

DOI: 10.13208/j.electrochem.130893

Artical ID:1006-3471(2014)04-0307-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 307-315

Http://electrochem.xmu.edu.cn

电化学催化的密度泛函研究

李 莉, 魏子栋*

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 围绕电化学催化问题, 综述了密度泛函理论研究电极电势、电催化剂结构与物种的吸附脱附、电子转移以及电催化剂活性、稳定性的关系. 电极电势与金属催化剂d带中心影响着电极表面物种的形成、吸附和脱附, 通过催化剂合金化或表面修饰、载体-催化剂相互作用可实现催化剂d带中心的调控, 寻找最优吸附强度的催化剂, 以期提高催化活性; 通过电极电势与催化剂的HOMO能级的调控, 实现与电子受体物质LUMO能级的匹配, 达到促进或抑制催化剂与电子受体物质之间电子转移的快慢.

关键词: 电化学催化; 密度泛函理论; d带中心; 电子转移; Fermi能级

中图分类号: O646

文献标识码: A

电化学催化除了化学催化的全部特征之外, 还可以通过改变电极电势实现反应方向和反应速率的调控. 一个电化学过程主要由液相传质、吸附脱附、电子转移以及表面转化等单元步骤串联组成(如图1)^[1]. 电化学催化涉及物种的吸附脱附、电子转移、表面转化以及电极表面形态等^[2]. 电极电势不仅可以改变电化学反应的活化能, 同时也显著影响着吸附物质的吸附形态、强弱. 如何有效寻找电化学催化过程中的速率控制步骤, 探究电极电势、电极结构以及反应速率之间的关系, 已成为电化学催化研究的关键问题. 密度泛函理论是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法. 在量子化学从头算中, 对于一个 N 电子体系, N 电子波函数依赖于 $3N$ 个空间变量及 N 个自旋变量共 $4N$ 个变量. 对于依赖 $4N$ 个变量的波函数, 将随着体系变大电子数增多使计算变得越来越困难. 可否能用其它相对简单的变量来替换这 $4N$ 个变量以达到简化计算的目的呢? 密度泛函理论正是源于此而产生. Kohn提出密度泛函理论(DFT)^[3], 认为不必要知道每一个电子在空间运动的波函数, 而只需在空间任何一点的平均电子数(即电子密度)就足够了. 以电子密度代替波函数方法, 即密度泛函方法. 密度泛函理论已应用到化学、生命、材料等领域^[4-6].

本文主要结合作者课题组近期的研究工作, 综述利用密度泛函理论, 从电化学催化的基本问

题出发, 研究电极电势、电催化剂结构与燃料电池电催化过程中物种的吸附脱附、电子转移以及电催化剂稳定性关系.

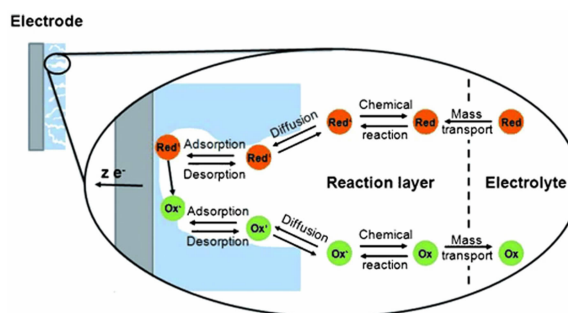


图1 电化学催化电极过程基本历程^[1]

Fig. 1 The process of electro-catalysis on the electrode^[1]

1 物种的吸附脱附

1.1 电极电势与物种的吸附脱附

电极表面物种的吸附、脱附与电极电势有着密切的联系. 以光滑多晶Pt电极催化甲醇氧化为例, 如图2A所示^[7]. Pt表面甲醇氧化反应总是在高于一定电势停止, 而低于某一电势时又发生, 该过程主要与特定电极电势下形成的含氧物种 OH_{ads} 有关(0.6 ~ 0.8 V vs. SHE). 图2B示出, 甲醇氧化发生在Pt表面欠电势沉积的 H_{upd} 原子脱附(0.4 V vs. SHE)之

后, 甲醇吸附后, 并未出现甲醇的电化学氧化, 电极电势达到0.65 V vs. SHE时, 水离解, 形成能使甲醇氧化与中间物种CO氧化的含氧物种^[8]. 此外, CO在Pt表面的强吸附, 系Pt向其间的 σ - π 键反馈电子, 显然, 随着电极电势正移, Pt向外输出电子的能力减弱, 这种反馈能力不断削弱, σ - π 键断裂. 因此, 高电势下, CO不能在Pt表面吸附. 该过程说明电极电势的变化直接影响着电极表面物种的形成、吸附与脱附.

电极电势与物种吸附脱附间的关系, 可据甲醇电化学氧化双途径机理, 利用电极电势(E), 毒性中间体CO的表面覆盖度(x)和含氧物种 H_2O_a 的表面覆盖度(y)三个主要的变量, 建立能够表征甲醇电化学氧化过程电势振荡的非线性动力学模型^[9]. 甲醇氧化过程中毒性中间体CO的产生是电势振荡的诱因; 含氧物种 H_2O_a 的生成与消失是维系振荡的直接原因; 电极电势 E 对CO和含氧物种 H_2O_a 所参与反应的耦合反馈作用是甲醇电化学氧化呈现电势振荡的根本原因. 电流密度较小时, 电极电势 E 对CO和含氧物种 H_2O_a 所参与反应的耦合反馈作用并不强烈, CO的覆盖度 x 和含氧物种 H_2O_a 的覆盖度 y 达到稳定态后不再随时间变化, 因而无电势振荡. 随着外控电流密度的增大(电势正移), 电极电势 E 对CO和含氧物种 H_2O_a 所参与反应的耦合反馈作用增强, 即Pt表面CO的集聚使表面活性位的减少, 相应电极电势升高, 含氧物种 H_2O_a 产生速率增加促进CO的氧化, 随之电极电势降低, 至此产生电势振荡. 当电流密度进一步增大时, 甲醇电化学氧化按不生成毒性中间体CO的途径进行, 反应不存在产生电化学振荡的诱因, 即CO的形成与去除, 因而无

电势振荡现象.

1.2 催化剂电子构型与物种的吸附脱附

除电极电势的变化影响电极表面物种的形成、吸附与脱附外, 催化剂本身的电子构型直接决定着物种吸脱附的难易程度, 相同催化剂不同晶面因结构差异而有完全不同的催化活性. 图3示出, Pt低指数晶面对CO有不同的催化氧化活性, 其因是Pt低指数晶面上物种的形成和吸附差异促进或阻碍了CO的电催化氧化^[10-15]. Markovic组^[11-15]发现, 只有当电势高于0.8 V (vs. SHE)时, Pt(110)-(1 × 1)对弱吸附的 $CO_{ad,w}$ 才具有催化活性, 而Pt(111)、Pt(110)-(1 × 2), 和Pt(100)在0.5 V, 即能够催化氧化 $CO_{ad,w}$. 低电势下, Pt各低指数晶面催化氧化 $CO_{ad,w}$ 的活性顺序: Pt(110)-(1 × 1) << Pt(111) << Pt(110)-(1 × 2) << Pt(100). 表面形成的 OH_{ad} 主要控制 $CO_{ad,w}$ 的氧化移除. OH_{ad} 可优先在Pt(100)、Pt(110)-(1 × 2)、Pt(111)晶面上吸附形成, 因而, 催化氧化 $CO_{ad,w}$ 的活性高. 对高电势下强吸附 CO_b 的氧化, 各Pt晶面的催化活性顺序发生变化: Pt(100) < Pt(110)-(1 × 2) < Pt(111) < Pt(110)-(1 × 1). 当电势高于0.95 V时, 该电势下各晶面催化活性的取决于CO、 OH_{ad} 和电解质中阴离子的竞争性吸附差异.

催化剂对反应物种的吸附强度差异, 同样影响着其催化活性. 图4显示, 金属催化剂的氧还原催化活性与氧还原中间物种氧原子的吸附强度呈火山型关系. 催化剂对物种的吸附太弱使反应难以进行; 太强则脱附困难, 催化剂活性中心不容易释放; 只有其吸附强度在适宜范围时, 才具有最优催化活性^[16]. Nørskov小组发现金属催化剂对物种的吸附强度与金属表面原子d带中心值呈线性关

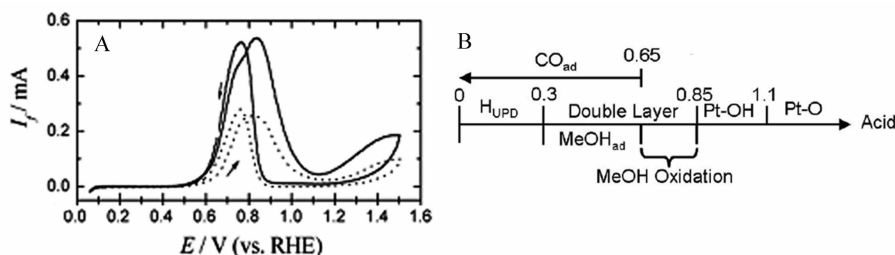


图2 A. 光滑的多晶Pt在0.1 mol·L⁻¹甲醇 + 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液(虚线)与0.1 mol·L⁻¹甲醇 + 0.5 mol·L⁻¹ HClO₄溶液(实线)室温25 °C下的循环伏安曲线, 扫描速率10 mV·s⁻¹; B. 酸性介质中Pt表面甲醇吸附氧化过程示意图^[8]

Fig. 2 The CV curves on smooth polycrystalline Pt in 0.1 mol·L⁻¹ methanol + 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solutions (dotted line) and in 0.1 mol·L⁻¹ methanol + 0.5 mol·L⁻¹ HClO₄ solutions (solid line) at 25 °C, scan rate 10 mV·s⁻¹ (A)^[7]; and the methanol electro-oxidation process on the Pt surface in acid solution (B)^[8]

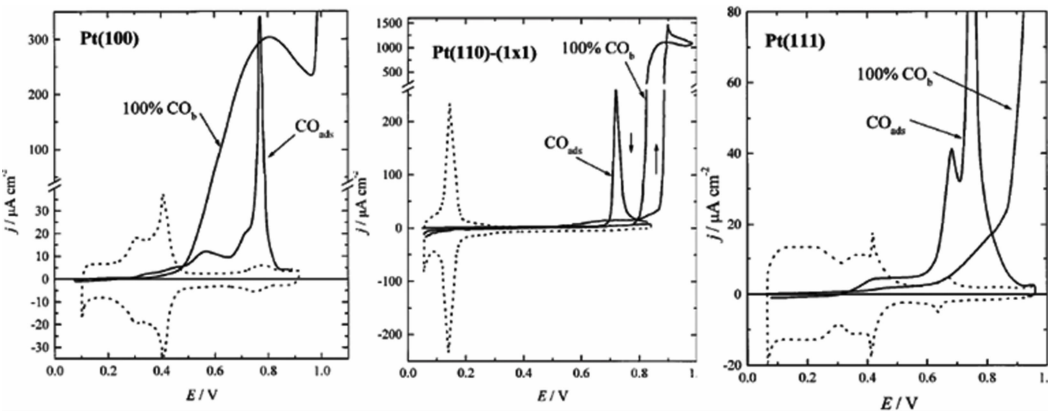


图 3 Pt(100),Pt(110)-1× 1 和 Pt(111)晶面上 CO 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的溶出伏安曲线^[11]
Fig. 3 Base voltammograms (50 mV·s⁻¹) superimposed with stripping voltammograms (20 mV·s⁻¹) of CO_{ads} in Ar purged electrolyte and potentiodynamic curves (20 mV·s⁻¹) for oxidation of 100% CO_b on single crystal Pt(100), Pt(110)-1×1 and Pt(111) electrodes in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solutions^[11]

系(如图4B),即d带中心理论^[17].据此,可将金属催化剂电子构型(d带中心)与催化活性关联起来,通过调节金属催化剂电子构型改变物种的吸附强度,即可调控催化剂的催化活性.

依据上述关系,作者课题组利用催化剂-载体间相互作用,通过改变载体来调节催化剂d带中心.图5示出,以巯基化修饰的碳纳米管(SH-CNTs)为载体,因-SH中S有较大的电负性,致使Pt将电子转移给载体SH-CNTs,增强了Pt与SH-CNTs间的相互作用,降低了金属催化剂的d带中心(XPS结合能变大),减弱了Pt与CO间的反馈π键,从而提高了催化剂的催化活性和抗CO中毒性^[18].以Ti₃C₂为载体,Ti将电子转移给Pt,增加了Pt的电子密度,此时,Ti—Pt间的强相互作用,使Pt以原子形式分散在载体表

面,削弱了Pt—Pt键,从而相对于Pt/C,升高了Pt的d带中心(XPS结合能降低)^[19].

此外,合金也可有效的调节催化剂d能带结构.密度泛函理论计算发现,PtMo合金中Mo将电子转移给邻近的Pt,增加了表面Pt原子的过剩电子,有效的维持了PtMo在毒性物种SO₂吸附前后d能带结构(如图6所示).Pt在SO₂吸附前后d带中心向Fermi能级方向移动了0.49 eV,而PtMo的d带中心仅向Fermi能级方向移动了0.19 eV,证实Mo通过调节Pt的d能带结构,提高了PtMo的抗SO₂毒性^[20].

2 电子转移

电子在电极与反应物之间能否顺利实现电子转移,是电化学催化的核心问题之一.在电极与其表面附近的反应粒子之间,电子转移不仅要跃过

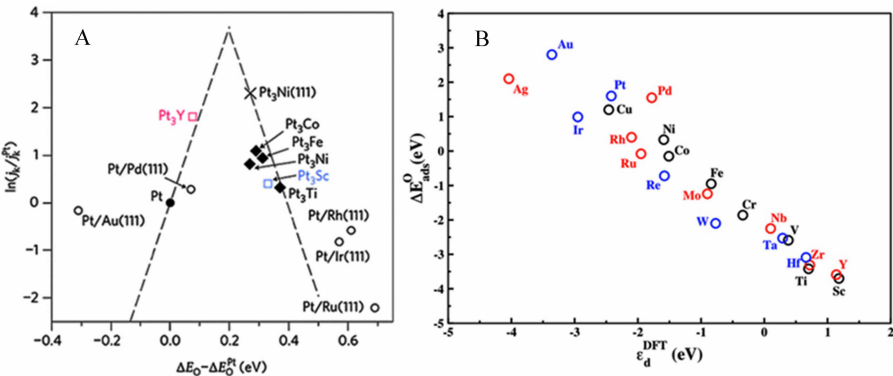


图4 A. 金属催化剂的催化活性与中间物种O吸附强度关系图^[16]; B. 金属催化剂的d带中心值与O吸附强度的变化关系^[17]
Fig. 4 The relationship between the activity of catalysts and the adsorption energy of O atom (A)^[16] and the relationship between the d-band center of catalysts and the adsorption energy of O atom (B)^[17]

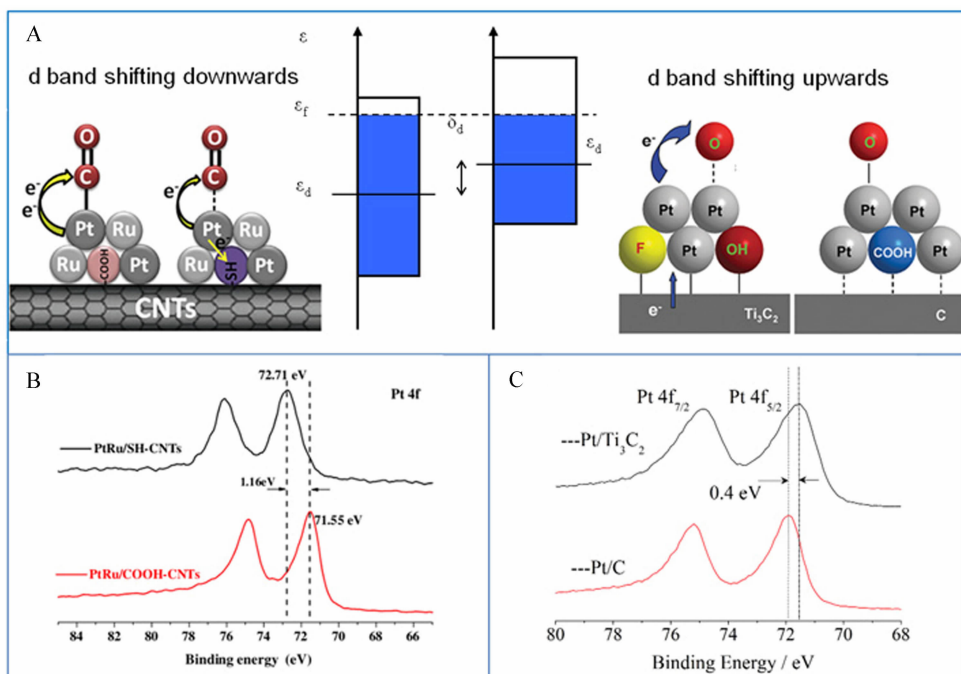


图5 催化剂载体间相互作用对催化剂d带中心的调节示意图(A)以及Pt在不同载体上XPS(B,C)谱图^[18-19]

Fig. 5 Illustrations in the changes of the d band center by catalysts-support interactions (A) and XPS data of Pt 4f on different supports (B, C)^[18-19]

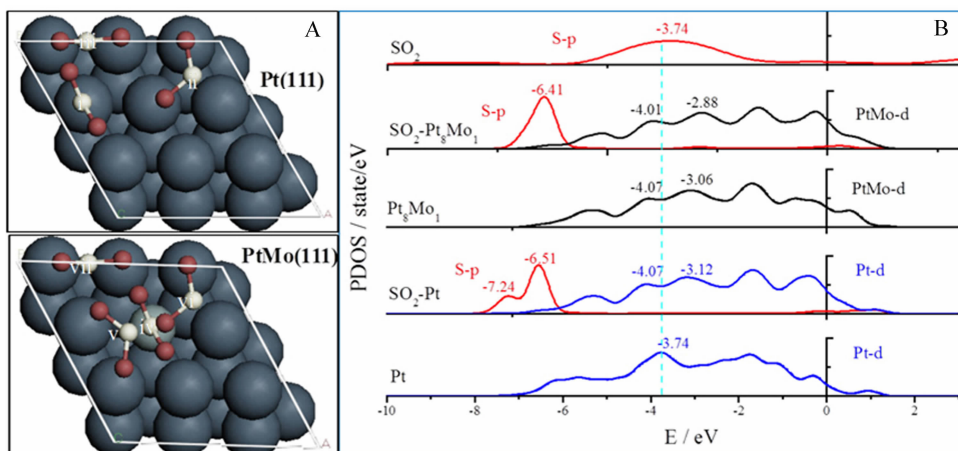


图6 Pt、PtMo上 SO_2 吸附构型(A)和Pt、PtMo吸附 SO_2 前后的分态密度图(B)^[20]

Fig. 6 The adsorption structures of SO_2 on Pt and PtMo (A) and the partial density of state on Pt and PtMo before and after SO_2 adsorption (B)^[20]

空间的距离,还需跃过一定高度的能垒^[21]. 电子从能垒的一边转移到能垒的另一边有两种可能方式:一是经典方式,电子从环境获取足够的能量(活化能)从而穿越能垒;另一种方式即隧穿效应(Tunneling,属量子效应),此时电子发生隧穿的必要条件为:供体和受体上相同能量能级间电子的隧穿有最大几率.

相对于化学反应,电化学反应可调控电极电势改变反应活化能,从而可改变反应的方向和速率. 反应速率、电极电势与活化能的关系式如方程(1)~(3). 式中 k_c 和 k_e 分别为化学反应和电化学反应速率, ΔG_{AC} 为化学反应或平衡态时的活化能, ΔG_{AE} 为电化学反应活化能, α 为阴极反应的传递系数. 如阳极反应,电极电势 E 正移后,阳极反应活化

能 $\Delta G_{A,E}$ 降低,随之阳极反应速率 k_E 增大.相应的导致阴极反应的活化能增大,阴极反应受阻.

$$k_c = A_c e^{-\Delta G_{A,c}/RT} \quad (1)$$

$$\Delta G_{A,E} = \Delta G_{A,C} - (1-\alpha)F(E-E^0) \quad (2)$$

$$k_E = A_E \exp(-\Delta G_{A,C}/RT) \exp[(1-\alpha)F(E-E^0)] \quad (3)$$

同样,催化剂自身的电子结构的变化也可改变电化学反应速率.图7示出,假定电极与溶液之间的电势差为零,当外加电压 V 使电子流入电极(阴极极化)或从电极中移出电子(阳极极化),金属表面电子的功函变为 $\phi + e_0 V$ (e_0 电子的电荷, V 考虑正负号)^[21]. 此时,电极表面激发出的电子穿过界面或者跃过能垒更容易(阴极极化)或困难(阳极极化), $\phi + e_0 V \leq E_g$ 时,电子可发生隧穿. 功函数表示电极表面激发出一个电子穿过界面所需的能量,其随电极电势变化. 因此,除改变电极电势外,还可调节催化剂的功函数,减小阴极极化(或阳极极化)并提高电子转移速率.

在真空条件下,功函数与Fermi能级能量一致. Fermi能级定义,0 K时价带的最高已占分子轨道(HOMO). 结合前线分子轨道理论,可以简化为依据电催化剂HOMO能级,探究该电催化剂极化的难易和电子转移的快慢.

据此,借助催化剂HOMO能级与电子转移的关系,作者课题组利用密度泛函理论探究Pt, Pd催

化活性随载体从C至TiO₂而变化^[22],以及PANI增强Pt/C催化剂活性的本质缘由^[23-24]. TiO₂载体可有效增大Pd/TiO₂ HOMO轨道的空间尺寸,克服了Pd/C HOMO与O₂ LUMO空间尺寸悬殊,重叠小,因而电子转移的难度(如图8A). PANI可将电子转移给载体C和Pt,提高自身导电性的同时,提高了PANI@Pt/C体系的HOMO能级,降低Pt原子的d带中心. PANI@Pt/C体系电子构型的变化和PANI与Pt/C之间的作用强度成线性关系,即Pt/C与PANI之间的作用越强,d带中心越低,HOMO能级越高,该变化利于催化剂与氧气间的电子转移和中间物种的脱附,从而催化活性增强(图8B).

通过构建PtPd近表面合金模型,调节PtPd原子比以改变催化剂的电子构型,进而提高催化活性^[24]. 图9示出,Pt: Pd为1:3时,HOO*离解为HO和O的活化能仅为12 kJ·mol⁻¹,说明该催化剂有助于O—O键的断裂,但其对O的吸附能太强,难脱附,阻碍了后续反应,故并非最理想的氧还原为水(ORR)的催化剂. Pt: Pd为1:1或3:1时,其对物种的吸附能较纯Pt低约0.2 eV,具有最优ORR催化活性.

3 催化剂稳定性

催化剂的稳定性系催化剂的两个关键属性之一. 图10给出了Pt/C催化剂在电化学条件下氧化还原性能衰减的机理:氧还原之中间物种H₂O₂的氧化、载体与Pt腐蚀性溶解、再沉积,迁移、团聚等,致使催化剂

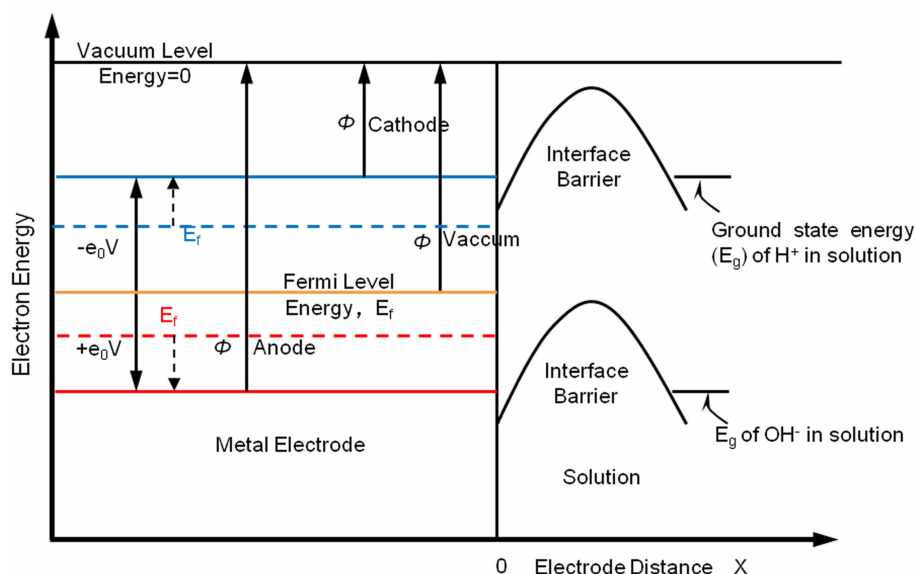


图7 金属电极与溶液中H⁺与OH⁻离子在电极界面上的势能垒示意图^[21]

Fig. 7 Illustration of the potential energy barriers on the electrode interface^[21]

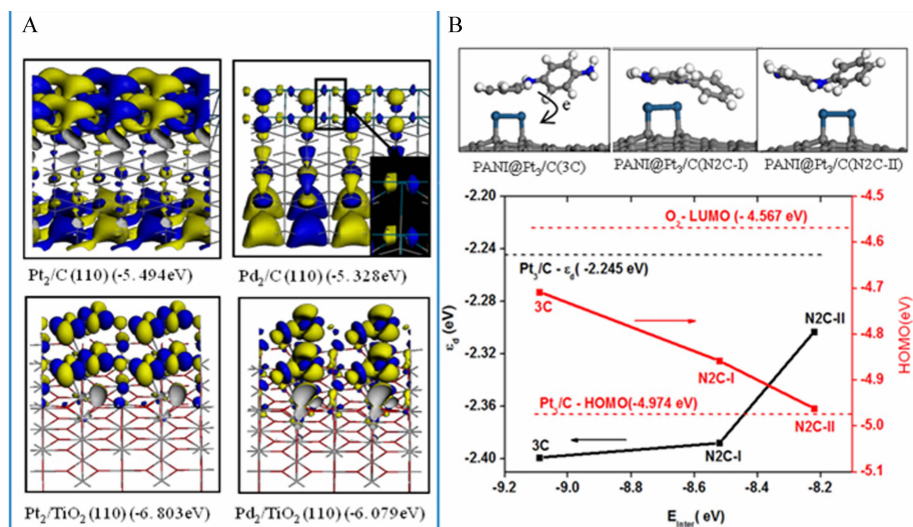


图8 负载在C、TiO₂载体上的Pt、Pd HOMO轨道及能级值^[22](A)和PANI@Pt/C d带中心、HOMO能级随PANI与Pt/C间作用强度的变化^[24](B)

Fig. 8 HOMO shapes of Pt and Pd supported on C and TiO₂^[22] (A) and the relationship among the HOMO energy, d band center and the E_{inter} (PANI-Pt/C)^[24] (B)

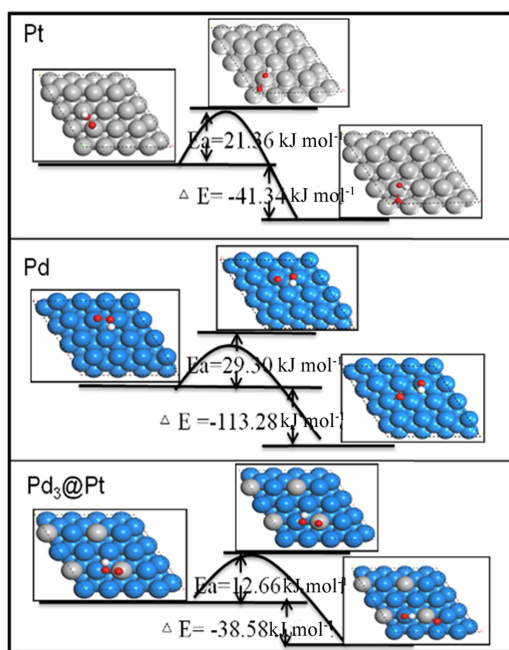


图9 Pt、Pd、PtPd近表面合金上HOO*物种离解能垒^[25]

Fig. 9 The dissociation energies of the HOO* species on pure Pt, Pd and the near-surface of Pt₃Pd alloy^[25]

性能逐渐衰退下降,工作寿命缩短、可靠性降低^[26]。

选用较碳更耐蚀且与金属催化剂有强相互作用的载体系提高催化剂稳定性的有效方法之一。碳黑载体(简称XC-72R),有着高比表面积且含有

大量的缺陷和不饱和键,极易被氧化,形成新表面缺陷,从而导致其负载的贵金属催化剂的迁移团聚。高度石墨化新型纳米结构碳载体,如碳纳米管(CNTs)、纳米碳纤维(CNFs)、石墨烯、有序介孔碳(OMC)、碳纳米卷(CNCs)和碳纳米角(SWNHs)等,可有效缓解碳腐蚀。

高度石墨化碳载体可缓解碳腐蚀,但其表面呈现化学惰性,没有足够数量的活性位点可锚定Pt的前驱体或Pt颗粒。而传统方法(例如浸渍法)很难将金属催化剂成功分散在碳载体上,载量较高的Pt尤为困难。为解决此问题,通过强酸氧化处理在石墨化碳载体的表面引入极性氧基团,以提高前驱体的吸附。然而,这些极性基团又正是载体腐蚀破坏的缘故,由此导致整个石墨化碳载体的腐蚀,催化剂稳定性降低。

作者课题组以碳纳米管(CNTs)为载体,利用巯基(-SH)与Pt颗粒间的相互作用进一步增强催化剂的稳定性^[26-27]。1500周期循环伏安老化实验后,Pt/pristine-CNTs和Pt/COOH-CNTs催化剂的ECSA分别下降了48.1%和81.3%,而Pt/S-CNTs催化剂的ECSA仅减少了22.3%。密度泛函理论研究揭示SH-CNTs的巯基S原子d空轨道参与成键,与s、p轨道杂化后可与多个原子成键,在锚定金属催化剂的同时,还能够与碳成键,保持CNTs的完美构型,

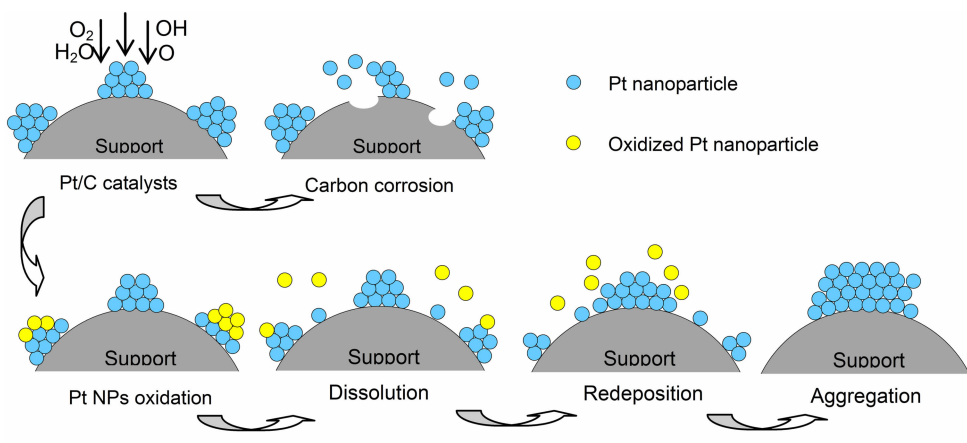


图10 Pt/C纳米催化剂电化学活性表面积降低机理示意图^[26]
Fig. 10 Illustration of the mechanism for the loss of ECSA on Pt/C nanocatalyst^[26]

因而呈现了优异的耐腐蚀性. 同时—SH与Pt间强相互作用,抑制了Pt的迁移(Pt在SH-CNTs上的迁移活化能增加,如图11),降低了Pt的d带中心,有效提高了Pt纳米颗粒的氧化电势.

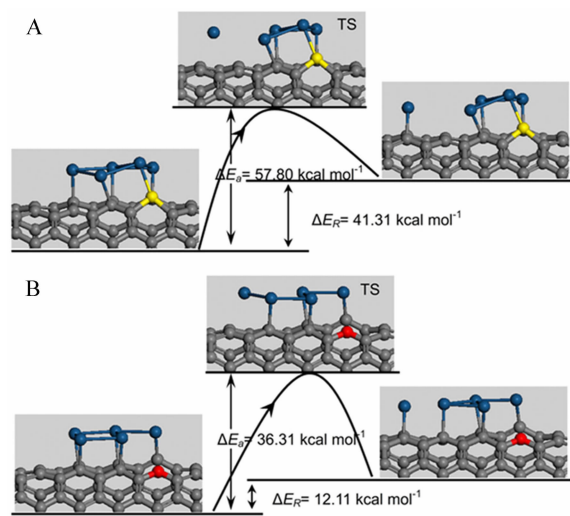


图11 Pt簇分别在SH-SWCNTs (A)和OH-SWCNTs (B)上的迁移反应能^[27]
Fig. 11 Reaction energy diagrams for the migration of a Pt cluster on SH-SWCNTs (A) and OH-SWCNTs (B)^[27]

蒙脱土(MMT)担载Pd在酸性条件下显示出很好的氧还原活性和稳定性^[28]. 密度泛函理论计算表明,载体蒙脱土中AlO₆的O原子与Pd形成Pd-O(AlO₆)结构,可有效地锚定Pd,PDOS也证实AlO₆中O原子

p轨道与Pd的d轨道有最大重叠,吸附后均发生离域且向低能级方向移动(图12). 含氧化物氧化MMT缺陷位的Si时,SiO₂四面体结构发生重构,形成稳定的Pd-O(SiO₄)结构,并进一步锚定Pd,增强了Pt/MMT的稳定性. MMT在有效锚定Pd的同时,MMT-Pd间的相互作用使Pd的d轨道电子发生离域,d带中心负移,从吸附前的-1.16 eV负移到吸附后的-1.84 eV(如图12所示),对中间物种O的吸附减弱,易脱附释放出更多的活性位点,进而催化活性增强.

因此,有效利用较高稳定性、高抗腐蚀性的载体与催化剂间的强相互作用,可再提升催化剂的抗氧化、抗团聚性能,增强催化剂稳定性.

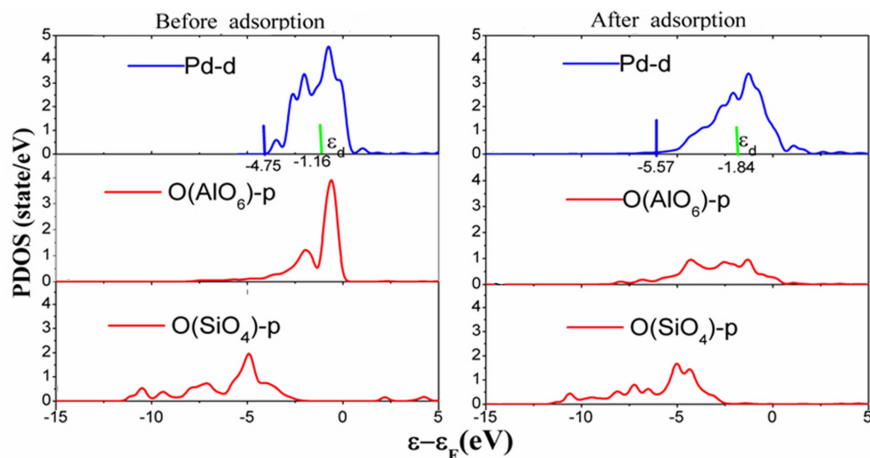
4 结 论

围绕电催化过程,综述总结了利用密度泛函理论,探索电极电势、电催化剂结构对物种的吸附脱附、电子转移以及电催化剂稳定性影响.

(1)电极电势与金属催化剂d带中心影响着电极表面物种的形成、吸附和脱附,可通过合金、载体-催化剂间相互作用调节催化剂的d带中心,寻找最优吸附强度的催化剂,以期提高催化活性.

(2)电化学反应速率可通过电极电势与催化剂的Fermi(HOMO)能级调控,结合前线分子轨道理论,可直接依据催化剂的Fermi或HOMO能级探究该电催化剂极化的难易和电子转移的快慢.

(3)选用高稳定性和抗腐蚀性的载体,利用载体-催化剂间强相互作用,提高催化剂的抗氧化、抗

图12 Pd₅与MMT成键前后的分态密度图^[28]Fig. 12 The PDOS of Pd₅ before and after being adsorbed on MMT^[28]

团聚性能,以期进一步增强催化剂的活性和稳定性.

参考文献(References):

- [1] The process of electro-catalysis on the electrode[EB/OL]. <http://www.vedidoo.de/nadine+ortel>
- [2] Cha Q X (查全性). Introduction to electrodes kinetics, 3rd ed[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2011.
- [3] Kohn W, Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals[J]. Reviews of Modern Physics, 1999, 71(5): 1253-1266.
- [4] Krcha M D, Janik M J. Examination of oxygen vacancy formation in Mn-doped CeO₂(111) using DFT+U and the hybrid functional HSE06[J]. Langmuir, 2013, 29(32): 10120-10131.
- [5] Nayak S, Biedermann P U, Stratmann, et al. A mechanistic study of the electrochemical oxygen reduction on the model semiconductor *n*-Ge (100) by ATR-IR and DFT [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15 (16): 5771-5781.
- [6] Huang S P, Shiota Y, Yoshizawa K. DFT study of the mechanism for methane hydroxylation by soluble methane monooxygenase (sMMO): Effects of oxidation state, spin state, and coordination number[J]. Dalton Transactions, 2013, 42(4): 1011-1023.
- [7] Wang H. DEMS study on methanol oxidation at poly- and monocrystalline platinum electrodes: The effect of anion, temperature, surface structure, Ru adatom, and potential [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111, 7038-7048.
- [8] Kucernak A R, Offer G J. The role of adsorbed hydroxyl species in the electrocatalytic carbon monoxide oxidation reaction on platinum[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(25): 3699-36711.
- [9] Li L L(李兰兰), Wei Z D(魏子栋), Qi X Q(齐学强), et al. Chemical oscillation in electrochemical oxidation of methanol on Pt surface[J]. Scientia Sinica Chimica B Chemistry(中国科学 化学), 2008, 51(4): 322-332.
- [10] Keiji K, Takako S, Hiroyuki U. Adsorption/oxidation of CO on highly dispersed Pt catalyst studied by combined electrochemical and ATR-FTIRAS methods: Oxidation of CO adsorbed on carbon-supported Pt catalyst and unsupported Pt black[J]. Langmuir, 2008, 24(7): 3590-3601.
- [11] Markovic N M, Ross Jr P N. Surface science study of model fuel cell electrocatalysts[J]. Surface Science Reports, 2002, 45(4/6): 117-229.
- [12] Schmidt T J, Ross P N, Markovic N M. Temperature-dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolyte: Part 1: CO oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105 (48): 12082-12086.
- [13] Markovic N M, Grgur B N, Lucas C A, et al. Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1 × 2) and Pt(110)-(1 × 1) surface[J]. Surface Science, 1997, 384(1/3): L805-L814.
- [14] Markovic N M, Lucas C A, Grgur B N, et al. Surface electrochemistry of CO and H₂/CO mixtures at Pt(100) interface: Electrode kinetics and interfacial structures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103 (44): 9616-9623.
- [15] Grgur, B N, Markovic N M, Lucas C A, et al. Electrochemical oxidation of carbon monoxide: From platinum single crystals to low temperature fuel cells catalysts. Part I: Carbon monoxide oxidation onto low index platinum

- single crystals[J]. Journal of Serbian Chemical Society, 2001, 66(11/12): 785-797.
- [16] Calle-Vallejo F, Koper M T, Bandarenka A S. Tailoring the catalytic activity of electrodes with monolayer amounts of foreign metals[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(12): 5210-5230.
- [17] Baraldi A, Lizzit S, Comelli G, et al. Spectroscopic link between adsorption site occupation and local surface chemical reactivity[J]. Physical Review Letters, 2004, 93(4): 046101.
- [18] Guo L, Chen S G, Li L, et al. A CO-tolerant PtRu catalyst supported on thiol-functionalized carbon nanotubes for the methanol oxidation reaction[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 360-364.
- [19] Xie X H, Chen S G, Ding W, et al. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$) nanosheets for oxygen reduction reaction[J]. Chemical Communication, 2013, 49(86): 10112.
- [20] Xia M R (夏美荣), Li L (李莉), Qi X Q (齐学强). DFT study on the mechanism of PtMo resistance to SO_2 poisoning[J]. Scientia Sinica Chimica B Chemistry (中国科学 化学), 2011, 41(12): 1826-1832.
- [21] Bockris J O M, Khan S U M. Quantum electrochemistry [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press (哈尔滨工业大学出版社), 1988.
- [22] Li L(李莉), Wei Z D(魏子栋), Zhang Y(章毅), et al. DFT study of difference caused by catalyst supports in Pt and Pd catalysis of oxygen reduction reaction[J]. Scientia Sinica Chimica B Chemistry (中国科学 化学), 2009, 52(5): 571-578.
- [23] Chen S G, Wei Z D, Qi X Q, et al. Nanostructured polyaniline-decorated Pt/C@PANI core-shell catalyst with enhanced durability and activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(32): 13252-13255.
- [24] Li L(李莉), Xue Y(薛云), Xia M R(夏美荣), et al. Density functional theory study of electronic structure and catalytic activity for Pt/C catalyst covered by polyaniline [J]. Scientia Sinica Chimica B Chemistry (中国科学 化学), 2013, 43(11): 1566-1577.
- [25] Xia M R, Liu Y, Wei Z D, et al. Pd-induced Pt(IV) reduction to form Pd@Pt/CNT core@shell catalyst for a more complete oxygen reduction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(46): 14443.
- [26] Li L, Chen S G, Wei Z D, et al. Experimental and DFT study of thiol-stabilized Pt/CNTs catalysts [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(48): 16581-16587.
- [27] Chen S G, Wei Z D, Guo L, et al. Enhanced dispersion and durability of Pt nanoparticles on a thiolated CNT support[J]. Chemical Communications, 2011, 47(39): 10984-10986.
- [28] Xia M R, Ding W, Xiong K, et al. Anchoring effect of exfoliated-montmorillonite-supported Pd catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(20): 10581-10588.

Electrochemical Catalysis: A DFT Study

LI Li, WEI Zi-dong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In this review, we focus on achievements in electro-catalysis based on the density function theory study. The relationships among the electrode potential, electronic structure of catalysts and electro-catalytic activity are summarized in three parts: the adsorption and desorption of species, electron transfer, and stability of catalysts. The electrode potential and the electronic structure (d-band center or Fermi (HOMO) energy) of catalysts significantly influence the formation, adsorption and desorption of surface species on electrode. The electro-catalytic activity can be improved by modulating the electrode potential and electronic structure of catalysts.

Key words: electrochemical catalysis; density functional theory; d band center; electron transfer; stability; Fermi