

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: B200425041

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

NO_x 在 BaO 表面吸附机理的密度泛函理论研究

DFT study on the storage mechanisms of NO_x
on the BaO surface

吕乃霞

指导教师姓名: 徐昕 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2008 年 4 月

论文答辩时间: 2008 年 4 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 4 月

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

兹提交的学位论文，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的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：_____

日期： 年 月 日

导师签名：_____

日期： 年

摘要	I
Abstract	I
第一章 绪论	1
第一节 研究背景简介.....	1
§1.1 汽车尾气催化剂的发展概况.....	1
§1.2 稀燃汽车尾气催化剂.....	2
§1.2.1 选择还原 (SCR) 催化剂.....	2
§1.2.2 NO _x 吸附还原 (NSR) 催化剂.....	3
§ 1.3 本论文拟开展的工作.....	5
第二节 理论研究方法.....	5
§ 2.1 密度泛函理论 (DFT) 及杂化密度泛函 B3LYP 方法.....	5
参考文献:.....	8
第二章 NO₂ 在 BaO 表面的反应机理	11
§2.1 前言.....	11
§2.2 计算方法.....	12
§2.3 NO ₂ 在 BaO (100) 表面的吸附机理	13
§2.3.1 单分子 NO ₂ 在 BaO (100) 表面的吸附	13
§2.3.2 NO ₂ 在 BaO (100) 表面的吸附机理 I—解离吸附机理	15
§2.3.3 NO ₂ 在 BaO(001) 表面的吸附机理 II—分子吸附机理.....	17
§2.4 NO ₂ 在 BaO 边位 (Edge site) 的吸附机理	18
§2.4.1 单分子 NO ₂ 在 BaO 边位 (Edge site) 的吸附	18
§2.4.3 NO ₂ 在 BaO 边位 (Edge site) 的吸附机理 II—分子吸附机理	21
§2.5 频率分析.....	23
§2.6 讨论.....	24
§2.7 结论.....	27
参考文献:	28
第三章 O₂ 在 BaO 表面的解离机理	30
§3.1 前言.....	30
§3.2 计算方法.....	31

§3.3 计算结果与讨论.....	32
§3.3.1 O 原子在 BaO 表面的吸附.....	32
§3.3.2 O ₂ 在 BaO 表面的解离机理.....	34
§3.3.2.1 O ₂ 在 BaO 表面的解离途径 I.....	34
§3.3.2.2 O ₂ 在 BaO 表面的解离途径 II.....	39
§3.3.3 讨论.....	41
§3.4 结论.....	42
参考文献:	42
第四章 O₂/NO₂ 在 BaO 表面的吸附机理.....	45
§4.1 前言.....	45
§4.2 计算方法.....	46
§4.3 O ₂ /NO ₂ 在 BaO 边位的吸附机理.....	47
§4.3.1 NO ₂ 与 O ₂ 的共吸附构型.....	47
§4.3.2 O ₂ /NO ₂ 在 BaO 边位的反应途径.....	48
§4.4 O ₂ /NO ₂ 在 BaO (001) 表面的吸附机理.....	52
§4.5 讨论.....	54
§4.6 结论.....	54
参考文献.....	55
第五章 NO 在 BaO 表面的吸附机理.....	56
§5.1 前言.....	56
§5.2 计算方法.....	58
§5.3 计算结果与讨论.....	58
§5.3.1 NO 的吸附.....	58
§5.3.2 (NO) ₂ 的吸附.....	61
§5.3.3 NO 在 BaO 表面的解离机理.....	63
§5.3.4 讨论.....	69
§5.4 结论.....	70
参考文献:	70
第六章 NO_x/CO₂/H₂O 在 BaO(100)表面的竞争吸附.....	72

§6.1 前言.....	72
§6.2 计算方法.....	72
§6.3 计算结果与讨论.....	73
§6.3.1 NO ₂ 在 BaO 表面的吸附构型.....	73
§6.3.2 H ₂ O/CO ₂ /NO 在 BaO 表面的吸附构型.....	74
§6.3.3 NO ₂ /NO ₂ 或 NO ₂ /NO ₃ 在 BaO 表面的吸附构型.....	75
§6.3.4 讨论.....	77
§6.4 结论.....	80
参考文献:	81
论文发表情况	82
致 谢	83

摘要

在稀燃条件下 NO_x 的消除是尾气净化技术的关键，其中 NO_x 吸附还原催化剂 (NSR) 已成为研究热点之一。NSR 催化剂的主要成分为 $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其中 BaO 是主要的吸收剂，但对其吸附 NO_x 的微观机理仍不清楚。本文采用密度泛函(B3LYP)结合簇模型及平板模型的计算方法，系统地研究了 $\text{NO}_x(x=1,2)$ 在 BaO 表面的吸附反应机理，以及 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 等对 NO_x 吸附反应的影响，主要结论如下：

- (1) NO_2 主要通过解离机理或分子吸附机理在 BaO 表面反应。在 NO_2 浓度较低时， NO_2 在 BaO 表面储存通过解离机理进行，即 NO_2 首先在表面氧位解离为 $[\text{NO}_{(\text{ads})} + \text{O}_2^{2-}]$ ，得到的 O_2^{2-} 可作为氧化剂继续将 NO_2 氧化为 NO_3^- 。而在 NO_2 浓度较高时， NO_2 在 BaO 表面存在明显的协同吸附效应，这种协同效应主要通过表面氧实现： NO_2 从表面氧夺取一个电子，形成 NO_2^- ，此时表面晶格氧被活化为 O_s^- ，另外一分子 NO_2 吸附在 O_s^- 上形成 NO_3^- ，从而得到表面的 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ 离子对。接下来，第三分子 NO_2 氧化 NO_2^- 为 NO_3^- ，同时释放出 NO ，完成 NO_2 在表面的吸附过程。
- (2) O_2 在 BaO 上解离为稳定的过氧物种可以通过两条途径进行。I: $^3\text{O}_2$ 在表面的作用下发生自旋翻转，由三重态的吸附构型转变为单重态的 O_3^{2-} 吸附构型， O_3^{2-} 在近邻的晶格氧上解离为 O_2^{2-} ；II: $^3\text{O}_2$ 直接在表面发生解离得到 $[\text{O}_2^{2-} + ^3\text{O}_{\text{ad}}]$ ，生成的 $^3\text{O}_{\text{ad}}$ 可在表面扩散并发生两分子复合生成 $^3\text{O}_2$ 而脱附，亦或是在表面氧位直接发生自旋翻转并与晶格氧结合生成 O_2^{2-} 。反应途径 I 在低配位的表面比较容易发生，而途径 II 在表面平台位更容易发生。
- (3) O_2 对 NO_2 吸附的影响与温度有关。在较低温度下， O_2 与 NO_2 发生共吸附，得到的 O_2^- 、 O_3^{2-} 等表面氧物种可作为氧化剂将 NO_2 氧化为 NO_3^- ；而在较高温度下 ($> 400^\circ\text{C}$)， O_2 直接在 BaO 表面发生解离，得到的活性氧物种 O_2^{2-} 可将 NO_2 氧化为 NO_3^- 。因此 O_2 的存在有利于 NO_2 在 BaO 表面的吸附。
- (4) NO 在 BaO 表面的吸附能力比 NO_2 弱，且不存在协同效应。随着覆盖

度增加, NO 在晶格氧发生二聚生成 $N_2O_3^{2-}$ 物种。 $N_2O_3^{2-}$ 在近邻的表面氧上解离为更稳定的 $[O_2^{2-} + N_2O_2^{2-}]$ 。形成的表面过氧物种可以将 NO 进一步氧化为 NO_2^- 物种。这一机理很好地解释了 NO 在 BaO 表面出现的红外谱峰。

- (5) CO_2 在 BaO 表面氧位吸附形成稳定的 CO_3^{2-} , H_2O 在表面发生解离并形成 OH^- 。各吸附物种在表面的吸附顺序为 $CO_2 > NO_2 > NO \approx H_2O$ 。由于 CO_2 和 H_2O 是尾气中大量存在的气体, 导致 BaO 表面主要以 $BaCO_3$ 、 $Ba(OH)_2$ 的形式存在, 但由于 NO_2 在表面存在显著的共吸附作用, 可以预测, 这种共吸附作用是 $BaCO_3$ 、 $Ba(OH)_2$ 分解并最终形成 $Ba(NO_3)_2$ 的主要驱动力。

关键词: 稀燃技术 NSR NO_x 吸附机理

Abstract

The Pt-BaO/Al₂O₃ catalyst system is a typical NSR catalyst to remove NO_x under the lean-burn conditions. However, the storage mechanism of the NSR catalysts, especially in thermodynamical aspect, is still unclear. In this dissertation we carry out systematic DFT calculations of NO_x storage mechanism on the BaO surface, and the main conclusions are summarized as follows:

- (1) For NO₂ storage on the BaO surface, two schemes involving either the dissociation pathways or molecular adsorption pathways are investigated. It is found the fast adsorption of NO₂ into nitrite or NO₃²⁻ species is probably accounting for the period without NO releasing observed in experiments, and initiating further NO₂ adsorption. With time evolution, the simultaneous formation of NO₂⁻/NO₃⁻ pairs is most energetically favorable, followed by the direct oxidation nitrite to nitrate. Eventually, the nitrate pairs are formed on the BaO surface. The direct dissociation of NO₂ on the surface anion most probably occurs at lower NO₂ concentration, leading to the formation of surface peroxide as the reaction intermediate.
- (2) The dissociation of O₂ into peroxides on BaO surface can be achieved through two pathways. I: The adsorbed ³O₂ is firstly flipped into singlet adsorption state on the surface anion site to give O₃²⁻, and the O₃²⁻ becomes the intermediate for further dissociation. II: The direct dissociation of two ³O₂ into peroxide and ³O_(ad) occurs, followed by the ³O_(ad) either recombination into ³O₂, or flipping into singlet O_(ad). The mechanism I prefers to take place on the low-coordinated surface sites, while the mechanism II prefers to occur on the terrace site.
- (3) There are two pathways for O₂ direct participation into the NO₂ storage. At lower temperature, O₂ and NO₂ are co-adsorbed on BaO surface, the formed O₂⁻ or O₃²⁻ species will serve as active species for NO₂ further adsorption. At higher temperature (>400°C), the co-adsorptions of NO₂ and O₂ are unfavorable in thermodynamics. However, the dissociation of O₂ into peroxide on the BaO surface will easily occur, and then the peroxide is responsible for NO_x oxidation

into NO_3^- . Thus, the presence of O_2 is positive for NO_x storage on the NSR catalyst.

- (4) The trapping ability of NO on BaO surface is much weaker than the NO_2 , and there is no cooperation effect in the NO storage process. However, NO could be dissociated into stable hyponitrite ($\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$) species at higher coverage, and with time evolution, the $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ is converted into gas-phased N_2O and O_2^{2-} species. The O_2^{2-} species will act as oxidant for NO further uptake. This mechanism explains well the IR spectra.
- (5) CO_2 is adsorbed as stable CO_3^{2-} species, and H_2O is dissociative adsorbed as OH^- , their adsorption sequence involving NO_x is $\text{CO}_2 > \text{NO}_2 > \text{NO} \sim \text{H}_2\text{O}$. It is speculated that the BaO surface is covered largely by BaCO_3 and Ba(OH)_2 . However, the NO_2 cooperation effect is the driving force for the BaCO_3 and Ba(OH)_2 eventual conversion into $\text{Ba(NO}_3)_2$.

Keywords: Lean-burn, NSR, NO_x adsorption mechanism

第一章 绪论

第一节 研究背景简介

汽车排放形成的污染物，包括 CO、NO_x、碳氢化合物 HC、SO_x、Pb 和细微颗粒物等，已成为城市大气主要的人工污染源^[1]。其中 NO_x 是产生酸雨、光化学烟雾的主要因素。为此，世界各国都不断制定越来越严格的汽车排污法规，例如欧洲的排放标准见表1.1。控制高排放的最有效途径就是降低单车排放量，因此发展有效的汽车尾气净化技术显得尤为重要。

表 1.1 汽车排放标准(g/kWh)

Tier	Date	Test	CO	NMHC	CH ₄	NO _x	PM
Euro III	2000.10	ETC	5.45	0.78	1.6	5.0	0.16, 0.21
Euro IV	2005.10	ETC	4.0	0.55	1.1	3.5	0.03
Euro V	2008.10	ETC	4.0	0.55	1.1	2.0	0.03

§1.1 汽车尾气催化剂的发展概况

第一阶段：20世纪70年代开发的 Pt-Pd 氧化型催化剂，主要控制 CO 和 HC 的排放，NO_x 的减少只是通过废气再循环^[2-4](Exhaust Gas Recirculation, EGR) 来实现。

第二阶段：70年代末 NO_x 的排放控制更加严格，仅靠 EGR 已不能满足控制 NO_x 的要求，于是出现了 Pt-Rh 氧化-还原型催化剂，但这种催化剂成本比较高，且易受 Pb 的毒化，因此在实际应用中受到了一定限制。

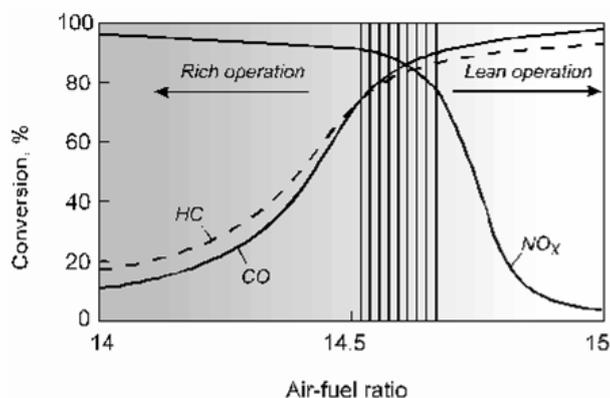


图1.1 气燃比和转化率的关系

第三阶段：Pt -Pd -Rh 三效催化剂（Three-way catalyst, TWC）^[5-7]。20世纪80年代中期，氧传感器闭路循环反馈系统的发明，可以精确控制汽车发动机空燃比（A/F）在 $14.6 \pm \lambda$ 范围，在此条件下，TWC 可以同时完成 HC、CO、NO_x 三种污染物的净化处理，见图1.1。

§1.2 稀燃汽车尾气催化剂

90年代以后，节约能源和减少温室气体的排放成为世人日益关注的全球环境问题，稀燃技术引起了人们极大的兴趣。所谓稀燃是指内燃机在空燃比大于化学计量比的条件下运行，在这种条件下可以提高燃料的利用率，减少 CO₂ 的排放。例如将空燃比由 14.7 提高到 22，可节约燃料 15%，同时排放气中 CO 的浓度明显降低，HC 和 NO_x 在一定范围内也均有所减少，但 O₂ 的浓度升高。因此稀燃尾气与普通汽车尾气相比，氧化性和还原性气体的相对含量有所不同，从而导致两者的尾气净化技术和催化剂也不相同。在稀薄燃烧条件下，尾气中的 CO 等还原性气体的浓度比较低，O₂ 的浓度相对于化学计量比来说较高，因此这种富氧条件下 NO_x 的净化是尾气净化技术的关键。

目前，在稀燃汽车的尾气净化技术中，被广泛采用的是选择还原催化剂（selective catalytic reduction, SCR）^[8] 和 NO_x 吸附还原催化剂（NO_x Storage Reduction, NSR）。

§1.2.1 选择还原（SCR）催化剂

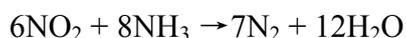
NO 解离为 N₂ 和 O₂ 的反应方程式如下：



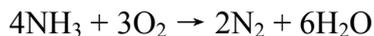
由于反应所需要的活化能高达 364 kJ/mol^[9]，所以选择大幅度降低反应活化能的催化剂是关键。

(1) 以氨类化合物作还原剂的选择催化还原（NH₃-SCR）催化剂

主要进行如下反应：



而下列氧化反应会使部分氨损失：



这类催化反应最有效的催化剂为氧化物（如 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 ）负载 V_2O_5 的体系^[10]，催化活性位可能为表面的 V^{5+} 氧化物^[11]。这种方法的主要优点是催化剂的催化活性温度范围在 473~823 K 之间，与汽车尾气的温度基本一致，并且 O_2 的存在对 NO 的消除是有利因素。但是，由于 NH_3 本身有毒、操作成本高，此法并没有真正在汽车工业实现，而主要用于发电厂中 NO_x 的消除。

(2) 以烃类作还原剂的选择还原（HC-SCR）催化剂^[12-15]

这种类型的催化剂主要有：氧化物，负载在氧化物上的贵金属，分子筛，负载在分子筛上的金属（主要指过渡金属）。

HC-SCR 催化剂的反应机理分为两类：一种是吸附解离机理，即 NO 在金属活性中心吸附解离为 $\text{N}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}}$ ， O_{ad} 与 HC 反应得到 CO_2 ，同时两个 N_{ad} 结合为 N_2 ，此反应机理一般在贵金属或者 Cu-ZSM-5 上发生。另一种是氧化还原机理，即 NO 首先氧化为 NO_2 等活性中间体， NO_2 再与 HC 反应得到 N_2 。在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或者 $\text{Fe-}, \text{Co-}, \text{Mn-}, \text{Pd-ZSM-5}$ 上一般认为发生此机理。

§1.2.2 NO_x 吸附还原（NSR）催化剂^[15, 16]

NO_x 吸附还原法（ NO_x Storage-Reduction, NSR）是指在氧气过量的情况下，先将 NO_x 用吸收剂（主要指碱金属和碱土金属氧化物）吸收，以硝酸盐或亚硝酸盐的形式存储起来；当尾气处于富燃或者高温受热时，硝酸盐分解释放出 NO_x ，与 CO/HC 反应而转换成 N_2 。此方法常用的材料为负载在 Al_2O_3 上的贵金属与碱金属（或碱土金属）的混合物，它的吸附和催化机理^[17]如图1.2 所示。由图1.2 可以看出：在富氧的条件下， NO 在 Pt 的催化作用下被氧化为 NO_2 ， NO_2 进一步与吸附剂中的 BaO 作用生成 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 而被捕集；当尾气成分被调节至短暂的富燃条件下（即贫氧）， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分解释放出 NO_x ，在 Rh 的催化作用下 HC 或者 CO 还原 NO_x 为 N_2 。在贫氧与富氧交替变化的环境下， Ba 分别以 BaO 或 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的形态存在，起着存储和释放 NO_x 的作用。

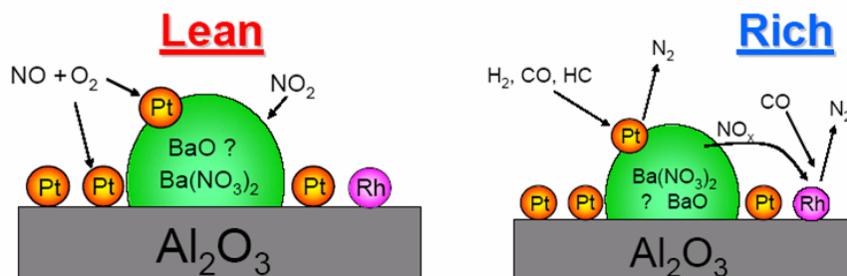
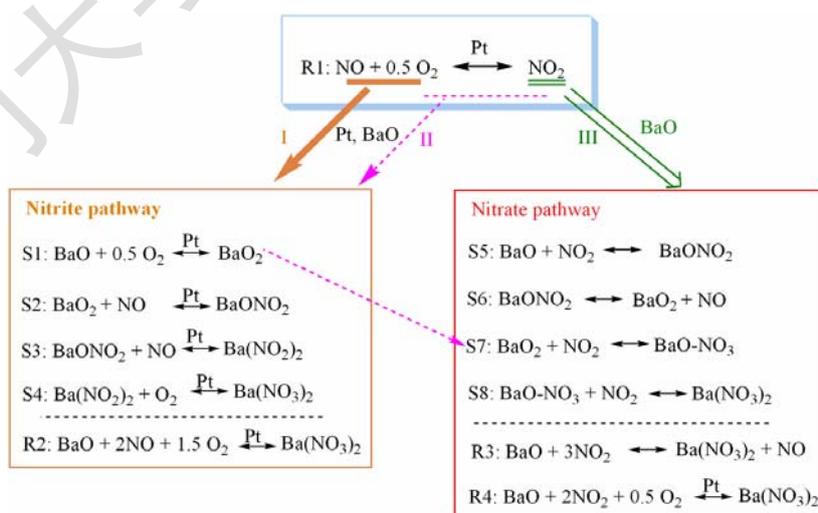


图1.2 NSR 吸附还原反应的机理

NSR 催化剂对 NO_x 的净化效率高达 70%~90%^[17-23], 对其吸附储存机理的研究引起了人们极大的兴趣。Epling^[16]详细综述了反应温度、气体组分、催化剂组分等对 NO_x 吸附的影响, 指出 NO_x 吸附并转化为 N_2 的最佳温度在 350~380°C; CO_2 和 H_2O 对 NO_x 的吸附有消极的影响; NSR 催化剂中 Ba 的含量从 0 增加至 10% 导致吸附能力增加, 但超过 10% 则对 NO_x 的吸附量没有影响, 这表明高度分散的 BaO 是有效的吸收剂。已有大量文献报道 NO_2 是 NSR 催化剂吸收的主要气体^[24-27], 即 NO 首先在 Pt 的催化作用下被氧化为 NO_2 , NO_2 以 NO_3^- 的形式在 BaO 上吸附, 称之为 NO_3^- 途径, 如图 1.3 (II)/(III) 所示。但在 Pt 的催化作用下, NO 也可能直接在催化剂表面吸附为 NO_2^- , 继而活性 O 原子氧化为 NO_3^- , 称之为 NO_2^- 途径^[28-31], 如图 1.3(I) 所示。只有 Pt/BaO 之间耦合地较好, 才可能使在 Pt 上解离得到的 O 原子溢出 (Spillover) 至邻近的 BaO 上, 成为反应的活性位。

图1.3 NO_x 吸附机理

目前,对 NSR 催化剂的吸附机理仍存在很多争议:(1) NO_2 的吸附机理,Olsson 等^[32]报道了 NO_2 的解离吸附机理,如图1.3(III)所示,经历 S5-S8 得到 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$;而 Hess 等^[33]则认为 NO_2 在 BaO 表面首先吸附形成 NO_2^- ,继而 NO_2^- 被 NO_2 氧化为 NO_3^- 同时释放出 NO ,称为歧化机理。(2) O_2 是稀燃气氛中大量存在的气体,它是否仅仅在 Pt 的催化下才能充当氧化剂参与反应,实验上仍然没有定论^[26,33]。(3) NO 是汽车尾气的主要成分,它是否只有在 Pt 的催化作用下转化为 NO_2 才能有效地被吸收?(4) H_2O 及 CO_2 如何对 NO_x 的吸附产生影响?

理论工作者对 NO_x 的吸附机理已有较多报道,但主要集中在热力学方面,相应的动力学研究报道较少。

§ 1.3 本论文拟开展的工作

本文在密度泛函理论的框架下,采用簇模型和平板模型相结合的方法,系统探讨 NO_x 在 BaO 表面的反应机理,主要有以下四部分:

- (1) 第二章探讨了 NO_2 在 BaO 表面的反应机理,并且比较了 NO_2 在 BaO 平台位及低配位表面的反应活性。
- (2) 为探讨 O_2 对 NO_x 吸附的影响,在第三章中我们研究了 O_2 在 BaO 表面的解离机理,并且在第四章报道了 NO_2/O_2 的共吸附机理。
- (3) 第五章研究了 NO 在 BaO 的吸附机理,解释了 NO 在 NSR 催化剂上出现的红外光谱。
- (4) 第六章研究了 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}/\text{NO}_2$ 在 BaO 表面的竞争吸附。

第二节 理论研究方法

§ 2.1 密度泛函理论(DFT)及杂化密度泛函 B3LYP 方法^[34]

早在1927年提出的 Thomas-Fermi 理论是第一个仅基于密度的电子理论^[34]。但 Thomas-Fermi 模型给出的所有分子体系比其碎片来得更不稳定,即在该模型中所有的化学键都是不存在的。

现代 DFT 理论始于1964年, Kohn 与 Hohenberg 证明了体系的 Hamilton 算符以及其它性质仅同其基态电子密度有关,为密度泛函理论的建立奠定了理论

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.

厦门大学博硕士论文摘要库