

Cu/CeO₂(110) 界面特性的第一性原理研究*

路战胜 李沙沙 陈晨 杨宗献†

(河南师范大学物理与电子工程学院和河南省光伏材料重点实验室, 新乡 453007)

(2012 年 12 月 6 日收到; 2013 年 2 月 3 日收到修改稿)

Cu-CeO₂ 体系因其特殊的催化能力而在固体氧化物燃料电池和水煤气转化反应等多个催化领域有重要应用. 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 在原子和电子层面上系统地研究了单个 Cu 原子及 Cu 小团簇在 CeO₂(110) 面上的吸附构型, 价键特性和电子结构, 结果表明: 1) 单个 Cu 原子的最稳定吸附位是两个表面 O 的桥位; 2) Cu 团簇的稳定吸附构型为扭曲的四面体结构; 3) Cu 原子及 Cu 团簇的吸附在 CeO₂(110) 面的 gap 区域引入了间隙态, 这些间隙态主要来自于 Cu 及其近邻的 O 和表层还原形成的 Ce³⁺, 间隙态的出现表明 Cu 的吸附增强了 CeO₂(110) 表面的活性; 4) 吸附的单个 Cu 原子及 Cu 团簇分别被 CeO₂(110) 面表层的 Ce⁴⁺ 离子氧化形成了 Cu^{δ+} 和 Cu₄^{δ+}, 并伴随着 Ce³⁺ 离子的形成, 这个反应可归结为 Cu_x/Ce⁴⁺ → Cu_x^{δ+}/Ce³⁺; 5) Cu 团簇的吸附比 Cu 单原子的吸附引入了更多的 Ce³⁺ 离子, 进而形成了更多的 Cu^{δ+}-Ce³⁺ 催化活性中心. 结合已报道的 Cu/CeO₂(111) 界面特性, 更加全面地探明了 Cu 与 CeO₂(111) 和 (110) 两个较稳定低指数表面的协同作用特性, 较为系统地揭示了 Cu 增强 CeO₂ 催化特性的原因及 Cu 与 CeO₂ 协同作用的内在机理.

关键词: Cu/CeO₂, DFT+*U*, 吸附, 电子结构

PACS: 73.20.-r, 31.15.es, 68.47.Gh, 82.65.+r

DOI: 10.7498/aps.62.117301

1 引言

Cu-CeO₂ 体系因其特殊的催化能力而在多个催化领域里受到广泛关注. 例如, 它应用于水煤气转化 (WGS)^[1], 低温下的 CO 的氧化^[2] 和 CO 的优先氧化 (PROX)^[3-5] 等反应. 同基于 Ni-YSZ(Y₂O₃ 掺杂的 ZrO₂) 体系的传统固体氧化物燃料电池电极材料相比, 基于 Cu-CeO₂ 体系的电极材料因其具有很好的抗积碳和抗硫中毒能力^[6,7], 而在中低温固体氧化物燃料电池领域有重要应用.

为揭示 Cu-CeO₂ 在上述催化过程中的特殊催化能力, 人们从理论上对 Cu 及其他金属在 CeO₂(111) 面上的吸附特性进行了较多研究^[8-16], 其中包括我们的研究工作^[8-11,13]. Szabová等^[16] 采用基于密度泛函理论的 PWscf 计算了 Cu/CeO₂ 的界面性质, 发现 Cu-O 之间存在着大量的电荷转移, 导致 Cu 离子的氧化, 衬底 CeO₂(111) 的还原以

及界面处 Ce³⁺ 的形成. 值得注意的是, 前面的研究工作主要关注 CeO₂ 的 (111) 面, 而对较活泼并且稳定的 CeO₂(110) 面^[17,18] 关注的较少. 据我们所知, 有 Cui 等^[19] 采用密度泛函理论研究了 Cu, Ag, Au 在 CeO₂(110) 面的吸附特性. 与本文的侧重点不同, 他们关注了金属吸附导致的 Ce³⁺ 离子多种不同局域组态及其对体系能量的影响. 实验上, 人们也进行了较多的研究, Matolin 等^[20] 利用光电子能谱研究了 Cu/CeO₂ 以及 CeO₂(111)/Cu(111) 体系, 两个体系中都观察到了 Cu 与 CeO₂ 界面处有 Ce³⁺ 的生成. Szabová等^[21] 利用光电子能谱和理论计算研究 Cu 在未还原和部分还原的 CeO₂ (111) 的吸附, 他们发现了 Cu 的吸附使得 CeO₂(111) 面被还原. Hornés 等^[22] 在研究 CeO₂/CuO 上 CO 的优先氧化时发现 CeO₂/CuO 界面处有 Cu¹⁺ 的形成, 且把 CO 氧化反应活性的提高归结为界面处 Cu¹⁺ 的形成.

作为系统工作的一部分, 本文将采用第一性原理方法研究 Cu 原子及 Cu 团簇在 CeO₂(110) 面这

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174070, 11147006)、中国博士后科学基金和河南省博士后科学基金 (批准号: 2012M521399, 2011038) 和河南师范大学校级青年骨干教师和博士启动基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yzx@henannu.edu.cn

一活泼表面上的吸附,从原子与电子层次上探究其吸附特性,以期更加全面地揭示 Cu 增强 CeO_2 催化特性的原因及 Cu 与 CeO_2 协同作用的内在机理.

2 计算方法

本文所有的计算均采用基于密度泛函理论的 VASP(Vienna Ab-Initio Simulation Package)^[23,24] 软件包来进行,芯电子的作用由 PAW (Projector augmented wave)^[25] 方法描述,交换关联项用广义梯度近似下的 PBE 泛函^[26] 形式.

最近的研究表明^[18,27,28]:通过引入一个 Hubbard 参数 U ,可以恰当地描述部分还原 CeO_2 中 $\text{Ce}4f$ 电子的强关联效应.因此,我们在计算中采用 DFT+ U 的方法,并根据 Nolan 等的建议取 $U = 5 \text{ eV}$ ^[18,27-29].

CeO_2 的晶胞结构是立方萤石型,属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群,每个晶胞有 4 个 Ce 和 8 个 O 组成,用 PBE+ U 的方法优化得到的晶格常数为 $5.480 \text{ \AA}$,与实验值 ($5.411 \text{ \AA}$)^[30] 相符合.与我们前面的工作类似^[31],对于 $\text{CeO}_2(110)$ 这一活性较高的面,我们采用 $p(2 \times 2)$ 表面,用在 Z 方向上重复的 slab 模型来模拟,超晶胞有 5 个原子层,真空层为 $15 \text{ \AA}$.固定底部的两层原子来模拟体材料的性质,对另外的三个原子层进行弛豫,允许所有原子沿 X, Y, Z 方向弛豫.布里渊区积分采用以 Γ 点为中心的 $2 \times 2 \times 1$ 的布里渊区 (BZ) 采样网格,由 Monkhorst-Pack^[32] 方案自动生成的不可约 k 点做自洽计算.原子结构优化中的总能收敛性判据为 10^{-5} eV ,原子力的收敛判据为 0.2 eV/nm ,平面波展开的截止能量为 408 eV .

Cu 在 CeO_2 表面的吸附能 (E_{ads}) 由公式

$$E_{\text{ads}} = -[E(S/\text{support}) - E(\text{support}) - E(S)]$$

来计算,其中 $E(S)$, $E(\text{support})$, $E(S/\text{support})$ 分别代表 Cu 原子或 Cu 团簇的能量,纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 面的能量以及 $\text{CeO}_2(110)$ 面负载 Cu 原子或 Cu 团簇的能量,正的吸附能对应于稳定的结构.

3 结果分析

3.1 单个 Cu 原子在 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的吸附

我们首先考虑了单个 Cu 原子在 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的各种可能吸附位置,得到的最稳定吸附位是 O 的桥位且是次层 Ce 的顶位 (记为 O_{bri} 位),对应的吸附能为 3.38 eV ,比 Cu 在 $\text{CeO}_2(111)$ 面上的吸附强 (2.42 eV)^[10].如图 1(a) 所示, Cu/ $\text{CeO}_2(110)$ 最稳定结构中两个 Cu—O 键键长分别为 $1.77 \text{ \AA}$, $1.80 \text{ \AA}$,与实验上 Cu_2O 晶格中 Cu—O ($1.86 \text{ \AA}$) 的键长相近^[33],小于 Cu/ $\text{CeO}_2(111)$ ^[10] 的 Cu—O 键长 ($2.04 \text{ \AA}$).可能的原因是 $\text{CeO}_2(110)$ 面上的 O 离子比 $\text{CeO}_2(111)$ 面上的 O 离子活泼^[17,18],与 Cu 的相互作用更强,导致 Cu—O 键长更短,吸附能更大.与 Cui 等^[19] 采用 DFT+ U ($U = 4.5 \text{ eV}$) 得到的 Ce^{3+} 离子位于 Cu 原子次近邻时 (与本文 Ce^{3+} 的位置相同,下文会提到) 的吸附能和键长都比较符合 (吸附能为 3.23 eV , Cu—O 键的键长分别为 $1.77 \text{ \AA}$, $1.78 \text{ \AA}$),微小的差别可能来自于 U 值的选择不同.此外, Cu 原子的吸附导致 $\text{CeO}_2(110)$ 面的一个 O 离子凸出表面,衬底产生了较大的形变 (图 1(a)).

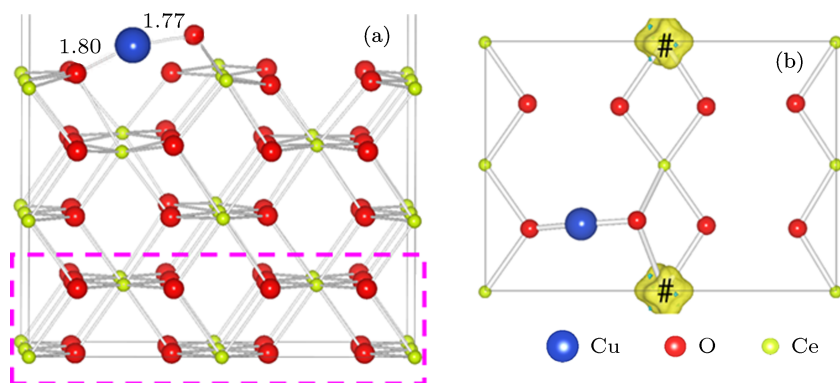


图1 单个 Cu 原子在 $\text{CeO}_2(110)$ 面的最稳定吸附构型 (a) 侧视图; (b) 自旋电荷密度顶视图 (“#” 标记还原形成的 Ce^{3+} 离子)

我们将进一步从态密度 (density of states, DOS), Bader 电荷分析^[34] 等方面来分析单个 Cu 原子在 $\text{CeO}_2(110)$ 面的吸附特性: 图 2 示出了 $\text{Cu}/\text{CeO}_2(110)$ 界面体系相关的态密度.

图 2(b) 示出的纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 面的总态密度 (TDOS, Total DOS) 表明, 纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 面是绝缘体, 带隙约为 1.10 eV. 与之相比, Cu 吸附的 $\text{CeO}_2(110)$ 面的带隙变窄 (~ 0.5 eV), 并出现了一些间隙态 (见图 2(a)). 这些间隙态是由金属 Cu 的吸附引入的, 因此称为 MIGS (metal-induced gap states). MIGS 位于价带与费米能级之间, 并有明显的自旋极化. 通过计算该间隙态所在能量区间 (-0.85 — -0.15 eV) 的部分电荷密度 (见图 3), 结合分态密度分析发现: MIGS 主要来自于 Cu3d 态及与其邻近的 O2p 态和表层一个 Ce 离子 (图 1(b) 中 “#” 标注) 的 4f 态. 该能量区间部分电荷密度的 Bader 电荷分析表明, Cu 贡献了 ~ 2 个电子 (e), 表层的 (图 1(b) 中 “#” 标注的) Ce 离子贡献了 ~ 1 个电子, 邻近的两个 O 离子分别贡献 0.4 个和 1.0 个电子.

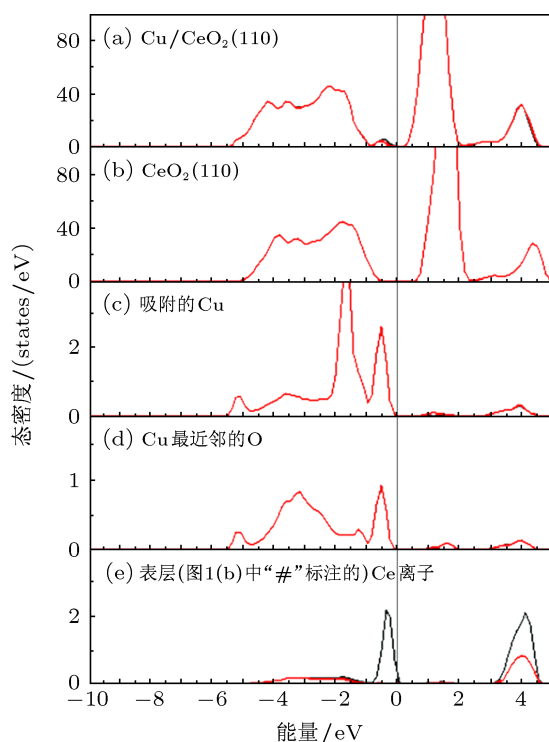


图 2 态密度图 (a) $\text{Cu}/\text{CeO}_2(110)$ 的态密度; (b) 纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 的态密度; (c) 吸附 Cu 的态密度; (d) 吸附 Cu 原子最近邻 O 的态密度; (e) 表层 (图 1(b) 中 “#” 标注的) Ce 离子的态密度

图 2(c) 示出了吸附的 Cu 原子的 DOS, 吸附后 Cu 的 DOS 的局域性很强. Cu 的 DOS 的两个主峰都靠近费米能级, 比较 Cu 及其近邻 O 的分态密度

(图 2(d)) 发现, Cu 的 3d 态与其近邻 O 的 2p 态之间存在电子杂化, 这也是 Cu 与衬底强烈相互作用的根源. 图 2(e) 示出了表层 (图 1(b) 中 “#” 标注的) Ce 离子的分态密度, 发现该 Ce 离子的 4f 态被占据, 表明该 Ce 离子被还原, 即发生了 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 反应, 图 1(b) 所示的自旋电荷密度图 (spin-charge density) 也证实了这一点. 这些结果与实验中发现的 Cu 吸附导致 CeO_2 中 Ce^{3+} 的形成一致^[20,21], 计算中得到的 Ce^{3+} 与其最近邻 O 离子的距离为 2.62 Å, 与实验发现的 Ce^{3+} —O 键长 (2.50 Å)^[35] 相近.

我们采用 Bader 电荷分析方法分别对纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 表面和 Cu 原子吸附的 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的电荷密度进行了分析, 发现 Cu 吸附前后各个原子的电荷转移情况如下: Cu 失去 0.48e, 被氧化成 +1 价, 与 Hornés 等^[22] 在实验中发现的 CeO_2/CuO 界面处有 Cu^{1+} 离子的形成相一致. 还原形成的 Ce 离子 (Ce^{3+}) 得到 0.24e, 这与 CeO_2 形成氧空位时氧空位附近两个 Ce^{3+} 离子的电荷转移情况一致^[29]. 吸附位置附近其余的 Ce 和 O 的电荷数几乎没有什么变化 ($< 0.06\text{e}$). 因此, Cu 主要被表层的一个 Ce 离子氧化, 发生了 $\text{Cu}/\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Cu}^{\delta+}/\text{Ce}^{3+}$ 反应, 这与 Cu, Ag, Au 和 Ni 等在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的吸附特性类似^[10,12,14].

与单个 Cu 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面 3 个 O 离子 hollow 位的吸附相比^[10,12,14], 单个 Cu 原子在 $\text{CeO}_2(110)$ 表面稳定吸附在两个 O 离子的桥位. 这种吸附构型的不同可能是由于 (110) 表面 O 离子的相对位置与 (111) 面上的相对位置不同. $\text{CeO}_2(111)$ 表面的三个 O 离子构成一个 (边长为 3.87 Å 的) 等边三角形, 在 $\text{CeO}_2(110)$ 面上 (参见图 1(b)), 表层的 O 离子形成一个长和宽分别为 3.97 Å 和 2.88 Å 的矩形, 形成了成对的距离为 2.88 Å 的 O—O 结构. 对称性的要求使得 Cu 在 (111) 面上吸附在 3 个 O 离子的中心位置, 而在 (110) 面上吸附在两个 (距离较近的) O 离子的桥位. 与单个 Cu 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 面的吸附未引起衬底较大形变相比^[10,12,14], 单个 Cu 原子在 (110) 面上的吸附导致表面的一个 O 离子凸出表面, 衬底产生了较大的形变, 这可能主要是因为 (110) 表面的 O 离子比 (111) 表面的 O 离子活泼^[17,18].

3.2 Cu_4 小团簇在 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的吸附

为了进一步揭示 $\text{Cu}/\text{CeO}_2(110)$ 界面体系的活性与吸附 Cu 的尺寸的关系, 我们又研究了 Cu 小

团簇在 $\text{CeO}_2(110)$ 面的吸附. 最近的研究发现 [8], Cu_4 团簇有两种稳定构型, 分别是最稳定的平面菱形结构 Cu_{4-p} 以及空间四面体这一亚稳态结构 Cu_{4-t} (图 4).

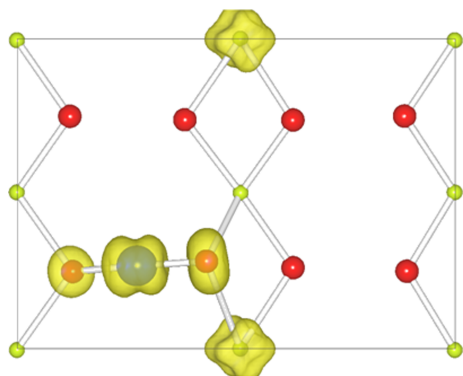


图3 $\text{Cu}/\text{CeO}_2(110)$ 的部分电荷密度顶视图

我们分别将 Cu_{4-p} , Cu_{4-t} 两种结构负载于 $\text{CeO}_2(110)$ 表面, 对各种不同的初始构型进行了系

统地优化, 并充分考虑了对称性的破缺, 得到的最稳定结构并不是平面菱形 Cu_{4-p} 负载的 $\text{CeO}_2(110)$ 表面, 而是亚稳态 Cu_{4-t} 负载的 $\text{CeO}_2(110)$ 表面, 对应的吸附能为 5.42 eV. 如图 5(a) 所示, 团簇 Cu_{4-t} 中两个 Cu 离子分别位于两个 O_{bri} 位, 这与单个 Cu 原子的最稳定吸附位置类似. 另外两个 Cu 离子位于上方, 与下层的两个 Cu 离子构成一个扭曲的四面体结构. 与单个 Cu 原子的吸附类似, Cu 小团簇的吸附导致 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的一个 O 离子凸出表面, 衬底产生了较大的形变. 下层的 Cu 离子与 O 离子之间的 Cu—O 键键长在 1.81—1.96 Å 之间, 与实验中 Cu_2O 晶格中 Cu—O(1.86 Å) 的长相近 [33].

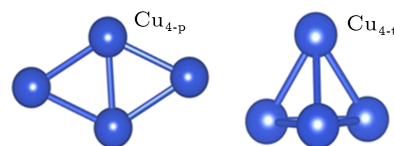


图4 优化后的 Cu_{4-p} , Cu_{4-t}

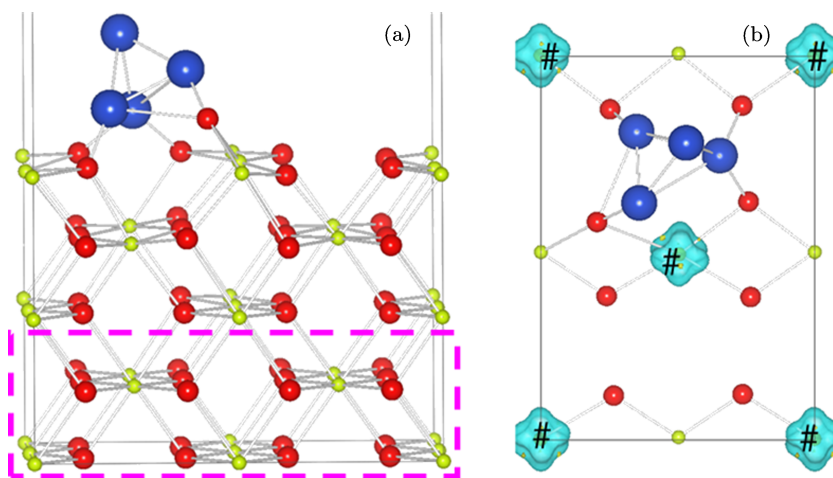


图5 $\text{Cu}_4/\text{CeO}_2(110)$ 最稳定吸附构型 (a) 侧视图; (b) 自旋电荷密度顶视图 (“#” 标记还原形成的 Ce^{3+} 离子)

与单个 Cu 原子的吸附类似, 态密度分析 (图 6) 表明 Cu_{4-t} 团簇的吸附也使得体系在费米能级附近 (-0.75 — -0.05 eV 能量区间内) 出现间隙态. 通过计算该能量区间内的部分电荷密度 (图 7), 我们发现间隙态主要来自于表层的两个 Ce 离子和最下方的一个 O_{bri} 位的 Cu 离子. 对部分电荷密度进行 Bader 分析: 局域在两个 Ce 离子上的电荷分别为 0.91 和 0.90 个电子, 局域在 Cu 离子的电荷为 0.89 个电子. 通过分析 Cu_4 团簇 (图 6(c)) 的态密

度发现, 负载在衬底上的 Cu_4 团簇的 3d 轨道展宽变窄, 与衬底 O 离子的 2p 轨道交叠成键, 这也是 Cu_{4-t} 团簇与 CeO_2 有较强相互作用的根源. 一个 (图 5(b) “#” 标注之一) 表层 Ce 离子的 DOS (图 6(e)) 表明, 它的 4f 态被占据, 表明该 Ce 离子被还原为 Ce^{3+} , 发生了 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 反应, 与实验中 Cu/CeO_2 界面处 CeO_2 被部分还原的结果相同 [20,21], 该体系的自旋电荷密度图 ((spin-charge density) 图 5(b)) 也证明了这一结论. 还原形成的 Ce^{3+} 与最近邻的 O

离子的 Ce^{3+} —O 键的平均键长为 2.54 Å, 而与实验中 Ce^{3+} —O 的键长 2.50 Å^[35] 相近.

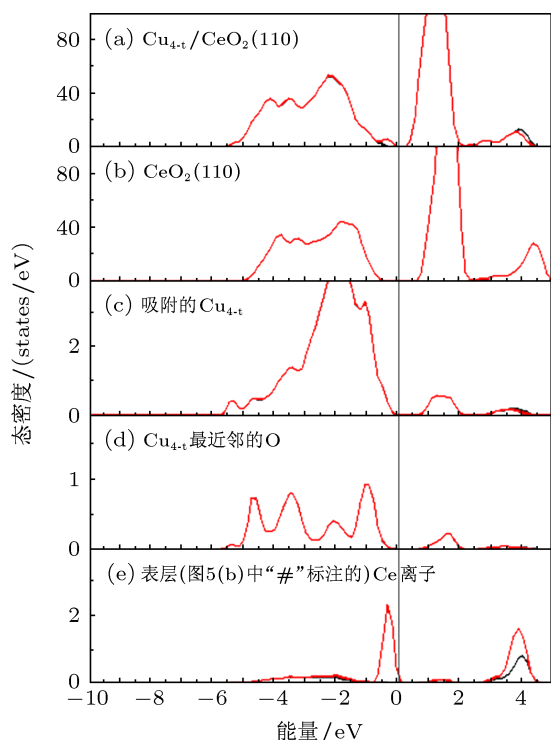


图 6 态密度图 (a) $\text{Cu}_{4-t}/\text{CeO}_2(110)$ 的态密度; (b) 纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 的态密度; (c) 吸附的 Cu_{4-t} 的态密度; (d) Cu_{4-t} 最近邻 O 的态密度; (e) 表层 Ce 离子 (图 5(b) 中 “#” 标注的) 的态密度

与单个 Cu 原子的吸附相比, Cu 小团簇的吸附导致表层形成更多的 Ce^{3+} 离子 (见图 1(b) 和图 5(b)). 值得注意的是, 最近关于 Au-CeO₂ 体系的理论研究表明^[36], Au-Ce³⁺ 作为活性中心对催化剂的催化活性起到至关重要的作用. 这也表明, 在小尺度 Cu 团簇负载的 CeO₂ 体系中, 随着吸附 Cu 原子的增加会引入更多的 $\text{Cu}^{\delta+}$ -Ce³⁺ 活性中心而增强体系的催化性能, 实验中也证明了 Cu 离子的出现使得体系的催化活性提高^[22].

Bader 电荷分析纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 表面和团簇 Cu_{4-t} 吸附的 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的电荷密度表明: Cu_4 团簇失去 1 e 而带正电, 表层的两个 Ce 分别得到 0.24, 0.29e 而被还原, 吸附位置附近其余 Ce 离子和 O 离子的电荷数几乎没有什么变化 (< 0.06 e). 与贵金属团簇在 $\text{CeO}_2(111)$ 面的吸附类似^[37], 与衬底直接接触的 3 个 Cu 分别失去 0.29, 0.29, 0.46 e 带正电, 而最上面的一个 Cu 因得到 0.05 e 带负电. Cu_4 团簇中与衬底直接接触的三个 Cu 失去电子, 这些电子主要集聚在表层的两个 Ce 离子上. 因此, Cu 团簇主要被这两个 Ce 离子氧化, 表明

$\text{Cu}_4/\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Cu}_4^{\delta+}/\text{Ce}^{3+}$ 反应的发生.

与 Cu_{4-t} 在 $\text{CeO}_2(111)$ 面上较为规则的四面体吸附结构相比^[8], Cu_{4-t} 在 $\text{CeO}_2(110)$ 面上的吸附构型为扭曲的四面体结构, 其原因可能是由于如上所述的 (110) 表面 O 离子的相对位置与 (111) 面上的相对位置不同. 与单个 Cu 原子的吸附类似, Cu 小团簇在 $\text{CeO}_2(110)$ 面上的吸附也导致表面的一个 O 离子凸出表面, 衬底产生了较大的形变, 这可能主要是因为 (110) 表面的 O 离子比 (111) 表面的 O 离子活泼^[17,18].

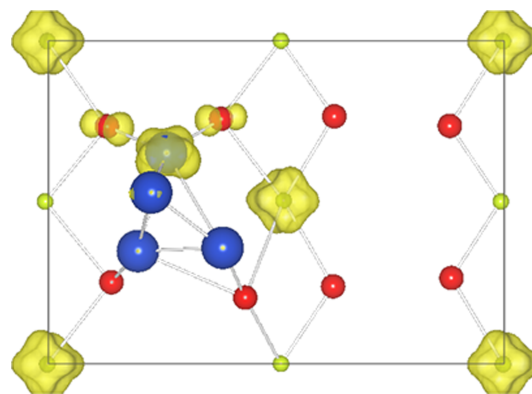


图 7 $\text{Cu}_{4-t}/\text{CeO}_2(110)$ 最稳定构型部分电荷密度顶视图

4 结 论

作为我们系列工作的一部分, 本文用基于 PAW 势的 DFT+U 方法, 计算并分析了 Cu 原子及 Cu 团簇在 $\text{CeO}_2(110)$ 面上的吸附特性, 结果表明:

1. 单个 Cu 原子的最稳定吸附位是近邻两个 O 的桥位, 吸附能为 3.38 eV;
2. Cu_4 团簇稳定吸附构型为扭曲的四面体结构, 吸附能为 5.42 eV;
3. 单个 Cu 原子及 Cu 团簇的吸附在 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的 gap 区域引入了间隙态, 这些间隙态主要来自于 Cu 及其近邻的 O 和表层还原形成的 Ce^{3+} , 间隙态的出现表明 Cu 原子及其团簇的吸附增强了 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的活性;
4. 吸附的单个 Cu 原子及 Cu_4 团簇分别被 $\text{CeO}_2(110)$ 面表层的 Ce 离子氧化形成了 $\text{Cu}^{\delta+}$ 和 $\text{Cu}_4^{\delta+}$, 并伴随着 Ce^{3+} 离子的形成, 这个反应可归结为 $\text{Cu}_x/\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Cu}_x^{\delta+}/\text{Ce}^{3+}$;
5. Cu 小团簇的吸附比单个 Cu 原子的吸附引入了更多的 Ce^{3+} 离子, 进而形成了更多的 $\text{Cu}^{\delta+}$ - Ce^{3+} 催化活性中心.

CeO₂ 的 (111) 和 (110) 面分别是最稳定和次稳定的低指数表面. 本文通过研究 Cu 在 CeO₂(110) 这一次稳定 (比较活泼) 表面的吸附特性, 与我们以往关于 Cu 在 CeO₂(111) 最稳定表面的吸附特性研究一起, 从原子与电子层次系统地揭示了 Cu

与 CeO₂ 稳定表面的协同作用特性, 为进一步揭示 Cu-CeO₂ 基中低温固体氧化物燃料电池阳极材料的反应特性奠定了基础.

感谢河南师范大学物理与电子工程学院高性能计算平台的计算资源.

- [1] Park J B, Graciani J, Evans J, Stacchiola D, Senanayake S D, Barrio L, Liu P, Sanz J F, Hrbek J, Rodriguez J A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 356
- [2] Yang F, Graciani J, Evans J, Liu P, Hrbek J, Sanz J F, Rodriguez J A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 3444
- [3] Gamarra D, Munuera G, Hungria A, Fernández-García M, Conesa J, Midgley P, Wang X, Hanson J, Rodríguez J, Martínez-Arias A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11026
- [4] Kydd R, Teoh W Y, Wong K, Wang Y, Scott J, Zeng Q H, Yu A B, Zou J, Amal R 2008 *Adv. Funct. Mater.* **19** 369
- [5] Yen H, Seo Y, Kaliaguine S, Kleitz F 2012 *Angew. Chem. Int. Edit.* **51** 12032
- [6] Kim T, Liu G, Boaro M, Lee S I, Vohs J M, Gorte R J, Al-Madhi O, Dabbousi B 2006 *J. Power Sources* **155** 231
- [7] He H, Gorte R J, Vohs J M 2005 *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** A279
- [8] Yang Z X, Xie L G, Ma D W, Wang G T 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 6730
- [9] Yang Z X, Wang Q T, Wei S Y 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 9363
- [10] Lu Z S, Yang Z X, Hermansson K 2011 *Advanced Materials Research* **213** 166
- [11] Yang Z X, He B L, Lu Z S, Hermansson K 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 4486
- [12] Branda M M, Hernández N C, Sanz J F, Illas F 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 1934
- [13] Lu Z S, Yang Z X, He B L, Castleton C, Hermansson K 2011 *Chem. Phys. Lett.* **510** 60
- [14] Tang Y H, Zhang H, Cui L X, Ouyang C, Shi S Q, Tang W H, Li H, Chen L Q 2012 *J. Power Sources* **197** 10
- [15] Lu Z S, L G X, Yang Z X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5382 (in Chinese) [路战胜, 罗改霞, 杨宗献 2007 物理学报 **56** 5382]
- [16] Szabová L, Camellone M F, Huang M, Matolín V, Fabris S 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 234705
- [17] Nolan M, Parker S C, Watson G W 2005 *Surf. Sci.* **595** 223
- [18] Nolan M, Grigoleit S, Sayle D C, Parker S C, Watson G W 2005 *Surf. Sci.* **576** 217
- [19] Cui L X, Tang Y H, Zhang H, Hector L G, Ouyang C, Shi S Q, Li H, Chen L Q 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 1923
- [20] Matolin V, Sedlacek L, Matolinova I, Šutara F, Skála T, Šmíd B, Libra J, Nehasil V, Prince K C 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3751
- [21] Szabová L, Skála T, Matolínová I, Fabris S, Camellone M F, Matolín V 2012 *Appl. Surf. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.098>
- [22] Hornés A, Hungria A B, Bera P, Cámara A L, Fernández-García M, Martínez-Arias A, Barrio L, Estrella M, Zhou G, Fonseca J J, Hanson J C, Rodriguez J A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 34
- [23] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [25] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Fabris S, de Gironcoli S, Baroni S, Vicario G, Balducci G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 041102(R)
- [28] Yang Z X, Woo T K, Hermansson K 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 224704
- [29] Castleton C W M, Kullgren J, Hermansson K 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 244704
- [30] Kümmerle E A, Heger G 1999 *J. Solid State Chem.* **147** 485
- [31] Lu Z S, Kullgren J, Yang Z X, Hermansson K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8417
- [32] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [33] Lippmann T, Schneider J R 2000 *J. Appl. Crystallogr.* **33** 156
- [34] Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [35] Ganduglia-Pirovano M V, Da Silva J L F, Sauer J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 26101
- [36] Kim H Y, Lee H M, Henkelman G 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 1560
- [37] Lu Z S, Yang Z X, 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 475003

A first-principle study on the interfacial properties of Cu/CeO₂(110)*

Lu Zhan-Sheng Li Sha-Sha Chen Chen Yang Zong-Xian[†]

(College of Physics and Electronic Engineering and Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 6 December 2012; revised manuscript received 3 February 2013)

Abstract

Cu-CeO₂ systems are widely used in solid oxide fuel cells and water gas shift reaction because of its special catalytic ability. The interfacial properties of the Cu/CeO₂ (110) with the adsorption of Cu atom and Cu cluster are investigated in terms of first-principles based on density functional theory. It is found that: 1) the single Cu adatom prefers to be adsorbed on the oxygen bridge site; 2) the adsorbed tetrahedron structure of Cu₄ cluster is the most stable cluster configuration on CeO₂(110) surface; 3) the metal-introduced gap states in the gap area are mainly from the adsorbed Cu (cluster), its neighboring oxygen and the reduced cerium ion(s), indicating that the activity of CeO₂(110) surface is improved by copper adsorption; 4) the adsorbed Cu adatom and Cu₄ cluster are oxidized to Cu^{δ+} and Cu₄^{δ+} by their neighboring Ce ion(s) with the formation of Ce³⁺ ion(s), the reaction could be summarized as Cu_x/Ce⁴⁺ → Cu_x^{δ+}/Ce³⁺; 5) the adsorption of small clusters introduces more Ce³⁺ ions than a single Cu atom does, indicating that more Cu^{δ+}-Ce³⁺ catalytic active centers are formed. The current study on Cu/CeO₂(110) together with our previous results on Cu/CeO₂(111) presents a good understanding of the synergies between Cu and ceria, and reveals the improvement of the activity of ceria by Cu adsorption.

Keywords: Cu/CeO₂, DFT+*U*, adsorption, electronic structure

PACS: 73.20.-r, 31.15.es, 68.47.Gh, 82.65.+r

DOI: 10.7498/aps.62.117301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11147006, 11174070), the China Postdoctoral Science Foundation funded project (Grant No. 2012M521399) and Postdoctoral Research sponsorship in Henan Province, China (Grant No. 2011038), the Foundation for the Key Young Teachers of Henan Normal University and Start-up Foundation for Doctors of Henan Normal University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: yzx@henannu.edu.cn