

引用格式:王倩,方志刚,吕孟娜,等. 团簇 Mo_2S_4 的催化析氢活性计算分析[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(6): 9–16.

WANG Qian, FANG ZhiGang, LV MengNa, et al. Calculation and analysis of the catalytic hydrogen evolution activity of the Mo_2S_4 cluster[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(6): 9–16.

团簇 Mo_2S_4 的催化析氢活性计算分析

王倩 方志刚* 吕孟娜 许友 毛智龙

(辽宁科技大学 化学工程学院, 鞍山 114051)

摘要: 利用 Gaussian 09 程序对团簇 Mo_2S_4 进行全参数的优化计算,根据前线轨道理论对计算所得的 10 种稳定构型进行催化析氢反应活性的研究,由前线轨道图及团簇 Mo_2S_4 与水分子的前线轨道能级差探究团簇 Mo_2S_4 在催化水解析氢中的反应活性,进而确定团簇 Mo_2S_4 催化析氢活性最好的理论模型。结果表明,团簇 Mo_2S_4 单重态构型的稳定性优于三重态构型,三重态构型催化水解析氢的能力相较于单重态构型更占优势;构型 5⁽³⁾ 在吸附氢原子与解吸氢原子的反应中都有较好的反应活性,构型 4⁽¹⁾ 的反应活性最弱。

关键词: 团簇 Mo_2S_4 ; 热力学稳定性; 析氢反应; 催化活性; 前线轨道理论

中图分类号: O641 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.06.002

引言

氢能源是能源危机爆发后的一大研究热点,其具有能量转化率高、产物可回收利用等优点。目前氢能源的主要获取途径仍为水的电解析氢,已有研究报道^[1-3],贵金属单质 Pt 是良好且高效的电催化析氢材料,Pt 纳米粒子可用于燃料电池及电解器电解水裂解等方面,但由于自然资源稀缺和价格高昂等原因导致其不能满足工业生产的需要,无法得到广泛的应用。因此,人们现在致力于寻找析氢水解能力强、价格低、催化活性好且自然界含量高的非贵金属催化剂作为贵金属 Pt 的替代品^[4-6]。

过渡金属掺杂非金属作为电催化析氢的催化剂已被证明具有良好的催化效果,包括过渡金属硫化

物、过渡金属磷化物、过渡金属硼化物等^[7-11]。其中,不同形态的过渡金属硫化物材料(如纳米管、纳米团簇、纳米粒子等)由于具有成本低、自然界含量高、催化性能优良等优点而得到广泛应用^[12-13]。在过渡金属硫化物中,Mo-S 体系由于其独特的空间结构特征而受到人们的关注。Wang 等^[14]提出,由于 Mo 原子上的未配对电子,小尺寸 $(\text{MoS}_2)_n$ ($n = 1 \sim 2$) 倾向于具有磁性,但对 $(\text{MoS}_2)_n$ 的催化性能并未说明。Li 等^[15]提出,MoS₂ 由于其丰富的不饱和 S 边界,有着优异的内禀活性,构建多相界面是一种有效提高 MoS₂ 电催化析氢性能的策略。Swain 等^[16]认为,虽然 MoS₂ 具有丰富的活性边缘位置,但 MoS₂ 在碱性与中性溶液中的催化性能不能达到预期效果,限制了 MoS₂ 的广泛应用。Ruffman 等^[17]研究了碳基调节 MoS₂ 基面与边缘位置的吸附性能,探究在不同碳载体的 MoS₂ 的基面和边缘上氢吸附能趋势,以用于筛选新的候选催化剂载体,为改进现有 MoS₂ 催化剂提供了有用的参考。Chen 等^[18]采用原位水热和化学气相沉积相结合的方法,在碱性条件下合成了具有优异析氢反应(HER)和析氧反应(OER)性能的 C-N-MoS₂/CC-700 催化剂,发现氯化萘的沉积诱导了 MoS₂ 中的不饱和硫缺陷和 Mo-N 键形成,C-N-MoS₂/CC-700 表面将暴露出更多的催化活性位点,这对电催化水分解非常有利。

收稿日期: 2021-05-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51634004); 国家级大学生创新创业训练计划(202010146009/202010146016/202110146027); 辽宁省大学生创新创业训练计划(202110146049/202110146052/202110146030/202110146055/202110146040/202110146056)

第一作者: 女, 2001 年生, 本科生

* 通信联系人

E-mail: lnfzg@163.com

Jayabal 等^[19]总结了 MoS_2 基电催化剂在 HER 和氧还原反应 (ORR) 方面的优势,讨论了 MoS_2 纳米片在催化活性方面面临的主要障碍,提出了提高 MoS_2 基材料催化活性的策略和潜在途径,从而有助于人们更好地理解二维层状 MoS_2 基催化剂的高电催化活性。以上研究主要集中在 Mo-S 体系中 MoS_2 的催化性能方面,而针对 Mo_2S_4 催化活性的研究甚少,因此本文以团簇 Mo_2S_4 作为研究对象,对其稳定性和催化活性进行理论计算及分析,得出催化活性较好的构型,以期所得的结论可以为 Mo-S 体系的相关研究提供参考。

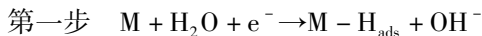
1 计算方法与催化水解析氢反应机理

1.1 计算方法

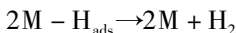
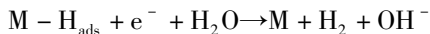
根据密度泛函理论^[20],在较高量子化学计算水平 B3LYP/Lan12dz 下^[21],对 Mo、S 原子采用含相对论修正的有效核电势价电子从头计算基组^[22],即采用 18-eECP 的双 ξ 基组 (3s、3p、3d/2s、2p、2d) 加 double zeta 优化,并在 S 原子上添加极化函数 $\xi_{\text{s,d}} = 0.55$ ^[23]。对根据拓扑学原理^[24]所设计的团簇 Mo_2S_4 异构体进行全参数优化计算与虚频验证,所有优化计算过程均采用启天 M4390 计算机上的 Gaussian 09 程序完成^[25],前线轨道图由 Gauss View 软件绘制完成。在此量化水平下,优化收敛均方根位移小于 0.001 2,最大位移小于 0.001 8,均方根作用力小于 0.000 3,最大作用力小于 0.000 45。

1.2 催化水解析氢反应机理

以团簇 Mo_2S_4 (以 M 表示) 为模拟对象,其催化水解析氢的反应机理为^[26]



第二步 有两种途径:



其中 H_{ads} 表示吸附在团簇 Mo_2S_4 上的 H 原子,下文以 $\text{M} - \text{H}_{\text{ads}}$ 表示吸附 H 原子的 $(\text{Mo}_2\text{S}_4) - \text{H}_{\text{ads}}$ 模型。

2 结果与讨论

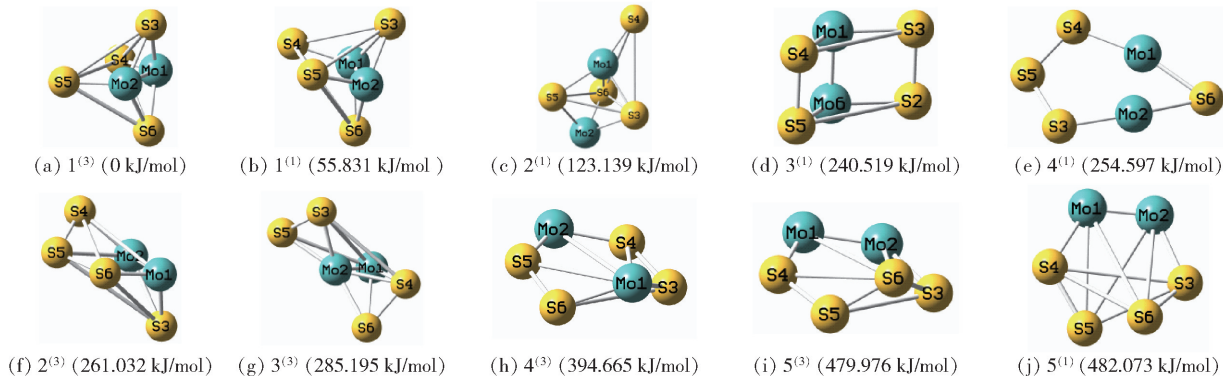
2.1 团簇 Mo_2S_4 的优化构型及热力学稳定性分析

根据热力学稳定性,排除异构体中能量较高及含虚频的不稳定构型后,得到 10 种稳定构型,其中单重态和三重态各 5 种。以能量最低的构型 1⁽³⁾ 为参考,设其能量为 0 kJ/mol,并按照各稳定构型相对能量的高低排序,绘制出如图 1 所示的各稳定构型图。根据式(1)和(2)计算团簇 Mo_2S_4 各优化构型的结合能 $E_{\text{BE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 和吉布斯自由能变 $\Delta G(\text{Mo}_2\text{S}_4)$,结果列在表 1 中。

$$E_{\text{BE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4) = 2E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}) + 4E_{\text{ZPE}}(\text{S}) - E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4) \quad (1)$$

$$\Delta G(\text{Mo}_2\text{S}_4) = G(\text{Mo}_2\text{S}_4) - 2G(\text{Mo}) - 4G(\text{S}) \quad (2)$$

式中, $E_{\text{ZPE}}(\text{Mo})$ 、 $E_{\text{ZPE}}(\text{S})$ 、 $E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 分别表示 Mo 原子、S 原子、团簇 Mo_2S_4 的零点振动能; $G(\text{Mo})$ 、 $G(\text{S})$ 、 $G(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 分别表示 Mo 原子、S 原子、团簇 Mo_2S_4 的吉布斯自由能。 $G(\text{Mo}) = -176\,665.180$ kJ/mol; $G(\text{S}) = -26\,397.780$ kJ/mol; $E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}) = -176\,621.909$ kJ/mol; $E_{\text{ZPE}}(\text{S}) = -26\,355.948$ kJ/mol; $E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 和 $G(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 的数据见表 1。 $E_{\text{BE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 越大,团簇 Mo_2S_4 的稳定性越好; $\Delta G(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 越大,反应的自发



上角括号内的数字表示构型的自旋多重态,构型后括号内的数值(如 55.831 kJ/mol)表示构型的相对能量。

图 1 团簇 Mo_2S_4 的优化构型图

Fig. 1 Optimized configuration diagrams of the Mo_2S_4 cluster

程度越小。由表 1 可知,构型 1⁽³⁾ 的 $E_{\text{BE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 最大, $\Delta G(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 最小,故其热力学稳定性最好。同理,结合 $E_{\text{BE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 与 $\Delta G(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 分析其他稳定构型,得出其稳定程度的大小顺序为: 1⁽³⁾ > 1⁽¹⁾ > 2⁽¹⁾ > 3⁽¹⁾ > 4⁽¹⁾ > 2⁽³⁾ > 3⁽³⁾ > 4⁽³⁾ > 5⁽³⁾ > 5⁽¹⁾。整体上,单重态构型的稳定程度排序靠前,故在热力学上单重态的稳定性相较于三重态更好,单重态构型反应的难度较大。

表 1 团簇 Mo₂S₄ 优化构型的能量参数

Table 1 Energy parameters for the optimized configurations of the Mo₂S₄ cluster

构型	$E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)/$ (kJ·mol ⁻¹)	$G(\text{Mo}_2\text{S}_4)/$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_{\text{BE}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G(\text{Mo}_2\text{S}_4)/$ (kJ·mol ⁻¹)
1 ⁽³⁾	-461 232. 142	-461 332. 901	2 564. 533	-108 002. 542
1 ⁽¹⁾	-461 176. 311	-461 272. 541	2 508. 702	-107 942. 182
2 ⁽¹⁾	-461 109. 004	-461 206. 922	2 441. 395	-107 876. 562
3 ⁽¹⁾	-460 991. 623	-461 087. 937	2 324. 014	-107 757. 577
4 ⁽¹⁾	-460 977. 545	-461 077. 290	2 309. 936	-107 746. 931
2 ⁽³⁾	-460 971. 110	-461 071. 635	2 303. 501	-107 741. 276
3 ⁽³⁾	-460 946. 947	-461 049. 644	2 279. 338	-107 719. 284
4 ⁽³⁾	-460 837. 477	-460 941. 636	2 169. 868	-107 611. 277
5 ⁽³⁾	-460 752. 167	-460 854. 222	2 084. 558	-107 523. 863
5 ⁽¹⁾	-460 750. 069	-460 847. 304	2 082. 460	-107 516. 945

2. 2 团簇 Mo₂S₄ 催化水解析氢的前线轨道

2. 2. 1 团簇 Mo₂S₄ 的 HOMO 图与水分子的 LUMO 图

根据能量的高低可将分子周围分布的电子云划分为不同的分子轨道,由前线轨道理论(frontier molecular orbital theory, FMO)^[27] 可知, HOMO (highest occupied molecular orbital) 是能量最高、电子所受束缚最小的最高占据轨道, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 是能量最低、电子所受束缚最大的最低未占据轨道。在双分子反应过程中,分子轨道发生相互作用,优先起作用的是前线轨道,电子从 HOMO 流向 LUMO。当二者按照正与正、负与负的叠加方式相互接近,即二者对称性较好时,反应较易进行。此外,由于团簇 Mo₂S₄ 三重态构型分子轨道内是 2 个自旋不配对的 α 电子(自旋向上)和 β 电子(自旋向下),而单重态构型的电子自旋成对,无自旋向上与自旋向下之分,故为了更好地分析催化析氢反应活性,现同时列出团簇 Mo₂S₄ 各三重态构型的 α -HOMO 与 β -HOMO 图以及单重态的 HOMO

图与水分子的 LUMO 图,如图 2 所示。团簇 Mo₂S₄ 催化水解析氢时,电子从团簇的 HOMO 流向水分子的 LUMO,团簇 Mo₂S₄ 与水分子中的氢原子结合,形成 M-H_{ads} 结构模型,即完成了催化析氢反应机理中的第一步。从图 2 可以看出,团簇 Mo₂S₄ 与水分子的构型分别被深浅程度不同的 2 种阴影部分所覆盖,其中浅色阴影部分代表轨道波函数相位为正,深色阴影部分代表轨道波函数相位为负。二者相互覆盖的范围与面积表示电子在前线轨道出现时的离域空间,即催化水解析氢反应的活跃区域。

首先对水分子的 LUMO 图进行分析,其浅色阴影仅为内部氧原子周围一小部分,水分子外围部分均被深色阴影所包围,故在水分子的 LUMO 中,轨道波函数为负的电子离域空间较大。再对团簇 Mo₂S₄ 各稳定构型的 HOMO 图进行分析,整体上来看,团簇 Mo₂S₄ 的稳定构型的对称性较好,深色区域与浅色区域相当,当水分子的 LUMO 深色区域与团簇 Mo₂S₄ 的 HOMO 深色区域进行同号重叠,即二者轨道波函数相位为负的部分重叠时,意味着二者较易完成轨道间电子的转移与原子间的有效成键,氢原子附着于团簇上,即完成反应机理中的第一步。进一步观察三重态构型的 HOMO 图,可以看出同一构型的 β -HOMO 的深色区域均大于 α -HOMO 的深色区域,并且除了构型 1⁽³⁾ 的 α -HOMO 图与 β -HOMO 图均具有良好的对称性外,其余构型的 β -HOMO 图的对称性均优于 α -HOMO 图,这在一定程度上说明整体上三重态构型的 β -HOMO 对团簇 Mo₂S₄ 的贡献比 α -HOMO 大,在催化水解析氢过程中,团簇 Mo₂S₄ 倾向于由团簇的 β -HOMO 流向水分子的 LUMO。相较于三重态构型的 HOMO 图,单重态构型的 HOMO 图的对称性均较好,但深色阴影部分与浅色阴影部分重叠得比较多,而浅色阴影不利于电子的流动与原子间的成键,故当团簇 Mo₂S₄ 与水分子的 LUMO 相互重叠时,电子较难从 Mo₂S₄ 流向水分子,即吸附氢原子生成 M-H_{ads} 更困难,因此三重态构型催化水解析氢的能力相较于单重态构型更占优势。

2. 2. 2 团簇 Mo₂S₄ 与水分子反应的前线轨道能级差

从 2. 2. 1 节中分析得到的关于反应难易程度的结论,仅是从团簇 Mo₂S₄ 与水分子的电子离域空间大小方面进行比较分析,故具有一定的局限性,并不能准确地比较出团簇 Mo₂S₄ 各稳定构型的催化活性大小。同时,由前线轨道理论可知,当团簇 Mo₂S₄ 与

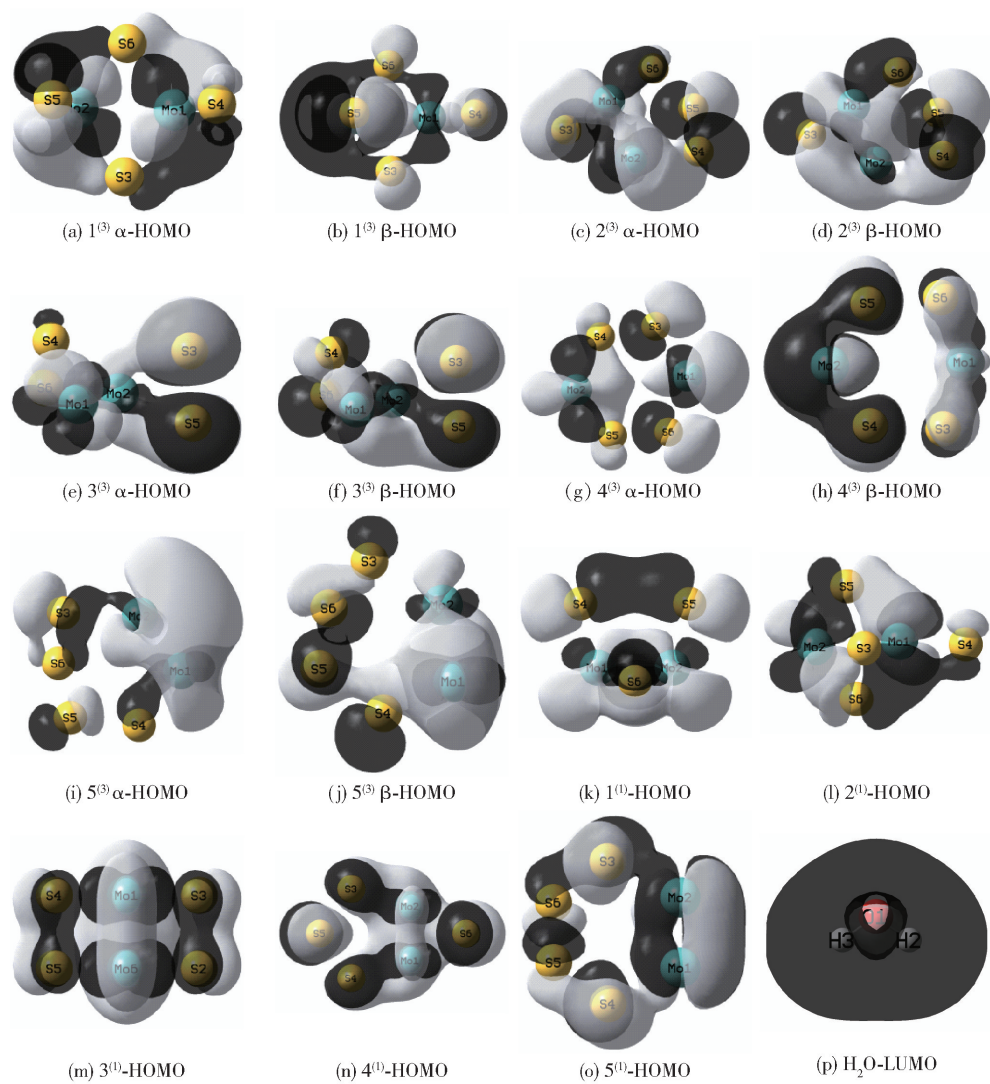


图2 团簇 Mo₂S₄ 的 HOMO 图与 H₂O 分子的 LUMO 图

Fig. 2 HOMO diagrams of the Mo₂S₄ cluster and LUMO diagram of the H₂O molecule

水分子的轨道能级差 ΔE 越小,电子越容易由 HOMO 流向 LUMO,反应越易发生,故根据能级参数计算出各构型与水分子的轨道能级差,结果如表 2 所示。所有单、三重态构型的 HOMO 与水分子的 LUMO 的能级差范围较小(580 ~ 676 kJ/mol),其中构型 5⁽³⁾ 的 ΔE 最小(580 kJ/mol),说明构型 5⁽³⁾ 的电子从 HOMO 轨道流向水分子的 LUMO 轨道,从而使团簇 Mo₂S₄ 吸附氢原子,即完成反应机理的第一步(形成 M-H_{ads})最易发生。同理,构型 4⁽¹⁾ 的 ΔE 最大(676 kJ/mol),完成反应机理的第一步最难发生。将各优化构型按能级差大小排序可得:4⁽¹⁾ > 3⁽¹⁾ > 1⁽³⁾ > 2⁽³⁾ > 1⁽¹⁾ > 2⁽¹⁾ > 5⁽¹⁾ > 3⁽³⁾ > 4⁽³⁾ > 5⁽³⁾,可以看出,相较于单重态构型,在整体上三重态构型的能级差排序靠后,而能级差较小时,反应更易发生,故三重

表2 团簇 Mo₂S₄ 与 H₂O 反应的前线轨道能级差 ΔE
Table 2 Frontier orbital energy level difference of the Mo₂S₄ cluster reaction with H₂O

构型	$E_{\text{HOMO}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)^{\text{a}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_{\text{LUMO}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{b}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta E^{\text{c}}/$ (kJ·mol ⁻¹)
1 ⁽³⁾	-574	66	640
1 ⁽¹⁾	-565	66	631
2 ⁽¹⁾	-561	66	627
3 ⁽¹⁾	-584	66	650
4 ⁽¹⁾	-610	66	676
2 ⁽³⁾	-570	66	636
3 ⁽³⁾	-534	66	600
4 ⁽³⁾	-528	66	594
5 ⁽³⁾	-514	66	580
5 ⁽¹⁾	-543	66	609

a—团簇 Mo₂S₄ 的 HOMO 轨道能量;b—水分子的 LUMO 轨道能量;c— $\Delta E = E_{\text{LUMO}}(\text{H}_2\text{O}) - E_{\text{HOMO}}(\text{Mo}_2\text{S}_4)$ 。

态构型完成析氢反应机理的第一步更容易,这与 2.2.1 节的讨论相符。

2.3 (Mo_2S_4)- H_{ads} 的解吸过程分析

当第一步反应完成后,团簇模型将变成(Mo_2S_4)- H_{ads} (即 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$)型。各优化构型吸附氢原子后的 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 空间结构如图 3 所示。由图 3 可知,团簇

Mo_2S_4 与水分子的氢原子的吸附位点都位于金属原子 Mo 上,并且相较于图 1,各优化构型在吸附氢原子后都有不同程度的变形。在 2.2 节中,我们对吸附氢原子进行的讨论仅是针对催化水解析氢的第一步反应,而第二步反应的解吸过程同样重要,现对解吸过程的反应进行讨论。

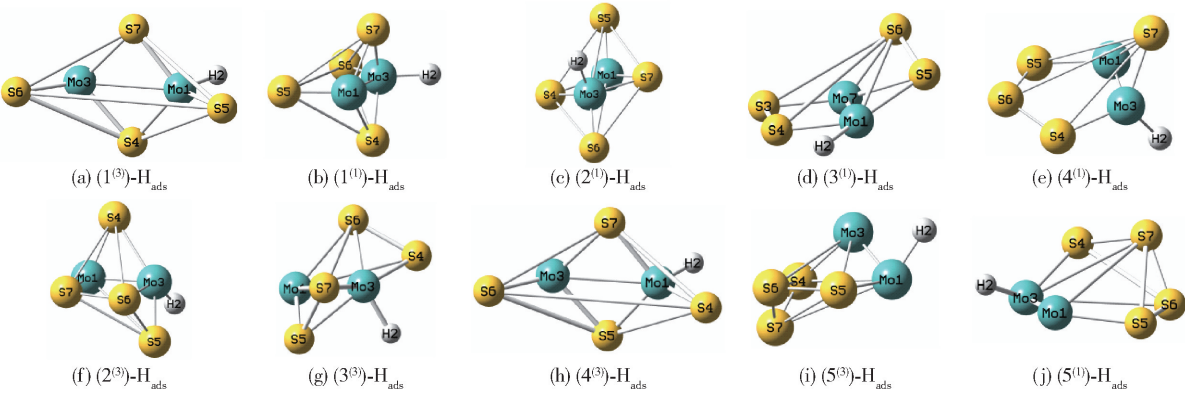


图 3 优化构型的 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 结构图

Fig. 3 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ structure diagrams of the optimized configurations

2.3.1 (Mo_2S_4)- H_{ads} 与 H_2O 的前线轨道能级差

2.2 节主要从团簇优化构型的 HOMO 图与水分子的 LUMO 图的角度定性地进行了讨论,同时也从轨道能级差的角度定量地进行了分析。通过前面的分析可知,从轨道能级差的角度分析更具有客观性,故列出 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 的 HOMO 与水分子的 LUMO 的能级差 ΔE ,如表 3 所示。由表 3 可知, $(5^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$ 与水

分子的能级差最小(606 kJ/mol),故其第二步反应最易发生,结合 2.2.2 节的讨论可知,其原始构型团簇 Mo_2S_4 吸附氢原子的反应(第一步反应)也最易发生,故构型 $5^{(3)}$ 最易发生催化水解析氢反应。

2.3.2 (Mo_2S_4)- H_{ads} 的结合能

在 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 与水分子进一步反应生成 M 与 H_2 的过程中,当 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 的结合能较小时,即过渡中间体 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 的稳定性较弱时,氢原子易脱离 M 从而析出氢气。根据式(3)计算 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 各优化构型的结合能 $E_{\text{BE}}(\text{M}-\text{H}_{\text{ads}})$,结果列在表 4 中。

$$E_{\text{BE}}(\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}) = 2E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}) + 4E_{\text{ZPE}}(\text{S}) - E_{\text{ZPE}}(\text{M}-\text{H}_{\text{ads}})$$

(3)

式中, $E_{\text{ZPE}}(\text{M}-\text{H}_{\text{ads}})$ 为 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 的零点振动能,其数据见表 4。由表 4 可知, $(5^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$ 模型的结合能最小,即 $(5^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$ 中间体模型的稳定性最弱,析氢机理的第二步反应最易进行。 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 各优化构型按照结合能的相对大小排序: $(5^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}} < (5^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}} < (3^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}} < (2^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}} < (3^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}} < (4^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}} < (1^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}} < (4^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}} < (2^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}} < (1^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}}$ 。由表 3 可知, $(5^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$ 中间体模型与水分子的能级差最小(606 kJ/mol), $(5^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$ 的解吸过程最易进行,这与结合能所讨论的结果一致。此外,由表 2 可知,

表 3 $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 与 H_2O 反应的前线轨道能级差

Table 3 Frontier orbital energy level differences for the $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ reaction with H_2O

构型	$E_{\text{HOMO}}(\text{M}-\text{H}_{\text{ads}})^{\text{a}}/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$E_{\text{LUMO}}(\text{H}_2\text{O})/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta E^{\text{b}}/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$(1^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-641	66	707
$(1^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-642	66	708
$(2^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-604	66	670
$(3^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-575	66	641
$(4^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-581	66	647
$(2^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-568	66	634
$(3^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-558	66	624
$(4^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-641	66	707
$(5^{(3)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-540	66	606
$(5^{(1)})-\text{H}_{\text{ads}}$	-566	66	632

a— $\text{M}-\text{H}_{\text{ads}}$ 的 HOMO 轨道能量;b— $\Delta E = E_{\text{LUMO}}(\text{H}_2\text{O}) - E_{\text{HOMO}}(\text{M}-\text{H}_{\text{ads}})$ 。

构型 $5^{(3)}$ 转化为 $(5^{(3)}) - H_{ads}$ 中间体模型的能级差最小(580 kJ/mol),说明构型 $5^{(3)}$ 同样能较好地吸附氢原子。以上结果表明,构型 $5^{(3)}$ 无论是在第一步反应还是在第二步反应时,均能较易进行。同理可知,构型 $4^{(1)}$ 转化为 $(4^{(1)}) - H_{ads}$ 中间体模型的能级差最大(676 kJ/mol),构型 $4^{(1)}$ 的结合能与 $(4^{(1)}) - H_{ads}$ 中间体模型解吸生成氢气的结合能均较大,说明在催化水解析氢反应过程中,构型 $4^{(1)}$ 的第一步反应与第二步反应均较难进行,故构型 $4^{(1)}$ 的催化水解析氢活性较差。

表 4 团簇 Mo_2S_4 吸附氢原子后的零点振动能和结合能
Table 4 Zero-point vibrational energies and binding energies of the Mo_2S_4 cluster after adsorbing a hydrogen atom

$M-H_{ads}$	$E_{ZPE}(M-H_{ads}) /$ (kJ·mol ⁻¹)	$E_{BE}(M-H_{ads}) /$ (kJ·mol ⁻¹)
$(1^{(3)}) - H_{ads}$	-462 426. 070	3 758. 460
$(1^{(1)}) - H_{ads}$	-462 449. 435	3 781. 825
$(2^{(1)}) - H_{ads}$	-462 433. 208	3 765. 598
$(3^{(1)}) - H_{ads}$	-462 114. 382	3 446. 772
$(4^{(1)}) - H_{ads}$	-462 213. 745	3 546. 135
$(2^{(3)}) - H_{ads}$	-462 128. 192	3 460. 582
$(3^{(3)}) - H_{ads}$	-462 133. 723	3 466. 113
$(4^{(3)}) - H_{ads}$	-462 426. 083	3 758. 473
$(5^{(3)}) - H_{ads}$	-461 977. 380	3 309. 770
$(5^{(1)}) - H_{ads}$	-462 019. 745	3 352. 135

3 结论

本文对团簇 Mo_2S_4 进行全参数的优化计算及虚频验证,根据前线轨道理论对计算所得的 10 种稳定构型进行催化析氢反应活性的计算分析,从热力学稳定性和前线轨道能级的角度分析了团簇 Mo_2S_4 的催化水解析氢过程,进而确定了析氢活性最好的团簇 Mo_2S_4 构型。结果表明,单重态构型的热力学稳定性高于三重态构型,三重态构型的催化水解析氢能力相较于单重态构型更占优势;构型 $5^{(3)}$ 在吸附氢原子和解吸氢原子的过程中都表现出了较好的反应活性,而构型 $4^{(1)}$ 在水解析氢机理的两步反应中活性均较差。以上结论可以为 Mo_2S_4 材料用于催化水解析氢反应的宏观实验提供一定的理论依据。

参考文献:

[1] SCHMIES H, BERGMANN A, HORNBERGER E, et al. Anisotropy of Pt nanoparticles on carbon- and oxide-support and their structural response to electrochemical oxidation probed by in situ techniques [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22 (39): 22260 – 22270.

[2] KLEIN J, ENGSTFELD A K, BRIMAUD S, et al. Pt nanocluster size effects in the hydrogen evolution reaction: approaching the theoretical maximum activity [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22 (34): 19059 – 19068.

[3] YAN B, LI X F, XIAO W, et al. Design, synthesis, and application of metal sulfides for Li–S batteries: progress and prospects [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8 (35): 17848 – 17882.

[4] DASKALAKIS I, VAMVASAKIS I, PAPADAS I T, et al. Surface defect engineering of mesoporous Cu/ZnS nanocrystal-linked networks for improved visible-light photocatalytic hydrogen production [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7 (23): 4687 – 4700.

[5] SHI Y M, LI M Y, YU Y F, et al. Recent advances in nanostructured transition metal phosphides: synthesis and energy-related applications [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13 (12): 4564 – 4582.

[6] 陈凤华, 张昭乾, 梁妮妮, 等. Co_4S_3 纳米片的制备以及 Fe^{3+} 掺杂对其电催化析氧性能的影响 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47 (5): 61 – 68.

CHEN F H, ZHANG Z Q, LIANG W W, et al. Synthesis of Co_4S_3 nanosheets and the effects of the Fe^{3+} ions doping on their electrocatalytic properties in the oxygen evolution reaction [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020, 47 (5): 61 – 68. (in Chinese)

[7] ZHANG K, GUO L J. Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production [J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3 (7): 1672 – 1690.

[8] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni_3CoP 电子性质与磁性研究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2019, 43 (2): 160 – 166.

LI L H, FANG Z G, ZHAO Z N, et al. The study on the electronic and magnetic properties of cluster Ni_3CoP [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science), 2019, 43 (2): 160 – 166. (in Chinese)

[9] XIAO Y, HWANG J Y, SUN Y K. Transition metal carbide-based materials: synthesis and applications in elec-

- trochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(27): 10379 – 10393.
- [10] 徐诗浩, 方志刚, 韩建铭, 等. 团簇 V_3B_2 成键及磁学性质研究[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(3): 89 – 96.
- XU S H, FANG Z G, HAN J M, et al. Bonding and magnetic properties of cluster V_3B_2 [J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science)*, 2017, 35(3): 89 – 96. (in Chinese)
- [11] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇 Co_3NiB 催化析氢活性研究[J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 44(1): 56 – 62.
- QIN Y, FANG Z G, ZHANG W, et al. The study on the catalytic properties of cluster Co_3NiB in the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2020, 44(1): 56 – 62. (in Chinese)
- [12] DENG L L, YIN D G, KHAING K K, et al. The facile boosting sunlight-driven photocatalytic performance of a metal-organic-framework through coupling with Ag_2S nanoparticles [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(29): 12568 – 12578.
- [13] LI Y, CHEN S B, ZHANG K J, et al. Highly efficient and stable photocatalytic properties of CdS/FeS nanocomposites [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(34): 14695 – 14702.
- [14] WANG Y Y, DENG J J, WANG X, et al. Small stoichiometric $(\text{MoS}_2)_n$ clusters with the 1T phase [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(9): 6365 – 6373.
- [15] LI Y Q, YIN Z H, CUI M, et al. Interface engineering of transitional metal sulfide- MoS_2 heterostructure composites as effective electrocatalysts for water-splitting [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2021, 9(4): 2070 – 2092.
- [16] SWAIN G, SULTANA S, PARIDA K. A review on vertical and lateral heterostructures of semiconducting 2D – MoS_2 with other 2D materials: a feasible perspective for energy conversion [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(22): 9908 – 9944.
- [17] RUFFMAN C, GORDON C K, GILMOUR J T A, et al. Enhancing the hydrogen evolution activity of MoS_2 basal planes and edges using tunable carbon-based supports [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(5): 3106 – 3118.
- [18] CHEN W X, WEI W, WANG K F, et al. Partial sulfur vacancies created by carbon-nitrogen deposition of MoS_2 for high-performance overall electrocatalytic water splitting [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(34): 14506 – 14517.
- [19] JAYABAL S, SARANYA G, WU J, et al. Understanding the high-electrocatalytic performance of two-dimensional MoS_2 nanosheets and their composite materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24540 – 24563.
- [20] ORIO M, PANTAZIS D A, NEESE F. Density functional theory [J]. *Photosynthesis Research*, 2009, 102(2–3): 443 – 453.
- [21] 李雯博, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Co_5B_2 反应活性的 DFT 研究 [J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(4): 76 – 83.
- LI W B, FANG Z G, ZHAO Z N, et al. DFT study on the reactive activity of cluster Co_5B_2 [J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science)*, 2017, 35(4): 76 – 83. (in Chinese)
- [22] HAY P J, WADT W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1): 270 – 283.
- [23] FANG Z G, HU H Z, GUO J X. Quantum chemical study on geometry and property of cluster Ni_4P [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2006, 25(1): 7 – 16.
- [24] YU X G. Hyperbolic multi-topology and the basic principle in quantum mechanics [J]. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 1999, 9(1): 109 – 118.
- [25] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇 Co_3NiB_2 异构化反应的动力学与热力学研究 [J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(1): 67 – 74.
- QIN Y, FANG Z G, ZHAO L L, et al. The study on the dynamics and thermodynamics of isomeric transformation of cluster Co_3NiB_2 [J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2021, 45(1): 67 – 74. (in Chinese)
- [26] WEI Z D, YAN A Z, FENG Y C, et al. Study of hydrogen evolution reaction on Ni – P amorphous alloy in the light of experimental and quantum chemistry [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(11): 2709 – 2715.
- [27] FUKUI K, YONEZAWA T, SHINGU H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1952, 20(4): 722 – 725.

Calculation and analysis of the catalytic hydrogen evolution activity of the Mo_2S_4 cluster

WANG Qian FANG ZhiGang* LV MengNa XU You MAO ZhiLong

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

Abstract: The Gaussian 09 program has been used to optimize the full parameters of the Mo_2S_4 cluster. According to frontier molecular orbital theory, the catalytic hydrogen evolution reaction activities of the 10 stable configurations were studied. From the frontier orbital diagrams and the frontier orbital energy differences between the Mo_2S_4 cluster and water molecules, the activity of the Mo_2S_4 cluster in catalytic hydrogen evolution from water was explored, and a theoretical model of the best catalytic activity for hydrogen evolution with an Mo_2S_4 cluster was determined. The results show that the stability of the Mo_2S_4 singlet configuration is better than that of triplet configuration. The activity of the triplet configuration in the catalytic hydrogen evolution reaction is higher than that of the singlet configuration. The triplet configuration $5^{(3)}$ has good activity in terms of adsorbing and desorbing hydrogen atoms, whilst the singlet configuration $4^{(1)}$ has the lowest activity.

Key words: Mo_2S_4 cluster; thermodynamic stability; hydrogen evolution reaction; catalytic activity; frontier molecular orbital theory

(责任编辑:于少云)