

文章编号: 1001-3555(2022)01-0012-10

二维四角 TiC 单层片上的析氢反应研究

孙楠楠^{1*}, 赵志超^{1,2}, 张 宇¹, 赵翠莲¹, 董海阳¹

(1. 河北水利电力学院, 河北 沧州 061000; 2. 河北省数据中心相变热管理技术创新中心, 河北 沧州 061000)

摘要: 电解水是目前获得氢气的高效方法之一。过渡金属碳化物因其廉价且在析氢反应 (HER) 中表现出较高的催化活性而备受关注。我们利用第一性原理首先计算了新型二维四角 TiC 单层片的稳定性及电子性质, 进而计算其表面不同活性位点、不同氢覆盖率下的吸附能、吉布斯自由能 (ΔG_{H^*}) 等属性, 并且将对应的微观结构进行了系统分析比较, 同时结合差分电荷密度理论, 分析了 TiC 单层片氢吸附的电荷转移及成键特性。结果发现 TiC 单层片表面的 topC2 位点在氢覆盖率为 100% 时, 吉布斯自由能是 -0.0611 eV, 表明四角 TiC 二维片表面的 topC2 位点在高覆盖率下具有很好的 HER 催化性能。为电化学还原水的析氢反应提供了一种有前景的二维催化剂材料。

关键词: 密度泛函理论; TiC 单层片; 覆盖率; 催化性能

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.01.002

以碳为基础的化石燃料虽然为我们的日常生活提供了能源, 但同时也带来了环境的污染和全球气候变暖等问题, 因此有必要开发一种干净清洁可再生的新能源。最近 20 年的研究发现, 氢气是非常理想的选择, 因其具有超高的能量密度, 且不会对环境造成威胁。将能量储存在氢气当中, 不仅能够用于发电, 还能够被用于各种各样其它的领域, 例如精炼石油、生产液氨、为甲醇经济提供支持等^[1-3]。氢气的获取有多种途径, 其中最简单最有前途的方法就是电催化分解水^[4-5]。水的分解方法包括两个半反应: 析氢反应 HER ($2H^+ + 2e^- = H_2$) 还原反应和析氧反应 OER ($2H_2O = 4H^+ + 4e^- + O_2$) 氧化反应^[6]。我们所研究的是发生在阴极的析氢反应。

一种好的电催化材料应该具有高稳定性、低毒、易获得和低成本等特性。铂是公认的最好的催化材料, 但因其昂贵的价格而没有被广泛使用。镍、铅以及其合金等新材料都已经被研究过了, 他们在析氢反应中表现出了优秀的潜质^[7-8]。由于镍合金存在很多缺点^[7], 其已被铅及其合金代替, 但是这些材料数量少而且价格贵^[9-10]。不久前, 研究者们致力于寻找资源丰富价格低廉的电催化材料。许多

有潜力的材料例如过渡金属、过渡金属氧化物、碳化物、磷化物、均相催化剂、黄铁矿型磷化钴和氮硼掺杂的石墨烯都已经被研究了^[11-16]。二维纳米材料由于其独特的优越性得到了极大的关注, 并且被证明是电化学中最有前途的催化剂。这是由于二维材料一方面具有大量裸露的表面积, 这些表面积带来了大量的催化位点, 另一方面人们可以很容易通过化学方法改善其催化性能。最近, 人们研究了很多二维材料例如石墨烯、 MoS_2 、 VS_2 、 VSe_2 、 WS_2 、 PtS_2 、 Mo_2C 、硼烯等都在析氢反应上展示出了很好的催化性能^[14,17-25]。

对于过渡金属碳化物 (TMCs) 的研究要追溯到 1973 年, Levy 等^[26]首先研究了碳化钨的类铂催化性质, 之后便有很多关于过渡金属碳化物的催化性能的研究, 结果表明, TMCs 既低廉又有很高的稳定性, 在许多反应中表现出有趣的晶体性质^[27-29]。块状 TiC 结构具有高熔点、高硬度、抗腐蚀、抗氧化等优点, 因此对其切面的 HER 研究也比较多。2017 年, Silveri F 等^[28]研究了 TiC、VC、ZrC 和 NbC 的 (001)、(011) 和 (111) 表面, 计算表明这 4 种结构的 (001) 表面均具备最优的催化潜能。2019 年, Lin

收稿日期: 2021-10-12; 修回日期: 2021-12-07。

基金项目: 高等学校基本科研业务费研究项目 (SYKY2011, SYKY2102)、河北省高等学校青年拔尖人才计划项目 (BJ2019055)、河北省自然科学基金 (B2021412001) 和沧州市自然科学基金项目 (204001001) 资助 (The project was supported by the Universities Basic Research Program (SYKY2011, SYKY2102), Young Top-Notch Talent Project in Science and Technology of Department of Education of Hebei Province (BJ2019055), The Natural Science Foundation of Hebei Province of China (B2021412001) and National Natural Science Foundation of Cangzhou City (No.204001001)).

作者简介: 孙楠楠 (1989-), 女, 硕士, 研究方向: 纳米材料结构预测与催化计算, E-mail: sunhongnan2008@outlook.com, Tel: 13785794883 (Sun Nan-nan (1989-), Female, Master, Research subject: Nanomaterial structure prediction and catalytic calculations, E-mail: sunhongnan2008@outlook.com, Tel: 13785794883).

等^[29]也研究了 TiC (100) 表面的 HER 催化性能, 计算表明在低覆盖率下吉布斯自由能可达 0.13 eV, 施加应力后可使其达到 0 eV, 增加厚度也可以改善其 HER 的催化性能. TiC (100) 表面是一个双层的二维片结构, 每个单层表面是平面结构, 且钛原子和碳原子结合成四角构型. 值得注意的是, 二维催化剂的选取往往都是通过块状结构的切面得到的, 鲜有研究单层稳定的二维结构的催化性能的. 2012 年, Zhang 等^[30]构建了一种新奇的四角 TiC 单层片结构, 其表面是 zigzag 的, 该结构具有很高的结构稳定性和热稳定性. 基于该四角 TiC 单层片结构, 计算了其电子性质和能带结构. 选取了 5 个可能的 H 原子的配位点, 计算得到最合适的 HER 的催化位点, 并进一步着重研究该单层片在不同覆盖率下 HER 的催化性能及电子性质. 我们从一个新的角度给理论和实验工作者寻找合适的 HER 催化剂提供了思路, 为设计出高性能的 HER 催化剂提供了帮助.

1 计算方法

运用基于密度泛函理论的第一性原理 Quantum Espresso (QE) 计算软件包^[31], 计算中电子与电子间在相互作用中交换相关效应是通过广义梯度近似 GGA 的 PBE 计算方案来处理的, 电子波函数通过一平面波基矢组扩展^[32]. 采用 22 的超胞计算时, Monkhorst-Pack 型 K 点网格采用的是 551, 电子平面波的能量截断能设置为了 544 eV, 电荷密度截断能设置为 2176 eV. 为了避免周期性层状结构之间的相互作用, 真空层设置为 1.5 nm. 迭代过程中的能量的收敛阈值设成 1.36×10^{-5} eV, 力的原子结构弛豫的收敛标准是 1.36×10^{-2} eV/Broh. 能量计算都在倒易空间中进行. 为了得到稳定精确的计算结果, 笔者先优化晶胞的结构, 得到晶胞参数后, 再优化其内坐标, 在此基础上进行性质的计算.

HER 反应中吸附位上的氢的吉布斯自由能用以下公式计算:

$$\Delta G_{H^*} = E_{ads} + \Delta E_{ZPE} - T \Delta S_H \quad (1)$$

H^* 表示吸附在表面上的氢, E_{ads} 表示氢的吸附能, ΔE_{ZPE} 表示吸附态氢原子和氢气分子零点能差, 这个值在 0.0 到 0.04 eV 之间浮动^[32-35]. T 代表室温. ΔS_H 表示吸附态氢原子和氢气分子熵差, 实验上氢气的取 0.4 eV (可查阅 NIST 数据库), 而事实表明, 吸收位上的振动熵都很小, 可以忽略不计, 因此,

$\Delta S_H \approx -1/2 \Delta S_H^0$ 这里 ΔS_H^0 是氢气气态时的熵. 因此吉布斯自由能可以写成 $\Delta G_{H^*} = E_{ads} + 0.24 \text{ eV}$ ^[34]. 吉布斯自由能的值越趋近于零, 越能表明该材料在 HER 反应中具有良好的催化性能^[34]. 此外, 为了研究 HER 反应活性, 我们计算了氢在 TiC 二维片不同吸附位上的吸附能. 吸附能公式为

$$E_{ads} = E(\text{TiC} + n\text{H}) - E(\text{TiC} + (n-1)\text{H}) - \frac{1}{2} E(\text{H}_2) \quad (2)$$

其中 $E(\text{TiC} + n\text{H})$ 和 $E(\text{TiC} + (n-1)\text{H})$ 分别代表 TiC 二维片吸收 n 个 H 原子和 $n-1$ 个 H 原子后的总能, $E(\text{H}_2)$ 是气相 H_2 的总能量.

2 结果与讨论

2.1 *t*-TiC 单层片的晶格结构

基于已有的计算结果, 选择了单层四角 TiC 二维片结构—*t*-TiC^[30]. 结构性质的计算采用的是 $4 \times 4 \times 1$ 的超包, 共 16 个原子. 图 1a 是优化后得到的最稳定的 *t*-TiC 二维片结构, 其中紫色原子代表钛, 灰色原子代表碳. 超胞的晶格常数在 *a* 和 *b* 两个方向上分别是 0.7516 和 0.8508 nm, 垂直于表面的真空层厚度选择为 1.5. *t*-TiC 结构中每一个碳原子都被周围 4 个钛原子包围着, 并形成了稳定的钛碳键, *a* 方向上的钛碳键长约为 0.203, 而 *b* 方向上的钛碳键长为 0.212, 类似于有机分子中平面四角碳结构. 从仰视图中可以看到, *t*-TiC 二维结构并不是平面结构, 而是在 *a* 方向上呈现出了 zigzag 结构, 其键角为 131° , 因此侧视图呈现出了两层的结构, 且近乎平行. 图 1b 是 *t*-TiC 片的差分电荷密度图, 绿色代表得到电子, 黄色代表失去电子, 从图中可以明显的看出电子的转移情况, 电子是从 Ti 原子转移到了 C 原子. Bader 电荷分析表明, 大约有 1.6 e 的转移. 对于钛原子, 可以明显看出 3*d* 轨道结构, 钛原子通过 3*d* 轨道与周围的碳原子成键. 从 Ti 3*d* 电子态转移出来的自由电子并没有完全局域在 C 原子上, 而是在四周的 Ti—C 原子键间自由移动, 尤其是聚集在钛原子左右两侧 zigzag 原子键周围的最多. 此外可以看出 C 原子 2*p* 态上的电子大部分都聚集在钛碳原子键的上方. 这种非局域性的特点对该结构的稳定性起着关键性的作用, 它不仅降低了形成平面外原子键的活性, 而且增强了平面内 Ti—C 键的活性.

为了进一步研究 *t*-TiC 片结构的稳定性, 我们还计算了该结构每个原子的结合能, 其结合能计算公式为 $E_{coh} = (E_{\text{TiC}} - E_{\text{Ti}} - E_{\text{C}})/4$, 计算结果表明其每

个原子的结合能为 -6.94 eV/atom, 负号表明该结构是稳定结构, 数值越大稳定性越高. 该结果比块状的六角 TiC 结构的 -5.85 eV/atom 还要低, 因此 *t*-TiC

片结构是比较稳定的. 以上结果与 Zhang 等^[30]的计算结果基本一致.

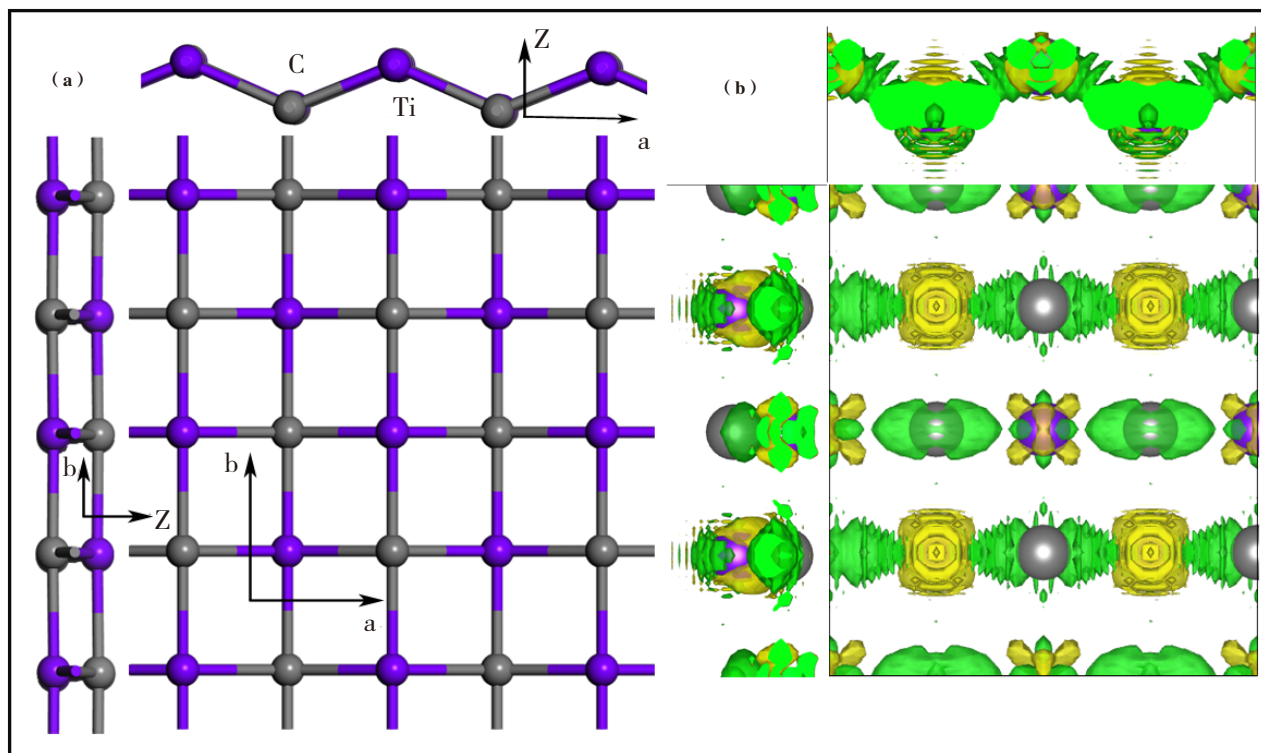


图 1 (a)*t*-TiC 片结构的正视图(ab 轴)、仰视图(az 轴)和侧视图(zb 轴) (紫色是钛原子, 灰色是碳原子);
(b)*t*-TiC 片结构的差分电荷密度图(绿色代表得电子, 黄色代表失电子, 等值曲面设置为 0.02 e/Bohr³)

Fig.1 (a) Top and side views of the *t*-TiC monolayer sheet Here Ti and C atoms are in purple and gray, respectively;

(b) Deformation electron density of the *t*-TiC sheet, Charge accumulation and depletion regions are in green and yellow, respectively, with the isosurface set at 0.02 e/Bohr³

2.2 *t*-TiC 单层片的电子性质

下面我们研究了 *t*-TiC 片结构的电子性质. 基于 PBE 函数计算方案, 发现 G 点附近有能带穿过费米能级(见补充材料图 S1a), 因此它具有金属性. 为了进一步研究它的金属行为, 我们计算了 *t*-TiC 片的分波态密度(PDOS)(见补充材料图 S1b). 分波态密度计算表明, *t*-TiC 片的金属性是 Ti 的 3d 轨道和 C 的 2p 轨道的共同贡献, 但主要是 Ti 的 3d 轨道的贡献. 在导带部分 1~2 eV 能量窗内, 可以看到 C 2p 和 Ti 3d 电子态有强烈的电子共振, 揭示了它们之间具有比较强的相互作用, 因此构成了 p-d 键, 这种 p-d 键有利于碳原子和钛原子之间四角结构的形成.

2.3 *t*-TiC 的吸附位选取及其吸附能计算

吸附能的大小可以体现 H 在催化剂表面吸附

能力的强弱. 当吸附能小于零时, 说明 H 原子可以在催化剂表面自发吸附, 且吸附能的值越小, 催化剂表面对 H 的吸附能力越强. 当吸附能大于零时, 说明 H 原子不能在催化剂表面自发吸附, 此时吸附能越大, 催化剂表面对 H 的吸附能力越弱.

我们重点找出了 5 个吸附位如图 2 (a) 所示, 析氢反应计算采用的 *t*-TiC 基底是 4×4 超胞, #1 位于仰视图中 zigzag 上层平面 Ti 原子的正上方 (topTi1), #2 位于 zigzag 下层平面 Ti 原子的正上方 (topTi2), #3 位于 zigzag 上层平面 C 原子的正上方 (topC1), #4 位于 zigzag 下层平面 C 原子的正上方 (topC2), #5 位于 TiC 原包的正中心处 (center 位). 图 2 (b) 分别是这 5 个吸附位吸附一个氢原子后的优化构型. 结果表明, topTi2 吸附位点经过优化后, 氢原子自发吸附到了近邻 topC1 位, topTi1 和 center

优化后氢原子均移动到了 topC2 位, 所考察的这 5 个位点中, 只有 topC2 的吸附位最稳定, 碳氢键长没有发生较大变化. 这表明 topTi1 位点、topTi2 位点和 center 位点均不能有效的吸附氢原子, 对析氢

反应呈现催化惰性, 不适宜作为析氢反应位点, 而 topC1 位和 topC2 位对析氢反应呈现一定的催化活性, 下面着重研究和探讨这两个吸附位的吸附特性.

我们将 *t*-TiC、Bilayer-TiC (100)、Monolayer-TiC

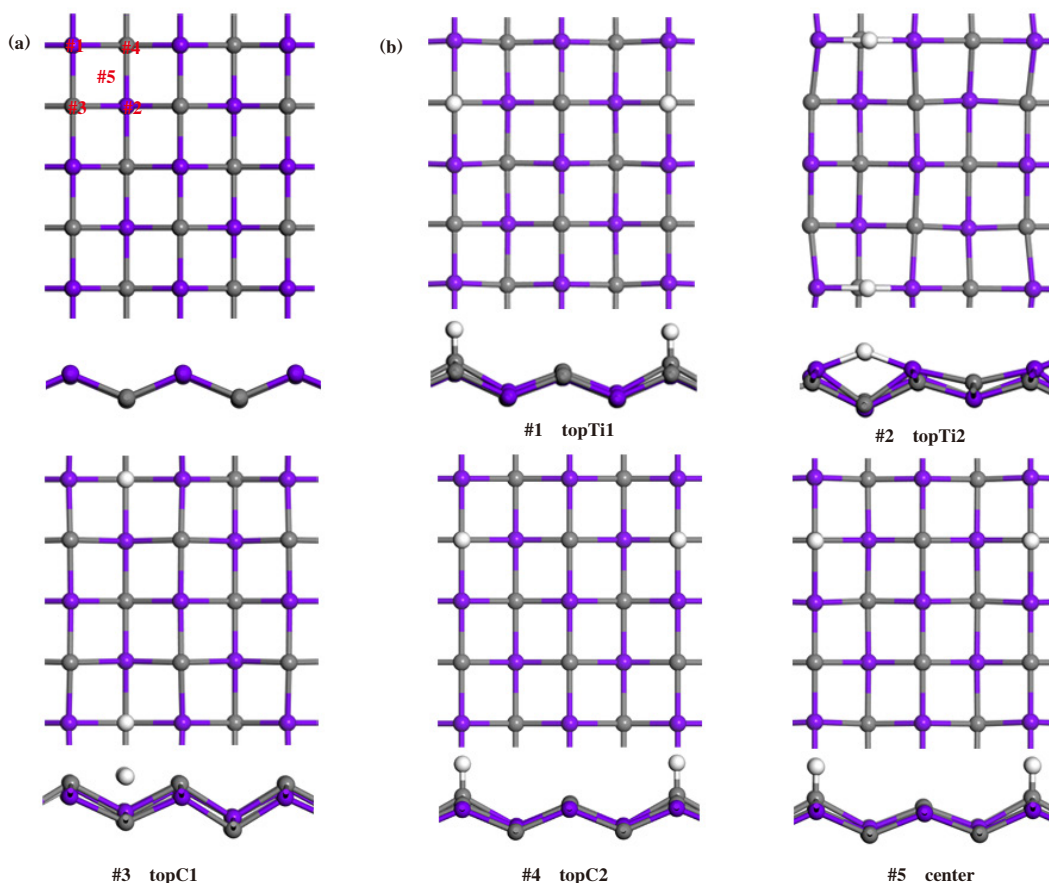


图 2 (a)441 超胞结构及选取的 5 个氢原子吸附位点;(b) 不同活性位点吸附氢原子的优化结构
(白色代表氢原子)

Fig.2 (a) The 441 optimized supercell including five categories of hydrogen adsorption sites; (b) Optimized geometries of *t*-TiC adsorbed by hydrogen atoms

The H is represented by white balls

(001) 和 TiC(011) 二维片上 $C_{on\ top}$ 位点的吸附能、C—H 键长、吉布斯自由能总结到了表 1 中, 可以看到表中所列结构在吸附过程中均表现为放热, 其中 *t*-TiC-topC2 位的吸附能大小与单层 TiC(001) 的吸附能相近, 说明 $C_{on\ top}$ 位点可以对氢原子做有效吸附.

大量研究表明, 吉布斯自由能 ΔG_H 是判定催化活性的关键参数. 原则上, 当 pH=0 时, 吉布斯自由能的理想值应该是趋近于 0. 当 ΔG_H 远大于 0 时, 说明催化剂难以吸附 H 原子, 进而难以生成大量的 H_2 , 当 ΔG_H 远小于 0 时, 说明催化剂表面与 H 原子的结合能力太强, 导致大量 H 原子吸附在催化剂表

面却难以脱附, 最终仍然无法生成 H_2 分子. 因此只有当 ΔG_H 近乎为 0 时, 才是析氢反应最好的催化剂材料. 我们计算了 *t*-TiC 片表面 topC1 和 topC2 吸附位点的吉布斯自由能(表 1). 可以看到, 当 H 吸附在 topC1 位点时, ΔG_H 的值最接近 0, 表现出比 topC2 位点更好的 HER 催化活性. 这是由于 topC2 位点的吸氢能力比 topC1 位点吸氢能力强, 反过来说, topC2 位点的脱附能力比 topC1 位点要弱, 因此 topC1 位点表现出比 topC2 位点更好的催化活性, 更容易产生 H_2 .

表 1 不同构型的 TiC 二维片上 Con top 位氢的吸附能、C—H 键长和吉布斯自由能

Table 1 Adsorption energy of hydrogen adsorption distance of C—H and Gibbs free energy on TiC sheet

	Site	$\Delta E_{ads}/\text{eV}$	Z_{ads}/nm	$\Delta G_{H^*}/\text{eV}$	Ref
<i>t</i> -TiC-topC1	Con top	-0.043	0.159	0.20	
<i>t</i> -TiC-topC2	Con top	-0.70	0.113	-0.46	
Bilayer-TiC(100)	Con top	-0.25~0	—	0.13	[29]
Monolayer-TiC(001)	Con top	-0.62	0.113	—	[28]
TiC(011)	Con top	-1.40	0.112	—	[28]

ΔE_{ads} : adsorption energy of hydrogen on TiC sheet; Z_{ads} : adsorption distance

2.4 不同氢覆盖率对析氢反应催化性能的影响

接下来考虑不同氢覆盖率对析氢反应催化性能的影响. 图 3 (a) 和 (b) 分别显示了 topC1 位点和 topC2 位点被氢原子 25%、50%、75%、100% 吸附的优化结构. 其中 θ 代表氢的覆盖率, 定义为 $\theta = n_H / n_{\text{surface-c}}$. 这里的代表被吸附在 *t*-TiC 片表面氢原子的个数, $n_{\text{surface-c}}$ 指的是等价吸附位的个数, 因

为在 4×4 的超胞中有 4 个等价吸附位, 因此分母都是 4, 覆盖率分别是 1/4、2/4、3/4 和 4/4. 对于这两种吸附位, 正视图中显示基底结构在优化后都保持了原有的构型, 没有发生明显的形变, 但侧视图显示, 晶体拓扑构型均发生了一定的重构, 且 *t*-TiC-topC1 位点重构最为明显.

对于 *t*-TiC-topC1 位点图 3 (a), 随着氢原子

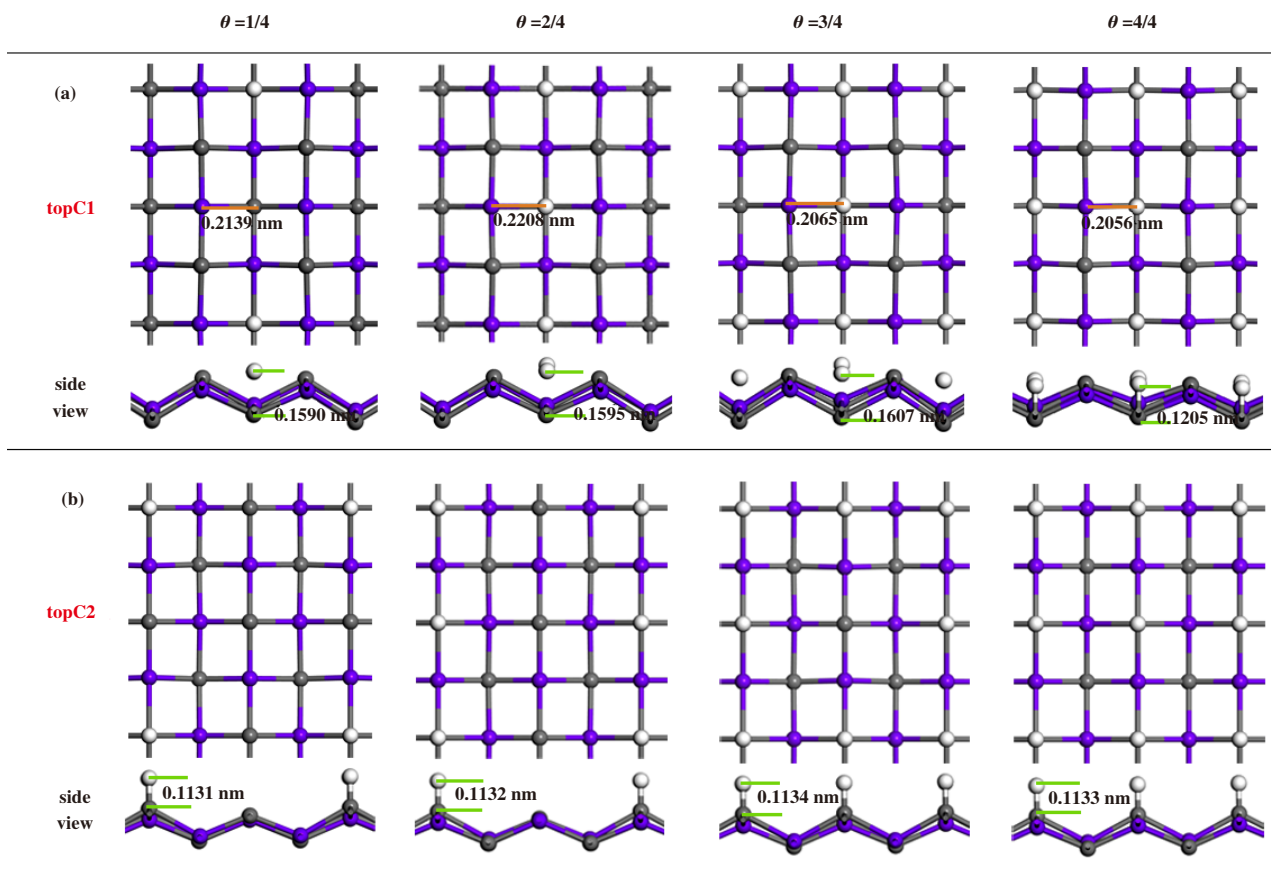


图 3 topC1 位点和 topC2 位点在不同覆盖率下的优化构型

Fig.3 Optimized geometries of hydrogen-absorbed *t*-TiC sheets at different coverages

覆盖率从 25% 增至 75%, C—H 键长保持稳定. 当覆盖率增长为 100% 时, C—H 键长由原来的 0.1607 左

右减少到约 0.1205。以氢原子吸附在中心处 topC1 位点为例, 橘黄色短线代表的是此处的 Ti—C 键长, 可以发现当吸附率从 25% 增加至 50% 时, Ti—C 键长会增加, 即氢原子的吸附会造成四周钛原子的远离, 当吸附率增至 75% 时, 由于边缘四角处氢原子的吸附, 影响了片内所有钛原子, 此时钛原子往中间偏移, Ti—C 键长变短. 当吸附率增至 100% 时, 片内所有钛原子均处于两个氢原子的中间, 此时 Ti—C 键长最短. 从图 4(a) 的差分电荷密度图中可以看出, 由于金属原子及结构畸变的存在, 电子转移呈现不同程度的非局域化特性, 在只有 1 个氢原子吸附 (25% 吸附率) 时, 电子转移发生在被吸附碳原子、氢原子和被吸附碳原子四周的钛原子之间, 其他原子不受影响. 当吸附第 2 个和第 3 个氢原子后, 片内所有原子均发生了电荷转移, 主要集中在被吸附的

碳原子和其四周的钛原子周围, 未被吸附的碳原子也伴有少量电子积聚, 呈现非局域的电子排布, 随着吸附氢原子进一步增加, 电子转移逐渐朝局域化过渡, 即每一个氢原子只与被吸附碳原子和四周的钛原子发生电荷转移, 未被吸附的碳原子几乎无电荷转移. 这 4 种氢吸附率对应的 ΔG_{H^*} 分别为 0.200, 0.412, 0.661 和 0.891 eV (图 5). 25% 的覆盖率具有最小的吉布斯自由能, 随着覆盖率的增加, 吉布斯自由能也在逐渐增加, 因此 *t*-TiC-topC1 位点在低覆盖率时表现出较好的 HER 催化性能. 有意思的是, 通过总态密度的计算可以看出 (补充材料图 S2), 与未吸附氢原子的 *t*-TiC 的态密度相比, 其仍然展示出很好的导电性. 我们得到了与 Lin 等^[29]研究的关于 TiC(100) 的析氢反应类似的结论.

对于 *t*-TiC-topC2 位点图 3 (b), 随着氢原子

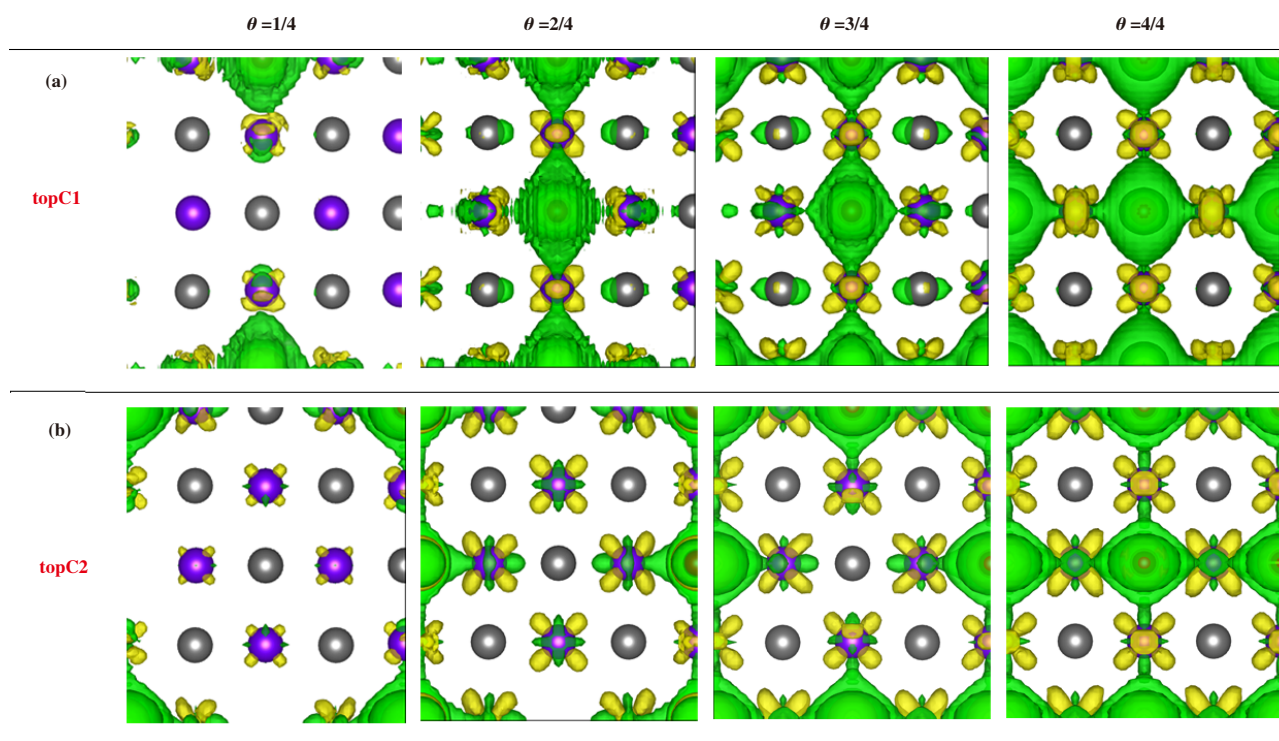


图 4 topC1 位点和 topC2 位点在不同覆盖率下的差分电荷密度图
(等值面为 0.003 e/Bohr³)

Fig.4 Deformation electron density with different hydrogen coverage
(with the isosurface set at 0.003 e/Bohr³)

覆盖率从 25% 增至 100%, C—H 键长基本不变, 在氢原子的吸附作用下, 被吸附碳原子均离开原位置有所上升. 差分电荷密度也显示出局域化特性 (图 4 (b)), C 原子电子转移仅发生在 C—H 键附近, 未被吸附的碳原子几乎无电子转移, 在不同氢吸附率下,

电子密度相对均匀, 没有明显变化. 这与 C—H 键呈现相同的键长完全一致. Bader 电荷分析表明, 吸附对表面电子影响很小, topC1 和 topC2 吸附位上的氢原子各保留了一个电子, 且随着覆盖率的增加, topC2 位点上氢原子的得电子数很稳定 (补充材料表

S1). 这 4 种氢吸附率对应的分别为 -0.459 , -0.129 , -0.121 和 -0.061 eV(图 5). 在覆盖率为 100% 时, 吉

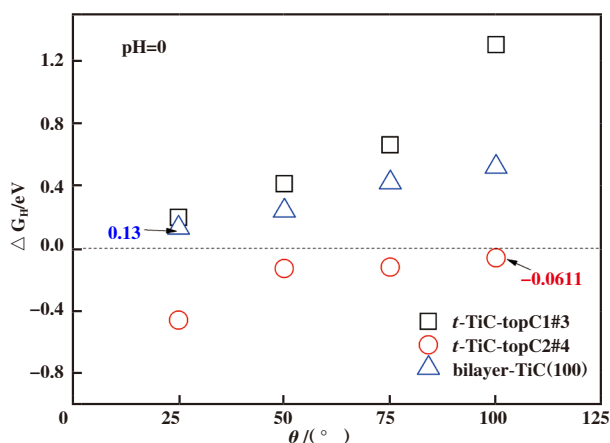


图 5 不同位点吸附氢原子吉布斯自由能

Fig.5 Gibbs free energy of hydrogen adsorbed at different sites

布斯自由能的值非常接近于 0, 这个结果比双层 TiC (100) 二维片的 0.13 eV 和 Pt 的 -0.09 eV 都要小. 通过总态密度的计算可以看出(补充材料图 S2), 与未吸附氢原子的 TiC 单层片的态密度相比, 随着吸氢原子数量的增加, 导电性能在逐渐增加, 相比 topC2 位点, 其导电性能增加的更加明显. 因此 *t*-TiC 结构的 topC2 位点在高覆盖率时具有良好的催化性能. 有望成为析氢反应中良好的催化剂.

从上述原子和电子结构分析可以看出, 当氢原子与碳原子成键时的电荷转移呈现非局域化分布时, 吉布斯自由能偏离 0 eV 较大, 析氢性质较差, 而当电荷转移开始出现局域化分布时, 吉布斯自由能开始趋向于 0 eV, 析氢性质较好. *t*-TiC 结构的 topC2 位点有利于析氢反应的稳定进行. 有望成为析氢反应中良好的催化剂.

3 结论

利用密度泛函理论, 优化了四角 TiC 单层片结构, 得出每个原子的结合能为 -6.94 eV/atom, 该结果比块状的六角 TiC 结构的 -5.85 eV/atom 还要低, 因此四角 TiC 二维片是具有结构稳定性的. 能带结构和态密度结果表明四角 TiC 单层片具有一定的导电性, 因此其具有成为 HER 催化剂的可能性, 进而在 TiC 单层片表面选取了 5 个配位点, 优化后只有 topC1 位点和 topC2 位点比较稳定, 具有吸附氢原子的潜力. 最后计算了 TiC 单层片表面在 topC1 位

点上和 topC2 位点上的不同氢覆盖率的吉布斯自由能, 并利用差分电荷密度计算系统分析了电荷转移与成键特性. 结果表明, topC2 位点的电荷分布随着覆盖率的增加趋于局域化, 当覆盖率达到 100% 时, 吉布斯自由能达到 -0.061 eV, 表明 topC2 位点在高覆盖率时具有很好的催化性能. 我们的研究为电化学还原水的析氢反应提供了一种有前景的二维催化剂材料.

参考文献:

- [1] Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting[J]. *Nat Photonics*, 2012, **6**(8): 511–518.
- [2] a. Datta A. Modelling doped (Ni, Pd, Pt) sulfur-nitrolic systems as new motifs for storage of hydrogen[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, **11**(46): 11054–11059.
b. Liu Hong-xia(刘洪霞), Lu Gong-xuan(吕功煊). Research progress for hydrogen evolution from formaldehyde(甲醛催化制氢的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2020, **34**(3): 210–226.
c. Wang Yu-ying(王玉莹), Chen Jian-biao(陈建彪), Zhang Xu-qiang(张旭强), et al. Effects of different linear diamines on the performance of photocatalysts for hydrogen production of sensitized graphene(不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 1–7.
- [3] Tamburic B, Dechatiwongse P, Zemichael F W, et al. Process and reactor design for biophotolytic hydrogen production[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**(26): 10783–10794.
- [4] Li X X, Zhao J, Yang J L. Semihydrogenated BN sheet: A promising visible-light driven photocatalyst for water splitting[J]. *Sci Rep*, 2013, **3**: 1858.
- [5] Tan S M, Sofer Z, Luxa J, et al. Aromatic-exfoliated transition metal dichalcogenides: Implications for inherent electrochemistry and hydrogen evolution[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(7): 4594–4607.
- [6] Bhanvase B A, Sonawane S H. A review on graphene-TiO₂ and doped graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment[J]. *Environ Technol Rev*, 2017, **6**(1): 1–14.
- [7] Cao S, Chen Y, Wang C J, et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution by nickel phosphide nanoparticles from aqueous solution[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(72): 10427–10429.

- [8] Safizadeh F, Ghali E, Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - a Review[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, **40**(1): 256–274.
- [9] Yang L J, Zhou W J, Hou D M, *et al.* Porous metallic MoO₂-supported MoS₂ nanosheets for enhanced electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(12): 5203–5208.
- [10] Li H, Du M, Mleczko M J, *et al.* Kinetic study of hydrogen evolution reaction over strained MoS₂ with sulfur vacancies using scanning electrochemical microscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(15): 5123–5129.
- [11] Wan C, Regmi Y N, Leonard B M. Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Angew Chemie-Int Ed*, 2014, **53**(25): 6407–6410.
- [12] Kelly T G, Hunt S T, Esposito D V, *et al.* Monolayer-palladium supported on molybdenum and tungsten carbidesubstrates as low-cost hydrogen evolution reaction (HER)electrocatalysts[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**(14): 5638–5644.
- [13] Das R K, Wang Y, Vasilyeva S V, *et al.* Extraordinary hydrogen evolution andoxidation reaction activity from carbon nanotubes andgraphitic carbons[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(8): 8447–8456.
- [14] Sathe B R, Zou X X, Asefa T. Metal-free B-doped graphene withefficient electrocatalytic activity for hydrogen evolutionreaction[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(7): 2023–2030.
- [15] Caban-Acevedo M, Stone M L, Schmidt J R, *et al.* Efficient hydrogen evolution catalysis usingternary pyrite-type cobalt phosphosulphide[J]. *Nat Mater*, 2015, **14**(12): 1245–1251.
- [16] Dolganov A V, Tarasova O V, Ivleva A Y, *et al.* Iron(II) clathrochelates aselectrocatalysts of hydrogen evolution reaction at low pH[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, **42**(44): 27084–27093.
- [17] Lukowski M A, Daniel A S, Meng F, *et al.* Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(28): 10274–10277.
- [18] Qu Y J, Pan H, Kwok C T, *et al.* Effect of doping on hydrogenevolution reaction of vanadium disulfide monolayer[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2015, **10**(480): 1–7.
- [19] Li H L, Yu K, Tang Z, *et al.* Experimental and first-principles investigation of MoWS₂ with high hydrogen evolution performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8**(43): 29442–29451.
- [20] Chen X F, Yu K, Shen Y H, *et al.* Synergistic effect of MoS₂ nanosheets and VS₂ for the hydrogen evolution reaction with enhanced humidity-sensing performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(48): 42139–42148.
- [21] Mir S H, Chakraborty S, Warna J, *et al.* A comparative study of hydrogen evolution reaction onpseudo-monolayer WS₂ and PtS₂: Insights based on the density functional theory[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(3): 687–692.
- [22] Mir S H, Chakraborty S, Jha P C, *et al.* Two-dimensional boron: Lightest catalyst for hydrogen andoxygen evolution reaction[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, **109**(5): 053903.
- [23] Wu C. Inorganic two-dimensional nanomaterials[M]. Burlington House, Piccadilly, Westminster, London, W1J OBA : The Royal Society of Chemistry, 2017.
- [24] Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, **42**(16): 11053–11077.
- [25] Min S X, Qin J Y, Hai W X, *et al.* Electrochemical growth of MoS_x on Cu foam: A highly active and robust three-dimensional cathode for hydrogen evolution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, **43**(10): 4978–4986.
- [26] Levy R B, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis[J]. *Science*, 1973, **181**(4099): 547–549.
- [27] Qi K Z, Wang G C, Zheng W J. A first-principles study of CO hydrogenation into methane on molybdenum carbides catalysts[J]. *Surf Sci*, 2013, **614**: 53–63.
- [28] Silveri F, Quesne M G, Roldan A, *et al.* Hydrogen adsorption on transition metal carbides: A DFT study[J]. *PhysChemChemPhys*, 2019, **21**(10): 5335–5343.
- [29] Lin X D, Zhou Y G. Titanium carbide sheet: Metallic 2D structure with intrinsic and high catalytic activity for the hydrogen evolution reaction[J]. *J Physcondens Matter*, 2019, **31**(35): 355302.
- [30] Zhang Z H, Liu X F, Boris I Yakobson, *et al.* Two-dimensional tetragonal TiC monolayer sheet and nanoribbons[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(47): 19326–19329.
- [31] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, *et al.* QUANTUM ESPRESSO: A modular andopen-source software project for quantum simulations ofmaterials[J]. *J Phys Condens Matter*, 2009, **21**(39): 395502–395521.
- [32] Perdew J P, Burke K, Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system[J]. *Phys Rev B*, 1996, **54**(23): 16533–16539.

- [33] Rupp C J, Chakraborty S, Anversa J, *et al.* Rationalizing the hydrogen and oxygen evolution reaction activity of two-dimensional hydrogenated silicene and germanene [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8**(2): 1536–1544.
- [34] Norskov J K, Bligaard T, Logadottir A, *et al.* Trends in the exchange current for hydrogen evolution[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**(3): J23–J26.
- [35] Tan T L, Wang L L, Johnson D D, *et al.* A comprehensive search for stable Pt-Pdnanoalloy configurations and their use as tunable catalysts[J]. *Nano Lett*, 2012, **12**(9): 4875–4880.

Investigation of the Hydrogen Evolution Reaction on Two-dimensional Tetragonal TiC Monolayer Sheet

SUN Nan-nan^{1*}, ZHAO Zhi-chao^{1,2}, ZHANG Yu¹, ZHAO Cui-lian¹, DONG Hai-yang¹

(1. Hebei University of Water Resources and Electric Engineering, Cangzhou 061000, China;

2. Hebei Thchnology Innovation Center of Phase Change Thermal Management of Data Center, Cangzhou 061000, China)

Abstract: Electrochemical water splitting is one of the most efficient ways to generate long-term hydrogen energy. Transition metal carbides have received increased attention due to their low cost and high catalytic activity in hydrogen evolution reactions (HER). This research used the first principles of the density functional theory to investigate the stability and electronic properties of the two-dimensional (2D) tetragonal titanium carbide (*t*-TiC) sheet. Then, we selected five hydrogen adsorption sites, and optimized results reveal two ideal adsorbed sites: topC1 and topC2. To compare their catalytic ability in the HER, the adsorption energy and Gibbs free energy (ΔG_H) of the hydrogen adsorption on the *t*-TiC surface with different active sites and hydrogen coverage rates are investigated. The results show that the of the topC2 site at the 100% hydrogen coverage is about -0.0611 eV, indicating that the topC2 site can have good catalytic activity for the HER. The charge density difference and electronegativity are used to analyze the charge transfers and bonding details of the two carbon-hydrogen adsorptions as the associated structures and relative ΔG_H are explained further. This research demonstrates a promising 2D catalyst material for the HER of electrochemical reducing water.

Key words: density functional theory; TiC monolayer sheet; coverage rate; catalytic ability

补充材料

Supplementary Information (SI)

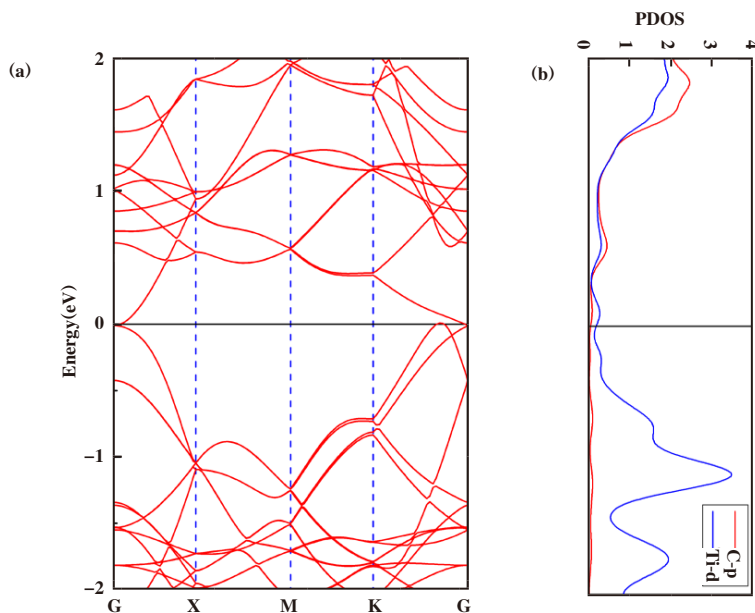


图 S1 (a) 结构能带图(b)分波态密度图

Fig.S1 Band structure (a) and PDOS (b) of the *t*-TiC sheet

表 S1 不同覆盖率下的bader电荷分析

Table S1 Bader charge analysis under different hydrogen coverages

e^-	$\theta = 1/4$	$\theta = 2/4$	$\theta = 3/4$	$\theta = 4/4$
<i>t</i> -TiC-topC1	1.16	1.20	1.23	1.03
<i>t</i> -TiC-topC2	1.06	1.07	1.06	1.03

e^- : Bader charge on the adsorbed hydrogen in atomic units. θ : coverage.

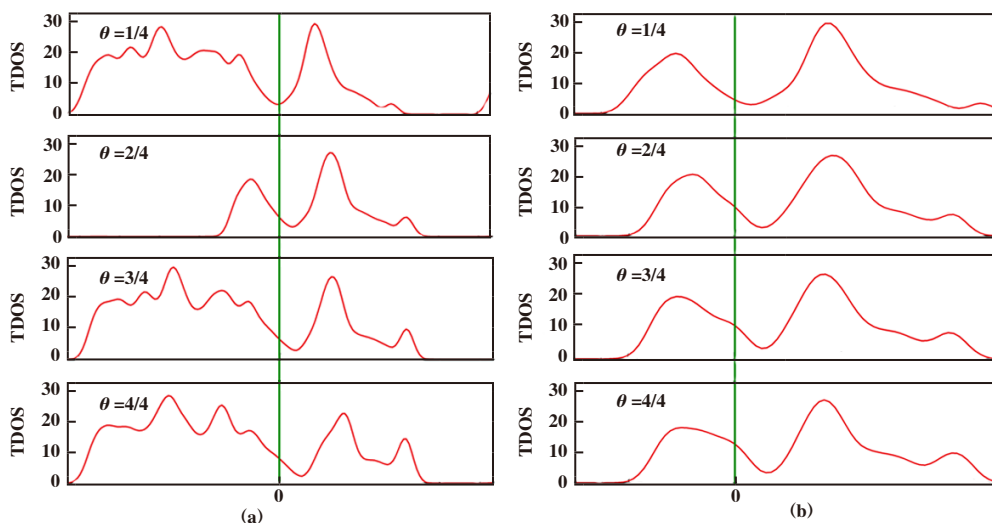


图 S2 topC1 和 topC2 在不同覆盖率下的总态密度图

Fig.S2 The TDOS of topC1 and topC2 under different hydrogen coverages