

Pd 掺杂对 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 面上水解离的影响

顾向奎, 丁戊辰, 黄传奇, 李微雪*

中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 采用密度泛函理论计算研究了清洁的以及 Pd 掺杂的 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 面上水分子的吸附和解离. 结果表明, 在清洁 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 上, 水分子倾向于分子吸附, 解离吸附较为困难. 在 Pd 掺杂的 ZnO 上, 水分子仍倾向吸附在 Zn 原子上, 且吸附能与其在清洁 ZnO 表面的相当. 然而, Pd 的掺杂可增强水解离产物 OH 和 H 的吸附, 从而显著提高了水的解离活性, 相应的水解离能垒为 0.36 eV, 放热 0.21 eV.

关键词: 钯; 掺杂; 氧化锌; 水; 解离; 密度泛函理论

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-05-15. 接受日期: 2012-05-30.

*通讯联系人. 电话/传真: (0411)84379996; 电子信箱: wxli@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (21173210).

Effect of Pd Doping on Water Dissociation on ZnO(11 $\bar{2}$ 0) Surface

GU Xiangkui, DING Wuchen, HUANG Chuanqi, LI Weixue*

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: Water monomer adsorption and dissociation on clean and Pd-doped ZnO(11 $\bar{2}$ 0) surface were investigated by using density functional theory calculations. It was found that water monomer on clean ZnO(11 $\bar{2}$ 0) prefers the molecular adsorption rather than dissociation. However, its dissociation on Pd-doped ZnO became exothermic with reaction energy of -0.21 eV and kinetically facile with barrier of 0.36 eV, due to enhanced bonding strength of the product OH and H.

Key words: palladium; doping; zinc oxide; water; dissociation; density functional theory

Received 15 May 2012. Accepted 30 May 2012.

*Corresponding author: Tel/Fax: +86-411-84379996; E-mail: wxli@dicp.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173210).

在碳氢化合物的水蒸气重整和水煤气变换 (WGS) 等众多催化过程中, 水在催化剂表面上的吸附和解离是一个重要的基元反应, 如何有效地活化水, 从而提高反应性能, 显得尤为重要. 人们利用表面科学实验以及理论计算对过渡金属以及氧化物表面上水的吸附及解离进行了广泛的研究^[1-4]. Phatak 等^[5]的研究表明, 水在 Cu, Au, Ni, Pd, Pt 等过渡金属表面上的吸附很弱, 解离也比较困难; 最近 Cu(111) 上 WGS 反应的理论计算进一步表明, 水的活化是该反应的决速步^[6]. 但是, 水的解离活性在金

属/氧化物界面处可显著提高, 从而促进了反应的进行^[7,8]. 另一方面, 氧化物的催化活性可通过掺杂过渡金属而得以提高. Mayernick 等^[9]发现, Pd 掺杂的 CeO₂ 催化甲烷脱氢活性很高, 因为 Pd 的掺杂能够提高 CeO₂ 晶格氧的活性. Pala 等^[10]发现, 通过掺杂不同的金属可有效调控甲醇在 ZnO 上的吸附及解离. 因此, 本文以工业上具有重要应用背景的 Pd/ZnO 催化剂为例, 采用密度泛函理论 (DFT) 计算详细研究了 Pd 掺杂的 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 面上水的吸附和解离过程, 并讨论了相应的物理机制.

1 计算方法和模型

自旋极化的 DFT 计算采用基于投影缀加波 (PAW) 方法的 VASP 程序包^[12,13]. 其中交换关联相互作用以广义梯度近似 (GGA) 和 PW91 泛函来描述^[14,15]; Kohn-Sham 方程以动能截断为 400 eV 的平面波基组来求解. 为了模拟 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 表面, 本文采用了六层厚度的平板模型, 所用晶胞具有 (2×1) 的结构, 其中每层包含 4 个 Zn 原子和 4 个 O 原子. 对于 Pd 掺杂的 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 面, 其中一个表面 Zn 原子用 Pd 原子代替, 相应覆盖度为 0.25 个单层 (见图 1). 优化的体相 ZnO 的晶格参数 a 和 c 分别为 0.328 和 0.530 nm, 与相应的实验值 (0.325 和 0.521 nm) 符合较好. ZnO 表面布里渊区的取样采用 (2×2×1) 的 k 点网格, 在垂直于表面方向的连续平板之间以 1.2 nm 的真空相隔. 我们测试了更厚的平板以及更密的 k 点对吸附物种吸附能的影响. 结果表明, 现在的参数设置足以描述研究体系的表面化学性质. 计算期间, ZnO 底层的四层原子被固定在其体相位置, 剩余的原子以及吸附物完全弛豫, 直至其所受的力小于 0.002 eV/nm.

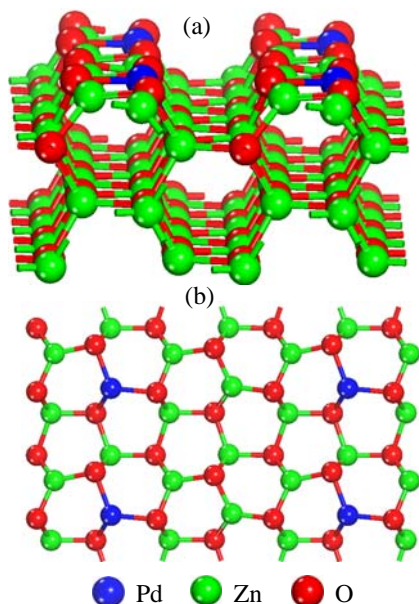


图 1 Pd 掺杂的 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 表面的结构.

Fig. 1. The structure of Pd-doped ZnO(11 $\bar{2}$ 0) surface. (a) Side view; (b) Top view.

由于缺少可信的交换关联泛函来处理 d 电子间的库仑排斥作用, DFT 方法不能精确描述过渡金属

氧化物的电子结构. 因此, 目前主要采用 DFT+U 方法来克服这方面的不足^[16]. 但是, 我们对 H₂O 在清洁 ZnO 上的测试结果表明, 当 U 值从 2.0, 4.7 变化到 6.0 eV 时, H₂O 吸附能的变化却可忽略不计. 因此, 本文没有采用 DFT+U 方法; 这种非 U 修正的方法也被广泛用来研究 ZnO 体系的表面化学性质^[10,17–19]. 物种的吸附能 $E_{\text{ads}} = E_{\text{ad/sub}} - E_{\text{ad}} - E_{\text{sub}}$, 其中 $E_{\text{ad/sub}}$, E_{ad} 和 E_{sub} 分别为优化好的吸附物/基底体系、气相吸附物和干净基底的总能. 反应过渡态的搜寻采用弹性带 (CI-NEB) 方法^[20,21]; 其中活化能是最低能量通道 (MEP) 中过渡态和初态之间的能差, 反应能为 MEP 中末态和初态之间的能差.

2 结果与讨论

2.1 Pd 的掺杂形式

对于单个 Pd 原子掺杂进入 ZnO 晶格之中, 我们发现, 相对于体相金属 Pd, Pd 替代表面 O 原子而吸附在氧空位上的吸附能为 0.59 eV, 为吸热过程, 表明 Pd 原子在氧空位上不稳定. Pd 原子吸附在表面 Zn 空位的吸附能为 -1.40 eV, 这种强的放热过程意味着该结构比较稳定. 这是由于 Pd 原子与其相邻的 ZnO 的三个晶格氧之间形成了强的化学键, 从而被晶格氧所稳定. 此处的 Pd 原子以氧化态的形式存在, 计算的 Bader 电荷为 +0.82|e|. 对于 Pd 原子替代次表面 Zn 而进入 ZnO 的内部晶格中, 其能量要比表面替代高 0.75 eV, 即 Pd 原子更倾向于表面掺杂. 这可能是因为 Pd 的原子半径大于 Zn, 它在表面替代有利于释放由替代而引起的晶格形变. 而且, 这种表面替代能够最大限度地改变 ZnO 的表面性质, 从而影响其对表面物种的吸附, 以及相应催化反应的活性.

2.2 H₂O, OH 和 H 的吸附

首先考察了 Pd 的掺杂对 H₂O 及其解离产物 OH 和 H 吸附的影响. 其中它们在清洁以及 Pd 掺杂的 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 上的最稳定吸附结构及其相应的吸附能示于图 2. 可以看出, 在清洁 ZnO(11 $\bar{2}$ 0) 上, H₂O 倾向于以 O 原子与表面 Zn 原子成键, 形成的 Zn–O 键长为 0.208 nm, 计算的吸附能为 -1.10 eV. 当 Pd 替代一个表面 Zn 原子后, H₂O 仍然优先吸附在 Zn 原子上, 吸附能为 -1.11 eV, 形成的 Zn–O 键长为 0.208 nm; 与清洁 ZnO 上的相当, 但比 H₂O 在

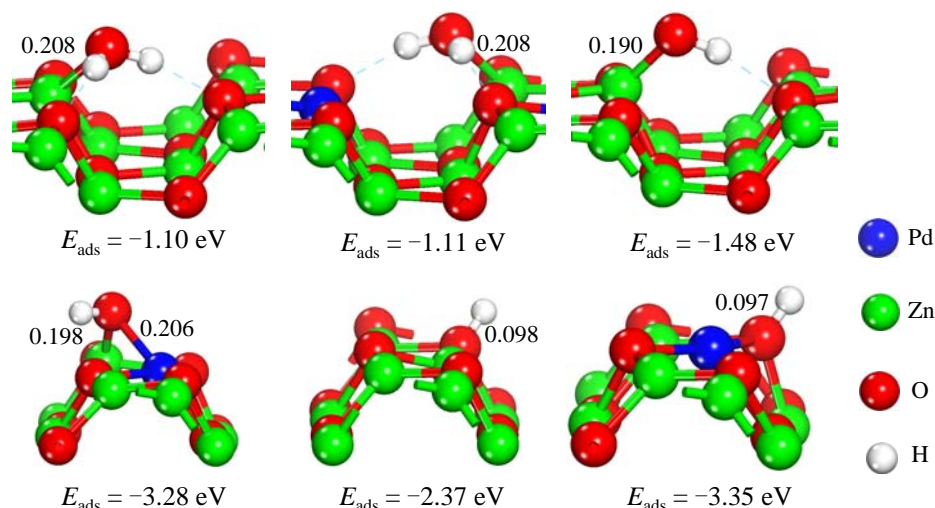


图 2 H_2O , OH 和 H 在清洁以及 Pd 掺杂的 $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ 上的最稳定吸附结构以及相应的键长和吸附能.

Fig. 2. The most stable structure and the corresponding bond distances and adsorption energies of H_2O , OH , and H on clean and Pd-doped $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ surface.

Pd 原子上的吸附要强 0.32 eV. 这说明 Pd 的掺杂对 H_2O 的吸附以及 ZnO 表面上其他 Zn 原子的影响并不明显, 即该掺杂不具有长程效应. 我们知道, H_2O 在过渡金属表面上的吸附很弱, 如它在 $\text{Cu}(111)$ 上的吸附能仅有 $-0.21 \text{ eV}^{[22]}$. 与金属相比, H_2O 与 ZnO 间存在强相互作用主要是因为 H_2O 中 O 的孤对电子能与 Zn 阳离子成键, 并且其 H 原子能与表面晶格氧形成两个氢键 (见图 2). H_2O 在 ZnO 上的强吸附抑制了它的脱附, 使其能够在表面富集.

在清洁 $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ 上, OH 中的 O 原子倾斜吸附在 Zn 上, H 原子与表面晶格氧形成氢键, 相应的 O-Zn 键以及氢键的键长分别为 0.190 和 0.202 nm, 计算的吸附能为 -1.48 eV . 从 OH 在 ZnO 上吸附的差分电荷密度可以看出 (见图 3), 由于 O 原子的电负性较大, H 和 Zn 原子上的电子均会转移至 O 原子上. 在 Pd/ZnO 上, 由于 Pd 的掺杂对表面 Zn 的性质没有影响, 使得 OH 在 Zn 上的吸附与其在清洁 ZnO 上相差不大. 然而, 当 OH 吸附在 Pd-Zn 之间的桥位时, 其吸附能显著增至 -3.28 eV , 比在清洁 ZnO 上要强 1.8 eV, 相应的 O-Pd 和 O-Zn 键的键长分别为 0.206 和 0.198 nm. 另外, OH 在 Pd 顶位的吸附并不稳定, 在优化过程中会倒向附近的桥位. 从图 3 可以明显地看出, OH 在桥位吸附时, 其电子的增加绝大部分来自于 Pd 原子. 这也可从 Bader 电荷的分析得以验证. 计算结果表明, Pd 原子转移

至 OH 中的电子为 0.27, 远大于 Zn 原子的转移量 0.05. 这意味着 OH 在 Pd/ZnO 上吸附的增强主要是因为 Pd 的存在. 清洁的和掺杂的 ZnO 具有不同的活性主要是因为 Zn 原子和贵金属 Pd 原子具有不同的本征电子结构. 其中 Zn 3d 电子能级较深, d 带中心为 -4.63 eV , 远低于费米能级, 而 Pd 4d 电子能级则离费米能级较近 (d 带中心为 -1.61 eV). 这使得 Pd 的电子能够很好地与 OH 的电子杂化, 从而增强了对 OH 的吸附.

在清洁 $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ 上, H 倾向于吸附在 O 原子上而形成表面晶格羟基, 其中 H-O 键长为 0.098 nm, 计算的吸附能为 -2.37 eV . 比较而言, H 在 Zn 上吸

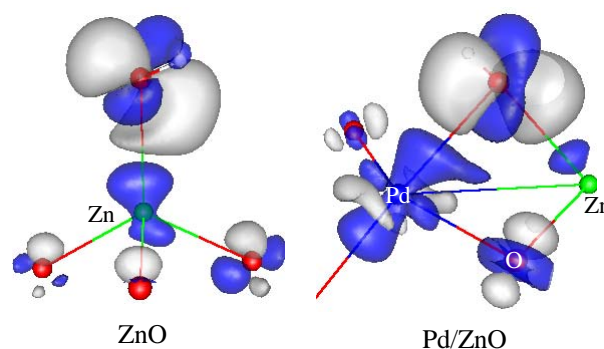


图 3 OH 在清洁以及 Pd 掺杂的 $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ 上吸附的差分电荷密度.

Fig. 3. The charge density difference of OH on clean and Pd-doped $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$. The gray and blue regions represent electron increment and decrement, respectively.

附则要弱得多, 仅有 -0.55 eV, 而且 H–Zn 键比 H–O 键要长 0.062 nm. 这是因为 O 的电负性强于 Zn, 使其更易夺取 H 的电子而形成稳定的化学键. 在 Pd 掺杂的 ZnO($11\bar{2}0$) 上, H 优先吸附在与 Pd 相配位的表面晶格氧上, 其吸附能为 -3.35 eV, 比 H 在 Pd 上的要强 0.94 eV. 由此可见, Pd 的掺杂也会使 H 原子的吸附增强 0.98 eV. 清洁 ZnO 表面晶格氧的 Bader 电荷为 $-1.23|e|$, 而与 Pd 配位的表面 O 的 Bader 电荷为 $-1.10|e|$. 这表明与 Pd 配位的 O 具有缺电子性质, 使其夺取 H 原子电子的能力更强, 从而增强了对 H 的吸附. 另一方面, 在清洁 ZnO 上 H 在 O 和 Zn 上的吸附能差为 1.82 eV, 而在 Pd 掺杂的 ZnO 上 H 在 O 和 Pd 上的吸附能差为 0.94 eV. 这意味着 H 在 Pd 掺杂的 ZnO 表面上扩散较为容易, 有利于 H 原子之间复合为 H_2 .

2.3 H_2O 的解离

我们发现, 在清洁 ZnO($11\bar{2}0$) 上共吸附的 OH 和 H 在优化过程中会自发复合为 H_2O 分子, 表明单个水分子的解离吸附并不稳定, 其倾向于分子吸附. 与 Meyer 等^[19]在 ZnO($10\bar{1}0$) 上的结果一致. 然而, 他们发现, 在高覆盖度(一个单层)下, 一半的 H_2O 可自发解离^[19,23,24], 但解离得到的 OH 和 H 可在室温下往复地复合/解离^[24]. 因此, 为了提高 H_2O 的解离活性, 就需要稳定住解离物种 OH 和/或 H. 由上文可知, Pd 掺杂的 ZnO 可显著增强对 H, 尤其是对 OH 的吸附. 这与单 Pt 原子上的低温 WGS 反应的中间物种 OH 可通过碱金属来稳定相类似^[25].

我们发现, Pd 掺杂的 ZnO 也可很好地活化单个 H_2O 分子. 从 H_2O 的解离势能面(图 4)可以看出, 在 Pd 掺杂的 ZnO($11\bar{2}0$) 上, H_2O 的解离能垒很低, 仅有 0.36 eV, 远低于水在过渡金属上的, 如水在 Cu(111) 上的能垒为 1.24 eV^[22]. 另外, 在过渡态结构中, H_2O 的一个 O–H 被拉长至 0.120 nm, 使得 H 原子与其相邻的 O 原子之间形成键长为 0.125 nm 的化学键; H_2O 的另一 OH 仍旧吸附在 Zn 原子上. 当 H_2O 中 O–H 键断裂后, 剩余的 OH 会吸附在 Pd–Zn 之间的桥位, 脱去的 H 则吸附在与 Pd 配位的表面晶格氧上(见图 4 FS). H_2O 在 Pd/ZnO 上的解离为放热过程, 反应能为 -0.21 eV. 由上可知, H_2O 在 Pd 掺杂的 ZnO 上的吸附很强, 且非常容易解离,

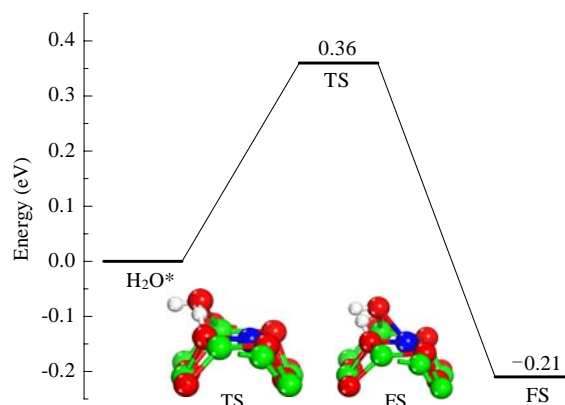


图 4 H_2O 在 Pd 掺杂的 ZnO($11\bar{2}0$) 上的解离势能面以及优化的过渡态 (TS) 及末态 (FS) 结构.

Fig. 4. The potential energy surface and optimized structures of transition state (TS) and final state (FS) for water dissociation on Pd-doped ZnO($11\bar{2}0$).

从而有利于提高 Pd/ZnO 上甲醇水蒸气重整和 WGS 等反应的活性.

3 结论

采用 DFT 计算研究了 Pd 的掺杂对 ZnO($11\bar{2}0$) 上 H_2O 解离活性的影响. 结果表明, 与过渡金属相比, 清洁的和 Pd 掺杂的 ZnO 会显著增强 H_2O 的吸附. 但与清洁 ZnO 相比, Pd 的掺杂对 H_2O 的吸附影响不大, 其在清洁以及 Pd 掺杂的 ZnO 上均倾向于吸附在 Zn 原子上, 且与表面晶格氧形成氢键. 与单个 H_2O 分子在清洁 ZnO 上很难解离不同, Pd 的掺杂可增强 OH 和 H 的吸附, 从而有利于 H_2O 在 Pd/ZnO 上的解离. H_2O 在 Pd/ZnO 上强的吸附以及低的解离能垒有利于提高甲醇水蒸气重整和 WGS 等以 H_2O 为反应物的反应活性.

参 考 文 献

- Brookes I M, Muryn C A, Thornton G. *Phys Rev Lett*, 2001, **87**: 266103
- Feibelman P J. *Science*, 2002, **295**: 99
- Bikondoa O, Pang C L, Ithnin R, Muryn C A, Onishi H, Thornton G. *Nature Mater*, 2006, **5**: 189
- Carrasco J, Michaelides A, Scheffler M. *J Chem Phys*, 2009, **130**: 184707
- Phatak A A, Delgass W N, Ribeiro F H, Schneider W F. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 7269
- Gokhale A A, Dumesic J A, Mavrikakis M. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 1402
- Rodriguez J A, Ma S, Liu P, Hrbek J, Evans J, Perez M. *Science*, 2007, **318**: 1757

- 8 Gu X K, Ouyang R H, Sun D P, Su H Y, Li W X. *ChemSusChem*, 2012, **5**: 871
- 9 Mayernick A D, Janik M J. *J Catal*, 2011, **278**: 16
- 10 Pala R G S, Metiu H. *J Catal*, 2008, **254**: 325
- 11 Palo D R, Dagle R A, Holladay J D. *Chem Rev*, 2007, **107**: 3992
- 12 Kresse G, Furthmuller J. *Comput Mater Sci*, 1996, **6**: 15
- 13 Kresse G, Furthmuller J. *Phys Rev B*, 1996, **54**: 11169
- 14 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**: 3865
- 15 Perdew J P, Wang Y. *Phys Rev B*, 1992, **45**: 13244
- 16 Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P. *Phys Rev B*, 1998, **57**: 1505
- 17 Pala R G S, Metiu H. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 8617
- 18 Pala R G S, Tang W, Sushchikh M M, Park J N, Forman A J, Wu G, Kleiman-Shwarscstein A, Zhang J P, McFarland E W, Metiu H. *J Catal*, 2009, **266**: 50
- 19 Meyer B, Rabaa H, Marx D. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, **8**: 1513
- 20 Henkelman G, Jonsson H. *J Chem Phys*, 2000, **113**: 9978
- 21 Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H. *J Chem Phys*, 2000, **113**: 9901
- 22 Gu X K, Li W X. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 21539
- 23 Bernd M, Dominik M, Olga D, Ulrike D, Martin K, Deler L, Christof W. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**: 6642
- 24 Olga D, Bernd M, Ulrike D. *Phys Rev Lett*, 2005, **95**: 136101
- 25 Zhai Y P, Pierre D, Si R, Deng W L, Ferrin P, Nilekar A U, Peng G W, Herron J A, Bell D C, Saltsburg H, Mavrikakis M, Flytzani-Stephanopoulos M. *Science*, 2010, **329**: 1633

《催化学报》第四届编委会新增成员简介

经《催化学报》主编林励吾院士及部分编委推荐,《催化学报》第四届编委会现增补辛勤研究员为顾问。

辛勤, 研究员, 博士生导师, 曾任中国科学院大连化学物理研究所第五届学位委员会副主任、咨询委员会副主任、催化基础国家重点实验室学委会副主任、中国化学会催化学会顾问和秘书长、中国石油学会石油炼制学会分子筛学组副组长。辛勤研究员长期致力于催化剂表面吸附态化学和催化剂表征(探针分子的分子光谱)以及反应动力学方面的催化基础研究。自1962年起, 辛勤研究员先后开发了一系列催化剂原位表征方法, 建立了以光栅红外光谱仪、傅里叶红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、傅里叶变换拉曼光谱仪、四极质谱仪和中常压反应装置等为主要设备的国际一流、有广泛影响的原位分子光谱实验室。其所发展的原位红外光谱和双分子探针等方法已被国内外

百余家实验室采用。1998~2010年, 辛勤研究员筹建了直接甲醇燃料电池实验室, 开展了直接甲醇燃料电池电极催化剂的研究。与辽宁师范大学合作筹建了催化和功能材料实验室, 开展钒基发光材料与变色材料的研究。

迄今, 辛勤研究员已发表研究论文500余篇, 总被引次数达7700余次。主编或合作主编专著6部(英文专著1部)。辛勤研究员曾担任《光谱学与光谱分析》、《分子催化》、《功能材料》和《工业催化》杂志编委, *Applied Surface Science* 和 *Electrochemistry Acta* 杂志客座编辑。由于在催化领域的突出贡献, 辛勤研究员先后获得了由国家教委、科委和中科院等七部委联合颁发的金牛奖, 国家发明二等奖, 教育部自然科学一等奖和中国科学院自然科学奖、发明奖和科技进步奖等多项荣誉。

(《催化学报》编辑部)