文章编号：1001-3555(2018)05-0471-10

Pt 掺杂氧化石墨烯在酸性介质中催化氧还原反应 DFT 研究

郭惠霞*，闫任翔，席晓华
（甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室，西北师范大学 化学化工学院，甘肃 兰州 730070）

摘要：目前 Pt 基催化剂被公认为是最高效的氧还原催化剂. 我们采用了密度泛函理论研究了 Pt 掺杂 5 种不同氧化石墨烯和完美石墨烯在酸性环境中的氧还原反应机理，计算了氧还原反应中间体 O_2、O、OOH、OH、H_2O 和 H_2O_2在不同掺杂石墨烯上的吸附性能、反应步骤与反应相对能量变化. 结果表明，氧化石墨烯在 O_2的活化、中间体吸附、掺杂难度(缺陷形成能)、能带带隙以及在反应中相对能量的降低都优于完美石墨烯，我们的工作将有助于为将来在实验中选择和合成氧还原催化剂提供一定的理论指导意义.

关键字：氧还原反应；Pt 掺杂氧化石墨烯；O_2吸附；反应路径；密度泛函理论
中图分类号：O643.32　　**文献标志码：**A

面对日益短缺的化石能源与日渐严重的温室效应，发展新能源变得迫在眉睫. 质子交换膜燃料电池(PEMFCs)，因具有能量密度高，体积小且运行温度较低等优点，被认为是电能储存和电动汽车的最佳能源[1]. 但是由于其阴极氧还原反应(ORR)十分缓慢，同时因只有少量材料在强酸性和高氧还原电势的电池运行条件下可以作为合格的催化剂[2]，现在普遍认为化学敏感的 Pt 基催化剂是最有效的 PEMFCs 阴极 ORR 催化剂[3-4]，由于 Pt 价格昂贵、稀少，在一定程度上限制了其大规模商业化应用[3,5]. 故通常将 Pt 纳米颗粒分布在廉价金属表面制作成核壳结构合金或者将 Pt 分散在炭黑、石墨烯等材料表面以提高其原子经济性从而降低成本[2,6-8,9-14]. 但是，Pt 纳米颗粒容易团聚形成大的颗粒，长时间的工作会使得催化剂团聚从而大幅度降低其催化性能[15]. 因此，解决在长程操作中 Pt 团聚问题，以提升持续催化能力是非常必要的. 碳纳米管和石墨烯等炭基材料由于其自身具有大比表面积、超高导电率、稳定的化学特性以及对于酸碱环境的耐受度等特性在 ORR 领域显示出了巨大的潜能[16-19]. 但是无缺陷的完美石墨烯和碳纳米管是化学惰性的，需要在它们表面引入缺陷或者掺杂其他杂原子以提高其表面活性[20]. 近年来，科研人员致力于研究在石墨烯中掺杂各种元素以提高其催化性能，Jiao 等[21]通过实验加 DFT 计算方法证明了 N、P、S、B 和 O 等一系列元素掺杂进入石墨烯体系可以提高其催化活性，并预测了石墨烯基催化剂的 ORR 催化性能与现有的 Pt 基催化剂活性相当. Zhang 等[22]成功合成了 P 掺杂石墨烯，并表现出优异的催化活性、稳定性以及选择性，对于 P 掺杂石墨烯催化能力的提升有很大的帮助作用. Li 等[23]计算了 N、P、S、As 和 Sb 等元素掺杂石墨烯的催化活性，并提出-OH 吸附能在-2.6 eV 左右具有最佳的催化性能，最后预测了 B-Sb 和 B-N 共同掺杂进入石墨烯中可以得到较好的 ORR 催化活性. 大量研究都证明了将杂原子掺杂进入石墨烯网格可以有效修饰石墨烯电子结构，从而提升其 ORR 催化性能. 但是，目前将传统催化剂 Pt 掺杂进入新兴材料石墨烯中的研究相对较少，这主要是由于完美石墨烯合成比较困难，且进行掺杂时能量要求较高[24-25]. 相比之下，氧化石墨烯合成方便快捷、工艺成熟且价格低廉. 采用氧化石墨烯可以降低合成

收稿日期：2018-09-29；**修回日期：**2018-10-19.
基金项目：甘肃省高等学校科研项目(2018D-03)；甘肃省科技支撑项目(1604GKCA005)；长江学者和创新团队发展计划(IRT1283)资助(Scientific Research Project of Colleges and Universities in Gansu Province (2018D-03); Gansu Science and Technology Ministry (1604GKCA005); the Program for Chang Jiang Scholars and Innovative Research Team, Ministry of Education, China (IRT1283)).
作者简介：郭惠霞(1974-)，女，博士，副教授，研究方向为计算化学，E-mail：guohx@nwnu.edu.cn (GUO Hui-xia(1974-), Female, doctor, Associate professor, Research direction is Computational Chemistry, E-mail：guohx@nwnu.edu.cn).
* 通讯联系人，E-mail：guohx@nwnu.edu.cn.

难度与催化剂成本，而将 Pt 原子掺杂进入氧化石墨烯网格中可以解决在长程操作中催化剂团聚的问题，提升其持续催化活性. 我们采用了密度泛函理论(DFT)对 Pt 原子掺杂进入 5 种不同的氧化石墨烯(-COOH、-OH、-O-、-MIX 和-MIX2)体系中 ORR 催化活性进行了理论研究，作为比较还计算了 Pt 掺杂完美石墨烯时的情况.

目前，普遍认为 ORR 催化剂存在两条反应路径，一条反应路径是将 O_2转化为两分子 H_2O 的 $4e^-$途径，另一条是将 O_2转化为 H_2O_2的 $2e^-$途径. 由于 $4e^-$途径能够提供更高的电能输出，所以寻找能够通过 $4e^-$路径反应的更高效催化剂是非常有必要的. 文中计算了 ORR 中间体(O_2、O、OOH、OH、H_2O 和 H_2O_2)在掺杂石墨烯上的吸附性质，之后模拟了在酸性环境中 ORR 过程反应路径，并得到了每一步反应的相对能量. 通过比较发现，掺杂了 Pt 的氧化石墨烯在催化 ORR 反应时更加具有优势，尤其是在吸附特定的氧化基团时，几乎所有的性能都优于完美石墨烯，表明在下一步合成 ORR 催化剂时应该考虑控制氧化石墨烯结构，从而提高 ORR 催化性能. 为进一步在实验中合成 ORR 催化剂提供了一定的理论指导意义.

1 计算部分

所有计算过程均基于密度泛函理论，在 Gaussian 09 程序中采用了 B3LYP/LANL2DZ/PBEPBE 泛函并在 6-31G(d)基组水平下进行(PBEPBE 泛函仅应用于计算 O_{2abs})[26]. 对每一种 ORR 中间产物的最稳定吸附结构，我们均计算了多种可能的自旋态，其中能量最低的结构被认定为基态结构. 态密度的相关计算则在 GaussSum 程序中进行[27].

石墨烯片($C_{42}H_{16}$)采用了由 14 个六边形环，边缘采用 C—H 键封装进行模拟(如图 1 所示)[28]. 在 Gaussian 程序中优化得到石墨烯网格的最优结构之后，对石墨烯网格中心掺杂 Pt 原子并进行优化(如图 2a 所示)，命名为 Pt-G. 对于氧化石墨烯我们采用了在边缘位置分别添加不同的氧化基团(-COOH、-OH 和-O-)(如图 2b、c、d 所示)，为充分模拟实验中所得到不同的氧化石墨烯，又将 3 种不同的氧化基团同时集中放置在石墨烯网格边缘位置(如图 2e、f 所示)，分别命名为 Pt-X-G(X = COOH、OH、O、MIX 和 MIX2). 将上述结构进行优化，得到的最优结构用以模拟实验中的不同情况.

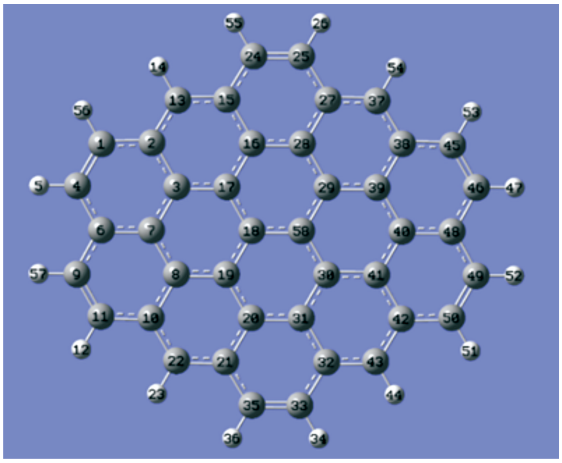

图 1 采用 B3lYP/6-31G(d)方法优化完成后的模拟石墨烯($C_{42}H_{16}$)

Fig.1 The simulated graphene ($C_{42}H_{16}$) after optimization by B3lYP / 6-31G (d)

将优化好的结构进行吸附能计算，计算公式为：

$$E_{abs}=E_{(Pt-X-G+abs)}-E_{Pt-X-G}-E_{abs-oxi} \quad (1)$$

其中 $E_{(Pt-X-G+abs)}$、E_{Pt-X-G}和 E_{abs}分别为 Pt-X-G 吸附物质之后、之前的总能量以及所吸附物质的总能量.

Pt-X-G 缺陷形成能通过下面的公式计算得出：

$$E_{def}=E_{Pt-X-G}+y\mu_c-(E_G+E_{Pt}+E_{oxi}) \quad (2)$$

其中 E_{Pt-X-G}、E_G和 E_{oxi}分别表示 Pt 掺杂后且吸附氧化基团的总能量、完美石墨烯的总能量和氧化基团的总能量，E_{Pt}是独立的 Pt 原子在气相中的总能量. y 为完美石墨烯网格失去的 C 原子数，μ_c为 C 原子的化学势，定义为无缺陷石墨烯中每个 C 原子的能量.

2 结果与讨论

2.1 石墨烯缺陷及氧分子吸附稳定性

从图 2 中可以看出，在将 Pt 掺杂进入石墨烯虽然拉伸了原本的 C—C 键长与键角，但是并没有对石墨烯本身的形貌造成破坏，保持了石墨烯结构的完整性. 同时 Pt 原子从氧化石墨烯平面中突出，在不同氧化石墨烯中突出距离大致相等，约为1.10 Å.

图 3 为 Pt-G 和 Pt-O-G 吸附氧分子优化前后结构变化图，从图中可以明显的看出在吸附氧分子后 Pt 原子从表面突出，同时原先放置在 Pt 原子上方距离为 2.5 Å 的氧分子优化后距离变为 1.95 Å，O = O键之间的距离由原先的 1.21 增加到1.44 Å，说明了 Pt 原子和氧分子之间存在强交互作用，可使氧分子活化，有利于后续反应步骤的进行. 在其

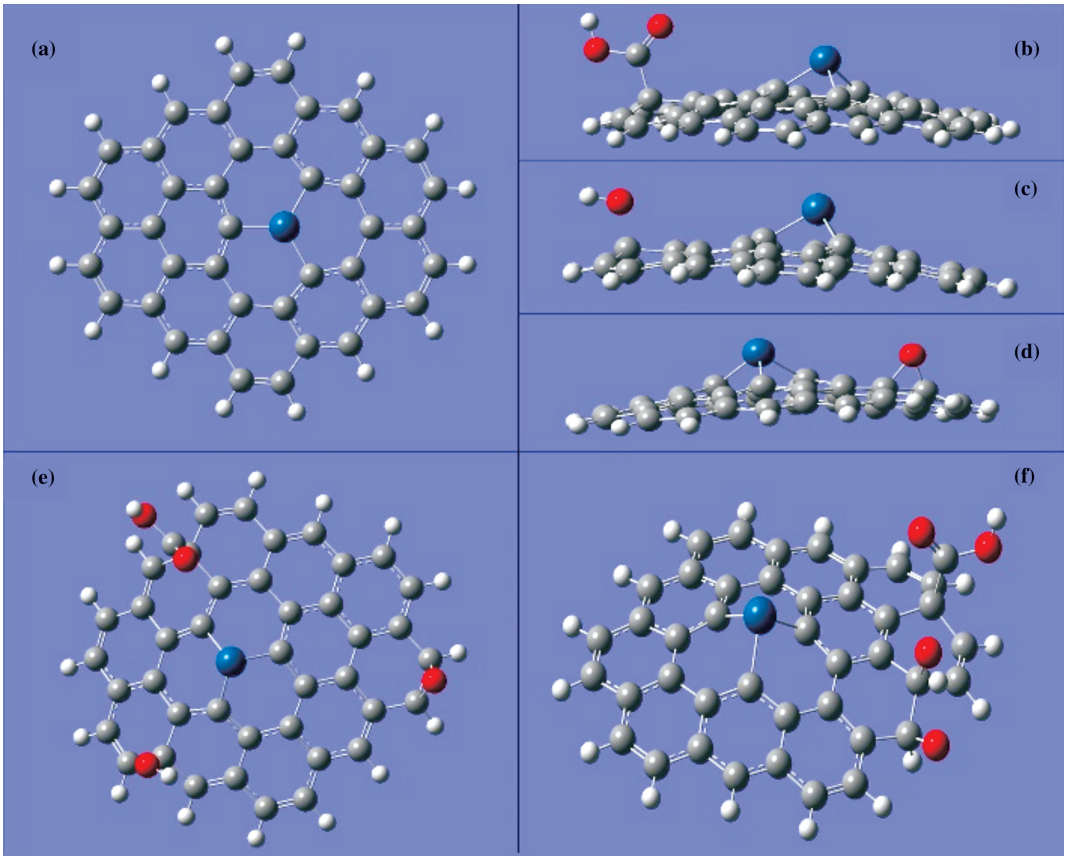

图 2 Pt-G(a)、Pt-COOH-G(b)、Pt-OH-G(c)、Pt-O-G(d)、Pt-MIX-G(e)和 Pt-MIX2-G(f)结构优化图(最终结果)

Fig.2 Pt-G (a)、Pt-COOH-G (b)、Pt-OH-G(c)、Pt-O-G (d)、Pt-MIX-G (e) and Pt-MIX2-G (f) Structure Optimization Chart (Final Result)

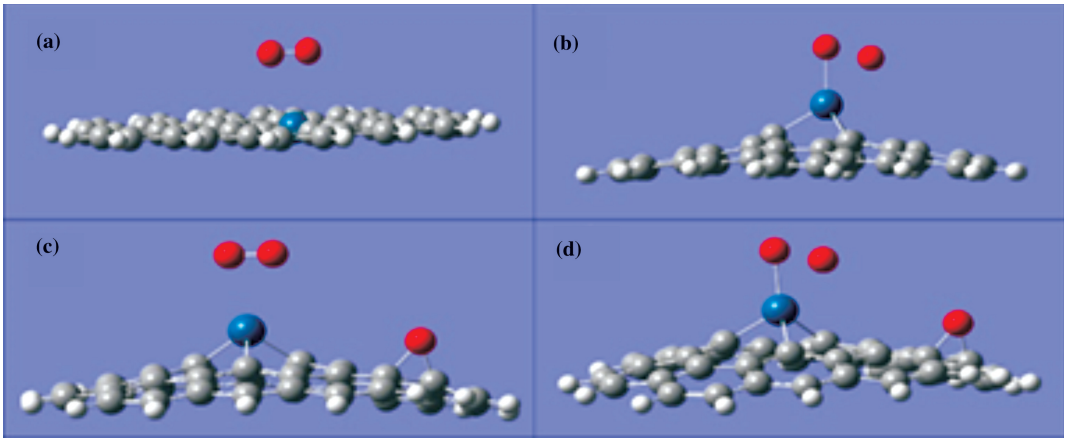

图 3 Pt-G 和 Pt-O-G 吸附氧分子结构变化图

Fig.3 Pt-G and Pt-O-G molecular structure of oxygen adsorption diagram

余催化剂中也可以观察到由于 Pt 原子和氧分子之间强交互作用而造成 O＝O 键长拉伸，从而活化氧分子有利于下一步反应的进行.

从表 1 缺陷形成能中可以明显看出 Pt-G 最高，达到了 16.47 eV，而在氧化石墨烯中缺陷形成能明显降低，尤其在 Pt-O-G 中，由原先的 16.47 降低到 −2.07 eV，由原先需要大量能量的过程转变为一个热力学有利的过程，这更加有利于在实验中合成 Pt 掺

杂氧化石墨烯催化剂. 同时从表中还可以看出，O_{2abs} 降低了不同的数量，强吸附明显变弱，但依然是明显的化学吸附. 吸附能的降低有利于后续步骤的进行以及产物的脱附，能够有效提升催化性能.

表 1 不同催化剂缺陷形成能、氧分子吸附能、Pt-O 距离、O ═ O 距离以及 Pt 原子和氧分子上电荷分布

Table 1 Different catalyst defect formation energy, oxygen molecular adsorption energy, Pt-O distance, O ═ O distance, and Pt atom and oxygen molecule charge distribution

Catalyst	E_{def}/eV	E_{abs}/eV	d_{Pt-O}/Å	$d_{O=O}$/Å	q_{pt}/e	q_{O2}/e
Pt-COOH-G	13.93	−2.03	2.22	1.33	0.936	−0.389
Pt-OH-G	11.90	−1.98	2.22	1.33	0.939	−0.388
Pt-O-G	−2.07	−1.50	1.94	1.45	1.250	−0.756
Pt-MIX-G	9.33	−1.64	2.02	1.54	1.015	−0.718
Pt-MIX2-G	7.27	−1.07	1.95	1.40	1.200	−0.649
Pt-G	16.47	−5.30	1.95	1.44	1.212	−0.758

综上所述，可以看出在氧化石墨烯对于 Pt 原子掺杂和 O_2 分子吸附有明显的改性作用，尤其是 Pt-O-G 和 Pt-MIX-G，改性后缺陷形成能明显减低，并且依然可以形成稳定吸附同时活化 O_2 分子，有利于下一步反应的进行.

2.2 催化剂活性分析

图 4 为 Pt-O-G 吸附六种 ORR 中间体（O_2、O、OOH、OH、H_2O 和 H_2O_2）的结构图，从图中可以明

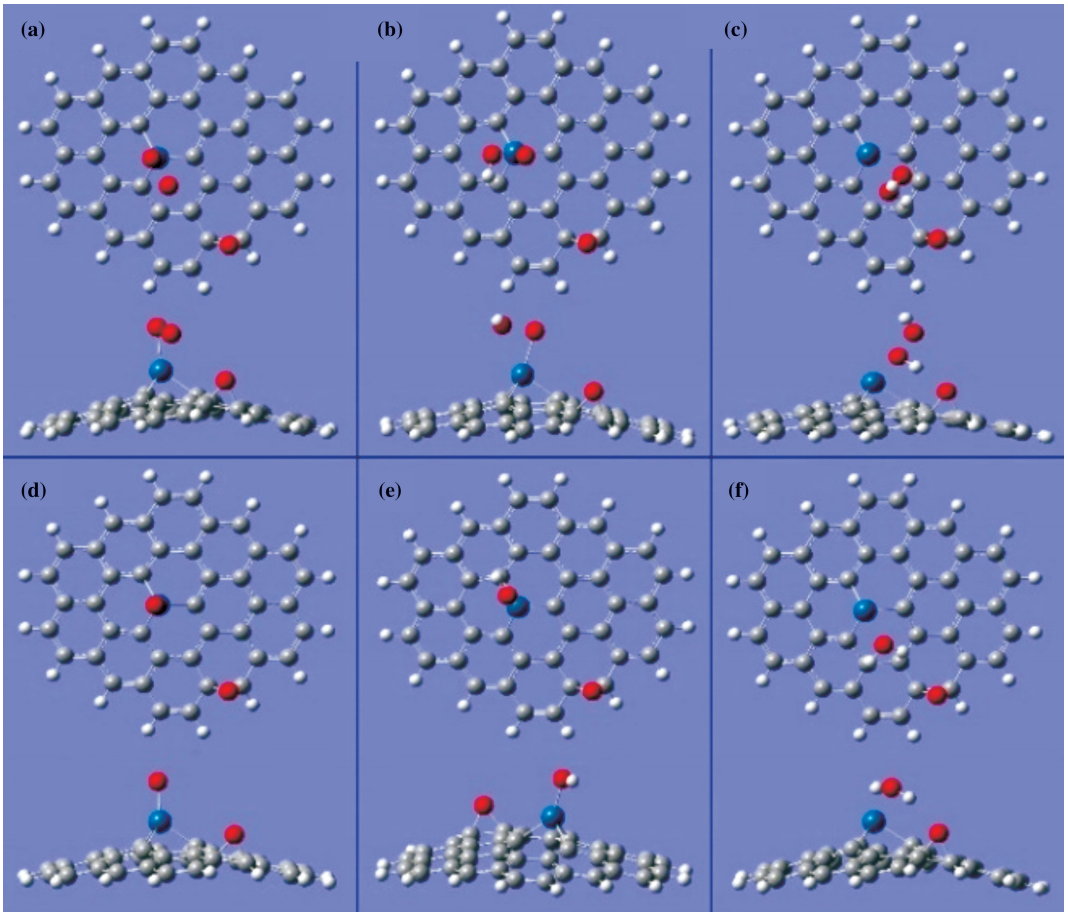

图 4 在 Pt-G 表面 O_2、OOH、H_2O_2、O、OH 和 H_2O 六种 ORR 中间体吸附结构的俯视图和侧视图

Fig.4 Top and side views of the adsorption structures of six ORR intermediates of O_2, OOH, H_2O_2, O, OH and H_2O on Pt-O-G surface

显看出催化剂对于 ORR 中间体的稳定吸附位点都位于 Pt 原子顶部. 同时 O_2、OOH、O 和 OH 这 4 种中间体与 Pt 原子形成了稳定的键合作用，而 H_2O 和 H_2O_2这两种中间体并没有形成稳定的键合作用，这说明 ORR 在反应过程中反应中间体不发生脱附，可以再 Pt 原子上连续进行，而对于 $2e^-$和 $4e^-$的产物—H_2O_2和 H_2O 可以在催化剂表面脱去，使得催化剂再生，继续进行下一个催化循环.

通过计算 ORR 反应中所涉及的所有 6 种氧化中间体吸附在不同的石墨烯基底上的性能，可以看出，所设计的不同石墨烯催化剂对于氧还原中间体形成了稳定吸附，说明所设计催化剂均具有催化活性. 同时，氧化石墨烯相较于单独掺杂 Pt 的石墨烯中所有中间体的吸附能明显降低，在电荷转移量基本保持不变的情况下，吸附能降低有利于产物脱附，增大了催化剂循环再生速度. 尤其是 Pt-O-G 和 Pt-MIX-G 两个催化剂，吸附能显著降低，说明对于 ORR 的催化能力得到了明显的增强.

图 5 和表 2 分别是不同催化剂的 HOMO-LUMO 轨道分布图和能隙值.之前有研究表明催化剂的催

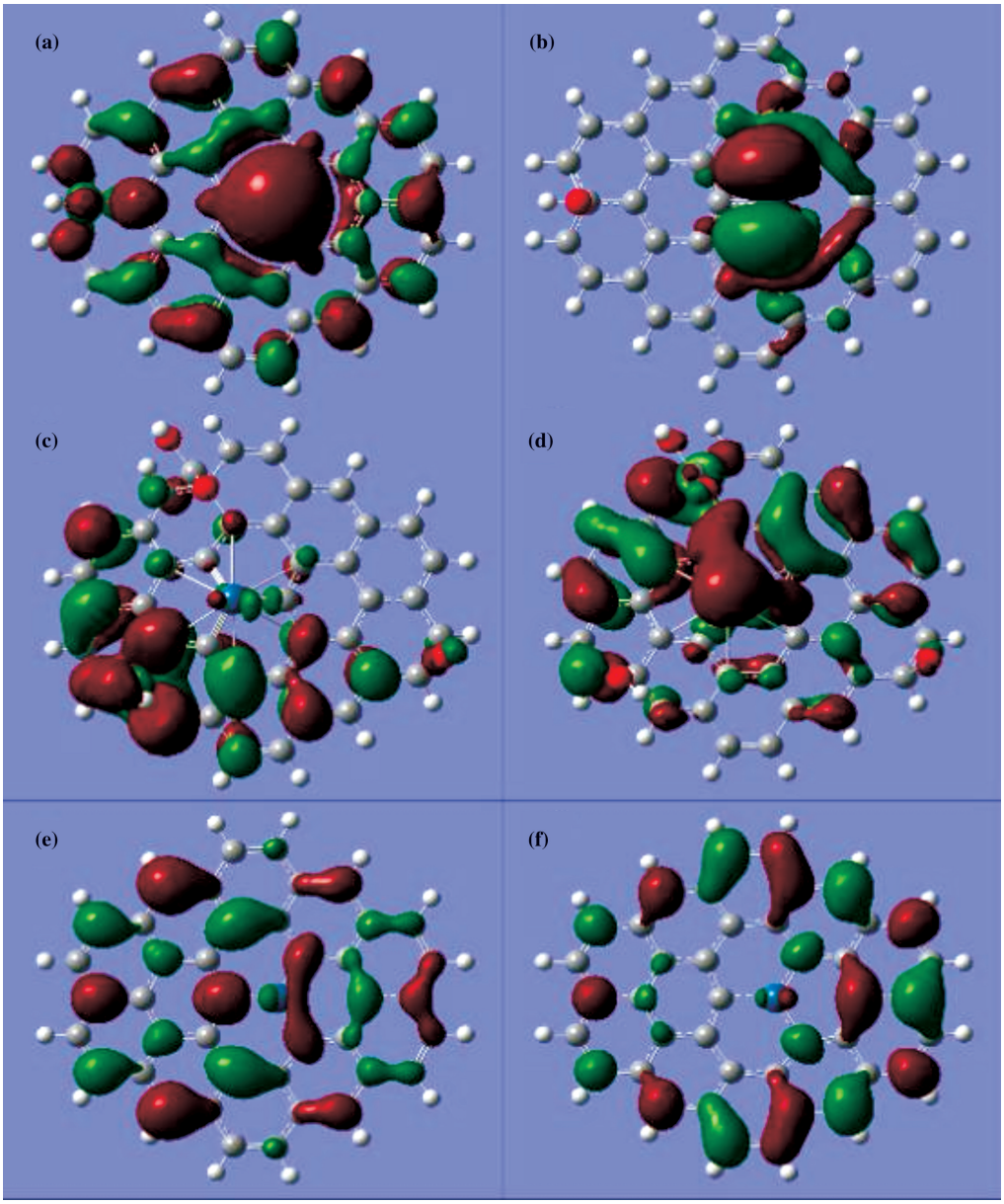

图 5 图中 a、c 和 e 分别是 Pt-OH-G-α、Pt-MIX-G 和 Pt-G 的 HOMO 轨道图. b、d 和 f 分别是 Pt-OH-G-α、Pt-MIX-G 和 Pt-G 的 LUMO 轨道图.

Fig.5 a, c and e are HOMO orbitals of Pt-OH-G-α, Pt-MIX-G, and Pt-G. b, d and f are LUMO orbitals of Pt-OH-G-α, Pt-MIX-G and Pt-G

表 2 不同催化剂 HOMO、LUMO 及带隙值

Table 2 different catalysts HOMO, LUMO and band gap value (eV)

Catalyst	spin	HOMO	LUMO	gap
Pt-COOH-G	α	−3.646	−2.150	1.497
	β	−4.925	−2.694	2.231
Pt-OH-G	α	−3.755	2.204	1.551
	β	−4.980	2.803	2.177
Pt-O-G	α+β	−4.354	−2.122	2.231
Pt-MIX-G	α+β	−4.272	−3.211	1.061
Pt-MIX2-G	α+β	−4.381	−3.157	1.225
Pt-G	α+β	−4.272	−2.231	2.041

化能力直接与能隙值有关，催化剂的能隙值越小，电子跃迁和激发越容易，催化能力也就越强[29]. 从图中可以看出不论是 Pt-COOH-G、Pt-OH-G 和 Pt-O-G 的 HOMO 轨道还是 LUMO 轨道都集中于 Pt 原子上，而在 Pt-MIX-G 和 Pt-MIX2-G 中 HOMO 集中于氧化官能团附近，LUMO 则集中于 Pt 原子附近. Pt-G 则与以上情况不同，HOMO 集中于 Pt 原子附近，LUMO 分散在石墨烯表面. 表 2 中可以明显的看出在 Pt 掺杂石墨烯上吸附不同的氧化基团可以降低其能隙值，提升其催化能力. 其中，Pt-MIX-G 能隙值降低最多，催化能力提升最明显，这与之前对于 ORR 中间体吸附性能结果分析一致. 值得注意的是在 Pt-COOH-G 和 Pt-OH-G 中，α 轨道能隙远小于 β 轨道，这主要是由于在这两种催化剂的 α 轨道中形成了一个极化子，充当了新的 LUMO 轨道，从而使得能隙大大减小，增强其催化反应性能.

2.3 反应步骤

最后，我们模拟了在不同催化剂表面进行的 ORR 机制. 研究表明，在酸性环境中 ORR 主要路径有生成 H_2O 的 $4e^-$ 转移路径和生成 H_2O_2 的 $2e^-$ 转移路径[29-31]，其具体反应如下所示：

$$O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow OOH^* \quad (3)$$

$$OOH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (4a)$$

($2e^-$ 转移路径)

$$OOH^* + H^+ + e^- \rightarrow HO^*OH \quad (4b)$$

($4e^-$ 转移路径)

$$HO^*OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + OH^+ \quad (5)$$

$$H_2O + OH^* + H^+ + e^- \rightarrow 2H_2O \quad (6)$$

我们为模拟在酸性环境下的 ORR 过程，首先在催化剂表面吸附 O_2 分子，随后逐步加入 H 原子并进行结构优化. 总计加入 4 个氢原子用以模拟反应的 4 个步骤.

图 6 为在酸性介质中发生在 Pt-OH-G 催化剂表

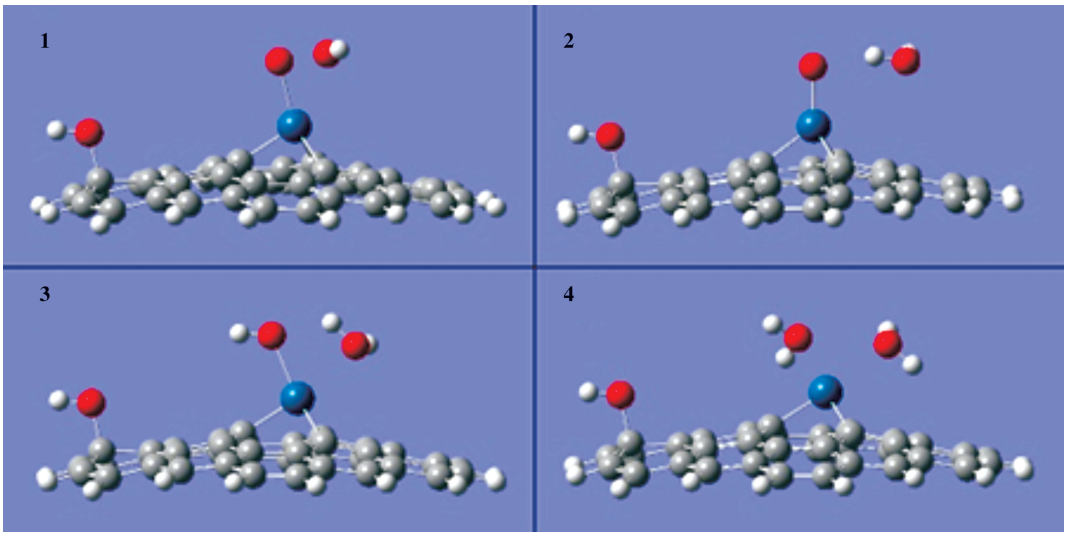

图 6 在酸性介质中 Pt-OH-G 催化剂表面进行 ORR 所有反应步骤(1-4)的优化结构(最终结构)

Fig.6 Optimization of ORR for all reaction steps (1-4) on Pt-OH-G catalyst surface in acidic medium (final structure)

面的 ORR 过程. 从图中可以明显看出该反应为 $4e^-$ 过程. 在反应第一步中 O_2 分子发生了解离，一个 O 原子与 Pt 原子结合，另一个 O 原子与 H 原子结合. 在第二步中结合了一个 H 原子的氧原子进一步结合 H 原子生成水分子，并从催化剂表面脱离. 在第三步和第四步时与 Pt 原子结合的 O 原子结合了两个 H 原子生成水分子，并且从催化剂表面脱离，完成催化反应，使得催化剂可以进行下一个循环(Pt-OH-G 与 Pt-G 催化 ORR 过程基本类似).

图 7 为在酸性介质中发生在Pt-O-G催化剂表面的 ORR 过程. 从图中可以看出与 Pt-G 相比，在发生第二步反应时出现了明显的不同，其生成的是一个 OH * OH 基团，并非是 O * +H_2O，随后的步骤与 Pt-OH-G 相同，结果也生成了两个水分子并从表面脱离，使得催化剂可以进行下一个反应.

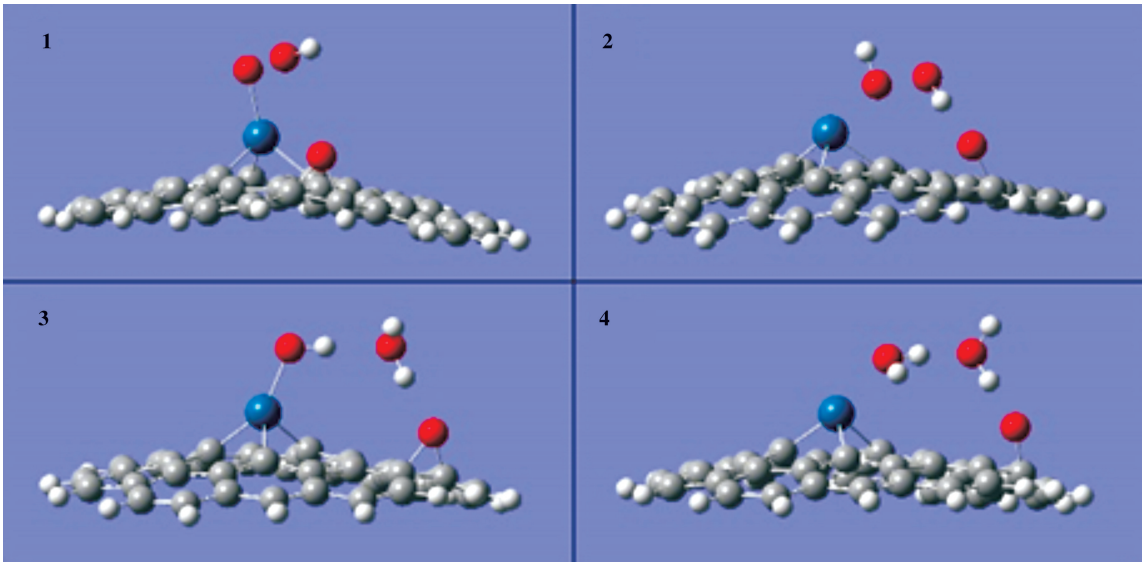

图 7 在酸性介质中 Pt-O-G 催化剂表面进行 ORR 所有反应步骤(1-4)的优化结构(最终结构)

Fig.7 ORR optimization of all reaction steps (1-4) on the Pt-O-G catalyst surface in acidic medium (final structure)

Pt-MIX-G 整个催化过程与 Pt-OH-G 表面发生的 ORR 过程类似，唯一不同的是在最后一步时催化剂表面所吸附的氧化基团会发生脱附，使得其中的-OH 和-COOH 分别生成了水分子和二氧化碳分子. 但是由于环氧基团依然存在于催化剂表面，这使得催化剂仍然保持一定的催化能力.

Pt-MIX2-G 与上述催化剂的明显不同，H 没有被吸附反而被排斥出了催化剂表面，但是前两步反应正常进行，形成了 H_2O_2 分子，并且脱离了催化剂表面，因此可以认为 Pt-MIX2-G 催化 ORR 是按照 $2e^-$ 路径进行的.

Pt-COOH-G 从第二步开始 O = O 结构不再结合新的 H 原子，并没有形成 H_2O 或者是 H_2O_2 分子，因此可以认为 Pt-COOH-G 催化 ORR 反应并不能够自发进行.

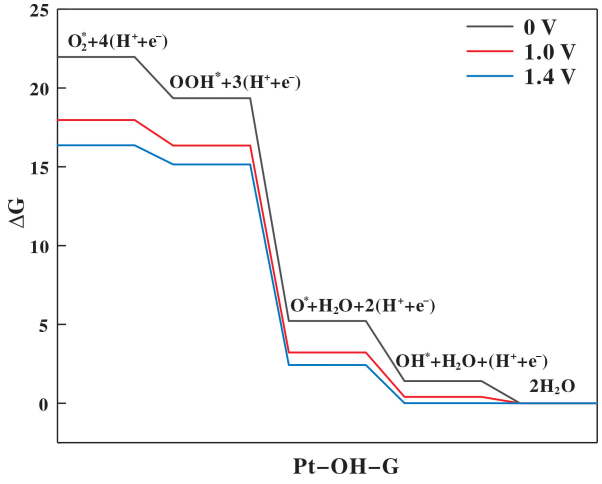

图 8 Pt-OH-G 自由能变化图

Fig.8 Free energy plot of ORR on Pt-OH-G

在不同催化剂表面催化 ORR 过程中相对能量的变化中，所有的催化剂在催化过程中全部是能量降低的，其中 Pt-MIX-G 降低最为明显，这最主要是由于在 Pt-MIX-G 表面催化 ORR 时发生了表面氧化基团的脱附，使得能量大幅度降低. 其次降低最多的是 Pt-O-G，这说明在吸附了环氧基后 Pt 掺杂石

墨烯催化 ORR 反应更加容易进行，对于催化能力有一定的增强，同时在表 2 中可以看出对于中间体吸附的减弱，这有利于催化剂加快催化循环，进一步增强其催化性能.

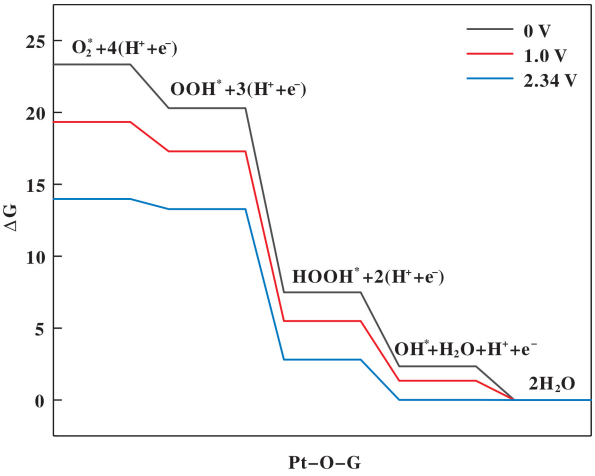

图 9 Pt-O-G 自由能变化图

Fig.9 Free energy plot of ORR on Pt-O-G

图 8 和图 9 分别为 Pt-OH-G 和 Pt-O-G 的吉布斯自由能变化图，从图中可以看出在零电势的条件下，所有反应步骤吉布斯自由能变化全部减低的，说明反应可以自发进行. 尤其是在反应结合第二个氢原子时自由能变化急剧下降，说明这一步反应进行高度不可逆，这可以推动整体反应的加速，使得反应更快进行. 通过计算发现 Pt-OH-G 和 Pt-O-G 的极限电位分别是在 1.40 和 2.34 V 左右.

3 结论

我们在酸性环境中采用 DFT 方法在 B3LYP/6-31G(d)/LANL2DZ 水平下对 Pt-X-G(X = COOH、OH、O、MIX 和 MIX2)催化剂表面进行 ORR 过程与机理进行了理论研究. 从我们的分析中可以看出，6 种 ORR 中间体在 Pt-O-G 和 Pt-MIX-G 催化剂表面上的吸附能远小于在 Pt-G 表面，说明随着氧化基团的加入，其吸附性能得到了明显的改变，增加了催化剂循环速度，增强了其催化能力. 通过对这 6 种催化剂催化 ORR 反应过程分析可以得到：在酸性介质中，Pt-G、Pt-OH-G、Pt-O-G 和 Pt-MIX-G 通过 $4e^-$过程催化 ORR 反应，使得 O_2分子转化为两分子的 H_2O. 而 Pt-MIX2-G 则通过 $2e^-$过程催化 ORR 反应，最终将 O_2转化为 H_2O_2. 而在 Pt-COOH-G 催化剂表面，其催化反应并不能自发进行. 通过比较发现，氧化石墨烯在 O_2的活化、中间体吸附、掺杂难度(缺陷形成能)、能带带隙以及在反应中相对能量的降低等方面都优于完美石墨烯，说明掺杂了 Pt 的氧化石墨烯是比完美石墨烯更加优秀的催化材料. 这项研究将有助于进一步认识 ORR 催化剂的催化活性，降低催化剂的合成难度与成本，为实验合成催化剂提供一定的理论指导意义.

参考文献：

[1] Brushett F R, Thorum M S, Lioutas N S, *et al.* A carbon-supported copper complex of 3,5-diamino-1,2,4-triazole as a cathode catalyst for alkaline fuel cell applications[J]. *J Amer Chem Soc*, 2010, **132**(35): 12185-12187.

[2] Greeley J, Stephens I E, Bondarenko A S, *et al.* Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nat Chem*, 2009, **1**(7): 552-556.

[3] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies[J]. 2001, **414**(681): 352.

[4] Greelet J, L S E, S B, *et al.* Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts [J]. 2009, **1**(7): 556.

[5] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells [J]. 2012, **486**(7401): 51.

[6] Strasser P, Koh S, Anniyev T, *et al.* Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts [J]. *Nat Chem*, 2010, **2**(6): 454-460.

[7] Guo S, Zhang X, Zhu W, *et al.* Nanocatalyst superior to Pt for oxygen reduction reactions: The case of core/shell Ag(Au)/CuPd nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(42): 15026-15033.

[8] Bu L, Zhang N, Guo S, *et al.* Biaxially strained PtPb/Pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis [J]. Science, 2016, **354**(6318): 1410-1414.

[9] Shao Y, Liu J, Wang Y, *et al.* Novel catalyst support materials for PEM fuelcells: current status and future prospects [J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**(1): 46-59.

[10] Huang X, Zhao Z, Fan J, *et al.* Amine-assisted synthesis of concave polyhedral platinum nanocrystals having {411} high-index facets [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(13): 4718-4721.

[11] Koh S, Strasser P. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: Modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(42): 12624-12625.

[12] Habas S E, Lee H, Radmilovic V, *et al.* Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth [J]. *Nat Mater*, 2007, **6**(9): 692-697.

[13] Peng Z, Yang H. Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of Pt-on-Pd bimetallic heteronanostructures [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(22): 7542-7543.

[14] Zhang J, Yang H, Fang J, *et al.* Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt3Ni nanopolyhedra [J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(2): 638-644.

[15] Zhang C, Sha J, Fei H, *et al.* Single-atomic ruthenium catalytic sites on nitrogen-doped graphene for oxygen reduction reaction in acidic medium [J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(7): 6930-6941.

[16] a. Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, *et al.* Graphene: The new two-dimensional nanomaterial [J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2009, **48**(42): 7752-7777.

b. Wang Qing-yun(王清云), Tong Yong-chun(佟永纯), Xu Xin-jian(徐新建), *et al.* The influence of the stone-wales defect in graphene on the platinum catalyzed dissociation of oxygen(石墨烯中的 stone-wales 缺陷对铂原子催化解离氧分子的影响) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2016, **30**(1): 80-87.

c. Yang Qin(杨 琴), Zhou Juan(周 娟), Yin Meng-yun(尹梦云), *et al.* Lysine-graphene oxideasa heterogeneous ligand applied in CuI-catalyzed C—N coupling reaction (赖氨酸修饰氧化石墨烯固体配体在 C—N 偶联 中的应用研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(2): 99-104.

d. Pang Shao-feng(庞少峰), Yuan Hang-kong(袁航空), Wu Ya-juan(吴亚娟), *et al.* Co@ N-graphene/C catalyzed oxidative amination of toluene derivatives (Co@ N-石墨烯/C 催化甲苯衍生物氧化胺化研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(2): 105-120.

[17] a. Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, *et al.* Graphene-based composite ma terials [J]. *Nature*, 2006, **442**(7100): 282-286.

b. Lu Gong-xuan(吕功煊), Tian Bin(田 彬). Formation of deuterium and helium during photocatalytic hydrogen generation from water catalyzed by Pt-graphene sensitized with Br-dye under visible light irradiation(溴染料敏化担载 Pt 石墨烯催化可见光制氢、氘和氦) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(2): 101-104.

c. Yan Chao(晏 超), Huang Guan(黄 冠), Gao Yu-gui(高钰贵), *et al.* The performance of catalytic oxidize ethylbenzene over cobalt tetra (p-nitrophenyl) porphyrin supported on graphene oxide(氧化石墨烯固载四(p-硝基苯基)钴卟啉 催化氧化乙苯的性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(2): 163-173.

[18] Lee C, Wei X, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, **321**: 385-388.

[19] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(3): 902-907.

[20] To J W F, NG J W D, Siahrostami S, *et al.* High-performance oxygen reduction and evolution carbon catalysis: From mechanistic studies to device integration [J]. *Nano Research*, 2017, **10**(4): 1163-1177.

[21] Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, *et al.* Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: A roadmap to achieve the best performance [J]. *J J Am Chem Soc*, 2014, **136**(11): 4394-4403.

[22] Zhang C, Mahmood N, Yin H, *et al.* Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(35): 4932-4937.

[23] Li F, Shu H, Liu X, *et al.* Electrocatalytic activity and design principles of heteroatom-doped graphene catalysts for oxygen-reduction reaction [J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(27): 14434-14442.

[24] Aristov V Y, Urbanik G, Kummer K, *et al.* Graphene synthesis on cubic sic/si wafers. perspectives for mass production of graphene-based electronic devices [J]. *Nano Lett*, 2010, **10**(3): 992-995.

[25] Jacobberger R M, Machhi R, Wroblewski J, *et al.* Simple graphene synthesis via chemical vapor deposition [J]. *J Chem Educa*, 2015, **92**(11): 1903-1907.

[26] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Scus Gaussian 09, Revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

[27] O'boyle N M, Tenderholt A L, Langner K M. Cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms [J]. *J Comput Chem*, 2008, **29**(5): 839-845.

[28] Vayner E, Anderson A B. Theoretical predictions concerning oxygen reduction on nitrided graphite edges and a cobalt center bonded to them [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(26): 9330-9336.

[29] Sing H S K, Crispin X, Zozoulenko I V. Oxygen reduction reaction in conducting polymer pedot: Density functional theory study [J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**

(22): 12270-12277.

[30] Zhang L, Xia Z. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(22): 11170-11176.

[31] Feng L, Liu Y, Zhao J. Fe- and Co-P4-embedded graphenes as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: theoretical insights [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**(45): 30687-30694.

Oxygen Reduction Reaction Mechanisms on Pt-Doped Graphene Oxide Catalysts in Acidic Medium: DFT Study

GUO Hui-xia*, YAN Ren-xiang, XI Xiao-hua

(*Key Laboratory of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu Province*, *College of Chemistry & Chemical Engineering*, *Northwest Normal University*, *Lanzhou*, 730070, *China*)

Abstract: Pt-based catalysts have been recognized as the most effective catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) in fuel cells. In this work, Density functional theory (DFT) is conducted to study the oxygen reduction reaction(ORR) mechanisms on Pt-doped graphene oxide systems (-COOH, -OH, -O-, -MIX and -MIX2) and perfect graphene electrocatalyst in acidic medium. The adsorptive property of the ORR intermediates (O_2, O, OOH, OH, H_2O and H_2O_2) are calculated. Meanwhile, the reaction pathways during the ORR process are simulated and the energy of each reaction is observed. The results show that graphene oxide is superior to perfect graphene in O_2 activation, intermediate adsorption, doping difficulty (defect formation energy), band gap and relative energy reduction in the reaction. This work will help to provide some theoretical guidance for the selection and synthesis of oxygen reduction catalysts in the future.

Key words: oxygen reduction reaction; Pt-doped graphene oxide ; O_2 adsorption; reaction pathways; density functional theory