

引用格式:刘立娥,方志刚,宋静丽,等.团簇  $\text{CrPS}_4$  催化析氢密度泛函研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2023,50(1):20-28.

LIU Li'E, FANG ZhiGang, SONG JingLi, et al. Density functional study of catalytic hydrogen evolution with the  $\text{CrPS}_4$  cluster[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2023, 50(1): 20-28.

## 团簇 $\text{CrPS}_4$ 催化析氢密度泛函研究

刘立娥 方志刚\* 宋静丽 原琳 魏代霞

(辽宁科技大学 化学工程学院, 鞍山 114051)

**摘要:**为了探究团簇  $\text{CrPS}_4$  的催化析氢能力,依据拓扑学原理,利用密度泛函理论,采用 B3LYP 泛函和 def2-tzvp 基组,运用 Gaussian09 量子化学软件对团簇  $\text{CrPS}_4$  的基础构型分别在二重态和四重态下进行优化运行,获得 16 种稳定构型,其中 10 种构型在吸附氢原子后能够稳定存在。从前线轨道理论、HOMO-LUMO 轨道能级差以及键级方面对团簇  $\text{CrPS}_4$  的 10 种构型的吸附与解吸能力进行探究,结果表明:在团簇  $\text{CrPS}_4$  中,S 原子为主要活性位点;在结合氢原子后,相对于二重态构型,四重态构型的稳定性较高,催化活性较强,更适合用于催化析氢;团簇  $\text{CrPS}_4$  的催化析氢能力因构型不同而异,在与水反应形成  $(\text{CrPS}_4)\text{-H}$  构型的过程中,构型 4<sup>(4)</sup> 吸附氢原子的能力最强,而在解吸过程中,构型 7<sup>(2)</sup> 更占优势;构型 8<sup>(4)</sup> 的综合析氢能力在 10 种构型中最强,其次为构型 5<sup>(4)</sup> 和 6<sup>(4)</sup>。

**关键词:**团簇  $\text{CrPS}_4$ ; 密度泛函理论; 催化; 析氢; 前线轨道

**中图分类号:** O641.12 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2023.01.003

### 引言

能源是人类赖以生存的物质基础,是国民经济与社会发展的重要资源。目前,全球 80% 的能量需求来源于化石燃料,化石燃料不仅不可再生,而且在使用时容易造成环境污染。能源枯竭、环境污染已成为威胁人类生存发展的重要问题,对社会长期稳定发展造成重大影响,因此开发可再生的清洁能源已成为人们面临的首要任务。氢气作为一种清洁能源<sup>[1-2]</sup>,具有能量密度高、可再生、清洁环保、使用方便等众多优点<sup>[3-4]</sup>,因此受到人们的广泛关注,具有良好的发展前景。

目前,工业上制造氢气的方法主要有电解水制

氢<sup>[5-7]</sup>和矿物燃料制氢,前者需要贵金属作为催化剂,而后者依赖于不可再生的化石能源,不利于大规模长期发展,因此寻找合适的催化剂显得尤为重要。团簇催化剂因具有较高的原子利用效率、独特的物理化学性质、优异的催化性能以及良好的可回收利用性等优点而受到广泛关注。团簇  $\text{CrPS}_4$  作为一种优良的磁性材料,在磁学及光学领域中的研究较为深入。Diehl 等<sup>[8]</sup>首次合成出  $\text{CrPS}_4$  并对其晶体结构进行分析,发现  $\text{CrPS}_4$  是一种层状结构,层间范德华力较弱,可以被剥离成单层结构。Lee 等<sup>[9]</sup>对  $\text{CrPS}_4$  的结构和光学性质进行了研究,发现单层  $\text{CrPS}_4$  具有较高的光化学活性,对于原子级磁性半导体的研究和应用具有重要意义。Neal 等<sup>[10]</sup>对  $\text{CrPS}_4$  的近场红外光谱进行了研究,探究了近场响应随  $\text{CrPS}_4$  层数变化的差异,发现  $\text{CrPS}_4$  没有对称交叉现象出现,为该团簇在光学领域的发展奠定了基础。Zhuang 等<sup>[11]</sup>对团簇  $\text{CrPS}_4$  进行了密度泛函理论研究,提出单层  $\text{CrPS}_4$  作为光催化剂在分解水生成氢气方面具有潜在的应用价值。目前,对团簇  $\text{CrPS}_4$  在催化析氢方面的探索尚有诸多不足,现有研究仅从  $\text{CrPS}_4$  单层结构带边位置的能量方面出发推测其具有良好的催化析氢能力,并没有对  $\text{CrPS}_4$  的具体析氢过程进行分析。因此,本文基于密度泛函理论,

收稿日期: 2022-03-09

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项目(S202110146030/S202110146056/S202110146052/S202110146055/S202110146040/S202110146049)

第一作者: 女, 2001 年生, 本科生

\* 通信联系人

E-mail: Lnfzg@163.com

对团簇 CrPS<sub>4</sub> 的催化析氢性能进行分析, 以期对团簇 CrPS<sub>4</sub> 在催化析氢方面的研究和应用提供参考。

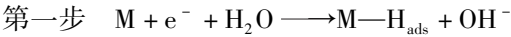
1 计算方法与催化析氢机理

1.1 计算方法

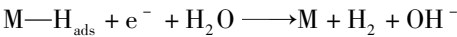
根据拓扑学原理<sup>[11-15]</sup>, 利用密度泛函理论<sup>[16-18]</sup>, 采用 B3LYP 泛函和 def2-tzvp 基组<sup>[19-21]</sup>, 并运用 Gaussian09 对团簇 CrPS<sub>4</sub> 的基础构型分别在二重态和四重态下进行优化。需要满足的优化收敛条件为: 最大作用力 < 0.000 45, 均方根作用力 < 0.000 30, 最大位移 < 0.001 80, 均方根位移 < 0.001 20, 最终排除相同构型和含有虚频的不稳定构型后, 得到 16 种稳定构型, 其中二重态和四重态各 8 种。然后利用内禀反应坐标(IRC)对这 16 种构型进行验证, 描述在不考虑热运动因素下最理性的变化轨迹, 证明了所得构型为最优构型, 后期计算由 Multiwfn 程序辅助完成。以上所有运算和数据处理均在计算机 hp-z440 上完成。

1.2 催化析氢反应机理

以团簇 CrPS<sub>4</sub>(用 M 表示)为析氢反应的模拟对象, 其催化水解析氢机理主要分为以下两步<sup>[22-23]</sup>。



第二步 有两种反应途径:



其中, H<sub>ads</sub> 表示吸附在团簇 CrPS<sub>4</sub> 上的 H 原子, 下文以 M—H 表示团簇吸附 H 原子后的 (CrPS<sub>4</sub>)—H<sub>ads</sub> 模型。

2 团簇 CrPS<sub>4</sub> 稳定性分析

为了确保所研究的 CrPS<sub>4</sub> 催化析氢构型均能稳定存在, 本文分别从结构方面与热力学方面对团簇 CrPS<sub>4</sub> 的稳定性进行分析。

2.1 团簇 CrPS<sub>4</sub> 的稳定构型

本文以平面形、三角双锥带帽型、四角双锥型、五棱锥型这 4 种构型为基础, 通过改变各原子之间的相对位置, 设计出 20 种基础构型, 利用 Gaussian09 运行优化后最终得到 16 种稳定构型, 其中, 平面形 2 种(构型 1<sup>(4)</sup> 和 2<sup>(4)</sup>), 四棱锥带帽型 2 种(构型 5<sup>(4)</sup> 和 7<sup>(2)</sup>), 四角双锥型 1 种(构型 6<sup>(2)</sup>), 其余 11 种均为三角双锥带帽型。以能量最低的构型 1<sup>(4)</sup> 为基准, 其余构型的能量用相对值表示, 将这 16 种构型按能量由低到高进行排列, 结果如图 1 所示, 其

中上角标括号内的数字表示构型的自旋多重度。

2.2 热力学稳定性

能量是判定物质热力学稳定性的重要标准。本文计算了团簇 CrPS<sub>4</sub> 优化构型的能量参数, 结果如表 1 所示。具体计算方法为: 以最稳定构型 1<sup>(4)</sup> 为基准, 将其校正能( $E_{ZPE}$ , 粒子在绝对零度时振动所具有的能量)、吉布斯自由能( $G$ )、结合能( $E_{BE}$ )均设为 0 kJ/mol, 其他构型的对应能量均以构型 1<sup>(4)</sup> 为基础用相对值表示; 为便于分析, 吉布斯自由能变( $\Delta G$ )的数据仍采用原始绝对值表示。各构型的  $E_{ZPE}$  和  $G$  的绝对数值均从优化构型数据中获得, 而  $E_{BE}$  和  $\Delta G$  的绝对数值则由以下公式计算得到。

$$E_{BE} = E_{ZPE}(\text{Cr}) + E_{ZPE}(\text{P}) + 4E_{ZPE}(\text{S}) - E_{ZPE}(\text{CrPS}_4)$$

$$\Delta G = G(\text{CrPS}_4) - G(\text{Cr}) - G(\text{P}) - 4G(\text{S})$$

各原子的  $E_{ZPE}$  和  $G$  均通过 Gaussian09 运行得到。

$$E_{ZPE}(\text{Cr}) = -2\,741\,992.125 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{ZPE}(\text{P}) = -896\,032.125 \text{ kJ/mol}$$

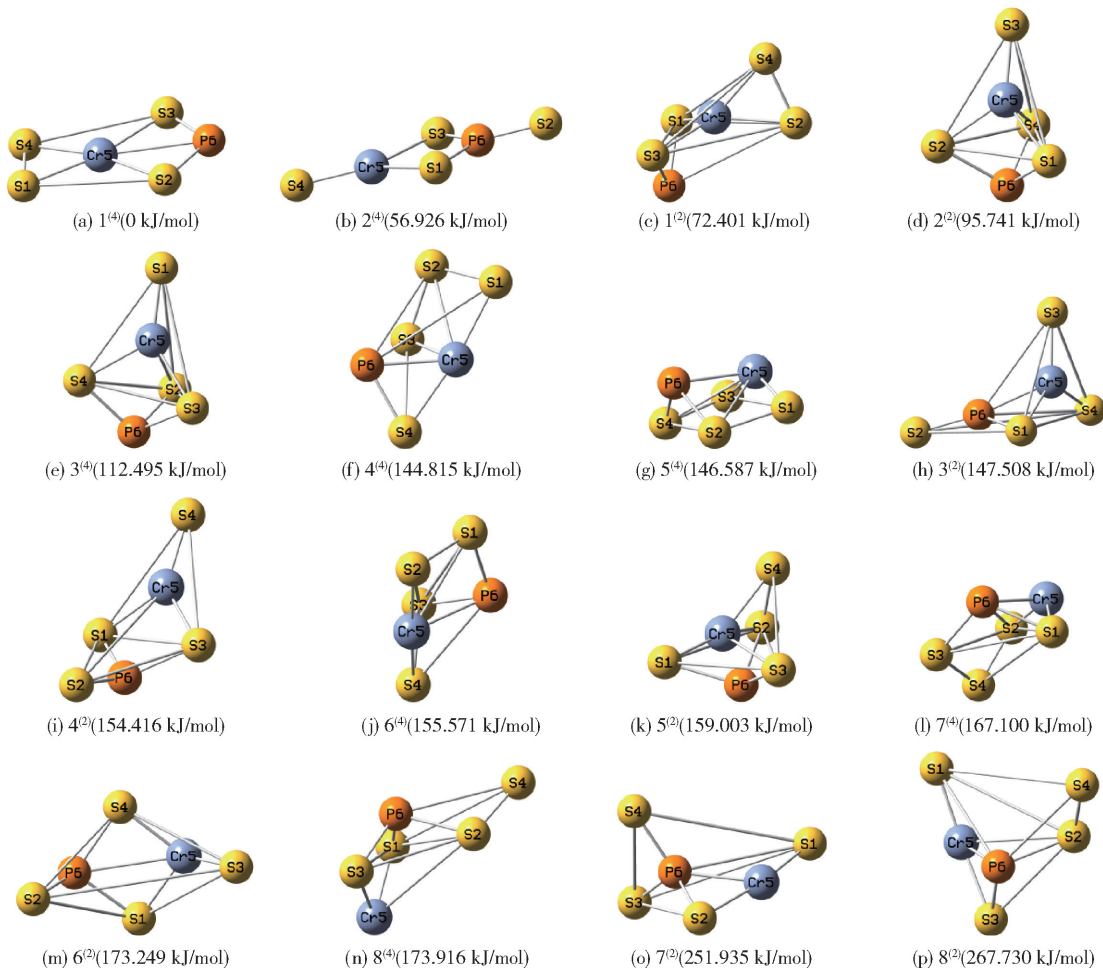
$$E_{ZPE}(\text{S}) = -1\,045\,296.621 \text{ kJ/mol}$$

$$G(\text{Cr}) = -2\,742\,035.761 \text{ kJ/mol}$$

$$G(\text{P}) = -896\,074.620 \text{ kJ/mol}$$

表 1 团簇 CrPS<sub>4</sub> 优化构型的能量参数  
Table 1 Energy parameters for the optimized configurations of the CrPS<sub>4</sub> cluster

构型	$E_{ZPE}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$G/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$E_{BE}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
1 <sup>(4)</sup>	0.000	0.000	0.000	-1 747.373
2 <sup>(4)</sup>	56.926	55.559	-56.926	-1 691.814
1 <sup>(2)</sup>	72.400	75.602	-72.400	-1 671.771
2 <sup>(2)</sup>	95.741	103.537	-95.741	-1 643.836
3 <sup>(4)</sup>	112.494	117.883	-112.494	-1 629.490
4 <sup>(4)</sup>	144.814	149.060	-144.814	-1 598.313
5 <sup>(4)</sup>	146.587	151.030	-146.587	-1 596.343
3 <sup>(2)</sup>	147.508	150.045	-147.508	-1 597.328
4 <sup>(2)</sup>	154.416	156.451	-154.416	-1 590.922
6 <sup>(4)</sup>	155.571	159.820	-155.571	-1 587.553
5 <sup>(2)</sup>	159.003	159.003	-159.003	-1 588.370
7 <sup>(4)</sup>	167.100	171.201	-167.100	-1 576.172
6 <sup>(2)</sup>	173.248	177.907	-173.248	-1 569.466
8 <sup>(4)</sup>	173.915	172.989	-173.915	-1 574.384
7 <sup>(2)</sup>	251.935	249.974	-251.935	-1 497.399
8 <sup>(2)</sup>	267.730	263.987	-267.730	-1 483.386

图1 团簇  $\text{CrPS}_4$  的优化构型图Fig. 1 Optimized configuration diagrams of the  $\text{CrPS}_4$  cluster

$$G(\text{S}) = -1\,045\,338.454 \text{ kJ/mol}$$

由表1校正能  $E_{\text{ZPE}}$  可知,16种构型按照热力学稳定性由低到高的顺序依次为:  $1^{(4)} < 2^{(4)} < 1^{(2)} < 2^{(2)} < 3^{(4)} < 4^{(4)} < 5^{(4)} < 3^{(2)} < 4^{(2)} < 6^{(4)} < 5^{(2)} < 7^{(4)} < 6^{(2)} < 8^{(4)} < 7^{(2)} < 8^{(2)}$ 。可以看出,构型  $1^{(4)}$  的能量最低,热力学稳定性最好;构型  $8^{(2)}$  的能量最高,热力学稳定性最差;二者校正能的差值为  $267.730 \text{ kJ/mol}$ 。

结合能  $E_{\text{BE}}$  是判断构型热力学稳定性的重要因素之一,粒子由自由态结合到一起必然要克服外力做功,对外做功越多,粒子做功释放到外界的能量越多,粒子间结合越紧密,物质越稳定,做功过程所释放的能量即为结合能。由此不难推出结合能越高,团簇分子越稳定;结合能越低,团簇分子结合越松散,越不稳定。由表1中的  $E_{\text{BE}}$  数据可知,构型  $1^{(4)}$  的结合能最高,最为稳定,而构型  $8^{(2)}$

的结合能最低,最不稳定,二者结合能的差值为  $267.730 \text{ kJ/mol}$ ,相差较大。

吉布斯自由能变  $\Delta G$  的实质是热力学第二定律,可以作为反应进行方向的判定标准,  $\Delta G < 0$  时,物质可以通过反应自发生成。由表1可知,所有构型的  $\Delta G$  均小于0,说明在标准大气压下,当温度为  $298.15 \text{ K}$  时(运行时所设气压为标准大气压,温度为  $298.15 \text{ K}$ ),这16种构型均可自发形成。 $\Delta G$  越小,自发形成越容易,因此构型  $1^{(4)}$  最易自发形成,构型  $8^{(2)}$  最难自发形成。

$E_{\text{ZPE}}$ 、 $G$  和  $\Delta G$  与构型的热力学稳定性成负相关,这三者的能量值越小,构型的稳定性越好;而  $E_{\text{BE}}$  与构型的热力学稳定性成正相关,其能量值越大,构型越稳定。在这16种构型中,构型  $1^{(4)}$  的  $E_{\text{ZPE}}$ 、 $G$  和  $\Delta G$  均最低,  $E_{\text{BE}}$  最大,稳定性最好。

3 团簇 CrPS<sub>4</sub> 催化析氢性能分析

3.1 团簇 CrPS<sub>4</sub> 吸氢反应分析

团簇 CrPS<sub>4</sub> 吸附氢原子形成 M—H 构型是完成析氢反应的第一步。在这个过程中,电子从团簇 CrPS<sub>4</sub> 的最高占据分子轨道 (HOMO) 流入水分子的最低未占据分子轨道 (LUMO), CrPS<sub>4</sub> 结合水分子中的氢原子形成 M—H 模型。

3.1.1 团簇 CrPS<sub>4</sub> 吸附氢原子后的稳定构型

团簇 CrPS<sub>4</sub> 吸附氢原子形成 (CrPS<sub>4</sub>)—H (M—H)

结构,经 Gaussian09 量子化学软件分析后,发现部分构型吸附氢原子后无法稳定存在,不利于后续反应进行,因此本文将此部分构型排除,不对其进行分析。能够稳定存在的 M—H 构型有 10 种,如图 2 所示。其中四重态占比较高,存在 7 种构型,而二重态仅存 3 种,说明结合氢原子后, M—H 的稳定性与自旋多重度有一定关系。在这 10 种构型中,有 7 种构型的 H 原子结合在 S 原子上,仅有 3 种构型的 H 原子结合在 Cr 或 P 原子上,说明 S 原子为团簇 CrPS<sub>4</sub> 的主要活性位点。

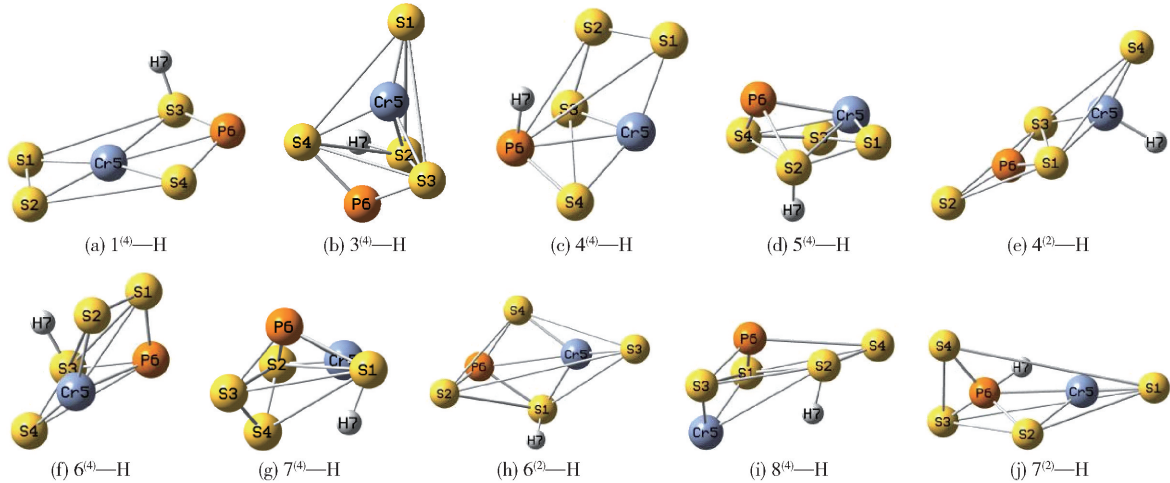


图 2 团簇 CrPS<sub>4</sub> 的 (CrPS<sub>4</sub>)—H 构型图

Fig. 2 (CrPS<sub>4</sub>)—H configuration diagrams of the CrPS<sub>4</sub> cluster

3.1.2 团簇 CrPS<sub>4</sub> 与水分子间的轨道能级差

3.1.1 节对结合氢原子后 CrPS<sub>4</sub> 构型的稳定性进行了分析,这 10 种 CrPS<sub>4</sub> 构型结合氢原子的潜在能力不尽相同,本节利用团簇 CrPS<sub>4</sub> 的 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道之间的能级差对 10 种不同构型 CrPS<sub>4</sub> 结合氢原子的难易程度进行分析:能级差越小,电子从该构型的 HOMO 轨道跃迁到水分子的 LUMO 轨道所需能量越小,吸附反应越容易发生;反之,吸附反应越不易发生。

表 2 为团簇 CrPS<sub>4</sub> 各构型的 HOMO 轨道能级 ( $E_{\text{HOMO}}$ )、水分子的 LUMO 轨道能级 ( $E_{\text{LUMO}}$ ) 以及二者的能级差  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ )。可以看出,构型 4<sup>(4)</sup> 的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO 轨道的能级差最小,为 641.090 kJ/mol,因此构型 4<sup>(4)</sup> 最容易完成吸附氢原子的过程;而构型 7<sup>(2)</sup> 与水分子的能级差最大,为 740.675 kJ/mol。各构型按照与水分子的能级差由小到大的顺序依次为:4<sup>(4)</sup> < 8<sup>(4)</sup> < 6<sup>(4)</sup> < 7<sup>(4)</sup> < 5<sup>(4)</sup> < 4<sup>(2)</sup> < 6<sup>(2)</sup> < 3<sup>(4)</sup> < 1<sup>(4)</sup> < 7<sup>(2)</sup>。其

表 2 团簇 CrPS<sub>4</sub> 的 HOMO 轨道与 H<sub>2</sub>O 的 LUMO 轨道之间的能级差

Table 2 Energy level difference between the HOMO of the CrPS<sub>4</sub> cluster and the LUMO of H<sub>2</sub>O

构型	$E_{\text{HOMO}}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$E_{\text{LUMO}}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
1 <sup>(4)</sup>	-662.309	66	728.309
3 <sup>(4)</sup>	-658.082	66	724.082
4 <sup>(4)</sup>	-575.090	66	641.090
5 <sup>(4)</sup>	-603.629	66	669.629
4 <sup>(2)</sup>	-649.207	66	715.207
6 <sup>(4)</sup>	-588.585	66	654.585
7 <sup>(4)</sup>	-593.310	66	659.310
6 <sup>(2)</sup>	-655.115	66	721.115
8 <sup>(4)</sup>	-586.563	66	652.563
7 <sup>(2)</sup>	-674.675	66	740.675

中,构型 8<sup>(4)</sup> 与构型 6<sup>(4)</sup> 的能级差相近,仅相差



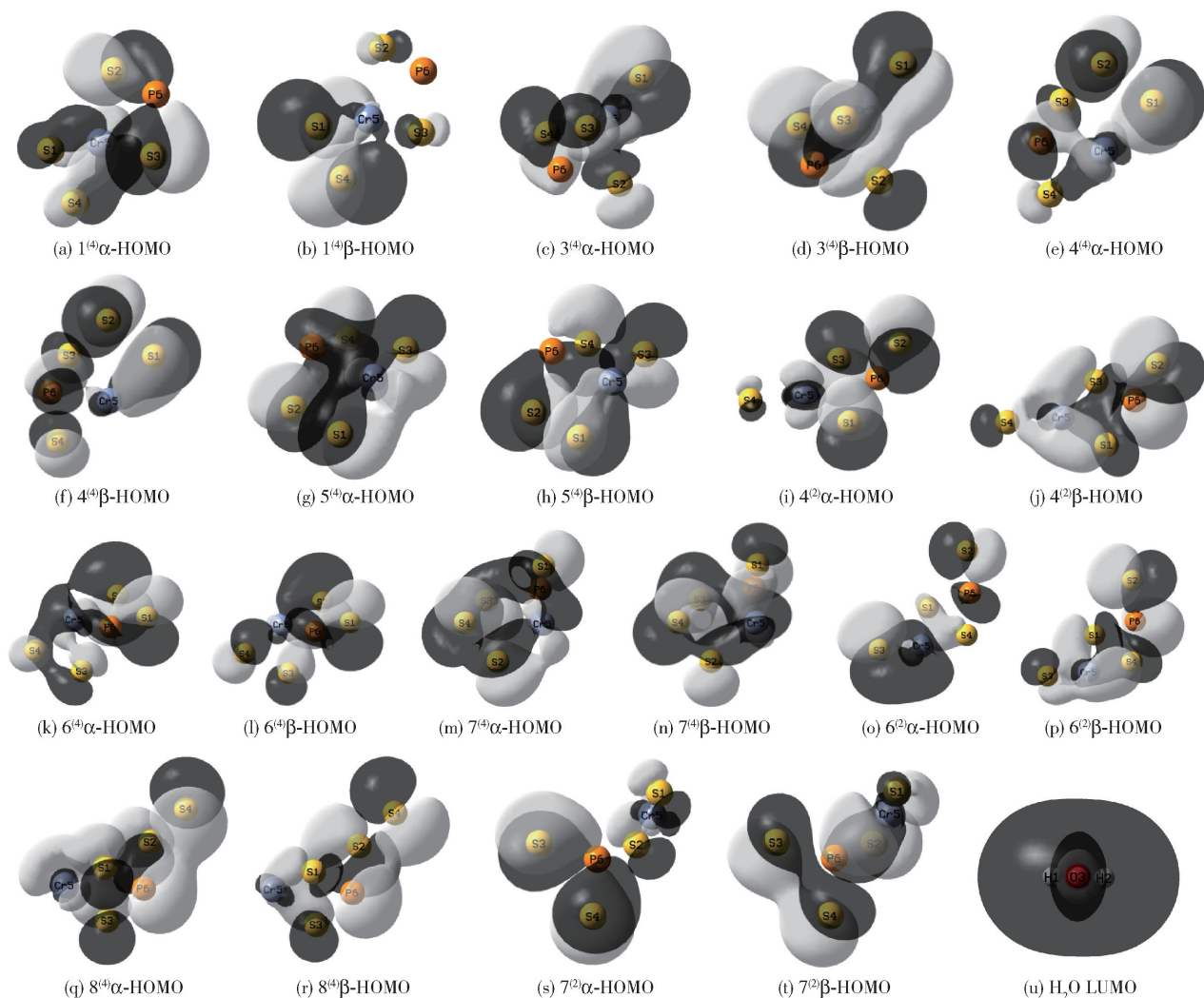
2.022 kJ/mol, 吸附氢原子的能力差别不大。排在前 5 位构型的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO 轨道的能级差均小于 700 kJ/mol, 而排在后 5 位构型的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO 轨道的能级差均大于 700 kJ/mol, 并且 3 种二重态构型均排在后 5 位, 分别为第 6 位、第 7 位和第 10 位。总体来看, 二重态构型吸附氢原子的能力较弱。

### 3.1.3 团簇 $\text{CrPS}_4$ 的 HOMO 图与水分子的 LUMO 图

团簇  $\text{CrPS}_4$  的 HOMO 轨道和水分子的 LUMO 轨道与吸附反应的发生密切相关, 根据 Fukui 提出的前线轨道理论<sup>[24]</sup>, HOMO 轨道为能量最高电子占据轨道, LUMO 轨道为能量最低电子未占轨道, 位于 HOMO 轨道的电子能量高, 距核远, 所受约束力小,

较活泼, 易给出电子; 而 LUMO 轨道在所有空轨道中能量最低, 易接受电子。

图 3 为团簇  $\text{CrPS}_4$  各构型  $\alpha$  电子及  $\beta$  电子的 HOMO 轨道图以及水分子的 LUMO 轨道图。通过观察水分子的 LUMO 轨道图可知, 其外层全部被黑色区域包围, 白色区域仅在氧原子周围占少部分, 说明水分子 LUMO 轨道波函数的负相位更易接受电子。此外, 只有当团簇  $\text{CrPS}_4$  的 HOMO 轨道的波函数与水分子 LUMO 轨道的波函数相同时, 才能实现轨道重叠成键, 因此, 团簇  $\text{CrPS}_4$  的 HOMO 轨道波函数负相位所给出的电子更容易迁移到水分子的 LUMO 轨道, 从而使团簇达到吸附氢原子的目的。



图中不规则区域为电子的离域空间, 黑色部分代表轨道波函数的负相位, 白色区域代表轨道波函数的正相位。

图 3 团簇  $\text{CrPS}_4$  的 HOMO 轨道图与水分子的 LUMO 轨道图

Fig. 3 HOMO orbital diagrams of the  $\text{CrPS}_4$  cluster and LUMO orbital diagram of the water molecule

通过观察各构型  $\alpha$  电子及  $\beta$  电子的 HOMO 轨道可知,这 10 种构型的离域空间各不相同。与其他构型相比,构型 5<sup>(4)</sup> 和 7<sup>(4)</sup> 轨道波函数的负相位离域空间较大,说明这两种构型更容易与水分子的 LUMO 轨道发生重叠从而吸附氢原子。进一步观察发现,相对于四重态构型,3 种二重态构型的 HOMO 轨道黑色区域占位均较小,尤其是构型 4<sup>(2)</sup> 与 6<sup>(2)</sup> 的  $\beta$ -HOMO 轨道,说明二重态构型较难与水分子发生重叠,不易吸附氢原子。构型 1<sup>(4)</sup> 与 4<sup>(4)</sup> 的  $\alpha$ -HOMO 轨道与  $\beta$ -HOMO 轨道正负相位的对称性较好,且离域空间都较大,说明这两种构型作为催化剂使用时,无论是反应物的正相位占优势还是负相位占优势,其均能很好地发挥作用;同时结合 3.1.2 节可知,构型 4<sup>(4)</sup> 的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO 轨道的能级差在所有构型中最小,说明该构型在吸附氢原子过程中具有明显优势。

3.2 (CrPS<sub>4</sub>)—H 解吸过程分析

3.2.1 (CrPS<sub>4</sub>)—H 与水分子间的轨道能级差

团簇 CrPS<sub>4</sub> 结合氢原子形成 M—H 模型后,M—H 继续与水分子反应吸附新的氢原子,新吸附的氢原子与原来的氢原子以氢分子的形式脱落下来,从而完成一次析氢过程,恢复原型的 CrPS<sub>4</sub> 构型可以继续吸附氢原子,从而实现催化剂的重复利用。M—H 模型的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO 轨道的能级差是判断反应难易程度的重要依据。

表 3 为 M—H 的 HOMO 轨道能级、水分子的 LUMO 轨道能级以及二者的能级差。可以看出,构型 4<sup>(2)</sup>—H、7<sup>(2)</sup>—H 的能级差与未结合氢原子时相比均有不同程度的增大,说明这 2 种构型结合氢原子形成 M—H 模型后催化活性减弱;其他 8 种构型与结合氢原子前相比能级差均有一定程度的减小,说明这 8 种构型结合氢原子后催化活性增强。催化活性减弱的两种构型均为二重态,而催化活性增强的 8 种构型中,除构型 6<sup>(2)</sup> 外,其余均为四重态,说明结合氢原子形成 M—H 模型后,其催化活性与自旋多重度有关。比较这 8 种构型结合氢原子前后  $\Delta E$  的差值,发现构型 1<sup>(4)</sup> 的  $\Delta E$  差值最大 (132.772 kJ/mol),构型 6<sup>(2)</sup> 的  $\Delta E$  差值最小 (7.115 kJ/mol),说明构型 1<sup>(4)</sup> 结合氢原子前后催化活性变化最大,构型 6<sup>(2)</sup> 结合氢原子前后催化活性变化最小。在所有 M—H 构型中,能级差最小的构型为 7<sup>(4)</sup>—H (594.146 kJ/mol),说明在吸附氢原子的过程中构型 7<sup>(4)</sup>—H 的活性最强;而构型 4<sup>(2)</sup>—H

的 HOMO 轨道与水分子 LUMO 轨道的能级差最大 (763.280 kJ/mol),催化活性最小。各构型按照能级差值由小到大的顺序依次为:7<sup>(4)</sup>—H < 1<sup>(4)</sup>—H < 8<sup>(4)</sup>—H < 5<sup>(4)</sup>—H < 6<sup>(4)</sup>—H < 4<sup>(4)</sup>—H < 3<sup>(4)</sup>—H < 6<sup>(2)</sup>—H < 7<sup>(2)</sup>—H < 4<sup>(2)</sup>—H,能级差越小,催化活性越大。

表 3 (CrPS<sub>4</sub>)—H 构型的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO 轨道之间的能级差  
Table 3 Energy level difference between the HOMO of the (CrPS<sub>4</sub>)—H configuration and the LUMO of the water molecule

构型	$E_{\text{HOMO}}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$E_{\text{LUMO}}/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
1 <sup>(4)</sup> —H	-529.537	66	595.537
3 <sup>(4)</sup> —H	-578.765	66	644.765
4 <sup>(4)</sup> —H	-556.265	66	622.265
5 <sup>(4)</sup> —H	-551.381	66	617.381
4 <sup>(2)</sup> —H	-697.280	66	763.280
6 <sup>(4)</sup> —H	-551.723	66	617.723
7 <sup>(4)</sup> —H	-528.146	66	594.146
6 <sup>(2)</sup> —H	-648.000	66	714.000
8 <sup>(4)</sup> —H	-537.072	66	603.072
7 <sup>(2)</sup> —H	-690.034	66	756.034

3.2.2 (CrPS<sub>4</sub>)—H 结构的键级

键级又称键序,是反映两原子间成键强弱的重要参数,键级越大,两原子成键强度越大,越不易发生断裂;键级越小,两原子间成键强度越弱,越容易出现断键。团簇 CrPS<sub>4</sub> 吸附氢原子形成 M—H 模型后,M—H 吸附的新氢原子与团簇 CrPS<sub>4</sub> 最先吸附的氢原子组成氢分子,而原来吸附的氢原子迅速与团簇 CrPS<sub>4</sub> 发生分离,形成氢气。团簇 CrPS<sub>4</sub> 与氢原子成键的强弱直接影响氢分子的脱离情况,键级越小,氢分子越易脱落;反之,越难脱落。

表 4 为 M—H 构型中氢原子与所连接原子间的键级。可以看出,各构型按照键级由小到大的顺序依次为:7<sup>(2)</sup>—H < 8<sup>(4)</sup>—H < 4<sup>(2)</sup>—H < 5<sup>(4)</sup>—H < 6<sup>(4)</sup>—H < 3<sup>(4)</sup>—H < 1<sup>(4)</sup>—H < 6<sup>(2)</sup>—H < 7<sup>(4)</sup>—H < 4<sup>(4)</sup>—H。这 10 种构型的氢原子与相邻原子的键级在 0.209 ~ 0.326 之间,构型 7<sup>(2)</sup>—H 的键级最小,反应过程中氢分子最容易从该构型的 CrPS<sub>4</sub> 上脱落下来;而构型 4<sup>(4)</sup>—H 的键级最大,氢原子与团簇 CrPS<sub>4</sub> 的连接相对牢固,较难脱落。

表4 (CrPS<sub>4</sub>)—H 中氢原子与所连接原子的键级  
Table 4 Bond levels between the hydrogen atom and the connected atom in (CrPS<sub>4</sub>)—H

构型	键级	构型	键级
1 <sup>(4)</sup> —H	0.314	6 <sup>(4)</sup> —H	0.307
3 <sup>(4)</sup> —H	0.313	7 <sup>(4)</sup> —H	0.319
4 <sup>(4)</sup> —H	0.326	6 <sup>(2)</sup> —H	0.317
5 <sup>(4)</sup> —H	0.306	8 <sup>(4)</sup> —H	0.260
4 <sup>(2)</sup> —H	0.280	7 <sup>(2)</sup> —H	0.209

3.3 团簇 CrPS<sub>4</sub>析氢性能综合分析

团簇 CrPS<sub>4</sub>完成催化析氢需要经过氢原子的两次吸附以及氢分子的一次脱落,综合 10 种构型完成这 3 个过程的排序情况,对团簇 CrPS<sub>4</sub>不同构型的析氢能力进行综合分析。

(1) 团簇 CrPS<sub>4</sub> 的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO轨道的能级差由小到大排序为:4<sup>(4)</sup> < 8<sup>(4)</sup> < 6<sup>(4)</sup> < 7<sup>(4)</sup> < 5<sup>(4)</sup> < 4<sup>(2)</sup> < 6<sup>(2)</sup> < 3<sup>(4)</sup> < 1<sup>(4)</sup> < 7<sup>(2)</sup>;

(2) M—H 构型的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO轨道的能级差由小到大排序为:7<sup>(4)</sup> < 1<sup>(4)</sup> < 8<sup>(4)</sup> < 5<sup>(4)</sup> < 6<sup>(4)</sup> < 4<sup>(4)</sup> < 3<sup>(4)</sup> < 6<sup>(2)</sup> < 7<sup>(2)</sup> < 4<sup>(2)</sup>;

(3) M—H 内氢原子与相邻原子的键级由小到大排序为:7<sup>(2)</sup> < 8<sup>(4)</sup> < 4<sup>(2)</sup> < 5<sup>(4)</sup> < 6<sup>(4)</sup> < 3<sup>(4)</sup> < 1<sup>(4)</sup> < 6<sup>(2)</sup> < 7<sup>(4)</sup> < 4<sup>(4)</sup>。

为方便观察,(2)和(3)中各构型的“—H”已省略,三者均是数值越小对团簇 CrPS<sub>4</sub>催化析氢越有利。由(1)~(3)可以看出,排名第一的分别为构型 4<sup>(4)</sup>、7<sup>(4)</sup>和 7<sup>(2)</sup>,但综合来看,这 3 种构型在吸附与解吸的过程中均有优势和劣势,其析氢能力并不很强,尤其是构型 7<sup>(2)</sup>,排名较为极端,在 3 种排序中位次相差很大,综合析氢能力不强。同理,不难发现构型 4<sup>(4)</sup>和 7<sup>(4)</sup>与构型 7<sup>(2)</sup>有类似缺点。而构型 8<sup>(4)</sup>的综合析氢能力在 10 种构型中最强,其次是构型 5<sup>(4)</sup>和 6<sup>(4)</sup>,其析氢能力较强。除上述 6 种构型外,其余 4 种构型的析氢能力均较弱。

4 结论

本文对团簇 CrPS<sub>4</sub>的催化析氢能力进行了分析,主要得到以下结论。

(1) 团簇 CrPS<sub>4</sub> 可以作为催化物质从水分子中夺取氢原子,为与两个氢原子的结合提供条件,从而促进氢分子的形成。

(2) 不同构型的团簇 CrPS<sub>4</sub>在催化析氢过程的

不同阶段具有不同的优势,在与水反应形成 M—H 构型的过程中,与其他构型相比,构型 4<sup>(4)</sup>的 HOMO 轨道与水分子的 LUMO 轨道的能级差最小并且负相位具有较大的离域空间,因此构型 4<sup>(4)</sup>吸附氢原子的能力最强。

(3) 在解吸过程中,构型 7<sup>(2)</sup>—H 的键级最小,反应过程中氢分子最容易从该构型上脱落下来,因此在解吸过程中构型 7<sup>(2)</sup>更占优势。

(4) 将各构型吸附与解吸氢原子的能力进行综合分析,发现构型 8<sup>(4)</sup>的综合析氢能力在 10 种构型中最强,最适合用于催化水分子形成氢气,其次是构型 5<sup>(4)</sup>和 6<sup>(4)</sup>。

(5) 大多数构型所结合的氢原子均连接在 S 原子上,因此 S 原子是团簇 CrPS<sub>4</sub>的主要活性位点。

(6) 结合氢原子后,能够稳定存在的四重态构型数量(7 种)远大于二重态构型数量(3 种),因此相对于二重态构型,四重态构型的稳定性较高,催化活性较强。

参考文献:

[1] EDWARDS P P, KUZNETSOV V L, DAVID W I F. Hydrogen energy[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2007, 365(1853): 1043–1056.

[2] MOMIRLAN M, VEZIROGLU T N. Current status of hydrogen energy[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6(1–2): 141–179.

[3] MIDILLI A, AY M, DINCER I, et al. On hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, 9(3): 255–271.

[4] TURNER J A. Sustainable hydrogen production[J]. Science, 2004, 305(5686): 972–974.

[5] BAIBARS I O, ABD EL-MOGHNY M G, EL-DEAB M S. Boosted electrolytic hydrogen production at tailor-tuned nano-dendritic Ni-doped Co foam-like catalyst[J]. Electrochimica Acta, 2022, 410: 139992.

[6] WEI Y P, LI W, LI D Z, et al. Amorphous-crystalline cobalt-molybdenum bimetallic phosphide heterostructured nanosheets as Janus electrocatalyst for efficient water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(12): 7783–7792.

[7] URSÚA A, GANDÍA L M, SANCHIS P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends[J]. Proceedings of the IEEE, 2012, 100(2):

- 410–426.
- [8] DIEHL R, CARPENTIER C D. The crystal structure of chromium thiophosphate,  $\text{CrPS}_4$  [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1977, 33(5): 1399–1404.
- [9] LEE J, KO T Y, KIM J H, et al. Structural and optical properties of single- and few-layer magnetic semiconductor  $\text{CrPS}_4$  [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10935–10944.
- [10] NEAL S N, O'NEAL K R, HAGLUND A V, et al. Exploring few and single layer  $\text{CrPS}_4$  with near-field infrared spectroscopy [J]. *2D Materials*, 2021, 8(3): 035020.
- [11] ZHUANG H L, ZHOU J. Density functional theory study of bulk and single-layer magnetic semiconductor  $\text{CrPS}_4$  [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(19): 195307.
- [12] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}$  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  $\text{Co}_3\text{NiB}$  in the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2020, 44(1): 56–62. (in Chinese)
- [13] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(22): 2471–2474.
- [14] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}_2$  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  $\text{Co}_3\text{NiB}_2$  [J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2021, 45(1): 67–74. (in Chinese)
- [15] 郑新喜, 方志刚, 秦渝, 等. 团簇  $\text{Fe}_3\text{Ni}_3$  电子性质 [J]. *贵州大学学报 (自然科学版)*, 2021, 38(5): 7–12, 19.
- ZHENG X X, FANG Z G, QIN Y, et al. Electronic properties of cluster  $\text{Fe}_3\text{Ni}_3$  [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 2021, 38(5): 7–12, 19. (in Chinese)
- [16] 方志刚, 王智瑶, 郑新喜, 等. 团簇  $\text{Co}_3\text{NiB}_2$  极化率、偶极矩及态密度研究 [J]. *贵州大学学报 (自然科学版)*, 2022, 39(1): 17–24.
- FANG Z G, WANG Z Y, ZHENG X X, et al. Study on the polarizability, dipole moment and density of states of cluster  $\text{Co}_3\text{NiB}_2$  [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 2022, 39(1): 17–24. (in Chinese)
- [17] 方志刚, 许友, 王智瑶, 等. 基于量子化学的团簇  $\text{Co}_4\text{P}$  非晶态合金析氢反应研究 [J]. *江西师范大学学报 (自然科学版)*, 2022, 46(3): 221–226.
- FANG Z G, XU Y, WANG Z Y, et al. The study on hydrogen evolution reaction of cluster  $\text{Co}_4\text{P}$  amorphous alloy based on quantum chemistry [J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2022, 46(3): 221–226. (in Chinese)
- [18] 温新竹, 刘明真, 彭玉颜. 不同氧化锆相的稳定性及电子结构的第一性原理研究 [J]. *北京化工大学学报 (自然科学版)*, 2021, 48(2): 16–22.
- WEN X Z, LIU M Z, PENG Y Y. First-principles study of the stability and electronic structure of different zirconia phases [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2021, 48(2): 16–22. (in Chinese)
- [19] DU J B, FENG Z F, ZHANG Q, et al. Molecular structure and electronic spectrum of  $\text{MoS}_2$  under external electric field [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(17): 173101.
- [20] KARGAR H, BEHJATMANESH-ARDAKANI R, TORABI V, et al. Synthesis, characterization, crystal structures, DFT, TD-DFT, molecular docking and DNA binding studies of novel copper (II) and zinc (II) complexes bearing halogenated bidentate N,O-donor Schiff base ligands [J]. *Polyhedron*, 2021, 195: 114988.
- [21] LUO S C, NIE D, LI Z, et al. Effects of carboxylic acid auxiliary ligands on the magnetic properties of azido-Cu (II) complexes: a density functional theory study [J]. *Polyhedron*, 2020, 182: 114506.
- [22] 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.
- [23] 王倩, 方志刚, 吕孟娜, 等. 团簇  $\text{Mo}_2\text{S}_4$  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 Q, FANG Z G, LV M N, et al. Calculation and analysis of the catalytic hydrogen evolution activity of the  $\text{Mo}_2\text{S}_4$  cluster [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2021, 48(6): 9–16. (in Chinese)
- [24] 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.



## Density functional study of catalytic hydrogen evolution with the $\text{CrPS}_4$ cluster

LIU Li'E FANG ZhiGang\* SONG JingLi YUAN Lin WEI DaiXia

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

**Abstract:** In order to explore the catalytic hydrogen evolution ability of the  $\text{CrPS}_4$  cluster, according to the principles of topology and density functional theory, the basic configurations of the  $\text{CrPS}_4$  cluster have been optimized in doublet and quadruplet states by Gaussian09 quantum chemistry software using the B3LYP functional and the def2-tzvp basis set. Sixteen stable configurations were obtained, of which ten were stable after adsorbing hydrogen atoms. The adsorption and desorption abilities of the ten configurations of the  $\text{CrPS}_4$  cluster were investigated from the aspects of frontier orbital theory, HOMO–LUMO orbital energy level differences and bond levels. The results show that the S atom is the main active site in the  $\text{CrPS}_4$  cluster. After binding a hydrogen atom, the quadruplet state configuration has higher stability and stronger catalytic activity than the doublet state configuration, making it more suitable for catalytic hydrogen evolution. The catalytic hydrogen evolution ability of the  $\text{CrPS}_4$  cluster varies for different configurations. In the process of reacting with water to form the  $(\text{CrPS}_4)\text{—H}$  configuration, configuration  $4^{(4)}$  has the strongest ability to adsorb hydrogen atoms. In the process of desorption, configuration  $7^{(2)}$  is more dominant. The comprehensive hydrogen evolution ability of configuration  $8^{(4)}$  is the optimum among the ten configurations, followed by configurations  $5^{(4)}$  and  $6^{(4)}$ .

**Key words:**  $\text{CrPS}_4$  cluster; density functional theory; catalysis; hydrogen evolution; frontier orbital

(责任编辑:于少云)