

# CO<sub>2</sub> 在金属表面活化的 UBI-QEP 方法研究

傅钢, 吕鑫, 徐昕, 万惠霖

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

**摘要** 应用 UBI-QEP 方法估算了金属表面上形成的活化吸附态 CO<sub>2</sub> 在 Cu(111), Pd(111), Fe(111) 和 Ni(111) 表面上的吸附热, 计算了各种相关反应的活化能垒。结果表明, CO<sub>2</sub> 在 4 种过渡金属表面的相对稳定性的顺序为 Fe > Ni > Cu > Pd; 在 Fe 和 Ni 表面上 CO<sub>2</sub> 较易生成, 且容易进一步发生解离反应, 在 Fe 表面会解离成 C 和 O 吸附原子, 而在 Ni 表面上解离的最终产物为 CO 和 O; 在 Cu 表面上, CO<sub>2</sub> 虽较难形成, 但其加氢反应的活化能比解离反应低, 因此加氢反应是其进一步活化的有效模式; 在 Pd 表面上, CO<sub>2</sub> 吸附态在能量上很不稳定, 所以 CO<sub>2</sub> 在 Pd 表面上不容易活化。

**关键词** CO<sub>2</sub> 活化; UBI-QEP 方法; CO<sub>2</sub>; 甲醇合成

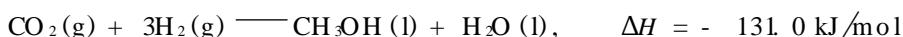
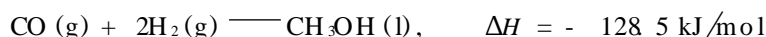
**中图分类号** O 641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2002)08-1570-04

地球上 CO<sub>2</sub> 的含碳量为石油、煤炭、天然气三大能源总含碳量的 10 倍, 是 C<sub>1</sub> 家族中最为廉价和丰富的资源<sup>[1]</sup>; 近年来, 大气中 CO<sub>2</sub> 浓度的不断增加是导致温室效应的主要因素, 因此, CO<sub>2</sub> 的控制和有效利用已引起了广泛关注<sup>[2]</sup>。

目前, CO<sub>2</sub> 的活化方式主要有生物活化、光化学活化、电化学活化、热解活化以及化学吸附活化等, 其中化学吸附活化是最重要的活化方式之一<sup>[3]</sup>。利用 Cu 基催化剂的合成气制甲醇反应是 C<sub>1</sub> 化学中极为重要的工业催化过程之一, 基于对这一反应的<sup>14</sup>C 同位素研究<sup>[4,5]</sup>表明, 其产物的 C 源是 CO<sub>2</sub>, 而不是 CO, 尽管对此还未取得完全一致的看法, 但研究 CO<sub>2</sub> 表面化学以及探索 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇的路径已成为当前表面化学研究的一个热点。CO<sub>2</sub> 比 CO 更难活化, 仅用热力学理论很难解释 CO<sub>2</sub> 应用的局限性, 例如 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇在热力学上就比 CO 更为有利:



由此看来, CO<sub>2</sub> 难以活化的根本原因是动力学上的限制。CO<sub>2</sub> 是直线型对称三原子分子, 基态谱项为  $^1\Sigma_g^+$ 。从能量角度看, CO<sub>2</sub> 的第一电离能为 13.79 eV, 较难给出电子, 不易形成 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>; 但由于 CO<sub>2</sub> 具有较低能量的空轨道 2π\*, 容易获得 1 个电子形成 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>。CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在能量上仅比基态 CO<sub>2</sub> 高 0.6 eV, 因此, 活化 CO<sub>2</sub> 最可能途径就是采用适当的方式输入电子, 将 CO<sub>2</sub> 还原<sup>[1,2]</sup>。

本文采用 UBI-QEP (Unity bond index-quadratic exponential potential) 方法<sup>[6-8]</sup>估算了 CO<sub>2</sub> 在 Cu(111), Pd(111), Fe(111) 和 Ni(111) 表面可能的吸附热, 并对不同金属表面 CO<sub>2</sub> 的活化途径进行了初步探讨。

## 1 计算参数与结果

CO<sub>2</sub> 分子中的 C—O 键级为 2, 而 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 相当于在 CO<sub>2</sub> 的 2π\* 的反键轨道中填充了 1 个电子而形成的弯曲的阴离子, 它的 C—O 键级约为 1.5<sup>[1]</sup>。按照键级守恒观点, CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 中 C—O 的键能可按照下式进行估算:

收稿日期: 2001-06-25

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

联系人简介: 万惠霖(1938 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 从事多相催化反应机理的研究

E-mail: hlvwan@xmu.edu.cn

$$D_{C-O}(CO_2^-) = D_{C-O}(CO_2) [(2\Phi/V_{C=O}) + (\Phi/V_{C=O})^2] \quad (1)$$

式中,  $\Phi$  为 CO<sub>2</sub> 中 C—O 的键级,  $V_{C=O}$  为 CO<sub>2</sub> 中 C—O 的键级 计算可得在 CO<sub>2</sub> 中 C—O 的键能  $D_{C-O}$  为 753 kJ/mol

CO<sub>2</sub> 在金属表面上可能有物理吸附的 CO<sub>2</sub> 和化学吸附的 CO<sub>2</sub> 两种吸附态 图 1 为 CO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在金属表面吸附的势能曲线 由图 1 可见, 在接近表面的位置, 2 条势能曲线有一个交点, 说明在一定条件下可以由金属转移一个电子到物理吸附的 CO<sub>2</sub> 上, 使其转化为 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 化学吸附态 因此, 化学吸附的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 对应的是一种活化的激发态

有关金属表面化学吸附的 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的理论研究还相对较少<sup>[1,9,10]</sup>, 本文采用 UB IQEP 方法来估算其在金属表面的吸附热 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 是通常以两个氧端吸附在金属原子的顶位(图 1), 因此, 按 A-X-A 螯合吸附方式<sup>[6]</sup>计算其吸附热

表 1 列出了 CO<sub>2</sub> 在表面活化时所涉及的相关物种在 Cu(111), Pd(111), Fe(111) 和 Ni(111) 表面上的吸附热以及吸附物种的总焓(-H = D + Q). 一般认为, CO<sub>2</sub> 在金属表面吸附活化主要存在以下 4 种方式: (1) CO<sub>2</sub> 直接解离: CO<sub>2</sub> → CO + O; (2) 金属表面转移 1 个电子到 CO<sub>2</sub> 上: CO<sub>2</sub> + e → CO<sub>2</sub><sup>-</sup>; (3) CO<sub>2</sub> 和表面的氢物种作用: CO<sub>2</sub> + H → HCO<sub>2</sub>; (4) CO<sub>2</sub> 和表面的羟基物种作用: CO<sub>2</sub> + OH → HOCO<sub>2</sub>. 根据表 1 中吸附热的数据, 计算可得 CO<sub>2</sub> 活化可能涉及各个基元反应的焓变以及正逆反应的活化能垒(表 2). 需要指出的是, UB IQEP

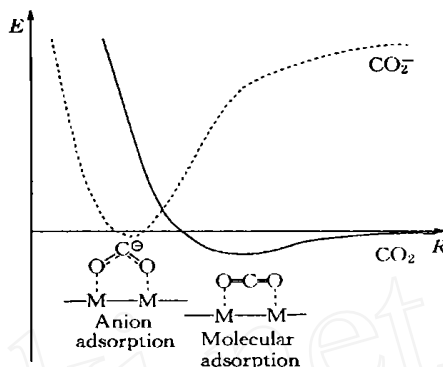


Fig 1 Schematic potential energy curves for linear CO<sub>2</sub> and bent CO<sub>2</sub> adsorption on metal surface

Table 1 Chemisorption heats  $Q$  and total enthalpies<sup>\*</sup> of species on Cu(111), Pd(111), Fe(111) and Ni(111) surfaces(kJ/mol)

Species	$D$	Cu(111)		Pd(111)		Fe(111)		Ni(111)		Species	$D$	Cu(111)		Pd(111)		Fe(111)		Ni(111)	
		$Q$	$D+Q$	$Q$	$D+Q$	$Q$	$D+Q$	$Q$	$D+Q$			$Q$	$D+Q$	$Q$	$D+Q$	$Q$	$D+Q$	$Q$	$D+Q$
C	—	502	502	669	669	837	837	715	715	CO	1 075	50	1 125	142	1 217	160	1 235	122	1 197
H	—	234	234	259	259	268	268	263	263	CO <sub>2</sub>	1 607	22	1 629	16	1 623	29	1 636	27	1 634
O	—	431	431	364	364	493	493	481	481	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1 507	99	1 606	73	1 580	125	1 632	120	1 627
H <sub>2</sub> O	920	57	977	42	962	72	992	69	989	HCO	1 146	113	1 259	186	1 332	272	1 418	209	1 355
OH	427	217	644	168	595	264	691	255	682	HCO <sub>2</sub>	1 607	249	1 856	189	1 796	308	1 915	296	1 903
H <sub>2</sub>	435	23	458	27	462	29	464	28	463	HOCO <sub>2</sub>	2 101	282	2 383	216	2 317	347	2 448	334	2 435

\* Total enthalpy  $H = -(D + Q)$ .

Table 2 Activation barriers  $E_a$ ,  $E_r$  and reaction enthalpies  $\Delta H$  for the possible reaction steps(kJ/mol)

No.	Reaction	Cu(111)			Pd(111)			Fe(111)			Ni(111)		
		$\Delta H_f$	$\Delta E_f$	$\Delta E_r$	$\Delta H_f$	$\Delta E_f$	$\Delta E_r$	$\Delta H_f$	$\Delta E_f$	$\Delta E_r$	$\Delta H_f$	$\Delta E_f$	$\Delta E_r$
1	CO <sub>2</sub> → CO + O	73	118	45	42	144	102	- 92	39	121	- 44	53	97
2	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → CO + O	50	50	0	- 1	51	52	- 96	12	108	- 51	23	74
3	CO <sub>2</sub> + H → HCOO	7	14	7	86	86	0	- 11	8	19	- 6	9	15
4	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H → HCOO	- 16	27	43	43	50	7	- 15	35	50	- 13	35	48
5	HCO <sub>2</sub> + HCO + O	166	166	0	100	111	11	4	90	86	67	106	39
6	CO + H → HCO	100	100	0	144	144	0	85	93	8	105	105	0
7	CO <sub>2</sub> + OH → HOCO <sub>2</sub>	- 109	0	109	- 100	0	100	- 121	0	121	- 119	0	119
8	HOCO <sub>2</sub> + H → HCO <sub>2</sub> + OH	117	117	0	185	185	0	110	126	16	113	125	12
9	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
10	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
11	CO → C + O	192	212	20	184	210	26	- 95	108	203	1	144	143
12	CO + OH → CO <sub>2</sub> + H	- 94	0	94	- 70	3	73	22	60	38	- 18	50	68
13	CO + OH → CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H	- 71	0	71	- 27	25	52	26	63	37	- 11	36	47
14	H <sub>2</sub> O → H + OH	- 99	7	106	- 118	0	108	- 33	50	83	- 44	43	87
15	OH → H + O	21	86	65	28	90	62	70	122	52	62	116	54
16	H <sub>2</sub> → H + H	- 10	54	64	- 56	37	93	- 72	31	103	- 63	34	97

方法中一般采用中性分子或自由基来估算相应物种的吸附热,而本文则采用 $\text{CO}_2^-$ 阴离子来估算其吸附热,但在计算与 $\text{CO}_2^-$ 吸附物种相关的基元反应能垒时,未能考虑由于电子得失而产生的热效应

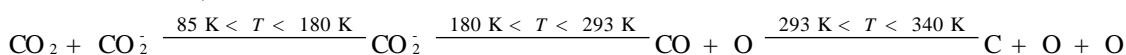
## 2 讨 论

在Cu(111)表面,阴离子 $\text{CO}_2^-$ 吸附热(99 kJ/mol)比分子态 $\text{CO}_2$ 吸附热(22 kJ/mol)高,但从吸附态的总键能看, $\text{CO}_2^-$ 吸附不如 $\text{CO}_2$ 吸附稳定,两者总键能的差值为23 kJ/mol. 实验上,在洁净Cu(111)面未观测到 $\text{CO}_2^-$ 吸附态的生成,但在Cu多晶或具有阶梯的晶面上,或与碱金属共吸附的表面上则能观察到 $\text{CO}_2^-$ 的存在<sup>[1]</sup>. 产生这种现象的原因可能是当表面上具有低配位数Cu原子或与碱金属共存时,表面功函较低,电子比较容易从表面转移到 $\text{CO}_2$ 的 $2\pi$ 反键轨道,从而形成 $\text{CO}_2^-$ 吸附物种<sup>[1]</sup>. 由表2可知, $\text{CO}_2^-$ 的解离活化能(50 kJ/mol)较小,其解离产物吸附热较大,因此当表面上有 $\text{CO}_2^-$ 生成,就有可能发生解离吸附. 在实验上,当Cu表面上有 $\text{CO}_2^-$ 生成时,也确实可观察到解离吸附的产物. 当与H共吸附时, $\text{CO}_2$ 加氢反应生成 $\text{HCO}_2$ 的活化能垒(14 kJ/mol)很低,但这可能是低估了该基元反应的能垒,因为 $\text{CO}_2$ 是不活泼的分子,直接加氢活化的反应能垒应该相对较高. 普遍认同的观点<sup>[11,12]</sup>是, $\text{CO}_2$ 从表面得到1个电子形成 $\text{CO}_2^-$ 化学吸附态,再由 $\text{CO}_2^-$ 加氢反应生成 $\text{HCO}_2$ . 而 $\text{HCO}_2$ 通常被认为是合成气制甲醇的重要的中间体,因此 $\text{CO}_2$ 在Cu基催化剂表面的活化可能是通过 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_2$ 途径进行的. 由表2可见, $\text{CO}_2^-$ 加氢反应活化能仅为27 kJ/mol,比其直接解离的活化能50 kJ/mol还低,说明在Cu表面上, $\text{CO}_2^-$ 加氢反应是更为有利的活化途径.

合成甲醇时,Cu表面上的水气变换和逆水气变换反应(RWGS)也起着重要作用,这两个反应可能经历相同的中间体,也可能是各自独立地进行. 计算表明,在Cu表面 $\text{HCO}_2$ 解离成HCO需要较大的活化能(166 kJ/mol),因而Cu表面上逆水气变换可能不是通过 $\text{HCO}_2 \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO}$ 途径. 而当表面上有羟基共存时, $\text{CO}_2$ 易与羟基反应生成表面碳酸盐物种 $\text{HOCO}_2$ ,这步反应的活化能为0 kJ/mol,自发进行,其逆反应活化能为109 kJ/mol,说明碳酸盐物种在表面能稳定存在. 在加氢的条件下, $\text{HOCO}_2$ 也可生成 $\text{CO}_2^-$ ,反应活化能垒为81 kJ/mol, $\text{CO}_2^-$ 又易解离生成CO. 因此 $\text{HOCO}_2$ 和 $\text{CO}_2^-$ 很可能是逆水气变换反应的中间物种,这与Weigel等<sup>[13]</sup>提出的CO可能是由表面碳酸盐物种产生的机理一致.

与Cu(111)相比,Pd(111)表面上 $\text{CO}_2^-$ 的吸附更不稳定,化学吸附与物理吸附的 $\text{CO}_2$ 总键能之差值为43 kJ/mol,说明 $\text{CO}_2$ 在Pd表面很难形成 $\text{CO}_2^-$ . 值得注意的是,当Pd表面上有碱金属预吸附时,实验上可观察到 $\text{CO}_2^-$ 的形成<sup>[1]</sup>. 由表2可知,当表面有H物种时, $\text{CO}_2$ 加氢生成 $\text{HCO}_2$ 的能垒为86 kJ/mol, $\text{CO}_2$ 的吸附热仅为16 kJ/mol,由此可见, $\text{CO}_2$ 直接加氢并不是有效的活化方式;而 $\text{CO}_2^-$ 加氢生成 $\text{HCO}_2$ 的能垒为50 kJ/mol,在能量学上较为有利. 但是,由 $\text{CO}_2$ 获得一个电子转化为 $\text{CO}_2^-$ 激发态所要克服的能垒大于43 kJ/mol,而CO和表面羟基物种的作用生成 $\text{CO}_2^-$ 的活化能垒仅为25 kJ/mol,因此,在Pd催化剂上生成 $\text{HCO}_2$ 的可能途径为 $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_2$ ,这与Somorjai等<sup>[14]</sup>的观点相符,即在Pd催化剂上甲醇合成的碳源可能不是 $\text{CO}_2$ ,而是CO.

在Fe(111)和Ni(111)表面, $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的焓分别仅相差4和7 kJ/mol,因此,两种吸附态可能共存. 与此相应的是低温时,在Fe(111)和Ni(110)表面上[实验上缺乏Ni(111)表面的数据],都能观察到两种 $\text{CO}_2$ 吸附态,一种是线式的物理吸附态,而另一种对应的是弯曲的 $\text{CO}_2^-$ 化学吸附态<sup>[15]</sup>,与UBI方法的预测吻合. 在Fe(111)和Ni(111)上, $\text{CO}_2$ 直接解离的活化能分别为39和53 kJ/mol;而 $\text{CO}_2^-$ 解离的活化能更低,分别为12和23 kJ/mol,这说明 $\text{CO}_2$ 在Fe和Ni表面上容易发生解离吸附. 在Fe(111)<sup>[16]</sup>表面上,可以观察到如下反应:



在Ni(110)表面上也观测到类似现象,但不发生CO解离反应<sup>[17]</sup>. UBI计算结果表明,这是由于CO在不同表面上的吸附热和解离活化能不同所致. Fe(111)表面上,CO的吸附热为160 kJ/mol,比其解离活化能108 kJ/mol大,因此CO会进一步解离为C和O;而在Ni(111)面上情况正好相反,CO吸附热(122 kJ/mol)小于其解离反应能垒(144 kJ/mol),所以CO不易发生解离, $\text{CO}_2$ 解离吸附的最

终形式为CO和O。在Fe(111)和Ni(111)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,但由前面的分析可知,这步反应的活化能可能被低估了。CO<sub>2</sub>在相应的Fe和Ni晶面加氢的活化能均为35 kJ/mol,但CO<sub>2</sub>解离的活化能垒更低,分别为12和23 kJ/mol,可见加氢活化不占优势,CO<sub>2</sub>活化的更有利途径可能是解离活化

### 参 考 文 献

- [1] Freund H. J., Roberts M. W. Surf. Sci. Rept. [J], 1996, **25**: 225—273
- [2] Arakawa H. A., Aresta M., Amor J. N. et al. Chem. Rev. [J], 2001, **101**: 953—996
- [2] WANG Jian-Wei(王建伟), ZHONG Shun-He(钟顺和). Progress in Chemistry(化学进展) [J], 1998, **10**(4): 374—380
- [4] Bowker M., Houghton H., Wauch K. C. J. Chem. Soc. Farad. Trans. [J], 1981, **77**: 3 023—3 036
- [5] Chinchin G. C., Denny P. J., Jennings J. R. et al. Appl. Catal. [J], 1988, **36**: 1—65
- [6] Shustorovich E., Sella H. Surf. Sci. Rept. [J], 1998, **31**: 1—119
- [7] Shustorovich E., Bell A. T. Surf. Sci. [J], 1991, **253**: 386—394
- [8] XIA Wen-Sheng(夏文生), WANG Hai-You(汪海有), WAN Hui-Lin(万惠霖) et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(3): 438—441
- [9] Hu Z. M., Takahashi K., Nakatsuji H. Surf. Sci. [J], 1999, **442**: 90—106
- [10] Hu Z. M., Nakatsuji H. Chem. Phys. Lett. [J], 1999, **313**: 14—18
- [11] Copperthwaite R. G., Davies P. R., Morris M. A. Catal. Lett. [J], 1988, **1**: 12—16
- [12] Taylor P. A., Rusnussen R. B., Ovesen C. V. Surf. Sci. [J], 1992, **261**: 191—206
- [13] Weigel J., Koeppe R. A., Baiker A. et al. Langmuir [J], 1996, **12**(22): 5 319—5 329
- [14] Borodko Y., Somorjai G. A. Appl. Catal. A [J], 1999, **186**: 355—362
- [15] Behner H., Spiess W., Borgmann D. et al. Surf. Sci. [J], 1986, **175**: 276—296
- [16] Freund H. J., Belmer H., Bartos B. et al. Surf. Sci. [J], 1987, **180**: 550—564
- [17] Bartos B., Freund H. J., Kuhlbeck H. et al. Surf. Sci. [J], 1987, **179**: 59—89

## The UBI-QEP Study of CO<sub>2</sub> Activation on the Metal Surfaces

FU Gang, LÜ Xin, XU Xin, WAN Hui-Lin\*

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry,

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** The conversion and utilization of CO<sub>2</sub> are not only an important research subject in C<sub>1</sub> chemistry, but also of great significance in pollution control. It is generally accepted that CO<sub>2</sub> adspecies on metal surfaces as an activated adsorption state of CO<sub>2</sub> is a pivotal intermediate in the process of CO<sub>2</sub> activation. The adsorption energy of CO<sub>2</sub> and the energy barrier of various pathways of CO<sub>2</sub> activation on Cu(111), Pd(111), Fe(111) and Ni(111) surfaces have been predicted by using the UBI-QEP (Unity bond index-quadratic exponential potential) method. The theoretical results show that the stability of CO<sub>2</sub> adsorbed on the above four transition metal surfaces follows the order: Fe(111) > Ni(111) > Cu(111) > Pd(111). CO<sub>2</sub> surface species can be readily formed on the Fe and Ni surfaces and is liable to dissociate, giving rise to C(a) and O(a) on the Fe surface and CO(a) and O(a) on the Ni surface, respectively. On the Cu surface, though the formation of CO<sub>2</sub> is less favorable, the hydrogenation of the as-formed CO<sub>2</sub> would be favorable over its direct dissociation which can lead to CO and O adspecies. On the Pd surface, the activation of CO<sub>2</sub> is rather difficult, as the formation of CO<sub>2</sub> adspecies is thermodynamically quite unfavorable from the view point of activation enthalpies.

**Keywords** CO<sub>2</sub> activation; UBI-QEP method; CO<sub>2</sub>; Methanol synthesis (Ed: V, X)