



## 掺杂、应变对析氢反应催化剂 $\text{NiP}_2$ 性能的影响

张凤 廉森 王明月 陈雪 殷继康 何磊 潘华卿 任俊峰 陈美娜

## Doping and strain effect on hydrogen evolution reaction catalysts of $\text{NiP}_2$

Zhang Feng Lian Sen Wang Ming-Yue Chen Xue Yin Ji-Kang He Lei Pan Hua-Qing Ren Jun-Feng Chen Mei-Na

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 148802 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210298

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210298>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

电化学析氢反应中单层 $\text{MoSe}_2$ 氢吸附机理第一性原理研究

Hydrogen adsorption mechanism on single-layer  $\text{MoSe}_2$  for hydrogen evolution reaction: First-principles study

物理学报. 2018, 67(21): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180882>

冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展

Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma

物理学报. 2018, 67(21): 215202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181451>

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底无催化剂生长 $\text{GaN}$ 纳米线及其光学性能

Preparing  $\text{GaN}$  nanowires on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate without catalyst and its optical property

物理学报. 2020, 69(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191923>

电流密度对微米硅电极断裂行为的影响

Effects of current density on fracture behaviors for micron-sized crystalline silicon electrodes

物理学报. 2020, 69(24): 248201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200915>

临界电流密度对圆柱状超导体力学特性的影响

Effects of critical current density on mechanical properties of cylindrical superconductors

物理学报. 2019, 68(18): 187402 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190759>

单轴应变对 $\text{H}$ 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中占位及扩散的影响

Influence of single axis strain on site occupation and diffusion of hydrogen atom in  $\alpha\text{-Fe}$

物理学报. 2017, 66(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.187101>

# 掺杂、应变对析氢反应催化剂 $\text{NiP}_2$ 性能的影响\*

张凤 廉森 王明月 陈雪 殷继康 何磊

潘华卿 任俊峰 陈美娜†

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2021 年 2 月 8 日收到; 2021 年 3 月 3 日收到修改稿)

电解水制氢可以将太阳能、风能等可持续能源中的能量转移到氢气这种高能量密度的清洁能源载体中。 $\text{NiP}_2$  作为一种具有较高析氢反应 (HER) 催化活性的廉价催化剂而备受关注. 本文计算了  $\text{NiP}_2(100)$  表面上氢的吸附能、吉布斯自由能、交换电流密度等属性, 得出其表面上 P 的 top 位点是催化活性位点的结论. 并着重分析了掺杂和应变对  $\text{NiP}_2$  催化活性的影响: 1) 基于常见的实验手段能产生的应变范围, 计算了 1% 和 3% 的拉伸和压缩应变的影响, 发现在  $\text{NiP}_2$  上施加 1% 的压缩应变可以提高其 HER 催化性能; 2) 计算了过渡金属元素及非金属元素 (N, C, S) 掺杂对  $\text{NiP}_2$  催化性能的影响, 发现掺杂 S 可以显著提高 P 的 top 位点的 HER 催化性能, 而过渡金属元素 (催化活性:  $\text{Mn} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ni}$ ) 中 Mn 的掺杂, 可以将  $\text{NiP}_2$  非活性位点的催化性能提升到跟活性位点同一个数量级, 从而间接提升  $\text{NiP}_2$  的催化性能. 本工作揭示了掺杂和应变对 HER 催化剂性能影响的微观机理, 为设计高性能 HER 催化剂提供了指导.

**关键词:** 析氢反应, 表面应变, 掺杂效应, 交换电流密度

**PACS:** 88.30.em, 88.30.E-

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210298

## 1 引言

化石燃料是传统的能源载体, 然而由于化石燃料的持续使用而引起的例如全球变暖和环境污染等问题, 引发了人们的持续担忧. 太阳能和风能等可再生能源的应用是解决能源和环境问题的一种可行途径, 但是, 他们仅在阳光普照或刮风时才能供电<sup>[1]</sup>. 为了克服能源供应间歇性的问题, 发展储能技术被提上了日程<sup>[2-7]</sup>. 其中, 电化学储能技术不同于抽水蓄能等传统储能方式, 其不受地理位置和自然资源储存的限制, 是储存可再生能源的绝佳平台<sup>[5,8-14]</sup>. 电解水可将可再生能源中的能量转移到氢气和氧气中储存, 因其成本低、效率高、环境友好、可持续发展等优点被认为是最有前途和

可持续发展的储能选择. 电解水包含两个半反应, 一个是发生在阳极的析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER), 反应产物是氧气, 另一个是发生在阴极的析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER), 反应产物是氢气. 本文所研究的便是发生在阴极的析氢反应.

近年来, 为了实现高效产氢, 人们对各种 HER 催化剂进行了系统的研究<sup>[15]</sup>. 贵金属铂被认为是最好的 HER 催化剂, 表现出非常小的过电位. 可惜的是, 铂的高成本和稀缺性阻碍了它在工业上的广泛使用<sup>[16]</sup>. 因此, 寻找 Pt 的廉价替代品作为 HER 的催化剂引发了人们的极大兴趣<sup>[17-19]</sup>.

过渡金属化合物作为一种很有前途的非贵金属催化剂, 近年来得到了人们的广泛研究. Wang 研究组<sup>[20]</sup>发现与 Mo 和  $\text{Mo}_3\text{P}$  相比, MoP 在酸性

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51602183, 11674197) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2014BP003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mnchen@sdsu.edu.cn

和碱性条件下都表现出较高的 HER 催化活性和稳定性. Aravind 等<sup>[21]</sup>制备了 MoP 和 MoP-C 纳米片, 其 Tafel 斜率为 63 mV/dec, 同样表现出了极好的 HER 催化活性. Wu 等<sup>[22]</sup>通过简单而通用的策略合成了具有相对高比表面积 (162 m<sup>2</sup>/g) 的 MoS<sub>2</sub>-MoP 纳米片 (MoS<sub>2</sub>-MoP/C), Tafel 斜率为 58 mV/dec, 并且在 102 mV 和 130 mV 的过电势下分别表现出的 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 20 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度. Xu 等<sup>[23]</sup>成功制备了 Ni<sub>2</sub>P/MoP-CC 双组分催化剂, 其在所有 pH 范围内均表现出优异的电催化性能, 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.0 mol/L PBS 和 1.0 mol/L KOH 中分别表现出 63 mV/dec, 99 mV/dec 和 64 mV/dec 的 Tafel 斜率和 300 mV, 200 mV 和 5 mV 的起始过电势. Wang 等<sup>[24]</sup>采用简单的离子交换树脂法合成了 Mo<sub>2</sub>C/MoN/NG, 其过电势为 78.82 mV, Tafel 斜率为 39.3 mV/dec, 而且其催化活性仅比 20%Pt/C 低 30% 左右. Harnisch 等<sup>[25]</sup>发现 WC 在酸性条件下 (300 mV 下电流密度为 26 mA/cm<sup>2</sup>) 表现出良好的催化活性, 并比较了不同 pH 条件下 WC 的溶解速率, 发现 pH 越高, WC 的溶解速率越快, 在一定程度上表明了 WC 在酸性条件下的稳定性. Ojha 等<sup>[26]</sup>用石墨碳氮化物作为氮源, 制备了由 5—8 nm 的粒子组装而成的 Mo<sub>2</sub>N 纳米结构, 他们发现 Mo<sub>2</sub>N 纳米片显示出较高的电催化活性 (在 -400 mV 下, 交换电流为 97 mA/cm<sup>2</sup>).

近年来, NiP<sub>2</sub> 由于其高 HER 催化活性和耐腐蚀性同样受到了广泛的关注<sup>[27]</sup>. Wang 等<sup>[28]</sup>通过 Ni-Mn 氢氧化物作为前驱体的磷化反应成功地制备了 Mn 掺杂 NiP<sub>2</sub> 纳米片, 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.0 mol/L PBS 和 1.0 mol/L KOH 中分别表现出 69 mV, 97 mV 和 107 mV 的过电势. Tian 等<sup>[29]</sup>在碳纤维纸 (Al-NiP<sub>2</sub>-NSs/CFP) 上合成了掺杂铝 NiP<sub>2</sub> 纳米片, 其表面具有超亲水性, 同时表现出了优异的析氢活性, 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 只需要 58 mV 的低过电势. 尽管 NiP<sub>2</sub> 展现出卓越的 HER 催化性能, 其相关的理论计算却很少<sup>[28,30]</sup>, 且大多停留在很基础的计算层面, 因此通过计算, 来研究如何提高 NiP<sub>2</sub> 的 HER 催化性能有很大的探索空间.

掺杂已被广泛应用于调节材料的物理和化学性质<sup>[31]</sup>. 之前的研究也表明, 掺杂是改变催化剂的催化活性的有效途径<sup>[31,32]</sup>. 然而, 掺杂对 NiP<sub>2</sub> 的

催化活性影响尚不清楚, 且相对理论计算而言, 通过实验研究来探索何种元素掺杂对 NiP<sub>2</sub> 的催化活性有积极的影响是一项耗时耗力且成本较高的工作.

值得注意的是, 近年来, 人们发现通过调节催化剂原子的膨胀或压缩排列, 从而调整其表面电子结构<sup>[33,34]</sup>, 是提高催化剂材料 HER 催化活性的一种很有前途的方法<sup>[35–37]</sup>. 据我们所知, 当前关于应变对 HER 催化剂材料性能影响的理论研究非常稀少, 尽管实验上可以通过很多措施达到在 HER 催化剂材料上施加应变的效果<sup>[38–40]</sup>, 但其具体应变调控策略非常模糊, 尚没有找出明确的规律.

因此, 本文着重研究了掺杂和应变对 NiP<sub>2</sub> HER 催化性能的影响机理, 从一个新的角度给实验工作者提高 HER 催化剂的性能提供了思路, 为设计出高性能 HER 催化剂提供了帮助.

## 2 计算方法

本文基于第一性原理计算方法, 使用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包进行模拟<sup>[41]</sup>. 计算中选择了 PAW (projection enhanced wave) 方法描述离子与电子之间的相互作用<sup>[41]</sup>, 根据 PBE (Perdew-Burke Ernzerhof) 泛函的广义梯度近似 (GGA) 选择交换相关势<sup>[42]</sup>, 文中涉及元素的有效价电子分别为: Ni(3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>), Co(3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>), Fe(3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>), Mn(3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>), W(5d<sup>4</sup>6s<sup>2</sup>), Mo(4d<sup>5</sup>5s<sup>1</sup>), Cu(3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>), Cr(3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>), N(2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>), C(2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>), P(3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>), S(3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>), H(1s<sup>1</sup>). 平面波截断能设置为 450 eV, 能量自洽收敛条件为 10<sup>-5</sup> eV. 当作用在每个原子上的 Hellmann-Feynman 力小于 0.03 eV/Å (1 Å = 0.1 nm) 时, 认为达到力的收敛条件. 高斯展宽设置为 0.05 eV. 采用以  $\Gamma$  点为中心的  $3 \times 3 \times 1$  的  $k$  点网格进行布里渊区积分. 热力学函数值的分析通过能源材料高通量计算平台来完成<sup>[43]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶格结构

基于已有实验结果<sup>[28]</sup>, 选择 NiP<sub>2</sub> (JCPDS 卡片编号为 JCPDS No. 21-0590) 的 (100) 表面进行了研究. NiP<sub>2</sub> 的原胞 ( $a = b = c = 5.453$  Å,

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 空间群:  $pa\bar{3}$ ) 由 12 个原子组成, 其中镍原子 4 个, 磷原子 8 个. 在计算材料的表面性质时, 建立  $2 \times 2 \times 2$  包含 96 个原子的超胞,  $\text{NiP}_2(100)$  表面模型 (见图 1) 是由 4 层原子组成的 slab 模型, 垂直于 (100) 表面的真空层厚度为 1.5 nm.  $\text{NiP}_2(100)$  表面上有 5 个 H 吸附位点, 分别用位点 1 (P 的 top 位点), 位点 2 (Ni 的 top 位点), 位点 3 (第一层中更加接近表面的 P-P 之间的 bridge 位点), 位点 4 (第一层中稍微远离表面的 P-P 之间的 bridge 位点) 和位点 5 (Ni-Ni 之间的 bridge 位点) 来表示.

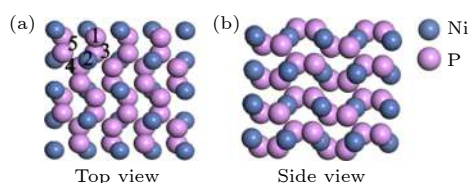


图 1 (a)  $\text{NiP}_2(100)$  表面的俯视图和  $\text{NiP}_2(100)$  表面的不同吸附位点; (b)  $\text{NiP}_2(100)$  表面的侧视图

Fig. 1. (a) Top view of  $\text{NiP}_2(100)$  surface and different adsorption sites on  $\text{NiP}_2(100)$  surface; (b) side view of  $\text{NiP}_2(100)$  surface.

### 3.2 $\text{NiP}_2(100)$ 表面的吸附能

氢原子吸附在催化剂表面的吸附能 (adsorption energy,  $\Delta E$ ) 可由以下等式计算<sup>[44,45]</sup>:

$$\Delta E = E_{(\text{surface}+n\text{H})} - E_{(\text{surface}+(n-1)\text{H})} - \frac{1}{2}E_{(\text{H}_2)}, \quad (1)$$

式中,  $E_{(\text{surface}+n\text{H})}$  表示表面吸附  $n$  个 H 的  $\text{NiP}_2$  的体系总能量.  $E_{(\text{surface}+(n-1)\text{H})}$  是表面吸附  $n-1$  个 H 的  $\text{NiP}_2$  的体系总能量,  $E_{(\text{H}_2)}$  是气相  $\text{H}_2$  的总能量. 吸附能是描述 H 在催化剂表面吸附能力的一个重要描述符<sup>[19]</sup>. 当  $\Delta E$  小于 0 时, 表明 H 能在催化剂表面自发吸附, 此时  $\Delta E$  值越小, 催化剂表面对 H 的吸附能力越强; 当  $\Delta E$  大于 0 时, 说明 H 不能在催化剂表面自发吸附, 此时  $\Delta E$  值越大, 催化剂表面对 H 的吸附能力越弱.

在  $\Delta E$  的计算中, 首先将 H 分别放在  $\text{NiP}_2(100)$  表面的不同吸附位点上, 得到催化剂表面 (100) 吸附 H 后的且优化后的体系总能量  $E_{(\text{surface}+n\text{H})}$ . 同时, 对未吸附 H 的干净的 (100) 表面进行了优化, 得到了干净表面优化后的体系总能量  $E_{(\text{surface}+n\text{H}) (n=0)}$ .  $E_{(\text{H}_2)}$  是气相  $\text{H}_2$  优化后的体系总能量. 将上述 3 个结果代入 (1) 式, 可得到 (100)

表面上的不同吸附位点的  $\Delta E$ .

通过对 H 吸附在不同位点的吸附结构进行优化, 发现优化前吸附在位点 3 的 H 在进行结构优化后会移动到位点 1 上, 表明 H 无法稳定吸附在 (100) 表面的位点 3 上, 而吸附在位点 4 和位点 5 上的 H 在进行结构优化后同样产生了吸附位置的偏移, 表明 H 同样无法稳定吸附在 (100) 表面的位点 4 和位点 5 上, 但为了方便进行相关位点的表示, 在之后的计算中, 仍用位点 4 (第一层中稍微远离表面的 P-P 之间的 bridge 位点) 和位点 5 (Ni-Ni 之间的 bridge 位点) 来表示偏移后的 H 吸附位置.

根据表 1 可以看出, 当 H 吸附在位点 1 的时候, 吸附能小于 0 ( $\Delta E = -0.209$  eV), 表明 H 与 P 的 top 位点的结合能力较强, 这是由于非金属原子 P 的非金属性导致 P 原子对电子有很强的吸引力, 使得电子聚集在其周围, 进而吸引电解质溶液中带正电荷的质子 H 靠近 P 原子, 使 H 牢固地吸附在 P 的 top 位点上. 而当 H 吸附在位点 2 时, 吸附能大于 0 ( $\Delta E = 0.674$  eV), 表明 H 与 Ni 的 top 位点的结合能力较弱, 这是因为过渡金属原子 Ni 具有一定的金属性质, 表现为正电性, 而电解质溶液中的质子 H 也带有正电荷, 因此, 过渡金属原子 Ni 与 H 相互排斥, 表现为对 H 较弱的吸附能力. 因此, 位点 1 (P 的 top 位点) 是  $\text{NiP}_2(100)$  表面可以稳定吸附 H 的位点.

表 1  $\text{NiP}_2(100)$  表面的不同位点的吸附能  $\Delta E$   
Table 1. Adsorption energy ( $\Delta E$ ) of different sites of  $\text{NiP}_2(100)$  surface.

位点	$\Delta E/\text{eV}$
1	-0.209
2	0.674
3	移动到位点1
4	0.596
5	0.614

### 3.3 $\text{NiP}_2(100)$ 表面的吉布斯自由能

吉布斯自由能 ( $\Delta G$ ) 是一个描述催化剂材料 HER 催化活性的一个重要描述符<sup>[46,47]</sup>.  $\Delta G$  可以通过以下公式进行计算<sup>[19,48]</sup>:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S_{\text{H}}, \quad (2)$$

式中  $\Delta E$  为 H 吸附在催化剂表面的吸附能,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$



为 H 吸附状态与气相状态下零点振动能之差, 其由下式表示:

$$\Delta E_{\text{ZPE}} = E_{\text{ZPE}}^{\text{H}} - E_{\text{ZPE}}^{(n-1)\text{H}} - \frac{1}{2}E_{\text{ZPE}}^{\text{H}_2}, \quad (3)$$

式中,  $E_{\text{ZPE}}^{\text{H}}$  表示  $n$  个 H 吸附在  $\text{NiP}_2(100)$  表面的零点能,  $E_{\text{ZPE}}^{(n-1)\text{H}}$  表示  $n-1$  个 H 吸附在  $\text{NiP}_2(100)$  表面上的零点能,  $E_{\text{ZPE}}^{\text{H}_2}$  表示气相  $\text{H}_2$  的零点能. 每个零点能可以通过方程  $\left(\sum_i \frac{1}{2} h\nu_i\right)$  获得, 其中  $h$  表示普朗克常数,  $\nu_i$  表示振动频率,  $\Delta S_{\text{H}}$  表示吸附态氢原子与气相中氢原子之间的熵差, 其可以通过此公式获得:  $\Delta S_{\text{H}} \cong -1/2S_{\text{H}_2}^0$ , 其中  $\Delta S_{\text{H}_2}^0$  表示在标准状况下气相下  $\text{H}_2$  的熵.

当  $\Delta G$  远小于 0 时, 表明催化剂表面吸附的 H 与催化剂表面的结合较强, 进而使  $\text{H}_2$  的生成和脱附变得困难; 当  $\Delta G$  远大于 0 时, 表明催化剂表面吸附的 H 与催化剂表面结合较弱, 从而难以形成  $\text{H}_2$ ; 当  $\Delta G$  接近 0 时, 表明 H 的吸附和  $\text{H}_2$  的脱附达到平衡, 进而在催化剂表面发生析氢反应. 因此, 本工作计算了  $\text{NiP}_2(100)$  表面的不同吸附位点的吉布斯自由能 (见图 2), 进而判断哪个位点是  $\text{NiP}_2(100)$  表面最具有 HER 催化活性的位点.

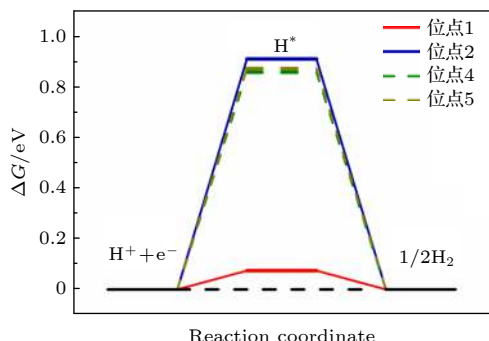


图 2  $\text{NiP}_2(100)$  表面不同吸附位点的  $\Delta G$ , 虚线表示 H 吸附位点的偏移

Fig. 2.  $\Delta G$  on different adsorption sites on  $\text{NiP}_2(100)$  surface, the dashed line indicates the shift of H adsorption site.

从图 2 可以看出, 当 H 吸附在位点 1 (P 的 top 位点) 时,  $\Delta G$  接近于 0 ( $\Delta G = 0.074$  eV), 表现出极好的 HER 催化活性, 而当 H 吸附在位点 2 (Ni 的 top 位点) 的时候,  $\Delta G$  远离 0 ( $\Delta G = 0.906$  eV), 表现出较弱的 HER 催化活性. 而图 2 中的虚线部分表示 H 偏离结构优化前的吸附位点 4 (第一层中稍微远离表面的 P-P 之间的 bridge 位点) 和位点 5 (Ni-Ni 之间的 bridge 位点) 后, 所展现出的  $\Delta G$ ,

同样表现出很弱的 HER 催化活性. 可认为不同的吸附位点表现出如此迥异的 HER 催化性能是由以下原因导致的: 当 H 吸附在位点 1 (P 的 top 位点) 的时候, 吸附能小于 0 ( $\Delta E = -0.209$  eV), 表明 H 可以较为容易地吸附在  $\text{NiP}_2(100)$  表面上, 同时吸附能并没有非常小, 同样可以实现较为容易地  $\text{H}_2$  的脱附, 因此表现出较好的 HER 催化活性. 而当 H 吸附在其余位点的时候, 吸附能远大于 0 (位点 2:  $\Delta E = 0.674$  eV; 位点 4:  $\Delta E = 0.596$  eV; 位点 5:  $\Delta E = 0.614$  eV), 表明 H 吸附在这些位点上较为困难, 不容易形成  $\text{H}_2$ , 更不容易发生析氢反应, 进而表现出较弱的 HER 催化活性. 因此, 从 H 的吸附能和吉布斯自由能的角度看, P 的 top 位点是  $\text{NiP}_2$  中参与 HER 催化反应的主要催化位点.

### 3.4 交换电流密度

交换电流密度 (exchange current density,  $j_0$ ) 是表征催化剂催化活性的重要指标, 对整个电化学反应速率有着深远的影响. 交换电流密度可以通过以下公式进行计算 [49,50]:

$$j_0 = ek^0[(1-\theta)^{(1-\alpha)}\theta^\alpha], \quad (4)$$

其中  $j_0$  为单个位点的理论交换电流密度,  $e$  为单个电子所带电荷,  $k^0$  为标准速率常数, 为  $200 \text{ s}^{-1}\cdot\text{site}^{-1}$ ,  $\alpha$  是传递系数,  $\theta$  是与吸附热相关的一个量. 高性能的催化剂应该具有中等的吸附能力, 如果吸附太弱, 反应物不会吸附在表面, 而如果吸附太强, 则脱附困难. 在吸附能与催化速率的关系图上, 往往都是呈现出一种先上升后下降的火山形状的曲线, 因而形象地称之为火山型曲线. 通常, 合适的吸附能应位于火山型曲线的顶点附近. 为了进一步研究不同位点的催化性能, 比较了不同位点的交换电流密度相对于火山型曲线顶点的位置. 当电荷转移系数  $\alpha = 0.45$  时,  $\text{NiP}_2(100)$  表面  $\Delta G$  与  $j_0$  的火山型曲线见图 3.

从图 3 可以看出, 当 H 吸附在位点 1 (P 的 top 位点) 的时候, 理论计算出的交换电流密度最大, 此时的交换电流密度接近于火山型曲线的顶点, 表现出极好的 HER 催化活性. 而当 H 吸附在其余吸附位点 (位点 2 (Ni 的 top 位点), 位点 4 (第一层中稍微远离表面的 P-P 之间的 bridge 位点) 和位点 5 (Ni-Ni 之间的 bridge 位点)) 的时候, 交换电流密度集中出现在火山型曲线的右下侧, 距离具有

最好 HER 催化活性的火山图顶点有很大一部分距离, 表现出极弱的 HER 催化活性. 这一结论跟我们之前从吸附能和吉布斯自由能分析出 P 的 top 位点具有最佳的 HER 催化反应活性是一致的.

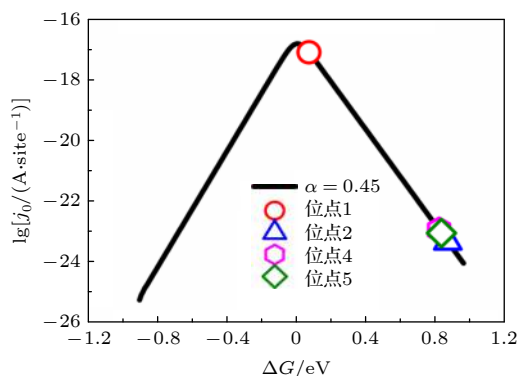


图 3 当电荷转移系数  $\alpha = 0.45$  (黑色曲线) 时,  $\text{NiP}_2$  (100) 表面  $\Delta G$  与  $j_0$  的火山型曲线, 空心符号表示通过吉布斯自由能获得的单个位点的理论交换电流密度

Fig. 3. Volcano plot between  $j_0$  and  $\Delta G$  with charge-transfer coefficient  $\alpha = 0.45$  (black solid line) of  $\text{NiP}_2$  (100) surface. The hollow symbols represent the theoretical exchange current density of a single site obtained by the value of Gibbs free energy.

### 3.5 掺杂对 $\text{NiP}_2$ (100) 表面 HER 催化活性的影响

本文计算了过渡金属元素 (Co, Fe, Mn, Mo, Cu, W, Cr) 掺杂和非金属掺杂 (N, C, S) 对  $\text{NiP}_2$  (100) 表面 HER 催化性能的影响. 其中, 图 4(a) 表示对  $\text{NiP}_2$  进行过渡金属掺杂和非金属掺杂后, 位点 1(P 的 top 位点) 的  $\Delta G$  变化, 图 4(b) 表示对  $\text{NiP}_2$  进行过渡金属掺杂前后, H 分别吸附在位点 2(Ni 的 top 位点) 和掺杂过渡金属原子上的  $\Delta G$ , 图 4(c) 表示对  $\text{NiP}_2$  进行非金属掺杂前后, H 分别吸附在位点 1(P 的 top 位点) 和掺杂非金属原子上的  $\Delta G$ .

从图 4(a) 可以看出, 相比于掺杂前的位点 1 (P 的 top 位点) 的  $\Delta G$ , 仅掺杂非金属元素 S 后,  $\Delta G$  更加接近于 0 ( $\Delta G = -0.007$  eV), 表现出增强的 HER 催化性能, 而掺杂过渡金属元素 Mn, Mo, W, Co, Cr, Fe, Cu 及非金属元素 N, C 却对此位点的催化性能没有帮助.

有意思的是当 H 吸附在掺杂的过渡金属原子上时, 除了掺杂 Cu 原子后的  $\text{NiP}_2$ (100) 表面的催化活性没有明显改变, 掺杂过渡金属原子 Co, Fe, Mn, W, Mo 和 Cr 后的  $\text{NiP}_2$  (100) 表面的催化活性相比于未掺杂前的  $\text{NiP}_2$  (100) 表面的位点 2

(Ni 的 top 位点) 的催化活性有明显提升, 尤其是掺杂 Mn 原子后,  $\Delta G$  由未掺杂前的 0.906 eV 变为 -0.065 eV, Mn 原子的掺杂将  $\text{NiP}_2$  非活性位点的催化性能提升到跟活性位点 ( $\Delta G = 0.074$  eV) 同一个数量级, 从而间接提升  $\text{NiP}_2$  的催化性能.

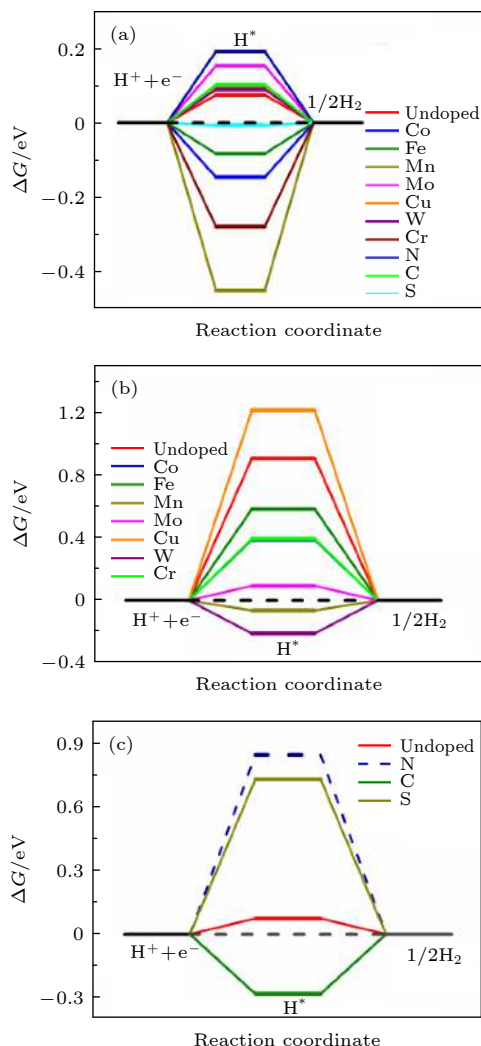


图 4 (a) 过渡金属和非金属元素掺杂前后 H 吸附在  $\text{NiP}_2$  (100) 表面位点 1(P 的 top 位点) 上和掺杂原子上的  $\Delta G$ ; (b) 过渡金属掺杂前后 H 吸附在  $\text{NiP}_2$ (100) 表面位点 2(Ni 的 top 位点) 上和掺杂的过渡金属原子上的  $\Delta G$ ; (c) 掺杂非金属原子前后 H 分别吸附在  $\text{NiP}_2$ (100) 表面位点 1(P 的 top 位点) 和掺杂的非金属原子上的  $\Delta G$ ; 虚线表示 H 吸附位点有所偏移

Fig. 4. (a)  $\Delta G$  of H adsorbed on site 1 (top site of P atom) of  $\text{NiP}_2$  (100) surface before and after doping, (b)  $\Delta G$  of H adsorbed on site 2 (top site of Ni atom) and top site of doped transition metal atom before and after doping transition metal atom respectively, (c)  $\Delta G$  of H adsorbed on site 1 (top site of P atom) and top site of doped non-metallic atom on  $\text{NiP}_2$  (100) surface before and after doping non-metallic atom respectively. The dashed line indicates the shift of H adsorption site.

而从图 4(c) 可以看出, 当 H 吸附在掺杂的非金属原子上时, 催化活性的改变却不尽如人意, 相比于未掺杂前 H 直接吸附在非金属原子 P 上 (位点 1) 表现出的很好的催化活性 ( $\Delta G = 0.074$  eV), H 吸附在掺杂的非金属原子 C 原子和 S 原子上时,  $\Delta G$  更加远离 0, 表示 HER 催化性能的降低, 同时可发现 H 无法稳定吸附在掺杂的 N 原子上, 因为对 H 吸附在掺杂 N 原子的结构模型进行优化后, 原本吸附在 N 原子上的 H 移动到表面其余位置. 因此, 掺杂非金属元素 S 可以显著提高催化活性位点 (P 的 top 位点) 的析氢反应催化性能, 而过渡金属元素 (催化活性:  $\text{Mn} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ni}$ ) 中 Mn 的掺杂可以间接提升  $\text{NiP}_2$  的催化性能.

### 3.6 应变对 $\text{NiP}_2$ (100) 表面 HER 催化活性的影响

为了研究应变对  $\text{NiP}_2$ (100) 表面 HER 催化活性的影响, 基于实验上实际能达到的施加在催化剂材料上的应变程度 [51–53], 分别计算了 1% 和 3% 的拉伸和压缩应变下  $\text{NiP}_2$  (100) 表面催化活性位点 1 (P 的 top 位点) 的  $\Delta G$ , 目的是探究应变对 HER 催化性能的影响, 预测可以提高  $\text{NiP}_2$  (100) 表面的催化活性的最佳应变. 通过增加或者减少  $\text{NiP}_2$  (100) 表面晶格常数的数值, 来实现在催化剂上施加拉伸或压缩应变的目的, 表面不同应变的  $\text{NiP}_2$  (100) 的  $\Delta G$  如图 5 所示.

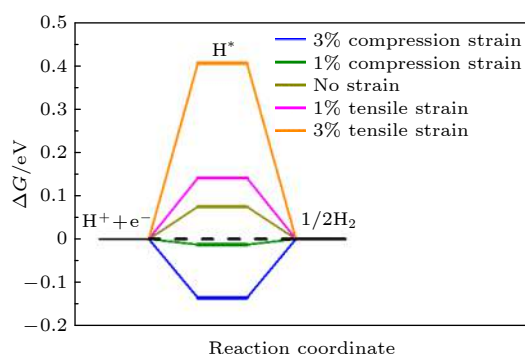


图 5  $\text{NiP}_2$  (100) 表面不同应变的  $\Delta G$

Fig. 5.  $\Delta G$  with different strain on  $\text{NiP}_2$  (100) surface.

从图 5 可以看出, 对  $\text{NiP}_2$  (100) 表面施加 1% 的压缩应变时,  $\text{NiP}_2$  (100) 表面的  $\Delta G$  由 0.074 eV 变为了 -0.013 eV, 即进行 1% 压缩应变后的  $\Delta G$  相较于没有施加应力之前更加接近 0, 表现出更好

的 HER 催化性能. 而对  $\text{NiP}_2$  (100) 表面施加 3% 的压缩应变或 1%, 3% 的拉伸应变时, 其相应的  $\Delta G$  反而相较于没有施加应变之前更加远离 0, 这说明施加其他程度的应变并不能增加  $\text{NiP}_2$  (100) 表面的催化活性. 因此, 想要提高 HER 催化剂的催化活性, 选择合适的应变非常重要. 实际上, 有许多实验方法可以实现在催化剂材料上施加应变的效果, 包括人为制造晶格失配 [33,54]、原子层面上控制材料厚度 [54]、阳离子交换法 [34] 和施加外力 [38,39,55] 等. 这些实验方法都为理论预测结果的实现提供了可靠的实验实现途径.

## 4 结 论

本文利用第一性原理方法, 计算了  $\text{NiP}_2$  最稳定 (100) 表面不同位点上氢的吸附能、吉布斯自由能、交换电流密度等属性, 并在此基础上着重研究了掺杂和应变对  $\text{NiP}_2$  HER 催化性能的影响. 通过计算, 发现当 H 吸附在  $\text{NiP}_2$  (100) 表面上 P 的 top 位点上时, 其交换电流密度值最接近交换电流密度火山图的顶点, 因而 P 的 top 位点是  $\text{NiP}_2$  的 HER 催化活性位点. 通过研究过渡金属 (Co, Fe, Mn, W, Mo, Cu, Cr) 以及非金属 (N, C, S) 掺杂对  $\text{NiP}_2$  的催化性能的影响, 发现掺杂非金属元素 S 可以显著提高 P 的 top 位点的 HER 催化性能, 而掺杂过渡金属元素 Mn, Mo, W, Co, Cr, Fe, Cu 及非金属元素 N, C 却对此位点的催化性能没有帮助. 而过渡金属元素 (催化活性:  $\text{Mn} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ni}$ ) 中 Mn 的掺杂, 可以将  $\text{NiP}_2$  非活性位点的催化性能提升到跟活性位点同一个数量级, 从而间接提升  $\text{NiP}_2$  的催化性能. 基于常见的实验手段能产生的应变范围, 本工作还计算了 1% 和 3% 的拉伸和压缩应变的影响, 发现在  $\text{NiP}_2$  上施加 1% 的压缩应变可以提高其 HER 催化性能.

本文揭示了掺杂、应变提高  $\text{NiP}_2$  HER 催化活性的微观机理, 从新的角度为设计和研发催化性能更好的 HER 催化剂提供了理论指导.

## 参考文献

- [1] Xu X, Pan Y, Zhong Y, Ran R, Shao Z 2020 *Mater. Horiz.* **7** 2519
- [2] Chen M N, Xuan Y, Zhang F, He L, Wang X, Pan H Q, Ren J F, Lin Z J 2020 *Int. J. Hydrogen Energy* **45** 14964
- [3] Geng C L, Yu X X, Wang P P, Cheng J G, Hong T 2020 *J.*



- Eur. Ceram. Soc.* **40** 3104
- [4] Zhu Z W, Zhu L, Li J R, Tang J F, Li G, Hsieh Y K, Wang T H, Wang C F 2016 *J. Colloid. Interface Sci.* **466** 28
- [5] Lin X H, Gossenberger F, Groß A 2016 *Ind. Eng. Chem. Res.* **55** 11107
- [6] Lin J, Chen L, Liu T, Xia C R, Chen C S, Zhan Z L 2018 *J. Power Sources* **374** 175
- [7] Yue J L, Zhou Y N, Shi S Q, Shadike Z, Huang X Q, Luo J, Yang Z Z, Li H, Gu L, Yang X Q, Fu Z W 2015 *Reports* **5** 8810
- [8] Sun M, Xuan Y, Liu G Y, Liu Y L, Zhang F, Ren J F, Chen M N 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **504** 166670
- [9] Chen M N, Zhang L, Gao H Y, Xuan Y, Ren J F, Lin Z J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 088202 (in Chinese) [陈美娜, 张蕾, 高慧颖, 宣言, 任俊峰, 林子敬 2018 物理学报 **67** 088202]
- [10] Chen M N, Gao H Y, Zhang L, Xuan Y, Ren J F, Ni M, Lin Z J 2019 *Ceram. Int.* **45** 3977
- [11] He L, Xuan Y, Zhang F, Wang X, Pan H Q, Ren J F, Chen M N 2020 *Int. J. Hydrogen Energy* **46** 1096
- [12] Wei Z L, Hou J, Zhu Z W 2016 *J. Alloys. Compd.* **683** 474
- [13] Yang W C, Bi Y J, Qin Y P, Liu Y, Zhang X H, Yang B C, Wu Q, Wang D Y, Shi S Q 2015 *J. Power Sources* **275** 785
- [14] Shi S Q, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W W, Ouyang C Y, Xiao R J 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018212
- [15] He W J, Han L L, Hao Q Y, Zheng X R, Li Y, Zhang J, Liu C C, Liu H, Xin H L 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 2905
- [16] Conway B E, Tilak B V 2002 *Electrochim. Acta* **47** 3571
- [17] Ouyang T, Chen A N, He Z Z, Liu Z Q, Tong Y X 2018 *Chem. Commun.* **54** 9901
- [18] Gong S Q, Jiang Z J, Shi P H, Fan J C, Xu Q J, Min Y L 2018 *Appl. Catal. B* **238** 318
- [19] Zhang Y Y, Lei H W, Duan D L, Villota E, Liu C, Ruan R 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 20429
- [20] Xiao P, Sk M A, Thia L, Ge X M, Lim R J, Wang J Y, Lim K H, Wang X 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2624
- [21] Aravind S S J, Ramanujachary K, Mugweru A, Vaden T D 2015 *Appl. Catal. A Gen.* **490** 101
- [22] Wu Z X, Wang J, Xia K D, Lei W, Liu X, Wang D L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 616
- [23] Xu Y L, Yan M F, Liu Z, Wang J Y, Zhai Z Z, Ren B, Dong X X, Miao J F, Liu Z F 2020 *Electrochim. Acta* **363** 137151
- [24] Wang J B, Chen W L, Wang T, Bate N, Wang C, Wang E 2018 *Nano Res.* **011** 4535
- [25] Harnisch F, Sievers G, Schröder U 2009 *Appl. Catal. B* **89** 455
- [26] Ojha K, Saha S, Kumar B, Hazra K S, Ganguli A K 2016 *Chemcatchem* **8** 1218
- [27] Han L, Dong S J, Wang E 2016 *Adv. Mater.* **28** 9266
- [28] Wang X D, Zhou H P, Zhang D K, Pi M Y, Feng J J, Chen S J 2018 *J. Power Sources* **387** 1
- [29] Tian H, Wang X D, Li H Y, Pi M Y, Zhang D K, Chen S J 2020 *Energy Technol.* **8** 1900936
- [30] Owens-Baird B, Sousa J P S, Ziouani Y, Petrovykh D Y, Zarkevich N A, Johnson D D, Kolen'ko Y V, Kovnir K 2020 *Chem. Sci.* **11** 5007
- [31] Wang T T, Guo X S, Zhang J Y, Xiao W, Xi P X, Peng S L, Gao D Q 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 4971
- [32] Jain A, Sadan M B, Ramasubramaniam A 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 12324
- [33] Li Z, Feng Y, Liang Y L, Cheng C Q, Dong C K, Liu H, Du X W 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908521
- [34] Ling T, Yan D Y, Wang H, Jiao Y, Hu Z P, Zheng Y, Zheng L R, Mao J, Liu H, Du X W, Jaroniec M, Qiao S Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 1509
- [35] Wu J B, Li P P, Pan Y T, Warren S, Yin X, Yang H 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 8066
- [36] Navickas E, Chen Y, Lu Q Y, Wallisch W, Huber T M, Bernardi J, Stöger-Pollach M, Friedbacher G, Hutter H, Yildiz B, Fleig J 2017 *ACS Nano* **11** 11475
- [37] Gopal C B, García-Melchor M, Lee S C, Shi Y Z, Shavorskiy A, Monti M, Guan Z X, Sinclair R, Bluhm H, Vojvodica A, Chueh W C 2017 *Nat. Commun.* **8** 15360
- [38] Kato H, Tottori Y, Sasaki K 2014 *Exp. Mech.* **54** 489
- [39] Castellanos-Gomez A, Roldán R, Cappelluti E, Buscema M, Guinea F, Zant H S J, Steele G A 2013 *Nano Lett.* **13** 5361
- [40] Du M S, Cui L S, Cao Y, Bard A J 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7397
- [41] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **54** 11169
- [42] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] He B, Chi S, Ye A, Mi P, Zhang L, Pu B, Zou Z, Ran Y, Zhao Q, Wang D 2020 *Scientific Data* **7** 151
- [44] Hansen M H, Stern L A, Feng L G, Rossmeisl J, Hu X L 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 10823
- [45] Qu Y J, Pan H, Kwok C T, Wang Z S 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 24820
- [46] Medford A J, Vojvodica A, Hummelshøj J S, Voss J, Abild-Pedersen F, Studt F, Bligaard T, Nilsson A, Nørskov J K 2015 *J. Catal.* **328** 36
- [47] Zhang Y, Jiao Y, Jaroniec M, Qiao S Z 2014 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54** 52
- [48] Tsai C, Chan K, Abild-Pedersen F, Nørskov J K 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 13156
- [49] Jiao Y, Zheng Y, Davey K, Qiao S Z 2016 *Nat. Energy* **1** 16130
- [50] Nørskov J K, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin J R, Chen J G, Pandelov S, Stimming U 2005 *J. Cheminform* **36** e12154
- [51] Liu X, Zhang L, Zheng Y, Guo Z, Zhu Y M, Chen H J, Li F, Liu P P, Yu B, Wang X W, Liu J, Chen Y 2019 *Adv. Sci.* **6** 1801898
- [52] Wang L, Zeng Z H, Gao W P, Maxson T, Raciti D, Giroux M, Pan X Q, Wang C, Greeley J 2019 *Science* **363** 870
- [53] Luo M C, Guo S J 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17059
- [54] Zhu H, Gao G H, Du M L, Zhou J H, Wang K, Wu W B, Chen X, Li Y, Ma P M, Dong W F, Duan F, Chen M Q, Wu G M, Wu J D, Yang H T, Guo S J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707301
- [55] Potapenko D V, Li Z S, Kysar J W, Osgood R M 2014 *Nano Lett.* **14** 6185



# Doping and strain effect on hydrogen evolution reaction catalysts of $\text{NiP}_2$ \*

Zhang Feng   Lian Sen   Wang Ming-Yue   Chen Xue   Yin Ji-Kang  
He Lei   Pan Hua-Qing   Ren Jun-Feng   Chen Mei-Na<sup>†</sup>

(School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

( Received 8 February 2021; revised manuscript received 3 March 2021 )

## Abstract

Hydrogen production through electrolyzing water can transfer the energy from solar energy, wind energy and other sustainable energy to hydrogen, a clean energy carrier with high energy density. The  $\text{NiP}_2$  has attracted much attention as a cheap electrocatalyst with high catalytic performance for hydrogen evolution reaction (HER). In this paper, the adsorption energy, Gibbs free energy and exchange current densities at different sites on  $\text{NiP}_2$  (100) surface are calculated. On this basis, the effect of strain and doping on the HER catalytic performance of  $\text{NiP}_2$  are studied. By calculation, we find that when H is adsorbed on the top site of P atom on  $\text{NiP}_2$  (100) surface, the exchange current density is the closest to the top of volcanic curve, so the top site of P atom on  $\text{NiP}_2$  (100) surface is the catalytic active site. The effect of doping and strain on the catalytic performance of  $\text{NiP}_2$  are analyzed. 1) According to the range of strain produced by the common experimental technology, the effects of 1% and 3% tensile and compressive strain are calculated. It is found that 1% compressive strain can improve the catalytic performance of  $\text{NiP}_2$ , while when 3% compressive strain or a 1% or 3% tensile strain is applied, the catalytic performance of  $\text{NiP}_2$  is not enhanced. 2) The effects of doping transition metal elements (Co, Fe, Mn, Mo, Cu, W, Cr) and non-metallic elements (N, C, S) on the catalytic performance of  $\text{NiP}_2$  are calculated. It is found that doping non-metallic element S can significantly improve the HER catalytic performance of the top site of P atom, while the doping of transition metal elements Mn, Mo, W, Co, Cr, Fe, Cu and non-metallic elements N, C have no effect on this site. The doping of transition metal element (catalytic activity:  $\text{Mn} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ni}$ ) Mn can make the catalytic performance of inactive site improved to that of the active site, thus indirectly improving the catalytic performance of  $\text{NiP}_2$ . Our work reveals the micro mechanism of the effect of doping and strain on the performance of HER electrocatalyst, which provides a new perspective for designing the high performance HER electrocatalyst.

**Keywords:** hydrogen evolution reaction, surface strain, doping effect, exchange current density

**PACS:** 88.30.em, 88.30.E–

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210298

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51602183, 11674197) and the Shandong Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. ZR2014BP003).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [mnchen@sdsu.edu.cn](mailto:mnchen@sdsu.edu.cn)