

Au 在 Zr 掺杂的 $\text{CeO}_2(110)$ 面吸附的第一性原理研究*

魏彦薇 杨宗献†

(河南师范大学物理信息与工程学院, 新乡 453007)

(2007 年 12 月 20 日收到, 2008 年 5 月 19 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)势和具有三维周期性边界条件的超晶胞模型, 用第一性原理方法, 计算并分析了 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 和 Zr 掺杂的 $\text{CeO}_2(110)$ 面的吸附能、吸附结构和电子结构等特征. 从而得出 Zr 掺杂对 Au/ $\text{CeO}_2(110)$ 吸附体系的影响. 结果表明 Zr 的掺杂增大了 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 面的吸附能, 并改变了最强吸附位置, 且导致了吸附体系中衬底结构较大的变化. Zr 的掺杂使吸附体系引入了更为复杂的间隙态, 使得 Zr 掺杂的吸附体系有更好的催化活性. Zr 的掺杂使吸附原子 Au 的氧化程度加强, 由无掺杂吸附体系中 Au 得到电子变为 Zr 掺杂吸附体系中的 Au 失去电子. 以上结果有助于人们更清楚地了解三元催化剂中 Zr 掺杂的影响以及贵金属 Au 与 CeO_2 -ZrO₂ 混合氧化物的协同作用机理.

关键词: Au, Zr 掺杂, CeO_2 , 吸附

PACC: 7115J, 8265, 7120H

1. 引言

由于汽车工业的迅速发展, 使得汽车尾气排放对大气的污染问题已成为人类面临的亟待解决的重大课题之一. 汽车尾气中有害气体主要包括 CO、碳氢化合物(CH)及氮氧化物(NO_x), 目前用于净化汽车废气的主要材料是三元催化剂(TWC), 它可以同时去除汽车尾气中的 CO, CH 和 NO_x 这三种主要的有害气体. 众所周知, 2005 年实行的欧-VI 标准较 2000 年实行的欧-III 标准有更加严格的汽车尾气限制, 这就要求除了对汽车本身进行改进外, 还需要提高三元催化剂的活性和稳定性. 而在三元催化剂中对其活性和稳定性起关键作用的重要组成部分是 CeO_2 , 它的主要作用包括储氧/释氧作用^[1]; 促进贵金属的分散度和催化活性, 延长催化剂的使用寿命; 与贵金属协同作用, 在贵金属与 CeO_2 -基氧化物界面形成催化活性中心, 这些活性中心能同时促进 CO 的氧化和 NO_x 的还原. 近年来, 许多实验研究表明 CeO_2 或 CeO_2 基衬底负载的贵金属催化剂有高的低温活性和好的热稳定性, 尤其是 CeO_2 或 CeO_2 基衬底负载的 Au 催化剂比其他贵金属(主要指 Pt, Pb,

Rh 等)在汽车尾气净化中表现出更好的催化特性, 更有利于汽车尾气中 CH 和 CO 的氧化及 NO_x 的还原^[2-4]. 而在理论方面的少数研究主要集中于以纯净 CeO_2 作为载体的贵金属催化剂^[2,5,6], 对 Zr 掺杂的 CeO_2 衬底负载的贵金属催化剂的理论研究相对缺乏, 尤其是对表面的研究. 本文旨在用第一性原理的方法研究 Au 与纯净 CeO_2 和 Zr 掺杂的 CeO_2 衬底(110)表面的协同作用机理, 以加深对其高的催化活性特性的了解和认识.

2. 方法与模型

由于 Ce 为稀土元素, 其 4f 电子具有高度局域及强关联效应, 使得标准的 DFT 方法(在 LDA 或 GGA 近似下)不能恰当地描述其性质. 最近的理论研究显示^[1,7,8], 在标准的 DFT 方法的基础上, 可以通过引入 Hubbard U 参数来正确地描述 Ce4f 电子的强关联作用(即 DFT + U 方法). 本文采用 DFT + U (其中 $U = 5$ eV)方法, 使用 VASP 程序包^[9](Vienna ab initio simulation package)进行表面及吸附过程的弛豫和优化. 采用投影缀加平面波(projector augmented wave, PAW)方法描述芯电子的作用. 在计算中, Ce

* 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@henannu.edu.cn

的 $5s$ $5p$ $5d$ $4f$ 和 $6s$ 电子, 氧的 $2s$ 和 $2p$ 电子以及 Zr 的 $4s$ $4p$ $5s$ 和 $4d$ 电子分别被看成价电子. 布里渊区采样采用 Monkhorst-Pack^[10] 方案自动产生不可约 k 点, CeO_2 和 Zr 掺杂的 CeO_2 (掺杂比例为 25%, 即 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$) 体性质的计算采用 $8 \times 8 \times 8$ 的采样网格, 表面的计算采用了以 Γ 点为中心的 $4 \times 4 \times 1$ 采样网格. 原子结构优化中的总能收敛性的判据为 10^{-5} eV, 原子力的收敛依据为 0.02 eV/Å. 平面波截断能 E_{cut} 为 408 eV, 为了保证计算的精度, 我们通过改变 k 空间取样点密度和平面波截断能进行收敛性的检验.

对 CeO_2 体材料优化得到的晶格常数为 5.480 Å, 与实验结果 (5.410 Å) 相符合^[11], 相应的 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 体材料的晶格常数为 5.419 Å, 与以前的 DFT 结果 (5.39 Å) 相符合^[12]. 我们采用在 Z 方向上重复的 slab 模型来模拟 CeO_2 和 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 的 (110) 表面. 超晶胞有 6 个原子层、72 个原子和 13 Å 真空层组成. 弛豫过程固定 slab 底部的两个原子层, 对上面的 4 个原子层及 Au 吸附原子进行结构弛豫. 对 CeO_2 (110) 和 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (110) 分别采用 $p(2 \times 2)$ (图 1(a)) 和 $p(2 \times 1)$ (如图 1(b)) 的二维晶胞.

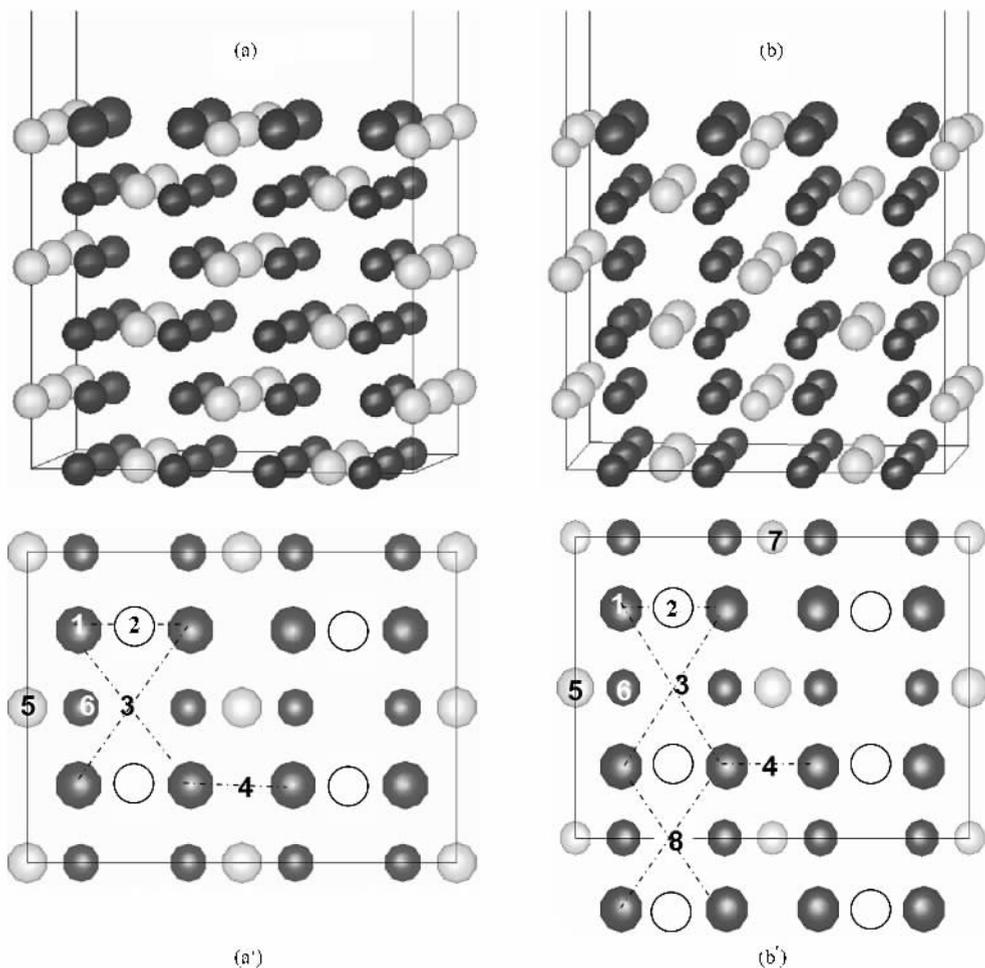


图 1 (a) CeO_2 (110) $p(2 \times 2)$ 侧视图 (a') CeO_2 (110) $p(2 \times 2)$ 顶视图, 图中符号“1—6”代表了 6 个不同的初始吸附位置; (b) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (110) $p(2 \times 1)$ 侧视图, (b') $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (110) $p(2 \times 1)$ 顶视图, 8 个初始吸附位置用“1—8”符号表示. 在图 (a) 和 (b) 中大的浅灰色球代表 Ce 原子, 小的浅灰色球代表 Zr 原子, 大的黑色球代表表层 O 原子, 小的黑色球代表其他 O 原子. (a') 和 (b') 中相应的下层 Ce 原子用白色的球表示

对 Au 在两个 (110) 的吸附, 我们分别考虑了多种可能的不同初始吸附位置, 包括所有表面和次表面不等价 O, Ce 和 Zr 的顶位及相应的 O 的桥位, 在

两个 (110) 面的顶视图 1(a') 和 1(b') 中标示了可能的初始吸附位置. 对这些可能的吸附位置分别进行了弛豫和优化.

3. 结果与讨论

本节首先分析了几个重要的吸附位置的吸附能和吸附结构, 然后从它们相应的电子结构和电荷密度差等方面进行了比较讨论.

3.1. 吸附能和相应的吸附结构

吸附能可以用来衡量吸附物(Au)与表面作用的强弱, 在我们的计算中吸附能的定义为

$$E_{\text{ad}} = E(\text{Au}) + E(\text{slab}) - E(\text{Au/slab}), \quad (1)$$

其中 $E(\text{slab})$ 和 $E(\text{Au/slab})$ 分别表示无 Au 吸附和有 Au 吸附时的体系的总能, $E(\text{Au})$ 表示孤立 Au 原子的总能, 对于一个孤立 Au 原子的总能的计算, 我们

表 1 不同体系及相应初始吸附位置吸附能(粗体数字是相应体系的最强吸附能)

↓ 吸附体系 \ 吸附位置 →	1	2	3	4	5	6	7	8
Au/ $\text{CeO}_2(110)$	1.01	0.81	0.73	0.70	0.39	0.36		
Au/ $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2(110)$	1.45	1.94	0.97	0.76	0.42	1.15	0.51	1.99

为了比较 Au 吸附所导致的衬底结构的变化情况, 我们分析了两个吸附体系吸附前后结构的变化, 总的结论为, 吸附能越大, Au 与衬底之间的相互作用越强, 也导致了较大的衬底结构变化. 在此, 我们只详细分析了两个吸附体系中最强吸附位置的吸附结构变化, 对其他弱吸附体系结构的变化不再赘述.

对 Au 在纯净的 $\text{CeO}_2(110)$ 表面的吸附, 最强吸附位置即表面 O 顶位的吸附结构如图 2(a) 所示, 吸附后, 由于 Au 与表面 O 的较强的相互作用, 形成

采用一个边长为 8 \AA 的简立方晶胞, 得到的总能为 -0.286 eV . 表 1 显示了两个吸附体系中所有可能位置的吸附能, 通过吸附能大小的比较, 得出结论: 由于 Zr 的掺杂, 在整体上加强了 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 面的吸附, 也就是说, 与 Au 在纯净的 $\text{CeO}_2(110)$ 面的吸附相比, 在 Zr 掺杂的(110)面有更多的强吸附位置. 然而对于两个吸附体系来说, 最稳定的吸附位置不同. 在纯净的 $\text{CeO}_2(110)$ 表面, Au 在表面 O 顶位(如图 1(a') 标注的初始吸附位置 1)的吸附最稳定, 吸附能为 1.01 eV . 而 Zr 掺杂吸附体系最稳定吸附位置在表面 O 的 4 度位(如图 1(b') 标注的位置 8), 吸附能为 1.99 eV . 这两个最稳定吸附位置吸附能的差值为 0.98 eV . 另外, 在两个吸附体系中, 在阳离子(Ce^{4+} 或 Zr^{4+}) 顶位的吸附相对较弱.

了较短的 Au—O 键长, 大小约为 2.17 \AA , 这个键长小于 Au (1.44 \AA) 与 O^{2-} (1.40 \AA) 的半径之和 (2.84 \AA). 同时, 该表面 O 与表面 Ce 之间的键长与吸附前的 2.34 \AA 相比伸长了 0.07 \AA , 而与下层 Ce 之间的键长与吸附前的 2.32 \AA 相比大约伸长了 0.04 \AA . 对于 Au 在 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 表面的吸附, 最稳定吸附位置的吸附结构如图 2(b) 所示, 同样由于 Au 与 4 个对称的表面 O 原子的强的相互作用使衬底结构发生了较大扭曲: Au 原子周围的 4 个表面 O 原子移

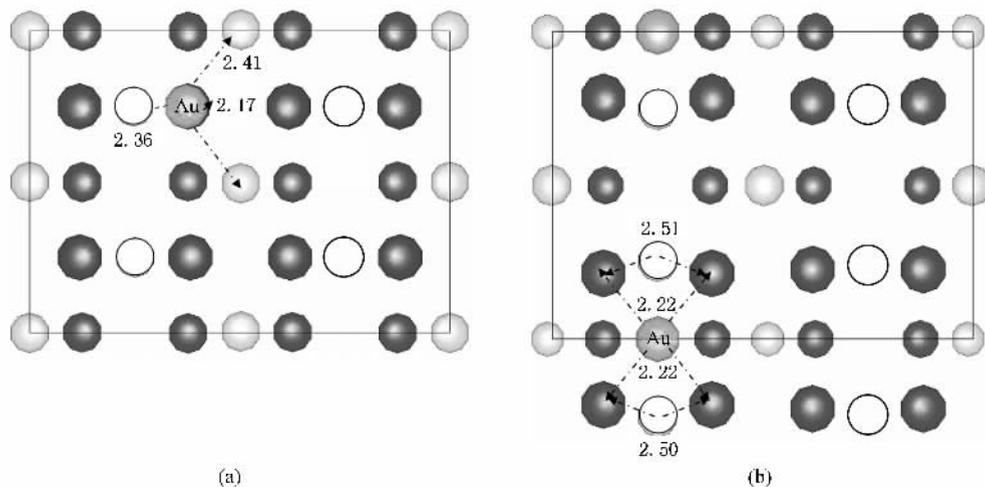


图 2 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ (a) 和 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ (b) 面最稳定位置的吸附结构的顶视图(在图中显示了吸附结构周围的 Ce—O 键长以及 Au—O 键长, 其中吸附原子 Au 已标明于图中, 其余符号与图 1 相同)

向 Au 原子,使 Au 与 4 个表面 O 之间的键长约为 2.22 Å. 由于 O 原子的移动,使其与下层 Ce 之间的键长有较大的伸长,达到 2.51 Å,与吸附前的 2.29 Å 相比大约伸长了 0.22 Å. 因此,与无 Zr 掺杂的吸附体系相比,Zr 掺杂除了加强 Au 的吸附之外,还导致了更大的衬底结构的变化.

3.2. 电子结构

为了进一步了解 Au 与 $\text{CeO}_2(110)$ 及 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 表面的结合机理,以便了解 Zr 掺杂对 Au 吸附的影响及 Zr 掺杂对 Au/ CeO_2 体系催化剂性能的影响,我们分析了 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 及 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 表面上最稳定吸附位置吸附前后的电子态密度.

Au 在纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 和 Zr 掺杂的 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 表面上最稳定吸附位置的态密度如图 3 所示,其中图 3(a) 是吸附前 CeO_2 衬底的态密度,它表明 CeO_2 衬底是绝缘体,在 $\text{O}2p$ 和 $\text{Ce}4f$ 之间的能隙宽度为 1.6 eV,实验值约为 3.0 eV^[13]. 图 3(b) 所显示的 Zr 掺杂 CeO_2 衬底的态密度表明 Zr 掺杂对纯净 CeO_2

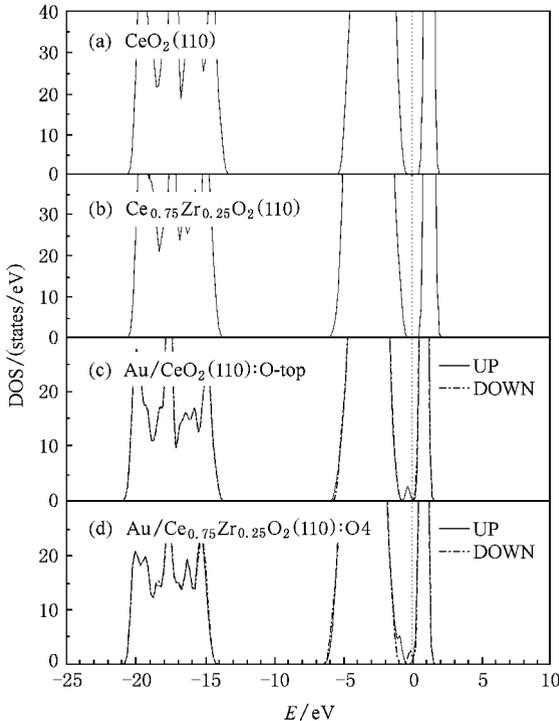


图 3 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 和 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 面最稳定位置吸附前后的态密度 (DOS) (a) 纯净 $\text{CeO}_2(110)$ 面的态密度 (b) Zr 掺杂 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 面的态密度 (c) Au/ $\text{CeO}_2(110)$ 体系的态密度 (d) Au/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 体系的态密度 (其中实线代表自旋向上,虚线代表自旋向下)

衬底的电子结构影响不大,在 $\text{O}2p$ 和 $\text{Ce}4f$ 之间能隙的大小与纯净 CeO_2 衬底的能隙类似. 图 3(c) 中显示了 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 面最稳定吸附位置的态密度, Au 的吸附使 $\text{O}2p$ 和 $\text{Ce}4f$ 之间的能隙变窄,在 $\text{O}2p$ 和 $\text{Ce}4f$ 之间产生了由于 Au 与衬底的相互作用引入的间隙态 (metal induced gap states, MIGS). 对这个间隙态峰进行 Bader^[14] 分析后发现这个新的隙态主要来自于 Au 的 5d 电子,以及与其相互作用的 O 的 2p 电子. 有很少一部分来自 Ce 的 4f 电子. 新的隙态的出现表明了 Au 与表面 O 之间有一定的成键相互作用,并且 Au 的吸附使得纯净 CeO_2 体系的活性有了一定的提高.

在图 3(d) 中显示了 Au 在 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 面最稳定吸附位置的态密度,它表明由于 Au 的吸附,正像 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 面的吸附一样,一个新的间隙态 (metal induced gap states, MIGS) 出现在 $\text{O}2p$ 和 $\text{Ce}4f$ 之间,这个新的间隙态态密度具有一个双峰结构. 对峰值大约为 -0.2 eV 处的间隙态进行 Bader 分析后发现,它主要有 Au 的 5d 电子和与 Au 相互作用的 O 的 2p 电子组成. 而对另外一个能量较低,大约为 -0.8 eV 的间隙态进行 Bader^[14] 分析的结果显示,它主要由 $\text{Ce}4f$ 态组成,表明由于 Au 的吸附,导致了表面 4 价阳离子 Ce^{4+} 得到电子部分地被还原. 在这个吸附结构中, Zr 掺杂的 CeO_2 氧化物的 $\text{Ce}4f$ 态的储存和释放电子的特性比纯净 CeO_2 氧化物表现得更好,也就是说与 Au/ $\text{CeO}_2(110)$ 吸附体系相比, Au/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 体系有更高的催化活性. 对这两个吸附体系的电荷密度进行的 Bader 分析^[14] 表明,两个吸附体系中, Au 在最强吸附位置的得失电子情况不同:在 $\text{CeO}_2(110)$ 面最稳定位置 (O 顶位), Au 得到 0.19 个电子,而在 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 面最稳定位置 (O 的 4 度位), Au 失去 0.38 个电子. 并且在 Zr 掺杂的吸附体系中, Au 被氧化而失去的电子转移给了表面的两个 4 价阳离子 Ce^{4+} ,使其部分地被还原,从而提高了这个吸附体系的催化活性.

4. 结 论

本文采用基于 PAW 势的 DFT + U 方法,计算并分析了 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 面及 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2(110)$ 面的吸附情况. 通过这两个吸附体系吸附特性的对比,得出了 Zr 掺杂对 Au 吸附体系的影响. 结果表明, Zr 掺杂大大加强 Au 在 $\text{CeO}_2(110)$ 面的吸附,在两个吸

附体系中,最强吸附位置有所不同,在 CeO₂(110)面 Au 在表面 O 的顶位吸附最强,而在 Zr 掺杂的 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂(110)面, Au 在表面 O 的 4 度位的吸附最强,在 Zr 掺杂的体系上, Au 的吸附引起衬底结构

的变化更为明显.尤其是最近邻 Ce—O 键长的变化; Au 与 Zr 掺杂的 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂(110)有较大的电荷转移,从而导致 Au 的氧化和衬底 Ce 阳离子的还原,增强了吸附体系的催化活性.

- [1] Nolan M , Grigoleit S , Sayle D C , Parker S C , Watson G W 2005 *Surf. Sci.* **576** 217
- [2] Tibiletti D , Amieiro - Fonseca A , Burch R , Chen Y , Fisher J M , Goguet A , Hardacre C , Hu P , Thompsett D 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 22553
- [3] Grisel R , Westgate K J , Gluhoi A , Nieuwenhuys B E 2002 *Gold Bull.* **35** 39
- [4] Waters R D , Weimer J J , Smith J E 1995 *Catal. Lett.* **30** 181
- [5] Lu Z S , Luo 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]
- [6] Liu Z , Jenkins S J , King D A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 196102
- [7] Yang Z X , Woo T K , Hermansson K 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 224704
- [8] Fabris S , de Gironcoli S , Baroni S , Vicario G , Balducci G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 041102
- [9] Kresse G , Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [10] Monkhorst H J , Pack , J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [11] Kaspar J , Fornasiero P , Graziani M 1999 *Catalysis Today* **50** 285
- [12] Rodriguez J A , Hanson J C , Kim J Y , Liu G , Iglesias-Juez A , Fernandez-Garcia M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 3535
- [13] Wuilloud E , Delley B , Schneider W D , Baer Y 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 202
- [14] Henkelman G , Arnaldsson A , Jonsson H 2006 *Comp. Mater. Sci.* **36** 354

The adsorption of Au on Zr-doped CeO_2 (110) surface : A first-principle study^{*}

Wei Yan-Wei Yang Zong-Xian[†]

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

(Received 20 December 2007 ; revised manuscript received 19 May 2008)

Abstract

The adsorption of Au on the (110) surfaces of CeO_2 and Zr-doped CeO_2 were studied using projector-augmented wave (PAW) method based density-functional theory (DFT) within the gradient approximation (GGA) and with the inclusion of on-site Coulomb interaction (DFT + U). It is found that , due to the doping of Zr , the adsorption energies of Au are increased and the strongest adsorption geometry is altered. The doping of Zr results in larger distortion in the structure of the substrate , and enhances the catalytic activity of the Au/ CeO_2 (110) system and the oxidization of Au. These results may lead to a better understanding for the Au/Zr-doped CeO_2 catalysts and give some clues for improving the efficiency of the three-way catalysts (TWC).

Keywords : Au , Zr doping , CeO_2 , adsorption

PACC : 7115J , 8265 , 7120H

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

[†] E-mail : yzx@henannu.edu.cn