一氧化氮在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面的吸附行为解秀娟¹ 陈文凯^{1,*} 孙宝珍¹ 郭欣² 章永凡¹¹ 福州大学化学系, 福州 350108; ² 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 410074)

摘要: 运用密度泛函理论中广义梯度近似(GGA)的 PW91 方法, 结合周期性平板模型, 探讨了 NO 分子在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面上不同吸附位的吸附行为. 结果表明: NO 分子以 N 端朝下方式吸附在 top-Pt 以及 hcp1 和 fcc2 位(分别为表面 Cu_3Pt 和 Cu_3 簇)的吸附模式最稳定, 吸附能分别为 101.8、124.5 和 118.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 对于 hcp1 和 fcc2 位的吸附, NO 中的 N 原子分别与底物的 Cu_2Pt 和 Cu_3 簇成键. 吸附前后的电荷布居、态密度和振动频率的分析结果表明, 净电子从底物合金表面转移到 NO, N—O 键伸长, 频率发生红移. 合金 Cu_3Pt 和纯贵金属 Pt 对 NO 的吸附性质相似.

关键词: 密度泛函理论; 一氧化氮; 铂铜合金; 吸附

中图分类号: O641

Adsorption Behavior of NO on $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ SurfaceXIE Xiu-Juan¹ CHEN Wen-Kai^{1,*} SUN Bao-Zhen¹ GUO Xin² ZHANG Yong-Fan¹¹Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China; ²State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 410074, P. R. China)

Abstract: The adsorption behavior of NO onto a $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ surface was studied using a periodic slab model and the PW91 generalized gradient approximation (GGA) within the framework of density functional theory. The calculated results indicated that NO adsorption with N-down on the top-Pt, hcp1, and fcc2 sites resulted in favorable structures with predicted adsorption energies of 101.8, 124.5, and 118.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. For adsorption onto the hcp1 and fcc2 sites, N atom from NO formed bonds with Cu_2Pt and Cu_3 clusters, respectively. An analysis of the density of states, charge population, and vibrational frequencies before and after the adsorption showed that electrons transferred from the surface of the alloy to NO and that the N—O bond was elongated and its vibrational frequency was red-shifted. The Cu_3Pt alloy and pure precious metal Pt have similar adsorption properties to NO.

Key Words: Density functional theory; NO; Cu_3Pt alloy; Adsorption

工业领域中, 金属的合金化作为一种有效提高表面反应活性的途径, 几十年来得到广泛的关注和研究^[1–3]. 相对于纯金属, 合金表面的几何和电子结构发生变化, 从而改变合金的选择和催化性能. 一直以来, Pt-Cu 体系作为典型的二元合金体系得到广泛研究^[4–6]. 通过探索 Pt-Cu 合金体系不同组分之间

的电子相互作用, 表明 Pt-Cu 合金体系作为烃重整催化剂, 对石脑油脱氢裂解、CO 的氧化、 NO_x 的储存还原以及氢促进的氯代烃的脱氯反应起到催化作用^[7]. Shen 等^[8]通过低能离子散射(LEIS)实验研究发现 Pt-Cu 合金体系在高温条件下, 形成连续取代的无规则结构. 但是, 在低温条件下三种有序相形成,

Received: July 12, 2010; Revised: August 28, 2010; Published on Web: September 30, 2010.

*Corresponding author. Email: qc2008@fzu.edu.cn; Tel: +86-591-22866162.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (90922022), State Key Laboratory of Coal Combustion Foundation of Huazhong University of Science and Technology, China (FSKLCC0814), and New Century Excellent Talents Program in University of Fujian Province, China (HX2006-103, HX2006-98).

国家自然科学基金(90922022), 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室基金(FSKLCC0814)和福建省高等学校新世纪优秀人才计划(HX2006-103, HX2006-98)资助项目

分别为 Cu_3Pt , CuPt 和 Pt_3Cu . 此后, Cu_3Pt 体系引起研究者的极大兴趣. Shen 等^[9]对 CO 在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面的吸附行为进行 LEIS 实验研究. 近年来 Zhang 等^[10]通过密度泛函理论(DFT)研究 CO 分子在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 合金表面的氧化并与纯金属 $\text{Pt}(111)$ 和 $\text{Cu}(111)$ 表面进行比较. 研究表明, CO 在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 合金表面的吸附能低于在两种纯金属表面的吸附能. 同时, $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 合金表面上 CO 氧化的势垒低于纯金属表面, 推断 Cu_3Pt 合金是一种比 Pt 和 Cu 更好的催化剂. Linke^[11]和 Dino^[12]等分别从实验和理论方面研究 H_2 在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 合金表面吸附和解离, 结果表明 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 对 H_2 的解离有很好的催化作用. Basile 等^[13]运用 X 射线衍射(XRD)等实验方法研究 Pt-Cu/水滑石对 NO_x 的储存还原的催化作用, 研究表明 Pt-Cu 合金的形成不仅使其催化性能较好, 且可以防止催化剂的钝化. 金属 Pt 对 NO_x 的储存还原具有很高的催化活性^[14-19], 而且金属 Cu 是一种廉价金属, 因此, Pt-Cu 合金对 NO_x 的储存还原催化性质的研究显得十分重要. 因为大气中 NO_x (其中 NO 占 90% 以上) 的浓度随着近年来燃煤烟气和汽车尾气的过度排放而呈现明显的上升趋势, 且 NO 在太阳光作用下, 极易形成光化学烟雾. 目前对 NO 分子在 Cu_3Pt 合金表面上的吸附分解的理论研究还未见报道.

本文采用密度泛函理论结合周期平板模型方法, 模拟 NO 分子在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面的吸附行为和解离趋势, 对 NO 分子在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面不同吸附位上的吸附构型进行了构型优化以及电荷布居、态密度、轨道成分和振动频率的计算, 并讨论了不同吸

附位的稳定性和吸附能, 初步探讨 NO 分子与 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面相互作用的实质.

1 计算模型和方法

Cu_3Pt 类似 Cu_3Au 型, 属于面心立方堆积, Pt 原子置于顶角位, Cu 原子置于晶胞的面心位^[20]. 在整齐有序的 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面, Pt 原子周围均为 Cu 原子^[21-22]. 本文选取如图 1 所示的 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 2×2 超晶胞四层平板模型研究 NO 分子在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面的吸附.

本文采用广义梯度密度泛函理论和周期平板模型方法模拟 NO 分子在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面的吸附. 所有的计算均由 Dmol³ 软件包^[23-24]实现. 计算采用 PW91 泛函, Pt 和 Cu 原子内层电子由有效核电势(ECP)代替, 价电子波函数采用双数值基加极化函数(DNP)展开, 非金属原子 N 和 O 采用全电子基组. Brillouin zone 积分的 Monkhorst-Pack 网格参数设为 $3\times 3\times 1$, Methfessel-Paxton smearing 设为 0.005 Ha; 结构优化以能量、位移和力收敛为判据, 收敛标准分别为 1×10^{-5} Ha, 5×10^{-4} nm, 2×10^{-4} Ha $\cdot\text{nm}^{-1}$, 结构优化时最底下三层原子固定在体相的位置, 上面一层及 N 和 O 原子的坐标全部放开. 相邻两层平板间的真空度厚度为 1.3 nm, 以确保平板间相互作用足够小.

吸附能定义为吸附前后各物质总能量的变化:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{substrate}} - E_{\text{adsorption system}}$$

其中 $E_{\text{adsorbate}}$ 和 $E_{\text{substrate}}$ 分别表示吸附前吸附质和底物的能量, $E_{\text{adsorption system}}$ 表示吸附后体系的总能量.

图 1 超晶胞模型的俯视图(a)和侧视图(b)

Fig.1 Top view (a) and side view (b) for the slab model

Black and gray balls represent Pt atom and Cu atom, respectively.

2 结果与讨论

2.1 NO 分子在 Cu₃Pt(111)表面的吸附构型和吸附能

考虑 NO 在如图 1 所示 Cu₃Pt(111)表面的五种不同吸附位, 分别是 top-Pt, fcc1, fcc2, hcp1, hcp2, 其中 1 代表 1 个 Pt 原子和 2 个 Cu 原子构成的穴位, 2 代表 3 个 Cu 原子构成的穴位. 在每个吸附位上, 考虑 NO 分子三种初始吸附取向: N 端朝下, O 端朝下和 NO 平行底物表面. 构型优化后, NO 分子以 N 端朝下的吸附是化学吸附, O 端朝下为物理吸附, 平行方式均转变为 N 端朝下. 因此, 为简明起见, 在 0.25 Pt 单层覆盖度下(0.25 ML), 所考察的三种化学稳定吸附构型的构型参数和吸附能如图 2 所示.

由图 2 可见, 吸附能的大小顺序为 hcp1>fcc2>top-Pt, 吸附能愈大, 吸附分子与衬底之间的吸附愈强, 由此可见 NO 以 N 端在 hcp1 位的吸附最强. 值得指出的是, NO 在 hcp1 位和 fcc2 位及其 top-Pt 位的吸附能差值不是非常大, 因此 NO 以 N 端吸附在这三种位置的吸附模式在能量上比较有利, 均为稳定的吸附构型.

对于 N—O 键, NO 在 Cu₃Pt(111)表面的这 3 个吸附位的吸附均使 N—O 键相对于自由 NO 分子(计算值为 0.1163 nm, 实验值为 0.1151 nm^[25])伸长, 但 top-Pt 位上 N—O 键长变化并不明显, 而在 hcp1 和 fcc2 位 N—O 键长变化非常显著, 而且 N—O 键

表 1 NO 分子在 Cu₃Pt(111)和 Pt(111)不同吸附位的振动频率

Table 1 Vibrational frequencies of NO on different adsorptional sites for Cu₃Pt(111) and Pt(111) surfaces

Adsorption model	$\nu_{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{NO}}(\text{theo})^b/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{NO}}(\text{exp})^c/\text{cm}^{-1}$
top-Pt	1761	1702	1715
hcp1	1498	1529	1508
fcc2	1463	1502	1490
free NO	1884 ^a	1899	1876

^a predicted value; ^b the theoretical values in Ref.[18] for NO molecules on Pt(111) surface; ^c the experimental values in Ref.[27] for NO molecules on Pt(111) surface

长均在(0.118±0.004) nm 范围, 这与实验测得 NO 在纯金属 Pt(111)的吸附键长范围^[26]相吻合. 可见 NO 在 Cu₃Pt(111)表面的吸附和在 Pt(111)表面的吸附同样造成了 NO 的 N—O 键削弱, 有利于 NO 的进一步解离. 文献^[10]中, CO 稳定吸附在 Cu₃Pt(111)表面 top-Pt 位的吸附能为 1.51 eV(145.7 kJ·mol⁻¹), 其大于本文 NO 在 Cu₃Pt(111)表面 top-Pt 位的吸附能(101.8 kJ·mol⁻¹), 但根据 N—O 和 C—O 键的活化难易程度, N—O 键可能更容易, 这是因为 NO 分子的解离能远低于 CO 分子的解离能.

2.2 NO 的伸缩振动频率分析

表 1 为 NO 在 Cu₃Pt(111)表面不同吸附位的振动频率和 NO 在 Pt(111)表面的理论^[18]及实验^[27]振动频率值. 由表可见, 我们计算得出自由分子 ν_{NO} 为 1884 cm⁻¹, 与实验值 1876 cm⁻¹ 相符合. 对于 Cu₃Pt

图 2 NO 分子在 Cu₃Pt(111)表面的三种稳定吸附构型
Fig.2 Three stable structures of NO adsorbed on Cu₃Pt(111) surface
(a) hcp1 site; (b) fcc2 site; (c) top-Pt site

表 2 NO 中各原子和 Cu 及 Pt 原子的平均 Mulliken 电荷布居

Table 2 Average Mulliken populations for N, O in NO and Cu, P atoms					
Adsorption model	q_N (a.u.)	q_O (a.u.)	q_{NO} (a.u.)	q_R (a.u.)	q_{Cu} (a.u.)
top-Pt	0.184	-0.015	0.169	-0.293	-
hcp1	0.046	-0.096	-0.050	-0.288	0.119/0.120
fcc2	0.076	-0.104	-0.028	-	0.112/0.112/0.112
free ^a	0.040	-0.040	0.000	-0.406	0.075

^a predicted value

(111)表面, NO 吸附后, 频率红移, 尤其在 hcp1 和 fcc2 稳定吸附位, 红移了 400 cm⁻¹ 左右, 这与 N—O 键长伸长, 键被削弱的结果相符合. 而且 NO 频率红移的大小与键长的伸长程度及吸附能大小的变化趋势一致. Getman 等^[18]用 DFT 研究 NO 在 Pt(111)表面的吸附, 计算得出的 top, hcp 和 fcc 吸附位 NO 的振动频率的变化趋势与我们的结果一致, 并且均与实验值一致. 以上事实进一步说明 Cu₃Pt(111)表面对 NO 的吸附与纯贵金属 Pt(111)表面的吸附性质相近. 从而我们推测 Cu₃Pt 合金和纯贵金属 Pt 对 NO 的催化性能相似.

2.3 Mulliken 电荷布居和轨道布居分析

表 2 给出了吸附前后 NO 各原子和底物金属原子的 Mulliken 电荷布居, 由表 2 可见, 吸附后, NO 既是得电子体, 又是失电子体. 因为 NO 分子的电子组态为: NO[(1σ)²(2σ)²(3σ)²(4σ)²(1π)⁴(5σ)²(2π)¹]^[20], 即最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)均为半充满的 2π 反键轨道. 这意味着当 NO 分子吸附在固体表面时, 它既可以从表面接受电子, 又可以将电子反馈到固体表面. 在 hcp1 和 fcc2 两个吸附位, NO 均得到电子, Pt 和 Cu 原子均失去电子. 值得注意的是, 在 top-Pt 吸附位, NO 分子和 Pt 原子均失去电子, 为了解释这个看似矛盾的结论, 表 3 给出 NO 吸附前后的轨道布居. 由表可知, 与自由 NO 分子相比, 处于 top-Pt 位吸附时 N 原子和 O 原子的 2p_x, 2p_y 轨道均得到电子, 根据我们实验组之前的研究^[29]表明, NO 分子的 2π 反键轨道是由 N 和 O 原

表 3 N 和 O 原子在 top-Pt 位吸附前后的轨道布居

Table 3 Orbital populations for N and O atoms on top-Pt site before and after adsorption								
Orbital	N atom				O atom			
	2s	2p _x	2p _y	2p _z	2s	2p _x	2p _y	2p _z
free	1.851	1.005	1.005	1.022	1.818	1.449	1.449	1.263
top-Pt	1.607	1.130	1.130	0.838	1.812	1.473	1.473	1.198
Δ	-0.244	0.125	0.125	-0.184	-0.006	0.024	0.024	0.065

Δ denotes the orbital electron occupancy changes.

图 3 吸附前后 NO 分子和吸附位 Pt 及 Cu 原子态密度的变化

Fig.3 Density of states for NO and the Pt and Cu atoms on the adsorption sites before and after NO adsorption on Cu₃Pt(111) surface

(a) before adsorption, (b) hcp1 after adsorption, (c) fcc1 after adsorption, (d) top-Pt after adsorption;
..... NO, — Cu, — Pt

子的 2p 轨道杂化形成. 由此可以得出 NO 分子在 top-Pt 位吸附后其 2π 反键轨道得到电子, 导致键级变小, N—O 键长伸长. 但是在 Getman 等^[18]的文献报道中, NO 在 Pt(111)表面的 top, hcp 及 fcc 位的吸附, 均为得到电子. 说明 Cu 和 Pt 合金化在一定程度上改变了 NO 电子的转移方式.

2.4 态密度分析

图 3 给出了吸附前后 NO 分子和吸附位 Pt 及 Cu 原子的态密度图. 与吸附前的态密度相比, 吸附后的 NO 分子的 2π 反键轨道的态密度峰发生了明显的离域化, 与 Cu 3d 和 Pt 5d 轨道的态密度峰发生明显重叠, 说明 NO 分子在吸附后与 Cu 及 Pt 原子形成化学键, 且造成 N—O 键长伸长, 频率红移, 这与我们前面分析的相符合. NO 分子发生红移是由于电子流从 Cu₃Pt 表面转移到吸附分子所导致, 即 NO 分子得到电子, 这与上述 Mulliken 电荷分析结果相一致. 在文献^[10]中, 通过对比纯金属 Pt 和合金 Cu₃Pt 中 Pt 原子的态密度, 表明合金化之后, Pt 原子的带中心向低能级移动了 0.12 eV. 这就稍微降低了 Pt 的 d 轨道与 NO 的 2π 反键轨道的成键作用, 即 NO 在合金 Cu₃Pt 上的吸附会稍弱于在纯金属 Pt 上的吸附.

3 结 论

采用密度泛函理论,模拟了 NO 分子吸附在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面的平衡几何结构和相应的电子结构.对 NO 分子在 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 表面不同吸附位上的吸附进行了构型优化.结果表明,NO 分子以 N 端朝下方式吸附在 top-Pt, hcp1 和 fcc2 位最稳定,且 N—O 键伸长,有进一步解离的可能. Mulliken 电荷布居分析结果表明,吸附过程中 NO 既是得电子体又是失电子体.振动频率的结果表明,吸附后 NO 频率发生红移,进一步说明 N—O 键的削弱.并且通过与文献报道中 NO 在 Pt(111) 表面吸附的比较,表明 Cu_3Pt 合金和纯贵金属 Pt 对 NO 的吸附性质相似,进一步推测它们对 NO 的催化性能也可能相似.当然,这还取决于 NO 后面的解离、成键和脱附行为.

References

- 1 Ponc, V. *Catal. Rev.*, **1975**, **11**: 41
- 2 Campbell, C. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, **41**: 775
- 3 Bardi, U. *Rep. Prog. Phys.*, **1994**, **57**: 939
- 4 Knudsen, J.; Nilekar, A. U.; Vang, R. T.; Schnadt, J.; Kunkes, E. L.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M.; Besenbacher, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**: 6485
- 5 Luyten, J.; Schurmans, M.; Creemers, C.; Bunnik, B. S.; Kramer, G. J. *Surf. Sci.*, **2007**, **601**: 2952
- 6 Pasti, I.; Mentus, S. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **116**: 94
- 7 Avdeev, V. I.; Kovalchuk, V. I.; Zhidomirov, G. M.; d'Itri, J. L. *Surf. Sci.*, **2005**, **583**: 46
- 8 Shen, Y. G.; O'Connor, D. J.; Wandelt, K.; MacDonald, R. J. *Surf. Sci.*, **1995**, **328**: 21
- 9 Shen, Y. G.; O'Connor, D. J.; Wandelt, K.; MacDonald, R. J. *Surf. Sci.*, **1995**, **331–333**: 746
- 10 Zhang, C. J.; Baxter, R. J.; Hu, P.; Alavi, A.; Lee, M. H. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 5272
- 11 Linke, R.; Schneider, U.; Busse, H.; Becker, C.; Schröder, U.; Castro, G. R.; Wandelt, K. *Surf. Sci.*, **1994**, **307–309**: 407
- 12 Dino, W. A.; Kasai, H.; Okiji, A. *Surf. Sci.*, **2001**, **482–485**: 318
- 13 Basile, F.; Fornasari, G.; Livi, M.; Tinti, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Top. Catal.*, **2004**, **30/31**: 223
- 14 Abe, A.; Yamashita, K. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **393**: 331
- 15 Zhu, P.; Shimada, T.; Kondoh, H.; Nakai, I.; Nagasaka, M.; Ohta, T. *Surf. Sci.*, **2004**, **565**: 232
- 16 Jiang, Z.; Huang, W.; Tan, D.; Zhai, R.; Bao, X. *Surf. Sci.*, **2006**, **600**: 4860
- 17 Tsukahara, N.; Mukai, K.; Yamashita, Y.; Yoshinobu, J.; Aizawa, H. *Surf. Sci.*, **2006**, **600**: 3477
- 18 Getman, R. B.; Schneider, W. F. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 389
- 19 Smeltz, A. D.; Getman, R. B.; Schneider, W. F.; Ribeiro, F. H. *Catal. Today*, **2008**, **136**: 84
- 20 Hansen, M.; Anderko, K. *Constitution of binary alloys*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1958
- 21 Castro, G. R.; Schneider, U.; Busse, H.; Janssens, T.; Wandelt, K. *Surf. Sci.*, **1992**, **269–270**: 321
- 22 Schneider, U.; Castro, G. R.; Busse, H.; Janssens, T.; Wesemann, J.; Wandelt, K. *Surf. Sci.*, **1992**, **269–270**: 316
- 23 Delley, B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**: 508
- 24 Delley, B. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 7756
- 25 Lide, D. *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press, 2003: 9–20
- 26 Materer, N.; Barbieri, A.; Gardin, D.; Starke, U.; Batteas, J. D.; Vanhove, M. A.; Somorjai, G. A. *Physical Review B*, **1993**, **48**: 2859
- 27 Matsumoto, M.; Tatsumi, N.; Fukutani, K.; Okano, T. *Surf. Sci.*, **2002**, **513**: 485
- 28 Pan, D. A.; Zhao, C. D.; Zheng, Z. X. *Structures of matters*. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 1989: 200–201 [潘道皓, 赵成大, 郑载兴. 物质结构. 北京: 高等教育出版社, 1989: 200–201]
- 29 Sun, B. Z.; Chen, W. K.; Zheng, J. D.; Lu, C. H. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **255**: 3141