

过渡族金属掺杂 Al (111) 表面对氢分子催化分解的影响

范立华 曹觉先

The catalytic effect of transition metal doped Al (111) surfaces for hydrogen splitting

Fan Li-Hua Cao Jue-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

元胞方法与蒙特卡洛方法相结合的薄膜生长过程模拟

Cellular method combined with Monte Carlo method to simulate the thin film growth processes

物理学报.2015, 64(3): 038201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.38201>

结合实际刻蚀数据的离子刻蚀产额优化建模方法

An optimization method for ion etching yield modeling combined with factual etching data

物理学报.2014, 63(24): 248201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248201>

基于刻蚀速率匹配的离子刻蚀产额优化建模方法

An optimization method for ion etching yield modeling based on etching velocity matching

物理学报.2014, 63(4): 048201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048201>

单壁碳纳米管低温及常温下储氢行为的模拟计算研究

The grand canonical Monte Carlo simulation of hydrogen physisorption on single-walled carbon nanotubes at the low and normal temperatures

物理学报.2013, 62(3): 038801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.038801>

单个钛原子储氢能力和储氢机制的第一性原理研究

A first-principles study of capacity and mechanism of a single titanium atom storing hydrogen

物理学报.2012, 61(14): 148801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.148801>

过渡族金属掺杂 Al (111) 表面对氢分子催化分解的影响*

范立华 曹觉先†

(湘潭大学物理系, 湘潭 411105)

(2014年7月1日收到; 2014年9月19日收到修改稿)

为了探求过渡金属催化剂对催化合成储氢材料 NaAlH_4 效果的影响, 本文采用第一性原理方法研究了多种金属原子取代 Al (111) 表面铝原子形成的合金表面对氢的催化分解的影响. 计算结果表明, Sc, V, Fe, Ti 原子掺杂的表面对氢分子分解具有催化作用. H_2 在对应的掺杂表面催化分解所需要的活化能分别为 0.54 eV, 0.29 eV, 0.51 eV, 0.12 eV. H 原子在 Sc, V, Ti 掺杂表面扩散需要的活化能分别为 0.51 eV, 0.66 eV, 0.57 eV. 同时, 过渡金属掺杂在 Al 表面时倾向于分散分布, 增加掺杂表面的掺杂原子个数, 掺杂表面的催化效果体现为单个掺杂过渡金属原子的催化效果. 本研究将为金属掺杂 Al (111) 表面催化加氢合成 NaAlH_4 提供理论参考.

关键词: 掺杂 Al (111) 表面, 第一性原理, 催化加氢, 过渡金属

PACS: 88.30.R-, 82.20.Wt, 82.45.Jn

DOI: 10.7498/aps.64.038801

1 引言

氢因其在自然界中储量丰富、单位质量可释放的热量高、燃烧后生成物为水、绿色环保^[1]等一系列优良的特性, 成为迄今为止最有希望取代传统化石燃料的新一代供能材料. 在氢作为供能材料应用于生活生产的整个过程中, 氢的存储决定了其在实际应用中的可行性. 因此, 人们希望找到安全性好, 储氢质量密度和容量密度都高的储氢材料. 在这一方面, 实验和理论上的研究集中于探索碳纳米材料^[2-4]、纳米多孔材料^[5-8]、复合氢化物材料^[9-12]的储氢性能. 研究发现, 通过在储氢材料中引入一些特定的过渡金属掺杂剂可以增强材料吸收和释放氢的能力^[13-15]. 这一类金属掺杂剂在上述储氢材料中所起的作用大致分为以下三类: 1) 金属离子产生电场, 该电场引起 H_2 的极化, 在电场和极化的相互作用下, H_2 与金属离子的结合能得到提高. 2)

掺杂过渡金属原子通过强化 H_2 在储氢材料上的结合效果, 使得氢以分子形式吸附在材料表面. 3) 掺杂金属作为催化剂, 一方面催化储氢材料的分解反应, 提高储氢材料在放氢过程中的动力学性能, 另一方面, 促进 H_2 的分解, 强化金属加氢效果.

作为一种优良的储氢材料, 轻金属氢化物 NaAlH_4 在理论研究和实际应用方面引起了人们的广泛关注^[9,16-18]. 然而, 在常温常压下 NaAlH_4 释放和吸附氢的能力拙劣, 不能直接作为储氢材料广泛被应用. 直到上世纪90年代, Bogdanovic 和 Schwickardi 研究发现^[17], 在 NaAlH_4 中加入少量的过渡金属 Ti 可以大幅度提高 NaAlH_4 的储氢性能, 掺杂后 NaAlH_4 释放和吸附氢的可逆反应如下:



随后大量的理论和实验研究集中于探讨 Ti 掺

* 国家自然科学基金(批准号: 11074212, 11204259, 11374252)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-12-0722)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jxcao@xtu.edu.cn

杂金属氢化物的催化机理, 但是催化机理至今都是一个谜. 当前比较主流的解释是: Ti作为催化剂加入到NaAlH₄体系后, 形成了Al_xTi, Al_{1-y}Ti_y, TiH_x, Al-H-Ti中间产物, 这些中间产物起真正的催化作用; 在这一理论的支撑下, 人们模拟在理想平整的Al表面掺杂过渡金属Ti原子, 考察过渡金属Ti原子、Al原子和氢原子(氢分子)三者之间的相互作用关系^[19-21]; 通过对Ti掺杂Al(111)表面和Al(001)氢催化反应的研究可知, Ti在NaAlH₄释放氢的反应过程中起到了催化强化氢释出的作用, 而在逆反应的过程中, 起到的是催化氢分解的作用^[19-21], 并促进了Al的氢化, 以利于重新合成NaAlH₄. 但是在加氢的过程中, 掺杂原子和氢原子之间的强相互作用使得氢原子不能够随意扩散到表面的其他位置, 这将导致催化剂在几个加氢脱氢循环反应之后失去催化活性, 阻碍可逆反应持续循环下去. 基于这样的前提, 寻找能更好催化氢分解并实现高效加氢的催化剂很有必要. 鉴于Ti的加氢催化作用, 我们将研究含有d电子轨道的Sc, V, Fe, Ni, Co, Pt, Pd原子掺杂在Al(111)表面时对氢的催化效果的影响, 并与Ti掺杂Al(111)表面的加氢效果对比. 通过计算氢在表面的吸附能、氢分子在掺杂表面的分解路径和势垒、氢原子在表面的扩散路径和势垒, 探究这些过渡金属掺杂Al(111)表面对氢催化效果的影响, 为过渡金属掺杂Al表面氢催化反应的研究提供理论指导.

2 计算方法与模型

本文中所有计算均采用基于密度泛函(DFT)理论的VASP软件^[22]. 计算中采用投影扩展平面波PAW赝势描述电子与芯电子间的相互作用, 电子间交换关联能采用广义梯度近似(GGA)下的PW91泛函^[23], 计算模型为4层3×3和4×4的Al(111)周期性超胞. 为避免超胞薄膜间的相互作用, 我们选取真空层为15 Å. 结构弛豫时k空间积分使用4×4×1的Monkhorst-Park网格, 静态计算时k空间取值为8×8×1的k点网格. 平面波截止能量是400 eV, 总能量收敛精度为10⁻⁶ eV. 计算过程中, 薄膜结构中最下面两层Al原子固定, 其余的所有原子均自由弛豫. 结构优化过程中力的收敛标准为0.01 eV/Å. 对于氢吸附分解以及表面扩散的过渡态的计算我们采用的是cNEB(climbing image

Nudged Elastic Band)方法^[24,25], 计算得到最小能量路径MEP(Minimum Energy Path)以及分解势垒和扩散势垒^[24-26].

3 计算结果与分析

我们选取Sc, V, Fe, Ti, Pt, Pd, Ni, Co等过渡金属作为掺杂剂, 计算了掺杂过渡金属原子在Al(111)表面的形成能 E_b , 形成能的表达式为

$$E_b = \frac{1}{n} \{ E_{TM@Al(111)} + mE_{Alatom} - nE_{TMatom} - E_{Al(111)} \}, \quad (3)$$

式中, TM (Transition Metal)代表过渡金属原子, $E_{TM@Al(111)}$ 与 $E_{Al(111)}$ 分别表示TM掺杂Al(111)表面与纯Al(111)表面的总能量, E_{Alatom} 和 E_{TMatom} 分别代表Al和过渡金属原子在块体中的形成能, n 表示掺杂在Al表面的过渡金属原子个数, m 表示被取代的Al原子个数, E_b 代表过渡金属原子在各种掺杂结构中的形成能. 其形成能如表1中所示, 我们可以发现这些金属大体上能比较稳定的吸附于Al(111)表面.

得到各种掺杂表面后, 我们分别考察了单个氢分子在不同掺杂表面分子形式吸附和原子形式解离吸附两种吸附形态. 这两种吸附态将作为催化分解反应中的初态IS (Initial State)和末态FS (Final State). 吸附能定义为

$$E_{ab} = E_{H_2@TM@Al(111)} - E_{H_2} - E_{TM@Al(111)}, \quad (4)$$

其中, E_{H_2} 表示单个自由氢分子的能量, $E_{TM@Al(111)}$ 表示未吸附氢分子或氢原子的净掺杂表面的能量, 对氢以分子形式吸附的情况而言, $E_{H_2@TM@Al(111)}$ 表示最稳定吸附的氢分子与过渡金属掺杂表面的总能量. 对于氢原子形式的吸附, $E_{H_2@TM@Al(111)}$ 表示的是最稳定吸附的氢分子解离得到的两个氢原子, 以最稳定形态吸附在过渡金属掺杂表面时, 与过渡金属掺杂表面的总能量. 表1给出了氢分子和氢原子在各种表面的吸附能, 其中 $E_{ab}(H_2)$ 表示氢分子形式的吸附能, 而 $E_{ab}(H)$ 表示氢原子形式的解离吸附能. 由表1我们发现, 氢分子并不能有效地吸附在Co, Pt, Pd, Ni掺杂的Al(111)表面上, 因此我们认为Co, Pt, Pd, Ni原子掺杂并不能有效催化NaAlH₄反应^[27,28], 这里我们将重点讨论氢在Sc, Ti, V, Fe掺杂Al(111)

表面的吸附与分解. 由于过渡金属与氢分子间的 Kubas 相互作用^[29,30], 分子形式吸附的 H—H 键长 ($R_{1,H-H}$) 都得到了不同程度的增长; 氢以分子形式吸附在 Sc, Ti, V, Fe 掺杂的 Al (111) 表面的吸附能分别为 -0.26 eV、 -0.42 eV、 -0.47 eV、 -0.34 eV, 其中氢分子在 Sc 掺杂 Al (111) 表面的吸附能与其在 Sc 掺杂 Al (001) 阶梯形表面的吸附能很接近^[31], 而氢分子在 Ti 掺杂表面的吸附能以及键长与 Wang 等计算得到的 H_2 吸附在 Ti-Al (111) 表面 0.44 eV 的吸附能以及 0.80 Å 的 H—H 键长基本保持一致^[21]. 氢以原子形式吸附在上述掺杂表面的吸附能分别为 -0.24 eV, -0.20 eV, -0.37 eV,

-0.27 eV, 氢原子之间的距离如表 1 中 $R_{1,H-H}$, $R_{2,H-H}$ 所示. 从吸附能可知, 氢以分子和原子形式吸附在 V 掺杂表面的能量都要低于其他掺杂表面的吸附能, 由此可以认为 V 掺杂表面催化氢分解的效果要优于其他掺杂表面. 氢在各掺杂表面以分子形式吸附和原子形式吸附的稳定形态如图 1, 图 2 中的 IS 态、FS 态所示. 可见, 氢在各掺杂表面的分子吸附形态是相近的, 均平行于掺杂表面并吸附在掺杂原子正上方, 而分解后的氢原子除了 Ti 掺杂表面的氢原子是吸附在 Ti 两侧的 Fcc 洞位外, 其他都倾向于吸附在过渡金属两侧的 TM-Al 桥位上.

表 1 各种掺杂原子在 Al (111) 表面的吸附能 E_b , 氢在各种金属掺杂 Al (111) 表面以分子形式和原子形式吸附的吸附能 $E_{ab}(H_2)$, $E_{ab}(H)$; 氢原子之间距离 $R_{1,H-H}$, $R_{2,H-H}$.

	Sc	V	Ti	Fe	Co	Ni	Pt	Pd
E_b/eV	-2.19	-3.01	-2.67	-3.02	-2.18	-1.99	-3.68	-2.66
$E_{ab}(H_2)/\text{eV}$	-0.26	-0.47	-0.42	-0.34	-0.06	0.21	-0.04	-0.04
$R_{1,H-H}/\text{Å}$	0.77	0.84	0.81	0.93	—	—	—	—
$E_{ab}(H)/\text{eV}$	-0.24	-0.37	-0.20	-0.27	—	—	—	—
$R_{2,H-H}/\text{Å}$	3.48	2.33	2.81	1.78	—	—	—	—

为了比较各种过渡金属掺杂 Al (111) 表面的催化氢分解的能力, 我们分别计算了 H_2 在 Sc, Ti, V, Fe 掺杂 Al (111) 表面的分解路径与反应势垒. 图 1 给出了氢分子在 Sc, V, Ti 掺杂 Al (111) 表面的分解路径和分解势垒. 从图中我们可以看出初始态 IS 中的氢分子在三个掺杂表面的吸附形式非常相似, 氢分子均位于掺杂金属原子的上方且平行于 Al (111) 表面, 氢分子的 H—H 键长随掺杂金属不同而变化. 随反应进程, 过渡态 TS (Transition State) 中两个氢原子之间的距离相比于初始态的氢原子之间的距离有所增大. 末态 (FS) 氢以原子形式吸附, 但吸附能比初态氢的分子形式吸附能要高. 通过计算, 我们得到氢在 Sc, V, Ti 掺杂 Al (111) 表面的分解势垒分别为 0.54 eV, 0.29 eV, 0.51 eV. 相对于氢分子在纯铝表面高达 1.1 eV 的分解势垒^[21,32], 其分解势垒在掺杂金属的 Al 表面能很大程度的降低. 特别值得提出的是氢分子在 V 掺杂 Al (111) 表面的分解势垒为 0.29 eV, 这与氢分子在 V 掺杂阶梯形 Al (100) 表面的分解势垒 0.25 eV 非常接近^[31]. 比较氢在 Sc, V, Ti 掺杂 Al (111) 表面的分解势垒, 我们发现氢在 V 掺杂表面的分解势垒要比在 Sc, Ti 掺杂表面的势垒分别低 0.25 eV, 0.22

eV. 这意味着 V 掺杂 Al (111) 表面对催化氢分子分解体现出明显优势. 对于氢在 Fe 掺杂的 Al (111) 表面催化分解效果, 我们可以由图 2 (a) 得到, 氢在

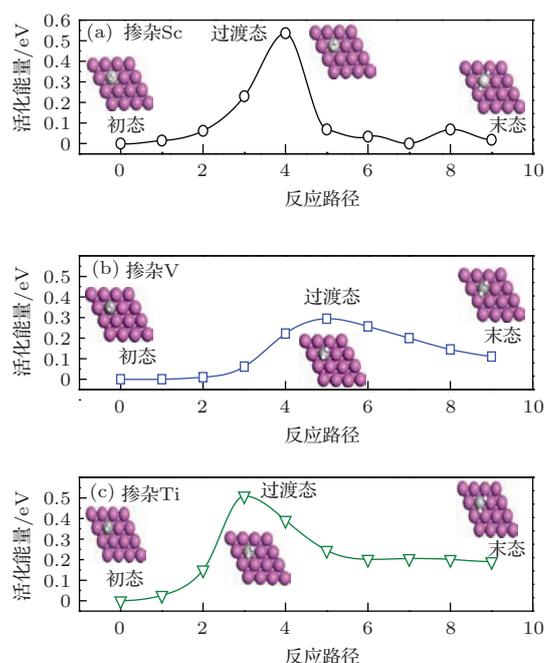


图 1 H_2 在 Sc, V, Ti 原子掺杂表面的吸附分解 MEP 曲线图 (图中插图为氢吸附在掺杂结构表面的初态 (IS), 过渡态 (TS) 和末态 (FS))

Fe 掺杂的 Al (111) 表面的分解势垒仅为 0.12 eV. 通过氢在四种过渡金属掺杂 Al (111) 表面的分解势垒值的大小可知, 催化分解氢能力由强到弱的表

面分别为 Fe 掺杂表面、V 掺杂表面、Sc 掺杂表面以及 Ti 掺杂表面, 其中 Sc, Ti 掺杂表面的催化氢分解能力相近.

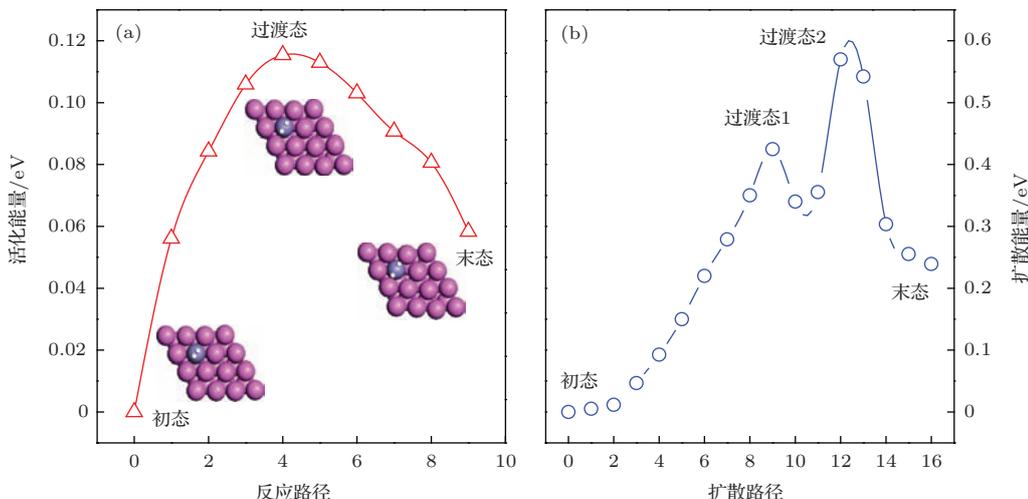


图 2 (a) 为 Fe 掺杂 Al (111) 表面 H₂ 的分解吸附 MEP; (b) 为 H 原子的扩散 MEP

理想的过渡金属掺杂结构既要满足分子形式吸附的氢在表面的有效分解, 又要满足原子形式吸附的氢在表面能够自由移动的要求. 通过上述计算和分析, 我们知道 Fe, V, Sc, Ti 掺杂 Al (111) 表面能够有效的降低氢的分解势垒, 起到良好的催化氢分解效果. 为进一步考察金属掺杂 Al (111) 表面的催化效果, 我们分别计算了离解后的氢原子在掺杂表面的扩散路径和扩散势垒, 如图 2(b) 和图 3 所示. 其中图 2(b) 给出了单个氢原子在 Fe 掺杂 Al (111) 表面的扩散路径和扩散势垒. 在扩散的过程中, 我们发现初始态 (IS) 的氢原子稳定吸附于 Fe-Al 桥位, 而末态 (FS) 的氢原子吸附在最靠近 Fe 原子的 Al-Al 桥位, 由于 Fe 原子掺杂在 Al 最上表面不稳定, 出现下陷并表现出挤兑 Al 原子浸入次表面的趋势 [33], 加之 Fe 原子半径与铝原子半径的差别较大, 以及扩散过程中 Fe 原子与 H 原子的相互作用, Fe 原子直接浸入到 Al (111) 的次表面, 排挤第二层的 Al 原子, 导致掺杂结构形变严重. 也正是由于反应过程中结构的不稳定, 扩散过程出现了过渡态 TS1 和 TS2. 由此, 我们认为尽管 Fe 掺杂在 Al (111) 最上表面可以将表面氢分解的势垒降低到 0.12 eV, 但是这种掺杂结构在表面氢原子扩散过程中稳定性差, Fe 倾向于浸入到 Al (111) 结构的内层, Fe 掺杂表面的这一特性使得氢在分解之后进一步加氢变得不可行. 因此 Fe 掺杂在 Al (111) 最

上层表面的合金结构材料不是理想的催化材料, Fe 不适合作为催化剂掺杂在 Al (111) 的最上表面, 除非使用其他方法保证掺杂表面的稳定性.

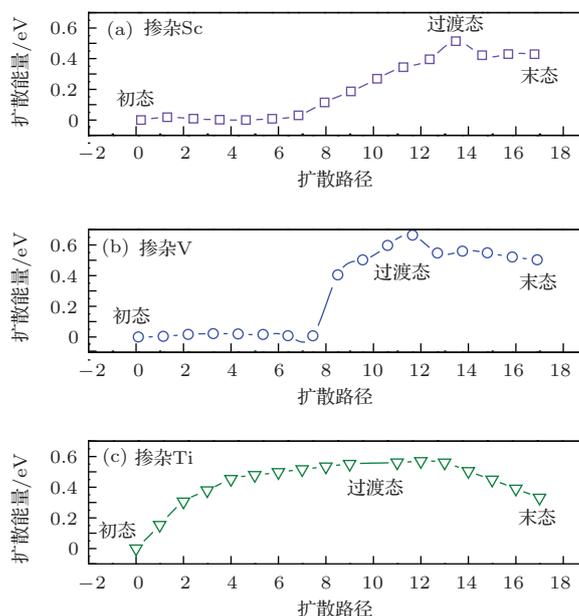


图 3 单个 H 原子在 Sc, V, Ti 掺杂 Al (111) 表面的扩散路径

图 3 给出了氢原子在 Sc, V, Ti 掺杂 Al (111) 表面的扩散路径和扩散势垒. 对于氢原子在 Sc, V, Ti 掺杂表面扩散而言, 初始态的氢原子分别稳定吸附在掺杂表面 Sc-Al, V-Al 桥位以及 Ti-Al-Al (Fcc) 洞位, 而末态氢位于 Sc, V 原子最邻近的 Al-Al 桥

位、Ti原子最邻近的Al-Al-Al (Hcp) 洞位. H原子在Sc, V, Ti掺杂Al (111) 表面扩散的势垒分别为0.51 eV, 0.66 eV, 0.57 eV, 相比于氢原子在Sc, V, Ti掺杂Al (100) 表面的扩散势垒0.64 eV, 0.92 eV, 0.81 eV要低^[31]. 比较而言, 氢原子在Sc, Ti掺杂Al (111) 表面的扩散能力基本一样, 而氢原子在V掺杂Al (111) 表面的扩散势垒要比氢在Sc, Ti掺杂表面的扩散势垒高出大约0.1 eV. 结合氢在V掺杂表面的分解势垒可知, V掺杂Al (111) 结构有优于其他掺杂结构的催化加氢能力, 一方面能够明显的降低氢分子在掺杂表面的分解势垒, 另一方掺杂表面氢原子的扩散也不需要很大的活化能.

我们接着考察了掺杂原子位置和数目对掺杂结构催化分解氢分子效果的影响. 主要研究两个Sc, V, Ti 原子掺杂在Al (111) 最上层时掺杂表面的催化加氢效果. 为此, 我们将两个相同金属原子掺杂在 4×4 的Al (111) 超胞结构的最上层. 对于两个掺杂原子, 我们分别考虑了如图4所示的3种掺杂表面结构. 其形成能如表2所示, 我们发现在这三种掺杂结构中, 对于所有金属, 图4(b) 结构最为稳定. 对应图4(b) 结构中Sc, V, Ti原子的形成能分别为-2.23 eV, -3.02 eV, -2.77 eV. 值得提出的是, 单个Sc, V, Ti原子掺杂时形成能分别为-2.19 eV, -3.01 eV, -2.67 eV; 相比之下, 掺杂原子数为1和2的两类掺杂结构其形成能相差不大. 过渡金属原子倾向于以分散的方式掺杂在Al (111) 表面上.

鉴于(b) 结构最稳定, 我们进一步考察氢在各种金属掺杂形成的结构(b) 表面上的分解和扩散行为. 在这里, 我们仅仅考虑Sc, V, Ti的掺杂情况. 我们把氢以分子形式和以原子形式稳定吸附在各掺杂表面的结构分别作为分解反应的初始态(IS) 和终态(FS). 如图5分别给出了H₂在Ti, V, Sc掺杂表面分解路径和分解势垒. 初始态的氢以分子形式稳定吸附在其中一个掺杂原子的上方, 平行于掺杂表面. 对于终态(FS), 分子形式吸附的氢分解后形成氢原子直接吸附在最邻近掺杂原子的附近. 对于Ti掺杂表面而言, 氢以原子形式吸附在Ti原子两侧的Fcc位置附近. 而在V掺杂表面, 两个氢原子分别吸附在V-Al桥位, H-V-H三原子的夹角大约为120°. 而Sc掺杂表面的氢原子吸附在掺杂原子两侧的Sc-Al桥位, 两个氢原子和单个Sc原子形成一条直线, 如图5中的(FS) 结构所示. 由图5可

知, 两个Ti, V, Sc原子掺杂的Al (111) 表面上H₂的分解势垒分别为0.48 eV, 0.34 eV, 0.56 eV. 比较氢分子在单个金属掺杂Al (111) 表面的分解势垒而言, 增加Al (111) 表面掺杂原子的个数, 氢在掺杂表面的分解势垒基本维持不变.

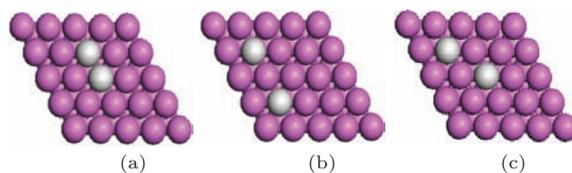


图4 Sc, V, Ti以两个原子掺杂在Al (111) 表面的(a), (b), (c) 三种形式

表2 Sc, V, Ti掺杂在Al (111) 面上的形成能

	Sc	V	Ti
$E(a)/\text{eV}$	-1.97	-2.87	-2.51
$E(b)/\text{eV}$	-2.23	-3.02	-2.77
$E(c)/\text{eV}$	-2.13	-3.00	-2.63

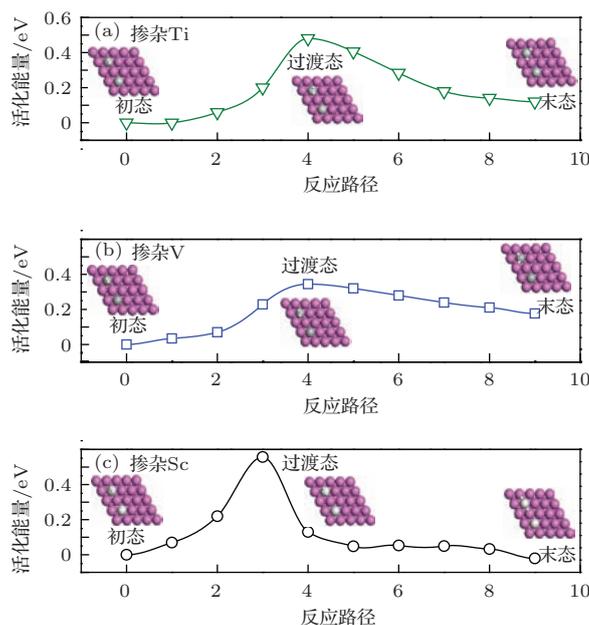


图5 H₂在2个Ti, V, Sc原子掺杂的Al (111) 表面的吸附分解的MEP(图中插图为氢吸附在掺杂结构表面的初态(IS), 过渡态(TS) 和末态(FS))

图6考察了氢原子在金属掺杂表面的扩散行为, 即离解后的氢原子由稳定的吸附位扩散至远离掺杂金属原子的次近邻Hcp (Al-Al-Al) 洞位, 如图6中的IS和FS结构所示. 而过渡态(TS) 结构中的氢原子大致位于TM原子近邻的Fcc洞位. 从图6可以得知, 氢原子由初始态(IS) 的位置扩散

到终态 (FS) 的位置, 需要克服的势垒分别为 0.67 eV(Ti), 0.62 eV(V), 0.56 eV(Sc). 比较单个原子掺杂表面的情况, 我们发现增加过渡金属掺杂原子个数对氢原子的扩散影响不大.

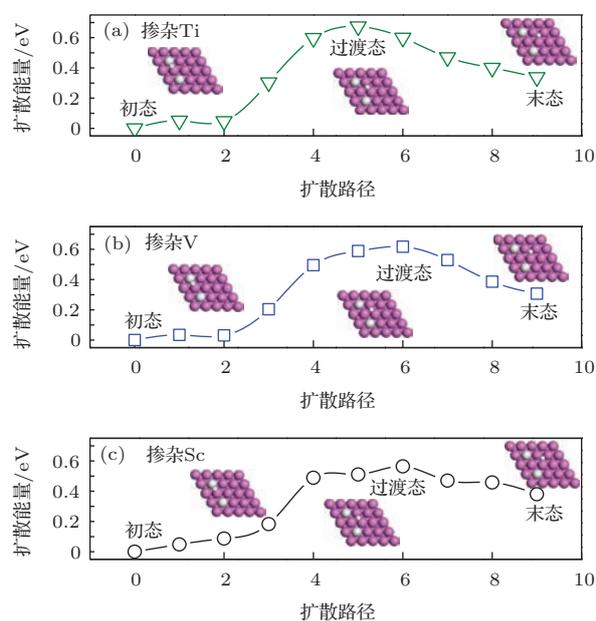


图6 H原子在Ti, V, Sc掺杂表面扩散路径

氢在两个相同金属原子掺杂表面的分解和扩散过程中表现出来的特点与其在一个过渡金属原子掺杂表面的催化特点非常类似. 究其原因是Ti, V, Sc在Al(111)表面不形成聚合, 即使增加Al表面的金属原子的数目, 掺杂原子还是选择以孤立的形态镶嵌在Al表面. 掺杂金属原子和氢原子之间的相互作用由单个TM原子单独体现. 所以通过在Al(111)最上层增加掺杂原子数量的方法对影响氢分子分解和氢原子扩散能垒的作用并不明显.

过渡金属掺杂Al(111)表面催化 H_2 反应过程中, H_2 的部分电子填充了过渡金属中空的d轨道, 这些填充d轨道的电子又反过来填充H原子轨道, 形成反键态, 这就削弱了H—H之间的作用, 即 H_2 以分子形式吸附在掺杂原子上, H—H键长变长. 而H原子吸附在表面时, Sc, V, Ti原子贡献电子给氢原子, 使得H原子与掺杂金属原子形成较强的相互作用, 这也导致氢原子在表面的扩散需要克服一定的能量势垒, 我们的研究表明, 尽管氢原子在过渡金属Sc, V, Ti掺杂的表面需要克服大约0.6 eV的扩散能量势垒, 但是氢原子是可以从过渡金属的作用位置扩散到表面其他位置的; 在一定条件下, 过渡金属掺杂表面的加氢反应是能够持续进

行的.

4 结 论

良好的加氢催化材料, 应能够有效的降低氢分子在材料表面的分解势垒, 促进氢的分解; 同时保证催化剂本身对分解得到的氢原子没有过强的束缚, 以方便材料的加氢反应的顺利进行. 本文中我们以第一性原理作为研究的基础理论, 使用VASP软件计算了Sc, V, Ti, Fe等有相似轨道结构和电子结构的过渡金属掺杂Al(111)表面 H_2 的吸附与分解, 以及分解后氢原子在掺杂表面的扩散. 计算结果表明: 1) Sc, V, Ti, Fe能够降低 H_2 在掺杂表面的分解活化能, 其中V, Fe掺杂的表面使得 H_2 分解的活化能降低到0.3 eV以下. 氢在Sc, Ti掺杂表面分解的活化能保持在0.5 eV附近. V掺杂的Al(111)表面H原子扩散的势垒在0.65 eV左右, 这与氢原子在Sc, Ti掺杂表面的扩散势垒相比并没有较大的差别. 从分解和扩散势垒整体上来考虑, V掺杂结构催化加氢的效果要明显优于Sc, Ti掺杂表面, 同时V掺杂表面能也体现出更优于其他过渡金属掺杂表面的催化加氢效果. 在Al表面掺杂V原子可较好地实现催化加氢. 2) 由于过渡金属在Al(111)表面掺杂时倾向于以孤立的原子形式存在于Al(111)表面, 所以掺杂表面催化氢的效果依旧体现的是单个掺杂原子对氢的作用效果, 这将能够缓解多个同种原子掺杂在一起时的催化中毒, 有利于催化材料的设计. 本文的研究结果将为设计催化加氢材料提供理论参考.

参考文献

- [1] Schlapbach L, Züttel A 2001 *Nature* **414** 353
- [2] Sun Q, Jena P, Wang Q, Marquez M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9741
- [3] Wu M, Wang Q, Sun Q, Jena P 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 6055
- [4] Yildirim T, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 175501
- [5] Yoon M, Yang S, Hicke C, Wang E, Geohegan D, Zhang Z 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206806
- [6] Mauron P, Gaboardi M, Remhof A, Bliersbach A, Sheptyakov D, Aramini M, Vlahopoulou G, Giglio F, Pontiroli D, Ricco M, Züttel A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 22598
- [7] Sano N, Taniguchi K, Tamon H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118**(7) 3402

- [8] Zhao Y C, Dai Z H, Sui P F, Zhang X L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 137301 (in Chinese) [赵银昌, 戴振宏, 隋鹏飞, 张晓玲 2013 物理学报 **62** 137301]
- [9] Orimo S, Nakamori Y, Eliseo J R, Züttel A, Jensen C M 2007 *Chem. Rev.* **107** 4111
- [10] Liu X, McGrady G S, Langmi H W, Jensen C M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 5032
- [11] Liu Y, Liang C, Zhou H, Gao M, Pan H, Wang Q 2011 *Chem. Commun.* **47** 1740
- [12] Zhang H, Xiao M Z, Zhang G Y, Lu G X, Zhu S L 2011 *Acta. Phys. Sin.* **60** 026103 (in Chinese) [张辉, 肖明珠, 张国英, 路广霞, 朱圣龙 2011 物理学报 **60** 026103]
- [13] Zhang H, Liu G L, Qi K Z, Zhang G Y, Xiao M Z, Zhu S L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 048601
- [14] Li R, Luo X L, Liang G M, Fu W S 2011 *Acta. Phys. Sin.* **60** 117105 (in Chinese) [李荣, 罗小玲, 梁国明, 付文升 2011 物理学报 **60** 117105]
- [15] Bhihi M, Lakhali M, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, Mounkachi O, Hlil E K 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097501
- [16] Lozano G A, Ranong C N, Bellostta von Colbe J M, Bormann R, Hapke J, Fieg G, Klassen T, Dornheim M 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 2825
- [17] Bogdanović B, Schwickardi M 1997 *J. Alloys. Compd.* **253** 1
- [18] Chaudhuri S, Graetz J, Ignatov A, Reilly J J, Muckerman J T 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 11404
- [19] Du A J, Smith S C, Lu G Q 2007 *Chem. Phys. Lett.* **80**
- [20] Chaudhuri S, Muckerman J T 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 6952
- [21] Wang J, Du Y, Kong Y, Xu H H, Jiang C, Ouyang Y F, Sun L X 2010 *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 609
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [24] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [25] Henkelman G, Jónsson H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7010
- [26] Mills G, Jónsson H, Schenter G K 1995 *Surf. Sci.* **324** 305
- [27] Anton D L 2003 *J. Alloys. Compd.* **356** 400
- [28] Marashdeh A, Versluis J W I, Valdés Á, Olsen R A, Løvvik O M, Kroes G J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117**(1) 3
- [29] Kubas G J 2001 *J. Organomet. Chem.* **635** 37
- [30] Kubas G J 2009 *J. Organomet. Chem.* **694** 2648
- [31] Zheng M M, Ren T Q, Chen G, Kawazoe Y 2014 *J. Phys. Chem. C* **118**(14) 7442
- [32] Peng Q, Chen G, Kang L, Mizuseki H, Kawazoe Y 2011 *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 12742
- [33] Spišák D, Hafner J 2005 *Surf. Sci.* **582** 69

The catalytic effect of transition metal doped Al (111) surfaces for hydrogen splitting*

Fan Li-Hua Cao Jue-Xian[†]

(Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 1 July 2014; revised manuscript received 19 September 2014)

Abstract

To investigate the catalytic activity of transition metals in hydrogenation process, the density-functional method has been performed to study the hydrogen interaction with metal-doped Al (111) surfaces. Results indicate that Al (111) surfaces doped with Sc, V, Fe, or Ti atom can effectively enhance hydrogenation reaction. H₂ dissociation barriers on Sc, V, Fe and Ti doped surfaces are 0.54 eV, 0.29 eV, 0.12 eV, and 0.51 eV respectively, while diffusion barrier for H atom away from the Sc, V, and Ti doped surfaces are 0.51 eV, 0.66 eV, and 0.57 eV correspondently. Especially, V doped Al (111) surface has shown an amazing catalytic hydrogenation performance for the lower activating energy and diffusion barrier. Moreover, the metal atoms tend to be uniformly distributed on the Al (111) surface. And increasing the number of doping metal atoms, the catalytic performance are similar to that of the isolated transition metal atom doped Al (111) surface. This research may provide a reference to study the metal activity of hydrogen reuptake for NaAlH₄.

Keywords: doped Al (111) surface, the first principle, catalytic hydrogenation, transition metal

PACS: 88.30.R-, 82.20.Wt, 82.45.Jn

DOI: [10.7498/aps.64.038801](https://doi.org/10.7498/aps.64.038801)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074212, 11204259, 11374252), and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-12-0722).

[†] Corresponding author. E-mail: jxcao@xtu.edu.cn