

胼在金属表面上分解机理的理论研究

张俊, 谢励, 夏文生, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 键指数归一二次指数势 (Unity Bond Index-Quadratic Exponential Potential, UB IQEP)法被用于研究胼在 Fe, Ru, Pt和 Cu表面上的分解机理. 研究表明, 胼在金属上优先发生 N—N键断裂, 金属活性顺序是 $Ru \sim Fe > Pt > Cu$, 但不同金属上呈现出不同的产物选择性. 在 Fe, Ru上产物主要为 N_2 和 H_2 , 其通过 N_2H_4 物种形成的可能性较低, 金属活性顺序为 $Ru > Fe$; 而在 Cu, Pt上最终产物为 NH_3 , N_2 和 H_2 , 其中 H_2 和 N_2 的形成可能部分源于中间体物种 N_2H 的转化, 金属的活性顺序为 $Pt > Cu$

关键词 键指数归一二次指数势; N_2H_4 分解; 机理; 金属表面

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)10-2035-05

最近, Bamey等^[1]采用谱学方法对固氮酶还原 N_2 中是否涉及 N_xH_y 物种进行了研究, 而 Mebel等^[2]的密度泛函理论计算结果则表明, BeO, FeO上由 N_2 合成氨须经中间体 (N_2H_2 和 N_2H_4). 这说明胼与氨合成具有密切的联系, 胼的转化可视为联系化学和生物固氮合成氨的一个重要环节. 因此, 对胼转化的研究将有助于对合成氨反应机理的深入理解.

胼在金属上的转化因金属和温度等条件不同而呈现出不同的产物 (H_2 , N_2 和 NH_3 等)选择性^[3], 其主要分解途径^[4]有以下3种: $N_2H_4 \rightarrow NH_2 + N + N_2$, $N_2H_4 \rightarrow NH_2 + NH_3$ 和 $N_2H_4 \rightarrow N_2H_2 + N_2H_2$ ($y=0 \sim 3$).

本文拟通过计算和比较各相关基元反应的活化能、反应热, 对胼在 Fe, Ru, Pt和 Cu上的分解机理从能量学角度进行研究, 并比较了反应中各金属的反应活性和选择性.

1 计算方法

键指数归一二次指数势 (UB IQEP)法^[5]是一种采用原子吸附热和物种气相键能实验值作为参数计算金属上各物种化学吸附热和可能的基元反应活化能的能学算法, 其误差约为 ± 4 kJ/mol. 对于物种气相键能, 采用量子化学的 $G2^{[6]}$ 方法得到的计算值与实验值非常接近.

2 结果与讨论

2.1 N_2H_4 中 N—H, N—N键裂比较

表1列出了 Fe(100), Pt(111), Ru(111)及 Cu(111)密堆积面上的原子吸附热实验值和各物种气相键能及吸附热计算值. 表2列出了金属上胼转化所涉基元反应的正 (+)、逆 (-)方向活化能计算值. 反应势能面见图1.

由表2中反应1和2可见, 胼的分解方式涉及 N—H, N—N键裂, 即 $N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H$ 和 $N_2H_4 \rightarrow NH_2 + NH_2$. N—H键裂活化能在 Ru, Fe, Pt和 Cu上依次为 66.75, 69.35, 66.92, 88.11 kJ/mol, 而反应焓为 52.58, 55.51, 66.92, 88.11 kJ/mol; N—N键裂活化能分别为 0.00, 0.00, 23.49, 25.00 kJ/mol, 反应焓为 -136.77, -155.41, -51.04, -46.65 kJ/mol, 基本呈逐步增大的趋势.

收稿日期: 2008-04-29

基金项目: 国家“九七三”计划 (批准号: 2005CB221408)、国家自然科学基金 (批准号: 20373054, 20433030)及国家基础科学人才培养基金 (批准号: J0630429)资助.

联系人简介: 夏文生, 男, 博士, 教授, 主要从事催化和理论化学研究. E-mail: wsxia@xmu.edu.cn

万惠霖, 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事催化化学研究. E-mail: hwan@xmu.edu.cn

N—N键裂活化能明显比 N—H键裂的活化能小，因此，可认为，胼在金属上 N—N键裂比 N—H键裂有利，其顺序为 Ru ~ Fe > Pt > Cu

Table 1 Gas bond energies D and chemisorption heats Q of species on the close-packed Fe(100), Pt(111), Ru(111) and Cu(111) surfaces (kJ/mol)

Species	D		Coord. type	Q			
	G2 ^[6]	Exp. ^[7]		Fe(100)	Pt(111)	Ru(111)	Cu(111)
N ^[5]	—	—	¹ μ_3	581.02	484.88	564.30	480.70
H ^[5]	—	—	¹ μ_3	259.16	254.98	263.34	234.08
H—H	437.40	435.56	¹ μ_3	27.42	26.63	28.26	22.66
N—N	936.86	944.43	² μ_2	94.55	68.93	89.87	67.88
H—NH	2448.56	449.77	¹ μ_1	80.38	58.19	76.33	57.31
H—N	327.04	327.71	¹ μ_3	371.77	289.59	357.26	286.08
H—NH	387.61	—	¹ μ_3	260.54	196.00	248.96	193.33
N—NH	573.58	579.35	¹ μ_3	292.39	222.13	279.85	219.16
HN—NH	518.36	517.48	¹ μ_1	101.78	74.49	96.81	73.36
HN—NH ₂	316.09	299.29	¹ μ_3	122.52	90.62	116.75	89.28
H ₂ N—NH ₂	274.88	273.96	¹ μ_1	90.83	66.09	86.32	65.08
N—NH ₂	277.43	—	¹ μ_3	194.12	148.89	186.09	147.01

Table 2 Activation barriers of forward(E_+^*) and reversed(E_-^*) directions for the involved elementary reactions upon N₂H₄ decomposition on the close-packed Fe, Pt, Ru and Cu surfaces and reaction enthalpies H (kJ/mol)

No	Reaction	Fe(100)			Pt(111)			Ru(111)			Cu(111)		
		H	E_+^*	E_-^*	H	E_+^*	E_-^*	H	E_+^*	E_-^*	H	E_+^*	E_-^*
1	N ₂ H ₄ → N ₂ H ₃ + H	55.51	69.35	13.84	66.92	66.92	0.00	52.58	66.75	14.17	88.11	88.11	0.00
2	N ₂ H ₄ → NH ₂ + NH ₂	-155.41	0.00	155.41	-51.04	23.49	74.53	-136.77	0.00	136.77	-46.65	25.00	71.65
3	NH ₂ → NH + H	17.26	84.98	67.72	39.04	87.32	48.28	16.01	83.81	67.80	60.78	94.76	33.98
4	NH ₂ + NH ₂ → NH + NH ₃	7.99	69.14	61.15	-16.72	40.63	57.35	3.43	63.95	60.53	-17.72	39.46	57.18
5	NH ₂ + NH ₂ → N ₂ H ₃ + H	210.92	210.92	0.00	117.92	117.92	0.00	189.35	189.35	0.00	134.76	134.76	0.00
6	NH → N + H	-141.36	18.94	160.30	-123.22	21.95	145.17	-143.33	218.10	161.43	-101.66	27.88	129.54
7	NH ₃ → NH ₂ + H	9.24	69.60	60.36	55.80	83.31	27.50	12.54	70.27	57.73	78.46	92.17	13.71
8	NH + NH ₃ → N ₂ H ₃ + H	202.90	202.90	0.00	134.64	134.64	0.00	185.93	185.93	0.00	152.44	152.45	0.00
9	N + NH ₃ → NH + NH ₂	150.60	151.90	1.30	179.03	179.03	0.00	155.91	155.91	0.00	180.12	180.12	0.00
10	N + NH ₃ → NNH ₂ + H	180.12	180.12	0.00	150.81	150.81	0.00	170.13	170.13	0.00	170.25	170.25	0.00
11	H + NH ₃ → H ₂ + NH ₂	62.74	62.74	0.00	101.74	101.74	0.00	73.57	73.57	0.00	86.61	86.61	0.00
12	N + NH ₂ → NH + NH	158.63	172.26	13.63	162.31	162.31	0.00	159.34	169.00	9.66	162.43	162.44	0.00
13	N + NH ₂ → N ₂ H + H	104.04	141.95	37.91	17.81	78.71	60.90	84.14	128.45	44.31	34.78	86.32	51.54
14	N + NH ₂ → NNH ₂	170.88	175.39	4.51	95.01	117.29	22.28	157.54	165.15	7.61	91.79	114.83	23.03
15	H + NH ₂ → NH + H ₂	70.73	100.32	29.59	85.02	97.94	12.92	77.00	102.49	25.50	68.93	87.40	18.48
16	N ₂ H + H → H ₂ + N ₂	-44.10	46.65	90.75	-92.04	13.33	105.38	-48.49	43.56	92.13	-110.94	1.13	112.07
17	N ₂ H + H → NH + NH	54.55	120.22	65.67	144.50	144.63	0.13	75.20	126.91	51.71	127.66	135.35	7.69
18	N ₂ H + H → N ₂ H ₂	177.94	177.94	0.00	130.79	130.79	0.00	174.56	174.56	0.00	108.05	110.65	2.55
19	N ₂ H → N + NH	-86.82	69.93	156.75	21.28	101.28	80.01	-68.13	75.32	143.46	26.00	106.84	76.66
20	N ₂ H → H + N ₂	-97.56	0.00	97.56	-138.02	0.00	138.02	-109.6	00.00	109.60	-119.05	0.00	119.05
21	NH + N → H + N ₂	-10.75	107.97	118.71	-159.30	10.99	170.29	-41.51	88.62	130.12	-145.00	17.18	162.18
22	H + H → H ₂	53.50	91.54	38.04	45.98	86.74	40.76	61.03	96.35	35.32	8.11	62.57	54.47
23	N + N → N ₂	130.67	210.59	79.92	-36.03	103.20	139.24	101.82	191.99	90.16	-43.39	98.48	141.87

2.2 NH₂转化

所形成的 NH₂ 可以进一步转化的途径应为 NH₂ → NH + H; NH₂ + NH₂ → NH + NH₃; NH₂ + NH₂ → N₂H₃ + H; NH₂ + NH₂ → N₂H₄. 即表 2 中的反应 3 ~ 5 和 2 的逆反应 2(-). N₂H_x (x = 3, 4) 形成活化能比较高, 为 70 ~ 210 kJ/mol, 而 NH 形成活化能相对较低, 为 40 ~ 95 kJ/mol. Pt, Cu 上 NH₂ 主要发生自歧化生成 NH + NH₃, 而 Fe, Ru 上 NH₂ 则可以发生解离或自歧化生成 NH 或 NH + NH₃.

Meyer 等^[8] 在胼热分解动力学研究中指出其分解主要按 N₂H₄ → NH + NH₃ 进行, 这与我们计算得出的 NH₂ + NH₂ → NH + NH₃ 反应途径是一致的. Wagner 等^[9] 和 Grunze^[10] 也证实中间体 NH₂ 和

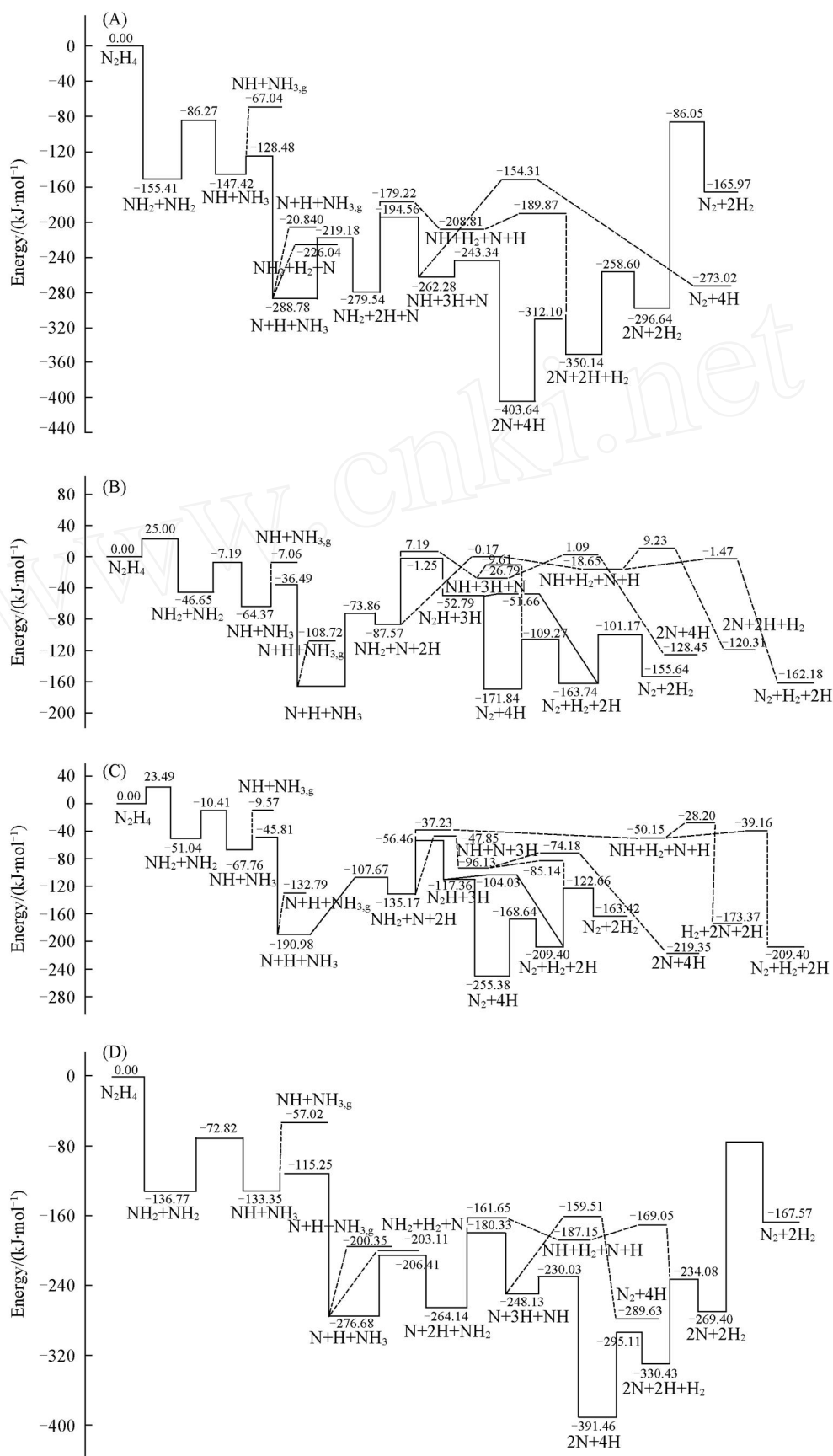


Fig 1 Potential energy surfaces of N_2H_4 decomposition on Fe(100) (A), Cu(111) (B), Pt(111) (C) and Ru(111) (D) surfaces

NH的存在.

2.3 NH和 NH₃的转化

NH和 NH₃可解离为 N + H, NH₂ + H, 或反应转化为 NH₂ + NH₂, N₂H₃ + H, 分别对应反应 6, 7, 4(-)和 8. 其中反应 6, 即 NH—N + H在 Fe, Ru, Pt和 Cu上的解离活化能为 18 ~ 28 kJ/mol, 而反应 8中 N₂H₃的形成活化能为 134 ~ 203 kJ/mol, 相对较高. 比较反应 7和 4(-), 由 NH + NH₃返回到 NH₂的活化能较 NH₃解离为 NH₂的活化能要略低. NH₃在 Fe和 Ru上转化的活化能约为 70 kJ/mol, 在 Pt和 Cu上转化的活化能约为 90 kJ/mol, 而 NH₃在 Fe和 Ru上的脱附热为 75 ~ 80 kJ/mol, 在 Pt和 Cu上的脱附热为 58.19, 67.88 kJ/mol, 表明 NH₃在 Pt, Cu上比在 Fe和 Ru上更易于脱附.

因此, NH在 Fe, Ru, Pt和 Cu上趋向解离; NH₃在 Fe, Ru上转化为 NH₂的可能性大于其在表面上的脱附, 而在 Pt和 Cu上的情况则相反.

2.4 N和 H与 NH₃和 NH₂反应及其后续转化

表 2中的反应 8 ~ 11, N与 NH₃的反应活化能 (> 150 kJ/mol)比 NH₃转化为 NH₂ [反应 7和 4(-), Pt, Cu上 ~ 55 kJ/mol, Fe, Ru上 ~ 65 kJ/mol]的活化能高. 但 H与 NH₃在 Fe, Ru上的反应 (反应 11)生成 H₂的活化能分别为 62.74, 73.57 kJ/mol, 与 NH₃解离为 NH₂的能垒相当, 但该反应在 Pt, Cu上竞争力较弱. 表明 H₂在条件适合下在 Fe和 Ru上比在 Pt和 Cu上更有可能脱附.

同上述与 NH₃在 Fe, Ru上的反应类似, N, H与 NH₂的反应, 如表 2中反应 12 ~ 15所示, 其中 H + NH₂反应生成 NH + H₂相对有利, 在 Fe, Ru, Pt和 Cu上反应的活化能大致为 85 ~ 100 kJ/mol, 但在 Pt, Cu上另一竞争途径 N + NH₂—N₂H + H (反应 13)的活化能分别为 78.71, 86.32 kJ/mol, 反应焓较 NH₂直接或 H助解离的活化能小 15 ~ 20 kJ/mol以上 (比较反应 13与 3和 15), 即在 Pt, Cu上 N₂H物种有可能形成.

在 Pt, Cu上形成的 N₂H易于直接分解为 N₂ + H, 或在 H助下生成 N₂ + H₂ (参见表 2中反应 16 ~ 20). 不过, NH + N也可导致 N₂ + H的形成 (见表 2中反应 21), 其在 Fe, Ru, Pt和 Cu上反应的活化能分别为 107.97, 88.62, 10.99, 17.18 kJ/mol

据反应 20 ~ 23, H和 H结合为 H₂及 N和 N结合为 N₂的活化能在 Fe, Ru, Pt和 Cu上分别为 91.54, 96.35, 86.74, 62.57 kJ/mol和 210.59, 191.99, 103.20, 98.48 kJ/mol, 即在 Fe, Ru上的活化能较大, 表明在 Fe和 Ru上 H₂和 N₂脱附来自于 H, H和 N, N直接结合的可能性相对较小, 特别是 NH + N—N₂ + H反应在 Fe, Ru, Pt和 Cu上的活化能分别为 107.97, 88.62, 10.99, 17.18 kJ/mol, 远小于 N和 N结合的活化能.

因此, N₂的产生路径, 在 Fe, Ru上可能为 NH + N—N₂ + H, 在 Pt, Cu上为 N₂H—N₂ + H, N₂H + H—N₂ + H₂, NH + N—N₂ + H; H₂的生成路径, 在 Fe, Ru上可能为 H + NH₃—H₂ + NH₂, H + NH₂—H₂ + NH, H + H—H₂, 在 Pt, Cu上则为 H + H—H₂, N₂H + H—N₂ + H₂. 这与 Alberas等^[4]报道的 N₂形成并非来自 N, N结合及 Pt上存在 N₂H物种的事实相一致.

此外, Maurel等^[11]报道肼在 Rh, Pt, Pd上于 333 ~ 433 K的分解产物为 H₂, N₂和 NH₃, 在 Cu上的分解产物则为 N₂和 NH₃, 且在 Pt上的反应活化能为 66.67 kJ/mol, 也与上述分析相同.

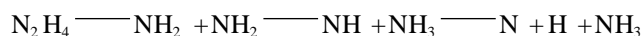
3 结 论

综上所述, N₂H₄分解和转化途径可总结为表 2, 其最优能量学则如图 1所示. N₂H₄在金属上优先发生 N—N键裂, 金属活性顺序为 Ru ~ Fe > Pt > Cu 形成的 NH₂易歧化为 NH + NH₃.

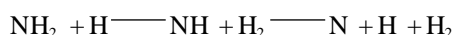
Fe, Ru上, 因 NH₃脱附热大于其解离活化能, 故 NH₃在 Fe, Ru上会进一步转化直至 NH和 N的形成, 结果 N₂的形成可归为源于 NH, N作用. H₂形成源于 NH₃, NH₂的 H助解离及 H和 H结合. 最终产物为 N₂和 H₂, 速控步骤为 NH + N—N₂ + H, 金属活性顺序为 Ru > Fe

Cu, Pt上, NH₃脱附热小于其解离活化能, 即 NH₃脱附可发生在其解离之前, N₂形成可归于 N₂H—N₂ + H和 H + N₂H—N₂ + H₂, H₂的形成则来自于反应 H + N₂H—N₂ + H₂和 H, H结合. 最终产物为 NH₃, N₂和 H₂, 速控步骤为 NH₃—NH₂ + H, 金属活性顺序为 Pt > Cu

在 Fe, Ru, Pt, Cu上存在如下反应:

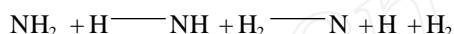


在 Pt, Cu上存在如下反应:



产物为 NH_3 、少量 N_2 , H_2 脱附, 中间物种含 N_2H .

在 Fe, Ru上存在如下反应:



产物为 H_2 , N_2 脱附, 没有中间物种 N_2H_x 形成.

参 考 文 献

- [1] Bamey B. M., Yang T. C., Igarashi R. Y., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**(43): 14960—14961
 [2] Mebel A. M., Hwang D. Y. J. Phys. Chem. A [J], 2003, **107**(25): 5092—5100
 [3] Maurel R., Menezes J. C. J. Catal. [J], 1978, **51**(2): 293—295
 [4] Alberas D. J., Kiss J., White J. M. Surf. Sci. [J], 1992, **278**(1/2): 51—61
 [5] Shustorovich E. Surf. Sci. Rep. [J], 1998, **31**(1—3): 1—119
 [6] Curtiss L. A., Raghavachari K., Trucks G. W., *et al.* J. Chem. Phys. [J], 1991, **94**(11): 7221—7230
 [7] LUO Yu-Ran (罗渝然). Handbook of Bond Energies (化学键能数据手册) [M], Beijing: Science Press, 2005: 225—245
 [8] Meyer E., Wagner H. G. Z. Phys. Chem. [J], 1974, **89**(5/6): 329—331
 [9] Wagner M. L., Schmidt L. D. Surf. Sci. [J], 1991, **257**(1—3): 113—128
 [10] Grunze M. Surf. Sci. [J], 1979, **81**(2): 603—625
 [11] Maurel R., Menezes J. C., Barrault J. J. Chim. Phys. [J], 1973, **70**(9): 1221—1226

Theoretical Study of Hydrazine Decomposition Mechanism on Metal Surfaces

ZHANG Jun, XIE LI, XIA Wen-Sheng*, WAN Hui-Lin*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The mechanism of N_2H_4 decomposition on Fe, Ru, Pt and Cu surfaces was analyzed by UB IQEP (Unity Bond Index-Quadratic Exponential Potential) method. The results show that N—N bond cleavage in N_2H_4 is dominant decomposition route with the order of metal activity: $\text{Ru} \sim \text{Fe} > \text{Pt} > \text{Cu}$, but the product selectivity is significantly varied with metal surfaces. The main products on Fe and Ru are predicted to be H_2 and N_2 which is little formed *via* species N_2H_x , and the activity on Ru is higher than that on Fe, in contrast, on Pt and Cu the products are NH_3 , N_2 and H_2 , and the formed species N_2H during decomposition could be transformed into N_2 and H_2 , and the activity on Pt is more than that on Cu.

Keywords Unity bond index-quadratic exponential potential (UB IQEP); N_2H_4 decomposition; Mechanism; Metal surface

(Ed: V, D)