

國立臺灣師範大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan Normal University

Master Thesis

產氫反應機制與活性在鈷鐵磷化物上的計算與實驗研究

Computationally and experimentally investigate the HER  
mechanism and activity on CoP, FeP and CoFeP

研究生：廖振廷

Graduate student: Chen-Ting Liao

指導教授：王禎翰 博士

Advisor: Prof. Jeng-Han Wang

中華民國 111 年 7 月

July, 2022

## 致謝

首先要感謝王禎翰老師，在碩士兩年的研究時間裡不斷地給予不管是計算上或是實驗上的建議和幫助，讓我能夠在時間內順利完成所有的研究工作，老師在過程中適時的關心與給予非常大的發揮空間讓我在研究所的期間雖然忙碌卻過得非常開心，不管是主動與老師討論或者是實驗室遇到問題，老師總是非常大方的跟我們分享他所知所聞，我在這兩年內學到了非常多在課堂內學不到的知識。再來感謝修課期間教導我的洪偉修、李祐慈、李以仁、陳頌方、孫英傑以及余慈顏教授，尤其是洪偉修老師在實驗鑑定上給予了非常多幫助。

感謝上一屆學長姐們教了很多東西，在剛進實驗室時有你們的帶領使我能夠更快熟悉新的環境，首先感謝文騰學長是我剛進實驗室時第一個帶我參觀實驗室的，對 HER 實驗的熱誠也是影響我之後做 HER 之原因之一，作為磷化物合成方法的先驅也讓我們這些後輩在合成上能夠有跡可循，感謝冠廷學長帶領我進入計算的領域，讓我之後的計算之路也都能夠由此開始建立，感謝伯宇、凱琳、安潔學長姐雖然實驗主題不同，但還是從中學到了 IR、GC、XPS 等儀器的知識，在這兩年能夠有機會與各位學長姐相處真的非常有趣。

感謝這一屆與我一同度過碩士生涯的夥伴們宏宇、承憲、鑑鈞、華珊，有你們一起努力，我才能夠順利畢業並且度過快樂的這兩年，感謝宏宇，能與我一起討論計算上遇到的問題，感謝承憲，能夠與我一同將學長的 HER 實驗繼續接力完成，感謝鑑鈞，真的好可惜直到最後仍然沒有給你看到我打排球的樣子，感謝華珊，一路上有你的陪伴讓我碩士生涯不是只有埋頭做實驗的時間。

再來感謝下一屆的學弟妹們，志軒、品豪、文翰、聖棋、儀美，為實驗室增添一股新的活力，也感謝你們在最後實驗上的幫忙，相信你們之後一定也能一切順利。

## 摘要

氫氣燃料作為取代化石燃料成為下一代符合永續發展的能源，以電解水方式進行析氫反應可以說是一種有效且可行的產氫方式，本篇研究以非貴金屬材料 CoP、FeP 和 CoFeP 作為反應觸媒，分析其反應機制並利用雙金屬的摻雜增進析氫活性。

本篇研究第一部分以常見的方法以氫吸附能分析析氫活性，利用氫原子在真空下吸附於觸媒表面計算吸附能，我們以 Ag、Au、Co、Cu、Ni、Pd、Pt、Rh 確認吸附能與析氫反應電流的火山圖趨勢，接者以相同方式探討 CoP、FeP 和 CoFeP，發現 CoFeP 由於 Co-Fe 雙金屬摻雜影響電子結構，確實有著更好的吸附能( $\Delta G_{H^*} \approx 0$ )。除此之外，我們對於火山圖趨勢中 Cu 的偏移，我們利用含水層模型計算其反應的活化能以及電位改變對電子轉移過程的影響，成功解釋了 Cu 不在火山圖趨勢的原因。利用這個方法，我們發現 CoFeP 在速率決定步驟 Volmer step 的活化能低於 CoP、FeP，因此我們認為在計算上 CoFeP 會有更好的析氫活性。

最後，我們利用實驗確認 CoP、FeP 和 CoFeP 的電化學活性，以共沉澱法和化學氣相沉積合成，再以 SEM、EDX、XRD、XPS 確認觸媒之晶粒大小皆為 6~8 nm，且都為均勻的純相磷化物，透過電化學方法，我們測得 CoFeP 有更好的電化學活性，在 10 毫安電流的過電位為 50 mV 以及 117 mV/dec 的塔菲爾斜率，在排除活性面積的增加改變電流，我們確認了雙金屬在觸媒間的互相影響不只增強了化學穩定度，也確實增加了反應活性。

關鍵字：密度泛函理論、析氫反應、金屬磷化物

## Abstract

Hydrogen fuel as a fascinating alternative to traditional fossil energy resources; hydrogen evolution reaction (HER) through water electrolysis is one of the most effective and feasible way for hydrogen production. In this study, we investigated the low-cost phosphides of CoP, FeP and CoFeP to better understand the HER mechanism and improve their activity.

Initially, we examined the HER mechanism via the common evaluation of free energy for hydrogen adsorption ( $\Delta G_{H^*}$ ) on the catalysts in vacuum. We studied the various metals of Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt and Au, as references, as well as our phosphide samples. Our results found that CoFeP has the appropriate  $\Delta G_{H^*}$  for the better HER activity than other phosphides, **attributable to the altered electronic structure due to Co-Fe interaction**. The results for metallic samples well reproduce the volcano plot of their HER activity, with the deviation of Cu, from previous works. Furthermore, we utilized more realistic water-layer model to examine the reaction barrier and effect from electric potential in the proton transfer process in HER. Our result found that the rate-determining Volmer step has the lowest energy on CoFeP among phosphides, implying its best HER activity; also, the Cu deviation has been well resolved. Finally, we experimentally confirmed the superior activity of CoFeP. CoP, FeP and CoFeP have been synthesized by co-precipitation and chemical vapor deposition methods and characterized by SEM, EDX, XRD, XPS and TEM, in which similar sized (6 ~ 8 nm) and uniformly distributed phosphides without oxide contaminants have been well prepared.

Electrochemical experiment indeed shows that CoFeP has the best HER reactivity with the overpotential of 50 mV and Tafel slope of 117 mV/dec.

Keyword : Density functional theory (DFT) 、 Hydrogen evolution reaction 、 Metal phosphide

# 目錄

致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xii
第 1 章 緒論.....	1
1-1 酸性析氫反應的介紹和應用.....	1
1-2 酸性析氫反應的模擬計算.....	3
1-3 研究方向.....	6
第 2 章 理論計算原理.....	9
2-1 密度泛函理論(Density Functional Theory,DFT).....	9
2-1-1 Thomas Fermi 模型.....	9
2-1-2 Thomas Fermi Dirac 模型.....	10
2-1-3 Hohenberg-Kohn 理論.....	10
2-1-4 Kohn-Sham 方法.....	11
2-1-5 交換關聯函數.....	12
2-2 固態材料計算理論基礎.....	13
2-2-1 基底函數(Basis set).....	13
2-2-2 布洛赫定理 (Bloch's theorem).....	14
2-2-3 鷹勢(Pseudopotential).....	15
2-2-4 倒晶格(Reciprocal Lattice).....	16
2-2-5 自洽過程(Self-Consistent calculation).....	18

2-3 系統與軟體.....	20
2-3-1 國家高速網路與計算中心(NCHC) .....	20
2-3-2 計算軟體-VASP.....	20
2-4 計算參數設定.....	21
2-5 觸媒表面吸附模型.....	22
2-5-1 氫吸附能 .....	24
2-6 水層觸媒表面吸附模型.....	25
2-6-1 水層結構 .....	26
2-6-2 電荷分布 .....	28
2-6-3 電位梯度 .....	30
2-6-4 電位與電位修正(V vs SHE).....	34
2-6-5 電位改變的能量修正 .....	36
2-6-6 析氫反應反應能和活化能 .....	37
第 3 章 析氫反應在有無含水層模型上的機制探討 .....	38
3-1 以氫吸附能分析在酸性條件下觸媒表面之析氫反應.....	38
3-1-1 金屬觸媒表面吸附模型 .....	38
3-1-2 純金屬表面能態密度分析 .....	39
3-1-3 氫原子在純金屬觸媒上的吸附能比較 .....	40
3-1-4 火山圖(volcano plot).....	42
3-1-5 CoP、FeP、CoFeP 觸媒表面模型 .....	44
3-1-6 CoP、FeP、CoFeP 表面能態密度分析 .....	46
3-1-7 氫原子在 CoP、FeP、CoFeP 觸媒上的吸附能比較 .....	50
3-2 以含水層模型分析純金屬在析氫反應上的機制.....	54
3-2-1 含水層之金屬表面模型 .....	54
3-2-2 電容及修正電位 .....	55

3-2-3 含水層之析氫反應模型 .....	57
3-2-4 析氫反應水層模型之電位表現 .....	61
3-2-5 Volmer 路徑反應能和活化能隨電位的變化 .....	64
3-2-6 Tafel 路徑反應能和活化能隨電位的變化 .....	68
3-2-7 Ag、Au、Cu、Pt 在析氫反應路徑上的機制探討 .....	71
3-3 以含水層模型分析 FeP、CoP、CoFeP 在析氫反應上的機制 .....	73
3-3-1 含水層之磷化金屬表面模型 .....	73
3-3-2 電容及修正電位 .....	74
3-3-3 含水層之磷化金屬析氫模型 .....	76
3-3-4 磷化金屬表面模型在加入水層後之電位表現 .....	78
3-3-5 Volmer 路徑對電位的變化 .....	81
第 4 章 實驗合成與分析方法 .....	84
4-1 多孔隙觸媒合成 .....	86
4-1-1 製備方法 .....	86
4-1-2 觸媒製備 FeP .....	92
4-1-3 觸媒製備 CoP .....	93
4-1-4 觸媒製備 CoFeP .....	94
4-2 觸媒鑑定 .....	95
4-2-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM) .....	95
4-2-2 能量色散 X 射線譜儀(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) .....	95
4-2-3 高解析穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM) .....	97
4-2-4 感應耦合電漿光學發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) .....	98
4-2-5 粉末式 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD) .....	99

4-2-6 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) .....	101
4-3 觸媒電化學分析.....	102
4-3-1 電化學裝置 .....	102
4-3-2 工作電極製備 .....	104
4-3-3 線性掃描伏安法(Linear sweep voltammetry , LSV).....	105
4-3-4 電化學活性表面積(Electrochemical surface area, ECSA).....	108
第 5 章 CoP、FeP、FeCoP 之觸媒活性分析 .....	110
5-1 CoP、FeP、FeCoP 組成結構鑑定.....	110
5-1-1 SEM.....	110
5-1-2 TEM.....	112
5-1-3 EDX.....	113
5-1-4 XRD.....	116
5-1-5 XPS.....	118
5-1-6 ICP-OES .....	121
5-2 CoP、FeP、CoFeP 電化學分析.....	122
5-2-1 掃描線性伏安法(LSV).....	122
5-2-2 電化學活性表面積(ECSA).....	124
第 6 章 結論.....	126
參考資料.....	127
附錄.....	132

## 圖目錄

圖 1-1 工業產氫的三種途徑[2] .....	1
圖 1-22 多孔隙 3D 磷化鐵觸媒[12] .....	2
圖 1-3 Trasatti 的火山圖[25] .....	3
圖 1-4 Nørskov 的火山圖[26] .....	3
圖 1-5 酸性析氫反應機制 .....	4
圖 1-6 水層模型下的 Volmer step[30] .....	5
圖 1-7 CoP (111)、(110)、(100)、(011)表面和其氫附能[35] .....	6
圖 1-8 FeP 氧摻雜之吸附能比較[36] .....	7
圖 1-9 CoFeP 模型以及氫吸附能[7] .....	7
圖 2-1 Plane wave .....	13
圖 2-2 電子波函數及質勢波函數比較圖[55] .....	15
圖 2-3 維格納-賽茲原胞示意圖 .....	17
圖 2-4 第一布里淵區示意圖[56] .....	17
圖 2-5 觸媒表面模型 .....	23
圖 2-6 水層結構 .....	26
圖 2-7 含水層表面模型 .....	27
圖 2-8 H <sub>2</sub> O 到 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> 轉變示意圖 .....	28
圖 2-9 水層模型電荷分布圖 .....	29
圖 2-10 水層差分電荷密度圖(正面) .....	29
圖 2-11 水層差分電荷密度圖(側面) .....	29
圖 2-12 功函數隨電位改變示意圖 .....	31
圖 2-13 [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]和[H <sub>2</sub> O]之靜電位能圖 .....	31
圖 2-14 模型 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> 的濃度示意圖 .....	32
圖 2-15 不同濃度氫離子電位梯度 .....	33

圖 2-16 電雙層電容示意圖.....	34
圖 2-17 雙電層電容能量隨電壓改變趨勢.....	35
圖 2-18 反應模型之能量修正示意圖.....	36
圖 2-19 不同電位的反應位能圖.....	37
圖 3-1 純金屬 FCC 結構.....	38
圖 3-2 FCC 結構之(111)面.....	38
圖 3-3 純金屬表面 d 能帶密度分布.....	39
圖 3-4 純金屬之氫吸附能比較.....	40
圖 3-5 d 能帶能中心與氫吸附能關係.....	41
圖 3-6 火山圖(volcano plot).....	43
圖 3-7 (011)表面 Co 之 d 能帶.....	47
圖 3-8 (011)表面 Fe 之 d 能帶.....	47
圖 3-9(111)表面 Co 之 d 能帶.....	49
圖 3-10 (111)表面 Fe 之 d 能帶.....	49
圖 3-11 FeP、CoP、CoFeP 之(011)面氫吸附位.....	50
圖 3-12 FeP、CoP、CoFeP 之(111)面氫吸附位.....	51
圖 3-13 (011)面之氫吸附能.....	52
圖 3-14(111)面之氫吸附能.....	53
圖 3-15 Pt 之水層觸媒模型[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]=6/36.....	54
圖 3-16 Au、Ag、Cu、Pt 電位和電容能量的二次關係.....	56
圖 3-17 Volmer step 過程示意圖.....	57
圖 3-18 Tafel step 過程示意圖.....	59
圖 3-19 Ag、Au、Cu、Pt 在 Volmer step 的反應能和活化能.....	65
圖 3-20 Ag、Au、Cu、Pt 進行 Volmer step 的路徑能量變化.....	65
圖 3-21 Ag、Au、Cu、Pt 在 Tafel step 的反應自由能和活化能.....	68
圖 3-22 Ag、Au、Cu、Pt 進行 Tafel step 的路徑能量變化.....	69

圖 3-23 Ag、Au、Cu、Pt 在析氫反應路徑能量變化( $H_2=0$ ).....	72
圖 3-24 Ag、Au、Cu、Pt 在析氫反應路徑能量變化( $H_3O^+=0$ ) .....	72
圖 3-25 CoP 之水層觸媒模型[ $H_3O^+$ ]=4/24.....	73
圖 3-26 CoP、FeP、CoFeP 之 Volmer step .....	76
圖 3-27 CoP、FeP、CoFeP 在 Volmer step 的反應能和活化能 .....	81
圖 3-28 CoP、FeP、CoFeP 進行 Volmer step 的路徑能量變化 .....	82
圖 4-1 $FeC_2O_4$ 綜合熱分析圖[65] .....	87
圖 4-2 $CoC_2O_4$ 綜合熱分析圖[66] .....	87
圖 4-3 箱型高溫爐.....	88
圖 4-4 $Fe_3O_4$ 合成控溫流程 .....	88
圖 4-5 $CoFe_xC_2O_4$ .....	88
圖 4-6 多孔性 $CoFe_2O_4$ .....	88
圖 4-7 $NaH_2PO_2$ 綜合熱分析圖[67].....	89
圖 4-8 氣相沉積磷化裝置.....	90
圖 4-9 管式高溫爐.....	90
圖 4-10 磷化金屬觸媒合成控溫流程.....	91
圖 4-11 FeP 觸媒合成流程圖.....	92
圖 4-12 CoP 觸媒合成流程圖.....	93
圖 4-13 CoFeP 觸媒合成流程圖.....	94
圖 4-14 掃描式電子顯微鏡(SEM)、能量色散 X 射線譜儀(EDX).....	96
圖 4-15 高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM).....	97
圖 4-16 感應耦合電漿光學發射光譜儀(ICP-OES).....	98
圖 4-17 粉末式 X 光繞射儀(XRD).....	100
圖 4-18 X 射線光電子能譜儀(XPS).....	101
圖 4-19 電化學三電極系統示意圖.....	103
圖 4-20 恆電位儀 CH Instrument 611E .....	103

圖 4-21 旋轉電極 RRDE-3A.....	103
圖 4-22 電極製備示意圖.....	104
圖 4-23 玻璃碳電極.....	104
圖 4-24 線性掃描伏安法.....	105
圖 4-25 塔菲爾斜率.....	106
圖 4-26 Volmer, Heyrovsky, Tafel 之理論塔菲爾斜率.....	107
圖 4-27 循環伏安法圖.....	109
圖 4-28 電雙層電容線性擬和.....	109
圖 5-1 磷化金屬 SEM 分析 (a) CoP,(b) FeP,(3) FeCoP.....	110
圖 5-2 觸媒 SEM 分析(a) CoFeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,(b) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,(c) CoFeP.....	111
圖 5-3 CoFeP 在 TEM 下的分析.....	112
圖 5-4 CoP, CoFeP, FeP 之表面金屬、磷分布.....	114
圖 5-5 EDX 元素掃描 CoFeP.....	115
圖 5-6 CoP、FeP、CoFeP 粉末繞射光譜.....	117
圖 5-7 XPS 對 CoP、FeP、CoFeP 三種觸媒在 Co、Fe 的分析.....	119
圖 5-8XPS 對 CoP、FeP、CoFeP 三種觸媒在 P 的分析.....	120
圖 5-9 CoP, CoFeP, FeP 之表面金屬、磷分布.....	121
圖 5-10 CoP、FeP、CoFeP 之電化學效果.....	122
圖 5-11 CoP、FeP、CoFeP 線性掃描伏安法.....	123
圖 5-12 CoP、FeP、CoFeP 塔菲爾斜率.....	123
圖 5-13CoP、FeP、CoFeP 之 C <sub>dl</sub> 線性擬合.....	125

## 表目錄

表 1-1 CoP、FeP 之 Overpotential 和 Tafel slope.....	8
表 3-1 純金屬之 d-能帶中心 .....	39
表 3-2 純金屬之氫吸附能.....	40
表 3-3 純金屬之氫吸附能和交換電流密度.....	42
表 3-4 CoP、FeP、CoFeP 之(011)、(111)表面模型 .....	45
表 3-5 (011)表面之 d 能帶中心 .....	46
表 3-6 (111)表面之 d 能帶中心 .....	48
表 3-7 Au、Ag、Cu、Pt 電容和修正電位數值 .....	55
表 3-8 Pt 在[H3O+]=1/6 的 Volmer step 反應模型 .....	58
表 3-9 Pt 在[H3O+]=1/6 的 Tafel step 反應模型 .....	60
表 3-10 Au、Ag、Cu、Pt 的電位數值 .....	61
表 3-11 Au、Ag、Cu、Pt 的電容數值 .....	61
表 3-12 Au、Ag、Cu、Pt 的電位表現.....	62
表 3-13 Au、Ag、Cu、Pt 的電容表現.....	63
表 3-14 Ag、Au 在 Volmer step 的反應能和活化能隨電位改變趨勢 .....	66
表 3-15 Cu、Pt 在 Volmer step 的反應能和活化能隨電位改變趨勢 .....	67
表 3-16 Ag、Au 在 Tafel step 的反應能和活化能隨電位改變趨勢 .....	69
表 3-17 Cu、Pt 在 Tafel step 的反應能和活化能隨電位改變趨勢 .....	70
表 3-18 Ag、Au、Cu、Pt 在析氫反應之反應能和活化能 .....	71
表 3-19 CoP、FeP、CoFeP 的電容和修正電位數值.....	74
表 3-20 CoP、FeP、CoFeP 的電雙層電容.....	75
表 3-21 CoP 在[H3O+]=1/6 的 Volmer step 反應模型 .....	77
表 3-22 CoP、FeP、CoFeP 的電位數值.....	78
表 3-23 CoP、FeP、CoFeP 的電容數值.....	78

表 3-24 CoP、FeP、CoFeP 的電位表現.....	79
表 3-25 CoP、FeP、CoFeP 的電容表現.....	80
表 3-26 CoP、FeP、CoFeP 的反應能和活化能隨電位改變趨勢.....	83
表 5-1 觸媒表面元素比例.....	113
表 5-2 CoP、FeP、CoFeP 之半高寬和晶粒大小.....	116
表 5-3 CoP、FeP、CoFeP 之元素比例.....	121
表 5-5 CoP、FeP、CoFeP 之 ECSA .....	124



# 第1章 緒論

## 1-1 酸性析氫反應的介紹和應用

由於高度的依賴化石燃料造成的環境汙染以及地球暖化，和不可再生的化石燃油將來必定會用盡，我們需要找到一個乾淨且符合永續發展的能源來源，在需多新興能源中，氫氣擁有眾多的優點，包括更高的能量密度，零碳排放，無任何毒性，且轉化出能量後的產物只有水，可以說是非常乾淨的能源。在地球上將有將近七成由水覆蓋，透過電解水得到氫氣，可以說是一種有效且可以大規模實行方式，透過太陽能、水力發電等再生能源電解水後產生氫氣，將氫氣當作一種能源載體，從而取代傳統化石燃料在生活中腳色，進而達到減少依賴化石燃料對環境造成的汙染[1]。

以氫氣作為能量載體運用，首先要先將能量轉移至氫氣，工業方法上產生氫氣主要有三種方法如(圖 1-1)，包含甲烷蒸氣重組、化石燃料裂解、電解水，其中電解水是唯一沒有產生碳排放的過程，且地球上水來源含量豐富，可以說是理想的產氫方式，為了電解水，我們需要提高電解的效率，包括降低所需的電壓和維持觸媒的穩定度，在目前為止效率最好的觸媒為鉑金屬等貴金屬，雖然擁有極佳的析氫活性，但由於貴金屬稀少、昂貴，在商業應用上有所限制，因此尋找其他產量更豐富、價格更低的非貴金屬材料為目前析氫反應的主要問題[2]。

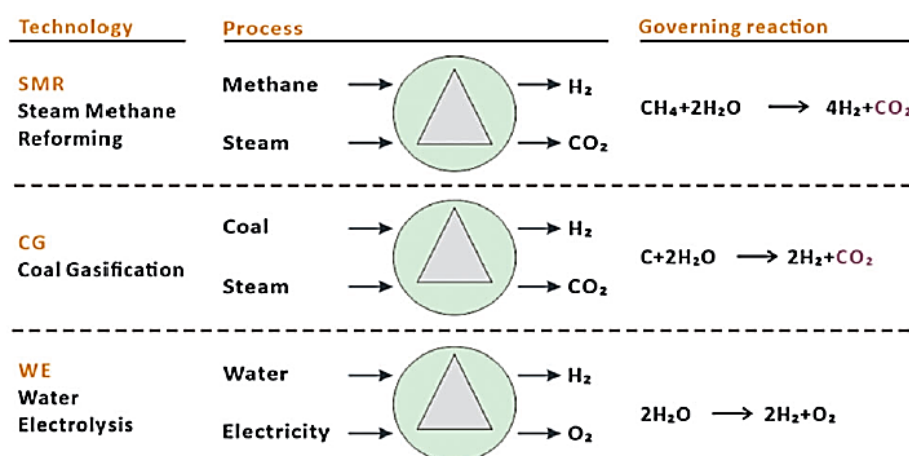


圖 1-1 工業產氫的三種途徑[2]

近年來發展了很多非貴金屬材料，包括過度金屬氧化物(transition-metal oxide, TMOs)[3, 4]、過度金屬磷化物(transition-metal phosphide, TMPs)[5-7]、過度金屬硫化物(transition-metal sulfide, TMSs)[8, 9]、過度金屬氮化物(transition-metal nitride, TMNs)[10, 11]，其中 TMPs 被認為擁有成本低、無毒性、高化學穩定度、高電導率，且有好的析氫反應活性，而鐵、鈷、鎳作為常見且豐富的過度金屬，有非常多的研究都將此金屬做為很好的析氫觸媒候選[12]。

通常為了增加觸媒的析氫活性，主要方法分為兩種，第一種為增加觸媒的活性表面積，觸媒擁有越大的活性表面積就說明有越多的活性位點可以進行析氫反應，透過改變觸媒的型態可以改變觸媒的活性表面積，現在已有很多不同的合成方式可以讓觸媒有不同的型態，包括 0D 奈米粒子[13]、1D 奈米棒[14]、2D 奈米薄片[15]、到 3D 立體結構[12]。第二種為增加反應活性位點的活性，常用的方法為摻入其他的原子讓改變其觸媒的電子結構，讓活性位點的活性提高。在本實驗中我們同時使用此兩種方式盡可能增加析氫活性，包括使用草酸鹽類熱裂解產生有裂紋的多孔隙 3D 觸媒結構(圖 1-2)，以及混和鐵、鈷兩種金屬使其電子結構改變，並以模擬計算的方式探討鐵、鈷兩種金屬混和前後造成的活性差異。

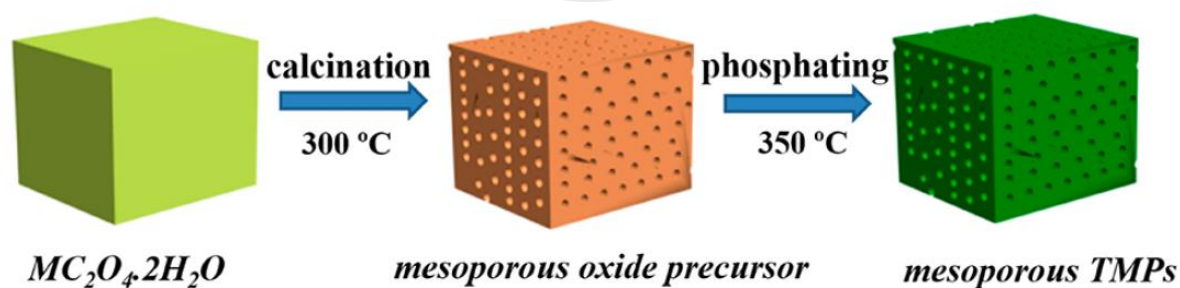


圖 1-2 多孔隙 3D 磷化鐵觸媒[12]

## 1-2 酸性析氫反應的模擬計算

薩巴捷原則(Sabatier's Principle)[16]作為兩步驟的異相催化反應遵守的規則之一，說明吸附能不能太強也不太弱，吸附能太弱，會限制觸媒上的反應數量，吸附能太強，會導致產物無法脫附，而析氫反應作為兩步驟的異相催化反應，因此氫原子的吸附能也會在趨近於零會有最好的反應活性，由於這個特性將氫吸附能與反應速率作圖會得到一個火山圖的樣子，從吸附能最負到接近零反應速率逐漸升高到吸附能變正反應速率又逐漸降低，在實驗上，自 1972 年 Trasatti[17]首次整理了實驗數據建構了第一個火山圖(圖 1-3)，在此之後，也陸續有其他人作出相同的趨勢[18-21](圖 1-4)，而利用火山圖的趨勢以氫吸附能預測析氫活性的方法，到現在仍在普遍使用[22-24]。

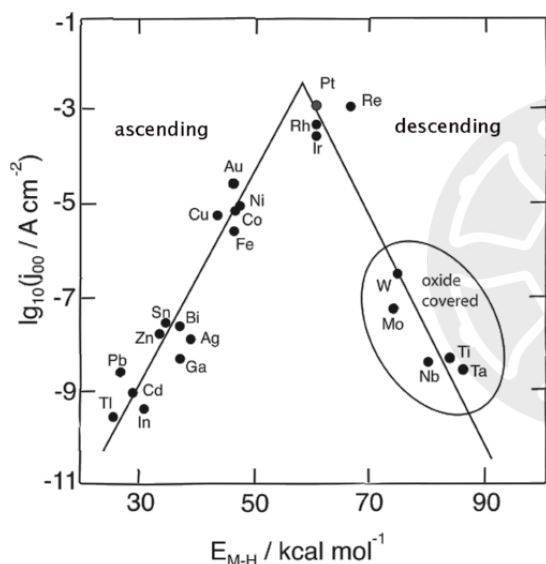


圖 1-3 Trasatti 的火山圖[25]

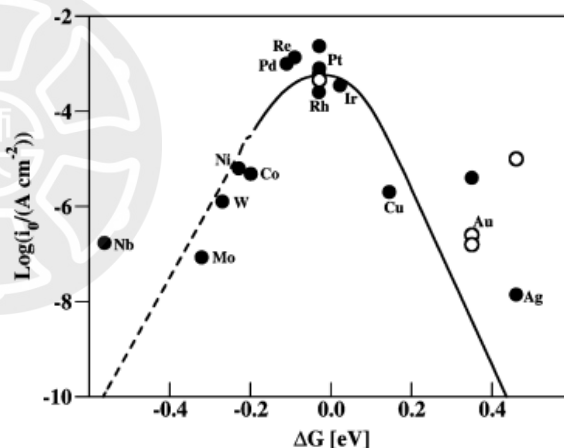


圖 1-4 Nørskov 的火山圖[26]

(圖 1-5)為析氫反應機制，總共有三個基元反應參與，分別為 Volmer、Heyrovsky、Tafel，在酸性環境下，析氫反應由第一步由氫離子提供質子吸附於觸媒表面，也就是 Volmer step(式 1-1)，第二步有可能兩吸附的氫直接結合脫附成氫氣，也就是 Tafel step(式 1-2)，或是由氫離子的質子與吸附氫結合脫附成氫氣，也就是 Heyrovsky step(式 1-3)。(圖 1-5)為酸性析氫反應機制，當反應進行第二步時，Heyrovsky 活化能較小，反應會走 Volmer-Heyrovsky，當 Tafel 活化能較小時，反應走 Volmer-Tafel。

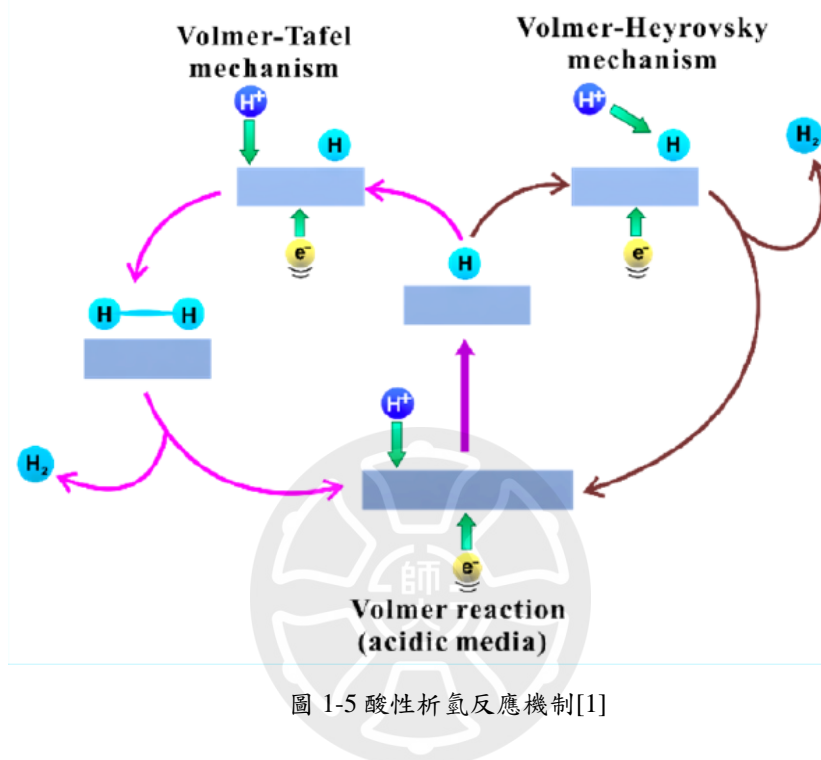
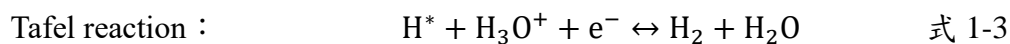
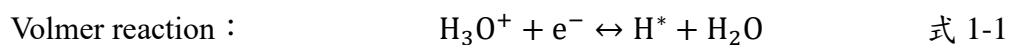


圖 1-5 酸性析氫反應機制[1]

在實驗上，我們常以塔菲爾斜率(Tafel slope)作為析氫反應速率決定步驟的依據，塔菲爾斜率為電流取對數後，隨電位增加改變的斜率，根據析氫反應的三個基元反應，Volmer, Heyrovsky, Tafel，分別可以以理論推導出不同的塔菲爾斜率，120, 40, 30mV/dec[1, 27]，如最常被研究的 Pt，已知其 Volmer step 為非常快速的步驟，而不同的晶面會有不同反應途徑，在(110)晶面中 Tafel 為速率決定步驟，而在(100)晶面則是 Heyrovsky step 為速率決定步驟[26]。

為了更精確了解析氫反應在各反應步驟上的結構和表現，我們希望模擬出電化學觸媒中電解質和觸媒的表面環境，甚至加上背景電位，使吸脫附的過程更為貼近現實，在過去以氫吸附能預測析氫活性，我們是建立氣相-固相介面的模型，直接將氫原子吸附於觸媒上，而這樣對析氫反應整體的瞭解相當有限[28]，因此現今已有建構出較複雜的液相-固相模型(圖 1-6)，在觸媒表面上加上或多或少的水分子形成水層，使計算更貼近實際反應的環境，並且可以對析氫反應中的三個基元反應 Volmer、Heyrovsky、Tafel 進行探討[29-31]。在觸媒電位的建立方法，分別有 Filhol 和 Neurock 在觸媒中加入多餘電子，使觸媒帶電形成電位環境[32]，也有像 Otani 和 Sugino 在水層後再置入電荷層的方式[33]，本實驗使用 Nørskov 和 Egill Skulason 等人所建立的電雙層模型[34]，由觸媒表面、水層、氫原子組成，藉由在水層中加入額外的氫原子，使水層產生氫離子，電荷在水層和觸媒表面自動正負分離，形成自帶背景電位的電雙層結構，而藉由模型功函數的改變，我們還可以以此確定電位，對於不同電位下的析氫反應能更深入的探討。

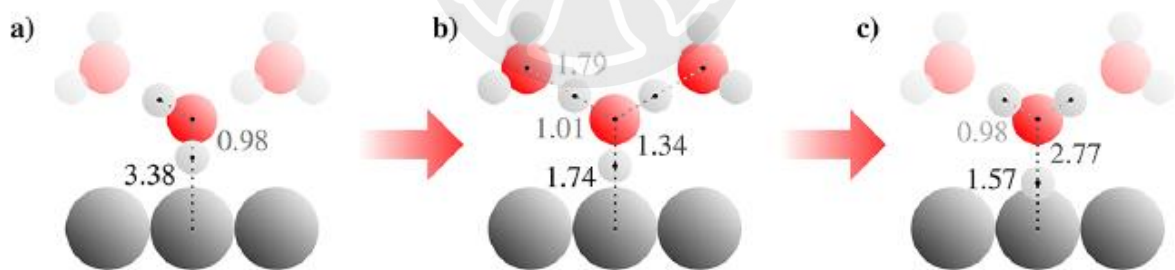


圖 1-6 水層模型下的 Volmer step[30]

### 1-3 研究方向

本篇研究以理論計算方法，以兩種分析析氫反應的模型對純金屬 Ag、Au、Cu、Pt 以及磷化金屬 CoP、FeP、CoFeP 進行探討，兩種模型分別為建立氣相-固相介面的氫吸附模型，包括觸媒表面以及吸附物(氫)，能夠計算氫吸附能依據薩巴捷原則的火山圖預測析氫活性，另一模型為液相-固相介面的水層模型，包括觸媒表面、水層、吸附物(氫)，以水層模型可以分析析氫反應中 Volmer、Heyrovsky、Tafel 反應能、活化能，藉由兩者模型互相解釋，能夠對析氫反應有更深入的了解。

以薩巴捷原則的火山圖預測分析純金屬析氫活性，再將火山圖難以解釋的部分以水層模型更深入分析，其中銅在各個火山圖中常為特別偏離的金屬，因此我們針對 Cu 以及 Ag、Au、Pt 進行分析後，確定水層模型能夠為火山圖難以解釋的部分加以說明。在 CoP、FeP、CoFeP 的理論計算中，許多研究針對(011)、(111)、(101)等面進行吸附能計算[7, 35-37]，對 CoP、FeP 以及衍伸物進行析氫反應的探討。例如在 Guoxiang Hu 等人的研究中(圖 1-7)[35]，針對 CoP 四個面進行氫吸附能計算，結果(011)面有最趨近於 0 的吸附能，因此可以推測有最好的析氫活性。

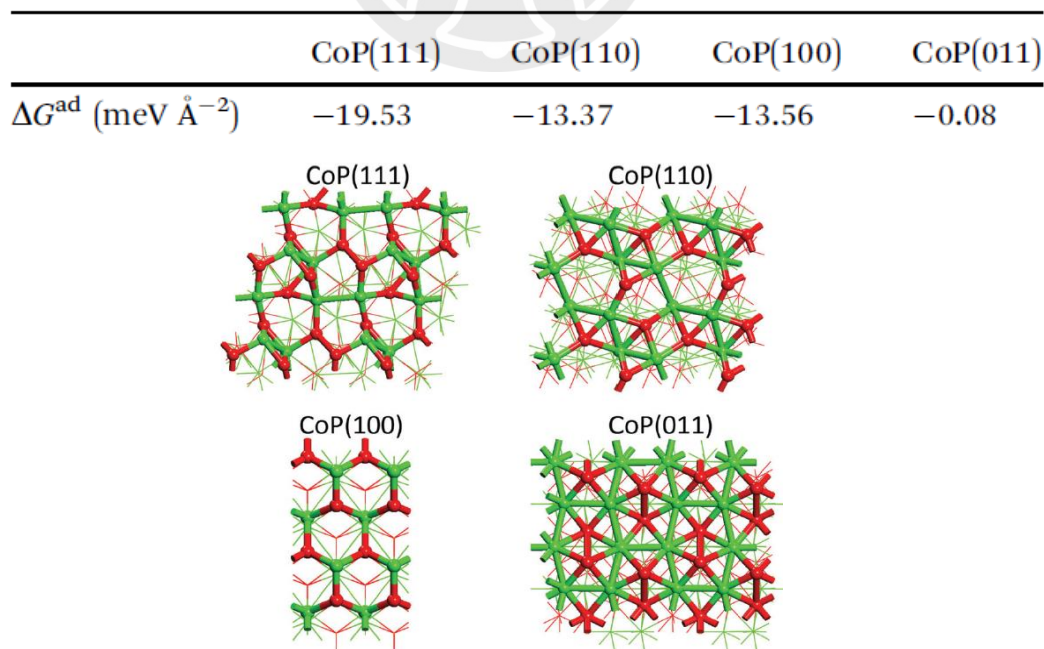


圖 1-7 CoP (111)、(110)、(100)、(011)表面和其氫附能[35]

(圖 1-8)為 Xin Zhao 等人的研究，針對 FeP(011)計算氧的摻雜對吸附能的負面影響，發現表面上氧吸附位的氫吸附能過低，還會使其他金屬吸附位氫吸附能變得更糟，而之後透過實驗中酸洗去除氧化層也確實提高了反應電流，應證了計算的結果。

[36]

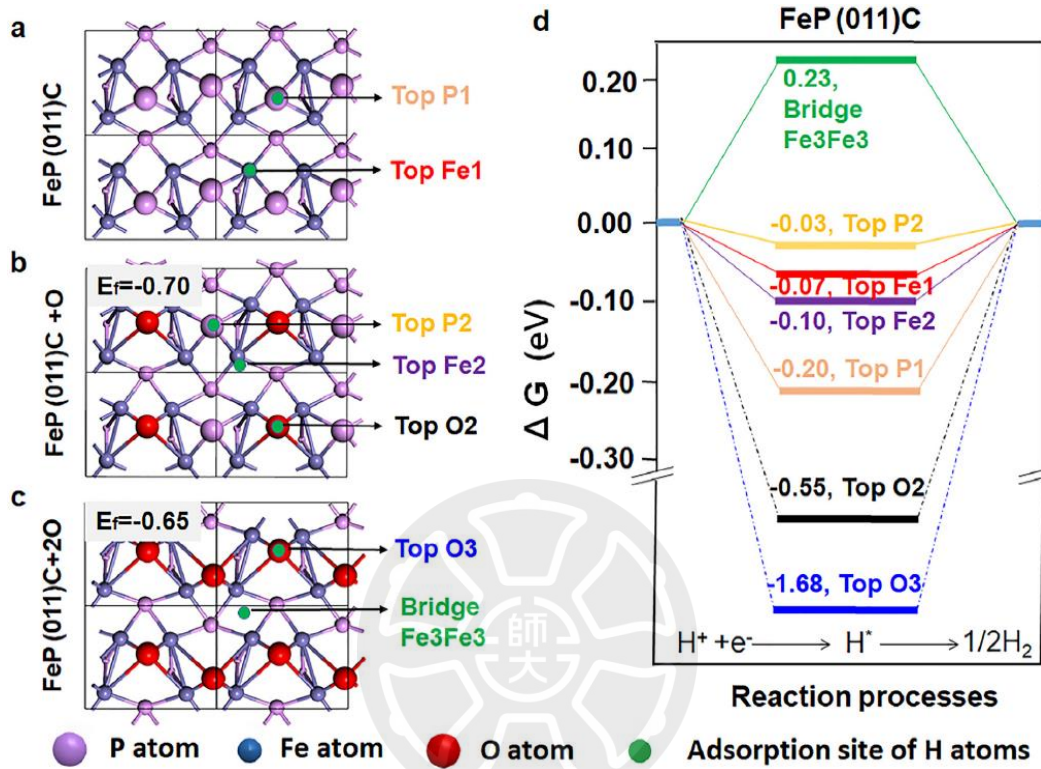


圖 1-8 FeP 氧摻雜之吸附能比較[36]

在雙金屬計算中，有研究認為雙金屬的參雜，能使表面上吸附點位更優化，如(圖 1-9)在 Bin Wang 等人的研究中，發現 Fe、Co 摻雜的 CoFeP 比起單金屬的氫吸附能更加趨近 0，且 band gap 的減小使導電度增加，因此預測析氫活性更高。[7]

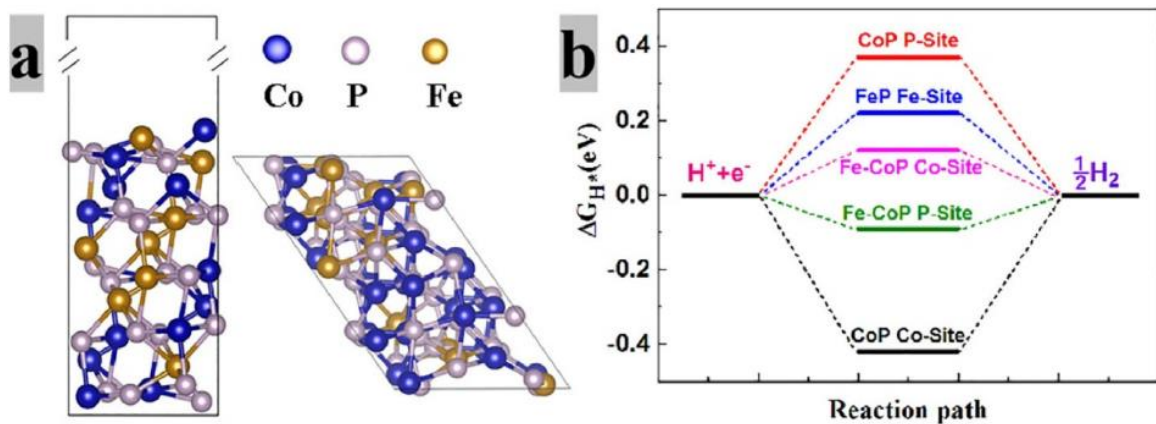


圖 1-9 CoFeP 模型以及氫吸附能[7]

最後本研究以草酸鹽類熱裂解產生的多孔性結構，對 Fe、Co 進行析氫觸媒的合成，相對於貴金屬的稀少昂貴，Fe、Co 為相當便宜的金屬。而將 Fe、Co 磷化後大幅提高的析氫活性更為商業應用增加了可能性，而目前已有相當多的研究針對 CoP、FeP 析氫活性進行分析，(表 1-1)為近幾年 CoP、FeP 在酸性析氫反應下的結果。而一些研究也在實驗上發現，雙金屬的參雜如將 Fe、Co 合成 CoFeP 能夠進一步增加活性[7, 38]，因此本篇研究將利用上述的分析方法，探討磷化鈷、磷化鐵以及磷化鈷鐵之間的反應機制和活性差異。

Material	Electrolyte	$\eta_{10}(\text{mV})$	Tafel slope(mV/dec)	Ref.
CoP NPs	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	108	63	[39]
CoP NWs	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110	54	[40]
CoP	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	135	62	[41]
2D FeP	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	117	56	[15]
FeP NPs	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	103	54	[42]
FeP NRs	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	107	54	[43]
FeP	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90	62	[12]
FeP NPs	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71	52	[44]

表 1-1 CoP、FeP 之 Overpotential 和 Tafel slope

## 第2章 理論計算原理

### 2-1 密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)

密度泛函理論是一種研究多電子體系結構的量子力學方法，這個方法將多電子系統的性質以電子密度的泛函表示，包括電子-電子靜電位能、電子-核電荷靜電位能、電子動能，密度泛函理論將處理波函數高達  $3N$  個電子空間座標變數的問題，簡化成處理電子密度 3 個空間座標變數，大幅降低多電子體系計算的複雜性，節省計算的資源和時間。而密度泛函理論在發展至今，在物理和化學都有廣泛的應用，是凝聚態物理和計算化學最常使用的方法之一。

#### 2-1-1 Thomas Fermi 模型

Thomas Fermi 模型是在 1927 年由 Llewellyn Thomas 和 Enrico Fermi 提出，是在薛丁格方程引入量子力學不久提出的多電子系統理論，他首先以電子密度( $\rho(r)$ )取代了波函數的表述，因此被認為是密度泛函理論的先驅。Thomas Fermi 模型是以均勻電子氣模型為基礎，也就是在電子不受外力、電子之間沒有交互作用力的情況下計算電子動能( $T_e[\rho(r)]$ )，再加上電子-電子( $V_{ee}[\rho(r)]$ )、電子-核電荷的靜電位能( $V_{en}[\rho(r)]$ )，就能得到系統的總能。由於沒有考慮電子之間的交換關聯能，因此模型還算是一個很粗糙的模型。[45]

$$T_e[\rho(r)] = \frac{3h^2}{40m_e} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{5}{3}} d^3r$$
$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r_1) n(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2$$
$$V_{en}[\rho(r)] = \int \rho(r) V_n(r) d^3r$$

$\rho(r)$  : electron number densit

## 2-1-2 Thomas Fermi Dirac 模型

1928 年，Paul Dirac 將 Thomas Fermi 模型加上了電子交換能項( $E_x$ )，處理了電子之間不可分割的特性，得到 Thomas Fermi Dirac 模型[46, 47]，但由於仍然缺乏電子相關能的引入，加上動能以即交換能的誤差，因此在計算上仍有相當大的誤差，無法廣泛運用在量子計算領域中。

$$E_x = \frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr$$

## 2-1-3 Hohenberg-Kohn 理論

在 1964 年，P. Hohenberg 和 W. Kohn 證明了計算多體系統的兩個重要性質，稱為 Hohenberg-Kohn 理論[48]，為密度泛函理論提供了堅實的理論基礎，雖然理論並沒有直接給出明確的公式解出電子密度，但足以為密度泛函理論帶來開創與突破，其中 Hohenberg-Kohn 理論包含兩個重要的論述。

### (1) Hohenberg-Kohn 第一定理

當多電子系統的電子密度決定了系統的外電勢，就可以決定唯一的哈密頓量，對應唯一的基態，因此我們可以說一系統基態只對應單一且唯一的電子密度的泛函。

### (2) Hohenberg-Kohn 第二定理

系統的能量只有在導入的電子密度為基態的電子密度時為最低，也就是基態能量，其餘的電子密度得到的能量都會高於基態能量，符合變分法的原理，因此我們可以不斷猜測電子密度，直到最低能量不再變化，得到基態能量。

$$E_0 \leq E[\rho(r)]$$

## 2-1-4 Kohn-Sham 方法

1965 年 Walter Kohn 和 Lu Jeu Sham 將多體系統的能量，整理為出電子動能、電子-電子靜電位能、電子-外電勢靜電位能，電子交換關聯能的總和，結合 Hohenberg-Kohn 理論，提出 Kohn-Sham 方程式[49]，使得密度泛函理論的整體架構更為完整，實現了密度泛函理論實際上的應用，Walter Kohn 也因為對於密度泛函理論的貢獻於 1998 年榮獲諾貝爾化學獎，其方程式為：

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = E \psi_i(r)$$

有效位能為：

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)}$$

其中  $V_{ext}(r)$  為外電勢，包含原子核對電子的影響， $e^2 \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2$  為電子-電子的靜電勢， $E_{xc}(\rho)$  為電子的交換關聯能，而其中只有  $E_{xc}(\rho)$  沒有明確的公式可用，因此為了得到精確的  $E_{xc}(\rho)$ ，到現今已發展了各種不同的近似方法。

## 2-1-5 交換關聯函數

由 Kohn - Sham 方程表示的總量中，只有交換關聯能的部分是不確定的，交換關聯能分可分為交換能和關聯能兩部分，交換能是由於電子的不可分辨性而造成相同的電子之間能夠互相交換使能量降低，而關聯能與多體系統中電子受到其他電子影響造成的作用力有關，兩者皆沒有明確的公式或解析解，引此只能夠靠各種近似方法，其中較為常見的方法有兩種，局域密度近似(local-density approximation, LDA)、廣義密度梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)。

### (1) 局域密度近似 (local-density approximation, LDA)

局域密度近似為利用均勻電子氣來模擬非均勻電子環境下交換關聯項的能量，該近似方法認為交換關聯能只與電子密度在空間中各點的取值有關，而與周圍的梯度無關，此方法適用於電子密度變化緩慢的體系，或電荷密度高的晶體，其交換關聯能可表示為：

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int p(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr$$

### (2) 廣義密度梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)

為了修正局域密度(LDA)近似在電荷密度變化較大的體系出現的誤差，廣義密度梯度近似將電子密度梯度的影響考慮進來，使計算結果更接近真實情況，其交換關聯能可表示為：

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int p(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]F_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr$$

近年來在材料化學、表面化學等具有較大電子密度變化的系統，廣義密度梯度近似都是更受歡迎的交換關聯近似，而目前在計算科學的領域，常用的 GGA 有 PW91 (Perdew-Wang 91)[50]、PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)[51]等。本篇研究使用 GGA-PW91 作為交換關聯函數。

## 2-2 固態材料計算理論基礎

### 2-2-1 基底函數(Basis set)

在量子化學領域中，系統的總波函數可以由單電子的波函數線性組合得到，就如同以原子軌域(AO)線性組合成分子軌域(MO)，而我們選擇進行線性組合的波函數就可以看作是一種基底函數，選擇一個合理的基底函數，對於計算的效率以及準確性非常重要，因此根據不同的系統會有最適合的基底函數作為使用，在分子模擬中，常見的基底函數有 Slater-type orbital(STO)[52]以及 Gaussian-type orbital(GTO)[53]，其中 STO 為類氫原子的簡化，因此能夠更貼近真實的原子波函數，計算上能夠得到更精準結果，但由於 STO 中自然指數的平方次方項對於計算需要較多的資源，因此使用上較沒效率，而 GTO 為利用高斯函數的線性組合進行近似，雖然不如 STO 那樣貼近真實情況，但高斯函數在計算上更有效率。

在週期性的系統中，我們使用平面波(Plane wave)組作為基底函數(圖 2-1)，無限延伸的平面波對於週期性系統近似更為適合，並以截斷能(cutoff energy)決定平面波的能量上限，當截斷能越高，就會有更多的平面波能夠參與組合，結果也會更精確，但過高的截斷能會消耗更多的計算資源，因此本篇實驗計算皆以 600eV 作為截斷能的選擇。

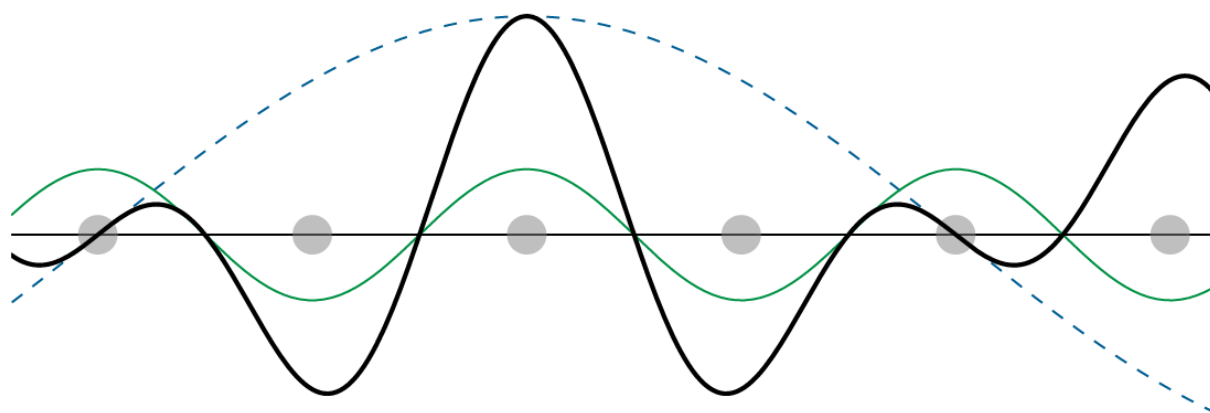


圖 2-1 Plane wave

## 2-2-2 布洛赫定理(Bloch's theorem)

1928 年瑞士科學家 Felix Bloch 提出了 Bloch's Theorem，利用平面波與週期函數的乘積，將系統所有電子的波函數縮小成具有週期性的布洛赫波函數(Bloch wave function)：當系統具有週期性值，利用布洛赫定理我們只需要計算最小重複單元(unit cell)的部分，即可將解果拓展至整個週期性系統。

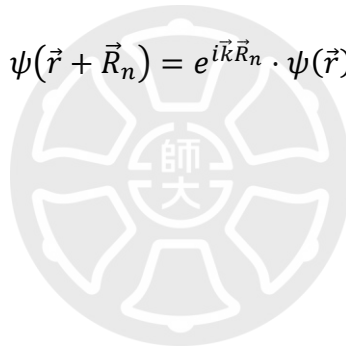
$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u(\vec{r})$$

其中， $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  為平面波， $\vec{k}$  為平面波向量， $u(\vec{r})$  為晶格的週期函數，可寫成：

$$u(\vec{r} + \vec{R}_n) = u(\vec{r})$$

$\vec{R}_n$  為晶格週期向量，結合兩者，即可得到電子在週期性系統中的波動方程式，即為 Bloch's Theorem

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \cdot \psi(\vec{r})$$



### 2-2-3 磨勢(Pseudopotential)

由於大多數反應並不會直接牽涉原子內層的電子，因此對於內層電子造成的影響我們以一種虛擬的位能，也就是磨勢(Pseudopotential)帶入計算中，通過簡化系統的複雜度減少計算需要的資源，由(圖 2-2)中可以看出，在特定的臨界半徑  $r_c$  內，原子的波函數由於含有內層電子軌域大幅震盪，而磨勢波函數則是以平滑曲線取代；而在臨界半徑  $r_c$  外，也就是化學反應會牽涉的部分，兩種波函數及其能量都非常相似。

1994 年 P. E. Blöchl 提出了投影綴加波(Projector Augmented Wave, PAW)[54]，這種磨勢使靠近原子核的波函數不在需要大幅度震盪，大幅降低截斷能的需要，且能維持一定精確度，因此本實驗以 PAW 作為磨勢的選擇。

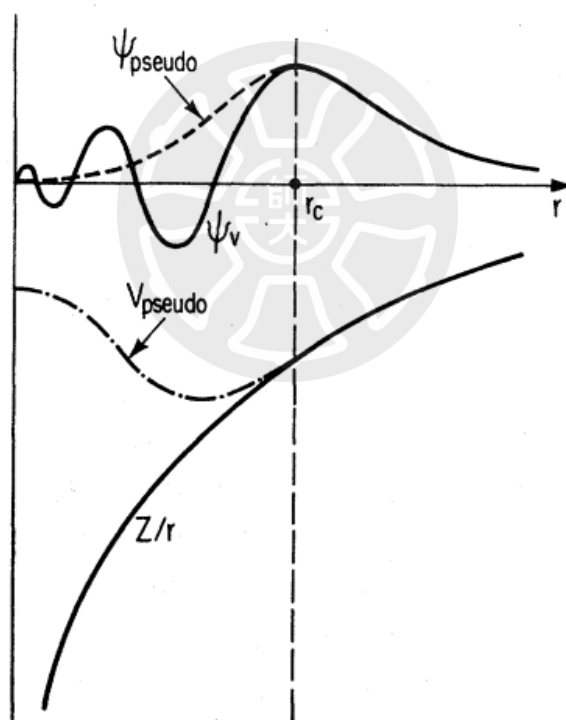


圖 2-2 電子波函數及磨勢波函數比較圖[55]

## 2-2-4 倒晶格(Reciprocal Lattice)

倒晶格為描述空間波函數的傅立葉變換後的周期性的一種方法，對於正晶格描述的是實空間周期性，倒晶格描述的是動量空間的周期性，因此利用倒晶格有助於我們理解固態系統中的能帶結構，而根據式，我們可以在三維空間從正晶格向量計算出倒晶格向量，從式中可知，倒晶格向量與正晶格的晶面法向量和晶面間距有關，因此倒晶格向量也能幫助理解 X-ray 晶體繞射圖形。

在三維晶格中，正晶格向量  $R$  和倒晶格向量  $G$  分別為：

$$R = c_1 a_1 + c_2 a_2 + c_3 a_3$$

$$G = hb_1 + kb_2 + lb_3$$

兩者關係為：

$$e^{iGR} = 1$$
$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$$
$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot (a_3 \times a_1)}$$
$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot (a_1 \times a_2)}$$

在正晶格中，隨意取一個晶格點後，然後再取與周圍最近的晶格點作中垂面，所有中垂面圍成的範圍即為維格納-賽茲原胞(1<sup>st</sup> Wigner-Seitz cell)(圖 2-3)；若在倒晶格中進行一樣的步驟，圍出來的空間則被稱為第一布里淵區(1<sup>st</sup> Brillouin Zone)(圖 2-4)。

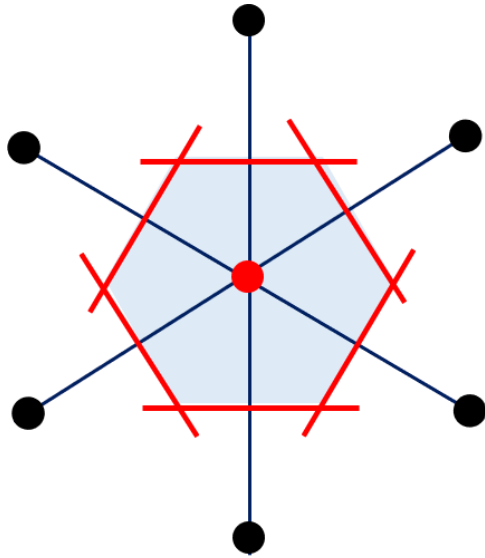


圖 2-3 維格納-賽茲原胞示意圖

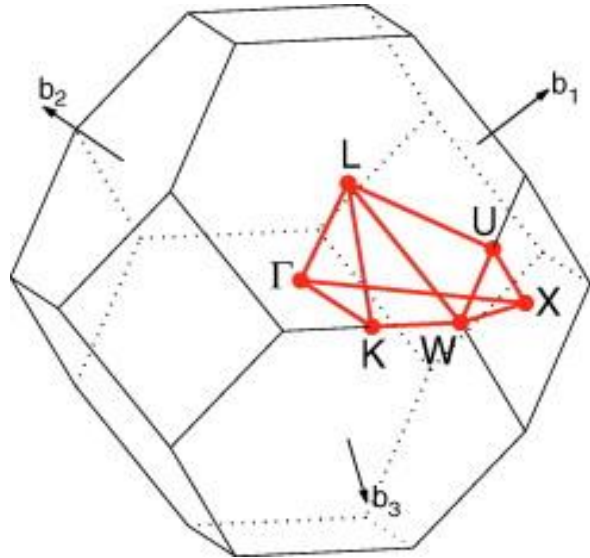
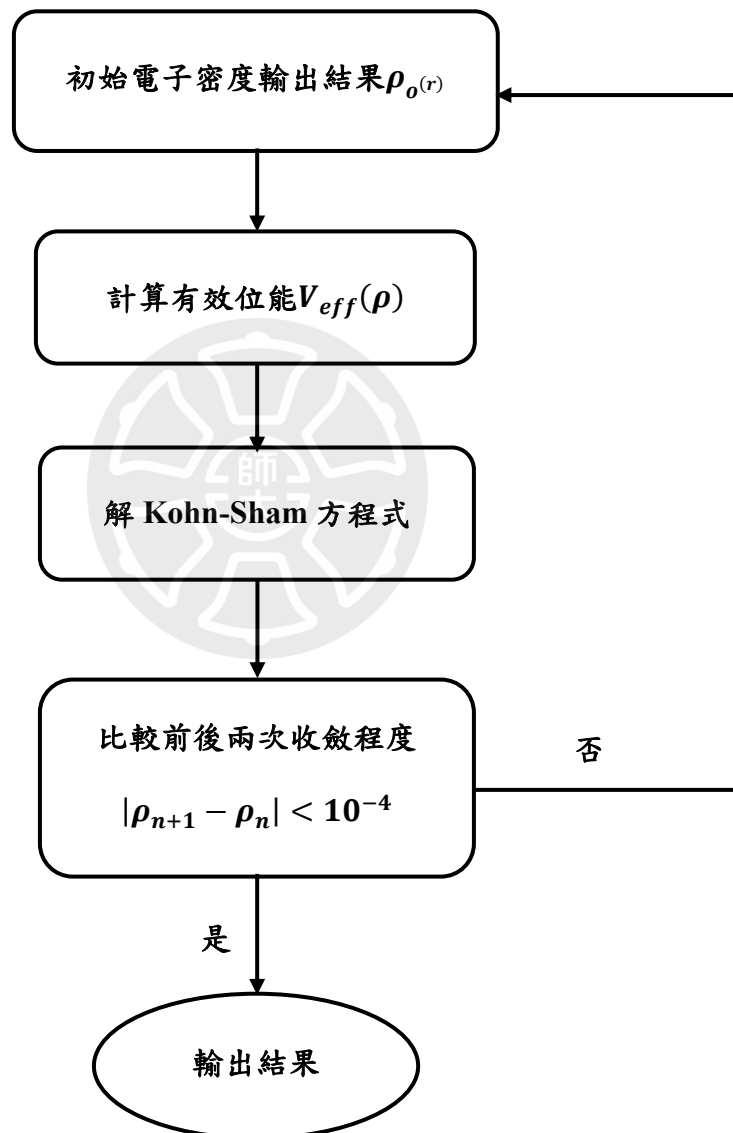


圖 2-4 第一布里淵區示意圖[56]

在 DFT 計算中，第一布里淵區的撒點數目會決定計算的精確度，撒點越多，計算的結果也就越精確，在 VASP 軟體我們以 KPOINT 決定第一布里淵區的撒點數目，例如 KPOINT 文件中  $3 \times 3 \times 2$  也就是在倒晶格空間中三個向量分別取 3、3、2 個點作計算，而在點撒的越多的同時也花費更多資源，因此要取適當的 KPOINT 數目在精準度和資源花費上取的平衡。由於正晶格向量和倒晶格向量互為倒數、相乘為定值，故 KPOINTS 和其對應正晶格向量相乘也為定值，在本實驗中，我們以 KPOINTS 與晶格常數的乘積設為 25，例如晶格常數為 5、5、5 Å 的結構，其 KPOINTS 為  $3 \times 3 \times 3$ 。

## 2-2-5 自洽過程(Self-Consistent calculation)

在自洽的過程中，會先猜想一個初始電子密度 $\rho_{0(r)}$ ，並以此密度解出有效位能， $V_{eff}(\rho)$ ，再將有效位能代入 Kohn-Sham 方程式，利用變分法得到最終的電子密度 $\rho_{1(r)}$ 與總能量 $E_1(\rho)$ ，比較初始電子密度 $\rho_{0(r)}$ 與最終電子密度 $\rho_{1(r)}$ 的差是否符合收斂條件。重複上述過程直到符合收斂條件。



在 VASP 中，計算主要分成三個部分：

(1)結構優化：改變模型中原子的初始座標，使原子間的作用力達到最小值，得到能量最低的穩定結構。

(2)靜態自洽計算：將結構優化完的模型，在原子座標固定的前提下，僅對電子密度進行自洽，計算出符合收斂條件的電子密度。

(3)非自洽計算：在靜態自洽計算所得出的結構、電子密度的基礎上，再求得態密度 (Density of State, DOS)、能帶(Band structure)等材料性質。



## 2-3 系統與軟體

### 2-3-1 國家高速網路與計算中心(NCHC)

本篇研究所使用的運算系統，財團法人國家實驗研究院國家高速網路與計算中心，簡稱國網中心 NCHC)，其提供的台灣杉一號(Taiwania 1)高效能計算(High Performance Computing)主機，其計算效能高達 1.49 千兆次浮點運算(PFLOPS)，為 Peta 級高速計算主機，所使用的作業系統為 Red Hat Enterprise Linux 7.3 x86\_64。全系統包含 30,000 個計算核心，可提供 750 個運算節點，為泛用型計算主機，可用於化學、物理、數學、大氣科學等各領域進行計算服務。[57]

### 2-3-2 計算軟體-VASP

Vienna Ab initio Simulation Package，簡稱 VASP，是由維也納大學所開發，進行電子結構計算和量子力學-分子動力學的模擬軟體。主要的程式是由 Jürgen Furthmüller 與 Georg Kresse 所開發，並由 Georg Kresse 繼續開發維護。該軟體使用密度泛函理論 (DFT)，並使用平面波為基底函數組，搭配價勢、布洛赫定理、自洽系統等觀念，在週期性邊界條件下處理原子、分子、團簇、晶體等材料以及表面體系。

本篇研究利用 VASP 軟體來計算材料結構、電子結構、能量、電荷，得到材料之吸附能(Adsorption Energy, Eads)、反應能(Reaction Energy,  $\Delta E$ )、活化能(Activation Energy, Ea)、自由能(Free Energy,  $\Delta G$ )、功函數(Work Function)、態密度(Density of State, DOS)等各種物理、化學性質。

## 2-4 計算參數設定

本篇研究使用 VASP，作為密度泛函理論(DFT)的計算軟體。選用 GGA-PW91(Perdew-Wang 91)[50]作為交換關聯函數，賡勢則是使用 PAW(Projector Augmented Wave method)[54]，截斷能設定在 600 eV。結構的優化與靜態的自洽過程使用共軛梯度法(Conjugate Gradient Algorithm)[58]，反應活化能則使用 CI-NEB(Climbing Image-Nudged Elastic Band)作計算[59]。

在計算上，布里淵區使用 Monkhorst-Pack schem 作為取點方法，電子密度自洽的收斂條件皆為 $1 \times 10^{-4}$  eV，原子間作用力的收斂條件皆為 $1 \times 10^{-2}$  eV/Å，在計算材料為鐵、鈷等磁性物質時，開啟自旋極化選項。在計算反應活化能時，在起始物和產物狀態中插入三個一系列結構，藉由彈簧力連接每個結構進行優化，找到反應路徑的馬鞍點，也就是活化能，在本實驗中，析氫反應的三個步驟皆為基元反應，因此彈簧力常數選擇較大的 $-25 \text{ eV}/\text{Å}^2$ 控制反應在路徑上。



## 2-5 觸媒表面吸附模型

在觸媒表面吸附模型中(圖 2-5)，建立反應觸媒的表面加上反應吸附物，用以計算吸附物的吸附能，在析氫反應中，氫原子吸附態為反應重要的中間產物，利用薩巴捷原則(Sabatier's Principle)[16]，我們能知道適當的氫原子吸附能( $\Delta G = 0$ )能夠提供最好的析氫活性，因此我們以比較氫吸附能強弱作為反應活性的主要依據。

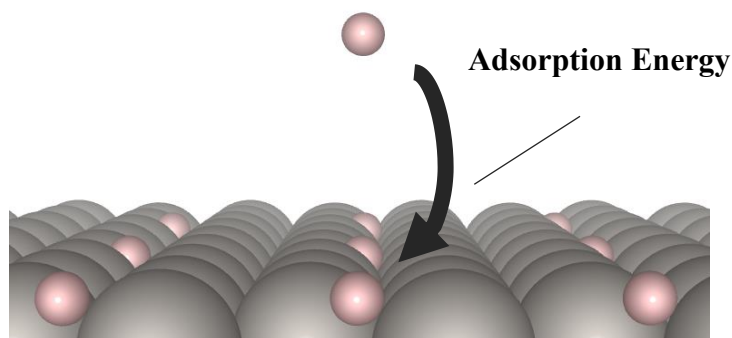


圖 2-5 觸媒表面吸附模型

在析氫反應的單金屬觸媒模型上，我們選擇**最穩定的(111)面**作為模型的表面(圖 2-6)，原子層以**6層**作為模擬固態觸媒，以 x 軸、y 軸以建立周期性的邊界，z 軸以**10 Å 的真空層**破壞週期性，以模擬異相催化的反應表面，真空層的大小以不會受到週期性影響以及有足夠空間放置吸附物為主，且為了節省計算資源，只放鬆最上層三層原子層進行弛豫(Relaxed)，其它三層原子層固定(Fixed)，模型的大小以一層六顆原子(3\*2)為進行析氫反應的最小面積(圖 2-6)。

在非單金屬觸媒模型，我們以樣品主要發生反應的晶面作為模型的表面，以接近於單金屬(3\*2)面積大小的最小重複單元作為模型的面積大小，厚度一樣以三層固(Fixed)定，三層放鬆(Relaxed)，在 z 軸加上 10 Å 的真空層。

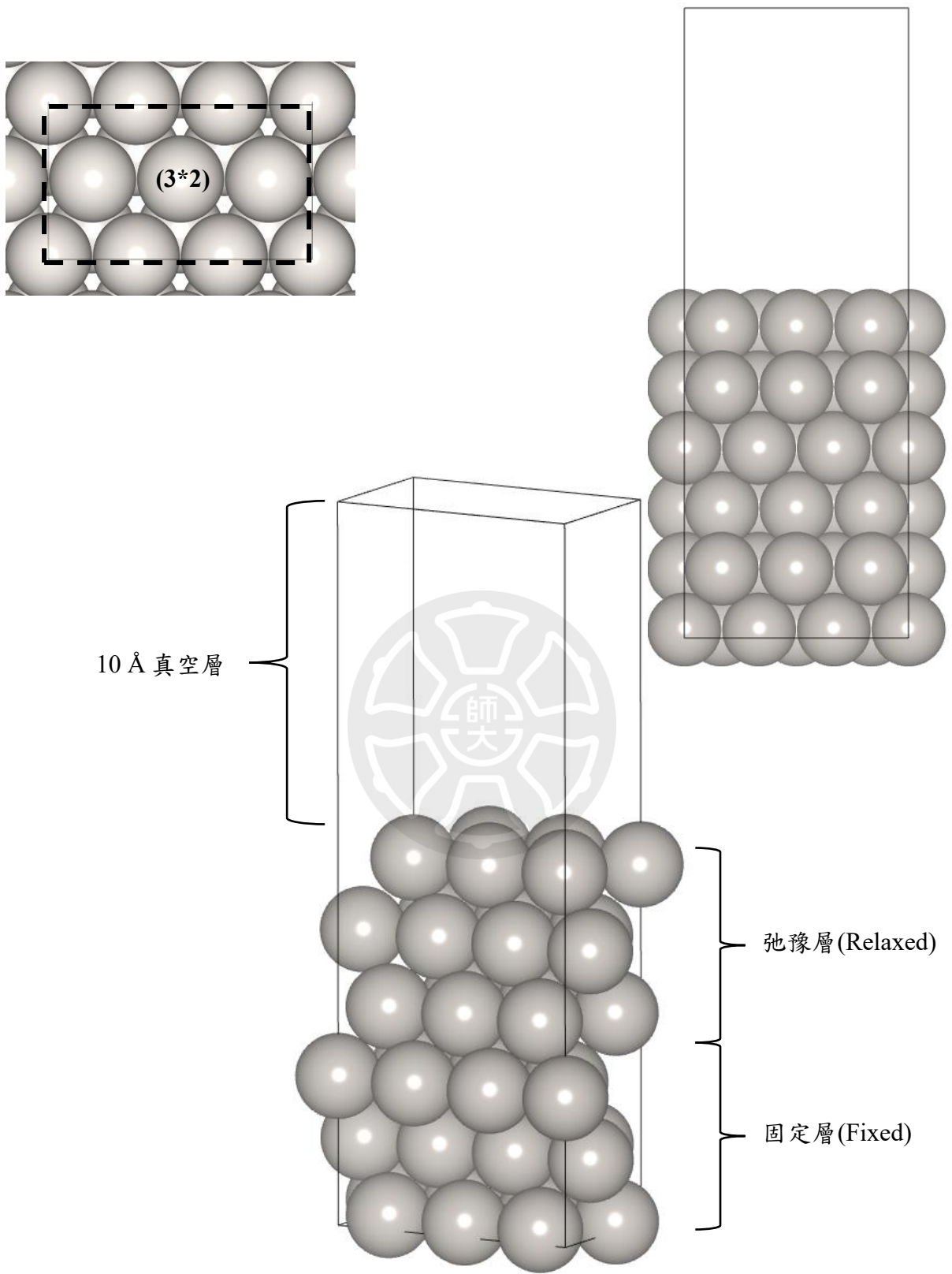


圖 2-6 觸媒表面模型

## 2-5-1 氫吸附能

利用薩巴捷原則(Sabatier's Principle)分析產氫反應觸媒的催化活性，需要計算氫吸附能的大小，根據析氫反應標準狀態下  $H^+ \rightarrow H^* \rightarrow 1/2H_2$ ,  $\Delta G=0$ ，以  $H_2$  能量作為基準值比較氫吸附後的能量變化，氫吸附態、氫氣、觸媒表面的能量分別以  $E_{H^*}$ 、 $E_{H_2}$ 、 $E^*$  表示，則氫吸附能  $\Delta E_{H^*} = E_{H^*} - 1/2E_{H_2} - E^*$ 。

$$\Delta E_{H^*} = E_{H^*} - E^* - \frac{1}{2}E_{H_2}$$

將氫吸附能轉為吉布斯自由能，我們需要計算吸氫反應的零點能(Zero point energy)變化  $\Delta E_{ZPE}$ 、熵(Entropy)變化  $\Delta S_H$ ，以及酸鹼度的修正。零點能的變化由於表面本身在氫吸附前後變化不大，因此我們只需以 0K 時吸附於表面的氫和氫氣的頻率計算，而熵的變化由於氫吸附於表面上自由度受限，因此熵的變化主要由氫氣的熵貢獻。

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{H^*} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_H + \Delta G(pH) \quad \text{式 2-1}$$

$$\Delta E_{ZPE} = E_{ZPE}^{H^*} - \frac{1}{2}E_{ZPE}^{H_2}$$

$$\Delta S \approx -\frac{1}{2}S_{H_2}^0$$

$$\Delta G(pH) = k_B T \ln(10) \times pH$$

在標準狀態下，我們以溫度  $T=298K$  作計算， $T\Delta S_H$  約等於  $-0.2$  eV，酸鹼度以  $pH=0$  作計算  $\Delta G(pH)$  約等於  $0.059$  eV， $E_{ZPE}^{H^*}$  我們以氫吸附於 Pt 之能量  $0.31$  eV 近似，而  $\frac{1}{2}E_{ZPE}^{H_2}$  為  $0.27$  eV，因此本篇實驗皆以  $\Delta G_{H^*} = \Delta E_{H^*} + 0.24$  作為吸附自由能的結果。

## 2-6 水層觸媒表面吸附模型

水層觸媒表面吸附模型(圖 2-7)為原本的觸媒模型加上水層模擬酸性吸氫反應中的反應起始物( $\text{H}_3\text{O}^+$ )，除了能夠完整計算析氫反應過程的反應能、活化能，還能建立反應時的背景電位，彌補原本觸媒表面模型只能計算氫吸附能的情況，析氫反應的過程包含三個基元反應，包括 Volmer、Heyrovsky、Tafel，而本次實驗計算主要以 Volmer、Tafel 為主。

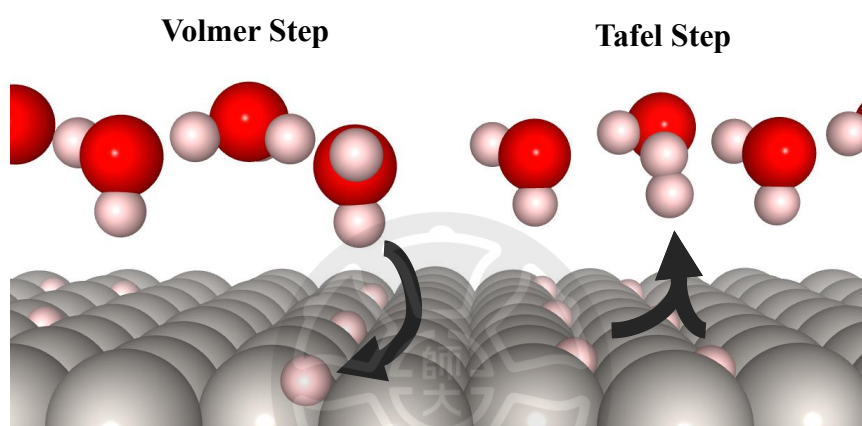
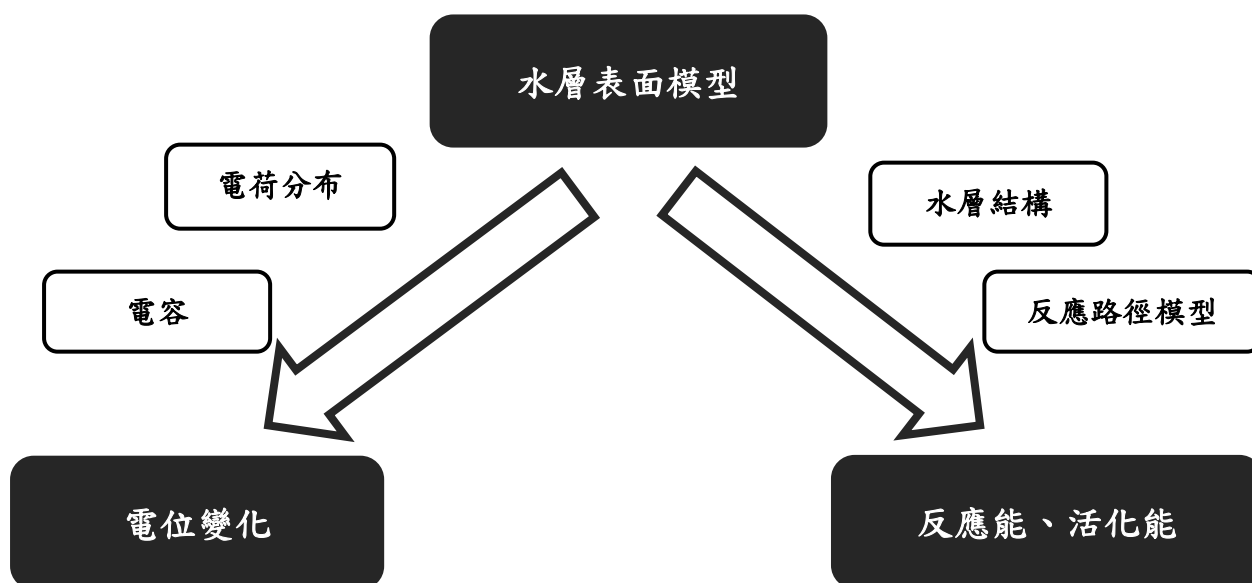


圖 2-7 水層觸媒表面吸附模型



## 2-6-1 水層結構

觸媒表面的水層在常溫下以散亂的形式分布，在 0K 以最穩定的六邊形冰型結構 (ice-like) 結構存在(圖 2-8)，而在這裡我們用均勻分布的此結構進行近似，除此之外根據之前實驗結果，水層的排列結構對析氫反應計算的相對能量沒有顯著的影響，因此我們以平行的水分子(紅色)和垂直的水分子(紫色)建立水層，距離表面約 3 Å 進行水層建構，使水層以庫倫作用力吸附於表面。

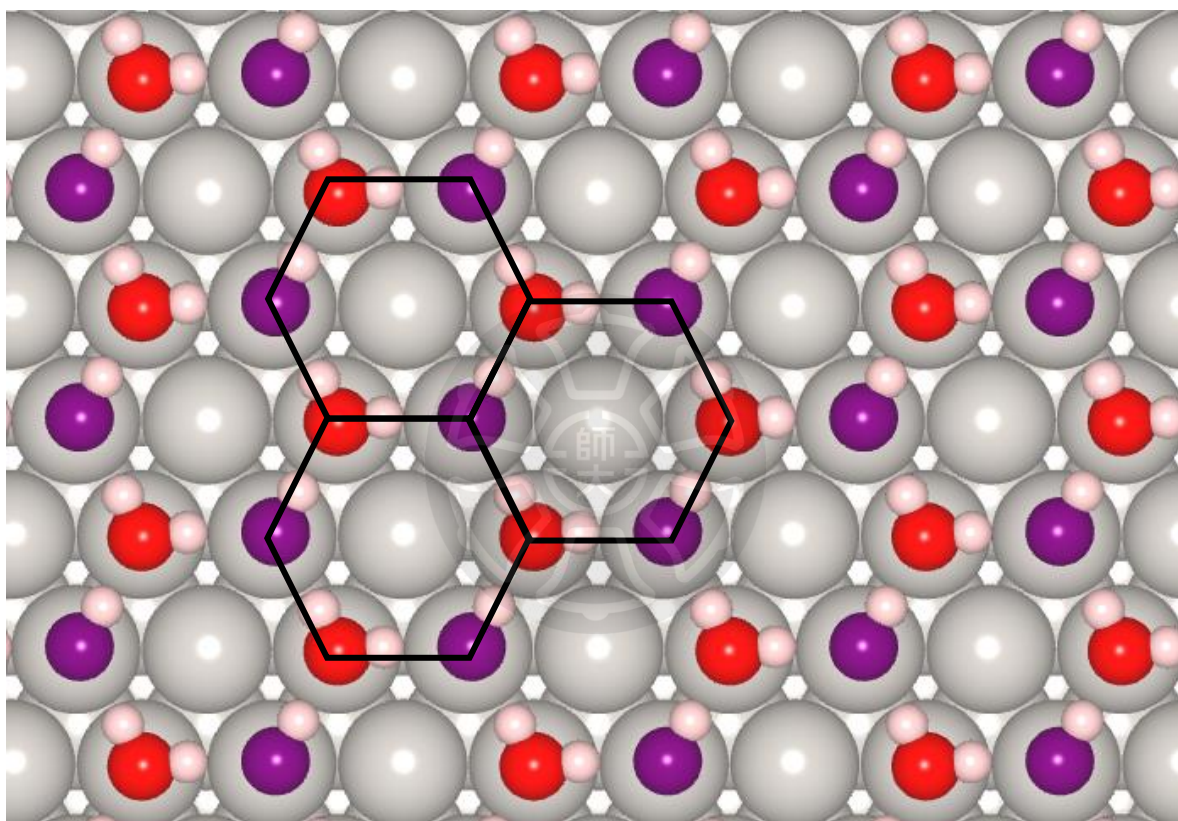


圖 2-8 水層結構

為了節省計算資源，將觸媒模型的原子層改為四層，以二層固(Fixed)定，二層放鬆(Relaxed)，水層距離表面約 3 Å，為降低水層對週期性影響，在 z 軸加上 15 Å 的真空層。

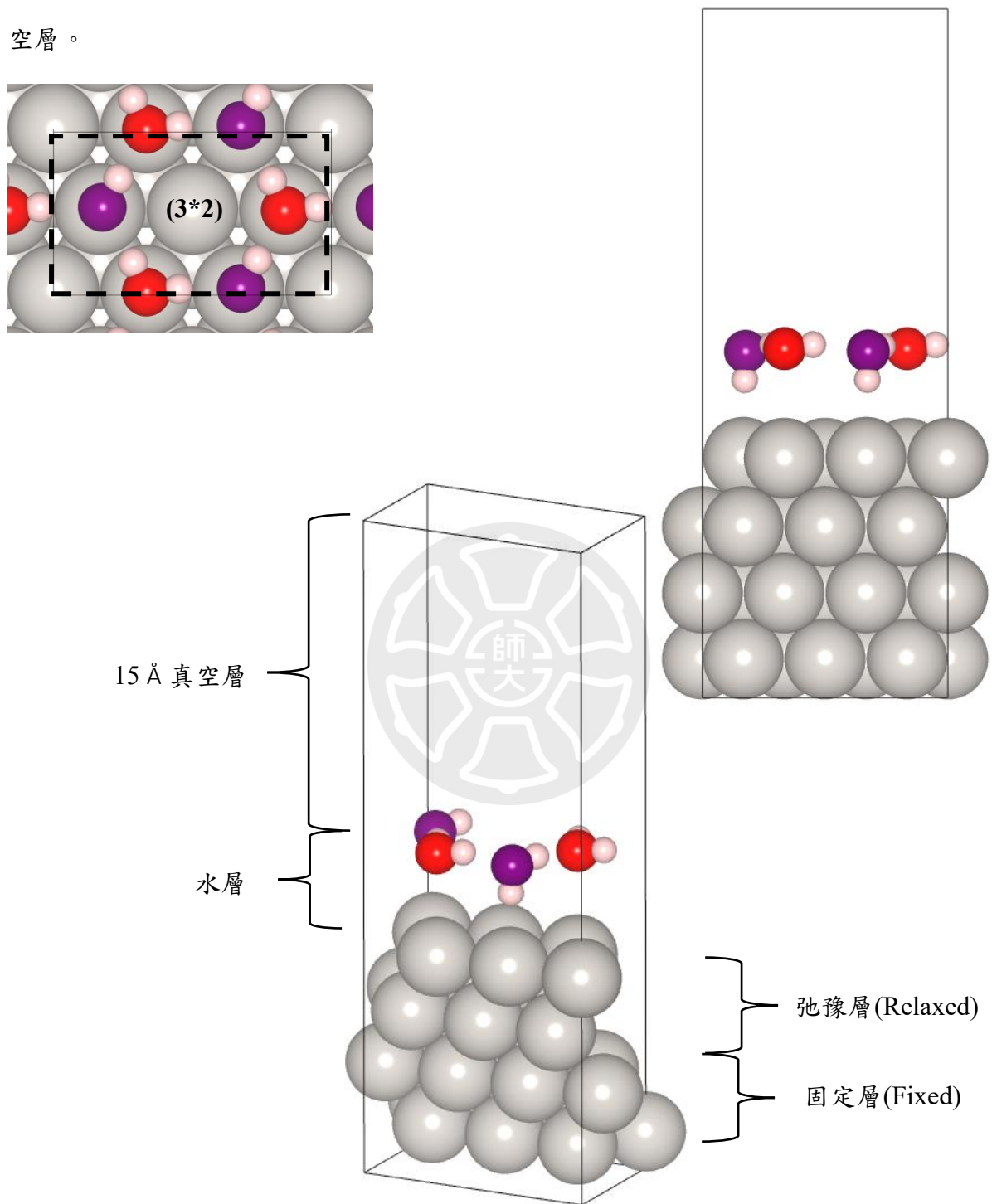


圖 2-9 含水層表面模型

## 2-6-2 電荷分布

在水層中加入氫原子會與水分子形成氫離子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )(圖 2-10)，圖中虛線為水分子和氫離子之位置，而電子會在觸媒表面和水層之間重新分布，使水層中氫離子帶正電以及觸媒表面帶負電形成電雙層的結構(圖 2-11)，這樣電荷的分布會自然在水層以及觸媒中間形成電壓梯度。

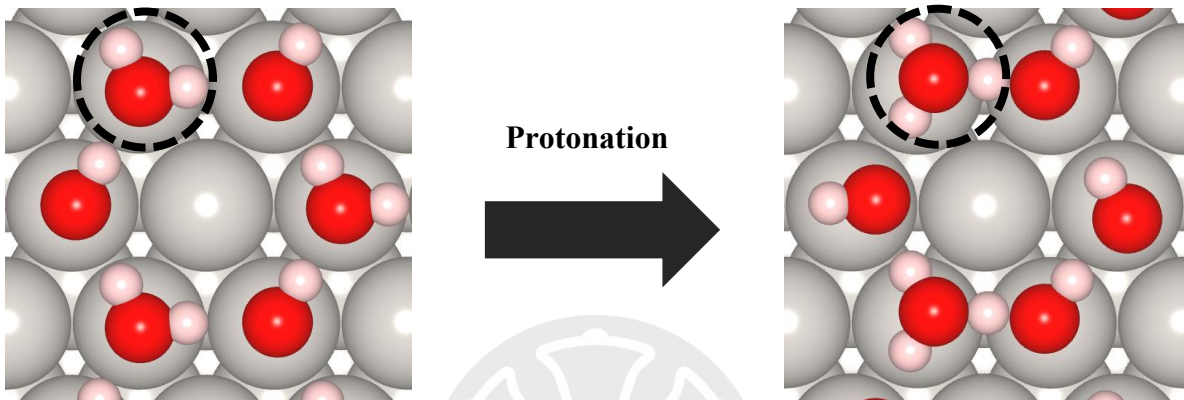


圖 2-10  $\text{H}_2\text{O}$  到  $\text{H}_3\text{O}^+$  轉變示意圖

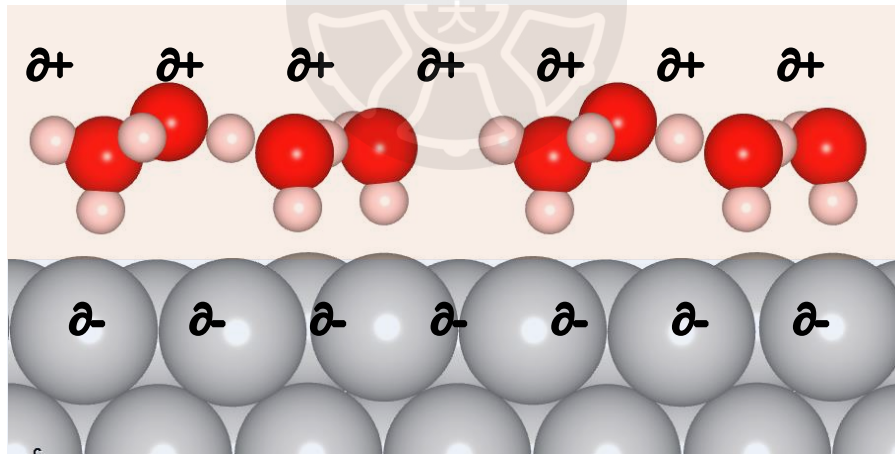


圖 2-11 電雙層的結構

由模型的差分電荷密度圖(differential charge density diagrams)(圖 2-13)(圖 2-14)可以看出含氫離子(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)的模型電荷分布，負電集中在金屬表面以及水層帶正電的情形。電荷密度分析的結果我們利用含氫離子的模型電荷( $\rho_{Pt+e^-+water+H^+}$ )減去只含水層的模型電荷( $\rho_{Pt+water}$ )和氫原子電荷( $\rho_H$ )得到(圖 2-12)

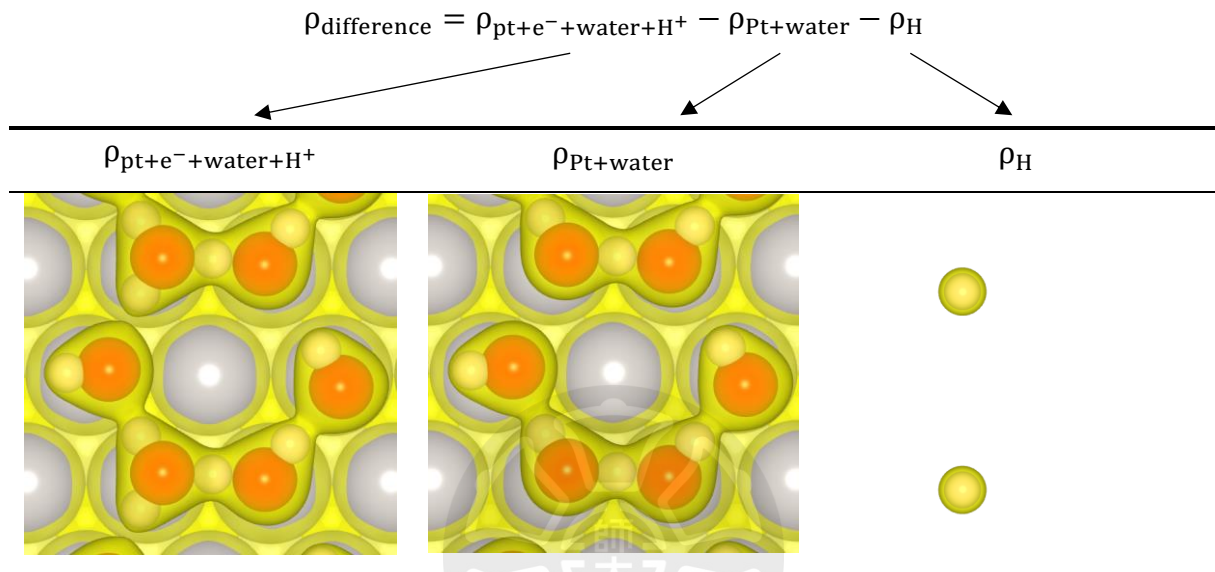


圖 2-12 水層模型電荷分布圖

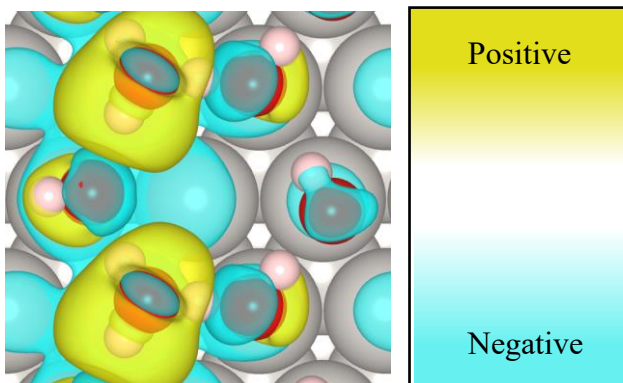


圖 2-13 水層差分電荷密度圖(正面)

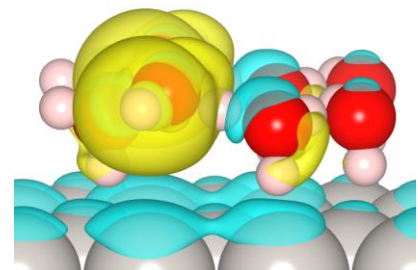


圖 2-14 水層差分電荷密度圖(側面)

### 2-6-3 電位梯度

由電荷在水層和觸媒表面間分布形成的**電雙層的電位梯度**( $\Delta V$ )(圖 2-15)，可以用來模擬觸媒表面發生電化學反應時的電位環境，而電位變化我們以**功函數(work function)**變化作為依據。

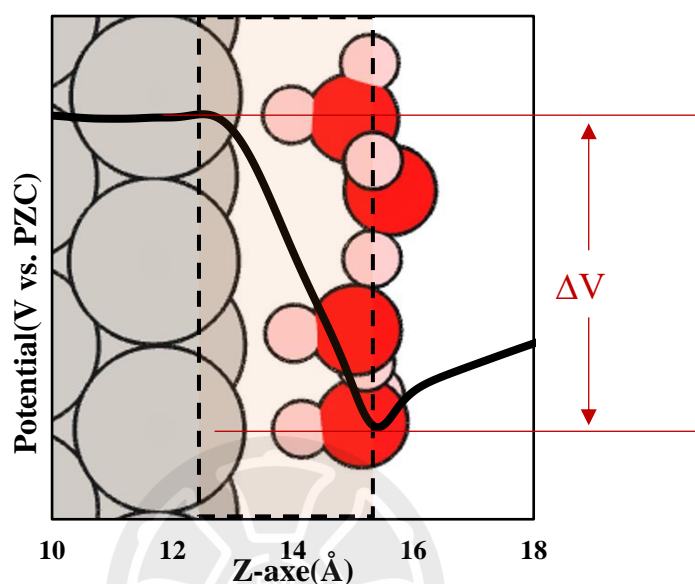


圖 2-15 觸媒表面與水層之間電位變化

功函數為單電子從 Fermi level 逸出表面至真空需要的能量，而電位的改變會影響電子逸出的能量，如(圖 2-16)，因此功函數的改變( $\Delta\phi$ )可以正比於電位的改變( $\Delta V$ )，由於根據定義電子數是一，將兩功函數值相減為即電位的改變量。

$$e\Delta V = \Delta\phi$$

e: 電子數

$\Delta V$ : 電位差(V)

$\Delta\phi$ : 功函數差(eV)

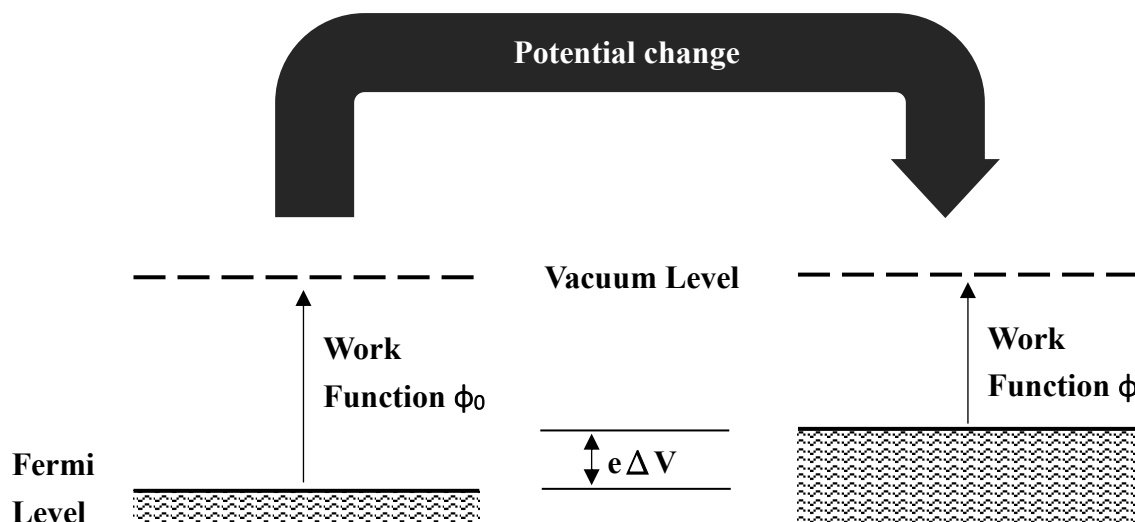


圖 2-16 功函數隨電位改變示意圖

在計算功函數時，我們先以模型的靜電位能作圖，如(圖 2-17)靜電位能在原子核的位置有最小值，隨著原子間隙變大，並在真空層趨於平緩。由於含 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 水層(紅線)帶有正電，因此在觸媒表面之上靜電位能較低，利用靜電位能隨水層的正電下降的趨勢，將含 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 水層(紅線)與 $[\text{H}_2\text{O}]$ 水層(藍線)電位能數值相減，我們可以得到觸媒-水層間的電位變化(黑虛線)。

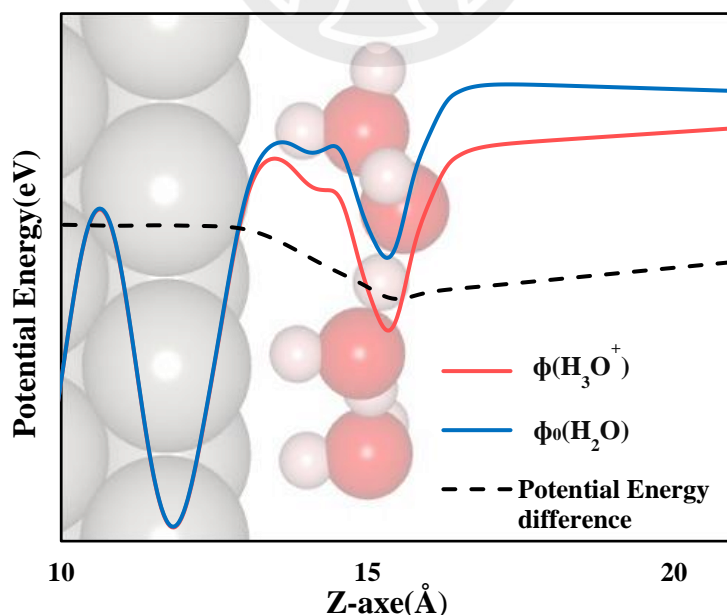


圖 2-17 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}]$ 之靜電位能圖

由於水層中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  濃度會影響觸媒-水層間的電位梯度， $\text{H}_3\text{O}^+$  濃度越高，單位面積下水層就會有越多的正電荷分布，造成觸媒-水層間的電位梯度增加(圖 2-19)，透過調整模型中的  $\text{H}_3\text{O}^+$ (紅圈)濃度我們可以得到不同電位的水層模型(圖 2-18)，進而得到不同電位下的反應能量變化。

在此定義  $\text{H}_3\text{O}^+$  的濃度  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ， $\text{H}_3\text{O}^+$  的濃度以模型表面原子數量為分母，水層中  $\text{H}_3\text{O}^+$  的數量為分子定義。

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{水層中氫離子的數量}}{\text{模型表面原子數量}}$$

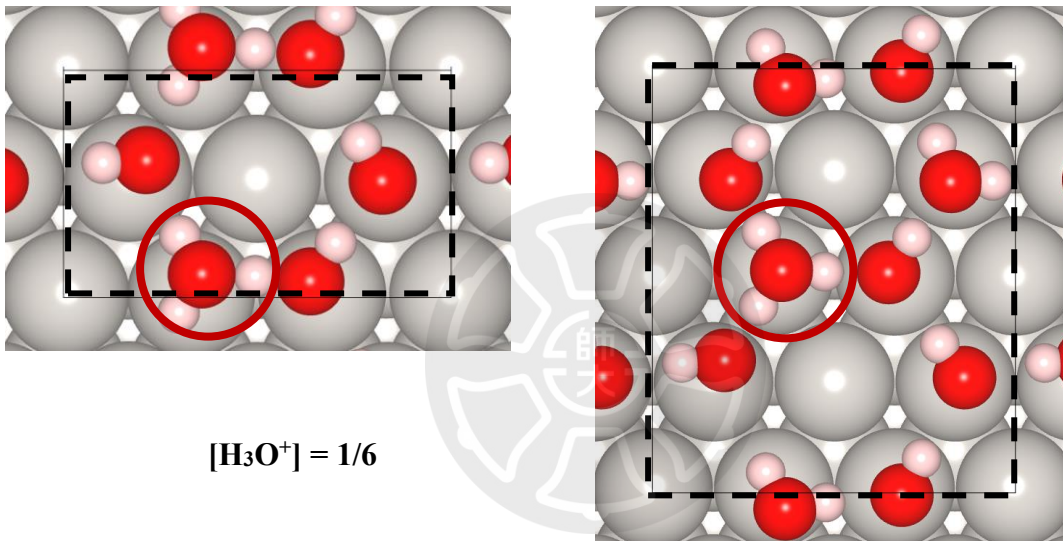


圖 2-18 模型  $\text{H}_3\text{O}^+$  的濃度示意圖

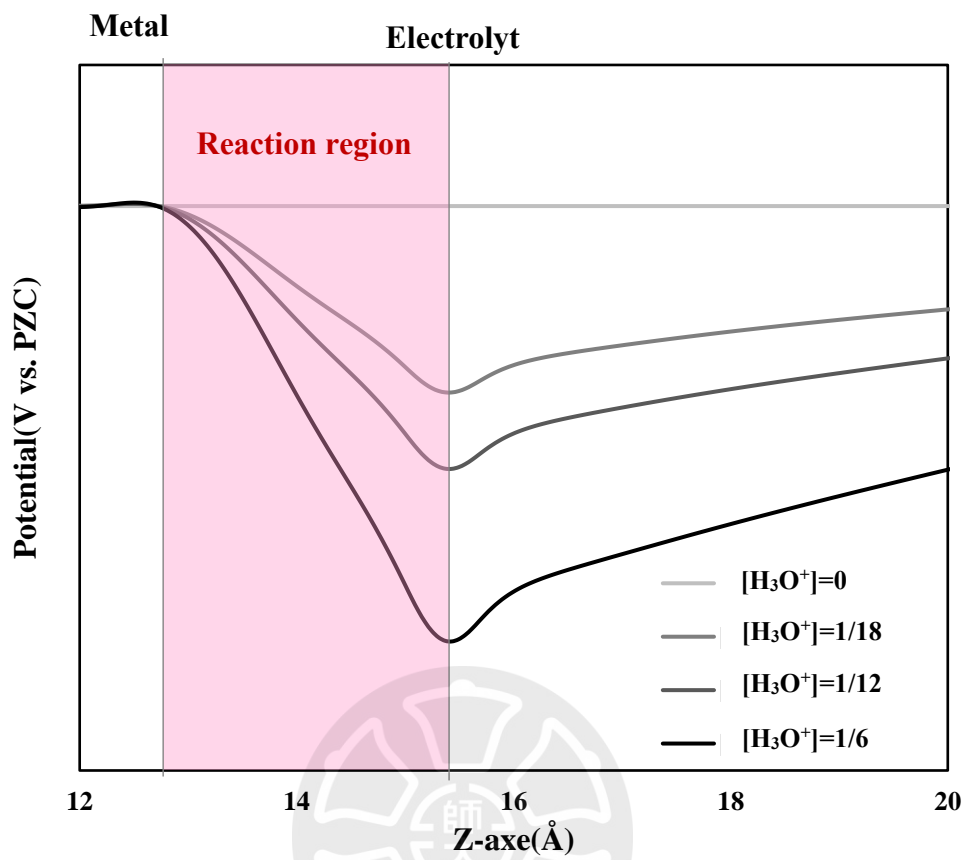


圖 2-19 不同濃度氫離子電位梯度

## 2-6-4 電位與電位修正(V vs SHE)

觸媒表面和水層間沒有正負電荷分離時，也就是水層沒有氫離子( $[H_3O^+]=0$ )的功函數，我們作為電位為零的參考點(potential of zero charge, PZC)，與其他水層模型( $[H_3O^+] \neq 0$ )算出的功函數相減，我們可以得到那個模型的電位值(V vs. PZC)。

$$\text{Potential(V vs. PZC)} = \phi - \phi_{\text{pzc}}$$

$\phi$ : work function of charged model

$\phi_{\text{pzc}}$ : work function of potential of zero charge

利用功函數之差直接算出的電位值是參照於 potential of zero charge(PZC)，為了與實驗的電位值對應，也就是參照於標準氫電極(Standard Hydrogen Electrode, SHE)，我們以計算電容的方式進行電位的修正。

電容為在電雙層中隨著電位改變的電荷已及其電位的比值，而儲存在電容中的能量和電位有二次函數的關係，可以由二次函數的中心點得到參照的電位  $V_0$ ，其中  $C$  為單位面積的電雙層電容，可由其他實驗值進行驗證。

$$G_{\text{int}} = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2$$

$G_{\text{int}}$ : 單位面積的電雙層電容能量(J)

$\Delta V$ : 電位差(V)

$C$ : 電雙層電容( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )

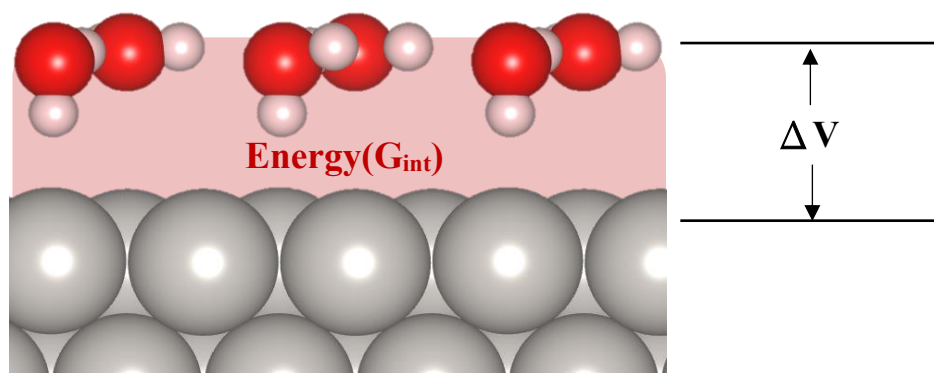


圖 2-20 電雙層電容示意圖

要計算參照於標準氫電極的電位值(V vs. SHE)，要將標準氫電極的反應能定義為0，也就是最低點，我們將標準狀態產氫反應過程中改變的能量帶入電容公式，由二次函數的中心點得到的參照電位及為參照於標準氫電極的電位。

$$G_{\text{int}} = (G(n) - G(0) - nu_{\text{H}_2}/2)/A$$

$$G_{\text{int}} = \frac{1}{2}C(V - V_{\text{SHE}})^2$$

$G_{\text{int}}$ : 單位面積的電雙層電容能量

$n$ : 氫離子數

$u_{\text{H}_2}$ : 標準狀態氫氣能量

$V_{\text{SHE}}$ : 參照於標準氫電極的電位值

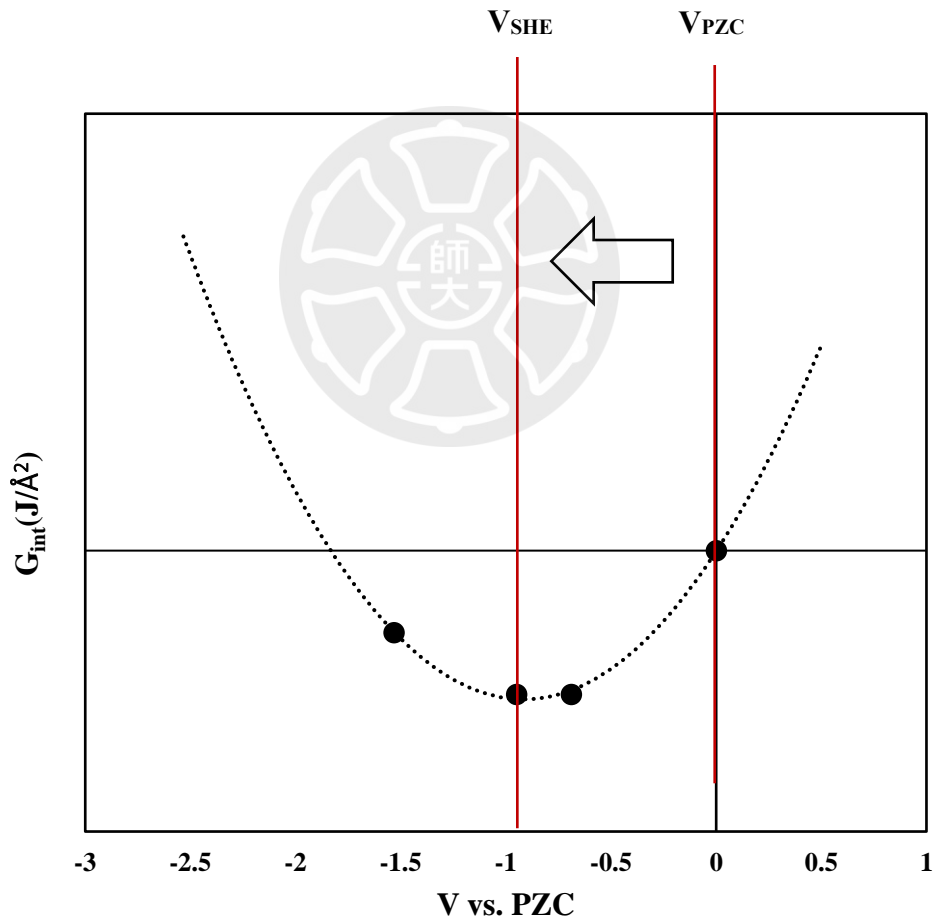


圖 2-21 雙電層電容能量隨電壓改變趨勢

## 2-6-5 電位改變的能量修正

由於我們是利用表面氫離子的存在來維持電位梯度環境，因此當氫離子吸附到表面形成氫原子時，水層中氫離子的減少會造成反應前後模型電位的不同，如(圖 2-22)，這與實際在固定電位發生表面催化反應的條件不同，因此我們需要將因為電位改變造成的能量誤差修正回去，使析氫反應模型的前後能量是在相同電位的狀態。

在電雙層模型中因電位產生的能量我們以電雙層電容的能量表示，以電位模型間的電位差以及假設電位模型中的電荷完全分離計算電容，帶入得到電雙層電容能量後進行修正。

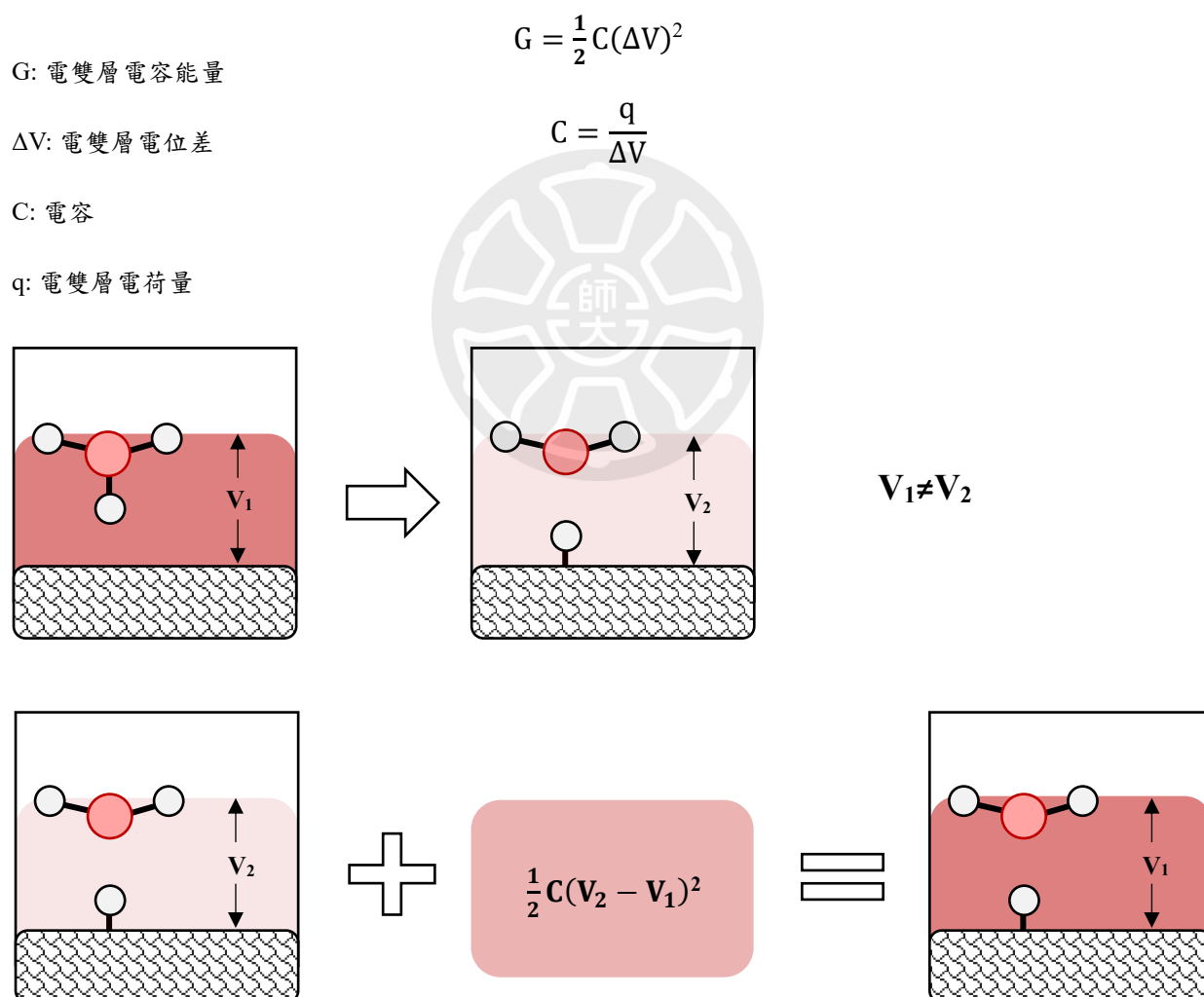


圖 2-22 反應模型之能量修正示意圖

## 2-6-6 析氫反應反應能和活化能

析氫反應分為三個基元反應，Volmer、Heyrovsky、Tafel，由水層模型可以直接建構三個反應的初始狀態(Initial state)和最終狀態(Final state)(圖 2-23)，因此反應能可由計算反應前後狀態的能量之差得到，根據(式 2-2)我們可以在對反應能進行自由能的修正，得到反應自由能( $\Delta G$ )。在 Volmer step 中， $H_3O^+$ 在標準狀態下的 ZPE 為 0.9 eV[60]，TS 為 0.18 eV[61]，因此 Volmer step 之反應自由能可以寫作 $\Delta G = \Delta E - 0.41$ ，在 Tafel step 中， $H_2$ 在標準狀態下的 ZPE 為 0.27 eV，TS 為 0.2 eV，因此 Tafel step 之反應自由能可以寫作 $\Delta G = \Delta E - 0.48$ 。

$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad \text{式 2-2}$$

利用 CI-NEB(Climbing Image-Nudged Elastic Band)方法，可模擬基元反應的連續過程，計算反應活化能，加上水層模型自帶的電位環境(+/-0.3 V)，可以進一步得到不同電位下的反應能變化，繪製不同電位的反應位能圖(圖 2-23)。

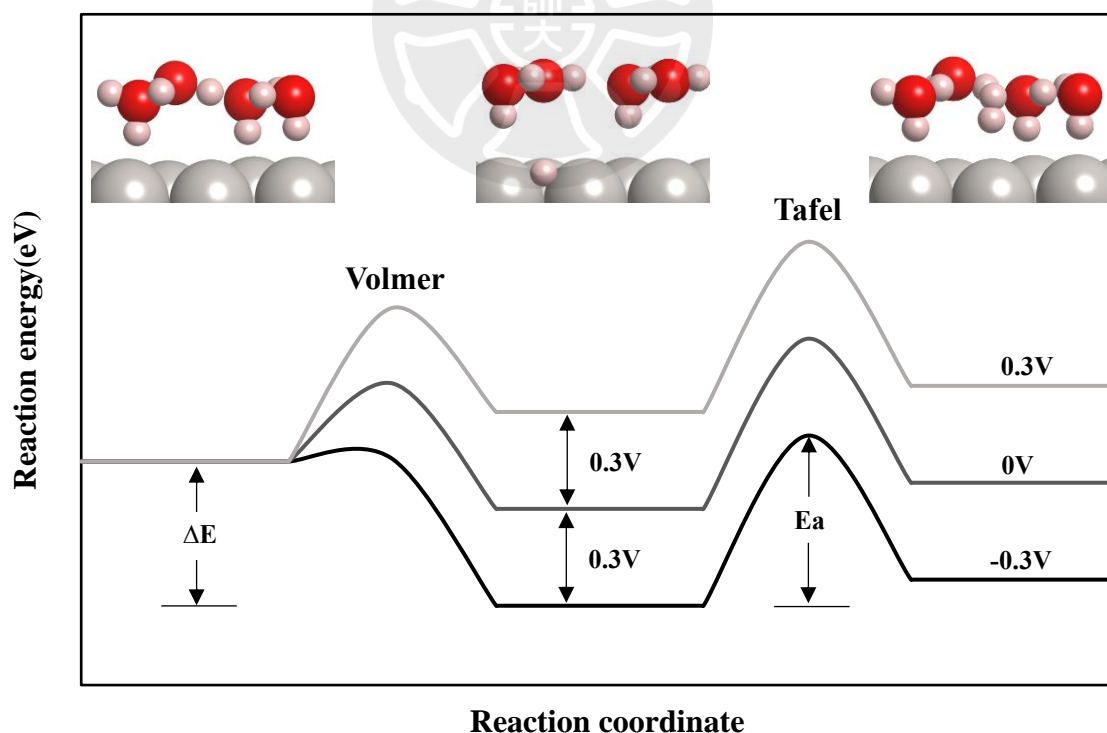


圖 2-23 不同電位的反應位能圖

## 第3章 析氫反應在有無含水層模型上的機制探討

### 3-1 以氫吸附能分析在酸性條件下觸媒表面之析氫反應

#### 3-1-1 金屬觸媒表面吸附模型

為了解觸媒析氫之活性，首先比較純金屬觸媒表面之氫吸附能，以銀(Ag)、金(Au)、鈷(Co)、銅(Cu)、鎳(Ni)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、銠(Rh)作為選擇的金屬，這些純金屬皆為 FCC 結構穩定存在(圖 3-1)，因此我們選擇以最穩定存在的(111)面作為吸附表面，在(111)表面中，FCC 位為氫吸附最穩定之析附點位(圖 3-2)，故以 FCC 點位做為計算氫吸附能之位置。

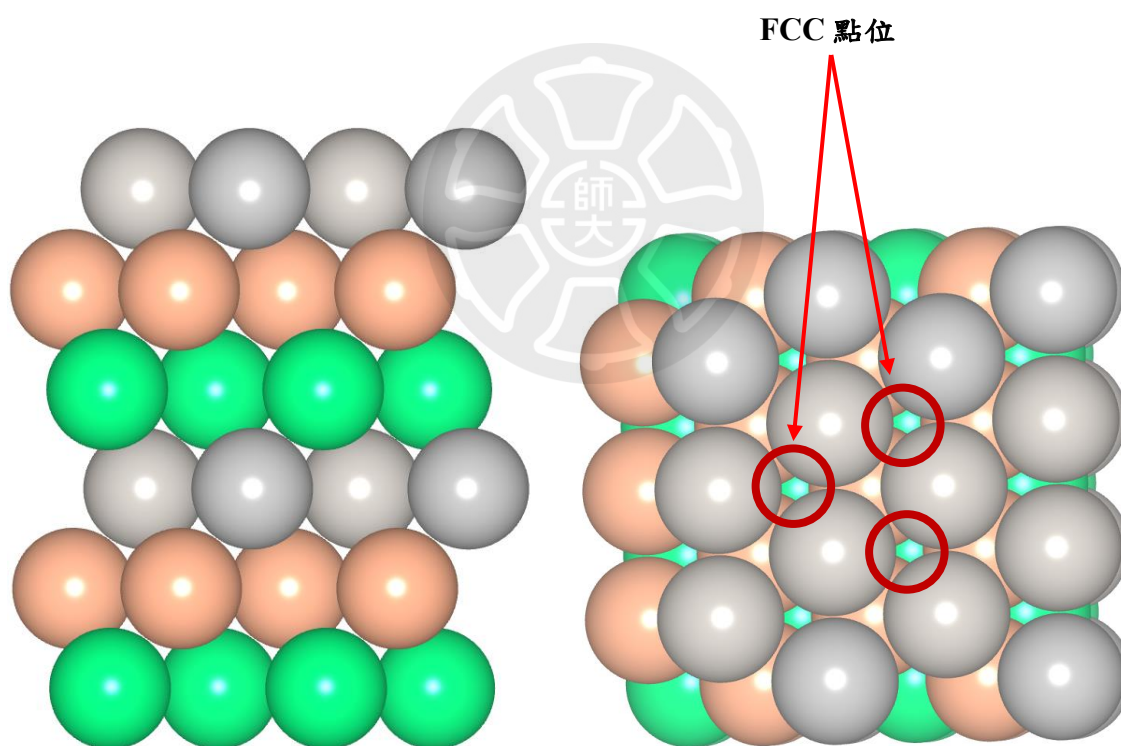


圖 3-1 純金屬 FCC 結構

圖 3-2 FCC 結構之(111)面

### 3-1-2 純金屬表面能態密度分析

藉由分析過度金屬的 d 能帶，我們可以推測金屬表面對於氫的吸附能強弱，擁越接近費米能階(Fermi level)的 d 能帶能夠與氫有較好的交互作用，而計算 d 能帶中心能夠得到與吸附物的吸附能有很好的正相關，當 d 能帶中心越接近 0，也就是靠近費米能階(Fermi level)時，可以推測其吸附能越強，(表 3-1)為計算純金屬的 d 能帶中心，除了 Ni、Co 為帶有自旋的金屬，d-能帶中心不易與其他金屬比較，其他金屬中 Pd、Pt、Rh 的 d 能帶中心明顯高於 Ag、Au、Cu，因此能與氫有較好的交互作用，這與 Pd、Pt、Rh 等貴金屬普遍認為是良好的析氫材料結果相符。

	Ag	Au	Co	Cu	Ni	Pd	Pt	Rh
d-band center(eV)	-3.84	-2.83	-0.88 -0.70	-3.32	-1.16 -0.87	-0.97	-2.02	-1.14

表 3-1 純金屬之 d-能帶中心

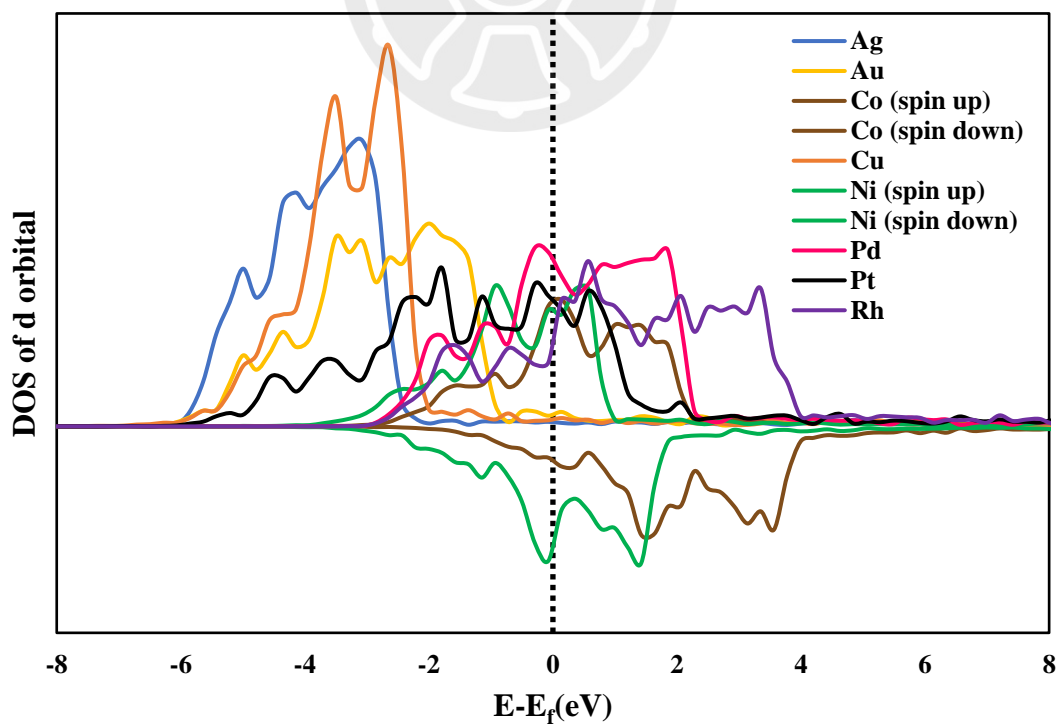


圖 3-3 純金屬表面 d 能帶密度分布

### 3-1-3 氫原子在純金屬觸媒上的吸附能比較

由(圖 3-4)可以看出，在純金屬中，Au、Ag、Cu 吸附能為正值，說明氫在這些金屬不容易吸附，證實在(圖 3-3)這三種金屬的 d 能帶能大部分都低於費米能階，因此難以和氫原子產生交互作用的情況，而其他金屬則因為 d 能帶中心都較接近費米能階且展寬都有橫跨 Fermi level 的部分，有較多的電子具有足夠能量和氫遠子鍵結，因此吸附能都為負值，我們在金屬中 d 能帶能中心的位置與吸附能的關係中，以 d 能帶能中心與吸附能作圖(圖 3-5)，可以得到一個線性的結果，說明金屬表面中 d 能帶能中心的位置確實直接影響氫吸附於金屬表面的能量。

	Ag	Au	Co	Cu	Ni	Pd	Pt	Rh
$\Delta E_{H^*}$	0.27	0.33	-0.62	-0.09	-0.57	-0.51	-0.45	-0.50
$\Delta G_{H^*}$	0.51	0.57	-0.38	0.15	-0.33	-0.27	-0.21	-0.26

表 3-2 純金屬之氫吸附能

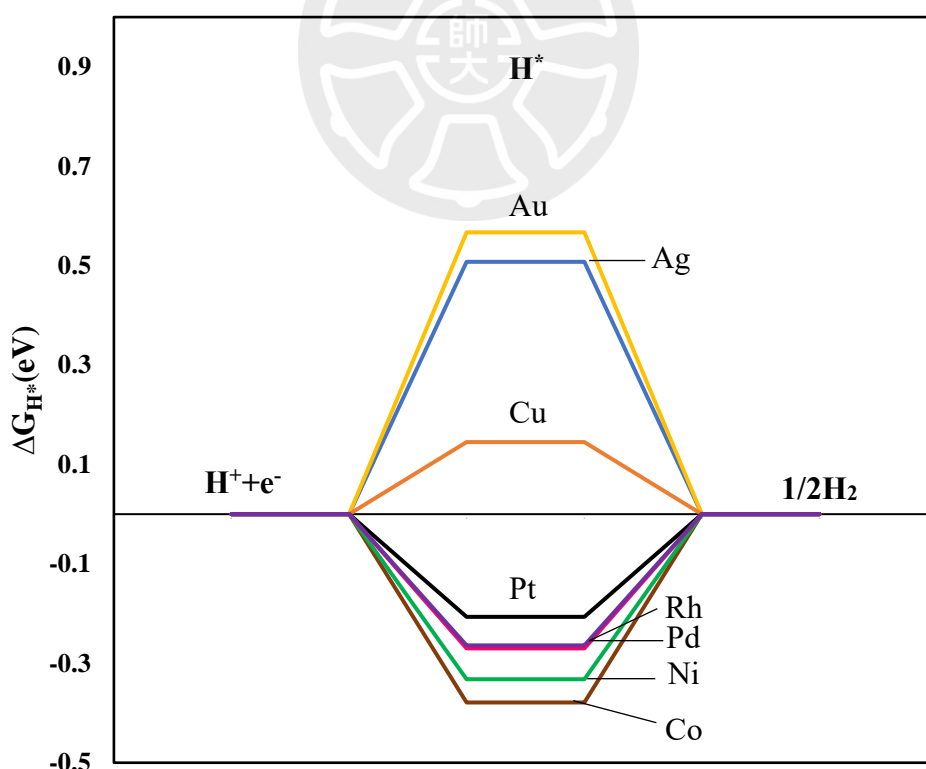


圖 3-4 純金屬之氫吸附能比較

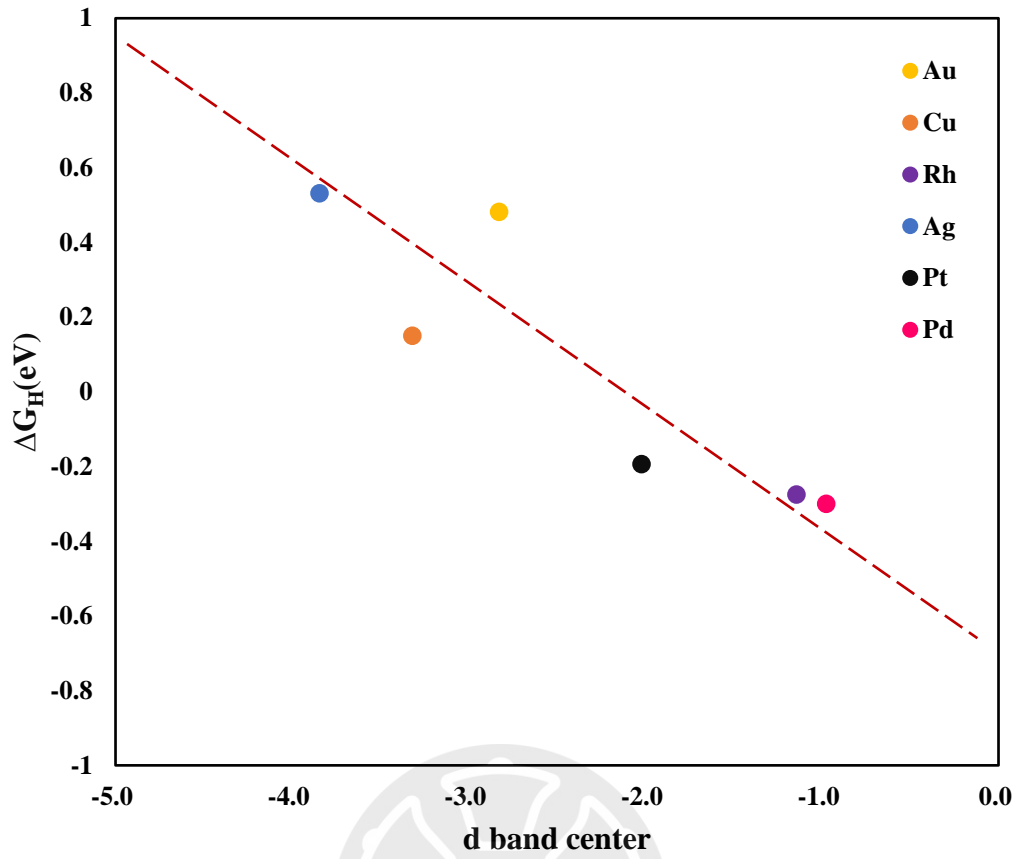


圖 3-5 d 能帶能中心與氫吸附能關係

### 3-1-4 火山圖(volcano plot)

根據薩巴捷原則(Sabatier's Principle)[16]，氫吸附能趨近於 0 能夠有最快的析氫反應速率，因此我們以我們計算的氫吸附能，對其他實驗做出的交換電流密度做圖(圖 3-6)，發現與其他研究者一樣得出火山圖的特徵[18-21]，大部分金屬都有在火山圖的趨勢下，在火山圖左側吸附能為負值，隨著吸附能漸弱，析氫產物能夠更好的脫附；而在火山圖右側，吸附能為正值，隨著吸附能增強，有更多的析氫前驅物能夠與表面發生作用。在吸附能越趨近於 0 的位置，能夠預測能有更快的析氫反應速率。

值得注意在火山圖中(圖 3-6)，有些金屬偏移的很嚴重，這些金屬在其他研究的火山圖中也有類似的現象，例如 Cu，Cu 的氫吸附非常接近 0，甚至優於 Pt，根據薩巴捷原則應該要有非常好的反應速率，而實驗結果卻不如預期，根據 Nørskov 的解釋，這可能與 Cu 較小的 d 能帶有關[25]，雖然適當的 d band 中心使 Cu 有適當的吸附能，但 d 能帶跨度過小，而這在吸附能中可能無法完全體現出來

Material	$\Delta G_{H^*}$	$\text{Log}(i_0/\text{A cm}^{-2})$ [18]
Ag	0.51	-5.00
Au	0.57	-6.60
Co	-0.38	-5.32
Cu	0.15	-5.37
Ni	-0.33	-5.20
Pd	-0.27	-3.00
Pt	-0.21	-3.10
Rh	-0.26	-3.60

表 3-3 純金屬之氫吸附能和交換電流密度

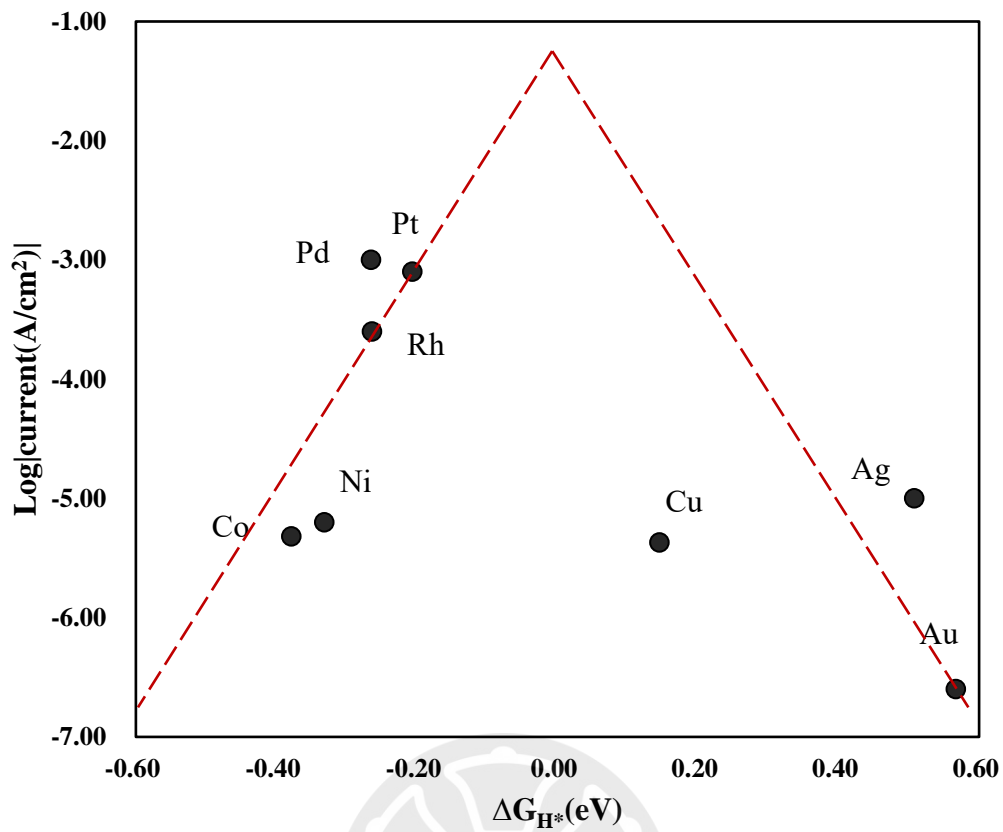
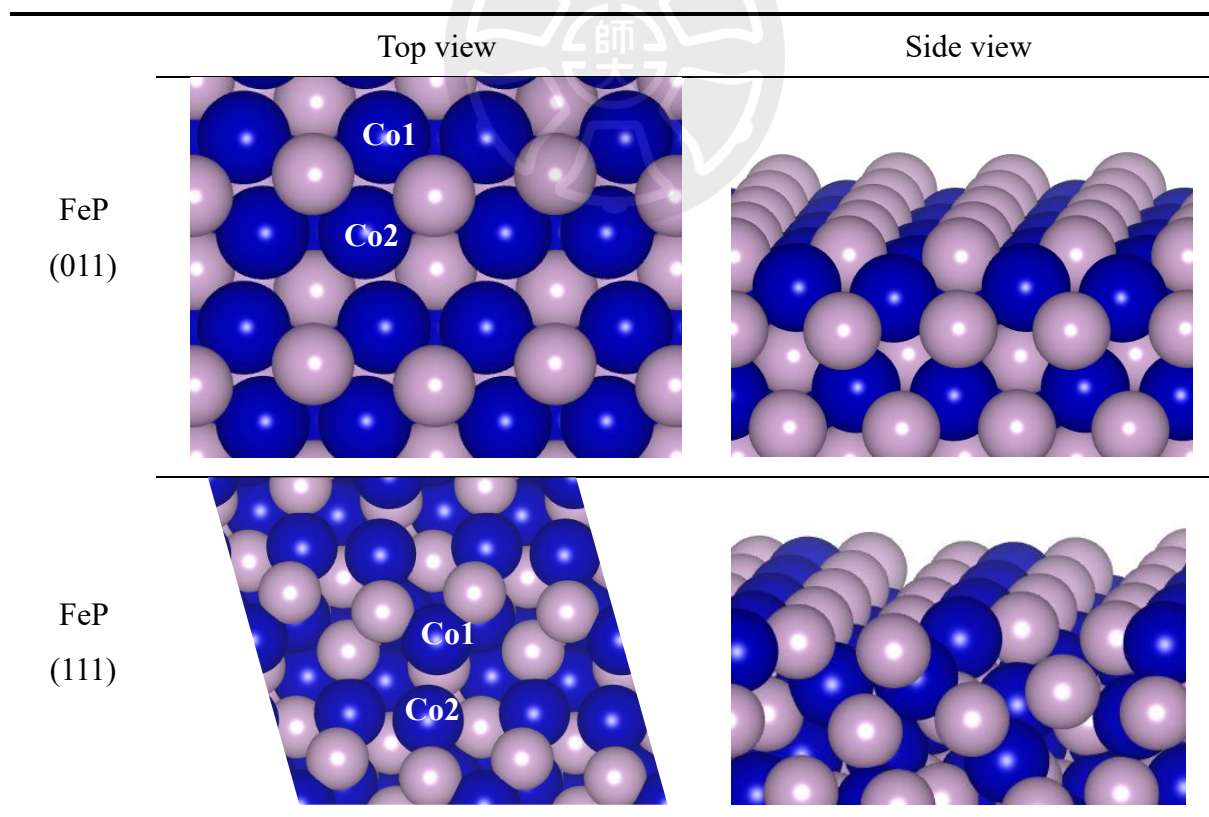


圖 3-6 火山圖 (volcano plot)

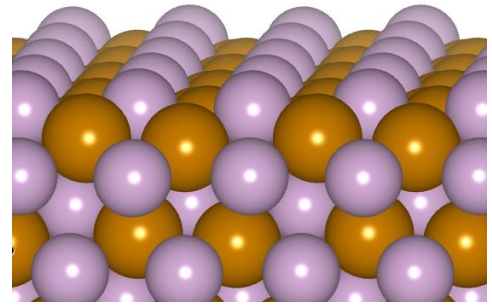
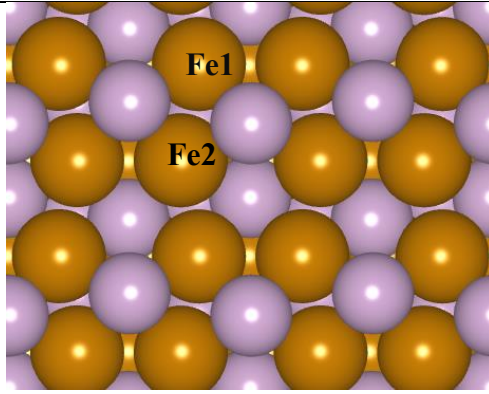
### 3-1-5 CoP、FeP、CoFeP 觸媒表面模型

要計算 CoP、FeP 和 CoFeP 的析氫活性，我們根據 XRD 分析的結果，以密勒常數 (Miller index) 較低的晶面(011)、(111)模擬析氫反應在觸媒的環境。其中 CoP、FeP 都為相同的 Pmma 的結構，其(011)、(111)面模型如(表 3-4)所示，因為 CoP、FeP 為相同結構，CoFeP 模型我們以相同結構表面以 Co、Fe 平均分散於金屬點位，以 Co : Fe 比例為 1 : 1 建立模型，以此分析 Co、Fe 單金屬磷化物和雙金屬磷化物在性質上的差異。

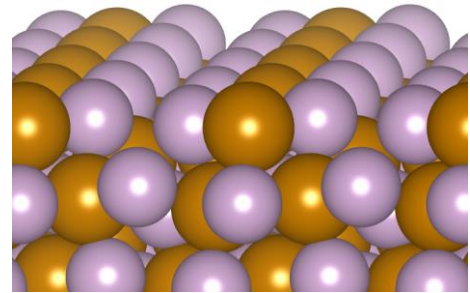
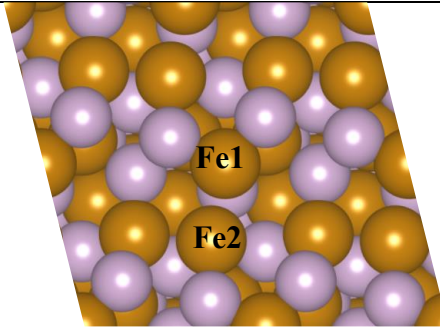
在(011)表面中，可以將金屬根據結構位置劃分為兩種，以(表 3-4)CoP 為例，表面的兩種 Co 分別標示為 Co 1、Co 2，因所處的化學環境不同，因此推測在化學性質上也會有所不同。在(111)表面中，原子排列較為複雜，因此我們以容易吸附氫的位置的金屬原子作為分析對象，選擇表面的兩種金屬原子，以 CoP 為例，表面的兩種 Co 分別標示為 Co1、Co2。



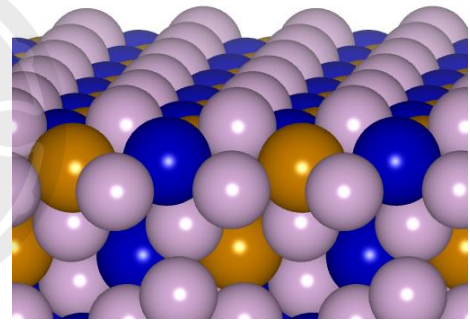
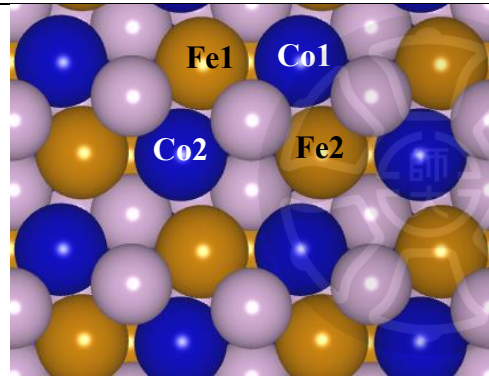
CoP  
(011)



CoP  
(111)



CoFeP  
(011)



CoFeP  
(111)

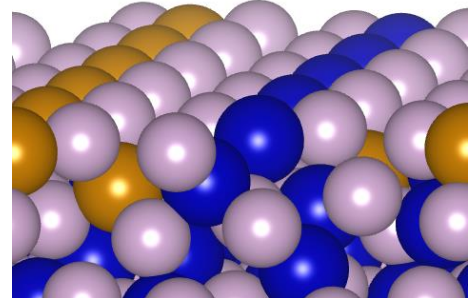
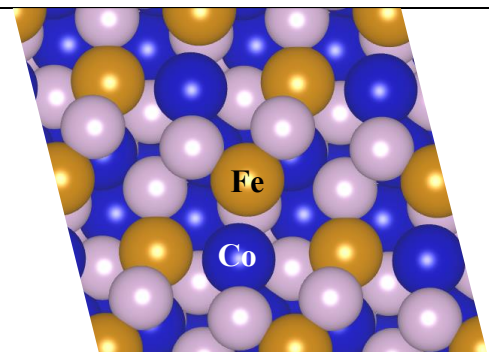


表 3-4 CoP、FeP、CoFeP 之(011)、(111)表面模型

### 3-1-6 CoP、FeP、CoFeP 表面能態密度分析

針對 CoP、FeP 和 CoFeP 的(011)和(111)面計算 d 能帶，以及 d 能帶中心，為比較 CoP、FeP 磷化單金屬和 CoFeP 磷化雙金屬之間的差別，我們將 Co 和 Fe 分開討論，比較金屬單獨存在以及和另一金屬存在時造成的影響。在 CoFeP 的(011)表面中，原本化學性質不同的兩金屬原子如 Co1、Co2 或 Fe1、Fe2，計算的結果為兩者 d 能帶 DOS 相同，因此在討論中兩者 d 能帶中心為合併表示。

在(011)表面，(表 3-5)可以看到在單金屬磷化物 CoP(011)中 Co1、Co2 的 d 能帶中心分別為-2.08(up, down)、-2.26(up, down)，而 CoFeP 中 Co 的 d 能帶中心為-1.98(up)、-1.93(down)，Co 的 d 能帶中心在另一金屬(Fe)摻入後有明顯上升，而這樣的情況在 Fe 的 d 能帶中心也相同，根據之前 d 能帶中心與氫吸附能的線性關係，可以預測在雙金屬混和後的磷化物 CoFeP 的氫吸附能會下降，使氫的吸附更強，而(圖 3-7)中可以看到 Co 的 d 能帶在另一金屬(Fe)摻入後(綠線)有更向 Fermi level 擴張的趨勢，說明 Co 能與氫有更好的交互作用，而(圖 3-8)中 Fe 的 d 能帶也有相同趨勢，因此推測(011)面在雙金屬摻雜後會增加析氫的活性

		CoP(011)		FeP(011)		CoFeP(011)	
		Co1	Co2	Fe1	Fe2	Co1,2	Fe1,2
d-band center(eV)	Spin up	-2.08	-2.26	-1.89	-1.98	<b>-1.98</b>	<b>-1.80</b>
	Spin down	-2.08	-2.26	-1.92	-1.85	<b>-1.93</b>	<b>-1.77</b>

表 3-5 (011)表面之 d 能帶中心

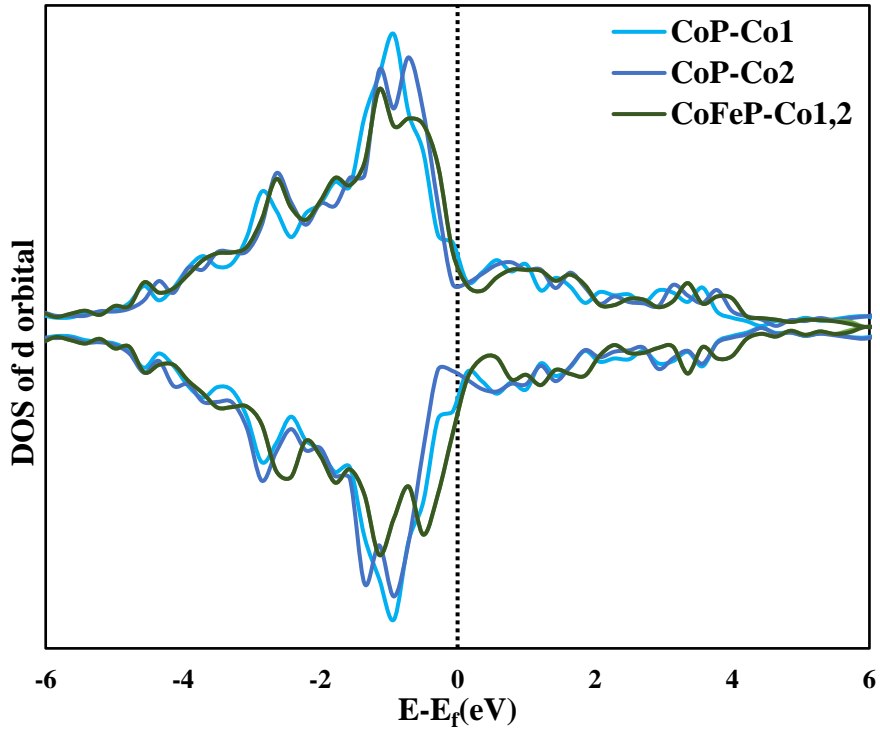


圖 3-7 (011)表面 Co 之 d 能帶

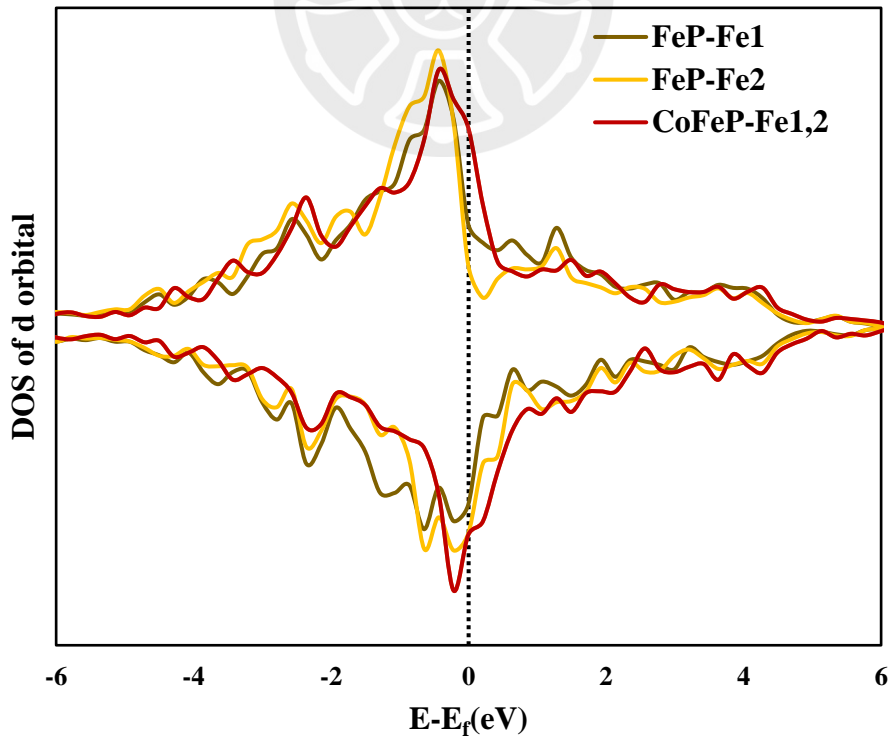


圖 3-8 (011)表面 Fe 之 d 能帶

在(111)面中，(表 3-6)中可以看到在單金屬磷化物 CoP(111)中 Co1 和 Co2 的 d 能帶中心分別為-1.83(up)、-1.81(down)和-1.93(up)、-1.68(down)，而 CoFeP 中 Co 的 d 能帶中心為-1.75(up)、-1.76(down)，除了 Co2 的 Spin down 為-1.68 高於 CoFeP 中的 Co，其他 d 能帶中心都在另一金屬(Fe)摻入後有明顯上升，而在 Fe 的部分，在 Spin up 中 CoFeP 的 d 能帶中心下降，但在 Spin down 中 d 能帶中心上升，在(111)面中雙金屬摻入對 d 能帶中心的影響較不明顯，在(圖 3-9)中除了 Co2 的自旋上下差異較大，CoFeP 中 Co 相較 Co1 而言 d 能帶是有右移的，而(圖 3-10)中，CoFeP-Fe 的 d 能帶整體相較擴張，這能有利於與氫的交互作用。

		CoP(111)		FeP(111)		CoFeP(111)	
		Co1	Co2	Fe1	Fe2	Co	Fe
d-band center(eV)	Spin up	-1.83	-1.93	-1.79	-1.92	<b>-1.75</b>	<b>-2.14</b>
	Spin down	-1.81	-1.68	-1.74	-1.68	<b>-1.76</b>	<b>-1.60</b>

表 3-6 (111)表面之 d 能帶中心

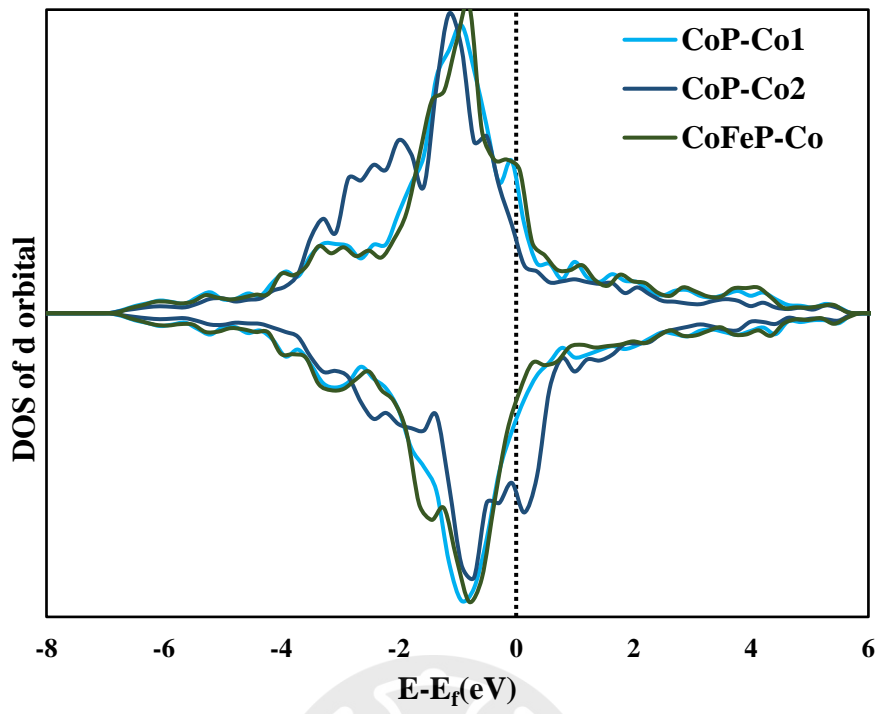


圖 3-9(111)表面 Co 之 d 能帶

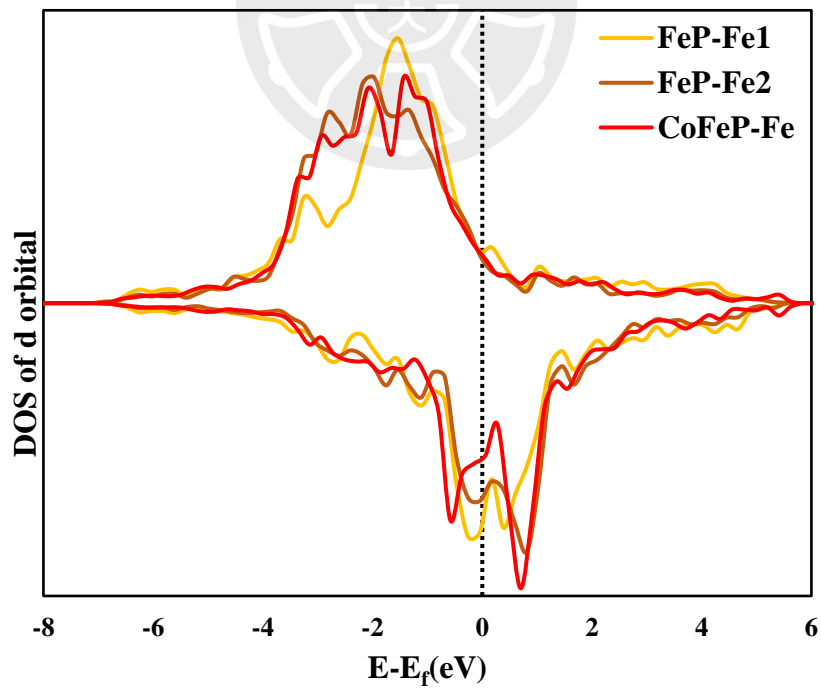


圖 3-10 (111)表面 Fe 之 d 能帶

### 3-1-7 氫原子在 CoP、FeP、CoFeP 觸媒上的吸附能比較

將氫原子吸附於 CoP、FeP、CoFeP 表面上計算吸附能，針對(011)面以及(111)面分別討論。在表面模型中我們以各種位置的氫吸附作結構優化，最後以優化結果的吸附位探討其吸附能，以(011)面為例，氫原子最終優化於金屬-金屬 bridge site(**M-bridge**)，以及磷 top site(**P-top**)，如(圖 3-11)所示，CoP 表面之 M-bridge 位為吸附於兩 Co 之間的位置。在(111)面中(圖 3-12)，氫原子最終也優化於金屬-金屬 bridge site(**M-bridge**)，以及磷 top site(**P-top**)，其中磷 top site(**P-top**)分為 **P1-top** 和 **P2-top**。

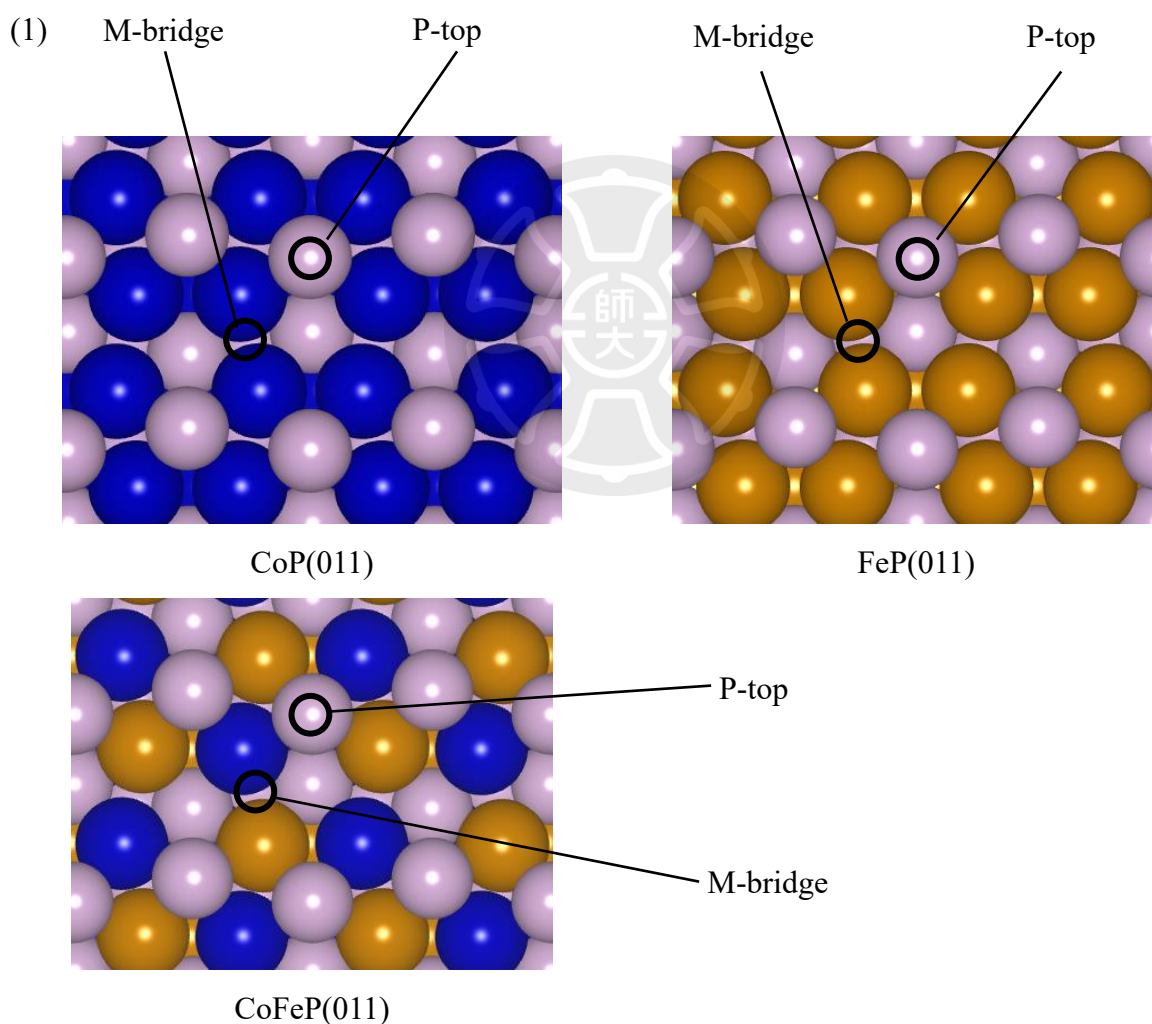


圖 3-11 FeP、CoP、CoFeP 之(011)面氫吸附位

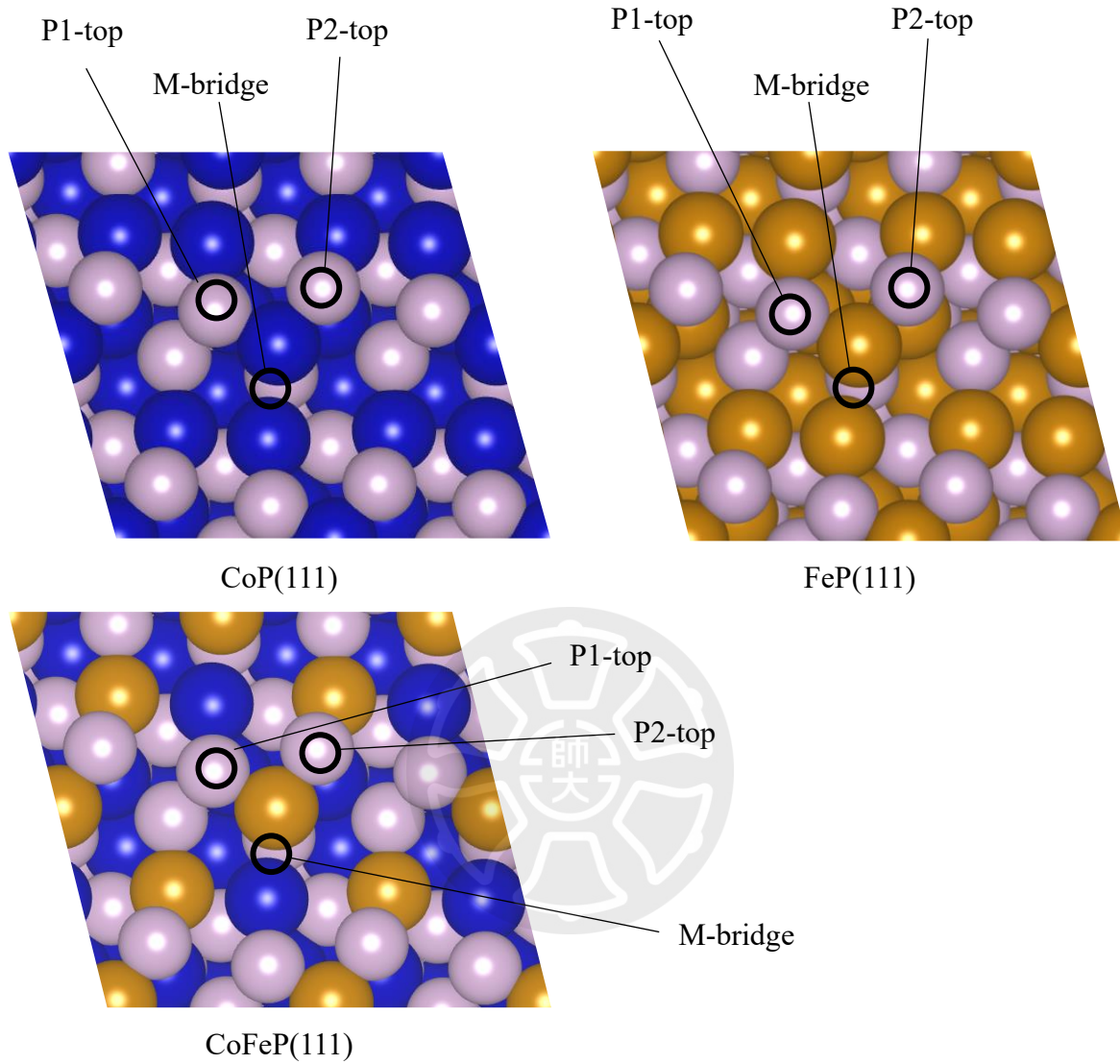


圖 3-12 FeP、CoP、CoFeP 之(111)面氫吸附位

(圖 3-13)(錯誤! 找不到參照來源。)為 CoP、FeP、CoFeP 在(011)面上的吸附能結果，CoP 在 M-bridge site 和 P-top site 的吸附能分別為 0.35、0.06，而 FeP 在 M-bridge site 和 P-top site 的吸附能為 0.17 和 0.02，而 CoFeP 的兩個吸附能則分別為 0.20、0.01，雙金屬磷化物的吸附能介於單金屬磷化物之間甚至接近 FeP，表示在 Co:Fe 比例為 1:1 就能有效讓 CoP 的吸附能降低，使氫吸附更強，CoFeP 與 FeP 相比雖然吸附能沒有在更降低，不過根據(圖 3-8)雙金屬參雜後 d 能帶能夠更向 Fermi level 擴張的結果，因此可以說在(011)表面雙金屬的析氫效果應該是更好的。

(圖 3-14)(表 S 2)為為 CoP、FeP、CoFeP 在(111)面上的吸附能結果，可以看到 CoP 在 M-bridge site 的吸附能為-0.56，FeP 的 M-bridge site 吸附能為-0.95，CoFeP 的 M-bridge site 吸附能為-0.51，可看到 CoFeP 相較 FeP 的吸附能上升很多甚至高於 CoP，根據先前薩巴捷原則的結果，接近 0 的吸附能能使析氫產物更容易脫附，而在(111)面的吸附結果 M-bridge site 的吸附能在雙金屬摻雜後更接近 0，而在其他 P1-top site 和 P2-top site 的吸附位，原本 CoP 和 FeP 有各自有較接近 0 的吸附能-0.18 和-0.01，在雙金屬摻雜後兩個 P-top 的吸附能都調整為接近 0 的吸附能，因此雖然(111)面的 d 能帶改變不明顯，但吸附能有優化到更佳的位置，因此可以推測析氫效果是更好的。

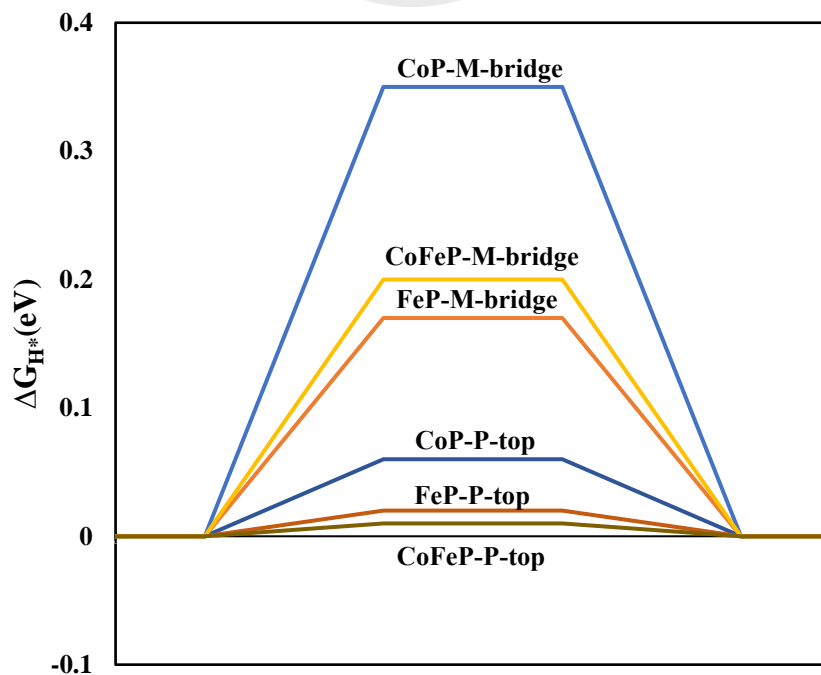


圖 3-13 (011)面之氫吸附能

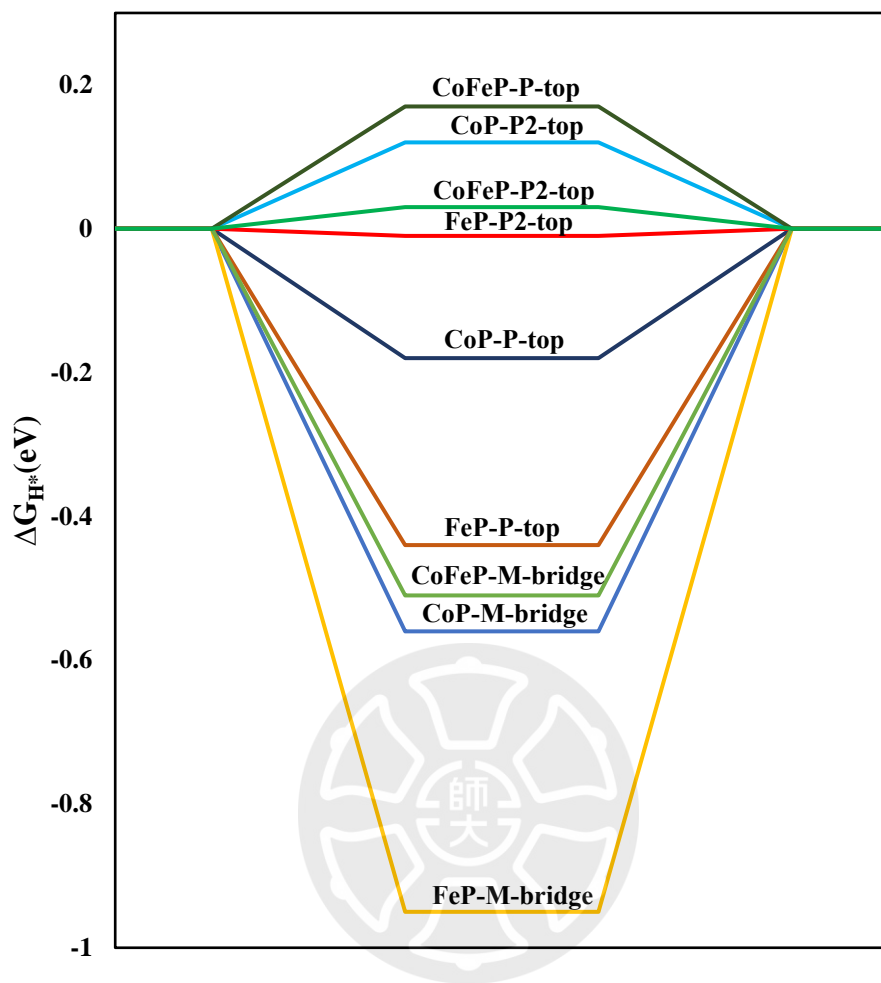


圖 3-14(111)面之氫吸附能

## 3-2 以含水層模型分析純金屬在析氫反應上的機制

### 3-2-1 含水層之金屬表面模型

為了比較各金屬在析氫路徑上的能量，需建立各金屬之水層模型，本實驗挑選部分金屬(Au、Ag、Cu、Pt)建立(6\*6)之觸媒模型(圖 3-15)，並依序增加  $\text{H}_3\text{O}^+$  濃度分別以  $[\text{H}_3\text{O}^+]=0$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=3/36$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=4/36$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=6/36$ ，四個濃度的  $\text{H}_3\text{O}^+$  模型分別計算四個模型的電位，並以此建立電位梯度，計算電容值和電位修正，以及用於析氫反應的能量變化。

(圖 3-15)為(6\*6)的 Pt 表面， $[\text{H}_3\text{O}^+]=6/36$  的觸媒模型，因此圖中紅圈為水層中  $\text{H}_3\text{O}^+$  的位置有六個，其他模型根據  $[\text{H}_3\text{O}^+]=0$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=3/36$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=4/36$  分別對應模型中  $\text{H}_3\text{O}^+$  的數量為 0、3、4 個，其他金屬皆以此方式建立模型，詳見附錄(錯誤! 找不到參照來源。)

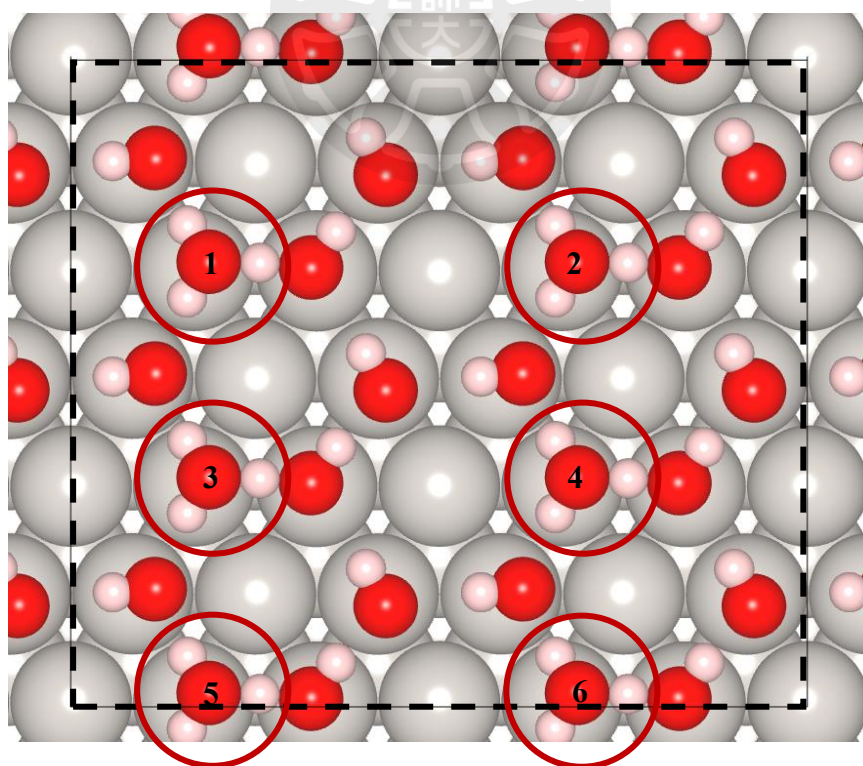


圖 3-15 Pt 之水層觸媒模型  $[\text{H}_3\text{O}^+]=6/36$

### 3-2-2 電容及修正電位

由(6\*6)水層模型計算各金屬(Au、Ag、Cu、Pt)的電雙層電容如(表 3-7)，將模型的電位和能量作圖後能得到電位和能量的二次關係(圖 3-16)，得到電雙層電容分別為  $Ag=32.92 \text{ uF/cm}^2$ 、 $Au=59.09 \text{ uF/cm}^2$ 、 $Cu=20.26 \text{ uF/cm}^2$ 、 $Pt=19.60 \text{ uF/cm}^2$ ，而二次曲線的最低點，也就是此時相對於標準氫電極的電位為零，因此我們得到 V vs. PZC 和 V vs. SHE 之間的轉換數值，換算數值如下：

Ag :

$$V \text{ vs. SHE} = V \text{ vs. PZC} + 0.64$$

Au :

$$V \text{ vs. SHE} = V \text{ vs. PZC} + 0.94$$

Cu :

$$V \text{ vs. SHE} = V \text{ vs. PZC} + 1.14$$

Pt :

$$V \text{ vs. SHE} = V \text{ vs. PZC} + 1.50$$

	$C_{dl}(\text{uF/cm}^2)$	V vs. PZC	V vs. SHE
Ag	31.94	0	-0.64
Au	57.03	0	0.94
Cu	24.64	0	-1.14
Pt	27.31	0	-1.50

表 3-7 Au、Ag、Cu、Pt 電容和修正電位數值

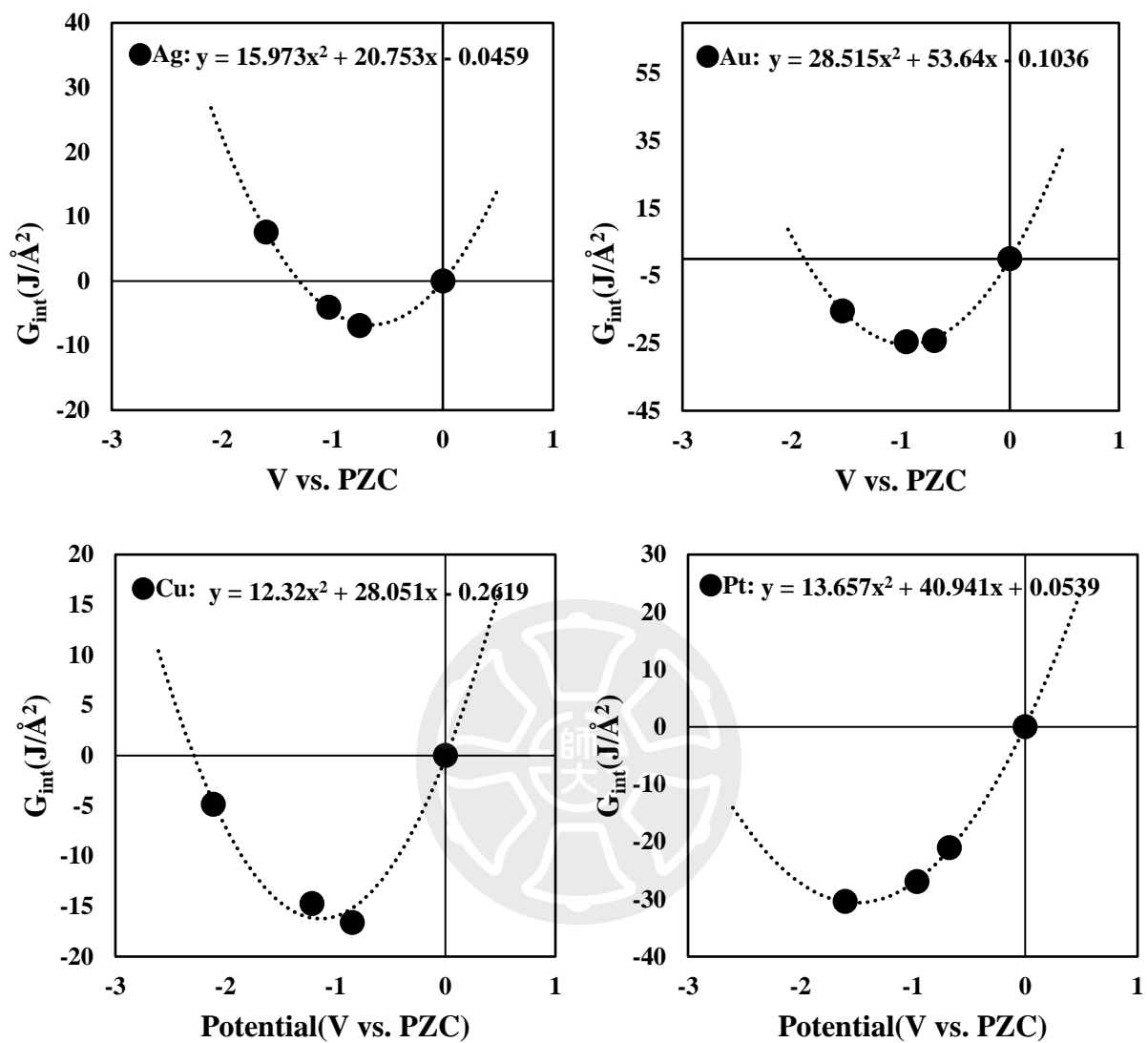


圖 3-16 Au、Ag、Cu、Pt 電位和電容能量的二次關係

### 3-2-3 含水層之析氫反應模型

本實驗分析析氫反應以金屬 Au、Ag、Cu、Pt 為主，根據過去實驗結果，Pt 的速率決定步驟為 Tafel step，其餘金屬為 Volmer step，因此為了比較這些金屬在析氫反應的能量差異，在此水層模型僅討論 Volmer step 和 Tafel step。

Volmer step 為析氫反應中的第一步，在酸性中為  $\text{H}_3\text{O}^+$  提供氫吸附到觸媒表面的過程，在穩定的水層結構中，由於  $\text{H}_3\text{O}^+$  相較於其他水分子是較遠的，由  $\text{H}_3\text{O}^+$  直接提供氫吸附於表面是較不合理的反應路徑，因此推測  $\text{H}_3\text{O}^+$  的氫會經過離子轉移到周圍的水分子上，在由離表面更近的水分子提供氫離子吸附到表面，如(圖 3-17)所示，在計算上，為了使氫吸附到表面後，水層維持在最穩定的結構，因此還會有一個水分子旋轉的步驟，確定反應前後結構都為最穩定的狀態，以此計算 Volmer step 反應能。在計算反應活化能時，此兩步驟為一連串連續過程，由於水層中水分子旋轉所需活化能以及能量變化很小，因此計算之反應活化能主要是由氫吸附至表面貢獻。

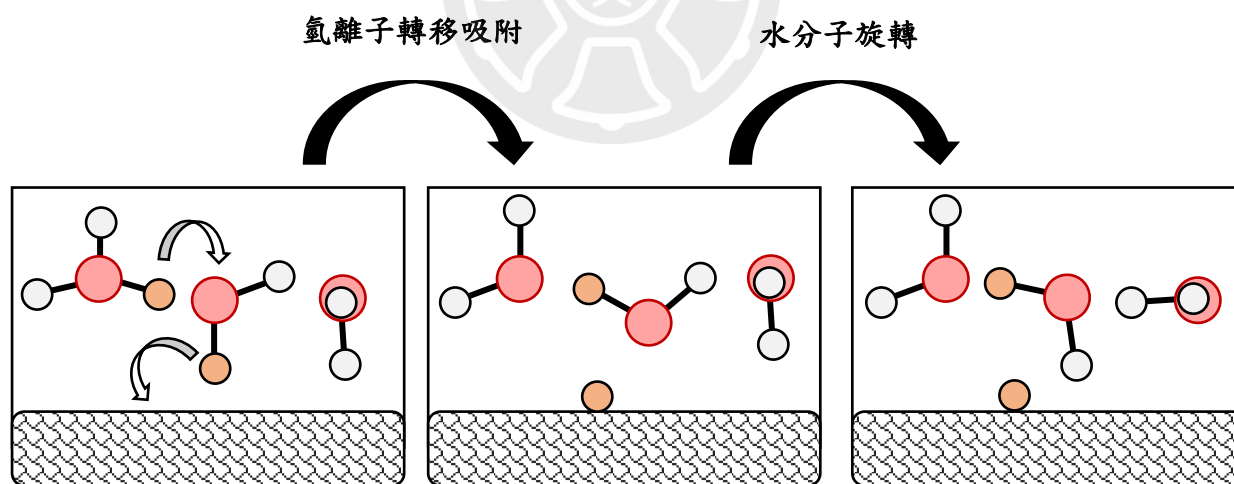


圖 3-17 Volmer step 過程示意圖

(表 3-8)為 Pt 金屬在 $[H_3O^+]=1/6$  的 Volmer step 反應模型，圖中黑實線為氫離子轉移的分子，黑虛線為水分子轉移的分子，而氫最終吸附於 FCC 點位，其他金屬皆以此結構建立 Volmer step 模型(錯誤! 找不到參照來源。)，計算電位和 Volmer step 反應能、活化能。

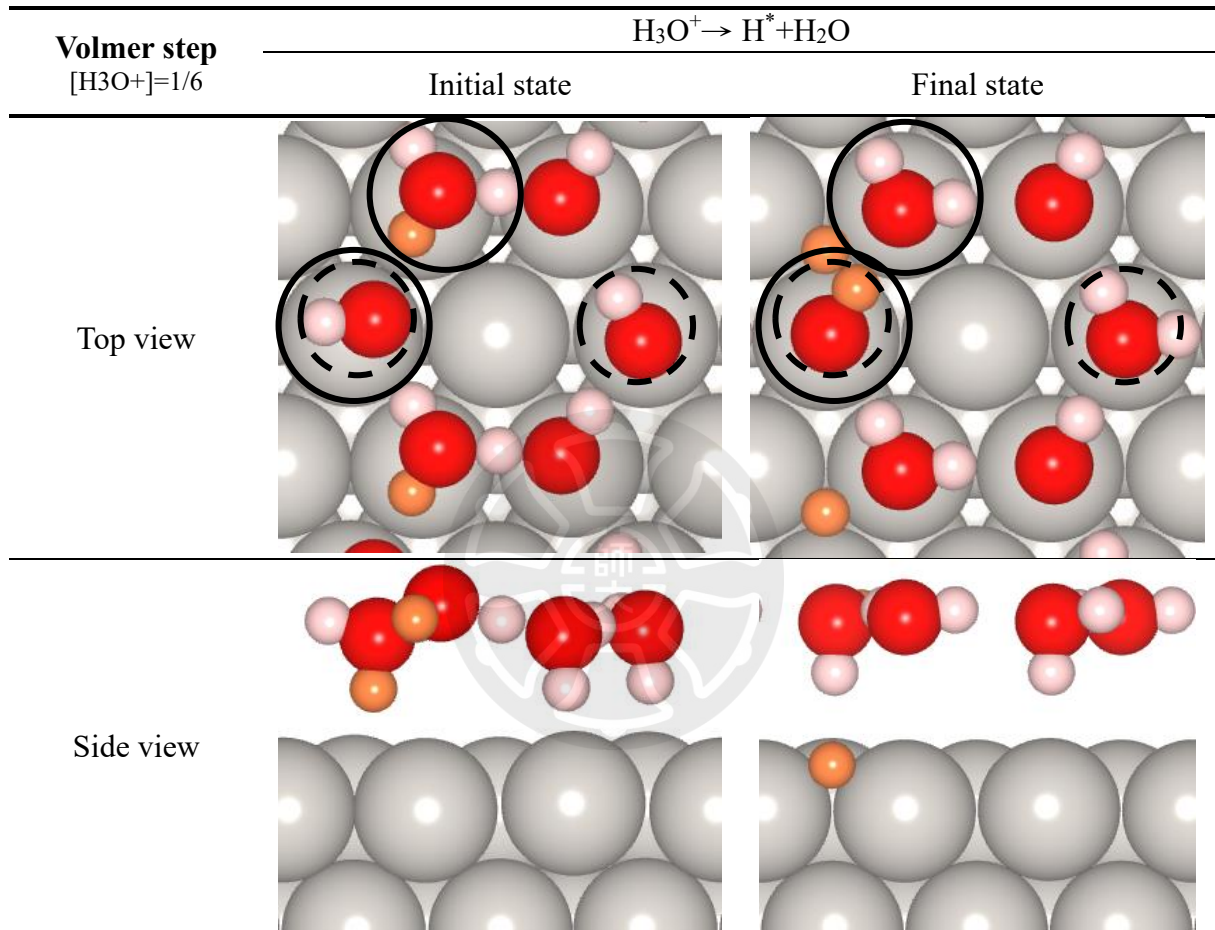


表 3-8 Pt 在 $[H_3O^+]=1/6$  的 Volmer step 反應模型

Tafel step 為析氫反應中的第二步，為吸附的兩個氫結合為氫氣脫附(圖 3-18)，在水層模型中，由相鄰 FCC 位的兩個吸附氫，逐漸脫附的過程中在六邊形水層的中心空位形成氫氣，並以穩定的氫氣狀態停留在六邊形水層的中心。在 Tafel step 中，由於反應未涉及水層中的氫離子，因此反應前後水層結構不會有太大變化，模型電位也不會有改變的情況，而 Tafel step 反應物與產物接不帶電荷，因此反應能也不會受到電位變化的影響。在一些研究中，觸媒表面電位會影響表面的氫覆蓋率，而覆蓋率的确會影響 Tafel step 的反應能，但在本實驗中，尚不討論覆蓋率(也就是吸附氫對彼此之間的影響)對反應的影響，只探討個別吸附氫在反應中的情況。

(表 3-9)是 Pt 金屬在 $[H_3O^+]=1/6$  的 Tafel step 的反應模型，其中黑實線為吸附於 FCC 位的氫原子，黑虛線為穩定在六邊形水層的中心空位的氫氣，在本實驗中，皆以此結構建立金屬的 Tafel step 的反應模型(錯誤! 找不到參照來源。)，計算電位和 Tafel step 反應能、活化能。

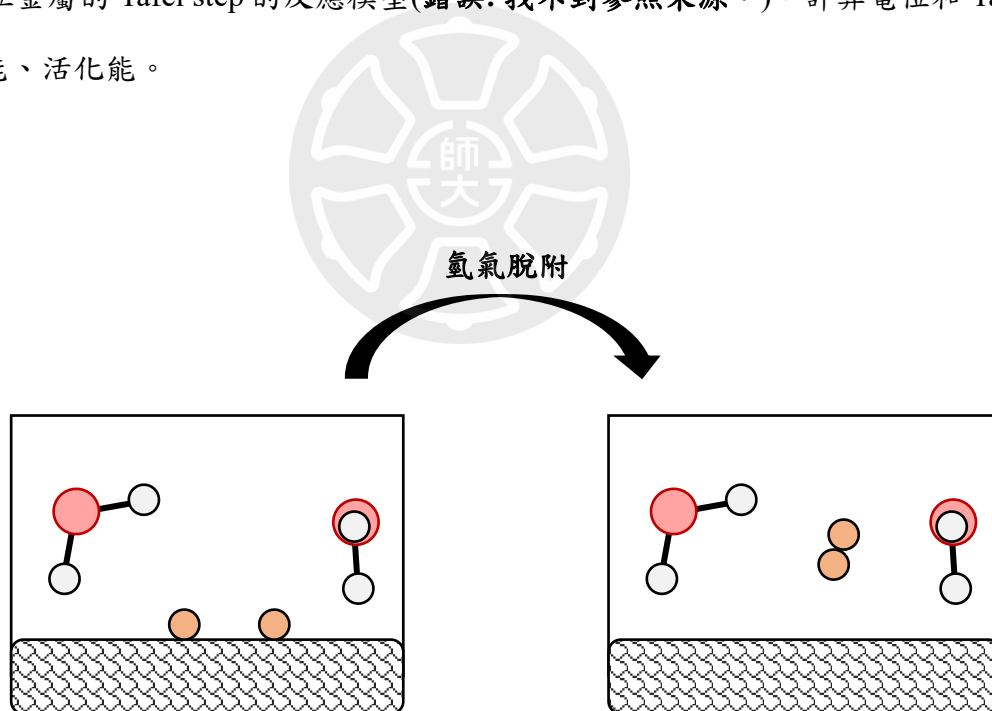


圖 3-18 Tafel step 過程示意圖

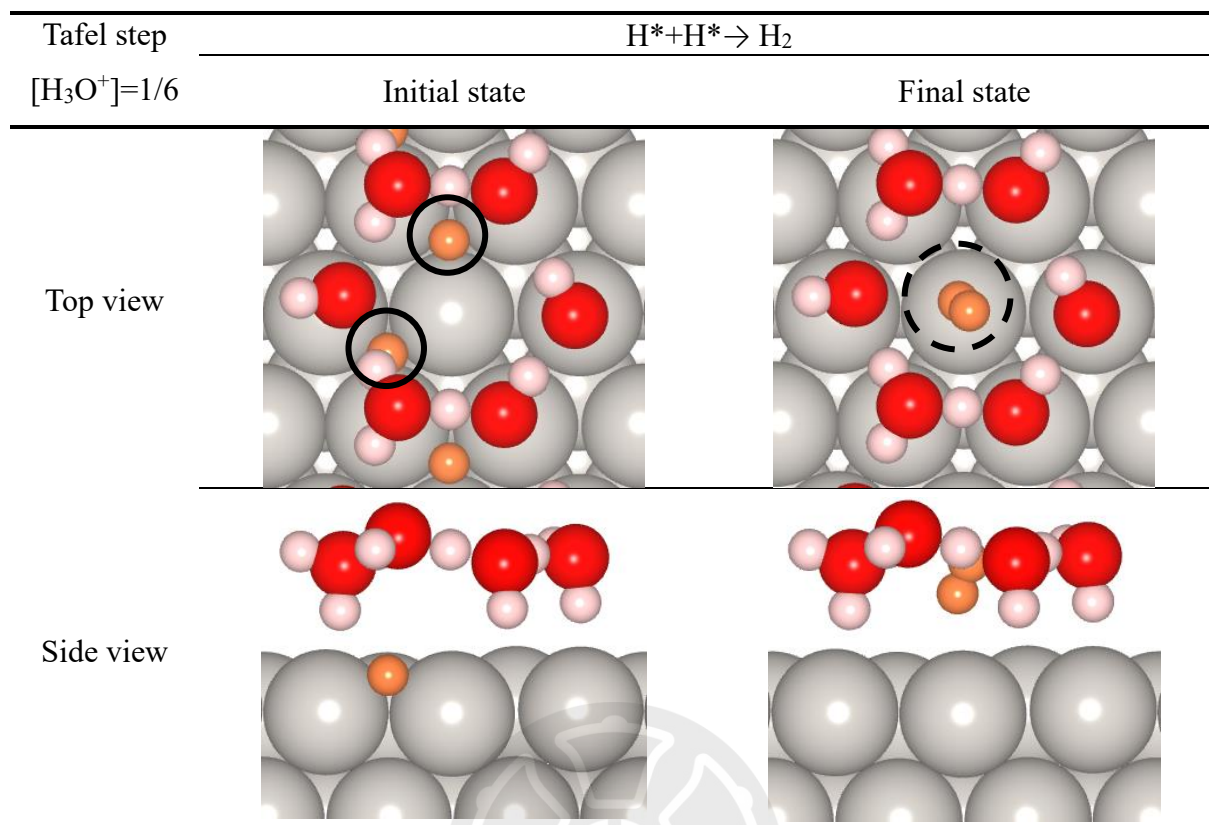


表 3-9 Pt 在  $[H_3O^+] = 1/6$  的 Tafel step 反應模型

### 3-2-4 析氫反應水層模型之電位表現

根據 Volmer step 和 Tafel step 建立的水層模型，為了節省計算的資源以及時間，我們在這裡將模型的大小盡量控制在最小，分別建立四個不同的  $\text{H}_3\text{O}^+$  濃度，分別為  $[\text{H}_3\text{O}^+]=1/6$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=1/12$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=1/18$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=0$ ，分別對應不同的模型大小(3\*2)、(3\*4)、(3\*6)、(3\*2)，根據其功函數的計算我們得到不同模型的電位表現如(表 3-12)，在經由修正電位，得到相對於標準氫電極的電位(表 3-10)，且根據其計算的電位，計算模型的電容值( $\text{F}\cdot 10^{-18}$ )如(表 3-11)，其中表中左到右隨著  $\text{H}_3\text{O}^+$  濃度下降，電容值升高，是由於模型面積增大的原因，隨著模型(3\*2)、(3\*4)、(3\*6)比例 1：2：3，電容也於 1：2：3 變大。

Potential (V vs. SHE)	$[\text{H}_3\text{O}^+]=1/6$	$[\text{H}_3\text{O}^+]=1/12$	$[\text{H}_3\text{O}^+]=1/18$	$[\text{H}_3\text{O}^+]=0$
Ag	-2.81	-1.42	-0.67	0.64
Au	-2.24	-0.91	0.18	0.94
Cu	-3.21	-1.36	-0.59	1.14
Pt	-1.59	-0.27	0.35	1.50

表 3-10 Au、Ag、Cu、Pt 的電位數值

C( $\text{F}\cdot 10^{-18}$ )	$[\text{H}_3\text{O}^+]=1/6$	$[\text{H}_3\text{O}^+]=1/12$	$[\text{H}_3\text{O}^+]=1/18$	$[\text{H}_3\text{O}^+]=0$
Ag	0.046	0.078	0.121	0
Au	0.050	0.086	0.142	0
Cu	0.036	0.063	0.092	0
Pt	0.045	0.080	0.123	0

表 3-11 Au、Ag、Cu、Pt 的電容數值

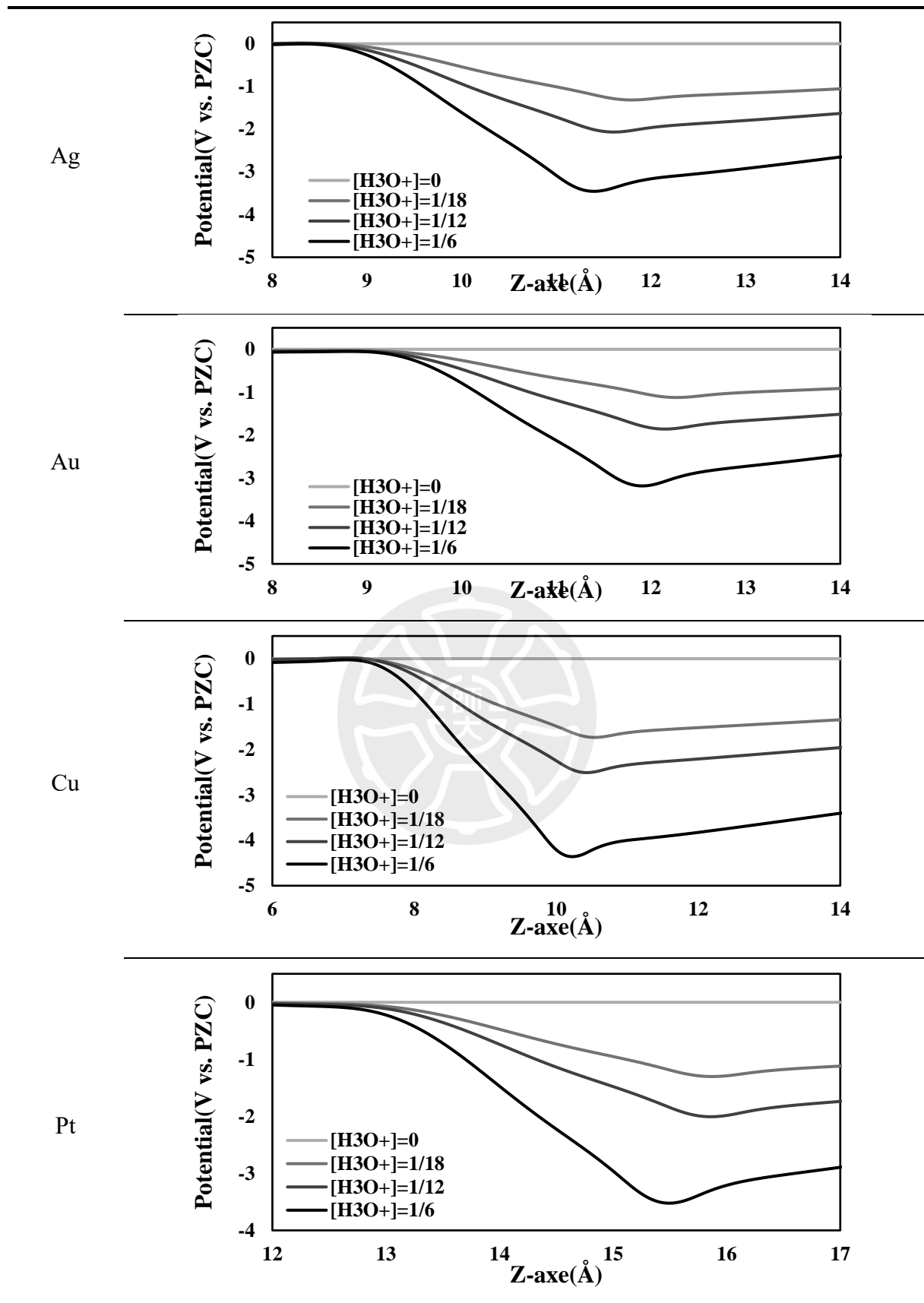


表 3-12 Au、Ag、Cu、Pt 的電位表現

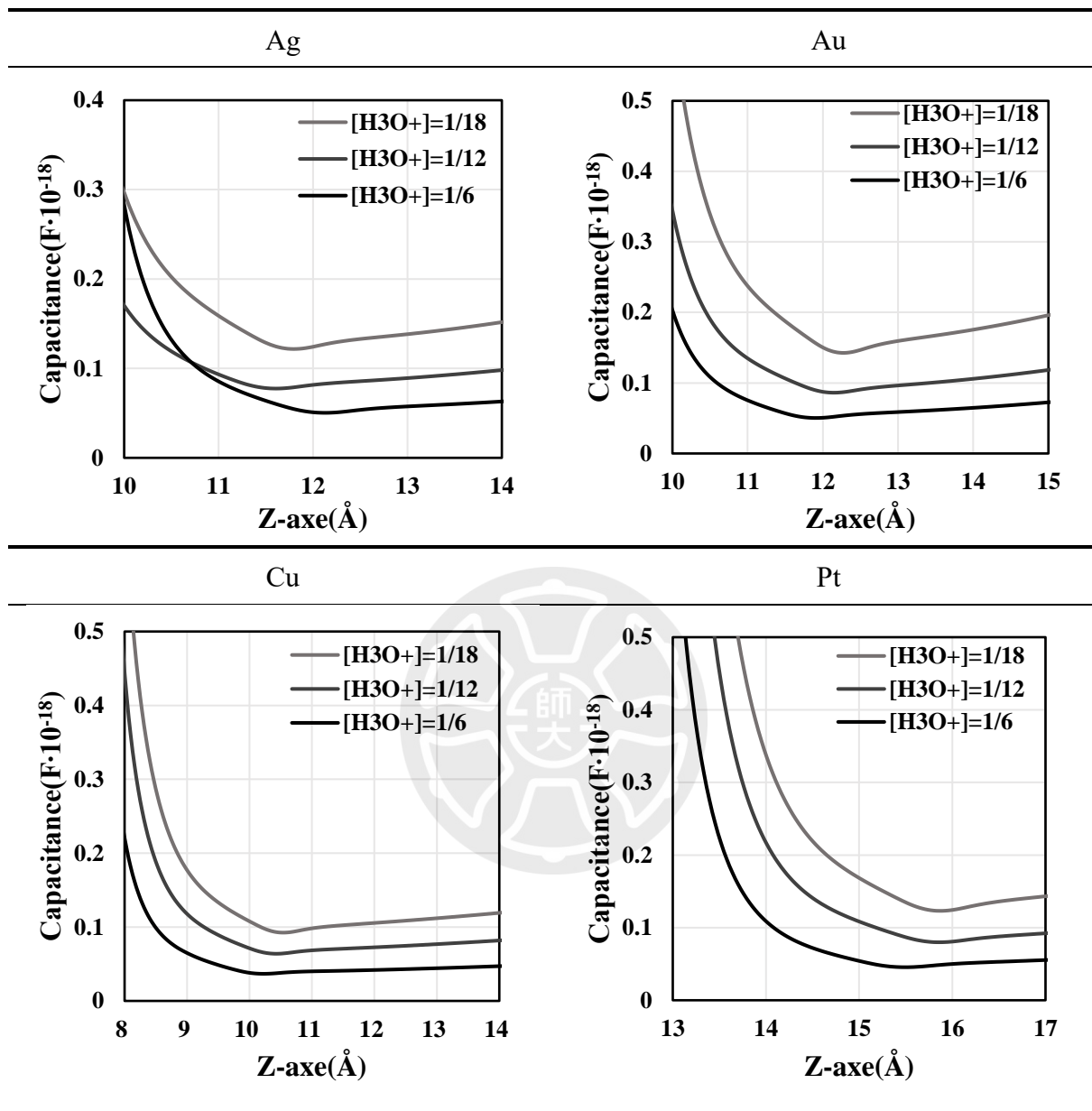


表 3-13 Au、Ag、Cu、Pt 的電容表現

### 3-2-5 Volmer 路徑反應能和活化能隨電位的變化

將 Volmer step 模型的能量相減得到反應能(Reaction energy)，並將此能量進行電位得修正後，與電位作圖，可以得到一線性的關係(表 3-14)(表 3-15)，其斜率接近 1，符合其電位改變直接造成了反應位能的變化。表中各圖的 Y 軸截距為反應在 0 V 時的反應能，將反應能進行自由能修正後得到反應自由能(Free Energy,  $\Delta G$ )，Ag、Au、Cu、Pt 分別為，0.09 eV、0.53 eV、0.02 eV、-0.34 eV，由(圖 3-19)左圖中可以明顯看出 Pt 擁有最低的反應能，而 Cu、Ag 其次，Au 最高，說明在熱力學平衡中吸附氫的趨勢  $Pt > Cu \geq Ag > Au$ ，符合之前火山圖中吸附能分別對應的趨勢，金屬吸附能與 d-能帶中心有關[20]，而 Pt 擁有最接近費米能階的 d-能帶中心，因此能有更多 d-能帶電子能與氫離子的空軌域形成更穩定的鍵結。

將 Volmer step 水層模型進行 CI-NEB 計算，得到各電位下的活化能，將活化能對電位作圖，也得到線性結果(表 3-14)(表 3-15)，其斜率對應電荷轉移係數(Charge transfer coefficient)在 0~1 為合理的數值，(圖 3-19)右圖中為 0 V 下 Ag、Au、Cu、Pt 的反應活化能(Activation energy,  $E_a$ )，分別為 1.72 eV、1.83 eV、1.98 eV、0.55 eV，可以看出 Pt 活化能與其他金屬明顯不同，說明 Pt 在 Volmer step 的反應速率明顯快於 Ag、Au、Cu 很多，活化能跟反應過程中電子轉移的能量有關[20]，由於 Pt 的 d-能帶(圖 3-3)有很大的展寬且橫跨費米能階，因此只需要更少的能量就能與氫離子形成的過度態中完成電子轉移，而 Ag、Au、Cu 的 d-能帶無這樣的特徵，因此電子轉移的過程就需要較多的能量，(圖 3-20)為結合反應自由能和活化能的結果，顯示在 Volmer step 路徑的能量變化，反應快慢趨勢約為  $Pt > Ag \geq Cu > Au$ 。

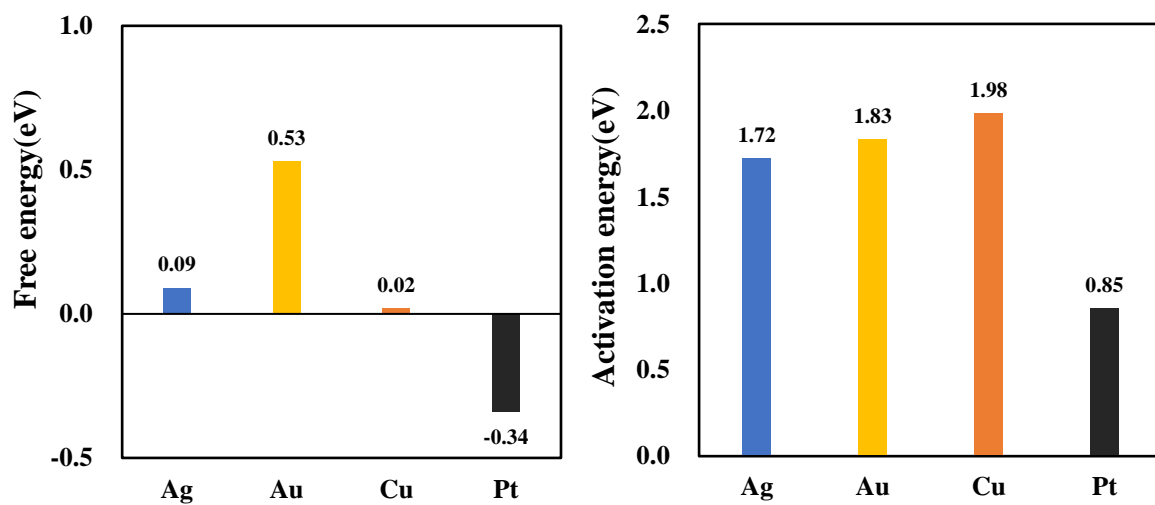


圖 3-19 Ag、Au、Cu、Pt 在 Volmer step 的反應能和活化能

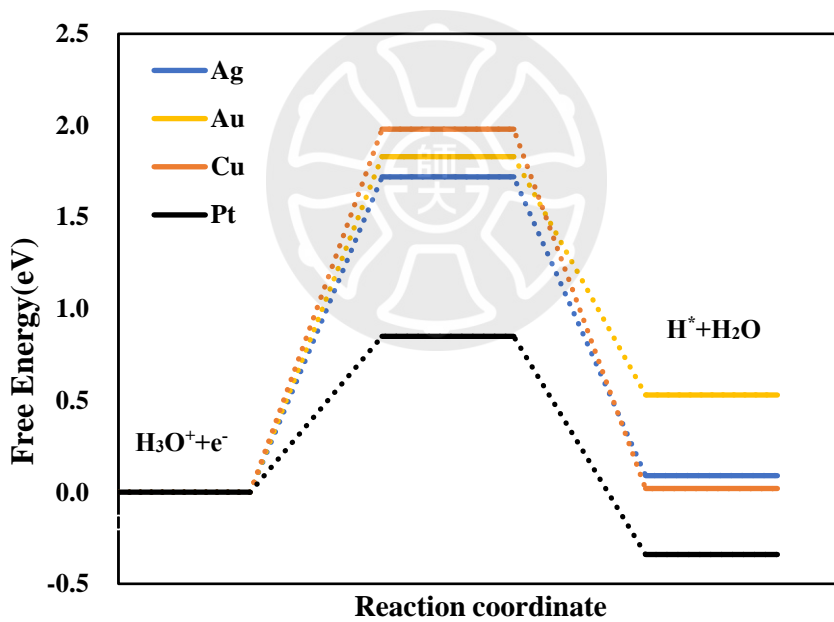


圖 3-20 Ag、Au、Cu、Pt 進行 Volmer step 的路徑能量變化

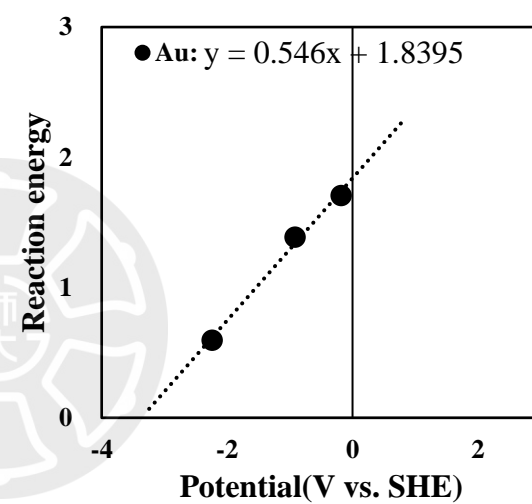
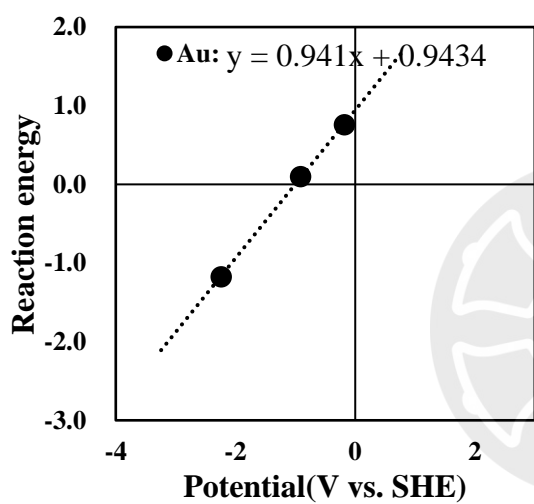
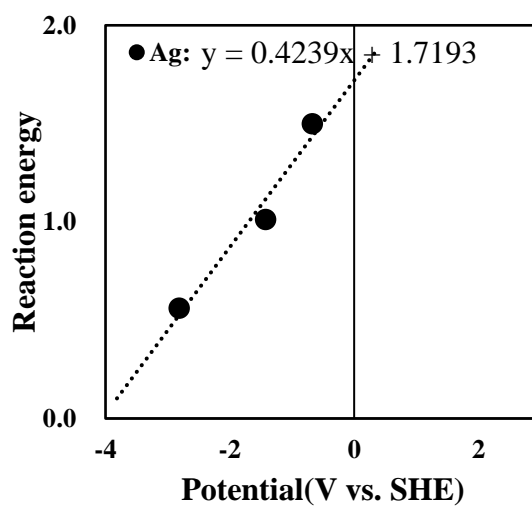
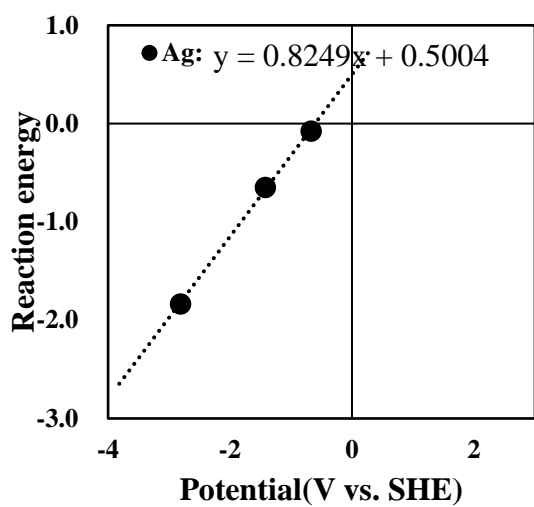


表 3-14 Ag、Au 在 Volmer step 的反應能和活化能隨電位改變趨勢

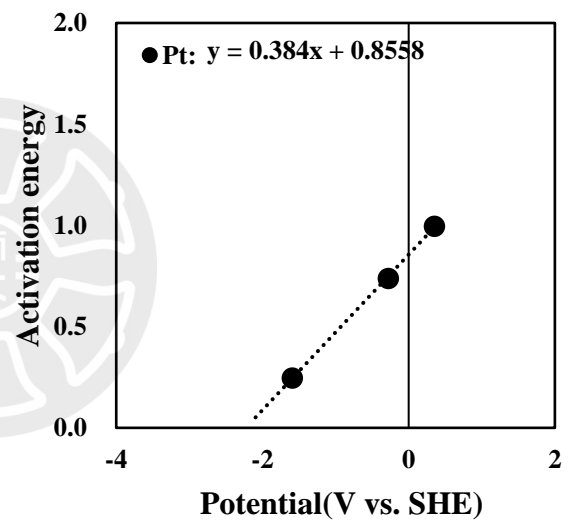
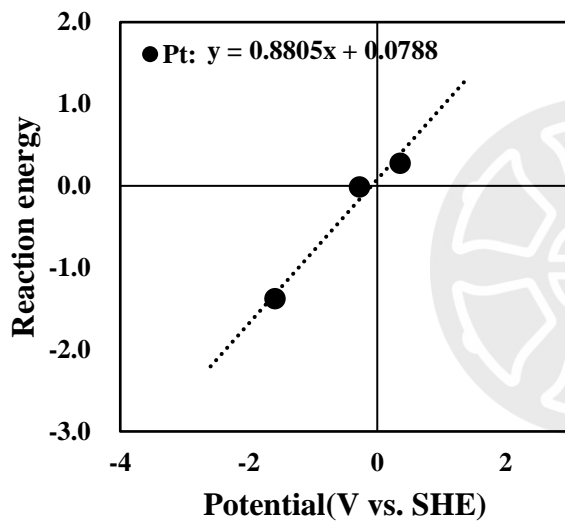
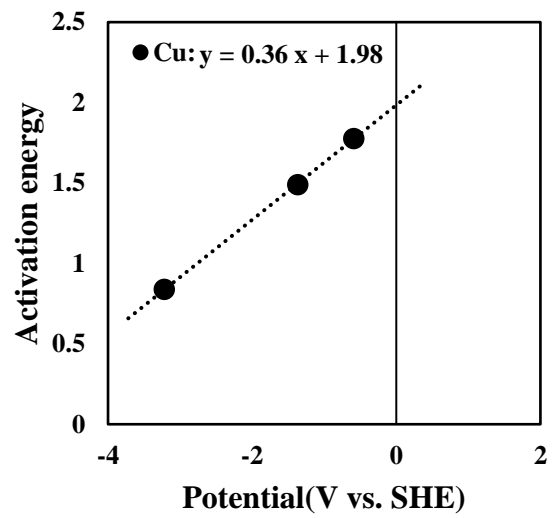
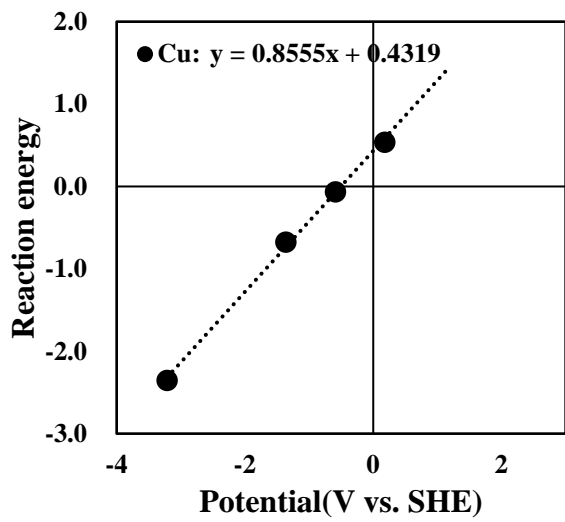


表 3-15 Cu、Pt 在 Volmer step 的反應能和活化能隨電位改變趨勢

### 3-2-6 Tafel 路徑反應能和活化能隨電位的變化

將 Tafel step 模型的能量相減得到反應能，與電位作圖後可以看出電位對於 Tafel step 反應能沒有明顯影響(表 3-16)(表 3-17)，符合之前對 Tafel step 的預測，由於 Tafel step 中反應物和產物都不帶電荷，因此反應不會隨電位改變被影響。表中各圖的 Y 軸截距為反應在 0 V 時的反應能，將反應能進行自由能修正後得到反應自由能，Ag、Au、Cu、Pt 分別為，-0.83 eV、-0.91 eV、0.08 eV、0.50 eV，在(圖 3-21)左圖中吸附能 Pt 為正值，Ag、Au 為負值，而 Cu 最接近 0 的位置，這是由於吸附氫的狀態越穩定，脫附時就要更大的能量，因此也與純金屬在表面模型中的吸附能有相同的趨勢。

將 Tafel step 水層模型進行 CI-NEB 計算，得到各電位下的活化能，將活化能對電位作圖，也得到電位不影響活化能的結果(表 3-16)(表 3-17)。在(圖 3-21)右圖中我們取 0 V 的活化能作為比較的依據，其中 Ag、Cu、Pt 活化能都較高，Pt 的氫脫附的自由能偏高，因此反應活化能也自然較高，而 Au 的活化能明顯較低，可能與 Au 氫吸附態的能量很高有關，因此脫附較容易，推測 Au 在 Tafel step 的反應速率可能不錯。(圖 3-22)為結合反應自由能和活化能的結果，顯示在 Tafel step 路徑的能量變化，反應快慢趨勢約為  $Pt > Cu \geq Au > Ag$ 。

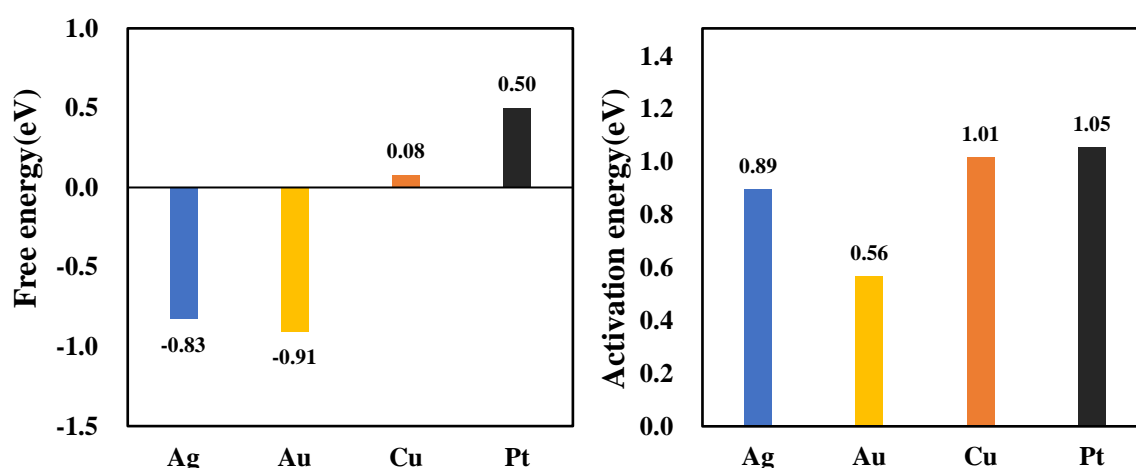


圖 3-21 Ag、Au、Cu、Pt 在 Tafel step 的反應自由能和活化能

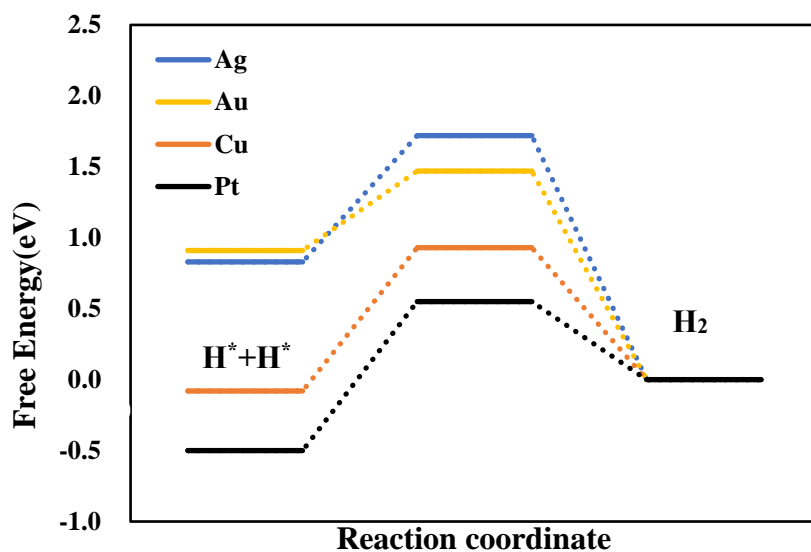


圖 3-22 Ag、Au、Cu、Pt 進行 Tafel step 的路徑能量變化

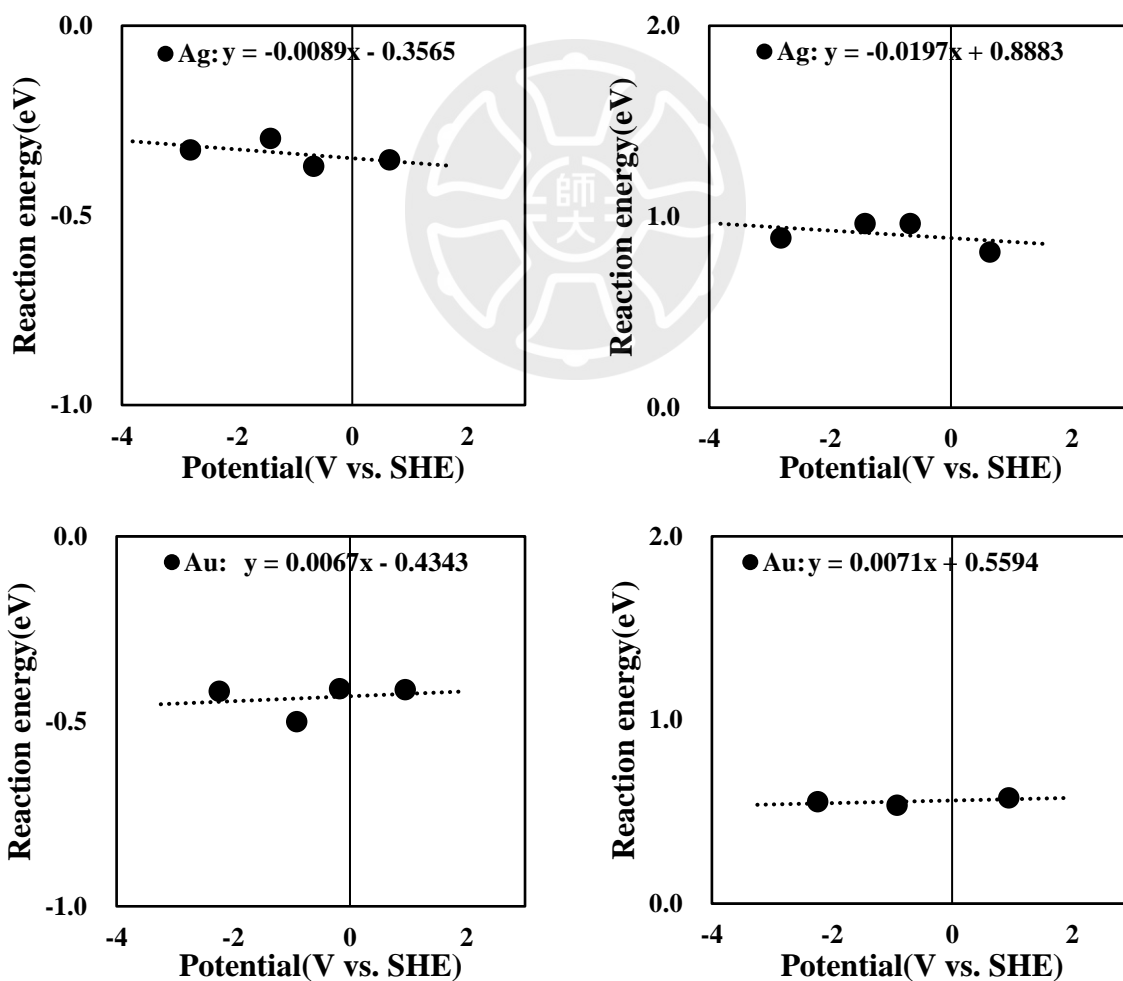


表 3-16 Ag、Au 在 Tafel step 的反應能和活化能隨電位改變趨勢

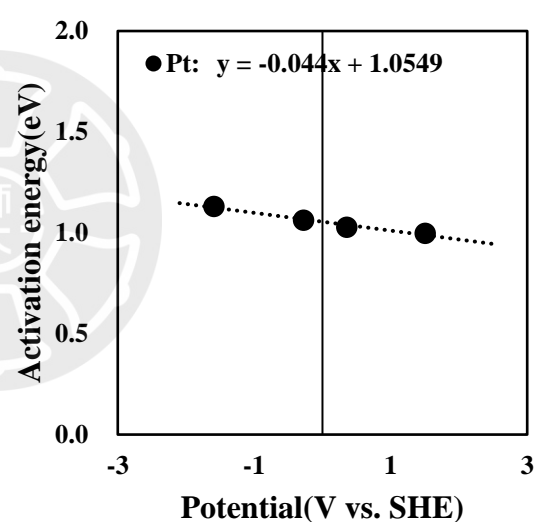
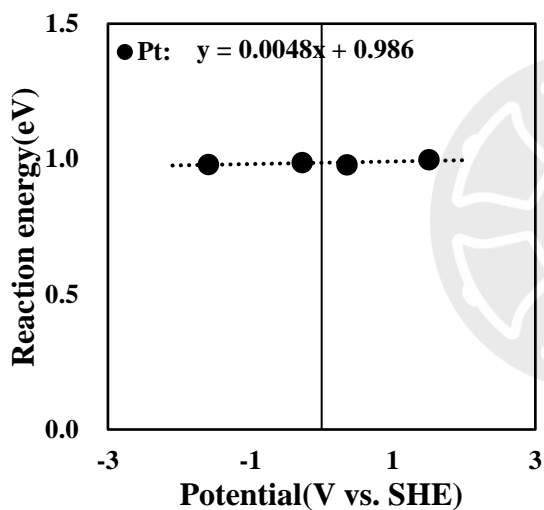
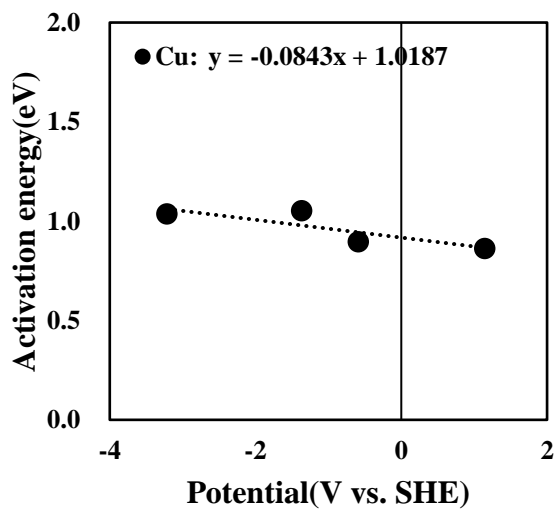
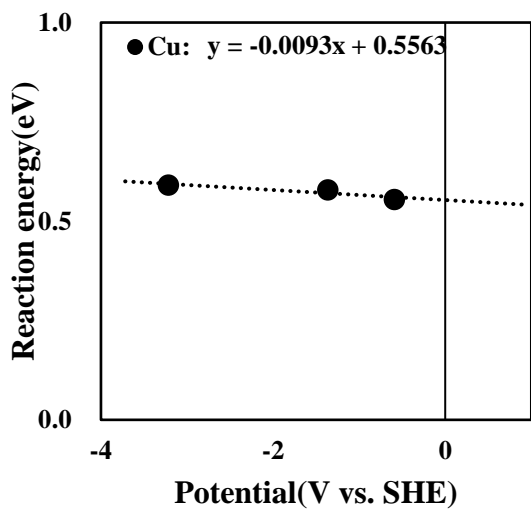


表 3-17 Cu、Pt 在 Tafel step 的反應能和活化能隨電位改變趨勢

### 3-2-7 Ag、Au、Cu、Pt 在析氫反應路徑上的機制探討

我們將 Volmer step 以及 Tafel step 反應自由能和活化能進行統整，我們以 0 V 時的環境比較 Ag、Au、Cu、Pt 四種金屬在析氫反應中的活性大小，我們分成兩個方向討論，第一種我們以氫氣的位能定於 0，將 Volmer-Tafel 反應作圖如(圖 3-23)，圖中可以明顯看出 Pt 擁有適當的反應自由能以及最低的活化能，說明 Pt 在析氫反應中活性是最好的，這符合目前在析氫反應實驗上的結果，在圖中，氫吸附能為中間  $H^*$ (紅框)的部分，可以看出其分布與火山圖相同，其中 Cu 的吸附能是最接近 0 的，但我們可以發現除了 Pt 以外，其他金屬由於 d-能帶的展寬不能有效降低過度態的能量，因此在 Volmer step 都有很高的活化能障，其活化能幾乎高出 Tafel step 的活化能 2 倍，所以在析氫反應中，Ag、Au、Cu 的速率決定步驟為 Volmer step，而 Pt 的速率決定步驟為 Tafel step，這也造成 Cu 雖然吸附能優於 Pt，但析氫速率也遠低於 Pt 的原因。

第二種 Volmer-Tafel 反應作圖我們將  $H_3O^+$  的位能等於 0(圖 3-24)，以  $H_3O^+$  作為反應出發點，圖中可以看到 Pt 依然擁有最低的反應路徑能量，Ag 雖然最終脫附  $H_2$  的反應自由能比 Cu 更低，但在脫附  $H_2$  之前能量變化皆變化不大，因此兩者活性可能差不多，而 Au 明顯有最高的反應路徑能量，因此析氫活性推測為  $Pt > Cu \approx Ag > Au$ ，而根據反應路徑能量的推測，與(3-1-4)中析氫實驗之交換電流密度有相同的趨勢，說明含水層模型包括 Cu 對於析氫活性都有正確的描述，

V=0	Volmer		Tafel	
	$\Delta G$	Ea	$\Delta G$	Ea
Ag	0.09	1.72	-0.83	0.89
Au	0.53	1.83	-0.91	0.56
Cu	0.02	1.98	0.08	1.01
Pt	-0.34	0.85	0.50	1.05

表 3-18 Ag、Au、Cu、Pt 在析氫反應之反應能和活化能

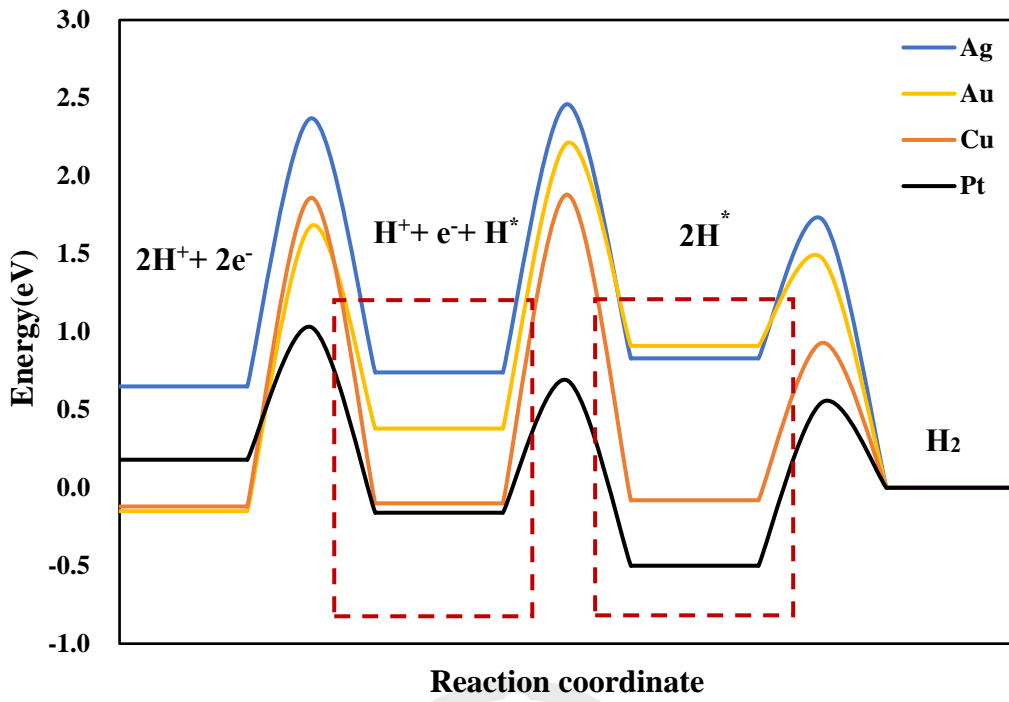


圖 3-23 Ag、Au、Cu、Pt 在析氫反應路徑能量變化( $\text{H}_2=0$ )

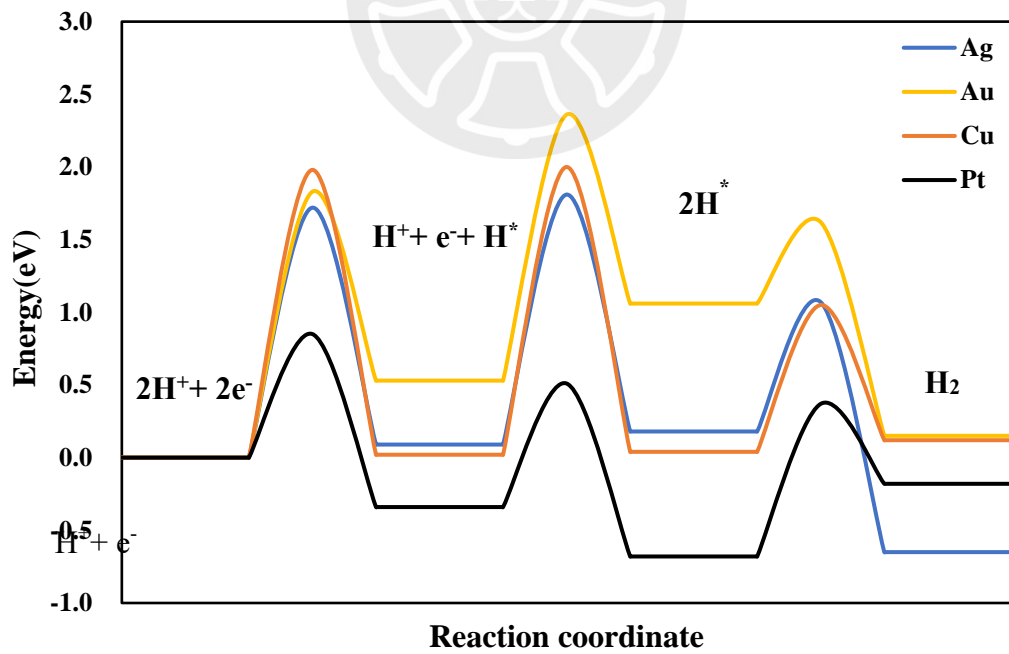


圖 3-24 Ag、Au、Cu、Pt 在析氫反應路徑能量變化( $\text{H}_3\text{O}^+=0$ )

### 3-3 以含水層模型分析 FeP、CoP、CoFeP 在析氫反應上的機制

#### 3-3-1 含水層之磷化金屬表面模型

為建立各 CoP、FeP、CoFeP 之水層模型以及電位梯度，本實驗根據之前計算純金屬(Au、Ag、Cu、Pt)之水層觸媒模型方法(3-1-1)，為節省計算資源以(2\*2)大小建立模型，依序增加  $\text{H}_3\text{O}^+$  濃度，分別以  $[\text{H}_3\text{O}^+]=0$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=1/24$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=2/24$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=3/24$ ，四個濃度的  $\text{H}_3\text{O}^+$  模型分別計算四個模型的電位，並以此建立電位梯度，計算電容值和進行電位修正，以及用於析氫反應的能量變化。

(圖 3-25)為(4\*4)的 CoP 表面， $[\text{H}_3\text{O}^+]=4/24$  的觸媒模型，圖中紅圈為水層中  $\text{H}_3\text{O}^+$  的位置有四個，其他模型根據  $[\text{H}_3\text{O}^+]=0$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=1/24$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=2/24$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]=3/24$  分別對應模型中  $\text{H}_3\text{O}^+$  的數量為 0、1、2、3 個，FeP、CoFeP 皆以此方式建立模型，詳見附錄(錯誤! 找不到參照來源。 )。

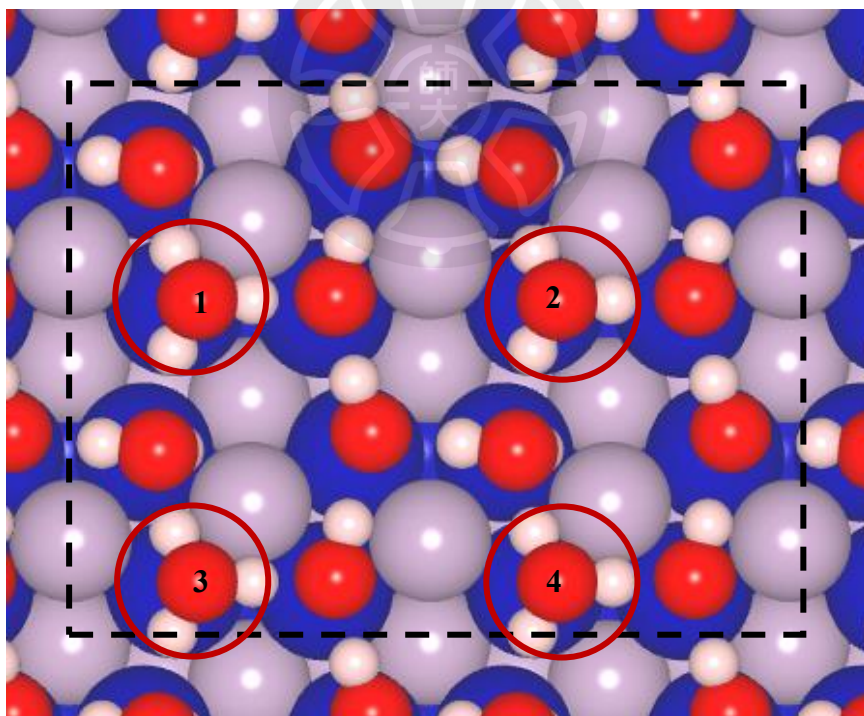


圖 3-25 CoP 之水層觸媒模型 $[\text{H}_3\text{O}^+]=4/24$

### 3-3-2 電容及修正電位

為了計算 CoP、FeP、CoFeP 的電雙層電容，我們將模型的電位和能量作圖(表 3-20)，利用電位和能量的二次關係式得到各自電雙層電容如(表 3-19)，CoP、FeP、CoFeP 的電雙層電容分別為 CoP=63.5 uF/cm<sup>2</sup>、FeP=57.8 uF/cm<sup>2</sup>、CoFeP=44.8 uF/cm<sup>2</sup>，而二次曲線的最低點，也就是此時對於標準氫電極的電位為零，因此我們得到 V vs. PZC 和 V vs. SHE 之間的轉換數值，換算數值如下：

CoP：

$$V \text{ vs. SHE} = V \text{ vs. PZC} + 0.83$$

FeP：

$$V \text{ vs. SHE} = V \text{ vs. PZC} + 0.81$$

CoFeP：

$$V \text{ vs. SHE} = V \text{ vs. PZC} + 0.96$$

	C <sub>dl</sub> (uF/cm <sup>2</sup> )	V vs. PZC	V vs. SHE
CoP	63.5	0	-0.83
FeP	57.8	0	-0.81
CoFeP	44.8	0	-0.96

表 3-19 CoP、FeP、CoFeP 的電容和修正電位數值

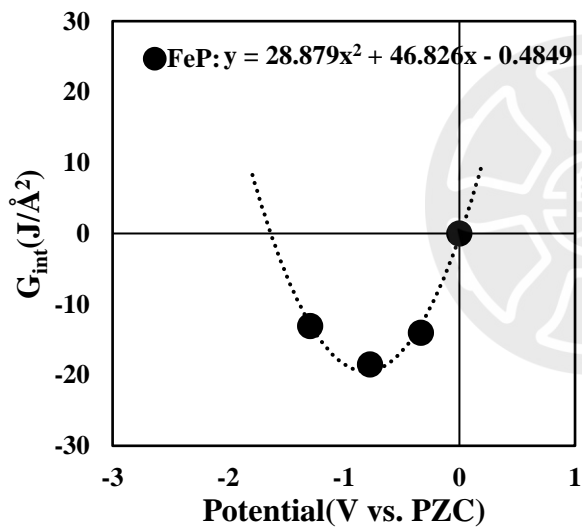
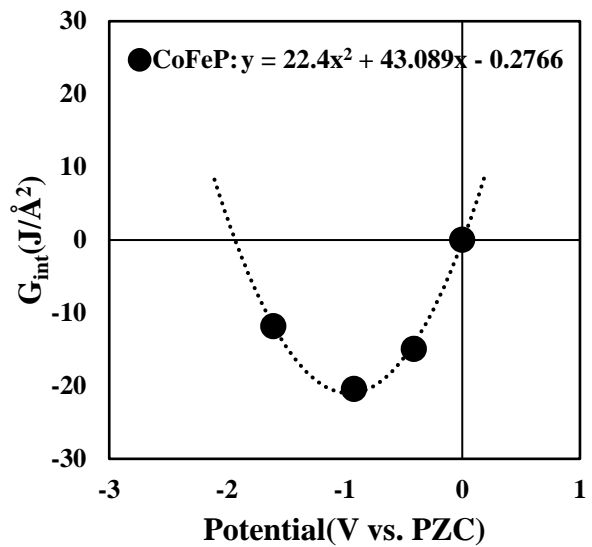
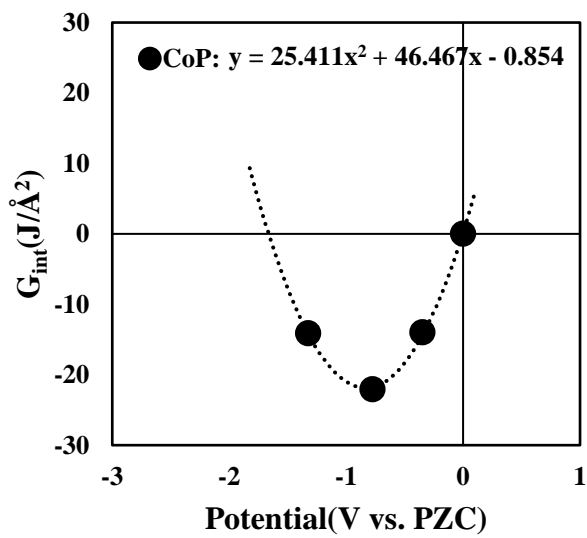


表 3-20 CoP、FeP、CoFeP 的電雙層電容

### 3-3-3 含水層之磷化金屬析氫模型

為計算 CoP、FeP、CoFeP 之析氫反應活性，我們根據 CoP、FeP、CoFeP 之電化學實驗結果，說明三種觸媒皆以 **Volmer step** 為速率決定步驟，因此我們以建立 **Volmer step** 的反應模型計算其反應能和活化能。

依據純金屬建立 Volmer step 的方法，在酸性條件下，由表面  $\text{H}_3\text{O}^+$  將氫離子經過離子轉移到周圍的水分子上，再由離表面更近的水分子提供氫離子吸附到表面，這裡我們認為金屬有更大的 d 能帶進行析氫反應，因此以 **金屬-金屬 bridge site (M-bridge)** 作為 **吸附終點**，由於磷化金屬之結構相較純金屬複雜，因此為節省計算成本，我們在 CoP、FeP、CoFeP 析氫模型中沒有使水分子更進一步旋轉，水分子在水層中旋轉的反應能的變化很小，因此可以忽略。

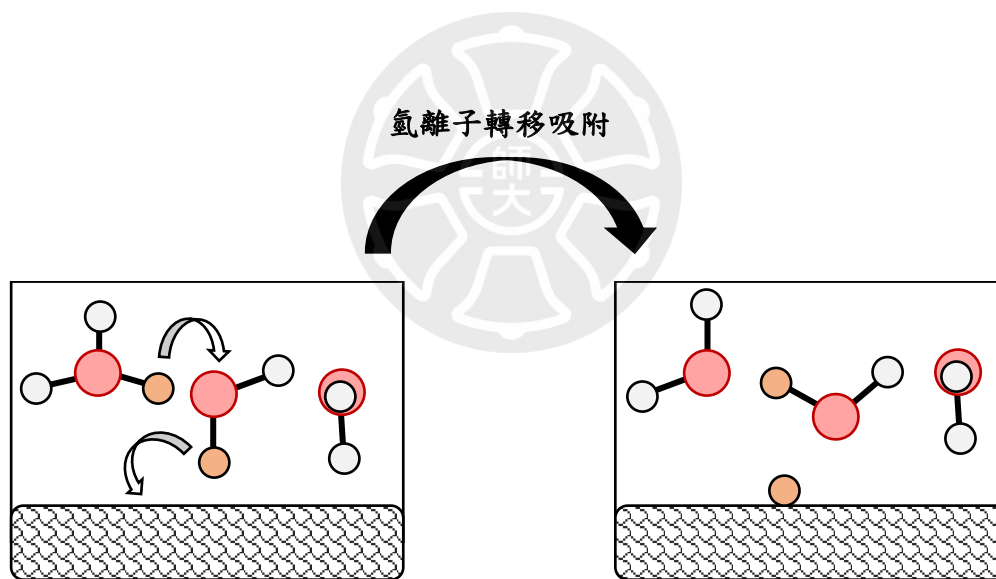


圖 3-26 CoP、FeP、CoFeP 之 Volmer step

我們分別建立了 $[H_3O^+]=1/6$ 、 $[H_3O^+]=1/12$ 、 $[H_3O^+]=1/18$ 三種水層模型，而(表 3-21)為 CoP 在 $[H_3O^+]=1/6$  的 Volmer step 反應模型，圖中黑實線為氫離子轉移的氫離子，而氫離子最終吸附於 M-bridge 點位，FeP、CoFeP 皆以此結構建立 Volmer step 模型(錯誤! 找不到參照來源。)，計算 Volmer step 反應能、活化能。

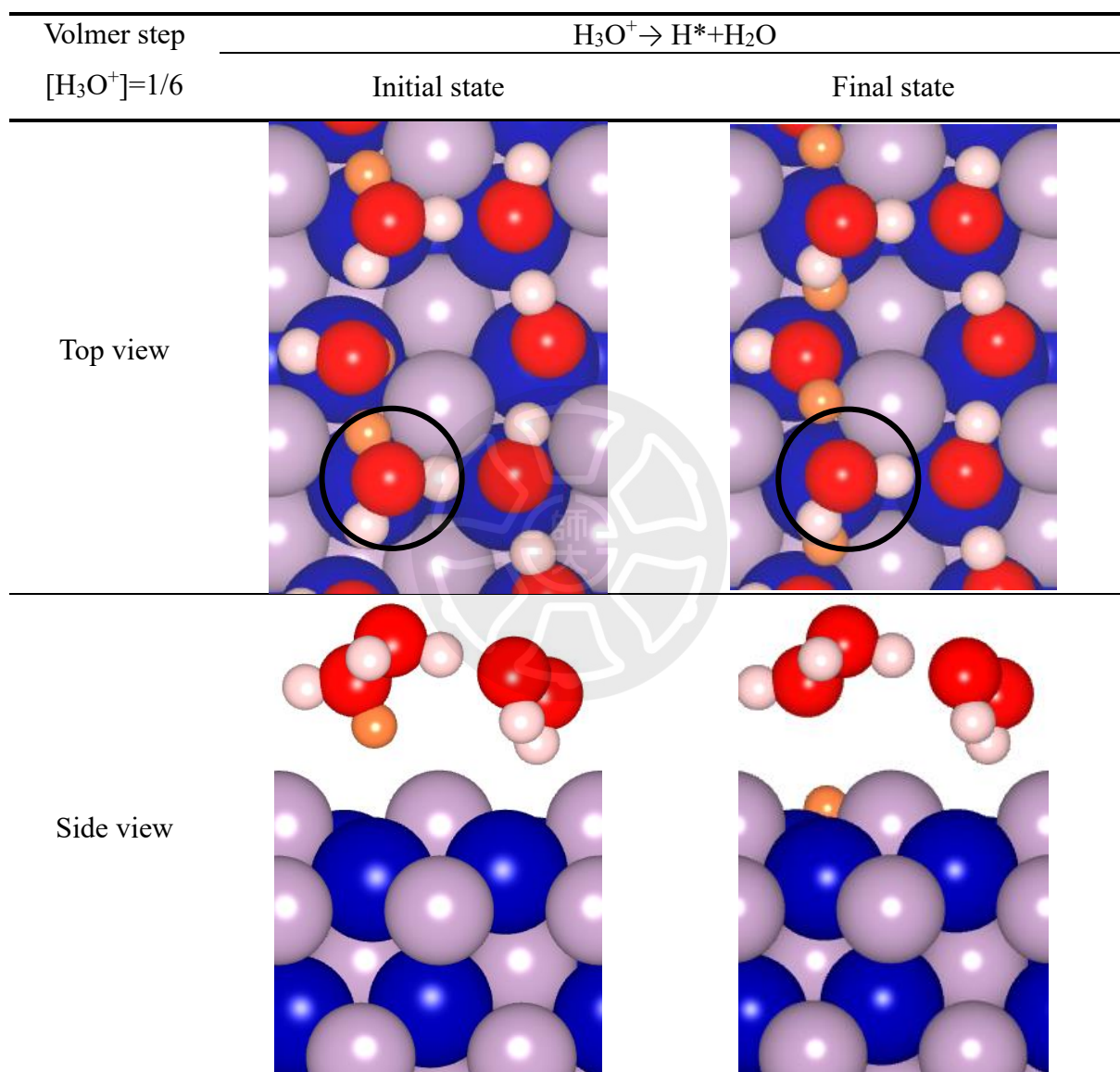


表 3-21 CoP 在 $[H_3O^+]=1/6$  的 Volmer step 反應模型

### 3-3-4 磷化金屬表面模型在加入水層後之電位表現

根據 Volmer step 建立的水層模型，為了節省計算的資源以及時間，我們在這裡將模型的大小盡量控制在最小，分別有 3 個不同的  $H_3O^+$  濃度，分別為  $[H_3O^+]=1/6$ 、 $[H_3O^+]=1/12$ 、 $[H_3O^+]=1/18$ ，以  $[H_3O^+]=1/6$  模型為最小重複單位，水層模型大小分別為 1 : 2 : 3，根據得到的電位(表 3-24)，我們進行電位修正後得到不同模型對應的電位值如(表 3-22)，根據電位計算其電容(表 3-25)，計算模型的電容值( $F \cdot 10^{-18}$ )如(表 3-23)，其中表中左到右隨著  $H_3O^+$  濃度下降，電容值升高，是由於模型面積增大的原因，而變化趨勢較純金屬不明顯，可能與電荷在表面流動比純金屬不易有關。

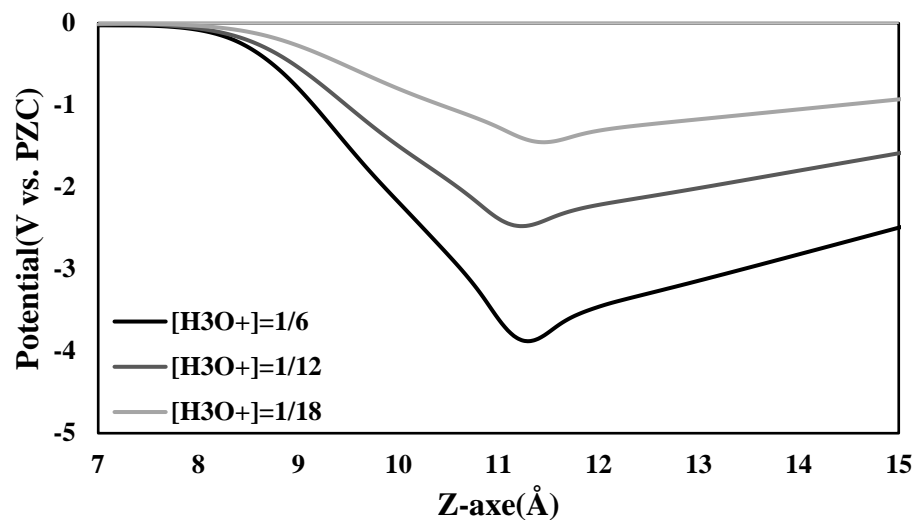
Potential(V vs. SHE)	$[H_3O^+]=1/6$	$[H_3O^+]=1/12$	$[H_3O^+]=1/18$
CoP	-2.96	-1.57	-0.54
FeP	-2.90	-1.25	-0.34
CoFeP	-3.27	-1.09	-0.49

表 3-22 CoP、FeP、CoFeP 的電位數值

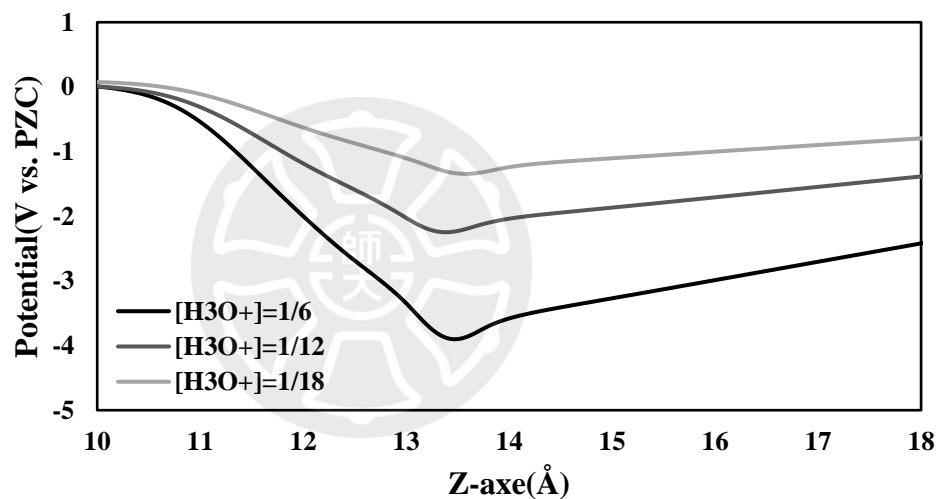
C( $F \cdot 10^{-18}$ )	$[H_3O^+]=1/6$	$[H_3O^+]=1/12$	$[H_3O^+]=1/18$
CoP	0.041	0.064	0.110
FeP	0.041	0.071	0.119
CoFeP	0.036	0.073	0.100

表 3-23 CoP、FeP、CoFeP 的電容數值

CoP



FeP



CoFeP

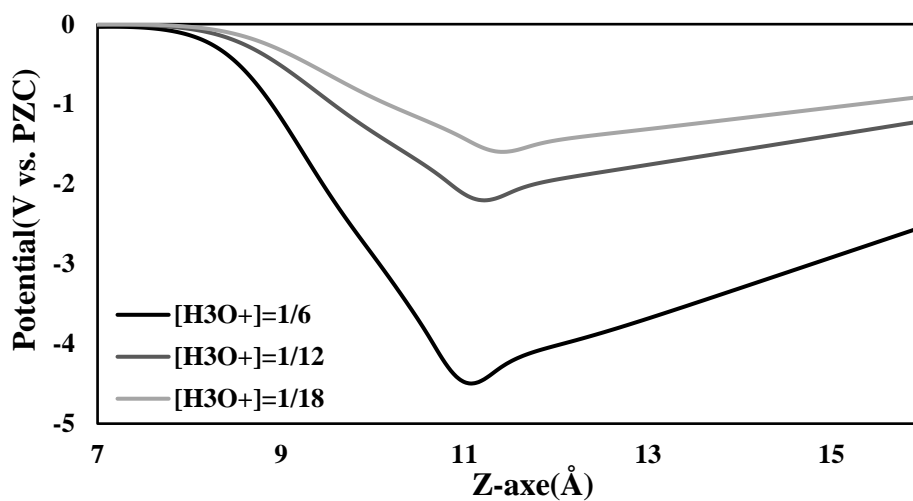


表 3-24 CoP、FeP、CoFeP 的電位表現

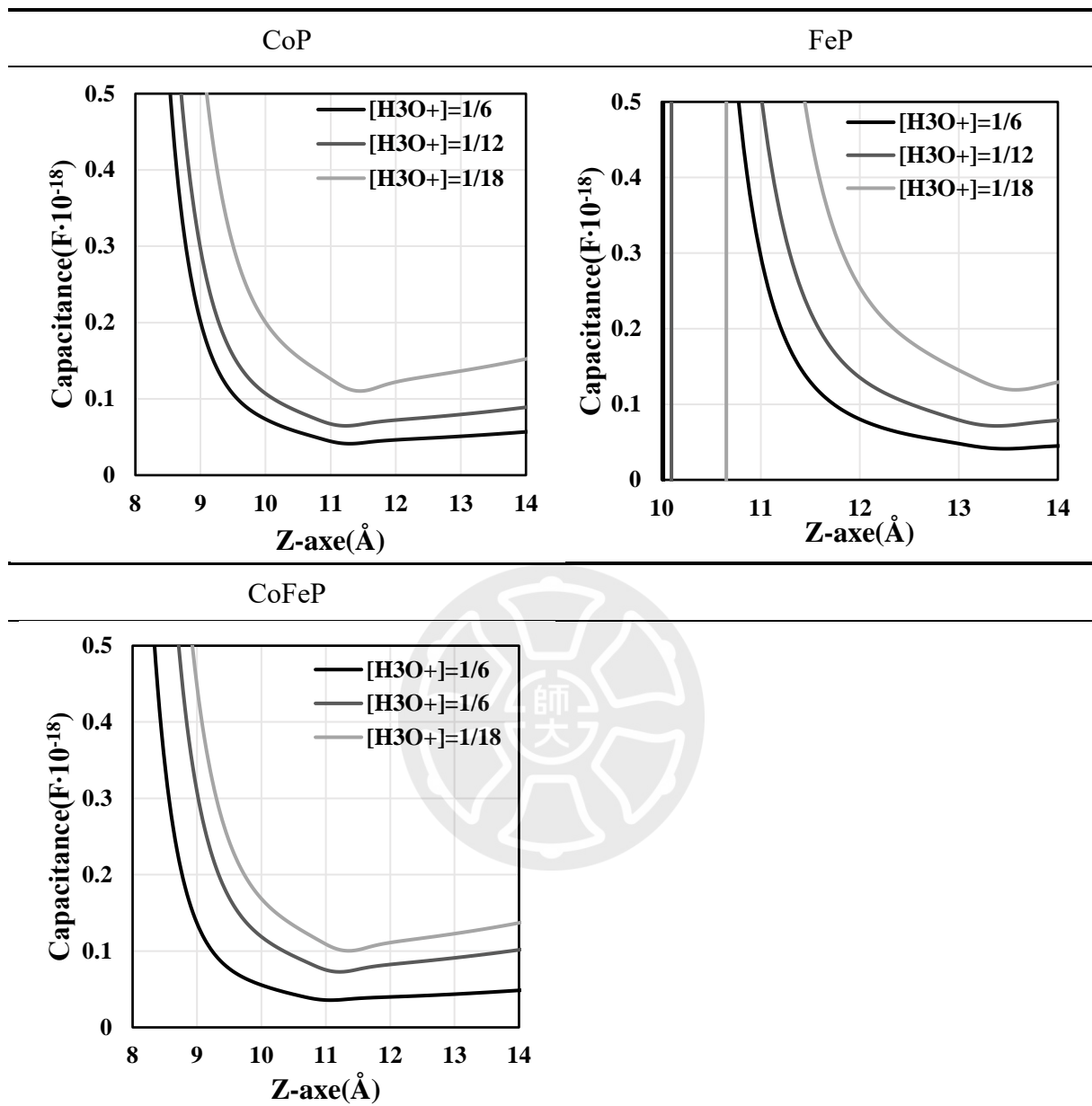


表 3-25 CoP、FeP、CoFeP 的電容表現

### 3-3-5 Volmer 路徑對電位的變化

將 Volmer step 模型的能量相減得到反應能，並將此能量進行電位得修正後，與電位作圖，可以得到一線性的關係(表 3-26)，其斜率接近 1，符合其電位改變直接造成了反應位能的變化。圖中 Y 軸截距為反應在 0 V 時的反應能，將反應能進行自由能修正後得到反應自由能，CoP、FeP、CoFeP 分別為 0.84 eV、0.68 eV、0.52 eV，由(圖 3-27)左圖中可以明顯看出 CoFeP 擁有最低的反應能，說明在熱力學平衡中 CoFeP 更趨於吸附氫。將 Volmer step 水層模型進行 CI-NEB 計算，得到各電位下的活化能，將活化能對電位作圖，也能得到線性結果(表 3-26)，其斜率對應電荷轉移係數在 0~1 的合理範圍，在(圖 3-27)右圖中為 0 V 下 CoP、FeP、CoFeP 的反應活化能，分別為 2.08 eV、2.23 eV、1.70 eV，可以看出 CoFeP 擁有最低的活化能，說明 CoFeP 在進行吸附氫時有更低的反應能障，在速率決定步驟中，擁有更低的反應能障說明反應速率更快。根據反應能和活化能的結果，(圖 3-28)為 CoP、FeP、CoFeP 進行 Volmer step 的能量變化，可以看出在雙金屬參雜的 CoFeP 在析氫反應上更優於單金屬的 CoP、FeP。

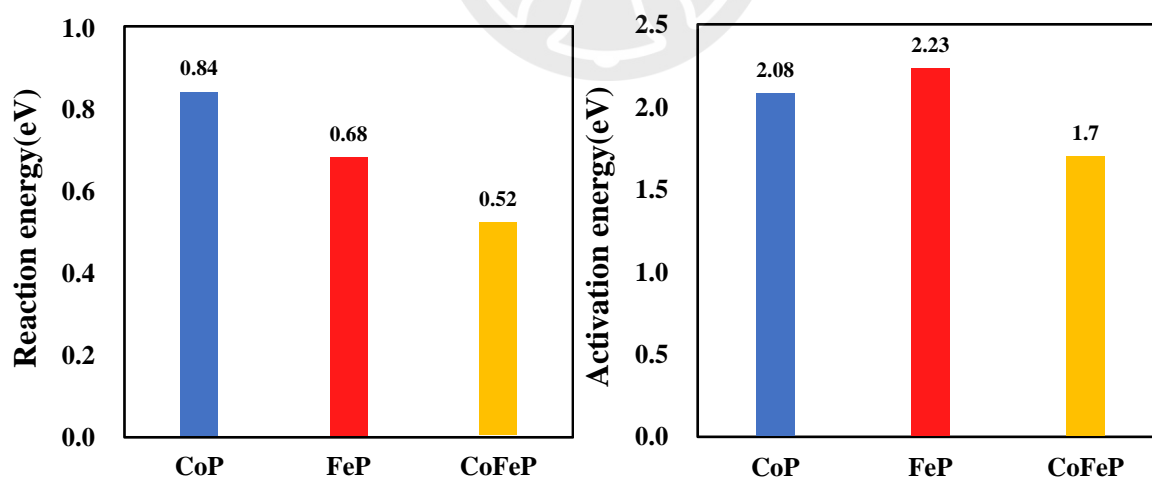


圖 3-27 CoP、FeP、CoFeP 在 Volmer step 的反應能和活化能

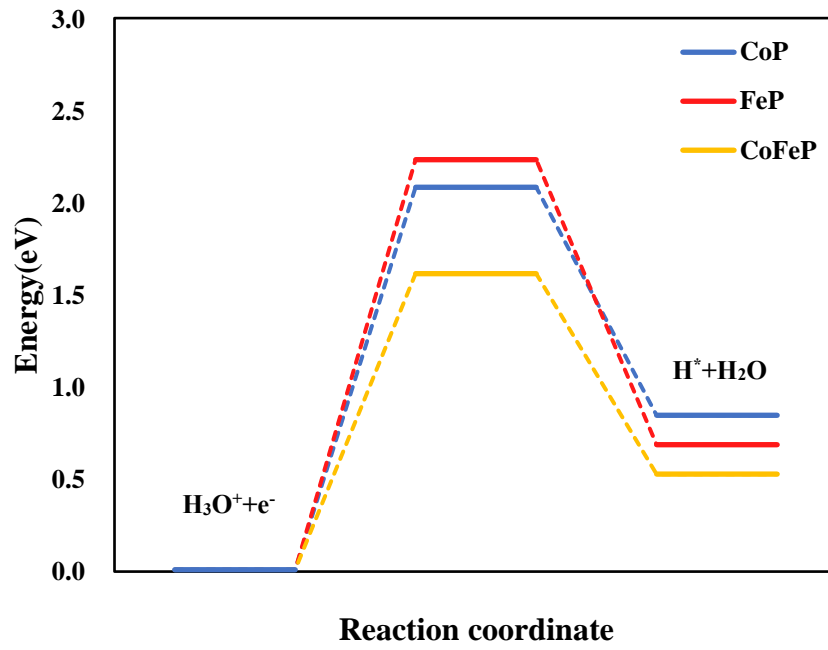
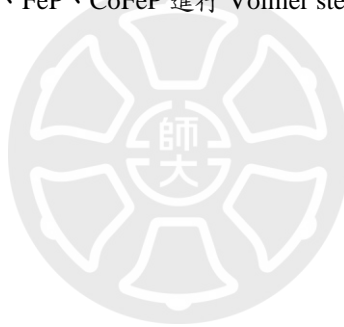


圖 3-28 CoP、FeP、CoFeP 進行 Volmer step 的路徑能量變化



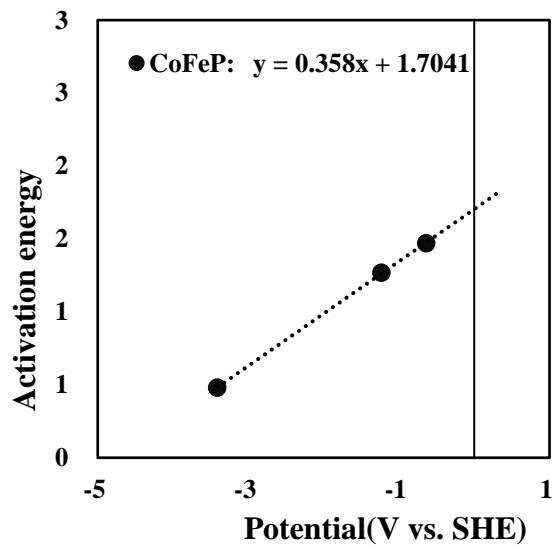
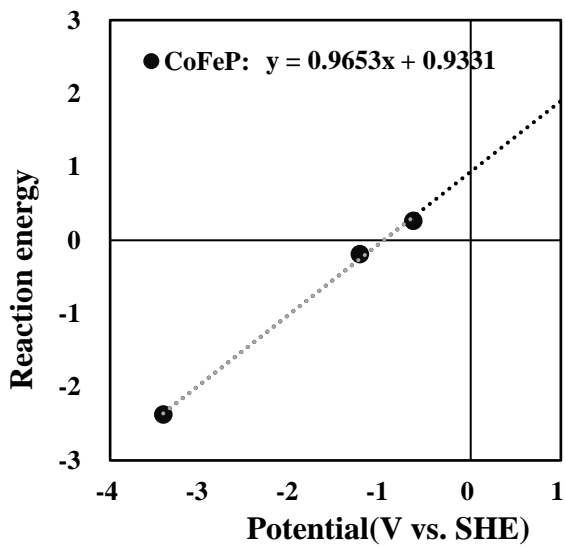
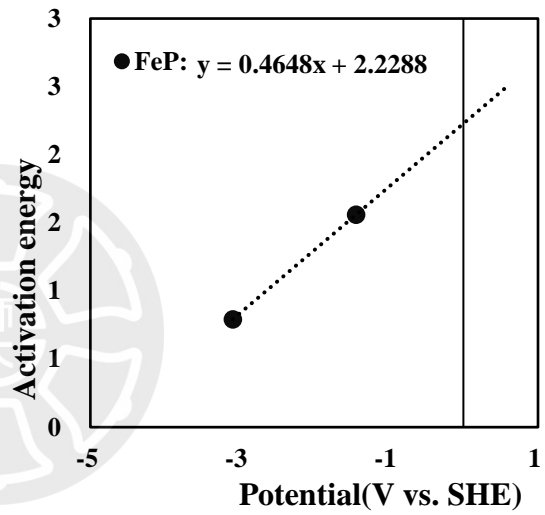
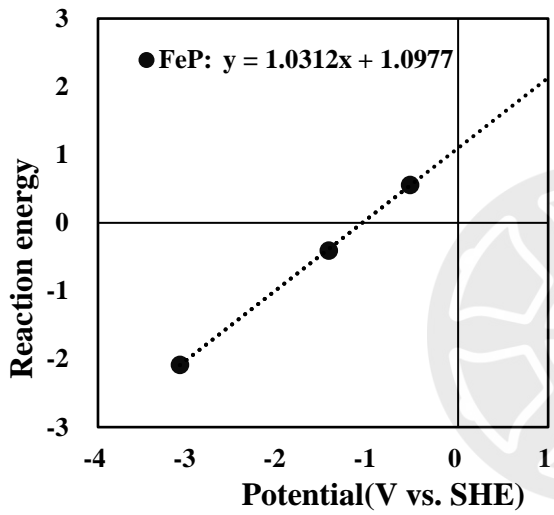
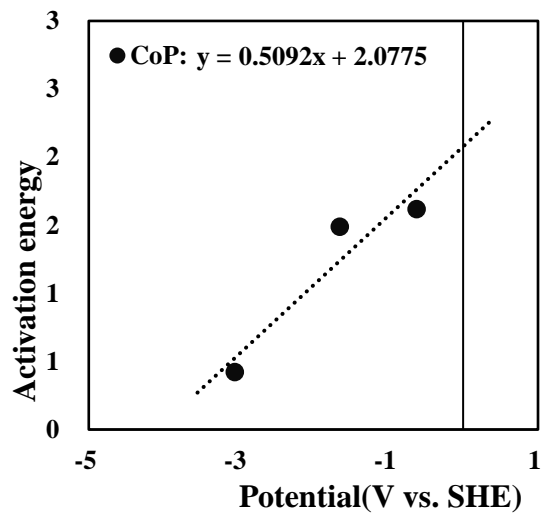
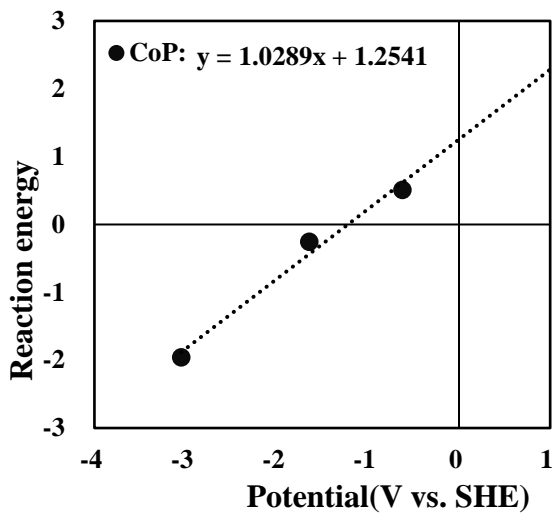
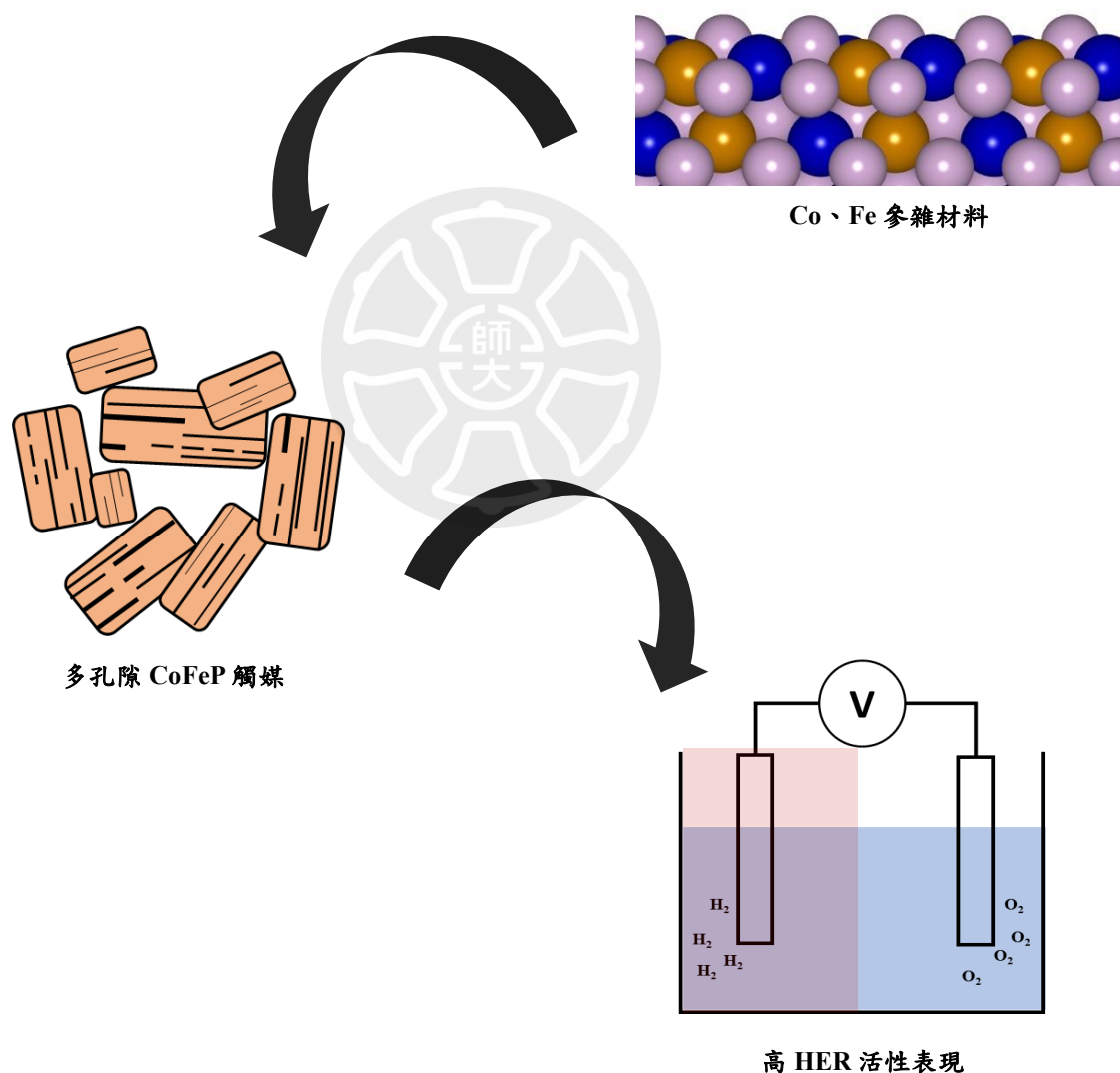
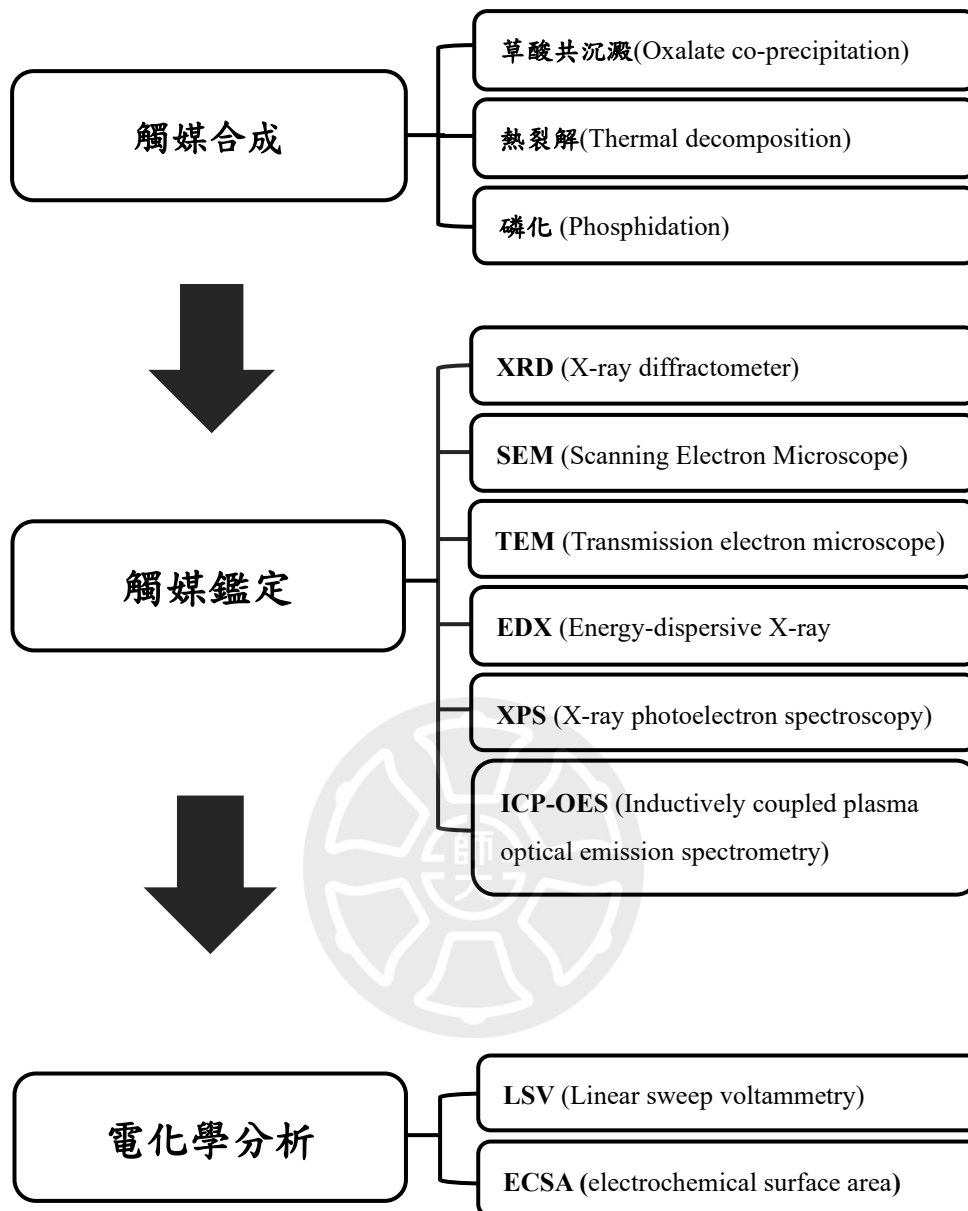


表 3-26 CoP、FeP、CoFeP 的反應能和活化能隨電位改變趨勢

## 第4章 實驗合成與分析方法

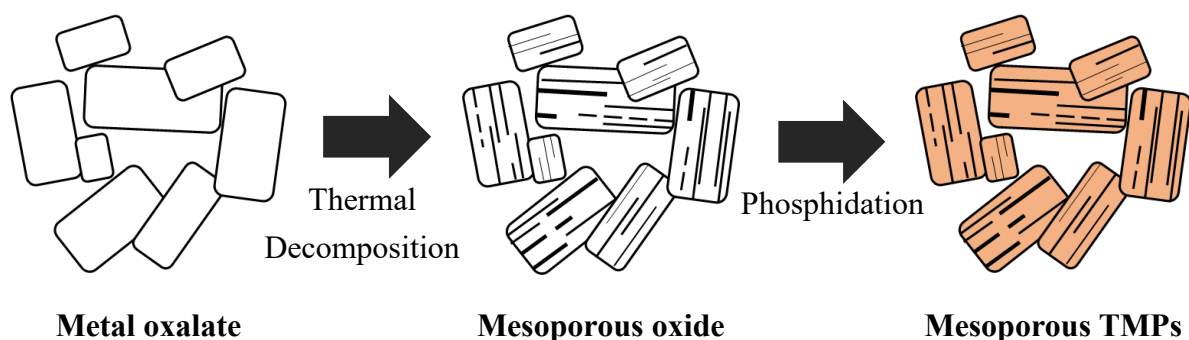
根據計算 CoP、FeP 和 CoFeP 材料的結果，Co、Fe 參雜降低了 HER 中 Volmer 路徑的活化能能障和反應能，由 CoP、FeP 和 CoFeP 觸媒之速率決定步驟為 Volmer 路徑預期 CoFeP 觸媒會有最好的電化學活性，因此我們以此結果合成參雜 Co、Fe 的磷化金屬觸媒 CoFeP，探討其實際電化學效果的增加，合成上我們又以共沉澱法作為合成方法以多孔隙的觸媒增加反應表面積，試著以最佳 HER 活性的 CoFeP 作為材料合成具有高電化學效果的觸媒。





## 4-1 多孔隙觸媒合成

### 4-1-1 製備方法



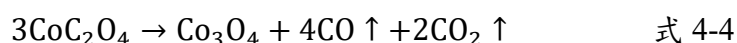
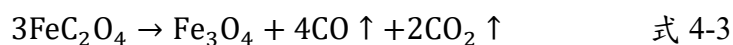
#### (1) 共沉澱法製備草酸鹽類(Metal oxalate)

在溶劑中存入一種或多種陽離子( $\text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{2+}$ )，再加入沉澱劑草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )後，發生沉澱反應得到各種成分均一的沉澱顆粒，再藉由洗滌、過濾、乾燥後得到一種或多種金屬成分的草酸鹽類粉末(圖 4-5)。本實驗以硫酸亞鐵  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ 、氯化鈷  $\text{CoCl}_2$  為陽離子來源，加入草酸後得到草酸鐵及草酸鈷(式 4-1)(式 4-2)。



#### (2) 多孔隙氧化物(Mesoporous oxide)合成

利用草酸鹽類鍛燒時發生熱裂解反應(式 4-3)(式 4-4)，產生  $\text{CO}_2$  的同時輕微破裂產生多孔隙的結構，形成多孔隙氧化物觸媒(圖 4-6)[12]，多孔隙的特性能使反應面積增大，而不同金屬熱裂解得的溫度不同，調整熱裂解的溫度和升溫梯度甚至可以控制破裂的情形[62-64]。由綜合熱分析(TG-DTA)得知本實驗使用的  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  在和  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  分別在約  $250^\circ\text{C}$ 和  $270^\circ\text{C}$ 熱分解產  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以及  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (圖 4-1)(圖 4-2)[65, 66]。因此本實驗以箱型高溫爐(圖 4-3)分別對我們的  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  和  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  進行鍛燒，以  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $150^\circ\text{C}$ 後再以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $250^\circ\text{C}$ 和  $270^\circ\text{C}$ ，持溫 1 小時後降至室溫(圖 4-4)。



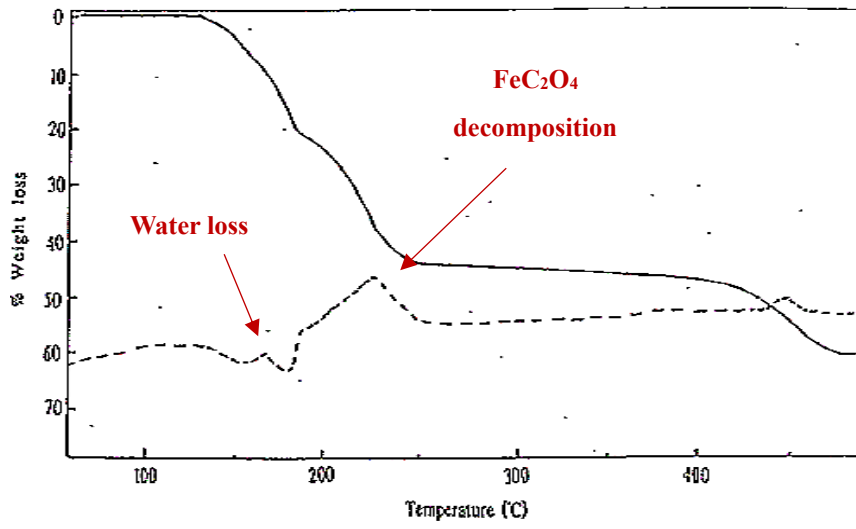


圖 4-1  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  綜合熱分析圖[65]

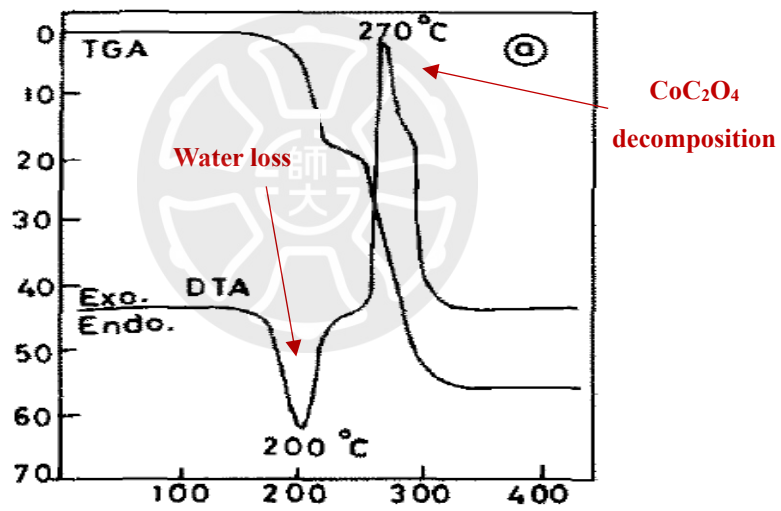


圖 4-2  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  綜合熱分析圖[66]



圖 4-3 箱型高溫爐

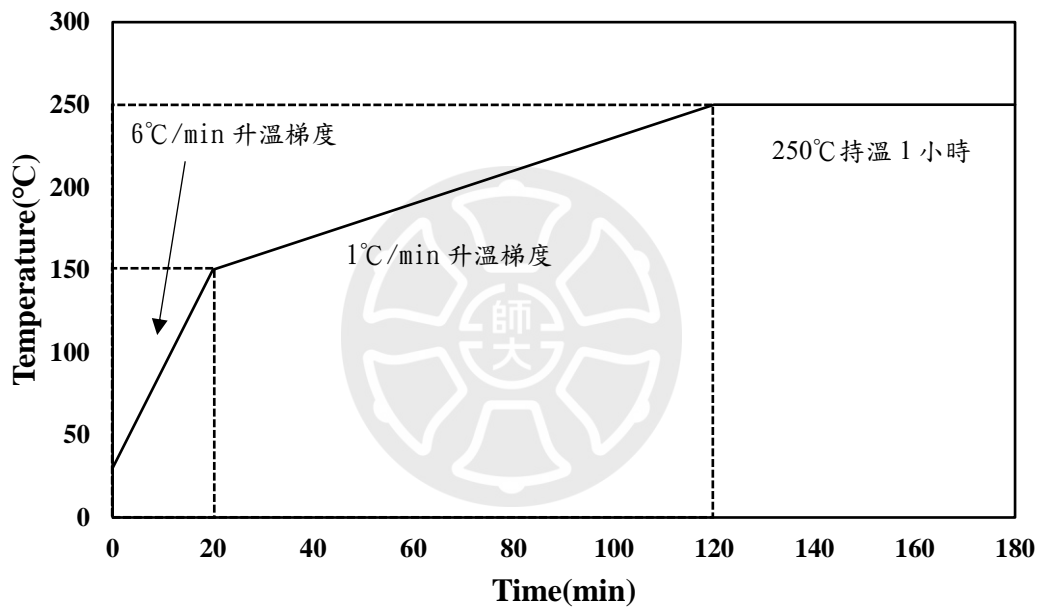


圖 4-4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 合成控溫流程

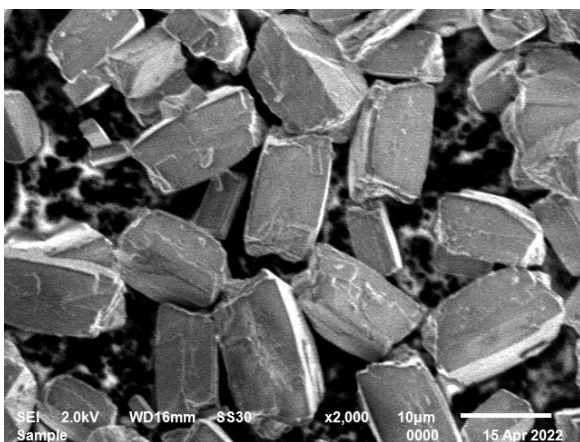


圖 4-5 CoFe<sub>x</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

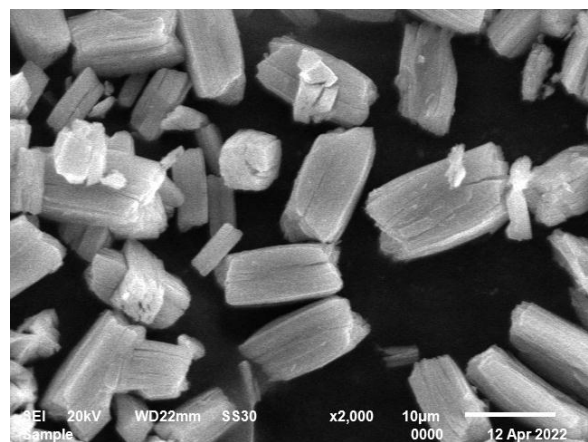


圖 4-6 多孔性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### (3)以氣相沉積磷化法合成磷化金屬(Mesoporous Transition Metal Phosphides)

利用化學氣象沉積對多孔性氧化物進行磷化，次亞磷酸鈉( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )在加熱至  $310^\circ\text{C}$ 時開始分解(圖 4-7)[67]，在  $350^\circ\text{C}$ 讓產生的  $\text{PH}_3$  氣體與觸媒發生磷化作用[12]，實驗裝置如(圖 4-8)將高溫下次亞磷酸鈉受熱分解出的  $\text{PH}_3$  氣體作為磷提供源，以氮氣吹至氧化物上進行磷化，實驗中將次亞磷酸鈉和多孔隙觸媒氧化物放於瓷舟中並排置於管式爐石英管內(圖 4-9)，以固定流速  $5\text{mL}/\text{min}$  吹入氮氣，以  $11^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $250^\circ\text{C}$ 後持溫 5 分鐘再以  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫至  $350^\circ\text{C}$ ，持溫 30 分鐘(圖 4-10)，得到具有多孔隙的磷化金屬觸媒。在裝置的氮氣出口接入硫酸銅溶液將未反應完的  $\text{PH}_3$  氣體進行還原，避免直接將有害  $\text{PH}_3$  氣體直接排放至抽風櫃中。

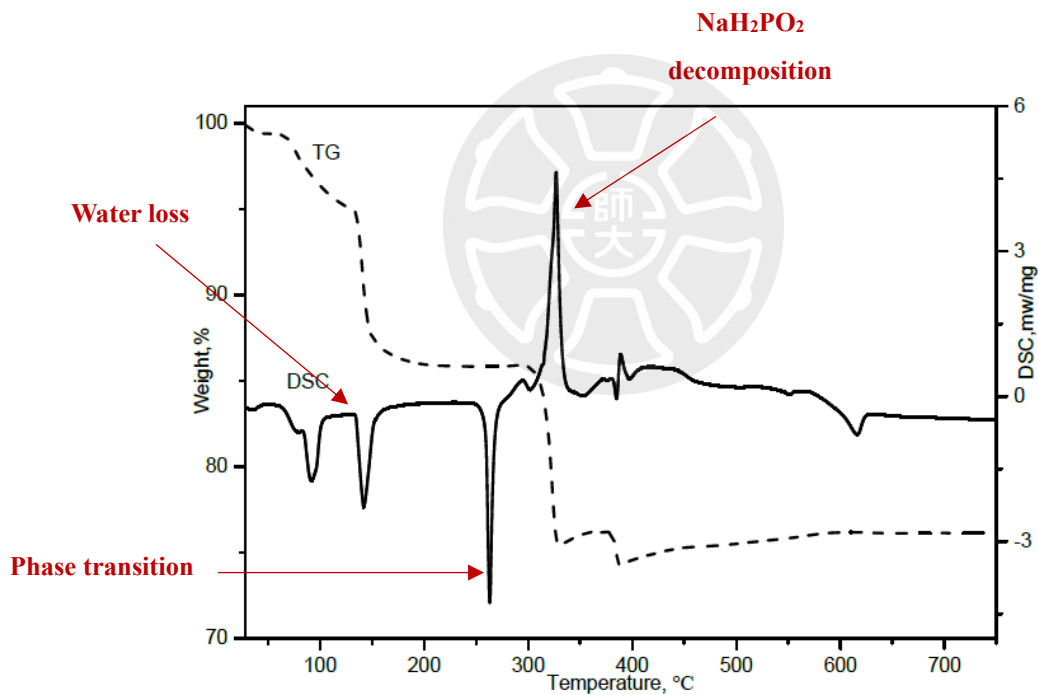
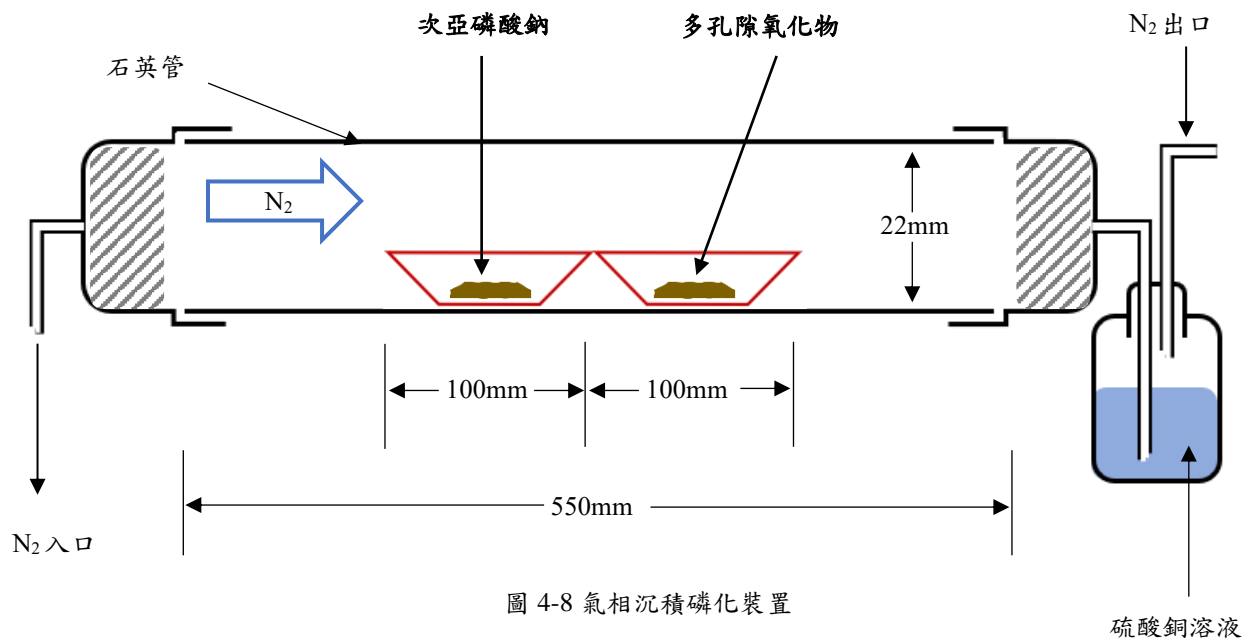


圖 4-7  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  綜合熱分析圖[67]



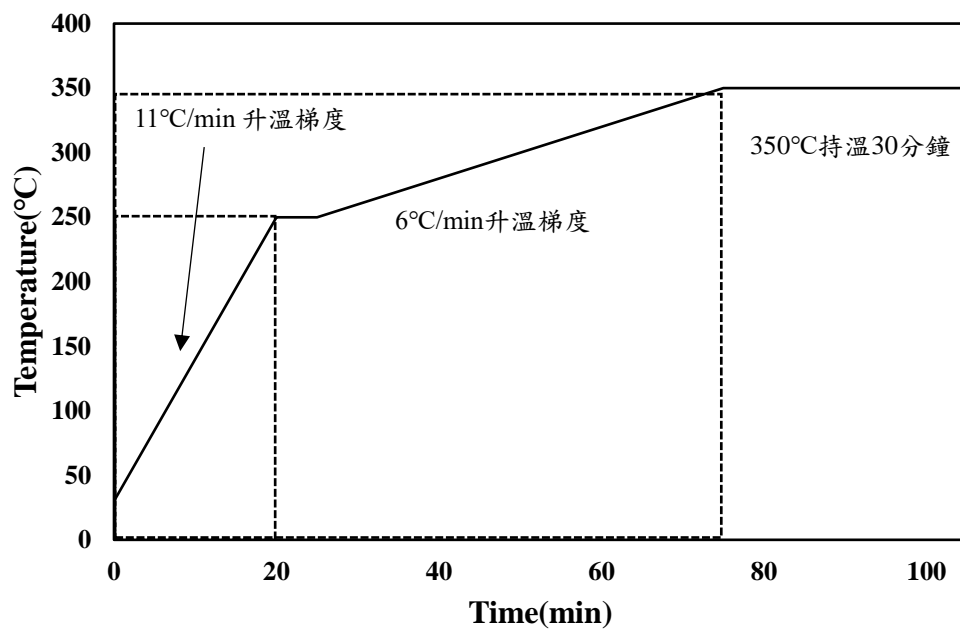


圖 4-10 磷化金屬觸媒合成控溫流程



#### 4-1-2 觸媒製備 FeP

將 10 mmole  $\text{FeSO}_4$ 、40 mL 蒸餾水加入 100 mL 燒杯中，再將 10 mmole  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、40 mL 蒸餾水加入另一 100 mL 燒杯中，攪拌加熱至  $80^\circ\text{C}$ ，兩杯溶液完全溶解後混和兩杯溶液，產生  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  黃色沉澱後冰浴攪拌 1 小時，將沉澱過濾、洗滌後放置  $80^\circ\text{C}$  烘乾 12 小時，再空氣環境下以  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $150^\circ\text{C}$ ，再以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $250^\circ\text{C}$ ，再  $250^\circ\text{C}$  持溫 1 小時得到氧化觸媒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，將觸媒和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  分別放入瓷舟中並排置入管式爐，以  $11^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $250^\circ\text{C}$ ，再以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $350^\circ\text{C}$ ，在  $350^\circ\text{C}$  持溫 30 min 得到 FeP 觸媒粉末。

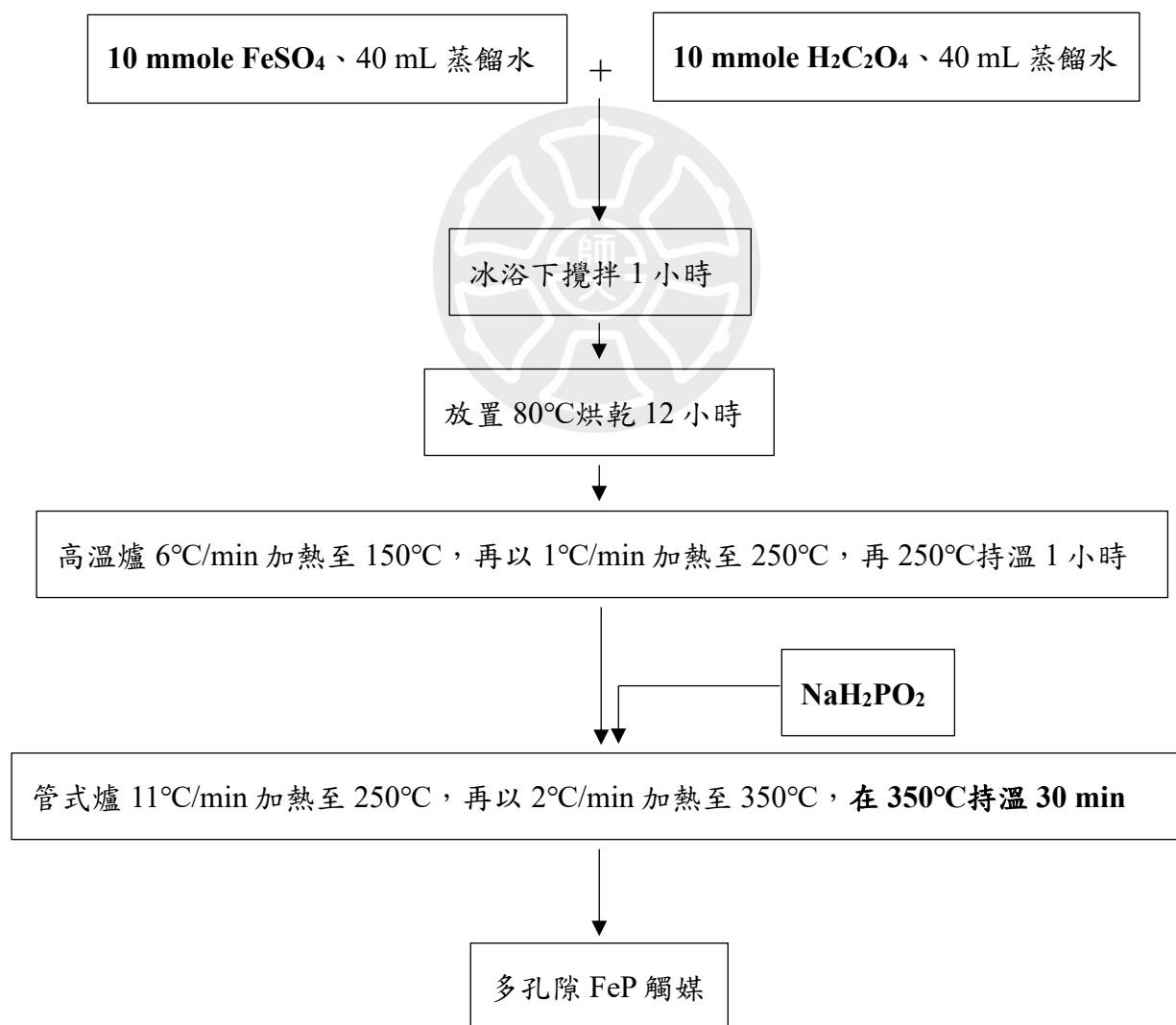


圖 4-11 FeP 觸媒合成流程圖

### 4-1-3 觸媒製備 CoP

將 10 mmole  $\text{CoCl}_2$ 、40mL 蒸餾水加入 100mL 燒杯中，再將 10 mmole  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、40 mL 蒸餾水加入另一 100 mL 燒杯中，攪拌加熱至  $80^\circ\text{C}$ ，兩杯溶液完全溶解後混和兩杯溶液，產生  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  橘色沉澱後將沉澱過濾、洗滌後放置  $80^\circ\text{C}$  烘乾 12 小時，再空氣環境下以  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $150^\circ\text{C}$ ，再以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $270^\circ\text{C}$ ，在  $280^\circ\text{C}$  持溫 1 小時得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  氧化觸媒，將觸媒和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  分別放入瓷舟中並排置入管式爐，以  $11^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $250^\circ\text{C}$ ，再以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $350^\circ\text{C}$ ，在  $350^\circ\text{C}$  持溫 30min，得到 CoP 觸媒粉末。

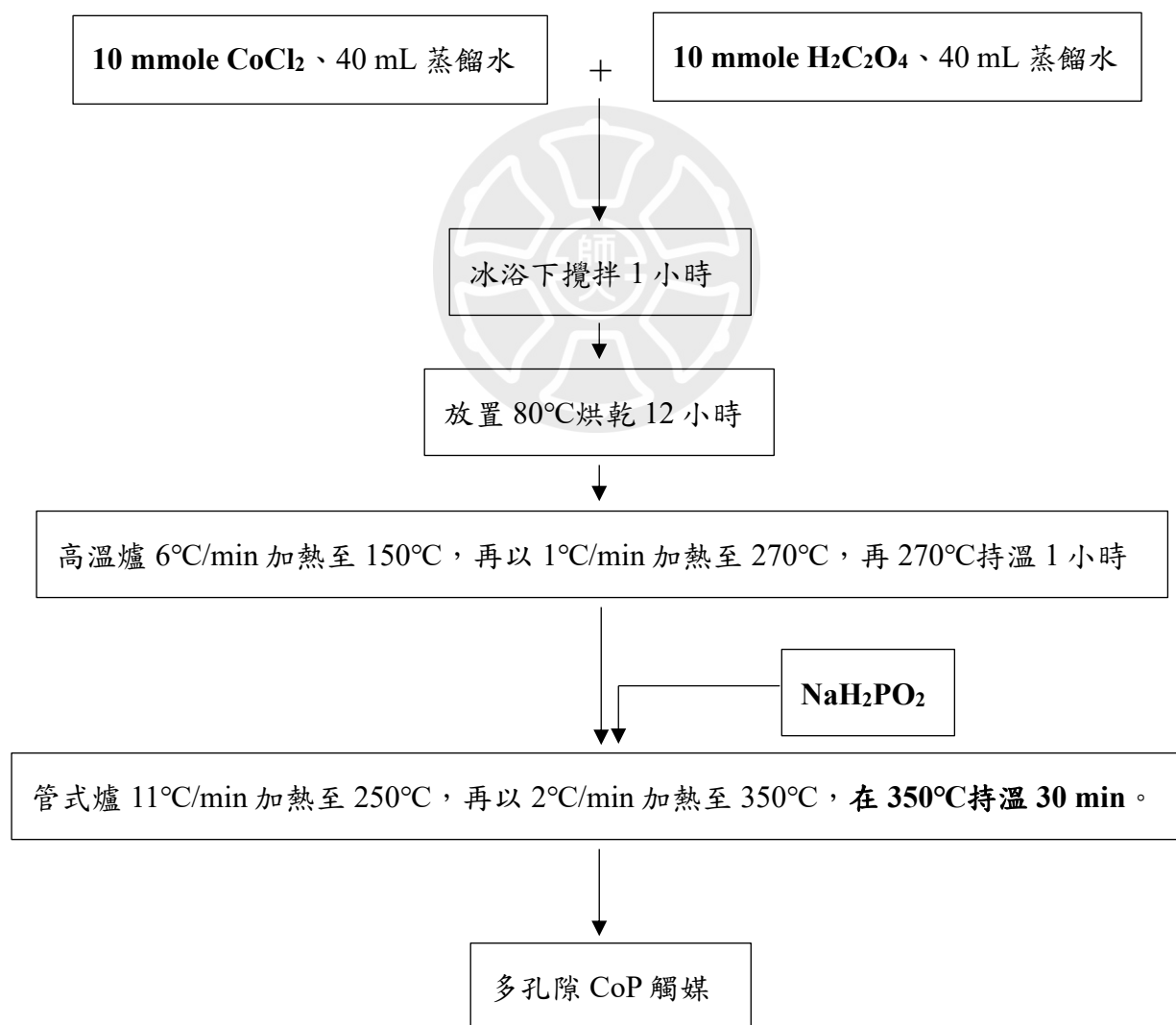


圖 4-12 CoP 觸媒合成流程圖

#### 4-1-4 觸媒製備 CoFeP

將 10 mmole  $\text{FeSO}_4$ 、5 mmole  $\text{CoCl}_2$ 、40 mL 蒸餾水加入 100 mL 燒杯中，再將 15 mmole  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、40 mL 蒸餾水加入另一 100 mL 燒杯中，攪拌加熱至  $80^\circ\text{C}$ ，兩杯溶液完全溶解後混和兩杯溶液，產生  $\text{CoFe}_x\text{C}_2\text{O}_4$  橘色沉澱後將沉澱過濾、洗滌後放置  $80^\circ\text{C}$  烘乾 12 小時，再空氣環境下以  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $150^\circ\text{C}$ ，再以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $270^\circ\text{C}$ ，在  $280^\circ\text{C}$  持溫 1 小時得到  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  氧化觸媒，將觸媒和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  分別放入瓷舟中並排置入管式爐，以  $11^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $250^\circ\text{C}$ ，再以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  加熱至  $350^\circ\text{C}$ ，再  $350^\circ\text{C}$  持溫 30min。

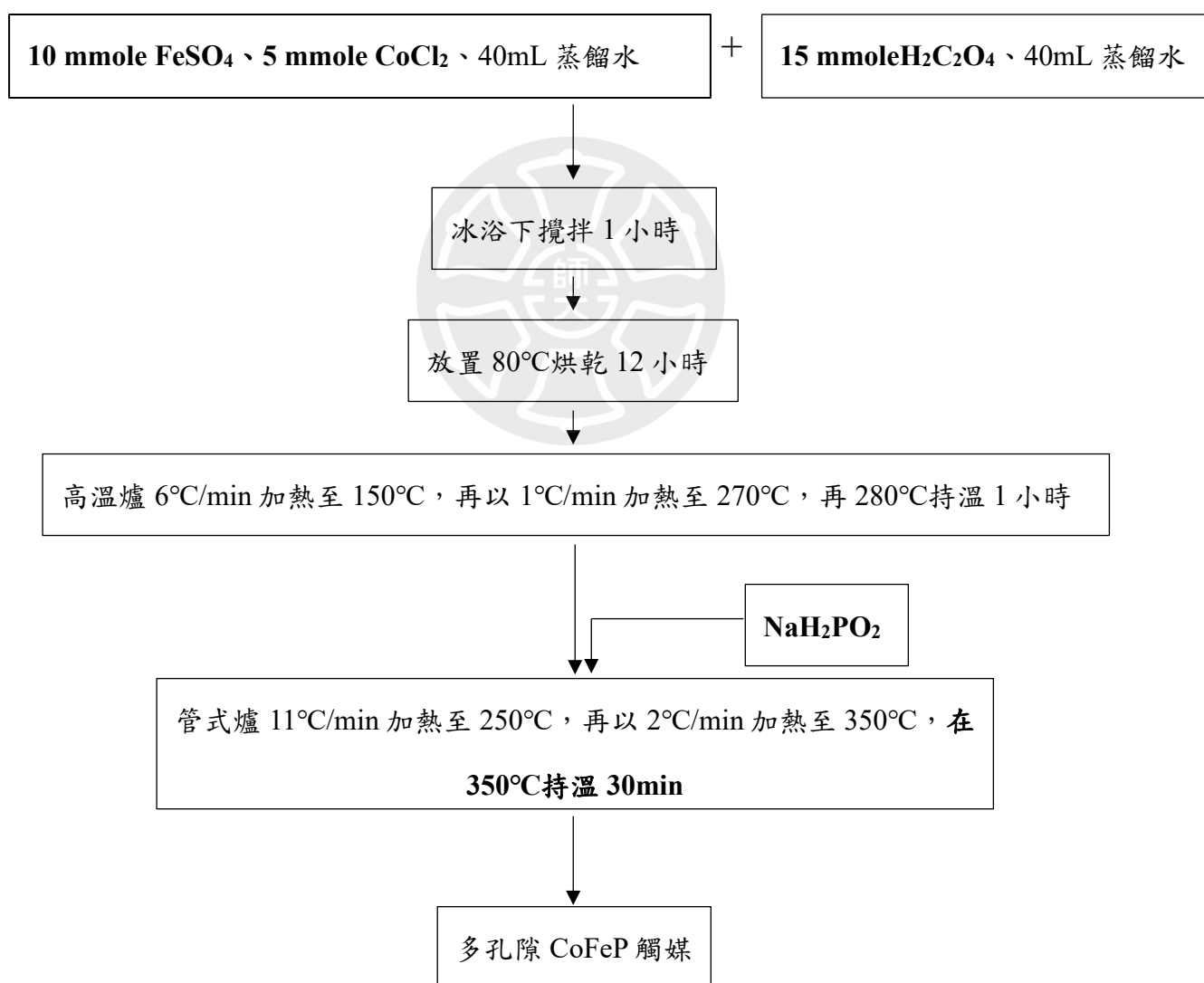
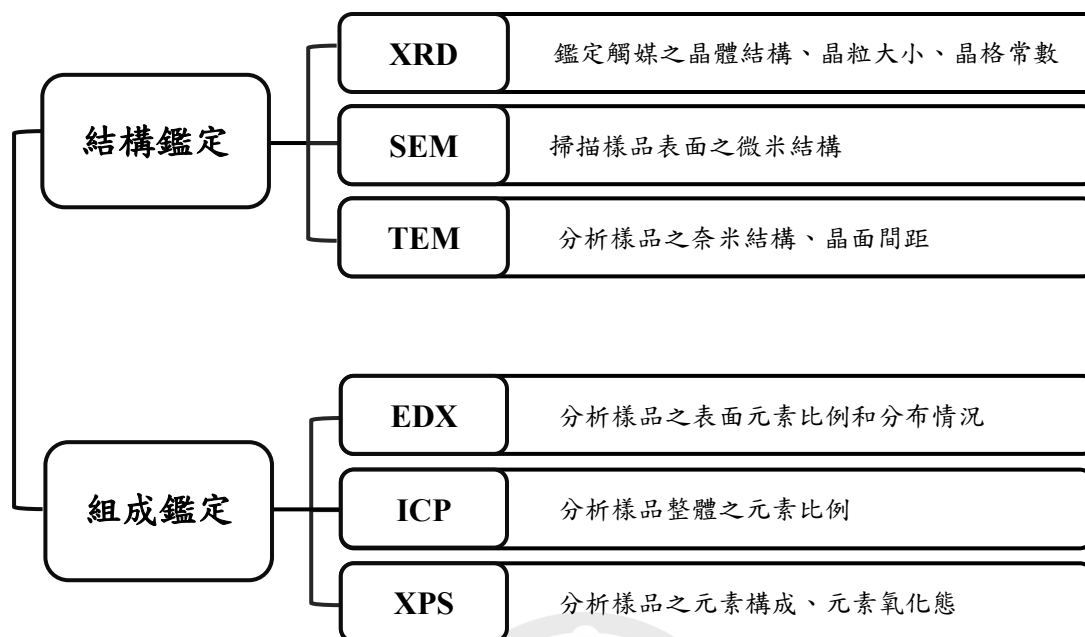


圖 4-13 CoFeP 觸媒合成流程圖

## 4-2 觸媒鑑定



### 4-2-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

本實驗使用於觀察樣品之微米結構，儀器型號為 JSM 6510，其利用高能電子撞擊樣品，使樣品被激發出二次電子，藉由二次電子的訊息可以建構出樣品的表面圖像，本實驗使用電壓 20 kv，倍率 2000x，以碳膠承載樣品進行分析。

### 4-2-2 能量色散 X 射線譜儀(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

EDX 為表面元素分析之儀器，實驗使用之儀器型號為 XFORD INCA350 X-ACT，裝載於 SEM JSM 6510 上，藉由發射高能電子激發樣品，再偵測樣品激發出的 X ray 能量進行分析，分析深度約為 0.1~3 微米，由於不同元素發出的 X ray 特徵峰位置不一樣，藉此達到表面元素分析的目的。



圖 4-14 掃描式電子顯微鏡(SEM)、能量色散 X 射線譜儀(EDX)

### 4-2-3 高解析穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)

HR-TEM 為觀察觸媒樣品之奈米結構，並可分析材料之材料的顆粒大小、晶面間距，本實驗使用台大貴重儀器中心之儀器，型號為 FEI Tecnai G2，其利用高能加速聚集之電子束打到薄層樣品上(通常小於 100 nm)，產生的電子束和樣品內原子碰撞後產生不同散射，經過散射的電子在螢光版上形成結構之影像。

樣品前處理將 1 mg 樣品溶入 200  $\mu\text{L}$  之 IPA 中，取總量為 50  $\mu\text{L}$  之樣品逐滴滴至銅網上，以 60  $^{\circ}\text{C}$  下 12 小時乾燥過夜，本儀器使用的最大加速電壓為 200 kV，並且在 40 k、80 k、120 k 的倍率下鑑定材料。



圖 4-15 高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)

#### 4-2-4 感應耦合電漿光學發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)

ICP-OES 為樣品整體的元素組成分析，本實驗使用國立清華大學貴重儀器使用中心之儀器之 ICP-OES，型號為 Agilent 725，其利用高頻高磁感應產生高溫氫氣電漿，使樣品去溶劑、分解、原子離子化及激發，再藉由偵測激發分析元素所放出的光譜線，進行元素定性、定量。樣品前處理為使用王水配置 180 ppm 樣品溶液，完全溶解至無懸浮物進行進樣。



圖 4-16 感應耦合電漿光學發射光譜儀(ICP-OES)

#### 4-2-5 粉末式 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)

XRD 為鑑定晶體結構之分析方法，本實驗使用之儀器型號為 Bruker D8 Advance，使用銅靶(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )作為放射源，根據布拉格方程式，利用晶體面之間的間距作為 X ray 的繞射光柵，使射線強度在某些方向上加強，其他方向減弱，藉由分析掃描不同角度產生的繞射圖結果，可以得知晶體結構、晶粒大小、晶格常數等。本實驗設置參數電壓為 40 kv，電流為 40 mA，掃描每步(step)間隔為  $0.01^\circ$ ，掃速為 0.5 s/step，掃描範圍角度為  $20^\circ \sim 70^\circ$ 。

##### (1) 晶體結構

由於每種晶體每個晶面擁有的面間距，以及不同的元素成分，因此繞射圖譜中每個面的角度位置皆有不同，不同的元素組成還會對峰值的強度造成影響，峰值不同位置和不同強度因此不同晶體形成獨有的特徵峰圖譜，以此可以用來鑑定不同晶體的結構。

##### (2) 晶粒大小(grain size)

繞射圖譜的峰半高寬，可以反映出晶體的晶粒大小，由晶粒的大小可以推測其樣品內晶體生長情況，當內部的晶體生長破碎而晶粒細小，半高寬就會因此增加。公式中 shape factor 與晶粒形狀有關，本實驗以假設晶粒形狀為 cubic shape，shape factor 為 0.9。

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{式 4-5}$$

D: grain size

K: shape factor

$\beta$ : full width at half maximum (FWHM)

$\lambda$ : X ray wavelength

### (3) 晶格間距

由布拉格繞射公式可以知道晶格間距與繞射角度的關係，由角度的偏移可以知道晶面間距的改變，當晶體摻入較大原子時會造成晶面間距被撐大，再繞射圖譜中就會看到峰值向小角度偏移，反之亦然。

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad \text{式 4-6}$$

d: spacing between layers and atoms

$\theta$ : reflected angle  $\theta$

n: diffraction order

$\lambda$ : X ray wavelength



圖 4-17 粉末式 X 光繞射儀(XRD)

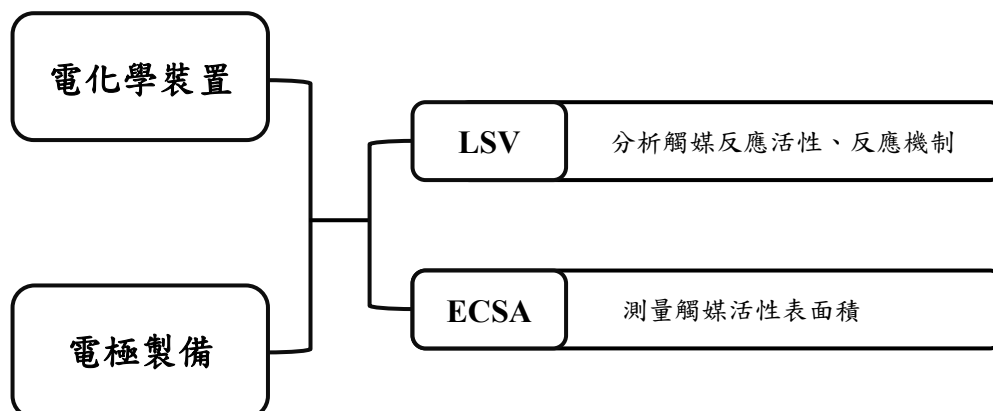
#### 4-2-6 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

XPS 為鑑定材料表面所含的元素以及元素氧化態等訊息之能譜技術，藉由 X ray 激發樣品使電子溢出，再測量溢出電子之動能和數量進行分析，測量深度約為 1~10 nm，本實驗使用之 X ray 槍型號為 XR 50-X-RAY Source，偵測器為 SPEC PHOIBOS100，X ray 激發原為鎂靶，功率為 150 W，電壓為 12.5 kv，電流為 12 mA。



圖 4-18 X 射線光電子能譜儀(XPS)

### 4-3 觸媒電化學分析



#### 4-3-1 電化學裝置

本實驗進行觸媒電化學分析皆使用恆電位移儀連接三電極系統進行(圖 4-19)，由於析氫反應進行時會產生大量氣泡，因此還需要旋轉電極以減少氣泡的干擾，恆電位儀使用的型號為 CH Instrument 611E(圖 4-20)，旋轉電極使用為 RRDE-3A(圖 4-21)。本實驗旋轉電極轉速為 3500 rpm，工作電極使用直徑 5 mm 之旋轉玻璃碳電極，參考電極為銀/氯化銀電極，輔助電極為白金電極，電解液為 0.5 M 硫酸溶液。

為了將測得之電位(V vs. Ag/AgCl)轉換為對標準氫電極之電位(V vs. SHE)，將測量條件帶入式子，0.5 M 硫酸溶液 pH=0.3，得到  $\text{Potential(V vs. SHE)} = \text{Potential(V vs. Ag/AgCl)} + 0.226$ 。

$$\text{Potential(V vs. SHE)} = \text{Potential(V vs. Ag/AgCl)} + 0.209 \text{ V} + 0.0591 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

式 4-7

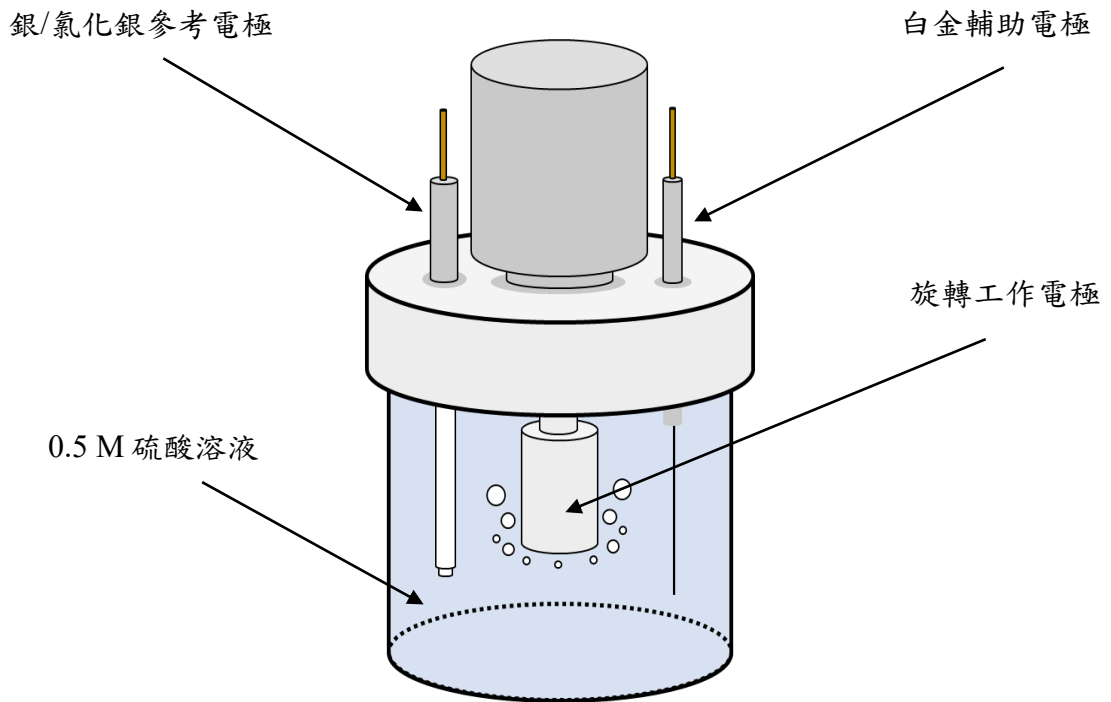


圖 4-19 電化學三電極系統示意圖



圖 4-20 恆電位儀 CH Instrument 611E



圖 4-21 旋轉電極 RRDE-3A

### 4-3-2 工作電極製備

由於粉末觸媒無法直接進行電化學分析，因此實驗上需將粉末觸媒製作成醬料溶液後，再滴至旋轉玻璃碳電極上進行電化學測量(圖 4-22)，醬料製備以 5 mg 觸媒粉末，加入 500 uL 乙醇、15 uL Nafion 和少量(1 mg)玻璃珠幫助攪拌，以超音波震盪 1 小時後使醬料均於分散，以微量吸量管每滴 10uL，滴三滴逐次滴至玻璃碳電極上，完成工作電及製備，此工作電極上觸媒負載量為 0.3 ug。

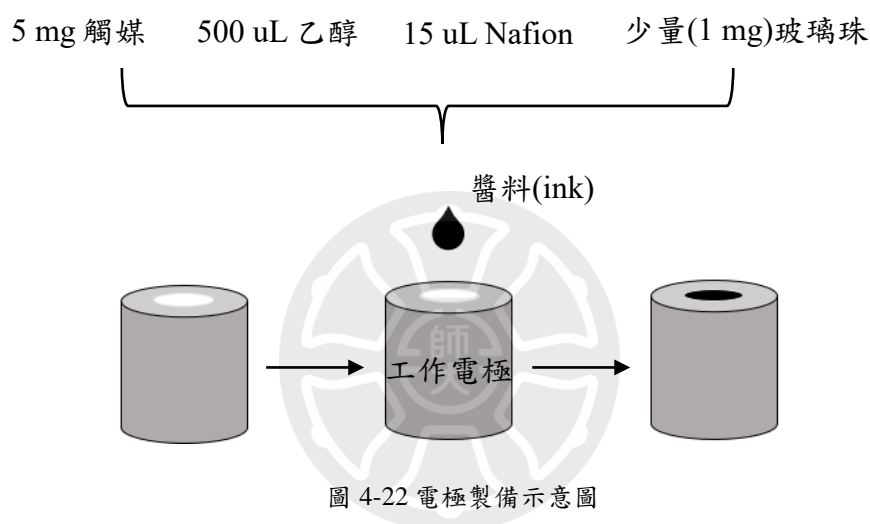


圖 4-23 玻璃碳電極

### 4-3-3 線性掃描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)

掃描線性伏安法為在特定電壓區間逐步改變電壓，並測量其電流變化的一種分析方法，藉此得到電壓對電流的作圖進行分析(圖 4-24)，酸性析氫反應為溶液中氫離子吸附於陰極上後發生還原反應，產物為單純的氫氣無其他副產物生成，因此藉由電化學方法施加之電流將正比於氫氣的產出，產率越高也代表觸媒的活性越好。

在析氫反應中，我們常藉由 LSV 圖得到(1)10 mA/cm<sup>2</sup> 的過電位(Overpotential)，以及計算(2)塔菲爾斜率(Tafel slope)做為比較活性的依據。

(1) 測量 10 mA/cm<sup>2</sup> 的過電位( $\eta_{10}$ )

以 LSV 圖(圖 4-24)中電流密度達到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的過電位作為活性比較的基础，過電位越小就代表析氫反應越容易發生，觸媒活性越高，的實驗以起始電位 0 V 掃描至 0.8 V，以掃描速率(Scan rate)=0.01 V/s，sample interval=0.001 V，敏感度(Sensitivity)0.1 V/A 進行測量，電位以 Potential(V vs.SHE) = Potential(V vs.Ag/AgCl) + 0.226 V 進行修正。

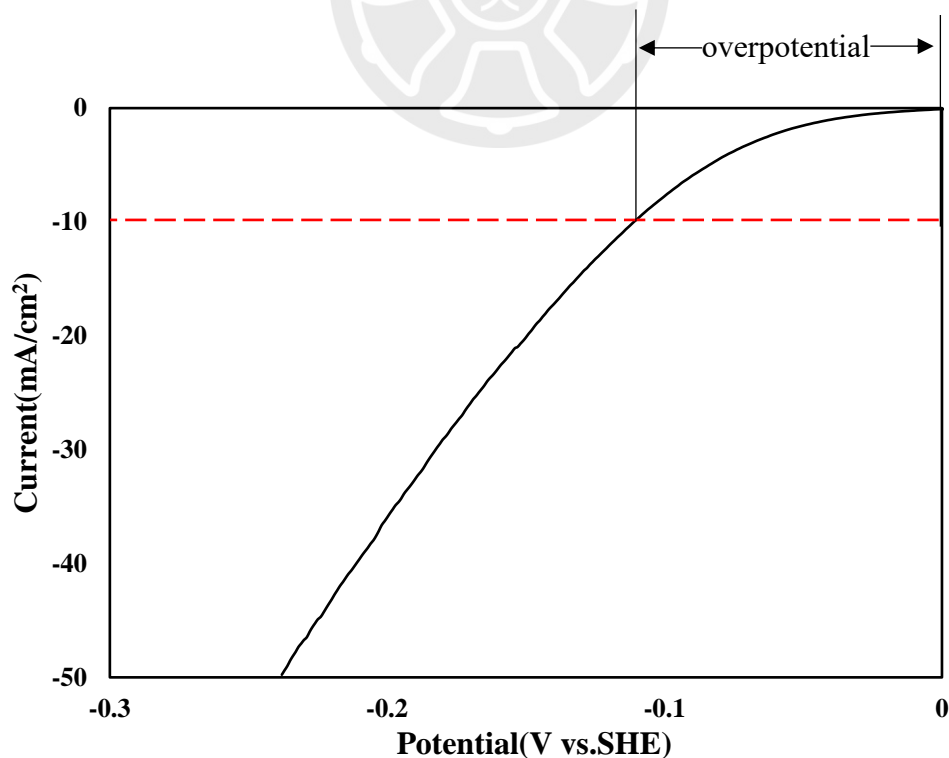


圖 4-24 線性掃描伏安法

## (2) 計算塔菲爾斜率

塔菲爾斜率為塔菲爾方程(式 4-8)中給出的斜率，塔菲爾方程式是由瑞士化學家 Julius Tafel 由實驗數據歸納出的反速率以及過電位的關係方程，塔菲爾斜率越小代表在析氫過程中電位些微增加就可以大幅增加電流，因此也是作為比較觸媒活性的指標。為計算塔菲爾斜率，我們根據塔菲爾方程將 LSV 圖中的電流密度以絕對值取對數，以電壓對電流對數作圖(圖 4-25)，得到斜率\*1000 為塔菲爾斜率( $\text{mV dec}^{-1}$ )。對於析氫反應的三種反應步驟，Volmer, Heyrovsky, Tafel，分別可以以理論推導出不同的塔菲爾斜率，120, 40, 30(圖 4-26)[27]，因此藉由計算塔菲爾斜率，我們可以大概推測出反應的速率決定步驟為三種反應步驟的哪一個，對於之後的計算模擬有很大的幫助。

$\eta$ : potential(overpotential)

$$\eta = a + b \log j \quad \text{式 4-8}$$

$j$ : current density

$b$ : tafel slope

$a$ : constant about exchange current density

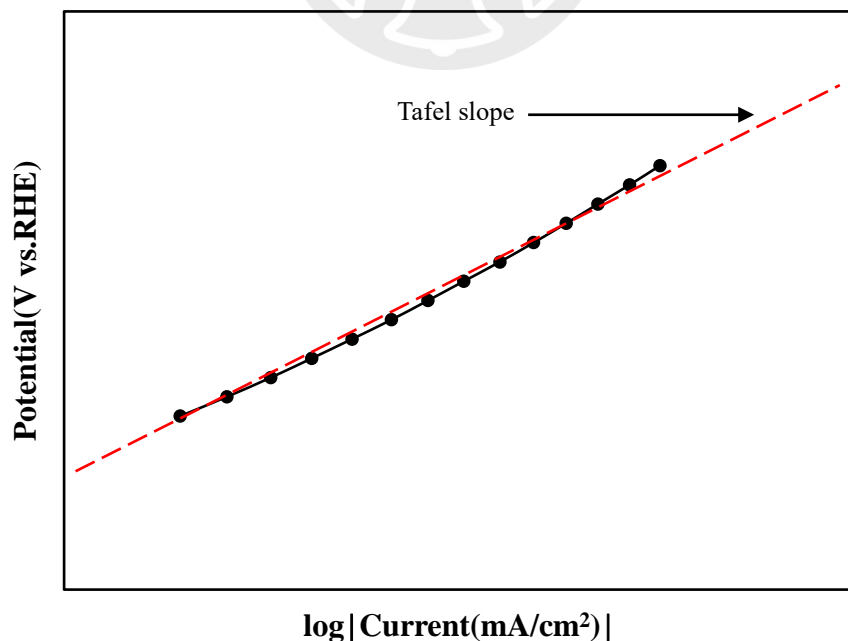


圖 4-25 塔菲爾斜率

(圖 4-26)為理論推導的塔菲爾斜率，可以看到圖中曲線隨著電位往下增大，電流也隨之往下增加，而下降的斜率就是塔菲爾斜率，如 Volmer step 中隨著電壓增大，氫吸附的速率越來越快，斜率為  $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ，而 Heyrovsky step 一開始斜率為 40，隨著電位增加表面的覆蓋率(綠線)，氫補充到表面的速度開始變成決定速率決定步驟，所以斜率變為 120，Tafel step 斜率為 30，由於 Tafel step 不受電位增加的影響，因此當電壓增加表面脫氫速率到達最大值，電流就不會再增加了，為一垂直線。

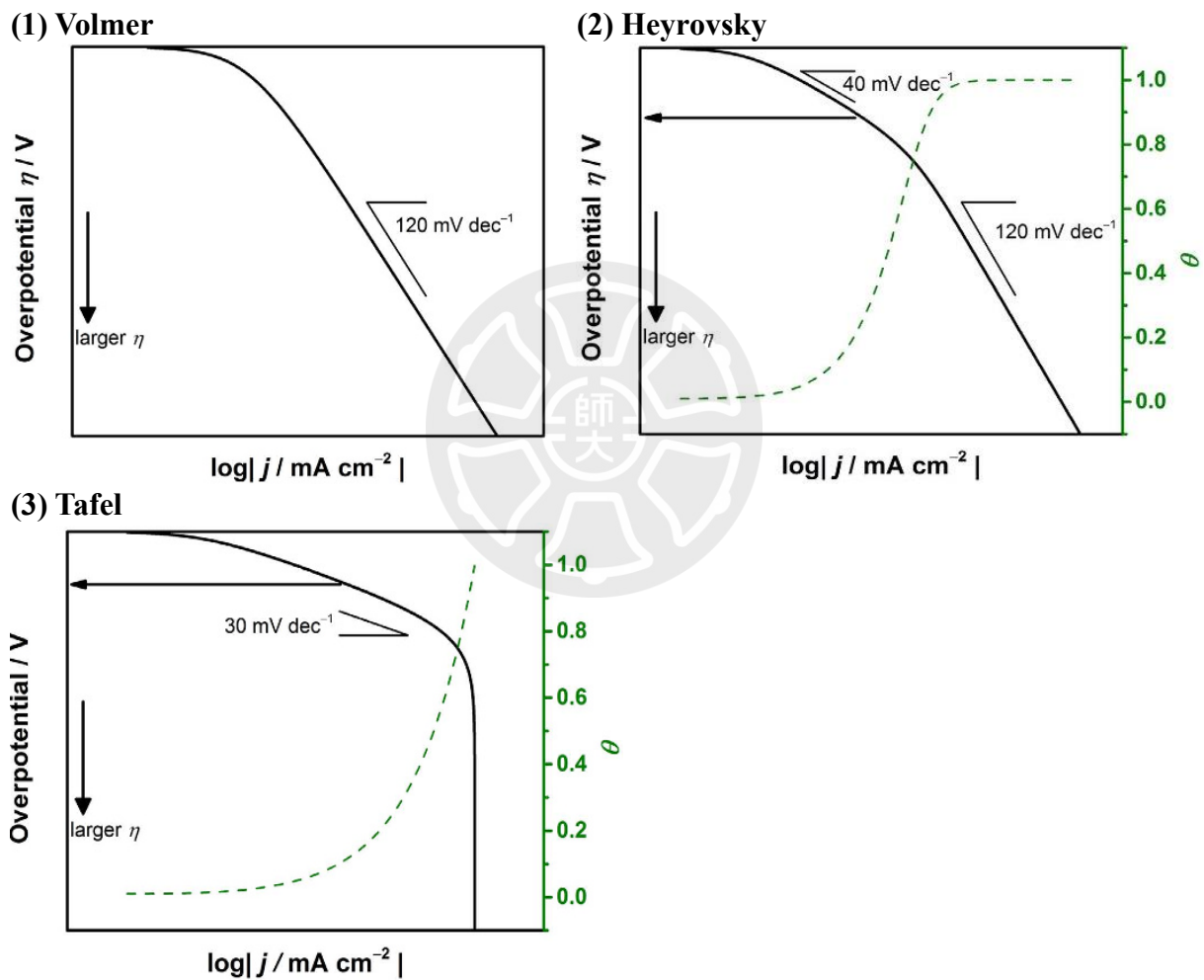


圖 4-26 Volmer, Heyrovsky, Tafel 之理論塔菲爾斜率[27]

#### 4-3-4 電化學活性表面積(Electrochemical surface area, ECSA)

催化劑的活性表面積是一項比較活性的重要指標，擁有更大的活性表面積意味有更多的活性位點可以進行反應，而測量活性表面積一般有幾種方式，利用欠電勢沉積 (Underpotential Deposition, UPD)、一氧化碳氣提(CO stripping)、電雙層電容(Electrical Double-Layer Capacitance,  $C_{dl}$ )，而本實驗使用之觸媒 FeP、CoP 沒有明顯氫氣或一氧化碳吸附峰，因此我們使用電雙層電容測量其電化學活性表面積。

電雙層電容法為利用施加電壓後觸媒表面電荷的累積形成電雙層，根據(式 4-9)計算材料表面之電容，進而得到活性表面積，當電壓改變範圍較小時，觸媒表面的電雙層電容  $C_{dl}$  可以看做是定值，電流和電壓改變速率為線性關係，斜率即為電雙層電容  $C_{dl}$ ，當我們以得到的電容值( $C_{dl}$ )再除以理想光滑平面的電容值( $C_s$ )，可得到活性表面積的數值(式 4-10)。

$$i = C_{dl} \frac{d\phi}{dt} + \phi \frac{dC_{dl}}{dt} \quad \text{式 4-9}$$

$C_{dl}$ : double-layer Capacitance( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )

$i$ : non faradaic current( $\text{mA}$ )

$\phi$ : potential

$$\text{電化學活性表面積} = \frac{C_{dl}}{C_{ds}} \quad \text{式 4-10}$$

$C_{dl}$ : double-layer Capacitance

$C_s$ : ideal double-layer Capacitance

實驗上以電壓區間 0.02 V 到 0.1 V 進行循環伏安法，並改變掃描速率 0.06V/s ~ 0.2V/s 分別掃描多圈，以電壓改變的速率對非法拉第電流作圖(圖 4-27)，得到的斜率即為觸媒表面累積的電雙層電容( $C_{dl}$ )如(圖 4-28)。

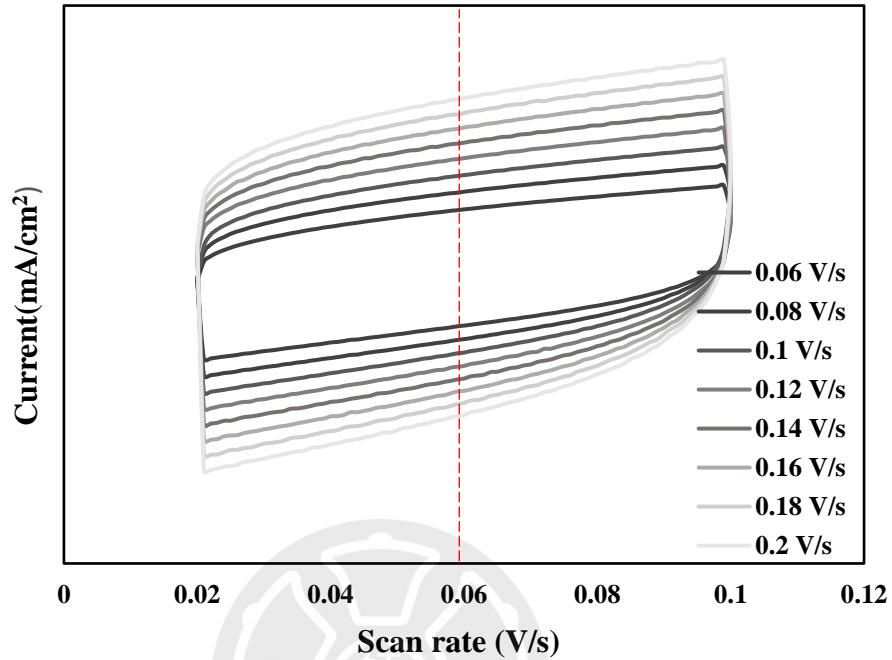


圖 4-27 循環伏安法圖

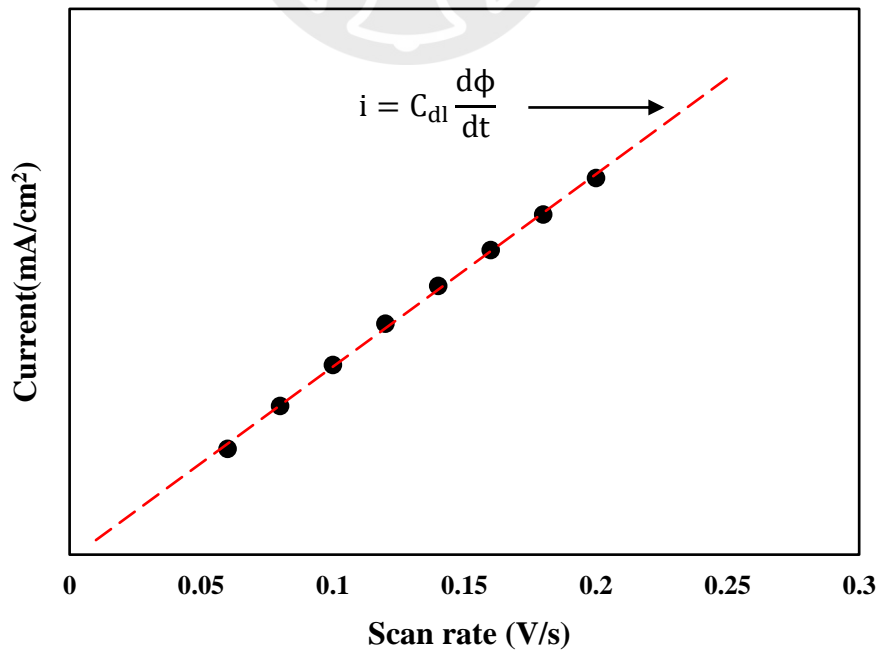


圖 4-28 電雙層電容線性擬和

## 第5章 CoP、FeP、FeCoP 之觸媒活性分析

### 5-1 CoP、FeP、FeCoP 組成結構鑑定

#### 5-1-1 SEM

##### (1) 比較 CoP、FeP、FeCoP 結構差異

由(圖 5-1)中可看出藉由草酸共沉澱法合成之 CoP、FeP、FeCoP，外觀由 CoP 為細長針狀，FeP 為細長方體，到 CoFeP 為粗長方體，其顆粒大小皆在 15  $\mu\text{m}$  左右，由 CoFeP 最為寬厚，其表面皆有因熱裂解後產生  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  時造成的縫隙，形成像木炭一樣充滿裂紋的結構，其中由 CoFeP 破裂的情況最為明顯，CoP 則因為太細幾乎看不出裂紋。

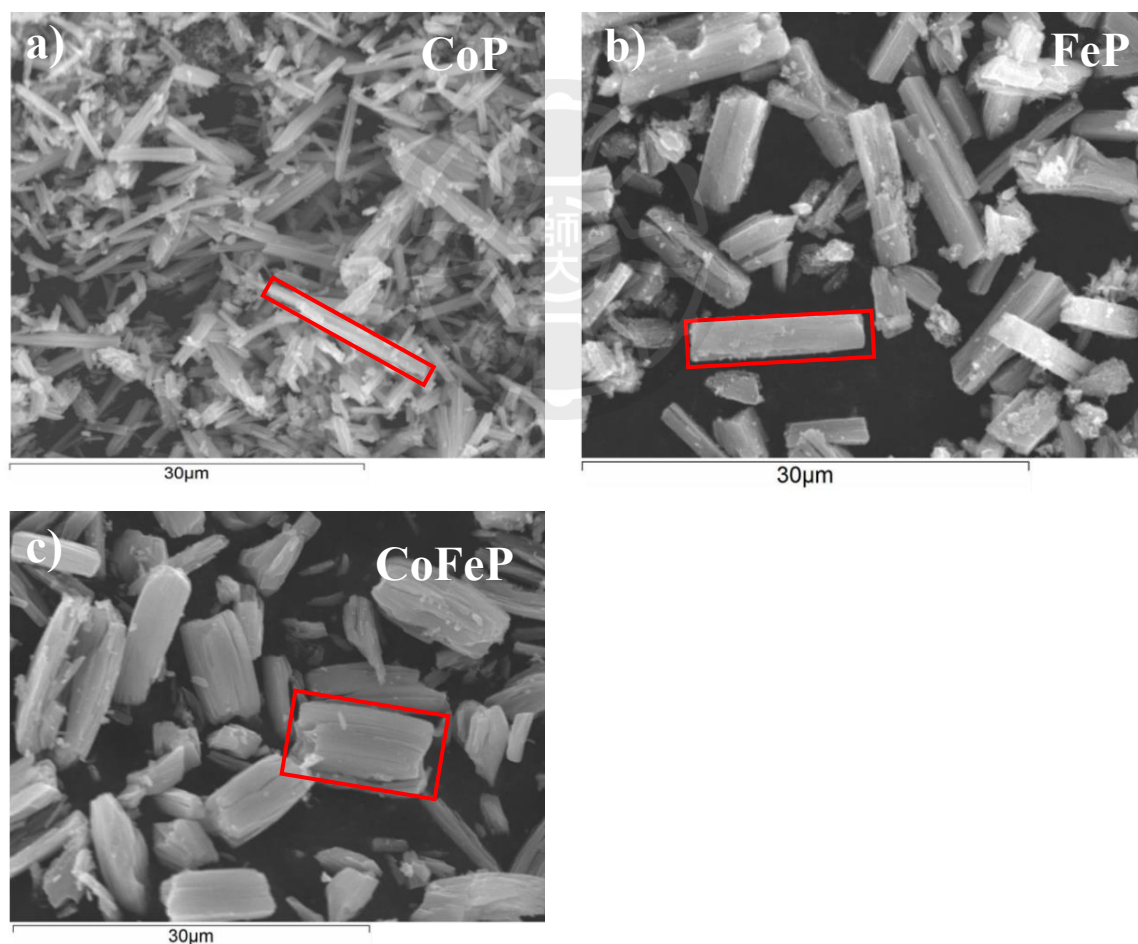


圖 5-1 磷化金屬 SEM 分析 (a) CoP,(b) FeP,(3) FeCoP

(2)比較  $\text{CoFe}_x\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFeP}$  結構差異

由圖(圖 5-2)中可以看出  $\text{CoFeP}$  觸媒合成過程中的三種型態，草酸鹽類(a)  $\text{CoFeC}_2\text{O}_4$ ，氧化物金屬(b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ，磷化金屬(c)  $\text{CoFeP}$ ，其中草酸鹽類(a)可以看出其顆粒外觀已是粗長方體型態說明其形態由沉澱決定，且表面平整並無裂紋，從草酸鹽類(a)到氧化物金屬(b)過程中經過  $270^\circ\text{C}$  鍛燒草酸釋放  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ ，可以看到氧化物金屬(b)有明顯的裂紋，在觸媒整體型態上維持粗長方體的型態並形成多孔隙的內部結構。而從氧化物金屬(b)到磷化金屬(c)經過  $350^\circ\text{C}$  磷化過程仍維持粗長方體以及裂紋的多孔性結構，磷化過程只對其化學組成造成影響。

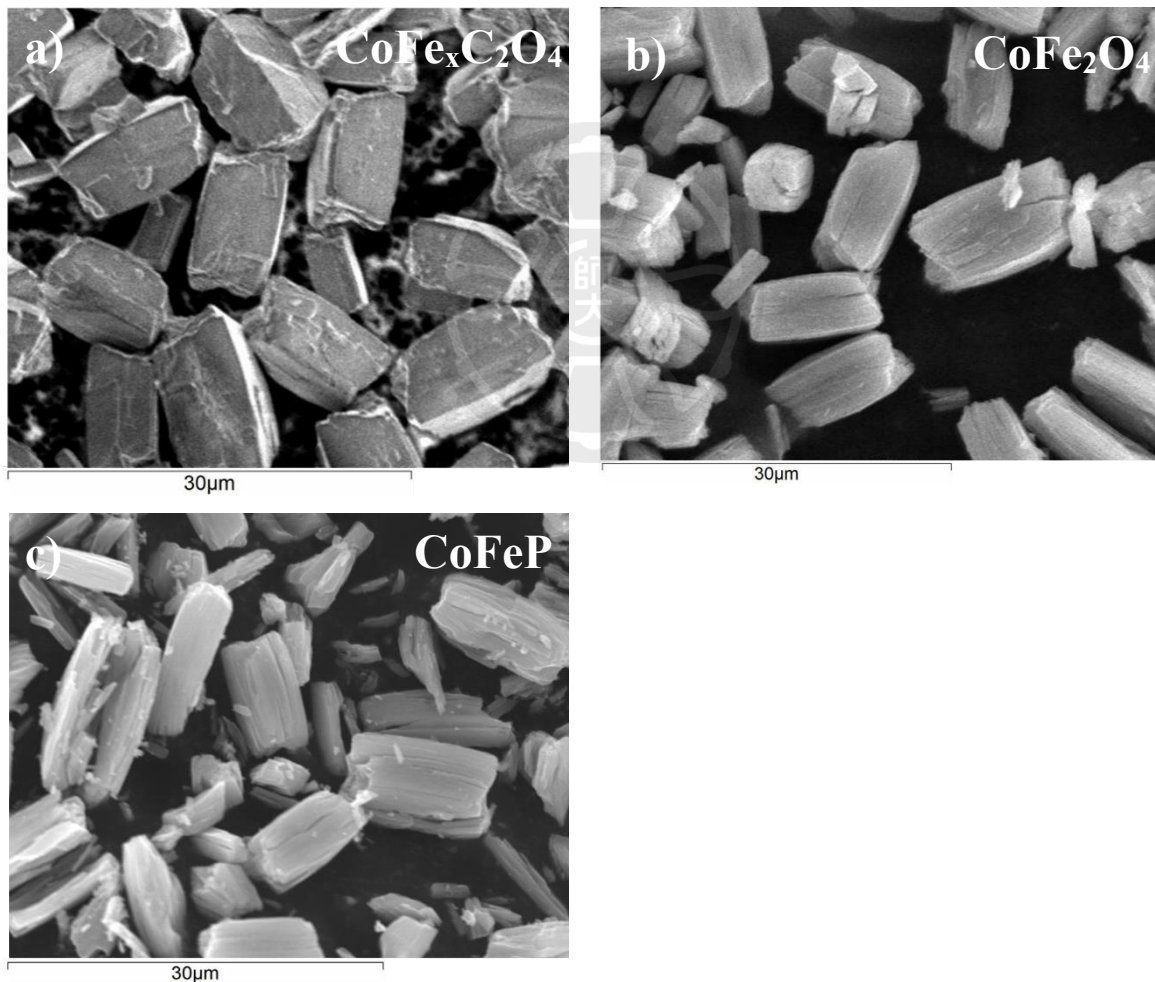


圖 5-2 觸媒 SEM 分析(a)  $\text{CoFeC}_2\text{O}_4$ ,(b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,(c)  $\text{CoFeP}$

## 5-1-2 TEM

由草酸熱裂解後產生的多孔隙結構，在 SEM 可以明顯看出觸媒顆粒上的裂紋，而在 TEM 上，我們將觸媒表面放大至奈米尺度，我們可以看到表面因熱裂解產生的奈米微粒和其孔隙[12, 62, 64]，(圖 5-3)是 CoFeP 在 TEM 下的樣子，我們可以看到深色的奈米結構以及顏色較淡的孔隙，說明成功透過草酸熱裂解這樣的過程產生奈米級的多孔隙結構，這樣的奈米孔隙能大幅增加觸媒表面積，增加析氫反應的效率。

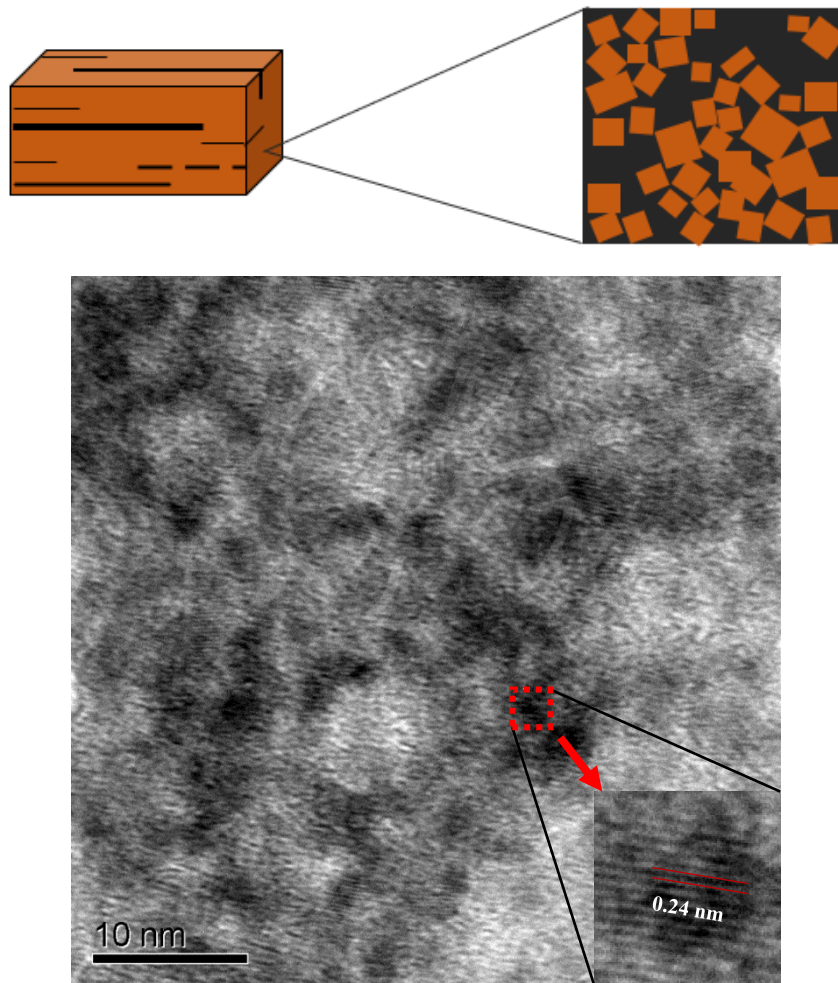


圖 5-3 CoFeP 在 TEM 下的分析

### 5-1-3 EDX

(表 5-1)為 EDX 對合成之各氧化物、磷化物進行表面分析結果，其中  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 Co 和 Fe 的比例接近 1:2，符合共沉澱前驅物  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  和  $\text{CoCl}_2$  的比例，說明在合成的過程中成功參雜兩種金屬，而磷化後  $\text{CoFeP}$  中 Fe 的比例明顯下降，說明在  $350^\circ\text{C}$  高溫磷化的環境下，Co 有更加擴散至表面的現象。在 EDX 分析中，氧的比例受背景碳膠、氧品中水氣、氧氣干擾嚴重，造成除了 CoP 所有樣品氧的比例皆非常高，因此較無參考價值，CoP 中氧比例較低推測為 EDX 鋪樣時較密集，因此樣品 CoP 比例較高。

	Surface Element molar Ratio			
	O%	P%	Co%	Fe%
$\text{Co}_3\text{O}_4$	81.8	–	18.2	–
CoP	32.8	38.9	28.2	–
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	82.2	–	–	17.8
FeP	70.1	17.7	–	12.1
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	78.6	–	<b>7.4</b>	<b>14.1</b>
CoFeP	56.3	25.2	<b>7.7</b>	<b>10.8</b>

表 5-1 觸媒表面元素比例

(圖 5-4)為分析磷化金屬之磷化效果，將 CoP、CoFeP、FeP 之金屬以及磷以百分比分布作圖，可以看到以 350°C 持溫 30 min 的磷化，CoP、CoFeP、FeP 中磷和金屬比例皆約為 6:4，比例略大於 1:1，此磷化條件進行氣相沉積足以將磷與我們的氧化物  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  結合，而過多的磷可能與多餘的磷氣附著於樣品上有關，而相同的磷和金屬比例說明三種觸媒的磷化程度皆相同，而差別為其中的金屬比例不同，Co:Fe 分別 1:0、7:10、0:1。

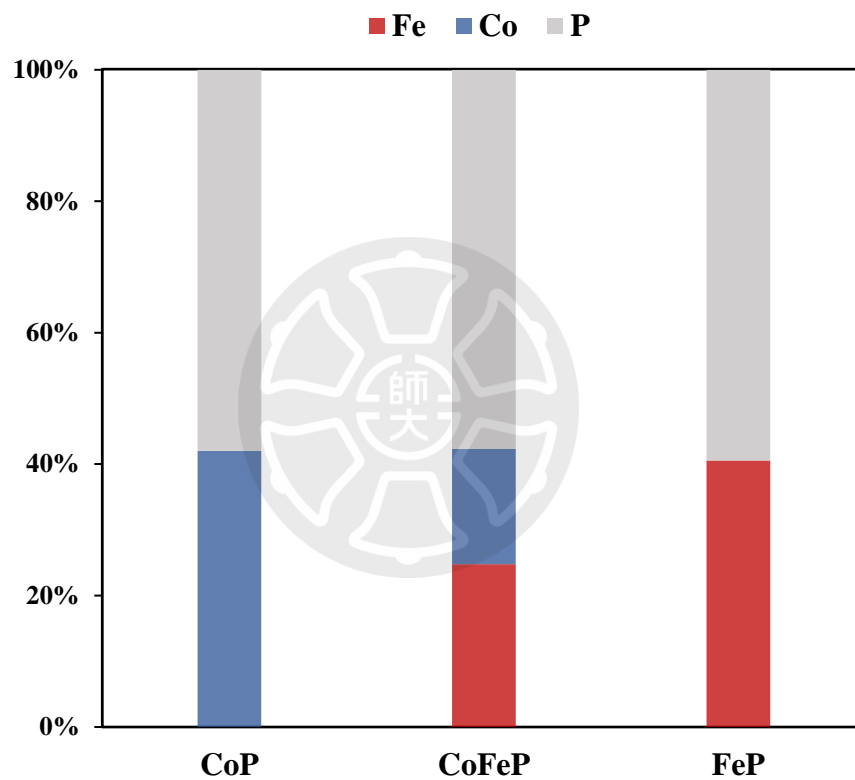


圖 5-4 CoP, CoFeP, FeP 之表面金屬、磷分布

(圖 5-5)為 CoFeP 在 4000 倍率進行 EDX 元素掃描(EDX mapping)，由圖 5-5 (d)-(f) 分別代表 Co、Fe、P 在樣品上之分布結果，可以看出 Co、Fe、P 在觸媒顆粒的表面皆均勻分布，說明以共沉澱法合成之 Co、Fe 觸媒為均勻混和兩種金屬之合成方法，且在 350°C 磷化過程中 Co 是由均勻的內部擴散至表層。

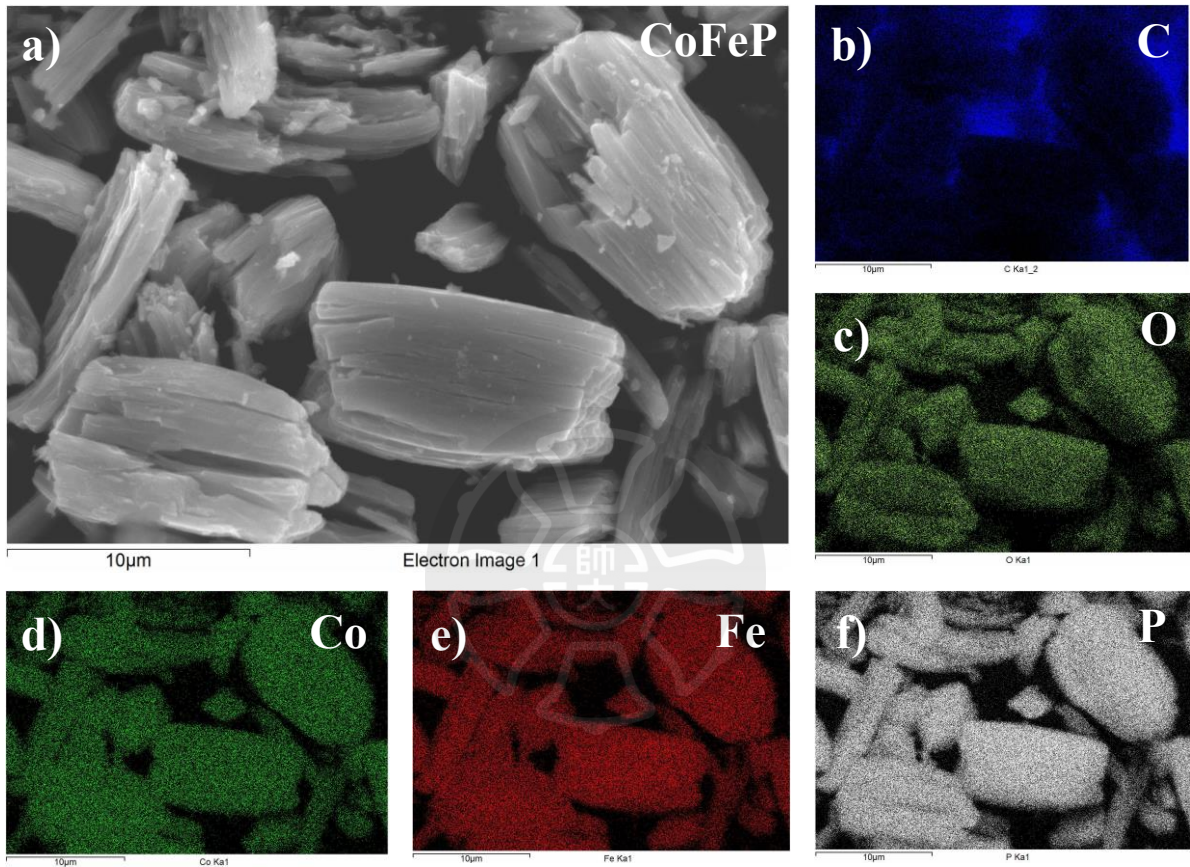


圖 5-5 EDX 元素掃描 CoFeP

#### 5-1-4 XRD

(圖 5-6)為金屬磷化物 CoP、FeP、CoFeP 和氧化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末繞射光譜圖，其圖譜中磷化物所有峰皆與 CoP、FeP 特徵峰對應，說明與 CoP、FeP、CoFeP 計算之模型有相同結構，無出現其他雜峰，說明其 350°C 持溫 30 min 磷化過程已將全部將氧化物轉化為磷化物，為純相的磷化物，其中 CoP 的峰值在 31.8°、36.5°、46.5°、48.3°、52.6°、57.2° 分別對應(011)、(111)、(112)、(211)、(103)、(013)晶面，而 FeP 的峰值是在 33.2°、37.6°、46.8°、48.9°、50.7°、56.6° 分別對應與 CoP 相同的(011)、(111)、(112)、(211)、(103)、(013)晶面，由此推測 CoP、FeP 有類似的對稱因此相同的晶面群，但特徵峰相對位置的不同說明其晶型有所不同，詳細的差別見附錄(圖 S 6)。Co、Fe 雙金屬磷化物 CoFeP 之 XRD 特徵峰與 CoP 之結果相近，且 FeP、CoP 結構相近，CoP 結構中 Co 可能遭到 Fe 的置換，因此推測 CoFeP 晶體結構應該為 CoP 結構且有 Fe 參雜，。由於 Fe、Co 原子半徑相近，因此晶面間距較大的晶面，也就是小角度特徵峰較不受影響，而 CoFeP 大角度特徵峰如 50.7°、56.6° 從 CoP 偏移向 FeP 的情況就很明顯。

(表 5-2)為分析 XRD 中(011)面峰值的半高寬，以及利用(式 4-5)計算觸媒顆粒內的晶粒大小(grain size)，CoP、FeP、CoFeP 分別為 8.5、6.6、6.3 nm，其中 FeP、CoFeP 的晶粒較小，可能可以提供較大的反應面積。奈米大小的晶粒符合觸媒在 TEM 下觀測的結果，透過草酸物熱裂解產生的奈米級結構能提供高活性表面積提升析氫活性。

	CoP	FeP	CoFeP
FWHM( $\theta$ )	1.2	1.3	1.3
Grain size(nm)	8.5	6.6	6.3

表 5-2 CoP、FeP、CoFeP 之半高寬和晶粒大小

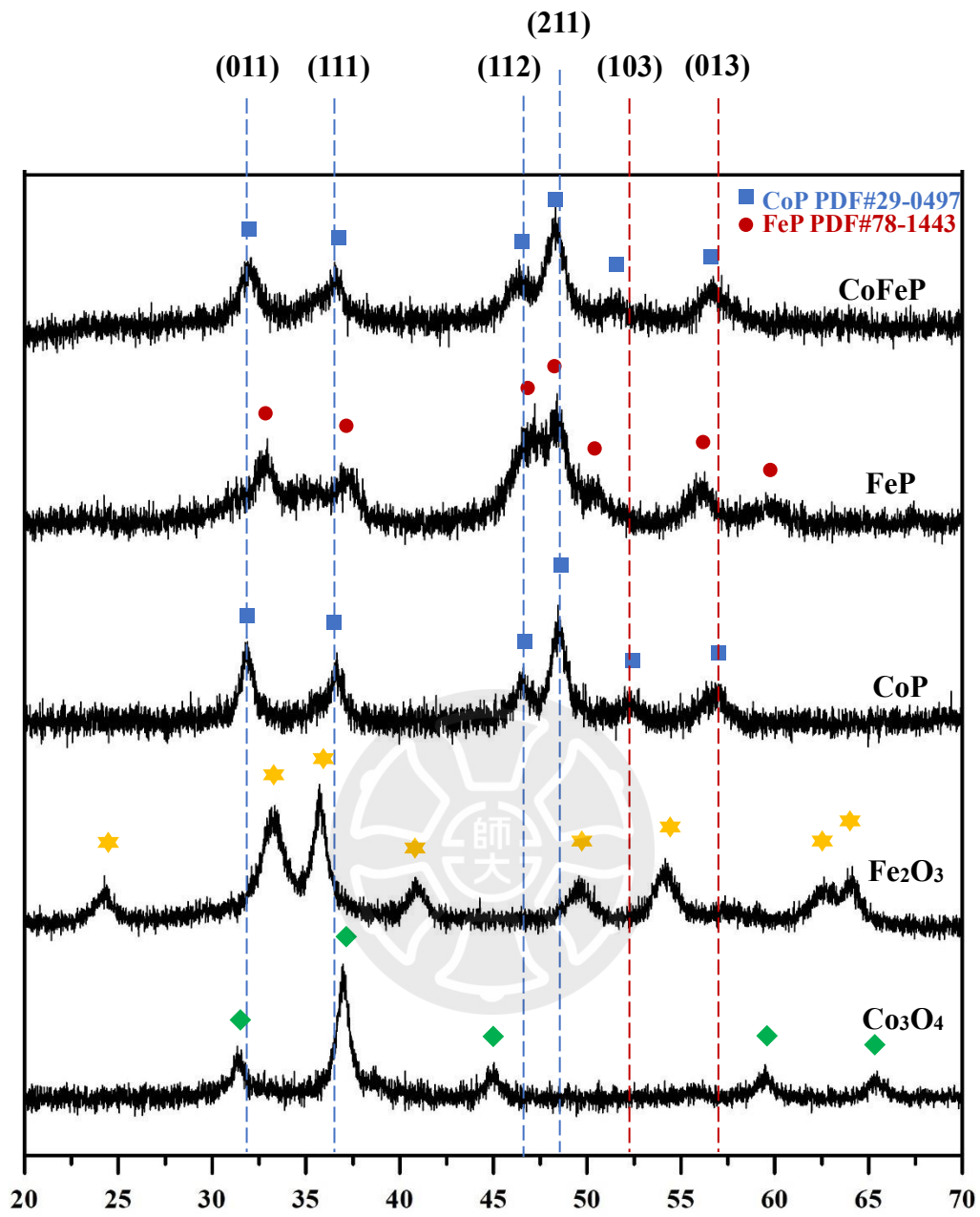


圖 5-6 CoP、FeP、CoFeP 粉末繞射光譜

## 5-1-5 XPS

利用 XPS 對 CoP、FeP、CoFeP 三種觸媒表面進行分析，針對表面金屬 Co、Fe 以及 P 的訊號峰進行解析如(圖 5-7)(圖 5-8)，圖中上兩張為 CoP 和 CoFeP 的 Co 的 2p 軌域範圍，其 CoP 結果為 Co 和 P 鍵結(Co-P)的峰值在 779.1 eV、794.2 eV，以及因為表面接觸空氣氧化造成的表面氧化層，擁有較寬的峰值為  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ ，峰值分別為 782.2 eV、798 eV 和 785.5 eV、802 eV，CoFeP 中 Co 同樣也有 Co 和 P 鍵結(Co-P)的峰值在 779 eV、793.7 eV，以及氧化態  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  其峰值分別為 781 eV、795.7 eV 和 785 eV、799.7 eV。由於 Co、Fe 位於同週期相鄰的元素，電子性質差異不大，因此在 CoFeP 中 Co 受 Fe 的影響似乎峰值有朝低能量些許位移的情形，但並沒有非常明顯。除此之外，CoP 中可以看出氧化態的部分  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  其峰值強度是明顯高於 Co-P 峰值的，說明 CoP 表面受到的氧化情形較嚴重。

(圖 5-7)下兩張為 FeP、CoFeP 的 Fe 的 2p 軌域範圍，其 FeP 結果為 Fe 和 P 鍵結(Fe-P)的峰值在 707.5 eV、720.4 eV，以及氧化層造成的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  其峰值分別 710.5 eV、723.3 eV 和 713 eV、725.8 eV，在 CoFeP 中 Fe 同樣也有 Fe 和 P 鍵結(Fe-P)的峰值在 707.5 eV、720.1 eV，以及氧化態  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  其峰值分別為 710.4 eV、723 eV 和 713.5 eV、726.1 eV，同樣因 Co、Fe 電子性質差異不大因此沒有明顯的位移情形，在氧化態的部分加入 Co 後的 CoFeP 在  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  其峰值強度仍在 Fe-P 之下且略為下降，(圖 5-7)最上圖為 Co-P 和氧化峰值面積的比例，可以看到 CoFeP 的氧化峰面積比例確實都是最低的，說明其表面較不易氧化，因此在混和兩種金屬的磷化物 CoFeP 相較於單金屬磷化物 CoP、FeP 更為穩定。

此外，在附錄中我們也對 Co、Fe 的氧化物進行分析(圖 S 7)與磷化物的結果做對比，以及對 XPS 中能量  $\text{Co}^{3+} < \text{Co}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+} < \text{Fe}^{2+}$  的現象進行解釋(圖 S 8)。

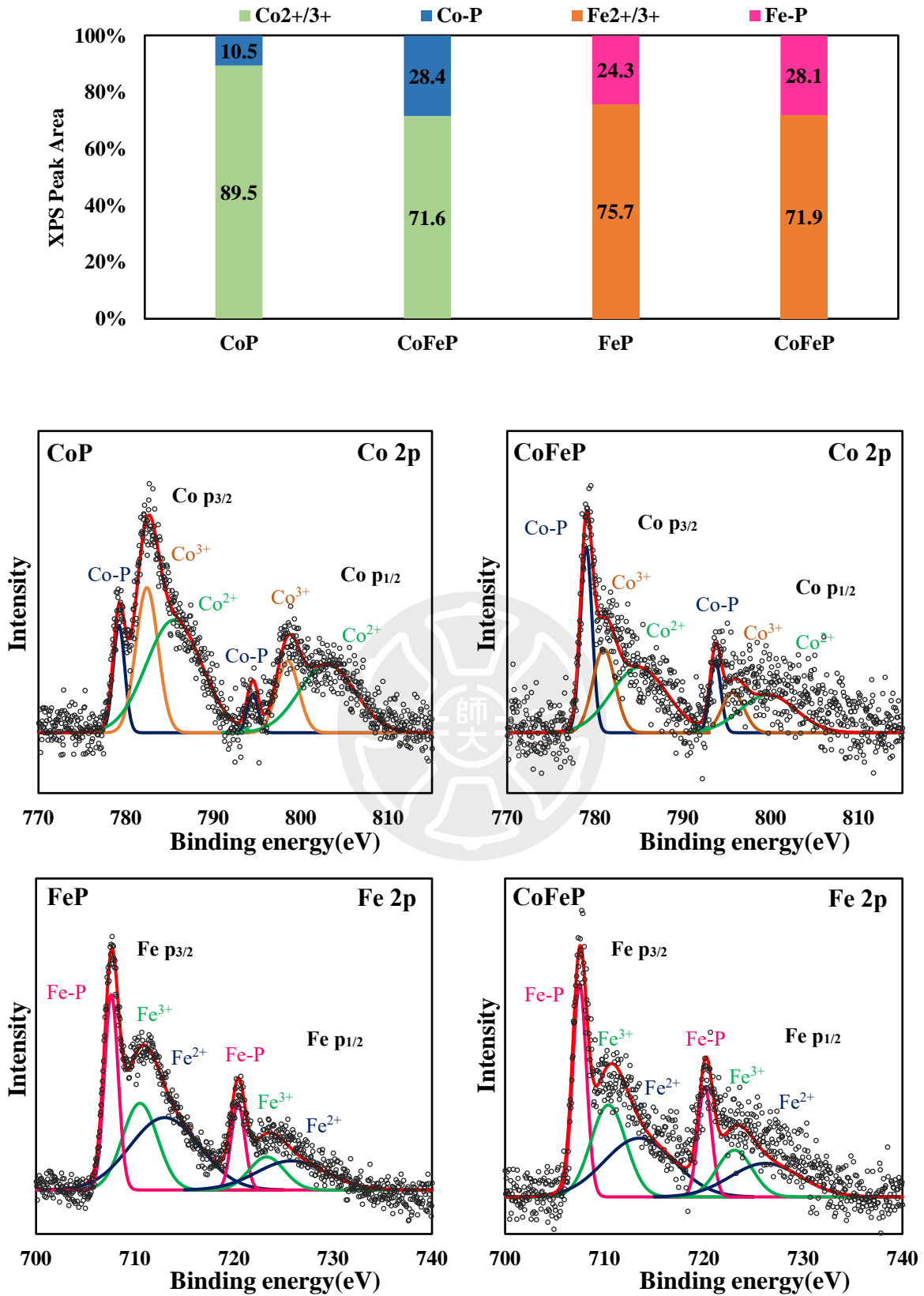


圖 5-7 XPS 對 CoP、FeP、CoFeP 三種觸媒在 Co、Fe 的分析

(圖 5-8)為對 CoP、FeP、CoFeP 三種觸媒進行 XPS 表面分析，在 P 的 2p 軌域能量範圍的結果，其中 CoP 結果為 P 和 Co 鍵結( $p_{3/2}$ 、 $p_{1/2}$ )的峰值在 129.9 eV、131 eV，以及因為表面氧化層的影響，產生擁有較寬的氧化峰 P-O，峰值為 134.3 eV。FeP 一樣用有 P 和金屬 Fe 鍵結( $p_{3/2}$ 、 $p_{1/2}$ )的峰值在 129.9 eV、131 eV，以及擁有較寬氧化峰 P-O，峰值為 133.8 eV。CoFeP 中 P 和金屬鍵結( $p_{3/2}$ 、 $p_{1/2}$ )的峰值在 129.8 eV、130.8 eV，以及擁有較寬氧化峰 P-O，峰值為 133.5 eV。CoFeP 在 P 和金屬鍵結( $p_{3/2}$ 、 $p_{1/2}$ )同樣因 Co、Fe 位於同週期相鄰的元素，電子性質差異不大因此與(圖 5-7)金屬峰一樣沒有明顯的位移，在氧化峰的部分 CoFeP 的氧化峰 P-O 峰值強度最低，說明其表面氧化的情形最弱，(圖 5-8)左上為 P-O 和  $p_{3/2}$ 、 $p_{1/2}$  峰值面積的比例，也能看出 CoFeP 的氧化峰 P-O 峰值面積最低，說明在混和兩種金屬的磷化物 CoFeP 相較於單金屬磷化物 CoP、FeP 更為穩定，與(圖 5-7)結果一致。

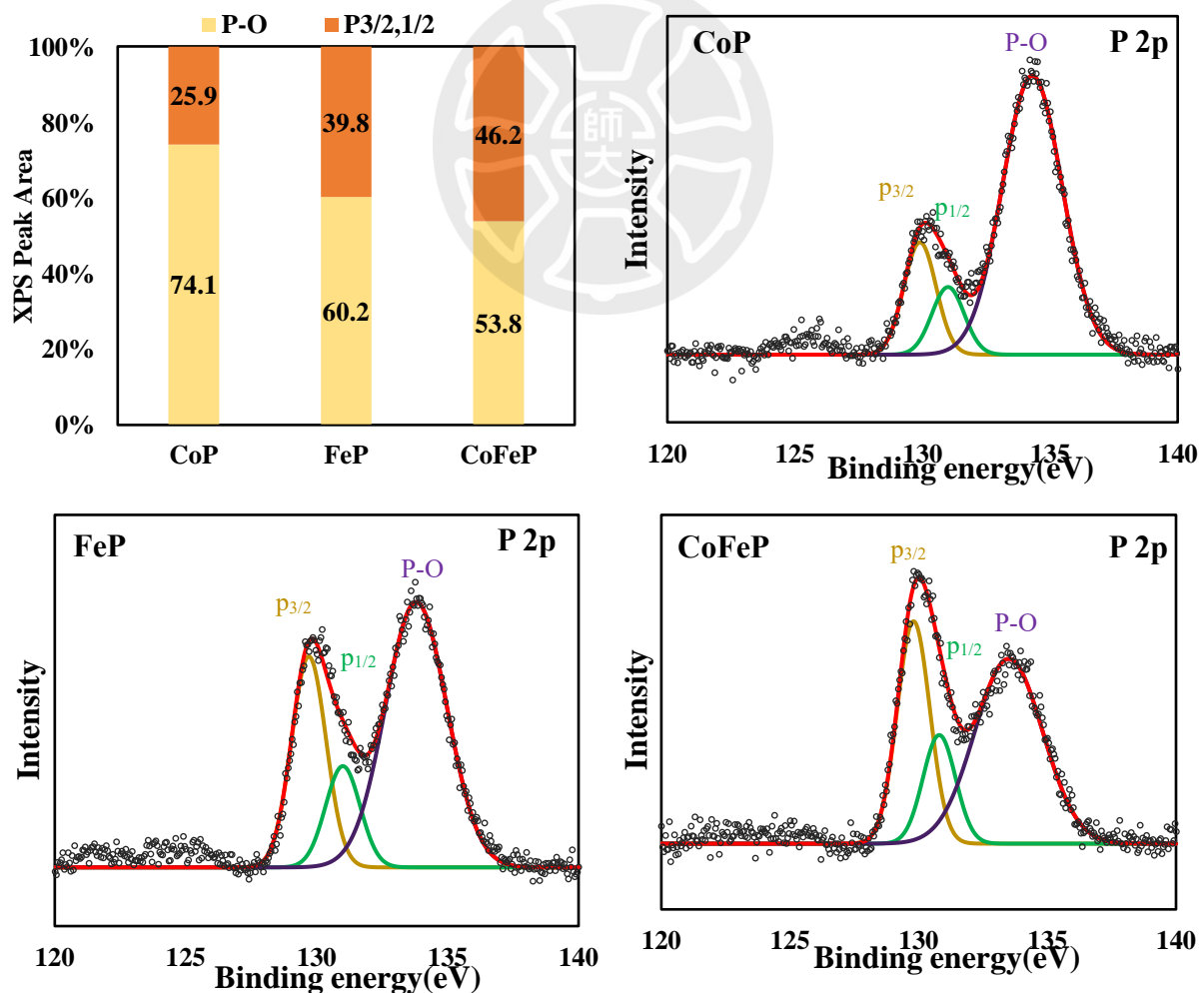


圖 5-8 XPS 對 CoP、FeP、CoFeP 三種觸媒在 P 的分析

### 5-1-6 ICP-OES

將 CoP、FeP、CoFeP 進行整體的元素組成分析，(圖 5-9)為 ICP 分析的結果(深色)以及 EDX 表面分析的結果(淺色)，可以看到觸媒整體金屬：磷均約為 1：1，符合 XRD 鑑定之化學組成，而在 350°C 持溫 30min 的磷化環境，可以得到三種觸媒皆有相同的磷化效果，相較於 EDX 的磷比例略高於 ICP 的結果，說明有多餘磷氣累積在表面，而金屬比例的不同與前驅物加入的金屬有關。

ICP-MS	Element molar Ratio		
	P%	Co%	Fe%
CoP	50.5	49.5	—
FeP	51.7	—	48.3
CoFeP	49.8	20.6	29.6

表 5-3 CoP、FeP、CoFeP 之元素比例

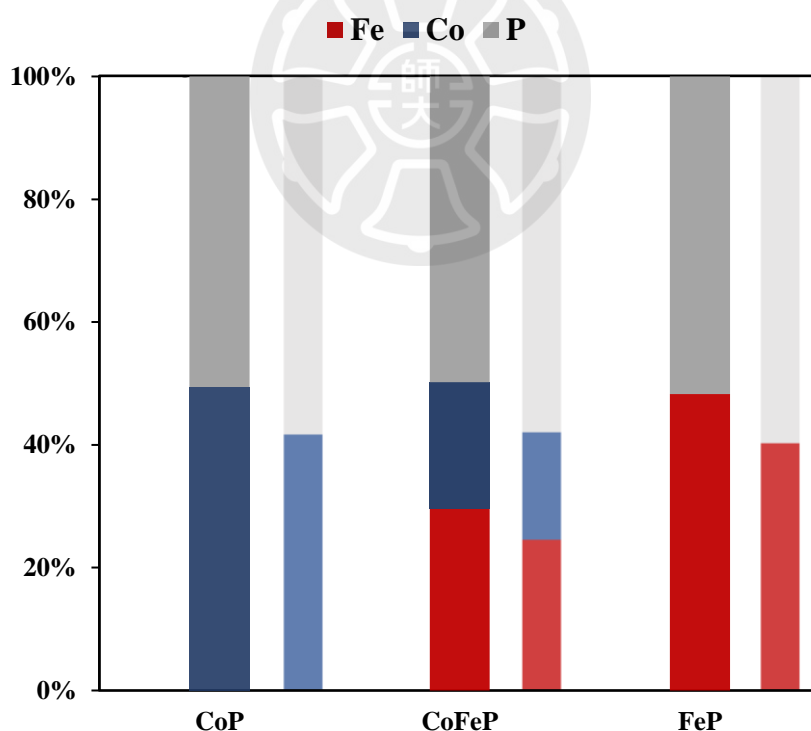


圖 5-9 CoP, CoFeP, FeP 之表面金屬、磷分布

## 5-2 CoP、FeP、CoFeP 電化學分析

### 5-2-1 掃描線性伏安法(LSV)

(圖 5-11)為 CoP、FeP、CoFeP 進行線性掃描伏安法之結果，可以看到含有 Co、Fe 雙金屬觸媒的 CoFeP 電流改變最快，在給定電壓下，CoFeP 的電流都是最大的，在  $10 \text{ mA/cm}^2$  的過電位( $\eta_{10}$ )CoP、FeP、CoFeP 分別為 106、75、50 mV，(圖 5-12)為將 LSV 電化學結果進行塔菲爾斜率的計算，CoP、FeP、CoFeP 的塔菲爾斜率分別為 130、121、117 mV/dec，在雙金屬參雜下塔菲爾斜率有些微的下降，但都接近 120 mV/dec，仍以 Volmer step 為析氫反應的速率決定步驟，因此在雙金屬的混和下電化學表現的提升並非為觸媒發生反應機制上的改變，電化學活性的增加單純是 Fe 影響 Co 電子結構降低了整體的反應能障，而這與計算的結果相符。(圖 5-10)為將 LSV 電化學結果進行整理，在維持塔菲爾斜率幾乎不變的情況下擁有雙金屬的催化觸媒  $10 \text{ mA/cm}^2$  的過電位明顯下降，顯示進行雙金屬混和的觸媒 CoFeP 的電化學活性明顯優於單金屬觸媒 CoP、FeP，且藉由草酸熱裂解的合成方法成功合成出低過電位(50 mV)的 HER 觸媒。

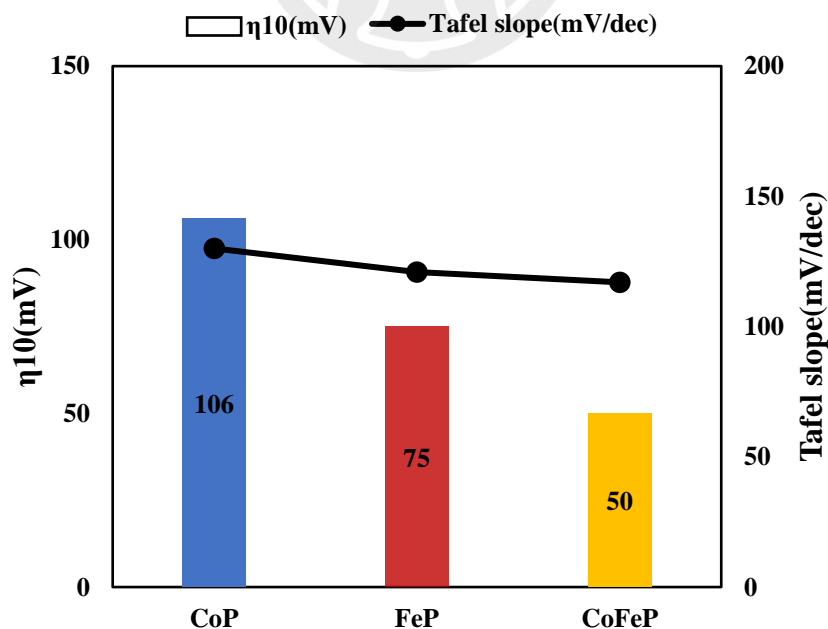


圖 5-10 CoP、FeP、CoFeP 之電化學效果

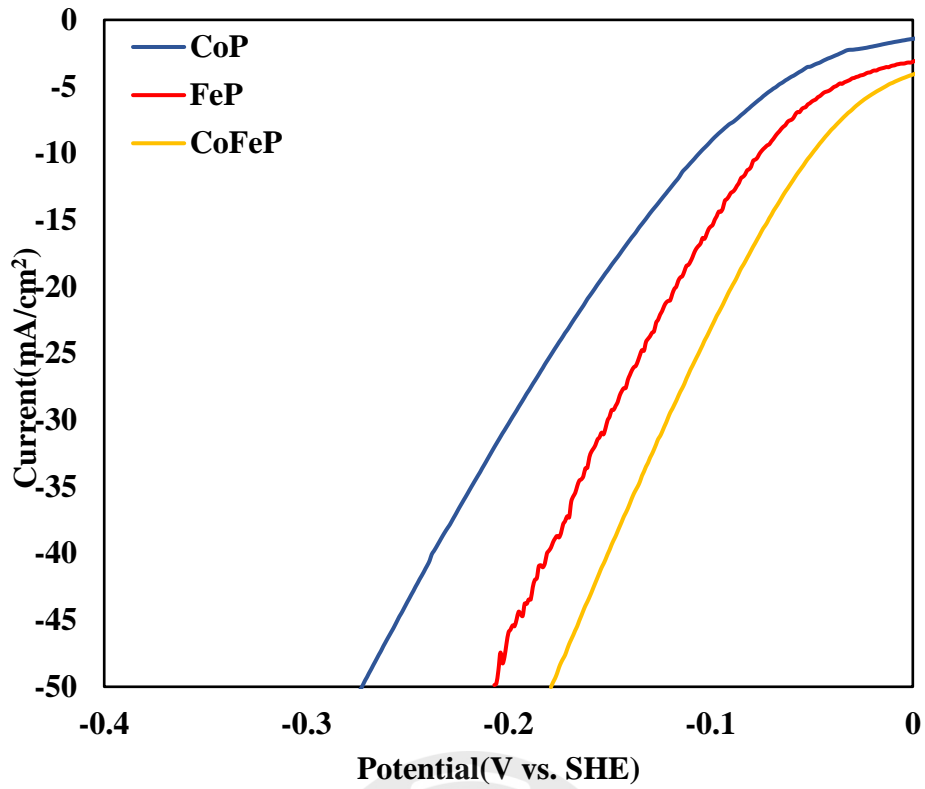


圖 5-11 CoP、FeP、CoFeP 線性掃描伏安法

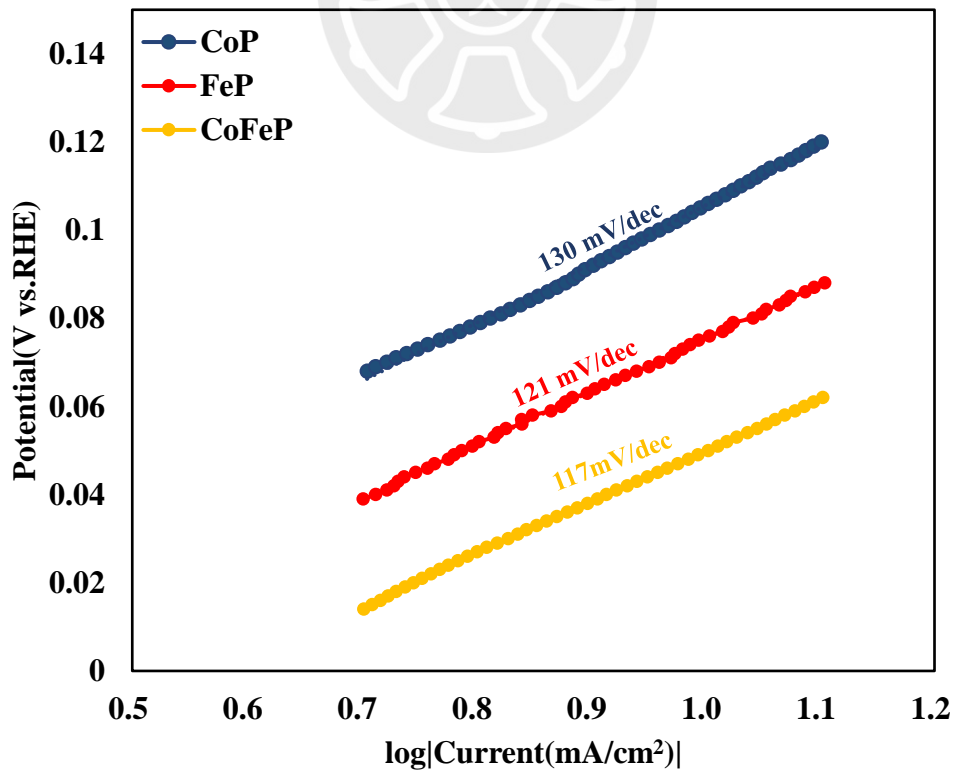


圖 5-12 CoP、FeP、CoFeP 塔菲爾斜率

## 5-2-2 電化學活性表面積(ECSA)

利用 CV 圖中忽略法拉第電流，隨著掃描速率增加的非法拉第電流趨勢，我們計算出 CoP、FeP、CoFeP 觸媒的活性表面積分別為 0.26、38.8、36.6 mF/cm<sup>2</sup>，如(表 5-4)可以看到 CoP 的活性表面積明顯低於其他兩者，推測原因可能為(1)草酸物熱裂解時觸媒顆粒較脆弱因此過度碎裂，形成的粉末較無法維持 3D 結構，(2)CoP 的晶粒較大因此反應活性面積也因此變小，(3)CoP 較易氧化在表面形成的氧化層遮蔽了析氫反應的活性位點。計算結果中 CoP 的活化能並沒有特別低，推測此材料應該也有不低的反應活性，而共沉澱法合成之 CoP 過低的活性表面積造成其實驗上析氫電流最小的結果。

FeP 的活性表面積稍微高於 CoFeP，但兩者差別不大，因此可以說兩者都能夠以共沉澱法合出很好的孔隙 3D 結構，提供足夠的活性位點作析氫反應，活性表面積幾乎，相同而 CoFeP 擁有較高的析氫活性，說明雙金屬 Co、Fe 的混合的確改變觸媒中 Co、Fe 彼此的電子結構，使析氫的活性增加。

	CoP	FeP	CoFeP
C <sub>d1</sub> (mF/cm <sup>2</sup> )	0.26	38.8	36.6

表 5-4 CoP、FeP、CoFeP 之 ECSA

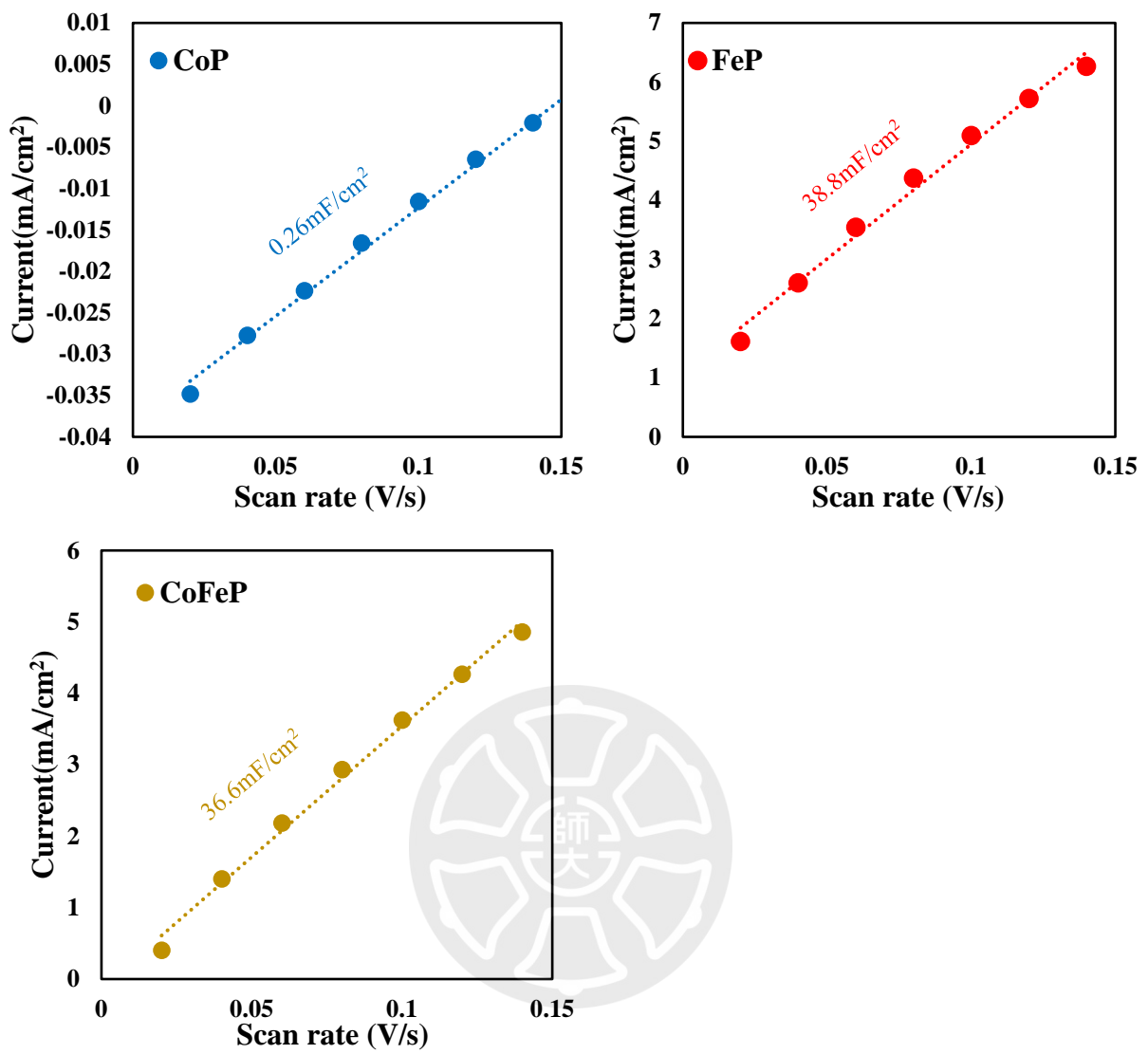


圖 5-13 CoP、FeP、CoFeP 之  $C_{dl}$  線性擬合

## 第6章 結論

本篇實驗利用有無水層之模型分析純金屬(Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au)以及金屬磷化物(CoP、FeP、CoFeP)，首先發現金屬除了 Cu 都有符合薩巴捷原則下的火山圖趨勢，因此我們利用水層析附模型計算了 Cu 金屬在反應路徑的活化能，發現 Volmer step 上的高活化能是造成析氫活性不如火山圖預期的主因，而 Pt 在 Tafel step 上的低活化能則是造成析氫活性遠高其他金屬的原因，之後我們分析 CoFeP 在(011)、(111)表面的氫吸附能，比起 CoP、FeP，整體有更接近 0 的趨勢，根據薩巴捷原則氫吸附能趨近於 0 能夠有最快的析氫反應速率，因此能推測 CoFeP 有更好的析氫活性，在分析表面之 d 能帶時，能發現吸附能的改變與 d 能帶中心的改變有關，而 d 能帶展寬向 Fermi level 擴張能與氫離子的空軌域有更好的交互作用，在雙金屬的參雜下能使 d 能帶優化至更好的位置，在建立 Volmer step 的模型分析中，可以明顯看到 CoFeP 在 Volmer step 的反應能、活化能都有下降，作為析氫的速率決定步驟，反應能和活化能下降說明反應速率的提升，因此可以確定在雙金屬參雜的 CoFeP 能夠比單金屬 CoP、FeP 有更好的析氫活性。

在電化學實驗上，我們分別以 CoP、FeP、CoFeP 三種材料合成具有高活性表面積的多孔隙觸媒，以 SEM、TEM 鑑定其觸媒多孔性結構，再利用 EDX 檢測 CoP、FeP、CoFeP 的元素為均勻組成，在確定雙金屬同時存在於 CoFeP 中的同時，利用 XRD 確定三種觸媒皆為純相，**確定我們成功合成了與計算模型相同的 CoFeP 結構**，雖然 Co、Fe 由於位於同週期相鄰的元素，電子性質差異不大，因此在 XPS 的分析中沒有明顯位移，但可以發現 CoP 表面較高的氧化說明其磷化結構較不穩定，透過雙金屬參雜能夠提高磷化金屬結構的穩定度，將觸媒置於三電極系統中進行電化學測量，我們發現 **CoFeP 在維持以 Volmer step 作為速率決定步驟的同時確有更高的反應電流**，而 ECSA 的結果我們藉由共沉澱法合成出高電化學活性表面積的觸媒，藉由雙金屬的參雜 CoFeP 使 HER 活性達到很好的 **50 mV 的過電位( $\eta_{10}$ )**。

## 參考資料

1. Zhu, J., et al., *Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles*. Chemical Reviews, 2020. **120**(2): p. 851-918.
2. Zou, X. and Y. Zhang, *Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(15): p. 5148-5180.
3. Wu, Z., et al., *NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles/NiFe Layered Double-Hydroxide Nanosheet Heterostructure Array for Efficient Overall Water Splitting at Large Current Densities*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. **10**(31): p. 26283-26292.
4. Wang, J., et al., *CoO<sub>x</sub>-carbon nanotubes hybrids integrated on carbon cloth as a new generation of 3D porous hydrogen evolution promoters*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(21): p. 10510-10516.
5. Suliman, M.H., et al., *Confined growth and dispersion of FeP nanoparticles in highly mesoporous carbons as efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(12): p. 8507-8518.
6. Shi, J., et al., *Novel electrocatalyst of nanoporous FeP cubes prepared by fast electrodeposition coupling with acid-etching for efficient hydrogen evolution*. Electrochimica Acta, 2020. **329**: p. 135185.
7. Wang, B., et al., *A co-coordination strategy to realize janus-type bimetallic phosphide as highly efficient and durable bifunctional catalyst for water splitting*. Journal of Materials Science & Technology, 2021. **74**: p. 11-20.
8. Zhu, Y., et al., *Bifunctional and Efficient CoS<sub>2</sub>-C@MoS<sub>2</sub> Core-Shell Nanofiber Electrocatalyst for Water Splitting*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(3): p. 2899-2905.
9. Li, X.X., et al., *In situ formation of consubstantial NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanorod arrays toward self-standing electrode for high activity supercapacitors and overall water splitting*. Journal of Power Sources, 2018. **402**: p. 116-123.
10. Cao, B., et al., *Mixed Close-Packed Cobalt Molybdenum Nitrides as Non-noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(51): p. 19186-19192.
11. Long, G.-f., et al., *Active sites and mechanism on nitrogen-doped carbon catalyst for hydrogen evolution reaction*. Journal of Catalysis, 2017. **348**: p. 151-159.
12. Wang, M., et al., *Mesoporous Mn-Doped FeP: Facile Synthesis and Enhanced Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution in a Wide pH Range*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(14): p. 12419-12427.
13. Tian, L., X. Yan, and X. Chen, *Electrochemical Activity of Iron Phosphide Nanoparticles in Hydrogen Evolution Reaction*. ACS Catalysis, 2016. **6**(8): p. 5441-5448.

14. Liu, R., et al., *Controlled synthesis of FeP nanorod arrays as highly efficient hydrogen evolution cathode*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(41): p. 17263-17267.
15. Mohiuddin, M., et al., *Synthesis of two-dimensional hematite and iron phosphide for hydrogen evolution*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(5): p. 2789-2797.
16. SABATIER, P., *La catalyse en chimie organique*. 1920: Paris, Liège, Librairie polytechnique.
17. Trasatti, S., *Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1972. **39**(1): p. 163-184.
18. Nørskov, J.K., et al., *Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(3): p. J23.
19. Durst, J., et al., *(Invited) Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction (HOR/HER) on Pt Electrodes in Acid vs. Alkaline Electrolytes: Mechanism, Activity and Particle Size Effects*. ECS Transactions, 2014. **64**(3): p. 1069-1080.
20. Santos, E., P. Quaino, and W. Schmickler, *Theory of electrocatalysis: hydrogen evolution and more*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(32): p. 11224-11233.
21. Laursen, A.B., et al., *Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot*. Journal of Chemical Education, 2012. **89**(12): p. 1595-1599.
22. Gao, Y., et al., *New insight on hydrogen evolution reaction activity of the most exposure (0 1 1) surface and its monovacancy defect for FeP system: A theoretical perspective*. Chemical Physics Letters, 2019. **734**: p. 136740.
23. Wang, T.-W., et al., *First-principles investigation of the hydrogen evolution reaction of transition metal phosphides CrP, MnP, FeP, CoP, and NiP*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021. **23**(3): p. 2305-2312.
24. Liu, Q., et al., *2D tetragonal transition-metal phosphides: an ideal platform to screen metal shrouded crystals for multifunctional applications*. Nanoscale, 2020. **12**(12): p. 6776-6784.
25. Quaino, P., et al., *Volcano plots in hydrogen electrocatalysis - uses and abuses*. Beilstein journal of nanotechnology, 2014. **5**: p. 846-854.
26. Skúlason, E., et al., *Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(42): p. 18182-18197.
27. Shinagawa, T., A.T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, *Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion*. Scientific Reports, 2015. **5**(1): p. 13801.
28. Seh, Z.W., et al., *Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design*. Science, 2017. **355**(6321): p. eaad4998.
29. Kastlunger, G., P. Lindgren, and A.A. Peterson, *Controlled-Potential Simulation of*

- Elementary Electrochemical Reactions: Proton Discharge on Metal Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(24): p. 12771-12781.
30. Kronberg, R. and K. Laasonen, *Reconciling the Experimental and Computational Hydrogen Evolution Activities of Pt(111) through DFT-Based Constrained MD Simulations*. ACS Catalysis, 2021. **11**(13): p. 8062-8078.
  31. Kronberg, R. and K. Laasonen, *Coupling Surface Coverage and Electrostatic Effects on the Interfacial Adlayer–Water Structure of Hydrogenated Single-Crystal Platinum Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2020. **124**(25): p. 13706-13714.
  32. Filhol, J.-S. and M. Neurock, *Elucidation of the Electrochemical Activation of Water over Pd by First Principles*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(3): p. 402-406.
  33. Otani, M. and O. Sugino, *First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach*. Physical Review B, 2006. **73**(11): p. 115407.
  34. Rossmeisl, J., et al., *Modeling the electrified solid–liquid interface*. Chemical Physics Letters, 2008. **466**(1): p. 68-71.
  35. Hu, G., Q. Tang, and D.-e. Jiang, *CoP for hydrogen evolution: implications from hydrogen adsorption*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(34): p. 23864-23871.
  36. Zhao, X., et al., *Elucidating the sources of activity and stability of FeP electrocatalyst for hydrogen evolution reactions in acidic and alkaline media*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **260**: p. 118156.
  37. Liu, F., C. Liu, and X. Zhong, *Enhancing electrocatalysis for hydrogen production over CoP catalyst by strain: a density functional theory study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. **21**(18): p. 9137-9140.
  38. Xu, H., et al., *Fe–Co–P multi-heterostructure arrays for efficient electrocatalytic water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2021. **9**(43): p. 24677-24685.
  39. Luo, B., et al., *Glucose-derived carbon sphere supported CoP as efficient and stable electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*. Journal of Energy Chemistry, 2017. **26**(6): p. 1147-1152.
  40. Jiang, P., et al., *CoP nanostructures with different morphologies: synthesis, characterization and a study of their electrocatalytic performance toward the hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(35): p. 14634-14640.
  41. Pan, Y., et al., *Cobalt phosphide-based electrocatalysts: synthesis and phase catalytic activity comparison for hydrogen evolution*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(13): p. 4745-4754.
  42. Li, H., et al., *Hollow bimetallic M-Fe-P (M=Mn, Co, Cu) nanoparticles as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*. International Journal of Hydrogen

- Energy, 2019. **44**(41): p. 22806-22815.
43. Lin, C., et al., *Porous superstructures constructed from ultrafine FeP nanoparticles for highly active and exceptionally stable hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(15): p. 6387-6392.
  44. Chung, D.Y., et al., *Large-Scale Synthesis of Carbon-Shell-Coated FeP Nanoparticles for Robust Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(19): p. 6669-6674.
  45. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927. **23**: p. 542.
  46. Dirac, P.A.M., *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1930. **26**: p. 376.
  47. Latter, R., *Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potential*. Physical Review, 1955. **99**(2): p. 510-519.
  48. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
  49. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
  50. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244-13249.
  51. Perdew, J.P., M. Ernzerhof, and K. Burke, *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*. Journal of Chemical Physics, 1996. **105**: p. 9982-9985.
  52. Slater, J.C., *Atomic Shielding Constants*. Physical Review, 1930. **36**(1): p. 57-64.
  53. Boys, S.F., *Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System*. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1950. **200**: p. 542-554.
  54. Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.
  55. Payne, M.C., et al., *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Reviews of Modern Physics, 1992. **64**(4): p. 1045-1097.
  56. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. Computational Materials Science, 2010. **49**: p. 299-312.
  57. NCHC-Taiwan 1. 2022; Available from: [https://iservice.nchc.org.tw/nchc\\_service/nchc\\_service\\_hpc.php](https://iservice.nchc.org.tw/nchc_service/nchc_service_hpc.php).
  58. William H. Press, S.A.T., William T. Vetterling and Brian P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. 1986, Cambridge University Press.
  59. Henkelman, G., B.P. Uberuaga, and H. Jónsson, *A climbing image nudged elastic band*

- method for finding saddle points and minimum energy paths*. Journal of Chemical Physics, 2000. **113**: p. 9901-9904.
60. Deakyne, C.A., et al., *Experimental and theoretical study of the energetics of trialkylsulfonium ions*. Journal of Molecular Structure, 1999. **485-486**: p. 33-41.
  61. Forray, F.L., et al., *Synthesis, characterization and thermochemistry of synthetic Pb–As, Pb–Cu and Pb–Zn jarosites*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014. **127**: p. 107-119.
  62. Yu, C., et al., *Template-Free Preparation of Mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Application as Absorbents*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(35): p. 13378-13382.
  63. Shu, Z., et al., *Room-temperature catalytic removal of low-concentration NO over mesoporous Fe–Mn binary oxide synthesized using a template-free approach*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **140-141**: p. 42-50.
  64. Yu, C., et al., *A Simple Template-Free Strategy to Synthesize Nanoporous Manganese and Nickel Oxides with Narrow Pore Size Distribution, and Their Electrochemical Properties*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(10): p. 1544-1554.
  65. Diefallah, E.-H.M., et al., *Thermal decomposition of iron(II) oxalate–magnesium oxalate mixtures*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. **62**(2): p. 205-214.
  66. Nikumbh, A.K., A.E. Athare, and V.B. Raut, *A study of the thermal decomposition of cobalt(II) and nickel(II) oxalate dihydrate using direct current electrical conductivity measurements*. Thermochemica Acta, 1991. **186**(2): p. 217-233.
  67. Liu, D., et al., *Disproportionation of hypophosphite and phosphite*. Dalton Transactions, 2017. **46**(19): p. 6366-6378.

## 附錄

$\Delta G_{H^*}(eV)$	M-bridge site	P-top site
CoP(011)	0.35	0.06
FeP(011)	0.17	0.02
CoFeP(011)	<b>0.20</b>	<b>0.01</b>

表 S 1

$\Delta G_{H^*}(eV)$	M-bridge site	P1-top site	P2-top site
CoP(111)	-0.56	-0.18	0.12
FeP(111)	-0.95	-0.44	-0.01
CoFeP(111)	<b>-0.51</b>	<b>0.17</b>	<b>0.03</b>

表 S 2

	CoP	FeP	CoFeP
$\eta_{10}(mV)$	106	75	50
Tafel slope(mV/dec)	130	121	117

表 S 3

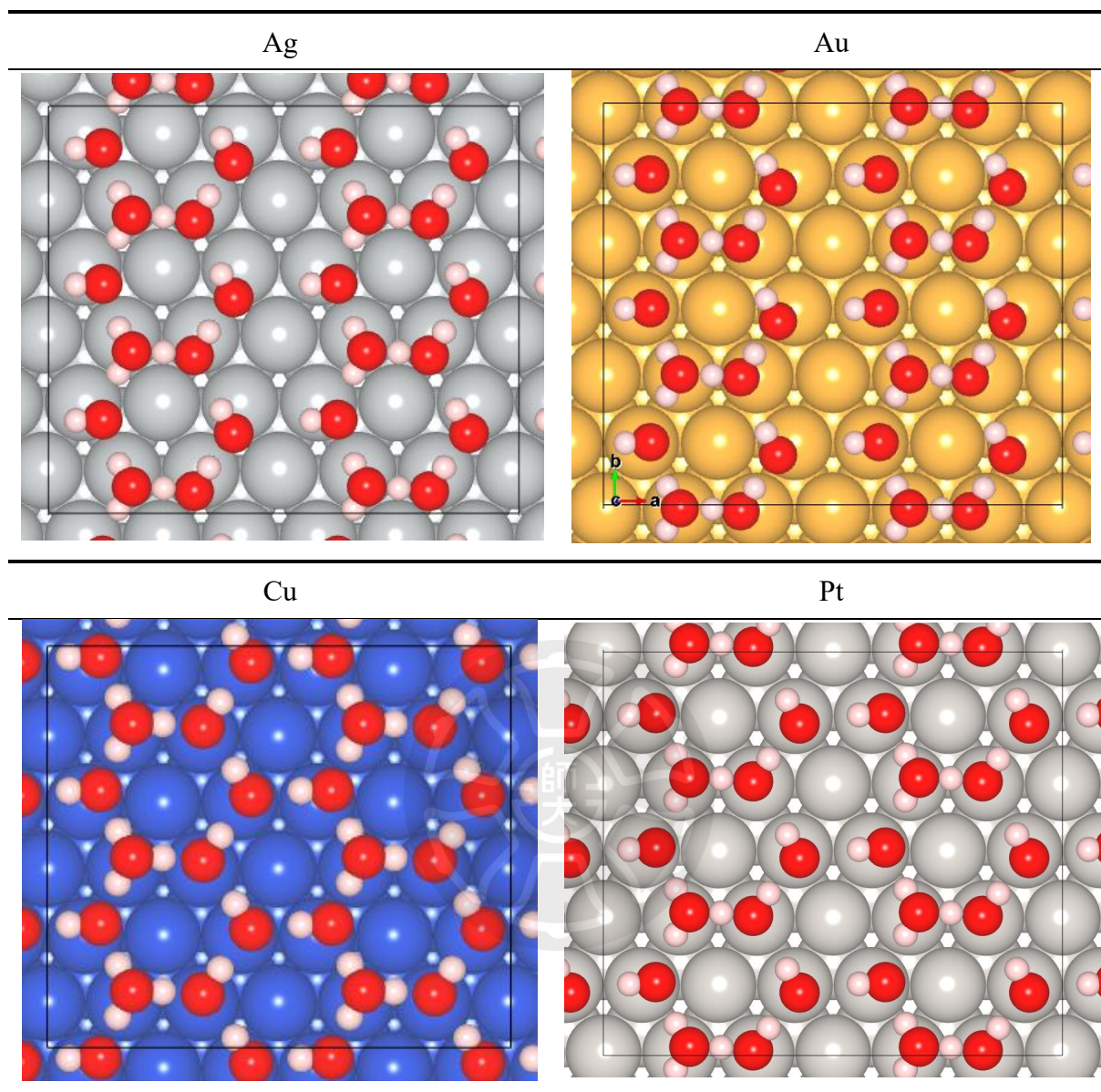


圖 S 1

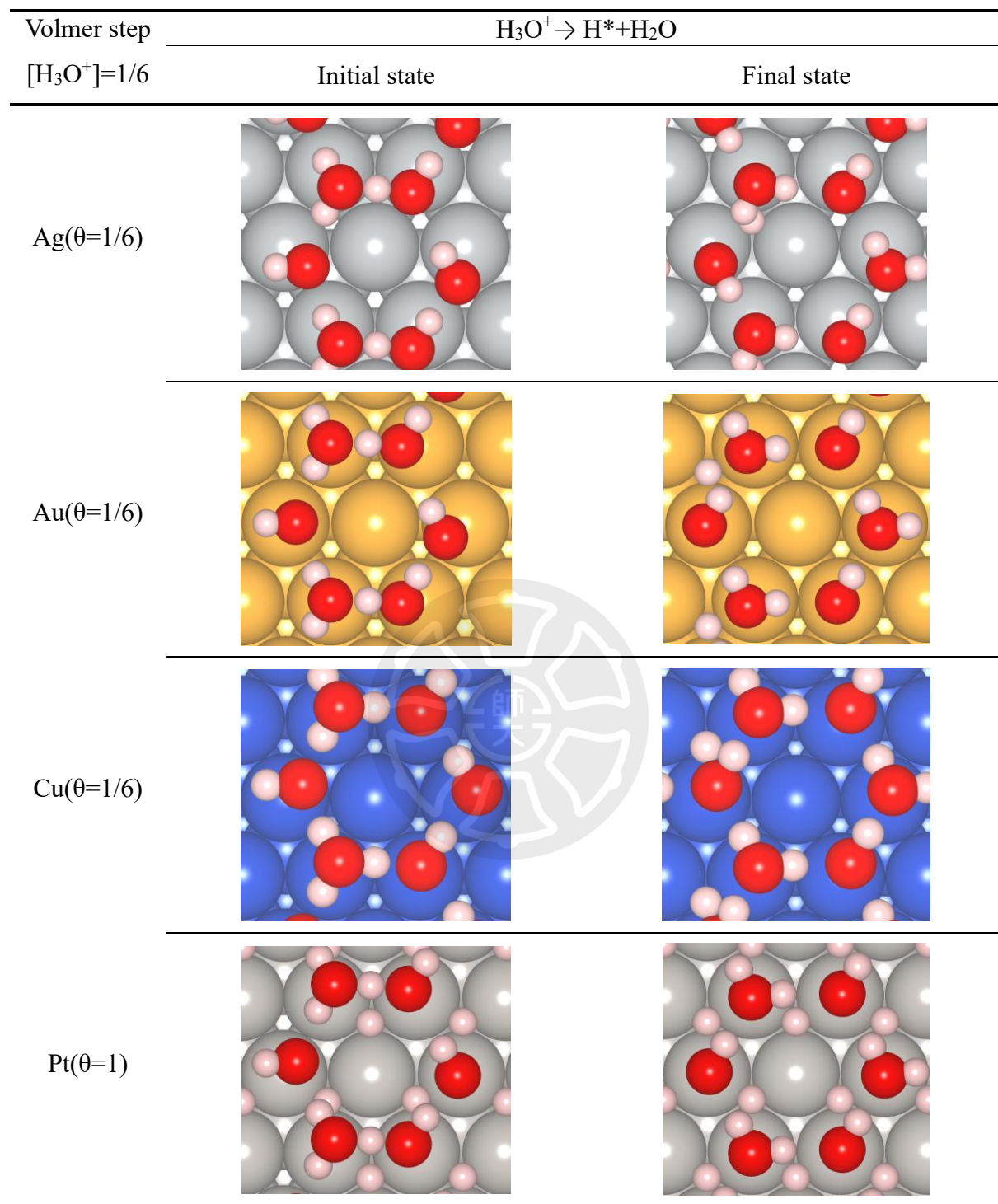


圖 S 2

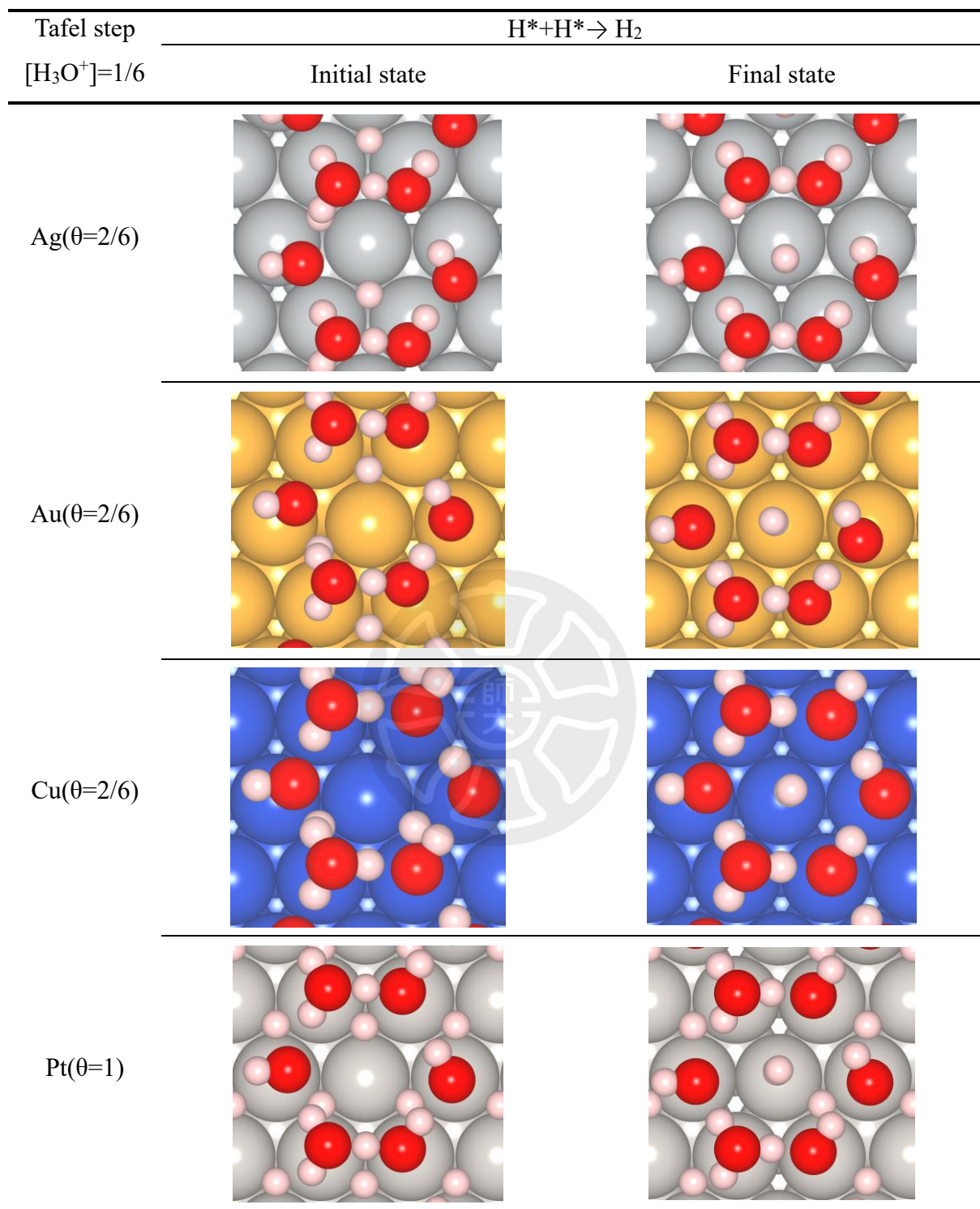
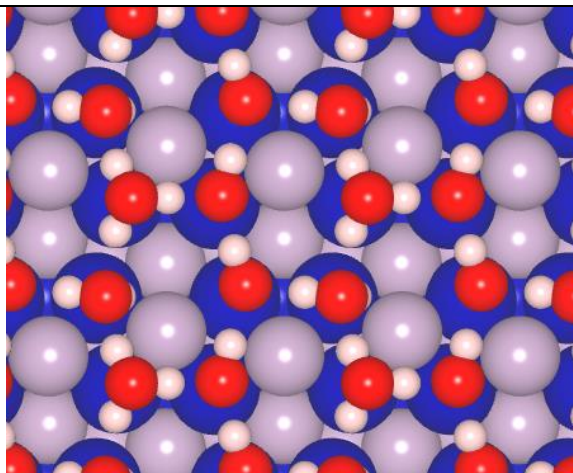


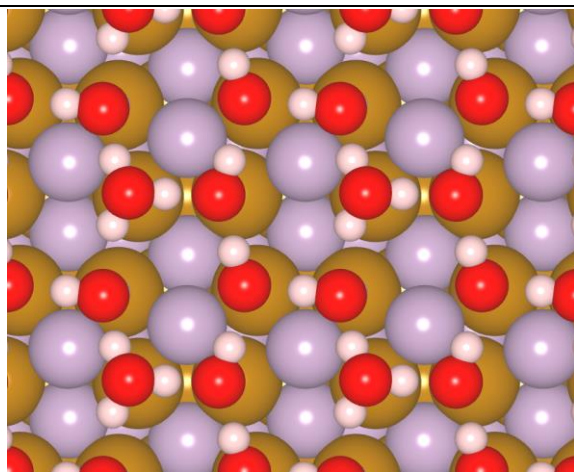
圖 S 3

---

CoP

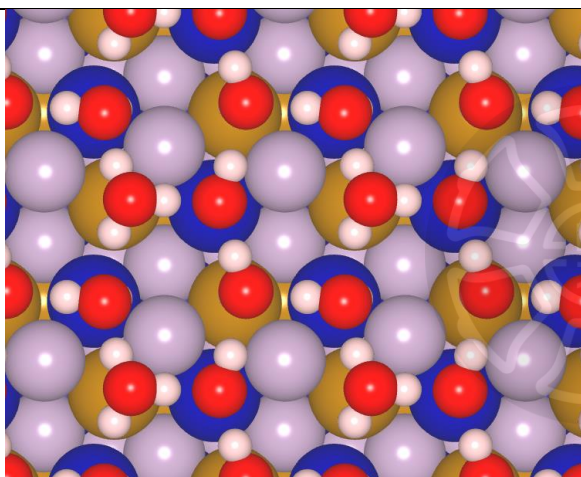


FeP



---

CoFeP



---

圖 S 4

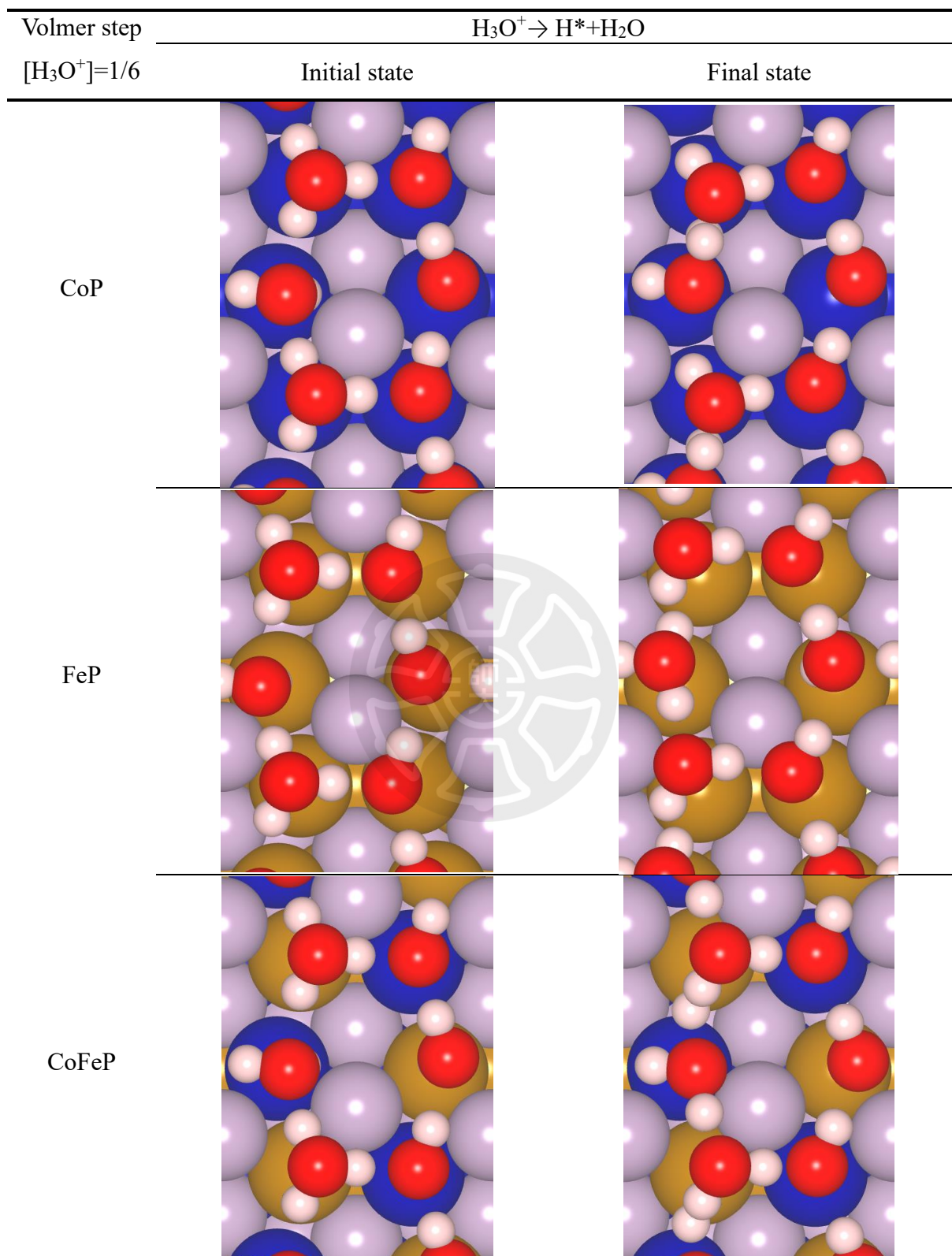


圖 S 5

(圖 S 6)為 CoP 和 FeP 的晶體結構以及其結構的原子座標，下半部為依據 CoP 和 FeP 晶體結構理論的 XRD 譜圖，可以看到 CoP 和 FeP 有非常類似的結構，預測 Fe 原子比 Co 大因此 XRD 峰值應該會整體左移，但其結果卻不同，其原因可以從其結構的原子座標中看出，由於各原子 X,Y 位置幾乎相同，而 Z 軸座標卻有明顯位移，X,Y,Z 座標不均等的改變造成各晶面的位移也不相等，如(011)、(111)面中 CoP 的角度反而比 FeP 更小。

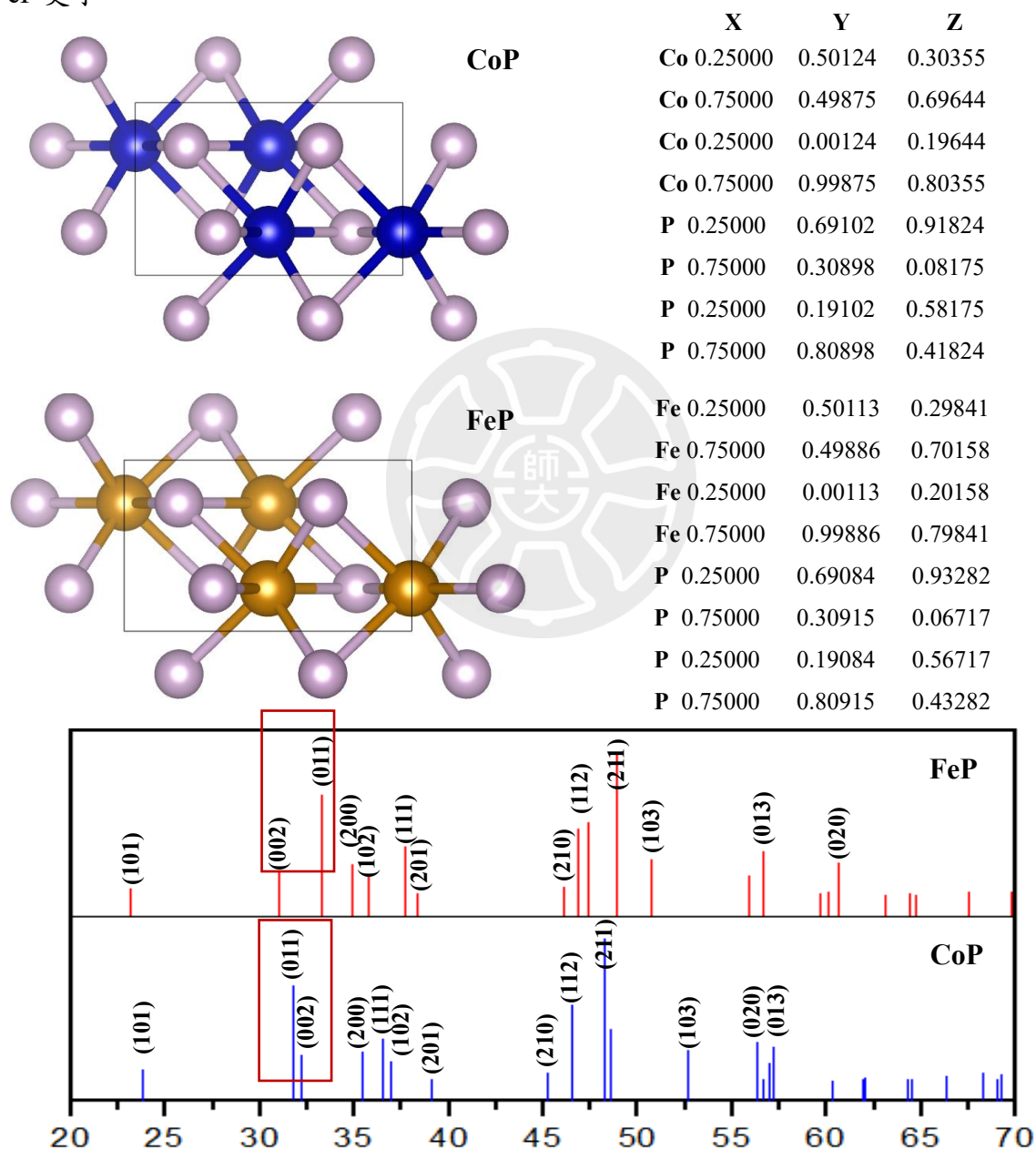


圖 S 6

(圖 S 7)為  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 XPS 結果，可以看到與金屬磷化物的 XPS 結果相比，金屬磷化物中較尖銳的 Co-P 峰值 779.1 eV 以及 Fe-P 峰值 707.5 eV 皆從圖中消失，而圖中的峰值皆為金屬氧化物的氧化態以及表面水氣造成的結果。

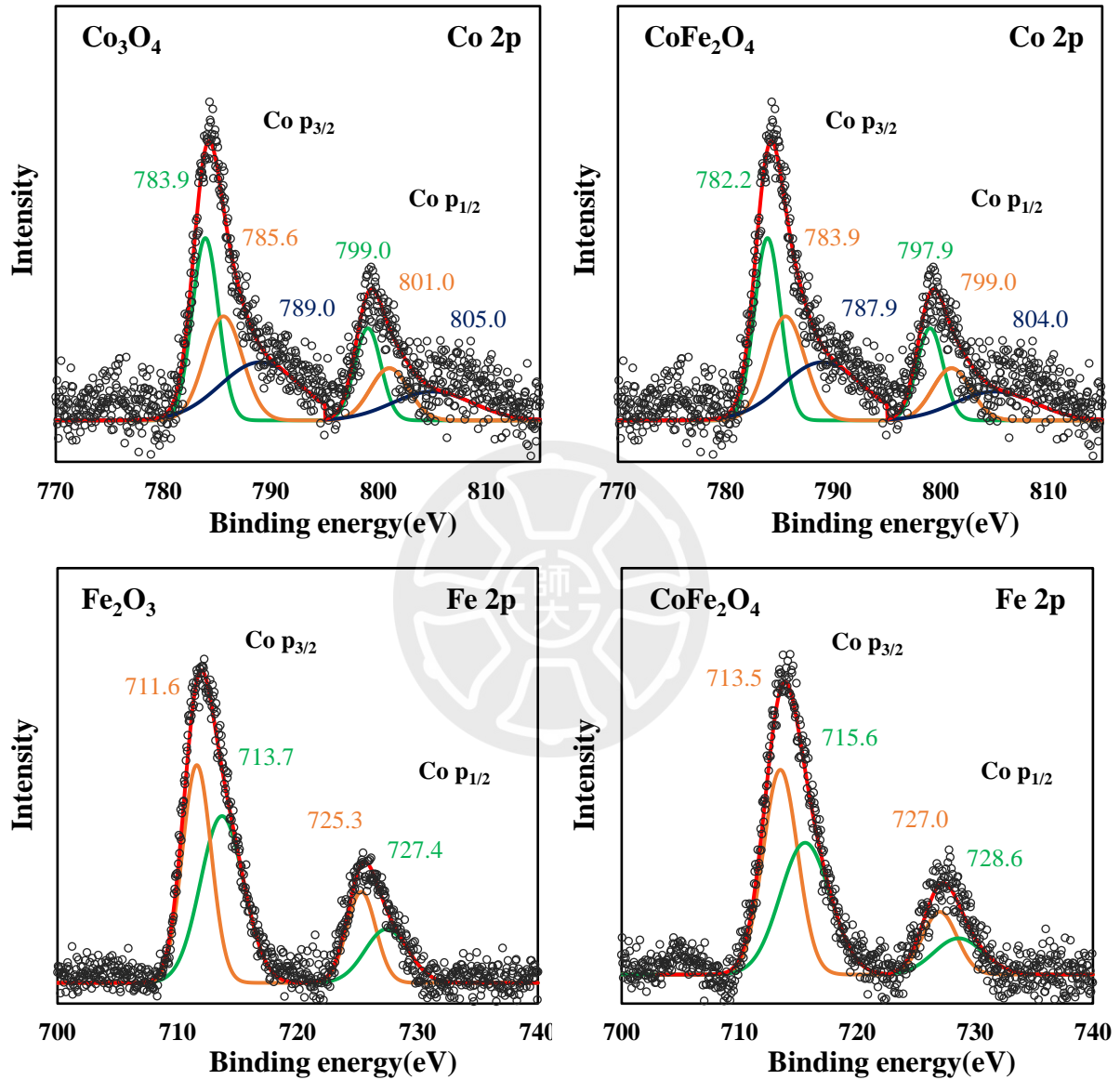


圖 S 7

XPS 為使用 X ray 激發樣品使電子溢出，一般而言氧化數越大因為正電荷增加而 binding energy 增加，而在過渡金屬中常因為其複雜的電子組態而有不符合上述趨勢的結果，如下圖(圖 S 8)， $\text{Co}^{2+}$  因為 d 軌域半滿的情況因此較右邊  $\text{Co}^{3+}$  沒有半滿的能量更穩定，因此造成  $\text{Co}^{2+}$  的 binding energy 反而比  $\text{Co}^{3+}$  更大的結果。

