

文章编号:1674-9669(2024)02-0158-09 DOI:10.13264/j.cnki.yjskx.2024.02.002

引文格式:王浦璠,邓道繁,陈果,等.基于第一性原理的 $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 界面稳定性研究[J].有色金属科学与工程,2024,15(2):158-166.

## 基于第一性原理的 $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 界面稳定性研究

王浦璠, 邓道繁, 陈果, 张慧宁, 廖春发\*

(江西理工大学材料冶金化学学部,江西 赣州 341000)

**摘要:**稀贵金属催化剂催化甲烷分解效果显著但成本较高,为此,探寻低成本催化剂是实现其工业化推广的重要课题。铁基催化剂具有耐高温、价格低、性能好等优点,目前针对铁基催化剂的表面机理研究较少,催化剂界面组成及结构稳定性仍没有统一的观点。本研究基于密度泛函理论(DFT),利用第一性原理计算表面能、态密度、差分电荷密度,研究 $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 界面稳定性,并探讨不同端面的催化剂形成机制。结果表明: $\text{O}$ 端界面的吸附能和电荷浓度大于 $\text{Al}1$ 和 $\text{Al}2$ 端界面, $\text{O}$ 原子周围电荷聚集明显; $\text{Al}1$ 和 $\text{Al}2$ 端界面的 $\text{Fe}$ 和 $\text{Al}$ 之间形成微弱金属键,而 $\text{O}$ 端界面的 $\text{Fe}$ 和 $\text{Al}$ 之间形成共价键、金属键和离子键, $\text{O}$ 端共价键强度高于 $\text{Al}1$ 和 $\text{Al}2$ 端界面。因此, $\text{O}$ 端 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比于其他端面结合更加紧密,同时表现出更理想的催化效果,上述研究结果为制备 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂及研究其界面的形成机制提供理论基础。

**关键词:**密度泛函理论;表面能;金属催化剂;态密度;差分电荷密度

**中图分类号:**TG113.12    **文献标志码:**A

## Stability of $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ interface based on first principles

WANG Pufan, DENG Daofan, CHEN Guo, ZHANG Huining, LIAO Chunfa\*

(Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

**Abstract:** Rare and precious metal catalysts have remarkable effects on methane decomposition, but the cost is high, so that it is an important task to explore low-cost catalysts to realize their industrialization and popularization. Iron-based catalysts have the advantages of high-temperature resistance, low price and good performance. At present, there is little research on the surface mechanism of iron-based catalysts, and there is still no unified view of catalyst interface composition and structural stability. In this study, based on density functional theory (DFT), the stability of the  $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  interface was studied by first principles, and the formation mechanism of the catalyst with different end faces was discussed. The results of surface energy, state density and differential charge density analysis showed that the adsorption energy and charge concentration at the  $\text{O}$ -terminal interface were greater than those at the interface of  $\text{Al}1$  and  $\text{Al}2$ , and the charge accumulation around the  $\text{O}$  atom was obvious. Weak metal bonds were formed between  $\text{Fe}$  and  $\text{Al}$  at the interface of  $\text{Al}1$  and  $\text{Al}2$ , while covalent, metallic and ionic bonds were formed between  $\text{Fe}$  and  $\text{Al}$  at the interface of the  $\text{O}$  terminal. The  $\text{O}$  terminal covalent bond strength was also higher than the  $\text{Al}1$  and  $\text{Al}2$  terminal interfaces. Therefore, the  $\text{O}$ -end  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst was more tightly bound than other end faces, and would also show a better catalytic effect. The above research results provide a theoretical basis for

收稿日期:2023-09-28;修回日期:2023-11-23

基金项目:国家自然科学基金地区基金资助项目(52064020)

通信作者:廖春发(1965—),博士,教授,主要从事稀土、钨等稀贵金属冶金方面的研究。E-mail: liaochof@163.com

preparing the interface formation mechanism of Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

**Keywords:** density functional theory; surface energy; metal catalyst; density of states; differential charge density

氢气因其质量热值高、能量密度好、燃烧产物无污染、生产原料易获得等特点已成为一种很有发展前景的新型能源<sup>[1]</sup>。天然气通常是制备氢气的首选原料, 主要成分为甲烷, 然而甲烷是最稳定的碳氢化合物, 在温度低于 1 200 °C 时发生热裂解的可能性较小, 可通过加入合适的催化剂使反应更容易发生。前人针对不同的甲烷分解催化剂开展了大量研究(碳质催化剂, 如活性炭、炭黑, 贵金属催化剂, 沸石催化剂, 金属催化剂<sup>[2]</sup>), 文献[3]研究表明 Ni 基金属催化剂具有优越的催化活性, 被广泛用于催化甲烷分解, 一般采用 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等金属催化剂催化甲烷重整过程, 然而甲烷的裂解需要一个高温环境, 传统的负载催化剂由于碳沉积和烧结而容易失活。Fe 具有较高的抗碳失活性能, Fe 基催化剂相比于 Ni 基催化剂具有更高的熔点, 更适合用于高温反应。

其次, 催化剂结构中铁基元素可以负载在氧化物上增强甲烷催化活性, 并成功地将甲烷分解为碳和氢。Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂来源于酸性氧化铝载体负载铁核心<sup>[4]</sup>, 可提高其催化效率和稳定性, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面强度和韧性直接影响催化应用体系的性能和可靠性, 催化效率远高于传统的负载催化剂。

近年来, 铁基催化剂的催化活性逐渐被研究, 但载体选择、铁负载量、预还原条件和反应温度对 Fe 基催化剂结构、稳定性仍没有达成共识。BAYAT 等<sup>[5]</sup>采用浸渍法制备了 Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 研究了铁含量、反应温度和煅烧温度对甲烷热催化分解的结构和催化性能的影响。在低反应温度下, 铁的活性低于镍, 催化活性低; 随着反应温度升高, 甲烷转化率也逐步升高; 在所研究的催化剂中, 50%Ni-10% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出最好的催化性能。此外, JANG 等<sup>[6]</sup>在流化床反应器中使用氧化铝负载铁来催化分解甲烷, 结果表明, 氢产率随温度的增加而增加, 当温度高于 800 °C, 甲烷转化率开始发生明显变化。ZHOU 等<sup>[7]</sup>研究表明在 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上存在的 Fe-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构显著影响甲烷分解效率, 在温度 750 °C 条件下, 甲烷催化活性稳定达到 10 h。IBRAHIM 等<sup>[8]</sup>在固定床反应器中研究了 700 °C 条件下 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化甲烷制氢的反应机理, 讨论了不同质量分数(15%~100%)的铁负载量对产氢率的影响规律, 研究表明, 当 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量为 60% 时, 产氢率达到最大值 77%; 进一步提升铁负载量时, 由于可用活性位点的

表面积减少, 导致铁位点更加聚集, 使得产氢率下降。

综上所述, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面结构是实现催化甲烷裂解的关键指标, 但 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料界面结构很难在电子显微镜下观察到。第一性原理计算被广泛应用于固固界面的研究<sup>[9]</sup>, 为研究 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面性质及后续催化剂结构制备, 本研究基于密度泛函理论, 利用第一性原理和界面几何理论计算金属氧化物体系的能量, 探究界面的原子和电子结构以及界面稳定性和吸附强度, 系统研究了 Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 界面的性质和 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构稳定性。使用不同端面模拟催化剂表面形成过程, 选择 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 表面最外层 O 端, Al1 端和 Al2 端进行测试计算, 选用不同端面的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为基底吸附面心立方 fcc-Fe(111) 晶面, 目的是寻求能量最低点和最稳定结构, 达到最佳催化效果, 并通过计算吸附能、态密度、差分电荷密度研究界面的微观黏合机理。

## 1 计算方法和模型建立

### 1.1 计算方法

本文计算基于密度泛函理论(DFT), 采用分子动力学模拟软件 Materials Studio 中的 CASTEP 模块对 Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 界面进行模拟研究, 利用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) 开发的广义梯度(GGA) 泛函计算交换关联能<sup>[10]</sup>。为了进一步优化 Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 界面结构, 采用 BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon, BFGS) 算法进行几何优化<sup>[11]</sup>, 基于收敛性测试, 截断能设置为 400 eV, 布里渊区积分 k 点设置为 10×10×1。BFGS 收敛参数设置直到自洽场(SCF) 达到以下收敛条件: 每个原子的能量变化为 1.0×10<sup>-5</sup> eV, 最大力减少为 0.05 eV/Å(1 Å=0.1 nm), 最大应力为 0.1 GPa, 原子最大位移为 0.002 Å, 得到优化后的晶体结构。界面系统的构建一般选择 2 种材料中最稳定的表面, 即表面能最低的表面。本文所使用的 Fe(111) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 的表面能在低指数晶面上是最低的<sup>[12]</sup>, 界面两侧的原子层越多, 可以反映的类体积内部特征越好。为了评估界面与分子间的相互作用和电荷转移情况, 对于界面, 在模型的 Z 轴方向上添加 15 Å 真空层, 以消除周期边界条件计算中的相互作用<sup>[13]</sup>, 并在此基础上进行了吸附能、态密度、电荷密度, 差分电荷密度分析。

## 1.2 模型建立

Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体界面微观性质尚不清楚,铁在常温下的晶体结构为体心立方结构(bcc),其晶格常数为2.867 Å;在高温条件下铁会发生相变,晶体结构转变为面心立方结构(fcc),其结构的晶格常数为3.645 Å<sup>[14]</sup>。fcc-Fe与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有高的适配度,fcc-Fe(111)晶面是密排面,单位面积上的原子数最多,原子排列最为紧密,没有多余空隙。文献[15]研究表明:表面的收敛层数和后文中计算的晶格失配规则均是合理的,基于此,本章节搭建了面心立方体fcc-Fe(111)晶面吸附于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)载体表面的界面模型。计算Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe的空间群、晶格常数和键角,为了验证该计算方法的准确性和可行性,将本研究的

计算值与文献[16-17]中的计算值进行对比,见表1。文献[16-17]中计算的六方晶系Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶胞参数: $a=b=4.759 \text{ \AA}$ , $c=12.991 \text{ \AA}$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$ ;以空间群为R-3C(No.167)作为参考,本研究计算得到作为基底的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶胞参数: $a=b=4.759 \text{ \AA}$ , $c=12.511 \text{ \AA}$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$ 。对于Fcc-Fe,本研究计算得到的晶格常数: $a = 3.446 \text{ \AA}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。在fcc-Fe和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体结构中,计算值与实验数据和其他计算结果吻合良好,验证了所选方法计算界面的适用性。为了探究Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结构的稳定性,使用不同端面模拟界面形成过程,首先对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面端面进行筛选,沿着Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)方向构建出了3种不同端面的表面结构(Al1端、Al2端、O端),如图1所示。

表1 Fe和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶格常数对比  
Table 1 Comparison of lattice constants between Fe and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

结构	数据类型	算法	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
fcc-Fe	本研究计算值	GGA-PBE	3.446	3.446	3.446	90°	90°	90°
	文献计算值 <sup>[16-17]</sup>	GGA-PBE	3.428	3.428	3.428	90°	90°	90°
	实验值	LDA-CAPZ	3.645	3.645	3.645	90°	90°	90°
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	本研究计算值	GGA-PBE	4.759	4.759	12.511	90°	90°	120°
	文献计算值 <sup>[16-17]</sup>	GGA-PBE	4.759	4.759	12.991	90°	90°	120°
	实验值	无	4.759	4.759	12.993	90°	90°	120°

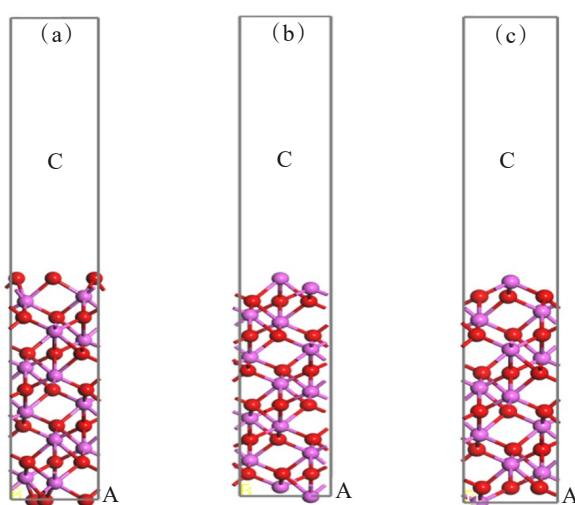


图1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)结构优化后的表面模型,红色为氧原子,粉色为铝原子:(a)O端面;(b)Al2端面;(c)Al1端面

Fig.1 Surface model of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) after structure optimization, oxygen is red, and pink is aluminum: (a) O end face; (b) Al2 end face; (c) Al1 end face

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2S} [E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{slab}} - n_{\text{Al}}u_{\text{Al}}^{\text{slab}} - n_{\text{O}}u_{\text{O}}^{\text{slab}} + PV - TS] \quad (1)$$

式(1)中: $E_{\text{surf}}$ 为氧化铝的表面能; $S$ 为表面积;分母因子2为板模型有2个等效的表面; $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{slab}}$ 弛豫过后不同端面结构的总能量; $n_{\text{Al}}$ 和 $n_{\text{O}}$ 分别为平面中Al和O原子的数量, $u_{\text{Al}}$ 和 $u_{\text{O}}$ 为Al和O的化学势,通过考虑化学势条件来预测不同表面结构的稳定性,并得到表面相图<sup>[18]</sup>。在第一性原理计算表面能过程中,通常考虑的是0 K和标准大气压的影响,因此, $PV$ 和 $TS$ 项在等式中可以忽略不计。此外,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体相可以达到平衡。因此,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)端面的化学势等于该体积的化学势,其定义如式(2)所示:

$$u_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{bulk}} = 2u_{\text{Al}}^{\text{slab}} + 3u_{\text{O}}^{\text{slab}} \quad (2)$$

此外,由于化合物以平衡状态稳定存在,不能自发分解为单一物质,因此各组分的化学势必须小于相应的简单物质体相的化学势, $\Delta u$ 即相对化学势<sup>[19]</sup>,如式(3)所示:

$$\Delta u = u^{\text{slab}} - u^{\text{bulk}} < 0 \quad (3)$$

弛豫后, 每个原子在表面或界面上的化学势将对应于其体积。其中,  $u_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$  为体相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的总能量,  $u_{\text{Al}}$  和  $u_0$  代表单个原子能, 该表达式如式(4)所示:

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = u_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{bulk}} - 2u_{\text{Al}}^{\text{slab}} - 3u_0^{\text{slab}} \quad (4)$$

一般来说, 如果 Al 或 O 的化学势大于相应的体相化学势, 则元素更容易形成有利的表面结构。因此, Al 和 O 的化学势范围符合式(5)。

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq \Delta u(\Delta u_{\text{Al}}) \leq 0 \quad (5)$$

结合上述公式, 可以得出式(6):

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2S} \left[ E_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{slab}} - \frac{n_{\text{Al}} u_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{bulk}}}{2} - \left( n_0 - \frac{3n_{\text{Al}}}{2} \right) \Delta u_0 - \left( n_0 - \frac{3n_{\text{Al}}}{2} \right) \Delta u_{\text{Al}} \right] \quad (6)$$

理想的吸附能( $W_{\text{ad}}$ )是评价界面结合强度的重要参数, 解释为将一个完整界面可逆分离为 2 个刚性自由表面所需的总能量。因此,  $W_{\text{ad}}$  的计算公式如式(7)所示:

$$W_{\text{ad}} = (E_{\text{Fe}} + E_{\text{Al}_2\text{O}_3} - E_{\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3})/A \quad (7)$$

式(7)中:  $E_{\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3}$  为 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面体系的总能量;  $E_{\text{Fe}}$  和  $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  分别为界面中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe 表面被真空取代时的总能量;  $A$  为 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面能分析

为了得到稳定的结构, 对不同端面的表面能进行研究, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 是一个极性表面, 在计算表面能时应考虑 Al 原子和 O 原子的化学势, 因此, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(Al1、Al2 和 O 端) 的表面能可以用上述公式计算, 结果如图 2 所示。Al1 端的表面能最为稳定, 是一个固定值(2.4 J/m<sup>2</sup>), 不受元素化学势的影响。与 Al1 端表面相比, Al2 端和 O 端表面能是 O 化学势的线性函数。随着富氧环境的增加, Al2 和 O 端面的表面能分别呈上升和下降的趋势, 从图 2 中可以推断, 在制备催化剂过程中容器若处于厌氧环境下, O 端有利于完成对 Fe 的吸附。

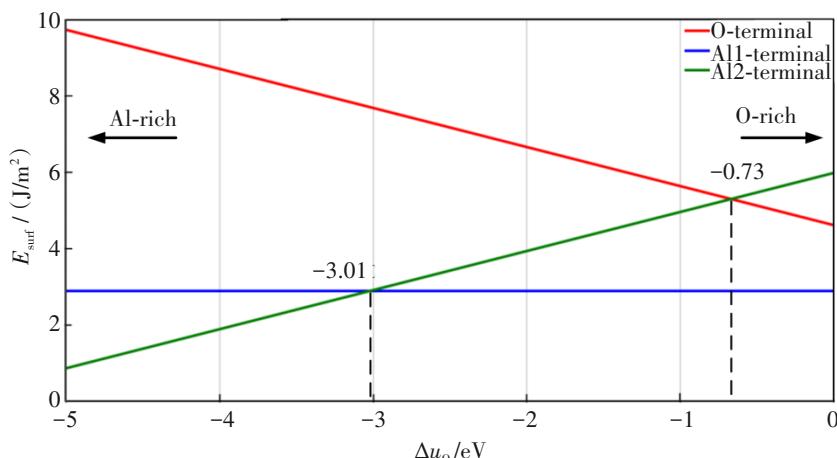


图 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 的表面能与 O 化学势  $\Delta u_0$  之间的关系

Fig.2 Relationship between the surface energy of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) and the O chemical potential  $\Delta u_0$

根据上述结果, 进一步建立 3 种 Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 界面模型, Al1 端 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al2 端 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 O 端 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。同时, 根据晶格失配规则, 失配百分比不应大于 5%<sup>[20]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的晶格参数(4.759 Å)接近 Fe(111) 表面的超级单体(4.957 Å), Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 界面的晶格失配为 4.16%, 所以 Fe(111) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 表面产生非常小的界面失配, Fe 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 完成匹配, 以补偿晶格失配。此外, 2 个端面被 15 Å 真空层隔开。从上述表面能的结果可以看出, 对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 表面, Al 端结构最稳定, 容易形成稳定的界面。

为了保证计算的准确性和节省时间成本, 讨论了决定结构合理性的初始界面间距。表 2 列出了吸附能( $W_{\text{ad}}$ )与界面间距( $d_0$ )的关系。图 3 所示为不同堆积位置 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面模型俯视图, 结果表明, 界面叠加序列对  $W_{\text{ad}}$  和  $d_0$  有显著影响。

从表 2 中可以看出吸附能大小关系为 Al1 < Al2 < O 端。根据文献[21]选择最佳吸附距离搭建结构模型, 结构优化后界面对应的最大吸附能的堆积位置为 O 端 Top 位(1.69 Å, 7.21 J/m<sup>2</sup>)、Al1 端 Hcp 位(2.21 Å, 2.47 J/m<sup>2</sup>) 和 Al2 端 Top 位(2.13 Å, 2.87 J/m<sup>2</sup>)。表面弛豫后,  $d_0$  发生了明显变化, O 端界面吸附距离变小,

表2 弛豫后不同 $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 结构的界面间距( $d_0$ )和吸附能( $W_{ad}$ )

Table 2 Interface spacing ( $d_0$ ) and adsorption energy ( $W_{ad}$ ) of different  $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  structures after relaxation

端面	堆积位置	$d_0$ (弛豫前)/ $\text{\AA}$	弛豫后	
			$d_0/\text{\AA}$	$W_{ad}/(\text{J/m}^2)$
O	Top	1.69	7.21	
	Hcp	1.8	1.68	7.08
	Bridge		1.71	6.93
Al1	Top	2.29	2.27	
	Hcp	2.2	2.21	2.47
	Bridge		2.25	2.28
Al2	Top	2.13	2.87	
	Hcp	2.0	2.16	2.51
	Bridge		2.22	2.41

Al1端和Al2端界面间距则表现出增大现象。在表面弛豫后,O端界面最大 $W_{ad}$ 的堆叠位置为Top位,但 $W_{ad}$ 的能量间隔不明显,Al1端界面最大 $W_{ad}$ 出现在Hcp位。不同端面的 $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 结构,在Al端和O端 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基体上的吸附能差异显著,Al端界面的吸附能小,O端界面的吸附能明显较大;对于所

有构型,Hcp堆积位置反映了最强的界面键<sup>[22]</sup>。此外, $d_0$ 越小, $W_{ad}$ 就越大,表明界面两侧的原子越接近越容易结合。O端结构的界面间距最小,键接强度明显大于Al1和Al2端结构,这与文献[23-24]研究结果一致。综上所述,O端 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上更有利催化剂表面的形成,而O端Top位是原子间最稳定的界面堆积位点。

## 2.2 态密度分析

Fe和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的态密度(DOS)如图4所示,费米能级(0 eV)附近的电子态对电子转移过程有很大的影响。从图4(a)可以看出,-7.5~2.5 eV的能量范围是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成键电子态主要分布区域。在这个范围内,O的p轨道电子与Al的p轨道电子之间的强相互作用是态密度键峰的主要表现,可以看出 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 态密度主要由O原子分态密度贡献。从图4(b)中可以看出,键峰在-5~1 eV之间,Fe原子之间的金属键强度主要由d轨道电子产生。

图4(c)和图4(d)是Al2端和O端 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的DOS图。其中,蓝色实线表示求和态,黑色实线表示s态,红色实线表示p态,黑色虚线表示费米能级。从图4中可以看出,对于2种不同的表面,p轨道的贡献更为显著。sp轨道之间的杂化决定了界面的吸附强度和稳定性,在费米能级附近有显著的峰,表明界面处具有一定的金属性质。Al2端和O端表面的费米能级的DOS值分别为2.3 eV和7.1 eV。表面的稳定性随着费米能级DOS值的减小而增加,此时两者稳定性都较好,分析计算得到Al端和O端表面的键峰分别为-22.6~19.8 eV和-8.5~0.2 eV。

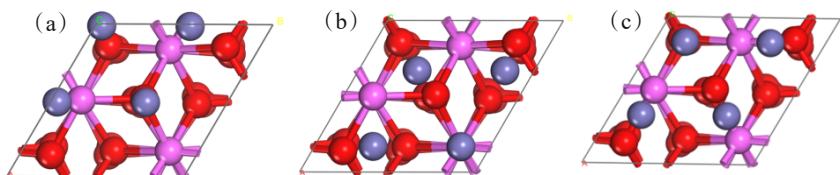


图3  $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 模型的俯视图:(a)Top位;(b)Hcp点位;(c)Bridge点位

Fig.3 Top view of  $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  models with different stacking sites:  
(a) Top-site; (b) Hcp-site; (c) Bridge-site

为了进一步探究 $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 界面的键合特性和界面键的性质,图5中显示了不同端面的Al、Fe和O原子层的部分态密度(PDOS)。从图5中可以看出 $\text{Fe}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 界面,吸附前 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在费米能级附近几乎不存在能级轨道, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的禁带能隙约为8~10 eV,属于宽禁带绝缘体;在吸附Fe原子层后,费米能级上出现轨道杂化,界面的导电性质发生改变,界面第一层的原子态密度与基体中的原子

相对不同。对于Al1端界面,图5(a)所示,考虑到界面Fe的p轨道与O的p轨道杂化,在-5~0 eV范围内出现了一个明显的重叠峰值,意味着此时在界面上形成共价键<sup>[25]</sup>,这也对应上述计算中O端界面的最大吸附能。此外,界面相接处的铁原子层在费米能级附近有较大的DOS值,而在Al(1)层费米能级DOS值接近于零,此时Al1端面几乎没有金属键的形成,更多的是以共价键的形式存在。如图5(b)所示,Al2

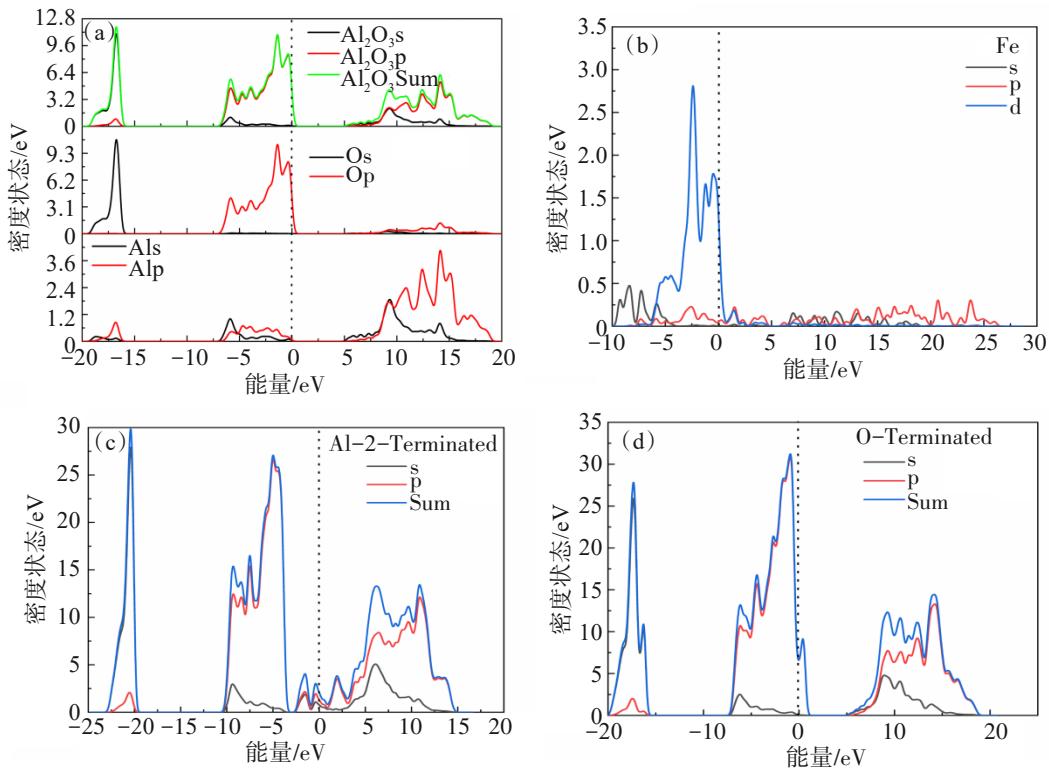


图4 氧化铝的总态密度(DOS)和部分态密度(PDOS):(a)氧化铝;(b)铁;(c)Al2端氧化铝;(d)O端氧化铝

Fig.4 Total state density (DOS) and partial state density (PDOS) of (a) Alumina; (b) Fe; (c) Al2-terminal alumina; (d) O-terminal alumina

端界面中 Fe 与 Al(1,2) 在 5~15 eV 范围内杂化轨道更为贴合, 在 Al(1,2) 和 Fe 之间形成了电子轨道杂化, 证明 Al2 端共价键强度明显大于 Al1 端的界面, 即, Al2 端界面的共价特性远大于 Al1 端界面, 这与  $W_{ad}$  的结果一致。更重要的是, O(1) 和 Al(1) 的 PDOS 在费米能级上增加到略大于 0, 表明界面具有金属键(Fe-Al), 但组成微弱。因此, Al2 端界面的化学键主要是共价键, 金属键很少, 在 Al2 端界面中存在着共价键和金属键的混合物; Al2 端费米能级的 PDOS 峰略大于 0, Fe(1) 和 Al(1,2) 的 PDOS 峰也有所增加, 同样表明界面具有金属键。如图 5(c) 所示, O 端界面表现出更好的稳定结构, 在费米能级附近产生更好的轨道杂化现象。其中 Fe 层、Al 层和 O 层在相同能量范围内共同出现电子轨道杂化。如 Fe(1)~O(1)、Fe(1)~Al(1) 和 O(1)~Al(1) 显示许多新的 PDOS 重叠峰, 范围为 -10~2.5 eV、-10~0 eV、-10~-2.5 eV, 在 O(1) 端尤为明显, 在费米能级上有明显的 p 轨道峰形成, 而在其他端面上并没有出现。态密度中轨道重叠越多, 成键越强, 从上述结果可以得知, O 端界面上的轨道杂化体数最多, 与上述 O 端界面具有最大吸附能相一致。界面上化学键的类型和电子轨道杂化物的数量影响着界面的成键强度, 实际上, 氧化

物层与金属层之间的界面结合越强, 催化剂所使用的寿命就越长, 因此 O 端界面是最稳定的催化剂表面。Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 界面体系包含 3 种类型的界面, 其中 Al1 端界面最容易形成, 但吸附强度较弱, O 端界面的吸附强度最强。因此, 基于上述研究和整体考虑, 寻找包含 O 端面的 Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 界面将有效延长催化剂表面的使用寿命。

### 2.3 电荷密度和差分电荷密度分析

为了更加直观地表征催化剂表面之间的相互作用力, 进一步比较 Al 端界面和 O 端界面之间不同的界面键合, 分别计算了 Al 端和 O 端界面电荷密度分布和差分电荷密度分布, 如图 6 和图 7 所示。在界面模型中, 界面 Fe、Al 和 O 原子之间形成了不同强度的化学键, 如图 6(a) 所示, 对于 Al 端界面, 界面 Al(1) 层和 Fe(1) 层原子中转移的电荷位于界面上, 形成电荷共享区, Fe 原子在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面能与 Al 原子形成键合, 在 Al1 端界面形成了共价键。Al 端面上具有局部化特征, Al 侧原子存在电荷耗尽区, 并延伸到 Fe 侧的 Fe 原子上, 表明 2 个原子在界面上形成微弱的金属键, 界面 Fe 原子从 Al 原子获得电荷。通过电荷密度差图 6(b) 分析了界面上的电子转移情况, 其中蓝色区域代表电子耗散, 红色区域表示电子的聚集。

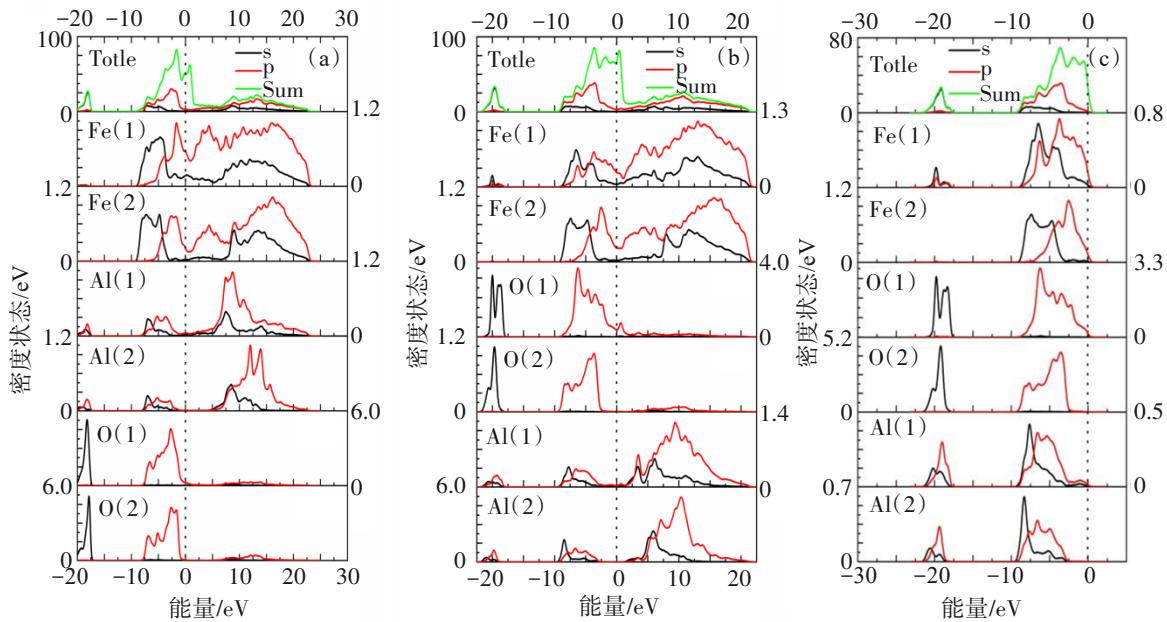


图5 Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)界面不同端面的PDOS:(a)Al1端界面;(b)Al2端界面;(c)O端界面

Fig.5 PDOS diagram of the different end faces of the Fe (111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) interface:  
 (a) the A11-end interface; (b) the A12-end interface; (c) the O-end interface

对于Al1端界面,界面上的Fe、Al、O原子出现了电子再分布,特别是Fe周围的电子耗散区明显增大,界面上形成了电子共享区。但在界面上形成的电荷共享区域是不对称和不规则的,这是一个典型的极性共价键。电子在3种界面层的再分布表现出明显的局部特征,只能在O原子附近看到电子聚集现象,在Al和Fe原子周围存在电荷耗尽区。

如图7(b)所示,对于O端面原子,界面处的Fe原子中存在电荷耗尽区域,且该区域存在明显的方向性,界面上的原子已经出现了电子转移和再分配,O原子层表现出明显的电荷聚集,电荷聚集浓度明显强于其他原子层。显然,这些电荷可以从界面附近的Fe原子和O原子中获得,即离子特性,Fe原子与O原子电子云重叠较Al端更为明显,由此可以判断界面Fe原子与O原子之间存在Fe-O离子键,解释了结构优化后O原子在向Fe方向移动的现象。事实上,金属与金属之间的离子特性现象不是偶然的,主要是由金属化学活性的差异引起的。在2个端接界面上观察到明显的电荷转移现象,但聚电荷转移差异不同(O>Al1),特别是,O端界面的电荷聚集浓度明显强于Al1端界面,这意味着O端界面的键合强度强于Al1端界面的键合强度,结合更为紧密,这与上述O端界面的最大W<sub>ad</sub>非常吻合。此外,电荷密度差和部分态密

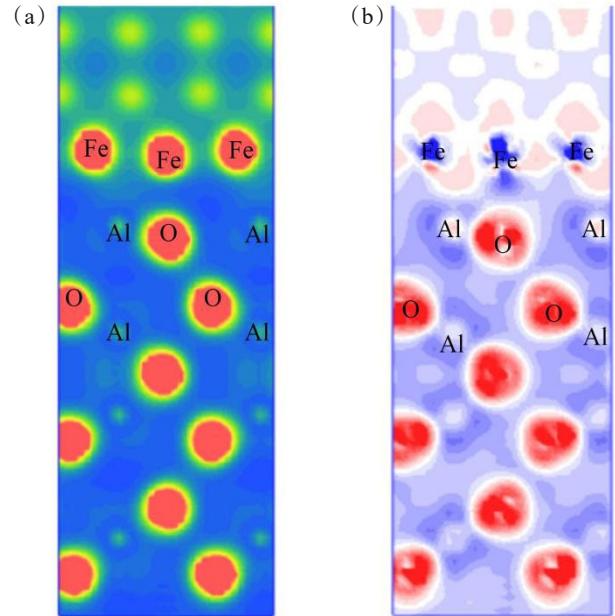


图6 (a)Al端界面电荷密度;(b)Al端界面差分电荷密度  
 Fig.6 (a) Al terminal charge density; (b) Al terminal interface differential charge density

度分析表明,Al1端界面Fe和Al之间存在共价键和金属键,而O端界面Fe和Al(O)之间形成共价键、金属键和离子键的混合物。同时,还发现了界面上化学键的类型和电子轨道杂化物的数量影响着界面的成键强度。

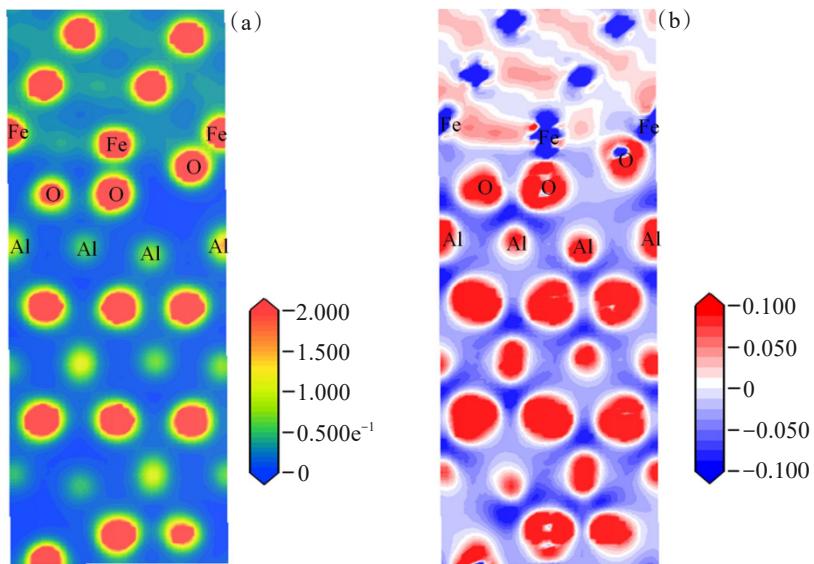


图7 (a)O端界面电荷密度;(b)O端界面差分电荷密度

Fig.7 (a) O terminal charge density; (b) O terminal interface differential charge density

### 3 结 论

基于密度泛函理论(DFT)计算,对催化剂 Fe(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)界面进行第一性研究,研究基底 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面吸附 Fe(111)表面的界面机理。得到如下结论:

1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)和 Fe(111)表面形成了3种不同界面,分别是 Al1 端、Al2 端和 O 端界面。每种类型的界面建立不同的堆叠序列。O 端界面具有最高的吸附强度,并且吸附后 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面发生明显的电荷转移现象,Fe 原子层电子在 O 原子层周围形成聚集,O 端界面的电荷浓度明显强于 Al1 和 Al2 端界面。

2) Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面的分态密度结果表明,界面化学键的类型和电子轨道杂化数量影响界面的成键强度,O 端界面表现出更好的轨道交叠状态。Al1 和 Al2 端界面 Fe 和 Al 之间存在金属键,O 端界面 Fe 和 Al 之间形成共价、金属和离子键;O 端共价键强度高于 Al1 和 Al2 端界面,O 端界面的键合强度也高于 Al1 和 Al2 端界面。

### 参考文献:

- [1] JIANG Z, LI L, XU J, et al. Density functional periodic study of the dehydrogenation of methane on Pd(111) surface[J]. Applied Surface Science, 2013, 286: 115-120.
- [2] 卢立新, 王新东. 石墨烯负载铂催化剂的制备及稳定性[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(3):40-44.
- [3] ROBINSON A M, GIN M E, YUNG M M. Methane steam reforming kinetics on a Ni/Mg/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst[J]. Topics In Catalysis, 2013, 56: 1708-1715.
- [4] 张扬, 王韬翔, 刘贝, 等. 基于非晶态 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的乙烷催化裂解高效制备碳纳米管[J]. 石油学报(石油加工), 2023, 39(4): 750-759.
- [5] BAYAT N, REZAEI M, MESHKANI F. Methane decomposition over Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon nanofiber[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(3): 1574-1584.
- [6] JANG H T, CHA W S. Hydrogen production by the thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor[J]. KOREAN J CHEM ENG, 2007, 24: 374-377.
- [7] ZHOU L, ENAKONDA L R, SAIH Y, et al. Catalytic methane decomposition over Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. CHEM SUS CHEM, 2016, 9(11): 1243-1248.
- [8] IBRAHIM A A, FAKEEHA A H, AL-FATESH A S, et al. Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(24): 7593-7600.
- [9] LIU S, ZHANG X. Chemical concepts from density functional theory[J]. ACTA PHYS CHIM SIN, 2018, 34: 563-566.
- [10] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(3): 2155-2160.
- [11] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(24): 9768-9774.
- [12] YU J, LIN X, WANG J, et al. First-principles study of the relaxation and energy of bcc-Fe, fcc-Fe and AISI-304 stainless steel surfaces[J]. Applied Surface Science, 2009,

- 255(22): 9032-9039.
- [13] 李立清, 周润, 龙慧婷, 等. 基于密度泛函理论的氢氧化镁(101)表面改性机理研究[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(4): 447-453.
- [14] DONG N, ZHANG C, LIU H, et al. Effects of different alloying additives X (X= Si, Al, V, Ti, Mo, W, Nb, Y) on the adhesive behavior of Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces: A first-principles study[J]. Computational Materials Science, 2015, 109: 293-299.
- [15] HAN C, ZHANG C, LIU X, et al. Effects of alloying on oxidation and dissolution corrosion of the surface of  $\gamma$ -Fe (111): a DFT study[J]. Journal of Molecular Modeling, 2015, 21: 1-9.
- [16] CHEN L, LI Y, XIAO B, et al. First-principles calculation on the adhesion strength, fracture mechanism, interfacial bonding of the NiTi (111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) interfaces[J]. Materials & Design, 2019, 183: 108119.
- [17] RUPPI S. Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005, 23(4/5/6): 306-316.
- [18] CHEN Y J, HOU C J, YANG Y. Surface energy and surface stability of cesium tin halide perovskites: a theoretical investigation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(15): 10583-10590.
- [19] DANG D Y, SHI L Y, FAN J L, et al. First-principles study of W-TiC interface cohesion[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276: 602-605.
- [20] LI R, CHEN Q, ZHANG Y, et al. Insight into diffusion-rebonding of Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Fe surface in high-temperature thermal energy storage system[J]. Applied Surface Science, 2020, 530: 147249.
- [21] LI R, CHEN Q, OUYANG L, et al. Adhesion strength and bonding mechanism of  $\gamma$ -Fe (111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) interfaces with different terminations[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870: 159529.
- [22] LI R, CHEN Q, ZHANG Z, et al. Revealing the atomic-scale structure and the fracture mechanism of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Fe ceramic-metal interface[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 885: 161163.
- [23] WANG Y, LIU X, YANG Q, et al. First principles calculation of interfacial stability, energy, and elemental diffusional stability of Fe (111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) interface[J]. AIP Advances, 2019, 9(12): 125313.
- [24] LI R, CHEN Q, OUYANG L, et al. Insight into the strengthening mechanism of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Fe ceramic-metal interface doped with Cr, Ni, Mg, and Ti[J]. Ceramics International, 2021, 47(16): 22810-22820.
- [25] YANG H X, CHSHIEV M, DIENY B, et al. First-principles investigation of the very large perpendicular magnetic anisotropy at Fe|MgO and Co|MgO interfaces[J]. Physical Review B, 2011, 84(5): 054401.

(责任编辑:朱冬梅)