

H₂ 分子在 LaFeO₃ 表面吸附的第一性原理研究

陈玉红^{*,1,2} 潘昌昌^{1,2} 张梅玲² 元丽华² 张材荣^{1,2} 康 龙¹ 罗永春¹

(¹ 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

(² 兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

摘要: 基于密度泛函理论的第一性原理方法, 通过计算表面能确定 LaFeO₃(010)表面为最稳定的吸附表面, 研究了 H₂ 分子在 LaFeO₃(010)表面的吸附性质。LaFeO₃(010)表面存在 LaO 和 FeO₂ 两种终止表面, 但吸附主要发生在 FeO₂ 终止表面, 由于 LaFeO₃(010)表面弛豫的影响, 使得凹凸不平的表面层增加了表面原子与 H 原子的接触面积, 表面晶胞的纵向体积增加约 2.5%, 有利于 H 原子向晶体内扩散。研究发现, H₂ 分子在 LaFeO₃(010)表面主要存在 3 种化学吸附方式: 第一种吸附发生在 O-O 桥位, 2 个 H 原子分别吸附在 2 个 O 原子上, 形成 2 个 -OH 基, 这是最佳吸附位置, 此时 H 原子与表面 O 原子的作用主要是 H1s 与 O2p 轨道杂化作用的结果, H-O 之间为典型的共价键。H₂ 分子的解离能垒为 1.542 eV, 说明表面需要一定的热条件, H₂ 分子才会发生解离吸附; 第二种吸附发生在 Fe-O 桥位, 1 个 H 原子吸附在 O 原子上形成 1 个 -OH 基, 另一个 H 原子吸附在 Fe 原子上形成金属键; 第三种吸附发生在 O 顶位, 2 个 H 原子吸附在同一个 O 原子上, 形成 H₂O 分子, 此时 H₂O 分子与表面形成物理吸附, H₂O 分子逃离表面后容易形成氧空位。此外, H₂ 分子在 LaFeO₃(010)表面还可以发生物理吸附。

关键词: 密度泛函理论; LaFeO₃; 表面吸附; H₂ 分子

中图分类号: O647.32; O641.12^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)06-0945-09

DOI: 10.11862/CJIC.2016.129

First Principles Study on the Adsorption of H₂ Molecules on LaFeO₃ Surface

CHEN Yu-Hong^{*,1,2} PAN Chang-Chang^{1,2} ZHANG Mei-Ling²

YUAN Li-Hua² ZHANG Cai-Rong^{1,2} KANG Long¹ LUO Yong-Chun¹

(¹State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(²School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Based on the first principles calculations, the adsorption properties of H₂ molecules on LaFeO₃ (010) surface are studied after the (010) surface was confirmed as the most stable surface. LaFeO₃ (010) surface consists of LaO and FeO₂ terminated surfaces, but the adsorption mainly occurs on the FeO₂ terminated surface. Due to the surface relaxation, the contact area on the uneven surface lay between surface atoms and H atoms increased, and resulted into about 2.5% increase of the longitudinal volume of the unit cell surface which is beneficial to the H atoms diffusion within the crystal. The results indicate that, there are three kinds of chemical adsorption modes of H₂ molecules on the surface of LaFeO₃ (010): The best adsorption mode is that two H atoms are adsorbed to the two surface O atoms respectively, forming two -OH groups. At this position, the typical covalent bonds between H and surface O formed through the orbital hybridization of H1s and O2p. The energy barrier of H₂ molecules dissociation is about 1.542 eV, indicating that the dissociative adsorption can be occurred

收稿日期: 2015-11-20。收修改稿日期: 2016-04-10。

国家自然科学基金(No.51562022)、省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金(No.SKLAB02014004)、甘肃省高校基本科研业务费项目(No.05-0342)、兰州市科技项目(No.2011-1-10)、兰州理工大学博士基金(No.BS200901)和 NSFC-广东联合基金(第 2 期)超级计算科学应用研究专项资助。

*通信联系人。E-mail: chenyh@lut.cn

only under certain thermal condition. The second mode is that one H atom adsorbed on the surface O atom, forming an -OH group, while the other H atom is adsorbed to the Fe atoms, forming a metal bond. The third mode is that two H atoms are adsorbed to the same surface O atom to form H₂O molecules which is physically adsorbed on the surface, but the surface oxygen vacancies can be easily formed after the H₂O molecules escaped from the surface. In addition, H₂ molecules also can be physically adsorbed on LaFeO₃ (010) surface.

Keywords: density functional theory; LaFeO₃; surface adsorption; H₂ molecules

0 引言

传统的镍氢电池负极材料为储氢合金,如稀土系 AB₅ 型和 A₂B₇ 型、Zr-Ti-Ni 系 (AB₂ 型 Laves 相)、镁系 A₂B 型和 V-Ti-Cr 系 BCC 型固溶体合金等^[1]。这些储氢合金要么电极容量低、活化性能和放氢动力学性能不太理想^[2],要么存在材料成本高或循环寿命差等问题^[3]。为了研究具有高容量和低成本的镍氢二次电池,人们对新型负极材料的探索研究从未中断。2004 年日本学者 Esaka 等^[4]首次报道了钙钛矿型氧化物 ACe_{1-x}M_xO_{3-δ}(A=Sr, Ba; M=稀土元素; δ 表示氧空位的浓度值)用作镍氢电池负极的探索性研究,并获得了 119 mAh·g⁻¹ 的放电容量;同时国内夏熙等^[5]为了改善可充碱锰电池的循环寿命,发现 Ca_{0.9}Bi_{0.1}MnO₃ 在碱性溶液(9 mol·L⁻¹ KOH)中可实现 380 mAh·g⁻¹ 的放电容量。这引起了储氢材料相关研究人员的普遍关注,四川大学陈云贵研究小组^[6-10]、西安交通大学柳永宁研究小组^[11-12]、Al Qassim University 的 Shaimaa^[13]和 Chonnam National University 的 Lim 研究小组^[14-15]等对 LaFeO₃、LaNiO₃ 和 LaCoO₃ 及其掺杂体系的电化学储氢性能展开了研究。结果表明:与传统储氢合金相比,该系列材料电极活化性能优良,电极放电容量随温度升高而显著增加,并表现出良好的循环稳定性,而且还具有低成本、易活化、高放电容量和良好的化学稳定性等优点,因而极具潜在的应用价值。

Deng 等^[16]通过硬脂酸燃烧的方法制备了 LaFeO₃, 研究表明当温度为 80 °C 时其放电容量达到 626.0 mAh·g⁻¹,并表现出良好的循环稳定性。而 Wang 等^[7]运用第一性原理的方法,计算发现 LaFeO₃ 在 60 °C 时放电容量达到 662.4 mAh·g⁻¹,且随着温度的增高其放电容量也会随之增大。根据法拉第定律,如果电极容量全部由储存的 H 原子反应所贡献,则电化学储氢后该氧化物的化学组成应为

ABO₃H₅₋₆, 然而根据 Mandal 等提出的储氢机理^[16], 储氢后 ABO₃ 的组成为 ABO₃H₃,若考虑到氧空位也可容纳氢,则 ABO₃ 的组成变为 ABO_{3-δ}H_{3+δ},但已有研究结果表明:A_{1-x}A'_xBO_{3-δ}V_δ^o(V^o代表氧空位)氧化物通过掺杂低价元素 A',或是通过高温加热产生的氧空位浓度值 δ 一般比较小(δ ≤ x/2^[17],或 3-δ ≥ 2.6^[18]),这不能解释 LaFeO₃ 的储氢量与其电化学反应最大放电容量之间的关系。为了深入认识 LaFeO₃ 的储氢性能,研究 LaFeO₃ 的储氢过程和储氢机理显得尤为重要,本文基于密度泛函理论(DFT),通过计算 LaFeO₃ 的表面能确定最稳定的表面,进而研究 H₂ 分子在该表面上的解离过程和吸附机理,为后续研究 H 原子在晶胞中的占位与扩散过程奠定基础,同时期望能为进一步的实验研究提供相应的微观机理和理论依据。

1 计算方法与模型

1.1 计算参数设置

计算采用 Material Studio 6.1 软件包中的 CASTEP (Cambridge serial total energy package)^[19] 计算程序,运用周期性的边界条件,晶体的波函数通过平面波基组展开。计算中交换关联相互作用采用了广义梯度近似(GGA)下的 PBE^[20]交换关联泛函,选用超软赝势 (USPP)^[21] 来描述电子离子间的相互作用。LaFeO₃ 晶体是正交的钙钛矿结构,空间群为 Pnma(No.62),每个晶胞单元中有 20 个原子。考虑计算精度和计算效率,构建了 2×2 的 4 层原子来模拟 LaFeO₃ 表面,该表面包含 80 个原子。由于计算体系中包含 La 原子,计算涉及 f 电子,计算量很大,因此对 LaFeO₃ 表面的截断能和布里渊区 K 点取样做了必要的收敛测试^[22],综合考虑计算条件与测试结果,截断能选为 410 eV,布里渊区 K 点取样为 4×4×1,自洽场循环收敛于 2.0×10⁻⁶ eV,真空层厚度取 1.0 nm。采用这些计算参数对 LaFeO₃ 晶体的结构进

行测试: 优化后的晶格参数为 $a=0.549\ 295\ \text{nm}$, $b=0.775\ 582\ \text{nm}$, $c=0.551\ 111\ \text{nm}$, 与实验结果 $0.555\ 950, 0.784\ 980$ 和 $0.555\ 090\ \text{nm}$ [23] 符合得较好, 表明理论计算精度较好, 计算模型可靠。最后对 O-O 桥位、Fe-O 桥位和 O 顶位 3 种典型的化学吸附体系, 提高精度(截断能选为 $500\ \text{eV}$, 布里渊区 K 点取样为 $7 \times 7 \times 1$)重新优化了其几何结构, 并对其电荷转移、成键特性以及态密度等相关性质进行了计算分析。

1.2 LaFeO_3 晶体最稳定表面的确定

表面能可以为表面结构的稳定性提供重要信息, 是研究材料表面的重要物理量。Chiou 等 [24] 给出了含有 N 个 LaFeO_3 晶胞单元的表面能(E_{surf})的定义

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

式中 E_{slab} 为 LaFeO_3 表面体系所具有的能量, N 是指表面体系所含有 LaFeO_3 单元的个数, E_{bulk} 为晶胞中 LaFeO_3 单元的平均能量, A 为表面体系的表面积。

表 1 列出了 LaFeO_3 晶体不同表面的表面能。可以看出 $\text{LaFeO}_3(010)$ 面是表面能最低的最稳定表面, 因此选择(010)面研究吸附过程, 这与 Liu 等 [25] 研

究 O_2 分子在 $\text{LaFeO}_3(010)$ 表面吸附所取的表面一致。 $\text{LaFeO}_3(010)$ 面存在 FeO_2 终止表面(图 1a)和 LaO 终止表面(图 1b)两种模型, 已有研究发现从能量的角度看 LaO 终止表面难以形成 [26], 我们通过计算也发现, LaO 终止表面上 H_2 分子吸附和解离性能差, 仅在 La-O 桥位发生物理吸附, 在 O 顶位、La 顶位、O-O 桥位和 La-La 桥位均不吸附, 因此本文仅讨论 FeO_2 终止表面的吸附情况。

1.3 $\text{LaFeO}_3(010)$ 表面重构

通过对构建的 $\text{LaFeO}_3(010)$ 面 FeO_2 终止表面进行几何结构优化, 发现所有原子均发生了弛豫。优化后第一层中 O、Fe 原子向下移动了 $0.007\ 3 \sim 0.026\ 3\ \text{nm}$, 第二层中 La 原子向上移动了 $0.017\ 8\ \text{nm}$, 对于底部两层原子, 除了 O_{1f} 向下移动 $0.013\ 7\ \text{nm}$, La_{4f} 向上移动 $0.024\ 1\ \text{nm}$, Fe_{2f} 、 O_{3f} 和 O_{4f} 仅向上移动了 $0.001\ 3 \sim 0.007\ 0\ \text{nm}$ 。可见 La 原子向上做了较大的弛豫, 这与前人的计算结果吻合 [25], 也与实验发现一致 [27-28]。优化后键长和键角也发生了明显的变化: 优化前 O-Fe 的键长为 $0.196\ 2 \sim 0.198\ 4\ \text{nm}$, 键角为 $89.194^\circ \sim 91.503^\circ$, 优化后 O-Fe 的键长变为

表 1 LaFeO_3 不同表面的表面能

Table 1 Surface energy of different surfaces on LaFeO_3

Surface	(101)	(110)	(111)	(010)	(011)	(001)	(100)
Surface energy / ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)	3.33	3.81	4.10	3.12	4.28	4.26	4.89

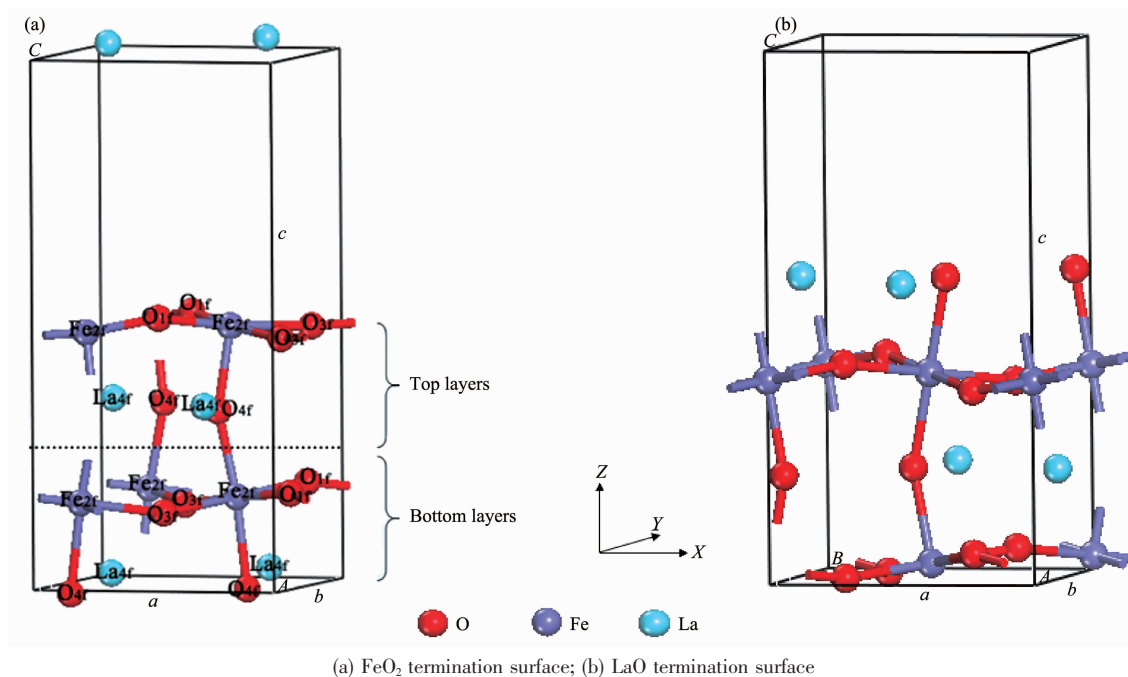


图 1 $\text{LaFeO}_3(010)$ 面的两种终止表面结构

Fig.1 Two termination surface structures of $\text{LaFeO}_3(010)$

0.183 7~0.212 9 nm, 键角变为 $85.632^\circ \sim 93.621^\circ$ 。由于弛豫的影响, 使得凹凸不平的表面层增加了表面原子与 H 原子的接触面积, 这有利于 H 原子与表面原子间的相互作用^[29]; 而 La 原子的上移和 O、Fe 原子的下移, 导致表面晶胞的纵向体积增加约 2.5%, 这也有利于 H 原子穿过表面层向晶体内扩散。进一步分析 $\text{LaFeO}_3(010)$ 表面 4 层原子的态密度可知, 虽然 La 原子向上做了较大的弛豫, 但是其表面态主要是由 Fe 原子的 3d 轨道和一些有限 O 原子的 2p 轨道构成的, 这些表面态代表活跃的成键轨道, 因此表面 Fe 原子与 O 原子将会活跃在表面的吸附过程。

H_2 分子在 $\text{LaFeO}_3(010)$ 表面的吸附能公式为^[30]

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{clean}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{slab/H}_2} \quad (2)$$

其中 E_{clean} 为清洁表面总能量, E_{H_2} 为 H_2 分子总能量, $E_{\text{slab/H}_2}$ 为吸附后体系总能量。根据定义吸附能为正值是放热反应, 表明稳定的吸附。

H_2 分子的解离能公式为^[31]

$$E_{\text{dis}} = -(E_{\text{H}_2} - 2E_{\text{H}}) \quad (3)$$

式中 E_{H_2} 和 E_{H} 分别代表 H_2 分子和 H 原子的能量。计算 H_2 的解离能比游离的 H_2 解离能小, 说明 H_2 存在解离现象, 解离能为负值表明 H_2 已经完全解离, 且数值越小说明 H_2 解离的越充分。

2 结果与讨论

2.1 H_2 分子在 $\text{LaFeO}_3(010)$ 表面的吸附

图 2 给出了 FeO_2 终止表面中的初始吸附位置, 其中 B 表示 H_2 分子初始位置在 2 个原子的桥

位, T 表示在原子顶位。具体计算中, H_2 分子初始位置采用平行和垂直 2 种放置方式; B_1 、 B_2 和 B_3 分别代表平行放置于 O-O、Fe-Fe 和 Fe-O 桥位, T_1 和 T_2 分别代表平行放置于 Fe 和 O 的顶位; B_4 、 T_3 、 T_4 和 H_0 分别表示垂直放置于 Fe-O 桥位、Fe 顶位、O 顶位和穴位。优化后得到不同位置的吸附能 E_{ads} 及解离能 E_{dis} 如表 2 所示, 表中同时列出了吸附后 H 原子与表面原子的最小间距 ($r_{\text{H-H}}$, $r_{\text{H-O}}$, $r_{\text{H-Fe}}$, $r_{\text{H-La}}$)。计算得到自由 H_2 分子键长 0.075 3 nm 和解离能 4.529 eV, 与 Kresse 等^[32]得出的计算结果 (0.075 0 nm 和 4.580 eV) 有很好的一致性。图 3 列出了几何结构优化后 4 种主要吸附位置的结构示意图 (为了清晰直观, 只选取了超胞表面上吸附 H 的部分区域的原子, 隐藏了其余原子), 分析发现: ① H_2 分子在 O-O 和 Fe-Fe 桥位, H-H 键长被拉长, 解离能均小于 0, 说明 H_2 分子完全解离。通过几何优化后的结构可

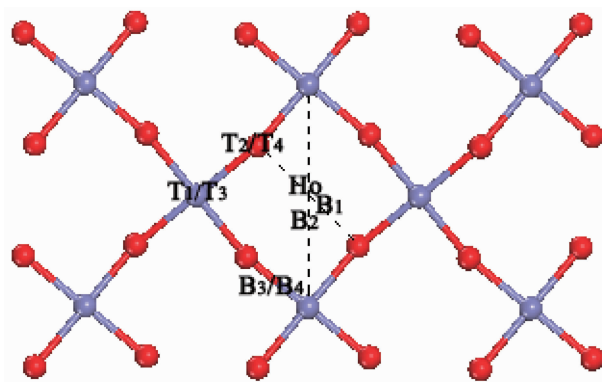


图 2 $\text{LaFeO}_3(010)$ 面 (FeO_2 终止表面) 的初始吸附位置

Fig.2 Initial adsorption position of $\text{LaFeO}_3(010)$ surface (FeO_2 termination surface)

表 2 $\text{LaFeO}_3(010)/\text{H}_2$ 体系优化后的能量和几何参数

Table 2 Energy and geometrical parameters after $\text{LaFeO}_3(010)/\text{H}_2$ system optimized

Initial position (H_2)	$r_{\text{H-H}} / \text{nm}$	$r_{\text{H-O}} / \text{nm}$	$r_{\text{H-Fe}} / \text{nm}$	$r_{\text{H-La}} / \text{nm}$	$E_{\text{ads}} / \text{eV}$	$E_{\text{dis}} / \text{eV}$
Free H_2	0.075 3					4.529
$\text{B}_1(\text{O-O})$	0.329 4	0.097 8	0.252 4	0.313 1	1.866	-1.800
$\text{B}_2(\text{Fe-Fe})$	0.191 2	0.097 7	0.235 9	0.293 0	1.337	-1.598
$\text{B}_3(\text{Fe-O})$	0.230 5	0.097 8	0.148 2	0.315 9	0.826	-0.596
$\text{T}_1(\text{Fe-Top})$	0.080 6	0.233 1	0.169 2	0.403 0	0.077	4.501
$\text{T}_2(\text{O-Top})$	0.162 6	0.098 6	0.258 5	0.307 0	1.056	1.832
$\text{B}_4(\text{V-Fe-O})$	0.083 4	0.236 8	0.162 2	0.406 1	0.339	4.520
$\text{T}_3(\text{V-Fe-Top})$	0.073 9	0.259 8	0.206 0	0.451 5	-0.460	4.509
$\text{T}_4(\text{V-O-Top})$	0.075 6	0.228 9	0.298 3	0.435 7	-0.200	4.500
$\text{H}_0(\text{Hollow})$	0.075 4	0.285 1	0.354 2	0.425 7	-0.262	4.508
$\text{H}_2^{[32]}$	0.075 0					4.580
$\text{H}_2\text{O}^{[34]}$	0.154 5	0.097 8				

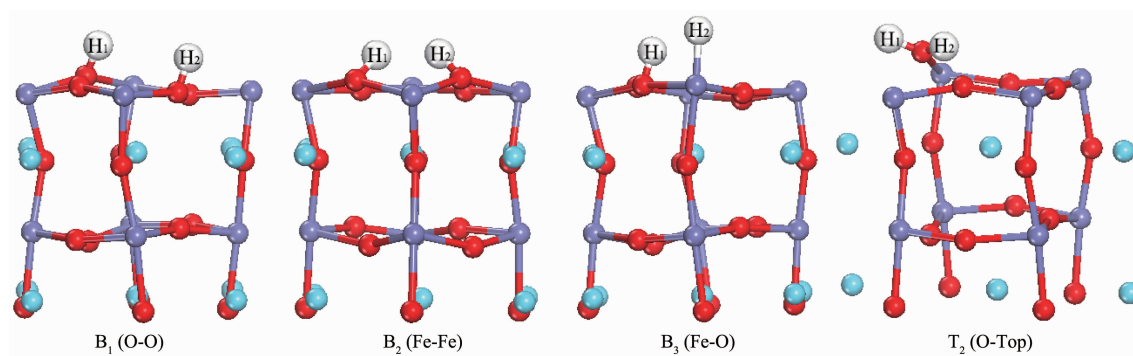


图3 FeO_2 终止表面几何结构优化后4种主要吸附位置的结构示意图

Fig.3 Four main adsorption positions structural schematic after FeO_2 termination surface being geometry optimization

以看出,2个H原子最终趋于2个O原子顶部,形成2个-OH基,吸附能均大于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1个 H_2 分子的吸附能为 0.415 eV ^[33]),可见这2种初始位置是同一种吸附方式,属于化学吸附。② H_2 分子在 Fe-O 桥位, H-H 键长被拉长,且解离能小于0,说明 H_2 分子也完全解离。通过几何结构优化可知,2个H原子分别吸附在O原子和Fe原子的顶部,形成1个-OH基,1个Fe-H键,其吸附能大于 0.415 eV ,因此这种吸附也是化学吸附。③ H_2 分子吸附在O顶位时, H-H 键长为 0.1626 nm , H-O 键长为 0.0986 nm ,这与 Lie 等^[34]计算的 H_2O 分子的几何参数 0.1545 nm 和 0.0978 nm 相近,因此在O顶位,2个H原子与O原子最终形成一个 H_2O 分子,吸附能大于 0.415 eV ,也属于化学吸附。④ H_2 分子在平行吸附于Fe顶位和垂直吸附的Fe-O桥位时, H-H 键长稍微拉长,解离能与 4.529 eV 相比变化很小,说明 H_2 分子没有解离。此时吸附能均大于0而小于 0.415 eV ,属于物理吸附。⑤ H_2 分子垂直吸附放置于Fe顶位、O顶位及Hollow时, H-H 键长及解离能变化很小,且吸附能均小于0,说明这些位置均未发生吸附。进一步分析平行吸附和垂直吸附可知:平行吸附中的O-O桥位吸附后结构最稳定,是最佳的吸附位置;垂直放置时一般不发生吸附,仅有Fe-O桥位发生了物理吸附,其吸附性能差的原因主要是 H_2 分子中2个H原子与表面间存在类似的相互作用,使其很难解离,不能发生化学吸附,而且垂直放置时 H_2 分子与表面的作用力比较弱,使得物理吸附也很难发生。可见,平行放置比垂直放置更有利于 H_2 分子的解离和吸附。

综上, H_2 分子解离后,H原子在 $\text{LaFeO}_3(010)$ 表面存在3个吸附位置:第一个吸附位置是H原子吸附于O原子上,形成-OH基,这是公认的吸附位

置^[31];第二个吸附位置是H原子吸附于Fe原子上;第三个吸附位置是2个H原子吸附在同一个O原子上,形成 H_2O 分子。若O原子和Fe原子位置均能储氢,考虑部分O原子储存2个H原子,以及氧空位也能储氢的总体效果,根据Mandal等提出的储氢机理^[16],可以解释 LaFeO_3 的储氢量与其电化学反应最大放电容量(LaFeO_3 在 60°C 时放电容量达到 $662.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7,10])之间的关系,我们后续将对该问题进行深入研究。进一步分析发现:在O-O桥位,H原子吸附在O原子上;在Fe-Fe桥位,H原子没有吸附在Fe原子上,而是吸附在相邻的O原子上;在Fe-O桥位,由于其中一个H原子离O原子较远,最后吸附在最近邻的Fe原子上;可见H原子最易吸附于O原子上,也可吸附于Fe原子上,但其具有很强的倾向性。

本文分别针对形成2个-OH基(O-O桥位),形成1个-OH基和1个Fe-O键(Fe-O桥位)以及形成 H_2O 分子(O顶位)3种化学吸附,提高精度(截断能选为 500 eV ,布里渊区K点取样为 $7 \times 7 \times 1$)重新优化了其几何结构,通过计算分析电荷转移、成键特性以及态密度等,进一步分析H原子与表面的相互作用,讨论其吸附机制。

2.2 H_2 分子吸附于O-O桥位的吸附机制

2.2.1 电荷布居分析

电荷布居分析能够定量的分析原子间的成键强弱,通过观察原子与原子间的电子云重新排布的情况,可以定性的分析化学键的类型。H原子在 LaFeO_3 表面的吸附,使得H原子与表面原子的电子结构发生了改变,通过分析表面原子吸附前后的Mulliken电荷分布情况,可以得到H原子与表面原子间相互作用的信息。

通过计算 LaFeO_3 表面4层原子的Mulliken电

荷布居可知:表面 1~2 层原子电荷在吸附前后有明显的改变,而 3~4 层原子电荷的变化很小(0.02 e 以下),说明采用 4 层 LaFeO₃ 原子模拟 LaFeO₃(010)/H₂ 体系可以满足计算要求,而且电荷的变化最主要发生在表层。表 3 列出了吸附前后 H 原子及表面 2 层原子的 Mulliken 电荷布居。可以看出,吸附后电子从 H 原子转移到表面,使得 H 原子带正电,LaFeO₃ 表面带负电,表面中各原子均不同程度的得到电子。为了分析各原子之间的相互作用,同时计算了吸附模型中表层各原子和 H₂ 分子吸附前后各轨道的电荷布居,吸附前后主要是原子 s 、 p 轨道上的电荷数发生变化,2 个 H 原子失去电子 (分别为 0.36 e 和 0.37 e),表面的 2 个 O 原子分别得到电子 0.09 e 和 0.16 e (主要分布在 $2p$ 轨道),即主要是 H 原子的 $1s$ 轨道和 O 原子的 $2p$ 轨道参与成键,形成的 H-O 键具有共价键的特征。表 4 中列出了相关原子间的键布居数和键长变化,分析发现,优化后 O-Fe、O-La 之间的电荷布居数减少,键长变大,而 H-O 间的电荷布居数明显增多,说明 O-Fe、O-La 之间的作用减弱,而 H-O 间的作用加强,成键性增强。

2.2.2 电子局域函数分析

电子局域函数 (Electron Localization Function, ELF) 也是一种探讨电荷转移的有利工具。Becke

等^[35]提出了原子分子局域电子分布计算方法,通过计算原子或分子中电子的核外分布,分析体系电子近核区、结合成键区及孤对电子区,进一步分析化学键性质与类型,诸如金属键、离子键、共价键等^[36]。通过观察原子间的电子局域函数(ELF)值,可以定性的判断成键特性。ELF 的值域为 0~1,当 ELF=1 时,电子高度局域化,表现为最强的共价键;当 ELF=0.5 时,表现为金属键;当 $0 \leq \text{ELF} < 0.5$ 时为少电子区,显示为较强的离子键。图 4 给出了 H₂ 分子在 O-O 桥位上解离吸附后的电子局域函数图,可以看出电子云集中于 H 和 O 原子间,H 与 O 处于红色区域内,ELF 值接近于 1,说明 H-O 键为明显的共价键,

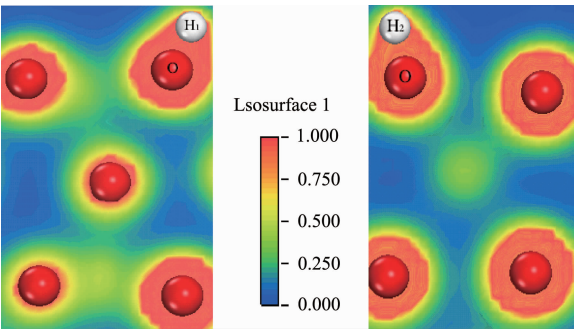


图 4 O-O 桥位吸附后的电子局域函数图

Fig.4 Electron localization function graph of O-O bridge site after adsorption

表 3 O-O 桥位吸附前后的电荷布局变化

Table 3 Charge distribution variation of O-O bridge before and after the adsorption

	Before adsorption / e				After adsorption / e			
	s	p	d	Charge	s	p	d	Charge
H ₁	1.0				0.64			0.36
H ₂	1.0				0.63			0.37
O ₁	1.88	4.82		-0.70	1.84	4.95		-0.79
O ₂₉	1.87	4.76		-0.64	1.86	4.93		-0.80
Fe ₃	0.36	0.52	6.46	0.67	0.36	0.48	6.50	0.66
Fe ₁₁	0.36	0.52	6.46	0.67	0.37	0.49	6.51	0.64
La ₅	2.16	5.96	1.25	1.63	2.18	5.96	1.23	1.63

表 4 O-O 桥位吸附前后的键布居数和键长变化

Table 4 Band population and bond length variation of O-O bridge before and after the adsorption

Bond	Population / e		Length / nm	
	Before adsorption	After adsorption	Before adsorption	After adsorption
H ₁ -O ₁		0.67		0.098 1
H ₂ -O ₂₉		0.66		0.097 8
O ₁ -Fe ₃	0.37	0.21	0.198 8	0.199 0
O ₁ -La ₅	0.11	0.10	0.244 6	0.254 9
O ₂₉ -Fe ₁₁	0.46	0.25	0.190 0	0.210 9

这与电荷布居的分析结论一致。

2.2.3 态密度分析

体系的态密度图可以呈现出在单位能量的间隔内电子可能出现的状态数,通过态密度分析可以了解 H 原子与表层原子间的相互作用。图 5 给出了 H_2 分子在 O-O 桥位吸附前(a)和吸附后(b)的态密度图(以能量零点作为费米能级)。可以看出:吸附前晶面的态密度最高占据态在 $-7.2 \sim 3.8$ eV 能量区间,主要是 O 的 $2p$ 和 Fe 的 $3d$ 轨道的贡献;吸附后体系态密度峰值降低,说明体系能量降低,体系的结构

更加稳定;吸附后 H 的态密度已经发生分裂,可见 H_2 分子已经解离;最高占据态稍向深能级处移动,可见 H 与晶面发生了相互作用;H 的 $1s$ 轨道和 O 的 $2p$ 轨道有显著地分裂展宽,说明 H_2 分子与晶面的作用主要源于表层 O 原子与 H 原子之间的作用;H 的 $1s$ 轨道与 O 的 $2p$ 轨道重叠,且共振明显,发生了轨道杂化作用,可见 H 与 O 之间形成共价键,这与电荷布居以及电子局域函数分析的结果相一致。

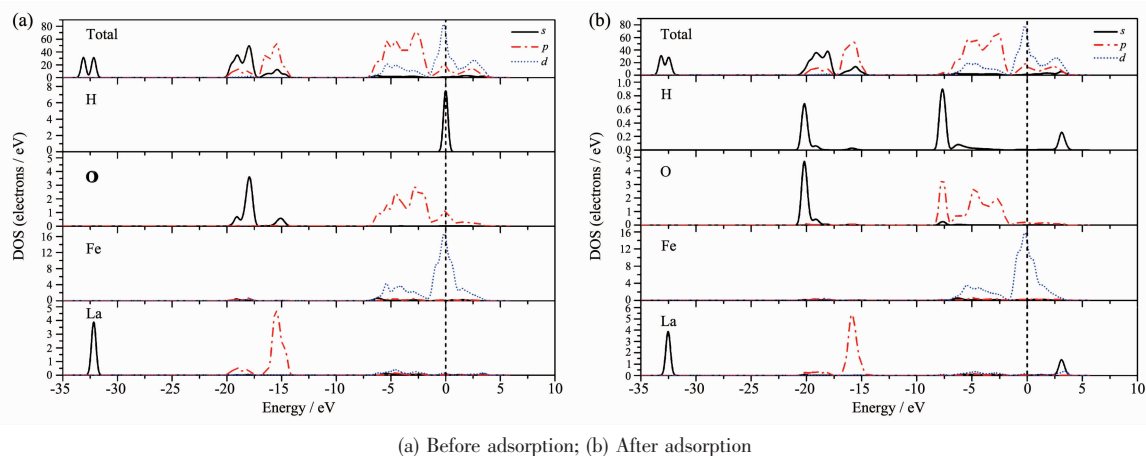


图 5 O-O 桥位吸附前后的态密度图

Fig.5 Density of states before and after O-O bridge adsorption

2.3 H_2 分子吸附于 Fe-O 桥位的吸附机制

H_2 分子平行放置于 Fe-O 桥位时,优化后 H_2 分子发生解离,一个 H 吸附在 O 原子上,另一个 H 吸附在 Fe 原子上。可见,H 原子不仅可以储存在公认的 O 原子位置,也可以储存在 Fe 原子位置。电荷布居计算结果表明,与 O 原子相连的 H 原子失去电子 ($0.37e$),O 原子得到电子 ($0.17e$);吸附在 Fe 原子上的 H 原子得到电子 ($0.16e$),Fe 原子也得到电子 ($0.05e$),而与 Fe 原子近邻的 O 原子则失去电子 ($0.02e$)。键布居数和键长计算结果表明,优化后 O-Fe、O-La 键电荷布居数明显减少、键长变大,而 H-O、H-Fe 间的电荷布居数明显增多,说明 O-Fe、O-La 间的作用明显减弱,而 H-O、H-Fe 间的作用加强,成键性增强。电子局域函数分析表明,H-O 键为明显的共价键,与 O-O 桥位吸附的成键结果一致;而 Fe、H 原子间也存在明显的电子云重叠,但其重叠程度比 H、O 间的少,其电子局域函数值大致为 0.75 左右,因此 Fe-H 为金属键。态密度分析表明,吸附后 H 的态密度发生分裂,表明 H_2 分子已经解

离;吸附后体系的最高占据态稍向深能级处移动,说明 H 与晶面发生了相互作用;H 原子的吸附使得 Fe 原子的态密度有所改变,主要变化是在其 $3d$ 轨道上,而 La 原子的态密度基本没有变化。

2.4 H_2 分子吸附于 O 顶位的吸附机制

H_2 分子平行放置于 O 顶位时,2 个 H 原子吸附在同一个 O 原子上。电子从 H 原子转移到表面,使得 H 原子带正电, LaFeO_3 表面带负电。2 个 H 原子失去电子 (分别为 $0.41e$ 和 $0.42e$),O 原子得到电子 ($0.18e$)。优化后的 O-Fe、O-La 键电荷布居数明显减少、键长变大,而 H-O 间的电荷布居数明显增多,说明 O-Fe、O-La 间的作用减弱,而 H-O 间的作用加强,成键性增强。电子局域函数分析表明,吸附后 2 个 H 原子与 O 原子之间的区域处于红色区域内,ELF 值接近 1,它们之间为很强的共价键。态密度分析表明,吸附后最高占据态稍向深能级处移动,H 与晶面发生相互作用,H 的 $1s$ 轨道和 O 的 $2p$ 轨道有显著地分裂展宽,说明 H_2 分子与晶面的作用主要源于表层 O 原子与 H 原子之间的作用;吸附后,

H 原子的态密度已经高度离散化,说明 H_2 分子已经解离;吸附后 O 原子的态密度有所改变,而 La 原子和 Fe 原子的态密度几乎没有变化。由于 H 原子的作用,O 原子凸出晶体表面;进一步分析 LaFeO_3 (010)表面吸 H 后形成的 H_2O 分子与表面的相互作用,发现 H_2O 分子在包含 1 个 O 空位的 LaFeO_3 (010)表面的吸附能为 0.24 eV,表明该吸附方式为物理吸附;可见 H_2O 分子比较容易脱离晶体表面,将会在表面形成 1 个 O 空位,造成晶体表面缺陷,这是 LaFeO_3 表面形成缺陷的原因之一^[37]。

2.5 H_2 分子解离吸附的化学过程

H_2 分子与 LaFeO_3 (010)表面发生反应的前提是 H_2 分子解离为 2 个 H 原子,因此利用线性协同变换 (linear synchronous transit) 与二次协同变换 (quadratic synchronous transit)相结合的方法,进一步研究了 H_2 分子在 LaFeO_3 (010)表面前述 3 种解离过程的过渡态和解离能垒。初始结构为 H_2 分子置于 LaFeO_3 (010)面 O-O 桥位、Fe-O 桥位和 O 顶位,终态结构为 H_2 分子在 LaFeO_3 (010) 面解离吸附后的结构。计算得到 3 个解离过程的过渡态以及相应的能量、活化能垒和反应能,如表 5 所示。计算所得的过渡态中 H-H 键长均有所拉长,生成物的能量均比反应物的能量低,3 个过程均为放热反应。结果表明,3 个解离吸附过程均存在一定的反应能垒,说明反应难以自发进行,反应需要在一定的加热或光照等条件下才能发生,而 Wang 等^[7]实验研究发现温度在

25、40、60 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 时, LaFeO_3 的放电容量分别为 329.3、502.7、530.3 和 626.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电容量随温度的升高而增大。

比较发现,Fe-O 桥位反应物到过渡态的活化能垒为 0.305 eV,即反应容易发生;而 O-O 桥位反应物到过渡态的活化能垒为 1.542 eV,说明该反应不易自发进行;这与前面研究吸附位置“H 原子具有倾 O 性”的结论出现了矛盾。为进一步明确 H 原子在表面最易吸附的位置,计算了 H 原子吸附后在表面的扩散过程和扩散能垒,分析发现吸附在 Fe 位置上的 H 原子只需克服 0.986 eV 的能垒值,即可扩散至邻近的 O 原子上,而 O 原子上的 H 原子则需克服 1.828 eV 的能垒,才能扩散至邻近的 Fe 原子上,即吸附在 Fe 原子上的 H 原子更容易扩散至邻近的 O 原子上。综上,Fe-O 桥位的活化能垒为 0.305 eV,吸附在 Fe 上的 H 原子扩散至邻近的 O 原子上的能垒值为 0.986 eV,解离扩散的总能垒为 1.291 eV,较 O-O 桥位的解离能垒(1.542 eV)更低,即 Fe-O 桥位更易发生解离吸附和扩散过程;这 2 种吸附方式能垒接近,存在竞争吸附。

O 顶位反应物到过渡态的活化能垒为 2.440 eV,即反应较难自发进行,需要一定的外界条件。同时也计算了 H_2O 分子逃逸表面所需要克服的能垒值为 0.223 eV,说明 O 顶位较难自发形成 H_2O 分子,而一旦形成 H_2O 分子则比较容易脱离表面形成氧空位,造成晶体表面缺陷。

表 5 三种化学吸附的能量参数

Table 5 Energy parameters of three kinds of chemical adsorption

	Energy of reactant / eV	Energy of product / eV	Energy of transition state / eV	Barrier from reactant / eV	Barrier from product / eV
O-O-B	-48 694.368	-48 696.296	-48 692.826	1.542	3.470
O-Top	-48 694.452	-48 695.536	-48 692.012	2.440	3.524
Fe-O-B	-48 694.458	-48 695.432	-48 694.153	0.305	1.279

3 结 论

基于密度泛函理论(DFT)方法,通过计算表面能确定 LaFeO_3 (010)表面为最稳定表面,对 H_2 分子在该表面的吸附问题进行了计算与分析,结论如下:

(1) LaFeO_3 (010)表面由于弛豫的影响,使得凹凸不平的表面层增加了表面原子与 H 原子的接触面积,有利于 H 原子与表面原子间的相互作用。而 La 原子的上移和 O、Fe 原子的下移,导致表面晶胞的

纵向体积增加约 2.5%,有利于 H 原子穿过表面层而向晶体内部扩散。

(2) H_2 分子在 LaFeO_3 (010)表面的主要吸附方式有 3 种:在 O-O 桥位, H_2 分子完全解离,2 个 H 原子分别吸附于表面 2 个 O 原子上,形成 2 个 -OH 基;此时 H_2 分子与晶面的作用主要源于表层 O 原子与 H 原子之间的作用,H 的 1s 轨道与 O 的 2p 轨道重叠,且共振明显,发生了轨道杂化作用,H-O 键为典型的共价键。在 Fe-O 桥位, H_2 分子解离后 2

个 H 原子分别吸附在 O 原子和 Fe 原子上, H-O 之间成共价键, 而 Fe-H 之间成金属键; 可见, H 原子不仅可以储存在公认的 O 原子位置, 也可以储存在 Fe 原子位置。③ 在 O 顶位, H_2 分子部分解离, 2 个 H 原子吸附在同一个 O 原子上形成 H_2O 分子, H_2O 分子容易脱离表面, 形成氧空位。这 3 种吸附方式均为化学吸附, H_2 分子还可以发生物理吸附。吸附的类型中, 平行吸附比垂直吸附更有利于 H_2 分子的吸附。

(3) Fe-O 桥位的活化能垒为 0.305 eV, 吸附在 Fe 原子上的 H 原子扩散至 O 原子上的能垒值为 0.986 eV, 解离扩散的总能垒为 1.291 eV; 较 O-O 桥位的解离能垒(1.542 eV)更低, 即 Fe-O 桥位更易发生解离扩散过程; 这 2 种吸附方式能垒接近, 存在竞争吸附。O 顶位活化能垒为 2.440 eV, 较难形成 H_2O 分子, 而一旦形成 H_2O 分子则比较容易脱离表面形成氧空位。

参考文献:

- [1] Sakintuna B, Lamaridarkrim F, Hirscher M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, **32**(9):1121-1140
- [2] Reilly J J, Adzic G D, Johnson J R, et al. *J. Alloys Compd.*, **1999**:293-295, 569-582
- [3] Rongeat C, Grosjean M H, Ruggeri S, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **158**(1):747-753
- [4] Esaka T, Sakaguchi H, Kobayashi S. *Solid State Ionics*, **2004**, **166**(3/4):351-357
- [5] XIA Xi(夏熙), LI Xue-Qin(李学琴), CUI Jing-Jie(崔静洁), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2004**, **62**(23):2355-2360
- [6] Wang Q, Deng G, Chen Z Q, et al. *J. Appl. Phys.*, **2013**, **113**(5):053305
- [7] Wang Q, Chen Z Q, Chen Y G, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, **51**(37):11821-11827
- [8] Deng G, Chen Y G, Tao M D, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**(15):3910-3914
- [9] DENG Gang(邓刚), CHEN Yun-Gui(陈云贵), TAO Ming-Da(陶明大), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2009**, **67**(17):2001-2004
- [10] Deng G, Chen Y G, Tao M D, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**(3):1120-1124
- [11] Liu Y, Liu Y N, Ma J F, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(7):1854-1858
- [12] Ma J, Liu Y, Liu Y, et al. *Fuel Cells*, **2008**, **8**(6):394-398
- [13] Ibrahim S M. *Korean J. Chem. Eng.*, **2014**, **31**(10):1792-1797
- [14] Lim D K, Im H N, Singh B, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **102**:393-399
- [15] Lim D K, Im H N, Kim J, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2013**, **74**(1):115-120
- [16] Mandal T K, Sebastian L, Gopalakrishnan J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2014**, **39**(14/15):2257-2264
- [17] WANG Zhong-Lin(王中林), KANG Zhen-Chuan(康振川). *Structure Evolution and Structure Analysis of Functional and Intelligent Materials*(功能与智能材料结构演化与结构分析). Beijing: Science Press, **2002**:87
- [18] Patraeeva M V, Bahteevaa J A, Mitberga E B, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **172**(1):219-231
- [19] Milman V, Winkler B, White J A, et al. *Int. J. Quantum Chem.*, **2000**, **77**(5):895-910
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18):3865-3868
- [21] Vanderbilt D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**(11):7892-7895
- [22] Sun J, Wang H T, He J L, et al. *Phys. Rev. B*, **2005**, **71**(12):125132
- [23] Taguchi H, Masunaga Y, Hirota K, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**, **40**(5):773-780
- [24] Chiou W C, Carter E A. *Surf. Sci.*, **2003**, **530**(1/2):88-100
- [25] Liu X, Hu J F, Cheng B, et al. *Sens. Actuators B*, **2009**, **139**(2):520-526
- [26] Sun L H, Hu J F, Gao F, et al. *Physica B: Condens. Matter.*, **2011**, **406**(21):4105-4108
- [27] Barbero B P, Gamboa J A, Cadús L E. *Appl. Catal. B*, **2006**, **65**(1/2):21-30
- [28] Aono H, Traversa E, Sakamoto M, et al. *Sens. Actuators B*, **2003**, **94**(2):132-139
- [29] LIU Yi-Xin(刘奕新), ZHENG Ding-Shan(郑定山), ZHANG Yi(张怡), et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc.*(中国有色金属学报), **2008**, **18**(9):1692-1698
- [30] DU Rui(杜瑞), CHEN Yu-Hong(陈玉红), ZHANG Zhi-Long(张致龙), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**, **69**(10):1167-1172
- [31] Chen Y H, Zhang B W, Yang L, et al. *J. Nanomater.*, **2014**, **2014**:1-8
- [32] Kresse G, Hafner J. *Surf. Sci.*, **2000**, **459**(3):287-302
- [33] LUO Wen-Hua(罗文华), MENG Da-Qiao(蒙大桥), LI Gan(李赣), et al. *Acta Phys. Sinica*(物理学报), **2008**, **57**(1):0160-0165
- [34] Lie G C, Clementi E. *Phys. Rev. A*, **1986**, **33**(4):2679-2693
- [35] Becke A D, Edgecombe K E. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**(9):5397-5403
- [36] Burdett J K, McCormick T A. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**(31):6366-6372
- [37] Sánchez-Benítez J, Martínez-Lope M J, Alonso J A. *J. Appl. Phys.*, **2010**, **107**(10):103904