

Rh-ZSM-5 分子筛吸附 CO、H₂O 和 O₂ 的理论研究

陈丹, 吴安安, 谭凯, 吕鑫*

(厦门大学化学化工学院, 福建省理论与计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)结合簇模型方法研究了小分子 CO、H₂O 和 O₂ 在铑交换的 ZSM-5 分子筛(Rh-ZSM-5)上的吸附。研究表明, H₂O 和 O₂ 或 CO 可共吸附在 Rh⁺上形成四配位表面铑配合物, 其中 Rh 仅与 ZSM-5 表面的一个桥氧配位;在 H₂O 和 O₂ 共存时, 最稳定的表面吸附物种为 Rh(H₂O)₂(O₂), 含一个超氧离子;引入具有强配位能力的 CO 后, 最稳定的表面吸附物种为 Rh(CO)₂(H₂O), 阻碍了 O₂ 化学吸附, 这暗示了此前人们认为在 CH₄/CO/H₂O/O₂/Rh-ZSM-5 混合体系中通过 O₂ 化学吸附活化甲烷的机制还有待进一步商榷。

关键词: Rh-ZSM-5; 羰基铑表面物种; 化学吸附; 簇模型; 密度泛函理论

中图分类号: O 643.12

文献标志码: A

过渡金属铑(Rh)基催化剂已广泛应用于多相催化的各项研究^[1-3]。最近, 文献报道在有 CO 与 O₂ 共同存在时, 沸石负载的单核铑催化剂(Rh-ZSM-5)可在 423 K 温和的液相反应中将甲烷直接转化为乙酸和甲醇, 且 CO 在反应中具有不可或缺的作用^[4-5]。其中, Tang 等^[4]根据详细的能谱研究数据认为, 初始催化剂 Rh-ZSM-5 具有 [Rh₁O₅] 的配位环境; Shan 等^[5]以 CO 为探针分子, 运用漫反射红外傅里叶变换光谱(CO-DRIFTS)测得该反应条件下吸附 CO 的特征振动峰值为 2116 和 2049 cm⁻¹, 并归属于单核双羰基铑 Rh(CO)₂ 物种的对称伸缩与反对称伸缩。

已有大量研究表明 CO 可吸附在单原子级分散表面 Rh⁺上形成羰基铑化合物。Yang 等^[6]最早发现 CO 吸附在 Rh/Al₂O₃ 上在红外光谱中出现两个特征峰, 归属于双羰基铑 Rh(CO)₂ 表面物种的对称和反对称伸缩振动。Ivanova 等^[7]进一步发现, 室温下 ZSM-5 负载的 Rh 位点可与不同配比的 CO 结合形成单至三羰基铑 Rh(CO)_n(n=1, 2, 3)表面物种, 红外光谱特征振动峰值分别为 2 114 cm⁻¹ (Rh(CO))、2 114 和 2 048 cm⁻¹ (Rh(CO)₂)、2 181、2 118 和 2 084 cm⁻¹

收稿日期: 2019-03-31

录用日期: 2019-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(91545105, 21273177, 21773193)

*通信作者: xinlu@xmu.edu.cn

(Rh(CO)₃)。大量的光谱数据测得 Rh(CO)₂ 的红外对称与反对称伸缩振动范围分别为 2 120~2 075 cm⁻¹ 和 2 053~1 990 cm⁻¹ 之间^[8-10]。理论研究表明, CO 与其他小分子(H₂、N₂、C₂H₄ 和 NO 等)可共同吸附在 Rh-ZSM-5 簇上形成铑配位化合物,且 CO 与 Rh 位点间具有较强的配位作用^[11-13]。因此,不难推测,在最近报道的 Rh-ZSM-5 催化甲烷转化反应中^[4-5],CO 当会与其他小分子形成共吸附物种而非简单的单核双羰基铑 Rh(CO)₂ 物种,且 CO 等吸附物种的强配位还可能会影响到表面 Rh 原子与 ZSM-5 基底的配位成键,有必要就此开展更为系统而细致的理论研究,以期为后续的 Rh-ZSM-5 催化甲烷部分氧化反应机理的理论研究建立合理的模型基础。

本文中采用含 18 个硅氧四面体(以下简称 18T)的簇模型来模拟 Rh-ZSM-5 分子筛上 Rh⁺ 的配位环境,运用密度泛函理论(DFT)方法计算了 Rh-ZSM-5 上小分子 CO、H₂O 和 O₂ 吸附和共吸附物的结构和能量;为更好地关联相关实验研究^[4-5]结果,分别研究了在 423 K 下有无 CO 共存在时各吸附物种的稳定性。结果表明,当 H₂O 或 CO 的吸附分子数达到饱和时,Rh⁺中心与 ZSM-5 基底的配位数由 3 降低至 1;H₂O 和 O₂ 共存体系中形成的最稳定表面吸附物种为 Rh(H₂O)₂(O₂);而一旦引入强配位能力的 CO,最稳定的表面吸附物种变为 Rh(CO)₂(H₂O),阻碍了 O₂ 的化学吸附,暗示了具有活化甲烷 C-H 键能力的活性氧物种并非如先前人们所预期的 O₂ 化学吸附^[5]所致。

1 计算方法与模型

本研究全部的理论计算都是使用杂化密度泛函 B3LYP 方法^[14-16]在 Gaussian 09 程序包^[17]下完成。由于文献上一般采用包含相对论效应赝势的基组 SDD 或 LanL2DZ 对 Rh 原子进行计算^[18-20],所以本文选取赝势基组 SDD 对 Rh 原子进行计算^[21-22],其余原子(Si、Al、O、C 及 H)则均采用 6-31G(d,p)基组^[23-24];对各吸附态构型进行几何优化和振动频率分析,以确保优化构型为稳态结构,同时亦获得零点能(ZPE)校正值和吉布斯自由能(ΔG_{423K})。能量单位均为 kJ/mol。因同一结构可能有不同自旋态,文中所讨论的每个结构的左上方均标注其自旋多重度。吸附自由能的计算公式为: $\Delta G_{ad} = \Delta G_{complex} - (\Delta G_{Rh-ZSM-5} + \Delta G_{adsorbate})$ 。

由于分子筛体系较大,簇模型是用量子化学方法来研究分子筛的常用方法之一。本文中从 ZSM-5 分子筛的晶格^[25]中选取一个 18T 的分子筛簇模型(图 1(a)),模型截断时边界 Si 原子上的悬挂键由 H 原子饱和且位置固定(Si-H 键长约为 0.148 nm,方向保持与分子筛中原有的 Si-O 键方向一致),其余原子的坐标则未加任何限制(图 1(b))。该簇模型中的 T12 位为已

知的最优 Al^{3+} 取代位^[26-28]，为保持电中性其紧邻的 Al-O-Si 桥氧通常吸附一个质子（即所谓的 B 酸位，见图 1(a)~(b))， Rh^+ 与质子交换，即构成 Rh-ZSM-5 分子筛催化剂^[4-5] 的表面簇模型，以此为初始结构进行优化，得到 3 种不同的 Rh^+ 结合位点（图 1(c)）。

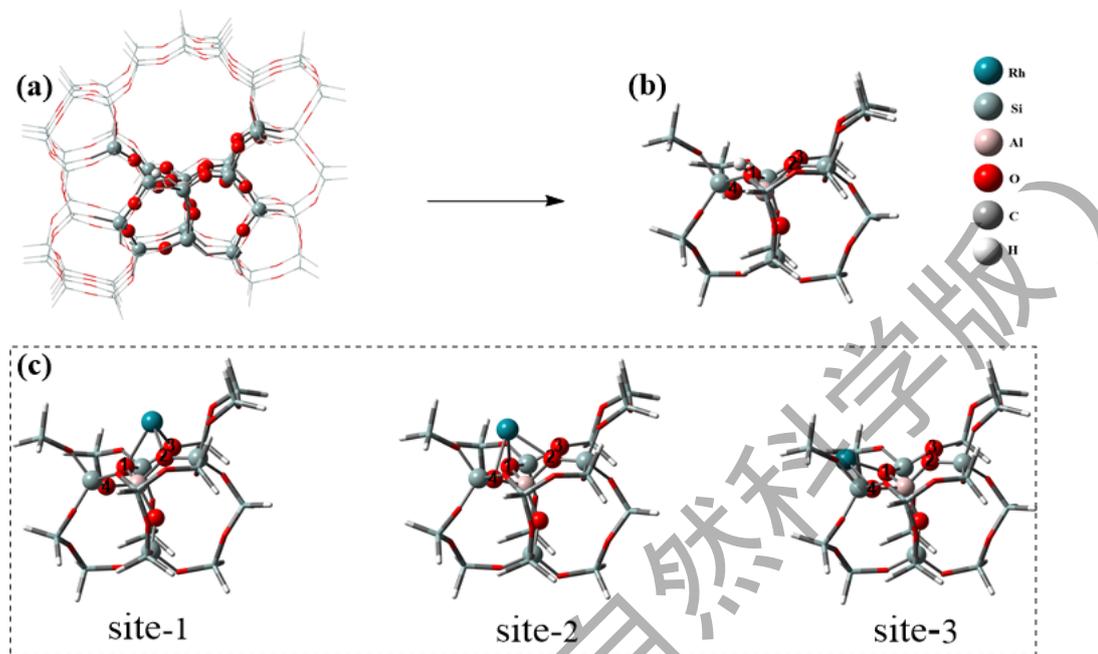


图 1 ZSM-5 簇模型(a) ZSM-5; (b) ZSM-5 的 18T 簇模型; (c) Rh^+ 在 ZSM-5 内可能吸附位点的构型

Fig. 1 Molecular cluster model of ZSM-5 a) ZSM-5 zeolite; b) 18T ZSM-5 cluster model; c) Optimized structures for the Rh^+ located into three possible positions in ZSM-5 cluster.

表 1 Rh^+ 吸附结构各低能电子态的相对吉布斯自由能值($\Delta G_{423\text{K}}$)及 Rh-O 键距

Table 1 Optimized geometrical parameters for the pristine Rh-ZSM-5 cluster

site	$\Delta G_{423\text{K}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			OST 态的键长/ nm			
	CSS	OSS	OST	Rh-O ₁	Rh-O ₂	Rh-O ₃	Rh-O ₄
1	115.5	43.1	0	0.233	0.221	0.243	
2	83.7	43.1	20.9	0.232	0.240		0.242
3	84.1	49.8	15.5	0.220			0.224

2 结果与讨论

2.1 Rh-ZSM-5 中 Rh 与表面原子的成键

首先考察了 Rh^+ 与 ZSM-5 孔道表面原子的结合方式及其可能电子态，包括开壳层三重态 (OST)、闭壳层单重态 (CSS) 和开壳层单重态 (OSS)，发现在 ZSM-5 孔道内 Rh^+ 结合

的 3 个最可能位点 (图 1(c)), 基态均为三重态 (表 1), Rh^+ 与表面原子的配位数分别为 3, 3, 2, 且至少与 Al^{3+} 紧邻的 2 个桥氧配位; 注意到 3 种结合方式的自由能差小于 21.0 kJ/mol, 因此, 在较高温度下 Rh^+ 可以在 3 种吸附位点动态迁移。需要特别指出的是, 因 Rh^+ 在位点 1 的锚定在能量上最优, 对应的 $^3\text{Rh-ZSM-5}$ 构型将作为研究小分子 CO 、 H_2O 和 O_2 吸附的参考零点。

2.2 H_2O 吸附

计算表明 $^3\text{Rh-ZSM-5}$ 表面簇的 Rh^+ 位点上最多可同时吸附 3 个 H_2O 分子, 吸附 1~3 个 H_2O 分子的过程保持了自旋守恒, 吸附体系的基态均为三重态(图 2(a)~(c)), 吸附过程放热, 总吸附自由能分别为 -43.1, -54.0 和 -77.8 kJ/mol。由于 $^3\text{Rh-ZSM-5}$ 的 Rh^+ 位点本身配位不饱和, 因而吸附第 1 个 H_2O 分子时放热最为剧烈, 随着吸附 H_2O 分子数量的增多, Rh^+ 保持了四配位, 即 H_2O 分子吸附实质上只是取代表面氧原子的配位, Rh^+ 与表面原子的配位数依序降低, 最终变为 1 (图 2(c))。

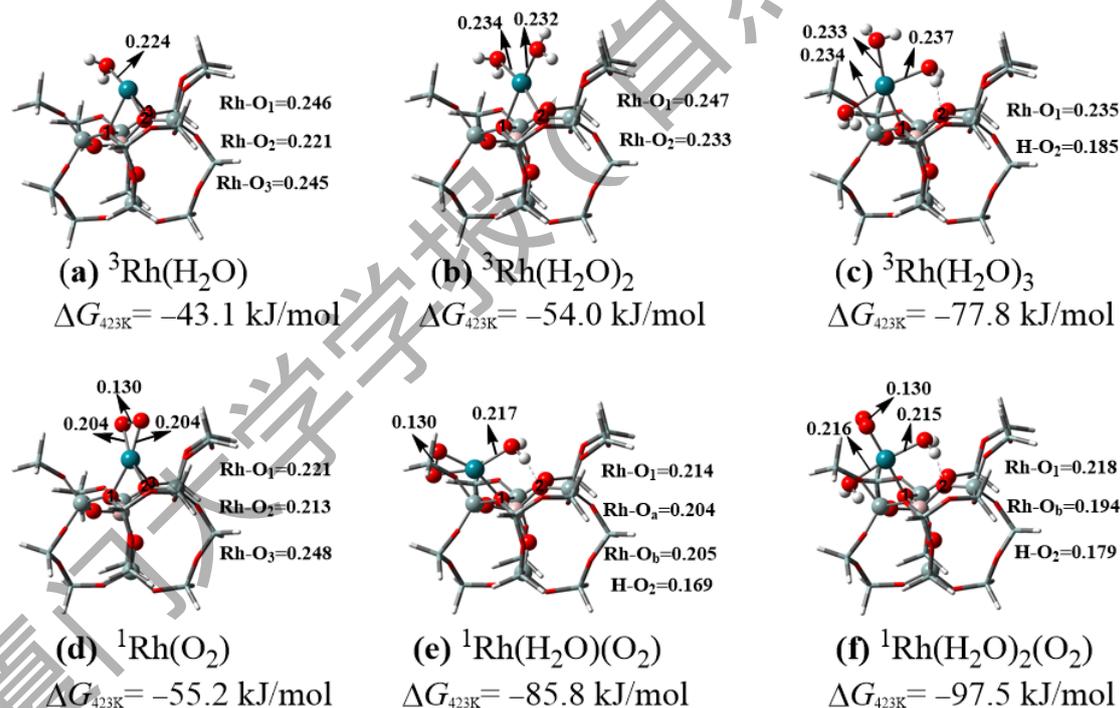


图 2 H_2O 与 O_2 在 Rh-ZSM-5 上的吸附构型和吸附自由能(键长单位 nm)

Fig. 2 Possible configurations and adsorption free energies of H_2O and O_2 adsorbed on Rh-ZSM-5

(bond length in nm)

2.3 O_2 吸附及其与 H_2O 共吸附

O_2 分子基态为三重态, 吸附到 $^3\text{Rh-ZSM-5}$ 的 Rh^+ 上后, 吸附体系基态为 OSS, 吸附模

式为侧式吸附较为稳定（图 2(d)），吸附分子 O-O 键长为 0.130 nm，为超氧(O₂⁻)形态，同时表面金属离子由 Rh⁺变为 Rh²⁺；吸附自由能为-55.2 kJ/mol，比单个 H₂O 分子的吸附在能量上较为有利。进一步计算发现，第二分子 O₂ 在 Rh⁺上只能发生物理吸附，在此不作赘述。需要指出的是，图 2(d)所给出 O₂ 化学吸附态正是 Tang 等计算研究甲烷部分氧化机理的前驱态^[4]，但是，注意到此时 Rh 仍然与 3 个表面桥氧配位，因此，在甲烷部分氧化的水相环境中，极可能也会发生 H₂O 分子共吸附取代部分表面桥氧配位。

经计算表明，共吸附一分子 H₂O（图 2(e)）时 Rh⁺与表面桥氧的配位数已降低到 1，但 O₂ 仍保持与 Rh⁺的侧式配位，总吸附自由能降低到-85.8kJ/mol，即一分子 H₂O 的共吸附为放热过程。共吸附两分子 H₂O（图 2(f)）时放热更为明显，总吸附自由能为-97.5 kJ/mol；同时吸附 O₂ 分子尽管仍呈超氧态（O-O 键长为 0.130 nm），但已转变为端位吸附模式，自旋未成对电子主要定域于外端氧原子，在几何和电子因素两个方面均有利于外端氧原子与其他反应物分子的反应。因此，在有 H₂O 共存时，考察 O₂ 分子的吸附活化及其后续参与甲烷部分氧化的过程时，不应忽视 H₂O 分子共吸附对反应机理和反应能学的影响，此前的研究中以类似图 2(d)的简单表面活性氧物种为前驱物研究甲烷部分氧化机理^[4]的做法值得商榷。

2.4 CO 吸附及其与 H₂O、O₂ 共吸附

不同于 H₂O 和 O₂，CO 是配位能力强的优良配体，在金属有机化学中发挥了重要作用，在过渡金属中心上的配位、吸附或解离时常会引起金属中心电子态的变化^[29-30]。因此，对 CO 在 ³Rh-ZSM-5 表面簇上吸附所形成吸附体系，本研究分别考察了三重态和单重态两类电子态（图 3）。

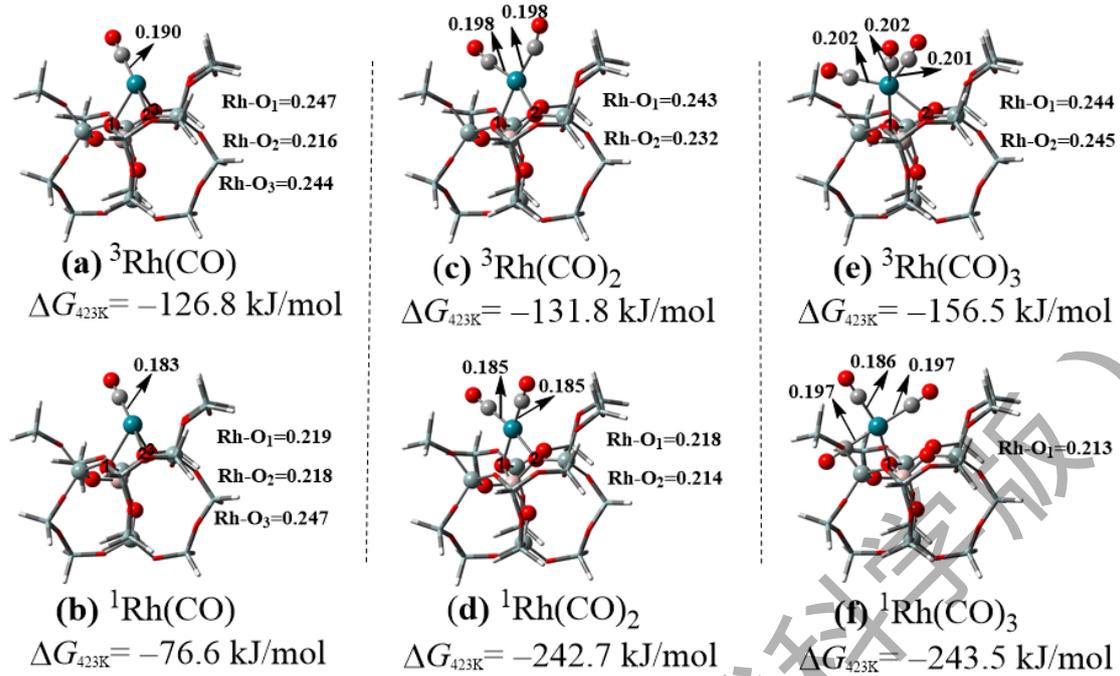


图 3 CO 在 Rh-ZSM-5 上的吸附构型和吸附自由能(键长单位 nm)

Fig. 3 Possible configurations and adsorption free energies of CO adsorbed on Rh-ZSM-5(bond length in nm)

一分子 CO 吸附在 ${}^3\text{Rh}$ -ZSM-5 表面簇的 Rh^+ 上时, 吸附体系基态仍为三重态(图 3(a)), 比单重态(图 3(b)) 的自由能低 50.2 kJ/mol, 对应的吸附自由能为 -126.8 kJ/mol, 说明 CO 在 Rh^+ 上的吸附能力远强于 H_2O 和 O_2 , 因此在三者共存时, 必须优先考虑 CO 吸附, 而这一点在此前对 Rh-ZSM-5 催化甲烷部分氧化机理的理论研究^[5]中恰恰被忽视了。

两分子 CO 吸附在 Rh^+ 上后, 吸附体系的三重态(图 3(c)) 反而比单重态(图 3(d)) 自由能高 110.9 kJ/mol, 即吸附体系基态变为单重态, 总吸附自由能为 -242.7 kJ/mol, 说明了 CO 配体与金属的配位作用不仅很强, 而且还改变了 Rh^+ 金属中心电子自旋态。这种 $\text{Rh}(\text{CO})_2$ 表面物种在之前对 CO/Rh-ZSM-5 吸附体系的理论和实验研究^[6-10]中均有报道。

三分子 CO 吸附体系的三重态(图 3(e)) 也比其单重态(图 3(f)) 基态的自由能高 87.0 kJ/mol, 其单重态基态的总吸附自由能(-243.5 kJ/mol)与双分子吸附体系几乎相当, 说明在 CO/Rh-ZSM-5 吸附体系中, $\text{Rh}(\text{CO})_3$ 和 $\text{Rh}(\text{CO})_2$ 表面物种共存。这两个表面物种中 Rh^+ 均保持四配位, 与 $\text{H}_2\text{O}/\text{Rh}$ -ZSM-5 吸附体系中的金属中心配位数一样。

注意到 CO/Rh-ZSM-5 吸附体系中第三分子 CO 的吸附为热中性, 因此, 考虑以 H_2O 取代第三分子 CO 来作为 $(\text{CO}+\text{H}_2\text{O})$ 共吸附模型, 得到 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})$ 表面物种的 2 个异构体(图 4(a)和(b)) 的总吸附自由能(-271.1 和 -248.9 kJ/mol)均比 $\text{Rh}(\text{CO})_3$ 体系低, 说明有水共存时,

(CO+H₂O)的共吸附反而会优于三羰基吸附物种；这种更为有利的(CO+H₂O)共吸附应该与共吸附表面物种 Rh(CO)₂(H₂O)中同时还存在吸附 H₂O 与 ZSM-5 晶格氧之间较强的氢键作用 (HOH...O-Al 氢键键长为 0.167 nm 左右, 图 4(a)和(b)) 有关。相比较而言, 在 Rh(CO)₃ 表面物种中再引入一分子 H₂O, 它未能与 Rh⁺形成配键, 而是通过氢键吸附在表面桥氧上 (图 4(c)和(d)), 在能量学上均颇为不利, 对应的水分子吸附自由能分别为 2.9 和 26.8 kJ/mol。因此, 在 Rh-ZSM-5 催化甲烷部分氧化反应^[4-5]中因 CO 和 H₂O 共存, 它们在 Rh⁺中心上的配位共吸附形成形如 Rh(CO)₂(H₂O)的稳定表面物种, 在反应机理研究中不应被忽视。

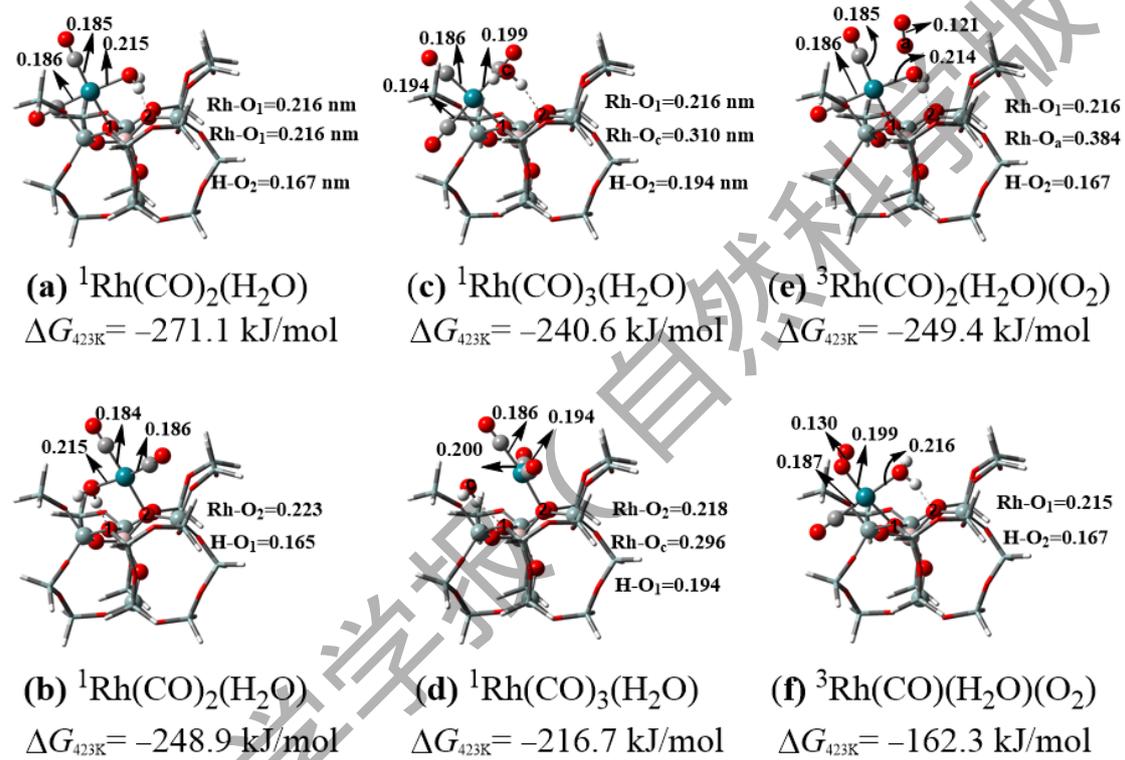


图 4 CO、H₂O 和 O₂ 在 Rh-ZSM-5 上的共吸附构型和吸附自由能(键长单位 nm)

Fig. 4 Possible configuration and adsorption free energies of CO, H₂O and O₂ co-adsorbed on Rh-ZSM-5

(bond length in nm)

本研究还进一步还考察了 O₂ 与 CO 和 H₂O 在 Rh-ZSM-5 上的共吸附 (图 4(e)和(f)), 发现在 Rh(CO)₂(H₂O)表面物种上, O₂ 只能物理吸附 (图 4(e)); 而三者直接配位共吸附于 Rh⁺上 (图 4(f)) 在能量学上也颇为不利, 总吸附自由能比 Rh(CO)₂(H₂O)混合吸附体系高 108.8 kJ/mol。说明在三者的混合体系中不太可能通过配体取代方式形成 O₂ 活化先驱物。

因此, 上述理论结果说明, Rh-ZSM-5 催化甲烷部分氧化反应^[4-5]中, 因 CO 和 H₂O 共存发生强混合吸附, O₂ 在 Rh⁺上的活化以及形成具有活化甲烷 C-H 键能力的活性氧物种, 绝非简单的 O₂ 分子化学吸附^[4]所致, 必须审慎考虑(CO+H₂O)共吸附物种在其中扮演的角色,

以及其与 O₂ 反应生成活性氧物种的可能性。

2.5 ¹Rh(CO)₂(H₂O)化合物的红外光谱

进一步计算了羰基表面物种 ¹Rh(CO)₂ 以及共吸附表面物种 ¹Rh(CO)₂(H₂O) 的红外振动频率, 其中振动频率的标度因子为 0.970 2^[31], 计算得到自由 CO 的 C-O 伸缩振动频率为 2 143 cm⁻¹, ¹Rh(CO)₂ 物种中 C-O 的对称与反对称伸缩振动频率为 2 105 和 2 046 cm⁻¹, ¹Rh(CO)₂(H₂O) 物种中 C-O 的对称与反对称伸缩振动频率为 2 109 和 2 051 cm⁻¹, 与 Shan 等^[5]对 CO/Rh-ZSM-5 吸附体系在常温大气环境中的实验观测峰值(2 116 和 2 049 cm⁻¹)吻合。

3 结 论

本文中对小分子 CO、H₂O 和 O₂ 在 Rh-ZSM-5 上的吸附及共吸附进行了详细的理论探讨, 结果表明: 1) 小分子 H₂O 和 CO 均易吸附于表面 Rh⁺中心, 形成稳定的四配位表面物种, 同时也会影响 Rh⁺中心与 ZSM-5 基底的配位, 吸附分子饱和和配位后 Rh⁺与基底的配位数降低为 1; 2) 相对于 CO 和 O₂, H₂O 在 Rh⁺中心的吸附能力较弱, 却能与 O₂ 或 CO 形成稳定的共吸附物种; 3) 仅有 H₂O 和 O₂ 共存时, 最稳定的表面吸附物种为 Rh(H₂O)₂(O₂); 4) 引入强配位能力的 CO 后, 最稳定的表面物种变为 Rh(CO)₂(H₂O), 阻碍了 O₂ 的化学吸附。这一研究为进一步对 Rh-ZSM-5 催化甲烷部分氧化反应机理开展更为全面而细致的理论研究建立了合理的模型基础。

参考文献:

- [1] LI C, WANG W, YAN L, et al. A mini review on strategies for heterogenization of rhodium-based hydroformylation catalysts[J]. *FrontChemSciEng*, 2018, 12(1): 113-123.
- [2] LIN J, WANG X. Rh single atom catalyst for direct conversion of methane to oxygenates[J]. *Sci China Mater*, 2018, 61(5): 758-760.
- [3] MATSUMOTO K, TACHIKAWA S, HASHIMOTO N, et al. Aerobic C-H oxidation of arenes using a recyclable, heterogeneous rhodium catalyst[J]. *J Org Chem*, 2017, 82(8): 4305-4316.
- [4] TANG Y, LI Y, FUNG V, et al. Single rhodium atoms anchored in micropores for efficient transformation of methane under mild conditions[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1231-1241.
- [5] SHAN J, LI M, ALLARD L F, et al. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts[J]. *Nature*, 2017, 551(7682): 605-608.

- [6] YANG C, GARL C W. Infrared studies of carbon monoxide chemisorbed on rhodium[J]. *Phys Chem*, 1957, 61(11): 1504-1512.
- [7] IVANOVA E, HADJIIVANOV K. Polycarbonyls of Rh⁺ formed after interaction of CO with Rh-MFI: an FTIR spectroscopic study[J]. *PhysChemChemPhys*, 2003, 5(3): 655-661.
- [8] IVANOVA E, MIHAYLOV M, THIBAUT-STARZYK F, et al. New type of rhodium gem-dicarbonyls formed in Rh-ZSM-5: an FTIR spectroscopy study[J]. *J Catal*, 2005, 236(1): 168-171.
- [9] WANG X, WOVCHKO E A. Surface photochemistry of Rh(CO)₂ on zeolite Y production of a stable coordinatively unsaturated rhodium monocarbonyl surface species at room temperature[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(34): 16363-16371.
- [10] IVANOVA E, HADJIIVANOV K, DIMITROV L, et al. FTIR spectroscopic study of CO adsorption on Rh-ZSM-5: detection of Rh⁺-CO species[J]. *J Mol Struct*, 2003, 661: 459-463.
- [11] MARTINEZ-MACIAS C, SERNA P, GATES B C. Isostructural zeolite-supported rhodium and iridium complexes: tuning catalytic activity and selectivity by ligand modification[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(10): 5647-5656.
- [12] LIANG A J, CRACIUN R, CHEN M, et al. Zeolite-supported organorhodium fragments: essentially molecular surface chemistry elucidated with spectroscopy and theory[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(24): 8460-8473.
- [13] IVANOVA E, MIHAYLOV M, ALEKSANDROV H A, et al. Unusual carbonyl-nitrosyl complexes of Rh²⁺ in Rh-ZSM-5: a combined FTIR spectroscopy and computational study[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(28): 10412-10418.
- [14] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [15] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction[J]. *J Chem Phys*, 1992, 96(3): 2155-2160.
- [16] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [17] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision E01[Z] Wallingford Gaussian, Inc, CT: 2013.
- [18] ZHANG L, SUN M J, LIU C G. CO oxidation on the phosphotungstic acid supported Rh single-atom catalysts via Rh-assisted Mars-van Krevelen mechanism[J]. *J Mol Catal*, 2019, 462: 37-45.
- [19] QI X, LI Y, BAI R, et al. Mechanism of rhodium-catalyzed C-H functionalization: advances in theoretical

investigation[J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50(11): 2799-2808.

[20] LIU L, WU Y, WANG T, et al. Mechanism, reactivity, and selectivity in Rh (III)-catalyzed phosphoryl-directed oxidative C–H activation/cyclization: a DFT study[J]. *J Org Chem*, 2014, 79(11): 5074-5081.

[21] MARTINEZ Á M, ECHAVARREN J, ALONSO I, et al. RhI/RhIII catalyst-controlled divergent aryl/heteroaryl C–H bond functionalization of picolinamides with alkynes[J]. *Chem Sci*, 2015, 6(10): 5802-5814.

[22] ANDRAE D, HAEUSSERMANN U, DOLG M, et al. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements[J]. *Theor Chim Acta*, 1990, 77(2): 123-141.

[23] HARIHARAN P C, POPLER J A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies[J]. *Theo Chim Acta*, 1973, 28(3): 213-222.

[24] HEHRE W J, DITCHFIELD R, POPLER J A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian—type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules[J]. *J Chem Phys*, 1972, 56(5): 2257-2261.

[25] CHAO K J, LIN J C, WANG Y, et al. Single crystal structure refinement of TPA ZSM-5 zeolite[J]. *Zeolites*, 1986, 6(1): 35-38.

[26] WEI Z, CHEN Y Y, LI J, et al. Stability and reactivity of intermediates of methanol related reactions and C–C bond formation over H-ZSM-5 acidic catalyst: a computational analysis[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(11): 6075-6087.

[27] WEN Z, YANG D, HE X, et al. Methylation of benzene with methanol over HZSM-11 and HZSM-5: a density functional theory study[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, 424: 351-357.

[28] YAJIMA K, UEDA Y, TSURUYA H, et al. Combinatorial computational chemistry approach to the design of deNO_x catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2000, 194: 183-191.

[29] CHEN M, SERNA P, LU J, et al. Molecular models of site-isolated cobalt, rhodium, and iridium catalysts supported on zeolites: ligand bond dissociation energies[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, 1074: 58-72.

[30] BRATHEAITE A D, ABBOTT-LYON H L, DUNCAN M A. Distinctive coordination of CO vs N₂ to rhodium cations: an infrared and computational study[J]. *J Phys Chem A*, 2016, 120(39): 7659-7670.

[31] MERRICK J P, MORAMN D, RADOM L. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors[J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111(45): 11683-11700.

Theoretical investigation of adsorption of CO, H₂O, and O₂ on Rh-ZSM-5 zeolite

CHEN Dan, WU An'an, TAN Kai, LÜ Xin*

(Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The adsorption of CO, H₂O, and O₂ on Rh-exchange zeolite (Rh-ZSM-5) is investigated using density functional theory (DFT) in combination with a cluster model. The theoretical computations reveal that H₂O can be readily co-adsorbed with O₂/CO onto the mononuclear Rh⁺ cations, forming cationic Rh complexes anchored on a bridging oxygen atom (Al-O-Si) of ZSM-5 zeolite. The co-adsorption of H₂O and O₂ on Rh-ZSM-5 forms Rh(H₂O)₂(O₂) as the most stable adspecies that contains a superoxide anion (O₂⁻). However, further introduction of strongly coordinating CO into the system gives rise to the formation of Rh(CO)₂(H₂O) as the most stable adspecies, which hinders the chemisorption of O₂. This finding implies that the mechanism previously proposed for the CH₄/CO/H₂O/O₂/Rh-ZSM-5 system, i.e., the oxygen species capable of activating the C-H bond of methane is formed by direct chemisorption of O₂ onto Rh⁺, is questionable and deserves further detailed investigation.

Keywords: Rh-ZSM-5; carbonyl rhodium adspecies; chemisorption; cluster model; density functional computations