

CO 与 H<sub>2</sub> 在应变 Fe(110) 表面的竞争吸附\*李守英<sup>1)2)</sup> 赵卫民<sup>1)†</sup> 乔建华<sup>1)</sup> 王勇<sup>1)</sup>

1) (中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 青岛 266580)

2) (青岛滨海学院机电工程学院, 青岛 266555)

(2019年5月3日收到; 2019年8月21日收到修改稿)

为研究 CO 降低临氢管线钢的氢脆机制, 采用基于自旋极化密度泛函理论的第一性原理方法, 研究 H<sub>2</sub> 和 CO 在 Fe(110) 表面吸附过程中的势能变化以及不同应变时的吸附. 研究发现 Fe(110) 表面对 CO 的吸引力大于 H<sub>2</sub>, 且预先吸附的 CO 能阻碍 H<sub>2</sub> 的解离, 减弱 H 与 Fe 之间的作用力. 态密度分析结果表明 CO 中的 C 原子与 Fe 原子有多个共轭峰, 有强烈的共轭杂化作用. 不同应变 Fe(110) 表面的吸附结果表明 CO 在 Fe(110) 表面的吸附能比 H<sub>2</sub> 更负, CO 与表面的结合强度更大, CO 优先吸附. 结合热力学定量计算分析 CO 分压对氢覆盖度影响, 结果表明随着 CO 的分压升高, 氢覆盖度降低. 表面拉应变越大, 需要的 CO 分压越高. 拉应变使得 H<sub>2</sub>, CO 吸附能差减小, CO 阻碍氢吸附的能力降低是拉应变表面需要更高 CO 分压的原因.

关键词: 氢脆, 竞争吸附, 氢吸附

PACS: 71.15.Mb, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.68.20190660

## 1 引言

近年来, 环境保护、地球温室效应、能源枯竭已经成为世界各国共同努力研究的重要课题, 各国都在致力于开发清洁能源和可再生能源<sup>[1]</sup>. 太阳能、风能具有丰富、清洁、可再生的优点而受到广泛关注. 但是这些可再生能源具有间歇性、地域性、且不易储存和运输的特点<sup>[2,3]</sup>. 相对而言, 氢具有高效、可存储和运输的优点, 被视为最理想的能源载体. 世界各国致力于研究将太阳能、风能产生的电力转换为氢能<sup>[4,5]</sup>. 大量、长距离氢能输送, 管道是最高效、低成本的方式<sup>[6,7]</sup>. 管线钢在输送氢气的过程中管道内的高压氢环境会引起氢的吸附、渗透, 使得氢进入管线钢内部, 进而导致管线钢的氢致脆化<sup>[8,9]</sup>. 氢脆是影响输氢管线工作最突出的因素. 焊接接头区域由于表面存在焊接残余应力及工作应力是输氢管线的薄弱环节<sup>[10]</sup>. 表面应力改变

材料的表面电子结构, 影响吸附<sup>[11-13]</sup>. 氢的解离吸附是氢进入管线钢内部的前提. 目前铁表面的氢吸附主要围绕无应力表面的吸附<sup>[14-16]</sup>, 关于应力加载铁表面的氢吸附未见报道.

当前, CO 和 H<sub>2</sub> 在金属 Ni, Fe 等表面混合吸附研究目的主要是催化合成碳氢化合物<sup>[17,18]</sup>, 降低钢的氢脆的研究较少. Bernasek 等<sup>[19]</sup> 通过 TEAS (thermal energy atom scattering) 试验研究高真空度下 CO 和 H<sub>2</sub> 在 Fe(111) 面的吸附, 发现预先饱和吸附 CO 后, 表面不再吸附 H<sub>2</sub>. Wang 等<sup>[20]</sup> 研究发现在 Fe(111) 面, 每个 CO 分子能阻碍 2 个 H 原子的吸附. Huo 和 Liao<sup>[18]</sup> 研究发现 CO 与 H<sub>2</sub> 的稳定吸附构型与表面 CO/H<sub>2</sub> 覆盖度比值有关. 通过比较吸附能, 多数学者们认为 CO 分子优先于 H<sub>2</sub> 在铁表面吸附<sup>[21,22]</sup>. 但是关于 CO 对 H<sub>2</sub> 的解离过程以及 CO 分压对吸附氢覆盖度的影响鲜有报道.

Fe(110) 面是  $\alpha$ -Fe 的密排面, 具有最低的表

\* 山东省自然科学基金(批准号: ZR2017MEE005)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaowm@upc.edu.cn

面能, 是塑性变形过程中的新增台阶面<sup>[23,24]</sup>. 本文基于密度泛函理论, 研究在应变 Fe(110) 表面, CO 对氢解离、吸附以及覆盖度的影响. 本文研究结果对于 CO 定量掺杂减少氢吸附、降低临氢管线氢脆具有重要的理论指导意义.

## 2 计算模型和方法

本文计算应用 Material Studio 软件中基于密度泛函理论的 CASTEP<sup>[25]</sup> 模块完成, 电子波函数采用平面波展开, 布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法均匀  $k$  点取样, 应用广义梯度近似的 rPBE<sup>[26]</sup> 泛函 (修正后的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函) 描述电子之间的交换关联能, 利用超软赝势<sup>[27]</sup> 描述价电子与离子实之间的关系, 选取平面波截断能为 425 eV, 自洽场循环收敛于  $1.0 \times 10^{-5}$ , 力收敛于 0.03 eV/atom, 几何优化采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法.  $\alpha$ -Fe 单胞优化  $k$  点取  $19 \times 19 \times 19$ , 优化后的晶胞参数为  $a = 2.845 \text{ \AA}$ , 与实验结果 2.866  $\text{\AA}$  基本一致. 基于优化后的单胞模型, 构建 7 层  $2 \times 2$  的 Fe(110) 层模型, 设置真空层厚度为 12  $\text{\AA}$ . 表面模型以及吸附模型几何结构优化时,  $k$  点取值为  $10 \times 10 \times 1$ , 底下 4 层 Fe 原子固定, 上面 3 层 Fe 原子以及吸附原子进行弛豫. 文中所选参数均进行了收敛性测试. 先后将 CO 与  $\text{H}_2$  分子放入  $12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$  的立方盒子进行优化,  $k$  点取  $1 \times 1 \times 1$ , 优化后 CO 分子的键长为 1.154  $\text{\AA}$ ,  $\text{H}_2$  键长为 0.748  $\text{\AA}$ , 分别与实验值 1.128  $\text{\AA}$ , 0.741  $\text{\AA}$  符合得较好.

Fe(110) 表面对称点, 如图 1 所示. top 表示顶位, lb 表示长桥位, sb 表示短桥位, tf 表示三重洞位.

在 Fe(110) 面的  $[1\bar{1}1]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  方向, 以施加等轴应变的方式进行应力加载. 应变  $\varepsilon$  应用 (1) 式计算:

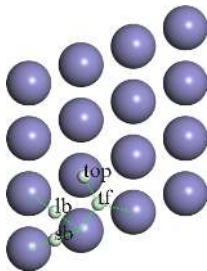


图 1 Fe(110) 面及其对称点

Fig. 1. Fe(110) surface and high symmetry sites.

$$\varepsilon = \Delta l / l_0, \quad (1)$$

式中  $l_0$  表示无应变的晶胞模型尺寸,  $\Delta l$  表示该尺寸的变化量. 应变施加范围为  $-2\% \sim +2\%$ .

自由气体分子  $i$  在表面吸附过程中吉布斯自由能的变化  $\Delta G_{\text{ads}}^i$  通过 (2) 式求解:

$$\begin{aligned} & \Delta G_{\text{ads}}^i \\ &= E_{\text{ads}}^i - \left( \Delta H_{\text{gas}}^\circ(P^\circ, T) - TS^\circ(P^\circ, T) + k_{\text{B}} T \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $E_{\text{ads}}^i$  为通过密度泛函理论计算出气体分子  $i$  的吸附能,  $P^\circ$  为标准大气压,  $T$  表示温度,  $k_{\text{B}}$  为玻尔兹曼常数,  $\Delta H_{\text{gas}}^\circ(P^\circ, T)$  表示从  $(P^\circ, 0 \text{ K})$  到  $(P^\circ, T)$  状态的焓变,  $S^\circ(P^\circ, T)$  表示状态  $(P^\circ, T)$  的熵.  $\Delta H_{\text{gas}}^\circ(P^\circ, T)$  与  $S^\circ(P^\circ, T)$  的数据可通过查热力学表<sup>[28]</sup> 计算获得.

$\text{H}_2$  与 CO 的混合吸附过程中, 氢的覆盖度  $\theta_{\text{H}}$  通过 (3) 式<sup>[29]</sup> 计算:

$$\theta_{\text{H}} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\text{H}_2}}{k_{\text{B}} T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\text{H}_2}}{k_{\text{B}} T}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\text{CO}}}{k_{\text{B}} T}\right)}. \quad (3)$$

式中,  $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{H}_2}$  表示  $\text{H}_2$  吸附的吉布斯自由能变化,  $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{CO}}$  表示 CO 吸附的吉布斯自由能变化.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 CO 分子的吸附

CO 分子的 C 原子容易与金属原子作用<sup>[30]</sup>. 在 CO 吸附计算中, C 原子靠近表面对称点 top, sb, lb, tf. 几何结构优化完成后, 发现 CO 垂直吸附于上述对称点. 用 (4) 式定义 CO 的吸附能:

$$E_{\text{ads}}^{\text{CO}} = E_{\text{slab}+\text{CO}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{CO}}, \quad (4)$$

式中,  $E_{\text{slab}}$ ,  $E_{\text{slab}+\text{CO}}$  分别表示 Fe(110) 吸附 CO 分子前后表面的能量;  $E_{\text{CO}}$  表示 CO 分子能量;  $E_{\text{ads}}^{\text{CO}}$  表示 CO 分子的吸附能.

由吸附能的定义式可知, 负值表示吸附过程放出热量, 正值表示吸收热量. 吸附能的值越负, 表示该吸附构型越稳定. CO 以及  $\text{H}_2$  在不同位置的吸附能如表 1 所列. 从表 1 数据可以看出本文计算结果与文献<sup>[31]</sup> 数据符合得很好, 误差仅在 0.5%, 说明本文计算结果是可信的. 微小的数据差别可能

来自于 rPBE 与 PBE 近似的不同. 由表 1 数据可以看出, 4 个位置 CO 的吸附能都为负值, 且 top 位的吸附能值最负, 表明该位置是 CO 分子最优最稳定吸附位置. 低能电子衍射试验也表明 CO 分子垂直吸附在 top 位<sup>[32]</sup>.

表 1 CO 与 H<sub>2</sub> 在 Fe(110) 表面不同位置的吸附能 (eV)

Table 1. Adsorption energies of CO and H<sub>2</sub> on high symmetry sites of Fe(110).

吸附物	top	sb	lb	tf
CO	-1.89	-1.64	-1.82	-1.83
CO <sup>[31]</sup> (PBE)	-1.88	-1.63	-1.80	—
H <sub>2</sub>	-0.47	-0.82	-1.04	-1.33

图 2 为 CO 分子吸附在 top 位前后的分波态密度 (PDOS) 图. 可以看出吸附前, 孤立的 CO 分子中 C 原子和 O 原子有强烈键合作用, 从低能到高能分子轨道分别是 3σ, 4σ, 1π, 5σ, 2π. 其中 5σ 是最高占据分子轨道, 2π 是最低未占据分子轨道. 吸附前, Fe 原子的态密度分布在 -8—22 eV 能量区间. CO 吸附使得 Fe 原子自旋向上态密度和自旋向下态密度差异减小. 吸附后, Fe 原子的 4s, 3p 在 -22.6 eV, -8.9 eV 处, 3d 在 -5.7 eV 出现较大的共轭峰. 表明表面 Fe 原子与 C 原子存在强烈

的杂化耦合作用. 该杂化耦合作用使得 C 原子的 2p 态展宽, 形成成键态和反键态. 成键态使得 C 原子与 Fe 原子的作用增强, 是 CO 在 Fe 表面吸附能较大的原因.

### 3.2 H<sub>2</sub> 分子的吸附

计算过程中发现, 在靠近 Fe(110) 表面时, 氢分子容易解离成为氢原子吸附在 Fe(110) 表面. 为提高计算效率, 通过氢原子的吸附根据 (5) 式计算氢分子的吸附能  $E_{\text{ads}}^{\text{H}_2}$ <sup>[29]</sup>:

$$E_{\text{ads}}^{\text{H}_2} = 2E_{\text{slab+H}} - E_{\text{H}_2} - 2E_{\text{slab}}, \quad (5)$$

式中  $E_{\text{slab}}$ ,  $E_{\text{slab+H}}$  分别是表面吸附氢原子前后体系的能量;  $E_{\text{H}_2}$  表示氢分子的能量. 表 1 列出了氢分子的吸附能.

氢分子在 tf 位置的吸附能最负, 为 -1.33 eV, 表明 tf 位的吸附最稳定, 与 Wang 等<sup>[20]</sup> 的计算数据 -1.36 eV 基本一致. 比较 CO 和 H<sub>2</sub> 的吸附能数据可以看出, 4 个吸附位 CO 的吸附能均比 H<sub>2</sub> 的吸附能更负, 表明 CO 与 Fe(110) 表面的结合强度大于 H<sub>2</sub> 与 Fe(110) 面的结合强度. 其中 CO 吸附在 sb 位与 H<sub>2</sub> 吸附在 tf 之间结合强度差值最小, 为 0.31 eV.

计算了 H 原子在表面 tf 位吸附前后的态密度, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 吸附后 H 的

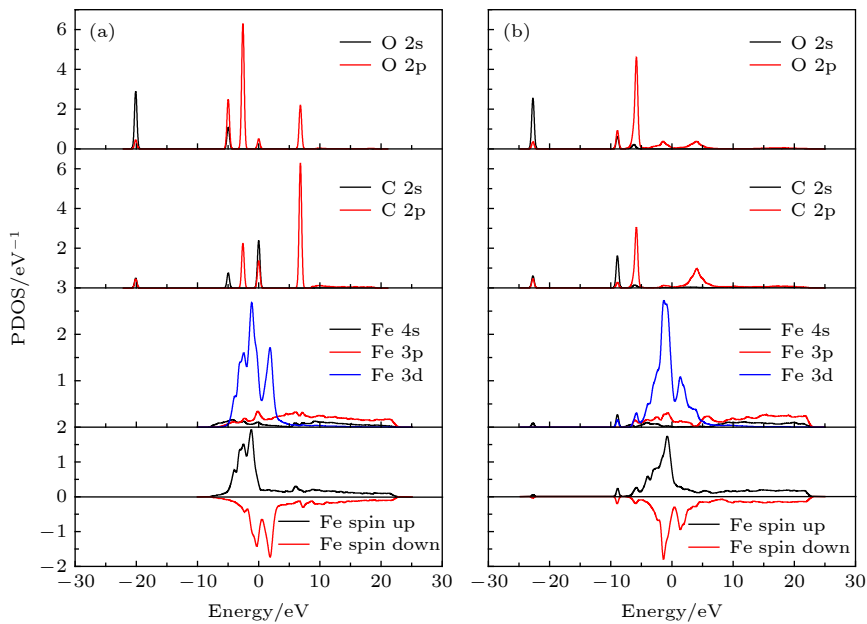


图 2 CO, Fe(110) 面及其 top 位吸附前后分波态密度图 (a) 吸附前; (b) 吸附后

Fig. 2. Projected local density of states from Fe on clean Fe surface and a CO molecular in vacuum (a) and with a CO adsorbed surface (b).

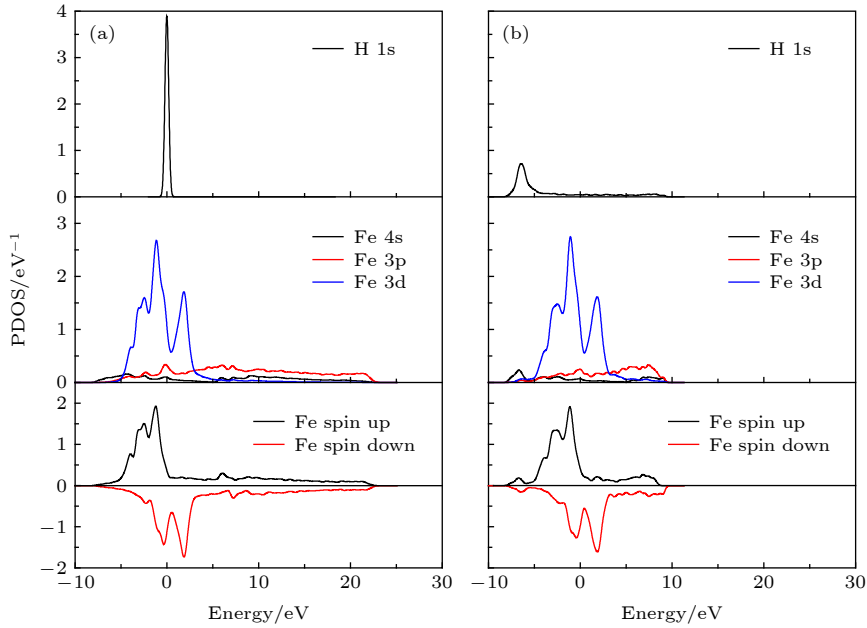


图 3 H 与 Fe(110) 面 tf 位吸附前后分波态密度图 (a) 吸附前; (b) 吸附后

Fig. 3. Projected local density of states from Fe on clean Fe surface and a H atom in vacuum (a) and with a H adsorbed surface (b).

1s 电子向左移动到  $-7.3 \sim -5.2$  eV, 存在明显的波峰. Fe 原子的 4s 电子在  $-7.8 \sim -5.8$  eV 之间出现新的峰, 3p 电子与 3d 电子在  $-6.2$  eV 出现弱小的峰, 表明 Fe 的 4s, 3p, 3d 电子与 H 的 1s 电子存在共轭杂化作用, 共轭峰值较小, 说明杂化作用较弱. H 原子的吸附对 Fe 原子自旋向上和自旋向下的态密度差异影响较小.

### 3.3 势能随距离的变化

为分析 CO 对  $H_2$  的吸附以及解离过程的影响, 计算  $H_2$ , CO 分子逐渐靠近 Fe(110) 表面的势能变化. 计算过程中限定吸附物的 Z 向坐标, 仅对 X, Y 坐标进行弛豫.

Wang 等<sup>[33]</sup> 研究发现垂直构型靠近铁表面的  $H_2$  难以解离. 且前面分析表明 CO 垂直吸附于 Fe(110) 表面. 因此本文分别计算与表面垂直的 CO、平行  $H_2$  以及预先吸附 CO 平行的  $H_2$  在靠近表面过程中的势能变化, 计算结果如图 4 所示. 图中横坐标各距离分别为 CO 中的 C 原子到表面的距离、 $H_2$  两个 H 原子的中心到表面的距离以及预先吸附 CO 时  $H_2$  的中心到表面的距离.  $H_2$  在靠近表面的过程中, 能量先降低, 后又逐渐升高, 到  $2.4 \text{ \AA}$  能量到达最高点. 结构优化中发现距离小于  $2.4 \text{ \AA}$  时, 如不固定  $H_2$  的 Z 坐标,  $H_2$  直接解离为 H 原子并吸附在 tf 位. 距离减小过程中, CO 的吸附能不

断降低, 到达  $1.5 \text{ \AA}$  时, 能量最低, 形成 CO 的分子吸附态. 能量随距离变化的斜率表示作用力的大小.  $1.5 \sim 3 \text{ \AA}$  范围内, 表面对 CO 的吸引力明显大于  $H_2$ , 这是表面优先吸附 CO 的原因之一.

Gholizadeh 和 Yu<sup>[34]</sup> 研究认为小分子的解离过程需要考虑零点能校正. 为准确计算  $H_2$  的解离能, 同时提高计算效率, 通过频率计算对吸附  $H_2$ ,  $CO+H_2$  的初始结构以及其在  $2.4 \text{ \AA}$  的结构进行零点能校正. 零点能校正公式如 (6) 式:

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3n} h\nu_j, \quad (6)$$

式中,  $\nu_j$  表示振动频率,  $h$  表示普朗克常数.

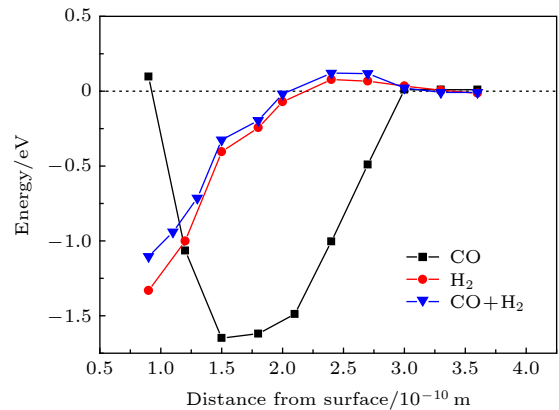


图 4 CO 与  $H_2$  吸附过程中的势能变化

Fig. 4. Potential energy variations of CO and  $H_2$  moving towards Fe(110).



经零点能校正后, H<sub>2</sub> 的解离能为 0.08 eV, 与文献 [35] 的 0.1 eV 基本一致, 表明 H<sub>2</sub> 分子易解离. 预先吸附 CO 后, H<sub>2</sub> 的解离能升高到 0.13 eV, 说明预先吸附 CO 阻碍 H<sub>2</sub> 的解离, 并且使得最终吸附在 tf 位的 H<sub>2</sub> 的吸附能由 -1.33 eV 升高 -1.10 eV, 表明预先吸附的 CO 使得 H 和 Fe(110) 面的作用减弱.

### 3.4 应变对 CO 与 H<sub>2</sub> 吸附的影响

计算了应变 -2%—2% 之间 Fe(110) 面的 CO 吸附. 发现应变表面 sb, lb, tf 位置的 CO 均向 top 位弛豫, 最终吸附在 Fe(110) 的 top 位置. top 位 CO 的吸附能以及 tf 位 H<sub>2</sub> 的吸附能和应变之间的关系如图 5 所示, 两者之间的吸附能差如图 6 所示. 可以看出 H<sub>2</sub> 的吸附能与应变之间存在近似负的线性关系. 拉应变使得 H<sub>2</sub> 的吸附能更负,

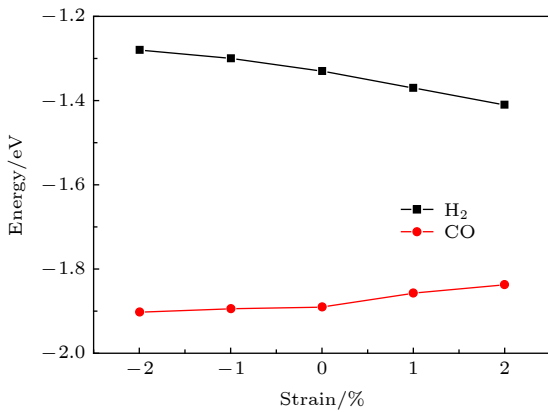


图 5 CO 吸附能、H<sub>2</sub> 吸附能和应变之间的关系

Fig. 5. Relationship between adsorption energy of CO and H<sub>2</sub> and strain.

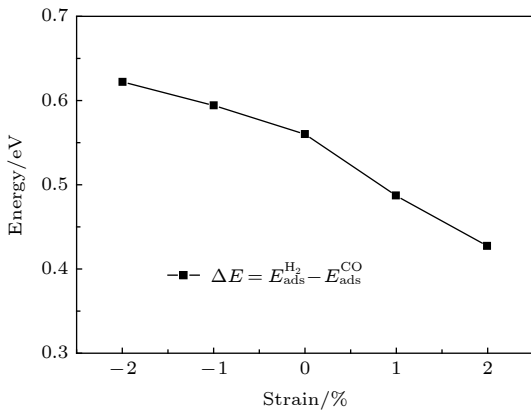


图 6 H<sub>2</sub> 和 CO 吸附能的差与应变之间的关系

Fig. 6. Relationship between strain and the difference of CO and H<sub>2</sub> adsorption energy.

压应变使得吸附能值升高. 这表明拉应力使得氢与 Fe(110) 面的作用力增强, 压应力减小了氢与 Fe(110) 面的相互作用. 与 H<sub>2</sub> 的吸附相反, 拉应变使得 CO 吸附能升高, 吸附作用减弱; 压应变使得吸附能更低, 吸附作用增强. 在计算应变范围以内, CO 的吸附能均比 H<sub>2</sub> 的吸附能更负, 说明 CO 与 Fe 的作用力更强. 通过图 6 可以看出, 拉应变使得 H<sub>2</sub> 与 CO 的吸附能差  $\Delta E$  减小, 压应变使得  $\Delta E$  增大. 压应变使得 CO 阻碍氢吸附的效果更为明显.

为定量分析 CO 对应变 Fe(110) 面氢覆盖度  $\theta_H$  的影响, 将 CO, H<sub>2</sub> 的吸附能代入 (2) 式, 利用 (2) 式计算出的吉布斯自由能的变化  $\Delta G_{\text{ads}}^i$ , 代入 (3) 式计算 298 K 时的  $\theta_H$ . 图 7 表示 298 K, 10 MPa 的 H<sub>2</sub> 分压条件下, CO 的分压与  $\theta_H$  之间的关系. 从图 7 可以看出, 无论表面有无应力, 随着 CO 的分压升高, 氢覆盖度降低. CO 分压升高到一定值时, 氢覆盖度接近 0, 表明 CO 掺杂能抑制氢吸附. -2%, 0, 2% 平面应变 Fe(110) 表面,  $\theta_H$  降低到 1% 时, CO 分压分别为 105 Pa,  $1.1 \times 10^3$  Pa,  $2.4 \times 10^5$  Pa. 拉应变使得 H<sub>2</sub> 和 CO 吸附能差值减小, CO 阻碍氢吸附的能力降低, 需要更高的 CO 分压降低氢的覆盖度.

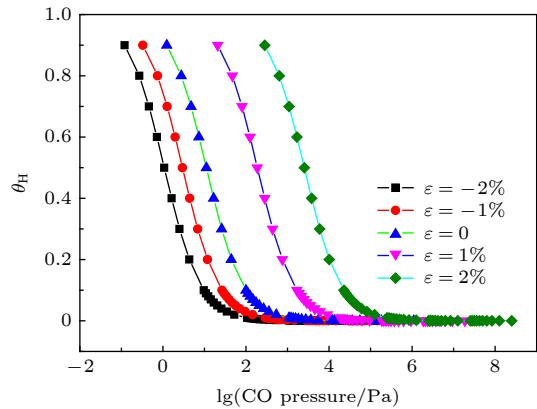


图 7 CO 的分压与  $\theta_H$  之间的关系

Fig. 7. Relationship between CO pressure and coverage of H.

## 4 结论

本文采用密度泛函理论研究 H<sub>2</sub>, CO 在应变 Fe(110) 表面的竞争吸附特性. 主要得出如下结论:

- 1) 预先吸附 CO 阻碍 H<sub>2</sub> 的解离, 使得 H<sub>2</sub> 与 Fe(110) 面的作用减弱;

2) 态密度分析结果表明 CO 中的 C 原子与 Fe 原子存在强烈的杂化耦合作用, 而 H 原子与 Fe 原子的杂化作用较弱;

3) 无论表面有无应变, CO 与表面的结合强度均高于 H<sub>2</sub>; 拉应变使得两者吸附能差减小, CO 阻碍氢吸附的能力降低;

4) CO 掺杂对氢覆盖度的计算发现, 随着 CO 的分压升高, 氢覆盖度降低; 拉应变越大, CO 阻碍氢吸附的作用越弱, 需要的 CO 分压越高; 2% 平面应变 Fe(110) 表面,  $\theta_{\text{H}}$  降低到 1% 时, CO 分压为  $2.4 \times 10^5$  Pa.

感谢中国石油大学张宏玉老师在计算过程中给予的指导和帮助.

## 参考文献

- [1] Liu Z, Han H, Xiang C 2018 *Energ. Policy* **115** 92
- [2] Gorji T B, Ranjbar A A, Mirzababaei S N 2015 *Sol. Energy* **119** 332
- [3] Mahian O, Kianifar A, Kalogirou S A, Pop I, Wongwises S 2013 *Int. J. Heat Mass Transfer* **57** 582
- [4] Sherif S A, Barbir F, Veziroglu T N 2005 *Sol. Energy* **78** 647
- [5] Zhou D 2017 *Sin. Glo. Energ.* **22** 16 (in Chinese) [舟丹 2017 *中外能源* **22** 16]
- [6] Dodds P E, Mcdowall W 2013 *Energ. Policy* **60** 305
- [7] Briottet L, Batisse R, Dinechin A 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 9423
- [8] Nanninga N, Slifka A, Levy Y 2010 *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **115** 437
- [9] Kim C M, Kim Y P, Kim W S 2017 *J. Mech. Sci. Technol.* **31** 3691
- [10] Zhao W, Min Y, Zhang T, Deng Q, Jiang W, Jiang W 2018 *Corros. Sci.* **133** 251
- [11] Goikoetxea I, Juaristi J, Muino R D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 066103
- [12] Jeon J, Yu B D, Hyum S 2016 *J. Kor. Phy. Soc.* **69** 1776
- [13] Yang L, Shu D J, Li S C 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 14833
- [14] Huo C, Li Y W, Wang J G 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 14160
- [15] Dan C S 2005 *Catal. Today* **105** 44
- [16] Kunisada Y, Sakaguchi N 2015 *J. Jap. Ins. Met. A* **79** 447
- [17] Amaya R S, Linares D H, Duarte H A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 10830
- [18] Huo C F, Liao X Y 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 4305
- [19] Bernasek S L, Zappone M, Jiang P 1992 *Surf. Sci.* **272** 53
- [20] Wang T, Tian X X, Yang Y, Li Y W, Wang J G, Beller M, Jiao H J 2016 *Catal. Today* **261** 82
- [21] Huo C F, Ren J, Li Y W 2007 *J. Catal.* **249** 174
- [22] Burke M L, Madix R J 1990 *Surf. Sci.* **237** 20
- [23] Xie W, Peng L, Peng D 2014 *Appl. Surf. Sci.* **296** 47
- [24] Pan J S, Tian M B 2011 *Fundamentals of Material Science* (Beijing: Tsinghua University Press) p156 (in Chinese) [潘金生, 田民波 2011 *材料科学基础* (北京: 清华大学出版社出版) 第 156 页]
- [25] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [26] Zhang F C, Li C F, Wen P 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197101 (in Chinese) [张凤春, 李春福, 文平 2014 *物理学报* **63** 197101]
- [27] Wang M J, Li C F, Wen P, Zhang F C, Wang Y, Liu E Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 037101 (in Chinese) [王明军, 李春福, 文平, 张凤春, 王垚, 刘恩佐 2016 *物理学报* **65** 037101]
- [28] Chase M W 1998 *NIST-JANAF Thermochemical Tables* (4th Ed.) (New York: The American Institute of Physics for The National Institute of Standards and Technology) p641
- [29] Kuwabara A, Saito Y, Koyama Y 2008 *Mater. Trans.* **49** 2484
- [30] Chen Y H 2005 *M. S. Thesis* (Guangzhou: Ji'nan University) (in Chinese) [陈运红 2005 硕士学位论文 (广州: 暨南大学)]
- [31] Jiang D E, Carter E A 2004 *Surf. Sci.* **570** 167
- [32] Moon D W, Cameron S, Zaera F, Eberhardt W, Carr R, Bernasek L, Gland J L, Dwyer J 1987 *Surf. Sci.* **180** L123
- [33] Wang H, Nie X, Guo X, Song C S 2016 *J. CO<sub>2</sub> Uti.* **15** 107
- [34] Gholizadeh R, Yu Y X 2015 *Appl. Surf. Sci.* **357** 1187
- [35] Staykov A, Yamabe J, Somerday B P 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 626

# Competitive adsorption of CO and H<sub>2</sub> on strained Fe(110) surface\*

Li Shou-Ying<sup>1)2)</sup> Zhao Wei-Min<sup>1)†</sup> Qiao Jian-Hua<sup>1)</sup> Wang Yong<sup>1)</sup>

1) (*Schools of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China*)

2) (*Schools of Mechanical and Electronic Engineering, Qingdao Binhai University, Qingdao 266555, China*)

( Received 3 May 2019; revised manuscript received 21 August 2019 )

## Abstract

In this work, the competitive adsorption behavior of H<sub>2</sub> and CO on strained Fe(110) are investigated by the first-principles method based on the spin-polarized density functional theory to study the hydrogen embrittlement of steels. The results show that the most stable adsorption site for CO is top site, and the orbital of CO molecule hybridizing with Fe 3p and 4s states illustrates a strong electronic interaction between them. The adsorption energy values of CO at the four calculated adsorption sites are more negative than those of H<sub>2</sub>, which favors the binding with Fe(110) surface. The potential energy variations for CO and H<sub>2</sub> molecules close to the surface are calculated. The attractive force of the Fe(110) surface acting on CO in 1.5–3 Å is greater than that acting on H<sub>2</sub>. The pre-adsorbed CO increases the dissociation energy barrier of H<sub>2</sub> from 0.08 eV to 0.13 eV but reduces the force between H<sub>2</sub> and surface. The surface tensile strain enhances the interaction between hydrogen and Fe(110), which, however, is reduced by the compressive strain. The opposite tendency is found in the adsorption of CO. The binding strength of CO is stronger than that of H<sub>2</sub> on the strained Fe(110) surface. The difference in adsorption energy between CO and H<sub>2</sub> decreases with tensile strain increasing. The effect of surface strain and partial pressure of CO gas phase on the surface coverage ratio of H atom are also calculated quantitatively based on thermodynamics at 298 K, with the partial pressure of H<sub>2</sub> set to be 10 MPa. The surface ratio of the H atom decreases with partial pressure of CO increasing. The hydrogen coverage drops nearly to zero when the partial pressure of CO reaches a certain value. This result reveals that CO can inhibit hydrogen adsorption on Fe surface. In the case where the surface ratio of hydrogen decreases to 1%, the corresponding CO partial pressures are 105 Pa,  $1.1 \times 10^3$  Pa,  $2.4 \times 10^5$  Pa on -2%, 0, 2% strained Fe(110) surface, respectively. High CO partial pressure is needed to suppress the hydrogen adsorption since the binding strength of CO is close to that of H<sub>2</sub> on the expanded surface.

**Keywords:** hydrogen embrittlement, competitive adsorption, adsorption of hydrogen

**PACS:** 71.15.Mb, 73.20.Hb

**DOI:** [10.7498/aps.68.20190660](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190660)

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2017MEE005).

† Corresponding author. E-mail: [zhaowm@upc.edu.cn](mailto:zhaowm@upc.edu.cn)