

甲醇在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面吸附和裂解机理的 DFT 研究

王婉楠¹, 任瑞鹏^{1,2*}, 吕永康^{1,2*}

(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: 开发高效稳定的甲醇制甲醛催化剂意义重大, 但催化剂稳定性差和甲醛选择性低的问题仍然存在. 以嵌入氮化碳中的铜四原子团簇 ($\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$) 催化剂作为模型, 基于 DFT-D3 探索了甲醇在催化剂表面吸附和裂解反应机理. 结果表明, $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 具有优异的稳定性和高的甲醛选择性, 甲醇在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面裂解的最优路径为 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$, 电荷分析结果显示催化剂与甲醇之间的电子转移使得甲醇得以活化. 这些结果为合理设计高效甲醇制甲醛催化剂提供了理论指导.

关键词: 甲醇; 甲醛; DFT; $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$; 裂解机理

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.01.004

甲醇作为一种清洁能源, 来源广泛, 可以从煤、石油和天然气中获得. 甲醇产量正逐年增加, 导致甲醇产能过剩^[1]. 发展多元化的甲醇下游技术路线是最佳出路, 甲醇可用于生产醛、醚、醇、酯、烯烃和其他化学产品^[2]. 其中, 甲醛可用于生产复合材料和粘合剂, 在化妆品、食品、保健品的生产中用作防腐剂和杀菌剂, 也被广泛用作合成大量工业化学品 (如乙二醇、染料、药物和塑料) 的原料, 是重要的化学品之一^[3-4]. 甲醇的非氧化直接脱氢制甲醛引起了学术界和工业界的广泛关注, 被认为是一种有前景的方法^[5-6].

甲醇非氧化直接脱氢制甲醛技术的核心和关键在于高效催化剂的开发和设计. 甲醇非氧化直接脱氢通常采用过渡金属催化剂如 Ni、Pt、Ru^[7-9] 等, 产物一般为 CO 和 H_2 . Wang 等^[10] 开发 Cu/ZnO 用于甲醇脱氢领域, 发现甲醛为主要产物; Cu 基催化剂对甲醛表现出高活性和显著的选择性, 并且 Cu 因其低成本备受关注^[11]. 但是, Cu 基催化剂在反应过程中容易出现烧结和团聚等问题, 导致其稳定性差、寿命短^[12-13]. 因此, 通过合理设计 Cu 基催化剂提升催化稳定性对于甲醇非氧化直接脱氢制甲醛技术至

关重要.

目前, 为提升催化剂稳定性, 研究人员基于结构调控和物理屏障等手段开展了很多工作^[14-18]. 改变铜配位环境是优化催化性能的有效策略, 近年来二维材料由于其多个活性位点和出色的电子转移能力而表现出很大的优势^[16-18]. 有研究表明, 嵌入氮化碳中的铜四原子团簇 ($\text{M}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$) 在 CORR 中表现出优异的催化性能, $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 作为衬底可以很好的锚定金属团簇, 该结果表明 $\text{M}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 具有优异的稳定性^[18]. 基于上述分析, Cu_4 与 $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 相互作用有望在甲醇裂解制甲醛反应中表现出良好的催化性能.

我们以 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 为催化剂模型, 基于密度泛函理论 (DFT) 对其催化性能进行了研究, 考察了催化剂的热稳定性, 研究了 CH_3OH 在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂上的吸附和裂解机理以及 H_2 的生成, 探讨了电子结构的影响. 所得结果可为类似反应和催化体系的研究提供理论指导.

1 计算方法及模型

1.1 计算方法

所有计算均使用 Vienna *Ab-initio* Simulation

收稿日期: 2024-09-30; 修回日期: 2024-10-25.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21776196、51778397); 山西省自然科学基金项目 (202203021211181); 山西浙大新材料与化工研究院项目 (2021SX-FR001、2021SX-AT004)[National Natural Science Foundation Project(21776196、51778397); Natural Science Foundation of Shanxi Province (202203021211181); Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering(2021SX-FR001、2021SX-AT004)].

作者简介: 王婉楠 (1996-), 女, 博士研究生, 主要从事多相催化机理研究, E-mail: wangwannan1008@163.com[Wang Wannan (1996-), female, doctoral candidate, mainly engaged in the research of heterogeneous catalysis mechanism, E-mail: wangwannan1008@163.com].

* 通信联系人, E-mail: renruipeng@tyut.edu.cn; lykang@tyut.edu.cn.

Package 6.3 (VASP 6.3) 进行, 采用包含自旋极化的 DFT 方法进行^[19-21]. 投影缀加波 (PAW) 赝势用于描述电子之间的相互作用^[22], 色散效应采用 DFT-D3 方法描述^[23]. 截止能量为 400 eV, 采用 $2 \times 2 \times 1$ k 点网格的标准 Monkhorst-Pack 网格采样, 真空层厚度设置为 3 nm. 优化过程中的原子力和能量的收敛标准分别设定为 $0.005 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 和 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 采用 CI-NEB 方法确定各基元反应的过渡态 (TS)^[24], 过渡态用唯一虚频进行振动分析验证. 文献表明在甲醇脱氢生成甲醛反应中, 当反应温度升高到 633 K 时, 甲醛的选择性提高至 98%^[10], 因此本工作的温度设为 650 K. 在 650 K 下进行从头算分子动力学 (AIMD) 模拟, 模拟时间为 10 ps.

形成能 (E_f) 定义如下:

$$E_f = (E_{\text{sub}+\text{M}} - E_{\text{sub}} - nE_{\text{M}})/n \quad (1)$$

式 (1) 中 $E_{\text{sub}+\text{M}}$ 为 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 的能量, E_{sub} 为 $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 的能量, E_{M} 是金属原子 Cu 在其最稳定的体相结构中的能量.

吸附能 (E_{ads}) 定义如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate/sub}} - E_{\text{adsorbate}} - E_{\text{sub}} \quad (2)$$

式 (2) 中 $E_{\text{adsorbate/sub}}$ 为被吸附物质和底物的总能量, $E_{\text{adsorbate}}$ 为被吸附物质的能量, E_{sub} 为清洁底物的能量.

反应热 (ΔH) 和能垒 (E_a) 由下式计算:

$$\Delta H = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}} \quad (3)$$

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}} \quad (4)$$

其中, E_{IS} 、 E_{TS} 和 E_{FS} 分别对应初态 (IS)、TS 和终态 (FS) 的总能量.

根据过渡态理论^[25], 反应速率常数的公式为:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (5)$$

其中, E_a 为能垒, h 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为反应温度 650 K.

差分电荷密度的计算公式^[18] 如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{AB}} - \rho_{\text{A}} - \rho_{\text{B}} \quad (6)$$

其中, ρ_{AB} 表示优化后的整体电荷密度, ρ_{A} 和 ρ_{B} 分别表示 A 和 B 的电荷密度. 根据公式, 可以分析 A 和 B 形成 AB 后电荷密度的变化.

1.2 计算模型

如图 1(a) 所示, $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 优化后结构的空腔群为 P4/MMM, $a=b=1.181 \text{ nm}$, 最大和最小孔径分别为 0.771 和 0.738 nm. 本文选用的 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂模型的稳定构型如图 1(b) 所示, 展示了 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 的主视图和俯视图. 其中, Cu—Cu 距离均为 0.246 nm, Cu—N 距离均为 0.206 nm.

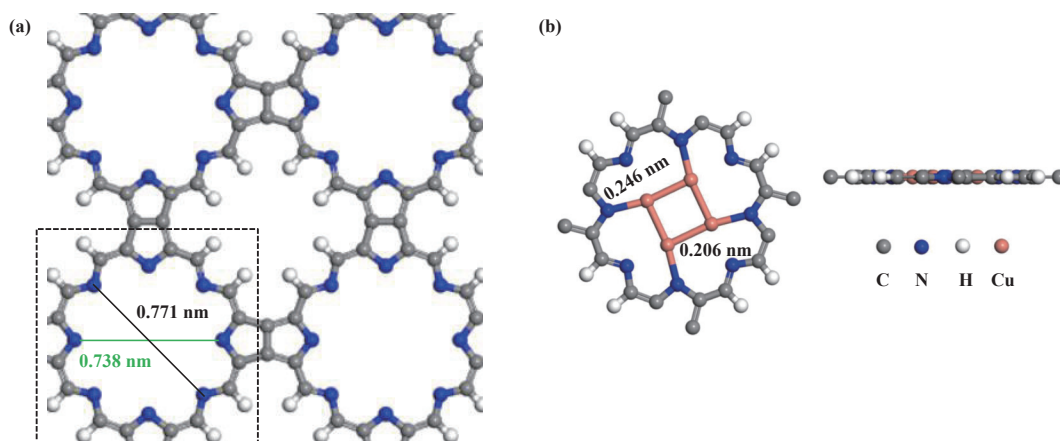


图 1 $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 和 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 的稳定构型

Fig.1 The stable configurations of $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ and $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$

2 结果与讨论

2.1 稳定性计算

在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂上, 测试簇的稳定性具有重要意义. $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 的形成能较低, 仅为 0.03 eV.

接下来, 为了进一步验证 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂的热力学稳定性, 还进行了分子动力学模拟. 在 650 K 下, 模拟时间为 10 ps. 如图 2 所示, 在模拟过程中, 能量波动范围较小, 没有观察到明显的结构变化. 以上结

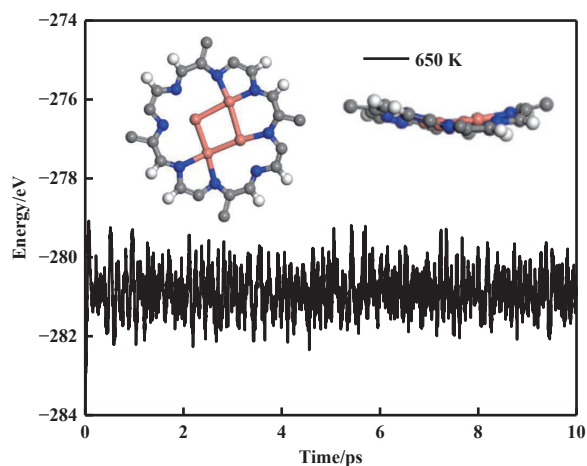


图 2 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 在分子动力学模拟中的总能量波动和模拟结束时的几何形状

Fig.2 The total energy fluctuation of $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ during the molecular dynamics simulation and the geometry at the end of the simulation

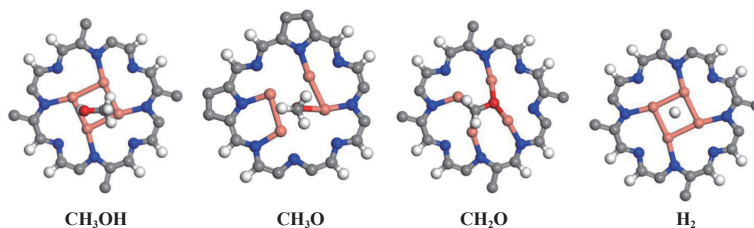


图 3 CH_3OH 及主要物种在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面的最稳定构型

Fig.3 The most stable configuration of CH_3OH and related species on the $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ surface

2.3 反应机理

本节计算了 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面 CH_3OH 裂解各基元反应的反应能和能垒, 确定了 CH_3OH 裂解的最有利路径. 甲醇生成甲醛的反应涉及甲醇裂解 (R1-3)、甲氧基裂解 (R4-5)、甲醛裂解 (R6-7) 和脱附以及 H_2 生成的过程, 各基元反应路线如图 4 所示. 所有的反应能、能垒和 650 K 时的速率常数的计算结果汇于表 1 中, CH_3OH 裂解的 IS、TS、FS 的构型如图 5 所示.

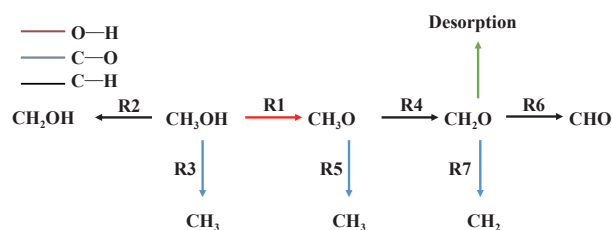


图 4 甲醇裂解涉及的基元反应路线图

Fig.4 The roadmap of elementary reactions involved in methanol cracking

果表明, $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂在 650 K 时表现出良好的热力学稳定性.

2.2 甲醇和相关物种的吸附行为

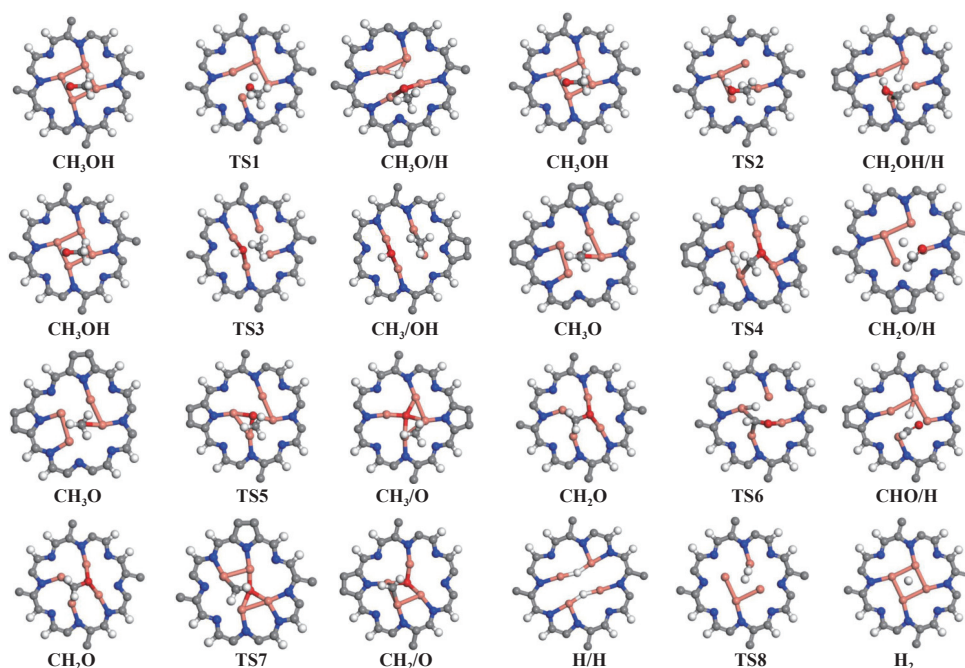
在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 结构中, Cu_4 作为活性中心可以非常稳定的锚定在 $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 孔中. 为研究甲醇和相关物种在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面的吸附行为, 确定了主要物种的吸附态, 包括 CH_3OH 、 CH_3O 、 CH_2O 和 H_2 , 各物种的最稳定构型如图 3 所示. 甲醇活化始于其吸附, 甲醇分子在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂上的吸附能为 -0.39 eV. 如图 3 所示, CH_3O 通过 O 吸附在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面, 由于失去一个 H, CH_3O 的吸附能比 CH_3OH 大得多, 为 -2.49 eV. CH_2O 通过 O 和 C 原子与催化剂表面相互作用, 吸附能为 -0.81 eV, 弱于其它催化剂^[8-9, 26]. H_2 分子与催化剂表面作用很弱, 吸附能仅为 -0.10 eV.

对于甲醇初步裂解, 存在三条可能路径, 涉及 O—H、C—H 和 C—O 键断裂. 在 TS1 中, 甲醇经 O—H 键断裂生成 CH_3O 和 H, CH_3O 通过 O 与催化剂表面的 Cu 成键, 解离的 H 也被吸附于 Cu 原子

表 1 甲醇裂解各基元反应的反应能、能垒和速率常数

Table 1 Reaction energy, barrier and rate constant of each elementary reaction of methanol cracking

Elementary reaction	$\Delta H/\text{eV}$	E_a/eV	k/s^{-1}
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}$	-0.53	0.86	2.91×10^6
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$	0.43	1.37	3.23×10^2
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	-0.32	1.84	7.32×10^{-2}
$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	0.08	0.89	1.70×10^6
$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}$	-0.14	0.94	6.97×10^5
$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}$	0.03	1.22	4.70×10^3
$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{O}$	0.37	1.15	1.64×10^4
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	0.21	0.85	3.48×10^6

图 5 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂上 CH_3OH 裂解反应 IS、TS 和 FS 的最稳定构型Fig.5 The most stable configuration of IS, TS and FS of CH_3OH cracking reaction on the $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ catalyst

上, 该基元反应的反应热和能垒分别为 -0.53 和 0.86 eV, 低于其它催化剂上甲醇脱氢能垒^[27-28], 650 K 时对应的速率常数为 $2.91 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; 甲醇经 C—H 键断裂也可能发生, 该基元反应吸热 0.43 eV, 需要跨越 1.37 eV 的能垒, 速率常数为 $3.23 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$; 另一种可能的反应路径是甲醇通过 C—O 键裂解生成 CH_3 和 OH , 该基元反应的反应热和能垒分别为 -0.32 和 1.84 eV, 速率常数为 $7.32 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. 通过对比以上能垒数据 (0.86 vs. 1.37 vs. 1.84 eV), 甲醇经 O—H 键断裂生成 CH_3O 为初步裂解的优选路径, 这与其它研究结果相一致^[8].

根据表 1 计算结果, 随着 CH_3O 中 C—H 键断裂, CH_2O 通过 TS4 形成, 反应热为 0.08 eV, 对应的能垒为 0.89 eV, 低于其它催化剂上脱氢能垒^[27, 29], 速率常数为 $1.70 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 同样, CH_3O 还可通过 C—O 键断裂生成 CH_3 , 该基元反应的能垒为 0.94 eV, 速率常数为 $6.97 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. 通过比较以上两个基元反应的相关数据, 发现 C—H 键断裂的能垒更低、速率常数更大, 故 C—H 键断裂更为有利^[30-33].

随后, CH_2O 生成 CHO 和 H 的反应热和能垒分别为 0.03 和 1.22 eV, 速率常数为 $4.70 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, 而生成 CH_2 和 O 的反应热和能垒分别为 0.37 和 1.15 eV, 速率常数为 $1.64 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. 由于 CH_2O 的脱附能为

0.81 eV, 小于 CH_2O 经 C—H 键 (1.22 eV) 和 C—O 键 (1.15 eV) 断裂的能垒. 因此, CH_2O 在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面优先脱附而不是继续裂解. 本工作选用 CH_2O 进一步裂解的能垒和 CH_2O 脱附能之间的能量差值作为评价 CH_2O 选择性的描述符, 其能够定性和定量地评价 CH_2O 选择性. 选择性的值越正, 说明 CH_2O 选择性越好. 计算得到的选择性为 0.34 eV, 高于 $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ (-0.79 eV)^[8] 和 Ru-Pt (-1.21 eV)^[9] 催化剂上的 CH_2O 选择性.

最后, 裂解过程中产生的 H 原子可结合生成 H_2 , 需要跨越 0.85 eV 的能垒, 其反应热为 0.21 eV, 速率常数为 $3.48 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 由于 H_2 的吸附能仅为 -0.10 eV, 因此反应过程中生成的 H_2 很容易从 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面脱附.

2.4 电子结构分析

$\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 的电子性质是影响其催化性能的一个重要因素. 如图 6(a) 所示, C、N、H 和 Cu 原子之间存在明显的电荷转移, 使得 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 富有活性. 进一步通过 bader 电荷分析定量计算了 Cu 原子的电荷分布, 4 个 Cu 原子分别失去 0.3498 、 0.3519 、 0.3516 和 0.3505 e, 平均化合价为 $+0.3510$. 由于甲醇活化始于甲醇吸附, 进一步计算了甲醇分子吸附在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 的差分电荷. 图 6(b) 表明催化剂向甲

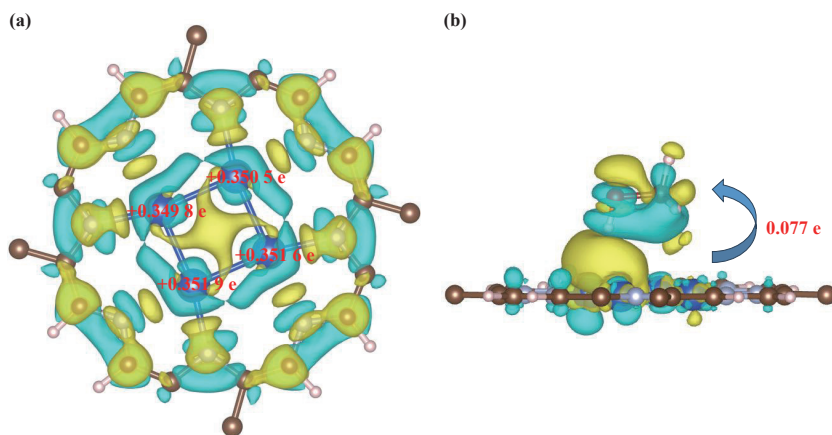


图 6 (a) $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂的 bader 电荷和 (b) $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂吸附 CH_3OH 最稳定构型的差分电荷, 等值面分别为 0.002 和 $0.0003 \text{ e}\cdot\text{bohr}^{-3}$

Fig.6 (a) Bader charges of the $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ catalyst and (b) the charge density difference for the most stable configuration of CH_3OH adsorbed on the $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ catalyst, the isosurface values are set to 0.002 and $0.0003 \text{ e}\cdot\text{bohr}^{-3}$, respectively

醇分子转移了 0.077 e , 甲醇中 O-H 键拉长至吸附态的 0.0988 nm , 说明甲醇分子得以活化。

3 结论

在本研究中, 为解决甲醇裂解催化剂稳定性差和甲醛选择性低的问题, 构建了 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂, 基于 DFT 对其催化性能进行了研究. 结果表明: $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 催化剂在 650 K 时表现出优异的稳定性 (650 K 维持 10 ps); 甲醇在 $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ 表面裂解的最优路径为 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$, 伴随 H_2 生成; 催化反应过程中速控步骤为 $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$, 该基元反应对应的能垒和速率常数分别为 0.89 eV 和 $1.70 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 本文所建立的模型和计算结果为甲醇裂解催化剂的设计和开发提供了有价值的参考。

参考文献:

- [1] Sen R, Goeppert A, Prakash G K S. Homogeneous hydrogenation of CO_2 and CO to methanol: The renaissance of low-temperature catalysis in the context of the methanol economy[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2022, **61**(42): e202207278.
- [2] Sá S, Silva H, Brandão L, *et al.* Catalysts for methanol steam reforming: A review[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2010, **99**(1/2): 43–57.
- [3] Millar G J, Collins M. Industrial production of formaldehyde using polycrystalline silver catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, **56**(33): 9247–9265.
- [4] Malik M I, Abatzoglou N, Achouri I E. Methanol to formaldehyde: An overview of surface studies and performance of an iron molybdate catalyst[J]. *Catalysts*, 2021, **11**(8): 893.
- [5] Li H J, Lausche A C, Peterson A A, *et al.* Using microkinetic analysis to search for novel anhydrous formaldehyde production catalysts[J]. *Surf Sci*, 2015, **641**: 105–111.
- [6] Merko M, Delsing S, Busser G W, *et al.* Non-oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde over supported GaO_x -based catalysts[J]. *J Catal*, 2023, **427**: 115111.
- [7] Yang S S, Zhang F, Qiu H F, *et al.* Highly efficient hydrogen production from methanol by single nickel atoms anchored on defective boron nitride nanosheet[J]. *Nano Res*, 2023, **16**(7): 8800–8808.
- [8] Du P, Wu P, Cai C X. Mechanism of methanol decomposition on the $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ surface: DFT study[J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(17): 9348–9360.
- [9] Damte J Y, Lyu S L, Leggesse E G, *et al.* Methanol decomposition reactions over boron-doped graphene supported Ru-Pt catalyst[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, **20**(14): 9355–9363.
- [10] Wang Y L, Fan S Q, Xiao Z Y, *et al.* Catalytic membrane nano reactor with Cu/ZnO *in situ* immobilized in membrane pores for methanol dehydrogenation to formaldehyde[J]. *J Membr Sci*, 2022, **643**: 120014.
- [11] Hoyt R A, Montemore M M, Sykes E C H, *et al.* Anhydrous methanol and ethanol dehydrogenation at Cu(111) step edges[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(38): 21952–21962.

- [12] Hansen T W, Delariva A T, Challa S R, *et al.* Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or Ostwald ripening?[J]. *Acc Chem Res*, 2013, **46**(8): 1720–1730.
- [13] Sun P Y, Wang H X, Luo X Q, *et al.* Sintering-resistant Cu/B/Ca/ Al_2O_3 catalysts for durable hydrogenation of sec-butyl acetate to 2-butanol and ethanol[J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, **74**: 86–95.
- [14] Dai R, Zheng Z L, Shi K, *et al.* A multifunctional core-shell nanoreactor with unique features of sintering resistance for high-performance ethanol steam reforming reaction[J]. *Fuel*, 2021, **287**: 119514.
- [15] Ye R P, Lin L, Chen C C, *et al.* Synthesis of robust MOF-derived Cu/ SiO_2 catalyst with low copper loading *via* sol-gel method for the dimethyl oxalate hydrogenation reaction[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(4): 3382–3394.
- [16] Araiza D G, Gómez-Cortés A, Díaz G. Methanol decomposition over bimetallic Cu-M catalysts supported on nanoceria: Effect of the second metal on the catalytic properties[J]. *Catal Today*, 2020, **356**: 440–455.
- [17] Wang X W, Qiu S Y, Feng J M, *et al.* Confined Fe-Cu clusters as sub-nanometer reactors for efficiently regulating the electrochemical nitrogen reduction reaction[J]. *Adv Mater*, 2020, **32**(40): 2004382.
- [18] Zhang D W, Prezhdo O V, Xu L. Design of a four-atom cluster embedded in carbon nitride for electrocatalytic generation of multi-carbon products[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(12): 7030–7039.
- [19] Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals[J]. *Phys Rev B*, 1993, **48**(17): 13115–13118.
- [20] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, **54**(16): 11169–11186.
- [21] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, **6**(1): 15–50.
- [22] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1999, **59**(3): 1758–1775.
- [23] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, *et al.* A consistent and accurate *ab-initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu[J]. *J Chem Phys*, 2010, **132**(15): 154104.
- [24] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *J Chem Phys*, 2000, **113**(22): 9901–9904.
- [25] Iwasa N, Akazawa T, Ohyama S, *et al.* Dehydrogenation of methanol to methyl formate over supported Ni, Pd and Pt catalysts. Anomalous catalytic functions of PdZn and PtZn alloys[J]. *React Kinet Catal Lett*, 1995, **55**(2): 245–250.
- [26] Ding Q Y, Xu W B, Sang P P, *et al.* Insight into the reaction mechanisms of methanol on PtRu/Pt(111): A density functional study[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **369**: 257–266.
- [27] Wu S P, Sun W, Wang X H, *et al.* Insights into the crucial role of a Zn promoter for methanol dehydrogenation to methyl formate over Cu(111) catalysts[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, **24**(37): 22661–22669.
- [28] Wang X J, Chen L, Li B T. A density functional theory study of methanol dehydrogenation on the PtPd₃(111) surface[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, **40**(31): 9656–9669.
- [29] Zuo Z J, Wang L, Han P D, *et al.* Insights into the reaction mechanisms of methanol decomposition, methanol oxidation and steam reforming of methanol on Cu(111): A density functional theory study[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, **39**(4): 1664–1679.
- [30] 何念秋, 郑燕萍, 陈明树. Al_2O_3 负载 Pt 基催化剂表面动态变化的谱学研究 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(1): 7–16. [He N Q, Zheng Y P, Chen M S. Spectroscopic study of surface dynamics of Al_2O_3 supported Pt-catalysts[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(1): 7–16.]
- [31] 廖正坤, 迪丽努尔·艾力, 方亚平, 等. 钾改性对 Au/ZSM-5 催化剂上正丁烷裂解性能的影响 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(2): 118–129. [Liao Z K, Dilinuer A, Fang Y P, *et al.* Effect of K^+ modified Au/ZSM-5 zeolite catalyst on cracking performance of *n*-butane[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(2): 118–129.]
- [32] 孙华阳, 任申勇, 刘璐, 等. IM-5 分子筛在 Ni-Cu 催化剂甲烷热裂解制氢反应中的作用研究 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(3): 252–263. [Sun H Y, Ren S Y, Liu L, *et al.* Effect of IM-5 on the methane decomposition to produce hydrogen over Ni-Cu bimetallic catalyst[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(3): 252–263.]
- [33] 徐成瑜, 李晓月, 李胜楠, 等. 金催化乙炔氢氯化的密度泛函理论研究进展 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 273–283. [Xu C Y, Li X Y, Li S N, *et al.* Research progress of the DFT study on the acetylene hydrochlorination over gold catalyst[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 273–283.]

DFT Study on Adsorption and Cracking Mechanism of Methanol on the $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ Surface

WANG Wannan¹, REN Ruipeng^{1,2*}, LÜ Yongkang^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030024, China)

Abstract: It is of great significance to develop an efficient and stable catalyst for methanol to formaldehyde, but the problems of poor stability and low selectivity for formaldehyde still exist. The mechanism of methanol adsorption and cleavage on the catalyst surface was explored based on DFT-D3, using Cu_4 cluster catalyst embedded in carbon nitride ($\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$) as a model. The results show that $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ exhibits excellent stability and high formaldehyde selectivity. The optimal path of methanol pyrolysis is $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ on the $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$ surface. The charge analysis results show that the electron specialization between the catalyst and methanol can activate methanol. These results provide theoretical guidance for rational design of efficient methanol to formaldehyde catalysts.

Key words: methanol; formaldehyde; DFT; $\text{Cu}_4\text{-C}_5\text{N}_2\text{H}_2$; cracking mechanism

《分子催化 (中英文)》网站域名变更公告

《分子催化 (中英文)》期刊网站域名变更为 <http://www.jmolcatal.cn>, 于 2025 年 3 月正式启用. 望广大读者、作者和审稿人使用新域名访问期刊官网, 并相互转告.

电话: 0931-4968226 邮箱: fzch@licp.cas.cn

《分子催化 (中英文)》编辑部