高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

愈创木酚在Ni-Fe团簇/Al_2O_3界面上加氢脱氧的密度泛函理论研究

赵　豪[1]，代博文[1]，程崇博[1]，卞凤杰[1]，沈德魁[2]，姜小祥[1]
（1. 南京师范大学能源与机械工程学院，南京 210023；
2. 东南大学能源与环境学院，南京 210096）

摘要　为阐明双金属负载型催化剂在愈创木酚加氢脱氧反应中的协同机理，基于密度泛函理论构建了Ni/Al_2O_3和Ni-Fe/Al_2O_3模型，系统探究了愈创木酚的吸附活化及反应路径. 结果表明，Fe的掺杂显著增强了金属-载体相互作用，从而提升了催化剂的结构稳定性. 愈创木酚在两种催化剂上均优先发生脱甲基反应，Fe的引入特异性地活化了甲氧基C—O键，使其断裂能垒从1.20 eV降至0.84 eV，导致加氢脱氧反应的速率控制步骤由脱甲基反应转变为中间产物的加氢反应. 对于中间体邻苯二酚的后续转化，Fe掺杂虽未改变优先脱羟基的主路径，但普遍升高了各基元步骤的能垒. 电子结构分析揭示，Fe的高亲氧性驱动电子从金属团簇向载体迁移，导致金属团簇电子密度降低. 这种电子重构效应在促进C—O键活化（脱氧）的同时，抑制了苯环加氢活性，为理解非贵金属催化剂的高选择性脱氧机理提供了理论依据.

关键词　愈创木酚；Ni-Fe团簇；Al_2O_3载体；加氢脱氧；密度泛函理论
中图分类号　O643　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250409

Density Functional Theory Studies of Guaiacol Hydrodeoxygenation on Ni-Fe Cluster/Al_2O_3 Surface

ZHAO Hao[1], DAI Bowen[1], CHENG Chongbo[1*],
BIAN Fengjie[1], SHEN Dekui[2], JIANG Xiaoxiang[1]
(*1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing* 210023, *China*;
2. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, *China*)

Abstract　To elucidate the synergistic mechanism of bimetallic supported catalysts in the hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol, this study constructed Ni/Al_2O_3 and Ni-Fe/Al_2O_3 models based on density functional theory to systematically investigate the adsorption activation and reaction pathways of guaiacol. The results indicate that Fe doping significantly enhances the metal-support interaction, thereby improving the structural stability of the catalyst. Guaiacol preferentially undergoes demethylation on both catalysts; however, the introduction of Fe specifically activates the methoxy C—O bond, reducing its cleavage energy barrier from 1.20 eV to 0.84 eV. This shifts the rate-determining step of the HDO reaction from demethylation to the hydrogenation of intermediate products. Regarding the subsequent transformation of the catechol intermediate, while Fe doping does not alter the primary pathway of preferential dehydroxylation, it generally increases the energy barriers for the elementary steps. Electronic structure analysis reveals that the high oxophilicity of Fe drives electron migration from the metal cluster to the

收稿日期：2025-12-30. 网络首发日期：2026-02-11.
联系人简介：程崇博，男，博士，副教授，主要从事生物质高值化利用及计算化学方面的研究. E-mail：62125@njnu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：52406251，52376172)和江苏省高校自然科学研究项目(批准号：21KJB480004，22KJA480001)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.52406251, 52376172) and the Natural Science Research Project in Colleges and Universities of Jiangsu Province, China(Nos.21KJB480004, 22KJA480001).

support, resulting in reduced electron density within the metal cluster. This electronic reconstruction effect promotes C—O bond activation (deoxygenation) while inhibiting benzene ring hydrogenation activity, providing a theoretical basis for understanding the high selectivity deoxygenation mechanism of non-noble metal catalysts.

Keywords Guaiacol; Ni-Fe cluster; Al_2O_3 support; Hydrodeoxygenation; Density functional theory

当前，我国对化石燃料的对外依存度居高不下，能源安全面临挑战. 生物质作为一种广泛分布的可再生碳源，被视为生产可再生液体燃料和高附加值平台化合物的重要替代资源[1~3]. 其中，非食用废弃木材或木质纤维素生物质的高值化利用备受关注. 然而，通过热化学裂解获得的生物油通常含有较高的氧含量（质量分数往往超过10%），导致其热值低、稳定性差、挥发性高且黏度大，难以直接应用[4]. 因此，必须对生物油进行提质改性以替代传统化石燃料. 加氢脱氧（HDO）是降低生物油含氧量、提升其品质最有效且通用的手段[5~7]. 木质素是木质纤维素的主要组分，具有高能量密度[8]，其热解或液相解聚可产生高达30%（质量分数）以上的单体酚类产物（如苯酚、丁香酚、愈创木酚等）[9,10]. 将这些含氧产物通过HDO转化为芳烃或环烷烃，对于补充化石燃料（尤其是车用燃料）具有重要意义.

近年来，Pt，Pd，Ru等贵金属及Ni，Fe，Co等过渡金属已被广泛应用于HDO反应研究[3,11~13]. 贵金属虽然活性优异，但高昂的成本限制了其工业化应用；而廉价过渡金属的本征活性相对较低[14,15]. 因此，通过引入第二金属构建双金属协同催化体系以提升催化性能成为研究热点. 例如，Li等[16]发现，相较于单金属Ni催化剂，Ni-Mo双金属催化剂在愈创木酚HDO反应中表现出更强的脱甲氧基和脱羟基能力，显著提高了脱氧产物收率. 尽管实验研究已取得进展，但反应物在双金属表面的具体反应路径、速率控制步骤（RDS）及微观催化机理仍不明确. 基于密度泛函理论（DFT）的第一性原理计算已成为解析金属表面复杂反应机理的有力工具. Liu等[6]利用DFT系统研究了间甲酚的HDO反应网络，揭示了相邻金属原子引起的电子结构变化对产物选择性的调控作用. 此外，载体效应也不容忽视. Nie等[17]通过DFT计算证实，Au/锐钛矿界面在稳定中间体及促进氢转移方面起着关键作用.

愈创木酚作为木质素解聚产物中最具代表性的酚类化合物，其结构中的羟基与甲氧基涵盖了生物油中典型的含氧官能团特征. 鉴于Ni-Fe/Al_2O_3催化剂在愈创木酚HDO反应中展现出的优异性能，本文选取愈创木酚为模型化合物，利用DFT计算系统探究其在Ni-Fe团簇/Al_2O_3（100）界面上HDO的反应机理. 研究分析Ni/Ni-Fe金属团簇与Al_2O_3载体的相互作用，阐明愈创木酚在金属-载体界面的吸附活化机制；计算愈创木酚在金属团簇/Al_2O_3界面上HDO基元反应及后续路径的能垒与反应能，确定优势反应路径及决速步骤；深入剖析Fe掺杂对脱甲基、脱羟基等关键步骤的催化效应及其对决速步骤转变的影响；结合态密度（DOS）与差分电荷密度分析，揭示Fe掺杂诱导的电子重构效应及活性位点的电子特性演变.

1 计算方法和模型

所有计算均基于密度泛函理论，使用Materials Studio 2017 R2软件包中的Dmol^{3}模块完成. 通过带有广义梯度近似（GGA）的Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）交换相关势进行交换相关能的计算[18]. 原子轨道基组采用双数值轨道基组加轨道极化函数（DNP），包括对所有氢原子的p轨道函数极化，原子轨道截断半径均采用Fine精度[17]. 所有原子均采用单个有效势替代内核电子，内核处理中引入相对论校正（DFT Semi-core Pseudopots）. 采用Monkhorst-Pack格式的3×3×1的k点网格对第一布里渊区进行采样，采用共轭梯度算法进行优化[19]. 模型结构优化计算收敛的标准以能量差异小于5.44×10^{-4} eV，各个原子上作用力小于1.09 eV/nm和原子位移小于5×10^{-4} nm为依据，整个计算过程中电子的自旋极化均未受限制. 电子自洽场（SCF）迭代收敛标准设置为10^{-5} a.u.，拖尾效应（Smearing）设置为0.136×10^{-4} eV[20]. 使用完全线性同步/二次线性同步（LST/QST）方法进行过渡态搜索，并进行频率分析及过渡态优化[21].

为考察团簇尺寸的影响，选取四原子与九原子团簇作为金属纳米颗粒的简化模型. 根据表S1（见本文支持信息）所列团簇在载体上的吸附能计算结果，四原子四面体构型最为稳定；该模型作为具有三

维结构的最小金属团簇单元，既能准确反映金属活性位点的核心电子特性，又可避免大尺寸团簇中复杂表面位点带来的干扰[22]，因此适于作为本研究的计算模型．分别构建了由4个Ni原子组成的纯Ni团簇（记为Ni），以及用1个Fe原子替代其中1个Ni原子形成的Ni-Fe团簇[图1(A)]．为便于描述，对愈创木酚分子中的碳、氧原子进行了编号[图1(B)]．研究显示，Al_2O_3(100)晶面不仅具有优异的热力学稳定性，同时表现出最高的表面活性，是综合性能最优的暴露晶面[23,24]．因此，本文构建的催化剂表面模型由3层Al_2O_3(100)超晶胞（包含28个Al原子和48个O原子）及负载于其上的金属团簇构成[图1(C)]．在模型构建中，最上层Al_2O_3中的原子和所有吸附物种允许完全弛豫，底部两层原子固定以模拟体相．为消除周期性边界条件下的层间相互作用，在垂直于表面方向设置了2 nm的真空层．优化后的催化剂模型分别记为Ni/Al_2O_3和Ni-Fe/Al_2O_3.

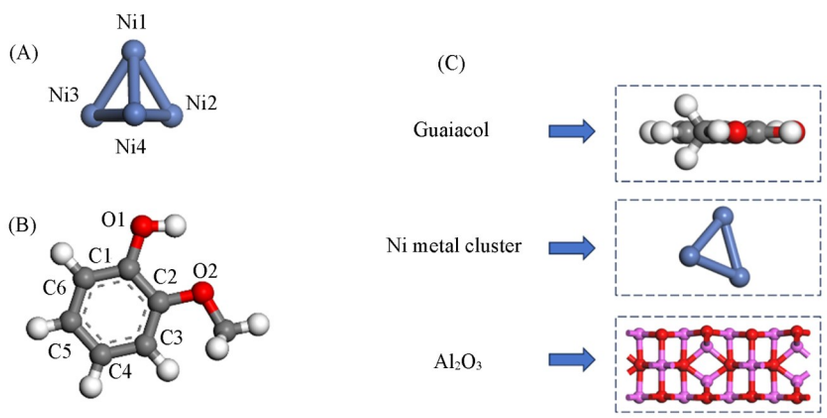


Fig. 1　Structural illustration of metal cluster(A), guaiacol(B) and side view(C) of guaiacol/metal cluster/Al_2O_3(100) models

吸附物（金属团簇或愈创木酚）在吸附表面的吸附能（E_{ads}）依据下式计算：

$$E_{ads} = E_{i/model} - (E_i + E_{model}) \quad (1)$$

式中：E_{ads}(eV)为吸附物的吸附能；E_i(eV)为吸附物的能量；E_{model}(eV)为吸附表面的能量；$E_{i/model}$(eV)为吸附物在吸附表面上吸附时的总能量．根据该定义，E_{ads}为负值表示吸附过程放热，数值越负表明吸附物与表面的相互作用越强，体系越稳定[25]．

2　结果与讨论

2.1　金属团簇和愈创木酚的吸附

为确定金属团簇在Al_2O_3(100)表面的热力学最稳定构型，构建了Ni和Ni-Fe团簇的4种不同吸附模式：(a) Ni1与Ni4轴线垂直于晶面，Ni1位于底层[图2(A)]；(b) Ni1与Ni4轴线平行于晶面，Ni2和Ni3位于底层[图2(B)]；(c) Ni4位于顶层，Ni1位于前方[图2(C)]；(d) Ni4位于顶层，Ni1位于后方[图2(D)]．对于Ni-Fe团簇，模型构建采用1个Fe原子替换最靠近载体表面的Ni原子．

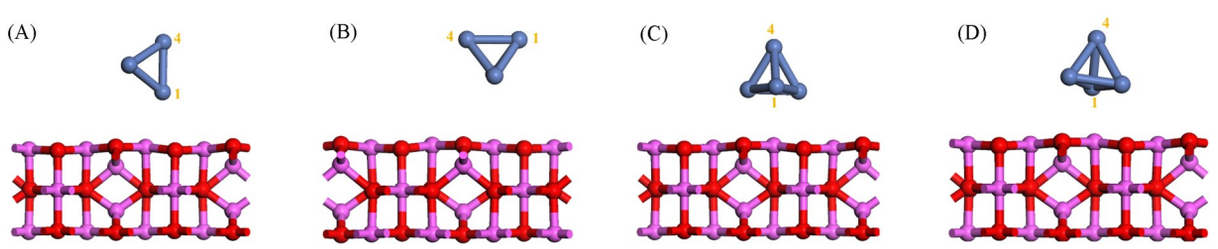


Fig. 2　Models of Ni cluster adsorbed on the Al_2O_3(100) surface

表1列出了结构优化后各构型的吸附能及团簇与载体的最近邻距离．结果显示，对于Ni/Al_2O_3体系，构型c和d展现出最优的稳定性，吸附能均为−2.17 eV．此时，金属团簇与Al_2O_3表面的垂直距离

Table 1　Adsorption energies(E_{ads}) of Ni or Ni-Fe clusters adsorbed on the Al_2O_3(100) surface

Adsorption configuration	Ni/Al_2O_3		$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$	
	E_{ads}/eV	d/nm	E_{ads}/eV	d/nm
a	−2.00	0.153	−1.83	0.123
b	−1.94	0.180	−1.60	0.170
c	−2.17	0.135	−1.75	0.167
d	−2.17	0.123	−2.12	0.120

(d)分别为0.135 nm(构型c)和0.123 nm(构型d)，显著优于构型a与b. 这归因于构型a和b中金属与载体的接触面积较小，未能形成有效的强相互作用，导致吸附较弱且界面距离较远. 对于$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$体系，构型d为最稳定吸附态，吸附能为−2.12 eV，Ni-Fe团簇与Al_2O_3表面的最近距离缩短至0.120 nm. 值得注意的是，Fe的引入虽然使吸附能略有减弱(绝对值减小)，但显著缩短了金属-载体键长. 这是因为Fe具有比Ni更强的亲氧性，易与载体表面的O原子形成较短的Fe—O键；然而，形成这种强相互作用伴随着局部电子结构的重排和能量消耗，从而在整体上表现为吸附能的轻微降低[26].

愈创木酚在催化剂表面的吸附是HDO反应发生的先决条件. 基于上述筛选结果，选取最稳定的构型d作为催化剂基底，进一步考察了愈创木酚在催化剂上的6种吸附模式：2种平行吸附模式(Top 1：甲氧基氧原子位于团簇顶点上方；Top 2：苯环中心位于团簇顶点上方)和4种倾斜吸附模式(Corner 1~4：分子位于团簇的不同棱角位)(图3).

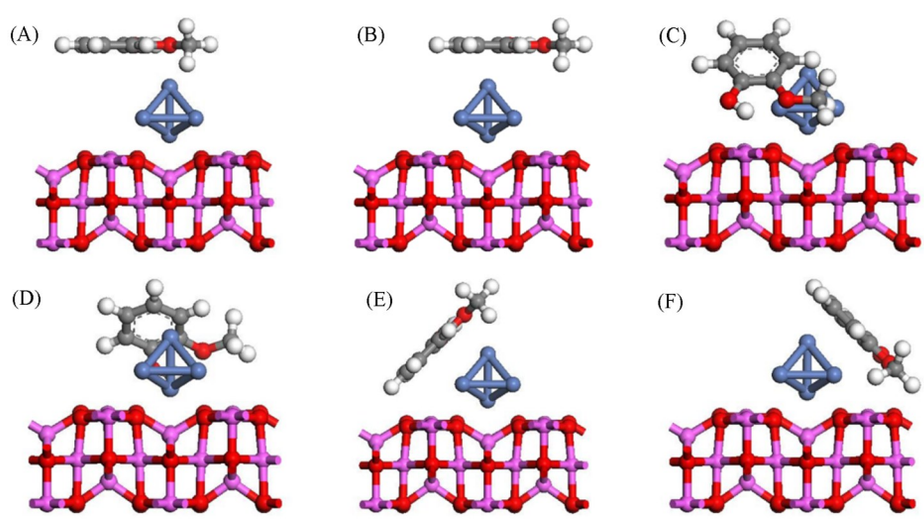


Fig. 3　Models of guaiacol adsorbed on the catalyst at top 1(A), top 2(B), corner 1(C), corner 2(D), corner 3 (E) and corner 4(F) sites

表2汇总了愈创木酚在两种催化剂上的吸附能数据. 对比发现，倾斜吸附(Corner位)的稳定性普遍优于平行吸附(Top位). 这是因为在平行构型中，愈创木酚主要通过较弱的范德华力(物理吸附)与金属团簇相互作用；而在倾斜构型下，愈创木酚的芳香环或含氧官能团能与金属原子形成较强的轨道杂化(化学吸附)，从而显著增强了吸附强度[27]. 在所有位点中，Corner 1表现出最高的吸附稳定性，其在Ni/Al_2O_3和$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$上的吸附能分别为−3.51和−3.60 eV. 此外，引入亲氧性Fe原子后，愈创木酚与载体表面的间距从0.220 nm显著缩短至0.189 nm，吸附能绝对值进一步增大. 这表明Fe的掺杂有效增强了底物与催化剂表面的相互作用，有利于反应底物的活化.

Table 2　Adsorption energies(E_{ads}, eV) of guaiacol adsorbed on different sites of catalyst

Adsorption site	Ni/Al_2O_3	$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$
Top 1	−2.78	−2.70
Top 2	−3.26	−3.16
Corner 1	−3.51	−3.60
Corner 2	−3.28	−3.17
Corner 3	−3.28	−3.11
Corner 4	−3.29	−3.16

2.2 愈创木酚加氢脱氧

愈创木酚在催化剂表面的初始转化涉及多种竞争路径. 考察了6种可能的基元反应：脱甲基(−CH_3)、脱甲氧基(−OCH_3)、甲基脱氢(CH_3−H)、脱羟基(−OH)、羟基脱氢(OH−H)和苯环加氢(+H). 基于文献[28]报道，苯环上的氢转移和异构化过程能垒极高，故未予考虑；同时，苯环加氢位点选取了热力学最有利的C4和C5位[29]. 图4示出了基于最稳定吸附构型的愈创木酚在Ni/Al_2O_3表面的初始反应网络. 通过计算各路径的活化能和反应能，揭示了HDO反应的初始选择性趋势.

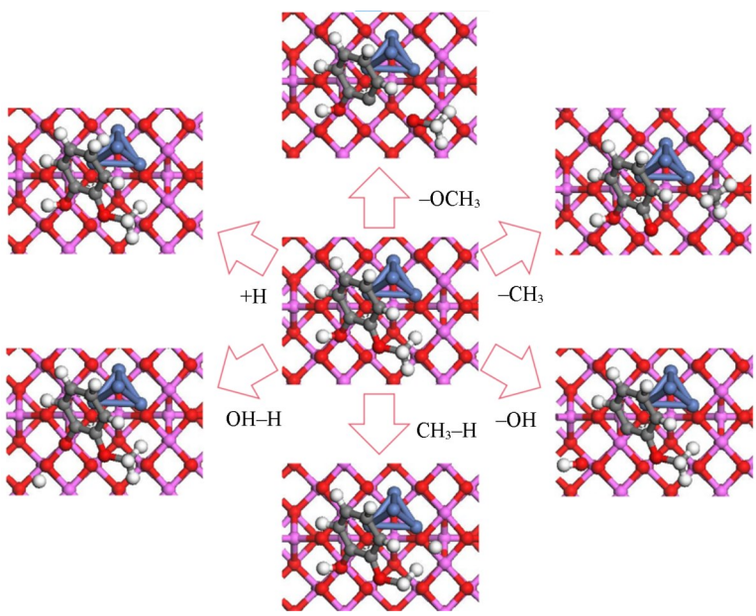


Fig. 4 Possible initial elementary reactions of guaiacol

表3列出了各基元反应的能量数据. 对于Ni/Al_2O_3催化剂，脱甲基反应表现出最低的能垒(1.20 eV)和最负的反应能(−0.79 eV)，表明该路径在动力学和热力学上均最有利，为主要的初始反应通道. 其次是苯环加氢路径，C4和C5位点的加氢能垒分别为1.22和1.32 eV. 值得注意的是，C4位加氢能垒仅比脱甲基反应高0.02 eV，这说明在纯Ni催化剂上，苯环加氢是脱甲基反应强有力的竞争路径，这与Ni金属本身优异的加氢活性相符. 相比之下，甲基脱氢反应能垒高达3.20 eV，是最难进行的路径.

Table 3 Activation energies(E_a) and reaction energies(ΔE_r) for elementary reactions of guaiacol on the Ni/Al_2O_3 and Ni-Fe/Al_2O_3

Reaction type	Ni/Al_2O_3		Ni-Fe/Al_2O_3	
	E_a/eV	ΔE_r/eV	E_a/eV	ΔE_r/eV
−OCH_3	1.71	0.03	1.54	0.68
−CH_3	1.20	−0.79	0.85	−0.28
CH_3−H	3.20	1.99	4.04	2.62
−OH	2.60	0.44	2.90	0.52
OH−H	1.47	1.06	2.43	1.78
+H(C4)	1.22	0.63	1.35	0.69
+H(C5)	1.32	0.11	1.38	0.06

进一步分析Fe掺杂对催化性能的影响(表3). 在Ni-Fe/Al_2O_3表面，脱甲基反应依然是动力学最优路径，且其能垒显著降低至0.85 eV(较Ni基降低了0.35 eV). 苯环加氢(C4/C5位)的能垒则分别上升至1.35和1.38 eV. 这一结果表明，Fe的引入具有显著的电子调控效应：它特异性地降低了C(sp^3)—O键断裂(脱甲基、脱甲氧基)的能垒，同时抑制了苯环加氢、脱羟基及脱氢反应. 此外，Fe掺杂前后中间产物R(OH)(O)·与解离出的甲基CH_3·之间的距离($d_{C—O}$)未发生明显变化，说明Fe主要通过电子效应而非几何效应影响反应活性. 综上，Fe的加入未改变主反应路径(即优先脱甲基生成邻苯二酚)，但通过显著降低C—O键活化能垒，加速了邻苯二酚的生成速率.

基于上述分析，愈创木酚在两种催化剂上的主反应路径可描述为：愈创木酚首先吸附于金属-载体界面，随后甲氧基C—O键断裂生成中间体R(OH)(O)·和甲基物种CH_3^*；氢气在金属表面解离为活性氢物种H·[30]，其中，一部分H·优先与中间体R(OH)(O)·发生加氢反应，最终生成邻苯二酚；另一部分H·则与甲基中间体CH_3^*发生加氢偶联，生成副产物CH_4. 能量路线如图5所示，表4列出了该路径各步骤的能量参数. 在Ni/Al_2O_3表面上，中间体R(OH)(O)·加氢能垒(1.14 eV)低于脱甲基能垒(1.20 eV)，故脱甲基反应为决速步骤(RDS)；而在$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$表面上，中间体加氢能垒(0.88 eV)略高于脱甲基能垒(0.84 eV)，这表明，Fe的掺杂不仅降低了整体反应能垒，还导致反应的速率控制步骤由脱甲基反应转变为中间体R(OH)(O)·的加氢反应.

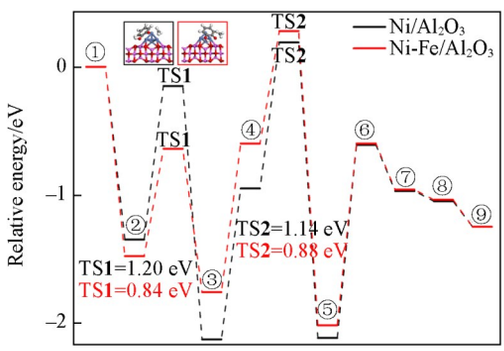


Fig. 5 Energy diagrams for guaiacol directly demethylation followed by hydrogenation to catechol on the Ni/Al_2O_3 and $Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$ catalysts

邻苯二酚作为愈创木酚HDO的关键中间体，其后续转化路径直接决定了最终产物的分布. 邻苯二酚HDO的基元反应包括脱羟基(−OH)和苯环加氢(+H). 基于愈创木酚转化生成的邻苯二酚吸附模型，计算了C1/C2位脱羟基及C4/C5位加氢的能垒与反应能(表5). 在Ni/Al_2O_3表面上，C1位脱羟基反应能垒最低(1.62 eV)，显著低于苯环加氢能垒(>2.04 eV). 尽管苯环加氢在热力学上更为有利(反应能仅为0.62 eV，低于脱羟基的1.12 eV)，但巨大的能垒差异表明，在动力学控制下，邻苯二酚更倾向于通过脱羟基路径转化为苯酚，而非发生苯环饱和.

Table 4 Energies(E) for guaiacol directly demethylation followed by hydrogenation to catechol on the Ni/Al_2O_3 and $Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$ catalysts

Step	Reaction	E/eV	
		Ni/Al_2O_3	$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$
①	$C_6H_4OCH_3OH(g)+H_2(g)$	—	—
②	$C_6H_4OCH_3OH^*+H_2(g)$	−1.35	−1.48
	TS1	−0.15	−0.64
③	$C_6H_4OOH^*+CH_3^*+H_2(g)$	−2.13	−1.76
④	$C_6H_4OOH^*+CH_3^*+H^*+1/2H_2(g)$	−0.95	−0.60
	TS2	0.19	0.28
⑤	$C_6H_5OOH^*+CH_3^*+1/2H_2(g)$	−2.12	−2.02
⑥	$C_6H_5OOH(g)+CH_3^*+1/2H_2(g)$	−0.61	−0.60
⑦	$C_6H_5OOH(g)+CH_3^*+H^*$	−0.97	−0.96
⑧	$C_6H_5OOH(g)+CH_4^*$	−1.05	−1.04
⑨	$C_6H_5OOH(g)+CH_4(g)$	−1.25	−1.25

Table 5 Activation energies(E_a) and reaction energies(ΔE_r) for elementary reactions of catechol on the Ni/Al_2O_3 and $Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$ catalysts

Reaction type	Ni/Al_2O_3		$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$	
	E_a/eV	ΔE_r/eV	E_a/eV	ΔE_r/eV
−OH(C1)	1.62	1.12	1.70	1.30
−OH(C2)	1.90	1.25	2.79	1.60
+H(C4)	2.04	0.62	2.68	0.68
+H(C5)	2.34	0.58	2.49	0.63

引入Fe原子后，各基元反应的能垒均有所上升(表5). 在$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$上，C1位脱羟基能垒增至1.70 eV，苯环加氢能垒则进一步升至2.49 eV以上. 这表明Fe的掺杂虽然未改变反应的主路径(仍为优先脱羟基)，但增大了该步骤的活化能，导致反应速率有所降低. 这种能垒的普遍升高可能与Fe-O强相互作用导致的中间体吸附过强有关，从而增加了C—O键断裂的难度.

综合上述分析，确定了邻苯二酚的转化机理：吸附的邻苯二酚首先经历C_{Ar}—OH键活化断裂，生成中间体R(OH)·与表面羟基OH·；随后，两者分别被表面活性氢加氢，最终生成苯酚和水．能量路线如图6所示，表6列出了该路径各步骤的能量参数．可见，在两种催化剂上，中间体R(OH)·加氢生成苯酚的能垒(分别为1.40和1.54 eV)均低于第一步脱羟基的能垒(1.62和1.70 eV)．因此，邻苯二酚的脱羟基反应(C_{Ar}—OH键断裂)是该阶段的RDS．最后，纵观整个HDO反应网络(愈创木酚→邻苯二酚→苯酚)，邻苯二酚转化的RDS能垒(约1.6~1.7 eV)显著高于愈创木酚转化的RDS能垒(约0.8~1.2 eV)．这意味着邻苯二酚向苯酚的转化是整个反应级联中的限速阶段，导致中间体邻苯二酚容易在反应体系中累积．这一理论预测与实验结果(表S2，见本文支持信息)高度一致[31~38]，即邻苯二酚通常是愈创木酚HDO反应中检测到的主要中间产物．

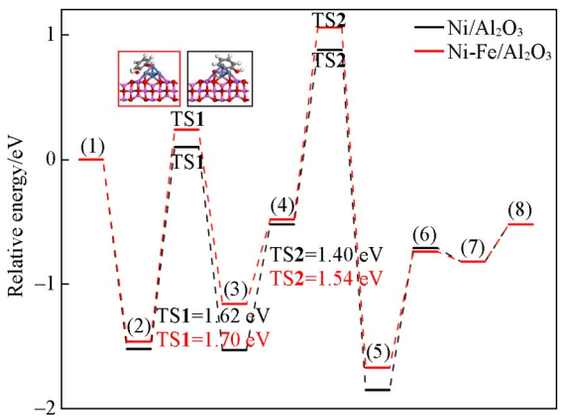


Fig. 6 Energy diagrams for catechol directly dehydroxylation followed by hydrogenation to phenol on the Ni/Al_2O_3 and $Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$

Table 6 Energies(*E*) for catechol directly dehydroxylation followed by hydrogenation to phenol on the Ni/Al_2O_3 and $Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$

Step	Reaction	*E*/eV	
		Ni/Al_2O_3	$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$
(1)	$C_6H_6O_2(g)+H_2(g)$	—	—
(2)	$C_6H_6O_2*+H_2(g)$	−1.52	−1.46
	TS1	0.10	0.24
(3)	$C_6H_5O*+OH*+H_2(g)$	−1.53	−1.16
(4)	$C_6H_5O*+OH*+H*+1/2H_2(g)$	−0.52	−0.48
	TS2	0.88	1.06
(5)	$C_6H_6O*+OH*+1/2H_2(g)$	−1.85	−1.67
(6)	$C_6H_6O(g)+OH*+1/2H_2(g)$	−0.71	−0.74
(7)	$C_6H_6O(g)+OH*+H*$	−0.82	−0.82
(8)	$C_6H_6O(g)+H_2O(g)$	−0.52	−0.52

2.3 电子结构分析

为深入揭示Fe掺杂对催化剂电子结构及金属-载体相互作用(MSI)的调控机制，对Ni/Al_2O_3和$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$体系进行了态密度(DOS)和差分电荷密度分析．由图7(A)可见，两种催化剂的*d*轨道态密度(*d*-PDOS)均跨越费米能级，表明其具有良好的金属性．然而，Fe的引入显著改变了*d*带特征：$Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$的态密度峰高降低且峰宽展宽．总态密度(TDOS)图进一步显示，Fe掺杂导致*d*带中心向低能方向移动[图7(B)]．根据*d*带中心理论，*d*带中心的下移通常意味着吸附质与金属表面的相互作用减弱，

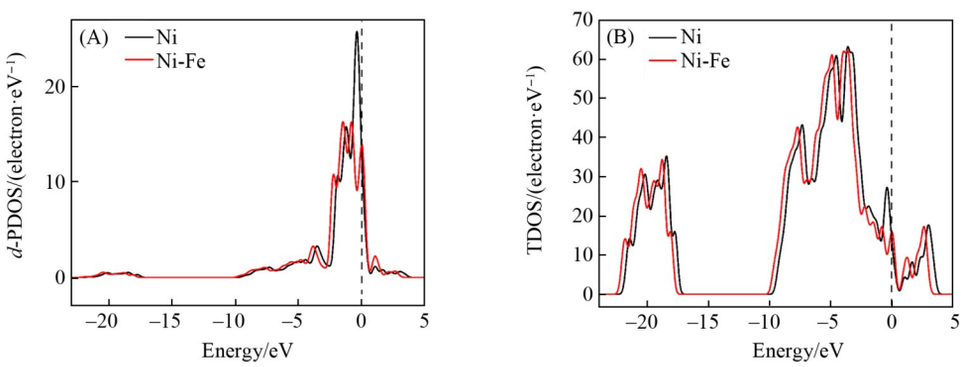


Fig. 7 *d* band-partial density of states(A) and total density of states(B) for the Ni/Al_2O_3 and $Ni\text{-}Fe/Al_2O_3$ surfaces

这与前文中观察到的加氢反应能垒升高一致. 差分电荷密度分析直观展示了界面电荷的重新分布(图8), 图中红色区域(电子积聚)主要集中在金属团簇与Al_2O_3载体的界面处, 表明随着Fe的加入, 电子从金属团簇显著向载体表面迁移(表S3, 见本文支持信息). 这种电荷转移增强了Fe原子与载体表面O/Al原子的键合作用, 从而大幅提升了金属团簇的锚定稳定性. 然而, 这也导致金属团簇自身的电子密度显著降低(蓝色区域). 这一现象的根本原因在于Fe不仅具有比Ni更低的电负性(易失电子), 还具有极强的亲氧性. Fe倾向于与载体表面的氧原子成键并将电子转移至载体, 导致金属团簇(特别是活性Ni位点)处于相对缺电子状态. 这种"电子贫乏"状态削弱了金属向反应物反键轨道反馈电子的能力, 从而在一定程度上抑制了苯环加氢等还原性步骤的活性, 解释了Fe掺杂导致加氢能垒升高的微观机制.

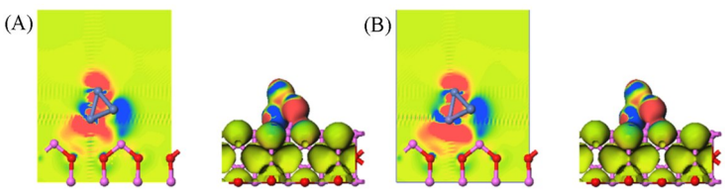


Fig. 8 Charge-density difference for the Ni/Al_2O_3(A) and Ni-Fe/Al_2O_3 surfaces(B)

3 结 论

基于密度泛函理论, 系统阐明了Fe掺杂及金属-载体协同作用在Ni-Fe/Al_2O_3催化愈创木酚加氢脱氧反应中的微观机理. 结果表明, Fe掺杂通过诱导电子从金属团簇向载体转移, 显著增强了Ni-Fe团簇与Al_2O_3(100)表面的相互作用, 提高了催化剂的结构稳定性. 在愈创木酚的初始转化中, Fe掺杂特异性地将脱甲基反应(CH_3—O键断裂)的能垒从1.20 eV大幅降低至0.84 eV, 使其成为动力学上极具优势的路径. 这一变化导致反应的速率控制步骤由脱甲基反应转变为中间产物R(O)(OH)·的加氢反应. Fe的引入并未改变HDO的主反应网络, 即愈创木酚仍优先通过脱甲基生成邻苯二酚, 随后邻苯二酚优先通过脱羟基生成苯酚. 电子结构分析揭示, Fe的亲氧性及其与载体的强相互作用是构效关系的根源. Fe促进了电子向载体的迁移, 虽然增强了界面稳定性并活化了含氧官能团(有利于脱氧), 但也降低了金属团簇的电子密度, 从而在一定程度上抑制了苯环加氢活性, 因此实现了对HDO反应活性和选择性的双重调控. 本研究可为高性能HDO催化剂的理性设计及木质素酚类转化工艺的优化提供理论依据.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250409.

参 考 文 献

[1] Zanuttini M. S., Lago C. D., Gross M. S., Peralta M. A., Querini C. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, *56*(22), 6419—6431
[2] Nie L., de Souza P. M., Noronha F. B., An W., Sooknoi T., Resasco D. E., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2014**, *388/389*, 47—55
[3] Li X. X., Ding Y. M., Pan X. L., Xing Y. N., Zhang B., Liu X. Y., Tan Y. L., Wang H., Li C. Z., *J. Energ. Chem.*, **2022**, *67*, 492—499
[4] Lan X. F., Hensen E. J. M., Weber T., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2018**, *550*, 57—66
[5] Garcia-Pintos D., Voss J., Jensen A. D., Studt F., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(33), 18529—18537
[6] Liu X. Y., An W., Turner C. H., Resasco D. E., *J. Catal.*, **2018**, *359*, 272—286
[7] Gao J., Cao Y., Luo G., Fan J. J., Clark J. H., Zhang S. C., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *448*, 137723
[8] Wang W. C., Sheng T., Chen S. S., Xiang Z. Y., Zhou F. Y., Zhu W. B., Wang H. L., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *453*, 139711
[9] Du X. J., Wu S. B., Li T. F., Yin Y. H., Zhou J. M., *Fuel Processing Technol.*, **2022**, *231*, 107232
[10] Lu X. Y., Gu X. L., *Biotechnol. Biofuels Bioprod.*, **2022**, *15*, 106
[11] Jiang L., Xu G. Y., Fu Y., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(15), 9473—9485
[12] Tan Q. H., Wang G. H., Long A., Dinse A., Buda C., Shabaker J., Resasco D. E., *J. Catal.*, **2017**, *347*, 102—115
[13] Verma A. M., Kishore N., *J. Mol. Model*, **2018**, *24*(9), 254
[14] Guo D. Y., Cai B., Kang R., Wang S., Feng J. F., Pan H., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2023**, *170*, 105876
[15] Yan J. L., Liu R. D., Li Z., Fu P., Geng P., Yi W. M., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2022**, *166*, 105626

[16] Zhang Y. W., Fan G. L., Yang L., Zheng L. R., Li F., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, *9*(34), 11604—11615
[17] Nie X. W., Wan W. J., Zhang Z. S., Chen Y G., Janik M. J., Song C. S., Guo X. W., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*(12), 6660—6672
[18] Rubeš M., He J., Nachtigall P., Bludský O., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2016**, *423*, 300—307
[19] Robinson A., Ferguson G. A., Gallagher J. R., Cheah S., Beckham G. T., Schaidle J. A., Hensley J. E., Medlin J. W., *ACS Catal.*, **2016**, *6*(7), 4356—4368
[20] Basiuk V. A., Prezhdo O. V., Basiuk E. V., *Mater. Today Commun.*, **2020**, *25*, 101595
[21] Li W. Y., Chen Q. L., *Adv. Mat. Res.*, **2012**, *479—481*, 81—87
[22] Wang S., Shi Y. W., Tian Z. W., Ding H., Deng Y., Zhang S. L., Wang L., Feng H. S., Zhang X., *J. Catal.*, **2026**, *453*, 116454
[23] Huang T. Y., Wu J. J., Pan Y. Q., Yu Z. Y., Zhao F. Y., Ullah S., Xu Y., Chen Y., Sun Z. H., Yin Z. Y., Xue Q. Q., Kawi S., Lu S. L., Wang Y. J., Luo G. S., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2025**, *700*, 120306
[24] Liu S. J., Zhou Z. K., Chen J. M., Fu Y., Cai C. Y., *Appl. Sur. Sci.*, **2023**, *611*, 155645
[25] Hu P. B., Wang S. J., Zhuo Y. Q., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *431*, 134204
[26] Li M., Groß A., Behm R. J., *ACS Catal.*, **2025**, *15*(9), 7153—7179
[27] Sellaoui L., Kehili M., Lima E. C., Thue P. S., Bonilla-Petriciolet A., Lamine A. B., Dotto G. L., Erto A., *J. Mol. Liq.*, **2019**, *274*, 309—314
[28] Liu X., An W., Turner C. H., Resasco D. E., *J. Catal.*, **2018**, *359*, 272—286
[29] Lee K., Gu G. H., Mullen C. A., Boateng A. A., Vlachos D. G., *ChemSusChem*, **2015**, *8*(2), 315—22
[30] Canto G., Salazar-Ehuan I., González-Sánchez J., Tapia A., Quijano R., Simonetti S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, *39*(16), 8744—8748
[31] Lu J. M., Behtash S., Heyden A., *Phys. Chem. C*, **2012**, *116*(27), 14328—14341
[32] Jiang C., Cai Y. C., Xu T. T., Xiao B., Hu Z. Q., Wang X., *J. Energ. Inst.*, **2023**, *109*, 101273
[33] Guo D. Y., Cai B., Kang R., Wang S., Feng J. F., Pan H., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2023**, *170*, 105876
[34] Peters J. E., Carpenter J. R., Dayton D. C., *Energ. Fuel*, **2015**, *29*(2), 909—916
[35] Wu Y. J., Xu X. W., Sun Y., Jiang E., Fan X. D., Tu R., Wang J. M., *Renew. Energy*, **2020**, *152*, 1380—1390
[36] Xu X., Jiang E., *Energ. Fuel*, **2017**, *31*(3), 2855—2864
[37] Yan J. L., Liu R. D., Li Z. Y., Fu P., Geng P., Yi W. M., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2022**, *166*, 105626
[38] Yan P. H., Tian X. X., Kennedy E. M., Tkachenko O. P., Stockenhuber M., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, *9*(46), 15673—15682

(Ed.: Y, K, M)