

文章编号: 1001-4322(2007)05-0859-04

# 分子取向对 CO 在 Pd(111) 面吸附的影响\*

孔凡杰<sup>1</sup>, 蒋刚<sup>1</sup>, 傅依备<sup>2</sup>, 王和义<sup>2</sup>

(1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:** 用基于密度泛函理论广义梯度近似下的平面波赝势方法计算了在 Pd(111) 晶面两种不同 CO 分子取向的吸附结构。计算结果表明, CO 分子碳端和氧端靠近 Pd(111) 面的吸附能分别为 -1.75, -0.28 eV, 碳端吸附的结构比氧端吸附能力强。因此, 分子取向影响 CO 在 Pd(111) 面上的吸附, 通过控制 CO 的取向可能减小 Pd(111) 的吸附进而减弱 Pd(111) 面 CO 分子的中毒。

**关键词:** 分子取向; Pd 合金膜; 中毒; Pd(111); CO; 表面吸附; 密度泛函理论

**中图分类号:** O647

**文献标识码:** A

Pd 合金及合金膜由于其提纯及分离氢同位素的能力长期以来备受关[1-2]。它们广泛地应用于化学工业的很多过程中, 比如加氢、脱氢等。实验报道在 Pd 合金膜提纯氢的过程中 CO 对合金膜有毒化作用, 研究表明, 在 Pd 合金膜渗氢的过程中, CO 的存在会减小渗氢的速率[3-6]。CO 的毒化作用随着其量的增加而加剧[5]。

运用 Pd 单晶的实验发现, CO 的毒化作用主要源于它吸附在 Pd 表面, 减小了氢气在合金膜表面吸附-解离的活性面积[7]。在 300 K, 单层覆盖度为 0.33 时, CO 在 Pd(111) 晶面上形成  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  的有序结构[8]。随着覆盖度的增加, CO 在 Pd(111) 晶面上会形成 C(4×2) (单层覆盖度为 0.5) 和 (2×2)-3CO (单层覆盖度为 0.75) 的相[9-10]。D. Loffreda 从第一性原理出发计算了 CO 在 Pd(111) 面上的吸附[11], R. Alfonso 对水和 CO 在 Pd(111) 面吸附进行了比较[12]。然而, 对于如何减弱 Pd 表面 CO 中毒, 进而探讨 Pd 合金抗中毒的途径理论报道很少。由于 CO 分子在 Pd(111) 的取向可能影响其吸附的能力进而影响 Pd 表面的 CO 中毒, 为此, 本文在单层覆盖度为 0.75 时, 对两种不同 CO 分子取向在 Pd(111) 的吸附结构进行了计算。

## 1 计算方法和模型

本文运用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 程序计算[13]。计算中选用基于广义梯度近似 (GGA) 的超软赝势[14-15], 平面波截断能为 340 eV,  $k$  (倒易矢量) 点的选取为  $4 \times 4 \times 1$ 。迭代的过程中设置的收敛精度为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/原子, 也即作用在原子上的力不大于 0.03 eV, 内应力不大于 0.05 GPa。

计算中 Pd 表面的超晶胞如图 1 所示, 晶体表面由  $2 \times 2$  的元胞组成, 一共是 3 层 (0.45 nm), 真空层的长度为 3 nm。在优化的过程中, 晶胞的最低两层固定。CO 分子的能量是将其放在一个  $0.1 \text{ nm} \times 0.1 \text{ nm} \times 0.1 \text{ nm}$  的超晶胞优化的, 计算出 CO 的键长为 0.114 nm, 实验值为 0.113 nm[16]。在覆盖度为 0.75 时, 计算了 CO 分子在 Pd(111) 晶面不同取向的吸附结构, 如图 2 所示。

CO 分子在 Pd(111) 晶面的吸附能为吸附前后超晶胞的能量之差, 即

$$E_{\text{ads}} = [E(\text{slab}/n\text{CO}) - (E(\text{slab}) + E(n\text{CO}))]/n \quad (1)$$

式中: slab 表示未吸附 CO 分子的 Pd(111) 面的平板结构; slab/nCO 表示吸附  $n$  个 CO 分子的 Pd(111) 面的平

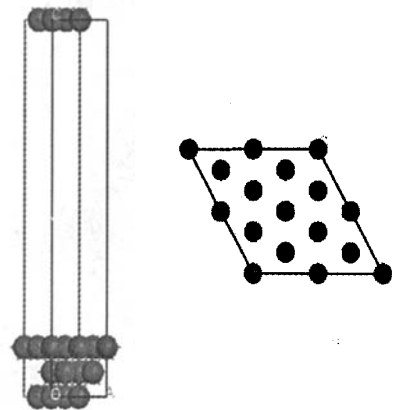


Fig. 1 Supercell of Pd(111) surface

图 1 吸附前 Pd(111) 超晶胞示意图

\* 收稿日期: 2007-01-31; 修订日期: 2007-05-10

基金项目: 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院联合基金资助课题 (10176021)

作者简介: 孔凡杰 (1982—), 男, 硕士研究生, 从事材料的原子分子设计研究, fanjiekong@gmail.com.

板结构;  $E(\text{slab}/n\text{CO})$  为吸附后超晶胞的能量;  $E(\text{slab})$  为吸附前超晶胞的能量;  $n$  为超晶胞中一氧化碳分子的数目;  $E(n\text{CO})$  为  $n$  个 CO 分子的能量。

## 2 计算结果与讨论

由公式(1)计算了初始两种不同 CO 取向的吸附能分别为  $-1.75, -0.28 \text{ eV}$ , 文献[13]报道的 CO 碳端吸附在 Pd(111) 面的吸附能  $-1.46 \text{ eV}$ , 可以看出碳端吸附在 Pd(111) 的能力比氧端吸附的能力强。

在 Pd(111) 面不同吸附位吸附 CO 的键长及 C 原子距 Pd(111) 面的距离列于表 1。从表中可以看出, 我们计算的结果与文献[12]值符合得很好。当 CO 吸附在 hcp 位时, 碳端靠近 Pd(111) 面时, CO 分子的键长变长。而氧端靠近 Pd(111) 面时, CO 分子的键长变化很小。可以看出, 当氧端靠近 Pd(111) 面时, CO 分子与 Pd(111) 面作用比碳端靠近 Pd(111) 面弱。

表 1 两种不同分子取向结构的 C—Pd(111) 和 C—O 的距离

Table 1 C—Pd(111) and C—O distances of different molecular orientation structure

adsorption site	distance/nm								
	hcp			top			fcc		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
C—Pd(111)	0.188 1	0.308 3	0.190 1	0.136 6	0.495 6	0.136 6	0.137 5	0.554 6	0.137 3
C—O	0.115 0	0.115 0	0.115 0	0.115 0	0.115 0	0.118 3	0.118 0	0.114 4	0.118 2

a—the optimized  $(2 \times 2)$ -3CO structure with carbon atom near Pd(111) surface;  
 b—the optimized  $(2 \times 2)$ -3CO structure with oxygen atom near Pd(111) surface;  
 c—see Ref[13].

根据吸附 CO 后超晶胞的总的电子密度也可以看出, 当碳端靠近 Pd(111) 晶面时, 碳原子与 Pd 形成共价键, CO 键长变长。当氧端靠近 Pd(111) 晶面时, CO 分子的电子密度分布与自由 CO 分子的电子密度分布类似, 如图 3, 4 所示。

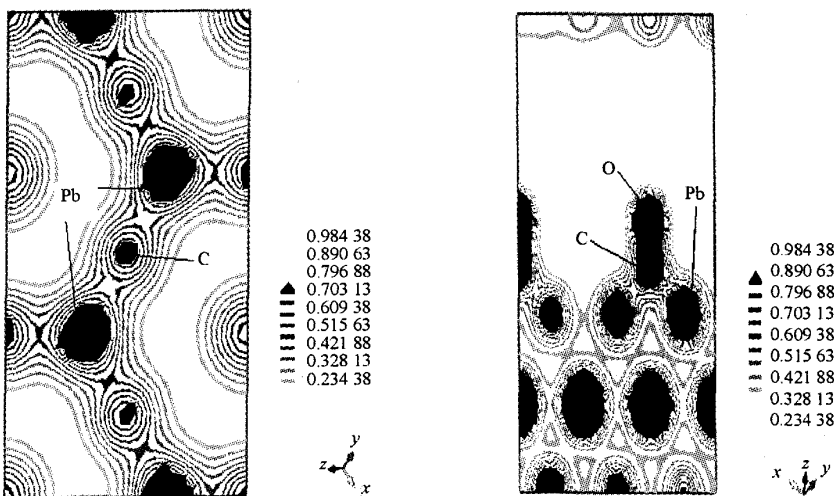


Fig. 3 Electronic density of the structure with C near Pd(111) surface

图 3 CO 分子 C 端靠近 Pd(111) 面电子密度图

文献[17]报道了 CO 与过渡金属相互作用的机理。CO 分子的最高占据  $5\sigma$  轨道与过渡金属的  $d_z^2$  和  $4s$  轨道混合而提供电子, CO 的最低空轨道  $2\pi^*$  占据轨道与过渡金属的  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道混合而获得电子。计算得到 CO 分子的态密度见图 5, CO 费米能级以下态密度的各个带分别是由  $3\sigma, 4\sigma, 1\pi, 5\sigma$  分子轨道形成的<sup>[17]</sup>。CO

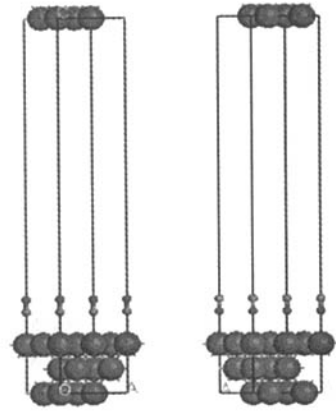


Fig. 2 Adsorbed structures of different CO orientation on Pd(111) surface

图 2 不同取向 CO 分子在 Pd(111) 晶面吸附结构

的 $2\pi^*$  反键轨道与 $5\sigma$ 成键轨道的能隙为7 eV。碳端靠近Pd(111)面时吸附在顶位的 CO 分子总的态密度见图 6, 由于与 Pd 的 d 轨道杂化, CO 分子的 $5\sigma$ 和 $2\pi^*$ 轨道所形成的能带发生展宽、交迭。而 CO 的 $3\sigma, 4\sigma, 1\pi$ 不参与成键过程。氧端靠近 Pd(111)面时吸附在顶位的 CO 分子的总的态密度见图 7, CO 分子的态密度与自由的 CO 分子相似, 只是体系的费米能级降低了。CO 碳端吸附在 Pd(111)面时, CO 分子的最高占据轨道 $5\sigma$ 和最低空轨道 $2\pi^*$ 与 Pd 的 d 轨道发生相互作用, 而 CO 氧端吸附在 Pd(111)面时, CO 分子的最高占据轨道 $5\sigma$ 和最低空轨道 $2\pi^*$ 与 Pd 几乎没有相互作用, 因此分子的取向影响 CO 在 Pd(111)面的吸附能力。当 CO 分子碳端吸附在 Pd(111)面时,  $5\sigma$ 和 $2\pi^*$ 轨道与 Pd 的 d 轨道相互作用, CO 分子的 $5\sigma$ 和 $2\pi^*$ 轨道主要是由碳原子贡献的, 这可以从 CO 分子的局域态密度看出(图 8), 因此, CO 分子碳端吸附在 Pd(111)面时, 主要是由于碳与 Pd 的相互作用。如果控制 CO 的分子取向, 使得氧端靠近 Pd(111)面, 有可能会降低 CO 分子在 Pd(111)面的吸附, 进而减小 Pd(111)面 CO 中毒的几率。

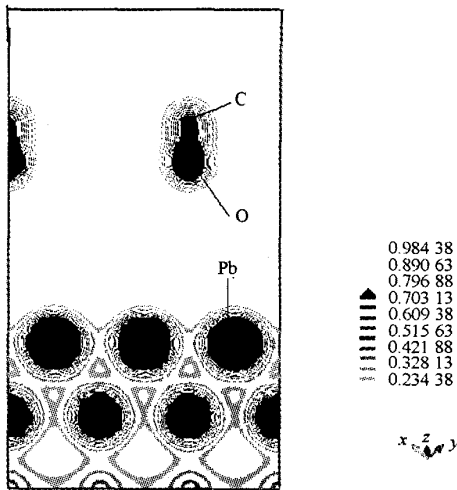


Fig. 4 Electronic density of the structure with O near Pd(111) surface

图 4 CO 分子 O 端靠近 Pd(111)面电子密度图

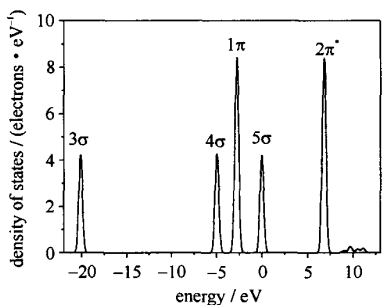


Fig. 5 Total density of states of free CO

图 5 CO 分子的态密度

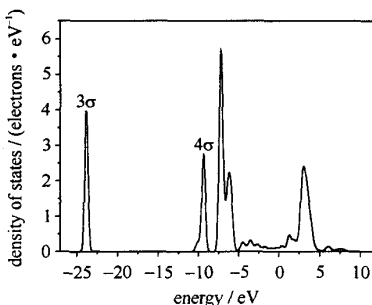


Fig. 6 Density of states of CO adsorbed on the top with C near Pd(111)

图 6 碳端靠近 Pd(111)面吸附时吸附在顶位的 CO 分子的态密度

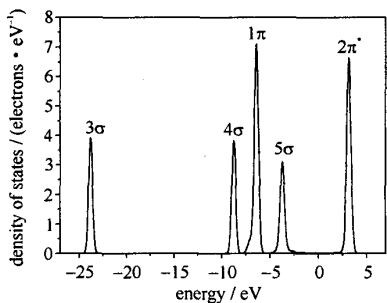


Fig. 7 Density of states of CO adsorbed on the top with O near Pd(111)

图 7 氧端靠近 Pd(111)面吸附时吸附在顶位的 CO 分子的态密度

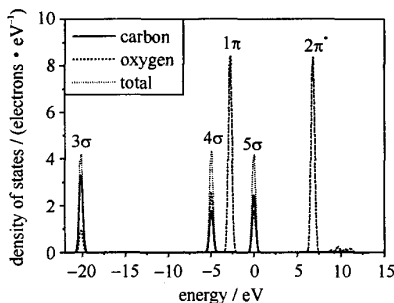


Fig. 8 Local density of states of free CO

图 8 CO 分子的局域态密度

### 3 结 论

在 Pd(111)面单层覆盖度为 0.75 时, 对两种不同取向的 CO 分子的吸附结构进行了计算, 计算结果表明, CO 分子当碳端靠近 Pd(111)面时吸附能力比 CO 分子氧端靠近 Pd(111)面强。因此, CO 分子的取向会影响吸附在 Pd(111)面的能力进而影响 Pd 表面 CO 分子中毒。通过控制 CO 的取向可能减小 Pd(111)的吸附进而减弱 Pd(111)面 CO 分子的中毒。

## 参考文献:

- [1] 陈绍华, 刑丕峰, 陈文梅. 稀有金属在氢气纯化中的作用[J]. 稀有金属, 2003, **27**(1):8-17. (Chen S H, Xing P F, Chen W M. The application of rare-noble metals to the purification of hydrogen. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2003, **27**(1):8-17)
- [2] 唐涛, 陆光达. 钯-氢体系的物理化学性质[J]. 稀有金属, 2003, **27**(2):278-285. (Tang T, Lu G D. Physical and chemical properties for palladium-hydrogen system. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2003, **27**(2):278-285)
- [3] Amandusson H, Ekedahl L G, Dannetun H. The effect of CO and O<sub>2</sub> on hydrogen permeation through a palladium membrane[J]. *Appl Surf Sci*, 2000, **153**:259.
- [4] Li A, Liang W, Hughes R. The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane[J]. *J Membr Sci*, 2000, **165**:135.
- [5] Hou K, Hughes R. The effect of external mass transfer, competitive adsorption and coking on hydrogen permeation through thin Pd/Ag membranes[J]. *J Membr Sci*, 2002, **206**:119.
- [6] 王和义, 傅依备. 钯合金膜应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2002, **22**(5):41-45. (Wang H Y, Fu Y B. Progress in application of palladium based alloy membranes. *Membrane Science and Technology*, 2002, **22**(5):41-45)
- [7] Noordermeer A, Kok G A, Nieuwenhuys B E. Comparison between the adsorption properties of Pd(111) and PdCu(111) surfaces for carbon monoxide and hydrogen[J]. *Surf Sci*, 1986, **172**:349.
- [8] Rose M K, Mitsui T, Dunphy J, et al. Ordered structures of CO on Pd(111) studied by STM[J]. *Surf Sci*, 2002, **512**: 48.
- [9] Hoffman F M. Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules[J]. *Surf Sci Rep*, 1983, **3**: 107.
- [10] Kuhn W D, Szanyi J, Goodman D W. CO adsorption on Pd(111): the effects of temperature and pressure[J]. *Surf Sci*, 1992, **274**:611.
- [11] Loffreda D, Simon D, Sautet P. Dependence of stretching frequency on surface coverage and adsorbate-adsorbate interactions; a density-functional theory approach of CO on Pd(111)[J]. *Surf Sci*, 1999, **425**: 68.
- [12] Alfonso D R. Comparative studies of CO and H<sub>2</sub>O interaction with Pd(111) surface, a theoretical study of poisoning[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**:051908.
- [13] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations; molecular dynamics and conjugate gradients[J]. *Rev Mod Phys*, 1992, **64**:1045.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **71**:3865.
- [15] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, **41**:7892.
- [16] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. 4th ed. New York, John Wiley and Sons Inc, 1986.
- [17] Van Santen R A, Neurock M. Concepts in theoretical heterogeneous catalytic reactivity[J]. *Catal Rev Sci Eng*, 1995, **37**: 557.

## Molecular orientation effect on CO adsorption on Pd(111) surface

KONG Fan-Jie<sup>1</sup>, JIANG Gang<sup>1</sup>, FU Yi-Bei<sup>2</sup>, WANG He-Yi<sup>2</sup>

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** CO is known as one of the main gas for Pd alloy membrane poisoning during hydrogen permeation. A scheme is put forward to reduce CO adsorption on Pd alloy membrane by modifying the CO molecular orientation. On this basis, two structures of different molecular orientation on Pd(111) surface at 0.75 coverage of monolayer have been calculated using density functional theory. It is found that the structure with carbon near Pd(111) surface is stable while the structure with oxygen is quite difficult, therefore, controlling the orientation of CO molecule adsorbed on Pd surface may be effective to inhibit CO adsorption on Pd surface.

**Key words:** Molecular orientation; Pd alloy membrane; Poisoning; Pd(111); CO; Surface adsorption; Density functional theory