

文章编号: 1001-3555(2022)02-0137-08

Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈ 催化 CO₂ 氧化 C₃H₈ 速控步骤的反应机理研究

律佳媛, 任瑞鹏*, 吕永康*

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030024)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)研究了 C₃H₈ 和 CO₂ 在 Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈ (x+y=4, x=1、2、3、4) 表面吸附及速控步骤反应机理. 计算了 C₃H₈、CO₂ 和相应中间体在 Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈ 表面的吸附能以及 6 条可能路径下的反应热和活化能. 计算结果表明, C₃H₈ 和 CO₂ 在 Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈ 表面是物理吸附, C₃H₈+CO₂ → CH₃CHCH₃+COOH 是最有利的路径, 其在不同催化剂表面的活化能顺序是 NiCu₃-B₂₄N₂₈ (1.42 eV)、Ni₂Cu₂-B₂₄N₂₈ (1.57 eV)、Ni₃Cu-B₂₄N₂₈ (1.62 eV)、Ni₄-B₂₄N₂₈ (1.75 eV). 由此可知, 在 Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈ 催化 CO₂ 氧化 C₃H₈ 的体系中, Cu 含量直接影响其催化活性, 即 NiCu₃-B₂₄N₂₈ 用于催化 CO₂ 氧化 C₃H₈ 有一定优势.

关键词: Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈; 丙烷; 二氧化碳; 初步氧化; 密度泛函理论

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.02.005

丙烷(C₃H₈)催化氧化脱氢是有效利用天然气和页岩气的重要手段, 二氧化碳(CO₂)作为弱氧化剂参与催化反应, 这对于能源利用和解决全球变暖问题具有重要的研究价值^[1-2]. 近年来, CO₂ 氧化 C₃H₈ 反应逐渐成为当前研究的热点^[3-4], 其中 C₃H₈ 的第一个 C-H 键活化是氧化脱氢过程的关键步骤^[1,5-6]. C₃H₈ 初步氧化可以通过 C(1)-H 或 C(2)-H 键的断裂进行, 生成的中间体可以继续裂解. 目前大部分研究表明 C₃H₈ 的 C(2)-H 键断裂更具优势, 而且, C₃H₈ 的 C-H 键断裂生成丙基为速率控制步骤, 在 C₃H₈ 氧化脱氢过程中起着决定性作用^[7-9].

目前, 推动 C₃H₈ 氧化脱氢的关键在于催化剂的设计. 研究表明, 氮化硼(BN)边缘能有效的吸附并选择性活化 C₃H₈ 的 C-H 键^[10-11], 促进 C₃H₈ 的氧化脱氢, 但因其大带隙^[12]对 CO₂ 的吸附活化并不敏感, 而 Baei^[13] 和 Qu^[14] 等研究发现 BN 双环团簇可以有效地捕获并激活 CO₂ 分子. 另外, Yang 等^[15-18] 发现在 BN 团簇内掺杂少量过渡金属可以调节 B-p 轨道的占据, 在催化反应中表现出良好的催化活性. 研究表明, 相对于纯的 BN 材料, 有金属颗粒掺杂的 BN 类催化体系展示出相对更好的

催化性能, 将其用于 CO₂ 氧化 C₃H₈ 反应, 或可同时促进 C₃H₈ 的 C-H 键断裂脱氢与 CO₂ 的活化加氢.

在目前广泛研究的 C₃H₈ 脱氢催化剂中, 镍基催化剂可作为 C₃H₈ 氧化脱氢的有效催化剂, 如介孔 NiO 在 450 °C 时, 催化 C₃H₈ 氧化的转化率可达 25.8%, C₃H₆ 选择性为 51.3%, 且 72 h 内保持稳定^[19], 但镍基催化剂的 NiO_x 易被还原, 促进 C₃H₈ 的 C-C 键断裂同时抑制 C-H 的活化^[20]. 双金属合金相对于孤立的金属基催化剂在催化 C₃H₈ 选择性脱氢方面则具有更为优异的 C-H 活化性能, 如 Ni/Mo 摩尔比为 3/1 的 NiMo/Al₂O₃ 催化剂在 570 °C 下的 C₃H₆ 选择性为 63.1%^[21]; Fe₃Ni(111) 表面亦更倾向于 C₃H₈ 的 C-H 键氧化裂解^[22]; PtCu 合金催化剂在催化丙烷直接脱氢(PDH)过程中, C₃H₈ 的 C-C 键断裂的能垒(2.0 eV)远高于 C-H 键(1.54 eV), 表明该体系更利于 C-H 键活化^[23]. Cu 作为 Ni 的邻位金属, 具有与其相似的电子分布状态, 且 Cu 基催化剂在 CO₂ 活化方面有着不可替代的优势, Ni-Cu 双金属间的相互作用或能改善活性中心的化学环境, 进而显著提高催化剂的活性^[24]. 因此, 为了同时活化 C₃H₈ 和 CO₂, 助力 C₃H₈ 氧化脱氢, NiCu 双金属合金催化体系或可作为一种不错的选择. 但

收稿日期: 2022-01-05; 修回日期: 2022-02-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22078226)和山西浙大新材料与化工研究院项目(2021SX-AT004 和 2021SX-FR001)(National Natural Science Foundation of China (22078226) and the Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering of Shanxi Zhejiang University (2021SX-AT004) and 2021SX-FR001).

作者简介: 律佳媛(1998-), 女, 硕士研究生, 多相催化方向(LU Jiayuan(1998-), female, postgraduate, heterogeneous catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: renruipeg@tyut.edu.cn.

Ni 和 Cu 两种金属的含量占比作为影响催化性能的重要因素, 仍有待探究.

在这项工作中, 所涉及到的催化剂模型均为双金属共掺杂的硼氮类富勒烯. 利用 VASP 软件理论计算了 C_3H_8 和 CO_2 在催化剂 $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$ ($x+y=4$, $x=1, 2, 3, 4$) 表面相应的吸附能和反应活化能, 并探讨了 CO_2 氧化 C_3H_8 反应速控步骤的吸附以及氧化机理.

1 计算细节及催化剂构型

1.1 计算细节

DFT 计算均使用 Vienna Ab-initio Simulation Package 模拟软件包 (VASP) 进行^[25-27], 所用模型为非周期性簇模型, 同时在 Z 轴方向设置 1.5 nm 的真空度, 构型优化过程中所有原子均处于弛豫状态且不考虑自旋极化. 运用投影仪增强波 (PAW)^[28] 描述离子核与电子之间的相互作用, 通过广义梯度近似 (GGA)^[29] 处理交换相关函数, 截断能设定为 270 eV, 布里渊区 k 点采样为 $1 \times 1 \times 1$ ^[30]. 采用 CI-NEB 方法^[31] 确定过渡态 (TS), 之后进一步计算虚频, 有且仅有一个虚频证实过渡态计算正确.

吸附能定义如下:

$$E_{\text{abs}} = E_{\text{adsorbate}/(\text{catalyst})} - E_{\text{catalyst}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

其中 $E_{\text{adsorbate}/(\text{catalyst})}$ 、 E_{catalyst} 、 $E_{\text{adsorbate}}$ 分别意味着吸附物种吸附在催化剂上的总能量、催化剂本身的能量以及吸附物种本身的能量.

对于在催化剂 $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$ 表面上发生的 $A+B \rightarrow C+D$ 之类的反应, 通过以下公式计算反应热 (ΔH) 和活化能垒 (E_a):

$$\Delta H = E_{(C+D)/(\text{catalyst})} - E_{(A+B)/(\text{catalyst})} \quad (2)$$

$$E_a = E_{\text{TS}/(\text{catalyst})} - E_{(A+B)/(\text{catalyst})} \quad (3)$$

其中, $E_{(A+B)/(\text{catalyst})}$ 表示催化剂表面共吸附的反应物即 A 和 B 的总能量, $E_{(C+D)/(\text{catalyst})}$ 表示产物即被吸附的 C 和 D 的总能量, $E_{\text{TS}/(\text{catalyst})}$ 是反应过渡态的能量.

p 带中心的公式如下所示^[32]:

$$\varepsilon_p = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} EP(E) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} P(E) dE} \quad (4)$$

其中, E 代表能量, P (E) 代表 p 电子密度.

1.2 催化剂构型

我们所用催化剂为双金属共掺杂的硼氮类富勒烯, 这是一个 $(BN)_{28}$ 笼状模型, 通过电弧熔炼合成在其顶部以 4 个金属原子取代掺杂 4 个 B 原子的

结构^[33-35]. 以 $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ 为例, 模型的主视图和俯视图如图 1 所示. 深蓝色为氮原子, 粉色为硼原子, 黄色为铜原子, 浅蓝色为镍原子.

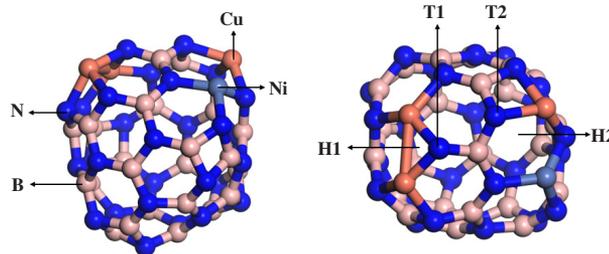


图 1 $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ 催化剂的主视图和俯视图

Fig.1 Front view and top view of the $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ catalyst

2 结果与讨论

2.1 C_3H_8 初步氧化的物种在 $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$ 表面的吸附

$(BN)_{28}$ 富勒烯是由 28 个硼原子和 28 个氮原子组成的四元环与六元环依次相连的稳定笼结构. 我们计算了金属于不同位点取代掺杂 $(BN)_{28}$ 簇模型的形成能, 搭建了如图 1 所示的以 4 个金属粒子取代 4 个 B 原子的稳定催化剂模型, 之后确定了 C_3H_8 、 CO_2 及其中间体的吸附态, 包括 $CH_3CH_2CH_3$ 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 CH_3CHCH_3 、 OCO 、 $OCHO$ 和 $HOCO$. 各物种在 $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ 表面的稳定吸附构型图如图 2 所示, 而在其它 $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$ 表面的吸附构型与在 $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ 表面类似, 与之对应的吸附能列于表 1.

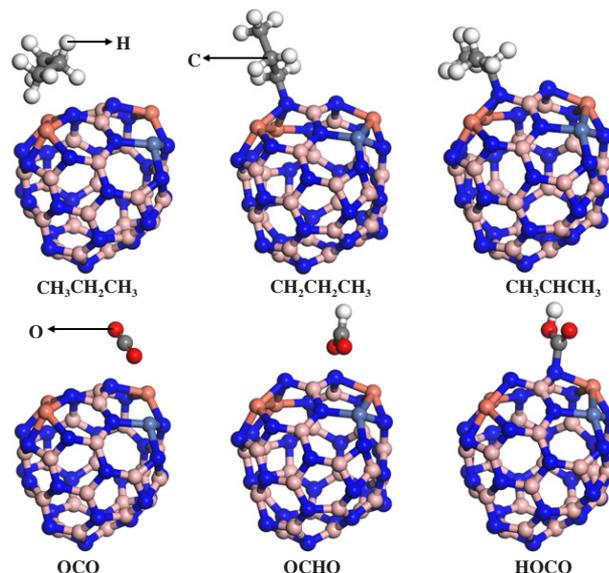


图 2 C_3H_8 及相关物种在 $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ 表面的稳定构型图

Fig.2 The stable configuration of C_3H_8 and related species on $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ surface

表 1 C_3H_8 及相关物种在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面的吸附能(eV)Table 1 Adsorption energy(eV) of C_3H_8 and related species on the surface of $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$

Species	$\text{NiCu}_3\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$	$\text{Ni}_2\text{Cu}_2\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$	$\text{Ni}_3\text{Cu-B}_{24}\text{N}_{28}$	$\text{Ni}_4\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.22	0.03	0.19
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-3.55	-3.25	-3.32	-3.40
CH_3CHCH_3	-3.38	-3.20	-3.11	-2.94
OCO	0.29	0.10	0.26	-0.04
HOCO	-3.52	-3.51	-3.60	-3.28
OCHO	-1.76	-1.81	-1.75	-1.75

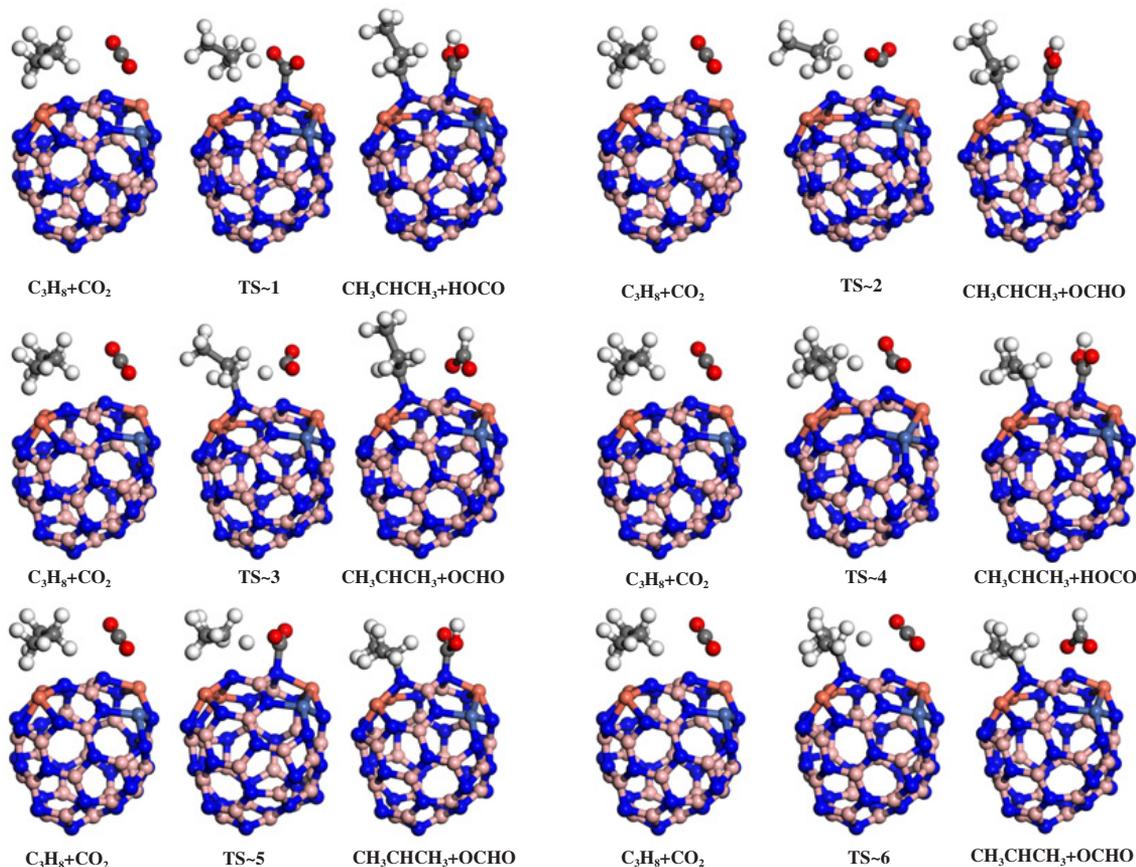
C_3H_x ($x = 7\sim 8$) 的吸附: C_3H_8 吸附在 H1 位点的上方与 Cu-N-Cu 组成的三元环相互作用, 其在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面吸附最稳定的结构是 C-C 键, 几乎与催化剂表面的 Cu-N 键平行, 且为物理吸附. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 通过 C_3H_8 伯碳的 C-H 键断裂, 它的最稳定吸附状态是通过伯碳吸附在 T1 位点, 通过表 1 可以看出, 由于失去一个 H, 其在催化剂表面的吸附能比 C_3H_8 大得多, 是化学吸附.

CH_3CHCH_3 由 C_3H_8 仲碳的 C-H 键断裂生成, 通过仲碳吸附在催化剂表面的 T1 位点, CH_3CHCH_3 与 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 类似, 都是化学吸附.

H_xCO_2 ($x = 0\sim 1$) 的吸附: CO_2 吸附在 T2 位点的上方, 其在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面吸附最稳定的结构是 CO_2 的 C 原子位于 T1 位点 N 原子的上方, 且整个 CO_2 分子与催化剂表面呈现 15° 到 45° 的倾斜角度, 是物理吸附. OCO 的 C 原子被 C_3H_8 脱掉的 H 原子攻击生成 OCHO 中间体, 通过 O 原子与催化剂表面 N 原子之间的相互作用, 化学吸附在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面. OCO 通过与 C_3H_8 脱掉的 H 原子结合生成 HOCO, 中间体 HOCO 与 OCHO 类似, 都是化学吸附.

2.2 C_3H_8 和 CO_2 在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面的初步氧化过程

利用 VASP 软件计算了 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面 CO_2 氧化 C_3H_8 反应速控步骤的反应热和活化能. 在 $\text{NiCu}_3\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 催化剂表面, CO_2 氧化 C_3H_8 反应速控步骤的初态 (IS)、过渡态 (TS)、终态 (FS) 的构型如图 3 所示. 其它 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面与 $\text{NiCu}_3\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 的 IS、TS、FS 的构型类似, 相应的反应热和活化能

图 3 $\text{NiCu}_3\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面 CO_2 氧化 C_3H_8 速控步骤的 IS、TS、FS 的稳定构型图Fig.3 The stable configuration of IS, TS and FS of the rate-controlling step of the oxidation of C_3H_8 by CO_2 on the $\text{NiCu}_3\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ surface

的计算结果在表2列出。

$R_1: C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_2CH_2CH_3 + HOCO$. C_3H_8 在 $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ 表面的初始氧化始于 C_3H_8 和 CO_2 分子的吸附. C_3H_8 的 C—C 键与表面平行, CO_2 与表面呈 45° 倾斜角, 作为反应物的初始构型. C_3H_8 的初始氧化有六条路径, 分别是 C(1)—O(1)、C(1)—O(2)、C(1)—C、C(2)—O(1)、C(2)—O(2) 和 C(2)—C 键结

合路径. 该反应表示的是 C_3H_8 和 CO_2 开始初步氧化, 经过 C_3H_8 伯碳脱氢与 CO_2 的 O 结合, 即通过 C(1)—O(1) 路径生成 $CH_2CH_2CH_3$ 和 $HOCO$. $CH_2CH_2CH_3$ 和 $HOCO$ 通过 C 原子分别与催化剂表面的 T1、T2 位点成键, 该反应放热 -2.09 eV, 活化能为 1.73 eV.

$R_2: C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_2CH_2CH_3 + OCOH$. C_3H_8 伯碳脱氢也可以和 CO_2 的另一个活性 O 结合, 即通过 C

表2 $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$ 表面 CO_2 氧化 C_3H_8 速控步骤的相关反应热和活化能

Table 2 Related reaction heat and activation energy of the rate-controlling step of the oxidation of C_3H_8 by CO_2 on the surface of $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$

Reactions	$NiCu_3-B_{24}N_{28}$		$Ni_2Cu_2-B_{24}N_{28}$		$Ni_3Cu-B_{24}N_{28}$		$Ni_4-B_{24}N_{28}$	
	$\Delta H/eV$	E_a/eV	$\Delta H/eV$	E_a/eV	$\Delta H/eV$	E_a/eV	$\Delta H/eV$	E_a/eV
1. $C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_2CH_2CH_3 + HOCO$	-2.09	1.73	-1.23	2.12	-1.26	3.37	-0.44	3.57
2. $C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_2CH_2CH_3 + OCOH$	-2.10	1.85	-1.33	1.61	-1.34	2.38	-1.16	1.64
3. $C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_2CH_2CH_3 + OCHO$	-0.11	1.68	0.33	3.38	0.78	3.50	1.74	2.56
4. $C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_3CHCH_3 + HOCO$	-2.19	1.96	-1.41	2.17	-1.33	1.93	-1.07	2.25
5. $C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_3CHCH_3 + OCOH$	-2.09	1.42	-1.37	1.57	-1.35	1.62	-0.18	1.75
6. $C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_3CHCH_3 + OCHO$	-0.10	2.37	0.76	2.90	0.49	2.59	1.77	2.07

(1)—O(2) 路径生成 $CH_2CH_2CH_3$ 和 $OCOH$, 该反应放热 -2.10 eV, 需克服 1.85 eV 的能垒. 其活化能相对于 C(1)—O(1) 路径较高, 因此不支持该路径优先反应.

$R_3: C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_2CH_2CH_3 + OCHO$. C_3H_8 伯碳脱氢还可以与 CO_2 的 C 结合, 即通过 C(1)—C 路径跨越 1.68 eV 的能垒, 生成 $CH_2CH_2CH_3$ 和 $OCHO$. 可见 C(1)—C 路径所需的活化能略低于 C(1)—O(1) 路径, 两者之间存在较激烈的竞争 (1.68 、 1.73 eV), 但前者较容易.

$R_4: C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_3CHCH_3 + HOCO$. C_3H_8 还可以通过仲碳脱氢与氧化剂 CO_2 的 O 结合, 该过程中反应放热为 -2.19 eV, H 原子需克服 1.96 eV 的能垒, 通过 C(2)—O(1) 路径生成 CH_3CHCH_3 和 $HOCO$. 将其与伯碳脱氢的 3 条路径对比, 发现 R_4 路径发生反应的概率较低.

$R_5: C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_3CHCH_3 + OCOH$. C_3H_8 通过仲碳脱氢经 TS_5 形成 CH_3CHCH_3 和 $OCOH$ 的活化能为 1.42 eV, 反应放热 -2.09 eV. 根据表 2 中的活化能数据, 可以发现在 $NiCu_3-B_{24}N_{28}$ 表面, C(2)—O(2) 路径反应所需活化能最低, 且低于同路径下的 $Ni_2Cu_2-B_{24}N_{28}$ 、 $Ni_3Cu-B_{24}N_{28}$ 以及 $Ni_4-B_{24}N_{28}$ 表面, 因此可作

为最有可能发生的路径, 这与之前的研究结果一致^[36].

$R_6: C_3H_8 + CO_2 \rightarrow CH_3CHCH_3 + OCHO$. C_3H_8 仲碳脱氢的 C(2)—C 路径也可能发生, 该过程放热 -0.10 eV, 活化能为 2.37 eV. 生成 CH_3CHCH_3 和 $OCHO$ 的活化能高于生成 CH_3CHCH_3 和 $OCOH$ 的活化能, 说明 C(2)—O(2) 路径更有利.

通过图 4 可以发现, $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$ 催化 CO_2 氧

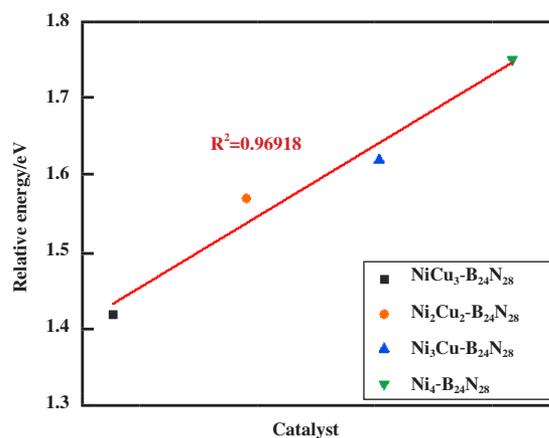


图4 $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$ 表面 C_3H_8 第一个 C—H 键活化关系图

Fig.4 The relationship between the activation of the first C—H bond for C_3H_8 on the surface of $Ni_xCu_y-B_{24}N_{28}$

化 C_3H_8 反应中 C_3H_8 的第一个 C—H 键断裂的活化能随着 Cu 占比的增大逐渐降低, 这说明催化活性与催化体系中掺杂金属原子的相对数量有一定的标度关系. 在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 催化剂表面, C_3H_8 的 C—H 键的活化以及 CO_2 的 C—O 键的活化可能与 Cu 驱使的双金属向 BN 层的电子转移数量有关.

2.3 讨论

我们计算了 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面 C(2)—O(2) 路径中丙烷 C(2) 原子及催化剂 N 原子的 p 轨道的局域态密度 (PDOS) 及其 p 带中心, 图 5 中 0 点为费米能级, 不同颜色的曲线分别代表 C 原子 (黑色) 和

N 原子 (红色) 的 PDOS, 垂直实线分别表示其 p 带中心. 由图 5 (a)–(d) 可知, 在双金属掺杂催化体系中, C_3H_7 中间体 C 原子与吸附位点 N 原子的 p 轨道的重叠程度逐渐增大, 即 C 原子与 N 原子 p 带中心差值分别为 $\text{NiCu}_3\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ (0.52 eV)、 $\text{Ni}_2\text{Cu}_2\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ (0.82 eV)、 $\text{Ni}_3\text{Cu-B}_{24}\text{N}_{28}$ (0.96 eV) 和 $\text{Ni}_4\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ (1.06 eV). 结果表明, 随着 Cu 含量占比的逐渐升高, 丙烷 C 原子与催化剂表面 N 原子之间的电子转移量逐渐增大, 使得催化剂对丙烷 C—H 键的活化作用逐渐增强, 反应所需的活化能逐渐降低. 该分析结果与我们所得活化能变化规律相匹配.

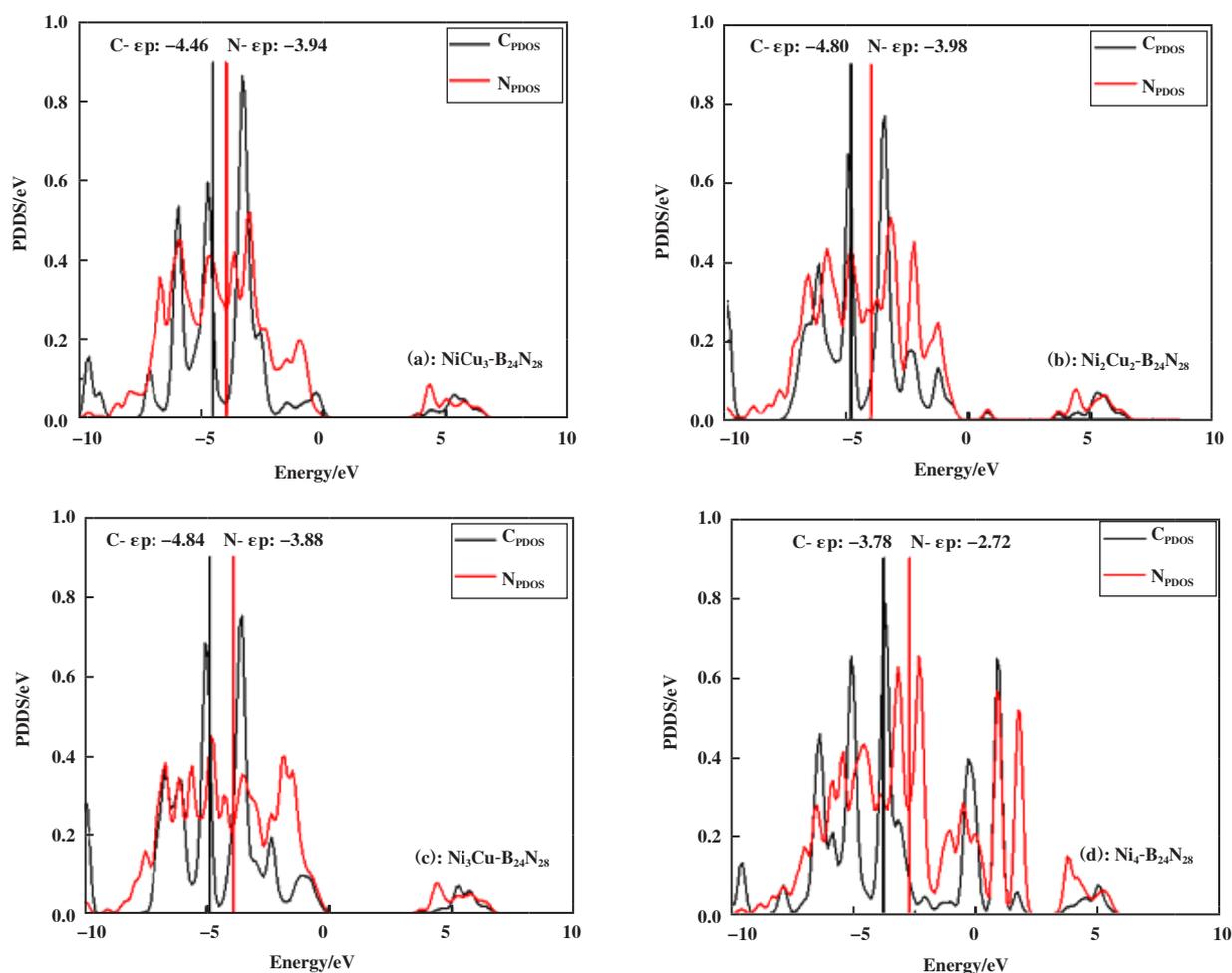


图 5 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面 C 原子与 N 原子 p 轨道的 PDOS 及 p 带中心

Fig.5 The PDOS and p-band center of p orbital of carbon atom and nitrogen atom on the surface of $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$

3 结论

通过 VASP 软件计算了 CO_2 氧化 C_3H_8 速控步骤中 6 条可能路径下的反应热和活化能, 研究了 C_3H_8 和 CO_2 在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ ($x+y=4$, $x=1, 2, 3, 4$)

催化剂表面吸附和速控步骤的反应机理. 根据计算结果得出以下结论: (1) C_3H_8 和 CO_2 在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ 表面是物理吸附, $\text{C}_3\text{H}_8+\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3+\text{OCOH}$ 是最有利的路径. (2) 在 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{-B}_{24}\text{N}_{28}$ ($x+y=4$, $x=1, 2, 3, 4$) 催化体系中, Cu 含量的增加有助于提高

CO₂ 氧化 C₃H₈ 速控步骤的活性, 其在不同催化剂表面的活化能顺序是 NiCu₃-B₂₄N₂₈ (1.42 eV)、Ni₂Cu₂-B₂₄N₂₈ (1.57 eV)、Ni₃Cu-B₂₄N₂₈ (1.62 eV)、Ni₄-B₂₄N₂₈ (1.75 eV)。

参考文献:

- [1] a. Zhang Tao(张涛), Liu Zhi-cheng(刘志成), Yang Weimin(杨为民). Progress in the catalytic conversion of light alkanes with carbon dioxide(低碳烷烃与二氧化碳催化转化研究进展) [J]. *Sci Sinchim*(中国科学: 化学), 2021, **51**(2): 154–164.
b. Zhang Jin-he(张金赫), Zhang Chang-wu(张昌武), Wang Xin-ge(王新鸽), *et al.* Self-hydrolysis-driven synthesis of nanocrystalline aluminum nitride supported platinum-zinc catalyst for propane dehydrogenation(自水解驱动 PtZn/纳米 AlN 催化剂的合成及其丙烷脱氢性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(5): 395–403.
c. Gao Xi-ran(高希然), Dilinur·Ali(迪丽努尔), Fang Ya-ping(方亚平), *et al.* FTIR studies of the metal-support interactions on Au/HZSM-5: Acidity and dehydrogenation of new Si-O(H)-Au species(Au/HZSM-5 催化剂上 Si-O(H)-Au 的酸性和脱氢性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(3): 226–234.
- [2] Tian Hai-feng(田海锋), Liao Jian-kang(廖建康), Cha Fei(查飞), *et al.* Thermodynamic simulation of propane coupling with carbon dioxide to propylene(丙烷与二氧化碳耦合制丙烯的热力学模拟研究) [J]. *J Northwest Normal Univer (Nat Sci)* (西北师范大学学报(自然科学版)), 2019, **55**(2): 94–99.
- [3] Atanga M A, Rezaei F, Jawad A, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **220**: 429–445.
- [4] Kang J, Czaja A D, Gulians V V. Carbon dioxide as feedstock in selective oxidation of propane [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2017, **2017**(40): 4757–4762.
- [5] Coperet, Christophe. C — H bond activation and organometallic intermediates on isolated metal centers on oxide surfaces [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(2): 656–680.
- [6] Zhao Z J, Chiu C C, Gong J. Molecular understandings on the activation of light hydrocarbons over heterogeneous catalysts [J]. *Chem Sci*, 2015, **6**(8): 4403–4425.
- [7] Xu Zhi-kang(徐志康), Huang Jia-lu(黄佳露), Wang Ting-hai(王廷海), *et al.* Advances in catalysts for propane dehydrogenation to propylene(丙烷脱氢制丙烯催化的研究进展) [J]. *Chem Indus Eng Prog*(化工进展), 2021, **40**(4): 1893–1916.
- [8] Si C W, Lian Z, Olanrele S O, *et al.* Revealing the origin of the reactivity of metal-free boron nitride catalysts in oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **519**: 146241.
- [9] Zhao Zhi-bing(赵志冰). A DFT study on the mechanism of BN catalyzed propane oxidative dehydrogenation (BN 催化丙烷氧化脱氢反应机理的 DFT 研究) [D]. Dalian(大连): Dalian University of Technology(大连理工大学), 2018.
- [10] Wang L C, Wang Y Y, Zhang R, *et al.* Edge-activating CO₂-mediated ethylbenzene dehydrogenation by a hierarchical porous BN catalyst [J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(12): 6697–6706.
- [11] Rajbanshi B, Saha S, Fricke C, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane on the oxygen adsorbed edges of boron nitride nanoribbons [J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(15): 5181–5195.
- [12] Arenal R, Ferrari A C, Reich S, *et al.* Raman spectroscopy of single-wall boron nitride nanotubes [J]. *Nano Lett*, 2006, **6**(8): 1812–1816.
- [13] Baei M T, Peyghan A A, Bagheri Z. A DFT study on CO₂ interaction with a BN nano-cage [J]. *B Korean Chem Soc*, 2012, **33**(10): 3338–3342.
- [14] Qu M, Qin G, Du A, *et al.* B₈₀ fullerene: A promising metal-free photocatalyst for efficient conversion of CO₂ to HCOOH [J]. *J Phys Chem C*, 2019, **123**(39): 24193–24199.
- [15] Yang X W, Zhou S, Huang S L, *et al.* Metal-encapsulated boron nitride nanocages for solar-driven nitrogen fixation [J]. *J Phys Chem C*, 2020, **124**(43): 23798–23806.
- [16] Nigam S, Majumder C. CO oxidation by BN fullerene cage: Effect of impurity on the chemical reactivity [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(7): 1422–1428.
- [17] Wen S H, Deng W Q, Han K L. Endohedral BN metallofullerene M@B₃₆N₃₆ complex as promising hydrogen storage materials [J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(32): 12195–12200.
- [18] Zhao J J, Du Q Y, Zhou S, *et al.* Endohedrally doped cage clusters [J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(17): 9021–9163.
- [19] Li J H, Wang C C, Huang C J, *et al.* Mesoporous nickel oxides as effective catalysts for oxidative dehydrogenation of propane to propene [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, **382**(1): 99–105.
- [20] Saelee T, Namuangruk S, Kungwan N, *et al.* Theoretical insight into catalytic propane dehydrogenation on Ni(111)

- [J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(26): 14678–14690.
- [21] Wang T, Cui X J, Winther K T, *et al.* Theory-aided discovery of metallic catalysts for selective propane dehydrogenation to propylene[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(10): 6290–6297.
- [22] Gomez E, Kattel A S, Yan B, *et al.* Combining CO₂ reduction with propane oxidative dehydrogenation over bimetallic catalysts[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 1398–1404.
- [23] Sun S J, Sun G D, Pei C L, *et al.* Origin of performances of Pt/Cu single-atom alloy catalysts for propane dehydrogenation[J]. *J Phys Chem C*, 2021, **125**(34): 18708–18716.
- [24] Tian Ya-ni(田亚妮), Zhao Fang(赵芳), Wang Changzhen(王长真), *et al.* Effect of Cu additive on the hydrogenation of 1,4-butynedio over Ni-Cu/SiO₂ bimetallic catalyst(Cu 对 Ni-Cu/SiO₂ 催化 1,4-丁炔二醇加氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(2): 132–139.
- [25] Hafner J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond [J]. *J Comput Chem*, 2008, **29**(13): 2044–2078.
- [26] Sun G, K ü rti J, Rajczy P, *et al.* Performance of the vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications[J]. *J Mol Struc-Theochem*, 2015, **624**(1/3): 37–45.
- [27] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. *Phys Rev B*, 1994, **49**(20): 14251–14269.
- [28] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1999, **59**(3): 1758–1775.
- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, **77**(18): 3865–3868.
- [30] Wang W N, Ren R P, Lv Y K. DFT study on the mechanism of methanol to methyl formate on the M@C₁₆B₈ surface[J]. *Mater Today Commun*, 2021, **26**: 102090.
- [31] Rusydi F, Madinah R, Puspitasari I, *et al.* Teaching reaction kinetics through isomerization cases with the basis of density-functional calculations[J]. *Biochem Mol Biol Edu*, 2021, **49**(2): 216–227.
- [32] Dickens C F, Montoya J H, Kulkarni A R, *et al.* An electronic structure descriptor for oxygen reactivity at metal and metal-oxide surfaces[J]. *Surf Sci*, 2019, **681**: 122–129.
- [33] Feng L, Lu Y H, Kong J, *et al.* Theoretical studies on the structure and properties of BN clusters (BN)_n and endohedral metallo-BN clusters M@(BN)_n[J]. *Comput Theor Chem*, 2011, **964**(1/3): 56–64.
- [34] Oku T, Suganuma K. High-resolution electron microscopy and structural optimization of c , b n and fe@b n clusters[J]. *Diam Relat Mater*, 2001, **10**(3/7): 1205–1209.
- [35] Li R Y, Wang Y. Modification of boron nitride nanocages by titanium doping results unexpectedly in exohedral complexes[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 4908–4916.
- [36] Liu Y M, Xie S H, Cao Y, *et al.* Synthesis of novel cage-like mesoporous vanadosilicate and its efficient performance for oxidation dehydrogenation of propane[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(13): 5941–5946.

The Study of the Mechanism of the Rate-Controlling Step of C₃H₈ by CO₂ on the Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈ Surface

LU Jia-yuan, REN Rui-peng, LU Yong-kang*

(1. State Key Laboratory for Clean and Efficient Utilization of Coal Energy Jointly Established by The Ministry of Science and Technology and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Density functional theory (DFT) was used to study the adsorption and the mechanism of the rate-controlling step of C₃H₈ and CO₂ on the surface of Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈ ($x+y=4$, $x = 1, 2, 3, 4$). We calculated the adsorption energy of C₃H₈, CO₂ and other corresponding intermediates on the surface of Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈, and calculated the relevant reaction heat and activation energy under the six possible paths. The calculation results showed that C₃H₈ and CO₂ are physically adsorbed on the surface of Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈, C₃H₈+CO₂ → CH₃CHCH₃+OCOH was the most favorable path, and its activation energy sequence on the different catalyst surfaces was NiCu₃-B₂₄N₂₈ (1.42 eV), Ni₂Cu₂-B₂₄N₂₈ (1.57 eV), Ni₃Cu-B₂₄N₂₈ (1.62 eV), Ni₄-B₂₄N₂₈ (1.75 eV). It is concluded that the Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈ catalytic system used for the oxidation reaction of C₃H₈ by CO₂, the content of Cu directly affects its catalytic activity, that is, NiCu₃-B₂₄N₂₈ is more advantageous for catalyzing the oxidation of C₃H₈ by CO₂.

Key words: Ni_xCu_y-B₂₄N₂₈; C₃H₈; CO₂; preliminary oxidation; DFT