

用第一性原理研究乙醇胺在 Ni(111) 和 Cu(111) 表面的吸附机理

张辰, 丁万成, 张景峰, 余云松, 张早校

(西安交通大学化学工程与技术学院, 710049, 西安)

摘要: 为了探究乙醇胺催化脱氢法中乙醇胺与催化剂之间的作用机理, 依据密度泛函理论(DFT), 研究了乙醇胺在 Ni(111) 和 Cu(111) 表面上各高对称位的吸附机制, 优化了乙醇胺在吸附位点 Top、Bridge、Hcp 和 Fcc 的吸附结构, 并对最稳定吸附构型的吸附能、电荷转移和态密度进行了对比分析。结果表明: 乙醇胺以氨基上的氮原子接近 Ni(111) 和 Cu(111) 表面 Top 位时的吸附能最小, 分别为 -1.31 eV 和 -1.04 eV, 此时乙醇胺向金属表面的电荷转移量分别为 $0.08e$ 和 $0.06e$ (e 为 1 个电子的电荷量), 且吸附后分子内部键长基本不变, 说明乙醇胺在 Ni(111) 和 Cu(111) 表面的吸附均属于物理吸附, 电子态密度分析的结果与当前结果一致; 乙醇胺与金属 Ni 之间的相互作用更强。这些结果为深入了解乙醇胺在 Ni(111) 和 Cu(111) 表面的反应机理提供了理论基础。

关键词: 第一性原理; 乙醇胺; Ni(111); Cu(111); 表面吸附

中图分类号: TQ426 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202006022 **文章编号:** 0253-987X(2020)06-0168-08



OSID 码

Investigation into Adsorption Mechanism of Ethanolamine on Ni(111) and Cu(111) Surfaces Using the First Principles

ZHANG Chen, DING Wancheng, ZHANG Jingfeng, YU Yunsong, ZHANG Zaoxiao

(School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To explore the mechanism of the interaction between ethanolamine and catalyst in the catalytic dehydrogenation of ethanolamine, the adsorption of ethanolamine on Ni(111) and Cu(111) surfaces with high symmetry sites is investigated by using density functional theory (DFT). The adsorption structure of ethanolamine is optimized at the Top, Bridge, Hcp and Fcc sites, and the adsorption energy, charge transfer and state density of the most stable adsorption configuration are analyzed comparatively. The results show that the adsorption energy of ethanolamine gets the smallest as the nitrogen atom of the amino group approaching the surface Top site of Ni(111) and Cu(111), and is determined as -1.31 eV and -1.04 eV respectively. At this point, the charge transfer amount of ethanolamine to the metal surface is determined as $0.08e$ and $0.06e$ respectively. The internal bond length of ethanolamine is basically unchanged after adsorption, which indicates that the adsorption of ethanolamine on the surface of Ni(111) and Cu(111) belongs to physical adsorption. The results of electron state density analysis coincide with the above mentioned ones, which verifies the stronger interaction between

收稿日期: 2019-10-01。 作者简介: 张辰(1996—),男,硕士生;余云松(通信作者),男,副教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51506165,21736008)。

网络出版时间: 2020-02-25

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20200225.1435.006.html>

ethanolamine and Ni.

Keywords: first principles; ethanolamine; Ni(111); Cu(111); surface adsorption

化石燃料燃烧产生的 CO_2 是导致温室效应的重要原因,通过 CO_2 吸收剂的吸收和解吸,能够高效捕获电厂产生的 CO_2 。传统的醇胺类吸收剂,如单乙醇胺(MEA)等,能够和 CO_2 反应,生成稳定的氨基甲酸酯,在工业中应用较广^[1],但是醇胺类吸收剂存在负载能力低和解吸能耗高等问题^[2-4]。在常用的各类化学吸收剂中,甘氨酸盐溶液是一类具有广阔发展前景的 CO_2 吸收剂。甘氨酸钠作为一种常用的甘氨酸盐,相对于 MEA,其溶液具有更高的循环负载、更高的抗氧化性、较低的挥发性和再生能耗,且是一类环境友好型吸收剂^[2,5-7]。

甘氨酸钠较为环保的工业生产方法为乙醇胺催化脱氢法,其反应方程式如下^[8]



文献中相关的研究都是基于 Cu 系催化剂,并在其中加入少量的 Co、Mo、Cr 等金属提高催化剂的活性和选择性^[9-11],但现有的研究并未考虑其他金属催化剂对该反应的适用性。在常见的各类过渡金属催化剂中,Ni 系催化剂也广泛用于各类有机物分子的脱氢反应^[12-14]。由于多相催化过程是从反应物在催化剂表面上的吸附开始的,因此从原子尺度上了解 MEA 分子在 Ni 和 Cu 表面的吸附,有助于深入了解反应机理,为催化剂的筛选和优化提供相应的理论基础。MEA 作为 CO_2 捕集的基准溶剂,与各种无机表面的相互作用已经通过多种实验和理论方法进行了研究。Lin 等研究了 MEA 在 Cu(100)表面吸附和分解,发现 MEA 首先通过失去羟基上的 H 形成 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 解离,进而会转化为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^{[15-16]}$ 。Müller 等研究了 MEA 在 TiO_2 表面的吸附,结果表明,羟基上的 O、氨基上的 N 与 Ti 槽中相邻的 5 倍配位 Ti 位(Ti(5f))键合结构是最稳定的吸附构型,室温下的饱和覆盖率为 50%,单个 MEA 分子的吸附能为 2.33 eV^[17]。Gouron 等研究结果表明,在 0 K 的气相中,单层吸附最有利,而在 298.15 K 的水溶液中,MEA 在羟基化的 Cr_2O_3 表面的饱和覆盖率为 50%^[18]。

Ni 和 Cu 的金属结构都是面心立方(FCC),在研究分子吸附时常用的表面有(100)、(110)和(111) 3 种,其中(111)面属于六角密排晶系,一般情况下

不会发生再构,因而受到研究者的广泛关注。本文利用第一性原理,研究 MEA 在 Ni(111)和 Cu(111)表面吸附前后的吸附能、电荷转移以及态密度变化,目的在于揭示 MEA 分子与 Ni(111)和 Cu(111)表面的吸附机理,评判两种金属催化剂对该反应的适用性。

1 密度泛函理论(DFT)模型

1.1 DFT 模型描述

采用维也纳从头计算程序包(VASP)建立 DFT 模型^[19-20],电子波函数的本征态在平面波的基础上使用投影缀加波赝势(PAW)扩展,相对于超软赝势(USPP),PAW 在计算含 3d 轨道的过渡金属时更有优势^[21]。采用密度泛函理论计算周期性,并采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换关联泛函^[22]。采用共轭梯度算法搜索(CG)平衡原子位置^[23],结构优化时选择的收敛准则为 Methfessel-Paxton 方法^[24],使用的展宽能量 $\sigma = 0.1$ eV,使用 Grimme 等人提出的 DFT-D3 方法进行范德瓦尔斯色散校正^[25]。由于金属 Ni 有磁性,因此在涉及金属 Ni 的计算时考虑了自旋磁化。

在优化 Ni 和 Cu 的体相结构时,为了获取稳定的晶格常数,对 Ni 和 Cu 原胞的形状和体积也进行了优化。该步骤采用的平面波截止能为 700 eV,收敛标准为能量小于 10^{-6} eV,且作用在每个原子上的小于 0.3 eV/nm。同时,选用特殊的 Γ 点为中心的 K 空间网络结构,K 点网格为 $9 \times 9 \times 9$ 。计算得到的 Ni 单胞的晶格常数和磁矩分别为 0.352 nm 和 $6.040 \mu_B$ (μ_B 为玻尔磁子),与实验值得到的 0.352 nm^[26] 和 $6.040 \mu_B$ ^[27] 吻合得很好;Cu 单胞的晶格常数 0.363 nm 和实验值 0.362 nm^[28] 也匹配。在优化气相 MEA 分子结构时,采用的格子尺寸为 $1.8 \text{ nm} \times 1.9 \text{ nm} \times 2.0 \text{ nm}$ 。在计算 MEA 分子在 Ni(111)和 Cu(111)表面吸附时采用的 K 点网格为 $4 \times 4 \times 1$ 。该步骤选用的平面波截止能为 450 eV,收敛标准为能量小于 10^{-5} eV,作用在原子上的小于 0.3 eV/nm。

1.2 结构测试

为了减少体系的计算量,需要对体系的结构进行测试,以确定最合适的 slab 模型的层数。MEA 分子有多种同分异构体,已经通过微波光谱法研究

了气相 MEA 分子的结构,其最稳定构型为 gauche 构型^[29],如图 1 所示。

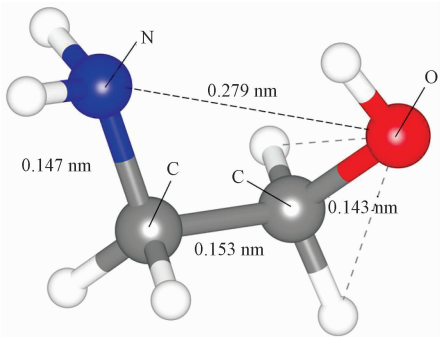


图 1 MEA 分子 gauche 构型

一般 FCC 固体的(111)表面共有 Top、Bridge、Hcp 和 Fcc 4 种吸附位点,如图 2 所示。在结构测试中选择 MEA 分子的羟基官能团朝下的竖直吸附方式,其中羟基上的 O 吸附在 Ni(111)4×4 表面上的 Top 位,这相当于 1/16 的覆盖率,slab 模型的层数从 1 层递增至 4 层,如图 3 所示。

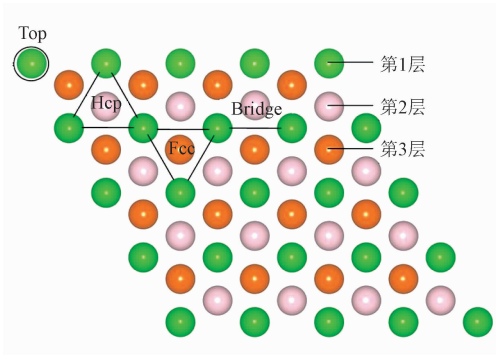


图 2 Ni(111)超原胞俯视图

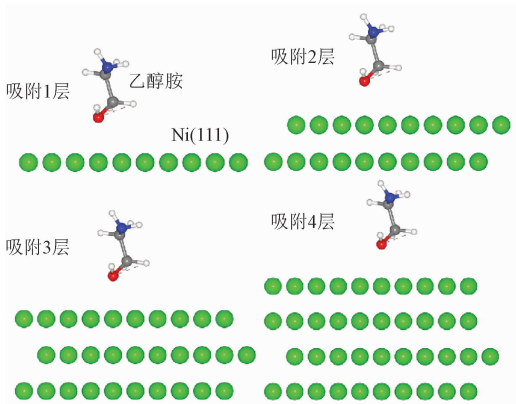


图 3 MEA 分子在不同层数 slab 模型上的吸附情况

吸附能的定义为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{A/slab}} - [E_{\text{slab}} + E_{\text{A}}]$$

式中: $E_{\text{A/slab}}$ 为吸附物和吸附 slab 的总能量; E_{slab} 为单纯的 slab 能量; E_{A} 为吸附分子的能量。吸附能

的负值越大,体系越稳定。表 1 中的数据说明,slab 层数为 1 时,计算得到的吸附能与其他层数相比差距较大,为不合理的数值。在 slab 模型的层数为 2、3、4 时,得到的吸附能与 Ni—O 键长都比较接近,吸附能约为-0.75 eV,Ni—O 键长约为 0.205 nm。

表 1 slab 模型的层数对体系的影响

层数	$d_{\text{Ni-O}}/\text{nm}$	E_{ads}/eV
1(固定最底部 1 层)	0.209	-0.56
1(未固定)	0.199	-0.81
2(固定最底部 1 层)	0.205	-0.72
3(固定最底部 1 层)	0.205	-0.75
4(固定最底部 3 层)	0.205	-0.74
4(固定最底部 2 层)	0.205	-0.75
4(固定最底部 1 层)	0.205	-0.75

从简化模型的角度考虑,选择 3 层的 slab 模型进行后续计算。如图 4 所示,4×4 的 Ni(111)和 Cu(111)slab 模型的尺寸分别为 0.996 nm×0.862 nm 和 1.028 nm×0.891 nm×1.920 nm。由 48 个 Ni 原子和 Cu 原子组成的金属底层在 z 方向上被 1.5 nm 的真空区域隔开,以避免周期性图像间的相互作用。在计算中固定最底层金属原子,仅允许上两层原子弛豫。对于纯 Ni(111)和 Cu(111)表面,计算得到的 d 带中心(ϵ_d)分别为-1.29 eV和-2.36 eV,与文献[30]报道的结果(-1.48 eV 和-2.67 eV)相近,差异来源于所选用的赝势不同。该模型的构建方法与文献[31]计算甲

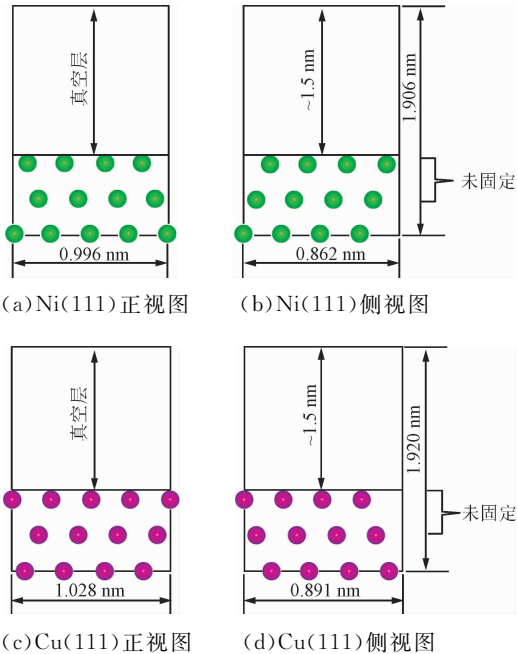


图 4 Ni(111)slab 模型和 Cu(111)slab 模型结构图

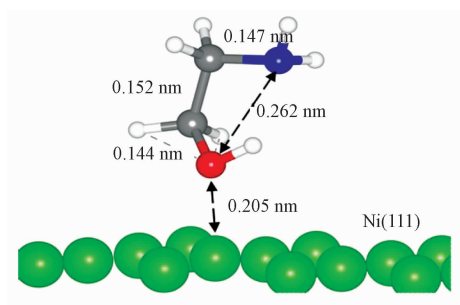
酸在 Ni(111)表面吸附的模型基本一致^[31]。

2 结果与讨论

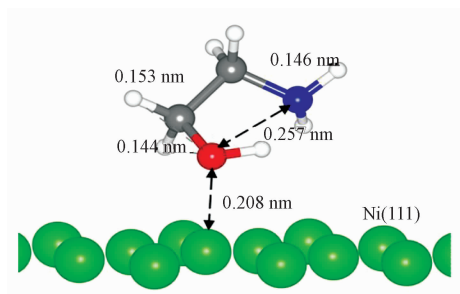
2.1 吸附能

2.1.1 MEA 分子在 Ni(111) 表面的吸附 当 MEA 分子与金属表面相接触时,主要是羟基和氨基官能团与金属表面相互作用。考虑到 MEA 分子的特殊构型,其吸附方式主要有 3 种:①羟基中 O 接近的竖直吸附(以方式 A 表示);②羟基中 O 接近的水平吸附(以方式 B 表示);③氨基中 N 接近的水平吸附(以方式 C 表示)。将 MEA 分子以这 3 种方式分别吸附在 Ni(111)表面 4 个不同吸附位点上方 0.3 nm 的高度后,可以得到 12 种初始构型。

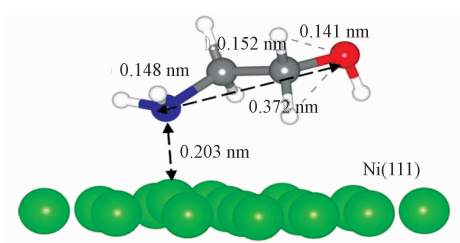
对 12 种初始构型进行优化之后发现,当 MEA 分子以这 3 种方式近似吸附在 Ni(111)表面的 Top 位时,得到稳定构型的吸附能最小,其结构参数与吸附能的结果如图 5 所示。



(a) 方式 A, -0.75 eV



(b) 方式 B, -0.91 eV



(c) 方式 C, -1.31 eV

图 5 MEA 分子在 Ni(111)表面 Top 位的 3 种稳定吸附构型

从图 5 可以看出,当 MEA 以方式 A 和方式 B 吸附到 Ni(111)表面后,Ni—O 键长分别为 0.205 nm 和 0.208 nm,大于单个 O 在 Ni(111)表面吸附后的键长 0.180 nm^[32]。以方式 C 吸附后的 Ni—N 键长为 0.203 nm,大于 NO 小分子在 Ni(111)表面吸附后的键长 0.183 nm^[33]。前两种吸附方式下,MEA 分子内部的 C—C、C—O 和 C—N 键长的变化率均小于 1%;O—N 之间的距离减小,变化率分别为 -6.09% 和 -7.88%。说明 MEA 分子内部键长并未发生明显变化,仅整体结构略有收缩。以方式 C 吸附的 MEA 分子,内部键长也基本不变,但 O—N 之间距离从 0.279 nm 增加到 0.372 nm,变化率为 33.33%,说明该种吸附方式下 MEA 分子的整体结构伸长。从吸附能的角度来看,3 种方式对应的吸附能分别为 -0.75、-0.91 和 -1.31 eV,说明方式 C 是最稳定的吸附构型。

2.1.2 MEA 分子在 Cu(111) 表面的吸附 与 MEA 分子在 Ni(111)表面的吸附情况相似,当 MEA 分子以 3 种方式吸附在 Cu(111)表面的 Top 位时,得到的稳定构型的吸附能最小,结构参数和吸附能的结果如图 6 所示。

以方式 A 和方式 B 吸附后,Cu—O 键长分别为 0.214 nm 和 0.220 nm,远大于单个 O 在 Cu(111)表面吸附后的键长 0.190 nm^[34]。以方式 C 吸附后的 Cu—N 键长为 0.212 nm,也大于 NO 小分子在 Cu(111)表面吸附后的键长 0.201 nm^[35]。与 Ni(111)表面的吸附情况一致,吸附后的 MEA 分子内部键长基本不变,仅 O—N 之间的距离发生变动。前两种吸附方式下,O—N 间距离略微减小,变化率分别为 -3.58% 和 -6.45%;而以方式 C 吸附后,O—N 间距离增加,变化率为 32.97%。3 种方式对应的吸附能分别为 -0.63、-0.78 和 -1.04 eV,说明 MEA 分子以方式 C 吸附在 Cu(111)表面的构型最稳定。

上述结果表明,MEA 分子以氨基接近金属表面水平吸附时的吸附能最小。即 MEA 分子以单个官能团垂直于表面的吸附结构不如以双官能团平行于表面的吸附结构稳定,这与 MEA 分子在 TiO₂^[17]和 Cr₂O₃^[18]表面上的吸附构型相似。另外,稳定构型中的 Ni—O/N 键长比 Cu—O/N 键长平均要低 0.01 nm,且 Ni(111)表面 MEA 分子的吸附能更小,说明 MEA 分子在 Ni(111)表面的吸附作用更强。较低的吸附能与微弱的结构变化表明 MEA 分子在 Ni(111)和 Cu(111)表面的吸附均属于物理吸

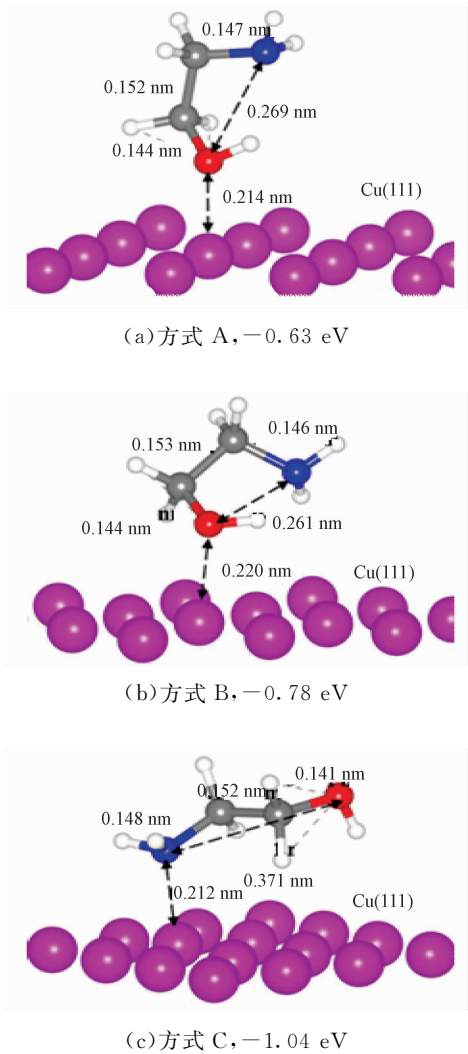


图 6 MEA 分子在 Cu(111) 表面 Top 位的 3 种稳定吸附构型

附。当 MEA 分子以方式 C 吸附后,整体结构明显伸长,此时分子与金属表面接触面积增加,更有利于后续反应的进行。

2.2 Bader 电荷分析

为了进一步理解 MEA 分子与金属表面的相互作用情况,本文采用 Bader 电荷分析的方法,定量分析了 MEA 分子与金属表面的电荷转移。表 2 列出了 MEA 与 Ni(111)和 Cu(111)表面接触后的电荷转移量,正值表示电子数增加,负值表示电子数减少,一个电子的电荷量为 $1.6\times 10^{-19}\text{ C}$ 。MEA 在 Ni(111)和 Cu(111)表面最稳定吸附构型的电荷密度差异显示在图 7 中。

根据表 2 中的数据,当 MEA 分子分别以方式 A、B、C 吸附到 Ni(111)和 Cu(111)表面后,向 Ni(111)表面转移的电子数分别为 0.06、0.03 和 0.08,向 Cu(111)表面转移的电子数分别为 0.01、

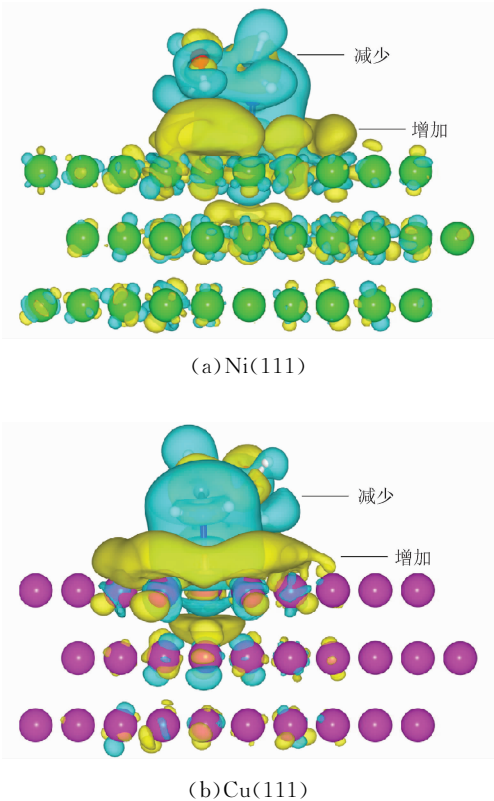


图 7 MEA 在 Ni(111)和 Cu(111)表面最稳定吸附构型的电荷密度差异

0.01 和 0.06。从图 7 中可以看出,电荷转移主要与第 1、2 层金属 slab 模型有关,第 3 层金属 slab 模型的电子得失数几乎为 0,说明 MEA 分子吸附到 Ni(111)和 Cu(111)表面后,主要与表层金属原子相互作用,与最底层原子关系不大。

表 2 MEA 与 Ni(111)和 Cu(111)表面的电荷转移量

表面	电子数		
	方式 A	方式 B	方式 C
MEA	-0.06	-0.03	-0.08
Ni(111)	0.06	0.03	0.08
MEA	-0.01	-0.01	-0.06
Cu(111)	0.01	0.01	0.06

电荷分析与吸附能分析的结果基本相同。MEA 分子以方式 C 吸附到 Ni(111)和 Cu(111)表面后的吸附能最小,构型最稳定,对应的电子转移数最多,分别为 0.08 和 0.06。从以上信息可以推断,MEA 分子与 Ni(111)和 Cu(111)表面相互作用的结果是 MEA 失去电子,带正电荷,金属表面得到电子,带负电荷。电荷转移数均小于 0.1,说明 MEA 分子与金属表面的相互作用微弱,这与 MEA 在

TiO₂^[17]和 Cr₂O₃^[18]表面吸附后的电荷转移量定性一致。

2.3 态密度分析

根据上述分析可知,MEA 分子以方式 C 进行吸附的构型最稳定。以方式 C 进行吸附时,MEA 主要是 N 和 H 原子与金属表面相互作用。MEA 分子以方式 C 在 Ni(111)和 Cu(111)表面吸附前后体系的分波态密度见图 8 和图 9。费米能级(E_F)设定为 0 eV,N 原子的态密度投射到 p 态(p -DOS)(用 N_p 表示),H 原子的态密度投射到 s 态(s -DOS)(用 H_s 表示),Ni 和 Cu 原子的态密度投射到 d 态(d -DOS)。图 8a、图 8b、图 9a 和图 9b 分别表示 MEA 分子以方式 C 在金属表面吸附前后的分波态密度,图 8c、图 9c 表示 MEA 分子所吸附的 Top 位上的 Ni 和 Cu 原子(以 Ni^* 和 Cu^* 表示)在吸附前后的分波态密度。

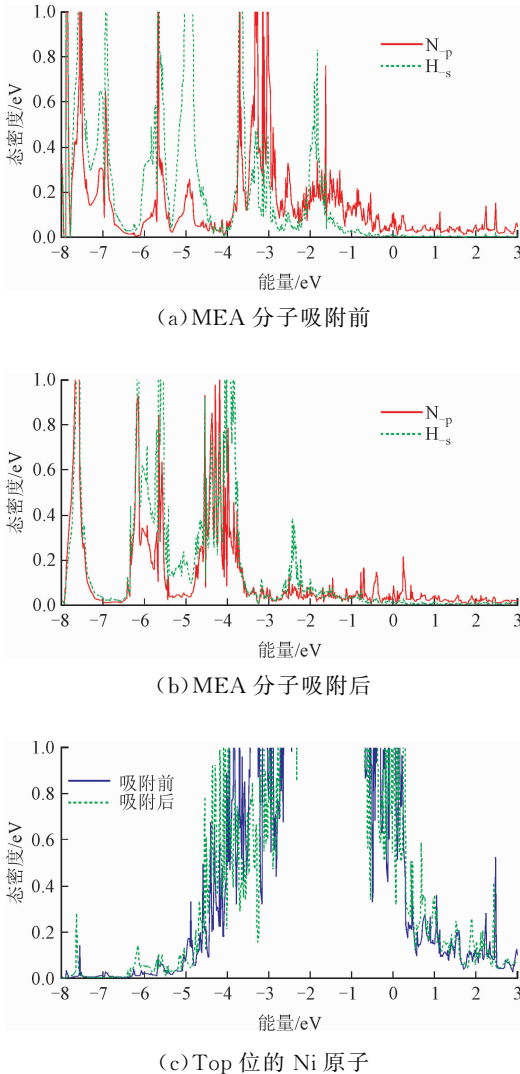


图 8 MEA 分子以方式 C 在 Ni(111)表面吸附前后体系的分波态密度

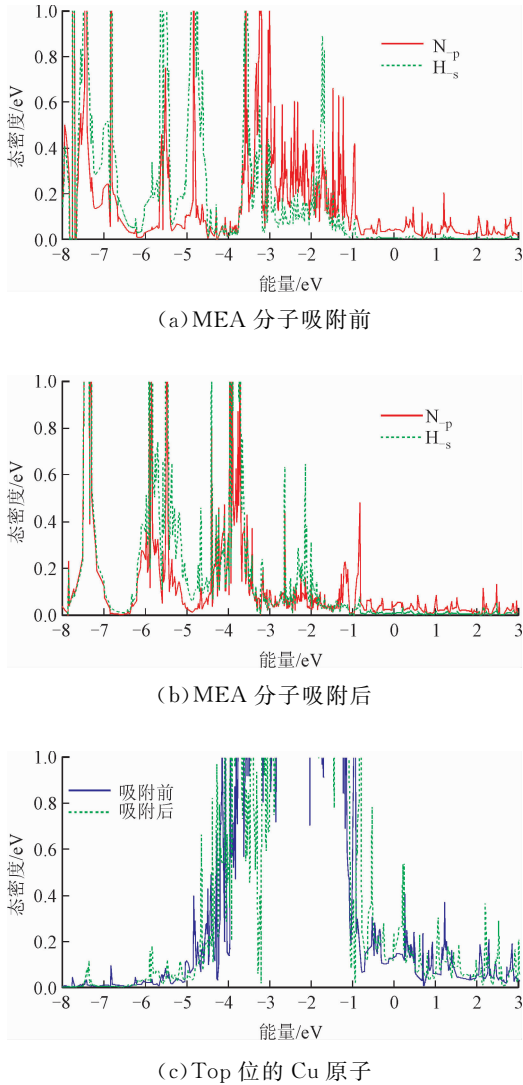


图 9 MEA 分子以方式 C 在 Cu(111)表面吸附前后体系的分波态密度

如图 8a 所示,N 原子的 p -DOS 峰和 H 原子 s -DOS 峰在 $-7.8 \sim -1.5$ eV 之间强烈重叠,表示 MEA 分子中的 N 和 H 成键。与吸附前相比,吸附后 MEA 分子的态密度曲线中的重叠峰主要在 $-8.0 \sim -3.5$ eV,且 $-3.5 \sim -0.5$ eV 的峰值基本消失,说明体系的能量更稳定。吸附后 MEA 的 N 原子与 Ni^* 原子之间的相互作用可以用 N 原子的 p -DOS(见图 8b)和 Ni^* 原子的 d -DOS(见图 8c)峰值重叠来解释,二者的重叠主要发生在 $-7.7 \sim -7.6$ eV 及 $-6.3 \sim -5.5$ eV 之间,且重叠区域极小。从图 8c 没有观察到 Ni^* 原子的 d -DOS 曲线发生明显改变,表明 MEA 分子在 Ni(111)表面的吸归属于物理吸附。

在 Cu(111)表面吸附后,MEA 分子态密度曲线的重叠峰(见图 9b)主要在 $-7.9 \sim -7.0$ eV 和

-6.5~-3.5 eV, 相比于图 9a, N 原子的 p-DOS 曲线在 -3.5~-1.4 eV 的峰值消失, 说明体系的能量更稳定。吸附后 MEA 的 N 原子与 Cu* 原子之间的相互作用可以用 N 原子的 p-DOS(图见 9b) 和 Cu* 原子的 d-DOS(见图 9c) 峰值重叠来解释。与 Ni(111) 表面相似, 仅在 -7.6~-7.5 eV 和 -6.0~-5.5 eV 之间观察到微小的重叠峰, 且 Cu* 原子的 d-DOS 曲线在吸附前后的变化并不明显(见图 9c), 这也说明了 MEA 在 Cu(111) 表面的吸附属于物理吸附。总之, 态密度分析的结果说明了 MEA 分子与 Ni(111) 和 Cu(111) 表面之间的弱相互作用, 这与吸附能和 Bader 电荷分析的结果相一致。

3 结 论

本文基于密度泛函理论, 研究了 MEA 分子在 Ni(111) 和 Cu(111) 表面的吸附, 从吸附能、电荷分析的结果来看, MEA 分子在 Ni(111) 表面的吸附更强。MEA 分子在 Ni(111) 和 Cu(111) 表面的最稳定吸附位点是 Top 位, 分子的吸附方式为以氨基上的 N 原子接近的水平结构。此时的吸附能最小, 分别为 -1.31 eV 和 -1.04 eV; MEA 分子向金属表面的电荷转移量分别为 0.08e 和 0.06e; 并且吸附后 MEA 分子内部键长基本不变, 仅整体结构伸长。上述结果表明, MEA 分子与 Ni(111) 和 Cu(111) 表面的相互作用较弱, 属于物理吸附; 电子态密度分析也得出了相同的结论。本文工作对于后续 Ni 和 Cu 催化 MEA 脱氢机理的研究具有重要意义。

参考文献:

- [1] MCWILLIAMS L E, VALLEY N A, VINCENT N M, et al. Interfacial insights into a carbon capture system: CO₂ uptake to an aqueous monoethanolamine surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry: A*, 2017, 121(41): 7956-7967.
- [2] MUMFORD K A, WU Y, SMITH K H, et al. Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2015, 9(2): 125-141.
- [3] VEGA F, SANNA A, NAVARRETE B, et al. Degradation of amine-based solvents in CO₂ capture process by chemical absorption [J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2014, 4(6): 707-733.
- [4] REYNOLDS A J, VERHEYEN T V, ADELOJU S B, et al. Monoethanolamine degradation during pilot-scale post-combustion capture of CO₂ from a Brown coal-fired power station [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(11): 7441-7455.
- [5] ARONU U E, SVENDSEN H F, HOFF K A. Investigation of amine amino acid salts for carbon dioxide absorption [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(5): 771-775.
- [6] KUMAR P S, HOGENDOORN J A, FERON P H M, et al. Equilibrium solubility of CO₂ in aqueous potassium taurate solutions: part 1 Crystallization in carbon dioxide loaded aqueous salt solutions of amino acids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(12): 2832-2840.
- [7] GELOWITZ D. Recent progress and new development of post-combustion carbon-capture technology using reactive solvents [J]. *Carbon Management*, 2011, 2(3): 261-263.
- [8] 杨运泉, 段正康, 刘文英, 等. 一乙醇胺催化脱氢合成氨基乙酸钠反应动力学研究 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2001, 17(3): 210-215.
YANG Yunquan, DUAN Zhengkang, LIU Wenying, et al. Kinetic study on catalytic dehydrogenation of monoethanolamine to sodium glycine [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2001, 17(3): 210-215.
- [9] 蔡振云, 卢祖国, 白传伟. 改性 Raney Cu 催化一乙醇胺脱氢合成甘氨酸 [J]. *精细化工*, 2003, 20(3): 187-189.
CAI Zhenyun, LU Zuguo, BAI Chuanwei. Modified raney Cu catalyzed dehydrogenation of monoethanolamine to glycine [J]. *Fine Chemicals*, 2003, 20(3): 187-189.
- [10] 刘玉娟, 金杏妹. 用于二乙醇胺脱氢反应的铜锰系催化剂制备条件的研究 [J]. *工业催化*, 2008, 16(10): 165-168.
LIU Yujuan, JIN Xingmei. Study on preparation conditions of copper-manganese catalysts for dehydrogenation of diethanolamine [J]. *Industrial Catalysis*, 2008, 16(10): 165-168.
- [11] 伍君, 段正康, 李文娟, 等. 二乙醇胺脱氢制备亚氨基二乙酸 Cu—MoO₃-ZrO₂ 催化剂的研究 [J]. *分子催化*, 2013, 27(6): 515-521.
WU Jun, DUAN Zhengkang, LI Wenjuan, et al. Preparation of iminodiacetic acid Cu-MoO₃-ZrO₂ catalyst by dehydrogenation of diethanolamine [J]. *Molecular Catalysis*, 2013, 27(6): 515-521.
- [12] SAELEE T, NAMUANGRUK S, KUNGWAN N, et al. Theoretical insight into catalytic propane dehydrogenation on Ni(111) [J]. *The Journal of Physical*

- Chemistry: C, 2018, 122(26): 14678-14690.
- [13] CHEN Hao, HE Shan, XU Ming, et al. Promoted synergic catalysis between metal Ni and acid-base sites toward oxidant-free dehydrogenation of alcohols [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(4): 2735-2743.
- [14] KIM C, SUH B L, YUN H, et al. Surface plasmon aided ethanol dehydrogenation using Ag-Ni binary nanoparticles [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(4): 2294-2302.
- [15] LIN Y S, WANG C Y, YANG C M, et al. Surface chemistry of monoethanolamine on oxygen-precovered Cu(100) [J]. Journal of Physical Chemistry: C, 2008, 112(22): 8304-8310.
- [16] LIN Y S, LIN J S, WANG C Y, et al. Adsorption and decomposition of monoethanolamine on Cu(100) [J]. Journal of Physical Chemistry: C, 2009, 113(10): 4147-4154.
- [17] MÜLLER K, LU D, SENANAYAKE S D, et al. Monoethanolamine adsorption on TiO₂(110): bonding, structure and implications for use as a model solid supported CO₂ capture material [J]. Journal of Physical Chemistry: C, 2014, 118(3): 1576-1586.
- [18] GOURON A, KITTEL J, BRUIN T D, et al. Density functional theory study of monoethanolamine adsorption on hydroxylated Cr₂O₃ surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry: C, 2015, 119(40): 22889-22898.
- [19] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium [J]. Physical Review: B, 1994, 49(20): 14251.
- [20] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.
- [21] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review: B, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [22] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [23] PAYNE M C, TETER M P, ALLAN D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients [J]. Reviews of Modern Physics, 1992, 64(4): 1045-1097.
- [24] METHFESSEL M, PAXTON A T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals [J]. Physical Review: B, 1989, 40(6): 3616-3621.
- [25] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(15): 154104.
- [26] CHRISTMANN K, SCHÖBER O, ERTL G, et al. Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces [J]. The Journal of Chemical Physics, 1974, 60: 4528-4540.
- [27] SMART J S. Effective field theories of magnetism [J]. Physics Today, 1966, 19(8): 77-78.
- [28] KADODWALA M F, DAVIS A A, SCRAGG G, et al. Structural determination of the Cu(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-ClBr surface using the normal incidence X-ray standing wave method [J]. Surface Science, 1995, 324(2): 122-132.
- [29] VOROBYOV I, YAPPERT M C, DUPRÉ D B. Hydrogen bonding in monomers and dimers of 2-aminoethanol [J]. Journal of Physical Chemistry: A, 2002, 106(4): 668-679.
- [30] HAMMER B, NØRSKOV J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces [J]. Surface Science, 1995, 343(3): 211-220.
- [31] LUO Q, FENG G, BELLER M, et al. Formic acid dehydrogenation on Ni(111) and comparison with Pd(111) and Pt(111) [J]. The Journal of Physical Chemistry: C, 2012, 116: 4149-4156.
- [32] MENDEZ M A, OED W, FRICKE A, et al. LEED structure analysis of p($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-O/Ni(111) [J]. Surface Science, 1991, 253(1): 99-106.
- [33] LINDSAY R, THEOBALD A, GIEBEL T, et al. The structure of NO on Ni(111) at low coverage [J]. Surface Science, 1998, 405(2): L566-L572.
- [34] MA Liangcai, ZHANG Jianmin, XU Kewei. Structural and electronic properties of atomic oxygen adsorption on Cu(111) surface: a first-principles investigation [J]. Science China (Physics, Mechanics and Astronomy), 2013(3): 573-580.
- [35] PADAMA A A B, KISHI H, AREVALO R L, et al. NO dissociation on Cu(111) and Cu₂O(111) surfaces: a density functional theory based study [J]. Journal of Physics: B, 2012, 24(17): 175005.

(编辑 杜秀杰 武红江)