

文章编号: 1000-5862(2017)04-0429-09

MgO(001) 表面负载 CrW_2O_9 团簇构型和 电子结构的理论研究

张 会¹ 朱 佳^{1*} 樊跃华¹ 章永凡²

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 福州大学化学学院, 福建 福州 350116)

摘要: 采用基于第一性原理的分子动力学与量子力学相结合的方法, 对 CrW_2O_9 团簇在 $\text{MgO}(001)$ 完整表面的吸附构型、稳定性以及电子结构进行了系统的研究. 研究表明, CrW_2O_9 团簇通过 Cr、W 以及 O 原子与 $\text{MgO}(001)$ 表面作用, 并可能以六元环、帽状或双环结构沉积在 $\text{MgO}(001)$ 表面, 其中热力学最稳定的吸附构型为 CrW_2O_9 团簇以六元环的结构吸附在 $\text{MgO}(001)$ 完整表面. 吸附后, 有较多的电子从表面转移到团簇, 与 $\text{W}_3\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ 体系相比, CrW_2O_9 团簇的电子态出现在 $\text{MgO}(001)$ 表面的带隙中, 且主要为 Cr 3d 轨道的贡献, 这将对体系的催化性能产生显著影响.

关键词: CrW_2O_9 团簇; $\text{MgO}(001)$ 表面; 密度泛函理论; 构型和电子结构

中图分类号: O 641 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.04.18

0 引言

过渡金属氧化物因其在催化、光敏以及磁性材料等方面具有广泛的应用前景而在物理、化学和材料科学领域引起广泛关注^[1-5]. 其中第六族的过渡金属(Cr、Mo、W)氧化物经常被用作很多工业催化剂, 尤其钨氧化物是一种非常重要的催化剂, 在乙烯水化制乙醇^[6]、烷烃异构化^[7]、醇类的氧化^[8]、NO 选择性还原^[9]和烯烃的复分解^[10]等反应中具有很高的催化活性和选择性. 近几年来, 为了提高钨氧化物的催化性能, 人们将其它过渡金属元素掺入钨氧化物. 研究表明, 钨氧化物中掺杂其它元素以后大大提高了烷烃的氧化脱氢^[11-13]以及醇的脱水^[14]的催化性能. C. Tagusagawa 等^[15]实验研究发现 $\text{Nb}_x\text{W}_{10-x}$ 氧化物是一种高活性的混合金属氧化物固体酸催化剂, 对傅-克烷基化、水解和酯化反应具有较高的催化活性. B. Y. Jibri 等^[11]实验研究发现混合金属钨氧化物中掺入其它过渡金属(V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn)以后可以有效地提高对丙烷氧化脱氢反应的选择性和催化活性. 目前, 气相条件下掺杂型钨氧化物例如 $\text{Mo}_x\text{W}_{(3-x)}\text{O}_6^-$ ($x = 0 \sim 3$)^[16], $\text{Mo}_{(3-x)}\text{W}_x\text{O}_y^-$ ($x = 0 \sim 3, y = 3 \sim 9$)^[17], $\text{MW}_2\text{O}_9^{-10}$ ($M = \text{V}, \text{Nb},$

Ta)^[18]的构型和催化反应活性已较为明确. Chen Wenjie 等^[18]采用密度泛函理论对气相掺杂型钨氧化物团簇 $\text{MW}_2\text{O}_9^{-10}$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 的结构和电子性质的理论研究结果表明, 除了 TaW_2O_9^- 团簇的热力学最稳定结构为链状结构以外, $\text{MW}_2\text{O}_9^{-10}$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 团簇的最稳定构型均为六元环结构. 此外他们还分别对 CO 与 W_3O_9^+ 团簇以及 VW_2O_9 团簇的氧化反应进行了理论研究, 研究表明, 1 个 V 取代了 W_3O_9 中的 1 个 W 之后, 氧化活性得到有效提高. 该类催化剂多以纳米团簇形式负载在金属或氧化物载体上, 它们自身存在多种可能构型, 再加上团簇与载体之间成键形式复杂(不同类型过渡金属和氧原子均可与载体作用), 使得负载型金属元素掺杂的钨氧化物团簇催化剂体系的研究更具有挑战性. 此外, 催化剂载体的类型也会对团簇的形貌和催化剂的性能产生重大影响. 前期工作中, 本课题组选用 $\text{MgO}(001)$ 表面为载体, 对 W_3O_9 团簇沉积在 $\text{MgO}(001)$ 表面的形貌和电子结构进行了研究, 本文将在前期工作的基础上, 采用分子动力学与量子力学相结合的方法对 Cr 掺杂的 W_3O_9 团簇(即 CrW_2O_9 团簇)沉积在 $\text{MgO}(001)$ 表面的构型、稳定性以及电子结构进行系统研究. 这对于深入了解该类催化剂催化性能与组成和结构的敏感性, 设计出高活性负载

收稿日期: 2016-11-25

基金项目: 国家自然科学基金(21403094) 江西省自然科学基金(20142BAB216031) 和江西师范大学博士启动基金资助项目.

通信作者: 朱 佳(1984-), 女, 湖南益阳人, 讲师, 博士, 主要从事复杂固体表/界面体系电子结构的理论研究. E-mail: jia_zhu@jxnu.edu.cn

型双金属氧化物纳米团簇催化剂具有重要的科学意义和应用前景.

1 计算方法及模型

采用基于密度泛函理论(DFT)的赝势平面波方法对 CrW_2O_9 团簇负载在 $\text{MgO}(001)$ 表面的吸附构型进行优化. 在构型优化中选取重复平板模型来模拟 $\text{MgO}(001)$ 表面, 选取的平板厚度为 3 层, 为避免平板之间的相互作用, 平板间的真空层厚度设置为 1.5 nm. 为避免团簇之间的相互作用, $\text{MgO}(001)$ 表面选取的超单胞大小为 6×6 , 包括 108 个 Mg 原子和 108 个 O 原子. 计算过程中所有原子均采用 US 型赝势, 选取 PW91 型交换相关泛函, 平面波截止能为 396 eV. 鉴于超单胞较大, K 点仅选取 Γ 点. 所有优化过程中, 除固定最下面一层 Mg 原子和 O 原子以外, 其它原子均放开优化. 本文的计算工作均采用 VASP 程序完成^[19-21].

与金属团簇^[22]和钨氧化物团簇 W_3O_9 ^[23-24] 相比, CrW_2O_9 团簇在 $\text{MgO}(001)$ 表面的沉积情况更为复杂. 在 CrW_2O_9 团簇中, 有 2 种金属原子(W 原子和 Cr 原子), 2 种端氧原子(1 种与 W 原子成键, 1 种与 Cr 原子成键)以及 2 种桥氧原子(1 种位于 2 个 W 原子之间, 1 种位于 W 原子和 Cr 原子之间), 这些原子均可能与表面成键, 因此 CrW_2O_9 团簇在 $\text{MgO}(001)$ 表面存在多种可能的吸附构型. 为了尽可能地找到 CrW_2O_9 团簇在 $\text{MgO}(001)$ 表面吸附的最稳定构型并尽可能降低人为因素, 采用基于第一性原理的分子动力学的方法^[25]对 CrW_2O_9 团簇在 $\text{MgO}(001)$ 表面的吸附过程进行研究, 然后从中选取有代表性的构型进行更加精确的优化. 动力学模拟的初始构型考虑了 CrW_2O_9 团簇不同的放置形式. 由于动力学模拟的计算量较大, 动力学模拟过程中平面波截止能设置为 200 eV. 模拟的温度为 600 K, 模拟时间为 10 ps, 时间步长为 1 fs. 模拟过程中可以产生 10 000 个构型. 再每隔 50 步取出一个构型, 每个动力学模拟过程中取出 200 个构型. 本课题组前期对 $\text{W}_3\text{O}_9/\text{TiO}_2(110)$ ^[26] 以及 $\text{W}_3\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ ^[24] 等体系的研究表明采用分子动力学模拟和量子力学相结合的方法来确定复杂吸附体系的构型是可行的.

2 计算结果及讨论

2.1 气相中 CrW_2O_9 团簇构型优化的结果

首先, 考察了气相 CrW_2O_9 团簇的构型. 采用 US

型赝势和 PW91 型交换相关泛函对 CrW_2O_9 团簇的构型进行优化. 计算中将 CrW_2O_9 团簇放置在一个边长为 2 nm 的立方盒子中, 来模拟孤立的气相 CrW_2O_9 团簇. 图 1 给出了气相中 CrW_2O_9 团簇的最稳定构型及相应的构型参数. 为了便于描述, 将 CrW_2O_9 团簇中 Cr 原子周围的未成键的端氧原子和桥氧原子以及 W 原子周围的未成键的端氧原子和桥氧原子分别用符号 O_t^{Cr} 、 O_b^{Cr} 、 O_t^{W} 和 O_b^{W} 表示, 团簇中 Cr 原子周围的与表面成键的端氧原子和桥氧原子, 以及 W 原子周围的端氧原子和桥氧原子则分别用符号 O_t^{Cr} 、 O_b^{Cr} 、 O_t^{W} 和 O_b^{W} 表示. 吸附后形成帽氧的端氧原子用符号 $\text{O}_t^{\text{W-Cr}}$ 表示, 位于表面中的氧原子用符号 O_s 表示.

如图 1 所示, 气相中 CrW_2O_9 团簇以六元环的平面结构稳定存在, 具有 C_{2v} 的对称性, 与 Chen Wenjie 等^[18]对气相 MW_2O_9 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 的构型研究结果一致(MW_2O_9 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), 中性团簇均以六元环的平面结构稳定存在). 六元环由 2 个钨原子, 1 个铬原子和 3 个桥氧原子构成. $\text{Cr}-\text{O}_b^{\text{Cr}}$ 、 $\text{W}-\text{O}_b^{\text{Cr}}$ 和 $\text{W}-\text{O}_b^{\text{W}}$ 的键长分别为 0.178 1、0.189 3 和 0.190 5 nm. 此外, 每一个金属原子分别与 2 个端氧原子成键, $\text{Cr}=\text{O}_t^{\text{Cr}}$ 双键和 $\text{W}=\text{O}_t^{\text{W}}$ 双键的键长分别为 0.158 9 和 0.172 4 nm, $\text{W}-\text{W}$ 和 $\text{Cr}-\text{W}$ 之间的距离分别为 0.341 0 和 0.346 0 nm. 与前期工作中采用 B3LYP 高斯型原子轨道基组^[27-28]对 CrW_2O_9 团簇的研究结果相比, 本文得到的 CrW_2O_9 团簇构型与 B3LYP 方法得到的构型相近(团簇中各键长以及键角的差别分别小于 0.004 nm 和 1.5°).

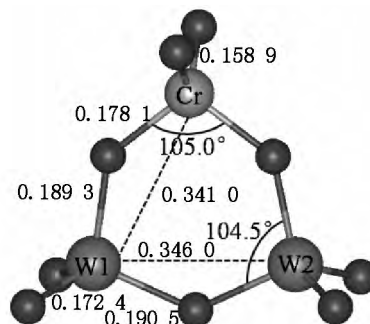


图 1 气相中 CrW_2O_9 团簇的构型图和结构参数

2.2 $\text{MgO}(001)$ 表面负载 CrW_2O_9 团簇构型优化的结果
在动力学模拟结果的基础上, 选取典型的吸附构型作为初始结构, 采用更高的精度进行优化, 最终得到 5 种最为可能的 CrW_2O_9 团簇负载在 $\text{MgO}(001)$ 表面的构型. 图 2 给出了 CrW_2O_9 团簇以及 CrW_2O_9 团簇与 $\text{MgO}(001)$ 表面的界面处的构型参数.

模型 M1 是 CrW_2O_9 团簇吸附在 $\text{MgO}(001)$ 表面的最稳定构型. 如图 2(a) 所示, 在模型 M1 中,

CrW_2O_9 团簇以竖直方式,通过 W 原子和相邻 O 原子结合在 $\text{MgO}(001)$ 表面, Cr 原子及其周围的 O 原子则远离表面. 在该模型中,团簇通过 3 根 $\text{O}_t^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键,1 根 $\text{O}_b^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键和 2 根 $\text{W}-\text{O}_s$ 键吸附在 $\text{MgO}(001)$ 表面,这 3 种吸附键的平均键长分别为 0.219、0.208、0.204 nm. 负载后,团簇作用的表面 Mg 原子均发生面外弛豫(0.008~0.027 nm),与团簇作用的 2 个面氧(O_s)原子发生更大程度的弛豫,分别朝面外弛豫了 0.038 和 0.046 nm. 与气相团簇的构型相比,吸附以后 CrW_2O_9 团簇仍保持气相中的六元环结构,但团簇的构型发生明显改变,其中 2 根 $\text{W}-\text{O}_b^{\text{W}}$ 键被明显削弱,键长较气相中增长了约 0.010 nm, $\text{W}=\text{O}_t^{\text{W}}$ 键也不同程度地被削弱,键长较气相增长了 0.001~0.005 nm.

在模型 M2 中(图 2(b)), CrW_2O_9 团簇主要通过 W2 原子以及 2 个 W 原子周围的端 O 原子吸附在表面. 该模型中,虽然 Cr 原子及其周围的端 O 原子仍未与 $\text{MgO}(001)$ 表面成键,但与模型 M1 相比,团簇倾向于平行吸附在 $\text{MgO}(001)$ 表面. CrW_2O_9 团簇与表面之间的吸附键数目较模型 M1 减少了 3 根,形成 2 根 $\text{O}_t^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键和一根 $\text{W}-\text{O}_s$ 键, $\text{O}_t^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键的平均键长(0.219 nm)与模型 M1 中相同,而 $\text{W}-\text{O}_s$ 键的键长(0.190 nm)较模型 M1 缩短了约 0.014 nm. 在该模型中,表面中与团簇作用的 2 个 Mg 原子分别朝面外弛豫了 0.015、0.020 nm. 由于此模型中 $\text{W}-\text{O}_s$ 键的强度比模型 M1 中 $\text{W}-\text{O}_s$ 键的强度更强,所以与团簇作用的 O_s 原子较模型 M1 中的 O_s 原子发生更大程度的弛豫(0.051 nm). 与气相 CrW_2O_9 团簇相比,负载后 CrW_2O_9 团簇仍然保持了气相中的六元环结构,但结构也改变了较多,由于 W2 与表面有很强作用,使得 $\text{W2}-\text{O}_b^{\text{W}}$ 键明显被削弱,键长较气相增长了 0.026 nm,相应的 O_b^{W} 原子另一侧的 $\text{W1}-\text{O}_b^{\text{W}}$ 键缩短,部分 $\text{W}=\text{O}_t^{\text{W}}$ 键被削弱.

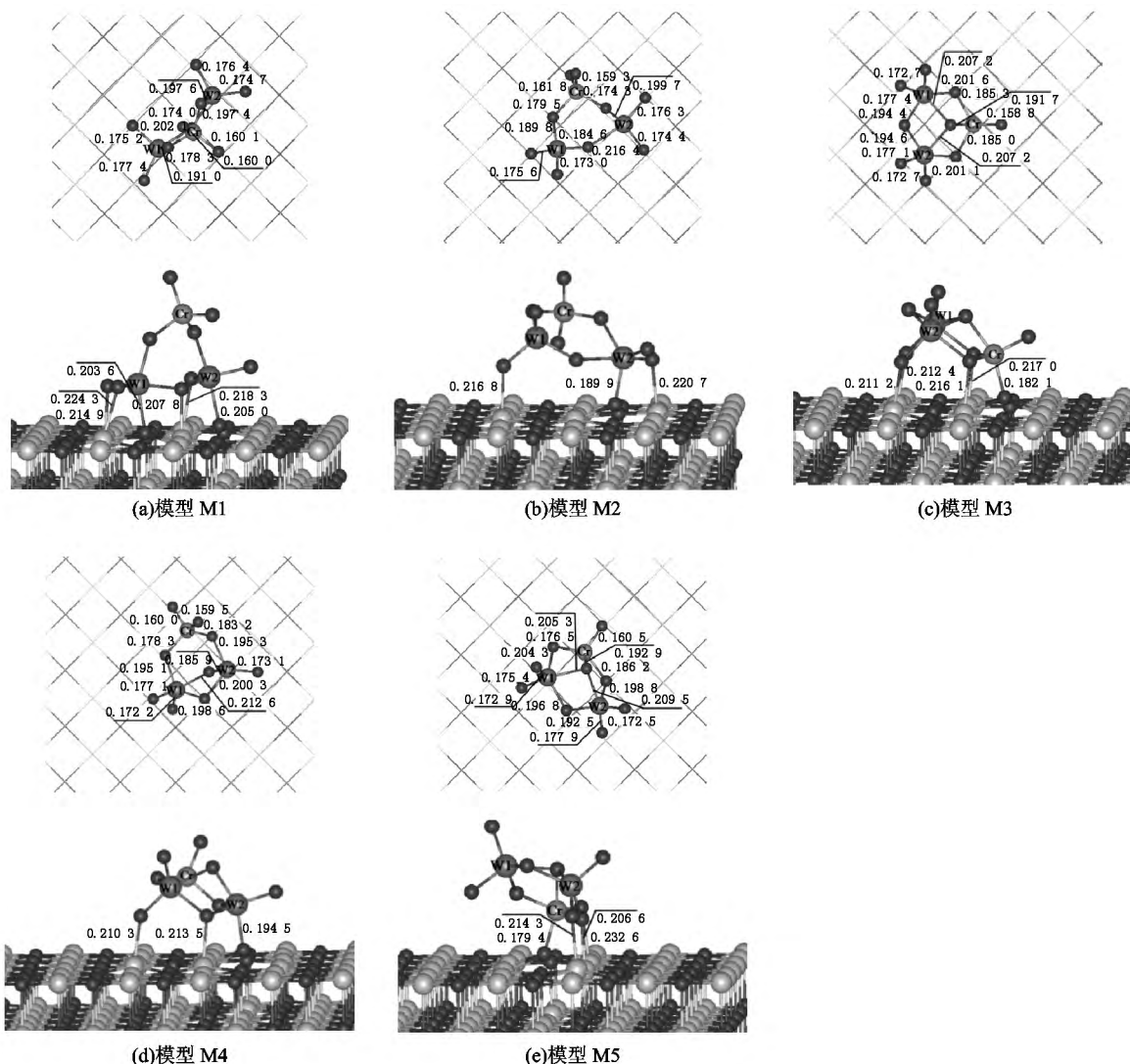
如图 2(c) 所示,模型 M3 中,负载后 CrW_2O_9 团簇通过 Cr 原子以及 3 个金属周围的 O 原子与表面作用,使得团簇与表面之间共形成 5 根吸附键,包括两根 $\text{O}_t^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键,2 根 $\text{O}_b^{\text{Cr}}-\text{Mg}$ 键和 1 根 $\text{Cr}-\text{O}_s$ 键,平均键长分别为 0.212、0.217、0.182 nm. 与模型 M1 相比,吸附键的数目减少 1 根, $\text{O}_t^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键的强度增大, $\text{O}_b^{\text{Cr}}-\text{Mg}$ 键的强度减弱,团簇中的 W 原子未与表面作用,而 Cr 原子与表面中的 O 原子成键. 与气相团簇相比,负载后 CrW_2O_9 团簇的六元环结构已经被破坏,通过 1 个 O_t^{Cr} 原子与 3 个金属原子均成键,形成帽氧结构. 与团簇作用的 Mg 原子朝面外弛

豫 0.013~0.024 nm,表面中与 Cr 成键的 O_s 原子朝面外弛豫 0.061 nm.

模型 M4(图 2(d))中, CrW_2O_9 团簇通过形成 1 根 $\text{O}_t^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键(0.210 nm),1 根 $\text{O}_b^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键(0.214 nm)和 1 根 $\text{W}-\text{O}_s$ 键(0.195 nm)吸附在 $\text{MgO}(001)$ 表面. 吸附键数目较模型 M1 和 M3 均减少. 与气相结构相比,负载后 CrW_2O_9 团簇发生严重变形,六元环的结构被破坏,转变为 W_2O_2 双环结构. 就表面弛豫而言,表面中与团簇作用的 2 个 Mg 原子分别朝面外弛豫 0.017、0.024 nm,表面中与 W2 作用的 O_s 原子弛豫了 0.062 nm.

如图 2(e) 所示,在模型 M5 中, CrW_2O_9 团簇通过 Cr 原子及 Cr 和 W2 周围的 O 原子与表面作用,2 个 W 原子及其 W1 周围的 O 原子未与表面作用. 团簇与表面之间共形成 4 根吸附键,包括 1 根 $\text{O}_t^{\text{Cr}}-\text{Mg}$ 键,1 根 $\text{O}_t^{\text{W}}-\text{Mg}$ 键,1 根 $\text{O}_b^{\text{Cr}}-\text{Mg}$ 键和 1 根 $\text{Cr}-\text{O}_s$ 键,键长分别为 0.233、0.214、0.207、0.179 nm. 负载后,气相中六元环结构也已被破坏,与模型 M3 结构形似,吸附后团簇同样变成帽氧结构. 表面中的 Mg 原子与团簇作用后朝面外弛豫 0.009~0.035 nm,与 Cr 原子作用的 O_s 弛豫 0.059 nm.

表 1 给出了 CrW_2O_9 团簇吸附在 $\text{MgO}(001)$ 表面的 5 种构型的吸附键数目,吸附能以及相对能量. 由表 1 中的数据可知,模型 M1 为热力学最稳定结构,吸附能最大(3.18 eV),其次是模型 M2,吸附能为 2.58 eV,较模型 M1 减小 0.60 eV. 接着模型 M3、M4、M5 的稳定性依次降低,吸附能分别为 2.13、1.95、1.86 eV,较热力学最稳定结构模型 M1 分别减小 1.05、1.23、1.32 eV. 从表 1 分析可知,体系的稳定性与吸附键的数目以及吸附键的强度有关. 由于模型 M1 中吸附键数目最多(6 根),且模型 M1 中 $\text{O}-\text{Mg}$ 键的平均键长(0.214 nm)较短,吸附键强度较强,因此模型 M1 具有最好的热力学稳定性. 其次,体系的稳定性还与负载后团簇的构型变形程度有关. 模型 M1 和 M2 中团簇均保持气相中的六元环结构,而模型 M3、M4、M5 中团簇发生严重变形,六元环的结构被破坏,转变为帽氧结构或者 W_2O_2 双环结构. 模型 M1、M2 较模型 M3、M4、M5 具有更好的热力学稳定性,可以看出 CrW_2O_9 团簇沉积在完整 $\text{MgO}(001)$ 表面时,团簇以六元环的结构吸附最为稳定. 这与 W_3O_9 团簇在完整 $\text{MgO}(001)$ 表面的吸附情况相同, W_3O_9 团簇同样是以六元环的结构稳定吸附在完整的 $\text{MgO}(001)$ 表面^[24]. 此外,体系的稳定性与吸附键的种类也有一定关联.

图2 CrW_2O_9 团簇在 $\text{MgO}(001)$ 表面吸附的 5 种构型图以及结构参数

例如,模型 M1 中 2 个 W 原子与表面作用,模型 M2 中有 1 个 W 原子与表面作用,Cr 原子未与表面作用,具有较好的热力学稳定性,而模型 M3 中团簇是通过 Cr 原子与表面作用,W 原子未与表面作用,模型 M3 的能量较模型 M1 和模型 M2 分别高出 1.05 eV 和 0.45 eV,体系更不稳定.可见,团簇中较多 W 原子与表面作用时的构型比 Cr 原子与表面作用时的构型更稳定.总体来说, CrW_2O_9 团簇吸附在 $\text{MgO}(001)$ 完整表面时,吸附键数目越多,吸附键强度越大,体系越稳定,团簇以六元环的结构吸附最为稳定,且较多 W 原子与表面作用时的构型比 Cr 原子与表面作用时的构型更稳定.

2.3 CrW_2O_9 团簇吸附在 $\text{MgO}(001)$ 表面不同构型的电子结构

为了考察 CrW_2O_9 团簇沉积以后对 $\text{MgO}(001)$ 完整表面以及 CrW_2O_9 团簇性质的影响,对 3 个典型吸附模型 M1、M2、M3 的电子结构进行进一步地研究.

表1 CrW_2O_9 团簇吸附在 $\text{MgO}(001)$ 表面的 5 种构型的吸附键数目、相对能量、吸附能以及电荷转移情况

Structure	Total number of adsorption bonds	$E_{\text{ads}}/\text{eV}^a$	Relative energy/eV	$q(e)^b$
M1	6	3.18	0.00	-0.73
M2	3	2.58	0.60	-0.68
M3	5	2.13	1.05	-1.11
M4	3	1.95	1.23	-0.61
M5	4	1.86	1.32	-0.91

^aThe E_{ads} in Table 1 is defined as $E_{\text{ads}} = E_{\text{MgO}(001)} + E_{\text{CrW}_2\text{O}_9} - E_{\text{CrW}_2\text{O}_9/\text{MgO}(001)}$, where $E_{\text{MgO}(001)}$, $E_{\text{CrW}_2\text{O}_9}$ and $E_{\text{CrW}_2\text{O}_9/\text{MgO}(001)}$ represent the total energies of the clean $\text{MgO}(001)$ surface, the ground state of CrW_2O_9 cluster in the gas phase and the whole system after depositing CrW_2O_9 on $\text{MgO}(001)$ surface. ^bThe negative values imply that the electrons are transferred from the surface to the CrW_2O_9 cluster.

图 3(a) 给出了模型 M1 的总 DOS 和团簇的分 DOS,从图 3 可以看出,体系中价带顶的电子态主要来自

表面中 O 原子 2p 轨道的贡献. CrW_2O_9 团簇负载后, 来自团簇的电子态出现在 $\text{MgO}(001)$ 表面的带隙中, 该 DOS 峰主要位于费米能级上方 0.9 ~ 2.1 eV. 图 3(c) 和图 3(d) 给出了模型 M1 中 CrW_2O_9 团簇部分的分 DOS 图, 由 W 和 O 原子的分 DOS 图可以看出, 带隙态主要来自 Cr 原子的 3d 轨道的贡献. 从图 3(c) 还可以看出, 由于 W1 和 W2 原子的配位情况相似, 因此 2 个 W 原子的 DOS 分布相近. 对于 CrW_2O_9 团簇中不同类型的 O 原子, 它们的 DOS 分

布也有较大区别. 由图 3(d) 可以看出, 与气相情况相比, 负载后的 O 原子的峰从孤立分布变成连续分布. 对于与表面作用的 O 原子, 其电子态分布远离费米能级. 图 3(b) 给出了负载前后 $\text{MgO}(001)$ 表面的 DOS 图, 负载后靠近费米能级的占据态略微朝高束缚方向移动, 表明表面中有少量电子转移到团簇. Bader 电荷分析结果也表明(见表 1), 在模型 M1 中, CrW_2O_9 团簇从表面得到 0.73 e, 且主要由团簇中与表面作用的 O 原子得到.

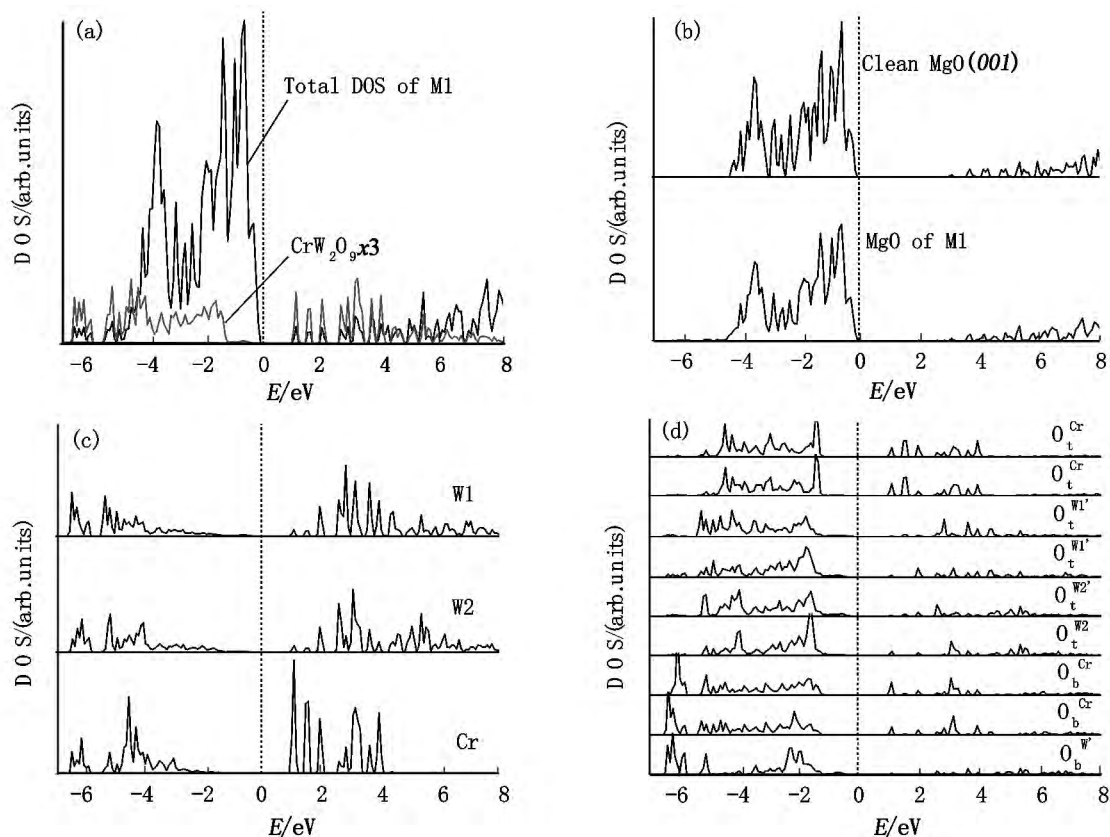


图3 模型 M1 的 DOS 图

(a) Total DOS of M1 and partial DOS of CrW_2O_9 fragment in M1; (b) total DOS of clean $\text{MgO}(001)$ surface and partial DOS of $\text{MgO}(001)$ substrate in M1; (c) partial DOSs of three metal atoms in the CrW_2O_9 fragment; (d) partial DOSs of nine oxygen atoms in the CrW_2O_9 fragment. The vertical dashed line indicates the position of the Fermi level, taken as zero energy.

对于模型 M2, 由图 4 可以看出, 与模型 M1 相似, 体系中价带顶的电子态主要是表面中氧原子的 2p 轨道的贡献. 在 $\text{MgO}(001)$ 表面的带隙中也观察到了 CrW_2O_9 团簇的电子态, 但是此电子态的位置与模型 M1 相比更靠近费米能级, 这些电子态的峰主要是 Cr 的 3d 轨道的贡献. 图 4(c) 给出了团簇中 2 个 W 原子和 1 个 Cr 原子的分 DOS, 由于模型 M2 中 W2 与表面作用, W1 未与表面作用, 所以二者的电

子态分布有显著差异. 图 4(d) 给出了团簇中每个 O 原子的分 DOS, 由图可知, 与 Cr 原子相连的 O 原子对费米能级附近的峰也有少量贡献. 同样, 模型 M2 中费米能级的位置略微朝高束缚能方向移动(见图 4(b)), 表明有电子从表面转移到 CrW_2O_9 团簇. Bader 电荷分析表明, 在模型 M2 中有 0.68 e 从表面转移到团簇, 且电子主要分布在靠近表面的 O 原子上.

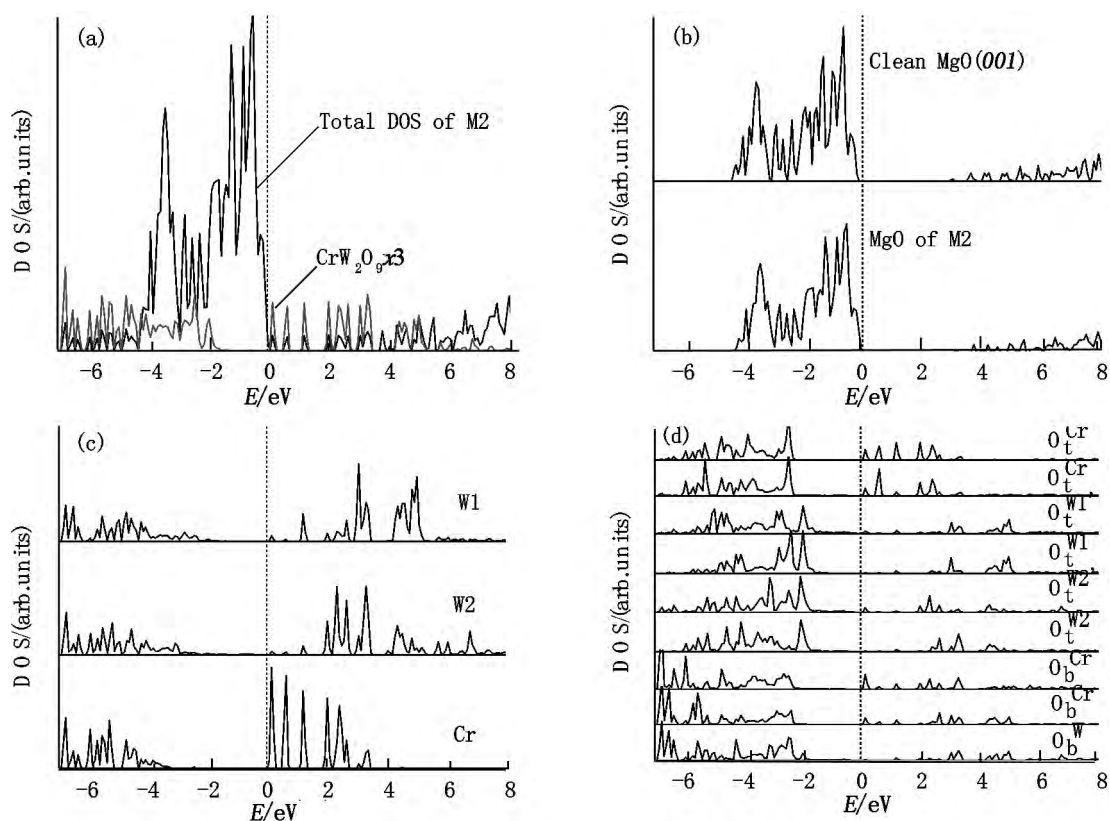


图4 模型 M2 的 DOS 图

(a) Total DOS of M1 and partial DOS of CrW_2O_9 fragment in M2; (b) total DOS of clean $\text{MgO}(001)$ surface and partial DOS of $\text{MgO}(001)$ substrate in M2; (c) partial DOSs of three metal atoms in the CrW_2O_9 fragment; (d) partial DOSs of nine oxygen atoms in the CrW_2O_9 fragment. The vertical dashed line indicates the position of the Fermi level taken as zero energy.

对于模型 M3, 由于负载后团簇形成了帽氧结构, 且团簇中的 Cr 原子与表面成键, 因此与模型 M1 和 M2 相比, 电子结构差别很大(见图 5)。在费米能级 1 eV 以及 2 eV 附近分别观察到了 1 个 Cr 的 DOS 峰。而 2 个 W 的配位环境相同, 所以二者的电子态非常相近。图 5(d) 给出了 CrW_2O_9 团簇中 O 原子的 DOS 图, 如图可知, 形成帽氧的氧原子 $\text{O}_t^{\text{W-Cr}}$, 由于与 3 个金属原子成键, 价带的峰远离费米能级, 表明该氧原子变为帽氧原子以后得到更多的电子。图 5(b) 给出了负载前后 $\text{MgO}(001)$ 表面的 DOS 图, 可以看出该模型中费米能级的位置明显向高束缚能方向移动, 表明负载后表面失去较多电子。Bader 电荷分析表明, 有 1.11 e 从表面转移到 CrW_2O_9 团簇, 比模型 M1 和 M2 分别多 0.38 e 和 0.43 e。该模型中得到的电子同样主要分布在 O 原子上, 其中帽氧得到 0.53 e, 与前面 DOS 的分析结果一致。

从上述 DOS 分析可以看出, $\text{CrW}_2\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ 体系 DOS 的最主要特征是 CrW_2O_9 团簇的电子态出现在 $\text{MgO}(001)$ 表面的带隙中, 且这些电子态主要

是 Cr 原子的 3d 轨道的贡献。而前期对 $\text{W}_3\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ 体系的电子结构研究结果表明在 $\text{MgO}(001)$ 表面的带隙中未出现新的电子态^[23]。说明 Cr 掺杂对 $\text{W}_3\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ 体系的电子结构有较大影响, 可以预期这些费米能级处出现的新电子态将对体系的催化性能产生显著影响。

3 结论

本文采用基于第一性原理的分子动力学与量子力学相结合的方法对 Cr 掺杂的钨氧化物团簇 CrW_2O_9 在 $\text{MgO}(001)$ 完整表面的吸附构型, 体系的稳定性以及电子结构进行了系统地研究。研究结果表明, CrW_2O_9 团簇通过 Cr、W 以及 O 原子与 $\text{MgO}(001)$ 表面作用, 并可能以六元环、帽状或者双环的结构沉积在 $\text{MgO}(001)$ 表面, 其中热力学最稳定的吸附构型为 CrW_2O_9 团簇以六元环的结构吸附在 $\text{MgO}(001)$ 完整表面。总体上看, CrW_2O_9 团簇与 $\text{MgO}(001)$ 表面之间的吸附键数目越多, 吸附键强度越大, 相应的构

型越稳定. 体系的稳定性主要受到吸附键的数目和强度的影响. 此外还与负载后团簇的结构以及吸附键的种类有关. 其中, CrW_2O_9 团簇沉积在完整 $\text{MgO}(001)$ 表面时, 团簇以六元环的结构吸附最为稳定, 且较多 W 原子与表面作用时的构型比 Cr 原子与表面作用时的构型更稳定. Bader 电荷分析表明, CrW_2O_9 团簇吸附在 $\text{MgO}(001)$ 表面后, 有较多的电子 ($0.61\text{ e}^- \sim 1.11\text{ e}^-$) 从表面转移到团簇. 转移的电子主要分布在团簇中与表面成键的 O 原子上. 与 $\text{W}_3\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ 体系的电子结构相比, $\text{CrW}_2\text{O}_9/$

$\text{MgO}(001)$ 体系 DOS 的最主要特征是 CrW_2O_9 团簇的电子态出现在 $\text{MgO}(001)$ 表面的带隙中, 这些电子态的峰位于费米能级附近且主要是 Cr 原子的 3d 轨道的贡献. 说明 Cr 掺杂对 $\text{W}_3\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ 体系的电子结构有很大影响, 可以预期这些费米能级处出现的新电子态将对体系的催化性能产生显著影响. 本文的研究对于深入了解该类催化剂催化性能与组成和结构的敏感性, 设计出高活性负载型双金属氧化物纳米团簇催化剂具有重要的科学意义和应用前景.

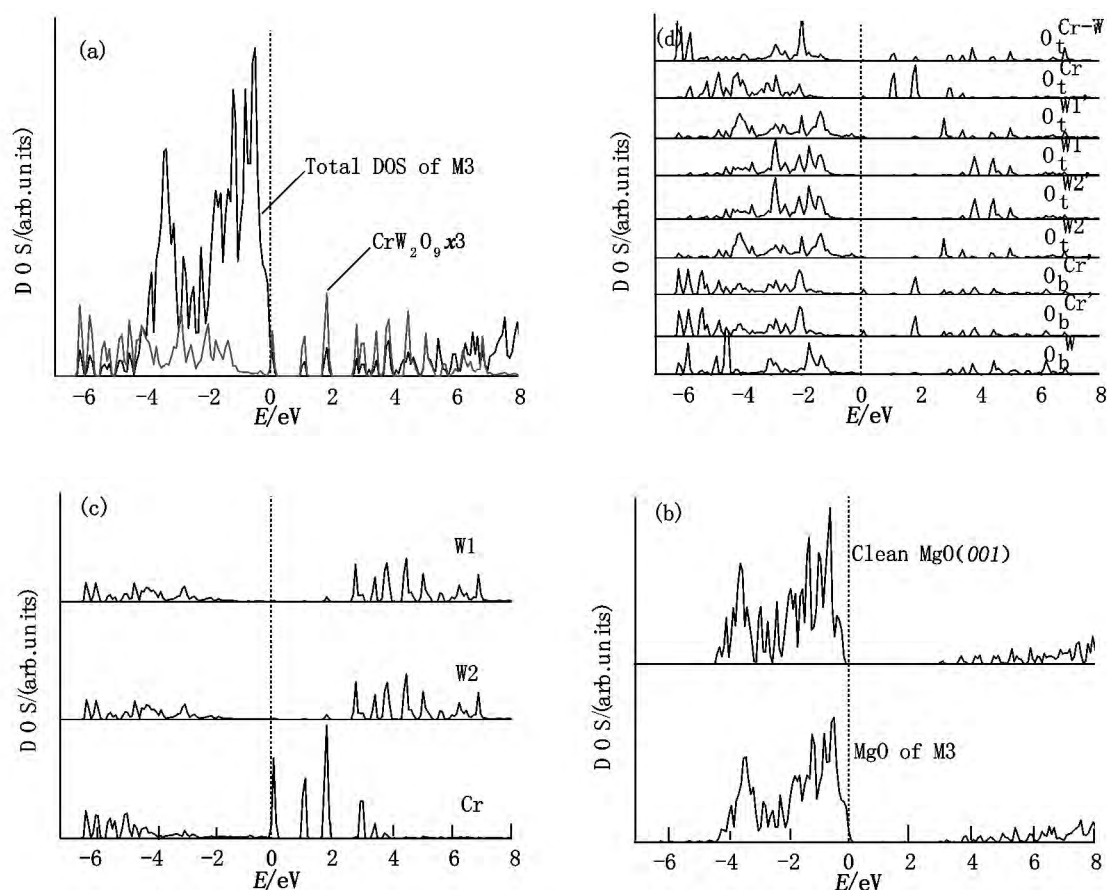


图5 模型 M3 的 DOS 图

(a) Total DOS of M1 and partial DOS of CrW_2O_9 fragment in M3; (b) total DOS of clean $\text{MgO}(001)$ surface and partial DOS of $\text{MgO}(001)$ substrate in M1; (c) partial DOSs of three metal atoms in the CrW_2O_9 fragment; (d) partial DOSs of nine oxygen atoms in the CrW_2O_9 fragment. The vertical dashed line indicates the position of the Fermi level taken as zero energy.

4 参考文献

- [1] Henrich V E, Cox P A. The surface science of metal oxides [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [2] Samorjai G A. Introduction to surface chemistry and catalysis [M]. New York: Wiley Interscience, 1994.
- [3] Cox P A. Transition metal oxides [M]. Oxford: Clarendon, 1992.
- [4] Rao C N, Raveau B. Transition metal oxides [M]. New York: Wiley, 1998.
- [5] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and magnetoelectric materials [J]. Nature, 2006, 442 (17): 759-765.
- [6] Chu Wenling, Echizen T, Kamiya Y, et al. Gas-phase hydration of ethene over tungstena-zirconia [J]. Applied Ca-

- talysis A: General 2004 259(2): 199-205.
- [7] Wilson R D ,Barton D G ,Baertsch C D ,et al. Reaction and deactivation pathways in xylene isomerization on zirconia modified by tungsten oxide [J]. Journal of Catalysis , 2000 ,194(2) : 175-187.
- [8] Martín C ,Solana G ,Malet P ,et al. Nb₂O₅-supported WO₃: a comparative study with WO₃/Al₂O₃ [J]. Catalysis Today 2003 78: 365-376.
- [9] Lietti L ,Alemany J L ,Forzatti P ,et al. Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. Catalysis Today ,1996 29: 143-148.
- [10] Grunert W ,Feldhaus R ,Anders K ,et al. Reduction behavior and metathesis activity of WO₃/Al₂O₃ catalysts: III. The activation of WO₃/Al₂O₃ catalysts [J]. Journal of Catalysis ,1989 120(2) : 444-456.
- [11] Jibril B Y. Catalytic performances and correlations with metal oxide band gaps of metal-tungsten mixed oxide catalysts in propane oxydehydrogeization [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 2005 86(1) : 171-177.
- [12] Guerrero-Pérez M O ,Herrera M C ,Malpartida I ,et al. Operando Raman study of propane oxidation over alumina-supported V-Mo-W-O catalysts [J]. Catalysis Today , 2007 126(1/2) : 177-183.
- [13] Mestl G. MoVW mixed metal oxides catalysts for acrylic acid production: from industrial catalysts to model studies [J]. Topics in Catalysis 2006 38(1) : 69-82.
- [14] Baertsch C D ,Komala K T ,Chua Y H ,et al. Genesis of brønsted acid sites during dehydration of 2-butanol on tungsten oxide catalysts [J]. Journal of Catalysis ,2002 , 205(1) : 44-57.
- [15] Tagusagawa C ,Takagaki A ,Iguchi A ,et al. Highly active mesoporous Nb-W oxide solid-acid catalyst [J]. Angewandte Chemie International Edition 2010 122(6) : 1146-1150.
- [16] Rothgeb D W ,Hossain E ,Kuo A T ,et al. Structures of Mo_xW_(3-x)O₆ (x = 0-3) anion and neutral clusters determined by anion photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations [J]. Journal of Chemical Physics 2009 131(4) : 044310.
- [17] Rothgeb D W ,Hossain E ,Mann J E ,et al. Disparate product distributions observed in Mo_(3-x)W_xO_y⁻ (x = 0-3; y = 3-9) reactions with D₂O and CO₂ [J]. Journal of Chemical Physics 2010 132(6) : 064302.
- [18] Chen Wenjie ,Zhang Changfu ,Zhang Xianhui ,et al. Computational study on the molecular structures and photoelectron spectra of bimetallic oxide clusters MW₂O₉^{-/0} (M = V ,Nb ,Ta) [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2013 109: 125-132.
- [19] Kresse G ,Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. Physical Review B ,1993 47(1) : 558-561.
- [20] Kresse G ,Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium [J]. Physical Review B ,1994 49(20) : 14251-14269.
- [21] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B ,1994 50(24) : 17953.
- [22] Simic-Milosevic V ,Heyde M ,Nilius N ,et al. Au dimers on thin MgO(001) films: flat and charged or upright and neutral? [J]. Journal of the American Chemical Society , 2008 130(25) : 7814-7815.
- [23] Zhu Jia ,Giordano L ,Lin Shujuan ,et al. Tuning the charge state of (WO₃)₃ nanoclusters deposited on MgO/Ag(001) films [J]. Journal of Physical Chemistry C , 2012 116(33) : 17668-17675.
- [24] Zhu Jia ,Lin Shujuan ,Wen Xingwei ,et al. Deposition of (WO₃)₃ nanoclusters on the MgO(001) surface: a possible way to identify the charge states of the defect centers [J]. Journal of Chemical Physics 2013 138(3) : 034711.
- [25] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods [J]. Journal of Chemical Physics 1984 81(1) : 511-519.
- [26] Zhu Jia ,Jin Hua ,Chen Wenjie ,et al. Structural and electronic properties of a W₃O₉ cluster supported on the TiO₂(110) surface [J]. Journal of Physical Chemistry C , 2009 113(40) : 17509-17517.
- [27] Zhu Jia ,Zhang Hui ,Tong Yawen ,et al. Tuning the charge states of CrW₂O₉ clusters deposited on perfect and defective MgO(001) surfaces with different color centers: a comprehensive DFT study [J]. Journal of Chemical Physics 2016 144(17) : 174706.
- [28] Zhu Jia ,Zhang Hui ,Zhao Ling ,et al. Properties of two-dimensional insulators: a DFT study of bimetallic oxide CrW₂O₉ clusters adsorption on MgO ultrathin films [J]. Applied Surface Science 2016 379: 213-222.

Theoretical Study on the Geometry and Electronic Structure of CrW_2O_9 Clusters Supported on the $\text{MgO}(001)$ Surface

ZHANG Hui¹ ZHU JIA^{1*} FAN Yuehua¹ ZHANG Yongfan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering Jiangxi Normal University Nanchang Jiangxi 330022 China;

2. College of Chemistry Fuzhou University Fuzhou Fujian 350116 China)

Abstract: The configuration stability and electronic structure of CrW_2O_9 clusters deposited on the $\text{MgO}(001)$ surface have been investigated using first-principles molecular dynamic simulations combined with quantum mechanical calculations. The results show that the CrW_2O_9 clusters interact with the $\text{MgO}(001)$ surface by Cr, W, O atoms and the CrW_2O_9 clusters assume three different structures including six-number ring, cap-shaped and dual-ring structures when deposited on $\text{MgO}(001)$ surface. The most stable configuration is that CrW_2O_9 cluster adsorption on the perfect $\text{MgO}(001)$ surface with a six-number ring. After deposition, obvious electrons are transferred from $\text{MgO}(001)$ surface to the CrW_2O_9 cluster. Compared with $\text{W}_3\text{O}_9/\text{MgO}(001)$ system, the states of CrW_2O_9 cluster appear in the gap of $\text{MgO}(001)$ surface, mainly derived from Cr 3d state, which will have significant impacts on the catalytic properties.

Key words: CrW_2O_9 clusters; $\text{MgO}(001)$ surface; density functional theory; geometry and electronic structure

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第411页)

The Preparation of Graphene/Super Short Carbon Nanotubes/ MnO_2 Nanocomposites as and Anode Performance of Lithium-Ion Batteries

CHEN Li, DENG Yimin, ZENG Fanyan*

(School of Physics Communication and Electronics Jiangxi Normal University Nanchang Jiangxi 330022 China)

Abstract: Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) are cut into super short carbon nanotubes (SSCNTs) with aspect ratio of less than 5 by using strong oxidation method under ultrasonic environment. RGO-SSCNT- MnO_2 nanocomposites are designed by a simple wet chemical method and heat treatment, which makes SSCNTs and MnO_x nanoparticles (Mn_xNPs) into RGO layers. The morphology of nanocomposites is investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The performance of anode is studied by cyclic voltammetry and constant current charge/discharge for lithium-ion batteries. The results show that the composites have a reversible capacity of $1100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ in the current density of $180 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, and exhibit excellent power and cycling stabilities. After 100 cycles in current density of $1440 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, the composites still have a reversible capacity of $837 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: graphene; super short carbon nanotubes; MnO_2 nanoparticles; lithium-ion batteries; anode performance

(责任编辑: 冉小晓)