

H₂S 在立方 ZrO₂(110)面的吸附与解离

杨亚丽¹ 陈文凯^{*,1} 陆春海² 郭 欣³

(¹ 福州大学化学系, 福州 350108)

(² 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(³ 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 采用量子化学的密度泛函理论方法, 探讨了 H₂S、HS 和 S 在立方 ZrO₂(110)面上不同吸附位的吸附情况。构型优化的结果表明: 在 bridge 位 H₂S 以垂直底物平面 H 原子向上、垂直底物平面 H 原子向下、平行底物平面和 hollow 位 H₂S 平行底物平面模式吸附在 ZrO₂(110)面发生解离吸附。SH 和 S 的最佳吸附位分别为桥位和顶位。Mulliken 布局和态密度分析显示 S 原子的 *p* 轨道与 Zr 原子的 *d* 轨道发生相互作用。通过计算解离反应的能垒, 表明 H₂S 分子在立方 ZrO₂(110)面发生两步解离。

关键词: 硫化氢; 二氧化锆; 密度泛函理论; 吸附; 解离

中图分类号: O641.12⁺1; O614.41⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1457-07

Density Functional Theory Study of H₂S Adsorption and Decomposition on Cubic ZrO₂ (110) Surface

YANG Ya-Li¹ CHEN Wen-Kai^{*,1} LU Chun-Hai² GUO Xin³

(¹Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

(²China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900)

(³State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: The adsorption of H₂S, HS and S on the different sites of cubic ZrO₂ (110) surface has been studied by density functional theory calculation with GGA-PW91 method. The results of geometry optimization indicate that the stable structures of dissociative adsorption are H₂S molecules adsorbed on bridge sites and parallel on the hollow site. SH and S were found to prefer bridge sites and top sites, respectively. The analysis of Mulliken population and density of states indicates that *p* orbital in sulfur interacted with *d* orbital in zirconium. Complete linear synchronous transit (LST) and quadratic synchronous transit (QST) methods were used to search the transition state for dissociation reaction. The results reveal that H₂S dissociated on ZrO₂ (110) surface and formed hydroxyl and sulfhydryl groups.

Key words: H₂S; ZrO₂; density functional theory; adsorption; decomposition

H₂S 主要产生于石油炼制, 天然气脱硫, 石油化工, 炼焦, 煤气化等过程。随着工业的快速发展, 含硫化氢气体的消耗和排放日益增多, 不仅造成严重

的环境污染而且在化工生产中能引起管道和设备的腐蚀, 催化剂中毒等严重后果。因此含 H₂S 的气体需经过处理才能使用和排放。

收稿日期: 2009-01-12。收修改稿日期: 2009-05-17。

福建省高等学校新世纪优秀人才计划(No.HX2006-103), 福建省教育厅科技项目(No.JA08019)和煤燃烧国家重点实验室开放基金(No.FSKLCC0814)资助。

*通讯联系人。E-mail: qc2008@fzu.edu.cn, Tel: 0591-22866162

第一作者: 杨亚丽, 女, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 量子化学及计算化学。

目前主要利用加氢脱硫催化剂,氧化物吸附剂或者增加催化剂对 H_2S 的抵抗能力来消除化工生产中 H_2S 带来的负面影响。探讨 H_2S 与金属或金属氧化物表面作用的实质可更好地实现这些过程。 H_2S 在 $\text{Ag}^{[1,2]}$ 、 $\text{Au}^{[3]}$ 、 $\text{Fe}^{[4,5]}$ 、 $\text{Cu}^{[6]}$ 、 $\text{Pd}^{[7]}$ 、 $\text{Pt}^{[8]}$ 、 $\text{Ni}^{[9]}$ 、 $\text{Ir}^{[10]}$ 、 $\text{Ru}^{[11]}$ 、 $\text{Rh}^{[12]}$ 等金属和 $\text{Al}_2\text{O}_3^{[13]}$ 、 $\text{MgO}^{[14,15]}$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3^{[16]}$ 、 $\text{CeO}_2^{[17]}$ 、 $\text{UO}_2^{[18,19]}$ 、 $\text{TiO}_2^{[20]}$ 等金属氧化物表面的吸附与解离已得到广泛研究。一般认为 H_2S 通过 S 原子和金属阳离子的作用发生去质子反应,形成 HS 和 S。Rodriguez^[21] 等认为 Mg 原子在 MgO 中显示中等活性,在 80 K 时约 80% 的 H_2S 分子吸附在 MgO(100) 面,200 K 时约有相同数目的 H_2S 和 HS 吸附在表面,到 300 K 时 H_2S 完全消失,且 H_2S 分子在 MgO 上的解离速率比在 Cr_3O_4 、 Cr_2O_3 、 ZnO 和 Cu_2O 上低。Oliviero 等^[22] 研究表明 H_2S 分子的吸附能增强 MgO 表面的酸性。Beck^[23] 等研究表明金红石型 TiO_2 粉末暴露在 H_2S 中能形成表面羟基。

较少实验和理论研究 H_2S 在 ZrO_2 上的反应。Yamaguchi 等^[24] 认为 ZrO_2 表面具有不同寻常的酸碱性和氧化还原性而适合做多种物质的催化剂。Juutilainen 等^[25] 研究 Ni、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 作为催化剂在低温下促使甲苯和氨转化,结果表明: H_2S 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂的活性影响较小。Yi 等^[26] 研究 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 在高温下做直接脱硫吸附剂,实验表明: ZrO_2 的加入能提高吸附剂的热稳定性,还原性和高温脱硫性能。Ziolek 等^[27] 研究发现 H_2S 在 ZrO_2 表面发生解离吸附形成表面羟基,从而增强表面的碱性和氧化还原性。因此探讨 H_2S 在 ZrO_2 表面的吸附有着重要的意义。

本文采用密度泛函理论结合周期平板模型方法,模拟 H_2S 分子在立方 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的吸附行为。对 H_2S 在立方 $\text{ZrO}_2(110)$ 面不同吸附构型进行构型优化以及电荷、态密度和频率的计算,探讨 H_2S 与过渡金属氧化物表面作用的实质。

1 计算模型和方法

立方 ZrO_2 属萤石型结构,空间群为 $Fm3m$,晶胞参数 $a=0.507\text{ nm}$ 。计算选取 $\text{ZrO}_2(110)$ 表面,为防止相邻超晶胞间的吸附质分子相互作用,表面单胞参数 b 扩大 1 倍,得到如图 1 所示的 1×2 表面超晶胞,相应的晶胞参数: $a=0.507\text{ nm}$ 、 $b=0.717\text{ nm}$ 、 $c=1.717\text{ nm}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。该平板模型具有 5 个原子层,计算过程中,表面 2 层放开优化,其下 3 层则固定。

采用广义梯度密度泛函理论和周期平板模型方法模拟 H_2S 分子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的吸附,所有计算由 Dmol³ 软件包^[28,29] 实现。计算采用 GGA-PW91 泛函,Zr 原子内层电子由有效核电势(ECP)代替,价电子波函数采用双数值基加极化函数展开(DNP),H、O 和 S 原子采用全电子基组。相邻两层平板间的真空层厚度为 1 nm,以确保平板间的分子相互作用足够小。

吸附能定义为吸附前后各物质总能量的变化,其符号和大小可表示发生吸附的可能性和吸附的程度。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorption system}}$$

其中 $E_{\text{adsorbate}}$ 、 E_{surface} 分别表示吸附前吸附质和底物的能量, $E_{\text{adsorption system}}$ 表示吸附后体系的总能量。

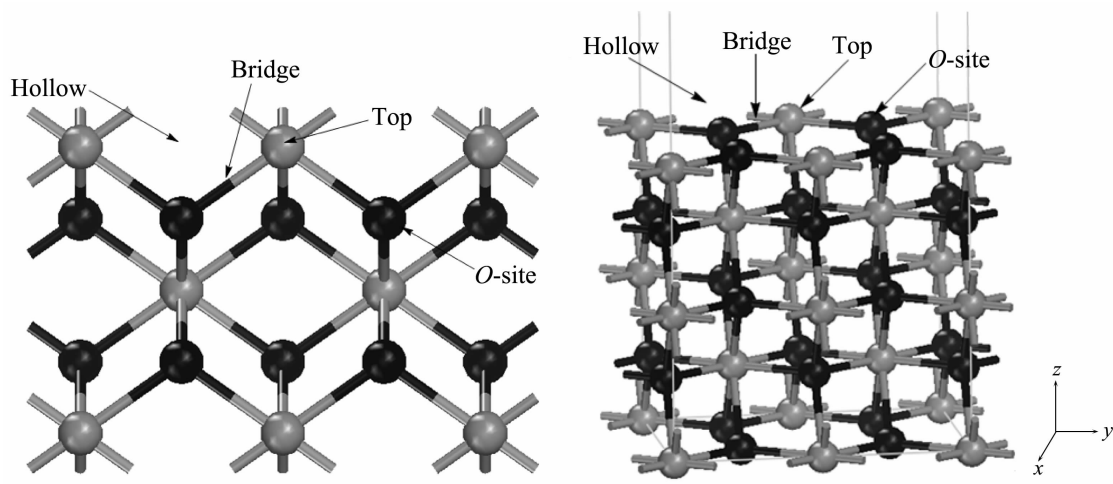


图 1 $\text{ZrO}_2(110)\text{-}1\times 2$ 超晶胞模型(俯视图和侧视图)

Fig.1 Slab model of $\text{ZrO}_2(110)\text{-}1\times 2$ (top view and side view)

2 结果与讨论

2.1 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的弛豫

表面原子所处的配位环境与体相不同, 可导致表面原子发生弛豫或重构。本文选取 5 个原子层为一个平板厚度, 完全放开进行构型优化计算其弛豫, 计算结果列于表 1 中。由表 1 得第 3 层原子纵向弛豫为零, 横向弛豫为 0.14%, 弛豫较小。因而本文采取固定下面 3 层, 放开上面 2 层进行计算。

表 1 $\text{ZrO}_2(110)$ 表面弛豫构型的计算结果

Table 1 Theoretical calculation results of relaxation of $\text{ZrO}_2(110)$ surface

	lay1	lay2	lay3
$\Delta Z_{\text{Zr}\%}$	-1.81	3.19	0
$\Delta Z_{\text{O}\%}$	1.42	0.62	0
	Δd_{12}	Δd_{23}	lay3
$d_{\text{Zr-O}\%}$	-5.92	6.42	0.14
$d_{\text{O-Zr}\%}$	-1.64	1.27	0.14

2.2 H_2S 分子在立方 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的吸附

H_2S 分子在立方 $\text{ZrO}_2(110)$ 面有 4 种不同吸附位: top、bridge、hollow(四元环)、O-site, 如图 1 所示。在每个吸附位上, H_2S 分子有 3 种吸附取向: 垂直底物平面氢原子朝上、垂直底物平面氢原子朝下和平行底物平面, 如图 2 所示。

本课题组利用 GGA-PW91 方法研究了氧分子在 $\text{Cu}_2\text{O}(111)^{[30]}$ 面和水分子在 $\text{UO}(100)^{[31]}$ 面的吸附与解离取得了很好的结果, 因此本文计算选取该方法。计算得到自由 H_2S 分子的 H-S 键长为 0.135 4

nm(实验值为 0.133 6 nm^[32]), H-S-H 键角为 91.3°(实验值为 92.1°^[32])。计算值与实验值十分接近。

本文考察了 H_2S 分子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面吸附的 12 种可能构型, 构型优化的结果表明: top-H-up、O-H-up、hollow-H-up、O-H-down、hollow-H-down 和 O-parallel 吸附模式为物理吸附; top-H-down 和 top-parallel 吸附模式为弱的化学吸附; bridge-H-up、bridge-H-down、bridge-parallel 和 hollow-parallel 吸附模式为解离吸附。不同吸附构型的吸附参数、吸附能、 H_2S 分子所带的 Mulliken 电荷和伸缩振动频率如表 2 所示。

由表可知, 对于物理吸附模式, 优化后 H-S 键长均在 0.134 9~0.135 5 nm, 与自由 H_2S 分子中 H-S 键长(0.135 4 nm)相比变化很小。H-S-H 键角为 89.5°~95.3°, 与自由 H_2S 分子(H-S-H 键角为 91.3°)相差不多。对于 top-H-up 吸附模式, Mulliken 电荷显示 H、S 原子均失去电荷, 其他几种吸附模式中 H 原子失去电荷, S 原子得到电荷, 故该吸附模式失去电荷较多。几种吸附模式的对称伸缩和不对称伸缩振动频率与自由 H_2S 分子相比基本不变, 这与键长、键角变化很小相一致。

top-H-down 和 top-parallel 吸附模式优化后键角基本没有改变; H-S 键长为 0.137 1 nm 比自由 H_2S 分子中 H-S 键长长 0.001 7 nm, 键长变长, 频率红移; 依据频率越小供电性越强, 失去的电荷越多, 与 Mulliken 布局分析得出的结果相一致。

对于解离吸附, 其中一个 H-S 键键长明显变长, 数值在 0.269 2~0.334 6 nm, 键长增长, 键能减

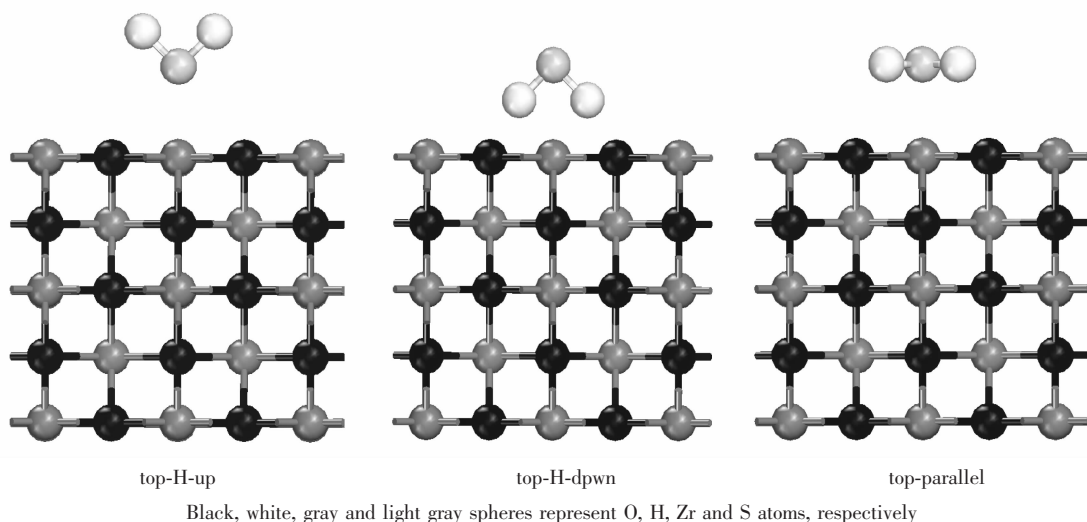


图 2 H_2S 分子在顶位的 3 种不同吸附取向(侧视图)

Fig.2 There different adsorption orientations models (side view)

表 2 H_2S 分子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面吸附的构型参数, 吸附能, Mulliken 电荷, 对称伸缩频率 ω_s 和不对称伸缩频率 ω_a
 Table 2 Geometrical parameters, adsorption energies, mulliken charges, symmetric stretching frequency (ω_s) and asymmetric stretching frequency (ω_a)

	$R_{\text{SH}} / \text{nm}$	$\angle \text{HSH} / (^\circ)$	$E_{\text{ads}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$q_{\text{H}_2\text{S}} / \text{a.u.}$	$\omega_s / \text{cm}^{-1}$	$\omega_a / \text{cm}^{-1}$
top-H-up	0.134 9/0.134 9	95.3	16.9	0.117	2 666	2 696
O-H-up	0.135 4/0.135 4	90.8	11.7	0.002	2 626	2 649
hollow-H-up	0.135 3/0.135 3	91.5	6.5	0.001	2 644	2 667
top-H-down	0.137 1/0.137 1	91.3	73.3	0.172	2 462	2 455
O-H-down	0.135 4/0.135 5	89.6	21.6	0.019	2 628	2 642
hollow-H-down	0.135 3/0.135 3	91.5	9.4	0.003	2 647	2 670
top-parallel	0.137 1/0.137 1	91.4	72.0	0.165	2 459	2 453
O-parallel	0.135 4/0.135 4	89.5	21.6	0.019	2 632	2 647
bridge-H-up	0.135 6/0.269 2	99.3	144.7	0.000	—	—
bridge-H-down	0.135 5/0.334 6	153.2	149.6	0.053	—	—
bridge-parallel	0.135 6/0.318 2	94.9	146.9	0.039	—	—
hollow-parallel	0.135 7/0.318 1	91.8	147.0	0.035	—	—
Gas phase	0.135 4/0.135 4	91.3		0.000	2 649	2 671
exp.	0.133 6 ^[32]	92.1 ^[32]			2 615 ^[33]	2 628 ^[33]

小, 该 H-S 键断裂, 形成表面羟基。另一个 H-S 键键长在 0.135 5~0.135 7 nm 与自由 H_2S 分子的 H-S 键键长相比基本没有发生变化, 在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面形成 HS 基。 $\text{ZrO}_2(110)$ 面与吸附前相比, 纵向和横向的弛豫均发生较大变化, 说明 H_2S 分子与 $\text{ZrO}_2(110)$ 面存在较强相互作用。bridge-H-down 吸附模式优化后键角发生了较大的变化, 这主要是由于断裂的 H-S 键的 H 与该晶格外 O 原子结合, bridge-H-up、bridge-parallel 和 hollow-parallel 吸附模式优化后构型基本一致, 稳定的解离构型如图 3 所示。

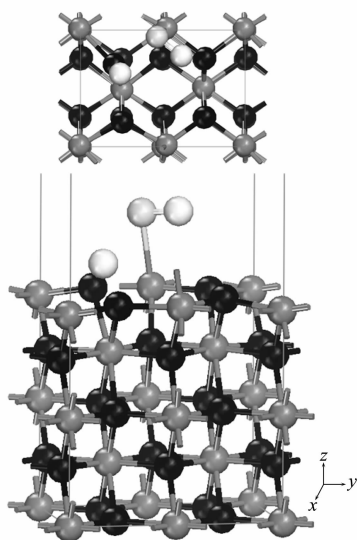


图 3 H_2S 解离吸附的稳定构型

Fig.3 Stable structure of H_2S dissociation adsorption on $\text{ZrO}_2(110)$ surface

为进一步分析 H_2S 和 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的相互作用, 计算了吸附前后 Zr 原子与 O 原子的态密度图, 如图 4 所示。图 4a 中可以看出, 吸附前 Zr 原子的 d 轨道在 Fermi 能级处不存在峰, 而吸附后 Zr 原子的 d 轨道在 Fermi 能级处出现峰, 且吸附后 Zr 原子的 d 轨道的峰明显增宽, 与 S 原子的 p 轨道相互重叠, 说明 2 个轨道之间存在相互作用。

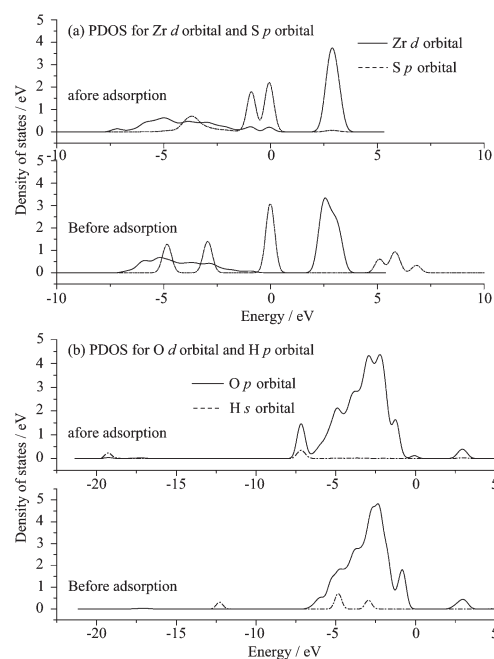


图 4 吸附前后体系的投影态密度图

Fig.4 Projected density of states of H_2S before and after adsorption

图 4b 主要是 H_2S 分子解离形成的表面羟基 O 原子的 p 轨道与 H 原子的 s 轨道的态密度图, 由图可知吸附后 O 原子的 p 轨道的峰增宽, 在约 -7 eV 处出现峰, 与 H 的 s 轨道发生重叠, 说明 O 原子的 p 轨道与 H 原子的 s 轨道存在相互作用。

2.3 HS 自由基在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的吸附

HS 自由基在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的 4 种不同吸附位, 分别是 top、bridge、hollow(四元环)和 O-site。每种吸附位上有硫端和氧端两种吸附取向。计算所得的构

型参数、吸附能、Mulliken 电荷和伸缩振动频率如表 3 所示。构型优化的结果显示, top-HS 和 hollow-HS 吸附模式为物理吸附, top-SH 和 hollow-SH 为弱的化学吸附, 且这 4 种吸附模式的构型没有发生明显变化; O-SH 和 O-HS 吸附模式为化学吸附, 2 种吸附模式优化后的构型基本一致, HS 自由基发生倾斜, H 原子在 O 原子的上方; bridge-SH 和 bridge-HS 吸附模式为化学吸附, 优化后这 2 种吸附模式的构型基本一致, S 原子在 Zr 原子的上方, 且与 Zr 原子成键, 构型如图 5 所示。

表 3 HS 自由基在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面吸附的构型参数, 吸附能, Mulliken 电荷和伸缩振动频率

Table 3 Geometrical parameters, adsorption energies, Mulliken charges and vibrational frequencies for HS adsorption on $\text{ZrO}_2(110)$ surface

	$R_{\text{S-H}} / \text{nm}$	$E_{\text{ads}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$q_{\text{HS}} / \text{a.u.}$	$\nu_{\text{HS}} / \text{cm}^{-1}$
top-SH	0.134 7	49.7	-0.134	2 683
O-SH	0.135 9	96.1	-0.125	2 587
bridge-SH	0.135 8	127.8	-0.152	2 608
hollow-SH	0.136 6	71.1	-0.134	2 541
top-HS	0.135 9	22.0	-0.123	2 616
O-HS	0.135 8	96.1	-0.126	2 595
bridge-HS	0.135 9	127.7	-0.152	2 600
hollow-HS	0.135 6	36.7	-0.151	2 604
Gas phase	0.136 0		0.000	2 634
exp.	0.134 5 ^[34]			2 660 ^[34]

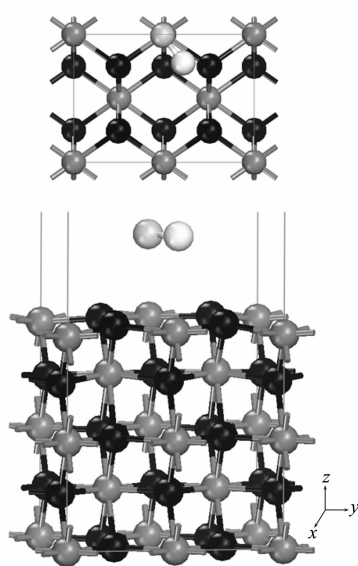


图 5 HS 在 $\text{ZrO}_2(110)$ 表面吸附的最佳吸附构型

Fig.5 Most stable structure of HS adsorbed on $\text{ZrO}_2(110)$ surface

由表 3 可以看出吸附体系中 S-H 键长在 $0.134 7 \sim 0.136 6$ nm, 与自由 HS 基的 S-H 键长

$0.134 5 \text{ nm}^{[34]}$ 相比基本没有发生改变, 和伸缩振动频率与 HS 自由基相比变化很小的计算结果相一致。bridge-SH 吸附模式的吸附能最大, 为稳定的吸附模式。由吸附体系中 HS 自由基的 Mulliken 电荷可以看出, 吸附后 HS 自由基带了负电荷, 说明在整个吸附过程中 HS 自由基得到电子, 且 bridge-SH 吸附模式得到的电子数最多。

根据对吸附前后态密度图 (如图 6 所示) 的分析, 进一步探讨了 HS 自由基与 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的相互作用。

图 6 给出了吸附前和吸附后 bridge-HS、O-HS 吸附模式的态密度图。HS 自由基的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^4 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^4$ ^[35], 吸附后 HS 的 2π 轨道峰明显向低能级方向移动, 即向占据态方向移动, 说明 HS 自由基得到电子。底物中 Zr 原子的 d 轨道吸附后峰向高能级方向移动, 即向非占据态方向移动, 说明吸附过程中 Zr 原子的 $4d$ 轨道失去电子。因此吸附过程中, 电子是有底物转移到 HS 自由基的, 这和 Mulliken 电荷的分析结果相一致。

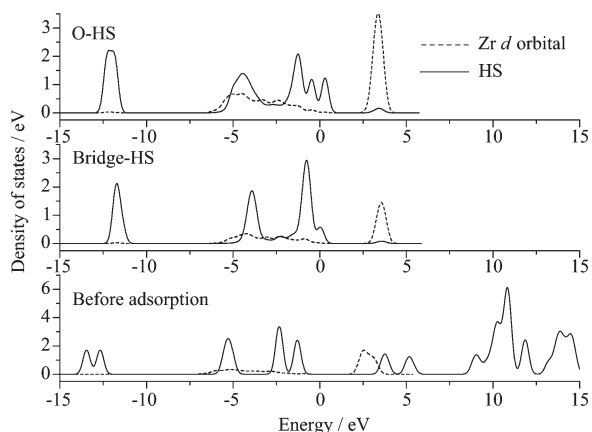


图 6 HS 自由基在 $\text{ZrO}_2(110)$ 表面吸附前后 HS 和 Zr 的态密度图

Fig.6 Total DOSs of HS and d orbital in zirconium before and after HS adsorbed on $\text{ZrO}_2(110)$ surface

2.4 S 原子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的吸附

S 原子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面 4 种不同的吸附位即: top、bridge、hollow(四元环)和 O-site。表 4 给出了 S 原子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面不同吸附位上吸附的构型参数、吸附能、S 原子的 Mulliken 电荷以及 S 原子与表面 Zr 原子的伸缩振动频率。构型优化的结果显示, bridge-S 和 top-S 吸附模式优化后均转化为 top-S 构型, 而 O-S 和 hollow-S 吸附模式优化后均转化为 hollow-S 构型。

表 4 S 原子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 表面吸附的构型参数, 吸附能, Mulliken 电荷和伸缩振动频率

Table 4 Geometrical parameters, adsorption energies, Mulliken charges and vibrational frequencies for S adsorption on $\text{ZrO}_2(110)$ surface

	$R_{\text{Zr-S}} / \text{nm}$	$E_{\text{ads}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$q_{\text{S}} / \text{a.u.}$	S-surface stretch / cm^{-1}
top-S	0.269 1	121.0	-0.169	326
O-S	0.290 4	113.6	-0.159	349
bridge-S	0.267 0	119.0	-0.155	325
hollow-S	0.290 7	113.4	-0.157	348

从表 4 中可知: 4 种可能的吸附模式的吸附能相差不大, top 位的吸附能比 hollow 位上的稍大, 构型较稳定, 而且从 Zr-S 键长上看 top 位比 hollow 短, 键长越短吸附越稳定。Mulliken 电荷的计算结果表明, 吸附后 S 原子带负电荷, 且 top 位转移的最多, 说明 top 位吸附比较稳定。在 top 和 hollow 位吸附的 S 原子与表面的 Zr 原子之间的伸缩振动频率相差不大。

为进一步分析 S 原子与底物之间的相互作用, 本文还计算了吸附前后 S 原子与 Zr 原子的态密度, 列于图 7 中。图 7 中只给出 top 和 hollow 位的态密度图。

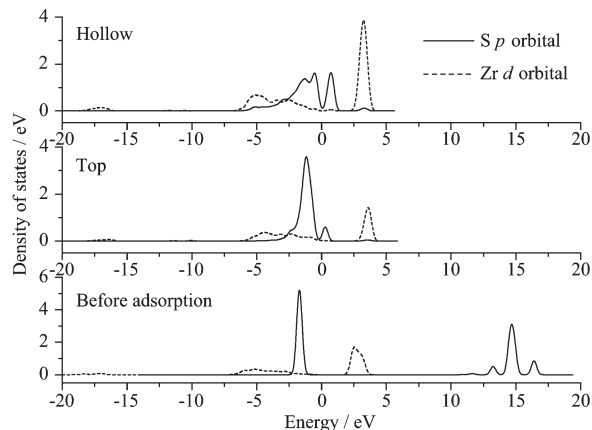


图 7 吸附前后 S 原子 p 轨道与 Zr 原子 d 轨道态密度图

Fig.7 Density of states of p orbital in sulfur and d orbital in zirconium before and after adsorption

由态密度图可知: S 原子的 p 轨道向低能级方向移动, 即在吸附过程中得到电子向占据态方向移动。吸附后表面 Zr 原子的 d 轨道的峰与吸附前相比向高能级方向移动, 说明在吸附过程中表面 Zr 原子失去电子向非占据态方向移动, 可以推测吸附键的形成主要是由 Zr 原子的 d 轨道与 S 原子的 p 轨道之间的相互作用, Zr 的 d 轨道上的电子反馈给 S 原子的 p 轨道。

2.5 H_2S 在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的解离

本文进一步考虑了 H_2S 分子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的解离的可能性, 以分子吸附为反应物, 第一步解离吸附为产物, 搜索过渡态(TS1), 然后以第一步解离吸附为反应物, 第二步解离吸附为产物, 搜索过渡

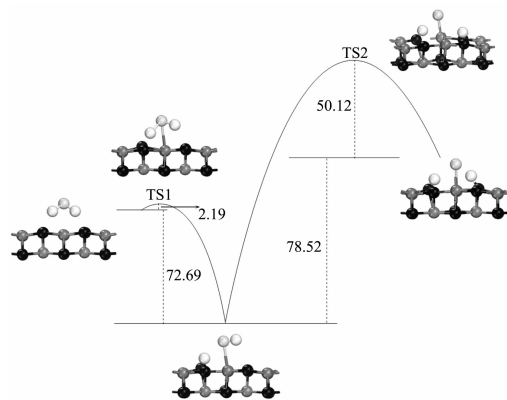


图 8 H_2S 在 $\text{ZrO}_2(110)$ 表面解离反应示意图

Fig.8 Calculated potential energy surface for the dissociation of H_2S on the $\text{ZrO}_2(110)$ surface

态(TS2)。采用完全 LST/QST 方法搜索过渡态, 所得过渡态的构型如图 8 所示, 其反应能和活化能垒已在图 8 中标出。从图 8 中可知, H_2S 分子的第一步解离为放热反应, 反应能垒为 $2.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应能为 $72.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该步反应几乎不存在能垒, 说明反应极易进行。第二步解离为吸热反应, 反应能垒为 $50.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应能为 $78.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该步反应能垒也不高, 说明该步反应也能发生。从而说明 H_2S 分子能在 $\text{ZrO}_2(110)$ 表面发生逐步解离反应。

3 结 论

采用密度泛函理论中的 GGA-PW91 方法研究了 H_2S 及解离产物 HS、S 在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的吸附。考虑了 4 种吸附位, 每种吸附位上考虑 3 种吸附取向, 共 12 种可能吸附构型, 构型优化后发现 H_2S 分子能在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面发生解离吸附。HS、S 在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的最佳吸附位分别为 bridge 和 top 位, 吸附能分别为 127.8 和 $121.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Mulliken 布局分析结果显示 H_2S 失电子, HS 和 S 得电子, 态密度和频率的计算进一步分析了 H_2S 与 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的相互作用, 同时对 H_2S 分子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 面的解离进行了过渡态的搜索, 结果显示 H_2S 分子在 $\text{ZrO}_2(110)$ 表面发生逐步解离。

参考文献:

- [1] Yu Y, Dixon-Warren S J, Astle N. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **312**(5~6):455~460
- [2] Qin C Y, Whitten J L. *Surf. Sci.*, **2005**, **588**(1~3):83~91
- [3] Leavitt A J, Beebe Jr T P. *Surf. Sci.*, **1994**, **314**(1):23~33
- [4] Jiang D E, Carter E A. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(50):19140~19145
- [5] Jiang D E, Carter E A. *Surf. Sci.*, **2005**, **583**(1):60~68
- [6] Campbell C T, Koel B E. *Surf. Sci.*, **1987**, **183**(1~2):100~112
- [7] Alfonso D R, Cugini A V, Sorescu D C. *Catal. Today*, **2005**, **99**(3~4):315~322
- [8] Rodriguez J A, Hrbek J, Kuhn M, et al. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**(24):11284~11292
- [9] Lüdecke J, Ettema A R H F, Driver S M, et al. *Surf. Sci.*, **1996**, **366**(2):260~274
- [10] Alfonso D R. *Surf. Sci.*, **2008**, **602**(16):2758~2768
- [11] Jürgens D, Held G, Pfnür H. *Surf. Sci.*, **1994**, **303**(1~2):77~88
- [12] Yoon H A, Salmeron M, Somorjai G A. *Surf. Sci.*, **1998**, **395**(2~3):268~279
- [13] Rodriguez J A, Chaturvedi S, Kuhn M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(28):5511~5519
- [14] Rodriguez J A, Maiti A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(15):3630~3638
- [15] Rodriguez J A, Jirsak T, Chaturvedi S. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**(17):8077~8087
- [16] Rodriguez J A, Chaturvedi S, Kuhn M, et al. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**(21):9146~9156
- [17] Mullins D R, McDonald T S. *Surf. Sci.*, **2007**, **601**(21):4931~4938
- [18] Wu Q F, Yakshinskiy B V, Madey T E. *Surf. Sci.*, **2003**, **523**(1~2):1~11
- [19] Wu Q F, Yakshinskiy B V, Gouder T, et al. *Catal. Today*, **2003**, **85**(2~4):291~301
- [20] Casarin M, Maccato C, Vittadini A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(52):10745~10752
- [21] Rodriguez J A, Jirsak T, Chaturvedi S. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**(17):8077~8087
- [22] Oliviero L, Leclerc H, Manoilova O V, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, **48**(3):1237~1241
- [23] Beck D D, White J M, Ratcliffe C T. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**(14):3123~3131
- [24] Yamaguchi T. *Catal. Today*, **1994**, **20**(2):199~217
- [25] Juutilainen S J, Simell P A, Krause A O I. *Appl. Catal. B: Environmental.*, **2006**, **62**(1~2):86~92
- [26] Yi K B, Podlaha E J, Harrison D P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, **44**(18):7086~7091
- [27] Ziolek M, Kujawa J, Saur O, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, **97**(1):49~55
- [28] Delley B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**(1):508~517
- [29] Delley B. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**(18):7756~7764
- [30] SUN Bao-Zhen(孙宝珍), CHEN Wen-Kai(陈文凯), WANG Xia(王霞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(3):340~350
- [31] ZHENG Jin-De(郑金德), LU Chun-Hai(陆春海), CHEN Wen-Kai(陈文凯). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(9):1374~1380
- [32] Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th Ed, Boca Raton: CRC Press, **2003~2004**. 22
- [33] Shiell R C, Hu X K, Hu Q J, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**(19):4339~4342
- [34] Huber K P, Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure, 4: Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Co: New York, **1979**.
- [35] Aksela H, Aksela S, Naves de Brito A, et al. *Phys. Rev. A*, **1992**, **45**(11):7948~7952