

金属单原子模型催化剂热稳定性的反应力场 (ReaxFF)分子动力学研究

杨文琦 汪 杰 乔园园* 王贵昌*

(南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室,
化学科学与工程协同创新中心(天津), 天津 300071)

摘要: 金属催化剂的催化活性与其配位不饱和度密切相关, 配位不饱和度越高, 其催化活性一般也越高。单原子催化剂(SAC, 或 ad-atom)模型在金属表面上具有最小的配位数, 因而往往表现为高的催化活性, 但其热稳定性值得深入的研究。在本工作中, 我们基于反应力场(ReaxFF), 运用 LAMMPS(large-scale atomic/molecular massively parallel simulator)软件包进行大尺度分子动力学模拟, 研究单原子模型的热稳定性。模拟结果表明, 只有 Fe₁/Fe(100)单原子催化模型可以在较高温度下稳定存在, 而其他金属单原子表面分散结构则随温度升高而发生单原子聚集形成大的纳米颗粒或沉降的现象。同时我们也研究了在 H₂ 和 O₂ 气氛下 Ni₁/Ni(111)催化剂的动态行为, 发现与真空环境相比, H₂ 和 O₂ 气氛在一定程度上提高了催化剂的稳定性。

关键词: 金属单原子催化剂模型; 热稳定性; 反应力场(ReaxFF); 分子动力学; H₂ 和 O₂ 气氛

中图分类号: O643.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)11-2078-05

DOI: 10.11862/CJIC.2019.251

Thermal Stability of Single Atom Metal Catalysts: ReaxFF Molecular Dynamics Study

YANG Wen-Qi WANG Jie QIAO Yuan-Yuan* WANG Gui-Chang*

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education) and Synergetic Innovation Center of
Chemical Science and Engineering (Tianjin), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The catalytic activity of metal catalysts is closely related to its coordination unsaturation: The higher coordination unsaturation is, the better catalytic effect is in general. The single-atom catalyst (SAC or ad-atom) model has the smallest coordination number on metal surface and thus exhibits high catalytic activity, but the stability of SAC still need to be studied in detail. In this work, we used LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) for large-scale molecular dynamics simulation based on Reactive Force Field (ReaxFF) to study the thermal stability of the single atom model. The simulation results show that only Fe₁/Fe(100) catalyst can be stable at high temperature (>500 K), while other SAC models will occur that single atom aggregates to form large nanoparticles or moves to subsurface as temperature increases. In the meanwhile, the dynamic behavior of Ni₁/Ni(111) catalyst under H₂ and O₂ atmosphere was also studied was found that compared with simulation results in vacuum, the H₂ and O₂ atmosphere improved the stability of the catalyst to some extent.

Keywords: Single-atom catalyst model; Thermal stability; Reactive force field(ReaxFF); Molecular dynamics; H₂ and O₂ atmosphere

单原子催化剂(SAC)在催化领域是相对较新的概念, 在过去几年中受到人们的广泛关注^[1-8]。由于

它具有很高的化学势, 金属单原子很容易迁移并聚集形成大的纳米颗粒。如果一个金属单原子想在高

收稿日期: 2019-07-23。收修改稿日期: 2019-10-10。

国家自然科学基金(No.2173123)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yuanyuanqiao@nankai.edu.cn, wangguichang@nankai.edu.cn

温时稳定存在,那么就要求单原子和金属基底之间具有强相互作用。较强的相互作用可以阻碍单个原子凝聚烧结,从而保持稳定。如果这个相互作用过于强,催化剂会失去它的催化活性。因此平衡催化剂活性和稳定性这两者的关系是很有必要的。单原子催化剂烧结过程包括以下几步:首先原子从基底表面脱离成为小的纳米颗粒,之后发生迁移而形成较大的纳米颗粒,也就会发生凝聚烧结现象^[9]。一般而言,SAC 催化剂往往是过渡金属负载在过渡金属氧化物上,金属-载体的强相互作用有利于 SAC 的稳定,如 Datye 课题组^[6]发现氧化铈与铂的相互作用可以稳定氧化铈部分晶面上孤立的 Pt 原子,可以在高温时保持分散的 Pt 原子不聚集。另一方面,对于高度配位不饱和的过渡金属单原子催化剂(如 ad-atom)则研究的还不够。

Kentaro 等通过场离子显微镜研究了 Pt(111)上 Pt 团簇的形成以及迁移能垒与温度的关系,发现在 350 K 的低温下,包括五聚体在内的 Pt 团簇扩散和解离现象都是比较显著的^[10]。Kokalj 及其合作者^[11]发现 Rh₁/Rh(111)-ad-tom 催化剂可以增强甲烷第一次脱氢形成甲基的反应,同时可以抑制甲基的进一步脱氢反应,从而既保证了甲烷的充分活化,同时也避免了积碳现象的发生。那么,该类 ad-atom 催化剂在反应温度下是否可以稳定存在呢?为探讨该问题,在本工作中,我们通过反应力场(ReaxFF)结合 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 软件包进行了大尺度分子动力学模拟,研究了一系列 ad-atom 过渡金属催化剂(Cu, Ag, Au, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru)在高温的稳定性。同时,通过与密度泛函(DFT)计算结果进行对比,验证 Ni/C/H/O 力场参数,并探究了金属单原子催化剂模型 Ni₁/Ni(111)在 H₂ 和 O₂ 气氛下的稳定性行为。该研究工作为人们制备高活性和选择性 ad-atom 催化剂提供了一定的理论指导依据。

1 计算方法

采用基于密度泛函理论的从头量子力学的程

序包 VASP(Vienna *ab-initio* simulation package)^[12-13]进行计算。基组采用平面波赝势方法^[14-15],利用 PBE 关联梯度修正泛函对模型进行充分优化^[16],采用广义梯度近似(GGA)描述体系的交换关联能。平面波的截断能设置为 400 eV, *k* 点^[17]设置为 3×3×1。对于含有 Fe 和 Ni 的体系,加入了自旋极化。晶胞厚度为 4 层,扩胞 3×3,单原子催化剂模型(M₁/M(111))为添加一个额外的原子在 fcc 或 hcp 位点。在优化过程中,上 3 层弛豫,下 2 层原子保持固定。

大尺度分子动力学模拟软件包 LAMMPS^[18]和反应性力场(ReaxFF)用于分子动力学的计算。动力学模拟所用模型为 Cu 单胞切(111)表面,厚度为 4 层,扩 9×9 超胞的周期性 slab 模型。这 4 层中下 2 层固定,上面 2 层放开,在表层上方有 1.5 nm 的真空层。时间步长设为 0.25 fs,模拟时间设为 100 ps,系综选择 NVT 系综。首先设置初始温度 100 K 模拟 10 ps 稳定,然后用 50 ps 将系统升温至所需温度(最终温度为 300, 400, 500 和 600 K),温度阻尼为 25.0,最后模拟 100 ps 来稳定此状态。SAC 体系(Ag, Au, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru 和 Cu) 反应性力场参数来源于 Duin 等的工作^[19-28]。Ni/C/H/O 的力场参数基于 Ni/C/H 和 Pt/O 的力场参数^[23,25]。

2 结果与讨论

2.1 验证反应力场参数的可靠性

我们首先对力场参数的可信度进行了验证。在训练集中加入了 Ni 块体(bulk)的状态方程,金属 Ni 的内聚能(E_{cohesive} , 见式 1, $E_{\text{M}}^{\text{bulk}}$ 表示金属 M 块体的能量, $N_{\text{M}}^{\text{bulk}}$ 表示块体中包含有金属 M 原子的数目, $E_{\text{M}}^{\text{atom}}$ 代表气相中金属 M 原子的能量), CH₃, CH₂, CH, H₂ 和 O₂ 等吸附物种在 Ni(111)表面上的结合能(E_{binding} , 见式 2, $E_{\text{sp}/\text{Ni}(111)}$ 和 $E_{\text{Ni}(111)}$ 分别代表吸附物种吸附后的体系和吸附前 Ni(111)slab 的能量, $E_{\text{sp}}^{\text{atom}}$ 表示吸附物种在气相中的能量), Ni(111)面的表面能(E_{surf} , 见式 3, E_{slab} , $E_{\text{M}}^{\text{bulk}}$ 和 N_{M} 分别为 Ni (111)slab 模型的能量, 块体中金属 Ni 原子的能量和 slab 模型中 Ni 原子数目, *A* 是切面的面积), 以及 H₂ 和 O₂ 在载体上

表 1 DFT 计算结果和 ReaxFF 拟合的 H₂ 和 O₂ 分别在 Ni(111)和 Ni₁/Ni(111)上分解的反应热的比较

Tabel 1 ReaxFF fits for the reaction energy of the dissociation of H₂ and O₂ on Ni(111) and Ni₁/Ni(111) respectively

	H ₂ on Ni(111)	H ₂ on Ni ₁ /Ni(111)	O ₂ on Ni(111)	O ₂ on Ni ₁ /Ni(111)
ReaxFF	-115.31	-29.92	-169.08	-258.44
QM	-83.89	-32.38	-162.84	-313.80

kJ·mol⁻¹

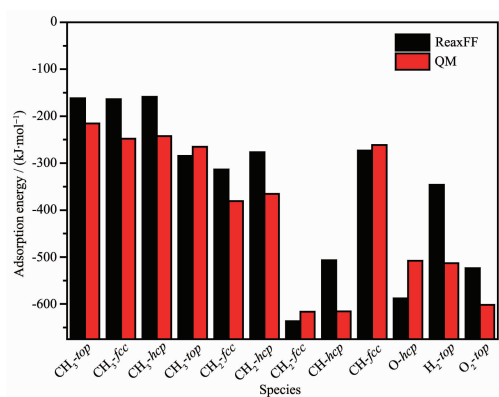


图 1 不同吸附物种吸附在 Ni(111)不同位点以及 H₂ 和 O₂ 吸附在 Ni_i/Ni (111) top 位点上 DFT 和反应力场拟合的吸附能结果

Fig.1 ReaxFF fits for the binding energy of different adsorbed species (CH₃, CH₂, CH, O and H) on the different site of Ni(111) surface and H₂, O₂ molecular on the Ni_i/Ni(111)

分解的反应热。采用单参数搜索法^[29],优化了 Ni 和 H, Ni 和 O 的键参数,以及 Ni 和 H, O 的交叉项。

$$E_{\text{cohesive}} = E_{\text{M}}^{\text{bulk}} - N_{\text{M}}^{\text{bulk}} \times E_{\text{M}}^{\text{atom}} \quad (1)$$

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{x/Ni(111)}} - E_{\text{Ni(111)}} - E_{\text{x}}^{\text{atom}} \quad (2)$$

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - N_{\text{M}} \times E_{\text{M}}^{\text{bulk}}}{2A} \quad (3)$$

图 1 和表 1 结果表明力场参数对所研究体系吸附能和反应热进行了拟合,说明本文所用力场参数是可靠的。

2.2 单原子金属催化剂(M_i/M(111), M=Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Ni, Ru, Fe 和 Fe_i/Fe(100))的稳定性

对于单原子金属催化剂模型,我们使用分子动力学方法研究了具有分散的单原子表面在不同温度下的热稳定性。通过 DFT 对四层扩胞 3×3 的 Cu_i/Cu(111)进行结构优化,然后将优化后的构型再次扩胞 3×3 最终形成一个四层扩胞 9×9 的结构,在 nvt

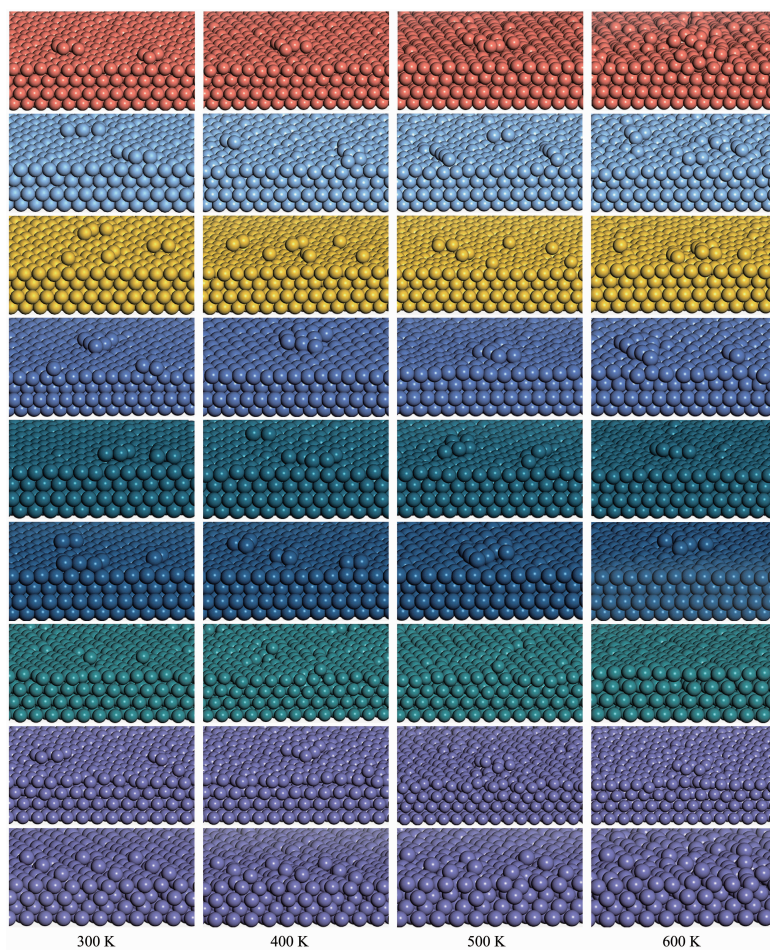


图 2 从上至下分别为 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Ru, Fe 单金属 M_i/M(111)模型和 Fe_i/Fe(100)模型在 300, 400, 500 和 600 K 时动力学构型(100 ps)的侧视图

Fig.2 Side view of dynamics configurations (100 ps) Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Ru, Fe single metal model from top to bottom respectively and Fe_i/Fe(100) model at 300, 400, 500 and 600 K

系综 100 K 的低温下模拟 25 ps 达到平衡。模拟温度从 100 K 逐步升温至 300 K, 并在 300 K 温度下模拟 100 ps, 对模拟三次后的结果进行统计。发现单金属原子 Cu 催化剂会发生聚集(图 2), 并且随着温度增加聚集的原子数增加。例如在 300 K 时有 4~5 个原子聚集形成五聚体, 而 400~500 K 时 9 个 Cu 原子发生聚集, 甚至在 600 K 时表层原子排列变得更加混乱, Cu 原子显著驰豫。这表明单原子 Cu 在高于 300 K 时不能稳定存在。

对于大部分过渡金属 (如 Ag, Au, Pd, Pt 和 Ni), 随着温度升高, 单金属原子模型变得不稳定并聚集在一起形成金属团簇。有趣的是对于 $\text{Fe}_1/\text{Fe}(100)$ 模型, 它可以稳定地存在不产生团簇(图 2), 但 $\text{Fe}_1/\text{Fe}(111)$ 模型的结构不能保持稳定。这说明金属表面结构和其原子的排列也是影响单原子金属催化剂稳定性的重要因素。如图 3 所示, 通过 DFT 计算可知大多数过渡金属(除了 Fe)均具有内聚能(E_{cohesive})高于结合能(E_{binding})的性质(计算方法见公式(1)和公式(2)), 说明单原子的聚集是热力学有利的过程, 因此倾向于聚集。然而对于铁, 它的内聚能小于结合能, 单金属铁原子可以被有效地束缚住, 意味着聚集过程不是热力学有利过程, 因此 Fe 单原子可以稳定地存在。

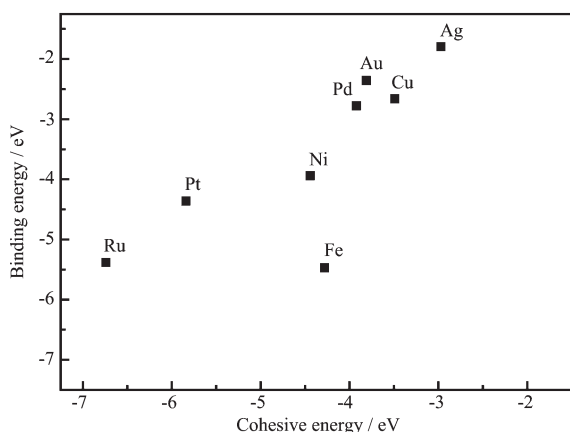


图 3 金属单原子和载体的吸附强度以及对应的金属原子的聚合能两者之间的关系

Fig.3 Relationship between binding strength of single atom and the corresponding cohesive energy

高温时大部分 ad-atom 催化剂不稳定, 因此研究低温时 $\text{M}_1/\text{M}(111)$ 表面单原子团聚成簇现象与温度的关系(如图 4 所示), 同样温度下团簇中原子数越少越稳定。可以看出低于 200 K 稳定性 $\text{Au}(\text{Ru}) > \text{Pt} > \text{Cu} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Ni}$, 300 K 时 $\text{Au} > \text{Ru}(\text{Cu}) > \text{Pt}(\text{Pd}) > \text{Ag}(\text{Ni})$ 。而 $\text{Pt}_1/\text{Pt}(111)$ 在实验中 160 K 时形成二聚体,

210 K 时形成三聚体^[10], 与本工作中模拟结果(165 K 时形成二聚体, 200 K 形成三聚体)比较接近。

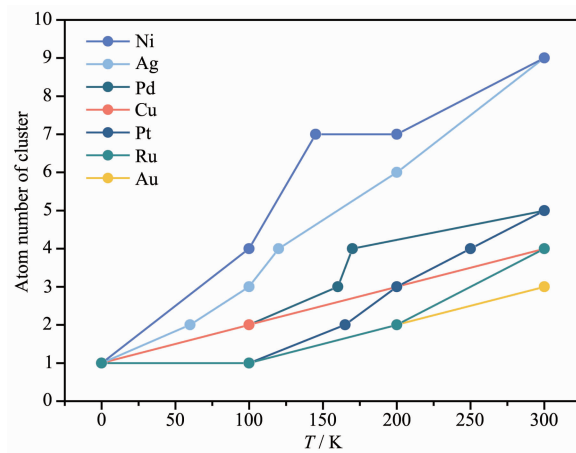


图 4 $\text{M}_1/\text{M}(111)$ 模型低温时表面单原子发生团聚现象, 温度与团簇原子数的关系

Fig.4 Relationship between temperature and atom number of cluster when the aggregation of $\text{M}_1/\text{M}(111)$ model occurs at low temperature

2.3 $\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$ 单原子金属模型催化剂在 $\text{H}_2(\text{O}_2)$ 气氛下的稳定性研究

在实验上, 催化剂一般是在各种气氛下参与反应, 如 Ni 可以高效地使甲烷部分氧化。因此我们也研究了 H_2 和 O_2 气氛是如何影响模型催化剂($\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$)的稳定性。100 K 时(图 5), $\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$ 催化剂在 H_2 气氛和 O_2 气氛下保持稳定, 在真空环境中 Ni 单原子则会聚集。在 H_2 气氛下, 对 $\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$ 进行动力学研究。发现 100 K 的模拟温度下, 时间进行至 9 ps 时出现第 1 个 H_2 分子分解(图 S1), 至 24 ps 时出现第 2 个 H_2 分子分解, 之后则无明显变化, 并且 $\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$ 模型催化剂保持稳定。300 K 条件时, 有更多的 H_2 分解, 同时催化剂无法保持稳定, 表面孤立的 Ni 单原子团聚成簇。在 O_2 气氛下, 负载的 Ni 单原子移动受到 O_2 分子阻碍, 在 100 K 时保持稳定。当模拟温度设定为 300 K 时, 升温过程中出现 O_2 分子向邻近 Ni 原子移动的情况(图 S1d), 持续升温会出现 O_2 分解现象, 随后 Ni 单原子发生聚集。体系升至 300 K, 全部 Ni 单原子团聚成簇。而随着温度继续升高至 400 K 以上, 表面 Ni 原子会脱出表面, 分解的少部分 O 原子则会嵌入表面空穴中。与真空状态模拟结果相比较(图 S2), H_2 (尤其是 O_2) 的存在, 一定程度上提高了 $\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$ 的热稳定性。其原因可能是 Ni 与 O_2 (或 O)之间强的相互作用阻碍了聚合现象的发生。

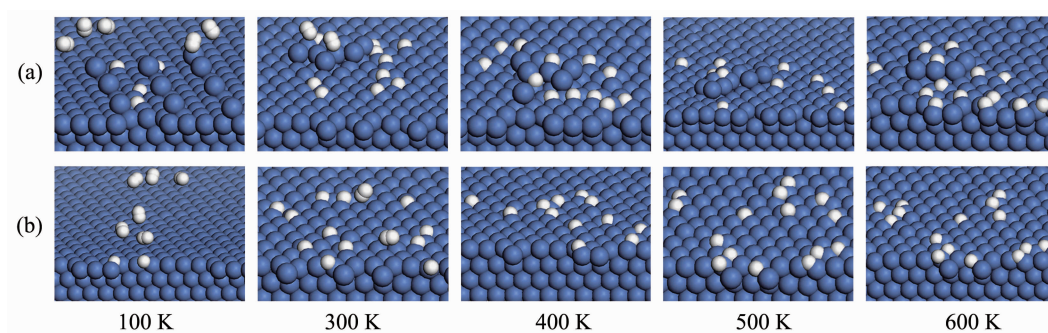


图 5 在 H_2 (a) 和 O_2 气氛(b)下, $\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$ 催化模型在 100, 300, 400, 500 和 600 K 时的动力学模拟结果

Fig.5 Dynamics results of $\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$ catalyst model under H_2 (a) and O_2 (b) atmosphere at 100, 300, 400, 500 and 600 K

3 结 论

在本工作中, 通过反应性力场分子动力学模拟研究了金属载体的单原子催化剂($\text{M}_1/\text{M}(111)$)在 300 到 600 K 的热稳定性。模拟结果表明, 对于 SAC 模型, 只有 $\text{Fe}_1/\text{Fe}(100)$ 催化剂体系可以在高的反应温度(约 600 K)中稳定存在, 而别的单原子金属催化剂会在载体表面形成金属团簇。原因总结如下: $\text{Fe}_1/\text{Fe}(100)$ 的吸附有较强的结合能, 高于它的内聚能, 而别的过渡金属相反, 与载体的结合能力要弱于内聚能, 因此 $\text{Fe}_1/\text{Fe}(100)$ 可以稳定存在。对于 $\text{Ni}_1/\text{Ni}(111)$ 催化剂, H_2 和 O_2 气氛在一定程度上提高了它的稳定性, 气氛会阻碍 Ni 单原子在表面发生团聚的过程。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Yang X F, Wang A Q, Qiao B T, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, **46**(8):1740-1748
- [2] Kyriakou G, Boucher M B, Jewell, et al. *Science*, **2012**, **335**(6073):1209-1212
- [3] Lucci F R, Liu J L, Marcinkowski M D, et al. *Nature Communications*, 2015, **6**:8550
- [4] Shan J J, Li M W, Allard L F, et al. *Nature*, **2017**, **551**:605-608
- [5] Kwon Y W, Kim T Y, Kwon G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(48):17694-17699
- [6] Jones J, Xiong H F, DeLaRiva A T, et al. *Science*, **2016**, **353**:150-154
- [7] Nie L, Mei D H, Xiong H F, et al. *Science*, **2017**, **358**(6369):1419-1423
- [8] Wang A Q, Li J, Zhang T. *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, **2**:65-81
- [9] Liu J C, Wang Y G, Li J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(17):6190-6199
- [10] Kyuno K, Gert E. *Surf. Sci.*, **1999**, **437**(1):29-37
- [11] Kokalj A, Bonini N, Sbraccia C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(51):16732-16733
- [12] Kresse G, Furthmüller J. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, **6**(1):15-50
- [13] Kresse G, Furthmüller J. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**(16):11169-11186
- [14] Blöchl P E. *Phys. Rev. B*, **1994**, **50**(24):17953-17979
- [15] Kresse G J, Daniel J. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**(3):1758-1775
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18):3865-3868
- [17] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**(12):5188-5192
- [18] Plimpton S. *J. Comput. Phys.*, **1995**, **117**(1):1-19
- [19] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**(41):9396-9409
- [20] Adam L, David C, Van Duin A C T, et al. *Surf. Sci.*, **2016**, **645**:67-73
- [21] Bae G T, Aikens C M. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, **117**(40):10438-10446
- [22] Masoud A, Van Duin A C T, James D K. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, **114**(21):6298-6307
- [23] Jonathan E M, Van Duin A C T, William A G. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(11):4939-4949
- [24] Thomas P S, Michael J J, Van Duin A C T. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(9):4967-4981
- [25] Fantauzzi D, Bandlow J, Van Duin A C T, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, **16**:23118-23133
- [26] Kim S Y, Lee H W, Pai S J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, **10**(31):26188-26194
- [27] Yeon J, Adams H L, Junkermeier C E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2018**, **122**(2):888-896
- [28] Shin Y K, Gai L, Raman S, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, **120**(41):8044-8055
- [29] Van Duin A C T, Baas J M A, van de Graaf B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, **90**(19):2881-2895