

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

過渡金屬表面乙醇反應的密度汎函理論研究(III)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC96-2113-M-032-005-

執行期間 2007 年 08 月 01 日 2008 年 07 月 31 日

計畫主持人：林志興

共同主持人：

計畫參與人員：顏正濱（碩二生）葛玉環（碩二生）李詠霆（博一生）

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學 化學系

中 華 民 國 97 年 10 月 20 日

報告內容:

前言

燃料電池(Fuel Cell)一直是再生能源發展的另一方向，也是化學家及材料學家所熱衷的課題。這是一個可以將乙醇(C_2H_5OH)經由金屬觸媒的催化(如白金)，使得乙醇產生解離吸附的反應，並產生氫氣(H_2)。 H_2 再經由電極的氧化反應來提供電子，產生電流，將化學能轉成電能。因此，燃料電池最關鍵的一環就是在於乙醇經由金屬催化而生成 H_2 的反應機制。

研究目的與文獻探討

最近，有不同的研究群針對乙醇在不同的金屬表面去進行Fast X-ray photoelectron spectroscopy 和 temperature programmed desorption的研究⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾，並提出可能的反應機制。然而，從實驗光譜得到的資訊，並沒有告訴我們更微觀詳細的訊息，例如吸附物在金屬表面的位置選擇，以及金屬表面如何催化乙醇進行解離反應。因此，我們期望可以從理論研究中來瞭解反應的催化機制，以及利用電子結構的分析，來幫助我們瞭解金屬表面是如何對乙醇進行催化。

研究方法

我們利用CASTEP v3.9⁽⁶⁾密度泛函理論⁽⁷⁾並搭配超軟賡位勢⁽⁸⁾的方法，選用spin-polarized GGA與300eV的energy cutoff與plane-wave basis sets，來計算總能與結構最佳化。Brillouin-zone的integration採用Monkhorst-Pack scheme⁽⁹⁾來選取2個special k-points，金屬表面大小採用3x3，真空層約10Å。在本研究計畫中，將針對乙醇在Rh、Pd以及Pt這三種金屬表面上進行反應途徑的研究。在第一年的研究報告裡，我們已經藉由表面能的計算，建立了金屬表面穩定性的選擇；在第二年的研究報告裡，針對這三種金屬表面，也分別建立了C₂H₅OH、C₂H₅O、H在四個不同吸附位置上的熱力學穩定性。根據前兩年的結果，我們將利用部分結構限制法(Partial Structural Constraint Path Minimization, PSCPM)來設計可能的反應途徑設計，並進行電子結構的態密度分析。

研究結果與討論

在第二步的C-H解離反應(α -Hydrogen elimination)中，我們對反應途徑的設計是讓ethoxy先與Pt原子先形成四環中間態，使得此時的C-Pt先形成部分鍵結，之後再繼續進行C-H的解離反應，

再到產物，而得到反應能量圖的 prototype 將會像是圖一所示，會有四個關鍵的狀態，因此我們將 top site 上的 ethoxy 當作反應的起始點(如圖一)，而產物的部分我們讓 H 落在 fcc hollow site 上，CH₃CHO 在 bridge site 上(如圖二)。另一方面，由於我們並不清楚四環中間態是個怎樣的結構，因此我們是採取將 ethoxy 的 α -Carbon 慢慢的轉動向下靠近 Pt 原子，並且根據態密度來判斷 C-Pt 的鍵結，選擇適合

的四環中間態，而此時形成四環中間態的能量為 0.167eV。找到了四環中間態後，我們將 α -Carbon 與 H 固定，進行 α -Hydrogen elimination 的過渡態找尋，得到能量是 0.152eV，因此整體的活化能約為 0.32eV，與實驗的反應溫度(180~240K)一致^[1]。有了整個反應途徑後，我們將針對 Initial state、Ring、Transition state 與 Final state 的態密度進行分析(如圖三 與 圖四，由上到下)。圖三為 C-Pt 鍵生成之態密度，在 Initial state 時 C 與 Pt 是沒有作用的，到了四環中間態時，在 -6eV~-7eV 以及 -10eV 開始有部分鍵結生成，而到了過渡態時，由於 C-Pt 鍵長變短，因此在 C-Pt 的鍵結程度有明顯的增加；我們也注意到在 -6eV 到 -7eV 中間有類似 π 鍵的生成，一直到了產物，這個 π 鍵的鍵結越是明顯(-6eV 到 -7eV 兩個 state)。因此除了 C-Pt 的鍵

結可以幫助降低活化能之外， π 鍵的生成也有很大的貢獻。圖四為H與Pt(top)-5d的態密度，在一開始Initial state時，H與Pt(top)並沒有鍵結，到了Transition state時，可以發現在-10eV以及-7eV已經有H-Pt(top)的生成，而這也是會使得活化能更低的因素之一

結論

截止目前為止，我們的計算結果已經完成了乙醇在Pt(111)上的 α -Hydrogen elimination反應，0.32eV的活化能也與實驗上的反應溫度一致，除此之外，我們也進行了電子結構的態密度分析，探討影響 α -Hydrogen elimination反應活化能的因素。

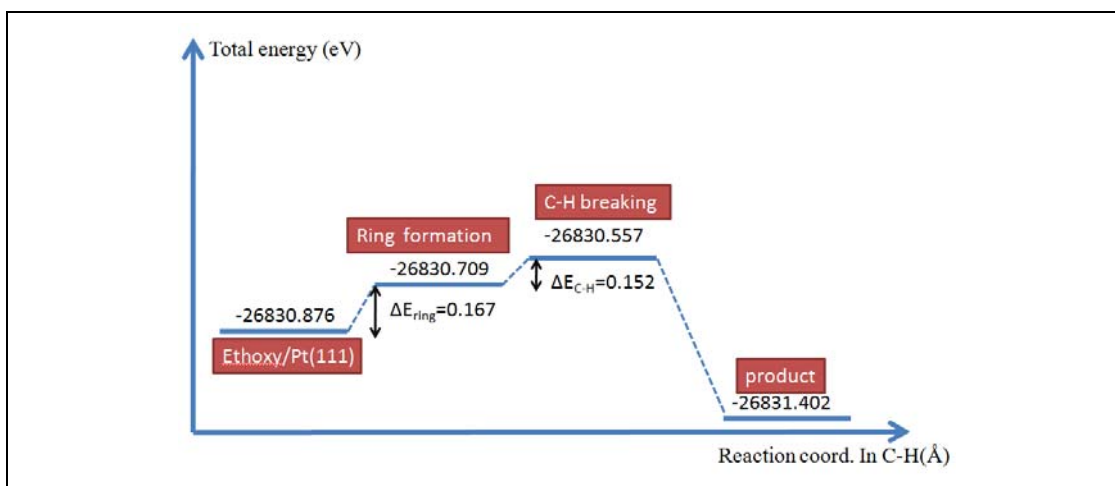
圖表

(圖一) α -Hydrogen elimination 的反應能量圖

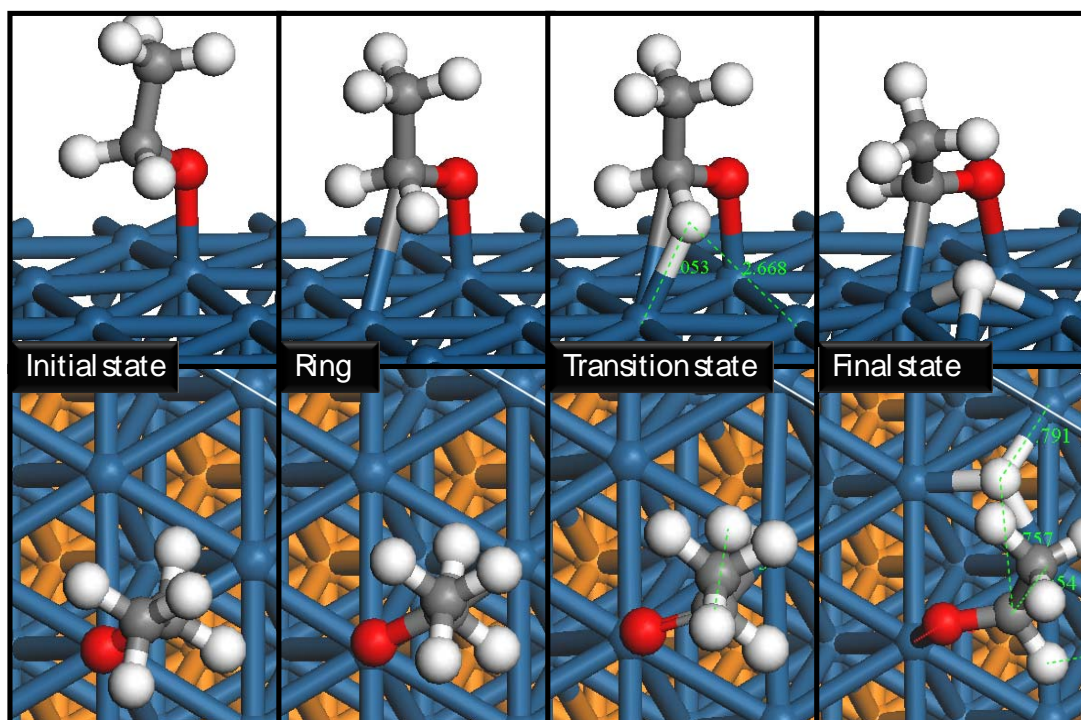
(圖二) α -Hydrogen elimination 的結構動態圖

(圖三) C-Pt 鍵生成之態密度分析

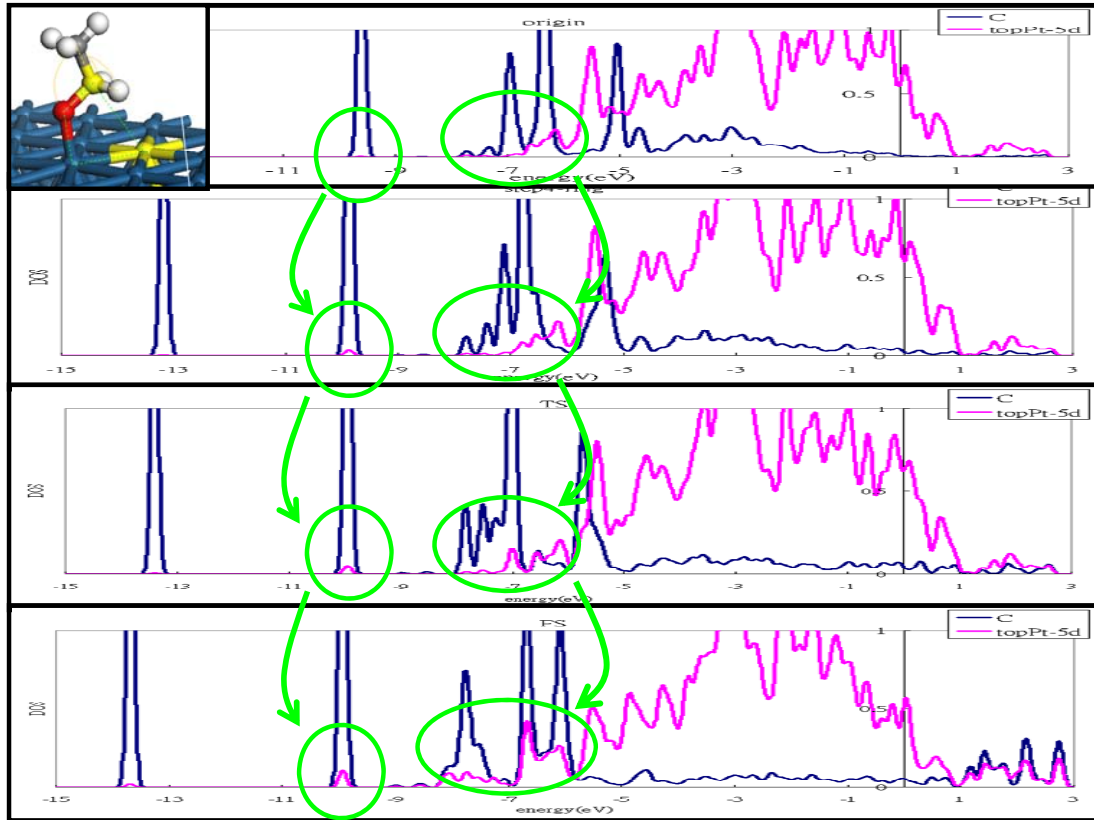
(圖四) H 與 Pt(top)-5d 的態密度分析



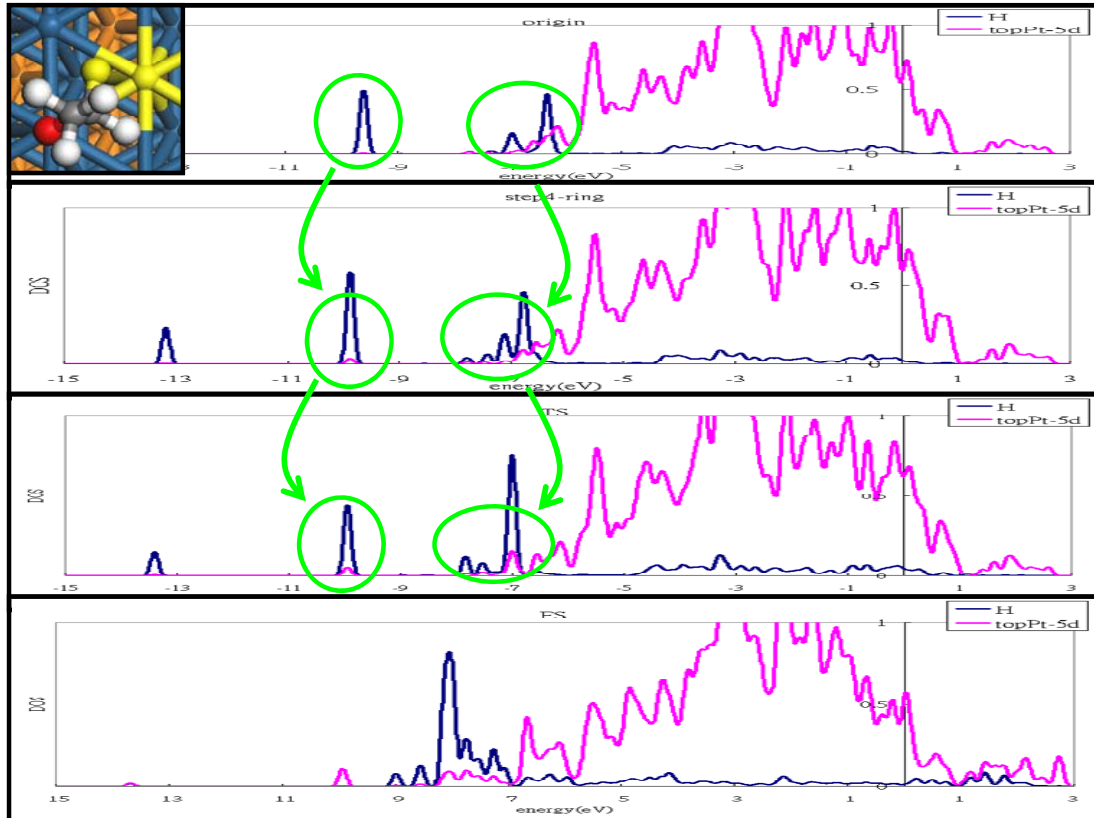
圖一 α -Hydrogen elimination 的反應能量圖



圖二 α -Hydrogen elimination 的結構動態圖



圖三 C-Pt 鍵生成之態密度分析：藍線為 C，紅線為 Pt-5d



圖四 H 與 Pt(top)-5d 的態密度分析

參考文獻部份

- 1) Adam F. Lee, David E. Gawthrope, Nicholas J. Hart, Karen Wilson; *Surf. Sci.* 2004, vol. 548, 200-208.
- 2) C. J. Houtman, M. A. Barteau, *J. Catal.* 1991, 130, 528-546.
- 3) M. Mavrikakis, M. A. Barteau, *J. Mol. Catal. A* 1998, 131, 135-147
- 4) D. C. Papageorgopoulos, Q. Ge, D. A. King, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 17645-17649.
- 5) J. L. Davis, M. A. Barteau, *Surf. Sci.*, 187 (1987), 387.
- 6) CASTEP, 3.5 ed. (Molecular Simulations, Inc., 1997)
- 7) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- 8) J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne and V. Heine, *Phys. Rev. B* 47 (1003) 4174.
- 9) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.

計畫成果自評

到目前為止，我們已經成功的建立在 Pt(111) 金屬表面，ethanol (CH₃CH₂OH) 經由 -OH 吸附解離而產生 ethoxy (CH₃CH₂O) 吸附在金屬表面上。接著 CH₃CH₂O 會再經由 4-member ring 吸附在表面的中間態，最後透過金屬表面的催化進行去氫反應來生成 CH₃CHO，以便更進一步的解離反應。另外我們也進行其他 5-member ring 的去氫的反應的反應途徑的計算，其反應的活化能遠比 4-member ring 的去氫的反應要來的高。相信這個發現會有助於瞭解 ethoxy 為何在 Rh(111) 的表面是經由 5-member ring 吸附在表面的中間態來完成去氫的反應。最後相信我們在最近幾個月會有更完整結果以便開始論文的撰寫。

