

阶梯 Cu(221)面催化还原 CO 制甲醇反应机理及其电子效应的理论研究

刘婷婷, 白 慧, 白 冰, 徐慧凯, 刘勇军, 黄 伟

(太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘 要: Cu 基催化剂是一种高效还原 CO 制甲醇的绿色催化剂, 其不同晶面的甲醇合成性能不同, 因此明确其反应机理对催化剂设计及开发具有重要意义。目前稳定性最高的阶梯 Cu(221)面的 CO 加氢制甲醇反应机理尚不明确。基于密度泛函理论, 通过对比阶梯 Cu(221)面 CO 加氢制甲醇过程中相关基元反应的活化能和反应热, 明确了甲醇合成的最优路径。系统对比了活性 Cu 位点配位数较高的露台 Cu(100)、Cu(111)面与活性 Cu 位点配位数较低的阶梯 Cu(110)、Cu(211)、Cu(611)和 Cu(221)面上 CO 加氢制甲醇最优反应路径中的决速步能垒 (Cu(221): 0.77 eV、Cu(611): 0.88 eV、Cu(211): 0.99 eV、Cu(110): 1.04 eV、Cu(100): 1.05 eV 和 Cu(111): 1.21 eV), 证实了阶梯 Cu(221)面具有最优的甲醇合成性能。结合 Bader 电荷、态密度、差分电荷密度和晶体轨道哈密顿布居分析, 从微观电子层面进一步揭示了 CO 活化转化过程, 发现电负性更强的台阶边缘位点与关键物种之间的强静电相互作用是阶梯 Cu(221)面具有较高催化活性的本质原因。

关键词: 密度泛函理论; 阶梯 Cu(221)面; CO 活化; 甲醇; 反应机理

中图分类号: TQ072

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2025)04-029-09

Theoretical study on reaction mechanisms and electron effects of CO catalytic reduction to methanol on stepped Cu(221) surface

LIU Tingting, BAI Hui, BAI Bing, XU Huikai, LIU Yongjun, HUANG Wei

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Cu based catalysts are one of efficient green catalysts for catalytic CO reduction to methanol, and different crystal surfaces of Cu based catalysts exhibit different catalytic performances. Therefore, clarifying the reaction mechanisms on different surfaces is crucial for design and development of catalysts. At present, the reaction mechanisms of stepped Cu(221) surface with the highest stability for CO hydrogenation to methanol are not clear. Based on density functional theory, the optimal pathway for methanol synthesis on the stepped Cu(221) surface was determined via compared activation energies and reaction heats of related elementary reactions. The rate determining step energy barriers during the optimal pathways of methanol synthesis over the terrace Cu(100) and Cu(111) surfaces with higher coordination numbers and stepped Cu(110), Cu(211), Cu(611) and Cu(221) surfaces with lower coordination numbers of Cu active sites were systematically compared (Cu(221): 0.77 eV, Cu(611): 0.88 eV, Cu(211): 0.99 eV, Cu(110): 1.04 eV, Cu(100): 1.05 eV and Cu(111): 1.21 eV). It is confirmed that stepped Cu(221) surface has the best methanol synthesis performance. Combined with Bader charge, density of state, differential charge density and Crystal Orbital Hamiltonian Population, the CO activation and conversion process was further revealed at the microscopic electronic level. It is found that the strong electrostatic interaction between the step edge site with stronger electronegativity and key species is the essential reason for the high catalytic activity of the stepped Cu(221) surface.

Keywords: density functional theory; stepped Cu(221) surface; CO activation; methanol; reaction mechanisms

甲醇又称木醇, 是一种透明、无味且易溶于水的液体, 在化学合成和燃料领域有着广泛应用。在

化学合成方面, 甲醇主要用于合成甲醛、芳香族化合物、乙烯、甲基叔丁基醚(MTBE)和乙酸等^[1]。在

收稿日期: 2024-05-25; 修回日期: 2024-07-01。

基金项目: 山西省科技合作交流项目(202304041101027); 山西省基础研究计划(202103021224044, 202203021212264)。

第一作者: 刘婷婷(1997—), 硕士研究生, 研究方向为合成气催化转化, E-mail: ltt18235276804@163.com。

通信作者: 白 慧(1986—), 博士, 副教授, 研究方向为合成气催化转化, E-mail: baihui@tyut.edu.cn;

黄 伟(1962—), 博士, 教授, 研究方向为 C1 小分子的温和活化和高效转化, E-mail: huangwei@tyut.edu.cn。

燃料领域方面,甲醇不仅可以作为燃料的生产原料,还可直接作为燃料燃烧,且与化石燃料相比,甲醇的排放更清洁。甲醇在燃料领域应用需求相对较高,如生产二甲基碳酸酯(DMC)、生物柴油或直接作为汽油添加剂。此外,甲醇还具有能量存储的潜力,可作为燃料电池的能量存储介质^[2]。目前,甲醇主要是通过CO、CO₂加氢及甲烷转化制备而成。CO₂加氢制甲醇过程中存在逆水煤气变换(RWGS)副反应,该反应在热力学上非常容易发生,不仅降低了甲醇的产率,还造成原料H₂的浪费^[3]。甲烷转化制甲醇存在温和条件下甲烷活化困难的问题,且生成的甲醇易过度氧化,通常需首先将甲烷高温重整为合成气,然后在高压下进一步转化为甲醇^[4-5]。目前合成气制甲醇是甲醇合成的主要方法,立足于我国多煤少气的能源结构,主要采用煤气化技术生产合成气,然后进一步生产甲醇^[6-7]。

Cu基催化剂具有成本低、催化活性高和适用性广等特点,是目前甲醇合成催化剂商业领域成熟的催化剂之一^[8],其对CO加氢合成甲醇过程中活性位点及反应路径的影响是学术界关注的重点。研究表明阶梯晶面台阶边缘是金属催化剂中较为普遍的表面缺陷,其特定表面台阶位比一般晶面在催化反应中更能起到决定性作用,进而增强催化剂的反应活性和提高目标产物选择性^[9-12]。YOSHIHARA等^[13]通过实验研究发现阶梯Cu(110)面上的甲醇合成速率远高于Cu(100)和Cu(111)面。QI等^[14]选取阶梯Cu(331)面模拟台阶边缘位点,结合密度泛函理论和实验研究了Cu-ZnO基催化剂具有CO₂加氢制甲醇催化活性的原因。态密度(DOS)分析结果表明,Cu(111)面在费米能级附近无法为CO₂转化提供电子,但阶梯Cu(311)面却表现出更高的甲醇合成催化活性。JO等^[15]基于密度泛函理论研究发现Zn掺杂的阶梯Cu(221)面在CO₂加氢制甲醇过程中同样表现出较高催化活性。通过与Cu在Cu(111)和阶梯Cu(211)面的表面结合能对比可知,阶梯Cu(221)面更有利于Cu空位的生成,进而更容易形成Cu-Zn合金位点促进CO₂转化。KOPACĀ等^[16]采用密度泛函理论研究发现与Cu(111)面相比,阶梯Cu(533)面在甲醇合成过程中表现出较高的催化活性,甲醇选择性高达84%。SHI等^[17]开发了一种以微观动力学为导向的机器学习反应路径搜索方法,探索了CO₂和CO在Cu-Zn界面的数千种热力学有利的加氢反应路径。结果表明,关键物种在Cu(111)面的稳定性远不如阶梯Cu(211)面,因此Cu(111)面在甲醇合成中表现出较低活性。

WANG等^[18]研究发现Cu的主要晶面包括Cu(111)、Cu(100)、Cu(221)、Cu(211)和Cu(311)面,阶梯面中Cu(221)面的表面能最低(9.015 eV/nm²),且阶梯Cu(221)面表面积在所有阶梯面中占比达20%。综上分析,阶梯面在催化反应时具有较高催化活性,且阶梯Cu(221)面在主要暴露阶梯面中稳定性最高。虽然研究者们已经对Cu晶体的多个阶梯面的甲醇合成催化性能进行探讨,但阶梯Cu(221)面仍有较大研究空间,特别是对CO加氢制甲醇过程中涉及的反应物活化、关键物种吸附以及反应机理等缺乏系统认知,亟需从微观层面进行深入研究,进而为Cu基催化剂进一步设计及开发提供必要的理论依据。

基于密度泛函理论对阶梯Cu(221)面上CO加氢制甲醇的全反应网络进行分析,明确最优反应路径,并与已报道的Cu(100)、Cu(111)面以及阶梯Cu(211)、Cu(611)面进行系统对比,揭示阶梯Cu(221)面中台阶Cu位点的作用机制。结合Bader电荷、态密度、差分电荷密度以及晶体轨道哈密顿布居(COHP)分析,揭示阶梯Cu(221)面表面活性位电子效应与反应机理之间的对应关系。

1 研究模型和方法

1.1 研究模型

催化剂的阶梯Cu(221)面模型见图1。由图1可知,该模型晶胞尺寸为1.0 nm × 1.5 nm × 2.6 nm,包含88个Cu。阶梯Cu(221)面由露台Cu(111)面和台阶Cu(110)面组成,主要有4种不同的吸附位点,分别为阶梯位上的顶位(top)、桥位(bridge)、面心立方位(fcc)和六方密排位(hcp),对应的关键吸附位点标记为Cu1、Cu2、Cu3和Cu4位点。

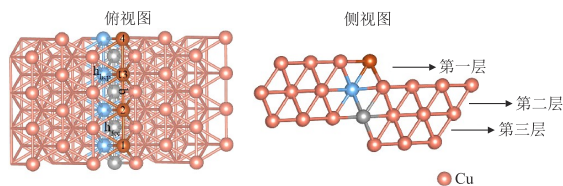


图1 催化剂的阶梯Cu(221)面模型

Fig. 1 Stepped Cu(221) surface model of catalyst

1.2 研究方法

采用VASP软件包进行密度泛函理论研究^[19],选择广义梯度近似(GGA)中的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函为交换相关势^[20],采用投影缀加平面波赝势(PAW)来处理离子核和价电子之间的相互作用,所有计算都考虑了DFT-D3色散校正^[21]。平面

波截断能设为400 eV, 布里渊区 k 点设为 $3 \times 3 \times 1$ 。为满足密度泛函理论计算要求的周期性边界条件, 采用1.0 nm厚度的真空层来规避垂直于表面方向上各超胞之间的相互作用。催化剂阶梯Cu(221)面模型最底层原子固定, 其余两层及表面吸附物种全部弛豫。过渡态计算使用爬坡微弹性带(CI-NEB)方法, 通过对过渡态结构进行频率分析, 确认有且仅有一个沿反应方向振动的虚频结构为合理过渡态。电子效应计算包括Bader电荷、态密度、差分电荷密度和COHP分析。Bader电荷、态密度和差分电荷密度的计算通过VASP软件完成, 差分电荷密度分析通过VESTA软件完成^[22], 其中Bader电荷和差分电荷密度分析结果可明确电子转移方向和数目, 阐明对关键基元反应的影响。态密度分析结果中 d 带中心和费米能级的相对位置可反映催化剂表面物种的吸附能力。联合VASP软件与LOBSTER软件^[23]共同完成COHP分析, 分析化学键的成键和反键特征。

1.3 计算方法

催化剂阶梯Cu(221)面上CO加氢合成甲醇过程中相关物种的吸附能 E_{ads} (eV)、基元反应的反应热 ΔE (eV)和活化能 E_{a} (eV)分别由式(1)、式(2)和式(3)计算。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{ad,m}} - (E_{\text{ad}} + E_{\text{m}}) \quad (1)$$

$$\Delta E = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}} \quad (2)$$

$$E_{\text{a}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}} \quad (3)$$

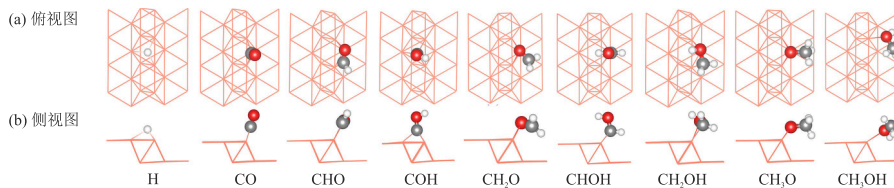


图2 阶梯Cu(221)面上甲醇合成过程中相关物种的稳定吸附构型

Fig. 2 Stable adsorption configurations of relevant species during methanol synthesis process on stepped Cu(221) surface

表1 阶梯Cu(221)面上甲醇合成过程中相关物种的吸附能、吸附位点和键长

Table 1 Adsorption energies, adsorption sites and bond lengths of relevant species during methanol synthesis process on stepped Cu(221) surface

物种	E_{ads}/eV	吸附位点	化学键	键长/nm	物种	E_{ads}/eV	吸附位点	化学键	键长/nm
H	-3.72	面心立方位H	Cu—H	0.1738	CHOH	-2.50	桥位C	Cu—C	0.1991
CO	-1.09	桥位C	Cu—C	0.1970	CH ₂ OH	-2.13	桥位CO	Cu—C	0.1978
CHO	-2.18	桥位CO	Cu—C	0.1921				Cu—O	0.2120
COH	-3.55	面心立方位C	Cu—C	0.1940	CH ₃ O	-3.33	桥位O	Cu—O	0.1954
CH ₂ O	-0.72	桥位O	Cu—O	0.2043	CH ₃ OH	-0.78	顶位O	Cu—O	0.2147
			Cu—O	0.2181					

式中, $E_{\text{ad,m}}$ 为物种吸附在催化剂表面时的总能量,eV; E_{ad} 为吸附物种能量,eV; E_{m} 为未吸附任何物种时催化剂表面能量,eV; E_{FS} 、 E_{IS} 和 E_{TS} 分别为基元反应中末态(FS)、初态(IS)和过渡态(TS)的能量,eV。

2 结果与讨论

2.1 CO催化加氢合成甲醇的反应机理分析

2.1.1 吸附物种稳定构型

研究阶梯Cu(221)面上CO加氢合成甲醇的反应机理,首先需要了解相关反应物种在其表面的稳定吸附构型,阶梯Cu(221)面上甲醇合成过程中相关物种的稳定吸附构型见图2,阶梯Cu(221)面甲醇合成过程中相关物种的吸附能、吸附位点和键长见表1。由图2、表1可知,H稳定吸附在fcc位,吸附能为-3.72 eV;CO和CHOH物种通过C与台阶边缘Cu2和Cu3位点成键,形成桥位吸附,吸附能分别为-1.09 eV和-2.50 eV;COH物种通过C吸附在fcc位,吸附能为-3.55 eV;CH₂O物种通过O吸附在Cu2-Cu3桥位,吸附能为-0.72 eV;CH₃O物种也同样通过O吸附在Cu2-Cu3桥位,吸附能为-3.33 eV;CHO和CH₂OH物种都是以C—O键平行吸附于Cu2-Cu3桥位,吸附能分别为-2.18 eV和-2.13 eV;CH₃OH通过O稳定吸附在Cu3位点顶位,吸附能为-0.78 eV。可见,除了H和COH物种吸附在fcc位外,大部分物种都稳定吸附在阶梯Cu(221)表面的阶梯位。

阶梯Cu(221)、Cu(111)和Cu(100)面上甲醇合成过程中相关物种的吸附能见图3。由图3可知,阶梯面相应物种的吸附能普遍高于露台Cu(111)和Cu(100)面^[24-25],这证实了阶梯Cu(221)表面阶梯位对吸附物种有催化活化作用。

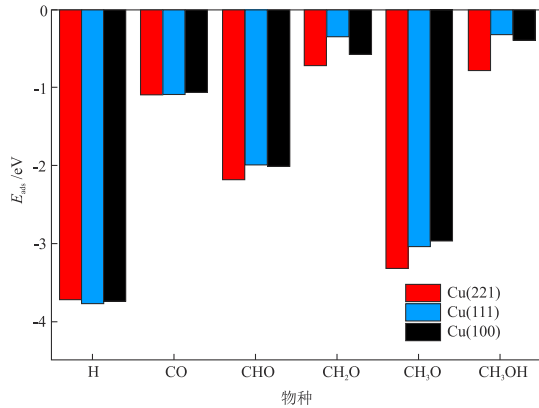


图3 阶梯Cu(221)、Cu(111)和Cu(100)面上甲醇合成过程中相关物种的吸附能

Fig. 3 Adsorption energies of relevant species during methanol synthesis process on stepped Cu(221), Cu(111) and Cu(100) surfaces

2.1.2 CO活化

CO的初始活化是合成气制甲醇的关键步骤之一,包括CO直接解离和H辅助解离生成CHO或COH物种。事实上,CO在Cu催化剂上直接解离是非常困难的,至少需要克服3.75 eV的活化能垒(Cu(111):3.79 eV、Cu(100):4.05 eV、Cu(110):4.24 eV和Cu(211):5.56 eV)。研究表明,CO在Cu(111)、Cu(110)和Cu(100)面上加氢形成CHO物种同时满足动力学和热力学正向进行^[24-27]。计算结果也表明,CO在阶梯Cu(221)表面很难直接解离,C—O键键长由IS的0.1171 nm增加至TS1的0.3775 nm,反应吸热1.65 eV,

所需克服的能垒高达3.75 eV,低于阶梯Cu(110)和Cu(211)面CO直接解离的活化能垒。

阶梯Cu(221)面上甲醇合成过程中相关反应势能及反应的IS、TS和FS构型见图4,阶梯Cu(221)面上甲醇合成过程中相关物种的基元反应活化能、反应热和IS、TS键长及TS唯一虚频见表2。

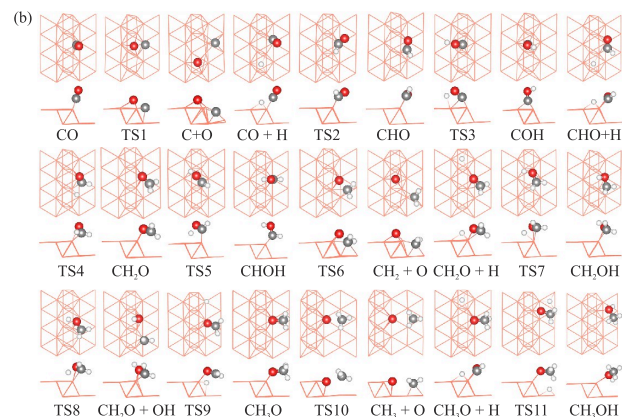
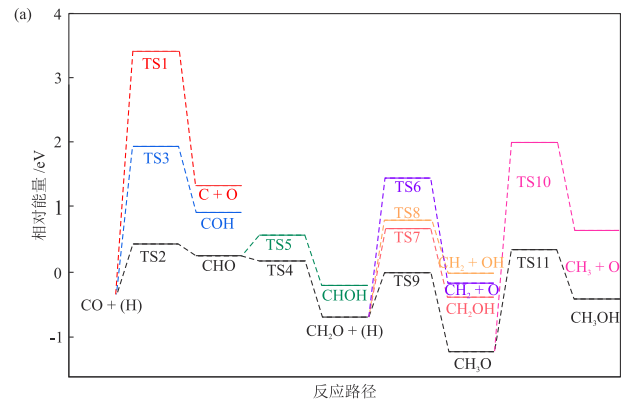


图4 阶梯Cu(221)面上甲醇合成过程中相关反应势能(a)及反应的IS、TS和FS构型(b)

Fig. 4 Potential energies of relevant reactions (a) and IS, TS and FS configurations of reactions (b) during methanol synthesis process on stepped Cu(221) surface

表2 阶梯Cu(221)面上甲醇合成过程中相关物种的基元反应活化能、反应热和IS、TS键长及TS唯一虚频

Table 2 Activation energies, reaction heats of elementary reactions and bond lengths of IS, TS and only one imaginary frequencies of TS of relevant species during methanol synthesis process on stepped Cu(221) surface

反应	E_a /eV	ΔE /eV	化学键	键长 /nm		ν /cm ⁻¹	
				IS	TS		
R1	CO → C + O	3.75	1.68	C—O	0.1171	0.3775	318.10i
R2	CO + H → CHO	0.77	0.59	C—H	0.3761	0.1121	210.33i
R3	CO + H → COH	2.28	1.26	O—H	0.4027	0.0980	1604.53i
R4	CHO + H → CH ₂ O	0.51	-0.35	C—H	0.2963	0.1102	804.38i
R5	CHO + H → CHOH	0.91	0.13	O—H	0.3017	0.0980	1194.34i
R6	CH ₂ O → CH ₂ + O	1.79	0.17	C—O	0.1300	0.3810	422.72i
R7	CH ₂ O + H → CH ₂ OH	1.01	-0.05	O—H	0.3097	0.0976	1337.92i
R8	CH ₂ O + H → CH ₂ + OH	1.14	0.32	C—O	0.1298	0.3100	1409.88i
R9	CH ₂ O + H → CH ₃ O	0.33	-0.89	C—H	0.3827	0.1103	101.50i
R10	CH ₃ O → CH ₃ + O	2.34	0.98	C—O	0.1424	0.2863	469.04i
R11	CH ₃ O + H → CH ₃ OH	0.69	-0.07	O—H	0.3149	0.3118	104.20i

注: ν 为TS唯一虚频。

由图4、表2可知,CO加氢生成CHO物种时,C—H键键长由IS的0.3761 nm缩短至TS2中的0.1121 nm,其所需克服的能垒为0.77 eV,反应热为0.59 eV;而当CO加氢生成COH物种时,O—H键键长由IS的0.4027 nm缩短至TS2中的0.0980 nm,所需克服的能垒高达2.28 eV,反应热为1.26 eV。综上所述,CO在阶梯Cu(221)面上活化生成的最有利物种为CHO物种,而且与露台Cu(111)和Cu(110)面相比,CHO物种在阶梯面的形成更容易。但不论在何种表面,CHO物种的形成都是吸热过程。

2.1.3 CH₃OH生成

在形成CHO物种后,进一步计算了从CHO物种到甲醇的反应路径,结合图4和表2可知,CHO物种进一步加氢的可能产物为CH₂O和CHOH物种。计算结果表明,CHO物种加氢生成CH₂O物种时,C—H键键长由IS的0.2963 nm缩短至TS4中的0.1102 nm,反应能垒为0.51 eV,反应热为-0.35 eV;而当CHO物种加氢生成CHOH物种时,C—H键键长由IS的0.3017 nm缩短至TS5中的0.0980 nm,所需克服的活化能垒为0.91 eV,反应热为0.13 eV。两种路径的反应能垒相差0.40 eV,因此CHO物种加氢更倾向于生成CH₂O物种。CH₂O物种加氢可能生成CH₂OH和CH₃O物种,或直接解离生成CH₂物种和O,或经H辅助解离生成CH₂和OH物种。当CH₂O物种加氢生成CH₂OH物种时,O—H键键长由CH₂O物种中的0.3097 nm缩短至TS7中的0.0976 nm,反应热为-0.05 eV,需要克服1.01 eV的反应能垒;而生成CH₃O物种时,C—H键键长由CH₂O物种中的0.3827 nm缩短至TS9中的0.1103 nm,反应热为-0.89 eV,反应能垒为0.33 eV,二者反应能垒相差0.68 eV,可见CH₂O物种更有利于再次加氢生成CH₃O物种。CH₂O物种直接解离生成CH₂物种和O以及经H辅助解离生成CH₂和OH物种均为吸热反应,反应能垒分别为1.79 eV和1.14 eV,说明CH₂O物种解离生成CH₂物种相对困难,更倾向于加氢生成CH₃O物种。后续CH₃O物种可能进一步加氢生成CH₃OH或直接解离生成CH₃物种和O。当CH₃O物种进一步加氢生成CH₃OH时,O—H键键长由CH₃O物种中的0.3149 nm缩短至TS11中的0.0976 nm,反应热仅为-0.07 eV,其所需克服的能垒为0.69 eV;而CH₃O物种直接解离生成CH₃物种和O时,C—O键键长由CH₃O物种中的0.1424 nm增加至TS9中的0.2863 nm,反应热为0.98 eV,反应能垒高达2.34 eV。因此,CH₃O物种更倾向于加氢生成CH₃OH。综上

所述,在阶梯Cu(221)面上CO加氢合成甲醇的最优反应路径为:CO + 4H → CHO + 3H → CH₂O + 2H → CH₃O + H → CH₃OH。

阶梯面通常比露台表现出更强的催化活性^[28-30],这是由于露台Cu位点配位数较高。露台Cu(100)、Cu(111)面和阶梯Cu(221)、Cu(110)、Cu(211)和Cu(611)面的几何构型和Cu位点配位数(CN)见图5。由图5可知,露台Cu(100)和Cu(111)面中Cu位点配位数分别为8和9,不利于与吸附物种形成共价键^[31];而阶梯Cu(221)、Cu(110)、Cu(211)和Cu(611)面中台阶边缘Cu位点配位数均为7,更有利于表面物种的吸附^[31]。

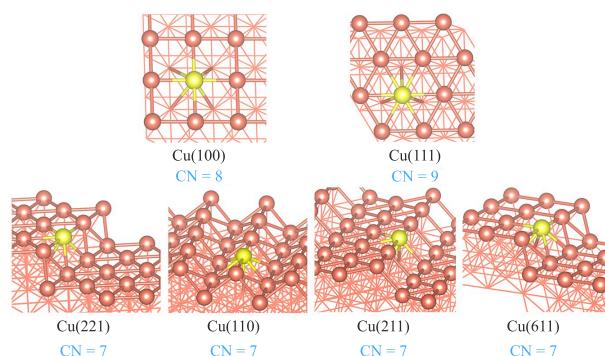


图5 Cu(100)、Cu(111)、Cu(221)、Cu(110)、Cu(211)和Cu(611)面的几何构型和Cu位点配位数

Fig. 5 Geometric configurations and Cu site coordination numbers of Cu(100), Cu(111), Cu(221), Cu(211) and Cu(611) surfaces

基于上述分析,分别对Cu(100)、Cu(111)面以及阶梯Cu(221)、Cu(110)、Cu(211)和Cu(611)面上CO加氢合成甲醇的关键基元反应进行了对比,结果见表3^[32-33]。由表3可知,与阶梯Cu(211)和Cu(611)面类似,阶梯Cu(221)面同样具有优异的CO催化活性,但露台Cu(100)、Cu(111)面和阶梯Cu(110)面的CO活化能力相对较差。Cu(221)、Cu(110)面和Cu(100)、Cu(111)面上CHO物种持续加氢都倾向于先形成CH₂O物种,继而形成CH₃O物种,而且其加氢性能相当,但是Cu(211)和Cu(110)面在CH₃O物种进一步加氢饱和至CH₃OH过程中表现出最优的催化活性。阶梯Cu(211)和Cu(611)面上CHO物种持续加氢更倾向于经CHOH和CH₂OH物种,最终生成CH₃OH。整体而言,对比不同表面上CO加氢制CH₃OH最优反应路径中的决速步能垒(Cu(221):0.77 eV、Cu(611):0.88 eV、Cu(211):0.99 eV、Cu(110):1.04 eV、Cu(100):1.05 eV和Cu(111):1.21 eV)可知,阶梯Cu(221)面表现出最佳的CO加氢制CH₃OH催化性能。

表3 Cu(100)、Cu(111)、Cu(110)、Cu(211)和Cu(611)面上基元反应的活化能和反应热对比^[32-33]Table 3 Comparison of activation energies and reaction heats of primitive reactions on Cu(100), Cu(111), Cu(110), Cu(211) and Cu(611) surfaces^[32-33]

基元反应	Cu(100)		Cu(111)		Cu(110)		Cu(211)		Cu(611)	
	E_a /eV	ΔE /eV	E_a /eV	ΔE /eV	E_a /eV	ΔE /eV	E_a /eV	ΔE /eV	E_a /eV	ΔE /eV
CO + H → CHO	1.05	0.59	1.10	0.86	1.04	0.52	0.67	0.24	0.60	0.31
CHO + H → CH ₂ O	0.52	-0.41	0.52	-0.23	0.24	-0.51				
CHO + H → CHO _H							0.42	0.20	0.27	0.21
CH ₂ O + H → CH ₃ O	0.30	-0.81	0.36	-0.91	0.38	-0.73				
CHO _H + H → CH ₂ OH							0.37	-0.84	0.20	-1.02
CH ₃ O + H → CH ₃ OH	0.89	-0.04	1.21	0.16	0.66	-0.03				
CH ₂ OH + H → CH ₃ OH							0.99	-0.23	0.88	-0.05

2.2 Bader 电荷分析

为了深入探究阶梯 Cu(221)面优异的甲醇合成催化性能,对阶梯 Cu(221)面上甲醇合成最优反应路径中吸附物种进行 Bader 电荷分析,结果见图6。由图6(a)和图6(b)可知,被吸附的 CO 物种中 C 和 O 的电荷分别为 0.739 |e|和-0.984 |e|(|e|为单位电荷),C—O 键之间存在强静电吸引,所以 CO 很难发生直接解离;CO 的净电荷为-0.244 |e|,通过 C 与台阶边缘 Cu2 和 Cu3 位点成键形成桥位吸附,Cu2 和 Cu3 位点电荷分别为 0.121 |e|和 0.125 |e|,可见 CO 与 Cu2 和 Cu3 位点间亦存在较强的静电吸引作用;CO 物种与 H 共吸附构型的电荷分析结果(图6(b))表明,CO 物种通过 C 稳定吸附在 Cu3 位点顶位,C 和 O 的电荷分别为 0.895 |e|和-1.051 |e|,H 吸附在露台面 fcc 位,其电荷为-0.265 |e|,可见阶梯 Cu(221)面上被吸附 CO 物种的 C 和 H 之间存在较强的静电相互作用,有利于 CO 加氢形成 CHO 物种;而被吸附 CO 物种的 O 和 H 之间存在库伦力排斥作用,因此不利于 CO_H 物种的生成。在这些共吸附物种中,H 稳定吸附在 fcc 位。由图6(c)可知,CHO 物种以 C—O 键平行吸附于 Cu2—Cu3 桥位,其中 C 和 O 电荷分别为 0.625 |e|和-1.067 |e|,fcc 位吸附的 H 的电荷为-0.268 |e|,由此可见 CHO 物种中 C 和表面 H 之间存在较强的静电吸引,有利于 CHO 物种加氢生成 CH₂O 物种。由图6(d)可知,CH₂O 物种

通过 O 吸附在 Cu2—Cu3 桥位,其中 C 和 O 电荷分别为 0.741 |e|和-1.061 |e|,fcc 位吸附 H 的电荷为-0.280 |e|,Cu3 位点的电荷为 0.262 |e|,与 O 间存在较强的静电相互作用;同样带负电的 H 与 CH₂O 物种中带正电的 C 由于静电吸引而易于生成 CH₃O 物种。值得注意的是 Cu2 位点的电荷仅为 0.004 |e|,这是因为 CH₂O 物种中 C 的部分电子转移到 Cu2 位点,导致 Cu2 位点的正电荷几乎被全部中和,而 C 则带更高的正电荷。由图6(e)可知,CH₃O 物种通过 O 吸附在 Cu2—Cu3 桥位,其中 C 和 O 电荷分别为 0.386 |e|和-1.048 |e|,fcc 位吸附 H 电荷为-0.261 |e|;有趣的是由于 CH₃O 物种的生成,Cu2 和 Cu3 位点之间的正电荷差值变大,由其电荷量可推测 O 与 Cu3 位点间的作用增强,最终 Cu2 位点的 O—Cu 键断裂,CH₃O 物种进一步加氢生成稳定吸附于 Cu3 位点的目标产物 CH₃OH(图6(f)),该反应过程中 Cu2 和 Cu3 位点都因得到电子而价态降低。此外,通过比较台阶边缘 Cu 位点和其余表面 Cu 位点的 Bader 电荷,发现台阶边缘 Cu 位点电负性更强。综上,Bader 电荷分析结果从电子层面再次证实了阶梯 Cu(221)面上 CO 加氢合成甲醇的最优反应路径为:CO + 4H → CHO + 3H → CH₂O + 2H → CH₃O + H → CH₃OH。经过 Bader 电荷分析,详细叙述了整个路径中的电子转移情况,明确了台阶边缘 Cu2 和 Cu3 位点是催化甲醇合成的活性位点。

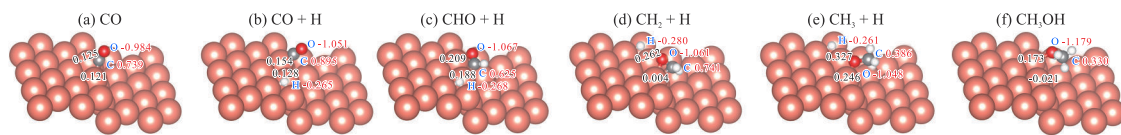


图6 阶梯 Cu(221)面上甲醇合成最优反应路径中吸附物种的 Bader 电荷分析结果

Fig. 6 Bader charge analysis results of adsorbed species in optimal reaction path during methanol synthesis process on stepped Cu(221) surface

2.3 态密度与差分电荷密度分析

过渡金属性质与 d 电子密切相关^[34-35],为了明晰

阶梯 Cu(221)面具有良好 CO 活化和转化性能的微观原理,对阶梯 Cu(221)面的总态密度 T_{DOS} (eV)、表

面吸附 CO 的阶梯 Cu(221) 面的 T_{DOS} 和投影态密度进行了系统分析。阶梯 Cu(221) 面上稳定位点吸附 CO 前后的 T_{DOS} 和 CO 吸附后的分态密度 (P_{DOS} , eV) 见图 7, CO 在阶梯 Cu(221) 面上吸附后稳定位点的差分电荷密度见图 8。图 7 中黑色虚线为费米能级 (E_f , eV) 位置, 红色实线为 d 带中心位置。由图 7(a) 可知, 与未吸附的阶梯 Cu(221) 面相比, 吸附 CO 的阶梯 Cu(221) 面(阶梯 Cu(221)-CO) 的 d 带中心远离费米能级, 阶梯 Cu(221) 面和阶梯 Cu(221)-CO 的 d 带中心分别为 -2.325 eV 和 -2.350 eV, 可见 CO 易于向反应活性更高

的位点迁移^[36-37]。由图 7(b) 可知, 吸附后呈现出 CO 的 p 轨道分裂, 费米能级附近为 5σ 成键轨道和 $2\pi^*$ 反键轨道。金属催化剂表面 C—O 键活化程度主要与金属催化剂的 d 轨道和 CO 分子的 $2\pi^*$ 反键轨道有关, 反键轨道上电子越多, 分子越容易活化^[38]。阶梯 Cu(221) 面 d 轨道电子转移到 CO 分子的 $2\pi^*$ 反键轨道, 说明 CO 分子被阶梯 Cu(221) 面活化。结合图 6(a) 和图 8 可知, CO 分子在阶梯 Cu(221) 面台阶边缘位点处存在显著的电子转移, 使得相关 Cu 位点因失去电子而带正电, CO 分子被显著极化, 进而促进 CO 分子活化转化。

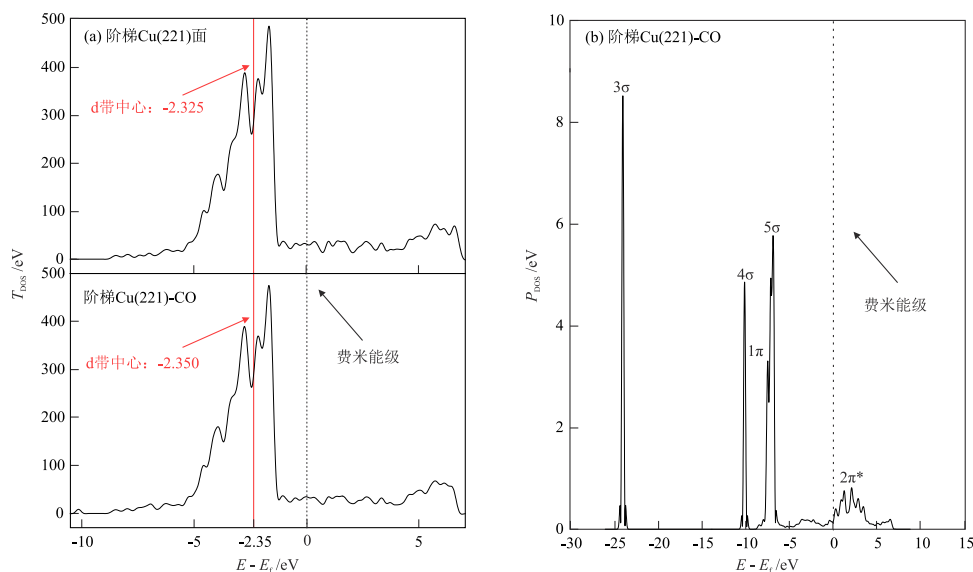


图 7 阶梯 Cu(221) 面上稳定位点: 吸附 CO 前/后的 T_{DOS} (a) 和 CO 吸附后的 P_{DOS} (b)

Fig. 7 Stepped Cu(221) surface stabilization sites: T_{DOS} before/after CO adsorption (a) and P_{DOS} after CO adsorption (b)

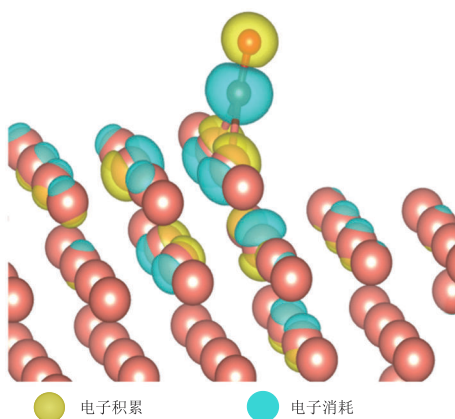


图 8 阶梯 Cu(221) 面上 CO 吸附后稳定位点的差分电荷密度图
Fig. 8 Charge density difference diagram of stabilization sites after CO adsorption on stepped Cu(221) surface

2.4 COHP 分析

晶体轨道 COHP 函数是通过态密度采用哈密顿函数加权, 将能带结构能量划分为成键和反键的贡献。若哈密顿函数值非对角元为负, 表示电子在

两个原子之间具有较高的概率被两个原子共用, 即为 COHP 成键态, 反之为反键态^[39]。晶体轨道哈密顿布居交叠积分 (I_{COHP} , eV) 是表征共价作用强弱的指标之一, I_{COHP} 值越负说明共价作用越强^[40]。对吸附 CO 的 Cu(100)、Cu(221) 和 Cu(211) 面进行 COHP 分析, 其中 COHP 函数值的相反数 (H_{COHP} , eV) 为正的部分为成键态, H_{COHP} 为负的部分为反键态。吸附 CO 后 Cu(100)、阶梯 Cu(221) 和 Cu(211) 面的 COHP 分析结果见图 9。由图 9 可知, 与 Cu(100)、Cu(211) 面相比, 吸附 CO 的阶梯 Cu(221) 面在费米能级(图中横虚线)下方存在大量的反键态, 这与 P_{DOS} 分析结果一致。同时, 吸附 CO 的阶梯 Cu(221) 的 I_{COHP} 值等于 -15.36 eV, 说明被吸附的 CO 分子内仍存在较强的共价作用, 因此通过直接解离来活化 CO 是相对困难的, 这与 CO 在阶梯 Cu(221) 面直接解离需克服 3.75 eV 的活化能垒相对应 (Cu(100): 4.05 eV、Cu(211): 5.56 eV)。

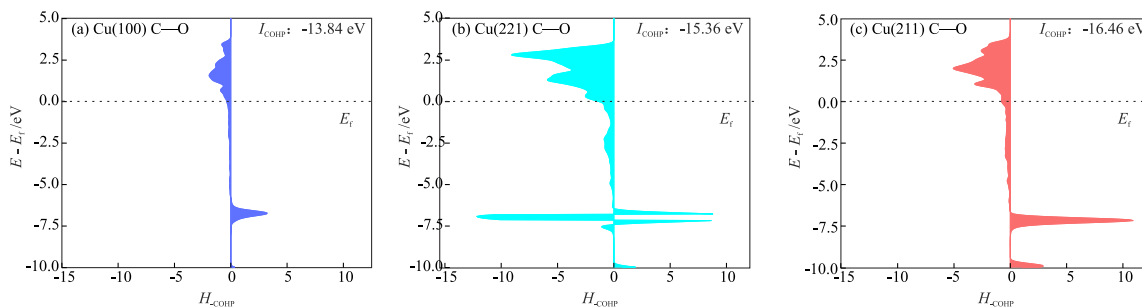


图9 吸附CO后Cu(100)、Cu(221)和Cu(211)面的COHP分析结果

Fig. 9 COHP analysis results of Cu(100), Cu(221) and Cu(211) surfaces after CO adsorption

3 结论

Cu 基催化剂的结构敏感性是影响 CO 催化加氢合成甲醇催化活性的一个关键因素。基于密度泛函理论,通过热力学和动力学分析明确了阶梯 Cu(221)面上 CO 加氢合成甲醇的反应机理,并与其他晶面进行了系统对比,从微观电子层面揭示了阶梯 Cu(221)面具有优异甲醇合成性能的本质原因,得出如下结论。

(1)除了 H 和 COH 物种吸附在 fcc 位,大部分反应中间物种都稳定吸附在阶梯 Cu(221)面的台阶边缘活性位点,而且其相应物种的吸附能普遍高于 Cu(111)和 Cu(100)面。阶梯 Cu(221)面对 CO 直接解离表现出低活性,反应能垒高达 3.75 eV,而 H 辅助解离生成 CHO 物种在动力学和热力学上均优于生成 COH 物种。与阶梯 Cu(211)和 Cu(611)面类似,阶梯 Cu(221)面同样具有优异的 CO 催化活性,露台 Cu(100)、Cu(111)面和阶梯 Cu(110)面的 CO 活化能力相对较差。但是不论在何种表面,CHO 物种形成都是吸热过程。

(2)阶梯 Cu(221)面上 CO 加氢合成甲醇的最优反应路径为: $\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CHO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 。与 Cu(100)、Cu(111)面和 Cu(110)面相比,阶梯 Cu(221)面上 $\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CHO}$ 和 $\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 基元反应需要克服的能垒最低,分别为 0.77 eV 和 0.69 eV。整体而言,对比不同晶面 CO 加氢制 CH_3OH 最优反应路径中的决速步能垒可知,阶梯 Cu(221)面表现出最优的 CO 加氢制 CH_3OH 催化性能。

(3)通过 Bader 电荷、态密度、差分电荷密度及 COHP 分析进一步揭示了阶梯 Cu(221)面有利于 CO 活化转化为甲醇的微观本质原因。Bader 电荷和差分电荷密度分析表明该阶梯 Cu(221)面台阶边缘 Cu 位点电负性更强,其中 Cu2 和 Cu3 活性位点与关键

吸附物种之间存在明显的电荷转移,活性位点与关键物种之间的强静电相互作用促进了 CO 加氢反应的持续进行。吸附 CO 后,d 带中心向低能量方向移动,说明 CO 吸附作用减弱,有利于 H 辅助解离生成 CHO 物种。COHP 分析结果表明反键态较成键态多,吸附 CO 的阶梯 Cu(221)面 I_{COHP} 值为 -15.36 eV,说明 C—O 键活化断键较难,因此 CO 直接解离活化能垒较高。

本文研究的 CO 加氢制甲醇催化剂阶梯 Cu(221)面模型和 CO 活化转化制甲醇反应机理以及通过 Bader 电荷、态密度和 COHP 等分析阶梯 Cu(221)面台阶边缘活性位对甲醇合成性能影响的电子因素,可为基于催化剂结构敏感性进一步设计和改性甲醇合成 Cu 基催化剂提供必要的理论依据。

参考文献

- [1] ZANGENEH F T, SAHEBDELFAR S, RAVANCHI M T. Conversion of carbon dioxide to valuable petrochemicals: An approach to clean development mechanism [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20(3): 219-231.
- [2] STEINHAUER B, KASIREDDY M R, RADNIK J, et al. Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 366(2): 333-341.
- [3] 吕一珉. CO_2 加氢制甲醇铜基催化剂的研究[D]. 太原: 山西大学, 2024.
LV Y M. Study on Cu-based catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2024.
- [4] BI W F, TANG Y, LI X M, et al. One-step direct conversion of methane to methanol with water in non-thermal plasma [J]. *Communications Chemistry*, 2022, 5: 124.
- [5] JIN Z, WANG L, ZUIDEMA E, et al. Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol [J]. *Science*, 2020, 367(6474): 193-197.
- [6] SARVESTANI M E, NOROUZI O, DI MARIA F, et al. From catalyst development to reactor design: A

- comprehensive review of methanol synthesis techniques [J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 302: 118070.
- [7] 卞湘海. 合成气制甲醇研究进展[J]. *生物化工*, 2021, 7(4): 138-141.
- BIAN X H. Overview of methanol production from syngas [J]. *Biological Chemical Engineering*, 2021, 7(4): 138-141.
- [8] GAWANDE M B, GOSWAMI A, FELPIN F X, et al. Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(6): 3722-3811.
- [9] JIN W, WANG Y Q, LIU T, et al. CO₂ chemisorption and dissociation on flat and stepped transition metal surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 599: 154024.
- [10] HENDRIKSEN B L M, ACKERMANN M D, VAN-RIJN R, et al. The role of steps in surface catalysis and reaction oscillations [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(9): 730-734.
- [11] NEUGEBOHREN J, BORODIN D, HAHN H W, et al. Velocity-resolved kinetics of site-specific carbon monoxide oxidation on platinum surfaces [J]. *Nature*, 2018, 558(7709): 280-283.
- [12] ZHANG J, CAO X M, HU P, et al. Density functional theory studies of ethanol decomposition on Rh(211) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(45): 22429-22437.
- [13] YOSHIHARA J, CAMPBELL C T. Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over Cu(110) model catalysts: Structural sensitivity [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(2): 776-782.
- [14] QI S C, LIU X Y, ZHU R R, et al. Causation of catalytic activity of Cu-ZnO for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132784.
- [15] JO D Y, LEE M W, HAM H C, et al. Role of the Zn atomic arrangements in enhancing the activity and stability of the kinked Cu(211) site in CH₃OH production by CO₂ hydrogenation and dissociation: First-principles microkinetic modeling study [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 373: 336-350.
- [16] KOPAČ D, LIKOZAR B, HUŠ M. Catalysis of material surface defects: Multiscale modeling of methanol synthesis by CO₂ reduction on copper [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 497: 143783.
- [17] SHI Y F, KANG P L, SHANG C, et al. Methanol synthesis from CO₂/CO mixture on Cu-Zn catalysts from microkinetics-guided machine learning pathway search [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(29): 13401-13414.
- [18] WANG S S, GU X K, SU H Y, et al. First-principles and microkinetic simulation studies of the structure sensitivity of Cu catalyst for methanol steam reforming [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(20): 10811-10819.
- [19] RAYBAUD P, HAFNER J, KRESSE G, et al. Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted MoS₂ catalyst: An ab initio local density functional study [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 190(1): 128-143.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [21] GRITSENKO O V, CORDERO N A, RUBIO A, et al. Gradient correction to the exchange pair-correlation function of the weighted spin-density approximation in the density functional formalism [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 296(3/4): 307-312.
- [22] MOMMA K, IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, 44(6): 1272-1276.
- [23] DRONSKOWSKI R, BLÖCHL P E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): Energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(33): 8617-8624.
- [24] SUN X, ZHANG R, WANG B. Insights into the preference of CH_x (x = 1-3) formation from CO hydrogenation on Cu(111) surface [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 720-30.
- [25] ZHENG H, ZHANG R, LI Z, et al. Insight into the mechanism and possibility of ethanol formation from syngas on Cu(100) surface [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 404: 115-30.
- [26] ZHANG R, SUN X, WANG B. Insight into the preference mechanism of CH_x (x = 1-3) and C-C chain formation involved in C₂ oxygenate formation from syngas on the Cu(110) surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(13): 6594-6606.
- [27] ZHANG R G, WANG G R, WANG B G. Insights into the mechanism of ethanol formation from syngas on Cu and an expanded prediction of improved Cu-based catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 305: 238-55.
- [28] BEHRENS M, STUDDT F, KASATKIN I, et al. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts [J]. *Science*, 2012, 336(6083): 893-897.
- [29] YANG M L, ZHU Y A, FAN C, et al. DFT study of propane dehydrogenation on Pt catalyst: Effects of step sites [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(8): 3257-3267.
- [30] CATAPAN R C, OLIVEIRA A A M, CHEN Y, et al. DFT study of the water-gas shift reaction and coke formation on Ni(111) and Ni(211) surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(38): 20281-20291.
- [31] CALLE-VALLEJO F, LOFFREDA D, KOPER M T M, et al. Introducing structural sensitivity into adsorption-energy scaling relations by means of coordination numbers [J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(5): 403-410. (下转第 54 页)