

The Theoretical Study of Selective Oxidation of Styrene on $\text{Co}_3\text{O}_4(112)$ Surface

Haichuan Guo, Zuoyin Yang, Yaping Li*

Beijing University of Chemical Technology, Beijing
Email: *liyp@mail.buct.edu.cn

Received: Jun. 25th, 2013; revised: Jul. 20th, 2013; accepted: Jul. 29th, 2013

Copyright © 2013 Haichuan Guo et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In this work, quantum mechanical method of density functional theory is introduced to study the reaction of styrene and TBHP on the $\text{Co}_3\text{O}_4(112)$ surface. First, styrene reacts with an oxygen atom on the Co_3O_4 surface and desorbs with leaving an oxygen vacancy. Second, TBHP adsorbs on the crystal surface and fills the vacancy with one oxygen atom in itself.

Keywords: $\text{Co}_3\text{O}_4(112)$ Surface; Styrene; TBHP; Catalysis Reaction Mechanism; Density Functional Theory

$\text{Co}_3\text{O}_4(112)$ 晶面催化苯乙烯选择性氧化反应的理论研究

郭海川, 杨作银, 李亚平*

北京化工大学, 北京
Email: liyp@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2013年6月25日; 修回日期: 2013年7月20日; 录用日期: 2013年7月29日

摘要: 本文使用量子力学密度泛函方法对 $\text{Co}_3\text{O}_4(112)$ 晶面催化苯乙烯与 TBHP 的反应进行了理论计算, 探索了苯乙烯分子在 Co_3O_4 与晶面上 O^{2f} 位 O 原子相互作用生成环氧产物并脱附的过程, 以及 TBHP 分子与晶面反应, 用自身的一个 O 原子填补 O^{2f} 空位, 生成叔丁醇最终脱附的过程。

关键词: $\text{Co}_3\text{O}_4(112)$ 晶面; 苯乙烯; TBHP; 催化; 密度泛函理论

1. 引言

催化剂是现代化学工业不可或缺的重要组成部分, 是化工生产中高效利用原材料, 节能减排, 实现可持续发展的重要手段。开发新型催化剂从而改进现有生产方式始终是化学工作者不懈追求的目标。在工业生产中, 烃类的选择性氧化反应是一类重要的有机反应, 它是许多化工产品生产过程中的重要环节。其中, 烯烃的选择性氧化反应就有非常广泛的应用。目前, 在这类反应中, 金属银是非常重要的催化剂。虽*通讯作者。

然它有着很好的催化性能, 但是作为一种贵金属, 银的使用无疑提高了生产成本。因此, 为这类反应寻找更加经济高效的催化剂就有着重要的现实意义。在新型催化剂的开发领域, 近年来, 研究者们合成了许多具有优良催化性能的 Co_3O_4 纳米颗粒^[1-9], 其中的一些更是在催化烯烃的选择性氧化反应上有着出色的表现, 具备继续研究开发的价值。例如, Sun 等人^[2]通过水热合成等方法制备了多级 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 纳米阵列, 发现它催化苯乙烯氧化反应具有 92.2%的转化率和 64.6%的苯甲醛选择性。又如 Askarnejad 等人^[9]合成

的 Co₃O₄ 纳米颗粒对叔丁基过氧化氢(TBHP)氧化苯乙烯生成环氧化物的反应有 98%的转化率, 而块体(微米级)Co₃O₄ 仅有 14%。这说明 Co₃O₄ 纳米颗粒高的比表面积和暴露出的特殊晶面是催化活性的关键。

目前, 对于 Co₃O₄ 这类金属氧化物催化剂的研究大多数停留在实验室合成表征与性能测试阶段, 对 Co₃O₄ 催化反应的理论研究也仅仅局限在 CO 氧化等少数反应上, 特别是对于烯烃在 Co₃O₄ 纳米颗粒上选择性氧化的机理的研究还是空白。用理论方法从更加广泛的角度上分析催化反应的原理, 不但有助于更加深入地理解 Co₃O₄ 催化性能的本质, 而且有助于指导合成性能更加优良的 Co₃O₄ 纳米颗粒, 从而推动新型催化剂的研究开发, 有着十分重要的理论研究和实际应用价值。因此, 本文的目的就在于通过理论计算更加深入地探索 Co₃O₄ 纳米颗粒催化苯乙烯选择性氧化反应的机理, 阐明 Co₃O₄ 晶面结构和催化性质的关系, 并最终期待用理论成果指导实践。

本文使用量子力学计算软件 VASP 研究了 Co₃O₄ 具备高催化活性的(112)晶面催化苯乙烯选择性氧化反应的过程, 以及 TBHP 作用于反应后的晶面并且使催化剂再生的过程。由于 Co₃O₄ 与苯乙烯及 TBHP 的反应的机理尚不清楚, 本文借鉴了 Co₃O₄ 催化氧化 CO 反应^[10]以及 Mo 的环戊二烯基配合物催化 TBHP 氧化烯烃反应^[11]的思路, 将二者结合起来应用到本文的研究当中, 并通过理论计算加以验证和改进, 进而通过分析反应的过程和能量变化来探索晶面结构和反应活性的关系。

2. 计算模型与方法

2.1. 计算模型

与(100)、(110)等常见晶面相比, Co₃O₄(112)晶面结构十分复杂, 表面形貌起伏相当大, 特别是经过了表面弛豫后, 表面形态更加不规则。由于到目前为止的研究尚未涉及(112)晶面表面形态构造, 晶面计算模型的选取就成了首要问题。为此, 首先建立了四个不同的晶面模型, 如图 1(a)、(b)、(c)、(d)所示。

这四个模型均为包含 84 个原子(Co 原子 36 个, O 原子 48 个)的(112)晶面 p (1 × 2)模型, 晶面面积为 11.56 Å × 14.16 Å, 且在晶面上方设置了厚度为 12.5 Å 的真空层。在计算时固定 50%左右的原子, 表层原子

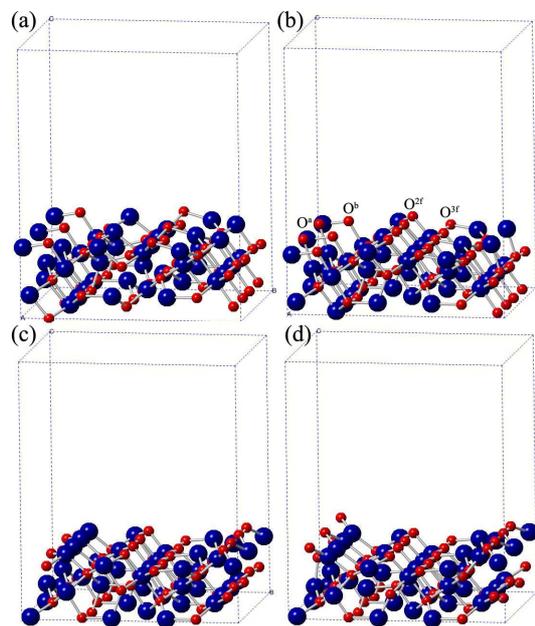


Figure 1. Calculation models of Co₃O₄(112); (a) model a; (b) model b; (c) model c; (d) model d

图 1. Co₃O₄(112)晶面计算模型; (a) 模型 a; (b) 模型 b; (c) 模型 c; (d) 模型 d

弛豫。

由于缺少 Co₃O₄(112)晶面表层形貌研究的数据, 所以需要选择一个合理的计算模型。为此, 计算了这四个模型弛豫后的总能量及单位面积能量并进行比较, 结果如表 1 所示。

从数据可以看出, 模型 b 计算得到的能量最高。众所周知, 晶面的催化性能与表面能量是紧密联系的。一般来说, 晶面能量越高, 催化活性也就越高。根据这一规律, 以及晶面弛豫后的变形程度等因素进行综合考虑, 本文选择了模型 b 作为计算模型进行接下来的研究。

从图 1(b)中可以看出, Co₃O₄(112)晶面模型 b 的表面 O 原子根据结构可分为四类, 分别称为 O^a、O^b、O^{2f} 和 O^{3f}。O^{2f} 和 O^{3f} 分别指与两个 Co 原子成键的 O 原子和与三个 Co 原子成键的 O 原子。根据计算结果, O^a 与 O^b 位 O 原子离开晶面形成空位后, 晶面结构变化过大, 不利于晶面再生, 因此暂不讨论。本文中选择了有着较弱配位场, 与相邻原子结合相对较弱的 O^{2f} 位 O 原子作为研究对象。

2.2. 计算方法

在计算方法上, 使用 VASP 软件中的密度泛函(DFT)方法进行结构优化和能量计算。对于电子交换

Table 1. Energy of calculation models of Co₃O₄(112)
表 1. Co₃O₄(112)晶面计算模型能量

模型	总能/eV	单位面积能量/eV·Å ⁻²
a	-466.305	-2.847
b	-457.342	-2.792
c	-462.001	-2.821
d	-465.492	-2.842

关联势采用了自旋极化(spin-polarized)的广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函进行计算。用投影缀加波 PAW (Projector Augmented Wave) 来描述原子核与电子之间的相互作用。截断能设置为 400 eV。由于计算模型体积较大且有相当厚的真空层, 因此对于布里渊区的设置, 采用了以原点为中心的 $1 \times 1 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格 k 点空间取样。由于 Co₃O₄ 有较强的电子相关作用, 在计算时使用了 DFT + U 方法并将 U 值设置为 3.5。在计算精度上, 由于原子数量过多(包括有机分子共 100 个), 计算体系过于庞大, 因此, 在实际计算中将优化过程分两步进行: 首先, 使用 1×10^{-4} eV 的电子步收敛标准, 将结构优化到单个原子受力小于 0.2 eV/Å; 在此基础上, 将电子步收敛标准提高到 1×10^{-5} eV, 再最终将体系优化到单个原子受力小于 0.05 eV/Å。

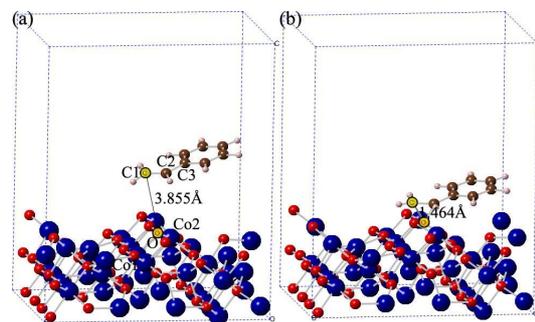
3. 结果与讨论

3.1. 苯乙烯与 Co₃O₄(112)晶面的反应

首先将苯乙烯分子置于(112)晶面模型的 O^{2f} 位上方 3.5 Å 左右, 优化结构, 得到最初的吸附态 S1, 如图 2(a)所示。

从图中可以看出, 苯乙烯分子整体并不与晶面平行, 而是呈倾斜状态, 乙烯基更加靠近晶面, 表明(112)晶面的表面势场并不均匀, 这与晶面的高低起伏是有关系的。此时, C1-O 距离为 3.855 Å, C2-O 距离为 3.927 Å, 没有有效成键, 苯乙烯分子处于物理吸附状态。

在此基础上, 苯乙烯分子继续靠近晶面, 与晶面上的 O^{2f} 反应, 生成环状结构并吸附于晶面之上(图 2 b, 吸附态 S2), C1-O 键长 1.464 Å。此时 O^{2f} 位 O 原子受到 C1、C2 的吸引, 稍稍高于原位, O-Co1、O-Co2 键长从初始的 1.915 Å、1.726 Å 拉长到 2.294 Å、2.049



C1、C2 为苯乙烯中乙烯基 C 原子, C3 为苯环上与乙烯基相连的 C 原子, O 为晶面上与乙烯基距离最近的 O^{2f} 位 O 原子, Co1、Co2 分别为与 O 相连的次表层和表层 Co 原子

Figure 2. Adsorption state S1; (a) adsorption state S2; (b) styrene on Co₃O₄(112)
图 2. 苯乙烯与 Co₃O₄(112)晶面反应过程中的结构; (a) 吸附态 S1; (b) 吸附态 S2

Å。同时, C2-C3 键长也因为碳碳双键被破坏、与苯环的共轭程度减弱而拉长, 由最初的 1.468 Å 变为 1.476 Å。此时, 与物理吸附态相比, 能量下降了 275.41 kJ·mol⁻¹, 说明(112)晶面的 O^{2f} 有较高的氧化能力。

从 Co₃O₄(112)晶面的电荷密度图(图 3)中可以看出, 苯乙烯分子与晶面的 O 原子成键前, 乙烯基双键与苯环形成一个大的共轭体系; 而在成键后, 共轭体系被破坏, 乙烯基与 O 原子周围的电荷相向移动, 两者之间电荷密度增加, 形成三元环结构。与此同时, (112)晶面上许多原子的电荷密度都发生了改变, 这也说明了(112)晶面的复杂性。

接下来, 环氧化的苯乙烯分子逐步脱附, 离开晶体表面。首先, 产物分子由最初的吸附位置上升, O-Co1 距离拉大到 4.288 Å, 此时可以认为 O 原子已与晶面次表层的 Co1 之间已没有相互作用, O^{2f} 已脱离晶格原有位置, 吸附在表层之上(图 4a, 吸附态 S3), O-Co2 键长为 2.179 Å。该过程是一个能量上升的过程, 体系能量增加 30.95 kJ·mol⁻¹。随后, 产物分子继续上升远离晶面, O-Co2 键长增加到 4.829 Å, 体系能量再次上升 71.77 kJ·mol⁻¹, 最终完成化学脱附过程, 留下一个 O^{2f} 空位(图 4b, 吸附态 S4)。从总体来说, 苯乙烯分子在(112)晶面上的氧化反应放出热量 172.69 kJ·mol⁻¹, 也说明了(112)晶面的 O^{2f} 的高活性。反应过程能量变化情况见图 5。反应过程中各状态键长数据见表 2。

3.2. TBHP 与 Co₃O₄(112)晶面的反应

在上一步反应中, 苯乙烯分子与晶面上的 O 原子

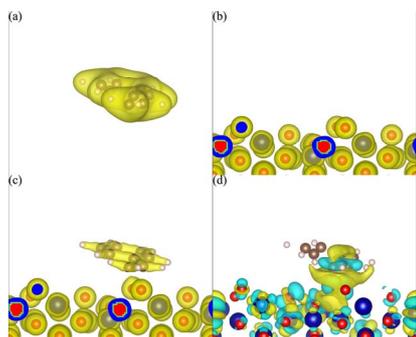


Figure 3. Charge density map of adsorption state S2; (a) charge density of styrene; (b) charge density of surface; (c) overall charge density; (d) deformation charge density
图 3. 吸附态 S2 的电子密度图; (a) 苯乙烯的电荷密度; (b) 晶面的电荷密度; (c) 整体的电荷密度; (d) 差分电荷密度

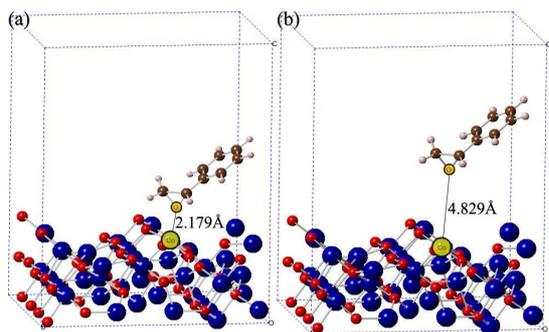


Figure 4. Adsorption state S3; (a) adsorption state S4; (b) styrene on Co₃O₄(112)
图 4. 苯乙烯与 Co₃O₄(112)晶面反应过程中的结构; (a) 吸附态 S3; (b) 吸附态 S4

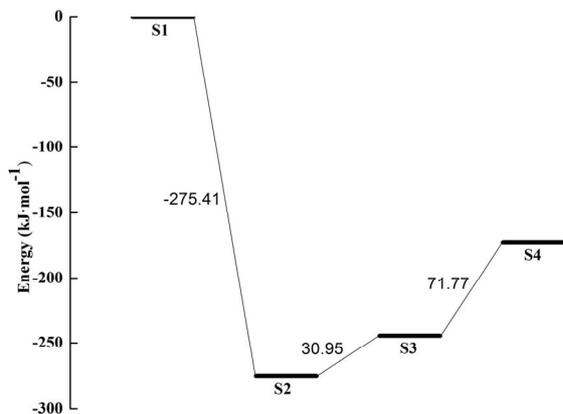


Figure 5. Energy profile of the reaction of Co₃O₄(112) and styrene
图 5. Co₃O₄(112)晶面与苯乙烯反应能量变化图

Table 2. Bond lengths in the reaction of styrene and Co₃O₄(112)
表 2. 苯乙烯与 Co₃O₄(112)晶面反应过程中的键长变化(单位: Å)

	C1-C2	C2-C3	C1-O	C2-O	O-Co1	O-Co2
S1	1.343	1.468	3.855	3.927	1.915	1.726
S2	1.473	1.476	1.464	1.532	2.294	2.049
S3	1.482	1.483	1.445	1.468	4.288	2.179
S4	1.479	1.488	1.434	1.450	6.290	4.829

反应, 留下一个 O^{2f} 空位, TBHP 的作用就是将其自身的一个 O 原子转移到晶面上, 完成催化剂的再生。

设计的反应机理首先是 TBHP 分子物理吸附于晶面上方(图 6a, 吸附态 S1), 此时 TBHP 中的 O1 与 Co2 的距离为 3.177 Å。随着反应进行, TBHP 分子逐渐接近晶面, 羟基的 H 原子受 O^{2f} 空位旁的另一个 O^{2f} 吸引而与 O1 断键, O1 则直接填补了 O^{2f} 空位(图 6b, 吸附态 S2)。该过程是一个放热过程, 体系能量降低 152.93 kJ·mol⁻¹。

完成 O^{2f} 空位填充后, TBHP 中的 O-O 键逐渐伸长、断裂, 上一步中转移到 O3 上的 H 原子再次转移到 O2 上, 形成叔丁醇分子并逐步脱离晶面。此时, 新形成的羟基 O-H 键与晶面垂直, 指向填充到 O^{2f} 空位中的 O1, 形成了类似氢键的结构(图 7a, 吸附态 S3)。此时 O2-H 与 O1-H 距离分别为 0.989 Å 和 1.834 Å。这步反应是吸热反应, 体系能量升高 56.49 kJ·mol⁻¹。

最后, 吸附的叔丁醇分子位置继续升高, O1-O2 距离增大到 3.434 Å。氢键相互作用基本消失, 叔丁醇分子在晶面上处于物理吸附状态, 晶面得到再生(图 7b, 吸附态 S4)。该过程也是一个吸热过程, 体系能量上升 64.08 kJ·mol⁻¹。

(112)晶面与 TBHP 的总反应也是一个放热反应, 能量降低了 32.36 kJ·mol⁻¹, 反应过程能量变化情况见图 8。反应过程中各状态键长数据见表 3。

3.3. Co₃O₄(112)晶面电子态密度分析

从反应前后 Co₃O₄(112)晶面 Co2 原子 d 轨道态密度图(图 9)中可以看出, 当 O 原子脱离晶面后, 与空位相邻的 Co2 原子的 d 带中心由原来的 -2.58 eV 变为 -2.72 eV, 变化幅度较小。从理论上讲, 一个原子的 d 带中心越靠近 Fermi 能级, 它对有机分子的吸附能力就越强。从数据上看, Co₃O₄(112)晶面上 Co2 原子对有机分子的吸附能力因 O 空位的产生而减弱, 这与 (112)晶面的复杂结构有关。由于(112)晶面较为开放, 使得 O 原子脱离晶面对 Co2 原子的影响较小。

4. 结论

使用量子力学 DFT 方法对 Co₃O₄(112)晶面催化 TBHP 选择性氧化苯乙烯的反应进行了理论研究。反应分两步进行, 首先苯乙烯分子与(112)晶面上 O^{2f} 位 O 原子反应, 生成环氧化物吸附在晶面上, 通过逐步

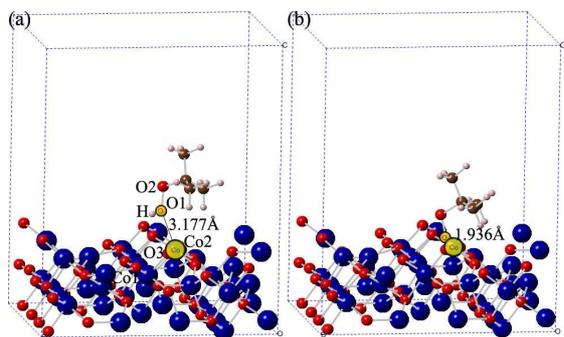


Figure 6. Adsorption state S1; (a) adsorption state S2; (b) TBHP on Co₃O₄(112)

图 6. TBHP 与 Co₃O₄(112)晶面反应过程中的结构; (a) 吸附态 S1; (b) 吸附态 S2

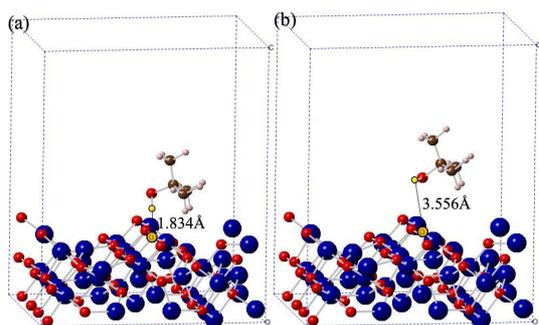


Figure 7. Adsorption state S3; (a) adsorption state S4; (b) TBHP on Co₃O₄(112)

图 7. TBHP 与 Co₃O₄(112)晶面反应过程中的结构; (a) 吸附态 S3; (b) 吸附态 S4

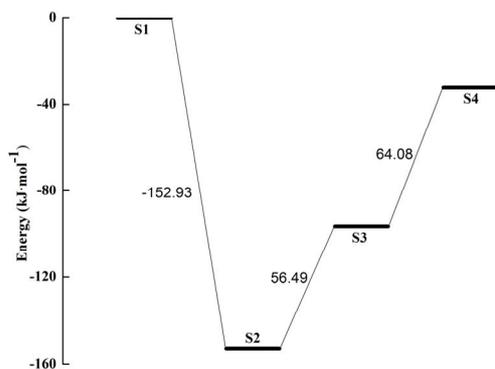


Figure 8. Energy profile of the reaction of Co₃O₄(112) and TBHP
图 8. Co₃O₄(112)晶面与 TBHP 反应能量变化图

Table 3. Bond lengths in the reaction of TBHP and Co₃O₄(112) (unit: Å)

表 3. TBHP 与 Co₃O₄(112)晶面反应过程中的键长变化(单位: Å)

	O1-O2	O1-H	O1-Co2	O3-H	O1-Co1	O2-H
S1	1.472	0.981	3.177	3.201	3.619	1.913
S2	1.433	2.095	1.936	0.984	2.270	2.721
S3	2.802	1.834	1.887	3.432	1.783	0.989
S4	3.434	3.556	1.685	4.406	2.108	0.973

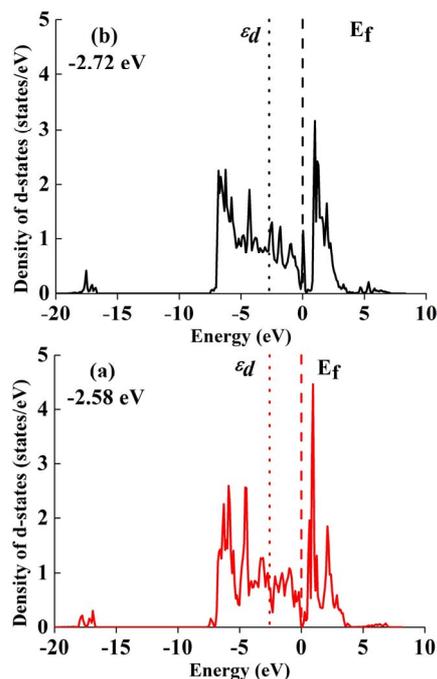


Figure 9. Density of state on d-band of Co₂ atom on Co₃O₄(112) surface; (a) perfect crystal surface; (b) crystal surface with a O²⁺ defect

图 9. Co₃O₄(112)晶面 Co₂ 原子 d 轨道态密度图; (a) 完整晶面; (b) 存在 O²⁺ 空位的晶面

脱附离开晶面并留下一个 O^{2f} 空位; 其次 TBHP 分子吸附于空位处, 将自身的一个 O 原子转移到晶面上填补 O^{2f} 空位, 自身被还原成叔丁醇, 通过逐步脱附离开晶面, 从而完成整个催化反应循环。

参考文献 (References)

- [1] C. X. Liu, Q. Liu, L. Bai, et al. Structure and catalytic performances of nanocrystalline Co₃O₄ catalysts for low temperature CO oxidation prepared by dry and wet synthetic routes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 370: 1-6.
- [2] J. Q. Sun, Y. P. Li, X. J. Liu, et al. Hierarchical cobalt iron oxide nanoarrays as structured catalysts. *Chemical Communications*, 2012, 48(28): 3379-3381.
- [3] X. W. Xie, Y. Li, Z. Q. Liu, et al. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods. *Nature*, 2009, 458: 746-749.
- [4] L. H. Hu, Q. Peng and Y. D. Li. Selective synthesis of Co₃O₄ nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16136-16137.
- [5] C. Y. Ma, Z. Mu, J. J. Li, et al. Mesoporous Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ catalysts for low-temperature oxidation of trace ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(8): 2608-2613.
- [6] W. J. Xue, Y. F. Wang, P. Li, et al. Morphology effects of Co₃O₄ on the catalytic activity of Au/Co₃O₄ catalysts for complete oxidation of trace ethylene. *Catalysis Communications*, 2011, 12(13): 1265-1268.
- [7] C. J. Jia, M. Schwickardi, C. Weidenthaler, et al. Co₃O₄-SiO₂ nanocomposite: A very active catalyst for CO oxidation with unusual catalytic behavior. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(29): 11279-11288.

- [8] X. W. Xie, W. J. Shen. Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance. *Nano-scale*, 2009, 1: 50-60.
- [9] A. Askarinejada, M. Bagherzadehb and A. Morsalia. Catalytic performance of Mn₃O₄ and Co₃O₄ nanocrystals prepared by sonochemical method in epoxidation of styrene and cyclooctene. *Applied Surface Science*, 2010, 256(22): 6678-6682.
- [10] D. E. Jiang, S. Dai. The role of low-coordinate oxygen on Co₃O₄(110) in catalytic CO oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(3): 978-984.
- [11] P. J. Costa, M. J. Calhorda and F. E. Kühn. Olefin epoxidation catalyzed by η^5 -cyclopentadienyl molybdenum compounds: A computational study. *Organometallics*, 2010, 29(2): 303-311.