论文

聚苯胺包覆 Pt/C 催化剂的电子结构与催化活性的密度泛函研究

李莉, 薛云, 夏美荣, 陈四国, 魏子栋*

输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室; 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

*通讯作者, E-mail: zdwei@cqu.edu.cn

收稿日期: 2013-05-03; 接受日期: 2013-06-21; 网络版发表日期: 2013-07-16

doi: 10.1360/032013-154

摘要 针对聚苯胺(PANI)包覆 Pt/C 催化剂以后, 形成的 Pt/C@PANI 核壳结构催化剂稳定性和催化氧化还原活性显著提高的现象, 采用密度泛函方法从理论角度研究了其稳定性和催化活性提高的原因. 结果发现, 随着 PANI 将电子转移给载体 C, 自身空穴增加, PANI 部分氧化, 导电性增强; PANI 在 Pt/C 表面主要通过共轭苯环的形式(3C、N2C-I)相互作用且伴随着电子转移; PANI 的存在使 Pt/C@PANI 体系的 HOMO 能级升高, 减小了与氧气分子 LUMO 能级的差异, 有利于电子从催化剂 HOMO 转移到氧分子的 LUMO 轨道, 使得氧容易得到电子; PANI 吸附后, Pt 原子 d 带中心显著降低, 利于中间物种的脱附, 催化活性更高; 分态密度表明, PANI 使 Pt、C 均向低能级方向移动, 使 Pt/C 体系更稳定.

关键词燃料电池
密度泛函
氧化还原
铂
聚苯胺

1 引言

动力用质子交换膜燃料电池(PEMFC)目前仍以贵金属 Pt 为主要催化剂. Pt 的价格高、资源少, 为降低其用量, 将 Pt 以纳米级颗粒的形式高度分散在高比表面积 of 的无定形碳上形成 Pt/C 催化剂^[1, 2]. 在 PEMFC 工作条件下, Pt/C 催化剂目前面临着耐久性差、电化学活性不断衰减的问题^[3~11]. 已经有很多研究报道了改进这些问题的方法, 如改变催化剂的结构(晶粒尺寸、晶面、Pt 层厚度等)^[12]、与其他过渡金属形成合金(Fe、Co、Ni、Cr、V 等)^[13~15, 27]、寻求更能耐久性的载体(石墨烯、碳纳米管、碳气凝胶、碳化钨、二氧化钛、二氧化铈)^[5, 16, 17, 26]等.

聚苯胺(PANI)因其独特的 π 电子共轭结构, 具有诸多优异的性能, 如环境稳定性和热稳定性好、催化活性高、质子交换特性良好等^[18~21]. 基于上述优点, 本课题组^[22]曾通过原位化学吸附和化学氧化聚合法,

采用 PANI 修饰 Pt/C 催化剂, 合成了 Pt/C@PANI 核壳结构催化剂. 研究发现, Pt/C@PANI 较 Pt/C 催化剂具有更优的稳定性和氧化还原活性.

为探究 PANI 增强 Pt/C 催化剂稳定性和活性的机理, 本文采用第一性原理计算 PANI 对 Pt/C 催化剂结构以及电子构型的影响, 通过分析其电子构型、前线轨道的变化, 揭示 PANI 增强 Pt/C 催化剂稳定性和活性的微观本质原因, 为进一步改进实验提供理论依据.

2 计算方法与模型

本文采用密度泛函理论进行计算. 全部计算工作在 DMol³ 程序包中进行. 计算采用有效核赝势(ECP)对原子内层电子冻结; 采用价电子双数值基组加 d 函数展开(DND); 交换相关势采用广义梯度近似和 Perdew-Wang-91 泛函(GGA-PW91)相结合的方法, 采用 $1 \times 1 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack K 点计算各模型的

能量、电子构型、轨道形状以及轨道能级^[23].

Pt/C@PANI 催化剂采用周期平板模型模拟. C 载体分别选用含一个 C 空位的 5×9 ($a \times b = 12.30 \times 22.14 \text{ \AA}$)、 8×8 ($a \times b = 19.68 \times 19.68 \text{ \AA}$) 单层石墨, 真空层厚 $15 \text{ \AA}$. 为了使计算更加准确, 更全面地了解 PANI 与 Pt 之间的相互作用关系, 在增加 Pt 簇的同时增长 PANI 的片段来计算其相互作用. 图 1 分别给出 C@PANI 俯视图, Pt_3/C 、 Pt_7/C 、 $\text{Pt}_3/\text{C@PANI}$ 、 $\text{Pt}_7/\text{C@PANI}$ 全局图优化后的稳定构型. 图 1(a, b, e) 选用的是全还原态 PANI ($n = 2, y = 1$), 图 1(f~h) 为全还原态 PANI ($n = 1, y = 1$) ($\text{[([C}_6\text{H}_4\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{NH})}_y\text{([C}_6\text{H}_4\text{N})}_{1-y}\text{)]}_n$). Pt 催化剂选用 Pt_3 和 Pt_7 簇模型, Pt 的晶胞为面心立方结构, 晶胞参数 $a = 3.92 \text{ \AA}$ ^[23, 29, 30]. PANI 与 C 的作用考虑 π - π 离域作用和非 π - π 离域作用两种构型. PANI 与 Pt_3/C 的作用包括 3 种方式: 3C (PANI 苯环上的 3 个 C 原子); N2C-I (PANI 中 1 个 N 原子与同一苯环上的 2 个 C 原子) 和 N2C-II (PANI 中 1 个 N 原子与分处不同苯环上的 2 个 C 原子).

PANI、Pt 与 C 三者或两者间的相互作用能(E_{Inter})计算公式如下:

$$E_{\text{Inter}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 PANI 与载体 C 间的相互作用

PANI 分别以 π - π 和非 π - π 方式吸附在载体 C 上,

图 1 C@PANI、 Pt_3/C 、 Pt_7/C 、 $\text{Pt}_3/\text{C@PANI}$ 和 $\text{Pt}_7/\text{C@PANI}$ 优化后的稳定构型

如图 1(a, b) 所示. PANI 与 C 之间以 π - π 和非 π - π 吸附时的相互作用能分别为 -0.893 和 -0.879 eV , 差异很小 (0.014 eV), 说明上述两种吸附方式应同时存在.

载体 C 以及 PANI 以 π - π 吸附(图 1(a))后载体 C 的差分电子密度如图 2 所示, 正值代表电子聚集, 负值代表电子缺失. 吸附前, C 原子上存在明显的电子缺失; PANI 吸附后, C 原子电子缺失减弱, 且有一定的电子聚集. 该变化说明, PANI 将电子转移给载体 C, 减弱了 C 原子电子的缺失. PANI 是一种空穴导电型聚合物, 其中间氧化态的导电性最强^[18, 19]. 图 2 显示, PANI 与载体 C 相互作用后, 将部分电子转移给载体 C, 而自身失去电子以致部分氧化, 形成更多的空穴, 导电性得以增强. 该现象说明, PANI 对载体 C 除了隔离保护作用外, PANI 与 C 之间的电子转移导致 PANI 自身的导电性增强.

3.2 PANI 与 Pt/C 间的相互作用

PANI、Pt 与 C 三者或两者之间的 E_{Inter} 、表面 Pt 原子的平均净电荷数、d 带中心、HOMO 能级以及 O_2 的 LUMO 能级见表 1. 可以看出, PANI 与 Pt/C 间的相互作用能远大于 PANI 与 C 间作用, 说明 PANI 更易包覆在 Pt 纳米颗粒周围. 在 PANI 与 Pt_3/C 的 3 种作用形式中, 作用能强弱顺序为: $3\text{C} > \text{N2C-I} > \text{N2C-II}$. 其中, 3C 和 N2C-I 中含有苯环共轭的 C 原子, 说明 PANI 上的苯环共轭能有效地增强 PANI 与 Pt/C 体系间的相互作用. 据此, 在 $\text{Pt}_7/\text{C@PANI}$ 体系中只考虑 3C 作用方式, 如图 1(e) 所示.

由表 1 可知, PANI 吸附后, Pt 原子电子数明显增加, 且 Pt 原子电子数越多, PANI、Pt 与 C 间的相互作用越强, PANI 和载体 C 将部分电子转移给 Pt, 但前者尤甚. PANI 以 3C 和 N2C-I 方式作用时, 苯环共轭 C 原子更利于电子转移, 增加 Pt 表面的剩余电子数. 在 $\text{Pt}_7/\text{C@PANI}$ 体系中, PANI 吸附后, Pt 原子所带电

图 2 载体 C (a) 以及 PANI 以 π - π 吸附后载体 C (b) 的差分电子密度图

表 1 PANI、Pt 与 C 间的相互作用能(E_{Inter})、Pt 原子的平均净电荷数、d 带中心、HOMO 能级以及 O₂ 的 LUMO 能级

Catalyst	E_{Inter} (eV)	Average net charge	ε_d (eV)	HOMO (eV)	O ₂ LUMO (eV)
Pt ₃ /C	-5.86	-0.00	-2.245	-4.974	
Pt ₃ /C@PANI(3C)	-9.09	-0.17	-2.399	-4.708	
Pt ₃ /C@PANI(N2C-I)	-8.52	-0.14	-2.388	-4.858	
Pt ₃ /C@PANI(N2C-II)	-8.22	-0.08	-2.303	-4.962	-4.567
Pt ₇ /C	-6.44	-0.04	-2.009	-5.109	
Pt ₇ /C@PANI(3C)	-9.44	-0.11	-2.363	-4.604	

子数明显增加, 净电荷(-0.107)少于 Pt₃/C@PANI(3C) 体系中 Pt 净电荷(-0.167), 这是 Pt₇/C@PANI 体系中部分 Pt 贡献很小, 与参与作用的 Pt 平均化所致^[25, 26].

Pt₇/C@PANI 体系的总电子密度如图 3 所示. 可以看出, PANI 分子中 C3、C4 与 Pt2 间存在明显的电子云重叠, 说明 PANI 主要是苯环上的 C 原子与 Pt 簇相互作用.

3.3 Pt₃/C@PANI 的稳定性与氧还原催化活性

根据前线分子轨道理论, 当电子给体的 HOMO 与受体的 LUMO 能级能量接近, 轨道对称性匹配, 且满足最大重叠原则时, 电子才能在给体与受体之间实现转移^[23, 24]. 据此, 我们计算了 PANI 吸附前后 Pt₃/C 的 HOMO 能级, 如图 4 所示. PANI 作用前后 Pt₇/C 的 HOMO 能级轨道主要由 Pt 的 d 轨道组成; PANI 修饰前后, Pt₇/C 体系 HOMO 能级轨道形貌虽有变化, 但其与 O₂ 的 LUMO 轨道仍对称性匹配.

Pt₇/C 体系的 HOMO 能级(-5.109 eV)与 O₂ 的 LUMO 能级(-4.567 eV)相差约 0.5 eV (表 1); PANI 吸附后, Pt₇/C@PANI 体系的 HOMO 能级升高至-4.604 eV, 与 O₂ LUMO 仅相差约 0.037 eV, 电子更容易从催化剂转移到氧分子上, 发生氧分子的第一步电子转移, 有利于氧还原反应发生.

图 3 Pt₇/C@PANI 体系总电子密度图

Pt₃/C@PANI (3C、N2C-I、N2C-II)的 d 带中心和 HOMO 能级随 PANI 与 Pt/C 作用强度的变化如图 5 所示. PANI 吸附后, Pt/C 催化剂的 HOMO 能级明显升高, 结合表 1 数据可知, PANI 与 Pt、C 作用越强, Pt/C 催化剂 HOMO 能级越高. 进一步证实, PANI 与 Pt、C 间的相互作用提高了 Pt/C 体系的 HOMO 能级, 减小了与 O₂ LUMO 能级的差异, 有利于催化剂与氧分子间的电子转移, 提高催化氧还原活性.

d 带中心为金属催化剂表面原子 d 电子能量的权重平均值, 其与含氧物种(O_{ad} 或 OH_{ad})的吸附强度有密切关联, 与金属催化剂的氧还原催化活性呈火山关系^[26-28]. 金属催化剂 d 带中心越高, 与含氧物种的作用越强, 其占据表面活性位而难脱附, 阻碍氧还原

图 4 HOMO 能级轨道图. (a) Pt₃/C; (b) Pt₇/C@PANI **图 5** Pt₃/C@PANI (3C、N2C-I、N2C-II)的 d 带中心及 HOMO 能级随 PANI 与 Pt/C 作用强度的变化图

后续反应的持续进行; 反之, d 带中心越低, 含氧物种易脱附, 利于氧还原后续反应的进行. 从图 5 可以发现, PANI 吸附后, Pt 簇 d 带中心值显著降低; PANI 的作用越强, d 带中心越低. 因此, Pt/C@PANI 体系较 Pt/C 更利于中间物种的脱附, 有利于催化剂表面的再生, 催化活性更高.

PANI 吸附前后 Pt₇/C 体系 C、Pt 的分态密度如图 6 所示. 可以发现, PANI 吸附后载体 C 的 s 、 p 轨道以及 Pt 的 s 、 p 、 d 轨道能级较吸附前均向低能级方向移动, Pt、C 轨道更加稳定^[23-25], 证实 Pt₇/C@PANI 体系较 Pt₇/C 更稳定, PANI 增强 Pt₇/C 稳定性的理论化学依据充分.

4 结论

本文通过第一性原理研究揭示了 PANI 增强 Pt/C 催化剂稳定性和催化氧还原活性微观本质的原因,

获得如下结论:

(1) PANI 与 C 之间以 π - π 和非 π - π 方式吸附时, 相互作用能差异很小 (0.014 eV), 说明上述两种吸附方式应同时存在.

(2) PANI 包覆 Pt/C 后, PANI 和载体 C 均将部分电子转移给 Pt, 体系能量下降, 稳定性增强, PANI 呈部分氧化状态, 导电性增强; Pt/C@PANI 催化剂的 HOMO 能级明显升高, PANI 与 Pt/C 作用越强, Pt/C 催化剂 HOMO 能级越高, 减小了与 O₂ LUMO 能级的差异, 有利于催化剂与氧气间的电子转移, 提高催化氧还原活性; Pt 簇 d 带中心值显著降低, PANI 的作用越强, d 带中心越低, 因此, Pt/C@PANI 体系较 Pt/C 更利于中间物种的脱附, 有利于催化剂表面的再生, 进而提高催化活性; 载体 C 的 s 、 p 轨道以及 Pt 的 s 、 p 、 d 轨道能级较吸附前均向低能级方向移动, Pt、C 轨道更加稳定, PANI 增强 Pt₇/C 稳定性的理论化学依据充分.

图 6 PANI 作用前后 Pt₇/C 体系中 C、Pt 原子的分态密度图

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20936008, 51072239 和 21176327)和中央高校基础研究基金(CDIJR12228802)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 衣宝廉. 燃料电池—原理·技术·应用. 北京: 化学工业出版社, 2003. 160
- 2 Knights SD, Colbow KM, StPieer J. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *J Power Sources*, 2004, 127: 127–1341
- 3 Borup R. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chem Rev*, 2007, 107: 3904–3951
- 4 Shao YY, Yin GP, Gao YZ. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J Power Sources*, 2007, 171: 558–566
- 5 Kaukonen M, Krashennnikov AV, Kauppinen E, Nieminen RM. Doped graphene as a material for oxygen reduction reaction in hydrogen fuel cells: A computational study. *ACS Catalysis*, 2013, 3: 159–165
- 6 Zhang L, Zhang J, Wilkinson D, Wang H. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *J Power Sources*, 2005, 156: 171–182
- 7 Yu XW, Ye SY. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J Power Sources*, 2007, 172: 133–144
- 8 Brandon NP, Skinner S, Steele BCH. Recent advances in materials for fuel cells. *Annu Rev Mater Res*, 2003, 33: 183–213
- 9 Marković NM, Ross PN. Surface science studies of model fuel cell electrocatalyst. *Surf Sci Rep*, 2002, 45: 117–229
- 10 Rodriguez RF. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 1998, 36: 159–175
- 11 Matsumoto T, Komatsu T, Arai K, Yamazaki KT, Kijima M, Shimizu H, Takasawa Y, Nakamura J. Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes. *Chem Commun*, 2004: 840–841
- 12 Wang JX, Hiromi I, Wu LJ, Zhu YM, Choi YM, Liu P, Zhou WP, Adzic RR. Oxygen reduction on well-defined core-shell nanocatalysts: Particle size, facet, and Pt shell thickness effects. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17298–17302
- 13 Vismadeb M, Chi MF, Karren L, Sun SH. Synthesis and characterization of multimetallic Pd/Au and Pd/Au/FePt core/shell nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9368–9372
- 14 Ifan ELS, Alexander SB, Ulrik G, Jan R, Chorkendorff I. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6744–6762
- 15 Zhang JL, Miomir BV, Kotaro S, Anand UN, Manos M, Radoslav RA. Mixed-metal Pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12480–12481
- 16 Chu YY, Wang ZB, Jiang ZZ, Gu DM. A novel structural design of a Pt/C-CeO₂ catalyst with improved performance for methanol electro-oxidation by β -cyclodextrin carbonization. *Adv Mater*, 2011, 23: 3100–3104
- 17 Wang X, Li WZ, Chen Z, Waje M, Yan YS. Durability investigation of carbon nanotubes as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2006, 158: 154–159
- 18 Vadim FL. A perspective on electrochemical impedance analysis of polyaniline films on electrodes. *Electrochem Soc Interface*, 2009, 18: 62–66
- 19 Wang RX, Huang LF, Tian XY. Understanding the protonation of polyaniline and polyaniline-graphene interaction. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 13120–13126
- 20 Hussein G, Karim K, Mohammad Z. Platinum nanoparticles supported by a Vulcan XC-72 and PANI doped with trifluoromethane sulfonic acid substrate as a new electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 5233–5240
- 21 Deki S. Preparation of Pt/electro-conductive polymer loaded carbon composite for improvement of electrode durability for fuel cells. *ECS Transactions*, 2008, 6: 75–83
- 22 Chen SG, Wei ZD, Qi XQ, Dong LC, Guo YG, Wan LJ, Shao ZG, Li L. Nanostructured polyaniline decorated Pt/C@PANI core-shell catalyst with enhanced durability and activity. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13252–13255
- 23 Li L, Wei ZD, Zhang Y, Qi XQ, Xia MR, Zhang J, Shao ZG, Sun CX. DFT study of difference caused by catalyst supports in Pt and Pd catalysis of oxygen reduction reaction. *Sci China Ser B Chem*, 2009, 52: 571–578
- 24 孙家钟. 定性分子轨道理论. 长春: 吉林大学出版社, 1999. 197
- 25 夏美荣, 李莉, 齐学强, 杨林江, 陈四国, 丁炜, 魏子栋. PtMo 催化剂抗 SO₂ 中毒机理的 DFT 研究. 中国科学: 化学, 2011, 41: 1826–1832
- 26 Shao MH, Liu P, Zhang JL, Adzic R. Origin of enhanced activity in palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 6772–6775
- 27 Xin HL, Adam H, Suljo L. Predictive structure reactivity models for rapid screening of Pt-based multimetallic electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 12–16
- 28 Stamenkovic V, Mun BS, Mayrhofer K JJ, Ross PN, Markovic NM, Rossmeisl J, Greeley J, Norskov JK. Changing the activity of

electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2897–2901

- 29 Lim DH, Jennifer W. DFT-based study on oxygen adsorption on defective graphene-supported Pt nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22742–22747
- 30 Lim DH, Negreira AS, Wilcox J. DFT studies on the interaction of defective graphene-supported Fe and Al nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 8961–8970

Density functional theory study of electronic structure and catalytic activity for Pt/C catalyst covered by polyaniline

LI Li, XUE Yun, XIA MeiRong, CHEN SiGuo, WEI ZiDong*

State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology; School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

*Corresponding author (email: zdwei@cqu.edu.cn)

Abstract: The stability and catalytic oxygen reduction activity of platinum/carbon (Pt/C) catalyst were greatly enhanced after covered with polyaniline (PANI), and density functional theory calculations were carried out to investigate the essential reasons behind this phenomenon in present work. The theoretical calculations disclosed that the number of holes in PANI increased with the electrons transfer from PANI to support C, which caused partial oxidation of PANI and thus strengthened the electric conductivity of PANI. PANI interacted with Pt/C mainly via three C atoms or one N atom and two C atoms within the same benzene ring. The system energy decreased markedly with the coverage of PANI on the Pt/C, which meant that the Pt/C@PANI was more stable than Pt/C. The lifted HOMO energy level and lowered d band center of Pt/C@PANI compared with Pt/C were beneficial to the electron transfer between Pt/C@PANI and O₂ due to the reduced gap between the Pt/C@PANI HOMO and the oxygen LUMO, and the desorption of intermediate species on the surface of the catalysts and releasing fresh catalytic sites for the subsequent reaction.

Keywords: fuel cell, density functional, oxygen reduction, platinum, polyaniline