文章编号：1006-3080(2025)02-0147-11 DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240419001

$ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面活性氢的产生及其在 CO 加氢中的应用

刘慧慧[1]， 来壮壮[1]， 魏呵呵[1]， 王志强[1]， 胡培君[1,2]

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 绿色化学工程与工业催化国家重点实验室, 工业催化研究所, 计算化学中心, 上海 200237； 2. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘要: $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 作为 CO 选择性加氢反应的重要催化材料，其表面活性氢物种的产生机制及其对 CO 加氢反应的作用一直备受争议。本文研究了 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面活性氢的产生及其在 CO 加氢中的应用，结果表明：H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面异裂解离为 O_V-H^-和 O-H 物种是最佳活化路径，这主要归因于 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 Zn 物种灵活的 Zn 3d 轨道；当 O_V-H^-/O-H 物种进攻 CO 分子的 $C^{\delta+}/O^{\delta-}$时，动力学上更支持形成 HCO 物种而非 COH 物种；当以 O-H 作为氢源进行 CO 选择性加氢反应时，氢物种在反应过程中会优先转化为自由基，相反，若以 O_V-H^-物种参与反应，其可直接作为氢源实现 CO 高选择性加氢。本文可为 Zn-基合成气选择性加氢催化材料的理性设计提供潜在的理论指导。

关键词: $ZnCr_2O_4(111)$ 还原表面；活性氢物种；CO；选择性加氢；密度泛函理论

中图分类号: O643.38 **文献标志码:** A

随着全球经济发展对基本化学品需求的持续上升以及石油资源的逐渐枯竭，利用天然气、页岩气、煤炭以及生物质等替代碳源来制备化学品的生产方法引起广泛的关注。其中以合成气为平台化合物合成低碳烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)和液体燃料是非石油碳资源的重要转换路径，可以有效克服对石油能源过度依赖的困境，也是顺利推进我国实施可持续发展战略和保障国家能源安全的重大举措[1-2]。费托合成(Fischer-Tropsch Synthesis, FTS)是一种将合成气转化为液态烃(如汽油、柴油)和其他长链碳氢化合物的化学反应过程，该技术是由德国科学家 Franz Fischer 和 Hans Tropsch 在 20 世纪 20 年代初提出。近百年来，科研工作者们致力于提高 FTS 催化剂的活性和选择性，目前已成功开发了多种催化剂(如金属催化剂铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钌(Ru)和铑(Rh)等)并实现工业化，它们在催化反应中展现出了不同的特性。具体来说，铁催化剂倾向于产生烯烃和含氧化合物；钴催化剂更有利于生成长链的饱和烷烃；钌催化剂虽然也有助于合成气选择性加氢制备长链烷烃，但较高的成本限制了其在工业生产中的应用；镍催化剂通常会生成较多的甲烷；铑催化剂则更偏向于生成含氧碳基化合物[2-3]。作为煤制油和气制油工艺的核心技术，FTS 尽管已成功应用于工业化生产，但调控合成气转化产品的选择性仍是一大难题，尤其是对于轻质烯烃等高附加值化学品而言[1]。因此，运用 FTS 开发一种将合成气转化为特定产物的高选择性催化材料具有重要意义。

近年来，已有大量研究表明双功能催化材料(如氧化物耦合分子筛(OX-ZEO))可能为解决传统 FTS 中遇到的选择性难题提供新的解决思路。例如，2016 年包信和院士团队[4]将双功能 $ZnCrO_x$-SAPO-34 催化剂应用于合成气转化，在 CO 转化率为 17% 的情况下，轻质烯烃的选择性高达 80%，远远超过了 Anderson-Schultz-Flory(ASF)分布模型对产物的预测

收稿日期: 2024-04-19

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (22203030)

作者简介: 刘慧慧(1982—)，女，辽宁葫芦岛人，博士生，工程师，主要研究方向为计算化学。E-mail: liuhuihui@ecust.edu.cn

通信联系人: 王志强，E-mail: zhiqiangwang@ecust.edu.cn; 胡培君，E-mail: peijunhu@ecust.edu.cn

引用本文: 刘慧慧，来壮壮，魏呵呵，等. $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面活性氢的产生及其在 CO 加氢中的应用 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版)，2025, 51(2): 147-157.

Citation: LIU Huihui, LAI Zhuangzhuang, WEI Hehe, *et al*. Generation of Active Hydrogen and Its Application to CO Hydrogenation on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V Surface[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(2): 147-157.

极限。还原金属氧化物和沸石双功能催化剂具有两种互补特性的活性位点，即部分还原的氧化物表面可用于活化 CO 和 H_2 物种，随后在沸石的封闭酸性孔隙内有效实现 C-C 偶联。此外，Jiao 等[5]利用丝光沸石八元环孔结构的择形作用并将其与锌铬二元氧化物($ZnCrO_x$)结合组成双组分催化材料，结果表明乙烯在产物中的选择性显著提升，达到了 73%。Su 等[6] 采用由 $ZnCrO_x$ 和具有 AEI 骨架的低硅磷酸铝-18(AlPO-18)沸石组成的双功能催化剂，通过优化反应条件，CO 转化率可提高至 49.3%，低碳烯烃的选择性可达到 83.4%，烯烷比(物质的量之比)高达 22.5。实验表征和密度泛函理论(DFT)计算表明，低硅 AlPO-18 沸石具有较低的酸密度和强度，对氢化物转移的活性较低，因此对轻烯烃的选择性较高。综上所述，分子筛孔道的特性及酸性位点的密度和强度都能影响产物的最终分布。此外，也有大量文献表明 CO 反应气氛对催化剂性能有显著影响。例如，Kirilin 等[7]制备了锌锆和锌铜负载在硅铝磷酸盐分子筛-34(Zn-Cr/SAPO-34 和Zn-Cu/SAPO-34)催化剂，并在相同实验条件下对比了不同 CO 反应气氛对合成气转化反应的影响。研究结果表明，当使用 Zn-Cr 作为 CO 活化成分时，低碳烯烃产物的选择性为 38%；而采用 Zn-Cu 作为 CO 活化成分时，则主要生成饱和烃。这主要归因于 Zn-Cu 氧化物表现出更强的加氢能力，从而促进饱和烃的形成。

通过上述讨论可以发现，明确合成气反应机制是理解合成气转化并开展催化材料筛选/设计的关键，尤其是金属氧化物端 H_2 的活化及其对 CO 活化调控的影响。然而，到目前为止，对于还原性 $ZnCr_2O_4$(111) 表面 CO 选择性加氢的反应机制仍存在很多争论。如在 $ZnCr_2O_4$(111)-O_V 表面，H_2 倾向于在 O 空位和金属 Cr 位点发生异裂；不同于金属表面，在实际反应过程中，氧化物表面会存在金属中心、氧中心和多种缺陷位点等，这导致 H_2 解离过程具有多种可能性。更重要的是，解离形成的不同性质氢也会显著影响 CO 加氢的关键步骤，例如：氢正与氢负物种分别与 CO 反应时反应机制可能存在明显的不同。因此，为了全面地了解合成气在 $ZnCr_2O_4$(111)-O_V 表面的反应情况，需要阐明以下问题：(1) $ZnCr_2O_4$(111)-O_V 表面上 H_2 及 CO 的活化机制，(2)调控 CO 高选择性的原因。为了解决这些问题，首先利用 DFT 系统研究了 $ZnCr_2O_4$(111)-O_V 表面的稳定性，并从几何和电子角度系统计算了 H_2 在该表面的多种解离活化机制，以及 CO 选择性加氢的不同反应路径，最终明确了 $ZnCr_2O_4$(111)-O_V 表面上 CO 选择性加氢反应的最佳路径，这些结果也将有助于实现高效 CO 选择性加氢 $ZnCrO_x$ 催化材料的理性设计/筛选。

1 计算方法

本文所有计算均采用自旋极化的 DFT 方法，在 VASP 程序包中完成结构优化、吸附能和过渡态搜索及相关反应能垒的计算[8]，在整个计算过程中均采用了广义梯度近似(GGA)下的投影平面波(PAW)方法[9] 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函[10]。其中，Cr 原子的 3d 和 4s 电子，Zn 原子的 3d 和 4p 电子以及 O 原子的 2s 和 2p 电子被作为价电子处理。在本文所有计算(结构优化、吸附能、氧空位形成能和过渡态搜索及相关反应能垒)中，截断能都采用 450 eV，优化过程中力收敛标准设定为 0.05 eV/Å(1 Å= 10^{-10} m，全文同)。为了模拟还原性 $ZnCr_2O_4$(111) 晶面($ZnCr_2O_4$(111)-O_V)，构造了 2×2 超晶胞和 12 层原子层的周期性板层模型，并移除表面 1 个氧原子来模拟。在计算过程中，该板层模型的顶部 6 层原子层在优化过程中是进行弛豫的，而底部的 6 层原子层保持固定，用以模拟体相部分。所有这些模型的计算都采用大小为 2×2×1 的 k 点晶格倒易矢量。此外，在本文计算过程中，由于重点研究了 H_2 活化及 CO 选择性加氢过程中的反应能垒，因此进行过渡态计算是十分必要的。本文中所有的过渡态结构搜索均采用约束最优化方法[11-13]，该方法需要满足以下收敛条件：(1)所有作用于原子的力达到收敛标准；(2)总能量沿反应方向达到最大，但相对于其他自由度达到最小。

需要特别指出的是，为了更好地描述 $ZnCr_2O_4$ 的电子结构，采用 DFT+U(在位库仑修正)方法来描述 Cr 原子的 3d 轨道。参考课题组之前的计算结果[14]，对 Cr 3d 轨道引入 U = 3.0 eV 的库仑修正项。同时为了更准确地描述 CO 和 H_2 等小分子在还原性 $ZnCr_2O_4$ 表面的吸附，本文所有计算均采用了 DFT-D3(色散校正)方法来描述范德华力的弱相互作用。另外，通过调研文献还发现，还原性 $ZnCr_2O_4$ 催化材料是反铁磁(AFM)半导体，它的基态是反铁磁态，然而铁磁态的能量仅比反铁磁态高 0.25 eV[15]，考虑到不同磁性对能量的影响较小，且以往的研究工作均采用了铁磁态[16]，为了计算方便，在本文中也均采用铁磁态描述相关催化体系。

所有吸附物种 X 在 $ZnCr_2O_4$(111)-O_V 表面的吸附能(E_{ads}，单位：eV)均采用如下公式计算：

$$E_{ads}(X) = E_{X/Slab} - E_X - E_{Slab} \quad (1)$$

其中, $E_{X/Slab}$ 是包含吸附物种和 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面结构的总能量, E_X 为气相吸附物种的能量, E_{Slab} 是 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面的能量。可以清晰地看到, $E_{ads}(X)$ 的值小于零, 表示该反应为放热过程, 且 $E_{ads}(X)$ 负值越大, 气体分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面的吸附越强。

此外, 在本文中涉及到的氧空位形成能(E_{OV}, 单位: eV)的计算均采用如下公式:

$$E_{OV} = E_{ZnCr_2O_4(111)\text{-}O_V} + 1/2E_{O_2} - E_{ZnCr_2O_4(111)} \quad (2)$$

其中, $E_{ZnCr_2O_4(111)\text{-}O_V}$ 是含有 1 个氧空位的 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面结构的能量, E_{O_2} 为气相氧气分子的能量, $E_{ZnCr_2O_4(111)}$ 是 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面的能量。

2　结果与讨论

2.1　还原性 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面结构的建立

为了深入研究 $ZnCr_2O_4$ 材料在合成气加氢反应中的相关催化性质, 首先对其晶胞结构进行了系统优化。研究发现 $ZnCr_2O_4$ 晶胞由 32 个氧原子、16 个铬原子和 8 个锌原子构成, 优化后该体系的晶胞常数为 8.45 Å, 这与实验值(8.28 Å)非常接近, 表明本文所采用的计算参数是合理的。随后, 重点研究了尖晶石 $ZnCr_2O_4$ 最稳定的(111)晶面[17], 将其表面大小设定为 p(2×2), 并对其结构进行了系统优化。当使用 DFT 完成优化后, $ZnCr_2O_4(111)$ 表面主要由 4 个四面体锌离子(Zn^{2+})、12 个八面体铬离子(Cr^{3+})以及 16 个氧离子(O^{2-})构成, 其中, 锌和氧原子以三配位形式暴露(分别标记为 Zn_{3c} 和 O_{3c}), 而铬原子则以六配位(Cr_{6c})形式存在(图 1)。在 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面结构中, Zn_{3c} 和 O_{3c} 之间的键长为 1.86 Å, 而 Cr_{6c} 与两种不同氧原子的键长分别为 1.91 Å(与 Zn 相连的氧)和 1.96 Å(与 Cr 相连的氧)。在此基础上, 从该表面扣除 1 个氧原子, 构造还原性 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面, 可以发现 Cr-O-Cr 中氧空穴形成能大于 Cr-O-Zn 中氧空穴形成能(相应的氧空穴形成能分别为 3.09 eV 和 2.69 eV)。因此最稳定的氧空穴即为 Cr-O-Zn 氧空穴(定义为 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V表面), 且形成氧空穴后可以清晰地看到氧空穴周围 2 个 Cr_{6c} 变为 Cr_{5c}, 1 个 Zn_{3c} 变为 Zn_{2c}; 这些结构参数表明 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面形成氧空位后, 可以有效降低表面 Cr 及 Zn 物种的配位数, 同时形成 1 个氧空穴后还会向体系中注入 2 个电子。因此, 还原性 $ZnCr_2O_4$ 表面 Zn 或 Cr 位点可能具有更高的催化活性, 从而可能是作为 CO/CO_2 选择性加氢反应中理想的活性位点。基于此, 本文将进一步探究 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面活性氢物种的生成机制, 以及产生的活性氢物种是如何影响 CO 的选择性加氢反应机制。

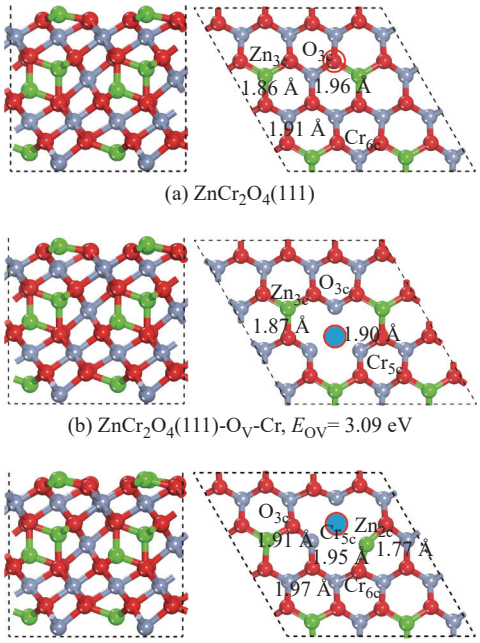

图 1　(a) $ZnCr_2O_4(111)$ 表面结构, (b) $ZnCr_2O_4(111)$-O_V-Cr 表面结构, (c) $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面结构(左侧: 侧视图; 右侧: 俯视图)。绿色: Zn 原子; 红色: O 原子; 灰色: Cr 原子; 蓝色填充圆圈: 氧空穴

Fig. 1　Calculated structures of (a) $ZnCr_2O_4(111)$, (b) $ZnCr_2O_4(111)$-O_V-Cr and (c) $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surfaces (Left: Top view; Right: Side view). Green: Zn atoms; Red: O atoms; Grey: Cr atoms; Blue cycle: Oxygen vacancy

2.2　单个氢物种在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面吸附

以合成气选择性加氢制甲醇反应为例, 在合成气催化转化制备精细化工产品或燃料的过程中, 反应物的吸附活化、活性氢物种的生成及关键中间体的吸附方式等是决定 CO 选择性加氢的关键参数, 特别是活性氢物种的产生方式对 CO 选择性加氢反应至关重要[18-19]。因此, 首先以单个氢原子作为探针反应, 聚焦于单个氢原子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面的吸附情况(图 2)。本文主要计算了 4 种吸附构型: (1)氢物种吸附于 Zn_{3c} 位点; (2)氢物种吸附于 Zn_{2c}位点; (3)氢物种吸附于 O_V 位点; (4)氢物种吸附于 Zn-O-Cr 桥氧位点(图 2(a)~2(d))。计算结果表明, 氢物种在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 晶面 Zn_{2c} 位点的吸附强于 Zn_{3c}(相应的吸附能分别为0.32 eV 和 1.16 eV)。通过键长分析还可以发现, 当氢物种在 Zn 位点发生吸附时, Zn_{3c}—H 和 Zn_{2c}—H 的键长分别为 1.55 Å和 1.53 Å, 表明 Zn—H键长近似相等; 通过 Bader 电荷计算还可以发现氢物种在 Zn 位点吸附后, 氢物种的 Bader 电荷分别−0.34 |e|和−0.29 |e|, 表明氢物种在 Zn位点吸附后会从体系中得到部分电子, 从而形成氢负物种。

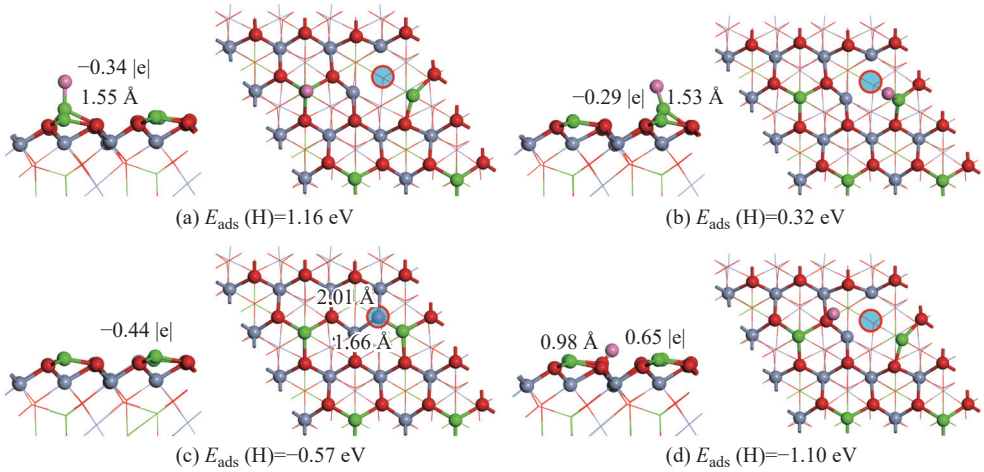

图 2 单个氢物种在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面不同位点的吸附能及相关吸附结构(左侧: 侧视图;右侧: 俯视图)。(a)Zn_{3c} 位点,(b)Zn_{2c} 位点,(c)O_V 位点,(d)O_{3c} 位点。粉色: H 原子

Fig. 2 Adsorption energies and structures (Left: Side view; Right: Top view) of the single H atom at (a) Zn_{3c} site, (b) Zn_{2c} site, (c) O_V site and (d) O_{3c} site on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface. Pink: H atoms

因此,通过分析氢物种在不同 Zn 位点吸附后的几何和电子结构,表明 Zn_{2c} 位点由于具有较低配位数且更加开放,从而对氢物种吸附较强。

此外,研究发现当氢物种在 O_V 处发生吸附却放热 0.57 eV,且氢物种吸附后形成 Cr_{5c}—H 和 Zn_{2c}—H 键,键长分别为 2.01 Å和 1.66 Å;同时通过 Bader 电荷计算可以发现,形成的氢物种的 Bader 电荷是 −0.44 |e|,比在 Zn 位点吸附时携带的负电荷更多,且此时氢物种吸附更强,这主要归因于在 O_V 处氢物种与周围 3 个位点相互作用。最后,计算了氢物种在 Zn-O-Cr 位点的吸附,计算结果清晰地表明氢物种在 O 位点吸附最强,放热达到 1.10 eV,这主要归因于当 1 个氢物种在 Zn-O-Cr 桥氧位点发生吸附时,会向体系中注入 1 个电子,而自身被转化为氢质子,其相应的 Bader电荷为 0.65 |e|(如图 2(d)所示)。通过上述讨论还可以发现,当 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面形成氧空穴后,表面暴露的 Zn 和 Cr 配位数会降低并导致表面极化,同时形成氧空穴后会向体系中注入 2 个电子;此外,由于还原性 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面 Zn_{3c} 物种的 d 轨道是灵活的,在与吸附物种成键时,还存在轨道方向的匹配性,可以很好地成键。因此,当有一个氢物种在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 Zn 位点吸附时,由于 Zn 存在特殊的存储电子特性,可以有效产生氢负物种。这一结果也清晰地表明由于 Zn 物种具有特殊的储存电子特性,当体系存在 O 空穴或表面有 1 个质子氢吸附时,体系中出现了自由单电子,可以有效增强氢负物种的产生及稳定。

2.3 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 H_2 解离活化

在实际进行选择性加氢反应时,反应过程中的氢源通常来自于 H_2、H_2O 及烷烃等,其中 H_2 分子是实际反应过程中最常使用的。因此,明确 H_2 的活化过程对于后续理解相关催化剂表面选择性加氢反应至关重要。首先,系统计算了 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面的吸附解离活化过程(图 3~图 6),主要考察了 H_2 分子的 4 种解离活化情况:(1)H_2 分子在 Zn-O 位点发生异裂解离生成 Zn-H 和 O-H 物种;(2)H_2 分子在 O_V-O 位点发生异裂解离生成 O_V-H 和 O-H 物种;(3)H_2 分子在 Zn-O_V 位点发生均裂解离生成 O_V-H 和 Zn-H 物种;(4)H_2 分子在 2 个氧位点发生均裂解离生成 2 个 O-H物种。

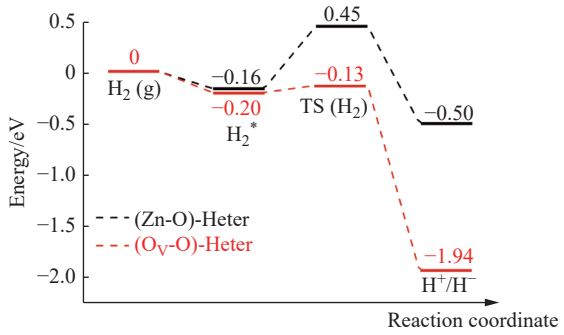

图 3 H_2 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面不同位点发生异裂解离活化能垒图。黑色路线: Zn-O 位点;红色路线: O-O_V 位点。H_2(g), H_2*, TS(H_2) 和 H^+/H^-分别代表气相 H_2 分子,表面吸附 H_2,表面吸附 H_2 分子解离成 2 个氢物种的过渡态,2 个氢物种共吸附态

Fig. 3 Calculated energy profiles of heterolytic H_2 dissociation at different sites on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface. Black route: Zn-O site; Red route: O-O_V site. H_2(g), H_2*, TS(H_2) and H^+/H^- represent the states of gas-phase H_2, surface adsorbed H_2, transition state for the surface adsorbed H_2 to dissociate to two surface adsorbed H, co-adsorption of two H species, respectively

首先, 利用 DFT 系统研究了在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 H_2 分子发生异裂解离情况(图 3, 图 4), 通过计算发现 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面的 Zn 位点或 O_V 位点吸附强度相似, 均发生了很强的化学吸附, H_2 分子在该表面 Zn 位点或 O_V 位点吸附分别放热 0.16、0.20 eV(图 4(a), 4(d))。然后, 系统地计算了 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 Zn 位点或 O_V 位点上发生异裂解离活化的情况, 首先是 H_2 分子在表面 Zn 位点活化, 计算结果表明: 当 H_2 分子在 Zn-O 位点发生异裂解离形成 Zn-H 和 O-H 物种时, 需克服 0.61 eV 的反应能垒, 且该过程放热 0.34 eV。此外, 通过分析该过程中 H—H 键长变化可以发现, 本文所计算 H_2 分子解离的过程是合理的, 相应的 H—H 键长分别为 0.76、0.98、1.55 Å(图 4(a)~4(c))。同时, 通过对该过程氢物种的 Bader 电荷进行分析可以发现, 在过渡态中 Zn-H 和 O-H 的 Bader 电荷分别为−0.33 |e|和 0.37 |e|(表 1), 表明 H_2 分子在 Zn-O 位点是发生异裂解离的。其次, 计算了 H_2 分子在 O_V-O 位点上发生异裂解离生成 O_V-H 和 O-H 物种的过程, 计算结果表明该过程仅需要克服 0.07 eV 的反应能垒, 且由于 H_2 在 O_V-O 位点发生异裂解离后可以形成十分稳定的 O-H 物种和 O_V-H 物种, 该过程放热 1.74 eV。H_2 分子在 O_V-O 位点上发生异裂解离过程中的键长是逐渐增长的, 相应的 H—H 键长分别为 0.79、0.90、1.66 Å(图 4(d)~4(f)), 这一结果表明本文计算的 H_2 解离过程也是合理的。最后, 通过计算 O_V-O 位点上 H_2 解离过渡态的 Bader 电荷, 可以发现此时 O_V-H 和 O-H 的 Bader 电荷分别是−0.29 |e|和 0.27 |e|(表 1), 再次表明 H_2 分子在 O_V-O 位点发生了异裂解离。

此外, 通过对 H_2 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面不同位点发生异裂解离产生 O-H 物种的键长进行分析, 可以发现该过程均产生了稳定的 O-H 物种, 相应的 O—H 键长均为 0.98 Å(图 4(c), 4(f))。但有趣的是, 我们发现 H_2 在 Zn-O 位点发生异裂解离产生的 Zn—H 键长为 1.55 Å, 而在 O_V 位点发生异裂解离产生的 Zn—H 键长为 1.66 Å, 同时还形成了两个 Cr_{5c}—H 键(相应键长为 2.51 Å), 因此在 O_V 处形成的氢负物种更加稳定, 从而导致在 O_V 处 H_2 发生异裂解离比在 Zn_{3c} 位点更加容易。同时, 通过 Bader 电荷分析(表 1)可以发现, H_2 在 Zn-O 位点和 O_V-O 位点异裂解离生成的氢负物种的 Bader 电荷是−0.33 |e|和−0.45 |e|, 其仅约为 O-H 的 Bader 电荷值的一半(相应的 Bader 电荷是 0.64 |e|和 0.63 |e|), 表明在还原性 $ZnCr_2O_4$ 体系中 Zn 可能具有特殊的储存电子特性, 可以有效调控此时形成的 Zn-H 物种的活性, 进而调控选择性

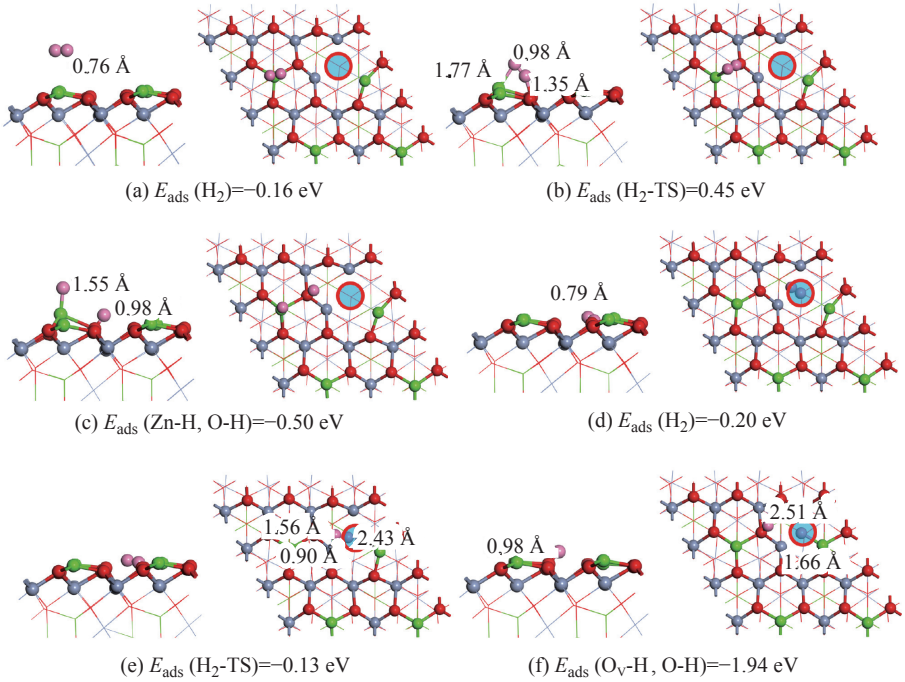

图 4　H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面不同位点发生异裂解离过程初始态、过渡态(TS)及终态的结构图(左侧: 侧视图; 右侧: 俯视图)及相关吸附能。(a)~(c)Zn-O 位点; (d)~(f), O_V-O 位点。H_2 解离过程中关键键长也在图中给出

Fig. 4　Calculated structures (Left: Side view; Right: Top view) and adsorption energies of the initial state, transition state (TS) and final state of heterolytic H_2 dissociation at different sites on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface. (a)—(c), Zn-O site; (d)—(f), O_V-O site. The corresponding bond length of the heterolytic H_2 dissociation are also shown

加氢反应的活性。

利用 DFT 系统研究了 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 Zn-O_V 位点或 O-O 位点上 H_2分子发生均裂解离的情况(图 5, 图 6),计算结果表明 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面的 Zn-O_V 位点或 O-O 位点吸附强度相似,吸附时分别放热 0.20、0.13 eV(图 6(a), 6(d));同时进一步计算了 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 Zn-O_V 位点上发生均裂解离生成 Zn-H 和 O_V-H 物种,或在 O-O 位点发生均裂解离生成 2 个 O-H 物种的情况,结果表明,当 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 Zn-O_V 位点上发生均裂解离生成 Zn-H 和 O_V-H 物种时需要克服较高的反应能垒(1.36 eV),且由于 H_2 发生均裂解离后可以形成稳定性较差的 Zn-H 和 O_V-H 物种,故该过程需吸热 0.57 eV。但不可忽略的是,此时可能会产生更多的活性氢负物种。此外,通过对该过程中 H_2 解离过渡态进行 Bader电荷计算可以发现,Zn-O_V 位点解离产生的 O_V-H 和 Zn-H 物种中 H 的 Bader电荷分别是−0.26 |e|和−0.13 |e|(表 2),这些电荷主要来源于还原性 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面中的 2 个离域电子,同时也表明此时 H_2 发生均裂。H_2 分子在 O-O 位点上发生均裂解离生成 2 个 O-H 物种的计算结果表明,该过程也需要克服 1.02 eV 的反应能垒,且由于 H_2 在 O-O 位点发生均裂解离后可以形成十分稳定的 O-H 物种,所以该过程强放热 2.03 eV。此外,通过对 H_2 解离生成 2 个 O-H 物种过程中的 Bader 电荷进行计算(分别为 0.57 |e|和 0, 表 2),结果再次表明此时 H_2 发生均裂。

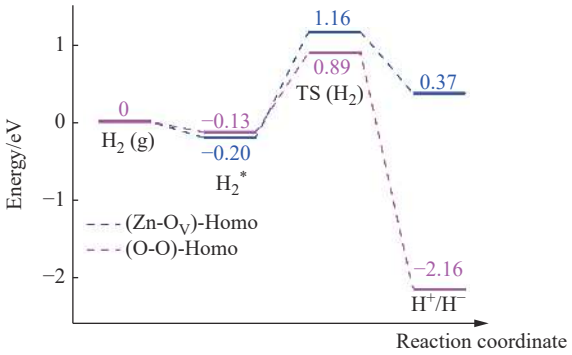

图 5 H_2 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面不同位点发生均裂解离活化能垒图,蓝色路线: Zn-O_V 位点,粉色路线: O-O 位点。H_2(g), H_2*, TS(H_2) 和 H^+/H^-分别代表气相 H_2 分子,表面吸附 H_2,表面吸附 H_2 分子解离成 2 个氢物种的过渡态,2 个氢物种共吸附态

Fig. 5 Calculated energy profiles of homolytic H_2 dissociation at different sites on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface. Blue route: Zn-O_V site, pink route: O-O site. H_2(g), H_2*, TS(H_2), and H^+/H^- represent the states of gas-phase H_2, surface adsorbed H_2, transition state for the surface adsorbed H_2 to dissociate to two surface adsorbed H, co-adsorption of two H species, respectively

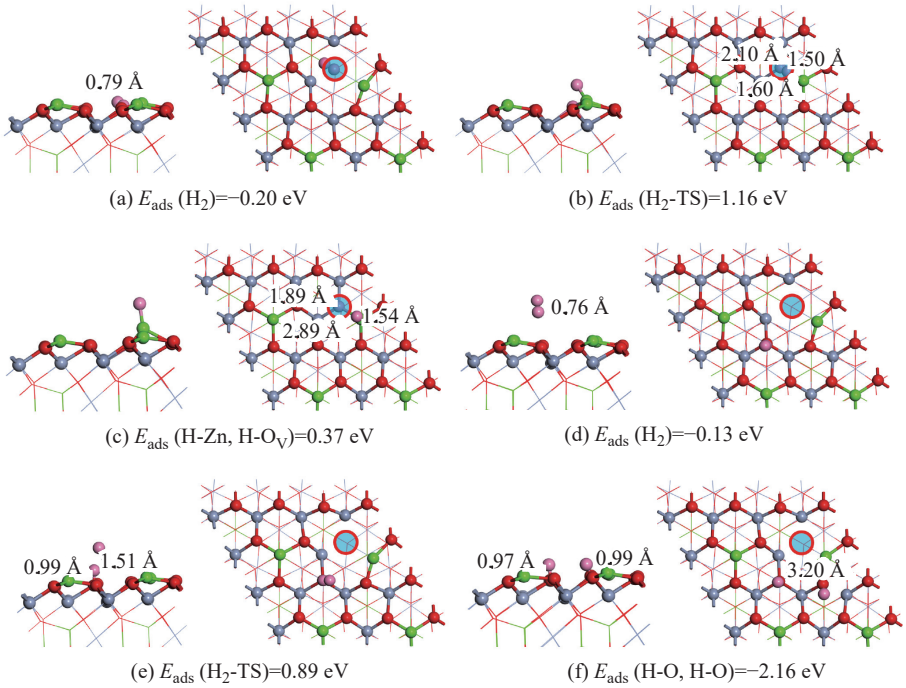

图 6 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面不同位点发生均裂解离过程初始态、过渡态(TS)及终态的结构图(左侧: 侧视图; 右侧: 俯视图)及相关吸附能。(a)~(c), Zn-O_V 位点; (d)~(f), O-O 位点。H_2 解离过程中关键键长也在图中给出

Fig. 6 Calculated structures (Left: Side view; Right: Top view) and adsorption energies of the initial state, transition state (TS) and final state of homolytic H_2 dissociation at different sites on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface. (a)—(c), Zn-O site; (d)—(f), O-O site. The corresponding of the bond length of the homolytic H_2 dissociation are also shown

表 1　$ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 H_2 异裂解离过渡态及产物的 Bader 电荷

Table 1　Bader charges of heterolytic H_2 dissociation on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface

Item		Bader charge/|e|		
		O-H	Zn-H	O_V-H
(Zn-O)-Heter	TS	0.37	−0.33	—
(Zn-O)-Heter	FS	0.64	−0.33	—
(O_V-O)-Heter	TS	0.27	—	−0.29
(O_V-O)-Heter	FS	0.63	—	−0.45

TS—Transition state; FS—Final state

表 2　$ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 H_2 均裂解离过渡态及产物的 Bader 电荷

Table 2　Bader charges of homolytic H_2 dissociation on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface

Item		Bader charge/|e|		
		O_V-H	Zn-H	O-H
(Zn-O_V)-Homo	TS	−0.26	−0.13	—
(Zn-O_V)-Homo	FS	−0.46	−0.31	—
(O-O)-Homo	TS	—	—	0.57, 0
(O-O)-Homo	FS	—	—	0.67, 0.61

TS—Transition state; FS—Final state

因此, 通过对在 Zn-O_V 和 O-O 位点 H_2 发生均裂解离的稳定性分析可以发现, 在 Zn-O_V 表面, 由于形成的 Zn-H 物种稳定性较差, 在 O-O 表面 H_2 发生均裂解离过程可能会形成一个 H 自由基, 因此不利于 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面发生均裂解离。

此外, 通过对 H_2 在 $ZnC_{r2}O_4(111)$-O_V 表面 Zn-O_V 和 O-O 位点发生均裂解离活化过程中的结构分析可以发现, 所有计算的相关过渡态均是合理的, 过渡态中 H—H 键长均处于起始态和终态之间(在 Zn-O_V 位点上相应的键长分别是 0.79、1.50、2.89 Å; 在 O-O 位点上相应的键长分别是 0.76、1.51、3.20 Å)。但有趣的是, Bader 电荷分析结果表明 H_2 在 Zn-O_V 位点发生均裂解离生成的氢负物种携带的电荷分别是−0.46 |e|(O_V-H 物种)和−0.31 |e|(Zn-H 物种), 而 H_2 在 O-O 位点发生均裂解离生成的 2 个 O-H 物种携带的电荷是 0.67 |e|和 0.61 |e|(表 2), 这显示出 H_2 解离活化形成的氢负物种的 Bader 电荷不等于形成氢正物种的 Bader 电荷, 这些结果再次表明 Zn 具有特殊的储放电子特性。进一步对 H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面不同位点的活化解离进行分析可以发现, 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面, H_2 分子更倾向于在 O-O_V 位点发生异裂解离活化, 且此时可以有效产生活性氢负物种, 表明在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面进行选择性加氢反应时, H_2 主要通过异裂活化参与该反应。

2.4　$ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面合成气选择性加氢

$ZnCr_2O_4$ 催化材料常用于合成气选择性加氢反应[17], 尤其是还原性 $ZnCr_2O_4$ 材料, 往往在选择性加氢反应中具有更高的活性。此外, 也有很多工作报道了氢负物种在 CO 选择性加氢反应中起着至关重要的作用[20-26]。本文探讨了 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 CO 和 H_2 共吸附活化及加氢反应路径(图 7~图 9), 其中涉及 CO 选择性加氢反应过程中的关键基本步骤主要包括: CO 和 H_2 的吸附强度、H_2 的解离活化以及 CO 加氢制 HCO 或 COH 关键中间物种。对于 CO 选择性加氢反应机制, 我们主要考虑了两种可能的反应途径: 氢正物种与吸附 CO 的 $C^{\delta+}/O^{\delta-}$位点反应生成 HCO 或 COH 中间体, 以及氢负物种进攻吸附 CO 的 $C^{\delta+}/O^{\delta-}$位点生成 COH 或 HCO 中间物种。

首先计算了 CO 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面的吸附活化情况, 计算结果表明 CO 在 Zn_{2c} 原子上发生吸附时, 相应的吸附能为 0.63 eV, 远远高于 H_2 分子的吸附能。因此, 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面进行 CO 选择性加氢反应时(图 7), 首先发生的是 CO 吸附, 然后发生 H_2 的吸附活化, 同时发现 H_2 吸附在氧空穴处而 CO 吸附在 Zn 位点时的共吸附过程放热0.84 eV (蓝色: I→II 过程)。接着 H_2 会发生均裂解离产生 2 个 O-H 物种, 该过程需克服 1.08 eV 的反应能垒, 并放热 2.16 eV(蓝色: II→IV 过程)。该反应产生的

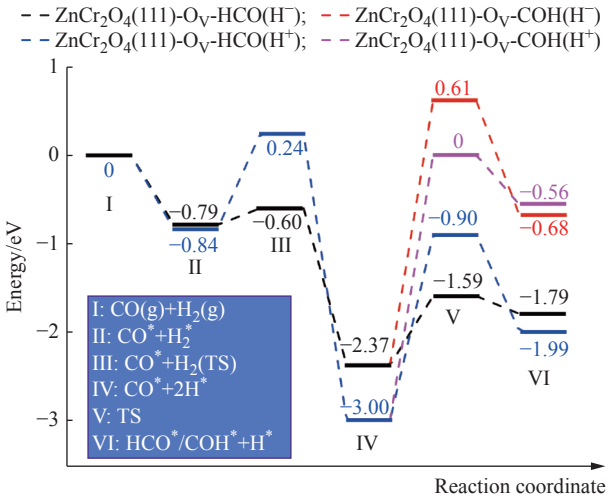

图 7　$ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 CO 选择性加氢生成 HCO* 和 COH*物种反应能垒图

Fig. 7　Calculated the different energy profiles of CO hydrogenation to HCO* and COH* species on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface

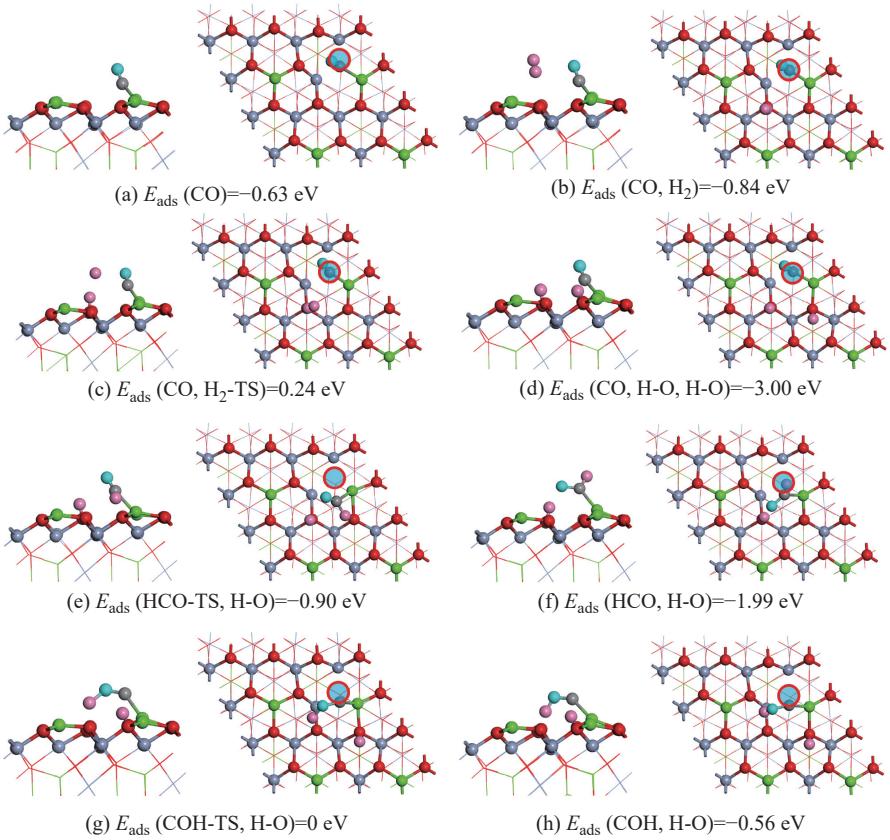

图 8 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 O-H 物种进攻 CO 选择性加氢生成 HCO 和 COH 物种关键结构图及相关吸附能(左侧: 侧视图;右侧: 俯视图)。深灰色: 碳原子; 湛蓝色: CO 中的氧原子

Fig. 8 Calculated key structures (Left: Side view; Right: Top view) and adsorption energies for the selective hydrogenation of CO with O-H species to generate HCO and COH species on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface. Dark grey: C atoms; Azure: O atoms of CO

O-H 物种将会继续参与到 CO 选择性加氢反应过程中。在后续计算过程中,重点考察了 O-H 与 CO 的 $C^{\delta+}/O^{\delta-}$位点反应生成 HCO 或 COH 的两条反应路径。首先是 H_2 发生均裂活化产生的 O-H 物种与 CO 分子的 $O^{\delta-}$反应生成 COH 物种,这一过程需要克服 3.00 eV 的反应能垒,同时吸热 2.44 eV(紫色: IV→VI 过程)。这主要是因为在 O-H 进攻 CO 中 $O^{\delta-}$物种的过渡态中会形成 H 自由基,且生成的 COH 物种在其表面吸附稳定性较差,因此该过程需要克服极大的反应能垒且吸热较多。有趣的是,当使用 H_2 均裂活化产生的 O-H 物种与 CO 分子中的 $C^{\delta+}$反应生成 HCO 物种时,这一过程仅需要克服 2.10 eV 的反应能垒,同时该反应需吸热 1.01 eV(蓝色: IV→VI 过程)。显然这一现象是不符合常规的化学逻辑,因为 $O\text{-}H^+$原则上应优先与 CO 中的 $O^{\delta-}$反应而非与 $C^{\delta+}$反应。通过对 H_2 解离产生的 O-H 物种进攻 CO 的 $C^{\delta+}/O^{\delta-}$生成 HCO 或 COH 中间体的几何结构分析可以发现,在形成 HCO/COH 的过渡态结构中,氢物种可能均是以自由基形式存在的(图 8(d), 8(f)),因此氢物种失去了选择性;其次,还可以发现 HCO 物种在表面的吸附比 COH 更加稳定(图 8(e), 8(g))。因此,使用 O-H 物种进攻 CO 的 $C^{\delta+}$反应生成 HCO 物种比进攻 CO 的 $O^{\delta-}$反应生成 COH 物种更加有利。

综上所述可知,除了 H_2 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V表面发生均裂生成 2 个 O-H 物种外,H_2 在 O-O_V 位点发生异裂解离生成 O_V-H 和 O-H 物种路径更加有利,且 O_V-H 物种对 CO 选择性加氢反应可能具有特殊的活性。同时,根据上述可能的反应机制可知,当 CO 吸附在 Zn_{2c} 位点时,H_2 吸附在 O_V 位点,H_2 和 CO 共吸附后需放热 0.79 eV(黑色: I→II 过程)(图 7, 图 9)。为了进一步计算 CO 选择性加氢反应,首先考察了在 O_V 位点上吸附的 H_2 通过异裂解离生成 1 个 O_V-H 物种和 1 个 O-H 物种的过程,该过程仅需要克服 0.19 eV的反应能垒并放热 1.58 eV(黑色: II→IV 过程)。同时,相对于 H_2 在 O_V 位点发生异裂解离的能垒,在 O 位点均裂能垒明显降低,且 H_2 通过异裂解离形成的 O_V-H^-物种也比较稳定,这主要归因于 H_2 在 O_V 处发生解离的过渡态结构与周围 Cr_{5c} 位点之间较强的相互作用。此外,本文系统地计

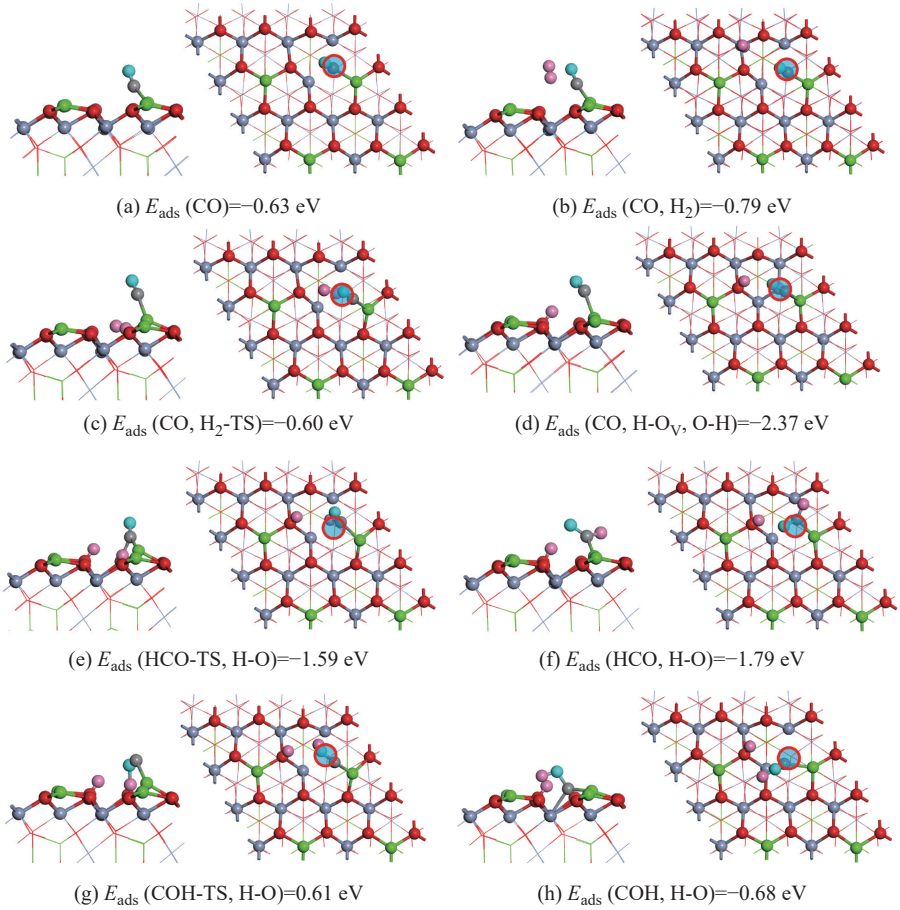

图 9　$ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 O_V-H 物种进攻 CO 选择性加氢生成 HCO 和 COH 物种关键结构图及相关吸附能(左侧: 侧视图; 右侧: 俯视图)。深灰色: 碳原子; 湛蓝色: CO 中的氧原子

Fig. 9　Calculated key structures (Left: Side view; Right: Top view) and adsorption energies for the selective hydrogenation of CO with O_V-H species to generate HCO and COH species on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface. Dark grey: C atoms; Azure: O atoms of CO

算了异裂解离形成的 O_V-H^-物种进攻 CO 的完整反应路径, 主要考察了两条路径: O_V-H^-物种进攻 CO 的 $C^{\delta+}/O^{\delta-}$物种并生成 HCO 或 COH 物种。计算结果表明, 当 O_V-H^-物种进攻 CO 中的 $C^{\delta+}$生成 HCO 物种时, 仅需克服 0.78 eV 的反应能垒, 且该反应路径需吸热 0.58 eV(黑色: IV→VI过程); 而 O_V-H^-进攻 CO 的 $O^{\delta-}$物种生成 COH 时能垒却高达 2.98 eV, 且整个反应需要吸热 1.69 eV(红色: IV→VI 过程)。这主要归因于在使用 O_V-H^-物种与 CO 反应时, 氢负物种能够始终保持以负离子形式存在, 因此在与 CO 的 $C^{\delta+}/O^{\delta-}$物种发生反应时存在很强的选择性。综上分析可以发现, 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面上 H_2 解离后与 CO 进行后续加氢反应时, O-H/O_V-H^-物种均遵循 HCO 路径, 这是由于在使用 O-H 物种作为反应氢源时, 氢物种会转变成自由基参与反应, 且形成的中间体(HCO 物种)结构比较稳定; 而当使用 O_V-H^-物种作为氢源参与反应时, 氢负物种直接发生亲电反应, 因此遵循 HCO 反应路径。更有趣的是, H_2 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面上发生异裂解离可以显著降低 H_2 的能垒, 同时生成高活性的氢负物种, 能更有效地降低 CO 选择性加氢生成 HCO 的能垒, 从而提高了 CO 还原反应的活性和选择性。

3　结论与展望

(1)采用 DFT 方法, 并引入在位库仑修正, 对 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 H_2 解离活化及其对 CO 选择性加氢过程的影响进行了系统性研究。计算结果表明, H_2 分子在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 O_V-O 位点发生异裂解离产生 O_V-H^-和 O-H 物种是其最佳活化反应路径, 且 H_2 通过异裂解离可以有效产生高活性的稳定 O_V-H^-物种。H_2 在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 O_V-Zn 位点发生均裂解离并产生更多的活性氢负物种 (O_V-H^-和 Zn-H 物种), 且电子主要来源于还原性 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面存在的 2 个离域电子。

(2)系统地研究了 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面 O-H 物种作为氢源及 O_V-H^-物种作为氢源与 CO 反应生成 COH 或 HCO 的过程。计算结果表明, 当使用 O-H

或 O_V-H^-物种进攻 CO中的 $C^{\delta+}/O^{\delta-}$位点生成 HCO 物种时，均比生成 COH 物种更加有利，这主要归因于 HCO 物种在表面吸附的高稳定性。当使用 O-H 作为氢源参与反应时，氢物种在反应过程中会先转化成自由基，而后参与反应；但当使用 O_V-H^-作为氢源参与反应时，氢负物种可直接作为氢源实现 CO 高选择性加氢。

(3)计算发现 O_V-H^-物种活化 CO 产生 HCO 物种能垒最低，表明 O_V-H^-物种可能是 CO 选择性加氢反应过程中的关键活性氢物种，从而实现 CO 选择性加氢。

(4)本文从热力学及几何结构的角度系统阐明了 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面活性氢物种的本征属性及其对 CO 选择性加氢反应的影响，并解释了在还原性 $ZnCr_2O_4(111)$ 表面 CO 选择性加氢反应具有高活性的本质原因，为设计出具有高活性、高选择性的 CO 选择性加氢尖晶石相 Zn 基催化材料提供了一定的理论指导。

从上述结论可以得到以下启发，针对 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V表面 CO 选择性加氢反应的活性，使用其他金属在 $ZnCr_2O_4(111)$-O_V 表面掺杂或负载修饰可能构造出具有更高催化活性的催化材料；其次，或许还可以寻找能够有效提高 CO 转化率的其他金属氧化物来代替 $ZnCr_2O_4$，从而设计出具有更高催化性能的合成气转化催化材料。

参考文献：

[1] PAN X L, JIAO F, MIAO D Y, *et al*. Oxide-zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer-Tropsch synthesis[J]. Chemical Reviews, 2023, 121: 6588-6609.

[2] 刘赛赛, 姚金刚, 陈冠益, 等. 合成气一步法制备低碳烯烃和液体燃料催化剂研究进展 [J]. 燃料化学学报, 2023, 51(1): 34-51.

[3] 陈建刚, 相宏伟, 李永旺, 等. 费托法合成液体燃料关键技术研究进展 [J]. 化工学报, 2003, 54(4): 516-523.

[4] JIAO F, LI J J, PAN X L, *et al*. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. Science, 2016, 351: 1065-1068.

[5] JIAO F, PAN X L, GONG K, *et al*. Shape-selective zeolites promote ethylene formation from syngas via a ketene intermediate[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(17): 4692-4696.

[6] SU J J, ZHOU H B, LIU S, *et al*. Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using $ZnCrO_x$/AlPO-18 bifunctional catalysts[J]. Nature Communication, 2019, 10(1): 1297.

[7] KIRILIN A V, DEWILDE J F, SANTOS V, *et al*. Conversion of synthesis gas to light olefins: Impact of hydrogenation activity of methanol synthesis catalyst on the hybrid process selectivity over Cr-Zn and Cu-Zn with SAPO-34[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(45): 13392-13401.

[8] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total energy calculations using a pane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54: 11169-11186.

[9] BLOCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50: 17953-17979.

[10] PERDEW J P, BURKE J, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77: 3865-3868.

[11] MICHAELIDES A, LIU Z P, ZHANG C J, *et al*. Identification of general linear relation-ships between activation energies and enthalpy changes for dissociation reactions at surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(13): 3704-3705.

[12] ALAVI A, HU P, DEUTSCH T, *et al*. CO Oxidation on Pt(111): An *ab initio* density functional theory study[J]. Physical Review Letters, 1998, 80: 3650-3653.

[13] LIU Z P, HU P. General rules for predicting where a catalytic reaction should occur on metal surfaces: A density functional theory study of C–H and C–O bond breaking/making on flat, stepped, and kinked metal surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(7): 1958-1967.

[14] JIN J M, SUN N L, HU W D, *et al*. Insight into room-temperature catalytic oxidation of nitric oxide by Cr_2O_3: A DFT study[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(6): 5415-5424.

[15] MA S C, HUANG S D, LIU Z P. Dynamic coordination of cations and catalytic selectivity on zinc–chromium oxide alloys during syngas conversion[J]. Nature Catalysis, 2019, 2(8): 671-677.

[16] ZHAO P, EHARA M, SATSUMA A, *et al*. Theoretical insight into oxidation catalysis of chromite spinel MCr_2O_4 (M = Mg, Co, Cu, and Zn): Volcano plot for oxygen-vacancy formation and catalytic activity[J]. Journal of Catalysis, 2021, 393: 30-41.

[17] FU X Y, XIAO J P. Toward understanding and simplifying the reaction network of ketene production on $ZnCr_2O_4$ spinel catalysts[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(45): 24902-24914.

[18] BAUERFEIND K C L, ROB R, BREDOW T. Theoretical study of polar spinel surfaces: Effect of termination and cation inversion on structure and stability[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2020, 124(52): 28520-28530

[19] CHENG Z, LO C S. Mechanistic and microkinetic analysis of CO_2 hydrogenation on ceria[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(11): 7987-7996.

[20] KUMARI N, HAIDER M A, AGARWAL M, *et al*. Role of reduced $CeO_2(110)$ surface for CO_2 reduction to CO and methanol[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(30): 16626-16635.

[21] ZHENG K, LI Y, LIU B, *et al*. Ti-doped CeO_2 stabilized single-atom rhodium catalyst for selective and stable CO_2 hydrogenation to ethanol[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(44): e202210991.

[22] ZHENG H, LIAO W, DING J M, *et al*. Unveiling the key factors in determining the activity and selectivity of CO_2 hydrogenation over Ni/CeO_2 catalysts[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(24): 15451-15462.

[23] IIZUKA T, TANAKA, TANABE K. Hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide over supported rhodium catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1982, 17(2): 381-389.

[24] ZHU Y, YUK S F, ZHENG J, *et al*. Environment of metal-O—Fe bonds enabling high activity in CO_2 reduction on single metal atoms and on supported nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(14): 5540-5549.

[25] WANG Z Q, CHU D R, ZHOU H, *et al*. Role of low-coordinated Ce in hydride formation and selective hydrogenation reactions on CeO_2 surfaces[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(1): 624-632.

[26] TANG Q, LEE Y, LI D Y, *et al*. Lattice-hydride mechanism in electrocatalytic CO_2 reduction by structurally precise copper-hydride nanoclusters[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(28): 9728-9736.

Generation of Active Hydrogen and Its Application to CO Hydrogenation on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V Surface

LIU Huihui[1], LAI Zhuangzhuang[1], WEI Hehe[1], WANG ZhiQiang[1], HU Peijun[1,2]

(1. Centre for Computational Chemistry, Research Institute of Industrial Catalysis, State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: The reduced $ZnCr_2O_4(111)$ surface is an important catalytic material for CO hydrogenation, but the mechanism underlying the generation of active hydrogen species and its role for CO hydrogenation on this surface are controversial. In this work, we systematically calculate the activation of the most stable H_2 species on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface, and the calculated results show that the heterolytic H_2 dissociation producing O_V-H^- and O-H species on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface is the optimal activation pathway. The heterolytic H_2 dissociation can form the highly active and stable O_V-H^- species, which is mainly attributed to the flexible 3d orbitals of the Zn species on the $ZnCr_2O_4(111)$-O_V surface, which favours the stabilization of hydride species due to the high symmetry of the Zn 3d orbitals. Moreover, we systematically investigate the reaction mechanism of CO-selective hydrogenation on the $ZnCr_2O_4(111)$ surface, and the results show the energy barriers of the O_V-H^-/O-H species attacking with the $C^{\delta+}/O^{\delta-}$ of CO to generate HCO species are lower than those generating COH species. When the O-H species is used as a hydrogen source to initiate the CO hydrogenation reaction, the H-species is converted into radicals during the reaction; whereas, when the O_V-H^- species is used as an H-source, the hydride species can be directly used as a hydrogen source to participate in the highly selective hydrogenation of CO. We also find that the O_V-H^- species activates CO to produce HCO species with the lowest energy barriers, indicating that O_V-H^- species also possesses high activity and selectivity. This work can provide some theoretical guidance for the rational design of Zn-based catalytic materials for selective hydrogenation of syngas.

Key words: reduced $ZnCr_2O_4(111)$ surface; active hydrogen species; CO; selective hydrogenation; density functional of theory

（责任编辑：张欣）