

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 氢和硫原子在 Pd、Au 和 Cu 及 PdAu、PdCu 合金(111)表面吸附的密度泛函研究

黄永丽 刘志平\*

(北京化工大学, 教育部纳米材料重点实验室, 分子与材料模拟研究室, 北京 100029)

**摘要:** 用密度泛函理论研究了氢和硫原子在金属 Pd、Au、Cu 以及合金 PdM<sub>3</sub>、Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub> 和 Pd<sub>3</sub>M(111)表面的吸附 (M=Au, Cu), 得到了覆盖率为0.25时最稳定的吸附位、结合能以及吸附前后表面的弛豫情况. 结果表明, 氢和硫均与 Pd 形成最稳定的吸附, Cu 次之, Au 的吸附最弱, 其在三种纯金属(111)表面的最稳定吸附位均为 fcc 位. 由于 PdAu 合金具有较大的晶格常数, Pd<sub>3</sub>Au 合金吸附氢的结合能甚至较纯 Pd 更大, 除此之外, 氢和硫在 PdM 合金表面的吸附基本随 M 组分的增加而减弱, 而最稳定的吸附位随金属种类和组成变化而变化. 根据计算得到的吸附结合能, 发现与 PdCu 合金相比, PdAu 合金在 Au 含量较低(<25%, 摩尔分数)时, 氢和硫吸附的结合能下降较慢, 而 Au 含量较高(>50%)时, 结合能迅速下降, 这表明含金量为 25%–50% 的 PdAu 合金有可能在保持相近透氢性能的同时, 比 PdCu 合金具有更好的抗硫毒性.

**关键词:** 密度泛函理论; 金属表面吸附; 氢原子; 硫原子; 钯合金膜; 抗硫毒性

**中图分类号:** O641; TQ02

## DFT Study on Hydrogen and Sulfur Adsorption on (111) Surface of Pd, Cu, Au, and PdAu, PdCu Alloys

HUANG Yong-Li LIU Zhi-Ping\*

(Division of Molecular and Materials Simulation, Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

**Abstract:** The gradient corrected density functional theory (DFT) calculations were presented on the adsorption of both hydrogen and sulfur on pure Pd(111), Cu(111) and Au(111) surfaces, as well as on PdM<sub>3</sub>(111), Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(111), and Pd<sub>3</sub>M(111) surfaces. The most favorable adsorption sites, binding energies and the relaxation during adsorption were obtained with a coverage of 0.25. The Pd surface exhibited the strongest adsorption of both hydrogen and sulfur atoms. Cu was the next and Au had the weakest affinity with them. The binding energies of adsorption of hydrogen and sulfur on PdM alloys decreased with the increase of the concentration of metal M, except Pd<sub>3</sub>Au, in which case, the adsorption of hydrogen on Pd<sub>3</sub>Au (111) surface was even stronger than that on pure Pd, due to the larger lattice constant. According to the values of binding energy, it was found that the binding energies of both hydrogen and sulfur on PdAu decreased slower than that on PdCu, when the concentration of Au was lower than 25% (molar fraction). However, they decreased quickly when the concentration of Au exceeded 50%. PdAu alloy with 25%–50% Au was a promising candidate to resist sulfur and also with high performance in hydrogen permeation.

**Key Words:** Density functional theory; Adsorption on surface of metal; Hydrogen atom; Sulfur atom; Palladium alloy membrane; Sulfur tolerant

氢气作为一种清洁能源的优良载体, 其制备、分离和储存近年来已成为研究的热点. 而致密金属钯

Received: March 10, 2008; Revised: May 26, 2008; Published on Web: August 7, 2008.

\*Corresponding author. Email: liuzhp@mail.buct.edu.cn.

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2003CB615707)和国家自然科学基金(20736005)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

具有很高的透氢选择性和渗透率,在氢气分离纯化以及膜反应器等研究领域备受关注<sup>[1-4]</sup>.然而杂质气体,尤其是含硫物质极易导致金属钯硫化而失活,如低至 $5 \times 10^{-6}$ (体积分数)的 $H_2S$ 就足以使钯膜中毒<sup>[5]</sup>.研究表明,通过加入另一种金属形成合金膜不仅有可能提高抗毒性能,还能阻止氢脆现象的发生,并且能获得比纯钯膜更高的氢渗透率<sup>[4,6-8]</sup>.McKinley<sup>[9]</sup>比较了 623 K 下三种合金 PdAg、PdCu、PdAu 及纯 Pd 膜对  $H_2S$  的抗毒性,结果表明, PdAu 合金膜抗毒性最好, PdCu 次之,而 Pd 和 PdAg 膜则会失去光泽而钝化.目前研究较多的合金膜有 PdCu<sup>[7,8,10-12]</sup>、PdAg<sup>[6,13,14]</sup> 等, PdAu 合金膜研究得相对较少<sup>[9]</sup>.

如何提升金属膜的抗毒性能而又大幅度降低氢气的渗透率,是钯合金膜设计中的重要问题. $H_2$  透过 Pd 合金膜的过程包括氢分子在膜表面的解离和吸附、氢原子在金属的隙间扩散以及在膜另一端氢原子脱附和形成氢气,此即所谓“溶解-扩散”的过程.通常认为,氢原子的扩散是决定透氢速率的控制步骤<sup>[2,15]</sup>.但随着膜制备工艺的进展,目前合金膜已经可以薄至几微米甚至微米以下<sup>[10]</sup>,这不仅能提高渗透通量,也能够有效降低成本,对其工业应用十分有利.膜厚度降低必然导致表面解离吸附过程的发生,对透氢速率产生更显著的影响,这一点已经为实验结果<sup>[15]</sup>所证实.

由于密度泛函理论(DFT)的发展,使包括一些合金在内的固体表面性质的预测成为可能<sup>[16-18]</sup>.Kamakoti 等<sup>[19]</sup>结合 DFT 计算和动力学蒙特卡洛(kinetic Monte Carlo, 简称 KMC)成功模拟预测了氢气在 Pd-Cu 合金膜上的渗透速率. Alfonso 等<sup>[20,21]</sup>用 DFT 研究了 S 在 Pd 以及 PdCu、PdAg 合金(111)表面的吸附. Ling 等<sup>[22]</sup>结合 DFT 和多尺度模型详细研究了 PdCu 膜的抗 S 毒性. Rodriguez 等<sup>[23]</sup>用 DFT 研究了不同覆盖率的 S 对 Au(111)表面的影响. Sonwane 等<sup>[24]</sup>用 DFT 研究了氢气在 PdAg 和 PdAu 合金中的溶解度. Hyman 等<sup>[25]</sup>用 DFT 研究了  $H_2S$  在不同 Pd 合金表面的解离. Xue 等<sup>[26]</sup>用 DFT 研究了 S 和 O 原子覆盖的 Mo、Cu 和 Au 表面对水分子分解反应的影响.

本文应用 DFT 研究了 H 和 S 原子在 Pd、Au 和 Cu 以及 PdCu、PdAu 合金(111)表面的化学吸附,考察了合金组成的影响,以期对钯合金膜的合理设计提供有价值的参考.

## 1 计算方法

密度泛函计算均使用维也纳从头计算程序包(Vienna *ab initio* simulation package, 简称 VASP)<sup>[27]</sup>.本文采用了 VASP 版本的超软赝势(ultrasoft pseudopotential, 简称 USPP)<sup>[28]</sup>, 电子交换相关部分在广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 简称 GGA) 下用 Perdew-Wang91 (PW91) 泛函描述<sup>[29]</sup>.表面的构造采用三维周期性的五层原子层晶(slab)模型,在相邻 slab 间有厚度超过 1.0 nm 的真空区域以形成表面.最外两层金属原子可运动以模拟表面弛豫,其下的三层固定用来模拟大块金属的衬底环境.计算中金属或合金(111)表面采用  $p(2 \times 2)$  的吸附结构.在表面放置一个 H 或 S 原子,其表面覆盖度为  $\theta=0.25$ .

为了确保在层晶模型的计算中获得可靠的结果,首先针对二维布里渊区(BZ) $k$ 点网格密度进行了收敛性验证.计算中以  $\Gamma$  点为中心,采用 Monkhorst-Pack 方案产生  $k$  点,从  $5 \times 5 \times 1$  顺次增加到  $15 \times 15 \times 1$ ,计算了 H 在 Pd(111)面的吸附.结果如表 1 所示.可见  $k$  点密度较小时,计算得到的吸附能会有较大偏差,而采用  $10 \times 10 \times 1$  以上的  $k$  点密度,可保证吸附能偏差在 0.002 eV 以内.本文后面的计算均采用  $12 \times 12 \times 1$  的  $k$  点网格.从表 1 还可发现,平面波展开的截断能取作 235 eV 时,对于本文的计算对象已经足够.

Pd、Au 和 Cu 的晶格常数在上述条件下通过 DFT 计算优化得到.结果分别为 0.396、0.419 和 0.365 nm,与实验值<sup>[30]</sup>0.389、0.408 和 0.361 nm 相比略大,而与文献[21-24]报道的 DFT 计算结果吻合很好.通常采用 GGA 近似得到的晶格常数都会偏

表 1 不同截断能量和不同  $k$ -空间格点数目情况下的键长和结合能

Table 1 Calculated bond distances and binding energy at various cutoff energies and numbers of  $k$ -mesh

Cutoff energy(eV)	Number of $k$ -mesh	$R_{H-nl}/nm$	$E_b/eV$
235	$5 \times 5 \times 1$	0.1775	2.807
	$6 \times 6 \times 1$	0.1775	2.858
	$7 \times 7 \times 1$	0.1774	2.840
	$8 \times 8 \times 1$	0.1770	2.836
	$10 \times 10 \times 1$	0.1774	2.840
	$12 \times 12 \times 1$	0.1774	2.842
	$14 \times 14 \times 1$	0.1774	2.841
	$15 \times 15 \times 1$	0.1774	2.843
350	$12 \times 12 \times 1$	0.1773	2.842

大.

Pd(111)、Au(111)和 Cu(111)的清洁表面在一般条件下只有弛豫,不发生再构,即表面层及其附近的原子只在垂直于表面的方向移动.通过结构优化得到清洁表面位型如下: Pd 和 Au 表面原子层分别向外扩张了 0.34%、1.0%.次表面层原子分别向内收缩了 0.4%、1.4%; Gravi<sup>[31]</sup>等用 DFT 方法计算得到 Pd (111)干净表面的弛豫结果为,最外层向外扩张0.44%,次外层向内收缩 0.32%,与我们的计算结果符合很好.而 Cu 的表面层原子和次表面层原子均表现出了向内收缩的现象,分别为1.0%和0.85%. Felter等<sup>[32]</sup>用 LEED(低能电子衍射)实验测定了 Cu 表面原子向内收缩 1.1%,与本文计算值很接近.

对于合金,考虑了 Pd<sub>3</sub>M、Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>和 PdM<sub>3</sub>(M 代表 Cu 或 Au)共三种不同组成,合金的结构远较纯金属复杂,本文仅考虑完全均匀混合的 fcc 晶体结构.这样得到 Pd<sub>3</sub>Cu、Pd<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>和 PdCu<sub>3</sub>的晶格常数(*a*)分别为 0.385、0.383 和 0.369 nm,均较纯 Pd 的小;而 Pd<sub>3</sub>Au、Pd<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>和 PdAu<sub>3</sub>的晶格常数分别为 0.398、0.407 和 0.408 nm,均较纯 Pd 的大.如表 2 所示.上述结果与文献中实验报道和 DFT 计算结果也基本相符.

综上所述,本文所采用的赝势和计算方法对于所研究体系是合理的.

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 氢原子在金属或合金(111)表面的吸附

#### 2.1.1 氢原子在纯金属(111)表面的吸附

对于纯金属的清洁表面, H 共有四种可能的吸附结构,即顶位、桥位、hcp位和fcc位,如图1中 a、b、

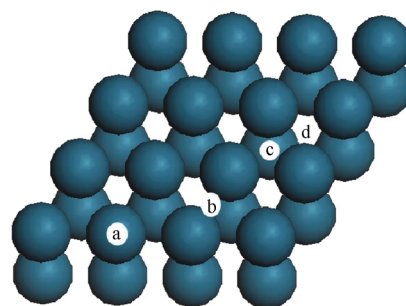


图 1 纯金属(111)表面单个原子吸附时不同的吸附位  
Fig.1 Schematic illustration of the possible adsorption sites of a single atom on pure metal (111) surface  
(a) top; (b) bridge; (c) hcp; (d) fcc

c、d 所示.基于这四种结构的计算发现, fcc 和 hcp 位是能量相差不大的稳定吸附位,例如对于 H 在 Pd (111) 面的吸附, fcc 和 hcp 位的结合能分别为 2.84 和 2.81 eV,而顶位和桥位吸附的结合能明显小于 fcc 和 hcp 位,分别为 2.65 和 2.29 eV.这与文献[22]报道的结果相一致.

如表 3 所示,当 H 吸附到金属表面后,均导致最外层表面原子向外扩张.而次外层原子则有向内收缩的趋势.计算得到 H—Pd 键长约为 0.177 nm,此结果与 Behm 等<sup>[33]</sup>报道的实验结果 0.18 nm 相符. H—Cu 键长为 0.176 nm,略小于 H—Pd,而 H—Au 的键长则明显大于 H—Pd 和 H—Cu 的,为 0.185 nm.

氢原子表面吸附的结合能  $E_b$  可以通过吸附前后的总能量差计算得到

$$E_b = E_M + E_H - E_{M+H} \quad (M = \text{Pd, Au, Cu})$$

其中  $E_M$  为弛豫金属 M(111)干净表面的总能量,  $E_H$  为自旋极化的 H 的能量,  $E_{M+H}$  表示 H 吸附在金属(111)表面体系的总能量.可见结合能越大,吸附后的结构越稳定.

表 3 列出了 H 吸附到 Pd、Au 和 Cu(111)表面  
表 3 吸附氢原子后 Pd、Au 和 Cu(111)表面的弛豫 ( $\Delta$ )、键长及其结合能  $E_b$

Table 3 Surface relaxation ( $\Delta$ ) of the first two layers, bond distances, and binding energies  $E_b$  after H adsorption on Pd, Au, and Cu (111) surfaces

Metal	Site	$\Delta_{1z}(\%)$	$\Delta_{2z}(\%)$	$R_{H-M}/\text{nm}$	$E_b/\text{eV}$
Pd(111)	fcc	1.11	-0.03	0.177	2.84
	hcp	1.99	-1.75	0.177	2.81
Au(111)	fcc	3.37	-2.01	0.185	2.07
	hcp	1.97	-0.64	0.185	2.06
Cu(111)	fcc	2.41	-1.34	0.176	2.47
	hcp	2.05	-1.01	0.176	2.45

表 2 用 DFT 计算和实验测定的 Pd、Cu、Au 金属以及 PdCu、PdAu 合金的晶格常数

Table 2 Lattice constants of Pd, Cu, Au, and PdCu, PdAu alloy using DFT and experimental results

Metal/Alloy	<i>a</i> /nm		
	This work	Expt.	Ref. (DFT)
Pd	0.396	0.389 <sup>[30]</sup>	0.3965 <sup>[21]</sup>
Cu	0.365	0.361 <sup>[30]</sup>	0.3641 <sup>[30]</sup> , 0.364 <sup>[25]</sup>
Au	0.419	0.408 <sup>[30]</sup>	0.417 <sup>[30]</sup> , 0.4155 <sup>[23]</sup>
Pd <sub>3</sub> Cu	0.385	—	0.3894 <sup>[30]</sup> , 0.389 <sup>[25]</sup>
Pd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	0.383	—	—
PdCu <sub>3</sub>	0.369	0.3705 <sup>[30]</sup>	0.3738 <sup>[30]</sup>
Pd <sub>3</sub> Au	0.398	0.3930 <sup>[24]</sup>	0.401 <sup>[25]</sup> , 0.4022 <sup>[24]</sup>
Pd <sub>2</sub> Au <sub>2</sub>	0.407	0.3975 <sup>[24]</sup>	0.4069 <sup>[24]</sup>
PdAu <sub>3</sub>	0.408	0.4021 <sup>[24]</sup>	—

的结合能. 可见 fcc 位的结合能均较 hcp 位的高, 说明在较低覆盖率时, H 原子会优先吸附到 fcc 位上. 比较这三种金属, H原子的结合能按照Pd(111)>Cu(111)>Au(111)的顺序依次递减约 0.4 eV.

根据表 3, H 在 Pd(111)表面两种吸附位的结合能分别为 2.84 eV 和 2.81 eV, 与 Papai 等<sup>[34]</sup>报道的实验值 2.8 eV 相符. Nie 等<sup>[35]</sup>算得的 H/Cu(111)表面的 fcc 和 hcp 位的结合能分别为 2.45 eV 和 2.43 eV, 也与本计算结果符合很好.

注意到 H<sub>2</sub> 分子的键能为 4.56 eV, 则每个 H 原子的平均结合能为 2.28 eV. 如表 3 所示, H 原子在 Cu(111)的结合能为 2.47 eV, 略大于 2.28eV; 而 Au(111)对应的值仅为 2.07 eV, 说明 Au(111)表面活性很低, H<sub>2</sub> 分子不易解离为 H 原子吸附在其表面.

### 2.1.2 氢原子在合金(111)表面的吸附

考虑了Pd<sub>3</sub>M、Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>和PdM<sub>3</sub>(M代表Cu或Au)共三种不同组成的合金(111)表面的吸附. 与上述纯金属表面的吸附类似, 顶位和桥位仍然不是稳定的吸附位, 而在合金表面hcp和fcc位又根据相邻原子的类型分别出现两种不同情况, 即共有四种吸附位. 对Pd<sub>3</sub>M(111)表面, 如图2所示, 四种吸附位为(a)纯hcp, (b)混合fcc, (c)混合hcp, (d)纯fcc. “纯”表示该距离吸附位最近的三个原子均为Pd, 而“混合”表示其周围为两个Pd和一个M原子. 对Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(111)表面, 四种吸附位如图3所示: (a) (2Pd)hcp, (b) (2M)fcc, (c) (2M)hcp, (d) (2Pd)fcc. 2M和2Pd分别表示该吸附位周围是两个M和两个Pd原子. 对PdM<sub>3</sub>(111)表面, 吸附位如图4所示, 与图2的情况完全类似, 只是将Pd和M的位置互换.

在对PdM<sub>3</sub>(111)表面的纯hcp位计算时, 发现H原子在该吸附后不稳定, 优化后H移动到了混合fcc位.

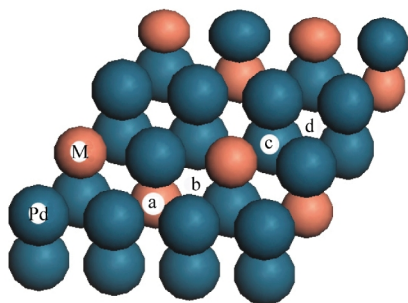


图 2 Pd<sub>3</sub>M 合金(111)表面单个原子吸附时不同的吸附位  
Fig.2 Schematic illustration of the possible adsorption sites of a single atom on Pd<sub>3</sub>M alloy (111) surface

(a) pure hcp; (b) mixed fcc; (c) mixed hcp; (d) pure fcc

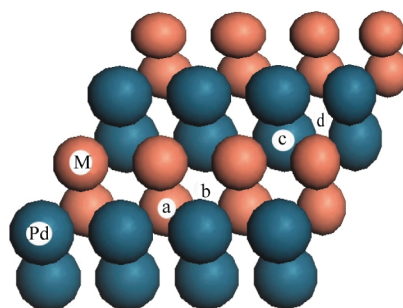


图 3 Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub> 合金(111)表面单个原子吸附时不同的吸附位  
Fig.3 Schematic illustration of the possible adsorption sites of a single atom on Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub> alloy (111) surface

(a) (2Pd) hcp; (b) (2M) fcc; (c) (2M) hcp; (d) (2Pd) fcc

计算结果汇总在表4. 从键长来看, PdAu与PdCu合金有所不同. 后者吸附H后H—Cu键长较纯Cu吸附变化很小, 而前者较纯Au吸附H—Au键长明显增大, 幅度甚至超过10%. 这是因为对H吸附而言, Pd的活性远大于Au, 在合金表面H将尽量接近周围的Pd原子.

由表4可见, Pd<sub>3</sub>Au的结合能(纯fcc位, 2.86 eV)甚至比纯Pd(2.84 eV)还大. 这似乎有些违反常理, 因为Au的活性远较Pd的低. 实际上除了待吸附原子同金属之间作用的强弱以外, 决定结合能的因素有二, 一是其所处吸附位周围的原子类型, 二是晶格常数的大小. 由图2和图3可知, 对于Pd<sub>3</sub>M(111)表面, 其纯fcc位和纯Pd(111)表面的fcc位周围的原子都是Pd, 但二者晶格常数不同. 表2显示Pd<sub>3</sub>Au的晶格常数(0.398 nm)较纯Pd(0.396 nm)略大, 正因如此才导致Pd<sub>3</sub>Au(111)表面的结合能更大. Hymen等<sup>[25]</sup>对H<sub>2</sub>S吸附的研究结果也显示出较大的晶格常数导致更高的结合能.

对于Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>, 最稳定的吸附位仍然是能接近更

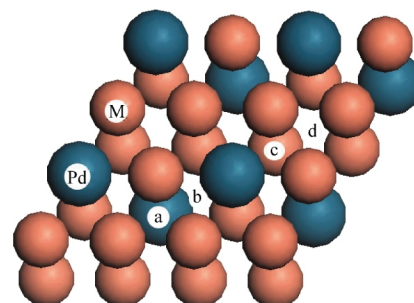


图 4 PdM<sub>3</sub> 合金(111)表面单个原子吸附时不同的吸附位  
Fig.4 Schematic illustration of the possible adsorption sites of a single atom on PdM<sub>3</sub> alloy (111) surface

(a) pure hcp; (b) mixed fcc; (c) mixed hcp; (d) pure fcc

表 4 氢原子在  $\text{PdM}_x$  合金(111)表面的吸附结构和结合能  
Table 4 Structure and binding energies after H adsorption on  $\text{PdM}_x$  (111) surfaces

	$R_{\text{H-Pd}}/\text{nm}$		$R_{\text{H-M}}/\text{nm}$		$E_b/\text{eV}$	
	M=Au	M=Cu	M=Au	M=Cu	M=Au	M=Cu
$\text{PdM}_3(111)$						
mixed fcc	0.175	0.177	0.191	0.177	2.30	2.53
mixed hcp	0.178	0.185	0.192	0.175	<u>2.32</u>	2.60
pure fcc	-	-	0.190	0.174	2.19	<u>2.62</u>
pure hcp	-	-	-	-	-	-
$\text{Pd}_2\text{M}_2(111)$						
(2Pd)fcc	0.179	0.176	-	-	<u>2.68</u>	<u>2.67</u>
(2Pd)hcp	0.178	0.174	0.198	0.181	2.63	2.66
(2M)fcc	0.177	0.178	0.190	0.179	2.45	2.63
(2M)hcp	0.176	0.171	-	-	2.43	2.58
$\text{Pd}_3\text{M}(111)$						
mixed fcc	0.179	0.180	0.191	0.177	2.64	2.65
mixed hcp	0.176	0.179	0.199	0.181	2.64	2.64
pure fcc	0.181	0.182	-	-	<u>2.86</u>	<u>2.75</u>
pure hcp	0.181	0.182	-	-	2.75	2.65

多Pd原子的(2Pd)fcc位, 而(2Pd)hcp位较之稳定性略低, 对 Cu 和 Au 结果都是如此. 而对  $\text{PdM}_3$ , 两种合金的结果出现了分化:  $\text{PdAu}_3$  最优吸附位是混合 hcp 位, 而  $\text{PdCu}_3$  最优吸附位则是纯 fcc 位, 造成这种分化的原因主要是 H 与 Au 和 Cu 相互作用的强弱.

## 2.2 硫原子在金属或合金(111)表面的吸附

### 2.2.1 硫原子在纯金属(111)表面的吸附

S 原子在纯金属(111)表面的吸附与 2.1.1 节中 H 原子的吸附类似, 顶位和桥位都不是稳定的吸附位, 其在 fcc 和 hcp 位吸附的计算结果列入表 5. 可见对于 S 的吸附, fcc 位仍然是最稳定的吸附位. S 原子吸附在金属表面后, 三种金属表面层原子均向外扩张, 而次外层原子均向内收缩. 且 Au(111)表面层原子和次表面层原子向外扩和向内收缩的张幅度较 Pd(111)和 Cu(111)大.

本文计算得到S吸附在Pd(111)表面fcc位吸附的结合能为4.98 eV, S—Pd键长为0.222 nm, Alfonso<sup>[21]</sup>在同一覆盖率( $\theta=0.25$ )下的DFT计算结果为4.82 eV和0.227 nm, 二者符合很好. 而Dhanak等<sup>[36]</sup>通过EXAFS (外延 X 射线吸收精细结构) 实验得到的 S 吸附在 Pd(111)表面键长为 0.228 nm.

如表 5 所示, S 在 Cu(111)表面 fcc 位吸附的结合能较 Pd 小, 为 4.54 eV; 而其在 Au(111)表面结合能下降更多, 仅 3.67 eV. 说明 S 在 Pd, Cu 和 Au 表面的吸附强弱顺序与 H 相同, 但与 H 的吸附相比, S 在 Au 上的结合能下降更为显著.

表 5 吸附硫原子后 Pd, Au 和 Cu (111)表面的弛豫、键长及其结合能

Table 5 Surface relaxation of the first two layers, bond distances, and binding energies after S adsorption on Pd, Au and Cu (111) surfaces

Metal		$\Delta_{1z}(\%)$	$\Delta_{2z}(\%)$	$R_{\text{S-M}}/\text{nm}$	$E_b/\text{eV}$
Pd(111)	fcc	1.72	-0.19	0.222	4.98
	hcp	1.60	-0.82	0.222	4.92
Au(111)	fcc	3.61	-2.36	0.236	3.67
	hcp	2.11	-1.08	0.236	3.47
Cu(111)	fcc	0.81	-1.06	0.225	4.54
	hcp	0.39	-0.31	0.225	4.49

### 2.2.2 硫原子在合金(111)表面的吸附

单个原子在三种不同组成合金(111)表面结构的吸附位在 2.1.2 节已经详叙, 此处不在赘述, 参见图 2-4.

S 在  $\text{Pd}_3\text{M}$ ,  $\text{Pd}_2\text{M}_2$  和  $\text{PdM}_3(111)$  表面各个吸附位 DFT 计算的结果汇总于表 6. 对照表 5 中 S 在纯金属表面吸附的 S—M 键长, 发现其在合金表面吸附的键长变化很小. 这与 H 的吸附不同, 前已述及 (2.1.2 节)H 吸附到 PdAu 合金表面时会明显向周围的 Pd 原子靠近, 导致 H—Au 键长明显增大. 造成这一现象的原因是 H 原子半径远小于 S 原子.

S 在合金表面稳定吸附的位置也与 H 有别. 对于  $\text{Pd}_3\text{Cu}$  和  $\text{Pd}_3\text{Au}$ , H 都吸附于纯 fcc 位, 而 S 在  $\text{Pd}_3\text{Cu}$  表面最稳定的吸附位在纯 hcp, 不过其与纯 fcc 位结合能仅有 0.02 eV 的差别. 在  $\text{PdCu}_3$  表面, H 和 S 都优先吸附于纯 fcc 位; 对  $\text{PdAu}_3$ , H 吸附在混

表 6 硫原子在  $\text{PdM}_x$  合金(111)面的吸附结构和结合能  $E_b$   
Table 6 Structure and binding energy  $E_b$  after S adsorption on  $\text{PdM}_x$  (111) surfaces

	$R_{\text{S-Pd}}/\text{nm}$		$R_{\text{S-M}}/\text{nm}$		$E_b/\text{eV}$	
	M=Au	M=Cu	M=Au	M=Cu	M=Au	M=Cu
$\text{PdM}_3(111)$						
mixed fcc	0.230	0.236	0.240	0.220	<u>3.76</u>	4.39
mixed hcp	0.231	0.237	0.242	0.220	3.63	4.59
pure fcc	-	-	0.241	0.222	3.55	<u>4.60</u>
pure hcp	-	-	0.241	0.222	3.26	4.38
$\text{Pd}_2\text{M}_2(111)$						
(2Pd)fcc	0.229	0.231	-	-	<u>4.32</u>	<u>4.53</u>
(2Pd)hcp	0.229	0.231	0.240	0.220	4.16	4.48
(2M)fcc	0.229	0.232	0.242	0.221	3.89	4.49
(2M)hcp	0.228	0.232	-	-	3.83	4.47
$\text{Pd}_3\text{M}(111)$						
mixed fcc	0.232	0.230	0.240	0.221	4.33	4.54
mixed hcp	0.232	0.230	0.237	0.221	4.25	4.48
pure fcc	0.233	0.229	-	-	<u>4.80</u>	4.64
pure hcp	0.232	0.229	-	-	4.73	<u>4.66</u>



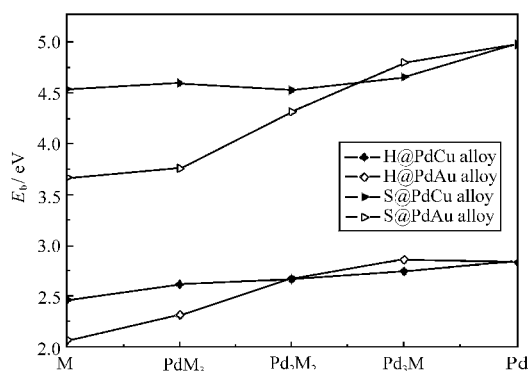


图5 H和S原子在纯Pd、纯M(M=Cu, Au)以及Pd-M合金(111)表面最稳定吸附位的结合能与合金组成的关系

Fig.5 Binding energies of adsorption of H and S atoms on Pd, M (M=Cu, Au), and PdM alloy (111) surfaces  
Only values with the most stable adsorption are shown for each surface.

合hcp位的结合能略高于其他吸附位,而S会优先吸附在混合fcc位。

### 2.3 PdM<sub>x</sub>合金膜的透氢速率和抗硫毒性

综上所述, PdCu和PdAu合金随着其组成不同,其(111)表面对S和H的吸附呈现不尽相同的规律。其中最稳定吸附位的结合能(表4和表6中以下划线标出)与合金组成间的关系如图5所示。

H吸附的结合能越大,意味着H<sub>2</sub>越容易解离吸附到合金表面;而S吸附的结合能越大,则说明该合金越容易在较低含硫杂质浓度下失去活性。由图5可以清楚地看到,合金组成对PdAu和PdCu的影响程度呈现出不同的规律。在M含量较低时(<25%,摩尔分数,下同), PdAu表面吸附结合能的变化较PdCu平缓,如对于硫,其在Pd<sub>3</sub>Au表面的吸附结合能较纯Pd仅下降了0.18 eV,而在Pd<sub>3</sub>Cu表面则下降了0.32 eV。在M含量较高时(>75%),组成的影响对PdAu比对PdCu更为显著。如硫吸附在PdAu<sub>3</sub>表面的结合能较纯Pd下降1.22 eV,而PdCu<sub>3</sub>表面则仅下降0.38 eV。其中转变点在25%–50%之间。具体而言,在Pd中掺入25%的金属M时, PdAu表面对H和S的吸附都很强,与纯Pd相当接近;在PdCu表面两种原子的吸附均较PdAu为弱。当掺入的M达到50%,情况发生了逆转,此时PdAu对H原子的吸附能力与PdCu相当,而其对S原子的吸附已明显较PdCu减弱,二者结合能之差达0.2 eV(4.53 eV–4.32 eV,见表6)。这一结果初步说明含金组成在25%–50%之间的PdAu合金有望比PdCu具有更强的抗硫毒能力,而不降低其对氢气的渗透。

## 3 结论

用密度泛函理论研究了覆盖率为0.25时氢和硫原子在金属Pd、Au、Cu以及合金PdM<sub>3</sub>、Pd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>和Pd<sub>3</sub>M(111)表面的吸附(M=Au, Cu)。通过结合能的大小决定了不同可能吸附位的稳定性。

结果表明,氢和硫原子在Pd表面的吸附最为稳定,其次是Cu,而在Au表面的吸附最弱。两种原子在三种纯金属(111)表面的最稳定吸附位均为fcc位,较其在hcp位吸附的结合能高0.01–0.03 eV,而顶位和桥位的吸附均不稳定。

计算得到Pd<sub>3</sub>Au合金吸附氢原子甚至较纯Pd更强,前者结合能为2.86 eV,略高于后者的2.84 eV。这是由于PdAu合金具有较大的晶格常数(参见表2)。除此之外,氢和硫在PdM合金表面的吸附基本随M含量的增加而减弱,但对于Cu和Au,表现出不同的变化规律。最稳定的吸附位也随金属种类和组成的变化而变化。

根据计算得到的吸附结合能,含金量25%–50%(摩尔分数)的PdAu合金有可能在保持相近透氢性能的同时,比PdCu合金具有更好的抗硫毒性。

## References

- Liu, W.; Zhang, B. Q.; Liu, X. F. *Prog. Chem.*, **2006**, *18*: 1468  
[刘伟, 张宝泉, 刘秀凤. 化学进展, **2006**, *18*: 1468]
- Huang, Y.; Li, X.; Fan, Y. Q.; Xu, N. P. *Prog. Chem.*, **2006**, *18*: 230  
[黄彦, 李雪, 范益群, 徐南平. 化学进展, **2006**, *18*: 230]
- Adhikari, S.; Fernando, S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*: 875
- Gao, H. Y.; Lin, Y. S.; Li, Y. D.; Zhang, B. Q. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*: 6920
- Edlund, D. J.; Pledger, W. A. *J. Membr. Sci.*, **1993**, *77*: 255
- Uemiyai, S.; Matsuda, T.; Kikuchi, E. *J. Membr. Sci.*, **1991**, *56*: 315
- Roa, F.; Way, J. D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*: 5827
- Iyoha, O.; Enick, R.; Killmeyer, R.; Morreale, B. *J. Membr. Sci.*, **2007**, *305*: 77
- McKinley, D. L. Method for hydrogen separation and purification. U. S. Patent, 3439474. 1969
- Thoen, P. M.; Roa, F.; Way, J. D. *Desalination*, **2006**, *193*: 224
- Kulprathipanja, A.; Alptekin, G. O.; Falconer, J. L.; Way, J. D. *J. Membr. Sci.*, **2005**, *254*: 49
- Yuan, L. X.; Goldbach, A.; Xu, H. Y. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*: 10952
- Amandusson, H.; Ekedahl, L. G.; Dannetun, H. *J. Membr. Sci.*, **2001**, *193*: 35

- 14 Jayaraman, V.; Lin, Y. S. *J. Membr. Sci.*, **1995**, **104**: 251
- 15 McCool, B. A.; Lin, Y. S. *J. Mater. Sci.*, **2001**, **36**: 3221
- 16 Muller, S. J. *Phys.-Condes. Matter.*, **2003**, **15**: R1429
- 17 Chen, W. K.; Cao, M. J.; Liu, S. H.; Xu, Y.; Li, Y.; Li, J. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(8): 903 [陈文凯, 曹梅娟, 刘书红, 许莹, 李奕, 李俊箴. 物理化学学报, **2005**, **21**(8): 903]
- 18 Cai, J. Q.; Tao, X. M.; Tan, M. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(2): 355 [蔡建秋, 陶向明, 谭明秋. 物理化学学报, **2007**, **23**(2): 355]
- 19 Kamakoti, P.; Morreale, B. D.; Ciocco, M. V.; Howard, B. H.; Killmeyer, R. P.; Cugini, A. V.; Sholl, D. S. *Science.*, **2005**, **307**: 569
- 20 Alfonso, D. R.; Cugini, A. V.; Sholl, D. S. *Surf. Sci.*, **2003**, **546**: 12
- 21 Alfonso, D. R. *Surf. Sci.*, **2005**, **596**: 229
- 22 Ling, C.; Sholl, D. S. *J. Membr. Sci.*, **2007**, **303**: 162
- 23 Rodriguez, J. A.; Dvorak, J.; Jirsak, T.; Liu, G.; Hrbek, J.; Aray, Y.; Gonzalez, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 276
- 24 Sonwane, C. G.; Wilcox, J.; Ma, Y. H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 24549
- 25 Hyman, M. P.; Loveless, B. T.; Medlin, J. W. *Surf. Sci.*, **2007**, **601**: 5382
- 26 Xue, L. Q.; Pang, X. Y.; Wang, G. C. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 2223
- 27 Kresse, G.; Joubert, J. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**: 1758
- 28 Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- 29 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3865
- 30 Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. Chichester, New York: John Wiley and Sons, 2004
- 31 Graviil, P. A.; Toulhoat, H. *Surf. Sci.*, **1999**, **430**: 176
- 32 Felter, T. E.; Sowa, E. C.; van Hove, M. A. *Phys. Rev. B*, **1989**, **40**: 891
- 33 Behm, R. J.; Christmann, K.; Ertl, G. *Surf. Sci.*, **1980**, **99**: 320
- 34 Papai, D. R.; Salahub, C. M. *Surf. Sci.*, **1999**, **236**: 241
- 35 Nie, J. L.; Xiao, H. Y.; Zu, X. T. *Chem. Phys.*, **2006**, **321**: 48
- 36 Dhanak, V. R.; Shard, A. G.; Cowie, B. C. C.; Santoni, A. *Surf. Sci.*, **1998**, **410**: 321