

三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究

姜平国 汪正兵 闫永播

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

Jiang Ping-Guo Wang Zheng-Bing Yan Yong-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 086801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.086801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.086801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿 APbI_3 结构稳定性及光电性质的理论研究

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of APbI_3 perovskite

物理学报.2017, 66(5): 057103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057103>

Ti_3AC_2 相 ($\text{A} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and elastic properties of Ti_3AC_2 ($\text{A} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ge}$) phases

物理学报.2017, 66(5): 057102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057102>

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>

三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究*

姜平国† 汪正兵 闫永播

(江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

(2016年11月14日收到; 2017年1月14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, 研究了立方 WO_3 , $\text{WO}_3(001)$ 表面结构及其氢吸附机理. 计算结果表明立方晶体 WO_3 理论带隙宽度为 0.587 eV. $\text{WO}_3(001)$ 表面有 WO 终止 (001) 表面和 O 终止 (001) 表面两种结构, 表面结构优化后 W—O 键长和 W—O—W 键角改变, 从而实现表面弛豫; WO 终止 (001) 表面和 O 终止 (001) 表面分别呈现 n 型半导体特征和 p 型半导体特征. 分别计算了 H 原子吸附在 WO 终止 (001) 表面和 O 终止 (001) 表面的 $\text{H—O}_{2c}\text{—H}$, $\text{H—O}_{2c}\cdots\text{H—O}_{2c}$, $\text{H—O}_{1c}\text{—H}$ 和 $\text{H—O}_{1c}\cdots\text{H—O}_{1c}$ 四种吸附构型, 其中 $\text{H—O}_{1c}\text{—H}$ 吸附构型的吸附能最小, H—O 键最短, H 失去电子数最多, 分别为 -3.684 eV, 0.0968 nm 和 0.55e, 此吸附构型最稳定. 分析其吸附前后的态密度, 带隙从吸附前的 0.624 eV 增加到 1.004 eV, 价带宽度基本不变. H 的 1s 轨道电子与 O 的 2p, 2s 轨道电子相互作用, 在 -8 和 -20 eV 附近各形成了一个较强的孤立电子峰, 两个 H 原子分别与一个 O_{1c} 原子形成化学键, 最终吸附反应生成了一个 H_2O 分子, 同时产生了一个表面氧空位.

关键词: 第一性原理, 三氧化钨, 氢气, 吸附能

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

DOI: 10.7498/aps.66.086801

1 引言

三氧化钨 (WO_3) 是一种优良的半导体材料, 广泛应用于化学催化、高温超导、气体传感、电致变色、光降解、新能源等领域^[1-9], 同时也是制取超细钨粉的原料^[10,11]. 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, 因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^[12-14]. 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, 采用超细钨粉制取的钨制品的强度、韧性均有提高, 金属塑性-脆性转变温度降低, 大大改善了材料性能^[15-18].

近年来, 许多研究学者对 H_2 还原 WO_3 制取超细钨粉的热力学和还原工艺进行了大量研

究^[11,19,20], 但对其微观扩散吸附动力学方面的研究鲜有报道, 因此有必要对此进行理论研究.

密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 是计算物理和化学的重要工具之一, 已经成功应用于固体功能材料的结构和性质^[21-24], 气体及有机化合物在固体表面的吸附性质^[25,26], 以及表面微观反应机理^[27] 的研究中. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对立方晶型 WO_3 , $\text{WO}_3(001)$ 表面结构及表面氢吸附机理进行了理论计算, 以期为进一步认识 WO_3 晶体特性、 $\text{WO}_3(001)$ 表面特性及其与 H_2 分子的反应规律提供有益的理论支持.

2 计算模型与方法

2.1 WO_3 结构模型

立方晶体 WO_3 的结构模型如图 1 所示, 立方晶体 WO_3 的空间群是 $PM-3M$ ^[28], 由 W 和 O 构成

* 国家自然科学基金 (批准号: 51564016) 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

八面体, W和O分别处于八面体的中心位置和顶点位置, 每个W原子含有6个配位, O原子含有2个配位.

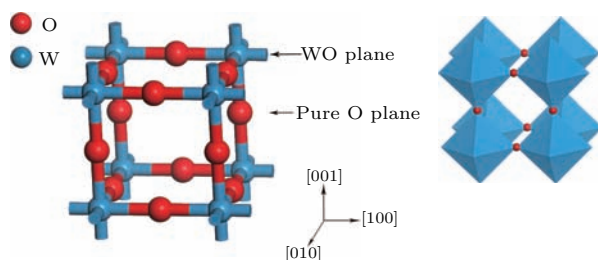


图1 (网刊彩色) WO_3 晶体结构示意图

Fig. 1. (color online) Schematic of WO_3 crystal structure.

2.2 $\text{WO}_3(001)$ 结构模型

WO_3 的(001)面表面能最低^[29-31], 于是创建了两种不同表面的 $\text{WO}_3(001)$ 表面结构^[32], 如图2所示. 图2(a)为WO终止(001)表面结构, 图2(b)为O终止(001)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7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收敛性测试.

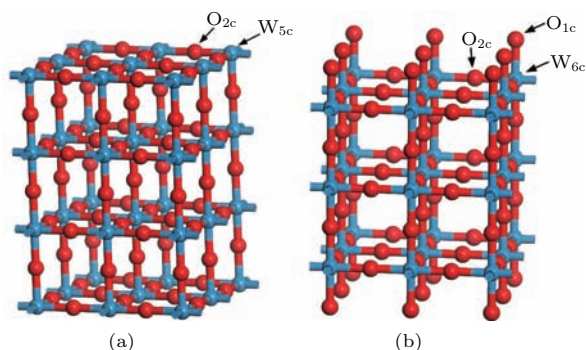


图2 (网刊彩色) $\text{WO}_3(001)$ 表面结构 (a) WO终止(001)表面结构; (b) O终止(001)表面结构

Fig. 2. (color online) $\text{WO}_3(001)$ surface structure: (a) WO-terminated (001) surface structure; (b) O-terminated (001) surface structure.

根据 WO_3 与 H_2 反应的热力学, 最终得到W和 H_2O ^[11], 于是创建图3所示4种不同吸附位置的H原子吸附构型, 其中图3(a)和图3(b)分别为WO终止(001)表面结构2个H吸附在同一个 O_{2c} 位上和两个不同 O_{2c} 位上, 分别记为 $\text{H}-\text{O}_{2c}-\text{H}$ 和 $\text{H}-\text{O}_{2c}\cdots\text{H}-\text{O}_{2c}$; 图3(c)和图3(d)分别为O终止(001)表面结构2个H吸附在同一个 O_{1c} 位上和两个不同 O_{1c} 位上, 分别记为 $\text{H}-\text{O}_{1c}-\text{H}$

和 $\text{H}-\text{O}_{1c}\cdots\text{H}-\text{O}_{1c}$. O—H原子间距设为0.1110 nm, 比水分子在基态时的H—O键长更长.

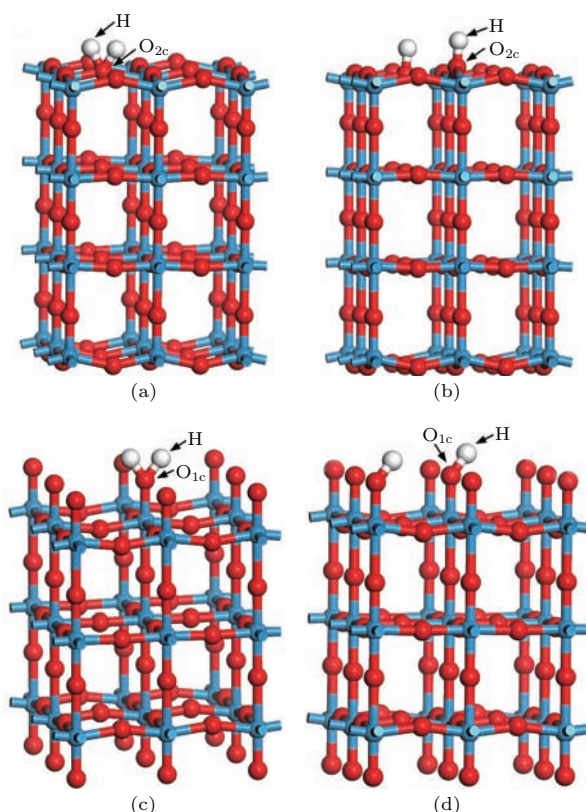


图3 (网刊彩色) $\text{WO}_3(001)$ 表面吸附H原子构型 (a) WO终止(001)表面结构: $\text{H}-\text{O}_{2c}-\text{H}$; (b) WO终止(001)表面结构: $\text{H}-\text{O}_{2c}\cdots\text{H}-\text{O}_{2c}$; (c) O终止(001)表面结构: $\text{H}-\text{O}_{1c}-\text{H}$; (d) O终止(001)表面结构: $\text{H}-\text{O}_{1c}\cdots\text{H}-\text{O}_{1c}$

Fig. 3. (color online) H atom adsorption structures on $\text{WO}_3(001)$ surface: (a) WO-terminated (001) surface structure: $\text{H}-\text{O}_{2c}-\text{H}$; (b) WO-terminated (001) surface structure: $\text{H}-\text{O}_{2c}\cdots\text{H}-\text{O}_{2c}$; (c) O-terminated (001) surface structure: $\text{H}-\text{O}_{1c}-\text{H}$; (d) O-terminated (001) surface structure: $\text{H}-\text{O}_{1c}\cdots\text{H}-\text{O}_{1c}$.

2.3 计算方法

所有计算工作都由软件Materials Studio中的CASTEP (Cambridge serial total energy package)^[33]模块完成, 采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)中的PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)方法处理交换关联能^[34,35], 采用Monkhorst-Pack方法^[36]设置K点网格数, 运用Vanderbilt超软赝势来处理电子之间的相互作用. 对平面波截断能和K点网格数进行收敛性测试, 设置平面波截断能为400 eV; 将立方晶体 WO_3 的K点网格数设置为

$8 \times 8 \times 8$, 将 $\text{WO}_3(001)$ 表面结构及其表面吸附 H 原子结构 K 点网格数均设置为 $4 \times 4 \times 1$. 几何构型优化采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法 [37], 其收敛判别准则和能量计算精度均采用 fine, 即费米能级 (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 [38]. W 的原子轨道取为 $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$, O 的原子轨道为 $2s^2 2p^4$, H 的原子轨道为 $1s$.

3 计算结果及讨论

3.1 WO_3 晶体结构性质

优化立方晶体 WO_3 结构并进行能量计算, 其晶格常数 $a = b = c = 0.3838$ nm, 比实验值 0.371 nm [39] 略大, 且得到图 4 所示沿着布里渊区高对称点方向的能带结构 [40] 和图 5 所示态密度 (density of states, DOS). 能带结构图和态密度图中将能量零点取为费米面, 作为能量的参考点.

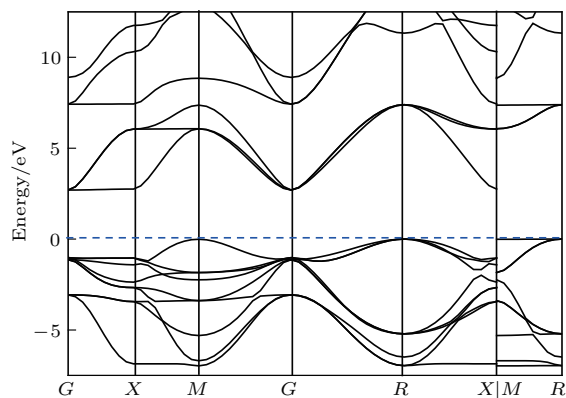


图 4 立方 WO_3 能带结构

Fig. 4. Band structure of cubic WO_3 .

从图 4 的能带结构可以看出导带底端是 $X-G$, 价带顶端是 $M-R$. 理论计算带隙宽度 E_g 为 0.587 eV. 由于运用密度泛函理论计算会低估 E_g , 所以 E_g 值低于实验值 2.70 eV, 但与张跃 [32], Yakovkin 等 [22] 的计算结果基本一致. 经剪刀算符对 E_g 进行修正, 可得到 WO_3 带隙宽度 E_g 为 2.70 eV.

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, WO_3 导带主要来自 O-2p 和 W-5d 的电子贡献. WO_3 价带主要由三部分组成: $-7.35-0$ eV 的上价带主要是 O-2p 和部分 W-5d 的电子贡献; $-18.5-16.5$ eV 范围内的价带主要由 O-2s 态和少量 W-5d 态形成; 下价带 $-40-38$ eV 范围内还存在一部分孤立能带, 这是由 W-5p 态形成的.

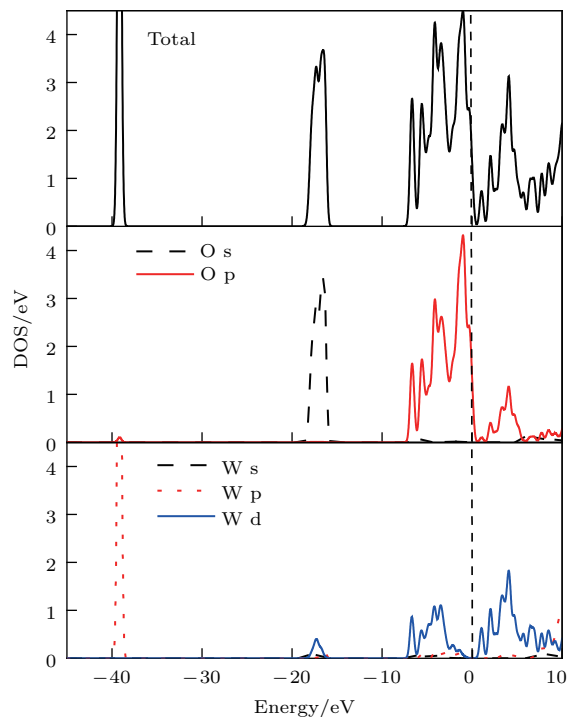


图 5 (网刊彩色) 立方 WO_3 总态密度和分态密度

Fig. 5. (color online) TDOS and PDOS of cubic WO_3 .

3.2 $\text{WO}_3(001)$ 表面原子结构和电子结构

图 6 所示为 WO 终止 (001) 表面和 O 终止 (001) 表面原子结构优化结果. 从图中可以看出 WO 终止 (001) 表面结构的第一层和第七层的 O_{2c} 原子向外凸出, O 终止 (001) 表面结构第二层和第六层的 O_{2c} 原子均向内凹陷, 这是由于 O 原子之间的库仑排斥作用引起的. WO 终止 (001) 表面原子结构中, 表面的 O_{2c} 原子相对于 W_{5c} 向外凸出, 于是形成图 6 (a) 所示锯齿状的 W—O—W 链型结构, W—O—W 键角分别为 156.401° 和 155.737° . O 终止 (001) 表面原子结构中, 表面的 O_{1c} 原子向外侧移动, 使得与其相连的 W_{6c} 也向外侧移动, 在 (001) 方向上形成长短相间的 W—O 键, 同样形成图 6 (b) 所示的锯齿状 W—O—W 链型结构, W—O—W 键角分别为 165.124° 和 165.433° . 库仑力的作用

使得WO终止(001)表面和O终止(001)表面锯齿状W—O—W链型结构处的W—O键长都比优化前的键长(0.1919 nm)更长一些. 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(001)表面结构和O终止(001)表面结构优化后的态密度图. 从图7可见, WO终止(001)表面结构的导带由W-5d和O-2p电子贡献, 费米能级处于导带内, 导带内有部分电子填充, 呈n型半导体特征^[32], 附近主要由O-2p

电子贡献; 价带在-7—-1.75 eV范围内由O-2p和W-5d电子贡献, 在-18.5—-15 eV由O-2s和少量的W-5d电子贡献. O终止(001)表面结构的导带主要由W-5d电子贡献, 杂化了部分O-2p和微量W-5p电子态, 费米能级处于价带内, 存在空穴, 呈p型半导体特征^[32], 附近主要由W-5d电子贡献; 价带在-9.5—0.3eV范围内由O-2p, 部分W-5d和微量W-5p、W-6s电子贡献, 在-21—-17.5 eV范围内主要由O-2s电子贡献, 杂化了少量W-5d电子与微量W-5p、W-6s电子.

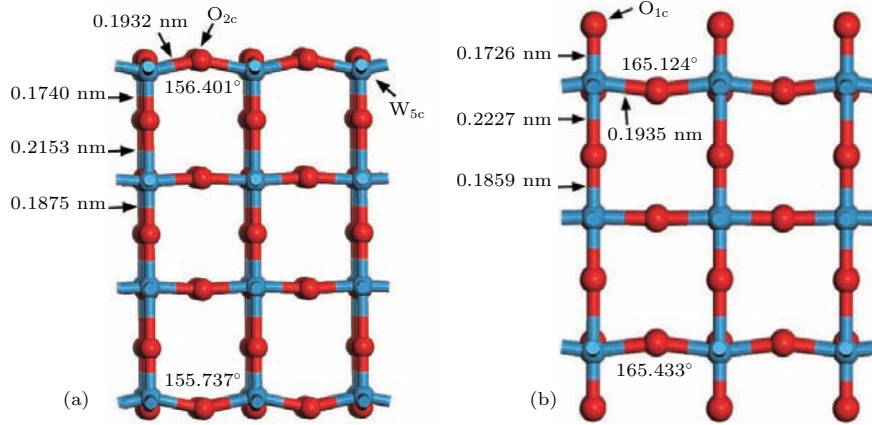


图6 (网刊彩色) WO_3 (001)表面弛豫原子结构 (a) WO终止(001)表面; (b) O终止(001)表面

Fig. 6. (color online) Geometrical structure of WO_3 (001) surfaces: (a) WO-terminated (001) surface; (b) O-terminated (001) surface.

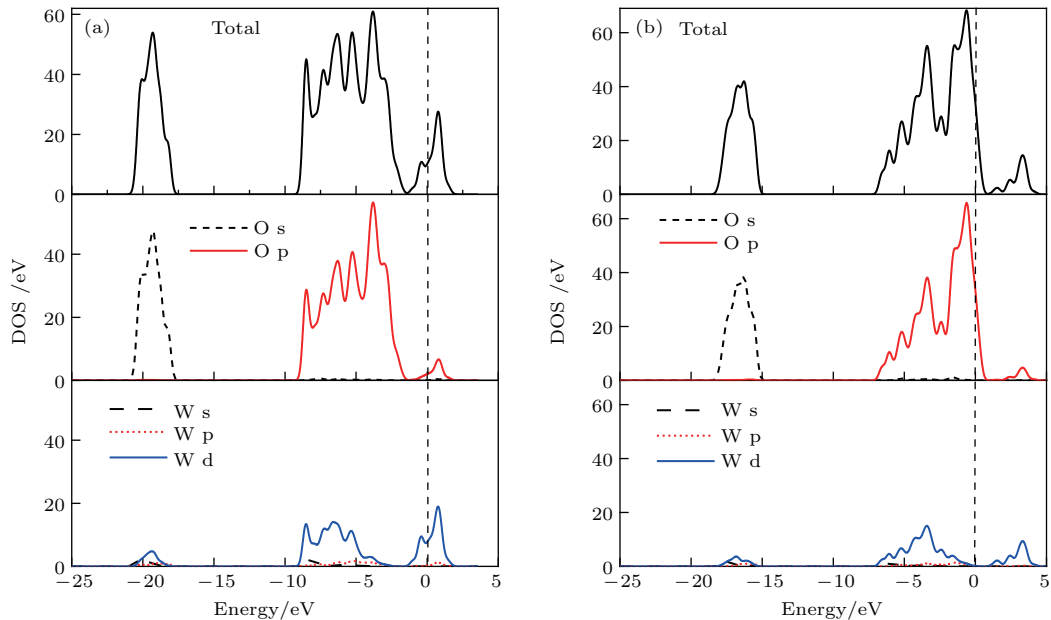


图7 (网刊彩色) WO_3 (001)表面结构的总态密度和分态密度 (a) WO终止(001)表面结构; (b) O终止(001)表面结构

Fig. 7. (color online) TDOS and PDOS of WO_3 (001) surface structures: (a) WO-terminated (001) surface structure; (b) O-terminated (001) surface structure.

3.3 H原子吸附在WO₃(001)表面

在一定条件下, H原子首先会吸附在WO₃表面, 然后才会发生化学反应, 吸附是发生化学反应的前提. 为比较H原子在不同表面不同吸附位置的吸附性能, 探讨了图3所示四个吸附位置.

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 E_{ads} ^[41]:

$$E_{\text{ads}} = \left[E_{\text{tot}}(2\text{H} \cdots \text{W}_n\text{O}_{3n}) - E_{\text{tot}}(\text{W}_n\text{O}_{3n}) - 2E(\text{H}) \right] / 2, \quad (1)$$

式中 $E_{\text{tot}}(2\text{H} \cdots \text{W}_n\text{O}_{3n})$ 是WO₃(001)表面吸附2个H原子后的总能量, $E_{\text{tot}}(\text{W}_n\text{O}_{3n})$ 是纯净WO₃(001)表面结构的总能量, $E(\text{H})$ 是将一个H原子置于晶格常数为1 nm的立方晶格中计算得到的能量, 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 $1\mu_B$.

表1所示为四种吸附构型的变化参数, 其中吸附能由(1)式计算得到. 由表1可以看出四种吸附构型的吸附能均为负值, 吸附需要额外的能量, 吸附体系比较稳定. 对于WO终止(001)表面

结构, H—O_{2c}⋯H—O_{2c}吸附构型最为稳定, 吸附能为−3.042 eV, 对应的H—O键长为0.0986 nm, Mulliken布居分析表明, H原子带正电荷, 为O原子提供了电子. 而H—O_{2c}—H吸附构型较为稳定, 吸附能为−2.870 eV, 形成的H—O键长为0.0994 nm, H原子带正电荷, 同样为O原子提供了电子. 对于O终止(001)表面结构, H—O_{1c}—H和H—O_{1c}⋯H—O_{1c}吸附构型都很稳定, 吸附能分别为−3.684和−3.133 eV, 形成的H—O键长分别为0.0968和0.0979 nm, 由于处于O终止(001)表面的最外层O_{1c}原子含一个不饱和化学键, 因此易与H原子结合形成H—O键.

图8为WO终止(001)表面结构H原子吸附前后的侧面图. 从图中可以看出两个H原子吸附在同一个O_{2c}原子上, 使得W—O键长从0.1932 nm增大为0.2168 nm和0.2010 nm, 增幅分别为0.0236和0.0078 nm, 增幅不大, 这是因为W—O键之间作用力较强, W—O键很难打破, 致使两个H原子吸附在O原子上难以形成一个H₂O分子结构. 但Mulliken布居分析表明两个H原子仍为O原子提供了电子, 为化学吸附.

表1 WO₃(001)表面吸附H原子后的结构参数变化

Table 1. Variation of structural parameters after H atom adsorption on WO₃(001) surface.

表面	吸附构型	吸附能/eV	H—O键长/nm	H电荷布居 $\Delta q/e$
WO	H—O _{2c} —H	−2.870	0.0994	0.41
	H—O _{2c} ⋯H—O _{2c}	−3.042	0.0986	0.44
O	H—O _{1c} —H	−3.684	0.0968	0.55
	H—O _{1c} ⋯H—O _{1c}	−3.133	0.0979	0.49

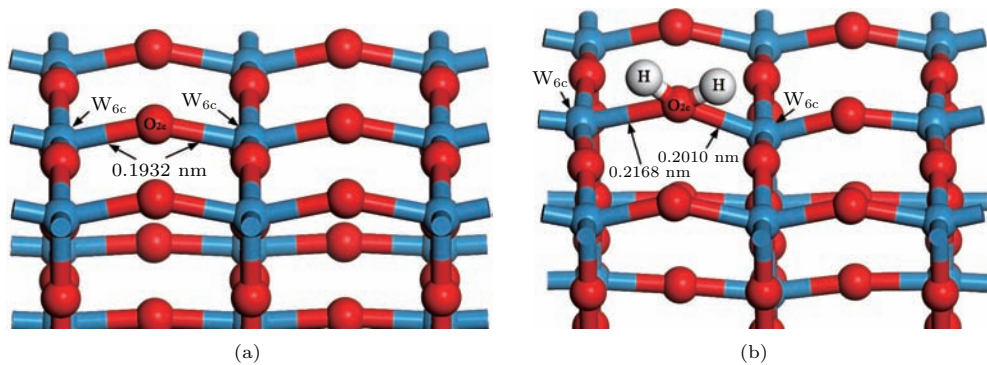


图8 (网刊彩色) WO终止(001)表面H原子吸附前后的结构 (a) 吸附前; (b) 吸附后

Fig. 8. (color online) Structures of WO-terminated (001) surface (a) before and (b) after H atom adsorption.

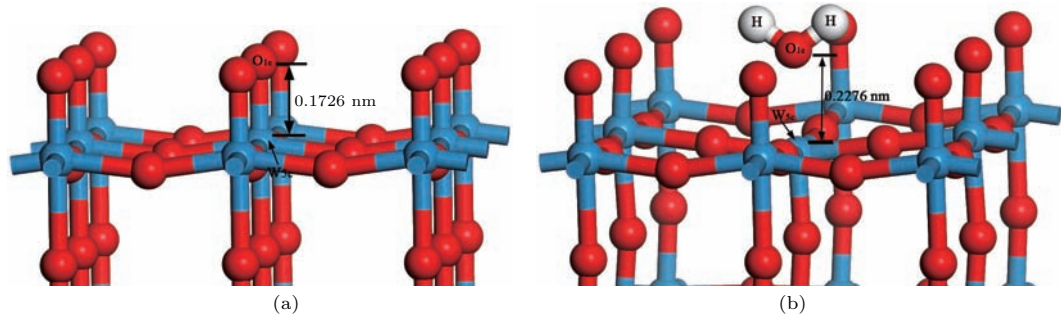


图9 (网刊彩色) O终止(001)表面H原子吸附前后的结构 (a) 吸附前; (b) 吸附后

Fig. 9. (color online) Structures of O-terminated (001) surface (a) before and (b) after H atom adsorption.

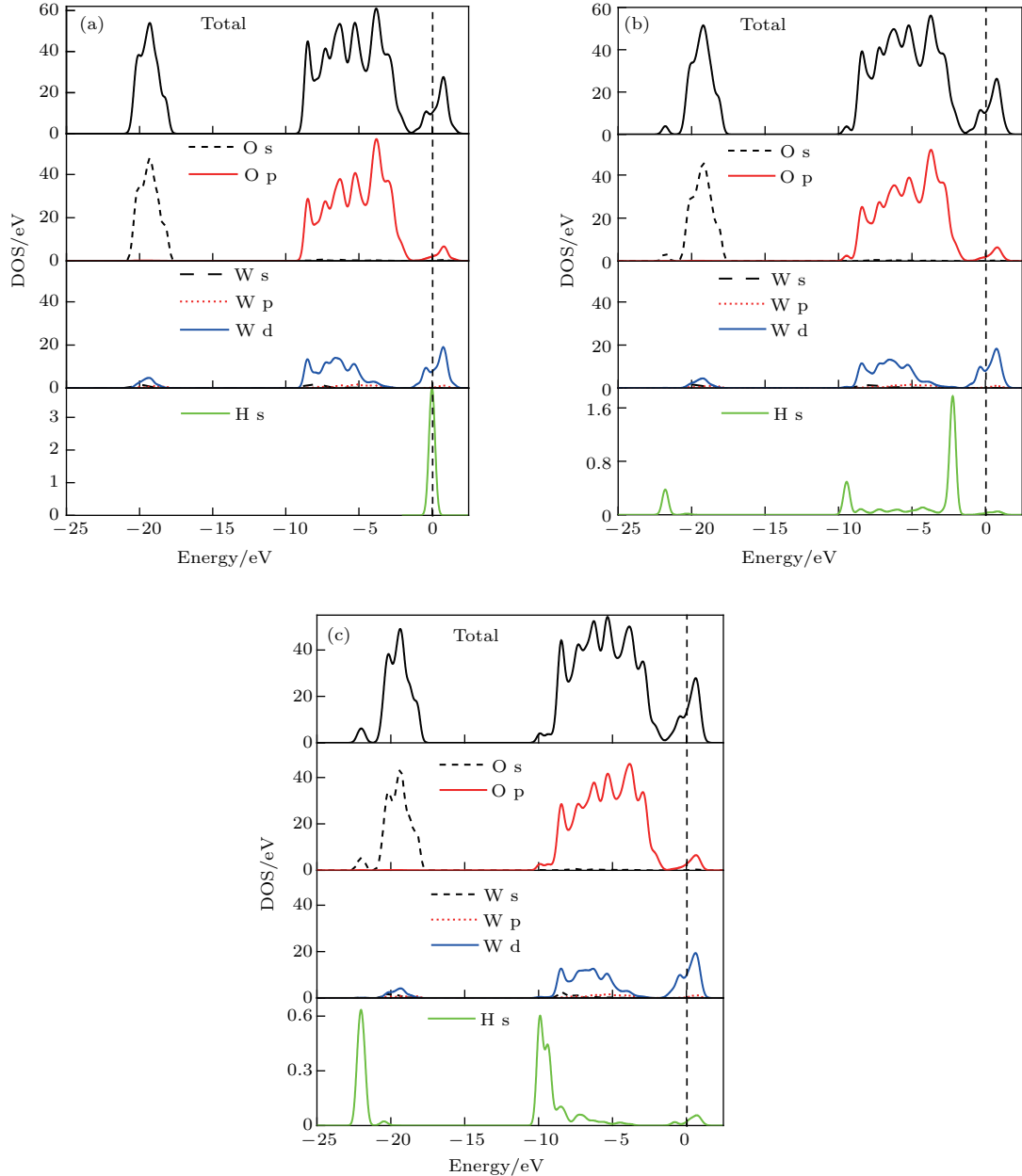


图10 (网刊彩色) WO终止(001)表面H原子吸附前后的总态密度和分态密度 (a) WO终止(001)表面H原子吸附前态密度; (b) H—O_{2c}—H吸附构型的态密度; (c) H—O_{2c}···H—O_{2c}吸附构型的态密度

Fig. 10. (color online) TDOS and PDOS before and after H atom adsorption on WO-terminated (001) surface: (a) DOS before H atom adsorption on WO-terminated (001) surface; (b) DOS of H—O_{2c}—H adsorption configuration; (c) DOS of H—O_{2c}···H—O_{2c} adsorption configuration.

图9为O终止(001)表面H原子吸附前后的侧面图。从图中可以看出两个H原子吸附在同一个 O_{1c} 原子上,使得 W_{6c} 原子向体相内移动,W—O键长从0.1726 nm增长为0.2276 nm,W—O键断裂,从而在表面顶部形成一个 H_2O 分子,得到的H—O键键长(0.0968 nm)和H—O—H键键角(109.509°)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键的断裂使得 W_{6c} 原子转变为 W_{5c} 原子,表面形成了一个氧空位。这种吸附构型基态能量最低,吸附能也最小,是H原子吸附在 WO_3 (001)表面最稳定的吸附构型。

3.3.1 WO终止(001)表面H原子吸附的态密度分布

通过对比H原子在WO终止(001)表面吸附前后的态密度分析了H原子与WO终止(001)表面吸附原子之间的相互作用情况。

图10(a)—(c)分别为吸附前后WO终止(001)表面构型的总态密度、O原子与W原子分波态密度、H原子的态密度。对比图10(a)和图10(b)可以看出 $H-O_{2c}-H$ 构型吸附前后的态密度发生了变化,H原子吸附到WO终止(001)表面后导致H原子的1s轨道峰向左移动,降低了H原子1s轨道的能量,同时H原子的1s轨道和O原子的

2s, 2p轨道均产生了较弱的相互作用, sp轨道杂化较弱,在-22.5—-21 eV与-10—-3.5 eV能量区间内形成了较弱的成键电子峰;杂化作用也使得 $H-O_{2c}-H$ 构型吸附后的总态密度在-22.5—-21 eV与-10—-9 eV能量区间内分别形成了一个较弱的成键电子峰。对比图10(a)与图10(c),同样可以看出 $H-O_{2c}\cdots H-O_{2c}$ 吸附构型和H原子的态密度都发生了变化,H原子的1s轨道峰同样向左移动,分别与O 2s, 2p轨道在-22.5—-21 eV,-10—-8 eV能量区间内发生了轨道重叠,形成了较强的成键电子峰。

3.3.2 O终止(001)表面吸附的态密度分布

图11(a)和图11(b)分别为吸附前后O终止(001)表面 $H-O_{1c}\cdots H-O_{1c}$ 构型的总态密度、O原子与W原子分波态密度、H原子的态密度。对比两图可以看出吸附后O-2s轨道在-16.3 eV能量处的峰值增大,O-2p轨道在-6.3 eV处峰值增大,在-3.5与-0.75 eV处峰值减小,在-2.5和-5.2 eV处峰值消失。H原子的1s轨道峰向左移动,在-18 eV附近出现了一个孤立峰值,而在-7.5—-2 eV能量区间内连续分布,出现了3个峰值。这表明H与O吸附作用较强,形成H—O化学键,这是由于O终止(001)表面 O_{1c} 存在不饱和键,易与H结合形成化学键。

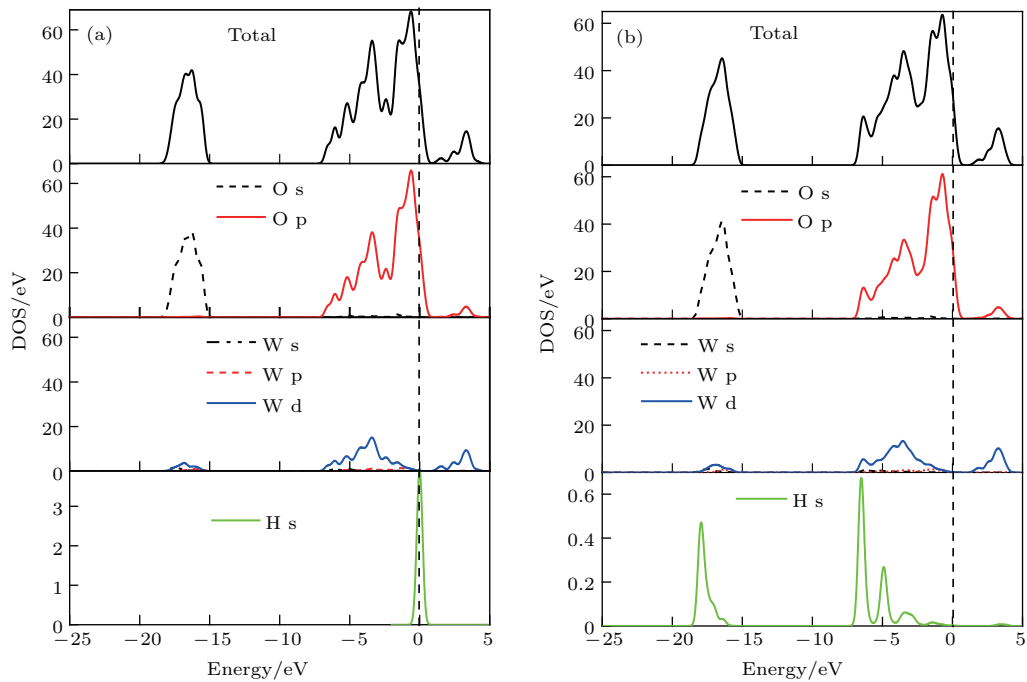


图11 (网刊彩色) $H-O_{1c}\cdots H-O_{1c}$ 构型H原子吸附前后的总态密度和分态密度 (a) 吸附前; (b) 吸附后
Fig. 11. (color online) TDOS and PDOS (a) before and (b) after H atom adsorption on $H-O_{1c}\cdots H-O_{1c}$.

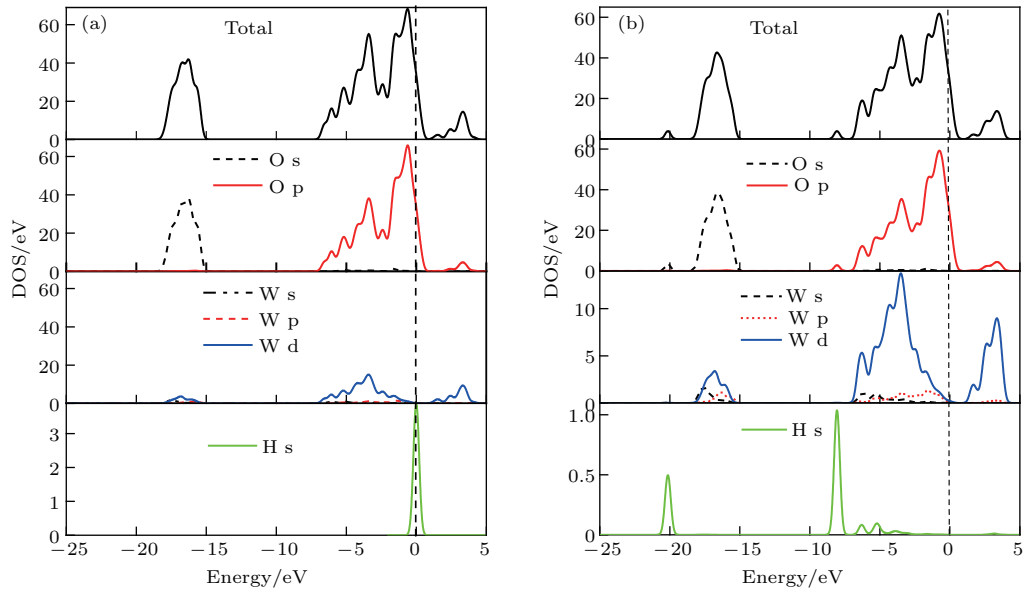
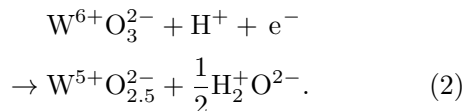


图 12 (网刊彩色) H—O_{1c}—H 构型 H 原子吸附前后的总态密度和分态密度 (a) 吸附前; (b) 吸附后
 Fig. 12. (color online) TDOS and PDOS (a) before and (b) after H atom adsorption on H—O_{1c}—H.

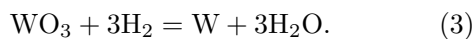
H 原子吸附在 WO₃(001) 表面不仅影响其表面结构, 还会改变其电子结构. 图 12(a) 和图 12(b) 分别为吸附前后 O 终止 (001) 表面 H—O_{1c}—H 构型的总态密度、O 原子与 W 原子分波态密度、H 原子的态密度. 从图中可以看出吸附前后总态密度能量值基本不变, 导带主要由 W-5d 电子贡献, 杂化部分 O-2p 电子; 价带主要由 W-5d, O-2p 和 O-2s 电子贡献. H—O_{1c}—H 吸附构型的带隙从吸附前的 0.624 eV 增加到 1.004 eV, 价带宽度基本不变. 此外, 在 -8 和 -20 eV 附近处各形成了一个孤立的电子峰, 这是由 H-1s 电子与 O-2p, 2s 电子杂化形成的, 致使 2 个 H 原子与 O_{1c} 原子结合形成一个水分子结构.

基于以上分析, H 原子吸附在 WO₃(001) 表面最稳定的吸附构型是两个 H 原子吸附在 O 终止 (001) 表面的一个 O_{1c} 原子上, 形成一个 H₂O 分子, 与 O_{1c} 相连的 W_{6c} 转变为 W_{5c}, 此表面反应可以用化学方程式表示为 [38]

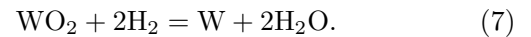
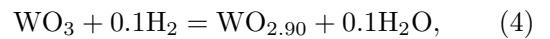


化学方程 (2) 式很好地反映了 WO₃ 氧终止 (001) 表面的氧空位和电子结构的改变.

根据宏观实验总结出 WO₃ 氢还原基本原理 [11], 用氢还原 WO₃ 制取钨粉的总反应为



由于钨有四种比较稳定的氧化物, 还原反应实际按以下顺序进行:



本文通过模拟从微观层面很好地阐述了 WO₃ 氢还原反应机理, 结合宏观实验更全面地阐述了其反应机理.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了立方晶体 WO₃, WO₃(001) 清洁表面与 H 原子吸附在 WO₃(001) 表面后的几何结构和电子结构. 研究发现 WO₃(001) 表面有 WO 终止 (001) 表面和 O 终止 (001) 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 W—O—W 链型结构. H 原子吸附在 WO₃(001) 表面最稳定的吸附构型是 H—O_{1c}—H, 即两个 H 原子吸附在一个 O_{1c} 原子上, H 的 1s 轨道与 O-2p, 2s 轨道发生相互作用, H 与 O 形成化学键, 生成了一个 H₂O 分子, 表面产生了一个氧空位.

参考文献

- [1] Yang Y H, Xie R R, Li H, Liu C J, Liu W H, Zhan F Q 2016 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **26** 2390
- [2] Chen Z, Wang W, Zhu K G 2015 *Acta Metall. Sin.* **28** 1
- [3] Dai F P, Lü S Y, Feng B X, Jiang S R, Chen C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1003 (in Chinese) [代富平, 吕淑媛, 冯博学, 蒋生蕊, 陈冲 2003 物理学报 **52** 1003]
- [4] Kukkola J, Mäklin J, Halonen N, Kyllönen T, Tóth G, Szabó M, Shchukarev A, Mikkola J P, Jantunen H, Korrás K 2011 *Sensor. Actuat. B* **153** 293
- [5] Fang C, Wang H, Shi S Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 168201 (in Chinese) [方成, 汪洪, 施思齐 2016 物理学报 **65** 168201]
- [6] Zhang T, Zhu Z L, Chen H N, Bai Y, Xiao S, Zheng X L, Xue Q Z, Yang S H 2015 *Nanoscale* **7** 2933
- [7] Liu X H, Zhou Y, Liang F Y, Qu H N, Wen H R 2015 *Nonferrous Met. Sci. Eng.* **6** 53 (in Chinese) [刘喜慧, 周阳, 梁福永, 曲慧男, 温和瑞 2015 有色金属科学与工程 **6** 53]
- [8] Qin Y X, Liu C Y, Liu Y 2015 *Chin. Phys. B* **24** 027304
- [9] Zhang F, Wang H Q, Wang S, Wang J Y, Zhong Z C, Jin Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 098105
- [10] Vesel A, Mozetič M, Balat-Pichelin M 2015 *Thin Solid Films* **591** 174
- [11] Guo F 2007 *Mat. Sci. Eng. Powder Metall.* **12** 205 (in Chinese) [郭峰 2007 粉末冶金材料科学与工程 **12** 205]
- [12] Li H G, 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]
- [13] 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]
- [14] 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]
- [15] 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]
- [16] 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
- [17] 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]
- [18] Hessel S, Shpigler B, Botstein O 1993 *Rev. Chem. Eng.* **9** 345
- [19] 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
- [20] Xu L, Yan Q Z, Xia M, Zhu L X 2013 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **36** 238
- [21] Yu Y X 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16819
- [22] Yu Y X 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 5288
- [23] 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]
- [24] 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]
- [25] Yu Y X 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16267
- [26] 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]
- [27] Gholizadeh R, Yu Y X 2015 *Appl. Surf. Sci.* **357** 1187
- [28] Chatten R, Chadwick A V, Rougier A, Lindan P J D 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 3146
- [29] Yakovkin I N, Gutowski M 2007 *Surf. Sci.* **601** 1481
- [30] Tanner R E, Meethunkij P, Altman E I 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 12315
- [31] Ma S, Frederick B G 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11960
- [32] Tian X G, Zhang Y, Yang T S 2012 *J. Syn. Cryst.* **41** 323 (in Chinese) [田相桂, 张跃, 杨泰生 2012 人工晶体学报 **41** 323]
- [33] 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
- [34] Wang Y, Perdew J P, Chevary J A, Macdonald L D, Vosko S H 1990 *Phys. Rev. A* **41** 40
- [35] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiollhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [36] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [37] Fletcher R 1970 *Comput. J.* **13** 317
- [38] Tian X G, Zhang Y, Yang T S 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 1063
- [39] Yamaguchi O, Tomihisa D, Kawabata H, Shimizu K 1987 *J. Am. Ceram. Soc.* **70** 94
- [40] Setyawan W, Curtarolo S 2010 *Comput. Mater. Sci.* **49** 299
- [41] Sun X, Kurahashi M, Pratt A, Yamauchi Y 2011 *Sur. Sci.* **605** 1067

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

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

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

(Received 14 November 2016; revised manuscript received 14 January 2017)

Abstract

With the development of modern industrial technology, tungsten products prepared from normal tungsten powder cannot meet the demands of industry. The tungsten product produced from ultra-fine tungsten powder exhibits high strength, high toughness, and low metal plasticity-brittleness transition temperature, which greatly improves the performance of materials. Hence, it is necessary to carry out theoretical research on the micro adsorption dynamics during hydrogen reduction of tungsten trioxide to prepare ultra fine tungsten powder. In order to understand crystal characteristics of WO_3 and $\text{WO}_3(001)$ surface characteristics, and to provide beneficial theoretical support for reaction law of hydrogen reduction on the $\text{WO}_3(001)$ surface, the mechanisms of H atom adsorption on cubic WO_3 and $\text{WO}_3(001)$ surface are studied by the first-principles calculation based on the density functional theory (DFT) plane wave pseudo-potential method. The results show that theoretically calculated band gap of the cubic crystalline WO_3 is 0.587 eV. There are two kinds of $\text{WO}_3(001)$ surfaces, WO-terminated (001) surface and O-terminated (001) surface. The W—O bond length and the bond angle of W—O—W structure change after the geometric optimization of the surface, and thus the surface relaxation is realized. The WO-terminated (001) surface shows n-type semiconductor characteristics while the O-terminated (001) surface shows p-type semiconductor characteristics. Four adsorption configurations of H atoms on the WO-terminated (001) surface and the O-terminated (001) surface, including H—O_{2c}—H, H—O_{2c}···H—O_{2c}, H—O_{1c}—H, and H—O_{1c}···H—O_{1c}, are calculated. Among them, the adsorption energy of the H—O_{1c}—H configuration is the smallest (−3.684 eV) with the shortest bond length of H—O bond (0.0968 nm), and hydrogen atoms lose the most of electrons (0.55e), which indicates that the H—O_{1c}—H adsorption configuration is the most stable one. The band gap of the H—O_{1c}—H configuration increases from 0.624 eV to 1.004 eV after adsorption, while the bandwidth of valence band is almost unchanged. The results about the density of states (DOS) reveal that 1s state of the H atom interacts with 2p and 2s states of the O atom. Strong isolated electron peaks are formed to be at about −8 and −20 eV. The outermost O_{1c} atoms of O-terminated (001) surface contain an unsaturated bond, facilitating the bonding between two H atoms and one O_{1c} atom. Thus, two H atoms and one O_{1c} atom form chemical bonds respectively, and an H₂O molecule is generated, leaving an oxygen vacancy on the surface after adsorption reaction. By combining experimental observations with simulation results, the mechanism of hydrogen reducing tungsten trioxide can be elaborated profoundly from a micro view.

Keywords: first principles, tungsten trioxide, hydrogen, adsorption energy

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

DOI: 10.7498/aps.66.086801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51564016) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 20151BAB206029).

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