

过渡金属碳化物负载的高性能纳米电极催化剂 第一性原理研究

杨宗献¹,刘宁¹,毛建军²,张喜林¹

(1.河南师范大学 物理学院,河南 新乡 453007;2.香港大学 机械工程系,香港 999077)

摘要:质子交换膜燃料电池因其环境友好,能量转换效率高,便携等优点受到研究者的广泛关注.其传统的催化剂为 Pt/C(Pt 负载在炭黑上),但是 Pt/C 催化剂存在的 Pt 价格昂贵且易 CO 中毒、炭黑易腐蚀等问题,限制了质子交换膜燃料电池的广泛应用.亟待寻求廉价、高效、稳定的新型电极催化剂.运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,从原子、电子层面对过渡金属碳化物负载的纳米金属体系进行了对比研究,设计和筛选出了催化活性好、稳定性高的纳米复合催化剂,为新型电极催化剂的优化设计提供了理论指导.

关键词:质子交换膜燃料电池;电极催化剂;过渡金属碳化物;第一性原理

中图分类号:O469

文献标志码:A

近年来,随着能源危机、环境污染等问题日益突出,寻找绿色高效的新型能源和新型能源转换装置的任务愈加迫切.质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs),其阳极发生 H_2 的氧化反应,阴极发生 O_2 的还原反应,产物是 H_2O ,燃料的化学能直接转化为电能,无须经过传统发电的卡诺循环,因此,能量转换效率高.同时,它还具有环境友好,工作温度低,便携等优点,在工业和科学研究领域受到越来越多的关注^[1-4].目前,广泛应用于 PEMFCs 的电极催化剂是炭黑负载的 Pt 催化剂(Pt/C),但是 Pt 在地壳中储量稀少,价格昂贵,极大限制了 PEMFCs 的商业化进程.美国能源部一项研究表明,传统的 Pt/C 催化剂的成本大约占到一台 PEMFCs 电动汽车电池成本的一半^[5].据估计,与质量分数约 45% 的 Pt/C 标准催化剂相比,阴极 Pt 催化剂的活性至少要提高 4 倍才能满足 PEMFCs 用于电动汽车的成本需求^[6].另外, Pt/C 催化剂不稳定,在复杂的电化学反应中,存在 Pt 易 CO 中毒,炭黑衬底易被腐蚀且耐久性差等问题.因此,设计开发廉价、高效、稳定的 PEMFCs 电极催化剂逐渐成为国内外的研究热点.

有研究人员将非 Pt 金属掺杂至 Pt 金属中,制备二元、三元合金催化剂,在保持其催化剂活性的同时,可以降低 Pt 的用量^[7-8].但是,这些多元催化剂在复杂的电化学环境中不稳定,掺杂金属易流失,高度依赖粒径尺寸,且稳定性差^[9-10].最近,核壳结构(核@壳)因其独特的电子结构和表面特性,引起了研究人员的兴趣.Li 等^[11]合成了炭黑负载的 PtNi@Pt 核壳结构催化剂,与传统的 Pt/C 催化剂相比,氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)活性显著提高.Wang 等^[12]发现 Ni@Pt 核壳结构也具有相似的性质.因此,可以通过设计合理的核壳结构获取高效、稳定的电极催化剂.但是,核壳结构的纳米金属催化剂负载在传统的炭黑衬底上,由于炭黑容易被腐蚀,将会大大降低电池的使用寿命和效率.那么,寻求合适的电极催化剂衬底成为新的问题.

Boudart 等^[13]研究发现,过渡金属碳化物(Transition Metal Carbides, TMCs)表现出和 Pt 相似的催化活性,并且具有高熔点、高硬度、良好的导电和导热性能等优点,有望用作电极催化剂的衬底.TMCs 表面的

收稿日期:2020-02-10;修回日期:2020-02-26.

基金项目:国家自然科学基金(11874141;U1804130;11904084;11474086);河南省高等学校学科创新引智基地(CXJD2019005).

作者简介(通信作者):杨宗献(1963-),男,河南新乡人,河南师范大学教授,博士生导师,研究方向为凝聚态物理, E-mail:yzx@henannu.edu.cn.

碳原子可以与负载的纳米金属颗粒中的金属原子形成共价键^[14],极化负载的金属原子,一方面提高金属纳米颗粒的活性,另一方面固定金属颗粒,提高稳定性.Kimmel等^[15]表明 ZrC, TiC 和 TaC 在酸性和碱性环境中表现出良好的稳定性.这些过渡金属碳化物可以用作 Pt 族金属衬底来制备高效的电催化剂.Rodriguez等^[16-18]通过实验和理论系统研究了 Au 纳米颗粒负载在 TiC(001)上,发现衬底对负载的 Au 出现了明显的极化作用,使其在 CO 氧化、脱硫反应和氢化反应中表现出良好的催化效果.Cheng^[19]等通过原子层沉积技术制备了 Pt/ZrC 电催化剂,结果表明 Pt/ZrC 与传统的 Pt/C 相比,具有更高的稳定性,对氧还原反应表现出更高的催化活性.基于 TMCs 的众多优点,有望以 TMCs 为载体,负载不同类型的纳米金属体系,如核壳结构、纳米团簇、纳米薄膜等,构建理想的电极催化剂.

近年来,本课题组运用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理计算方法,结合原子热力学和分子动力学,从原子电子层面系统研究了 TMCs 与负载纳米金属体系之间的相互作用,从理论上设计并筛选出了催化活性好、稳定性高、价格低廉的纳米复合催化剂,为新型电极催化剂的优化设计提供了理论指导.

1 研究方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法的 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^[20-22]和 Materials Studio (MS)^[23]软件包进行计算模拟.采用全电子的投影缀加波方法(PAW)^[24]描述芯电子与价电子的相互作用;针对不同体系,采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE^[25]和 PW91^[25-26]泛函来描述电子交换关联作用;采用爬坡弹性带方法(CI-NEB)^[27]和线性同步转化/二次同步转换方法(LST/QST)^[28]搜索过渡态,寻找反应最小能量路径;采用 Monkhorst-Pack 方法^[29]进行 k 点取样实现布里渊区积分;通过 Bader 电荷分析^[30]、Hirshfeld 电荷分析^[31]、Mulliken 电荷分析^[32]、态密度分析(Density Of States, DOS)、差分电荷密度分析(Charge Density Difference, CDD)和电子局域函数分析(Electron Localization Function, ELF)^[33]等方法进行电子结构分析.

2 过渡金属纳米体系的设计

2.1 纳米纯金属团簇

纳米体系因其特殊的量子尺寸效应,引起了研究人员的广泛关注.Vajda^[34]等研究表明 Pt₈₋₁₀ 纳米团簇对丙烷氧化脱氢的催化活性是之前研究的 Pt 和 V 催化剂的 40~100 倍,同时具有很高的选择性.Yoo 等^[35]发现粒径小于 0.5 nm 的 Pt 颗粒,与传统的 Pt/C 催化剂相比,具有特殊的电子结构,从而使其对甲醇的氧化反应表现出优良的催化性能.为了减少传统 Pt/C 催化剂中 Pt 的用量,同时提高催化效率,进行了纳米团簇的模拟.通过研究 D5h, 1h 和 Cubo-Oh 构型 Pt₁₃ 纳米团簇,发现 D5h-Pt₁₃ 团簇稳定性最好.与 Pt(111)相比, D5h 构型的 Pt₁₃ 团簇的 d 带中心更接近费米能级,并且对 O₂ 分子的吸附催化活性更高.但是,在 O₂ 吸附后, D5h-Pt₁₃ 结构很容易变形,特别是在 O—O 键断裂后, O 原子与 Pt 原子结合较强,致使团簇发生氧化,最终使 Pt₁₃ 团簇失去催化活性^[36-37].由于 Pd 具有和 Pt 相似的电子性质,且在地球上储量相对丰富等优点,受到越来越多的关注^[38-39].因此,研究了双二十面体结构的 Pd₁₉ 团簇(DI-Pd₁₉)^[40],发现它对 O₂ 分子解离具有很高的催化活性.由图 1(a)和(b)可以看出,以 O₂ 的稳定吸附构型 thb4 和 bbb1 为初态, O₂ 的解离势垒分别为 0.42 eV 和 0.06 eV.尤其是沿 bbb1→2bri 的解离路径, O₂ 解离势垒仅为 0.06 eV,说明当 O₂ 分子吸附在腰部区域时, O—O 键很容易断裂.因此, DI-Pd₁₉ 催化活性的提高主要是因为 DI-Pd₁₉ 腰部谷状(valley-like)结构,并且这种结构具有较高的稳定性.

2.2 纳米合金团簇

研究发现,纳米合金体系因其独特的表面结构、组分可调等特点,表现出了独特的物理和化学性质,使其在电子、工程和催化等领域具有广泛的应用前景^[41].Geng 等^[42]发现,通过与另一种金属的合金化,可以显著提高金属团簇的稳定性.因此,模拟了纳米金属合金体系,将 Pd 掺杂到纯 Pt₅ 团簇中,通过调节 Pd 的掺杂比例,计算了 Pt_mPd_n ($m+n=5$)合金的催化活性^[43],结果表明, Pd 的掺杂显著改变了 Pt₅ 团簇的几何结构和

电子结构, Pd 充当了系统中电子转移的媒介, 从而有效调节了合金的催化活性. 当 Pt 和 Pd 的 $m:n$ 为 4:1 时, 即 Pt_4Pd 对 O_2 分子的解离催化效果最优(解离过程如图 2 所示). 对于非 Pt 合金团簇 $Pd_nAg_{(8-n)}$ ^[44], 同样可以通过改变 Pd 的掺杂比例调节合金的带隙(0.06~0.91 eV). 以 H_2 分子的解离作为 $Pd_nAg_{(8-n)}$ 合金团簇催化活性的探针, Pd_5Ag_3 团簇具有很好的 H_2 解离催化效果, 而 Pd_2Ag_6 却对 H_2 分子吸附很强, 同时不易于解离 H_2 , 因此其有望用于 H_2 的存储. 基于上述研究发现, 调节合金组分可以改变合金的几何构型和电子特性, 使其暴露出不同的催化活性位点, 从而影响合金团簇的催化活性, 实现在减少 Pt 的用量的同时保持甚至提高合金团簇的催化活性.

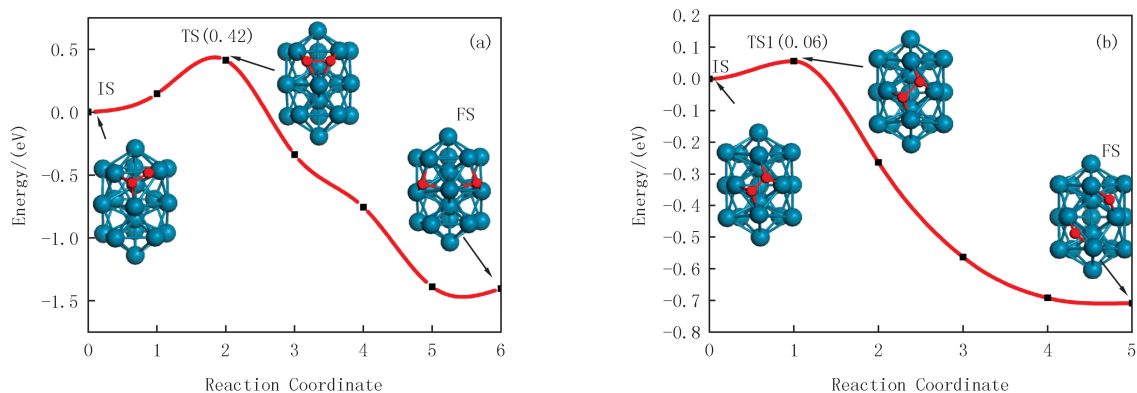


图 1 O_2 分子在 DI- Pd_{19} 表面的 2 个解离路径: (a) $thb4 \rightarrow 2hcp$ 和 (b) $bbb1 \rightarrow 2bri$ ^[40]; ©2012 ACS

Fig.1 The two dissociation paths of O_2 on the Pd_{19} surface: (a) $thb4 \rightarrow 2hcp$ and (b) $bbb1 \rightarrow 2bri$.^[40] ©2012 ACS

2.3 纳米核壳结构

纳米纯金属团簇和合金团簇虽然具有很多优点, 但也面临一个突出的问题, 即稳定性问题. 纳米颗粒的稳定性与其大小紧密相关. 当纳米颗粒的粒径小于 5 nm 时, 稳定性会变差, 特别是小于 1 nm 时, 在反应物的影响下, 很容易变形为无定型结构, 从而失活^[45], 因此, 需要设计新型不易团聚和变形的纳米材料. 有研究表明^[46-47], 由于不同组分的原子半径和表面能的差异, 双合金纳米

	Pt_5	Pt_4Pd_1	Pt_3Pd_2	Pt_2Pd_3	Pt_1Pd_4	Pd_5
IS	0	0	-0.48	0	0	0
TS	0.66	0.23	-0.31	0.42	0.50	1.60
FS	-0.85	-0.48	-1.24	-0.68	-1.22	-1.00

图 2 O_2 分子在 Pt_mPd_n ($m+n=5$) 团簇全局最优结构上的解离过程, IS 为初态, TS 为过渡态, FS 为末态, 图中的数字为相对能量 (单位为 eV)^[43]; © 2016 RSC

Fig.2 The geometric structures of IS, TS and FS in the stepwise dissociation of O_2 on the global minimum of Pt_mPd_n ($m+n=5$) clusters. The inserted numbers in the figures are the relative energies (eV).^[43] © 2016 RSC

体系很容易形成核壳结构, 并且核可以起到固定结构的作用, 防止结构变形. 另外, 通过改变核壳组分的比例, 可以调节其电子结构, 实现催化活性的调控. 在纯金属团簇 Pt_{13} 的基础上, 用 3d (Mn, Fe, Co, Ni, Cu), 4d (Tc, Ru, Rh, Pd, Ag), 5d (Re, Os, Ir, Au) 过渡金属替换中心 Pt 原子作为核, Pt 为壳, 系统研究了 $M@Pt_{12}$ 核壳结构^[36]. 首先进行了稳定性研究. 结果表明 Cu, Pd, Ag, Au 作为核, 内聚能明显较弱, 不易形成核壳结构, 而其他过渡金属原子作为核, 能形成稳定的核壳结构. 由于 3d 元素的原子半径更小, 因此 3d 元素为核时, Ih 结构更为稳定, 而 4d 和 5d 原子为核时, D5h 结构更为稳定. 另外, 结构的稳定性与核原子的 d 电子数密切相关, 主要是因为过渡金属之间成键的强弱主要与 d 轨道的杂化强弱有关, 因此发现元素周期表 Pt 元素左边的元素与右边的元素相比, 左边的元素作为核能增强团簇的稳定性, 而右边的元素为核则会降低稳定性. 由

于大多情况下 D5h 为稳定构型,因此进一步研究了 D5h 构型的核壳结构,来揭示稳定性提高的机理. D5h $M@Pt_{12}$ 团簇和核原子的相关性质,即总的内聚能、M 原子的共价半径和电子转移情况见图 3. 由图 3(a)可以看出,随着核原子 d 电子的增多,体系的总内聚能逐渐减小,证明了核原子与壳 Pt 原子 d 电子间的相互作用对体系稳定性具有显著影响. 另外,与固定为 D5h Pt_{13} 结构的 D5h $M@Pt_{12}$ 团簇的内聚能相比(虚线表示),原子迟豫使内聚能增大. 图 3(b)显示了核原子 M 的共价半径,发现具有较高稳定性的 D5h $M@Pt_{12}$ 团簇,其 M 原子的共价半径均小于 Pt 原子,说明核原子的共价半径对稳定性有显著影响. Bader 电荷分析结果如图 3(c)所示,正的电荷数代表核原子电子的减少,可以看出电子均是从核转移到了壳上,而核原子失去的电子多为 s 电子, s 电子的重新排布有利于团簇稳定性的增强. 为了检验 $M@Pt_{12}$ 团簇的催化活性,以 O_2 分子的吸附为探针,研究了其催化活性,并且比较了 O 原子在 $M@Pt_{12}$ 团簇上的吸附. 结果表明, O_2 吸附在以 Fe, Co, Tc, Ru, Rh, Re, Os 和 Ir 为核的 $M@Pt_{12}$ 团簇的(100)面很容易发生解离,并且即使在 O 原子吸附在其表面的情况下,团簇仍然表现出高的稳定性.

3 TMCs 负载的金属纳米体系的设计

3.1 TMCs 的表面特性

众所周知,过渡金属碳化物在应用中表现出来的性质,与其表面特性有很大关系^[48-50],因此对碳化钛(TiC),碳化钨(WC),碳化钼(Mo_2C),碳化锆(ZrC)等 TMCs 的表面进行了系统分析.

以 TiC 为例研究了碳化学势、空位等对表面稳定性的影响^[51],图 4 显示了不同碳化学势条件下 TiC 低指数面的表面能. 通过对 TiC 低指数面的研究发现,在表面无缺陷的情况下,碳的化学势对 TiC 低指数面的稳定性具有显著的影响,碳的化学势较低时,如 $\Delta\mu = \Delta H$ 时, Ti-终止的(111)面稳定性最高, C-终止的(111)面稳定性最低;碳的化学势较高时,如 $\Delta\mu = 0$ 时,最稳定和最不稳定面分别为(001)面和 C-终止(111)面;而对于有缺陷存在的情况下,当 $\Delta\mu = \Delta H$ 和 $\Delta\mu = 0$ 时,稳定性最强和最弱的面均分别为(001)面和 C-终止的(111)面. 另外,表面碳缺陷的存在,使得 TiC(001)面的态密度在费米能级附近出现了由 Ti 的 3d 态组成的空态,说明碳缺陷的存在使得临近 Ti 的 3d 态进行了重新排布,并且碳缺陷的存在使得态密度向能量低的方向移动.

由以上研究可知,化学势、缺陷等因素会影响 TMCs 表面的稳定性、形貌和电子结构,从而会影响其催化性能,可以通过调节这些参数来调节 TMCs 的性能. 另外,发现立方结构碳化物如 TiC, NbC, ZrC 等倾向形成(001)面,而六角结构的碳化物如 WC, Mo_2C 等的(0001)面是最稳定面.

3.2 TMCs 与负载纳米体系的相互作用

以 TMCs 为载体,通过研究负载不同的纳米团簇来设计高效纳米复合体系电极催化剂. 有研究表

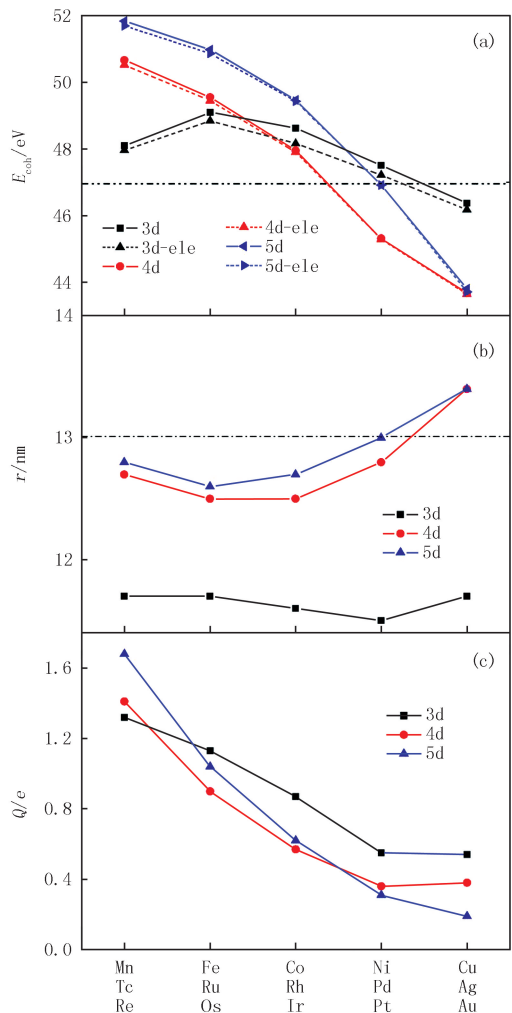


图3 $M@Pt_{12}$ 和 M 原子的性质: (a) 总的内聚能(实线), 不考虑结构弛豫时计算出的内聚能称为电子内聚能(虚线); (b) M 原子的共价半径; (c) 核原子 M 失去的电子数^[36]; © 2012 ACS

Fig. 3 Properties of the $M@Pt_{12}$ and the M atoms: (a) the cohesive energies in solid line and the electronic cohesive energies in dash line, (b) the covalent radii of the M atoms, (c) the number of electrons lost by the M atom at the core.^[36] ©2012 ACS

明^[52-53]负载的纳米金属颗粒的催化活性和选择性与其尺寸和几何结构密切相关,因此研究了负载的金属单原子、小团簇、单层与衬底之间的相互作用.

3.2.1 TMCs 负载的金属单原子催化剂

近年来,研究者发现把金属单原子负载在合适的衬底上,制备的单原子催化剂(SACs)有望大幅度提高催化活性、效率和选择性^[54-55].将 9-11 族金属(Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag, Au)单原子负载在 NbC(001)表面,详细分析了其几何结构和电子结构^[56].结果显示,9 种金属原子均吸附在 NbC(001)表面 C 原子的顶位,且具有较大的吸附能,吸附能由大到小依次为第 9 族、第 10 族、第 11 族金属,而同一周期金属元素随着原子序数的增加,吸附能逐渐减弱,大的吸附能意味着金属与衬底之间强的相互作用.这种现象可能是由于金属自身电子结构引起的.Mulliken 电荷分析显示,负载金属和衬底间存在明显的电子转移,且对于第 9 族和第 10 族而言,负载金属原子与衬底间转移的电子数与上述规律一致,再次说明负载金属和衬底间存在较强的相互作用.负载金属与衬底间的电子重新分布,将有利于提高吸附金属的催化活性.

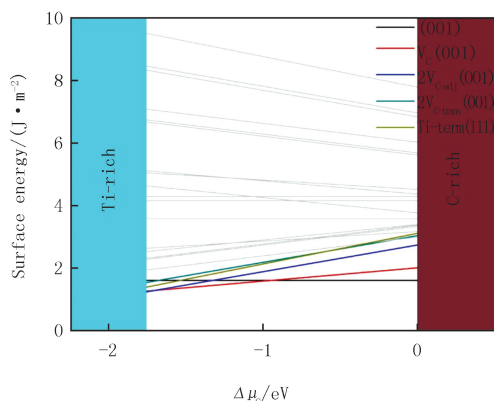


图 4 不同碳化学势 ($\Delta\mu_C$) 条件下 (2×2) TiC 表面的表面能^[51];

© 2016 Elsevier B.V.

Fig. 4 The surface energies of various different (2×2) TiC surfaces as a function of $\Delta\mu_C$.^[51] © 2016 Elsevier B.V.

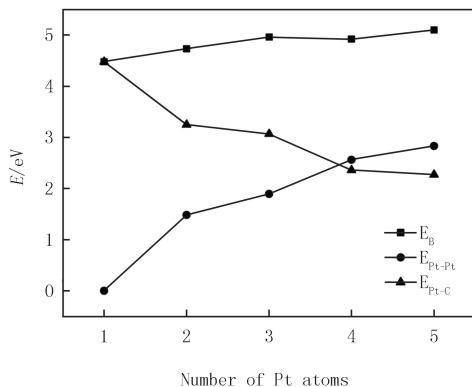


图 5 碳化钛表面负载 Pt 原子数目与 E_B , E_{Pt-Pt} , E_{Pt-C} 之间的关系^[57]; © 2015 AIP Publishing LLC

Fig. 5 The correlation of the energies (E_B , E_{Pt-Pt} , E_{Pt-C}) with the number of Pt atoms deposited on TiC(001) surface.^[57] © 2015 AIP Publishing LLC

3.2.2 TMCs 负载的金属纳米小团簇催化剂

把 Pt_n ($n=1\sim 5$) 小团簇负载到 TiC(001) 表面, Pt_2 和 Pt_3 团簇为线性结构, 而 Pt_4 团簇为正方形或扭曲四面体结构, 随着 Pt 原子数增加到 5 个, 三维结构成为稳定结构^[57]. 如图 5 所示, 这主要是因为随着金属原子的增多, Pt-Pt 内聚能逐渐增大, 超过了 Pt-C 黏附能, 并占据主导地位. 从差分电荷密度、Bader 电荷分析看出电子从 TiC(001) 衬底转移到了 Pt_n 团簇上, 导致了负载 Pt_n 团簇电子结构的重新排布. 态密度 (DOS) 图进一步印证了该发现, 与吸附前的 DOS 相比, Pt_n 团簇吸附到衬底后磁性消失. Hammer 等^[58]指出, d 带中心与 Fermi 能级的相对位置可以表征催化剂的活性. 与纯 Pt 相比, d 带中心相对于 Fermi 能级下移意味着催化剂对 O_2 分子及含氧基团的吸附较弱, 有望用作良好的氧还原反应 (ORR) 催化剂^[59]. 通过 d 带中心分析看出, 与 Pt(111) 相比, Pt_n 团簇中吸附在衬底上的 Pt 原子的 d 带中心下移, 而三维结构中未与衬底接触的 Pt 原子的 d 带中心位置上移, 说明 2D 结构的 $Pt_n/TiC(001)$ 复合体系有望用作良好的 ORR 催化剂.

为了研究不同衬底对负载金属的影响, 将 Pt_n ($n=1, 4, 8$) 团簇负载到 Mo 终止的 $\alpha-Mo_2C(0001)$ 表面^[60], 结果发现, Pt_4 和 Pt_8 团簇负载在 Mo_2C 上, Pt 与衬底之间的黏附能均大于 Pt 与 Pt 之间的内聚能, 形成 2D 结构. 由 DOS 图可知, Pt-5d 轨道与 Mo-4d 和 C-2p 存在明显的共振, 结合 Mulliken 电荷分析结果, 表明衬底与负载的 Pt_n 团簇之间存在强烈的相互作用.

3.2.3 TMCs 负载的金属单层催化剂

实验发现, 金属单层负载在 TMCs 上可以有效提高复合体系的催化性能^[61-62]. 模拟并筛选了一系列 TMCs 负载的金属单层 (Monolayer, ML) 复合体系. 将 9~11 族 (Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag, Au) 金属单层负载在 NbC(001) 表面^[63], 结果表明 Cu, Ag, Au 在 NbC(001) 表面形成了三维的团簇结构, 而 Co, Rh, Ir,

Ni, Pt, Pd 能在 NbC(001) 表面形成稳定的金属单层, 并且 4 个 Pd 和 Pt 原子均占据衬底表面的 C 顶位, 形成金属保护层, 有效防止衬底表面的氧化, 由 DOS 图可以看出 Pt 和 Pd 单层与衬底有强烈的相互作用, 说明单层与衬底间的强相互作用. 通过电子局域函数(ELF)分析发现, 负载的 Pd 和 Pt 原子周围出现了明显的极化, 再次说明了衬底和负载金属单层之间的电子转移. 通过 d 带中心计算等筛选预测了具有较高 ORR 催化活性的 Pd_{ML}/NbC(001) 复合催化剂. 类似的, Au, Pd, Pt 单层负载在 WC(0001)^[64] 表面; Pd 单层负载在 TaC(100)^[65] 和 TiC(001) 表面^[66]; Pt 单层负载在 ZrC(001)^[67] 表面. 以上均有较高稳定性.

4 TMCs 复合体系活性、抗毒性研究

通过以上分析可知, 纳米金属体系负载在 TMCs 表面, 由于负载金属与 TMCs 表面之间强的相互作用, 使体系具有高的稳定性, 同时 TMCs 可以有效调节负载金属的电子结构, 从而提高体系的催化活性.

为了验证上述结论, 对 TMCs 负载体系的催化活性和抗毒性进行了计算模拟.

4.1 TMCs 复合体系的活性研究

在 PEMFCs 中, 在阴极发生 ORR 反应. 其缓慢的反应速率很大程度上阻碍了 PEMFCs 的商业化进程. 催化剂能否有效提高 ORR 反应速率显得尤为重要. 因此, 主要以催化氧还原反应作为检验 TMCs 负载纳米金属体系活性的探针.

因为 O₂ 分子的解离是 ORR 反应中很重要的一步, 所以研究了 TiC(001) 面负载的不同 Pt_n (n=1, 2, 3, 4, 9) 纳米体系对 O₂ 分子的吸附和解离^[68]. O₂ 分子吸附到 Pt_n/TiC(001) 表面后, 由吸附能、Bader 电荷分析及 DOS 图可以看出, 随着 Pt 原子数从 1 增大到 4, 从衬底转移到 O₂ 上的电子逐渐增多, O₂-2π* 态由半充满变为全充满, O₂ 分子被活化, 意味着更易解离. 通过解离过程的动力学分析可知, 随着 Pt 原子数的增加, O₂ 分子的解离势垒逐渐降低, 在 (3×3)Pt_{ML}/TiC(001) 上解离势垒最小(0.36 eV), 接近于在 Pt(111) 表面的势垒(0.37 eV). 理想的 ORR 催化剂不仅需要低的 O₂ 解离势垒, 还需要弱的含氧产物吸附. 结果表明, O 原子在 Pt_{ML}/TiC(001) 表面的吸附能 -1.69 eV, -1.86 eV, 远小于其在 Pt(111) 面上的吸附能^[69], 说明 O 原子在 Pt_{ML}/TiC(001) 表面弱的吸附. 与 Pt(111) 相当的 O₂ 解离势垒, 远低于 Pt(111) 的 O 原子的吸附能, 预示着 (3×3)Pt_{ML}/TiC(001) 优良的 ORR 催化活性.

为了进一步了解催化剂在 ORR 反应中的催化活性, 研究了在 Pt_{ML}, Pd_{ML}, Au_{ML} 修饰的 WC(0001) 表面 ORR 反应过程^[64]. 有研究指出^[70], ORR 过程分为 2 种反应机理, 一种是 O₂ 直接解离的 4 电子过程, 产物是 H₂O; 另一种是 O₂ 加氢生成 OOH 中间产物的 2 电子过程, 先生成 H₂O₂, 然后再生成 H₂O. 首先研究了 4 电子过程, 发现 O₂ 在 Pt, Pd, Au 单层负载的 WC(0001) 表面直接解离的势垒均比较大, 难以发生. 对于 O₂ 加氢生成 OOH, 然后 OOH 解离为 OH 和 O 的反应过程, 在 Pt 单层上势垒为 0.84 eV 的加氢反应势垒, 明显高于 Pt(111) 面^[61], 说明活性不高; 在 Pd 单层上, 加氢反应势垒为 1.14 eV, 反应仍然难以进行; 与 Pt, Pd 单层不同, 在 Au 单层上, O₂ 加氢反应势垒仅为 0.31 eV, 活性显著增加, 后续反应也易于进行, 其中 OH 加 H 过程为限速步(势垒为 0.83 eV), 生成的 H₂O 分子易于脱吸附, 有利于催化剂表面的复原. 为了研究电极电势的影响, 进行了热力学过程分析, 分别计算了在 Au 单层(图 6(a))、Pb 单层(图 6(b)) 和 Pt 单层(图 6(c)) 上氧还原反应基元反应步的吉布斯自由能变化, 结果表明, 在 Au 单层上, 当电极电势大于 0.66 V 的时候, 热力学限速步为 O₂ 的加 H 过程. 通过一系列研究表明, Au_{ML}/WC(0001) 具有良好的 ORR 催化活性.

类似的, 发现 Pd_{ML}/NbC(001)^[63], M₄/HfC(001) (M=Pt, Pd 和 Au)^[71], Pd_{ML}/TaC^[65] 等体系均有较高的 ORR 催化活性, 验证了 TMCs 衬底和负载金属之间强的相互作用, 有利于提高负载金属的催化活性. 同时, 看到不同的衬底对提高同一金属的催化性能也存在差异, 说明选择合适的衬底对于催化性能的提高也至关重要.

4.2 TMCs 复合体系的抗 CO 中毒研究

在 H₂ 燃料的制备过程中产生的副产物 CO 易于占据 Pt 的活性位点, 从而使 Pt/C 催化剂失活. 因此催化剂能否抗 CO 中毒是检验催化剂性能的重要指标之一.

进一步研究了 CO 在 Pt_{ML}/TiC(001) 表面的氧化过程^[72]. 从 CO 和 CO₂ 分子的吸附特性可以看出, CO

在 $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{TiC}(001)$ 表面的吸附比在 $\text{Pt}(111)$ 表面强,且 CO_2 分子很容易从其表面脱吸附。 CO 氧化一般分为 2 种反应机理,即 ER (Eley-Rideal) 和 LH (Langmuir-Hinshelwood) 机理。在考虑 2 种机理的基础上,通过计算可能的反应路径,发现 O_2 分子在 $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{TiC}(001)$ 表面首先发生解离,然后 CO 分子靠近解离得到的 O 原子,最终反应生成 CO_2 分子,该路径反应势垒最小 (0.77 eV),遵循 ER 机理。这与之前的研究结果即 O_2 分子在 $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{TiC}(001)$ 表面容易发生解离的现象一致,说明 O_2 的解离在 CO 氧化过程中起到了重要作用。紧接着,表面上的另一个 O 原子与 CO 分子共吸附,生成 CO_2 ,因为 CO_2 分子在其表面的弱吸附,使得催化剂表面很容易复原。因此, $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{TiC}(001)$ 具有良好的抗 CO 中毒特性。

为了研究 CO 的覆盖度对催化剂活性的影响,研究了不同 CO 覆盖度情况下, CO 在 $\text{Au}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ 表面的氧化过程^[73]。首先研究了不同覆盖度的 CO 的吸附过程,结果表明,1 个 CO 吸附时,其吸附能是 O_2 吸附在催化剂表面的 2 倍;当第 2 第 3 个 CO 吸附时, CO 的吸附依次明显减弱,但仍然大于对 O_2 的吸附;当第 4 个 CO 吸附到表面时, CO 的吸附持续减弱 (0.28 eV),并小于 O_2 的吸附 (0.3 eV);继续加入 CO 到第 5 个时, CO 的吸附能几乎为零,说明 4 个 CO 时已经达到了饱和吸附度。为了研究饱和状态下 CO 的氧化情况,首先进行了分子动力学模拟。图 7(a) 显示在前 0.29 ps O_2 分子扩散靠近 CO 分子,形成 OOCO 结构,在接下来的 0.55 ps 与 Au 原子相连的 O 原子与另一个 CO 分子中的 C 原子相连形成新的 $\text{C}-\text{O}$ 键。之后 0.11 ps $\text{O}-\text{O}$ 键断裂,释放出第 1 个 CO_2 分子;由图 7(b) 可以看出,接下来 O_2 分子与剩余的第 1 个 CO 分子反应,在 2.03 ps 前完成了 CO 的氧化,之后释放 1 个 CO_2 分子。但是,由于 CO 和 O 原子距离较远,以及衬底与 O 原子间较强的相互作用,在 2.19 ps 时分子动力学模拟仍未观测到第 2 个 CO_2 分子的生成。说明在高覆盖度的情况下, CO 很快即可被氧化,但是在低覆盖的情况下,可能需要稍长时间。通过进一步的动力学分析发现,在富氧的情况下, CO 很容易被氧化至低覆盖度,在 1 个 CO 分子吸附在催化剂表面的情况下, CO 氧化限速步的反应势垒仅为 0.45 eV ,表明最后一

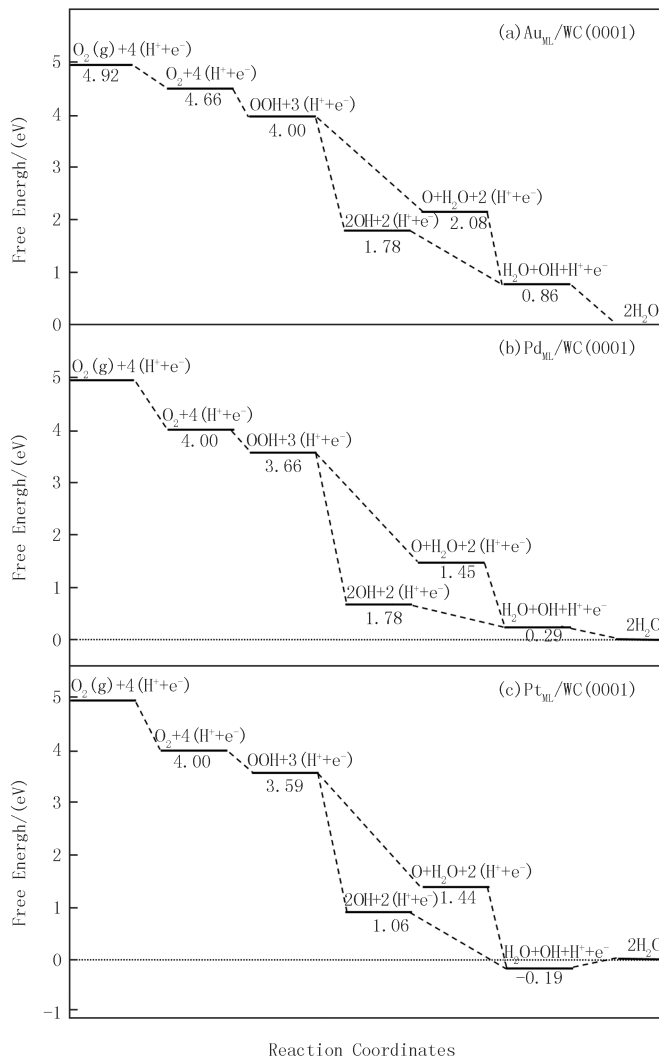


图 6 零电势下碳化钨负载的 (a)Au, (b)Pd, (c)Pt 单层上氧气还原吉布斯自由能变化^[64]; © 2016 Elsevier B. V.

Fig. 6 The free energy diagram for the complete O_2 reduction on the (a) $\text{Au}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$, (b) $\text{Pd}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ and (c) $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ surfaces at the potentials equal to zero.^[64] © 2016 Elsevier B. V.

个 CO 也很容易被氧化.因此 $\text{Au}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ 具有良好的抗 CO 中毒性能.

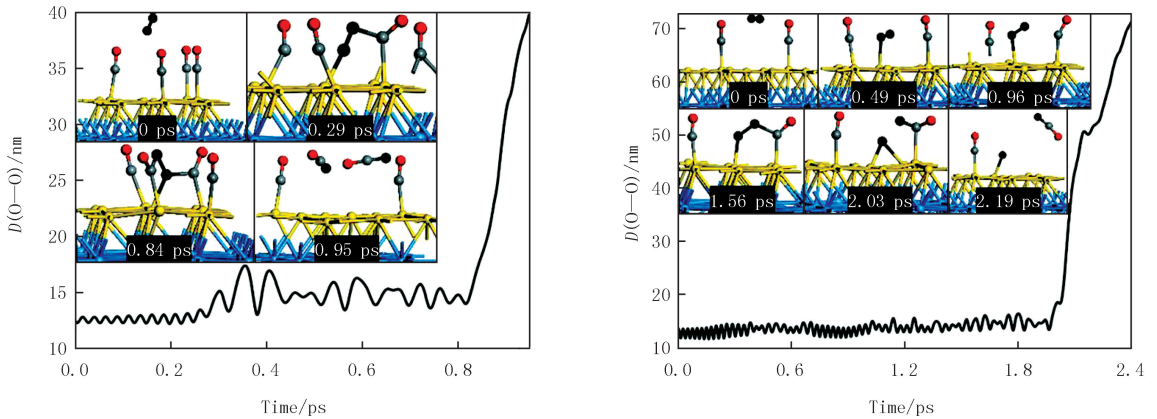


图7 分子动力学过程模拟前2个(a)和后2个(b) CO_2 的生成过程.黑线是 O_2 分子(黑球)的O—O键长随时间的变化情况.图中显示一些典型时间点对应的结构图^[73]; © 2018 RSC

Fig.7 The ab initial molecular dynamic simulation for the first two (a) and the last two (b) CO_2 generation. The black lines are the evolution of O—O bond length of O_2 molecule (black balls) with the time. Snapshots of configurations for some typical points are shown in the figures.^[73] © 2018 RSC

5 结 论

运用基于密度泛函理论的第一性原理方法系统研究了过渡金属碳化物负载的纳米金属体系的稳定性、对氧还原反应的催化活性和抗 CO 中毒性能.结果表明:

- 1) 纳米体系的几何结构、电子特性和催化活性会随着形貌、尺寸、组分的变化而变化,通过形成小的团簇、合金化、构建核壳结构可以调节纳米体系的稳定性和催化活性.
- 2) 立方结构碳化物如 TiC, NbC, ZrC 等倾向形成(001)面,而六角结构的碳化物如 WC, Mo_2C 等的(0001)面则是最稳定面.化学势、缺陷等因素会影响 TMCs 表面的稳定性、形貌和电子结构,从而影响其催化性能.
- 3) TMCs 与负载的纳米金属体系之间存在较强的相互作用, TMCs 作为衬底引起了负载纳米金属体系的电子结构的重新排布,从而能够提高纳米金属体系的稳定性和催化活性.通过对复合体系催化剂对 ORR 反应催化活性和抗 CO 中毒的反应机理研究,进一步揭示了影响催化活性的因素,筛选出了一系列稳定性高、催化活性好的 PEMFCs 催化剂,为新型催化剂的设计和制备提供了理论指导.

参 考 文 献

- [1] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414(6861): 345-52.
- [2] DRESSELHAUS M S, THOMAS I L. Alternative energy technologies[J]. Nature, 2001, 414(6861): 332-7.
- [3] SCHLAPBACH L, ZTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. Nature, 2001, 414(6861): 353-8.
- [4] MARKOVIC N M, ROSS P N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts[J]. Surface Science Reports, 2002, 45(4): 117-229.
- [5] HOLEWINSKI A, IDROBO J-C, LINIC S. High-performance Ag-Co alloy catalysts for electrochemical oxygen reduction[J]. Nature Chemistry, 2014(6): 828.
- [6] GASTEIGER H A, KOCHA S S, SOMPALLI B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56(1): 9-35.
- [7] Götz M, WENDT H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(24): 3637.
- [8] LIM D H, CHOI D H, LEE W D, et al. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(3): 484-93.
- [9] WATANABE M, TRYK D A, WAKISAKA M, et al. Overview of recent developments in oxygen reduction electrocatalysis[J]. Electrochimica Acta, 2012, 84: 187-201.
- [10] HASSAN A, CARRERAS A, TRINCAVELLI J, et al. Effect of heat treatment on the activity and stability of carbon supported PtMo al-

- loy electrocatalysts for hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cells[J].*Journal of Power Sources*,2014,247:712.
- [11] LI W, HALDAR P. Highly Active Carbon Supported Core-Shell PtNi@Pt Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction[J].*Electrochemical and Solid-State Letters*,2010,13(5):B47-B9.
- [12] WANG G, WU H, WEXLER D, et al. Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction[J].*Journal of Alloys and Compounds*,2010,503(1):L1-L4.
- [13] LEVY R B, BOUDART M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis[J].*Science*,1973,181(4099):547.
- [14] GMEZ T, FLOREZ E, RODRIGUEZ J A, et al. Theoretical Analysis of the Adsorption of Late Transition-Metal Atoms on the (001) Surface of Early Transition-Metal Carbides[J].*The Journal of Physical Chemistry C*,2010,114(3):1622.
- [15] KIMMEL Y C, XU X, YU W, et al. Trends in Electrochemical Stability of Transition Metal Carbides and Their Potential Use As Supports for Low-Cost Electrocatalysts[J].*ACS Catalysis*,2014,4(5):1558.
- [16] ASARA G G, FERIA L, FLOREZ E, et al. Theoretical Study of the Interaction of CO on TiC(001) and Au Nanoparticles Supported on TiC(001): Probing the Nature of the Au/TiC Interface[J].*The Journal of Physical Chemistry C*,2011,115(45):22495.
- [17] RODRIGUEZ J A, FERIA L, JIRSAK T, et al. Role of Au-C Interactions on the Catalytic Activity of Au Nanoparticles Supported on TiC(001) toward Molecular Oxygen Dissociation[J].*Journal of the American Chemical Society*,2010,132(9):3177.
- [18] RODRIGUEZ J A, ILLAS F. Activation of noble metals on metal-carbide surfaces: novel catalysts for CO oxidation, desulfurization and hydrogenation reactions[J].*Physical Chemistry Chemical Physics*,2012,14(2):427.
- [19] CHENG N, NOROUZI BANIS M, LIU J, et al. Atomic scale enhancement of metal-support interactions between Pt and ZrC for highly stable electrocatalysts[J].*Energy & Environmental Science*,2015,8(5):1450.
- [20] KRESSE G, FURTHM LLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J].*Physical Review B*,1996,54(16):11169.
- [21] KRESSE G, FURTHM LLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J].*Computational Materials Science*,1996,6(1):15-50.
- [22] PAYNE M C, TETER M P, ALLAN D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients[J].*Reviews of Modern Physics*,1992,64(4):1045.
- [23] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol3 approach[J].*The Journal of Chemical Physics*,2000,113(18):7756.
- [24] BLCHL P E. Projector augmented-wave method[J].*Physical Review B*,1994,50(24):17953.
- [25] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J].*Physical Review Letters*,1996,77(18):3865.
- [26] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J].*Physical Review B*,1992,46(11):6671.
- [27] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JONSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J].*The Journal of Chemical Physics*,2000,113(22):9901.
- [28] HALGREN T A, LIPSCOMB W N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states[J].*Chemical Physics Letters*,1977,49(2):225.
- [29] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J].*Physical Review B*,1976,13(12):5188.
- [30] HENKELMAN G, ARNALDSSON A, JONSSON H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density[J].*Computational Materials Science*,2006,36(3):354.
- [31] HIRSHFELD F L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities[J].*Theoretica chimica acta*,1977,44(2):129.
- [32] MULLIKEN R S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I[J].*The Journal of Chemical Physics*,1955,23(10):1833.
- [33] BECKE A D, EDGECOMBE K E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems[J].*The Journal of Chemical Physics*,1990,92(9):5397.
- [34] VAJDA S, PELLIN M J, GREELEY J P, et al. Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane[J].*Nature Materials*,2009,8(3):213.
- [35] YOO E, OKATA T, AKITA T, et al. Enhanced Electrocatalytic Activity of Pt Subnanoclusters on Graphene Nanosheet Surface[J].*Nano Letters*,2009,9(6):2255.
- [36] YANG Z, ZHANG Y, WU R. High Stability and Reactivity of Pt-Based Core-Shell Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction[J].*The Journal of Physical Chemistry C*,2012,116(25):13774.
- [37] YANG Z, ZHANG Y, WANG J, et al. First-principles study on the Ni@Pt₁₂ Ih core-shell nanoparticles: A good catalyst for oxygen reduction reaction[J].*Physics Letters A*,2011,375(35):3142.
- [38] TRASATTI S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals; III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions[J].*Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*,1972,39(1):163.

- [39] ANTOLINI E. Palladium in fuel cell catalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(9): 915.
- [40] YANG Z, ZHANG Y, FU Z, et al. Unusual Stability and Activity of DI-Pd₁₉ Clusters for O₂ Dissociation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(36): 19586.
- [41] FERRANDO R, JELLINEK J, JOHNSTON R L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(3): 845-910.
- [42] GENG W T, KIM K S. Linear monatomic wires stabilized by alloying: Ab initio density functional calculations[J]. *Physical Review B*, 2003, 67(23): 233403.
- [43] LV P, LU Z, LI S, et al. Tuning metal cluster catalytic activity with morphology and composition: a DFT study of O₂ dissociation at the global minimum of Pt_mPd_n ($m+n=5$) clusters[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(106): 104388.
- [44] ZHANG Y, YANG Z. Tuning the catalytic activity of Ag-Pd alloy cluster for hydrogen dissociation by controlling the Pd ratio[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, 1071: 39-45.
- [45] SUN Y, ZHUANG L, LU J, et al. Collapse in Crystalline Structure and Decline in Catalytic Activity of Pt Nanoparticles on Reducing Particle Size to 1 nm[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(50): 15465.
- [46] FROEMMING N S, HENKELMAN G. Optimizing core-shell nanoparticle catalysts with a genetic algorithm[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(23): 234103.
- [47] WANG L L, JOHNSON D D. Predicted Trends of Core-Shell Preferences for 132 Late Transition-Metal Binary-Alloy Nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(39): 14023.
- [48] XIA Y, XIONG Y, LIM B, et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(1): 60-103.
- [49] OSHIMA C, AONO M, OTANI S, et al. The hydrogen chemisorption on TiC(111) surface studied by high resolution electron energy loss spectroscopy[J]. *Solid State Communications*, 1983, 48(10): 911.
- [50] KIRAN V, SRINIVASU K, SAMPATH S. Morphology dependent oxygen reduction activity of titanium carbide: bulk vs. nanowires[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(22): 8744.
- [51] MAO J, LI S, ZHANG Y, et al. The stability of TiC surfaces in the environment with various carbon chemical potential and surface defects [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 386: 202.
- [52] LOPEZ N, JANSSENS T V W, CLAUSEN B S, et al. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 223(1): 232.
- [53] ZHANG H, WATANABE T, OKUMURA M, et al. Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 49-52.
- [54] SHI J L, WU J H, ZHAO X J, et al. Substrate co-doping modulates electronic metal-support interactions and significantly enhances single-atom catalysis[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(46): 19256.
- [55] LI F, LI Y, ZENG X C, et al. Exploration of High-Performance Single-Atom Catalysts on Support M₁/FeO_x for CO Oxidation via Computational Study[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(2): 544.
- [56] KAN D, ZHANG X, FU Z, et al. Density functional study on the high catalytic performance of single metal atoms on the NbC(001) surface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(15): 10302.
- [57] MAO J, LI S, CHU X, et al. Interactions of small platinum clusters with the TiC(001) surface[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(18): 185301.
- [58] HAMMER B, N RSKOV J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces[J]. *Surface Science*, 1995, 343(3): 211.
- [59] STAMENKOVIC V, MUN B S, MAYRHOFER K J J, et al. Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(18): 2897.
- [60] KONG W, ZHANG X, MAO J, et al. Density functional study on the resistance to sulfur poisoning of Pt_x ($x = 0, 1, 4$ and 8) modified α -Mo₂C(0001) surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(36): 24879.
- [61] HSU I J, KIMMEL Y C, DAI Y, et al. Rotating disk electrode measurements of activity and stability of monolayer Pt on tungsten carbide disks for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 199: 46-52.
- [62] KELLY T G, STOTTLEMYER A L, REN H, et al. Comparison of O-H, C-H, and C-O Bond Scission Sequence of Methanol on Tungsten Carbide Surfaces Modified by Ni, Rh, and Au[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(14): 6644.
- [63] KAN D, ZHANG X, ZHANG Y, et al. Screening the best catalyst with group 9, 10 and 11 metals monolayer loading on NbC(001) from first-principles study[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 691.
- [64] ZHANG X, LU Z, YANG Z. A comparison study of oxygen reduction on the supported Pt, Pd, Au monolayer on WC(0001)[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 321: 163.
- [65] MENG Y, ZHANG X, MAO J, et al. The adsorption and dissociation of O₂ on Pd and Pt modified TaC(1 0 0) surface: A first principles study[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 845.

- [66] MAO J, LI S, ZHANG Y, et al. Density functional study on the mechanism for the highly active palladium monolayer supported on titanium carbide for the oxygen reduction reaction[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(20):204703.
- [67] ZHANG X, LU Z, YANG Z. A first principles study of O₂ dissociation on Pt modified ZrC(100) surface[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 649:141.
- [68] WANG S, CHU X, ZHANG X, et al. A First-Principles Study of O₂ Dissociation on Platinum Modified Titanium Carbide: A Possible Efficient Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(39):21333.
- [69] YANG Z X, YU X H, MA D W. Adsorption and Diffusion of Oxygen Atom on Pt₃Ni(111) Surface with Pt-Skin[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(11):2329.
- [70] LIU K, KATTEL S, MAO V, et al. Electrochemical and Computational Study of Oxygen Reduction Reaction on Nonprecious Transition Metal/Nitrogen Doped Carbon Nanofibers in Acid Medium[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(3):1586.
- [71] WANG S, ZHANG X, ZHANG Y, et al. Efficient noble metal nanocatalysts supported on HfC(001) for O₂ dissociation[J]. *AIP Advances*, 2017, 7(3):035015.
- [72] WANG Y, YANG Z. TiC and TiN supported platinum monolayer as high-performance catalysts for CO oxidation: A DFT study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 149(5):054705.
- [73] ZHANG X, YANG Z, WU R. A Au monolayer on WC(0001) with unexpected high activity towards CO oxidation[J]. *Nanoscale*, 2018, 10:4753.

Supported high-performance electrode nanocatalysts on transition metal carbides: a first-principles study

Yang Zongxian¹, Liu Ning¹, Mao Jianjun², Zhang Xilin¹

(1. School of Physics, Henan Normal University, Xixiang 453007, China;

2. Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract: The proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have attracted much attention due to the merits of environmental friendliness, high energy conversion efficiency and portability. However, the traditional catalysts of Pt supported on C (Pt/C) used in PEMFCs limit the applications because of the high cost and CO poisoning of Pt and the corrosion of carbon. It is expected to develop a new type of electrode catalysts with low cost, high efficiency and stability. In the work, the first-principles methods based on the density functional theory are adopted to perform the comparative study on the nanometal systems supported on transition metal carbides at the atomic and electronic level. The nanocomposite catalysts with good catalytic activity and high stability have been designed and screened, which would provide a theoretical guidance for the optimal design of electrode catalysts.

Keywords: proton exchange membrane fuel cells; electrode catalysts; transition metal carbides; first-principles

[责任编辑 杨浦 王凤产]



本期专家介绍



杨俊元, 山西大学复杂系统研究所教授, 博士, 硕士生导师, 山西省优秀青年学术带头人和山西省“131”领军人才. 曾先后在加拿大劳瑞尔大学做博士后研究(2012.1—2013.1)、在美国佛罗里达大学数学系做访问学者(2014.5—2015.4). 主要从事传染病动力学、复杂网络及博弈论研究. 主持国家自然科学基金 3 项、省部级项目 4 项, 先后在 *J Biol Math*, *Math Biosci*, *Nonlinear Anal: RWA*, *Chaos* 等杂志上发表 30 余篇论文. 在 Springer 出版专著 1 部.

徐久成, 河南师范大学二级教授, 博士, 博士生导师, 全国优秀教师. 现为教育部高等学校计算机类专业教学指导委员会委员(2018—2022), 河南省高校计算机教育研究会副理事长, 计算机科学与技术省一级重点学科带头人, 智慧商务与物联网技术河南省工程实验室主任, 计算智能与数据挖掘河南省高校工程技术研究中心主任. IEEE 国际粒计算委员会程序委员, 中国粗糙集与软计算专业委员会常务委员. 主要从事人工智能、粒计算与知识获取、生物信息学等领域的理论及应用研究. 主持国家自然科学基金项目 4 项、河南省高校新世纪优秀人才计划重大项目 1 项. 发表学术论文 130 余篇, 入选 ESI 高被引论文 2 篇. 出版专著 2 部, 主编国家规划统编教材 3 部. 获河南省高等教育省级教学成果一等奖 3 项, 作为主要参与者获国家教学成果二等奖 2 项.



杨宗献, 河南师范大学二级教授, 博士生导师, 河南省特聘教授, 河南师范大学物理学院院长, 国家级物理实验教学示范中心主任, 河南省物理学会副理事长. 留学美国、加拿大、瑞典博士后和客座教授. 主要研究领域为凝聚态物理、计算纳米科学与清洁能源材料设计. 主持国家自然科学基金项目 5 项、国际合作项目 1 项, 在 SCI 源期刊发表学术论文 160 篇. 获全国优秀科技工作者、河南省杰出人才、河南省政府津贴等奖励和荣誉.