doi: 10.7503/cjcu20140426

甲醇氧化羰基化反应中 CO 和 CH₃O 在 CuCl(111) 表面上吸附作用的理论研究

郑华艳,章日光,李 忠

(太原理工大学,煤科学与技术教育部与山西省重点实验室,太原 030024)

摘要 基于密度泛函理论方法,采用广义梯度近似方法结合周期平板模型,对甲醇氧化羰基化反应中 CuCl (111)表面上 CO和 CH₃O 的吸附、共吸附及 CH₃OCO 的吸附进行了系统研究,探讨了 CO和 CH₃O 反应生成 CH₃OCO 以及 CH₃OCO和 CH₃O 反应生成碳酸二甲酯(DMC)的动力学特性. 计算结果表明,在 CuCl(111)表面的共吸附体系中,CO和 CH₃O 之间的相互作用力比自由态的 CO和 CH₃O 之间的作用力大; CO和 CH₃O 反应生成 CH₃OCO 为整个甲醇氧化羰基化反应的速控步骤,活化能为 113.19 kJ/mol,计算结果与实验结果一致.

关键词 氯化亚铜; 一氧化碳(CO); 甲醇盐(CH₃O); 共吸附; 密度泛函理论; 甲醇氧化羰基化反应 中图分类号 0643 文献标志码 A

探讨小分子与固体催化剂表面的相互作用,对于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于许多化学反应中^[2~6],而 Cu⁺被认为是催化活性的中心^[1,7].CuCl 可用作甲 醇氧化羰基化反应合成碳酸二甲酯(Dimethyl carbonate,DMC)的活性催化剂^[8~14].Anderson等^[15~17] 和 Bell 等^[18]的实验研究表明,CH₃OH 在 O₂存在下容易解离为 CH₃O,并吸附于催化剂表面上;CO 与 CH₃O 相互作用形成羰基甲氧基 CH₃OCO;CH₃OCO 与 CH₃O 作用形成产物 DMC.其中,CO 与 CH₃O 反应形成 CH₃OCO 是整个 DMC 合成反应的速控步骤.因此,CO 和 CH₃O 在催化剂表面上的吸附和共 吸附相互作用及二者之间的反应机理对于整个甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应研究起到了重要作用.

由于负载铜催化剂结构相当复杂,而且表征手段也存在局限性,要从实验上给出 CO 和 CH₃O 在 催化剂表面的吸附位点、吸附构型及相互作用机理较为困难.而理论计算不仅可以获得催化剂的结构 和表面性质等信息,还可以获得催化剂与反应物分子之间的相互作用、反应机理等信息和数据^[19-24]. Bell 等^[22]采用密度泛函理论方法研究了 Cu-Y 簇模型中单个原子 Cu 上的 OH 和 CH₃O 与 CO 的作用, 给出了反应的动力学数据. Chen 等^[23]采用密度泛函理论方法研究了 CH₃OH 在 CuCl(111) 面上 O₂ 作 用下的吸附解离,结果表明,CH₃OH 在 O₂ 作用下容易生成 CH₃O,同时给出 CO 和 CH₃O 单独吸附在 CuCl(111) 面上的稳定位点.本文采用密度泛函理论(DFT),结合周期平板模型方法,系统研究了 CO 和 CH₃O 在 CuCl(111) 表面上的吸附和共吸附行为,探讨了 CO 和 CH₃O 在 CuCl(111) 表面上的反应机 理,为进一步实验研究甲醇氧化羰基化反应中小分子在固体催化剂表面的吸附及反应机理提供了理论 依据.

1 模型和计算方法

1.1 计算模型

CuCl 属于面心立方构型^[24 25],在体相中,Cu和Cl均采取四面体配位形式.CuCl(111)面上有顶位(Top)、桥位(Bridge)、穴位(Hollow)及氯位(Cl-site)4种吸附模式^[23].其中,顶位和氯位分别指吸附分子位于表面上的Cu原子和第一层Cl原子上方,桥位指吸附分子位于表面2个Cu原子之间,穴位

收稿日期: 2014-05-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21276169, 21276003 和 21106092) 资助.

联系人简介: 章日光,男,博士,教授,主要从事多相催化基础理论研究. E-mail: zhangriguang@ tyut.edu.cn



指吸附分子位于第二层 Cl 原子上方,具体的吸附位置如图1所示.

Fig. 1 CuCl(111) -[2 × 2] supercell

(A) Side view; (B) top view. Green balls represent Cl atoms , orange balls represent Cu atoms.

选取周期性 CuCl(111) -[2×2]的6 层平板模型,为满足 DFT 计算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2 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. 实验结果表明,CuCl(111) 表面不发生表面弛豫和重构^[26 27],故本文构型优化时底物全部 固定. 陈文凯等^[1 23 24 28]采用相同的平板模型且固定底物的方法,研究了 Cl₂,CH₃OH 和 CH₃O,O₂ 和 O 及 NO 在 CuCl(111) 表面的吸附和解离情况.

1.2 计算方法

计算采用广义梯度近似 GGA 方法, 泛函形式 BLYP. 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,其它原子采用全电子基组^[23]. CO 分子设为单重态, CH₃O和 CH₃OCO 设为二重态, Brillouinzone 积分的 Monkhorst-Pack 网络参数采用: Medium, Smearing 设为 0.005 Ha; 结构优化以能量、位移和力收敛为判据,收敛阀分别为 2×10^{-5} a. u. $, 5 \times 10^{-4}$ nm 和 4×10^{-2} a. u. /nm. 所有 DFT 计算均采用 Materials Studio 4.0 软件包中的 Dmol³模块在 HP Proliant DL 服务器上完成^[29-31].

采用 GGA-BLYP 方法计算得到 CO 分子的键长、键裂解能和伸缩振动频率,结果列于表 1. 可见, 计算结果与实验值非常接近.对 CuCl 的晶体结构进行优化,优化后晶格常数 *a* = 0. 5602 nm,比实验值 0. 5406 nm^[24 27]略大.表明本文选择的计算方法是可靠的.

Method	<i>R</i> (C—O) /nm	BDE/(kJ • mol $^{-1}$)	v(C—O) /cm ⁻¹
GGA-BLYP	0.1143	1091.24	2128
Expt.	0.1128 ^[32]	$1076.38 \pm 0.67^{[33]}$	2138 ^[34]

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

为了确定吸附分子在 CuCl(111) 表面的稳定吸附位置,计算了吸附物种在表面不同吸附位置的吸 附能.吸附能定义为 $E_{ads} = (E_{mol} + E_{sub}) - E_c$,其中, E_c 为吸附后整个体系的总能量, E_{mol} 和 E_{sub} 分别为 吸附前自由分子和底物的能量. E_{ads} 值越大表明吸附体系稳定性越强.

2 结果与讨论

2.1 CO/CuCl(111) 吸附

对于 CO 在 CuCl(111) 表面上的吸附,考虑 C 端和 O 端 2 种吸附模式^[23],不同吸附模式下的几何 构型参数、Mulliken 电荷和吸附能列于表 2.

表2结果表明,CO以O端吸附在CuCl(111)表面4个不同吸附位时,CO均远离CuCl(111)表面, 其中,CO在桥位吸附模式构型优化后,CO迁移到穴位,其吸附能和平衡几何构型参数与穴位吸附模 式构型优化后十分接近,即CO在桥位的稳定吸附构型不稳定,其容易转化为穴位的稳定构型.因此, CO只能吸附在CuCl(111)表面上的3个吸附位(顶位、氯位和穴位),吸附能分别为11.23,10.90和 11.14 kJ/mol,远远小于40 kJ/mol,仅为弱的物理吸附.而CO以C端吸附时,氯位和桥位吸附模式分 别转化为顶位和穴位吸附模式,即C端吸附时仅有2个可选择的吸附位点:顶位和穴位.对于同一吸 附位,C端吸附要远比O端吸附更稳定,顶位吸附最强,吸附能为84.47 kJ/mol,为化学吸附,计算结 果与实验值^[27]非常接近.穴位吸附能仅为18.97 kJ/mol,为物理吸附.CO以C端吸附于CuCl(111)表 面顶位后C—O键长为0.1153 nm,比自由CO分子键长0.1143 nm稍大,可见,CO在CuCl(111)表面 顶位的吸附导致CO中C—O键强度削弱,利于CO活化.同时,吸附后顶位的CO净电荷为0.079e, 说明电子由CO流向Cu原子.因此,CO以C端吸附在顶位的吸附模式在能量上最为有利,为稳定的 吸附构型[如图2(A)],与文献[23]报道的CO在顶位吸附构型最稳定相一致.

 $R(Cu=O) / \angle C=O=Cl(Cu) / \angle O=C=Cu(Cl) /$ R(C-O) / R(Cu—C) / $E_{\rm ads}$ / Mode Site q(CO) (°) nm nm nm (°) (kJ • mol ⁻¹) CO(O-down) Top 0.1145 0.3905 179.72 -0.00511.23 Cl-site 0.1145 0.4383 179.52 -0.005 10.90 Hollow 0.1146 0.4135 179.82 -0.005 11.14 0.4152 174.94 -0.004 11.12 Bridge 0.1145 CO(C-down) Top 0.1153 0.1905 172.50 0.079 84.47

Table 2 Predicted geometrical parameter, adsorption energies and Mulliken charge at four selected sites



Fig. 2 Optimized structure of CO, CH₃O and CH₃OCO at the top site of CuCl(111) surface

(A) CO; (B) CH_3O ; (C) CH_3OCO . Green balls represent Cl atoms, orange balls represent Cu atoms, grey balls represent C atoms, white balls represent H atom, red balls represent O atoms.

2.2 CH₃O/CuCl(111) 吸附

CH₃O 在不同吸附位的吸附主要考虑 O 端向下吸附^[23].构型优化后的结果表明,氯位和桥位吸附 模式均转化为穴位吸附,且 2 种吸附模式的吸附能、Mulliken 电荷和平衡几何构型参数与穴位都十分 接近.即 O 端吸附时仅有顶位和穴位 2 个可选择的吸附位置.表 3 列出了 CH₃O 在顶位和穴位的相关 计算结果.表 3 结果表明,穴位吸附能达到 218.02 kJ/mol,在能量上最为有利,为稳定的吸附构型 [图 2(B)],此计算结果与文献 [23]结果一致.构型优化后 CH₃O 中的 O 原子位于穴位 3 个 Cu 原子的中 心位置附近,与 3 个 Cu 原子均发生作用,易导致吸附体系电荷转移量的增加.Mulliken 电荷显示,底 物与 CH₃O 之间转移了 0.423 个电子,而顶位转移了 0.380 个电子,底物和吸附分子之间转移的电荷 越多,吸附键越强,吸附越稳定,且 CH₃O 所带净电荷为负,说明电子由 Cu 原子流向 CH₃O.吸附能计 算结果与 Mulliken 电荷计算结果一致.

Table 3 Predicted geometrical parameter , adsorption energies and Mulliken charge of CH₃O

Site	<i>R</i> (C—O) /nm	R(Cu—O) /nm	∠C—O—Cu/(°)	$\angle 0$ —C—Cl/(°)	$q_{(CH_3O)}$	$E_{\rm ads}/({\rm ~kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$
Hollow	0.1431	0.2508		179.723	-0.423	218.02
Тор	0.1390	0.1930	175.751		-0.380	184.12

2.3 CH₃OCO/CuCl(111) 吸附

CH₃OCO 在 CuCl(111) 表面不同吸附位的吸附主要考虑配位未饱和的 C 原子吸附. 构型优化后的 结果显示,氯位、穴位和桥位吸附模式构型优化后均转化为顶位吸附. 3 种吸附模式的吸附能、Mulli-ken 电荷和平衡几何构型参数与顶位结果均十分接近. 表 4 列出了 CH₃OCO 在不同吸附位的相关计算 结果. 图 2(C) 显示为 CH₃OCO 在顶位的吸附构型. Mulliken电荷表明,CH₃OCO 吸附在 CuCl(111) 表 面不同吸附位时,CH₃OCO 所带净电荷为正,与 CH₃O 吸附在 CuCl(111) 表面所带电荷相反,说明电子 由 CH₃OCO 流向 Cu 原子.

Site	R(C = O) /	R(C-O) /	R(=C-0)	/ R[Cu—C	∠0C0/	∠CO-C/		$E_{\rm ads}$ /
	nm	nm	nm	(nearest)]/nm	(°)	(°)	q(CH ₃ 0CO)	(kJ • mol -1)
Тор	0.1258	0.1481	0.1367	0.2046	118.350	117.837	0.171	219.59
Bridge	0.1259	0.1480	0.1368	0.2045	118.164	117.846	0.170	219.54
Cl-site	0.1257	0.1480	0.1368	0.2052	118.517	117.887	0.171	219.27
Hollow	0.1260	0.1482	0.1369	0.2055	117.773	117.611	0.171	218.72

Table 4Predicted geometrical parameter , Mulliken charge and adsorption energy of
CH3OCO at different adsorption sites

通过上述分析表明, CO, CH₃O和 CH₃OCO 分别吸附于 CuCl(111) 表面上的顶位、穴位和顶位时, 吸附能最大,吸附构型最稳定.同时, CO和 CH₃O 共吸附于 CuCl(111) 表面上时, 不存在同一吸附位的竞争吸附, 易于在表面上共存.

2.4 (CO+CH₃O)/CuCl(111)吸附

确定了 CO 和 CH₃O 在 CuCl(111) 表面上的稳定吸附位置后,将这 2 种吸附物分别放在相邻最近的、各自最稳定的顶位和穴位吸附来研究(CO + CH₃O) /CuCl(111) 共吸附,几何优化后的共吸附构型 如图 3(A) 所示,相应的平衡结构参数列于表 5.



Fig. 3 Optimized co-adsorbed structure of $CO + CH_3O$ and the corresponding transition state for CO interaction with CH_3O to CH_3OCO over CuCl(111) surface

(A) CO + CH₃O; (B) TS1. Bond lengths are in nm.

Table 5Comparisons of theoretical calculation results between $CO + CH_3O$ /CuCl(111)co-adsorption andCO/CuCl(111)as well as $CH_3O/CuCl(111)$ single adsorption

Absorption	Molecule	R(C-O) /	$R(C - O) / R(Cu - C) / R(Cu - O) / \angle C - O - Cl / \angle O - C - Cu / O$				(37)	$E_{\rm ads}$ /	$E_{\rm cads}$ /	$E_{\rm int}$ /
		nm	nm	nm	(°)	(°)	q (A)	(kJ • mol -)(kJ • mol -)	(kJ • mol ^{- 1})
Co-adsorption	CO	0.1152	0.1918			174.247	0.212	89.74	294.92	2.89
Single adsorption	CH_3O	0.1425		0.2443	164.351		-0.410	208.07		
	CO	0.1153	0.1905			175.502	0.186	84.47		
	CH_3O	0.1431		0.2508	179.723		-0.423	218.02		

共吸附体系中 CO 和 CH₃O 的相互作用力可通过下式^[35]得到,其数值大小可以表示发生相互作用

Vol. 35

的强弱: $E_{int} = E_{ads}(CO) + E_{ads}(CH_3O) - E_{cads}(CO + CH_3O)$,其中 E_{int} 为 CO 和 CH₃O 的相互作用能; $E_{ads}(CO)$ 为共吸附体系中不考虑 CH₃O 时,CO 与 CuCl(111)的吸附能;同理, $E_{ads}(CH_3O)$ 为共吸附体 系中 CH₃O 与 CuCl(111)的吸附能; $E_{cads}(CO + CH_3O)$ 为共吸附体系中 CO 和 CH₃O 与 CuCl(111)的共 吸附能. E_{int} 值越大,共吸附体系中 CO 和 CH₃O 相互作用越强;反之,CO 和 CH₃O 的相互作用越弱, 计算结果列于表 5.

从表 5 可见, 共吸附体系中, CO 与 CuCl(111) 表面的吸附能为 89.74 kJ/mol, 其较单独吸附的 84.47 kJ/mol 略大, 而 CH₃O 与 CuCl(111) 表面的吸附能为 208.07 kJ/mol, 其较单独吸附的 218.02 kJ/mol 减小, Mulliken 电荷计算结果与吸附能计算结果一致. 共吸附时, CH₃O 与 CuCl(111) 的吸附能 减少, 表明共吸附使 CO 插入 Cu—OCH₃ 形成 CH₃OCO 的反应能够相对容易进行. 另一方面, 计算结 果显示共吸附体系中 CO 和 CH₃O 的相互作用能为 2.89 kJ/mol, 而计算得到自由态 CO 与 CH₃O 的相 互作用能仅为 0.37 kJ/mol, 表明 CuCl(111) 表面上的共吸附体系中 CO 和 CH₃O 的相互作用力略微增 强, 可能有利于产物 CH₃OCO 的形成. 此外,自由态 CO 与 CH₃O 的相互作用能 $E_{int} = (E_{CO} + E_{CH_3O}) - E_{CO/CH_3O}$, 其中 E_{CO} 和 E_{CH_3O} 分别为自由态 CO 分子和 CH₃O 的总能量, E_{CO/CH_3O} 为 CO 与 CH₃O 相互作用后 体系的总能量.

2.5 动力学分析

CO和 CH₃O 共吸附于 CuCl(111) 表面上不存在同一吸附位的竞争吸附,易在表面上共存;共吸附体系中 CO和 CH₃O 在 CuCl(111) 表面的相互作用力增强及 CH₃O 在表面的吸附能降低,有利于 CO 插入 CH₃O 形成 CH₃OCO 反应的进行.

对该反应进行了动力学计算.以几何优化后的($CO + CH_3O$)/CuCl(111)共吸附构型作为反应的起 点[图 3(A)],以优化后得到的 CH₃OCO/CuCl(111)稳定吸附构型作为反应终点[图 2(C)].使用完全 线性同步和二次同步交换(Complete LST/QST)方法^[36]寻找反应的过渡态,得到反应的活化能.

反应的过渡态(TS1) 结构如图 3(B) 所示. 结合反应物、产物及过渡态的吸附构型可看出,在反应 过程中 CO 的 C—O 键长从 0.1152 nm 增大至 0.1212 nm,逐渐接近产物中的 0.1258 nm; = C—O 键长 缩短至 TS1 中的 0.1477 nm,接近产物中的 0.1367 nm; 而 CH₃O 中的 C—O 键长从 0.1425 nm 增大至 过渡态的 0.1505 nm,其后,减小至产物中的 0.1481 nm. 动力学计算得到这一基元反应的活化能为 113.19 kJ/mol,反应放出 9.99 kJ/mol 的热量.



Fig. 4 Optimized co-adsorbed structure of CH₃OCO and CH₃O and the corresponding transition state for CH₃OCO interaction with CH₃O to DMC over CuCl(111) surface

(A) CH₃OCO + CH₃O; (B) TS2; (C) DMC. Bond lengths are in nm.

为进一步证实实验提出的 CO 和 CH₃O 作用形成 CH₃OCO 反应是整个 DMC 合成反应的速控步骤^[12],13],15~18,22],依照计算 CO 和 CH₃O 反应形成 CH₃OCO 的方法,我们研究了 CuCl(111)表面上

CH₄OCO 和 CH₄O 相互作用形成 DMC 的反应动力学. 首先,确定了 CH₄OCO 和 CH₄O 的共吸附稳定构 型[图 4(A)]以及 DMC 在 CuCl(111) 表面上的稳 定吸附构型 [图 4(C)]; 然后, 以 CH₃OCO 和 CH₃O 的共吸附稳定构型为始态、DMC 稳定构型为终态, 对生成 DMC 反应进行动力学计算,该反应经过渡 态 TS2 [图 4(B)] 生成 DMC, 计算得到该基元反应 的活化能为 66.84 kJ/mol,反应放热 78.15 kJ/mol.

图 5 给出了反应路径中不同物种的驻点能级, 由图 5 可见, CO 与 CH₃O 作用生成 CH₃OCO 反应 的活化能(113.19 kJ/mol) 远大于 CH₃OCO 与 CH₃O 作用生成 DMC 反应的活化能(66.84 kJ/mol),因



Fig. 5 Sketch for potential relative energy (E_{rel}) for the reaction mechanism of DMC formation

此, CO和 CH₃O反应形成 CH₃OCO 是整个 DMC 合成反应的速控步骤, 计算结果与实验事实相吻合.

3 结 论

采用密度泛函理论方法,对 CO和 CH₃O在 CuCl(111)表面上的吸附和共吸附进行了系统研究,分 析了 CO 和 CH₃O 在 CuCl(111) 表面作用生成 CH₃OCO 反应的动力学. 计算结果表明, CO, CH₃O 和 CH₃OCO 分别吸附于 CuCl(111) 表面的顶位、穴位和顶位时,吸附能最大,吸附构型最稳定; CO 和 CH₃0 与 CuCl(111) 表面的共吸附体系中, CO和 CH₃0 共吸附于 CuCl(111) 表面上, 不存在同一吸附 位的竞争吸附,易于在表面上共存. CO和 CH₃O 作用生成 CH₃OCO 的反应需要克服 113. 19 kJ/mol 的 能垒,为甲醇氧化羰基化反应的速控步骤.

> 文 献

- [1] Wang X., Chen W. K., Sun B. Z., Lu C. M., Chin. J. Inorg. Chem., 2007, 23(5), 807-812(王霞,陈文凯,孙宝珍,陆春梅. 无机化学学报,2007,23(5),807-812)
- [2] Didziulis S. V., Butcher K. D., Cohen S. L., J. Am. Chem. Soc. , 1989, 111(18), 7110-7123
- [3] Solomon E. I., Jones P. M., May J. A., Chem. Rev., 1993, 93(8), 2623-2644
- [4] Vissokov G. P. , Catal. Today , 2004 , 89(1/2) , 213-221
- [5] Vissokov G. P., Catal. Today, 2004, 89(1/2), 223-231
- [6] Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Kniep B. L., Tovar M., Fischer R. W., Nørskov J. K., Schlögl R., Science, 2012, 336(6083), 893-897
- [7] Jia M. J., Zhang W. X., Wu T. H., J. Mol. Catal. A, 2002, 185(1/2), 151-157
- [8] Ren J., Wang D. L., Pei Y. L., Qin Z. F., Lin J. Y., Li Z., Chem. J. Chinese Universities, 2013, 34(11), 2594—2600(任军, 王冬蕾,裴永丽,秦志峰,林建英,李忠. 高等学校化学学报,2013,34(11),2594-2600)
- [9] Huang S., Chen P., Yan B., Wang S., Shen Y., Ma X., Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(19), 6349-6356
- [10] Ren J., Liu S. S., Li Z., Xie K. C., Catal. Commun., 2011, 12(5), 357-361
- [11] Romano U., Tesel R., Mauri M. M., Rebora P., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1980, 19(3), 396-403
- [12] King S. T. , J. Catal. , 1996 , 161(2) , 530-538
- [13] King S. T. , Catal. Today , 1997 , 33(1) , 173-182
- [14] Li Z., Meng F. H., Ren J., Zheng H. Y., Xie K. C., Chin. J. Catal., 2008, 29(7), 643-648(李忠, 孟凡会, 任军, 郑华艳, 谢克昌. 催化学报, 2008, 29(7), 643-648)
- [15] Anderson S. A. , Manthata S. , Root T. W. , Appl. Catal. A: Gen. , 2005 , 280(2) , 117-124
- [16] Anderson S. A., Root T. W., J. Mol. Catal. A: Chem. , 2004, 220(2), 247-255
- [17] Anderson S. A. , Root T. W. , J. Catal. , 2003 , 217(2) , 396-405
- [18] Zhang Y. H., Bell A. T., J. Catal., 2008, 255(2), 153-161
- [19] He C. Z., Wang H., Huai L. Y., Liu J. Y., Chem. J. Chinese Universities , 2013, 34(4), 946-951(何朝政, 王会, 淮丽媛, 刘 靖尧. 高等学校化学学报, 2013, 34(4), 946-951)
- [20] Wang L. P., Han P. D., Hao Y. Y., Zhang Z. X., Xu B. S., Chem. J. Chinese Universities, 2012, 33(3), 569-574(王丽平,韩 培德,郝玉英,张竹霞,许并社. 高等学校化学学报,2012,33(3),569-574)

- [21] Ni Z. M., Shi W., Xia M. Y., Xue J. L., Chem. J. Chinese Universities, 2013, 34(10), 2353—2362(倪哲明,施炜,夏明玉,薛 继龙. 高等学校化学学报, 2013, 34(10), 2353—2362)
- [22] Zheng X. B., Bell A. T., J. Phys. Chem. C, 2008, 112(13), 5043-5047
- [23] Wang X., Chen W. K., Lu C. H., Appl. Surf. Sci., 2008, 254(15), 4421-4431
- [24] Wang X., Chen W. K., Xu X. L., Lu C. M., *Chin. J. Catal.*, **2007**, 28(8), 696—702(王霞,陈文凯,徐香兰,陆春梅. 催化学报, **2007**, 28(8), 696—702)
- [25] Baenziger N. C., Modak S. L., Fox C. L., Jnr. Acta Crystallogr. C, 1983, 39(12), 1620-1623
- [26] Casarin M., Tondello E., Vittadini A., Inorg. Chim. Acta , 1995, 235(1), 151-158
- [27] Lin J. Y. , Jones P. , Guckert J. , Sokomon E. I. , J. Am. Chem. Soc. , 1991 , 113(22) , 8312-8326
- [28] Wang X., Deng Z. P., Sun B. Z., Xu X. L., Chen W. K., J. Mol. Catal. (China), 2007, 21(5), 463—468(王霞,邓昭浦,孙 宝珍,徐香兰,陈文凯. 分子催化, 2007, 21(5), 463—468)
- [29] Delley B., J. Chem. Phys., 1990, 92(1), 508-517
- [30] Delley B. , J. Chem. Phys. , 2000 , 113(18) , 7756-7764
- [31] Delley B. , J. Chem. Phys. , 1990 , 100(15) , 6107-6110
- [32] Shao J. X., Chen X. L., Yang X. D., Zhang F. P., Ge S. H., J. At. Mol. Phys., 2006, 23(1), 80—84(邵菊香, 程新路, 杨向东, 张芳沛, 葛素红. 原子与分子物理学报, 2006, 23(1), 80—84)
- [33] Luo Y. R., Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds, Science Press, Beijing, 2005, 209(罗渝然. 化学键能数据 手册,北京:科学出版社, 2005, 209)
- [34] Sun B. Z., Chen W. K., Zheng J. D., Lu C. H., Appl. Surf. Sci., 2008, 255(5), 3141-3148
- [35] Liu Z. P., Hu P., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(50), 12596-12604
- [36] Mao J. H., Ni Z. M., Pan G. X., Xu Q., Acta Phys. Chim. Sin., 2008, 24(11), 2059—2064(毛江洪, 倪哲明, 潘国祥, 胥倩. 物理化学学报, 2008, 24(11), 2059—2064

Theoretical Studies on the Interaction of CO and CH_3O on CuCl(111)Surface for Methanol Oxidative Carbonylation[†]

ZHENG Huayan , ZHANG Riguang*, 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 method in the generalized gradient approximation , together with the periodic slab model , the single adsorption of CO and CH_3O , as well as the co-adsorption of CO and CH_3O on CuCl(111) surface involving in methanol oxidative carbonylation to dimethyl carbonate(DMC) were systematically investigated. The reaction mechanisms of CO interaction with CH_3O leading to CH_3OCO and CH_3OCO interaction with CH_3O to DMC on CuCl(111) surface were discussed. The calculated results indicate that the interaction between CO and CH_3O in the co-adsorption system is stronger than that between free CO and CH_3O in gas phase , CO insertion into adsorbed CH_3O on CuCl(111) surface to CH_3OCO species are the rate-limiting step for the oxidative carbonylation of methanol to DMC , and the corresponding activation barrier is 113. 19 kJ/mol , the calculated results are in accordance with the reported experimental facts.

Keywords CuCl(111) surface; Carbon monoxide; Methoxide; Coadsorption; Density functional theory; Methanol oxidative carbonylation

(Ed.: Y, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 21276169, 21276003, 21106092).