O/Au(111)表面水活化氧化CO机理的密度泛函研究

张文华^{*}, 李震宇^{*}, 罗毅^{*}, 杨金龙^{*}

合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230036;

Department of Theoretical Chemistry, School of Biotechnology, Royal Institute of Technology, S-10691 Stockholm, Sweden

^{*} 联系人, E-mail: jlyang@ustc.edu.cn

2008-11-15 收稿, 2008-12-11 接受

国家自然科学基金(批准号: 50721091, 20533030, 50731160010)、国家重大科学研究计划(批准号: 2006CB922004)、中国科技大学-惠普高性能计算中心、中国科学院超级计算中心和上海超级计算中心资助项目

摘要 采用密度泛函的方法研究了水分子在氧覆盖 Au 表面活化氧化 CO 的机理. 水分子和表面吸附的氧原子相互作用, 生成 OH_{ads} 基团; 生成的 OH_{ads} 基团和 CO_{ads} 反应生成 HOCO_{ads}; 最后 HOCO_{ads} 在水分子的帮助下解离生成 CO₂. 整个总包反应方程式为 1/2H₂O_{ads} + H₂O_{ads} + 1/2O_{ads} + CO_{ads} → H₃O_{ads} + CO_{2,gas}, 即只需要 1/2 个氧原子就可以生成一个 CO₂, 表明当表面有 H₂O 存在的时候, CO₂ 的产量要比只有 O_{ads} 时要多. 所有基元反应的反应能垒都很低, 从而保证反应可以在低温下进行, 此机理很好地解释了实验现象.

关键词

密度泛函理论

CO 氧化

化学反应机理

水活化

Au(111)表面

实验和理论计算都表明, 水对 CO 和氧分子的反应可以起到催化作用^[1-5]. 研究认为, 水分子可以帮助活化氧分子或者帮助分解生成的 CO_{3,ads}^[1,2]. 近来关于在 Ag、Au 表面以及 Au 团簇上 CO 氧化过程的理论研究表明, 水分子存在时氧分子的吸附能有明显增加, 氧化过程的能垒大大降低^[6,7]. 然而在这些过程当中, 水只是作为催化剂, 并没有直接参与化学反应.

最近, Mullins 研究组^[8,9]研究了原子氧覆盖的 Au(111) 表面上 CO 的低温氧化, 实验表明, 77 K 时 CO 即可被表面预吸附的氧原子氧化生成 CO₂, 而表面吸附的水分子不能氧化 CO. 当水分子和氧原子共吸附在表面上时, 同位素实验表明, 水分子中的氧参与了 CO 的氧化. 对比实验发现, 在相同氧覆盖度的金表面上, 有

水分子存在时 CO₂ 的产量比单独氧吸附时有所增加, 表明水分子直接参与了 CO 的氧化. 反应产物中没有氢分子或者 CH₂O, HCOOH 等含氢物种, 反应过程中释放出来的 H 原子可能以一种探测不到的速率从表面脱附. 根据密度泛函计算^[9], Mullins 等提出了如下的反应机理:

OH_{ads} 或者 O_{ads} 帮助下的 HOCO_{ads} 的解离并不能生成更多的 CO₂, 可能的机理之一是水分子在表面自发解离生成更多的 OH_{ads} 或者 O_{ads}. 然而水分子在过渡金属表面的解离很难发生, Wang 等^[10]的密度泛函研究也证明了这一点, 水分子在 Au(111) 表面解离

的能垒为 2.24 eV, 表明低温下水分子不可能解离生成 OH_{ads} 或者 O_{ads}. 另外一种可能的机理是 HOCO_{ads} 自发解离, 这样由于一个表面氧原子和水分子作用可以生成两个 OH_{ads}, 从而可以增加 CO₂ 的产量. 然而理论计算得到的自发解离过程的能垒^[9]为 0.93 eV, 在低温下也不可能进行.

目前为止, 已经研究的表面物种有 O_{ads}, H_{ads}, OH_{ads}, H₂O_{ads}, CO_{ads}, HOCO_{ads} 以及 CO_{2,gas}, 然而基于这些物种并不能得到合理的反应机理. 因此很可能存在一些其他的物种. 在以前的研究中水分子都是作为 H 键给体存在的, 而水分子也可以作为 H 键受体. HOCO_{ads} 在某种程度上属于酸, 所以在水存在的情况下解离脱 H 的反应有可能发生. 本文基于密度泛函计算, 提出了一个新的

引用格式: 张文华, 李震宇, 罗毅, 等. O/Au(111)表面水活化氧化 CO 机理的密度泛函研究. 科学通报, 2009, 54(8): 1150~1153

Zhang W H, Li Z Y, Luo Y, et al. Density functional study on mechanism of CO oxidation with activated water on O/Au (111) surface. Chinese Sci Bull, 2009, 54(11): 1973–1977, doi: 10.1007/s11434-009-0057-y

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2009-54-8-1150>

机理, 即 HOCO_{ads} 在 H_2O 的帮助下解离生成 $\text{CO}_{2,\text{gas}}$ 和 $\text{OH}_{3,\text{ads}}$.

所有的计算都由DMol³ 程序包^[11,12]完成, 采用双数值加极化基组, 广义梯度近似的GGA-PBE^[13]交换相关泛函和自旋非限制性的波函数, 对内层电子采用DSPP赝势. 能级展宽为 0.001 hartree (1 hartree = 110.5×10^{-2} J), 实空间截断半径为 4.0 Å, 采用程序中默认的中等精度模式, (3×3)的k点采点. 用(3×3)的四层Au的slab模型来模拟Au表面, 固定最下面的两层, 在频率计算中所有的表面原子都固定. 优化得到各基元反应的稳定反应物和产物的构型之后, 采用LST/QST方法^[14]寻找反应的过渡态.

各种可能出现的表面物种的吸附能(定义为 $E_{\text{ads}} = (E_{\text{mol}} + E_{\text{surf}}) - E_{\text{mol+surf}}$)以及结构参数列在表 1 中.

氧原子在Au(111)上的吸附在以前的工作中已经系统地研究了^[15], 在这里只考虑最稳定的fcc-hollow位的吸附, 吸附能为 2.69 eV, O—Au键长为 2.16 Å. 水分子在Au表面的吸附很弱, 0.11 单层(ML)覆盖度时吸附能为 0.11 eV, 这使得水分子可以

在表面自由地扩散和旋转. 然而当水分子和 O_{ads} 共吸附时, 由于氢键相互作用, 将获得 0.25 eV的共吸附能. CO在Au表面吸附时通过C端和表面作用, 倾向于吸附在atop位置. CO在表面吸附也比较弱, 最大吸附能为 0.25eV, 而各吸附位点的能量差小于 0.15 eV. OH通过O原子和表面成键, 倾向于吸附在桥位(如图 1(a)所示), 各位点之间的吸附能差别小于 0.2 eV. HOCO_{ads} 是CO氧化过程中的一个很重要的中间体, 在表面上有两种吸附构型, *trans*-HOCO(图 1(b))和*cis*-HOCO(图 1(c)). 和在Pt(111)表面上的吸附类似, *trans*-构型稍微稳定一些. 尽管在Au表面, *cis*-的吸附能要大一些, 然而从总能量而言, *trans*-稳定, 且更利于解离. OH_3 通过H原子和3个Au原子成键(图 1(d)).

随后我们仔细研究了各个可能的基元反应, 在所有的计算中, 反应物分子被放在它们最稳定的吸附位置上, 例如OH在桥位, O在fcc位, CO在atop位等, 在计算中各个物种的覆盖度为 0.11 ML. 依据可能的表面物种, 整个反应可以分解成如下

基元反应:

CO和 O_{ads} 反应生成 CO_2 的能垒为 0.39 eV, 和实验上观测到的 77 K即可进行^[7]相吻合. 如图 2 所示, 在过渡态时(TS), 氧原子和CO都偏离最稳定吸附位, C和 O_{ads} 之间的距离为 2.40 Å, $\angle\text{OCO}$ 为 116° . 以前的研究给出了在 0.25 ML氧覆盖度时反应的活化能要低一些^[6,9]. 我们知道, 氧原子的吸附能随着覆盖度的升高而降低^[15], 而CO和氧原子之间反应生成C—O键是和O—金属键竞争的过程, 在高覆盖度时由于O—金属键变弱, 所以整个反应能垒会降低.

当水分子吸附在氧覆盖Au表面时, 和表面氧原子形成H键. 水分子解离的活化能为 0.33 eV, 终态是两个H键相连的OH基团. 在过渡态时, O原子从fcc位置迁移到近桥位, 形成 $\text{O}_{\text{ads}}\text{—H—O}$ 键, $\text{O}_{\text{ads}}\text{—H}$ 的键长为 1.17 Å, 跟终态接近. 产物的能量

表 1 表面物种的吸附能和结构参数^{a)}

吸附物种	吸附能/eV	结构/Å	键长/Å	键长/Å	夹角/(°)	频率/cm ⁻¹
O(fcc)	2.69	O-fcc	—	2.16	—	—
H ₂ O	0.11	freely	—	—	—	—
CO(atop)	0.25	C-atop	1.14	2.02	0	2084
CO(fcc)	0.14	C-fcc	1.17	2.23	0	1837
CO(hcp)	0.11	C-hcp	1.17	2.25	0	1846
OH(bridge)	1.74	O-bridge	0.96	2.26	62	3845
OH(fcc)	1.67	O-fcc	0.96	2.30	0	3876
OH(hcp)	1.54	O-hcp	0.96	2.32	0	3882
<i>cis</i> -	1.45	C-atop	0.97	2.07	123	3689
<i>trans</i> -	1.42	C-atop	0.97	2.11	123	3609
H(fcc)	2.30	H-fcc	—	1.89	—	—
OH ₃	3.01	H-3-atop	1.02	2.02	—	2974 2685 2560

a) 第一列键长描述的是分子内部的特征键长, 比如C—O键长以及OH和HOCO中的O—H键长, 第二列键长是吸附在表面上的原子和Au原子的距离. 角度表示的分子轴向和表面法向之间的夹角, 而在HOCO中表示的是 $\angle\text{OCO}$. 频率是分子中的特征振动频率. 两种HOCO构型缩写为*cis*-和*trans*-

要比反应物高 0.21 eV, 因此逆反应过程更容易进行. 不过, 通过和表 1 中 OH 吸附能的比较发现, OH 更倾向于分开吸附, 这样逆反应发生的几率将减小.

对于 OH 氧化 CO 以及随后的 HOCO_{ads} 的解离过程 Mullins 研究组^[9]做了一些研究, $2\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应的活化能为 0.11 eV. 然而如前面讨论的, OH 更倾向于分开吸附, 所以这样的三分子反应的概率会大大降低^[16]. 我们将反应分为两步进行: CO 和 OH_{ads} 反应生成 HOCO_{ads} , 然后 HOCO_{ads} 解离. 在 Mullins 研究组的研究中, *cis*-结构被用做反应中产物, 反应能垒为 0.32 eV; 然后旋转成 *trans*-结构, 最后解离, 其中旋转能垒为 0.44 eV^[9], 解离能垒为 0.93 eV. 而在我们的计算中, 因为 *trans*-结构更稳定, 且更有利于解离, 我们采用 *trans*-结构作为反应中的产物. CO 和 OH 反应生成 *trans*-HOCO 的能垒为 0.44 eV (如图 3 所示), 而 *trans*-HOCO 自发解离的能垒为 0.98 eV (如图 4 所示), 这和以前研究中的 0.93 eV^[9] 和 1.02 eV^[16] 符合得很好. 这个自发解离的能垒很高, 使得反应不能在低温下进行. 优化结果表明, 当 *trans*-HOCO 附近有 O_{ads} 或者 OH_{ads} 的时候, *trans*-HOCO 的解离几乎没有能垒, 而 *cis*-HOCO 在 OH 帮助下解离的能垒为 0.28 eV^[9]. 这是因为 *cis*-HOCO 需要一个旋转的过程, 而 *trans*-HOCO 本身就已经非常有利于解离.

上面的过程都不能合理地解释实验. 最后我们考虑了 *trans*- HOCO_{ads} 在 H_2O 帮助下解离的过程 (如图 5 所示). 初态时, 水分子通过氧原子和 HOCO_{ads} 中的 H 原子形成 H 键, HOCO_{ads} 中的 O—H 键被活化, 键长增加到 0.99 Å. 终态形成 H 键相连的 OH_3 和 CO_2 , 终态和初态的能量非常接近. 这个反应过程的初态、过渡态、末态的结构参数在表 2 中列出. 解离的能垒为 0.41 eV, 和前面研究过程的能垒是可比的. H 键相连的 CO_2 仍然需要克服 0.3 eV 的能垒扩散到气相来完成整个反应. 在这个过程形成的 OH_3 , 并不需要表面氧原子的参与, 包括以 O_{ads} 的形式直接参与, 或者以 OH_{ads} 的形式间接参与. HOCO_{ads} 的解离势能面如图 6 所示.

根据计算结果, 整个总包反应可以写做:

整个反应的活化能为 0.44 eV. 从反应式可以看出, 水分子共吸附时 CO_2 的最大产量为原来

图 1 OH (a)、*trans*-HOCO (b)、*cis*-HOCO (c) 以及 OH_3 (d) 在 Au(111) 表面的吸附结构示意图

其中黄色、灰色、红色、白色的小球分别表示 Au, C, O 和 H 原子

图 2 $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ 反应的初态 (IS)、过渡态 (TS) 以及终态 (FS) 的结构示意图

图 3 $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCO}$ 反应的初态 (IS)、过渡态 (TS) 以及终态 (FS) 的结构示意图

图 4 $\text{HOCO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ 反应的初态 (IS)、过渡态 (TS) 以及终态 (FS) 的结构示意图

图 5 $\text{HOCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_3\text{O}$ 反应的初态 (IS)、过渡态 (TS) 以及终态 (FS) 的结构示意图

图 6 可能生成 CO_2 的反应通道的势能面

红色短横线为过渡态, 其上的数字为反应势垒高度. 最后一个反应中的省略号表示两个产物间形成氢键

表2 *trans*-HOCO 在水帮助下解离的反应物、过渡态以及产物的结构参数^{a)}

参数	$d_{\text{H-Ow}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-Oc}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H1-Au}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H2-Au}}/\text{\AA}$	$\angle \text{OCOC}/(^{\circ})$
反应物	1.66	0.99	3.16	3.26	124
过渡态	1.09	1.31	2.62	2.56	144
产物	0.98	1.80	2.07	2.14	178

a) d 表示键长, 其中 H, H1, H2, Ow 以及 Oc 如图 5 中所示

的两倍.

在实验中可以利用红外光谱 (IR) 或者高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 来确定表面物种. 我们计算了相关表面物种的振动频率, 列在表 1 中. *Trans*-和 *cis*-HOCO 中 OH 的振动频率分别为 3609 和 3689 cm^{-1} , 可以通过实验测量来区分. 另外, 我们报道了 OH_3 物种的存在, 它很容易失去第 3 个 H 原子而形成 H_2O , 我们也计算了它的振动频率, 期待实验证明这个物种的存在以及它在 CO 氧化反应过程中所起到的作用.

本文报道了用第一性原理的方法研究水分子在氧覆盖 Au(111) 表面活化氧化 CO 的过程. 通过对可能基元反应的研究, 提出一个机理来解释实验现象. 结论为:

(1) 在没有水分子存在的时候, 表面氧原子氧化 CO 的能垒为 0.39 eV.

(2) 当水分子存在时, 和表面氧原子形成 H 键, H 键的能量大概为 0.25 eV. 共吸附的 O 和 H_2O 解离生成两个 OH 基团的能垒为 0.33 eV.

(3) $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{trans-HOCO}$ 的能垒为 0.44 eV. *trans*-结构比 *cis*-结构

稳定 0.05 eV. *trans*- HOCO_{ads} 自发解离的能垒为 0.98 eV, 该反应不能在低温下进行.

在氧原子和 OH 基团的帮助下 *trans*- HOCO_{ads} 很容易解离, 但是反应不增加 CO_2 的产量. H_2O 帮助下 *trans*- HOCO_{ads} 解离能垒为 0.41 eV, 形成表面吸附的 H_3O . 根据总包反应方程式, 当两个 H_3O 形成的时候, 就可以多产生一个 CO_2 , 从而增加了 CO_2 产量. 这些基元反应的能垒都很低, 可以在低温下进行, 这个机理很好地解释了实验现象.

参考文献

- 1 Date M, Okumura M, Tsubota S, et al. Vital role of moisture in catalytic activity of supported gold nanoparticles. *Angew Chem-Int Edit*, 2004, 43: 2129—2132[[doi](#)]
- 2 Boccuzzi F, Chiorino A. FTIR study of CO oxidation on Au/TiO₂ at 90 K and room temperature. An insight into the nature of the reaction centers. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 5414—5416[[doi](#)]
- 3 Hayden B E, Rendall M E, South O. Electro-oxidation of carbon monoxide on well-ordered Pt (111)/Sn surface alloys. *J Am Chem Soc*, 2003 125: 7738—7742[[doi](#)]
- 4 Lei T, Zei M S, Ertl G. Electrocatalytic oxidation of CO on Pt-modified Ru(0001) electrodes. *Surf Sci*, 2005, 581: 142—154[[doi](#)]
- 5 Bergeld J, Kasemo B, Chakarov D V. CO oxidation on Pt (111) promoted by coadsorbed H_2O . *Surf Sci*, 2001, 495: L815—L820[[doi](#)]
- 6 Su H Y, Yang M M, Bao X H, et al. The effect of water on the CO oxidation on Ag (111) and Au (111) surfaces: A First-Principle study. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17303—17310[[doi](#)]
- 7 Bongiorno A, Landman U. Water-enhanced catalysis of CO oxidation on free and supported gold nanoclusters. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 106102—106105[[doi](#)]
- 8 Kim T S, Gong J L, Ojifinni R A, et al. Water activated by atomic oxygen on Au (111) to oxidize CO at low temperature. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6282—6283[[doi](#)]
- 9 Ojifinni R A, Froemming N S, Gong J L, et al. Water-enhanced low-temperature CO oxidation and isotope effects on atomic oxygen-covered Au (111). *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6801—6812[[doi](#)]
- 10 Wang G C, Tao S X, Bu X H. A systematic theoretical study of water dissociation on clean and oxygen-preadsorbed transition metals. *J Catal*, 2006, 244: 10—16[[doi](#)]
- 11 Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J Chem Phys* 1990, 92: 508[[doi](#)]
- 12 Delley B. From molecules to solids with the DMol³ approach. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756—7764[[doi](#)]
- 13 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865—3868[[doi](#)]
- 14 Govind N, Petersen M, Gitzgerald G, et al. A generalized synchronous transit method for transition state location. *Comp Mater Sci*, 2003, 28: 250—258[[doi](#)]
- 15 Zhang W H, Li Z Y, Luo Y, et al. A first-principles study of NO adsorption and oxidation on Au (111) surface. *J Chem Phys*, 2008, 129: 134708—134712[[doi](#)]
- 16 Gong X Q, Hu P. The catalytic role of water in CO oxidation. *J Chem Phys*, 2003, 119: 6324—6334[[doi](#)]