

氮掺杂石墨炔负载过渡金属的研究

蔺 何 刘晨帆 程环环 蔡璇璇

(新疆大学 化学学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 本文针对单原子催化剂在金属粒子减小到单原子水平时, 表面自由能增加, 在制备和反应时极易发生团聚形成团簇的问题, 提出在氮掺杂的石墨炔上负载第四、五、六周期过渡金属原子。研究结果表明氮掺杂能够显著增强金属原子与石墨炔的结合, 特别对于 Ru, Cu, Rh, Ti, 当它们负载在纯石墨炔上, 吸附能比相应的 Ru_2 , Cu_2 , Rh_2 , Ti_2 二聚体的内聚能小, 这些金属原子在纯石墨炔表面有形成团簇的趋势。然而当这四类金属原子吸附在氮掺杂的石墨炔上时, 吸附能明显增大, 已经超过了金属二聚体的内聚能, 表明氮掺杂对于阻止金属原子聚合起到了十分关键的作用。

关键词: 石墨炔; 过渡金属; 氮掺杂; 单原子催化剂

DOI: 10.12373/xdhjy.2022.01.4350

贵金属催化剂以其优良的活性、选择性及稳定性而倍受重视, 在化工、石油精制、石油化学、医药、环保及新能源等领域起着非常重要的作用。传统过渡金属催化剂在催化反应过程中只有表面极少数金属活性组分起催化作用, 而单原子催化剂的每个金属原子都可以作为活性位, 金属利用效率远高于传统负载型金属催化剂。近年来, 单原子催化剂以其独有的高活性、高原子利用率和优异的催化性能受到国内外研究者的广泛关注。因此, 为了最大限度地发挥金属的催化效率, 降低制造成本, 设计制备过渡金属单原子催化剂成为取代贵金属催化剂的一个重要突破口。

然而, 单原子催化剂在金属粒子减小到单原子水平时, 比表面积急剧增大, 导致金属表面自由能急剧增加, 在制备和反应时容易发生团聚形成大的团簇, 从而导致催化剂失活。为了维持单原子催化剂的优异性能, 需要设计能够牢固锚定金属单原子并阻止金属原子聚合成团簇的载体。

碳材料是目前材料科学最为活跃的研究前沿和热点。碳基负载的过渡金属单原子催化剂因具有接近 100% 的原子利用率。然而, 传统的碳材料虽具有导电性能好、比表面积大的优点, 但是其表面吸附位较少, 催化效率仍有待提高。为此, 必须在负载碳材料的结构和电子特征方面取得突破。石墨炔是第一个由 sp 与 sp^2 杂化碳形成的新碳同素异形体。密度泛函理论 (DFT) 计算表明: 和石墨烯相比, 过渡金属单原子可以被更加稳定地锚定在三角空隙位置, 极高的动力学能垒使得金属原子不易在三角空隙发生团聚。鉴于此, 本文以功能性 GDY 为研究对象, 基于非贵金属电催化剂的性能要求, 通过对 GDY 引入 N 掺杂, 增强过渡金属原子在 GDY 上的吸附能, 采用 DFT 方法对石墨炔 sp -N 掺杂进行系统研究, 设计了能够阻止金属原子聚合成团簇的载体。

一、研究方法

利用基于密度泛函理论的 VASP (Vienna ab initio simulation package) 程序包对石墨炔负载过渡金属体系的结构和电子性质进行研究。采用广义梯度近似 (GGA, Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换关联势, 选用投影缀加波方法 (projector augmented wave, PAW) 赝势。平面波基组的截断能为 600 eV, 自洽循环的能量收敛标准为 1×10^{-6} eV。为了验证上述所选参数的合理性, 我们做了如下测试: GDY 中苯环上的 $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 键长, 临近苯环的碳碳双键 $C_{sp^2}-C_{sp}$ 键长, 碳碳三键 $C_{sp}-C_{sp}$ 键长, 以及连接两个三键的单键 $C_{sp}-C_{sp}$ 的计算结果分别为 1.416 Å, 1.401 Å, 1.231 Å, 1.334 Å, 与实验值 1.41 Å, 1.40 Å, 1.24 Å, 1.33 Å 符合得很好。

二、结果与讨论

首先采用 DFT 方法系统地研究了 GDY 负载单原子过渡金属 (Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pt、Au、Pd、Ru、Rh、Ir、W、Mo 等) 的结构。考虑每一类过渡金属原子在 GDY 三角空隙附近的 S1, S2, 以及 S3 位置的吸附, 并计算吸附能和形成能。结果显示这 17 类过渡金属吸附的稳定位置均在 S2, 体现了 S2 位置对过渡金属原子具有较强的锚定作用, 而且 GDY 的几何结构没有发生明显的形变, 这有利于维持催化剂结构的稳定性, 延长催化剂的寿命。

为此, 我们在 sp -N 掺杂的 GDY 上负载了包括 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pt、Au、Pd、Ru、Rh、Ir、W、Mo 等在内的过渡金属原子 (TM), 这类以杂原子掺杂 GDY 为基底负载过渡金属的研究还未见文献报道, 我们在此基础上构建 sp -N 掺杂 GDY 负载过渡金属元素的数据库。

金属原子的吸附能介于 -0.33 eV 和 -4.37 eV 之间, 吸附能为负值表示金属原子和 GDY 形成 TM@GDY 后, 体系能量降低, 对

比吸附能时,我们仅对比绝对值。对于考虑的过渡金属,吸附能最弱的是 Au 原子 (-0.33 eV),次之是 Cu 原子 (-1.85 eV),吸附能最强的为 Sc 原子 (-4.38 eV)。除了 Au 和 Cu,其余金属原子的吸附能都在 -2.0 eV 以上,这揭示了过渡金属原子和 GDY 之间具有较强的相互作用。然而,设计能够牢固锚定金属单原子并阻止金属原子聚合成团簇的载体是当前需要解决的关键性科学问题。为此,我们计算了 17 类过渡金属原子形成二聚体的内聚能,并将内聚能和相应的金属原子吸附能进行对比。结果显示, Fe_2 、 Co_2 、 Ni_2 、 Pd_2 、 Mn_2 、 Sc_2 、 Cr_2 的内聚能比相应金属原子在 GDY 上的吸附能小,表明这 7 类金属不易在 GDY 表面形成小团簇,而且这 7 类金属元素大多为 3d 过渡金属元素。特别值得一提的是 Sc, Sc 在 GDY 上的吸附能 (-4.38 eV) 比 Sc_2 的内聚能 (-1.97 eV) 大 2.41 eV,如此明显的能量差别使得 Sc 能够稳定地以单原子形式嵌入 GDY 晶格中。

但对于剩余的金属原子二聚体, Ti_2 、 V_2 、 Pt_2 、 Ru_2 、 Cu_2 、 W_2 、 Au_2 、 Rh_2 、 Ir_2 、 Mo_2 的内聚能均大于相应金属原子在 GDY 上的吸附能,表明这 10 类金属在 GDY 表面有形成小团簇的趋势,它们并不适合负载在 GDY 上作催化剂使用。为此我们做如下小结:在所选取的过渡金属元素中,有 10 类不适合做 TM@GDY 催化剂,占一半以上。此外, Fe_2 、 Co_2 、 Ni_2 的内聚能与相应的吸附能之间的差别很小,这并不能完全确保 Fe, Co, Ni 不会在 GDY 表面聚合。

因此有必要对纯的 GDY 进行改性,以确保过渡金属原子能够以单原子的形式负载在 GDY 表面,这也是我们对石墨炔进行 sp-N 掺杂处理的原因。对于 sp-N 掺杂石墨炔的体系,结果显示有趣的现象:正如我们预期的, sp-N 掺杂的确能够增强大多数金属原子与 GDY 的结合力,包括 Fe, Co, Ru, Pd, Mn, Cu, W, Au, Rh, Ir, Ti, V, Cr, Mo。其中对于 Ru, Cu, Rh, Ti, 当它们负载在纯 GDY 上,吸附能比相应的二聚体内聚能低。然而当这四类金属原子吸附在 N 掺杂的 GDY 上时,吸附能增大,大到已经超过了金属二聚体的内聚能。这一结果表明,对于 Ru, Cu, Rh, Ti 负载 GDY 的体系, N 掺杂对于阻止金属原子聚合起到了关键性作用。对以上剩余的部分金属原子 (W, Au, Ir, V, Mo), N 掺杂虽然增强了它们的吸附能,但增大的吸附能还不足以超过金属二聚体的内聚能。对于 Fe (Cr), 它们吸附在纯 GDY 上的吸附能与 Fe_2 (Cr_2) 的内聚能之间差别很小, N 的引入增大了两者之间的能量差别,使 Fe 与 Cr 更有可能成为 TM@GDY 单原子催化剂的活性位点。更为重要的是,对于 Ni, Pt, Sc, N 掺杂不但没有提升金属原子的吸附能,反而使吸附能

降低,其中 Sc 在纯 GDY 上的吸附能是最大的,然而 N 掺杂却进一步减小了吸附能。

三、结语

本文提出在 sp-N 掺杂的 GDY 上负载了包括 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pt、Au、Pd、Ru、Rh、Ir、W、Mo 等过渡金属原子,这种以杂原子掺杂 GDY 为基底负载过渡金属的系统研究还未见文献报道。结果显示, sp-N 掺杂能够增强大多数金属原子与 GDY 的结合。尤其对于 Ru, Cu, Rh, Ti, 当它们负载在纯 GDY 上,吸附能比相应的 Ru_2 、 Cu_2 、 Rh_2 、 Ti_2 二聚体的内聚能小,这些金属原子在纯 GDY 表面有形成团簇的趋势。然而当这四类金属原子吸附在 sp-N 掺杂的 GDY 上时,吸附能明显增大,大到已经超过了金属二聚体的内聚能。这表明 sp-N 掺杂对于阻止金属原子聚合起到了十分关键的作用,我们在此基础上构建 sp-N 掺杂 GDY 负载过渡金属体系的数据库。

参考文献:

- [1]Y.Lei, F.Mehmood, S.Lee, J.Greeley, B.Lee, S.Seifert, R.E.Winans, J.W.Elam, R.J.Meyer, P.C.Redfern, D.Teschner, R.Schlogl, M.J.Pellin, L.A.Curtiss, S.Vajda. Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects[J]. Science, 2010 (328): 224 - 228.
- [2]G.Kyriakou, M.B.Boucher, A.D.Jewell, E.A.Lewis, T.J.Lawton, A.E.Baber, H.L.Tierney, M.Flytzani-Stephanopoulos, E.C.H.Sykes. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations[J]. Science, 2012 (335): 1209 - 1212.
- [3]J.M.Thomas. Catalysis: tens of thousands of atoms replaced by one[J]. Nature, 2015 (525): 325 - 326.

基金项目: 国家自然科学基金 (22065032), 高层次留学人才资助项目, 固体表面物理化学国家重点实验室开放课题 (2020X32)。

通信作者: 蔺何 (1980-), 男, 博士, 副教授, 从事碳基能源材料的研究。