

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520061152005

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氧、氮物种转化机理的理论计算研究— N_2H_4 、 N_2
间转化和 H_2O_2 、 1O_2 间转化与相互关联
**Theoretical Calculations on Mechanisms of Oxygen
and Nitrogen Species Transformation: Linkage
between N_2H_4 and N_2 , H_2O_2 and 1O_2**

张 俊

指导教师姓名: 夏 文 生 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

The Master Dissertation of Science in Xiamen University

**Theoretical Calculations on Mechanisms of Oxygen
and Nitrogen Species Transformation: Linkage
between N_2H_4 and N_2 , H_2O_2 and $^1\text{O}_2$**

Jun Zhang

Supervised by

Professors: Wen-Sheng Xia

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2011

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

占空气体积分数大约 99% 的氧和氮与人们的生活和工业生产密切相关。氧、氮物种，由于电子结构的差异而具有不同的形式，如 NO_x 、 N_2H_4 、 NH_3 、 N_2 、 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 、 O_3^{2-} 等，这些氧、氮物种在反应中具有不同的作用特性，会影响反应的活性和选择性，因而研究氧、氮物种的转化，具有重要的理论意义和应用背景。本文着力于研究氧、氮物种转化中的两个例子，即，肼的分解转化和 H_2O_2 与单重态氧间的转化。肼是生物固氮和化学固氮——合成氨等反应中的一个重要中间体，其转化或反应是串联生物固氮和合成氨的一个重要环节。 H_2O_2 分解转化为 $^1\text{O}_2$ ，则涉及过氧与分子氧物种间的动态转化，对其微观机制的理解将有助于对氧物种在反应中的作用的认知。论文主要分为 2 大部分：肼在 Fe、Ru、Pt 和 Cu 等各金属上的分解反应的机理，以及 H_2O_2 在 BrO^- 、 Ca^{2+} 和 MoO_4^{2-} 上转化为 $^1\text{O}_2$ 的反应机理。

第一部分(第二章)运用键指数归一-二次指数势 (Unity Bond Index- Quadratic Exponential Potential, UBI-QEP)法计算了肼在 Fe(100)、Pt(111)、Ru(111)及 Cu(111) 上分解相关的各基元反应的活化能和反应热，并系统比较了各金属上反应的活性和选择性。结果表明，肼在四金属上分解的能量学最优途径有所差别，其中 Fe 与 Ru 上的情形较为类似，Pt 与 Cu 上的情形较为类似。对于 Fe、Ru 等金属，因 NH_3 脱附热大于其解离活化能，故 NH_3 偏向于转化生成 NH 、 N ，并进一步作用生成 N_2 ；而 NH_3 、 NH_2 的 H 助解离和 H、H 结合则最终生成 H_2 ；即 N_2 和 H_2 为最终产物，速控步骤为 $\text{NH} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$ ，金属活性顺序为： $\text{Ru} > \text{Fe}$ 。而对于 Pt、Cu 等金属，因 NH_3 脱附热小于其解离活化能，即优先发生 NH_3 的脱附； N_2 的生成可归于 $\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$ 和 $\text{H} + \text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ ，而 H_2 的形成则来自于 $\text{H} + \text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ 和 H、H 的结合；最终产物为 NH_3 、 N_2 和 H_2 ，速控步骤为 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ ，金属活性顺序为： $\text{Pt} > \text{Cu}$ 。

第二部分(第三、四、五章)运用DFT方法对在 BrO^- 、 Ca^{2+} 和 MoO_4^{2-} 上 H_2O_2 转化为 $^1\text{O}_2$ 的反应途径进行了研究，比较了非金属的卤酸盐 (BrO^-)、不可变价和可变价的金属 (盐) (分别为 Ca^{2+} 和 MoO_4^{2-}) 等三类催化剂或反应物对该反应能量学的影响。计算分析表明， BrO^- 与 H_2O_2 的反应实质上是 BrO^- 作为氧化剂氧化 H_2O_2 的过程，即发生反应： $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{BrO}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} + ^1\text{O}_2$ 。 BrO^- 与一分子和两分

子 H_2O_2 的反应的速控步活化能差别不大,但相对较高(>35 kcal/mol),而当有水分子参与反应后,反应机理则发生改变,单重态 $^1\text{O}_2$ 中的氧均来自于 H_2O_2 ,速控步活化能下降为 ~ 26 kcal/mol(相对反应物为 ~ 9 kcal/mol),显著低于没有水分子参与的反应。

价态不变的 Ca^{2+} 也可以催化 H_2O_2 分解产生 $^1\text{O}_2$ 。当没有 H_2O 参与时,两个 H_2O_2 间发生H逐步转移的途径所需活化能相对最小(~ 39 kcal/mol),生成的 $^1\text{O}_2$ 上两个O来自同一个 H_2O_2 。一分子 H_2O 参与,反应活化能升高(~ 45 kcal/mol),此时 H_2O 分子仅起作为配体的作用,没有起到促进反应的作用。进一步考察当 Ca^{2+} 以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式存在时,最后一步生成 $^1\text{O}_2$ 的步骤为速控步(活化能为 ~ 35 kcal/mol),反应为放热反应,生成单重态氧的两个O原子分别来自于两个 H_2O_2 。

价态可变的 MoO_4^{2-} 与两分子 H_2O_2 反应的途径则按照 $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-} \rightarrow \text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + ^1\text{O}_2$ 方式逐步进行,即该过程是通过 H_2O_2 上的O逐步转移到 MoO_4^{2-} 上生成单重态氧,且随着过氧取代程度提高,中间体的稳定性逐渐增加。该过程中,优势反应路径为两个 H_2O_2 中的O原子分步插入 MoO_4^{2-} ,中间伴随多次质子转移步骤,最后形成含有两个过氧基的中间体 $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$,速控步为 MoO_4^{2-} 经间接转化生成 $\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}$ 的过程,其所需活化能为21.0 kcal/mol。

上述三类反应类型中,质子转移这一步骤在反应历程中起到非常重要的作用。其中, BrO^- 和 Ca^{2+} 上最优步骤中H转移的活化能均显著高于 MoO_4^{2-} ,即质子转移对三者的贡献是不一样的。 H_2O 参与 BrO^- 催化 H_2O_2 的反应后改变了反应机理,明显降低了反应速控步的活化能;但 H_2O 参与 Ca^{2+} 催化 H_2O_2 的反应后, H_2O 分子只起到了配体的作用,反应途径与没有 H_2O 参与时相类似,且反应速控步的活化能并没有显著降低。综合比较上述三种类型催化剂,可见过渡金属氧化物 MoO_4^{2-} 对 H_2O_2 分解生成 $^1\text{O}_2$ 反应的催化作用最明显,其所需活化能显著低于其余两类催化剂。

关键词: 氮; 氧; 水; 催化; 理论计算

Abstract

Oxygen and Nitrogen, as the fundamental components of atmosphere, play a very important role in people's daily life and industrial production. Due to the difference of electronic structures, there are many forms and structures of the oxygen- or nitrogen-based species, such as NO_x , N_2H_4 , NH_3 , N_2 , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} and O_3^{2-} , et. al.. Those different species are of various properties and will affect the activity and selectivity of reactions. So the study of the mutual inversion of those oxygen- or nitrogen-based species is of great importance both in theory and in practice. In this work, we focus on two reactions, i.e., hydrazine decomposition and H_2O_2 decomposition to produce singlet oxygen. Hydrazine is a key intermediate during biological nitrogen fixation reaction or chemical nitrogen fixation, synthetic ammonia reaction. So the study of the hydrazine conversion will enable better understanding of the relationship of biological nitrogen fixation and synthetic ammonia reaction. The reaction of H_2O_2 decomposition to produce $^1\text{O}_2$ contains the dynamic transformation between per-oxygen and molecular oxygen. The study of the mechanism of this process is beneficial to understand the role of oxygen species in reactions. This dissertation is composed of two parts, one is the study of hydrazine decomposition reaction over Fe, Ru, Pt and Cu surfaces, another is the study of $^1\text{O}_2$ formation from H_2O_2 decomposition catalyzed by BrO^- , Ca^{2+} or MoO_4^{2-} .

In the first part (Chapter 2), the mechanism of hydrazine decomposition over Fe(100), Ru(111), Pt(111) and Cu(111) surfaces has been intensively studied using Unity Bond Index- Quadratic Exponential Potential (UBI-QEP) method. The activation energy and reaction heat of the various elementary reactions were calculated and the activity and selectivity of the decomposition reactions over different metal surfaces were compared. The results show that N-N bond cleavage in N_2H_4 is the dominant decomposition route with the activity rank: $\text{Ru} \sim \text{Fe} > \text{Pt} > \text{Cu}$, 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 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 higher than that on Cu.

The second part (Chapter 3, 4 and 5) focuses on the mechanism of H_2O_2 decomposition to produce $^1\text{O}_2$ over non-metal halosalt (BrO^-), non-transitional metal (Ca^{2+}) and transitional metal salt (MoO_4^{2-}), respectively. The reaction routes were calculated and compared using DFT method over different catalysts.

The results show that BrO^- acts as oxidant for the H_2O_2 oxidation, and the reaction was: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{BrO}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} + ^1\text{O}_2$. In the reactions that BrO^- reacts with one or two H_2O_2 , there is no significant difference in activation energy, for which the value is relatively high (usually >35 kcal/mol). The reaction mechanism has changed when H_2O was involved in the reaction. The two oxygen atoms in singlet oxygen $^1\text{O}_2$ both originate from H_2O_2 . The activation energy of the rate control steps decrease to be about 26 kcal/mol, which is much lower than that without the participation of H_2O .

Ca^{2+} , non-transitional metal, can catalyze the decomposition reaction of H_2O_2 to produce singlet oxygen, too. Without the participation of H_2O , the activation energy (about 39 kcal/mol) for the H transfer between two H_2O_2 is relatively low among all the steps in the reaction. The two oxygen atoms in singlet oxygen $^1\text{O}_2$ originate from the same H_2O_2 . The activation energy increases to be about 45 kcal/mol when H_2O participates the reaction. At this situation, H_2O doesn't promote the reaction, but only acts as a ligand. The activation energy of the rate control steps decreases to be about 35 kcal/mol, when calcium species, in the form of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, react with H_2O_2 . The two oxygen atoms in singlet oxygen $^1\text{O}_2$ originate from two different H_2O_2 during this exothermic reaction.

The reaction of MoO_4^{2-} and H_2O_2 follows the steps: $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-} \rightarrow \text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + ^1\text{O}_2$. The stability of the intermediates increases as the oxygen atoms in H_2O_2 transfer to MoO_4^{2-} during the process. The energy superior route transfers oxygen atoms in H_2O_2 to MoO_4^{2-} step by step to form $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$, attended by several proton transfer steps. The activation energy of the rate control step for the formation of $\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}$ from $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$, is about 21 kcal/mol.

The process of proton transfer is of great importance in the above-mentioned

three reactions. However, the contribution of proton transfer is quite different for different reactions. The activation energy of the proton transfer process over BrO^- and Ca^{2+} is much higher than that over MoO_4^{2-} . H_2O behaves differently in different reaction systems. The participation of H_2O in BrO^- - H_2O_2 systems changed the mechanism and reduced the activation energy of the rate control step. However, the reaction routes and activation energy of the rate control step change little when H_2O participate Ca^{2+} - H_2O_2 systems. To conclude, MoO_4^{2-} is the most efficient among the three catalysts to decompose H_2O_2 into $^1\text{O}_2$, which is in agreement with the experiment results.

Keywords: Nitrogen; Oxygen; Water; Catalysis; Theoretic calculation

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘要.....	1
Abstract.....	1
第一章 绪论	
1.1 引言.....	1
1.2 各种氧物种的作用特性及其相互间的转化.....	1
1.2.1 不同形式氧物种的简介.....	1
1.2.2 氧物种的作用特性.....	2
1.2.3 氧物种间的相互转化.....	3
1.2.3.1 氧物种在催化反应中的相互转化.....	3
1.2.3.2 氧物种在生物体内的相互转化.....	4
1.2.4 过氧-单重态氧间的关联及其转化.....	6
1.2.4.1 单重态氧的简介.....	6
1.2.4.2 从过氧到单重态氧.....	6
1.2.4.3 过氧与单重态氧间相互转化的理论模拟计算.....	8
1.3 氮物种的作用与转化.....	10
1.3.1 NH_x 物种的作用与转化.....	10
1.3.2 NH_x 物种间转化的理论模拟计算.....	11
1.4 论文的构想与研究目的.....	12
参考文献.....	13
第二章 肼在金属表面的催化分解机理研究	
2.1 引言.....	19
2.2 理论研究方法.....	19
2.3 结果与讨论.....	22
2.3.1 N_2H_4 在 Fe、Ru、Pt、Cu 金属表面的催化分解途径.....	23

2.3.2 N_2H_4 在四种金属表面上的分解机理概括.....	26
2.4 结论.....	29
参考文献.....	30

第三章 H_2O_2 与 BrO^- 反应生成单重态氧的 DFT 研究

3.1 引言	31
3.2 计算方法.....	31
3.3 结果与讨论.....	32
3.3.1 BrO^- 与 H_2O_2 的结构、轨道和电荷布居分析.....	32
3.3.2 溶剂化效应对反应势能的影响.....	33
3.3.3 BrO^- 与 H_2O_2 的反应路径.....	34
3.3.3.1 经 $BrOH$ 中间体的反应途径.....	37
3.3.3.2 经臭氧化氢中间体的反应途径.....	37
3.3.4 一分子 H_2O 的参与对反应的影响.....	40
3.3.5 BrO^- 与两分子 H_2O_2 体系的反应机理考察.....	44
3.4 结论.....	46
参考文献.....	47

第四章 Ca^{2+} 催化 H_2O_2 转化为单重态氧的 DFT 研究

4.1 引言.....	49
4.2 计算描述.....	49
4.3 结果与讨论.....	49
4.3.1 Ca^{2+} 与 H_2O_2 的结构、轨道和电荷布居分析.....	49
4.3.2 溶剂化效应对反应势能的影响.....	50
4.3.3 Ca^{2+} 存在下 H_2O_2 转化为 1O_2 的反应途径.....	52
4.3.4 无 Ca^{2+} 催化时 H_2O_2 转化为 1O_2 的反应途径.....	58
4.3.5 一分子 H_2O 参与 Ca^{2+} 催化 H_2O_2 转化为 1O_2 的反应途径.....	61
4.3.6 $Ca(OH)_2$ 存在情况下 H_2O_2 转化为 1O_2 的反应途径.....	64
4.4 结论.....	67

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库