

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

水蒸汽在 Pd 表面吸附的热力学

孙希媛 孔凡杰 蒋刚* 朱正和

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘要: 用密度泛函方法和相对论有效原子实势分别对 PdOH₂、PdOH 及 PdO 的几何构型进行了优化, 得到 PdOH₂ 分子为 C_s 构型, Pd 与 H₂O 分子不在同一平面, R_{PdO}=0.2283 nm; PdOH 分子为 ²A' 态, R_{PdO}=0.1965 nm, R_{OH}=0.0968 nm, ∠PdOH=110.186°; PdO 分子基态为 ³I, R_{PdO}=0.1858 nm. 根据电子-振动近似理论计算了不同温度下金属 Pd 与 H₂O、OH 及游离态 O 原子反应的生成热力学函数, 导出了反应平衡压力随温度的变化关系, 分析认为水蒸汽引起 Pd 合金膜中毒是由于 H₂O 分子的离解产物 OH 和 O 原子吸附在膜表面所致.

关键词: PdOH₂; PdOH; PdO; 热力学函数; 解离吸附; 中毒

中图分类号: O647

Thermodynamics of Water Adsorbed on Palladium Surface

SUN Xi-Yuan KONG Fan-Jie JIANG Gang* ZHU Zheng-He

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

Abstract: The different structures of PdOH₂, PdOH, and PdO were optimized by the relativistic effective core potential (RECP) and the density functional method B3LYP. The results showed that Pd and H₂O of stable Pd-OH₂ molecule were not in the same plane, and the bond length (R_{PdO}) was 0.2283 nm. For PdOH molecule, the ground state was ²A', the structure parameters R_{PdO}, R_{OH}, and ∠PdOH were 0.1965 nm, 0.0968 nm, and 110.186°, respectively; The ground state of PdO was ³I, and the bond length was 0.1858 nm. Furthermore, the thermodynamic functions of PdOH₂, PdOH, and PdO were also calculated according to electronic-vibration approximation, and based on this results, the relationship of the equilibrium pressures with temperatures was obtained. From the results, it was deduced that the poisoning effect of H₂O was due to the adsorption of O and OH dissociated from H₂O on palladium surface.

Key Words: PdOH₂; PdOH; PdO; Thermodynamic function; Dissociative adsorption; Poisoning

氢(同位素)的纯化与分离, 氢能源利用技术中高纯氢的提取, 工业生产中氢的分离与回收, 对于开发清洁的氢能源具有重要的意义. 钯合金膜扩散法由于其独特的纯化特征成为分离氢及其同位素的主要方法^[1,2], 但杂质气体的存在会引起合金膜中毒, 从而影响到膜的渗氢效率和使用寿命, 因此研究合金膜的中毒机理, 探讨抗中毒的途径成为人们日益关注的问题.

众多研究表明, 水蒸汽吸附到合金膜上会大大降低合金膜的渗氢率, 但对于 H₂O 引起膜中毒的机

理却众说不一. Desai 等^[3]利用密度泛函方法研究表明, H₂O 分子可以稳定地吸附到 Pd 表面; 实验上对 H₂O 在多晶 Pd 膜表面的研究发现, 温度为 77 K 时 H₂O 分子可以吸附到膜表面, 但温度升至 473 K 时 H₂O 在 Pd 表面会发生离解, 使得膜表面吸附的氧原子增加^[4]; 基于水分子的离解现象, Gao 等^[5]认为 H₂O 分子在膜表面离解得到游离态的 O 原子, O 原子的吸附减少了 Pd 合金膜对 H 的吸附从而导致合金膜中毒. Alfonso^[6]用密度泛函方法计算了 H₂O 分子在 Pd 表面离解时的能垒, 吸附热等, 计算结果表明,

Received: October 27, 2006; Revised: December 21, 2006; Published on Web: April 11, 2007.

*Corresponding author. Email: gjiang@scu.edu.cn; Tel: +8628-85408810.

国家自然科学基金委-中国工程物理研究院联合基金(10176021)资助项目

H₂O 的离解产物 O 原子可以稳定地吸附到膜表面从而引起膜中毒. 本文利用密度泛函理论(DFT)计算了 H₂O 分子及其离解产物 OH、O (H₂O→H+OH, OH→H+O)与 Pd 反应的热力学函数, 探讨 H₂O 分子在 Pd 表面的中毒机理.

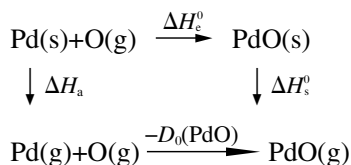
本文运用 Gaussian03W 程序^[1], 对 Pd 原子采用相对论有效原子实势(RECP)基组 SDD, 并用密度泛函理论 B3LYP 方法计算了 PdOH₂、PdOH、PdO 分子的微观结构以及不同温度下 Pd 与 H₂O、OH、O 反应的生成热力学函数, 并根据

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = 2.303RT \lg p$$

导出了反应的平衡压力随温度的变化关系.

1 理论方法

气体的能量 E , 熵 S 和焓 H 可由量子力学从头计算直接得到, 对于固体可以引入电子-振动近似理论^[8-10], 近似以气态分子的振动能 E_v 和电子运动与分子振动的熵 S_{EV} 分别代替固态分子的能量 E 和熵 S , 而且固态分子因反应前后体积变化不大可近似认为 $H \approx E$, 这样可以得到不同温度下固态分子对生成焓 ΔH_a^0 的贡献. 电子运动对生成焓的贡献 ΔH_s^0 可以通过以下方法得到(以 Pd 与 O 反应生成 PdO 为例):



其中 $D_0(\text{PdO})$ 为 PdO 分子的化学离解能, 可通过量子力学方法计算得到, ΔH_a 为金属 Pd 的原子化能, PdO(s) 的升华焓变 $\Delta H_s^0 = E_c - D_0(\text{PdO}) - I - A$ ^[9,11], 其中 E_c 为 PdO 的晶格能, I 和 A 分别为 Pd 原子的二阶电离势和 O 原子的电子亲和能. 则气固反应 Pd(s)+O(g)→PdO(s) 的生成热力学函数可表示为,

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta H_a^0 + \Delta H_s^0 \\ &\approx E_v(\text{PdO}) - E(\text{Pd}) - H(\text{O}) + \Delta H_a - \\ &\quad D_0(\text{PdO}) - \Delta H_s^0 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\Delta S^0 \approx S_{EV}(\text{PdO}) - S(\text{Pd}) - S(\text{O}) \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

若缺乏晶格能实验数据, 假设 Pd 吸附气体前后结构变化不大, 粗略认为 $\Delta H_a \approx \Delta H_s^0$, 生成热力学函数 ΔH^0 则为,

$$\Delta H^0 \approx E_v(\text{PdO}) - E(\text{Pd}) - H(\text{O}) - D_0(\text{PdO}) \quad (4)$$

2 PdOH₂、PdOH、PdO 分子的结构与性质

在 B3LYP/SDD 水平上分别对 PdOH₂、PdOH、PdO 分子的可能构型进行几何优化, 得到分子的平衡结构见表 1. 其中 Pd 原子内壳层 28 个电子 (1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰) 用相对论有效原子实势(RECP/SDD)取代, 18 个价电子 (4s²4p⁶4d¹⁰) 采用 (6s5p3d) 价基集合^[12]; O、H 原子采用 aug-cc-pvdz 基组. 表 2 给出了不同温度下气态 O 原子与 H₂O 分子、OH 的能量 E 和熵 S 以及 PdOH₂、PdOH、PdO 分子的振动能 E_v 和电子振动熵 S_{EV} .

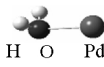
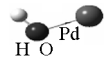
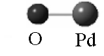
3 PdOH₂、PdOH、PdO 的生成热力学函数与结果分析

Pd 原子化能 $\Delta H_a = 377 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, PdO 晶格能 $E_c = 3736 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Pd 原子二阶电离势 $I = 2674.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (数据均来自 www.webelement.com). O 原子电子亲和能通过 aug-cc-pv5z 方法计算得到为 $414.677 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 根据(1)-(4)式, 得出不同温度下气固反应的生成热力学函数 ΔH^0 、 ΔS^0 、 ΔG^0 列于表 3. 气固反应的平衡压力随温度的变化关系可以根据 $\Delta G^0 = -RT \ln K_p = 2.303RT \lg p$ 求出, 结果如图 1 所示.

从表 3 可以看出, 在 98.15-898.15 K 温度范围

表 1 PdOH₂、PdOH、PdO 分子的微观性质

Table 1 The structure properties of PdOH₂, PdOH, and PdO

	State	Structure parameters	D_0/eV
PdOH ₂	 ¹ A(C _s)	$R_{\text{PdO}}=0.2283 \text{ nm}$ $R_{\text{OH}}=0.0966 \text{ nm}$ $\angle \text{HOH}=105.486^\circ$	9.568(0.236 ^a)
PdOH	 ² A'(C _s)	$R_{\text{PdO}}=0.1965 \text{ nm}$ $R_{\text{OH}}=0.0968 \text{ nm}$ $\angle \text{PdOH}=110.186^\circ$	6.563(2.161 ^b)
PdO	 ³ II(C _{∞v})	$R_{\text{PdO}}=0.1858 \text{ nm}$	2.364

a) dissociation energy of Pd-H₂O; b) dissociation energy of Pd-OH

表 2 O 原子和 H₂O、OH、PdOH₂、PdOH、PdO 分子的振动能 E_V 和电子振动熵 S_{EV}Table 2 Entropy and enthalpy for H₂O, OH, PdOH₂, PdOH, PdO molecules and O atom at different temperatures

T	PdOH ₂		PdOH		PdO		H ₂ O		O		OH		Pd ^(OH)	
	E _V	S _{EV}	E _V	S _{EV}	E _V	S _{EV}	E	S	E	S	E	S	E	S
98.15	61.49	1.79	30.59	5.80	3.54	9.15	58.18	151.74	1.23	129.36	24.07	145.90	2.88	8.97
198.15	62.61	9.18	30.76	6.83	3.64	9.74	60.68	175.11	2.47	143.96	26.15	166.34	5.39	26.61
298.15	64.43	16.57	31.34	9.13	3.97	10.89	63.18	188.73	3.72	152.46	28.23	178.23	7.96	37.10
398.15	66.60	22.82	32.26	11.77	4.49	12.36	65.72	198.48	4.97	158.47	30.31	186.65	10.58	44.69
498.15	68.99	28.17	33.41	14.33	5.10	13.75	68.35	206.22	6.21	163.13	32.39	193.17	13.27	50.71
598.15	71.55	32.86	34.71	16.70	5.79	15.00	71.07	212.72	7.46	166.93	34.47	198.50	16.01	55.73
698.15	74.27	37.06	36.10	18.86	6.51	16.11	73.90	218.37	8.71	170.14	36.56	203.03	18.81	60.06
798.15	77.13	40.89	37.58	20.84	7.26	17.11	76.84	223.42	9.95	172.93	38.68	206.97	21.67	63.88
898.15	80.13	44.42	39.13	22.67	8.02	18.01	79.90	228.01	11.20	175.38	40.82	210.48	24.59	67.33

The units of E and S are kJ·mol⁻¹ and J·mol⁻¹·K⁻¹, respectively.

表 3 不同温度下反应的生成热力学函数

Table 3 The thermodynamic functions at different temperatures

T/K	PdOH ₂			PdOH			PdO		
	ΔH ⁰	ΔS ⁰	ΔG ⁰	ΔH ⁰	ΔS ⁰	ΔG ⁰	ΔH ⁰	ΔS ⁰	ΔG ⁰
	(kJ·mol ⁻¹)	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)
98.15	-23.18	-158.93	-7.58	-205.64	-149.07	-191.01	-271.31	-129.19	-258.63
198.15	-27.90	-192.54	10.25	-210.89	-186.12	-174.01	-275.80	-160.83	-243.93
298.15	-31.98	-209.26	30.41	-215.79	-206.21	-154.31	-280.11	-178.67	-226.84
398.15	-35.81	-220.35	51.93	-220.40	-219.57	-132.98	-284.30	-190.80	-208.33
498.15	-39.56	-228.76	74.39	-224.86	-229.55	-110.51	-288.44	-200.09	-188.77
598.15	-43.29	-235.59	97.62	-229.22	-237.53	-87.13	-292.58	-207.66	-168.37
698.15	-47.03	-241.37	121.48	-233.54	-244.23	-63.03	-296.74	-214.09	-147.27
798.15	-50.80	-246.42	145.87	-237.87	-250.01	-38.32	-300.93	-219.70	-125.58
898.15	-54.61	-250.92	170.75	-242.21	-255.15	-13.06	-305.17	-224.70	-103.36

内, 反应均为放热反应, 且放热量随着温度升高而增加. 比较三个反应生成物 PdOH₂、PdOH、PdO 的 ΔG⁰ 发现, Pd 吸附 OH 及 O 原子的反应可以自发进行, 且吸附 O 原子的反应较吸附 OH 的反应更易进行. 而水分子在 Pd 表面的吸附只有在低温(约 98.15 K) 下才可能自发进行, 温度升高反应不能自发进行, 这

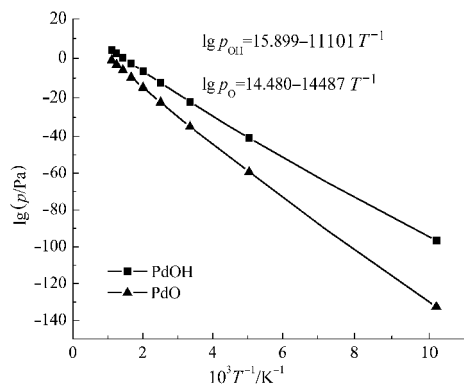


图 1 反应平衡压力随温度的变化关系

Fig.1 The relationship between equilibrium pressures and temperatures

与文献[4]观察到的结果一致. 同时根据计算得到的 PdOH₂ 解离为 Pd 和 H₂O 的离解能 D₀(PdOH₂)=0.236 eV, 可以认为 H₂O 分子与 Pd 的结合能力比较弱, 因此 H₂O 分子即使在低温下能被 Pd 表面吸附也不稳定, 容易脱附. 文献[6]计算得到 Pd 表面 H₂O 分子两步离解 (H₂O→H+OH, OH→H+O) 的活化能分别为 0.9 eV 和 1.27 eV, 随着温度升高 Pd 表面 H₂O 分子的解离反应速率增大, H₂O 分子容易解离成 OH 和 H. 当 H₂O 分子一旦解离后, 根据表 3 的结果可以得到, 其离解产物 OH 及 O 原子极易与 Pd 结合形成 PdOH 和 PdO 固溶体. 由此可以认为, 水蒸汽引起 Pd 合金膜中毒不是 H₂O 分子在 Pd 表面的吸附所致, 而是因为 H₂O 分子的离解产物 OH 和 O 原子被 Pd 表面吸附占据了膜表面的部分间隙位致使膜对 H 的吸附量减少, 渗氢率降低.

4 结论

利用 Gaussian03W 程序, 采用 B3LYP 方法及

相对论有效原子实势(RECP)对PdOH₂、PdOH及PdO分子进行几何优化,得到相应的平衡结构.根据电子-振动近似理论计算得到了不同温度下反应的生成热力学函数,并导出了反应的平衡压力随温度的变化关系.计算结果表明,水蒸汽在合金膜表面中毒主要是H₂O分子的离解引起的,H₂O分子的离解产物OH及O原子可以很好地吸附到膜表面,吸附的OH和O原子使得H在Pd合金膜表面的吸附减少从而导致合金膜中毒.

References

- 1 Sakamoto, Y.; Kajihara, K.; Kikumura, T.; Flanagan, T. B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, **86**(2): 377
- 2 Wang, H. Y.; Fu, Y. B. *Membrane Science and Technology*, **2002**, **22**(5): 41 [王和义, 傅依备. 膜科学与技术, **2002**, **22**(5): 41]
- 3 Desai, S. K.; Pallasana, V.; Neurock, M. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 9171
- 4 Heras, J. M.; Estiú, G.; Viscido, L. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, **108**: 455
- 5 Gao, H.; Lin, Y. S.; Li, Y.; Zhang, B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**: 6920
- 6 Alfonso, D. R. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**: 051908
- 7 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03. Rev. B.02, Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003
- 8 Zhu, Z. H.; Liu, Y. C.; Wang, H. Y.; Jiang, G.; Tan, M. L.; Wu, S.; Jiang, G. Q.; Luo, D. L. *Chin. J. Atom. & Mole. Phys.*, **1998**, **15**(4): 435 [朱正和, 刘幼成, 王红艳, 蒋刚, 谭明亮, 武胜, 蒋国强, 罗德礼. 原子与分子物理学报, **1998**, **15**(4): 435]
- 9 Luo, D. L.; Zhu, Z. H.; Jiang, G.; Meng, D. Q.; Xue, W. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**(7): 626 [罗德礼, 朱正和, 蒋刚, 蒙大桥, 薛卫东. 物理化学学报, **2001**, **17**(7): 626]
- 10 Zhu, Y.; Jiang, G.; Yu, G. F.; Zhu, Z. H.; Wang, H. Y.; Fu, Y. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(12): 1343 [朱瑜, 蒋刚, 于桂凤, 朱正和, 王和义, 傅依备. 物理化学学报, **2005**, **21**(12): 1343]
- 11 Jiang, G.; Yu, G. F.; Ni, Y.; Wang, H. Y.; Zhu, Z. H. *Chin. J. Atom. & Mole. Phys.*, **2004**, **21**(4): 642 [蒋刚, 于桂凤, 倪羽, 王和义, 朱正和. 原子与分子物理学报, **2004**, **21**(4): 642]
- 12 Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta*, **1990**, **77**: 123

刘天波撤消作者身份声明

Tianbo Liu requests withdrawal of his name as a co-author of *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(10): 1300 due to the unawareness of the article.