

银-金合金催化乙烯氧化 反应的动力学研究

I. 氧在银-金合金表面上吸附的LEPS势能面

谢向方 骆薇 江逢霖

(复旦大学 化学系)

本文用LEPS势能函数描述了氧与银-金合金(110)面的相互作用。计算了不同金配比时氧在合金(110)面上吸附的势能面,讨论了不同金对比对势能面的影响,以及对氧吸附的影响。

为使乙烯选择氧化至环氧乙烷,一般采用银作催化剂。催化过程为:银首先化学吸附氧,然后吸附的氧再和乙烯发生氧化反应^[1]。因此要弄清楚这一催化反应机理,其关键是要弄清楚银吸附氧的机理及吸附的氧与乙烯的反应过程,已有许多作者对此进行了研究^[1-3]。但在这些问题上,如氧在银表面上的吸附形态,氧的吸附形态与乙烯氧化产物之间的关系等,尚未达成一致的意見。为了探讨这些问题,我们选用了银-金合金催化剂作为研究对象。因为合金会改变纯金属的电子结构和几何构型,从而导致金属吸附性质的变化。对于气固相催化反应,金属吸附性质的变化会影响其反应活性和选择性。因此可以通过合金对催化反应活性和选择性的影响来研究催化反应机理。前人^[4]已从实验角度研究了银-金合金催化乙烯氧化反应,测定了不同金配比合金催化剂的反应活性和选择性。本文作者^[5]曾用EHMO方法研究了氧在银-金合金表面上的吸附。为了进一步对银-金合金表面上氧的吸附动力学性质进行研究,我们作了准经典轨迹法计算。

准经典近似法计算反应轨迹是分子反应动力学中的一个基本的理论计算方法。它能对化学吸附的微观动力学进行描述^[6-8]。这个方法的一个基本前提是要选取一个合适的反应体系的势能面。

用LEPS势能函数形式描述气体分子或原子与固体表面的相互作用。这个方法具有明显的势能表达式,易求导,能直接用于微观动力学的计算。它所描述的势能面的区域比较大,能比较准确地体现出气体分子距固体表面相当远时的极限情况。因此在讨论化学吸附的微观动力学时,几乎都采用LEPS势能函数。本文主要是采用LEPS势能函数描述氧与银-金合金(110)面的相互作用。计算了金配比为0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.80时,氧在合金(110)面上吸附的势能面,并讨论了金配比的的不同对势能面的影响以及对氧吸附的影响。

1985年9月23日收到初稿,1986年1月10日收到修改稿。

计算方法

LEPS势能函数^[9]：

$$V = Q_1 + Q_2 + Q_3 - [J_1^2 + (J_2 + J_3)^2 - J_1(J_2 + J_3)]^{1/2} \quad (1)$$

其中 Q_1 为氧分子的库仑积分， J_1 为氧分子的交换积分， Q_2 、 Q_3 分别为二个氧原子与合金表面间的库仑积分， J_2 、 J_3 分别为二个氧原子与合金表面间的交换积分。这些量都可以从成键键能和反键键能函数中得到。具体公式如下：

$$Q_i = (E_i^b + E_i^a)/2 \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

$$J_i = (E_i^b - E_i^a)/2 \quad i = 1, 2, 3 \quad (3)$$

其中 E_1^b 和 E_1^a 分别是氧分子的成键键能和反键键能， E_2^b 、 E_3^b 、 E_2^a 、 E_3^a 分别是两个氧原子与合金表面间的成键键能。由此，整个体系的势能计算就归结为 E_i^b 和 E_i^a 的计算。

氧分子的成键键能采用Morse函数

$$E^b = D_e(e^{-2\beta(r-r_e)} - 2e^{-\beta(r-r_e)}) \quad (4)$$

其中 D_e 、 r_e 分别是气相中氧分子的解离能和平衡核间距， β 是Morse参数， r 是核间距。

氧分子的反键键能按Lin和Garrison^[10]在计算氧在Ag(110)面上吸附所采用的形式。

$$E^a = \cos^2\phi \cdot (q^2 e^2/r + a_n/r^n) + \sin^2\phi \cdot (Pe^{-\rho r}) \quad (5)$$

这里 r 是氧分子的核间距， q 是所带电荷， n 、 a_n 、 P 和 ρ 是参数， ϕ 是氧分子在表面上的投影与<110>方向（如图一所示）的夹角。

氧原子与合金表面间的成键键能和反键键能的计算分别采用Morse和反Morse势能函数。其形式如下：

$$E^b = D_r(e^{-\beta_r(z-z_r^0)} - 2)e^{-\beta_r(z-z_r^0)} \quad (6)$$

$$E^a = \frac{1}{2}D_r(e^{-\beta_r(z-z_r^0)} + 2)e^{-\beta_r(z-z_r^0)} \quad (7)$$

其中 D_r 是一个氧原子与合金表面之间的键能， β_r 是Morse参数， Z_r^0 是氧原子在合金表面上的平衡高度， Z 是氧原子在表面上的高度。 D_r 、 β_r 、 Z_r^0 取为氧原子的 x 和 y 坐标的周期函数（设合金(110)面所在的平面为 $x-y$ 平面）。其形式为：

$$D_r(x, y) = c_1(\cos\frac{2\pi x}{a_x} - 1) + c_2(\cos\frac{2\pi y}{a_y} - 1) + c_3(\cos\frac{2\pi x}{a_x} - 1)(\cos\frac{2\pi y}{a_y} - 1) + c_4 \quad (8)$$

$$Z_r^0(x, y) = d_1(\cos\frac{2\pi x}{a_x} - 1) + d_2(\cos\frac{2\pi y}{a_y} - 1) + d_3(\cos\frac{2\pi x}{a_x} - 1)(\cos\frac{2\pi y}{a_y} - 1) + d_4 \quad (9)$$

$$\beta_r(x, y) = \pi c\omega [2\mu/D_r(x, y)]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

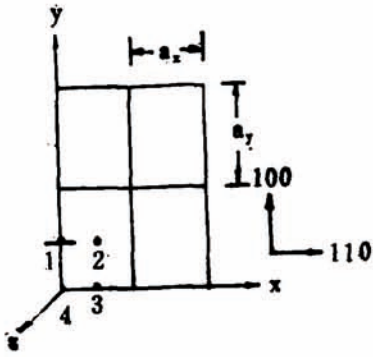


图1 银-金合金(110)面的四个不可约对称点的位置
Fig.1 Positions of four irreducible symmetry sites on Ag-Au(110) face

其中 a_x, a_y 分别是合金(110)面上沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向的晶格常数, c 是光速, μ 是折合质量, ω 是振动频率。系数 $c_1, c_2, c_3, c_4, d_1, d_2, d_3, d_4$ 可通过在(110)面上的四个不可约对称点上氧原子与合金表面之间的键能 $D_1^i, D_2^i, D_3^i, D_4^i$ 和平衡高度 $Z_1^0, Z_2^0, Z_3^0, Z_4^0$ 中得到^[10]。这四个不可约对称点的位置如图(1)所示的1, 2, 3, 4点。在这里, 我们对合金的 $D_1^i (i=1, 2, 3, 4)$ 和 $Z_1^0 (i=1, 2, 3, 4)$ 及 ω 的确定采用虚晶近似^[13]。即当金配比为 X_{Au} (金在合金中的摩尔分数)时, 氧原子与合金表面的键能 D_1^i , 平衡高度 Z_1^0 及振动频率 ω 可写成:

$$D_1^i = (1.0 - X_{Au})D_{Ag}^i + X_{Au}D_{Au}^i \quad i=1, 2, 3, 4 \quad (11)$$

$$Z_1^0 = (1.0 - X_{Au})Z_{Ag}^0 + X_{Au}Z_{Au}^0 \quad i=1, 2, 3, 4 \quad (12)$$

$$\omega = (1.0 - X_{Au})\omega_{Ag} + X_{Au}\omega_{Au} \quad (13)$$

这里 $D_{Ag}^i, Z_{Ag}^0, \omega_{Ag}$ 分别为在纯银表面各点位置上氧原子与银表面的键能, 平衡高度以及振动频率。 $D_{Au}^i, Z_{Au}^0, \omega_{Au}$ 分别为在纯金表面4个点上氧与金表面之间的键能, 平衡高度, 振动频率。

参 数

氧分子成键键能函数和反键键能函数中的参数见表(1), 合金表面与氧原子之间的成键键能函数和反键键能函数中的参数见表(2), 不同金配比的合金的晶格常数见表(3)。

表1 氧分子成键键能函数和反键键能函数中的参数^[10]
Table 1 Parameters used in the bonding and antibonding potential of oxygen

D_0/eV	$r_0/\text{\AA}$	$\beta_0/\text{\AA}^{-1}$	ϵ	n	$\alpha_0/eV\text{\AA}^2$	P/eV	$\rho/\text{\AA}^{-1}$
5.1156	1.2075	2.6796	-0.403	2	6.57	81.6	2.0

表2 合金表面与氧原子之间的成键键能和反键键能函数中的参数
Table 2 Parameters used in the bonding and antibonding potential of the O-AgAu alloy system

site/i	1	2	3	4
D_{Ag}^i/eV	3.3	3.1	1.0	1.0
D_{Au}^i/eV	a	2.05	1.0	1.0
$Z_1^0/\text{\AA}$	b	0.5984	1.4447	2.0431
ω_{Ag}/cm^{-1} [10]	325			
ω_{Au}/cm^{-1} [11]				

a. D_{Au}^i 的选择原则与Lin和Garrison^[10]相同, 即 $D_{Au}^1 = \frac{1}{2}(E_{ad_1} + D_{e_{o_2}})$, $D_{Au}^2 = D_{Au}^1 - 0.2$, $D_{Au}^3 = D_{Au}^4 = 1.0$

b. 假定当在银表面中加入金以后, 氧原子在合金表面这四个点的平衡高度不变, 即 $Z_1^0 = Z_{Au}^0 = Z_{Ag}^0$

表3 不同金配比的合金的晶体常数^[4]

Table 3 The lattice constants of alloys with different Au contents

金的配比 Au content	0	0.15	0.30	0.45	0.60	0.80
$a_x/\text{Å}$	2.889	2.886	2.884	2.882	2.881	2.882
$a_y/\text{Å}$	4.085	4.081	4.078	4.076	4.075	4.076

计算结果与讨论

根据(1—13)式, 计算了金配比为0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.80时氧在银-金合金(110)面上的吸附位能面。我们着重考察了氧分子以这样的方式靠近表面。即氧分子平

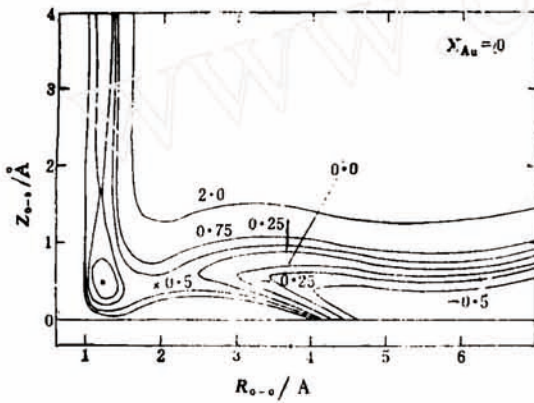


图2 金配比为0时氧在银-金合金(110)面上的吸附位能面

Fig.2 The potential energy surface of oxygen on Ag-Au (110) face with Au content of 0

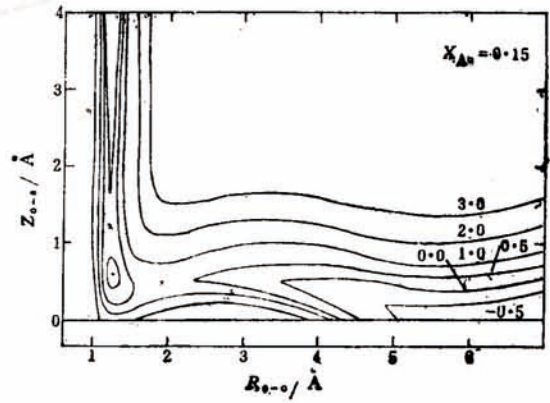


图3 金配比为0.15时氧在银-金合金(110)面上的吸附位能面

Fig.3 The potential energy surface of oxygen on Ag-Au (110) face with Au contents of 0.15

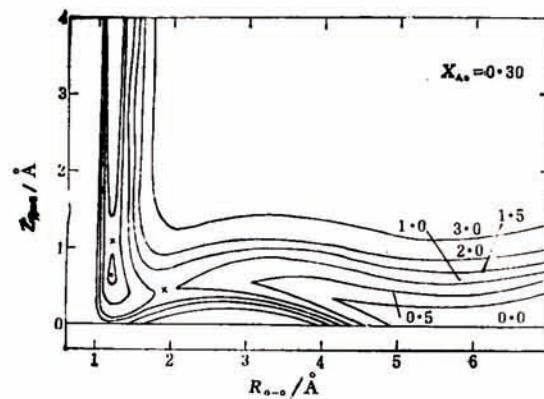


图4 金配比为0.30时氧在银-金合金(110)面上的吸附位能面

Fig.4 The potential energy surface of oxygen on Ag-Au (110) face with Au content of 0.30

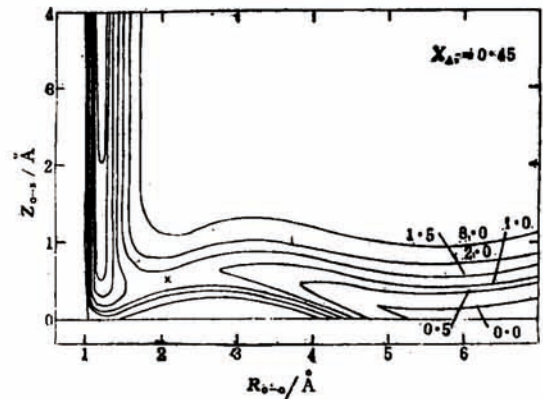


图5 金配比为0.45时氧在银-金合金(110)面上的吸附位能面

Fig.5 The potential energy surface of oxygen on Ag-Au (110) face with Au content of 0.45

行于表面且分子键轴沿着<110>方向,也即方程(5)中的 $\Phi = 0$ 。此时方程(5)可简化为:

$$E^* = q^2 e^2 / r + a^* z / r^2 \quad (5')$$

势能面的横坐标为氧分子的核间距 R_{O-O} ,纵坐标为氧分子质心距表面的高度 Z_{O-O} 。计算时,先固定 Z_{O-O} ,改变 R_{O-O} ,作体系能量随 R_{O-O} 的变化曲线,再采用不同的 Z_{O-O} ,得到一组体系能量随 R_{O-O} 的变化曲线,然后再在这些曲线上作出不同金配比时的氧的吸附位能面。图(2)一图(5)分别是当金配比为0,0.15,0.30,0.45时银-金合金(110)面上氧的吸附位能面。金配比为0.60,0.80的氧的吸附位能面形状类似于金配比为0.45。

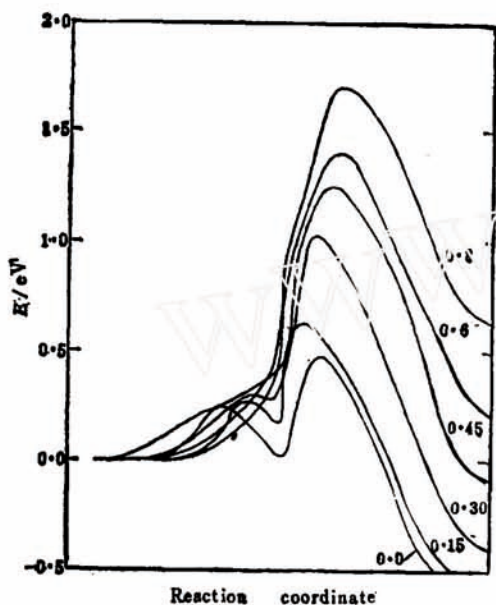


图6 氧在不同金配比的银-金合金(110)面上吸附最低能量途径曲线

Fig.6 Reaction profiles for the lowest energy path of the adsorption of oxygen on Ag-Au (110) face with different Au contents

为了比较氧在不同金配比的合金表面上吸附的能量变化情况,在图2~图5所示的位能面及金配比为0.60,0.80的吸附位能面上找出了不同金配比时,氧吸附的最低能量途径,示于图6。图中横坐标为反应坐标,纵坐标为体系的能量。

从图6中,可以看到随着金配比的增加,原子态氧的吸附热逐渐增大,从纯银的放热吸附到金配比为0.80的吸热吸附,可以推测氧在纯银表面的吸附也将是一个吸热反应。这与C.N.R.Rao的结果^[12]一致。同时随着金配比的增加,形成原子态氧吸附的位垒也逐渐升高,使得氧分子难以解离吸附在表面上。因此可以估计随着金配比的增加,氧在合金表面上的原子吸附将降低。对氧的分子吸附来说,只有在纯银和金配比为0.15,0.30时,可能有分子吸附态氧的存在。因为在这些配比的势能面上,存在着一个相当于分子吸附的势阱(见图2,图3,图4),在这些配比的最低能量途径曲线上存在一个能量极小(见图6)。由

图6还可见,当金配比为0,0.15,0.30时,氧分子吸附位垒高度很相近,而配比为0时的氧的原子吸附位垒则比金配比为0.15,0.30时要低。可以估计纯银表面的分子吸附几率可能与金配比为0.15,0.30合金表面的氧分子吸附几率相近,但原子吸附几率则在纯银表面上比较大,这样,分子吸附占总吸附的百分比将是金配比为0.15,0.30的合金比纯银来得大。把这一结果与Flank^[4]等在用银-金合金催化乙烯氧化反应的实验研究中所得到的乙烯氧化选择性随着金配比的变化进行比较,可以清楚地看到,它们之间存在着平行关系。由此,可进一步估计:乙烯氧化至环氧乙烷主要是与分子态吸附的氧有关。在银中加入少量金后,能提高乙烯氧化选择性,这主要是由于少量金的加入减弱了原子态氧的吸附,相对增加了分子态氧的吸附占总吸附的百分比。

参 考 文 献

- [1] 周敬恩等,《环氧乙烷与乙二醇生产》,p.47, 1978。
[2] Kilty, P.A., Sachtler, W.H., *Catal. Rev.*, 10 (1), 1(1974)

- [3] 江逢霖等, 催化学报, 1, 202 (1980)
- [4] Flank, W.H., Beachll, H.C., *J.Catal.*, 8, 316 (1967)
- [5] 谢向方等, 催化学报, 5, 384 (1984)
- [6] Wolken, G.Jr., McCreery, J.H., *Chem.Phys.Lett.*, 54, 35 (1978)
- [7] Tully, J.C., *J.Chem.Phys.*, 73, 6333 (1980)
- [8] Gelb, A. and Gardillo, M., *Surf.Sci.*, 59, 128(1976), 64, 97(1977)
- [9] McCreery, J.H. and Wolken, G.Jr., *J.Chem.Phys.*, 63, 2340 (1975)
- [10] Lin, J.H. and Garrison, B.J., *J. Chem. Phys.*, 80, 2904 (1984)
- [11] Pireaux, J.J., Chtaib, M. and Dolrue, J.P., *Surf.Sci.*, 141, 211 (1984), 141, 251 (1984)
- [12] Rao, C.N.R., et al., *Chem.Phys.Lett.*, 88, 13(1982)
- [13] Glisson, Y.H., Hauser, J.R. et al., *J.Electronic Mater.*, 7, 1 (1978)

**A STUDY OF THE REACTION DYNAMICS OF THE
ETHYLENE OXIDATION OVER Ag-Au ALLOY CATALYSTS
I. THE LEPS POTENTIAL ENERGY SURFACES OF O
ADSORBED ON THE SURFACE OF Ag-Au ALLOY**

Xie Xiangfang Luo weiwei Jiang Fenglin
(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai*)

ABSTRACT

A model LEPS potential and a pseudo crystal approximation have been used to describe the interaction of O₂ with Ag-Au(110) face. The potential energy surfaces of oxygen on alloys with gold contents of 0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.80 have been investigated. Both the heights of the potential energy barrier and the heats of dissociative adsorption of oxygen increase with gold contents. The potential energy surfaces with gold contents of 0, 0.15, 0.30 exhibit a local minimum corresponding to molecular adsorption.