



钼氧簇 $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)的结构及其与CO反应机理的理论研究

徐若男¹, 程晶¹, 陈文杰^{2*}, 吴启辉², 王彬^{1,3}, 黄昕^{1,3}

1. 福州大学化学学院, 福州 350116

2. 泉州师范学院化工与材料学院材料化学系, 泉州 362000

3. 福建省理论与计算化学重点实验室, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: chenwenjie@qztc.edu.cn

收稿日期: 2016-11-18; 接受日期: 2017-02-21; 网络版发表日期: 2017-04-19

国家自然科学基金(编号: 21371034, 21301030, 21603117)资助项目

摘要 采用密度泛函理论对化学计量比钼氧簇阳离子 $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)的结构和反应性进行理论研究. 计算结果表明, 化学计量比钼氧簇阳离子 $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)的基态结构均为二重态, 且含有一个拉长的Mo—O键连接的端氧自由基($\text{Mo—O}\cdot$). 这类氧自由基具有很高的反应活性, 可作为催化反应的活性中心. 在杂化泛函B3LYP水平下, 通过计算反应势能面研究钼氧簇阳离子 $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO的反应机理: CO先以C端吸附在与氧自由基($\text{O}\cdot$)相连的金属Mo原子上; 随后, Mo—O $\cdot$ 键断裂, 氧自由基转移到CO上, 形成 CO_2 基团; 最后 CO_2 分子脱去. 上述反应均是无能垒的放热反应, 单核钼氧簇 MoO_3^+ 的高反应活性与其中心钼原子的低配位环境有关.

关键词 密度泛函理论, 钼氧簇, 氧自由基, CO氧化

1 引言

CO的催化氧化反应在控制空气污染、开发燃料电池以及石油化工等方面具有重要的应用价值^[1-4]. 目前CO氧化反应所用催化剂的活性组分主要是以Pt族(Pt、Pd)、Rh和Au等贵金属为主^[5-7]. 这类催化剂对CO具有很好的氧化活性, 但由于资源短缺、价格昂贵等原因使其应用受到了限制. 研究表明, 钴、铬、钼等一系列过渡金属的氧化物能够有效催化氧化CO^[2,8-11]. 然而迄今为止, 对于过渡金属氧化物催化CO氧化反应机理的研究尚处于初级阶段, 尤其是反应中的氧转移和电子转移过程. 气相簇作为一种模型手段, 具

有组成易控制、结构易表征等优点, 能够从分子层面提供过渡金属氧化物的催化性能与其结构之间的关系^[12-26], 进而从分子层面理解相关催化反应的机理. 此外, 气相簇作为一种理想模型, 还可以清晰地阐明团簇尺寸以及电荷态等因素对其反应性能的影响, 因此研究气相簇与小分子的反应机理具有重要意义.

近年来, 关于过渡金属氧簇与CO的气相反应研究不断增多^[27-44]. Castleman等^[37]将一系列过渡金属氧簇与小分子进行反应, 通过引导离子束(guided-ion-beam)和理论计算相结合的方法, 系统地研究了具有一定化学计量比的锆氧阳离子簇 $(\text{ZrO}_2)_x^+$ ($x=1\sim4$)和CO的反应, 以及反应中的氧转移过程. 结果显示, 由于体系存

引用格式: 徐若男, 程晶, 陈文杰, 吴启辉, 王彬, 黄昕. 钼氧簇 $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)的结构及其与CO反应机理的理论研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 632-640
Xu R, Cheng J, Chen W, Wu Q, Wang B, Huang X. Computational study on the molecular structures of molybdenum oxides $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$) and their reactivities with CO. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 632-640, doi: 10.1360/N032016-00201

在拉长的钼氧键,大大提高了反应活性和选择性.

富氧型钼氧阴离子簇($\text{Zr}_x\text{O}_{2x+1}^-$) ($x=1\sim4$)同样具有($\text{Zr}-\text{O}\cdot$)自由基,也能够有效地氧化一氧化碳^[30].据报道,具有氧自由基的异核双金属氧簇,如 AlVO_4^+ 、 VCoO_4 和 YAlO_2^+ 均可以有效地氧化 CO ^[31-33].这些研究成果均表明,氧自由基在 CO 的氧化过程中起重要作用.过渡金属钼的氧化物作为重要的催化剂及催化剂载体,广泛应用于化学工业^[45,46].关于钼氧簇的电子结构和化学成键,已有许多实验和理论工作者对其进行了研究^[47-51].Dixon等^[47]通过理论计算,对不同核数的VIB族过渡金属化学计量比的氧簇(MO_3)_n ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n=1\sim6$)的几何结构进行了研究,研究表明上述氧簇的环状结构比链状结构更稳定.迄今为止,关于钼氧化物与 CO 的氧化反应的研究报道还相对较少.本研究的主要内容是通过密度泛函理论来研究钼氧化物氧化 CO 的反应机理,并探讨簇的尺寸大小对反应的影响.另外,文中还系统研究了不同尺寸的化学计量比钼氧簇阳离子(MoO_3)_n⁺ ($n=1\sim4$)与 CO 的反应机理.

2 计算方法

本文采用B3LYP密度泛函方法^[52-54],通过借鉴钼氧簇同核的钼氧簇中性和阴离子^[51,55]、同族钨氧化物^[56-58]以及同周期其他副族的金属氧化物^[59,60]的几何结构来搭建初始构型,同时参考了同族钨氧簇的键长、键角等参数,在此基础上尽可能多地考虑可能的稳定结构,不限制对称性放开优化几何构型,并考虑不同的自旋多重度和电子态等,对钼氧簇(MoO_3)_n⁺ ($n=1\sim4$)的各种可能构型进行全优化处理,寻找其基态结构.在实际计算中,对钼原子采用了Stuttgart有效核势(ECP)及基组^[61,62],并加入2f和1g的极化函数($[\text{Mo}: \zeta(f_1)=0.338; \zeta(f_2)=1.223; \zeta(g)=0.744]$)^[63]对C和O原子采用aug-cc-pVTZ基组^[64,65].标量相对论效应(包括质量-速度(mass-velocity)效应及达尔文效应)则通过使用相应的准相对论赝势加以考虑.对于本文涉及的钼氧簇反应机理的研究,我们基于B3LYP/Mo/Stuttgart+2f1g/C/O/aug-cc-pVTZ理论水平对势能面上的所有结构包括反应物(R)、产物(P)、中间体(I)、过渡态(TS)进行构型的全优化,频率的计算被用来确认各个驻点(stationary point)的性质,如局域极小值点(没有虚频,包括反应物、产物和中间体)或过渡态(有一个虚频).采用拉点法得到过渡态

的初始结构,通过内禀反应坐标(IRC)的计算对反应的过渡态加以确认^[66,67].所有的DFT计算工作均使用Gaussian 09^[68]程序.相对应的分子结构图、自旋密度图、分子轨道示意图以及分子静电势图的可视化是通过GaussView 4.1.2^[69]等软件实现的.

3 结果与讨论

3.1 (MoO_3)_n⁺ ($n=1\sim4$)的结构和自旋密度分析

基于B3LYP/Mo/Stuttgart+2f1g/C/O/aug-cc-pVTZ理论水平对钼氧簇(MoO_3)_n⁺ ($n=1\sim4$)的势能面进行广泛的搜索,优化所得的基态结构如图1所示.

如图1所示,采用B3LYP密度泛函方法计算所得的结果表明,化学计量比单核钼氧簇 MoO_3^+ 的基态是一个具有 C_s ($^2A'$)对称性的三角锥结构(图1(a)).钼原子与3个端氧原子相连,其中两个 $\text{Mo}-\text{O}_i$ 键键长相同,均为1.664 Å,另一个 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 键长为1.839 Å.结合相关的文献分析^[70],较短的键(1.664 Å)属于典型的 $\text{Mo}=\text{Q}$ 双键;而较长 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 键(1.839 Å)则介于钼氧单双键之间,可以视作带有一个氧自由基的 $\text{Mo}-\text{O}_t\cdot$ 单键.

二核钼氧簇 Mo_2O_6^+ 的基态构型具有4个端氧和2个桥氧原子,并保持 C_s ($^2A'$)对称性的四元环结构(图1(b)),该结构可以认为是在 Mo_2O_2 四元环的基础上增加4个端氧原子形成的.2个钼原子分别与2个端氧和2个桥氧连接形成四配位的结构,2个桥氧键键长分别为1.999和1.831 Å;其中有3个端氧键键长为1.660~1.671 Å,属于 $\text{Mo}=\text{Q}$ 双键范围;另外一个键长为1.830 Å的 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 键,为 $\text{Mo}-\text{O}_t\cdot$ 单键.

对于三核钼氧簇 Mo_3O_9^+ 而言,其基态构型是具有6个端氧和3个桥氧的六元环结构,其对称性为 C_s ($^2A'$),如图1(c)所示.这与文献报道的中性分子结构相似^[71],该结构是在 Mo_3O_3 六元环中的每个Mo原子上面增加两个端氧原子形成的.其桥氧键长分别为1.812、1.893和1.991 Å,与 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 单键键长近似.与单核 MoO_3^+ 和二核 Mo_2O_6^+ 类似的是, Mo_3O_9^+ 阳离子结构中也存在两种类型的端氧原子(O_t):一种 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 键长较短(1.665~1.683 Å),属于 $\text{Mo}=\text{Q}$ 双键;另一种较长的 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 键(1.810 Å),则为($\text{Mo}-\text{O}_t\cdot$)自由基.

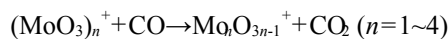
在B3LYP计算水平下,对四核钼氧簇 $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$ 的势能面进行优化搜索,最终得到 C_s ($^2A'$)的构型为 $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$ 的最稳定结构(图1(d)).它是一个具有8个端氧和4个

桥氧的八元环结构,与文献中^[43]报道的中性 Mo_4O_{12} 的几何结构相似,每个钼原子分别与2个桥氧和2个端氧配位,其中4个 $\text{Mo}-\text{O}_\text{b}$ 键长位于 $1.803\sim1.987\text{ \AA}$,可视为 $\text{Mo}-\text{O}_\text{b}$ 单键;其具有的8个 $\text{Mo}-\text{O}_\text{t}$ 键可分为两类,7个键长较短的 $\text{Mo}=\text{O}$ 双键($1.669\sim1.686\text{ \AA}$)和一个键长较长的 $\text{Mo}-\text{O}_\text{t}$ 单键($1.810\text{ \AA}$)。以上结构分析表明,所有钼氧簇阳离子(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)的基态都是含有一个自旋单电子的二重态结构,在这些钼氧簇阳离子的构型中,出现两种不同类型的 $\text{Mo}-\text{O}_\text{t}$ 键,一类键长范围在 $1.66\sim1.69\text{ \AA}$,属于典型的 $\text{Mo}=\text{O}$ 双键;另一类键长约在 $1.82\text{ \AA}$,可以视作带有氧自由基的 $\text{Mo}-\text{O}_\text{t}$ 单键。自旋密度分析将更直观地显示其结构中单电子的分布情况,如图2所示,单电子自旋密度分析进一步证明了上述钼氧簇阳离子中存在 $\text{Mo}-\text{O}_\text{t}$ 自由基。过渡金属氧化物的氧自由基具有很高的反应活性,它可以在低温下氧化CO以及 CH_4 、 C_2H_4 和 C_2H_2 等多种有机小分子^[72,73]。接下来的主要内容是采用密度泛函理论对钼氧簇(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO的反应机理进行研究,以期从分子层面上加深对钼氧化物与CO反应过程中的氧转移机理的认识,并阐明团簇的尺寸对其反应性的

影响。

3.2 (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO反应机理的研究

化学计量比的钼氧簇阳离子(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO的反应机理是基于B3LYP/Mo/ Stuttgart+21g/C/O-/aug-cc-pVTZ理论水平进行计算的。其反应过程可用如下的反应方程式来表示:



计算得到的反应势能面分别如图3~5所示。其中R代表反应物,IM1、IM2代表中间体,TS1表示过渡态,P表示产物,反应涉及的中间体、过渡态以及产物的重要键长变化也在图中给出,单位为 $\text{\AA}$ 。

(1) $\text{MoO}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{MoO}_2^+ + \text{CO}_2$

单核钼氧簇阳离子 MoO_3^+ 与CO的反应势能面如图3所示,以独立的 MoO_3^+ 与CO的能量之和作为势能面的相对零点。反应开始时,CO以C端吸附在 MoO_3^+ 的Mo原子上,形成初始络合物IM1,其吸附能为 1.73 eV 。在该初始络合物 $[\text{MoO}_3\text{-CO}]^+$ (IM1)中,金属Mo原子与C原子间的距离为 $2.301\text{ \AA}$ 。值得注意的是,在该吸附过程中,CO是以C端从背面进攻 MoO_3^+ 中的金属Mo,以

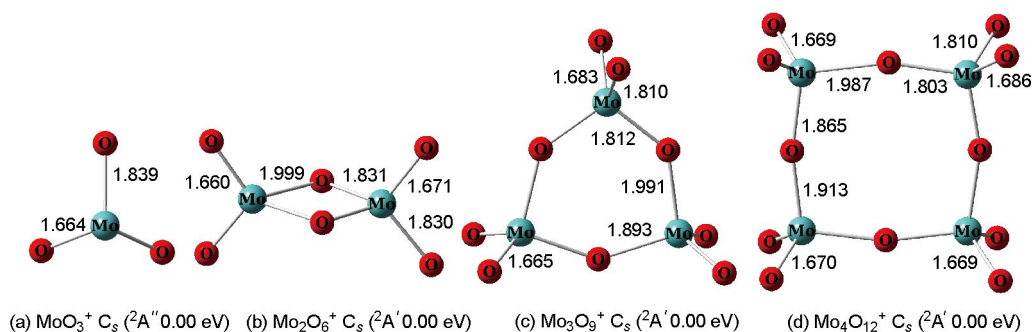


图1 基于B3LYP理论水平计算所得的(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)的基态结构(键长单位为 $\text{\AA}$) (网络版彩图)

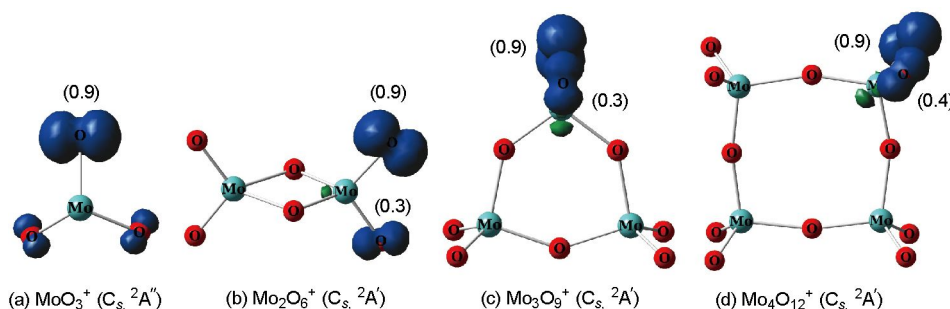


图2 基于B3LYP理论水平计算所得的(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)自旋密度($|e|$)分析示意图(蓝色区域代表单电子的分布,括号中的数值代表自旋密度值) (网络版彩图)

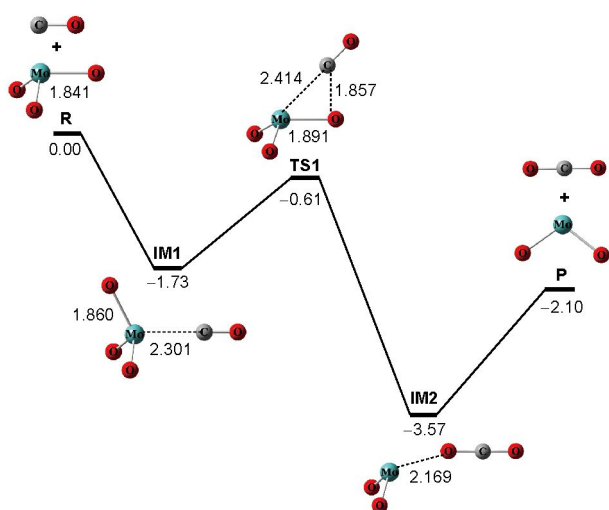


图3 基于B3LYP理论水平计算所得的 MoO_3^+ 与CO反应势能面示意图(IM_m 和 TS_n 分别表示中间体和过渡态, 相对能量单位为eV, 键长单位为Å) (网络版彩图)

这种方式作用的空间位阻最小, 吸附作用最强. 随后, MoO_3^+ 中的氧自由基转移到CO上, 形成一个含有 CO_2 基团的中间体 $[\text{MoO}_2\text{-CO}_2]^+$ (IM2). 该氧转移过程需要克服一个能垒为1.12 eV的过渡态 TS1 . 转移后形成的中间体 IM2 在能量上比反应物低了3.57 eV, 它含有一个线性的 CO_2 单元, 其O原子与Mo原子之间的距离增大为2.169 Å. 最后, CO_2 基团从中间体 IM2 上脱去, 该离去过程需要吸收1.47 eV的能量. 整个反应是放热的, 热力学驱动力为2.10 eV. 反应势能面的最高点位于起始的反应物. 因此, 从能量角度来说, 该反应是容易发生的.

(2) $\text{Mo}_2\text{O}_6^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_5^+ + \text{CO}_2$

钼氧簇 Mo_2O_6^+ 和CO反应的势能面如图4所示, 其反应过程与 MoO_3^+ 类似, 反应还是以 Mo_2O_6^+ 和CO的能量之和作为相对零点. 首先, CO以C端吸附在 Mo_2O_6^+ 中与端氧自由基($\text{Mo-O}\cdot$)相连的Mo原子上, 形成初始络合物 $\text{IM1}[\text{Mo}_2\text{O}_6\text{-CO}]^+$, 该吸附过程放热0.61 eV. 在 IM1 中C原子与金属Mo原子之间的距离为2.439 Å, 与自由基O原子的距离为2.865 Å. 紧接着, 反应经过过渡态 TS1 , Mo_2O_6^+ 中的自由基转移到CO上. 该过渡态 TS1 在能量上比反应物低0.45 eV, 其中C原子与金属Mo原子逐渐远离, 距离拉长为2.553 Å, 与自由基O原子的距离缩短为2.023 Å. 该过程得到的中间体 $\text{IM2}[\text{Mo}_2\text{O}_5\text{-CO}_2]^+$ 其能量比反应物低2.95 eV, 可以看成是一个线性的 CO_2 基团吸附在Mo原子上, 其中O原子与Mo原子之间的

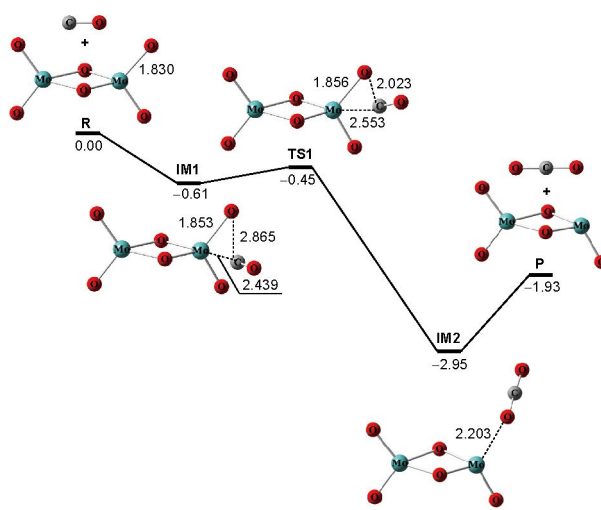


图4 基于B3LYP理论水平计算所得的 Mo_2O_6^+ 与CO反应势能面示意图(IM_m 和 TS_n 分别表示中间体和过渡态, 相对能量单位为eV, 键长单位为Å) (网络版彩图)

距离为2.203 Å. 最后, CO_2 脱附需要吸收1.02 eV的能量. 整个过程为放热反应, 热力学驱动力为1.93 eV. 反应所涉及的过渡态与中间体的能量均在反应物之下, $\text{Mo}_2\text{O}_6^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_5^+ + \text{CO}_2$ 的反应也是可以发生的.

(3) $\text{Mo}_3\text{O}_9^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Mo}_3\text{O}_8^+ + \text{CO}_2$

图5为钼氧簇 Mo_3O_9^+ 和CO的反应势能面, 三核 Mo_3O_9^+ 和CO的势能面中能量最高点仍然位于反应起始物位置. 在初始络合物 IM1 中, CO的C原子与氧自由基邻近的Mo原子之间的距离为2.534 Å, 与氧自由基的距离为2.358 Å, 该吸附过程释放出0.29 eV的热量. 随后, 经过过渡态 TS1 , 将 Mo_3O_9^+ 中的自由基转移到CO上. 在过渡态 TS1 中C原子与金属Mo原子之间的距离拉长为2.578 Å, 与自由基O原子逐渐靠近为2.266 Å. 形成的 IM2 中有一个线型的 CO_2 单元, 在能量上比反应物低2.60 eV. 该反应从 $\text{IM1} \rightarrow \text{IM2}$, Mo-O键长拉长了0.356 Å, C-O键长由2.358 Å缩短为1.184 Å. 最后, IM2 吸收0.75 eV的能量使得Mo-O键彻底断裂, 形成 Mo_3O_8^+ 和 CO_2 , 整个反应释放出1.85 eV的热量.

(4) $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Mo}_4\text{O}_{11}^+ + \text{CO}_2$

对四核钼氧簇 $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$ 和CO反应的势能面进行搜索, 其中过渡态和中间体之间的能量差别较小, 在势能面上难以捕获. 通过上文中对 $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim3$)的结构和自旋密度分析可知, 四核钼氧簇 $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$ 与 $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim3$)的结构特点相似, 都含有带有氧自由基的Mo-O $\cdot$ 单键. 基于上述对 $(\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim3$)与CO反

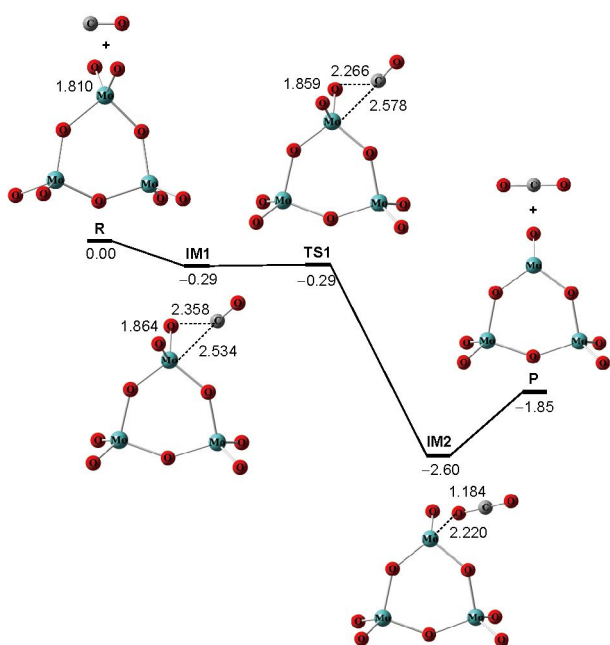


图5 基于B3LYP理论水平计算所得的 Mo_3O_9^+ 与CO反应势能面示意图(IM_m和TS_n分别表示中间体和过渡态, 相对能量单位为eV, 键长单位为Å) (网络版彩图)

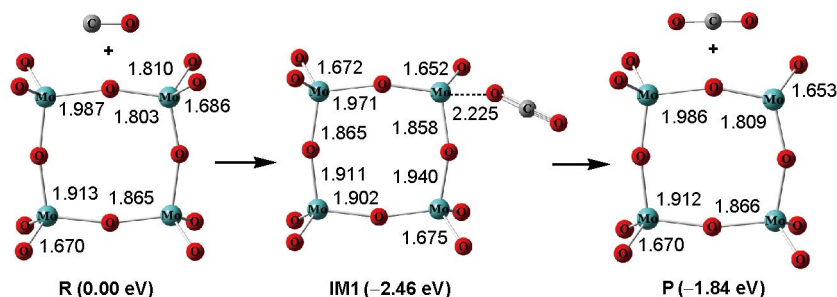


图6 基于B3LYP理论水平计算所得的 $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$ 与CO反应途径(IM_m和TS_n分别表示中间体和过渡态, 相对能量单位为eV, 键长单位为Å) (网络版彩图)

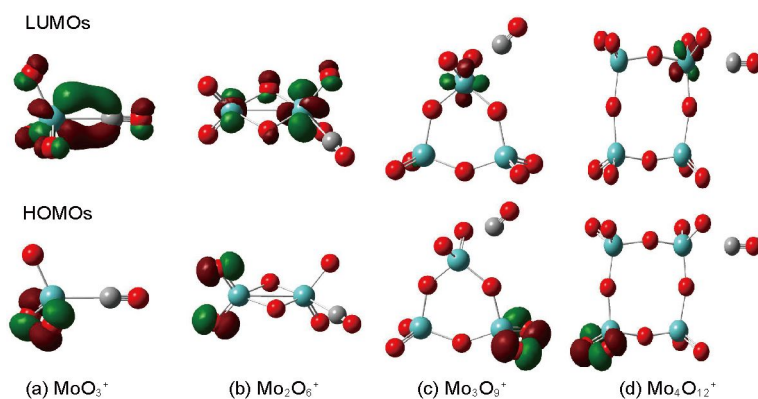


图7 (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)吸附CO中间体的最高占据轨道HOMOs和最低未占轨道LUMOs示意图(网络版彩图)

应机理的研究以及综合对比本小组关于(WO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO反应的工作^[58], 认为四核的 $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$ 和CO的反应机理与(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim3$)相似, 其中反应所经过的中间体在图6中列出, 计算所得该反应的驱动力为1.84 eV.

3.3 (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)吸附CO中间体的分子轨道分析

本文采用分子轨道分析方法来解释CO吸附后中间体的电子结构. 图7为(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)吸附CO中间体的最高占据轨道HOMOs和最低未占轨道LUMOs示意图. 从图中可知, (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)簇吸附CO中间体的HOMO主要均来自端氧的2p轨道, 而LUMO主要来自金属Mo的d轨道, 这与吸附CO前的钼氧簇合物的分子轨道近乎相同, 因为对于中性化学计量比的钼氧簇合物, 钼原子的d电子全部转移到O的2p轨道上, 即所有的价电子都用来与氧原子成键, 这使得它们的HOMOs主要成分均来自端氧的2p轨道, 而当失去一个电子之后会有一个单电子自旋占据在端氧上, 从而导致生成一个拉长的Mo-O键. 这也与(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)自旋密

度分析(图2)相一致.

3.4 钼氧簇尺寸对其反应性的影响

以上研究结果表明, 不同尺寸的钼氧簇($\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO反应机理相似. 首先, CO吸附在带有氧自由基的Mo原子上, 然后伴随着电子的转移, 氧自由基转移到CO上, 形成 CO_2 基团, 最后 CO_2 脱去. 因为化学计量比钼氧簇($\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)中Mo原子5s/4d轨道上的价电子全部转移到O原子的2p轨道上, 即所有的价电子都用来与氧原子成键, 这使得在与CO发生吸附的过程中钼原子的4d轨道很容易接受来自一氧化碳的电子. 这些阳离子簇中的Mo原子在反应中扮演Lewis酸反应中心的角色. 对于 $n=1\sim3$, CO吸附到不同尺寸的钼氧簇阳离子($\text{MoO}_3)_n^+$ 所释放出的吸附能分别为1.73、0.61和0.29 eV, 钼氧簇阳离子的CO吸附能随尺寸增大呈现递减的趋势. 本课题组早期对钨氧簇($\text{WO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO反应机理的研究也出现相似的规律. 相关文献通过计算化学计量比的中性Mo/W氧簇的氟亲和能来评估其Lewis酸性的强度^[43], 其计算结果表明, 在不同尺寸的Mo/W氧簇中, 单核氧簇具有最强的Lewis酸性, 且随着簇尺寸的增大, 其氟亲和能呈现递减趋势^[59]. 钼氧簇阳离子($\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO的反应均是无能垒的放热反应. 如表1所示, 对于 $n=1\sim4$, 对应的热力学驱动力依次为: 2.10、1.93、1.85、1.84 eV, 呈随尺寸增大而减小的趋势. 其中, 单核 MoO_3^+ 与CO反应具有最大的热力学驱动力. 只有单核 MoO_3^+ 的中心原子Mo是一个三配位的结构, 而其余多核钼氧簇($\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=2\sim4$)中的Mo原子均是四配位的. 单核 MoO_3^+ 的低配位环境有利于减少反应时的空间位阻, 使CO分子更容易进攻, 从而更有利于反应的进行. 相关文献也指出, 低配位的环境能使反应底物更好地与吸附物质作用, 在催化反应中可作为反应的

活性中心^[74~77].

钼氧化物($\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)的静电势图如图8所示. 在静电势图中, 钼原子越正, 越容易接受一氧化碳的电子, 更容易发生反应. 单核 MoO_3^+ 上的Mo原子所带电荷的正电荷最多, 与CO作用最强. 随着尺寸的增大, 正电荷分布逐渐分散, 进而与CO作用能力减弱.

3.5 同族($\text{MO}_3)_n^+$ ($M=\text{Mo}, \text{W}; n=1\sim4$)与CO反应机理比较

对比同族钨氧簇($\text{WO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO反应机理的研究^[58]发现, 两个体系阳离子的基态结构均为二重态, 且含有一个拉长的M-O ($M=\text{Mo}, \text{W}$)键连接的端氧自由基. 这类氧自由基具有很高的反应活性, 可作为催化反应的活性中心. 这两个体系阳离子与CO的反应机理相似, 均是CO先以C端吸附在与氧自由基($\text{O}_i\cdot$)相连的金属M ($M=\text{Mo}, \text{W}$)原子上; 随后, M-O_i键断裂, 氧自由基转移到CO上, 形成 CO_2 基团; 最后 CO_2 分子脱去. 而不同的地方在于以下2点原因. (1) ($\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)比对应相同核数的钨氧簇阳离子($\text{WO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)对CO具有更大的热力学驱动力. 主要原因可能来自于钼氧簇 Mo_3O_9 比 W_3O_9 的电子亲和能更大, 更容易被还原^[51]. (2) 两个体系阳离子均为无能垒的放热反应, 但CO吸附所释放出的能量与反应驱动力大小顺序不一样, 对于钼氧簇合物是: $\text{MoO}_3^+ > \text{Mo}_2\text{O}_6^+ > \text{Mo}_3\text{O}_9^+ > \text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$; 而

表1 ($\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO反应的热力学数据

n	$(\text{MoO}_3)_n^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}^+ + \text{CO}_2$	ΔE (eV)
1	$\text{MoO}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{MoO}_2^+ + \text{CO}_2$	-2.10
2	$\text{Mo}_2\text{O}_6^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_5^+ + \text{CO}_2$	-1.93
3	$\text{Mo}_3\text{O}_9^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Mo}_3\text{O}_8^+ + \text{CO}_2$	-1.85
4	$\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Mo}_4\text{O}_{11}^+ + \text{CO}_2$	-1.84

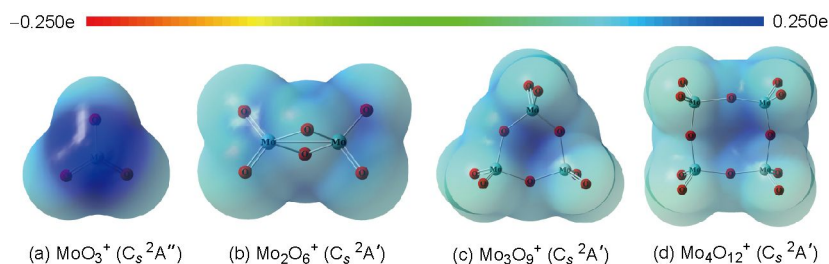


图8 ($\text{MoO}_3)_n^+$ ($n=1\sim4$)基态结构的静电势图(网络版彩图)

对于钼氧簇合物是: $\text{WO}_3^+ > \text{W}_4\text{O}_{12}^+ > \text{W}_3\text{O}_9^+ > \text{W}_2\text{O}_6^+$. 除了四核以外, 钨氧体系与CO的反应性顺序与实验结果相一致^[44], 说明对于钨氧簇合物体系, 我们所采用的计算方法是可行和可靠的, 因此对于钼氧簇合物体系也采用的是相同的计算方法, 具有一定的可靠性, 并且希望能为相关实验工作提供有价值的理论线索.

4 结论

采用密度泛函理论对化学计量比钼氧簇阳离子(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)的结构进行全优化搜索, 并选择最稳定构型对(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO的反应机理进行了研究, 探讨钼氧化物与CO反应中的氧转移机理以及簇的尺寸对反应的影响. 研究表明, 化学计量比的钼氧簇

阳离子(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)的基态结构中均存在一个拉长的Mo—O键连接端氧自由基($\text{Mo}-\text{O}_i^\cdot$), 这些含有氧自由基的钼氧簇阳离子对CO具有很高的反应活性. 在B3LYP水平下, 通过计算反应势能面来探究化学计量比钼氧簇阳离子(MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$)与CO的反应机理, 不同核数的钼氧簇阳离子与CO反应具有相似的特征. 基本路径为: CO先以C端吸附在与端氧自由基($\text{O}_i^\cdot$)相连的金属Mo原子上; 随后Mo—O键断裂, 氧自由基转移到CO分子上形成 CO_2 ; 最后 CO_2 分子脱去. 上述反应均为无能垒的放热反应, CO吸附所释放出的能量与反应驱动力大小顺序均为: $\text{MoO}_3^+ > \text{Mo}_2\text{O}_6^+ > \text{Mo}_3\text{O}_9^+ > \text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$. 其中单核钼氧簇 MoO_3^+ 与CO的吸附性与反应活性最高, 这与单核氧簇的Mo原子的低配位环境有关.

参考文献

- 1 Min BK, Friend CM. *Chem Rev*, 2007, 107: 2709–2724
- 2 Xie X, Li Y, Liu ZQ, Haruta M, Shen W. *Nature*, 2009, 458: 746–749
- 3 Freund HJ, Meijer G, Scheffler M, Schlögl R, Wolf M. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10064–10094
- 4 Royer S, Duprez D. *ChemCatChem*, 2011, 3: 24–65
- 5 Knudsen J, Merte LR, Peng G, Vang RT, Resta A, Laegsgaard E, Andersen JN, Mavrikakis M, Besenbacher F. *ACS Nano*, 2010, 4: 4380–4387
- 6 Kaden WE, Kunkel WA, Kane MD, Roberts FS, Anderson SL. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13097–13099
- 7 Inukai J, Tryk DA, Abe T, Wakisaka M, Uchida H, Watanabe M. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1476–1490
- 8 PalDey S, Gedevisanishvili S, Zhang W, Rasouli F. *Appl Catal B Environ*, 2005, 56: 241–250
- 9 Wang YZ, Zhao YX, Gao CG, Liu DS. *Catal Lett*, 2007, 116: 136–142
- 10 Lopes I, Davidson A, Thomas C. *Catal Commun*, 2007, 8: 2105–2109
- 11 Li D, Liu X, Zhang Q, Wang Y, Wan H. *Catal Lett*, 2009, 127: 377–385
- 12 Muetterties EL. *Science*, 1977, 196: 839–848
- 13 Castleman AW. *Catal Lett*, 2011, 141: 1243–1253
- 14 Johnson GE, Mitrić R, Bonačić-Koutecký V, Castleman AW Jr.. *Chem Phys Lett*, 2009, 475: 1–9
- 15 Nilius N, Risse T, Schauermaun S, Shaikhutdinov S, Sterrer M, Freund HJ. *Top Catal*, 2011, 54: 4–12
- 16 Schlängen M, Schwarz H. *Catal Lett*, 2012, 142: 1265–1278
- 17 Böhme DK, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2336–2354
- 18 Schröder D, Schwarz H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 18114–18119
- 19 Gong Y, Zhou M, Andrews L. *Chem Rev*, 2009, 109: 6765–6808
- 20 Roithová J, Schröder D. *Chem Rev*, 2010, 110: 1170–1211
- 21 Lang SM, Bernhardt TM. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 9255–9269
- 22 Asmis KR. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 9270–9281
- 23 Zhai HJ, Wang LS. *Chem Phys Lett*, 2010, 500: 185–195
- 24 O'Hair RAJ, Khairallah GN. *J Clust Sci*, 2004, 15: 331–363
- 25 Zhao YX, Wu XN, Ma JB, He SG, Ding XL. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1925–1938
- 26 Yin S, Bernstein ER. *Int J Mass Spectrom*, 2012, 321–322: 49–65
- 27 Nöbler M, Mitrić R, Bonačić-Koutecký V, Johnson GE, Tyo EC, Castleman AW Jr.. *Angew Chim Int Ed*, 2010, 49: 407–410
- 28 Ma JB, Xu B, Meng JH, Wu XN, Ding XL, Li XN, He SG. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2991–2998
- 29 Sievers MR, Armentrout PB. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 10754–10762
- 30 Wyrwas RB, Robertson EM, Jarrold CC. *J Chem Phys*, 2007, 126: 214309–214309

- 31 Reveles JU, Johnson GE, Khanna SN, Castleman AW Jr. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 5438–5446
- 32 Tyo EC, Nöbller M, Mitrić R, Bonačić-Koutecký V, Castleman AW Jr. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 4243–4249
- 33 Wang ZC, Yin S, Bernstein ER. *J Chem Phys*, 2013, 139: 194313–194313
- 34 Yin S, Wang Z, Bernstein ER. *J Chem Phys*, 2013, 139: 084307–084307
- 35 Li XN, Yuan Z, He SG. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3617–3623
- 36 Liu Q, He SG. *Chem J Chin U*, 2014, 35: 665–688
- 37 Johnson GE, Mitrić R, Tyo EC, Bonačić-Koutecký V, Castleman AW. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13912–13920
- 38 Johnson GE, Mitrić R, Nössler M, Tyo EC, Bonačić-Koutecký V, Castleman Jr. AW. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5460–5470
- 39 Wang ZC, Dietl N, Kretschmer R, Weiske T, Schlangen M, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 12351–12354
- 40 Wang ZC, Yin S, Bernstein ER. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2415–2419
- 41 Ma JB, Wang ZC, Schlangen M, He SG, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5991–5994
- 42 Wu XN, Ma JB, Xu B, Zhao YX, Ding XL, He SG. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 5238–5246
- 43 Xu B, Zhao YX, Ding XL, He SG. *Int J Mass Spectrom*, 2013, 334: 1–7
- 44 Johnson GE, Tyo EC, Castleman AW Jr. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 18108–18113
- 45 Haber J. *The Role of Molybdenum in Catalysis*. London: Climax Molybdenum Co. Ltd., 1981
- 46 Tian H, Roberts CA, Wachs IE. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 14110–14120
- 47 Zhai HJ, Kiran B, Cui LF, Li X, Dixon DA, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16134–16141
- 48 Zhai HJ, Huang X, Waters T, Wang XB, O'Hair RAJ, Wedd AG, Wang LS. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 10512–10520
- 49 Yang X, Waters T, Wang XB, O'Hair RAJ, Wedd AG, Li J, Dixon DA, Wang LS. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 10089–10093
- 50 Waters T, Wang XB, Li S, Kiran B, Dixon DA, Wang LS. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 11771–11780
- 51 Li S, Dixon DA. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 6231–6244
- 52 Becke AD. *J Chem Phys*, 1993, 98: 1372–1377
- 53 Lee C, Yang W, Parr RG. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 54 Stephens PJ, Devlin FJ, Chabalowski CF, Frisch MJ. *J Phys Chem*, 1994, 98: 11623–11627
- 55 Fliegl H, Lehtonen O, Lin YC, Patzschke M, Sundholm D. *Theor Chem Acc*, 2011, 129: 701–713
- 56 Sai L, Tang L, Huang X, Chen G, Zhao J, Wang J. *Chem Phys Lett*, 2012, 544: 7–12
- 57 Zhai HJ, Huang X, Cui LF, Li X, Li J, Wang LS. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 6019–6030
- 58 Lin SJ, Cheng J, Zhang CF, Wang B, Zhang YF, Huang X. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 11499–11508
- 59 Zhai HJ, Zhang XH, Chen WJ, Huang X, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3085–3094
- 60 Li S, Dixon DA. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 2665–2683
- 61 Andrae D, Haeussermann U, Dolg M, Stoll H, Preuß H. *Theoret Chim Acta*, 1990, 77: 123–141
- 62 Kuchle W, Dolg M, Stoll A, Preuss H. Pseudopotentials of the Stuttgart/Dresden Group 1998 revision August 11. 1998
- 63 Martin JML, Sundermann A. *J Chem Phys*, 2001, 114: 3408–3420
- 64 Dunning TH Jr. *J Chem Phys*, 1989, 90: 1007–1023
- 65 Kendall RA, Dunning TH Jr., Harrison RJ. *J Chem Phys*, 1992, 96: 6796–6806
- 66 Gonzalez C, Schlegel HB. *J Chem Phys*, 1989, 90: 2154–2161
- 67 Gonzalez C, Schlegel HB. *J Phys Chem*, 1990, 94: 5523–5527
- 68 Frisch MJ. Gaussian 09 Revision A. 1. Wallingford: Gaussian Inc., 2009
- 69 Dennington R II, Keith T, Millam J. GaussView Version 4.1. Shawnee: Semichem Inc., 2007
- 70 Li S, Dixon DA. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 11908–11921
- 71 Fialko EF, Kikhtenko AV, Goncharov VB, Zamaraev KI. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 8607–8613
- 72 Justes DR, Mitrić R, Moore NA, Bonačić-Koutecký V, Castleman AW. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6289–6299
- 73 Dietl N, Schlangen M, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5544–5555
- 74 Fang Z, Li Z, Kelley MS, Kay BD, Li S, Hennigan JM, Rousseau R, Dohnálek Z, Dixon DA. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 22620–22634
- 75 Lopez N, Nørskov JK. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11262–11263
- 76 Molina LM, Hammer B. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 206102
- 77 Lopez N, Janssens TVW, Clausen BS, Xu Y, Mavrikakis M, Bligaard T, Nørskov JK. *J Catal*, 2004, 223: 232–235

Computational study on the molecular structures of molybdenum oxides (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$) and their reactivities with CO

Ruonan Xu¹, Jing Cheng¹, Wenjie Chen^{2*}, Qihui Wu², Bin Wang^{1,3}, Xin Huang^{1,3}

¹ College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China

² Department of Materials Chemistry, School of Chemical Engineering and Materials Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China

³ Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: chenwenjie@qztc.edu.cn)

Abstract: Density functional theory (DFT) is performed to study the structures and reactivities of molybdenum oxides (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$). Our calculations show that all the cationic molybdenum oxide clusters (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$) are doublet with a unpaired electron located on the terminal oxygen atom, which forms an oxygen-radical center. The oxygen-radical center on transition metal oxide is highly reactive. The detailed mechanism for CO oxidation reactions are investigated at the hybrid B3LYP functional. The reactions of CO with (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$) all start with a CO-adsorption process; followed by this, the radical oxygen is delivered to CO forming a CO_2 unit along with charge transfer; finally the CO_2 unit desorbs. The overall reaction processes are barrierless and exothermic for these cationic molybdenum oxide clusters (MoO_3) $_n^+$ ($n=1\sim4$) towards CO. The monomer MoO_3^+ is found to be of highest reactivity for CO oxidation reaction because of its low-coordination.

Keywords: density functional theory, molybdenum oxides clusters, oxygen radical, CO oxidation

doi: [10.1360/N032016-00201](https://doi.org/10.1360/N032016-00201)