

学校编码: 10384
学号: 20520080150200

分类号__密级
UDC__

廈門大學

博士学位论文

铂基纳米粒子表面和催化过程的密度泛函理论研究
A DFT Study of Surface and Catalysis Processes at Pt-based
Nanoparticles

朱天玮

指导教师姓名: 孙世刚教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2014 年 2 月

论文答辩时间: 2014 年 3 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: __
评阅人: __

2014 年 3 月

A thesis submitted to Xiamen University for P.H. Degree

**A DFT Study of Surface and Catalysis Processes at
Pt-based Nanoparticles**

By Tianwei Zhu

Supervisor: *Prof.* Shi-Gang Sun

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces
College of Chemistry and Chemical Engineering
Xiamen University

March, 2014

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章：绪论.....	1
1.1 能源与催化剂.....	1
1.2 结构与催化活性.....	2
1.3 理论计算方法及发展.....	5
1.3.1 量子力学计算方法.....	6
1.3.2 微观动力学反应模型.....	8
1.4 本论文的研究目的和设.....	12
第二章：表面氧化物形成与高指数晶面稳定性.....	15
2.1 引言.....	16
2.2 计算方法与模型.....	16
2.2.1 DFT 计算方法.....	16
2.2.2 热动力学计算.....	17
2.3 结果与讨论.....	19
2.3.1 DFT 计算方法.....	19
2.3.2 氧存在下的铂表面稳定性研究.....	21
2.3.3 铂二十四面体的合成及其理论构建.....	24
2.4 本章小结.....	27
第三章：表面氧化物的形成对钯纳米粒子合成的影响.....	29
3.1 引言.....	30
3.2 计算方法与模型.....	31
3.2.1 DFT 计算方法.....	31
3.2.2 热动力学计算.....	32
3.3 结果与讨论.....	33
3.3.1 表面结构与稳定性.....	33
3.3.2 热力学研究.....	35
3.3.3 钯立方体纳米粒子的合成及理论构建.....	37

3.4 本章小结.....	40
第四章：有氧条件下 Pt (110) 晶面重构的密度泛函研究.....	43
4.1 引言.....	44
4.2 计算方法与模型.....	45
4.2.1 DFT 计算方法.....	45
4.2.2 热动力学计算.....	45
4.3 结果与讨论.....	46
4.3.1 无氧吸附的(110)表面研究.....	46
4.3.2 氧存在下 Pt(110)表面稳定性研究.....	47
4.3.2.1 Pt(110)-(1×1)晶面上氧原子吸附研究.....	48
4.3.2.2 Pt(110)-(1×2)晶面上氧原子吸附研究.....	49
4.3.2.3 Pt(110)-(1×3)晶面上氧原子吸附研究.....	50
4.3.2.4 Pt(110)-(1×4)晶面上氧原子吸附研究.....	52
4.3.3 氧存在下 Pt(110)表面稳定相图.....	53
4.4 本章小结.....	55
第五章：铂催化剂上蒸汽甲烷转换反应机理的研究.....	59
5.1 引言.....	60
5.2 计算方法与模型.....	62
5.3 结果与讨论.....	63
5.3.1 Pt(111)表面一氧化碳合成反应.....	64
5.3.2 Pt(533)表面一氧化碳合成反应.....	67
5.3.3 Pt(210)表面一氧化碳合成反应.....	70
5.3.4 铂表面上的水分解反应.....	73
5.3.4.1 Pt(111)表面上的水分解反应.....	73
5.3.4.2 Pt(533)表面上的水分解反应.....	75
5.3.4.3 Pt(210)表面上的水分解反应.....	77
5.3.5 铂表面上甲烷的分解过程.....	78
5.4 本章小结.....	79
第六章：铂和铑催化剂上的蒸汽甲烷转换反应的动力学.....	83
6.1 引言.....	84
6.2 计算方法与模型.....	85
6.3 结果与讨论.....	88
6.3.1 铂表面上蒸汽甲烷转换反应的动力学.....	89

6.3.1.1 温度的影响.....	89
6.3.1.2 铂表面上甲烷蒸汽反应的反应级数和表观活化能.....	91
6.3.2 铑表面上蒸汽甲烷转换反应的动力学.....	92
6.3.2.1 温度的影响.....	93
6.3.2.2 铑表面上甲烷蒸汽反应的反应级数和表观活化能.....	94
6.3.3 铂催化剂与铑催化剂活性比较.....	96
6.4 本章小结.....	98
第七章：铂铑合金催化剂上水汽合成反应的密度泛函理论和微反应动力学模拟.....	101
7.1 引言.....	102
7.2 计算方法与模型.....	104
7.2.1 DFT 计算方法.....	104
7.2.2 微观反应动力学模拟.....	105
7.3 结果与讨论.....	107
7.3.1 DFT 计算讨论.....	108
7.3.1.1 水解离过程的研究.....	108
7.3.1.2 二氧化碳合成反应.....	111
7.3.2 微观反应动力学模拟.....	117
7.4 本章小结.....	125
第八章：结论和展望.....	129
博士期间发表论文目录.....	133
致谢.....	135

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1: Introduction	1
1.1 Energy and catalysis	1
1.2 Structure sensitivity	2
1.3 Computational methods	5
1.3.1 Quantum chemical calculations.....	6
1.3.2 Microkinetic modeling.....	8
1.4 Scope of the thesis	12
Chapter 2: Roughening of Pt Nanoparticles Induced by Surface-Oxide	
Formation	15
2.1 Introduction	16
2.2 Method	16
2.2.1 DFT calculations.....	16
2.2.2 Thermodynamical considerations.....	17
2.3 Results and discussions	19
2.3.1 DFT calculations.....	19
2.3.2 Surface stability plot of O/Pt surfaces.....	21
2.3.3 THH Pt NPs formation.....	24
2.4 Conclusions	27
Chapter 3: Oxide Formation on Palladium Nanoparticles	29
3.1 Introduction	30
3.2 Method	31
3.2.1 DFT calculations.....	31
3.2.2 Thermodynamical considerations.....	32
3.3 Results and discussion	33
3.3.1 Structures and relative stabilities.....	33
3.3.2 Thermodynamics.....	35

3.3.3 Pd nanoparticles formation.....	37
3.4 Conclusion.....	40
Chapter 4: Reconstruction of Clean and Oxygen-Covered Pt(110)	
Surfaces	43
4.1 Introduction.....	44
4.2 Method.....	45
4.2.1 DFT calculations.....	45
4.2.2 Thermodynamical considerations.....	45
4.3 Results and discussion.....	46
4.3.1 Clean surfaces.....	46
4.3.2 Oxygen-covered surfaces.....	47
4.3.2.1 Oxygen on Pt(110)-(1×1).....	48
4.3.2.2 Oxygen on Pt(110)-(1×2).....	49
4.3.2.3 Oxygen on Pt(110)-(1×3).....	50
4.3.2.4 Oxygen on Pt(110)-(1×4).....	52
4.3.3 Surface stability plot of O/Pt(110).....	53
4.4 Conclusion.....	55
Chapter 5: The CO Recombination Reaction in the Steam Methane Reforming by Pt Catalysts.....	
5.1 Introduction.....	60
5.2 Computational details.....	62
5.3 Results and discussion.....	63
5.3.1 CO formation on Pt(111).....	64
5.3.2 CO formation on Pt(111).....	67
5.3.3 CO formation on Pt(210).....	70
5.3.4 H ₂ O dissociation on Pt.....	73
5.3.4.1 H ₂ O dissociation on Pt(111).....	73
5.3.4.2 H ₂ O dissociation on Pt(533).....	75
5.3.4.3 H ₂ O dissociation on Pt(210).....	77
5.3.5 Dissociative CH ₄ dissociation on Pt surfaces.....	78
5.4 Conclusion.....	79
Chapter 6: Microkinetics of Steam Methane Reforming on Platinum and	

Rhodium Metal Surfaces	83
6.1 Introduction	84
6.2 Computational details	85
6.3 Results and discussion	88
6.3.1 The kinetic of the steam reforming reaction on the Pt surfaces.....	89
6.3.1.1 Influence of temperature.....	89
6.3.1.2 Reaction order and apparent activation energies of the reaction on the Pt surfaces.....	91
6.3.2 The kinetic of the steam reforming reaction on the Rh surfaces.....	92
6.3.1.1 Influence of temperature.....	93
6.3.1.2 Reaction order and apparent activation energies of the reaction on the Rh surfaces.....	94
6.3.3 Comparison of the Pt and Rh catalyst.....	96
6.4 Conclusion	98
Chapter 7: A DFT Modeling and Microkinetics Simulation Study of Pt-Re Synergy in the Water-Gas Shift Reaction	101
7.1 Introduction	102
7.2 Computational details	104
7.2.1 DFT calculations.....	104
7.2.2 Microkinetic simulations.....	105
7.3 Results and discussion	107
7.3.1 DFT results.....	108
7.3.1.1 Water dissociation.....	108
7.3.1.2 CO oxidation.....	111
7.3.2 Microkinetic simulations.....	117
7.4 Conclusion	125
Chapter 8: Summary and Outlook	129
List of Publications	133
Acknowledgements	135

摘要

本论文的主要工作是从理论基础角度上来研究一些重要工业反应，例如蒸汽甲烷重整和水煤气变换反应与铂催化剂结构灵敏性的关系。使用第一性原理的密度泛函理论方法分析铂和钯的表面结构和表面基元反应，并通过与热力学反应条件相关联研究铂的表面性质，同时通过微观动力学反应模型来模拟计算体系的宏观反应情况。研究工作旨在阐明在不同反应体系下的高指数铂纳米晶面的反应能垒和与之相关的反应途径，并通过与低指数密堆积表面，和不同金属如铑和钯等贵金属的不同表面相比较进一步深入认识铂高指数晶面对反应活性的影响。在一般情况下，具有开放表面的纳米粒子比表面原子紧密排列的纳米粒子显示出更优异的催化活性，这主要是因为开放表面具有更高密度的低配位原子。但由于高指数晶面具有较高的表面能，不能够稳定存在，故合成具有高指数晶面的纳米粒子是非常具有挑战性的。最近通过电化学方法制备出具有不同阶梯面的高指数晶面围成的铂二十四面体纳米粒子，同时发现该纳米粒子对乙醇电氧化具有非常高的反应活性。本文从表面氧化物形成与高指数晶面稳定性的关联，理论构建了铂二十四面体纳米粒子。本论文的主要研究内容如下。

通过使用密度泛函理论与热动力学相结合的方法，我们研究了在电化学条件下铂纳米粒子的热力学平衡状态。我们发现，在高电位高氧原子覆盖的情况下，实验观察得到的二十四面体（THH）纳米粒子由高配位不饱和的（520）晶面组成。由于高指数晶面往往比密堆积的低指数晶面拥有更高的化学或电化学活性，故铂二十四面体纳米粒子对于提高各种（电）催化反应的活性方面是非常具有潜力的。实验发现钯纳米粒子也可以形成具有二十四面体结构的纳米粒子，故我们在本论文中也探讨了钯纳米粒子的热力学平衡态，并与铂纳米粒子做以比较。同时使用相同的方法研究了由氧吸附而引起的Pt(110)表面重构的现象。

本论文同时开展了在不同晶面的金属催化剂（包括铂，铑和镍金属）上的重要工业催化反应的研究。首先我们研究并比较铑和铂作为催化剂对蒸汽甲烷转换反应的活性。通过量子化学理论计算和微观反应动力学模型模拟，我们研究了由表面吸附的碳氢粒子（CH）和氧原子（O）反应合成一氧化碳的三种不同的途径，发现CH键直接断裂产成原子碳并与原子氧直接反应生成一氧化碳同CH首先同氧原子生成甲酰基（CHO），然后甲

酰基解离生成一氧化碳互为竞争反应。氧在表面的热力学形成过程对反应总速率和催化剂的稳定性起着重要作用。同时因为铈纳米粒子因其对水解反应的高催化活性使其成为蒸汽甲烷转换反应的首选催化金属。

接下来我们研究了低温水气合成 (WGS) 反应。该反应在许多工业生产过程中, 如蒸汽重整产生氢气, 甲烷和其他烃类, 醇类的合成起着重要的作用。虽然WGS反应已在铜, 铁和镍催化剂上得到了广泛研究, 但是在铂表面上的WGS反应的研究则相对较少。最近, 实验研究发现, WGS反应的反应活性在铂铈合金催化剂上明显高于单金属的铂和铈催化剂。我们使用密度泛函理论和微观反应动力学模型来研究在紧密堆积的铂, 铈和铂铈金属合金表面上的WGS反应。模拟结果证明了在水煤气变化反应中, 铂与铈在合金中具有较强的协同效应。该效应主要表现在水解反应中, 铈比铂具有更高的反应活性。

本论文系统的研究了表面吸附物对不同阶梯表面稳定性的影响, 并通过与热力学理论相结合, 成功预测得到由不同晶面围成的纳米粒子。利用密度泛函理论和微观反应动力学模型我们研究了不同表面结构和金属对不同工业催化反应的影响, 可以为设计具有更高催化活性的催化剂提供有建设性的建议。

本论文是在国家留学基金委资助下, 在厦门大学和荷兰埃因霍温科技大学研究组共同完成。

关键词: 密度泛函理论; 铂单晶面; 铂二十四面体纳米粒子; 蒸汽转换反应; 水汽合成反应

Abstract

The aim of the present work is to understand the structure sensitivity of catalysis by Pt from a fundamental point of view for a number of industrially important reactions *i.e.* steam methane reforming and the water-gas shift reaction. To accomplish this, we used quantum-chemical studies to analyze the structure of Pt and Pd surfaces as a function of the thermodynamic conditions, the elementary reaction steps that make up the mechanism of the reactions and microkinetic simulations to compute macroscopic rates. The work mainly focuses on the energetics of relevant reaction paths on high-index Pt surfaces and compare these to those for closed-packed surfaces and to various surfaces of other precious metals such as Rh and Pd. In general, nanoparticles with open surfaces show superior catalytic activity in comparison to ones with closely packed surface atoms. This is related to the presence of a high density of low-coordinated atoms in the former. The synthesis of nanoparticles with open-structure surfaces is challenging due to their higher surface energies. Such shape-controlled particles have recently been obtained by electrochemical synthesis – for instance, tetrahedral (THH) shaped nanoparticles composed of high-index surfaces with varying step-edge site density can be prepared with very high activity in electro-oxidation of ethanol.

Using DFT calculations and thermodynamic considerations we studied the equilibrium shape of Pt nanoparticles (NPs) under electrochemical conditions in chapter 2. We found that at very high oxygen coverage, obtained at high electrode potentials, the experimentally-observed tetrahedral (THH) NPs consist of high-index (520) faces. Since high-index surfaces often show higher (electro-)chemical activity in comparison to their close-packed counterparts, the THH NPs are promising candidates for various (electro-)catalytic applications. Chapter 3 explores similar phenomena for Pd nanoparticles. Chapter 4 is a study of the oxygen-adsorbate induced reconstruction of the Pt(110) surface.

Chapter 5 investigates steam methane reforming (SMR) by quantum-chemical DFT calculations for planar and stepped Pt surfaces. Three different pathways towards CO formation from adsorbed CH_{ad} and O_{ad} have been studied. The pathway with CH bond breaking prior to CO bond formation is in competition with the pathway involving the formyl (CHO) species. The thermodynamics of oxygen formation play an important part in the overall rate and catalyst stability. Comparison of microkinetic simulations between Rh and Pt

shows that its high reactivity towards water activation makes Rh the preferred catalyst in SMR.

The low-temperature water-gas shift (WGS) reaction plays an important role in many industrial processes such as steam reforming of methane and other hydrocarbons and alcohols for hydrogen production as well as methanol synthesis. While WGS has been extensively studied on Cu, Fe, and Ni catalysts, relatively little efforts have been made to understand the WGS reaction on Pt surfaces. Recently, it has been experimentally found that the WGS activity of a PtRe alloy is significantly higher than that of monometallic Pt and Re surfaces. In Chapter 7, we use DFT and microkinetic simulations to model the WGS reaction for close-packed Pt, Re and PtRe surfaces. The simulations confirm the synergetic effect of PtRe alloys for the WGS reaction. It relates to more favorable water activation on Re as compared to Pt.

Keywords: DFT; Pt single crystal surfaces; Pt tetrahedral nanoparticle;
Steam methane reforming; Low-temperature water-gas shift reaction

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库