论文

金催化 CO 氧化湿度增强效应的理论研究

刘栋, 刘鹏, 张冬菊*, 刘成卜

山东大学理论与计算化学研究所, 济南 250100

* 通讯作者, E-mail: zhangdj@sdu.edu.cn

收稿日期: 2010-11-06; 接受日期: 2011-01-27; 网络版发表日期: 2011-08-10

doi: 10.1360/032010-825

摘要 实验发现纳米金催化的 CO 氧化有良好的湿度增强效应, 但有关机制仍不清楚. 我们应用密度泛函理论研究了湿度增强效应的微观机制, 以 Au₄ 团簇为例, 研究了金催化 CO 氧化的微观机理, 考察了 H₂O 在反应中的角色和作用. 计算结果表明, H₂O 与 Au₄ 团簇一样, 在反应中扮演催化剂的角色, 参与反应的进行、改变反应历程、降低反应能垒. 催化循环包含 4 个基元步骤: O₂+H₂O→OOH+OH, CO+OOH→CO₂+OH, CO+OH→COOH, 和 COOH+OH→CO₂+H₂O, 其中自由基 OOH 和 OH 的形成是催化循环的速控步骤, 其能垒为 100.31 kJ/mol, 明显低于非水参与反应的能垒(161.41 kJ/mol). 目前的结果合理地解释了实验观测的 CO 催化氧化的湿度增强效应, 给出了其微观反应机制.

关键词金催化
CO 氧化
湿度增强效应
密度泛函理论

1 引言

20 世纪 80 年代后期日本科学家 Haruta 等^[1, 2]首先发现负载型纳米金对 CO 低温氧化具有良好的催化活性, 这一发现改变了长期以来人们一直认为金没有催化活性的传统观念, 从而在世界范围内迅速掀起了纳米金的研究热潮. 20 多年来, 随着纳米技术的进步, 有关金催化作用的研究已由材料科学逐渐扩展、延伸到化学、化工、生物医学、环境工程、电子学、以及军事、消防等众多领域, 并取得了一些突破性进展. 研究发现, 负载或非负载的纳米金不仅可以催化 CO 氧化^[3], 而且对许多重要的化学反应如 H₂O₂ 直接合成^[4]、丙烯环氧化^[5]、水煤气变换^[6]、烃类燃烧^[7]、不饱和烃氢化^[8]、氮氧化物还原^[9]等均具有良好的低温催化活性、较好的抗中毒性和较高的稳定性.

CO 催化氧化在环境治理、CO 气体传感器、密闭空间的 CO 防护、内循环式 CO₂ 激光器等领域有重要应用. 另外 CO 催化氧化是一个非常简单的表面双分子反应, 通常可作为研究催化氧化机理的模型反

应, 因此 CO 催化氧化具有重要的实际和理论意义, 长期以来一直是学术界关注的热点. 近年来的研究表明, 纳米金催化的 CO 氧化有良好的湿度增强效应, 随湿度的增加, 催化活性明显增强^[10-13]. Dat 等人^[14]推测水的作用可能是一方面可以提高氧分子的活性, 另一方面能够促进生成的碳酸盐分解. Su^[15]和 Ojifinni^[16]课题组分别通过理论计算研究了水在金催化 CO 氧化中的作用, Su 等^[15]认为水分子通过与分子氧形成分子间氢键有效提高 O₂ 分子活性、增强中间产物在金表面的吸附稳定性等途径提高 CO 催化氧化效率; 而 Ojifinni 等人^[16]的结果表明, 水分子参与反应的进行, 通过形成 OOH 和 OH 活性自由基加速 CO 氧化, 促进反应的进行. 这些结果表明人们对纳米金催化 CO 氧化的湿度增强效应还缺乏统一认识, 有关反应机制还有待进一步研究.

本文通过密度泛函理论计算, 系统考察了金催化 CO 氧化的微观机理, 旨在更好地理解水分子在金催化 CO 氧化过程中所扮演的角色、弄清湿度增强效

应的微观本质, 为理解相关的实验现象提供一定的理论依据, 为纳米金催化剂催化条件的优化设计提供一定的理论指导.

2 模型与计算方法

研究表明, 发生在固体表面的催化反应的本质是催化剂中若干相邻原子的联合行为^[17], 这些原子有“类团簇”的结构, 因此常用团簇模型来模拟表面催化反应. 金团簇模型被证明是理解纳米金催化作用的有重要价值的模型体系^[18, 19], 在相关的理论研究中被广泛使用. 在前期工作中, 我们用金团簇模型已经研究了一系列重要的催化反应^[20-24], 所得结果为理解纳米金催化反应的微观机制奠定了一定基础. 本文以 Au_4 团簇为例, 研究其催化的 CO 氧化和水分子对其反应性的影响.

计算基于量子化学中的密度泛函理论, 使用 B3LYP 杂化泛函^[25]. 对于 Au 原子, 采用包含相对论修正的 LANL2DZ 赝势基组^[25, 26]; 对于 C 和 O 原子, 使用 6-311+G(d) 标准基组. 对反应势能面上的驻点进行了全参数优化和振动频率分析, 对过渡态结构进行了内禀反应路径追踪, 以确保获得势能剖面上真正的稳定结构、一级鞍点和最低反应途径, 全部计算使用 Gaussian 03 程序^[27], 在山东大学理论化学所高性能计算中心完成.

3 结果与讨论

3.1 Au_4 团簇的结构及其与 O_2 、CO、 H_2O 分子的相互作用

图 1 给出了优化的 Au_4 团簇及其与 CO 催化氧化反应中涉及的 3 个小分子形成的复合物的稳定结构. 与文献[22]结果一致, Au_4 团簇的基态呈 Y 型结构, 其中包含一个配位数为 1 的 Au 原子、一个配位数为 3 的 Au 原子和两个配位数为 2 的金原子. 前线轨道分析表明, 团簇的 HOMO 和 LUMO 轨道分别主要定域在配位数为 1 和 2 的金原子上, 所以配位数为 1、2 的金原子被期望是反应的活性中心. Au_4 团簇的另一稳定构型呈菱形结构, 我们的计算表明, 菱形结构比 Y 型结构能量高 7.09 kJ/mol. 所以本文计算选择了 Au_4 团簇的 Y 型结构.

图 1 在 B3LYP/LANL2DZ/6-311+G(d) 水平上优化得到的稳定构型(距离: nm, 角度: $^\circ$), 其中白球、灰球、黑球和小白球分别表示 Au、C、O、H 原子

对 Au_4 团簇与 O_2 、CO、 H_2O 等所形成的复合物, 我们分别考察了 3 个小分子在团簇两个活性位点的相互作用, 结果表明配位数为 2 的 Au 原子与小分子的相互作用最强、形成的复合物最稳定, 如图 1 所示. $\text{Au}_4\text{-O}_2$ 、 $\text{Au}_4\text{-CO}$ 和 $\text{Au}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三个复合物的稳定化能分别是 4.56、65.50 和 68.25 kJ/mol. 对于 $\text{Au}_4\text{-O}_2$, 计算发现其三重态比单重态稳定 90.83 kJ/mol. 在这些复合物中, 小分子的键长与自由分子中的键长相比均有所变长, 如 O_2 的 O-O 键长从 0.1206 nm 被拉长到 0.1211 nm, 表明 O_2 分子被显著活化.

3.2 没有水分子参与的反应

作为参考, 我们首先计算了没有水分子参与的 CO 催化氧化反应. 根据早期研究结果^[28-30], 通常认可的反应机理是氧分子首先稳定吸附在金团簇上, 然后 CO 与吸附的 O_2 反应, 通过 O-O 断裂和 C-O 键形成产物 CO_2 . 图 2 给出了我们计算的最优反应路径, 其中 IM1 和 IM2 分别称为反应的前驱中间体和后续中间体, TS1 是连接它们的一级鞍点. 从图 2 中展示的结构参数, 我们清晰地看到计算的反应机理与通常认可的机理是一致的, 反应过程涉及一个关键的过渡态结构, 其中正在断裂的 O-O 键拉长到 0.1331 nm, 而正在形成的 C-O 距离缩短到 0.1602 nm, 该过渡态的虚频为 $785.32i \text{ cm}^{-1}$, 其简正振动模式对应 O-O 键断裂和 C-O 键形成. 计算的基元步骤势垒是 161.41 kJ/mol.

图2 非水参与的 CO 氧化反应

3.3 水分子对反应的影响

为了尝试理解 CO 催化氧化的湿度增强效应, 我们进一步考察了 H_2O 对上述氧化反应的影响. 从上面的计算结果我们看到, CO 催化氧化的关键是 O_2 中 O-O 键的活化, 所以从化学直觉, 我们猜测反应的湿度增强效应可能是通过一个所谓的“氢键机理”, 即 H_2O 与吸附的 O_2 形成分子间氢键, 进一步活化 O-O 键, 达到促使反应容易进行的目的. 根据这样的思路, 我们计算了反应的势能面轮廓, 如图 3 所示. 反应涉及的前驱物、过渡态、后续物分别表示为 IM3、TS2、和 IM4. 我们看到, 与期望的结果相同, 在 IM3 中, H_2O 与 O_2 形成了 O-H...O 氢键, 距离是 0.2006 nm, 由于该氢键的形成, O_2 的 O-O 距离拉长到 0.1358 nm, 显然比 IM1 中的 O-O 距离 0.1331 nm 要长. 不过计算的相对能量表明, 反应的势垒达到 175.57 kJ/mol, 说明 O-H...H 氢键的形成并不利于反应的进行. 这是

图3 根据“氢键机理”计算的 CO 氧化反应

因为根据图 3 给出的机理, 反应过程中 O_2 分子需要挣脱氢键的束缚才能实现 O-O 键解离, 即氢键的形成反而阻止了反应的进行. 这与实验观测的湿度增强效应^[15]明显不符, 表明上面猜测的“氢键机理”是不合理的.

3.4 湿度增强效应的微观机制

基于上面的结果, 我们进一步猜测, H_2O 分子的参与可能改变了反应历程, O-H...O 氢键的形成有利于 O-O 键的断裂, 反应中首先形成 OH 和 OOH 自由基, 它们进一步与 CO 反应, 完成 CO 氧化. 整个反应过程可能涉及如下 4 个基元步骤:

我们计算了每一个基元反应的能量变化和反应势垒, 结果发现, 全部四个反应均是热力学和动力学有利的过程, 其中反应(4)是一个无势垒的高放热过程, 其余三个反应中涉及的中间体和过渡态的结构及相对能量分别概括于图 4~6 中.

图 4 给出了 OOH 和 OH 自由基的形成过程, 有关的过渡态结构表示为 TS3, 涉及 H_2O 分子中的一个 H 原子向 O_2 分子转移, 其能垒为 134.67 kJ/mol. OOH 和 OH 自由基均是高活性组分, 一旦形成分别通过反应(2)和(3)与 CO 反应形成产物 CO_2 和中间组分 COOH. 反应(2)涉及 O-O 键的断裂和 C-O 键的形成. 如图 5 中过渡态结构 TS4 所示, 正在断裂的 O-O 键已经拉长到 0.1367 nm, 而正在形成的 C-O 则缩短到 0.1875 nm. 计算的能垒为 45.15 kJ/mol, 反应放热 144.33 kJ/mol. 反应(3)的相对能量轮廓示于图 6, 该过程中通过过渡态 TS5 形成一个新的 C-O 键, 导致中间体组分 COOH 的生成. 反应能垒仅为 14.91 kJ/mol, 反应放热高达 143.64 kJ/mol. COOH 进一步与 OH 反应生成 CO_2 和 H_2O , 我们也尝试寻找这一过程的过渡态结构, 但多次计算证明该反应是一无势垒的过程, 反应放热 102.35 kJ/mol. 这与 Ojifinni 等^[16]的结果不同, 他们使用周期性平板模型发现该过程有一个 ~27 kJ/mol 的势垒. 另外, 他们的研究也提出了一个另外的反应途径, 即 $\text{CO} + 2\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 计算的势垒是 ~10.6 kJ/mol. 该过程实际上是(3)和(4)两个基元反应的加和. 我们用本文的团簇模型对该反应进行了重

图4 反应 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OOH} + \text{OH}$ 的势能剖面 图7 反应 $\text{CO} + 2\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的势能剖面 图5 反应 $\text{CO} + \text{OOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$ 的势能剖面 图6 反应 $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{COOH}$ 的势能剖面

新计算,发现该过程的势垒高达 104.67 kJ/mol,如图7所示.因此我们认为该反应难于进行,即 CO 与 OH 的反应是分步进行的,如(3)和(4)所示,而不是一个

图8 CO 催化氧化的催化循环示意图

一步完成的基元反应.

从上面的结果,我们看到反应(2)~(4),均是低势能、高放热的反应,反应(1)是 CO 催化氧化的速控步骤,该反应需要克服的能垒是 134.67 kJ/mol,比图2、3中的能垒分别低 26.74 和 40.90 kJ/mol.整个催化循环过程形象地描述于图8中,我们看到 H_2O 与金团簇一样在反应中扮演催化剂的角色,参与反应进行、改变反应历程、降低反应能垒,从而促进 CO 氧化.

4 结论

根据本文理论结果,我们认为实验观测的纳米金催化 CO 氧化的湿度增强效应是由于 H_2O 分子参与了反应过程,在金表面首先与 O_2 反应形成 OOH 和 OH,然后这些新形成的高活性自由基迅速与 CO 结合,将其氧化成 CO_2 .整个催化循环包含 4 个基元步骤,其中 H_2O 与 O_2 反应形成 OOH 和 OH 是催化循环的速控步骤,其能垒为 134.67 kJ/mol,比非水参与反应的势垒明显降低,使反应更易进行.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20873076)和山东省自然科学基金(Z2008B02)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem Lett*, 1987, 16: 405–408
- 2 Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Ijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J Catal*, 1989, 115: 301–309
- 3 Xu CX, Su JX, Xu XH, Liu PP, Zhao HJ, Tian F, Ding Y. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 42–43
- 4 Sivadinarayana C, Choudhary TV, Daemen LL, Eckert J, Goodman DW. The nature of the surface species formed on Au/TiO₂ during the reaction of H₂ and O₂: An inelastic neutron scattering study. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 38–39
- 5 Sinha AK, Seelana S, Tsubotaa S, Harutab M. Catalysis by gold nanoparticles: Epoxidation of propene. *Topics Catal*, 2004, 29: 95–102
- 6 Idakiev V, Tabakova T, Naydenov A, Yuan ZY, Su BL. Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water-gas shift reaction. *Appl Catal B: Environ*, 2006, 63: 178–186
- 7 Solsona BE, Garcia T, Jones C, Taylor SH, Carley AF, Hutchings GJ. Supported gold catalysts for the total oxidation of alkanes and carbon monoxide. *Appl Catal A: Gen*, 2006, 312: 67–76
- 8 Jia JF, Haraki K, Kondo JN, Domen K, Tamaru K. Selective hydrogenation of acetylene over Au/Al₂O₃ catalyst. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 11153–11156
- 9 Torres D, Gonzalez S, Neyman KM, Illas F. Adsorption and oxidation of NO on Au(111) surface: Density functional studies. *Chem Phys Lett*, 2006, 422: 412–416
- 10 Diemant T, Bansmann J, Behm RJ. CO oxidation on planar Au/TiO₂ model catalysts: Deactivation and the influence of water. *Vacuum*, 2010, 84: 193–196
- 11 Calla JT, Davis RJ. Influence of dihydrogen and water vapor on the kinetics of CO oxidation over Au/Al₂O₃. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 5403–5410
- 12 Schubert MM, Venugopal A, Kahlich MJ, Plzak V, Behm RJ. Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/α-Fe₂O₃. *J Catal*, 2004, 222: 32–40
- 13 Daniells ST, Makkee M, Moulijn JA. The effect of high-temperature pre-treatment and water on the low temperature CO oxidation with Au/Fe₂O₃ catalysts. *Catal Lett*, 2005, 100: 1–2
- 14 Dat M, Okumura M, Tsubota S, Haruta M. Vital role of moisture in the catalytic activity of supported gold nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2129–2132
- 15 Su HY, Yang MM, Bao XH, Li WX. The effect of water on the CO oxidation on Ag(111) and Au(111) surfaces: A first-principle study. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17303–17310
- 16 Ojifinni RA, Froemming NS, Gong JL, Pan M, Kim TS, White JM, Henkelman G, Mullins CB. Water-enhanced low-temperature CO oxidation and isotope effects on atomic oxygen-covered Au(111). *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6801–6812
- 17 Somorjai GA. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. New York: John Wiley and Sons, 1994. 402–403
- 18 Fialko EF, Kikhtenko AV, Goncharov VB, Zamaraev KI. Similarities between reactions of methanol with Mo₅O₁₅⁺ in the gas phase and over real catalysts. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 5772–5773
- 19 Kimble ML, Castleman AW, Jr, Mitric R, Bürgel C, Bonacic-Koutecky V. Reactivity of atomic gold anions toward oxygen and the oxidation of CO: experiment and theory. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2526–2535
- 20 Wang YY, Zhang DJ, Zhu RX, Zhang CQ, Liu CB. A density functional theory study of the water-gas shift reaction promoted by neutral, anionic, and cationic gold dimers. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6215–6220
- 21 Wang YY, Zhang DJ, Yu ZY, Liu C. Mechanism of N₂O formation during NO reduction on the Au(111) surface. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 2711–2716
- 22 Wang F, Zhang DJ, Sun H, Ding Y. Theoretical investigation of the formation of hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ over anionic gold clusters Au_n⁻ (n=1–4). *J Phys Chem C*, 2007, 111: 11590–11597
- 23 Guo GL, Wang F, Sun H, Zhang DJ. Reactivity of silicon-doped carbon nanotubes toward small gaseous molecules in the atmosphere. *Int J Quantum Chem*, 2008, 108: 203–209
- 24 Wang F, Zhang DJ, Xu XH, Ding Y. Theoretical study of the CO oxidation mediated by Au₃⁺, Au₃, and Au₃⁻: Mechanism and charge state

- effect of gold on its catalytic activity. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18032–18039
- 25 Hay PJ, Wadt WR. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J Chem Phys*, 1985, 82: 299–310
- 26 Hay PJ, Wadt WR. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J Chem Phys*, 1985, 82: 270–283
- 27 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA. Gaussian 03, Revision D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004
- 28 Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet MJ, Delmon B. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. *J Catal*, 1993, 144: 175–192
- 29 Boccuzzi F, Chiorino A. FTIR study of CO oxidation on Au/TiO₂ at 90 K and room temperature. An insight into the nature of the reaction centers. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 5414–5416
- 30 Wallace WT, Whetten RL. Coadsorption of CO and O₂ on selected gold clusters: Evidence for efficient room-temperature CO₂ generation. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7499–7505

Theoretical study of the moisture-enhanced catalysis of CO oxidation over Au nanoparticles

LIU Dong, LIU Peng, ZHANG DongJu & LIU ChengBu

Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, China

Abstract: While Au nanoparticles were found to exhibit the moisture-enhanced catalysis towards low-temperature CO oxidation, the debate concerning the mechanism has still not been resolved. This work studies the microcosmic mechanism of the moisture-enhanced catalysis using density function theory. The Au₄ cluster was used as an example to determine the mechanism of CO oxidation and the role of H₂O plays in the reaction. The result indicates that, like the Au₄ cluster, H₂O also functions as a catalyst which lowers the activation barrier by altering the pathway of the reaction. The catalytic cycle includes four elementary steps: O₂+H₂O→OOH+OH, CO+OOH→CO₂+OH, CO+OH→COOH, and COOH+OH→CO₂+H₂O. Among them, the formation of the free radicals OOH and OH is the rate-determining step of the reaction, whose barrier is 100.31 kJ/mol and lower than that (161.41 kJ/mol) of the reaction where the water molecule does not participate. The present results rationally explain the moisture-enhanced catalysis observed by experiments and predicted the mechanism of the reaction at the molecular level.

Keywords: Au catalysis, CO oxidation, the enhanced mechanism of moisture, density functional theory