

# 清洁及氧修饰 Cu(100)表面上 水煤气变换反应的能量学\*

吴廷华\*\* 夏文生 汪海有 王仲权 张鸿斌 万惠霖 蔡启瑞

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

**摘要** 分别以清洁及氧修饰 Cu(100)表面作为金属态铜和部分氧化态铜的表面模拟, 用键级守恒 Morse 势法研究了两种表面上水煤气变换 (WGS) 反应的能量学。计算结果表明: 清洁 Cu(100) 表面上, WGS 反应有可能同时按表面氧化还原和甲酸根两种机理进行; 表面氧化还原机理中, COs 主要由 OHs (而不是 Os) 氧化为 CO<sub>2s</sub> 与清洁铜表面相比, Cu(100) p(2×2)O 表面上 WGS 反应中活化能最大的基元步骤 H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> → O H<sub>s</sub> + H<sub>s</sub> 的活化能显著增加 (是清洁铜表面上的两倍多)。因此, 从反应能量学角度看, WGS 反应在金属态铜表面上比部分氧化态铜表面上更有利, 这支持了 Cu<sup>0</sup> 是 WGS 反应的活性位的观点。

**关键词** 铜表面 水煤气变换反应 反应能量学 键级守恒方法

## 1 引言

由于在煤炭气化制氢过程中的潜在应用, 对水煤气变换 (WGS) 反应 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2, \Delta H = -41.6 \text{ kJ/mol}$ ) 的研究兴趣近年来一直在持续增长<sup>[1-10]</sup>。传统的 WGS 工作催化剂为铁基催化剂, 该催化剂需在较高温度 (590~720K) 下进行, 其 CO 的转化率受热力学平衡的限制。自 60 年代以来, 低温 (473~523K) Cu/ZnO 催化剂在工业上得以大规模应用。有趣的是, Cu 基催化剂也是甲醇合成催化剂, 且在甲醇合成反应中, WGS 反应有着重要作用。尽管人们对该反应已进行了大量研究, 在反应机理和活性催化物种等方面仍存在诸多的争论。关于 WGS 的反应机理, 文献中有两种不同的观点: 一种是甲酸根机理, 主要点为 COs 与 OHs 反应生成 HCOOs, 而后分解为 CO<sub>2s</sub> 和 H<sub>s</sub><sup>[2,3,8]</sup>; 另一种是表面氧化还原机理, 主要点为 COs 与 Os 反应生成 CO<sub>2s</sub><sup>[1,4,7,10]</sup>。也有研究者认为 WGS 反应中上述两种机理共存<sup>[5,6]</sup>。与合成甲醇 Cu 基催化剂一样, 关于催化剂的活性物种也有 Cu<sup>0[1,5]</sup>, Cu<sup>+ [9]</sup> 之争。

Torras 等采用簇模型从头算方法研究了原子氧在 Cu(100) 表面上的吸附成键本质<sup>[11]</sup>, 结果表明, 这种  $\text{jh}_j$  成键是高度离子性的, 即在原子氧吸附 (修饰) 的 Cu(100) 表面, 铜不再是零价铜而是带有部分正电荷。Chinchen 等曾指出<sup>[10]</sup>, 具有 O 或 OH 吸附物种的金属铜表面可视作部分氧化的铜表面。因此, 可将以氧修饰过的铜表面作为部分氧化的铜表面的模拟。本文分别以清洁及氧修饰 Cu(100) 表面作为金属态铜和部分氧化态铜表面的模拟, 采用键级守恒

\* 国家自然科学基金资助项目。

\*\* 通讯联系人。

收稿日期: 1997-05-12; 修回日期: 1997-10-28

Morse势方法计算了 WGS反应中反应物、产物及各可能反应中间物种的化学吸附热和各可能基元反应的活化能。首次从反应能量学角度比较研究了  $\text{Cu}^0$ 、 $\text{Cu}^{\text{a}}$  对 WGS反应的反应性能,并探索了 WGS反应的反应机理

## 2 计算方法

### 2.1 键级守恒 Morse势方法

键级守恒 Morse势 (简称为 BOC-MP) 方法<sup>[12]</sup>基于以下4点基本假设: ①用 Morse势描述各双中心金属-吸附质 (M-A) 作用; ②对  $\text{M}_n\text{-A}$ ,  $n$ 个双中心 M-A作用具有加和性; ③在吸附质与金属表面的作用中, 总键级是守恒、归一的; ④  $\text{M}_n\text{-A}$ 中  $n$ 为最邻近金属原子。根据上述假设并且不考虑吸附质之间的相互作用, 从原子化学吸附热、物种气相总键能出发, 可计算得到物种在极低覆盖度下的化学吸附热即起始化学吸附热, 进而估算金属表面反应的活化能垒及反应热焓。详细的计算公式参见文献 [12]

### 2.2 计算模型

以  $p(2 \times 2)\text{O}$  模拟<sup>[13]</sup>氧覆盖度  $\theta$  为 0.25 的  $\text{Cu}(100)$  面。  $\text{Cu}(100)$ 、 $\text{Cu}(100)\text{-}p(2 \times 2)\text{O}$  的表面结构见图 1, 修饰氧位于铜表面的穴位。

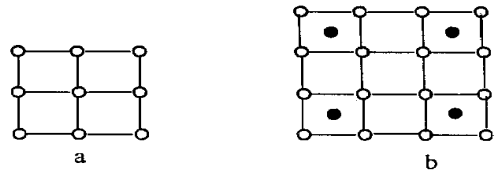


图 1 a.  $\text{Cu}(100)$ 和 b.  $\text{Cu}(100)\text{-}p(2 \times 2)\text{O}$  的表面结构

a: 金属原子, 修饰氧位于  $\text{Cu}(100)$ 空位

Fig. 1 Surface structures of a  $\text{Cu}(100)$  and

b  $\text{Cu}(100)\text{-}p(2 \times 2)\text{O}$

a: metal atoms, the modifier O is in the hollow positions of  $\text{Cu}(100)$

## 3 结果与讨论

### 3.1 清洁及氧修饰 $\text{Cu}(100)$ 表面上物种的化学吸附热

分别计算了清洁  $\text{Cu}(100)$ 及氧修饰  $\text{Cu}(100)\text{-}p(2 \times 2)\text{O}$ 表面上各吸附物种的化学吸附热列于表 1。由表 1 可见, 与清洁铜表面相比, 氧修饰表面上物种的化学吸附热变小, 除

表 1 化学吸附热  $Q$ 和各种吸附质  $\text{Cu}(100)$ 及  $\text{Cu}(100)\text{-}p(2 \times 2)\text{O}$ 表面上气相总键能  $D$  (kJ/mol)

Table 1 Heats of chemisorption  $Q$  and total bond energies in gas-phase  $D$  on  $\text{Cu}(100)$  and  $\text{Cu}(100)\text{-}p(2 \times 2)\text{O}$  surfaces for various adsorbates (kJ/mol)

Adsorbate	Coordination type <sup>a</sup>	$D$	$\text{Cu}(100)$		$\text{Cu}(100)\text{-}p(2 \times 2)\text{O}$	
			$Q$	$Q_{\text{T}}$	$Q_{\text{B}}$	$Q_{\text{H}}$
C	-	-	502 <sup>[12]</sup>	256	382	395
O	-	-	431 <sup>[12]</sup>	223	319	323
H	-	-	234 <sup>[12]</sup>	107	147	136
CO	$\eta^{1s_1}$	1075	50	27	17	10
CO <sub>2</sub>	$\eta^{2s_2}$	1607	21	17	-	-
H <sub>2</sub> O	$\eta^{1s_1}$	920	50	27	17	10
OH	$\eta^{1s_4}$	427	218	98	133	122
H <sub>2</sub>	$\eta^{2s_2}$	435	21	14	-	-
HCOO <sup>b</sup>	$\eta^{2s_2}$	1607	247	154	-	-

a. Denotes coordination types of adspecies on the clean  $\text{Cu}(110)$  surface.

b. Two equal oxygen atoms are supposed to be the on-top sites for  $\eta^{2s_2}$  adsorbed species.

CO 的优势吸附位仍为穴位外, 其它原子和自由基如 H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> 等物种的优势位均为桥位; 对吸附方式为  $\eta^{1\mu}$  分子物种如 CO<sub>s</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>s</sub>, 在清洁及氧修饰铜表面上的优势吸附位均为顶位。在计算清洁及氧修饰铜表面上 WGS 反应中各可能基元反应的活化能时, 采用优势吸附位上的化学吸附热即物种的最大化学吸附热。

### 3.2 清洁及氧修饰 Cu(100)表面上 WGS 反应的能量学

表 2 为清洁及氧修饰 Cu(100)表面上 WGS 反应中按表面氧化还原机理及甲酸根机理列出的各种可能基元反应的活化能。

表 2 在 Cu(100)和 Cu(100)-p(2×2)O 表面上正向和反向基元反应活化能  $\Delta E_f^\ddagger$  和  $\Delta E_r^\ddagger$  (kJ/mol)<sup>a</sup>

Table 2 Activation barriers of elementary reactions on Cu(100) and Cu(100)-p(2×2)O surface for forward  $\Delta E_f^\ddagger$  and reverse  $\Delta E_r^\ddagger$  directions (kJ/mol)<sup>a</sup>

No.	Reactions	Cu(100)		Cu(100)-p(2×2)O	
		$\Delta E_f^\ddagger$	$\Delta E_r^\ddagger$	$\Delta E_f^\ddagger$	$\Delta E_r^\ddagger$
Surface redox mechanism					
1	H <sub>2</sub> O <sub>g</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>s</sub>	0	50	0	27
2	H <sub>2</sub> O <sub>s</sub> → O <sub>Hs</sub> + H <sub>s</sub>	102	11	240	0
3	O <sub>Hs</sub> → O <sub>s</sub> + H <sub>s</sub>	66	86	96	6
4	CO <sub>s</sub> + O <sub>Hs</sub> → CO <sub>2s</sub> + H <sub>s</sub>	0	92	0	109
5	CO <sub>s</sub> + O <sub>s</sub> → CO <sub>2s</sub>	24	96	8	207
6	H <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → H <sub>2s</sub>	65	52	0	155
7	H <sub>2s</sub> → H <sub>2g</sub>	21	0	14	0
8	CO <sub>2s</sub> → CO <sub>2g</sub>	21	0	17	0
Formae mechanism					
1'	H <sub>2</sub> O <sub>g</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>s</sub>	0	50	0	27
2'	H <sub>2</sub> O <sub>s</sub> → O <sub>Hs</sub> + H <sub>s</sub>	102	11	240	0
3'	CO <sub>s</sub> + O <sub>Hs</sub> → HCOO <sub>s</sub>	0	84	0	99
4'	HCOO <sub>s</sub> → CO <sub>2s</sub> + H <sub>s</sub>	6	14	3	13
5'	H <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → H <sub>2s</sub>	65	52	0	155
6'	H <sub>2s</sub> → H <sub>2g</sub>	21	0	14	0
7'	CO <sub>2s</sub> → CO <sub>2g</sub>	21	0	17	0

a. The activation barriers are calculated on the basis of thermodynamic parameters at 298K.

表面氧化还原及甲酸根机理中都包含水解离吸附的基元步骤。在清洁 Cu(100)表面上, 吸附态水解离至 O<sub>Hs</sub>和 H<sub>s</sub>的正向活化能垒为 102kJ/mol, O<sub>Hs</sub>进一步解离为 O<sub>s</sub>和 H<sub>s</sub>的正向活化能为 66kJ/mol。CO<sub>s</sub>和 O<sub>Hs</sub>可发生两种类型的反应: 其一生成 CO<sub>2s</sub>和 H<sub>s</sub> (表面氧化还原机理), 该反应为零活化能反应; 其二生成 HCOO<sub>s</sub> (甲酸根机理), 亦为零活化能反应。HCOO<sub>s</sub>进一步分解为 CO<sub>2s</sub>和 H<sub>s</sub>的正向活化能仅为 6kJ/mol。可见, CO<sub>s</sub>和 O<sub>Hs</sub>反应直接生成 CO<sub>2s</sub>和 H<sub>s</sub>仅比经由 HCOO<sub>s</sub>再生成 CO<sub>2s</sub>和 H<sub>s</sub>的途径在能量上稍为有利。因此, 从能量学角度看, WGS 反应有可能同时按表面氧化还原和甲酸根两种机理进行。在表面氧化还原机理中, CO 氧化生成 CO<sub>2</sub>有两种可能的途径: 一种是与 O<sub>Hs</sub>反应; 另一种是与 O<sub>s</sub>反应。与前者为一零活化能反应相比, 后者需越过 24kJ/mol 的活化能垒, 且 O<sub>Hs</sub>进一步解离至 O<sub>s</sub>和 H<sub>s</sub>的活化能更高达 66kJ/mol。由此可以认为, 在表面氧化还原机理中, CO 主要由 O<sub>Hs</sub>氧化为 CO<sub>2</sub>。在清洁 Cu(100)表面上, 两种机理中活化能最大的基元步骤均为 H<sub>2</sub>O<sub>s</sub> → O<sub>Hs</sub>+ H<sub>s</sub>,

从能量学角度判断该反应步骤有可能是 WGS 反应的速控步骤。由于这是一步断 O-H 键反应, 可以预料用  $D_2O$  代替  $H_2O$  进行 WGS 反应将会观察到正氘同位素效应。Shidohe 和 Iwasawa 曾报道在 443K 的反应温度下,  $H_2O + CO$  的反应速率约为  $D_2O + CO$  反应的 1.9 倍<sup>[8]</sup>, 即 WGS 反应存在显著的正氘同位素效应, 这与本文的推论是一致的。

在氧修饰  $Cu(100) - p(2 \times 2)O$  表面上,  $HCOOs$  分解生成  $CO_2s$  和  $H_s$  的活化能为  $3kJ/mol$ , 比清洁  $Cu(100)$  表面上的略有减小。类似地,  $CO_s$  和  $O H_s$  反应直接生成  $CO_2s$  和  $H_s$  也仅比经由  $HCOOs$  再生成  $CO_2s$  和  $O H_s$  的途径在能量上稍为有利。因此, 在部分氧化的铜表面上, WGS 反应同样有可能按表面氧化还原和甲酸根两种机理进行。在氧修饰  $Cu(100) - p(2 \times 2)O$  表面上, 活化能最大的基元反应步骤也为吸附态水解离生成  $O H_s$  和  $H_s$  这一反应, 其活化能高达  $240kJ/mol$ , 是清洁  $Cu(100)$  表面上的两倍还多;  $O H_s$  进一步解离为  $O_s$  和  $H_s$  的活化能也显著高于清洁  $Cu(100)$  表面。因此, 与清洁铜表面相比, 在氧修饰  $Cu(100) - p(2 \times 2)O$  表面即部分氧化的铜表面上 WGS 反应是不利的, 这支持了  $Cu^0$  是 WGS 反应的活性位的观点。

### 参考文献

- [1] Newsome D S *Catal. Rev. Sci.*, 1980, **21**: 275
- [2] Herwijnen T van, Jong W A. *J. Catal.*, 1980, **63**: 83
- [3] Grenoble D C, Estadt M M, Ollis D F. *J. Catal.*, 1981, **67**: 90
- [4] Fiolitis E, Hofmann H. *J. Catal.*, 1983, **80**: 328
- [5] Campbell C T, Daube K A. *J. Catal.*, 1987, **104**: 109
- [6] Samlmi T, Hakarainen R. *App. Catal.*, 1989, **49**: 285
- [7] Nakamura J, Campbell J M, Campbell C T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**: 2725
- [8] Shido T, Iwasawa Y. *J. Catal.*, 1993, **41**: 71
- [9] Yuniyeva T M, Minyukova T P. *Ract. Kinet. Catal. Lett.*, 1985, **29**: 55
- [10] Chinchin G C, Spencer M S, Waugh K C, et al. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1987, **83**: 2193
- [11] Torras J, Rucart J M, Illas F, et al. *Surf. Sci.*, 1993, **297**: 57
- [12] Shustorovich E. *Adv. in Catal.*, 1991, **37**: 101
- [13] Zhao Bying (赵壁英), Wu Nianzu (吴念祖). 金属的化学吸附和催化作用导论, 北京大学出版社, 北京, 1991
- [14] Wu Qinghui (吴清辉). 表面化学与多相催化, 化学工业出版社, 北京, 1991: 221

# Reaction Energetics for Water–Gas Shift Reaction over the Clean and the Oxygen–modified Cu (100) surfaces —— Studied by the Bond Order Conservation Approach<sup>\*</sup>

Wu Tinghua<sup>\*\*</sup> Xia Wensheng Wang Haiyou Wang Zhongquan  
Zhang Hongbin Wan Huilin Cai Qirui

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

**Abstract** Clean and Oxygen–modified Cu(100) surfaces have been used to model the metallic and the partially oxidized copper surfaces respectively. Activation energies for elementary reactions involved in the water–gas shift (WGS) reaction over Cu(100) and Cu(100)-p(2×2)O surface have been calculated using bond order conservation–Morse potential approach. Judging by the activation energies, we concluded (i) WGS reaction proceeds via both surface redox and formate mechanisms; (ii) COs is mainly oxidized to CO<sub>2</sub>s by OHs rather than by Os; (iii) the dissociative adsorption of water is expected to be the rate-determining step; (iv) WGS reaction is more favorable over the metallic copper surface than that over the partially oxidized copper surface.

**Keywords** Copper surface Water–gas shift reaction Reaction energetics Bond order conservation approach

\* Project supported by the National National Science Foundation of China.

\*\* To whom correspondence should be addressed.