高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

水分子在ZrCo(110)表面聚集与解离的理论研究

汤　茹[1,2], 但　琪[1], 叶荣兴[2], 兰越景[2], 王劲川[2], 谌晓洪[1], 宋江锋[2], 周琳森[2]
(1. 西华大学理学院, 成都 610039; 2. 中国工程物理研究院材料研究所, 绵阳 621907)

摘要　储氚材料锆钴合金(ZrCo)与气体中的水分子发生氧化反应, 会导致材料表面的毒化失活, 对聚变堆的安全运行产生极大影响. 本文利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法, 研究了不同水分子团簇在ZrCo(110)表面的吸附-解离行为. 研究发现, 6个水分子形成的水团簇在表面通过氢键作用形成环状的吸附构型, 随着团簇尺寸的增大, 由于表面空间效应, 新增分子的吸附能逐渐减小, 水团簇逐渐演变成复杂的双层水分子吸附构型; 由于水团簇存在氢键作用, 质子能够在不同水分子之间发生快速的转移. 并且水分子容易在ZrCo(110)表面活性位点发生化学键断裂, 其产物OH主要与表面Zr原子存在相互作用, 而产物H吸附在Zr_2Co空位. 因此, 氢键作用在水分子氧化腐蚀ZrCo(110)表面过程中扮演着非常重要的角色.

关键词　水团簇; 锆钴合金; 吸附-解离; 第一性原理计算
中图分类号　O641　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240186

Theoretical Study of the Aggregation and Dissociation of Water Molecules on the ZrCo(110) Surface

TANG Ru[1,2], DAN Qi[1], YE Rongxing[2], LAN Yuejing[2], WANG Jinchuan[2], CHEN Xiaohong[1*], SONG Jiangfeng[2], ZHOU Linsen[2*]
(*1. School of Science, Xihua University, Chengdu* 610039, *China*;
2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, *China*)

Abstract　The oxidation reaction between zirconium cobalt alloy (ZrCo), as a tritium storage material, and gas water molecules usually leads to the poisoning and deactivation of the material surface, which greatly affects the safe operation of fusion reactors. In this article, first-principles calculation methods based on density functional theory (DFT) was employed to study the adsorption and dissociation behavior of various water molecule clusters on the ZrCo(110) surface. The result shows that $6H_2O$ cluster forms a cyclic adsorption configuration on the surface through hydrogen bonding. As the cluster size increases, the adsorption energy of newly added molecule gradually decreases, and water clusters gradually evolve into complex double-layer water molecule adsorption configurations due to surface spatial effects. Moreover, protons can rapidly transfer between different water molecules by the hydrogen bonding in water clusters. On the other hand, water molecules are prone to chemical bond cleavage at the active sites on the ZrCo(110) surface, where the product OH mainly interacts with surface Zr atoms, while the product H adsorbs on Zr_2Co threefold hollow sites. Therefore, hydrogen bonding plays a very important role in the oxidation and corrosion

收稿日期: 2024-04-12. 网络首发日期: 2024-05-22.
联系人简介: 谌晓洪, 男, 博士, 教授, 主要从事原子与分子物理学方面的研究. E-mail: shengxiaohongb@163.com
周琳森, 男, 博士, 副研究员, 主要从事氢材料科学技术理论计算方面的研究. E-mail: zhoulinsen173@aliyun.com
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52371242)和四川省科技厅项目(批准号: 2023YFSY0021, 2023YFQ0107)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52371242) and the Project of Sichuan Provincial Department of Science and Technology, China(Nos.2023YFSY0021, 2023YFQ0107).

behavior of ZrCo(110) surface by water molecules.

Keywords Water cluster; ZrCo alloy; Adsorption and dissociation; First-principles calculation

随着全球能源危机和全球变暖的加剧，需要全球的主体能源从高碳向低碳转变，向绿色、环保、可持续发展. 聚变能是解决人类能源问题的终极途径之一，而氘和氚是聚变反应堆的首选燃料. 其中，氚作为自然界中的微量核素，具有放射性、价格昂贵且不易保存(氚的半衰期为12.32年)等特点[1]. 聚变的氚工艺涵盖大规模的氘氚燃料的快速贮存与供给、氚的低压回收、包容系统除氚以及涉氚氢同位素气体的净化与分离等涉氚工艺过程. 因此，整个反应堆系统需要大规模应用储氚材料[2]. 在各种储存材料中，贫铀以其自身良好的可逆性、较高的平衡压力等特性，被应用于储存与运输系统(SDS)中[3]. 然而，贫铀具有自燃性、放射性强等缺点[4~6]，在应用中存在巨大的安全隐患，迫切需要寻找另一种更优异的储存材料以替换贫铀. 之后，陆续对比了ZrCo[7]，ZrNi[8]和Zr_2Fe[9]等合金材料的储氢同位素性能，发现ZrCo合金拥有室温下吸氢平衡压低、贮氢量高、无放射性和固氦能力强等优质特性[10]，成为了目前最具前途的储氢同位素材料.

正是由于ZrCo合金的独特性质，近年来备受关注，对其开展的理论研究与探讨日渐增多. Zhang等[11]研究了氧在ZrCo(110)表面的吸附特性，并讨论了氧在其表面占据活性位点对氢吸附行为的影响，结果表明，O占据ZrCo(110)表面的活性位点后，H_2的解离势垒增加了26%以上，H_2吸附和解离的概率显著降低. Bi等[12]对ZrCo合金在H_2与CO_2的混合气体中的抗毒化行为进行了研究，结果表明，微量的二氧化碳也会强烈恶化ZrCo的加氢动力学. 最近，我们[13]对CO在ZrCo表面的吸附行为及其毒化效应进行了理论研究，发现CO在ZrCo(110)表面存在着垂直和倾斜的两种化学吸附构型.

水作为自然界中最基本且占据主导地位的一种化合物，在诸多物理化学反应中起着关键作用，如多相催化、电化学、金属腐蚀、材料科学和制氢等. 长期以来，许多理论研究已经致力于水与金属表面的相互作用[14, 15]. Reinelt等[16]研究了杂质气体在铍表面的吸附与扩散，发现H_2O易污染铍表面，干扰了其对氢同位素的储存与运输. Bo等[17]基于哈伯校正的密度泛函理论(DFT+U)计算研究了水在UN(001)表面的微观吸附行为、水解离以及氢气形成机理，结果表明，在室温下，水分子易与UN表面发生反应，导致材料的溶解和腐蚀. 另一方面，还有很多关于水分子与金属表面的理论研究，如在Ni(111)[18]，Fe(100)[19]，Cu(110)[20]等表面.

在核聚变氘氚燃料循环系统中，工艺气中的水分子不可避免地会与储氢同位素材料ZrCo合金发生相互作用，这一过程引发了材料的氧化腐蚀效应和毒化失活，进而显著降低了氘氚燃料贮存与供给系统的性能及聚变堆的安全稳定运行. 因此，这种现象极大阻碍了ZrCo合金作为氢同位素储存材料的实际应用. 基于此，亟需开展对水分子与ZrCo合金之间相互作用机制的深入研究. 2017年，Chattaraj等[21]运用第一性原理方法表明ZrCo合金最稳定的表面为(110)晶面，并分析了氢在ZrCo合金表面的吸附、解离和扩散过程.

鉴于此，本文以ZrCo(110)面为基底探索了水分子与ZrCo(110)表面的相互作用机制，研究了水单体及水团簇的吸附状态、稳定结构；还探索了不同覆盖度情况下水分子的解离过程.

1 计算方法

所有计算模拟采用基于密度泛函理论(Density functional theory，DFT)的VASP程序[22, 23]. 使用广义梯度近似(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换-关联泛函[24]来求解Kohn-Sham方程，采用投影缀加平面波(PAW)方法[25]描述粒子与电子的相互关联势，在处理价电子的波函数时用平面波基组展开. 计算得到的体积ZrCo的晶格常数为0.3181 nm，与实验测量值0.3196 nm一致[26]. 基于优化后的ZrCo晶胞，选择最稳定的(110)表面，构建具有(3×2)-6层模型，顶部三层弛豫，下面三层固定，并添加一个垂直于表面的1.5 nm的真空层，以防止构型之间的周期相互作用[27]. 平面波截断能设置为500 eV，采用Monkhorst-Pack的方法生成3×3×1的K点网格对布里渊区进行积分，以确保计算效率[28]. 在所有的结构优化过程中，能量收敛标准为1×10^{-5} eV，每个原子力的收敛判据为0.3 eV/nm. 并使用

LOBSTER程序[29]计算相关晶体轨道重叠分布(COHP).

将每一个水分子的吸附能(E_{ads}, eV)定义为

$$E_{ads} = E_{H_2O/ZrCo} - E_{ZrCo} - E_{H_2O} \quad (1)$$

式中：$E_{H_2O/ZrCo}$(eV)为水分子在ZrCo(110)表面计算出的总能量；E_{ZrCo}(eV)为裸金属表面的能量；E_{H_2O}(eV)为自由水分子的能量. 当E_{ads}为负值时，该吸附过程放热；当E_{ads}为正值时，该吸附过程吸热. E_{ads}越负，则表示该物种的吸附能越大，在ZrCo合金表面的吸附作用越强. 以此来判定水分子在ZrCo(110)表面吸附的稳定性.

同样，OH在ZrCo(110)表面的吸附能($E_{ads,OH}$, eV)可表示为

$$E_{ads,OH} = E_{OH/ZrCo} - E_{ZrCo} - E_{OH} \quad (2)$$

O/H原子的吸附能($E_{ads,O/H}$, eV)计算如下：

$$E_{ads,O/H} = E_{A/ZrCo} - E_{ZrCo} - \frac{1}{2}E_{A_2} \quad (3)$$

式中：A=O, H.

采用爬坡弹性带(CI-NEB)[30]方法搜寻水团簇在ZrCo表面解离的最小能量路径和反应过渡态，活化势垒(E_a, eV)和反应能(E_r, eV)定义如下：

$$E_a = E_{TS} - E_{IS} \quad (4)$$

$$E_r = E_{FS} - E_{IS} \quad (5)$$

式中：E_{IS}(eV)，E_{TS}(eV)和E_{FS}(eV)分别为相应的初始状态(IS)、过渡状态(TS)和最终状态(FS)的能量.

为了进一步分析水团簇之间的相互作用，将n个水分子的分步氢键能($E_{H\text{-}bond}$, eV)定义如下：

$$E_{H\text{-}bond} = E_{(H_2O)_n/ZrCo} - E_{ZrCo} - [E_{(H_2O)_n} + E_{(H_2O)_{n-1}} + E_{(H_2O)_{n-2}} + \cdots + E_{H_2O}] \quad (6)$$

式中：$E_{(H_2O)_n/ZrCo}$(eV)为吸附了n个水分子与ZrCo体系的总能量；$E_{(H_2O)_n}$(eV)为第n个水分子的能量. 第n个水分子与ZrCo表面的相互作用能(E_n, eV)定义如下：

$$E_n = E_{ads,(H_2O)_n} - E_{ads,(H_2O)_{n-1}} \quad (7)$$

式中：$E_{ads,(H_2O)_n}$(eV)为n个水分子的吸附能；$E_{ads,(H_2O)_{n-1}}$(eV)为(n−1)个水分子的吸附能.

2 结果与讨论

2.1 水分子的吸附

2.1.1 单个水分子的吸附 图1为ZrCo(110)表面的俯视图，ZrCo(110)表面上存在7处不同的吸附位点. 分别为Zr-Zr桥位(B1)、Co-Co桥位(B2)、Zr-Co桥位(B3)、Zr顶点位(T1)、Co顶点位(T2)、Zr_2Co空心位(H1)和$ZrCo_2$空心位(H2).

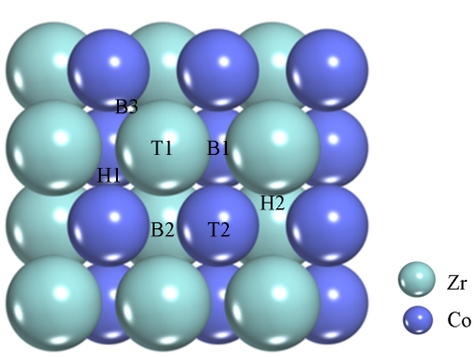


Fig. 1 Adsorption sites on the ZrCo(110) surface

相比于单一元素构成的结构体系，水分子在ZrCo合金这类双元结构体系上的吸附行为展现出了更高的复杂性. 主要是因为在ZrCo合金体系中，Zr原子呈现出较低的电负性，倾向于释放电子，而Co原子则表现出较高的电负性，易于得到电子，导致ZrCo合金表面表现出特殊的电子特性[13].

经理论计算发现，水分子在ZrCo(110)表面的稳定吸附构型如图2所示，最稳定的吸附位点是T1位点，其通过O原子与表面的Zr原子形成O—Zr键相互作用，其中，两个H靠近Co[图2(A)]. 水分子几乎与表面保持平行，∠H—O—H为103°，吸附能量为−0.79 eV，强于在Ni(111)[18]，Fe(110)[31]和Al(111)[32]等过渡金属表面的吸附. 另一个稳定吸附的位点是T2位点，吸附能为−0.21 eV，水分子的H原子与表面Co原子形成了相互作用[图2(B)]. 该结构由于与表面保持相对远的的距离，因此其吸附

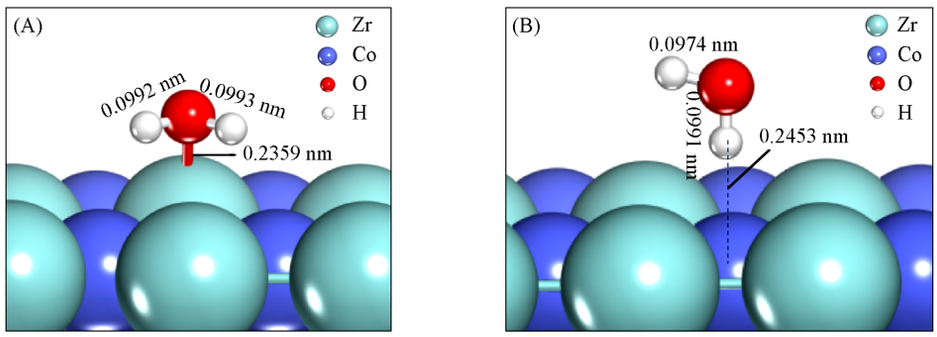


Fig. 2　Stable adsorption configurations of H_2O on the ZrCo(110) surface

(A) The adsorption on the T1 site; (B) the adsorption on T2.

能较低.

2.1.2　水团簇的吸附　随着水覆盖度的不断增加，水团簇的吸附作用呈现出逐渐增强的趋势. 与此同时，水团簇在吸附过程中的构型也会相应发生变化.

Saykally 等[33,34]对水团簇结构进行了研究，认为随着水分子个数的增加，水团簇结构将从零维转变到三维，并排成环状. 研究结果表明，与独立的水分子不同，由于水团簇之间存在氢键的作用，以至于水团簇的吸附构型更倾向于成环排布. 由图 3 可以看到，当 $0<n\leqslant5$（n 为水分子数）时，水分子倾向于吸附在 T1 位点；当 $n=6$ 时，水团簇呈六边环状结构；当 $6<n\leqslant8$ 时，水分子优先吸附于六边环状以外的 T2 位点；当 $8<n\leqslant10$ 时，水分子优先吸附于六边环状以外的 T1 位点；当 $n\geqslant11$ 时，水分子开始倾向于吸附在

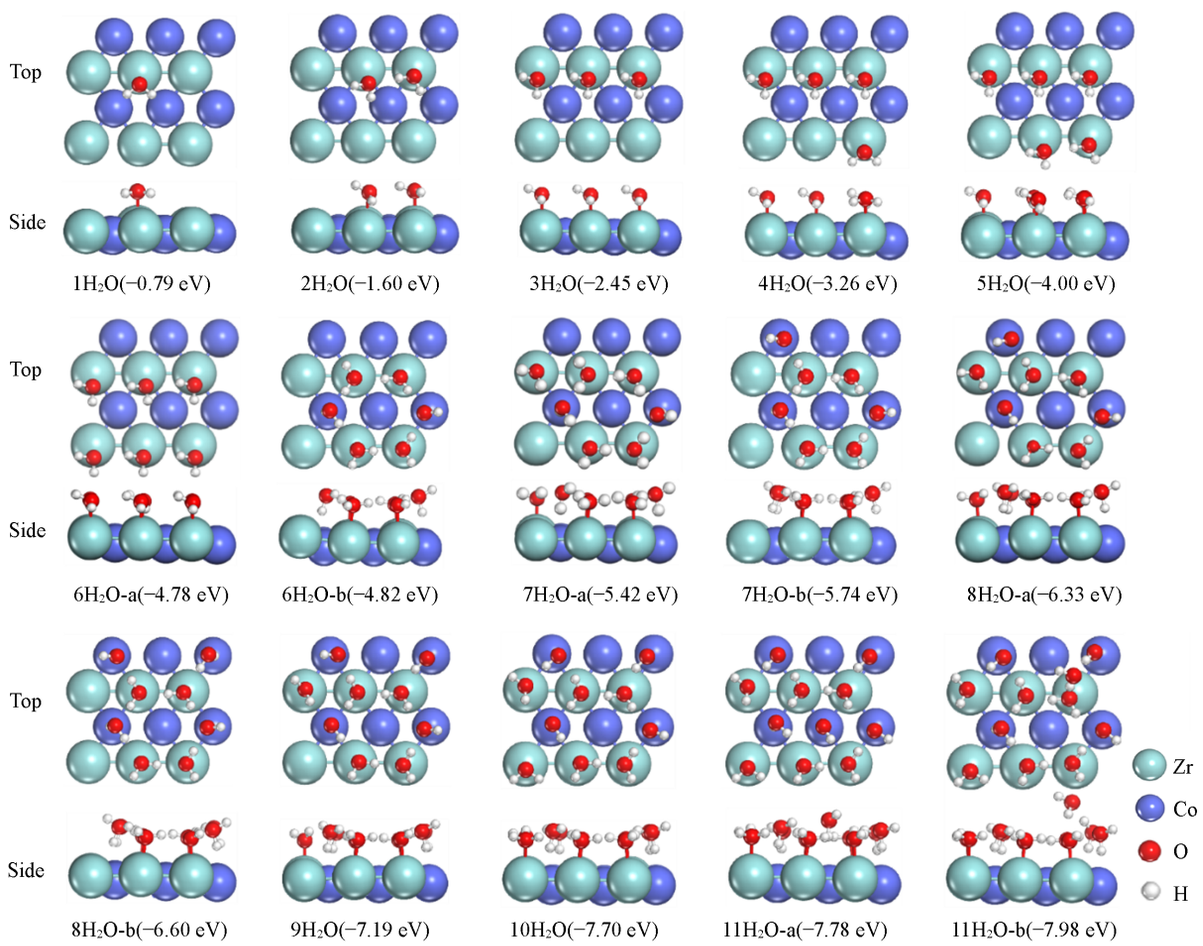


Fig. 3　Most stable structures and the adsorption energies of water clusters on the ZrCo(110) surface

The figure only shows the surface metal atoms and adsorbed molecules.

第二层.

表1列出了水团簇在ZrCo(110)表面的各种吸附参数. 对于水二聚体，d型水分子比a型水分子吸附得更靠近表面(d型水分子为氢键供体，a型水分子为氢键受体)，两个水分子吸附高度相差0.008 nm. 这与在Fe(110)表面(吸附高度相差0.1 nm)[31]、Al(111)表面(吸附高度相差0.06 nm)[32]的水二聚体有很大差别，是因为ZrCo(110)中相邻两个Zr原子的距离较远. 水二聚体的Zr—O平均键长为0.240 nm，氢键键长为0.199 nm，氢键强度为−0.06 eV，氢键能弱的原因是水分子间的相互作用受距离影响，氢键键长较长导致了氢键能弱.

Table 1　Adsorption parameters of water clusters on the ZrCo(110) surface

n	E_{ads}/eV	$d_{O—Zr}$/nm	∠H—O—H/(°)	$d_{O—H}$/nm	$d_{H—Co}$/nm	d_{H-bond}/nm
2	−1.60	0.240	105	0.100	——	0.199
3	−2.45	0.242	105	0.099	——	0.234
4	−3.26	0.240	104	0.100	——	0.232
5	−4.00	0.242	105	0.099	——	0.218
6	−4.82	0.239	106	0.100	0.233	0.185
7	−5.74	0.238	106	0.100	0.232	0.181
8	−6.60	0.238	106	0.100	0.236	0.191
9	−7.19	0.239	109	0.099	0.231	0.187
10	−7.70	0.244	106	0.099	0.230	0.187
11	−7.98	0.244	106	0.098	0.230	0.177

研究表明，Al(111)的氢键键长为0.178 nm(E_{H-bond}=−0.27 eV)，Al(100)的氢键键长为0.162 nm(E_{H-bond}=−0.35 eV)，Al(110)的氢键键长为0.184 nm(E_{H-bond}=−0.08 eV)[32]. 当水分子逐一增加时，水团簇在ZrCo(110)表面的结构发生相应变化，氢键能也随之变化，可以看出，氢键个数增加，氢键能大小呈线性增大. 在水团簇中，一个水分子可与邻近的水分子形成两个H键. 当水分子的个数小于6时，水分子倾向于在T1位点吸附形成链状结构，这是由于水分子在T2位点的吸附弱(E_{ads}=−0.21 eV)，这不利于形成环状结构. 当水分子的个数≥6时，更倾向于形成一个封闭的六边环形，以形成更多的氢键. 这时，水分子不全是平行于合金表面，吸附在T2位点的水分子垂直向下，其中一个H原子朝下靠近Co原子.

为了定量地描述H键对水吸附的影响，将吸附在ZrCo(110)表面的水分子分为I型和II型(I型为水分子通过O—Zr键直接吸附在表面，II型为水分子通过H—Co和H—O相互作用而被吸附). 因此，在ZrCo(110)表面的水团簇吸附总能可分为I型水分子的吸附能、II型水分子的吸附能、相邻I型水分子间的H键能和相邻I-II型水分子间的H键能4部分. 水团簇的总吸附能(E_{ad}，eV)定义如下：

$$E_{ad}=E_1\sum_{k=1}^{n}\left(1-\frac{d_k-d_1}{d_1}\right)+E_2\sum_{m=1}^{N-n}\left(1-\frac{l_m-l_1}{l_1}\right)+E_{H—O}\sum_{t=1}^{s}\left(1-\frac{r_t-r_1}{r_1}\right)+E'_{H—O}\sum_{i=1}^{p}\left(1-\frac{r_i-r_2}{r_2}\right) \quad (8)$$

式中：N为水分子的总个数；n为I型水分子的个数；d_1(nm)为一个孤立的I型水分子的O—Zr键键长；d_k(nm)为表面上第k个I型水的O—Zr键键长；r_1(nm)为只有两个相邻的I型水分子吸附时的氢键键长；r_t(nm)为任意的两个相邻I型水分子之间的第t个氢键键长；r_i(nm)为任意的两个相邻I-II型水分子之间的第i个氢键键长；l_m(nm)为表面上第m个II型水的H—Co间的距离；l_1(nm)为一个孤立的II型水的H—Co间的距离；E_1(eV)为一个孤立I型水分子的吸附能；$E_{H—O}$(eV)为两个相邻的I型水分子之间的氢键强度；$E'_{H—O}$(eV)为两个相邻的I-II型水分子之间的氢键强度；E_2(eV)是一个孤立II型水分子的吸附能.

在本文中，E_1=−0.79 eV，$E_{H—O}$=−0.02 eV，$E'_{H—O}$=−0.42 eV，E_2=−0.21 eV，d_1=0.236 nm，l_1=0.245 nm，r_1=0.199 nm，r_2=0.158 nm.

表2列出了通过DFT方法与式(8)算得的水团簇的总吸附能. 可见，水团簇的吸附强度主要由I型水分子的吸附能贡献，水团簇结构成多边封闭环状结构后，I-II型水分子之间的氢键强度逐渐增大再减小，I-I型水分子之间的氢键强度逐渐减小.

Table 2　Comparison of $n$$H_2O$ adsorption energies on the ZrCo(110) surface obtained by Eq.(8) and DFT

n	E_{DFT}/eV	E_n/eV	E_{ad}/eV	Error(%)	E_{H-bond}/eV	Type Ⅰ H_2O(%)	Type Ⅱ H_2O(%)	Ⅰ-Ⅰ H-bond(%)	Ⅰ-Ⅱ H-bond(%)
3	−2.45	−0.85	−2.34	4.70	−0.03	98.72	0	1.28	0
4	−3.26	−0.81	−3.12	4.49	−0.03	99.04	0	0.96	0
5	−4.00	−0.74	−3.89	2.83	−0.05	98.71	0	1.29	0
6	−4.82	−0.82	−5.03	−4.17	−1.47	62.03	8.75	0.80	28.43
7	−5.74	−0.92	−6.04	−4.97	−2.24	55.58	11.68	0.71	36.42
8	−6.60	−0.86	−6.95	−5.04	−2.94	45.18	12.52	0.58	41.73
9	−7.19	−0.59	−7.32	−1.78	−2.53	53.28	12.16	0.55	34.02
10	−7.70	−0.51	−8.05	−4.35	−2.55	56.89	11.43	0.62	31.06

2.2　水分子的解离

为了研究和讨论H_2O在ZrCo(110)表面的解离过程，计算了H_2O的吸附构型，同时也研究了H，O和OH在ZrCo(110)表面不同位点的吸附，计算结果列于表3. H_2O能稳定吸附于T1和T2位点，在T1位点上是通过O—Zr键连接平行于合金表面吸附，而在T2位点上是通过H与Co相互作用垂直吸附于表面. 在T1位点上的吸附明显更稳定，吸附能为−0.79 eV，吸附距离为0.223 nm，距离表面更近，表明吸附作用更强，与吸附能计算结果相符. OH在T1，H1和B1位点稳定吸附，吸附能分别为−4.54，−4.97和−4.99 eV，由于在T1位点的吸附距离较大，吸附能较弱，在H1和B1位点的吸附能相差非常小，说明OH在ZrCo(110)表面的H1和B1位点的吸附概率基本相同.

Table 3　Parameters of OH, O, H adsorption on the ZrCo(110) surface*

Species	Site	E_{ads}/eV	$d_{X-surface}$/nm	$d_{O—H}$/nm	Species	Site	E_{ads}/eV	$d_{X-surface}$/nm	$d_{O—H}$/nm
OH	T1	−4.54	0.194	0.097	O	B1	−4.73	0.122	—
	H1	−4.97	0.121	0.097		B2	−4.14	0.090	—
	B1	−4.99	0.152	0.098	H	H1	−0.72	0.100	—
O	T1	−3.04	0.180	—		B1	−0.39	0.130	—
	H1	−5.09	0.095	—		B2	−0.50	0.063	—

* X: OH, O, H.

图4给出了OH，O，H在ZrCo(110)表面的最稳定吸附构型. OH在B1位点的吸附能最低，与ZrCo表面相距为0.152 nm，OH呈45°倾斜. 同理，O原子和H原子的最稳定吸附位点在H1处，最低吸附能分别为−5.09和−0.72 eV，分别距表面0.095和0.100 nm.

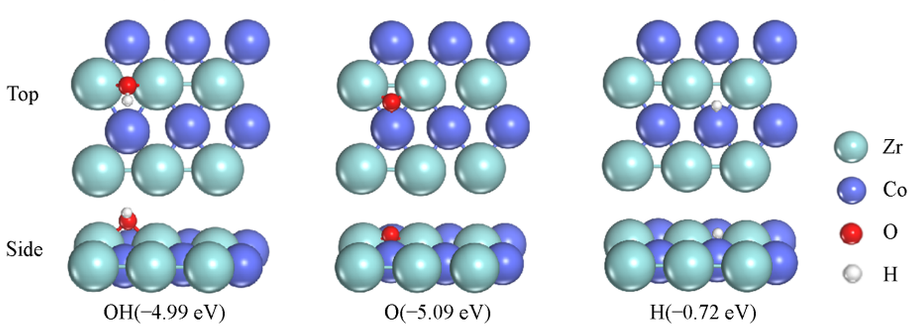


Fig. 4　Most stable adsorption configurations of OH, O and H on the ZrCo(110) surface

2.2.1　单个水分子的解离　单个水分子的解离为H_2O→OH+H. 其解离路径与能量变化如图5所示，稳定吸附在T1位点的水分子，解离为一个H原子和一个OH，H原子在H1位点，OH位于B1位点，需克服的能垒为E_a=0.23 eV，此过程放热1.71 eV(E_r=−1.71 eV). 对于产物OH的解离为OH→O+H，即OH解离为一个H原子和一个O原子，H和O原子均位于H1位点，解离能垒为E_a=0.39 eV，放热0.75 eV(E_r=−0.75 eV). OH在ZrCo(110)表面的解离能垒要高于H_2O的解离能垒，是由于水分子中的H比OH中的H距合金表面的Co更近，H与Co之间的相互作用促进了水分子的解离过程.

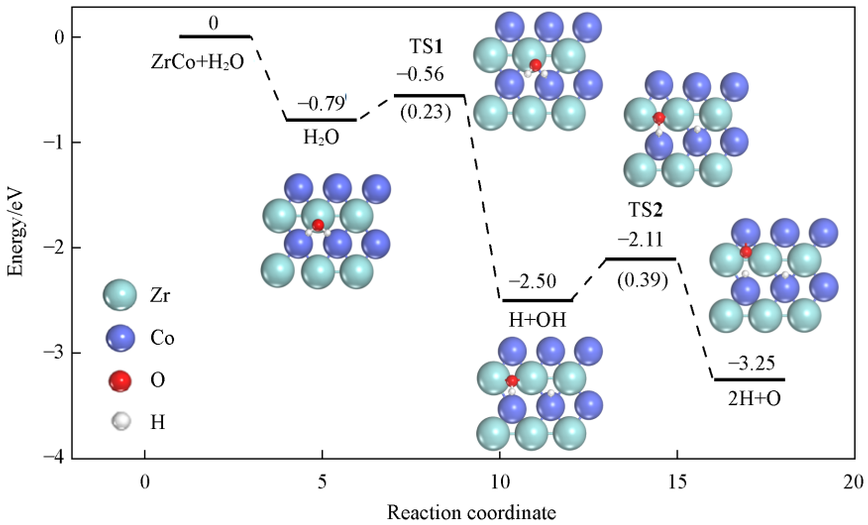


Fig. 5　Dissociation pathway of H_2O monomer on the ZrCo(110) surface

Insets show the initial, transitional, and final states during the corresponding dissociation process.

2.2.2　不同水团簇的解离　为了了解水在较高覆盖范围下解离的动力学性质，在上述研究的基础上估计了2个、3个水分子以及高覆盖环状结构水团簇解离的能量分布和路径．所有探索水分离的初始反应物都使用在ZrCo(110)表面的最稳定吸附结构来进行计算．这种处理方式可以提供不同水覆盖对其吸附解离行为影响的直接信息．值得注意的是，实际情况通常要复杂得多．

对于两个水分子的解离，以E_{ads}=−1.60 eV的最稳定吸附结构作为初始态，逐渐增加吸附水分子的数量，选取每个覆盖度下吸附能最低的构型，其解离路径和总势能分布如图6所示．在解离过程中($2H_2O \longrightarrow H_2O+OH+H$)，OH稳定吸附于B1位点，H原子稳定吸附于H1位点，正因为H—H的排斥作用，使另一个H_2O分子倾斜吸附在**T1**位点上，此过程需克服0.11 eV的解离能垒，低于单个水分子解离能垒(E_a=0.23 eV)，这是因为两个水分子之间形成的氢键作用削弱了水分子自身的O—H作用．在解离中($H_2O+OH+H \longrightarrow 2H+2OH$)，此过程需克服0.18 eV的能量，明显低于单个水分子的解离能垒(E_a=0.39 eV)，主要是因为倾斜的水分子更接近表面，H与Co之间的相互作用更强，促进了解离．在解离($H_2O+OH+H \longrightarrow H_2O+2H+O$)反应中，由于OH周围没有其它吸附物的影响，解离能垒(E_a=0.38 eV)与单个OH解离能垒大小一致．

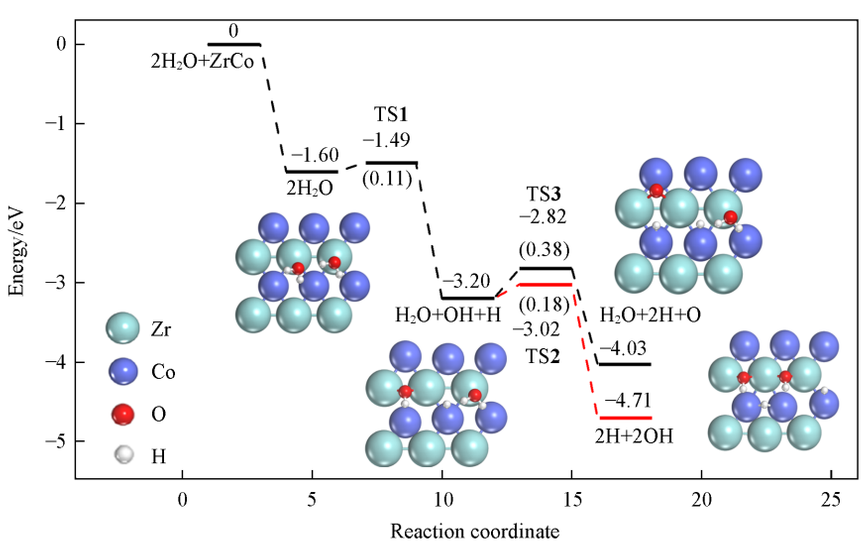


Fig. 6　Dissociation pathways of H_2O dimer on the ZrCo(110) surface

Insets show the initial, transitional, and final states during the corresponding dissociation process.

由图7可见，随着水覆盖度的增加，水分子解离的能垒大小呈先减小再增大再减小的趋势. 解离路径中的初态(IS)、过渡态(TS)和末态(FS)能垒的详情见图8. 对于三聚体(链状结构)的解离，能垒(E_a)为0.26 eV，比单体水解离高，这是由于在三聚体中每一个水分子既是氢键的供体又是氢键的受体，以此达到了稳定状态，O—H的断裂需要破坏这种平衡状态从而所需克服的能垒相对较大. 对于环状结构的水团簇($n\geqslant6$)，T2位点上出现可稳定吸附的水分子，由于主要是通过H与Co之间的相互作用进行吸附，水分子更靠近ZrCo表面，O—H键

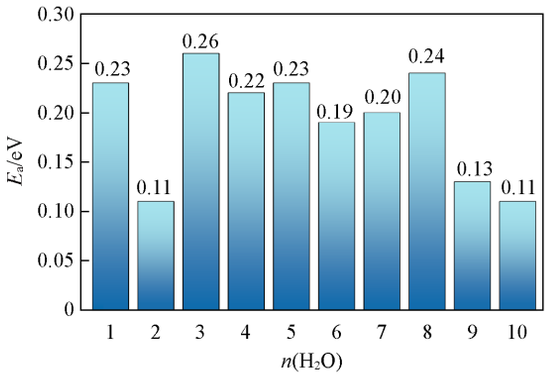


Fig. 7 **H_2O dissociation energy barriers(E_a) on the ZrCo(110) surface**

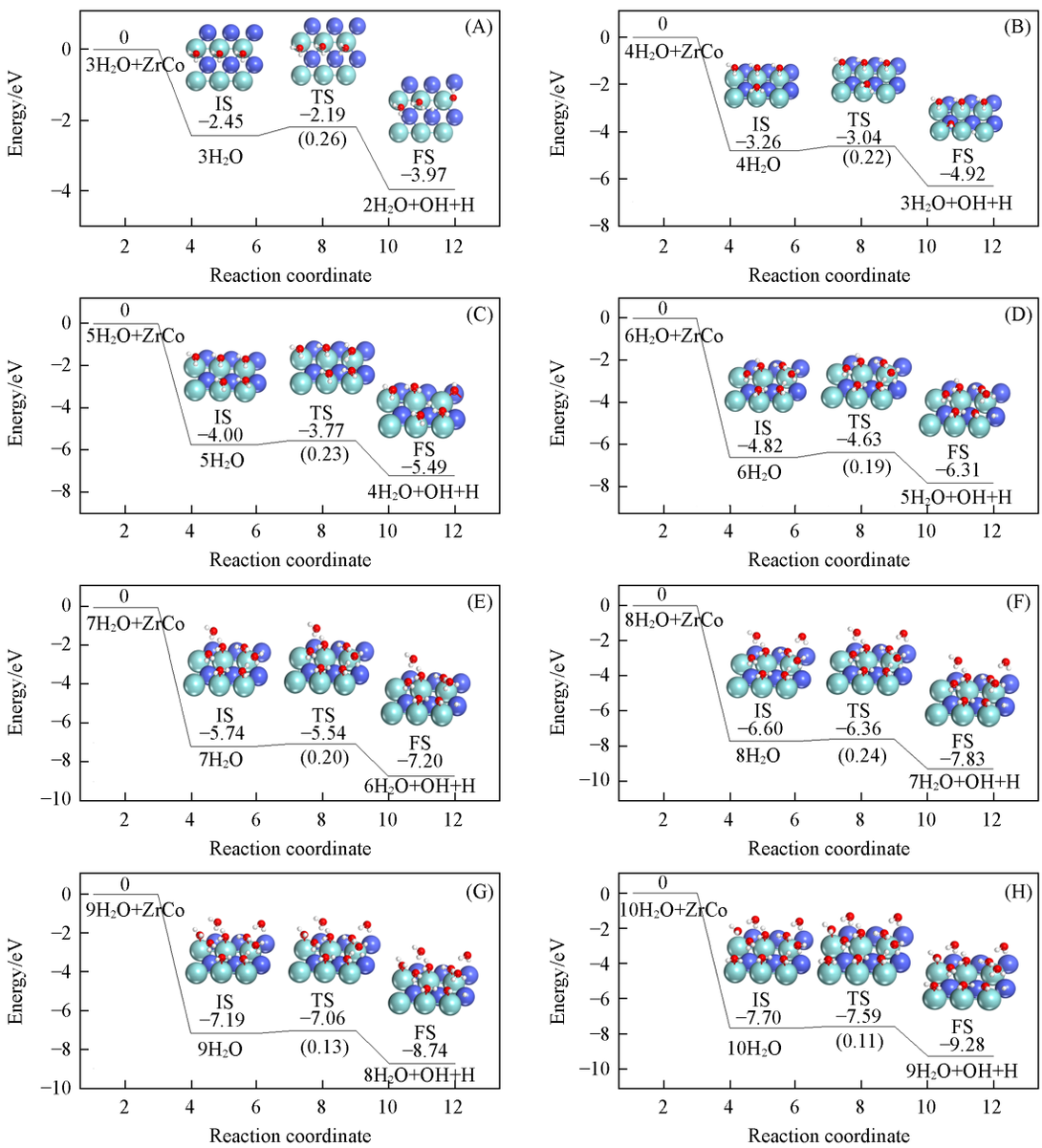


Fig. 8 **Dissociation pathways of water clusters of $3H_2O$(A), $4H_2O$(B), $5H_2O$(C), $6H_2O$(D), $7H_2O$(E), $8H_2O$(F), $9H_2O$(G) and $10H_2O$(H) on the ZrCo(110) surface**

Insets show the initial, transitional, and final states during the corresponding dissociation process.

更长，所以解离能垒相对较小，更易发生断裂．当n=8时，表面所吸附的水团簇均呈六边环状结构，吸附能最低，结构最稳定，解离所需克服的能垒为0.24 eV(大于单体水解离)．

从上述结果可见，在较高的覆盖度下，水的解离较为复杂．总的来说，对于最稳定的吸附构型，在较高覆盖度条件下，水分子解离为OH和H的能垒，相对于最低覆盖度(一个水分子)而言，呈现出减小的趋势．然而，对于链状稳态的水团簇吸附，由于其中的水分子既作为氢键的供体又作为受体，这种情况在一定程度上抑制了水解离．因此，氢键作用和H与Co的相互作用都对水解离的动力学性质起着重要作用．

2.3 电子结构与电荷分析

对H_2O/ZrCo(110)表面的电子性质进行了研究，通过计算分波态密度、晶体轨道重叠分布与电荷密度差来表征吸附后的电荷再分布情况．图9给出了单个水分子在ZrCo(110)表面解离(IS，TS，FS)的分波态密度(PDOS)，其中，费米能级E_F=0 eV．在IS中，主要是Zr与Co相互作用，H与O相互作用[图9(A)]．O 2p轨道与Zr 4d在[−6.5，−4.8 eV]范围内杂化程度较强．随着O—H2键的断裂，H2 1s轨道与O 2p轨道在[−9.3，−8.8 eV]范围内杂化强度变弱，而H2 1s轨道与Co1 3d轨道在[−7.0，−6.0 eV]范围内杂化强度变强[图9(B)]，说明H2与O的相互作用逐渐变小，与Co1的相互作用逐渐变大．解离完成后，在FS中，O 2p轨道由3个峰融合为2个峰，O 2p轨道与H1 1s轨道在[−8.9，−8.0 eV]范围内杂化程度增强[图9(C)]，形成的OH稳定吸附于B1位点，H2原子稳定吸附于H1位点．

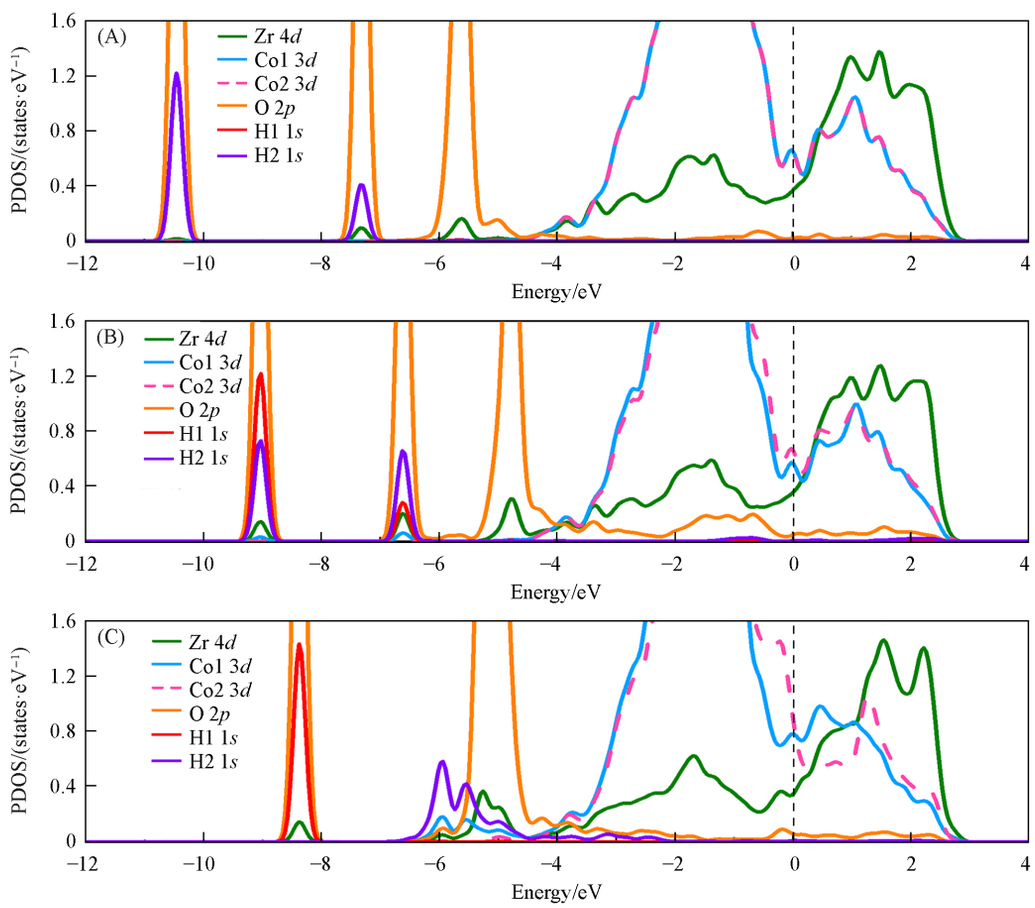


Fig. 9 Partial density of states(PDOS) of states IS(A), TS(B) and FS(C) for dissociation of H_2O monomer molecule on the ZrCo(110) surface

Fermi level is represented by the black dashed line at 0 eV.

同时，结合晶体轨道重叠分布(COHP)分析了水分子在ZrCo(110)表面解离过程(IS，TS，FS)中Zr—O，O—H1，O—H2，Co1—H2，Co2—H1原子间的键合强度变化[图10(A)~(C)]，可见，在水分子

解离为OH和H的过程中，Zr—O键的晶体轨道重叠分布积分(ICOHP)绝对值随键合强度的增大而增大．O与H1形成的OH吸附于B1位点，所以O—H1键ICOHP的绝对值增大，表明O—H1间的键合强度增强．由图10(C)可见，在FS中，O—H2键断裂，H2稳定吸附于H1位点．此时O—H2和Co1—H2的ICOHP值分别为−0.01和−0.38 eV，说明在水分子解离后，O与H2间的相互作用明显减弱，Co1与H2间的相互作用明显增强．COHP和ICOHP计算进一步验证了电子结构和电荷分布的分析结果．

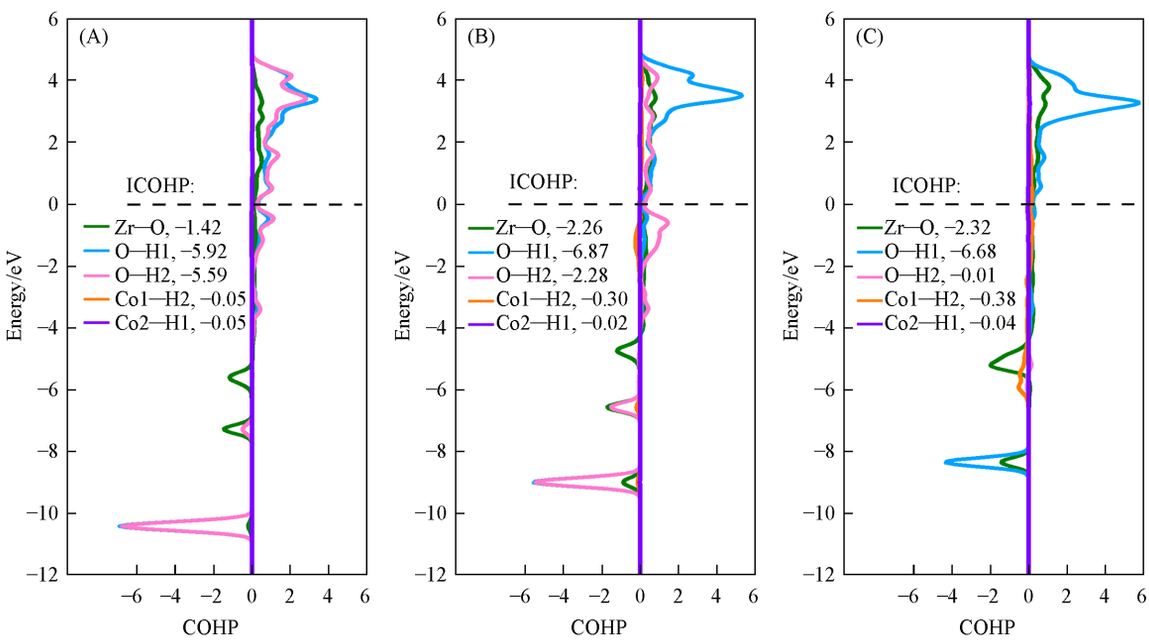


Fig. 10　COHP analysis of states IS(A), TS(B) and FS(C) of Zr—O(green), O—H1(blue), O—H2(pink), Co1—H2(orange), Co2—H1(purple) bonds corresponding to the dissociation of H_2O monomer molecule on the ZrCo(110) surface

Fermi level is represented by the black dashed line at 0 eV.

电荷密度差($\Delta\rho$, e/bohr^3)定义如下：

$$\Delta\rho = \rho_{(H_2O)_n/ZrCo} - \rho_{ZrCo} - \rho_{(H_2O)_n} \tag{9}$$

式中：$\rho_{(H_2O)_n/ZrCo}$(e/bohr^3)为体系的总电荷密度；ρ_{ZrCo}(e/bohr^3)为干净表面的电荷密度；$\rho_{(H_2O)_n}$(e/bohr^3)为吸附水分子的电荷密度．在计算ρ_{ZrCo}和$\rho_{(H_2O)_n}$时，ZrCo和水分子保持在与系统体系中完全相同的位置．

由图11(A)可见，水分子在T1上吸附，从Zr原子到O原子、H原子到Co原子存在明显的电荷转移；由图11(B)可见，水分子在T2上通过H原子与Co原子的相互作用吸附，从H原子到O原子、H原子到Co原子存在明显的电荷转移．然而，在T1上吸附的电子云所波及的范围更广，说明吸附强度更强，也佐证了在T1上的吸附最稳定．对于二聚体的吸附，H与Co的相互作用主要局限于较低的水分子，而较高的水分子受到表面Co的影响较弱[图11(C)]．结果表明，水分子靠近表面的距离影响了电荷密度的再分布．

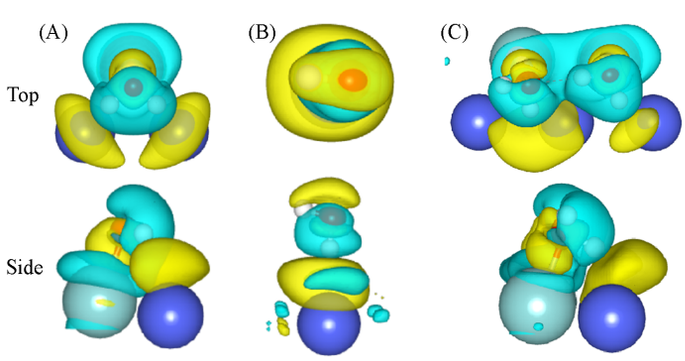


Fig. 11　Charge density difference between a water monomer on T1(A), a water monomer on T2(B), and dimers adsorbed(C) on the ZrCo(110) surface

Yellow represents an increase in electron density, while green represents a decrease in electron density. The iso-surface of charge density is 0.0025 e/bohr^3.

3 结　论

利用第一性原理方法探讨了水分子在ZrCo(110)表面的吸附行为及其解离过程. 结果表明, H_2O优先吸附于T1位点、OH优先吸附于B1位点、O原子与H原子优先吸附于H1位点. 水分子在ZrCo(110)表面上的吸附具有规律性, 水分子吸附形态随其数量n的变化而变化. 当$0<n\leqslant5$时, 优先吸附于T1位点; 当$6\leqslant n\leqslant8$时, 转化为六边环状结构; 当$8<n\leqslant10$时, 则优先吸附于T2位点; 当$n\geqslant11$时, 倾向于形成第二层吸水层. 水分子在ZrCo(110)表面上的解离具有复杂性, 随着覆盖度的增加, 由于有氢键的形成, 水解离所需克服的能垒先减小再增大再减小, 在高覆盖度下, 氢键可促进水的解离. 研究结果为探索碳氢化合物、碳氧化合物和氮氧化合物等杂质气体对ZrCo表面的毒化机制提供了理论基础, 加深了对实验现象的认识, 并为高性能ZrCo基合金的设计开发提供了参考.

参　考　文　献

[1] Grosse A. V., Johnston W. M., Wolfgang R. L., Libby W. F., *Science*, **1951**, *113*(2923), 1—2
[2] Rethinasabapathy M., Ghoreishian S. M., Hwang S. K., Han Y. K., Roh C., Huh Y. S., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(48), 2301589
[3] Yamamoto T., Supardjo T., Terai T., Ono F., Tanaka S., Yamawaki M., *Fusion Sci. Technol.*, **2017**, *14*(2P2A), 764—768
[4] Zhu Z. B., Ji W. C., Huang H. F., *J. Nucl. Mater.*, **2022**, *560*, 153—506
[5] Seungwoo P., Do-Hee A., Kwang-Rak K., Hsinru C., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2002**, *8*(1), 12—16
[6] Kou H. Q., Huang Z. Y., Luo W. H., Sang G., Meng D. Q., Luo D. L., Zhang G. H., Chen H., Zhou Y., Hu C. W., *Appl. Energy*, **2015**, *145*, 27—35
[7] Liang Z. Q., Xiao X. Z., Qi J. C., Kou H. Q., Chen L. X., *J. Alloys Compd.*, **2023**, *932*, 167552
[8] Westlake D. G., *J. Less-Common Met.*, **1980**, *75*(2), 177—185
[9] Maynard K. J., Kherani N. P., Shmayda W. T., *Fusion Sci. Technol.*, **2017**, *28*(3P2), 1546—1551
[10] Hayashi T., Suzuki T., Yamada M., Shu W., Yamanishi T., *Fusion Eng. Des.*, **2008**, *83*(10—12), 1429—1432
[11] Zhang B. J., Ye X. Q., Luo W. H., Sang G., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, *48*(51), 19605—19618
[12] Bi J. P., Zhou P. P., Xiao X. Z., Liang Z. Q., Qi J. C., Zhang Y. J., Kou H. Q., Tang T., Chen L. X., *J. Alloys Compd.*, **2023**, *954*, 170220
[13] Lan Y. J., Tang R., Ye R. X., Su M. A., Lei Q. H., Li F., Tian X. F., Song J. F., Zhou L. S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*(12), 9617—9627
[14] Henderson M. A., *Surf. Sci. Rep.*, **2002**, *46*(1), 1—308
[15] Xu L. S., Ma Y. S., Zhang Y. L., Chen B. H., Wu Z. F., Jiang Z. Q., Huang W. X., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(40), 17023—17029
[16] Reinelt M., Linsmeier C., *J. Nucl. Mater.*, **2009**, *390*(11), 568—571
[17] Bo T., Lan J. H., Zhang Y. J., Zhao Y. L., He C. H., Chai Z. F., Shi W. Q., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*(19), 13255—13266
[18] Das N. K., Shoji T., *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, *258*(1), 442—447
[19] Freitas R. R. Q., Rivelino R., de Brito Mota F., de Castilho C. M. C., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*(38), 20306—20314
[20] Wang S., Cao Y., Rikvold P. A., *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*(20), 205410
[21] Chattaraj D., Kumar N., Ghosh P., Majumder C., Dash S., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *422*, 394—405
[22] Kresse G., Furthmüller J., *Comp. Mater. Sci.*, **1996**, *6*, 15—50
[23] Kresse G., Hafner J., *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, 558
[24] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865—3868
[25] Kresse G., Joubert D., *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*(3), 1758—1775
[26] Harris I. R., Hussain D., Barraclough K. G., *Scr Metall.*, **1970**, *4*(4), 305—307
[27] Wang Q. Q., Kong X. G., Han H. L., Sang G., Zhang G. H., Gao T., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *483*, 383—390
[28] Monkhorst H. J., Pack J. D., *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*, 5188
[29] Nelson R., Ertural C., George J., Deringer V. L., Hautier G., Dronskowski R., *J. Comput. Chem.*, **2020**, *41*(21), 1931—1940
[30] Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*(22), 9901—9904
[31] Liu S. L., Tian X. X., Wang T., Wen X. D., Li Y. W., Wang J. G., Jiao H. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*(14), 8811—8821
[32] Hai P. Q., Wu C., Ding X. D., Li Y. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(18), 13041—13048
[33] Liu K., Cruzan J. D., Saykally R. J., *Science*, **1996**, *271*, 929—933
[34] Gregory J. K., Glary D. C., Liu K., Brown M. G., Saykally R. J., *Science*, **1997**, *275*, 814—817

(Ed.: Y, K, S)