

氧修饰的 CoPS₃ 量子点边缘态析氧活性的第一性原理研究

胡学敏^{1,2}, 张行健¹, 蒋志豪¹, 黄丽雯¹, 丁开宁³, 张胜利²

(1. 金陵科技学院 材料工程学院, 南京 211169; 2. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094; 3. 福州大学 化学学院, 福州 350108)

摘要: 二维 CoPS₃ 电催化剂面内金属活性位点稀缺, 用于阳极析氧反应(OER)的动力学过程缓慢, 这限制了整体电解水制氢的效率。针对这一问题, 本研究提出通过量子限域效应与边缘化学修饰协同提升催化活性的新策略。首先构建了两种典型的具有高边缘位点密度的 CoPS₃ 量子点(CoPS₃-QDs)结构模型, 通过结合能和键能计算筛选出热力学稳定的结构(CoPS₃-QDs1), 其边缘 Co2 位点较其它边缘位点展现出最优 OER 活性(速率决定步骤的吉布斯自由能 $\Delta G=1.68$ eV)。进一步在 CoPS₃-QDs1 的 Co2 位点及邻近硫原子引入氧(O)修饰, 构建五种 O-CoPS₃-QDs 模型。理论计算表明, M4 模型(O 修饰于 S3 位点)的过电位(η^{OER})仅为 0.32 V, 较未修饰体系降低 29%, 且显著优于文献报道的贵金属 RuO₂ 催化剂。局域态密度分析进一步揭示, O 修饰诱导 Co 位点附近的电荷重新分布, 可以适度吸附氧中间体(*OH、*O、*OOH)。本研究阐明了量子点边缘态修饰在调控电子结构与反应动力学中的关键作用, 为设计高效、低成本的 OER 电催化剂提供了理论依据。

关键词: CoPS₃; 量子点; 析氧反应; 边缘态

中图分类号: TQ151 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1229-08

First-principles Study on Oxygen Evolution Reaction Activity of CoPS₃ Quantum Dots Edge States Modified with Oxygen

HU Xuemin^{1,2}, ZHANG Xingjian¹, JIANG Zhihao¹, HUANG Liwen¹, DING Kaining³, ZHANG Shengli²

(1. School of Material Engineering, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 3. College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Two-dimensional CoPS₃ electrocatalyst for water splitting suffers from scarcity of in-plane metal active sites, resulting in slow kinetics for oxygen evolution reaction (OER) at anode, thereby limiting overall efficiency of hydrogen production *via* water splitting. To address this issue, this study proposes a new strategy to enhance the catalytic activity through synergistic effects of quantum confinements and edge chemical modification. Initially, two typical CoPS₃ quantum dots (CoPS₃-QDs) structures with high edge-site densities were constructed. Through binding

收稿日期: 2025-03-03; 收到修改稿日期: 2025-05-18; 网络出版日期: 2025-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(52202247); 中国博士后科学基金(2024M764215); 江苏省大学生创新训练项目(202413573104Y); 金陵科技学院科教融合项目(2024KJRH35); 金陵科技学院科研启动项目(JIT-B-202120); 金陵科技学院孵化项目(jit-fhxm-202115)

National Natural Science Foundation of China (52202247); China Postdoctoral Science Foundation (2024M764215); Jiangsu Province College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program Project (202413573104Y); Science and Education Integration Project of Jinling Institute of Technology (2024KJRH35); PhD Scientific Research Startup Foundation of the Jinling Institute of Technology (JIT-B-202120); Scientific Research Fund Incubation Project of Jinling Institute of Technology (jit-fhxm-202115)

作者简介: 胡学敏(1986-), 女, 博士. E-mail: huxm@jit.edu.cn

HU Xuemin (1986-), female, PhD. E-mail: huxm@jit.edu.cn

通信作者: 张胜利, 教授. E-mail: zhangslvip@njjust.edu.cn

ZHANG Shengli, professor. E-mail: zhangslvip@njjust.edu.cn

and bond energy calculations, structure of thermodynamically stable CoPS₃-QDs1 was identified, with its edge Co2 site exhibiting the best OER activity among other edge sites (Gibbs free energy change for the rate-determining step, ΔG at 1.68 eV). Subsequently, oxygen modification was introduced at Co2 site of the CoPS₃-QDs1 and its neighboring sulfur atoms, obtaining five O-CoPS₃-QDs models. Theoretical calculations revealed that the M4 model (with O modification at the S3 site) had an overpotential (η^{OER}) of only 0.32 V, which was 29% lower than that of the unmodified system but significantly better than that of the noble metal catalyst RuO₂ reported in the literature. Partial density of states analysis further revealed that O modification optimized charge redistribution around the Co sites, enabling moderate adsorptions of oxygen intermediates (*OH, *O, *OOH). This study elucidates the crucial role of edge-site modification of quantum dots in regulating electronic structure and reaction kinetics, providing a theoretical basis for designing efficient and low-cost OER electrocatalysts.

Key words: CoPS₃; quantum dot; oxygen evolution reaction; edge state

氢能作为一种清洁、可再生的能源,具有能量密度高和零排放特性,是替代化石燃料、应对全球气候变化、实现碳中和目标的重要能源载体^[1-2]。电解水制氢是兼具高灵活性和无碳排放等优点的绿色可持续制氢技术^[3-5]。阳极 OER 作为电解水过程中关键的半反应,与阴极析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)相比,涉及四电子转移步骤,反应动力学较缓慢,是限制整体电解效率的瓶颈^[6-8]。虽然 Ir/Ru 基催化剂是目前最先进的 OER 电催化剂,但受限于其稀缺性与高成本,很难大规模推广^[9-10]。因此,开发兼具高活性、高稳定性与低成本的替代催化剂成为该领域的研究焦点。

二维三元金属磷硫属化物(Transition Metal Phosphorus Trichalcogenides, TMPCh₃, 其中 TM 代表 Ni、Fe 和 Zn 等 II 或 IV 主族金属元素,Ch 代表 S、Se 或其混合元素)是一类包含独特[P₂Ch₆]⁴⁻构型的天然范德瓦尔斯层状材料,层与层之间作用力为范德瓦尔斯力或弱共价键,具有较大的比表面积和丰富可调的物理化学性质,在能源催化领域展现出广阔的应用前景^[11]。例如, Ren 等^[12]将块体 NiPS₃ 剥离为少层结构用于催化 OER; Gusmão 等^[13]通过液相剥离降低 CoPS₃ 的层厚度得到二维 CoPS₃ 纳米片用于电催化 OER; Konkana 团队^[14]研究了二维 NiPS₃ 在电氧化过程中的重构行为,得到了 NiPS₃@NiOOH 核壳结构 OER 催化剂; Li 等^[15]通过优化阴阳离子组成,制备了(Ni,Fe)P(S,Se)₃,其表现出较低的 OER 过电位(10 mA·cm⁻², 210 mV)。综上,目前国内外关于该类材料的研究大多是对本征块体材料或将其液相剥离成二维尺度后进行元素掺杂或组分复合。虽然元素掺杂^[16-17]、异质组分复合^[18]和电子态调制^[19]等手段有效提高了该类材料的 OER 性能,但其本征的三明治结构导致金属原子被上下磷、硫原子包裹,难以在表面充分暴露,导致该类材料的

催化活性仍受限。

近年来研究^[20-21]表明,将二维材料的尺寸减小至量子点(Quantum dots, QDs, 即横向尺寸减小到典型的 20 nm)尺度时, QDs 在保留二维材料母体的一些固有优点的基础上,拥有更大的比表面积和更高的边缘活性位点密度(边缘不饱和配位原子比例可提升至 80%以上),可产生量子限域效应,在能源催化领域展示出独特的优势。例如, Jena 课题组^[22]合成的 MoS₂ 量子点(MSQDs),与其纳米片结构相比,表现出更佳的 OER 和 HER 活性。进一步理论计算证实了量子点边缘和顶点位点的催化活性明显优于基面处。可见,量子点边缘活性位点较二维材料具有的独特优势。此外,量子点边缘的化学修饰(如氮掺杂、基团功能化等)可优化活性位点的电子结构,推动催化反应。例如, Li 等^[23]通过第一性原理计算系统研究了 B、N、P、S 等杂原子掺杂对石墨烯量子点(GQDs)作为双功能氧还原反应(ORR)和 OER 催化剂性能的影响。结果表明,杂原子掺杂破坏了 GQDs 的 π 电子网络,显著改变了 GQDs 的电子结构,从而有效调控了氧中间体的吸附强度。Dong 等^[24]通过密度泛函理论揭示了“吡啶氮掺杂和中性基团(H₂O、OH)功能化”双重策略可以优化 GQDs 的电子结构与氧中间体吸附自由能。综上,通过杂原子掺杂或表面功能化基团修饰等边缘态工程策略,可精准调控量子点的电荷分布状态及 OER 过程的中间体吸脱附行为,这是提高量子点体系 OER 性能的有效策略。然而,关于三元金属磷硫属化物制备的量子点结构用于催化 OER 的研究目前鲜有报道。因此,开展三元金属磷硫属化物量子点的边缘态设计及 OER 动力学研究具有重要意义。

本研究基于第一性原理计算,构建两种 CoPS₃ 量子点(CoPS₃-QDs)结构模型并对其进行几何优化

及热力学稳定性计算, 筛选出具有最负结合能和最大键能的稳定结构模型。基于 Mulliken 电荷布居分析, 揭示 CoPS₃-QDs 边缘具有不同化学环境的活性位点。针对 OER 的四电子路径特征, 系统研究各边缘位点对关键氧中间体(*OH、*O 和*OOH)的吸附行为。通过计算吉布斯自由能变化(ΔG), 筛选出优势活性位点的热力学合理性。考虑到实际的碱性 OER 过程中包含丰富的 O 基团, 为进一步优化以上最佳位点处的催化性能, 继而在该位点及其邻近的四个不等价 S 原子上引入 O 修饰, 构建五种 O-CoPS₃-QDs 模型。通过系统计算和对比这些模型的热力学性能, 确定最佳的 O 修饰位置, 以获得性能最优的 O-CoPS₃-QDs 催化剂。

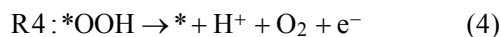
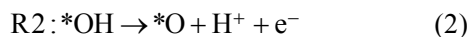
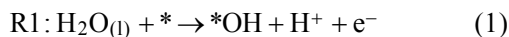
1 计算方法

1.1 计算参数

本研究采用基于密度泛函理论(DFT)的 Dmol³ 模块对模型开展几何优化、电子性质及电催化 OER 性能计算^[25]。采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函描述电子交换关联作用^[26]。使用 DFT 半核赝势(DSPP)方法处理内核电子^[27], 双数值极化(DNP)基组用来扩展原子轨道^[28]。能量、力和最大位移的收敛标准分别设置为 1.0×10^{-5} Ha、 0.002 Ha/Å 和 0.005 Å。

1.2 OER 计算细节

本研究依据 Nørskov 等^[29-31]提出的 OER 四电子反应机理开展相关理论计算。根据标准氢电极(SHE)的定义可知, 一个质子 H^+ 和一个电子 e^- 的自由能之和等同于标准氢电极下氢气自由能的 $1/2$ 。即在 pH 0, 大气压为 10^5 Pa, 温度为 298 K 时, $1/2E_{(H_2)} = E_{(H^+ + e^-)}$ 。当 pH 0 时, 整个 OER 过程的四个电子反应步骤如下:



式中, *代表活性位点, *OH、*O 和*OOH 代表活性位点上吸附的氧中间体物种。吸附物种的活性可基于 Nørskov 等^[29-31]提出的计算氢电极模型通过计算 R1~R4 四个反应步骤的吉布斯自由能差(ΔG)来评估。OER 属于非自发反应, 驱动该反应发生所需的理论热力学平衡电位为 1.23 V。理论上, R1~R4 每个反应发生所需的 $\Delta G_1 = \Delta G_2 = \Delta G_3 = \Delta G_4 = 1.23$ eV, 因此整个 OER 四步骤反应台阶图所需的总能量累

计为 4×1.23 eV = 4.92 eV。具体计算公式如下:

$$\Delta G_1 = \Delta E_{(OH)} + \Delta ZPE - T\Delta S + \Delta G_U + \Delta G_{pH} \quad (5)$$

$$\Delta G_2 = \Delta E_{(O)} + \Delta ZPE - T\Delta S + \Delta G_U + \Delta G_{pH} \quad (6)$$

$$\Delta G_3 = \Delta E_{(OOH)} + \Delta ZPE - T\Delta S + \Delta G_U + \Delta G_{pH} \quad (7)$$

$$\Delta G_4 = 4.92 - \Delta G_1 - \Delta G_2 - \Delta G_3 \quad (8)$$

其中, ΔE 、 ΔZPE 和 ΔS 分别代表吸附物种的吸附能、零点能差和熵变, 单位 eV。H₂、O₂ 和 H₂O 的零点能通过频率 DFT 计算获取。H₂ 和 H₂O 的熵通过查询热力学表获取, 它们的 TS 分别为 0.41 和 0.67 eV^[29-30]。 $\Delta G_U = -eU$, 表示外加电压时转移一个电子产生的自由能变, 其中常量 e 代表一个电子所带的电荷量, $1.602176634 \times 10^{-19}$ C; U 是基于标准氢电极的电势, 本研究中 U 均取 0。 ΔG_{pH} 代表经过 H^+ 浓度修正过的 pH 引起的吉布斯自由能变化, $\Delta G_{pH} = k_B T \ln 10 \Delta pH$ 。其中, k_B 为玻尔兹曼常数, 1.380649×10^{-23} J/K; T 为温度, K; 本研究的计算采用 pH 0。各吸附物种的 ΔE 采用如下公式计算:

$$\Delta E_{(OH)} = E(*OH) - E(*) - [E(H_2O) - 1/2E(H_2)] \quad (9)$$

$$\Delta E_{(O)} = E(*O) - E(*) - [E(H_2O) - E(H_2)] \quad (10)$$

$$\Delta E_{(OOH)} = E(*OOH) - E(*) - [2E(H_2O) - 3/2E(H_2)] \quad (11)$$

其中, $E(*)$ 、 $E(*OH)$ 、 $E(*O)$ 和 $E(*OOH)$ 分别为 DFT 计算得到的活性位点纯净表面及其表面分别吸附 OH、O 和 OOH 后的基态能量, eV。 $E(H_2O)$ 和 $E(H_2)$ 分别为理论计算得到的 H₂O 和 H₂ 分子的能量, eV。

过电位 η 是评价催化剂性能优劣最重要的参数之一。理论上, 驱动一个反应发生所需的电压应为其热力学平衡理论电压。然而, 实际情况下, 为了克服反应过程中各种能量势垒例如溶液内阻和接触电阻, 施加的电压均需高于理论电压。则过电位被定义为外加电压和理论平衡电压 (E_{eq}) 的差值, 即驱动反应发生需要额外施加的电压, $\eta = E - E_{eq}$ 。 η 越大, 表示反应越难发生, 所需要克服的能垒越大。用于判断 OER 催化性能的 η^{OER} 可由式(12)计算得到:

$$\eta^{OER} = \frac{\Delta G^{OER}}{e} - 1.23 \quad (12)$$

$$\Delta G^{OER} = \max\{\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4\} \quad (13)$$

其中, 常量 e 是反应中转移的一个电子所带的电荷量。 η^{OER} 值越低, 代表催化活性越好^[32]。

1.3 结构模型的稳定性判据

结合能(E_{Co})和键能(E_b)是评估 CoPS₃ 量子点热力学稳定性的关键参数。 E_{Co} 越负, 表示原子的结合性越强。 E_b 越大, 表示原子的结合性越强, 热力学

稳定性更好^[33]。

$$E_b = [n \times E(\text{Co}) + s \times E(\text{P}) + t \times E(\text{S}) - E(\text{QD})] / (n + s + t) \quad (14)$$

$$E_{\text{Co}} = E(\text{QD}) - n \times E(\text{Co}) - s \times E(\text{P}) - t \times E(\text{S}) \quad (15)$$

其中, n 、 s 和 t 分别表示量子点中 Co、P 和 S 原子的原子数; $E(\text{Co})$ 、 $E(\text{P})$ 和 $E(\text{S})$ 分别为 Co、P 和 S 原子的总能量, eV; $E(\text{QD})$ 则表示量子点的总能量, eV。

2 结果与讨论

2.1 CoPS₃ 量子点的结构模型

将天然层状块体 CoPS₃ 剥离成单层材料, 几何优化后得到二维单层 CoPS₃ 六方结构模型的主视图和侧视图如图 1(a, b)所示。红色虚线包围的单胞的晶格参数为 $a=b=5.7714 \text{ \AA}$, 与文献[34]报道结果相吻合。每个单胞包含 2 个 Co 原子, 2 个 P 原子和 6 个 S 原子。其中, Co 原子占据六方晶格的八面体间隙位点, 与 6 个 S 原子形成共价网络骨架, 2 个 P 原子分别与 3 个 S 原子桥接形成 $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ 结构单元。通常, OER 过程中的活性位点以金属原子为主, 尤其是 Co 元素在催化 OER 方面表现出独特的优势, 例如 CoO_x 、 CoOOH 、 CoP_x 等。然而, 单层 CoPS₃ 中的“三明治式”原子排列方式, 即阴离子暴露在表面, 金属 Co 被夹在中间, 且 Co 原子为六配位饱和状态, 很难与其他小分子成键。因此, 目前文献[18]报道的单层 CoPS₃ 的本征活性较差。

鉴于量子点的独特结构性质, 本研究确定了两种典型的 CoPS₃ 量子点结构模型(CoPS₃-QDs)。图 1(c, d)分别展示了总原子数为 20 且以 P 为中心的

量子点模型, 和总原子数为 22 且以 Co 为中心的量子点模型, 分别记作 CoPS₃-QDs1 和 CoPS₃-QDs2。从图中可以看出, 两种量子点模型边缘暴露出丰富的 Co、P 和 S 不饱和原子, 显著增加了 CoPS₃ 的活性位点数量。

为判断 CoPS₃-QDs1 和 CoPS₃-QDs2 的热力学稳定性, 通过公式(14)和公式(15)分别计算了它们的 E_b 和 E_{Co} 。CoPS₃-QDs1 的 E_{Co} (-0.7823 Ha)比 CoPS₃-QDs2(-0.7070 Ha)更负, E_b (0.0391 Ha)较 CoPS₃-QDs2(0.0321 Ha)更大, 表明 CoPS₃-QDs1 模型更加稳定, 后续计算和分析将基于此模型展开。

2.2 CoPS₃ 量子点的电子性质

通过 Mulliken 电荷布居可以获取分子中每个原子所拥有的电荷量, 而差分电荷密度分布计算给出了分子中电荷的增加或损失, 从而揭示分子中电子的分布和转移^[35]。计算电子性质之前, 运行几何优化任务得到稳定的 CoPS₃-QDs1 结构模型。结果表明, 经历自洽迭代优化, CoPS₃-QDs1 最后两次迭代的能量差为 $-8.9 \times 10^{-6} \text{ Ha}$, 小于设置的能量收敛标准($1.0 \times 10^{-5} \text{ Ha}$)。原子所受最大力为 $0.000527 \text{ Ha/\AA}$, 小于设置的最大受力收敛标准($0.002 \text{ Ha/\AA}$)。原子最大位移为 $0.002864 \text{ \AA}$, 小于设置的最大位移收敛标准($0.005 \text{ \AA}$)。几何优化后 CoPS₃-QDs1 的结构模型如图 S1 和图 2(a)所示。以两个 P 原子中心为原点坐标, 模型中各原子空间分布的分数坐标见表 S1。该模型中 2 个 Co1、4 个 Co2、4 个 S1、4 个 S2、2 个 S3 和 2 个 S4 原子以 P-P 键为中心均呈现较好的空间对称分布。其中 S1~S4、Co1 和 Co2 为 Mulliken 电荷计算得到的六个不等价边缘原子位置, 所带电荷分别为 -0.029、-0.048、-0.061、-0.036、0.017 和 0.010 $|e|$, 与 Co 和 S 原子的电负性特征相吻合。图 2(b)展示了 CoPS₃-QDs1 的差分电荷密度分布, 其中蓝色区域表示电子聚集, 绿色区域表示电子损耗。Co 原子被蓝色和绿色区域包裹, 说明此处存在局域电荷聚集和损耗。S 原子上没有明显的电荷得失现象, 而 Co-S 键上存在明显的蓝色区域, 说明此处有电子聚集, Co-S 倾向于以共价键形式连接。进一步计算分波态密度(PDOS)分布(图 2(c, d)), 结果揭示了费米能级附近的贡献主要来源于 Cod 轨道、Sp 轨道和 Pp 轨道, 尤其是在 -5~0 eV 区间内存在明显的 Co-S 原子相互作用, 与上述差分电荷密度分布结果吻合。

2.3 CoPS₃ 量子点的 OER 活性

为了考察 CoPS₃-QDs1 的电催化 OER 活性, 参照 Nørskov 等^[29-31]提出的四个电子反应步骤, 在六个活性位点(S1~S4、Co1 和 Co2)上分别吸附了 *OOH、*OH 和 *O 三个氧中间体(吸附方式见图 S2)。

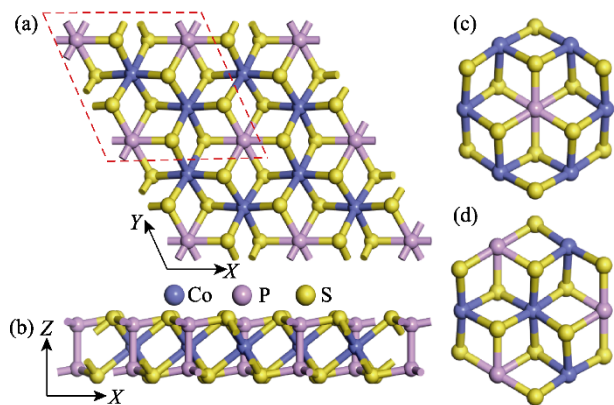
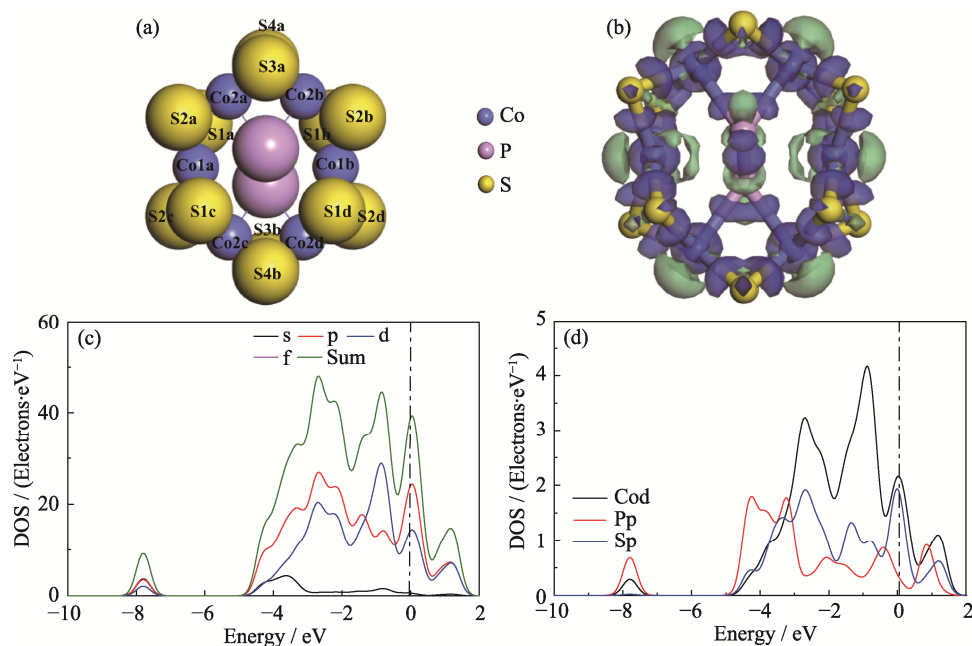


图 1 CoPS₃ 的单层晶体结构模型和量子点结构模型

Fig. 1 Monolayer crystal structure model and quantum dots model of CoPS₃

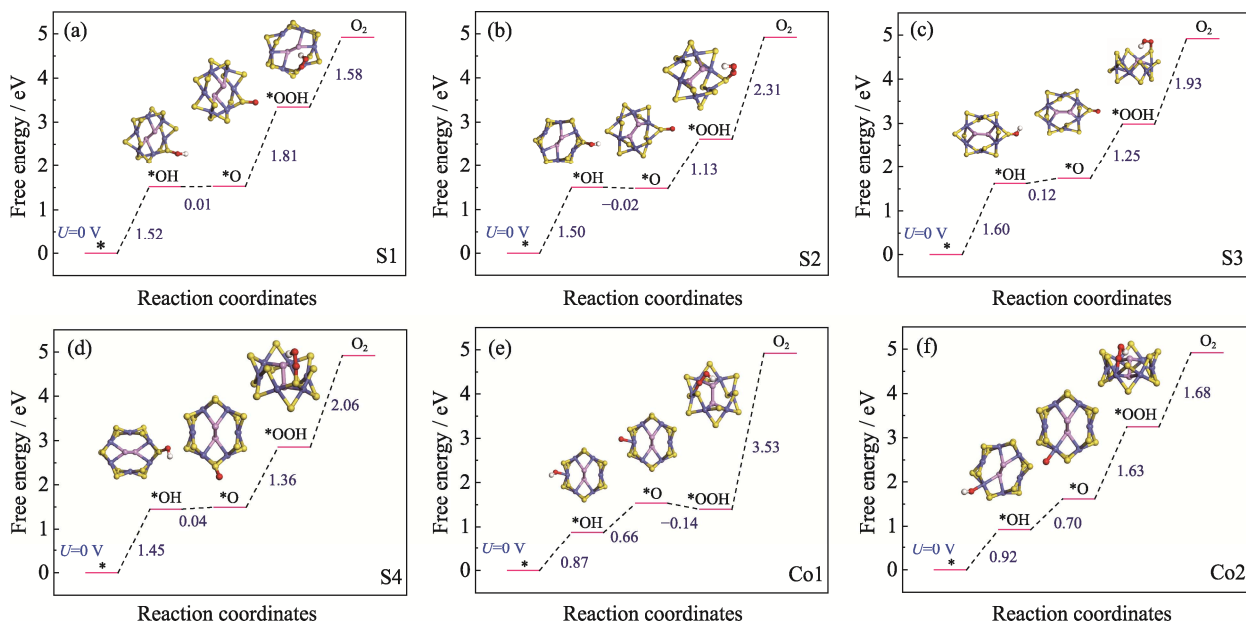
(a) Top and (b) side views of the monolayer CoPS₃ structure model; (c, d) Top views of (c) CoPS₃-QDs1 and (d) CoPS₃-QDs2; Red dashed line in (a) indicating unit cell of CoPS₃

图 2 几何优化后 $\text{CoPS}_3\text{-QDs1}$ 的结构模型和电子性质数据Fig. 2 Optimized structure model and electronic property data of $\text{CoPS}_3\text{-QDs1}$

(a) Top view of the optimized $\text{CoPS}_3\text{-QDs1}$ structure model, where S1–S4, Co1, and Co2 represent six inequivalent edge atomic positions obtained from Mulliken charge calculations; (b) Charge density difference map of $\text{CoPS}_3\text{-QDs1}$, where blue regions indicate electron accumulation and green regions indicate electron depletion, with isovalue = $0.048 \text{ e}/\text{\AA}^3$; (c) Orbital-resolved partial density of states (PDOS) and (d) atom-resolved PDOS of $\text{CoPS}_3\text{-QDs1}$. Colorful figures are available on website

对吸附后的模型进行几何优化、频率计算和热力学吉布斯自由能分析, 得到四个基本步骤的吉布斯自由能差 (ΔG_1 、 ΔG_2 、 ΔG_3 和 ΔG_4), 绘制成相应的反应路径台阶图, 如图 3 所示。从反应路径图中可以直观地看出每个催化剂模型的 OER 决速步骤 (Rate-determining step, RDS)。 $\text{CoPS}_3\text{-QDs1}$ S1 位点

的 RDS 为第三步: $*\text{O} \rightarrow *\text{OOH}$, 决速步骤 $\Delta G_3 = 1.81 \text{ eV}$ 。其余五种位点的 OER 过程 RDS 均为第四步: $*\text{OOH} \rightarrow * + \text{O}_2$, 决速步骤 ΔG_4 分别为 2.31、1.93、2.06、3.53 和 1.68 eV。通常, 电催化剂决速步骤的 ΔG 越小, 催化活性最好。因此, 可得出 Co2 为最佳催化活性位点, 与文献[36]报道的在 OER 过程

图 3 $\text{CoPS}_3\text{-QDs1}$ 六种吸附位点的 OER 吉布斯自由能台阶图及各吸附中间体模型示意图Fig. 3 Step diagrams of Gibbs free energy for the OER at six adsorption sites of $\text{CoPS}_3\text{-QDs1}$ and schematic illustrations of the adsorbed intermediate models

(a) S1 site; (b) S2 site; (c) S3 site; (d) S4 site; (e) Co1 site; (f) Co2 site

中金属位点通常是氧中间体的关键吸附位点的结论相吻合。

2.4 O 修饰的 CoPS₃ 量子点的结构模型

在强碱性条件下进行的 OER 中, 催化剂表面容易吸附 O 基团。O 修饰通常涉及对催化剂表面的化学改性, 预测可能会优化 OER 过程中关键中间体的吸脱附过程^[37]。因此, 本研究进一步构建 O 修饰的 CoPS₃-QDs1 结构模型, 即对最佳活性位点 Co2 本身及其周边的四个不等价 S 原子(S1、S2、S3 和 S4)进行 O 修饰(构建的初始模型分别命名为 M1~M5, 图 4), 研究其对 CoPS₃ 量子点本身结构性质的影响。几何优化后的结构模型和差分电荷分布如图 S3 所示。O 修饰的 CoPS₃-QDs1 结构模型(M2、M3 和 M5)中, O 均修饰在 S 上, 且 O 修饰的 S 两侧的 Co-S 键都呈现一边长一边短的现象。而 M4 的结构变化较小, 对称性较高。这种现象可归因于 O 修饰后整个模型上各原子电荷发生了重新分配。

2.5 O 修饰的 CoPS₃ 量子点的 OER 活性

在图 S4 的 M1~M5 模型的 Co2 位点处分别吸附 *OOH、*OH 和 *O 三个氧中间体, 计算四个基本步骤的吉布斯自由能差(ΔG_1 、 ΔG_2 、 ΔG_3 和 ΔG_4)得到 η^{OER} , 研究 O 修饰的 CoPS₃-QDs1 的 OER 电催化性能。图 5(a~e)分别为五种不同位置修饰 O 的 CoPS₃-QDs1 的电催化剂的吉布斯自由能台阶图。通过比较可以得出, 当电极电位 $U=0$ V 时, M1、M2、M3 和 M5 的 OER 决速步骤均为第四步, 即 OOH* 中催化剂脱附解离成 O₂ 的过程。而 M4 量子点模型作

为催化剂时, 其 OER 过程的决速步骤是第三步, 即 *O→*OOH(图 5(f))。五种模型中, M4 拥有最低的 OER 过电位 0.32 V, 可与文献[38]报道的贵金属 RuO₂ 及其它非贵金属催化剂性能相媲美。这可能归因于 M4 模型相较于其它四个模型具有更高的对称性和更优的电荷分布。

为了更加深入和直观地分析 O 修饰的 CoPS₃ 量子点模型 M4 在决速步骤吸附氧中间体 *OOH 前后的电子结构特征及其电催化反应机制, 进一步计算并比较了 M4 在吸附 *OOH 中间体前后的 PDOS 分布。图 6(a)展示了 O 修饰的 CoPS₃ 量子点模型 M4 中 s、p 和 d 轨道的 PDOS 分布, 图 6(b)提供了 Co、P、S 和 O 各个元素的态密度贡献信息。其中, Co d 轨道在费米能级附近(-2~2 eV)具有显著的态密度分布, 表明 Co 的 d 电子在催化反应过程中具有高度活性, 能够与吸附物种形成有效的电子耦合。这与上文提出的 Co 为主要活性位点的结论一致。此外, 从轨道杂化角度分析, Co 的 d 轨道与周围 P、S、O 原子的 p 轨道在能级上表现出明显的重叠, 说明轨道间发生了强烈的 p-d 杂化作用。这种轨道杂化增强了成键稳定性, 有利于提升材料的结构稳定性和电子传输能力。O 修饰的 CoPS₃ 量子点模型 M4 的 Co2 位点吸附氧中间体 OOH 后的 PDOS 见图 6(c, d)。图 6(d)中, 绿色线代表 *OOH 中活性氧原子 O_a 的 p 轨道态密度。可以看到, 在费米能级附近, Co d 与 O_ap 轨道之间存在明显的重叠, 表明二者发生了强烈的轨道杂化, 使 Co2 能够高效地参与电子转移过程, 从而在 OER 中发挥关键作用。

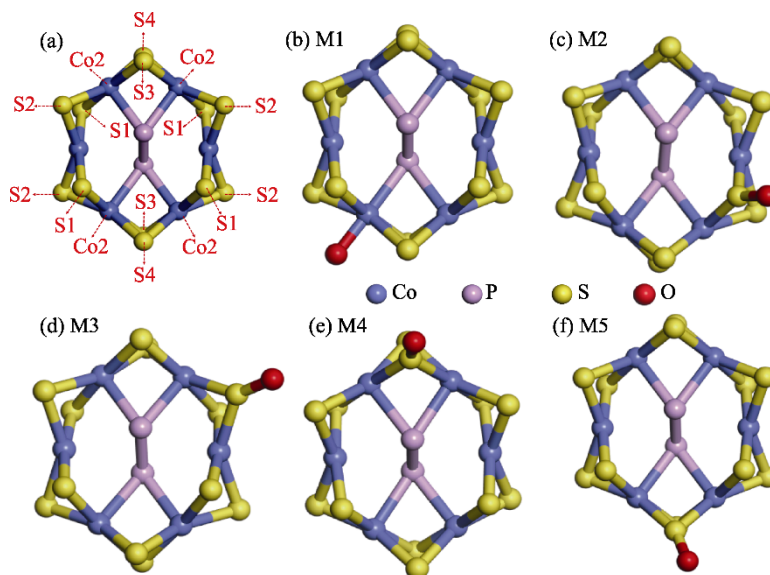


图 4 O 修饰 CoPS₃-QDs1 Co2 位点及其周边四个不等价 S 原子的结构模型

Fig. 4 Structural models of O modification at the Co2 site of CoPS₃-QDs1 and its surrounding four inequivalent S atoms (a) Distribution of Co2 site and its surrounding four S atomic sites; (b) Model M1 with O modification at the Co2 site; (c) Model M2 with O modification at the S1 site; (d) Model M3 with O modification at the S2 site; (e) Model M4 with O modification at the S3 site; (f) Model M5 with O modification at the S4 site. Colorful figures are available on website

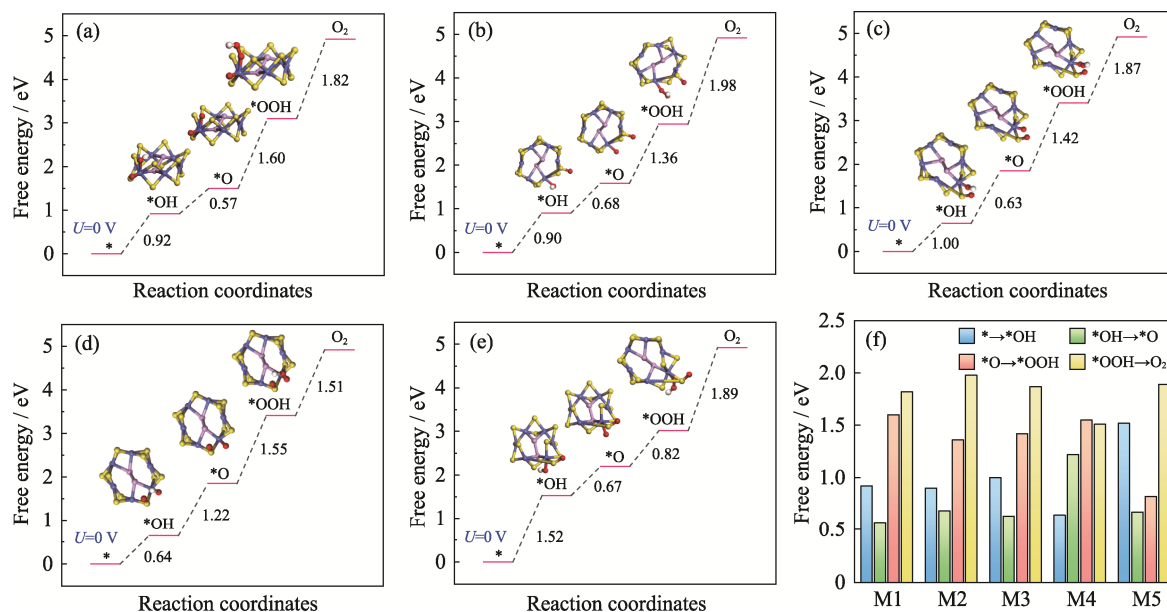


图 5 O 修饰得到的 M1~M5 模型的 OER 活性对比

Fig. 5 OER activity comparisons of M1-M5 models with O modification

(a-e) Gibbs free energy diagrams for OER on (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, and (e) M5 models with O modification;

(f) Comparisons of the Gibbs free energy differences for the four electron transfer steps in the OER process for M1-M5 models. Colorful figures are available on website

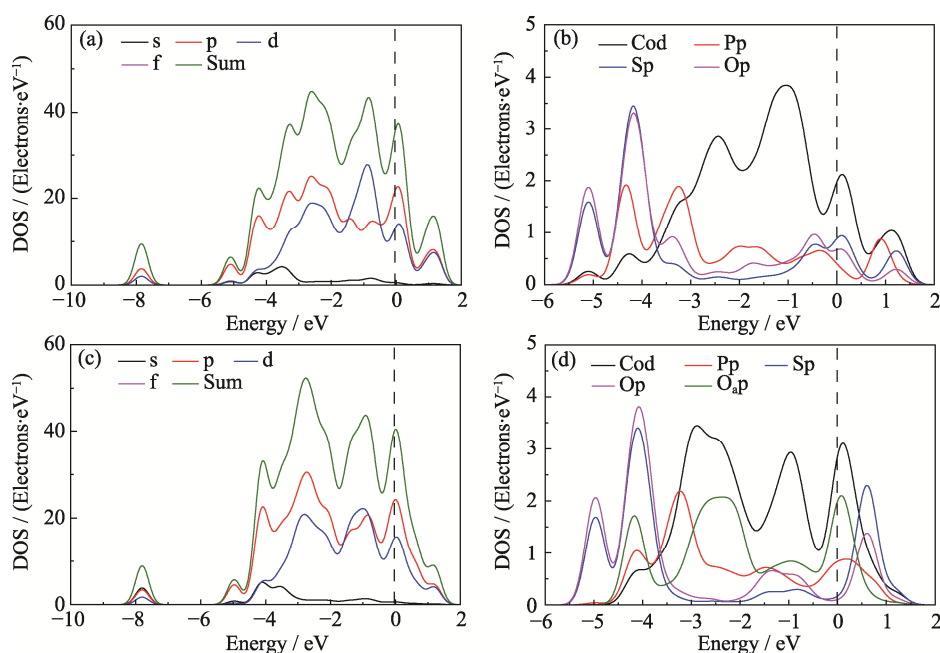


图 6 M4 模型吸附 OOH 中间体前、后的态密度图对比

Fig. 6 Comparison of density of states for M4 model before and after adsorption of OOH

(a) Total PDOS and (b) atom-resolved PDOS of M4 model; (c) Total PDOS and (d) atom-resolved PDOS of M4 model after adsorbing $*OOH$.

Colorful figures are available on website

3 结论

本研究采用基于 DFT 的第一性原理计算方法, 通过 Materials Studio 软件构建了两种 CoPS₃ 量子点模型并筛选得到稳定结构模型 CoPS₃-QDs1, 系统探究了 O 修饰的 CoPS₃ 量子点催化剂在电解水 OER 中

的催化活性与作用机制。得到以下结论:

1) 评估 CoPS₃-QDs1 的六种不同边缘位点 OER 热力学吉布斯自由能。结果表明, 最佳边缘吸附位点 Co2 具有最低的 ΔG (1.68 eV)。

2) 通过在边缘态 Co2 本身及其周围四个 S 原子上吸附 O, 设计出五种 O 修饰的 CoPS₃ 量子点催化剂。经几何结构优化与热力学性能分析发现, 模型

M4 表现出优异的稳定性和催化活性。

3)模型 M4 在吸附关键氧中间体(*OH、*O、*OOH)时展现出协同调控效应,其理论过电位 η^{OER} 仅为 0.32 eV,较未修饰体系降低约 29%。这可归因于 O 修饰诱导的电荷重新分布优化了活性位点 Co 与中间体的适度吸附作用。

本研究可为设计低廉、高效的钴基电解水催化剂提供重要理论参考。

补充材料

本研究相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250092> 查看。

参考文献:

- TEE S Y, WIN K Y, TEO W S, *et al.* Recent progress in energy-driven water splitting. *Advanced Science*, 2017, **4**(5): 1600337.
- YUE M, LAMBERT H, PAHON E, *et al.* Hydrogen energy systems: a critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **146**: 111180.
- SUN H, XU X, KIM H, *et al.* Electrochemical water splitting: bridging the gaps between fundamental research and industrial applications. *Energy & Environmental Materials*, 2023, **6**(5): e12441.
- LI J, HOU C, CHEN C, *et al.* Collaborative interface optimization strategy guided ultrafine RuCo and MXene heterostructure electrocatalysts for efficient overall water splitting. *ACS Nano*, 2023, **17**(11): 10947.
- CHEN R, YANG Y, WU W, *et al.* Reconstructed β -NiOOH enabling highly efficient and ultrastable oxygen evolution at large current density. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **480**: 148100.
- LI Y, LIU J, LI S, *et al.* Codcoration of phosphate and iron for improving oxygen evolution reaction of layered Ni(OH)₂/NiOOH. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(7): 4807.
- YU M, BUDIYANTO E, TUYSUZ H. Principles of water electrolysis and recent progress in cobalt-, nickel-, and iron-based oxides for the oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(1): e202103824.
- ZHOU B, GAO R, ZOU J, *et al.* Surface design strategy of catalysts for water electrolysis. *Small*, 2022, **18**(27): 2202336.
- HUANG H, KIM H, LEE A, *et al.* Structure engineering defective and mass transfer enhanced RuO₂ nanosheets for proton exchange membrane water electrolyzer. *Nano Energy*, 2021, **88**: 106276.
- ZHANG L, LU C, YE F, *et al.* Selenic acid etching assisted vacancy engineering for designing highly active electrocatalysts toward the oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 2021, **33**(14): 2007523.
- ZHAO S, CHEN Y, LIU Y, *et al.* Shining light on layered metal phosphosulfide catalysts for efficient water electrolysis: preparation, promotion strategies, and perspectives. *Green Chemistry*, 2023, **25**(16): 6170.
- XUE S, CHEN L, LIU Z, *et al.* NiPS₃ nanosheet-graphene composites as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *ACS Nano*, 2018, **12**(6): 5297.
- OLIVEIRA F, PASTIK J, MAZÁNEK V, *et al.* Cobalt phosphorous trisulfide as a high-performance electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(20): 23638.
- KONKENA B, MASA J, BOTZ A, *et al.* Metallic NiPS₃@NiOOH core-shell heterostructures as highly efficient and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *ACS Catalysis*, 2017, **7**(1): 229.
- LI W, LI C, DONG H, *et al.* Expediting oxygen evolution by optimizing cation and anion complexity in electrocatalysts based on metal phosphorous trichalcogenides. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(9): e202214570.
- OLIVEIRA F, PASTIKA J, AYAZ I, *et al.* Alkaline water electrolysis performance of mixed cation metal phosphorous trichalcogenides. *Materials Today Energy*, 2024, **39**: 101468.
- SONG B, LI K, YIN Y, *et al.* Tuning mixed nickel iron phosphosulfide nanosheet electrocatalysts for enhanced hydrogen and oxygen evolution. *ACS Catalysis*, 2017, **7**: 8549.
- LIU P, PU Y. Construction of two-dimensional CoPS₃@defective N-doped carbon composites for enhanced oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(1): 197.
- HUANG C, LIN H, CHIANG C, *et al.* Manipulating spin exchange interactions and spin-selected electron transfers of 2D metal phosphorus trisulfide crystals for efficient oxygen evolution reaction. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(43): 2305792.
- YU J, SONG H, LI X, *et al.* Computational studies on carbon dots electrocatalysis: a review. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(49): 2107196.
- SU H, WANG W, SHI R, *et al.* Recent advances in quantum dot catalysts for hydrogen evolution: synthesis, characterization, and photocatalytic application. *Carbon Energy*, 2023, **5**(9): e280.
- MOHANTY B, MITRA A, JENA B, *et al.* MoS₂ quantum dots as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction over a wide pH range. *Energy & Fuels*, 2020, **34**(8): 10268.
- YANG M, LIAN Z, SI C, *et al.* Revealing the intrinsic relation between heteroatom dopants and graphene quantum dots as a bi-functional ORR/OER catalyst. *Molecular Catalysis*, 2022, **518**: 112109.
- XIA C, FENG J, MA C, *et al.* Exploring the underlying oxygen reduction reaction electrocatalytic activities of pyridinic-N and pyrrolic-N doped graphene quantum dots. *Molecular Catalysis*, 2023, **535**: 112880.
- MOHAMMADI N, ESRAFI M, SARDROODI J. Defect stabilized Fe atom on porous BN sheet as a potential electrocatalyst for oxygen reduction reaction: a first-principles investigation. *Applied Surface Science*, 2022, **580**: 152271.
- PERDEW J, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**: 3865.
- DELLEY B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Physical Review B*, 2002, **66**: 155125.
- HEHRE W. *Ab initio* molecular orbital theory. *Accounts of Chemical Research*, 1976, **9**: 399.
- NØRSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(46): 17886.
- NØRSKOV J K, BLIGAARD T, LOGADOTTIR A, *et al.* Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**(3): J23.
- MAN I C, SU H, CALLE-VALLEJO F, *et al.* Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, 2011, **3**(7): 1159.
- TAN G, ZHAO X, ZHANG Z, *et al.* First-principles study of the oxygen evolution reaction on Ni₃Fe-layered double hydroxides surfaces with varying sulfur coverage. *Molecular Catalysis*, 2022, **519**: 112116.
- 刘婧, 冷艳丽, 慕红梅, 等. 双金属团簇 Cu₁₂Fe 吸附 CO 和 H₂ 的理论研究. 原子与分子物理学报, 2023, **40**(2): 92.
- JIN Y, JIN Y, LI K, *et al.* Mixed insulating state for van der Waals CoPS₃. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, **13**(45): 10486.
- LI K, LI N, YAN N, *et al.* Adsorption of small hydrocarbons on pristine, N-doped and vacancy graphene by DFT study. *Applied Surface Science*, 2020, **515**: 146028.
- LI J. Oxygen evolution reaction in energy conversion and storage: design strategies under and beyond the energy scaling relationship. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14**(1): 112.
- ZHOU G, LI M, LI Y, *et al.* Regulating the electronic structure of CoP nanosheets by O incorporation for high-efficiency electrochemical overall water splitting. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(7): 1905252.
- LU S, ZHANG Y, LOU F, *et al.* Non-precious metal activated MoSi₂N₄ monolayers for high-performance OER and ORR electrocatalysts: a first-principles study. *Applied Surface Science*, 2022, **579**: 152234.

补充材料:

氧修饰的 CoPS₃ 量子点边缘态析氧活性的第一性原理研究

胡学敏^{1,2}, 张行健¹, 蒋志豪¹, 黄丽雯¹, 丁开宁³, 张胜利²

(1. 金陵科技学院 材料工程学院, 南京 211169; 2. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094; 3. 福州大学 化学学院, 福州 350108)

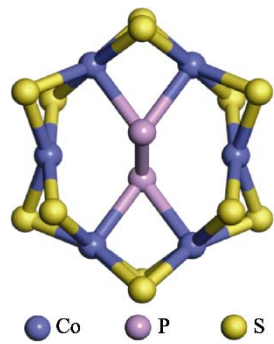


图 S1 几何优化后 CoPS₃-QDs1 的结构模型
Fig. S1 Optimized geometrical structure model of CoPS₃-QDs1

表 S1 几何优化后 CoPS₃-QDs1 各原子空间分布的
分数坐标

Table S1 Fractional coordinates of each atom in the
optimized geometrical structure model of CoPS₃-QDs1

No.	Fractional coordinates		
	X	Y	Z
Co1a	-0.251	0.002	-0.005
Co1b	0.275	0.002	-0.005
Co2a	-0.128	0.266	0.015
Co2b	0.152	0.266	0.015
Co2c	-0.128	-0.263	-0.026
Co2d	0.152	-0.263	-0.026
S1a	-0.239	0.167	-0.175
S1b	0.263	0.167	-0.175
S1c	-0.238	-0.164	0.165
S1d	0.262	-0.164	0.165
S2a	-0.315	0.187	0.137
S2b	0.339	0.187	0.137
S2c	-0.316	-0.184	-0.147
S2d	0.340	-0.184	-0.147
S3a	0.012	0.374	0.185
S3b	0.012	-0.369	-0.197
S4a	0.012	0.394	-0.130
S4b	0.012	-0.392	0.119
P1	0.012	0.070	0.084
P2	0.012	-0.066	-0.094

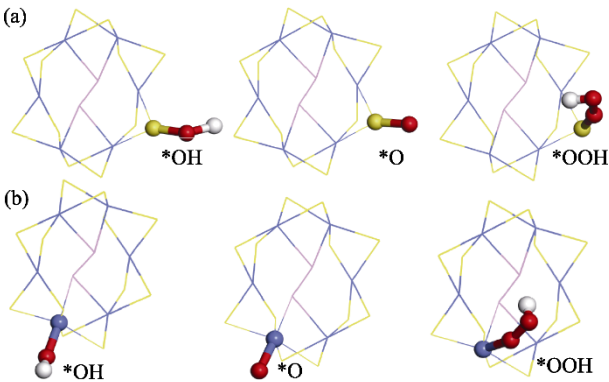


图 S2 CoPS₃-QDs1 的六个活性位点(S1~S4、Co1 和 Co2) 上分别吸附了*OOH、*OH 和*O 三个氧中间体的结构模型示意图, 分别以(a)S1 和(b)Co2 位点为例
Fig. S2 Schematic structure models of six active sites (S1~S4, Co1 and Co2) of CoPS₃-QDs1 adsorbing three oxygen intermediates (*OOH, *OH, and *O), illustrated using site S1 and Co2 as example

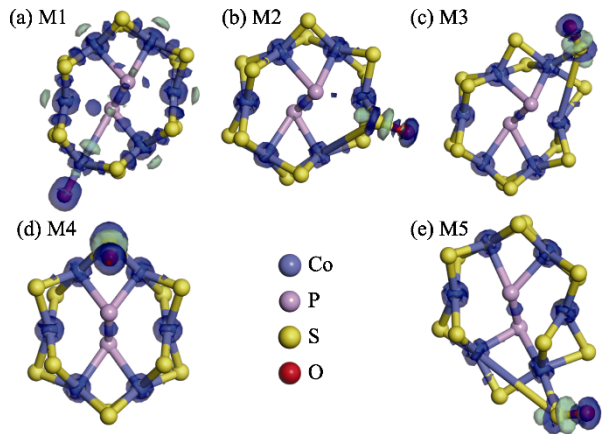


图 S3 几何优化后 O 修饰 CoPS₃-QDs1 的 Co2 位点及其周边四个不等价 S 原子的结构模型和差分电荷密度分布, 其中蓝色区域表示电子聚集, 绿色区域表示电子损耗 isovalue=0.2 e/Å³
Fig. S3 Optimized structural models and charge density difference maps of O modification at the Co2 site of CoPS₃-QDs1 and its surrounding four inequivalent S atoms, where blue regions indicate electron accumulation and green regions indicate electron depletion, with isovalue=0.2 e/Å³

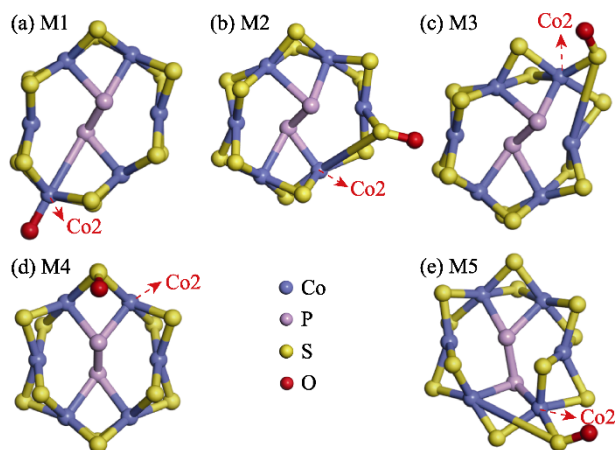


图 S4 吸附*OOH、*OH 和*O 三个氧中间体的 M1~M5 模型的 Co2 位点示意图
Fig. S4 Schematic diagrams of the Co2 sites in the M1~M5 models for the adsorption of *OOH, *OH, and *O oxygen intermediates