

方志刚,许友,王智瑶,等.基于量子化学的团簇 Co_4P 非晶态合金析氢反应研究 [J].江西师范大学学报(自然科学版),2022,46(3):221-226.

FANG Zhigang, XU You, WANG Zhiyao, et al. The study on hydrogen evolution reaction of cluster Co_4P amorphous alloy based on quantum chemistry [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science), 2022, 46(3): 221-226.

文章编号: 1000-5862(2022)03-0221-06

基于量子化学的团簇 Co_4P 非晶态合金析氢反应研究

方志刚,许友,王智瑶,毛智龙,郑新喜,曾鑫渔,吴庭慧

(辽宁科技大学化学工程学院 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 为寻找在团簇 Co_4P 中具有最优催化析氢性能的构型,该文根据密度泛函理论于 B3LYP/lanl2dz 水平下对团簇 Co_4P 分别进行在二、四重态下的计算,根据前线轨道理论对优化后团簇 Co_4P 的 HOMO 图、水分子的 LUMO 图以及能级差进行分析,发现构型 $1^{(2)}$ 、 $2^{(2)}$ 的 β 电子与构型 $1^{(4)}$ 、 $2^{(4)}$ 的 α 电子的 HOMO 负相位对催化析氢反应的第 1 步提供了较大的贡献.此外,综合分析析氢反应的各步骤发现:构型 $2^{(2)}$ 具有较好的吸附能力,且该构型在吸附 1 个氢原子后在电化学解吸和化学重组解吸中均具有最优解析性质.因此,构型 $2^{(2)}$ 是在团簇 Co_4P 各优化构型中最优的催化析氢构型.

关键词: 团簇 Co_4P ; 催化析氢; 密度泛函理论; 前线轨道理论

中图分类号: O 641.12 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2022.03.01

0 引言

氢气是目前最具有发展潜力的新型能源,因其具有放热量高、燃烧后无污染物生成等特点而备受科学家的青睐.目前,氢气的生产主要通过电解水析氢、氯碱工业析氢、化石能源裂解析氢、生物质制氢等方法来实现.由于目前在制氢过程中一般需要用贵金属作催化剂进行电解,所以导致制氢工艺的能源消耗和技术成本较高,严重阻碍了氢能源的大规模应用推广^[1].非晶态合金是具有长程无序、短程有序的热力学亚稳态材料,且拥有传统晶态合金材料所不具备的优异性能^[2].近年来众多科学家对非晶态合金 Co-P 体系进行研究,发现该体系具有较好的耐腐蚀性^[3]、电化学稳定性^[4-5]等.此外,该体系在析氢方面的研究成果也备受关注,如 Zhang Junchang 等^[6]发现在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上原位生长的 Co_2P 纳米晶具有

高效、稳定的光催化析氢性能; Sun Qianqian 等^[7]以 CoP 作为在光催化过程中的辅助催化剂从而提高了光催化效率; Shao Qi 等^[8]以掺杂碳纳米管的 Co_2P 纳米颗粒为原料制备了高性能可充电锌空气电池的双功能电催化剂; Ji Pengxia 等^[9]通过改变电化学活化从而显著改善 CoP 催化剂的水氧化性能.此外, Xu Shaohong 等^[10]通过 P 掺杂调节肖特基势垒来活化在石墨氮化碳上的 Co 纳米颗粒,以实现氨硼烷的有效脱氢,为氢气生产开辟了新的方向.一般催化剂的催化反应过程均在其表面上进行,为制得更耐用的催化剂,所选体系需具有一定的耐磨性,但在非晶态合金体系中具有较高耐磨强度的体系较少,因此,本文以在 Co、P 原子比例为 4:1 时具有较好的耐磨性^[11]为参考,设计并计算出团簇 Co_4P 的各优化构型.参照吕孟娜等^[12]对 Ni-P 体系进行的催化析氢研究,运用同为过渡元素的 Co 替代 Ni,进而对本文的 Co-P 体系的局域结构 Co_4P 催化析氢进行研

收稿日期: 2022-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51634004) 国家级大学生创新创业训练计划(202110146027,202010146009,202010146016) 和辽宁省大学生创新创业训练计划(S202110146030, S202110146056, S202110146052, S202110146055, S202110146040, S202110146049) 资助项目.

作者简介: 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: lmfzg@163.com

究,旨在确定团簇 Co_4P 最优的催化析氢构型,为非晶态合金 Co-P 体系在催化析氢方面的研究提供有参考价值的理论信息。

1 模型优化计算和析氢反应机理

1.1 模型构建与计算方法

结合拓扑学原理,利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)^[13-17],在 B3LYP/Lanl2dz 水平下对设计出的团簇 Co_4P 所有初始构型进行全参数优化计算和频率验证,最终得到 5 种可用于催化析氢的优化构型。

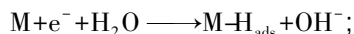
在优化计算中对团簇 Co_4P 的各原子采用含相对论修正^[18-20]的有效核势价电子,且对 P 原子加极化函数 $\xi_{\text{P,d}} = 0.55$ ^[21],所有优化计算均运用 Gaussian09 程序完成。

1.2 析氢反应机理

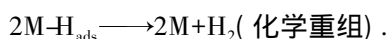
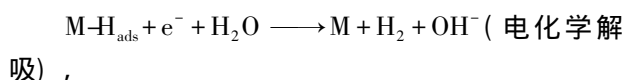
通过模拟计算,团簇 Co_4P (本文以 M 表示)催

化水析氢过程的反应机理如下:

Step 1 团簇吸附在水分子中的氢原子,其反应式为



Step 2 氢气解吸(可能存在 2 种途径),其反应式为



2 结果与讨论

2.1 热力学稳定性研究

以能量最低的构型 $1^{(2)}$ 为基准,计算出其他构型的相对能量,并将相对能量标于对应的构型下方,其中各优化构型编号的右上角代表自旋多重度(其中“2”表示二重态、“4”表示四重态),具体能量数值和构型编号如图 1 所示。

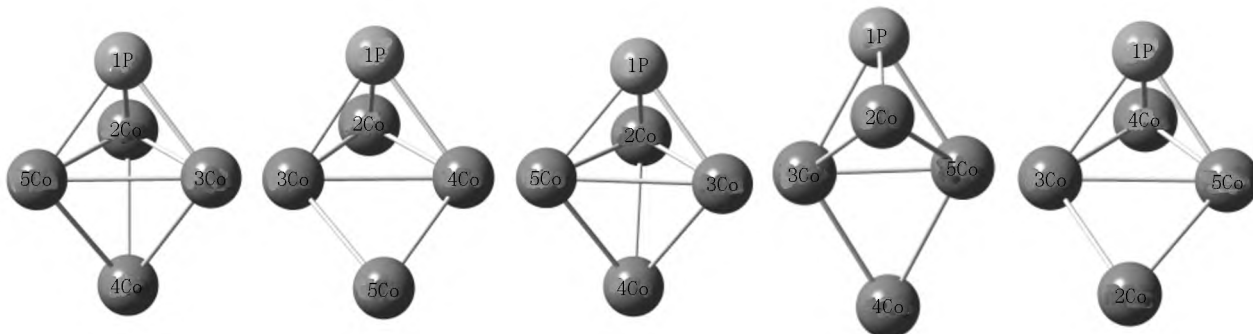


图 1 团簇 Co_4P 的优化构型图

表 1 列出了各优化构型的能量参数,其中包括校正能(E_{ZPE})、结合能(E_{BE})和吉布斯自由能变(ΔG)。若校正能越小、结合能越大,则构型的稳定性越好,反之稳定性越差。吉布斯自由能变为负值,其负值越小越有利于构型的自发形成。

表 1 团簇 Co_4P 各优化构型的校正能(E_{ZPE})、结合能(E_{BE})和吉布斯自由能变(ΔG) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

构型	E_{ZPE}	E_{BE}	ΔG
$1^{(2)}$	-1 540 653.605	1 170.676	-1 047.427
$2^{(2)}$	-1 540 648.157	1 165.228	-1 044.891
$1^{(4)}$	-1 540 646.356	1 163.427	-1 041.525
$3^{(2)}$	-1 540 646.159	1 163.230	-1 041.150
$2^{(4)}$	-1 540 641.607	1 158.678	-1 040.325

通过表 1 数据可从热力学角度判断各优化构型的稳定性。各优化构型的结合能较高、吉布斯自由能

变数值较低且均小于 0,这说明各优化构型均较为稳定且均能自发地形成。此外,构型 $1^{(2)}$ 的校正能和吉布斯自由能变均最小、结合能最大,这说明构型 $1^{(2)}$ 在所有优化构型中最为稳定且易于生成(生成反应为 $4\text{Co} + \text{P} \longrightarrow \text{Co}_4\text{P}$)。

2.2 催化水析氢的前线轨道分析

前线轨道理论是 K. Fukui 等^[22]提出的用于对化学反应过程是否可行进行预测的理论。当团簇 Co_4P 对水分子进行催化析氢时,其电子是由团簇 Co_4P 前线轨道的最高占据轨道 HOMO 流入水分子前线轨道的最低未占据轨道 LUMO,从而在水分子中的氢原子结合形成(Co_4P)-H。在二、四重态下,各优化构型均存在自旋向上的 α 电子和自旋向下的 β 电子,分析团簇 Co_4P 各优化构型的 α -HOMO 轨

道和 β -HOMO 轨道能更好地对析氢反应机理进行探索.

图2为团簇 Co_4P 的 HOMO 图以及 H_2O 的 LUMO图,图2中浅色部分表示波函数为正相位、深色部分表示波函数为负相位,电子在团簇 Co_4P 和水分子的同相位区域内进行流动,使团簇 Co_4P 对在水分子中的氢进行吸附,从而完成催化析氢的第1步反应.由图2中 H_2O 的 LUMO 图可知:其外部由负相位包围.因此,团簇 Co_4P 需要提供较多的负相位与水分子的负相位重叠从而发生催化反应.构型

$3^{(2)}$ 的 α -HOMO 与 β -HOMO 负相位均较小,且外层被较多的正相位阻隔,这不利于其析氢反应的第1步进行;构型 $1^{(2)}$ 和构型 $2^{(2)}$ β -HOMO 的负相位明显大于其所对应的 α -HOMO,构型 $1^{(4)}$ 和构型 $2^{(4)}$ 的 α -HOMO 负相位明显大于其所对应的 β -HOMO.因此,在发生析氢反应的第1步时,构型 $1^{(2)}$ 、构型 $2^{(2)}$ 的 β 电子的 HOMO 轨道负相位与构型 $1^{(4)}$ 、构型 $2^{(4)}$ 的 α 电子的 HOMO 轨道负相位对催化过程的第1步反应提供了较大的贡献.

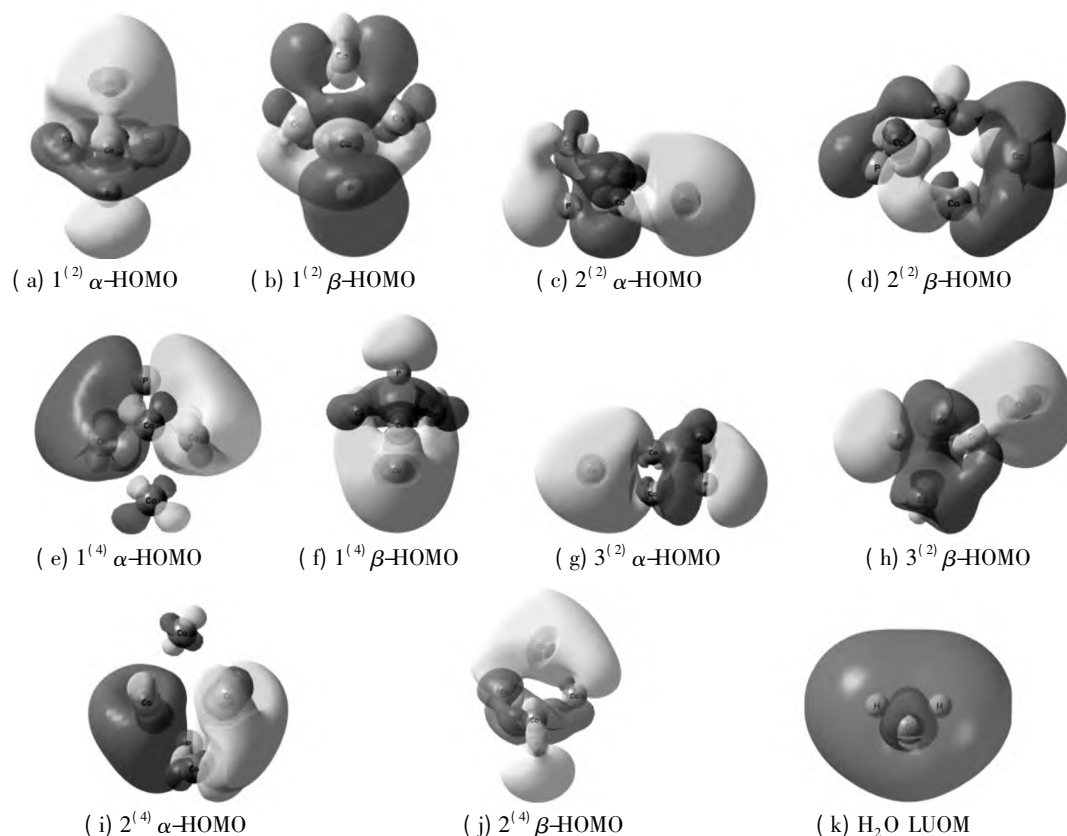


图2 团簇 Co_4P 的 HOMO 图与 H_2O 的 LUMO 图

由文献[12, 23]可知:当反应物之间的 HOMO 轨道与 LUMO 轨道的能级差小于 $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,反应物之间易于进行反应.由表2可知:各优化构型的能级差均小于 $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这表明各优化构型能够较好地与 H_2O 进行反应.由表2还可看出:能级差最大的是构型 $1^{(2)}$ 、能级差最小的是构型 $1^{(4)}$ (其能级差值分别为 $538.380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $524.281 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),这说明构型 $1^{(2)}$ 与 H_2O 反应的能力相对较差而构型 $1^{(4)}$ 与 H_2O 反应的能力较好.此外,各优化构型能级差的极差值为 $14.099 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这表明各优化构型能级差的区间波动范围较小,即各优化构型催化析氢反应的第1步的差异较小.

表2 团簇 Co_4P 的 HOMO 轨道与 H_2O 的 LUMO 轨道的能级差 ΔE $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

构型	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
$1^{(2)}$	-472.380	66.000	538.380
$2^{(2)}$	-470.568	66.000	536.568
$1^{(4)}$	-458.281	66.000	524.281
$3^{(2)}$	-470.096	66.000	536.096
$2^{(4)}$	-468.232	66.000	534.232

2.3 (Co_4P) -H 解吸过程研究

图3为各优化构型吸附1个氢原子的模型图,其中构型 $2^{(2)}$ -H 和构型 $1^{(4)}$ -H 为桥式吸附,其他构型均为线式吸附.在2.2节中探讨了团簇 Co_4P 参与

析氢反应的第 1 步,发现各优化构型均满足吸附氢原子的条件,但由于各优化构型能级差的区间波动

范围较小,无法确定最优析氢构型,因此需要对团簇 $(\text{Co}_4\text{P})-\text{H}$ 解吸过程进行进一步研究.

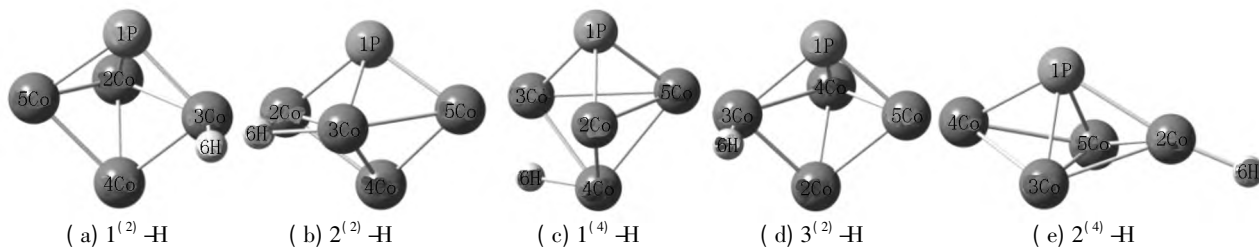


图 3 在吸附 1 个氢原子后各优化构型的 $(\text{Co}_4\text{P})-\text{H}$ 图

2.3.1 催化水析氢的电化学解吸分析 各优化构型在吸附氢原子后转变为单重态构型,其 HOMO 图如图 4 所示.由图 4 可知:构型 $1^{(2)}-\text{H}$ 的负相位外部有较多的正相位包裹,构型 $2^{(4)}-\text{H}$ 的负相位较少,

因此,以上 2 种构型均不利于电化学的解析过程.构型 $2^{(2)}-\text{H}$ 、构型 $2^{(4)}-\text{H}$ 和构型 $3^{(2)}-\text{H}$ 的负相位相对较多,且被正相位包裹的部分较少,因此与 H_2O 进行电化学解析是有利的.

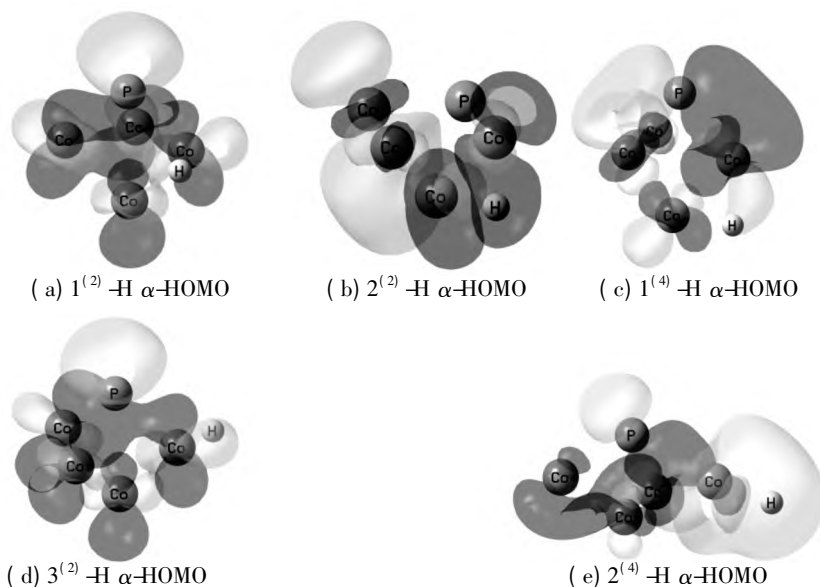


图 4 团簇 Co_4P 的 HOMO 图

为了进一步探索最优析氢构型,对团簇 Co_4P 在吸附 1 个氢原子后的 HOMO 轨道与 H_2O 的 LUMO 轨道之间的能级差进行分析.由表 3 可发现:除构型 $2^{(2)}-\text{H}$ 外,其他构型在吸附 1 个氢原子后的能级差均有所提高,这说明除构型 $2^{(2)}-\text{H}$ 外,其他构型的 $(\text{Co}_4\text{P})-\text{H}$ 与 H_2O 反应的活性下降.在第 1 步反应中吸附氢原子能力相对较好的构型 $1^{(4)}$ 在解吸过程中却明显变弱(能级差为 $579.574 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其值排在各构型的第 2 位),而在第 1 步反应中吸附氢原子能力处于中等水平的构型 $2^{(2)}$ 在解吸过程中是最好的(能级差为 $528.771 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其值最小).此外,构型 $1^{(2)}-\text{H}$ 、构型 $2^{(2)}-\text{H}$ 和构型 $3^{(2)}-\text{H}$ 的能级差均小于 $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这表明在理论上 3 个优化构型在实际催化析氢中均可得到应用,其中构型 $2^{(2)}$ 表现出来的催化析氢性能最优.

表 3 $(\text{Co}_4\text{P})-\text{H}$ 的 HOMO 轨道与 H_2O 的 LUMO 轨道的能级差 (ΔE) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

构型	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
$1^{(2)}-\text{H}$	-502.941	66.000	568.941
$2^{(2)}-\text{H}$	-462.771	66.000	528.771
$1^{(4)}-\text{H}$	-513.574	66.000	579.574
$3^{(2)}-\text{H}$	-502.810	66.000	568.810
$2^{(4)}-\text{H}$	-542.875	66.000	608.875

2.3.2 催化水析氢的化学重组分析 表 4 为团簇 Co_4P 各优化构型在吸附氢原子后的校正能(E_{ZPE})和结合能(E_{BE}).与表 1 进行对比可以发现:相比未吸附前,各优化构型在吸附氢原子后的校正能均大幅度下降,这表明在吸附 1 个氢原子后团簇 $(\text{Co}_4\text{P})-\text{H}$ 构型的稳定性有一定的提高.此外,对比吸附前后各优化构型的结合能发现:二重态构型(构型 $1^{(2)}$ 、构型 $2^{(2)}$ 、构型 $3^{(2)}$)的结合能均降低,四重态构型(构

型 1⁽⁴⁾、构型 2⁽⁴⁾) 的结合能均升高,这说明四重态构型不利于采用化学重组法进行解吸.而二重态构型 1⁽²⁾、构型 2⁽²⁾、构型 3⁽²⁾ 在吸附 1 个氢原子后的结合能与未吸附前的结合能相比分别下降了 47.275、55.185、39.831 kJ · mol⁻¹ 构型 2⁽²⁾ 反应前后的结合能下降幅度最大,这表明构型 2⁽²⁾ 在化学重组分析方面也具有较好的解吸能力.

表 4 团簇 Co₄P 各优化构型在吸附氢原子后的校正能 E_{ZPE} 和结合能 E_{BE} kJ · mol⁻¹

构型	E_{ZPE}	E_{BE}
1 ⁽²⁾ -H	-1 541 676.295	1 123.401
2 ⁽²⁾ -H	-1 541 662.937	1 110.043
1 ⁽⁴⁾ -H	-1 542 155.097	1 602.203
3 ⁽²⁾ -H	-1 541 676.293	1 123.399
2 ⁽⁴⁾ -H	-1 542 135.480	1 582.586

3 结论

为探究团簇 Co₄P 在催化析氢领域中的性质并确定最优催化析氢构型,本文以密度泛函理论为基础并基于前线轨道理论对团簇 Co₄P 进行分析,得到如下结论:

1) 构型 1⁽²⁾、构型 2⁽²⁾ 的 β 电子与构型 1⁽⁴⁾、构型 2⁽⁴⁾ 的 α 电子的 HOMO 负相位对催化析氢反应的第 1 步提供较大的贡献;

2) 虽然构型 2⁽²⁾ 在吸附氢原子的过程中的活性处于中等水平,但是在形成吸附构型(Co₄P) -H 后进行的 2 种解吸过程中构型 2⁽²⁾ 均体现出较好的析氢优势.

综上所述,构型 2⁽²⁾ 是在团簇 Co₄P 中最佳的催化析氢构型.

4 参考文献

[1] 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.

[2] PEI Yan ,ZHOU Gongbing ,LUAN N ,et al.Synthesis and catalysis of chemically reduced metal-metalloid amorphous alloys [J]. Chemical Society Reviews ,2012 ,41 (24) : 8140-8162.

[3] CHANG Bing ,YANG Yingchun ,YE Zhixiang ,et al.Enhancement of alkaline water splitting activity by Co-P

coating on a copper oxide nanowire [J].Dalton Transactions 2019 ,48(3) : 891-897.

[4] HOU Chunchao ,CAO Shuang ,FU Wenfu ,et al.Ultrafine CoP nanoparticles supported on carbon nanotubes as highly active electrocatalyst for both oxygen and hydrogen evolution in basic media [J].ACS Applied Materials & Interfaces 2015 ,7(51) : 28412-28419.

[5] RYU J ,JUNG N ,JANG J H ,et al.In situ transformation of hydrogen-evolving CoP nanoparticles: toward efficient oxygen evolution catalysts bearing dispersed morphologies with Co-oxo/hydroxo molecular units [J].ACS Catalysis , 2015 ,5(7) : 4066-4074.

[6] ZHANG Junchang ,SU Feijing ,WEN Peng ,et al.In-situ growth of Co₂P nanocrystal on g-C₃N₄ for efficient and stable photocatalytic hydrogen evolution [J].Energy & Fuels 2021 ,35(2) : 1859-1865.

[7] SUN Qianqian ,YU Zebin ,JIANG Ronghua ,et al.CoP QD anchored carbon skeleton modified CdS nanorods as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production [J]. Nanoscale 2020 ,12(37) : 19203-19212.

[8] SHAO Qi ,LI Tianjiao ,WANG Hengguo ,et al.A facile one-pot synthesis of Co₂P nanoparticle-encapsulated doped carbon nanotubes as bifunctional electrocatalysts for high-performance rechargeable Zn-air batteries [J].Cryst Eng Comm 2021 ,23(4) : 1013-1018.

[9] JI Pengxia ,LUO Xu ,CHEN Ding ,et al.Significantly improved water oxidation of CoP catalysts by electrochemical activation [J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering , 2020 ,8(48) : 17851-17859.

[10] XU Shaohong ,WANG Jingfeng ,VALÉRIO A ,et al.Activating Co nanoparticles on graphitic carbon nitride by tuning the Schottky barrier via P doping for the efficient dehydrogenation of ammonia-borane [J]. Inorganic Chemistry Frontiers 2021 ,8(1) : 48-58.

[11] LI Ruiqian ,HOU Yuanyuan ,DONG Qiuqing ,et al.Wear and corrosion resistance of Co-P coatings: the effects of current modes [J].RSC Advances 2018 ,8(2) : 895-903.

[12] 吕孟娜 ,方志刚 ,秦渝 ,等.团簇 Ni₄P 催化析氢性能研究 [J].化学通报 2022 ,85(5) : 624-629.

[13] TOUZANI R S ,REHORN C W G ,FOKWA B P T.Influence of chemical bonding and magnetism on elastic properties of the A₂MB₂ borides(A = Nb ,Ta; M = Fe ,Ru ,Os) from first-principles calculations [J].Computational Materials Science 2015 ,104: 52-59.

[14] 秦渝 ,方志刚 ,赵璐璐 ,等.团簇 Co₃NiB₂ 异构化反应的动力学与热力学研究 [J].江西师范大学学报(自然科学版) 2021 ,45(1) : 67-74.

[15] 秦渝 ,方志刚 ,张伟 ,等.团簇 Co₃NiB 催化析氢活性研

- 究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2020, 44(1): 56-62.
- [16] 郑新喜, 方志刚, 侯欠欠, 等. 团簇 Fe_3Ni_3 的极化率与催化性质 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2021, 45(5): 473-479.
- [17] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni_3CoP 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.
- [18] 郑新喜, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇 Fe_3Ni_3 电子性质 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2021, 38(5): 7-12, 19.
- [19] 方志刚, 王智瑶, 郑新喜, 等. 团簇 Co_3NiB_2 极化率、偶极矩及态密度研究 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2022, 39(1): 17-24.
- [20] 侯欠欠, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇 Fe_4P 的成键及极化率探究 [J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2021, 39(6): 140-146.
- [21] CHECK C E, FAUST T O, BAILEY J M, et al. Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for p -block elements [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(34): 8111-8116.
- [22] FUKUI K, YONEZAWA T, SHINGU H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons [J]. The Journal of Chemical Physics, 1952, 20(4): 722-725.
- [23] FUKUI K. Recognition of stereochemical paths by orbital interaction [J]. Accounts of Chemical Research, 1971, 4(2): 57-64.

The Study on Hydrogen Evolution Reaction of Cluster Co_4P Amorphous Alloy Based on Quantum Chemistry

FANG Zhigang, XU You, WANG Zhiyao, MAO Zhilong, ZHENG Xinxi, ZENG Xinyu, WU Tinghui
(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning 114051, China)

Abstract: In order to find the configuration with the optimal catalytic hydrogen evolution performance in the cluster Co_4P , according to the density functional theory at the B3LYP/lanl2dz level, the cluster Co_4P is calculated in the double and quartet states, and then the optimized cluster is calculated according to the frontier orbit theory. The HOMO diagram of cluster Co_4P , the LUMO diagram of water molecules and the energy level difference are analyzed, and it is found that the HOMO is generated by the β electrons of configuration $1^{(2)}$ and $2^{(2)}$ and α electrons of configuration $1^{(4)}$ and $2^{(4)}$. The negative phase provides a greater contribution to the first step of the catalytic hydrogen evolution reaction. In addition, comprehensive analysis of the various steps of the hydrogen evolution reaction finds that configuration $2^{(2)}$ has better adsorption capacity, and this configuration has the best desorption properties in both electrochemical desorption and chemical recombination desorption after adsorbing a hydrogen atom. Therefore, configuration $2^{(2)}$ is the optimal catalytic hydrogen evolution configuration among the optimized configurations of cluster Co_4P .

Key words: cluster Co_4P ; catalytic hydrogen evolution; density functional theory; frontier orbital theory

(责任编辑: 刘显亮)