

# CO/CH<sub>4</sub> 在 Ni(111) 表面协同 催化裂解机制

王昕晔<sup>1,2</sup>, 李静漪<sup>1,2</sup>, 杜 荣<sup>1,2</sup>, 张居兵<sup>1,2</sup>,  
卜昌盛<sup>1,2</sup>, 陈丹丹<sup>1,2</sup>, 朴桂林<sup>1,2</sup>

(1. 南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京 210042)

(2. 南京师范大学江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210042)

**[摘要]** 采用理论计算研究了 CO 与 CH<sub>4</sub> 在 Ni 催化裂解过程中存在显著协同作用的机制. 结果表明: CH<sub>4</sub> 逐步裂解过程中的速控步为第一个和最后一个 H 解离, 反应能垒分别为 106 kJ/mol 和 131 kJ/mol; CO 在 Ni(111) 表面直接裂解为 C 和 O, 反应能垒为 362 kJ/mol; CO/CH<sub>4</sub> 催化裂解过程中, CO 裂解产物 O 可改变 CH<sub>4</sub> 最后一步裂解的路径, 其步骤为 CH+O→CHO→C+OH, 该步骤反应能垒低于 CH 直接裂解反应能垒; CH<sub>4</sub> 裂解产物 H 可改变 CO 裂解的路径, 其步骤为 CO+H→COH→C+OH, 该步骤反应能垒低于 CO 直接裂解反应能垒; 中间产物 OH 可改变 CH<sub>4</sub> 裂解最后一步裂解的路径, 其步骤为 CH+OH→CHOH→C+H<sub>2</sub>O, 该步骤反应能垒低于 CH 直接裂解反应能垒.

**[关键词]** 甲烷, 一氧化碳, 催化裂解, 镍, 协同

**[中图分类号]** TQ546 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2019)01-0072-06

## Mechanisms on Synergetic Catalysis Cracking of CO/CH<sub>4</sub> on Ni(111)

Wang Xinye<sup>1,2</sup>, Li Jingyi<sup>1,2</sup>, Du Rong<sup>1,2</sup>, Zhang Jubing<sup>1,2</sup>,  
Bu Changsheng<sup>1,2</sup>, Chen Dandan<sup>1,2</sup>, Piao Guilin<sup>1,2</sup>

(1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

(2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing Normal University,  
Nanjing 210042, China)

**Abstract:** The previous studies have found that CO/CH<sub>4</sub> two-component system has a significant synergistic effect during catalysis cracking. This paper analyzes the mechanisms of this synergistic effect by theoretical calculation. The rate-determining steps of CH<sub>4</sub> cracking process are the dissociation of the first H atom and the last H atom with the reaction energy barriers of 106 kJ/mol and 131 kJ/mol, respectively. CO is cracked directly into C and O on the Ni(111) surface with the reaction energy barrier of 362 kJ/mol. During the catalytic cracking of CO/CH<sub>4</sub>, the O atom from CO cracking changes the path of the final step of CH<sub>4</sub> cracking by the step of CH+O→CHO→C+OH, which has lower reaction energy barrier than CH direct cracking. The H atom from CH<sub>4</sub> cracking changes the path of CO cracking by the step of CO+H→COH→C+OH, which has lower reaction energy barrier than CO direct cracking. The intermediate product OH changes the path of the final step of CH<sub>4</sub> cracking by the step of CH+OH→CHOH→C+H<sub>2</sub>O, which has lower reaction energy barrier than CH direct cracking.

**Key words:** methane, carbon monoxide, catalytic decomposition, nickel, synergetic

天然气的主要组分为甲烷(CH<sub>4</sub>), 几乎不含硫、灰分等杂质, 是一种清洁环保的优质能源. 天然气全球储量丰富, 尚有大量资源赋存在海底未经开发. 据《BP 世界能源统计年鉴》报道, 2017 年天然气占全球一

收稿日期: 2018-08-13.

基金项目: 中国博士后科学基金(2017M621778)、江苏省高校自然科学研究面上项目(17KJB470007)、江苏省博士后科研资助计划(1701160B).

通讯联系人: 王昕晔, 博士, 讲师, 研究方向: 化石燃料清洁利用. E-mail: xinye.wang@njnu.edu.cn

次能源消费的23.4%,仅次于石油和煤炭,且占比持续增加<sup>[1]</sup>. 相比于直接燃烧,催化裂解制备氢气(H<sub>2</sub>)和碳纳米管(CNTs)是天然气利用的新途径. 该方法在制备了高性能碳材料的同时避免了二氧化碳(CO<sub>2</sub>)排放,制得的H<sub>2</sub>是更为清洁的二次能源,也可用做化工原料,具有较好的应用前景.

CH<sub>4</sub>在无催化剂添加条件下的裂解温度达到1 000 °C以上,催化剂可有效降低甲烷裂解温度<sup>[2]</sup>. 镍(Ni)原子由于d电子轨道特征数较高,催化活性较高,CH<sub>4</sub>选择性较好,可将催化温度降低至500 °C左右,是CH<sub>4</sub>催化裂解研究中常见的催化剂<sup>[3]</sup>. 同时,镍矿储量丰富且价格相对低廉,使用Ni催化裂解CH<sub>4</sub>具有较好的应用前景.

一氧化碳(CO)在Ni表面也可以催化裂解生成CNTs,另一产物为CO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>. 张百强等人使用流化床反应器进行Ni基催化剂催化裂解混合组分碳源气试验,研究发现,向CH<sub>4</sub>中掺混CO时,CH<sub>4</sub>和CO转化率较各自单独裂解工况均有提升,同时CH<sub>4</sub>的产氢率增加,即CO和CH<sub>4</sub>存在显著的协同催化裂解作用<sup>[5]</sup>. Liu等人使用Mo/H-ZSM-5催化裂解CO/CH<sub>4</sub>混合碳源气时也发现了类似的协同作用<sup>[6]</sup>. 前人研究多组分碳源气催化裂解时,主要考察CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>体系,较少考察CO/CH<sub>4</sub>体系. 目前未见针对CO/CH<sub>4</sub>催化裂解过程中的协同现象的机理研究.

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算是研究催化机理的有效工具. 前人针对CO和CH<sub>4</sub>单组份催化裂解过程已经进行了大量DFT计算研究,少数研究也报道了双组份碳源气催化裂解过程的DFT计算,但主要是CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>双组份<sup>[7-9]</sup>. 目前,未见有关CO和CH<sub>4</sub>双组份协同催化裂解的DFT计算. 本文针对CO和CH<sub>4</sub>双组份协同催化裂解进行计算研究,研究分为两个部分,一是CO催化裂解产物O对CH<sub>4</sub>催化裂解过程的影响,二是CH<sub>4</sub>催化裂解产物H对CO催化裂解的影响机制,最后综合分析了协同作用的机制.

## 1 计算方法与几何构型

### 1.1 计算方法

基于平面波赝势基组方法进行计算,泛函形式为广义梯度近似GGA-PBE,赝势采用Vanderbilt超软赝势,过渡态搜索方法为LST/QST(complete linear synchronous transit/quadratic synchronous transit). 平面波基组动能截断点为400 eV,*k*-point为4×4×1. 自洽场计算收敛精度为1.0×10<sup>-5</sup> eV/atom,每个原子上的应力低于0.03 eV/Å,公差偏移小于0.001 Å,应力偏差小于0.05 GPa.

吸附能 $E_{ad}$ 定义为吸附前后体系总能量的变化,如式(1)所示:

$$E_{ad} = E_{adsorbat} + E_{Ni(111)} - E_{adsorbat+Ni(111)}, \quad (1)$$

式中, $E_{adsorbat}$ 为吸附物能量; $E_{Ni(111)}$ 为Ni(111)吸附表面能量; $E_{adsorbat+Ni(111)}$ 为吸附物在Ni(111)表面吸附后体系的总能量.

电荷密度差 $\Delta q$ 定义为吸附前后体系的电荷密度的变化,如式(2)所示:

$$\Delta q = q_{adsorbat} + q_{Ni(111)} - q_{adsorbat+Ni(111)}, \quad (2)$$

式中, $q_{adsorbat}$ 为吸附物电荷密度分布; $q_{Ni(111)}$ 为Ni(111)吸附表面电荷密度分布; $q_{adsorbat+Ni(111)}$ 为吸附物在Ni(111)表面吸附后体系的电荷密度分布.

能量势垒 $E_b$ 定义为反应物至过渡态的能量变化,如式(3)所示:

$$E_b = E_{TS} + E_{IS}, \quad (3)$$

式中, $E_{TS}$ 为过渡态能量; $E_{IS}$ 为初始态能量.

### 1.2 Ni(111)、CO及CH<sub>4</sub>几何构型

Ni(111)、Ni(110)和Ni(100)面是Ni晶体的3种主要晶面,其中Ni(111)的表面能及自由焓最低,被认为是最稳定且催化活性最高的表面,也是本文所研究的催化裂解面. Ni原始晶胞参数来源于AMCSD数据库. 几何优化后得 $a=b=c=3.525$  Å,与实验值3.524 Å基本一致, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . 沿Ni(111)面进行切割,建立P(3×3)超晶胞,真空层高度10 Å,保留4层Ni原子,并对下3层原子进行位置固定. Ni(111)表面存在4种高对称吸附位置:顶位(Top)、桥位(Bridge)、六方密堆积穴位(Hcp)和立方面心穴位(Fcc),如图1(a)所示. CO分子和CH<sub>4</sub>分子构型分别如图1(b)和(c)所示,其中,CH<sub>4</sub>分子为正四面体构型.

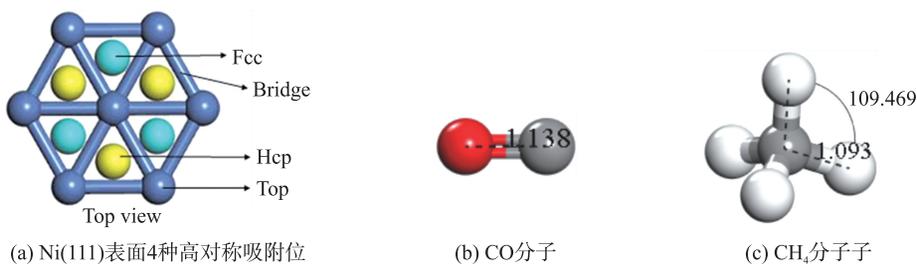


图 1 催化表面和裂解分子

Fig. 1 Catalytic surface and cracking molecules

## 2 结果与讨论

试探性计算结果表明,CO 不能与  $CH_n (n=4,3,2,1)$  直接结合产生中间产物,而裂解中间产物可以与 CO 和  $CH_n$  结合. 因此,协同催化裂解机制从 CO 裂解产物 O、 $CH_4$  裂解产物 H 以及中间过程生成的 OH 三方面展开.

### 2.1 CO 裂解产物 O 对 $CH_4$ 催化裂解的影响

$CH_4$  裂解过程中逐步脱除 H,其裂解过程分为 4 步,即  $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$ ,  $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$ ,  $CH_2 \rightarrow CH + H$ ,  $CH \rightarrow C + H$ . 对每一步的产物进行构型优化,吸附最稳定的位置如图 2 所示.

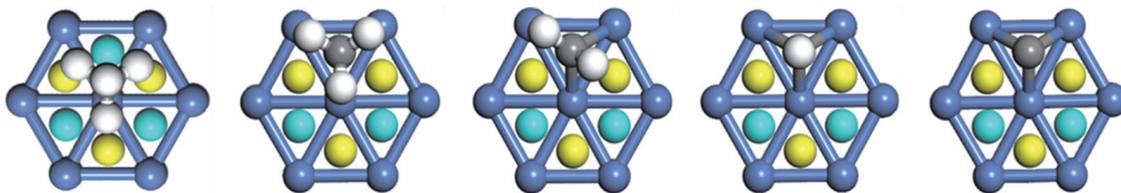


图 2  $CH_4$ 、 $CH_3$ 、 $CH_2$ 、CH 和 C 的吸附结构

Fig. 2 Adsorption structures of  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ , CH and C

$CH_4$  在各吸附位点的吸附能均低于 40 kJ/mol, 因此均为物理吸附,最稳定吸附位为 Bridge 位.  $CH_3$ 、 $CH_2$ 、CH 和 C 的最稳定吸附位为 Fcc 位,均为化学吸附,吸附能分别为 249、480、409 和 774 kJ/mol. 可见, $CH_4$  与催化剂表面的初始吸附能力较差,但一旦发生裂解,即可化学吸附在表面. 对  $CH_4$ 、 $CH_3$ 、 $CH_2$  和 CH 的裂解过程进行计算,其能量变化如表 1 所示.

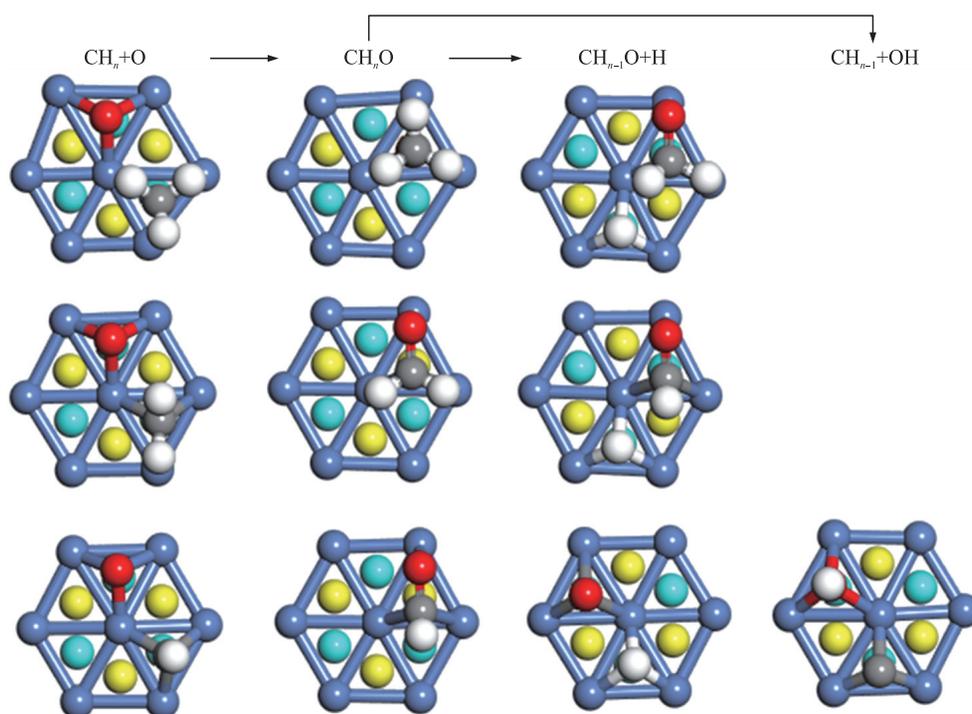
$CH_4$  催化裂解步骤中,能量势垒较大的是第一步和第四步,即脱除第一个 H 和最后一个 H. Liu 等人<sup>[10]</sup>的计算结果也表明第一步和第四步能量势垒最大,但第一步能量势垒大于第四步. 前人的研究结论在最大能量势垒步骤方面仍在一定分歧<sup>[7]</sup>.

计算尝试中发现, $CH_4$  较为稳定,不与 O 结合为中间产物,而  $CH_3$ 、 $CH_2$  和 CH 均可与 O 结合,并在结合后再裂解出 H 或 OH,其结合前后构型及裂解后构型如图 3 所示. 结合前,O 最稳定的吸附位为 Fcc 位, $CH_n (n=3,2,1)$  的最稳定吸附位为与 O 最近的 Fcc 位.  $CH_n$  与 O 结合为  $CH_nO$  的构型具有一定差异.  $CH_3O$  结构中 O 在 Hcp 位, $CH_3$  在 O 上方,通过 C—O 键相连; $CH_2O$  结构中 O 在 Top 位附近,C 在 Hcp 位附近,通过 C—O 键相连; $CHO$  结构中 O 介于 Top 位与 Hcp 位之间,C 介于 Hcp 位与 Bridge 位之间. 3 种结构中 H 位置均为背离 O 的方向. 随着 H 的逐步脱离, $CH_nO$  中的 C—O 键长逐步变短,从 1.48 Å 减小至 1.34 Å,最后为 1.30 Å.  $CH_nO$  裂解为  $CH_{n-1}O + H$  过程中,H 均转移至最近的 Hcp 位,最后一步裂解产物 C 位于 Fcc 位.  $CH_nO$  裂解为  $CH_{n-1} + OH$  过程中,OH 转移至最近的 Hcp 位,最后一步裂解产物 C 也位于 Fcc 位.

表 1  $CH_n$  单组份及  $CH_n + O$  催化裂解过程中的能量变化

Table 1 Energy changes during catalytic cracking of  $CH_n$  single component and  $CH_n + O$

反应	能量势垒/(kJ/mol)	反应热/(kJ/mol)
$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	106	-14
$CH_3 \rightarrow CH_2 + H$	61	-9
$CH_2 \rightarrow CH + H$	27	-44
$CH \rightarrow C + H$	131	+50
$CH_3 + O \rightarrow CH_3O$	218	+30
$CH_2 + O \rightarrow CH_2O$	119	+34
$CH + O \rightarrow CHO$	128	+45
$CHO \rightarrow CO + H$	287	+44
$CHO \rightarrow C + OH$	45	-131

图3 CH<sub>n</sub>+O、CH<sub>n</sub>O和CH<sub>n-1</sub>O+H的结构Fig. 3 Structures of CH<sub>n</sub>+O, CH<sub>n</sub>O and CH<sub>n-1</sub>O+H

CH<sub>n</sub>+O→CH<sub>n</sub>O→CH<sub>n-1</sub>O+H或CH<sub>n-1</sub>+OH过程中的能量变化如表1所示. 由于CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>直接裂解的能量势垒仅为61和27 kJ/mol,而CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>与O结合的能量势垒高达218和119 kJ/mol,因此认为,CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>发生直接裂解,而不是先与O结合后再发生裂解. 而CH直接裂解的能量势垒为131 kJ/mol,略高于其与O结合的能量势垒128 kJ/mol,因此认为CH可以与O结合生成CHO. 但由于能垒较为接近,也可能二者同时发生,且存在竞争. CHO裂解的步骤有两种可能性,一种是CHO→CO+H,另一种是CHO→C+OH. 过渡态计算表明,后者的能量势垒为45 kJ/mol,远低于前者的能量势垒287 kJ/mol.

综上所述,CO裂解产生的O可以对CH<sub>4</sub>裂解产生促进作用,其机制为:CH<sub>4</sub>裂解最后一步CH裂解的能量势垒较高,因此CH易与CO裂解产生的O结合生成CHO,然后再裂解为C和OH,该路径能量势垒较低,更有利于C的生成.

## 2.2 CH<sub>4</sub>裂解产物H对CO催化裂解的影响

CO单组份催化裂解路径有两种可能性,一种是CO+CO→C+CO<sub>2</sub>,另一种是CO→C+O. 计算结果表明,CO在Ni(111)最稳定的吸附形态为:CO的C朝下,垂直表面吸附在H<sub>cp</sub>位,吸附能达到428 kJ/mol,为化学吸附. 计算尝试未找到第一种路径的过渡态,而第二种路径存在. 如表2所示,其能量势垒为362 kJ/mol,反应吸热为123 kJ/mol. 当H存在时,CO会与其结合为COH,然后再发生裂解,产生C和OH,有关结构如图4所示.

首先,O和CO分别吸附在相邻的F<sub>cc</sub>位,CO为C端朝下的垂直吸附形式;然后,H和CO向各自吸附的F<sub>cc</sub>位中间的H<sub>cp</sub>位转移,形成COH;最后COH中的OH转移至原H占用的F<sub>cc</sub>位,C转移至H<sub>cp</sub>位上方的F<sub>cc</sub>位.COH的生成与分解能量势垒分别为213

表2 CO单组份及CO+H催化裂解过程中的能量变化

Table 2 Energy changes during catalytic cracking of CO single component and CO+H

反应	能量势垒/(kJ/mol)	反应热/(kJ/mol)
CO→C+O	362	+123
CO+H→COH	213	+87
COH→C+OH	212	+83

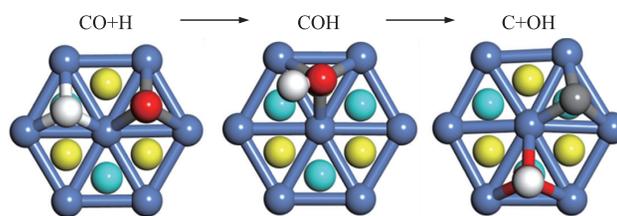


图4 CO+H、COH和C+OH的结构

Fig. 4 Structures of CO+H, COH and C+OH

和 212 kJ/mol,均小于 CO 直接裂解的能量势垒。

综上所述,CH<sub>4</sub> 裂解产生的 H 可以对 CO 裂解产生促进作用,其机制为:CO 直接裂解能量势垒高,因此 CO 易与 H 结合生成 COH,然后再裂解为 C+OH,该路径能量势垒更低,更有利于 C 的生成。

### 2.3 裂解中间产物 OH 对 CH<sub>4</sub> 催化裂解的影响

CH<sub>4</sub> 裂解产物 H 参与 CO 裂解后,生成 OH;CO 裂解产物 O 参与 CH<sub>4</sub> 裂解后,也生成 OH;因而,OH 也可能参与催化裂解过程. 计算尝试中并未发现 CO、CH<sub>4</sub> 与 OH 结合的可能性,而 CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub> 和 CH 可与 OH 结合,被 OH 抢夺 1 个 H,生成 H<sub>2</sub>O. 其结构变化如图 5 所示。

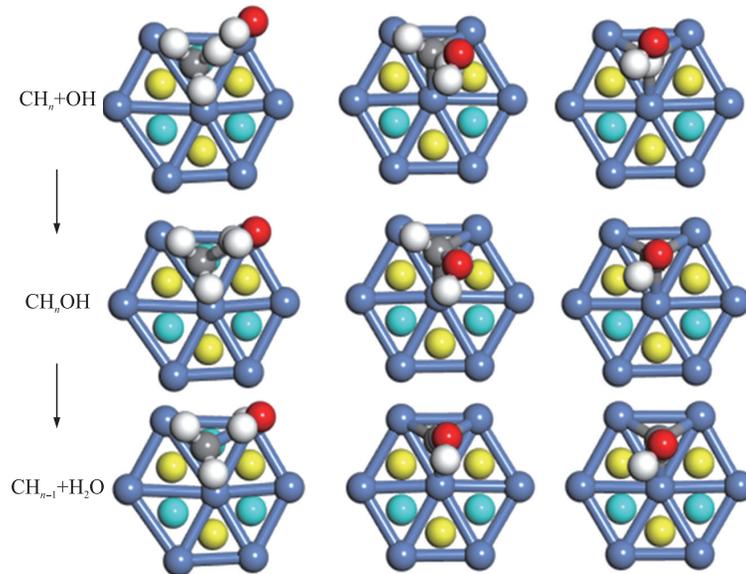


图 5 CH<sub>n</sub>+OH,CH<sub>n</sub>OH 和 CH<sub>n-1</sub>+H<sub>2</sub>O 的结构

Fig. 5 Structures of CH<sub>n</sub>+OH,CH<sub>n</sub>OH and CH<sub>n-1</sub>+H<sub>2</sub>O

首先,OH 中的 O 与 CH<sub>n</sub> 中的 H 成键,导致 C—H 被活化,键长由 1.1 Å 左右增加至 1.5 Å 以上,形成中间产物 CH<sub>n</sub>OH. 而后,C—H 断裂,生成 CH<sub>n-1</sub>+H<sub>2</sub>O. 如表 3 所示,在 OH 与 CH<sub>n</sub> 结合及其中间产物的裂解产生 H<sub>2</sub>O 的过程中,能量势垒均较小. 而表 1 中,CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub> 直接催化裂解的能量势垒更低,因此 CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub> 与 OH 结合后再生成 H<sub>2</sub>O 的可能性较低. 而 CH 直接催化裂解的能量势垒更高,因此可以与 OH 结合后生成 H<sub>2</sub>O.

表 3 CH<sub>n</sub>+OH 催化裂解过程中的能量变化

Table 3 Energy changes during catalytic cracking of CH<sub>n</sub>+OH

反应	能量势垒/(kJ/mol)	反应热/(kJ/mol)	反应	能量势垒/(kJ/mol)	反应热/(kJ/mol)
CH <sub>3</sub> +OH→CH <sub>3</sub> OH	75	23	CH <sub>3</sub> OH→CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	63	-121
CH <sub>2</sub> +OH→CH <sub>2</sub> OH	69	-14	CH <sub>2</sub> OH→CH+H <sub>2</sub> O	51	-133
CH+OH→CHOH	55	-50	CHOH→C+H <sub>2</sub> O	28	-151

综上所述,CO/CH<sub>4</sub> 协同裂解产生的 OH 可以对 CH<sub>4</sub> 裂解产生促进作用,其机制为:CH<sub>4</sub> 直接裂解的最后一步能量势垒高,因此 CH 易与 OH 结合生成 CHOH,然后再裂解为 C+H<sub>2</sub>O,该路径能量势垒更低,更有利于 C 的生成。

## 3 结论

CO 和 CH<sub>4</sub> 在 Ni(111) 表面协同催化裂解的机制有 3 条路径:(1)CH<sub>4</sub> 裂解最后一步 CH 裂解的能量势垒较高,因此 CH 易与 CO 裂解产生的 O 结合生成 CHO,然后再裂解为 C 和 OH,该路径能量势垒较低,更有利于 C 的生成;(2)CO 直接裂解能量势垒高,因此 CO 易与 H 结合生成 COH,然后再裂解为 C+OH,该路径能量势垒更低,更有利于 C 的生成;(3)CH<sub>4</sub> 直接裂解最后一步量势垒高,因此 CH 易与 CO/CH<sub>4</sub> 协同裂解产生的 OH 结合生成 CHOH,然后再裂解为 C+H<sub>2</sub>O,该路径能量势垒更低,更有利于 C 的生成。

[参考文献](References)

- [1] 英国石油公司. BP世界统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2018.  
BP P.L.C. BP world energy statistical yearbook[M]. Beijing:China Statistics Press,2018.(in Chinese)
- [2] 李佳懋. 掺铜镍基催化剂甲烷催化裂解反应机理研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2016.  
LI J M. Study on mechanism of methane catalytic cracking reaction of copper-doped catalysts[D]. Mianyang:China Academy of Engineering Physics,2016.(in Chinese)
- [3] 张志,唐涛,陆光达. 甲烷催化裂解制氢技术研究进展[J]. 化学研究与应用,2007(1):1-9.  
ZHANG Z,TANG T,LU G D. Catalytic decomposition of methane for preparation of hydrogen[J]. Chemical research and application,2007(1):1-9.(in Chinese)
- [4] CHEN P,ZHANG H B,LIN G D,et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO catalyst[J]. Carbon,1997,35(10):1495-1501.
- [5] 张百强. 流化床条件下多组分碳源气催化制备碳纳米管的研究[D]. 南京:南京师范大学,2016.  
ZHANG B Q. Study on catalytic preparation of carbon nanotubes by multi-component carbon source gas under fluidized bed conditions[D]. Nanjing:Nanjing Normal University,2016.(in Chinese)
- [6] LIU Z,NUTT M A,IGLESIA E. The effects of CO<sub>2</sub>,CO and H<sub>2</sub> Co-reactants on methane reactions catalyzed by Mo/H-ZSM-5[J]. Catalysis letters,2002,81(3/4):271-279.
- [7] LI J,CROISSET E,RICARDEZ-SANDOVAL L. Methane dissociation on Ni(1 0 0),Ni(1 1 1),and Ni(5 5 3):a comparative density functional theory study[J]. Journal of molecular catalysis A chemical,2012,365(4):103-114.
- [8] KOZLOV S M,NEYMAN K M. Insights from methane decomposition on nanostructured palladium[J]. J Catal,2016,337:111-121.
- [9] 徐文媛,胡林,龙威,等. 镍基上羟基活化催化CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>重整的理论计算[J]. 浙江大学学报(理学版),2013,40(2):177-181.  
XU W Y,HU L,LONG W,et al. A study of the methane's hydroxyl-activate-reforming with carbon dioxide over nickel[J]. Journal of Zhejiang university(science edition),2013,40(2):177-181.(in Chinese)
- [10] LIU H,YAN R,ZHANG R,et al. A DFT theoretical study of CH<sub>4</sub> dissociation on gold-alloyed Ni(111) surface[J]. Journal of energy chemistry,2011,20(6):611-617.

[责任编辑:严海琳]