

# 电化学析氢反应中单层MoSe<sub>2</sub>氢吸附机制第一性原理研究\*

徐紫巍<sup>#†</sup> 石常帅<sup>#</sup> 赵光辉 王明渊 刘桂武 乔冠军<sup>‡</sup>

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

针对外凸边缘Se原子活性位点两层25%吸附情况做了补充计算, 该情况可分为三种情况: 上下邻位、上下对邻位和上下次对邻位, 结果如图S1(a)–(c)所示,  $\Delta G_{\text{H}}^0$  计算结果如图S1(d)所示. 由计算结果可知, 对邻位位置最接近于零的自由能为0.034 eV, 与单侧边缘Se氢原子吸附率50%时的自由能(0.029 eV)比较, 幅度差别不大, 而且后者依然最接近于零. 所以本文单侧简化计算基本能够反映这类位点共性问题, 具有合理性.

交换电流密度  $i_0$  与  $\Delta G_{\text{H}}^0$  的关系<sup>[1]</sup> 如下.

当  $\Delta G_{\text{H}}^0 < 0$  时, 可用 (S1) 式计算:

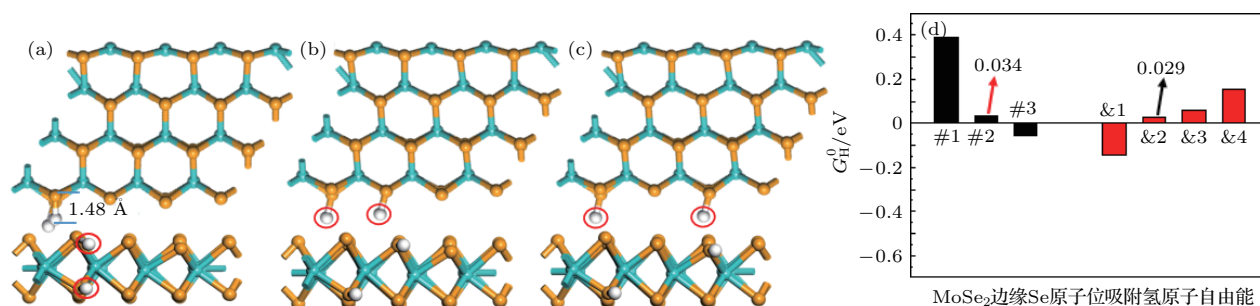
$$i_0 = -ek_0 \frac{1}{1 + \exp(-\Delta G_{\text{H}}^0/kT)}. \quad (\text{S1})$$

当  $\Delta G_{\text{H}}^0 > 0$  时, 可用 (S2) 式计算:

$$i_0 = -ek_0 \frac{1}{1 + \exp(-\Delta G_{\text{H}}^0/kT)} \exp(-\Delta G_{\text{H}}^0/kT). \quad (\text{S2})$$

这里  $e$  为单位电荷,  $k_0$  为质子转移速率常数 ( $k_0 = 200 \text{ s}^{-1} \cdot \text{site}^{-1}$ ),  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度, 室温下  $T = 300 \text{ K}$ .

图S2和图S3分别给出了在600, 700和1000 K温度下, 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的密度泛函理论分子动力学模拟结果(时间长达3 ps).



图S1 (a)–(c) Se边缘上下两层不同位点吸附25%氢原子结构图; (d) 吸附吉布斯自由能比较, 其中黑色柱状为图(a)–(c)结构对应的吸附能, 红色柱状为单层50%吸附率下不同位点吸附能

Fig. S1. (a)–(c) Models for the 25% hydrogen adsorptions on the two layers of Se edge; (d) the comparison of the  $\Delta G_{\text{H}}^0$  values. The black histograms represent the  $\Delta G_{\text{H}}^0$  values of the hydrogen adsorptions (25%) on the up and bottom layers of the Se edge while the red histograms represent the  $\Delta G_{\text{H}}^0$  values of the four hydrogen adsorptions (50%) on the single layer of the Se edge.

\* 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](mailto:ziweixu2014@ujs.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [gjqiao@ujs.edu.cn](mailto:gjqiao@ujs.edu.cn)

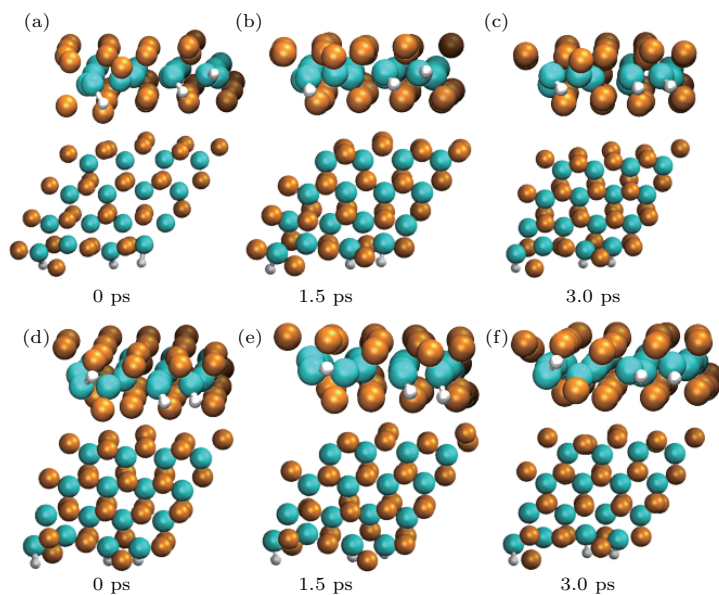


图 S2 MoSe<sub>2</sub> 边缘吸附氢原子在高温 600 K (a)–(c) 及 700 K (d)–(f) 下的分子动力学模拟结果  
Fig. S2. Molecular dynamics simulation of MoSe<sub>2</sub> slab system with hydrogen atoms adsorbed on edge at high temperature of 600 K (a)–(c) and 700 K (d)–(f).

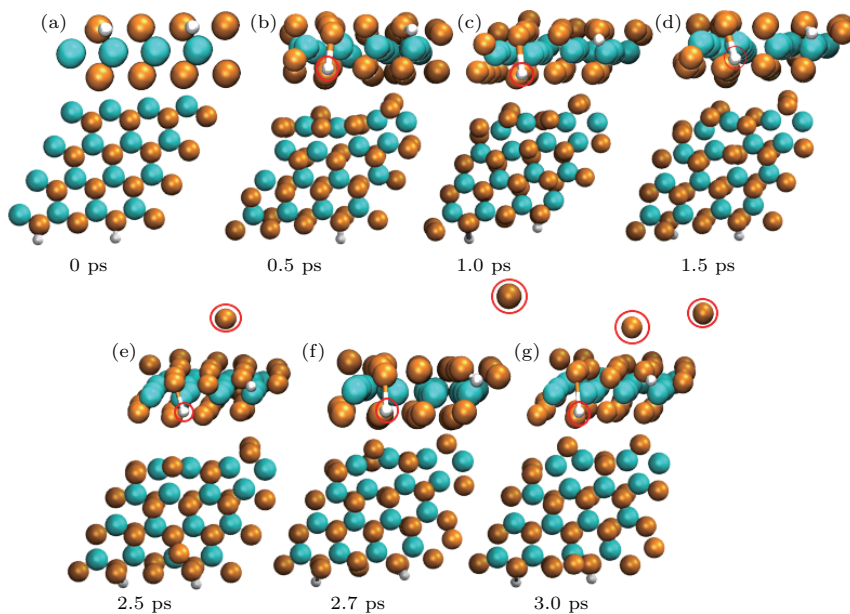


图 S3 MoSe<sub>2</sub> 边缘吸附氢原子在高温 1000 K 下的分子动力学模拟结果  
Fig. S3. Molecular dynamics simulation of MoSe<sub>2</sub> slab system with hydrogen atoms adsorbed on edge at high temperature of 1000 K.

## 参考文献

- [1] Noerskov J K, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin J R, Chen J G, Pandelov S, Stimming U 2005 *J. ElectroChem. Soc.* **152** J23