

# 清洁及氧修饰 Cu(100)表面上 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应的能量学\*

汪海有 夏文生 万惠霖

区泽棠

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门, 361005) (香港浸会大学化学系, 香港)

**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 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应的能量学. 计算结果表明: 在两种表面上, CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应的优势反应途径均为“CO<sub>2,s</sub> → HCOO<sub>s</sub> → H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub> → CH<sub>3</sub>O<sub>s</sub> → CH<sub>3</sub>OH<sub>s</sub>”; 与清洁铜表面上的相应基元步骤相比, 在 Cu(100)-p(2×2)O 表面上甲醇合成反应各基元步骤具有更低的活化能; HCOO<sub>s</sub> 是含碳产物 CH<sub>3</sub>OH、CO 共同的前驱中间体, 甲醇选择性由 HCOO<sub>s</sub> 的氢解反应与其解离生成 CO<sub>s</sub> 及 OH<sub>s</sub> 竞争反应的相对速率决定; 在清洁铜表面上, HCOO<sub>s</sub> 的氢解反应与其解离生成 CO<sub>s</sub> 及 OH<sub>s</sub> 竞争反应具有相似的活化能, 而在氧修饰铜表面上, 前者的活化能显著低于后者. 因此, 从反应能量学角度看, 甲醇合成反应在部分氧化态铜表面上比在金属态铜表面上更有利.

**关键词** 铜表面, CO<sub>2</sub> 加氢, 甲醇合成, 反应能量学, 键级守恒方法

**分类号** O643.3

近年来, 由铜基催化剂催化 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 合成甲醇作为一条有效利用 CO<sub>2</sub> 的潜在途径受到了广泛的重视<sup>[1~12]</sup>. 该过程生成的含碳产物主要有甲醇和一氧化碳, 分别是甲醇合成反应(1)和逆水汽变换反应(2)的反应产物, 前者是放热反应, 后者是吸热反应:



宏观上, 甲醇选择性由(1)、(2)两个竞争反应的相对速率决定, 但微观的竞争反应步骤尚不十分清楚.

文献普遍认为 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇的反应机理中甲酸根(CO<sub>2</sub> 第一步加氢产物)是重要的反应中间物种<sup>[4~6]</sup>, 但由甲酸根至甲醇过程中经历了哪些中间物种仍有不同的看法. Baiker 等<sup>[4]</sup>提出其间经历的中间物种依次是 CO<sub>s</sub>、H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub>、CH<sub>3</sub>O<sub>s</sub>; 陈林枫和黄开辉<sup>[7]</sup>认为中间物种依次为 HCO<sub>s</sub>、H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub>、CH<sub>3</sub>O<sub>s</sub>; Millar 等<sup>[5]</sup>、毛利群等<sup>[8]</sup>则认为中间物种依次是 H<sub>2</sub>CO<sub>2,s</sub>、H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub>、CH<sub>3</sub>O<sub>s</sub>.

关于催化剂的活性位亦存在诸多争论. Rasmussen 等<sup>[9]</sup>、Yoshihara 等<sup>[10]</sup>声称无证据表明 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应后有氧化态的铜存在, 认为金属态铜是甲醇合成反应的活性位. Szanyi 和 Goodman<sup>[11]</sup>报道氧化了的 Cu(100)表面具有比无氧化的 Cu(100)表面高两倍的甲醇合成活性, 并将后者的低活性归于离子铜的低溶度. Nakamura 等<sup>[12]</sup>将 ZnO 对甲醇合成反应的促进作用归因于其对 Cu/ZnO 基催化剂中 Cu、ZnO 界面上的 Cu<sup>+</sup>物种的稳定作用, 提

收稿日期: 1996-09-02. 联系人及第一作者: 汪海有, 男, 32岁, 博士, 副教授.

\* 国家自然科学基金及香港浸会大学 FRG 研究基金资助课题.

出 Cu<sup>+</sup> 是催化剂的活性位。

Torras 等<sup>[13]</sup>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, 结果表明这种成键是高度离子性的, 即在原子氧吸附(修饰)的 Cu(100)表面, 铜不再是零价的而是带有部分正电荷。Chinchen 等<sup>[14]</sup>曾指出具有 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-Morse 势方法计算了 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应中反应物、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 Cu<sup>0</sup>、Cu<sup>δ+</sup> 对 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应的反应性能, 并探索了 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应的优势反应途径。

## 1 计算方法

### 1.1 键级守恒-Morse 势方法

键级守恒-Morse 势(简称为 BOC-MP)方法<sup>[15]</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 M<sub>n</sub>-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) M<sub>n</sub>-A 中 n 为最邻近金属原子。

根据上述假设且不考虑吸附质之间的相互作用, 从化学吸附热、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。详细计算公式参见文献<sup>[15]</sup>。

### 1.2 计算模型

以 p(2×2)O 模拟氧覆盖度 θ 为 0.25 的 Cu(100)面, Cu(100)、Cu(100)-p(2×2)O 的表面结构见图 1(A)、(B), 修饰氧位于铜表面的穴位。

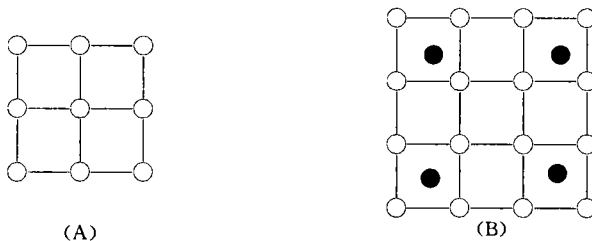


Fig. 1 Surface structures of Cu(100)(A) and Cu(100)-p(2×2)O(B)

Metal atoms are shown as open circles and the modified O is at the hollow positions of Cu(100).

## 2 结果与讨论

### 2.1 清洁及氧修饰 Cu(100)表面上物种的化学吸附热

分别计算了清洁 Cu(100)及氧修饰 Cu(100)-p(2×2)O 表面上各吸附物种的化学吸附热(表 1)。由表 1 可见, 与清洁铜表面相比, 氧修饰铜表面上物种的化学吸附热变小, 除 C、O 的优势吸附位仍为穴位外, 其它原子和自由基如 H、OH、HCO、CH<sub>3</sub>O 等物种的优势位均为桥位; 对吸附方式为 η<sup>1</sup>μ<sub>1</sub> 分子物种, 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 CO<sub>2</sub> 加氢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该物种的最大化学吸附热。

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

Adsorbate	Coordination type <sup>a</sup>	$D$	Cu(100)		Cu(100)- $p(2 \times 2)$ O	
			$Q$	$Q_T$	$Q_B$	$Q_H$
C	—	—	502 <sup>b</sup>	265	382	395
O	—	—	431 <sup>b</sup>	223	319	323
H	—	—	234 <sup>b</sup>	107	147	136
CO	$\eta^1 \mu_1$	1 075	50	27	17	10
CO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	$\eta^2 \mu_2$	1 607	21	17	—	—
H <sub>2</sub> CO	$\eta^1 \mu_1$	1 510	63	38	25	15
CH <sub>3</sub> OH	$\eta^1 \mu_1$	2 038	59	34	23	13
H <sub>2</sub> O	$\eta^1 \mu_1$	920	50	27	17	10
OH	$\eta^1 \mu_4$	427	218	98	133	122
HCO	$\eta^1 \mu_4$	1 146	109	37	48	40
HCOO <sup>c</sup>	$\eta^2 \mu_2$	1 607	247	154	—	—
CH <sub>3</sub> O	$\eta^1 \mu_4$	1 602	230	105	143	132

a. Denotes coordination types of adspecies on the clean Cu(100) surface; b. Experimental values<sup>[15]</sup>; c. Two equal oxygen atoms are supposed to be at the on-top sites for  $\eta^2 \mu_2$  adsorbed species.

## 2.2 清洁及氧修饰 Cu(100) 表面上 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应的能量学

表 2 列出了清洁及氧修饰 Cu(100) 表面上 CO<sub>2</sub> 加氢反应中各种可能基元反应的活化能。

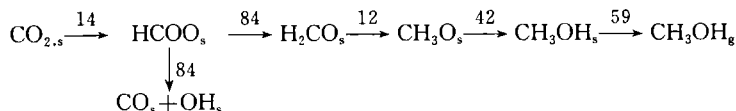
**Table 2 Activation barriers of elementary reactions on Cu(100) and Cu(100)- $p(2 \times 2)$ O surfaces for forward ( $\Delta E_f^*$ ) and reverse ( $\Delta E_r^*$ ) directions (kJ/mol) \***

No.	Reaction	Cu(100)		Cu(100)- $p(2 \times 2)$ O	
		$\Delta E_f^*$	$\Delta E_r^*$	$\Delta E_f^*$	$\Delta E_r^*$
1	CO <sub>2,g</sub> → CO <sub>2,s</sub>	0	21	0	17
2	CO <sub>2,s</sub> → CO <sub>s</sub> + O <sub>s</sub>	72	0	199	0
3	CO <sub>2,s</sub> + H <sub>s</sub> → CO <sub>s</sub> + OH <sub>s</sub>	92	0	109	0
4	CO <sub>2,s</sub> + H <sub>s</sub> → HCOO <sub>s</sub>	14	6	13	3
5	HCOO <sub>s</sub> → HCO <sub>s</sub> + O <sub>s</sub>	168	0	244	0
6	HCOO <sub>s</sub> → CO <sub>s</sub> + OH <sub>s</sub>	84	0	99	0
7	HCOO <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → H <sub>2</sub> CO <sub>s</sub> + O <sub>s</sub>	84	0	37	0
8	H <sub>2</sub> CO <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>s</sub>	12	37	0	50
9	CH <sub>3</sub> O <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → CH <sub>3</sub> OH <sub>s</sub>	42	73	0	180
10	CH <sub>3</sub> OH <sub>s</sub> → CH <sub>3</sub> OH <sub>g</sub>	59	0	34	0
11	O <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → OH <sub>s</sub>	86	66	6	96
12	OH <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>s</sub>	11	102	0	240
13	CO <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → HCO <sub>s</sub>	104	0	55	0
14	HCO <sub>s</sub> + H <sub>s</sub> → H <sub>2</sub> CO <sub>s</sub>	0	84	0	207

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

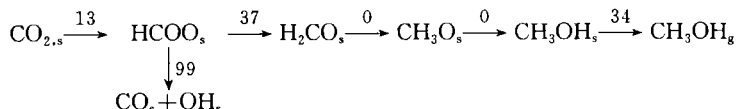
在清洁 Cu(100) 表面上, 吸附态的 CO<sub>2,s</sub> 可发生 3 种可能的反应(反应 2—4): 直接解离生成 CO<sub>s</sub> 及 O<sub>s</sub>、氢解离生成 CO<sub>s</sub> 及 OH<sub>s</sub>、部分加氢生成 HCOO<sub>s</sub>, 三者活化能分别为 72、92、14 kJ/mol. 因此, 部分加氢反应在能量上最有利. 此外, 由于 CO<sub>2,s</sub> 的脱附活化能为 21 kJ/mol, 只有 CO<sub>2,s</sub> 部分加氢反应的活化能比它小, 这意味着 CO<sub>2,s</sub> 部分加氢反应作为 CO<sub>2,s</sub> 的第一步反应可以进行. 部分加氢产物 HCOO<sub>s</sub> 也可发生 3 种可能的反应(反应 5—7): 直接解离生成 HCO<sub>s</sub> 及 O<sub>s</sub>、直接解离生成 CO<sub>s</sub> 及 OH<sub>s</sub>、氢解生成 H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub> 及 O<sub>s</sub>, 三者活化能分别为 168、84、84 kJ/mol, 后二者在能量上较有利并具有相似的活化能. HCOO<sub>s</sub> 的氢解产物 H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub> 在随后的两步加氢反应(反应 8, 9)中具有较低的活化能, 活化能值分别为 12、42 kJ/mol. 由于

HCOO<sub>s</sub> 的氢解反应与其直接解离生成 CO<sub>s</sub> 及 OH<sub>s</sub> 反应具有相似的活化能, CO<sub>2,s</sub> 经由 CO<sub>s</sub>、HCO<sub>s</sub>、H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub> 等中间体生成甲醇也是一种可能的途径. 但由表 2 可见, CO<sub>s</sub> 部分加氢生成 HCO<sub>s</sub> (反应 13) 的活化能为 104 kJ/mol, 明显大于 CO<sub>s</sub> 的脱附活化能 50 kJ/mol. 据此可认为 CO<sub>2,s</sub> 经由 CO<sub>s</sub>、HCO<sub>s</sub>、H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub> 等中间体生成甲醇是次要途径. 根据上述分析, CO<sub>2</sub> 加氢的优势反应途径可表示为:



在铜基催化剂上的 CO<sub>2</sub> 加氢反应中, CH<sub>3</sub>OH、CO 是主要的含碳产物, 宏观上两者选择性由甲醇合成和逆水汽变换竞争反应决定. 由上述途径可见, HCOO<sub>s</sub> 是 CH<sub>3</sub>OH、CO 共同的前驱中间体; 在微观上, 决定 CH<sub>3</sub>OH、CO 选择性的是 HCOO<sub>s</sub> 的氢解与其解离生成 CO<sub>s</sub> 及 OH<sub>s</sub> 的竞争反应的相对速率.

与清洁 Cu(100) 表面相似, 在氧修饰 Cu(100)-p(2×2)O 表面上 CO<sub>2</sub> 加氢的优势反应途径亦为:



在氧修饰 Cu(100)-p(2×2)O 表面上, 甲醇生成反应中每一基元反应步骤的活化能均低于清洁 Cu(100) 表面上的相应步骤. 此外, 在氧修饰 Cu(100)-p(2×2)O 表面上, HCOO<sub>s</sub> 直接解离生成 CO<sub>s</sub> 及 OH<sub>s</sub>、氢解生成 H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub> 及 O<sub>s</sub> 两步反应的活化能分别为 99、37 kJ/mol, 与清洁 Cu(100) 表面的相应步骤相比, 前者活化能增大, 后者活化能显著减小, 即 HCOO<sub>s</sub> 的氢解反应变得更为有利, 即甲醇合成反应相对于 CO 生成反应更为有利. 上述结果表明, 与清洁铜表面相比, 在氧修饰 Cu(100)-p(2×2)O 表面即部分氧化的铜表面上甲醇合成反应更为有利, 这支持了 Cu<sup>δ+</sup> 是甲醇合成反应的活性位的观点. Fujitani 等<sup>[16]</sup>报道 Zn 沉积 Cu(111) 表面上的 CO<sub>2</sub> 加氢反应中, 在 0 < Q<sub>Zn</sub> < 0.3 范围内, 铜表面上 ZnO<sub>x</sub> 通过产生新活性位如 Cu<sup>+</sup>-O-Zn<sup>n+</sup> 物种极大地促进了甲醇生成反应的活性和选择性. 这与本文的结论相符.

此外, 在清洁及氧修饰 Cu(100) 表面上, 甲醇生成反应中活化能最大的基元步骤均为 HCOO<sub>s</sub> + H<sub>s</sub> → H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub> + O<sub>s</sub>, 从能量学角度判断该反应步骤有可能是甲醇合成反应的速控步骤. 由于这是一步加氢反应, 可以预料用 D<sub>2</sub> 代替 H<sub>2</sub> 进行甲醇合成反应将会观察到氘逆同位素效应. Russell 等<sup>[17]</sup>的实验结果表明在 O 预吸附 Cu(111)(O/Cu = 0.084) 表面上, 部分甲醇经由 HCOO<sub>s</sub> 分解至 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>; 当用 CD<sub>3</sub>OH 代替 CH<sub>3</sub>OH 反应时, 该反应表现出氘正同位素效应. 既然甲醇分解至 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 是 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 合成甲醇反应的逆反应, 根据微观可逆性原理, Russell 等<sup>[17]</sup>的实验结果与本文的推论一致.

## 参 考 文 献

- 1 Lee J. S., Lee K. H., Lee S. Y. *et al.* J. Catal., 1993, **144**: 414
- 2 Nitta Y., Suwata O., Ikeda Y. *et al.* Catal. Lett., 1994, **26**: 345
- 3 Fujitani T., Saito M., Kanai Y. *et al.* Catal. Lett., 1994, **25**: 271
- 4 Baiker A., Kilo M., Maciejewski M. *et al.* Proc. 10th ICC, Budapest, 1992: 1 257
- 5 Millar G. J., Rochester C. H., Waugh K. C. Catal. Lett., 1992, **14**: 289
- 6 Clarke D. B., Lee D. K., Sandoval M. J. *et al.* J. Catal., 1994, **150**: 81

- 7 CHEN Lin-Feng(陈林枫), HUANG Kai-Hui(黄开辉). Chinese J. Catal. (催化学报), 1989, **10**: 14
- 8 MAO Li-Qun(毛利群), XU Zheng(徐征), QIAN Zai-Hu(千载虎) *et al.*. Chinese J. Catal. (催化学报), 1992, **13**: 187
- 9 Rasmussen P. B., Holmblad P. M., Askgaard T. *et al.*. Catal. Lett., 1994, **26**: 373
- 10 Yoshihara J., Parker S. C., Schafer A. *et al.*. Catal. Lett., 1995, **31**: 313
- 11 Szanyi J., Goodman D. W. Catal. Lett., 1990, **10**: 383
- 12 Nakamura J., Nakamura I., Uchijima T. *et al.*. Catal. Lett., 1995, **31**: 325
- 13 Torras J., Ricart J. M., Illas F. *et al.*. Surf. Sci., 1993, **297**: 57
- 14 Chinchin G. C., Spencer M. S., Waugh K. C. *et al.*. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1987, **83**: 2 193
- 15 Shustorovich E. Adv. in Catal., 1991, **37**: 101
- 16 Fujitani T., Nakamura I., Watanabe T. *et al.*. Catal. Lett., 1995, **35**: 297
- 17 Russell Jr. J. N., Gates S. M., Yates Jr. J. T. Surf. Sci., 1985, **163**: 516

## Reaction Energetics for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over the Clean and the Oxygen-Modified Cu(100) Surfaces

WANG Hai-You\*, XIA Wen-Sheng, WAN Hui-Lin

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

AU Chak-Tong

*(Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon, Hong Kong)*

**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 methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over Cu(100) and Cu(100)-*p*(2×2) O surfaces have been calculated using bond order conservation-Morse potential approach. The following conclusions have been obtained: the main pathway for methanol formation can be expressed as “CO<sub>2,s</sub>→HCOO<sub>s</sub>→H<sub>2</sub>CO<sub>s</sub>→CH<sub>3</sub>O<sub>s</sub>→CH<sub>3</sub>OH<sub>s</sub>”; In comparison with that over the clean Cu(100) surface, each elementary reaction involved in methanol synthesis has a lower activation energy over the oxygen-modified Cu(100) surface; HCOO<sub>s</sub> is the common precursor intermediate for methanol and CO formations and the selectivity of methanol is governed by the relative reaction rate of hydrogenolysis of formate to the dissociation of formate (to CO<sub>s</sub>+OH<sub>s</sub>); Over the clean Cu(100) surface, the activation energy for formate hydrogenolysis is similar to that for formate dissociation to CO<sub>s</sub> and OH<sub>s</sub>, while the former is much lower than the latter over the oxygen-modified Cu(100) surface. Judging by the activation energies, we conclude that methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> is more favorable over the partially oxidized copper surface than that over the metallic copper surface.

**Keywords** Copper surface, Hydrogenation of CO<sub>2</sub>, Methanol synthesis, Reaction energetics, Bond order conservation approach

(Ed.: Y, X)