Pd 催化甲醇裂解制氢的反应机理

倪哲明* 毛江洪 潘国祥 胥倩 李小年

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 基于密度泛函理论(DFT), 研究了甲醇在 Pd(111)面上首先发生 O—H键断裂的反应历程($\text{CH}_3\text{OH}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CHO}(\text{s}) + 3\text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}(\text{s}) + 4\text{H}(\text{s})$). 优化了裂解过程中各反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型, 获得了反应路径上各物种的吸附能及各基元反应的活化能数据. 另外, 对甲醇发生 C—O键断裂生成 $\text{CH}_3(\text{s})$ 和 $\text{OH}(\text{s})$ 的分解过程也进行了模拟计算. 计算结果表明, O—H键的断裂(活化能为 $103.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)比 C—O键的断裂(活化能为 $249.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)更容易; 甲醇在 Pd(111)面上裂解的主要反应历程是: 甲醇首先发生 O—H键的断裂, 生成甲氧基中间体($\text{CH}_3\text{O}(\text{s})$), 然后甲氧基中间体再逐步脱氢生成 $\text{CO}(\text{s})$ 和 $\text{H}(\text{s})$. 甲醇发生 O—H键断裂的活化能为 $103.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 甲氧基上脱氢的活化能为 $106.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两者均有可能是整个裂解反应的速控步骤.

关键词: 甲醇裂解; 反应机理; 密度泛函理论; 过渡态

中图分类号: O641

Mechanism of Palladium-Catalyzed Methanol Decomposition for Hydrogen Production

NI Zhe-Ming* MAO Jiang-Hong PAN Guo-Xiang XU Qian LI Xiao-Nian

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: The reaction pathway of methanol decomposition ($\text{CH}_3\text{OH}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CHO}(\text{s}) + 3\text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}(\text{s}) + 4\text{H}(\text{s})$) on Pd(111) surfaces was studied using density functional theory (DFT). Geometries of reactants, intermediates, transition states and products were calculated. Adsorption energies of possible species and activation energy barriers of possible elementary reactions involved in the mechanism were obtained in this work. In addition, we studied the reaction mechanism for C—O bond scission in methanol decomposition, which led to the formation of $\text{CH}_3(\text{s})$ and $\text{OH}(\text{s})$. Results show that O—H bond scission (with an activation energy barrier of $103.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) requires less energy than C—O bond scission (with an activation energy barrier of $249.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). The major reaction pathway on Pd(111) surfaces involves O—H bond scission in CH_3OH and then a further decomposition of the resultant methoxy intermediate to $\text{CO}(\text{s})$ and $\text{H}(\text{s})$ via sequential hydrogen abstraction from $\text{CH}_3\text{O}(\text{s})$. O—H bond scission in methanol and hydrogen abstraction from the methoxy group are possible rate-determining steps for this decomposition with activation energy barriers of 103.1 and $106.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively.

Key Words: Methanol decomposition; Reaction mechanism; Density functional theory; Transition state

进入 21 世纪之后, 人类面临着能源与环境两大问题. 一方面, 随着石油和煤的开采, 其资源总量在不断减少; 另一方面, 以汽油为燃料的汽车尾气

已经成为大气污染的主要来源^[1,2]. 鉴于这种情况, 各国都在积极寻找来源充足并且对环境与健康危害更小的石油替代品, 甲醇是其中很有可能代替汽油

Received: December 5, 2008; Revised: January 25, 2009; Published on Web: March 4, 2009.

*Corresponding author. Email: jchx@zjut.edu.cn; Tel: +86571-88320373.

浙江省科技厅(2007C1109)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

作为汽车燃料的一种新型燃料^[3]. 甲醇直接分解成 CO 与 H₂ 的反应可用于工业废气的回收利用和新型汽车燃料, 一直是实验研究的热点^[4]. 目前, 对该反应研究较多的是在催化剂的开发上. 甲醇裂解所使用的催化剂^[5]主要分为三类: 一是铜基催化剂; 二是贵金属催化剂(以 Pd 和 Pt 基催化剂为主); 三是镍系催化剂. 由于贵金属催化剂有着很好的活性、选择性和稳定性而受到国内外研究者的关注. 目前在催化剂方面的研究已取得了一定的突破, 但仍存在一些问题, 尽快研制出低温高效的催化剂尤为重要. 为此, 很有必要对甲醇裂解催化反应机理作进一步的了解. 陈文凯等^[5]用密度泛函理论研究了甲醇分子在 Au(111)面上的吸附行为, 结果表明, 甲醇的解离首先是 O—H键断裂, 然后生成甲氧基中间体. Wang 等^[6,7]用密度泛函理论对甲醇在 Ni(111)、Ni(100)面上的解离进行了研究, 结果表明, O—H键与 C—O键、C—H键相比更容易先断裂, 甲氧基上氢的脱离是整个反应的速控步骤. Greeley 等^[8,9]用密度泛函理论研究了甲醇在 Cu(111)、Pt(111)面上的解离, 认为在 Cu(111)面上, 甲氧基脱氢是整个反应的速控步骤; 认为在 Pt(111)面上, 羟基氢的脱离是整个反应的速控步骤. 到目前为止, Pd 作为甲醇裂解催化剂因其受毒物和热影响较小而引起广泛关注, 并且已有很多的相关实验研究报道. Davis 等^[10]研究了甲醇在 Pd(111)面上的分解反应, 推测该反应是通过甲氧基中间体然后逐步脱氢的过程. Rebholz 等^[11,12]用实验方法研究了 Pd(111)单晶表面上甲醇分解反应, 通过静态二次离子质谱(SSIMS)、X 射线光电子光谱(XPS)、程序升温脱附(TPD)和脉冲场解析质谱(PFDMS)检测到的吸附中间体和产物来推测甲醇分解成 CO 和 H₂ 要经过被吸附的甲氧基的逐步脱氢的过程. Cabilla 等^[13]用 FT-IR 研究了甲醇在洁净或 Ca 改性的 Pd/SiO₂ 上的吸附和反应, 得出该反应历经 O—H键与 C—O键断裂两种途径. 尽管人们

对 Pd 催化甲醇裂解反应进行了大量的实验研究, 但其理论研究报道较少. Zhang 等^[14]用密度泛函理论针对甲醇在 Pd 催化剂表面上第一步到底是先发生 C—O 键断裂还是先发生 O—H键断裂进行了研究, 得出甲醇第一步先发生 O—H键断裂更容易. 为了了解整个分解反应的具体过程, 我们在前人的基础上, 构建了 Pd(111)表面的周期性模型, 采用密度泛函理论方法, 从分子水平上对整个裂解反应历程进行模拟, 为寻找新型高效的催化剂提供理论依据.

1 计算模型与方法

1.1 模型建立

在计算中选取三层平板厚度和(3×3)超晶胞模型来模拟 Pd(111)表面, 相邻两层平板间的真空层厚度为 1 nm, 以确保平板中的分子间相互作用足够小. Pd(111)表面的吸附位置一般有四种: 顶位(top)、桥位(bridge)、六角密积(fcc)和面心立方(hcp)(如图 1 所示). 在计算模型中, 每一层有 9 个 Pd 原子.

1.2 模拟方法

全部计算使用 Accelrys 公司的 Materials Studio 4.1 软件中的 DMol³ 模块^[15,16]. 计算中对内层电子作冻结芯处理, 采用 ECP 赝势^[5]; 价电子波函数采用双数值基组加极化函数展开(DNP)^[5]; 交换相关势采用广义梯度近似(GGA)和 Perdew-Wang-91 泛函相结合的方法(GGA-PW91)^[17,18]; 计算过程中使用 3×3×1 的 K 点设置, 优化收敛精度取程序内定值; 构型优化时底物没有固定. 据文献[19]报道, 自旋极化对吸附构型影响很小, 所以在构型优化时不考虑自旋极化. 但是为了解决不考虑自旋极化带来吸附能高估的问题, 在计算能量的时候考虑了自旋极化. 过渡态计算使用完全线性同步和二次同步变换(complete LST/QST)方法^[20].

采用上述方法对自由 CH₃OH 分子进行几何构型优化, 计算得到的自由 CH₃OH 分子的几何构型

图 1 Pd(111)表面的顶视图(a)和侧视图(b)

Fig.1 Top view (a) and side view (b) of Pd(111) surface

表 1 甲醇在 Pd(111)表面上裂解后各物种的几何构型参数及吸附能
Table 1 Geometric parameters and adsorption energies for species during methanol decomposition on Pd(111)

Species	Preferred site	Atom(A) bonded to Pd	$R(\text{Pd}-\text{A})/\text{nm}$	$R(\text{O}-\text{H})/\text{nm}$	$R(\text{C}-\text{O})/\text{nm}$	$R(\text{C}-\text{H})/\text{nm}$	$E_{\text{ads}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
free-CH ₃ OH	—	—	—	0.0965 (0.0945)	0.1424 (0.1425)	0.1098 (0.1094)	—
CH ₃ OH	top	oxygen	0.2425	0.0976	0.1448	0.1100	46.1
CH ₃ O	fcc	oxygen	0.2207	—	0.1428	0.1099	192.5
CH ₂ O	top-bridge-top	carbon and oxygen	0.2170 0.2120	—	0.1307	0.1108	83.4
CHO	top	carbon	0.1954	—	0.1218	0.1111	251.5
CO	fcc	carbon	0.2102	—	0.1186	—	208.7
H	fcc	hydrogen	0.1812	—	—	—	318.3
CH ₃	top	carbon	0.2060	—	—	0.1096	223.1
OH	fcc	oxygen	0.2206	0.0972	—	—	262.7

The experimental values from Ref.[21] are given in parentheses.

与实验值^[21]较为吻合(如表 1 所示), 说明本文采用的方法和模型是可靠的.

吸附能 E_{ads} 定义为吸附前后各物质总能量的变化, 它表示发生吸附的可能性和吸附的强弱程度. 计算公式: $E_{\text{ads}}=E_{\text{adsorbate}}+E_{\text{substrate}}-E_{\text{system}}$. 其中 $E_{\text{adsorbate}}$ 和 $E_{\text{substrate}}$ 分别表示吸附前吸附物和底物的能量, E_{system} 表示吸附后体系的总能量.

2 结果与讨论

2.1 各物种在金属表面的吸附

通过对甲醇裂解过程中可能涉及到的吸附物种

进行构型优化, 计算得到的各物种在 Pd 金属表面的最稳定吸附构型数据如表 1 所示, 最稳定吸附构型如图 2 所示.

CH₃OH 吸附: CH₃OH 在 Pd(111)表面最稳定的吸附位是在顶位(图 2(a)). Grobman 等^[22]用 UPS(UV photoemission spectroscopy)观测到在温度为 120 K 时, 甲醇通过 O 原子吸附在 Pd 金属表面上. 我们通过计算同样发现, 甲醇通过 O 原子与金属表面成键, 其 O—Pd 的距离为 0.2425 nm. 吸附在 Pd 表面的甲醇分子构型较自由甲醇分子变化不大, 催化剂表面吸附的甲醇分子中 O—H 键长为 0.0976 nm,

图 2 甲醇在 Pd(111)面上裂解后各物种的最稳定吸附构型
Fig.2 Most stable adsorption configurations of species during methanol decomposition on Pd(111)
Top and bottom panels for each pair of images provide a side view and a top view of the slabs, respectively.

与自由甲醇分子中 O—H 键长 (0.0965 nm) 相比拉长了 0.0011 nm, C—O 键长也伸长了 0.0024 nm, 而 C—H 键长变化不大. 这说明甲醇在与钯相互作用中削弱了 O—H 键和 C—O 键, 也就是说, 在甲醇靠近钯催化剂的过程中, O—H 键和 C—O 键都被活化. 甲醇分子在该位置上的吸附能仅为 $46.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Shustorovich 等^[23]用 BOC 方法计算得到的吸附能为 $50.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Zhang 等^[14]用 DFT-GGA 方法计算的吸附能为 $35.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这些结果都表明, 甲醇与该催化剂表面的相互作用是十分微弱的.

CH₃O 吸附: Chen 等^[24]通过 XPS 和 SIMS 观测到在相应的温度下, Pd(111) 表面有该物种的存在, 它很容易通过 CH₃OH 上的 O—H 键断裂而形成. 由此我们推测, 甲醇裂解过程可能是经历该中间体的过程. 计算结果发现, CH₃O 在 Pd(111) 表面最稳定的吸附位是在 fcc 位 (图 2(b)), 通过 O 原子与金属表面成键, 且 C—O 键轴垂直于表面, 其 O 原子与 Pd 原子间的距离为 0.2207 nm, 吸附能为 $192.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 CH₃OH 的吸附强很多, 这也表明它在该金属表面不容易脱附, 在一定的温度下有进一步发生解离的趋势.

CH₂O 吸附: CH₂O 在 Pd(111) 表面最稳定的吸附位是在 top-bridge-top 位 (图 2(c)), 其吸附能为 $83.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. C 原子和 O 原子均与金属表面成键, 其 C—Pd 的距离为 0.2170 nm, O—Pd 的距离为 0.2120 nm, 羰基官能团几乎是与金属表面平行的. 与 Davis 等^[25,26]所报道的结论是一致的.

CHO 吸附: 文献[27–29]曾报道在各种过渡金属表面上, CHO 是甲醇裂解的中间体之一. 通过计算发现, CHO 在 Pd(111) 表面最稳定的吸附位是在顶位 (图 2(d)), 它通过 C 原子与金属表面成键, 其 C—Pd 的距离为 0.1954 nm, 吸附能为 $251.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. CHO 在 Ni(111)^[6]和 Pt(111)^[9]的吸附能分别为 232.0 和 $227.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 可见, 该中间体与过渡金属表面有着强相互作用.

CO 吸附: CO 在 Pd(111) 表面最稳定的吸附位是在 fcc 位 (图 2(e)), 通过 C 原子与金属表面成键, 且 C—O 键轴垂直于表面, 其 C 原子与 Pd 原子间的距离为 0.2102 nm, 吸附能为 $208.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 魏子栋等^[30]用 DFT 方法, 选用簇模型计算得到了 CO 在 Pd(111) 面上最稳定的吸附位是桥位, 其吸附能为 $205.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 我们的计算结果与之不一样, 这可能与选用的计算模型不同有关.

H 吸附: H 在 Pd(111) 表面最稳定的吸附位是在 fcc 位 (图 2(f)), 它通过 H 原子与金属表面成键, 其 H 原子与 Pd 原子间的距离为 0.1812 nm, 远小于 H 与 Pd 原子的范德华半径之和 (0.2830 nm)^[31], 其吸附能高达 $318.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 H 与 Pd 原子之间形成化学吸附. H 在 Ni(111)^[6]、Cu(111)^[8]和 Pt(111)^[9]表面上最稳定的吸附位均在 fcc 位, 且吸附能均大于 $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表现出很强的化学吸附能力.

CH₃、OH 吸附: Rebholz 等^[11]曾通过 SSIMS 和 XPS 观测到在一定温度范围内有这两个物种的存在. 于是, 我们对此进行计算并发现, CH₃ 在 Pd(111) 表面最稳定的吸附位是在顶位 (图 2(g)), 它平行于金属表面, 通过 C 原子与金属表面成键, 其 C 原子与 Pd 原子间的距离为 0.2060 nm, 吸附能为 $223.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. OH 在 Pd(111) 表面最稳定的吸附位是在 fcc 位 (图 2(h)), O—H 键轴垂直于金属表面, 通过 O 原子与金属表面成键, 其 O 原子与 Pd 原子间的距离为 0.2206 nm, 吸附能为 $262.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2 反应历程

2.2.1 CH₃OH(s) → CH₃O(s) + H(s)

对于 CH₃OH 在 Pd(111) 上脱羟基(OH)氢的过程如图 3 所示. 以 CH₃OH 吸附在顶位作为反应初始态, 在各个位置吸附状态中, 该状态体系总能最低. 此时, O—H 键的键长为 0.0976 nm. 以 CH₃O 吸附在 Pd-fcc 位, H 吸附在最邻近的 Pd-fcc 位的共吸附体系作为反应终态, 该体系总能最低, 然后进行过渡态搜索. 结果得到该过程的活化能为 $103.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应前后能量相差 $50.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为吸热反应. 我们计算的活化能值比 Zhang 等^[14]的计算结果 ($78.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 稍大些, 这可能与计算精度的设置有

图 3 CH₃OH 在 Pd(111) 面上脱羟基氢的能量变化示意图
Fig.3 Energy change for the abstraction of hydroxyl hydrogen from methanol on Pd(111)

TS: transition state; E_a : activation energy

关. 通过对过渡态的结构进行分析发现, O—H 键的键长由原来的 0.0976 nm 拉长到 0.2205 nm, 这说明 CH_3OH 上的 O—H 键的成键作用已经很小, 此时的 H 原子可以认为脱离了 O 原子. 同时, O—H 键中的 H 原子与 Pd 原子间的距离由原先的 0.3043 nm 缩短到现在的 0.1719 nm, O 原子与 Pd 原子间的距离由 0.2425 nm 缩短到 0.2032 nm, 表明 O—H 键已经被活化, 并最终解离吸附在 Pd(111) 表面.

2.2.2 $\text{CH}_3\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$

对于 CH_3O 在 Pd(111) 上脱氢的过程如图 4 所示. 以 CH_3O 吸附在 Pd-fcc 位作为反应初始态, 该吸附状态体系总能最低. 此时, C 与解离的 H 距离为 0.1099 nm. 以 CH_2O 吸附在 Pd-top-bridge-top 位, H 吸附在 Pd-fcc 位的共吸附体系作为反应终态, 该体系总能最低, 然后进行过渡态搜索. 结果获得该过程的活化能为 $106.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应前后能量相差 $12.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为吸热反应. 通过对过渡态的结构进行分析发现, C 与解离的 H 距离由原先的 0.1099 nm 拉长到 0.2228 nm, 同时, 解离的这个 H 原子与 Pd 原子间的距离由原先的 0.3542 nm 缩短到现在的 0.1679 nm, C 原子与 Pd 原子间的距离由 0.3346 nm 缩短到 0.3082 nm, 表明该 C—H 键已经被活化, 并最终解离吸附在 Pd(111) 表面.

2.2.3 $\text{CH}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CHO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$

对于 CH_2O 在 Pd(111) 上脱氢的过程如图 5 所示. 以 CH_2O 吸附在 Pd-top-bridge-top 位作为反应初始态, 在各种吸附位中该吸附状态体系总能最低. 此时, C 与解离的 H 距离为 0.1108 nm. 以 CHO 吸附在顶位, H 吸附在最邻近的 Pd-fcc 位的共吸附体系总能最低, 所以以此作为反应终态, 然后进行过渡态搜索. 结果获得该过程的活化能为 $53.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反

图 4 CH_3O 在 Pd(111) 面上脱氢的能量变化示意图
Fig.4 Energy change for the abstraction of hydrogen from methoxy on Pd(111)

应前后能量相差 $-20.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应. 从能量角度来考虑, 该过程较前面两个反应更容易进行. 通过对过渡态的结构进行分析发现, C 与解离的 H 距离为 0.1526 nm, 比初始态拉长了 0.0418 nm, 此时的 C 原子与 Pd 原子的距离为 0.2065 nm, 解离的 H 原子与 Pd 原子的距离为 0.1721 nm, 均比始态 (0.2170, 0.2545 nm) 更靠近金属表面, 并且 C 原子与解离的 H 原子共同与同一个 Pd 原子成键, 从而也说明该 C—H 键被活化, 并最终解离吸附在 Pd(111) 表面.

2.2.4 $\text{CHO}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$

对于 CHO 在 Pd(111) 上脱氢的过程如图 6 所示. 以 CHO 吸附在顶位作为反应初始态, 此时, C 与 H 原子的距离为 0.1111 nm. 以 CO 吸附在 Pd-fcc 位, H 吸附在最邻近的 Pd-fcc 位的共吸附体系作为反应终态, 然后进行过渡态搜索. 结果获得该过程的活化能为 $70.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应前后能量相差 $-107.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为放热反应. 通过对过渡态的结构进行分析发现, C 与 H 原子的距离为 0.1402 nm, 比初始态拉长了 0.0291 nm, 此时 C 原子与 Pd 原子的距离为 0.1947 nm, 与始态 (0.1954 nm) 变化不大, 而 H 原子与 Pd 原子的距离为 0.1807 nm, 比始态 (0.2628 nm) 更靠近金属表面, 此时 C 原子与 H 原子共同与同一个 Pd 原子成键, 从而也说明该 C—H 键被活化, 并最终解离吸附在 Pd(111) 表面. 另外, 我们发现在过渡态中, C—O 键键长为 0.1179 nm, 而始态时 C—O 键键长为 0.1218 nm, C—O 键键长缩短了 0.0039 nm, 说明该过程使 C—O 键进一步加强, 从而也说明 CO 继续分解的难度增大.

2.2.5 $2\text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

首先对两个 H(s) 在 Pd(111) 面共吸附的构型进

图 5 CH_2O 在 Pd(111) 面上脱氢的能量变化示意图
Fig.5 Energy change for the abstraction of hydrogen from formaldehyde on Pd(111)

图6 CHO在Pd(111)面上脱氢的能量变化示意图
Fig.6 Energy change for the abstraction of hydrogen from formyl on Pd(111)

行优化, 计算结果表明, 两个 H(s) 共吸附时优势吸附位均为 fcc 位, 该吸附状态时的体系总能最小, 此时, 两个 H 原子之间的距离为 0.2834 nm, 以此作为该步骤的反应起点, 进行过渡态搜索, 过程如图 7 所示. 通过对过渡态分析可知, 两个 H 原子之间的距离为 0.1381 nm, 说明该过程是两个 H(s) 首先各自向桥位移动, 然后结合为 H₂, 最后从表面脱附的过程. 该步骤的活化能为 89.8 kJ·mol⁻¹. 反应前后能量相差 65.7 kJ·mol⁻¹, 为吸热反应.

2.2.6 CH₃OH(s) → CH₃(s) + OH(s)

对于 CH₃OH 在 Pd(111) 上发生 C—O 键断裂的过程如图 8 所示. 以 CH₃OH 吸附在 Pd-top 位作为反应初始态, 此时, C—O 键键长为 0.1448 nm. 以 CH₃ 吸附在 Pd-top 位, OH 吸附在 Pd-fcc 位的共吸附体系作为反应终态, 然后进行过渡态搜索. 结果获得该过程的活化能为 249.3 kJ·mol⁻¹, 反应前后

图7 H₂从Pd(111)面上脱附的能量变化示意图
Fig.7 Energy change for H₂ recombinative desorption on Pd(111)

图8 CH₃OH在Pd(111)面上发生C—O键断裂的能量变化示意图
Fig.8 Energy change for C—O bond scission from methanol on Pd(111)

能量相差 47.9 kJ·mol⁻¹, 为吸热反应. Zhang 等^[14]计算的活化能为 171.6 kJ·mol⁻¹, 反应前后能量相差 13.5 kJ·mol⁻¹. 通过对过渡态的结构进行分析发现, C 与 O 原子的距离为 0.2411 nm, 比始态拉长了 0.0963 nm, 可以认为 C—O 键已经发生了断裂. 此时 O 原子与 Pd 原子间的距离已经从始态的 0.2425 nm 缩短到 0.2146 nm, 说明它与金属表面的相互作用进一步加强. 从活化能数据来看, C—O 键发生断裂的难度比 O—H 键发生断裂要大得多.

3 结论

采用基于密度泛函理论的量子力学计算方法, 通过计算模拟从理论上对 Pd 催化甲醇裂解的反应机理进行了研究. 通过对各物种的吸附构型进行几何优化以及对各个基元反应进行过渡态搜索, 获得了反应路径上各物种的吸附能和各基元反应的活化能数据. 计算结果表明, 在 Pd(111) 表面上, 甲醇是所有吸附物种中吸附最弱的(吸附能仅为 46.1 kJ·mol⁻¹); 甲醇在裂解过程中, 发生 O—H 键断裂与发生 C—O 键断裂相比, 前者所需要的活化能为 103.1 kJ·mol⁻¹, 而后者需要的活化能很高(249.3 kJ·mol⁻¹), 因此甲醇裂解反应更容易先发生 O—H 键的断裂; 甲醇裂解过程主要历经 O—H 键的断裂, 生成甲氧基中间体, 然后甲氧基中间体再逐步脱氢生成 CO(s) 和 H(s), 最后 CO 和 H₂ 从金属表面脱附出来, 其中甲氧基上脱氢的活化能为 106.7 kJ·mol⁻¹, 与甲醇发生 O—H 键断裂的活化能差异并不大, 均有可能是整个裂解反应的速控步骤.

References

- 1 Sun, K. B.; Wang, B. M. *Science Technology Information Development and Economy*, **2005**, **15**(13): 148 [孙康波, 王保民. 科技情报开发与经济, **2005**, **15**(13): 148]
- 2 Hellen, H.; Hakola, H.; Laurila, T. *Atmos Environ.*, **2003**, **37**(11): 1413
- 3 Peng, B. X.; Gan, C. S.; Yan, T. T. *Prog. Chem.*, **2004**, **16**(3): 414 [彭必先, 甘昌胜, 闫天堂. 化学进展, **2004**, **16**(3): 414]
- 4 Zhou, W. J.; Li, W. Z.; Zhou, Z. H.; Song, S. Q.; Wei, Z. B.; Sun, G. Q.; Tsiakaras, P.; Xin, Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2003**, **24**: 858 [周卫江, 李文震, 周振华, 宋树芹, 魏昭彬, 孙公权, Tsiakaras, P., 辛 勤. 高等学校化学学报, **2003**, **24**: 858]
- 5 Liu, S. H.; Chen, W. K.; Cao, M. J.; Xu, Y.; Li, J. Q. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**(1): 55 [刘书红, 陈文凯, 曹梅娟, 许 莹, 李俊钱. 催化学报, **2006**, **27**(1): 55]
- 6 Wang, G. C.; Zhou, Y. H.; Morikawa, Y.; Nakamura, J.; Cai, Z. S.; Zhao, X. Z. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(25): 12431
- 7 Zhou, Y. H.; Lv, P. H.; Wang, G. C. *J. Mol. Catal. A*, **2006**, **258** (1-2): 203
- 8 Greeley, J.; Mavrikakis, M. *J. Catal.*, **2002**, **208**(2): 291
- 9 Greeley, J.; Mavrikakis, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 7193
- 10 Davis, J. L.; Barteau, M. A. *Surf. Sci.*, **1987**, **187**: 387
- 11 Rebholz, M.; Kruse, N. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**(10): 7745
- 12 Kruse, N.; Rebholz, M.; Matolin, V.; Chuah, G. K.; Block, J. H. *Surf. Sci.*, **1990**, **238**: L457
- 13 Cabilla, G. C.; Bonivardi, A. L.; Baltanas, M. A. *J. Catal.*, **2001**, **201**(2): 213
- 14 Zhang, C. J.; Hu, P. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**(15): 7182
- 15 Delley, B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**(1): 508
- 16 Delley, B. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**(18): 7756
- 17 Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B*, **1992**, **46** (11): 6671
- 18 White, J. A.; Bird, D. M.; Payne, M. C.; Stich, I. *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, **73**(10): 1404
- 19 Ge, Q.; Jenkins, S. J.; King, D. A. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **327**(3-4): 125
- 20 Zhang, X. H.; Zhang, M. H.; Jiang, H. X. *J. Mol. Catal. (China)*, **2006**, **20**(6): 535 [张霄航, 张敏华, 姜浩锡. 分子催化, **2006**, **20**(6): 535]
- 21 Lide, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics*. 81th ed. BocaRaton: CRC Press, 2000, Chapter 9: 36
- 22 Luth, H.; Rubloff, G. W.; Grobman, W. D. *Surf. Sci.*, **1977**, **63**: 325
- 23 Shustorovich, E.; Bell, A. T. *J. Catal.*, **1988**, **113**: 341
- 24 Chen, J. J.; Jiang, Z. C.; Zhou, Y.; Chakraborty, B. R.; Winograd, N. *Surf. Sci.*, **1995**, **328**: 248
- 25 Davis, J. L.; Barteau, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**: 1782
- 26 Davis, J. L.; Barteau, M. A. *Surf. Sci.*, **1990**, **235**: 235
- 27 Yang, H. *Surf. Sci.*, **1995**, **343**: 61
- 28 Gomes, J. R. B.; Gomes, J. A. N. F. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **483**: 180
- 29 Haq, S.; Love, J. G.; Sansders, H. E.; King, D. A. *Surf. Sci.*, **1995**, **325**: 230
- 30 Yan, A. Z.; Wei, Z. D.; Li, L. L.; Zhang, F. Q. *J. Chongqing Univ.*, **2007**, **30**(6): 48 [闫爱芝, 魏子栋, 李兰兰, 张凤桥. 重庆大学学报, **2007**, **30**(6): 48]
- 31 Mai, S. W.; Zhou, G. D.; Li, W. J. *Advanced inorganic structure chemistry*. Beijing: Peking University Press, 2001: 101 [麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学. 北京: 北京大学出版社, 2001: 101]