

[\[PDF全文\]](#)

研究论文

甲烷在清洁 Pd(111) 及氧改性的 Pd(111) 表面解离的密度泛函理论研究

吕存琴¹ 2 凌开成¹ 王贵昌³

()

摘要 采用广义梯度近似 (GGA) 的密度泛函理论 (DFT) 并结合平板模型, 研究了 CH₄ 在清洁 Pd(111) 及 O 改性的 Pd(111) 表面发生 C-H 键断裂的反应历程. 优化了裂解过程中反应物、过渡态和产物的几何构型, 获得了反应路径上各物种的吸附能及反应的活化能. 结果表明, CH₄ 采用一个 H 原子指向表面的构型在 Pd(111) 表面的顶位吸附, CH₃ 的最稳定的吸附位置为顶位, OH, O 和 H 的最稳定吸附位置均为面心立方. CH₄ 在清洁 Pd(111) 表面裂解的活化能为 0.97 eV, 低于它在 O 原子改性 (O 没有参与反应) 的 Pd(111) 表面的活化能 1.42 eV, 说明表面氧原子抑制了 CH₄ 中 C-H 键的断裂. 当亚表面 O 原子和表面 O 原子 (O 参与反应) 共同存在时, C-H 键断裂的活化能为 0.72 eV, 低于只有表层氧存在时的活化能 (1.43 eV), 说明亚表面的 O 原子对 CH₄ 分子的活化具有促进作用. CH₄ 在 O 原子改性的 Pd(111) 表面裂解生成 CH₃ 和 H, 以及生成 CH₃ 和 OH 的反应活化能分别为 1.42 和 1.43 eV, 说明 CH₄ 在 O 原子改性的 Pd(111) 表面发生这两种反应的难易程度相当.

关键词 [甲烷; 解离; 钯; 氧原子改性; 密度泛函理论; 广义梯度近似; 平板模型](#)