

Ru₆/M(M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) 双金属限域体系 合成氨性能的理论预测

刘莉莉, 孟乾统, 傅 钢*

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

摘要: [目的] 工业上通常在高温、高压条件下采用 Fe 基或 Ru 基催化剂通过 Haber-Bosch 工艺来合成氨. 为了有效耦合可再生能源, 亟需研发温和条件下的合成氨过程. [方法] 应用密度泛函理论系统研究了限域于 Ru₆/M(M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) 双金属狭缝间的 N₂ 解离和后续加氢过程. [结果] Ru₆/Ni(111) 体系优于其他的双金属限域体系, 其速控步骤仅需克服 1.12 eV 的能垒. 特别是当 Ni 的晶格常数压缩 2% 时, 速控步骤的能垒可以进一步降低至 1.05 eV. [结论] 形成双金属有效地降低了 N 原子在表面的吸附能, 有利于后续加氢. 该研究为限域体系合成氨反应过程的机理研究提供了参考.

关键词: 双金属限域体系; 双端基吸附; 密度泛函理论

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0121-08

Theoretical prediction of ammonia synthesis performance of Ru₆/M (M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) bimetallic confined systems

LIU Lili, MENG Qiantong, FU Gang*

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

Abstract: [Objective] The significance of NH₃ extends beyond its role in fertilizers to potential applications as a clean, renewable fuel or hydrogen carrier. Given its high energy density and efficient storage properties, NH₃ is seen as a promising alternative to traditional fuels, especially given its zero carbon emissions. The current Haber-Bosch process, although efficient, requires extreme conditions (15–35 MPa and 450–600 °C) to overcome the high bond energy (941 kJ/mol) and non-polar nature of the N≡N bond. Transitioning to a process that operates under milder conditions using renewable hydrogen (green hydrogen) is vital for achieving low or zero carbon emissions. This approach emphasized the importance of theoretical exploration in enhancing the properties of confined catalytic systems. By optimizing the dual-end on sites within these confined environments, it was possible to achieve more robust and efficient catalysts. [Methods] Density functional theory (DFT) calculations were performed with the Vienna *ab initio* simulation package (VASP). The BEEF-vdW functional, which facilitates a nuanced depiction of the energetic equilibrium between molecular and intermolecular, as well as solid and surface chemical bonding, was used to describe the exchange-correlation contributions to electronic energy. A seven-layer slab model with a (3×3) supercell was used to simulate the (111) or (0001) surface of face-centered cubic or hexagonal close-packed metals. Bimetallic systems were posited to be able to deviate from the Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) correlation, thereby attaining enhanced catalytic performance. The confined space between Ru₆/M (M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag)

收稿日期: 2024-04-15 录用日期: 2024-07-13

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1504601); 国家自然科学基金(22132004, 22072116)

* 通信作者: gfu@xmu.edu.cn

引文格式: 刘莉莉, 孟乾统, 傅钢. Ru₆/M(M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) 双金属限域体系合成氨性能的理论预测[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 121-127, 136.

Citation: LIU L L, MENG Q T, FU G. Theoretical prediction of ammonia synthesis performance of Ru₆/M (M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) bimetallic confined systems[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 121-127, 136. (in Chinese)



bimetallic systems, with a vacuum layer of 4.5 Å, was analyzed to evaluate the effects on N₂ dissociation and subsequent hydrogenation. **[Results]** Within the confined systems, the bimetallic catalysts with dual-end active sites followed a dissociative mechanism for ammonia synthesis. The synergistic effects of combining two metals led to novel electronic and geometric configurations absent in their monometallic counterparts. Thermodynamically, the reaction proved to be endothermic or weakly exothermic when M represented Co, Ni, and Cu (with reaction energy $\Delta_r E$ ranging from -0.12 eV to 0.57 eV), whereas it became strongly exothermic when M stood for Pd, Pt, and Ag ($\Delta_r E$ ranging from -0.75 eV to -0.85 eV). A pivotal discovery revealed that the lattice length of the bimetallic systems played a significant role in the adsorption of N atoms. Notably, during nitrogen activation, the lattice lengths of the substrate metals closely correlated with the N—N bond lengths in both the transition state and the final product. Furthermore, systems like Ru₆/Co(0001), Ru₆/Ni(111), and Ru₆/Cu(111), characterized by shorter lattice lengths, exhibited stronger N₂ adsorption and slightly higher or comparable energy barriers for N₂ dissociation (0.42–0.63 eV) compared to Ru(0001). Conversely, systems with longer lattice lengths like Ru₆/Pd(111), Ru₆/Pt(111), and Ru₆/Ag(111) showed weaker N₂ adsorption but lower energy barriers for dissociation (0.22–0.38 eV). The process of nitrogen species hydrogenation leading to NH₃ formation involved multiple steps. Notably, the transition from N/NH to N/NH₂ emerged as the rate-determining step. The energy barriers for this crucial step were significantly influenced by the lattice length of the bimetallic systems. For instance, the Ru₆/Ni(111) system showed a rate-determining energy barrier of 1.12 eV, lower than the 1.34 eV for Ru(0001). When the Ni lattice was compressed by 2%, the barrier further reduced to 1.05 eV, demonstrating the potential of optimizing lattice constants to enhance catalytic performance. **[Conclusion]** This theoretical study revealed that the Ru₆/M(M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) bimetallic confined systems offer promising routes for efficient ammonia synthesis under mild conditions. The balance between N₂ dissociation and hydrogenation barriers is a key factor in the design of efficient catalysts for ammonia synthesis. By adjusting the lattice constants and bimetallic combinations, the catalytic activity can be significantly enhanced, surpassing traditional Ru-based catalysts. Specifically, the Ru₆/Ni(111) system with a compressed lattice stands out, offering the lowest energy barriers for the rate-determining steps in ammonia synthesis. These findings paved the way for future experimental validation and the development of high-performance catalysts for sustainable ammonia production.

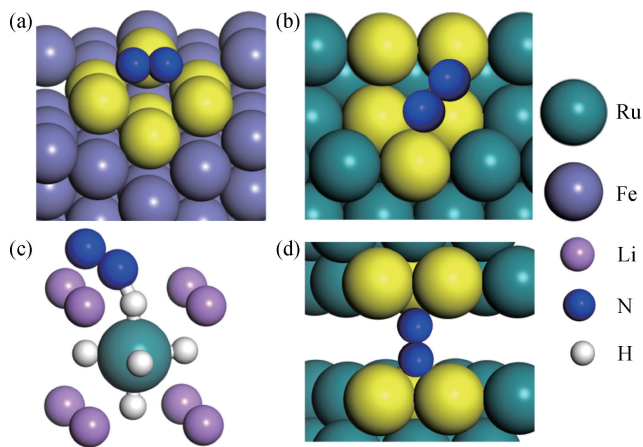
Keywords: bimetallic confined system; dual end-on adsorption; density functional theory

氨(NH₃)是大宗的基础化学品,年产量约 2.53 亿 t,是合成化肥、硝酸等含氮化合物的主要氮源^[1]. 近年来, NH₃作为一种清洁的可再生燃料或储氢载体受到广泛的关注^[2-4]. 从燃料角度看,液 NH₃的密度与汽油相近,其燃烧值约为汽油的 50%,但其辛烷值却远高于汽油,且空燃比低,热损失比远低于汽油,无碳排放^[5]. 从储氢角度看, NH₃的质量载氢能力为 17.6%,体积载氢效率是 H₂ 的 1.5 倍^[6-7]. NH₃可以通过 N₂ 催化加氢获得,又可以催化分解制取 H₂,能有效克服 H₂ 运输成本高的问题,延续氢能终端消费的产业链. 因此氢能甚至被誉为“氢能 2.0”^[8].

从热力学看,合成氨是一个放热反应,室温下即可实现高的平衡转化率^[9]. 但由于 N≡N 具有高键能(941 kJ/mol)和非极性的特性^[10],目前工业上合成氨需在 15~35 MPa 的高压和 450~600 °C 的高温下利用 Fe 基或 Ru 基催化剂将 N₂ 和 H₂ 转化为 NH₃,即 Haber-Bosch 工艺^[11]. 为了有效耦合可再生能源并满足“低碳”甚至“零碳”的需求,不仅需要采用绿氢(可再生能源电解水制 H₂)来替代目前使用的灰氢(化石燃料转化产生的 H₂),还需要在更温和的条件下合成氨从而避免高能耗和巨量 CO₂ 排放^[12-13]. 根据

Sabatier 规则,合成氨催化剂需要兼顾 N₂ 的活化能力与 NH_x 的加氢能力^[14]. 为了遴选高性能催化剂, Bligaard 等^[15] 根据吸附能和活化能的线性关系,即 BEP(Brønsted-Evans-Polanyi)关系,从理论上对比分析了不同过渡金属在合成氨中的性能,发现 Fe、Ru、Os 金属靠近火山曲线的顶点,具有最好的催化性能. 值得一提的是, BEP 关系仅当反应机理类似时才成立. 在过渡金属表面, N₂ 一般采用侧基吸附,如图 1(a)和(b)分别展示了 N₂ 侧基吸附在 Fe(111)表面的 C7 位和 Ru(0001)台阶位的 B5 位点^[16-18]. 要打破 BEP 关系限制,需要引入新的 N₂ 吸附和活化机理. Wang 等^[19] 发现三元络合物 Li₄RuH₆/MgO 可在温和条件下催化氨合成,此时 N₂ 在富电子的 [RuH₆] 阴离子中心上发生缔合式加氢,通过负氢物种介导电子和质子转移,有效协同 N≡N 断裂与 N—H 的形成,如图 1(c)所示. Ye 等^[20] 报道了 Ni/LaN 催化剂,通过引入双位点机制,在 Ni 上活化 H₂,在 LaN 中的 N 缺陷位点上活化 N₂,突破常规的 BEP 标度关系,实现了更高的 NH₃ 转化性能. Wang 等^[21] 和 Liu 等^[22] 应用密度泛函方法考察了金属限域环境下合成氨性能,当狭缝距离在 4~5 Å 时, N₂ 采用双端基吸附而非传统的侧基吸

附,如图 1(d)所示. 由于吸附模式发生改变,火山曲线的顶点由吸附能较强的 Ru、Fe 偏移到吸附较弱的 Co、Ni. 此外,形成双金属界面给活性位带来了独特的结构和电子性质,显著影响催化剂表面结合能与反应活性,同样能打破 BEP 关系的限制^[23].



(a) Fe(111) 表面的 C7 位^[16-17]; (b) Ru(0001) 台阶位的 B5 位点^[18]; (c) Li₁RuH₆(110) 表面的 Ru—H 物种^[19]; (d) Ru(0001) 间隙位的双端基吸附位^[21]. 黄色高亮的原子构成活性中心.

图 1 不同合成氨催化剂的表面活性位

Fig. 1 Surface active sites of different ammonia synthesis catalysts

对于金属限域环境下的合成氨过程,目前尚未有文献报道考虑过形成双金属的影响. 本研究采用密度泛函理论,系统考察了 Ru₆/Co(0001)、Ru₆/Ni(111)、Ru₆/Cu(111)、Ru₆/Pd(111)、Ru₆/Pt(111)、Ru₆/Ag(111) 等催化剂在 4.5 Å 狭缝限域空间内合成氨的催化过程,通过双金属化进一步调控 Ru 团簇的结构和电子性能,并通过调控基底的晶格常数进一步优化双金属限域体系合成氨的性能.

1 计算方法

周期性密度泛函计算采用维也纳从头算模拟软件包(Vienna *ab initio* simulation package, VASP)^[24-25], 并利用投影增强波 (projection enhanced wave, PAW) 处理核与价电子之间的相互作用^[26]. 采用考虑范德华作用力的 BEEF-vdW 泛函描述交换相关对电子能量的贡献^[27-28]. 动能截止能量设为 450 eV.

面心立方堆积金属的(111)面和六方堆积金属的(0001)面采用具有(3×3)超晶胞的 7 层层板模型来模拟,并设定真空层为 4.5 Å 模拟金属狭缝限域. 其

中最上面 2 层和最下面 2 层的原子与表面吸附物种允许驰豫,而中间 3 层的原子固定在晶格位置上约束. 由于限域金属 Ru(0001) 体系中活性位点为两端三重穴位的 Ru₃ 团簇^[21],如图 1(d)所示,将 2 个 Ru₃ 团簇替换狭缝限域金属 M(M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) 两端三重穴位上的原子,并保持镜像对称性. 这样能够保留两端 Ru₃ 团簇双端活化 N₂ 的活性,同时基底 M 调控 Ru₆/M 双金属体系的 N 吸附能,有利于后续的加氢过程. 采用(5×5×1) *k* 点网格描述表面布里渊区,并基于伪牛顿法优化结构,直到能量收敛到 1.0×10⁻⁵ eV/atom,力收敛到 0.02 eV/(Å·atom) 以内.

过渡态结构采用爬坡弹性带 (climbing image nudged elastic band, CI-NEB)^[29-30] 方法确定,并通过计算振动频率进一步确认,以确保所有过渡态都具有唯一的虚频. 反应过程中吸附能 ΔE_{ads} 通过式(1)计算:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{NH}_x/\text{NH}_y}^* - E_{\text{surface}} - E_{\text{N}_2} - \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2}\right) E_{\text{H}_2}, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{NH}_x/\text{NH}_y}^*$ 表示解离的含氮物种吸附在催化剂表面的能量, E_{surface} 表示干净表面的能量, E_{N_2} 和 E_{H_2} 分别表示气相 N₂ 和 H₂ 的能量.

2 结果与讨论

2.1 N₂ 解离过程

N₂ 吸附时,两侧的 Ru₃ 团簇分别吸附一个 N 原子, Ru 上占据的 d 轨道上的电子填充到 N₂ 的 2π* 反键轨道,而 N₂ 的 5σ 轨道电子填充到 Ru 上未占据的 d 轨道, N—N 键被削弱. 为了深入认识双金属结构与反应的关系,表 1 对比了 Ru₆/M 表面上基底 M—M 键长和 N₂ 活化过程中键长的变化. 本研究中金属基底大致上可以分为两组: 一组是第一过渡系的金属原子,包括 Co、Ni 和 Cu,其特征是基底的 M—M 键长比纯 Ru 的更短(2.50~2.57 Å); 另一组包括第二和第三过渡系的 Pd、Pt 和 Ag,其基底的 M—M 键长比纯 Ru 的更长(2.82~2.96 Å). 对于不同的双金属限域体系,吸附后 N—N 键长相差不大,从 Ru₆/Ag(111) 的 1.27 Å 到 Ru₆/Pd(111) 的 1.33 Å. 有趣的是,基底的 M—M 键长与过渡态和产物的 N—N 键长密切相关. 随着基底的 M—M 键长伸长,过渡态的 N—N 键长逐渐缩短(相关系数 R²=0.86),而产物的 N—N 键长不断伸长(R²=0.95). 解离后两个 N 原子分别位于两个 Ru₃ 构成的穴位,由于基底 M—M 键长差异很大[从 Ru₆/Co(0001) 的 2.50 Å 到 Ru₆/Ag(111) 的 2.96 Å],

N—N 键长变化很大,从 Ru₆/Co(0001)的 2.14 Å 到 Ru₆/Ag(111)的 3.30 Å.

表 1 基底 M—M 的键长和活化过程中 N—N 的键长
Tab. 1 Bond length of matrix M—M and bond length of N—N during activation process Å

Ru ₆ /M	基底 M—M 键长	N—N 键长		
		分子吸附	过渡态	解离吸附
Ru(0001)	2.71	1.29	1.72	2.62
Ru ₆ /Co(0001)	2.50	1.32	1.83	2.14
Ru ₆ /Ni(111)	2.50	1.31	1.82	2.26
Ru ₆ /Cu(111)	2.57	1.30	1.73	2.54
Ru ₆ /Pd(111)	2.82	1.33	1.68	2.99
Ru ₆ /Pt(111)	2.83	1.30	1.67	3.16
Ru ₆ /Ag(111)	2.96	1.27	1.66	3.30

表 2 对比了 Ru 原子的平均电荷和 N₂ 解离过程能量学,可以看出:Ru 上的带电情况与 Ru 原子和 M 原子电负性的差值基本一致. 当 M 的电负性小于 Ru 时,Ru 原子带负电;而当 M 的电负性大于 Ru 时,Ru 原子带正电(M=Pd 和 Ag 时除外). 在 N₂ 吸附之后,无论是分子吸附还是解离吸附,N 原子上均带有明显的负电荷. 一般认为,带负电的 Ru 原子 d 轨道的电子能更好地反馈到 N₂ 的 2π* 反键,有利于 N₂ 的吸附. 这很好地解释了

当 M 为 Co 和 Ni 时 N₂ 的分子吸附比 Ru(0001)更强,以及当 M 为 Pt 和 Ag 时上表面 N₂ 的分子吸附减弱的原因,但无法解释为何 Ru₆/Cu(111)上 Ru 带更多负电荷而吸附却明显变弱,以及 Ru₆/Pd(111)上 Ru 带更多正电荷而吸附却明显变强. 这说明除 Ru 所带电荷外,还有其他的控制因素. 而对于解离吸附,Ru 上带更强负电荷的双金属限域体系吸附反而较弱(-0.73~-0.81 eV),而带正电荷的双金属限域体系吸附相对较强(-1.35~-1.75 eV). 对比表 1 可见,这与解离后 N—N 键长有关:当 M 为 Co、Ni 和 Cu 时,解离后 N—N 键长在 2.14~2.54 Å;而当 M 为 Pd、Pt 和 Ag 时,解离后 N—N 键长伸长至 2.99~3.30 Å. N—N 之间距离的拉长,明显削弱了 N—N 之间的静电排斥,有利于 N 原子吸附. 表 2 也展示了 N₂ 的活化能垒:带负电的 Ru 原子,如在 Ru₆/Co(0001)、Ru₆/Ni(111)和 Ru₆/Cu(111)表面上,N₂ 解离活化能垒(0.42~0.63 eV)高于或略低于 Ru(0001);而 Ru 上带正电的 Ru₆/Pd(111)、Ru₆/Pt(111)和 Ru₆/Ag(111)表面,活化能垒(0.22~0.38 eV)明显低于 Ru(0001). 由此可见,对于双金属限域体系,电子结构对 N₂ 解离活化的影响较小. 从热力学角度看,当 M 为 Co、Ni 和 Cu 时反应是吸热或弱放热的(Δ_rE = -0.12~0.57 eV),而当 M 为 Pd、Pt 和 Ag 时则是强放热的(Δ_rE = -0.75~-0.85 eV),表明 N₂ 解离活化主要是热力学驱动的.

表 2 Ru 原子的平均电荷和 N₂ 解离过程能量学

Tab. 2 Average charge of Ru atoms and energetics for dissociation process of N₂

Ru ₆ /M	M 电 负性	干净表面 Ru 平均电荷/ e	N 原子平均电荷/ e			N ₂ 吸附/eV				
			分子吸附	过渡态	解离吸附	分子吸附	过渡态	解离吸附	活化能垒	Δ _r E
Ru(0001)	2.20	-0.05	-0.52	-0.62	-0.78	-0.98	-0.52	-1.64	0.46	-0.66
Ru ₆ /Co(0001)	1.88	-0.21	-0.58	-0.67	-0.72	-1.34	-0.71	-0.77	0.63	0.57
Ru ₆ /Ni(111)	1.91	-0.07	-0.53	-0.60	-0.71	-1.19	-0.59	-0.73	0.60	0.46
Ru ₆ /Cu(111)	1.90	-0.10	-0.55	-0.62	-0.71	-0.69	-0.27	-0.81	0.42	-0.12
Ru ₆ /Pd(111)	2.20	0.22	-0.51	-0.58	-0.74	-1.00	-0.78	-1.75	0.22	-0.75
Ru ₆ /Pt(111)	2.28	0.33	-0.48	-0.58	-0.74	-0.73	-0.42	-1.57	0.31	-0.84
Ru ₆ /Ag(111)	1.93	0.04	-0.48	-0.60	-0.72	-0.50	-0.12	-1.35	0.38	-0.85

注:Δ_rE 为反应能.

2.2 合成氨反应过程

在金属表面的 H₂ 解离反应通常经过 Horiuti-Polanyi 机理解离,将 H₂ 分裂成两个 H 原子并依次反应^[31]. 另外,对于过渡金属,除 Au 等惰性表面外,H₂

在过渡金属上的解离能垒很低,基本不需要考虑过渡金属上的 H₂ 解离过程,都是以活化的 H 原子(H*)直接吸附于表面进行后续的加氢反应. 这是因为过渡金属存在未占据的 d 轨道,未占据的 d 轨道越多,越容

易与 H₂ 的 s 轨道杂化, 使得 H₂ 解离变得容易^[32-34]. 因此, 本研究仅考虑 H* 在表面的加氢过程.

图 2 展示了 Ru₆/M 体系合成氨的全过程, 包括 N₂ 活化、6 步的加氢和 2 个 NH₃ 分子的脱附. 在加氢过程中, 双金属限域体系表面的 H 原子依次加到吸附的 N

原子上, 形成 NH_x/NH_y 吸附物种, 计算过程中综合考虑吸附能稳定性与加氢能垒, 仅展示最佳的加氢路径. 由于基底 M 调控了 N 吸附能, 因而也有效调控了 NH₃ 吸附能. 计算表明, 当 M 为 Co、Ni 和 Cu 时, NH₃ 的脱附能从 Ru(0001) 的 0.86 eV 下降到 0.51~0.54 eV.

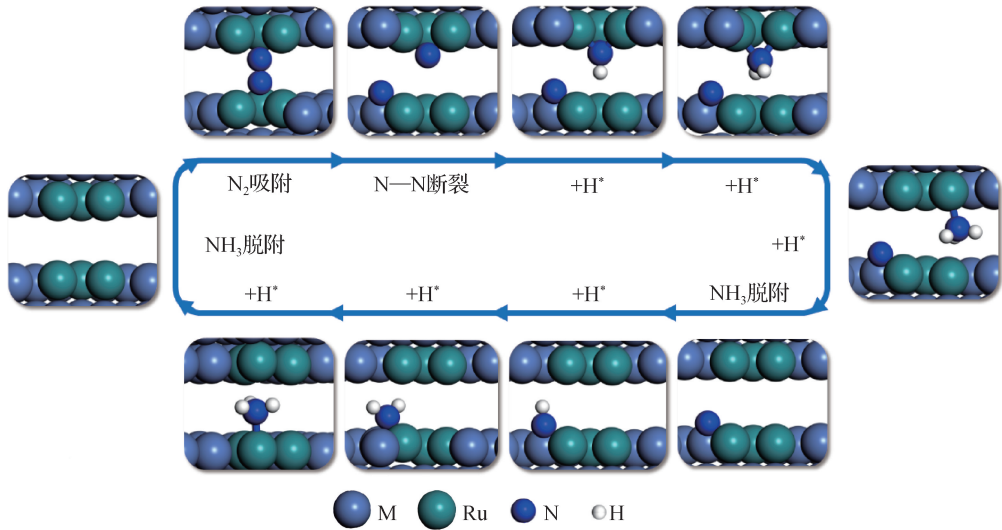
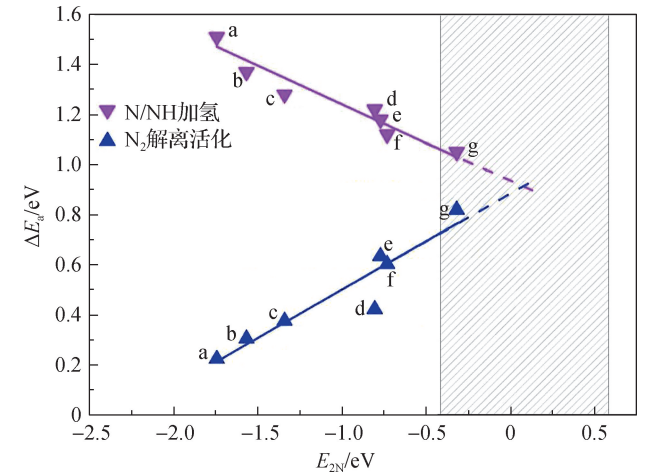


图 2 Ru₆/M 双金属限域体系合成氨的反应机理

Fig. 2 Mechanism for ammonia synthesis in Ru₆/M bimetallic confined systems

计算表明, 在加氢过程中能垒最高的步骤为 N/NH 加氢生成 N/NH₂. 反应过程的速控步骤能垒与基底金属 M—M 键长有关. 这是因为对于双金属限域体系, 当 M—M 键长小于 Ru—Ru 键长时 (M=Co, Ni, Cu), N 原子间距离近, 排斥力增加, N 原子吸附能降低, 加氢速控步骤的能垒比 Ru(0001) 低 (1.12~1.22 eV); 反之, 当 M—M 键长大于 Ru—Ru 键长时 (M=Pd, Pt, Ag), 加氢能垒增加到 1.29~1.51 eV. 由此可见, N₂ 解离活化和 NH_x 物种加氢在双金属限域体系中也是此消彼长的, 和之前报道的其他体系类似^[35-36].

图 3 对比了双金属限域体系中 N₂ 解离活化和 N/NH 加氢过程的能垒与 N 原子吸附能之间的关联. 计算表明, N₂ 解离与 N 原子吸附能正相关, 而 N/NH 物种加氢与 N 原子吸附能负相关. 因此, 对于合成氨反应性能最优的体系, 其 N 原子吸附能应在 (0.08±0.50) eV 范围内, 即图 3 中的阴影区域. 但遗憾的是, 上述考察的双金属限域体系均在阴影区域外, 其中最靠近阴影区域的是 Ru₆/Ni(111), 但其表面的 N 原子吸附能依然过强. 根据之前的讨论, 对于双金属限域体系可以通过缩短 M—M 键长来削弱 N 原子吸附, 这与之前报道的调变晶格获得更好催化性能的体系类似^[37-38]. 因此, 可将 Ru₆/Ni(111) 中 Ni 的晶格常数



a. Ru₆/Pd(111); b. Ru₆/Pt(111); c. Ru₆/Ag(111); d. Ru₆/Cu(111); e. Ru₆/Co(0001); f. Ru₆/Ni(111); g. 2%-Ru₆/Ni(111).

图 3 Ru₆/M 双金属限域体系 N₂ 解离活化和 N/NH 加氢过程的能垒 (ΔE_a) 与 N 原子吸附能 (E_{2N}) 之间的关联
Fig. 3 The plots of the energy barriers (ΔE_a) for N₂ dissociative activation and the hydrogenation of N/NH in the Ru₆/M bimetallic confined systems versus the adsorption energy of N atoms (E_{2N})

进一步压缩来优化催化剂. 计算表明, 当 Ni—Ni 键长压缩 2% 时 [标记为 2%-Ru₆/Ni(111)], 其 N 原子吸附能落在阴影区域, 表明其具有更好的合成氨催化活性.

图 4 对比了 Ru(0001)、Ru₆/Ni(111)、2%-Ru₆/Ni(111)的合成氨催化过程. TS1 对应于吸附态的 N—N 解离过程. 与 Ru(0001)相比(-1.49 eV), Ru₆/Ni(111)的 N 原子吸附能削弱为-0.71 eV, 而 2%-Ru₆/Ni(111)的 N 原子吸附能则进一步削弱为-0.32 eV. 对于 N₂ 从分子吸附到解离吸附的转化, Ru(0001)体系是一个强放热的过程($\Delta_r E = -0.66$ eV), 而后两者则是强吸热过程($\Delta_r E = 0.46 \sim 0.78$ eV). 有趣的是, 尽管热力学上有很大差异, 但 Ru₆/Ni(111) (0.60 eV) 和 2%-Ru₆/Ni(111) (0.82 eV) 上 N—N 解离活化能垒与 Ru(0001) (0.46 eV) 相差不大, 这主

要是由于双端基吸附对 N₂ 活化更为有效. TS2~TS7 展示了两个 N 原子加氢生成两个 NH₃ 的过程. 由于狭缝限域于 4.5 Å, H⁺ 可以从狭缝的一侧表面转移到另一侧的 NH_x 物种上, 而且活化能垒比传统的表面加氢过程更低. 计算表明, 对于这 3 个体系, 加氢的速控步骤均为 N/NH 的加氢. Ru(0001) 的这一步加氢能垒为 1.34 eV; 在基底 Ni(111) 的调控下, N/NH 加氢可以降低至 1.12 eV; 而将 Ni(111) 晶格常数压缩 2%, 加氢能垒进一步降低到 1.05 eV. 综上所述, 理论计算预测可以通过调节双金属限域体系的基底金属类型和晶格常数, 获得超越传统 Ru 基催化剂的合成氨性能.

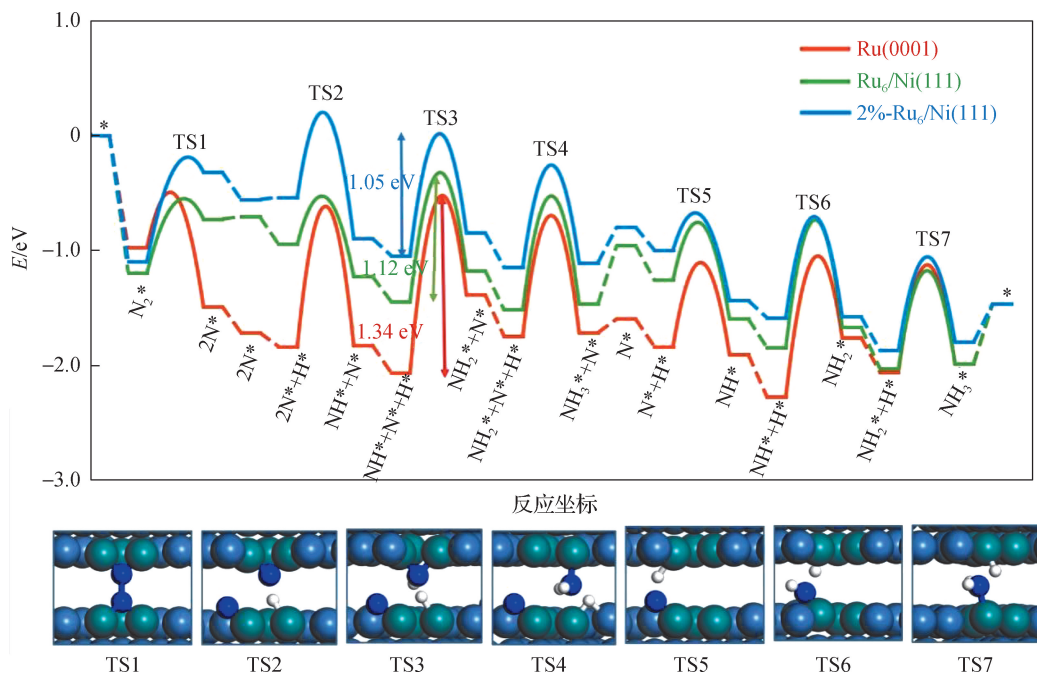


图 4 双金属限域体系合成氨过程能垒

Fig. 4 Energy barriers for ammonia synthesis in bimetallic confined systems

3 结 论

本研究应用密度泛函理论系统考察了 Ru₆/M(M=Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) 双金属限域空间内合成氨的反应过程, 主要结论如下:

1) Ru₆/M 双金属限域体系中 M—M 的键长和电负性显著影响 Ru 团簇中心的几何/电子结构, 进而调控各类反应中间体的吸附能力和反应能力.

2) N₂ 解离与 N 原子吸附能正相关, 而 N/NH 物种加氢与 N 原子吸附能负相关, 理论预测, 对于 Ru₆/M 双金属限域体系, 最优的 N 原子吸附能的范围应在 (0.08±0.50) eV. 2%-Ru₆/Ni(111) 的 N 原子吸附能正好落在这个范围.

3) Ru₆/Ni(111) 反应过程的速控步骤能垒为 1.12 eV, 低于纯 Ru(0001) 反应过程能垒(1.34 eV). 进一步将 Ni 的晶格常数压缩 2%, 速控步骤能垒可以降低至 1.05 eV.

参考文献:

[1] CHEN J G, CROOKS R M, SEEFELDT L C, et al. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations [J]. Science, 2018, 360(6391): eaar6611.

[2] SALMON N, BAÑARES-ALCÁNTARA R. Green ammonia as a spatial energy vector: a review [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(11): 2814-2839.

[3] WIJAYANTA A T, ODA T, PURNOMO C W, et al. Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as

- potential hydrogen storage: comparison review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29): 15026-15044.
- [4] CHRISTENSEN C H, JOHANNESSEN T, SØRENSEN R Z, et al. Towards an ammonia-mediated hydrogen economy? [J]. Catalysis Today, 2006, 111(1/2): 140-144.
- [5] VALERA-MEDINA A, XIAO H, OWEN-JONES M, et al. Ammonia for power [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 69: 63-102.
- [6] ZAMFIRESCU C, DINCER I. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(5): 729-737.
- [7] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. Nature, 2001, 414(6861): 353-358.
- [8] NAYAK-LUKE R M, BAÑARES-ALCÁNTARA R. Techno-economic viability of islanded green ammonia as a carbon-free energy vector and as a substitute for conventional production [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(9): 2957-2966.
- [9] WANG Q R, GUO J P, CHEN P. Recent progress towards mild-condition ammonia synthesis [J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 36: 25-36.
- [10] JIA H P, QUADRELLI E A. Mechanistic aspects of dinitrogen cleavage and hydrogenation to produce ammonia in catalysis and organometallic chemistry: relevance of metal hydride bonds and dihydrogen [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(2): 547-564.
- [11] LIU H Z. Ammonia synthesis catalyst 100 years: practice, enlightenment and challenge [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(10): 1619-1640.
- [12] JIANG L L, FU X Z. An ammonia-hydrogen energy roadmap for carbon neutrality: opportunity and challenges in China [J]. Engineering, 2021, 7(12): 1688-1691.
- [13] SMITH C, HILL A K, TORRENTE-MURCIANO L. Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(2): 331-344.
- [14] MEDFORD A J, VOJVODIC A, HUMMELSHØJ J S, et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis [J]. Journal of Catalysis, 2015, 328: 36-42.
- [15] BLIGAARD T, NØRSKOV J K, DAHL S, et al. The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(1): 206-217.
- [16] LIU D X, ZHAO W, YUAN Q H. Breaking the linear relation in the dissociation of nitrogen on iron surfaces [J]. ChemPhysChem, 2022, 23(17): e202200147.
- [17] NOSIR M A, MARTIN-GONDRE L, BOCAN G A, et al. Adsorption dynamics of molecular nitrogen at an Fe(111) surface [J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(10): 7370-7379.
- [18] HONKALA K, HELLMAN A, REMEDIAKIS I N, et al. Ammonia synthesis from first-principles calculations [J]. Science, 2005, 307(5709): 555-558.
- [19] WANG Q R, PAN J, GUO J P, et al. Ternary ruthenium complex hydrides for ammonia synthesis via the associative mechanism [J]. Nature Catalysis, 2021, 4(11): 959-967.
- [20] YE T N, PARK S W, LU Y F, et al. Vacancy-enabled N₂ activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst [J]. Nature, 2020, 583(7816): 391-395.
- [21] WANG T, ABILD-PEDERSEN F. Achieving industrial ammonia synthesis rates at near-ambient conditions through modified scaling relations on a confined dual site [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2021, 118(30): e2106527118.
- [22] LIU C L, XU G M, WANG T. Theoretical approach toward a mild condition Haber-Bosch process on the zeolite catalyst with confined dual active sites [J]. JACS Au, 2023, 3(12): 3374-3380.
- [23] CHEN Z Y, ZHANG P. Electronic structure of single-atom alloys and its impact on the catalytic activities [J]. ACS Omega, 2022, 7(2): 1585-1594.
- [24] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Phys Rev B Condens Matter, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [25] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.
- [26] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [27] WELLENORFF J, LUNDGAARD K T, MØGELHØJ A, et al. Density functionals for surface science: exchange-correlation model development with Bayesian error estimation [J]. Physical Review B, 2012, 85(23): 235149.

- Hydrogen Energy, 2012, 37(16): 11969-11974.
- [26] ZHOU D, ZHANG L L, LIU X Y, et al. Tuning the coordination environment of single-atom catalyst M-N-C towards selective hydrogenation of functionalized nitroarenes[J]. Nano Research, 2022, 15(1): 519-527.
- [27] YANG J, LIU W G, XU M Q, et al. Dynamic behavior of single-atom catalysts in electrocatalysis; identification of Cu-N₃ as an active site for the oxygen reduction reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(36): 14530-14539.
- [28] FEI H L, DONG J C, FENG Y X, et al. General synthesis and definitive structural identification of MN₄C₄ single-atom catalysts with tunable electrocatalytic activities [J]. Nature Catalysis, 2018, 1(1): 63-72.
- [29] MARSHALL-ROTH T, LIBRETTO N J, WROBEL A T, et al. A pyridinic Fe-N₄ macrocycle models the active sites in Fe/N-doped carbon electrocatalysts[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 5283.
- [30] ZHAO H Y, XIANG J Q, SUN Z Y, et al. Electro-reduction of nitrite to ammonia over a cobalt single-atom catalyst [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12: 2783-2789.
- [31] ZHANG X, WANG Y T, WANG Y B, et al. Recent advances in electrocatalytic nitrite reduction [J]. Chemical Communications, 2022, 58(17): 2777-2778.
- [32] WAN X, LIU X F, LI Y C, et al. Fe-N-C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells [J]. Nature Catalysis, 2019, 2: 259-268.
- [33] HE B L, LV P, WU D H, et al. Confinement catalysis of a single atomic vacancy assisted by aliovalent ion doping enabled efficient NO electroreduction to NH₃ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(36): 18690-18700.
- [34] 黄聪聪, 林莉莉, 李苏华, 等. 关于反馈键理论在小分子活化中的应用的讨论[J]. 大学化学, 2020, 35(7): 88-94.
- [35] WANG F Z, ZHAO H Y, ZHANG G K, et al. Electroreduction of nitrite to ammonia over Ni₁Ru single-atom alloys[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(3): 2308072.

(责任编辑:曾礼娜)

[上接第 127 页]

- [28] ROMÁN-PÉREZ G, SOLER J M. Efficient implementation of a van der Waals density functional; application to double-wall carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(9): 096102.
- [29] ÁSGEIRSSON V, BIRGISSON B O, BJORNSSON R, et al. Nudged elastic band method for molecular reactions using energy-weighted springs combined with eigenvector following[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2021, 17(8): 4929-4945.
- [30] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9978-9985.
- [31] HORIUTI I, POLANYI M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts [J]. Transactions of the Faraday Society, 1934, 30: 1164-1172.
- [32] HAMMER B, NØRSKOV J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces [J]. Surface Science, 1995, 343(3): 211-220.
- [33] 孙强, 谢建军, 张涛. H₂ 在 Ni, Pd 与 Cu 表面的解离吸附 [J]. 物理学报, 1995, 44(11): 1805-1813.
- [34] HAMMER B, NØRSKOV J K. Theoretical surface science and catalysis; calculations and concepts [M] // Advances in catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2000: 71-129.
- [35] ZHANG Y N, LI S, SUN C, et al. Understanding and modifying the scaling relations for ammonia synthesis on dilute metal alloys; from single-atom alloys to dimer alloys[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(15): 9201-9212.
- [36] SAIDI W A, SHADID W, VESER G. Optimization of high-entropy alloy catalyst for ammonia decomposition and ammonia synthesis[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(21): 5185-5192.
- [37] LUO M C, GUO S J. Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(11): 17059.
- [38] WANG H T, XU S C, TSAI C, et al. Direct and continuous strain control of catalysts with tunable battery electrode materials [J]. Science, 2016, 354(6315): 1031-1036.

(责任编辑:曾礼娜)