

文章编号: 1001-3555(2001)06-0484-03

## CO<sub>2</sub> 在金属表面活化的能学方法研究

傅 钢, 吕 鑫, 徐 昕, 万惠霖<sup>1)</sup>

(厦门大学 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘 要:** 应用 UBIQEP 方法, 估算了 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在金属表面的吸附热, 并计算了 CO<sub>2</sub> 在 Cu(111)、Pd(111)、Fe(111)、Ni(111) 表面的各种反应途径的活化能垒。结果表明, CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在 4 种过渡金属表面相对的稳定性及 CO<sub>2</sub> 解离吸附的活性顺序一致, 均为 Fe > Ni > Cu > Pd。说明 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 可能是 CO<sub>2</sub> 解离吸附的关键中间体。在 Cu、Pd、Ni 表面上, CO<sub>2</sub> 解离吸附的最终产物是 CO, 而在 Fe 表面其最终会解离成 C 和 O。在 Cu、Fe、Ni 表面, CO<sub>2</sub> 加氢活化是一种有效模式, 而在 Pd 上则不容易进行。在 Cu 和 Pd 表面, 碳酸盐物种也可能是 CO<sub>2</sub> 活化的重要中间体。

**关键词:** CO<sub>2</sub>; UBIQEP 方法; 活化; 甲醇合成

**中图分类号:** O 643.31 **文献标识码:** A

CO<sub>2</sub> 是最为廉价和丰富的 C<sub>1</sub> 资源, 广泛存在于大气和水中, 其含碳量是石油、煤炭、天然气含碳量的 10 倍。目前, CO<sub>2</sub> 的活化方式主要有生物活化、配位活化、热解活化及一般的化学还原活化等<sup>[1]</sup>。应用催化方法将 CO<sub>2</sub> 转化为更有价值的化工原料, 已受到普遍重视<sup>[2]</sup>。对 CO<sub>2</sub> 在氧化物上的吸附和反应已进行了大量研究, 但对在金属表面的活化研究还相对较少。我们采用 UBIQEP (Unity bond index-quadratic exponential potential) 方法<sup>[3]</sup>

考察了 CO<sub>2</sub> 在 4 种过渡金属表面 (Cu(111)、Pd(111)、Fe(111)、Ni(111)) 可能的活化模式。

对于金属表面的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 吸附热, 可采用下面方法进行估算。在 CO<sub>2</sub> 中, C-O 的键级为 2, 而 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 相当于在 CO<sub>2</sub> 的 2π<sub>g</sub> 的反键中又填充了一个电子, 因此它的键级为 1.5。按照键级守恒于原子价的观点, CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 中 C-O 的键能可以按照下式进行估算:

$$D_{C-O}(CO_2^-) = D_{C-O}(CO_2) \left( 2 \left( \frac{\Phi}{V_{C-O}} \right) + \left( \frac{\Phi}{V_{C-O}} \right)^2 \right)$$

其中 Φ 为 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 中 C-O 的键级, V<sub>C-O</sub> 为 CO<sub>2</sub> 的键级。经计算, 在 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 中 C-O 的键能 D<sub>C-O</sub> = 753 kJ/mol。在金属表面 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 倾向于顶位的桥式吸附, 因此可以采用计算 A-X-A 螯合吸附的吸附热的公式进行估算, 并与 CO<sub>2</sub> 的分子吸附相比较 (见表 1)。

在 Cu(111) 表面上, 分子态的吸附热为 22 kJ/mol, 是一种物理吸附; 而 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附热为 99 kJ/mol, 是一种化学吸附。但从吸附态的总键能看, 两者总键能的差值为 23 kJ/mol, 分子态吸附的 CO<sub>2</sub> 要比阴离子态吸附的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 更稳定。而基于 DFT 的簇模型 (Cu(6 2)) 的计算结果显示, 在桥位上, 线式吸附的分子态的 CO<sub>2</sub> 要比弯曲吸附的阴离子态

的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 稳定, 两者能量的差值为 17 kJ/mol。这同能学方法估算的结果非常接近, 说明对于 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 吸附热的估算是合理的。

从吸附态的总键能看, 在 Cu(111) 和 Pd(111) 表面上, CO<sub>2</sub> 的物理吸附比 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的化学吸附稳定得多; 而对于 Fe(111) 和 Ni(111) 表面, 两种吸附态的总键能相差不大。这可能是由于 Fe(111) 和 Ni(111) 的表面功函较低, 电子易从金属转移到 CO<sub>2</sub> 上, 且形成 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附热较大, 因此在 Fe(111) 和 Ni(111) 的表面上<sup>[4]</sup> 能够观测到 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附。实验中<sup>[4]</sup> 在 Cu 多晶或具有阶梯的 Cu 表面上也可以观察到 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的存在, 这是因为当表面存在低配位数的 Cu 原子时, 更容易转移一个电子给

修回日期: 2001-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(20973031) 和国家重点基础研究发展规划(G1999022408) 资助项目。

作者简介: 傅钢, 男, 1974 年 12 月出生, 博士生

1) 通讯联系人

表 1 CO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在表面的吸附热 Q 和总键能(D + Q)

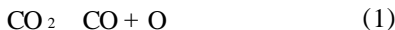
Table 1 Heats Q and total bond energy (D + Q) of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub><sup>-</sup> chem isopt ion (kJ/mol)

	Cu(111)			Pd(111)		Fe(111)		Ni(111)	
	D	Q	D+Q	Q	D+Q	Q	D+Q	Q	D+Q
Mocular adsorption	1 607	22	1 629	16	1 623	29	1 636	27	1 634
Anion adsorption	1 507	99	1 606	73	1 580	125	1 632	120	1 627

CO<sub>2</sub>, 而形成 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附 同样, 当有碱金属共吸附时, 表面功函降低, 容易给出电子, 而且碱金属对 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的吸附有稳定作用

金属表面的 CO<sub>2</sub> 主要可能发生以下几种反应:

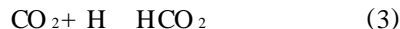
CO<sub>2</sub> 解离:



金属表面转移一个电子到 CO<sub>2</sub> 上:



CO<sub>2</sub> 和表面的氢物种作用:



CO<sub>2</sub> 和表面的羟基物种作用:



对于不同的表面, 可以计算出 CO<sub>2</sub> 在活化反应中可能涉及各个基元反应的焓变以及正逆反应的活化能垒(见表 2).

表 2 对于可能反应步骤的反应活化能 E<sub>f</sub>, E<sub>r</sub> 和反应焓变 ΔH

Table 2 A ctivation barriers E<sub>f</sub>, E<sub>r</sub> and reaction enthalpies ΔH for the possible reaction steps (kJ/mol)

Reaction	Cu(111)			Pd(111)			Fe(111)			Ni(111)		
	ΔH <sub>f</sub>	ΔE <sub>f</sub>	ΔE <sub>r</sub>	ΔH <sub>f</sub>	ΔE <sub>f</sub>	ΔE <sub>r</sub>	ΔH <sub>f</sub>	ΔE <sub>f</sub>	ΔE <sub>r</sub>	ΔH <sub>f</sub>	ΔE <sub>f</sub>	ΔE <sub>r</sub>
CO <sub>2</sub> ⇌ CO + O	73	118	45	42	144	102	- 92	39	121	- 44	53	97
CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ⇌ CO + O	50	50	0	- 1	51	52	- 96	12	108	- 51	23	74
CO <sub>2</sub> + H ⇌ HCOO	7	14	7	86	86	0	- 11	8	19	- 6	9	15
CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H ⇌ HCOO	- 16	27	43	43	50	7	- 15	35	50	- 13	35	48
HCO <sub>2</sub> ⇌ HCO + O	166	166	0	100	111	11	4	90	86	67	106	39
CO + H ⇌ HCO	100	100	0	144	144	0	85	93	8	105	105	0
CO <sub>2</sub> + OH ⇌ HOCO <sub>2</sub>	- 109	0	109	- 100	0	100	- 121	0	121	- 119	0	119
HOCO <sub>2</sub> + H ⇌ HCO <sub>2</sub> + OH	117	117	0	185	185	0	110	126	16	113	125	12
HOCO <sub>2</sub> + H ⇌ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	11	69	58	- 9	54	63	88	120	32	75	111	36
HOCO <sub>2</sub> + H ⇌ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	34	81	47	34	76	42	92	121	89	82	115	33
CO ⇌ C + O	192	212	20	184	210	26	- 95	108	203	1	144	143
CO + OH ⇌ CO <sub>2</sub> + H	- 94	0	94	- 70	3	73	22	60	38	- 18	50	68
CO + OH ⇌ CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H	- 71	0	71	- 27	25	52	26	63	37	- 11	36	47
2CO ⇌ CO <sub>2</sub> + C	119	119	0	142	142	0	- 3	12	15	45	45	0
H <sub>2</sub> O ⇌ H + OH	- 99	7	106	- 118	0	108	- 33	50	83	- 44	43	87
OH ⇌ H + O	21	86	65	28	90	62	70	122	52	62	116	54
H <sub>2</sub> ⇌ H + H	- 10	54	64	- 56	37	93	- 72	31	103	- 63	34	97

由表 2 可见, 在 Cu(111) 表面, 当有 H 共吸附时, CO<sub>2</sub> 加氢反应生成 HCO<sub>2</sub> 的活化能垒很低(14 kJ/mol), 而 HCO<sub>2</sub> 被认为是由合成气制甲醇的一个重要的中间物种, 表明 CO<sub>2</sub> 很可能是铜基催化剂上甲醇合成的 C 源 在合成甲醇时, 表面逆水汽变换反应(RW GS) 也起着重要的作用 计算表明, 在 Cu 表面, HCO<sub>2</sub> 解离成 HCO 则需要较大的活化能(166 kJ/mol), 说明在 Cu 表面上水汽变换很可能不是通过 HCO<sub>2</sub> ⇌ HCO ⇌ CO 这条途径 当表面上存在羟基时, CO<sub>2</sub> 易与羟基反应生成表面碳酸盐物

种 HOCO<sub>2</sub> 在加氢条件下, HOCO<sub>2</sub> 可以反应生成 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (81 kJ/mol), CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 又进而解离为 CO. 因此, HOCO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 很可能是水汽变换反应的中间物种

在 Pd(111) 表面上, CO<sub>2</sub> 直接解离的活化能(144 kJ/mol) 比其吸附热(16 kJ/mol) 要大得多, 因此在 Pd(111) 面上 CO<sub>2</sub> 不会直接解离 而 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 解离的活化能(51 kJ/mol) 小于其吸附热(73 kJ/mol), 因此容易解离 当表面有 H 物种时, CO<sub>2</sub> 加氢生成 HCO<sub>2</sub> 的能垒为 86 kJ/mol, 而 CO<sub>2</sub> 的吸附

热仅为 16 kJ/mol, 因此 CO<sub>2</sub> 直接加氢并不是活化的有效方式 而 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 加氢生成 HCO<sub>2</sub> 的能垒为 50 kJ/mol, 在能量学上较为有利 在 Pd 表面上, 由 CO<sub>2</sub> 转化为 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 所要克服的能垒至少要大于 43 kJ/mol; 而通过 CO 和羟基物种作用生成 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 其活化能垒仅为 25 kJ/mol, 这与 Somorjai 等人<sup>[5]</sup> 的观点相符, 即在 Pd 催化剂上甲醇合成的碳源不是 CO<sub>2</sub> 而是 CO.

对于 Fe(111) 和 Ni(111), 吸附的 CO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的焓分别仅相差 4 和 7 kJ/mol, 因此在这两种表面上有 CO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 共存, 这与实验的观测相符<sup>[4]</sup>. 在 Fe 和 Ni 上, CO<sub>2</sub> 直接解离的活化能分别为 39 和 53 kJ/mol; 而 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 解离的活化能更低, 分别为 12、23 kJ/mol 说明在 Fe 和 Ni 表面上 CO<sub>2</sub> 容易发生解离吸附 解离产物 CO 在 Fe(111) 上的吸附热(160 kJ/mol) 要大于其继续解离的活化能(108 kJ/mol); 而在 Ni(111) 面上正好相反, 其吸附热(122 kJ/mol) 小于解离反应的活化能(144 kJ/mol). 因此, 在 Fe 表面, CO 会进一步解离为 C 和 O; 而在 Ni 表面, CO<sub>2</sub> 的最终解离产物为 CO 和 O, 这同实验观测的结果<sup>[4]</sup> 相吻合 在 Fe 和 Ni 表面, CO<sub>2</sub> 加氢生成 HCO<sub>2</sub> 的活化能很小, 分别为 8

和 9 kJ/mol, 因而容易形成表面的 HCO<sub>2</sub> 物种 CO 在 Fe 和 Ni 表面上歧化生成 CO<sub>2</sub> 和 C 的活化能垒分别为 12 和 45 kJ/mol, 比在 Cu、Pd 表面上要小得多. 说明在 Fe 和 Ni 表面歧化反应容易进行.

### 参考文献:

- [1] Freund H J, Roberts M W. Surface Chemistry of Carbon Dioxide[J]. *Surf Sci Rep*, 1996, **25**: 225
- [2] Solymosi F. The Bonding, Structure and Reactions of CO<sub>2</sub> Adsorbed on Clean and Promoted Metal-surface [J]. *J Mol Catal*, 1991, **65**: 337
- [3] Shustorovich E. The UB IQEP Method: a Practical Theoretical Approach to Understanding Chemistry on Transition Metal Surfaces [J]. *Surf Sci Rep*, 1998, **31**: 1
- [4] Freund H J, Behmer H, Bartos B, *et al*. CO<sub>2</sub> Adsorption and Reaction on Fe(111) on Angle Resolved Photoemission (ARUPS) Study [J]. *Surf Sci*, 1987, **180**: 550
- [5] Borodko Y, Somorjai G A. Catalytic Hydrogenation of Carbon Oxides a 10-year Perspective [J]. *Appl Catal A*, 1999, **186**: 355

## Energetics Study of CO<sub>2</sub> Activation on Metal Surface

FU Gang, LU Xin, XU Xin, WAN Hui-lin<sup>1)</sup>

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The adsorption energy of CO<sub>2</sub><sup>-</sup> and the energy barrier of various pathways of CO<sub>2</sub> activation on Cu(111), Pd(111), Fe(111) surfaces were predicted using UB IQEP energetics method. The theoretical results show that the stability of adsorbed CO<sub>2</sub> and the reactivity of CO<sub>2</sub> toward dissociation on the above four transition metal surfaces follow the same order: Fe(111) > Ni(111) > Cu(111) > Pd(111). This suggests that CO<sub>2</sub><sup>-</sup> is a pivotal intermediate in the process of CO<sub>2</sub> dissociation. The final products of CO<sub>2</sub> dissociation are CO (a) and O (a) on the Cu, Pd, Ni surfaces and C (a) and O (a) on Fe surface, respectively. The hydrogenation of CO<sub>2</sub> is an effective mode for CO<sub>2</sub> activation on Cu, Ni, and Fe surfaces, but is unfavorable on Pd surface. On Cu and Pd surfaces, carbonate species would also be a important intermediate for CO<sub>2</sub> activation.

**Key words:** CO<sub>2</sub>; UB IQEP energetics methods; Activation; Methanol synthesis