

CO 和 CH₃O 在 Cu₂O(111) 表面吸附特性及共吸附的理论研究

章日光, 郑华艳, 王宝俊, 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 基于密度泛函理论, 采用广义梯度近似方法结合周期平板模型, 对 Cu₂O(111) 非极性表面上 CO 和 CH₃O 的吸附和共吸附进行了系统的研究. 计算了 CO 以 4 种吸附模式和 CH₃O 以 O 端在 Cu₂O(111) 表面上的吸附, 通过对不同吸附位置的吸附能、几何构型参数和 Mulliken 电荷的计算和比较发现, Cu₂O(111) 表面上配位未饱和铜离子(Cu_{CUS})为 CO 的活性吸附位; 配位饱和铜离子(Cu_{CSA})为 CH₃O 的活性吸附位. CO 和 CH₃O 吸附于 Cu₂O(111) 表面后, 表面弛豫现象明显改善. CO 和 CH₃O 与 Cu₂O(111) 表面能够形成共吸附体系, CO 和 CH₃O 之间的相互作用力达到 75.89 kJ/mol, 为典型的化学作用, 有助于促进 CO 和 CH₃O 反应形成表面物种 CH₃OCO, 计算结果与实验事实一致.

关键词 CO; CH₃O; Cu₂O(111) 表面; 吸附; 密度泛函理论

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)06-1246-06

探讨小分子与固体催化剂表面之间的相互作用对基础研究和工业应用都是极其重要的^[1]. 工业上铜系催化剂被广泛应用^[2~5], 而 Cu⁺ 被认为是催化活性中心^[1,6]. King 等^[7] 采用 Cu₂O 和 HY 分子筛 LZ-20 混合物在无水条件下制备出无氯 Cu₂O/LZ-20M 催化剂, 实验结果表明, 其对甲醇氧化羰基化反应具有一定的催化活性. 本课题组^[8] 曾将 Cu(CH₃COO)₂ 浸渍在活性炭(AC)上, 直接热解制备了无氯负载型 Cu₂O/AC 催化剂, 对甲醇氧化羰基化表现出较好的催化活性, 且催化剂的微观结构表征确定了催化剂负载单一组分 Cu₂O 是催化活性物种. 同时, Anderson 等^[9~11] 和 Bell 等^[12] 对甲醇氧化羰基化反应的研究认为, CH₃OH 在有 O₂ 条件下容易解离为 CH₃O 而大量吸附于催化剂表面上, 其后吸附的 CO 和 CH₃O 相互作用, CO 插入 CH₃O 形成羰基甲氧基 CH₃OCO, 生成的 CH₃OCO 与 CH₃O 作用形成产物碳酸二甲酯(DMC), 其中 CO 与 CH₃O 相互作用发生的插入反应是整个反应的速控步骤. 由此可见, 反应中 CO 和 CH₃O 存在于催化剂表面上, 且 CO 和 CH₃O 在催化剂表面上的吸附、共吸附构型以及二者之间的相互作用对整个反应的顺利进行至关重要. 然而, 由于实验中 Cu₂O 催化剂的复杂性和实验表征手段的局限性, 要从实验上具体给出甲醇氧化羰基化反应中, CO 和 CH₃O 在催化剂 Cu₂O 表面作用的活性位置、CO 和 CH₃O 在 Cu₂O 表面的相互作用以及吸附对 Cu₂O 表面结构的影响等均较为困难.

用理论计算研究 Cu₂O 表面与吸附小分子(如 NO, CO, H₂O 等)的作用有助于进一步表征 Cu₂O 的表面结构及加深对含铜催化剂催化机理的认识^[13]. 目前, 理论上对 CO 在 Cu₂O 表面的吸附研究已有大量的文献报道^[14~17], 文献[18]研究了 CH₃O 在 CuCl(111) 表面的吸附. 而关于 CH₃O 在 Cu₂O 表面上的吸附以及 CO 和 CH₃O 在 Cu₂O 表面上的共吸附及相互作用的研究, 目前实验和理论计算还未见报道. 本文采用广义梯度近似密度泛函理论(DFT-GGA)计算方法并结合周期平板模型, 研究了 CO 和 CH₃O 在 Cu₂O(111) 表面的单独吸附和共吸附行为, 并计算稳定吸附构型下吸附分子对 Cu₂O(111) 表面结构的影响, 为甲醇氧化羰基化反应中 CO 和 CH₃O 与催化剂表面作用方式以及表面吸附分子间的相互作用提供了重要的信息.

收稿日期: 2009-09-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20906066, 20976113, 20976115)和国家“九七三”计划项目(批准号: 2005CB221204)资助.

联系人简介: 李 忠, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事一碳化学研究. E-mail: lizhong@tyut.edu.cn

1 模型和计算方法

Cu₂O 为体心立方结构^[19], Cu—O 间距为 0.1849 nm^[13]. Cu₂O(111) 完整表面为非极性表面, 含有 4 种不同类型的原子, 分别为 (A) Cu_{CUS}, Cu_{CSA}, O_{SUF} 和 O_{SUB} (图 1). 其中, Cu_{CUS} 是表面上配位未饱和的铜原子, Cu_{CSA} 是配位饱和铜原子; O_{SUF} 是表层的氧原子, O_{SUB} 为次表层的氧原子. 计算选取 Cu₂O(111)-1 × 1 六层平板厚度来讨论 CO 的 C 端和 O 端及 CH₃O 的 O 端在 Cu₂O(111) 表面的不同吸附位置的吸附情况. 考虑表面弛豫对 CO 和 CH₃O 吸附的影响, 计算时最下面三层原子固定在体相位置, 上面三层原子及吸附小分子原子坐标完全放开. 为满足 DFT 计算所要求的周期性边界条件, 用一定厚度的真空层将各超胞隔开, 相邻两层平板间的真空层厚度为 1 nm, 以确保平板间的分子间相互作用足够小.

计算采用 BLYP 泛函. Cu 原子内层电子由有效核电势 (ECP) 代替, 波函数采用 DNP (Double Numerical Polarization) 基组, C 和 O 原子采用全电子基组^[18]. Brillouinzone 积分的 Monkhorst-Pack 网络参数采用 Medium, Smearing 设为 13.1275 kJ/mol; 结构优化以能量、位移和力收敛为判据, 收敛阈分别为 2×10^{-5} a. u., 5×10^{-4} nm 和 4×10^{-3} Ry/a. u.. 所有 DFT 计算均在 Materials Studio 4.0 软件包中的 Dmol³ 模块上完成^[20~22]. CO 和 CH₃O 在 Cu₂O(111) 表面的吸附能定义为 $E_{\text{Ads}} = (E_{\text{mol}} + E_{\text{surface}}) - E_{(\text{mol} + \text{surface})}$, 式中, $E_{(\text{mol} + \text{surface})}$ 表示吸附后整个体系的总能量, E_{mol} 和 E_{surface} 分别表示吸附前自由 CO 或 CH₃O 和底物 Cu₂O(111) 的能量, E_{Ads} 表示吸附体系的吸附能. E_{Ads} 值越大, 吸附体系稳定性越强; E_{Ads} 值越小, 吸附体系稳定性越弱.

2 结果与讨论

2.1 计算方法的选择

采用 GGA-BLYP 方法计算得到的 CO 分子键长、键裂解能和振动频率列于表 1. 由表 1 可见, GGA-BLYP 的计算值接近实验值. 同样, 对 Cu₂O 晶胞结构进行了优化, 优化后的晶格常数为 0.4430 nm, 与实验值 (0.4270 nm^[16]) 相近. 说明本文选择的 GGA-BLYP 方法及相关参数是可靠的.

2.2 CO/Cu₂O(111) 吸附

对于 CO 在 Cu₂O(111) 表面的吸附, 目前文献 [15~18] 仅考虑了 CO 分子的 C 端和 O 端吸附, 且结果表明 C 端吸附远强于 O 端吸附. 本文主要计算 CO 分子以 C 端吸附模式 (M1), M1 是 CO 分子以 C 端垂直吸附在 Cu₂O(111) 面上不同吸附位; 同时考虑了二齿配位 (η^2 -C, O) 吸附在 Cu₂O(111) 表面的 Cu_{CUS} 和 Cu_{CSA} 原子上的吸附模式 (M2~M4), M2~M4 的初始构型均保持 CO 分子平行于 Cu₂O(111) 表面, 其中, M2 为 CO 中 C 与 Cu_{CSA} 和 O 与 Cu_{CSA} 的结合; M3 为 C 与 Cu_{CUS} 和 O 与 Cu_{CSA} 的结合; M4 为 C 与 Cu_{CSA} 和 O 与 Cu_{CUS} 的结合. 几种典型的吸附方式如图 2 所示. M1 吸附模式在不同吸附位的稳定构型 C—O 键长 ($d_{\text{C-O}}$)、C 原子与吸附位的距离 ($d_{\text{C-X}}$)、CO 分子与吸附位原子的键角 (α)、吸附能 (E_{Ads}) 和吸附后 CO 的净电荷 (q_{CO}) 列于表 2.

从表 2 中 CO 吸附在 Cu_{CUS} 位置的几何构型参数可以看出, CO 以 C 端向下同 Cu_{CUS} 垂直作用 ($\alpha = 179.10^\circ$), 吸附距离 (C—Cu_{CUS}) 长为 0.1841 nm, C—O 键长为 0.1148 nm, 吸附能达到 162.37 kJ/mol, 远大于 40 kJ/mol, 为典型的化学吸附. 可见 CO 以 C 端向下在 Cu_{CUS} 位的吸附能力最强, 吸附构型最稳定, 文献 [15~18] 也认为 CO 以 C 端向下在 Cu_{CUS} 位的吸附最稳定. 与其它吸附位相比, Cu_{CUS} 位电荷转

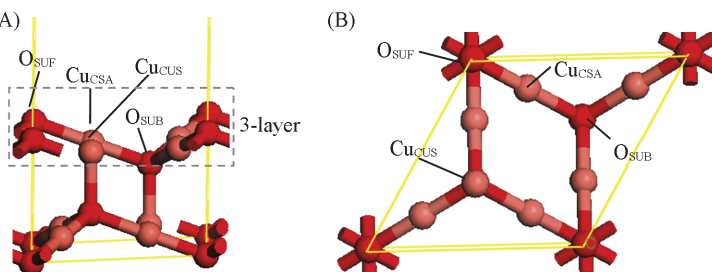


Fig. 1 Adsorption active site of Cu₂O(111) surface

(A) Side view; (B) top view.

Table 1 Bond length (d), bond dissociation energy (BDE) and stretching frequency (ν) for free CO molecule

Method	$d_{\text{C-O}}/\text{nm}$	BDE/(kJ · mol ⁻¹)	$\nu_{\text{C-O}}/\text{cm}^{-1}$
GGA-BLYP	0.1143	1091.24	2128
Expt.	0.1128 ^[23]	1076.38 ± 0.67 ^[24]	2138 ^[25]

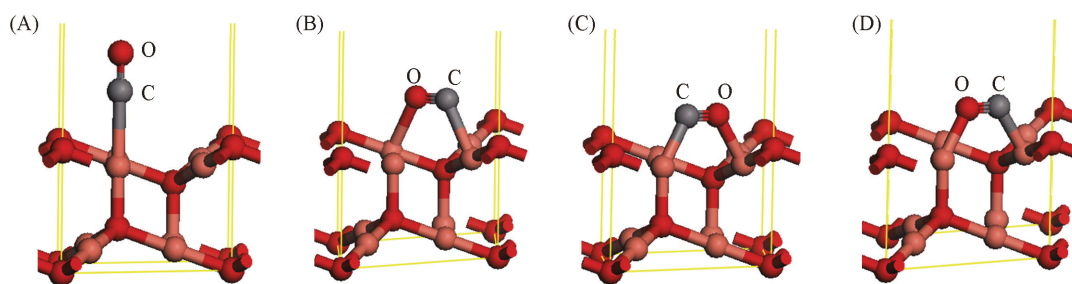


Fig. 2 Different adsorption model of CO on $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ surface

(A) M1; (B) M2; (C) M3; (D) M4.

Table 2 Predicted geometrical parameter, the adsorption energies and CO net charge for M1 adsorption model at the four selected sites*

Adsorption site	$d_{\text{C-X}}/\text{nm}$	$d_{\text{C-O}}/\text{nm}$	$\alpha/(\text{°})$	q_{CO}	$E_{\text{Ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Cu_{CUS}	0.1841	0.1148	179.10	0.386	162.37
Cu_{CSA}	0.1865	0.1152	176.70	0.297	56.79
O_{SUF}	0.3205	0.1142	98.96	-0.009	60.48
O_{SUB}	0.3869	0.1153	118.98	0.356	75.61

* $d_{\text{C-O}}$, $d_{\text{C-X}}$, α and q_{CO} stand for the C—O bond length, the adsorbed distances, the angle between adsorbed site and CO molecule and the net charge of CO after adsorption.

移最多, 为 0.386 个电子, 吸附过程中转移的电荷越多, 吸附键越强, 吸附越稳定, 与吸附能结果相一致. CO 吸附在 Cu_{CUS} 位后使 C—O 键长(0.1148 nm)相对于自由 CO 分子(0.1143 nm)明显增长, 吸附造成了 CO 的 C—O 键削弱, 有利于 CO 的进一步活化.

吸附模式 M2 ~ M4 几何优化后的构型如图 3 所示, M2 构型优化后 CO 分子远离 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面, C—O 键长仍为自由 CO 分子的键长 0.1143 nm, 吸附能 64.80 kJ/mol; M3 构型优化后, 稳定构型中 CO 分子仍然远离 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面, C—O 键长为 0.1144 nm, 几乎没有变化, 吸附能为 63.17 kJ/mol; 而 M4 构型优化后转化为 M1 吸附模式, CO 分子以 C 端吸附于 Cu_{CUS} 位, C—O 键长为 0.1149 nm, 吸附能为 160.49 kJ/mol. 由此可见, CO 以 C 端向下在 Cu_{CUS} 位的吸附能力最强, 吸附构型最稳定, 是 CO 在 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面最有利的吸附模式.

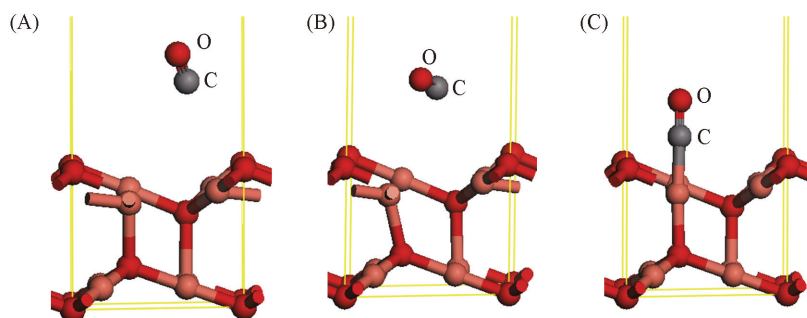


Fig. 3 M2—M4 adsorption model of CO on $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ surface after geometry optimization

(A) M2; (B) M3; (C) M4.

2.3 $\text{CH}_3\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 吸附

CH_3O 吸附在 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面时, 考虑了配位未饱和的 O 原子以 O 端向下吸附(O-down). 构型优化后, O_{SUF} 和 O_{SUB} 位的吸附模式均转化为 Cu_{CUS} 位吸附模式, 两种吸附模式的吸附能和平衡几何构型参数与 Cu_{CUS} 位十分接近. 即 CH_3O 在 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面仅存在 Cu_{CUS} 和 Cu_{CSA} 位上的两种吸附模式, 表 3 给出了 CH_3O 在这两个吸附位上的稳定构型的 $d_{\text{C-O}}$, $d_{\text{Cu-O}}$, α , E_{Ads} 和吸附后 CH_3O 的净电荷($q_{\text{CH}_3\text{O}}$).

从表 3 可以看出, CH_3O 在 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面的吸附距离 $\text{Cu}_{\text{CSA}}-\text{O}$ 为 0.1920 nm, 而 $\text{Cu}_{\text{CUS}}-\text{O}$ 距离为 0.1832 nm, 依据吸附分子与底物的距离越短, 吸附能力应该越强, 可以初步推断 Cu_{CSA} 位的吸附能小于 Cu_{CUS} 位的吸附能, 然而计算结果却表明 Cu_{CSA} 位的吸附能(244.28 kJ/mol)大于 Cu_{CUS} 位的吸附能

Table 3 Geometrical parameter, the adsorption energies and CO net charge at the adsorption sites

Adsorption site	$d_{\text{Cu-O}}/\text{nm}$	$d_{\text{C-O}}/\text{nm}$	$\alpha/(^{\circ})$	$q_{\text{CH}_3\text{O}}$	$E_{\text{Ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Cu _{CUS}	0.1832	0.1428	128.46	-0.222	238.96
Cu _{CSA}	0.1920	0.1442	118.84	-0.259	244.28

(238.96 kJ/mol), 不是通常认为的 Cu_{CUS} 位. 因此, 分析了 CH₃O 在 Cu_{CSA} 位的吸附构型(图 4). 由图 4 可见, 优化前 CH₃O 位于 Cu₂O(111) 表面的 Cu_{CSA} 位, 构型优化后 CH₃O 中的 O 原子与 Cu_{CUS} 原子和 2 个 Cu_{CSA} 原子均发生作用, 且位于 3 个原子的中心位置附近. 此吸附位置表明 CH₃O 在 Cu_{CSA} 位吸附时, Cu_{CSA} 位邻近的 Cu 原子可能对其吸附作用有较大的贡献, 容易导致吸附体系电荷转移量的增加. CH₃O 的净电荷显示 Cu_{CUS} 位转移 0.222 个电子, 而 Cu_{CSA} 位转移 0.259 个电子, 进一步说明了 Cu_{CSA} 位邻近的 Cu 原子对其吸附作用的贡献. 这一结论与文献[21]中报道的单个 O 原子吸附在 Cu₂O(111) 表面的 Cu_{CSA} 位构型最稳定相吻合.

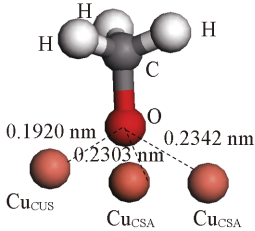


Fig. 4 Optimized configuration of atomic O coordinated of CH₃O at Cu_{CSA} site

2.4 CO 和 CH₃O 吸附特性对 Cu₂O(111) 表面结构的影响

表面弛豫是固体表面存在的一种普遍现象, 所谓弛豫是指由于表面原子所处的配位环境与体相不同而导致表面原子沿垂直于表面方向的 z 坐标发生位移^[13]. 表 4 列出了 Cu₂O(111) 表面的 4 个不同吸附位沿 z 坐标、不同吸附位原子间的键长及三层空间的距离在弛豫前后的理论计算值以及 CO 吸附于 Cu_{CUS} 和 CH₃O 吸附于 Cu_{CSA} 位后的 Cu₂O(111) 表面对应的弛豫参数.

Table 4 Relative displacements of perfect surface after CO and CH₃O adsorption on Cu₂O(111) surface^a

Adsorption site	Before relaxation	Perfect surface		Perfect surface-CO		Perfect surface-OCH ₃	
		After relaxation	Change percent (%)	After relaxation	Change percent (%)	After relaxation	Change percent (%)
Cu _{CUS} ^b	0.2250	0.2312	2.76	0.2348	4.36	0.2351	4.49
Cu _{CSA} -1	0.2250	0.2523	12.13	0.2440	8.44	0.2514	11.73
Cu _{CSA} -2	0.2250	0.2517	11.87	0.2432	8.09	0.2432	8.09
Cu _{CSA} -3	0.2250	0.2538	12.80	0.2421	7.60	0.2529	12.40
O _{SUF}	0.2699	0.3045	12.82	0.2952	9.37	0.3003	11.26
O _{SUB}	0.1800	0.2011	11.72	0.1942	7.89	0.1993	10.72
Cu _{CUS} -O _{SUB}	0.1849	0.2022	9.36	0.1986	7.41	0.1952	5.57
O _{SUF} -Cu _{CSA}	0.1849	0.1863	0.76	0.1856	0.38	0.1859	0.54
O _{SUB} -Cu _{CSA} -1	0.1849	0.1898	2.65	0.1891	2.27	0.1928	4.27
O _{SUB} -Cu _{CSA} -2	0.1849	0.1900	2.76	0.1892	2.33	0.1896	2.54
O _{SUB} -Cu _{CSA} -3	0.1849	0.1902	2.87	0.1896	2.54	0.1928	4.27
3-layer(nm)	0.3698	0.4173	12.84	0.4044	9.36	0.4057	11.65

^a. The unit for atoms are in fractional coordination; ^b. the subscripts for adsorption site can be seen in Fig. 1.

由表 4 可见, 弛豫后在 Cu₂O(111) 表面上 4 个不同的吸附位中, 除了 Cu_{CUS} 位, 其余 3 个吸附位的 z 坐标值均有明显变化, 变化的大小顺序为: O_{SUF} > Cu_{CSA} > O_{SUB} > Cu_{CUS}, O_{SUF} 位沿 z 方向变化最为明显, 相对于没有考虑弛豫的 Cu₂O(111) 表面, z 坐标值变化了 12.82%. 相应地, 原子间的距离也发生了一定的变化, Cu_{CUS}-O_{SUB} 键长从 0.1849 nm 伸长到 0.2022 nm, 变化了 9.36%, 变化最明显; O_{SUB}-Cu_{CSA} 键长变化在 2.65% ~ 2.87% 范围内, 弛豫不是很大, 而 O_{SUF}-Cu_{CSA} 键长几乎没有变化. 为了确定吸附对三层空间(3-layer)弛豫的影响, 依据文献[13]定义的三层空间为包含有一层 Cu⁺ 和两层 O²⁻ 的电中性层, 其中 Cu⁺ 层夹杂在两层 O²⁻ 之间(如图 1 所示的 3-layer). 弛豫后, 三层空间的距离从 0.3698 nm 增加到 0.4173 nm, 变化了 12.84%, 导致表面不如弛豫前紧凑. 而文献[13]中报道 NO 在 Cu₂O(111) 表面吸附时, 表面弛豫不可忽略. 因此, CO 和 CH₃O 很难吸附在表面而不发生弛豫, 弛豫是固体表面的一种现象, 此计算结果也证实了研究 Cu₂O(111) 时需考虑表面弛豫现象.

同时,表4数据还表明,在 $\text{CO}/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 和 $\text{CH}_3\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 吸附体系中,除了配位未饱和 Cu_{CUS} 原子向表面外部运动外,其它类型的离子均向表面内部收缩了一定距离,原子间距离和三层空间的距离也明显降低,表面弛豫均比吸附前明显缓解.可以推断,由于 CO 和 CH_3O 的吸附补充了 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面悬键^[26],吸附后表面的弛豫现象明显改善.

综上分析, CO 吸附于 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面的 Cu_{CUS} 位和 CH_3O 吸附于 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 的 Cu_{CSA} 位的吸附能最大,吸附构型最稳定,均为典型的化学吸附,且吸附后 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面的弛豫现象明显改善.

2.5 $(\text{CO} + \text{CH}_3\text{O})/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 共吸附

将吸附物 CO 和 CH_3O 分别放在各自的最稳定吸附位,研究 $(\text{CO} + \text{CH}_3\text{O})/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 共吸附体系,几何优化后的共吸附构型如图5所示,相应的(A)平衡结构参数列于表5.

共吸附体系中 CO 和 CH_3O 的相互作用力可以通过以下公式^[27]得到,其数值大小可以表示发生相互作用的强弱: $E_{\text{int}} = E_{\text{Ads}}(\text{CO}) + E_{\text{Ads}}(\text{CH}_3\text{O}) - E_{\text{Cads}}(\text{CO} + \text{CH}_3\text{O})$,式中, E_{int} 表示 CO 和 CH_3O 的相互作用力; $E_{\text{Ads}}(\text{CO})$ 表示共吸附体系中不考虑 CH_3O 时, CO 与 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 的吸附能;同理, $E_{\text{Ads}}(\text{CH}_3\text{O})$ 表示共吸附体系中 CH_3O 与 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 的吸附能; $E_{\text{Cads}}(\text{CO} + \text{CH}_3\text{O})$ 表示共吸附体系中 CO 和 CH_3O 与 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 的共吸附能. E_{int} 值大,共吸附体系中 CO 和 CH_3O 相互作用强;反之, CO 和 CH_3O 的相互作用弱,计算结果列于表5.

从表5数据可见,共吸附体系中吸附分子 CO 和 CH_3O 与衬底 Cu 原子的距离分别从0.1841和0.1920 nm增大到0.1888和0.2123 nm,表明 CO 和 CH_3O 与底物 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面的吸附能减小.吸附能计算结果也显示共吸附体系中 CO 和 CH_3O 与 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面的吸附能121.51和207.89 kJ/mol比单独吸附时的162.37和244.28 kJ/mol减小.共吸附时, CH_3O 与 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 的吸附能减少,表明共吸附使 CO 插入 $\text{Cu}-\text{OCH}_3$ 形成 CH_3OCO 相对容易.同时,共吸附后 CO 的 $\text{C}-\text{O}$ 键长0.1153 nm比单独吸附时的0.1148 nm增大,表明 CO 的 $\text{C}-\text{O}$ 键强度被削弱, CO 分子被活化;共吸附对 CH_3O 中的 $\text{C}-\text{O}$ 键长没有影响.共吸附体系中 CO 和 CH_3O 的相互作用力达到75.89 kJ/mol,远大于40.0 kJ/mol,说明 CH_3O 与 CO 的作用很强,达到了化学作用的强度,有助于表面物种 CH_3OCO 的形成.文献[12,28]的动力学研究结果数据表明,在 $\text{Cu}-\text{Y}$ 分子筛催化剂作用下, CH_3O 容易与 CO 相互作用形成 CH_3OCOOH .表5中净电荷数据表明,共吸附体系中 CO 和 CH_3O 的电荷转移量均比单独吸附时减少,电荷转移量的减少表明共吸附体系中 CO 和 CH_3O 与 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 表面的作用力减弱,与吸附距离和吸附能计算结果相一致.

Table 5 Comparison of theoretical calculation results between $(\text{CO} + \text{CH}_3\text{O})/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ co-adsorption and $\text{CO}/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ as well as $\text{CH}_3\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ single adsorption

System		$d_{\text{Cu}-\text{X}}/\text{nm}$	$d_{\text{C}-\text{O}}/\text{nm}$	$\alpha/(\circ)$	Net charge	$E_{\text{Ads}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{Cads}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{int}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Co-adsorption	CO	0.1888	0.1153	165.33	0.327	121.51	253.51	75.89
	CH_3O	0.2123	0.1442	128.88	-0.257	207.89		
Single adsorption	CO	0.1841	0.1148	179.10	0.386	162.37	—	—
	CH_3O	0.1920	0.1442	118.84	-0.259	244.28	—	—

参 考 文 献

- [1] WANG Xia(王霞), CHEN Wen-Kai(陈文凯), SUN Bao-Zhen(孙宝珍), LU Chun-Mei(陆春梅). Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J], 2007, **23**(5): 807—812
- [2] Didziulis S. V., Butcher K. D., Cohen S. L., Solomon E. I. J. Am. Chem. Soc. [J], 1989, **111**(18): 7110—7123
- [3] Solomon E. I., Jones P. M., May J. A. Chem. Rev. [J], 1993, **93**(8): 2623—2644

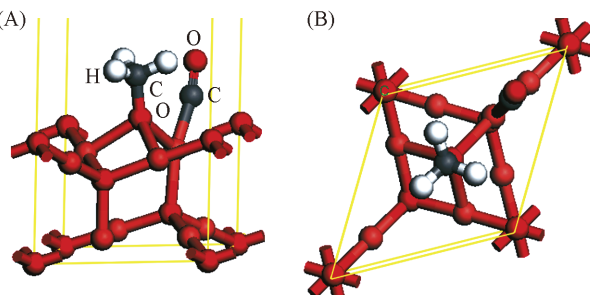


Fig. 5 Optimized co-adsorbed structure of CO and CH_3O over $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ surface

(A) Side view; (B) top view.

- [4] Vissokov G. P. . Catal. Today [J], 2004, **89**(1/2): 213—221
- [5] Vissokov G. P. . Catal. Today [J], 2004, **89**(1/2): 223—231
- [6] Jia M. J. , Zhang W. X. , Wu T. H. . J. Mol. Catal. A [J], 2002, **185**(1/2): 151—157
- [7] King S. T. . J. Catal. [J], 1996, **161**(2): 530—538
- [8] LI Zhong(李忠), WEN Chun-Mei(文春梅), WANG Rui-Yu(王瑞玉), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), XIE Ke-Chang(谢克昌). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2009, **30**(10): 2024—2031
- [9] Anderson S. A. , Manthata S. , Root T. W. . Appl. Catal. A: Gen. [J], 2005, **280**(2): 117—124
- [10] Anderson S. A. , Root T. W. . J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 2004, **220**(2): 247—255
- [11] Anderson S. A. , Root T. W. . J. Catal. [J], 2003, **217**(2): 396—405
- [12] Zhang Y. H. , Bell A. T. . J. Catal. [J], 2008, **255**(2): 153—161
- [13] SUN Bao-Zhen(孙宝珍), CHEN Wen-Kai(陈文凯), LIU Shu-Hong(刘书红), CAO Mei-Juan(曹梅娟), LU Chun-Hai(陆春海), XU Ying(许莹). Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报) [J], 2006, **22**(7): 1215—1221
- [14] TIAN Yang-Chao(田扬超), DUAN Yu-Hua(段玉华), LI Jun-Qing(李俊清), FU Yi-Lu(伏羲路). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报) [J], 1994, **7**(3): 248—253
- [15] Casarin M. , Maccato C. , Vittadini A. . Chem. Phys. Lett. [J], 1997, **280**(1/2): 53—58
- [16] Thomas B. , Gianfranco P. . Surf. Sci. [J], 2007, **373**(1—3): 21—32
- [17] Casarin M. , Vittadini A. . Surf. Sci. [J], 1997, **387**(1—3): 1079—1084
- [18] Wang X. , Chen W. K. , Lu C. H. . Appl. Surf. Sci. [J], 2008, **254**: 4421—4431
- [19] Evans R. C. . An Introduction to Crystal Chemistry(结晶化学导论) [M], Beijing: People's Education Press, **1983**: 137
- [20] Delley B. . J. Chem. Phys. [J], 1990, **92**(1): 508—517
- [21] Delley B. . J. Chem. Phys. [J], 2000, **113**(18): 7756—7764
- [22] Delley B. . J. Chem. Phys. [J], 1990, **100**(15): 6107—6110
- [23] SHAO Ju-Xiang(邵菊香), CHEN Xin-Lu(程新路), YANG Xiang-Dong(杨向东), ZHANG Fang-Pei(张芳沛), GE Su-Hong(葛素红). J. At. Mol. Phys. (原子与分子物理学报) [J], 2006, **23**(1): 80—84
- [24] LUO Yu-Ran(罗渝然). Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds(化学键能数据手册) [M], Beijing: Science Press, **2005**: 209
- [25] Sun B. Z. , Chen W. K. , Li Y. , Lu C. H. . Chinese J. Struct. Chem. [J], 2009, **28**(3): 311—314
- [26] XUE Yan-Bing(薛严冰), TANG Zhen-An(唐祯安). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2009, **30**(3): 583—587
- [27] Liu Z. P. , Hu P. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 12596—12604
- [28] Zheng X. B. , Bell A. T. . J. Phys. Chem. C [J], 2008, **112**: 5043—5047

Theoretical Study on the Properties of CO and CH₃O Adsorption on Cu₂O(111) Surface and Co-adsorption

ZHANG Ri-Guang, ZHENG Hua-Yan, WANG Bao-Jun, LI Zhong*

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

Abstract Based on density functional theory in the generalized gradient approximation, together with periodic slab model, CO and CH₃O adsorption and co-adsorption on Cu₂O(111) non-polar surface were systematically investigated. Four molecular orientations of CO and O-down orientation of CH₃O over different adsorption sites, Cu_{CUS}, Cu_{CSA}, O_{SUF} and O_{SUB} of the Cu₂O(111) surface were considered. The adsorption energy, geometrical parameter and Mulliken charge indicate that Cu_{CUS} is the active site for CO adsorption, Cu_{CSA} is the active site for CH₃O adsorption. CO and CH₃O adsorption mode improves the relaxation of Cu₂O(111) surface. In co-adsorption system, the interaction between CO and CH₃O is 75.89 kJ/mol, which help to product CH₃OCO, the calculated results are in agreement with experimental facts.

Keywords Carbon monoxide; Methoxide; Cu₂O(111) surface; Adsorption; Density functional theory

(Ed. : Y, I, Z)