文章编号: 1001-3555(2016)01-0080-08

石墨烯中的 Stone-wales 缺陷对铂原子催化解离氧分子的影响

王清云1, 佟永纯1*, 徐新建1, 王永成2

(1. 河西学院化学化工学院甘肃省河西走廊特色资源利用重点实验室,甘肃张掖 734000;

2. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要:采用密度泛函理论中的 UB3LYP 方法,研究了石墨烯中的 Stone-wales 缺陷对铂原子催化解离氧气分子的影响.通过计算发现,氧气分子在以 Stone-wales 缺陷石墨烯片为载体的铂上(Pt-SW)形成 3 种吸附结构,通过 4 条路径,最终生成两种产物.氧气分子最易通过 [2+1]环加成作用,吸附在以 Stone-wales 缺陷石墨烯片为载体的 Pt 的表面上,吸附能(*E*_{ads})为-0.64 eV.由于石墨烯片上的 Stone-wales 缺陷的存在,氧气分子在 Pt-SW 上解离的 4 条路径中最有利的解离路径中的决速步能垒都明显高于氧气在以完美石墨烯为载体的 Pt(Pt/Graphene)上解离的 能垒(1.51 eV vs 1.35 eV),相应吸收的热量也高于在 Pt/Graphene 上吸收的热量(0.79 eV vs 0.15 eV).

关键词: Stone-wales 缺陷石墨烯; 催化; 密度泛函理论

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

燃料电池是一种高效无污染的电化学电源,是 将化学能转化为电能的装置^[1],而氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR) 几乎是各种燃料电 池的阴极反应^[2],但对于其反应机理的研究远远不 及氢电极的研究. 在燃料电池中, 电极催化剂在电 极反应中起着至关重要的的作用.近年来,关于燃 料电池的电极催化剂的研究主要集中在贵金属[3-4] 及非贵金属催化剂.虽然非贵金属催化剂的使用能 够大大降低成本,但是其催化效率却达不到商业发 展的要求, 而 Pt 基催化剂仍然是迄今为止催化效 果最好,使用最多的催化剂.对于燃料电池中贵金 属催化剂来说,一般是将贵金属负载在高比表面的 载体上,而载体对于催化剂的性能起到至关重要的 作用, 它不仅为金属粒子的高分散性和稳定性提供 了可能,而且通过金属-载体相互作用对催化剂的 性能也会产生一定的作用[5-6].

近年来,随着各种新型碳材料如富勒烯、碳纳 米管、碳纳米纤维、石墨烯等的发现以及低金属含量 在催化应用研究的深化,使得在燃料电池中以非金 属碳材料为载体的 Pt 催化剂上 ORR 的研究变得尤 为重要^[7-10].这些载体中石墨烯(Graphene)因具有 高比表面积,良好的导电性和较高的化学稳定性, 从而得到了广泛的研究^[11]. Kou 等^[12]将 Pt 纳米粒 子负载在石墨烯上(Pt/Graphene),制备的 Pt/Graphene 催化剂的氧还原性能远远优于商用催化剂 Pt-FGS. Li 等^[3]制备的 Pt/Graphene 催化剂,发现 其催化性能是商用的 2 倍,同时 Pt 催化剂的稳定 性也得到了提高.

石墨烯作为新型的碳材料,在燃料电池催化领域上存在巨大的应用前景^[13-14].然而石墨烯在生长过程中不可避免的会形成缺陷,如单空位缺陷(single-vacancy defect)、双空位缺陷(di-vacancy defect)、 Stone-wales(SW)缺陷等^[15-17].当然,石墨烯缺陷也 可以通过离子束辐射或者化学方法形成^[18-19].这些 缺陷的石墨烯被称之为非功能化的石墨烯,当以缺 陷石墨烯为载体的 Pt 催化剂对 O₂ 分子的解离会有 什么样的影响呢?SW 缺陷是石墨烯缺陷中最重要的 拓扑缺陷之一^[20-21],具有良好的动力学稳定性,一 旦在石 墨烯生长过程中形成 SW 缺陷就很难恢 复^[22].那么 SW 缺陷的存在对于 Pt 催化剂有什么影 响呢?我们选取以 SW 缺陷石墨烯为载体的 Pt 催化 剂(Pt-SW)为研究对象,探讨其对 O₂ 分子的催化性

收稿日期: 2015-11-03;修回日期: 2015-12-23.

基金项目: 甘肃省教育厅高等学校科研项目(项目编号:2015A-140)资助(Scientific Study Project for Institutes of Higher Learning, Ministry of Education, Gansu Province (No. 2015A-140)).

作者简介:王清云(1982-),女,研究生,研究方向为量子化学,联系方式:w_qingyun@163.com(Wang Qing-Yun (1982-); Female; Graduate student; The research direction: Quantum chemistry; Contact: w_qingyun@163.com).

^{*} 通讯联系人, E-mail:w_qingyun@163.com; tongjia12@163.com.

能,并从中得到一些有意义的结论.

1 理论模型与计算方法

我们采用了 Ding 等^[23]所采用的 SW 缺陷模型. 首先,构建了一个含有 42 个碳原子和 16 个氢原子 的完美结构石墨烯片如图 1a 所示.这些终端氢原 子被用来饱和模型四周碳原子所具有的悬键.接下 来,选取模型中心的一个 C—C 键,对其旋转 90°, 这样就产生了一个理想的 SW 缺陷(如图 1b 所示). 在 SW 缺陷中没有悬键存在,这个过程是由完美结构石墨烯的四个六元环变为两个五元环和两个七元环.我们所采用的 SW 缺陷模型(C₄₂H₁₆)与先前的理论报道十分相似的^[24-26],并用此型模拟了整个反应过程.为了进一步证明这个模型的精度,使用含80个碳原子和22个氢原子的C₈₀H₂₂结构进行大模型验证,如图 1c 所示.结果证明采用的模型C₄₂H₁₆ 所得到的吸附能和能垒与大模型 C₈₀H₂₂ 相应的结果是一致的.



Fig. 1 The structure of pristine graphene (a: $C_{42}H_{16}$) and Stone-wales defect graphene (b: $C_{42}H_{16}$; c: $C_{80}H_{22}$)

 O_2 在 Pt-SW 上的吸附能(E_{ads})定义为: E_{ads} = $E[Pt-SW+O_2]-E[Pt-SW]-E[O_2], E[Pt-SW+O_2]$ 为 O_2 吸附在 Pt-SW 上的总能量, E[Pt-SW]为 Pt 吸 附在 SW 缺陷石墨烯上的能量, $E[O_2]$ 为 O_2 的能 量, 吸附能越负说明越容易吸附. O_2 在以原始石墨 烯为载体的 Pt(Pt/Graphene)上的吸附能定义同上.

我们采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法,对 Pt采用 Stuttgart 赝势基组,C、H、O采用 6-31G*基 组,并对基态反应势能面上的可能存在的所有反应 物、中间体、过渡态和产物进行了构型全优化.并且 得到了各驻点的总能量,并对其进行频率分析,各 过渡态构型有唯一的振动虚频.全部计算工作采用 Gaussian09 程序完成^[27].

2 结果与讨论

通过计算发现,虽然 O_2 分子的基态为三重态, 但是三重态的 O_2 分子很难吸附到单重态的 Pt/Graphene 和 Pt-SW 上,而单重态的 O_2 却较易吸附在 Pt/Graphene 和 Pt-SW 上并放出热量,这主要是由 于 Pt/Graphene 和 Pt-SW 碎片上的电子转移到了 O_2 的 π*轨道上.这与之前报道的关于 O₂ 与石墨烯、 纳米管及金属吸附的石墨烯纳米管之间的相互作用 是一致的^[28-30].接下来,整个 O₂ 分子解离过程都 是在单重态下进行的.

2.1 O₂ 在 Pt/Graphene 上的吸附和解离

我们对 O_2 在 Pt/Graphene 上的吸附和解离进 行了研究.研究发现, O_2 在 Pt/Graphene 上吸附存 在两种结构,一种为 O_2 的两个 O 同时吸附在 Pt 上 (ISa),另一种为 O_2 分子中的一个 O 吸附在 Pt 上 (ISb),其吸附能分别为-0.83 eV 和-0.22 eV(见 表1),相应的结构如图2所示.对于ISa, O_2 直接

表1 O₂ 吸附在原始石墨烯片上的两种结构 的吸附能及键长

Table 1 The adsorption energy (E_{ads}) and O—O bond length (d_{0-0}) for O₂ molecule adsorbed on Pt/Graphene

Species	$E_{ m ads}/{ m eV}$	d_{0-0} /Å
ISa	-0.83	1.38
ISb	-0.22	1.28

进攻 Pt, 形成一个 O—Pt—O 三元环(如图 2), 三 元环中的 O—O 键的键长为 1.38 Å, 比单个 O₂ 的 O—O 键(1.21 Å) 明显要长. O₂ 吸附在 Pt/Graphene 上之后, 石墨烯片与 Pt 之间的距离由原来的 2.10 Å 拉长到 2.19 Å, 这可能是由于 O₂ 的吸附作 用弱化了 Pt 与石墨烯片之间的相互作用. 对于 ISb, O₂ 中一个 O 以 124.65°的角度进攻 Pt, Pt—O 键键长为 1.92 Å, O—O 键键长为 1.28 Å, 稳定性 要低于 ISa.



图 2 O₂ 吸附在 Pt/Graphene 上的两种构型 Fig. 2 The structure of O₂ molecule adsorbed on Pt/Graphene

为了进一步探讨 O_2 在 Pt/Graphene 上的解离行 为,我们计算并研究了 O_2 在 Pt/Graphene 上最有利 的解离路径(如图 3).反应从最稳定的构型 ISa 开 始,经过过渡态 TSa 需翻越 1.35 eV 的能全到达产物 FSa.整个反应过程中,O—O 键的键长从 ISa 的 1.38 Å 增加 TSa 到 3.37 Å,最后产物 FSa 的 O—O 键键长为 3.57 Å. 计算结果表明 O—O 键逐渐被活 化,最终,其中的一个 O 已经转移到石墨烯片的 C 原子上(dc-o=1.47 Å),完成了 O_2 的解离过程.整 个反应为吸热反应,吸收的热量为 0.15 eV.





and dissociated on Pt/Graphene

2.2 O₂ 在 Pt-SW 上的吸附

当形成两个五元环和两个七元环的 SW 缺陷时,该处的化学作用及结合环境发生了很大的变化,Pt 主要吸附在缺陷处的 C—C 键上,与两个 C 原子结合形成一个 C—Pt—C 三元环的结构,Pt—C 键键长均为 2.10 Å,而 C—C 键键长由原来的 1.34 Å 变为 1.40 Å,略有拉长,这是由于 Pt 与 C 的相互作用导致的.通过 Mulliken 电荷分析可知,约有 0.056 e 的电荷从 Pt 原子转移到缺陷处的 C 原子上.

当 O_2 吸附在 Pt-SW 上时,发现 3 种吸附构型, 这3种结构分别为R1、R2和R3(如图4所示),其 中最容易以 R2 的形式吸附. R1 和 R2 的吸附结构 极为相似,都是通过[2+1]环加成作用形成一个 Pt---O---O 三元环结构. 对于 R1 来说, O----O 键与 SW 缺陷石墨烯片几乎与缺陷处的 C-C 键垂直, 而在 R2 中, O-O 键与缺陷处的 C-C 键呈现一定 的角度. R1 中的 O—O 键键长为 1.37 Å, Pt—O 键 键长均为2.00 Å, 而对于 R2 而言, O-O 键的键长 略有拉长为1.38 Å, Pt-O 键键长几乎没有变化. R1 和 R2 与单分子 O₂(d₀₋₀=1.21 Å)相比, 其 O-O都有拉长的现象,说明O2都有被活化的趋势.就 吸附能而言, R1 和 R2 的吸附能分别为-0.64 eV 和-0.65 eV, 两者吸附能也是非常接近的, 仅相差 0.01 eV. 对于 R3 来说, O₂ 以 125.47°的角度与 Pt 相互作用, 其中 0—0 键键长为 1.27 Å, Pt—20 键 的键长为 1.94 Å, Pt-4C 键的键长为 2.18 Å,



图 4 O₂ 在 Pt-SW 上的 3 种吸附构型

Fig. 4 The structure of O2 molecule adsorbed on Pt-SW

其吸附能为-0.06 eV,是3个结构中吸附能最高的,也是相对最不稳定的.采用 Mulliken 电荷分析 了 O_2 与 Pt-SW 之间电荷转移情况,R1 和 R2 上的 电荷转移分别为 0.48 a. u.和 0.52 a. u.,而 R3 上 O_2 与 Pt-SW 之间的电荷转移就相对较少,仅为 0.26 a. u.

2.3 O₂ 在 Pt-SW 上的解离反应

从反应物 R 出发可以形成 R1、R2 和 R3 3 种反 应复合物,这 3 种反应复合物通过不同的过渡态 和中间体最终形成两种产物(P1 和 P2),其解离 反应的势能面图和路径结构示意图如图 5 和图 6 所示.



图 5 O_2 在 Pt-SW 上解离反应路径中各驻点相对能量示意图 Fig. 5 Energetic profiles relating to the O_2 molecule adsorbed and dissociated on Pt-SW



图 6 O₂ 在 Pt-SW 上的解离反应路径示意图 Fig. 6 The structure of the O₂ molecule adsorbed and dissociated on Pt-SW

对于产物 P1, O₂ 中的一个 O 吸附在碳五元环 中的一个 C—C 键上, 形成一个 C—O—C 三元环结 构,其中两个 O—C 键键长分别为 1.43 Å 和 1.45 Å, 另外一个 O 吸附在 Pt上, Pt—O 键键长为 1.78 Å, 而两个 Pt—C 键键长都约为 2.17 Å, 比没有 O₂ 吸附时 Pt—C 键略有拉长.对于另一个产物 P2, O₂ 中的一个 O 吸附在碳七元环中的一个 C—C 上,也 形成一个 C—O—C 三元环结构,其中两个 O—C 键 键长均为 1.43 Å, 而另外一个 O 直接作用在 Pt 上 (*d*_{Pt-O}=1.78 Å). P1 的能量比 P2 低 0.15 eV,说 明 P1 是最为稳定的产物, 但是无论生成 P1 还是 P2 整个过程都是吸热的,吸热分别为 0.64 和 0.79 eV(如图 5 所示).

如图 5、6 可知,反应物 R 形成吸附结构 R1, 经过一个中间体(IM1)两个过渡态(TS1 和 TS2)最 终生成产物 P2. 在这一过程中,首先, R1 需要克 服 1.66 eV 的能垒生成 IM1, TS1→IM1 的过程中, 所放出的热量是很小的,仅有 0.10 eV. IM1 克服 0.24 eV 能垒到达产物 P2.

反应物 R 同时形成另一种能量更低些的反应 复合物 R2,其结果与 R1 很相似(如图 5、6). R2 经过一个较高的过渡态 TS3,即克服 2.10 eV 的能 全就可以直接形成产物 P1. 经过 R2 我们还发现了 另一条路径, R2 经过一个相对较低的能垒(*E*a = 1.51 eV)形成了一个新的中间体 IM2. 沿着反应势 能面 IM2→TS5→IM3→TS6→P2,最终形成了另一 个产物 P2. 这条反应路径中,由 R2 生成 IM2 这步 就成为这条路径的速控步骤. 对比由 R2 出发形成 的两条路径: R2→TS3→P1 和 R2→TS4→IM2→ TS5→IM3→TS6→P2,生成产物 P2 的路径的速控 步骤的能垒为1.51 eV 要比另一条路径的速控步骤 的能垒低0.59 eV,虽然 P1 的稳定性高于 P2,但就 动力学考虑 R2→TS4→IM2→TS5→IM3→TS6→P2 更容易进行. O₂ 与 Pt-SW 相互作用形成的另一种 反应复合物 R3 克服一个 1.91 eV 的高能垒生成中 间体 IM2, IM2 沿着前面叙述的反应路径进行最终 生成 P2.

 O_2 在 Pt-SW 的解离反应我们总共找到4条路 径,通过化学反应动力学考虑,R2→TS4→IM2→ TS5→IM3→TS6→P2 为最优反应路径. 与 O_2 在 Pt/ Graphene 上的吸附进行比较,从热力学角度分析, 都是吸热过程,但 O_2 /Pt-SW 体系吸收的热量要比 O_2 /Pt/Graphene 体系高出 0.64 eV. 从动力学上分 析, O_2 /Pt-SW 体系最优路径的速控步骤的能垒为 1.51 eV, 而 O₂ 在 Pt/Graphene 上只需要克服 1.35 eV 的能垒就能使 O₂ 解离.为了详细对比探讨当石 墨烯中有无 SW 缺陷时对 Pt 催化分解 O₂ 分子的影 响,我们对 O₂/Pt/Graphene 体系中的过渡态 TSa 和 O₂/Pt-SW 体系最优路径中决速步的过渡态 TS4 进行 了详细的分析.通过对比分析 TSa 和 TS4 的 Mulliken 电荷分布情况,发现对于 TSa 两个 O 原子的电荷 总共为-1.02 a. u., Pt 上的电荷为 0.677 a. u., 而 与 Pt 临近的石墨烯片 C 上的电荷变化不大,说明 主要是 Pt 与 O 发生了较强的相互作用.相对于过 渡态 TS4,两个 O 原子的电荷为-1.00 a.u., Pt 上 的电荷为 0.64 a.u.,而 SW 缺陷处的两个 C 的电 荷发生了较大的变化,分别为-0.29 a.u.和 -0.22 a.u.,说明 Pt 上的电子不光传递给了 O 还传 递给了缺陷处的 C,这就使得 Pt 的催化能力略有降 低.通过 TSa 和 TS4 的前线分子轨道我们也可以看 出,在图 7 中, TSa 与 TS4 的 LUMO 轨道和 HOMO-1 轨道非常相似,但是 HOMO 轨道略有不同. TSa



图 7 过渡态 TSa 和 TS4 的前线分子轨道 Fig. 7 The frontier molecular orbital of transition state TSa and TS4

中的 HOMO 轨道主要是 Pt 的 d 轨道与 O 的 P 轨道 构成的反键轨道,而对于 TS4 中 HOMO, Pt 的 d 轨 道与其中一个 O(距离石墨烯片较近的 O)的 p 轨道 有弱的成键作用,就是因为这弱的成键作用的存在 使得 Pt—O 断裂相对困难,也使得 O₂/Pt-SW 体系 中绝速步的能垒比 O₂/Pt/Graphene 体系中 O₂ 解离 的能垒高 0.16 eV.通过上面的分析我们不难看出 SW 缺陷的存在会降低 Pt 的 ORR 能力.

3 结论

为了探讨 SW 缺陷对于 ORR 是否有利,通过 密度泛函理论的计算,探究了 O₂ 在 Pt-SW 上的吸 附与解离.结果发现,O₂ 在 Pt-SW 上形成 3 种吸附 结构,通过 4 条路径,产生 2 种产物.O₂ 在 Pt-SW 上的化学吸附作用最易通过[2+1]环加成作用形成 一个三元环,随着 O₂ 的 O—O 键距离的拉长,促使 O₂ 以不同的路径进行劈裂.由于 O₂ 在 Pt-SW 上的 吸附能及解离过程中 O₂ 的解离所需要克服的能垒 都在比 O₂ 在 Pt/Graphene 上的高.因此,O₂ 更易吸 附在 Pt/Graphene 上,而 SW 缺陷石墨烯片对于

ORR 是不利的.

参考文献:

[1] a. Ren X M, Zelenay P, Thomas S, et al. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory [J]. J Pow Sour, 2000, 86(1/2): 111-116.

b. Zhang Rong(张蓉), Liu Lu(柳璐), Ma Fei(马飞), *et al.* Preparation and electrocatalytic activity of transition metal/nitrogendoped carboncatalysts for oxygen reduction reaction(过渡金属/氦掺杂石墨催化剂的制备及电催化氧还原)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2014, **28**(6): 553-563

c. Ren Hong-yan(任红艳), Liu Zheng-juan(刘郑娟), Xu Shan(许珊), et al. Rod-like ceria supported Pt as catalysts for methanol oxidation(棒状 CeO₂负载 Pt 催化 剂的合成及其电化学性能研究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2015, 29(2): 173-178.

[2] a. Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies [J]. Nature, 2001, 414: 345-352.
b. Wang Lin-lin(王琳琳), Wang Yun(王 赟), Liao

Wei-ping(廖卫平), et al. Ethanol electrocatalytic oxidation performance of carbon black-supported Pt-Sn bimetallic catalysts(炭黑负载 Pt-Sn 双金属催化剂对乙醇的电 催化氧化性能) [J]. J Mol Catal(China)(分子催 化), 2015, **29**(1): 35-44.

- [3] Li Y M, Tang L H, Li J H. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11 (4): 846-849.
- [4] Zhao Y C, Zhan L, Tian J N, et al. Enhanced electrocatalytic oxidation of methanol on Pd/polypyrrole-graphene in alkaline medium [J]. Electrochim Acta, 2011, 56(5): 1967–1972.
- [5] Antolini E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review [J]. Mater Chem Phys, 2003, 78(3): 563-573S.
- [6] Liu Wen(刘文), Zheng Long-zhen(郑龙珍), Li Yin-di(李引弟), et al. Synthesis of palladiumgraphene oxidae-Fe₃O₄ catalyst and its application in heck reaction(钯-氧化石墨烯-Fe₃O₄ 催化剂的制备及其对 Heck 反应 催化研究)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2011, 25(6): 549-556.
- [7] Du S. A facile route for polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes with in situ grown Pt nanowires [J]. J Pow Sour, 2010, 195 (1): 289–292.
- [8] Koenigsmann C, Wong S S. One-dimensional noble metal electrocatalysts: a promising structural paradigm for direct methanol fuel cells [J]. Energy Environ Sci, 2011, 4: 1161-1176.
- [9] Lv R, Cui T, Jun M S, et al. Open-ended, N-doped carbon nanotube-graphene hybrid nanostructures as high-performance caetalyst support [J]. Adv Fun Mater, 2011, 21(5): 999-1006.
- [10] Xiong B, Zhou Y, Hayre R Ó, et al. Facile single-step ammonia heat-treatment and quenching process for the synthesis of improved Pt/N-graphene catalysts [J]. Appl Surf Sci, 2013, 266: 433-439.
- [11] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [12] Kou R, Shao Y Y, Wang D H, et al. Enhanced activeity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction [J]. Electrochem Commun, 2009, 11(5): 954–957.
- [13] Chen X Y, Liu G P, Zhang H Y, et al. Fabrication of graphene oxide composite membranes and their application for pervaporation dehydration of butanol [J]. Chin J Chem Engin, 2015, 23(7): 1102-1109.

- [14] Zhou Wei(周薇), Hu Xiao-long(胡晓龙), Zhao Xiao-rong(赵小蓉), et al. Preparation of graphene-BiOBr composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation(石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2014, 28(4): 367-375.
- [15] Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov A V. Structural defects in graphene [J]. ACS Nano, 2011, 5(1): 26– 41.
- [16] Gass M H, Bangert U, Bleloch A L, et al. Free-standing graphene at atomic resolution [J]. Nat Nanote, 2008, 3: 676-681.
- [17] Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, et al. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes [J]. Nano Lett, 2008, 8(11): 3582-3586.
- [18] Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, et al. Direct evidence for atomic defects in graphene layers [J]. Nature, 2004, 430: 870-873.
- [19] Krasheninnikov A V, Banhart F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams
 [J]. Nat Mater, 2007, 6: 723-733.
- [20] Stone A J, Wales D J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species [J]. Chem Phys Lett, 1986, 128(5/6): 501-503.
- [21] Ertekin E, Chrzan D C, Daw M S. Catalytically healing the Stone-Wales defects in graphene by carbon adatoms
 [J]. Phys Rev B: Cond Matter Mat Phys, 2009, 79: 155421-155438.
- [22] Li L, Reich S, Robertson J. Defect energies of graphite: density-functional calculations [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72: 184109.
- [23] Wang C, Ding Y H. Catalytically healing the Stone-Wales defects in graphene by carbon adatoms [J]. J Mater Chem A, 2013, 1: 1885–1891.
- [24] Qin X, Meng Q Y, Zhao W. Effects of Stone-Wales defect upon adsorption of formaldehyde on graphene sheet with or without Al dopant: A first principle study [J]. Surf Sci, 2011, 605(9/10): 930-933.
- [25] Fujimori T, Radovic L R, Silva-Tapia A B, et al. Structural importance of Stone-Thrower-Wales defects in rolled and flat graphenes from surface-enhanced Raman scattering [J]. Carbon, 2012, 50(9): 3274–3279.
- [26] Zhou L G, Shi Q. Adsorption of foreign atoms on Stone-Wales defects in carbon nanotube [J]. Carbon, 2003, 41(3): 613-615.
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schegel H B, et al. Gaussian 09, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, 2009.

- [28] Pramanik A, Kang H S. Density functional theory study of O₂ and NO adsorption on heteroatom-doped graphenes including the van der waals interaction [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(22): 10971-10978.
- [29] Giannozzi P, Car R, Scoles G. Oxygen adsorption on

graphite and nanotubes [J]. J Chem Phys, 2003, 118: 1003-1006.

[30] Hu X B, Wu Y T, Li H R, et al. Adsorption and activation of O₂ on nitrogen-doped carbon nanottubes [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(21): 9603-9607.

The Influence of the Stone-wales Defect in Graphene on the Platinum Catalyzed Dissociation of Oxygen

WANG Qing-yun¹, TONG Yong-chun^{1*}, XU Xin-jian¹, WANG Yong-cheng²

 College of Chemistry and Chemical Engineering, Hexi University, Key laboratory of Hexi Corridor Resources Utilization of Gansu, Zhangye, Zhangye 734000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The influence of the Stone-wales defect in graphene on the platinum catalyzed dissociation of oxygen has been studied by density functional theory calculation. By calculation, we find that the oxygen can form three absorption structures on the platinum catalyst which is supported by the graphene with Stone-wales defect (Pt-SW), and it forms two products through four reaction pathways. Firstly, the oxygen molecule is adsorbed on the Pt-SW by [2+1] cycloaddition, with the adsorption energy (E_{ads}) of -0.64 eV. In the most favorable reaction pathway $(R2\rightarrow TS4\rightarrow IM2\rightarrow TS5\rightarrow IM3\rightarrow TS6\rightarrow P2)$, because of the existing Stone-Wales defect of graphene, the dissociation barrier of O_2 in rate-determining step is higher than the oxygen molecule dissociation on the platinum catalyst (Pt/Graphene) supported the pristine graphene(1.51 eV vs 1.35 eV). Correspondingly, the endothermic of the most favorable reaction pathway is 0.79 eV higher the oxygen molecule dissociation on the Pt/Graphene (0.79 eV vs 0.15 eV).

Key words: graphene with Stone-Wales defect; catalysis; density functional theory