

钯和铂金属在石墨烯表面不同生长机理 第一性原理研究*

李峰 肖传云 阚二军 陆瑞锋 邓开明†

(南京理工大学理学院应用物理系, 南京 210094)

(2014年1月18日收到; 2014年5月10日收到修改稿)

本文采用密度泛函计算方法, 研究了钯和铂金属在石墨烯表面不同的生长机理. 几何结构和电子结构分析表明, 钯金属的 d_z^2 轨道电子通过石墨烯的 π 电子为中介, 转移电子至钯金属的 $d_{xz} + d_{yz}$ 轨道, 并保持石墨烯的 π 电子不变. 该电荷转移机理增强了钯金属与石墨烯衬底之间的相互作用, 是钯在石墨烯表面生长的主要原因. 反之, 铂金属不存在该生长机理, 而铂原子的自发团聚是铂金属无法在石墨烯表面生长的另一主要原因.

关键词: 石墨烯, 钯团簇, 铂团簇, 密度泛函

PACS: 68.55.ag, 68.43.-h, 81.07.-b, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.63.176802

1 引言

有机功能纳米颗粒材料 (NPs) 是纳米材料的重要组成部分^[1-11], 高比表面积使 NPs 在催化应用方面具有巨大的应用前景^[12,13]. 其中, 以具有催化活性的纳米颗粒材料, 如钯 (Pd)、铂 (Pt) 等, 最为受到人们关注^[14-17]. 然而, 实现催化应用的一个关键难题是如何将 NPs 有效地生长在衬底上^[18-21], 特别是当前热门碳基纳米材料上, 如石墨烯、碳纳米管等^[22-24]. 大量实验已经证明, 以碳基纳米材料为衬底, 可以有效改善 NPs 的催化性能^[25,26]. 实验上, Javey 等在 2003 年通过化学气相沉积的方法, 成功实现 Pd 金属在碳纳米管上的生长^[27-29]. 相对于 Pd 金属与单壁碳纳米管之间的欧姆接触, Pt 金属与碳纳米管之间却显示为非欧姆接触, 表明 Pt 金属更趋向于形成 Pt 团簇, 而无法在碳纳米管上形成有效 Pt 金属层^[28,29]. 我们不禁想问: Pd 和 Pt 属于同族元素, 且具有相近的功函

数 (Pd: 5.1 eV, Pt: 5.7 eV^[29]), 那为什么 Pd 和 Pt 金属在碳纳米管上具有不同的生长行为?

为了解释该现象, 同时避免不同构型的碳纳米管引起的巨额计算量, 理论上一般可以使用石墨烯代替碳纳米管来集中研究金属与碳基材料的相互作用^[30]. 为此, Wang 等从理论上提出了交换传输机理 (exchange-transfer mechanism)^[30]. 该机理指出, Pd 金属晶格与石墨烯之间的晶格失配导致了两者之间的电荷转移, 是 Pd 在石墨烯表面生长的关键因素; 而 Pt 金属在相同的晶格失配条件下不会引发该机理. 然而, 深入研究后我们发现, 金属在石墨烯表面的生长初期, 还未形成晶格, 所以不存在晶格失配导致的应力问题. 因此, 我们需要新的机理来解释 Pd 和 Pt 金属早期在石墨烯表面不同的吸附和生长行为.

本文采用密度泛函理论方法^[31,32], 对钯团簇 $Pd_n (n = 1-7)$ 和铂团簇 $Pt_n (n = 1-7)$ 在石墨烯表面不同生长机理进行较为深入的计算研究, 并探讨其几何结构和电子结构特性.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974096, 11004107) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20103219110032, 20113219110032) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn

2 计算方法

理论计算使用的是维也纳从头计算模拟软件包(VASP) [33,34]. 在密度泛函理论(DFT)框架下, 采用缀加平面波方法(PAW) [33-36]. 一般而言, 局域密度近似(LDA) [37] 和广义梯度近似(GGA) [38] 会分别低估和高估原子间的键长, 从而影响范德瓦尔斯力作用范围. 测试表明, LDA计算的石墨间距为3.30 Å, 与实验值3.35 Å匹配得很好, 而GGA计算得到的4.61 Å则偏离实验值太多. 因此, 本文采用LDA作为交换关联势, 与Wang等采用的计算方法保持一致 [30]. 计算采用超单胞方法, 真空层为20 Å, 以确保不同层间的相互作用可以忽略. 取截断能为500 eV, K 空间的网点为(13×13×1). 结构优化取用不同的晶格常数(变化范围0.01 Å)进行自洽的总能计算, 将得到的总能与对应的晶格常数进行数值拟合, 找出能量最低点, 取其为对应的晶格常数. 收敛标准为能量 10^{-5} eV, 最大离子受力小于 10^{-2} eV/Å. 我们对石墨烯、Pd和Pt晶格进行优化, 晶格常数分别是2.45 Å, 3.84 Å和3.89 Å, 与实验值数据2.46 Å, 3.89 Å和3.91 Å十分接近, 表明我们所采用的方法是合理的. 本文计算中的石墨烯都采用4×4超晶胞.

3 结果与讨论

3.1 Pd_n/Pt_n (n = 1 - 3) 在石墨烯表面稳定性对比

首先, 考虑单个Pd原子在石墨烯表面的吸附位置. 如图1(a)所示, 计算发现, 相比碳顶位和碳六元环位, Pd原子更趋向于吸附在C—C键上方位置, 该结论与前人报道的实验和理论结果一致. 因此, Pd原子吸附在C—C键位的总能最小. 以此为基础, 分析Pd_n团簇在石墨烯表面的吸附位置.

Pd₂团簇呈直线型, 如图1(b)所示, 在石墨烯表面有两种吸附位置, 分别为Pd₂-1和Pd₂-2. 通过总能计算可知, 前者结构比后者结构的总能低0.29 eV. 因此, Pd₂-1结构是Pd₂团簇在石墨烯表面最稳定的吸附位, 两个Pd原子吸附在C—C键上方位置. 众所周知, 键长越短, 原子间相互作用力越强. Pd—C键长在Pd₂-1构型中为2.128 Å, 比

Pd₂-2构型中小0.02 Å, 进一步证明了Pd₂-1吸附位是Pd₂团簇在石墨烯表面最稳定的吸附位.

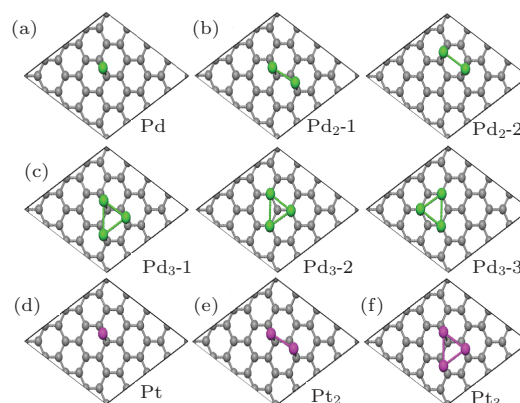


图1 (网刊彩色) (a)—(c)Pd_n(n = 1—3) 在石墨烯表面可能的吸附位; (d)—(f)Pt_n(n = 1—3) 在石墨烯表面最稳定吸附位(灰色, 绿色和粉色圆球分别代表碳, 钯和铂原子)

Pd₃团簇呈等边三角形, 在石墨烯表面存在Pd₃-1, Pd₃-2和Pd₃-3三种可能的吸附位. 如图1(c)所示, 优化后最稳定的是Pd₃-1结构, Pd原子所在平面与石墨烯表面平行, 且都吸附在C—C键上方位置. 从键长分析, 可以看出(表1), 随着吸附的Pd原子数目逐渐增加, Pd—C键长增加了0.040 Å, Pd—Pd键长增加了0.029 Å. 其中, Pd与石墨烯层间距增大最为显著, 从2.120 Å增加到2.222 Å. 这说明Pd金属在石墨烯表面的吸附能力随着原子数目的增加而逐渐变弱.

表1 Pd_n(n = 1—3)和Pt_n(n = 1—3)结构中Pd/Pt—C键长(Å), Pd/Pt—Pd/Pt键长(Å), Pd/Pt与石墨烯层间距(Å), 总能(eV)

	Pd/Pt—C键长/Å	Pd/Pt—Pd/Pt键长/Å	Pd/Pt与石墨烯层间距/Å	总能/eV
Pd	2.114	—	2.120	-326.571
Pd ₂ -1	2.128	2.636	2.178	-330.625
Pd ₂ -2	2.147	2.657	2.155	-330.332
Pd ₃ -1	2.154	2.665	2.222	-334.999
Pt	2.059	—	2.156	-326.209
Pt ₂ -1	2.101	2.570	2.213	-330.545
Pt ₂ -2	2.169	2.429	2.217	-330.330
Pt ₃ -1	2.170	2.603	2.245	-335.114

与Pd类似, Pt_n(n = 1—3)团簇在石墨烯表面最稳定的构型如图1(d)—(f)所示, Pt原子在石墨烯表面最稳定的吸附位同样是C—C键位. 比较发现, 在生长初期, Pd与Pt金属在石墨烯表面具有

相似的吸附行为. 既然如此, 在实验上, 为什么Pd和Pt金属在石墨烯表面表现出不同的生长行为: Pd可以在碳基材料上生长, 而Pt却不能. 为了讨论其原因, 我们有必要进一步增加金属团簇原子数目, 探讨两者的区别.

3.2 Pd₄/Pt₄在石墨烯表面几何结构和电子结构稳定性对比

Pd₄与Pt₄在石墨烯表面都有两种吸附方式: 团聚吸附和层状吸附. 团聚吸附方式中, Pd和Pt金属在石墨烯表面的吸附行为相似. 如图2(a), (c)所示, Pd₄-1和Pt₄-1都以正四面体结构吸附在石墨烯表面; 而层状吸附方式中, Pd和Pt在石墨烯表面的吸附行为则完全不同: 在Pd₄-2结构中(图2(b)), 四个Pd原子处在与石墨烯表面平行的同一平面内, 距离石墨烯层的平均距离为2.21 Å. 该平面结构有利于随后Pd原子在石墨烯表面的吸附生长; 而在Pt₄-2结构中(图2(d)), 四个Pt原

子则不在同一个平面上, 远离石墨烯表面的Pt_{up}原子与三个Pt_{down}原子形成非平面结构. 其中, Pt_{down}原子距离石墨烯层的平均距离为2.11 Å, Pt_{up}原子距离石墨烯层距离远至3.93 Å. 这种非平面结构容易引起Pt原子团聚, 从而不利于随后Pt原子在石墨烯表面吸附生长.

进一步分析可知, Pd₄-2结构中Pd—Pd平均键长为2.675 Å, 与Pd金属体相中Pd—Pd键长2.715 Å相当, 差值小于1.5%. 这表明Pd金属层与石墨烯层匹配较好, 说明Pd金属可以有效生长在石墨烯表面; 而在Pt₄-2结构中, Pt—Pt平均键长为2.549 Å, 比Pt金属体相中Pt—Pt键长2.751 Å要小0.202 Å, 差值高达7.3%. 这说明Pt金属与石墨烯层匹配难度较大, Pt原子更倾向于自身相互作用, 而不是与衬底石墨烯发生相互作用, 该结论与实验结果一致. 接下来我们从电子结构特点方面来分析, 重点比较Pd和Pt金属与石墨烯的相互作用差异.

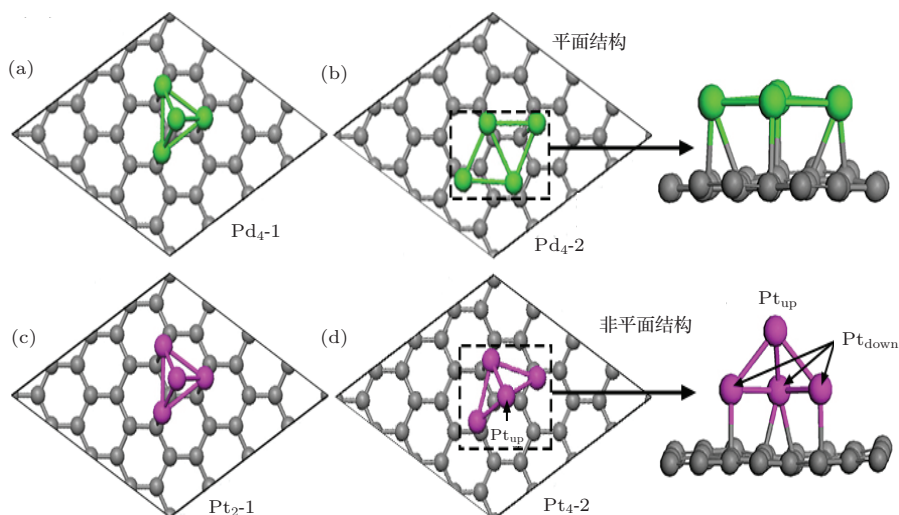


图2 (网刊彩色) Pd₄在石墨烯表面(a)团聚吸附和(b)层状吸附. Pt₄在石墨烯表面(c)团聚吸附和(d)层状吸附(灰色, 绿色和粉色圆球分别代表碳, 钯和铂原子)

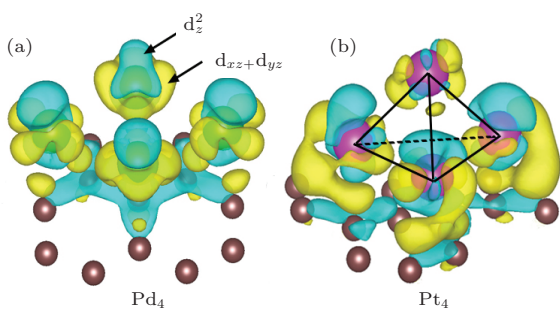


图3 (网刊彩色) (a) Pd₄和(b) Pt₄团簇吸附在石墨烯表面的差分电荷密度图(黄色区域代表电荷增加部分, 青色区域代表电荷减小部分)

图3中给出Pd₄与Pt₄吸附在石墨烯表面的差分电荷密度图, 定义如下 $\Delta\rho = \rho_{X/G} - \rho_G - \rho_X$ ($X = Pd, Pt$), 其中 $\rho_{X/G}$, ρ_G , ρ_X 分别表示Pd₄或Pt₄团簇在石墨烯表面的电荷密度, 石墨烯的电荷密度, Pd₄或Pt₄的电荷密度. 黄色区域代表电荷增加部分, 青色区域代表电荷减小部分. 如图所示, 可以清楚的看到, Pd原子附近黄色区域对应着Pd原子的 $d_{xz} + d_{yz}$ 轨道, 而青色区域对应着Pd原子的 d_z^2 轨道, 这说明Pd原子的 d_z^2 轨道电荷向 $d_{xz} + d_{yz}$ 轨道转移. 值得一提的是, 石墨烯中C原

子基本保持 π 电子电荷不变,在Pd原子轨道电荷转移过程中起桥梁作用.这种复杂的电荷相互转移机理加强了Pd与石墨烯之间的相互作用,使Pd金属更加容易在石墨烯表面吸附生长.相对Pd金属,相邻Pt原子之间表现出更为复杂的电荷转移关系,Pt原子更倾向于形成Pt—Pt键,而不是与石墨烯相互作用.远离石墨烯表面的Pt原子表现相对独立,与石墨烯衬底无明显相互作用.

为了更加清楚地分析Pd和Pt金属与石墨烯衬底的相互作用,以及各个原子的贡献,我们画出了Pd₃, Pt₃, Pd₄和Pt₄四种稳定结构对应的原子分波态密度.由图4可以看出,对于Pd和Pt金属吸附,材料的价带主要由石墨烯中C原子的p_z轨道贡献(z 方向是指垂直于石墨烯表面的方向),

部分来源于Pd和Pt原子的d_{xz} + d_{yz}轨道和d_z²轨道.材料的导带则主要来源于碳原子的p_z轨道贡献,这说明Pd和Pt团簇吸附并没有明显改变原石墨烯价带和导带的成分,电化学性质依然以石墨烯衬底为主.不同的是,对Pd金属而言,多吸附一个原子,Pd原子的d_{xz} + d_{yz}轨道的主峰有部分展宽,从-1.70 eV向远离费米面方向移动了0.13 eV,至-1.83 eV.这说明Pd与石墨烯衬底相互作用增强,吸附结构更加稳定.而对Pt金属而言,多吸附一个原子,Pt原子的d_{xz}+d_{yz}轨道的主峰从-1.53 eV向靠近费米面方向移动了0.39 eV,至-1.04 eV.这反映了Pt与石墨烯衬底相互作用减弱,不利于后续Pt金属在石墨烯表面的吸附生长.

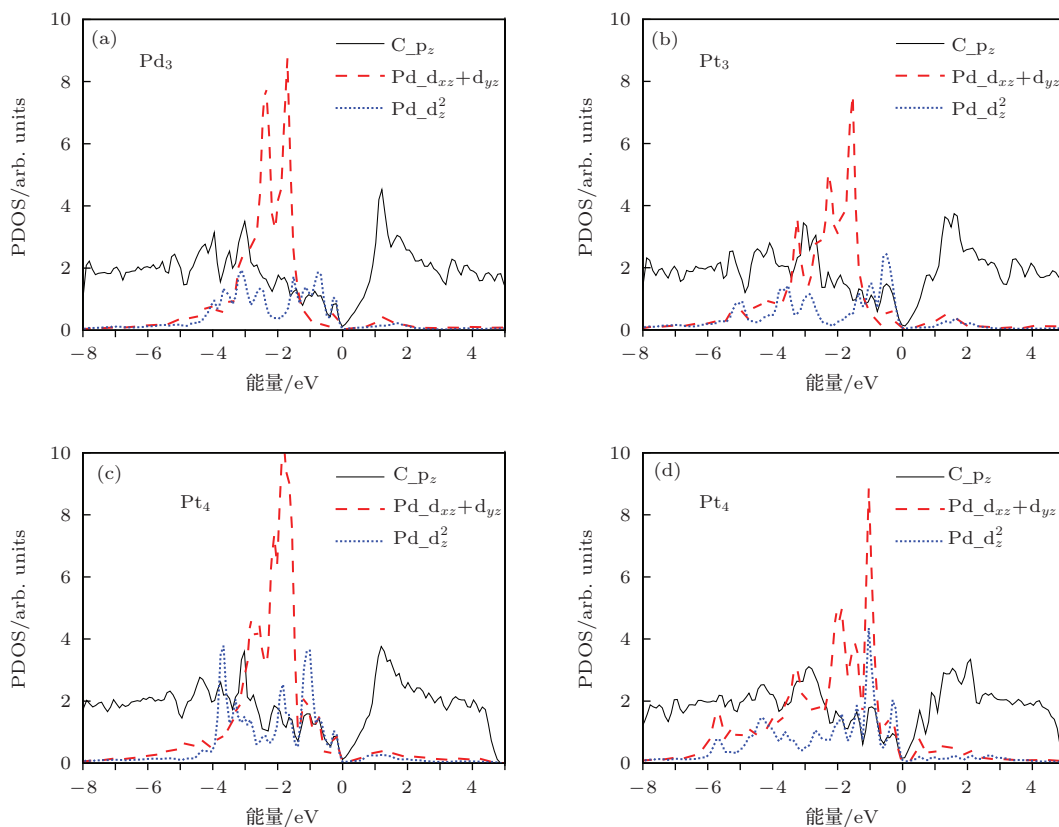


图4 (网刊彩色) Pd和Pt团簇吸附在石墨烯表面的分波态密度图 (a) Pd₃, (b) Pt₃, (c) Pt₄和(d) Pd₄团簇(黑色实线代表碳原子的p_z轨道,红色虚线代表Pd或Pt金属的d_{xz}+d_{yz}轨道,蓝色点线代表Pd或Pt金属的d_z²轨道)

3.3 Pd_n和Pt_n在石墨烯表面的吸附趋势

为了深入探讨Pd和Pt金属随着原子数目的增加在石墨烯表面的吸附性能趋势,我们先定义吸附能 $E_{abs} = E_{X/G} - E_G - E_X$ ($X = Pd, Pt$),其中, $E_{X/G}$ 是Pd_n或Pt_n ($n = 1-7$)团簇吸附在石墨烯表面的总能量, E_G 是石墨烯的能量, E_X 是Pd_n

或Pt_n团簇的能量.吸附能越大,说明团簇与石墨烯表面的作用力越大,则越容易发生吸附.如图5所示,Pd和Pt金属随着原子数目的增加,在石墨烯表面的吸附能都是逐渐减小.对Pd金属而言,Pd_n ($n = 4-7$)的层状吸附能比团聚吸附能分别高0.20 eV/Pd, 0.18 eV/Pd, 0.30 eV/Pd, 0.15 eV/Pd,这说明Pd金属在石墨烯表面容易发生层状吸附,

在石墨烯表面形成Pd金属层;对Pt金属而言,随着原子数目的增加, Pt_n ($n = 4-7$) 两种吸附方式的吸附能相差小于0.04 eV/Pt, 这说明Pt金属在石墨烯表面, 团聚吸附和层状吸附两者并存. Pt原子的团聚是Pt金属无法在石墨烯表面形成金属镀层的主要原因. 该结论与几何结构、电子结构分析得到的结论相一致.

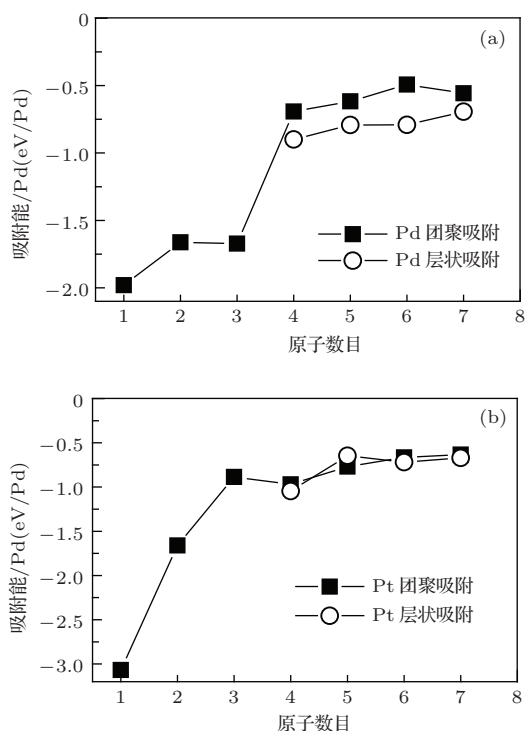


图5 (a) Pd_n 和 (b) Pt_n ($n = 1-7$) 团簇在石墨烯表面的吸附能(实心方块点代表团聚吸附, 空心圆形点代表层状吸附)

4 结 论

采用密度泛函方法讨论了Pd和Pt金属在石墨烯表面的吸附机理. 研究发现, 吸附在石墨烯表面的Pd原子距离石墨烯层的平均距离为2.21 Å, 处在同一个平面上, 而Pt原子则不在同一个平面上. 几何结构的差异导致了Pd和Pt在石墨烯表面完全不同的吸附行为. 电子结构研究表明, 石墨烯衬底促使Pd原子的 d_z^2 轨道电荷向 $d_{xz} + d_{yz}$ 轨道转移, 这种电荷相互转移机理加强了Pd与石墨烯的相互作用, 使Pd金属更加容易在石墨烯表面生长. 而对于Pt金属, 则没有该机理. Pt原子之间更倾向于形成Pt-Pt键, 而不是与石墨烯作用. 综上所述, 随着金属原子数目的增加, Pd金属在石墨烯表面生长易形成层状平面结构, 而Pt金属由于原

子团聚而无法在石墨烯表面形成金属镀层.

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [2] 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
- [3] Wallace P R 1947 *Phys. Rev.* **71** 622
- [4] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [5] Bunch J S, Zande A M, Verbridge S S, Frank I W, Tanenbaum D M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L 2007 *Science* **315** 490
- [6] Trau M, Sankaran S, Saville D A, Aksay I S 1995 *Nature* **374** 437
- [7] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G 1995 *Science* **270** 1335
- [8] Bromann K, Félix C, Brune H, Harbich W, Monot R, Buttet J, Kern K 1996 *Science* **274** 956
- [9] Liu T D, Chen J R, Hong W P, Shao G F, Wang T N, Zheng J W, Wen Y H 2013 *Acta Phys. Sin-Ch. Ed* **62** 193601
- [10] Yang J, Wang N Y, Zhu D J, Chen X, Deng K M, Xiao C Y 2009 *Acta Phys. Sin-Ch. Ed* **58** 3112
- [11] Feng W, Zhao A D 2012 *Acta Phys. Sin-Ch. Ed* **61** 173601
- [12] Chen M S, Goodman D W 2004 *Science* **306** 252
- [13] Planeix J M, Coustel N, Coq B, Brotons V, Kumbhar P S, Dutartre R, Geneste P, Bernier P, Ajayan P M 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 7935
- [14] Zhu J, Jia Y, Li M S, Lu M H, Zhu J J 2013 *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** 1224
- [15] Fampiou I, Ramasubramaniam A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 19927
- [16] Joo S H, Choi S J, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, Ryoo R 2001 *Nature* **412** 169
- [17] Lee K J, Min S H, Jang J 2010 *Small* **6** 2378
- [18] Ren X P, Zhou B, Li L T, Wang C L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 016801
- [19] Zhang Z H, He M, Duan X F 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 066104
- [20] Liao L Z, Liu Z H, Zhang Z H 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2177
- [21] Liu N, Bai Y L, Xia M F, Ke F J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2012
- [22] 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
- [23] Li J-L, Kudin K N, McAllister M J, Prud'homme R K, Aksay I A, Car R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 176101
- [24] Li F, Kan E J, Lu R F, Xiao C Y, Deng K M, Su H B 2012 *Nanoscale* **4** 1254
- [25] Che G, Lakshmi B B, Fisher E R, Martin C R 1998 *Nature* **393** 346
- [26] Wang C, Waje M, Wang X, Tang J M, Haddon R C, Yan Y 2004 *Nano Lett.* **4** 345

- [27] Javey A, Guo J, Paulsson M, Wang Q, Mann D, Lundstrom M, Dai H J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106804
- [28] Mann D, Javey A, Kong J, Wang Q, Dai H J 2003 *Nano Lett.* **3** 1541
- [29] Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H J 2003 *Nature* **424** 654
- [30] Wang Q J, Che J G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 066802
- [31] Ding C G, Yang J L, Li Q X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1907 (in Chinese) [丁长庚, 杨金龙, 李群祥 2001 物理学报 **50** 1907]
- [32] Li Q X, Yang J L, Li Z Y, Hu J G, Zhu Q S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1877 (in Chinese) [李群祥, 杨金龙, 李震宇, 侯建国, 朱清时 2001 物理学报 **50** 1877]
- [33] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [34] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [35] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [36] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [37] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [38] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244

Density functional study on the different behaviors of Pd and Pt coating on graphene*

Li Feng Xiao Chuan-Yun Kan Er-Jun Lu Rui-Feng Deng Kai-Ming[†]

(Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 18 January 2014; revised manuscript received 10 May 2014)

Abstract

Density functional calculations are used to investigate the mechanism of the distinctly different behaviors of Pd and Pt coating on graphene. Geometric and electronic structural analysis indicates that the electrons on the d_z^2 orbital of Pd may transfer to the $d_{xz} + d_{yz}$ orbital of Pd by the aid of the π electrons of the graphene. This charge-transfer mechanism enhances the interactions between the Pd coating and the graphene substrate, driving the Pd coating to grow on the graphene, while Pt does not have this behavior. Metal self-assembly hinders Pt atoms to cover the graphene.

Keywords: graphene, Pd cluster, Pt cluster, density functional calculations

PACS: 68.55.ag, 68.43.-h, 81.07.-b, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.63.176802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50875132, 60573172), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 20103219110032, 20113219110032).

[†] Corresponding author. E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn