

**Relazione Scientifica sui Risultati dell'Attività di Ricerca durante una Visita nell' ambito del
Programma STM del CNR**

Fruitore:

Alessandro Fortunelli - Primo Ricercatore – livello: II livello - alessandro.fortunelli@cnr.it

Area della Ricerca del CNR – Pisa

Dipartimento di afferenza:

Scienze chimiche e tecnologie dei materiali

Istituto di afferenza:

Istituto di chimica dei composti organo-metallici (ICCOM)

Titolo del programma:

The Haber-Bosch Process: Rational Design via Computational Simulations

Istituzione ospitante:

California Institute of Technology (Caltech, <http://www.caltech.edu/>), Pasadena, CA, USA – Beckman Institute – 1200 East California Blvd., 91125, Pasadena (CA) USA

Referente: William A. Goddard

Date: 11/01/2018 - 10/02/2018

Sunto (in inglese):

The Haber Bosch industrial process for synthesis of ammonia (NH₃) from hydrogen (H₂) and nitrogen (N₂), produces the millions of tons of ammonia gas annually needed to produce nitrates for fertilizers required to feed the earth's growing populations. This process has been optimized extensively, but it still uses enormous amounts of energy ($\geq 2\%$ of the world's supply), making it essential to dramatically improve its efficiency. The aim of this STM visit is to provide guidelines to accelerate this improvement by unveiling the mechanistic steps at the atomic level for the conversion of nitrogen (N₂) and hydrogen (H₂) to ammonia (NH₃) over iron catalysts via advanced simulations, including which Fe surfaces are the most active and why. We used Quantum Mechanics (QM) to predict reaction mechanisms and kinetics for NH₃ synthesis on Fe(111) – the best Fe single crystal surface for NH₃ synthesis (other Fe surfaces were also included for comparison). We predicted the free energies of all reaction barriers for all steps in the mechanism and built these results into a kinetic Monte Carlo model for predicting steady state catalytic rates to compare with single-crystal experiments. We find excellent agreement with a predicted turnover frequency (TOF) of $\approx 10\text{-}15 \text{ sec}^{-1}$ per 2x2 site ($\approx 3\text{-}4.5 \times 10^{-9}$ moles/cm²/sec) at 673 °K and 20 atm total pressure over Fe(111) compared to TOF=10 sec⁻¹ per site from experiment, which validates our

approach. This unprecedented achievement opens the way to our final goal, that is, to design improved catalysts that can work at lower pressures and temperatures than those currently employed in industry to sustainably decrease world energy consumption and promote agriculture in remote locations.

Report

L'invenzione del processo Haber-Bosch (cfr. Figura 1) per convertire i gas azoto (N_2) e idrogeno (H_2) nell'ammoniaca (NH_3) necessaria per produrre nitrati e quindi i fertilizzanti che hanno dato origine alla rivoluzione agricola che si stima abbia consentito il raddoppio della popolazione umana nel '900, è uno dei risultati più importanti della ricerca scientifica. Ogni anno vengono prodotte milioni di tonnellate di NH_3 a scopi agricoli o industriali [1]. Efficienze fino al 70% [2] sono state raggiunte con catalizzatori industriali a base di ferro [3] o con catalizzatori a base di rutenio in condizioni di laboratorio [4]. È noto che più attivi di quelli a base di ferro sono i catalizzatori a base di rutenio [5,6], che sono stati anche ulteriormente perfezionati di recente [7,8]. Tuttavia, i catalizzatori a base di rutenio presentano problemi ambientali a causa della scarsità del rutenio sulla crosta terrestre, il suo alto costo, e la tossicità di alcuni dei suoi composti [9], sì che il processo Haber-Bosch industriale è tuttora basato su catalizzatori a base di ferro. Tale processo richiede però condizioni drastiche di temperatura (700K-850 °K) e pressione (50-200 atm), sì da consumare da solo più del 2% dell'energia consumata dall'umanità [3,5,10-12], il che ha stimolato negli anni numerosissimi tentativi di migliorare l'efficienza dei catalizzatori ivi utilizzati [5].

Tali tentativi, in particolare quelli degli anni '50 che hanno portato a perfezionare il catalizzatore a base di ferro doppiamente attivato con ossidi di alluminio e potassio (il cosiddetto "ammonia iron") e quelli degli anni '70 in cui elementi dopanti sono stati aggiunti al ferro, hanno portato a catalizzatori sostanzialmente poco caratterizzati a livello strutturale (soprattutto per problemi legati a proprietà brevettuale) e comunque hanno prodotto miglioramenti tutto sommato relativamente marginali del protocollo originale ormai vecchio più di un secolo sviluppato da Haber e Bosch. Questa situazione ha motivato il nostro progetto (cfr. Figura 2), teso a fornire una base teorica come strumento cruciale se non forse unico per realizzare un più rapido e decisivo progresso in tali miglioramenti. L'approccio alla base della nostra ricerca, che abbiamo seguito anche in questo caso, è fondato infatti sull'ipotesi che la conoscenza dei meccanismi di reazione a livello atomistico ottenuta dalla teoria e da simulazioni da principi primi (come primo passo di una simulazione multi-scala che parta da principi primi per arrivare a una descrizione completa a livello macroscopico) possa fornire l'avanzamento cruciale necessario a livello di comprensione e progettazione del processo catalitico, stimolare quindi esperimenti di sintesi e ottimizzazione, per arrivare infine ad una modellazione e progettazione razionale ("rational design") di

catalizzatori che funzionino a pressioni e temperature più basse di quelli attualmente impiegati nell'industria, con conseguente risparmio energetico – il nostro scopo ultimo in questo progetto.

I gruppi dei proponenti posseggono una esperienza consolidata su sistemi metallici nano-strutturati e le loro affascinanti e molteplici proprietà e applicazioni (cfr. Figura 3) quali sono le particelle di Fe utilizzate come catalizzatori nel processo Haber-Bosch. Inoltre, entrambi i gruppi dei proponenti posseggono un'esperienza pluriennale sulle proprietà catalitiche di tali sistemi metallici nano-strutturati (cfr. Figura 4) e sono quindi credibili per affrontare un problema complicato quale la sintesi catalitica dell'ammoniaca. In letteratura si trovano numerosi studi teorici, che hanno gettato una luce molto utile seppur parziale su questo processo e i cui risultati sono stati utilizzati come base per il nostro studio. Quello che finora mancava era una modellazione completa e predittiva del processo catalitico, che fornisse velocità di reazione accurate e quindi la possibilità di investigare come queste cambino modificando il catalizzatore, sì da poter arrivare ad un "rational design" predittivo. Due gli strumenti a nostra disposizione che sono stati utilizzati in questo studio. Il primo strumento è costituito dalle simulazioni da principi primi in particolare basate sul metodo del funzionale della densità ("density-functional theory", DFT, cfr. Figura 5) e dall'uso di questo metodo in predizioni di statica e dinamica strutturale a livello atomistico. In pratica, il protocollo da noi utilizzato si basa sul metodo DFT per la determinazione esaustiva di minimi locali e barriere di inter-conversione che trasformino formalmente la superficie di energia potenziale in un iper-grafo (cfr. Figura 6). Il secondo strumento è l'algoritmo di Monte Carlo cinetico ("kinetic Monte Carlo", kMC, cfr. Figura 7) per predire la dinamica di un sistema la cui superficie di energia potenziale possa essere decomposta in un numero di minimi locali e che in ogni minimo locale abbia a disposizione molteplici possibilità di evoluzione. Il nostro approccio prevede infine la combinazione di questi due strumenti per arrivare a una predizione completa della dinamica strutturale del sistema dato sull'iper-grafo determinato a livello DFT (cfr. Figura 8).

Tale approccio ha bisogno di un confronto preciso con esperimenti mirati per una sua validazione e la determinazione del suo intervallo e limiti di accuratezza e affidabilità, esperimenti in cui sia il sistema che la sua attività catalitica siano il più possibile ben caratterizzati. Fortunatamente, esiste in letteratura una serie di esperimenti condotti coi metodi della scienza della superfici specialmente fra gli anni '70 e e gli anni '90 dai gruppi di Gerart Ertl e Gabriel Somorjai, che forniscono dati accurati su molti sistemi catalitici a base di ferro (si può ricordare incidentalmente come tali studi abbiano contribuito all'attribuzione del premio Nobel a Gerart Ertl nel 2007). In particolare, abbiamo scelto come termine di paragone principale (ma non esclusivo) gli studi estensivi riportati da Somorjai et al. [13] sulla velocità di reazione catalitica di sintesi della NH_3 su superfici di singolo cristallo di ferro, colle quali abbiamo

quindi deciso di condurre fare un confronto diretto e puntuale. Somorjai e collaboratori hanno considerato tipicamente una pressione totale di 20 atm (5 atm of azoto, N_2 , 15 atm di idrogeno, H_2 , e pressioni variabili di ammoniaca, NH_3) e temperature nell'intervallo 638-773 °K, trovando as ed. a 673 °K velocità relative rispettivamente in rapporto di 418: 25: 1 per le superfici Fe(111), Fe(100), and Fe(110). Somorjai e collaboratori hanno anche mostrato come piccole quantità di potassio portavano ad un aumento delle velocità di reazione di circa un fattore 2 rispetto alle superfici pure di ferro. Tuttavia le superfici con aggiunta di potassio venivano caratterizzate in maniera insufficiente rispetto a quelle pure, soprattutto a livello di posizione del potassio sulla superficie, per cui abbiamo deciso di limitare il nostro studio a superfici non dopate, e in particolare in grande dettaglio alla superficie (111) del ferro bcc, con uno studio meno approfondito delle superfici (110) e (100). Le motivazioni di tale scelta sono riassunte in Figura 9. È da notare in particolare che, nonostante la penuria di caratterizzazione della struttura dei catalizzatori industriali dovuta a problemi legati a proprietà brevettuale ricordata sopra, esiste uno studio recente di Behrens, Schogl e collaboratori cui è stato permesso di condurre caratterizzazione per diffrazione neutronica del catalizzatore dell' Haber-Bosch (l' "ammonia iron") e mostrare come la fase bulk di tale catalizzatore fosse la fase alpha di ferro nella struttura cristallina bcc [14]. Questo dimostra che il bulk del catalizzatore è Fe bcc. La nostra scelta della superficie Fe-bcc(111) è infine giustificata da stime basate sulla costruzione di Wulff che mostrano come la superficie (111) debba essere prevalente nelle condizioni di processo, e dagli studi di Ertl e Somorjai che dimostrano come sia anche la superficie più attiva cataliticamente. Come dettaglio tecnico finale, ci siamo concentrati su una cella unitaria (2x2) della superficie (111), in quanto sufficientemente piccola da poter condurre esplorazioni sistematiche a livello DFT delle configurazioni corrispondenti, e sufficientemente grande da poter descrivere in maniera accurata l'energetica di assorbimento e trasformazione fra tali configurazioni (cfr. Figura 10).

Applicando il nostro protocollo e sviluppando il nostro approccio, abbiamo quindi condotto uno studio sistematico del cammino di reazione della sintesi dell'ammoniaca sulla superficie bcc(111)-(2x2) del Fe. In accordo col nostro approccio (cfr. Figura 6 e Figura 8), è stato per prima cosa determinato il cosiddetto "resting state" del catalizzatore, cioè la configurazione più stabile in presenza di reagenti nelle condizioni date, che è stato individuato come lo stato " $3N_NH_2$ ", lievemente più stabile dello stato " $4N$ ". Questo ha portato alla definizione di uno schema catalitico essenziale, riportato in Figura 11 (dove per semplicità è stato illustrato lo stato " $4N$ " come "resting state"). Questa definizione dello schema catalitico rappresenta già un progresso rispetto a modellazioni precedenti, in cui non si teneva conto del fatto che la specie cataliticamente attiva non è mai la superficie metallica pura, ma una superficie ricoperta in vario grado da ligandi (reagenti, prodotti, intermedi). Si è quindi poi proceduto a determinare il cammino di

reazione completo, che porta dallo stato iniziale attraverso i vari passi intermedi ad uno o più stati di transizione ad energia elevata e quindi di nuovo allo stato iniziale (cfr. Figura 12). Per ciascuna delle configurazioni intermedie è stata calcolata non solo l'energia elettronica ma anche le correzioni entropiche che consentono di calcolare l'energia libera della data configurazione (o stato) nelle condizioni sperimentali date, e quindi di poter tracciare un diagramma completo dell'energia libera termodinamica in funzione delle condizioni sperimentali quali ad es. la pressione di ammoniaca (cfr. Figura 13). Inoltre sono state calcolate le barriere di energia libera che connettono le diverse configurazioni, il che ha consentito quindi di ricostruire l'iper-grafo della reazione (cfr. Figura 6), stimare le probabilità di transizione a livello Metropolis (cfr. Figura 7), e condurre infine simulazioni kMC della cinetica dell'intero processo in condizioni di stato stazionario (cfr. Figura 8).

È da notare come da tali simulazioni kMC si possano estrarre le popolazioni apparenti dei diversi stati del sistema, cioè le frazioni di tempo che il sistema spende nei diversi stati, che possono quindi essere tradotte in energie libere apparenti (cfr. Figura 14) e confrontate direttamente con le energie libere calcolate in stato di equilibrio. Questa, che può sembrare solo una nota tecnica, è comunque originale e inoltre è interessante sia ai fini di un confronto fra teoria ed esperimento (tali quantità possono essere confrontate con le indicazioni seppur parziali derivate dagli esperimenti in stato di equilibrio e stato stazionario, cosa che è stata fatta trovando un ottimo accordo fra predizioni teoriche e osservazioni sperimentali), sia in prospettiva ai fini di una comprensione dettagliata del processo catalitico e quindi di quali parametri siano i più importanti per il suo miglioramento. Altra analisi interessante ai fini di un successivo "rational design" e apprezzata in presentazioni preliminari di questo lavoro è quella della carica e dello spin degli atomi coinvolti in passi determinanti del processo quali ad es. un cammino di dissociazione della molecola di N_2 (cfr. Figura 15).

Le simulazioni kMC consentono di predire le velocità in stato stazionario della reazione catalitica, che possono essere espresse in pratica in termini di "turn over frequency" (TOF). Ad es. a 673 °K and 20 atm totali di pressione e una pressione di 1 torr di NH_3 , la nostra modellazione porta a una predizione teorica di $TOF=11 \text{ sec}^{-1}$ per cell 2x2 (ovvero $3.3 \times 10^{-9} \text{ moli-NH}_3/\text{sec}/\text{cm}^2$), che risulta essere in accordo eccellente col dato sperimentale di Somorjai e collaboratori di $TOF=9.7 \text{ sec}^{-1}$. Simile accordo è stato ottenuto in altre condizioni di temperatura e pressione. Per le superfici (110) e (100) come accennato sopra abbiamo condotto uno studio meno approfondito rispetto alla superficie (111) del ferro bcc, ma le indicazioni che ne abbiamo derivato sono comunque in ottimo accordo coi dati sperimentali: la superficie (110) risulta essere fortemente disattivata da un effetto di avvelenamento da idrogeno nelle condizioni di Somorjai, sì da risultare praticamente inattiva (barriere di attivazione maggiori di più di 0.3 eV rispetto

alla superficie più attiva), mentre la superficie (100) sembra parzialmente ricostruire ad una superficie (111) il che spiega la sua somiglianza colla (111) a livello di dati sperimentali, ma colla differenza che l'area cataliticamente attiva è ridotta di circa un fattore 8, e quindi di pari passo la sua attività per unità di area che è la quantità sperimentalmente osservata. Un tale accordo va oltre le stime qualitative ottenute nelle modellazioni teoriche precedenti e **valida il nostro approccio** in maniera univoca (cfr. Figura 16). In conclusione, questo risultato dimostra che è possibile utilizzare la modellazione teorica nella **progettazione quantitativa di sistemi catalitici più efficienti per il processo Haber-Bosch**.

Nel mentre che un lavoro scientifico di descrizione di tali risultati è stato sottomesso per la pubblicazione, abbiamo anche avviato una **prosecuzione** e continuazione di tali studio considerando un “high-throughput screening” di sistemi dopati (cfr. Figura 16) il quale consenta di individuare gli elementi che, pur in tracce, possano accelerare il processo Haber-Bosch. Da tale studio di continuazione confidiamo di poter capire *in primis* quali elementi dopanti sono di fatto probabilmente già presenti nei catalizzatori industriali soggetti a brevetto, e *in secundis* determinare se esistono combinazioni diverse e più efficienti che non siano state considerate finora – il nostro scopo ultimo in questo progetto.

Per concludere, vale la pena sottolineare gli avanzamenti ottenuti in questo progetto all'interno del programma STM e le loro possibili implicazioni e prospettive future.

Dal punto di vista metodologico, è stato messo a punto e validato un approccio alla catalisi eterogenea di sistemi composti da nano-particelle metalliche che ha validità generale nelle condizioni in cui è possibile identificare una struttura bulk di tipo cristallino. Tale approccio rappresenta un avanzamento metodologico, sia in quanto non si danno a nostra conoscenza casi precedenti in letteratura in cui sia stato raggiunto tale grado di accuratezza, sia in quanto per ottenere questo livello di modellazione predittiva sono state sviluppati e introdotti nell'approccio algoritmi e tecniche (di cui non è stato possibile rendere conto in dettaglio per motivi di spazio) che sono stati importanti per raggiungere questo risultato e che ci si aspetta divengano standard nel campo della modellazione catalitica.

Dal punto di vista pratico, è stata ottenuta una comprensione piena e quantitativamente completa di un processo di enorme importanza industriale quale la sintesi dell'ammoniaca, risultato non realizzato prima e potenzialmente di notevole prestigio. Inoltre, si è aperta la via ad una progettazione razionale (“rational design”) che potrebbe portare ad un miglioramento del processo Haber-Bosch (questo potrebbe essere il tema di una futura visita di scambio dei proponenti all'interno del programma STM). Se tale miglioramento dovesse essere effettivamente ottenuto in un prossimo futuro, le implicazioni non solo scientifiche ma anche economiche e brevettuali della ricerca tema della presente STM sarebbero prevedibilmente notevoli.

I proponenti ringraziano il programma “Short-Term Mobility” (STM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche per avere reso possibile la visita e la collaborazione scientifica di cui si è qui relazionato. Confidiamo di pubblicare i risultati di questi studi in riviste scientifiche ad alto impatto e presentarli in congressi internazionali come contributi su invito. Sia le pubblicazioni che le relazioni corrispondenti riconosceranno il supporto di questa STM. Confidiamo infine che questa STM aiuti a sviluppare ulteriormente la collaborazione scientifica fra il gruppo di chimica teorica del CNR di Pisa e uno dei gruppi di chimica teorica più prestigiosi al mondo: il California Institute of Technology (Caltech) è una università privata classificata nell’anno 2016 globalmente al 3° posto a livello mondiale secondo il Times Higher Education World University Rankings, e al 1° posto a livello mondiale nel settore: “Engineering and Technology” (score: 96,2), cfr. www.timeshighereducation.com/world-university-rankings/; il Prof. William A. Goddard ha più di 1100 pubblicazioni su riviste peer-reviewed, un H-index = 112, ed è uno dei gruppi più noti a livello internazionale nel campo della catalisi e della simulazione di materiali.

Figure

HABER BOSCH PROCESS

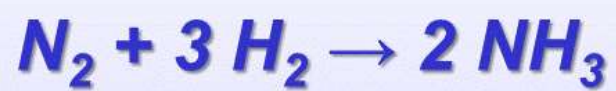


Figura 1. Il processo Haber-Bosch.

Motivation

- Haber Bosch = main industrial procedure for the production of ammonia, thus fertilizers → it feeds billions of people
- annual production: 40 million tons/year
- temperature: 500-600 °C
- pressure: 50-200 bar
- metal nano-particles: α -Fe (BCC mostly 111), Ru (stepped 0001 most efficient, not used due to cost&environment) – promoter: alkali, especially K
- high temperature, pressure to get efficiency → 2% world energy → **can we IMPROVE it ?**

Figura 2. Motivazione del presente studio e STM.

Nanostructured Metals

metal nanoparticles and nanoalloys in science and technology

physics of confined metallic bond + localized d-electrons
as a function of size, shape, composition, fields, ...

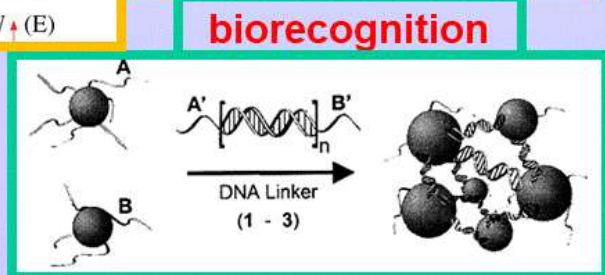
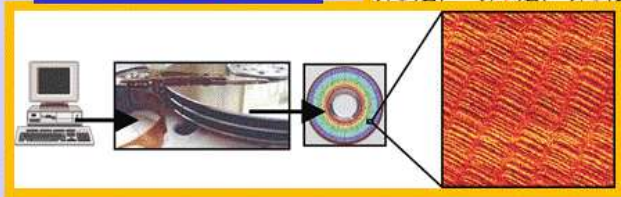
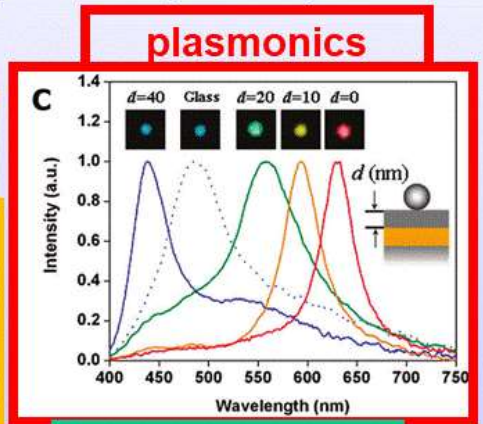
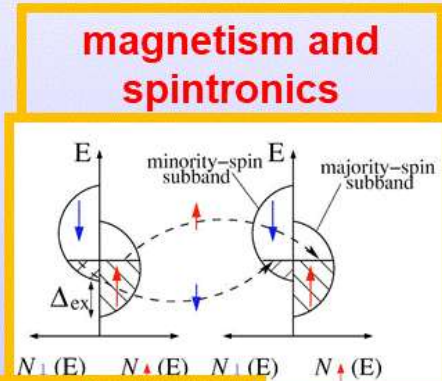
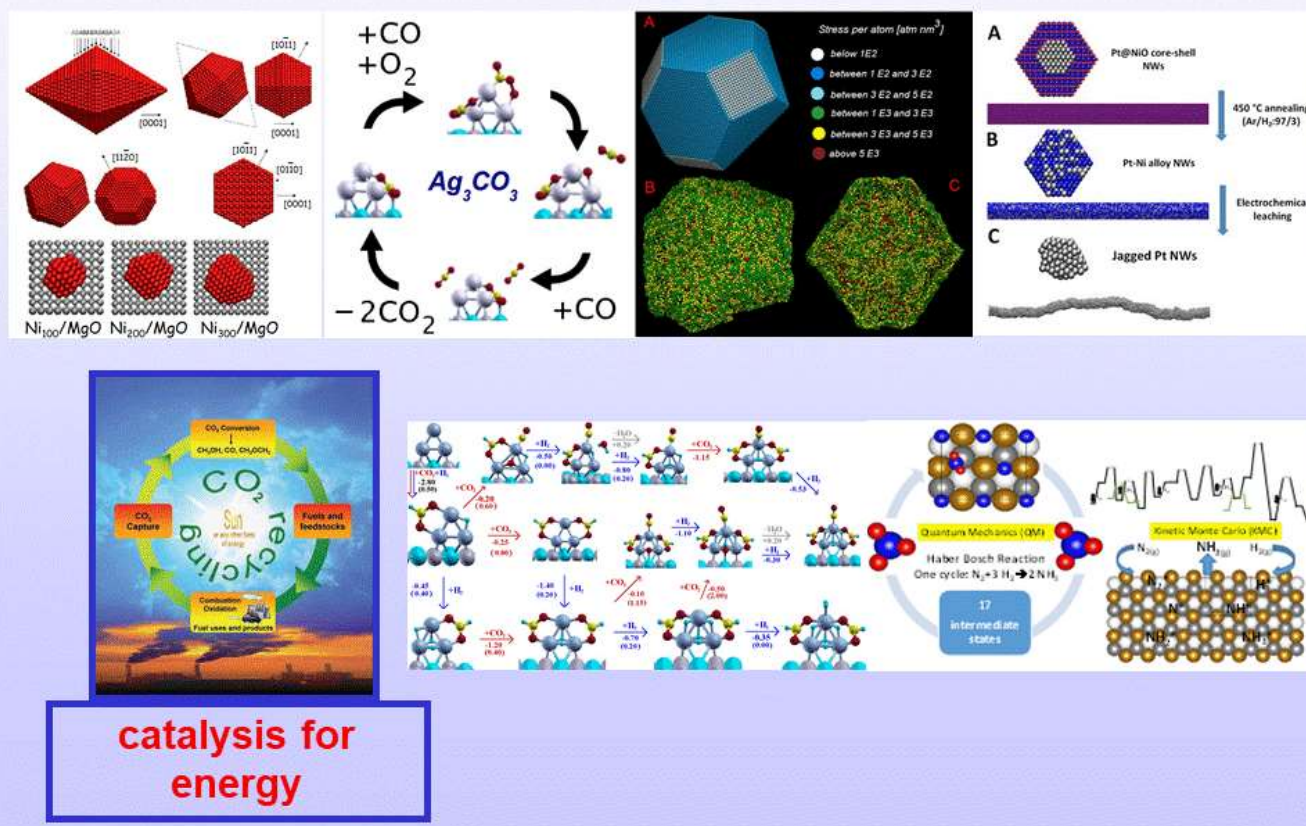


Figura 3. Sistemi metallici nano-strutturati.

catalysis by nanostructured metals



catalysis for energy

Figure 4. Catalisi eterogenea da sistemi metallici nano-strutturati.

First-principles approaches

First-principles approaches: DFT – Kohn-Sham formulation

By using the fictitious one-electron orbitals of a reference systems φ_i of non-interacting electrons, we have:

$$\rho = \sum_i N_i \varphi_i^* \varphi_i$$

$$E[\rho] = T_{\text{non}} + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}} =$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\underline{r} - \underline{R}_k|} + \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' + V_{\text{xc}}[\rho(\underline{r})]\right) \varphi_i(\underline{r}) = \lambda_i \varphi_i(\underline{r})$$

Kinetic energy

Interactions between electrons
and nuclei

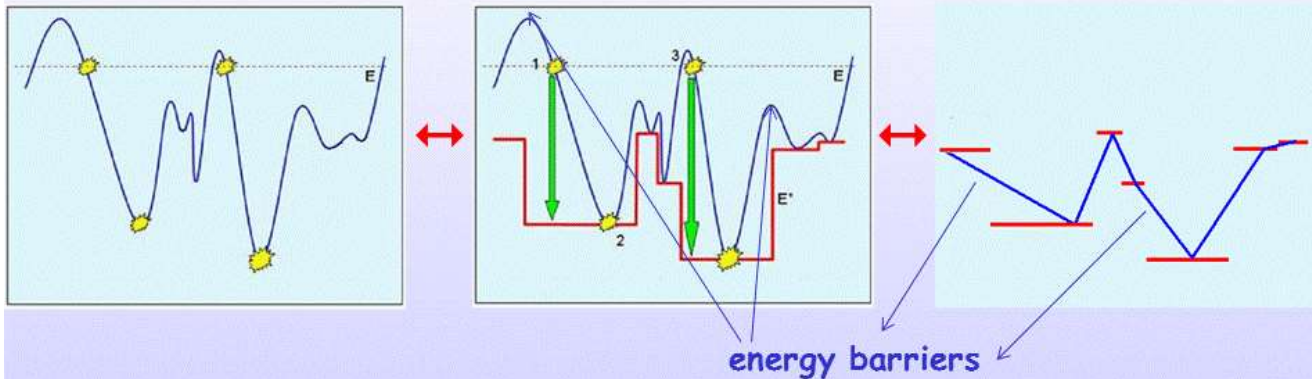
Coulomb energy

Exchange and
correlation energy

DFT: choice of the xc-functional = PBE and PBE-D3

Figura 5. Primo strumento: teoria del funzionale della densità (“density-functional theory”, DFT).

STRUCTURE PREDICTION & DYNAMICS



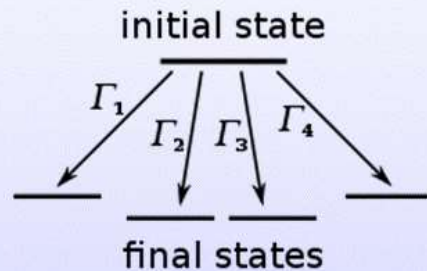
we want to describe out-of-equilibrium processes
in other words: the system will **NOT** stay in the
thermodynamically most stable state but will be **kinetics-**
driven into a **steady-state** such as in **catalytic flow reactor**

Figura 6. Trasformazione della superficie di energia potenziale in un iper-grafo.

kinetic Monte Carlo algorithm

if one has a given structure that can transition into a set of different final structures :

where $i = 1, 2, 3, 4, \dots$ are the structures and Γ_i are the rates
total rate = $\sum_i \Gamma_i$



then the probability of going from the given structure into the final structure "i" is proportional to the corresponding Γ_i , and the time will advance by $\Delta t = \ln(1/\text{random}) / [\text{total rate}]$

Figura 7. Secondo strumento: algoritmo Monte Carlo cinetico ("kinetic Monte Carlo", kMC).

Kinetic Monte Carlo (KMC) predicted rates based on QM

knowledge of rates

once a DFT free energy landscape is given, we transform into a disconnectivity diagram assuming Transition State Theory (TST) to evaluate rates from differences between free energy of local minima and saddle points to perform the kinetic Monte Carlo simulation

select direction of evolution

based on a Metropolis criterion using kinetic rates : the more likely the higher the rate or equivalently the lower the free energy barrier connecting to the saddle point

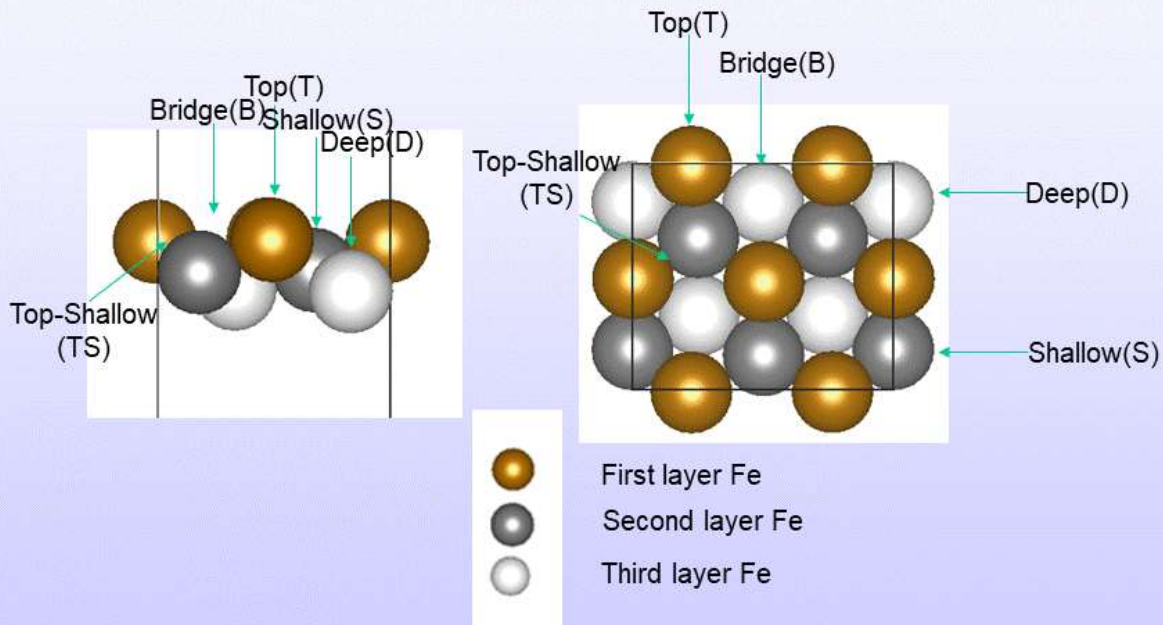
Figura 8. Predizione della dinamica strutturale del sistema sull'iper-grafo determinato a livello DFT.

Why Fe-bcc(111)-(2x2) ?

- Schlögl has shown that the bulk of the industrial catalyst before and after the reaction is α -Fe (BCC)
- Wulff construction shows that Fe(111) is dominant BOTH before and after N adsorption
- thus ideal system in which the catalytic surface is basically known
- Somorjai, Ertl, and others have conducted thorough surface science experiments (**model** systems but **realistic**) with which we can compare our predictions: **673 K, 20 atm N_2+H_2 , var. NH_3**
- (2x2) is chosen as it is affordable (and sufficient)

Figura 9. Giustificazione della scelta del Sistema investigato.

focus on Fe(111)-(2x2) unit cell



Fe bcc(111) surface (2x2) unit cell – side & top view & site definition

Figura 10. Illustrazione schematic della cella unitaria (2x2) della superficie bcc(111) del ferro.

schematic mechanism on Fe bcc(111)-(2x2):

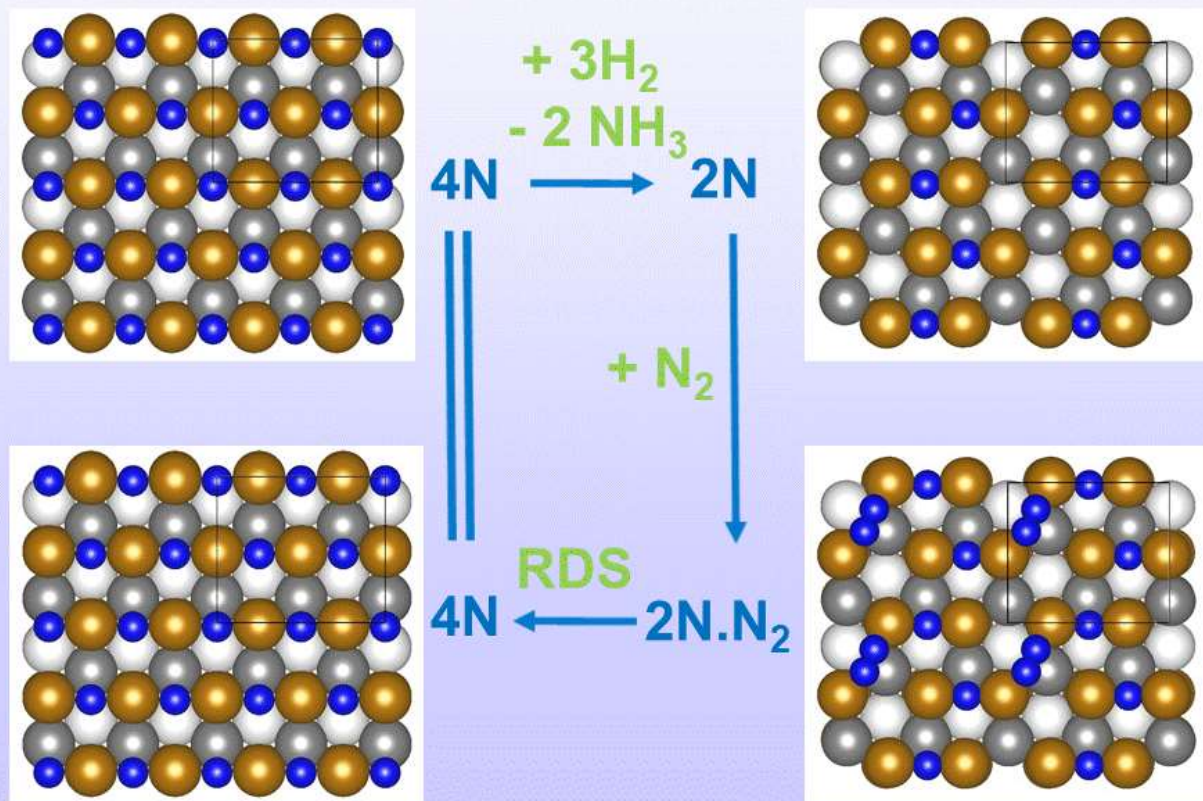


Figura 11. Schema catalitico essenziale del processo Haber-Bosch sulla superficie Fe-bcc(111)-[2x2].

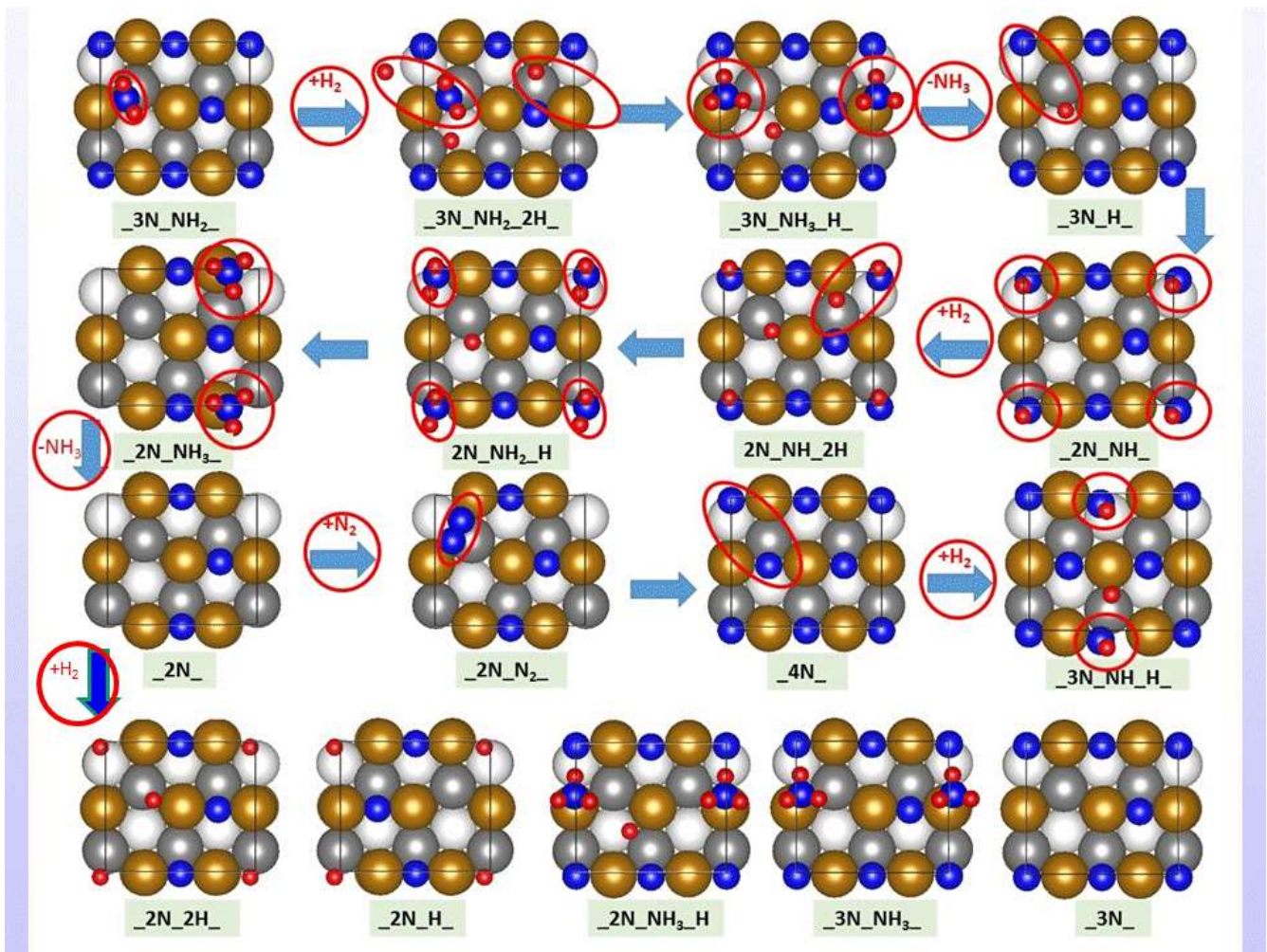


Figura 12. Cammino di reazione dallo stato iniziale attraverso vari passi intermedi di nuovo allo stato iniziale.

Free Energy Diagram at 673K, 20 atm N_2+H_2 , 1 atm NH_3

effect of NH_3 pressure on free energy landscape at 673K, 15 atm H_2 , 5 atm N_2 :

1 atm NH_3 , 20 Torr NH_3 (gray) and 1 Torr NH_3 (green)

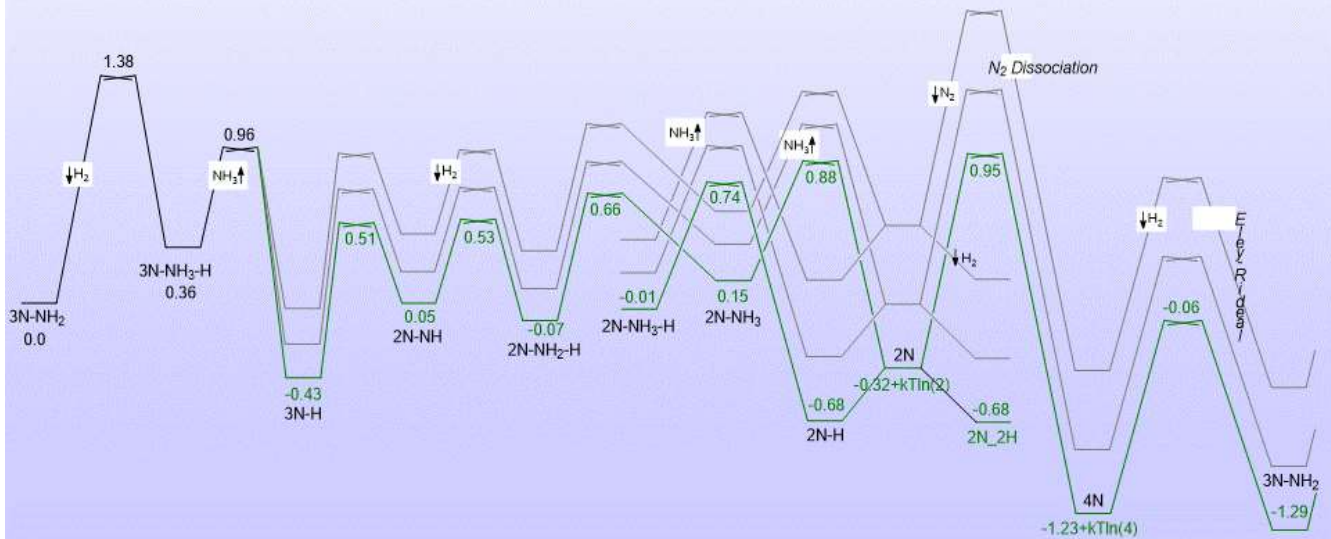


Figura 13. Diagramma dell'energetica termodinamica in funzione della pressione di ammoniaca.

kMC details for a simplified model with essential states

Somorjai conditions : 673 K ; $P(\text{H}_2) = 15 \text{ atm}$, $P(\text{N}_2) = 5 \text{ atm}$, $P(\text{NH}_3) = 1 \text{ torr} \sim 0.13 \text{ atm}$
 20 independent replicas, 2×10^9 kMC steps for each, converged with respect to kMC 50 times longer – total simulated time = 365 sec, 6320 NH_3 molecules produced [17 mol/sec/(2x2) unit cell]

$$\ln(P_i) = \text{populations}_i /$$

states_i configurations_i

ΔG_i

$\ln(P_i)$

population[3N.NH2]

states _i	configurations _i	ΔG_i	$\ln(P_i)$
1	3N.NH2	0,00	0,00
2	3N.NH2.2H	0,40	0,40
3	3N.NH3.H	0,36	0,45
4	3N.H+NH3(g)	-0,43	-0,32
5	2N.NH+NH3(g)	0,05	0,12
6	2N.NH.2H+NH3(g)	0,23	0,30
7	2N.NH2.H+NH3(g)	-0,07	0,00
8	2N.NH3+NH3(g)	0,15	0,22
9	2N+2NH3(g)	-0,32	-0,21
10	4N+2NH3(g)	-1,23	-0,04
11	3N.NH.H+2NH3(g)	-0,69	0,60
12	2N.2H	-0,68	-0,57

note that the states before and after the RDS (= N2 dissociation) exhibit ΔG_i within 0.11 eV of the equilibrium ΔG the ratio between the states before and after the RDS is not at equilibrium because the system is operated in an out-of-equilibrium steady-state

Figura 14. Popolazioni apparenti dei diversi stati del sistema, cioè le frazioni di tempo che il sistema spende nei diversi stati, convertite in energie libere apparenti.

spin analysis of N₂ dissociation:

name	total mag(uB)	dMAG
111_surface_24Fe	64.67	
3N.NH2	57.43	0.00
3N.NH2.2H	56.53	-0.90
TS_3N.NH2.2H	56.70	-0.74
3N.NH3.H	56.36	-1.07
3N.H+NH3(g)	56.98	-0.45
TS_3N.H+NH3(g)	59.62	2.19
2N.NH+NH3(g)	57.97	0.54
2N.NH.2H+NH3(g)	56.97	-0.46
TS_2N.2H.NH+NH3(g)	58.00	0.57
2N.NH2.H+NH3(g)	58.72	1.29
TS_2N.H.NH2+NH3(g)	59.84	2.41
2N.NH3+NH3(g)	59.36	1.92
2N+2NH3(g)	59.70	2.27
2N.N2+2NH3(g)	58.50	1.07
TS_2N.N2+2NH3(g)	56.76	-0.67
4N+2NH3(g)	54.16	-3.28
4N.H2+2NH3(g)	54.16	-3.28
TS_4N.H2	54.89	-2.55
3N.NH.H+2NH3(g)	55.64	-1.79
3N.NH2+2NH3(g)	57.43	0.00

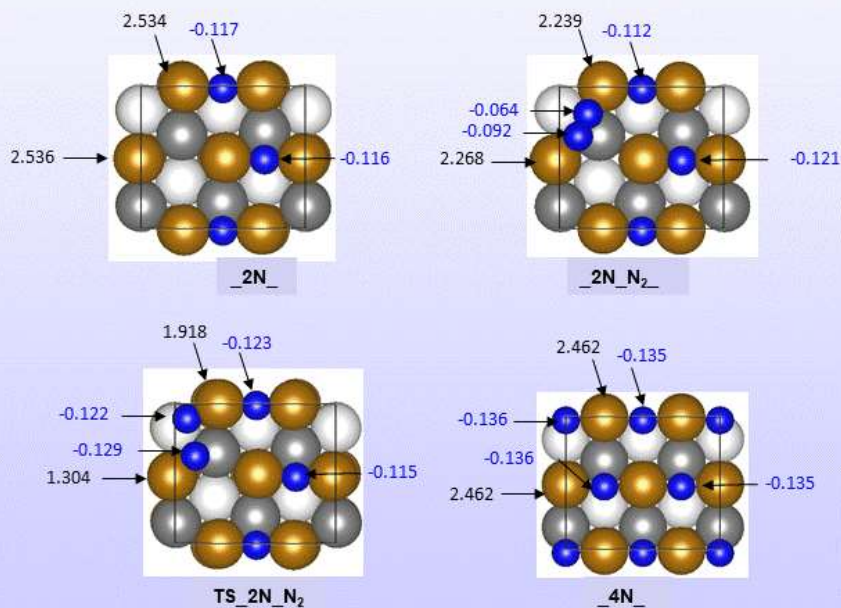


Figura 15. Analisi dello spin degli atomi coinvolti in un meccanismo di dissociazione della molecola di N₂.

final predicted rates at 673K, 20 atm N_2+H_2

surface vs TOF = $NH_3/s/(2 \times 2)$ at 673 K 20 atm tot (3:1 $H_2:N_2$)	$p_{NH_3} = 1$ torr	$p_{NH_3} = 1$ atm
Fe4 (2x2)	11.1 [exp 9.8]	1.8

thus **rational design** ?



investigation of **doped systems**

Figura 16. Validazione e sviluppi futuri del presente studio.

References

- (1) Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. *Nat. Geosci.* **2008**, *1*, 636–639.
- (2) Schlögl, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004–2008.
- (3) Mittasch, A.; Frankenburger, W. *Adv. Catal.* **1950**, *2*, 81–104.
- (4) Hara, M.; Kitano, M.; Hosono, H. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2313–2324.
- (5) Nielsen, A. *Ammonia: Catalysis and Manufacture*; Springer: Heidelberg, 1995.
- (6) Hellman, A.; Honkala, K.; Remediakis, I. N.; Logadóttir, Á.; Carlsson, A.; Dahl, S.; Christensen, C. H.; Nørskov, J. K. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1731–1739.
- (7) Kitano, M.; Kanbara, S.; Inoue, Y.; Kuganathan, N.; Sushko, P. V.; Yokoyama, T.; Hara, M.; Hosono, H. *Nat. Commun.* **2015**, *6*.
- (8) Rossetti, I.; Pernicone, N.; Forni, L. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *208*, 271–278.
- (9) Akinfieva, T. A. *Gig. Tr. Prof. Zabol.* **1981**, No. 1, 46–47.
- (10) Jennings, J. R., Ed. *Catalytic Ammonia Synthesis*; Plenum: New York, 2013.
- (11) Norton P. R. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*; King, D. A., Woodruff, D. P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1982; Vol. 4.
- (12) Ertl, G.; Knoezinger, H. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 5 Volume Set; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008.
- (13) Somorjai, G. A.; Materer, N. *Top. Catal.* **1994**, *1*, 215–231.
- (14) Kandemir, T.; Schuster, M. E.; Senyshyn, A.; Behrens, M.; Schlögl, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12723–12726.