



单原子Pt吸附于不同原子暴露终端BiOBr {001} 面的第一性原理研究

张小超 管美画 张启瑞 张长明 李瑞 刘建新 王雅文 樊彩梅

**First-principles study of single-atom Pt adsorption on BiOBr{001} surface with different atomic exposure terminations**

Zhang Xiao-Chao Guan Mei-Hua Zhang Qi-Rui Zhang Chang-Ming Li Rui Liu Jian-Xin Wang Ya-Wen Fan Cai-Mei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 087101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201572

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201572>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

NiTi(110)表面氧原子吸附的第一性原理研究

First-principles study on the adsorption of oxygen at NiTi (110) surface

物理学报. 2017, 66(21): 216801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216801>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

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 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086801>

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain

物理学报. 2019, 68(11): 113103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>弹性、电子和光学性质的第一性原理研究

First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

物理学报. 2019, 68(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190664>

氧原子在钛晶体中扩散的第一性原理研究

First-principles investigation of oxygen diffusion mechanism in  $\alpha$ -titanium crystals

物理学报. 2017, 66(11): 116601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.116601>

# 单原子 Pt 吸附于不同原子暴露终端 BiOBr{001}面的第一性原理研究\*

张小超<sup>1)†</sup> 管美画<sup>1)</sup> 张启瑞<sup>1)</sup> 张长明<sup>2)</sup> 李瑞<sup>1)</sup>  
刘建新<sup>1)</sup> 王雅文<sup>1)</sup> 樊彩梅<sup>1)‡</sup>

1) (太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

2) (太原理工大学矿业工程学院, 太原 030024)

(2020 年 9 月 22 日收到; 2020 年 11 月 23 日收到修改稿)

基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法研究了暴露不同原子终端的 BiOBr{001} 表面以及单原子 Pt 吸附于 BiOBr{001}-BiO 不同位置的几何构型、电子结构、光学性质和电荷转移. 计算结果表明: BiOBr{001} 面 BiO 终端暴露可诱导产生表面态且价带和导带能级向低能方向移动, 光氧化性增强, 尤其导带下方出现的表面态能级有助于光生电子-空穴对的分离和迁移, 光吸收显著增强, 且 BiOBr{001} 面 BiO 终端的功函数远低于贵金属 Pt, 有利于电荷定向转移. 其次, 单原子 Pt 吸附于 BiOBr{001}-BiO 为基底的表面, 在禁带中间诱导产生杂质能级, Pt 吸附于穴位时吸附能最小, 光响应能力最好且电荷转移量最大, 吸附于顶位和桥位时, 形成开放性的贫电子区域, 因此可预测穴位为 Pt 原子的吸附位点, 预示其良好的降解有机污染物效果, Pt 吸附于 BiOBr{001}-BiO 的顶位和桥位, 具有潜在的 CO<sub>2</sub> 还原或固氮等领域应用.

**关键词:** 第一性原理, BiOBr{001} 面, 单原子 Pt, 电子性质, 吸附位点

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201572

## 1 引言

环境污染和能源危机已成为制约人类长足发展的严峻挑战, 光催化技术因可直接利用太阳能且反应条件温和、过程简单、无二次污染等优点已成为发展可再生能源和治理环境污染的最具有前景的技术手段之一<sup>[1]</sup>. 其中, 半导体 BiOBr 因其独特的层状结构和适宜的禁带宽度成为科学家的研究热点, 其晶体结构由双 Br 层将四边形 [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 层夹在中间, 形成以范德瓦耳斯力相互作用的层层堆叠 [-Br-Bi-O-Bi-Br-] 三明治结构<sup>[2-4]</sup>, 此特殊层状

结构可诱导内部静电场 (internal electric field, IEF), 有助于光生电子-空穴对的分离和迁移<sup>[5-7]</sup>. 此外, BiOBr 是间接带隙半导体, 意味着电子接收光子能量跃迁到导带时必须穿越某个  $k$  空间, 在一定程度上可抑制光生电子-空穴对的复合<sup>[5]</sup>. 但是, BiOBr 的量子效率低和可见光响应差的缺点限制其实际生产应用, 因此, 改性 BiOBr 电子性质以实现更高的载流子分离效率和光催化性能是迫切需求的.

贵金属作为助催化剂负载到 BiOBr 表面是常见的改性策略, 当光催化剂中引入贵金属时可将光生电子和空穴的重新分配, 贵金属和半导体之间

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21978196, 21676178, 21706179)、山西省优秀青年科学基金 (批准号: 201801D211008) 和山西省高等学校科技创新计划 (批准号: 201802051) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangxiaochao@tyut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fancm@163.com

产生肖特基 (Mott-Schottky, M-S) 势垒, 确保在 M-S 界面上电荷载流子高效单向转移, 有效抑制光生电子-空穴对复合<sup>[8-10]</sup>. 研究发现, 随着贵金属颗粒尺寸的不断减小, 其表面自由能逐渐增大, 催化活性也随之增强. 因此, 研究者把更多工作集中到制备单原子贵金属沉积光催化剂表面领域. 2011 年, 张涛课题组<sup>[11]</sup>将单原子 Pt 负载于  $\text{FeO}_x$  载体上大大提高了 CO 氧化活性, 第一次提出了“单原子催化剂”的概念. 自此之后, 单原子催化剂成为炙手可热的前沿课题<sup>[12-14]</sup>: 第一, 贵金属粒子尺寸减小至原子级, 可充分发挥量子尺寸效应; 第二, 贵金属独特的电子轨道和单原子活性中心不饱和配位环境, 以及金属原子和载体之间可能会发生电荷转移导致金属-载体强相互作用, 从而使单原子催化剂活性得到了大幅度提升<sup>[15]</sup>; 第三, 考虑到贵金属价格昂贵的事实, 提高贵金属的原子利用率. 然而, 实验过程中常遇到难点是由于载体表面过于活泼, 金属原子容易发生团聚, 活性位点常被掩蔽. 为了避免这一问题的出现, 研究们不仅严格控制金属单原子的负载量, 而且选择能够紧密结合金属单原子的半导体衬底<sup>[16]</sup>, 只是目前关于单原子催化剂的复杂反应机理尚不清晰, 实验上寻找合适基底的方法尚显盲目.

迄今, 国内外研究者借助高速发展的计算机技术和日益完善的密度泛函理论, 通过模拟计算得到理论结果可指导并设计新型高效光催化剂, 为反应机理研究提供新方法新思路<sup>[17-19]</sup>. 基于此, 本文采用第一性原理方法, 通过构建暴露不同原子终端的  $\text{BiOBr}\{001\}$  表面, 确定贵金属 Pt 在不同暴露原子端晶面上的优先吸附位置, 分析其弛豫结构、电子性质、光学性质和电荷转移趋势, 为实验上制备单原子 Pt/ $\text{BiOBr}$  光催化剂提供有效的理论指导和基础数据.

## 2 计算方法与模型

### 2.1 计算方法

本工作所有模拟计算都是在 Materials Studios 软件的 CASTEP 模块中完成. 计算中采用赝势平面波方法和广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换关联泛函<sup>[20]</sup>, Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方案作为最小化算法来

弛豫所有原子<sup>[21]</sup>. 其中, 选用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用<sup>[22,23]</sup>, 处理的基态价电子构型分别为 Bi  $6s^26p^3$ , O  $2s^22p^4$ , Br  $4s^24p^5$  和 Pt  $5d^96s^1$ . 所有的结构模型采用平面波截断能 ( $E_{\text{cut-off}}$ ) 是 500 eV, 选用 Monkhorst-Pack 方式为布里渊区的积分计算方案, 将  $k$  点网格设置为  $4 \times 4 \times 1$ , 结构优化和性质计算中的收敛标准: 能量变化、作用于每个原子应力、最大内应力和原子最大位移分别不大于  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom, 0.03 eV, 0.05 GPa 和 0.003 Å.

### 2.2 结构模型

$\text{BiOBr}$  晶体结构属于四方晶系 (tetragonal), 空间族为  $P4/nmm$ (No.129), 晶格参数是  $a = b = 3.923$  Å,  $c = 8.105$  Å,  $c/a = 2.066$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V_0 = 124.73$  Å<sup>3</sup> 和  $Z = 2$ . 基于  $\text{BiOBr}$  独特的层状结构, 搭建了三种暴露不同原子终端  $\text{BiOBr}\{001\}$  表面模型, 分别是  $\text{BiOBr}\{001\}$ -BiO,  $\text{BiOBr}\{001\}$ -1Br 和  $\text{BiOBr}\{001\}$ -2Br (图 1(a)–(c)). 为模拟贵金属单原子-半导体载体之间的相互作用, 选用了  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞, 真空层为 15 Å, 排除  $c$  轴方向上周期性原子相互作用的干扰<sup>[24]</sup>. 为研究单原子 Pt 吸附于  $\text{BiOBr}\{001\}$ -BiO 不同位置的电子性质和电荷转移行为, 建立顶位 (top site, T)、桥位 (bridge site, B) 和穴位 (hollow site, H) 三类吸附位置模型, 如图 1(d)–(f) 所示.

## 3 结果与讨论

### 3.1 体相 $\text{BiOBr}$

基于第一性原理方法对  $\text{BiOBr}$  原胞进行结构优化, 弛豫后的晶格参数是  $a = b = 3.914$  Å,  $c = 8.821$  Å,  $c/a = 2.253$  和  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 均在误差允许范围内且与已报道数据基本一致<sup>[25]</sup>. 如图 2(a) 所示, 体相  $\text{BiOBr}$  能带结构投影在布里渊区, 将能量为零设为费米能级 ( $E_F$ ). 纯  $\text{BiOBr}$  晶体带隙 ( $E_g$ ), 即价带势能最高处 (valence band maximum, VBM) 和导带势能最低处 (conduction band minimum, CBM) 的距离是 2.332 eV, 比实验值 2.6–2.9 eV 略低<sup>[26,27]</sup>, 与 GGA 泛函本身的缺陷有关<sup>[25,28]</sup>. 由于载流子的有效质量和迁移性与能带弯曲度直接相关, 图 2(a) 可知  $\text{BiOBr}$  的 CBM 能带是高度疏散的, 表明光生电子的有效质量

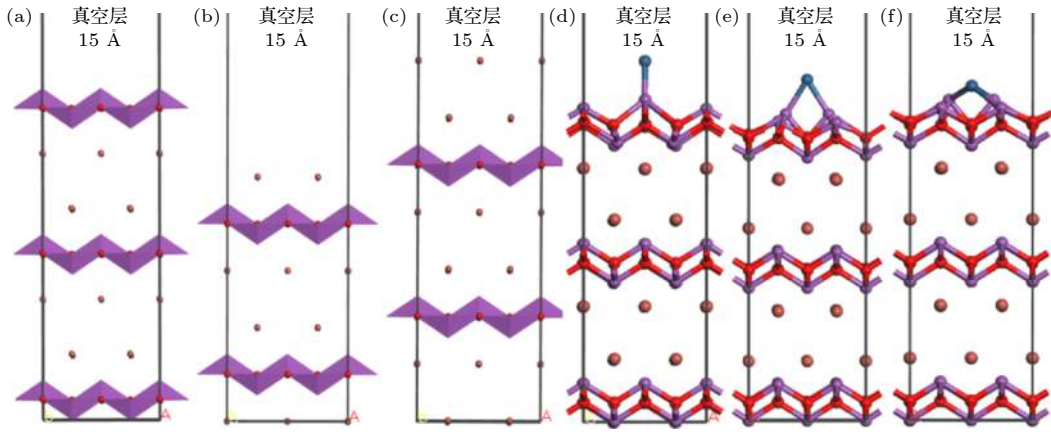


图 1 不同原子暴露终端 BiOBr{001}面及单原子 Pt 吸附于 BiOBr{001}-BiO 不同位置的晶体结构模型 (a) -BiO; (b) -1Br; (c) -2Br; (d) TPt; (e) BPt; (f) HPt

Fig. 1. The crystal structure model of BiOBr{001} surface with different atom exposure terminations and single atom Pt adsorbed on different positions of BiOBr{001}-BiO: (a) -BiO; (b) -1Br; (c) -2Br; (d) TPt; (e) BPt; (f) HPt.

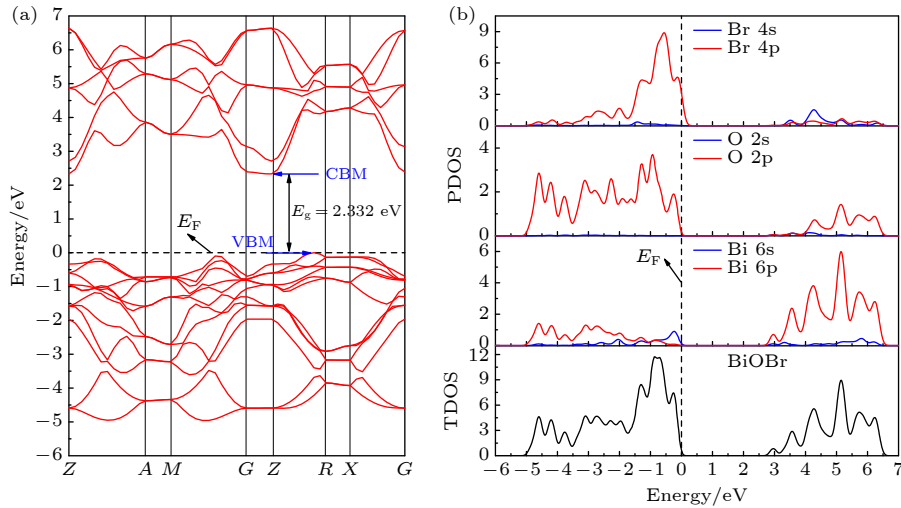


图 2 体相 BiOBr 的 (a) 能带结构以及 (b) 总态密度图和原子态密度图

Fig. 2. (a) Band structure and (b) total density of states and projected density of states of bulk BiOBr.

低和迁移率高, 光生电子在寿命结束之前跃迁到 CBM 的概率更大. 此外, VBM 位于  $G$  和  $F$  点之间, 而 CBM 位于  $G$  点, 处于布里渊区的不同高对称点, 证实了 BiOBr 具有间接带隙的特征. 图 2(b) 所示体相 BiOBr 的总态密度 (total density of states, TDOS) 和原子态密度图 (projected density of states, PDOS). 结果表明, BiOBr 价带是由 Br 4p 和 O 2p 轨道主导, 两者轨道能量接近且发生杂化, 表明 Bi 和 O 原子之间形成共价键; 而导带主要由 Bi 6p 轨道贡献, 由此可以推断, 光生电子的跃迁路径类型为 p-p 型, 即从 O 2p 和 Br 4p 跃迁到 Bi 6p. 电子结构分析结果与先前 DFT 方法计算结果完全一致 [6,28,29], 进一步证明我们采用的计算方法和结果是合理且值得信赖的.

### 3.2 不同原子暴露终端的 BiOBr{001}表面

构建了三种暴露不同原子终端的 BiOBr{001}面模型 (BiOBr{001}-BiO, BiOBr{001}-1Br 和 BiOBr{001}-2Br), 系统研究其几何构型、电子结构、光学性质和电荷转移行为. 优化后的表面结构模型俯视图如图 3 所示. 结果发现, 由于表面原子重构, BiOBr{001}-BiO 表面 Bi 原子向内偏移, 而次层 O 原子向外偏移, 导致表面 Bi-O 键和中央 Bi-O 键的键长差异很大, 且表面 Bi-O-Bi 的键角由  $114.6^\circ$  缩小为  $78.3^\circ$ . 值得注意的是, BiOBr{001}-1Br 和 BiOBr{001}-2Br 表面 Br 原子之间的距离稍微变大, 但表面 Bi-O(Bi-Br) 键和中央 Bi-O (Bi-Br) 键的键长变化很小, 这可能是由于暴露

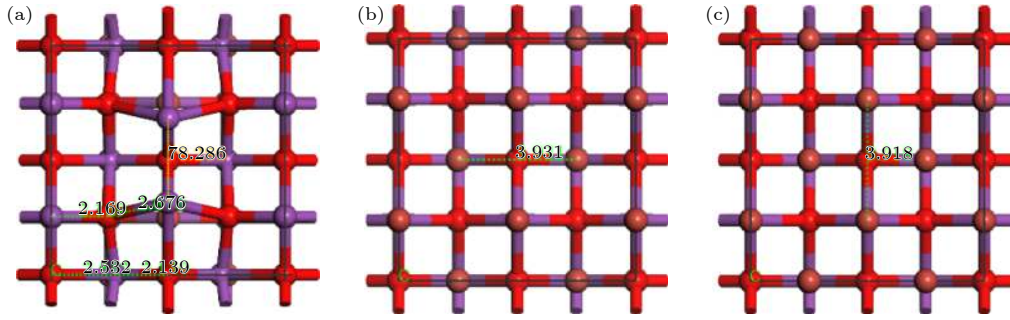


图 3 (a) BiOBr{001}-BiO, (b) BiOBr{001}-1Br 和 (c) BiOBr{001}-2Br 结构优化后的俯视图

Fig. 3. The optimized top view of (a) BiOBr{001}-BiO, (b) BiOBr{001}-1Br, and (c) BiOBr{001}-2Br.

BiO 端产生了悬挂键, 而暴露 Br 端并未产生悬挂键, 其表面重构低所致.

图 4 给出了三种暴露不同原子端 BiOBr{001} 表面体系的能带结构图和态密度图, 对比体相 BiOBr 电子结构, BiOBr{001}-BiO 表面体系的价带和导带位置均向低能方向移动, 价带顶下移到  $-2.020$  eV, 导带底下移到费米能级附近 (图 4(a)), 且在导带下方出现表面态能级 (surface states energy level, SEL), 结合图 4(b) 可知, 该表面态能级是由表面 Bi 6p 轨道贡献, 使 BiOBr{001}-BiO 体系呈 p 型半导体的 n 型表面性质<sup>[18]</sup>. 此外, BiOBr{001}-BiO 的 VBM 和 CBM 属于不同布里渊区, 仍保持间接带隙特点 (图 4(a)), 有助于抑制光生电子-空穴对的复合. BiOBr{001}-1Br 表面能带结构和态密度的特征与体相结构几乎一致 (图 4(c)—(d)), 与暴露 1Br 原子端仅仅断开双 Br 原子层之间微弱的范德瓦耳斯力有关. 图 4(e)—(f) 显示 BiOBr{001}-2Br 的能带结构图和态密度图, 价带上方出现了表面态能级, 由表面原子 Br 4p 电子态贡献, 使得 BiOBr{001}-2Br 体系展现出 p 型半导体的 p 型表面性质. 此外, BiOBr{001}-2Br 表面体系仍然是间接带隙.

为衡量不同原子暴露端 BiOBr{001} 体系的稳定性, 依据下面公式<sup>[30]</sup> 计算其表面能 ( $E_{\text{surf}}$ ):

$$E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}})/(2S), \quad (1)$$

其中  $E_{\text{slab}}$  和  $N$  是表面超晶胞结构的总能量和分子数,  $E_{\text{bulk}}$  为体相结构中单分子总能量,  $S$  是对应的表面积, 因子 2 表示切割模型时形成两个相同表面, 表面能越低说明表面结构越稳定. 计算三种暴露不同原子端 BiOBr{001} 体系的表面能见表 1 所列, 与文献报道结果很好地一致<sup>[31]</sup>.

从表 1 数据可以看出, BiOBr{001}-BiO 表面能为  $2.244 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , 是三种体系中最高值, 表明以

BiO 为终端的 {001} 面最不稳定, 这与切割表面后产生的悬挂键有关, BiOBr{001}-1Br 体系最低表面能说明该表面体系稳定性最好, 这与上述该表面体系类似 BiOBr 体相结构的结论一致. 我们还得知在 BiOX ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) 晶体的三种原子暴露终端结构中, {001}-1X 面的结构稳定性都是最好的<sup>[31,32]</sup>. 此外, 从表 1 数据可知, BiOBr{001}-BiO 表面的价带顶下移到  $-2.020$  eV, 具有良好的氧化能力, 三者带隙大小排序分别是 {001}-1Br > {001}-2Br > {001}-BiO, 与文献报道完全吻合<sup>[33]</sup>.

为研究三种暴露不同原子端表面体系的光学性质和电荷转移行为, 图 5 和图 6 分别给出其光学吸收谱图和差分电荷密度图 (采用  $0.5$  eV 剪刀算符修正光学性质, 使其更接近实验值). 与体相 BiOBr 相比, BiOBr{001}-BiO 表面体系在  $200$  nm 处光吸收强度大幅度减弱, 但吸收带边出现明显的红移, 在  $300\text{--}600$  nm 的波长范围内有较强的光吸收 (图 5), 可能归因于导带下方出现的 SEL 作为电子跃迁的“跳板”, 降低了光生电子跃迁到导带的能量阈值. 而 BiOBr{001}-1Br 和 BiOBr{001}-2Br 表面体系的光学性质与体相 BiOBr 无明显差别, 这与 1Br 表面体系类似体相结构有关, 而 BiOBr{001}-2Br 表面体系尽管在价带上方出现 SEL, 由于位置太浅且表现 p 型特征, Kong 等<sup>[32]</sup> 采用 DFT 方法计算不同原子暴露终端 BiOI{001} 表面的光学性质, 得到的趋势与我们的计算结果一致.

由图 6 可知, BiOBr{001}-BiO 体系的表面 Bi 原子周围富电子区域和贫电子区域共存且交织, Bi 原子上下为贫电子区域, 左右为富电子区域, 这与 Bi 成键的 O 原子电负性较大, 吸引电子的能力比 Bi 强有关, 而 BiOBr{001}-1Br 体系几乎无明显变化, 电子几乎不发生转移, 这也与上述关于电子结构的分析结果很好地一致. 不难发现,

BiOBr{001}-2Br 体系 2Br 原子周围的富电子区域  
和贫电子区域也是共存且交织, 但 Br 原子上下为

富电子区域, 左右为贫电子区域, 与 {001}-BiO  
体系的趋势是相反的。

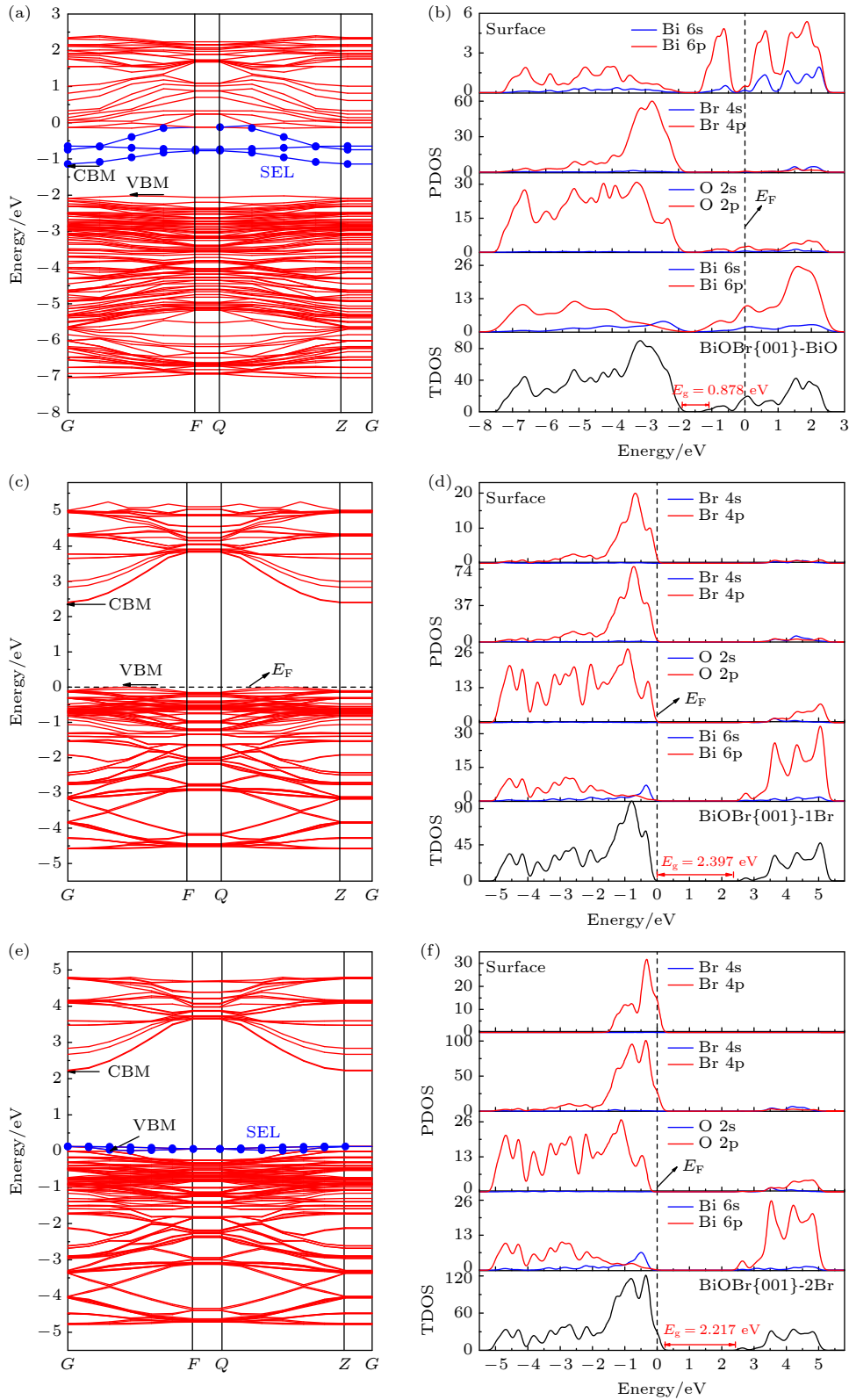


图 4 不同原子暴露终端 BiOBr{001} 面的能带结构和态密度图 (a), (b) -BiO; (c), (d) -1Br; (e), (f) -2Br

Fig. 4. The band structures and density of states of BiOBr{001} surface with different atom exposure terminations: (a), (b) -BiO; (c), (d) -1Br; (e), (f) -2Br.

表 1 不同原子暴露终端 BiOBr{001}面的表面能和电子性质计算结果

Table 1. The calculation results of the surface energy and electronic properties of the BiOBr{001} surface with different atom exposure terminations.

Surface	$E_{\text{surf}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$E_{\text{rel}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$E_{\text{surf}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$ [16]	$W/\text{eV}$	VBM	CBM	$E_g/\text{eV}$	SEL
{001}-BiO	2.244	-0.137	2.2—2.4	2.576	G -2.020	G-F -1.142	0.878	-1.142—0.126
{001}-1Br	0.005	-0.002	-0.2—0.3	7.203	G-F 0	G 2.397	2.397	-3.825—0
{001}-2Br	2.142	-0.025	2.2—2.5	7.566	G-F 0	G 2.217	2.217	0.011—0.128

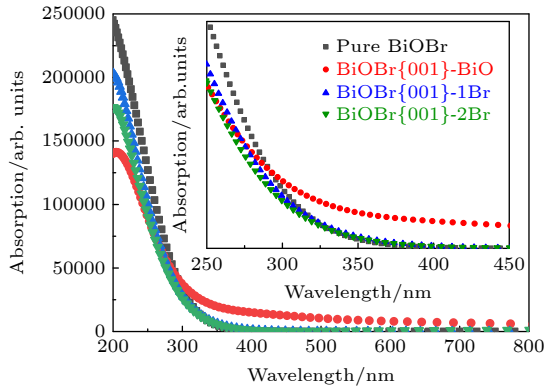


图 5 不同原子暴露端的 BiOBr{001}表面的光学吸收谱图  
Fig. 5. The optical absorption spectrum of the BiOBr{001} surface with different atom exposure terminals.

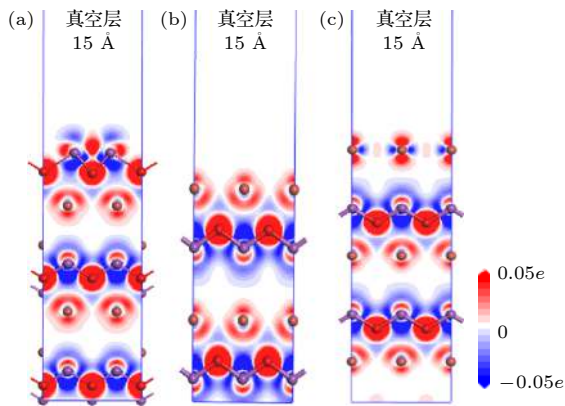


图 6 不同原子暴露端 BiOBr{001}表面的差分电荷密度图 (a) -BiO; (b) -1Br; (c) -2Br  
Fig. 6. The difference charge density of the BiOBr{001} surface with different atom exposure terminals: (a) -BiO; (b) -1Br; (c) -2Br.

### 3.3 单原子 Pt 负载于 BiOBr{001}-BiO 表面的不同吸附位置

为澄清单原子 Pt 吸附于 BiOBr{001}-BiO 体系不同位置的电子性质和吸附行为, 选择了光响应能力最好且功函数最低的 BiOBr{001}-BiO 体系作为基底, 将单原子 Pt 吸附于其顶位 (T), 桥位 (B) 和穴位 (H) (TPt/BiOBr{001}-BiO, BPt/BiOBr{001}-BiO, HPt/BiOBr{001}-BiO).

图 7(a),(b) 为 TPt/BiOBr{001}-BiO 体系的能带结构和态密度图. 由图 7(a) 可发现价带上方出现杂质能级 (impurity energy levels, IELs), 是由顶位 Pt 5d 轨道贡献, 占据 -2.3 — -1.5 eV 能量范围 (图 7(b)). 对比 BiOBr{001}-BiO 能带结构发现 (图 4(a)), 顶位 Pt 的引入, 促使其 VBM 向低能方向偏移, 且保持间接带隙的特征. 然而, 引入桥位 Pt, 其价带和导带稍向低能方向偏移并在禁带中出现非常明显的杂质能级, 由桥位 Pt 5d 态主导 (图 7(d)). 图 7(e),(f) 显示, HPt/BiOBr{001}-BiO 体系的能带结构与 TPt/BiOBr{001}-BiO 体系的特征相似, 均在价带上方产生 Pt 5d 态, 但穴位 Pt 诱导的杂质能级局域化较显著, 此外, 穴位 Pt 引入, 使其价带和导带向高能方向移动. 总之, 单原子 Pt 引入主要对 VBM 和 IELs 产生贡献.

为了衡量吸附体系的稳定性及金属-半导体之间相互作用, 根据下面公式 [18,30] 计算其吸附能:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{slab}} + E_{\text{Pt}}), \quad (2)$$

其中  $E_{\text{total}}$  和  $E_{\text{slab}}$  分别表示 Pt/BiOBr{001}-BiO 吸附体系和 BiOBr{001}-BiO 表面体系的总能量;  $E_{\text{Pt}}$  表示孤立 Pt 原子在块体结构中的总能量, 吸附能越负, 说明体系越稳定, 单原子 Pt 与 BiOBr 表面的结合程度越强 [34]. TPt/BiOBr{001}-BiO, BPt/BiOBr{001}-BiO 和 HPt/BiOBr{001}-BiO 体系的吸附能分别是 -5.189, -5.427 和 -6.087 eV, 均为负值, 表明不同吸附位置的吸附模型都是相对稳定的构型, 对比吸附能大小可知, Pt 原子在穴位的吸附能力比在顶位和桥位更好 [18], HPt/BiOBr{001}-BiO 体系的结构稳定性更强, 相关三种吸附体系的吸附能、键长变化、VBM, CBM, Pt 5d 态和表面态位置以及带隙值见表 2.

图 8 给出了单原子 Pt 吸附于 BiOBr{001}-BiO 不同位置的光学吸收谱图. 与 BiOBr{001}-BiO 体系比较发现, 单原子 Pt 吸附体系的光学性质均发生变化, 顶位 Pt 和桥位 Pt 的引入, 虽然其光学吸收带边无明显向长波方向移动, 但在

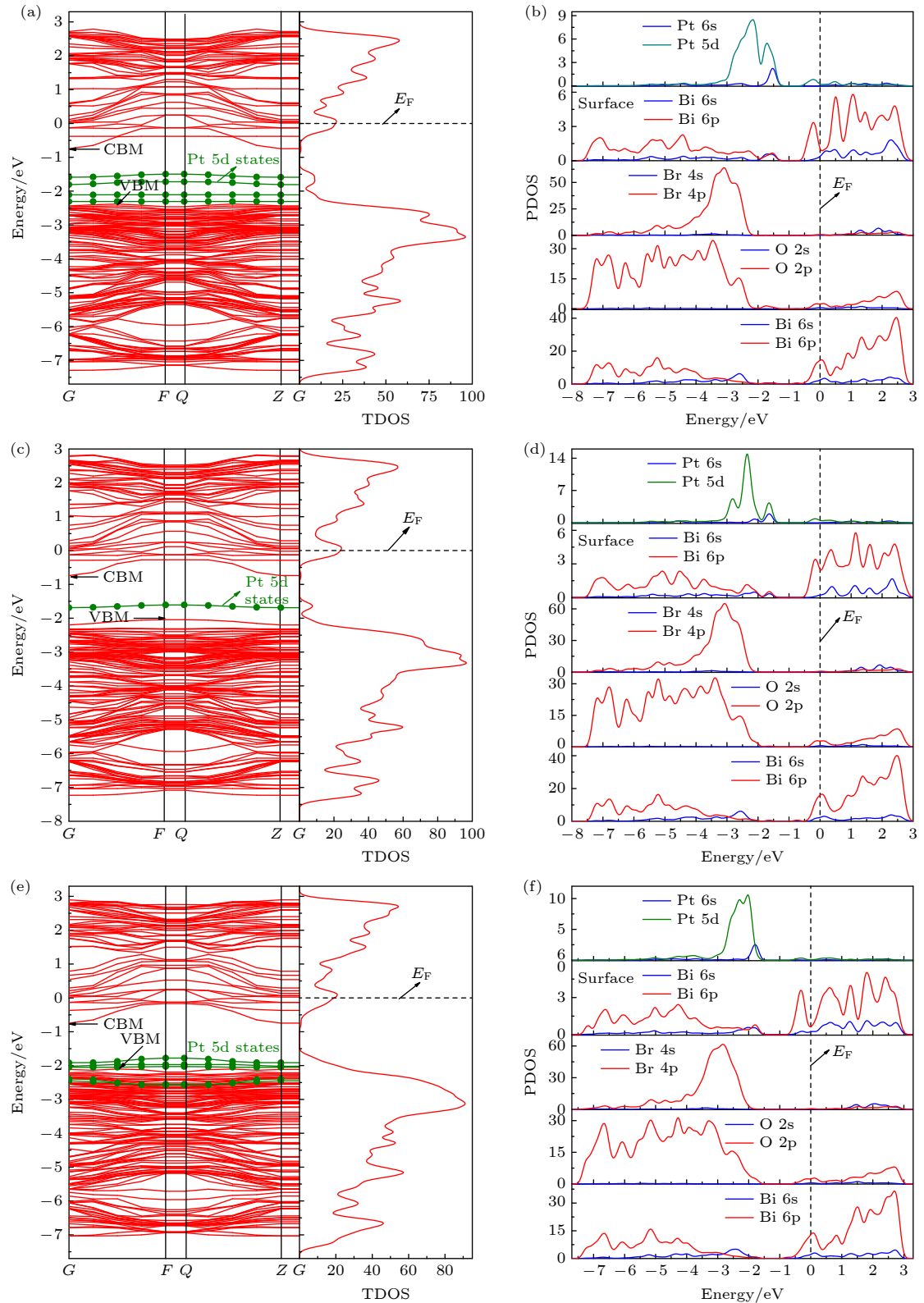


图 7 单原子 Pt 在 BiOBr{001}-BiO 面不同吸附位置的能带结构和态密度图 (a), (b) TPt; (c), (d) BPt; (e), (f) HPt

Fig. 7. The band structure and density of states of single-atom Pt at different adsorption positions on BiOBr{001}-BiO surface: (a), (b) TPt; (c), (d) BPt; (e), (f) HPt.

450—700 nm 之间出现明显的吸收拖尾, 光响应能力依然增强. 更令人惊喜的是, HPt/BiOBr{001}-BiO 体系的吸收带边红移, 大幅度拓宽光响应范围,

增强光催化活性 [9,35,36].

为进一步理解不同吸附位置 Pt 原子与 BiOBr{001}-BiO 之间的相互作用和电荷转移情况, 图 9

表 2 单原子 Pt 在 BiOBr{001}-BiO 面不同吸附位置的吸附能、功函数和电子性质的计算结果  
Table 2. The calculation results of the adsorption energy, work function, and electronic properties of single-atom Pt at different adsorption positions on BiOBr{001}-BiO surface.

Sites	$E_{ads} / (J \cdot m^{-2})$	Pt-Bi length/Å	VBM	CBM	$E_g / eV$	Pt 5d states	SEL
T	-5.189	2.612	G-F -2.379	G -0.745	1.634	-2.307—-1.497	-0.745—-0.063
B	-5.427	2.568	F -2.045	G -0.741	1.634	-1.688 — -1.609	-0.741—-0.517
H	-6.087	2.831	G F -2.101	G -0.746	1.356	-2.051 — -1.777	-0.746—-0.013

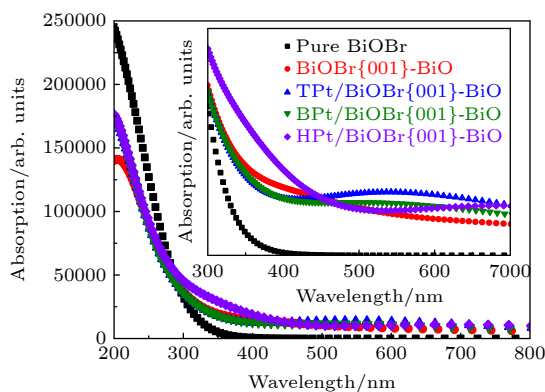


图 8 单原子 Pt 在 BiOBr{001}-BiO 面不同吸附位置的光学吸收谱图

Fig. 8. The optical absorption spectrum of single-atom Pt at different adsorption positions on BiOBr{001}-BiO surface.

表 3 Pt/BiOBr{001}-BiO 体系的功函数  $W$  和 Mulliken 电荷变化值  $\Delta Q$

Table 3. Work function  $W$  and Mulliken charge change value  $\Delta Q$  of Pt/BiOBr{001}-BiO.

Systems	Pt	BiOBr{001}-BiO	TPt/BiOBr{001}-BiO	BPt/BiOBr{001}-BiO	HPt/BiOBr{001}-BiO
Work function /eV	5.650	2.576	3.300	3.254	3.001
Pt Mulliken charge $\Delta Q / e$	—	—	-0.810	-0.860	-0.920

分析了三种吸附体系的差分电荷密度, 图中红色表示得电子, 蓝色表示失电子. 结果发现, Pt 吸附在 BiOBr{001}-BiO 表面的顶位、桥位和穴位, Pt 原子失去电子而带正电, 说明 Pt 是良好的电子受体, 特别是顶位 Pt 和桥位 Pt 原子处产生的贫电子区域是开放性的, 可预测该体系可有效的活化吸附于其表面小分子 (如 CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 等)<sup>[34,37]</sup>. 此外, Mulliken 布居分析 (见表 3) 数据进一步证实单原子 Pt 是良好的电子受体, 且穴位 Pt 接受电子能力最强 (-0.920e).

基于以上计算结果, 分析探究了 Pt/BiOBr{001}-BiO 光催化体系电子转移行为, 如图 10 所示绘制了 Pt/BiOBr{001}-BiO 体系的光生电子转移机理示意图, Pt (5.650 eV) 功函比 BiOBr{001}-BiO (2.576 eV) 高, 在 M-S 接触界面, 光生电子从 BiOBr{001}-BiO 表面定向流动到原子 Pt, 直到两者的费米能级达到一致, 由于电子转移过程发生能带弯曲, 接触表面出现损耗层, M-S 之间产生肖特基

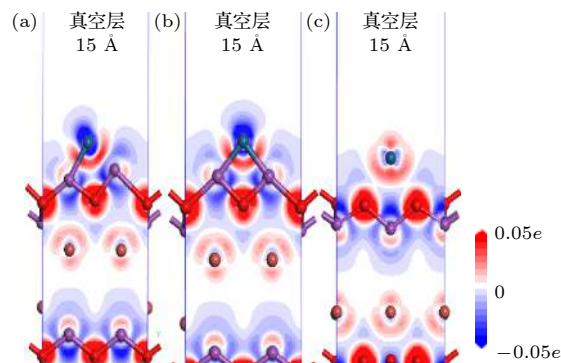


图 9 单原子 Pt 在 BiOBr{001}-BiO 面不同吸附位置的差分电荷密度图 (a) TPt; (b) BPt; (c) HPt

Fig. 9. The differential charge density of single-atom Pt at different adsorption positions on BiOBr{001}-BiO surface: (a) TPt; (b) BPt; (c) HPt.

势垒, 确保在 M-S 界面上电荷载流子发生高效单向转移, 从而有效地抑制了光生电子-空穴的复合.

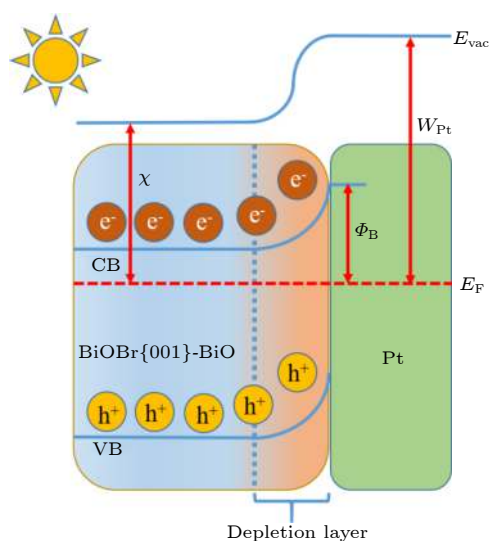


图 10 Pt/BiOBr{001}-BiO 光催化体系的电子转移机理  
Fig. 10. Possible electron transfer mechanism of Pt/BiOBr{001}-BiO photocatalyst system.

## 4 结 论

采用第一性原理的方法研究了三种不同原子终端 (-BiO, -1Br 和 -2Br) 暴露的 BiOBr{001} 表面的电子结构、光学性质和电荷转移行为, 并确立强氧化活性和光响应能力且呈现明显电荷转移的 BiOBr{001}-BiO 体系为主要载体, 在该基底的不同吸附位置负载单原子 Pt, 研究单原子 Pt 对其微观性质影响规律. 结论如下: 第一, 从计算的体系吸附能、电子结构和光学性质可知, HPt/BiOBr{001}-BiO 的原子间相互作用强且光学吸收带边出现明显红移; 第二, 从电荷转移角度分析, 穴位 (H)Pt 接受电子能力最强, 而 TPt/BiOBr{001}-BiO 和 BPt/BiOBr{001}-BiO 体系产生开放性的贫电子区域; 第三, 理论计算结果可预测在 BiOBr{001} 表面实现光催化 CO<sub>2</sub> 还原、固氮等应用, 构筑顶位和桥位作为吸附位点较为理想, 然而增强其氧化能力 (如降解有机污染物), 则优先考虑穴位作为 Pt 原子的吸附位点. 本工作不仅可为优化用于降解有机污染物、光还原 CO<sub>2</sub> 和固氮 BiOBr 基光催化剂的局部电子结构探究贡献基础数据, 也可为进一步探索和设计其他用于能量转换的高效光催化剂提供一种研究方法策略.

## 参考文献

- [1] Li X B, Xiong J, Gao X M, Ma J, Huang J T 2019 *J. Hazard. Mater.* **387** 121690
- [2] Li J Y, Dong X A, Sun Y J, Cen W L, Dong F 2018 *Appl. Catal. B: Environ.* **226** 269
- [3] Huo Y N, Zhang J, Miao M, Jin Y 2012 *Appl. Catal. B: Environ.* **111-112** 334
- [4] Gao Q, Wu X, Zhu R 2020 *Constr. Build. Mater.* **257** 119569
- [5] Yang Y, Zhang C, Lai C, Zeng G M, Huang D L, Cheng M, Wang J J, Chen F, Zhou C Y, Xiong W P 2018 *Adv Colloid Interface Sci.* **254** 76
- [6] Li T, Zhang X C, Zhang C M, Li R, Liu J X, Lv R, Zhang H, Han P D, Fan C M, Zheng Z F 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 868
- [7] Ye L Q, Su Y R, Jin X L, Xie H Q, Zhang C 2014 *Environ. Sci.: Nano* **1** 90
- [8] Bai S, Li X, Kong Q, Long R, Wang C, Jiang J, Xiong Y 2015 *Adv. Mater.* **27** 3444
- [9] Xu B R, Li J, Liu L, Li Y D, Guo S H, Gao Y Q, Li N, Ge L 2019 *Chin. J. Catal.* **40** 713
- [10] Chen Y, Wang Y, Li W, Yang Q, Hou Q, Wei L, Liu L, Huang F, Ju M 2017 *Appl. Catal. B: Environ.* **210** 352
- [11] Qiao B, Wang A, Yang X, Allard L F, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T 2011 *Nat. Chem.* **3** 634
- [12] Wan J, Chen W, Jia C, Zheng L, Dong J, Zheng X, Wang Y, Yan W, Chen C, Peng Q, Wang D, Li Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705369
- [13] Li X, Bi W, Zhang L, Tao S, Chu W, Zhang Q, Luo Y, Wu C, Xie Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 2427
- [14] Nie L, Mei D H, Xiong H F, Peng B, Ren Z B, Hernandez X I P, Delariva A, Wang M, Engelhard M H, Kovarik L 2017 *Science* **358** 1419
- [15] Shi Y, Zhao C, Wei H, Guo J, Liang S, Wang A, Zhang T, Liu J, Ma T 2014 *Adv. Mater.* **26** 8147
- [16] Zhang H B, Liu G G, Shi L, Ye J H 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1701343
- [17] Liu H, Fang Z, Su Y, Suo Y, Huang S, Zhang Y, Ding K 2018 *Chem. Asian. J.* **13** 799
- [18] Zhang X C, Li G Q, Fan C M, Ding G Y, Wang Y W, Han P D 2014 *Comput. Mater. Sci.* **95** 113
- [19] Li H, Shang J, Ai Z, Zhang L 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 6393
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [22] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [23] Zhao Z Y, Dai W W 2014 *Inorg. Chem.* **53** 13001
- [24] T T, C Z B, Jia J C, Bei C, Guo Y J 2018 *Appl. Surf. Sci.* **433** 1175
- [25] Huang W L, Zhu Q S 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 183
- [26] Bhachu D S, Moniz S J A, Sathasivam S, Scanlon D O, Walsh A, Bawaked S M, Mokhtar M, Obaid A Y, Parkin I P, Tang J, Carmalt C J 2016 *Chem. Sci.* **7** 4832
- [27] Ye L Q, Jin X L, Liu C, Ding C H, Xie H Q, Chu K H, Wong P K 2016 *Appl. Catal. B: Environ.* **187** 281
- [28] Guo J Q, Liao X, Lee M H, Hyett G, Huang C C, Hewak D W, Mailis S, Zhou W, Jiang Z 2019 *Appl. Catal. B: Environ.* **243** 502
- [29] Zhang X C, Guo T Y, Wang X W, Wang Y W, Fan C M, Zhang H 2014 *Appl. Catal. B: Environ.* **150-151** 486
- [30] Liu L P, Zhuang Z B, Xie T, Wang Y G, Li J, Peng Q, Li Y D 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 16423
- [31] Zhao K, Zhang L, Wang J, Li Q, He W, Yin J J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 15750
- [32] Kong T, Wei X M, Zhu G Q, Huang Y H 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 5686
- [33] Zhang H J, Liu L, Zhou Z 2012 *RSC Adv.* **2** 9224
- [34] Ma Z Y, Li P H, Ye L Q, Wang L, Xie H Q, Zhou Y 2018 *Catal. Sci. Technol.* **8** 5129
- [35] Zhang Z, Wang Y F, Zhang X C, Zhang C M, Wang Y W, Zhang H, Fan C M 2018 *Chem. Pap. - Chem. Zvesti* **72** 2413
- [36] Guo W, Qin Q, Geng L, Wang D, Guo Y, Yang Y 2016 *J. Hazard. Mater.* **308** 374
- [37] Wu D P, Wang R, Yang C, An Y P, Lu H, Wang H J, Cao K, Gao Z Y, Zhang W C, Xu F, Jiang K 2019 *J. Colloid Interface Sci.* **556** 111

# First-principles study of single-atom Pt adsorption on BiOBr{001} surface with different atomic exposure terminations\*

Zhang Xiao-Chao<sup>1)†</sup> Guan Mei-Hua<sup>1)</sup> Zhang Qi-Rui<sup>1)</sup> Zhang Chang-Ming<sup>2)</sup>  
Li Rui<sup>1)</sup> Liu Jian-Xin<sup>1)</sup> Wang Ya-Wen<sup>1)</sup> Fan Cai-Mei<sup>1)‡</sup>

1) (*College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

( Received 22 September 2020; revised manuscript received 23 November 2020 )

## Abstract

In this work, the geometrical configuration, electronic structure, optical properties and charge transfer behavior of BiOBr{001} surface with three different atomic exposure terminations (-BiO, -1Br and -2Br) and single-atom Pt at different adsorption positions on the BiOBr{001}-BiO surface (top, bridge and hollow site) are calculated by the first-principles calculation method based on density functional theory (DFT). More emphasis is placed on the research of the relative rule between single-atom Pt and BiOBr{001} surface. The calculation results show that the BiOBr{001}-BiO system exhibits the appearance of surface energy levels and the shift towards the lower energy for valence band and conduction band, enhancing the photocatalytic oxidation performance, especially, the existence of surface energy levels below the conduction band will contribute to the separation and migration of electron-hole pairs and the significant improvement of photo-response capability. Besides, the work function of BiOBr{001}-BiO system is much lower than one of noble metal Pt, which is beneficial to the directional transfer of photogenerated charge. Therefore, the BiOBr{001}-BiO system should be selected as an ideal substrate for interaction with the noble metal Pt. Furthermore, single-atom Pt is adsorbed at different positions of BiOBr{001}-BiO surface, with induced impurity energy levels in the forbidden band, achieving the smallest adsorption energy, the best photo-response capability. Particularly, the transferred charge number is the largest value ( $-0.920e$ ) when Pt atom is adsorbed on a hollow site. However, the open electron-poor region will be formed when Pt atom is adsorbed at the top and bridge sites of BiOBr{001}-BiO surface. What is more, our findings should provide the excellent theoretical guidance for achieving the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and nitrogen fixation on the BiOBr{001} surface to build up the top and bridge sites as the adsorption sites of Pt atom. The adsorption sites of Pt atoms are located at the hollow sites of BiOBr{001} surface, which should obtain the high photocatalytic oxidizing activity of degrading organic pollutants. Finally, our work can not only present the basic data for the optimized local electronic structure and photocatalytic application for noble metal decorated BiOBr-based materials, but also provide a kind of research strategy for further exploring and designing efficient noble metal decorated BiOX-based or other semiconductor-based photocatalyst systems.

**Keywords:** first-principles, BiOBr{001} surface, single-atom Pt, electronic properties, adsorption sites

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201572

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21978196, 21676178, 21706179), the Shanxi Provincial Science Foundation for Excellent Young Scholars, China (Grant No. 201801D211008), and the Scientific and Technological Innovation Program of Higher Education Institutions of Shanxi Province, China (Grant No. 201802051).

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

‡ Corresponding author. E-mail: [fancm@163.com](mailto:fancm@163.com)