

W₂₀O₅₈ (010)表面氢吸附机理的第一性原理研究

姜平国 汪正兵 闫永播 刘文杰

First-principles study of absorption mechanism of hydrogen on W₂₀O₅₈ (010) surface

Jiang Ping-Guo Wang Zheng-Bing Yan Yong-Bo Liu Wen-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 246801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.246801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.246801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯在Al₂O₃(0001)表面生长的模拟研究

Growth of graphene on Al₂O₃ (0001) surface

物理学报.2017, 66(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217101>

三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface

物理学报.2017, 66(8): 086801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.086801>

表面氢化双层硅烯的结构和电子性质

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer silicene

物理学报.2015, 64(7): 076801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076801>

表面氢化的双层氮化硼的结构和电子性质

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer boron nitride

物理学报.2014, 63(1): 016801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.016801>

沸石类咪唑骨架材料吸附分离天然气的分子模拟

Molecular simulations of adsorption and separation of natural gas on zeolitic imidazolate frameworks

物理学报.2013, 62(17): 176802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176802>

W₂₀O₅₈ (010) 表面氢吸附机理的第一性原理研究*

姜平国[†] 汪正兵 闫永播 刘文杰

(江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

(2017年6月17日收到; 2017年9月9日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 在广义梯度近似下, 研究了 W₂₀O₅₈ 晶胞、W₂₀O₅₈(010) 表面结构及其氢吸附机理. 计算结果表明: W₂₀O₅₈ 晶体理论带隙宽度为 0.8 eV, 为间接带隙, 具有金属性. W₂₀O₅₈ 晶体中 W—O 共振较强, 以共价键居多. W₂₀O₅₈(010) 表面有 WO 终止 (010) 表面和 O 终止 (010) 表面, 表面结构优化后使得 W—O 键长和 W—O—W 键角改变, 从而实现表面弛豫. 分别计算了 H₂ 分子吸附在 WO 终止 (001) 表面和 O 终止 (001) 表面的 WO-L-O_{1c}, WO-V-O_{1c}, WO-L-O_{2c}, WO-V-O_{2c}, O-L-O_{1c} 和 O-V-O_{1c} 六种吸附构型, 其中 WO-L-O_{1c}, WO-V-O_{1c} 和 WO-L-O_{2c} 这三种吸附构型不稳定; 而 WO-V-O_{2c}, O-L-O_{1c} 和 O-V-O_{1c} 这三种吸附构型都很稳定, H₂ 分子都解离成两个 H 原子, 吸附能均为负值, 分别为 -1.164, -1.021 和 -3.11 eV. WO-V-O_{2c} 吸附构型的两个 H 原子分别吸附在 O 和 W 原子上; O-L-O_{1c} 吸附构型的两个 H 原子, 一个与 O 原子成键, 另一个远离了表面. 其中 O-V-O_{1c} 吸附构型最稳定, 两个 H 原子失去电子, 为 O 原子提供电子. 分析其吸附前后的态密度, H 的 1s 轨道电子与 O 的 2p, 2s 轨道电子相互作用, 均形成了一些较强的成键电子峰, 两个 H 原子分别与 O_{1c} 形成化学键, 最终吸附反应生成了一个 H₂O 分子, 同时产生了一个表面氧空位.

关键词: 第一性原理计算, W₂₀O₅₈, 氢气, 吸附能**PACS:** 68.43.-h, 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.20.At**DOI:** 10.7498/aps.66.246801

1 引言

W₂₀O₅₈ 是当前制取超细钨粉最为广泛的原材料^[1-7]. 钨具有优异的物理和化学特性, 如高熔点、高硬度、高密度、高弹性模量、优良的断裂韧性及良好的导热性等性质, 是生产多种重要功能和构型材料的主要原料, 从而被广泛用于硬质合金、钨基高密度合金、钨丝、钨电极等众多领域^[8-10]. 随着现代工业技术的发展, 传统钨粉末制备而成的钨制品已难以满足工业需要, 然而采用超细钨粉制取的钨制品提高了其强度、韧性, 降低了金属塑性-脆性转变温度, 大大改善了材料的性能^[11-13].

近年来, 许多研究者对氢气还原蓝钨制取超细钨粉的热力学和还原工艺进行了大量研究^[7,14,15], 蓝钨是目前制取钨粉使用最广泛的原料, 吴晓东等^[7]以热分解新型钨酸盐得到的纯组蓝钨(四方晶型)为原料, 在低温、干燥、高气流量、薄料层的条件下, 制备了性能优于黄钨制备的超细钨粉. 然而对其微观扩散吸附动力学方面的研究未曾有报道, 因此有必要对其进行理论研究.

事实上, 密度泛函理论是计算物理和化学的重要工具之一, 它已经成功地应用于固体功能材料的结构和性质^[16-19], 气体及有机化合物在固体表面的吸附性质^[20,21]以及表面微观反应机理^[22]的

* 国家自然科学基金(批准号: 51774154)和江西省自然科学基金(批准号: 20151BAB206029)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: pingguo_jiang@163.com

研究. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对晶胞 $W_{20}O_{58}$, $W_{20}O_{58}(010)$ 表面结构及表面氢吸附机理进行了理论计算, 以期对深入认识 $W_{20}O_{58}$ 晶体特性、 $W_{20}O_{58}(010)$ 表面特性及与 H_2 分子反应规律提供有益的理论支持.

2 计算模型及方法

2.1 $W_{20}O_{58}$ 结构模型

$W_{20}O_{58}$ 晶体结构模型如图 1 所示, 它是单斜的不规则非化学计量比结构, 具有非规则对称结构, 其空间群是 $P2/m$ [23], 由 W 和 O 构成的八面体, W 和 O 分别处于八面体的中心位置和顶点位置, 其中每个 W 原子含有 6 个配位, O 原子含有 2 个配位.

2.2 $W_{20}O_{58}(010)$ 结构模型

前人研究表明 $W_{20}O_{58}$ 的 (010) 面表面能最低 [24], 于是本文创建了两种不同表面的 $W_{20}O_{58}$ (010) 表面结构, 如图 2 所示. 图 2 (a) 为 WO 终止 (010) 表面结构, 图 2 (b) 为 O 终止 (010) 表面结构; 图中 W_{5c} 和 W_{6c} 分别为 5 配位和 6 配位的 W 原子, O_{1c} 和 O_{2c} 分别为 1 配位和 2 配位的 O 原子. 每个表面结构都含有 5 层原子, 原子层之间设置了厚度

为 1.0 nm 的真空层, 真空层厚度和原子层均通过了收敛性测试.

根据 $W_{20}O_{58}$ 与 H_2 反应的热力学 [7], 最终得到 W 和 H_2O , 其中 WO 终止 (010) 表面有 O_{1c} 和 O_{2c} 两种配位的 O 原子, O 终止 (010) 表面只有 O_{1c} 一种配位的 O 原子, 于是创建了如图 3 所示的 6 种不同吸附方式的 H_2 分子吸附构型, 其中图 3 (a) 和图 3 (b) 分别为 WO 终止 (010) 表面结构 H_2 分子水平 (level) 和垂直 (vertical) 吸附于 O_{1c} 位上, 分别记为 WO-L- O_{1c} 和 WO-V- O_{1c} ; 图 3 (c) 和图 3 (d) 分别为 WO 终止 (010) 表面结构 H_2 分子水平和垂直吸附于 O_{2c} 位上, 分别记为 WO-L- O_{2c} 和 WO-V- O_{2c} ; 图 3 (e) 和图 3 (f) 分别为 O 终止 (010) 表面结构 H_2 分子水平和垂直吸附于 O_{1c} 位上, 分别记为 O-L- O_{1c} 和 O-V- O_{1c} .

2.3 计算方法

所有计算工作都是由软件 Materials Studio 7.0 中的 CASTEP (Cambridge serial total energy package) [25] 模块完成, 采用广义梯度近似中的 PW91 (Perdew-Wang1991) 方法来处理交换关联能 [26,27]. 采用 Monkhorst-Pack [28] 方法来设置 k 点网格数目, 运用 Vanderbilt 超软赝势来处理电子之间的相互作用力. 对平面波截断能和 k 点网格数进

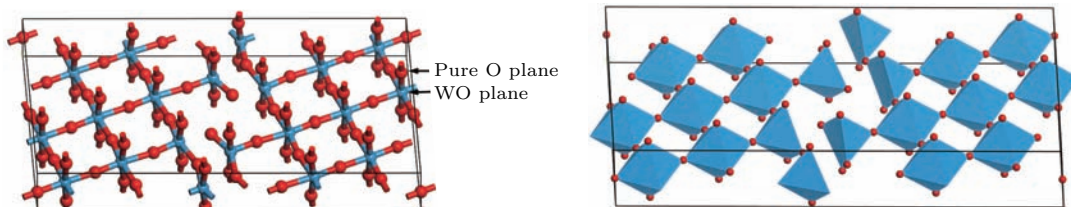


图 1 (网刊彩色) $W_{20}O_{58}$ 晶体结构示意图 (红球表示 O, 蓝球表示 W)

Fig. 1. (color online) Schematic diagram of $W_{20}O_{58}$ crystal structure. Red and blue balls denote O and W atoms, respectively.

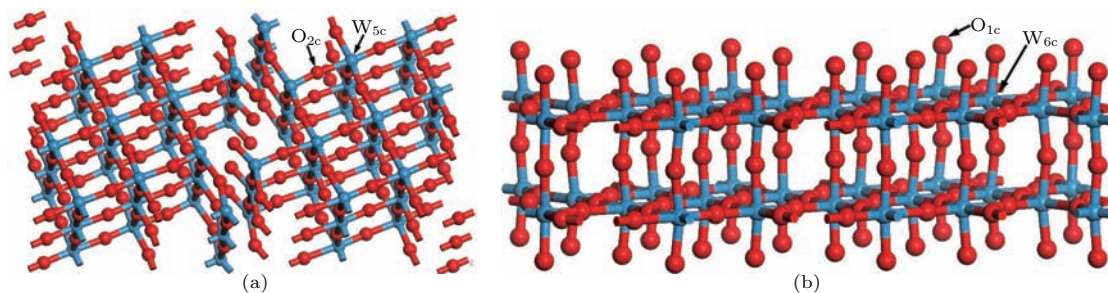


图 2 (网刊彩色) $W_{20}O_{58}$ (010) 表面结构 (红球表示 O, 蓝球表示 W) (a) WO 终止 (010) 表面结构; (b) O 终止 (010) 表面结构

Fig. 2. (color online) $W_{20}O_{58}$ (010) surface structure (red and blue balls denote O and W atoms, respectively): (a) WO-terminated (010) surface structure; (b) O-terminated (010) surface structure.

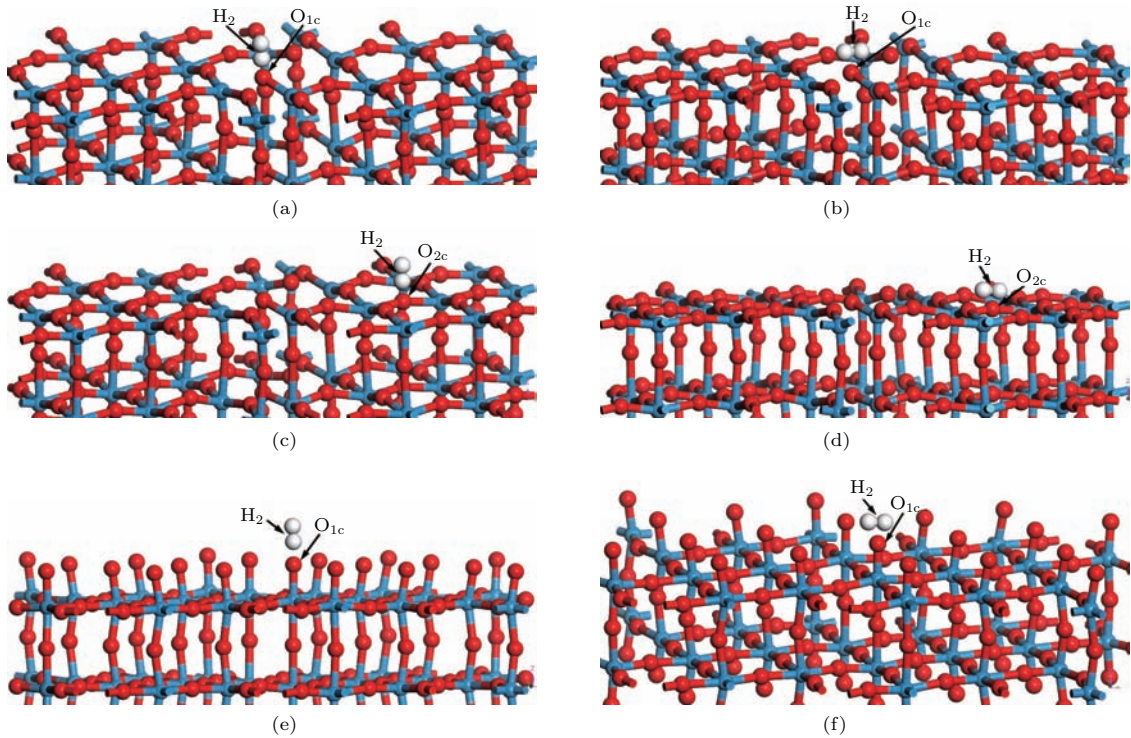


图3 (网刊彩色) $W_{20}O_{58}$ (010) 表面吸附 H_2 分子构型 (红球表示 O, 蓝球表示 W) (a) WO 终止 (010) 表面结构, WO-L- O_{1c} ; (b) WO 终止 (010) 表面结构, WO-V- O_{1c} ; (c) WO 终止 (010) 表面结构, WO-L- O_{2c} ; (d) WO 终止 (010) 表面结构, WO-V- O_{2c} ; (e) O 终止 (010) 表面结构, O-L- O_{1c} ; (f) O 终止 (010) 表面结构, O-V- O_{1c}

Fig. 3. (color online) H_2 molecule adsorption structures on $W_{20}O_{58}$ (010) surface (red and blue balls denote O and W atoms, respectively): (a) WO-terminated (010) surface structure, WO-L- O_{1c} ; (b) WO-terminated (010) surface structure, WO-V- O_{1c} ; (c) WO-terminated (010) surface structure, WO-L- O_{2c} ; (d) WO-terminated (010) surface structure, WO-V- O_{2c} ; (e) O-terminated (010) surface structure, O-L- O_{1c} ; (f) O-terminated (010) surface structure, O-V- O_{1c} .

行了收敛性测试, 对 $W_{20}O_{58}$ 晶胞、 $W_{20}O_{58}$ (010) 表面结构和其表面吸附 H_2 分子结构的平面波截断能均设置为 350 eV, k 点网格数均设置为 $2 \times 5 \times 1$. 几何构型优化采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法^[29], 其收敛判别准则和能量计算精度均采用 fine, 即费米 (smearing) 值为 0.1 eV, 体系总能量收敛判据为 1.0×10^{-5} eV/atom, 每个原子上的力收敛判据为 0.3 eV/nm, 位移收敛判据为 0.0001 nm, 应力偏差小于 0.05 GPa, 允许所有原子弛豫. 所有计算均在倒易空间中和绝对零度下进行. 色散校正和零点能对吸附能的影响较小, 忽略二者影响. W 的原子轨道为 $5s^25p^65d^46s^2$, O 的原子轨道为 $2s^22p^4$, H 的原子轨道为 1s.

3 计算结果与讨论

3.1 $W_{20}O_{58}$ 晶体结构性质

将 $W_{20}O_{58}$ 晶体结构优化并进行能量计算, 其晶格常数为 $a = 1.2181$ nm, $b = 0.3866$ nm,

$c = 2.3839$ nm, $\beta = 94.39^\circ$, 与实验值^[25] 基本一致, 且得到如图 4 所示的沿着布里渊区高对称点方向的能带结构 (band structure)^[30] 和图 5 的态密度 (density of states, DOS), 能带结构图和 DOS 图中将能量零点取为费米面, 作为能量的参考点.

从图 4 所示的能带结构可以得到导带底为 -0.49 eV, 价带顶为 -1.29 eV, 带隙为 0.8 eV, 是间接带隙. 软件默认将能带结构中的费米能级设置在零点. 从图 4 可以看出费米能级在带隙之上且穿过部分能带, 则表示 $W_{20}O_{58}$ 晶体具有金属性, 而实验中测出其具有半导体性可能是由于表面接触了氧原子. WO_x 中 x 越大电荷载流子浓度越小, 费米能级向带隙移动, 由金属性转变为半导体性. 由图 5 的总态密度 (total density of states, TDOS) 和分态密度 (partial density of states, PDOS) 可以看出 $W_{18}O_{49}$ 导带主要是来自 O-2p 和 W-5d 电子贡献. $W_{18}O_{49}$ 价带主要是由三部分组成: -8.6 — -1.3 eV 的价带主要由 O-2p 和部分 W-5d 的电子贡献; -21 — -17 eV 范围内的价带, 这一部分主要由

O-2s态和少量W-5d态形成;价带-40—-38 eV和-77—-75 eV处分别存在一部分孤立能带,这两处孤立能带分别由W-5p和W-6s态形成.

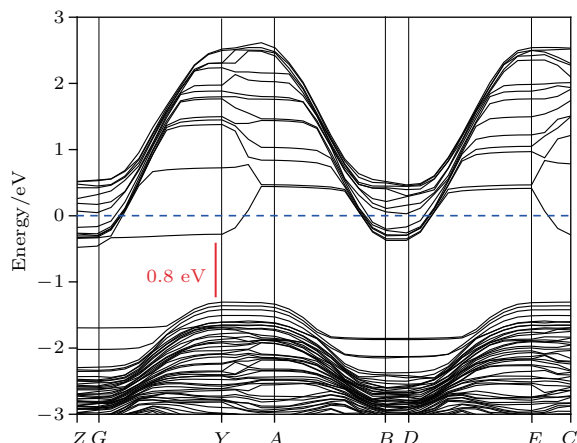


图4 W₂₀O₅₈ 晶体能带结构

Fig. 4. Band structure of W₂₀O₅₈ crystal.

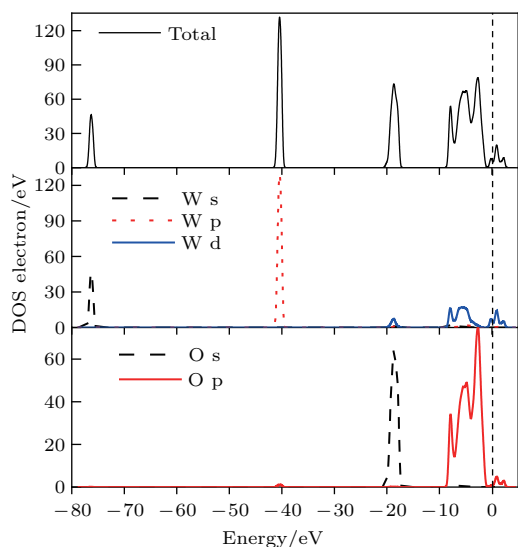


图5 (网刊彩色) W₂₀O₅₈ 晶体 TDOS 和 PDOS

Fig. 5. (color online) TDOS and PDOS of W₂₀O₅₈ crystal.

从能带图4中可以看出W₂₀O₅₈能带的导带底和价带顶较宽,说明成键较强;能带不平缓,能带较宽表示电子较活跃.费米能级E_F进入导带,费米能级E_F处的DOS不为零,是有具体数值的,则费米面与能带交叉,产生了部分填充的能带,具有导电性的金属特性.费米能级E_F两侧总共有三个尖峰,尖峰之间的DOS不为零,为赝能隙.从DOS图5中可以看出在-8.6—-1.3 eV和-1.3—-2.7 eV处的带宽较大,与能带结构图相符合,表明电子离域性较强,成键强,组成这条能带的原子轨道扩展性比较强;从图5中W原子和O原子的PDOS,可以看到二者并不是孤立的,电子DOS重叠较多,说明在W₂₀O₅₈体系中W—O相互作用较强,以共价键居多.

3.2 W₂₀O₅₈ (010) 表面原子结构和电子结构

图6为WO终止(010)表面和O终止(010)表面部分原子结构优化结果.从图6可以看出WO终止(010)表面的部分原子结构的第一层和第三层的O_{2c}原子向外凸出,O终止(010)表面部分原子结构O_{2c}原子有向内凹陷也有向外凸出,这是由于O原子之间库仑排斥作用引起的.从WO终止(010)表面部分原子结构图可以看出,表面的O_{2c}原子相对于W原子向外凸出,于是形成如图6(a)所示的锯齿状的W—O—W链型结构,W—O—W键角分别为153.216°和152.183°.从O终止(010)表面部分原子结构图可以看出,表面的O_{1c}原子向外侧移动,使得与其相连的W原子也向外侧移动,

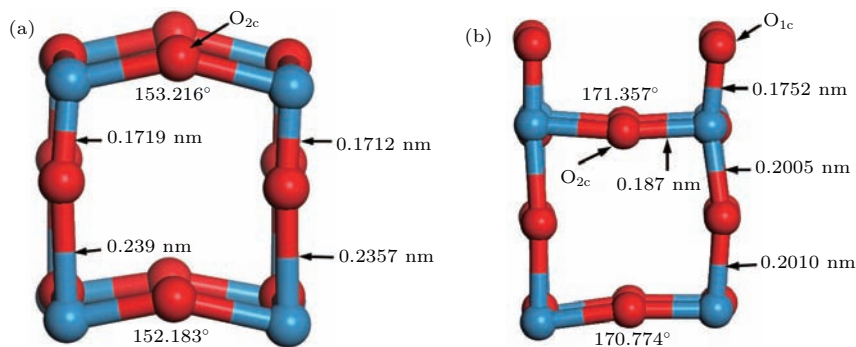


图6 (网刊彩色) W₂₀O₅₈ (010) 表面部分弛豫原子结构(红球表示O,蓝球表示W) (a) WO终止(010)表面; (b) O终止(010)表面

Fig. 6. (color online) Part of geometrical structure of W₂₀O₅₈ (010) surface (red and blue balls denote O and W atoms, respectively): (a) WO-terminated (010) surface; (b) O-terminated (010) surface.

形成长短相间的W—O键, 同样形成如图6(b)所示的锯齿状的W—O—W链型结构, W—O—W键角分别为171.357°和170.774°. 库仑力的作用使得WO终止(010)表面和O终止(010)表面锯齿状的W—O—W链型结构处的W—O键长相比较优化前键长都会改变. 这些现象表明W—O键长和W—O—W键角的改变是表面原子弛豫的主要方式.

图7所示为WO终止(010)表面结构和O终止(010)表面结构优化后DOS图. 从图7可见, 因为O经过杂化后, s轨道和p轨道都缺少一个电子, W是 sp^3d^2 杂化. WO终止(010)表面结构的导带主要是由W-5d和O-2p电子杂化, 费米能级处于导带内, 导带内有部分电子填充, 且附近主要由W-5d电子贡献; 其价带在-9—-1 eV处主要是由W-5d上的

单电子和O-2p单电子相互作用杂化, 在此能量区间内有4个成键峰, O-2p和W-5d电子轨道杂化作用较强, 相互作用明显; 在WO终止面, 在-21.5—-17 eV处是由O-2s和少量的W-5d电子相互作用, 此能量区间内有3个成键峰, 少部分的O-2s和W-5d电子轨道重叠, 发生电子转移, 组成化学键. O终止(001)表面结构的导带主要是由W-5d和O-2p电子贡献, 杂化了微量的W-5p电子态, 费米能级处于价带内, 存在空穴, 且附近主要由O-2p电子贡献; 其价带在-7—0.8 eV处是主要由O-2p和W-5d电子相互作用, 有5个成键峰, 相互作用强, 共价键较多; 在-18.6—-14.7 eV处主要是由O-2s贡献, 且杂化了少量的W-5d电子与微量的W-5p和W-6s电子, 有2个成键峰, 相互作用较弱.

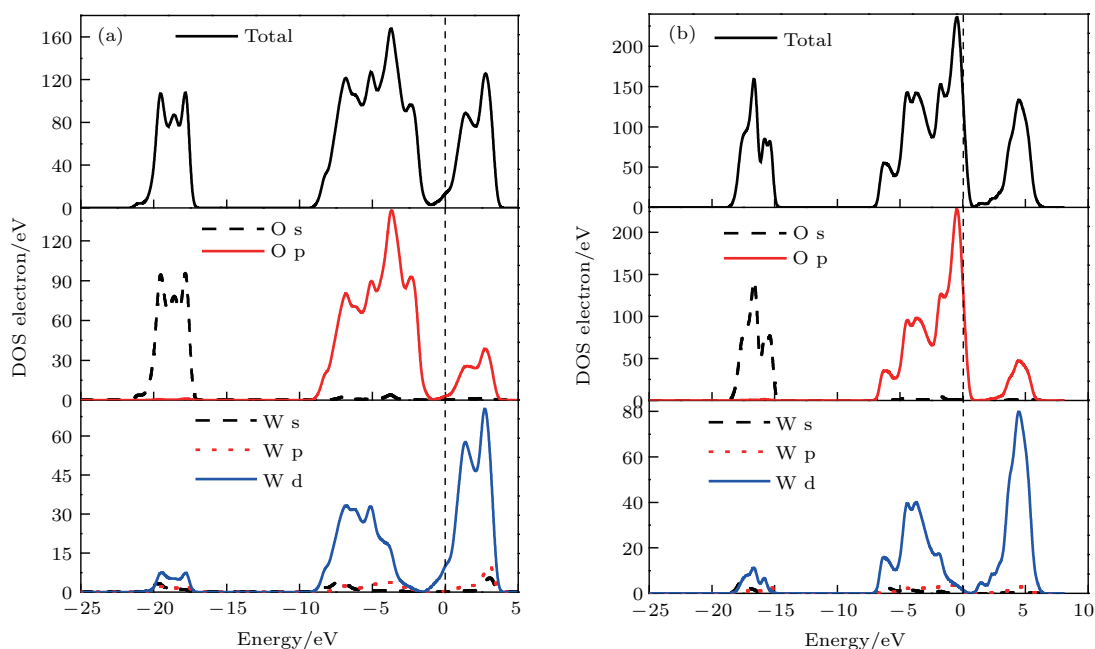


图7 (网刊彩色) $W_{20}O_{58}$ (010) 表面结构的TDOS和PDOS (a) WO终止(010)表面结构; (b) O终止(010)表面结构
Fig. 7. (color online) TDOS and PDOS of $W_{20}O_{58}$ (010) surface structures: (a) WO-terminated (010) surface structure; (b) O-terminated (010) surface structure.

3.3 H_2 在 $W_{20}O_{58}$ (010) 表面的吸附与解离

在一定条件下, H_2 分子首先会解离成H原子, 然后H原子会吸附在 $W_{20}O_{58}$ 表面, 最后会发生化学反应, 解离吸附是产生化学反应的前提. 为比较 H_2 在不同表面不同吸附位置的吸附性能, 探讨了如图3所示的六个吸附位置.

为了探究不同吸附构型的稳定性, 首先计算各个吸附构型的吸附能, 吸附能 E_{ads} 的表达式为^[31]

$$E_{ads} = E_{tot}(2H \cdots W_{20}O_{58n}) - E_{tot}(W_{20}O_{58n}) - E(H_2) \quad (n = 1, 2, 3, \cdots), \quad (1)$$

其中 $E_{tot}(2H \cdots W_{20}O_{58n})$ 是 $W_{20}O_{58}$ (010) 表面吸附2个H原子后的总能, $E_{tot}(W_{20}O_{58n})$ 是纯净 $W_{20}O_{58}$ (010) 表面结构的总能, $E(H_2)$ 是将一个氢分子置于晶格常数为1 nm的立方晶格中计算所得到的能量, 其中设置平面波截断能为400 eV, k 点网格数为 $8 \times 8 \times 8$, 收敛精度为 fine, spin 设置为2.0,

初始自旋值为 $1\mu_B$. 将 H_2 分子放入 1 nm 的立方晶格中, 此原胞足够大, 近邻原胞影响可忽略不计. 计算得到 H_2 分子的 H—H 键长为 0.0754 nm, 与实验值 0.0751 nm 相差较小; 单个氢分子的总能为 -6.67 eV. 同样的方式算得单个氢原子的总能为 -1.09 eV. 用结合能公式 $E_{\text{binding}} = -(E_{H_2} - 2E_H)$, 得到 H_2 分子的结合能 E_{binding} 为 4.58 eV, 与实验值 4.75 eV 相差不大. 因此, 可以认为这样的模拟是准确可信的.

表 1 $W_{20}O_{58}$ (010) 表面吸附氢分子后的结构参数变化
Table 1. Variance of structural parameters after H_2 adsorption on $W_{20}O_{58}$ (010) surface.

表面	吸附构型	吸附能/eV	H_I, H_{II} 电荷布居/e
WO	WO-L- O_{1c}	0.145	-0.03, -0.01
	WO-V- O_{1c}	0.048	-0.02, -0.02
	WO-L- O_{2c}	0.023	-0.02, -0.01
	WO-V- O_{2c}	-1.164	0.64, 0.6
O	O-L- O_{1c}	-1.021	0.59, 0.03
	O-V- O_{1c}	-3.11	0.55, 0.55

注: H_I, H_{II} 分别指 I 号 H 和 II 号 H, 即氢气分子中的 2 个 H 原子.

表 1 所列为四种吸附构型的变化参数, 其中吸附能是由上述吸附能计算 (1) 式得到. 表 2 为 $W_{20}O_{58}$ (010) 表面被吸附的 H_2 分子中两个 H 原子间的键长 D_{H-H} , 两个 H 原子与吸附位 M 间的间距 D_{M-H_I} 和 $D_{M-H_{II}}$ 参数. 由表 1 和表 2 可以看出 WO 终止 (010) 表面的 WO-L- O_{1c} , WO-V- O_{1c} , WO-L- O_{2c} 三种吸附构型的吸附能均为正值, H—H 键的键长分别为 0.0754, 0.0751, 0.0753 nm, 与初始的 0.0754 nm 相比变化非常小, 氢气分子并未发生解离, 且氢气分子中的 2 个 H 原子与吸附位间的间距相比于吸附前间距越来越大, 说明氢气分子不会解离吸附在表面, 而是渐渐远离吸附构型表面. 因此吸附能、氢键的变化以及吸附间距变化三个方面表明这三种吸附构型的吸附效应都是非常微弱的且不稳定. 对于 WO-V- O_{2c} , O-L- O_{1c} , O-V- O_{1c} 这三种吸附构型都很稳定, 吸附能均为负值, 分别为 $-1.164, -1.021, -3.11$ eV, H—H 键的键长分别为 0.1614, 0.6883, 0.1564 nm, 与初始的 H—H 键键长相比变化非常大, H—H 键断裂; 通过 H 原子电荷布居分析, WO-V- O_{2c} 吸附构型的两个氢原子分别向吸附位 O 原子和 W 原子提供了 0.64e, 0.6e 电

子, O-L- O_{1c} 吸附构型的两个氢原子只有一个 H 原子向吸附位 O 原子提供了 0.59e 电子, 而 O-V- O_{1c} 吸附构型的两个氢原子都向吸附位 O 原子提供了 0.55e 电子; 这三种稳定的吸附构型中最稳定的吸附构型是 O-V- O_{1c} , 氢气分子解离后, 两个氢原子吸附到同一个 O_{1c} 原子上, 形成 H—O 键, 由于处于 O 终止 (010) 表面的最外层的 O_{1c} 原子含一个不饱和和化学键, 因此易于 H 原子结合形成 H—O 键.

表 2 $W_{20}O_{58}$ (010) 表面被吸附的 H_2 分子中两个 H 原子间的键长 D_{H-H} , 两个 H 原子与吸附位 M 间的间距 D_{M-H_I} 和 $D_{M-H_{II}}$

Table 2. Bond lengths of H—H bond (D_{H-H}), distances between two H atoms of the adsorbed H_2 and the adsorption sites (D_{M-H_I} and $D_{M-H_{II}}$) for H_2 adsorption on $W_{20}O_{58}$ (010) surface.

吸附构型	D_{H-H}/nm	D_{M-H_I}/nm	$D_{M-H_{II}}/\text{nm}$
WO-L- O_{1c}	0.0754	0.2284	0.2968
WO-V- O_{1c}	0.0751	0.2461	0.2937
WO-L- O_{2c}	0.0753	0.2384	0.3131
WO-V- O_{2c}	0.1614	0.098	0.1754
O-L- O_{1c}	0.6883	0.0984	0.7264
O-V- O_{1c}	0.1564	0.0983	0.0983

图 8 为 WO-V- O_{2c} , O-L- O_{1c} , O-V- O_{1c} 三种稳定吸附构型氢气分子吸附前后侧面图. 从图 8 可以看出, 在这三种吸附构型中无论 H_2 分子水平吸附, 还是垂直吸附于吸附位上后, H—H 键断裂, H_2 分子解离, 形成两个 H 原子; 对于 WO-V- O_{2c} 吸附构型, 氢气分子解离后的两个 H 原子 H_I, H_{II} 分别与吸附位 O_{2c} 和 W 原子成键, 形成 H—O 键和 W—H 键, 且吸附位 O_{2c} 和 W 原子的键断裂, W_{4c} 和 O_{1c} 原子成键, 附近部分 W 原子和 O 原子有成键, 也有断键. 对于 O-L- O_{1c} 吸附构型, 氢气分子解离后的 H 原子 H_I 与吸附位 O_{1c} 形成 H—O 键, 而 H 原子 H_{II} 远离了 O 终止 (010) 表面, W_{6c} 原子与吸附位 O_{1c} 相连接的 W—O 键键长从 0.1737 nm 延长到了 0.191 nm, 增幅不大, W—O 键没有断裂, 吸附位 O_{1c} 原子吸附一个 H_I 原子后转变为 O_{2c} 原子. 对于 O-V- O_{1c} 吸附构型, 氢气分子解离后的两个 H 原子都与吸附位 O_{1c} 原子形成 H—O 化学键, W_{6c} 原子与吸附位 O_{1c} 相连接的 W—O 键长从 0.1737 nm 增大为 0.2445 nm, 增幅较大, W—O 键断裂, 从而在表面顶部形成一个水分子, 所得到

H—O 键的键长 (0.0983, 0.0983 nm) 和 H—O—H 键的键角 (105.48°) 均与水分子在基态时的键长 (0.0957—0.1 nm) 与键角 (104.52°—109.5°) 基本一

致; W—O 键断裂也使得 W_{6c} 转变为 W_{5c} , 致使表面形成了一个氧空位.

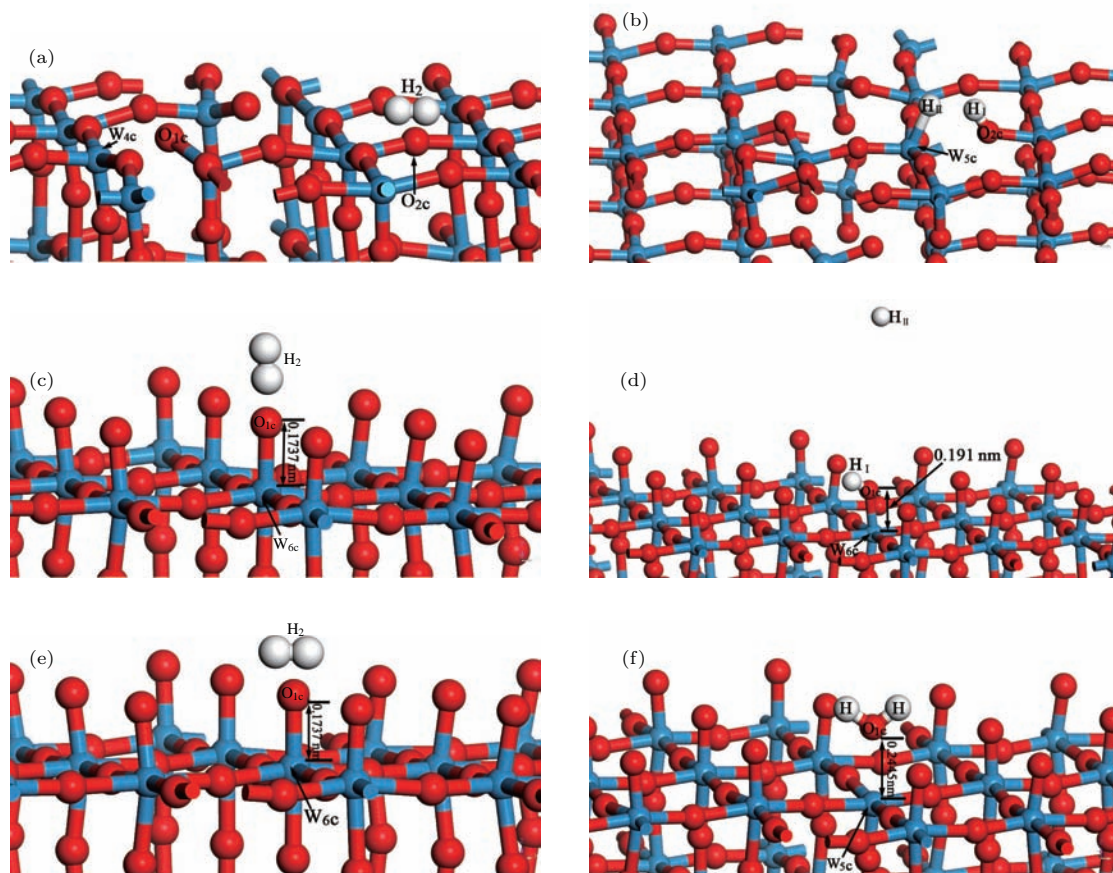


图 8 (网刊彩色) 三种稳定吸附构型 H_2 分子吸附前后的结构 (红球表示 O, 蓝球表示 W) (a), (b) $WO-V-O_{2c}$ 吸附构型; (c), (d) $O-L-O_{1c}$ 吸附构型; (e), (f) $O-V-O_{1c}$ 吸附构型

Fig. 8. (color online) The configurations before and after H_2 adsorption on stable adsorption configuration (red and blue balls denote O and W atoms, respectively): (a), (b) $WO-V-O_{2c}$ adsorption configuration; (c), (d) $O-L-O_{1c}$ adsorption configuration; (e), (f) $O-V-O_{1c}$ adsorption configuration.

3.4 稳定吸附构型 H_2 分子吸附的 DOS 分布

H_2 分子吸附在 $W_{20}O_{58}(010)$ 表面不仅影响其表面结构, 同时也会改变其电子结构. 通过对比 H_2 分子在 $WO-V-O_{2c}$, $O-L-O_{1c}$ 和 $O-V-O_{1c}$ 吸附构型吸附前后的 DOS 分析了 H_2 分子其表面吸附原子之间相互作用的情况.

图 9(a) 和图 9(b) 由上到下分别给出了 $WO-V-O_{2c}$ 吸附构型氢气分子吸附前后的 TDOS, O 原子与 W 原子 PDOS, H_2 分子的 DOS. 对比两图可以看出 $WO-V-O_{2c}$ 构型吸附前后的 DOS 发生了变化, 特别是 H_2 分子水平吸附到 WO 终止 (010) 表面

后, DOS 发生了很大的变化, H 原子的 1s 轨道峰向左移动, 降低了 H 的 1s 轨道的能量, 在 -21.3 — -19 eV 处出现了两个成键峰, 这是 H_I 的 1s 轨道与 O 原子的 2s 发生轨道重叠; 在 -9 eV 处出现了一个大的尖峰, 这是由于 H_I 的 1s 轨道与 O 原子的 2p 发生杂化作用, 而在 -2.6 eV 处出现的大尖峰是由 H_{II} 的 1s 轨道与 W 原子的 5d 轨道杂化作用造成的; 在 -8.4 — -3.5 eV 和 0 — 3.6 eV 处产生的成键峰, 是由 H_I 的 1s 轨道与 O 的 2p 发生 sp 轨道杂化作用和 H_{II} 的 1s 轨道与 W 的 5d 轨道杂化作用共同造成的. 因此氢气分子解离后, 两个 H 原子 H_I , H_{II} 分别与 O 和 W 原子形成共价键.

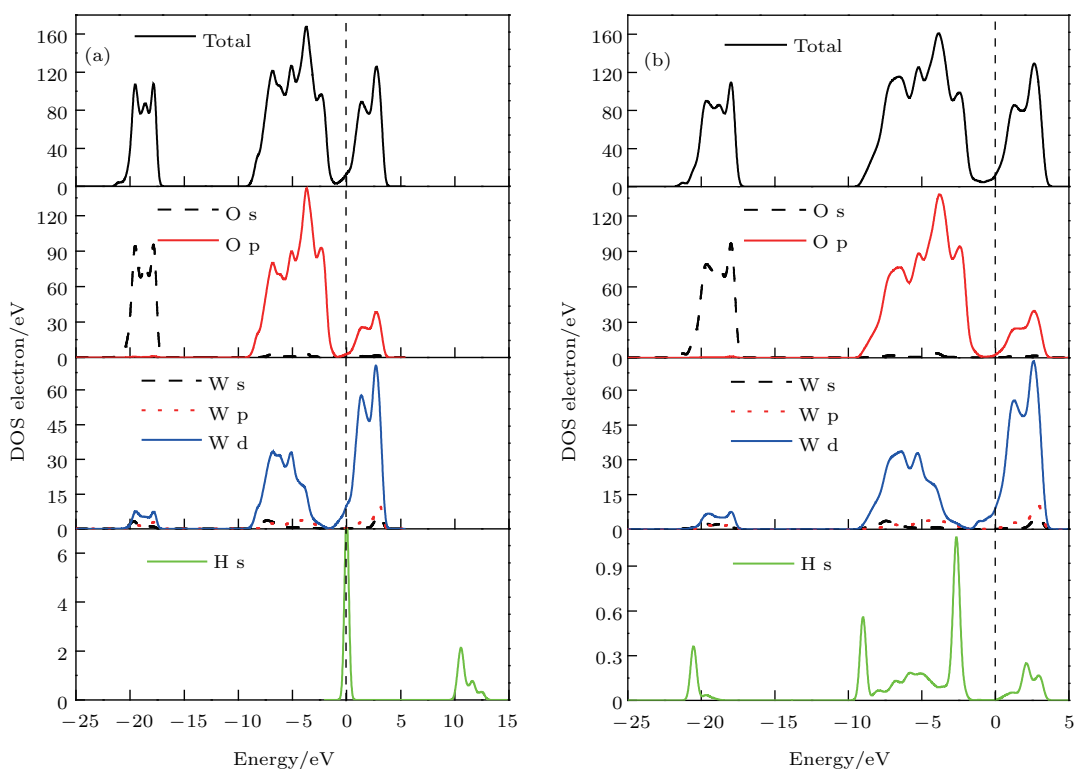


图9 (网刊彩色) WO-V-O_{2c} 吸附构型 H₂ 分子吸附前后的 TDOS 和 PDOS (a) 吸附前; (b) 吸附后
 Fig. 9. (color online) TDOS and PDOS (a) before and (b) after H₂ adsorption on WO-V-O_{2c}.

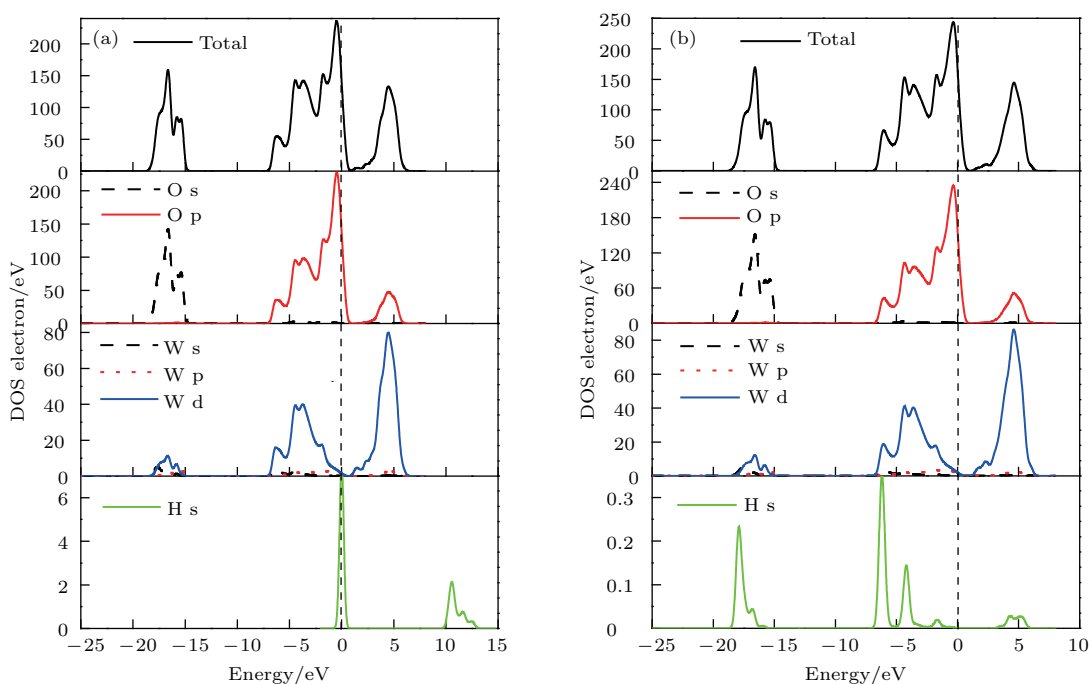


图10 (网刊彩色) O-L-O_{1c} 吸附构型 H₂ 分子吸附前后的 TDOS 和 PDOS (a) 吸附前; (b) 吸附后
 Fig. 10. (color online) TDOS and PDOS (a) before and (b) after H₂ adsorption on O-L-O_{1c}.

图 10(a) 和图 10(b) 由上到下分别给出了 O-L-O_{1c} 吸附构型氢气分子吸附前后的 TDOS, O 原子与 W 原子 PDOS, H₂ 分子的 DOS. 对比两图可以看出 O-L-O_{1c} 构型吸附前后 TDOS 能量值基本不

变, 但氢气分子水平吸附到 O 终止 (010) 表面后, 解离形成两个氢原子 H_I, H_{II}, 其中 H_I 的 1s 轨道峰向左移动, 能量降低, 在 -18, -16.7 eV 处 H 的 1s 轨道与 O 的 2s 轨道发生轨道重叠, 分别形成了一个较

强和一个较弱的成键峰; 在 $-6.1, -4.2$ eV 处 H_I 的 $1s$ 轨道与 O 的 $2p$ 轨道发生较强 sp 轨道杂化作用, 形成了两个较强的成键峰, 在 $-1.7, 4.2, 5.3$ eV 处 H_I 的 $1s$ 轨道与 O 的 $2p$ 轨道发生较弱轨道杂化作用, 形成了三个较弱的成键峰. 而 H_{II} 原子的电子轨道并未发生变化. 因此 H_I 原子与 O_{1c} 原子形成 $H-O$ 键, H_{II} 原子远离表面, 没有成键.

图 11(a) 和图 11(b) 由上到下分别给出了 O-V- O_{1c} 吸附构型氢气分子吸附前后的 TDOS, O 原

子与 W 原子 PDOS, H_2 分子的 DOS. 对比两图可见氢气的 DOS 发生了很大变化, H 的 $1s$ 轨道峰同样向左移动, 能量降低, 在 -19.5 eV 处 H 的 $1s$ 轨道与 O 的 $2s$ 轨道重叠, 产生了一个较强的孤立成键峰; H 的 $1s$ 轨道与 O 的 $2p$ 轨道产生的 sp 轨道杂化作用使得在 -7.1 和 6 eV 处出现了两个较强的成键峰, 在 -5.6 和 -4.4 eV 处出现了两个较弱的成键峰. 因此氢气分子解离后形成的两个 H 原子都与吸附位 O_{1c} 原子形成 $H-O$ 化学键.

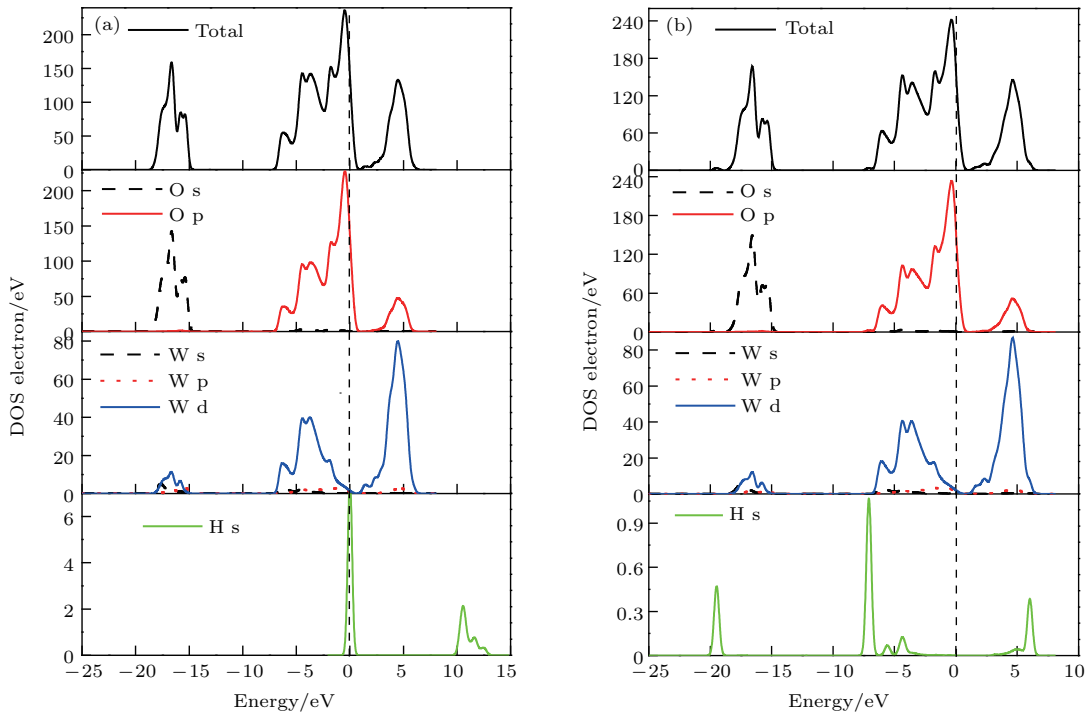
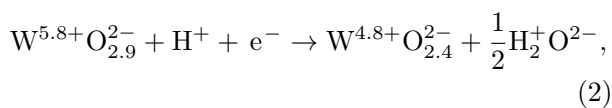


图 11 (网刊彩色) O-V- O_{1c} 吸附构型 H_2 分子吸附前后的 TDOS 和 PDOS (a) 吸附前; (b) 吸附后
Fig. 11. (color online) TDOS and PDOS (a) before and (b) after H_2 adsorption on O-V- O_{1c} .

基于以上分析, 最稳定的吸附构型是 O-V- O_{1c} , H_2 分子垂直吸附于 O 终止 (010) 表面后, 会解离成两个 H 原子吸附在同一个 O_{1c} 位上, 且 H 与 O 吸附作用较强, 形成 $H-O$ 化学键, 这是由于 O 终止 (010) 表面 O_{1c} 存在不饱和键, 易与 H 结合形成共价的 $H-O$ 键, 致使 2 个 H 原子与 O_{1c} 结合形成一个水分结构, 而与 O_{1c} 相连接的 W_{6c} 原子转变为 W_{5c} 原子. 此表面反应可以用以下化学方程式表示:



其中, 此反应导致了 $W_{20}O_{58}$ 表面氧的缺失并改变了其电子性质, 从而造成其导带被部分填充.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了晶胞 $W_{20}O_{58}$, $W_{20}O_{58}(010)$ 清洁表面与 H_2 分子吸附在 $W_{20}O_{58}(010)$ 表面的几何结构和电子结构. 研究发现 $W_{20}O_{58}(010)$ 表面有 WO 终止 (010) 表面和 O 终止 (010) 表面两种表面结构, 结构优化后表面均形成长短相间的 W-O 键和锯齿状的 W-O-W 链型结构. H_2 分子吸附在 $W_{20}O_{58}(010)$ 表面最稳定的吸附构型是 O-V- O_{1c} , 即 H_2 分子垂直吸附于 O 终止 (010) 表面后, 会解离成两个 H 原子吸附在同一个 O_{1c} 位上, H 的 $1s$ 轨道与 O- $2p, 2s$ 发生相互作用, H 与 O 形成化学

键, 生成了一个 H_2O 分子结构, 表面产生了一个氧空位.

参考文献

- [1] Peng W Z 2004 *Cemented Carbide* **21** 142 (in Chinese) [彭卫珍 2004 硬质合金 **21** 142]
- [2] Fu X M 2004 *Shanghai Nonferrous Met.* **25** 149 (in Chinese) [傅小明 2004 上海有色金属 **25** 149]
- [3] Wu X D, Chai Y X, Fu X M, Fu M X, Dai Q X 2005 *Chinese J. Rare Met.* **29** 570 (in Chinese) [吴晓东, 柴永新, 傅小明, 傅明喜, 戴起勋 2005 稀有金属 **29** 570]
- [4] Wang G, Li H H, Huang Z W, Chen M H, Wang Q K, Zhong W L 2009 *Rare Metal. Mat. Eng.* **38** 548 (in Chinese) [王岗, 李海华, 黄忠伟, 陈美华, 王庆康, 钟伟良 2009 稀有金属材料与工程 **38** 548]
- [5] Liao J Q, Huang Z F, Lü H B, Chen S Y, Zou Z Q 2000 *J. Cent. South Univ. Technol.* **31** 51 (in Chinese) [廖寄乔, 黄志锋, 吕海波, 陈绍衣, 邹志强 2000 中南工业大学学报 **31** 51]
- [6] Wang Z X, Shu D X, Tang X H 1993 *Eng. Chem. Metall.* **14** 224 (in Chinese) [王志雄, 舒代萱, 唐新和 1993 化工冶金 **14** 224]
- [7] Wu X D, Chai Y X, Fu M X 2005 *Cemented Carbide* **22** 65 (in Chinese) [吴晓东, 柴永新, 傅明喜 2005 硬质合金 **22** 65]
- [8] Li H K, Yang J G, Li K 2010 *Tungsten Metallurgy* (Changsha: Central South University Press) pp36–39 (in Chinese) [李洪桂, 羊建高, 李昆 2010 钨冶金学 (长沙: 中南大学出版社) 第36—39页]
- [9] Yu G, Han Q G, Li M Z, Jia X P, Ma H A, Li Y F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 040702 (in Chinese) [于歌, 韩奇钢, 李明哲, 贾晓鹏, 马红安, 李月芬 2012 物理学报 **61** 040702]
- [10] Qiu K Q, Wang A M, Zhang H F, Qiao D C, Ding B Z, Hu Z Q 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 1091 (in Chinese) [邱克强, 王爱民, 张海峰, 乔东春, 丁炳哲, 胡壮麒 2002 金属学报 **38** 1091]
- [11] Hua J S, Jing F Q, Dong Y B, Tan H, Shen Z Y, Zhou X M, Hu S L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2005 (in Chinese) [华劲松, 经福谦, 董玉斌, 谭华, 沈中毅, 周显明, 胡绍楼 2003 物理学报 **52** 2005]
- [12] Tan J, Zhou Z J, Zhu X P, Guo S Q, Qu D D, Lei M K, Ge C C 2012 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22** 1081
- [13] Liu H M, Fan J L, Tian J M, You F 2009 *China Tungsten Ind.* **24** 29 (in Chinese) [刘辉明, 范景莲, 田家敏, 游峰 2009 中国钨业 **24** 29]
- [14] Hessel S, Shpigler B, Botstein O 1993 *Rev. Chem. Eng.* **9** 345
- [15] Wu X W, Luo J S, Lu B Z, Xie C H, Pi Z M, Hu M Z, Xu T, Wu G G, Yu Z M, Yi D Q 2009 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **19** 785
- [16] Xu L, Yan Q Z, Xia M, Zhu L X 2013 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **36** 238
- [17] Yu Y X 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16819
- [18] Yu Y X 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 5288
- [19] Yang G M, Xu Q, Li B, Zhang H Z, He X G 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 127301 (in Chinese) [杨光敏, 徐强, 李冰, 张汉壮, 贺小光 2015 物理学报 **64** 127301]
- [20] Xue L, Ren Y M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 156301 (in Chinese) [薛丽, 任一鸣 2016 物理学报 **65** 156301]
- [21] Yu Y X 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16267
- [22] Li B, Wu T Q, Wang C C, Jiang Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 216301 (in Chinese) [李白, 吴太权, 汪辰超, 江影 2016 物理学报 **65** 216301]
- [23] Chen J, Lu D Y, Zhang W H, Xie F Y, Zhou J, Gong L, Liu X, Deng S Z, Xu N S 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 115305
- [24] Lu D Y, Chen J, Deng S Z, Xu N S, Zhang W H 2008 *J. Mater. Res.* **23** 402
- [25] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [26] Wang Y, Perdew J P, Chevary J A, Macdonald L D, Vosko S H 1990 *Phys. Rev. A* **41** 78
- [27] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [28] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [29] Fletcher R 1970 *Comput. J.* **13** 317
- [30] Setyawan W, Curtarolo S 2010 *Comput. Mater. Sci.* **49** 299
- [31] Yamaguchi O, Tomihisa D, Kawabata H, Shimizu K 1987 *J. Am. Ceram. Soc.* **70** 94

First-principles study of absorption mechanism of hydrogen on $W_{20}O_{58}$ (010) surface*

Jiang Ping-Guo[†] Wang Zheng-Bing Yan Yong-Bo Liu Wen-Jie

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(Received 17 June 2017; revised manuscript received 9 September 2017)

Abstract

With the development of modern industrial technology, tungsten products prepared from traditional tungsten powder cannot meet the demands of industry. However, the properties of tungsten products produced from ultra-fine tungsten powder have been greatly improved: they have high strength, high toughness, and low metal plasticity-brittle transition temperature. Hence, it is necessary to carry out theoretical research of the micro-adsorption dynamics during hydrogen reduction of $W_{20}O_{58}$, which is beneficial to synthesizing ultra-fine tungsten powder. In this article, to comprehend the crystal characteristics of $W_{20}O_{58}$ (010) surface and provide the theoretical reaction law for hydrogen reduction on $W_{20}O_{58}$ (010) surface, the absorption mechanism of H_2 molecule on $W_{20}O_{58}$ (010) surface is studied by the first-principles calculation based on density functional theory in a plane wave pseudo-potential framework. The results show that the indirect band gap of $W_{20}O_{58}$ is 0.8 eV, indicating that it has metallic characteristic. The $W_{20}O_{58}$ (010) surface has different terminations, i.e., WO-terminated (010) surface and O-terminated (010) surface. After the geometrical optimization of the two surfaces, the W—O bond length and bond angle of W—O—W are both changed. In addition, six absorption configurations of H_2 on $W_{20}O_{58}$ (010) surface, including WO-L-O_{1c}, WO-V-O_{1c}, WO-L-O_{2c}, WO-V-O_{2c}, O-L-O_{1c} and O-V-O_{1c}, are chosen to be investigated. The calculation results show that the WO-L-O_{1c}, WO-V-O_{1c} and WO-L-O_{2c} absorption system are unstable, while the WO-V-O_{2c}, O-L-O_{1c} and O-V-O_{1c} absorption configuration are stable. When H_2 molecule is dissociated into two H atoms, the absorption energies of the three stable configurations are -1.164 eV, -1.021 eV and -3.11 eV, respectively. It is obvious that the O-V-O_{1c} absorption configuration is the most stable one. The analysis of density of states reveals that the 1s state of H atom interacts with the 2p and 2s states of O atom. The outermost O_{1c} atom of O-terminated (010) surface contains an unsaturated bond, which results in the formation of bonding between two H atoms and O_{1c} atom. As a result, an H_2O molecule is formed and an oxygen vacancy on the surface is generated after absorption reaction. By combining experimental observations with simulation calculations, the mechanism of hydrogen reduction of $W_{20}O_{58}$ can be revealed from a microscopic view.

Keywords: first-principles calculations, $W_{20}O_{58}$, H_2 , absorption energy

PACS: 68.43.-h, 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.66.246801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51774154) and the Jiangxi Natural Science Foundation, China (Grant No. 20151BAB206029).

† Corresponding author. E-mail: pingguo_jiang@163.com