

在 Rh(111) 面上 NO + CO 反应机理的 密度泛函理论研究

田 凯^{1,2}, 涂学炎¹, 戴树珊¹

(1. 云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650091; 2. 云南民族大学化学与生物技术学院, 昆明 650031)

摘要 应用基于密度泛函理论赝势平面波方法的 CASTEP 程序, 对 Rh(111) 上的 NO + CO 反应机理进行研究. 对于反应中的各个关键步骤: NO 离解、CO₂ 生成、通过 N₂O 离解生成 N₂ 以及通过 N + N 反应生成 N₂ 都进行了详细讨论, 计算得到各反应步骤的过渡态以及活化能, 从而确立了各步骤的反应路径.

关键词 密度泛函理论; NO + CO 反应; Rh(111) 表面; 表面反应机理; 过渡态

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)12-2360-05

现今对于汽车尾气排放的 NO_x 的去除主要应用 Pt, Pd, Rh 等贵金属制成的三效催化剂, 而 Rh 是其中的关键活性组分^[1~3]. 探讨 NO 与 CO 在 Rh 表面上进行反应并生成 N₂ 和 CO₂ 的机理一直是三效催化剂去除 NO_x 的一个热点问题.

目前, 对于 Pt, Pd, Rh 等贵金属表面上 NO 与 CO 的反应机理的研究取得了一些进展^[4~23], 但仍存在着不少分歧与争议. Granger 等^[7,17] 认为, 在反应过程中 NO 离解为 N 与 O 是速控步骤, 而 N₂ 主要通过 N(ads) + N(ads) → N₂(gas) + 2sites 反应生成. Alas 等^[13,14] 则认为, N₂O 是生成 N₂ 的中间体. 还有研究^[19,20] 认为, N₂ 可以由 NO 与 N 直接反应而得到. 文献[18,23] 还提出了在 NO 与 CO 的反应过程中有一 NCO 中间体或 NO 双聚体的生成观点.

最近的理论研究^[24~44] 发现, Monte Carlo 模拟方法在揭示 NO + CO 反应的速控步骤、覆盖度及反应速率等宏观方面发挥了重要作用^[25~28], 为总结实验研究结果提供了一种有效的手段, 但对于活性金属与反应物的相互作用、反应机理中各个步骤的反应路径以及过渡态等方面则不能深入研究, 量子化学的方法可以弥补这方面的不足. 近年来, 利用密度泛函方法对 NO, N₂O, CO 在 Pd, Rh 等贵金属表面的吸附与离解已有不少研究^[29~44], 但对于 Rh 表面上的 NO 与 CO 反应机理的系统、全面的密度泛函理论研究尚未见报道.

本文应用第一原理的密度泛函理论(DFT)方法, 使用 CASTEP 程序, 对 Rh(111) 上的 NO + CO 反应各个关键步骤的反应路径及过渡态进行搜寻与量子化学计算, 从而建立起更明确的 NO + CO 反应机理, 为进一步深入的实验研究提供了重要的帮助与参考.

1 计算方法

Cambridge Sequential Total Energy Package(CASTEP) 是一个基于密度泛函理论赝势平面波方法的从头算的量子力学程序, 能够比较迅速和准确地预测出包括晶体几何结构、电荷密度、反应路径及过渡态在内的各种性质^[45,46]. 计算函数采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91 函数^[47] 及超软赝势, 设置平面波截断能为 340 eV, Monkhorst-Pack 网络参数为 4 × 4 × 1, 相邻两层平板间的真空层厚度为 1 nm. 对于该体系, 考虑自旋与否对结果无太大影响^[33,34], 因此在计算时忽略自旋极化.

金属 Rh 表面采用 p(4 × 4) 的周期性四层平板模型. 在计算中, 上面两层 Rh 原子的位置允许自由

收稿日期: 2008-09-28.

基金项目: 云南省自然科学基金(批准号: 2004B0003M)和云南省教育厅科学研究基金项目(批准号: 08Y0259)资助.

联系人简介: 涂学炎, 男, 博士, 教授, 主要从事应用量子化学研究. E-mail: calculation_chemistry@yahoo.com.cn

变化,但第三、四层原子的位置则被完全固定.选择这样的模型,既比较符合实际情况,又能节省计算时间. Rh 表面的原子间距采用结构优化值 0.2726 nm, 气态 NO, CO 和 N₂ 的键长分别为结构优化值 0.1187, 0.1143 和 0.1154 nm.

寻找反应过渡态采用“TS search”中的“Complete LST/QST”过渡态搜索方法,此方法将传统的 LST/QST 算法与共轭梯度方法结合使用^[48],能比较快速而准确地寻找到所需过渡态.

2 结果与讨论

在 Rh(111) 面上的 NO + CO 反应各个步骤的研究均在 $p(4 \times 4)$ 的周期性平板模型上进行,即吸附质分子的覆盖度为 1/16. 计算结果发现,每个反应步骤均有多条路径,在此只给出了各步骤的最优反应路径.

2.1 NO 在 Rh(111) 面上的离解路径

在文献[31]中,我们已经对 NO 在 Rh(100)、Rh(110) 与 Rh(111) 面上的离解路径作了详细的计算与讨论.为了能更精确地讨论 NO + CO 反应的机理,在此采用更精确的计算模型与计算参数,重新对 NO 在 Rh(111) 面上的离解路径进行计算.

NO 的离解路径如图 1 所示, hcp 空位吸附的 NO 经过过渡态 TS1 后氧原子离解吸附到邻近的 hcp 空位上,并且氧原子可以进一步通过过渡态 TS2 扩散到更稳定的 fcc 空位上(N 与 O 的距离为 0.3372 nm). 有效活化能为 1.71 eV, 这比文献[34,37]报道的计算结果稍高一些. 反应为放热(反应能 -0.50 eV). 过渡态的优化结构如下: 在 TS1 过渡态中, N 原子位于 hcp 空位上, Rh—N 键长为 0.2007 nm, 同时 O 原子倾斜地吸附在顶位上, Rh—O 键与表面成 62° 夹角, Rh—O 键长为 0.2004 nm, N 与 O 的距离为 0.1869 nm. 在 TS2 过渡态中, N 原子仍然位于 hcp 空位上, Rh—N 键长为 0.1933 nm, 同时 O 原子吸附在桥位上, Rh—O 键长为 0.1976 nm, N—O 键已经断裂, 距离为 0.3095 nm.

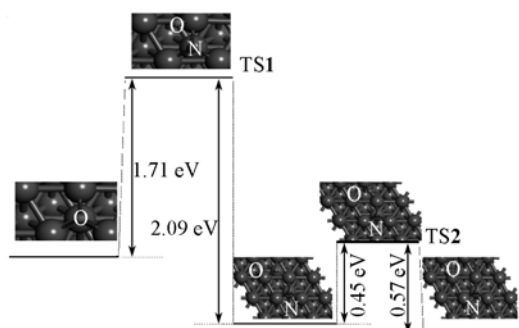


Fig. 1 Pathway for NO dissociation on the Rh(111) surface

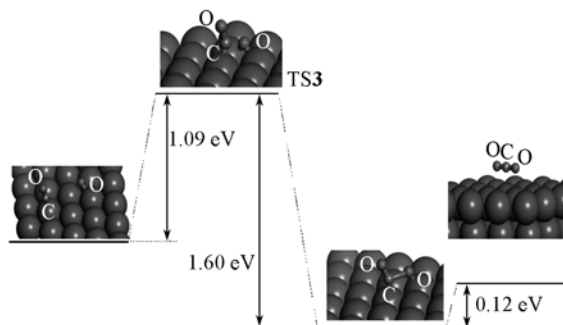


Fig. 2 Pathway for CO + O reaction on the Rh(111) surface

2.2 Rh(111) 面上 CO + O 的反应路径

计算结果表明,反应的起始物应是 CO 吸附于顶位上,而 O 吸附于 hcp 空位上,这样得到的反应路径最为合理,相应的活化能也最低,这与 Zhang 等^[43]用 DFT 法研究所得到的结论类似.

在反应路径(图 2)中,顶位吸附的 CO 扩散到位于 hcp 空位上的 O 原子附近,与 O 原子作用,形成了 TS3 过渡态,然后随着 O 原子进一步靠近 C 原子,最终生成了 CO₂,并以 C 与 O 桥式吸附在 Rh 表面上(O—C—O 键角为 112.3°),但其很容易从表面上脱附出去(脱附能为 0.12 eV). 活化能为 1.09 eV, 反应为放热反应(反应能 -0.39 eV). 过渡态 TS3 的优化结构如下: CO 倾斜地吸附在顶位上, Rh—C 键长为 0.1998 nm, C—O 键长为 0.1164 nm, Rh—C—O 键角为 135.8°; 同时 O 原子吸附在桥位上, Rh—O 键长为 0.2004 nm, O 与 CO 中的 C 原子距离为 0.1997 nm, CO 与 O 成 113.6° 夹角.

由图 2 还可见, NO 离解路径第一步所得的吸附在 hcp 空位的 O 原子即可迅速地与 CO 直接反应,不需要扩散到更稳定的 fcc 空位上去. CO 可以迅速结合 NO 离解的 O 生成 CO₂, 从而加速 NO 的离解.

2.3 Rh(111) 面上 N₂ 生成的反应路径

从计算结果可发现,最有可能生成 N₂ 的两条反应路径分别为通过 N₂O 离解和通过 N + N 反应生

成. 而通过—NCO 中间体或 NO 双聚体生成 N_2 的反应路径, 并没有搜寻到.

2.3.1 通过 N_2O 离解生成 N_2 的反应路径 首先, 通过 $NO(ads) + N(ads) \rightarrow N_2O(ads)$ 的反应路径 (图 3) 可见: hcp 空位吸附的 NO 与同样 hcp 空位吸附的 N 相互作用, 形成了 TS4 过渡态, 然后随着两个 N 原子进一步靠近, 可生成 N_2O , 其结构是一个 N 原子桥位吸附而另外一个 N 原子顶位吸附, N_2O 的这种吸附结构还可进一步通过过渡态 TS5 变成两个 N 原子均为顶位吸附的 N_2O , 这样的吸附结构更有利于下一步的 N_2O 离解. 此反应为吸热反应 (反应能 0.78 eV), 活化能为 1.25 eV, 过渡态的优化结构如下: 在 TS4 过渡态中, NO 倾斜地吸附在顶位上, Rh—N 键长为 0.1949 nm, N—O 键长为 0.1230 nm, Rh—N—O 键角为 146.8°; 同时另一个 N 原子吸附在桥位上, Rh—N 键长为 0.1917 nm, N 与 N 之间的距离为 0.1980 nm, NO 与 N 成 125.7° 夹角; 在 TS5 过渡态中, NO 倾斜地吸附在顶位上, Rh—N 键长为 0.1957 nm, N—O 键长为 0.1225 nm, Rh—N—O 键角为 132.7°; 同时另一个 N 原子吸附在顶位上, Rh—N 键长为 0.1897 nm, N—N 键长为 0.1458 nm, NO 与 N 成 117.4° 夹角.

文献[8,13,14]报道, N_2 是由气态的 N_2O 或 N—NO 离解而成. 但计算结果表明, 上一步反应得到的产物 (两个 N 原子均为顶位吸附的 N_2O) 可以直接在 Rh 表面上离解, 然后 N_2 再脱附出去, 这样的反应路径活化能更低, 热力学上也更有利.

$N_2O(ads) \rightarrow N_2(gas) + O(ads)$ 的反应路径 (图 4) 如下: 吸附的 N_2O 当中与 O 相连的 N 原子从 Rh 表面脱离开来, 形成 TS6 过渡态, 然后 O 原子接近 Rh 表面, 进一步形成了 N_2O 的另外一种吸附模式, 即通过 N 与 O 顶位吸附在 Rh 表面上, 这种吸附模式的 N_2O 通过过渡态 TS7 容易离解为顶位吸附的 N_2 与 hcp 空位吸附的 O, 然后 N_2 再从 Rh 表面上脱附出去. 这一步反应所需活化能比较低, 仅为 0.28 eV, 反应为放热反应 (反应能 -1.45 eV), 从热力学角度上看也很有利反应的进行. 过渡态的优化结构如下: 在 TS6 过渡态中, N_2O 倾斜地吸附在顶位上, Rh—N 键长为 0.2002 nm, N—N 键长为 0.1175 nm, N—O 键长为 0.1217 nm, Rh 与 O 的距离为 0.3012 nm, N—N—O 键角为 156.5°; 在 TS7 过渡态中, N_2O 以 N 与 O 分别吸附在顶位上, Rh—N 键长为 0.1987 nm, Rh—O 键长为 0.2007 nm, N—N 键长为 0.1198 nm, N—O 键长为 0.1473 nm, Rh—N—O 键角为 123.7°.

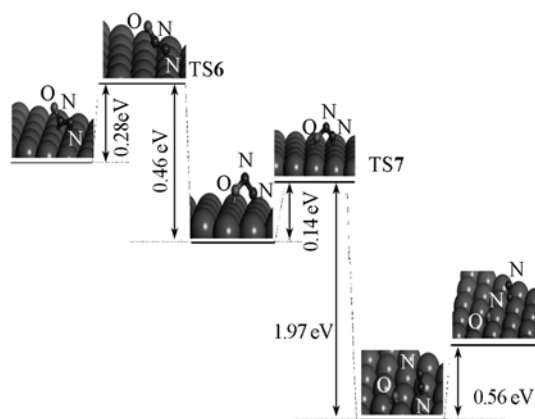


Fig. 4 Pathway for N_2O dissociation on the Rh(111) surface

计算所得的反应路径与文献[40, 41]所报道的 N_2O 离解路径类似, 但所得的一些中间体或过渡态与文献报道存在一些差异.

2.3.2 通过 $N + N$ 反应生成 N_2 的反应路径 如图 5 所示, 在反应初始物中, 设定两个 N 原子均为 hcp 空位吸附. 随着反应的进行, 其中一个 N 原子变成桥位吸附, 靠近另一个 hcp 空位上的 N 原子, 形成了 TS8 过渡态, 随着两个 N 原子的进一步靠近, 最终生成了 hcp 空位吸附的 N_2 , 其容易从表面

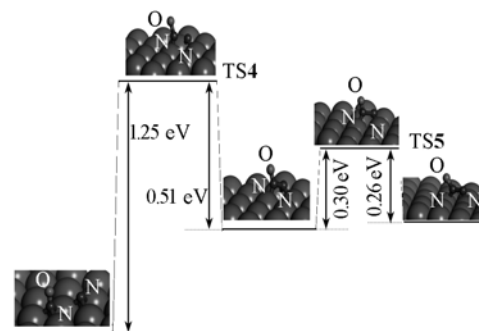


Fig. 3 Pathway for NO + N reaction on the Rh(111) surface

脱附出去. 这一步反应所需活化能比较低, 仅为 0.28 eV, 反应为放热反应 (反应能 -1.45 eV), 从热力学角度上看也很有利反应的进行. 过渡态的优化结构如下: 在 TS6 过渡态中, N_2O 倾斜地吸附在顶位上, Rh—N 键长为 0.2002 nm, N—N 键长为 0.1175 nm, N—O 键长为 0.1217 nm, Rh 与 O 的距离为 0.3012 nm, N—N—O 键角为 156.5°; 在 TS7 过渡态中, N_2O 以 N 与 O 分别吸附在顶位上, Rh—N 键长为 0.1987 nm, Rh—O 键长为 0.2007 nm, N—N 键长为 0.1198 nm, N—O 键长为 0.1473 nm, Rh—N—O 键角为 123.7°.

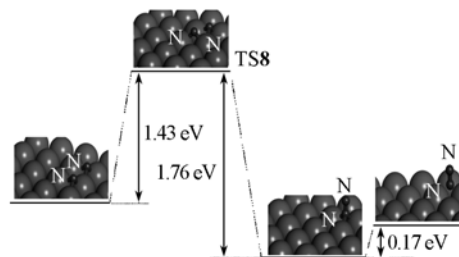


Fig. 5 Pathway for N + N reaction on the Rh(111) surface

上脱附出去(脱附能为 0.17 eV). 活化能为 1.43 eV, 反应为放热反应(反应能 -0.16 eV). 过渡态 TS8 的优化结构如下: 一个 N 原子为桥位吸附, Rh—N 键长为 0.2016 nm, 另外一个 N 为 hcp 空位吸附, Rh—N 键长为 0.1933 nm, N 与 N 之间的距离为 0.1988 nm.

比较通过 N₂O 离解生成与 N + N 反应生成 N₂ 的两条反应路径可以看到, 前一条反应路径所需活化能更低, 从热力学角度上看也更有利反应的进行, 在实际反应体系中, N₂ 应该主要通过 N₂O 的离解而生成. 在高温或低覆盖度情况下, N + N 生成 N₂ 的比例或许会有所增加.

从表 1 数据可以推断, 在 Rh(111) 面上 NO + CO 的反应机理. NO(ads) + site → N(ads) + O(ads) 是反应的速控步骤, 而 N₂ 的生成主要来源于 NO 与 N 反应所生成 N₂O 的离解.

Table 1 NO + CO reaction mechanism on the Rh(111) surface

Reaction	E_a /eV	E_t /eV
NO(gas) + site → NO(ads)	0	-2.60
CO(gas) + site → CO(ads)	0	-2.08
NO(ads) + site → N(ads) + O(ads)	1.71	-0.50
NO(ads) + N(ads) → N ₂ O(ads) + 2 sites	1.25	0.78
N ₂ O(ads) → N ₂ (gas) + O(ads)	0.28	-1.45
N(ads) + N(ads) → N ₂ (gas) + 2 sites	1.43	-0.16
CO(ads) + O(ads) → CO ₂ (gas) + 2 sites	1.09	-0.39

参 考 文 献

- [1] Taylor K. C. . Catal. Rev. Sci. Eng. [J], 1993, **35**(4): 457—481
- [2] Shelef M. , Graham G. W. . Catal. Rev. Sci. Eng. [J], 1994, **36**(3): 433—457
- [3] Farrauto R. J. , Heck R. M. . Catal. Today[J], 2000, **55**(1/2): 179—187
- [4] Veser G. , Imbihl R. . J. Chem. Phys. [J], 1994, **100**(11): 8483—8491
- [5] Zhdanov V. P. , Kasemo B. . Surf. Sci. Rep. [J], 1997, **29**(2): 35—90
- [6] Kortluke O. , von Niessen W. . Surf. Sci. [J], 1998, **401**(2): 185—198
- [7] Granger P. , Delannoy L. , Lecomte J. J. , *et al.* . J. Catal. [J], 2002, **207**(2): 202—212
- [8] Belton D. N. , DiMaggio C. L. , Schmieg S. J. , *et al.* . J. Catal. [J], 1995, **157**(2): 559—568
- [9] Zaera F. , Gopinath C. S. . Chem. Phys. Lett. [J], 2000, **332**(3/4): 209—214
- [10] Gopinath C. S. , Zaera F. . J. Phys. Chem. B[J], 2000, **104**(14): 3194—3203
- [11] Bustos V. , Gopinath C. S. , Unac R. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2001, **114**(24): 10927—10931
- [12] Zaera F. , Gopinath C. S. . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2003, **5**(3): 646—654
- [13] Alas S. J. , Vicente L. . J. Mol. Catal. A[J], 2008, **281**(1/2): 24—34
- [14] Alas S. J. , Zgrablich G. . J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**(19): 9499—9510
- [15] Neurock M. , Wasileski S. A. , Mei D. . Chem. Eng. Sci. [J], 2004, **59**(22/23): 4703—4714
- [16] Chambers D. C. , Angove D. E. , Cant N. W. . J. Catal. [J], 2001, **204**(1): 11—22
- [17] Granger P. , Malfoy P. , Esteves P. , *et al.* . J. Catal. [J], 1999, **187**(2): 321—331
- [18] Silva M. A. , Schmal M. . Catal. Today. [J], 2003, **85**(1): 31—37
- [19] Cho B. K. , Shanks B. H. , Bailey J. E. . J. Catal. [J], 1989, **115**(2): 486—499
- [20] Taylor K. C. , Schlatter J. C. . J. Catal. [J], 1980, **63**(1): 53—71
- [21] Makeeva A. G. , Kevrekidis L. G. . Chem. Eng. Sci. [J], 2004, **59**(8/9): 1733—1743
- [22] De Sarkar A. , Khanra B. C. . J. Mol. Catal. A[J], 2005, **229**(1/2): 25—29
- [23] Bogicevic A. , Hass K. C. . Surf. Sci. [J], 2002, **506**(1/2): L237—L242
- [24] Mantri D. , Aghalayam P. . Catal. Today[J], 2007, **119**(1—4): 88—93
- [25] Alas S. J. , Rojas F. , Kornhauser I. , *et al.* . J. Mol. Catal. A[J], 2006, **244**(1/2): 183—192
- [26] Ahmad W. , Albano E. V. . Appl. Surf. Sci. [J], 2008, **254**(8): 2436—2440
- [27] Olsson L. , Zhdanov V. P. , Kasemo B. . Surf. Sci. [J], 2003, **529**(3): 338—348
- [28] Luque J. J. , Gomez A. , Cordoba A. . Physica. A[J], 2004, **331**(3/4): 505—516
- [29] Loffreda D. , Simon D. , Sautet P. . J. Chem. Phys. [J], 1998, **108**(15): 6447—6457
- [30] TU Xue-Yan(涂学炎), TIAN Kai(田凯), DAI Shu-Shan(戴树珊). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(12): 2354—2356

- [31] Tian K. , Tu X. Y. , Dai S. S. . Surf. Sci. [J], 2007, **601**(15): 3186—3195
- [32] Loffreda D. , Delbecq F. , Simon D. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2001, **115**(17): 8101—8111
- [33] Inderwildi O. R. , Lebiecz D. , Deutschmann O. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2005, **122**(3): 034710(1—8)
- [34] Loffreda D. , Simon D. , Sautet P. . J. Catal. [J], 2003, **213**(2): 211—225
- [35] Inderwildi O. R. , Lebiecz D. , Deutschmann O. , *et al.* . Chem. Phys. Chem. [J], 2005, **6**(12): 2513—2521
- [36] van Bavel A. P. , Hermse C. G. M. , Hopstaken M. J. P. , *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2004, **6**(8): 1830—1836
- [37] Hermse C. G. M. , Frechard F. , van Bavel A. P. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2003, **118**(15): 7081—7089
- [38] Eichler A. . Surf. Sci. [J], 2002, **498**(3): 314—320
- [39] Kokalj A. , Matsushima T. . J. Chem. Phys. [J], 2005, **122**(3): 034708(1—10)
- [40] Ricart J. M. , Ample F. , Clotet A. , *et al.* . J. Catal. [J], 2005, **232**(1): 179—185
- [41] Paul J. F. , Perez-Ramirez J. , Ample F. , *et al.* . J. Phys. Chem. B [J], 2004, **108**(46): 17921—17927
- [42] Liu Z. P. , Hu P. . J. Chem. Phys. [J], 2001, **114**(19): 8244—8247
- [43] Zhang A. H. , Zhu J. , Duan W. H. . J. Chem. Phys. [J], 2006, **124**(23): 234703(1—4)
- [44] Liu Z. P. , Hu P. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(7): 1958—1967
- [45] Payne M. C. , Teter M. P. , Allan D. C. , *et al.* . Rev. Mod. Phys. [J], 1992, **64**(4): 1045—1097
- [46] Segall M. D. , Lindan P. J. D. , Probert M. J. , *et al.* . J. Phys. Cond. Matter. [J], 2002, **14**(11): 2717—2744
- [47] Perdew J. P. , Chevary J. A. , Vosko S. H. , *et al.* . Phys. Rev. B [J], 1992, **46**(11): 6671—6687
- [48] Govind N. , Petersen M. , Fitzgerald G. , *et al.* . Comput. Mater. Sci. [J], 2003, **28**(2): 250—258

Density Functional Theory Study of NO + CO Reaction Mechanism on the Rh(111) Surface

TIAN Kai^{1,2}, TU Xue-Yan^{1*}, DAI Shu-Shan¹

(1. School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China)

Abstract The NO + CO reaction mechanism on the Rh(111) surface were studied by the plane-wave density functional theory(DFT) with CASTEP program. The main elementary steps are taken into account, namely: NO dissociation, CO₂ and N₂ production, through the formation of the N₂O intermediary species, and the classical N + N recombination. The transition states were confirmed for the main elementary steps by successful transition state search, and the activation energy were calculated, respectively.

Keywords Density functional theory; NO + CO reaction; Rh(111) surface; Surface reaction mechanism; Transition state

(Ed. : Y, I)