

# CO<sub>2</sub> 与 Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>(010)表面相互作用的理论研究

陈琳册, 曹益林

(河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007)

**摘要:**采用密度泛函理论,在 Slab 模型下,研究了 CO<sub>2</sub> 在 Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> 合金(010)面上的吸附确定了 CO<sub>2</sub> 在 Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>(010)面上的吸附位点、吸附构型和吸附能,并对吸附成因进行了仔细分析.计算结果表明,CO<sub>2</sub> 在富 Ni 面上的吸附较贫 Ni 面上稳定, $\eta^2$ -CO\* 结构是 CO<sub>2</sub> 的优势吸附构型.电子结构分析结果显示,CO<sub>2</sub> 的 4 $\sigma_g$ , 3 $\sigma_u$ , 1 $\pi_g$ , 2 $\pi_u$  轨道与表面 Ni 原子 d<sub>xy</sub> 和 d<sub>z<sup>2</sup></sub> 轨道之间的相互作用是 CO<sub>2</sub> 能够稳定吸附于表面的主要因素.

**关键词:** Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> 合金; CO<sub>2</sub> 吸附; 电子结构; 密度泛函理论

**中图分类号:** O647.1

**文献标志码:** A

随着化石燃料的大量使用、工业生产的废气排放以及动植物废材料的生物分解,大气中作为温室气体的 CO<sub>2</sub> 不断累积,已经和正在引起一系列的环境问题<sup>[1]</sup>.如何捕集、封存处理和转化利用 CO<sub>2</sub> 是当今世界各国面临的重要研究课题.其中,通过异相催化还原将 CO<sub>2</sub> 转化为高附加值的低碳有机物是目前各国研究者普遍关注的热点问题<sup>[2-3]</sup>,而解决这一问题的关键,首先要弄清楚 CO<sub>2</sub> 在表面上的物理与化学行为.在与表面相互作用中,CO<sub>2</sub> 与 Ni 表面的研究报导较多,研究表明<sup>[4]</sup>,CO<sub>2</sub> 在表面上的吸附具有结构敏感性,CO<sub>2</sub> 可以稳定吸附于 Ni(111)上,不同吸附构型下的吸附能为 13.50 ~ 40.51 (kJ·mol<sup>-1</sup>);CO<sub>2</sub> 在 Ni(100)面上吸附较弱,吸附能为 7.72 ~ 13.50 (kJ·mol<sup>-1</sup>);而 Ni(110)表面上 CO<sub>2</sub> 则不能吸附.吸附改变了 CO<sub>2</sub> 的电子结构,CO 键长度增加,O-C-O 的夹角也发生弯曲,而 CO<sub>2</sub> 与表面相互作用过程的电子结构的详细分析则未见报导. Liu 等人的研究也得到了类似的结果<sup>[5]</sup>.合金化可以改变 Ni 表面的电子结构,从而改变表面的性质.研究表明, Ni<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub> 合金具有优异的催化选择性<sup>[6]</sup>,它可以将 CO<sub>2</sub> 选择性地还原为甲醇,但是 CO<sub>2</sub> 在该合金表面上的物理化学行为以及催化还原机理,尚未见文献报导.作为系列研究的第一步,我们采用密度泛函理论,通过计算,首先考查 CO<sub>2</sub> 与 Ni<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub> 表面的相互作用,探讨 CO<sub>2</sub> 的吸附机制,有关结果报导如下.

## 1 模型与计算方法

Ni 和 Ga 在不同温度下可以形成一系列结构、成分截然不同的合金<sup>[7]</sup>,其中 Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> 具有良好的催化选择性<sup>[6]</sup>,该合金为正交结构,属于 (Cmmm) 空间群.实验测得 Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> 的晶格参数为:  $a=0.751$  nm;  $b=0.671$  nm;  $c=0.375$  nm<sup>[7]</sup>;采用密度泛函方法优化得到的晶格参数为:  $a=0.756$  nm;  $b=0.676$  nm;  $c=0.376$  nm.我们从优化的结构中,按单胞大小截取表面,不同表面暴露层中 Ni-Ga 比例不同,而表面层中 Ni 原子的多寡对于 CO<sub>2</sub> 的催化还原具有重要影响.鉴于此,我们选择了(010)面进行研究,根据暴露原子层中 Ni 的多少,(010)面有两种情况:其一是暴露原子层全部由 Ni 原子构成,我们称之为富 Ni 面;另一种 Ni : Ga 原子比为 1 : 3,我们称之为贫 Ni 面.我们对 CO<sub>2</sub> 与这两种不同组成表面的相互作用均进行了研究.

收稿日期:2016-03-30;修回日期:2016-05-12.

基金项目:河南省自然科学基金资助(532221).

第 1 作者简介:陈琳册(1989-),女,河南偃师人,河南师范大学硕士研究生;研究方向为 CO<sub>2</sub> 催化还原机理.

通信作者:曹益林(1964-),男,河南清丰人,河南师范大学教授;研究方向:表面催化理论,E-mail:hxxcao@htu.cn.

本文中所有计算均采用密度泛函方法完成<sup>[89]</sup>,交换相关能采用基于广义梯度近似的PBE泛函计算<sup>[10]</sup>,电子与离子芯相互作用采用PAW方法描述<sup>[1112]</sup>,平面波展开的能量截断值取为 $3.858 \times 10^4$  (kJ·mol<sup>-1</sup>),倒空间积分采用Monkhorst-Pack方案<sup>[13]</sup>,取 $5 \times 5 \times 1$ 格点.计算过程中考虑了偶极矩校正以及自旋极化.鉴于CO<sub>2</sub>分子较为稳定,多数情况下与表面作用不强,我们在计算中采用DFT-D<sup>[14]</sup>方案,考虑了Vdw作用力<sup>[15-17]</sup>.测试结果表明,上述计算条件满足精度要求.

吸附能按下式计算:

$$E_{\text{ads}}^A = E_{A/\text{slab}} - E_{\text{slab}} - E_A,$$

式中 $E_{A/\text{slab}}$ 、 $E_{\text{slab}}$ 、 $E_A$ 分别表示吸附体系、Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>(010)面以及气相中CO<sub>2</sub>的能量. $E_{\text{ads}}^A$ 为负值表明为放热吸附过程.

## 2 结果与讨论

截取的(010)面共有5层原子,我们首先对表面进行了优化,优化过程中,最下面的2层原子保持不动,上面的3层原子进行充分的弛豫.在此基础上,我们考察了CO<sub>2</sub>在富Ni和贫Ni两种不同组成表面上的吸附构型,并从原子层次上探讨了优势吸附构型下,CO<sub>2</sub>的吸附成因.

### 2.1 CO<sub>2</sub>在表面上的吸附构型

气态CO<sub>2</sub>分子呈直线型结构,实验测得C—O键长为0.116 nm<sup>[18]</sup>,优化计算得到的键长为0.118 nm, C和O间为多重共价键,结构非常稳定,还原CO<sub>2</sub>须破坏其重键结构,异相催化还原CO<sub>2</sub>正是通过CO<sub>2</sub>与催化剂表面的相互作用,活化了CO<sub>2</sub>分子,而吸附构型不同CO<sub>2</sub>活化程度也各异.因此,我们首先通过计算,确定了一系列不同的典型吸附构型,结果如图1所示.这些吸附包括 $\eta^1\text{-C}^*$ (图1a)、 $\eta^1\text{-O}^*$ (图1b)、 $\eta^2\text{-C}$ 、 $\text{O}^*$ (图1c,图1d,二者主要差别在于吸附CO<sub>2</sub>分子空间取向不同)、 $\eta^2\text{-O}$ 、 $\text{O}^*$ (图1e)和 $\eta^3\text{-C}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{O}^*$ (图1f)<sup>[19]</sup>.不同吸附构型下的几何结构参数及吸附能列于表1.

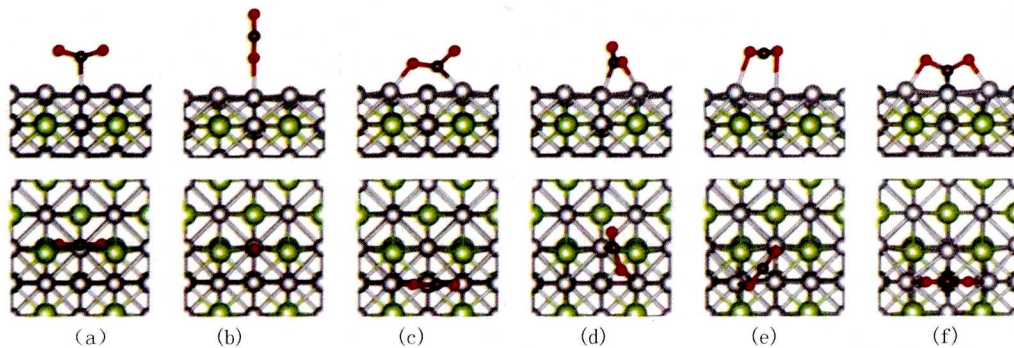


图1 CO<sub>2</sub>在Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>(010)面上的吸附构型(第1行:侧视图,沿y方向观察,z方向垂直于表面;第2行:俯视图,红色、棕色、灰色、绿色小球分别为:O, C, Ni, Ga)

表1 CO<sub>2</sub>吸附的构型、几何结构与吸附能

吸附构型	$\eta^1\text{-C}^*$	$\eta^1\text{-O}^*$	$\eta^2\text{-C, O}^*$ <sup>a</sup>	$\eta^2\text{-CO}^*$ <sup>b</sup>	$\eta^2\text{-O, O}^*$	$\eta^3\text{-C, O, O}^*$
$E_{\text{Ga}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-13.408	-7.717	-36.655	-19.996	-2.845	-17.073
$E_{\text{Ni}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-21.261	-10.611	-94.531	-50.159	-21.261	-62.699
$d_{\text{C-O}}/\text{nm}$	0.122	0.118	0.128/0.124	0.121/0.129	0.119	0.129
$d_{\text{C-Ni}}/\text{nm}$	0.207	—	0.187	0.191	—	0.210
$d_{\text{O-Ni}}/\text{nm}$	—	0.214	0.192	0.193	0.231	0.195
$\angle\text{OCO}/^\circ$	149	180	132	134	171	126

(a对应于图1c, b对应于图1d,  $d_{\text{C-O}}$ 值:低位 $d_{\text{C-O}}$ /高位 $d_{\text{C-O}}$ )

表1中, $E_{\text{Ga}}$ 和 $E_{\text{Ni}}$ 分别为CO<sub>2</sub>在贫Ni和富Ni面上的吸附能, $d_{\text{C-O}}$ 、 $d_{\text{C-Ni}}$ 和 $d_{\text{O-Ni}}$ 分别为C—O、C—Ni

和O-Ni键的键长, $\eta\angle\text{OCO}$ 为O-C-O夹角(贫Ni面上吸附较弱,非本文关注重点,为缩短篇幅,这里只给出富Ni面上吸附结构的几何参数).表1数据说明,CO<sub>2</sub>在贫Ni面上的吸附均弱于富Ni面,在各种不同吸附构型中, $\eta^1\text{-C}^*$ 、 $\eta^1\text{O}^*$ 和 $\eta^2\text{-O}$ 、 $\text{O}^*$ 构型吸附均较弱,吸附最强的是富Ni面上的 $\eta^2\text{-C}$ 、 $\text{O}^*$ (图1c).此外,CO<sub>2</sub>吸附的强弱还与其接近表面的方式有关,不论采用C原子还是O原子接近表面,单点吸附 $\eta^1$ 均较弱,当采用两点 $\eta^2$ 吸附时,若参与同表面作用的原子全为O原子,则吸附较弱,如果是C、O原子分别与表面相互作用,则吸附相对较强,而更多的吸附位点,并没有增加吸附的稳定性.当CO<sub>2</sub>以不同构型吸附于表面的时候,其结构(键长和键角)均发生了变化,C-O键长度有不同程度的拉长,吸附越强,键长增加越多,吸附位点上C-Ni和O-Ni键越短.当CO<sub>2</sub>分子以优势吸附构型 $\eta^2\text{-C}$ 、 $\text{O}^*$ (图1c)吸附于表面时,其C-Ni、O-Ni键的键长最短,分别为0.187 nm,0.192 nm,此时C-O键长较气相CO<sub>2</sub>分子分别增加了0.010 nm和0.006 nm,而 $\angle\text{OCO}$ 键角减小了48°;对于吸附较弱的构型,键长或键角基本无变化或变化相对较小,譬如,当CO<sub>2</sub>以 $\eta^1\text{-O}^*$ 构型(图1b)吸附于表面时,其键长和键角与气相CO<sub>2</sub>分子相比均未见变化,当CO<sub>2</sub>以 $\eta^1\text{-C}^*$ 和 $\eta^2\text{-O}$ 、 $\text{O}^*$ 构型吸附于表面时,其C-O键长分别增加了0.04 nm和0.001 nm,键角分别缩小了31°和9°.键长、键角的变化大小,一定程度上反映了CO<sub>2</sub>分子被活化的强弱,吸附能较大,键长、键角变化也较大的 $\eta^2\text{-C}$ 、 $\text{O}^*$ (图1c)吸附结构对于CO<sub>2</sub>的还原将具有重要意义.

## 2.2 CO<sub>2</sub>分子吸附的电子结构

作为吸附能大的优势吸附结构 $\eta^2\text{-C}$ 、 $\text{O}^*$ (图1c),在CO<sub>2</sub>与表面相互作用过程中出现的概率最大.因此,我们以富Ni面上的优势吸附结构 $\eta^2\text{-C}$ 、 $\text{O}^*$ (图1c)为代表,通过计算,探讨了该结构的电子结构特征.

我们首先计算了吸附体系的投影态密度,将态密度投影到与吸附相关的O、C和Ni原子上,结果如图2所示.

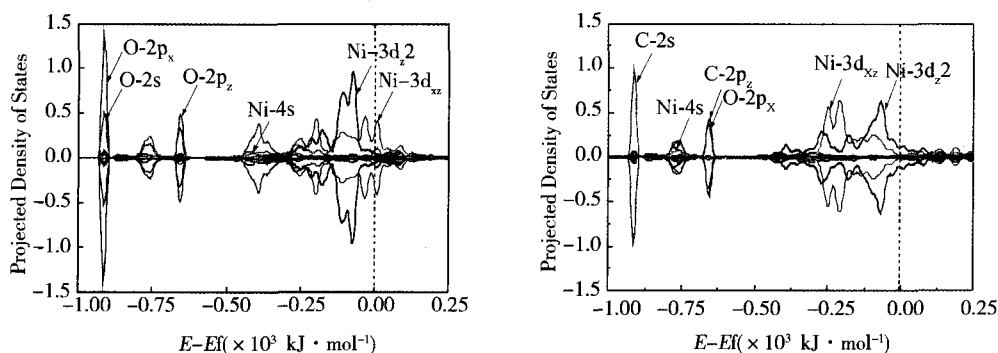


图2 CO<sub>2</sub>/Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>(010)体系的投影态密度(a: O-Ni吸附位; b: C-Ni吸附位)

当CO<sub>2</sub>采取 $\eta^2\text{-C}$ 、 $\text{O}^*$ 构型吸附于表面时,分别通过C和低位O与表面发生相互作用.图2的态密度显示,CO<sub>2</sub>与表面作用比较复杂,仔细分析可以发现,CO<sub>2</sub>的低位O原子与C原子同表面Ni原子的相互作用主要发生在 $0.913 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ni:  $d_{xz} \sim \text{O}: 2s, 2p_x$ ; Ni:  $d_{xz} \sim \text{C}: 2s, 2p_x$ )、 $0.656 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ni:  $d_z^2 \sim \text{O}: 2s, 2p_x$ ; Ni:  $d_{xz} \sim \text{C}: 2s, 2p_x$ )、 $[-0.447 \times 10^3, -0.313 \times 10^3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ni:  $d_{xz} \sim \text{O}: 2p_z$ ; Ni:  $d_{xz} \sim \text{C}: 2p_z$ )、 $[-0.253 \times 10^3, -0.249 \times 10^3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ni:  $d_{xz} \sim \text{O}: 2p_z$ ; Ni:  $d_{xz} \sim \text{C}: 2p_z$ )和 $0.072 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ni:  $d_z^2 \sim \text{O}: 2p_z$ ).

但是仅仅从态密度图上,很难判断与表面相互作用的是CO<sub>2</sub>的何种轨道,为弄清楚这个问题,我们计算了不同能量下CO<sub>2</sub>与表面相互作用的波函数,为清楚起见,计算时对无关吸附的原子进行了屏蔽,所得结果示于图3.仔细分析可以发现,在 $0.913 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $0.656 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 处,参与相互作用的主要轨道分别是Ni原子的 $d_{xz}$ 与CO<sub>2</sub>的 $4\sigma_g$ 以及Ni原子的 $d_z^2$ 与CO<sub>2</sub>的 $3\sigma_u$ ;而在 $[-0.447 \times 10^3, -0.313 \times 10^3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $[-0.253 \times 10^3, -0.249 \times 10^3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 能量范围内,参与相互作用的主要轨道分别是

Ni原子的  $d_{xz}$  与  $\text{CO}_2$  的  $1\pi_g$  以及 Ni原子的  $d_z^2$  与  $\text{CO}_2$  的  $2\pi_u$ ; 在靠近费米能级的  $-0.072 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $3.858 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  处, 可以发现 Ni原子  $d_{xz}$  与  $\text{CO}_2 1\pi_g$  以及 Ni原子的  $d_z^2$  与  $\text{CO}_2 2\pi_u$  相互作用的反键态。

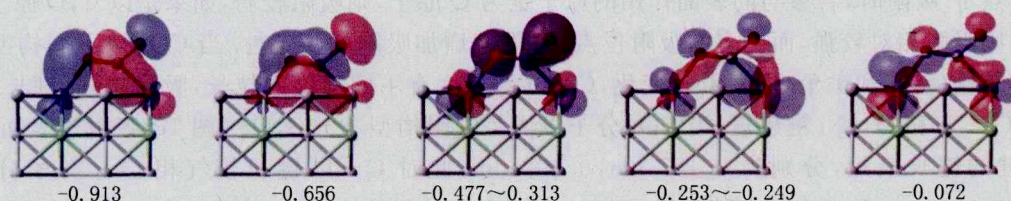


图3  $\text{CO}_2$ 与表面相互作用的波函数( $E \times 10^3 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

### 3 结 论

本文中采用密度泛函方法对  $\text{CO}_2$  在  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3(010)$  的富 Ni 面和贫 Ni 面上的吸附结构和电子结构进行了详细研究, 研究结果表明:

(1) 在不同的吸附构型下,  $\text{CO}_2$  在  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3(010)$  富 Ni 面上的吸附较贫 Ni 面上吸附更稳定. 在所有研究的吸附结构中,  $\eta^2\text{C}, \text{O}^*$  吸附构型最稳定, 为优势吸附结构,  $\text{CO}_2$  分别通过一个 O 原子和一个 C 原子吸附在表面 Ni 原子的位点上. 其他吸附构型与  $\eta^2\text{C}, \text{O}^*$  相比, 在吸附稳定性上存在明显差异.

(2) 电子结构分析表明, 在优势吸附构型下,  $\text{CO}_2$  的  $4\sigma_g, 3\sigma_u, 1\pi_g, 2\pi_u$  轨道分别参与了与表面 Ni 原子  $d_{xz}$  和  $d_z^2$  态的相互作用, 这些相互作用是  $\text{CO}_2$  能够稳定吸附于表面的主要因素.

### 参 考 文 献

- [1] Aresta M Carbon Dioxide as Chemical Feedstock[M]. Wiley-VCH, New York, 2010.
- [2] Ibram G. Conversion of carbon dioxide into methanol-a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review)[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2014, 31: 211-257.
- [3] Centi G, Perathoner S. Green Carbon Dioxide Advances in  $\text{CO}_2$  Utilization[M] John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2014.
- [4] Wang S G, Cao D B, Li Y W, et al. Chemisorption of  $\text{CO}_2$  on Nickel Surfaces[J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 18956-18963.
- [5] Liu C, Cundari T R, Wilson A K.  $\text{CO}_2$  Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces; In Comparison with Homogeneous Catalysis[J]. J Phys Chem C, 2012, 116: 5681-5688.
- [6] Studt F, Sharafutdinov I, Abild-Pedersen F, et al. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol[J]. Nat Chem, 2014, 6(4): 320324.
- [7] Sutopo. Phase Equilibria in the System Ga-Ni-Sb at 500 °C[J]. Int J Eng & Tech, IJET-IJENS, 2011, 11(2): 94-100.
- [8] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Comput Mater Sci, 1996, 6(1): 15-50.
- [9] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54: 1116911186.
- [10] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1999, 59: 1758-1775.
- [11] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces-applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B, 1992, 46: 6671-6687.
- [12] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1994, 50: 17953-17979.
- [13] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13: 5188-5192.
- [14] Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections[J]. J Comput Chem, 2004, 25: 1463-1473.

## Resolving the Divergence Times and Major Evolutionary Relationships of Protocists

LI Kequn

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The divergence times and evolutionary relationships of some major protocist clades were resolved by equation for molecular absolute evolutionary rates and several protein molecules; EF-1 $\alpha$ , EF-2, NADH1 and CytB. The results showed that protocists evolved from the route as: algae $\rightarrow$ fungi $\rightarrow$ protozoan. Their respective evolutionary routes are: (1) After the separation of red algae at 1.331 Ga ago, the green algae separated from it around 1.1744 Ga ago, Mosses separated at 0.4527 Ga ago, ferns separated at 0.437 Ga ago. The divergence times of club-mosses, liverworts, Chlamydomonadales and Chlorellales are 0.4185, 0.4457, 0.5202 and 0.5239 Ga ago, respectively; (2) both Slime molds and oomycetes belong to Fungi evolutionary branch, which separated about 1.0456 and 0.9032 Ga ago; (3) In protozoan branch, Apicomplexa and Choanoflagellates separated about 1.045 and 0.8122 Ga ago, respectively. Our results agreed well with the references work based on fossil records, and provided a new way to precisely resolve the evolutionary relationships of all protocists.

**Keywords:** protocist; divergence time; evolutionary relationship; algae; fungi; calculation

(上接第 78 页)

- [15] Studt F, Abild-Pedersen F, Varley J B, et al. CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol calculated using the BEEF-vdW functional[J]. Catal Lett, 2013, 143: 71-73.
- [16] Wellendorff J, Lundgaard K T, Møgelhøj A, et al. Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with Bayesian error estimation[J]. Phys Rev B, 2012, 85: 235149.
- [17] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. J Comput Chem, 2006, 27: 1787-1799.
- [18] Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 95th Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, 2014: 9-33.
- [19] Rodriguez J A, Evans J, Feria L, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC, and Ni/TiC catalysts: Production of CO, methanol, and methane[J]. J Catal, 2013, 307: 162-169.

## Theoretical Studies of the Interaction Between CO<sub>2</sub> and Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>(010) Surface

CHEN Lince, CAO Yilin

(School of chemistry and chemical engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** Density functional theory (DFT) and slab model were used to study the interaction between CO<sub>2</sub> and Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>(010) surface. The adsorption geometry and energies were calculated, the driving force for the adsorption of CO<sub>2</sub> was discussed. The results show that the CO<sub>2</sub> prefers Ni-rich surface and the predominant adsorption configuration is  $\eta^2$ -C, O\*. Density of state and wave function analysis indicate that the mixing of 4 $\sigma_g$ , 3 $\sigma_u$ , 1 $\pi_g$ , 2 $\pi_u$  orbitals of CO<sub>2</sub> with d<sub>zx</sub> and d<sub>z<sup>2</sup></sub> states of Ni are responsible for the adsorption of CO<sub>2</sub> on Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>(010) surface.

**Keywords:** Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> Alloy; CO<sub>2</sub> adsorption; electronic structure; density functional theory