气相 Cr_xN^- ($x=2\sim7$)阴离子团簇与 CO_2 的反应研究

王明[†], 周海岩[†], 崔佳桐, 孙传新, 马嘉璧^{*}

北京理工大学化学与化工学院, 原子分子簇科学教育部重点实验室, 光电转换材料北京市重点实验室, 北京 102488

[†]共同贡献

^{*}通讯作者, E-mail: majiabi@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-04-30; 接受日期: 2020-07-07; 网络版发表日期: 2020-08-24

国家重点研发计划(编号: 2016YFC0203000)、国家自然科学基金(编号: 21503015)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 2017CX01008)资助项目

摘要 室温下将二氧化碳(CO_2)高效还原为一氧化碳(CO)对于 CO_2 资源的利用至关重要. 本文通过高分辨率反射式飞行时间质谱结合密度泛函理论(DFT)计算, 在热碰撞条件下利用铬氮阴离子团簇 Cr_xN^- ($x=2\sim7$)实现了连续还原两个 CO_2 分子. Cr_xN^- ($x=2\sim7$)和 Cr_2NH^- 团簇可以与 CO_2 反应分别生成 $\text{Cr}_x\text{NO}^-/\text{CO}$ 和 $\text{Cr}_2\text{NHO}^-/\text{CO}$, 之后中间产物三元阴离子 Cr_xNO^- 可以进一步还原第二个 CO_2 生成 Cr_xNO_2^- 和 CO 分子. 上述连续反应具有高反应活性, 并且无 CO_2 吸附产物生成. 随着团簇中铬原子数目从2增加到7 ($\text{Cr}_2\text{N}^- \sim \text{Cr}_7\text{N}^-$), 团簇的反应活性先增加后略有降低. DFT计算给出了该类活性阴离子的结构和连续反应的反应机理. 这项工作为逆水煤气催化剂表面活性位的设计提供了新的思路.

关键词 气相反应, 二氧化碳, 过渡金属氮化物团簇, 质谱, 量子化学计算

1 引言

二氧化碳(CO_2)的还原反应不仅可以缓解大气温室效应, 而且可以提供将废物转化为燃料和工业化学品的办法^[1,2], 所以近年来一直受到研究人员的广泛关注. 在利用 H_2 还原 CO_2 过程中, 存在两种共存反应途径: (1) 逆水煤气反应(the reverse water gas shift, RWGS), 即 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$; (2) 甲烷化反应(methanation reaction), 即 $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. 为了实现对产物 CO 和 CH_4 的高效选择性催化, 研究人员进行了大量研究^[3-5], 其中利用RWGS反应将 CO_2 催化转化为 CO 被认为是很有前途的 CO_2 转化工艺之一. 在上述提到

的RWGS和甲烷化反应中, 人们普遍认为吸附态 CO (CO_{ad})是一个关键中间体^[3,4]. 目前, 关于 CO_{ad} 的形成机制仍存在争论: 一种观点认为 CO_{ad} 是通过RWGS反应生成甲酸盐中间体形成的^[6]; 另一种观点认为 CO_{ad} 是通过活性金属中心的氧化还原机理形成的($x\text{CO}_2 + \text{M}^{n+} \rightarrow \text{MO}_x + x\text{CO}$)^[7]. 在已报道的 CO_2 还原生成 CO 的反应中, 负载金属氧化物的催化剂是主要的研究对象, 过渡金属碳化物也是RWGS催化剂的潜在载体^[8]. 然而, 关于负载过渡金属氮化物的催化剂的研究却很少. 值得注意的是, 由于 CO_2 热力学和动力学的稳定性, 在非均相催化转化反应中, 往往需要较高的催化剂床层温度. 在温和条件下, CO_2 的催化活化和转化仍具有相

引用格式: Wang M, Zhou H, Cui J, Sun C, Ma J. The study on the reaction of gas-phase Cr_xN^- ($x=2\sim7$) anion clusters with CO_2 . *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1169–1176, doi: 10.1360/SSC-2020-0061

当大的挑战. 了解催化剂表面活性位点的内在性质和反应机理(如将 CO_2 有效还原为 CO)非常关键.

通过实验与计算方法相结合对“孤立的”反应物进行气相反应研究, 可以为从分子水平揭示反应机理和动力学提供一个理想的场所^[9-23]. 气相离子与 CO_2 的反应已在几篇优秀的综述论文中进行了详细讨论^[9,24], 可以总结为三个基本反应, 即(1) CO_2 还原成 CO ; (2) 将氢化物转移到 CO_2 生成甲酸盐; (3) 偶联反应生成 C-X 键^[11]. 在过去的十几年中, 一些阳离子与 CO_2 的反应被相继报道^[25-45], 其中大多数体系是作为氧受体的金属氧化物团簇, 而其他离子则具有各种配体, 如环戊二烯络合物 $[\text{Cp}_2\text{TiH}^+]$ ^[45]. 除这些离子外, 中性的 TiO 和 TiO_2 分子对 CO_2 也有活性($\text{TiO}+\text{CO}_2\rightarrow\text{TiO}_2+\text{CO}$ 和 $\text{TiO}_2+\text{CO}_2\rightarrow\text{TiO}_2\text{CO}_2$)^[46]. 与大多数研究的阳离子体系相比, 带负电荷的阴离子与 CO_2 的反应报道则比较少. 最近有研究表明, FeH^- 和 $\text{Re}(\text{CO})_2^+$ 均可与 CO_2 反应, 分别生成 CO_2H^- ^[47]以及通过氧原子转移(oxygen-atom transfer, OAT)生成 $\text{Re}(\text{CO})_2\text{O}^+$ ^[43]. 在上述反应中, 气相离子中的金属原子对 CO_2 的活化起重要作用.

在本文中, 我们报道了关于 Cr_xN^- ($x=2\sim7$)和 Cr_2NH^- 阴离子团簇与 CO_2 反应的研究. 该研究是气相团簇化学领域中, 关于多核过渡金属氮化物团簇阴离子活化转化 CO_2 的第一个例子.

2 实验部分

2.1 实验方法

实验仪器主要采用四极杆选质-线性离子阱反应池-耦合高分辨率反射式飞行时间质谱(time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS)检测离子团簇与 CO_2 分子的反应. 该质谱仪配备有激光溅射离子源(ion source)、四极杆质量过滤器(quadrupole mass filter, QMF)和线性离子阱(linear ion trap, LIT)反应器, 仪器部分在之前的工作已详细描述^[48-50], 下面仅给出实验方法的简要概述. Cr_xN^- ($x=2\sim7$)阴离子团簇是通过一束脉冲激光溅射到螺旋转动的铬靶(纯度: 99.999%)上, 并在产生管中与氦气(浓度0.02%, 背景气为 He 气, 背景压力为4 atm)碰撞、反应、冷却聚集而产生. 所用脉冲激光为532 nm波长(Nd^{3+} 的二次谐波: 固体脉冲激光器的二倍频), 使用能量为5~8 mJ/脉冲, 工作频率为

10 Hz. 团簇离子经产生管超声膨胀冷却后进入四极杆质量过滤器进行选质, 然后进入线性离子阱反应器中与冷却气 He 碰撞冷却至室温, 之后与 CO_2 分子反应. 反应一段时间后得到一系列产物离子, 随后进入飞行时间质谱进行检测. 在之前的工作中, 已经证明团簇离子在反应之前已接近室温^[51]. 参考文献^[51]中详细描述了计算反应速率常数的方法.

2.2 计算方法

所有密度泛函理论(density functional theory, DFT)的计算均使用Gaussian 09程序包^[52], 使用BLYP^[53,54]交换-相关泛函和6-311+G(d)基组^[55,56]. 在14种测试方法中BLYP和B1B95均可很好地预测 Cr-Cr 、 Cr-N 、 Cr-O 、 C-O 和 N-O 键的键解离能(表S1, 附加材料), 但BLYP能够计算出更准确的 Cr-Cr 键能, 因此本文采用BLYP方法. 其他含铬配合物也采用相同的方法获得了可信的结果^[57,58]. 为了探究不同基组的影响, 我们测试了较大的基组, 即对铬原子使用def2-QZVP^[59], 对N、C、O原子使用aug-cc-pVTZ^[60]. 利用BLYP/def2-QZVP和aug-cc-pVTZ计算的 Cr_2N^- 与 CO_2 反应的势能面(potential energy surface, PES)与使用6-311+G(d)基组计算的PES非常相似(图S1, 附加材料), 因此本文使用6-311+G(d)基组. 反应机理计算涉及反应中间体(intermediate, IM)和过渡态(transition state, TS)的几何优化. 用振动频率计算以检查IM或TS的频率中是否有或仅有一个虚频. 内坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)计算^[61,62]被用于确定得到的过渡态是否连接两边的稳定中间体. 给出的能量(ΔH_{0K} , eV)已经经过零点振动能校正. 使用NBO 6.0进行自然键轨道(natural bond orbital, NBO)分析^[63].

3 结果与讨论

Cr_2N^- 阴离子($m/z=118$)通过四极杆选质(图1(a)), 并在离子阱反应器中与 CO_2 分子反应(图1(b)). 如图1(b)所示, 当 Cr_2N^- 阴离子与42 mPa CO_2 反应0.8 ms时, 可以得到两种产物离子: Cr_2NO^- 和 Cr_2NO_2^- . 通过 Cr_2N^- 阴离子与 CO_2 反应气压力关系图可以看到(图2(a)), Cr_2NO^- 的相对离子强度并未随反应气体压力的增加而显著增加, 表明该团簇被其他反应迅速消耗. 基于最小二乘法拟合过程, 我们可以得出结论:

图 1 选质的 Cr_2N^- (a)和 Cr_4N^- (c)分别与 CO_2 反应(b, d)的飞行时间质谱图. 反应时间以及离子阱反应器中 CO_2 的有效压力已给出(网络版彩图)

Figure 1 Time-of-flight mass spectra for the reactions of mass-selected Cr_2N^- (a) with CO_2 (b) for 0.8 ms, and Cr_4N^- (c) with CO_2 (d) for 0.9 ms. The effective reactant gas pressures are shown (color online).

Cr_2NO_2^- 的形成是由于 Cr_2NO^- 与第二个 CO_2 分子继续反应得到. 观察到的反应如下:

线性离子阱中准一级反应速率常数是确定的. 通过最小二乘法拟合估算反应(1)和(2)的反应速率 k_1 分别为 $(6.4 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ 和 $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{molecule s})$, 反应效率(Φ)分别为9%和19%^[64]. 此外, Cr_2NH^- 阴离子团簇也可以活化 CO_2 的C–O键生成 Cr_2NHO^- 和 $\text{Cr}_2\text{NHO}_2^-$ (图S2(a)). 但在反应达到平衡时, 第二个反应的产物 Cr_2NO_2^- 是 $\text{Cr}_2\text{N}^-/\text{CO}_2$ 反应体系的主要产物, 而 $\text{Cr}_2\text{NH}^-/\text{CO}_2$ 反应中第一个反应的产物 Cr_2NHO^- 是主要产物. 值得注意的是, 本文中所研究的 Cr_xN^- ($x=2\sim7$)阴离子团簇均可与 CO_2 反应生成产物峰 Cr_xNO^- 和 Cr_xNO_2^- , 并且 Cr_xNO^- 的相对离子强度不会随反应气体压力的增加而显著增加, 表明 Cr_xNO^- 是中间产物, 可以被后续反应继续消耗(图S3). 如图2(b)所示, 随着团簇尺寸的增加, Cr_xN^- ($x=2\sim7$)与 CO_2 的反应中次级反应的反应速率一直小于主反应的速率, 并且该类团簇与 CO_2 的反应效率并没有明显降低, 我们推

图 2 (a) Cr_2N^- 阴离子团簇与 CO_2 的反应速率拟合图, 反应时间为0.8 ms; (b) Cr_xN^- 阴离子团簇与 CO_2 反应(表S2)的绝对速率常数(k_1). x 表示铬原子的数目(网络版彩图)

Figure 2 (a) Variation of the relative intensities of the reactant and product cluster ions in the reaction between Cr_2N^- and CO_2 with respect to the experimental reactant gas pressure. The reaction time is 0.8 ms. (b) Absolute rate constants (k_1) of Cr_xN^- with CO_2 . x represents the number of Cr atoms (color online).

断铬氮阴离子团簇在纳米尺寸可能仍能保留其高的反应活性. 在研究的尺寸范围内, 团簇 Cr_4N^- 和 Cr_5N^- 对 CO_2 具有较高的反应活性.

为了获得 $\text{Cr}_{2-4}\text{N}^-$ 阴离子团簇的结构及其与 CO_2 的反应机理, 我们进行了DFT计算. 如图3和图S4所示, Cr_2N^- 阴离子团簇的电子态为七重态, 所属点群为 $D_{\infty h}$, N原子与两个Cr原子成键. 在八重态的 Cr_2NH^- 团簇中, 一个H原子与一个Cr原子结合, Cr–N–Cr结合呈线性. 五重态的 Cr_3N^- 为(C_{2v})平面菱形结构, 存在直接相连的Cr–Cr键(三重态的 Cr_3N^- 能量也较低). Cr_4N^- 阴离子团簇的最稳定构型呈“Λ”形, 点群为 C_{2v} , 四个Cr原子形成

图 3 DFT计算的 Cr_2N^- (a)、 Cr_2NH^- (b)、 Cr_3N^- (c)和 Cr_4N^- (d)的结构。在每个结构下都给出了点群和自旋多重度。上标指示自旋多重度, 一些键长已给出(单位: pm) (网络版彩图)

Figure 3 DFT-calculated structures of Cr_2N^- (a), Cr_2NH^- (b), Cr_3N^- (c) and Cr_4N^- (d). The relative energies (ΔH_{0K} , in eV) with respect to the lowest-lying isomer are given. The point group and spin states (the superscripts) are given under each structure. Some bond lengths are given in pm (color online).

一个四元环, 其中两个Cr原子与N原子键合。目前, 我们没有进一步研究其他较大的 Cr_xN^- ($x \geq 5$)团簇结构, 但预计会出现非平面几何构型和低自旋多重度。NBO分析表明, Cr_xN^- 中Cr–Cr和Cr–N键的Wiberg键指数(Wiberg bond index, WBI)均为1, 负电荷主要位于N原子上。文献报道中有关于 Cr_x 的构型^[65]及 Cr_x^- 的光电子能谱研究。根据王来生等^[65]的报道, Cr_{2-4} 均为平面构型。 $\text{Cr}_{2-3}\text{N}^-$ 阴离子的构型是平面, 而 Cr_4N^- 的构型已经是立体构型。此外, 光电子能谱实验结果表明, Cr_x^- ($x=2, 3, 4$)的绝热解离能(adiabatic detachment energy, ADE)分别为0.5、1.4和1.3 eV^[66]。基于本论文中所采用的泛函和基组, DFT计算获得的 Cr_x^- ($x=2, 3, 4$)的ADE分别为0.40、1.66和1.22 eV, 与实验报道值基本吻合^[66], 我们算得的 Cr_3^- 最稳定构型为3个Cr原子呈直线型排布且自旋多重度为6。三角形构型的 Cr_3^- 的ADE为0.60 eV。 Cr_xN^- ($x=2, 3, 4$)的ADE数值分别为1.92、0.73和1.64 eV, 说明在 Cr_x^- 中引入一个N原子可以显著改变团簇的电子结构。此外, 在团簇源中可能还存在少量 Cr_xN^- 阴离子的低能量异构体, 在现有的研究条件下无法排除这些异构体存在的可能性。光电子能谱是表征阴离子结构的有效手段, 但是 $\text{Cr}_{2-4}\text{N}^-$ 团簇产生强度较低, 难以开展相关实验。

Cr_2N^- 与 CO_2 连续反应(反应(1)和(2))的势能面(potential energy surface, PES)如图4所示。 CO_2 分子可以直接吸附在 Cr_2N^- 阴离子上形成中间体 I1 , 其中 CO_2 分子中的一个C原子和一个O原子与 Cr_2N^- 中的一个Cr原子相连; CO_2 中键角 $\angle\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的度数从 CO_2 分子中的 180° 变到 I1 中的 125° , 表明 CO_2 被活化。根据NBO分析, 约 $-0.86e$ 的电子转移到 CO_2 部分上。在 $(\text{TiO}_2)_n\text{O}^-/\text{CO}_2$ ^[67]

图 4 DFT计算的 Cr_2N^- ($^7\text{IA1}$, $^7\text{IA5}$) (a)和 Cr_2NO^- ($^7\text{IA21}$) (b)与 CO_2 反应的势能面曲线。其中一些键长和键角已给出。反应物、过渡态和中间体的能量均给出, 所示能量均以反应物能量为零点, 并进行了零点振动校正(ΔH_{0K} , eV; 键长单位: pm) (网络版彩图)

Figure 4 DFT-calculated potential energy surfaces for the reactions of Cr_2N^- with CO_2 (a), and Cr_2NO^- with CO_2 (b). Some bond lengths and bond angles are given in pm and in degree, respectively. The zero-point vibration corrected energies (ΔH_{0K} in eV) of the reaction intermediates, transition states, and products with respect to the separated reactants are given (color online).

和 FeH^-/CO_2 ^[47]体系中也观察到类似现象。在越过过渡态 TS1 后发生氧原子转移过程, 生成中间体 Cr_2NOCO^- (I2)。CO单元从 I3 中脱离后该反应完成, CO单元也可以从 I2 直接脱附生成 P1 。对于反应(2), 新生成的 Cr_2NO^- 可以进一步与另外一个 CO_2 分子反应, 从而导致 Cr_2NO_2^- 和CO的形成。如图4(b)所示, CO_2 吸附在 Cr_2NO^- 上之后, 一个O原子从 CO_2 中抽离出来到 Cr_2NO^- ($\text{I4} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{I5}$)形成带有Cr–O–Cr–N环的 Cr_2NO_2^- 。随着 Cr_2NO_2^- 的生成, 新形成的CO单元可以直接从中间体 I5 释放出来。利用Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)理论^[68]和变分过渡态理论(variational transition state theory, VTST)^[69]可以估算通过过渡态 TS1 形

成CO单元(**I1**→**TS1**, 图4(a))的速率($k_{\text{conversion}}$)和CO解离(**I3**→**P1**, 图4(a))速率(k_d). 由表1可知, 对于反应(1), k_d ($2.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$)小于 $k_{\text{conversion}}$ ($8.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$). 在反应(2)中, 释放CO的 k_d 和 $k_{\text{conversion}}$ (**I4**→**TS4**)分别为 2.4×10^{12} 和 $8.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. 因此, 释放CO是决定速率的步骤. 值得注意的是, $k_{\text{conversion}}$ 和 k_d 的数值是基于DFT计算结果, 因此可能存在一定的偏差.

由于 Cr_2NH^- 比 Cr_2N^- 多一个H原子, 并且在所研究的 Cr_xN^- 体系中 Cr_4N^- 对 CO_2 的反应活性最高, 因此我们进一步计算了 Cr_2NH^- 和 Cr_4N^- 与 CO_2 的反应势能面(图S5和S6). 这些反应势能面与图4所示的过程类似. 根据DFT的计算结果以及CO脱附的速率(k_d)和表1所示中间体克服能垒的转化速率 $k_{\text{conversion}}$, 发现所研究的反应具有以下几个共同特征: (1) 在 CO_2 与团簇反应形成第一个中间体时, CO_2 中有一个氧原子与 Cr_xN^- 中的Cr原子配位, 释放足够的能量($>1.5 \text{ eV}$). 由于电子从 Cr_xN^- 转移至被吸附的 CO_2 单元中, O-C-O构型变为弯曲. (2) 除了 Cr_4NO^- 与 CO_2 反应路径中的第一个过渡态外, O原子转移过程的活化能相似(约 0.5 eV). (3) 在所研究的连续反应的第一个 CO_2 分子还原反应中, 生成的CO单元从 $[\text{Cr}_x\text{NO}^- \cdots \text{CO}]$ 中间体中离去是可能的决速步骤; 对于第二个 CO_2 分子还原反应, 越过过渡态的转化步骤是限速步骤.

当前实验结果表明, $\text{Cr}_4\text{N}^-/\text{CO}_2$ 的反应速率是 k_1 ($\text{Cr}_2\text{N}^- + \text{CO}_2$)的2倍. 但是目前计算得到的反应势能面和解离速率(表1)等表明应该还有其他影响因素. 进一步的理论计算表明, $\text{Cr}_4\text{N}^-/\text{CO}_2$ 和 $\text{Cr}_4\text{NO}^-/\text{CO}_2$ 体系中新形成的CO单元可以很容易在多个Cr原子上转移, 从

而可以从多个金属铬位点被释放(**I13**, **I14**→³**P5**; ⁷**I17**, ⁷**I18**→⁷**P6**, 图S6). 此外, 通过分析DFT计算的 Cr_2N^- 和 Cr_4N^- 的结构也可以发现, Cr_4N^- 的活性位点也比 Cr_2N^- 多, 这可能是 Cr_4N^- 比 Cr_2N^- 反应速率快的另一个原因.

随着Cr原子数 x 的增加, Cr_xN^- 阴离子中Cr的配位数也在增加(表S3). 对比 Cr_xN^- 、 Cr_xNO^- 和 Cr_xNO_2^- 的结构可以发现, Cr_xNO^- 和 Cr_xNO_2^- ($x=2, 4$)中的O原子是以桥氧键结合, 而非端氧键结合的方式. 对于较大尺寸的 Cr_xN^- ($x>7$)团簇, 对 CO_2 的反应性也可能持续存在, 因此需要后续进一步研究较大尺寸的 Cr_xN^- 团簇(如纳米级阴离子团簇)的反应性. 但是随着Cr原子数量的增加, 预计团簇的立体几何构型会导致Cr原子的配位数增高. 尺寸的增大也意味着更多的CO分子解吸位点, 这也有利于CO的释放. 因此, 合成相对较大的铬-氮活性位点可能是促进CO释放的一种方法. 此外, 在 Cr_xN^- 与 CO_2 的反应中未观察到 CO_2 的吸附产物, 这表明在负载氮化铬催化剂上可能不会发生由于催化活性位被 CO_2 吸附占据而引起的催化剂失活.

4 结论

在这项工作中, 我们利用实验和理论计算方法研究了 Cr_xN^- ($x=2\sim 7$)和 Cr_2NH^- 阴离子与 CO_2 分子的反应, 发现了存在的反应通道: Cr_xN^- 能够连续活化两个 CO_2 分子, 生成 Cr_xNO^- 和 Cr_xNO_2^- 并释放两个CO分子. 之前文献中并未有关于气相过渡金属氮化物团簇阴离子活化 CO_2 的报道. 此外, 在所研究的反应中没有观察

表 1 RRKM理论和VTST估算中间体克服过渡态形成CO单元的绝对速率常数($k_{\text{conversion}}$)和CO单元的解离速率(k_d)^{a)}

Table 1 The calculated VTST rates of CO desorption into products (k_d , s^{-1}) and the RRKM rates of traversing the highest TSs from intermediates ($k_{\text{conversion}}$, s^{-1})

反应	k_d		$k_{\text{conversion}}$	
	反应步骤	k_d	反应步骤	$k_{\text{conversion}}$
$\text{Cr}_2\text{N}^- + \text{CO}_2$	⁷ I3 → ⁷ P1	2.1×10^{11}	⁷ I1 → ⁷ TS1 → ⁷ I2	8.1×10^{11}
$\text{Cr}_2\text{NO}^- + \text{CO}_2$	⁷ I5 → ⁷ P2	2.4×10^{12}	⁷ I4 → ⁷ TS4 → ⁷ I5	8.7×10^{11}
$\text{Cr}_2\text{NH}^- + \text{CO}_2$	⁸ I8 → ⁸ P3	2.5×10^{11}	⁸ I6 → ⁸ TS6 → ⁸ I7	1.4×10^{11}
$\text{Cr}_2\text{NHO}^- + \text{CO}_2$	⁶ I10 → ⁶ P4	2.3×10^{12}	⁶ I9 → ⁶ TS9 → ⁶ I10	2.9×10^{11}
$\text{Cr}_4\text{N}^- + \text{CO}_2$	³ I13 → ³ P5	2.6×10^{10}	³ I11 → ³ TS11 → ³ I12	3.1×10^{11}
$\text{Cr}_4\text{NO}^- + \text{CO}_2$	⁷ I17 → ⁷ P6	4.1×10^{11}	³ I15 → ³ TS15 → ³ I16	1.5×10^{10}

a) Cr_2NH^- 、 Cr_2NHO^- 、 Cr_4N^- 和 Cr_4NO^- 与 CO_2 的反应步骤见图S5和S6

到 CO_2 吸附产物. 与其他已报道的活性团簇相比, Cr_xN^- ($x=2\sim7$)阴离子对 CO_2 具有很高的反应性和100%的选择性. 详细的机理分析表明, 当铬原子数从2

增加到4时, 团簇构型从平面结构变为三维结构, 并阐述了相关的连续反应机理. 这些结果背后的基本机理有助于设计高效的 CO_2 还原催化剂.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. *Chem Rev*, 2014, 114: 1709–1742
- 2 Aziz MAA, Jalil AA, Triwahyono S, Ahmad A. *Green Chem*, 2015, 17: 2647–2663
- 3 Wang X, Shi H, Szanyi J. *Nat Commun*, 2017, 8: 513
- 4 Kwak JH, Kovarik L, Szanyi J. *ACS Catal*, 2013, 3: 2094–2100
- 5 Sun F, Yan C, Wang Z, Guo C, Huang S. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 15985–15993
- 6 Prairie M. *J Catal*, 1991, 129: 130–144
- 7 Wang W, Wang S, Ma X, Gong J. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3703–3727
- 8 Zhang X, Zhu X, Lin L, Yao S, Zhang M, Liu X, Wang X, Li YW, Shi C, Ma D. *ACS Catal*, 2017, 7: 912–918
- 9 Schwarz H. *Coord Chem Rev*, 2016, 334: 112–123
- 10 Schwarz H. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 4302–4314
- 11 Beyer MK, Berg CB, Bondybey VE. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3: 1840–1847
- 12 Justes DR, Castleman Jr AW, Mitric R, Bonačić-Koutecký V. *Eur Phys J*, 2003, 24: 331–334
- 13 Johnson GE, Mitrić R, Bonačić-Koutecký V, Castleman Jr AW. *Chem Phys Lett*, 2009, 475: 1–9
- 14 Roithova J, Schroder D. *Chem Rev*, 2010, 110: 1170–1211
- 15 Zhao YX, Wu XN, Ma JB, He SG, Ding XL. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1925–1938
- 16 Yin S, Bernstein ER. *Int J Mass Spectrometry*, 2012, 321–322: 49–65
- 17 Ding XL, Wu XN, Zhao YX, He SG. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 382–390
- 18 Sakuma K, Miyajima K, Mafuné F. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 3260–3265
- 19 Harris BL, Waters T, Khairallah GN, O'Hair RAJ. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 1124–1135
- 20 Schwarz H. *Isr J Chem*, 2014, 54: 1413–1431
- 21 Liu QY, He SG. *Chem J Chinese U*, 2014, 35: 665–688
- 22 Schwarz H, González-Navarrete P, Li J, Schlangen M, Sun X, Weiske T, Zhou S. *Organometallics*, 2016, 36: 8–17
- 23 Schwarz H, Shaik S, Li J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17201–17212
- 24 Zhao YX, Liu QY, Zhang MQ, He SG. *Dalton Trans*, 2016, 45: 11471–11495
- 25 Koyanagi GK, Bohme DK. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 1232–1241
- 26 Han DM, Dai GL, Chen H, Wang Y, Zhong AG, Lin CP, Chen D. *Int J Quantum Chem*, 2011, 111: 2898–2909
- 27 Ricks AM, Brathwaite AD, Duncan MA. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 11490–11498
- 28 Sievers MR, Armentrout PB. *Inorg Chem*, 1999, 38: 397–402
- 29 Di Tommaso S, Marino T, Rondinelli F, Russo N, Toscano M. *J Chem Theor Comput*, 2007, 3: 811–815
- 30 Dheandhanoo S, Chatterjee BK, Johnsen R. *J Chem Phys*, 1985, 83: 3327–3329
- 31 Wesendrup R, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34: 2033–2035
- 32 Schwarz J, Schwarz H. *Organometallics*, 1994, 13: 1518–1520
- 33 Firouzbakht M, Rijs NJ, González-Navarrete P, Schlangen M, Kaupp M, Schwarz H. *Chem Eur J*, 2016, 22: 10581–10589
- 34 Sievers MR, Armentrout PB. *J Chem Phys*, 1995, 102: 754–762
- 35 Lam TW, Zhang H, Siu CK. *J Phys Chem A*, 2015, 119: 2780–2792

- 36 Firouzbakht M, Rijs NJ, Schlangen M, Kaupp M, Schwarz H. *Top Catal*, 2018, 61: 575–584
- 37 Firouzbakht M, Schlangen M, Kaupp M, Schwarz H. *J Catal*, 2016, 343: 68–74
- 38 Demireva M, Armentrout PB. *Top Catal*, 2018, 61: 3–19
- 39 Wang YC, Yang X, Geng ZY, Liu ZY. *Chem Phys Lett*, 2006, 431: 39–44
- 40 Herman J, Foutch JD, Davico GE. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 2461–2468
- 41 Koszinowski K, Schröder D, Schwarz H. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 4999–5006
- 42 Lourenço C, Michelini MC, Marçalo J, Gibson JK, Oliveira MC. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 12399–12405
- 43 Zhou S, Li J, Firouzbakht M, Schlangen M, Schwarz H. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6169–6176
- 44 Li J, Geng C, Weiske T, Schwarz H. *Angew Chem Int Ed*, 2020, doi: 10.1002/anie.202001223
- 45 Tang SY, Rijs NJ, Li J, Schlangen M, Schwarz H. *Chem Eur J*, 2015, 21: 8483–8490
- 46 Zhuang J, Li ZH, Fan K, Zhou M. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 3388–3395
- 47 Jiang LX, Zhao C, Li XN, Chen H, He SG. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 4067
- 48 Yuan Z, Li ZY, Zhou ZX, Liu QY, Zhao YX, He SG. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14967–14976
- 49 Wu XN, Xu B, Meng JH, He SG. *Int J Mass Spectrometry*, 2012, 310: 57–64
- 50 Yuan Z, Zhao YX, Li XN, He SG. *Int J Mass Spectrometry*, 2013, 354–355: 105–112
- 51 Zhao YX, Li ZY, Yuan Z, Li XN, He SG. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9482–9486
- 52 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013
- 53 Becke AD. *Phys Rev A*, 1988, 38: 3098–3100
- 54 Lee C, Yang W, Parr RG. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 55 Dobbs KD, Hehre WJ. *J Comput Chem*, 1987, 8: 861–879
- 56 Francel MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFrees DJ, Pople JA. *J Chem Phys*, 1982, 77: 3654–3665
- 57 Wu LC, Hsu CW, Chuang YC, Lee GH, Tsai YC, Wang Y. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 12602–12615
- 58 Yang B, Xu H, Xu X, Zheng W. *J Phys Chem A*, 2018, 122: 9886–9893
- 59 Weigend F, Ahlrichs R. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 3297–3305
- 60 Dunning Jr TH. *J Chem Phys*, 1989, 90: 1007–1023
- 61 Gonzalez C, Schlegel HB. *J Chem Phys*, 1989, 90: 2154–2161
- 62 Gonzalez C, Schlegel HB. *J Phys Chem*, 1990, 94: 5523–5527
- 63 Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann JA, Morales CM, Landis CR, Weinhold F. NBO 6.0. Madison, WI: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, 2013. <http://nbo6.chem.wisc.edu/>
- 64 Gioumouzis G, Stevenson DP. *J Chem Phys*, 1958, 29: 294–299
- 65 Cheng H, Wang LS. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 51–54
- 66 Wang LS, Wu H, Cheng H. *Phys Rev B*, 1997, 55: 12884–12887
- 67 Ma JB, Xu B, Meng JH, Wu XN, Ding XL, Li XN, He SG. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2991–2998
- 68 Raghavachari K, Trucks GW, Pople JA, Head-Gordon M. *Chem Phys Lett*, 1989, 157: 479–483
- 69 Steinfeld JI, Francisco JS, Hase WL. *Chemical Kinetics and Dynamics*. New Jersey: Prentice-Hall, 1999. 313–314

The study on the reaction of gas-phase Cr_xN^- ($x=2-7$) anion clusters with CO_2

Ming Wang[†], Haiyan Zhou[†], Jiatong Cui, Chuanxin Sun, Jiabi Ma^{*}

Key Laboratory of Cluster Science of Ministry of Education, Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic Conversion Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding author (email: majiabi@bit.edu.cn)

Abstract: Efficient reduction of CO_2 to CO under room temperature is of great importance for CO_2 utilization. For the first time, the CO_2 reduction by multinuclear transition-metal nitride cluster anions Cr_xN^- ($x=2-7$) under thermal-collision conditions has been identified by applying mass spectrometry in conjunction with density functional theory (DFT) calculations. The Cr_xN^- ($x=2-7$) and Cr_2NH^- clusters can react with CO_2 to generate Cr_xNO^- and CO, and the intermediate ternary anions Cr_xNO^- can further reduce another CO_2 to form Cr_xNO_2^- and one CO molecules. All of these consecutive reactions are with high reactivity, and no CO_2 adsorbate is formed. As the cluster size increases from Cr_2N^- to Cr_7N^- , the cluster reactivity first increases and then decreases slightly. The DFT calculations predict the structures of these reactive anions and reaction mechanisms for the consecutive reactions. This work sheds new light into the design of active sites on reverse water gas shift catalysts.

Keywords: gas-phase reactions, carbon dioxide, transition metal nitride clusters, mass spectrometer, computational quantum chemistry

doi: [10.1360/SSC-2020-0061](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0061)