

文章编号: 1007-4627(2002)02-0209-04

甲烷在 $[\text{WO}_4]$ 中心活化的分子轨道研究*

陈宏善¹, 李树本², 牛建中²

(1 西北师范大学物理系, 甘肃 兰州 730070;

2 中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 利用密度泛函方法研究了 $\text{Mn}-\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂表面的活性中心结构. 对不同活性中心电子结构的分析表明, 以单个桥氧承载的四面体 $[\text{WO}_4]$ 是最可能的甲烷活化中心; 计算所得活化能为 67 kJ/mol.

关键词: 密度泛函方法; 活性中心结构; 甲烷活化

中图分类号: O562 **文献标识码:** A

1 引言

$\text{Mn}-\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 是迄今报道的甲烷氧化偶联反应最好的催化剂之一^[1-3]. 对于该催化剂的结构, 已用 XRD, XPS, Raman 和 XAFS 等方法进行了研究^[3-6]. 根据表征结果, 焙烧后 SiO_2 载体具有 α 方石英结构; 锰在表面与体相的分布基本相同, 但钠和钨在表面明显富集. 5% wt(重量百分比)的 Na_2WO_4 对应于钨的单层分散, 在催化剂表面钨以四面体 $[\text{WO}_4]$ 形式存在, 锰则以两种价态 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 存在, 并分别对应有 6 个或 4 个配位氧. 通过分别承载各金属组份还发现, 钠不仅诱导 SiO_2 载体由无定型转化为 α 方石英结构, 而且对钨锰在催化剂表面的分散度以及钨锰中心结构的均一性具有重要影响.

对于该催化剂中的甲烷活化中心结构存在着不同的认识. 根据承载不同组份的催化剂的反应性能, 钨对高选择性的甲烷活化具有关键作用, 并结合结构表征提出了四面体 $[\text{WO}_4]$ 中心^[4, 5]; 通过比较 SiO_2 和 MgO 承载的 $\text{Mn}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ 和 NaMnO_4 , Lunsford 则提出了 $\text{Na}-\text{O}-\text{Mn}$ 中心^[3].

结合实验表征结果, 我们利用分子模拟和密度泛函方法研究了催化剂表面的金属中心结构, 依据不同中心的电子结构特征, 单桥四面体 $[\text{WO}_4]$ 是最可能的甲烷活化中心. 本文报道甲烷在该中心活化

过程的计算结果.

2 计算方法

本文计算是在密度泛函方法框架下进行的, 使用程序是 ADF2.0, 全部计算在非定域密度近似 GGA 水平完成. O 和 Si 的价电子分别取 $2s2p$ 和 $3s3p$, Mn 和 W 的价电子组态取 $4s3d4p$ 和 $6s5d6p$, 它们的基函数使用了三 ζ 基组加一个极化函数. 密度泛函的定域部分使用了 Vosko 等^[7] 的函数形式, 电子之间的交换能和相关能则采用了 Perdew^[8] 和 Becke^[9] 的修正形式.

3 结果

3.1 氧化硅表面的金属中心结构

焙烧后氧化硅载体为 α 方石英结构. 在此结构中, 指数为 $(\pm 1 \pm 1 \pm 1)$ 的晶面具有完全相同的层状结构, 最易暴露在表面. 在面内, Si-O-Si 联成椅式六元环. 实验表征结合理论研究表明, W 能以 3 个或单个桥氧与载体作用形成四面体结构, 但在最佳承载量下 (5% wt Na_2WO_4), W 主要以单桥作用方式与 SiO_2 结合. 金属 Mn 能以单个桥氧与载体作用形成分散的四面体结构, 并能以 Mn 原子之间共

收稿日期: 2002 - 03 - 20; 修改日期: 2002 - 04 - 05

* 基金项目: 国家重大基础研究专项经费资助; 甘肃省自然科学基金资助项目

作者简介: 陈宏善(1963-), 男(汉族), 甘肃金塔人, 副教授, 从事化学物理学研究.

用氧的方式形成稳定的高配位数结构. 对不同金属中心分子轨道和电子结构的分析表明, 以单桥配位方式形成的四面体 $[WO_4]$ 是最可能的甲烷活化中心^[10], 见图 1.

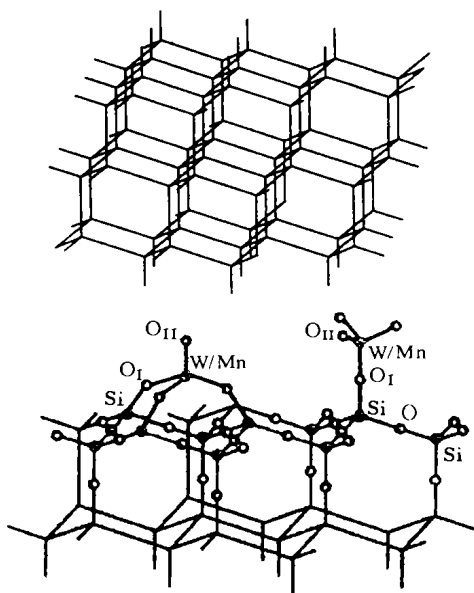


图 1 α 方石英的结构(上图)及在其(111)晶面形成的四面体金属中心(下图)

3.2 甲烷在单桥 $[WO_4]$ 四面体中心的活化

甲烷在 $[WO_4]$ 四面体中心的活化过程采用图 2 的模型进行计算. 甲烷的 H 通过向 $[WO_4]$ 的端氧接近实现 O—H 键的形成和 C—H 键的断裂. 活化过程的计算分两步进行. 首先固定 O—H 键长为不同值对其它结构参数进行优化, 以考察甲烷在向金属中心接近时的结构、特别是 C—H 键长的变化; 第二步则是在得到的势垒附近进行过渡态优化. 结构优化表明, 当甲烷向 $[WO_4]$ 接近时, O—H 键逐

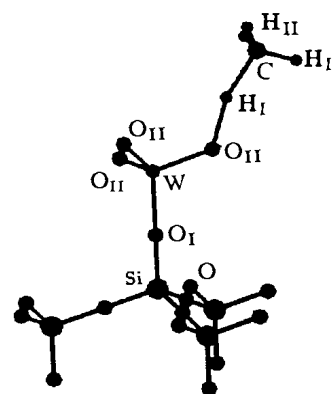


图 2 甲烷在单桥 $[WO_4]$ 四面体中心的活化

表 1 甲烷在单桥 $[WO_4]$ 中心活化过程的初态、过渡态及终态对应的结构及能量

	结合能/eV	键长/(Å)		键角/(°)	
$(SiO_2)WO_4 + CH_4$	-203.12	C—H _I	1.10	$\angle H_{II}CH_I$	109.5
$(SiO_2)WO_4 - CH_4$	-203.17	H _I —O ₅	3.0	$\angle H_I O_5 W$	130.1
		C—H _I	1.10	$\angle CH_I O_5$	176.7
		H _{II} —C	1.10	$\angle H_{II}CH_I$	109.4
$(SiO_2)WO_4 - H - CH_3$	-202.49	H _I —O ₅	1.58	$\angle H_I O_5 W$	117.3
		C—H _I	1.56	$\angle CH_I O_5$	177.0
		H _{II} —C	1.09	$\angle H_{II}CH_I$	99.9
$(SiO_2)WO_4 H - CH_3$	-203.91	H _I —O ₅	0.98	$\angle H_I O_5 W$	123.9
		C—H _I	3.0	$\angle CH_I O_5$	179.1
		H _{II} —C	1.09	$\angle H_{II}CH_I$	97.9
$(SiO_2)WO_4 H + CH_3$	-203.87	H _I —O ₅	0.98	$\angle H_I O_5 W$	126.5
		C—H _I	1.09		

渐形成, C—H 键逐渐断裂. 在优化过程中, 对硅和与其相连的氧原子的位置按晶体结构参数固定, 并对氧原子实行氢键饱和.

活化过程优化给出图 3 所示的反应势能曲线,

表 1 列出了初态、过度态和终态的结构参数及能量. 表中还列出了甲烷反应前以及活化形成甲基脱离催化剂表面后并将 H 留在金属中心的两个分离体系的能量. 由表中能量数据得到甲烷在 $[WO_4]$ 中

心的活化能为 67 kJ/mol.

图 4 给出了活化过程中 O—H 和 C—H 键上的布局数变化. 表明当甲烷向 $[\text{WO}_4]$ 中心接近时, C—H 键不断削弱, H 原子最终与金属中心的端氧结合. 通过跟踪 H₁原子参与的分子轨道的变化, 分析表明由于金属中心端氧的悬空轨道是 σ 型的 p 轨道, 与甲烷分子的 sp_3 轨道形成良好的匹配, 而 $[\text{WO}_4]$ 中心的分子轨道又是部分占据的, 活化过程中, 氢原子的电子先转移到氧原子的悬空轨道并进一步向金属中心的部分占据轨道转移, 从而较容易地完成了 C—H 键的断裂和 O—H 键的形成过程.

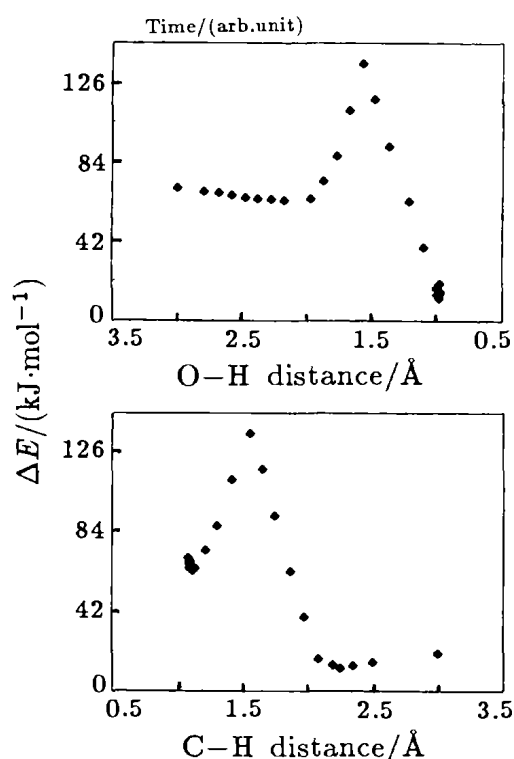


图 3 甲烷在单桥 $[\text{WO}_4]$ 中心活化的势能曲线

上图是对应不同 O—H 键长的优化结构的能量, 下图对应于优化得到的 C—H 键长的能量.

4 讨论

对氧化硅表面形成的不同金属中心分子轨道和电子结构的计算表明^[10], 以单桥配位方式形成的四

面体 $[\text{WO}_4]$ 中心, 不仅它的最低空轨道是由金属和端氧的价轨道组成的, 最主要的分量是端氧的悬空 p 轨道, 能级与 CH_4 的轨道能级接近, 而且它的部分最高占据轨道是近简并的并且是部分占据的, 因此是非常适宜的甲烷活化中心. 计算所得甲烷在单桥 $[\text{WO}_4]$ 中心活化脱氢形成甲基自由基的活化能为 67 kJ/mol.

与钨氧中心的电子结构相比, 处于催化剂表面的 Mn, 无论以分散形式存在或是以氧化物团簇存在, 其 LUMO 能级都很低. 单独的锰氧中心具有很强的氧化能力, 将导致甲烷的深度氧化. 加入 Na 以后, 锰氧中心很容易接受由 Na 产生的自由电子或直接与钠结合, 并因此升高锰氧中心的空轨道. 其结果将抑制锰的强氧化能力而保证了催化剂的高选择性^[11].

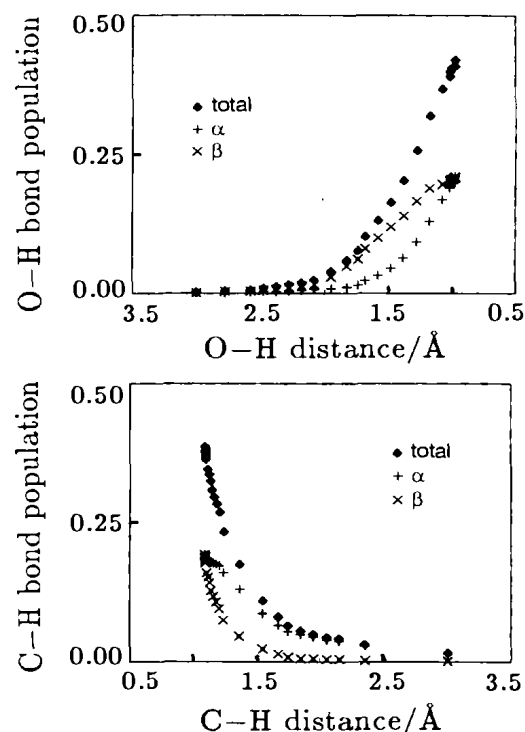


图 4 甲烷在 $[\text{WO}_4]$ 中心活化过程中 O—H 键及 C—H 键的布局数变化

参 考 文 献:

- [1] 方学平, 李树本, 林景致等. 甲烷在 W-Mn 体系催化剂上氧化偶联制乙烯[J]. 分子催化, 1992, 6: 427.
[2] Lunsford J H. The Catalytic Oxidative Coupling of Methane

[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1995, 34: 970.

- [3] Wang D J, Rosynek M P, Lunsford J H. Oxidative Coupling of Methane over Oxide-supported Sodium-manganese Catalysts

- [J]. *J Catal*, 1995, **155**: 390.
- [4] Jiang Z C, Yu C J, Fang X P. *et al.* Oxide-support Interaction and Surface Reconstruction in $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ System[J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 12 870.
- [5] Wu J G, Li S B. The Role of Distorted $[\text{WO}_4]$ in Oxidative Coupling of Methane on Tungsten Oxide Supported Catalysts [J]. *J Phys Chem*, 1995, **99**: 4 566.
- [6] Kou Y, Zhang B, Niu J Z, *et al.* Amorphous Features of Working Catalysts: XAFS and XPS characterization of $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ as used for the oxidative coupling of methane [J]. *J Catal*, 1997, **173**: 399.
- [7] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate Spin-dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A critical analysis[J]. *Can J Phys*, 1980, **58**: 1 200.
- [8] Perdew J P. Density-functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron gas[J]. *Phys Rev*, 1986, **B33**: 8 822.
- [9] Becke A D. Density Functional Exchange-energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior[J]. *Phys Rev*, 1988, **A38**: 3 098.
- [10] 陈宏善, 牛建中, 张 兵等. $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂表面活性中心结构的 DFT 研究[J]. *物理化学学报*, 2001, **17**: 111.
- [11] 陈宏善, 牛建中, 夏春谷等. $\text{Na-W-Mn}/\text{SiO}_2$ 催化剂中 Na-Mn 协同作用的分子轨道研究[J]. *化学学报*, 2001, **21** (5): 623.

An MO Study on Methane Activation over Tetrahedral $[\text{WO}_4]^*$

CHEN Hong-shan¹, LI Shu-ben², NIU Jian-zhong²

(1 *Department of Physics, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;*

2 *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: By using *ab initio* DFT method, the metal species formed over the silica surface on Na-W-Mn/ SiO_2 are optimized, the electronic structure of the catalyst and the activation process of methane is studied. The silica support in the catalyst exists as α -cristobalite and its (111) face exposes preferentially to the surface. Over the surface of α -cristobalite, tungsten existed as monografted tetrahedral $[\text{WO}_4]$ at the optimal loading amount, and manganese exists in monografted sites or oxide clusters. A few of the top orbitals in monografted $[\text{WO}_4]$ are partially occupied and the electronic structure makes it suitable for methane activation, the calculated activation energy is 67 kJ/mol.

Key words: density functional method; active sites; methane activation

* **Foundation item:** Major State Basic Research Foundation of China; Natural Science Foundation of Guanshu Province