

PdAu(100) 和 PdAu(111) 双金属表面的密度泛函理论研究

李 倩¹, 陶敏莉^{1,2}, 张敏华^{1*}

(1. 天津大学 石油化工技术开发中心, 天津 300072; 2. 天津大学 理学院, 天津 300072)

摘要: 采用密度泛函理论 (Density Functional Theory DFT) 研究 Au(100) 和 Au(111) 表面含有不同 Pd 构型时表面的形成能. 结果表明, 非连续 Pd 构型的形成能较连续 Pd 构型的低, 在表面易形成, 其中第二临位 Pd 对构型被证实是乙烯与醋酸结合生成醋酸乙烯反应中催化活性最高的构型. 随后计算 CO 在不同表面 Pd 原子的顶位吸附能和 Pd 原子的 d 带中心, 结果显示表面 Pd 原子与相邻金原子之间几乎没有电子传递, 并且 PdAu(111) 表面的 Pd 原子 d 带中心随周围 Au 原子个数的增加而远离费米能级, 伴随着 CO 在其上吸附能的减小, 但是同样的趋势在 PdAu(100) 表面不存在. 最后, 通过计算, CO 在金属表面的吸附机理为 CO 成键轨道 5σ 的电子传递给 Pd 原子的 d 带, 而 Pd 原子的 d 带电子又反馈回 CO 的反键轨道 $2\pi^*$.

关键词: 密度泛函理论; PdAu(100); PdAu(111); 醋酸乙烯

中图分类号: O643; TQ426

文献标志码: A

双金属表面由于独特的物理与化学性质, 特别是优越的催化性能, 受到人们广泛关注. 研究发现, 双金属催化剂的催化性能优于纯金属的原因在于双金属之间存在协同作用, 具体分为电子配位作用 (Electronic ligand effect) 和几何集团作用 (Geometric ensemble effect)^[1-3]. 那么, 要理解双金属催化剂的催化性质, 催化反应机理以及指导未来催化剂的开发, 对双金属催化剂表面金属之间相互作用的研究显得尤为重要.

钯金双金属催化剂对 CO 氧化^[4], 乙炔三聚形成苯^[5], 醋酸乙烯合成^[6], 乙醇选择性氧化^[7], 氢气氧化成双氧水^[8], 以及碳氢化合物加氢^[9] 等反应都具有较高的选择性和活性, 近年来受到越来越多的关注. 其中, 钯金双金属催化剂的一个重要应用就是乙烯气相法合成醋酸乙烯单体. Han 等^[10] 发现工业应用的钯金催化剂活性比原有纯 Pd 催化剂提高了 16 倍, 并检测出起主要活性作用的是同时具有 100 面和 111 面的钯金合金粒子. Chen 等^[11] 实验发现钯金合金的第二临位 Pd 对构型对醋酸乙烯合成反应的催化活性最高, 并且 100 面比 111 面的催化活性高, 作者解释为 Pd 与 Au 之间的集团作用. Han 等^[12] 对 AuPd(100) 合金单晶表面经扫描隧道显微镜 (STM) 扫描发现第二临位 Pd 对的构型在表面出现的几率很大, 并不是随机分布. 在 Au/

Pd(111) 合金表面也观察到了这种现象^[13].

由于实验条件的局限, 造成合金表面原子的分布以及相互作用无法精确描述. 研究者开始采用分子模拟方法来探究 PdAu 合金的表面性质. Yuan 等^[14] 采用 DFT 计算 PdAu(111) 表面的不同构型, 解释了第二临位 Pd 对在表面存在的合理性, 并发现 Pd—Au 键较 Pd—Pd 键与 Au—Au 键稳定. 同样的结果在 Mazzone 等^[15] 计算中也得到. Yuan 等^[16] 第一性原理研究 PdAu(100) 表面的催化作用, 结果表明集团作用在醋酸合成中起主要作用, 但并没有涉及配位作用.

我们通过计算 PdAu(100) 和 PdAu(111) 表面不同构型的形成能、Pd 原子的 d 带中心、探针分子 CO 在表面的吸附能来探究合金表面的性质, 包括表面稳定性、配位作用、集团作用、不同表面的催化活性, 希望能够帮助对醋酸乙烯钯金催化剂的理解, 指导开发出活性更高的催化剂.

1 计算模型和计算方法

1.1 计算模型

通过构建超胞模型模拟研究 PdAu(100) 和 PdAu(111) 表面不同构型的性质, 其中 Au(100) 和 Au(111) 均由 4 层 Au 以及 1.5 nm 的真空层构成. 在水平面, 构建 4×4 的超胞模型. 构建的表面分别

收稿日期: 2012-12-14; 修回日期: 2013-01-12.

作者简介: 李倩 (1987-), 女, 硕士研究生, 从事分子模拟、应用催化研究.

* 通讯联系人, E-mail: mh Zhang@tju.edu.cn.

含有 1 个、2 个、3 个、4 个以及 5 个 Pd 原子以模拟不同 Pd 构型表面的热力学稳定性, 如图 1 所示. Au 晶胞常数的优化值与实验值之间相差不超过

4%. 整个计算过程固定最下面的 2 层金原子, 第一、二层原子和吸附分子 CO 均不固定.

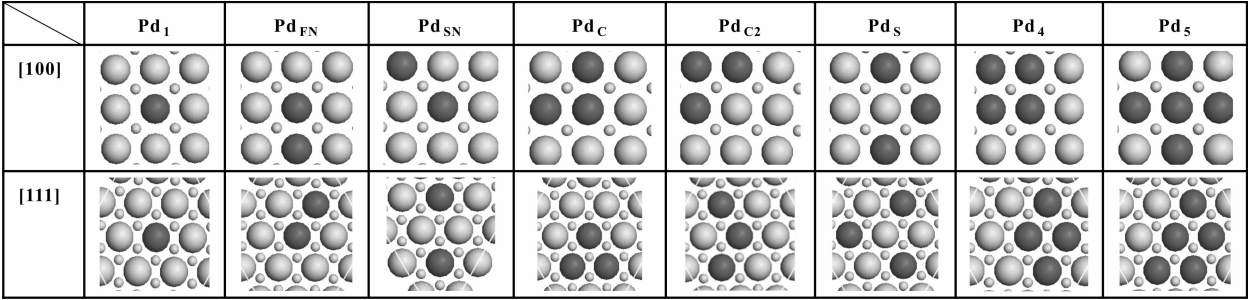


图 1 PdAu(100) 和 PdAu(111) 表面不同构型

Fig. 1 Different ensembles in PdAu(100) and PdAu(111) surfaces

Dark balls are Pd atoms, light balls Au atoms. Pd₁ represents the ensemble with one Pd atom on surface; Pd_{FN} two continuous Pd atoms; Pd_{SN} two second neighbor Pd atoms; Pd_C three continuous Pd atoms; Pd_{C2} second ensemble with three continuous Pd atoms; Pd_S three separate Pd atoms; Pd₄ four continuous Pd atoms; Pd₅ five continuous Pd atoms.

1.2 计算方法

所有计算在 Material Studio 程序包中的 Dmol³ 模块^[17]上完成. 采用密度泛函理论 (Density functional theory DFT) 方法进行计算. 计算 CO 吸附能时, DFT 中处理电子之间交换相关能的广义梯度近似 (General gradient-corrected GGA) 方法的计算值偏大^[18], 采用 GGA 中的 RPBE 函数后结果改善^[19]. 因而所有的结构优化以及能量计算均采用 GGA 中的 RPBE 函数. 原子核处理方法采用密度泛函赝势 DFT Semi-core Pseudopots (DSPP), 基组选用 DNP. 所有计算都基于自旋非限制波函数. 电子能量计算中的自洽收敛标准为 1×10^{-5} eV.

不同表面的形成能和 CO 分子在表面的吸附能分别定义为:

形成能: $E_f = [E_{PdAu} - E_{Au-slab} + N_{Pd} * (E_{Au-bulk} - E_{Pd-atom})] / N_{Pd}$, (1)

其中 E_{PdAu} 代表 PdAu 表面的总能量, $E_{Au-slab}$ 代表纯 Au 表面的能量, $E_{Au-bulk}$ 代表体相中每个金原子的能量, $E_{Pd-atom}$ 代表独立 Pd 原子的能量, N_{Pd} 代表合金表面 Pd 原子的个数.

吸附能: $E_{ad} = E_{PdAu} + E_{CO} - E_{CO/PdAu}$, (2)

其中 E_{PdAu} 代表 PdAu 表面的能量, E_{CO} 代表 CO 分子的能量, $E_{CO/PdAu}$ 代表 CO 分子在 PdAu 表面吸附后体系的总能量.

2 结果与讨论

2.1 形成能

为了定量研究钯金双金属表面不同 Pd 构型的

热力学稳定性, 运用公式 (1) 计算各构型的形成能 (表 1). 形成能 E_f 计算结果是负值, 值越小表示对应的构型越稳定, 越容易在合金表面形成. 表 1 显示 PdAu(100) 表面上 Pd₁ 构型的形成能 (-2.76 eV) 稍大于 Pd_{SN} 和 Pd_S 构型 (-2.77 eV), 而 Pd_{FN} (-2.74 eV)、Pd_C (-2.73 eV)、Pd_{C2} (-2.73 eV)、Pd₄ (-2.71 eV)、Pd₅ (-2.71 eV) 构型的形成能随着表面 Pd 原子个数的增加近似递增, 并且均大于 Pd₁、Pd_{SN} 和 Pd_S 构型. PdAu(111) 表面非连续 Pd 构型的形成能稍有不同, 其中 Pd₁ 构型的形成能 (-2.90 eV) 稍小于 Pd_{SN} 和 Pd_S 构型的 (-2.89 eV), 但连续 Pd 构型与 PdAu(100) 表面的趋势相同. 综上所述, Au(100) 和 Au(111) 表面上能量稳定的构型是 Pd₁ 构型以及非连续 Pd 构型 (Pd_{SN} 和 Pd_S 构型); 连续 Pd 构型随着表面 Pd 原子个数增加, 形成能越来越高: Pd_{FN} < Pd_C ≈ Pd_{C2} < Pd₄ ≤ Pd₅, 越来越不稳定. 基于形成能, 可以推测 Pd 原子在合金表面的分布倾向于形成单独以及非连续 Pd 构型, 连续 Pd 构型出现的概率相对较小. Han 等人^[12]实验结合概率计算发现 PdAu(100) 合金表面单独 Pd 构型 (Pd₁ 构型) 出现的概率最大, 大概是 43% 左右; 第二临位 Pd 对 (Pd_{SN} 构型) 大概为 33%; 而本研究中的 Pd_C、Pd_{C2}、Pd₄、Pd₅ 等连续 Pd 构型小于 5%. 该实验结果与本研究形成能的变化趋势基本一致, 进一步说明本文预测 PdAu(100) 和 PdAu(111) 表面上不同构型稳定性所采用的计算形成能这种方法的合理性.

表 1 不同构型的形成能

Table 1 The formation energies of different ensembles

Formation energy E_f/eV	Pd_1	Pd_{FN}	Pd_{SN}	Pd_{C}	Pd_{C2}	Pd_{S}	Pd_4	Pd_5
PdAu(100)	-2.76	-2.74	-2.77	-2.73	-2.73	-2.77	-2.71	-2.71
PdAu(111)	-2.90	-2.86	-2.89	-2.83	-2.85	-2.89	-2.82	-2.81

在 PdAu 合金表面, Au 原子倾向于在表面富集,这是由于 Au 的表面能(1.63 J/m^3)低于 Pd 的表面能(2.05 J/m^3),同时钯原子在合金表面呈随机无序分布,但是在小范围内是有序的,称为短程有序^[20](short-range order, SRO),例如第二临位 Pd 对(Pd_{SN})构型. Goodman 等^[11]已实验证实 Pd_{SN} 构型对醋酸乙烯合成反应的催化活性最高,相同的结果由 Yuan 等^[16]通过 DFT 研究也得到. 他们解释这是由于这种短程有序构型在空间距离上小于反应物分子,能够使反应物在局部空间吸附后容易结合,因而具有较高的反应活性. 从表 1 数据可以看出,这种短程有序构型在表面上能够稳定存在,那么若是控制合金表面这种构型的形成,催化剂的活性将会大大提高. 这种活性可控型催化剂势必是以后新型催化剂的发展趋势.

2.2 PdAu 双金属表面作用以及吸附性质

2.2.1 Pd—Au 键 为了研究合金表面 Pd 与 Au 原子之间的电子作用,图 2 中列出了 PdAu(100) 和 PdAu(111) 表面 Pd_1 构型(细线)和 Pd_{SN} 构型(短划线)的 Pd 原子以及相邻 Au 原子的 d 带分态密度图(the projected density of d-states PDOS). 图中还列出了纯 Au 和纯 Pd 表面 Au 和 Pd 的 PDOS 曲线(加粗线). 图 2b, d 中两个表面上 Pd_1 与 Pd_{SN} 构型的 Au 原子 d 带 PDOS 曲线与纯 Au 相比,变化非常小,近似不变. 图 2a、c 中,两个表面上 Pd_1 与 Pd_{SN} 构型中 Pd 原子的 d 带 PDOS 曲线比纯 Pd 表面的窄且高,这是由于 Pd 原子受到比它大的金原子的局部压缩,使得 Pd 原子的 d 带电子更加局域化. 另外,图 2a, b 显示 PdAu(100) 表面的 Pd_1 和 Pd_{SN} 构型 Pd 原子与 Au 原子的 d 带之间重叠区域非常小,那么,可以推测 PdAu(100) 表面 Pd 原子与相邻 Au 原子之间几乎没有电子传递,相互作用很弱. 图 2c, d 的曲线证实 PdAu(111) 表面也存在这种情况,与 Mazzone^[15]等采用团簇模型研究 PdAu(100) 和 PdAu(111) 所得的结果一致. 通过 Mulliken 电荷进一步分析表面 Pd 与 Au 的电子传递: PdAu(100)

表面 Pd_1 构型 Pd 原子的 Mulliken 电荷为 0.262 e, 相邻 Au 原子为 -0.046 e, Au 原子向 Pd 原子传递了 0.043 个电子; PdAu(111) 表面, Pd 原子为 0.262 e, 相邻 Au 原子为 -0.043 e, Au 向 Pd 传递了 0.046 个电子. 在两个表面, Au 向 Pd 原子的电子传递都很小,说明 Pd 与相邻 Au 之间的作用很弱,与 PDOS 曲线分析得出的结论一致.

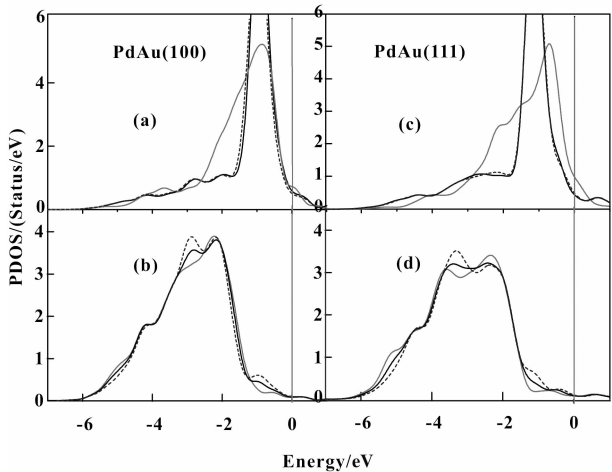


图 2 Pd_1 和 Pd_{SN} 构型以及纯 Pd 和纯 Au 表面的 PDOS 图

Fig.2 The projected density of d-states of Pd (in panel a, c) and adjacent Au (in panel b, d) of Pd_1 (fine lines) and Pd_{SN} (dashed lines) ensembles.

Bold lines are clean surfaces. 0 eV is Fermi energy level

2.2.2 协同作用 双金属的配位作用是指双金属在形成合金过程中,表面局部原子之间会产生电荷传递,轨道杂化以及晶格应变,结果引起催化性能改变^[21-22]. 化学反应的前提是反应物分子在催化剂上的化学吸附,由于过渡金属表面的吸附行为是吸附分子与该过渡金属 d 带电子之间相互作用的结果,因而本文采用 Hammer 和 Nørskov^[23]所提出的 d 带模型来研究配位作用. 该模型提出,过渡金属与吸附分子之间的相互作用可以分为两部分:一部分由过渡金属原子的 s 和 p 电子做贡献;另一部分由过渡金属原子的 d 电子做贡献. 其中 d 带中心

$E_{d,Pd}$ 与金属表面的吸附强度有直线关系. CO 分子在不同表面 Pd 原子上的顶式吸附可以消除集团作用的影响, 通过计算不同构型 Pd 原子的 d 带中心

与 CO 在不同构型上顶式吸附能之间的关系来解释 Pd 与 Au 的配位作用, 所有计算结果列于表 2.

表 2 CO 的顶位吸附能以及 Pd 原子的 d 带中心
Table 2 The adsorption energies for CO and the positions of Pd d band centers

E/eV	Pd ₁	Pd _{FN}	Pd _{SN}	Pd _C	Pd _{C2}	Pd _S	Pd ₄	Pd ₅
$E_{d,Pd-PdAu(100)}$	-1.43	-1.45	-1.48	-1.37	-1.37	-1.37	-1.44	-1.30
$E_{d,Pd-PdAu(111)}$	-1.63	-1.59	-1.63	-1.58	-1.58	-1.61	-1.57	-1.56
$E_{ad,PdAu(100)}$	1.18	1.21	1.18	1.24	1.24	1.17	1.25	1.32
$E_{ad,PdAu(111)}$	1.06	1.10	1.07	1.17	1.15	1.07	1.19	1.24

表 2 中 PdAu(111) 表面不同构型 Pd 原子的 d 带中心数据显示: 连续 Pd 构型随着表面 Pd 原子数量增加, Pd 原子 $E_{d,Pd}$ 值的变化趋势是: $Pd_1 < Pd_{FN} < Pd_C \approx Pd_{C2} < Pd_4 < Pd_5$, 这可能是由于 Pd 原子受到比其大的 Au 原子的局部压缩作用随着 Pd 原子周围 Au 个数的减少造成的^[15], 也就是配位作用引起的. Pd_1 、 Pd_{SN} 以及 Pd_S (非连续 Pd) 构型的 d 带中心变化不大, 可能由于这些构型中 Pd 原子相邻的 Au 原子数没有变化. 由此得出结论, PdAu(111) 表面的 Pd 原子与周围 Au 原子之间存在配位作用, 致使 d 带中心发生变化, 从而影响表面的吸附性质甚至反应活性. 另外, 图 3b 的曲线显示对于连续 Pd 构型, 随着表面 Pd 原子数目增加, d 带中心距费米能级越来越近, 吸附能由 1.06 eV 线性增加到 1.24 eV, 与 d 带模型的结论一致. 对于 PdAu(100) 表面, 表 2 显示表面 Pd 原子的 d 带中心同样受到周围 Au 原子的影响, 但二者没有直线关系, 例如 Pd_1 (-1.43 eV)、 Pd_S (-1.37 eV) 以及 Pd_4 (-1.44 eV), d 带中心与吸附能之间也没有直线关系(图 3a 所示), 不遵循 d 带模型. 但是吸附能却随着表面 Pd 原子周围 Au 原子数的增加而减小, 呈直线关系. 那么对于 PdAu(100) 表面, d 带中心并不能直接反映配位作用对催化活性的影响, 这一结果与 Yuan 等^[24]的计算结果一致.

前面已经提到 Chen 等^[11]实验发现对于醋酸乙烯合成反应, 钯金合金 100 面比 111 面的催化活性高, 这样的结论一定程度上也可以从表 2 的数据得到. 对于同一构型, 100 表面 Pd 原子的 d 带中心较 111 表面的更靠近费米能级, 例如 Pd_{SN} 的 $E_{d,Pd}$ 值分别是 -1.48 eV(100) 和 -1.63 eV(111), 同时 CO

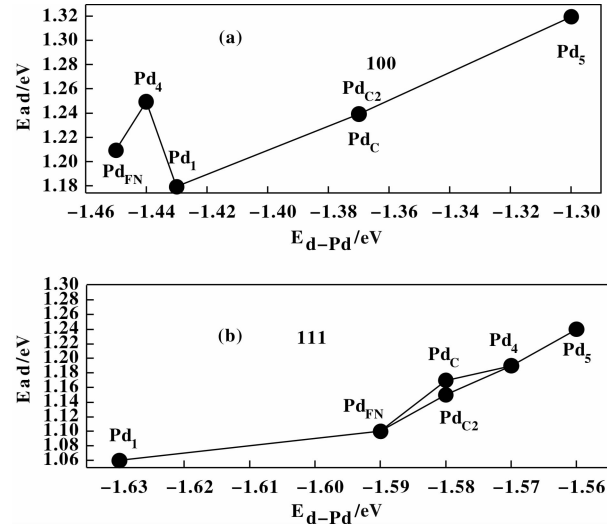


图 3 d 带中心与 CO 的吸附能之间的关系
Fig. 3 The correlations among (a) $E_{d,Pd-PdAu(100)}$ and $E_{ad,PdAu(100)}$, (b) $E_{d,Pd-PdAu(111)}$ and $E_{ad,PdAu(111)}$

在 100 表面 (1.18 eV) 的吸附能也高于 111 表面 (1.07 eV). 那么对于醋酸乙烯合成反应而言, 反应物分子乙烯和醋酸分子在 100 表面比在 111 表面的吸附强度强, 这更利于反应物分子的活化从而结合生成产物醋酸乙烯分子.

双金属表面金属之间还存在另外一种相互作用: 集团作用. 集团作用是指双金属表面特定空间距离引起催化活性变化, 这种作用在某种程度上更重要. 对于醋酸乙烯合成反应, 实验以及计算结果均证实集团作用对反应活性以及选择性的重要性. Chen^[11]等在不同 Pd 负载量的 Pd/Au(100) 和 Pd/Au(111) 催化剂上合成醋酸乙烯, 结果显示催化活

性分别在 Pd 负载量为 0.07 ML 和 0.05 ML 时急剧增强后减小, 经过 IRAS 测定发现 Pd 原子以独立 Pd 单体存在, 并且形成第二临界 Pd 对构型, 同时 100 面的活性远高于 111 面. 作者提出主要是由于表面 Pd 与 Au 之间的集团作用, 100 面上 Pd_{SN} 构型中两个 Pd 之间的距离为 0.408 nm, 更接近于反应速控步骤分子结合的最优空间距离 0.33 nm, 而 111 面上的距离为 0.499 nm. Yuan 等的 DFT 计算数据^[16]显示对于 PdAu(100)面^[16]: Pd_{SN} 构型上, 乙烯的吸附能 0.66 eV, 醋酸根 2.06 eV, 醋酸乙烯 0.53 eV, 反应活化能 1.17 eV; 表面全为 Pd 原子的构型 (Pd_{ML}), 对应的能量数据分别为 1.04 eV, 2.41 eV, 0.93 eV, 1.30 eV, 均大于 Pd_{SN} 构型上的数据, 充分说明 Pd_{SN} 这种特殊构型的催化活性比全 Pd 表面也就是连续 Pd 构型高.

结合本文以及文献, 可以解释协同作用在钯金合金催化醋酸乙烯合成反应时的重要性. 1. Pd_{SN} 的高活性: 以 100 面为例, Pd 原子与 Au 原子组成的 Pd_{SN} 构型比连续 Pd 构型的 E_{d-Pd} 值小, 与吸附分子的作用弱, Pd_{SN} 上产物分子醋酸乙烯 (0.53 eV) 较 Pd_{ML} (0.93 eV) 更容易脱附, 避免分解. 更为重要的是 Pd_{SN} 构型中, 乙烯分子以及醋酸分子吸附在对角的 Pd 原子上, 空间上最容易结合, 表现为 Pd_{SN} (1.17 eV) 上反应的活化能小于 Pd_{ML} (1.30 eV). PdAu(111) 表面同样适用. 2. 100 面的高活性: 100 面上 Pd 原子的 E_{d-Pd} 较 111 面的大, 对反应物分子有更强的吸附作用, 有利于反应物的活化进一步生产反应物, 同时, 100 面上 Pd_{SN} 构型中两个 Pd 之间的距离为 0.408 nm, 比起 111 表面的 0.499 nm, 更接近于反应速控步骤分子结合的最优空间距离 0.33 nm, 因而催化活性更高, 同样, 活性高低主要是由于集团作用.

综上所述, 双金属 PdAu 催化剂合成醋酸乙烯的催化活性同时受到表面配位作用以及集团作用的影响, 但是表面配位作用影响较弱, 集团作用的影响更为显著.

2.2.3 CO 在金属表面的吸附机理 我们还研究了 CO 在金属表面吸附时, CO 与金属之间的作用机理. 从图 4a, b 中可以看到吸附 CO 分子前后 Pd 原子的 PDOS 曲线变化较大, 说明 CO 对金属有较强的作用. 图中 CO 的 PDOS 曲线和吸附 CO 后 Pd 原子的 d 带 PDOS 曲线在 -9.5 eV, -7 eV 和 1 eV 左右有明显的重叠峰. CO 的 PDOS 曲线在 -9.5 eV

处的峰是 CO 的成键轨道 4σ 轨道, -7 eV 处的峰是 CO 的成键轨道 5σ 轨道, 1 eV 处的峰是 CO 的反键轨道 2π* 轨道. 由图中可以看出吸附 CO 后 Pd 原子的 d 带 PDOS 曲线在 -9.5 eV 和 -7 eV 处有明显的峰出现, 这说明 CO 吸附在 Pd 表面后, CO 的 4σ 轨道和 5σ 轨道向 Pd 的 d 带传递了电子, 但是 4σ 轨道与 Pd 原子 d 带作用较弱; 同时在 1 eV 处, Pd 原子吸附 CO 后的峰比吸附前窄且高度降低, 而 CO 在吸附后出现了明显的峰, 这说明金属的 d 带电子又回馈到 CO 的反键轨道 2π* 轨道, 这一结论与 Blyhoder^[3-15]提出的 CO 与金属之间的作用机理一致.

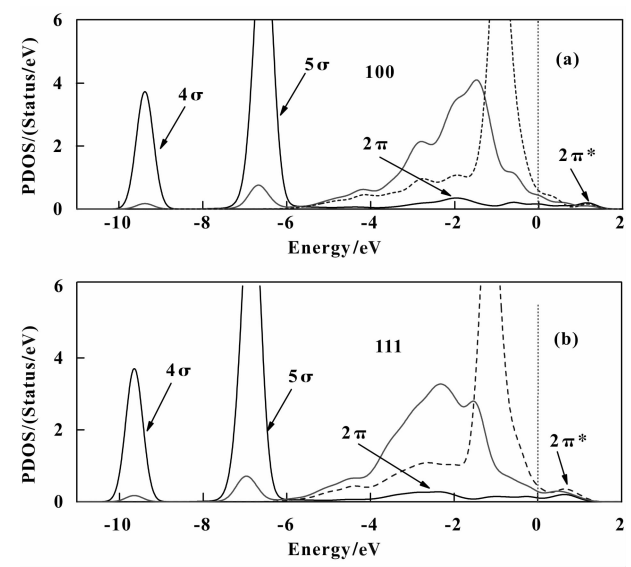


图4 Pd₁ 构型 Pd 原子吸附前与吸附后以及 CO 的 PDOS
Fig.4 The PDOS of CO(fine line), clean Pd (bold line) and adsorbed Pd (dashed line) of Pd₁ ensemble

3 结 论

基于密度泛函理论 DFT 计算了 PdAu(100) 和 PdAu(111) 双金属表面不同构型的形成能、Pd 原子的 d 带中心以及 CO 在金属表面的吸附能. 得到以下结论:

(1) PdAu(100) 和 PdAu(111) 双金属表面的非连续 Pd 构型 (Pd₁、Pd_{SN}、Pd_S) 比连续 Pd 构型 (Pd_{FN}、Pd_C、Pd_{C2}、Pd₄、Pd₅) 的形成能低, 在表面更易形成. 连续 Pd 构型的表面 Pd 原子个数越多, 形成能越大, 构型越不稳定. 另外, 对于醋酸乙烯合成反应有很高催化活性的第二临界 Pd 对构型在表面上能够稳定存在.

(2) PdAu(100) 和 PdAu(111) 双金属表面的不同构型中, Pd 原子与相邻 Au 原子的相互作用很弱, 几乎没有电子传递。PdAu(111) 表面 Pd 与相邻 Au 存在配位作用, 表现为随着 Pd 原子周围 Au 原子个数增加, Pd 原子 d 带远离费米能级, 吸附强度减弱。但在 PdAu(100) 表面 d 带中心的变化不能直接反映配位作用对吸附性质以及催化活性的影响。

(3) 对于醋酸乙烯合成反应, 100 面的活性高于 111 面且 Pd_{SN} 构型的催化活性最高, 这是双金属表面 Pd 与 Au 之间配位作用与集团作用共同影响的结果, 但集团作用更重要。

(4) CO 在 PdAu(100) 和 PdAu(111) 双金属表面的顶式吸附机理是: CO 吸附到表面 Pd 原子后, CO 的 4σ 轨道和 5σ 轨道向 Pd 原子的 d 带传递电子, 而电子又通过 Pd 的 d 带回馈到 CO 的反键轨道 2π* 轨道。

参考文献:

- [1] Fernandez-Garcia M, Anderson J A, Haller G L. Alloy formation and stability in Pd-Cu bimetallic catalysts [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 16247-16254.
- [2] Ponc V. Alloy catalysts: the concepts [J]. *Appl. Catal. A*, 2001, **222**: 31-45.
- [3] Hager T, Rauscher H, Behm R J. Interaction of CO with PdCu surface alloys supported on Ru (0001) [J]. *Surf. Sci.*, 2004, **558**: 181-194.
- [4] Gao F, Wang Y L, Goodman D W. CO oxidation over AuPd(100) from ultrahigh vacuum to near-atmospheric pressures: CO adsorption-induced surface segregation and reaction kinetics [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**: 14993-15000.
- [5] Baddeley C J, Tikhov M, Hardacre C, *et al.* Ensemble effects in the coupling of acetylene to benzene on a bimetallic surface: A study with Pd{111}/Au [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(6): 2189-2194.
- [6] Chen M S, Kumar D, Yi C W, Goodman D W. The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold [J]. *Science*, 2005, **310**: 291-293.
- [7] Villa A, Janjic N, Spontoni P, *et al.* Au-Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity [J]. *Appl. Catal. A*, 2009, **364**: 221-228.
- [8] Landon P, Collier P J, Papworth A J, *et al.* Direct formation of hydrogen peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst [J]. *Chem. Commun.*, 2002, **18**: 2058-2059.
- [9] Venezia A M, Parola V L, Pawelec B, Fierro J L G. Hydrogenation of aromatics over Au-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: support acidity effect [J]. *Appl. Catal. A*, 2004, **264**(1): 43-51.
- [10] Han Y F, Wang J H, Kumar D, *et al.* A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd-Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts [J]. *J. Catal.*, 2005, **232**: 467-475.
- [11] Chen M S, Luo K, Wei T, *et al.* The nature of the active site for vinyl acetate synthesis over Pd-Au [J]. *Catal. Today*, 2006, **117**: 37-45.
- [12] Han P, Axnanda S, Lyubinetsky I, Goodman D W. Atomic-scale assembly of a heterogeneous catalytic site [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**: 14355-14361.
- [13] Li Z J, Furlong O, Calaza F, *et al.* Surface segregation of gold for Au/Pd(111) alloys measured by low-energy electron diffraction and low-energy ion scattering [J]. *Surf. Sci.*, 2008, **602**: 1084-1091.
- [14] Yuan D W, Gong X G, Wu R Q. Atomic configurations of Pd atoms in PdAu(111) bimetallic surfaces investigated using the first-principles pseudopotential plane wave approach [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**: 085428(1/5).
- [15] Mazzone G, Rivalta I, Russo N, Sicilia E. Interaction of CO with PdAu(111) and PdAu(100) bimetallic surfaces: A theoretical cluster model study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**: 6073-6081.
- [16] Yuan D W, Gong X G, Wu R Q. Origin of high activity and selectivity of PdAu(001) bimetallic surfaces toward vinyl acetate synthesis [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**: 1539-1543.
- [17] Delley B. From molecules to solids with the DMol3 approach [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 7756-7764.
- [18] Mason S E, Ginberg I, Rappe A M. First-principles extrapolation method for accurate CO adsorption energies on metal surfaces [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**: 161401(1/4).
- [19] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**: 7413-7421.
- [20] Gordon P. The Order-Disorder Transformation. Principles of Phase Diagrams in Material Systems; McGraw-Hill; New York, 1968, 107.
- [21] Rodriguez J A, Goodman D W. The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces [J]. *Science*, 1992, **257**: 897-903.

- [22] Kitchin J R, Nørskov J K, Barteau M A, Chen J G. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**: 156801–156804.
- [23] Hammer B, Nørskov J K. Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts [J]. *Surf. Sci.*, 1995, **343**(3): 211–220.
- [24] Yuan D W, Gong X G, Wu R Q. Ensemble effects on ethylene dehydrogenation on PdAu(001) surfaces investigated with first-principles calculations and nudged-elastic-band simulations [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**: 233401 (1/4).

DFT Study on PdAu(100) and PdAu(111) Bimetallic Surfaces

LI Qian¹, TAO Min-li^{1,2}, ZHANG Min-hua^{1*}

(1. Tianjin University R&D Center for Petrochemical Technology, Tianjin 300072, China;

2. Department of Chemistry, School of Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Density Functional Theory (DFT) was carried out to calculate the formation energy of different ensembles in Au(100) and Au(111) surfaces. The ensembles of noncontinuous Pd atoms were found to be more energy-stable than continuous configurations on surfaces, and the second neighbor Pd pair was the most active sites for synthesizing vinyl acetate. The adsorption energy of CO on atop site and d band center of Pd in different ensembles were also investigated to research the synergistic effect between Pd and Au. The results showed that there was little electron transfer between Pd atoms and adjacent Au atoms on both surfaces and d band center and adsorption energy of CO decreased with the increasing number of Au atoms around Pd atoms in PdAu(111) surfaces, which didn't exist in PdAu(100) surfaces. Finally, the mechanism of CO-metal interaction can be considered as donation from the CO-5 σ state to metal and back donation from metal to the CO-2 π^* state.

Key words: DFT; PdAu(100); PdAu(111); vinyl acetate