

探究团簇 Fe_4P 的催化活性

侯欠欠,方志刚,秦 渝,许 友,吕孟娜,井润田

(辽宁科技大学化学工程学院,辽宁 鞍山 114051)

[摘要] 为探究团簇 Fe_4P 具有最优催化活性的构型,根据密度泛函理论,在 B3LYP/lanl2dz 量子水平下,对团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型的能隙差、态密度图、前线轨道 HOMO-LUMO 图并依据库普曼斯定理进行分析,得出如下结论:团簇 Fe_4P 具有较强的得失电子的能力;二重态各优化构型的催化能力相似,且催化活性强于四重态;构型 1⁽²⁾ 的能隙差最小,亲电指数、电子亲和能最大,且 HOMO、LUMO 图几乎呈对称分布,表明其反应活性和催化能力最强,构型 3⁽⁴⁾ 次之;构型 5⁽⁴⁾ 的能隙差最大,电负性最大,亲电指数和电子亲和能最小,且 HOMO、LUMO 图面积最小,即构型 5⁽⁴⁾ 的催化能力最差. 表明构型 1⁽²⁾ 为团簇 Fe_4P 的最优催化构型.

[关键词] 团簇 Fe_4P , 密度泛函理论, 费米能级, 催化性质, 能隙差

[中图分类号] O641.12 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2021)04-0017-08

Electronic Properties and Magnetic Properties of Cluster Fe_4P

Hou Qianqian, Fang Zhigang, Qin Yu, Xu You, Lü Mengna, Jing Runtian

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology, Anshan 114501, China)

Abstract: To investigate the configuration of Fe_4P with optimal catalytic activity, according to the density functional theory, the energy gap difference, density of states diagram, HOMO-LUMO diagram of frontier orbit of Fe_4P 8 optimized configurations are analyzed at B3LYP/lanl2dz quantum level, and Kupmann's theorem is used, the following conclusions are drawn: cluster Fe_4P has a strong ability to gain and lose electrons; the catalytic ability of binary state is similar, and the catalytic activity is stronger than that of quadruple state; configuration 1⁽²⁾ has the smallest gap difference, the largest electrophilic index and electron affinity energy, and the HOMO and LUMO diagrams almost symmetrical distribution shows that the reaction activity and catalytic ability of the catalyst are the strongest, followed by configuration 3⁽⁴⁾; configuration 5⁽⁴⁾ has the largest energy gap difference, the largest electronegativity, the smallest electrophilic index and electron affinity energy, and the smallest area of HOMO and LUMO, which means that configuration 5⁽⁴⁾ has the worst catalytic ability. The results show that configuration 1⁽²⁾ is the optimal catalytic configuration of Fe_4P .

Key words: cluster Fe_4P , density functional theory, Fermi level, catalytic property, energy gap difference

氢气被认为是缓解国家化石燃料日益枯竭现象最理想的选择^[1], 电化学裂解制氢气^[2-3]因其成本低且环保而被广泛关注, 该方法的高效性在于催化剂的选择. 研究学者发现铂基催化剂^[4-5]对析氢反应具有高反应速率, 且其具有低电位输入、高电流输出等优点, 但其资源稀缺、稳定性差且成本昂贵, 阻止了该催化剂大规模的应用. 目前, 开发替代铂基的催化剂无疑是科研工作者研究的重中之重. 为了降低析氢反应 (HER) 电催化剂的成本, 开发自然界中含量丰富的材料, 如 Fe、Co、Ni 等. 其中, 过渡金属磷化物 (TMPS), 特别是 Fe-P^[6-8]非晶态化合物, 已经作为电化学 HER 催化剂得到了广泛的研究. 此外 Fe-P 非晶态合金因长程无序、短程有序的空间结构以及处于亚稳定状态还被用作析氧^[9]、氧化还原^[10-12]等反应的催化剂. 但目前研究人员都是从宏观角度分析 Fe-P 非晶态合金的催化性质, 对其微观理论研究甚少, 例如作为催化剂, Fe-P 非晶态合金的哪些基本性质可以解释其具有较好的催化活性等等. 因此为解决该方面的问题, 本文以团簇 Fe_4P ^[13]作为探究 Fe-P 体系的研究对象, 根据密度泛函理论^[14-17], 从量子力学微观角度探究其催化性质, 为其他科研人员研发 Fe-P 体系催化剂提供一定的理论依据.

收稿日期: 2020-12-07.

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项目 (202010146009、202010146016)、辽宁省大学生创新创业训练计划项目 (202010146015、202010146052、202010146059).

通讯作者: 方志刚, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 主要从事量子化学、物理化学及表面催化等方面的研究. E-mail: LNFZG@163.com

1 团簇 Fe_4P 优化构型的计算方法

1.1 理论模型及计算方法

依据拓扑学原理^[18-20],对团簇 Fe_4P 的初始构型设计为具有典型结构特点的 4 种类型,分别为平面型、四棱锥型、三角双锥型、带帽三角锥型. 在考虑自旋多重度以及 Fe 原子之间作用力的影响下,通过变换 Fe、P 原子的位置并连接 Fe-Fe、Fe-P 原子为共价键,从而得到 16 种初始构型. 将已设计出的团簇 Fe_4P 初始构型于启天 M4390 微机上的 Gaussian09 程序中采用 B3LYP 泛函以及程序内置的 Lanl2dz 基组(即 B3LYP/Lanl2dz 方法)分别处于二重态与四重态下进行频率优化和全参数验证. 根据优化后的坐标在 Chem3D 程序中排除同一重态下且结构相同的优化构型,然后对余下的构型进行筛选,排除其不稳定的虚频构型,共得到 8 种优化构型. 此外,在优化过程中对各构型中 Fe 原子使用含相对论校正的有效核电势价电子从头计算基组进行计算,即 18-eECP 的双 ξ 基组^[21-22],而对 P 原子采用 Dunning/Huzinaga 双 ξ 基组并加极化函数 $\xi_{\text{p,d}}=0.55$ ^[23].

1.2 团簇 Fe_4P 的优化结构和能量

团簇 Fe_4P 有二重态 3 种,分别为三角双锥构型 $1^{(2)}$ 、 $2^{(2)}$ 和四棱锥构型 $3^{(2)}$;四重态 5 种,分别是四棱锥构型 $1^{(4)}$ 、 $3^{(4)}$,三角双锥构型 $2^{(4)}$,戴帽三角锥构型 $4^{(4)}$,平面五边形构型 $5^{(4)}$,共 8 种优化构型,如图 1 所示. 构型 $1^{(2)}$ 的能量最低,因此以 $1^{(2)}$ 为参考点(0 kJ/mol),计算出其余 7 种优化构型的相对能量,并在图 1 标出. 观察图 1 易发现二重态优化构型的能量均小于四重态,说明四重态各优化构型的稳定性较差,且构型 $5^{(4)}$ 的稳定性最差.

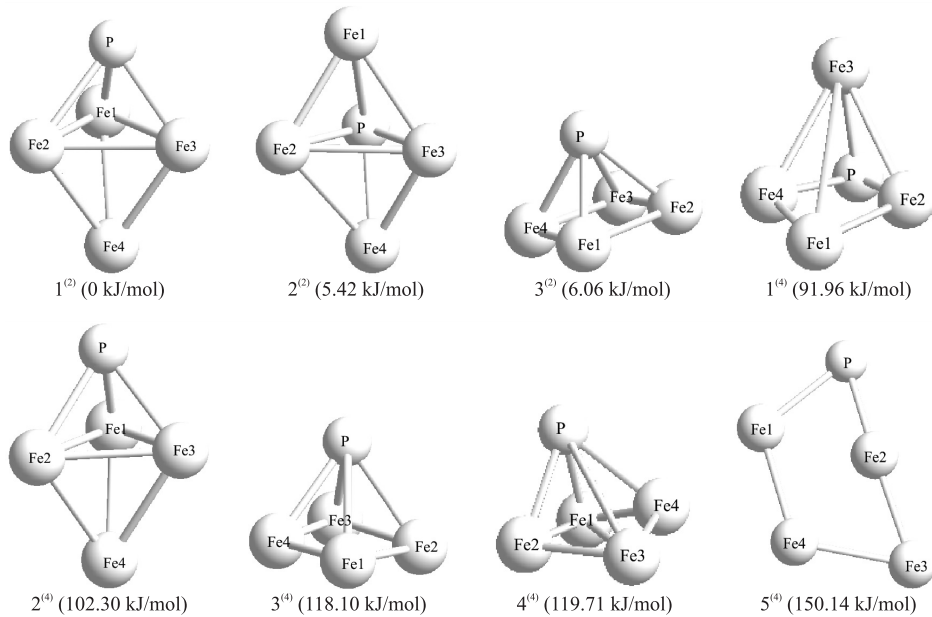


图 1 团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型

Fig. 1 Eight optimized configurations of Fe_4P clusters

1.3 各优化构型在整个团簇中所占比例

各优化构型在整个团簇中所占的份额越大,说明该构型相比较于其他构型更能稳定存在. 因此以具有最高校正能的构型作 $5^{(4)}$ 为参考构型,将某构型的校正能相比较于参考构型减少的能量以 0.001 a.u. 作为一个能量单位,其单位能量的个数表示某构型的数目,该构型的个数与总的个数之比即为该构型所占比例,因此采用同样方法可以得到各优化构型所占比例,计算结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出,团簇 Fe_4P 各优化构型所占比例与构型能量成反比关系,即构型能量越高,

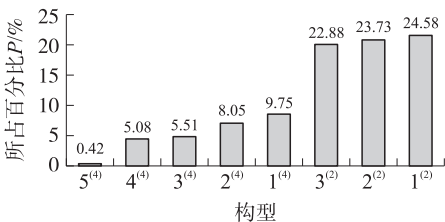


图 2 8 种优化构型在整个团簇中所占百分比

Fig. 2 Percentage of eight optimized configurations in the whole cluster

其所占比例越小. 值得一提的是, 构型 $1^{(2)}$ 的能量最低, 在团簇 Fe_4P 中其所占比例最高, 说明在所有构型中此构型最可能稳定存在且数目最多.

1.4 团簇 Fe_4P 各构型的热力学稳定性

由表 1 数据进行对比可以看出, 二重态构型中构型 $1^{(2)}$ 的 E_{ZPE} 最低 (-500.218 a.u.), E_{BE} 最大 (0.502 a.u.), ΔG 的绝对值最大 (0.456 a.u.), 由此可推断出 $1^{(2)}$ 的热力学稳定性最好.

表 1 团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型的能量参数

Table 1 Energy parameters of eight optimized configurations of cluster Fe_4P

构型	$E_{\text{Z}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{ZPE}}/\text{a.u.}$	$G/\text{a.u.}$	$\Delta G/\text{a.u.}$	$E_{\text{BE}}/\text{a.u.}$	$E/\text{a.u.}$
$5^{(4)}$	0.003	-500.161	-500.200	-0.402	0.445	-500.164
$4^{(4)}$	0.004	-500.172	-500.211	-0.412	0.457	-500.176
$3^{(4)}$	0.004	-500.173	-500.212	-0.413	0.457	-500.177
$2^{(4)}$	0.004	-500.179	-500.217	-0.418	0.464	-500.183
$1^{(4)}$	0.004	-500.183	-500.222	-0.423	0.467	-500.187
$3^{(2)}$	0.003	-500.214	-500.255	-0.456	0.500	-500.219
$2^{(2)}$	0.003	-500.216	-500.254	-0.455	0.500	-500.219
$1^{(2)}$	0.004	-500.218	-500.255	-0.456	0.502	-500.222

在图 3 中可以明显的发现, 四重态各构型的能量均高于均值而二重态各构型的能量则与之相反, 由此可以说明二重态构型比四重态构型更能稳定存在. 综上, 构型 $5^{(4)} \sim 1^{(2)}$ 的热力学稳定性逐渐增强, 其中构型 $1^{(2)}$ 的结合能和吉布斯自由能变的绝对值最大, 热力学稳定性最好; 而构型 $5^{(4)}$ 的结合能最小, 吉布斯自由能变最大, 因此其热力学稳定性最差.

综上, 团簇 Fe_4P 的各优化构型主要以二重态的形式存在, 其中构型 $1^{(2)}$ 所占比例最高; 构型 $5^{(4)} \sim 1^{(2)}$ 的热力学稳定性逐渐增强, 其中构型 $1^{(2)}$ 的结合能和吉布斯自由能变的绝对值最大, 热力学稳定性最好, 而构型 $5^{(4)}$ 的结合能最小, 吉布斯自由能变最大, 因此其热力学稳定性最差.

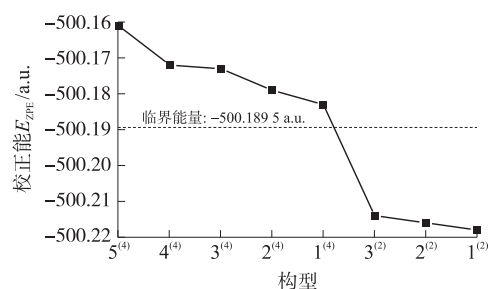


图 3 团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型的校正能

Fig. 3 Correction energy of eight optimized configurations of cluster Fe_4P

2 团簇 Fe_4P 的催化活性

2.1 团簇 Fe_4P 的催化能力

前线轨道中最高占据轨道 HOMO 的能量 (E_{HOMO}) 与最低未占轨道 LUMO 的能量 (E_{LUMO}) 的差值即能隙差 (E_{GAP}), 其数值的大小可体现出物质参与反应的活性. 能隙差越小, 说明 HOMO 轨道的能量与 LUMO 轨道的能量越接近, 则电子在 HOMO 轨道与 LUMO 轨道之间越容易发生迁移, 即表明物质参与反应的活性越强. 表 2 列出团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型的前线轨道能级 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、能隙差 (E_{GAP}) 以及费米能级 (E_{Fermi}) 的具体数值, 并依据表 2 绘制图 4, 以便更直观地反映出不同优化构型能隙差的变化趋势, 从而更好地判断出 8 种优化构型反应活性的强弱.

表 2 团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型的能量参数

Table 2 Energy parameters of Fe_4P 8 optimized configurations

构型	$E_{\text{HOMO}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{Fermi}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{Fermi}}/\text{eV}$	$E_{\text{GAP}}/\text{a.u.}$
$1^{(2)}$	-0.161 80	-0.099 72	-0.130 76	-3.56	0.062 08
$2^{(2)}$	-0.166 07	-0.089 58	-0.127 83	-3.48	0.076 49
$3^{(2)}$	-0.168 92	-0.091 75	-0.130 34	-3.56	0.077 17
$1^{(4)}$	-0.177 94	-0.098 69	-0.138 32	-3.76	0.079 25
$2^{(4)}$	-0.187 14	-0.090 70	-0.138 92	-3.78	0.096 44
$3^{(4)}$	-0.168 24	-0.096 69	-0.132 47	-3.60	0.071 55
$4^{(4)}$	-0.172 51	-0.083 07	-0.127 79	-3.48	0.089 44
$5^{(4)}$	-0.204 74	-0.079 92	-0.142 33	-3.87	0.124 82

观察图 4 可以发现构型 1⁽²⁾ 的能隙差最小, 构型 3⁽⁴⁾ 次之, 说明两者催化能力较强, 可用于催化析氢反应的催化剂, 而构型 5⁽⁴⁾ 的能隙差最大, 则表明此构型在参与反应时电子在轨道间的跃迁能力较弱, 故反应活性较差. 此外, 二重态 3 种优化构型的能隙差均小于四重态各优化构型(除构型 3⁽⁴⁾ 外) 的能隙差, 说明相比较于四重态而言, 二重态各优化构型参与化学反应的催化能力更强.

费米能级(E_{Fermi}) 为轨道能级 E_{HOMO} 与 E_{LUMO} 之和的平均值, 其附近的电子云密度越大, 说明团簇参与反应的催化能力越强. 态密度 (Density of state, DOS) 表示单位能量范围内电子出现的概率密度, 因此由态密度图可表征 E_{Fermi} 附近电子云密度的分布情况, 如图 5 所示. 此外, 费米能级左侧表示能级轨道有较多电子存在, 在参与催化反应时起提供电子的作用, 而费米能级右侧表示能级因具有空轨道可接受电子. 同时, 费米能级两侧的最高峰距费米能级的距离也可反映出物质的催化活性, 如表 3 所示, 其中 ΔP_{left} 、 $E_{\text{F, left}}$ 分别表示左侧最高峰到费米能级 (E_{Fermi}) 的距离及左侧最高峰的峰值, ΔP_{left} 越小, 物质失去电子的能力越强, $E_{\text{F, left}}$ 越高, 说明左侧可参与反应的电子越多; ΔP_{right} 、 $E_{\text{F, right}}$ 分别表示右侧最高峰到费米能级 (E_{Fermi}) 的距离及右侧最高峰的峰值, ΔP_{right} 越短, $E_{\text{F, right}}$ 越高, 则表明物质因空轨道较多而更容易得到电子, 在参与化学反应时具有较高的反应活性.

观察图 5, 发现除构型 5⁽⁴⁾ 外, 其他优化构型的态密度图最高峰均处于费米能级的右侧, 并且 7 种优化构型最高峰的能级均为正值; 除构型 1⁽⁴⁾ 左侧峰距大于右侧峰距外, 其余优化构型的右侧峰距均大于左侧

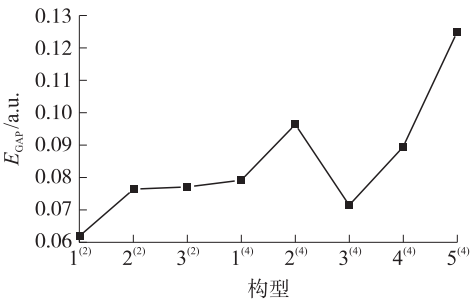


图 4 团簇 Fe₄P 的 8 种优化构型的能隙差

Fig. 4 Energy gap difference of 8 optimized configurations of Fe₄P

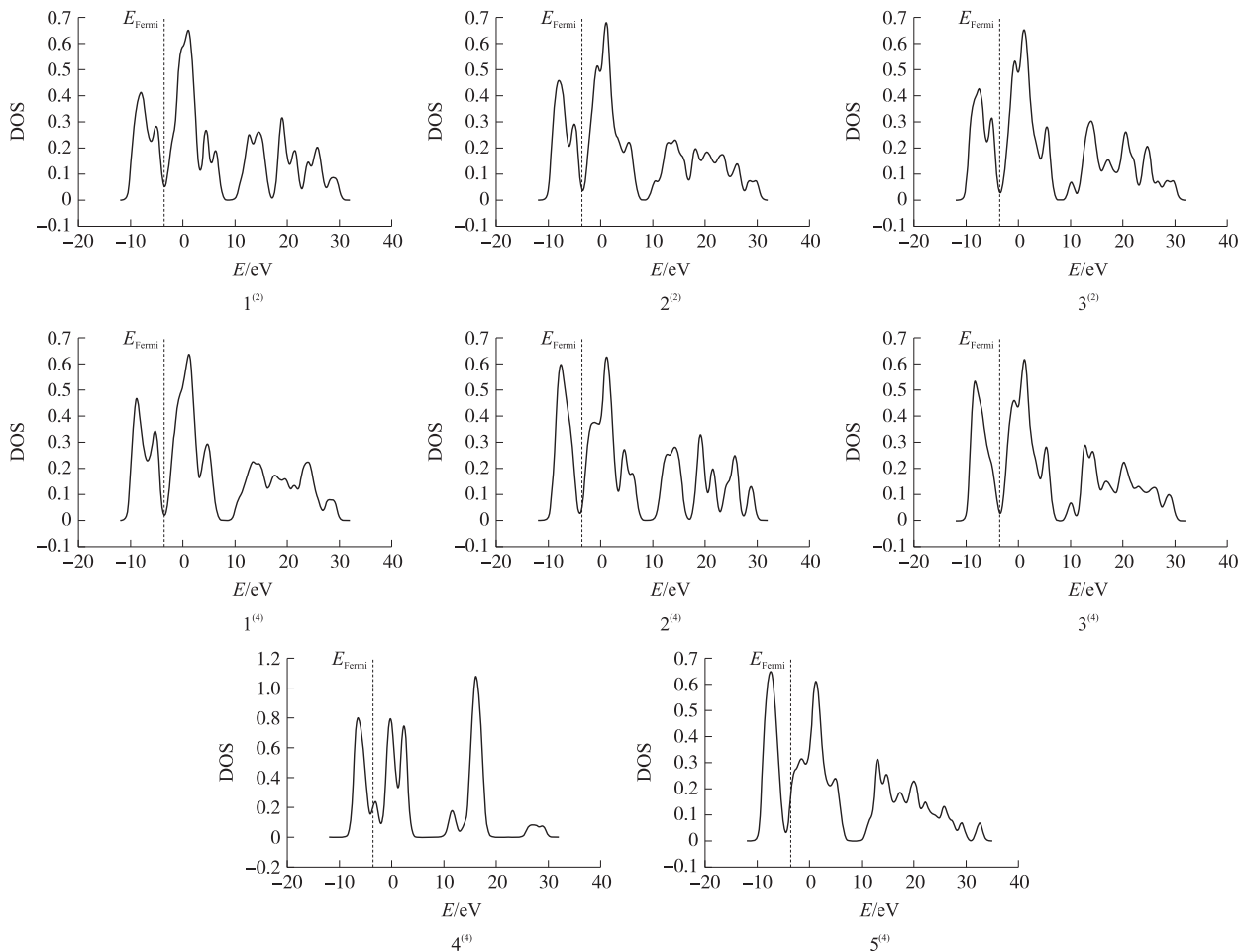


图 5 团簇 Fe₄P 的 8 种优化构型的总态密度图

Fig. 5 Total density of states of 8 optimized configurations of Fe₄P

峰距,说明团簇 Fe_4P 在催化反应中同时具有较强的得失电子的能力. 对于二重态各优化构型,其态密度面积相差较小,右侧峰值所对应的数值也接近,由此说明二重态各优化构型具有相似的催化活性. 对表 3 的数据进行对比分析,发现除构型 $4^{(4)}$ 外,二重态各优化构型右侧最高峰峰值均大于四重态其他优化构型的峰值,且其右侧峰距均小于四重态 5 种优化构型的峰距,说明二重态 3 种优化构型的催化活性较强. 对于构型 $4^{(4)}$,相比较于其他优化构型,其左右两侧面积均较小,说明构型 $4^{(4)}$ 得失电子的能力相对较弱,即催化能力最差. 此外,构型 $4^{(4)}$ 左侧峰距及左侧最高峰峰值均小于右侧 ($\Delta P_{\text{left}} = 2.977$ 、 $E_{\text{F, left}} = 0.796$ eV、 $\Delta P_{\text{right}} = 19.609$ 、 $E_{\text{F, right}} = 1.074$ eV),说明其失去电子的能力强于接受电子的能力. 此处结论与上述论述的结论不相符合,由此说明仅仅从能隙差及态密度图分析团簇 Fe_4P 的催化性质具有一定的局限性.

综上所述,团簇 Fe_4P 在催化反应中同时具有较强的得失电子的能力;二重态各优化构型的催化能力相似,且比四重态各优化构型的催化活性高;在整个团簇中,构型 $4^{(4)}$ 的催化能力最差,且其失去电子的能力强于接受电子.

表 3 团簇 Fe_4P 的总态密度图最高峰及其距 Fermi 能级的距离Table 3 The highest peak of the total density of states of cluster Fe_4P and its distance from Fermi level

构型	ΔP_{left}	$E_{\text{F, left}}/\text{eV}$	ΔP_{right}	$E_{\text{F, right}}/\text{eV}$	构型	ΔP_{left}	$E_{\text{F, left}}/\text{eV}$	ΔP_{right}	$E_{\text{F, right}}/\text{eV}$
$1^{(2)}$	4.443	0.413	4.613	0.651	$2^{(4)}$	3.826	0.597	4.970	0.625
$2^{(2)}$	4.564	0.457	4.588	0.676	$3^{(4)}$	4.717	0.533	4.776	0.617
$3^{(2)}$	3.978	0.427	4.668	0.654	$4^{(4)}$	2.977	0.796	19.609	1.074
$1^{(4)}$	5.091	0.467	4.923	0.636	$5^{(4)}$	3.531	0.646	5.115	0.609

2.2 前线轨道的研究

优化构型在参与化学反应时,其最高分子占据轨道 HOMO 表现出较强的给电子能力,而最低分子未占轨道 LUMO 则表现出较强的接受电子能力. 因此通过分析不同优化构型 HOMO、LUMO 图,也可判断出团簇 Fe_4P 参与化学反应的活性,如图 6 所示. 图中阴影部分代表电子在此处出现的概率较大,且其覆盖面积是构型参与反应时最活跃的部分,其中红色代表分子轨道波函数的负相位,绿色代表正相位. 由图 4 可知,不同构型的 HOMO、LUMO 图各不相同,说明不同优化构型在参与化学反应时其 HOMO 轨道提供电子和 LUMO 轨道接受电子的能力均有所差异. 除构型 $5^{(4)}$ 外,其他构型的 LUMO 图面积均稍大于 HOMO,说明团簇 Fe_4P 在参与催化反应时得电子能力较强. 构型 $5^{(4)}$ 的 HOMO 图与 LUMO 图面积差异较小且相比较于其他构型最小,说明其在参与反应时提供电子的能力和接受电子的能力相当,且其催化能力最差. 构型 $1^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 的 HOMO、LUMO 图几乎呈对称分布,前线轨道越对称,则 HOMO 轨道上的电子越容易流向 LUMO 轨道,即表明二者均具有较强的反应活性及催化能力.

2.3 库普曼斯定理

电离势^[24] (E_{I}) 和电子亲和能^[25] (E_{ea}) 均表示分子中的原子成为离子所需要的能量, E_{I} 表示中性原子成为阳离子吸收的能量, E_{ea} 表示其成为阴离子所释放的能量. 电子亲和能越大,说明原子越容易得到电子成为阴离子,构型的催化活性越高,而电离势则与之相反,其数值越小,表明该构型的反应活性越强. 电负性^[26] (χ) 的大小表征为分子中的原子参与成键时吸引电子的能力,其数值越大,说明原子越容易得到电子而带负电,从而使构型具有较强的反应活性. 亲电指数 (ω) 为分子接受电子的能力,与电负性具有相同的作用效果,其数值越大,越容易参与化学反应. 依据库普曼斯定理^[27] 并结合前线轨道能级 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} , 根据相关计算式: $E_{\text{I}} = -E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{ea}} = -E_{\text{LUMO}}$ 、 $\chi = 1/2(E_{\text{I}} + E_{\text{ea}})$ 、 $\omega = (-\chi)^2/(E_{\text{I}} - E_{\text{ea}})$, 计算出不同参数的相关数据列于表 4. 为更直观地分析各种参数的变化趋势,依据表 4 具体数值绘制如图 7 所示的曲线图.

表 4 团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型的反应活性参数Table 4 Reaction activity parameters of 8 optimized configurations of Fe_4P

构型	E_{I}	E_{ea}	χ	ω	构型	E_{I}	E_{ea}	χ	ω
$1^{(2)}$	424.644	261.715	343.180	722.844	$2^{(4)}$	491.149	238.042	364.596	525.193
$2^{(2)}$	435.851	235.103	335.477	560.626	$3^{(4)}$	441.546	253.763	347.654	643.634
$3^{(2)}$	443.331	240.798	342.064	577.724	$4^{(4)}$	452.752	218.017	335.385	479.191
$1^{(4)}$	467.004	259.012	363.008	633.557	$5^{(4)}$	537.340	209.750	373.545	425.947

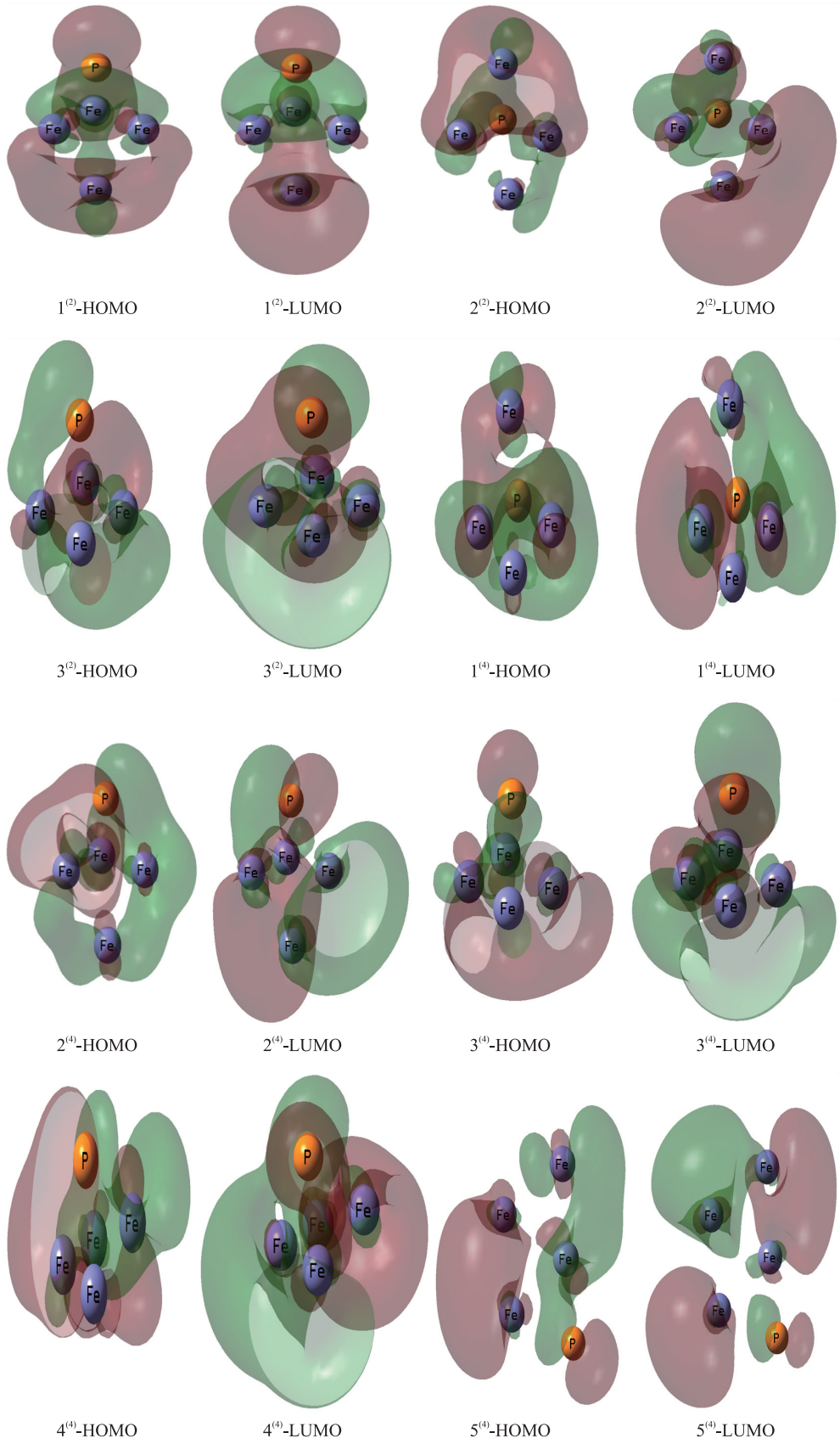


图 6 团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型的 HOMO、LUMO 图

Fig. 6 HOMO and LUMO diagrams of 8 optimized configurations of Fe_4P

观察图 7 易发现,各优化构型的亲电指数变化幅度最大,而电子亲和能的曲线变化幅度较为平缓,其中构型 $1^{(2)}$ 的亲电指数和电子亲和能最大,构型 $1^{(4)}$ 、 $3^{(4)}$ 次之说明三者均具有较强的反应活性,而构型 $5^{(4)}$ 的亲电指数和电子亲和能最小,说明此构型在参与反应时接受电子的能力最差;相比较于其他构型,构型 $1^{(4)}$ 、 $2^{(4)}$ 、 $3^{(4)}$ 、 $5^{(4)}$ 的电负性较大,说明四重态各优化构型较二重态优化构型吸引电子的能力较强;分析与其他 3 个参数作用效果相反的电离势曲线,发现构型 $1^{(2)}$ 、 $2^{(2)}$ 、 $3^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 的电离势较小,说明它们易失去电子成为阳离子,具有较优的反应活性. 从整体来看,构型 $1^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 的反应活性较强,具有较优的催化性质,而构型 $5^{(4)}$ 的催化活性最差.

3 结论

(1) 综合能隙差和态密度图来看,构型 $1^{(2)}$ 的能隙差最小,构型 $3^{(4)}$ 次之,两者参与化学反应的活性较强,而构型 $5^{(4)}$ 的能隙差最大,则此构型在参与反应时电子在轨道间的跃迁能力较弱;团簇 Fe_4P 在催化反应中同时具有较强的得失电子的能力;二重态各优化构型的催化能力相似,且比四重态各优化构型的催化活性高;在所有构型中,构型 $4^{(4)}$ 最为特殊,具有较强的失电子能力,但其接受电子的能力也不容忽视.

(2) 分析前线轨道 HOMO、LUMO 图,发现团簇 Fe_4P 在参与催化反应时得电子能力较强;构型 $1^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 的 HOMO、LUMO 图几乎呈对称分布,表明二者均具有较强的反应活性及催化能力;构型 $5^{(4)}$ 在参与反应时提供电子的能力和接受电子的能力相当,且其催化能力最差.

(3) 依据库普曼斯定理,对比分析发现构型 $1^{(2)}$ 、 $3^{(4)}$ 的亲电指数和电子亲和能较大、电离势较小,即二者反应活性较强,具有较优的催化性质,而构型 $5^{(4)}$ 的催化活性最差.

综上,从微观角度探究出构型 $1^{(2)}$ 具有最优催化活性,构型 $3^{(4)}$ 次之,构型 $5^{(4)}$ 的催化活性最差. 而在催化析氢反应中团簇 Fe_4P 参与到吸附氢和脱氢两步反应中,但实际上团簇 Fe_4P 起催化剂的作用. 因此通过探究各优化构型的催化活性进而选择具有最优催化活性的构型,可以为研究团簇 Fe_4P 的催化析氢性能奠定基础,同时也为其他研究学者探究用于析氢反应的 Fe-P 催化剂提供一定的理论依据.

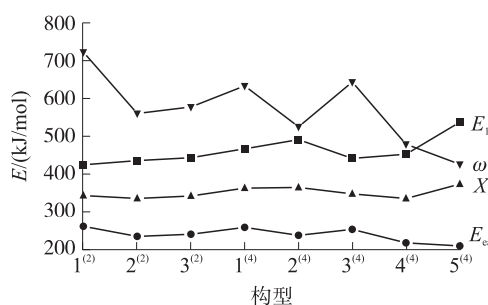


图 7 团簇 Fe_4P 的 8 种优化构型的电离势 (E_1)、亲电指数 (ω)、电负性 (χ)、电子亲和能 (E_{ea})

Fig. 7 Ionization energy (E_1), electrophilic index (ω), electronegativity (χ) and electron affinity energy (E_{ea}) of 8 optimized configurations of Fe_4P

[参考文献]

- [1] DOMINKOVIC D F, BACEKOVIC I, PEDERSEN A S, et al. The future of transportation in sustainable energy systems: opportunities and barriers in a clean energy transition[J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2018, 82(2): 1823–1838.
- [2] WALTER M G, WARREN E L, MCKONE J R, et al. Solar water splitting cells[J]. Chemical reviews, 2010, 110(11): 6446–6473.
- [3] MORALES-GUIO C G, STERN L A, HU X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. Chemical society reviews, 2014, 43(18): 6555–6569.
- [4] KUNHIRAMAN A K. Hydrogen evolution reaction catalyzed by platinum nanoislands decorated on three-dimensional nanocarbon hybrid[J]. Ionics, 2019, 25(8): 3787–3797.
- [5] ESPOSITO D V, HUNT S T, STOTTEMYER A L, et al. Low-cost hydrogen-evolution catalysts based on monolayer platinum on tungsten monocarbide substrates[J]. Angewandte chemie international edition, 2010, 49(51): 9859–9862.
- [6] TANG F M, SU H, ZHAO X, et al. Potential-driven surface active structure rearrangement over $\text{FeP}@ \text{NC}$ towards efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Physical chemistry chemical physics, 2019, 21(15): 7918–7923.
- [7] LIU M J, YANG L M, LIU T, et al. Fe_2P /reduced grapheneoxide/ Fe_2P sandwich-structured nanowall arrays: a high-performance non-noble-metal electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Journal of materials chemistry, 2017, 5(18): 8608–8615.

- [8] LIN C, GAO Z F, YANG J H, et al. Porous superstructures constructed from ultrafine FeP nanoparticles for highly active and exceptionally stable hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of materials chemistry*, 2018, 6(15): 6387–6392.
- [9] YAN Y, ZHAO B, YI S H, et al. Assembling pore-rich FeP nanorods on the CNT backbone as an advanced electrocatalyst for oxygen evolution[J]. *Journal of materials chemistry*, 2016, 4(33): 13005–13010.
- [10] HE F, LI K, XIE G Y, et al. Theoretical insights on the catalytic activity and mechanism for oxygen reduction reaction at Fe and P codoped graphene[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2016, 18(18): 12675–12681.
- [11] LI G L, YUAN L F, CHEN W W, et al. Efficient hierarchically synthesized Fe₂P nanoparticles embedded in an N, P-doped mesoporous carbon catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *New journal of chemistry*, 2018, 42(12): 9488–9495.
- [12] SINGH K P, BAE E J, YU J S. Fe-P: A new class of electroactive catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American chemical society*, 2015, 137(9): 3165–3168.
- [13] ZHAO Z Y, LIU L L, ZHANG S T, et al. Phase diagram, stability and electronic properties of an Fe-P system under high pressure: a first principles study[J]. *RSC advances*, 2017, 7(26): 15986–15991.
- [14] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of chemical physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [15] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇 Co₃NiB 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.
- [16] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni₃CoP 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): 54–60.
- [17] 杨广丽, 岳瑞英, 赵健, 等. 吸附在 TiO₂(110) 表面的 Au_(n-1)Ag (n=1–5) 团簇的第一性原理研究[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2016, 39(2): 38–43.
- [18] YU X G. Hyperbolic multi-topology and the basic principle in quantum mechanics[J]. *Advances in applied clifford algebras*, 1999, 9(1): 109–118.
- [19] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇 Co₃NiB₂ 催化性质研究[J]. *辽宁科技大学学报*, 2019, 42(5): 365–370.
- [20] 李雯博, 方志刚, 刘大永, 等. 非晶态合金 Co₃B₂ 稳定结构、组成和电子性质[J]. *辽宁科技大学学报*, 2016, 39(2): 113–118.
- [21] 廖薇, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Fe₃Cr₃ 的电子性质与成键[J]. *辽宁科技大学学报*, 2019, 42(2): 101–106.
- [22] HAY P J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms[J]. *Journal of chemical physics*, 1977, 66(10): 4377–4384.
- [23] HAY P J, WADT W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg[J]. *Journal of chemical physics*, 1985, 82(1): 270–283.
- [24] WATANABE K, NAKAYAMA T, MOTT L J. Ionization potentials of some molecules[J]. *Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer*, 1962, 2(4): 369–382.
- [25] KENDALL R A, DUNNING T H, HARRISON R J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions[J]. *Journal of chemical physics*, 1992, 96(9): 6796–6806.
- [26] PARR R G, DONNELLY R A, LEVY M, et al. Electronegativity: the density functional viewpoint[J]. *Journal of chemical physics*, 1978, 68(8): 3801–3807.
- [27] LORQUET J C. Ionization potential of ammonia—some implications concerning Koopman's theorem[J]. *Reviews of modern physics*, 1960, 32(2): 312–312.

[责任编辑:顾晓天]