

团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 析氢活性的研究*

吴庭慧, 方志刚, 朱依文, 王智瑶, 宋 嘉
(辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:为探究团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 与水分子催化析氢反应的活性,以拓扑学原理和密度泛函理论为基础,在 B3LYP/Lan12dz 量子水平下,利用 Gaussian09 软件对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 进行了运算分析。根据前线轨道理论,并通过对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 催化析氢前线轨道图、前线轨道能级差、团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 的能级差以及结合能的分析,发现构型 3⁽²⁾ 和 4⁽⁴⁾ 能表现出良好且相似的反应活性。研究结果提示,构型 4⁽⁴⁾ 无论在催化水解析氢的吸氢反应中还是在形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后的解析过程中都表现出良好的反应活性,它是团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 与水催化析氢反应的最佳结构模型。

关键词:密度泛函理论;活性;催化析氢;前线轨道理论

中图分类号:O641.12

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2023)06-0115-07

近些年来,随着工业生产的发展、化石燃料的大量消耗和能源需求的持续增长,探寻和实施可持续氢能是满足人们对能源进一步需求的先决条件。氢是一种绿色、环保且可再生的理想型能源,电解水是产生氢能的一种好方法。过渡金属磷化物(TMPs)^[1]具有优良的电导率性能,并存在大量的电化学活性位点,且具有成本低等优点。因此,TMPs 被人们视为一种新型的电催化剂,它在催化、光学、电化学等领域中的应用也越来越受到重视。在 TMPs 中,Co-Mo-P 体系有着特殊的结构特点,因而在催化水解氢^[2-4]方面比昂贵的贵金属催化剂更具优势。在催化析氢方面,研究人员开发了多种结构的 Co-Mo-P 催化剂,并发现 Co-Mo-P^[5-7]构成的催化剂 HER(析氢)^[8]的活性类似于贵金属铂。在这些研究中,Zhang 等人^[9]发现,通过在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面上组装 Co-Mo-P 纳米粒子,可以增加电荷的传递效率。Li 等人^[10]则提出了通过完全磷化而在更低的价态下形成 CoMoP@NF 的方法,并且这一方法能够改善底物对催化剂的粘附性。CoMoP@NF 在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时可达 39 mV,而在 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时可达 119 mV,并认为 Co 向 Mo 方向的电子的迁移会使 CoMoP 的能带中部 d 区域发生变化,有利于氢的吸收和解吸。Jiang 等人^[11]研制出一种新型的 $\text{CoP}_3/\text{CoMoP}$ 异质纳米片阵列,通过在泡沫镍表面($\text{CoP}_3/\text{CoMoP}/\text{NF HNA}$ s)上形成丰富的异质结构界面,从而增加了反应位点、改善了导电性能,这一研究为其他异质结合金属磷化物的制备提供了新的途径。总体来看,Co-Mo-P 体系是一种较好的催化剂材料,然而目前已有的相关研究都是基于宏观试验来开展的,本研究则在 B3LYP/Lan12dz 量子水平下,以团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 作为局域模型,对这一材料的催化析氢活性进行了系统的理论分析,从而为有关 Co-Mo-P 体系的理论与应用研究提供参考资料。

1 实验计算方法与析氢反应机理

1.1 模型与计算方法

将文献[12]中提到的 $\text{Co}_{16}\text{Mo}_{16}\text{P}_{24}$ 作为初始局域构型,并为了后续研究方便将它简化为 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 局域模型。根据拓扑学原理对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 进行空间立体结构设计,利用密度泛函理论^[13-15]中提到的 B3LYP 杂化和 Lan12dz 赝势基组,采用 Gaussian09 量子化学软件对设计的所有初始构型分别于二重态、四重态进行全参数优化计算(程序运行环境为 Windows10(64 位)系统、Intel Xeon E5-1603v3 CPU@ 2.80 GHz, RAM:64 GB),逐个排除虚频和形态相同构型后,最终得到 8 种优化构型。计算时对钴和钼金属原子采用 Hay 等人^[16]的含相对

* 收稿日期:2022-09-08 修回日期:2023-06-12 网络出版时间:2023-06-12T10:18

资助项目:国家自然科学基金重点项目(No. 51634004);国家级大学生创新创业训练计划(No. 202010146009;No. 202010146016)

第一作者简介:吴庭慧,女,研究方向为应用量子化学;E-mail:1422567115@qq.com;通信作者:方志刚,男,教授,博士,E-mail:Lnfzg@163.com

网络出版地址:https://link.cnki.net/urlid/50.1165.N.20230609.1450.010

论校正的有效核电势价电子从头算基组,即采用 18-eECP 的双 ξ 基组 ($3s, 3p, 3d/2s, 2p, 2d$)。P 加极化函数 $\xi_{P,d}=0.55$ 。

1.2 析氢反应机理

本研究以团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 为对象进行模拟,它进行催化水电解析氢反应时的反应机理如下。

第 1 步,团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 吸附氢原子: $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3 + e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}_{\text{adsorption}} + \text{OH}^-$;

第 2 步,析出氢气,该反应存在 2 种途径,即:1) 电化学解吸: $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}_{\text{adsorption}} + e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3 + \text{H}_2 + \text{OH}^-$, 2) 化学重组: $2\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}_{\text{adsorption}} \rightarrow 2\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3 + \text{H}_2$ 。

2 结果与讨论

2.1 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的热力学稳定性研究

2.1.1 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的优化构型

在排除团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 各异构体中的形态相同构型和含虚频的不稳定构型后,共得到二重态 4 种、四重态 4 种共 8 种优化构型。以能量最低的构型 1⁽²⁾(右上方括号内的数字代表自旋多重度)为能量零点,设它的能量为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,以此将二、四重态下的其他优化构型按相对能量由低到高进行排序,如图 1 所示。团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 8 种优化构型分别以五棱双锥、单帽四棱双锥、双帽三角双锥及单帽四棱双锥 4 类构型形式存在。在所有优化构型中,构型 1⁽²⁾的能量最低,热力学稳定性最好;而构型 4⁽²⁾的能量最高,热力学稳定性最差。

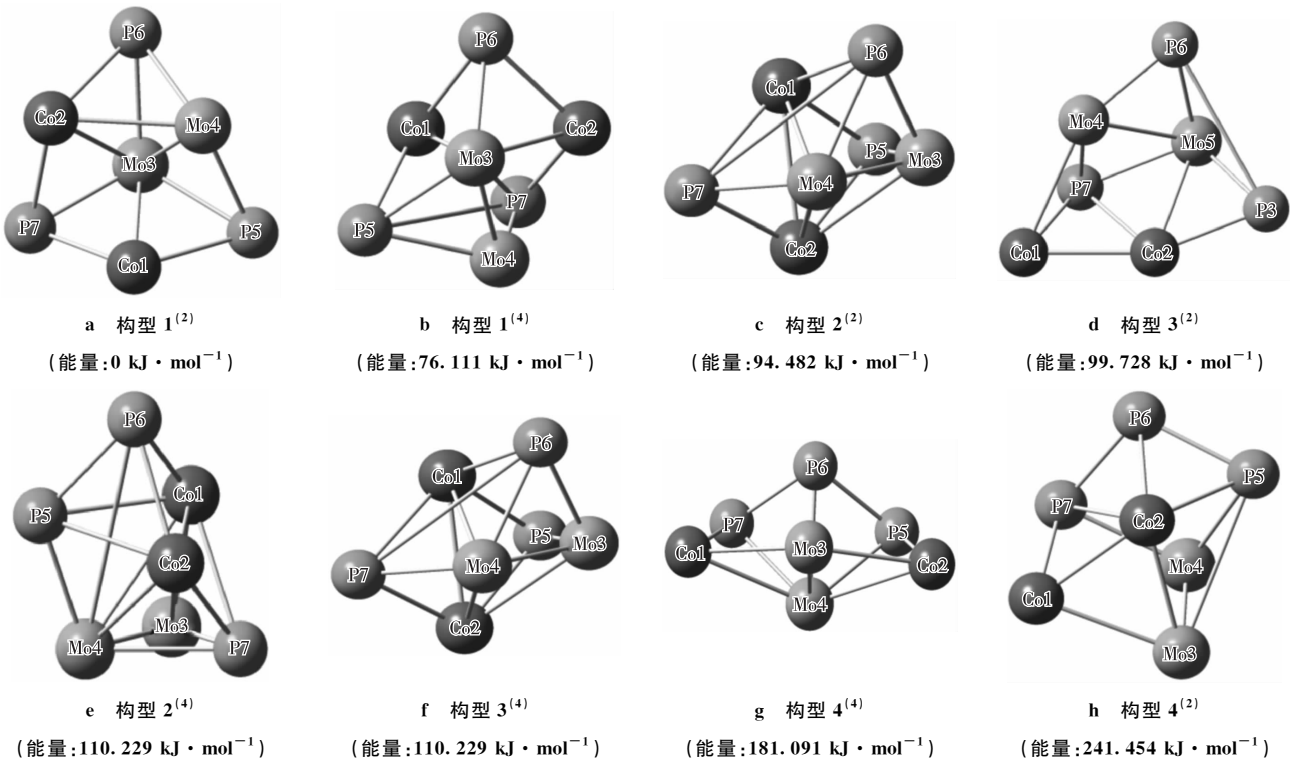


图 1 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 优化构型及能量图

Fig. 1 The optimized configuration and energy diagram of cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$

2.1.2 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的热力学稳定性分析

能量是判断构型能否稳定存在的一个重要标准。表 1 列出了团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 分子的校正能(E_{ZPE})、吉布斯自由能(G)、吉布斯自由能变(ΔG)、结合能(E_{BE})等 4 个能量参数。 $G < 0$,代表反应自发进行; E_{ZPE} 越低代表构型越稳定; E_{BE} 越高,热力学稳定性越好; ΔG 越小,越容易发生反应。构型 1⁽²⁾的 E_{ZPE} 最低、 E_{BE} 最高、 ΔG 最小,是 8 个构型中最稳定的构型。构型 4⁽²⁾的 E_{ZPE} 最高、 E_{BE} 最低,是最不稳定的构型。假设团簇路径: $2\text{Co} + 2\text{Mo} + 3\text{P} \rightarrow \text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 。各构型的 ΔG 均为负值, E_{BE} 均为正值,说明团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 由此路径可自发形成,并且形成的构型能够稳定存在。从整体上看,重态的多样性不是影响构型稳定性的主要因素。

表 1 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 稳定构型能量参数Tab. 1 Energy parameters of the stable configuration of cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

构型	E_{ZPE}	G	E_{BE}	ΔG
1 ⁽²⁾	-1 167 311.988	-1 167 416.968	2 995.587	-2 795.414
1 ⁽⁴⁾	-1 167 235.877	-1 167 346.106	2 919.476	-2 724.552
2 ⁽²⁾	-1 167 217.506	-1 167 322.486	2 901.105	-2 700.932
3 ⁽²⁾	-1 167 212.260	-1 167 319.860	2 895.859	-2 698.306
2 ⁽⁴⁾	-1 167 201.759	-1 167 311.988	2 885.358	-2 690.434
3 ⁽⁴⁾	-1 167 201.759	-1 167 309.363	2 885.358	-2 687.809
4 ⁽⁴⁾	-1 167 130.897	-1 167 241.126	2 814.496	-2 619.572
4 ⁽²⁾	-1 167 070.534	-1 167 178.138	2 754.133	-2 556.584

2.2 团簇催化水析氢的前线轨道研究

2.2.1 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 各优化构型 HOMO 图与水分子 LUMO 图

在 1952 年 Fukui 等人^[17-18]提出的前沿轨道理论中,发现最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的电子密度等物理量对反应活性起着重要的作用。通过分子轨道能级表发现,团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 在催化析氢过程中电子由团簇 HOMO 能级向水分子的 LUMO 能级转移,从而实现了 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构模型。为进一步深入研究团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 HOMO 和水分子的 LUMO 的关系,绘制出团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 HOMO 图(图 2)与水分子的 LUMO 图(图 3)。从图 2 可以看出,每个团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 构型的 HOMO 和水分子 LUMO 都是由深色和浅色的阴影构成,其中阴影部分表示电子在此处的密度较大,且浅、深色阴影分别表示正、负相位。对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 分子的二、四重态构型而言,原子轨道之间有 2 种不同的成单电子,即自旋向上的 α 电子和自旋向下的 β 电子,因此为了更清楚地了解各个构型的 HOMO 对催化析氢的作用,本研究把 HOMO 分为 α -HOMO 和 β -HOMO。

把前线轨道的概念扩展到 2 种反应物质之间时,要考虑它们之间的重叠。在进行反应时,新物质的产生依赖于一种反应物的 HOMO 和另一种反应物的 LUMO 之间的重叠。随着交叠程度的增加,结合强度和反应产物的活性也会增加。从图 3 观察到水分子的 LUMO 只有一小片浅色阴影围绕着氧原子,其他地方则被一片深色阴影所环绕,这意味着水分子的 LUMO 上存在着大量的负相电子。也就是说,当水分子与团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 发生反应时,会更容易吸收到后者 HOMO 上的负相电子,从而形成分子轨道交迭,使得水分子的结构更好地吸引到氢原子。同时,还需要将团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 中的负相电子和水分子聚合在一起,实现更有效地成键,进而更好地完成团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 与水分子的电子转移并吸附上氢原子,从而达到更好地结合效果。

此外,进一步对图 2 进行分析,可以发现构型 4⁽²⁾ 中的 α -HOMO 与 β -HOMO 的负相位都很小,并且在外层有更多的正相位阻挡,这对析氢反应的第 1 步是不利的;构型 1⁽²⁾、4⁽⁴⁾ 中的 β -HOMO 的负相位明显高于它们相应的 α -HOMO, 2⁽⁴⁾ 中的 α -HOMO 负相位明显高于它相应的 β -HOMO。所以在析氢反应的第 1 步时,构型 2⁽⁴⁾ 中的 α -HOMO 负相位与构型 2⁽⁴⁾ 的 α 电子所生成的 HOMO 负相位对催化过程的第 1 步反应提供了较大的贡献。当水分子与其他分子发生反应时,更容易接受 HOMO 中轨道相位为负的电子,也就是图 2、图 3 中深色阴影部分更容易吸收电子,从而与水分子的 LUMO 轨道重合使构型吸附上氢原子。

2.2.2 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 与水分子的前线轨道能级差异

由图 2 和图 3 可以清楚地看到在 HOMO 或 LUMO 中电子在参与水析氢的催化作用时最为活跃的区域。根据前线轨道的原理,反应时分子间能量水平的差别越小,就越有利于在前线 HOMO 和 LUMO 间的电子转移。为了便于分析,必须对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 HOMO 能级(E_{HOMO})与水分子的 LUMO 能级(E_{LUMO})之间的能级差(ΔE)进行分析。通过对分子间的能级差异进行比较,可以更好地揭示出在催化析氢过程中吸附氢原子最佳的团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 构型。从前线轨道理论可知,反应活性对氢气析出的促进作用仅限于反应物质间的能量间隙差小于 $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表 2 显示,在 8 个优化构型中,团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 E_{HOMO} 与水分子的 E_{LUMO} 之间的 ΔE 都在 $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下,表明这 8 个构型的反应活性都很好。将表 2 中团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 各构型按照 ΔE 值从小

到大的顺序进行排列,依次为:4⁽⁴⁾、3⁽²⁾、4⁽²⁾、1⁽⁴⁾、2⁽⁴⁾、3⁽⁴⁾、2⁽²⁾、1⁽²⁾。由此排序可知:构型 4⁽⁴⁾ 对应的 ΔE 值最小,仅为 492.060 kJ·mol⁻¹;因此该构型 HOMO 中的电子最有可能进入水分子的 LUMO,从而使构型对氢原子的吸附形成 Co₂Mo₂P₃-H。构型 1⁽²⁾ 对应的 ΔE 值达 572.409 kJ·mol⁻¹,说明该构型 HOMO 难以给出电子,而且电子难以在 Co₂Mo₂P₃ 团簇和水分子之间进行转移,因而最难发生反应。构型 2⁽⁴⁾ 与构型 3⁽⁴⁾ 所对应的 ΔE 值相近,数值不大,且它们的正相位电子密度区域与负相位电子密度区域整体呈现良好的对称性(图 2),进一步说明了构型 2⁽⁴⁾ 与构型 3⁽⁴⁾ 在反应中表现出良好且类似的反应活性。

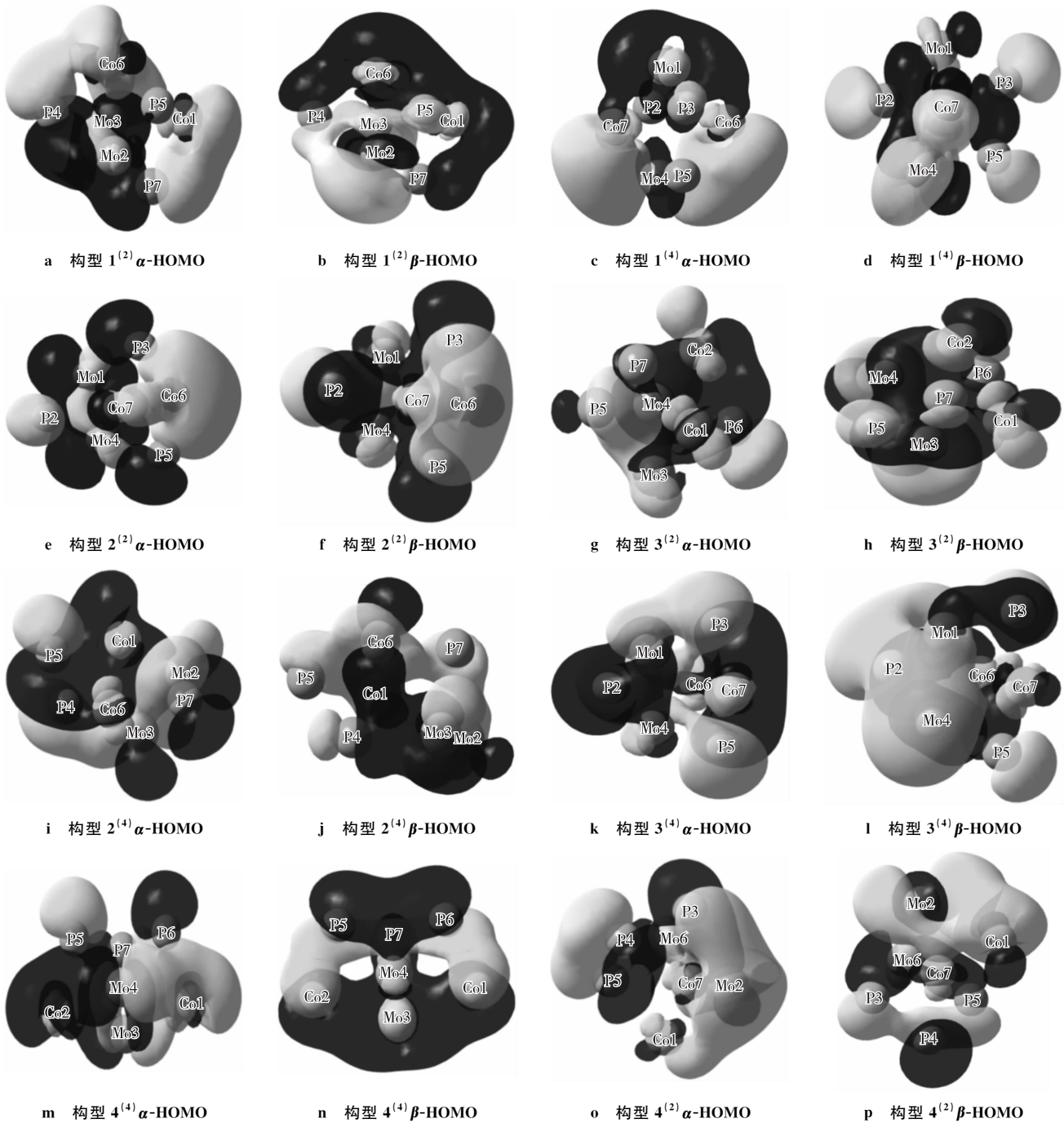


图 2 团簇 Co₂Mo₂P₃ 的 HOMO 图

Fig. 2 HOMO diagram of cluster Co₂Mo₂P₃

2.3 Co₂Mo₂P₃-H 解吸过程的研究

2.3.1 Co₂Mo₂P₃-H 的电化学法析出氢气

析氢反应的第 1 步是团簇 Co₂Mo₂P₃ 在从 HOMO 转移到水分子 LUMO 上的氢原子形成 Co₂Mo₂P₃-H 结

构和 OH^- , 第 2 步电化学解吸析出氢气是由新生成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构继续与水分子反应, $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 会再次吸附水分子中氢原子所带电子, 生成氢气和恢复团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$, 至此完成析氢反应。催化析氢反应的第 1 步与第 2 步大体上是一致的, 唯一不同的是反应物底物的区别: 第 1 步的反应物底物是团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$, 而第 2 步的反应物底物是 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 。所以, 可以通过分析 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 的 HOMO 能级与水分子 LUMO 能级的差值 ΔE , 进而来判断反应进行的难易程度。结合表 2 和表 3 可知, 构型 $2^{(2)}$ 、 $3^{(2)}$ 和 $3^{(4)}$ 在形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后, 对应的 ΔE 值有所减小, 而其余构型在形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后对应的 ΔE 值都有所增大。这一结果表明由构型 $3^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 和 $3^{(4)}$ 形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构反应活性增加, 即 $(2^{(2)})\text{-H}$ 、 $(3^{(2)})\text{-H}$ 、 $(3^{(4)})\text{-H}$ 与水分子析氢反应时的活性增加, 其余构型形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构对水分子的反应活性降低。构型 $1^{(4)}$ 形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后 ΔE 的增幅最大, 达 $113.758 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 而构型 $3^{(2)}$ 形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后 ΔE 的降幅最大, 为 $-31.314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表 3 还显示: 构型 $3^{(2)}$ 形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后 ΔE 最小, 为 $485.194 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $(3^{(2)})\text{-H}$ 最容易与氢原子结合, 从而析出氢气, 并使团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 结构得以恢复。而构型 $1^{(4)}$ 形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后 ΔE 值最大, 它在解吸析出氢气的反应中活性最弱。同时, 可以很容易地发现, 除了构型 $1^{(2)}$ 、 $1^{(4)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $4^{(2)}$ 形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后 ΔE 超过 $579 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以外, 其余构型形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构都具有很好的催化作用。

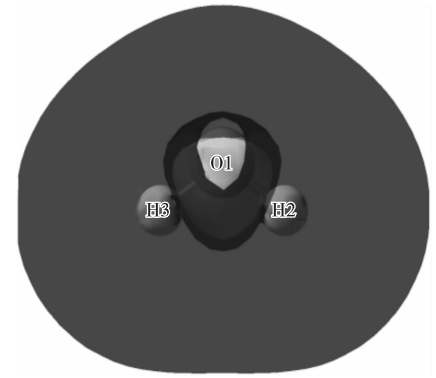


图 3 水分子的 LUMO 图

Fig. 3 LUMO diagram of water molecule

表 2 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 HOMO 能级与水分子的 LUMO 能级差异Tab. 2 The difference between the HOMO energy levels of cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ and the LUMO energy levels of water molecule

$\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 构型	$\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 E_{HOMO}	水分子的 E_{LUMO}	ΔE ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$)	$\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 构型	$\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 E_{HOMO}	水分子的 E_{LUMO}	ΔE ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$)
$1^{(2)}$	-506.409	66	572.409	$2^{(4)}$	-488.204	66	554.204
$1^{(4)}$	-478.209	66	544.209	$3^{(4)}$	-490.145	66	556.145
$2^{(2)}$	-494.788	66	560.788	$4^{(4)}$	-426.060	66	492.060
$3^{(2)}$	-450.508	66	516.508	$4^{(2)}$	-454.653	66	520.653

表 3 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 8 种优化构型的 HOMO 能级与水分子的 LUMO 能级差异Tab. 3 The difference between HOMO energy of eight optimized configurations of $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ and LUMO energy level of water molecular

不同构型形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$	$\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 的 E_{HOMO}	水分子的 E_{LUMO}	ΔE ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$)	不同构型形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$	$\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 的 E_{HOMO}	水分子的 E_{LUMO}	ΔE ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$)
$(1^{(2)})\text{-H}$	-556.334	66	622.334	$(2^{(4)})\text{-H}$	-529.493	66	595.493
$(1^{(4)})\text{-H}$	-591.967	66	657.967	$(3^{(4)})\text{-H}$	-485.082	66	551.082
$(2^{(2)})\text{-H}$	-486.026	66	552.026	$(4^{(4)})\text{-H}$	-482.458	66	548.458
$(3^{(2)})\text{-H}$	-419.194	66	485.194	$(4^{(2)})\text{-H}$	-547.889	66	613.889

2.3.2 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构模型的 E_{BE}

由于 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 具有较低的 E_{ZPE} 且结构的稳定性较好, 因此进一步对 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构的 E_{BE} 进行研究。团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 在氢原子上的吸附作用下, 形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构, 而 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 的键 E_{BE} 越小, 则更有利于氢气的释放。将表 4 中团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 各构型形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构按照 E_{BE} 值从大到小的顺序进行排列, 依次为: $(1^{(2)})\text{-H}$ 、 $(2^{(2)})\text{-H}$ 、 $(1^{(4)})\text{-H}$ 、 $(4^{(2)})\text{-H}$ 、 $(3^{(2)})\text{-H}$ 、 $(2^{(4)})\text{-H}$ 、 $(3^{(4)})\text{-H}$ 、 $(4^{(4)})\text{-H}$ 。由此排序可知: $(4^{(4)})\text{-H}$ 的 E_{BE} 最小, 为 $6694.363 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明构型 $4^{(4)}$ 形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构最容易与水分子中的氢

原子结合析出氢气完成解吸;而(1⁽²⁾)-H 和(2⁽²⁾)-H 均具有较小的 E_{BE} , 说明吸附氢原子后结构体不易与新的氢原子结合, 因而催化活性较小。

表 4 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 8 种构型吸附氢原子后的 E_{BE} 、 E_{ZPE} 和 G
Tab. 4 Binding energies, Calibration Energy and Gibbs free energy
of eight configurations of cluster $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ adsorbing hydrogen atoms

不同构型形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$	E_{BE}	E_{ZPE}	G	不同构型形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$	E_{BE}	E_{ZPE}	G
(1 ⁽²⁾)-H	6 849. 880	-1 168 582. 868	-1 169 686. 748	(2 ⁽⁴⁾)-H	6 720. 695	-1 169 453. 684	-1 169 562. 601
(1 ⁽⁴⁾)-H	6 787. 154	-1 168 520. 092	-1 169 631. 768	(3 ⁽⁴⁾)-H	6 696. 060	-1 169 429. 045	-1 169 533. 773
(2 ⁽²⁾)-H	6 796. 835	-1 169 330. 813	-1 169 641. 516	(4 ⁽⁴⁾)-H	6 694. 363	-1 169 527. 353	-1 169 538. 120
(3 ⁽²⁾)-H	6 720. 716	-1 169 453. 705	-1 169 562. 628	(4 ⁽²⁾)-H	6 752. 300	-1 169 185. 286	-1 169 298. 506

综合上述结果与分析, 可以发现构型 4⁽⁴⁾ 催化活性最好, 它在水分子发生催化析氢反应时兼具最好的吸附和解吸氢的能力。

3 结束语

本研究以拓扑学原理为依据, 运用密度泛函理论, 利用 Gaussian09 程序对二、四重态下团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 的 32 种初始构型进行优化计算, 最终共获得 8 种稳定存在的优化构型。通过对团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 催化析氢前线轨道图、前线轨道 ΔE 、团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 的 ΔE 以及 E_{BE} , 探究了团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 在催化水析氢时的反应活性, 得到主要结果如下:

1) 团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 通过各优化构型中 HOMO 与水分子 LUMO 之间的电子转移来实现催化析氢的第 1 步吸附氢原子, 构型 3⁽²⁾ 与构型 4⁽⁴⁾ 的 ΔE 值较小, 且它们的正相位电子密度区域与负相位电子密度区域整体呈现良好的对称性, 在反应时构型 3⁽²⁾ 和 4⁽⁴⁾ 能表现出良好且相似的反应活性。

2) 催化析氢第 2 步是形成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构继续与水分子反应吸附新的氢原子析出氢气完成反应, 其中 (2⁽²⁾)-H、(3⁽²⁾)-H 与 (3⁽⁴⁾)-H 与水分子析氢反应时的活性有所增强, 且 (3⁽²⁾)-H 的 ΔE 值最小, 故反应活性最好。

通过综合比较, 本研究发现构型 4⁽⁴⁾ 无论在催化水解析氢的吸氢反应中还是在形成 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3\text{-H}$ 结构后的解析过程中都表现出良好的反应活性, 因而该构型是团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 与水催化析氢反应的最佳结构模型, 在未来实际的生产中, 可以优先考虑构型 4⁽⁴⁾, 进而设计出最符合实际生产需要的团簇 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{P}_3$ 催化剂模型。

参考文献:

- [1] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇 Co_3NiB 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.
QIN Y, FANG Z G, ZHANG W, et al. The study on the catalytic properties of cluster Co_3NiB in the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science), 2020, 44(1): 56-62.
- [2] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇 Co_3NiB_2 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.
QIN Y, FANG Z G, ZHAO L L, et al. Kinetics and thermodynamics of Co_3NiB_2 isomerization clusters[J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science), 2021, 45(1): 67-74.
- [3] GONG L, LAN K, WANG X, et al. Carbon-coated Co-Mo-P nanosheets supported on carbon cloth as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(1): 544-552.
- [4] 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.
FANG Z G, WANG Z Y, ZHENG X X, et al. The study on the polarizability, dipole moment and density of states of clusters Co_3NiB_2 [J]. Journal of Guizhou University (Natural Science), 2022, 39(1): 17-24.
- [5] 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.
HOU Q Q, FANG Z G, QIN Y, et al. The study on the bonding and polarizability of clusters Fe_4P [J]. Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition), 2021, 39(6): 140-146.

- [6] THENUWARA A C, DHEER L, ATTANAYAKE N H, et al. Co-Mo-P based electrocatalyst for superior reactivity in the alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(21):4832-4837.
- [7] LU X W, HU Z P, REN J T, et al. Self-supported Al-doped cobalt phosphide nanosheets grown on three-dimensional Ni foam for highly efficient water reduction and oxidation[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(1):74-81.
- [8] ZHANG W G, LIU Y H, ZHOU H B, et al. A high-performance electrocatalyst of CoMoP@NF nanosheet arrays for hydrogen evolution in alkaline solution[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(17):11585-11595.
- [9] ZHANG Y P, JIN Z L, SU Y F, et al. Charge separation and electron transfer routes modulated with Co-Mo-P over g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 462:46-55.
- [10] LI D, LIU D Y, ZHAO S, et al. Tuning of metallic valence in CoMoP for promoting electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(59):31072-31081.
- [11] JIANG D L, XU Y, YANG R, et al. CoP₃/CoMoP heterogeneous nanosheet arrays as robust electrocatalyst for PH-universal hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10):9309-9317.
- [12] MA Y Y, WU C X, FENG X J, et al. Highly efficient hydrogen evolution from seawater by a low-cost and stable CoMoP@C electrocatalyst superior to Pt/C[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(3):788-798.
- [13] 王智瑶, 秦渝, 方志刚, 等. 团簇 Co₃MoS 成键及热力学稳定性分析[J]. *重庆师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 38(5):107-113.
WANG Z Y, QIN Y, FANG Z G, et al. Bonding and thermodynamic stability analysis of clusters Co₃MoS[J]. *Journal of Chongqing Normal University (Natural Science)*, 2021, 38(5):107-113.
- [14] 郑新喜, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇 Fe₃Ni₃ 电子性质[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2021, 38(5):7-12.
ZHENG X X, FANG Z G, QIN Y, et al. Cluster Fe₃Ni₃ electron properties[J]. *Journal of Guizhou University (Natural Science)*, 2021, 38(5):7-12.
- [15] FANG Z G, HU H Z, GUO J X. Quantum chemical study on geometry and property of cluster Ni₄P[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2006, 25(1):7-16.
- [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] FUKUI K. Recognition of stereochemical paths by orbital interaction[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1971, 4(2):57-64.
- [18] 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.

Study on Hydrogen Evolution Activity of Cluster Co₂Mo₂P₃

WU Tinghui, FANG Zhigang, ZHU Yiwen, WANG Zhiyao, SONG Jia

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

Abstract: In order to investigate the catalytic activity of cluster Co₂Mo₂P₃ in hydrogen evolution reaction with water molecule, based on the topological principle and density functional theory, the cluster Co₂Mo₂P₃ was calculated and analyzed by Gaussian09 software at B3LYP/Lanl2dz level. According to the frontier orbital theory, the frontier orbital diagram, the energy level difference of the frontier orbital, the energy level difference of the cluster Co₂Mo₂P₃-H and the binding energy of the cluster Co₂Mo₂P₃-H are analyzed, and find that both configuration 3⁽²⁾ and configuration 4⁽⁴⁾ exhibit good and similar reactivity. The result suggests that configuration 4⁽⁴⁾ shows good activity both in the hydrogen absorption reaction and in the resolution process after the formation of Co₂Mo₂P₃-H structure, it is the best structural model for the catalytic reaction of Co₂Mo₂P₃ with water.

Keywords: density functional theory; activity; catalytic hydrogen evolution; frontier orbit theory

(责任编辑 方兴)