

• 研究论文 •

CuCl 与 SiO₂-TiO₂ 载体相互作用的密度泛函理论研究

章日光 任军* 凌丽霞 刘树森 李忠

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室 太原 030024)

摘要 以 SiO₂ 簇模型为基体, 通过 Ti 原子取代建立 Ti 中心原子上连接 0 个或 1 个 OH 基团的典型 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物模型来模拟处于体相中和表面上的四配位 Ti(IV) 中心. 采用广义梯度近似的密度泛函理论(DFT-GGA)研究了 CuCl 与 SiO₂-TiO₂ 载体的相互作用. 计算结果表明, 在 SiO₂ 基体中嵌入 Ti(IV) 离子可以大大加强 CuCl 与氧化物载体之间的相互作用, 使 CuCl/SiO₂-TiO₂ 催化剂的结构更稳定. 分子前线轨道表明 Cu(I) 作为催化剂的活性中心贡献了 HOMO 轨道, 容易失去电子; Ti(IV) 中心原子贡献 LUMO 轨道, 容易得到电子, 计算结果与实验事实相一致.

关键词 氯化亚铜; 二氧化硅; 钛硅复合氧化物; 几何构型; 密度泛函理论

A Density Functional Theory Study of Interaction of CuCl with Silica-titania Supports

Zhang, Riguang Ren, Jun* Ling, Lixia Liu, Shusen Li, Zhong

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract The clusters contain 0 and 1 hydroxyl groups at the titanium center, noted as Ti_{bulk}Si₄Si₆ and Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆, respectively, were used to simulate the Ti(IV) center in the silica matrix. The interactions of CuCl with SiO₂-TiO₂ mixed oxide were systematically studied by the first-principle DFT-GGA calculations. The calculation results show that incorporation of Ti atoms into silica can enhance the interaction of CuCl with the oxide support, leading to more stable CuCl/SiO₂-TiO₂ catalysts. In addition, the frontier molecular orbital shows that the HOMO orbits of the CuCl/Ti_{bulk}Si₄Si₆ and CuCl/Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ adsorbed clusters were mainly contributed by Cu atoms, while the LUMO orbits were contributed by Ti atoms. The calculation results were in accordance with the experimental facts.

Keywords cuprous chloride; silica; titanium-silica mixed oxide; geometric structure; density functional theory

碳酸二甲酯(DMC)是一种重要的绿色化学品, 目前主要采用甲醇液相氧化羰基化法进行合成^[1], 由于该工艺使用的 CuCl 催化剂比较容易失活, 而且严重腐蚀设备, 给工业化生产带来了许多困难^[2]. 因此, 开发高效的催化剂体系, 降低对反应器的腐蚀具有重要意义. 大量研究表明, 将 CuCl 负载于载体上可以大大提高其催化活性和反应效率^[3-10]. 黎军等^[3]运用量子化学计算方

法研究了活性炭载体表面负载 CuCl 活性组分的单层分散行为, 得到 CuCl 在活性炭表面分散的活性位、稳定构型、相互作用能以及单层分散阈值. 岳军等^[4]对活性氧化铝(γ -Al₂O₃)、硅胶(SiO₂)和改性活性炭负载 CuCl 的脱硫吸附性能研究表明, 载体对 CuCl 的脱硫性能影响较大. 李飞阔等^[5]将 CuCl 负载到钙钛矿型复合金属氧化物 La_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ 上, 发现其在甲醇氧化羰基化反应

* E-mail: renjun@tyut.edu.cn

Received August 27, 2009; revised November 28, 2009; accepted January 8, 2010.

国家自然科学基金(Nos. 20906066, 20606022, 20976115)、国家重点基础研究发展规划(973 计划)(No. 2005CB221204)资助项目.

中的活性明显高于未经负载的 CuCl. 李忠等对多种固体酸载体进行了研究, 发现 MCM-41^[6], SiO₂-ZrO₂^[7], SiO₂-Al₂O₃^[8], SO₄²⁻-M_xO_y 和 S₂O₈²⁻-M_xO_y^[9] 负载的 CuCl 催化剂在甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应中的活性和稳定性有较大的提高.

SiO₂-TiO₂ 复合氧化物既具有 SiO₂ 比表面大、孔洞率高和结构稳定的特点, 又具有高分散的 Ti(IV) 活性中心, 作为性能优越的催化剂或者催化剂载体被应用于许多反应中^[10,11]. SiO₂-TiO₂ 的物化性质和催化性能与其结构的关系是研究热点之一, 人们已就此开展了大量研究^[12-19]. 我们将 CuCl 负载到 SiO₂-TiO₂ 载体上, 明显改善了甲醇氧化羰基化活性^[20]. 为了探索催化剂的构效关系, 本文构建了 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物模型, 采用量子化学密度泛函理论(density functional theory, 简称 DFT)方法研究了 CuCl 与 SiO₂-TiO₂ 载体之间的相互作用, 分析了 CuCl/SiO₂-TiO₂ 催化剂的分子构型、电子结构、活性中心和吸附能等性质.

1 理论方法

1.1 计算模型

基于已有文献^[21~25]对 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物表面上及体相中的四配位 Ti(IV) 中心模型的研究, 本文首先建立了分别含有 10 个和 11 个 Si 原子的 SiO₂ 簇模型 Si(OH)Si₃Si₆ 和 SiSi₄Si₆, 如图 1(a)和(c)所示. 簇模型中各原子的相对位置依据软件中的 SiO₂ 晶体结构确定, SiO₂ 晶体为面心立方结构, 晶格常数为 0.7106 nm. 然后, 通过 Ti 原子取代得到 Ti 中心原子上连接 1 个或 0 个 OH 基团的典型 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物模型, 分别记为 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 和 Ti_{bulk}Si₄Si₆, 如图 1(b)和(d)所示, 分别用来模拟载体 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物中处于表面上和体相中的四配位 Ti(IV) 中心^[26,27]. 其中, O_b 和 O_s 分别表示桥位氧和表面氧. 所有簇模型中, 环外 O 原子均以氢原子进行饱和.

为了全面分析 CuCl 与 SiO₂-TiO₂ 载体之间的相互作用, 本文在计算中考虑了多种可能的作用方式: (1) Cu/Cl 与 Ti/Si 的相互作用, 其中包括 4 种作用方式: (a) Cl 原子与 Ti(IV) 中心作用; (b) Cl 原子与 Si 原子作用; (c) Cu 原子与 Ti(IV) 中心作用; (d) Cu 原子与 Si 原子作用; (2) Cu 与 O 的相互作用, 包括 Cu 原子与 Si-O-Ti 键上桥位氧 O_b 以及表面氧 O_s 的相互作用. 此外, 为了便于和纯 SiO₂ 载体对比, 我们还计算了 CuCl 与对应的 SiO₂ 基体模型 Si(OH)Si₃Si₆ 和 SiSi₄Si₆ 的相互作用.

1.2 计算方法

计算采用广义梯度近似的密度泛函理论(DFT-

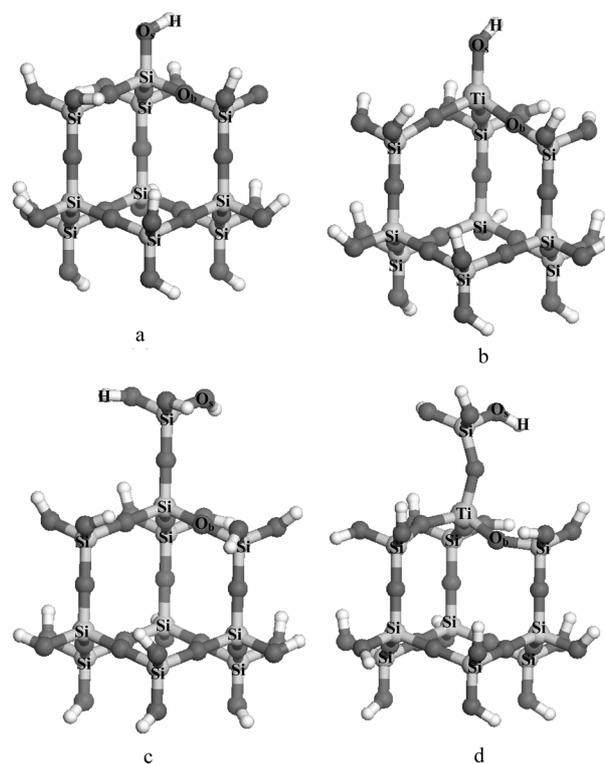


图 1 SiO₂ 及 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物的簇模型

Figure 1 Cluster models of SiO₂ and SiO₂-TiO₂ mixed oxide
(a) Si(OH)Si₃Si₆, (b) Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆, (c) SiSi₄Si₆, (d) Ti_{bulk}Si₄Si₆

GGA)方法, 泛函形式为 PW91^[28,29], 中等收敛精度, 全电子积分. 优化收敛参数 Medium 组合: 能量 2.00×10^{-5} Ha, 力场 4.00×10^{-3} Ha·Å⁻¹, 位移 5.00×10^{-3} Bohr; 数值积分精度 Medium, 密度多极展开采用 Octupole; SCF 收敛控制采用 Medium 关键字. 选取基组 DNP^[30,31], 由于采用 DNP 基组计算时所做的近似和限制较少, 计算结果较准确, 但计算时间增大. 所有计算工作使用 Materials Studio 4.0 软件包中的 Dmol³ 模块在 HP Proliant DL 服务器上完成.

在量子化学计算中, 为了得到可靠的结果, 几何优化至关重要. 由于全优化可能造成优化后的 SiO₂-TiO₂ 结构与实验制备的 SiO₂-TiO₂ 的几何结构差异较大^[7,32], 因此计算中采取部分优化的方法^[33-35]. SiO₂-TiO₂ 结构模型计算时只优化内部的 O—Ti 原子簇和所有边界饱和的氢原子, 而其它原子的位置则固定. 这样优化既能保证 Ti 取代后的骨架结构可以进行一定的调整, 又使整个模型始终保持 SiO₂ 的骨架结构. 对于 CuCl 分别与 SiO₂-TiO₂ 及 SiO₂ 基体之间的相互作用研究, 则优化上述原子和 CuCl, 其它原子坐标始终固定; SiO₂ 簇模型计算时均不优化.

吸附能定义为吸附前后各物质总能量的变化, 其数值大小可以表示发生吸附作用的可能性的程度: $E_{\text{ads}} =$

$(E_{\text{CuCl}} + E_{\text{cluster}}) - E_{(\text{CuCl} + \text{cluster})}$. 其中, $E_{(\text{CuCl} + \text{cluster})}$ 表示吸附后负载型催化剂体系的总能量, E_{CuCl} 和 E_{cluster} 分别表示吸附前 CuCl 以及 SiO₂-TiO₂ 或 SiO₂ 簇模型的能量, E_{ads} 值的大小反映了吸附体系的稳定性强弱. E_{ads} 值大, 吸附体系稳定性强; E_{ads} 值小, 吸附体系稳定性弱.

2 结果与讨论

2.1 Ti_{bulk}Si₄Si₆ 和 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 簇模型的平衡几何构型

经几何优化计算得到 SiO₂-TiO₂ 平衡几何构型如图 1(b)和(d)所示, Ti 和 Si 原子均为四配位, 分别与四个 O 原子连接. 表 1 列出了 Ti_{bulk}Si₄Si₆ 和 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 簇模型的平衡构型参数. 可以看出, Ti_{bulk}Si₄Si₆ 中 Ti 原子周围 4 个 Ti—O 键的平均键长为 1.705 Å, Si—O 平均键长为 1.631 Å, 较 Ti 嵌入前的 SiO₂ 基体中 Si—O 平均键长 1.615 Å 增长; Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 中 Ti—O 键的平均键长为 1.791 Å, Si—O 平均键长为 1.624 Å, 同样较 Ti 嵌入前的 Si—O 键长 1.615 Å 增长. 计算出的 Ti—O, Si—O 键长数据与文献[15, 36, 37]报道的结果相近, 表明模型构建和计算方法的选择是可靠的. 同时, Ti_{bulk}Si₄Si₆ 中的桥位 O_b 和表面 O_s 的 Mulliken 电荷均大于 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 中的相应电荷, 表明 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 中 O 原子的得电子能力强于 Ti_{bulk}Si₄Si₆.

表 1 采用 GGA-PW91 理论计算的簇模型键长、Mulliken 电荷

Table 1 Bond length and Mulliken charges of the cluster models calculated at the GGA-PW91 level of theory

Cluster	Bond length/Å		Mulliken Charge/e			
	Ti—O	Si—O	Ti	O _b	O _s	Si
Si ₄ Si ₆	—	1.615	—	-0.900	-0.642	1.639
Ti _{bulk} Si ₄ Si ₆	1.705	1.631	1.735	-0.879	-0.635	1.592
Si(OH)Si ₃ Si ₆	—	1.615	—	-0.895	-0.665	1.644
Ti _{surf} (OH)Si ₃ Si ₆	1.791	1.624	1.661	-0.894	-0.679	1.626

2.2 Cu/Cl 与 Ti/Si 的相互作用

前线轨道理论认为, 化学反应中相关分子的前线轨道的电子的迁移和交换起着十分重要的作用^[38]. 本文计算得到 CuCl 和 Ti_{bulk}Si₄Si₆, Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 平衡几何构型的前线分子轨道信息, 对应分子的前线轨道能量列于表 2. Ti_{bulk}Si₄Si₆ 和 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 中的最高占据轨道 HOMO 轨道主要由 O 原子贡献, 而最低空轨道 LUMO 轨道均为 Ti 原子的 d 轨道所贡献, 这与赵亮等^[39]的研究结果是一致的; CuCl 的 HOMO 轨道主要由 Cl 原子贡献, LUMO 轨道为 Cu 原子的 s 轨道贡献. 可见, CuCl 和 Ti_{bulk}Si₄Si₆, Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 作用过程中, Cu/Cl 与 Ti/Si 的

4 种作用方式中存在电子受体反应物 LUMO (Ti 原子 d 轨道贡献)与给体反应物 HOMO (Cl 原子贡献)仅 Cl 原子与 Ti(IV)中心的作用, 因此, 在 Cu/Cl 与 Ti/Si 的作用中仅考虑 Cl 原子与 Ti_{bulk}Si₄Si₆ 和 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 的 Ti(IV)中心的相互作用.

表 2 各反应物的分子前线轨道能量分布

Table 2 Frontier orbital energies of the reactants

Reactant	Frontier orbital energy/eV	
	HOMO	LUMO
Ti _{surf} (OH)Si ₃ Si ₆	-0.24406	-0.10181
Ti _{bulk} Si ₄ Si ₆	-0.24368	-0.07778
CuCl	-0.21689	-0.13615

根据前线轨道理论的相互匹配分子轨道的能量近似原理, 在轨道对称性匹配的前提下, 前线轨道的相互作用方式决定于 LUMO 和 HOMO 的能级差的大小. 由电子受体反应物 LUMO 与给体反应物 HOMO 的能级差可判断反应的难易程度. 按照前线轨道理论与分子动力学微观可逆性原理^[40,41], 前线轨道的能级差 ΔE 越大, 反应愈难进行, CuCl 分别与 Ti_{bulk}Si₄Si₆ 和 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 作用的 ΔE 计算结果列于表 3.

表 3 CuCl 与 SiO₂-TiO₂ 复合氧化物作用过程中反应物之间的前线轨道能级差

Table 3 Energy difference between the frontier orbital of the CuCl molecule interacting with Ti_{bulk}Si₄Si₆ and Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ cluster models

Possible reaction		$\Delta E/eV$
(1)	Ti _{surf} (OH)Si ₃ Si ₆ (LUMO)—CuCl(HOMO)	0.11508
(2)	Ti _{bulk} Si ₄ Si ₆ (LUMO)—CuCl(HOMO)	0.13911
(3)	CuCl(LUMO)—Ti _{surf} (OH)Si ₃ Si ₆ (HOMO)	0.10791
(4)	CuCl(LUMO)—Ti _{bulk} Si ₄ Si ₆ (HOMO)	0.10735

由表 3 中 ΔE 数值可以发现, Cl 原子贡献的 HOMO 轨道与 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 和 Ti_{bulk}Si₄Si₆ 中 Ti(IV)原子贡献的 LUMO 轨道发生作用, 前线轨道能级差 ΔE_1 和 ΔE_2 分别为 0.11508 和 0.13911 eV; 而 Cu 原子贡献的 LUMO 轨道与 Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 和 Ti_{bulk}Si₄Si₆ 中 O 原子贡献的 HOMO 轨道发生作用, ΔE_3 和 ΔE_4 相近, 分别为 0.10791 和 0.10735 eV. ΔE 数值表明, CuCl 分别与 Ti_{bulk}Si₄Si₆, Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 作用过程中, Cl 原子与 Ti(IV)原子发生作用比 Cu 原子与 O 原子作用难进行.

图 2 为 CuCl 中 Cl 原子与 Ti_{bulk}Si₄Si₆, Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 簇模型中的 Ti(IV)中心作用前后的平衡构型. 图中显示, 几何优化后 Cl 原子远离 Ti(IV)中心, 即 Cl 原子与 Ti 原子很难结合, 这与前线轨道的分析结果是一致的. 上述计算结果表明: CuCl 分子经由 Cl 原子与 Ti 原子发生配

位作用是不可能的. 同样, 其余 3 种作用方式几何优化后的平衡构型显示, Cl 原子与 Si 原子作用后 Cl 原子也远离 Si 原子, 即 Cl 原子与 Si 原子很难结合; 而 Cu 原子与 Ti(IV)作用转化为 Cu 原子与 O 原子的相互作用; Cu 原子与 Si 原子作用也转化为 Cu 原子与 O 原子的相互作用. 因此, Cu/Cl 与 Ti/Si 的相互作用是不能进行的, 下面我们重点研究了 CuCl 分子经由 Cu 原子与 O 原子的相互作用.

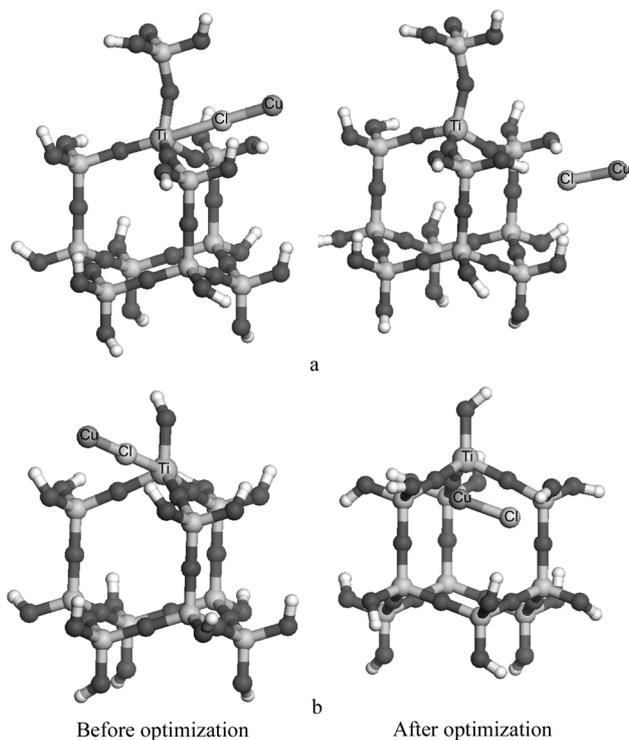


图 2 Cl 原子与 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 簇模型中的 Ti 原子作用前后的优化构型

Figure 2 Optimized geometry structures of Cl atoms interacting with Ti atoms in $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ clusters models

(a) $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$, (b) $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$

2.3 Cu 与 O 的相互作用

Cu 原子与 O 的相互作用方式主要包括: (a) Cu 原子分别与 $\text{Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 和 $\text{Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 簇模型中 Si—O—Ti 键上桥位氧 O_b ; (b) Cu 原子分别与 SiOH 和 $\text{Si}(\text{OH})_3$ 中的表面氧 O_s 的相互作用. 图 3 为 CuCl 的 Cu 原子分别与 $\text{Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 簇模型中 Si—O—Ti 键上的桥位 O_b 作用后的催化剂结构模型. 表 4 为 Cu 原子与桥位 O_b 作用形成的 $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 吸附簇模型的键长、键级和 Mulliken 电荷以及总能和吸附能, 同时列出了相对应的 $\text{CuCl/SiSi}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Si}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 簇模型的结构参数.

从表 4 中可以看出, $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 吸附簇模型的形成减小了桥位氧 O_b 的

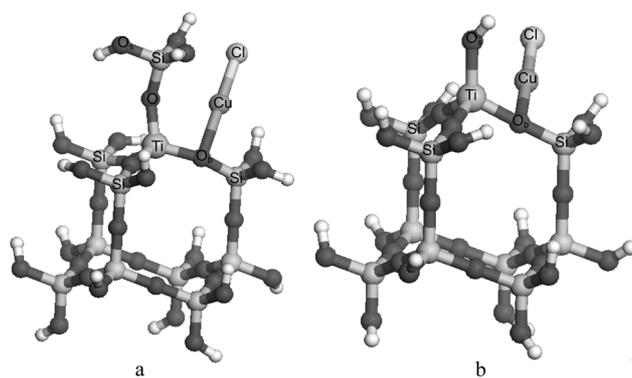


图 3 Cu 原子与 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 的桥氧 O_b 作用后的优化构型
Figure 3 Optimized geometry structures of Cu atoms interacting with the O_b atoms in $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxide

(a) $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$, (b) $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$

Mulliken 电荷数. 与 $\text{CuCl/SiSi}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Si}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 相比, 嵌入 Ti 的 $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 簇模型中 Cu— O_b 键的键长减小, 键级增大, 说明 Ti 的嵌入增强了 Cu 和 O_b 原子的作用力. 此外, CuCl 与 $\text{Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 模型中 Si—O—Ti 键上的 O_b 原子作用形成作用较强的 $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 簇, 吸附能分别为 134.688 和 $183.328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与 $\text{CuCl/SiSi}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Si}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 的吸附能相比(分别为 100.150 和 $119.080 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 在 SiO_2 中嵌入 Ti 后的 CuCl 与氧化物载体的吸附能更大, 结构更稳定.

图 4 为 CuCl 的 Cu 原子分别与 $\text{Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 簇模型中的表面 O_s 作用后的催化剂结构模型. 表 5 列出了 Cu 原子与表面氧原子 O_s 作用形成的 $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 簇模型结构的键长、键级和 Mulliken 电荷以及总能和吸附能. 从表 5 可以看出, 与 $\text{CuCl/SiSi}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Si}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 相比, 嵌入 Ti 的 $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 簇模型中 Cu— O_s 键的键长(1.959 和 1.902 \AA)减小, 键级(0.374 和 0.454)增大, 吸附能(135.791 和 $214.440 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)增大, 说明在 SiO_2 中嵌入 Ti 同样增强了 CuCl 与表面氧 O_s 的作用, 使 $\text{CuCl/SiO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂结构更稳定. 上述吸附能计算结果与键长、键级的分析结果一致.

2.4 催化剂电子结构分析

通过几何构型优化计算, 可以得到 Cu 原子与 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 模型中桥位 O_b 和表面 O_s 原子相互作用形成的催化剂结构的前线分子轨道信息. 图 4 显示了 Cu 原子与 Si—O—Ti(IV)上的 O_b 作用后的前线分子轨道图. 从图中可以得出, $\text{CuCl/Ti}_{\text{bulk}}\text{Si}_4\text{Si}_6$ 和 $\text{CuCl/Ti}_{\text{surf}}(\text{OH})\text{Si}_3\text{Si}_6$ 簇模型的最高占据轨道 HOMO 主要由 CuCl 中 Cu 原子

表 4 采用 GGA-PW91 计算得到的 CuCl 与桥位 O_b 作用形成的载体催化剂模型的几何构型参数

Table 4 Bond length, bond orders and Mulliken charges of the support catalyst formed by the interaction of CuCl with bridge O_b as well as total energy and adsorption energy calculated at the GGA-PW91 level of theory

Adsorption complex	Bond distance ^a /Å				Bond order		Mulliken charge/e					Total energy/ Hartree	E _{ads} /(kJ·mol ⁻¹)
	Ti—O	Si—O	Cu—Cl	Cu—O _b	Cu—Cl	Cu—O _b	Ti	O _b	Si ^b	Cu	Cl		
CuCl/SiSi ₄ Si ₆	—	1.641	2.126	2.133	0.929	0.289	—	-0.935	1.667	0.174	-0.398	-7630.93194	100.150
CuCl/Ti _{bulk} Si ₄ Si ₆	1.749	1.616	2.115	2.000	0.941	0.321	1.738	-0.958	1.617	0.276	-0.423	-8190.96235	134.688
CuCl/Si(OH)Si ₃ Si ₆	—	1.653	2.113	2.149	0.950	0.267	—	-0.947	1.678	0.243	-0.401	-7114.33383	119.080
CuCl/Ti _{surf} (OH)Si ₃ Si ₆	1.810	1.637	2.116	1.996	0.925	0.347	1.599	-0.930	1.653	0.322	-0.429	-7674.40396	183.328

^aTi—O and Si—O denote the average value of Ti—O and Si—O bond length around Ti atom, respectively; ^b the average mulliken charge.

表 5 采用 GGA-PW91 计算得到的 CuCl 与表面 O_s 作用形成的载体催化剂模型的几何构型参数

Table 5 Bond length, bond orders and Mulliken charges of the support catalyst formed by the interaction of CuCl with bridge O_s as well as total energy and adsorption energy calculated at the GGA-PW91 level of theory

Adsorption complex	Bond distance ^a /Å				Bond order		Mulliken charges/e					Total energy/ Hartree	E _{ads} /(kJ·mol ⁻¹)
	Ti—O	Si—O	Cu—Cl	Cu—O _s	Cu—Cl	Cu—O _s	Ti	O _s	Si ^b	Cu	Cl		
CuCl/SiSi ₄ Si ₆	—	1.627	2.081	1.977	1.089	0.337	—	-0.647	1.660	0.094	-0.360	-7630.94106	124.084
CuCl/Ti _{bulk} Si ₄ Si ₆	1.744	1.595	2.083	1.959	1.059	0.374	1.743	-0.637	1.612	0.218	-0.398	-8190.96277	135.791
CuCl/Si(OH)Si ₃ Si ₆	—	1.633	2.103	1.956	0.995	0.389	—	-0.691	1.663	0.218	-0.370	-7114.34972	160.799
CuCl/Ti _{surf} (OH)Si ₃ Si ₆	1.809	1.631	2.116	1.902	0.936	0.454	1.701	-0.716	1.635	0.284	-0.429	-7674.41581	214.440

^aTi—O and Si—O denote the average value of Ti—O and Si—O bond length around Ti atom, respectively; ^b the average mulliken charge.

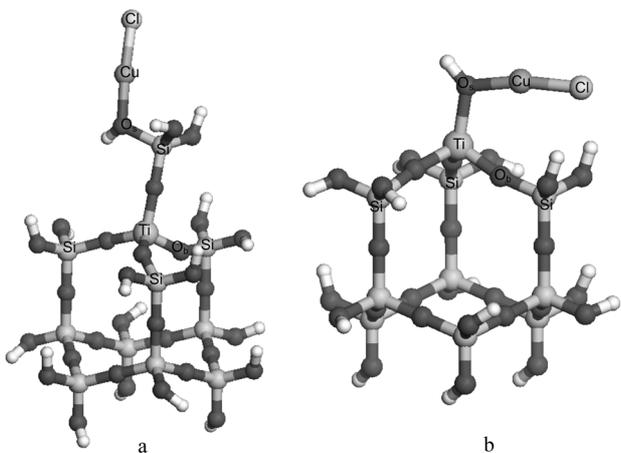
图 4 Cu 原子与 SiO₂-TiO₂ 的表面 O_s 作用后的优化构型

Figure 4 Optimized geometry structures of Cu atoms interacting with the O_s atoms in SiO₂-TiO₂ mixed oxide

(a) CuCl/Ti_{bulk}Si₄Si₆, (b) CuCl/Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆

的 s 轨道贡献; 而最低空轨道 LUMO 主要为 Ti 原子的 d 轨道所贡献。且计算结果显示, Cu 原子与表面 O_s 作用同样也是 Cu 原子贡献 HOMO 轨道, Ti 原子贡献 LUMO 轨道。

结合表 4 和表 5 中的 Mulliken 电荷数据分析表明, CuCl/Ti_{bulk}Si₄Si₆ 和 CuCl/Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 中的 Ti 原子具有很强的接受电子能力^[42]。同时, 图 5 显示 Cu 原子贡献 CuCl/Ti_{bulk}Si₄Si₆ 和 CuCl/Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆ 簇模型中的

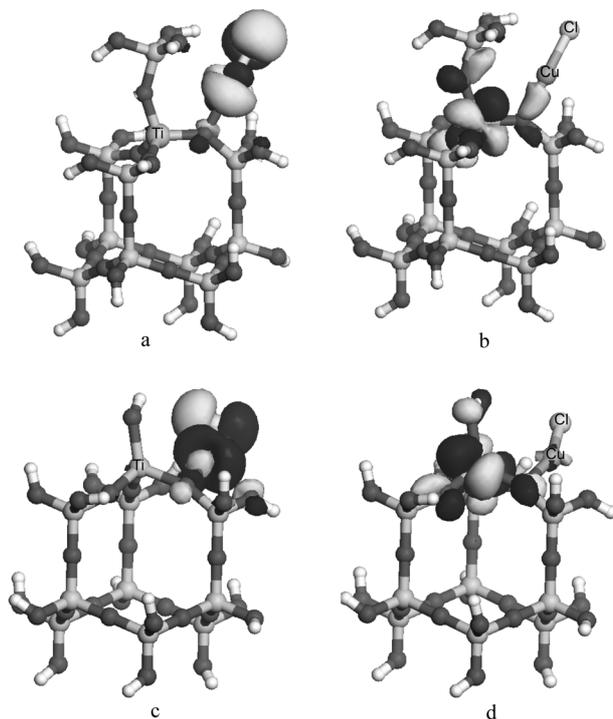
图 5 Cu 原子与 SiO₂-TiO₂ 的桥位 O_b 作用后催化剂的前线轨道分布

Figure 5 Frontier molecular orbitals of Cu atoms interacting with the O_b atoms in SiO₂-TiO₂ mixed oxide

(a) HOMO (CuCl/Ti_{bulk}Si₄Si₆), (b) LUMO (CuCl/Ti_{bulk}Si₄Si₆), (c) HOMO [CuCl/Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆], (d) LUMO [CuCl/Ti_{surf}(OH)Si₃Si₆]

HOMO 轨道, 且 Cu 带有较小的正电荷, 这说明 Cu 原子具有强的失电子能力, 进一步确认了在 SiO₂ 基体中嵌入 Ti(IV)离子不仅可以明显加强 CuCl 与氧化物载体之间的相互作用, 改善了催化剂的稳定性, 同时使 Cu(I)保持了较好的还原性. 活性测试表明^[20], 在甲醇液相氧化羰基化合物合成 DMC 的反应中, 将 CuCl 负载到 SiO₂-TiO₂ 载体上后导致 Cu(I)活性中心容易失去电子与甲醇形成 Cu(II)(OCH₃)Cl 化合物, 随后被 CO 重新还原为 Cu(I), 提高了催化活性. 可见, 计算结果与实验事实相一致.

3 结论

采用量子化学密度泛函理论方法研究了 CuCl/SiO₂-TiO₂ 催化剂上活性铜与载体之间的相互作用. 计算结果表明, CuCl 通过 Cl 原子与 SiO₂-TiO₂ 载体中的 Ti(IV)中心发生作用在能量上是不可能进行的; 而 Cu 原子与 Si—O—Ti 键上的桥位氧之间可以形成较强的配位键, 导致 Cu(I)中心的电子浓度增加, 有利于中间产物的形成和 CO 插入反应的进行, 因此提高了催化剂的甲醇氧化羰基化活性.

References

- Tundo, P.; Selva, M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 706.
- Romano, U.; Tesel, R.; Mauri, M. M.; Rebora, P. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 396.
- Li, J.; Ma, Z.-F.; Huang, L.-N.; Liu, X.-Q.; Yao, H.-Q. *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 731 (in Chinese). (黎军, 马正飞, 黄丽娜, 刘晓勤, 姚虎卿, 催化学报, **2004**, *25*, 731.)
- Yue, J.; Liu, X.-Q.; Yao, H.-Q. *Chin. J. Chem. Eng. Univ.* **2006**, *20*, 1001 (in Chinese). (岳军, 刘晓勤, 姚虎卿, 高校化学工程学报, **2006**, *20*, 1001.)
- Li, F.-K.; Chen, Q.-M.; Du, Z.-P.; Yuan, H. *Chem. Bioeng.* **2008**, *25*, 20 (in Chinese). (李飞阔, 陈启明, 杜治平, 袁华, 化学与生物工程, **2008**, *25*, 20.)
- Li, Z.; Xie, K. C.; Slade, R. C. T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *205*, 85.
- Zheng, H. Y.; Zhou, Y.; Ren, J.; Li, Z.; Xie, K. C. *14th International Congress on Catalysis*, Seoul, Korea, **2008**, pp. 320~321.
- Li, Z.; Meng, F.-H.; Ren, J.; Zheng, H.-Y.; Xie, K.-C. *Chin. J. Catal.* **2008**, *29*, 643 (in Chinese). (李忠, 孟凡会, 任军, 郑华艳, 谢克昌, 催化学报, **2008**, *29*, 643.)
- Li, Z.; Huang, H.-B.; Xie, K.-C. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 1609 (in Chinese). (李忠, 黄海彬, 谢克昌, 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 1609.)
- Ren, J.; Li, Z.; Liu, S. S.; Xing, Y. L.; Xie, K. C. *Catal. Lett.* **2008**, *124*, 185.
- Gao, X.; Wachs, I. E. *Catal. Today* **1999**, *51*, 233.
- Dutoit, D. C. M.; Schneider, M.; Hutter, R.; Baiker, A. *J. Catal.* **1996**, *161*, 651.
- Wallidge, G. W.; Anderson, R.; Mountjoy, G.; Pickup, D. M.; Gunawidjaja, P.; Newport, R. J.; Smith, M. E. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 6743.
- Klein, S.; Weckhuysen, B. M.; Martens, J. A.; Maier, W. F.; Jacobs, P. A. *J. Catal.* **1996**, *163*, 489.
- Walters, J. K.; Rigden, J. S.; Dirken, P. J.; Smith, M. E.; Howells, W. S.; Newport, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 539.
- Moretti, G.; Salvi, A. M.; Guascito, M. R.; Langerame, F. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1402.
- Jung, M. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 471.
- Kanai, H.; Shono, M.; Hamada, K.; Imamura, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *172*, 25.
- Li, C. *J. Catal.* **2003**, *216*, 203.
- Ren, J.; Liu, S. S.; Li, Z.; Lu, X. L.; Xie, K. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *366*, 93.
- Carsten, B.; Tamas, M.; Alfons, B. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1284.
- Zhanpeisov, N. U.; Masakazu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9439.
- Mark, C.; Herold, R. H. M.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* **1997**, *24*, 2411.
- Bellussi, G.; Rigutto, M. S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 177.
- Le Noc, L.; On, D. T.; Solomykina, S.; Echchahed, B.; Beland, F.; Cartier dit Moulin, C.; Bonneviot, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 611.
- Phillip, E. S.; Catlow, C. R. A. *Chem. Commun.* **1997**, *19*, 1881.
- Crocker, M.; Herold, R. H. M.; Orpen, A. G.; Overgaag, M. T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3791.
- Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- Tsuzuki, S.; Luthi, H. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3949.
- Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508.
- Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756.
- Sauer, J. In *Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena*, Eds.: Pacchioni, G.; Bagus, P. S.; Parmigiani, F., Plenum Press, New York, **1992**, pp. 533~550.
- Yuan, S. P.; Wang, J. G.; Li, Y. W.; Peng, S. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 267.
- Namuangruk, S.; Khongpracha, P.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25950.
- Wu, G.-J.; Wang, X.; Yu, A.-M.; Wang, G.-C.; Yang, Y.-L.; Zhang, F.-X.; Guan, N.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 2403 (in Chinese). (武光军, 王鑫, 于爱敏, 王贵昌, 杨雅莉, 章福祥, 关乃佳, 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 2403.)
- Liu, Z.; Davis, R. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1253.

- 37 Sandstrom, D. R.; Lytle, F. W.; Wei, P. S. P.; Greeger, R. B.; Wong, J.; Schultz, P. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, *41*, 201.
- 38 Jiang, Y.-S.; Yang, W.-S. *Electronic Processes in Chemistry*, Science Press, Beijing, **2004**, pp. 128~135 (in Chinese).
(姜月顺, 杨文胜, 化学中的电子过程, 科学出版社, 北京, **2004**, pp. 128~135.)
- 39 Zhao, L.; Wang, D.-X.; Gao, J.-S.; Xu, C.-M. *Chin. J. Catal.* **2005**, *26*, 15 (in Chinese).
(赵亮, 王大喜, 高金森, 徐春明, 催化学报, **2005**, *26*, 15.)
- 40 Wang, H.; Zhai, G.-H.; Ran, X.-Q.; Shi, Q.-Z.; Wen, Z.-Y.; Luo, R.-Y.; Yang, Y.-Q. *J. Inorg. Mater.* **2001**, *16*, 230 (in Chinese).
(王惠, 翟高红, 冉新权, 史启祯, 文振翼, 罗瑞盈, 杨延清, 无机材料学报, **2001**, *16*, 230.)
- 41 Xie, Y.-C.; Shao, M.-C. *Structure Chemistry*, People's Education Press, Beijing, **1979**, p. 141 (in Chinese).
(谢有畅, 邵美成, 结构化学, 人民教育出版社, 北京, **1979**, p. 141.)
- 42 Zhou, Y.-S.; Fan, X.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*, 1266 (in Chinese).
(周亚松, 范小虎, 高等学校化学学报, **2003**, *24*, 1266.)

(A0908271 Li, L.)