

金红石型 TiO₂(110)表面与 Ag 相互作用的第一性原理研究

鲍冰¹, 沈月², 张丽仙³, 潘勇⁴, 许彦亭², 郭俊梅², 闻明^{2*}

(1. 贵研金属(上海)有限公司, 上海 200050; 2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用国家重点实验室, 昆明 650106;
3. 云南省第一人民医院, 昆明理工大学附属医院, 昆明 650032; 4. 西南石油大学, 成都 610002)

摘要:采用第一性原理计算 Ag 与金红石型 TiO₂(110)晶面的相互作用。通过计算金红石型 TiO₂(110)面上 2 种键桥对 Ag 原子的吸附能, 发现键桥 Ti 形式与 Ag 原子结合的吸附能低于键桥 O 形式的吸附能; 通过进一步的电荷布居、单位键长以及电子结构的计算, 发现键桥 Ti 形式的 Ti-Ag 之间的结合能大于键桥 O 形式的 Ti-Ag 之间的结合能, 这说明 Ag 原子更容易与金红石型 TiO₂(110)面上的键桥 Ti 上的 Ti 原子发生反应生成相应的化合物。

关键词: 计算材料学; 第一性原理; Ag; 金红石型 TiO₂; 键桥; 电子结构

中图分类号: O469; TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)02-0011-05

A First Principle Study of the Interaction of Ag and Rutile (110) Surface

BAO Bing¹, SHEN Yue², ZHANG Li-xian³, PAN Yong⁴, XU Yan-ting², GUO Jun-mei², WEN Ming^{2*}

(1. Sino-Platinum Metals (Shanghai) Co. Ltd., Shanghai 200050, China; 2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;
3. The First People's Hospital of Yunnan Province, The Affiliated Hospital of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650032, China; 4. Southwest Petroleum University, Chengdu 610002, China;)

Abstract: The first-principle method was used to study the interaction of Ag and rutile TiO₂ (110) surface. The adsorption of Ag on two types of bridges, O bridge or Ti bridge of rutile (110), was calculated respectively. It was found that the adsorption energy of Ag on Ti bridge was lower than that of O bridge. Further calculations on population, bond lengths and electronic structure showed that the bonding energy between Ti and Ag was larger on Ti bridge than that of O bridge, suggesting Ag atom was easier to form corresponding compounds with Ti atom on Ti bridge of rutile (110).

Key words: computational materials science; first-principle; Ag; rutile TiO₂; bridge; electronic structure

钛材料因其低密度、高比强度、优异的抗腐蚀性、无磁性、加工性好等特点, 广泛用于航空航天、航海、医疗、交通等领域^[1-2]。但是, 钛材料耐磨性差、易擦伤及粘附限制了其推广应用。材料的磨损、疲劳和腐蚀等失效大多开始于表面, 表面结构状态对材料的使用寿命具有重要的影响。为了延长材料使用寿命和满足特殊环境的使用要求, 通过提高材料表面性能从而提高材料整体性能成为关键。对钛材料进行表面改性以增强其耐磨性, 同时保持良好

的耐腐蚀性成为该领域一个研究热点^[3]。Au、Ag 在碳化物、氮化物、氧化物、金属合金中均具有良好的润滑性能^[4]。Lince 等^[5]采用共溅射技术制备出纳米 Au 粒子/MoS₂ 涂层, 涂层在低接触压力下具有低电阻、低摩擦系数等特点适合作为集电环、开关元件。Cui 等^[6]发现添加了一定量 Ag 的青铜在摩擦实验后, 磨损表面形成了一层 Ag 润滑膜, 明显降低了青铜的摩擦系数, 从而提高了其在海水环境下的抗磨损性能。Hou 等^[7]研究结果表明, 添加微量

收稿日期: 2019-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(51564025、51004055); 云南省基金重点项目(2017FA029)

第一作者: 鲍冰, 男, 助理工程师, 研究方向: 贵金属新材料。E-mail: baobing@ipm.com.cn

*通讯作者: 闻明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属溅射靶材及表面科学。E-mail: wen@ipm.com.cn

的 Ag 可有效提高 Ti 的抗腐蚀性。因此,设想可以在钛材料的表面制备出一层 Ag/TiO₂ 复合层,通过使具有较高耐磨性的 TiO₂ 和具有良好塑性的 Ag 相结合,获得高强高润滑的耐磨表面,从而提高钛材料的耐磨性。

常见的 TiO₂ 有板钛矿、锐钛矿型和金红石型,曹红红等^[8]计算了掺 Sn 的锐钛矿 TiO₂ 的电子结构,结果表明,掺杂后 Sn-O 键比原来纯锐钛矿的 Ti-O 键强。金红石作为 TiO₂ 的稳定相受到了人们的广泛关注,但是 Ag 与金红石型 TiO₂ 的第一原理计算相对很少。针对 Ag/金红石型 TiO₂ 复合涂层是否会发生相互作用,本文采用第一性原理进行计算,以研究其微观相互作用机理。

1 计算方法

考虑到计算周期和目前实验中遇到的最常见的金红石型 TiO₂ 晶面,本文采用金红石型 TiO₂ 的最强峰(110)面进行了计算。金红石型 TiO₂(110)面上存在 2 种键桥形式: Ti 键桥和 O 键桥。考虑到这 2 种键桥吸附 Ag 原子的理论计算,本文采用基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)平面波赝势方法,所有的计算都是在 CASTEP 模块中完成的。在 Kohn-Sham 能量泛函形式中,电子之间的交换关联能是以电子密度的形式表达的。交换关联势选取的是局域密度泛函势(LDA),通过 CA-PZ 函数进行交换相关势的修正,对金红石型 TiO₂(110)面吸附 Ag 原子的结构模型进行几何优化,动能截至能取为 360 eV, K 点取 6×6×4,结构优化采用的是基于 Pulay 的密度混合方案,SCF 误差为 2.0×10⁻⁶ eV,其它参数一律选中等精度。通过计算晶格常数、结合能、电子布居、单位键长以及电子结构等参数,从理论上研究了 Ag/TiO₂ 复合材料中的 Ag 与 TiO₂(110)面的相互作用。

2 结果与讨论

2.1 两种键桥上 Ag 原子的基本参数

2.1.1 吸附能

由于金红石型 TiO₂(110)面上存在 Ti 键桥和 O 键桥 2 种键桥形式,自然 Ag 在不同的键桥形式下其吸附能也是不一样的,吸附能的差异必然会导致 Ag 在不同的吸附位置其稳定性不同。首先通过吸附能来判断金红石型 TiO₂(110)面上吸附 Ag 原子的稳定性,吸附能的计算公式为:

$$E_{\text{ad}}=E_{\text{total}}-(E_{\text{TiO}_2(110)}+E_{\text{Ag}}^{\text{atom}}) \quad (1)$$

其中, E_{total} 为金红石型 TiO₂(110)面上吸附 Ag 原子的总晶胞能, $E_{\text{TiO}_2(110)}$ 为金红石型 TiO₂(110)面的晶胞能,而 $E_{\text{Ag}}^{\text{atom}}$ 为单个 Ag 原子的基态能。

表 1 为金红石型 TiO₂(110)面上 2 种键桥形式的吸附能。从表 1 中可以看出,键桥 O 吸附 Ag 原子的吸附能为 -2.78 eV,键桥 Ti 位置吸附 Ag 原子的吸附能为 -2.81 eV。由此可见,键桥 Ti 吸附 Ag 原子的吸附能要小于键桥 O 的吸附能,也就是说当金红石型 TiO₂(110)面上吸附 Ag 原子时,更容易以键桥 Ti 的方式与 Ag 原子结合。

表 1 Ag 在金红石型 TiO₂(110)不同键桥方式的吸附能

Tab.1 The adsorption energy of Ag on rutile (110) with different bridge types

键桥类型	能量/eV
O 键桥	-2.78
Ti 键桥	-2.81

2.1.2 电子占据数、电荷布居和单位键长

表 2~表 4 分别为金红石型 TiO₂(110)、键桥 O 吸附 Ag 原子、键桥 Ti 吸附 Ag 原子模型各原子轨道上的电子占据数。

表 2 纯金红石型 TiO₂(110)上各原子轨道上的电子占据数

Tab.2 Electron occupancy in each atomic orbital of pure rutile(110)

元素	轨道	s	p	d	总	电荷/e
O	1	1.84	4.80	0.00	6.64	-0.64
O	2	1.84	4.82	0.00	6.66	-0.66
O	3	1.84	4.82	0.00	6.66	-0.66
O	4	1.84	4.82	0.00	6.66	-0.66
O	5	1.86	4.88	0.00	6.74	-0.74
O	6	1.84	4.84	0.00	6.68	-0.68
O	7	1.86	4.88	0.00	6.74	0.74
O	8	1.86	4.88	0.00	6.74	-0.74
O	9	1.84	4.84	0.00	6.68	-0.68
O	10	1.86	4.88	0.00	6.74	-0.74
Ti	1	2.26	6.29	2.30	10.84	1.16
Ti	2	2.26	6.29	2.22	10.77	1.23
Ti	3	2.26	6.28	2.30	10.84	1.16
Ti	4	2.23	6.30	2.34	10.87	1.13
Ti	5	2.25	6.35	2.29	10.88	1.12
Ti	6	2.23	6.30	2.35	10.87	1.13

表 3 键桥 O 上各原子轨道上的电子占据数

Tab.3 Electron occupancy in each atomic orbital of O bridge

元素	轨道	s	p	d	总	电荷/e
O	1	1.84	4.79	0.00	6.63	-0.63
O	2	1.85	4.78	0.00	6.63	-0.63
O	3	1.84	4.80	0.00	6.64	-0.64
O	4	1.84	4.80	0.00	6.64	-0.64
O	5	1.85	4.84	0.00	6.69	-0.69
O	6	1.84	4.83	0.00	6.68	-0.68
O	7	1.86	4.88	0.00	6.74	-0.74
O	8	1.85	4.85	0.00	6.70	-0.70
O	9	1.84	4.83	0.00	6.67	-0.67
O	10	1.86	4.88	0.00	6.74	-0.74
Ti	1	2.24	6.18	2.22	10.63	1.37
Ti	2	2.26	6.30	2.19	10.74	1.26
Ti	3	2.27	6.28	2.30	10.84	1.16
Ti	4	2.32	6.59	2.35	11.26	0.74
Ti	5	2.25	6.33	2.26	10.85	1.15
Ti	6	2.24	6.29	2.32	10.84	1.16
Ag	1	1.00	0.20	9.86	11.07	-0.06

表 4 键桥 Ti 上各原子轨道上的电子占据数

Tab.4 Electron occupancy in each atomic orbital of Ti bridge

元素	轨道	s	p	d	总	电荷/e
O	1	1.84	4.79	0.00	6.63	-0.63
O	2	1.85	4.78	0.00	6.63	-0.63
O	3	1.84	4.80	0.00	6.64	-0.64
O	4	1.84	4.80	0.00	6.64	-0.64
O	5	1.85	4.84	0.00	6.69	-0.69
O	6	1.84	4.83	0.00	6.67	-0.67
O	7	1.86	4.88	0.00	6.74	-0.74
O	8	1.85	4.84	0.00	6.69	-0.69
O	9	1.84	4.83	0.00	6.67	-0.67
O	10	1.86	4.88	0.00	6.74	-0.74
Ti	1	2.24	6.18	2.22	10.63	1.37
Ti	2	2.26	6.30	2.19	10.74	1.26
Ti	3	2.27	6.28	2.30	10.84	1.16
Ti	4	2.32	6.59	2.35	11.26	0.74
Ti	5	2.25	6.33	2.27	10.85	1.15
Ti	6	2.23	6.29	2.32	10.84	1.16
Ag	1	1.00	0.20	9.86	11.06	-0.08

从表 2~表 4 可以看出, 虽然各原子轨道电荷布居发生了变化, 主要是 O 原子得到电子, 而 Ti 原子失去电子, 当金红石型 TiO₂(110)面吸附 Ag 原子

时, Ag 原子也是得到电子。从整体而言, 外层轨道电荷总数基本是保持不变, 这遵守了电子守恒准则, 但可以看出各原子外层轨道上得失电子数是不一样的, 表明外层轨道上电子发生了 spd 杂化。值得注意的是, 无论是键桥 O 形式还是键桥 Ti 形式的吸附, 在吸附过程中 Ag 原子均是得到了电子。这也意味着当金红石型 TiO₂(110)吸附 Ag 原子时, 将是 Ti-Ag 之间的电子转换。

表 5~表 7 为金红石型 TiO₂(110)、键桥 O 吸附 Ag 原子以及键桥 Ti 吸附 Ag 原子模型的电荷布居和单位键长。

表 5 纯金红石型 TiO₂(110)的电荷布居和单位键长

Tab.5 Bond lengths and population of pure rutile (110)

键	电荷布居	键长/nm
O4-Ti3	0.60	0.1804
O2-Ti6	0.86	0.1867
O9-Ti5	0.37	0.1877
O2-Ti2	0.26	0.2013

表 6 键桥 O 形式的电荷布居和单位键长

Tab.6 Bond lengths and population of O bridge

键	电荷布居	键长/nm
O4-Ti3	0.56	0.1812
O2-Ti6	0.95	0.1829
O9-Ti5	0.38	0.1911
O2-Ti2	0.14	0.2274
Ti4-Ag	0.54	0.2653

表 7 键桥 Ti 形式的电荷布居和单位键长

Table 7 Bond lengths and population of Ti bridge

键	电荷布居	键长/nm
O4-Ti3	0.56	0.1806
O2-Ti6	0.95	0.1826
O9-Ti5	0.37	0.1912
O2-Ti2	0.14	0.2275
Ti4-Ag	0.54	0.2638

从表 5~表 7 可以看出, 纯 TiO₂(110)面的 Ti-O 之间的电荷布居在 0.86~0.26 之间, 而 Ti-O 之间的单位键长则为 0.1804~0.2013 nm 之间。当吸附 Ag 原子时, 键桥 O 原子的 Ti-Ag 之间的电荷布居为 0.54, 单位键长为 0.2653 nm, 而键桥 Ti 原子的 Ti-Ag 之间的电荷布居为 0.54, 单位键长为 0.2638 nm。2 种键桥形式的电荷布居一致, 但是键桥 Ti 原子的

Ti-Ag 之间的单位键长则略小于键桥 O 原子的单位键长, 从理论上而言, 键长越短则原子之间的结合能力就越强, 从上面 2 种键桥形式的 Ti-Ag 之间的单位键长来看, 键桥 Ti 更容易吸附 Ag 原子, 这与键桥 Ti 吸附 Ag 原子的分析是一致的。

2.2 两种键桥上吸附 Ag 原子的电子结构计算

为深入理解金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 面上吸附 Ag 原子的吸附性质, 进一步从电子结构层次上分析它的吸附形式。原子之间相互作用的电子转移主要发生在各原子的价电子上, 这几种元素的价电子分别为 O $2s^2 2p^2$ 、Ti $3p^6 3d^2 4s^2$ 和 Ag $4p^6 4d^{10} 5s^1$ 。图 1 分别为金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 、键桥 Ti 形式吸附 Ag 和键桥 O 形式吸附 Ag 的总态密度分布图。图 2 为金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 各原子的分波态密度图, 图 3 分别为键桥 Ti 形式吸附 Ag 和键桥 O 形式吸附 Ag 的各原子的分波态密度图, 图中横坐标零点处为 Fermi 能级。

从图 1~图 3 中可以看出, 金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 的态密度分布图主要是由 O 的 2p 电子轨道上的电子和 Ti 的 3d 电子轨道上的电子贡献, 当金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 吸附 Ag 原子时, 则有 Ag 原子的 4d 电子轨道上的电子和部分的 5s 轨道上的电子参与贡献。对比图 2 和图 3, 发现在费米面附近键桥 O 形式的 Ag 原子的主峰峰值为 8.50 eV, 而键桥 Ti 形式的 Ag 原子的主峰峰值为 8.40 eV, 这说明键桥 Ti 形式的 Ag 原子失去的电子将多于键桥 O 性质的 Ag 原子电子, 这说明键桥 Ti 形式的 Ti-Ag 之间将反应更为剧烈, 即当金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 面吸附 Ag 原子时, Ag 原子更容易与金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 面上 Ti 原子发生反应。

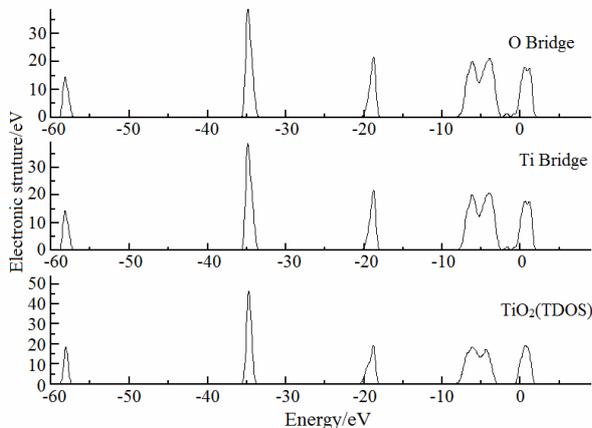


图 1 金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 、键桥 O 和键桥 Ti 模型吸附 Ag 的总态密度分布图

Fig.1 The total electronic density of states (DOS) of rutile $\text{TiO}_2(110)$; the adsorption of Ag on O bridge, and Ag on Ti bridge

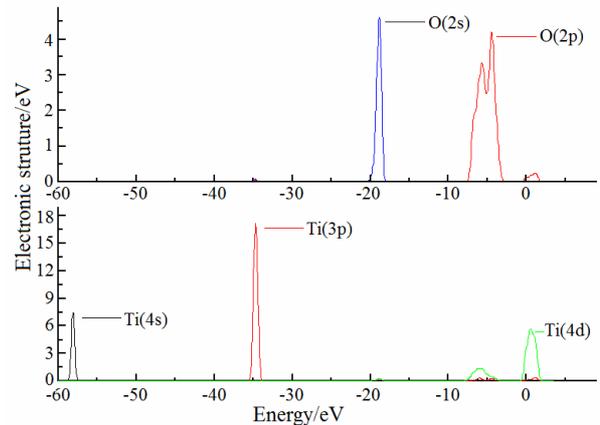
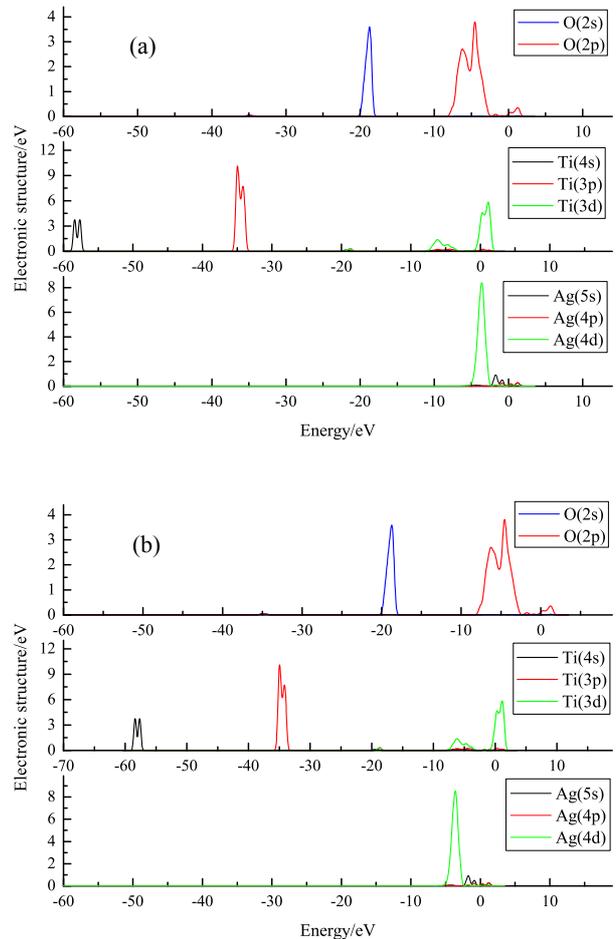


图 2 金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 中各原子的分波态密度图

Fig.2 The partial density of state (PDOS) of rutile $\text{TiO}_2(110)$



(a) O 键桥(O bridge); (b) Ti 键桥(Ti bridge)

图 3 不同键桥吸附 Ag 原子模型各原子的分波态密度图

Fig.3 The partial density of state (PDOS) of the adsorption of Ag on two types of bridges

3 结论

- 1) 对于金红石型 TiO₂(110)面，键桥 Ti 形式与 Ag 原子结合的吸附能低于键桥 O 形式的吸附能。
- 2) 电荷布居、单位键长以及电子结构的计算结果表明键桥 Ti 形式的 Ti-Ag 之间的结合能力高于键桥 O 形式的 Ti-Ag 之间的结合能力。
- 3) Ag 原子更容易与金红石型 TiO₂(110)面上的键桥 Ti 上的 Ti 原子发生反应。

参考文献：

[1] 张蕊, 王鲁宁, 赵飞, 等. 贵金属在船用钛及钛合金表面改性中的应用[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 74-80.
ZHANG R, WANG L N, ZHAO F, et al. Application of precious metals in the surface modification of marine titanium and titanium alloys [J]. Precious metals, 2017, 38(4): 74-80.

[2] 王鲁宁, 阐明, 张蕊, 等. 含金耐磨耐蚀涂层的制备及性能研究进展[J]. 贵金属, 2019, 40(1): 75-81.
WANG L N, WEN M, ZHANG R, et al. Preparation and properties research progress of wear and corrosion resistance coatings containing gold[J]. Precious metals,

2019, 40(1): 75-81.

[3] WEN M, WEN C, HODGSON P, et al. Thermal oxidation behaviour of bulk titanium with nanocrystalline surface layer[J]. Corrosion science, 2012, 59: 352-359.

[4] MULLIGAN C P, BLANCHET T A, GALL D. CrN-Ag nanocomposite coatings: High-temperature tribological response[J]. Wear, 2010, 269(1/2):125-131.

[5] LINCE J R, KIM H I, ADAMS P M, et al. Nanostructural, electrical, and tribological properties of composite Au-MoS₂ coatings[J]. Thin solid films, 2009, 517(18): 5516-5522.

[6] CUI G J, BI Q L, YANG J, et al. The bronze-silver self-lubricating composite under sea water condition[J]. Tribology international, 2013, 60: 83-92.

[7] HOU L G, LI L, ZHENG Y F. Fabrication and characterization of porous sintered Ti-Ag compacts for biomedical application purpose[J]. Journal of materials science and technology, 2013, 29(4): 330-338.

[8] 曹红红, 陈强, 王天民. 掺 Sn 锐钛矿相 TiO₂ 的第一原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 219-222.
CAO H H, CHEN Q, WANG T M. First principle calculations of the Sn doped anatase TiO₂[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(2): 219-222.

【上接第 10 页】

[3] WILKINSON R. Safeguarding thermocouple performance[J]. Platinum metals review, 2004, 48(2): 88.

[4] WILKINSON R. Thermocouple-open circuit faults[J]. Platinum metals review, 2005, 49(1): 60.

[5] WILKINSON R. Minimising drift of thermocouple performance[J]. Platinum metals review, 2004, 48(3): 145.

[6] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 257-267.
NING Y T, YANG Z F, WEN F. Platinum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 257-267.

[7] 孙加林, 张康候, 宁远涛, 等. 贵金属及合金材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 97-133.
SUN J L, ZHANG K H, NING Y T, et al. Precious metals and their alloy materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 97-133.

[8] 王志安. 平板显示用玻璃基板中铂/铑缺陷产生的原因分析和对策[J]. 玻璃与搪瓷, 2016, 44(3): 18-20.
WANG Z A. Analysis and solution of platinum group metal defects in glass substrates for panel display[J]. Glass & enamel, 2016, 44(3): 18-20.