

[研究快报]

# 二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )表面上水分解反应的理论研究

魏志钢<sup>1,2</sup>, 李前树<sup>2</sup>, 张红星<sup>1</sup>, Lewis James P.<sup>3</sup>

(1. 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023;

2. 北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081; 3. 伯明翰姆·扬大学物理天文学系, 犹他 84602)

关键词 二氧化钛-金红石( $\text{TiO}_2$ )表面; 水分解; 火球程序

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)02-0350-02

二氧化钛-金红石( $\text{TiO}_2$ )的(110)表面能分解水<sup>[1]</sup>, 同时也是金属氧化物进行光催化反应的典型反应之一. 实验水在表面的缺陷位或水量极少时才能发生分解<sup>[2]</sup>. 而以前的计算研究<sup>[3,4]</sup>认为, 从热力学角度上看, 水在理想的完整表面上分解是合理的. 其中, Lindan 等<sup>[4]</sup>预测了室温(298 K)下反应的自由能约为 0.7 eV. 由于以前受计算条件的限制只能模拟小体系下的反应, 不能与实验进行很好的比较. 本文模拟了较大的反应体系, 希望能与实验进行比较, 更好地解释实验结果, 理解反应过程.

## 1 计算方法

全部计算利用 Fireball 程序<sup>[5]</sup>完成. Fireball 程序基于密度泛函和紧束缚态理论, 基组采用 Sankey-Niklewski 的虚拟轨道函数. 自洽场采用 DOGS 方法. 对于晶体二氧化钛-金红石( $\text{TiO}_2$ )的计算方法参见文献<sup>[6]</sup>, 晶格参数为  $a=0.4575$  nm,  $c=0.2951$  nm,  $u=0.303$ . 对于二氧化钛-金红石(110)表面的计算参数为  $a=0.4594$  nm,  $c=0.2959$  nm,  $u=0.305$ , 与实验值一致. 计算晶体和表面时采用 LDA 基组, 计算反应时对表面上的桥氧原子和水分子采用了 GGA 基组.

## 2 结果与讨论

2.1 二氧化钛-金红石( $\text{TiO}_2$ )晶体 二氧化钛-金红石晶体属于立方晶系  $P4_1/mnm$  空间点群, 每个晶胞含 6 个原子. 计算的晶体中包含了 42 个最小晶胞, 即 252 个原子, 与规整表面的原子相同.

2.2 规整表面 对规整的  $\text{TiO}_2$  表面从实验和理论上均已有过详细研究<sup>[7~9]</sup>. 表面能的计算公式为

$$E_{\text{surf}}(n, L) = [E_{\text{tot}}(n, L) - E_{\text{tot}}(n, 0)] / A \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{surf}}(n, L)$  为表面能,  $E_{\text{tot}}(n, L)$  为表面的总能量,  $E_{\text{tot}}(n, 0)$  为晶体的总能量,  $n$  为计算中晶体和表面的层数,  $L$  为表面间距 10 nm, 计算中取 7 层 252 个原子. 由式(1)得到表面能  $0.83$  J/m<sup>2</sup>, 比 Ramamoorthy 等<sup>[7]</sup>的  $0.89$  J/m<sup>2</sup> 略低, 比 Bates 等<sup>[8]</sup>的  $0.73$  J/m<sup>2</sup> 略高, 和 Lazzeri 等<sup>[9]</sup>的  $0.84$  J/m<sup>2</sup> 接近.

2.3 表面上的水分解 图 1 为水在二氧化钛-金红石(110)表面上分解反应的反应物、产物和过渡态

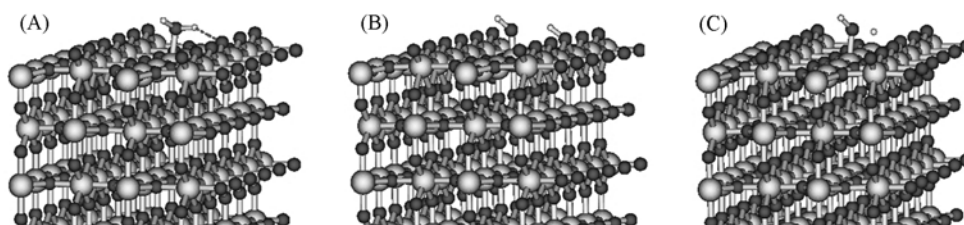


Fig. 1 Reactant(A), product(B) and transition state(C) of water decomposition on perfect  $\text{TiO}_2$  rutile(110) surface

收稿日期: 2006-11-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573042)和吉林省科技发展计划重大项目资助.

联系人简介: 张红星(1963年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事理论化学研究. E-mail: hxzhang@mail.jlu.edu.cn

的结构示意图。

(110)表面具有五配位和六配位两种 Ti 原子,与两个六配位 Ti 原子相连的氧为桥氧(br-O),水吸附在五配位 Ti 原子上[图 1(A)].产物为水中一个氢原子转移到桥氧上,在表面上形成两个 OH 集团[图 1(B)].过渡态如图 1(C).反应表面为 7 层 504 个原子,表面积为  $2.3069 \text{ nm}^2$ ,间距 10 nm.用 GGA 基组<sup>[5]</sup>计算水和表面上的桥氧,用 LDA 基组<sup>[5]</sup>计算其余部分.先优化了反应物和产物的几何结构,再找到从反应物到产物的反应路径.最后在反应路径上取 500 个点在温度为 500 K 时进行优化,拟和<sup>[10]</sup>出反应的能量曲线(图 2).从图 2 可见,反应物中的 H—O 键约为 0.1149 nm,过渡态中约为 0.1597 nm,产物中约为 0.2463 nm,反应物比产物能量高出 20.9047 kJ/mol,可见此反应为放热反应,在热力学上可行,这与文献[3,4]一致.过渡态能量比反应物高出 15.562 kJ/mol,比文献[4]值 63.0 kJ/mol 低,较低的自由能说明此反应在室温下可缓慢进行,但在实验中温度低于室温难于观测到,这与实验相符。

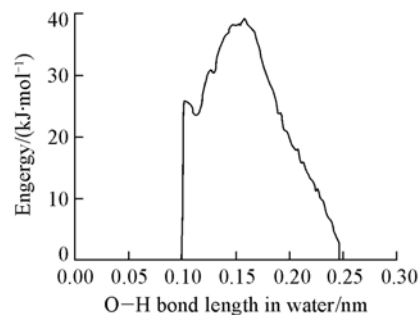


Fig. 2 Water decomposition energy curve on perfect  $\text{TiO}_2$  Rutile(110) surface

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Diebold U. . Surf. Sci. [J], 2003, **48**: 53—229
- [ 2 ] Schaub R. , Thostrup P. , Lopez N. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J], 2001, **87**: 226104
- [ 3 ] Jug K. , Nair N. N. , Bredow T. . Surf. Sci. [J], 2005, **590**: 9—19
- [ 4 ] Lindan P. J. D. , Zhang C. J. . Phys. Rev. B[J], 2005, **72**: 075439—075442
- [ 5 ] Lewis J. P. , Glaesemann K. R. , Voth G. A. , *et al.* . Phys. Rev. B[J], 2001, **64**: 195103—195112
- [ 6 ] Wang H. , Lewis J. P. . J. Phys. Condens Matter[J], 2005, **17**: 209—213
- [ 7 ] Ramamoorthy M. , Vanderbilt D. , King-Smith R. D. . Phys. Rev. B[J], 1994, **49**: 16721—16727
- [ 8 ] Bates S. P. , Kresse G. , Gillan M. J. . Surf. Sci. [J], 1997, **385**: 386—394
- [ 9 ] Lazzeri M. , Vittadini A. , Selloni A. . Phys. Rev. B[J], 2001, **63**: 155409—155419
- [10] Roux B. . Comp. Phys. Comm. [J], 1995, **91**: 275—285

## Theoretical Study of Water Decomposition on $\text{TiO}_2$ Surface

WEI Zhi-Gang<sup>1,2</sup>, LI Qian-Shu<sup>2</sup>, ZHANG Hong-Xing<sup>1\*</sup>, Lewis James P.<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;  
2. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China; 3. Department of Physics and Astronomy, Brigham Young University, Provo, UT 84602, USA)

**Abstract** Density functional theory and pseudopotential method were employed to investigate one water molecule decomposition on perfect  $\text{TiO}_2$  rutile(110) surface. First we build up a surface, which is large enough to simulate this reaction as under the real condition. Then we put a water molecule on the top of one five-fold-coordinate Ti atom on the surface as the reactant; we put two OH radicals at the corresponding position of the surface as the product. At last we simulate the reaction from the reactant to the product to get the reaction free energy, which is about 15.562 kJ/mol. This free energy can fit well with the experimental results.

**Keywords**  $\text{TiO}_2$  Rutile surface; Water decomposition; Fireball program

(Ed. : D, I)