

Pd 与 $\text{CeO}_2(111)$ 面的相互作用 的第一性原理研究*

路战胜 罗改霞 杨宗献†

(河南师范大学物理信息与工程学院, 新乡 453007)

(2006 年 12 月 13 日收到 2007 年 3 月 2 日收到修改稿)

采用基于广义梯度近似的投影缀加平面波(projector augmented wave)赝势和具有三维周期性边界条件的超晶胞模型,用第一性原理计算方法,计算并分析了 Pd 在 $\text{CeO}_2(111)$ 面上不同覆盖度时的吸附能,价键结构和局域电子结构.考虑了单层 Pd 和 1/4 单层 Pd 两种覆盖度吸附的情况.结果表明:1)在单层吸附时,Pd 的最佳吸附位置是 O 的顶位偏向 Ce 的桥位;在 1/4 单层吸附时,Pd 最易在 O 的桥位偏向次层 O 的顶位吸附.2)单层覆盖度吸附时,吸附原子 Pd 之间的作用较强;1/4 单层覆盖度吸附时,同层吸附的 Pd 之间的几乎没有相互作用.同时在低覆盖度吸附时,Pd 和 CeO_2 衬底的相互作用较高覆盖度时强.3)Pd 的吸附只对其近邻的衬底原子结构有明显影响.4)Pd 在 CeO_2 衬底上吸附后,Pd 和 CeO_2 衬底的活性增强,并可能在 Pd 与 CeO_2 界面处形成活性中心.以上结果有助于人们对三元催化剂中 Pd 与 CeO_2 的协同作用机理的理解.

关键词:三元催化剂, Pd, CeO_2 , 吸附, 密度泛函理论

PACC: 7115J, 8265, 7120H

1. 引言

大气污染已经成为威胁现代文明的全球问题,汽车废气是重要的空气污染源之一,因此控制废气排放,净化汽车尾气已受到普遍的关注.尾气中的有害物质,主要有 CO、碳氢化合物(HCs)、氮氧化物(NO_x).目前最有效的治理方法之一是对汽车尾气在排放前进行催化净化^[1],较为实用和流行的催化处理器是三元催化剂(TWC).三元催化剂,因可以同时去除尾气中的三种主要污染物 CO, NO_x 和 HC 而得名,又被称为三效催化剂.

三元催化剂是由蜂窝型载体、氧化铝涂层、贵金属(Pd, Pt, Rh)活性组分、稀土氧化物(如 CeO_2 , ZrO_2 等)助剂构成的复杂体系,各组分功能不同,相互协调,使催化剂具有良好的性能和较长的使用寿命.随着汽车排放法规的不断严格,要求车用三元催化剂具有更好的冷启动性能,以降低汽车在冷启动阶段尾气中污染物的排放量.措施之一是寻找在较低

温度下对废气处理具有催化活性的活性剂或添加剂以解决冷启动问题.另一个措施是将三元催化剂放在靠近发动机排气口的位置,利用排气高温使催化剂迅速起燃.这类紧凑耦合型催化剂(close coupled catalysts, CCC)由于离发动机较近,当汽车正常工作或加速时,其温度可达 1000℃ 以上,因此催化剂的热稳定性变的更加重要.与其他贵金属(Pt, Rh)相比, Pd 具有更耐烧结^[2],低温活性高^[3],对 CO 和未充分燃烧的碳氢化合物(HCs)的去除效果好^[2],对 NO 在较高温度时有明显的去除效果^[4]等特点,因此更适于作 CCC 型催化剂的活性组分.同时, Pd 在贵金属中是最便宜的,与 Rh 相比, Pd 的地球储量丰富^[5],使用 Pd 能够降低 TWC 的成本,节约价格高昂、资源有限的 Rh.

稀土氧化物 CeO_2 在三元催化剂中有重要作用,主要有储氧/释氧作用(OSC)^[6],从而扩展了催化剂的操作窗口(operating window);促进贵金属的分散度,以增加其活性和减少贵金属的用量;提高催化剂衬底的热稳定性;参与氮的氧化物的分解和促进水

* 国家自然科学基金(批准号:30674042)和河南省高校杰出科研人才创新工程项目(批准号:HAIPURT# 2007KYCX004)资助的课题.

† E-mail: yzx@henanmu.edu.cn

煤气转化反应等. 总之, CeO_2 添加剂起到了促进剂、活化剂、分散剂和稳定剂的作用.

上述原因增强了人们对 Pd 和 CeO_2 的兴趣. 在三元催化剂中采用 Pd 作为活性剂, 因 Pd 与 CeO_2 的协同作用, 使得由于 Pd 与衬底间的强相互作用 (SMSI)^[7] 在界面附近形成了对 CO, HCs 和 NO_x 的去除有明显效果的活性中心. 但是, 人们对 Pd 与 CeO_2 协同作用和界面附近形成活性中心的特点和机理还不清楚. 本文用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法, 研究 Pd 在 $\text{CeO}_2(111)$ 面上不同覆盖度的吸附特性, 以期获得 Pd 对 CeO_2 催化活性的影响和 Pd 与 CeO_2 之间的协同作用机理的认识.

2. 计算方法及模型

如前所述, CeO_2 作为添加剂最重要的作用是储氧/释氧作用 (OSC), 这主要是由于 Ce 能够变价, $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, 变价的原因主要是由于 Ce 的 4f 态得失电子. 标准的 DFT 方法在局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 近似下不能恰当地描述 Ce 的 4f 电子的强关联效应, 最近的研究^[6,8,9] 表明: 采用 DFT+ U 能够对各种价态的 Ce 做出正确的描述. 在 DFT+ U 方法中^[8,10], 在标准的 DFT 方法 (在 LDA 或 GGA 近似下) 基础上, 通过引入 Hubbard U 参数来描述 Ce4f 电子的在位库仑相互作用 (on-site Coulomb

interaction), 有助于消除自相互作用所带来的误差 (self-interaction error), 从而改进对 Ce4f 电子关联作用的描述. 因此, 在我们的计算中, 采用 DFT+ U 的方法, 并根据 Nolan 等的建议 ($U \geq 5 \text{ eV}$)^[11], 取 $U = 5 \text{ eV}$. 本文进行的 DFT+ U 计算, 使用维也纳从头计算程序包^[12] (Vienna ab initio simulation package, VASP)^[13], 该程序包已成功地应用于金属-金属表面的相互作用, 和金属-半导体表面的相互作用的研究^[14,15]. 芯电子的作用由投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW)^[16] 方法描述.

$\text{CeO}_2(111)$ 面 $p(1 \times 1)$ 的计算采用了以 Γ 点为中心的 $4 \times 4 \times 1$ 的布里渊区 (BZ) 采样网格, $p(2 \times 2)$ 则是 $2 \times 2 \times 1$, 然后用 Monkhorst-Pack^[17] 方案自动产生的不可约 k 点作自洽计算. CeO_2 和其他各种材料材料的计算我们用 $8 \times 8 \times 8$ 的 Monkhorst-Pack 网格. 原子结构优化中的总能收敛性判据为 10^{-5} eV , Hellmann-Feynman 原子力的收敛判据为 0.02 eV/\AA . 平面波展开的截止能量 E_{cut} 为 30 Ry, 通过改变 k -空间取样点密度和截止能量进行收敛性的检验, 发现这些设定足以保证计算的精确度.

CeO_2 是绝缘的, 无磁矩稀土氧化物, 其结构为面心立方. 每个晶胞有 4 个 Ce 和 8 个 O, 我们对 CeO_2 的晶格常数进行了优化, 得到的晶格常数是 5.480 \AA , 与实验 (5.411 \AA)^[18] 和以前的 PAW-GGA 计算结果 (5.45 \AA)^[19] 相符合. 考虑到 $\text{CeO}_2(111)$ 是较

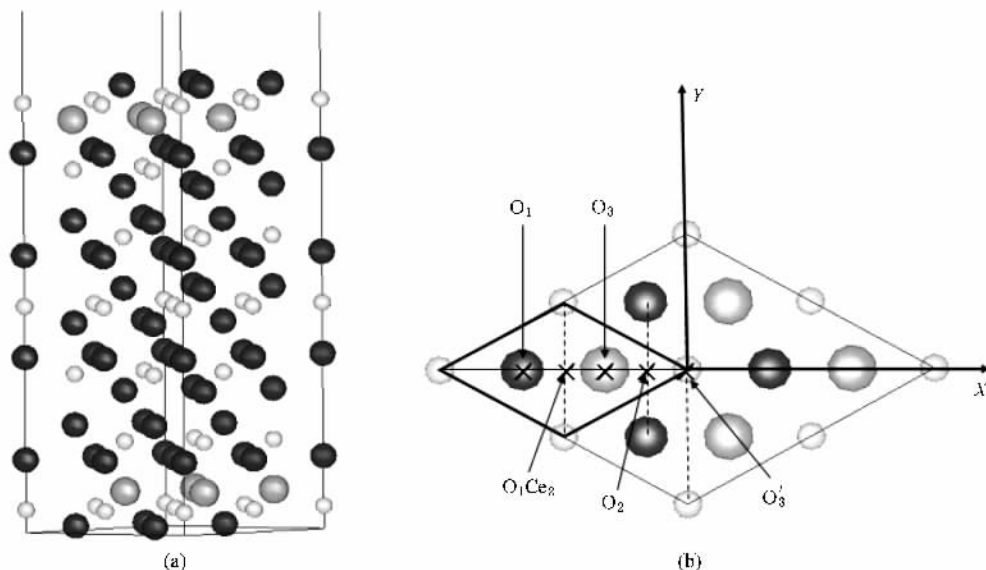


图 1 (a) $\text{CeO}_2(111)-p(2 \times 2)$ 侧视图 (b) $\text{CeO}_2(111)-p(2 \times 2)$ 顶视图 (其中加粗的菱形范围是 $\text{CeO}_2(111)-p(1 \times 1)$, “x” 代表 5 个不同的初始吸附位置 ($\text{O}_1, \text{O}_1\text{Ce}_2, \text{O}_3, \text{O}_2, \text{O}_2', \text{O}_3'$), 在 (a) 和 (b) 中, 最小的浅灰色球代表 Ce 原子, 最大的浅灰色球代表次层 O 原子, 较大的黑色球代表其他 O 原子)

稳定的面^[19-22],我们采用两端以 O 截断,由 O-Ce-O 形成的类三明治夹层结构,并在 Z 方向上周期重复的 slab 模型来模拟(111)表面.超晶胞由 21 个原子层的薄层(其中 7 层 Ce,14 层 O)和 15 Å 的真空组成,其 X 和 Y 方向根据优化的晶格常数(5.480 Å)确定.超晶胞表面采用 $p(1 \times 1)$ 和 $p(2 \times 2)$ 二维原胞(如图 1(a)所示的 $p(2 \times 2)$ 侧视图, $p(1 \times 1)$ 未显示),每个表面原胞吸附一个 Pd 原子,分别对应单层和 1/4 单层覆盖度吸附的情况.两个 Pd 在衬底两侧表面中心对称吸附,见图 1(b)所示 $p(2 \times 2)$ 顶视图,加粗的菱形范围为 $p(1 \times 1)$.图标出了吸附原子 Pd 的 5 个不同的初始吸附位置:O₁ 表面 O 的顶位;O₁Ce₂ 表面 O 的顶位偏向 Ce 的桥位;O₃ 表面 O 的三度位,且位于次层 O 的顶位;O₂ 表面 O 的桥位;O_{3'} 表面 O 的三度位,且位于表面 Ce 的顶位.在计算中,薄层中间的 9 层原子按优化好的晶格常数固定,以模拟体结构,其余的 12 层(每侧 6 层)中的原子进行结构弛豫.

3. 计算结果与讨论

3.1. 吸附能和优化后的结构

如前所述,我们对 CeO₂(111) 纯净表面,在 X, Y 方向原胞尺寸用优化晶格常数固定,并允许所有原子沿 X, Y, Z 弛豫(其中 X, Y 方向已在图 1(b)中标注,Z 方向垂直于表面上),最后得到的 Z 方向层间距离变化与以前的结果一致^[11,19,23](111) 纯净表面层间距的弛豫很小(小于 0.04 Å).

吸附能是分析 Pd/CeO₂ 体系的吸附特性很重要的量,它可以用来衡量 Pd 与 CeO₂ 作用的强弱,关于吸附能因所选的参考体系不同有两种定义^[24],即 E_{ads} (adsorption) 和 E_{adh} (adhesion),

$$E_{\text{ads}} = (1/2 \int E(2\text{Pd}/\text{CeO}_2) - E(\text{CeO}_2) - 2E(\text{Pd}_{\text{atom}})], \quad (1)$$

$$E_{\text{adh}} = (1/2 \int E(2\text{Pd}/\text{CeO}_2) - E(\text{CeO}_2) - E(2\text{Pd}_{\text{layer}})], \quad (2)$$

$$E_{\text{formation-of-layer}} = E_{\text{ads}} - E_{\text{adh}}. \quad (3)$$

(1),(2) 式中 $E(2\text{Pd}/\text{CeO}_2)$, $E(\text{CeO}_2)$, $E(\text{Pd}_{\text{atom}})$ 和 $E(2\text{Pd}_{\text{layer}})$ 分别代表 Pd/CeO₂ 体系,纯净 CeO₂ 衬底,孤立 Pd 原子及孤立 Pd 原子层(这里指双层,以表示两面吸附)的总能量;1/2 是由于是两个

Pd 在衬底两表面对称吸附.(3) 式中 $E_{\text{formation-of-layer}}$ 是 Pd 由孤立原子形成单层需要的能量.它是比较不同覆盖度的吸附能的一个重要量.对“ $E(2\text{Pd}_{\text{layer}})$ ”的计算采用的模型是由 Pd/CeO₂ 吸附体系弛豫好的结构去掉衬底,并保持 Pd 的位置不变,且与吸附体系的原胞相同,选用的 K 点相同,作单点电子结构自洽计算得到.

在 $p(1 \times 1)$ 体系中,我们计算得到的 Pd 双层的总能为 -4.595 eV,平均每个 Pd 的总能为 -2.298 eV.在 $p(2 \times 2)$ 体系中,计算得到的 Pd 双层的总能为 -2.930 eV,平均每个 Pd 的总能为 -1.465 eV.对于孤立 Pd 的计算,我们采用一个边长为 8 Å 的简单立方晶胞,得到的总能为 -1.471 eV.

计算得到两种定义下的不同覆盖度的吸附能, $p(1 \times 1)$ 与 $p(2 \times 2)$ 的比较见表 1,考虑到对于同一种覆盖度来说, $E_{\text{formation-of-layer}}$ 是一个常量,因此未在表 1 中列出.对于 $p(1 \times 1)$ $E_{\text{formation-of-layer}}$ 是 -0.827 eV,即 E_{ads} 和 E_{adh} 的差为 -0.827 eV; $p(2 \times 2)$ $E_{\text{formation-of-layer}}$ 为 0.006 eV,可以认为 E_{ads} 和 E_{adh} 近似相等,也就是说 $p(2 \times 2)$ 体系中的两种吸附能的定义可以认为一致.结果表明 $p(1 \times 1)$ 覆盖度时 Pd 之间的作用较强,而 Pd 与衬底之间的吸附作用相对较弱; $p(2 \times 2)$ 覆盖度时 Pd 之间的作用非常弱,而 Pd 与衬底之间的吸附作用很强.表 1 所示的 E_{adh} 清楚地表明:在低覆盖度时, Pd 在 CeO₂(111) 表面的吸附比高覆盖度时吸附更强.

表 1 不同覆盖度情况下的 E_{ads} /eV 和 E_{adh} /eV 比较

初始吸附位置	$E_{\text{ads}} p(1 \times 1)$	$E_{\text{adh}} p(1 \times 1)$	E_{ads} 和 $E_{\text{adh}} p(2 \times 2)$
(O ₁)	-2.01	-1.19	-1.49
(O ₃)	-1.85	-1.03	-1.71
(O _{3'})	-1.53	-0.70	-1.16
(O ₁ Ce ₂)	-2.04	-1.22	-1.71
(O ₂)	-1.95	-1.13	-1.75

由(1)和(2)式计算所得的表面吸附能可知:单层覆盖度的 $p(1 \times 1)$ 吸附时, Pd 的最稳定吸附位置为 O₁Ce₂, 即表面 O 的顶位偏向 Ce 的桥位,如图 2(a)和(c);1/4 单层覆盖度的 $p(2 \times 2)$ 吸附时, Pd 的最稳定吸附位置为 O₂, 即在 O 的桥位,如图 2(b)和(d).由图 2(a)和(b)的结构和详细的吸附原子坐标分析表明,与单层覆盖度吸附时相比,1/4 单层覆盖度的 $p(2 \times 2)$ 吸附时, Pd 与 CeO₂(111) 表面的距离更近,与其有较强的吸附相对应.在两种覆盖度时

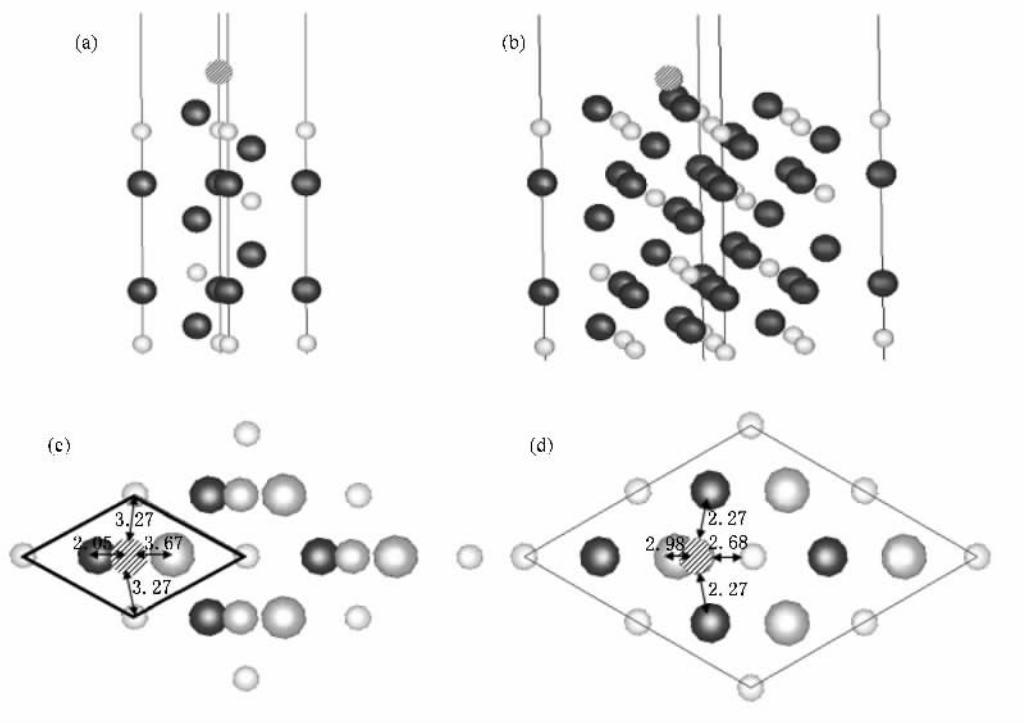


图 2 (a)和(c)分别是 Pd 在 O₁Ce₂ 位置吸附收敛后结构的侧视和顶视图 (b)和(d)分别是 Pd 在 O₂ 位置吸附收敛后结构的侧视和顶视图 (其中(c)和(d)分别示出了收敛后 Pd 到其近邻的原子的距离. 阴影球代表 Pd 原子,其余符号与图 1 相同)

均得到 O₃'位置,即 Ce 的顶位吸附最弱. 在单层 Pd 吸附时,几种位置收敛的结构相对于初始位置(在水平方向)移动不大,其中 O₁ 位的吸附能 ($E_{adh} = -1.19$ eV)与最稳定吸附位置为 O₁Ce₂ 的吸附能 ($E_{adh} = -1.22$ eV)非常接近,另外两个吸附位置 O₂ 和 O₃ 的吸附能分别为 -1.13 eV 和 -1.03 eV. 与之相反,在 1/4 单层 Pd 吸附时,几种位置收敛的结构相对于初始位置有较大的移动,其中,O₁Ce₂ 位置的吸附最后收敛到 O₃ 位,二者具有相同的吸附能 (-1.71 eV),最稳定吸附位 O₂,最后的收敛结构为 O 的桥位偏向 O₃ 位,吸附能为 -1.75 eV. 在两种覆盖度下,吸附 Pd 原子对衬底表面的结构均有较大的影响,图 2 3 4 示出了最稳定结构的 Pd 与衬底原子的距离以及衬底原子相对于吸附前的坐标移动情况. 图 2(c)表明在 $p(1 \times 1)$ 吸附结构下,吸附原子 Pd 与最近邻的 O 的距离为 2.05 Å,与两个近邻的 Ce 的距离为 3.27 Å. $p(2 \times 2)$ 的吸附结构如图 2(d)所示, Pd 与两个最近邻的 O 的距离为 2.27 Å,与最近邻的 Ce 的距离为 2.68 Å. 与次层 O 的距离为 2.98 Å. 图 3 表明:在 $p(1 \times 1)$ 吸附结构下,相对于吸附前衬底离子在 X 方向没有移动,而在 Y 和 Z 方

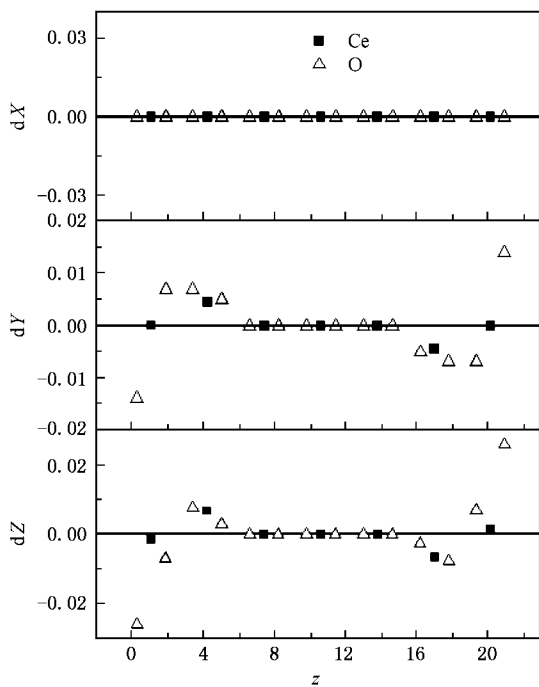


图 3 Pd 在 O₁Ce₂ 位置 $p(1 \times 1)$ 吸附前后 Ce 和 O 的位置沿 X, Y, Z 方向的变化

向移动较明显,表面最近邻的 O 原子 Y 方向的移动 0.016 Å, Z 方向移动 0.027 Å. 在 $p(2 \times 2)$ 吸附结构

下在 O_2 吸附模式下, 衬底离子在 X 方向移动较小 (小于 0.03 \AA) 在 Y 方向移动小于 0.1 \AA , 在 Z 方向移动非常明显, 表面近邻 O 向外移动达 0.16 \AA . 从图 3 和图 4 中我们还可以看到: Pd 在 CeO_2 表面吸附时, 只对最近邻的三层 O 和一层 Ce 影响较大. 这表明, 我们选取的衬底模型的厚度对于模拟表面界面已经足够.

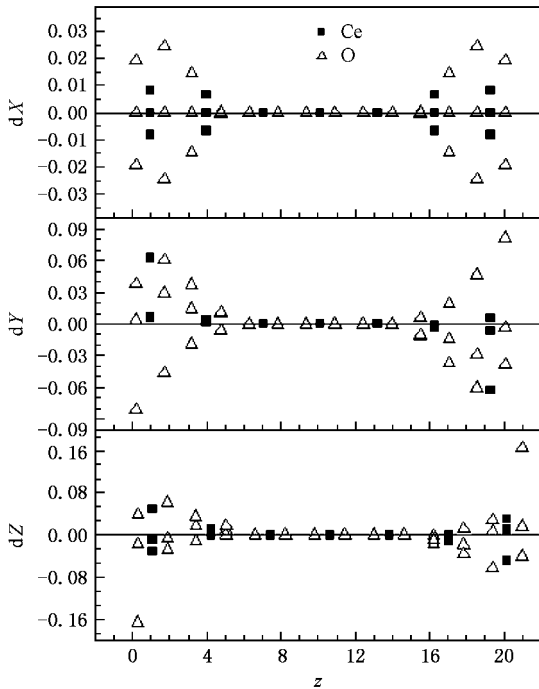


图 4 Pd 在 O_2 位置 $\mu(2 \times 2)$ 吸附前后 Ce 和 O 的位置沿 X, Y, Z 方向的变化

3.2. 电子结构

为了进一步了解 Pd 在 CeO_2 衬底上的吸附特性, 我们分别对吸附前后 Pd 和 CeO_2 衬底的电子结构进行分析.

Pd 在 $\mu(1 \times 1)$ 和 $\mu(2 \times 2)$ 吸附结构下最稳定位置的态密度 (DOS) 如图 5 和图 6 所示, 同时图中还画出了吸附前相应的衬底以及吸附 Pd 原子的局域态密度和体材料 Pd 原子的局域态密度. 吸附前 CeO_2 衬底的态密度表明 CeO_2 是绝缘体. $O2p$ 和 $Ce4f$ 之间的能隙宽度大约为 1.7 eV , 实验值约为 $3.0 \text{ eV}^{[25]}$. Pd 的吸附使 $O2p$ 和 $Ce4f$ 之间的能隙变窄, 在 $O2p$ 和 $Ce4f$ 之间产生了由 Pd 与衬底的相互作用引入的间隙态 (metal induced gap states, MIGS). 该态是一个杂化态, 主要来自吸附的 Pd 的 $4d$ 电子, 及其最近邻的 O 的 $2p$ 电子. 有很小一部分来自

Ce 的 $4f$ 电子. 该态位于费米能级处, 预示着因 Pd 的吸附使得 CeO_2 体系的活性增强.

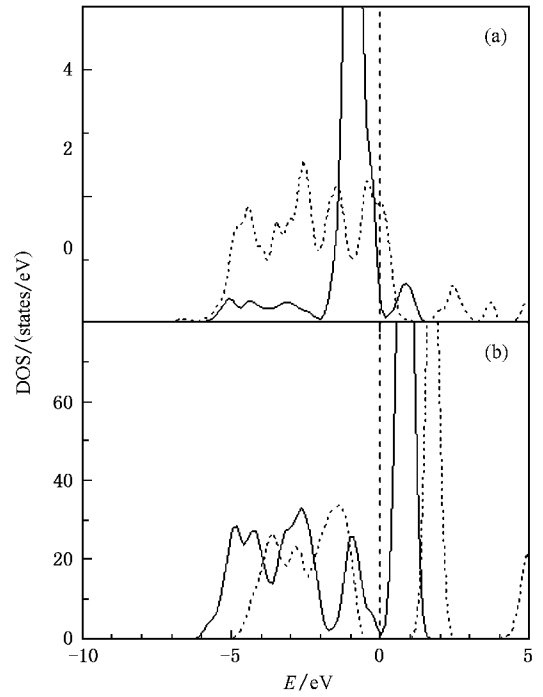


图 5 Pd 在 O_1Ce_2 位置 $\mu(1 \times 1)$ 吸附前后态密度 (DOS) (a) 体材料 Pd (虚线) 和吸附后 Pd (实线) 的态密度 (b) Pd/ $CeO_2(111)$ 体系的态密度 (实线) 和纯净 $CeO_2(111)$ 面的态密度 (虚线)

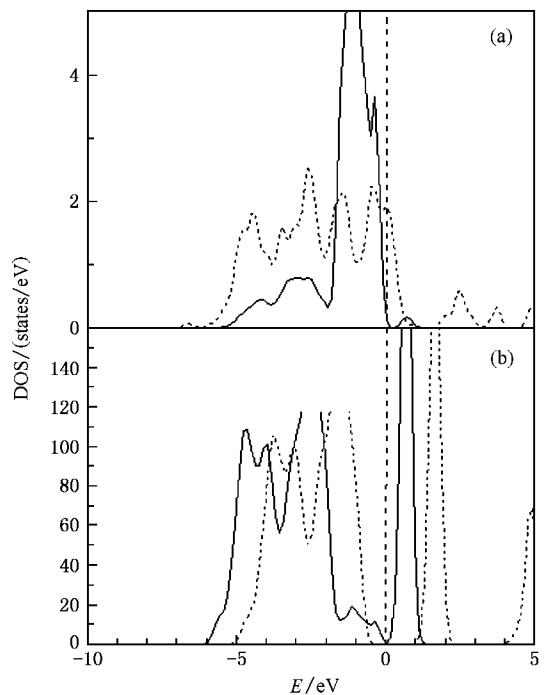


图 6 Pd 在 O_2 位置 $\mu(2 \times 2)$ 吸附前后态密度 (DOS) (a) 体材料 Pd (虚线) 和吸附后 Pd (实线) 的态密度 (b) Pd/ $CeO_2(111)$ 体系的态密度 (实线) 和纯净 $CeO_2(111)$ 面的态密度 (虚线)

Pd 吸附在不同覆盖度吸附时, 间隙态态密度(图 5.6) 呈现不同的形状: Pd 吸附在 $p(2 \times 2)$ 时, 间隙态态密度具有一个双峰结构, 而 Pd 吸附在 $p(1 \times 1)$ 上则呈现一单峰结构. 吸附 Pd 的局域态密度(LDOS) 在带隙中相应位置也呈现相应的双峰和单峰结构, 由此反映出在不同覆盖度时 Pd 与 CeO₂(111) 表面相互作用的差异. 与体材料 Pd 的态密度相比, 吸附 Pd 原子的 LDOS 更靠近费米能级, 呈现为窄而尖的峰. 与单层覆盖度吸附时相比, 1/4 单层吸附时 Pd 原子的 LDOS 较低而宽, 这是因为低覆盖度吸附的 Pd 原子与衬底有较强的相互作用所致, 这已在二者所具有的吸附能大小和吸附 Pd 原子与表面的距离的远近表现出来. Pd 与衬底之间的这种很强的相互作用, 从而在带隙中 Fermi 能级处出现杂化电子态, 使得有 Pd 吸附的 CeO₂(111) 表面呈现较高的催化活性^[7, 26].

我们分别对纯净 CeO₂(111) 体系和 Pd 吸附的 CeO₂(111) 体系的电荷密度进行了 Bader 分析^[27], 计算了体系中各个原子的电荷, 进而得到了不同覆盖度下 Pd 吸附前后各个原子的电荷转移情况: 在 $p(1 \times 1)$ 覆盖度下, 在最稳定吸附位置 O₁Ce₂, Pd 失去 0.039 个电子, 近邻 Ce 得到 0.086 个电子, 近邻 O 失去 0.076 个电子; 在 $p(2 \times 2)$ 覆盖度下, 在最稳定吸附位置 O₂, Pd 失去 0.21 个电子, Pd 周围的三个 Ce 分别得到 0.06, 0.04, 0.04 个电子; Pd 周围的 4 个 O 中, Pd 最近邻的两个各得到 0.004 个电子, 其他两个 O 各失去 0.03 个电子. 由此表明, 在低覆盖度吸附时, Pd 向 CeO₂ 衬底转移的电子数比高覆盖度吸附时大, 与低覆盖度时具有较强的吸附相对应.

另外, 我们对 Pd/CeO₂ 吸附体系也作了自旋极化研究, 结果表明, 其最终收敛为非极化态. 比如在两种覆盖度下, 对最稳定位置的吸附的自旋极化研究表明, 最终结果(体系总能、结构) 均与非极化态相同, 体系总磁矩为 0.

4. 结 论

本文用基于 PAW 势的 DFT + *U* 方法, 计算并分析了 Pd 在 CeO₂(111) 面不同覆盖度时的吸附情况. 结果表明:

1. 单层覆盖度下, Pd 在 O₁Ce₂ 位(即表面 O 的顶位偏向 Ce 的桥位) 最易吸附. 在 1/4 单层覆盖度下, Pd 在 O₂ 位, 即 O 的桥位最易吸附. 在两种情况下, 均得出 Pd 在 O₃' 位, 即 Ce 的顶位吸附最弱.
2. Pd 在 CeO₂ 表面吸附时, 只对吸附位置附近 CeO₂ 衬底结构(如最近邻的三层 O 和一层 Ce) 有较大影响.
3. 高覆盖度的 $p(1 \times 1)$ 吸附时, 吸附的 Pd 之间有较强的相互作用. 在低覆盖度的 $p(2 \times 2)$ 吸附时, Pd 之间几乎没有作用. 但是, 低覆盖时 Pd 与 CeO₂ 衬底之间的作用比高覆盖度时的作用强.
4. 通过吸附前后 Pd 和 CeO₂ 衬底的电子结构分析表明, 吸附后 Pd/CeO₂ 体系的 Fermi 能级附近出现 Pd 与衬底近邻 O 原子的杂化态, 导致 Pd 和 CeO₂ 的活性增强, 并有可能在 Pd 与 CeO₂ 界面(吸附位置处) 形成活性中心.

- [1] Dresselhaus M S, Thomas I L 2001 *Nature* **414** 332 224704
- [2] Mailet T, Barbier Jr. J, Duprez D 1996 *Appl. Catal. B* **19** 251
- [3] Törnrova A, Skoglundh M, Thormählen P, Fridell E, Jobson E 1997 *Appl. Catal. B* **14** 131
- [4] Hadi A, Yaacob I I 2004 *Catalysis Today* **96** 165
- [5] Ciuparu D, Bensalem A, Pfefferle L 2000 *Appl. Catal. B* **26** 241
- [6] Nolan M, Grigoleit S, Sayle D C, Parker S C, Watson G W 2005 *Surf. Sci.* **576** 217
- [7] Shen W J, Ichihashi Y, Okumura M, Matsumura Y 2000 *Catal. Lett.* **64** 23
- [8] Fabris S, de Gironcoli S, Baroni S, Vicario G, Balducci G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 041102
- [9] Yang Z, Woo T K, Hermansson K 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 224704
- [10] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [11] Nolan M, Parker S C, Watson G W 2005 *Surf. Sci.* **595** 223
- [12] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [13] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [14] Zhang L X, Wang E G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 142 (in Chinese) [张立新、王恩歌 2006 物理学报 **55** 142]
- [15] Zhao X X, Tao X M, Chen W B, Cai J Q, Tan M Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5849 (in Chinese) [赵新新、陶向明、陈文彬、蔡建秋、谭明秋 2005 物理学报 **54** 5849]
- [16] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [17] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [18] Kuehmerle E A, Heger G 1999 *J. Solid State Chem* **147** 485

- [19] Yang Z , K. Woo T , Baudin M , Hermansson K 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 7741
- [20] Conesa J C 1995 *Surf. Sci.* **339** 337
- [21] Baudin M , Wojcik M , Hermansson K 2000 *Surf. Sci.* **468** 51
- [22] Balducci G , Kaspar J , Fornasiero P , Graziani M , Islam M S 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 557
- [23] Skorodumova N V , Baudin M , Hermansson K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075401
- [24] Nokbin S , Limtrakul J , Hermansson K 2004 *Surf. Sci.* **566-568** 977
- [25] Wuilloud E , Delley B , Schneider W D , Baer Y 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 202
- [26] Usami Y , Kagawa K , Kawazoe M , Matsumura Y , Sakurai H , Haruta M 1998 *Appl. Catal. A : General* **171** 123
- [27] Henkelman G , Arnaldsson A , Jonsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 254

The Interaction between Pd and CeO₂(111) surface : A first-principle study *

Lu Zhan-Sheng Luo Gai-Xia Yang Zong-Xian[†]

(College of Physics and Information Engineering , Henan Normal University , Xinxiang 453007 , China)

(Received 13 December 2006 ; revised manuscript received 2 March 2007)

Abstract

The adsorption properties of Pd on CeO₂(111) surface are studied using the first principle projector-augmented-wave (PAW) method based density functional theory (DFT) within generalized gradient approximation (GGA) and with the inclusion of on-site Coulomb interaction (DFT + U). It is found that there exist different adsorption features for different coverages of Pd : (1) For one monolayer (ML) Pd adsorption on CeO₂(111) surface , Pd prefers to be adsorbed on the atop O site leaning toward the Ce-bridge site ; while , for the 1/4 ML adsorption , Pd prefers to be adsorbed on the O-bridge site leaning toward the atop subsurface O site . (2) The interaction between the adsorbed Pd atoms is very strong when the coverage is one ML ; on the other hand , there is almost no interaction between the Pd atoms for the 1/4 ML Pd adsorption , correspondingly , the interaction between Pd adatoms and CeO₂(111) substrate is stronger for lower coverage adsorption (1/4 ML) than that for higher coverage adsorption (1 ML). (3) The adsorption of Pd disturbs the CeO₂(111) surface structure in the vicinity of the adsorption site . (4) The Pd adsorption makes the Pd/CeO₂ more active as compared with the clean CeO₂(111) and bulk Pd metal , and there may exist some active sites at the Pd/CeO₂ interface . These studies may lead to a better understanding for the Pd/CeO₂ catalysts and give some hints to improve the efficiency of TWC .

Keywords : three-way catalysts , Pd , CeO₂ , adsorption , density functional theory

PACC : 7115J , 8265 , 7120H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674042) , and Henan Innovation Project For University Prominent Research Talents of Henan Province of China (Grant No. HAIPURT # 2007KYCX004).

[†] E-mail : yzx@henannu.edu.cn