

NH₃ 在 Ir{110} (1×2)表面吸附与解离的理论

黄武英, 谢代前*

南京大学化学化工学院理论与计算化学研究所, 介观化学重点实验室, 南京 210093

* 联系人, E-mail: dqxie@nju.edu.cn

2007-12-20 收稿, 2008-03-02 接受

国家自然科学基金(批准号: 20725312 和 20533060)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB815201)资助项目

摘要 采用密度泛函理论研究了 0.25 覆盖度时 NH₃ 在 Ir{110}(1×2)表面上的吸附和解离, 得到了 NH₃, NH₂ 和 H 的最稳定吸附位置以及相应的能量和结构, 确定了 NH₃ 在 Ir{110}(1×2)的解离过渡态. 计算结果表明, NH₃ 最稳定的吸附位是脊上的顶位, 而 NH₂ 和 H 是在脊上的桥位. NH₃ 在 Ir{110}(1×2)解离的活化能为 78.4 kJ · mol⁻¹, 与 NH₃ 在该表面的吸附能 90.0 kJ · mol⁻¹ 很接近, 这意味着 NH₃ 在 Ir{110}(1×2)表面的解离和脱附是竞争的, 这与实验得到的结果是一致的.

关键词

密度泛函理论

NH₃ 解离

Ir{110}(1×2)表面
过渡态

氢气作为汽油、石油、天然气和其他燃料的一个良性替代品正在全世界范围内被推广. 然而在产生氢气的过程中, 使用含碳化合物将产生大量的CO和CO₂的副产物. 氨在催化分解中产生无CO_x的氢气, 故常被用于产生氢气的载体^[1,2]. 因此氨在过渡金属表面的吸附和催化分解是目前活跃的理论研究课题. 而Ir是氨分解产生氢气的一个很有前景的催化剂. 目前, 对氨在Ir表面吸附和解离的报道主要集中在实验方面的研究^[1-4]. 实验上发现氨在Ir(111)^[4]面上是分子性吸附, 而氨在Ir{110}^[3]面上的脱附和解离相互竞争. Krekelberg等^[5]用密度泛函理论研究了NH₃在Ir(111)表面的吸附, 计算结果表明氨N端向下吸附在顶位. 本文用密度泛函理论研究了氨在Ir{110}(1×2)表面的吸附和解离, 从理论上阐明氨的吸附和解离的本质.

1 计算方法

本文的计算是采用基于周期性密度泛函理论的VASP^[6]程序包进行的. 用投影扩充波(projector augmented wave)方法来描述电子-离子间的相互作用, 而交换相关能用广义梯度近似下的PW91 泛函来描述. 平面波的动能截断值为 400 eV. 优化得到的晶胞参数 0.388 nm与实验结果 0.384 nm^[7]吻合很好.

Ir{110}表面取 8 层Ir原子的平板模型, 在垂直表面的真空距离取为 1.37 nm, 表面布里渊区域的K格点为 5×5×1. 表面采用(2×2)单胞, 对应于 0.25 覆盖度(ML)优化时吸附物和最上面 4 层Ir原子位置允许自由变化, 其余 4 层Ir原子的位置则被固定. 经过计算检验, 该表面所选原子层数、真空厚度以及K点均已收敛. 吸附能定义为吸附前后体系能量的变化, 按下式进行计算:

$$E_{A-ads} = E_{surf} + E_{A(gas)} - E_{A/surf}, \quad (1)$$

E_{A-ads} 为吸附能, $E_{A/surf}$, E_{surf} 和 $E_{A(gas)}$ 分别表示吸附后体系的总能量, 干净弛豫底物的能量和吸附前的气相分子的能量. 采用爬山构型弱助弹性带(climbing image nudge elastic band)方法来搜索解离过程的过渡态.

2 结果与讨论

2.1 NH₃, NH₂ 和 H 在 Ir{110}(1×2)面上的吸附

Ir{110}(1×2)重构表面主要是沿[1 $\bar{1}$ 0]方向每个交替的密集行都缺少一行, 这导致出现一系列的脊(ridge)和槽(trough), 如图 1 所示. 我们计算了第一和第二层的顶位(T1 和 T2), 第一和第二层的短桥位(B1 和 B2)和一个长桥位(LB), 以及两个三重穴位(H1 和 H2). 对 NH₃ 分子, 在顶位和桥位, 我们考虑了其中一个 N—H 键分别指向两个不同方向[1 $\bar{1}$ 0]和[001]的构

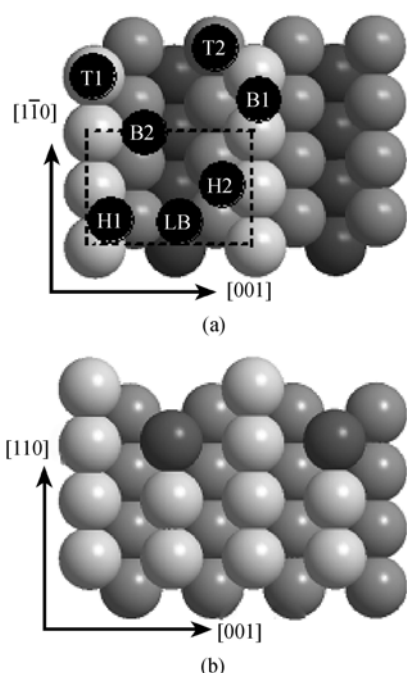


图 1 Ir{110}(1×2)表面的结构示意图

(a) 俯视图, 虚线表示(2×2)单胞, 黑圆代表吸附位置, Ir 原子由浅入深分别代表第一、二和第三层; (b) 侧面图

型, 对穴位则考虑了 H 原子和 Ir 原子重叠(eclipsed)和交错(staggered)的构型; 而对 NH_2 分子, 所有位置都考虑了两个 H 原子指向 $[1\bar{1}0]$ 和 $[001]$ 两个不同方向的构型. 表 1 给出了在 0.25 ML 时 NH_3 , NH_2 和 H 在 Ir{110}(1×2)表面上最稳定的位置、吸附能量和优化结构.

在 0.25 ML 时, NH_3 在 Ir{110}(1×2)表面最稳定的吸附位是在脊上的顶位(T1), NH_3 通过 N 端向下与 Ir 原子相互作用. 在 T1 位, 吸附能是 $102.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (经零点能校正后为 $90.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 这与 Weststrate 等^[3]从实验中得到的结果(未经零点能校正) $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是吻合的. N—Ir 键长为 0.217 nm , N—H 键长是 0.102 nm , $\angle\text{HNH}$ 是 109° , 其中与 N 原子相连的 Ir 原子向上弛豫 0.006 nm . 与氨在 Rh(100) 面的吸附情况类似, 氨吸附后的结构相比于气相结构没有发生大的变化, 这主要是因为吸附时 NH_3 的非键孤对电子和基质

相互作用而导致的^[8]; 同时我们在优化的过程中发现, 在表面上转动氨分子的方向时吸附能的变化非常小, 也就是说氨分子在转动过程中几乎无能垒, 这些特点与 NH_3 在 Pt(100)^[9]和(111)^[9]面以及 Rh(100)^[8]和(111)^[8]面上的吸附是类似的.

NH_2 在 Ir{110}(1×2)面上最有利的吸附位置是第一层的桥位(B1), 吸附能为 $337.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 零点能校正后为 $317.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. NH_2 在表面吸附时其 C_2 轴垂直表面, N 端向下, 且两个氢原子在 $[001]$ 方向. 在 B1 位, N—Ir 距离为 0.208 nm , N—H 键长为 0.102 nm , $\angle\text{HNH}$ 为 110° . 和 N 相连的两个 Ir 原子向上弛豫 0.007 nm , 而且为了更好地容纳 NH_2 分子, 这两个 Ir 原子间的距离相比干净弛豫表面增加了 0.013 nm . NH_2 在表面的吸附情况和在 Pd(100)^[10]、Pt(100)^[10]和 Rh(100)^[10]表面是类似的.

H 在 Ir{110}(1×2)表面的最稳定位置也是 B1 位, 吸附能为 $283.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 经过零点能校正后降为 $267.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. H—Ir 键长为 0.179 nm , 和 H 相连的两个 Ir 原子向上弛豫 0.004 nm , 这两个金属原子的距离分别增加了 0.009 nm .

2.2 NH_3 在 Ir{110}(1×2)面上的解离

我们以 NH_3 在 Ir{110}(1×2)面在脊处顶位吸附的优化结构为 NH_3 在该表面解离的反应物, 而分解后的产物 $\text{NH}_2 + \text{H}$ 的结构则通过优化得到. 分解后 NH_2 和 H 分别位于脊上相邻的两个桥位(B1)上, N—Ir 为 0.209 nm , 解离的 H 原子与最近的 Ir 原子距离为 0.178 nm , 与 N 原子距离为 0.279 nm . 图 2 给出 NH_3 在表面解离的反应物、产物以及过渡态的结构. 在过渡态, NH_2 和 H 分别在相邻的顶位. 从这个过渡态结构来看, NH_3 解离经历了两个步骤, NH_3 中 N—H 键先断裂, NH_2 中 N 原子仍然保持在顶位, 然后 NH_2 经历了一个无能垒的移动, 从顶位转移到桥位. 这个特征与 NH_3 在 Pt(100)^[11]和 Pt(111)^[12]表面解离情况是一致的. 过渡态有一个频率为 $503i \text{ cm}^{-1}$ 的虚频, 对应于 N—H 伸缩振动; 解离的 N—H 键长为 0.175 nm , N—Ir

表 1 NH_3 , NH_2 和 H 在 0.25 ML 时在 Ir{110}(1×2)表面的吸附能和吸附结构^{a)}

	位置	$E_{\text{ads}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$d_{\text{A-Ir}}/\text{nm}$	$d_{\text{N-H}}/\text{nm}$	$\angle\text{HNH}/(^{\circ})$	Z_{Ir}/nm	$\Delta d_{\text{Ir-Ir}}/\text{nm}$
NH_3	T1	102.1	0.217	0.102(3) ^{b)}	109(3)	0.006	—
NH_2	B1	337.7	0.208	0.102(2)	110	0.007	0.013
H	B1	283.7	0.179	—	—	0.004	0.009

a) 表中仅给出了最稳定的吸附情况. E_{ads} : 吸附能; $d_{\text{A-Ir}}$: 吸附物中离表面最近的原子与最近邻的 Ir 原子的距离; $d_{\text{N-H}}$: N—H 键长; $\angle\text{HNH}$: 键角; Z_{Ir} : 相对于干净弛豫表面, 与吸附物成键的金属原子在 Z 方向的位移; $\Delta d_{\text{Ir-Ir}}$: 与吸附物相连的两个金属原子间的距离相对于干净弛豫表面距离的变化; b) 括号中的数字代表有相同数值的键长或者角度的数目

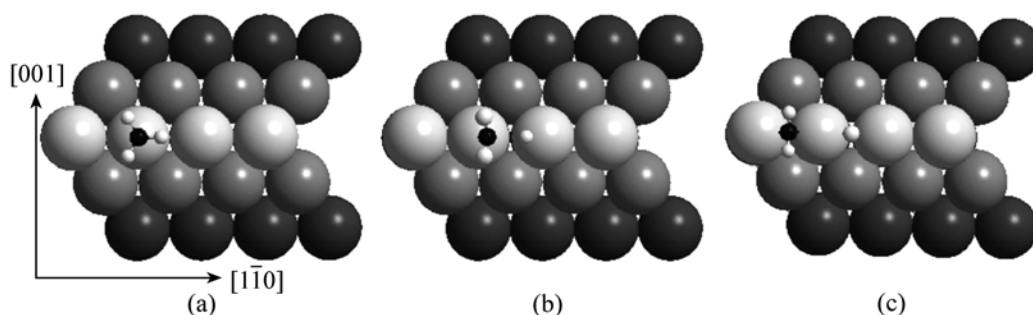


图2 NH_3 在 $\text{Ir}\{110\}(1\times 2)$ 表面的解离路径

(a) 初态; (b) 过渡态; (c) 终态

键长为 0.200 nm, 解离的H原子与Ir的距离为 0.166 nm. 该反应放出能量 $32.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化能为 $102.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 经过零点能校正后, 反应能增加为 $45.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化能减少为 $78.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这与实验观测到的活化能 $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 很接近^[3]. 对比氨在 $\text{Ir}\{110\}(1\times 2)$ 表面吸附能($90.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和解离活化能($78.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)发现, 它们的值是比较接近的, 这说明在该表面的解离和脱附是高度竞争的, 很好地解释了有关实验结果^[3].

3 结论

采用密度泛函理论方法研究了 NH_3 在 $\text{Ir}\{110\}$

(1×2) 表面在 0.25 ML 下的吸附和解离, 获得了 NH_3 , NH_2 以及 H 原子在该表面最有利位置的吸附能和吸附结构, 以及 NH_3 在该表面解离的过渡态和活化能. 计算结果显示氨在 $\text{Ir}\{110\}(1\times 2)$ 表面的最有利的吸附位置是在脊上的顶位, 而 NH_2 和 H 原子则在脊上的桥位. 经过零点能校正后, NH_3 在 $\text{Ir}\{110\}(1\times 2)$ 表面解离放出的热量为 $45.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化能为 $78.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这与实验上得到的氨解离活化能 $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 是吻合的. 另外 NH_3 在这个表面解离的活化能与吸附能($90.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)是接近的, 这说明氨在这个表面的脱附和解离是高度竞争的.

参考文献

- Santra A K, Min B K, Yi C W, et al. Decomposition of NH_3 on $\text{Ir}(100)$: A temperature programmed desorption study. *J Phys Chem B*, 2002, 106(2): 340—344[doi]
- Choudhary T V, Santra A K, Sivadinarayana C, et al. Ammonia decomposition on $\text{Ir}(100)$: From ultrahigh vacuum to elevated pressures. *Catal Lett*, 2001, 77(1-3): 1—5[doi]
- Weststrate C J, Bakker J W, Rienks E D L, et al. NH_3 adsorption and decomposition on $\text{Ir}(110)$: A combined temperature programmed desorption and high resolution fast X-ray photoelectron spectroscopy study. *J Chem Phys*, 2005, 122(18): 184705—184712[doi]
- Purtell R J, Merrill R P, Seabury C W, et al. Molecular adsorbate structure from angular-resolved photoemission: Ammonia on $\text{Ir}(111)$. *Phys Rev Lett*, 1980, 44(19): 1279—1281[doi]
- Krekelberg W P, Greeley J, Mavrikakis M. Atomic and molecular adsorption on $\text{Ir}(111)$. *J Phys Chem B*, 2004, 108(3): 987—994[doi]
- Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculation using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11169—11186[doi]
- Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 7th ed. New York: Wiley, 1996
- Frechard F, van Santen R A, Siokou A, et al. Adsorption of ammonia on the rhodium (111), (100), and stepped (100) surfaces: An *ab initio* and experimental study. *J Chem Phys*, 1999, 111(17): 8124—8130[doi]
- Novell-Leruth G, Valcárcel A, Clotet A, et al. DFT characterization of adsorbed NH_x species on $\text{Pt}(100)$ and $\text{Pt}(111)$ surface. *J Phys Chem B*, 2005, 109(38): 18061—18069[doi]
- Novell-Leruth G, Valcárcel A, Pérez-Ramírez J, et al. Ammonia dehydrogenation over platinum-group metal surface. Structure, stability, and reactivity of adsorbed NH_x species. *J Phys Chem C*, 2007, 111(38): 860—868[doi]
- Offermans W K, Jansen A P J, van Santen R A, et al. Ammonia dissociation on $\text{Pt}\{100\}$, $\text{Pt}\{111\}$, and $\text{Pt}\{211\}$: A comparative density functional theory study. *J Phys Chem C*, 2007, 111(47): 17551—17557[doi]
- Offermans W K, Jansen A P J, van Santen R A. Ammonia activation on platinum{111}: A density functional theory study. *Surf Sci*, 2006, 600(9): 1714—1734[doi]