

The CO Absorption on Pt Film Tuned by Ferroelectric Polarization

Chao Liu, Juexian Cao*

Department of Physics and Institute for Nanophysics and Rare-Earth Luminescence, Xiangtan University, Xiangtan Hunan

Email: jxcao@xtu.edu.cn

Received: May 4th, 2015; accepted: May 19th, 2015; published: May 21st, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

We investigated the CO absorption on Pt film tuned by ferroelectric polarization of BaTiO₃ and PbTiO₃. Our results have demonstrated that the adsorption properties can be dramatically modulated by the ferroelectric polarization. Especially, we found that the chemisorption energy are -2.53 eV with positive ferroelectric polarization for CO adsorbed on the top site of Pt/PbO/PbTiO₃ while the chemisorptions energy reduce to -1.39 eV with inversion of the polarization direction. It is found that the coupling strength for the 4σ , 1π , 5σ orbital and $5d$ orbital of Pt can be tuned by the interfacial electric field induced by the polarization of ferroelectric film. Our studies provide new approach for carbon monoxide poisoning resistant in proton exchange membrane catalytic material.

Keywords

First Principle, Platinum Catalyst, Ferroelectric Materials, Chemisorption, Carbon Monoxide Poisoning

铁电极化调控CO在Pt表面的吸附

刘 超, 曹觉先*

湘潭大学物理系, 纳米物理与稀土发光研究所, 湖南 湘潭

Email: jxcao@xtu.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2015年5月4日；录用日期：2015年5月19日；发布日期：2015年5月21日

摘要

基于密度泛函理论的第一性原理，以BaTiO₃和PbTiO₃两种典型的铁电材料为例，我们探讨了铁电极化对CO在Pt薄膜表面吸附的影响。计算结果表明当极化方向为正时，CO在Pt/PbO/PbTiO₃表面顶位的吸附能为-2.53 eV，而当极化方向反向时，CO的吸附能变为-1.39 eV。这表明铁电薄膜的铁电极化可有效调控CO在Pt表面的吸附。这种调控主要是由于极化所诱导的界面电场有效地改变了CO的4σ、1π、5σ轨道与Pt5d轨道之间的成键耦合。我们的研究为寻找抑制质子交换膜“CO中毒”的催化材料提供了新的方法。

关键词

第一性原理，铂催化剂，铁电材料，化学吸附，CO中毒

1. 引言

燃料电池是一种对环境污染低、燃料利用率高、经济效益好的能量转换设备，成为缓解能源短缺的一个重要的替代方案。质子交换膜燃料电池(PEMFC)的核心部件是质子交换膜。因铂的稳定性高，耐腐蚀性强，较好的电催化活性，及与吸附质成键能力强等优越性能，是优良的燃料电池阳极材料，常常被用于质子交换膜中。在质子交换膜燃料电池中，最理想的燃料是氢气；而目前工业氢气通常是通过碳氢化合物裂解而制得，其中含有混合气体CO。在酸性电解质中，CO会优先吸附在Pt表面的活性位且难以脱附，从而大大降低了氢气的吸附量[1]，导致催化剂Pt发生“CO中毒”效应。因此研究新型抗CO中毒的催化剂显得十分重要。

由于铂金的优良性能，开发以铂金材料为基础的新型催化材料，使其既能防止催化剂中毒，又具备有效催化氢或其它碳氢化合物氧化的阳极材料，成为当前研制催化材料的重要方向。研究者们试图通过金属掺杂来改善催化剂的抗CO中毒性能，如在铂中加入一种或多种金属(Mn、Ru、Sn、Pd等)[2]-[4]，制备铂合金以期得到性能优良、使用寿命长的催化剂材料。研究表明，合金的表面形貌、聚合方式、催化剂载体对合金催化剂的催化活性与稳定性具有重要影响。通过研究多种铂合金对含有CO的氢气的催化反应，Wantanabe等人指出PtMo，PtCo，PtNi以及PtFe等合金都具备一定的抗CO中毒能力[5]-[7]。在理论上，Gong等人系统地研究了CO在过渡金属氧化物如PdO₂，RuO₂，RhO₂，OsO₂和PtO₂表面上的氧化，发现CO在过渡金属氧化物表面上的氧化活化能比相应的金属表面上的氧化活化能低得多[8]。Christoffersen[9]等利用DFT计算，从CO和H竞争吸附的角度出发，研究了混合气体在PEMFC阳极表面的催化反应。他们指出在CO和氢气共存的环境中，PEMFC阳极表面对CO和H的吸附存在选择性，且一定条件下可使H吸附量最大化。这些研究表明在开发抗CO中毒和催化氢气氧化性能高的合金催化剂过程中，了解吸附质与催化材料相互作用原理是改善质子交换膜性能的重点，对研制可调控CO吸附能力的催化材料具有非常重要的实用价值。

Stadler[10]发现铁电材料的极化效应不仅可以改变负载金属薄膜的性质，而且不同的极化方向可对化学反应速率产生显著的影响。诸多研究表明利用铁电材料极化效应是实现调控催化反应速率的有效手段。BaTiO₃表面负载Ni催化乙烯加氢的研究[11][12]表明，BaTiO₃极化和结构相变对表面Ni催化活性产生重要影响。由于极化电场的存在，LiNbO₃负载Cu和Au对乙醇氧化反应的活性明显增强[13]。为探讨铁电薄膜极化效应对铂金薄膜催化性能的影响，在本文中，我们采用第一性原理着重讨论了BaTiO₃

和 PbTiO_3 的铁电极化对 CO 吸附的调控作用。

2. 计算方法与模型

本文计算使用基于密度泛函的 VASP 软件包计算完成。计算中采用投影缀加平面波方法(PAW)描述离子实与价电子之间的相互作用，而交换关联函数采用 GGA-PBE，平面波截断能为 450 eV。计算中采用 $6 \times 6 \times 1$ 的 Monkhorst-PackK 点网格[14]；结构优化的收敛标准为总能收敛值 1.0×10^{-4} eV 和任意原子所受的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.01 eV/\AA 。

计算表明铁电相 BaTiO_3 和 PbTiO_3 的晶格常数分别为 $a = 3.99 \text{ \AA}$, $c = 4.33 \text{ \AA}$ 和 $a = 3.90 \text{ \AA}$, $c = 4.34 \text{ \AA}$ 。我们的计算结果与实验值和相关的计算结果基本一致[15]。以 PbTiO_3 为例，图 1 给出了铁电薄膜负载一层 Pt(001)的三明治结构，其中铁电薄膜取为 5.5 层。

考虑到不同 PbTiO_3 终端对铁电极化和物性的影响，我们分别考虑了 PbTiO_3 以 PbO 终端和 TiO 终端两种结构分别如图 1(a)、图 1(b)所示。其中正方向表示铁电薄膜的极化方向是由铁电薄膜指向 Pt 薄膜而负方向表示极化方向背向 Pt 薄膜，分别用+、-号表示极化方向，如图 1 所示。为方便讨论，我们记 PbO 终端的 PbTiO_3 为 PbO/ PbTiO_3 ，而 TiO 终端的 PbTiO_3 为 TiO/ PbTiO_3 。为避免 slab 模型中层与层之间的相互作用，真空层厚度取为 15 \AA 。为简化计算，我们仅取 1×1 的超胞为例，其相应 CO 覆盖度为 0.5 ML。

3. 计算结果与讨论

3.1. CO 的吸附位与吸附能

一般而言，CO 在金属表面存在线式、桥式、孛式和解离式四种吸附方式[16]。通过计算，我们发现 CO 在铁电薄膜负载的 Pt 表面只存在垂直于表面的线式吸附模式。铁电薄膜负载的 Pt 表面与 Pt(001)的表面结构极为类似。根据对称性分析，CO 在该表面的吸附位有桥位(bridge)、洞位(hollow)和顶位(top)。表一给出了 CO 吸附在铁电薄膜负载 Pt 表面的吸附能。在这里，我们定义吸附能为： $E_{\text{ad}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{M}} - E_{\text{CO}}$ ，其中 E_{ad} 表示吸附能， E_{tot} 表示吸附 CO 之后的体系总能， E_{M} 表示衬底薄膜的能量， E_{CO} 表示自由 CO 分子的能量。作为比较，我们在表一中也给出了 CO 在纯 Pt(001)上的吸附能。

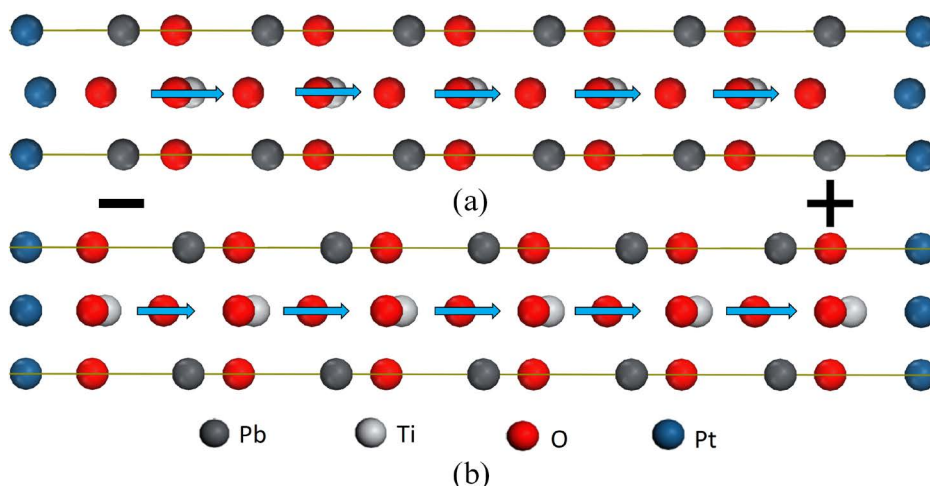


Figure 1. The optimized geometry of PbTiO_3 ferroelectric thin films sandwiched by Pt monolayer: (a) for PbO terminal, (b) for TiO terminal. +, - is the ferroelectric polarization direction, the length of the arrow represents the relative magnitude of polarization

图 1. 铁电薄膜 PbTiO_3 负载单层 Pt 的结构模型。(a)为 PbO 终端，(b)为 TiO 终端；+，- 代表铁电极化方向，箭头长短表示相对极化大小

计算得到 CO 在 Pt(001)表面桥位、洞位和顶位的吸附能分别为 -1.53 eV, -1.96 eV 和 -2.07 eV, 该计算数值与杜森昌[17]的计算值一致。计算表明, CO 在 Pt(001)表面的最佳吸附位为桥位。为探讨极化方向、极化大小对 CO 吸附在 Pt 表面的影响,表 1 给出了 CO 在 BaTiO₃ 和 PbTiO₃ 表面负载一层 Pt 上的吸附能。当极化方向为负时, CO 在 BaO/BaTiO₃ 负载 Pt 表面桥位、洞位和顶位的吸附能分别为 -3.14 eV, -1.87 eV 和 -2.80 eV。相对 Pt(001)而言, 我们发现 CO 在洞位吸附强度稍微减弱, 而在桥位和顶位的吸附强度明显增强。这主要是因为相对于纯 Pt(001)表面而言, Pt 薄膜的部分电荷从 Pt 转移到 BaO/BaTiO₃ 衬底, 从而增强了 CO 与 Pt 之间的相互作用。此外, CO 在 BaO/BaTiO₃ 负载 Pt 表面的最佳吸附位为桥位与 Pt(001)表面一致。而当极化方向为正时, 其相应吸附位的吸附能分别为 -2.92 eV, -2.22 eV 和 -1.77 eV。相对于 CO 在 Pt(001)表面的吸附能而言, CO 吸附在 BaO/BaTiO₃ 洞位和桥位的吸附能仍然有所降低, 但在顶位的吸附能反而提高了。对于 TiO/BaTiO₃ 终端而言, CO 在洞位吸附能相对在 Pt(001)表面吸附能增大, 其他两个吸附位的吸附能的均有所降低。这些结果表明尽管由于极化方向均对 CO 的吸附能有所改变, 但由于 BaTiO₃ 材料的极化强度相对较小, 对 CO 吸附能的调控作用并不明显。

为进一步探讨极化强度对 CO 在 Pt 薄膜的吸附, 我们选择了极化强度更大的 PbTiO₃ 作为衬底材料, 研究了 CO 在 PbTiO₃ 表面负载一层 Pt 上的吸附, 其吸附能如表 1 所示。以 PbO/PbTiO₃ 为例, 当极化方向为负时, CO 在该表面的最佳吸附位为顶位, 其吸附能为 -2.53 eV, 相对于 CO 在 Pt(001)表面顶位的吸附能降低了 0.46 eV。而当极化方向为正时, 在顶位的吸附能变为 -1.39 eV, 相对于 CO 在 Pt(001)表面顶位的吸附能却提高了 0.68 eV。上述计算结果表明, 铁电材料的铁电极化对 CO 在 Pt 薄膜上的吸附具有很强的调控作用。这对于改良质子交换膜材料的研究具有十分重要的意义。

3.2. 机理分析

为分析铁电极化对 CO 在铁电薄膜负载 Pt 表面吸附的调控作用, 我们从差分电荷密度、投影态密度两方面来分析 CO 与 Pt 的相互作用机理。作为示例, 我们重点讨论 CO 吸附在 Pt/PbTiO₃ 这种材质表面的情况。

图 2 给出了 Pt 负载在 PbTiO₃ 表面的差分电荷密度分布。在这里, 差分电荷密度表示为 $\Delta\rho(r) = \Delta\rho(\text{tot}, r) - \Delta\rho(\text{PTO}, r) - \Delta\rho(\text{Pt}, r)$, 其中 $\Delta\rho(\text{tot}, r)$ 表示 Pt 负载在 PbTiO₃ 表面的总电荷, $\Delta\rho(\text{PTO}, r)$ 表示 PbTiO₃ 衬底薄膜的电荷密度, 而 $\Delta\rho(\text{Pt}, r)$ 则为 Pt 薄膜的电荷密度, PTO 指 PbTiO₃。图 2(a)给出了 Pt 负载在 PbO/PbTiO₃ 表面的差分电荷密度, 其左端负号表示极化方向由 Pt 薄膜指向 PbTiO₃ 表面, 而右端则由 PbTiO₃ 表面指向 Pt 薄膜。从差分电荷密度来看, 在左端大量的电荷由 Pt 转移到 PbTiO₃ 表面。对于右端而言, 尽管电荷同样由 Pt 转移到 PbTiO₃ 表面, 但相对于左端要少得多。而对于 TiO/PbTiO₃ 表面来说, 如图 2(b)所示, 其电荷转移与 PbO/PbTiO₃ 非常类似, 但差别却比 PbO/PbTiO₃ 小得多。这主要是由 PbO 终端与 TiO 终端的得失电子量不同导致的。由于极化方向导致表面 Pt 电子环境变化不同, 进而影响 CO 的吸附性能。

图 3 给出了 CO 吸附在 PbTiO₃ 负载 Pt 表面顶位差分电荷密度分布。当极化方向由 Pt 薄膜指向 PbTiO₃ 薄膜时, 部分电荷聚集在 Pt 薄膜和 PbTiO₃ 薄膜之间, 从而加强了 PbTiO₃ 薄膜与 Pt 的耦合作用, 如图 3(a)、图 3(c)所示; 由于相互作用加强, 导致了 Pt 薄膜与 PbTiO₃ 薄膜的距离大大缩小。然而当极化方向反向时, 电荷由二者之间转移到了 Pt 薄膜和 PbTiO₃ 薄膜上, 大大削弱了 PbTiO₃ 薄膜与 Pt 薄膜的耦合, 从而也增加了 Pt 薄膜与 PbTiO₃ 薄膜之间的距离。因此, 图 3 明显反映出由于 CO 的影响改变了 Pt 与 PbTiO₃ 的耦合。此外, 我们发现当极化为正方向时, CO 与 Pt 之间聚集的电荷比极化方向为负时要大得多, 这意味着极化方向的改变可以调控 CO 与 Pt 之间的相互作用。

为进一步探讨 CO 与 Pt/PbTiO₃ 的相互作用, 我们在图 4 中分别给出了 CO 与 Pt 的投影态密度

Table 1. The adsorption energy of CO adsorbed on the surface of Pt/BaTiO₃ and Pt/PbTiO₃
表 1. CO 在 Pt/BaTiO₃ 表面和 Pt/PbTiO₃ 表面的吸附能(eV)

System	Terminal	Bridge		Hollow		Top	
		+	-	+	-	+	-
BaTiO ₃	BaO	-2.92	-3.14	-2.22	-1.87	-1.77	-2.80
	TiO	-2.82	-2.68	-1.58	-1.59	-2.72	-2.83
PbTiO ₃	PbO	-2.21	-2.16	-1.83	-1.39	-1.39	-2.53
	TiO	-2.30	-2.47	-1.53	-1.30	-1.88	-2.60
Pt		-1.53		-1.96		-2.07	

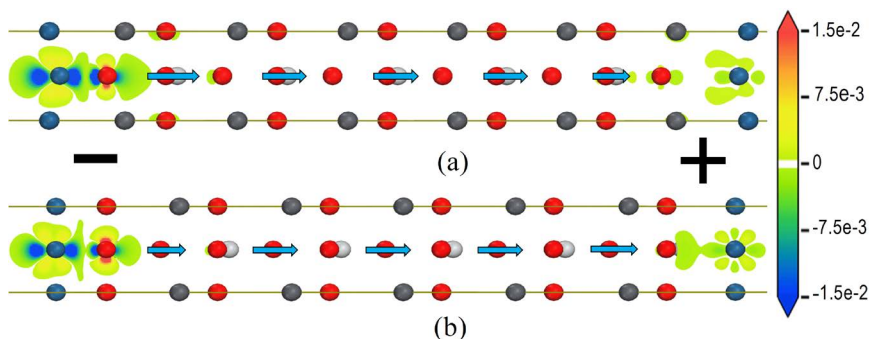


Figure 2. The charge density difference for PbTiO₃ sandwiched by Pt monolayer: (a) for PbO terminal, (b) for TiO terminal

图 2. PbTiO₃ 负载 Pt 的差分电荷密度分布。其中图(a)为 PbO 终端；(b)为 TiO 终端

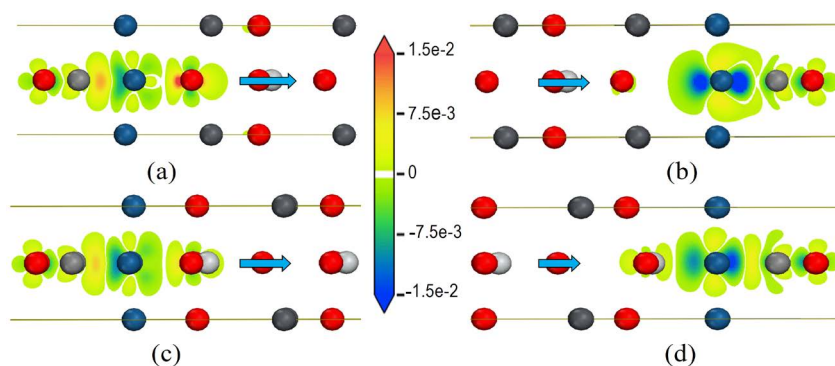


Figure 3. The charge density difference for CO adsorption on the surface of Pt/PbTiO₃: (a) and (b) for the surface of Pt/PbO/PbTiO₃, (c) and (d) for the surface of Pt/TiO/PbTiO₃

图 3. CO 吸附在 Pt/PbTiO₃ 表面的差分电荷密度分布。(a)和(b)为 Pt/PbO/PbTiO₃ 表面；(c)和(d)对应 Pt/TiO/PbTiO₃ 表面

(projected density of states)。为便于比较，我们同时也给出自由 CO 分子与 CO 分子吸附在 Pt(001) 表面的投影态密度。从图 4(a)可以看出费米面附近，CO 主要由 4σ 、 1π 、 5σ 三个分子轨道组成。当 CO 分子吸附在 Pt(001) 表面后，一方面 Pt 的 5d 电子转移部分电荷给 CO 分子；另一方面 CO 反馈部分电荷到 Pt 的 5d 轨道，从而使得 CO 与 Pt 发生较强的杂化。图 4(b) 不仅反映出这种杂化相互作用，而且表明 CO 分子的 4σ 、 1π 、 5σ 三个分子轨道均参与了这种杂化。当加载衬底 PbTiO₃ 后，这种相互作用发生了一定的改变。当极化方向为正时，如图 4(c) 和图 4(e) 所示，三个分子轨道与 Pt 的杂化明显得到减弱，而当极化方向为负时三个分子轨道与 Pt 的杂化加强。因此，铁电极化所诱导的界面极化电场有效的调控了 CO 分子轨道与 Pt 5d 轨道之间的耦合强度，从而改变了 CO 分子与 Pt 薄膜的相互作用。

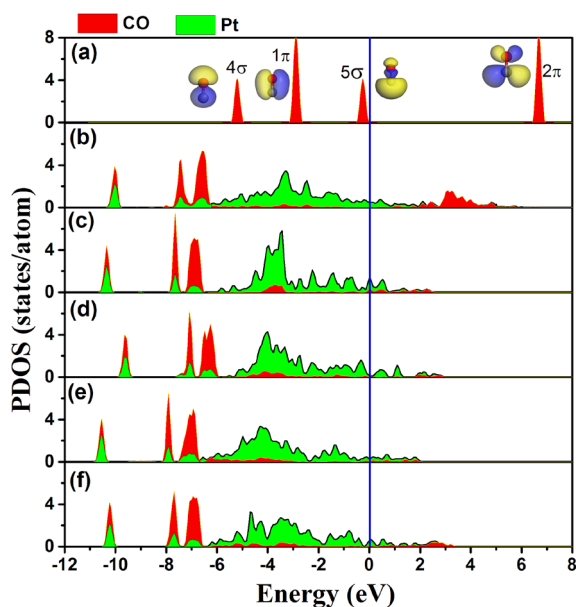


Figure 4. The PDOS: (a) for a free CO molecule; (b) for CO adsorbed on the top position of Pt (001); (c), (d) for CO adsorbed on the surface of Pt/PbO/PbTiO₃ by positive or negative polarization direction; (e), (f) for CO adsorbed on the surface of Pt/TiO/PbTiO₃ by positive or negative polarization direction. The Fermi level is set to 0 eV

图 4. CO, Pt 的 PDOS, 费米能级设定为 0 eV。(a)为自由 CO 分子的 PDOS, (b)为 CO 吸附在 Pt(001)顶位的 PDOS; (c), (d)为极化方向为正或负方向时 CO 吸附在 Pt/PbO/PbTiO₃ 表面上的 PDOS; (e), (f)为极化方向为正或负方向时 CO 吸附在 Pt/TiO/PbTiO₃ 表面上的 PDOS

4. 总结

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 分别研究了 CO 在铁电薄膜 BaTiO₃ 和 PbTiO₃ 负载 Pt 表面的吸附。计算结果表明, 铁电薄膜极化的大小与方向对 CO 的吸附有重要影响。特别是当极化方向为负时, CO 在 Pt/PbO/PbTiO₃ 表面顶位的吸附能为 -2.53 eV, 而当极化方向反向时, CO 的吸附能变为 -1.39 eV。这表明铁电薄膜的铁电极化可有效调控 CO 在 Pt 表面的吸附。通过差分电荷密度分布与 PDOS 分析, 我们认为这种调控作用主要是通过界面电场改变 CO 分子轨道与 Pt 5d 轨道的杂化强弱实现的。这些研究结果为设计抗 CO 中毒的催化剂铂金材料提供了很好的铺垫。

基金项目

国家自然科学基金(批准号: 11074212, 11474245, 11202054)和新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-12-0722)资助的课题。

参考文献 (References)

- [1] Le Canut, J.M., Abouatallah, R.M. and Harrington, D.A. (2006) Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, A857-A864.
- [2] Waszczuk, P., Lu, G.Q., Wieckowski, A., Lu, C., Rice, C. and Masel, R.I. (2002) UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis. *Electrochimica Acta*, **47**, 3637-3652.
- [3] Iwasita, T., Hoster, H., John-Anacker, A., Lin, W.F. and Vielstich, W. (2000) Methanol Oxidation on PtRu Electrodes. Influence of Surface Structure and PtRu Atom Distribution. *Langmuir*, **16**, 522-529.
- [4] Rigsby, M.A., Zhou, W.P., Lewera, A., et al. (2008) Experiment and theory of fuel cell catalysis: Methanol and formic acid decomposition on nanoparticle Pt/Ru. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 15595-15601.

- [5] Igarashi, H., Fujino, T. and Watanabe, M. (1995) Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **391**, 119-123.
- [6] Zhang, J.L., Vukmirovic, M.B., Xu, Y., Mavrikakis, M. and Adzic, R.R. (2005) Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 2132-2135.
- [7] Xiong, L. and Manthiram, A. (2005) Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M=Fe,Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, A697-A703.
- [8] Gong, X.Q., Raval, R. and Hu, P. (2004) General insight into CO oxidation: A density functional theory study of the reaction mechanism on platinum oxides. *Physical Review Letters*, **93**, 106104.
- [9] Christoffersen, E., Liu, P., Ruban, A., Skriver, H.L. and Nørskov, J.K. (2001) Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study. *Journal of Catalysis*, **199**, 123-131.
- [10] Stadler, H.L. (1965) Changing properties of metals by ferroelectric polarization charging. *Physical Review Letters*, **14**, 979.
- [11] Park, C. and Baker, R.T.K. (1998) Carbon deposition on iron-nickel during interaction with ethylene-hydrogen mixtures. *Journal of Catalysis*, **179**, 361-374.
- [12] Park, C. and Baker, R.T.K. (2000) Induction of an electronic perturbation in supported metal catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 4418-4424.
- [13] Inoue, Y. and Watanabe, Y. (1993) Use of LiNbO₃ for design of device-type catalysts with activity controllable functions. *Catalysis Today*, **16**, 487-494.
- [14] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188-5192.
- [15] 肖长江, 靳常青, 王晓慧 (2007) 纳米钛酸钡陶瓷的晶体结构. *功能材料*, **10**, 1621-1623.
- [16] 李荣生, 王国甲 (1990) 催化作用基础. 科学出版社, 北京, 25-28.
- [17] 杜森昌 (2008) 铂及其合金表面上一氧化碳氧化反应的理论研究. 硕士学位论文, 中国石油大学, 青岛.