

汽车尾气净化反应的 UBI-QEP 法研究*

孙杰^a, 林敬东^a, 林银钟^{a,b}, 易军^b, 陈鸿博^{a,d}, 廖代伟^{a,c,d**}

(厦门大学 a. 化学系, b. 海洋系, c. 固体表面物理化学国家重点实验室, d. 物理化学研究所, 厦门 361005)

摘要: 应用单位键指标—二次指数势(UBI-QEP)方法对汽车尾气净化反应中氮氧化物的分解进行了理论分析. 结果表明, NO_x 的分解的可能途径为氮氧化物的直接分解、CO 还原助解和氮助解离. 在富氧条件下, 以 CO 助解为主. NO 的解离存在 N₂O 中间态. Ni 与 Rh 一样, 也是优秀的还原 NO_x 催化剂, 若能有效克服表面氧的共吸附, Ni-Cu 可能是良好的汽车尾气净化催化剂的主体成份.

关键词: 尾气净化; NO_x; UBI-QEP

中图分类号: O641 **文献标识码:** A

1 前言

汽车尾气的净化是环保催化的研究重点. 汽车尾气主要含有 NO_x 和 CO 以及未完全燃烧的烃类, 是大气的主要污染源之一. 现在用于汽车尾气净化的三元催化剂(Pt-Pd-Rh)中, Rh 的作用主要是通过催化 NO_x + CO 反应除去 NO_x 有害气体, Pt 和 Pd 的作用主要则是通过催化氧化燃烧去除 CO 和烃类物质. 由于 Rh 的价格昂贵, 且因在高空燃比下工作, Rh 的还原活性大大降低, 所以, 该催化剂还有待改进. 近年来, 汽车尾气净化技术取得了长足的进步, 特别是应用金属交换的分子筛催化 NO_x 直接分解是更为简洁而有前景的方法. 钟炳等用蒙特卡罗法研究了 N₂O + CO 反应^[1]. 但由于缺少足够的理论研究证据, 氮氧化物的分解机理仍有争议. 最近在键级守恒基础上发展的单位键指标—二次指数势(UBI-QEP)法, 用于过渡金属催化反应方面表现出独有的优势, 并与实验结果吻合得较好^[2,3]. 本工作将用这一方法, 对汽车尾气净化反应中氮氧化物的分解和 CO 的去除进行反应能学的分析.

2 UBI-QEP 法的计算模式

2.1 主要假设

UBI-QEP(the unity bond index-quadratic exponen-

tial potential)法^[4]是一种基于过渡金属表面作用势球谐对称现象学近似的半经验方法, 其主要假设为:

① 双中心 M-A 的内作用势是球谐对称的, 仅与距离有关; ② 双中心 M-A 的内能随着距离非限制性的增加而单调向零点减小; ③ 双中心 M-A 的内作用势可描述为一个复合函数的形式, 其指数变量称为键指标; ④ 多中心 M_n-A 的势能可以看作是相邻双中心 M-A 的加和, 遵循键指标守恒原则. 以此为根据可从数学和反应动力学上推导, 只要知道金属表面的吸附热和气相分子的解离能, 就可以对表面反应的活化能量进行计算.

2.2 化学吸附热的计算

对于吸附原子 A, M_n-A 的吸附热为

$$Q_A = Q_{0A} \left(2 - \frac{1}{n}\right)$$

Q_{0A}为双中心 M-A 的平衡吸附键能. 对于分子 AB 的吸附, 当 AB 轴指向表面并以 A 的端基吸附时(单端基吸附), 有两种情况: 强键合吸附, $Q_{AB} = \frac{Q_{A2}}{Q_A + D_{AB}}$, 这是指保留有原子特性的未成对电子的自由基, 如 OH、NH 等. 弱键合吸附, $Q_{AB} = \frac{Q_{0A2}}{Q_{0A}/n + D_{AB}}$, 对于闭壳层分子, 如 CO (A = C), 以顶位(n = 1)吸附为主; 对于含有占据离域分子轨道的未成对电子的分子, 如 NO (A = N), 以桥位(n = 2)吸附为主.

* 国家自然科学基金(29773037, 29933040, 20023001)和福建省自然科学基金(E9910001, E0010006)资助项目.

** 通讯联系人, Fax: 86(592)2183043, E-mail: dwliao@xmu.edu.cn

收稿日期: 2001-09-25; 修回日期: 2002-01-06.

对于桥式吸附(双端基吸附),即 AB 分子平行于金属表面, A、B 均与表面发生吸附. 这时,化学吸附热为:

$$Q_{AB,n} = \frac{ab(a+b) + D_{AB}(a-b)^2}{ab + D_{AB}(a+b)}$$

其中,

$$a = \frac{Q_{OA}^2(Q_{OA} + 2Q_{OB})}{(Q_{OA} + Q_{OB})^2}$$

$$b = \frac{Q_{OB}^2(Q_{OB} + 2Q_{OA})}{(Q_{OA} + Q_{OB})^2}$$

对于线性分子 N_2O ($N \equiv N^+ - O^-$), 有 $A = N$ 、 $B = O$ 、 $D_{AB} = D_{N_2O}$; 对于对称分子 CO_2 ($O = C = O$), 有 $A = B = O$ 、 $D_{AB} = D_{CO_2}$; 对于 NO_2 , 则有 $A = B = N$ 、 $D_{AB} = D_{NO_2}$.

2.3 反应活化能垒的计算

表面基元反应所需要克服的能垒包括活化自身所需的能量和逸出功. 由于后者比前者来得小, 我们在这里主要讨论自身的活化能垒.

对于解离反应 $AB \leftrightarrow A + B$,

$$\Delta H = Q_{AB} + D_{AB} - Q_A - Q_B$$

前向反应活化能垒

$$\Delta E_f = \frac{1}{2} \left(\Delta H + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right)$$

对于非相称反应 $A + BC \leftrightarrow AB + C$, 将 $A + BC$ 视为准分子 $A \cdots BC$,

$$\Delta H = Q_A + Q_{BC} + D_{BC} - D_{AB} - Q_{AB} - Q_C$$

前向反应的活化能垒

$$\Delta E_f = \frac{1}{2} \left(\Delta H + \frac{Q_{AB} Q_C}{Q_{AB} + Q_C} \right)$$

将 $A + BC$ 视为准分子, 则计算时一定要按照使 $D_{BC} - D_{AB} > 0$ 的方向进行. 逆向反应的活化能垒可按照关系式 $\Delta E_r = \Delta E_f - \Delta H$ 求得. UBI-QEP 法更具体的计算模型和公式可参考文献[4].

3 结果与讨论

3.1 NO_x 物种的化学吸附

表1列出了汽车尾气净化反应中各有关物种在 Pt(111)、Pd(111)、Rh(111)、Cu(111)、Ag(111) 和 Ni(111) 上的化学吸附热和气相分子的解离能. 表2比较了 NO 在有关金属上化学吸附热的计算值和实验值. 从表2可以看出, 用 UBI-QEP 法算得的吸附热与实验值还是很接近的. 因此, 由表1的计算结果可见, NO_x 物种在 Ni 上的吸附最强, 在 Ag 表面的吸附最弱, 在贵金属 Pt、Pd 和 Rh 上的吸附介于强弱中间.

表1 吸附物种在 Pt(111)、Pd(111)、Rh(111)、Cu(111)、Ag(111) 和 Ni(111) 上的吸附热(Q)和气相总键能(D)

Table 1 Adsorption heats (Q) and total bond energies in a gas phase (D) for the species on Pt(111), Pd(111), Rh(111), Cu(111), Ag(111) and Ni(111)

Species	D/(kJ/mol)*	Q/(kJ/mol)					
		Pt(111)	Pd(111)	Rh(111)	Cu(111)	Ag(111)	Ni(111)
O ^b	-	355.3	363.7	426.4	430.5	334.4	480.7
N ^b	-	484.9	543.4	487.8	480.7	418.0	564.3
C ^b	-	627.0	668.8	710.6	510.6	606.1	714.8
O ₂	497	44.3	46.4	61.9	63.1	39.7	77.3
CO ^d	1074	133.8	142.1	133.8	50.2	25.1	112.9
CO ₂	1605	15.0	15.9	21.7	22.2	13.4	27.2
N ₂ ^c	945	33.4	33.4	33.4	33.4	33.4	33.4
NO	631	109.1	133.8	109.9	107.4	83.2	143.4
NO ₂	936	25.1	26.3	35.5	36.4	22.6	44.7
N ₂ O	1112	51.0	39.3	39.3	36.6	34.3	51.8

a. All data from Ref. [5]; b. All data from Ref. [3,4];

c. Estimated values of Q from Ref. [6]; d. Experimental data from Ref. [7-9].

表2 UBI-QEP计算结果与实验结果的比较
Table 2 Comparison of the UBI-QEP calculation results with available experimental values

Species	Surface	$Q_{\text{Calc}}/(kJ/mol)$	$Q_{\text{Exp}}/(kJ/mol)$	Ref.
NO	Pt(111)	109.1	112.9	[10]
	Rh(111)	109.9	108.7	[11]
	Pd(111)	133.8	129.6	[10]
	Ni(111)	143.4	146.3	[12]

3.2 基元反应的能量分析

3.2.1 NO_x 的直接解离 表3列出计算得到的各单元反应的前向反应活化能和逆向反应活化能以及焓变.由表3可见,对于 NO_x 物种的直接解离,在大部分清洁金属表面都能自发进行,前向反应活化能来得很小.NO在Ag表面上解离比较困难,这和包信和等的实验^[13]相吻合.分解能力依次为: $\text{Ni} \approx \text{Rh} >$

$\text{Cu} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ag}$. Iwamoto等在实验一系列用非稀贵金属掺杂的Cu-ZSM-5催化NO直接分解时发现^[14],只有Ni和Co表现出正效应,我们为此提供了能学佐证.

比较 NO_x 物种,相对 NO_2 和 N_2O 而言,NO的解离最难.对于NO的解离,有两种可能,完全解离或先解离为 N_2O (反应(2)和(3)).实验观察NO的分解时,确实检测到 N_2O 的存在^[15,16].我们通过计算证明,NO先解离为更易解离的 N_2O 在动力学上有利,但对于少数金属(如Pd),直接解离也可发生.比较反应(4)和(14),我们发现,在 N_2O ($\text{N} \equiv \text{N}^+ - \text{O}^-$)中, O^- 夺电子大大削弱了氮氮三键的作用,使得其断裂比 N_2 来得容易得多.不过,对于 N_2O 的解离,还是N-O键断裂的直接解离(反应(5))更有利些.

表3 金属表面的前向反应活化能(ΔE_f)、逆向反应活化能(ΔE_r)及焓变(ΔH)(单位:kJ/mol)

Table 3 Activation energies of forward reactions(ΔE_f) and reversed reaction(ΔE_r) and enthalpy changes(ΔH) on the metal surfaces (units: kJ/mol)

Reactions	Ag(111)			Cu(111)			Ni(111)		
	ΔE_f	ΔE_r	ΔH	ΔE_f	ΔE_r	ΔH	ΔE_f	ΔE_r	ΔH
Direct dissociation of nitrogen oxides									
$\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.0	89.9	-89.9	0.0	196.5	-196.5	0.0	274.2	-274.2
$\text{NO} \leftrightarrow \text{N} + \text{O}$	74.0	112.0	-38.0	27.2	199.8	-172.6	0.0	270.4	-270.4
$2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	0.0	51.8	-51.8	0.0	101.6	-101.6	0.0	95.3	-95.3
$\text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{N}$	41.8	28.0	13.8	9.2	79.0	-69.8	0.0	175.1	-175.1
$\text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	0.0	166.4	-166.4	0.0	259.2	-259.2	0.0	295.1	-295.1
CO-aided dissociation									
$\text{NO}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	0.0	334.8	-334.8	0.0	268.8	-268.8	0.0	238.7	-238.7
$\text{NO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{N} + \text{CO}_2$	0.0	222.8	-222.8	0.0	244.9	-244.9	0.0	234.9	-234.9
$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	0.0	351.1	-351.1	0.0	242.0	-242.0	0.0	259.6	-259.6
N-aided dissociation									
$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow 2\text{NO}$	0.0	51.8	-51.8	5.0	28.2	-23.8	18.8	22.6	-3.8
$\text{NO} + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	0.0	180.2	-180.2	0.0	189.4	-189.4	0.0	120.0	-120.0
$\text{N}_2\text{O} + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	0.0	128.3	-128.3	0.0	86.5	-86.5	11.3	35.9	-24.7
Other relative reactions									
$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{O}$	184.8	0.0	184.8	72.3	0.0	72.3	28.0	63.5	-35.5
$\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{O}$	18.0	149.6	-131.7	0.0	300.5	-300.5	0.0	386.7	-386.7
$\text{N}_2 \leftrightarrow \text{N} + \text{N}$	175.6	33.4	142.1	128.7	112.0	16.7	66.0	216.5	-150.5
$\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{O}$	187.3	28.4	158.8	211.9	19.6	192.3	139.6	148.0	-8.4

续表 3.

Reactions	Ag(111)			Cu(111)			Ni(111)		
	ΔE_f	ΔE_r	ΔH	ΔE_f	ΔE_r	ΔH	ΔE_f	ΔE_r	ΔH
Direct dissociation of nitrogen oxides									
$\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.0	134.2	-134.2	0.0	164.7	-164.7	0.0	195.6	-195.6
$\text{NO} \leftrightarrow \text{N} + \text{O}$	52.7	152.6	-99.9	38.0	180.2	-142.1	27.2	200.2	-173.9
$2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	3.3	41.0	-37.6	25.0	10.0	15.0	0.0	95.3	-95.3
$\text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{N}$	13.4	75.7	-62.3	0.0	157.2	-157.2	5.9	83.6	-77.7
$\text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	0.0	187.3	-187.3	0.0	190.6	-190.6	0.0	253.3	-253.3
CO-aided dissociation									
$\text{NO}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	0.0	191.0	-191.0	0.0	206.9	-206.9	0.0	188.1	-188.1
$\text{NO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{N} + \text{CO}_2$	0.0	156.8	-156.8	0.0	183.4	-183.4	0.0	165.5	-165.5
$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	0.0	227.4	-227.4	0.0	231.6	-231.6	0.0	245.8	-245.8
N-aided dissociation									
$\text{NO}_2 + \text{N} \leftrightarrow 2\text{NO}$	0.0	34.3	-34.3	0.8	24.7	-23.8	5.4	28.0	-22.6
$\text{NO} + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	0.0	108.3	-108.3	0.0	33.4	-33.4	0.0	167.2	-167.2
$\text{N}_2\text{O} + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	0.0	70.6	-70.6	0.0	48.5	-48.5	0.0	80.3	-80.3
Other relative reactions									
$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{O}$	76.9	20.1	56.8	71.5	30.5	41.0	47.2	54.8	-7.5
$\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{O}$	4.6	173.5	-168.9	0.0	183.5	-183.5	0.0	293.4	-293.4
$\text{N}_2 \leftrightarrow \text{N} + \text{N}$	125.4	117.0	8.4	72.7	199.0	-126.2	123.3	120.8	2.5
$\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{O}$	226.1	0.4	225.7	209.8	25.9	183.9	168.9	97.8	71.1

3.2.2 CO 还原助解 ($\text{NO}_x + \text{CO}$) 和氮助解离 ($\text{NO}_x + \text{N}$) 同 NO_x 的直接解离一样, $\text{NO}_x + \text{CO}$ 在金属表面也能自发的发生. 在低覆盖度的情况下, 两种反应均能进行. 在高覆盖度即氧化氛围下, 我们将在后面对这种情况进行讨论.

对于 N 的助解, 虽然从活化内能上看反应也可进行. 然而该反应还需克服氮原子强吸附所带来的逸出功, 如表 4 所示. 显然, 当 ΔE_f 很小时, 逸出功起主导作用. 氮助解反比直接分解来得困难, 反应实际上难以发生.

表 4 在清洁金属表面 N 的扩散能垒 (UBI-QEP 计算值 (kJ/mol))

Table 4 UBI-QEP diffusion barriers of N in the zero coverage limit (kJ/mol)

Species	Ag(111)	Cu(111)	Ni(111)	Pt(111)	Pd(111)	Rh(111)
N	42	50	59	50	54	50

3.2.3 CO 的完全氧化及积碳 对于完全燃烧反应 $\text{CO} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2$, 在 Ag、Cu、Pt 和 Pd 上前向活化能

垒很小, 都是良好的催化助燃剂. 在 Ni 和 Rh 表面, $\Delta E_f > \Delta E_r$ 且为吸热反应, 反应难以进行.

通过上面的计算, 我们知道, Ni 有着可与 Rh 媲美的分解 NO_x 的能力. 然而在清洁 Ni 表面, 积碳反应一向易于发生, 会降低其还原能力. 不过在该体系中, 涉及到积碳反应只有 $\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{O}$, 较之费托反应、甲烷重整反应中的积碳困难得多. 而在其它五种金属表面, 积碳极难进行.

3.3 清洁表面为氧修饰的覆盖度校正

当清洁金属表面为氧吸附, 其覆盖度 $\theta = 0.5$ 时, 计算模型如图 1 所示. 我们探讨几个重要的基元反应的情况.

在表面氧共吸附情况下, NO 直接分解受覆盖度的影响较大, 而 CO 助分解受到的影响很小. 因此, 我们认为在高覆盖度下, 将是 CO 助还原起主导作用. 当然, 在有氧存在时, NO 的消除也有可能沿着先被氧化为 NO_2 然后再被还原的途径进行, 其结果仍是助还原易于直接分解.

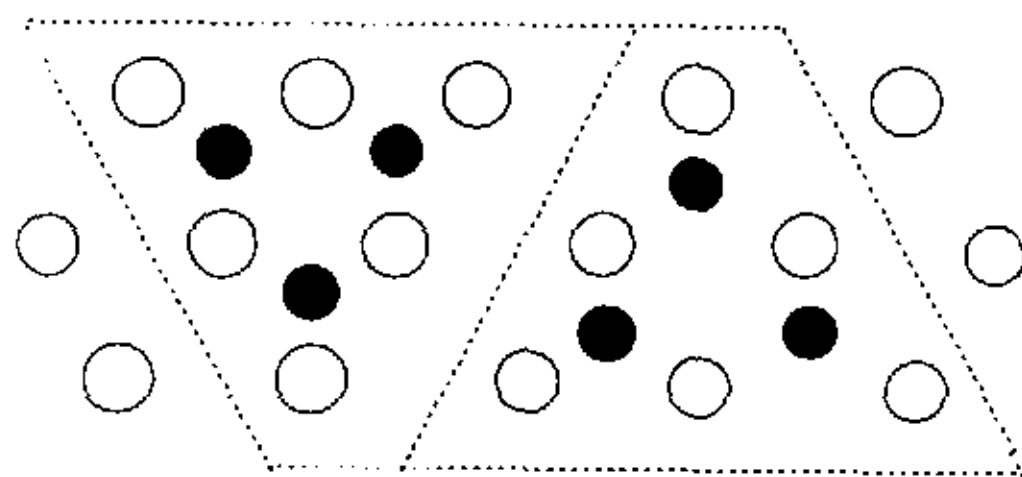


图1 在 fcc (111) 面上当氧原子(实心圆圈)的覆盖度 $\theta_A = 1/2$ 时对应的局部环境

Fig. 1 The local environments corresponding to oxygen atom (black circles) coverage of $\theta_A = 1/2$ on fcc (111) surfaces

表5 高覆盖度($\theta=0.5$)情况下的前向反应活化能(ΔE_f)、逆向反应活化能(ΔE_r)及焓变(ΔH)(单位: kJ/mol)

Table 5 Activation energies of forward reactions (ΔE_f) and reversed reactions (ΔE_r) and enthalpy changes (ΔH) at high coverage conditions ($\theta=0.5$) (units: kJ/mol)

Surface	Reactions	Ag(111)			Cu(111)			Ni(111)		
		ΔE_f	ΔE_r	ΔH	ΔE_f	ΔE_r	ΔH	ΔE_f	ΔE_r	ΔH
Clean metal	$\text{NO} \leftrightarrow \text{N} + \text{O}$	74.0	112.0	-38.0	27.2	199.8	-172.6	0.0	270.4	-270.4
M-O	$2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	0.0	51.8	-51.8	0.0	101.6	-101.6	0.0	95.3	-95.3
($\theta=0.5$)	$\text{NO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{N} + \text{CO}_2$	0.0	222.8	-222.8	0.0	244.9	-244.9	0.0	234.9	-234.9
	$\text{NO} \leftrightarrow \text{N} + \text{O}$	92.8	74.4	18.0	52.3	153.0	-100.7	22.2	212.3	-190.2
	$2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	15.5	28.0	-12.5	0.4	42.2	-41.8	13.4	44.3	-30.9
	$\text{NO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{N} + \text{CO}_2$	0.0	196.9	-196.9	0.0	218.6	-218.6	0.0	227.0	-227.0
Surface	Reactions	Pt(111)			Pd(111)			Rh(111)		
		ΔE_f	ΔE_r	ΔH	ΔE_f	ΔE_r	ΔH	ΔE_f	ΔE_r	ΔH
Clean metal	$\text{NO} \leftrightarrow \text{N} + \text{O}$	52.7	152.6	-99.9	38.0	180.2	-142.1	27.2	200.2	-173.9
M-O	$2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	3.3	41.0	-37.6	25.0	10.0	15.0	0.0	95.3	-95.3
($\theta=0.5$)	$\text{NO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{N} + \text{CO}_2$	0.0	156.8	-156.8	0.0	183.4	-183.4	0.0	165.5	-165.5
	$\text{NO} \leftrightarrow \text{N} + \text{O}$	71.5	112.0	-40.5	56.4	138.4	-81.9	52.2	153.8	-102.0
	$2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	32.6	10.9	21.7	75.2	0.0	75.2	4.18	41.4	-37.2
	$\text{NO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{N} + \text{CO}_2$	0.0	152.2	-152.2	0.0	178.5	-178.5	0.0	158.8	-158.8

4 结论

NO_x 物种在金属表面的解离是通过分级解离进行的: $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}$, 一步解离反应较难发生. 汽车尾气净化反应中, NO_x 还原是直接分解和与 CO 反应的共同作用的结果. 在低覆盖度下, 二者竞争反应; 在高覆盖度下, NO_x 的分解主要通过 CO 反应来实现. 在三元催化剂 Pt-Pd-Rh 中, Pd 的催化还原 NO_x 和氧化 CO 的能力均居于 Rh 和 Pt 之间, 可开发出单 Pd 催化剂用于替代昂贵的 Rh. 走非贵金属催化剂路线, 就像 Ni-Cu-ZSM-5 展示的那样, 以 Ni-Cu 组分为主体的催化剂具有良好的应用前景.

参考文献

[1] Zeng Jianqing (曾健青), Zhang Jingdeng (张镜澄),

Zhong Bing (钟炳). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, 11: 271

[2] Hei Meijun (黑美军), Chen Hongbo (陈鸿博), Lin Yiji (林贻基), Hong Qi (洪琦), Lin Yinzong (林银钟), Yi Jun (易军), Liao Daiwei (廖代伟), Tsai Khirui (蔡启瑞). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, 11: 166

[3] Hei M J, Chen H B, Yi J, Lin Y J, Lin Y Z, Wei G, Liao D W. *Surf. Sci.*, 1998, 417: 82

[4] Shustorovich E, Sellers H. *Surf. Sci. Rep.*, 1998, 31: 1

[5] CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 61Ed, 1981. F222

[6] Shustorovich E, Bell A T. *Surf. Sci.*, 1993, 289: 127

[7] Haase G, Asscher M. *Surf. Sci.*, 1987, 191: 75

[8] Rosenzweig Z, Asscher M. *Surf. Sci.*, 1990, 225: 249

[9] Golze M, Grunze M, Unertl W. *Progr. Surf. Sci.*, 1986,

- 22: 101
- [10] Seebauer E G, Kong A C F, Schmidt L D. *Surf. Sci.*, 1986, **176**: 134
- [11] Root T W, Schmidt L D, Fisher G B. *Surf. Sci.*, 1983, **134**: 30
- [12] Thiel P A, Weinberg W H, Yates J T Jr. *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **67**: 403
- [13] Bao Xinhe (包信和), Wild U, Muhler M, Ertl G. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1998, **19**: 18
- [14] Iwamoto M, Hamada H. *Catal. Today*, 1991, **10**: 57
- [15] Ganemi B, Bjornhorn E, Paul J. *Appl. Catal. B: Envi.*, 1998, **17**: 293
- [16] Parvulescu V I, Delmon B. *Appl. Catal. B: Envi.*, 1998, **16**: 1

UBI-QEP Study on Purification of Vehicle Exhaust Gas*

Sun Jie^a, Lin Jingdong^a, Lin Yinzong^{a,d}, Yi Jun^b, Chen Hongbo^{a,d}, Liao Daiwei^{a,c,d**}

(a. Department of Chemistry, b. Department of Oceanography, c. State Key Lab of Physical Chemistry on Solid Surfaces, d. Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The Vehicle exhaust gas generally contains nitrogen oxides and the fossil fuel which do greatly harm to air environment. Although the use of catalytic converters for the vehicle gas has resulted in considerable progress in the past twenty years, a theoretical framework for explaining the experimental observations is still lacking. We use the UBI-QEP method to analyze the chemisorption species and calculate the energetics of elementary reactions on six metal single crystal surfaces, Pt(111), Pd(111), Rh(111), Ag(111), Cu(111) and Ni(111). It will help us to realize the reaction mechanism and choose the best suitable catalysts.

The sequence of chemisorption heat for NO_x is $\text{Ni} > \text{Rh} > \text{Cu} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ag}$. The dissociation of NO_x decreases along the series $\text{Rh} \approx \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ag}$. The decomposition of NO can easily happen via N_2O intermediate. From calculations at low coverage, we can see two possible pathways of NO_x reduction, the direct dissociation and CO-aided dissociation. At high coverage, however, CO-aided dissociation is main pathway. For complete oxidation of carbon monoxide, Pt, Pd, Ag and Cu are fine catalysts, but both Ni and Rh can not promote it. The Ni-Cu-based catalysts may replace the noble metal catalysts (Pt-Pd-Rh).

Key words Exhaust gas, NO_x , UBI-QEP

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29773037, 29933040 and 20023001) and the NSF of Fujian province (E9910001 and E0010006).

** To whom correspondence should be addressed, Fax: 86(592)2183043, E-mail: dwliao@xmu.edu.cn