
工程热物理所在CO在CuO (111) 表面催化氧化机理和反应动力学研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/11418.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近日，中国科学院工程热物理研究所新技术实验室研究员田振玉研究团队初步揭示CO在CuO (111) 表面的催化氧化机理及催化剂表面缺陷位在催化过程中所起作用，结合研究团队前期提出的CO在Cu₂O (111) 表面的氧化机理计算工作及实验工作，深入揭示CO在铜基氧化物表面的反应机制，并提出对应的反应动力学模型。

氧化铜 (CuO) 在化学链燃烧和催化CO氧化过程中均展现出良好的性能，同时具备成本低廉的优势，有望成为贵金属催化剂的替代品，因此受到关注。用于化学链燃烧的载氧体时，CuO在氧化还原过程中展现出较好的反应动力学活性和热力学特性，对气相烃类燃料的完全转化具有较高活性，但是存在易分解和不稳定等缺点；用作脱除CO的催化剂时，CuO展现出较高活性，通过特殊手段制备的CuO催化剂甚至能在常温下实现CO的完全脱除，因此CuO能够用作脱除CO催化剂的活性组分或载体。CO催化氧化的机理研究有利于深入理解催化反应过程，为开发和改进新型催化剂和化学链燃烧过程载氧体提供指导，常规的实验手段重在把握催化反应过程的宏观规律，然而，对于反应机理理解不足成为催化剂研发工作的障碍之一。基于密度泛函理论 (DFT) 计算的第一性原理量子化学研究可在原子层面揭示实验难以观测到的微观反应过程，已成为目前揭示反应机理的重要工具，广泛应用于表面催化领域的研发中。

前期，田振玉研究团队采用脉冲雾化蒸发-化学气相沉积方法 (PSE-CVD) 制备出高性能基于铜基氧化物 (CuO) 的CO催化剂，并展现出良好的性能，但是CO在CuO催化剂表面的催化氧化机理尚不明晰，已有研究仅考虑到CO在CuO (111) 表面按照Mars-van-Krevelen (MvK) 机理的反应过程，但是已有研究及该团队在Cu₂O (111) 表面的计算结果均表明，CO和O₂更有可能通过Eley-Rideal (ER) 机理在表面发生反应，然而，CO与O₂在CuO (111) 表面按照ER机理和Langmuir-Hinshelwood (LH) 机理的反应过程尚不明确，表面反应过程中形成的缺陷位和吸附氧等物质对催化剂活性的影响仍有待探索，针对该问题，研究人员采用DFT理论计算，基于GGA-PBE方法及DNP基组，开展CO在CuO (111) 理想表面反应机制的研究工作。

研究人员通过表面能计算，确定CuO的热力学稳定表面，构建CuO (111) 表面模型；通过吸附能计算，确定CO在理想CuO (111) 表面不饱和CuCUS位点的吸附形式是可能的吸附结构；通过态密度分析获得CO与表面的成键和电荷转移过程；通过LST/QST方法及频率计算找到并确认反

应过程的过渡态，获得CO在CuO(111)表面按照MvK、ER和LH三种机理的反应势能面。研究表明，在0K时，CO在CuO(111)表面反应决速步的能垒分别为0.557eV、0.965eV和0.999eV，因此，CO在表面氧化机理的可能性由高到低为：ER > LH > MvK；考虑温度校正后，上述规律仍成立。因此，与Cu₂

₂与气态CO反应生成CO₂

的过程。研究人员探究CuO(111)表面缺陷对表面催化活性影响规律，发现CuO(111)表面由MvK反应过程生成的OCUS缺陷位易与O₂

反应得到修复，反应过程能垒仅为0.217eV，反应后在表面形成吸附的原子氧，通过对比原子氧的吸附能，发现两种可能的吸附氧构型，通过与后续CO反应的势能面计算，发现该吸附氧具有较高的反应活性，其反应能垒为0.106-0.243eV，低于CO与CuO(111)表面晶格氧的反应能垒(0.999eV)，因此，吸附的原子氧可提高表面催化氧化CO的活性。根据0K下的电子能和不同温度下的热力学参数修正，获得不同基元反应过程的反应速率常数并构建CO在理想CuO(111)表面的反应动力学模型，通过该动力学模型，可较好地再现CO在CuO表面氧化的实验结果，因此该模型有利于后续CO的催化反应动力学研究。

相关研究成果发表在Proceedings of the Combustion Institute

上。研究工作获得国家自然科学基金、重点研发计划等的支持，并被选为第38届国际燃烧会议口头报告。

图1. CO在理想CuO (111) 表面三种机理势能面

图2.CO在CuO (111) 表面的反应动力学参数

研究团队单位：工程热物理研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发