

B, P单掺杂和共掺杂石墨烯对O, O₂, OH和OOH吸附特性的密度泛函研究

孙建平 周科良 梁晓东

Density functional study on the adsorption characteristics of O, O₂, OH, and OOH of B-, P-doped, and B, P codoped graphenes

Sun Jian-Ping Zhou Ke-Liang Liang Xiao-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 018201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.018201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 弹性和热学性质的第一性原理研究](#)

[First-principles study on the elastic and thermal properties of Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃](#)

物理学报.2015, 64(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207102>

[金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究](#)

[Tuning the electronic property of monolayer MoS₂ adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study](#)

物理学报.2015, 64(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187101>

[GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响](#)

[GGA+U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO](#)

物理学报.2015, 64(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157101>

[BiTiO₃ 电子结构及光学性质的第一性原理研究](#)

[First-principles study of electronic and optical properties of BiTiO₃](#)

物理学报.2015, 64(14): 147102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147102>

[N-F 共掺杂锐钛矿二氧化钛 \(101\) 面纳米管的第一性原理研究](#)

[N-F co-doped in titanium dioxide nanotube of the anatase \(101\) surface: a first-principles study](#)

物理学报.2015, 64(14): 147103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147103>

B, P 单掺杂和共掺杂石墨烯对 O, O₂, OH 和 OOH 吸附特性的密度泛函研究*

孙建平[†] 周科良 梁晓东

(华北电力大学电气与电子工程学院, 北京 102206)

(2015 年 6 月 30 日收到; 2015 年 7 月 22 日收到修改稿)

基于第一性原理的密度泛函理论研究了 B, P 单掺杂以及 B, P 共掺杂石墨烯对 O, O₂, OH 和 OOH 的吸附特性. 通过分析吸附能、键长、态密度以及电荷转移, 比较了不同掺杂对燃料电池氧还原反应 (ORR) 中间物吸附的影响, 进而探讨了反应过程, 并给出各步反应自由能的变化趋势. 结果表明: B, P 单掺杂石墨烯对各中间物的吸附能存在线性关系, 掺 P 石墨烯吸附 OOH 的吸附能为 3.26 eV, 远大于掺 B 石墨烯的吸附能 0.73 eV; 掺 P 石墨烯较大的吸附能有利于中间物 OOH 中 O—O 键的断裂, 掺 B 石墨烯吸附能小有利于中间物 OH 生成 H₂O 脱附的反应发生; 而 B, P 共掺杂石墨烯的吸附存在协同效应, 具有更好的催化 ORR 的反应能力.

关键词: 石墨烯, B 和 P 掺杂, 吸附, 密度泛函

PACS: 82.65.+r, 71.15.Mb, 73.22.Pr, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.65.018201

1 引言

燃料电池因其能量利用率高、建设周期短、低碳环保、安全便捷等优点, 已成为 21 世纪极具价值的新能源形式^[1-3]. 但在其电能转化过程中, 阴极上发生的氧还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 速率缓慢, 需要催化剂帮助, 而作为常用催化剂的 Pt 及其合金 (Pt/C) 又存在价格昂贵、储量有限、活性差、易被 CO 毒化等缺点, 严重限制了燃料电池的商业化应用^[4-7]. 为此, 开发不含贵金属, 成本低廉, 性能优越的催化电极材料具有重要意义.

石墨烯 (graphene) 自 2004 年发现后^[8], 其优异的物理特性^[9,10], 如室温下高的电子迁移率 (15000 cm²·V⁻¹·s⁻¹); 良好的热导率 (约 5000 W·m⁻¹·K⁻¹); 超高的力学性能, 破坏强度为 42 N/m, 杨氏模量为 1.0 TPa; 超大的比表面积, 理论值为 2630 m²·g⁻¹; 几乎完全透明, 透光率高达

97.4% 等, 在很多领域都具有巨大的发展潜力和研究价值^[11-15]. 研究发现, 石墨烯在燃料电池领域中具有比其他碳纳米材料^[4,16]更优异的潜能, 是当前电极材料的极佳选择.

实验最先发现, 掺 N 石墨烯拥有比 Pt/C 更好的电催化活性和抗 CO 中毒特性^[17,18]. 随后, 研究者开始对其他非金属元素如 S^[19], O^[20], F^[21], I^[22], B^[23,24], P^[25,26] 等的掺杂进行研究. 其中, 作为典型的 p 型、n 型半导体掺杂元素的 b 和 p 受到格外重视. 实验方面, Sheng 等^[23] 在氩气 1200 °C 下, 热处理氧化石墨和 B₂O₃ 的混合物, 合成了掺 B 石墨烯, 发现 B 原子处为催化活性位点, 且掺 B 石墨烯上的 ORR 为四电子过程. Chen 等^[24] 在硼酸中热处理多壁碳纳米管, 得到了掺 B 多壁碳纳米管, 电化学测试表明其在碱性环境下具有良好的电催化活性和稳定性, 且催化活性与 B 原子的掺杂浓度成正比. 与此同时, Li 等^[25] 通过六氟磷酸盐离子液体辅助法合成了掺 P 石墨烯纳米片, 发现 P 原子会使得石墨烯产生许多波纹和开发的边缘位点, 并

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 12MS26) 和国家自然科学基金 (批准号: 61372050) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sunjp@ncepu.edu.cn

增大其孔径、孔体积和表面积,使得掺P石墨烯在碱性环境下具有比Pt/C更为优异的电催化活性. Zhang等^[26]利用氧化石墨和三苯基磷合成了掺P石墨烯,测试表明其具有优秀的催化活性,而作为活性位点的P原子,在石墨烯的ORR过程中发挥着关键作用.此外,实验中通常还可以通过多元素掺杂,利用不同元素间的协同效应来增强掺杂石墨烯的电催化活性.实验结果表明,B,N共掺杂石墨烯中,由于B,N,C之间形成多种杂化键,使其具有独特的电子性能,增强了ORR的催化活性^[27-29].Choi等^[30]发现P,N共掺杂碳基材料催化剂中,P原子会增大基材的比表面积,产生更多的活性位点,从而使得该催化剂的电催化活性高于N单独掺杂的催化剂.最近,Duan等^[31]利用硝酸、五硼酸铵八水合物和磷酸二氢铵成功合成了N,B共掺杂石墨烯和N,P共掺杂石墨烯,实验结果表明,共掺杂石墨烯的催化活性比单一掺杂石墨烯更加优异.

理论计算方面,Kong等^[32]利用密度泛函理论(DFT)计算了掺B石墨烯的ORR过程,认为掺杂的B原子可导致部分C原子具有高的自旋密度,这对O₂和OOH的吸附及提高石墨烯的催化活性起到决定作用.Zhang等^[33]利用DFT计算了掺P石墨烯的ORR过程,发现其对参与ORR过程的中间产物都有较强的吸附,吸附过程中O₂倾向于吸附H生成OOH而不是直接断裂生成O原子.Fan等^[34]利用DFT计算了B,N单掺杂以及B,N共掺杂石墨烯的催化反应,确认了它们各自的活性位点,分析了B,N共掺杂时的协同效应,并指出共掺杂可有效提高石墨烯的催化活性.

我们之前的工作表明,掺杂贵金属元素能够有效提高石墨烯对O₂和CO分子的吸附能力^[11].B,P作为典型的p型、n型半导体掺杂元素,共掺杂能够灵活改变石墨烯的电学特性,改变石墨烯对燃料电池ORR中间物O,O₂,OH和OOH的吸附特性,进而提高电极的催化能力.对B,N共掺杂和P,N共掺杂实验结果证实,共掺杂石墨烯对ORR具有比单一掺杂更好的催化能力^[27-31],但是就我们阅读文献的范围,尚未见到有关B,P共掺杂的理论计算工作.本文首先对B,P单一掺杂的石墨烯进行DFT研究计算,结果发现两种掺杂石墨烯对ORR中间物的吸附能存在明显差异,其中掺P石墨烯的

吸附能远大于掺B石墨烯.对B,P共掺杂石墨烯的研究计算表明,共掺杂石墨烯存在协同效应,相对于单一掺杂具有更好的催化能力.

2 计算方法

本文采用基于第一性原理的DTF平面赝势方法的VASP(Vienna *ab initio* simulation package)软件包进行计算.其中,能量交换关联能函数采用Perdew-Burke-Ernzerhof形式的广义梯度近似,价电子与离子实之间的相互作用势采用投影缀加平面波来描述.结构优化和计算时采用截断能为500 eV的平面波基组展开,在布里渊区积分计算时采用了VASP软件推荐的原点在 Γ 点的Monkhorst-Pack型网格, K 点取值为 $11 \times 11 \times 1$,能量收敛到0.01 eV以内,弛豫计算时核运动收敛精度(EDIFFG)取为-0.02.石墨烯原胞选用 $4 \times 4 \times 1$ 共32个原子, Z 方向上真空层厚度取20 Å以避免石墨烯层间干扰,并考虑自旋极化作用.

吸附能 E_{ad} 定义为

$$E_{ad} = E_{molecule} + E_{graphene} - E_{molecule+graphene}, \quad (1)$$

式中 $E_{molecule}$ 为单个气体分子的能量, $E_{graphene}$ 为本征石墨烯或掺杂石墨烯的能量, $E_{molecule+graphene}$ 为吸附的能量.

电荷转移 ΔQ 的计算方法为:采用Bader电荷分析得到体系中各个原子的电荷量,通过计算相应原子掺杂前后或吸附前后电荷量的变化,即可得到电荷转移量.

自由能 ΔG 计算方法为^[35-37]

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S, \quad (2)$$

式中, ΔE 为反应能, ΔZPE 为零点能修正, T 为温度(300 K), ΔS 为熵变. ΔE 和 ΔZPE 可通过DFT计算得出, ΔS 可查阅文献^[38].

本文结构图中的绿色小球表示C原子,红色小球表示O原子,白色小球表示H原子,黑色小球表示B原子,黄色小球表示P原子;态密度(DOS)图中B-gra表示掺B石墨烯,P-gra表示掺P石墨烯,B-P-gra表示B,P共掺杂石墨烯;Pure-gra表示本征石墨烯.

3 结果与讨论

3.1 掺B石墨烯

选取 4×4 本征石墨烯原胞, 首先计算本征石墨烯的能带和态密度, 结果表明, 石墨烯属于零带隙半金属, 费米能级穿过狄拉克点, 态密度相对费米能级对称, 和理论及文献结果一致. 然后, 将本征石墨烯中一个C原子替换为B原子, 即得到掺B石

墨烯原胞, 如图 1(a) 所示, 并进行结构优化和计算. 图 1(b) 是计算得到的能带和总态密度, 由图可知, 掺B石墨烯的费米能级下降进入到价带, 表现出p型掺杂的特征^[39]. 图 1(c) 给出了各原子Bader电荷分析得到的数值, 由图可知, 掺B石墨烯中B原子失去了1.9008e的电荷而带正电, 而最近邻的3个C原子均得到电荷, 共获得电荷1.6847e, 表明B原子失去的电荷主要转移至最邻近的C原子上, 这与B原子的电负性小于C原子的相符合.

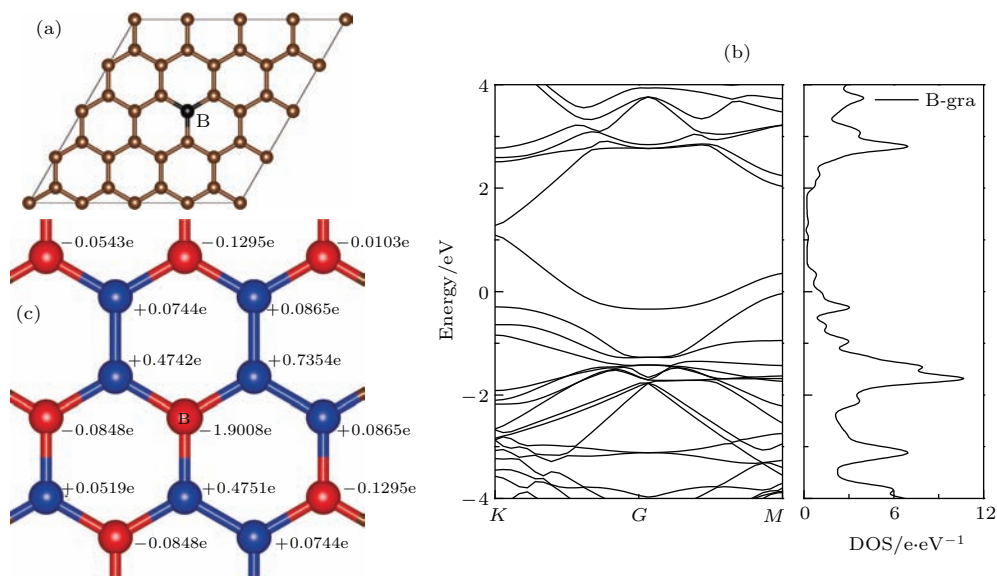


图1 (网刊彩色) (a) 4×4 掺B石墨烯原胞; (b) 掺B石墨烯的能带图和总态密度图; (c) B原子及近邻C原子的电荷得失情况
 Fig. 1. (color online) (a) 4×4 unit cell of B-doped graphene; (b) the band structure, total density of state of B-doped graphene; (c) the gain and loss of charge on B atom and neighbor C atoms.

在燃料电池阴极发生的ORR中, 存在着O原子, O_2 分子, OH和OOH等中间物, 它们在反应过程中吸附在电极表面的催化活性位置, 决定着各步反应的难易程度. 因此, 石墨烯对各中间物的吸附特性, 对ORR过程至关重要. 文献^[34, 39]指出, 原子带正电荷有利于 O_2 的吸附, 带有净正电荷的原子处是催化活性位. 因此, 考虑带正电的B原子及周边, 放置O, O_2 , OH, OOH在顶位和桥位, 待结构充分优化后, 得到能量最低的吸附结构为最稳定结构, 结果如图 2所示. 可以看到, 各中间物吸附在B原子附近的结构最为稳定, 其中一个O原子位于B原子上方, 而B原子也凸出石墨烯表面与其成键. Bader电荷表明, 掺B石墨烯中B原子失去电荷带正电, 证实了掺B石墨烯中B原子处为催化活性位点, 这与实验相符^[23].

表 1 列出了本征石墨烯和B, P不同掺杂石墨烯体系对O, O_2 , OH, OOH吸附特性的计算数据. 由表 1可以看出, 本征石墨烯除了对O原子吸附能为1.32 eV, 对OH, O_2 和OOH吸附能分别为0.63, 0.19和0.09 eV, 都较小, 属于弱的物理吸附, 和文献^[34]一致. 石墨烯掺杂B后, 对上述中间物的吸附能力明显增强, 分别为2.13, 2.04, 0.31和0.73 eV, 而且吸附能依 O_2 , OOH, OH, O的顺序增大. 图 7给出了按此顺序拟合的吸附能曲线, 可以看出, 和本征石墨烯吸附一样, 存在线性关系. 由表 1可知, 掺杂B能够明显增强石墨烯对中间物的吸附能力, 特别是对OOH的吸附能, 由本征石墨烯的0.09 eV增大到0.73 eV, 这是掺杂石墨烯具备催化能力的前提.

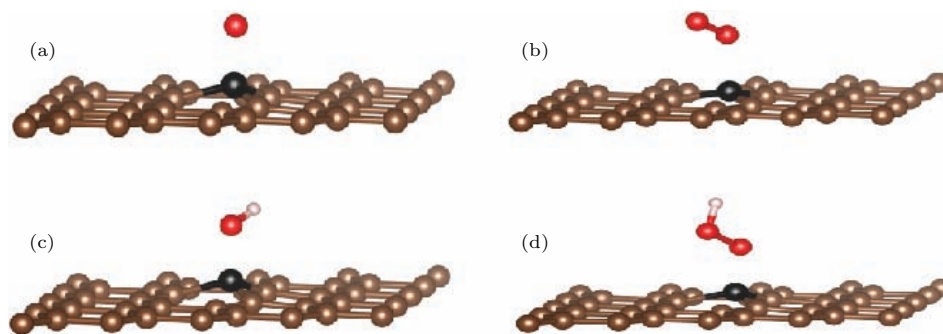


图2 (网刊彩色) 掺B石墨烯的吸附特性 (a), (b), (c), (d) 分别为对 O, O₂, OH, OOH 吸附后的最稳定结构
Fig. 2. (color online) The adsorption properties of B-doped graphene: Panels (a), (b), (c), (d) illustrate the most stable structure after adsorption of O, O₂, OH, OOH on the B-doped graphene, respectively.

表1 不同石墨烯对 O, O₂, OH, OOH 的吸附特性
Table 1. The adsorption characteristics of O, O₂, OH, OOH on different graphenes.

体系	O		O ₂			OH		OOH		
	E_{ad}/eV	$d/\text{Å}$	E_{ad}/eV	$d/\text{Å}$	O—O/Å	E_{ad}/eV	$d/\text{Å}$	E_{ad}/eV	$d/\text{Å}$	O—O/Å
本征石墨烯	1.32	1.43	0.19	2.92	1.31	0.63	1.53	0.09	2.89	1.41
掺B石墨烯	2.13	1.46	0.31	1.77	1.35	2.04	1.54	0.73	1.48	1.54
掺P石墨烯	6.49	1.50	2.52	1.68	1.58	4.99	1.63	3.26	1.67	1.53
B, P 共掺杂石墨烯	6.59	1.42	2.24	1.63	1.59	4.63	1.64	5.35	—	3.27

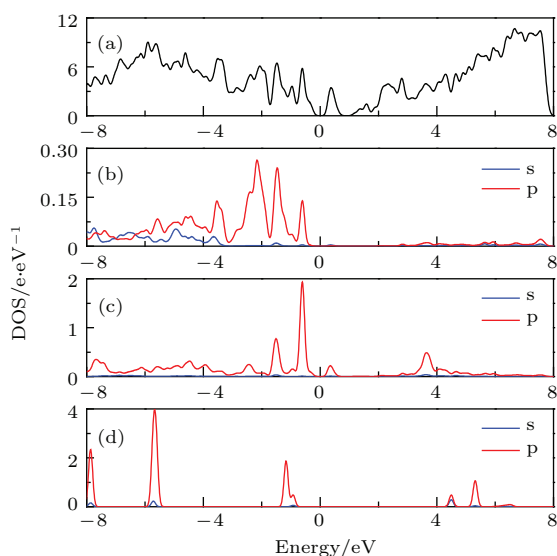


图3 (网刊彩色) 掺B石墨烯吸附OOH体系的总态密度和PDOS图 (a) 吸附体系的总态密度图; (b) 体系中B原子的PDOS; (c) 体系中O原子的PDOS; (d) 孤立OOH中O原子的PDOS

Fig. 3. (color online) The total density of states and PDOS of OOH adsorbed on the B-doped graphene: (a) The total density of states of adsorption system; (b) the PDOS of B atom comes from adsorption system; (c) the PDOS of O atom comes from adsorption system; (d) the PDOS of O atom comes from isolated OOH.

在 ORR 中, 关键的一步反应是 OOH 中 O—O 键的断开, 而较强的吸附作用有利于削弱 O—O

键的相互作用. 图3为掺B石墨烯吸附OOH体系的分波态密度(PDOS)图. 可以看到, 相对于孤立OOH中的O原子, 吸附在掺B石墨烯上的OOH中的O原子, 其P电子态和B原子的P电子态发生了明显的共振交叠, 分立的能级展宽成能带并分裂出多个峰, 表明O和B之间产生了较强的共价相互作用. Bader 电荷分析表明, 吸附过程中OOH和石墨烯间发生了电荷转移, OOH得到负电荷(1.1929e), 由于OOH电子最高占据轨道为 π^* 反键轨道, 电子填充势必削弱O—O键相互作用. 计算表明, 此时O—O键长由吸附前的1.2 Å增大到了1.54 Å, 进一步验证了以上分析. 同样, O₂在掺B石墨烯吸附过程中得到了负电荷(0.4456e), O—O键长也由初始的1.2 Å增大到了1.35 Å. 综上所述, 掺B石墨烯对参与ORR的中间物吸附明显增强, 有利于提高催化ORR的能力.

3.2 掺P石墨烯

选取 4×4 本征石墨烯原胞, 将一个C原子替换为P原子, 即得到掺P石墨烯原胞, 如图4(a)所示. 优化并计算掺杂体系的能带和总态密度, 由图4(b)可知, 掺P石墨烯的费米能级上升进入导带, 表明P原子掺杂为n型掺杂^[39]. 如图4(c)所

示, 利用Bader电荷分析可知, 掺P石墨烯中P原子失去了2.5719e的电荷而带正电, 而最近邻的3个C原子均得到电荷, 共获得电荷2.8187e, 表明P原子失去的电荷主要转移至最邻近的C原子上, 这与实验相符 [26].

同样考虑P原子及周边的C原子为可能的催化活性位置, 分别吸附 O, O₂, OH, OOH, 结构充分优化后, 得到体系能量最低的稳定结构. 优化结果表明, 在P原子处的吸附体系最为稳定, 且结构与掺B石墨烯吸附相似: 吸附物中的O原子位于P原子上方, 而P原子也凸出石墨烯表面与其成键, 具体键长和吸附能如表1所列. 结果表明, 掺P石墨烯能有效增强对中间物的吸附, 并按 O₂, OOH, OH, O 的顺序线性增大. 特别是掺P石墨烯的吸附能远比掺B石墨烯大, 其对 O₂ 的吸附能为2.52 eV (掺B石墨烯为0.31 eV), 对 OOH 的吸附能为3.26 eV (掺B石墨烯为0.73 eV). Bader 电荷

分析表明, 掺P石墨烯吸附 O₂, 在吸附过程中 O₂ 得到1.4559e负电荷, 远大于掺B石墨烯的0.4456e, 同样 O—O 键长增大至1.58 Å, 大于掺B石墨烯的1.35 Å. 因此可知, 掺P石墨烯相对于掺B石墨烯, 对参与 ORR 的各中间物具有更强的吸附作用.

值得注意的是, 计算得到B, P单掺杂石墨烯的吸附能存在较大差别, 掺P石墨烯较大的吸附能有利于催化中间物OOH中O—O键的断裂反应, 掺B吸附能小有利于OH生成H₂O脱附的反应发生. 但是由于掺杂石墨烯对ORR的各中间物吸附能存在线性关系, 单一掺杂无法兼顾上述两类反应. 而实验结果 [27–31] 和仿真计算 [34] 都表明, 共掺杂石墨烯具有更好的催化活性. 因此, 我们希望通过B, P共掺杂来改变石墨烯的吸附特性, 使其结合两种单独掺杂石墨烯的优势, 产生协同效应以提高掺杂石墨烯的催化能力.

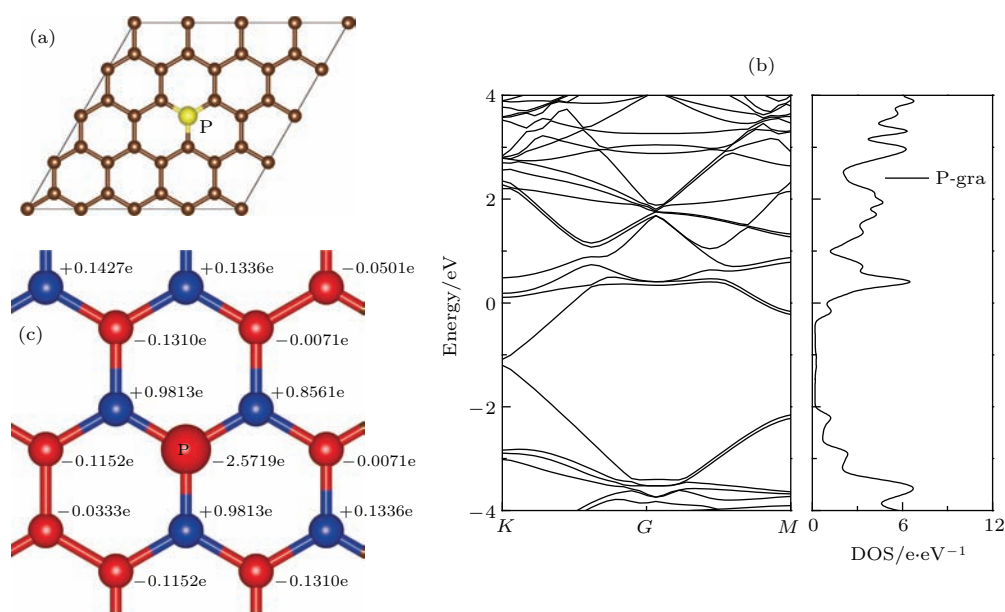


图4 (网刊彩色) (a) 4×4 掺P石墨烯原胞; (b) 掺P石墨烯的能带图和总态密度图; (c) P原子及近邻C原子的电荷得失情况

Fig. 4. (color online) (a) 4×4 unit cell of P-doped graphene; (b) the band structure, total density of states of P-doped graphene; (c) the gain and loss of charge on P atom and neighbor C atoms.

3.3 共掺杂石墨烯

选取 4×4 本征石墨烯原胞, 将相邻的两个C原子分别替换为B原子和P原子, 即得到共掺杂石墨烯原胞, 如图5(a)所示. 图5(b)是得到的能带和总态密度. 由于B原子和P原子的共掺杂效应, 石墨烯的费米能级位置并未移动, 和本征石墨烯近

似, 在费米能级处出现微小带隙. 如图5(c)所示, 利用Bader电荷分析可知, 共掺杂石墨烯中, B原子和P原子均失去电荷, 其周围的C原子均得到电荷. 又由于B原子的电负性小于P原子, 因此B原子失去的电荷更多些, 为 $-1.7413e$, P原子失去的电荷为 $-1.2271e$.

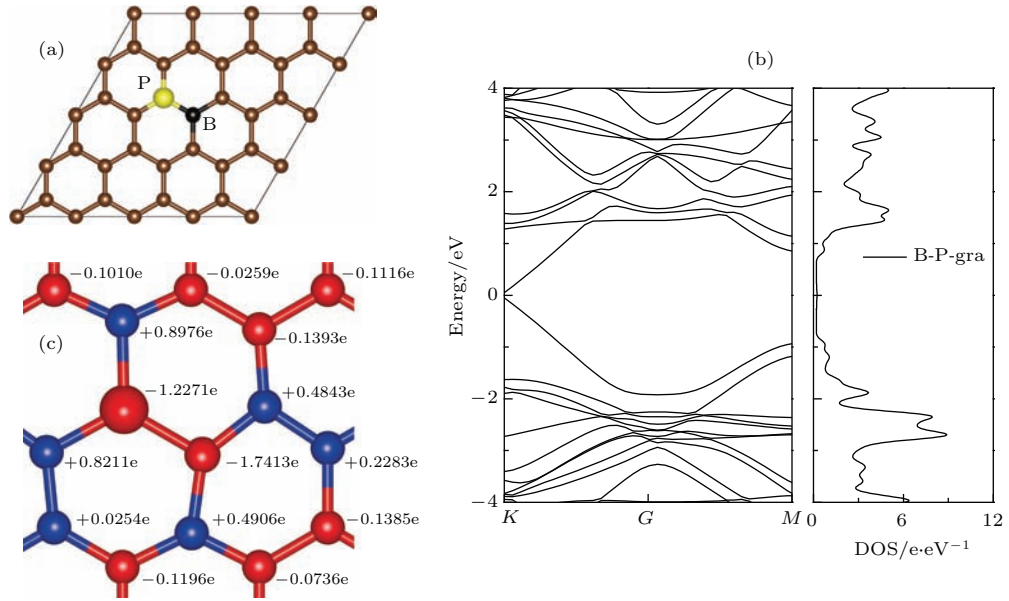


图5 (网刊彩色) (a) 4×4 共掺杂石墨烯原胞; (b) 共掺杂石墨烯的能带图和总态密度图; (c) 掺杂原子及近邻C原子的电荷得失情况

Fig. 5. (color online) (a) 4×4 unit cell of codoped graphene; (b) the band structure, total density of states of codoped graphene; (c) the gain and loss of charge on dopant atoms and neighbor C atoms.

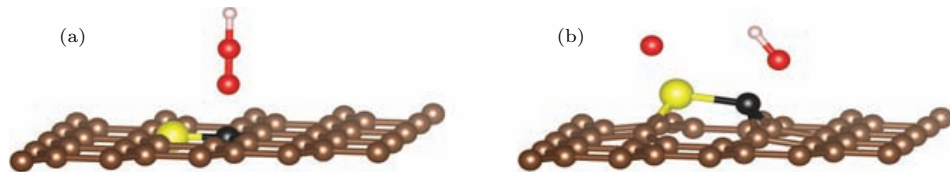


图6 (网刊彩色) 共掺杂石墨烯对OOH的吸附 (a) 优化前初始图; (b) 优化后的最稳定结构

Fig. 6. (color online) OOH adsorbed on the codoped graphene: (a) The initial position before optimization; (b) the most stable structure after optimization.

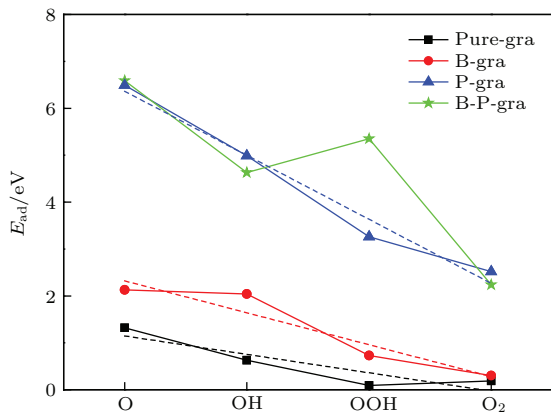


图7 (网刊彩色) O, O₂, OH, OOH在不同石墨烯的吸附能
Fig. 7. (color online) The adsorption energies of O, O₂, OH, OOH on different graphenes.

考虑B原子、P原子及它们近邻的C原子为可能的活性位点, 考虑和单一掺杂石墨烯吸附相同的初始构型. 优化结果表明, 除了吸附OOH外, 共掺杂石墨烯吸附的最稳定结构与掺P石墨烯吸附的最稳定结构近似, 即O, O₂, OH均吸附在P原子处,

并与其形成键. 这是因为掺P石墨烯对中间物的吸附能远大于掺B石墨烯, 因此在共掺杂后, 中间物会被P原子吸引并吸附. 图6为共掺杂石墨烯对OOH的吸附, 与单一掺杂石墨烯不同, 吸附过程中OOH会断裂成OH和O, 并分别吸附到B原子处和P原子处.

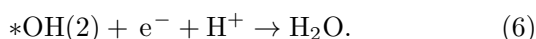
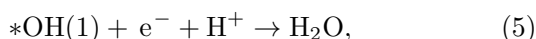
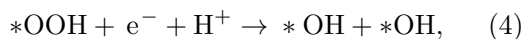
由于O, O₂, OH均吸附在共掺杂石墨烯的P原子处, 因此共掺杂石墨烯对它们的吸附能均与掺P石墨烯近似, 如表1所列. 表中 E_{ad} 表示吸附能, d 表示中间物最下边的O原子与本征石墨烯表面或掺杂原子的最短距离, O—O表示O₂和OOH在吸附后的O—O键长. 而在吸附OOH时, 由于OOH断裂并分别吸附在两个掺杂原子上, 因此吸附能(5.35 eV)要远高于掺B石墨烯的(0.73 eV)和掺P石墨烯的(3.26 eV). Bader电荷分析表明, O₂和OOH在吸附过程中都得到了电荷(1.4517e和2.6601e), 同时O₂的O—O键长增大至1.59 Å, 而OOH的O—O键则可以认为发生断裂(3.27 Å). 为

了解共掺杂对ORR产生的影响作用, 需要进一步对具体反应步骤进行研究.

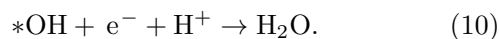
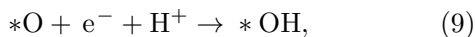
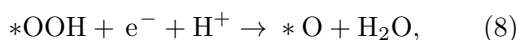
3.4 ORR

通常认为, 燃料电池的ORR有两种反应机理: 一种是O₂直接被还原为H₂O (O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂O), 称为四电子过程; 另一种是O₂生成亚稳定物H₂O₂ (O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O₂), 即二电子过程. 实验表明^[18,23,26], 四电子过程是主要的过程, 而且效率远比二电子过程的高, 因此本文只探讨四电子过程. 在四电子过程中, OOH的吸附为第一步, 随着H⁺+e⁻的加入, 各步还原反应依次发生, 存在以下两种不同的反应途径^[35].

途径 1:



途径 2:



式中*表示中间物吸附在石墨烯上.

3.4.1 B, P单掺杂石墨烯

如图8(a)所示, 在掺B石墨烯吸附OOH结构中, 初始构型将H原子靠近OOH中与B成键的O原子, 进行结构优化, 结果得到图8(b), OOH中O—O键断裂, 生成两个OH分别吸附在B和邻近C原子上; 再分别加入H原子, 依次生成两个H₂O分子, 如图8(c)和图8(d)所示. 由以上优化过程可知, 掺B石墨烯中确实存在(3)—(6)式所描述的四电子ORR途径. 同样地, 如图9(a)所示, 在初始构型中将H原子靠近OOH中与H成键的O原子, 进行结构优化, 发现O—O键断裂生成一个H₂O分子, 如图9(b)所示; 剩余的O原子继续加H被还原, 依次生成OH和H₂O, 如图9(c)和图9(d)所示. 第二种反应的发生, 正是(7)—(10)式所描述的途径. 对掺P石墨烯的优化结果表明, 也遵循同样的两种ORR途径.

根据(2)式, 我们计算了单掺B, P石墨烯两种ORR途径中各步反应前后的自由能变化, 其中H⁺+e用标准条件下1/2的H₂(气态)的自由能替代^[35]. 计算得到自由能变化的数值列于表2, 自由能变化趋势如图10所示.

表2 不同石墨烯的ORR自由能

Table 2. Free energy of the ORR on different graphenes.

体系	第一种反应途径各步自由能/eV				第二种反应途径各步自由能/eV			
	1	2	3	4	1	2	3	4
掺B石墨烯	-0.24	-0.44	-2.87	-1.50	-0.24	-2.31	-1.08	-1.17
掺P石墨烯	-2.79	-1.15	-2.59	0.12	-2.79	-3.38	-0.31	0.27
B, P共掺杂石墨烯	-5.19	-1.25	-0.84	0.05	—	—	—	—

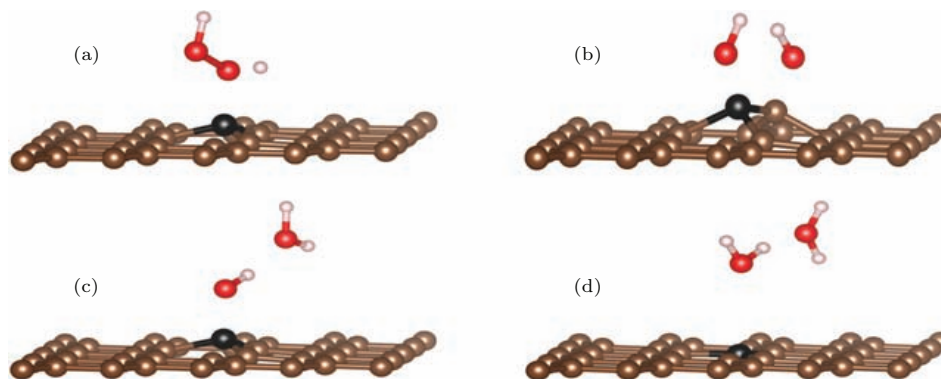


图8 (网刊彩色) 掺B石墨烯第一种ORR途径 (a), (b), (c), (d)依次为反应步骤

Fig. 8. (color online) The first ORR path on B-doped graphenes: Panels (a), (b), (c), (d) sequentially illustrate the reaction steps.

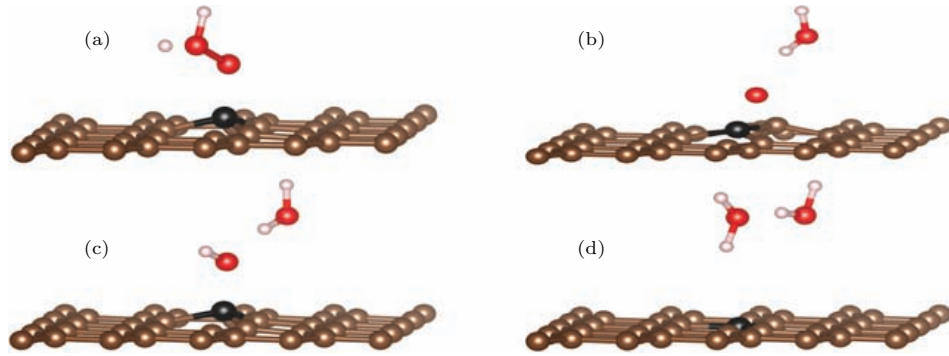


图9 (网刊彩色) 掺B石墨烯第二种ORR途径 (a), (b), (c), (d) 依次为反应步骤

Fig. 9. (color online) The second ORR path on B-doped graphenes: Panels (a), (b), (c), (d) sequentially illustrate the reaction steps.

由图10可见, B, P单掺杂石墨烯ORR各步反应的自由能逐渐下降, 变化趋势大致相似, 但数值又有明显差异. 从表2可知, 掺B石墨烯的第一种ORR途径, 每步反应的自由能变化依次为 $-0.24, -0.44, -2.87, -1.50$ eV; 第二种ORR途径每步的自由能变化依次为 $-0.24, -2.31, -1.08, -1.17$ eV. 从图10可以看到, 四步反应的自由能变化均为负值, 表明反应自发进行的趋势, 体系能量不断降低达到更稳定的状态. 从表2可知, 掺P石墨烯的第一种途径ORR每步的自由能变化依次为 $-2.79, -1.15, -2.59, 0.12$ eV; 第二种ORR途径每步的自由能变化依次为 $-2.79, -3.38, -0.31, 0.27$ eV. 前3步自由能均为负值, 表明前3步可自发进行, 但第4步自由能为正值, 表明其需要在一定条件下才能发生. 从图10可见, 体系自由能前3步呈下降趋势, 但第4步略微上升.

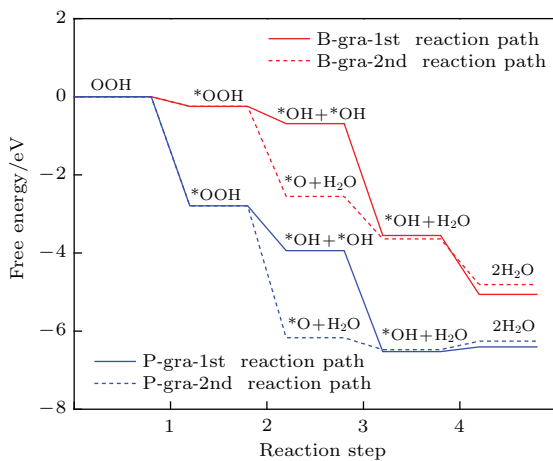


图10 (网刊彩色) B, P单掺杂石墨烯ORR的自由能变化

Fig. 10. (color online) Free energy changing trends of the ORR on B-doped graphene and P-doped graphenes, respectively.

比较B, P单掺杂石墨烯反应自由能的变化, 可以看到, 对于两种途径中前两步自由能下降的幅度, 掺P石墨烯均大于掺B石墨烯, 而后两步的自由能下降幅度均小于掺B石墨烯(其中第4步, 掺P石墨烯自由能变化甚至为正), 这和之前我们对两种掺杂吸附能的分析一致. 因为前两步反应主要涉及OOH的吸附和O—O键断裂, 而后两步主要涉及H₂O分子的生成与脱附, 由于掺P石墨烯对OOH, O₂和OH吸附强, 虽然有利于O—O键断裂, 但会阻碍H₂O的生成和脱附.

3.4.2 共掺杂石墨烯

在共掺杂石墨烯吸附OOH体系中, 由于OOH会断裂成OH和O, 并分别吸附在B原子和P原子处, 因此我们分别在断裂的OH和O旁加入H. 优化结果表明, 优化后体系会先生成两个OH, 进而在B, P原子处生成H₂O并脱附. 因此, 共掺杂石墨烯中只存在一种ORR途径. 其优化结果如图11所示.

计算了共掺杂石墨烯体系ORR反应途径的自由能变化, 结果如图12所示.

图12中, 共掺杂石墨烯ORR途径自由能趋势与掺P石墨烯的近似, 即前3步呈下降趋势, 但第4步稍微上升. 这是因为反应中间物更倾向于吸附在共掺杂石墨烯的P原子处, 因此其吸附能、自由能趋势都和掺P石墨烯近似. 从表2可知, 共掺杂石墨烯每步的自由能依次为 $-5.19, -1.25, -0.84, 0.05$ eV. 值得注意的是, 共掺杂石墨烯第1步的自由能为 -5.19 eV, 远高于掺B石墨烯(-0.24 eV)和掺P石墨烯(-2.79 eV), 这是因为在共掺杂的条件下, OOH直接吸附后发生分解. 此外, 共掺杂石墨

烯第4步的自由能为0.05 eV, 但略低于掺P石墨烯的0.12 eV. 结果表明, 相对于单一掺杂, B, P共掺杂石墨烯存在B, P原子的协同效应, 明显增强了

石墨烯对OOH的吸附分解反应, 也改善了对H₂O分子的生成和脱附反应. 因此, 共掺杂石墨烯具有比单一掺杂石墨烯更好的催化反应能力.

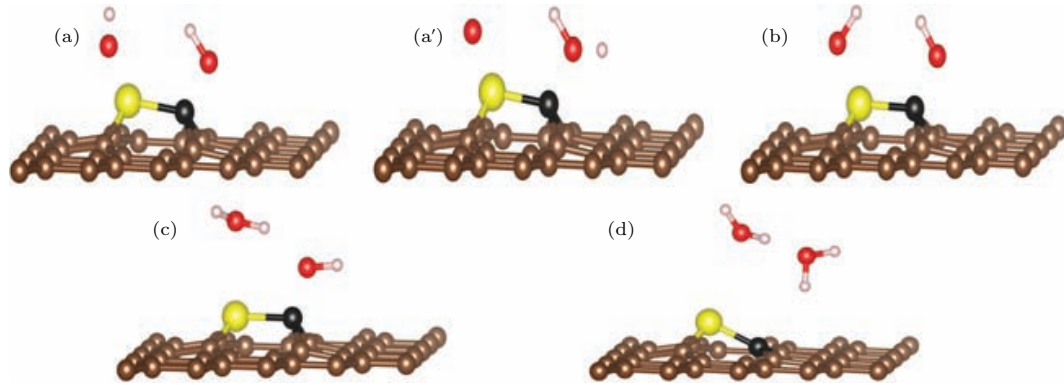


图11 (网刊彩色) 共掺杂石墨烯的ORR途径 (a)或(a'), (b), (c), (d)依次为反应步骤

Fig. 11. (color online) The ORR path on codoped graphene: Panels (a) or (a'), (b), (c), (d) sequentially illustrate the reaction steps.

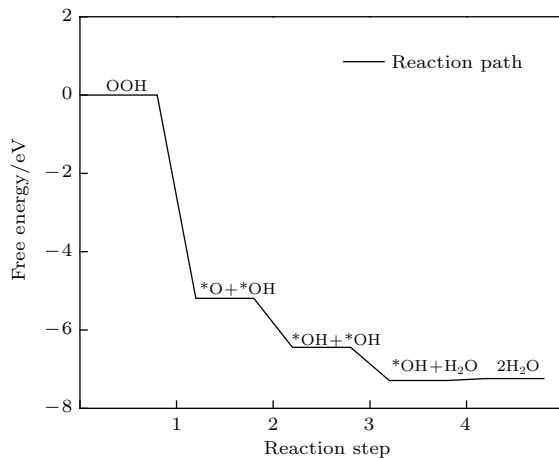


图12 B, P共掺杂石墨烯ORR的自由能变化

Fig. 12. Free energy changing trend of the ORR on codoped graphene.

4 结 论

基于第一性原理的DFT研究了B, P单掺杂以及共掺杂石墨烯燃料电池电极吸附特性. 通过对比掺杂石墨烯燃料电池阴极ORR中间物O, O₂, OH和OOH的吸附能、键长、态密度以及电荷转移情况, 探讨了不同掺杂体系对吸附特性的影响, 进而分析了在掺杂石墨烯上ORR的微观机理, 并给出了各步反应自由能的变化趋势. 结果表明, 单掺B和P石墨烯对各中间物的吸附能存在线性关系, 但掺P石墨烯的吸附能远大于掺B石墨烯的吸附能. 此外, 单掺B, P石墨烯上存在两种四电子过程的ORR途径. 由于掺B石墨烯对O₂和OH为弱的

吸附, 有利于H₂O的生成和脱附, 而掺P石墨烯对OOH强的吸附有利于O—O键的断裂, 因此石墨烯经过B, P共掺杂后, 利用B原子和P原子的协同效应, 既增强了对OOH的吸附, 也增强了对H₂O的生成和脱附, 具有比单掺杂石墨烯更好的催化能力.

参考文献

- [1] Shao A F, Wang Z B, Chu Y Y, Jiang Z Z, Yin G P, Liu Y 2010 *Fuel Cells* **10** 472
- [2] Nagashree K L, Raviraj N H, Ahmed M F 2010 *Electrochim. Acta* **55** 2629
- [3] Gasteiger H A, Markovic N M 2009 *Science* **324** 48
- [4] Gong K P, Du F, Xia Z H, Durstock M, Dai L M 2009 *Science* **323** 760
- [5] Liu X, Li L, Meng C G, Han Y 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 2710
- [6] Neergat M, Shukla A K, Gandhi K S 2001 *J. Appl. Electrochem.* **31** 373
- [7] Yu X W, Ye S Y 2007 *J. Power Sources* **172** 145
- [8] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [10] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, Home J 2008 *Science* **321** 385
- [11] Sun J P, Miao Y M, Cao X C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036301 (in Chinese) [孙建平, 缪应蒙, 曹相春 2013 物理学报 **62** 036301]

- [12] Huang L Q, Zhou L Y, Yu W, Yang D, Zhang J, Li C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038103 (in Chinese) [黄林泉, 周玲玉, 于为, 杨栋, 张坚, 李灿 2015 物理学报 **64** 038103]
- [13] Yang X X, Kong X T, Dai Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 106801 (in Chinese) [杨晓霞, 孔祥天, 戴庆 2015 物理学报 **64** 106801]
- [14] Zhao J, Zhang G Y, Shi D X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057701
- [15] Wu H Q, Linghu C Y, Lü H M, Qian H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098106
- [16] Yang L J, Jiang S J, Zhao Y, Zhu L, Chen S, Wang X Z, Wu Q, Ma J, Ma Y W, Hu Z 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 7132
- [17] Qu L T, Liu Y, Baek J B, Dai L M 2010 *ACS Nano* **4** 1321
- [18] Ma G X, Zhao J H, Zheng J F, Zhu Z P 2012 *New Carbon Mater.* **27** 258
- [19] Yang Z, Yao Z, Li G F, Fang G Y, Nie H G, Liu Z, Zhou X M, Chen X A, Huang S M 2012 *ACS Nano* **6** 205
- [20] Tang L H, Wang Y, Li Y M, Feng H B, Lu J, Li J H 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2782
- [21] Sun X J, Zhang Y W, Song P, Pan J, Zhuang L, Xu W L, Xing W 2013 *ACS Catal.* **3** 1726
- [22] Yao Z, Nie H G, Yang Z, Zhou X M, Liu Z, Huang S M 2012 *Chem. Commun.* **48** 1027
- [23] Sheng Z H, Gao H L, Bao W J, Wang F B, Xia X H 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 390
- [24] Chen Y H, Tian Y Y, Fang X Z, Liu J G, Yan C W 2014 *Electrochim. Acta* **143** 291
- [25] Li R, Wei Z D, Gou X L, Xu W 2013 *RSC Adv.* **3** 9978
- [26] Zhang C Z, Mahmood N, Yin H, Liu F, Hou Y L 2013 *Adv. Mater.* **25** 4932
- [27] Ozaki J I, Kimura N, Anahara T, Oya A 2007 *Carbon* **45** 1847
- [28] Zhu J L, He C Y, Li Y Y, Kang S A, Shen P K 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 14700
- [29] Zheng Y, Jiao Y, Ge L, Jaroniec M, Qiao S Z 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 3110
- [30] Choi C H, Park S H, Woo S I 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 12107
- [31] Duan X G, Indrawirawan S, Sun H Q, Wang S B 2015 *Catal. Today* **249** 184
- [32] Kong X K, Chen Q W, Sun Z Y 2013 *Chem. Phys. Chem.* **14** 514
- [33] Zhang X L, Lu Z S, Fu Z M, Tang Y N, Ma D W, Yang Z X 2015 *J. Power Sources* **276** 222
- [34] Fan X F, Zheng W T, Kuo J L 2013 *RSC Adv.* **3** 5498
- [35] Norskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 17886
- [36] Li M T, Zhang L P, Xu Q, Niu J B, Xia Z H 2014 *J. Catal.* **314** 66
- [37] Lim D H, Wilcox J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 3653
- [38] Atkins P W 1998 *Physical Chemistry* (6th Ed.) (Oxford: Oxford University Press) pp485, 925–927, 942
- [39] Zhang H Q, Liang Y M, Zhou J X 2014 *Acta Chim. Sin.* **72** 367

Density functional study on the adsorption characteristics of O, O₂, OH, and OOH of B-, P-doped, and B, P codoped graphenes*

Sun Jian-Ping[†] Zhou Ke-Liang Liang Xiao-Dong

(School of Electrical and Electronic Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

(Received 30 June 2015; revised manuscript received 22 July 2015)

Abstract

Over past years, the excessive use of fossil fuel has posed serious problems such as greenhouse effect and environmental pollution, which threaten human life. Regarded as an ideal substitution for traditional internal combustion engine, low temperature proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) converts chemical energy through electrode reaction directly into electrical energy with high efficiency and low pollution. However, the main problem behind the industrialization of PEMFC, is that oxygen reduction reaction (ORR) occurring on the cathode needs precious metal platinum (Pt) as catalyst, which has a limited reserve and is costly. Owing to high activity and stability, the graphenes doped with non-metal B and P, have proven to be excellent alternatives to Pt experimentally. However, the relevant theoretical work is scarce.

Adsorptions of the ORR intermediates, i.e., O, O₂, OH, and OOH, of doped graphenes are essential for the cathode reaction, which also bring some difficulties to the next step reaction. Therefore, in this paper, based on density functional theory, the adsorption characteristics of O, O₂, OH, and OOH of B-doped, P-doped and B, P-codoped graphenes are studied using first-principles calculation code VASP first. By analyzing the adsorption energies, bond lengths, densities of states and charge transfers, the influences of the different dopants on the intermediates are evaluated. Then, the ORR steps are discussed, and the free energy change of each step is further given. The results show that for B-doped and P-doped graphenes, the adsorption energies of various intermediates exhibit similar linear relationships. The adsorption energy of OOH of P-doped graphene (3.26 eV) is much larger than that in B-doped grapheme (0.73 eV). The large adsorption energy of P-doped graphene is beneficial to the fracture reaction of O—O bond in OOH, while the small adsorption energy of B-doped graphene can promote the reaction of OH converting into water. Owing to the synergistic effect, the graphene codoped with B and P possesses better catalyzing ability than single B- and P-doped ones. The results are helpful for understanding the excellent performances of codoped graphenes.

Keywords: graphene, B-doped and P-doped, adsorption, density functional study

PACS: 82.65.+r, 71.15.Mb, 73.22.Pr, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.65.018201

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 12MS26) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61372050).

[†] Corresponding author. E-mail: sunjp@ncepu.edu.cn