

CO / H 在 Ru / SiO₂ 和 Pt / SiO₂ 催化剂上吸附 和反应的成键能研究

王长生 孙仁安* 胡文华 秦书杰 苗良⁺

(辽宁师范大学化学系, 计算机系⁺, 大连 116029)

杨忠志

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

采用成键能判据探讨了 CO / H 在 Ru / SiO₂ 和 Pt / SiO₂ 担体金属催化剂上的吸附和反应, 从成键能角度说明了 CO 在催化剂上吸附强弱的原因以及 CO 氢化活性高低的原因。

关键词: 成键能 化学吸附 共吸附 担体催化剂

应用分子轨道理论研究催化反应体系已引起人们愈来愈多的关注^[1,2], 在讨论反应气体与担体催化剂相互作用方面, Y. Xu 等做过一些有意义的工作^[3]。本文从成键能角度对 CO 在 Ru / SiO₂ 和 Pt / SiO₂ 催化剂表面上的化学吸附, CO 和 H 的共吸附等进行了研究, 一些实验结果从成键能角度得以说明。

计算模型和方法

担体金属催化剂 Ru / SiO₂ 和 Pt / SiO₂ 选用如图 1 所示的双四面体模型, 对悬挂键以赝原子 A 来饱和。在催化剂 Ru / SiO₂ 和 Pt / SiO₂ 上, CO 的吸附及 CO 和 H 的共吸附模型示于图 2。

图 1 催化剂模型

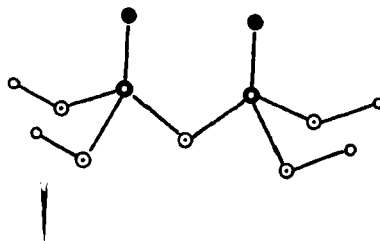
Fig. 1 Model of catalyst

● = Pt or Ru;

○ = Si; ⊙ = O; ○ = A;

bond lengths: Ru-Si = 1.66 Å; Pt-Si = 2.41 Å;

O-A = 1.02 Å; Si-O = 1.65 Å



收稿日期: 1994-10-12.

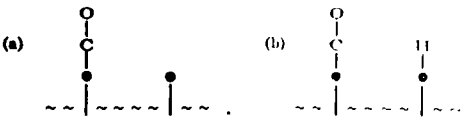
国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 王长生, 男, 32 岁, 讲师, 研究方向: 催化量子化学。

图2 (a) CO 在催化剂上的吸附模型
(b) CO 和 H 在催化剂上的共吸附模型

Fig. 2 (a) Adsorption model of CO on
Ru / SiO₂ and Pt / SiO₂,
(b) co-adsorption model of H and
CO on Ru / SiO₂ and Pt / SiO₂,
● = Ru or Pt



计算使用加有核排斥作用的 Anderson EHMO 程序,并引入了我们自编的计算成键能的子程序。其中 Ru、Pt 和赝原子 A 的原子参数列于表 1,其他原子参数取自文献[4],分子轨道成键能 $E_b(i)$ 和原子间成键能 $E_b(AB)$ 的定义及计算公式见文献[5, 6]。

表 1 原子参数⁽³⁾

Table 1 Atomic Parameters for Ru, Pt and Pseudoatom A

atom	ζ_s	H_{ss}	ζ_p	H_{pp}	$\zeta_{dl/d2}$	H_{dd}	C1 / C2
Ru	2.28	-8.40	2.12	-5.87	5.38 / 2.30	-11.50	0.5343 / 0.6368
Pt	2.55	-9.077	2.55	-5.475	6.01 / 2.696	-12.59	0.6334 / 0.5513
A	1.0	-10.68					

计算结果和讨论

一、原子间成键能 $E_b(AB)$ 的计算结果

CO 在催化剂上的吸附能量曲线分别示于图 3 和图 4, CO 在催化剂上的吸附及 CO / H 共吸附稳定吸附态时 $E_b(AB)$ 的有关计算列于表 2。

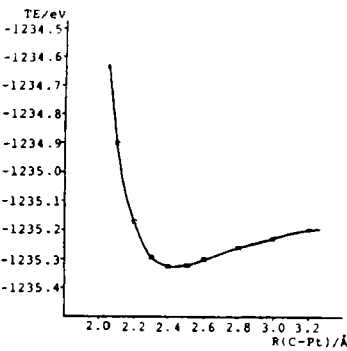


图3 CO 在 Pt / SiO₂ 上的吸附曲线
Fig. 3 Adsorption curves of CO on Pt / SiO₂

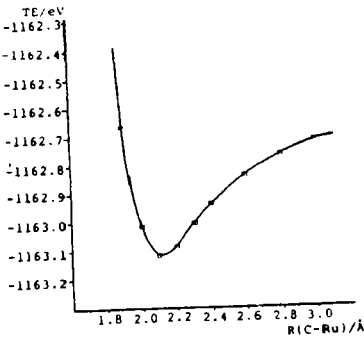


图4 CO 在 Ru / SiO₂ 上的吸附曲线
Fig. 4 Adsorption curves of CO on
Ru / SiO₂

表 2 CO 及 CO/H 在催化剂 Ru/SiO₂ 和 Pt/SiO₂ 上吸附稳定态时的 $E_b(AB)$
 Fig. 2 $E_b(AB)$ of Adsorption Stable State of CO and CO/H on Ru/SiO₂ and Pt/SiO₂

	CO+Ru/SiO ₂	CO+Pt/SiO ₂	CO+H+Ru/SiO ₂	CO+H+Pt/SiO ₂
$E_b(C-O)$	1.2486	1.1999	1.2151	1.1986
$E_b(C-M)$	0.1465	0.0250	0.1379	0.0225

由表 2 可以看出, CO 吸附体系稳定吸附态时 C 与 Ru 的原子间成键能 $E_b(C-Ru)=0.1465$ 远大于 C 与 Pt 的原子间成键能 $E_b(C-Pt)=0.0250$, 即 C 与 Ru 间的键强度远大于 C 与 Pt 间的键强度^[5], 说明相对而言 CO 在 Ru/SiO₂ 上吸附得牢, 不易脱附, 是强吸附, 而在 Pt/SiO₂ 上吸附不牢, 易脱附, 为弱吸附。由图 3 和图 4 的吸附能量曲线看, CO 在 Ru/SiO₂ 上的吸附能量曲线有较深的谷, 而在 Pt/SiO₂ 上的谷较浅, 同样得出 CO 在 Ru/SiO₂ 上的吸附是较强的吸附, 而在 Pt/SiO₂ 上的吸附是较弱的吸附。即从原子间成键能的大小和吸附能量曲线谷的深浅得出同样的结论, 这也说明用 C 与金属原子间的成键能大小来衡量吸附的相对强弱是合理的。 $E_b(C-Ru)$ 值大表明 C 原子在 Ru 表面吸附得牢, 此种活性 C 原子不易脱附, 在 Ru 表面有较长寿命, 因此与 H 反应可生成链烃, 而 $E_b(C-Pt)$ 小表明 C 在 Pt 表面易脱附, 其氢化反应将主要生成甲烷, 此结论与实验^[7]一致。由表 2 还可以看出, H 的共吸附使相应体系中 CO 原子间成键能 $E_b(C-O)$ 均变小, 这说明 H 的共吸附可使 CO 进一步活化。

二、分子轨道成键性质分析

表 3 中列出了四个体系稳定吸附态的占据分子轨道中 $|E_b(i)| > 0.01$ 的分子轨道及前线分子轨道 $E_b(i)$ 的计算结果, 对于 $|E_b(i)| < 0.01$ 的分子轨道可看成是非键轨道^[9], 对成键无影响, 故未列出。

1. 由表 3 看出, CO+Pt/SiO₂ 体系中的第 33 号分子轨道变为 H+CO+Pt/SiO₂ 体系中的第 34 号轨道时其成键性在减弱, 其他轨道由 CO+Pt/SiO₂ 体系变到 H+CO+Pt/SiO₂ 体系时其成键均不减弱, 故 CO+Pt/SiO₂ 体系中的第 33 号分子轨道成键性的削弱应是因 H 共吸附而进一步削弱 CO 键的主要原因。即可将 CO 键削弱的原因归结为体系中与 CO 有关的分子轨道的 $E_b(i)$ 的变小。分子轨道成分分析表明, 第 33 号轨道属 CO 的 5 σ 弱键轨道(即含有较多的 CO 5 σ 成分), 由此得出 CO+Pt/SiO₂ 上 H 的共吸附是通过削弱 CO 的 5 σ 轨道的成键性而使 CO 进一步活化的。

2. 由表 3 看出 CO+Ru/SiO₂ 体系中的第 26、28、32、48、49 和 58 号分子轨道变为 H+CO+Ru/SiO₂ 体系中相应的 27、29、33、49、50 和 59 号分子轨道时, 其成键性在减弱, 反键性在增强。分子轨道成分分析表明 CO+Ru/SiO₂ 体系中的第 48、49 号轨道属 CO 中 1 π 成键轨道, 58 号属 CO 中的 3 σ 成键轨道, 26、32 号属 CO 中的 2 π 反键轨道, 28 号属 CO 中的 5 σ 弱键轨道, 由此得出 CO+Ru/SiO₂ 上 H 的共吸附主要是通过削弱 CO 的强成键轨道 3 σ 、1 π 的成键性和增强 CO 的强反键轨道 2 π 的反键性而使 CO 进一步活化的。由于 5 σ 是弱键轨道, 而 3 σ 、1 π 、2 π 等是强键轨道, 所以 CO+Ru/SiO₂ 上的 H 的共吸附较 CO+Pt/SiO₂ 上 H 的共吸附更易使 CO 活化, 因而 CO 在 Ru/SiO₂ 上的氢化反应在 Pt/SiO₂ 上易于进行, 与文献[9]相符。

3. 由表 3 还可以看出 CO+Ru/SiO₂ 与 CO+Pt/SiO₂ 体系的 HOMO 的成键强度不同, CO+Ru/SiO₂ 体系的 HOMO 近于非键($E_b(25)=-0.012$)而 CO+Pt/SiO₂ 体系的 HOMO 为

强反键⁽⁸⁾ ($E_b(23) = -0.081$), 所以 CO+Pt / SiO₂ 体系的稳定性不如 CO+Ru / SiO₂ 体系的稳定性好, 这也就是为什么 CO 在 Ru / SiO₂ 上是强吸附而在 Pt / SiO₂ 上是弱吸附的原因所在。

表 3 各体系吸附稳定态有关分子轨道成键能 $E_b(i)$
Table 3 Mo Bonding Energies $E_b(i)$ of CO+Ru / SiO₂, CO+Pt / SiO₂,
CO+H+Ru / SiO₂, CO+H+Pt / SiO₂

	CO+Ru / SiO ₂	CO+Pt / SiO ₂	CO+H+Ru / SiO ₂	CO+H+Pt / SiO ₂
LUMO	$E_b(24) = -0.058$	$E_b(22) = -0.061$	$E_b(24) = -0.056$	$E_b(22) = -0.055$
HOMO	$E_b(25) = -0.012$	$E_b(23) = -0.081$	$E_b(25) = -0.033$	$E_b(23) = -0.122$
		$E_b(24) = -0.068$		$E_b(24) = -0.068$
		$E_b(25) = -0.056$		$E_b(25) = -0.056$
		$E_b(26) = -0.011$	$E_b(26) = -0.008$	$E_b(26) = -0.010$
$E_b(26) = -0.008$		$E_b(26) = -0.005$	$E_b(27) = -0.018$	$E_b(27) = -0.005$
$E_b(28) = -0.006$		$E_b(28) = -0.000$	$E_b(29) = -0.014$	$E_b(29) = -0.000$
$E_b(32) = 0.011$		$E_b(32) = 0.005$	$E_b(33) = -0.015$	$E_b(33) = 0.010$
$E_b(33) = -0.011$		$E_b(33) = 0.011$	$E_b(34) = 0.012$	$E_b(34) = 0.001$
$E_b(34) = 0.006$		$E_b(34) = 0.001$	$E_b(35) = 0.102$	$E_b(35) = 0.108$
$E_b(40) = 0.010$		$E_b(40) = 0.010$	$E_b(41) = 0.010$	$E_b(41) = 0.010$
$E_b(42) = 0.015$		$E_b(42) = 0.015$	$E_b(43) = 0.015$	$E_b(43) = 0.015$
$E_b(43) = 0.029$		$E_b(43) = 0.029$	$E_b(44) = 0.029$	$E_b(44) = 0.029$
$E_b(44) = 0.043$		$E_b(44) = 0.051$	$E_b(45) = 0.042$	$E_b(45) = 0.051$
$E_b(45) = 0.063$		$E_b(45) = 0.067$	$E_b(46) = 0.063$	$E_b(46) = 0.066$
$E_b(46) = 0.081$		$E_b(46) = 0.081$	$E_b(47) = 0.081$	$E_b(47) = 0.081$
$E_b(47) = 0.084$		$E_b(47) = 0.084$	$E_b(48) = 0.084$	$E_b(48) = 0.084$
$E_b(48) = 0.140$		$E_b(48) = 0.140$	$E_b(49) = 0.135$	$E_b(49) = 0.140$
$E_b(49) = 0.140$		$E_b(49) = 0.140$	$E_b(50) = 0.135$	$E_b(50) = 0.140$
$E_b(50) = 0.134$		$E_b(50) = 0.126$	$E_b(51) = 0.135$	$E_b(51) = 0.126$
$E_b(51) = 0.178$		$E_b(51) = 0.164$	$E_b(52) = 0.178$	$E_b(52) = 0.164$
$E_b(52) = 0.032$		$E_b(52) = 0.045$	$E_b(53) = 0.036$	$E_b(53) = 0.045$
$E_b(53) = 0.033$		$E_b(53) = 0.023$	$E_b(54) = 0.033$	$E_b(54) = 0.023$
$E_b(54) = 0.085$		$E_b(54) = 0.080$	$E_b(55) = 0.085$	$E_b(55) = 0.080$
$E_b(55) = 0.085$		$E_b(55) = 0.079$	$E_b(56) = 0.085$	$E_b(56) = 0.079$
$E_b(56) = 0.132$		$E_b(56) = 0.135$	$E_b(57) = 0.132$	$E_b(57) = 0.135$
$E_b(57) = 0.149$		$E_b(57) = 0.161$	$E_b(58) = 0.148$	$E_b(58) = 0.161$
$E_b(58) = 0.341$		$E_b(58) = 0.358$	$E_b(59) = 0.334$	$E_b(59) = 0.358$

结 论

对 CO / H 在 Ru / SiO₂ 和 Pt / SiO₂ 催化剂上吸附和反应的研究, 从成键能角度得出如下结论:

1、CO 在 Ru / SiO₂ 上是强吸附的原因在于其稳定吸附体系的最高占据轨道是较弱的反键轨道, 而 CO 在 Pt / SiO₂ 上是弱吸附的原因在于其稳定吸附体系的最高占据轨道是较强的反键轨道。可以推断, 对于一个吸附体系, 若其最高占据轨道为非键或成键轨道, 则吸附必为强吸附; 若其最高占据轨道为强反键轨道, 则吸附应为弱吸附。

2、H 的共吸附可以使 CO 分子进一步活化的原因在于 H 的共吸附削弱了体系中与 CO 有

关的成键轨道的成键性和加强了体系中与 CO 有关的反键轨道的反键性。

3、H 的共吸附, 在 Ru/SiO₂ 上削弱了 CO 强成键轨道 3 σ 和 1 π 的成键性和增强了 CO 强反键轨道 2 π 的反键性, 而在 Pt/SiO₂ 上仅削弱了 CO 的弱键轨道 5 σ 的成键性, 这正是 CO 在 Ru/SiO₂ 上的氢化反应活性高于在 Pt/SiO₂ 上的原因所在。

参 考 文 献

- [1] Bactzold, R. C. , *Adv. Catal.* **25**, 1(1976).
- [2] Simonetta, M. , Gavezatti, A. , *Adv. Quantum Chem.* , **12**, 103(1980).
- [3] Xu, Yinsheng, et al, *J. Mol. Catal.* , **26**, 277(1984); **33**, 179(1985).
- [4] Hoffmann, R. , *ICON Version 8*.
- [5] 孙仁安、王长生、牛淑云、杨忠志, 化学学报, **50**, 539(1992).
- [6] 王长生、孙仁安、杨 峥、于迎春、杨忠志、无机化学学报, **10**, 284(1994).
- [7] Vanice, M. A. , *J. Catal.* , **37**, 462(1975); **40**, 129(1975); **50**, 228(1977).
- [8] 王长生、孙仁安、杨忠志, 辽宁师范大学学报, **17**, 315(1994).
- [9] Hindermann, J. P. et al, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* , **35**(1), 1(1993).

A THEORETICAL STUDY OF THE CHEMISORPTION AND REACTION OF CO / H ON Ru / SiO₂ AND Pt / SiO₂ WITH THE BONDING ENERGY CRITERION

Wang Changsheng Sun Renan Hu Wenhua Qin Shujie Miao Liang[†]
(Department of Chemistry, Department of Computer[†], Liaoning Normal University,
Dalian 116029)

Yang Zhongzhi

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

With Bonding Energy Criterion and EHMO method, a theoretical study of the chemisorption and reaction of CO / H on Ru / SiO₂ and Pt / SiO₂ has been carried out. The bonding energy $E_b(i)$ of MO and $E_b(AB)$ between atoms have been obtained. CO adsorption strength and hydrogenization activity on these catalysts have been elucidated theoretically on the basis of $E_b(i)$ and $E_b(AB)$.

Keywords: bonding energy chemisorption coadsorption supported catalyst