

文章编号:1672-9331(2017)02-0092-06

H₂O 在 Cu(111) 表面吸附和解离的第一性原理

陈 荐, 李 超, 任延杰, 陈建林

(长沙理工大学 能源与动力工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘 要: 为了研究 H₂O 对锂离子电池负极集流体铜表面的影响, 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对 H₂O 在 Cu(111) 面的吸附和解离进行了计算。通过 Materials Studio 软件的 Dmol³ 模块, 计算了相关的几何参数、能垒和态密度等。研究结果表明, H₂O 在清洁和预吸附 O 的 Cu(111) 表面吸附的最稳定吸附位置都为 top 位, 且 H₂O 都以分子形态进行吸附。通过态密度分析表明, 当 H₂O 在预吸附 O 的 Cu(111) 表面吸附时, O 2p 态与 Cu 3d 态有较强的杂化作用, 而在清洁表面则不明显; H₂O 在清洁 Cu(111) 表面解离的能垒为 148.54 kJ/mol, 当在预吸附 O 原子的 Cu(111) 表面解离时, 能垒明显降低到 92.73 kJ/mol, 表明预吸附 O 原子能促进 H₂O 在 Cu(111) 表面的解离。

关键词: 第一性原理; Cu(111); 表面吸附; 解离; 能垒; 态密度

中图分类号: O647.32

文献标识码: A

First-principles study of adsorption and dissociation of H₂O on Cu(111) surface

CHEN Jian, LI Chao, REN Yan-jie, CHEN Jian-lin

(School of Energy and Power Engineering, Changsha University of
Science and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to study the influence of H₂O on the copper current collector for lithium-ion batteries, adsorption and dissociation of H₂O on Cu(111) surface were calculated by the first-principles calculation method based on the density functional theory. The related geometry, energy barrier, density of states and so on were computed by Dmol³ module of the Materials Studio package. The results indicated that the most stable adsorption sites of H₂O on a clean and a pre-adsorbed O atom Cu(111) are both top sites, and H₂O preferred the molecular adsorption. The analysis on the density of states showed that the orbital hybridization between O 2p and Cu 3d states was quite strong for H₂O adsorption on pre-adsorbed O surface, and the hybridization was weak on the clean surface. The energy barrier for H₂O dissociation on the clean Cu(111) surface was 148.54 kJ/mol, while the dissociating energy decreases obviously to 92.73 kJ/mol with the aid of the O atom, which revealed that the pre-adsorbed O atom can promote the dissociation of H₂O on Cu(111) surface.

Key words: first-principles; Cu(111); surface adsorption; dissociation; energy barrier; density of state

收稿日期: 2017-03-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51471036)

作者简介: 陈 荐(1967-), 男, 湖南衡阳人, 长沙理工大学教授, 博士, 主要从事新能源材料与技术方面的研究。

1992年由索尼公司推出的锂离子电池,由于其能量密度大、输出电压高等优点,被广泛应用于各个领域^[1,2]。锂离子电池中活性材料的化学稳定性对其性能的提高有重要的影响。在工作或存储过程中,正/负极材料与电解液接触时,应保持足够的稳定来保证锂离子电池的安全性能。然而,当活性材料与有机溶液接触时,它们的表面成分和特性总会引发氧化还原反应^[3]。这些副反应将引起固体电解质界面膜和惰性表面的形成,并且导致电化学性能的下降。同时,这些副反应将会产生对锂离子电池有害的易燃气体和烷基配位化合物。

在过去几年中,各种正/负极材料已经被充分研究,如: LiFePO_4 , Co_3O_4 和石墨烯等^[4-6]。除了正/负极材料,电解液和隔膜、集流体也是锂离子电池的重要组成部分,并且它们的稳定性也影响着锂离子电池的性能。通常铜箔被用作负极集流体,并且在电化学氧化/还原过程中会形成一个表面层。Shu 等人^[7]通过长时间的存储试验研究,发现水是对锂离子电池有害的物质,由于水的存在,铜与电解液会发生反应。但在实际情况中并不能完全消除水的存在,在商业电解质中至少含有 $20\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的水。Myung 和 Zhao 等人^[8,9]通过循环伏安法,发现水会显著加深铜表面的氧化,铜表面会因此形成一层氧化膜,所形成的氧化层具有复杂的催化特性^[10],可能会促进水在铜表面的吸附和解离。Roger^[11]通过动力学模拟研究了水在不同尺寸 $\text{Cu}(111)$ 表面模型上的吸附能。Matthew 等人^[12]研究了水和羟基混合在 $\text{Cu}(110)$ 面的反应情况。Bin 等人^[13]研究了采用振动激发来加强水在 $\text{Cu}(111)$ 面的化学吸附解离。

现有的试验研究和模拟计算缺乏对 H_2O 在铜表面吸附行为的系统研究来解释其微观反应机理。因此,作者采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理算法,研究 H_2O 分子在清洁和预吸附氧的 Cu 表面吸附和解离的行为。由于 $\text{Cu}(111)$ 面是最密排面,表面最稳定,表面能最低,是原子密度最大的解离面,因此本研究选用 (111) 面作为研究对象,从几何结构、吸附能、态密度等方面来研究分析吸附过程中的 H_2O , H , O 原子和 OH 基团在 $\text{Cu}(111)$ 表面的吸附行为,对比

H_2O 在不同表面解离能垒的大小来分析解释预吸附 O 原子对 H_2O 在铜表面解离的影响,从而弥补现有研究的不足,为水对锂离子电池负极集流体铜表面的影响提供理论支持,进而为改善电池性能提供理论指导。

1 计算方法

Cu 具有面心立方(fcc)结构,晶格常数 $a=b=c=3.61\ \text{\AA}$,空间群为 $\text{FM}-3\text{M}$ 。原胞中含有 4 个 Cu 原子(如图 1(a)所示)。经过优化后得到的晶格参数 $a=3.68\ \text{\AA}$,略微增大,与实验值^[14] $a=3.61\ \text{\AA}$ 的偏差在 2% 以内,表明采用的计算方法合理可靠。 $\text{Cu}(111)$ 面为原子密度最大的解离面,本研究选取 $\text{Cu}(111)$ 面来进行研究,并且构建 4 层 $\text{Cu}(111)(3\times 3)$ 表面模型,每层含 9 个原子,真空层厚度取 $15\ \text{\AA}$ (如图 1(b)所示)。进行几何优化时,对最底层进行固定,提供衬底环境。在结构优化时底层原子不会进行弛豫,提供衬底环境,其他原子在三维方向上自由弛豫。计算采用基于密度泛函理论的 Dmol³ 程序包,在进行几何优化和能量计算时,电子交换关联能函数采用基于广义梯度近似(GGA)下的 PW91 形式,势函数取全电子位势,电子波函数采用 DND 基组,布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法。为了准确地计算体系的总能,能量计算前先进行结构优化,其精度设置为:能量 $\leq 2.0\times 10^{-5}\ \text{Ha}$,应力 $\leq 0.004\ \text{Ha}/\text{\AA}$,位移 $\leq 0.005\ \text{\AA}$ 。所有吸附物都被吸附在平板模型的上部。

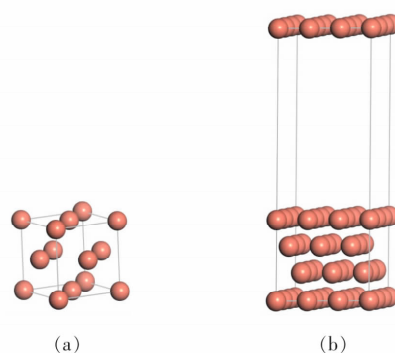


图1 Cu 晶胞(a)和 $\text{Cu}(111)$ 表面模型(b)

Fig. 1 The unit cell of Cu (a) and the $\text{Cu}(111)$ surface slab model(b)

2 结果与讨论

2.1 H_2O 在清洁和预吸附O的Cu(111)表面的吸附

本研究对 H_2O 分子在 Cu(111)表面对称性最高的 4 种吸附位置进行研究,即顶位(top)、桥位(bridge)、六角位(hcp)和面心位(fcc)(如图 2 所示)。通过比较吸附能的绝对值的大小和优化后稳定构型的吸附位置来确定 H_2O 在 Cu(111)表面吸附的最稳定位置。吸附能的绝对值越大,说明吸附原子与表面的相互作用越强,吸附越稳定。吸附能 E_{ad} 的计算公式为:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(111)} - E_{\text{Cu}(111)} - E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(111)}$ 为 H_2O 在 Cu(111) 表面吸附构型的总能量; $E_{\text{Cu}(111)}$ 为清洁 Cu(111) 表面的总能量; $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 为吸附前 H_2O 的总能量。

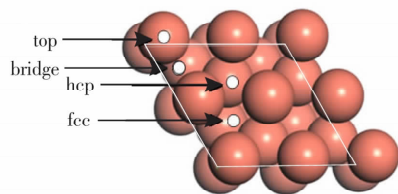


图 2 Cu(111)表面的吸附位置

Fig. 2 The surface adsorption sites of Cu(111)

表 1 列出了 H_2O 在 Cu(111)表面吸附的吸附能和吸附稳定构型的几何参数,其中, H_2O 吸附于四中位置后,O—H 键长大约都为 0.986 Å,与吸附前(0.977 Å)相比略微增加;键角 $\angle(\text{HOH})$ 大约都为 103.218°,与吸附前(103.343°)相比则略微降低。由此可知,吸附过程中 H_2O 分子自身的构型变化不大,并且以分子的形式吸附在 Cu(111)表面。当 H_2O 吸附于 top 位时,吸附能的绝对值最大;当吸附在 hcp 和 fcc 位时,吸附能的绝对值相差不大,且相对较小。由计算得到的稳定吸附构型表明, H_2O 会从其他 3 种吸附位置移动到 top 位,并且 H_2O 分子平面与 Cu(111)表面基本平行(如图 3 所示)。由此说明,top 位为 H_2O 在 Cu(111)表面的最稳定吸附位置,与 Roger 等人的研究结果^[11]一致, H_2O 在金属表面的最稳定吸附位置通常都为 top 位。

表 1 H_2O 在 Cu(111)面的吸附能和结构参数

Table 1 The adsorption energies and structural parameters for H_2O adsorption on Cu(111)

吸附构型	吸附能/eV	O—H 键长/Å	$\angle(\text{HOH})/(\text{°})$
top	0.452	0.985	103.268
bridge	0.449	0.986	103.297
hcp	0.447	0.986	103.127
fcc	0.446	0.986	103.178

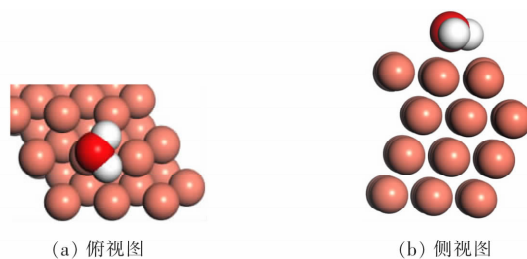


图 3 H_2O 在清洁 Cu(111)面的稳定吸附构型

Fig. 3 Stable adsorption configuration of H_2O on clean Cu(111) surface

为了弄清 H_2O 在铜表面氧化膜上的吸附,对 H_2O 在预吸附 O 的 Cu(111)表面的吸附进行了计算。根据 H_2O 在预吸附 O 的 Cu(111)表面吸附构型的计算结果可以看出,O 原子最后都稳定吸附 fcc 位,与 Aloysius 等人的计算结果^[10]吻合。与 H_2O 在清洁表面的吸附相同, H_2O 在预吸附 O 表面的 4 个不同位置的吸附最后都移动到了 top 位(如图 4 所示)。 H_2O 与 O 原子之间的距离为 3.11 Å,远大于 2.40 Å(O 原子半径为 1.20 Å),表明 H_2O 与 O 原子并没有成键。

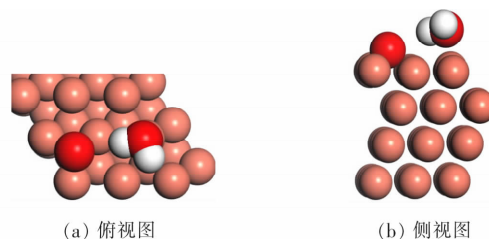


图 4 H_2O 在预吸附 O 原子 Cu(111)面的稳定吸附构型

Fig. 4 Stable adsorption configuration of H_2O on O atom pre-adsorbed Cu(111) surface

2.2 吸附体系的态密度分析

为了分析 H_2O 在清洁表面和预吸附 O 原子表面吸附的作用机理,本研究对体系的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)进行了计算。图 5 给出了 H_2O 在清洁表面 top 位吸附的相关态密度图,其中虚线表示费米能级 E_F 。由图 5(a)可

以看出,表面吸附的 H₂O 分子在 -21, -9, -6, -4, 4 eV 附近都存在态密度峰,主要由 O 原子的 p 轨道贡献。如图 5((b),(c))所示,对比吸附前后 Cu(111)表面的态密度,只有在 -4 eV 能级附近的态密度有轻微的增加,在相同能级处 H₂O 存在一个态密度峰与之对应,有微弱的杂化作用。由图 5(d)可以看出,整个体系的态密度主要由 Cu 3d 贡献,且在 -3 ~ -2 eV 范围内存在两个较强的态密度峰,s 轨道和 p 轨道的贡献相对较小。

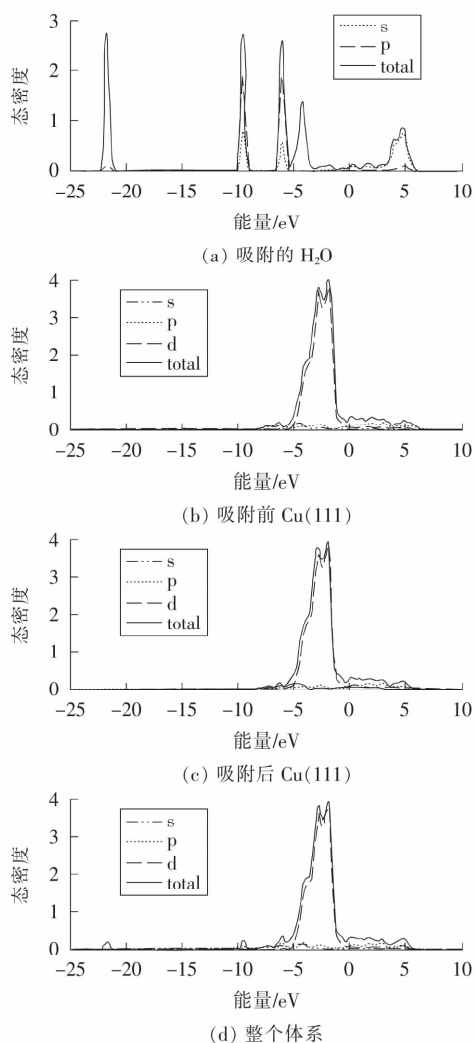


图 5 H₂O 在清洁 Cu(111) 面的态密度图

Fig. 5 Density of states for H₂O adsorption on clean Cu(111) surface

图 6 给出了 H₂O 在预吸附 O 的 Cu(111) 表面吸附的态密度图。为了更容易地观察 O 原子与铜表面的相互作用,最顶层 Cu 原子的态密度被计算。从图 6(a)可以看出,与吸附在清洁 Cu(111) 表面进行对比,H₂O 分子的态密度发生了显著的

变化,在 5 eV 能级处的峰值消失,在 -5 ~ -2 eV 能级区间的态密度相对增强,并且与 Cu(111) 表面在此能级区间的态密度峰值相对应,表明 H₂O 与预吸附 O 的 Cu(111) 表面之间的相互作用增强,O 2p 态和 Cu 3d 态的杂化作用更强,即 H₂O 在预吸附 O 的 Cu(111) 表面的吸附更稳定。如图 6((b),(c))所示,表面 Cu 原子在 -3 eV 处的态密度峰消失,在 -5 eV 能级处 Cu 3d 态形成了一个新的态密度峰,在相同能级处,预吸附 O 原子和 H₂O 中 O 原子的 2p 态也存在一个态密度峰,表明在此能级处 O 2p 态和 Cu 3d 态形成了较强的杂化作用,即相互之间键的作用比较强。由图 6(d)可以看出,整个体系的态密度主要由 d 轨道和 p 轨道贡献;相互间的杂化也表明,H₂O 与预吸附 O 的 Cu(111) 表面上的吸附作用较强。

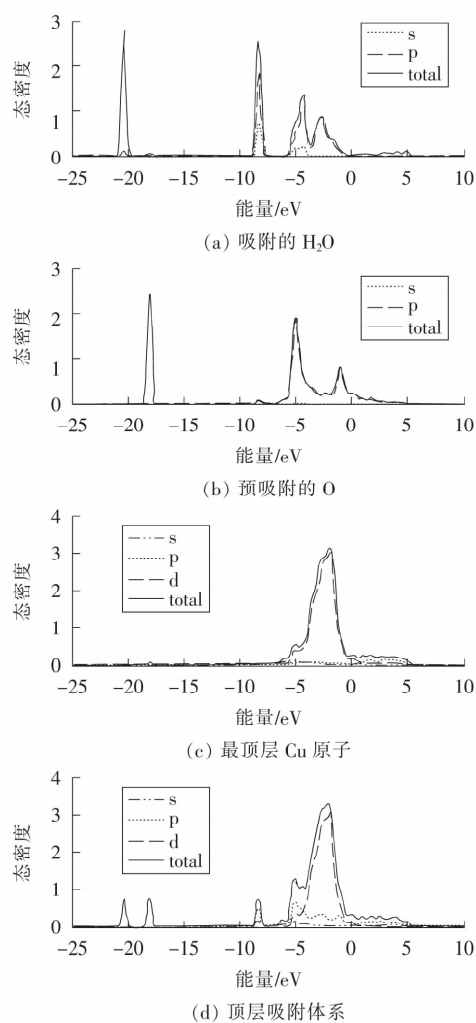


图 6 H₂O 在预吸附 O 原子 Cu(111) 面的态密度图

Fig. 6 Density of states for H₂O adsorption on O atom pre-adsorbed Cu(111) surface

2.3 H_2O 在清洁和预吸附O原子的Cu(111)表面的解离

为了进一步理解 H_2O 在 Cu(111) 表面的吸附行为,本研究通过弹性带法(NEB)对 H_2O 在清洁和预吸附 O 原子 Cu(111) 表面的解离过程进行计算,从而找到最低能量路径(MEP)。Abhijit 等人^[15]研究发现, H_2O 在金属表面,如 Cu, Au, Ni 等,发生解离的产物为 H 原子和 OH 基团,因此 H 原子和 OH 基团在 Cu(111) 表面的最稳定吸附位置需要被确定。Gu 等人^[16]研究发现, H 原子和 OH 基团在 Cu(111) 表面的最稳定吸附位置为 fcc 位。由前面的计算结果可知, H_2O 在清洁和预吸附 O 原子的 Cu(111) 表面的吸附并没有发生自发解离,因此需要活化能来实现解离。 H_2O 在清洁和预吸附 O 原子的 Cu(111) 表面 top 位的稳定吸附构型作为解离反应的反应物, H 原子和 OH 基团分别吸附在 2 个 fcc 位作为 H_2O 解离的生成物。确定解离结构后,采用完全线性同步过渡/二次同步过渡(complete LST/QST)方法来计算解离反应所需的活化能。

图 7 给出了 H_2O 在清洁和预吸附 O 原子的 Cu(111) 表面解离的能垒和结构演化。

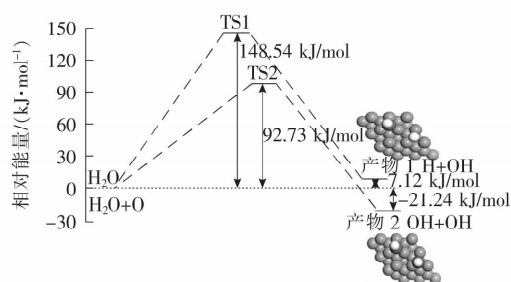


图 7 H_2O 在清洁和预吸附 O 原子的 Cu(111) 表面的解离路径

Fig. 7 The dissociation pathway for H_2O on clean and O atom pre-adsorbed Cu(111) surfaces

如图 7 所示, H_2O 在清洁 Cu(111) 表面的解离能垒相对较高, 达到了 148.54 kJ/mol; 当 H_2O 在预吸附 O 原子的 Cu(111) 表面发生解离时, 能垒则显著降低到 92.73 kJ/mol, 由此表明了预吸附 O 原子的催化作用, 即降低了 H_2O 在 Cu(111) 表面解离的能垒。此现象的产生, 是因为当 H_2O 吸附在清洁 Cu(111) 表面时, O—H 键长为 0.98 Å; 而当吸附在预吸附 O 原子的 Cu(111) 表

面时, 靠近预吸附 O 原子一侧的 O—H 键键长增长到 0.99 Å。这是因为 O 原子为电负性原子, 从而吸引 H 原子的电子, 使 O—H 键稳定性下降, O—H 键键长增加, 更易断裂, 因此 H_2O 在 Cu(111) 表面解离的能垒降低了。

3 结论

作者采用基于密度泛函理论的第一性原理, 对 H_2O 在 Cu(111) 表面的吸附行为进行了系统的研究, 得到如下结论。

1) H_2O 在清洁和预吸附 O 原子的 Cu(111) 表面的最稳定吸附位置都为 top 位。由稳定吸附构型可知, O 原子、H 原子和 OH 基团在 Cu(111) 表面的最稳定吸附位置都为 fcc 位。

2) H_2O 在预吸附 O 原子 Cu(111) 表面的态密度与表面 Cu 原子态密度的相互作用明显强于清洁 Cu(111) 表面, 并且主要是 O 2p 态和 Cu 3d 态的杂化作用。

3) 在清洁 Cu(111) 表面上, H_2O 解离的能垒为 148.54 kJ/mol, 加入预吸附 O 原子后能垒明显降低到 92.73 kJ/mol。对比 H_2O 在清洁和预吸附 O 原子的 Cu(111) 表面的吸附, 预吸附氧原子活化了 O—H 键, 使其稳定性下降, 从而促进了 H_2O 在 Cu(111) 表面的解离。

〔参考文献〕

- [1] Lu L, Han X, Li J, et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2013(226): 272-288.
- [2] 闫金定. 锂离子电池发展现状及其前景分析[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2767-2775.
YAN Jin-ding. Current status and development analysis of lithiumion batteries[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2767-2775.
- [3] Wang Z, Hu Y, Chen L. Some studies on electrolytes for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1-2): 51-57.
- [4] Toprakci O, Toprakci H A, Ji L, et al. Carbon nanotube-loaded electrospun LiFePO_4 /carbon composite nanofibers as stable and binder-free cathodes for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Acs Applied Ma-

- terials and Interfaces, 2015, 4(3): 1273-1280.
- [5] Sun H, Liu Y, Yu Y, et al. Mesoporous Co₃O₄, nanosheets-3D graphene networks hybrid materials for high-performance lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 118(2): 1-9.
- [6] Peng Zhao, Wenbo Yue, Zexuan Xu, et al. Graphene-based Pt/SnO₂ nanocomposite with superior electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017(704): 51-57.
- [7] Shu J, Shui M, Huang F, et al. Comparative study on surface behaviors of copper current collector in electrolyte for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(8): 3006-3014.
- [8] Myung S T, Sasaki Y, Sakurada S, et al. Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55(1): 288-297.
- [9] Zhao M, Kariuki S, Dewald H D, et al. Electrochemical stability of copper in Lithiumion battery electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(8): 2874-2879.
- [10] Soon A, Todorova M, Delley B, et al. Oxygen adsorption and stability of surface oxides on Cu(111): a first-principles investigation[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(16): 165424.
- [11] Nadler R, Sanz J F. First-principles molecular dynamics simulations of the H₂O/Cu(111) interface[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18(6): 2433-2442.
- [12] Forster M, Raval R, Hodgson A, et al. c(2×2) water-hydroxyl layer on Cu(110): a wetting layer stabilized by Bjerrum defects[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(4): 046103.
- [13] Jiang B, Ren X, Xie D, et al. Enhancing dissociative chemisorption of H₂O on Cu(111) via vibrational excitation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2012, 109(26): 10224-10227.
- [14] Straumanis M E, Yu L S. Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu-In α phase[J]. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 1969, 25(6): 676-682.
- [15] Phatak A A, Delgass W N, Ribeiro F H, et al. Density functional theory comparison of water dissociation steps on Cu, Au, Ni, Pd, and Pt[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(17): 7269-7276.
- [16] Gu X K, Li W X. First-principles study on the origin of the different selectivities for methanol steam reforming on Cu(111) and Pd(111)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 21539-21547.

(上接第 79 页)

- [11] 张文喜, 叶家玮. 摆式波浪能发电技术研究[J]. *广东造船*, 2011, 30(1): 20-22.
ZHANG Wen-xi, YE Jia-wei. Research overview on pendulum wave power generation technology[J]. *Guangdong Ship Building*, 2011, 30(1): 20-22.
- [12] 李居跃, 何宏舟. 波浪能采集装置技术研究综述[J]. *海洋开发与管理*, 2013, 30(10): 67-71.
LI Ju-yue, HE Hong-zhou. A review on wave energy collection device technology[J]. *Ocean Development and Management*, 2013, 30(10): 67-71.
- [13] 吴必军, 邓赞高, 游亚戈. 基于波浪能的蓄能稳压独立发电系统仿真[J]. *电力系统自动化*, 2007, 31(5): 50-56.
WU Bi-jun, DENG Zan-gao, YOU Ya-ge. Simulation of pressure-maintaining storage isolated generating system based on wave energy[J]. *Automation of Electric Power Systems*, 2007, 31(5): 50-56.
- [14] 游亚戈, 李伟, 刘伟民, 等. 海洋能发电技术的发展现状与前景[J]. *电力系统自动化*, 2010(14): 1-12.
YOU Ya-ge, LI Wei, LIU Wei-min, et al. Development status and perspective of marine energy conversion systems[J]. *Automation of Electric Power Systems*, 2010(14): 1-12.
- [15] 吴涛, 张跃辉. Simscape 在电路分析教学中的应用[J]. *实验科学与技术*, 2013, 11(4): 313-315.
WU Tao, ZHANG Yue-hui. Application of Simscape in circuit analysis teaching[J]. *Experiment Science and Technology*, 2013, 11(4): 313-315.
- [16] Herbich John. Handbook of coastal engineering[M]. New York: McGraw-Hill, 2000: 117.
- [17] 薛定宇. 控制系统计算机辅助设计: MATLAB 语言与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006: 223-231.
XUE Ding-yu. Computer aided control systems design using MATLAB language[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 223-231.