



NH₃在TaC(0001)表面吸附和解离的第一性原理研究

李小林 袁坤 何嘉乐 刘洪峰 张建波 周阳

First principle study of adsorption and desorption behaviors of NH₃ molecule on the TaC (0001) surface

Li Xiao-Lin Yuan Kun He Jia-Le Liu Hong-Feng Zhang Jian-Bo Zhou Yang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 71, 017103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20210400

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210400>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

NH₃ 在 TaC(0001) 表面吸附和解离的第一性原理研究*

李小林¹⁾²⁾ 袁坤¹⁾ 何嘉乐¹⁾ 刘洪峰¹⁾ 张建波¹⁾²⁾ 周阳^{1)2)†}

1) (江西理工大学, 材料冶金化学学部, 赣州 341000)

2) (江西理工大学, 工程研究院, 赣州 341000)

(2021 年 3 月 2 日收到; 2021 年 9 月 24 日收到修改稿)

采用自旋极化密度泛函理论 (DFT) 并结合周期平板模型的方法, 研究了 NH₃ 在 TaC 表面的吸附和分解反应机理. 表面能计算结果显示, 以 Ta 为终止的 TaC(0001) 面为最稳定的表面; NH₃ 分子通过其孤对电子优先吸附在顶位 top 位, 而 NH₂ 和 H 最稳定吸附位置为三重 hcp 位, NH 和 N 吸附在三重 fcc 位. 过渡态结果表明氮原子的复合反应脱附为整个反应的限速步骤. 电子结构计算结果表明, NH₃ 分子及其片段通过其 N 原子的 2p_z 轨道与底物 Ta 的 5d_{z²} 轨道混合吸附于表面. 随着脱氢反应的进行, 电荷转移现象变得逐渐明显, 吸附质和底物之间的电荷转移在加速 NH₃ 脱氢催化过程中发挥重要作用.

关键词: 密度泛函理论, NH₃, TaC, 吸附

PACS: 71.15.Mb, 68.43.Bc, 68.35.B-, 88.30.M-

DOI: 10.7498/aps.71.20210400

1 引言

氨气 (NH₃) 催化分解制氢技术是指在固体催化剂的作用下将 NH₃ 转化为清洁燃料氢气. 这项技术不仅可以消除氨气的大气污染, 而且提供了一种解决质子交换膜燃料电池电极中毒的有效途径. 鉴于氨气分解制氢在燃料电池领域潜在的应用价值, 近年来氨气在金属^[1]、合金^[2,3] 和金属氮化物^[4] 等表面吸附和催化分解引起人们广泛关注. 其中金属 Ru 和 Ir 对氨气脱氢分解反应具有最高的催化活性, 但是由于贵金属成本高、资源稀缺, 难以大规模开发利用. 因此, 开发廉价且高效的氨分解催化剂具有重要的科学意义和实际应用价值.

过渡金属碳化物具有和 Pt 相似的 d 带电子密度态, 作为一种潜在的能够替代贵金属氨分解催化材料而被广泛研究. 目前文献报道了 NH₃ 在

WC^[5,6]、VC^[7] 和 MoC^[8] 等催化剂表面吸附分解的实验研究, 然而关于氨气在金属碳化物表面上吸附与分解的理论研究还未有报道. 在相关文献查询中发现具有多孔结构的 TaC 对氨分解反应的催化活性远远超过商业 Pt/C 催化剂^[9,10], 然而 NH₃ 在 TaC 表面上吸附的电子结构本质和催化分解机理尚不清楚. 本文采用密度泛函理论 (DFT) 方法研究 NH₃ 在 TaC(0001) 面上的吸附位点和几何结构, 并从电子结构层次上对吸附成因进行分析, 计算脱氢分解各基元反应的过渡态与活化能, 并找出脱氢反应的电子结构本质, 为进一步开发高性能的氨气分解 TaC 催化剂提供理论基础.

2 计算模型和方法

本文所有计算均采用基于密度泛函理论的商业 VASP 软件进行. 采用了具有广义梯度近似

* 国家自然科学基金 (批准号: 21865012) 和江西理工大学清江青年英才支持计划资助.

† 通信作者. E-mail: yangzhou1998@126.com

(GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE) 泛函来描述核与电子之间的相互作用^[11]. 单电子波函数采用平面波基组展开, 截断能为 400 eV, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方案划分 K 点网格, 其中 K 点网格密度取为 $5 \times 5 \times 1$. 在结构优化过程中, 力和能量的收敛准则分别设定为 0.02 eV/Å (1 Å = 0.1 nm) 和 10^{-5} eV. 计算模型采用具有 7 个原子层和垂直于平板 15 Å 真空层的 (3×3) 超晶胞模型模拟 TaC(0001) 表面, 其中按照表面层原子种类可分为以碳为终止 (C-TaC) 和以 Ta 为终止 (Ta-TaC) 的结构模型. 在构建优化过程中底部 5 个原子层的原子坐标是固定的, 而顶层表面原子随吸附物分子共同弛豫.

首先计算体相 TaC 和气相 NH_3 分子的性质, 计算得到六角晶系结构 TaC 的晶格参数值为 3.12 Å 和 2.74 Å. 对于 NH_3 分子, 在尺寸为 $15 \text{ Å} \times 15 \text{ Å} \times 15 \text{ Å}$ 的大单元格中计算得到的键长 $r(\text{N-H}) = 1.021 \text{ Å}$, 键角 $\theta(\text{H-N-H}) = 106.6^\circ$. 这与文献报道的实验值 1.017^[12], 107.8^[12] 基本一致.

本文吸附能的计算公式为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{all}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbate}},$$

其中 E_{all} , E_{surface} 和 $E_{\text{adsorbate}}$ 分别代表吸附体系的总能量、清洁表面能量和吸附分子的能量. 如果吸附能为正值, 那么吸附为吸热过程, 吸附不是自发进行的; 反之吸附过程为放热, 反应可以自发进行, 且吸附能的绝对值越大, 吸附体系越稳定, 吸附越容易发生. 本论文中所有能量进行了零点自由能校正.

为了绘制最小能量路径并定位过渡态, 使用 CI-NEB 和 dimer 相结合方法寻找化学反应的过渡态. 每步脱氢反应的活化能和反应热分别为

$$E_a = E_{\text{ts}} - E_{\text{is}},$$

$$\Delta H = E_{\text{fs}} - E_{\text{is}},$$

其中 E_{is} , E_{ts} 和 E_{fs} 分别表示反应物、过渡态和产物的总能量.

3 结果与讨论

3.1 表面能的计算

根据非化学计量比表面的表面自由能定义, 计算 TaC 表面的表面能^[13]

$$\sigma = \frac{1}{2A} [E_{\text{slab}} - N_{\text{Ta}}\mu_{\text{TaC}}(\text{bulk}) + (N_{\text{Ta}} - N_{\text{C}})\mu_{\text{C}}],$$

其中 A 表示 TaC 模型的表面积; E_{slab} 表示板层模型优化后的能量值; N_{Ta} , N_{C} 分别表示模型中钽原子和碳原子个数; $\mu_{\text{TaC}}(\text{bulk})$ 表示体相 TaC 的化学势; μ_{C} 表示碳的表面相化学势. 图 1 展示了 Ta-TaC 和 C-TaC 的表面能与化学势之间关系. 从图 1 可以看出, 在整个能量范围内 Ta-TaC 表面能始终低于 C-TaC 表面能, 这说明以钽为终止的 TaC (0001) 表面更稳定.

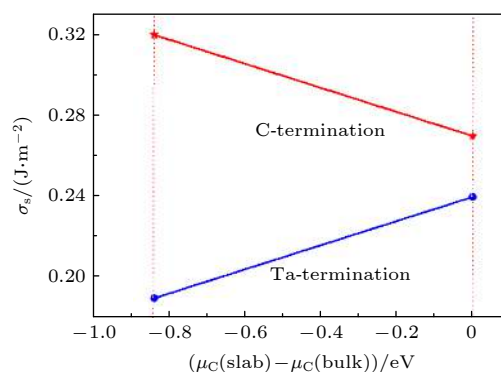


图 1 TaC(0001) 的表面能 (σ_s) 与化学势之间的关系
Fig. 1. Relationships between surface energies of two TaC (0001) surfaces and chemical potentials.

3.2 NH_x 在 Ta-TaC 表面的吸附

在上述 TaC(0001) 表面能及稳定性研究基础上, 选择以金属钽为终止的 TaC(0001) 表面作为吸附能和过渡态的平面模型, 同时考察了 NH_x 及其他小分子在顶位 (top)、三重空位 (fcc 和 hcp) 和桥位 (bridge) 的吸附构型 (图 2). 表 1 列出了优先吸附位置的吸附能和关键几何参数.

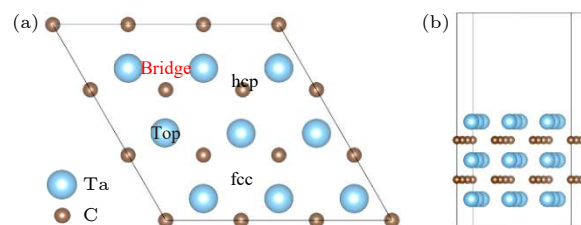


图 2 Ta-TaC 表面的俯/侧视图及吸附位点
Fig. 2. Side view of Ta-TaC and adsorption site.

对于 NH_3 来说, 由于其具有 Cs 点群对称性, 需要考虑两种构型来优化吸附几何结构: 一种结构是一个氢原子在氮原子的左边, 两个氢原子在氮原子右边 (图 3(a)); 另外一种结构是两个氢原子在氮

原子的左边, 一个氢原子在氮原子的右边 (图 3(b)). 除 NH_2 具有 C_{2v} 对称外, 其他所有组成成分都具有 C_{4v} 对称. 同时还考虑了平行 (图 3(c), p-N_2) 和垂直 (图 3(d), v-N_2) 两种吸附构型.

表 1 Ta-TaC 表面的吸附位点、吸附能和关键几何参数

Table 1. Adsorption site, adsorption energy and key geometric parameters of Ta-TaC surface.

Species	Sites	E_{ads}/eV	$d(\text{N-Ta})$	$d(\text{N-H})$	$\theta(\text{H-N-H})$
NH_3	top	0.08	2.354	1.027	108.1
NH_2	hcp	-3.6	2.221	1.036	102.8
NH	fcc	-6.49	2.140	1.026	—
N	fcc	-9.79	2.030	—	—
H	hcp	-1.1	—	—	—
v-N_2	top	-0.37	2.157	—	—

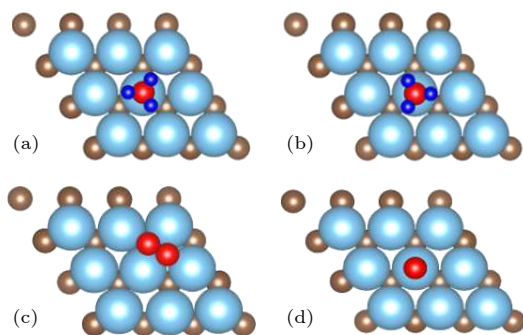


图 3 (a)(b) NH_3 和 (c)(d) N_2 的两种吸附构型

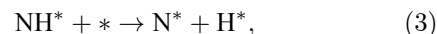
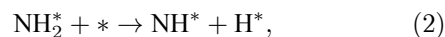
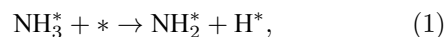
Fig. 3. Two adsorption configurations of (a)(b) NH_3 and (c)(d) N_2 .

对于 NH_3 在 Ta-TaC 表面的吸附, 对 4 个位置 (top, hcp, fcc 和 bridge) 进行优化. 其中 top 位最稳定, NH_3 分子吸附在 top 位, 然后把这个结构模型作为 NH_3 分解催化剂的始态. NH_3 在 Ta-TaC 表面逐步脱氢过程中, 中间产物在该表面的最稳定吸附位点、吸附能及一些关键几何参数如表 1 所示. NH_3 优先吸附在顶部位置, N 原子与 Ta 成键, H 原子指向外. 任何试图在其他对称位点找到能量最小值的尝试都将在完全优化后得到顶部位置, 这与文献 [14, 15] 报道的 NH_3 在过渡金属上的吸附一致. NH_3 , NH_2 , NH 和 N 的吸附能分别是 0.08 eV, 3.6 eV, 6.49 eV 和 9.79 eV. 在优先顶部几何结构中, N 原子距离表面 2.354 Å. N—H 键长和 N—H—N 角分别为 1.027 Å 和 108.1°, 与气相 NH_3 分子的数值相接近. 这说明 NH_3 分子的结构在吸附后没有明显改变, NH_3 -底物之间存在较

弱的相互作用. 对于 NH_2 , 吸附位置在 hcp 位置, N—H 键长、H—N—H 键角、N 与 Ta 表面的垂直距离分别为 1.036 Å, 102.8°, 2.221 Å. N—H 键长从片段 NH_2 的 1.037 Å 下降到 1.036 Å, 而 H—N—H 键角由 102.5° 增大到 102.8°. 对于 NH 和 N, 吸附位置都是在 fcc 位置, N 与 Ta 表面的垂直距离分别为 2.140 Å 和 2.03 Å. 综上所述, 随着 NH_x 组分中 H 原子数的减少, N 原子与 TaC 表面的垂直高度降低, Ta 配位 N 原子数增加, NH_x 中的未成键的孤对电子和底物 Ta 原子之间相互成键, 导致 NH_x 组分的吸附能逐步增大.

3.3 NH_3 在 Ta-TaC 表面的逐步脱氢分解机理

众所周知, NH_3 分子在催化剂表面分解脱氢生成 N_2 , 包含以下 4 个基元反应过程:[16,17]



对于 NH_3 脱氢和复合反应的初态 (IS)、过渡态 (TS) 和终态 (FS) 结构如图 4 所示, 其中 NH_3 在 Ta-TaC 表面的第一步解离, 选择了 NH_3 分子在平面模型表面的顶位吸附作为初始态 (IS1). 随着 N—H 距离由 1.027 Å 增大至 1.037 Å, 形成过渡态 TS1. 通过相应的过渡态中 N—H 的裂解, 进一步解离成 NH_2 和 H. 这一步需要克服 0.93 eV 的能垒, 吸附放热 2.1 eV. $\text{NH}_2 + \text{H}$ 共吸附构型 (IS2) 被用作第二阶段分解的初始状态, 其中被吸附的 NH_2 和 H 分别占据了 hcp 位置. NH_2 通过过渡态 TS2 使 N—H 键断裂, 脱氢分解至 NH 和 H 物种共吸附在 Ta-TaC 表面. 第二步需要克服 1.02 eV 的能垒, 吸附放热 1.78 eV. NH 和 H 物种的最稳定共吸附态 (IS3, fcc) 作为第三步脱氢反应的反应物, N—H 键距离逐渐拉伸, 当 N-H 距离增大到 3.116 Å 时, TS3 过渡态被确定. 第三步脱氢反应的能垒为 2.03 eV, 放热为 0.27 eV. 经过以上三步脱氢过程, 最终氮原子以最稳定的 fcc 位吸附在 TaC 表面, 两个 N 原子再进一步相互靠拢, 当 N 和 N 原子之间间距为 1.37 Å 时, 过渡态形成 (TS4). 第四步复合反应的能垒为 5.32 eV, 吸热为 2.89 eV.

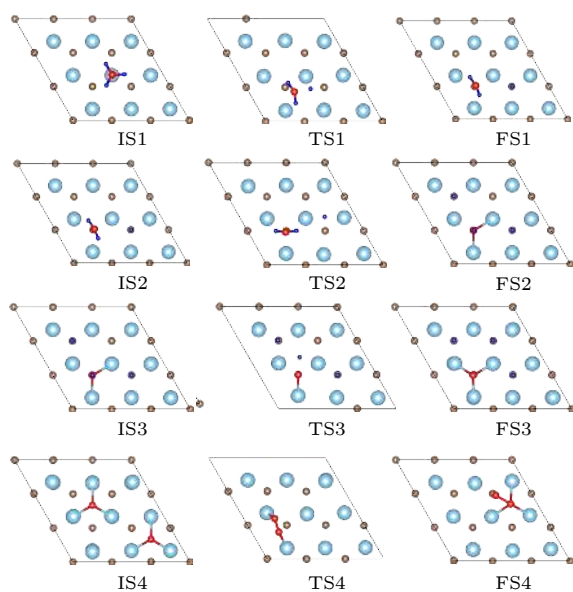
图 4 NH_3 脱氢和复合反应的初态、过渡态和终态结构

Fig. 4. Structure of initial state, transition state and final state of NH_3 dehydrogenation and recombination reaction.

综上所述, 根据图 5 和表 2 的计算结果, 得出以下结论: 1) 脱氢反应为放热反应, 说明氨气分子适合在 Ta-TaC 表面吸附分解, 其脱氢反应能垒与目前报道贵金属催化剂相接近 [18,19]; 2) 有且只有一个虚频, 说明搜索过渡态结构的唯一性; 3) 随着

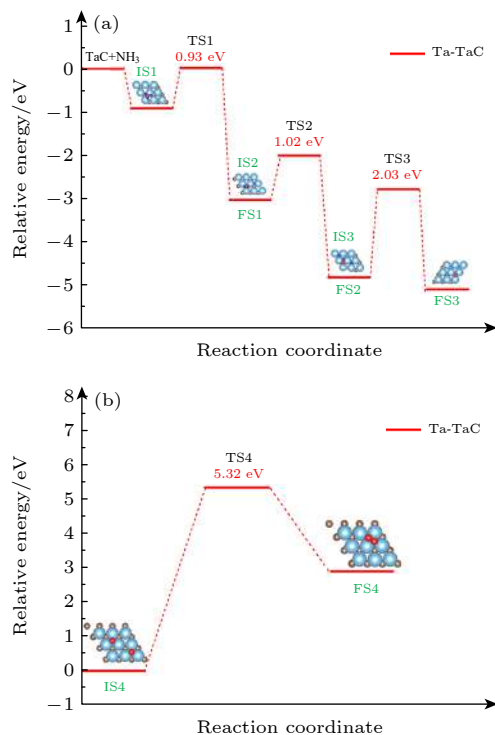
图 5 (a) NH_3 分解反应和 (b) N-N 复合反应的能量图

Fig. 5. Calculated potential energy diagram for (a) NH_3 dehydrogenation and (b) N-N coupling reaction.

NH_x 组分中 H 原子数的减少, NH_x 在其表面的吸附能逐渐增大, 导致 N—H 键的活化解离所需要的活化能也逐渐增大, 氮原子的复合反应脱附成为整个反应的限速步骤.

表 2 各步基元反应的活化能、虚频和反应热

Table 2. The activation energy, imaginary frequency and reaction heat of each step elementary reaction.

reaction	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta H/\text{eV}$	Freq./ cm^{-1}
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	0.93	-2.10	1154
$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$	1.02	-1.78	502
$\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$	2.03	-0.27	1405
$\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$	5.32	2.89	136

3.4 $\text{NH}_x/\text{Ta-TaC}$ 表面电子结构分析

为进一步阐明 NH_3 在 Ta-TaC 表面吸附解离的机理, 本文从电荷密度分布和电子态密度角度分析最稳定吸附位置的电子结构. 如图 6 所示, 通过吸附 N 和 H 原子及其最邻近的表层原子截取电荷密度分布图, 其中原子周围的黄色区域表示成键区域电荷密度增强, 蓝色区域表示成键区域电荷密度减小, 轮廓等值面为 $0.015 \text{ e}/\text{\AA}^3$. 此外, 还使用 Bader 电荷分析方法计算了吸附体系中各原子电荷. 从

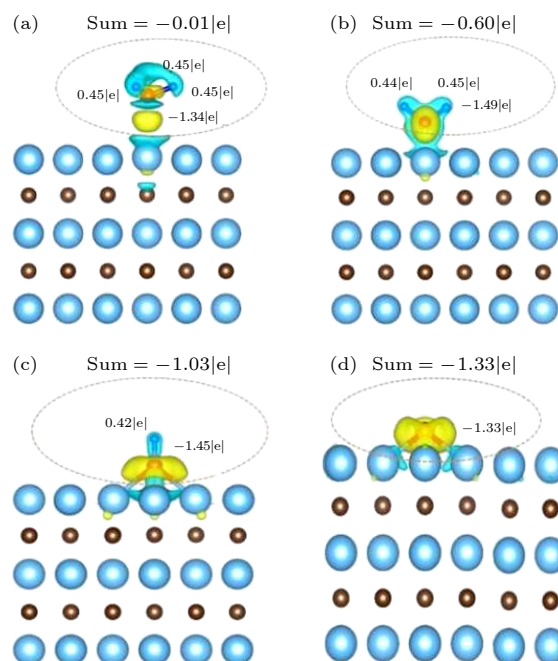
图 6 (a) NH_3 , (b) NH_2 , (c) NH , (d) N 在 Ta-TaC 表面的差分电荷密度示意图和 Bader 电荷分析

Fig. 6. Schematic diagram of differential charge density of (a) NH_3 , (b) NH_2 , (c) NH , (d) N on the surface of Ta-TaC and Bader charge analysis.

图 6(a) 可知, NH_3 分子和底物表面之间的电荷转移非常小 (只有 $0.01|e|$, 从 Ta 原子到 NH_3 分子). 随着第 1 次脱氢反应的进行, $0.6e$ 从底物表面转移到 NH_2 片段 (图 6(b)). 在第 2 次和第 3 次脱氢反应过程中, 电荷转移现象变得更加明显, 这个值分别增大到 $1.03e$ 和 $1.33e$ (图 6(c) 和 6(d)). 通过以上结果分析可知, 在 NH_3 脱氢催化过程中吸附质和底物之间的电荷转移是其吸附能和活化能增加的根本原因.

为了进一步了解 NH_3 及其片段与 Ta-TaC 表面相互作用机理, 计算了吸附前后体系的态密度.

众所周知, NH_3 在气相中的电子结构可以表示为 $(\sigma_{2a_1})^2(\sigma_{1e})^4(n_{3a_1})^2$, 其中 $2a_1$ 轨道主要由 N 原子的 $2s$ 轨道和 H 原子的 $1s$ 轨道形成, $1e$ 轨道由 N 原子的 $2P_x$ 及 $2P_y$ 轨道与 H 原子的 $1s$ 轨道混合而成, $3a_1$ 轨道由 N 原子的 $2p_z$ 轨道组成^[20,21]. 从图 7(a) 可以看到, 在能量范围 -20 — 0 eV 之间出现 3 个不同峰, 分别代表 σ_{2a_1} , σ_{1e} 和 n_{3a_1} 轨道. 从图 7(a)—7(d) 中可以看出, 在吸附前后及脱氢过程中 $2a_1$ 和 $1e$ 轨道所对应的峰形貌变化不大, 说明 $2a_1$ 和 $1e$ 轨道同表面态之间相互作用弱, 对 NH_3 及其片段的吸附贡献小. 同气相 NH_3 相比 (Fig.7(a)),

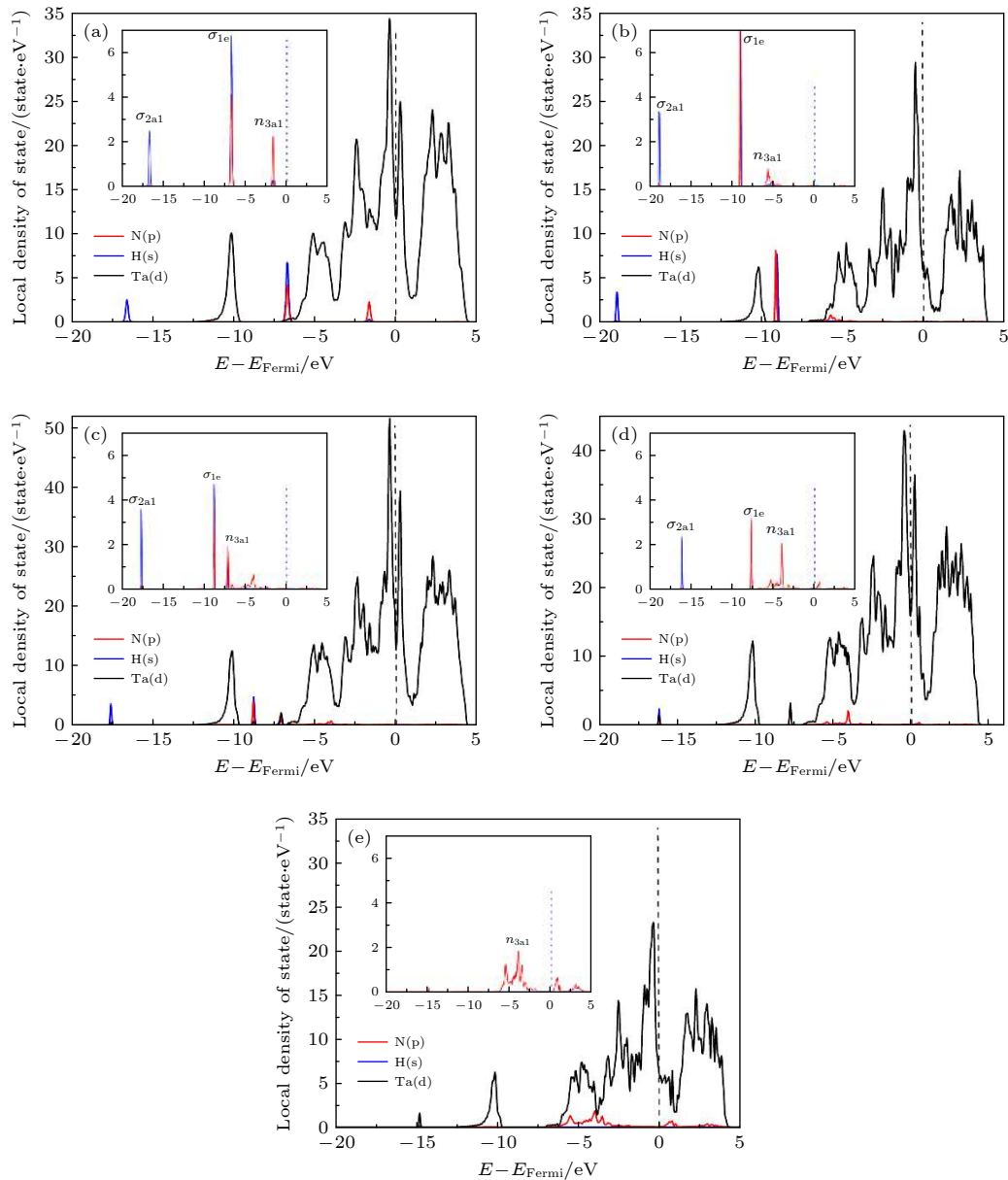


图 7 (a) 吸附前 NH_3 , (b) 吸附后 NH_3 , (c) NH_2 , (d) NH , (e) N 吸附于 Ta-TaC 表面态密度分布, 虚线代表费米能级

Fig. 7. Local density of states (LDOS) for NH_3 dehydrogenation: (a) NH_3 before interaction, (b) NH_3 after interaction, (c) NH_2 , (d) NH , (e) N The dashed line represents the Fermi level.

3a₁ 轨道所对应的峰出现明显展宽现象, 同时所对应的能量向低能方向发生了位移 (图 7(b)—7(e)), 说明在垂直方向上 N 原子的 2p_z 轨道和 Ta 原子 d 轨道之间出现杂化行为, 这是 NH₃ 及其片段稳定吸附于表面的主要原因, 类似于 NH₃ 在其他体系吸附的成因 [13,22].

4 结 论

采用第一性原理的方法研究了 NH₃ 在 Ta-TaC 表面上的吸附和脱氢反应机理. 得到了相应的最优吸附位置、能量和几何结构, 确定了 NH₃ 逐步分解反应的过渡态结构及能垒. 主要结论归纳如下:

1) 表面能计算结果说明以钽为终止的 TaC (0001) 表面更稳定.

2) NH₃ 和 N₂ 倾向于吸附在 top 位上, 而 NH, N 倾向于吸附在 fcc 位上, NH₂ 和 H 倾向于 hcp 位上. 各组分在脱氢过程中的吸附能呈现如下趋势: NH₃ < NH₂ < NH < N.

3) 在 NH₃ 的整个分解反应中, N 与 N 原子之间复合脱附反应活化能较高, 它决定了整个反应的快慢, 是整个反应的速率控制步骤.

4) 电子结构分析结果表明, NH₃ 分子及其片段通过其 N 原子的 2p_z 轨道与底物 Ta 的 5d_{z²} 轨道混合吸附于表面. 随着脱氢反应的进行, 电荷转移现象变得逐渐明显.

参考文献

- [1] Hansgen D A, Vlachos D G, Chen J G G 2010 *Nat. Chem.* **2** 484
- [2] Lee Y J, Lee Y S, Cha J Y, et al. 2020 *Int. J. Hydrogen Energy* **45** 19181
- [3] Kirste K G, McAulay K, Bell T E, et al. 2021 *Appl. Catal. B* **280** 119405
- [4] Li L, Chu W, Ding C, Xi X G, Jiang R Y, Yan J L 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 30630
- [5] Cui X Z, Li H, Guo L M, He D N, Chen H, Shi J L 2008 *Dalton Trans.* 6435
- [6] Pansare S S, Torres W, Goodwin J G 2007 *Catal. Commun.* **8** 649
- [7] Choi J G 1999 *J. Catal.* **182** 104
- [8] Zheng W Q, Cotter T P, Kaghazchi P, et al. 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 3458
- [9] Choi J G 2013 *J. Porous Mater.* **20** 1059
- [10] Choi J G 1999 *Appl. Catal. A* **184** 189
- [11] Yi W, Tang G, Chen X, Yang B, Liu X 2020 *Comput. Phys. Commun.* **257** 107535
- [12] Hsiao M K, Su C H, Liu C Y, Chen H L 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 30598
- [13] Ma C A, Liu T, Chen L T 2010 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **26** 155 (in Chinese) [马淳安, 刘婷, 陈丽涛 2010 物理化学学报 **26** 155]
- [14] Yeo S C, Han S S, Lee H M 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5309
- [15] Jiang Z, Qin P, Fang T 2016 *Appl. Surf. Sci.* **371** 337
- [16] Hsiao M K, Wu S K, Chen H L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 4188
- [17] Walkosz W, Zapol P, Stephenson G B 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 054708
- [18] Zhou S L, Lin S, Guo H 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 9091
- [19] Jiang Z, Pan Q, Li M M, Yan T, Fang T 2014 *Appl. Surf. Sci.* **292** 494
- [20] Pillai H S, Xin H L 2019 *Ind. Eng. Chem. Res.* **58** 10819
- [21] Xiao X Z, Yang L 2019 *J. At. Mol. Phys.* **36** 59 (in Chinese) [肖香珍, 杨理 2019 原子与分子物理学报 **36** 59]
- [22] Tang S B, Cao Z X 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8778

First principle study of adsorption and desorption behaviors of NH₃ molecule on the TaC (0001) surface^{*}

Li Xiao-Lin¹⁾²⁾ Yuan Kun¹⁾ He Jia-Le¹⁾ Liu Hong-Feng¹⁾

Zhang Jian-Bo¹⁾²⁾ Zhou Yang^{1)2)†}

¹⁾ (Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

²⁾ (Engineering Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(Received 2 March 2021; revised manuscript received 24 September 2021)

Abstract

The adsorption and desorption behaviors of ammonia on TaC(0001) surface are studied by employing spin-polarized density function theory calculations. The surface energy calculation results show that the TaC (0001) terminating with Ta is the most stable surface. According to the optimized structural and energetic properties, it is found that NH₃ prefers to adsorb on the top site, whereas NH₂, H prefer to adsorb on the triple hcp site and NH, N prefer to stay on the triple fcc site. In addition, three transition states are found for analyzing the mechanism of dehydrogenation of NH₃, and the N recombination reaction is also considered. The results show that the desorption of nitrogen atoms is the rate-determining step in the overall reaction. Finally, in order to further elucidate the mechanism of NH₃ adsorption and dissociation on the surface of Ta-TaC, the electronic structure of the most stable adsorption position is analyzed from the perspective of charge density distribution and electron density of states. The results of electronic structure calculation show that NH₃ molecule is adsorbed on the surface through the mixture of 2p_z orbital of N atom and 5d_{z²} orbital of substrate Ta. With the progress of dehydrogenation, the charge transfer phenomenon becomes more and more serious. The charge transfer between adsorbate and substrate plays an important role in accelerating NH₃ dehydrogenation catalytic process.

Keywords: density functional theory, ammonia, TaC, adsorption

PACS: 71.15.Mb, 68.43.Bc, 68.35.B-, 88.30.M-

DOI: 10.7498/aps.71.20210400

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21865012) and the Program of Qingjiang Excellent Young Talents, Jiangxi University of Science and Technology.

[†] Corresponding author. E-mail: yangzhou1998@126.com