

H₂O 在 SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面上吸附和解离的密度泛函理论研究

林 峰¹⁾ 郑法伟¹⁾ 欧阳方平^{1) 2)†}

1) 清华大学物理系, 北京 100084)

2) 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

(2008 年 12 月 24 日收到, 2009 年 4 月 15 日收到修改稿)

利用密度泛函理论研究了 0.25 单层 (ML), 0.5ML, 0.75ML 和 1ML 吸附率下 H₂O 在 SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面上的吸附行为. 比较了不同吸附率下分子吸附和解离吸附的稳定性, 利用微动弹性带 (nudged elastic band) 方法计算了 H₂O 的解离势垒. 结果表明, 在低吸附率 (0.25ML 和 0.5ML) 时, H₂O 表现为解离吸附, 在 0.75ML 吸附率下, 分子吸附和解离吸附同时存在, 而在全吸附 (吸附率为 1ML) 时, 分子吸附更稳定. 基于对 H₂O 分子与表面之间以及 H₂O 分子之间的电荷转移和相互作用的分析, 讨论了吸附率对 H₂O 吸附和解离的影响.

关键词: H₂O, 吸附, SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面, 密度泛函理论

PACC: 6820, 6842, 7115M

1. 引 言

H₂O 和金属氧化物表面的相互作用在许多领域都扮演着重要角色, 如分子传感器、异相催化、金属防腐以及太阳电池等等^[1, 2]. 近年来用 TiO₂ 光解水制氢的成功^[3], 使得 H₂O 在 TiO₂ 表面的吸附和分解问题受到广泛关注^[4-6]. SrTiO₃ 表面在催化和光电解水方面也 and TiO₂ 一样有广阔的应用前景^[7]. 我们知道, SrTiO₃ 有两类 (001) 表面, 分别为 TiO₂ 截面和 SrO 截面, 其中 TiO₂ 截面的催化能力甚至超过 TiO₂ 晶体^[8]. 因此, 研究 H₂O 在 SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面上的吸附行为有着十分重要的意义^[9-11]. Wang 等^[10] 利用程序升温脱附 (temperature-programmed desorption) 方法研究发现, 在 SrTiO₃(100) 表面上, 低吸附率时 H₂O 的吸附能要高于它的高吸附率时的吸附能^[10]. 理论方面, 最近 Evarestov 等^[11] 利用哈特里-福克密度泛函理论原子轨道线性组合计算方法研究了全吸附情况下 H₂O 在 SrTiO₃ 和 SrZrO₃(001) 表面上的吸附行为, 结果表明, 在 1×1 表面原胞中 H₂O 在 SrTiO₃ 表面呈现分子吸附. 迄今为止, 关于

H₂O 在 SrTiO₃ 表面上吸附行为的系统研究相对较少. 尤其是对 H₂O 分子一个一个地吸附到 SrTiO₃ 表面会出现怎样的情况缺乏足够的了解. 这个动力学问题与 SrTiO₃ 实际使用中的状态息息相关. 为此, 我们采用一个更大的 2×2 表面超原胞, 对 0.25 单层 (ML), 0.5ML, 0.75ML 和 1ML 吸附率下 H₂O 在 SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面上的吸附情况进行了研究. 另外, 我们用微动弹性带 (nudged elastic band, 简记为 NEB) 方法计算了 H₂O 在表面上的解离势垒, 并着重讨论了吸附率对 H₂O 分解的影响.

2. 计算方法和模型

本文中所有的结构优化、总能和电子结构计算都基于 VASP 程序包完成^[12]. 计算中采用投影缀加波势^[13]和 PW91 交换关联势^[14]. 用 7 层 TiO₂ 和 SrO 交替组成的板层模型 (slab model) 来模拟 SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面, 在垂直于表面的 z 方向, 板层之间由厚度为 1.1 nm 的真空层隔开, 基本上可以消除两个模型之间的影响. 为了考虑 0.25ML—1ML 吸附率, 使用了包含 4 个最小表

† 通讯联系人. E-mail: ouyangfangping1975@gmail.com

面原胞的 2×2 表面超原胞. 平面波基组的截断能为 400 eV , 布里渊区使用 $7 \times 7 \times 1$ Monkhorst-Pack K 点网格. 结构优化时, SrTiO_3 板层中间一层原子固定, 其余原子进行弛豫, 当作用在每个原子上的力小于 0.1 eV/nm 时, 达到计算的收敛要求. 采用 NEB 方法计算 H_2O 解离势垒^[15]. NEB 方法是一种在已知反应初态和终态情况下确定最小能量路径 (MEP) 的有效方法, 该方法已被广泛地应用于研究固体表面的反应过程, 尤其适用于在平面波基组方法基础上求解 MEP.

3. 结果及讨论

在 0.25ML 吸附率下, 每个超原胞中只有一个 H_2O 分子. 因为距离足够远, H_2O 分子之间相互作用可以忽略, 而 H_2O 分子与 SrTiO_3 -(001) TiO_2 表面之间的相互作用在此时占主要地位. 图 1 给出了 0.25ML 吸附率下 H_2O 分子在 SrTiO_3 -(001) TiO_2 表面上的分子吸附和解离吸附构型, 图中灰色球代表 Ti

原子, 黑色球代表 O 原子, 浅色球代表 H 原子. 图 1 (a) 显示, H_2O 分子通过 O 原子与表面 Ti 原子发生相互作用而稳定地吸附在表面上, Ti—O 键长为 0.221 nm , Ti 原子被拉离表面 0.007 nm . 因为受到表面 O 原子的静电吸引, H_2O 分子中的两个 O—H 键分别指向邻近的两个表面 O 原子, H 原子与表面 O 原子之间距离为 0.2 nm . 这种情况在吸附 H_2O 分子的金红石(110)面上也出现过^[5]. 和自由 H_2O 分子中的 O—H 键长 (0.0973 nm) 和氢氧键夹角 β_{OH_2} (104.85°) 相比, SrTiO_3 -(001) TiO_2 表面上 H_2O (图 1 (a)) 中的 O—H 键被略微拉长至 0.0990 nm , β_{OH_2} 略微变小, 为 103.12° . 这预示着部分电子从 H_2O 转移到 TiO_2 表面上. 本文中 H_2O 分子的吸附能定义为

$$E_{\text{ad}} = (E_{\text{clean}} + nE_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{total}}) / n.$$

这里 E_{clean} 和 E_{total} 是指吸附 H_2O 分子前后 SrTiO_3 的总能, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 是单个自由 H_2O 分子的能量, n 是吸附 H_2O 的分子数. 0.25ML 吸附率下 H_2O 的分子吸附能 E_{ad} 为 0.834 eV .

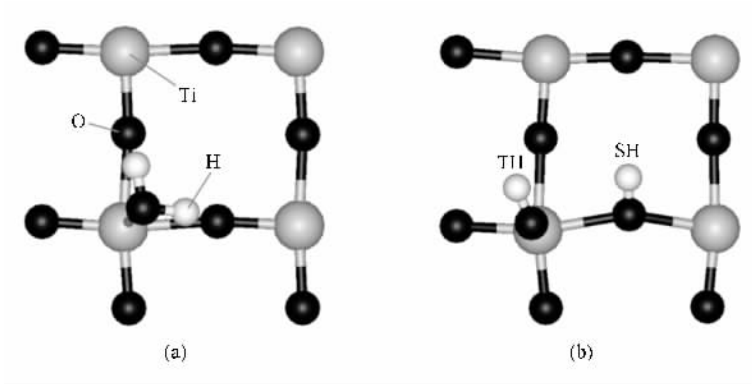


图 1 0.25ML 吸附率时 H_2O 在 SrTiO_3 -(001) TiO_2 表面上的吸附构型(俯视图)
(a) 分子吸附 (b) 解离吸附

在图 1(b) 中, H_2O 分子的一个 H 原子被人为地拉到邻近的表面 O 原子上再对体系进行结构优化. 结构优化的结果显示此时表面出现两个羟基 SH (surface hydroxyl) 和 TH (top hydroxyl). SH 和 TH 中的 O—H 键长分别为 0.0981 和 0.0972 nm . TH 与 Ti 原子之间的 Ti—O 键长减少到 0.1857 nm . 解离吸附构型对应的吸附能为 0.922 eV , 比分子吸附能高出 0.088 eV , 表明在 0.25ML 吸附率时 H_2O 的解离吸附在能量上更稳定. 为了进一步说明这种吸附是否可以发生, 我们采用 NEB 方法计算了解离势垒. 图 2 给出了从分子吸附(初态)到解离吸附(终态)的能量

路径, 图中 x 轴为反应坐标, 纵轴为相对能量, 能量零点 E_0 定义为

$$E_0 = E_{\text{clean}} + nE_{\text{H}_2\text{O}}.$$

在初态和终态之间, 计算了 14 个插入的中间构型 (image). 从图 2 可以看出, 在这个解离过程中可能出现的势垒高度为 0.204 eV . 一般而言, 分子解离的难易程度可以用解离率系数 k 来表征. 解离率系数 k 定义为^[16,17]

$$k = \nu \times e^{-\Delta E/k_B T},$$

其中, ν 为水分子中 O—H 键的解离尝试频率 ($\nu \approx$

10^{13} s^{-1}) ΔE 为解离势垒的高度 ($\Delta E = 0.204 \text{ eV}$), k_B 为玻尔兹曼常量. 这样, 可以估算出在 100 K 的温度下 $k \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$, 意味着 H₂O 分子在 100 K 左右的温度下就可以在 SrTiO₃(001)TiO₂ 表面上解离.

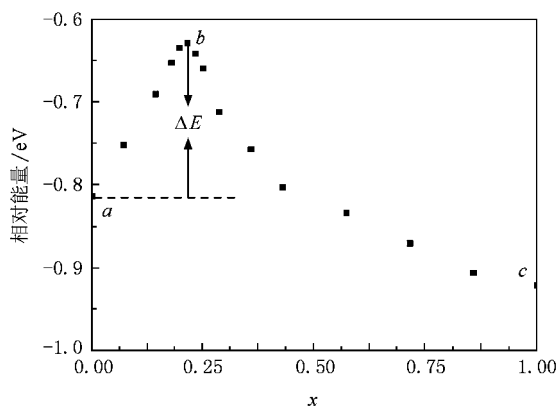


图 2 0.25ML 吸附率下 H₂O 分子解离的最小能量路径

况(即吸附率为 0.5ML). 此时 2 个 H₂O 分子可以分别吸附在两个彼此近邻的表面原胞中(模型 I), 也可以吸附在两个彼此次近邻的原胞中(模型 II). 我们先考察了两种模型的稳定性, 发现 H₂O 在模型 I 和模型 II 中分子吸附的吸附能分别为 0.855 和 0.797 eV, 说明模型 I 在能量上更稳定, 因此在这里我们只考虑模型 I 的情况. 图 3(a) 给出了模型 I 所对应的分子吸附, 图 3(b) 和 (c) 给出了两种可能的解离吸附. 图 3(b) 中, H₂O 分子的 H(b) 原子(沿线性分布方向)解离吸附到表面 $\alpha(b)$ 原子上, 相对应的吸附能是 0.567 eV. 图 3(c) 中, H₂O 分子的 H(a) 原子(垂直于线性分布方向)解离到表面 $\alpha(a)$ 原子上, 对应的吸附能是 0.958 eV. 因此从吸附能来看, 图 3(c) 中的解离吸附构形最稳定. 用 NEB 方法计算得到从图 3(a) 中分子吸附到图 3(c) 中解离吸附之间的势垒为 0.123 eV. 比 0.25ML 吸附率 H₂O 的解离势垒更低, 表明 0.5ML 吸附率下 H₂O 更容易解离.

下面考虑在超原胞中吸附 2 个 H₂O 分子的情

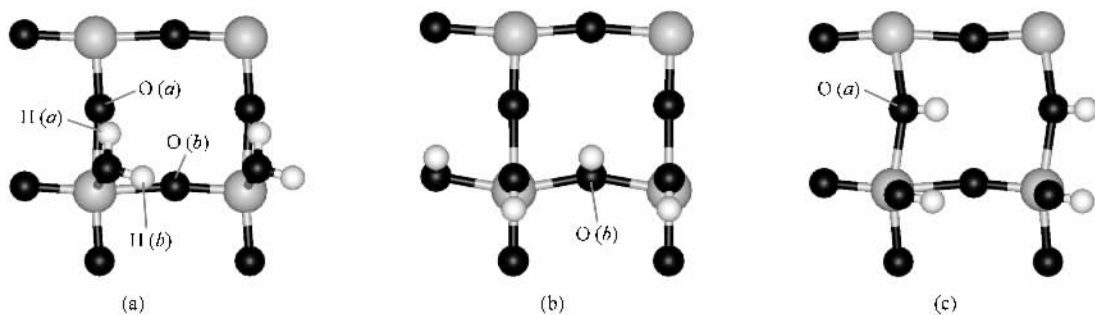


图 3 0.5ML 吸附率下 H₂O 的吸附构形 (a) 为分子吸附构形 (b) 和 (c) 为两种不同的解离吸附构形

我们将从 H₂O 分子吸附构形和电荷转移角度来解释上述现象. 图 4 详细比较了 0.25ML 和 0.5ML 吸附情况下分子吸附构形以及相对应的电荷转移情况. 与图 4(a) 和 (b) 中吸附率为 0.25ML 的情况不同, 如图 4(c) 所示, 当吸附率为 0.5ML 时 H₂O 分子中的 H(b) 原子受到近邻 H₂O 分子中 O 原子的吸引作用, 这会导致 H(b) 和表面 $\alpha(b)$ 原子之间的距离被拉大, 削弱了 H(b) 原子与 $\alpha(b)$ 原子之间的吸引作用; 另一方面, 使得 H(a) 原子和 $\alpha(a)$ 原子之间的距离减小, 增强了 H(a) 原子与 $\alpha(a)$ 原子之间的相互作用, 有利于 H(a) 原子解离到 $\alpha(a)$ 上. 图 4(d) 给出了 H₂O 分子在解离吸附前后电荷的变化. 从图 4(d) 可以看出, $\alpha(a)$ 得到的电子数远大于

$\alpha(b)$ 上得到的电子数, 表明 H(a) 原子与 $\alpha(a)$ 原子之间的相互作用远远大于 H(b) 原子与 $\alpha(b)$ 原子之间的相互作用, 因此 H(a) 原子更容易解离到 $\alpha(a)$ 上. 由此可知, 在 SrTiO₃(001)TiO₂ 表面上的 H₂O 分子, 既受到 H₂O 分子之间的相互静电吸引, 又受到 (001)TiO₂ 表面上近邻的 O 原子吸引. 这两种吸引对 H₂O 分子的最终吸附状态起到相反的作用, 前者使 H₂O 分子不易解离, 而后者促进 H₂O 分子的解离. 吸附率的增加会导致 H₂O 分子之间的彼此靠近, H₂O 分子之间的吸引作用增强更有利于分子态吸附. 这与 Evarestov 等^[11] 的研究结果一致.

进一步增加表面上 H_2O 分子数得到吸附率为 0.75ML 的情况. 图 5 给出了结构优化后的分子吸附、解离吸附和混合吸附构形. 对应的 H_2O 吸附能分别是 0.827 eV、0.695 eV 和 0.932 eV. 显示出此时混合吸附构形最稳定. 上述对 0.5ML 近邻吸附的分析表明, H_2O 分子中的 H 原子一旦受到相邻 H_2O 分子的

吸引, 就难以解离到表面 O 原子上. 图 5(a) 中, H(a) 原子和 H(b) 原子都受到邻近 H_2O 分子的吸引作用, 所以难以解离. 而 H(s) 原子的邻近由于没有 H_2O 分子存在, 此时它主要受表面 O(s) 原子的吸引, 从而比较容易解离到表面上形成如图 5(c) 所示的混合吸附构形.

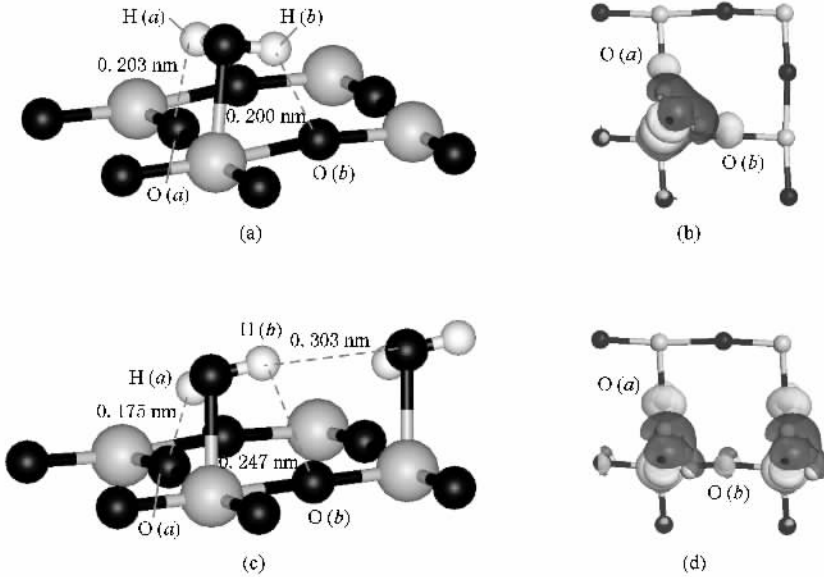


图 4 0.25ML 和 0.5ML 吸附率时 H_2O 的分子吸附结构侧视图和差分电荷图 (a) 0.25ML 时的结构侧视图 (b) 0.25ML 时的差分电荷图 (c) 0.5ML 时的结构侧视图 (d) 0.5ML 时的差分电荷图. (b) 和 (d) 中电荷密度等值面的值为 $30 \text{ e}/\text{nm}^3$, 其中浅灰色表示得电子区域, 深灰色表示失电子区域

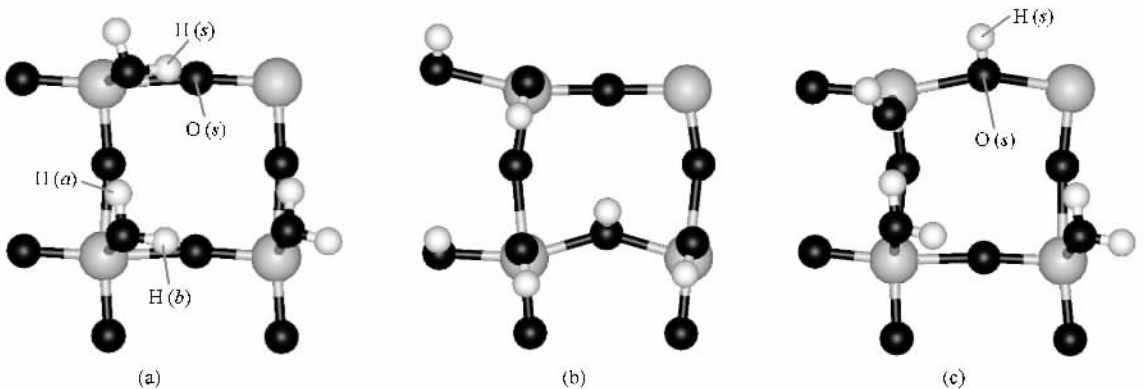


图 5 0.75ML 吸附率下 H_2O 分子在 $\text{SrTiO}_3(001)/\text{TiO}_2$ 表面上的吸附构形 (俯视图) (a) 分子吸附 (b) 解离吸附 (c) 混合吸附

最后, 我们研究吸附率为 1ML 时的情况. 如图 6(a) 所示, 在 1ML 的吸附率下每个表面原胞中都吸附了一个 H_2O 分子, H_2O 分子中的每个 H 原子都要受到邻近 H_2O 分子的静电吸引, 它们通过“准氢键”连接成一个 H_2O 分子单层膜, 结果 H_2O 分子与表面

的 Ti 原子和 O 原子之间的相互作用被削弱, 因此 H_2O 分子中的 H 原子很难解离到表面的 O 原子上形成如图 6(b) 所示的解离吸附. 通过对 H_2O 吸附能的计算还发现, 分子吸附构形 (吸附能为 0.807 eV) 远比解离吸附构形 (吸附能为 0.608 eV) 稳定.

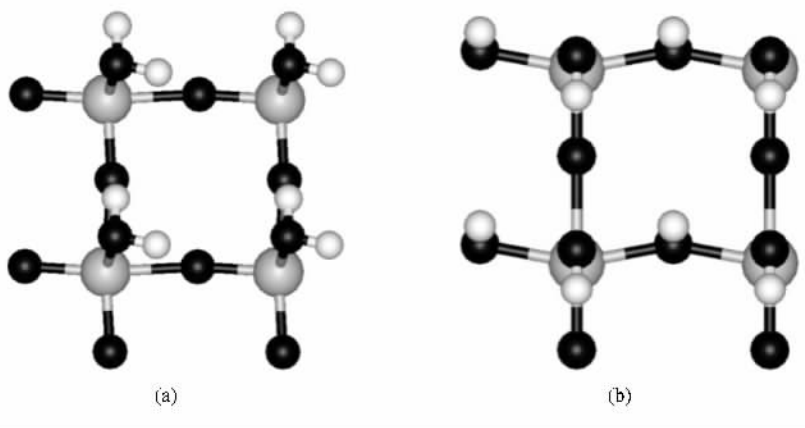


图 6 1ML 吸附率下 H₂O 在 SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面上的吸附构形(俯视图) (a)分子吸附 (b)解离吸附

表 1 中列出了四种吸附率下最稳定吸附构形的吸附能和结构参数.从表 1 可以清楚地发现,吸附率越大, H₂O 与表面之间的 Ti—O 键长也越长,特别是

在 1ML 时, Ti—O 键长为 0.226 nm,远远大于 0.25ML 和 0.5ML 时的键长.这也说明随着吸附率的增加, H₂O 分子与表面之间的相互作用在逐渐减弱.

表 1 四种吸附率下的最稳定吸附构形的结构参数

吸附率/ML	吸附类型	吸附能/eV	O—H 键长/nm	$\beta_{\text{OH}}(\text{ }^\circ)$	Ti—O 键长/nm
0.25	解离吸附	0.922	0.0972	—	0.1857
0.50	解离吸附	0.958	0.0975	—	0.1859
0.75	混合吸附	0.932	0.0971	104.44	0.1961
1.00	分子吸附	0.807	0.0979	103.91	0.2258

4. 结 论

通过第一性原理计算,研究了不同吸附率下(0.25ML,0.5ML,0.75ML 和 1ML) H₂O 在 SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面上的吸附情况.研究发现,随着吸附率的增加, H₂O 分子的存在状态从解离吸附向分子吸附转变.其中的影响机制是 H₂O 分子的 H 原子同时受到邻近 H₂O 分子和表面 O 原子的吸引作用,

H₂O 分子是否解离取决于这两种作用哪个占主导.高吸附率时,由于 H₂O 分子之间彼此靠近,增加了 H₂O 分子之间的相互作用,所以表现出分子吸附为主.低吸附率时, H₂O 分子之间的相互作用比较弱,此时表面 O 原子对 H₂O 中 H 原子的吸引作用导致了解离吸附.另外,通过 NEB 方法,我们计算得到了 H₂O 分子的解离势垒.本研究对于理解 H₂O 与 SrTiO₃-(001)TiO₂ 表面的相互作用有着重要的意义.

[1] Henderson M A 2002 *Surf. Sci. Rep.* **46** 1
 [2] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53
 [3] Fujishima A ,Honda K 1972 *Nature* **238** 37
 [4] Harris L A ,Quong A A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 086105
 [5] Zhang C ,Lindan P J D 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3811
 [6] Allegretti F ,O'Brien S ,Polcik M ,Sayago D I ,Woodruff D P 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226104
 [7] Wrighton M S ,Ellis A B ,Wolczanski P T ,Morse D L ,Abrahamson H B ,Ginley D S 1976 *J. Am. Chem. Soc.* **98** 2774
 [8] Rodriguez J A ,García J ,González L 2002 *Chem. Phys. Lett.* **365** 380
 [9] Eriksen S ,Naylor P D ,Egdell R G 1987 *Spectrochim. Acta A* **43** 1535
 [10] Wang L ,Ferris K ,Herman G 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 239
 [11] Evarestov R A ,Bandura A V ,Alexandrov V E 2007 *Surf. Sci.* **601**

1844

- [12] Kresse G ,Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [13] Blochl P B 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [14] Perdew J P ,Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [15] Henkelman G ,Josson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [16] Vegge T 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035412
- [17] Lee H ,Li J ,Zhou G ,Duan W H ,Kim G ,Ihm J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235101

A density functional theory study on water adsorption on TiO_2 -terminated $\text{SrTiO}_3(001)$ surface

Lin Feng¹⁾ Zheng Fa-Wei¹⁾ Ouyang Fang-Ping^{1,2)†}

¹⁾ *Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

²⁾ *School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China*

(Received 24 December 2008 ; revised manuscript received 15 April 2009)

Abstract

Water adsorptions on TiO_2 -terminated $\text{SrTiO}_3(001)$ surfaces at four kinds of coverages (0.25 monolayer(ML), 0.5ML , 0.75ML and 1ML) are investigated by using density functional theory calculations. Molecular and dissociative adsorptions of water are comparatively investigated. The nudged elastic band method is employed to calculate the dissociative energy barrier. The obtained results showed that dissociative adsorptions were energetically more favourable at low coverages (0.25ML and 0.5ML), whereas molecular adsorption was more favourable at high coverage (1ML), and particularly a special mixed adsorption was more favourable at 0.75ML. Based on these results , the influence of adsorption coverage on water dissociation is analyzed.

Keywords : H_2O , adsorption , TiO_2 -terminated $\text{SrTiO}_3(001)$ surface , density functional theory

PACC : 6820 , 6842 , 7115M

† Corresponding author. E-mail : ouyangfangping1975@gmail.com