

甲醇在 SnO_2 (110) 表面的吸附与解离的理论研究

陈文凯¹, 刘书红¹, 陆春海²

(1. 福州大学 化学系, 福建 福州 350108; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

关键词: 二氧化锡; 甲醇; 吸附; 密度泛函理论; 过渡态

中图分类号: O643 文献标识码: A

研究气体分子在固体表面吸附过程的化学和物理性质在气体传感器研究方面有着重要的意义, 尤其是一些小分子与氧化物的作用受到人们广泛的关注. SnO_2 具有特殊的表面性质, 是适合用于催化有机物的光催化剂, 同时由于 SnO_2 在易燃易爆危险气体和有机物的检测等方面有着特殊而广阔的应用前景, 成为化学工作者研究的热点^[1-3]. 甲醇在 SnO_2 表面吸附解离的反应机理研究对许多金属氧化物作为催化剂的化学反应有着重要的理论指导作用^[4-6]. 傅立叶变换红外光谱 (FTIR), X-射线光电子能谱 (XPS) 以及程序升温脱附 (TPD) 等实验^[7] 表明甲醇在 SnO_2 (110) 面吸附时较短的时间内就分解生成甲氧基 (CH_3O), 观测到的稳定吸附物是甲氧基与氢原子, 随着温度的升高, 生成甲醛和 CHO 物种, 并且可以改变 SnO_2 的导电性. 由于 SnO_2 表面的晶体结构相当复杂, 早期研究从理论的角度对其进行研究比较困难, 但是随着计算机科学和量子化学计算技术的发展, 采用考虑周期边界的平板模型来模拟其 SnO_2 的表面是更加合理的方法^[8-10]. 密度泛函理论是近年来用的较多的研究小分子在固体表面反应的一种理论方法^[11,12]. 本文采用周期平板模型和密度泛函理论相结合来研究甲醇在 SnO_2 (110) 表面的吸附和解离.

1 计算模型和方法

计算工作使用 Materials Studio 软件包内的 Dmol³ 模块^[13,14] 来进行. 实验表征和理论计算均表明 (110) 表面是 SnO_2 的最稳定表面, 因此本文只考

虑甲醇在 (110) 表面的吸附. 考虑到计算的精度和效率, 本文采用 9 层平板和 (2×2) 的超晶胞模型来模拟 SnO_2 (110) 表面, 如图 1 所示. 计算中对内层电子作冻芯处理, 采用 ECP 赝势; 价电子采用双数值基组加极化函数展开 (DNP); C, H 和 O 原子采用全电子基组; 交换相关势采用广义梯度积分和 Perdew-Wang-91 泛函相结合的方法 (GGA-PW91); 计算过程 Quality 设为 medium; 优化收敛精度取程序内定值.

Calatayud 等人^[15] 利用平板模型和 Crystal 95 程序包中的 HF 和 PW-GGA 两种方法模拟了甲醇在 SnO_2 (110) 表面的吸附和解离反应. 他们的研究表明, 放开自由度进行优化的计算结果只对五配位和六配位的 Sn 产生影响, 而对氧原子影响不大. 甲醇有利的吸附位是 Sn_{5c} , 断裂 O-H 键后甲氧基吸附在 Sn_{5c} 位置, H 原子与邻近的桥位氧原子结合.

在计算过程中, 放开甲醇分子和上面四层原子的自由度进行优化, 固定下面的 O 和 Sn 原子. Calatayud^[15] 以及 Gillan 等人^[16] 计算了不同层数对 SnO_2 表面能的影响, 分别选用 6 层, 9 层平板和 12 层平板, 计算表明取 6 层平板模型就可以研究甲醇的吸附与解离反应. 为增加计算的精确度, 本文在计算中选取了 9 层平板来模拟该表面.

Bates 等人^[17] 采用同样的平板模型计算了甲醇在 TiO_2 (110) 洁净表面的吸附作用, 分别取覆盖度为 1 ML 和 1/2 ML (ML 定义为吸附的甲醇分子数与表面金属原子数之比) 的情况, 对吸附六种模型进行讨论, 结果表明羟基 O-H 键断裂, 甲氧基吸附

收稿日期: 2007-03-30; 修回日期: 2007-06-25.

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金 (10676007), 福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划, 福州大学科技发展基金 (2005-XQ-03) 和福建省重大基金专项 (2005HZ01-2-6) 资助.

作者简介: 陈文凯 (1969-), 男, 博士, 教授, E-mail: qc2008@fzu.edu.cn.

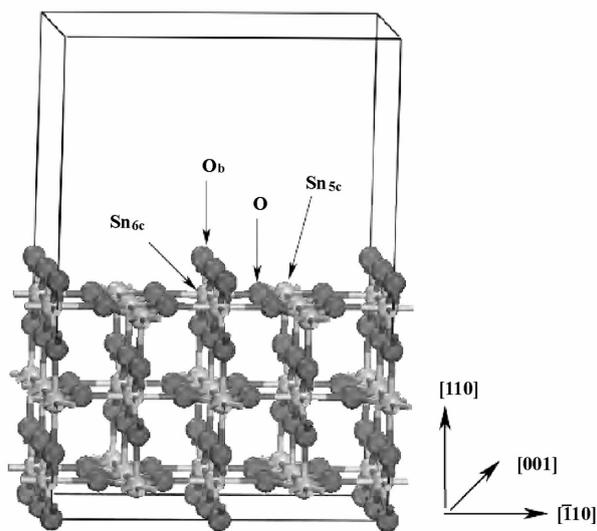


图1 化学计量比的 $\text{SnO}_2(110)$ 表面模型

Fig.1 The $\text{SnO}_2(110)$ stoichiometric surface

O_b and O represent the bridging and the in-plane oxygen atoms, Sn_{5c} and Sn_{6c} represent the five-fold-coordinated the six-fold-coordinated tin atoms, respectively.

在五配位的 Ti 上面, 氢原子和桥位氧结合的模型是稳定的构型, 没有发现 O - C 键断裂迹象. 综合文献^[15,16]的计算结果, 本文计算中取覆盖度为 1/4 ML 时甲醇分子在平面 O 和 Sn_{5c} 位吸附的初始构型进行优化, 并对甲醇分子中 O - H 键断裂的过渡态进行搜寻和构型优化.

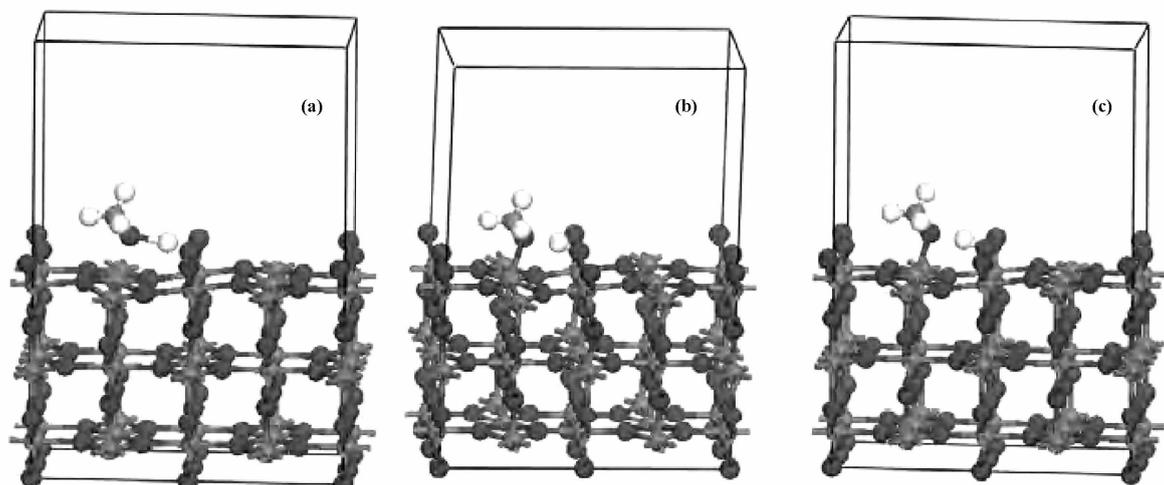


图2 甲醇在 $\text{SnO}_2(110)$ 表面吸附的优化构型

Fig. 2 The optimized structure for methanol adsorbed on $\text{SnO}_2(110)$ surface

(a) for methanol molecule, the reactant for decomposition reaction (b) for transition state and (c) for decomposition product

吸附能的定义是吸附前后各物质的总能量变化:

$$E_{\text{ads}} = E_A + E_M - E_{\text{MA}}$$

其中 E_{ads} 表示吸附能, E_A , E_M 分别表示吸附前吸附质和底物的总能量, E_{MA} 表示吸附后体系的总能量. 全部计算工作在 Intel Pentium 4 计算机上完成.

2 结果与讨论

2.1 吸附

对底物进行构型优化时, 放开上面四层原子, 计算表明氧化物表面有轻微的弛豫现象. Sn_{5c} 与表面 O 之间的距离由 0.2045 nm 变为 0.2049 nm, Sn_{6c} 与 O_b 之间的距离由 0.2017 nm 增大到 0.2023 nm, Sn_{6c} 与 O 之间的距离由 0.2089 nm 变化到 0.2098 nm.

分别对甲醇吸附在表面 O 和 Sn_{5c} 位的构型进行优化, 发现二者优化后得到的构型一样, 都是吸附在 Sn_{5c} 位置, 说明 Sn_{5c} 位是甲醇有利的吸附位. 以下均是针对甲醇在 Sn_{5c} 位的吸附进行讨论, 甲醇分子吸附过程中 O_b 、上层表面 O 以及 Sn_{5c} 都发生明显的重构现象. O_b 上移 0.026 nm, 表面 O 下移 0.012 nm, 而 Sn_{5c} 上移 0.014 nm, 并且桥氧弯向甲醇分子. 而第三和第四层原子的迟豫和重构现象不明显. 甲醇分子吸附前后以及过渡态的构型优化图如图 2 所示, 构型参数和吸附能列于表 1.

表 1 甲醇在 $\text{SnO}_2(110)$ 面吸附构型的几何参数(单位: nm)和吸附能(kJ/mol)Table 1 The geometrical parameter and adsorption energy for CH_3OH adsorbed on $\text{SnO}_2(110)$ surface

	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{free})$	(a) reactant	(b) ts	(c) product
$R_{\text{O-H}}/\text{nm}$	0.0967	0.1606	0.1635	0.1649
$R_{\text{O-C}}/\text{nm}$	0.1425	0.1435	0.1435	0.1434
$R_{\text{C-H}}/\text{nm}$	0.111	0.1097	0.1099	0.1098
$d_{\text{H-O}_b}/\text{nm}$	-	0.1124	0.1109	0.1020
$\text{BHd}_{\text{Sn}_5\text{c}_0}/\text{nm}$	-	0.2077	0.2063	0.2055
E_{ads}		226.7	183.9	227.2

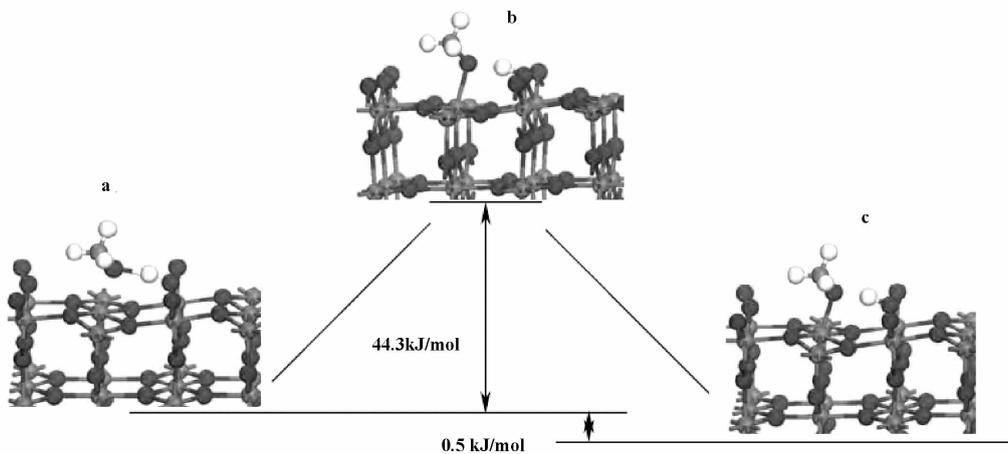
文献[16]报道的甲醇在 $\text{TiO}_2(110)$ 表面吸附的两个分子吸附构型和 3 个解离吸附构型的计算表明, 甲醇中的羟基氧与表面 Ti 结合的类似解离形式的吸附结构比较稳定, 并且随着覆盖度的降低吸附能升高, 而在覆盖度较高时分子间作用力比较明显, 甲醇分子之间相互影响, 使得吸附状态不稳定. 本文的优化构型结果中(c)构型与此构型相似. 与文献[15]中的计算结果比较, 发现本文得到的吸附能比他们用 Hartree-Fock 方法计算结果高, 接近于 PW-GGA 方法计算得到的吸附能 228.3 kJ/mol. 由于选用的覆盖度不同, 优化得到的构型相似, 但键长有所不同.

由表 1 可以看出, 甲醇分子吸附于 $\text{SnO}_2(110)$ 表面时, O - H 键被拉长到 0.1606 nm, 很容易断裂, 甲醇羟基 H 原子和 O_b 作用生成 O - H 键. 得

到的解离吸附构型才是稳定的吸附构型. 解离前后的吸附能只变化了 0.5 kJ/mol, 说明优化得到的分子吸附已经接近解离状态, 不存在分子甲醇在 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的吸附. 过渡态构型优化得到的总能量较高, 过渡态相对于解离后的吸附状态不稳定, 很快转化到能量较低的稳定态(c).

2.2 解离机理

计算采用过渡态搜索算法中的完全 LST/QST 方法^[18]寻找过渡态, 计算方法以及其它参数均与前面构型优化时相同. 对过渡态构型优化采用 TS 优化方法. 甲醇解离反应的能垒较低, 只有 44.3 kJ/mol, 说明很容易发生解离反应, 这和文献[15]覆盖度为 1 ML 以及 1/2 ML 时的计算结论一致. 其解离过程示意图如 3 所示.

图 3 甲醇在 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的解离路径示意图Fig. 3 The dissociation pathway for CH_3OH over the $\text{SnO}_2(110)$ surface

对甲醇解离吸附后的 Mulliken 电荷布居分析如表 2 所示, 由各原子上面所带的电荷量可以知道, 吸附后甲氧基带负电荷, H 带正电荷, 也就是产物

变为 CH_3O^- 和 H^+ , 并且底物 SnO_2 带有 -0.094 e 电荷. 由电荷转移可以看出羟基中的 H 在断裂后带有较多的正电荷, 说明桥氧上面的孤电子对与氢作

用, H 与 O_b 生成了新的 O - H 键, 甲氧基与底物作用时 Sn_{5c} 上面的电子向 CH_3O 移动, 使得甲氧基所带的电荷 (-0.357 e) 比自由甲醇分子中甲氧基带电量 (-0.256 e) 多.

表 2 甲醇在 SnO_2 (110) 表面解离吸体系的

Mulliken 电荷布居分析

Table 2 Mulliken population analysis for CH_3OH/SnO_2 (110) adsorption system (unit in e)

	free	(c) product
q(H)	0.256	0.451
q(O)	-0.503	-0.676
q(H1)	0.072	0.068
q(H2)	0.050	0.103
q(H3)	0.050	0.123
q(C)	0.075	0.025
q(CH_3O)	-0.256	-0.357

3 结 论

采用平板周期模型和密度泛函理论研究了甲醇在 SnO_2 (110) 表面的吸附, 解离吸附比较稳定. 对甲醇的吸附构型进行优化可以知道吸附于五配位的 Sn 上面比较稳定, 解离后的羟基 H 带有较多的正电荷, 与 SnO_2 中的桥氧 (O_b) 作用生成 O - H 键. 过渡态的计算表明甲醇很容易断裂 O - H 键, 反应能垒为 44.3 kJ/mol.

参考文献:

- [1] Wagner J F. *Science* [J], 2003, **300**: 1 245 ~ 1 246
- [2] Beltran A, Anderes J, Longo E, *et al. Appl. Phys. Lett.* [J], 2003, **83**: 635 ~ 637
- [3] Chen J S, Li H L, Huang J L. *Appl. Surf. Sci.* [J], 2002, **18**: 305 ~ 312
- [4] Xie Yun-long (谢云龙), Liu Guang-yu (刘广宇), Li Dan (李丹), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(1): 56 ~ 60
- [5] Yang Ji-hai (杨继海), Wang Yi-ping (王一平), Guo Cui-li (郭翠梨), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(6): 530 ~ 534
- [6] Tan Jian-hua (谭建华), Zhong Shun-he (钟顺和). *J.*

- Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(3): 245 ~ 248
- [7] Ouyang F, Yao S L, Tabata K. *Appl. Surf. Sci.* [J], 2000, **158**: 28 ~ 31
- [8] Melle-Franco M, Pacchioni G. *Surf. Sci.* [J], 2000, **461**: 54 ~ 66
- [9] Bates S P, Kresse G, Gillan M J. *Surf. Sci.* [J], 1997, **385**: 386 ~ 394
- [10] Rantala T T, Rantela S T. *Surf. Sci.* [J], 1998, **420**: 103 ~ 109
- [11] Liu Shu-hong (刘书红), Chen Wen-kai (陈文凯), Cao Mei-juan (曹梅娟), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(1): 46 ~ 50
- [12] Zhang Xiao-hang (张霄航), Zhang Min-hua (张敏华), Jiang Hao-xi (姜浩锡). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(6): 535 ~ 538
- [13] Delley B. *J. Chem. Phys.* [J], 1990, **92**(1): 508 ~ 517
- [14] Delley B. *J. Chem. Phys.* [J], 2000, **113**(18): 7 756 ~ 7 764
- [15] Calatayud M, Andres J, Beltan A. *Surf. Sci.* [J], 1999, **430**: 213 ~ 222
- [16] Gillan M J, Kantorovich L N, Lindan P J D. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* [J], 1996, **1**(6): 820 ~ 826
- [17] S. P. Bates, M. J. Gillan, G. Kresse. *J. Phys. Chem. B* [J], 1998, **102**: 2 017 ~ 2 026
- [18] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, *et al. Comp. Mat. Sci.* [J], 2003, **28**(2): 250 ~ 258

A Theoretical Study on the Adsorption and Decomposition of Methanol over SnO₂ (110) Surface

CHEN Wen-kai^{1*}, LIU Shu-hong¹, LU Chun-hai²

(1. Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Density functional theory and slab model are used to investigate methanol adsorption and decomposition on SnO₂(110) surface. The obtained result shows the most favorite adsorption site for methanol is the fivefold-coordinated tin atoms. The hydrogen atom was broken from hydroxyl group and bounded to the bridging oxygen atom (O_b) of SnO₂ to form the new H - O bond. The calculated activation energy barrier for methanol dissociation reaction over SnO₂ surface is 44.3 kJ/mol.

Key words: SnO₂; Methanol; Adsorption; Density functional theory; Transition state

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国化学会和中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院科学出版基金资助、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生;用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容,本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价18.00元。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅,欢迎来稿。