



杜学森, 重庆大学能源与动力工程学院教授, 博士生导师。承担国家重点专项国合项目、国家自然科学基金、重庆市技术创新与应用示范项目、重庆市基础及前沿应用研究项目等各类国家级、省部级、重点企业科研项目 20 余项, 已在《Applied Catalysis B: Environmental》《Catalysis Science & Technology》《Journal of Hazardous Materials》等国际高水平期刊上发表 SCI 检索论文 40 余篇, 其中 3 篇为 ESI 高被引论文, 论文被引用 1 800 余次, 申请/获权发明专利 8 项。曾在国内外学术会议上做邀请或口头报告 10 余次, 担任会场主持人多次, 曾获教育部学术新人奖、高廷耀环保基金会全国优秀青年博士奖等学术奖项。



移动扫码阅读

陈坤露, 杜学森, 王星, 等. 基于密度泛函理论的负载型氧化物催化剂 CO 氧化的研究[J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 155-162.

CHEN Kunlu, DU Xuesen, WANG Xing, et al. Research of CO oxidation on supported oxide catalysts based on density functional theory[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(3): 155-162.

## 基于密度泛函理论的负载型氧化物 催化剂 CO 氧化的研究

陈坤露<sup>1,2</sup>, 杜学森<sup>1,2,\*</sup>, 王 星<sup>1,2</sup>, 刘洋谷<sup>1,2</sup>, 郑子文<sup>1,2</sup>, 陈艳容<sup>1,2</sup>

(1. 重庆大学 能源与动力工程学院, 重庆 400044;

2. 重庆大学 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

**摘要:** CO 作为常见的气态污染物之一, 严重影响人类健康生活和经济绿色发展。大量研究表明, 负载型金属氧化物催化剂可对 CO 进行高效催化氧化。但如何从众多氧化物中筛选获得高 CO 氧化性能的催化剂以及从微观层面揭示影响 CO 氧化活性的关键因素一直是研究人员关注的热点。本文利用密度泛函理论(DFT)计算, 研究了一系列负载型过渡金属氧化物  $M_xO_y/H_2/TiO_2$  催化剂表面的 CO 氧化反应, 分析得到影响催化剂表面进行 CO 氧化反应的关键因素, 计算和预测了部分负载型氧化物的 CO 氧化活性。结果表明: CO 分子在催化剂表面的吸附能( $E_{ads}$ )和活性位点中氧的空位形成能( $E_{ov}$ )大小共同决定了催化剂的 CO 氧化活性; CuO/ $TiO_2$  催化剂的 CO 催化氧化活性最高,  $VO_3H$ 、 $CrOH_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $WO_3/TiO_2$  的活性最低, 其余催化剂的活性介于两者之间; 活性测试的实验结果与 DFT 计算结果一致。

**关键词:** CO 氧化; DFT 计算; 吸附能; 氧空位形成能

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)03-0155-08

### Research of CO oxidation on supported oxide catalysts based on density functional theory

CHEN Kunlu<sup>1,2</sup>, DU Xuesen<sup>1,2,\*</sup>, WANG Xing<sup>1,2</sup>, LIU Yanggu<sup>1,2</sup>, ZHENG Ziwen<sup>1,2</sup>, CHEN Yanrong<sup>1,2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Key Laboratory of Low-Grade Energy Utilization Technologies and Systems,

Ministry of Education of PRC, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** As one of the common gaseous pollutants, CO has seriously affected human healthy life and

收稿日期: 2022-12-03; 责任编辑: 蒋雯婷

DOI: 10.20078/j.eep.20230121

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作专项项目(2021YFE0110800)

作者简介: 陈坤露(1997—), 女, 贵州黔南人, 硕士, 主要研究方向为 CO 催化氧化。E-mail: 315889786@qq.com

通讯作者: 杜学森(1987—), 男, 浙江温州人, 教授, 主要研究方向为能源与环境催化、雾霾前驱体( $NO$ 、 $VOCs$ )的高效脱除和新型水煤气反应制氢及催化过程等。E-mail: xuesendu@cqu.edu.cn

green economic development. Extensive research has shown that the supported metal oxide catalysts can perform efficient catalytic oxidation of CO. However, how to obtain catalysts with high CO oxidation performance from numerous oxides and to reveal the key factors impacting CO oxidation activity from microscopic aspects have been the topical concerns of researchers. In this paper, we investigated the CO oxidation reactions on the surface of a series of supported transition metal oxide  $M_xO_yH_z/TiO_2$  catalysts using density functional theory (DFT) calculations, and analyzed the key factors influencing the CO oxidation reactions conducted on the catalyst surface. Then the CO oxidation activity of partially supported oxides was calculated and predicted. The results showed that the adsorption energy ( $E_{ads}$ ) of CO molecules on the catalyst surface and the oxygen vacancy formation energy ( $E_{ov}$ ) of the active site jointly determine the CO oxidation activity of the catalyst. The  $CuO/TiO_2$  catalyst exhibited the highest CO catalytic oxidation activity;  $VO_3H$ ,  $CrOH_3$ ,  $ZrO_2$ , and  $WO_3/TiO_2$  displayed the lowest activity; the remaining catalysts were intermediate in activity. Then activity testing experiments were carried out and the results were found to be consistent with the DFT calculations.

**Keywords:** CO oxidation; DFT calculation; Adsorption energy; Oxygen vacancy formation energy

## 0 引言

CO 是大气中主要的污染物之一,主要来源于汽车尾气以及燃煤烟气等。CO 排放严重影响了人类的健康生活以及社会的可持续发展理念<sup>[1-2]</sup>。目前,对于 CO 控制最普遍的方法为催化氧化法<sup>[3-5]</sup>,即在催化剂的作用下,CO 和  $O_2$  发生反应生成  $CO_2$ 。这是非均相催化领域研究最为广泛的反应之一。如何得到高效的催化剂,一直是研究人员们所关注和感兴趣的话题。其中以 Au<sup>[6-8]</sup> 为代表的贵金属催化剂由于优异的氧化活性而长期受到人们的青睐,但在当今能源资源越发匮乏的大背景下,贵金属催化剂由于储量有限、价格昂贵等缺点无法广泛应用于工业之中,所以人们逐渐将目光转移到非贵金属氧化物催化剂上。多个研究小组报道的  $CuO/CeO_2$ <sup>[9-11]</sup> 催化剂,以及其他的 Mn<sup>[12-13]</sup>、Co<sup>[14-15]</sup>、Ni<sup>[16-17]</sup> 等氧化物,皆对 CO 具有一定的催化活性。但这些研究仅是对某种催化剂进行研究,缺乏系统性研究。对于结构类似的负载型氧化物催化剂而言,其 CO 氧化活性是否遵循一定的规律以及我们如何找寻出其中暗含的关系呢?

针对以上问题,我们着眼于当今发展较为成熟、广受关注的计算筛选催化剂的方法<sup>[18-19]</sup>。此方法是基于密度泛函理论(DFT)对催化反应历程进行模拟计算,从中提炼出能表征催化剂活性的描述符,进而得到活性最佳的催化剂。相较于传统试错形的实验筛选方法而言,这种方法极大程度提高了催化剂筛选的效率并从微观层面上揭示

了催化反应的机理,更有助于我们理解和分析催化剂上所发生的反应<sup>[20]</sup>。目前,已有大量的研究人员使用 DFT 计算的方法对 CO 氧化催化剂进行筛选。Han 和 JW<sup>[21]</sup> 科研团队基于计算对稀土金属掺杂到  $CeO_2$  催化剂中的 CO 氧化反应进行了研究,并得出掺杂原子的离子半径可作为 CO 反应能垒的描述符这一结论。同时通过实验验证了这一结论的合理性、正确性,并预测 La 掺杂的催化剂将展现出最佳的催化活性。Joseph S. Elias<sup>[22]</sup> 和 Bingxian chu<sup>[23]</sup> 等团队也开展了类似的研究,皆表明计算筛选催化剂的高效性及可行性。但对于负载型金属氧化物催化剂上的 CO 催化剂筛选工作却寥寥无几,特别是以  $TiO_2$ <sup>[4, 24]</sup> 为载体,过渡金属氧化物为活性组分的催化剂。所以本文将针对这一研究空缺开展相应工作,通过一系列 DFT 计算得到影响负载型过渡金属氧化物催化剂 CO 氧化活性的关键。

本文的主要工作是在负载型过渡金属氧化物催化剂表面进行 CO 氧化反应的分子模拟,详细地分析和讨论各个催化剂表面所发生的反应,得到影响 CO 氧化活性的关键因素。结果表明,CO 在催化剂表面的吸附能( $E_{ads}$ )和活性组分中氧的空位形成能( $E_{ov}$ )大小与催化剂的 CO 氧化活性密切相关。因此,可以将这两个影响因素作为此类催化剂的描述符,用以评估和预测催化剂的 CO 氧化活性。为了证明 DFT 计算的正确性,制备了相应的金属氧化物催化剂,随之开展 CO 氧化反应性能测试实验,发现实验结果与计算结果相一致。

## 1 实验方法

### 1.1 计算细节

本文主要使用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 5.4.4 和 Materials Studio 8.0 等工具进行密度泛函理论计算。周期性结构模型采用广义梯度近似(GGA)的 PBE 泛函来描述电子之间的相关交换能。采用投影缀加平面波(Projector Augmented Wave)赝势来描述原子核与价电子的相互作用,截断能设置为 500 eV。对于结构优化,总能量的收敛标准设置为  $1 \times 10^{-5}$  eV,每个原子上力的收敛标准设置为 0.02 eV/Å;使用了  $1 \times 1 \times 1$  k 点的 Gamma 网格。反应过渡态的计算选择的方法是 CI-NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) 方法,此时每个原子上力的收敛标准设置为 0.05 eV/Å。为了得到更精确的 PDOS 结果,PDOS 计算中 K 点设置为  $5 \times 5 \times 3$ 。

我们建立了一个  $(1 \times 2)$ 、真空层为 15 Å 的  $\text{TiO}_2(101)$  超晶胞,共 48 个原子,两层,进行结构优化时固定最下面一层,如图 1(a)、(b)所示。本文采用 DFT+U 的方法来削减含有 d 轨道原子在计算时由于强库仑力相互作用所造成的误差<sup>[25-32]</sup>。通过 DFT 计算,优化得到各个催化剂的稳定构型如图 1(c~f)所示,分别代表  $\text{VO}_3\text{H}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MnO}/\text{TiO}_2$  的稳定构型。此外,  $\text{Cr}_3\text{OH}/\text{TiO}_2$  的催化剂理论模型与  $\text{VO}_3\text{H}/\text{TiO}_2$  相同,其余二价负载氧化物催化剂理论模型与  $\text{MnO}/\text{TiO}_2$  相同。

根据以下公式计算催化剂表面的吸附能( $E_{\text{ads}}$ )、氧空位形成能( $E_{\text{vf}}$ )和反应能垒( $E_a$ )。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab+adsorbate}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

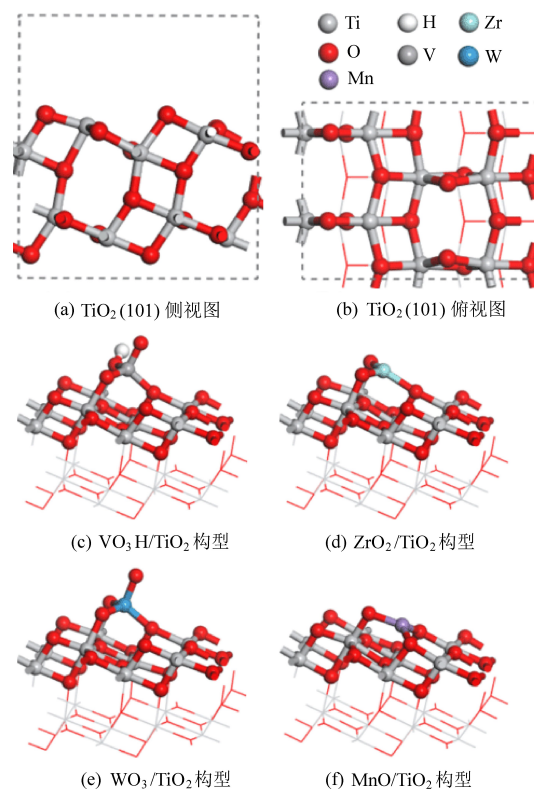
$$E_{\text{vf}} = E_{\text{def-slab}} + E_{\text{o}} - E_{\text{slab}} \quad (2)$$

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}} \quad (3)$$

式中: $E_{\text{slab}}$ 、 $E_{\text{adsorbate}}$ 、 $E_{\text{slab+adsorbate}}$  分别指干净催化剂表面、吸附物和吸附模型优化后的能量; $E_{\text{def-slab}}$ 、 $E_{\text{o}}$  分别指带有一个氧空位缺陷的催化剂表面能量和一个氧原子的能量(本文通过计算得  $E_{\text{o}} = -1.89$  eV); $E_{\text{TS}}$ 、 $E_{\text{IS}}$  分别代表过渡态和初态的能量。

### 1.2 实验细节

本文所有催化剂均通过传统的等体积浸渍法方法制备<sup>[33-34]</sup>,所有催化剂与质量分数为 2%  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  保持相同摩尔数。主要制备方法如下:计算并称取不同活性组分所需的量,将活性组分放置于烧杯中并加入一定量的去离子水溶解,随之将烧杯置于磁力搅拌器中搅拌,最后配成一定



注:Ti、O、H、V、Zr、W、Mn 分别用浅灰色、红色、白色、深灰色、青色、蓝色和紫色代表

图1 理论计算构型

Fig. 1 The theoretical computational configurations

浓度的前驱液。使用移液枪将配置好的前驱体溶液滴入  $\text{TiO}_2$  载体粉末中,用玻璃棒搅拌直至混合均匀。随后将得到的混合物在室温下放置 12 h 后放入干燥箱中以 110 °C 干燥 12 h。接着将干燥后的混合物移入坩埚中,在马弗炉中以 500 °C 煅烧 5 h。煅烧完毕的混合物经研磨处理后即为实验所需的催化剂。

将制备完成的催化剂研磨并筛选出 40~60 目大小范围的颗粒进行 CO 氧化反应性能测试。称取 200 mg 催化剂置于石英管反应器内,进料气由 5 000 ppm CO、10%  $\text{O}_2$  以及平衡气体  $\text{N}_2$  组成,总流速为 1 L/min,对应气体空速 GHSV 为 300 000  $\text{h}^{-1}$ 。温度测试区间为 50~400 °C,在测试时样品至少在测试温度中恒温保持半小时以上以确保反应已经稳定,升温速率为 10 °C/min。出口气体经傅里叶红外烟气分析仪,实时记录反应器出口处 CO 气体的浓度,其催化剂的 CO 氧化活性主要由 CO 转化率( $\text{CO}_{\text{conversion}}$ )来表示,通过公式(4)计算得出:

$$\text{CO}_{\text{conversion}}(\%) = \frac{\text{CO}_{\text{in}} - \text{CO}_{\text{out}}}{\text{CO}_{\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

式(4)中: $\text{CO}_{\text{in}}$  表示 CO 在石英管反应器入口浓度,



$10^{-6}$ ,  $\text{CO}_{\text{out}}$  表示 CO 在石英管反应器出口浓度,  $10^{-6}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 CO 分子在催化剂表面的吸附

反应物分子在催化剂表面的吸附是反应进行的首要步骤。为了研究 CO 分子在催化剂表面的吸附对氧化反应的影响。通过 DFT 计算得到了 CO 分子吸附的相关信息,包括稳定吸附构型的吸附能,反应物与催化剂表面之间的距离等,具体数值如下表 1 所示。对于 CO 而言,其最高占据轨道(HOMO)为  $5\sigma$ ,最低占据轨道(LUMO)为  $2\pi^*$ 。当气相 CO 在过渡金属氧化物位点进行吸附时,  $5\sigma$  轨道与金属电子未占据态发生杂化,CO 分子主要以 C 端吸附在过渡金属位点。吸附能在  $-0.12 \sim -0.83$  eV 之间,其中 CO 分子在 V、Cr 和 W 位点上的吸附能远低于其他过渡金属位点。C 端与金属位点之间的键长也存在显著的差异,C 端与 V、Cr 之间的键长达  $3 \text{ \AA}$ ,但与其它金属位点之间的键长平均在  $2 \text{ \AA}$  左右。

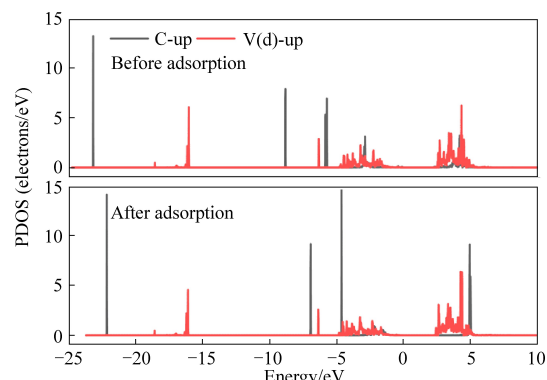
表 1 反应物分子 CO 在  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$  催化剂表面的吸附能( $E_{\text{ads}}$ ),C 端与表面之间的距离( $d_{\text{C-M}}$ )

Table 1 The adsorption energy ( $E_{\text{ads}}$ ) of reactant molecule CO on the surface of  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$ , and the distance between the C-terminus and the surface ( $d_{\text{C-M}}$ )

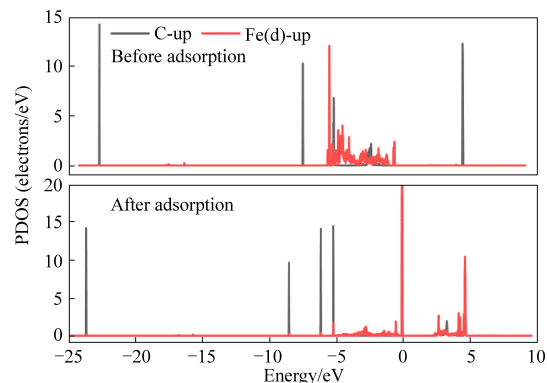
催化剂	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$d_{\text{C-M}}/\text{\AA}$
V	-0.14	3.45
Cr	-0.12	3.16
Zr	-0.64	2.57
W	-0.19	2.42
Mn	-0.51	2.28
Fe	-0.83	2.08
Co	-0.66	2.09
Ni	-0.72	2.03
Cu	-0.70	1.91
Zn	-0.49	2.29

为了深入分析反应物分子 CO 与催化剂表面的相互作用,我们研究了以上所有稳定吸附构型的态密度(density of states)。以  $\text{VO}_3\text{H}/\text{TiO}_2$  和  $\text{FeO}/\text{TiO}_2$  为例,图 2 是 CO 分子在催化剂表面吸附前后,其 C(up)轨道的态密度图(DOS)和 V、Fe 的 d(up)轨道部分态密度(PDOS)图。由图 2 可知,CO 分子在吸附前,C 轨道与 V 和 Fe 的 d 轨道均无重合;吸附后,C 轨道与 V 的 d 轨道几乎没有变化,但 C 轨道与 Fe 的 d 轨道发生显著

变化,且轨道重合。以相同方法分析其余催化剂的态密度图可知,CO 分子弱吸附(物理吸附)在 V、Cr 和 W 表面,化学吸附在其余过渡金属氧化物表面。



(a) CO 分子在  $\text{VO}_3\text{H}/\text{TiO}_2$  催化剂表面吸附前后 C 的态密度图和 V 的 d 轨道态密度图



(b) CO 分子在  $\text{FeO}/\text{TiO}_2$  催化剂表面吸附前后 C 的态密度图和 Fe 的 d 轨道态密度图

图 2 CO 分子在  $\text{VO}_3\text{H}/\text{TiO}_2$  和  $\text{FeO}/\text{TiO}_2$  催化剂表面吸附前后的态密度图

Fig. 2 The density of states of CO molecules before and after adsorption on the  $\text{VO}_3\text{H}/\text{TiO}_2$  and  $\text{FeO}/\text{TiO}_2$  catalyst surface

### 2.2 CO 分子在催化剂表面反应的氧化机理

CO 分子吸附在催化剂表面后,将与活性组分中的晶格氧进行反应生成  $\text{CO}_2$ ,遵循 MvK 机理<sup>[35-36, 1]</sup>。随之我们对  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$  催化剂上的 CO 催化氧化反应路径进行了分子模拟,其相对反应能量曲线如图 3 所示。由图 3 可知,负载型过渡金属氧化物表面上的 CO 催化氧化过程分为两个反应阶段。第一个阶段为 CO 与活性组分  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z$  中的 O 反应,此阶段由三个基元反应组成。首先,CO 分子吸附在催化剂表面的过渡金属位点,作为整个反应的初态(IS1),其稳定吸附构型的吸附能和键长几何参数如表 1 所示。随后,CO 与过渡金属氧化物中的 O 反应生成  $\text{CO}_2$

(FS1), 过渡态记为 TS1。最后, 反应生成的  $\text{CO}_2$  从催化剂表面脱附, 形成一个具有氧空位缺陷的  $\text{M}_x\text{O}_{y-1}\text{H}_z/\text{TiO}_2$  催化剂表面 E1。第二个阶段包括  $\text{O}_2$  的吸附和 CO 的氧化。首先,  $\text{O}_2$  在带有氧空位缺陷的催化剂表面吸附形成稳定构型 E2, 此时还原的  $\text{M}_x\text{O}_{y-1}\text{H}_z/\text{TiO}_2$  催化剂被  $\text{O}_2$  再氧化, 该构型具有较强的氧化性。随后, CO 分子再次被吸附到催化剂表面, 与具有较强氧化性的 O 进行反应生成  $\text{CO}_2$ , 此过程同样由三个基元反应组成, 与第一个反应阶段相同, 即 CO 的吸附 (IS2)、 $\text{CO}_2$  的生成 (TS2-FS2) 和  $\text{CO}_2$  的脱附 (FS2)。最终, 催化剂恢复到初始表面, 完成催化剂表面的 CO 氧化循环。

洞悉所有过负载型过渡金属氧化物催化剂表面的 CO 氧化反应历程, 发现 CO 氧化的关键是从吸附的 CO 转变为  $\text{CO}_2$  (IS1-TS1, IS2-TS2) 的过程, 两个反应均为吸热反应, 对应的能垒分别为  $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$  (详细值见表 2)。为了比较不同催化剂的 CO 催化氧化活性, 将在这两个反应中选择其中具有最高反应能垒的基本步骤, 视为整个反应的速控步。通过比较将基元反应 IS1-TS1 作为 CO 催化氧化反应的速控步骤, 能垒  $E_{a1}$  则代表催化剂表面发生 CO 氧化反应的难易程度。同时发现反应速控步的能垒与过渡金属氧化物的氧空位形成能

$E_{\text{vf}}$  (详细值见表 2) 密切相关。

表 2  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$  催化剂上 CO 氧化反应能垒 ( $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$ ) 和氧空位形成能 ( $E_{\text{vf}}$ )

Table 2 The CO reaction energy ( $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$ ) and oxygen vacancy formation energy ( $E_{\text{vf}}$ ) of  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$  catalyst

催化剂	$E_{a1}/\text{eV}$	$E_{a2}/\text{eV}$	$E_{\text{vf}}/\text{eV}$
V	1.12	0.98	5.30
Cr	0.90	0.58	4.08
Zr	1.33	0.58	7.88
W	1.78	0.33	8.29
Mn	0.57	0.55	6.06
Fe	0.78	0.60	7.14
Co	0.71	0.52	6.40
Ni	0.52	0.50	5.69
Cu	0.15	0.00	4.47
Zn	0.40	0.24	5.89

### 2.3 吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ )、氧空位形成能 ( $E_{\text{vf}}$ ) 与催化剂 CO 氧化活性的关系

结合以上 DFT 计算结果, 我们将进一步对  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$  催化剂上的 CO 氧化反应进行讨论, 厘清什么是影响反应能垒  $E_{a1}$  的关键因素。图 4 (a) 为负载型过渡金属氧化物中氧的空位形成能与反应速控步能垒  $E_{a1}$  之间的关系图。由图可知, 所有催化剂被划分为两类, 其中  $\text{VO}_3\text{H}$ 、 $\text{CrO}_3\text{H}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂为一类, 其余为另一类。在图中两个区域内, 氧空位形成能  $E_{\text{vf}}$  和反应能垒  $E_{a1}$  之间都存在相同的线性关系, 即正比关系。由此可得, 虽然氧空位形成能可以在一定程度上代表此类催化剂 CO 氧化能垒的高低, 但不是唯一的决定因素。它仅可作为 CO 氧化活性的描述符之一。结合前文 CO 分子在催化剂表面的吸附行为, 将其作为另一个描述符, 两个简单的描述符共同影响  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$  催化剂的 CO 氧化活性。图 4 (b) 为速控步能垒  $E_{a1}$  受 CO 分子吸附能和活性组分氧空位形成能影响的三维云图。由图可知, 在这两个因素的制约下, 催化剂活性呈现良好的分布规律, 颜色越红代表能垒越低, 活性越高。由此可得, 对于在负载型过渡金属氧化物催化剂上进行 CO 氧化反应时, 只有同时具备较强的 CO 分子吸附能和较低的氧空位形成能这两个条件时, 才能使催化剂具有较高的 CO 催化氧化活性。在之后的工作中, 可以利用这一结论来设计具有高 CO 氧化活性的催化剂, 同时也可以预测其他类似催化剂的 CO 氧化活性, 从而节约大量时间成本。

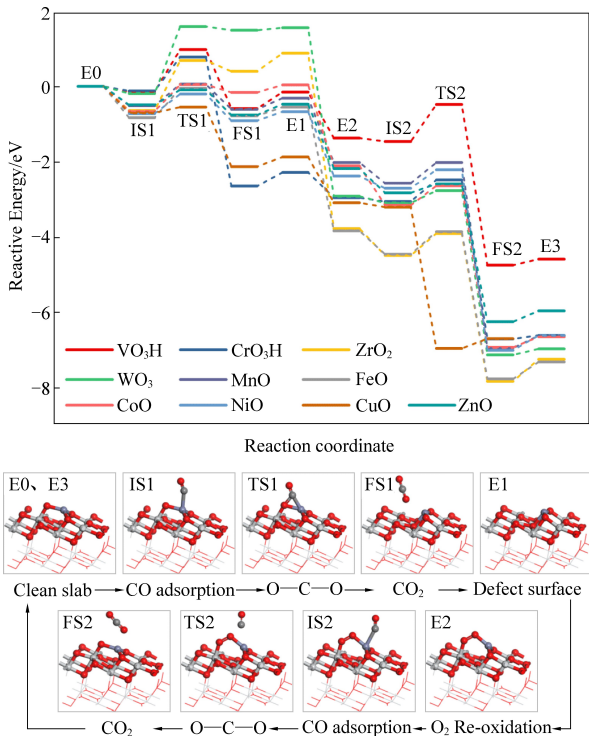


图 3  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$  催化剂表面进行 CO 氧化反应的相对能量图  
Fig. 3 Relative energy diagram of CO oxidation on  $\text{M}_x\text{O}_y\text{H}_z/\text{TiO}_2$  surface

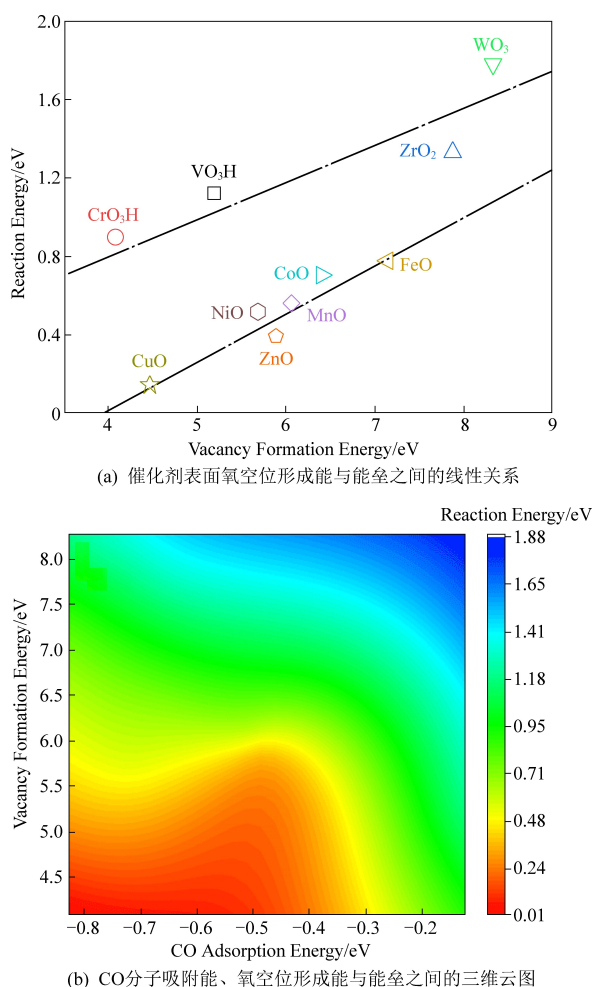


图4 吸附能、氧空位形成能与催化剂CO氧化活性之间的关系

Fig. 4 Relationship between adsorption energy, oxygen vacancy formation energy and the CO oxidation activity of catalysts

考虑到以上所计算的部分负载型氧化物与实际催化剂的价态不符,主要是Mn、Fe和Co氧化物,随之根据以上得出的结论对这几个负载型过渡金属氧化物真实价态的CO催化活性进行简单计算和预测,以证明该结论的适用性。计算方法同上,通过计算发现 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 与 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CoO}/\text{TiO}_2$ 相比,其各自的活性都高于之前二价状态的氧化物,但都比 $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 的活性低。基于此,通过所有的计算得到了以上负载型过渡金属氧化物催化剂的CO催化活性,并将在下一节对计算结果进行验证。

### 3 活性验证

通过在负载型过渡金属氧化物催化剂表面进行CO氧化分子模拟,我们得到 $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 催化剂的活化能垒最低,CO催化氧化的活性最高;相反

$\text{VO}_3\text{H}$ 、 $\text{CrOH}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 的活化能垒最高,活性最低;其余催化剂的活性介于两者之间。随后我们制备了相应的金属氧化物型催化剂,并开展了CO氧化反应性能测试实验,发现实验结果与DFT计算结果一致,这为DFT分子模拟的正确性提供了有力的证据。

图5展示了不同活性组分的负载型氧化物催化剂的CO转化率随时间的变化曲线。所有催化剂中, $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 催化剂展现出最佳的CO催化氧化性能,在280℃时,CO转化率达到100%并保持不变。 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 两者的催化活性最差,在反应温度区间内基本没有CO转化,当反应温度达到400℃时,转化率仅为5%。其余催化剂的CO催化氧化活性相当,但在反应结束时,最高的CO转化率都低于50%。以上实验结果与DFT计算结果相吻合,说明了DFT计算的正确性。

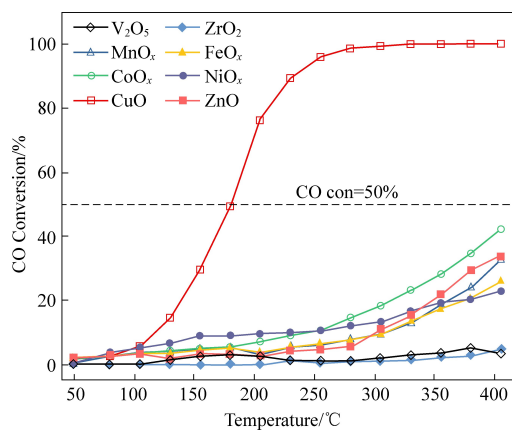


图5 不同的负载型氧化物( $\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ )催化剂CO转换率随温度的变化曲线

Fig. 5 Dependence of CO conversion on reaction temperature with different supported oxide catalysts ( $\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ )

### 4 结论

本文在一系列负载型过渡金属氧化物催化剂表面进行了CO氧化分子模拟。随后我们通过分析得到影响催化剂表面进行CO催化氧化反应的关键因素,即CO在催化剂表面的吸附能( $E_{ads}$ )和活性组分中氧的空位形成能( $E_{ov}$ )。通过讨论发现这两个简单的因素可以作为此类催化剂CO催化氧化活性的描述符。随后我们便利用以上结论对 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的CO活性进行简单计算和预测。结果得到在所有催化剂中, $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 催化剂CO氧化的活性最高;相反 $\text{VO}_3\text{H}$ 、 $\text{CrOH}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 的最低;其余催化剂的活

性介于两者之间。最后我们制备了相应的金属氧化物型催化剂,并开展了 CO 氧化反应性能测试实验,发现实验结果与 DFT 计算结果一致,这为 DFT 分子模拟的正确性提供了有力的证据。同时也证明 CO 分子的吸附能和活性组分中的氧空位形成能可以作为 CO 氧化活性的描述符,这为我们之后进一步的催化剂筛选以及设计工作提供明确方法。

#### 参考文献 (References):

- [1] MI T G, WU Y W, ZHOU X Y, et al. Catalytic oxidation of CO over  $V_2O_5/TiO_2$  and  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalysts: A DFT study [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 213: 106678.
- [2] TANG X, WANG J, MA Y, et al. Low-temperature and stable CO oxidation of  $Co_3O_4/TiO_2$  monolithic catalysts [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(1): 48-52.
- [3] WEI L, WANG Z, LIU Y, et al. Support promotion effect on the  $SO_2$  and  $K^+$  co-poisoning resistance of  $MnO_2/TiO_2$  for  $NH_3$ -SCR of NO [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126117.
- [4] LI H, ZHA S, ZHAO Z J, et al. The nature of loading-dependent reaction barriers over mixed  $RuO_2/TiO_2$  catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(6): 5526-5532.
- [5] AKÇA A, KARAMAN O, KARAMAN C, et al. A comparative study of CO catalytic oxidation on the single vacancy and di-vacancy graphene supported single-atom iridium catalysts: A DFT analysis [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25: 101293.
- [6] SAQLAIN M A, HUSSAIN A, SIDDIQ M, et al. Thermally activated surface oxygen defects at the perimeter of  $Au/TiO_2$ : A DFT + U study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(38): 25403-25410.
- [7] SAQLAIN M A, NOVAIS ANTUNES F P, HUSSAIN A, et al. Adsorption of oxygen and CO oxidation on  $Au/anatase$  (001) catalysts: A DFT + U study [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(5): 2073-2080.
- [8] HA H, AN H, YOO M, et al. Catalytic CO oxidation by CO-saturated  $Au$  nanoparticles supported on  $CeO_2$ : Effect of CO coverage [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(48): 26895-26902.
- [9] DAVÓ QUIÑONERO A, DAVÓ QUIÑONERO A, DAVÓQUIÑONERO A, et al. Insights into the oxygen vacancy filling mechanism in  $CuO/CeO_2$  catalysts: A key step toward high selectivity in preferential CO oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(11): 6532-6545.
- [10] ZHANG X, LI G, TIAN R, et al. Monolithic porous  $CuO/CeO_2$  nanorod composites prepared by dealloying for CO catalytic oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826: 154149.
- [11] WANG C, CHENG Q, WANG X, et al. Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over  $CuO$  catalysts supported on highly defective  $CeO_2$  nanocrystals [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 932-943.
- [12] LIANG S, TENG F, BULGAN G, et al. Effect of phase structure of  $MnO_2$  nanorod catalyst on the activity for CO oxidation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(14): 5307-5315.
- [13] RAMESH K, CHEN L, CHEN F, et al. Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  and  $MnO_2$  catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2008, 131(1-4): 477-482.
- [14] LUKASHUK L, YIGIT N, LI H, et al. Operando XAS and NAP-XPS investigation of CO oxidation on meso- and nanoscale  $CoO$  catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2019, 336: 139-147.
- [15] ZHANG L, DONG L, YU W, et al. Effect of cobalt precursors on the dispersion, reduction, and CO oxidation of  $CoO_x/\gamma-Al_2O_3$  catalysts calcined in  $N_2$  [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 355(2): 464-471.
- [16] HAN S W, KIM D H, JEONG M G, et al. CO oxidation catalyzed by  $NiO$  supported on mesoporous  $Al_2O_3$  at room temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 992-998.
- [17] KAMEGAWA T, KIM T H, MORISHIMA J, et al. Preferential oxidation of CO impurities in the presence of  $H_2$  on  $NiO$ -loaded and unloaded  $TiO_2$  photocatalysts at 293 K [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 129(1-2): 7-11.
- [18] XU H, XU C Q, CHENG D, et al. Identification of activity trends for CO oxidation on supported transition-metal single-atom catalysts [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2017, 7(24): 5860-5871.
- [19] GAO L, WANG F, YU M A, et al. A novel phosphotungstic acid-supported single metal atom catalyst with high activity and selectivity for the synthesis of  $NH_3$  from electrochemical  $N_2$  reduction: A DFT prediction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(34): 19838-19845.
- [20] MOTAGAMWALA A H, DUMESIC J A. Microkinetic modeling: A tool for rational catalyst design [M]. *Chemical Reviews*, 2021: 1049-1076.
- [21] KIM K, YOO J do, LEE S, et al. A Simple descriptor to rapidly screen CO oxidation activity on rare-earth metal-doped  $CeO_2$ : From experiment to first-principles [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(18): 15449-15458.
- [22] ELIAS J S, STOERZINGER K A, HONG W T, et al. In situ spectroscopy and mechanistic insights into CO oxidation on transition-metal-substituted ceria nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10): 6843-6857.
- [23] CHU B, OU X, WEI L, et al. Insight into the effect of oxygen vacancies and OH groups on anatase  $TiO_2$  for CO oxidation: A combined FT-IR and density functional theory study [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 511: 111755.
- [24] ZHOU Y, DORONKIN D E, CHEN M, et al. Interplay of Pt and crystal facets of  $TiO_2$ : CO oxidation activity and operando XAS/DRIFTS studies [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7799-7809.



- [25] QIN Y, CUI M, YE Z. Adsorption of ethanol on  $V_2O_5(010)$  surface for gas-sensing applications: Ab initio investigation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 379: 497–504.
- [26] D'ALESSANDRO O, PINTOS D G, JUAN A, et al. A DFT study of phenol adsorption on a low doping Mn–Ce composite oxide model [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 14–20.
- [27] XUE P, FU Z, CHU X, et al. Density functional theory study on the interaction of CO with the  $Fe_3O_4(001)$  surface [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 752–759.
- [28] ROHRBACH A, HAFNER J. Molecular adsorption of NO on NiO (100): DFT and DFT+U calculations [J]. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 2005, 71 (4): 045405.
- [29] CARLOTTO S, NATILE M M, GLISENTI A, et al. Electronic structure of  $SrTiM = (Co, Ni, Cu)$  perovskite-type doped-titanate crystals by DFT and DFT + U calculations [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 588: 102–108.
- [30] THANG H V, PACCHIONI G. Oxygen vacancy in wurtzite ZnO and metal-supported ZnO/M (111) bilayer films ( $M = (Cu, Ag \text{ and } Au)$ ) [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(36): 20880–20887.
- [31] KOGA H, HAYASHI A, ATO Y, et al. Facile NO–CO elimination over zirconia-coated Cu (110) surfaces: Further evidence from DFT + U calculations [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145252.
- [32] JIA C, ZHANG G, ZHONG W, et al. A first-principle study of synergized  $O_2$  activation and CO oxidation by Ag nanoparticles on  $TiO_2(101)$  support [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(16): 10315–10323.
- [33] PAN H, XU M, LI Z, et al. Catalytic combustion of styrene over copper based catalyst: Inhibitory effect of water vapor [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(5): 721–726.
- [34] OROJLOU S H, ZARGAR B, RASTEGARZADEH S. Metal oxide/ $TiO_2$  nanocomposites as efficient adsorbents for relatively high temperature  $H_2S$  removal [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 59: 363–373.
- [35] WU L N, TIAN Z Y, QIN W. Mechanism of CO oxidation on  $Cu_2O(111)$  surface: A DFT and microkinetic study [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2018, 50(7): 507–514.
- [36] SAQLAIN M A, HUSSAIN A, SIDDIQ M, et al. A DFT+U study of the Mars Van Krevelen mechanism of CO oxidation on Au/ $TiO_2$  catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 519: 27–33.