

$\text{Ba}_x\text{O}_y$  小团簇修饰 Ru(0001) 表面的结构稳定性和氮分子吸附性质

闫静 徐位云 郭辉 龚毓 宓一鸣 赵新新

Geometric stability and nitrogen adsorption properties of small  $\text{Ba}_x\text{O}_y$  cluster-modified Ru(0001) surface

Yan Jing Xu Wei-Yun Guo Hui Gong Yu Mi Yi-Ming Zhao Xin-Xin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 016802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.016802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

I掺杂金红石  $\text{TiO}_2$ (110)面的第一性原理研究

First-principles investigation of iodine doped rutile  $\text{TiO}_2$ (110) surface

物理学报.2014, 63(20): 207302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207302>

碳、氧、硫掺杂二维黑磷的第一性原理计算

First-principles calculations of phosphorene doped with carbon, oxygen and sulfur

物理学报.2014, 63(20): 207301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207301>

利用同步辐射光电子能谱技术测量  $\text{ZnO}/\text{PbTe}$  异质结的能带带阶

Band offsets of  $\text{ZnO}/\text{PbTe}$  heterostructure determined by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy

物理学报.2014, 63(16): 167301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167301>

Ru(0001) 表面  $\text{BaO}$  吸附层的原子结构和氮分子的吸附性质

Geometric structures and nitrogen adsorption properties of  $\text{BaO}$  adlayer on Ru(0001) surface

物理学报.2012, 61(13): 136802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136802>

氧原子在 Pt(111) 表面和次表层的吸附与扩散

Adsorption and diffusion of oxygen on Pt (111) surface and subsurface

物理学报.2012, 61(7): 076802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.076802>

# $\text{Ba}_x\text{O}_y$ 小团簇修饰 Ru(0001) 表面的结构稳定性和氮分子吸附性质\*

闫静<sup>1)2)</sup> 徐位云<sup>1)</sup> 郭辉<sup>3)</sup> 龚毓<sup>1)</sup> 宓一鸣<sup>1)</sup> 赵新新<sup>1)†</sup>

1)(上海工程技术大学基础教学学院, 上海 201620)

2)(上海工程技术大学化工学院, 上海 201620)

3)(上海工程技术大学汽车学院, 上海 201620)

(2014年7月21日收到; 2014年9月4日收到修改稿)

为了说明钡助剂的存在形式, 本文采用第一性原理方法研究了  $\text{Ba}_x\text{O}_y$  小团簇修饰 Ru(0001) 表面的结构稳定性和氮分子吸附性质。基于总能的热力学分析发现, 在实验条件下 ( $500\text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} < 10^{-3}$ ),  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇比  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}$  和  $\text{O}$  等团簇(原子)更加稳定。这证实含有金属性钡原子的团簇也是氧化钡助剂可能的工作状态。表面电荷差分密度说明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇的氧和钡原子与衬底的作用不同。不过  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇氧和钡原子附近的氮分子吸附行为相似,  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇增强了氮分子和衬底的相互作用。 $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇氧和钡原子附近的氮分子吸附能分别为 0.78 和 0.88 eV, 均大于清洁表面的 0.67 eV。氮分子间距和氮分子的拉伸振动频率都表明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇在一定程度上活化了吸附氮分子。 $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇氧和钡原子附近的 N—N 键长分别为 0.117 和 0.116 nm, 大于清洁表面的 0.114 nm。氧和钡原子附近氮分子的拉伸振动频率分别为  $1888$  和  $1985\text{ cm}^{-1}$ , 小于清洁表面的  $2193\text{ cm}^{-1}$ 。电荷差分密度的计算结果说明, 削弱作用主要来自于  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇中钡离子和氮分子间的静电作用。两者间的静电作用增加了氮分子  $\pi$  反键轨道的占据数, 促进了氮分子极化, 从而削弱氮分子键。

**关键词:** 钡助剂,  $\text{Ba}_x\text{O}_y$  团簇, Ru(0001) 表面, 氮分子吸附

**PACS:** 68.43.Fg, 73.20.At, 82.65.+r

**DOI:** 10.7498/aps.64.016802

## 1 引言

钌催化剂是第二代合成氨催化剂, 钡助剂可以提高钌催化剂反应活性约 2—3 个数量级。揭示钡助剂的存在形式和作用机理有助于理解催化剂的氨合成反应机理, 可以为实验工作者设计合适的催化剂组分或结构提升催化性能提供依据。

研究工作者对钡助剂的作用机理仍然存在许多不同的理解<sup>[1—6]</sup>。这可能是由钡助剂存在形式的多样性造成的。虽然氧化钡是主要工作状态, 不过金属钡的存在性一直有争议<sup>[1—6]</sup>。高分辨率透射电镜(HRTEM)和电子能量损失谱(EELS)实验表明, 在  $825\text{ K}$  和  $5.2 \times 10^2\text{ Pa}$  ( $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3:1$ ) 条件

下, 钡助剂以氧化物的形式( $\text{BaO}_x$ )存在于钌晶粒表面<sup>[1]</sup>。Zeng 等确认了这一结论<sup>[2]</sup>。而 X 射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS)实验显示, 在  $673\text{ K}$  下  $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$  的氢气并不足以还原  $\text{Ba}^{2+}$  离子,  $\text{BaO}$  是钡助剂的唯一工作状态<sup>[3]</sup>。Forni 等采用其他实验方法确认了这一结论。他们发现氢气的预处理并不会增加 Ba/Ru 催化剂的氧气消耗量<sup>[4,5]</sup>。Kowalczyk 等采用程序升温脱附质量谱(TPD-MS)方法计算氢气处理前后催化剂的耗氧量, 证实氢气可以将部分  $\text{Ba}^{2+}$  离子还原为金属, 从而说明金属钡也是钡助剂可能的工作状态<sup>[6]</sup>。

随着计算机性能的提高和理论计算方法的发展, 密度泛函理论计算方法被广泛应用于研究钌表面活性位置的原子结构和碱金属助剂的性

\* 上海市自然科学基金(批准号: 14ZR1418600) 和上海工程技术大学校基金(批准号: 2012gp43, cs1421001) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [bighunter@suse.edu.cn](mailto:bighunter@suse.edu.cn)

能<sup>[7–11]</sup>. 大部分的研究工作集中在Ru(0001)表面. Ru(0001)表面是钌晶体最稳定的低密勒指数表面之一, 也是钌催化剂与氧化钡助催化剂的主要接触面<sup>[12]</sup>. 我们小组采用密度泛函理论方法研究了多个金属表面吸附系统, 相应的结果与实验之间具有很好的一致性<sup>[13–15]</sup>. 本文采用密度泛函理论方法研究了 $\text{Ba}_x\text{O}_y$ 小团簇修饰Ru(0001)表面的结构稳定性和氮分子吸附性质. 研究结果证实氧化钡助剂的 $\text{Ba}^{2+}$ 离子在实验下能够被氢气部分还原成金属态, 含有金属态钡原子的氧化钡助剂对氮分子具有一定活化作用.

## 2 研究方法和计算参数

本文的计算过程采用了基于密度泛函理论的VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)代码<sup>[16,17]</sup>. 离子和价电子的相互作用势采用投影缀加波方法(PAW)<sup>[18]</sup>. 电子间的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof方法(PBE)计算<sup>[19]</sup>. 有效作用势和电子波函数以平面波为基矢展开. 收敛性计算表明, 展开电子波函数的平面波截止能取为400 eV, 可以保证计算结果的精度. 布里渊区内的不可约 $k$ 点由Monkhorst-Pack方案(MP)自动产生<sup>[20]</sup>. 电子自治计算的总能收敛判据为 $10^{-7}$  eV, 结构优化的Hellmann-Feynman原子力收敛判据为 $10^{-2}$  eV·nm<sup>-1</sup>. 优化大块钌晶体结构, 得到钌的晶格常数( $a = 0.273$  nm,  $c/a = 1.578$ ), 与实验值( $a = 0.270$  nm,  $c/a = 1.584$ )基本一致<sup>[21]</sup>. 表面采用周期型的片层模型模拟, 片层由4个原子层组成. 下面2个原子层固定, 提供金属钌体环境; 而其余2个原子层可以自由移动, 模拟表面弛豫. 片层间真空层的厚度取为1.4 nm, 保证片层间的相互作用力小于 $10^{-3}$  eV·nm<sup>-1</sup>. 由于电荷转移的存在, 表面计算引入了垂直表面方向的极化修正. Ru(0001)/ $\text{Ba}_x\text{O}_y$ 模型的表面原胞取为 $p(4 \times 4)$ , 布里渊区网格密度为 $2 \times 2 \times 1$ , Ru(0001)衬底由64个钌原子构成.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Ba}_x\text{O}_y$ 小团簇修饰Ru(0001)表面的原子结构

对于单原子吸附, Ru(0001)清洁表面(如图1(a)所示)有3个高对称的吸附位置, 分别是hcp

谷位、fcc谷位和顶位. hcp谷位的钡原子吸附能等于3.27 eV, 比fcc谷位的大0.04 eV. 而hcp和fcc谷位的氧原子吸附能分别等于6.08和5.64 eV. 因此hcp谷位是钡和氧原子在Ru(0001)表面的最稳定吸附位置, 这与低能电子衍射(LEED)实验得到的结论一致<sup>[22]</sup>. 氧和钡原子在Ru(0001)表面的最稳定吸附结构分别如图1(b)和(c)所示. 根据现有的实验结果, Ru/Ba催化剂在钡钌原子数比值为0.3时性能最优<sup>[3]</sup>. 若假定钌晶粒表面都由(0001)面组成, 氧化钡全部均匀分布于钌表面, 忽略边缘效应, 由此可以大致估算钌晶粒表面的钡原子覆盖度约为0.20—0.40 ML(Monolayer). 由于存在氧化钡体相<sup>[3]</sup>, 实际钡原子覆盖度应小于估算值. 研究覆盖度从1/16到1/2 ML的表面结构也说明, 氧化钡倾向于以低覆盖度的分散结构存在催化剂钌表面<sup>[15]</sup>. 这与HRTEM实验结果一致<sup>[1]</sup>. 在低覆盖度下, 氧化钡团簇的表面原子结构如图1(d)所示. 在此构型中, 氧原子位于一个 $p(1 \times 1)$ 结构的hcp谷位, 而钡原子则位于同一 $p(1 \times 1)$ 结构fcc位置附近, Ba-O间距约为2.51 Å.

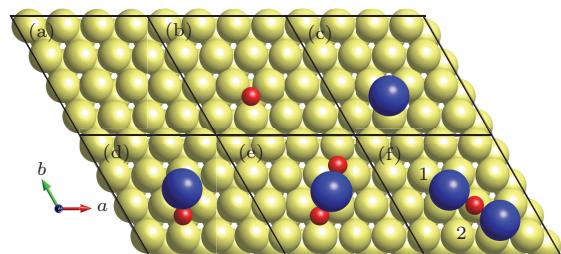


图1  $\text{Ba}_x\text{O}_y$ 小团簇修饰Ru(0001)表面的原子结构俯视图 (a) 清洁表面; (b) 氧原子修饰表面; (c) 钡原子修饰表面; (d)  $\text{BaO}$ 团簇修饰表面; (e)  $\text{BaO}_2$ 团簇修饰表面; (f)  $\text{Ba}_2\text{O}$ 团簇修饰表面(黄色, 蓝色和红色小球分别表示Ru, Ba和O原子)

在氧化钡团簇结构的基础上, 我们考虑了非化学配比的 $\text{BaO}_2$ 和 $\text{Ba}_2\text{O}$ 团簇在Ru(001)表面的原子结构. 为了确定表面 $\text{BaO}_2$ 团簇在表面的原子结构, 从Ru(0001)/BaO结构出发, 将氧原子放置在表面BaO团簇附近的hcp和fcc位置, 弛豫后得到的最稳定Ru(0001)/ $\text{BaO}_2$ 结构如图1(e)所示. 在此结构中, 两个氧原子分别位于Ru(0001)表面的fcc和hcp位置. 钡原子则位于2个氧原子的桥位和2个钌原子的桥位. 钡原子到fcc和hcp氧原子的间距分别为2.49和2.57 Å. 表面 $\text{Ba}_2\text{O}$ 团簇的结构也根据类似的方法得到, 将钡原子置于Ru(0001)/BaO表面BaO团簇附近的hcp, fcc和top位, 得到最稳定的结构如图1(f)所示. 在

Ru(0001)/Ba<sub>2</sub>O 表面结构中, 氧原子位于 top 位置, 2个钡原子分别位于氧原子的两侧, 几乎位于桥位. 氧原子到最近邻钌原子的间距约为 2.07 Å, 到邻近钡原子的间距约为 2.38 Å. BaO, Ba<sub>2</sub>O 和 BaO<sub>2</sub> 团簇平摊在表面上, 氧和钡原子都倾向于钉衬底成键. 团簇内原子间的相互作用也影响了钡和氧原子的位置.

### 3.2 修饰表面的热力学稳定性

为了比较不同团簇修饰表面的热力学稳定性, 我们计算了团簇修饰造成的表面自由能变化. 在计算过程中, 忽略声子和压强对表面自由能的贡献. 若修饰表面和氧化钡体相以及反应环境处于热力学平衡状态, 则修饰表面的原子化学势和氧化钡体相以及反应环境中的原子化学势相等. 因此修饰作用导致的表面自由能变化可表示为

$$\Delta\gamma = \frac{1}{A} [E_{\text{mod}} - E_{\text{clean}} - N_{\text{Ba}}\mu_{\text{BaO}}^{\text{bulk}} - (N_{\text{O}} - N_{\text{Ba}})\mu_{\text{O}}], \quad (1)$$

其中  $A$  是 slab 模型一侧表面的面积,  $E_{\text{clean}}$  和  $E_{\text{mod}}$  分别是清洁和修饰表面 slab 模型的总能,  $N_{\text{Ba}}$  和  $N_{\text{O}}$  是修饰表面的钡和氧原子数,  $\mu_{\text{BaO}}^{\text{bulk}}$  为大块固体每个 BaO 的总能,  $\mu_{\text{O}}$  是由反应条件决定的氧原子化学势.

为了确定氧原子化学势的取值范围, 我们考虑了实际的氨合成反应条件. 氨合成反应气体的氮气和氢气摩尔比约为 1:3. 反应气体也会存在一定量的水蒸汽<sup>[6]</sup>. 在热力学平衡态下, 气体内的氧原子化学势由氢气和水蒸汽的化学势决定 ( $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2}$ ). 如果把两者视为理想气体, 氧原子的化学势可以按照如下公式计算<sup>[23]</sup>:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}} &= (E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}_2} - E_{\text{O}}) - kT \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2}} \right\} \\ &+ kT \left\{ \ln \frac{(2\pi k)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}}{Ik\hbar} \sqrt{T} \right\} \\ &+ kT \left\{ \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\text{H}_2}/kT}) \right. \\ &- \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\text{H}_2\text{O}}^1/kT}) - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\text{H}_2\text{O}}^2/kT}) \\ &\left. - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\text{H}_2\text{O}}^3/kT}) \right\} + kT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}, \quad (2) \end{aligned}$$

其中第 1 项是结合能的贡献,  $E_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $E_{\text{H}_2}$  和  $E_{\text{O}}$  分别是孤立水分子, 氢气分子和氧原子的总能; 第 2 项是平动能的贡献,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温

度,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  和  $m_{\text{H}_2}$  分别是水分子和氢气分子的质量; 第 3 项转动动能的贡献,  $I_x$ ,  $I_y$  和  $I_z$  是水分子主轴沿分子高对称方向的转动惯量,  $I$  是氢气分子过重心垂直分子键的转动惯量; 第 4 项振动能的贡献,  $\omega_i$  ( $i = \text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ) 是氢气和水分子的拉伸振动频率; 最后 1 项是压强的贡献. 第 1 项根据自旋极化的孤立分子(原子)的总能计算; 第 2 和第 3 项根据分子的几何结构和分子量计算; 第 4 项根据氢气分子和水分子的振动频率得到. 根据上述公式, 假设在氨合成气体中水蒸气和氢气的压强比  $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$  区间取为  $[10^{-24}, 10^0]$ , 反应温度区间取为  $[500, 900]$  K, 计算可得氧原子化学势区间为  $[-10.5, -6.0]$  eV.

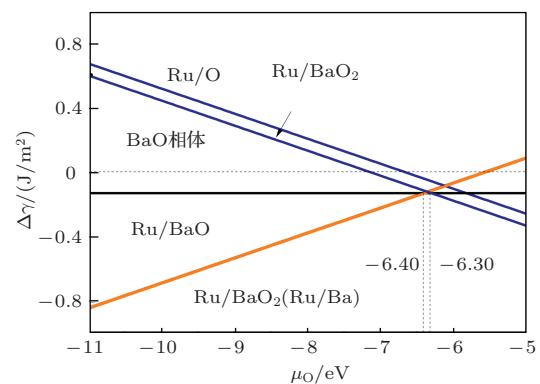


图 2 Ba<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 小团簇修饰引起的 Ru(0001) 表面自由能变化

在此化学势区间内, 团簇修饰造成的表面自由能变化, 如图 2 所示. 团簇修饰表面的稳定性和氧原子化学势有关, 即助剂团簇的钡和氧原子个数比与实验条件有关. 表面自由能变化的最小值都小于零, 说明团簇修饰表面比 BaO 体相, 以及清洁 Ru(0001) 表面更稳定. 即在工作条件下, 钡助剂倾向分布在钌催化剂表面. 如果氧原子化学势大于  $-6.30$  eV, BaO<sub>2</sub> 修饰表面比其他表面更加稳定. Ru(0001)/BaO<sub>2</sub> 表面自由能变化略小于 Ru(0001)/O 表面的, 这说明在此条件下多余的氧原子倾向存在于 BaO 团簇附近. 由于氧原子在 Ru(0001) 表面以阴离子的形式存在, 带负电, 和 BaO 团簇的金属阳离子存在一定的静电吸引作用. 氧离子靠近 BaO 团簇形成 BaO<sub>2</sub> 团簇可以在很大程度上降低表面结构的静电能. 若氧原子化学势小于  $-6.40$  eV, 团簇的钡原子比重较大. Ba<sub>2</sub>O 团簇和钡原子修饰导致的表面自由能变化非常接近. 化学配比 BaO 团簇只能在化学式区间  $[-6.40, -6.30]$  内稳定存在. 根据这一结果, 如果能够将反应气体中水蒸汽的含量控制在 1% 以下, 则氧原子化学势

将小于  $-6.4$  eV, 那么氧化钡助剂的部分钡原子被还原成金属态.

### 3.3 $\text{Ba}_2\text{O}$ 团簇修饰表面的相互作用

为了说明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇和钌衬底间的相互作用, 我们计算了  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇中钡和氧原子的投影电子态密度(PDOS), 如图 3(a) 所示. 由 PDOS 可得, 氧原子轨道的电子态密度大部分都分布在费米能级以下. 这说明团簇中的氧原子基本以  $\text{O}^{2-}$  离子的形式存在. 钡原子的 PDOS 在费米能级以下除了氧和钌原子态的尾巴以外, 并没有明显的属于自己原子轨道的占据态. 因此钡原子基本上以  $\text{Ba}^{2+}$  离子的形式存在. 如果假定钡原子提供 2 个价电子, 氧原子吸收近 2 个电子, 那么在  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇附近应分布有一定量的近自由电子.

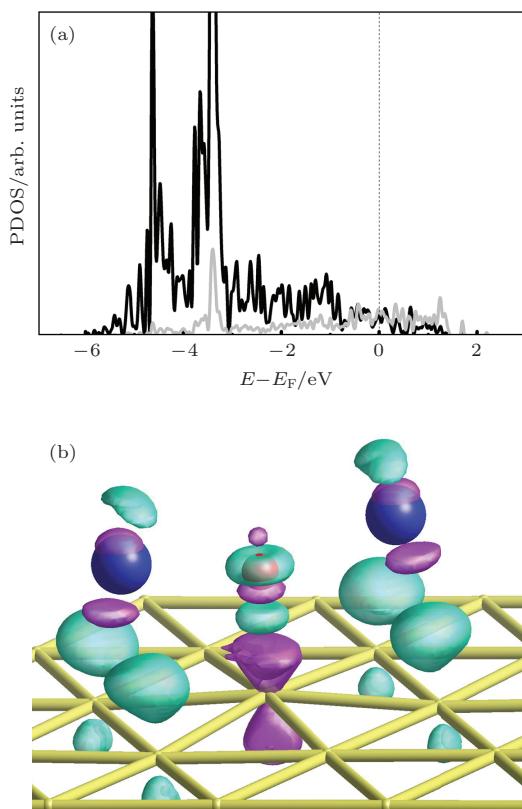


图 3  $\text{Ru}(0001)/\text{Ba}_2\text{O}$  表面的电子结构 (a) 钡(灰色实线)和氧原子(黑色实线)的投影电子态密度(PDOS); (b) 团簇修饰导致的电荷差分密度. 蓝色(紫色)等密度面内的区域得到(失去)电子

为了说明这些电子的分布情况, 我们计算了电荷差分密度, 相应的计算公式为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Ru}(0001)/\text{Ba}_2\text{O}} - \rho_{\text{Ru}(0001)} - \rho_{\text{Ba}_2\text{O}}, \quad (3)$$

其中  $\rho_{\text{Ru}(0001)/\text{Ba}_2\text{O}}$ ,  $\rho_{\text{Ru}(0001)}$  和  $\rho_{\text{Ba}_2\text{O}}$  分别是覆盖表面, 清洁表面和孤立  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇的电子密度, 相

应的电荷差分密度如图 3(b) 所示. 我们发现得电子区域主要分布在钌和钡原子之间.  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇的不同原子和衬底钌原子存在不同的相互作用. 氧原子从底下钌原子获得电子. 钌和氧之间的区域得电子, 这表明存在  $\text{Ru}-\text{O}$  键. 而钡原子的电子则向钡和紧邻钌原子之间的区域转移, 这说明钡原子和紧邻钌原子形成了金属键. 钌原子得失电子的区域性质都非常接近于  $\text{d}_{z^2}$  轨道分布. 这说明衬底钌原子主要通过  $\text{d}_{z^2}$  轨道和团簇作用.

### 3.4 $\text{Ba}_2\text{O}$ 团簇修饰表面的氮分子吸附性质

氮分子解离反应是氨合成反应的速率决定步骤<sup>[24]</sup>. 吸附氮分子是解离反应的初始状态. 氮分子倾向垂直吸附于  $\text{Ru}(0001)$  表面顶位<sup>[14,15]</sup>. 我们之前曾研究了氮分子在  $\text{Ru}(0001)$  表面  $\text{BaO}$  团簇周围的吸附行为. 氮分子在钡原子附近比氧原子附近的顶位更稳定. 钡原子附近的顶位吸附能约为 0.87 eV, 大于氧原子附近顶位的吸附能 (0.19 eV). 吸附性质的差别主要来自于钡氧离子不同的化学性质<sup>[15]</sup>.

表 1  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇修饰  $\text{Ru}(0001)$  表面的氮分子吸附性质<sup>a</sup>

Sites	$E_a/\text{eV}$	$d_{\text{Ru-N}}/\text{nm}$	$d_{\text{N-N}}/\text{nm}$	$\nu_{\text{N-N}}/\text{cm}^{-1}$
Close Ba(1)	0.78	0.190	0.116	1985
Close O (2)	0.88	0.187	0.117	1888
Clean	0.67	0.197	0.114	2193

a)  $E_a$  是氮分子吸附能.  $d_{\text{N-N}}$  和  $d_{\text{Ru-N}}$  分别是 N-N 和 N-Ru 间距.  $\nu_{\text{N-N}}$  是氮分子的拉伸振动频率.

为了说明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇对氮分子吸附行为的影响, 我们考虑了  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇钡和氧原子附近的 2 种吸附情况, 相应的吸附位置在图 1(f) 分别用 “1” 和 “2” 表示. 氮分子的吸附性质如表 1 所示. 不同于  $\text{BaO}$  团簇附近的吸附行为,  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇氧和钡原子附近的氮分子吸附能分别为 0.88 和 0.78 eV, 两者都大于清洁表面的氮分子吸附能 (0.67 eV). 氮原子和紧邻钌原子的间距, 在氧和钡原子附近分别为 0.187 和 0.190 nm, 小于清洁表面的 0.197 nm. 这说明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇略微增强了氮分子和衬底间的相互作用. 氮分子和衬底的作用越强, 氮分子键越弱.  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇氧和钡原子附近的 N—N 键长分别为 0.117 和 0.116 nm, 大于清洁表面的 0.114 nm. 氮分子 N—N 拉伸振动频率也表明了这一点. 氧和钡原子附近氮分子的拉伸振动频率分别为 1888

和  $1985 \text{ cm}^{-1}$ , 小于清洁表面的  $2193 \text{ cm}^{-1}$ .  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇修饰  $\text{Ru}(0001)$  表面的氮分子吸附性质表明,  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇可以增强氮分子和衬底的相互作用, 削弱氮分子键.

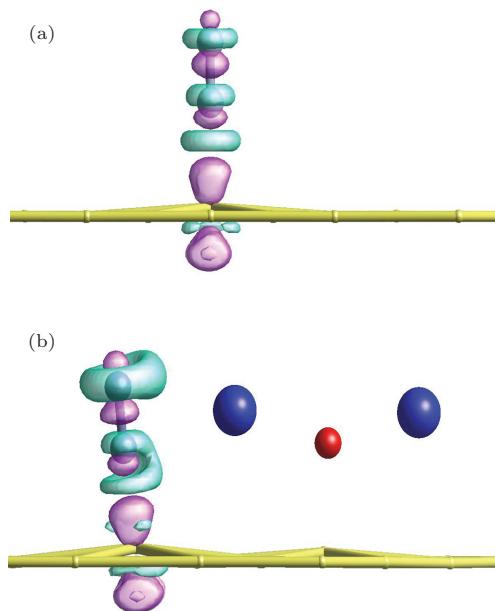


图 4 吸附氮分子引起的电荷差分密度 (a)  $\text{Ru}(0001)$  表面; (b)  $\text{Ru}(0001)/\text{Ba}_2\text{O}$  表面 (蓝色(紫色)等密度面内的区域得到(失去)电子)

为了进一步说明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇对氮分子活化作用, 我们计算了氮分子吸附引起的表面电荷差分密度, 相应的计算公式为

$$\Delta\rho' = \rho_{\text{sub-N}_2} - \rho_{\text{sub}} - \rho_{\text{N}_2}, \quad (4)$$

其中  $\rho_{\text{sub-N}_2}$ ,  $\rho_{\text{sub}}$  和  $\rho_{\text{N}_2}$  分别是吸附表面, 衬底和孤立氮分子的电荷密度分布. 由于  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇修饰表面靠近钡和氧原子的吸附性质相近, 在此我们只给出了氮分子位于靠近钡原子附近的电荷差分密度, 如图 4(b) 所示. 为了便于比较, 我们也给出了清洁表面氮分子吸附引起的电荷差分密度, 如图 4(a) 所示. 根据分子轨道理论, 若氮分子键沿  $z$  方向, 则存在 1 个由氮原子  $p_z$  轨道形成的  $\sigma$  成键, 以及 2 个由  $p_x$  和  $p_y$  轨道形成的  $\pi$  成键. 3 个成键轨道全占据, 3 个反键轨道全空形成  $\text{N}-\text{N}$  三键. 在清洁  $\text{Ru}(0001)$  表面, 氮分子  $\sigma$  成键区域和钉原子的  $d_{z2}$  轨道区域失去电子, 而钉和氮原子间的区域得电子. 这表明钉原子  $d_{z2}$  轨道和氮分子  $\sigma$  轨道相互作用, 形成  $\text{Ru}-\text{N}$  键. 另外氮分子  $\pi$  键区域电子密度增加, 说明氮分子  $\pi$  反键轨道的电子占据数增加. 即在清洁表面, 通过形成  $\text{Ru}-\text{N}$  键和增加  $\pi$  反键轨道的电子占据数, 削弱氮分子键. 在  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇修

饰表面, 氮分子吸附引起的电荷转移主要集中在氮分子周围. 图 3(b) 中得电子区域 (Ba 和 Ru 之间) 没有失去电子, 说明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇周围的电子没有向氮分子轨道转移. 相比于清洁表面, 氮分子  $\pi$  轨道区域体积增加, 说明  $\pi$  反键占据数进一步增加. 由于钡离子的静电作用,  $\pi$  反键轨道的电子向钡离子靠近. 由于上侧的氮原子更靠近钡离子,  $\pi$  反键轨道的电子分布也更大. 这说明团簇中钡离子的静电作用加剧了氮分子的极化. 总体而言,  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇通过静电作用影响了氮分子  $\pi$  键的占据数和电子分布, 从而进一步削弱了  $\text{N}-\text{N}$  键.

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了  $\text{Ba}_x\text{O}_y$  小团簇修饰  $\text{Ru}(0001)$  表面的结构稳定性和氮分子吸附性质. 基于总能的热力学分析发现, 在实验条件下,  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇比  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}$  和  $\text{O}$  等团簇(原子)更加稳定. 这说明  $\text{BaO}$  助剂的钡离子可以被氨合成气体的氢气部分还原, 形成金属性的钡原子.  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇的钡和氧原子与衬底存在不同类型的相互作用. 氧原子从钉原子  $d_{z2}$  轨道获得电子, 形成一定强度的  $\text{Ru}-\text{O}$  键, 而钡原子则将一部分电子转移到钉原子  $d_{z2}$  轨道, 形成一定强度的  $\text{Ru}-\text{Ba}$  金属键. 虽然团簇的不同原子具有不同的化学性质, 不过靠近钡和氧原子顶位的氮分子吸附性质相似, 相应的氮分子吸附能分别为 0.78 和 0.88 eV. 两者都大于清洁表面的氮分子吸附能 ( $\sim 0.67 \text{ eV}$ ). 氮分子间距和氮分子的拉伸振动频率都表明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇在一定程度上活化了吸附氮分子.  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇氧和钡原子附近的  $\text{N}-\text{N}$  键长分别为 0.117 和 0.116 nm, 大于清洁表面的 0.114 nm. 相应的氮分子拉伸振动频率则分别为 1888 和 1985  $\text{cm}^{-1}$ , 小于清洁表面的  $2193 \text{ cm}^{-1}$ . 基于电荷差分密度的分析表明, 由于钡离子的静电吸引作用, 氮分子  $\pi$  轨道得电子区域体积增加, 且在高位氮原子上分布更大. 这说明  $\text{Ba}_2\text{O}$  团簇通过静电作用影响了氮分子  $\pi$  键的占据数和电子分布, 从而进一步削弱了氮分子键.

## 参考文献

- [1] Hansen T W, Wagner J B, Hansen P L, Dahl S, Topsoe H, Jacobsen C J H 2001 *Science* **294** 1508
- [2] Zeng H S, Inazu K, Aika K 2002 *J. Catal.* **211** 33

- [3] Guraya M, Sprenger S, Rarog-Pilecka W, Szmigiel D, Kowalczyk Z, Muhler M 2004 *Appl. Surf. Sci.* **238** 77
- [4] Rossetti I, Pernicone N, Forni L 2001 *App. Cata. a-Gen.* **208** 271
- [5] Rossetti I, Mangiarini F, Forni L 2007 *App. Cata. a-Gen.* **323** 219
- [6] Kowalczyk Z, Kruckowski M, Rarog-Pilecka W, Szmigiel D, Zielinski J 2003 *App. Cata. a-Gen.* **248** 67
- [7] Mortensen J J, Morikawa Y, Hammer B, Norskov J K 1997 *J. Catal.* **169** 85
- [8] Morgan G A, Sorescu D C, Kim Y K, Yates J T 2007 *Surf. Sci.* **601** 3533
- [9] Honkala K, Hellman A, Remediakis I N, Logadottir A, Carlsson A, Dahl S, Christensen C H, Norskov J K 2005 *Science* **307** 555
- [10] Hellman A, Honkala K, Remediakis I N, Logadottir A, Carlsson A, Dahl S, Christensen C H, Norskov J K 2009 *Surf. Sci.* **603** 1731
- [11] Szmigiel D, Bielawa H, Kurtz M, Hinrichsen O, Muhler M, Rarog W, Jodzis S, Kowalczyk Z, Znak L, Zielinski J 2002 *J. Catal.* **205** 205
- [12] Truszkiewicz E, Rarog-Pilecka W, Schmidt-Szatowski K, Jodzis S, Wilczkowska E, Lomot D, Kaszkur Z, Karpinski Z, Kowalczyk Z 2009 *J. Catal.* **265** 181
- [13] Zhao X X, Tao X M, Chen W B, Cai J Q, Tan M Q 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 5849 (in Chinese) [赵新新, 陶向明, 陈文斌, 蔡建秋, 谭明秋 2005 物理学报 **54** 5849]
- [14] Zhao X X, Tao X M, Mi Y M, Wu J B, Wang L L, Tan M Q 2011 *Acta. Chim. Sin.* **69** 2201 (in Chinese) [赵新新, 陶向明, 宓一鸣, 吴建宝, 汪丽莉, 谭明秋 2011 化学学报 **69** 2201]
- [15] Zhao X X, Tao X M, Mi Y M, Ji X, Wang L L, Wu J B, Tan M Q 2012 *Acta Phy. Sin.* **61** 136802 (in Chinese) [赵新新, 陶向明, 宓一鸣, 季鑫, 汪丽莉, 吴建宝, 谭明秋 2012 物理学报 **61** 136802]
- [16] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [17] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [21] Kittel C 1976 *Introduction to solid state physics* (7th ed.) (New York: John Wiley and Sons) p23
- [22] Kim Y D, Seitsonen A P, Over H 2000 *Surf. Sci.* **465** 1
- [23] Atkins P, Julio de P 2005 *Physical Chemistry* (7th ed.) (Oxford: Oxford University Press) p628
- [24] Aika K 1986 *Angew. Chem. Int. Edit.* **25** 558

# Geometric stability and nitrogen adsorption properties of small $\text{Ba}_x\text{O}_y$ cluster-modified Ru(0001) surface\*

Yan Jing<sup>1)2)</sup> Xu Wei-Yun<sup>1)</sup> Guo Hui<sup>3)</sup> Gong Yu<sup>1)</sup> Mi Yi-Ming<sup>1)</sup> Zhao Xin-Xin<sup>1)†</sup>

1) (School of Fundamental Studies, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

2) (College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

3) (Automotive Engineering College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

(Received 21 July 2014; revised manuscript received 4 September 2014)

## Abstract

Barium promoter is widely used in the secondary ammonia synthesis catalysis, which could greatly improve the performance of a catalyst. Although barium oxide is confirmed as the main component of barium promoter, the existence of metallic barium has been argued. In order to theoretically clarify this issue, the first principles calculations have been performed to study the geometric stability and the nitrogen adsorption properties of small  $\text{Ba}_x\text{O}_y$  cluster-modified Ru(0001) surface. It is found that  $\text{Ba}_2\text{O}$  cluster is more stable than other small clusters or atoms ( $\text{BaO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}$  and  $\text{O}$ ) on the Ru(0001) surface under the condition that the pressure rate of  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  is below 1%. This implies that  $\text{BaO}$  promoter could be partially reduced by hydrogen gas in the experiment. According to the results of the projected density of states and charge difference induced by modification of cluster, the  $\text{O}$  atom in  $\text{Ba}_2\text{O}$  cluster gains electrons from  $d_{z2}$  orbit of the underlying Ru atom, and forms O—Ru bonds; while  $\text{Ba}$  atom in  $\text{Ba}_2\text{O}$  clusters transfers electrons to the nearest Ru atoms and forms Ba-Ru metallic bonds. As the adsorption of nitrogen is an initial reactant in ammonia synthesis, we also study the nitrogen adsorption properties near the  $\text{Ba}_2\text{O}$  cluster. Compared with the different chemical properties of  $\text{O}$  and  $\text{Ba}$  atoms, the adsorption properties of nitrogen molecules on the sites close to  $\text{O}$  and  $\text{Ba}$  atoms are similar. The nitrogen adsorption energies at the corresponding sites are calculated to be 0.88 and 0.78 eV, respectively. The bond lengths of nitrogen molecules are about 0.187 nm near  $\text{O}$  atom, and 0.190 nm near  $\text{Ba}$  atom, both of which are shorter than those on a clean surface (~0.197 nm). And the stretching vibrational frequency of a nitrogen molecule is calculated to be  $1888\text{ cm}^{-1}$  near the  $\text{O}$  atom,  $1985\text{ cm}^{-1}$  near the  $\text{Ba}$  atom, both of which are also less than those on a clean surface (~ $2193\text{ cm}^{-1}$ ). This suggests that  $\text{Ba}_2\text{O}$  cluster may weaken the bond strength of nitrogen molecules. According to the charge difference induced by nitrogen adsorption, the electrostatic interactions of  $\text{Ba}_2\text{O}$  clusters increase the occupation of  $\pi$  antibonding orbital and the electric polarization of the nitrogen molecule, and thus weaken the N—N bond.

**Keywords:** barium promoter,  $\text{Ba}_x\text{O}_y$  clusters, Ru(0001) surface, nitrogen adsorption

**PACS:** 68.43.Fg, 73.20.At, 82.65.+r

**DOI:** 10.7498/aps.64.016802

\* Project Supported by the Shanghai Natural Science Foundation, China (Grant No. 14ZR1418600), and the Subjects Construction Program of Shanghai University of Engineering Science, China (Grant Nos. 2012gp43, cs1421001).

† Corresponding author. E-mail: bighunter@suse.edu.cn