3^{(1)} > 2^{(1)} > 3^{(3)}$ . 不难发现, M-H 模型结合能位居前 3 位的 (1<sup>(3)</sup>)-H、(1<sup>(1)</sup>)-H 与 (2<sup>(3)</sup>)-H 的  $\Delta E$  较大, 说明这 3 者 M-H 模型的解吸过程不易完成, 即不易与水分子进一步反应析出氢气. 仅从结合能角度分析, 构型 3<sup>(3)</sup> 的吸附模型结合能最小, 这说明 (3<sup>(3)</sup>)-H 在解吸反应中其上的氢原子最容易脱离从而有利于氢气的产生, 再结合 M-H 的 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道能级差进行分析, 构型 3<sup>(3)</sup> 的吸附模型在解吸过程中的反应活性仅次于 3<sup>(1)</sup>, 这说明构型 3<sup>(3)</sup> 的解吸能力较强. 同理, 结合能处于中等水平的 (3<sup>(1)</sup>)-H 的  $\Delta E$  最小且远低于  $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这说明构型 3<sup>(1)</sup> 在解吸反应中的反应活性也较好. 但对于 (2<sup>(1)</sup>)-H 而言, 它的结合能虽仅大于 (3<sup>(3)</sup>)-H, 但其 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道的能级差较大 ( $\Delta E = 540.323 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 这说明其与水分子进一步反应析出氢气的难度会有所增加, 即构型 2<sup>(1)</sup> 的解吸能力不如构型 3<sup>(1)</sup> 与 3<sup>(3)</sup>. 综上可知, 解吸过程中反应活性最好的结构模型是构型 3<sup>(1)</sup> 与 3<sup>(3)</sup>.

在实际生产应用中, 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  作为电解水分子产生氢气的催化剂, 需要同时具备较强的吸氢和解吸能力以达到高效析氢的目的. 本文 2.2 节通过分析未吸附氢原子前各优化构型的前线轨道图和前线轨道能级差证明了团簇所有优化构型具有相似且较好的吸氢能力; 2.3 节则通过比较各构型的 M-H 模型与水分子的前线轨道能级差以及各构型结合氢

原子的强度,证明了构型 3<sup>(1)</sup> 与 3<sup>(3)</sup> 在氢原子的解吸过程中同样能展现出较强的催化活性. 由此可得, 构型 3<sup>(1)</sup> 与 3<sup>(3)</sup> 是团簇 Co<sub>3</sub>NiB 中催化析氢活性最好的结构模型.

表 4 团簇 Co<sub>3</sub>NiB 6 种构型吸附氢原子后的结合能 kJ · mol<sup>-1</sup>

| M-H                    | <i>E</i> <sub>BE</sub> of M-H | <i>E</i> <sub>ZPE</sub> | <i>G</i>       |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------|----------------|
| (1 <sup>(3)</sup> ) -H | 1 505.899                     | -1 652 427.136          | -1 652 521.958 |
| (2 <sup>(3)</sup> ) -H | 1 396.895                     | -1 652 318.132          | -1 652 411.407 |
| (3 <sup>(3)</sup> ) -H | 1 262.641                     | -1 652 183.878          | -1 652 278.299 |
| (1 <sup>(1)</sup> ) -H | 1 400.059                     | -1 652 321.296          | -1 652 416.569 |
| (2 <sup>(1)</sup> ) -H | 1 324.401                     | -1 652 245.638          | -1 652 343.204 |
| (3 <sup>(1)</sup> ) -H | 1 386.914                     | -1 652 308.151          | -1 652 401.515 |

3 结论

1) 从热力学稳定性角度分析得到: 团簇 Co<sub>3</sub>NiB 的优化构型分别以中心平面四边形、三角双锥及戴帽三角锥 3 类构型存在,且团簇 Co<sub>3</sub>NiB 3 重态构型的稳定性均优于单重态,其中构型 1<sup>(3)</sup> 热力学稳定性最好,构型 3<sup>(1)</sup> 热力学稳定性最差;

2) 从催化析氢反应机理分析得到: 团簇 Co<sub>3</sub>NiB 催化水解析氢反应中吸附氢原子的过程是通过各优化构型 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道间的电子转移来实现的;对于吸氢反应,未吸附氢原子之前的构型 3<sup>(3)</sup> 与 3<sup>(1)</sup> 的  $\Delta E$  仅差 13.457 kJ · mol<sup>-1</sup>,加之所有优化构型 HOMO 图中深色区域与浅色区域几乎完全独立且各 HOMO 图之间深色区域的面积相差无几,这说明团簇所有优化构型在催化水解析氢的吸氢过程中所表现出的反应活性相似且较好;对于解吸反应,(3<sup>(3)</sup>) -H 的  $\Delta E$  较小且其结合能最小,结合能处于中等水平的(3<sup>(1)</sup>) -H 的  $\Delta E$  最小且远低于 579 kJ · mol<sup>-1</sup>,这说明构型 3<sup>(3)</sup> 与 3<sup>(1)</sup> 的解吸能力较好.

综上所述,构型 3<sup>(3)</sup> 与 3<sup>(1)</sup> 不仅在催化水解析氢的吸氢反应中体现出良好的反应活性,而且其在形成吸附模型 M-H 后的解吸反应中仍然表现出了较强的催化效果,故构型 3<sup>(3)</sup> 与 3<sup>(1)</sup> 是团簇 Co<sub>3</sub>NiB 在催化水解析氢反应的过程中具有最佳催化活性的优化构型.

4 参考文献

[1] Li Junzhi, Wei Guodong, Zhu Yukun, et al. Hierarchical NiCoP nanocone arrays supported on Ni foam as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5 (28): 14828-14837.

[2] Hu Enlai, Feng Yafei, Nai Jianwei, et al. Construction of

hierarchical Ni-Co-P hollow nanobricks with oriented nanosheets for efficient overall water splitting [J]. Energy and Environmental Science, 2018, 11(4): 872-880.

[3] Sun Minghao, Ji Jiapeng, Hu Mingyu, et al. Overwhelming the performance of single atoms with atomic clusters for platinum-catalyzed hydrogen evolution [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(9): 8213-8223.

[4] Defnet P A, Han Chu, Zhang Bo, et al. Temporally-resolved ultrafast hydrogen adsorption and evolution on single platinum nanoparticles [J]. Analytical Chemistry, 2019, 91 (6): 4023-4030.

[5] Tang Qing, Jiang Deen. Mechanism of hydrogen evolution reaction on 1T-MoS<sub>2</sub> from first principles [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(8): 4953-4961.

[6] Jin Huanyu, Liu Xin, Chen Shuangming, et al. Heteroatom-doped transition metal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(4): 805-810.

[7] Lu Wangting, Li Xuwen, Wei Feng, et al. In-situ transformed Ni, S-codoped CoO from amorphous Co-Ni sulfide as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution in alkaline media [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7(14): 12501-12509.

[8] Wu Yiyi, Tariq M, Zaman W Q, et al. Ni-Co codoped RuO<sub>2</sub> with outstanding oxygen evolution reaction performance [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(6): 4105-4110.

[9] Piao Junyu, Liu Xiaochan, Wu Jinpeng, et al. Construction of uniform cobalt-based nanoshells and its potential for improving Li-ion battery performance [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018, 10(27): 22896-22901.

[10] Fernandes R, Patel N, Miotello A, et al. Studies on catalytic behavior of Co-Ni-B in hydrogen production by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 298(1/2): 1-6.

[11] Guo Haijun, Zhang Hairong, Zhang Liquan, et al. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over acid-activated attapulgite-supported NiCoB amorphous alloy catalyst [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,

- 2018, 57(2): 498-551.
- [12] Zhang Jian, Li Xianxian, Liu Yiteng, et al. Bi-metallic boride electrocatalysts with enhanced activity for the oxygen evolution reaction [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(25): 11997-12002.
- [13] Yu Xuegang. Hyperbolic multi-topology and the basic principle in quantum mechanics [J]. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 1999, 9(1): 109-118.
- [14] Hay P J. Gaussian basis sets for molecular calculations: the representation of 3d orbitals in transition-metal atoms [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, 66(10): 4377-4384.
- [15] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇  $\text{Ni}_3\text{CoP}$  电子性质与磁性研究 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2019, 43(2): 160-166.
- [16] Hay P J, Wadt W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations: potentials for the transition metal atoms Sc to Hg [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 270-283.
- [17] Wei Zidong, Yan Aizhi, Feng Yongchao, et al. Study of hydrogen evolution reaction on Ni-P amorphous alloy in the light of experimental and quantum chemistry [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(11): 2709-2715.
- [18] Fukui K, Yonezawa T, Shingu H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1952, 20(10): 1653.
- [19] Fukui K. Recognition of stereochemical paths by orbital interaction [J]. *Acc Chem Res*, 1971, 4(2): 57-64.

## The Study on the Catalytic Properties of Cluster $\text{Co}_3\text{NiB}$ in the Hydrogen Evolution Reaction

QIN Yu, FANG Zhigang\*, ZHANG Wei, LI Lihong, LIAO Wei

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning 114051, China)

**Abstract:** In order to investigate the catalytic properties of amorphous Co-Ni-B alloy system, based on density functional theory, the initial configurations of cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}$  are optimized at B3LYP/Lanl2dz level. Based on the frontier orbital theory, the catalytic hydrogen evolution mechanism of the optimized configurations are studied. The reaction activity of cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}$  in catalytic hydrogen evolution is explored by analyzing the frontier orbital diagram and the energy level difference of the frontier orbital of the optimized configurations, and the best structure model of cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}$  catalytic hydrogen evolution activity is determined. The results show that configurations  $3^{(3)}$  and  $3^{(1)}$  not only exhibit good catalytic effect in the process of adsorbing hydrogen atoms by reacting with water molecules, but also show good catalytic ability in the process of desorption when compared with other configurations, so configurations  $3^{(3)}$  and  $3^{(1)}$  are the best structural models of cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}$  to catalyse the hydrogen evolution reaction.

**Key words:** cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}$ ; thermodynamic stability; catalytic hydrogen evolution; the frontier molecular orbital theory; density functional theory

(责任编辑: 刘显亮)