

电化学析氢反应中单层 MoSe₂ 氢吸附机理第一性原理研究

徐紫巍 石常帅 赵光辉 王明渊 刘桂武 乔冠军

Hydrogen adsorption mechanism on single-layer MoSe₂ for hydrogen evolution reaction: First-principles study

Xu Zi-Wei Shi Chang-Shuai Zhao Guang-Hui Wang Ming-Yuan Liu Gui-Wu Qiao Guan-Jun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 217102 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180882

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180882>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究](#)

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报.2018, 67(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

[Ag-Cr 共掺 LiZnP 新型稀磁半导体的光电性质](#)

Photoelectric properties of Ag and Cr co-doped LiZnP new diluted magnetic semiconductors

物理学报.2018, 67(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180450>

[半氢化石墨烯与单层氮化硼复合体系的电子结构和磁性的调控](#)

Tuning the electronic and magnetic property of semihydrogenated graphene and monolayer boron nitride heterostructure

物理学报.2018, 67(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180538>

[各 Li 吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究](#)

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报.2018, 67(10): 107103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

[石墨烯在 Al₂O₃\(0001\) 表面生长的模拟研究](#)

Growth of graphene on Al₂O₃ (0001) surface

物理学报.2017, 66(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217101>

电化学析氢反应中单层MoSe₂氢吸附机理 第一性原理研究*

徐紫巍^{#†} 石常帅[#] 赵光辉 王明渊 刘桂武 乔冠军[‡]

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(2018年5月4日收到; 2018年9月5日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理方法, 本文计算了单层2H相MoSe₂纳米材料表面及两种边缘(Mo原子边缘、Se原子边缘)不同活性位点、不同氢原子吸附率下的氢吸附吉布斯自由能(Gibbs free energy, 用 ΔG_{H}^0 表示), 并且将对应的微观结构进行了系统分析比较, 得出 ΔG_{H}^0 最接近于0 eV的吸附位点及相应的吸附率. 同时, 结合差分电荷密度和电负性理论, 分析了单层MoSe₂两种边缘氢吸附的电荷转移及成键特性, 进一步解释了不同吸附位点呈现的结构与能量趋势. 最后, 通过基于密度泛函理论的第一性原理分子动力学模拟, 研究了高温热运动对两种边缘氢吸附的影响, 获得了氢原子发生脱附的临界温度及对应的微观动态过程. 该理论研究从原子尺度揭示了单层2H相MoSe₂纳米材料边缘不同位点在不同温度下对氢原子吸附和脱附的微观机理, 证实了Mo原子边缘的畸变和重构行为, 加深了对实验中单层2H相MoSe₂边缘在不同温度下氢吸附机理的理解, 为实验中通过控制MoSe₂边缘设计廉价高效的析氢催化剂提供理论参考.

关键词: 单层2H-MoSe₂, 电化学析氢, 氢吸附, 分子动力学模拟

PACS: 71.15.Mb, 78.55.-m, 61.48.-c

DOI: 10.7498/aps.67.20180882

1 引言

近来, 随着低维纳米材料研究热度的日益兴起, 以MoS₂, MoSe₂为代表的过渡金属硫族化合物(TMDCs)^[1], 由于具有独特的二维层状结构和优良的电子特性^[2-5]被广泛应用于太阳能电池^[1,6]、光催化^[7-9]、锂离子电池^[10,11]和电化学催化^[12-15], 并且因其资源丰富、价格低廉且氢催化效果较好, 被广泛认为是替代贵金属Pt作为电化学析氢反应催化剂的理想材料之一^[16]. TMDCs具有层状结构, 由三层原子组成, 中间一层为金属原子层, 上下两层为对称的硫族原子层, 金属原子与硫族原子之间以共价键结合, 原子层与层之间有着微弱的范德瓦尔斯相互作用^[17]. 由于这种特殊的二维层状结构, 在实验中单层的TMDCs材料可直接

通过机械剥离法制得^[18]. 理论和实验证实^[19,20], 以MoSe₂和MoS₂为代表的TMDCs材料在垂直方向的电导率比平行方向大2200倍^[21], 因此, 其电催化析氢活性位点主要在其边缘部位^[22,23]. 目前, 主要通过三种方法提高TMDCs材料在电化学析氢反应中的活性: 1) 增加催化活性位点; 2) 减少层数或者将其在高导电性材料(比如碳)上生长, 从而增加电子与活性位点的接触^[21]; 3) 改变结构相及在垂直基面上增加缺陷^[24]. 许多研究者针对TMDCs材料在电化学析氢中的氢催化性质做了大量理论和实验方面的研究. Li等^[25]发现在石墨烯上, 生长MoS₂晶体, 边缘部位会出现大量催化活性位点, 并且和基底石墨烯网表现出很好的电耦合性; Xie等^[26]在(002)基底上形成开裂表面增加了边缘部位的活性位点, 从而提高电化学析氢反应氢催化性能. Shu等^[24]发现MoSe₂从2H相转化为1T金属

* 国家自然科学基金(批准号: 11774136, 11404144)、中国博士后科学基金(批准号: 2016M601722, 2018T110445)和江苏大学科研基金(批准号: 14JDG120)资助的课题.

共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: ziweixu2014@ujs.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: gjqiao@ujs.edu.cn

相, 有利于提高其垂直基面氢催化活性.

作为继 MoS_2 之后 TMDCs 的另一种代表性材料, MoSe_2 由于优异的催化性能, 在电化学析氢反应中引起了人们广泛的关注 [27–29]. 例如, Kong 等 [17] 通过化学气相沉积法制得 MoSe_2 , 并且阐述了 MoSe_2 和 MoS_2 相似, 活性位点主要分布在边缘部位. Shu 等 [24] 在 MoSe_2 垂直基面方向上创造一些空位、晶界边缘和一些间隙增加垂直基面活性位点从而提高该基面氢催化活性. 尽管如此, 目前针对 MoSe_2 不同活性位点对氢原子吸附的微观机理仍缺少深入系统的比较研究, 对于高温下热运动对氢原子的影响及其微观过程缺乏了解. 这些理论研究的不足限制了这类材料在电化学析氢领域实验上的进一步开发和应用. 本文基于密度泛函理论 (DFT) [30,31] 及 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [32,33] 软件, 对单层 2H 相 MoSe_2 纳米材料表面及其边缘每一个吸氢位点以及吸附氢原子的浓度对每一个活性位点的影响做了比较系统的理论研究. 由宏观的结构分析到微观上二次差分电荷密度, 由静态到动态模拟计算, 以吉布斯自由能为标准, 计算不同活性位点、不同氢原子吸附率下的氢吸附吉布斯自由能 (ΔG_{H}^0), 得出 ΔG_{H}^0 最接近于 0 eV 的吸附位点及相应的吸附率, 分析了单层 2H- MoSe_2 两种边缘 (Mo 原子边缘、Se 原子边缘) 氢吸附的电荷转移及成键特性, 解释了不同吸附位点呈现的结构与能量趋势. 另外, 通过基于 DFT 的第一性原理分子动力学模拟, 研究了高温热运动对两种边缘氢吸附的影响, 获得了氢原子发生脱附的临界温度及对应的微观动态过程. 本研究从原子尺度揭示了单层 2H- MoSe_2 纳米材料不同位点对氢原子吸附和脱附的微观机理, 有助于加深研究者从微

观方面理解该材料的析氢催化机理.

2 模型与计算方法

图 1 (a) 为单层 2H 相 MoSe_2 晶体原胞优化后的俯视图和侧视图, 原胞常数 $a = b = 3.397 \text{ \AA}$, c 方向为垂直表面的真空层, 厚度为 18 \AA , 图 1 (b) 为原胞经 $4 \times 4 \times 1$ 扩展后的超胞模型. 为确定 2H- MoSe_2 吸附氢原子的理想活性位点, 考虑两种氢原子吸附模型: 1) 表面吸附; 2) 边缘吸附. 图 1 (b) 中标记为 #1, #2, #3 的点分别为表面吸附考虑的 3 个位点, 其中 #1 为中间位, #2, #3 分别位于 Se, Mo 原子正上方. 图 1 (b) 中标记为 &4, &5, &6 的点分别为锯齿形边缘吸附考虑的 3 种位点, 其中 &4, &5 为边缘 Mo 原子附近两个初始位点, &4 为氢原子连接在外凸 Mo 原子上, &5 为氢原子连接在近邻内凹的 Se 原子上, &6 为边缘 Se 原子为初始吸附位点. 为了研究 MoSe_2 边缘原子活性位点, 在该超胞结构 a 方向加 11 \AA 的真空层破坏其周期性.

在电化学析氢反应中, 催化过程分为两个基本过程: 1) 氢原子吸附在催化剂活性位点 M^* 上 ($\text{H}^+ + \text{e}^- + M^* = M^*\text{H}$), M^* 代表催化剂活性位点; 2) 氢原子从催化剂活性位点释放 H_2 ($\text{H}^+ + \text{e}^- + M^*\text{H} = M^* + \text{H}_2$), 或者说是 H 重构过程 ($2M^*\text{H} = 2M^* + \text{H}_2$) [19,21,34]. 为了进一步探究酸性溶液中电化学析氢反应路径以及活性, 通过计算氢原子吸附在标准催化电极 (MoSe_2) 上的吉布斯自由能 (ΔG_{H}^0) 定量衡量析氢催化活性. 计算公式如下 [23,24,35]:

$$\Delta G_{\text{H}}^0 = \Delta E_{\text{H}} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S_{\text{H}}, \quad (1)$$

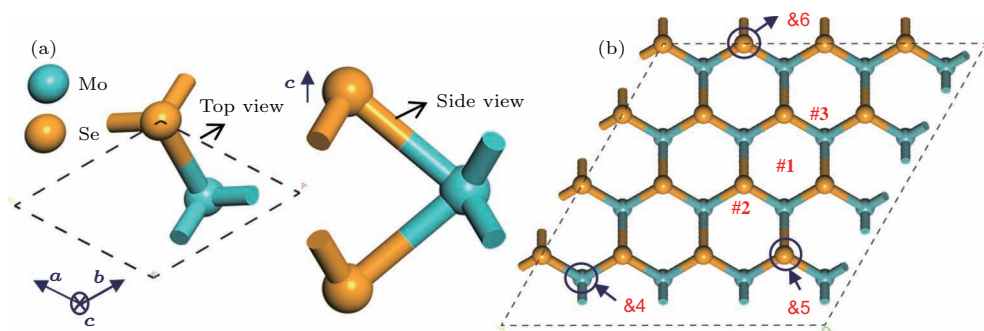


图 1 MoSe_2 结构模型 (a) 优化后的原胞俯视图和侧视图; (b) $4 \times 4 \times 1$ 超胞结构及选取的氢原子吸附位点 (#1, #2, #3 为表面吸附的三个位点; &4, &5 是 Mo 原子边缘吸附位点, &6 为 Se 原子边缘吸附位点)

Fig. 1. Model of MoSe_2 in the calculation: (a) Top view and side view of optimized unit cell; (b) the $4 \times 4 \times 1$ optimized supercell including five categories of hydrogen adsorption sites (#1, #2 and #3 for surface adsorptions and &4, &5, &6 for edge adsorptions).

$$\Delta E_{\text{H}} = E(\text{MoSe}_2 + n\text{H}) - E(\text{MoSe}_2 + (n-1)\text{H}) - 1/2E(\text{H}_2), \quad (2)$$

(1) 式中, ΔG_{H}^0 为氢吸附吉布斯自由能; ΔE_{H} 氢原子化学吸附能之差;

$$\Delta E_{\text{ZPE}} = 1/2 \sum_{i=N} \hbar\omega_i$$

为氢原子吸附状态与气态下零点振动能之差, 其中 ω 是振动频率, N 为氢原子吸附在模型边缘活性位点的自由度个数; T 为室温温度 ($T = 298.15 \text{ K}$); ΔS_{H} 为氢原子在吸附状态与气态下熵之差, 可用公式 $\Delta S_{\text{H}} = 1/2S_{\text{H}_2} - S_{\text{H}^*}$ 计算, S_{H_2} 为标准状态下 H_2 的振动熵, 可以近似处理为 $\Delta S_{\text{H}} \cong 1/2S_{\text{H}_2}^0$, 其中 $S_{\text{H}_2}^0$ 为标况下 H_2 分子的熵, S_{H^*} 为氢原子吸附的振动熵, 定义公式

$$S_{\text{H}^*} = k_{\text{B}} \sum_{i=N} \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega_i/(k_{\text{B}}T)} \right),$$

k_{B} 和 T 分别为玻尔兹曼常数和温度^[36]. (2) 式中, $E(\text{MoSe}_2 + n\text{H})$ 是 n 个氢原子吸附在 MoSe_2 的总能量, $E(\text{MoSe}_2 + (n-1)\text{H})$ 是 $(n-1)$ 个氢原子吸附在 MoSe_2 的总能量, $E(\text{H}_2)$ 是标准条件下单个气态 H_2 的能量.

本文基于 DFT, 利用 VASP^[37] 软件进行计算, 该方法计算精确度较高 (属于量子计算精度), 能够较准确地反映原子之间的位置关系和电子结构信息, 是当前理论研究二维纳米材料的结构与性质的主流方法之一. 交换关联能采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式的广义梯度近似, 布里渊区 K 点积分采用 Monkhost-Pack 网格划分. 经能量收敛测试, K 点网格设置为 $5 \times 5 \times 1$, 平面波截断能设置为 550 eV. 在结构优化计算中, 能量收敛精度为 1.0×10^{-4} eV/atom, 原子所受作用力的收敛精度为 0.01 eV/Å. 另外, 为了进一步研究热运动对氢吸附稳定性的影响, 选取正则系综, 在热力学温度 600, 700, 800, 900 和 1000 K 条件下进行基于 DFT 的分子动力学模拟, 时间步长设定为 1 fs, 总时间设置为 3 ps.

3 结果与讨论

首先, 考察 MoSe_2 表面标记分别为 #1, #2, #3 的三个位点 (图 1 (b)) 对氢原子的吸附情况. 如图 2 (a) 所示, #1 中间位点吸附氢原子结构不稳定,

结构优化后, 原来放置在该位点的氢原子自发吸附到了近邻 Se 原子, Se—H 键长为 1.55 Å. 对于 #2 吸附位点 (图 2 (b)), 氢原子处于表面硒原子的顶位 (top), Se—H 键长为 1.5 Å, 比理论 Se—H 键长 1.47 Å 伸长 2%. 对于 #3 吸附位点 (图 2 (c)), 氢原子吸附于 Mo 原子正上方并且与 3 个 Se 原子近邻, Se—H 键长平均为 2.12 Å, Mo—H 键长为 1.5 Å. #2, #3 位点吸附氢原子的 ΔG_{H}^0 分别为 2.084 和 1.84 eV (图 3 (a)), 说明这两个位点对析氢反应呈现催化惰性, 不适宜作为析氢反应的催化位点.

接下来, 考虑边缘位点对氢原子的吸附, 即边缘吸附模型. 图 2 (d)—(g) 和图 2 (h)—(k) 分别显示了 zigzag 边缘 Mo 原子附近 &4 位点和 &5 位点 (图 1 (b)) 被氢原子 25%, 50%, 75%, 100% 吸附的优化结构. 如图 2 (d) 所示, 当吸附率为 25% 时, 边缘 Mo 原子 &4 位点作为初始氢吸附位点时, 氢原子并没有吸附在正对 Mo 原子的前方位置, 而是迁移到了两个相邻 Mo 原子中间, 与两个相邻的 Mo 原子形成 Mo—H—Mo 键, Mo—H 距离为 1.895 Å. 由于此时吸附较强且吸附位点稀疏, 边缘原子受力不均, 边缘发生了较大的畸变. 当吸附率增至 50% 及以上 (图 2 (e)—(g)), 吸附能有所减弱, 且边缘原子受力趋于均匀, 所以此边缘处仅发生键长或键角的略微改变, 而晶格拓扑构型未发生显著重构. 需要注意的是, 随着氢原子吸附率从 50% 增至 100%, 原来的 Mo—H—Mo 键逐渐向 Mo—H 键过渡, 键长由原来的 1.89 Å 左右减少到约 1.71 Å. 经计算, 这 4 种氢吸附率对应的 ΔG_{H}^0 分别为 -2.612, 1.034, -0.072 和 0.109 eV (图 3 (b)). 当与边缘 Mo 原子近邻的 &5 号位点 (内凹 Se 原子) 作为初始氢吸附位点时, 结构优化后吸附在 Se 原子上的氢原子迁移到 Mo 原子上, 形成单一的 Mo—H 键, 且键长也从原来的约 1.89 Å 减小到约 1.71 Å (图 2 (h)—(k)), 这 4 种氢吸附率对应的 ΔG_{H}^0 分别为 -0.557, -0.287, -0.309 和 -0.275 eV (图 3 (b)). 如上文所述, ΔG_{H}^0 作为检验催化剂活性的重要判据, 析氢反应过程中, 比较理想的催化剂 ΔG_{H}^0 应该接近于零^[21,24], 即 $\Delta G_{\text{H}}^0 \approx 0$. 以此为准则, 将计算结果与金属 Pt 进行对比, 当 Mo 原子边缘氢原子吸附率为 75% 时, ΔG_{H}^0 为 -0.072 eV, 最接近于 0, 与传统贵金属 Pt (ΔG 约为 -0.09—-0.08 eV)^[38] 催化活性接近.

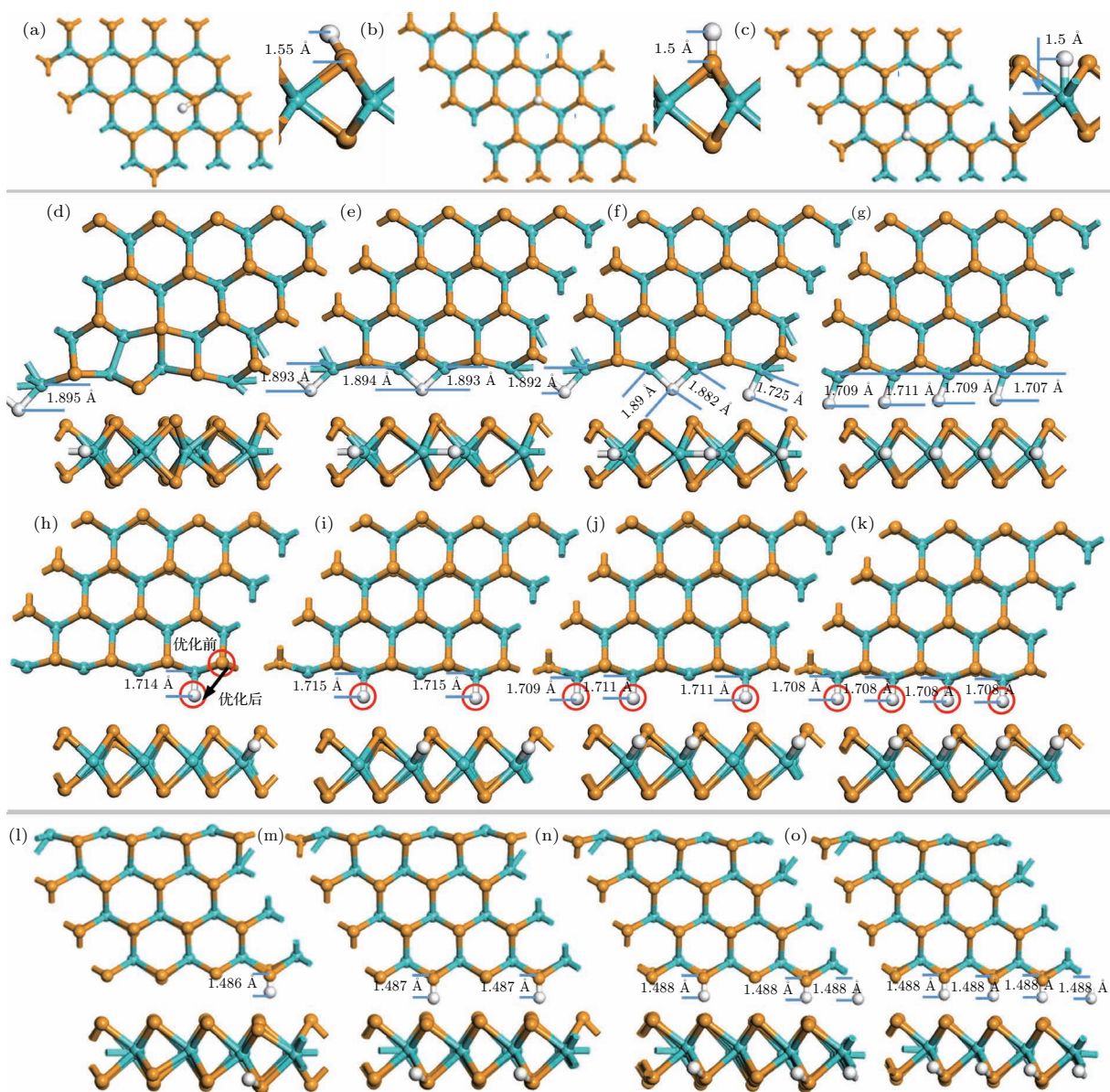


图2 在 MoSe₂ 不同活性位点上吸附氢原子优化结构 (a)—(c) 分别为表面吸附中选择的中间位、Se 原子位和 Mo 原子位; (d)—(k) 和 (l)—(o) 分别为 Mo 原子和 Se 原子边缘位点吸附 1, 2, 3, 4 个氢原子, 分别对应 25%, 50%, 75%, 100% 的吸附率; 白色代表氢原子, 绿色代表钼原子, 橙色代表硒原子

Fig. 2. Optimized geometries of MoSe₂ adsorbed by hydrogen atoms: (a)–(c) Surface adsorptions on hollow, Se and Mo sites, respectively; edge adsorptions of Mo ((d)–(k)) and Se ((l)–(o)) atoms with 1, 2, 3 and 4 hydrogen atoms, corresponding to 25%, 50%, 75% and 100% coverages. The H, Mo and Se atoms are represented by the white, green and orange balls, respectively.

除了 Mo 原子边缘, 与之相对的 Se 原子边缘也可能作为吸附位点^[24]. 图 2(l)—(o) 显示了 Se 原子边缘不同氢吸附率的优化结构. 由于边缘 Se 原子有上下两层, 为简化模型和计算量, 此处仅考虑其中一层 Se 原子边缘吸附情况(见补充材料图 S1 (online)). 与 Mo 原子边缘不同, 吸附在 Se 位点的氢原子都正对于 Se 原子, 形成 Se—H 键, 图 3(b) 显示不同氢原子吸附率下的 ΔG_{H}^0 值也非常接近, 分别为 -0.146 , 0.029 , 0.061 和 0.152 eV,

氢原子吸附率为 50% 时 ΔG_{H}^0 最接近于零, 值为 0.029 eV. 将上述两种边缘吸附情况所得计算结果比较可知, 氢原子在 MoSe₂ 边缘 Mo 原子上吸附率为 75% 时 $\Delta G_{\text{H}}^0 = -0.072$ eV, 氢原子在 MoSe₂ 边缘 Se 原子上吸附率为 50% 时 $\Delta G_{\text{H}}^0 = 0.029$ eV. 为了更好地与实验结果相结合, 根据 ΔG_{H}^0 进一步计算与该量直接关联的交换电流密度 i_0 ^[39], 交换电流密度能够反映质子从溶剂中转移到催化剂表面的本征速率. 图 3(c) 显示了标准条件下 (pH = 0,

$T=300\text{ K}$ i_0 与 ΔG_{H}^0 之间的 Volcano 关系图 (计算公式见补充材料(S1)和(S2)式 (online)). 图 3(c) 显示, 在所研究的活性位点中, Mo 边缘和 Se 边缘最优的位点对应的交换电流密度都处于在三角形的顶端, 有的比贵金属催化剂 Pt(111) 更加接近于顶部, 这些结果与实验上的结论是一致的 [21,30,40]. 同时, 与文献报道的 MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) ΔG_{H}^0 计算结果相比 [23,41,42], 本文计算的垂直吸附

的 ΔG_{H}^0 数值在 1.84 eV, 与文献值 (1.89—2.13 eV) 一致, 边缘吸附 ΔG_{H}^0 数值范围基本在 $-0.07\text{—}0.03\text{ eV}$, 与文献中报道的数值范围 $-0.05\text{—}0.06\text{ eV}$ 一致.

为进一步探究结构与能量的关系, 计算了两种边缘吸附构型的差分电荷密度. 如图 4(a)—(d) 所示, 此类吸附由于金属原子以及结构畸变的存在, 边缘电子转移呈现不同程度的非局域化特性. 对图 4(a)—(d) 中的 Mo 原子边缘结构, 在只有一个氢原子吸附 (25% 吸附率) 时, 电子转移涉及的范围较大, 发生电子转移的位置不仅局限在边缘处, 还延伸到了内部 (图 4(a)). 这种大范围的电子转移进一步证实了此处由于吸附太强以及原子受力不均而出现的边缘畸变和原子拓扑重构. 这类边界原子的畸变和重构对二维材料的很多物理性能 (如电子性质、磁性等) 有显著的影响 [43]. 当氢原子吸附率增至 50% 时, 电子转移仅发生在 Mo 原子边缘区域. 在边缘 Mo—H—Mo 处, 两个相邻 Mo 原子呈失电子状态, 电子转移集中在 H 原子附近 (Se 原子处也伴有少量电子积聚, 呈现非局域的电子排布 (图 4(b)). 对图 4(e)—(h) 中的边缘吸附, 电子转移主要局域在边缘 Mo 原子和氢原子之间, Mo 原子呈失电子状态, H 原子得电子, 形成清晰的 Mo—H 键, 而与之近邻的内凹 Se 原子几乎无电子转移, 从而证明了内凹 Se 原子最外电子已经趋于饱和, 不能作为氢原子催化的有效位点. 图 4 中的电子转移行为可以从原子的电负性来解释, 由于 Se, H, Mo 原子的电负性依次减弱, 相对值分别为 2.55, 2.20, 2.16 [44], 所以在边缘构型的电子转移中, 出现 Mo 原子失电子, H, Se 原子得电子的结果. 随着吸附氢原子进一步增加, 电子转移逐渐朝局域化过渡 (图 4(c) 和图 4(d)), 即每个 Mo 原子仅与一个 H 原子发生电子得失转移, 从而形成一对一的 Mo—H 键 (图 4(d)). 图 4(i) 和图 4(j) 显示了 Se 原子边缘吸附 H 原子的差分电荷密度图. 与 Mo 原子边缘不同, Se 原子边缘电子转移仅发生在边缘处 Se—H 键附近, 并且呈现 Se 原子得电子、H 原子失电子的局域化分布, 在不同氢吸附率下, 电子密度相对较均匀, 没有明显变化. 这一结论与上述 Se—H 键呈现一致的键长以及相似的 ΔG_{H}^0 完全一致. 从上述原子和电子结构分析可以看出, 当氢原子与边界不饱和原子成键时的电荷转移呈现非局域化分布, 不能呈现一对一均匀成键时, ΔG_{H}^0 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, 呈

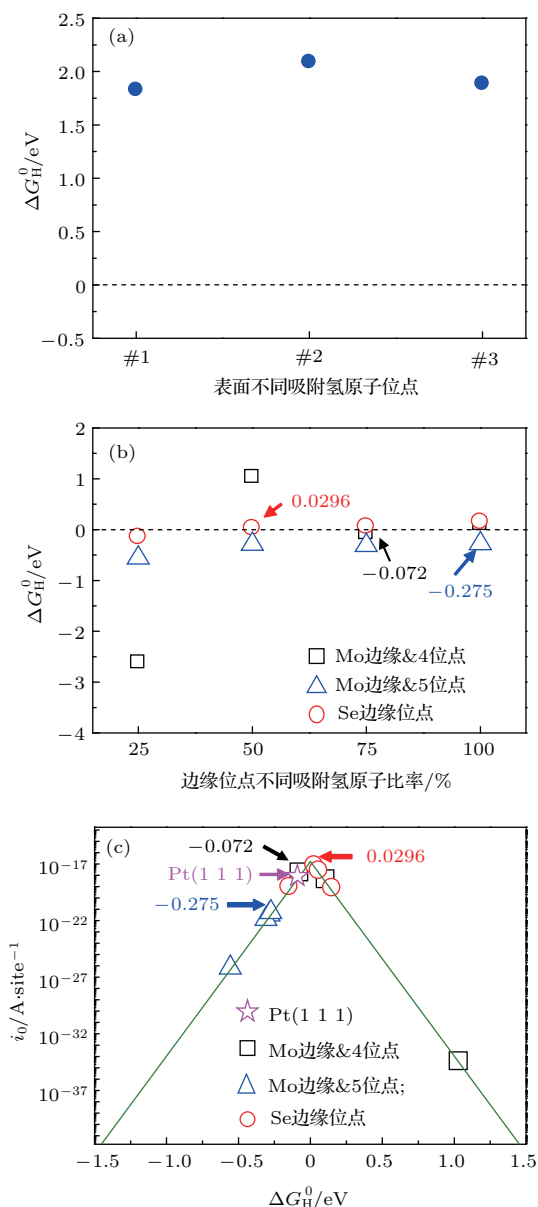


图 3 不同位点吸附氢原子吉布斯自由能 (ΔG_{H}^0) 及对应的交换电流密度 (i_0) 为氢原子吸附在不同位点: (a) 表面氢原子吸附位点; (b) 边缘氢原子吸附位点; (c) i_0 和 ΔG_{H}^0 Volcano 关系图
Fig. 3. Gibbs free energy (ΔG_{H}^0) and the exchange current density (i_0) of hydrogen adsorbed at different sites: (a) Surface adsorption; (b) edge adsorption; (c) Volcano plot between the exchange current density i_0 and ΔG_{H}^0 .

现一对一的成键特性时, ΔG_{H}^0 开始趋向于 0 eV, 析氢性质较好. 同时, Mo 原子边界的析氢性质对氢覆盖率以及吸附位点较为敏感, 而 Se 原子边界的析氢性质受氢覆盖率及吸附位点的影响较小, 有利于析氢反应稳定进行.

以上结构反映了 2H-MoSe₂ 不同位点在近似零温的条件下对氢原子静态吸附的情况, ΔG_{H}^0 也仅反映了室温下的振动熵, 而对于氢原子吸附的动态演化机理, 特别是在高于室温下的热运动动态演化机理目前还缺乏研究. 为此, 选取了 Mo 原子边缘氢原子吸附率为 75% 和 Se 原子边缘氢原子吸附率为 50% 的两个析氢催化活性最好的边缘吸附构型进行不同温度 (600, 700, 800, 900 和 1000 K) 下时间长达 3 ps 的 DFT 分子动力学模拟. 模拟结果显示, 在 600 和 700 K 的较低温度下, 所

吸附的氢原子仅在吸附位点做微小振动 (见补充材料图 S2 (online)). 当温度上升到 800 K 时, 氢原子皆发生一定程度的脱附. 图 5 (a)—(h) 为 Mo 原子边缘吸附了 3 个氢原子的结构在 800 K 下分子动力学动态过程, 与前面提到的零温近似下的构型不同, 在 0.32—0.92 ps 时间范围内 (图 5 (b) 和图 5 (c)), Mo 原子边缘发生了较大程度的重构, 即处于外边缘的 Mo 原子逐渐向内收缩, 而处于内部的 Se 原子逐渐向外边缘迁移 (见图 5 (b) 蓝、红色箭头). 该现象与最近理论和实验提出的边界重构现象一致 [43,45], 本文从分子动力学角度证明了其存在. 这种边界重构行为是由于边界未配对电子引起的能量较高, 从而在热运动的驱使下, 原子进行自我钝化, 边界原子能量降低, 边缘 Mo 对氢的吸附

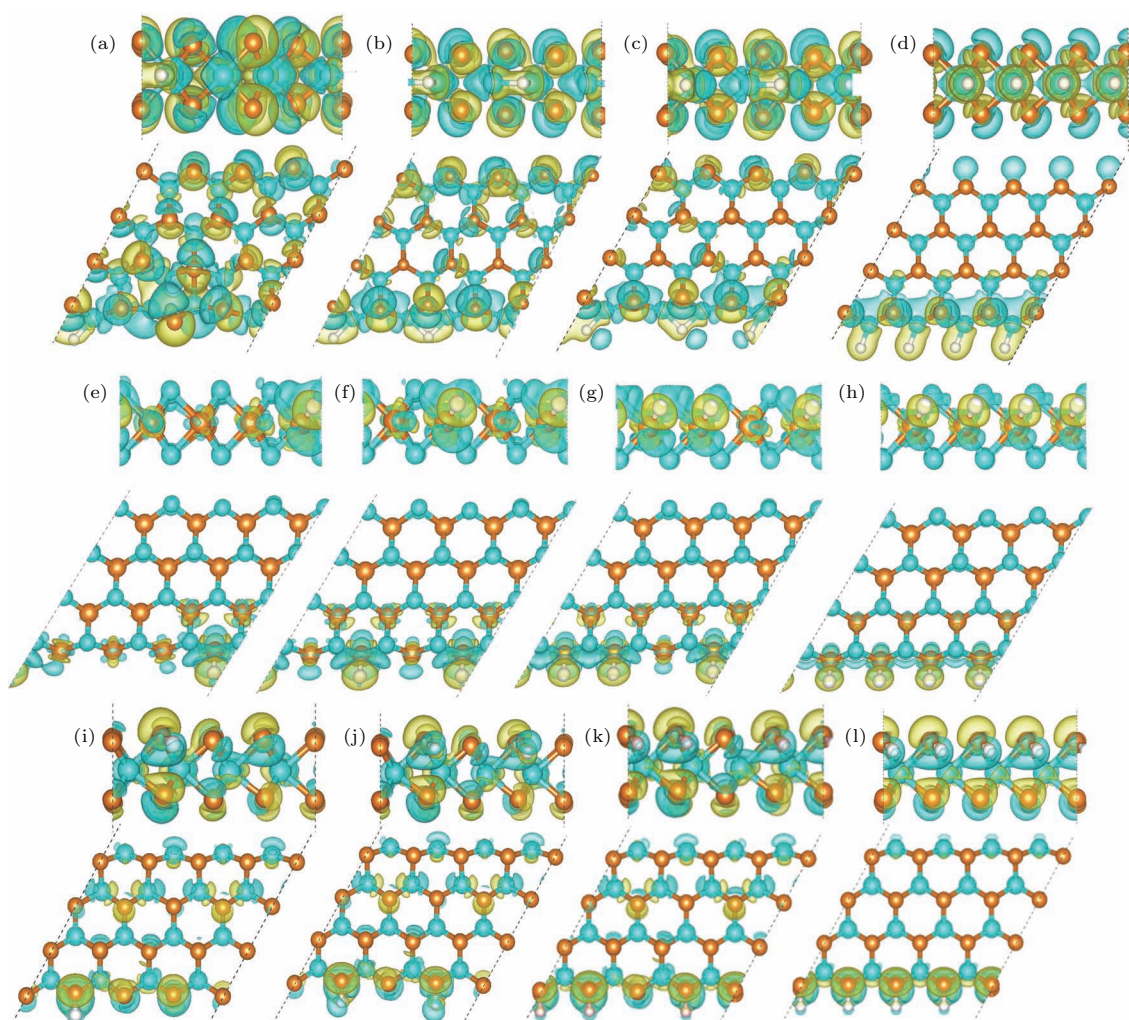


图 4 氢原子分别在边缘 Mo 原子和 Se 原子上, 吸附率为 25%, 50%, 75%, 100% 时的电荷分布情况 (a)—(h) 对应图 2 (d)—(k); (i)—(l) 对应图 2 (i)—(o)

Fig. 4. Charge density differences with different hydrogen coverage of 25%, 50%, 75% and 100% (from left to right): (a)—(h) Corresponding to Fig. 2(d)—(k); (i)—(l) corresponding to Fig. 2(i)—(o).

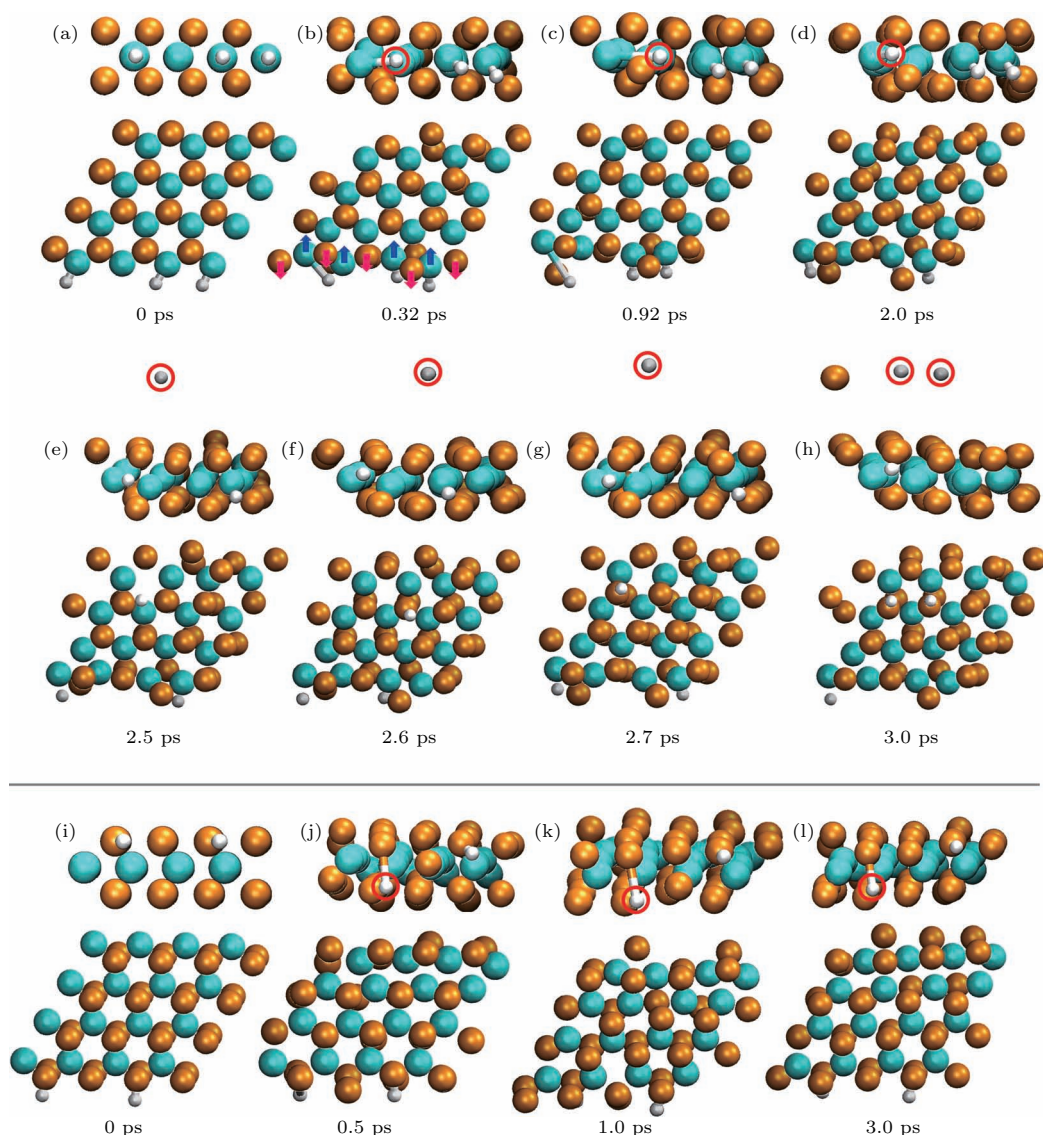


图5 MoSe₂ 边缘吸附氢原子在高温 (800 K) 下的分子动力学模拟 (红、蓝色箭头表示原子迁移趋势, 红色圆圈表示脱附的 H 原子) (a)—(h) Mo 原子边缘吸附 3 个 H 原子 (75% 吸附率) 的动态过程; (i)—(l) Se 原子边缘吸附两个 H 原子 (50% 吸附率) 的动态过程

Fig. 5. Molecular dynamics simulation of MoSe₂ slab system with hydrogen atoms adsorbed on edge at high temperature of 800 K: (a)—(h) Dynamic trajectories of hydrogen adsorption with 75% coverage rate at the edge of Mo atoms; (i)—(l) dynamic trajectories of hydrogen adsorption with 50% coverage rate at the edge of Se atoms. Red and blue arrows indicate an atomic migration directions, and red circles show desorption of H atoms.

作用减弱, 氢原子在热运动的驱使下开始逐个脱附. 如图 5(b) 所示, 同时吸附在最左边的氢原子开始脱离原吸附位点, 发生较大距离的迁移 (约 3.5 Å). 但是, 在 2.0 ps 时该迁出原子又随着热运动回到原来的吸附位置. 在 2.5 ps 之后, 位于中间的氢原子首先发生脱附, 之后, 位于最右边的氢原子在两个相邻 Mo 原子之间来回迁移, 于 2.7 ps 之后也发生脱附, 同时伴随着边缘处一个 Se 原子的脱离. 图 5(i)—(l) 显示了 800 K 下吸附于 Se 原子边缘的氢原子脱附吸附位点的动力学过程, 与 Mo 原子边缘不同的是, Se 原子边缘在高温下相对稳定,

未发生明显重构行为. 同时, Se 原子在 0.5 ps 时从原来位点脱附, 迁移到下一层 Se 原子位点, 并一直保持稳定. 当温度进一步升高到 1000 K 时, Se 原子开始瓦解 (见补充材料图 S3 (online)). 因此, 边缘氢原子的运动规律为: 低温时, 吸附在边缘的氢原子仅仅在吸附位点做小幅度热振动; 随着温度升高, 吸附在边缘的氢原子偏离吸附位点, 上下之间迁移, 温度高于 800 K 时, 氢原子脱离原吸附位点. 另外, 通过动力学可观察到 Mo 原子边缘在热驱动下发生重构行为.

4 结 论

基于DFT的第一性原理计算,从原子尺度研究了单层2H相MoSe₂纳米材料不同位点对氢原子吸附的微观机理,获得了如下结论. 1) 单层MoSe₂表面位点对氢原子吸附较难,析氢催化活性为惰性. 氢原子仅在边缘Mo原子和边缘Se原子吸附时具有最接近于0的吉布斯自由能(ΔG_{H}^0). 其中,边缘Mo原子的氢吸附结构以及 ΔG_{H}^0 随吸附率增加变化幅度较大,仅在吸附率为75% (吸附3个氢原子)时,具有最接近0的 ΔG_{H}^0 (-0.072 eV),而边缘Se原子相反,随着吸附率的增加,结构变化较小, ΔG_{H}^0 基本集中在0点附近,氢吸附率为50% (吸附二个氢原子)时 ΔG_{H}^0 最接近于零(0.029 eV). 因此可以得出影响析氢性质的两种因素为氢吸附率和吸附位点,并且找到MoSe₂边缘最佳吸附位点及吸附率,即边缘Se位点吸附氢原子50%时析氢效果最佳. 2) 结合差分电荷密度和电负性理论,发现了这两种边缘在氢吸附下电荷转移及成键呈现不同的特征,从微观层面进一步解释了这两种边缘氢吸附对应不同的结构与 ΔG_{H}^0 变化趋势的原因. 3) 通过第一性原理分子动力学模拟,探索了这些最佳氢吸附位点在高温区域(高于室温,低于熔点)下的原子尺度的热运动行为,得到了吸附氢原子发生脱附的临界温度为800 K. 4) 在结构静态优化和动力学模拟过程中,发现了边缘畸变与重构的现象,证明MoSe₂理想的Mo边界不是一个最稳定结构,在外界条件驱动下存在畸变和重构现象. 该理论研究能够加深对实验中单层2H相MoSe₂及其相关二维TMDCs边缘在电化学析氢反应中氢催化机理的理解,为实验中通过调控MoSe₂边缘结构及环境温度设计廉价高效的析氢催化剂提供理论参考.

参考文献

- [1] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [2] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti I V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [3] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [4] Frame F A, Osterloh F E 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 10628
- [5] Huang M, Cho K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 5238
- [6] Liu Z K, Lau S P, Yan F 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5638
- [7] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 6575
- [8] Ding Q, Meng F, English C R, Caban-Acevedo M, Shearer M J, Liang D, Daniel A S, Hamers R J, Jin S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8504
- [9] Chang K, Mei Z W, Wang T, Kang Q, Ouyang S X, Ye J H 2014 *ACS Nano* **8** 7078
- [10] Stephenson T, Li Z, Olsen B, Mitlin D 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 209
- [11] Zhu C B, Mu X K, van Aken P A, Yu Y, Maier J 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 2152
- [12] Deng D H, Fu Q, Novoselov K S, Fu Q, Zheng N F, Tian Z Q, Bao X H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 218
- [13] Asadi M, Kumar B, Liu C, Phillips P, Yasaei P, Behranginia A, Zapol P, Klie R F, Curss L A, Salehi-Khojin A 2016 *ACS Nano* **10** 2167
- [14] Yuwen L H, Xu F, Xue B, Luo Z M, Zhang Q, Bao B Q, Su S, Weng L X, Huang W, Wang L H 2014 *Nanoscale* **6** 5762
- [15] Huang H, Feng X, Du C C, Wu S Y, Song W B 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 16050
- [16] Gordon R B, Bertram M, Graedel T E 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 1209
- [17] Kong D, Wang H, Cha J J, Pasta M, Koski K J, Yao J, Cui Y 2013 *Nano Lett.* **13** 1341
- [18] Ramakrishna Matte H S S, Gomathi A, Manna A K, Late D J, Datta R, Pati S K, Rao C N R 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 4059
- [19] Laursen A B, Kegnæs S, Dahl S, Chorkendorff I 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5577
- [20] Merki D, Hu X L 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3878
- [21] Tang H, Dou K P, Kaun C C, Kuang Q, Yang S H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 360
- [22] Jaramillo T F, Jorgensen K P, Bonde J, Nielsen J H, Horch S, Chorkendorff I 2007 *Science* **317** 100
- [23] Hinnemann B, Moses P G, Bonde J, Jørgensen K P, Nielsen J H, Horch S, Chorkendorff I B, Nørskov J K 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5308
- [24] Shu H B, Zhou D, Li F, Cao D, Chen X S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 42688
- [25] Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 7296
- [26] Xie J, Zhang H, Li S, Wang R, Sun X, Zhou M, Zhou J, Lou X W D, Xie, Y 2013 *Adv. Mater.* **25** 5807
- [27] Voiry D, Salehi M, Silva R, Fujita T, Chen M W, Asefa T, Shenoy V B, Eda G, Chhowalla M 2013 *Nano Lett.* **13** 6222
- [28] Lukowski M A, Daniel A S, Meng F, Forticaux A, Li L, Jin S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 10274
- [29] Eftekhari A 2017 *Appl. Mater. Today* **8** 1
- [30] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [31] Kohn W, Sham L 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [32] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [33] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [34] Liu L L, Li X Y, Xu L C, Liu R P, Yang Z 2017 *J. Taiyuan Univ. Technol.* **48** 570 (in Chinese) [刘丽丽, 李秀燕, 徐利春, 刘瑞萍, 杨致 2017 太原理工大学学报 **48** 570]
- [35] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, Chorkendorff I, Nørskov J K 2006 *Nat. Mater.* **5** 909
- [36] Reuter K, Scheffler M 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035406

- [37] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [38] Zheng Y, Jiao Y, Jaronice M, Qiao S Z 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 52
- [39] Noerskov J K, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin J R, Chen J G, Pandelov S, Stimming U 2005 *J. ElectroChem. Soc.* **152** J23
- [40] Wang B B, Zhu G, Wang Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 038102 (in Chinese) [王必本, 朱格, 王强 2016 物理学报 **65** 038102]
- [41] Tsai C, Chan K, Abild-Pedersen F, Nørskov J K 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 13156
- [42] Qu B, Yu X B, Chen Y J, Zhu C L, Li C Y, Yin Z X, Zhang X T 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 14170
- [43] Cui P, Choi J H, Chen W, Zeng J, Shih C K, Li Z Y, Zhang Z Y 2017 *Nano Lett.* **17** 1097
- [44] Yang H X, Yan X R, Cui J Z, Wang J H, Wang X R, Qin X 2002 *Inorganic Chemistry* (Vol. 4) (Beijing: Higher Education Press) pp138-145 (in Chinese) [杨宏孝, 颜秀茹, 崔建中, 王建辉, 王兴尧, 秦学 2002 无机化学 (第四版) (北京: 高等教育出版社) 第 138—145 页]
- [45] Chen Y, Cui P, Ren X B, Zhang C D, Jin C H, Zhang Z Y, Shih C K 2017 *Nat. Commun.* **8** 15135

Hydrogen adsorption mechanism on single-layer MoSe₂ for hydrogen evolution reaction: First-principles study*

Xu Zi-Wei^{#†} Shi Chang-Shuai[#] Zhao Guang-Hui Wang Ming-Yuan
Liu Gui-Wu Qiao Guan-Jun[‡]

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(Received 4 May 2018; revised manuscript received 5 September 2018)

Abstract

Based on the first-principles of the density functional theory, the Gibbs free energies (ΔG_{H}^0) of the hydrogen adsorption on the 2H-phase molybdenum diselenide monolayer (MoSe₂) with different active sites and hydrogen coverage rates are calculated. The calculated results reveal that several ideal adsorbed rates and sites are very close to those at thermoneutral state ($\Delta G_{\text{H}}^0 \sim 0$). To compare their catalytic ability in the hydrogen evolution reaction (HER), the exchange current density (i_0) as a function of ΔG_{H}^0 is calculated as a volcano curve. Two sites located at the top of volcano curve present higher exchange current densities than that of Pt catalyst. The charge transfers and the bonding details of the two edge-hydrogen-adsorptions (Mo edge and Se edge) are analyzed by the charge density difference and electronegativity as the associated structures and relative ΔG_{H}^0 are further explained. It is found that the localized charge transfer distributed uniformly between the hydrogen atoms and the adsorption sites can facilitate the catalytic ability of HER. For this reason, the catalytic ability of HER for the Se edge is more stable than that of Mo edge with less sensitivity to the absorption sites and hydrogen coverage rates. Based on the first-principles molecular dynamics (MD) simulation, finally, the influences of the thermal motion on the two kinds of structures of hydrogen adsorption at the higher temperature are explored, with the critical temperature for the hydrogen desorption as well as the atomistic dynamics discovered. It is worth mentioning that during the structure optimization and MD simulation, the edge deformation and reconstruction are discovered, respectively, which indicates that the ideal edge of MoSe₂ may not be the most stable structure, which will change with the external conditions. This theoretic study reveals the atomistic mechanisms of the hydrogen adsorption and desorption of the single-layer 2H-phase MoSe₂ at different temperatures, with the edge lattice deformation and reconstruction discovered, which can deepen our insights into the HER mechanisms near the edges of the 2H-phase MoSe₂ at different temperatures and provide theoretic guidelines for designing the high-efficient and low-cost catalyst in the HER through tuning the MoSe₂ edges.

Keywords: monolayer 2H-phase MoSe₂, hydrogen evolution reaction, hydrogen adsorption, molecular dynamics simulation

PACS: 71.15.Mb, 78.55.-m, 61.48.-c

DOI: 10.7498/aps.67.20180882

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774136, 11404144), the China Post-doctoral Science Foundation (Grant Nos. 2016M601722, 2018T110445), and the Research Foundation of Jiangsu University, China (Grant No. 14JDG120).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: ziweixu2014@ujs.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: gjqiao@ujs.edu.cn