

# Pt(111)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上 CO 催化氧化反应的密度泛函理论研究

苏海燕<sup>1,2</sup>, 李微雪<sup>1</sup>, 包信和<sup>1</sup>

(1 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; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**采用密度泛函理论,对 Pt(111)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上 CO 和 O 的单独吸附、共吸附以及 CO 的氧化反应进行了系统的研究。结果表明, Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上 CO 的吸附弱于 Pt(111)表面, O 的吸附明显强于 Pt(111)表面。两个表面表现出相似的 CO 催化氧化活性。表面 Ni 的存在不但稳定了 O 的吸附,同时也降低了过渡态 O 的能量。

**关键词:**密度泛函理论; 一氧化碳; 氧化; 铂; 镍

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Density Functional Theory Study of CO Catalytic Oxidation on Pt(111) and Pt<sub>3</sub>Ni(111) Surfaces

SU Haiyan<sup>1,2</sup>, LI Weixue<sup>1\*</sup>, BAO Xinhe<sup>1\*</sup>

(1 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** CO and O adsorption and co-adsorption and CO oxidation on Pt(111) and Pt<sub>3</sub>Ni(111) surfaces were studied systematically by density functional theory calculations. Compared with CO and O adsorption on the Pt(111) surface, adsorption on the Pt<sub>3</sub>Ni(111) surface is slightly destabilized for CO but stabilized significantly for O. Both surfaces have similar reactivity for CO oxidation. The presence of surface Ni atoms stabilizes oxygen not only at the initial state but also at the transition state on the Pt<sub>3</sub>Ni(111) surface.

**Key words:** density functional theory; carbon monoxide; oxidation; platinum; nickel

CO 催化氧化是汽车尾气控制、燃料电池和气体纯化等方面的重要反应,同时,由于 CO 氧化反应的简单性,其通常被作为催化研究中的探针反应之一<sup>[1~6]</sup>。常用的单金属 Pt 催化剂在低温下对 CO 氧化反应的催化性能较差,目前主要通过添加第二组分(如 Cu, Sn 等)以提高其对 CO 氧化反应的催化性能<sup>[7~9]</sup>。Zhang 等<sup>[8]</sup>对 Cu<sub>3</sub>Pt(111)表面上 CO 氧化反应的研究表明,相比于纯 Pt(111)表面,CO 的吸附减弱, O 的吸附增强, CO 氧化反应的能垒有所降低;合金表面上 CO 的扩散是决定反应能垒的一个重要因素。Dupont 等<sup>[9]</sup>考察了 PtSn 表面

上的 CO 氧化反应,结果表明,无论 Sn 以杂原子存在还是与 Pt 形成合金,都能够降低 CO 氧化反应的能垒(较纯 Pt(111)面);这是由于相比于纯 Pt(111)表面,在 PtSn 表面上的从反应始态到过渡态, CO 与 O 的吸引作用增加程度更多造成的。最近, Pt<sub>3</sub>Ni 合金因在燃料电池阴极氧化还原反应(ORR)中表现出高活性而引起了人们的广泛关注<sup>[10~12]</sup>。Stamenkovic 等<sup>[11]</sup>研究发现, Pt<sub>3</sub>Ni 合金明显提高了 ORR 反应性能。目前,关于 Pt 合金表面上 CO 氧化反应的理论研究在国内还没有文献报道。

本文应用密度泛函理论,系统研究了 Pt(111)

和  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上 CO 和 O 的单独吸附和共吸附特性,并在此基础上计算了 CO 氧化反应的能垒.

## 1 计算方法及模型

本文应用 DACAPO 程序<sup>[13,14]</sup>,采用周期性势平面波的自旋极化密度泛函计算方法,结合 GGA-PW91 交换关联泛函<sup>[15]</sup>.选用约 1.6 nm 真空间隔的周期性四层平板模型模拟金属及合金表面,平板和真空构成一个超晶胞,从而在空间中周期性重复.所有的计算都在  $(2 \times 2)$  超晶胞中完成,系统地考察 CO 和 O 在表面上单独吸附和共吸附的不同构型.计算得到  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  的平衡晶格常数为 0.39 nm.  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面的磁矩为 5.39 波尔磁矩,与实验测得的结果<sup>[16]</sup>吻合较好,其结构示意图见图 1.表面布里渊区使用 Monkhost-Pack 筛状 k 点空间取样,其数值为  $(4 \times 4 \times 1)$ .平面波基组的动能截断值取 340 eV. Kohn-Sham 方程用 Pulay 的密度混合方法来改进迭代之间的电子密度.结构优化时,每个原子受力小于 0.2 eV/nm 后,认为原子已处于平衡位置.自由的气相  $\text{O}_2$  分子和 CO 分子能量的计算是在  $1.00 \text{ nm} \times 1.02 \text{ nm} \times 1.03 \text{ nm}$  的超胞中进行的,用 1 个 k 点取样并考虑了自旋修正.

本文对反应物吸附能的计算基于以下公式:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{total}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{mol}} \quad (1)$$

$E_{\text{total}}$ ,  $E_{\text{slab}}$  和  $E_{\text{mol}}$  分别代表吸附体系的总能量、干净金属或合金表面的能量和吸附分子在气相中的能量.反应过渡态通过固定键长法计算,即束缚反应物分子间的键长以寻求总能最低的反应路径.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CO 和 O 在 $\text{Pt}(111)$ 和 $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ 表面上的单独吸附

对 CO 和 O 在  $\text{Pt}(111)$  和  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上的单独吸附进行了对比研究,计算结果列于表 1,结构见图 1.已有研究发现<sup>[16]</sup>,在低覆盖度下,CO 在  $\text{Pt}(111)$  上为顶位吸附,而 O 吸附在三重谷位.我们

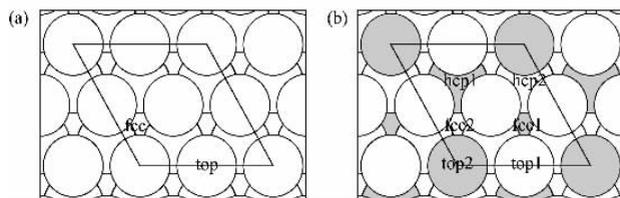


图 1 CO 和 O 在  $\text{Pt}(111)$  (a) 和  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  (b) 表面上单独吸附和共吸附的顶视结构示意图

Fig 1 Top views of adsorption and co-adsorption sites for CO and O on  $\text{Pt}(111)$  (a) and  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  (b) surfaces

(Pt and Ni atoms are represented by white circles and gray circles, respectively.)

对此进行了研究.在 0.25 ML 覆盖度下,计算所得的 CO 和 O 在  $\text{Pt}(111)$  表面上的吸附能分别为  $-1.65 \text{ eV}$  和  $-1.04 \text{ eV}$ .在  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上,有 1/4 的表面 Pt 原子被 Ni 原子取代,使得原来在纯 Pt 表面上等价的吸附位变得不同,即分别有两种 fcc, hcp 和 top 位.据文献报道<sup>[17,18]</sup>,纯  $\text{Ni}(111)$  表面上 CO 和 O 的吸附能分别为  $-1.5 \text{ eV}$  (top) 和  $-2.32 \text{ eV}$  (fcc).其中 Ni-O 键键能远大于 Pt-O 键键能,这主要是由于  $\text{Ni}(111)$  的 d 轨道没有被填充,活性较高.CO 吸附能在  $\text{Ni}(111)$  上略微减小,这是由于  $\text{Pt}(111)$  的 d 轨道更有利于向 CO 的  $2\pi^*$  反键轨道反馈电子.对于  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  合金表面,可以预期 O 将尽可能地与 Ni 成键,计算结果也很好说明了这一点.如表 1 和图 1 所示, O 的最稳定的吸附位是 fcc2 位,所得吸附能为  $-1.36 \text{ eV}$ ,介于 O 在纯  $\text{Pt}(111)$  表面吸附能与  $\text{Ni}(111)$  表面吸附能之间.如果 O 吸附在 fcc1 位,表面吸附能为  $-0.78 \text{ eV}$ ,较 fcc2 位吸附明显变弱. O 在 fcc1 位上的吸附能较  $\text{Pt}(111)$  表面的吸附也有明显的降低,这是由于  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  合金的晶格常数较 Pt 有所降低,原子间距相对较小, Pt-Pt 相互作用增强导致其活性下降. CO 在  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  上顶位吸附时的能量为  $-1.58 \text{ eV}$  (top1) 和  $-1.59 \text{ eV}$  (top2),与 CO 在  $\text{Pt}(111)$  表面上的顶位吸附相比,吸附能略有下降,与 O 吸附变化趋势一致,其中原因也如上所述. CO 在其它位置吸附时,吸附能较顶位吸附略有

表 1 CO 和 O 在  $\text{Pt}(111)$  和  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上的吸附位和吸附能

Table 1 Adsorption sites and energy for CO and O adsorption on  $\text{Pt}(111)$  and  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  surfaces

Surface	Sorbent	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$							
		top	fcc	fcc1	fcc2	hcp1	hcp2	top1	top2
$\text{Pt}(111)$	CO	-1.65	—	—	—	—	—	—	—
	O	—	-1.04	—	—	—	—	—	—
$\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	CO	—	—	-1.7	-1.78	-1.79	-1.78	-1.58	-1.59
	O	—	—	-0.78	-1.36	-0.68	-1.05	—	-0.08

增加, 所得结果见表 1.

研究发现, O 原子在 Pt(111)表面的 fcc 谷位上吸附时, Pt-O 键键长为 0.21 nm. 在 Pt<sub>3</sub>Ni(111)最稳定的吸附位 fcc2 上, O 分别与 2 个 Pt 原子和 1 个 Ni 原子作用, 其 Pt-O 键键长均为 0.21 nm, Ni-O 键键长为 0.19 nm. 其中 Ni-O 键键长较短, 是由 Ni-O 相互作用较强所致. 当 O 吸附在谷位 fcc1 上时, 即与 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上的三个 Pt 成键时, Pt-O 键的键长为 0.21 nm, 与在 Pt(111)上谷位吸附的键长相同. CO 在金属表面上的顶位吸附时, O 通过 C 原子和表面 Pt 原子成键. 在 Pt(111)面上, Pt-C 间距离均为 0.19 nm, C-O 键键长为 0.12 nm. 在 Pt<sub>3</sub>Ni 面上吸附时, Pt-C 键的键长也为 0.19 nm.

## 2.2 CO 和 O 在 Pt(111)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上的共吸附

我们分别研究了 CO 和 O 在 Pt(111)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面的共吸附特性, 计算所得的最稳定吸附构型如图 1 所示. 研究发现, CO 和 O 在两种表面上形成的最稳定的共吸附结构非常相似: CO 处于顶位, O 原子处于三重谷位. 研究还发现, 如果两种吸附质都吸附在三重谷位上, 对于 Pt(111), CO 将和 O 共享同一个表面的金属原子, 形成竞争吸附, 能量较高, 为亚稳态, 因此在本文中并没有进行进一步讨论. 而对于 Pt<sub>3</sub>Ni 而言, O 的三重谷位吸附(fcc2)是由于 O 和 Ni 成键更强所致.

共吸附后, Pt(111)表面上 Pt-C 间距离为 0.19 nm, 与单独吸附时的相应值相同, C-O 键键长和 Pt-O 键键长较单独吸附时变化不明显. 在 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上, Pt-C 键和 Ni-O 键键长均为 0.19 nm, 较单独吸附时变化不大, 与 Pt(111)面上共吸附的结果一致.

为了进一步研究共吸附后吸附质间的相互作用, 我们考察了共吸附分子间的相互作用能  $E_{int}$ :

$$E_{int} = E_{ad}(CO+O) - E_{ad}(CO) - E_{ad}(O) \quad (2)$$

其中,  $E_{ad}(CO+O)$  是共吸附体系的总吸附能,  $E_{ad}(CO)$  和  $E_{ad}(O)$  分别是 CO 和 O 保持共吸附结构不变, 单独吸附时的吸附能(见表 2).  $E_{int}$  值为正说明吸附分子之间相互排斥, 负值说明相互吸引. 由表 2 可以看出, 保持共吸附结构不变, Pt(111)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上只有 O 或 CO 存在时, 吸附能较单独吸附时变化不大. CO 与 O 的相互作用能  $E_{int}$  值都很小, 说明 CO 和 O 间相互作用较弱, 可以忽略.

表 2 Pt(111)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上 CO 和 O 的相互作用能

Surface	$E_{ad}(CO+O)/eV$	$E_{ad}(CO)/eV$	$E_{ad}(O)/eV$	$E_{int}/eV$
Pt(111)	-2.71	-1.63	-1.06	-0.02
Pt <sub>3</sub> Ni(111)	-2.96	-1.56	-1.37	-0.03

## 2.3 Pt(111)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上的 CO 氧化反应

我们进一步计算了 CO 氧化反应的路径. 两种表面上 CO 氧化反应的过渡态结构如图 2 所示, 基本结构参数列于表 3 中. 从图 2 可以看出, 两种表面上 CO 氧化反应的过渡态结构非常相似: O 从 fcc 谷位扩散到桥位, 同时 CO 向 O 靠近, 移动到偏离顶位的位置. 值得注意的是, Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上 CO 氧化反应存在两种反应路径(见图 2(b)和(c)), 即在过渡态 O 或者扩散到 Pt-Ni 的桥位或者 Pt-Pt 的桥位. 计算表明, O 扩散到 Pt-Ni 的桥位的过渡态结构(图 2(b))能垒较低, 因此是 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上 CO 氧化反应真正的过渡态, 相应的能垒为 0.78 eV, 与 Pt(111)表面上的反应能垒(0.74 eV)差别

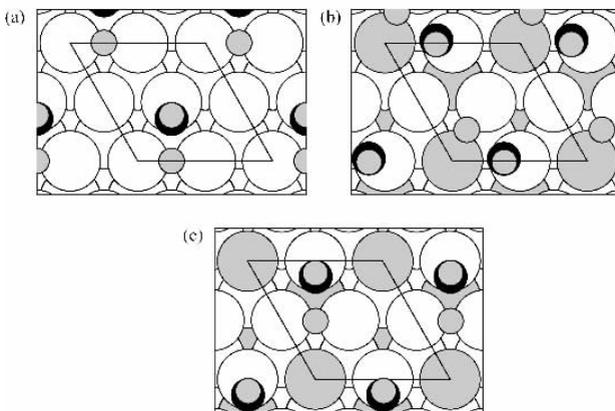


图 2 Pt(111)(a)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)(b, c)表面上 CO 氧化反应过渡态的顶视结构示意图

Fig 2 Top views of optimized transition state structures of CO oxidation on Pt(111)(a) and Pt<sub>3</sub>Ni(111)(b, c)

(Pt, Ni, O, and C atoms are represented by large white circles, large gray circles, small gray circles, and small black circles, respectively.)

表 3 Pt(111)和 Pt<sub>3</sub>Ni(111)表面上 CO 氧化反应的活化能和过渡态结构参数

Table 3 Activation energy and structural parameters of transition states for CO oxidation on Pt(111) and Pt<sub>3</sub>Ni(111) surfaces

Surface	$E_a/eV$	$d(C-O)/nm$	$d(Pt-C)/nm$	$d(Pt-O)/nm$
Pt(111)	0.74	0.2	0.19	0.21
Pt <sub>3</sub> Ni(111) <sup>a</sup>	0.78	0.2	0.19	0.21
Pt <sub>3</sub> Ni(111) <sup>b</sup>	0.98	0.2	0.19	0.21

<sup>a</sup> The surface in Fig 2(a). <sup>b</sup> The surface in Fig 2(b).

不大,也具有较好的活性. 鉴于前者有金属 Ni 暴露在表面上,可以有效地活化氧;同时,由于 Pt 是贵金属,价格昂贵,  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  的采用可以有效地降低 Pt 的用量,因此  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  是一个很有应用前景的 CO 氧化催化剂.

为了更好地理解  $\text{Pt}(111)$  和  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上的 CO 氧化反应,我们对反应能垒进行了分解,计算了过渡态时 CO 和 O 之间的相互作用能,结果如表 4 所示. 我们发现在过渡态时,两种表面上 CO 和 O 之间的吸引作用较弱,可忽略不计,  $E_{\text{ad}}(\text{CO})$  和  $E_{\text{ad}}(\text{O})$  较始态均明显提高. 在此基础上,我们把反应能垒,即过渡态  $E_{\text{ad}}(\text{CO}+\text{O})$  与始态  $E_{\text{ad}}(\text{CO}+\text{O})$  的能差,分解为过渡态与始态之间  $E_{\text{ad}}(\text{CO})$  的差、 $E_{\text{ad}}(\text{O})$  的差以及 CO 和 O 相互作用能的差三项之和. 对比表 2 和表 4,两种表面上过渡态与始态之间 CO 和 O 的相互作用能的差对反应能垒影响很小,而  $E_{\text{ad}}(\text{CO})$  的差与  $E_{\text{ad}}(\text{O})$  的差两项之和是影响反应能垒的主要因素.  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上 CO 氧化反应的能垒略高于  $\text{Pt}(111)$  表面的能垒,主要是由于 CO 的活化能  $\Delta E_{\text{ad}}(\text{CO})$  略高.

表 4  $\text{Pt}(111)$  和  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上 CO 氧化反应过渡态的 CO 分子和 O 原子的相互作用能

Table 4 Interaction energy between CO and O at transition states for CO oxidation on  $\text{Pt}(111)$  and  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  surfaces

Surface	$E_{\text{ad}}(\text{CO}+\text{O})/\text{eV}$	$E_{\text{ad}}(\text{CO})/\text{eV}$	$E_{\text{ad}}(\text{O})/\text{eV}$	$E_{\text{int}}/\text{eV}$
$\text{Pt}(111)$	-1.97	-1.46	-0.46	-0.05
$\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$	-2.18	-1.31	-0.82	-0.05

### 3 结论

$\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上 CO 的吸附弱于  $\text{Pt}(111)$  表面,而 O 的吸附由于  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  表面上 Ni 的存在比  $\text{Pt}(111)$  表面明显增强. CO 与 O 共吸附后,两种表面上 CO 和 O 的吸附较单独吸附时变化不大,说明两者之间相互作用较弱. 对 CO 氧化反应能垒的分析表明,两种表面上过渡态与始态之间 CO 与 O 的相互作用能的差对反应能垒的影响很小,而 CO 吸附能的差与 O 吸附能的差两项之和是影响反应能垒的主要因素.  $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$  和  $\text{Pt}(111)$  表面上 CO 催化氧化反应的活性相近. 鉴于 Pt 是贵金属,价格昂贵,采用合金可以有效地降低 Pt 的用量,同时 Ni

的存在可以很好地活化 O,因此  $\text{Pt}_3\text{Ni}$  合金是一个很有应用前景的 CO 氧化催化剂.

### 参 考 文 献

- 1 Ertl G. *Surf Sci*, 1994, **299-300**: 742
- 2 Wintterlin J, Völkening S, Janssens J V W, Zambelli T, Ertl G. *Science*, 1997, **278**(5345): 1931
- 3 Valden M, Lai X, Goodman D W. *Science*, 1998, **281**(5383): 1647
- 4 王东辉,程代云,郝郑平,史喜成. 化学进展(Wang D H, Cheng D Y, Hao Zh P, Shi X Ch. *Prog Chem*), 2002, **14**(5): 360
- 5 周仁贤,郑小明. 催化学报(Zhou R X, Zheng X M. *Chin J Catal*), 1995, **16**(4): 324
- 6 王桂英,廉红蕾,徐跃,张文祥,蒋大振,吴通好. 高等学校化学学报(Wang G Y, Lian H L, Xu Y, Zhang W X, Jiang D Zh, Wu T H. *Chem J Chin Univ*), 2001, **22**(11): 1873
- 7 Liu P, Logadottir A, Nørskov J K. *Electrochim Acta*, 2003, **48**(25-26): 3731
- 8 Zhang C J, Baxter R J, Hu P, Alavi A, Lee M H. *J Chem Phys*, 2001, **115**(11): 5272
- 9 Dupont C, Jugnet Y, Loffreda D. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(28): 9129
- 10 Stamenkovic V R, Mun B S, Arenz M, Mayrhofer K J J, Lucas C A, Wang G, Ross P N, Markovic N M. *Nat Mater*, 2007, **6**(3): 241
- 11 Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, Wang G F, Ross P N, Lucas C A, Markovic N M. *Science*, 2007, **315**(5811): 493
- 12 Stamenkovic V, Mun B S, Mayrhofer K J J, Ross P N, Markovic N M, Rossmeisl J, Greeley J, Nørskov J K. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(18): 2897
- 13 Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. *Phys Rev B*, 1999, **59**(11): 7413
- 14 White J A, Bird D M. *Phys Rev B*, 1994, **50**(7): 4954
- 15 Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C. *Phys Rev B*, 1992, **46**(11): 6671
- 16 Xu Y, Ruban A V, Mavrikakis M. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(14): 4717
- 17 Xu L, Xiao H Y, Zu X T. *Chem Phys*, 2006, **323**(2-3): 334
- 18 Eichler A, Mittendorfer F, Hafner J. *Phys Rev B*, 2000, **62**(7): 4744