

2013-02-28

A DFT Calculation Screening of Pt-Based Bimetallic Catalysts for Oxygen Reduction

Li-hui OU

Sheng-li CHEN

College of Chemistry and Molecular Sciences , Wuhan University , Wuhan 430072 , Hubei , China;
slchen@whu.edu.cn

Recommended Citation

Li-hui OU, Sheng-li CHEN. A DFT Calculation Screening of Pt-Based Bimetallic Catalysts for Oxygen Reduction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(1): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.2936

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss1/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Pt 基合金氧还原催化剂设计的 密度泛函理论计算研究

欧利辉^{1,2}, 陈胜利^{1*}

(1. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072; 2. 湖南文理学院化学化工学院, 湖南 常德 415000)

摘要: 本文提出以合金形成能、Pt 表面偏析能和氧原子吸附能作为依据筛选具有高活性和高稳定性的表面富 Pt 氧还原合金催化剂. 利用 DFT 计算对 Pt 与各种过渡金属形成的合金的热力学、表面化学和电子性质进行了系统研究, 在此基础上预测 Pt-V、Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni、Pt-Cu、Pt-Zn、Pt-Mo 和 Pt-W 等合金可能具有好的氧还原催化活性和稳定性. 所预期的大部分催化剂已有文献研究结果支持. 另外, Pt-Zn 和 Pt-Mo 体系目前报道尚不多, 值得进一步细致研究.

关键词: 密度泛函理论计算; 催化剂设计; Pt 基合金; 氧还原反应(ORR)

中图分类号: O646

文献标识码: A

燃料电池可望在未来清洁能源中发挥重要作用. 综合考虑催化活性和稳定性, Pt 是迄今为止最好的燃料电池反应催化剂. 然而, 即使是使用 Pt, 燃料电池阴极氧还原的效率和稳定性仍然偏低, 以致需要使用相对大量的催化剂. Pt 价格昂贵及资源稀缺因而成为限制燃料电池技术发展的瓶颈因素. 在保持催化剂活性和稳定性的同时大幅度降低催化剂中 Pt 的含量是当前燃料电池催化剂研究的核心.

虽然基于理想模型体系的基础研究 (如单晶、表面单层和表面合金等)^[1] 和基于组合化学的高通量材料筛选方法^[2] 在很大程度上提高了催化剂的设计与筛选效率, 但单纯依赖实验技术的催化剂搜索的时效仍然很低, 且成本很高. 近年来, 建立在以密度泛函理论(DFT)为主的量子化学方法和高性能计算技术基础上的现代计算化学在功能材料的设计和高通量筛选中逐步得到应用. 基于理论计算的催化剂设计筛选工作近期发展尤其迅速^[3-4].

早期关于 Pt 基合金 ORR 催化剂的理论研究主要侧重于活性的考虑, 以氧原子或含氧物种的吸附能为判据, 依据 Sabatier 原则寻找高活性的合金催化剂. 对于 ORR 而言, Pt 处于“活性-氧吸附能”火山图的强吸附支, 因而比纯 Pt 表面对氧吸附弱

的合金活性更好. 最近, Greeley 等以氧原子吸附能和合金形成能作为判据, 同时对 Pt 基合金催化剂的氧还原活性和稳定性进行设计^[5]. 如前所述, 除活性和稳定性外, 低 Pt 含量是对燃料电池 ORR 催化剂的另一要求. 表面富 Pt 而体相贫 Pt 的核壳结构是实现低 Pt 合金催化剂的一个重要途径.

利用合金的表面偏析过程是制备表面富 Pt 催化剂的常用方法之一^[2]. 因此, 本文提出同时以合金形成能、Pt 表面偏析能和氧原子吸附能三种性质作为判据对 ORR 催化剂进行理论设计研究, 从而筛选具有高活性、高稳定性且易于形成表面富 Pt 结构的合金催化剂.

1 计算方法和模型

本文采用考虑自旋极化效应的密度泛函理论方法进行计算. 计算中交换关联能部分使用了由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似下的 PBE 泛函(GGA-PBE)^[6]. 电子和核之间的相互作用由超软赝势(Ultrasoft Pseudopotentials, USPP)来描述^[6]. 平面波基组的截断动能和截断电荷密度分别取 26 Ry 和 260 Ry. 费米面通过 Methfessel-Paxton 的 Smearing 技术来处理(Smearing 参数: 0.02 Ry)^[7]. 所有计算在 Quantum-ESPRESSO 软件

包中的 PWSCF 程序下进行^[8].

Pt 基合金的晶体结构主要以化学计量比为 3:1 的二元化合物的立方晶系 $L1_2$ 结构为模型进行计算^[9]. 在这种晶格中, 过渡金属原子位于立方晶胞的顶点位置, Pt 原子位于面心位置. 因此, 作者假设 Pt_3M 合金具有密堆积的面心立方结构, 其中 Pt 原子占据了面心立方的位置, 过渡金属 M 位于晶胞的顶点位置. 最近, Mukerjee 及其合作者使用 X 射线衍射技术(XRD)研究了以碳作为载体的 Pt 基二元合金, 如 PtCr/C、PtMn/C、PtFe/C、PtCo/C 和 PtNi/C 等, 结果表明, Pt_3M 合金主要为面心立方的 $L1_2$ 类型的晶格^[9]. 作者采用五层厚度的周期性(2×2)超晶胞平板(slab)模型来模拟 Pt(111)和 Pt_3M (111)(M 为过渡金属) 催化剂表面进行几何结构的优化以及相关能量的计算. 在原始 $Pt_3M(111)$ 超晶胞平板中, 每一个平板层含有 3 个 Pt 原子和一个 M 原子. 通过将第一层的 M 原子与第二层的 Pt 原子进行位置交换可以得到表面偏析的纯 Pt 表面结构, 即 Pt 偏析后形成的 $Pt_3M(111)$ 结构. 交换所引起的平板总能量改变即为 Pt 的表面偏析能(ΔE_{seg}). 计算使用(4×4)的 k 空间网格, 设置的真空层厚度为 1.6 nm. 在表面构型优化过程中, 允许顶部三层金属原子以及吸附物弛豫, 其余两层金属原子固定不动. 总能量的收敛标准不超出 10^{-5} Ry, 作用在每一个原子上的笛卡尔力的收敛标准低于 10^{-3} Ry·Bohr⁻¹.

氧吸附能(E_{ads})的计算通过吸附氧的平板表面的总能量(E_{total})减去平板表面的总能量(E_{slab})和孤立的 O 原子的能量(E_O)获得, 即:

$$E_{ads} = E_{total} - E_{slab} - E_O \quad (1)$$

表面原子的 d-能带中心 ε_d 是影响表面吸附特性的一个关键参数^[10-11]. 因此, 本文计算了各种催化剂材料表面原子的 ε_d 值, 并考察其与氧原子吸附能的关系. ε_d 的物理意义是相对费米能级的表面原子的 d-band 投影态密度的第一矩.

2 ORR 合金催化剂设计思路

2.1 催化剂稳定性

作者设想表面富 Pt 合金催化剂的形成分成两个阶段. 首先, Pt 必须能与过渡金属 M 通过液相或固相反应形成合金. 这就要求反应 $nPt + mM \rightarrow Pt_nM_m$ 的合金形成能 ΔE_{alloy} 小于 0. 否则, 两种金属会各自形成独立相. 然后, 通过一定的处理, 如高温

退火或表面诱导吸附, 使内层 Pt 原子发生表面偏析, 从而形成富 Pt 表面. 要实现表面偏析过程, 必须使 Pt 在该合金中的表面偏析能 ΔE_{seg} 小于 0. 虽然表面富 Pt 结构的催化剂也可以通过在过渡金属颗粒表面沉积 Pt 或对合金催化剂进行表面去合金化得到, 但这并不影响表面偏析能小于 0 作为表面富 Pt 催化剂的稳定性判据.

2.2 催化剂活性

如前所述, 表面氧原子吸附能可以作为 Pt 基催化剂活性的判据. 这样, 对于能形成稳定的表面富 Pt 的合金, 需要计算其表面 Pt 原子对氧的吸附强弱. 如果与纯 Pt 相比, 氧原子吸附能变弱, 则其活性较纯 Pt 要好.

综上所述, 理想的 Pt 基合金 ORR 催化剂应同时具备三个条件: (1) $\Delta H_{alloy} < 0$; (2) $\Delta E_{seg} < 0$; (3) $\Delta E_O = E_{ads}^{alloy} - E_{ads}^{Pt} > 0$. 为此, 作者以 Pt_3M 为模型, 利用 DFT 方法对 Pt 与各种过渡金属合金中偏析的 Pt 表面进行计算, 从而预期可能的高活性与高稳定性的 ORR 催化剂.

3 结果与讨论

3.1 催化剂稳定性分析

图 1 为按照元素周期表的顺序, DFT 计算得到的 Pt 与各种 3d, 4d 及 5d 过渡金属形成的 Pt_3M 合金的形成能随 M 元素价电子数(d 电子与 s 电子之和)的变化. 可以看出, 随着价电子数增加, 合金形成能 ΔH_{alloy} 首先变正, 然后变负. 对于 Pt 与 3d 过渡金属元素形成的合金, 在 Pt_3Co 处发生了转变

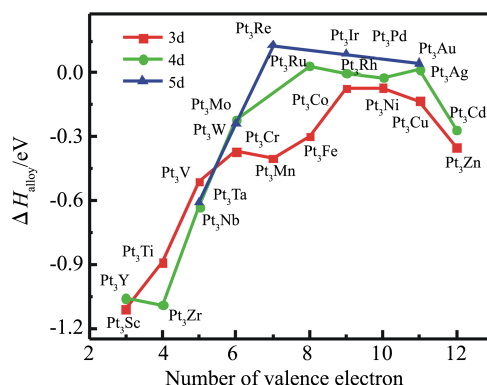


图 1 DFT 计算的 Pt_3M 合金的形成能与 M 元素的价电子数的关系

Fig. 1 Relation between the DFT-calculated formation energy of Pt_3M alloys and the number of valence electron in M

(M 元素的价电子数为 9 时);对于 Pt 与 4d 过渡金属元素形成的合金,在 Pt_3Ru 处发生了转变(M 元素的价电子数为 8 时);而对于 Pt 与 5d 过渡金属元素形成的合金,在 Pt_3Re 处发生了转变(M 元素的价电子数为 7 时).由此可知,Pt 与过渡金属是否能形成稳定的合金与过渡金属的价电子数有关.价电子数位于周期表中间位置的 M 元素与 Pt 的合金具有最正的形成能,即最不稳定.

根据合金形成能数据,可以判断能与 Pt 形成稳定合金的 3d 过渡金属有 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn;4d 过渡金属有 Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd 和 Cd;5d 过渡金属有 Ta 及 W.

图 2 给出了计算所得的 Pt_3M 合金中 Pt 的表面偏析能随过渡金属元素价电子数的变化.可以发现,随着价电子数增加,表面偏析能首先变负,然后变正.因而 Pt 表面偏析能基本上是在周期表中间位置(M 元素价电子为 6~8 时)达到最负,即在 Pt-M 合金中 Pt 较容易发生表面偏析.依据 $\Delta E_{seg} < 0$ 的判据,有可能通过表面偏析形成富 Pt 表面的 Pt-M 合金有 Pt-V、Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni、Pt-Cu、Pt-Zn、Pt-Nb、Pt-Mo、Pt-Ru、Pt-Rh、Pt-Pd、Pt-Ta、Pt-W、Pt-Re 及 Pt-Ir.

合金中各元素表面偏析能主要与金属的表面能和原子半径有关^[12-13].通常具有更大的原子半径和更低的表面能的金属原子趋向于偏析到表面.对于表面能比 Pt 高的金属,形成合金后 Pt 易于偏析到表面.如果过渡金属 M 的表面能与 Pt 相近或者

更低时,只要过渡金属 M 的原子半径足够小,Pt 仍然可以发生表面偏析,例如 Pt-Ni 合金, Ni 的表面能比 Pt 稍低,但由于 Ni 的原子半径小,Pt-Ni 合金中 Pt 的表面偏析能为负值.在某些情况下,原子半径对表面偏析的趋势起决定性作用.例如,尽管 Cu 和 Zn 的表面能比 Pt 低许多,但是由于金属 Cu 和 Zn 比 Pt 的原子半径小,Pt 仍有轻微的表面偏析趋势.

3.2 催化活性分析

图 3 给出了 O 原子在 Pt 偏析的 Pt_3M 合金表面的吸附能与其在纯 Pt 表面吸附能之差.周期表中从左到右,氧原子吸附能逐渐变负.除在个别合金表面外,O 原子在偏析的 Pt 表面的吸附能与 M 的价电子数满足近似的线性关系.

为了验证氧原子吸附能是否与表面 Pt 原子之间满足 Nørskov 等提出的 d-能带中心模型,即金属表面原子与吸附质相互作用随其 d-能带中心(ε_d)负移而减弱,且吸附能与 ε_d 成近似线性关系^[10-11],作者计算了各种合金表面 Pt 原子的 ε_d 值.如图 4 所示, ΔE_O 基本上随 ε_d 线性改变,且随 ε_d 值负移而变正.这表明 O 在 Pt_3M 合金表面的吸附特性近似满足上述 d-能带中心模型.

3.3 Pt 基金属催化剂的筛选

对上述 DFT 计算结果进行总结(如图 5 所示),可以得出能同时满足 $\Delta H_{alloy} < 0$ 、 $\Delta E_{seg} < 0$ 和 $\Delta E_O > 0$ 三个条件的 Pt 基金属有 Pt-V、Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni、Pt-Cu、Pt-Zn、Pt-Mo、Pt-Nb、Pt-Pd、Pt-Ta

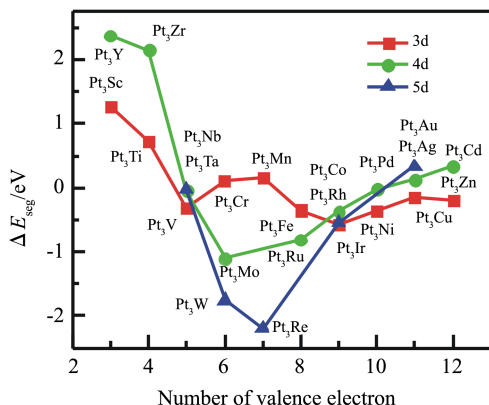


图 2 DFT 计算的 Pt_3M 合金的 Pt 表面偏析能与 M 元素的价电子数的关系

Fig. 2 Relation between the DFT-calculated segregation energy of Pt in Pt_3M alloys and the number of valence electron in M

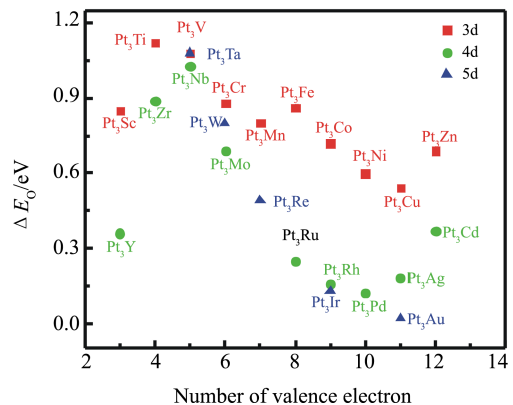


图 3 各种 Pt_3M 合金与纯 Pt 表面氧原子吸附能之差与 M 元素价电子数之间的关系

Fig. 3 Calculated O adsorption energy difference between Pt_3M and Pt as a function of the valence electron number in M

和 Pt-W. 其中 Pt-Nb、Pt-Pd 和 Pt-Ta 的表面偏析能接近 0, Pt₃Rh 的合金形成能接近于 0, 因而可能会有稳定性的问题. 最近, Nørskov 及其合作者^[4]根据合金形成能和 O 吸附能, 预测 Pt₃Sc 和 Pt₃Y 两种合金为良好的 ORR 催化剂. 如果仅仅考虑这两种判据, 作者的计算结果也表明这两种合金具有好的 ORR 活性和稳定性(见图 1 和图 3). 然而, 根据表面偏析能数据(图 2), 这两种合金可能难以形成表面富 Pt 结构, 或者所制备的表面富 Pt 结构从热力学角度看稳定性不好, 因而不一定是理想的氧还原催化剂.

图 5 所预期的 Pt₃V、Pt₃Fe、Pt₃Co、Pt₃Ni 和 Pt₃Cu

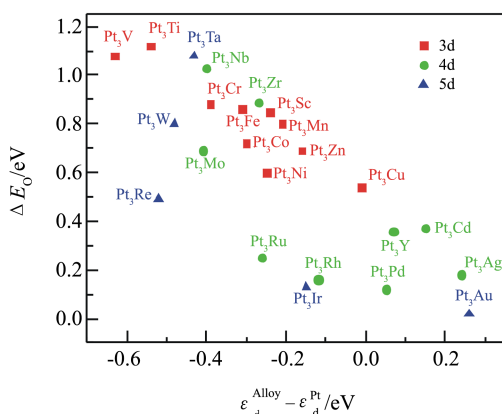


图 4 DFT 计算的合金与 Pt 氧吸附能之差与计算的 d-band 中心 ε_d 之间的关系.

Fig. 4 A plot for the calculated energy difference in oxygen adsorption versus the calculated d-band center between alloys and Pt

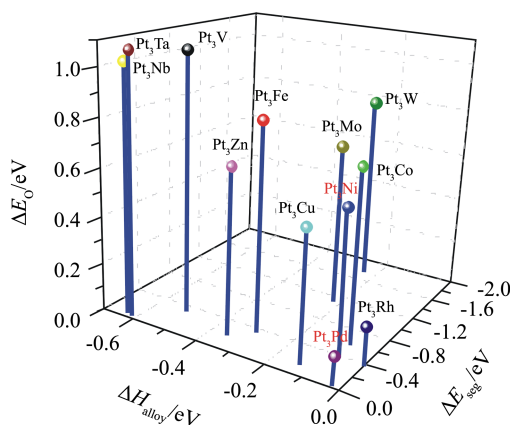


图 5 同时满足 $\Delta H_{\text{alloy}} < 0$, $\Delta E_{\text{seg}} < 0$ 和 $\Delta E_{\text{O}} > 0$ 三种条件的 Pt 基合金催化剂

Fig. 5 Pt-based bimetallic alloys which simultaneously satisfy the criteria of $\Delta H_{\text{alloy}} < 0$, $\Delta E_{\text{seg}} < 0$ and $\Delta E_{\text{O}} > 0$

等合金 ORR 催化剂已有较多文献报道^[2, 14-17], 而关于 Pt-Zn、Pt-Mo、Pt-W 等合金 ORR 催化性能的报道尚不多. 以 Pt-W 为例, 可以看出其中 Pt 表面偏析能相当负. 这主要是由于 Pt 与 W 相比原子半径接近而表面能很低. 由此作者推测, Pt-W 合金有可能在低 Pt 含量下形成表面富 Pt 结构. 基于此预期, 作者对 Pt-W 合金体系进行了更细致的 DFT 计算^[18], 结果表明即使是组成为 PtW₂ 的合金, 亚表面的 Pt 仍能发生表面偏析. 作者在实验上合成了不同组成的 Pt-W 合金, 通过高温处理得到表面富 Pt 的类核壳结构. 所制备的 PtW₂/C 催化剂比表面活性和面积活性分别为商业 Pt/C 的 1.5 ~ 2 倍和 3.5 ~ 4 倍, 而稳定性则较 Pt/C 大幅度提高, 在 0.6 V ~ 1.1 V 氧气气氛下长时间循环扫描后 Pt 活性面积及氧还原活性几乎没有变化. 这表明使用合金形成能、Pt 表面偏析能及氧原子吸附能三种判据来设计筛选高活性、高稳定性的低 Pt 氧还原催化剂的思路应该是可行的. 因此, Pt₃Zn 和 Pt₃Mo 的作为燃料电池 ORR 催化剂的工作值得进一步细致研究.

4 结 论

本文提出同时使用合金形成能、Pt 表面偏析能和氧原子吸附能作为依据设计筛选燃料电池氧还原催化剂. 通过对 Pt 与各种过渡金属元素所形成的合金的热力学和化学性质进行 DFT 计算, 从理论上预测 Pt-V、Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni、Pt-Cu、Pt-Zn、Pt-Mo 和 Pt-W 等合金可能形成高活性、高稳定性且表面富 Pt 的 ORR 催化剂. 此理论预期的大部分催化剂与文献报道结果一致. 其中 Pt-Zn 和 Pt-Mo 体系值得进一步的细致研究.

参考文献 (References):

- [1] Guerin S, Hayden B E, Lee C E, et al. Combinatorial electrochemical screening of fuel cell electrocatalysts[J]. Journal of Combinatorial Chemistry, 2004, 6(1): 149-158.
- [2] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, et al. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability[J]. Science, 2007, 315 (5811): 493-497.
- [3] Greeley J, Mavrikakis M. Alloy catalysts designed from first-principles [J]. Nature Materials, 2004, 3 (11): 810-815.
- [4] Greeley J, Stephens I E L, Bondarenko A S, et al. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduc-

- tion electrocatalysts [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1 (7): 552-556.
- [5] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [6] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [7] Methfessel M, Paxton A T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals [J]. *Physical Review B*, 1989, 40(6): 3616-3621.
- [8] Baroni S, Dal Corso A, de Gironcoli S, et al. PWSCF and PHONON: Plane-wave pseudo-potential codes. <http://www.pwscf.org>, 2001.
- [9] Mukerjee S, Srinivasan, Soriaga M P. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(5): 1409-1422.
- [10] Hammer B, Nørskov J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces[J]. *Surface Science*, 1995, 343(3): 211-220.
- [11] Hammer B, Nørskov J K. Why gold is the noblest of all the metals[J]. *Nature*, 1995, 376(6537): 238-240.
- [12] Løvrvik O M. Surface segregation in palladium based alloys from density-functional calculations[J]. *Surface Science*, 2005, 583(1): 100-106.
- [13] Nørskov J K, Bligaard T, Logadottir A, et al. Universality in heterogeneous catalysis[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 209(2): 275-278.
- [14] Stamenkovic V R, Mun B S, Mayrhofer K J J, et al. Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (27): 8813-8819.
- [15] Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M, et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 241-247.
- [16] Chen S, Ferreira P J, Sheng W C, et al. Enhanced activity for oxygen reduction reaction on "Pt₃Co" nanoparticles: Direct evidence of percolated and sandwich-segregation structures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13818-13819.
- [17] Shirlaine K, Strasser P. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: Modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (42): 12624-12625.
- [18] Dai Y, Ou L H, Liang W, et al. Efficient and superiorly durable Pt-lean electrocatalysts of Pt-W alloys for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 2162-2168.

A DFT Calculation Screening of Pt-Based Bimetallic Catalysts for Oxygen Reduction

OU Li-hui^{1,2}, CHEN Sheng-li^{1*}

(1. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, Hunan, China)

Abstract: Developing Pt-lean catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) is the key for the large-scale application of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). In this paper, we have proposed a multiple-descriptor strategy for screening efficient and durable ORR alloy catalysts of low Pt content. We demonstrate that an ideal Pt-based bimetallic alloy catalyst for ORR should possess simultaneously negative alloy formation energy, negative surface segregation energy of Pt and a lower oxygen binding ability than pure Pt. By performing detailed DFT calculations on the thermodynamics, surface chemical and electronic properties of various Pt-M alloys (M refers to non-precious transition metals in the periodic table), Pt-V, Pt-Fe, Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Cu, Pt-Zn, Pt-Mo, Pt-W alloys are predicted to have improved catalytic activity and durability for ORR, most of which have indeed been reported to have excellent ORR catalytic performance in the literature. It is suggested that the ORR performance of Pt-Zn and Pt-Mo systems deserve detailed theoretical and experimental investigations.

Key words: density functional theory calculations; catalyst design; Pt-based bimetallic alloys; oxygen reduction reaction(ORR)