

The Density Functional Theory Investigation of Acetylene Hydrogenation on the Pd(111) Surface with Point Defect*

Xing Wang, Zuoyin Yang, Yaping Li[#]

School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing
Email: [#]liyp@mail.buct.edu.cn

Received: Jun. 14th, 2013; revised: Jul. 4th, 2013; accepted: Jul. 26th, 2013

Copyright © 2013 Xing Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The hydrogenation of acetylene to ethylene on the Pd(111) surface with point defect is explored by Density Functional Theory (DFT). The results show that the binding energies of acetylene, vinyl and ethylene on the Pd(111) and the Pd(111) with point defect are decreased as the trend of Pd(111) > Pd-fd > Pd-sd. The Pd-fd represents the point defect on the first layer, the Pd-sd represents the point defect on the second layer. The reaction barrier of acetylene hydrogenation to vinyl is maximum on the Pd(111) surface and minimum on the Pd-sd surface, and the barrier of vinyl hydrogenation to ethylene is also maximum on the Pd(111) surface but minimum on the Pd-fd surface. The result shows that the presence of point defect in the Pd(111) surface promotes the activity of the hydrogenation of acetylene.

Keywords: Acetylene; Reaction Mechanism; Density Functional Theory; Point Defect

Pd(111)点缺陷表面乙炔加氢生成乙烯的密度泛函理论研究*

王 星, 杨作银, 李亚平[#]

北京化工大学理学院, 北京
Email: [#]liyp@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2013年6月14日; 修回日期: 2013年7月4日; 录用日期: 2013年7月26日

摘 要: 本文通过密度泛函理论(DFT)研究 Pd(111)表面上点缺陷对乙炔加氢生成乙烯反应的影响。计算结果表明乙炔, 乙烯基和乙烯的结合能在 Pd(111)和 Pd(111)点缺陷表面按照 Pd(111) > Pd-fd > Pd-sd 的顺序递减。Pd-fd 表示点缺陷在第一层, Pd-sd 表示点缺陷在第二层。乙炔加氢生成乙烯基的能垒在 Pd(111)表面上最大, 在 Pd-sd 表面上最小, 而乙烯基加氢生成乙烯的能垒在 Pd(111)表面上最大, 但是在 Pd-fd 表面上最小。因此 Pd(111)表面上点缺陷的存在提高了乙炔加氢生成乙烯反应的活性。

关键词: 乙炔; 反应机理; 密度泛函理论; 点缺陷

1. 引言

在通用合成树脂中聚乙烯树脂是产量最大的品种, 因为其价格便宜并且性能较好, 所以广泛用于工农业等诸多行业中。通过烃类蒸汽裂解所制备的乙烯

原料气中含有少量的乙炔, 工业上在生产聚乙烯时, 乙烯原料气中少量的乙炔会使聚合反应催化剂中毒, 因此需要在聚合反应进行之前脱除乙烯中的少量乙炔^[1,2]。

目前工业上脱除乙烯原料气中乙炔的方法主要有溶剂萃取法, 催化加氢法, 氨化法, 乙炔铜沉淀法

*资助信息: 国家自然科学基金委(21103007, 21177008 和 21075007)、863 课题(2012AA03A609); 中央高校基本科研业务经费(ZZ1231)。
[#]通讯作者。

和低温精馏法。在这几种脱除方法中乙炔选择性催化加氢生成乙烯是最经济和最为普遍接受的方法^[3]。催化加氢法包括两种工艺路线：前加氢和后加氢。乙炔加氢反应器在脱甲烷塔之前为前加氢路线，在脱甲烷塔之后为后加氢路线。工业上乙炔选择性催化加氢生成乙烯的催化剂主要是 Al_2O_3 负载的 Pd 或 Pd 为主活性组分的催化剂。由于此催化剂选择性较低，容易生成绿油，寿命较短等，因此可以通过添加第二金属与 Pd 形成合金的方法对其催化性能进行改进，以提高乙炔在其上加氢生成乙烯的选择性，抑制并减少绿油的生成量，延长其寿命等。

除了通过加入其它金属形成合金的方法对 Pd 表面的电子性质进行改造外，Pd 表面自身的结构也会对其电子性质产生重大影响。乙烯在 Ni(211)和 Cu(410)表面吸附和分解反应已经做了大量的实验和理论研究工作^[4-6]。STM 和密度泛函理论计算表明与 Ni(111)表面相比，乙烯分子易于在 Ni(211)表面上发生 C-C 键的断裂反应，此外 Ag 原子的加入可以调控 Ni(211)表面的催化活性^[4]。Vang 等人^[5]用周期性密度泛函理论计算了乙烯在 Ni(211)面上的分解反应，计算结果表明乙烯分子在 Ni(211)表面上的反应活性高于 Ni(111)表面。Ni(211)表面吸附 Ag 原子后，乙烯在其上分解反应的活性降低。除了对 Ni(211)表面进行研究外，Cu(410)表面也得到了实验研究^[6]。在 Cu(111)表面上，乙烯分子以 π 模式可逆地吸附在表面上，然而在 Cu(410)表面上，乙烯分子不仅转为以 di- σ 模式吸附在表面上并且在相对低的温度下完全分解为碳原子。

Pd 为面心立方晶胞，(111)晶面的面密度为 $\frac{4\sqrt{3}}{3a^2}$ ，(100)和(110)晶面的面密度分别为 $\frac{2}{a^2}$ 和 $\frac{\sqrt{2}}{a^2}$ ，由于(111)的面密度大于(100)和(110)晶面，因此，(111)面

形成点缺陷后面密度变化大于(100)和(110)晶面，所以本文拟将点缺陷引入 Pd(111)表面，研究点缺陷位于 Pd(111)表面第一层和第二层时对乙炔催化加氢生成乙烯反应的影响。

2. 计算方法与模型

本文采用密度泛函理论方法和 Materials Studio 软件包中的 Dmol³^[7]模块来进行计算。电子结构用 GGA 下的 PW91 交换相关泛函来描述。Pd 原子的核内电子采用 DSPP 赝势来进行描述。然而对体系中的碳原子和氢原子则采用全电子计算的方法，价电子波函数采用 DNP 基组展开。为了提高计算时收敛的稳定性和加快收敛速度，轨道展宽的参数设定为 0.005 Hartree，对于体系中所有的原子而言，实空间的截断半径均为 4.5 Å，计算过程中对于所有原子都考虑了自旋极化作用。对于二维布里渊区(BZ)用 Monkhorst-Pack 方法进行采样，不可约 k 点设置为 $7 \times 7 \times 1$ 。

为了研究点缺陷对乙炔催化加氢反应的影响，本文研究了点缺陷在 Pd(111)表面第一层和第二层时对结合能和反应能垒的影响。为此搭建了 Pd-fd 和 Pd-sd 这两种表面模型来模拟点缺陷在第一层和第二层时 Pd(111)表面的结构(图 1)。用厚度为三层，每层含有 9 个 Pd 原子的 3×3 表面结构来模拟 Pd-fd，Pd-sd 和 Pd(111)表面，真空层设定为 12 Å 以消除计算过程中上下层板之间的相互作用。每种超晶胞的表面覆盖度为 1/9。计算过程中，表层 Pd 原子上的吸附物和上面两层金属原子进行无对称性约束的全优化，但最下面一层 Pd 原子则固定在 DFT 优化的体相点阵内(2.795 Å)。梯度，位移和能量的收敛标准分别为 1×10^{-4} hartree/Å， 1×10^{-4} Å 和 1×10^{-4} hartree。表面吸附物结合能(BE)的计算公式为：

$$BE = E_{\text{ads}} + E_{\text{sub}} - E_{\text{ads/sub}} \quad (1)$$

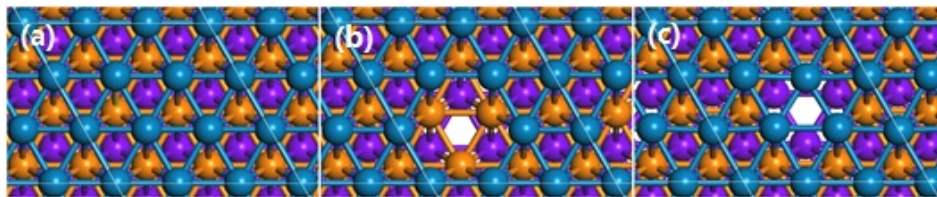


Figure 1. Flat and point defect Pd surfaces. (a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd. The blue, orange, and purple balls denote the Pd in the first, the second, and the third layer
图 1. Pd 平滑表面和点缺陷表面的几何结构。(a) Pd(111)，(b) Pd-fd，(c) Pd-sd。蓝球为第一层 Pd 原子，橘黄球为第二层 Pd 原子，紫球为第三层 Pd 原子

其中, E_{ads} 是有机分子在气相(基态)中的总能量, E_{sub} 是 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面的总能量, $E_{\text{ads/sub}}$ 是吸附在表面的有机分子进行优化后体系的总能量。根据此定义, 当有机分子稳定吸附在表面上时, BE 为正值。

用完全线性同步和二次同步变换(LST/QST)方法来进行过渡态(TS)寻找计算。每个过渡态结构都进行振动频率分析以确保只有一个虚频。为了和之前的 DFT 工作进行比较, 本文中所有几何结构的能量均没有进行零点能(ZPE)校正。对于 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面每一步反应的反应能(E_r)和活化能(E_a)用(2)和(3)式进行计算:

$$E_r = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}} \quad (2)$$

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}} \quad (3)$$

其中, E_{IS} 为初始态反应物分子共吸附的总能量, E_{TS} 和 E_{FS} 分别为过渡态(TS)和反应末态(FS)的总能量。

3. 结果与讨论

3.1. 反应中所涉及的物种在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面上的吸附

此部分对乙炔加氢生成乙烯反应过程中所涉及中间体的几何结构和能量进行了研究。表 1 列出了所有吸附物的几何结构信息及与晶面的结合能, 图 2~4 列出了相关表面吸附物的吸附结构(俯视图)。

a) $\text{C}_2\text{H}_2(\eta^2\eta^2)$

当乙炔分子吸附在 Pd(111)表面上时, 实验^[8]和理论计算^[9]表明乙炔以 $\eta^2\eta^2$ 模式吸附在由三个 Pd 原子组成的三重空位上为最稳定的吸附结构。其中一个 Pd 与两个 C 形成两个 Pd-C 键, 用 $\text{M}^2\text{-C}^2$ 表示, 另外两个 Pd 原子只与相应的 C 原子形成一个 Pd-C 键, 用 $\text{M}^1\text{-C}^2$ 表示(图 2)。当乙炔吸附在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 上时, C-C 键从 1.21 Å 伸长到 1.362~1.368

Table 1. Adsorption mode, optimized geometries^a and energy characteristics for intermediates involved in acetylene hydrogenation to ethylene on Pd(111), Pd-fd and Pd-sd surfaces
表 1. 乙炔在 Pd(111)、Pd-fd 和 Pd-sd 表面上催化加氢生成乙烯过程中包括的所有中间体的吸附模式, 几何结构^a(Å)和能量参数(kJ·mol⁻¹)

species	surface	C-C	M-C ^b	BE ^c
C ₂ H ₂	Pd(111)	1.368	2.016, 2.277; 2.045, 2.215	215.11
	Pd-fd	1.362	2.041, 2.247; 2.046, 2.238	194.89
	Pd-sd	1.362	2.034, 2.245; 2.019, 2.194	183.06
C ₂ H ₃	Pd(111)	1.456	2.026, 2.029; 2.092	308.04
	Pd-fd	1.451	2.011, 2.031; 2.086	289.28
	Pd-sd	1.455	2.075, 2.020; 2.096	266.56
C ₂ H ₄	Pd(111)	1.445	2.188; 2.188	134.39
	Pd-fd	1.460	2.099; 2.096	122.88
	Pd-sd	1.447	2.189; 2.190	94.56

^aA-B: 原子 A 和 B 之间的距离; ^b 优先列出与更多表面金属原子相结合的 C 原子; ^cC₂H_x (x = 2~4) 的结合能。

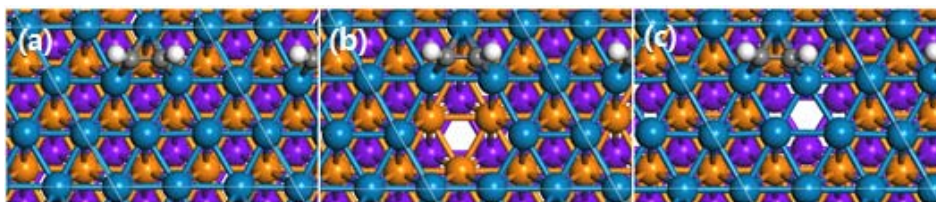


Figure 2. Adsorption structures of C₂H₂ ($\eta^2\eta^2$) on the flat and point defect surfaces. (a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd. H: white, C: grey. Other figure is similar

图 2. C₂H₂ ($\eta^2\eta^2$) 在 Pd 平滑表面和点缺陷表面上的吸附构型。(a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd。白色球和灰色球分别代表 H 原子和 C 原子。其他图类似

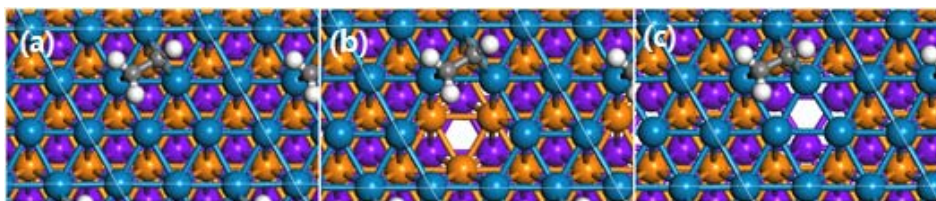


Figure 3. Adsorption structures of C₂H₃ ($\eta^1\eta^2$) on the flat and point defect surfaces. (a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd
图 3. C₂H₃ ($\eta^1\eta^2$) 在 Pd 平滑表面和点缺陷表面上的吸附构型。(a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd

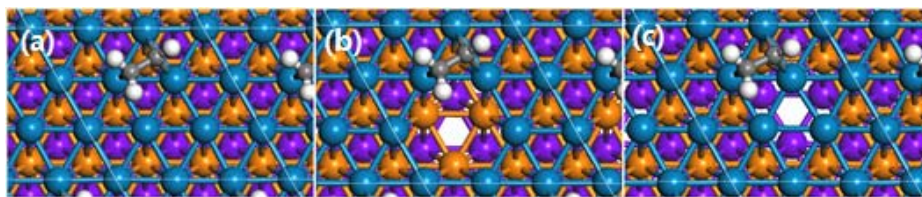


Figure 4. Adsorption structures of C_2H_4 (di- σ) on the flat and point defect surfaces. (a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd
图 4. C_2H_4 (di- σ)在 Pd 平滑表面和点缺陷表面上的吸附构型。(a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd

\AA , M^2-C^2 键比 M^1-C^2 键分别长 0.261, 0.206, 0.211 \AA 和 0.170, 0.192, 0.175 \AA (表 1)。本文计算的键长数据与 DFT 计算结果相符合^[9]。不同表面对 C-C 键键长影响很小, 但是对 Pd-C 键键长影响很大。在 Pd-fd 表面上, 与乙炔分子相结合的两个 Pd 原子紧邻点缺陷位, 因而两个 Pd-C 键均受到影响, 而在 Pd-sd 表面上, 与乙炔结合的一个 Pd 原子下方即为点缺陷位, 此时其中一个 Pd-C 键受到影响。

乙炔与 Pd(111)表面结合能为 $215.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 随着点缺陷从第一层变化到第二层, 结合能也由 $194.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降低到 $183.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (表 1)。在 1/9 覆盖度下, 乙炔与 Pd(111)表面的结合能为 $202 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[10], 本文的结果与之接近。在更低的 1/16 覆盖度下, Tiruppathi 等人^[11]的计算结果为 $178 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比本文的结果低了 $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (表 2), 这可能是由表面覆盖度不同所引起的。

b) $C_2H_3(\eta^1\eta^2)$

如图 3 所示, 乙烯基以 $\eta^1\eta^2$ 模式吸附在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面的三重空位上, 以此来满足 CH 和 CH_2 基团中碳原子的 sp^3 杂化状态。CH 基团中的碳原子位于桥位并与两个 Pd 原子形成 Pd-C 键, CH_2 基团中的碳原子位于顶位并与一个 Pd 原子形成 Pd-C 键。CH 中碳原子形成的 Pd-C 键短于 CH_2 中的, 乙烯基吸附在 Pd(111)表面上分别短 0.066 \AA 和 0.063 \AA , 吸附在 Pd-fd 表面上分别短 0.075 \AA 和 0.055 \AA , 吸附在 Pd-sd 表面上分别短 0.021 \AA 和 0.076 \AA 。点缺陷在第一层和第二层时对 CH 基团中碳原子所形成的两根 Pd-C 键键长产生影响, 因为在 Pd-fd 表面, 乙烯基吸附在点缺陷边缘处, 在 Pd-sd 表面, 乙烯基下方即为点缺陷位, 点缺陷对相邻 Pd 原子的影响传导到 Pd-C 键键长上。虽然不同表面对 Pd-C 键键长影响较大, 但是对 C-C 键键长则影响较小, 在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面 C-C 键键长分别为 1.456, 1.451 和 1.455 \AA 。在 Pd(111)表面上, 本文计算的 Pd-C 键键长与之前的

Table 2. Adsorption energies of C_2H_2 , C_2H_3 and C_2H_4 on the Pd(111) surface
表 2. C_2H_2 , C_2H_3 和 C_2H_4 在 Pd(111)表面上的结合能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	C_2H_2	C_2H_3	C_2H_4	覆盖度	模型层数
本文	215.11	308.04	134.39	1/4	5
Ref ^[10]	202	281	94	1/9	4
Ref ^[11]	178	-	80	1/16	5
Ref ^[9]	172	274	82	1/4	3

DFT 结果相差在 0.04 \AA 之内^[9]。

从表 1 可以看出乙烯基与表面的结合能明显大于乙炔的结合能。乙烯基与 Pd(111)表面的结合能最大, 为 $308.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与 Pd-fd 和 Pd-sd 表面的结合能则分别降低到 289.28 和 $266.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。乙烯基与表面结合能的变化趋势为 Pd(111) > Pd-fd > Pd-sd。在 1/9 覆盖度下, Basaran 等人^[10]的计算结果为 $281 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (表 2), 本文的结果为 $308.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 略高于其计算结果。

c) C_2H_4 (di- σ)

实验^[12]和密度泛函理论计算^[13]表明乙烯分子易于以 di- σ 模式吸附在洁净 Pd(111)表面上。当乙烯以 di- σ 模式吸附在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面上时, 每个碳原子与相应的 Pd 原子形成 Pd-C 键(图 4)。乙烯的 C-C 键键长分别为 1.445, 1.460 和 1.447 \AA , C-Pd 键键长分别为 2.188, 2.097 和 2.190 \AA 。本文计算的在 Pd(111)表面上的 C-C 键键长在实验值 $1.42 \pm 0.09 \text{\AA}$ ^[12]的误差范围内。

通过表 1 可以看出, 乙烯与表面的结合能低于乙炔和乙炔的结合能。乙烯与 Pd(111)表面的结合能最大为 $134.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与 Pd-fd 和 Pd-sd 表面的结合能则分别降低到 122.88 和 $94.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。结合能的变化趋势为 Pd(111) > Pd-fd > Pd-sd, 与乙烯基和乙炔的变化趋势相同。在 1/9 覆盖度下 Basaran 等人^[10]和 Moskaleva 等人^[13]的计算的结果分别为 94 和 90

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (表 2), 本文的计算结果高于这些数据, 可能是由两种因素引起的: a) 本文中所使用的 GGA-PW91 交换相关泛函有系统性高估结合能的趋势^[14]; b) 本文中所使用的模型及描述原子核与电子之间相互作用的方法与其它小组^[10,13]略有不同。

3.2. 乙炔通过乙烯基转化为乙烯的基元反应

此部分将给出乙炔通过乙烯基转化为乙烯路径中, 有关中间体的几何机构, 每步加氢反应的能垒和

反应能, 并对所得结果进行讨论。乙炔加氢和乙烯基加氢反应包括的相应初始态(IS)、过渡态(TS)和末态(FS)几何结构(俯视图)如图 5~7 所示, 相应几何结构和热力学数据列于表 3 中。

a) 乙炔加氢反应(过渡态为 TS1)

如图 5 所示, 在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面上, 反应初始态均为乙炔分子和氢原子共吸附在有一个共用 Pd 原子的两个三重空位上。在 Pd-fd 和 Pd-sd 表面上, 点缺陷的存在并未对初始结构产生影响。加氢

Table 3. Optimized geometries^a and energy characteristics of TS in C_2H_2 hydrogenation to C_2H_4 on Pd(111), Pd-fd and Pd-sd surfaces
表 3. C_2H_2 在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 上加氢生成 C_2H_4 时过渡态的几何结构^a(Å)和能量参数($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

TS	surface	E_r^b	E_a^c	C-C	C-H ^d	M-C ^e	M-H ^d
TS1	Pd(111)	7.70	111.76	1.381	1.623	2.111, 2.256; 2.014, 2.240	1.609
	Pd-fd	4.53	100.74	1.379	1.628	2.111, 2.267; 2.017, 2.243	1.613
	Pd-sd	-11.05	84.30	1.379	1.659	2.110, 2.241; 2.015, 2.190	1.597
TS2	Pd(111)	-42.20	81.75	1.460	1.730	2.091, 2.084	1.597
	Pd-fd	-58.87	67.57	1.449	1.772	2.022, 2.112	1.578
	Pd-sd	-49.93	72.98	1.451	1.727	2.088, 2.082	1.599

^aA-B, distance between A and B in TS. ^bReaction energy E_r for the case of co-adsorbed reactant species. ^cActivation energy. ^dDistance characterizing a bond that forms or breaks during the reaction. ^eThe C atom that binds to more surface atoms is listed first.

^aA-B: 原子 A 和 B 间的距离; ^b E_r 为反应物共吸附时反应能; ^c活化能; ^d反应中生成或断裂的化学键的距离; ^e优先列出与更多金属原子相结合的 C 原子。

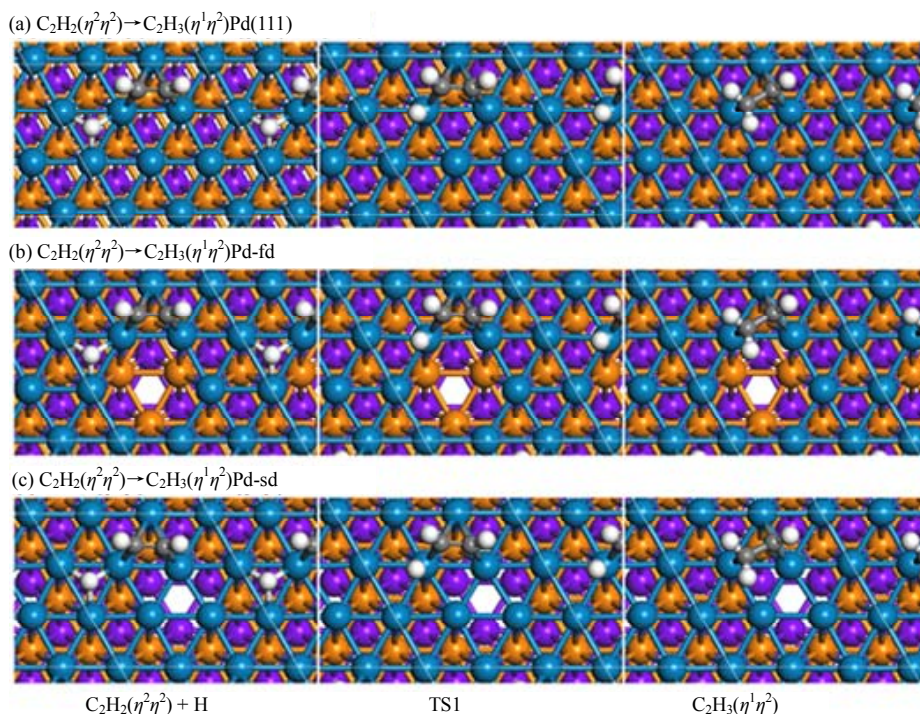


Figure 5. Elementary reaction for the $\text{C}_2\text{H}_2(\eta^2\eta^2)$ hydrogenation to $\text{C}_2\text{H}_3(\eta^1\eta^2)$ on the flat and point defect surfaces. (a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd

图 5. $\text{C}_2\text{H}_2(\eta^2\eta^2)$ 在 Pd 平滑表面和点缺陷表面上加氢生成 $\text{C}_2\text{H}_3(\eta^1\eta^2)$ 的基元反应。(a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd

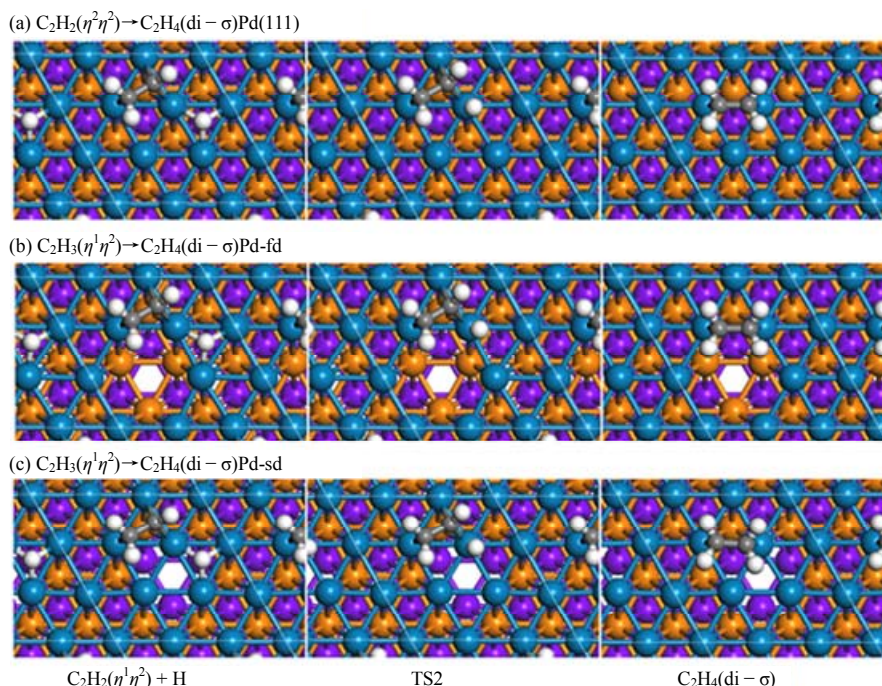


Figure 6. Elementary reaction for the $C_2H_3(\eta^1\eta^2)$ hydrogenation to $C_2H_4(di-\sigma)$ on the flat and point defect surfaces. (a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd

图 6. $C_2H_3(\eta^1\eta^2)$ 在 Pd 平滑表面和点缺陷表面上加氢生成 $C_2H_4(di-\sigma)$ 的基元反应。(a) Pd(111), (b) Pd-fd, (c) Pd-sd

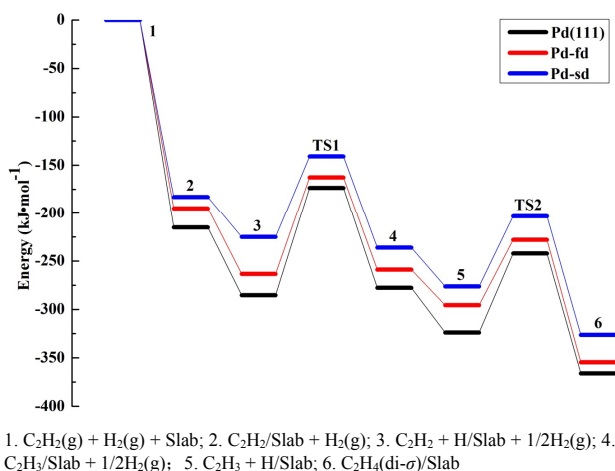


Figure 7. Energy profile for C_2H_2 conversion to C_2H_4

图 7. C_2H_2 通过 C_2H_3 转化为 C_2H_4 的势能面

反应的末态是乙烯基以 $\eta^1\eta^2$ 模式吸附在表面上。乙炔加氢生成新的 C-H 键后, C-C 键伸长到 1.451~1.456 Å。在过渡态 TS1 时, 氢原子从三重空位移动到 Pd 原子顶位以利于与碳原子形成新的 Pd-C 键, 此时 C-H (反应中生成的化学键距离) 键键长为 1.623~1.659 Å, 在 Pd(111)面上最短为 1.623 Å, 随着点缺陷从第一层移到第二层, C 和 H 原子在 TS1 时的距离也从 1.628 Å 伸长到 1.659 Å。Pd-H 键键长为 1.597~1.613 Å。过渡

态后, 伴随着新 C-H 键的形成, 与氢原子结合的 C 原子也从初始态的桥位移动到 Pd 原子顶位以满足碳原子的杂化状态。

通过表 3 和图 7 可以看出, 乙炔加氢反应在 Pd(111)、Pd-fd 和 Pd-sd 表面上的反应能垒分别为 111.76、100.74 和 84.30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应能可在 Pd(111) 面上吸收 7.70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量变化到在 Pd-sd 面上放出 11.05 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量。点缺陷的引入一方面显著降低了反应能垒, 另一方面反应也从 Pd(111) 表面上的吸收能量变为放出能量, 因此点缺陷的存在提高了乙炔加氢生成乙烯基的反应活性。Basaran 等人^[10]在 1/9 覆盖度下计算得到的反应能垒为 87 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应能为 11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。本文计算得到的反应能垒高于其结果而反应能与之相接近。在更低的 1/16 覆盖度下, Tirupathi 等人^[11]计算得到的反应能垒为 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应能为 7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (表 4)。

b) 乙烯基加氢反应(过渡态为 TS2)

在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面上, 乙烯基加氢生成乙烯反应的初始态为乙烯基和氢原子共吸附在两个三重空位上, 这两个三重空位有一个共用 Pd 原子, 加氢反应的末态为以 di- σ 模式吸附的乙烯分子(图 6), 并且初始态和末态的结构不随着点缺陷的存在而

Table 4. Activation energies and reaction energies of Reaction 1^a and Reaction 2^b on Pd(111)
表 4. Reaction 1^a 和 Reaction 2^b 在 Pd(111) 表面的活化能和反应能 (kJ·mol⁻¹)

	Reaction 1 ^a		Reaction 2 ^b		覆盖度	模型层数
	E _a ^c	E _r ^d	E _a ^c	E _r ^d		
本文	111.76	7.70	81.75	-42.20	1/9	3
Ref [10]	87	11	74	-25	1/9	4
Ref [11]	80	7	81	-26	1/16	5

发生变化。由于反应中生成了新的 C-H 键, 因此初始态乙烯基中的 C-C 键伸长到末态乙烯中的 1.445~1.460 Å。在过渡态 TS2 时, 原本在初始态吸附于三重空位上的 H 原子移动到 Pd 原子顶位上, 此时 C-H 键(反应中生成的化学键距离)中碳原子和氢原子之间的距离为 1.727~1.772 Å, 在 Pd-fd 面上最长为 1.772 Å, 在 Pd-sd 面上最短为 1.727 Å。Pd-H 键键长为 1.578~1.599 Å。过渡态 TS2 后, 随着新 C-H 键的逐步形成, CH 基团中的碳原子从桥位逐渐移动到 Pd 原子顶位。

乙烯基加氢反应在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面上的反应能垒分别为 81.75, 67.57 和 72.98 kJ·mol⁻¹, 反应能分别为 -42.20, -58.87 和 -49.93 kJ·mol⁻¹(表 3 和图 7)。在 Pd-fd 面上反应能垒最低而反应放出的能量最多。点缺陷的引入在降低反应能垒的同时增强了反应放出能量的能力, 因此乙烯基加氢生成乙烯反应的活性有所提高。1/9 覆盖度下, DFT 计算得到的反应能垒为 73~74 kJ·mol⁻¹, 反应放出的能量为 25~27 kJ·mol⁻¹ [10,13]。本文反应能垒结果与之十分接近, 但是反应放出的能量却高于这些结果。当覆盖度降低到 1/16 时, 反应能垒为 81 kJ·mol⁻¹, 反应放出的能量为 26 kJ·mol⁻¹ [11](表 4)。

4. 结论

本文利用 DFT 对 C₂H_x (x = 2~4) 中间体在 Pd(111), Pd-fd 和 Pd-sd 表面上的吸附进行了系统地研究。将点缺陷引入 Pd(111) 表面后, C₂H₂, C₂H₃ 和 C₂H₄ 结合能的变化趋势相同, 均在 Pd(111) 表面上最大, 在 Pd-sd 表面上最小。C₂H_x (x = 2~4) 结合能的改变会进一步影响乙炔加氢生成乙烯反应的能垒。C₂H₂ 加氢生成 C₂H₃ 的能垒在 Pd(111) 表面上最大, 在 Pd-sd 表面上最小。C₂H₃ 加氢生成 C₂H₄ 的反应能垒同样在 Pd(111) 表面上最大, 但是在 Pd-fd 表面上最小, 与 C₂H₂ 加氢反应不

尽相同。虽然反应能垒最小值出现在不同表面上, 但是和 Pd(111) 表面相比, 这两步加氢反应的能垒在 Pd-fd 和 Pd-sd 表面上均有不同程度的降低, 因此在 Pd(111) 点缺陷表面上乙炔加氢生成乙烯的反应活性有不同程度的提高。

5. 致谢

感谢国家自然科学基金委(21103007, 21177008 和 21075007)、863 课题(2012AA03A609), 中央高校基本科研业务经费(ZZ1231)的支持。感谢北京化工大学网络中心云计算平台的支持。

参考文献 (References)

- [1] 金栋, 吕效平. 世界聚乙烯工业现状及生产工艺研究新进展 [J]. 化工科技市场, 2006, 29(2): 1-5.
- [2] J. Huang, G. L. Rempel. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems. *Progress in Polymer Science*, 1995, 20(3): 459-526.
- [3] 张谦温, 刘新香, 朱起明. 炔烃和二烯烃选择性加氢现状与发展 [J]. 石油化工, 1998, 27(1): 53-58.
- [4] R. T. Vang, K. Honkala, S. Dahl, et al. Controlling the catalytic bond-breaking selectivity of Ni surfaces by step blocking. *Nature Materials*, 2005, 4(2): 160-162.
- [5] R. T. Vang, K. Honkala, S. Dahl, et al. Ethylene dissociation on flat and stepped Ni(111): A combined STM and DFT study. *Surface Science*, 2006, 600(1): 66-77.
- [6] T. Kravchuk, L. Vattuone, L. Burkholder, et al. Ethylene decomposition at undercoordinated sites on Cu(410). *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38): 12552-12553.
- [7] B. Delley. From molecules to solids with the Dmol³ approach. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(18): 7756-7764.
- [8] C. Matsumoto, Y. Kim, T. Okawa, et al. Low-temperature STM investigation of acetylene on Pd(111). *Surface Science*, 2005, 587(1-2): 19-24.
- [9] P. A. Sheth, M. Neurock and C. M. Smith. First-principles analysis of the effects of alloying Pd with Ag for the catalytic hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(25): 12449-12466.
- [10] D. Basaran, H. A. Aleksandrov, Z.-X. Chen, et al. Decomposition of ethylene on transition metal surfaces M(111). A comparative DFT study of model reactions for M = Pd, Pt, Rh, Ni. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 344(1-2): 37-46.
- [11] P. Tirupathi, J. J. Low, A. S. Y. Chan, et al. Density functional theory study of the effect of subsurface H, C, and Ag on C₂H₂ hydrogenation on Pd(111). *Catalysis Today*, 2011, 165(1): 106-111.
- [12] T. Zheng, D. Stacchiola, H. C. Poon, et al. Determination of the structure of disordered overlayers of ethylene on clean and hydrogen-covered Pd(111) by low-energy electron diffraction. *Surface Science*, 2004, 564(1-3): 71-78.
- [13] L. V. Moskaleva, Z.-X. Chen, H. A. Aleksandrov, et al. Ethylene conversion to ethynylidyne over Pd(111): Revisiting the mechanism with first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(6): 2512-2520.
- [14] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1999, 59(11): 7413-7421.