

文章编号: 1001-3555(2017)06-0553-14

## Cu<sub>2</sub>O(111)催化水煤气变换反应机理的理论研究

梁 渥<sup>1</sup>, 何秋月<sup>2</sup>, 孙宝珍<sup>1,2,\*</sup>

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004;

2. 江西师范大学 物理系 计算材料物理实验室, 江西 南昌 330022)

**摘要:** 采用密度泛函理论结合周期平板模型方法系统地研究了水煤气变换反应在 Cu<sub>2</sub>O(111) 表面上的反应机理, 包括氧化还原机理、羧基机理和甲酸根机理. 结果表明, 在 Cu<sub>2</sub>O(111) 表面, 羧基机理和甲酸根机理均可行, 且甲酸根机理更为有利, 其最佳反应途径为 H<sub>2</sub>O\* → H\* + OH\*; CO(g) + H\* + OH\* → *trans*-HCOOH\*(1) → *cis*-HCOOH\* → CO<sub>2</sub>\* + H<sub>2</sub>(g). 其中 *trans*-HCOOH\*(1) → *cis*-HCOOH\* 为其决速步, 该基元反应的能垒仅为 59 kJ · mol<sup>-1</sup>. 羧基机理的最优反应路径同样是以 H<sub>2</sub>O 的解离反应开始, 随后 CO(g) + OH\* → *cis*-COOH\* → *trans*-COOH\* → CO<sub>2</sub>(g) + H\*, 最后产生的两个吸附的 H 原子先迁移再结合生成 H<sub>2</sub>, 整个反应的控速步骤为 H 原子的迁移, 迁移能垒为 96 kJ · mol<sup>-1</sup>. 氧化还原机理则由于 OH 解离需要越过一个很高的能垒(254 vs. 187 kJ · mol<sup>-1</sup>) 而不可行.

**关键词:** 水煤气变换反应; 氧化亚铜; 密度泛函理论; 机理

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

水煤气变换反应(CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, 简称 WGS)是一个重要的工业制氢反应, 在合成氨<sup>[1]</sup>、合成甲醇<sup>[2-3]</sup>、调节合成气加工过程中 H<sub>2</sub>/CO 的比例<sup>[4-5]</sup>等传统工业领域及燃料电池领域均有着广泛地应用. 事实上, 任何包含有 H<sub>2</sub>O 和 CO 气体的体系都必须考虑到 WGS, 因此该反应一直备受关注.

WGS 是一个放热反应, 热力学上该反应在低温下非常有利, 但它必须在有催化剂的条件下才能进行. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是公认的高活性低温 WGS 催化剂<sup>[6-7]</sup>, 例如, Utaka 等<sup>[8]</sup>发现在 420 K 反应温度和 O<sub>2</sub> 存在情况下, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 WGS 的 CO 转化率高达 90%. 在 WGS 中, Cu<sup>0</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 被认为是 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性中心<sup>[6,9-10]</sup>. 由此, 我们认为 Cu<sub>2</sub>O 同样对 WGS 具有良好的催化活性. Cu<sub>2</sub>O 通常含有(111), (110)及(100)三种低指数表面. 其中, (111)面最为稳定且含有路易斯酸碱对, 因而引起科研工作者的更多关注. 而且, 实验研究<sup>[11-13]</sup>表明在 WGS 中, 被氧化的铜的表面结构与 Cu<sub>2</sub>O(111)表面结构非常类似. 基于以

上原因, 我们选择 Cu<sub>2</sub>O(111)作为模型催化剂来研究 WGS 在 Cu<sub>2</sub>O 表面的反应机理. 考虑到化学环境对 Cu<sup>+</sup>催化活性的影响, 对 Cu<sub>2</sub>O 催化 WGS 的反应机理开展研究是非常必要的, 这不仅有助于进一步表征 Cu<sup>+</sup>在 WGS 中的催化作用, 而且有利于加深对 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 WGS 过程的理解.

目前文献已提出了 3 种主要的 WGS 反应机理, 即: 氧化还原机理(CO 与 O 反应生成 CO<sub>2</sub>)、甲酸根机理(CO 与 OH 反应生成 HCOO)、羧基机理(CO 与 OH 反应生成 COOH). 关于铜基催化剂催化 WGS, 理论上, Gokhale 等<sup>[14]</sup>采用密度泛函理论研究了 Cu(111)催化 WGS 的氧化还原机理和羧基机理, 结果表明羧基机理为主要反应路径. 然而, Lin 等<sup>[15]</sup>发现在 Cu(111)表面, 3 种反应机理均可行. 任宁宁等<sup>[16]</sup>的计算结果则表明, 对于 Cu<sub>6</sub>TM(TM=Ni, Pd), WGS 主要按照氧化还原反应机理进行, 而对于 Cu<sub>6</sub>TM(TM=Co, Rh), WGS 的 3 种反应机理均可行. 最近, Cong 等<sup>[17]</sup>计算了 WGS 在 2Cu/ZnO(10 $\bar{1}0$ )上的反应机理, 发现氧化还原机理和羧基机理都可行, 当反应发生在 Cu 位

收稿日期: 2017-08-29; 修回日期: 2017-09-25.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21303025), 江西省自然科学基金资助项目(20171BAB211008) (The National Natural Science Foundation of China (21303025), The Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China(20171BAB211008)).

作者简介: 梁渥(1989-), 男, 硕士生, E-mail: s-liang@outlook.com (Liang Sheng(1989-), male, Master candidate).

\* 通讯联系人, Tel: +86-791-88120370, E-mail: bzsun@jxnu.edu.cn.

时,  $\text{H}_2\text{O}$  的解离为以上两种反应机理的速控步骤; 而当反应发生在界面处时, 氧化还原机理的速控步骤为  $\text{OH}$  的重新结合, 羧基机理的速控步骤则为  $\text{COOH}$  的形成. 实验上, Chamnankid 等<sup>[18]</sup> 通过漫反射傅里叶变换红外光谱分析发现 WGSr 在  $\text{Cu}$  负载的  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  催化剂上的反应机理为甲酸根机理, 甲酸根的解离为速控步骤. Takehira<sup>[6]</sup>、Flytzani-Stephanopoulos<sup>[19]</sup> 和 Mierczynski<sup>[20]</sup> 等课题组分别研究了  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu-CeO}_2$ 、 $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$  负载型铜基催化剂上的 WGSr, 并认为反应机理是氧化还原机理. 他们的根据是: 在反应过程中, 催化剂里的  $\text{Cu}$  发生了 0 价和 +1 价之间的转换, 使得  $\text{H}_2\text{O}$  分解成  $\text{H}_2$  和吸附的  $\text{O}$  原子,  $\text{CO}$  被氧化成了  $\text{CO}_2$ , 从而驱动了反应的进行. 由此可见, 铜基催化剂催化 WGSr 的反应机理还存在一定的争议, 需要理论和实验研究的进一步补充. 实验往往难以捕获和表征反应过程中可能存在的重要中间体和过渡态, 这些却可以通过理论模拟实现. 另一方面, 尽管有关铜基催化剂催化 WGSr 的文献报道与日俱增, 但主要集中在金属铜或负载型金属铜催化剂的研究上<sup>[21-25]</sup>, 有关铜基氧化物的研究却鲜见报道<sup>[26]</sup>, 尤其关于  $\text{Cu}_2\text{O}$ . 由前所诉,  $\text{Cu}_2\text{O}$  因含有活性中心  $\text{Cu}^+$  而可能具有良好的 WGSr 催化性能. 事实上, Liu 等<sup>[27]</sup> 的研究已表明  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  催化 WGSr 的优势反应路径中最高能垒为  $118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最低能垒为  $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 优势反应路径为羧基机理. 然而, 并未对甲酸根机理进行全面地研究, 仅简单计算了  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{mono-HCOO}$  这个反应路径, 并没有考虑生成 *trans*- $\text{HCOOH}$ 、*cis*- $\text{HCOOH}$  和 *bi-HCOO* 这些中间物种的可能性. 例如, Zeinalipour-Yazdi

等<sup>[28]</sup> 在对铑团簇催化 WGSr 的研究中发现, 均相水煤气变换反应下,  $\text{CO}$  会直接进攻  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成 *trans*- $\text{HCOOH}$  中间体, 而后 *trans*- $\text{HCOOH}$  又可以旋转其  $\text{C-OH}$  键  $180^\circ$  转变成 *cis*- $\text{HCOOH}$  物质. 最后, *cis*- $\text{HCOOH}$  直接分解成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ . Shido 等<sup>[29]</sup> 用 FT-IR 光谱技术研究了  $\text{MgO}$  表面催化 WGSr 产生的中间体, 其结果表明, 吸附在催化剂表面的  $\text{OH}$  基团和  $\text{CO}$  反应生成了双配位的甲酸盐类物质 (*bi-HCOO*). 此外, 我们知道, 两种不同吸附物种之间的共吸附模式通常有 LH (Langmuir-Hinshelwood) 和 ER (Eley-Rideal) 两种, 而 Liu 等<sup>[27]</sup> 的研究仅考虑了 LH 模式, 并未考虑 ER 模式. 因此, 系统而全面地研究 WGSr 在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ , 有助于进一步完善人们对  $\text{Cu}^+$  催化 WGSr 的理解.

为此, 我们构建  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面的周期性平板模型, 采用密度泛函理论方法对  $\text{Cu}_2\text{O}$  催化 WGSr 的反应机理进行系统研究, 考察可能的反应物、中间体及产物构型及可能的反应路径, 找出最优反应路径, 并对其中产生现象进行合理地解释. 希望我们的研究有助于理解水煤气转化在其他铜基催化剂上的反应.

## 1 计算模型与方法

我们选取  $\text{Cu}_2\text{O}(111)\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  九层周期平板模型来模拟  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面, 如图 1 所示. 为确保平板间的分子间相互作用力足够小, 平板间真空区厚度设为  $15 \text{ \AA}$ . 在所有的计算过程中, 固定底部的 3 层原子在体相位置上, 完全放开最上层的六层原子和表面上的吸附质. 从图 1 可以看出,  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面有 4 种不同的原子, 即  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{CSA}}$ 、 $\text{O}_{\text{SUF}}$ 、 $\text{O}_{\text{SUB}}$ . 其

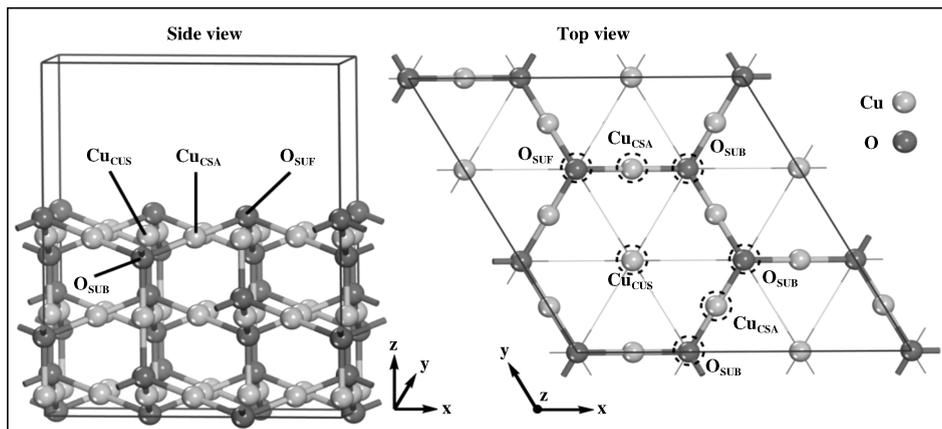


图 1 计算所采用的  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  面的侧视图和俯视图

Fig. 1 Top and side views of  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  surface used for our calculations

中,  $\text{Cu}_{\text{CSA}}$  和  $\text{O}_{\text{SUB}}$  分别为配位饱和的铜原子和氧原子;  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  和  $\text{O}_{\text{SUR}}$  则分别是配位不饱和的表面铜原子和氧原子. 我们的前期研究<sup>[30-31]</sup>表明,  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位为吸附活性位, 因此, 我们只考虑 WGSR 在  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) 表面  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位的反应行为.

所有计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 Dmol<sup>3</sup> 程序包<sup>[32-33]</sup> 来实现. 交换相关势采用广义梯度积分 (GGA) 和 BLYP 泛函相结合的方法<sup>[34-35]</sup>; 价电子波函数采用双数值基组加极化函数 (DNP)<sup>[36]</sup> 来展开; Cu 原子的内层电子由有效核电势 (ECP) 代替, O 和 H 原子采用全电子基组; 布里渊区积分的 Monkhorst-Pack 网格参数设为  $2 \times 2 \times 1$ , 展宽因子取 0.005 Ha. 结构优化过程以能量、力和位移为收敛判据, 3 者的阈值分别为  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha、 $2.0 \times 10^{-3}$  Ha/Å 和  $5.0 \times 10^{-3}$  Å. 当上述 3 个标准中有两个得到满足时, 可以认为自洽计算收敛. 采用上述方法计算得到的  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的键长分别为 0.746、1.143、1.178 Å, 相应的实验值<sup>[37-38]</sup> 分别为 0.73、1.14、1.16 Å. 计算值与实验值相近, 说明我们所选取的方法可靠. 所有过渡态

采用完全线性同步和二次同步变换 LST/QST 方法<sup>[39]</sup> 进行搜索, 关于该方法的详细介绍请见我们前期发表的论文<sup>[40-42]</sup>.

对于吸附质, 吸附能和共吸附能的定义如下:

$$E_{\text{ads}} = [E(\text{Cu}_2\text{O}) + E(\text{adsorbate})] - E(\text{total})$$

$$E_{\text{co-ads}} = [E(\text{Cu}_2\text{O}) + E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{CO})] - E(\text{total})$$

其中,  $E(\text{total})$  表示吸附后体系的总能量,  $E(\text{Cu}_2\text{O})$  表示  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  清洁表面的能量,  $E(\text{adsorbate})$ 、 $E(\text{H}_2\text{O})$  和  $E(\text{CO})$  则分别指吸附前吸附质、 $\text{H}_2\text{O}$  分子和  $\text{CO}$  分子的能量.  $E_{\text{ads}}$  和  $E_{\text{co-ads}}$  为正值表示吸附体系的稳定性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 各物种在 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面的吸附

为便于准确构建各种反应路径, 需先考察 WGSR 反应过程中各物种在催化剂表面的吸附行为, 因此我们首先计算了反应物  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 、产物  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 、中间物种  $\text{O}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{H}$  及  $\text{HCOO}$  及  $\text{COOH}$  在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  面的吸附构型, 相应稳定构型、构型参数和吸附能见图 2. 对于反应物分子  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 如

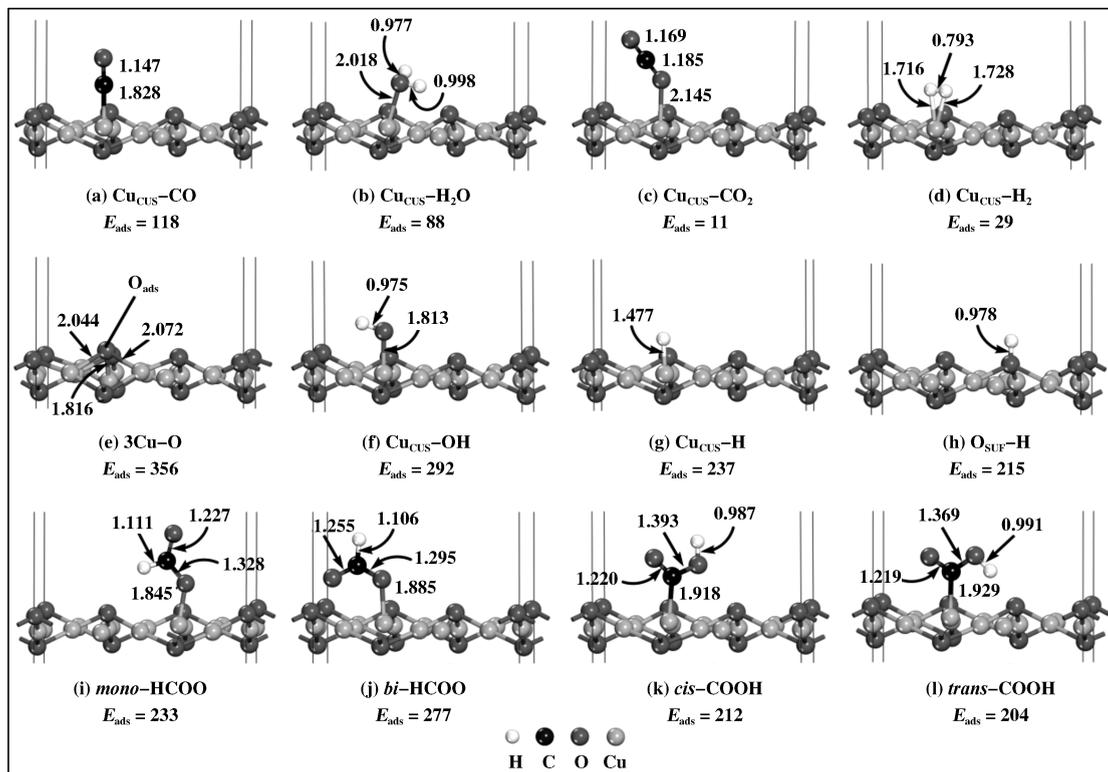


图 2 各物种在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  面上的稳定吸附构型及相应的结构参数和吸附能

Fig. 2 The stable structures, corresponding parameters and adsorption energies of species on  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  surface

The bond lengths and adsorption energies are given in Å and  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

[PS: The same color scheme is applied in following figures]

图 2(a)和图 2(b)所示, CO 分子更容易以 C 端垂直吸附于  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位, 而  $\text{H}_2\text{O}$  分子通过 O 原子吸附到  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位上,  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  面对 CO 的吸附能( $118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )明显大于  $\text{H}_2\text{O}$ ( $88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $\text{H}_2\text{O}$  分子中靠近表面的 O—H 键由于受到表面  $\text{O}_{\text{SUF}}$  的影响被拉长, 而另外一个稍离表面的 O—H 键的键长变化不明显, 同时 C—O 键长也没有明显地变化(自由态时  $\text{H}_2\text{O}$  中 O—H 键长为  $0.972 \text{ \AA}$ , CO 分子中 C—O 键长为  $1.143 \text{ \AA}$ ), 这意味着  $\text{H}_2\text{O}$  分子较 CO 分子更容易分解. 对于产物分子  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ , 其吸附能分别为  $11$  和  $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 均为物理吸附, 表明  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  分子极易从  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面脱离, 这有利于催化剂的循环使用; 对于中间物种, O 原子的最佳吸附位为  $3\text{Cu}$  位, 如图 2(e)所示, 即 O 与一个  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  和两个  $\text{Cu}_{\text{CSA}}$  相连接, 吸附能为  $256 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; OH 自由基最佳吸附位为  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位, 以 O 为接触端倾斜地吸附于  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面,  $\angle \text{HOCu} = 110.2^\circ$ , 如图 2(f), O—H 键长和吸附能分别为  $0.975 \text{ \AA}$  和  $292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; H 原子的最佳吸附位为  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位, 而不是  $\text{O}_{\text{SUF}}$  位, 这与 Zhang 等<sup>[43]</sup>的研究结果不同, 他们认为 H 原子吸附在  $\text{O}_{\text{SUF}}$  位时最稳定,  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位次之. 通过我们的 Mulliken 电荷分析可知, 吸附前  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  和  $\text{O}_{\text{SUF}}$  所带的 Mulliken 电荷分别是  $0.244$  和  $-0.519$ ; 吸附 H 原子后则分别为  $-0.054$  和  $-0.478$ , 吸附前后  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  和  $\text{O}_{\text{SUF}}$  的分别转移电荷  $-0.298$  和  $0.041$ . 由此可见,  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  较  $\text{O}_{\text{SUF}}$  发生了更多的电荷

转移, 电荷转移越多, H 原子的吸附则越强, 因此 H 在  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位的吸附较  $\text{O}_{\text{SUF}}$  位更强.

甲酸根  $\text{HCOO}$  在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面有两种稳定构型, 分别标记为单配位型甲酸根 (*mono-HCOO*) 和双配位型甲酸根 (*bi-HCOO*), 稳定构型分别见图 2(i)和图 2(j). 单配位型中仅有一个 O 原子与底物表面发生作用, 而双配位型中两个 O 原子均与底物表面发生作用, 前者的吸附能为  $233 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 后者吸附能较之更大, 为  $277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 因此 *bi-HCOO* 的结构在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面比 *mono-HCOO* 稳定. 羧基  $\text{COOH}$  与甲酸根  $\text{HCOO}$  为同分异构体, 其在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面上也有两种稳定构型, 分别标记为顺式羧基 (*cis-COOH*) 和反式羧基 (*trans-COOH*), 如图 2(k)、图 2(l), 它们均以 C 端为接触点吸附于  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位, *cis-COOH* 结构的吸附能 ( $212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 比 *trans-COOH* 结构的吸附能 ( $204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 略高, 因此这两种羧基构型在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面为竞争构型.

## 2.2 CO+H<sub>2</sub>O 在 Cu<sub>2</sub>O(111) 表面的共吸附物种

为探测 WGS 的反应机理, 对分子吸附和解离吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  与 CO 分子的共吸附进行了研究, 考虑了 LH 和 ER 两种共吸附模式, 以期寻找到可能存在的中间体. 我们构建了多种可能的共吸附构型, 计算发现了反式甲酸 *trans-HCOOH*、顺式甲酸 *cis-HCOOH* 和  $\text{HCOO} \cdots \text{H}$  3 种有趣的中间体(见图 3). 3 种中间体均是通过其羟基 O 端吸附于  $\text{Cu}_{\text{CUS}}$  位,

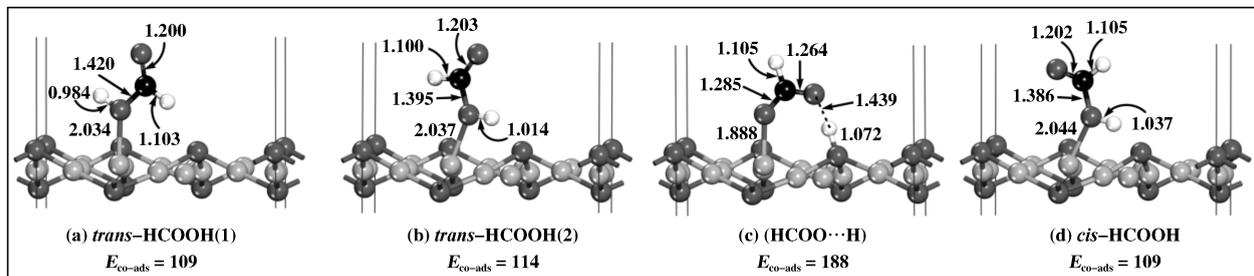


图 3 CO 和  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面共吸附物种的稳定构型

Fig. 3 The stable structures of the species formed by  $\text{CO} + \text{O}_2$  coadsorption

*trans-HCOOH(1)*: the structure formed by CO with dissociative  $\text{H}_2\text{O}$ ; *trans-HCOOH(2)*: the structure formed by CO with molecularly adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HCOO} \cdots \text{H}$ : the structure formed by CO with dissociative  $\text{H}_2\text{O}$ ; *cis-HCOOH*: the structure generated from *trans-HCOOH(1)* or  $\text{HCOO} \cdots \text{H}$ . The values in square brackets denote Mulliken charges.

The bond lengths and adsorption energies are given in  $\text{\AA}$  and  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{HCOO} \cdots \text{H}$  中间体的吸附最强, 其次为 *trans-HCOOH*, *cis-HCOOH* 的吸附最弱. 其中, *trans-*

*HCOOH* 存在两种稳定的结构, 如图 3(a)、(b)所示, *trans-HCOOH(2)* 构型的吸附能较 *trans-HCOOH*

(1) 构型的吸附能略大 5 kJ · mol<sup>-1</sup>. 通过分析两者的结构可以发现, 由于 *trans*-HCOOH (2) 中 O—H 键更靠近 Cu<sub>2</sub>O(111) 表面的 O<sub>SUF</sub> 位, O—H 键长伸长程度较 *trans*-HCOOH (1) 中更大, 因此我们推测 *trans*-HCOOH (2) 较 *trans*-HCOOH (1) 更容易解离形成甲酸根 HCOO. 事实上, *trans*-HCOOH (1)、*trans*-HCOOH (2) 和 *cis*-HCOOH 互为同分异构体, 后面的过渡态计算结果表明, *trans*-HCOOH (1) 结构可以转变成 *cis*-HCOOH 结构, 详细的讨论见 2.3.3 节. 根据键级计算结果, *trans*-HCOOH (2) 中 C—H 和 O—H 键的键级分别为 0.88 和 0.59; 而 *cis*-HCOOH 结构中的 C—H 和 O—H 键的键级分别为 0.79 和 0.50. 这些数据说明, 两种结构中的 C—H 和 O—H 键均以共价键为主, 且 *cis*-HCOOH 结构中的 C—H 和 O—H 键的键级均较 *trans*-HCOOH (2) 更小, 即 *cis*-HCOOH 的 C—H 和 O—H 键的成键强度更弱,

这与相应的键长相吻合. 因而, *cis*-HCOOH 中 C—H 键和 O—H 键均较 *trans*-HCOOH (2) 更容易断裂, 从而有利于 *cis*-HCOOH 的进一步分解. 当然, 这需要得到过渡态计算的进一步证实.

### 2.3 WGSR 在 Cu<sub>2</sub>O(111) 面的反应机理

基于上述吸附研究结果, 我们研究了 WGSR 的氧化还原机理、羧基机理和甲酸根机理 3 种典型的反应机理. 其中, 每种机理均考虑了以解离吸附的 H<sub>2</sub>O 作为初始态, 经过一系列的反应最终生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>. 此外, 甲酸根机理还考虑了以 CO 和 H<sub>2</sub>O 分子的共吸附作为初始态的情况. 对于有 CO 直接参与的反应步骤, 同时考虑了 ER 和 LH 两种反应途径. 下文中 \* 号代表吸附态, (g) 代表气态, 反应热为负值表示放热.

2.3.1 氧化还原机理 表 1 给出了氧化还原机理中各基元反应的活化能及反应热. 由表 1 可知, 该

表 1 WGSR 按照氧化还原机理反应过程中各基元反应的活化能 ( $E_a$ ) 和反应热 ( $E_r$ )

Table 1 Activation barriers ( $E_a$ ) and reaction energy ( $E_r$ ) of elementary reactions of WGSR Redox mechanism

Step	Elementary reaction	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_r / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
(1)	$\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}_{\text{O}_{\text{SUF}}}^*$	49	33
(2)	$\text{OH}^* + \text{H}_{\text{O}_{\text{SUF}}}^* \rightarrow \text{O}^* + \text{H}_2(\text{g})$	254	205
	or: $\text{OH}^* + \text{H}_{\text{O}_{\text{SUF}}}^* \rightarrow \text{O}^* + 2\text{H}_{\text{O}_{\text{SUF}}}^*$	187	145
(3)	$2\text{H}_{\text{O}_{\text{SUF}}}^* \rightarrow \text{H}_{\text{Cu}_{\text{CUS}}}^* + \text{H}_{\text{O}_{\text{SUF}}}^*$	96	-70
(4)	$\text{H}_{\text{Cu}_{\text{CUS}}}^* + \text{H}_{\text{O}_{\text{SUF}}}^* \rightarrow \text{H}_2^*$	62	-6
(5)	$\text{CO}(\text{g}) + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2^*$	114	-239

反应机理以分子吸附的 H<sub>2</sub>O 为初始态, 整个反应过程经历了 5 步. 第 1 步基元反应为 H<sub>2</sub>O 的解离, 解离仅需克服 49 kJ · mol<sup>-1</sup> 的能垒, 解离产生的 H 原子吸附到 O<sub>SUF</sub> 位. 因此, H<sub>2</sub>O 容易在 Cu<sub>2</sub>O(111) 面上发生解离, 这和 Mishra 等<sup>[44]</sup> 的观点相同. 第 2 步反应为 OH 的分解, 我们考虑了两种分解路径: 一是 OH 与吸附 H 反应生成吸附的 O 和气态的 H<sub>2</sub>, 产生的 O 原子吸附在 3Cu 位; 二是 O—H 键发生断裂, 生成吸附的 O 原子和 H 原子. O 原子吸附在 3Cu 位, 而产生的 H 原子则吸附在 O<sub>SUF</sub> 位. 两个路径的活化能都很高 (254 vs. 187 kJ · mol<sup>-1</sup>), 且反应高度吸热 (205 vs. 145 kJ · mol<sup>-1</sup>). 因此, OH 基团的分解在 Cu<sub>2</sub>O(111) 面上是很难进行的. 第 3 步基元反应为 H 原子的迁移, H 由 O<sub>SUF</sub> 位迁移到

Cu<sub>CUS</sub> 位需要越过一个不大的能垒 (96 kJ · mol<sup>-1</sup>), 且反应为放热反应, 放出的热量为 70 kJ · mol<sup>-1</sup>, 说明 H 原子的迁移是可行地. 之后两个 H 原子只需越过一个更低的能垒 (62 kJ · mol<sup>-1</sup>) 即可结合形成吸附的 H<sub>2</sub>. 最后, 吸附的 O 原子可与 CO 分子通过 ER 反应路径生成吸附的 CO<sub>2</sub>, 反应能垒为 114 kJ · mol<sup>-1</sup>, 且反应高度放热, 放出的热量为 239 kJ · mol<sup>-1</sup>. 由 2.1 节的分析可知, H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在 Cu<sub>2</sub>O(111) 表面均为很弱的物理吸附, 很容易从表面脱附, 从而保证催化剂的循环使用. 综上所述, WGSR 在 Cu<sub>2</sub>O(111) 表面上的氧化还原机理由于第 2 步中 OH 很难分解而不可行.

2.3.2 羧基机理 与氧化还原机理相同, 羧基机理也是以吸附的 H<sub>2</sub>O 作为反应初始态, 第 1 步反应同样为 H<sub>2</sub>O 的分解. 不同的是, 第 2 步反应为 CO

与  $\text{H}_2\text{O}$  分解形成的  $\text{OH}$  反应生成 *cis*- $\text{COOH}$ , 接下来 *cis*- $\text{COOH}$  结构进一步转变成同分异构体的 *trans*- $\text{COOH}$ , 然后发生 *trans*- $\text{COOH}$  的分解, 形成气态的

$\text{CO}_2$  和吸附的  $\text{H}$  原子, 吸附的 2 个  $\text{H}$  原子反应生成物理吸附的  $\text{H}_2$ , 从而完成整个反应过程. 图 4 给出了 *cis*- $\text{COOH}$  基团的生成路径图, 由图 4 可以看出,

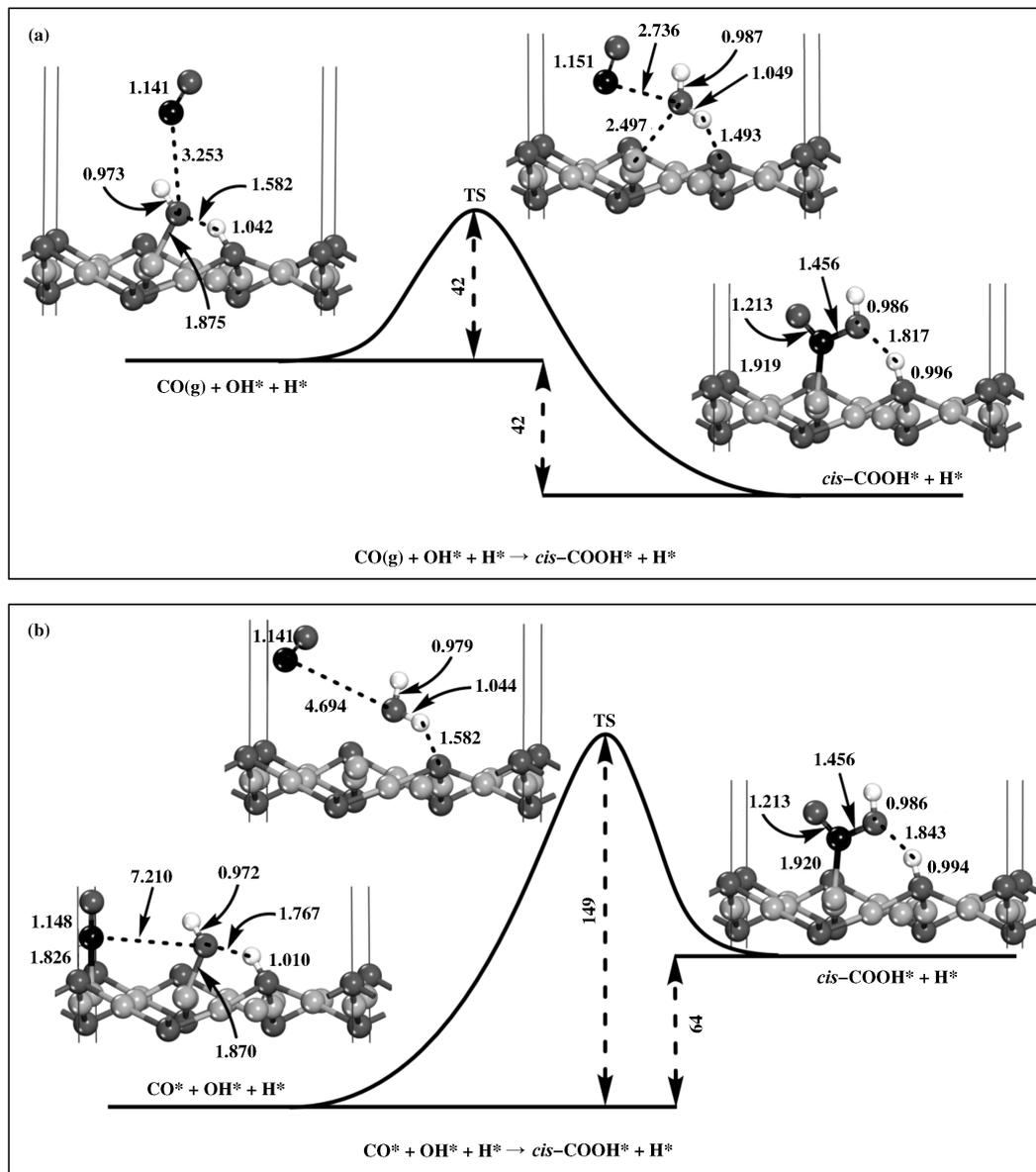


图 4 生成 *cis*- $\text{COOH}$  基团的反应路径图

Fig. 4 The reaction profiles for the formation of the *cis*- $\text{COOH}$  group

(a) ER mechanism; (b) LH mechanism. The lengths and energies are given in  $\text{\AA}$  and  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{CO}$  与  $\text{OH}$  即可通过 ER 机理也可通过 LH 机理反应生成吸附的 *cis*- $\text{COOH}$ . ER 机理中(见图 4(a)),  $\text{CO}$  分子从真空中慢慢接近  $\text{OH}$  基团, 进攻  $\text{Cu}_{\text{CUS}}-\text{O}$  键, 使之伸长而断裂, 形成顺式羧基 (*cis*- $\text{COOH}$ ), 反应仅需越过一个较低的能垒 ( $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 放热  $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . LH 机理(见图 4(b)) 的反应过程与 ER 基本类似, 只是反应开始时,  $\text{CO}$  和

$\text{OH}$  共吸附于  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面. 相比 ER 机理, LH 机理需要越过的能垒更高 ( $149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 且反应为吸热反应, 吸收的热量为  $64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 因此, 对于 *cis*- $\text{COOH}$  的生成, ER 机理较 LH 机理更为有利. 事实上, 我们还探究了  $\text{CO}$  分子和  $\text{H}_2\text{O}$  分子作为反应初始态生成  $\text{COOH}$  基团的情况, 但是优化后并未得到  $\text{COOH}$  基团, 而是得到  $\text{Cu}_{\text{CUS}}-\text{CO} + \text{O}_{\text{SUR}}-\text{H}_2\text{O}$

共吸附组合.

由图 2(k)可知, *cis*-COOH 结构中的 H 远离  $\text{O}_{\text{SUF}}$  位, 这种结构不利于 *cis*-COOH 中 O—H 键的

断裂, 我们推测这种结构很难分解. 事实上, 过渡态计算结果也表明, *cis*-COOH 分解生成  $\text{CO}_2$  和 H 的反应能垒高达  $323 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (见图 5(a)), 反应

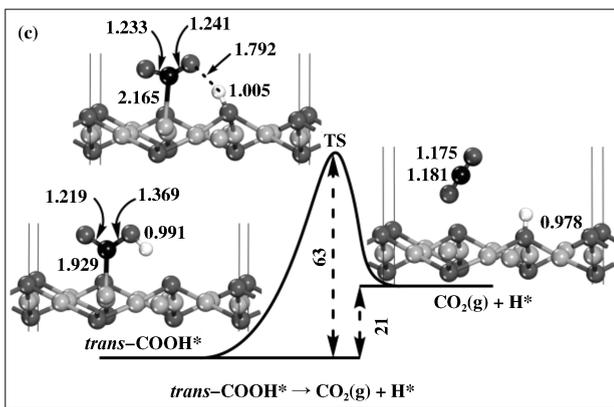
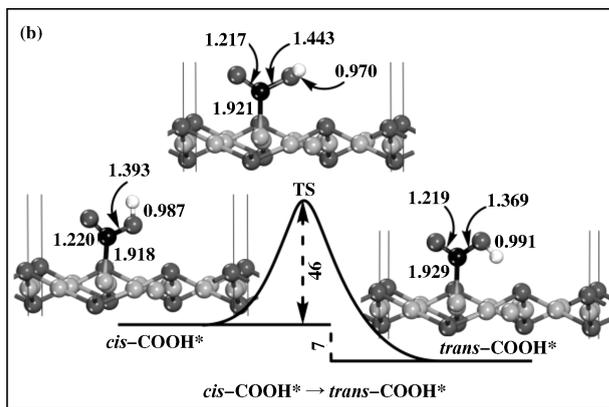
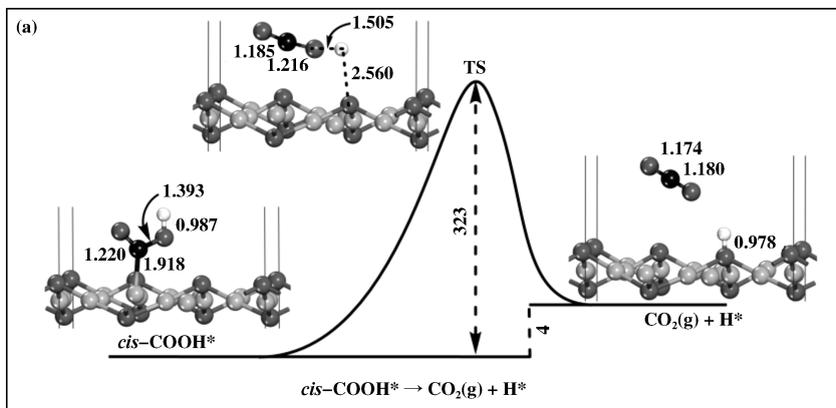


图 5 *cis*-COOH 基团分解 (a)、*cis*-COOH 基团向 *trans*-COOH 基团转变 (b) 和 *trans*-COOH 基团分解 (c) 的反应路径图  
Fig. 5 The reaction profiles for the dissociation of the *cis*-COOH group (a), the transformation from *cis*-COOH to *trans*-COOH (b) and the dissociation of the *trans*-COOH group (c). The lengths and energies are given in Å and  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

不可行. 从结构上看, 相对于 *cis*-COOH, *trans*-COOH 构型 (见图 2(1)) 中的 H 原子更靠近  $\text{O}_{\text{SUF}}$  位, 这种结构将有利于 *trans*-COOH 的进一步分解, 因此我们探究了 *cis*-COOH  $\rightarrow$  *trans*-COOH 的结构转变过程. 由图 5(b)可知, *cis*-COOH 基团经 O—H 键旋转得到 *trans*-COOH 基团, 反应能垒仅为  $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这么小的能垒有利于 *cis*-COOH  $\rightarrow$  *trans*-COOH 的构型转变. 接下来将进一步发生 *trans*-COOH 的分解, 由图 5(c)可知, 分解过程中,  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面上的  $\text{O}_{\text{SUF}}$  原子吸引 *trans*-COOH 上的 H 原子, 使 O—H 键断裂, 最终形成气态的  $\text{CO}_2$  和吸附的 H 原子. 该分解反应所需要的活化能要比 *cis*-COOH 分解的活化能低许多, 仅为  $63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 最后发生的反应与氧化还原机理的第 (3)–(4) 步相同. 很显然, WGS 的羧基机理在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面上是可行地, 比较各反应步骤的能垒, 发现表面上吸附 H

的迁移过程为控速步骤, 迁移能垒为  $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
2.3.3 甲酸根机理 由共吸附的研究结果可知, CO 与分子吸附或解离吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  共吸附可形成 *trans*-HCOOH(1)、*trans*-HCOOH(2) 和  $\text{HCOO} \cdots \text{H}$  3 种中间体. 在讨论甲酸根机理之前, 我们先探究这 3 种中间体的形成过程. 对于每种中间体, 均考虑了可能的所有反应路径, 包括 ER 和 LH 机理. 表 2 分别给出了生成 *trans*-HCOOH(1)、*trans*-HCOOH(2) 和  $\text{HCOO} \cdots \text{H}$  的可能路径及相应的活化能和反应热. 对于 *trans*-HCOOH(1) 中间体, 在我们所考虑的 4 种可能路径中, path 1(a) 和 1(b) 路径是可行的, 而 path 1(c) 和 1(d) 不可行, 说明 *trans*-HCOOH(1) 中间体可通过 CO 与解离吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  作用生成, 而不能通过 CO 与分子吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  作用生成. 进一步分析表 2 中 path 1(a) 和 1(b) 的数据可知, path 1(a) 所需的活化能极低, 仅为  $23 \text{ kJ} \cdot$

表2 形成 *trans*-HCOOH(1)、*trans*-HCOOH(2) 和 HCOO...H 中间体的活化能 ( $E_a$ ) 及反应热 ( $E_r$ )Table 2 Activation barriers ( $E_a$ ) and reaction energies ( $E_r$ ) for the formation of *trans*-HCOOH(1), *trans*-HCOOH(2) and HCOO...H intermediates.

	Path	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_r / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
(1a)	$\text{CO}(\text{g}) + \text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{trans-HCOOH}^*(1)$	23	-46
(1b)	$\text{CO}^* + \text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{trans-HCOOH}^*(1)$	129	63
(1c)	$\text{CO}^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{trans-HCOOH}^*(1)$	173	95
(1d)	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{trans-HCOOH}^*(1)$	182	-14
(2a)	$\text{CO}^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{trans-HCOOH}^*(2)$	153	90
(2b)	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{trans-HCOOH}^*(2)$	187	-18
(3a)	$\text{CO}^* + \text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow (\text{HCOO}\cdots\text{H})^*$	128	-17
(3b)	$\text{CO}(\text{g}) + \text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow (\text{HCOO}\cdots\text{H})^*$	231	-123

$\text{mol}^{-1}$ , 且反应为放热反应 ( $-46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); path 1 (b) 所需越过的能垒更高, 活化能为  $129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且反应为吸热反应 ( $63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). 很显然, 不论从热力学还是动力学上, path 1 (a) 较 path 1 (b) 更容易进行, 即, ER 机理均较 LH 机理更为有利. 对于 *trans*-HCOOH(2) 中间体, 我们仅考虑了 CO 与分子吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  作用 (见表 2 中 path 2 (a) 和 2 (b)), 发现 path 2 (a) 较 path 2 (b) 更为有利, 前者反应需越过  $153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的能垒, 反应吸热  $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 而后者虽然为放热反应, 但能垒高达  $187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 不利于反应的进行. HCOO...H 中间体 (见表 2 中 path 3 (a) 和 3 (b)) 则是通过 CO 进攻  $\text{H}_2\text{O}$  解离形成的 OH 基团得到, 发现 path 3 (a) 需要克服的能垒比 path 3 (b) 低得多, 能垒分别为  $128$  和  $231 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 由分析可知, *trans*-HCOOH(1) 和 HCOO...H

两种中间体均是通过 CO 与解离吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成, 而 *trans*-HCOOH(2) 则是通过 CO 与分子吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成. 比较各有利反应路径的能垒发现 *trans*-HCOOH(1) 中间体最容易生成, 其次为 HCOO...H, *trans*-HCOOH(2) 最难生成.

正如我们在 2.2 节部分所言, *trans*-HCOOH(1) 和 HCOO...H 结构中 OH 上的 H 离表面  $\text{O}_{\text{SUR}}$  位较远导致该结构很难进一步分解生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ , 能垒分别高达  $322$  和  $216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 然而, *trans*-HCOOH(2) 和 *cis*-HCOOH 结构因为 OH 上的 H 离表面更近, 所以我们考虑 *trans*-HCOOH(1) 和 HCOO...H 这两种结构分别转化成 *trans*-HCOOH(2) 和 *cis*-HCOOH 结构, 然后再进一步分解的反应路径. 表 3 列出了各结构转变的反应能垒及反应热. 由表 3 可知, 在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面, *trans*-HCOOH(1) 和

表3 *Trans*-HCOOH(1) 和 HCOO...H 结构分别向 *trans*-HCOOH(2) 和 *cis*-HCOOH 结构转变的反应能垒 ( $E_a$ ) 及反应热 ( $E_r$ )Table 3 Activation barriers ( $E_a$ ) and reaction energies ( $E_r$ ) of the structure transition from *trans*-HCOOH(1) and HCOO...H to *trans*-HCOOH(2) and *cis*-HCOOH on  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 

Path	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_r / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
<i>trans</i> -HCOOH*(1) $\rightarrow$ <i>trans</i> -HCOOH*(2)	5	-6
<i>trans</i> -HCOOH*(1) $\rightarrow$ <i>cis</i> -HCOOH*	59	1
(HCOO...H)* $\rightarrow$ <i>trans</i> -HCOOH*(2)	91	63
(HCOO...H)* $\rightarrow$ <i>cis</i> -HCOOH*	110	80

HCOO...H 均可以转变成 *trans*-HCOOH(2) 和 *cis*-HCOOH 结构, 特别地, *trans*-HCOOH(1)  $\rightarrow$  *trans*-

HCOOH(2) 反应只需越过一个很小的能垒 ( $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 相当于自发反应, 且反应为放热反应.

*trans*-HCOOH(1) → *cis*-HCOOH 反应的能垒亦不高, 仅为 59 kJ · mol<sup>-1</sup>. 相对于 *trans*-HCOOH(1) 结构的转变, HCOO...H 转变成 *trans*-HCOOH(2) 和 *cis*-HCOOH 相对难些, 能垒分别为 91 和 110 kJ · mol<sup>-1</sup>, 但其能垒值仍在反应可跨越的范围

之内.

甲酸根机理则分别以 *trans*-HCOOH(2) 和 *cis*-HCOOH 物种为反应初始态, 每种初始态分别考虑了直接分解和间接分解两种不同的反应路径, 见图 6 和图 7, 最终得到 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>. 当以 *trans*-HCOOH

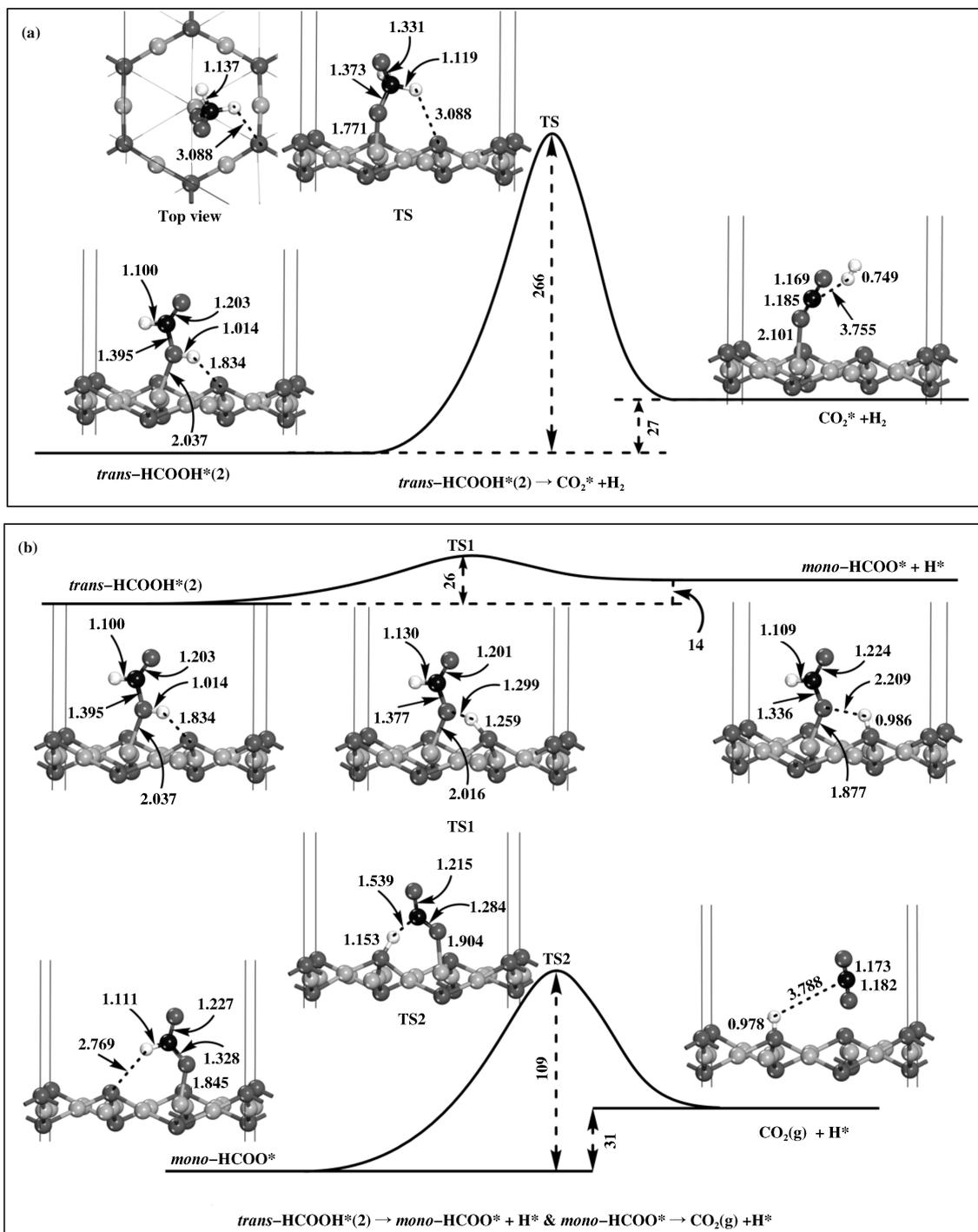


图 6 *trans*-HCOOH(2) 进一步分解生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的反应路径图

Fig. 6 The reaction profiles for the further dissociation of *trans*-HCOOH(2) to form CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>

The lengths and energies are given in Å and kJ · mol<sup>-1</sup>

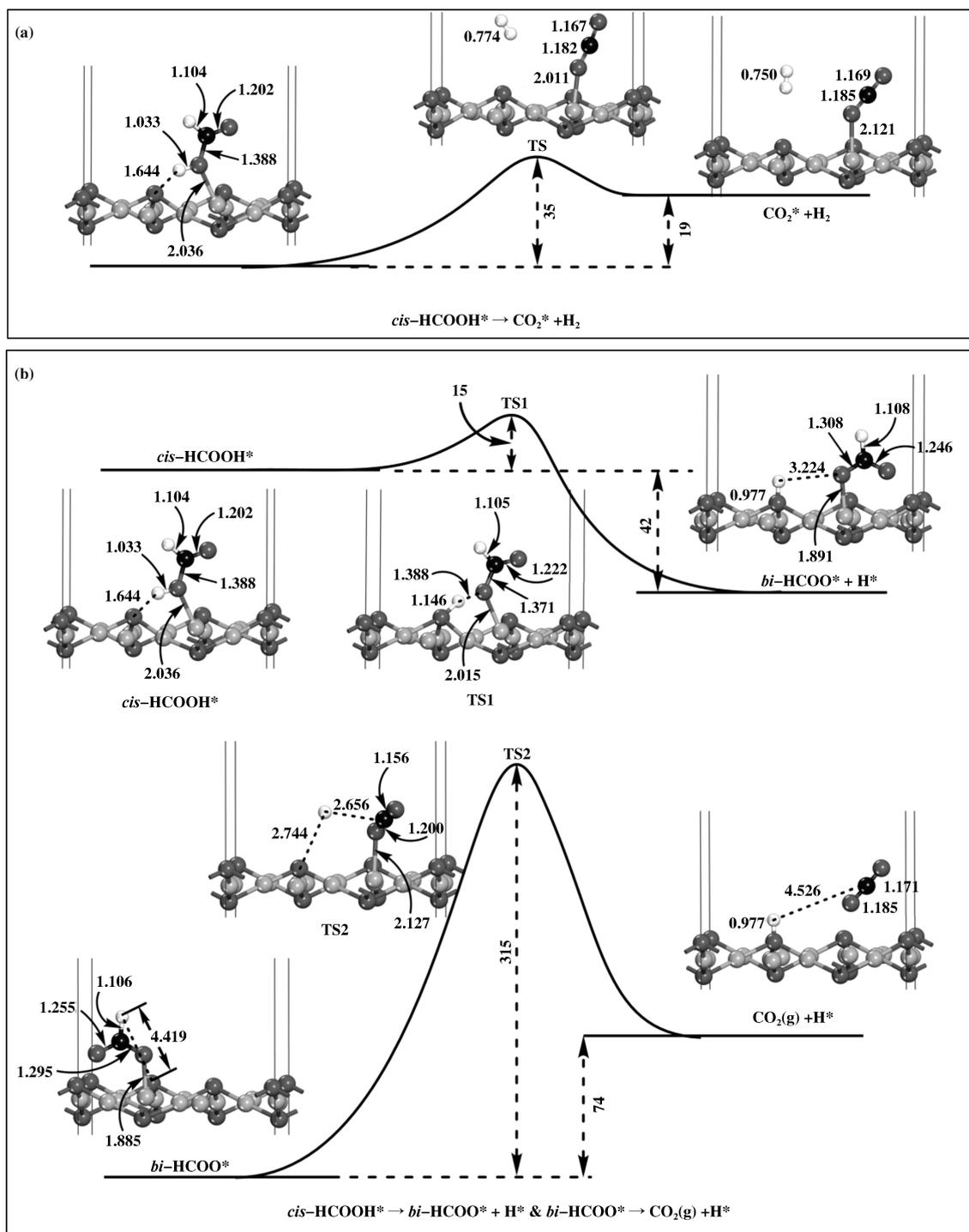


图7 *cis*-HCOOH 进一步分解生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的反应路径图

Fig. 7 The reaction profiles for the further dissociation of *cis*-HCOOH to form CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>

The lengths and energies are given in Å and kJ·mol<sup>-1</sup>

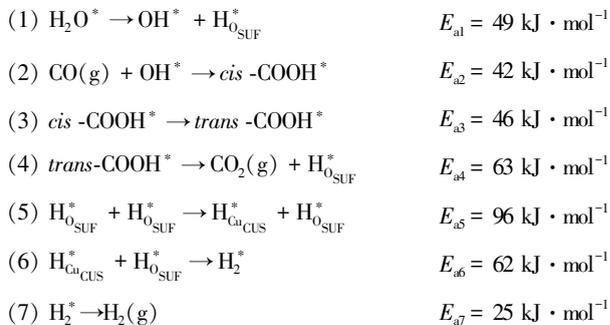
(2)为初始态时,该初始态通过 O—H 和 C—H 键的同时断裂直接分解生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的能垒高达 266 kJ·mol<sup>-1</sup> (见图 6(a)), 如此高的能垒不利于

直接分解反应的进行. *trans*-HCOOH(2) 的间接分解路径见图 6(b), *trans*-HCOOH(2) 先经历 TS1 断裂 O—H 键, 生成吸附的 *mono*-HCOO 和吸附的 H

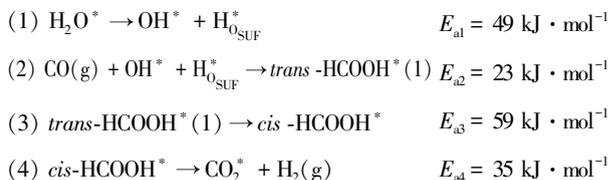
原子. 这步反应能垒仅为 26 kJ · mol<sup>-1</sup>; 接下来生成的 *mono*-HCOO 基团经历 TS2 断裂 C—H 键, 得到气态的 CO<sub>2</sub> 和吸附的 H 原子. 这步反应需要越过一个更高的能垒(109 kJ · mol<sup>-1</sup>); 接下来发生的反应与氧化还原机理的第(3)–(4)步相同(见表1), 最终 H<sub>2</sub> 从表面脱附. 整个反应表现为放热反应, 放出的热量为 18 kJ · mol<sup>-1</sup>. 这些数据表明该反应路径是可行的, 其中 TS2 的能垒最高, 说明 *mono*-HCOO 的解离为整个反应的控速步骤.

与 *trans*-HCOOH(2) 不同, *cis*-HCOOH 的直接分解路径是可行的; 而先通过生成 *bi*-HCOO, 再进一步分解 *bi*-HCOO 基团形成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的间接分解路径不可行. 如图7, 前者的能垒为一个较小的值(35 kJ · mol<sup>-1</sup>). 然而, 对于后者, 虽然第一步反应(*cis*-HCOOH → *bi*-HCOO\* + H\*)很容易进行, 能垒仅为 15 kJ · mol<sup>-1</sup>, 但是第二步反应(*bi*-HCOO\* → CO<sub>2</sub>(g) + H\*)很难进行, 其能垒高达 315 kJ · mol<sup>-1</sup>. 可见, *trans*-HCOOH(2) 的间接分解和 *cis*-HCOOH 的直接分解路径是甲酸根机理的可行路径, 且后者较前者更容易进行, 这与我们在 2.2 节的键级分析所得结论一致.

综合以上分析, 在 Cu<sub>2</sub>O(111) 催化 WGS 的 3 种反应机理中, 氧化还原机理由于 OH 基团的分解需要越过一个很高的能垒而不可行, 羧基机理和甲酸根机理均可行. 其中羧基机理的有利反应路径中各基元反应如下:



甲酸根机理最有利的反应路径中各基元反应如下:



从能量角度分析, 甲酸根机理较羧基机理更为有利, 前者的控速步骤为 *trans*-HCOOH\*(1) → *cis*-

HCOOH\*, 其能垒仅为 59 kJ · mol<sup>-1</sup>; 而后的控速步骤则为 H 的迁移, 迁移能垒为 96 kJ · mol<sup>-1</sup>.

### 3 结论

采用 GGA-BLYP 的方法, 通过计算模拟从理论上对 Cu<sub>2</sub>O(111) 催化水煤气变换反应的反应机理进行了研究. 我们所考虑的 3 种反应机理中, 甲酸根机理最为有利, 羧基机理次之, 氧化还原机理不可行. 甲酸根机理和羧基机理的有利反应路径均始于 H<sub>2</sub>O 分子的解离, 解离能垒为 49 kJ · mol<sup>-1</sup>. 对于羧基机理, 随后, CO 进攻 OH 基团反应形成 *cis*-COOH, 反应能垒为 42 kJ · mol<sup>-1</sup>. 反应形成的 *cis*-COOH 与 *trans*-COOH 属于同分异构体, 从结构上看, 后者的 O—H 键中的 H 原子较前者更靠近 Cu<sub>2</sub>O(111) 表面, 从而有利于后者的分解. 因此, *cis*-COOH 结构将进一步转变为 *trans*-COOH 结构, 转变能垒为 46 kJ · mol<sup>-1</sup>. 之后, *trans*-COOH 结构将越过 63 kJ · mol<sup>-1</sup> 的能垒分解生成气态的 CO<sub>2</sub> 和吸附的 H 原子. 最终, 两个吸附的 H 原子先迁移、后结合脱出 H<sub>2</sub>. H 的迁移是羧基机理的速控步骤, 能垒不高, 为 96 kJ · mol<sup>-1</sup>.

对于甲酸根机理, 接下来 CO 与 H<sub>2</sub>O 解离生成的 OH 和 H 反应只需跨过一个较小的能垒(23 kJ · mol<sup>-1</sup>)即可生成 *trans*-HCOOH(1) 中间体, 该中间体将可进一步构型转变成 *trans*-HCOOH(2) 和 *cis*-HCOOH 两种结构, 所需能垒分别为 5 和 59 kJ · mol<sup>-1</sup>. 由键级分析可知, *cis*-HCOOH 结构较 *trans*-HCOOH(2) 结构更容易发生 C—H 和 O—H 键的断裂, 我们的过渡态计算结果也证实了这点. *cis*-HCOOH 可直接分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>, 能垒仅为 35 kJ · mol<sup>-1</sup>. *trans*-HCOOH(2) 的直接分解路径不可行, 而经由 *trans*-HCOOH\*(2) → *mono*-HCOO\* + H\* → CO<sub>2</sub>(g) + H\* + H\* → CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>\* → CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g) 的间接分解路径是可行的, 反应所需的最高能垒为 109 kJ · mol<sup>-1</sup>, 较 *cis*-HCOOH\* → CO<sub>2</sub>\* + H<sub>2</sub>(g) 反应更难. 因此, 甲酸根机理的最优反应路径为 H<sub>2</sub>O\* → H\* + OH\*; CO(g) + OH\* + H\* → *trans*-HCOOH\*(1) → *cis*-HCOOH\* → CO<sub>2</sub>\* + H<sub>2</sub>(g) → CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g). 该路径决速步是 *trans*-HCOOH\*(1) 转变为 *cis*-HCOOH\* 的过程, 活化能为 59 kJ · mol<sup>-1</sup>.

### 参考文献:

[1] a. Saeidi S, Fazollahi F, Najari S, et al. Hydrogen pro-

- duction; Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction; A state-of-the-art review [J]. *J Ind Eng Chem*, 2017, **49**(1): 1–25.
- b. Tan Wei(谈薇), Wang Yu-qi(王玉琪), Wang Jin-yan(王金艳), *et al.* Promoting effect of potassium on the performance of iron/cocoonut-char catalyst in direct synthesis of ammonia from methane and nitrogen at atmospheric pressure (K 促进的 Fe/椰壳炭催化剂对甲烷氮气常压合成氨性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 513–524.
- c. Tian Chang-shui(田长水), Liu Ya-ting(刘雅婷), Sheng Wen-long(盛文龙), *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub> nanofibers templated with mesoporous SiO<sub>2</sub> spheres and photocatalytic synthesis of ammonia(介孔 SiO<sub>2</sub> 球为模板制备 TiO<sub>2</sub> 纳米纤维及光催化合成氨) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 566–574.
- [2] a. Wainwright M S, Trimm D L. Methanol synthesis and water-gas shift reactions on raney copper catalysts [J]. *Catal Today*, 1995, **23**(1): 29–42.
- b. Yang Guang(杨光), Chen Yong(陈勇), Li Chen-zhi(李臣芝), *et al.* Effect of preparation conditions on catalytic performance of Cu-MnO<sub>x</sub> for low-temperature methanol synthesis(制备条件对 Cu-MnO<sub>x</sub> 低温液相甲醇合成性能影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(2): 143–151.
- c. Tian Hui-hui(田慧辉), Li Lei-lei(李磊磊), Dong Wei-bing(董伟兵), *et al.* Effect of the polyethylene glycols medium on catalytic performance for the ethanol synthesis from syngas in slurry reactor(聚乙二醇介质对浆态床合成气制乙醇催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 234–242.
- [3] Rozovskii A Y, Lin G I. Fundamentals of methanol synthesis and decomposition [J]. *Top Catal*, 2003, **22**(3): 137–150.
- [4] a. Velu S, Suzuki K, Kapoor M P, *et al.* Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl (Zr)-oxide catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2001, **213**(1): 47–63.
- b. He Run-xia(何润霞), Zhi Ke-duan(智科端), Wang Bin(王斌), *et al.* Influence of copper-manganese salt precursor on catalytic performance of copper-manganese catalysts for water-gas shift reaction(铜锰盐前驱体对铜锰催化剂变换反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 534–544.
- c. Fang Chuan-yan(方传艳), Wei Jian(位健), Wang Rui(王锐), *et al.* Catalytic conversion of syngas to light olefins over Cu-Fe based catalyst (Cu-Fe 基催化剂上合成气直接制取低碳烯烃的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 27–34.
- [5] Geissler K, Newson E, Vogel F, *et al.* Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**(3): 289–293.
- [6] Atake I, Nishida K, Li D, *et al.* Catalytic behavior of ternary Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction [J]. *J Mol Catal A*, 2007, **275**(1): 130–138.
- [7] Madon R J, Braden D, Kandoi S, *et al.* Microkinetic analysis and mechanism of the water gas shift reaction over copper catalysts [J]. *J Catal*, 2011, **281**(1): 1–11.
- [8] Utaka T, Sekizawa K, Eguchi K. CO removal by oxygen-assisted water gas shift reaction over supported Cu catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2000, **194/195**(1): 21–26.
- [9] Shishido T, Yamamoto M, Li D, *et al.* Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation [J]. *Appl Catal A*, 2006, **303**(1): 62–71.
- [10] Shishido T, Yamamoto M, Atake I, *et al.* Cu/Zn-based catalysts improved by adding magnesium for water-gas shift reaction [J]. *J Mol Catal A*, 2006, **253**(1): 270–278.
- [11] Lee S, Mettlach N, Nguyen N, *et al.* Copper oxide reduction through vacuum annealing [J]. *Appl Surf Sci*, 2003, **206**(1): 102–109.
- [12] Zhou L, Günther S, Moszynski D, *et al.* Reactivity of oxidized copper surfaces in methanol oxidation [J]. *J Catal*, 2005, **235**(2): 359–367.
- [13] Matsumoto T, Bennett R A, Stone P, *et al.* Scanning tunneling microscopy studies of oxygen adsorption on Cu (111) [J]. *Surf Sci*, 2001, **471**(1): 225–245.
- [14] Gokhale A A, Dumesic J A, Mavrikakis M. On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(4): 1402–1414.
- [15] Lin C H, Chen C L, Wang J H. Mechanistic studies of water-gas-shift reaction on transition metals [J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(38): 18582–18588.
- [16] Ren Ning-ning(任宁宁), Guo Ling(郭玲), Dong Xiao-na(董晓娜), *et al.* Theoretical study on mechanism of water-gas shift reaction catalyzed by binary copper cluster(二元铜团簇催化水煤气变换反应机理的理论研究) [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 2015, **73**(4): 343–348.
- [17] Cong V T, Huynh L K, Jiang J C, *et al.* Density func-

- tion theory study of water gas shift reaction on 2Cu/ZnO (10 $\bar{1}0$ ) surface [J]. *Comput Theor Chem*, 2016, **1081** (1): 62–70.
- [18] Chamnankid B, Föttinger K, Rupprechter G, *et al.* Cu/Ni-loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for the water-gas shift reaction: Effects of loaded metals and CeO<sub>2</sub> addition [J]. *Chem Eng Technol*, 2014, **37**(12): 2129–2134.
- [19] Li Y, Fu Q, Flytzani-Stephanopoulos M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2000, **27**(3): 179–191.
- [20] Mierczynski P, Maniukiewicz W, Maniecki T P. Comparative studies of Pd, Ru, Ni, Cu/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for the water gas shift reaction [J]. *Open Chem*, 2013, **11** (6): 912–919.
- [21] Plata J J, Graciani J, Evans J, *et al.* Cu deposited on CeO<sub>x</sub>-modified TiO<sub>2</sub> (110): Synergistic effects at the metal-oxide interface and the mechanism of the WGS reaction [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(7): 4608–4615.
- [22] Prats H, Gamallo P, Sayos R, *et al.* Unexpectedly large impact of van der Waals interactions on the description of heterogeneously catalyzed reactions: The water gas shift reaction on Cu(321) as a case example [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**(4): 2792–2801.
- [23] Saqlain M A, Hussain A, Siddiq D M, *et al.* DFT study of synergistic catalysis of the water-gas-shift reaction on Cu-Au bimetallic surfaces [J]. *ChemCatChem*, 2016, **8** (6): 1208–1217.
- [24] Tang Q L, Liu Z P. Identification of the active Cu phase in the water-gas shift reaction over Cu/ZrO<sub>2</sub> from first principles [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114** (18): 8423–8430.
- [25] Li D L, Xu S P, Cai Y B, *et al.* Characterization and catalytic performance of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> water-gas shift catalysts derived from Cu-Zn-Al layered double hydroxides [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, **56**(12): 3175–3183.
- [26] Mendes D, Chibante V, Mendes A, *et al.* Determination of the low-temperature water-gas shift reaction kinetics using a Cu-based catalyst [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**(22): 11269–11279.
- [27] Liu Y-M, Liu J-T, Liu S-Z, *et al.* Reaction mechanisms of methanol synthesis from CO/CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu<sub>2</sub>O(111): Comparison with Cu(111) [J]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2017, **20**(1): 59–65.
- [28] Zeinalipour-Yazdi C D, Efstathiou A M. Preadsorbed water-promoted mechanism of the water-gas shift reaction [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(48): 19030–19039.
- [29] Shido T, Asakura K, Iwasawa Y. Reactant-promoted reaction mechanism for catalytic water-gas shift reaction on MgO [J]. *J Catal*, 1990, **122**(1): 55–67.
- [30] Sun B Z, Chen W K, Wang X, *et al.* A density functional theory study on the adsorption and dissociation of N<sub>2</sub>O on Cu<sub>2</sub>O(111) surface [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, **253**(18): 7501–7505.
- [31] Sun Bao-zhen(孙宝珍), Chen Wen-kai(陈文凯), Xu Xiang-lab(徐香兰). Theoretical studies of the adsorption and dissociation of two NO molecules on Cu<sub>2</sub>O(111) surface(NO双分子在Cu<sub>2</sub>O(111)面吸附与解离的理论研究) [J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2006, **22**(9): 1126–1131.
- [32] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1990, **92**(1): 508–517.
- [33] Delley B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach [J]. *J Chem Phys*, 2000, **113**(18): 7756–7764.
- [34] Becke A D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules [J]. *J Chem Phys*, 1988, **88** (4): 2547–2553.
- [35] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, **37**(2): 785–789.
- [36] Inada Y, Orita H. Efficiency of numerical basis sets for predicting the binding energies of hydrogen bonded complexes: Evidence of small basis set superposition error compared to gaussian basis sets [J]. *J Comput Chem*, 2008, **29**(2): 225–232.
- [37] Zhao Y, Tian D X. Hydrogen adsorption and dissociation on Pd<sub>19</sub> cluster using density functional calculations [J]. *Comput Theor Chem*, 2012, **991**(1): 40–43.
- [38] Huber K P, Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. constants of diatomic molecules* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.
- [39] Halgren T A, Lipscomb W N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states [J]. *Chem Phys Lett*, 1977, **49**(2): 225–232.
- [40] Sun B Z, Chen W K, Xu Y J. Reaction mechanism of CO oxidation on Cu<sub>2</sub>O(111): A density functional study [J]. *J Chem Phys*, 2010, **133**(15): 154502.
- [41] Sun B Z, Xu X L, Chen W K, *et al.* Theoretical insights into the reaction mechanisms of NO oxidation catalyzed

- by  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **316**(1): 416–423.
- [42] Sun B Z, Chen W K, Xu Y J. Coadsorption of CO and NO on the  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  surface: A periodic density functional theory study [J]. *J Chem Phys*, 2009, **131**(17): 174503.
- [43] Zhang R G, Wang B J, Ling L X, *et al.* Adsorption and dissociation of  $\text{H}_2$  on the  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  surface: A density functional theory study [J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **257**(4): 1175–1180.
- [44] Mishra A K, de Leeuw N H. Mechanistic insights into the Cu(I) oxide-catalyzed conversion of  $\text{CO}_2$  to fuels and chemicals: A DFT approach [J]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2016, **15**(1): 96–106.

## Reaction Mechanisms of WGSR Catalyzed by $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ : A Theoretical Study

LIANG Sheng<sup>1</sup>, HE Qiu-yue<sup>2</sup>, SUN Bao-zhen<sup>1, 2, \*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;  
2. Department of Physics, Laboratory of Computational Materials Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

**Abstract:** The detailed mechanisms of water-gas shift reaction (WGSR) on  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  have been investigated by periodic density functional theory (DFT). Three typical WGSR mechanisms, i. e., the redox, carboxyl and formate ones, are explored. Our transition state calculations reveal that the carboxyl and formate mechanisms are both viable for WGSR on  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ ; but formate mechanism preferentially operates. For the formate mechanism, the most feasible reaction pathway is  $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$ ;  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{trans-HCOOH}^*(1) \rightarrow \text{cis-HCOOH}^* \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}_2(\text{g})$ . The rate-limiting step is  $\text{trans-HCOOH}^*(1) \rightarrow \text{cis-HCOOH}^*$ , in which only a moderate energy barrier ( $59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) needs to be overcome. When WGSR takes place along the carboxyl mechanism, the most feasible pathway is also started from the dissociation of  $\text{H}_2\text{O}$ . But next,  $\text{CO}(\text{g}) + \text{OH}^* \rightarrow \text{cis-COOH}^* \rightarrow \text{trans-COOH}^* \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^*$ . Finally, the formed H atoms occur migration and then react to form  $\text{H}_2$ . The migration of H atom is the rate-limiting step. The barrier involved in this step is  $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The redox mechanism is unfeasible due to the high energy barrier of OH dissociation ( $254$  vs.  $187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

**Key words:** water-gas shift reaction;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; density functional theory; mechanism