

Au/CeO₂(111) 表面吸附的电荷转移特性*

田馨¹⁾²⁾⁴⁾ 舒鹏丽¹⁾³⁾⁴⁾ 张珂童¹⁾³⁾⁴⁾ 曾德超¹⁾³⁾⁴⁾ 姚志飞¹⁾²⁾⁴⁾
赵波慧¹⁾³⁾⁴⁾ 任晓森¹⁾³⁾⁴⁾ 秦丽¹⁾²⁾⁴⁾ 朱强¹⁾³⁾⁴⁾ 魏久焱¹⁾⁵⁾ 温焕飞¹⁾²⁾⁴⁾
李艳君¹⁾⁵⁾ 菅原康弘¹⁾⁵⁾ 唐军¹⁾³⁾⁴⁾ 马宗敏^{1)3)4)†} 刘俊^{1)2)4)‡}

1) (中北大学, 省部共建动态测试技术国家重点实验室, 太原 030051)

2) (中北大学仪器与电子学院, 太原 030051)

3) (中北大学半导体与物理学院, 太原 030051)

4) (中北大学, 量子传感与精密测量山西省重点实验室, 太原 030051)

5) (日本大阪大学, 工学研究科精密科学应用物理学, 大阪 5650871, 日本)

(2024 年 10 月 30 日收到; 2024 年 12 月 23 日收到修改稿)

Au/CeO₂(111) 作为一种重要的催化剂体系, 在催化氧化、水气转换反应等多个领域展现出优异的催化性能. 为了深入揭示其催化机理, 特别是在原子尺度上理解活性组分的相互作用. 本文采用密度泛函理论 (DFT+*U*) 计算方法, 构建了 Au/CeO₂(111) 体系的原子尺度模型, 通过计算该模型的吸附能、差分电荷密度、巴德电荷以及态密度, 揭示了 Au/CeO₂(111) 的表面吸附行为. 在 CeO₂(111) 的平面区域内, 经过结构弛豫与优化, 确定了 5 个 Au 吸附位点. 其中最为稳定的吸附位点并非传统上认为的氧顶位, 而是氧-氧桥位. 在这种吸附构型下, 电荷从 Au 向 Ce⁴⁺ 转移, 导致 Ce⁴⁺ 被还原为 Ce³⁺, 伴随着显著的电荷转移现象. 过去的研究更多地关注了平面区域的吸附行为, 而忽视了台阶边缘区域在催化过程中的重要性. 因此, 本研究进一步扩展了研究范围, 深入探讨了 4 种不同台阶结构对 Au 吸附的影响, 其中, Type II* 和 Type III 台阶因高度欠配位的 Ce 原子增强了对 Au 原子的吸附, 特别是 Type III 台阶通过显著的电荷转移成为 Au 的首选吸附位点. 本研究通过构建更全面的 Au/CeO₂ 模型, 突破了以往仅关注平面吸附的局限性, 揭示了 Au/CeO₂ 在台阶边缘的吸附机制, 为深入理解 Au/CeO₂(111) 的催化机理提供了新的视角.

关键词: Au/CeO₂(111), 电荷转移, 吸附能, 第一性原理计算

PACS: 31.15.es, 68.47.Gh, 68.43.-h, 82.45.Jn

DOI: 10.7498/aps.74.20241522

CSTR: 32037.14.aps.74.20241522

1 引言

长期以来, 人们普遍认为金 (Au) 的催化活性远低于其他过渡金属. 宏观尺度的金由于其独特的

电子结构和化学性质, 在常温常压下表现出极高的化学稳定性, 几乎不与大多数化学物质发生反应. 因此, 它并未被视为适用于催化氧化或氢化反应的理想材料. 然而, Haruta 等^[1] 的研究改变了这一传统认知, 他们通过适当的制备方法和载体选择, 将

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFC2204104)、国家自然科学基金国际合作与交流项目 (批准号: 62220106012)、山西省杰出青年基金 (批准号: 202103021221007)、山西量子传感与精密测量国际联合实验室 (批准号: 202204041101015) 和山西省基础研究计划 (批准号: 202203021212502) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mzmncit@163.com

‡ 通信作者. E-mail: liuj@nuc.edu.cn

金以高度分散的纳米颗粒形式负载于载体上, 如 TiO_2 ^[2], SiO_2 ^[3], Fe_2O_3 ^[4], Al_2O_3 ^[5] 等氧化物载体, 特别当这些金纳米颗粒负载于 CeO_2 上时, Au/CeO_2 复合催化剂在多种重要反应中都展现出高效的催化性能, 例如 CO 氧化^[6,7] 和水气转换 (WGS)^[8]. Li 等^[6] 的研究表明, Au/CeO_2 催化剂在低温下具有优异的活性, CeO_2 的氧空位不仅有助于氧分子的吸附和活化, 还可以与金颗粒发生协同作用来提高催化性能. Thompson 等^[8] 通过不同负载量的 Au/CeO_2 催化剂来探究其活性差异. 他们发现刻蚀前催化剂的反应速率明显高于刻蚀后的, 且 TOF 值也显著高于刻蚀后的. 最终得出金纳米颗粒在水气转换反应中的重要性.

随着对金催化活性及其背后机制的深入研究, $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$ 界面上的相互作用成为了研究重点. 在理论计算方面, Chen 等^[9] 利用密度泛函理论 (DFT) 研究了单个 Au 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面不同位置 (如铈空位、氧空位及清洁表面) 的稳定性, 提出了其稳定性的明确顺序, 由于氧空位留下了额外电子, Au 原子与氧空位点的结合更稳定. Hernández 等^[10] 通过 DFT 计算揭示了单个 Au 原子在氧-氧桥位和氧顶位的吸附过程, CeO_2 表面的 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} , Au 原子则发生部分电荷转移, 形成带正电的 Au^+ . Zhang 等^[11] 的研究则扩展了视野, 不仅探讨了单个金原子的吸附行为, 还关注了金团簇与 $\text{CeO}_2(111)$ 表面电荷转移现象, 发现与 CeO_2 表面直接接触的金显示出正电荷. Engel 等^[12] 对 Au_3 吸附在 $\text{MgO}(001)$, $\text{C}(0001)$ 和 $\text{CeO}_2(111)$ 表面进行的研究也表明 Au_3 团簇在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面表现出稳定的三维结构和正电荷. Shu 等^[13] 和 Teng 等^[14] 研究了部分还原的 $\text{CeO}_2(111)$ 表面上 Au_x ($x = 1-10$) 团簇的结构, 表明 $\text{CeO}_2(111)$ 上的半球形 Au_x 相比于大型金属团簇更稳定, 其电荷再分布增强了 Au_x 团簇和 CeO_2 表面之间的相互作用.

在实验研究方面, 关于负载型催化剂中金的氧化态仍然存在争论. Lu 等^[15] 利用扫描隧道显微镜 (STM) 观察到金原子优先在点缺陷上吸附, 并从 CeO_2 获得电子, 进而导致金原子带负电. 然而, Lustemberg 等^[16] 的研究则通过 STM 观察发现单个金原子能稳定吸附于 $\text{CeO}_2(111)$ 表面非氧空位位置, 且 Au 与 CeO_2 表面发生了电荷转移, 导致 Au 失去部分电子并带上正电荷. Fu 等^[17] 基于 X 射线

光电子能谱数据, 提出了金纳米颗粒不直接参与 WGS 反应, 而是金离子在起作用. 而 Bezkrvnyi 等^[18] 通过将 X 光电子能谱 (XPS), 同步辐射光电子能谱 (SRPES) 与 DFT 计算相结合, 探索 CO 吸附下 Au 与 CeO_2 之间的相互作用. 研究发现, $\text{CeO}_2(111)$ 表面与 O 原子接触的 Au 原子被氧化为 Au^+ , 而其余 Au 原子保持中性. Tibiletti 等^[19] 则报道, 在 Au 吸附 CeO_2 表面上时, X 射线吸收近边结构 (XANES) 只能检测到金属金.

尽管对金的催化活性及其与 $\text{CeO}_2(111)$ 界面的相互作用已有不少研究, 但仍存在一些未触及的领域和误区. 当前研究主要集中于 Au 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的吸附行为及电荷转移机制, 但对特定位置 (如清洁表面、台阶等) 单个 Au 原子^[20] 的吸附稳定性及电荷状态影响的理解仍然不足. 此外, 虽然已有研究揭示了 Au 原子在 CeO_2 表面不同位点的稳定性排序及团簇与表面的相互作用, 但对于电荷转移及其对催化性能的影响仍然缺乏系统性地分析. 本研究旨在通过 DFT, 结合 Hubbard U 校正以提升 $\text{CeO}_2(111)$ 表面及台阶模型计算的准确性, 突破只关注平面吸附的局限性, 探究 Au 原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面及其复杂台阶结构上的吸附行为. 合理定义吸附能计算公式, 评估了 Au 原子在不同位点上的吸附稳定性. 进一步地, 利用差分电荷密度分析、Bader 电荷分析及态密度计算等手段, 深入剖析 Au 原子吸附过程中涉及的电荷转移机制及电子结构变化, 为理解 $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$ 催化体系的活性起源提供新的视角.

2 计算细节

本研究深入剖析了 $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$ 体系, 运用 DFT 的第一性原理, 结合 Quantum Espresso 软件包进行分析. 在模拟过程中, 采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof 版本的广义梯度近似 (GGA-PBE) 作为交换关联泛函^[21], 以捕捉电子间的复杂相互作用. 在模拟设置中, 选择了投影增强波 (PAW) 方法^[21] 来处理核价相互作用. 对于价电子态的展开, 采用了平面波基集, 并设置了 36 Ry 的截断能.

为了进一步准确描述 CeO_2 中 Ce-4f 的局域特性, 引入了 Hubbard U 校正. 采用线性响应方法^[22] 计算 CeO_2 参数 U 的值, 这一方法通过向单个原子施加一个外加的有效库仑和交换相互作用项,

使得 Ce-4f 轨道电荷密度 (占据数) 重新分配, 计算了 Ce-4f 轨道电荷占据数对外加的有效库仑和交换相互作用项的一阶偏导 (线性响应系数) 大小, 从而确定该体系中的 U 值大小.

通过计算得到 U 值为

$$U = X_{\text{SCF}}^{-1} - X_{\text{NSCF}}^{-1} \approx \left(\frac{\partial N^{\text{SCF}}}{\partial V} \right)^{-1} - \left(\frac{\partial N^{\text{NSCF}}}{\partial V} \right)^{-1} = 4.956 \text{ eV}, \quad (1)$$

其中, X_{SCF}^{-1} 和 X_{NSCF}^{-1} 分别为自洽和非自洽计算得到的线性响应系数, $\partial N^{\text{SCF/NSCF}}$ 为自洽和非自洽计算加 U 的 Ce-4f 轨道电荷占据数的变化量, ∂V 为外加的有效库仑、交换相互作用项的变化量. 因此设置 U 值为 5 eV^[23].

为了验证 U 值的准确性, 分析了不同 U 值对 CeO₂ 几何结构和电子结构的影响. 如图 1(a) 所示, 使用 DFT+ U 得到的 CeO₂ 晶格常数与实验值相比相差较大 (5.41 Å), 这源于 GGA 方法的本质特征, 在 $U = 0$ 时, 晶格常数已经大于实验值, 并且随着 U 值的增大, 晶格常数基本呈线性增长, 但在 0—5 eV 内, 变化幅度较小 (小于 0.04 Å). 图 1(b) 展示了 CeO₂ 带隙随 U 值的变化规律. 当 $U = 0$ 时, DFT+ U 回归为 DFT 方法, 此时 O-2p—Ce-5d 的带隙为 3.5 eV, O-2p—Ce-4f 的带隙为 2 eV. 随着 U 值的增大, O-2p 到 Ce-4f 的带隙逐渐增大, 在 $U = 4$ —5 eV 时达到最大值 2.2 eV. 同时, O-2p—Ce-5d 的带隙在加 U 之后也明显增大, $U = 1$ eV 时, 增大为 5.9 eV, 然而, 随着 U 值的继续增大, 该带隙逐渐减小. 从 $U = 1$ —5 eV, 此带隙由 5.9 eV 降低到 5.5 eV. 尽管这两个带隙都比实验值小, 但是在 $U = 5$ eV 时得到最优值: 2.2 和 5.5 eV. 此外, CeO₂ 的带隙等电子结构特征随 U 值的变化不明显. 因此, 本文所取的 $U = 5$ eV 对本文的定性结论不影响.

在构建模型的过程中, 采用了基于 CeO₂ 表面的周期性层板模型, 旨在精确模拟 CeO₂ (111) 上所呈现的平面区域和 4 种典型台阶结构 (见图 1 和图 4). 平面模型包含 3 个 O-Ce-O 层 (9 个原子层), 其中底层 (1 个 O-Ce-O 层) 保持固定, 在计算过程中其他两层允许自然弛豫. 为了彻底消除模拟中可能存在的相邻层板间不必要的相互作用, 我们在模型垂直方向上设置了高达 15 Å 的真空层. 对于 CeO₂ 表面的计算, 由于相邻表面板的单元格相

比较大, 使用 (2×2×1) Monkhorst-Pack 网格来平衡计算精度. 对于 CeO₂(111) 表面上的 4 种台阶结构, 我们同样采用了与平面模型相同的参数设置, 关于 4 种台阶的详细结构在 3.2 节中描述.

在本项工作中, 采用了以下公式来计算吸附能:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{CeO}_2} + E_{\text{Au}}) - E_{\text{Au/CeO}_2}, \quad (2)$$

其中 E_{CeO_2} , E_{Au} 和 $E_{\text{Au/CeO}_2}$ 分别代表清洁 CeO₂ 表面、单个 Au 原子和 Au 原子吸附在 CeO₂ 表面时的总能量.

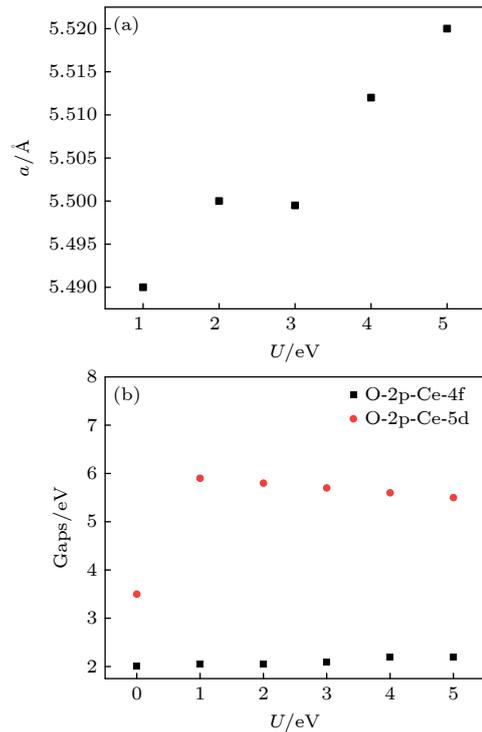


图 1 (a) CeO₂ 晶格常数随 U 值的变化; (b) CeO₂ 的带隙随 U 值的变化

Fig. 1. (a) The change of lattice constant of CeO₂ with U ; (b) the change of gaps of CeO₂ with U .

3 结果和讨论

3.1 Au 吸附在 CeO₂(111) 表面

在无对称约束下, 我们搜索了 CeO₂(111) 表面的稳定吸附构型, 不局限于传统的对称位点, 还研究了非对称位置^[24,25]. 总共确定了 5 种独特吸附构型: 铈顶位 (Ce), Au 原子位于第 2 层 Ce 原子上方; 次氧位 (O_d), Au 原子位于第 3 层 O 原子的正上方, 并与第 1 层的 3 个 O 原子配位; 顶氧-铈位 (O_u—Ce), Au 原子位于第 2 层的 Ce 原子和第 1 层的

O 原子或第 3 层的 O 原子之间; 氧顶位 (O_u), Au 原子位于第 1 层 O 氧原子上方; 氧-氧桥位 (O_u-O_u): Au 原子位于第 1 层两个 O 原子之间的桥梁位置, 如图 2 所示.

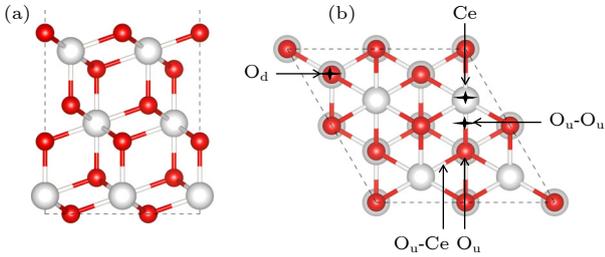


图 2 $CeO_2(111)$ 表面 $p(2\times 2)$ 的结构, 以及 Au 原子的潜在吸附位点 (a) 斜视图; (b) 俯视图, 红色和白色球体分别代表 O 和 Ce

Fig. 2. The structure of $p(2\times 2)$ on $CeO_2(111)$ surface and the potential adsorption sites of Au atoms: (a) Side view; (b) top view, the red and white spheres represent O and Ce.

在 $Au/CeO_2(111)$ 这一体系中, Au 原子的氧化态及其最稳定吸附构型一直是科研探索的热点, 关于 $Au/CeO_2(111)$ 表面最稳定的吸附位点研究一直都有争议^[10,26]. 表 1 汇总了单个 Au 原子在 $CeO_2(111)$ 表面吸附能及相关键长的实验数据, 结果显示吸附能介于 0.39—1.19 eV 之间, 且吸附稳定性顺序为: $O_u-O_u > O_u > O_u-Ce > O_d > Ce$, O_u-O_u 为 Au 原子最稳定的吸附位置. 我们计算得出的 Au 在 O_u-O_u 上的吸附能为 1.19 eV, Au—O 键长为 2.14 Å, 与 Hernández 等^[10] 采用 GGA+ U 方法 ($U = 5.0$ eV) 的研究结果一致. 这不仅验证了我们模型的准确性, 也揭示了 O_u-O_u 位点对 Au 原子的较强吸引力. Au 在 O_u-O_u 位点的 Au—O 键长显著缩短至 2.14 Å, 而其他位点 (如 Ce, O_d 及 O_u-Ce) 的 Au—O 键长则较长, 在 2.15—3.15 Å 之间, 表明 Au 与 O_u-O_u 之间存在更紧密的相互作用.

基于上述构型 (图 2), 在深入探讨了 $Au/CeO_2(111)$ 体系中 Au 原子的吸附能及其稳定吸附构型后, 进一步计算了 $Au/CeO_2(111)$ 表面在不同位点的差分电荷密度变化. 如图 3(a)—(c) 所示, Au 原子吸附在 Ce, O_d 和 O_u-Ce 位点时, 表面所有 Ce 原子均保持 Ce^{4+} 状态, Ce—O 键长的变化并不显著, 维持在 2.34—2.39 Å 范围内. 而在 O_u 和 O_u-O_u 位点 (图 3(d), (e)) 上, 结合 Bader 电荷分析可知, Ce 原子的电荷从 2.42|e| 减至 2.27|e|, 说明吸附过

程 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} . 这种还原导致 O_u 和 O_u-O_u 位点的 Ce—O 键扩张至 2.38—2.55 Å, 远超 Ce^{4+} 在标准 CeO_2 结构中的键长 (2.34—2.38 Å), 并与 Ce^{3+} 在立方和六方 Ce_2O_3 结构中的键长 (分别为 2.45 Å 和 2.54 Å) 高度一致^[27]. 这些电子并未占据与 Au 原子相邻的 Ce 位点, 而是分布在更远处的 Ce 原子上. 这可能是由于在这些位点上, Ce 与 Au 之间的距离较短 (分别为 2.84 Å 和 3.68 Å), 若电子驻留于这些邻近 Ce 原子上, 可能会产生强烈的库仑排斥效应, 进而不利于稳定构型的形成^[10]. 吸附位置附近剩余的 Ce 和 O 的电荷数几乎没有变化 ($< 0.06|e|$).

表 1 $Au/CeO_2(111)$ 表面吸附构型的能量和几何性质, E_{ads} 是吸附能, $d_{[Au-O]}$ 和 $d_{[Au-Ce]}$ 是附着原子到表面原子的距离, $d_{[Ce-O]}$ 是铈原子到氧原子的距离
Table 1. Energy and geometric properties of adsorption configurations on the $Au/CeO_2(111)$ surface, E_{ads} is the adsorption energy, $d_{[Au-O]}$ and $d_{[Au-Ce]}$ are distances from the adsorbed atoms to surface atoms, and $d_{[Ce-O]}$ is the distance between the cerium atom and the oxygen atom.

Site	E_{ads}/eV	$d_{[Au-O]}/\text{Å}$	$d_{[Au-Ce]}/\text{Å}$	$d_{[Ce-O]}/\text{Å}$
Ce	0.39	2×3.15	1×2.99	3×2.36
		1×3.10	2×4.86	3×2.39
			1×4.91	
O_d	0.61	1×2.73	1×3.26	9×2.38
		1×2.75	1×3.28	
		1×2.79	1×3.29	
			1×5.09	
O_u-Ce	0.77		1×3.17	1×2.34
			1×3.98	1×2.35
		2.15	1×4.01	3×2.36
			1×4.97	1×2.37
			1×3.68	1×2.38
O_u	0.95	1.97	1×3.70	2×2.42
			1×4.07	2×2.45
			1×5.63	1×2.53
				1×2.41
O_u-O_u	1.19	2×2.14	1×2.84	2×2.42
			2×3.31	1×2.46
			1×4.61	2×2.55

Ce^{4+} 的还原是 Au 原子氧化的直接结果. 通过 Bader 电荷计算, 我们发现 Au 在 O_u-O_u 和 O_u 位点分别带有 0.33|e| 和 0.26|e| 的正电荷, 而在 Ce, O_d 和 O_u-Ce 位点上, Au 的电荷变化较小 (分别为 0.07|e|, 0.10|e| 和 0.13|e|), 几乎保持电中性. 研究发现, 伴随显著电荷转移的构型具有更高的稳定

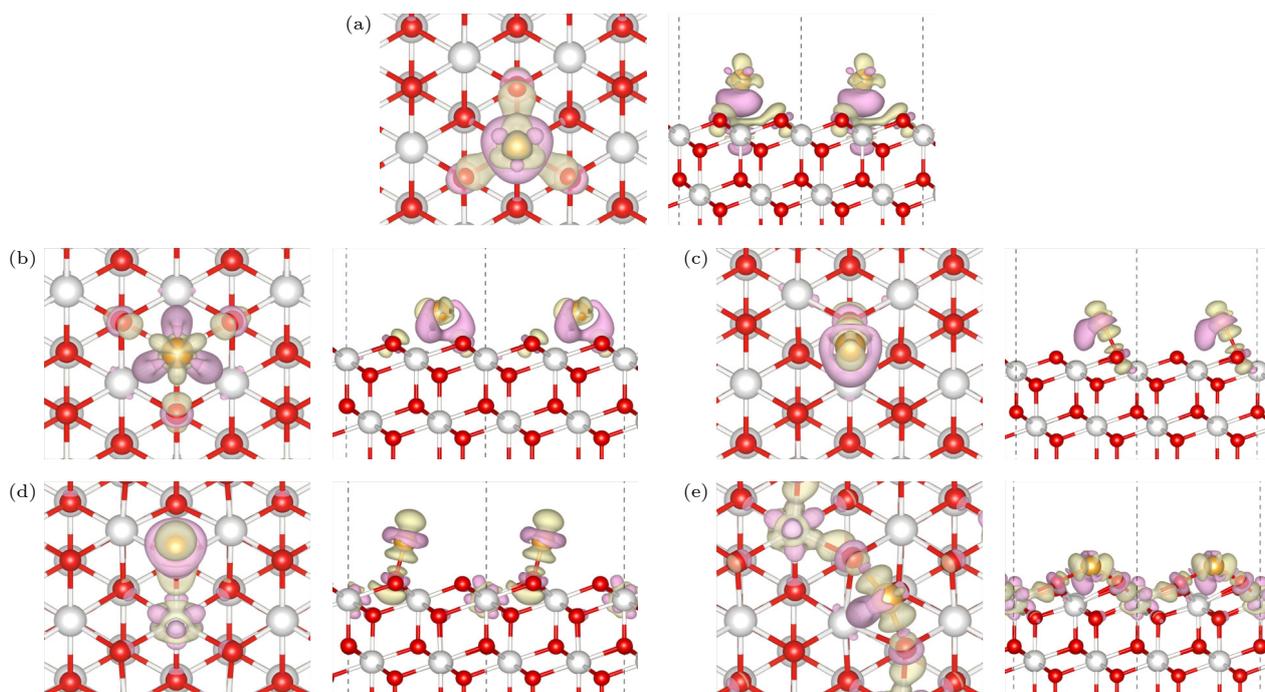


图 3 Au/CeO₂(111) 表面上的差分电荷密度 (a) 铈顶位 (Ce); (b) 次氧位 (O_d); (c) 顶氧-铈位 (O_u-Ce); (d) 氧顶位 (O_u); (e) 氧-氧桥位 (O_u-O_u), 图中紫色部分表示该位置电荷减少, 绿色部分表示电荷的增加

Fig. 3. Differential charge density on the Au/CeO₂(111) surface: (a) Cerium top site (Ce); (b) sub-oxygen site (O_d); (c) top oxygen-cerium site (O_u-Ce); (d) oxygen top site (O_u); (e) oxygen-oxygen bridge site (O_u-O_u), the purple regions in the figure indicate a decrease in charge at that location, while the green regions indicate an increase in charge.

性, 其吸附能分布在 0.95—1.19 eV 之间, 明显高于未发生电荷转移的构型 (吸附能范围为 0.39—0.77 eV).

为了进一步探究 Au 原子与 CeO₂(111) 表面之间的电荷转移机制, 我们对两种具有代表性的吸附构型进行了态密度 (DOS) 分析 (O-2s, Ce-5s 和 Ce-5p 电子位于比费米能级低 10 eV 以上, 因此没有描述): 一是电荷转移显著的氧-氧桥位 (O_u-O_u), 二是几乎没有电荷转移的铈顶位 (Ce). 如图 4(a) 所示, 纯 Au 的态密度图中, 在费米能级的正下方和正上方分别存在已占用的自旋向上和未占用的自旋向下状态, 是 Au-6s 态, 其能量范围在 -0.7—0.9 eV 之间, 此外, 在 -1.7—-0.8 eV 的能量范围内, 存在已占用的 Au-5d 态, 这些状态的能量位置相较 Au-6s 态更低. 图 4(b) 展示了纯净 CeO₂(111) 表面的电子结构特征. 在 -4.8—4.1 eV 能量范围内, 该表面的电子态主要由 O-2p 和 Ce-4f 轨道共同构成. 进一步观察发现, 在 -4.8—-0.6 eV 能量范围内, Ce-4f 态与 O-2p 态之间存在显著的杂化现象. 这表明两者在这一能量区间内发生相互作用, 形成了混合的电子态. 在导带底附近, 即占据能量较高的部分, 主要由 Ce-4f 态构成, 其能量范围

在 0.8—4.1 eV 之间, 说明此区域 Ce-4f 态对电子结构的影响占据主导地位, 同时, O-2p 态也对导带底有所贡献, 但其能量范围相对较窄, 位于 1.0—1.8 eV 之间. 当 Au 原子吸附在铈顶位 (Ce)(图 4(c)) 时, 其 6s 态电子构型在 -0.7—0.7 eV 范围内保持稳定, 同时, Au-5d 态在 -1.4—0.6 eV 范围内也未发生明显变化, 与纯 Au 相比无显著差异. 此外, Ce-4f 态位于 0.7—3.8 eV 范围内, 且位于费米能级之上, 其电子占据状态与纯净 CeO₂(111) 表面相比几乎无变化. 这与图 3(a) 中差分电荷密度相对应, 表明 Au 原子与 Ce⁴⁺ 之间未发生电荷转移现象. 然而, 当 Au 原子吸附在 O_u-O_u 位 (图 4(d)) 时, 与铈顶位 (Ce)(图 4(c)) 相比, 原本稳定的 Au-6s 态电子被剥夺, 转变为未占据状态, 主要分布在 1.4—2.3 eV 能量范围内. 同时, Ce-4f 态跨越费米能级, 能量范围在 -0.1—1.1 eV 之间, 且轨道电子占据态数量相对于清洁表面 (图 4(b)) 有所减少. 这与图 3(e) 中差分电荷密度对应, 占据的 Ce-4f 态起源于与 Au 吸附次邻近的 Ce⁴⁺, 导致电子局域在次邻近 Ce⁴⁺ 上, 进而 Ce⁴⁺ 被还原为 Ce³⁺, Au 被氧化为 Au⁺. 此外, 从能量分布的角度来看, O-2p 态主要分布在 -5.8—-1.6 eV 范围内, 与清洁表面相

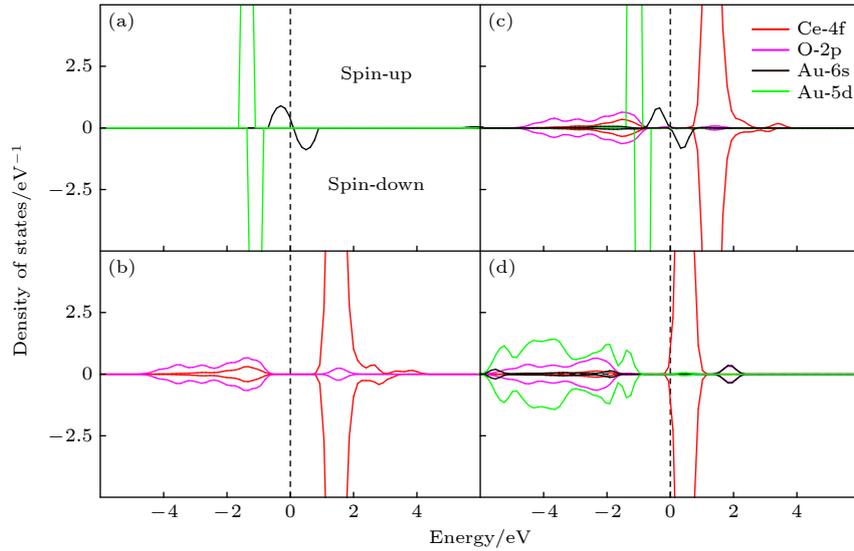


图4 (a) 纯金 (Au) 的态密度; (b) 纯净的 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的态密度; (c) $\text{Au/CeO}_2(111)$ 表面铈顶位的态密度; (d) $\text{Au/CeO}_2(111)$ 表面氧-氧桥位的态密度, spin-up 和 spin-down 分别代表自旋向上和自旋向下的电子态

Fig. 4. Presents the DOS for various systems: (a) pure gold (Au); (b) pristine $\text{CeO}_2(111)$ surface; (c) $\text{Au/CeO}_2(111)$ surface at the cerium top site; (d) $\text{Au/CeO}_2(111)$ surface at the oxygen-oxygen bridge site, within each plot, spin-up and spin-down represent the electronic states with spin aligned upwards and downwards.

比 (图4(b) 所示) 能量向下移动 1.0 eV, 同时, Au-5d 态主要集中于 $-5.9 \sim -1.0$ eV 的低能区间, 仅有相对较少的 Au-5d 态出现在 $0.1 \sim 0.7$ eV 的高能区, 这一现象表明, O-2p 与 Au-5d 存在显著的杂化作用. 这种杂化可归因于沿 Au—O 键轴形成的特殊 O—Au—O 键结构, 这种结构促进了 O-2p 轨道与 Au-5d 轨道之间的重叠, 增强了电子间的相互作用并缩短了 Au—O 键长, 增强了 Au—O 键的稳定性, 进一步印证 Au 在 $\text{O}_u\text{-O}_u$ 上吸附更稳定.

3.2 Au 吸附在 $\text{CeO}_2(111)$ 台阶边缘

在深入分析了 $\text{Au/CeO}_2(111)$ 平面区域的吸附特性及其电子结构变化后, 接着研究更为复杂的台阶区域, $\text{CeO}_2(111)$ 上存在 4 种独特台阶结构^[28-32], 这些台阶结构在特定的退火条件下形成, 在 1100 K 退火条件下, 可以观察到 Type I 和 Type II 六角形岛状结构和凹坑的形成. 当退火温度升高到 1200 K 时, 发现带有台阶 Type III 边缘的不规则结构^[32]. Kozlov 等^[33] 的研究探讨了这些台阶结构的能量学特性, 并得出了它们相对稳定性的排序: Type I 最为稳定, 其边缘结构在高温退火过程中能够稳定存在. 在 Type II 与 Type III 的稳定性相近, 而 Type II* 则相对最不稳定, 其在高温下更容易发生重构或转变. 这些台阶结构如图 5 所示. 图 5(a) 展示了 Type I 台阶, 其台阶边缘为 $\{110\}$

纳米面; 图 5(b), (c) 显示了 Type II 和 Type II* 台阶: Type II 的台阶边缘以凸出的 O 原子作为标志, 表现出 $\{001\}$ 纳米面的局部特性, 而 Type II* 台阶则通过移除一个 CeO_2 单元实现了 Ce 端边缘的转变, 呈现出 $\{211\}$ 纳米面的特征. 此外, Type III 台阶以其独特的 $\{110\}$ 纳米面边缘垂直连接上下 $\text{CeO}_2(111)$ 台阶, 具有显著的特殊性. 针对这些台阶结构, 我们特别关注了两种关键的吸附位点: 一种是位于 $\{111\}$ 台阶上边缘的 O_T 位点 (以黄色标记), 另一种是靠近 $\{111\}$ 台阶下边缘的 O_E 位点 (以绿色标记)^[34,35].

我们评估了 $\text{CeO}_2(111)$ 表面 4 种独特台阶结构 (O_T 和 O_E 位点) 对 Au 原子的吸附能力. 如表 2 所示, 在 Type I 上, O_T 位点和 O_E 位点的吸附能分别为 1.0 eV 和 0.97 eV, 两者相近. 这主要是因为在这两种位点中, 氧 (O) 和铈 (Ce) 的配位数保持一致, 导致相似的吸附强度. 然而, 在 Type II 和 Type II* 中, 情况发生了变化, 在 Type II 中, O_E 位点的吸附能 (1.32 eV) 相较于 O_T 位点 (1.25 eV) 更高; 类似地, 在 Type II* 中, O_E 位点的吸附能 (1.74 eV) 明显高于 O_T 位点 (1.36 eV); Type III 中, O_E 和 O_T 位点的吸附能分别为 2.15 eV 和 2.14 eV, 两者再次接近, 但 O_T 位点吸附能略高. 由此可以得出结论, 低配位数 (如 O_{2c}) 的氧原子其活性高于高配位数 (如 O_{3c}) 的对应物.

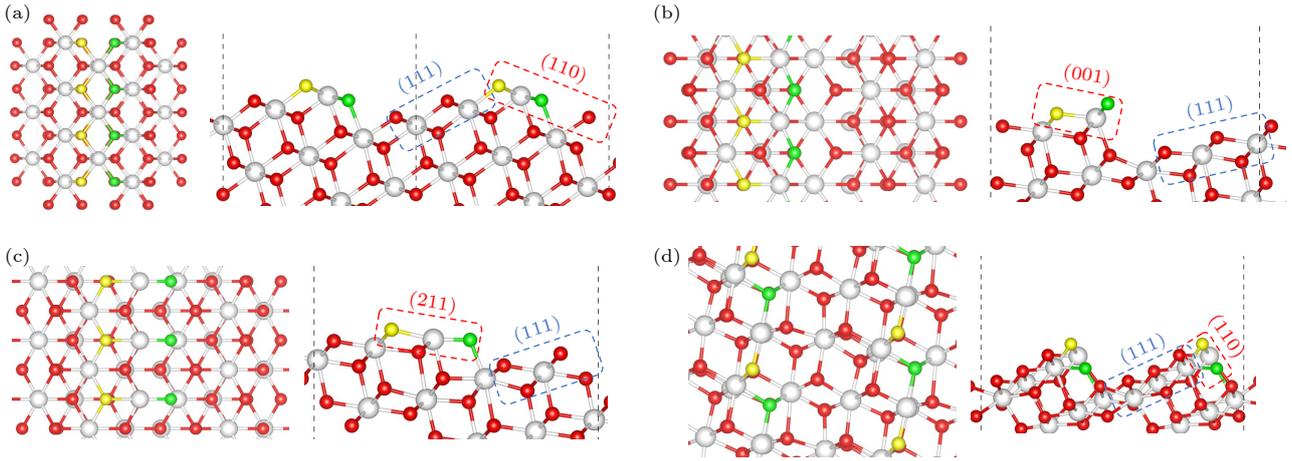


图 5 (a) I 型台阶, (b) II 型台阶, (c) II* 型台阶, (d) III 型台阶构建的化学计量 CeO_2 表面. 台阶上边缘的氧 (O_T) 和靠近台阶下边缘的氧 (O_E) 分别用黄色和绿色代表 (左: 俯视图; 右: 侧视图)

Fig. 5. Calculated structures of stoichiometric CeO_2 vicinal surfaces built for (a) Type I steps, (b) Type II steps, (c) Type II* steps, (d) Type III steps. The oxygen at the border of the upper (111) terrace (O_T) and the oxygen at the edge close to the lower (111) terrace (O_E) are highlighted in yellow and green, respectively (Left: Top view; Right: Side view).

表 2 $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$ 台阶吸附构型的能量和几何性质, E_{ads} 是吸附能, $d_{[\text{Au}-\text{O}]}$ 和 $d_{[\text{Au}-\text{Ce}]}$ 是附着原子到表面原子的距离, $d_{[\text{Ce}-\text{O}]}$ 是铈原子到氧原子的距离, 及不同配位数 O 和 Ce 原子

Table 2. Energy and geometric properties of adsorption configurations on stepped $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$ surfaces. E_{ads} is the adsorption energy, $d_{[\text{Au}-\text{O}]}$ and $d_{[\text{Au}-\text{Ce}]}$ are the distances from the adsorbed atom to the surface atoms, $d_{[\text{Ce}-\text{O}]}$ is the distance between the cerium atom and the oxygen atom, along with the coordination numbers of different O and Ce atoms.

Step type	E_{ads}/eV	$d_{[\text{Au}-\text{O}]}/\text{\AA}$	$d_{[\text{Au}-\text{Ce}]}/\text{\AA}$	$d_{[\text{Ce}-\text{O}]}/\text{\AA}$	$\text{O}_{\text{coordination}}$	$\text{Ce}_{\text{coordination}}$
O_T of Type I	1.00	1×2.14	1×3.30	1×2.31	3	6
			1×3.36	1×2.51		
				1×2.53		
O_E of Type I	0.97	1×2.16	1×3.31	1×2.38	3	6
			1×3.29	1×2.39		
				1×2.47		
O_T of Type II	1.25	1×1.95	1×3.59	1×2.51	3	6
			2×3.95	2×2.56		
				1×3.82		
O_E of Type II	1.32	1×1.94	1×3.86	2×2.42	2	6
			1×5.95			
				1×3.40		
O_T of Type II*	1.36	1×1.97	1×3.94	2×2.46	3	5
			1×3.98			
				1×3.79		
O_E of Type II*	1.74	1×1.93	1×5.21	1×2.21	2	5
			1×5.38	1×2.69		
				1×3.73		
O_T of Type III	2.15	1×1.94	1×3.94	1×2.42	2	5
			1×4.33	1×2.47		
				1×3.79		
O_E of Type III	2.14	1×1.93	1×4.00	1×2.41	3	5
			1×4.79	1×2.49		

Au 原子在 Type II* 和 Type III 上展现出强烈的吸附特性. 其吸附能在 1.36—2.15 eV 之间, 高于 Type I 和 Type II 的 0.97—1.32 eV. 这主要

归因于 Type II* 和 Type III 边缘 Ce 的高度欠配位状态, 其 Ce 的配位数为 5, 相比 Type I 和 Type II 的 Ce 的 6 配位, 使得 Au 原子更容易在 Type II*

和 Type III 上吸附^[36]. 与 Au/CeO₂(111) 表面吸附类似, Type II*和 Type III 的 Au—O 键长缩短至 1.93—1.97 Å, 远小于其他类型台阶上的键长 (1.94—2.14 Å). 因此, Type II*和 Type III 因其独特的化学环境, 成为了 Au 原子更倾向的吸附位点.

当 Au/CeO₂(111) 将台阶区域与平面区域 (O 原子配位数为 3, Ce 原子配位数为 7) 进行对比时, 平面区域的吸附能较弱, 范围在 0.39—1.19 eV, 台阶边缘在 Au 原子吸附中更有优势. 台阶边缘因其原子配位数降低, 形成了不饱和键和悬挂键, 这种高度的欠配位状态改变了台阶边缘的局部结构和化学环境, 削弱了马德隆势, 促进了共价相互作用的增强^[37]. 实验数据^[38] 也与我们的理论推断相吻合, 证实了 Au 原子与台阶边缘的相互作用强于平面区域的相互作用.

在深入研究 Au/CeO₂(111) 台阶区域时, 对比了 Au 在多种台阶类型 (Type I, Type II, Type II*

及 Type III) 上的吸附行为特性, 进一步计算了它们各自的差分电荷密度变化, 如图 6 所示, 图 6(a)—(f) 展示了在 Type I, Type II 型和 Type II*上, Au 原子与邻近的氧原子之间的电荷转移现象. 表面 Ce 原子均稳定维持在 Ce⁴⁺, 这一现象在 O_T 和 O_E 吸附位点上均得到了明确验证. 然而, 对于 Type III(图 6(g), (h)), 情况出现了不同, 根据 Bader 电荷分析, 我们发现 Ce 原子的电荷状态发生了变化, 从初始的 2.40|e|减至 2.11|e|, Ce⁴⁺还原为 Ce³⁺. 尽管 Au 原子与某些 Ce 原子距离较近 (如 3.73 Å 和 3.79 Å), 但还原过程中释放的电子并未直接占据这些紧邻的 Ce 位点. 它们更倾向于分布在距离稍远的 Ce 原子上 (如 3.94 Å 和 4.00 Å). 与在 Au/CeO₂(111) 表面的吸附类似, 附近其余的 Ce 和 O 的电荷数几乎没有什么变化 (<0.06|e|).

Au 原子在 Type III 时携带的正电荷增大至 +0.35|e|. 当 Au 原子在 Type I, Type II 和 Type II*

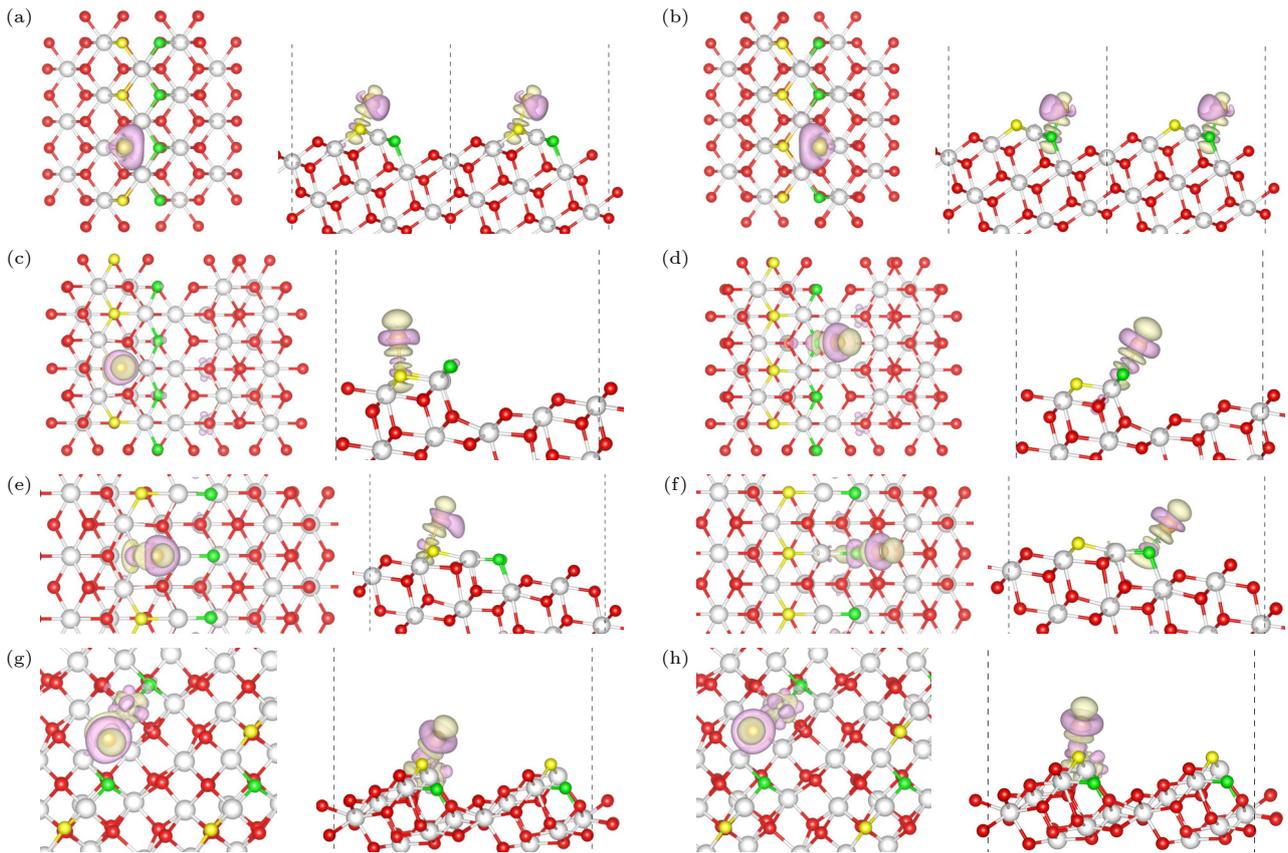


图 6 Au/CeO₂(111) 台阶上的差分电荷密度 (左: 俯视图; 右: 侧视图) (a) Type I O_T 位点, (b) Type I O_E 位点; (c) Type II O_T 位点, (d) Type II O_E 位点; (e) Type II* O_T 位点, (f) Type II* O_E 位点; (g) Type III O_T 位点, (h) Type III O_E 位点; 图中紫色部分表示该位置电荷减少, 绿色部分表示电荷的增加

Fig. 6. Differential charge density on stepped Au/CeO₂(111) surfaces (Left: Top view; Right: Side view): (a) O_T of Type I, (b) O_E of Type I; (c) O_T of Type II, (d) O_E of Type II; (e) O_T of Type II*, (f) O_E of Type II*; (g) O_T of Type III, (h) O_E of Type III; the purple regions indicate charge depletion, while the green regions indicate charge accumulation at those locations.

时,无论在 O_T 或 O_E 位,电荷变化仅为 $0.13|e|$ — $0.16|e|$,表明电荷转移较为有限.结合之前关于 Au 原子在台阶结构上吸附能的数据(如表 2 所示),可以推断,伴随强烈电荷转移的吸附构型展现出了更高的稳定性.

尽管 Type II* 和 Type III 型具有相同的 Ce 配位数,但通过差分电荷密度和巴德电荷(Bader)分析,由此揭示了它们在电荷转移机制上的不同.为了深入探讨这一现象背后的电子结构,我们选取了也具有相同的 O 配位数 Type II* 的 O_E 位点和 Type III 的 O_T 位点,及其对应的无 Au 吸附状态下的台阶结构,进行电子 DOS 分析.如图 7(a) 所示,Type II* 表面的占据态主要由 O-2p 和 Ce-4f 轨道贡献.在 -4.2 — -0.1 eV 能量范围内,占据态主要由 O-2p 轨道贡献,伴有少量的 Ce-4f 态;而在 2.2 — 3.4 eV 能量范围内,主要由 Ce-4f 轨道所贡献,形成 2.3 eV 的宽带能隙.相比之下,图 7(b) 中的 Type III 在 -4.7 — 3.8 eV 能量范围内展现出更宽的轨道能量分布.类似地,其占据态在 -4.7 — -0.1 eV 区间主要由 O-2p 贡献,而在 1.8 — 3.8 eV 区间则主要由 Ce-4f 贡献,形成约 1.9 eV 的宽带能隙^[33].这一数据与先前文献报道的数据相吻合,证实了计算的准确性.通过对比图 7(a) 和图 7(b),我们发现 Type III 型台阶在 -4.2 —

-0.1 eV 能量范围内的价带边缘略高于 Type II* 型台阶,且 Type III 相对 O-2p 与 Ce-4f 强度也相对大于 Type II*;此外,Type III 具有更窄的宽带能隙,使得电子跃迁更为容易,因此更容易与 Au 发生相互作用.这一发现解释了为何 Au 原子在 Type III 上的吸附能更高.进一步分析 Au/CeO₂(111) 体系在 Type II* O_E 位点(图 7(c)) 的 DOS 发现,在 -0.6 — 0.8 eV 的能量范围内, Au 原子的 6s 轨道跨越费米能级,同时, Au-5d 轨道主要分布在 -5.5 — -1.1 eV 范围内,而 O-2p 轨道则占据了更宽的能量范围,即 -5.8 — -1.0 eV 范围内,这比 Type II*(图 7(a)) 轨道分布能量低约 1.0 eV. Ce 的 4f 轨道主要分布在 0.3 — 1.6 eV 范围内,与 Type II*(图 7(a)) 相比, Ce 的 4f 轨道能量降低了约 2.0 eV.综合以上分析可以得出,在 Au/CeO₂(111) 体系中,Type II* O_E 位点的电子结构受到 Au 原子的影响程度相对较小.在图 7(d) 中,当 Au 吸附在 Type III O_T 位点时, Ce-4f 能量范围在 -0.2 — 1.4 eV 内,且 Ce-4f 轨道跨越费米能级,相较于与 Type III(图 7(b)) 能级大幅变动,引起了显著的电子结构变化,同时 Ce-4f 电子的占据态数量也略有减少.这一现象与图 6(h) 中展示的差分电荷密度相吻合,表明 Ce⁴⁺ 被还原为 Ce³⁺. Au 的 6s 电子占据状态在 -2.9 — -1.7 eV 范围内与 Type II*(图 7(c))

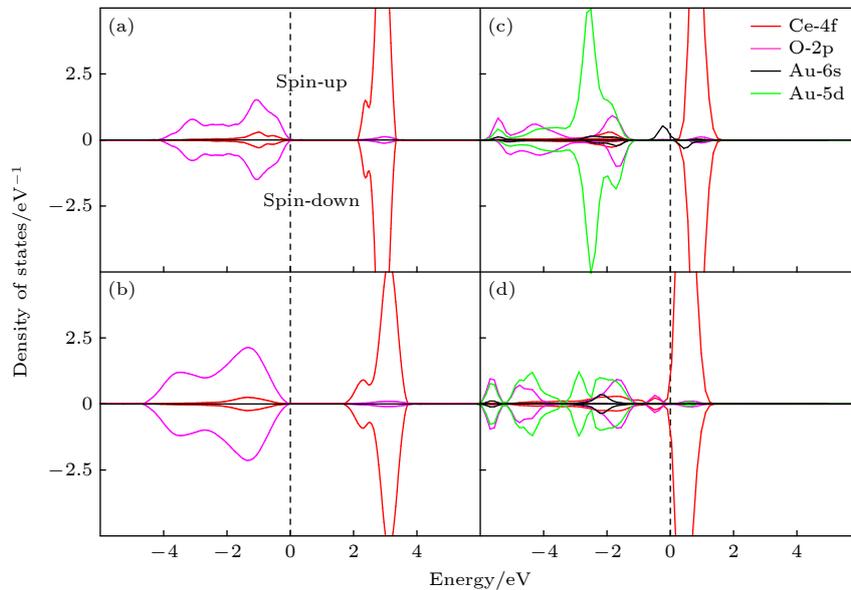


图 7 CeO₂(111) 表面上的 (a) Type II*, (b) Type III; (c) Au 吸附 Type II* O_E 位点; (d) Au 吸附 Type III O_T 位点 DOS. spin-up 和 spin-down 分别代表自旋向上和自旋向下的电子态

Fig. 7. DOS for (a) Type II* on CeO₂ (111) surface, (b) Type III on CeO₂ (111) surface; (c) Au adsorbed at O_E site of Type II*; (d) Au adsorbed at O_T site of Type III; spin-up and spin-down represent the electronic states with spin directed upwards and downwards, respectively.

相比未跨越费米能级,表明 Au 原子被氧化为 Au^+ , Au-5d 电子主要分布在 $-2.9 \sim 1.1$ eV 能量范围内,少量分布在 $0.3 \sim 0.8$ eV 范围内;与 Type III(图 7(b))相比,在 $-6 \sim -0.2$ eV 范围内, O-2p 态向能量更低处转移,这一变化不仅显示了 O 原子电子结构的调整,还伴随着 Au-5d 与 O-2p 之间的杂化现象,这种杂化可归因于沿 Au—O 键轴形成的特殊 O—Au—O 键结构,进而促进 O-2p 轨道与 Au-5d 轨道之间的重叠,增强了电子间的相互作用。

此外,本研究与 Janssen 等^[39]的研究一致。Janssen 等^[39]明确指出, Au 原子的 $5d_z^2$ 轨道与 6s 轨道的杂化在决定其氧化状态方面起到了关键作用。Au 通过杂化这两个轨道,形成了有利于 Au^+ 稳定的电子结构。具体来说,杂化后形成的两个新轨道中,一个主要局域在金原子和配体之间的 z 方向上,而另一个则局域在 xy 平面上,远离配体。这种轨道排列使得只有后者的杂化轨道被占据,而前者由于配体电子的排斥而保持空置,从而有利于 Au^+ 的稳定^[38]。换句话说,是因为这种氧化状态能够优化电子分布,减小金原子与配体间电子云的排斥力。本研究的实验结果(如图 4(d) 和图 7(d) 所示)验证了上述观点,显示 Au 发生了的 s-d 杂化,且其费米能级以上的 Au 具有的 5d 贡献,这与上述电子结构论点相一致。

4 结 论

综上所述,本研究通过对不同吸附位点的电荷转移机制进行深入分析,阐明了 Au/CeO₂(111) 体系中 Au 原子的稳定性及其氧化态的形成过程。所建立的吸附模型打破了只关注平面吸附的传统局限,揭示了台阶边缘在 Au/CeO₂ 催化过程中的关键作用,尤其是低配位氧原子的高活性。然后通过系统的计算,在平面区域识别出了 5 种吸附构型,其中氧-氧桥位 ($\text{O}_u\text{-O}_u$) 表现出最稳定的吸附特性,其吸附能为 1.19 eV,且 Au—O 键长显著缩短,展示了 Au 与该位点的紧密相互作用。差分电荷密度和 Bader 分析进一步证实, Au 原子在吸附过程中带有 $0.33|e|$ 的正电荷,而 Ce 原子的电荷则从 $2.42|e|$ 减至 $2.27|e|$,表明存在电荷转移现象。DOS 分析揭示,原本稳定的 Au 6s 态电子被部分剥夺, Au 原子被氧化为 Au^+ , Ce-4f 轨道跨越费米能级, Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} ,从而增强了 Au 在 $\text{O}_u\text{-O}_u$ 位点上

的吸附。此外,由于台阶边缘的原子配位数较低,形成了高度欠配位状态,从而增强了台阶边缘对 Au 原子的吸附能力。特别是 Type III 位点(吸附能范围为 $1.36 \sim 2.15$ eV),其吸附能高于其他位点。在 Type III 位点上, Au 原子的电荷量增加至 $+0.35|e|$,而 Ce 原子的电荷状态也发生变化,从 $2.40|e|$ 减至 $2.11|e|$,发生了 $\text{Au/Ce}^{4+} \rightarrow \text{Au}^+/\text{Ce}^{3+}$ 的反应。DOS 分析显示, Au 的 6s 电子被大量剥夺,同时促进了 Ce-4f 轨道跨越费米能级,实现了电子从 Au 向 Ce^{4+} 的转移,这与平面 $\text{O}_u\text{-O}_u$ 位点上的机制相似。这些发现加深了对 Au/CeO₂(111) 界面吸附机制理解,也为稀土氧化物在催化及其他相关领域的应用提供了新颖的理论依据。

参考文献

- [1] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N 1987 *Chem. Lett.* **16** 405
- [2] Li Y J, Wen H, Zhang Q, Adachi Y, Arima E, Kinoshita Y, Nomura H, Ma Z M, Kou L, Tsukuda Y, Naitoh Y, Sugawara Y, Xu R, Cheng Z 2018 *Ultramicroscopy* **191** 51
- [3] Zielinski M, Juszczak W, Kaszkur Z 2022 *RSC Adv.* **12** 5312
- [4] Berrichi A, Bailiche Z, Bachir R 2022 *Res. Chem. Intermed.* **48** 4119
- [5] Megías-Sayago C, Lolli A, Ivanova S, Albonetti S, Cavani F, Odriozola J A 2019 *Catal. Today* **333** 169
- [6] Li Q L, Xie W, Chen G Q, Li Y F, Huang Y J, Chen X D 2015 *Nano Res.* **8** 3075
- [7] Liu H P, Cao Z L, Yang S Y, Ren Q Y, Dong Z J, Liu W, Li Z A, Chen X, Luo L L 2024 *Nano Res.* **17** 4986
- [8] Kim C, Thompson L 2006 *J. Catal.* **244** 248
- [9] Chen Y, Hu P, Lee M H, Wang H 2008 *Surf. Sci.* **602** 1736
- [10] Hernández N C, Grau-Crespo R, De Leeuw N H, Sanz J Fdez 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 5246
- [11] Zhang C, Michaelides A, King D A, Jenkins S J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 2175
- [12] Engel J, Francis S, Roldan A 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 19011
- [13] Shu P L, Tian X, Guo Q, Ren X, Zhao B, Wen H F, Tang J, Li Y J, Yasuhiro S, Ma Z M, Liu J 2024 *Phys. Scr.* **99** 105990
- [14] Teng B T, Wu F M, Huang W X, Wen X D, Zhao L H, Luo M F 2012 *ChemPhysChem* **13** 1261
- [15] Lu Y, Quardokus R, Lent C S, Justaud F, Lapinte C, Kandel S A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13519
- [16] Lustemberg P G, Pan Y, Shaw B J, Grinter D, Pang C, Thornton G, Pérez R, Ganduglia-Pirovano M V, Nilius N 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 236101
- [17] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M 2003 *Science* **301** 935
- [18] Bezkrvnyi O, Bruix A, Blaumeiser D, Piliai L, Schötz S, Bauer T, Khalakhan I, Skála T, Matviija P, Kraszkiewicz P, Pawlyta M, Vorokhta M, Matolínová I, Libuda J, Neyman K M, Kępiński L 2022 *Chem. Mater.* **34** 7916
- [19] Tibiletti D, Amieiro-Fonseca A, Burch R, Chen Y, Fisher J M, Goguet A, Hardacre C, Hu P, Thompsett D 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 22553

- [20] Feng J, Guo Q, Shu P L, Wen Y, Wen H F, Ma Z M, Li Y J, Liu J 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 110701 (in Chinese) [冯婕, 郭强, 舒鹏丽, 温阳, 温煊飞, 马宗敏, 李艳君, 刘俊, 伊戈尔·弗拉基米罗维奇·雅明斯基 2023 物理学报 **72** 110701]
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Cococcioni M, De Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [23] Zheng Z Y, Wang D, Zhang Y, Yang F, Gong X Q 2020 *Chin. J. Catal.* **41** 1360
- [24] Wilson E L, Grau-Crespo R, Pang C L, Cabailh G, Chen Q, Purton J A, Catlow C R A, Brown W A, De Leeuw N H, Thornton G 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 10918
- [25] Ma Z M, Shi Y B, Mu J L, Qu Z, Zhang X M, Li Q, Liu J 2017 *Appl. Surf. Sci.* **394** 472
- [26] Owen C J, Jenkins S J 2021 *J. Chem. Phys.* **154** 164703
- [27] Chen L J, Tang Y, Cui L, Ouyang C, Shi S 2013 *J. of Power Sources* **234** 69
- [28] Kim H Y, Henkelman G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 216
- [29] Kozlov S M, Neyman K M 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 7823
- [30] Olbrich R, Pieper H H, Oelke R, Wilkens H, Wollschläger J, Zoellner M H, Schroeder T, Reichling M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 081910
- [31] Barth C, Laffon C, Olbrich R, Ranguis A, Parent Ph, Reichling M 2016 *Sci Rep.* **6** 21165
- [32] Shu P L, Guo Q, Tian X, Wei J, Qu Z, Ren X, Wen H F, Tang J, Li Y J, Sugawara Y, Ma Z M, Liu J 2024 *Surf. Interfaces* **51** 104738
- [33] Kozlov S M, Viñes F, Nilius N, Shaikhutdinov S, Neyman K M 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1956
- [34] Chu D R, Wang Z Q, Gong X Q 2022 *Surf. Sci* **722** 122096
- [35] Wen H F, Sugawara Y, Li Y J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 210701 (in Chinese) [温煊飞, 菅原康弘, 李艳君 2020 物理学报 **69** 210701]
- [36] Zhou H, Wang D, Gong X Q 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 7738
- [37] Zhou C Y, Wang D, Gong X Q 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 19987
- [38] Piliá L, Matviĳa P, Dinĳová T N, Khalakhan I, Skála T, Doleĳal Z, Bezkrovnyĳ O, Kepinski L, Vorokhta M, Matolínová I 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 56280
- [39] Janssen E M W, Wiegers G A 1978 *J. Less-Common Met.* **57** 47

Charge transfer characteristics of Au adsorption on CeO₂(111) surface*

TIAN Xin¹⁾²⁾⁴⁾ SHU Pengli¹⁾³⁾⁴⁾ ZHANG Ketong¹⁾³⁾⁴⁾ ZENG Dechao¹⁾³⁾⁴⁾
 YAO Zhifei¹⁾²⁾⁴⁾ ZHAO Bohui¹⁾³⁾⁴⁾ REN Xiaosen¹⁾³⁾⁴⁾ QIN Li¹⁾²⁾⁴⁾
 ZHU Qiang¹⁾³⁾⁴⁾ WEI Jiuyan¹⁾⁵⁾ WEN Huanfei¹⁾²⁾⁴⁾ LI Yanjun¹⁾⁵⁾
 Yasuhiro Sugawara¹⁾⁵⁾ TANG Jun¹⁾³⁾⁴⁾ MA Zongmin^{1)3)4)†}
 LIU Jun^{1)2)4)‡}

1) (State Key Laboratory of Dynamic Testing Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

2) (School of Instrument and Electronics, North University of China, Taiyuan 030051, China)

3) (School of Semiconductor and Physics, North University of China, Taiyuan 030051, China)

4) (Shanxi Key Laboratory of Quantum Sensing and Precision Measurement, North University of China, Taiyuan 030051, China)

5) (Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 5650871, Japan)

(Received 30 October 2024; revised manuscript received 23 December 2024)

Abstract

Au/CeO₂(111), as an important catalyst system, has demonstrated excellent catalytic performances in a variety of fields such as the catalytic oxidation and the water-gas shift reactions. In order to reveal in depth the Au/CeO₂(111) catalytic mechanism, especially to understand the interaction of the active components on an

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFC2204104), the International Cooperation and Exchange Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62220106012), the Outstanding Youth Fund of Shanxi Province, China (Grant No. 202103021221007), the International Joint Laboratory of Quantum Sensing and Precision Measurement of Shanxi Province, China (Grant No. 202204041101015), and the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (Grant No. 202203021212502).

† Corresponding author. E-mail: mzmncit@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: liuj@nuc.edu.cn

atomic scale, in this work, the adsorption properties on the Au/CeO₂(111) surface are investigated by calculating the adsorption energy, differential charge density, Bader charge, and the density of states by using density functional theory (DFT+*U*). First, five adsorption sites of Au/CeO₂(111) are identified in the planar region of CeO₂(111), and the most stable adsorption configuration is found to be located at the bridging position between surface oxygen atoms (the oxygen-oxygen bridging site), which suggests that Au interacts more closely with the oxygen-oxygen bridging sites. Further, the differential charge density and Bader charge reveal the charge transfer mechanism in the adsorption process. Specifically, the Au atoms are oxidized into Au⁺, while the Ce⁴⁺ ions in the second nearest neighbor of Au are reduced to Ce³⁺, and the adsorption process is accompanied by a charge transfer phenomenon. Au also exhibits a unique adsorption behavior in the CeO₂(111) step-edge region, where a highly under-allocated environment is formed due to the decrease in the coordination number of atoms in the step edge, which enhances the adsorption of Au in a highly under-allocated environment. The adsorption of Au at the step edge is enhanced by the lower coordinated environment due to the reduced coordination number of the atoms at the step edge. By comparing four different types of step structures (Type I, Type II, Type II*, and Type III), it is found that the higher adsorption energy of Au at Type II* site and that at Type III site are both mainly due to the lower coordinated state of Ce atoms at these sites. Charge transfer is also particularly pronounced at the Type III sites. It is also accompanied by electron transferring from Au to Ce⁴⁺ ions, making Type III the preferred adsorption site for Au atoms. By constructing a more comprehensive Au/CeO₂ model, this study breaks through the previous limitation of focusing only on planar adsorption and reveals the adsorption mechanism of Au/CeO₂ at the edge of the step, which provides a new perspective for understanding in depth the catalytic mechanism of Au/CeO₂(111).

Keywords: Au/CeO₂(111), charge transfer, adsorption energy, first principles calculations

PACS: 31.15.es, 68.47.Gh, 68.43.-h, 82.45.Jn

DOI: [10.7498/aps.74.20241522](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241522)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241522](https://cstr.net/urn:csdn:CSTR:32037.14.aps.74.20241522)

Au/CeO₂(111)表面吸附的电荷转移特性

田馨 舒鹏丽 张珂童 曾德超 姚志飞 赵波慧 任晓森 秦丽 朱强 魏久焱 温焕飞 李艳君 菅原康弘 唐军
马宗敏 刘俊

Charge transfer characteristics of Au adsorption on CeO₂(111) surface

TIAN Xin SHU Pengli ZHANG Ketong ZENG Dechao YAO Zhifei ZHAO Bohui REN Xiaosen
QIN Li ZHU Qiang WEI Jiuyan WEN Huanfei LI Yanjun Yasuhiro Sugawara TANG Jun MA
Zongmin LIU Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 053101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241522

CSTR: 32037.14.aps.74.20241522

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241522>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Co和Ni过量影响Co₂NiGa合金晶体结构及相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of Co and Ni excess effects on crystal structure and phase stability of Co₂NiGa alloy

物理学报. 2023, 72(15): 156301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230626>

V掺杂二维MoS₂体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer MoS₂

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

氧原子在氟化石墨烯上扩散的第一性原理计算

First-principles calculations of O-atom diffusion on fluorinated graphene

物理学报. 2023, 72(1): 016801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221630>

超高真空原子尺度Au_x/Si(111)-(7×7)表面吸附的电荷分布测量

Measurement of distribution of charge adsorbed on Au_x/Si(111)-7×7 surface on an atomic scale in ultra-high vacuum

物理学报. 2023, 72(11): 110701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230051>

Au(111)表面WS₂成核控制的理论研究

Theoretical study on the nucleation control of WS₂ on Au(111) surfaces

物理学报. 2024, 73(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240417>

室温超高真空环境原子尺度Au/Si(111)-(7×7)不定域吸附的局域接触势能差测量技术

Measurement of local contact potential difference of atomic scale Au/Si(111)-(7×7) delocalized adsorption state in room-temperature and ultra-high vacuum environment

