

文章编号: 1001-3555(2012)06-0554-06

# 基于密度泛函理论计算的 $\text{CO}_2$ 在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面的吸附

董虹志, 尹晓红\*, 隋丹丹, 刘勇  
(天津理工大学 化学化工学院, 天津 300384)

**摘要:** 通过密度泛函理论的第一性原理, 模拟了  $\text{CO}_2$  分子在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面  $\text{TiO}_2$ -和  $\text{SrO}$ -位点上的吸附行为, 获得了  $\text{CO}_2$  在几种不同吸附模型下的结构参数及表面吸附能, 进而研究了吸附机理和结构稳定性. 计算结果表明, 当  $\text{CO}_2$  的 C 原子吸附在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面  $\text{SrO}$ -及  $\text{TiO}_2$ -位点的氧原子上时, 吸附结构较稳定, 尤其是 C、O 原子共吸附在  $\text{TiO}_2$ -位点时最稳定, 而其余吸附模型则不稳定. 对吸附稳定模型的 Mulliken 布局数及态密度分析显示:  $\text{CO}_2$  分子在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面吸附主要是由于  $\text{SrTiO}_3(100)$  面的电子跃迁至  $\text{CO}_2$  分子,  $\text{CO}_2$  分子得到电子形成弯曲的  $\text{CO}_2^-$  阴离子结构, 并伴随着 C-O 键的伸长, 从而达到吸附活化  $\text{CO}_2$  的目的.

**关键词:** 二氧化碳; 密度泛函理论; 钛酸锶; 表面吸附

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

$\text{CO}_2$  是重要的碳资源, 也是引起全球温室效应的气体. 其化学利用对保护环境和开发碳资源均有深远的意义. 目前对  $\text{CO}_2$  的捕捉并储存是控制全球  $\text{CO}_2$  在大气中含量的一个重要方法<sup>[1]</sup>, 然而,  $\text{CO}_2$  的光催化转化是自然的生态过程, 人类研究并模仿的对象. 光催化还原  $\text{CO}_2$  成为液体燃料和有机物不仅可以有效的利用  $\text{CO}_2$  气体, 还可以降低  $\text{CO}_2$  带来的温室效应<sup>[2-4]</sup>. 光催化  $\text{CO}_2$  还原反应可以直接利用洁净的太阳能, 其体系简便易控, 因此正成为科学研究的一个重要方向<sup>[5]</sup>. 以  $\text{SrTiO}_3$  为代表的钙钛矿型氧化物目前在铁电、半导体、微波等方面都有重要的应用.  $\text{SrTiO}_3$  常温下禁带宽度 3.2 eV, 对可见光透明, 是一种典型的光催化剂<sup>[6]</sup>. 研究实验表明  $\text{CO}_2$  可以由  $\text{SrTiO}_3$  光催化还原为有机化合物<sup>[7]</sup>, 只是转化率较低, 且由于反应过程的复杂性, 对于  $\text{CO}_2$  的转化反应机理很难通过实验手段获得.

近年来, 密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理广泛用于材料和催化科学方面的研究<sup>[8]</sup>, 催化剂表面的吸附和化学反应在量子化学层次的研究越来越受到重视. 科研工作者已对  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$  等无机小分子在  $\text{SrTiO}_3$  表面吸附特性做了一定的研究工作<sup>[9-11]</sup>, 但是关于  $\text{CO}_2$  在  $\text{SrTiO}_3$  表面的吸附还未见报道. 我们主要采用量

子化学的密度泛函理论对光催化剂  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面上  $\text{CO}_2$  的吸附情况进行研究, 并用 Mulliken 布局数及态密度分析方法, 量化  $\text{CO}_2$  在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面吸附前后表面电荷分布情况, 为光催化剂设计和反应机理的研究奠定基础.

## 1 计算模型与方法

### 1.1 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面模型

采用密度泛函理论的赝势平面波方法, 从第一性原理出发, 将晶体多电子方程转化为单电子方程, 即 KOHN-SHAM 方程. 结构优化和电子能量计算采用 Materials Studio 程序包的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 模块<sup>[12]</sup>. 对于表面计算模型, 理论上有两种: 一种是簇模型, 是指从晶体材料中取一小块作为研究对象, 这一小块可以代表整个晶体的性质; 另一种是周期 slab 模型, 指取晶体的周期单元或者单元倍数为研究对象, 它能够更好地描述模型周期性晶体. 我们的计算模型选用了双层原子构成层状(slab)结构, 由于切割方式的不同产生了两种不同位点的  $\text{SrTiO}_3(100)$  面, 分别为  $\text{SrO}$ -及  $\text{TiO}_2$ -位点, 并对  $\text{SrO}$ -及  $\text{TiO}_2$ -位点均进行了吸附研究. 为了将表面建立为 3D 周期性结构, 在 z 方向周期性建有厚度 10 nm 的真空区

收稿日期: 2012-09-20; 修回日期: 2012-11-05.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号 21176192); 天津市自然科学基金重点项目(12JCZDJC29400).

作者简介: 董虹志, 男, 1984 年生, 化学工程硕士研究生.

\* 通讯联系人, Tel: (022)60214259; E-mail: yinxiaohong@tjut.edu.cn.

域,可以避免层与层之间的干扰. 这个结构模型不仅足以保证计算的精确度,而且不至于使计算量过

大. 图 1-a 为  $\text{SrTiO}_3$  单个晶胞, 图 1-b 和 c 分别为  $\text{SrO}$ -及  $\text{TiO}_2$ -位点的  $\text{SrTiO}_3(100)$  面.

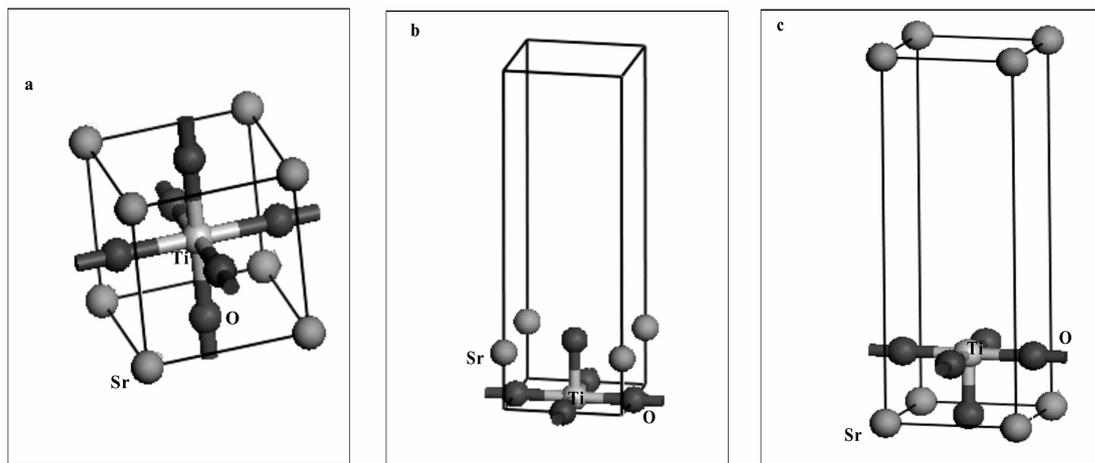


图 1  $\text{SrTiO}_3$  的单晶胞及两种不同切割后的  $\text{SrTiO}_3(100)$  面

Fig. 1 a. a single  $\text{SrTiO}_3$ , b.  $\text{SrTiO}_3(100)$   $\text{TiO}_2$ -terminated surface, c.  $\text{SrTiO}_3(100)$   $\text{SrO}$ -terminated surface.

Green ball represents Sr atom, pale ball represents Ti atom and red ball represents O atom

## 1.2 $\text{CO}_2$ 分子在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面吸附

为了研究  $\text{CO}_2$  分子在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面吸附行为,我们建立了不同的吸附模型. 对于  $\text{SrO}$ -位点的  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面,我们采用  $(2 \times 1)$  的表面模型,  $\text{CO}_2$  分子分别以 C 吸附和 O 吸附在表面的 Sr 和 O 原子上,如图 2-a、b 和 c 所示. 同样对于  $\text{TiO}_2$ -位点的  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面,我们也是采用  $(2 \times 1)$  的表面模型,  $\text{CO}_2$  分子分别以 C 吸附和 O 吸附在表面的 Ti 和 O 原子上,如图 3-d、e、f 和 g 所示. 对于上述表面模型,计算时布里渊区网格取  $(6 \times 6 \times 1)$ ,然后用 MONKHORST-PACK 特殊 k 点对全布里渊区求和;结构模型采用 BFGS 算法进行优化与弛豫;自洽场运算(SCF)应用 PULAY 密度混合法,自洽计算总能量收敛值设为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ ,每个原

子上的力  $< 0.05 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ , 公差偏移  $< 2.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$ , 应力偏差  $< 0.05 \text{ GPa}$ ;平面波展开的截止能  $E_{\text{cut}}$  取  $420.0 \text{ eV}$ . 通过对 k-点和截止能量进行收敛性的检验,发现这些设定能够保证计算的精确度.  $\text{SrTiO}_3(100)$  的完整表面在一般条件下只有弛豫,不发生再构,即表面层及其附近的原子只在垂直于表面的方向上移动.

## 2 结果与讨论

### 2.1 完整 $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面的性质

$\text{CO}_2$  分子吸附之前,先研究完整  $\text{SrTiO}_3(100)$  面的稳定性. 通过对表面结构的不断优化来寻找稳定的吸附表面,即从一个分子初始构型出发,通过持续调整最后达到能量最低的过程,这个最低的能

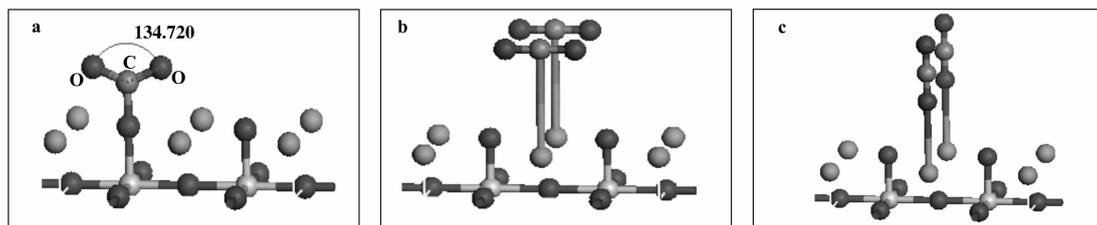


图 2  $\text{CO}_2$  分子在  $\text{SrO}$ -位点  $\text{SrTiO}_3(100)$  面 Sr、O 原子上的吸附

Fig. 2 Adsorption of  $\text{CO}_2$  on  $\text{SrO}$ -terminated surface, respectively: (a) adsorption of  $\text{CO}_2$  on O atom of  $\text{SrO}$ -terminated surface by C-downward; (b) adsorption of  $\text{CO}_2$  on Sr atom of  $\text{SrO}$ -terminated surface by C-downward;

(c) adsorption of  $\text{CO}_2$  on Sr atom of  $\text{SrO}$ -terminated surface by O-downward.

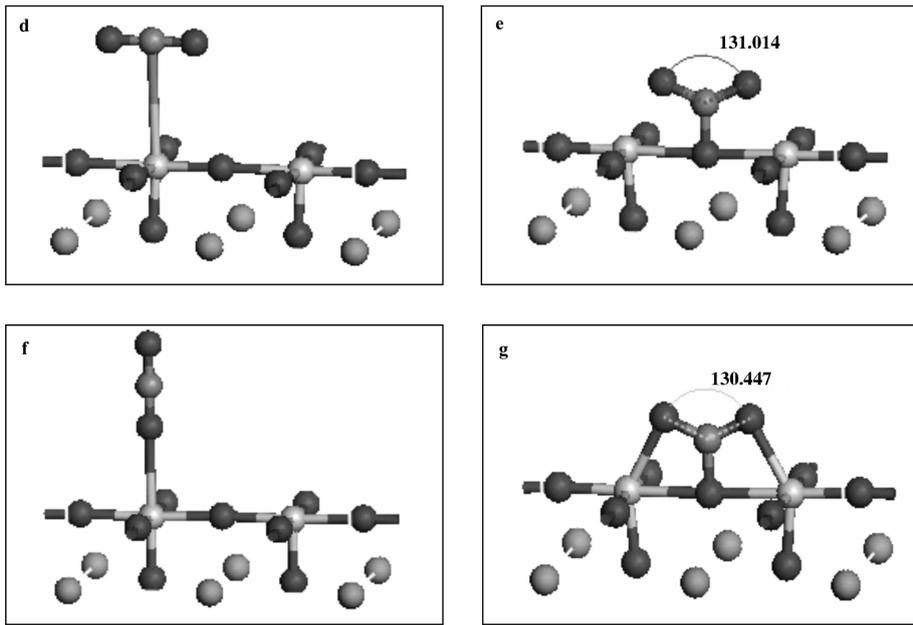


图3 CO<sub>2</sub>分子在TiO<sub>2</sub>-位点SrTiO<sub>3</sub>(100)面Ti、O原子上的吸附

Fig. 3 Adsorption of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>-terminated surface, respectively: (d) adsorption of CO<sub>2</sub> on Ti atom of TiO<sub>2</sub>-terminated surface by C-downward; (e) adsorption of CO<sub>2</sub> on O atom of TiO<sub>2</sub>-terminated surface by C-downward; (f) adsorption of CO<sub>2</sub> on Ti atom of TiO<sub>2</sub>-terminated surface by O-downward; (g) adsorption of CO<sub>2</sub> on O atom of TiO<sub>2</sub>-terminated surface by C-downward, and two O atoms of CO<sub>2</sub> adsorption on Ti atom of TiO<sub>2</sub>-terminated surface respectively

量就是结构的表面能. 以(2×1)SrTiO<sub>3</sub>(100)层状模型作为计算模型, 对SrO-及TiO<sub>2</sub>-位点的SrTiO<sub>3</sub>(100)表面进行结构优化计算出的表面能分别为:

$$E_{(slab)-SrO} = -7.541 \times 10^3 \text{ eV}, E_{(slab)-TiO_2} = -7.539 \times 10^3 \text{ eV}$$

通过计算发现两种位点的表面能基本相同, 可见这两种表面的稳定性也是相似的.

## 2.2 计算CO<sub>2</sub>分子吸附后的吸附能

吸附能定义为吸附前的吸附底物与自由吸附质的总能量和与吸附后的体系总能量的差值<sup>[13]</sup>, 其大小可以表示发生吸附的可能性和吸附的程度.

$$E_{ads} = E_{(adsorption-system)} - E_{(slab)} - E_{(CO_2)} \quad (1)$$

其中,  $E_{ads}$  表示吸附能,  $E_{(slab)}$  代表SrTiO<sub>3</sub>表面晶胞的总能,  $E_{(CO_2)}$  代表一个孤立CO<sub>2</sub>晶胞的总能.  $E_{(adsorption-system)}$  代表吸附有一个CO<sub>2</sub>分子的SrTiO<sub>3</sub>表面的总能量. 吸附能为负值, 表面吸附容易发生, 吸附过程为放热反应; 吸附能为正值, 表明吸附不易发生. 模拟得到的各种吸附模型所对应的吸附

能, 吸附后CO<sub>2</sub>键长、键角列于表1.

表1 吸附前后CO<sub>2</sub>分子的键长、键角及吸附后各个模型的吸附能

Table1 The bond length, angle and adsorption energy of the different adsorption Models

Models	Bond Length /nm		Bond Angle /( <sup>o</sup> )	$E_{ads}/$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
	C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	
CO <sub>2</sub> (free)	0.1171	0.1171	180	—
a	0.1246	0.1246	134.72	-90.80
b	0.1171	0.1171	180	-53.08
c	0.1168	0.1173	180	-43.98
d	0.1171	0.1172	180	-61.21
e	0.1257	0.1257	131.01	-147.99
f	0.1165	0.1173	180	-54.87
g	0.1258	0.1258	130.45	-364.88

Note: The C atom of CO<sub>2</sub> is marked as C<sub>1</sub>, O atoms are marked as O<sub>1</sub> and O<sub>2</sub>, respectively

通过对表 1 数据的对比, 不难发现吸附后模型 a、e 和 g 中 CO<sub>2</sub> 分子的 C—O 键有所伸长, 吸附能也较大, 说明吸附较稳定. 而且这 3 个模型中的 CO<sub>2</sub> 分子呈弯曲状, 表明 CO<sub>2</sub> 分子已经被活化. 而其余 4 种模型中 CO<sub>2</sub> 分子的键长及键角均未发生明显变化, 说明 CO<sub>2</sub> 分子与 SrTiO<sub>3</sub>(100) 表面相互作用较弱, 对 CO<sub>2</sub> 分子未起到活化作用. 对于同一种吸附位点的模型, g 模型明显比 e 模型稳定, 因此对 TiO<sub>2</sub>-位点来说 g 吸附模型更稳定. 下面就 SrO-及 TiO<sub>2</sub>-位点的吸附模型 a 和 g 进行电荷布局数和态密度的分析, 从而找出其活化的机理.

### 2.3 CO<sub>2</sub> 分子吸附后的电荷布局数及态密度分析

电荷布局计算我们采用的是 Mulliken 布局算法<sup>[14]</sup>. 原子上的净电荷 (net Charge) 就为该原子的原子序数与电荷集居数之差

$$q_A = z_A - n_A \quad (2)$$

$z_A$  是该原子的原子序数,  $n_A$  是该原子的电荷集居数. 对同种原子而言, 由于原子序数相同, 不同的净电荷数则对应特定环境中通常意义的原子价态, 从某种程度可表征此原子剩余电子数. 电荷布局分为原子布局数和轨道布局数两个层次, 本文仅对吸附分子中的原子上的净电荷布局进行分析. 对模型 a 和 g 中吸附前后 CO<sub>2</sub> 电荷布局数进行了计算及比较, 如表 2 所示.

表 2 CO<sub>2</sub> 分子中各原子在吸附前后的净电荷布局及吸附后 CO<sub>2</sub> 分子上总的净电荷量

Table 2 The net charge distributions of the adsorption models before and after the adsorption

Models	Mulliken charges			
	C <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub> (free)	0.48	-0.24	-0.24	0.00
a	0.56	-0.60	-0.60	-0.64
g	0.62	-0.54	-0.54	-0.46

从上表的电荷布局可以看出, 在模型 a 中, 吸附后 CO<sub>2</sub> 分子整体带 0.64 的负电荷, 电子从吸附底物流向 CO<sub>2</sub> 分子. 其中, 与吸附底层 O 相接近的 C 正电荷增加 0.08 个单位, CO<sub>2</sub> 分子上的 O<sub>1</sub> 和 O<sub>2</sub> 也都分别增长 0.36 个负电荷. 由于电子输入, 分子发生形变, 键长变长 (可由表 1 看出), 说明 C—O 键得到活化, 形成 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 阴离子. 同样对于模型 g,

CO<sub>2</sub> 分子形变较大, C—O 键也有所增长, CO<sub>2</sub> 分子得到一定的活化.

借助态密度分析, 我们可以进一步了解 CO<sub>2</sub> 吸附在 SrO-或 TiO<sub>2</sub>-位点的 SrTiO<sub>3</sub>(100) 表面上时二者之间的相互作用. 下图 4 为 CO<sub>2</sub> 的态密度图, 图 5、6 分别为 SrO-和 TiO<sub>2</sub>-位点的 SrTiO<sub>3</sub>(100) 面吸附前与吸附后的态密度图 (其中以费米能级作为能量零点). 通过对吸附前后态密度的变化, 分析验证 CO<sub>2</sub> 分子与 SrTiO<sub>3</sub>(100) 表面之间的相互作用.

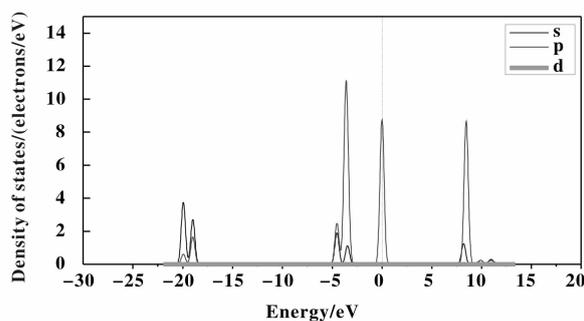


图 4 CO<sub>2</sub> 的态密度图

Fig. 4 The DOS of the CO<sub>2</sub>

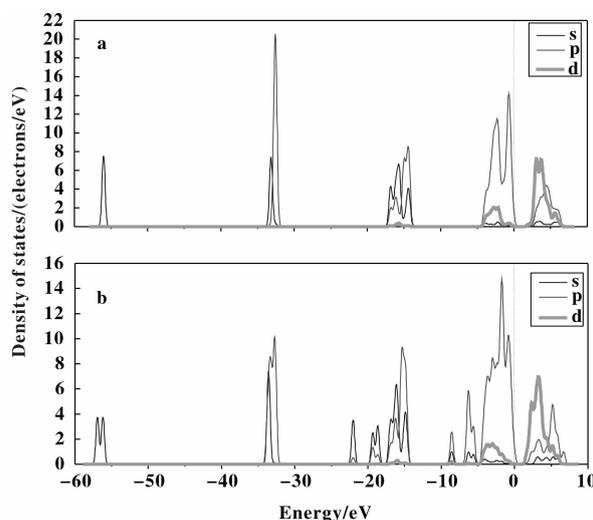


图 5 SrO-位点的 SrTiO<sub>3</sub>(100) 吸附前 (a) 与吸附后 (b) 的态密度图

Fig. 5 The DOS of SrTiO<sub>3</sub>(100) on SrO-terminated for perfect surface (a) and the adsorption model (b)

通过对比图 5、6 后, 可以发现, 在吸附前后, 吸附表面在费米能级  $E_f$  (即能量零点, 上图 5、6 的虚线所在位置) 附近的态密度分布发生微弱变化, 说明在吸附前后 SrTiO<sub>3</sub>(100) 表面的电化学性质有所改变.

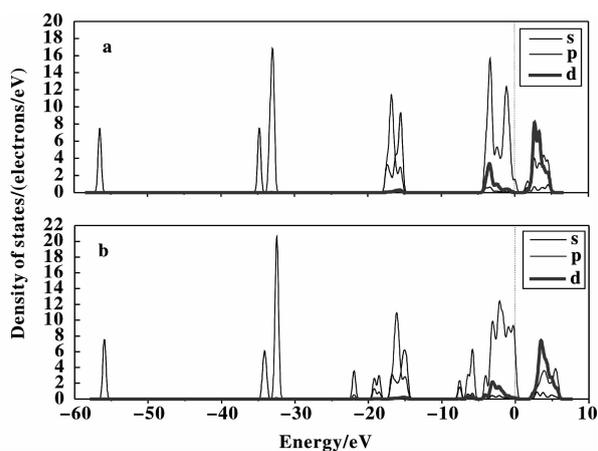


图6  $\text{TiO}_2$ -位点的  $\text{SrTiO}_3(100)$  吸附前(a)与吸附后(b)的态密度图

Fig. 6 The DOS of  $\text{SrTiO}_3(100)$  on  $\text{TiO}_2$ -terminated for perfect surface(a) and the adsorption model(b)

由图5进一步分析可发现,  $\text{CO}_2$  吸附后, 参与吸附的主要是  $\text{SrTiO}_3(100)$ - $\text{SrO}$  表面 O 原子的 s 轨道与 p 轨道. 吸附后, 在低能级上的  $-19.2 \text{ eV}$ 、 $-18.5 \text{ eV}$ 、 $-5.5 \text{ eV}$ 、 $-4.3 \text{ eV}$  左右这几处分别出现了独立的微弱峰, 这些峰的位置与  $\text{CO}_2$  分子的态密度分布图(图4)相似, 因而这些峰是  $\text{CO}_2$  分子的干扰峰. 对应  $\text{CO}_2$  分子的结构特性 C 原子采用 sp 杂化轨道与 O 原子成键, C 原子的两个 sp 杂化轨道分别与两个 O 原子生成两个  $\sigma$  键, 可以推断出这4个峰分别对应  $\text{CO}_2$  分子的 C、O 原子的 s 轨道和 p 轨道. 同时在  $-22.5 \text{ eV}$ 、 $-8.6 \text{ eV}$ 、 $-57 \text{ eV}$  左右各出现了一个微弱的态密度峰, 这归功于  $\text{CO}_2$  的  $2\pi_u$  轨道与  $\text{SrTiO}_3(100)$  面的 O 原子的  $2p$  轨道相互作用. 使得  $\text{CO}_2$  分子 ( $2\pi_u^* \rightarrow 2\sigma_g^*$ ) 激发态易于混合, 有利于分子弯曲. 再次说明  $\text{CO}_2$  分子的 C 原子与  $\text{SrTiO}_3(100)$ - $\text{SrO}$  表面的 O 原子发生了较强的相互作用.

图6给出了  $\text{TiO}_2$ -终端  $\text{SrTiO}_3(100)$  面吸附  $\text{CO}_2$  的 PDOS, 除了  $\text{CO}_2$  分子的干扰峰, 在  $-7.2 \text{ eV}$  和  $-22.5 \text{ eV}$  出现了2个微弱的态密度峰. 这主要也是由于  $\text{CO}_2$  的  $2\pi_u$  轨道与  $\text{SrTiO}_3(100)$  面的 O 原子的  $2p$  轨道及 Ti 原子  $3s$ 、 $3p$  轨道相互作用的结果.

### 3 结论

运用密度泛函理论的第一性原理, 计算了  $\text{CO}_2$  在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面  $\text{SrO}$ -和  $\text{TiO}_2$ -位点上的吸附过程, 搜索到7组吸附态, 对其晶格常数、吸附能进

行了计算比较从而寻找出较稳定的吸附结构. 然后对较稳定吸附模型的几何结构和电子结构继续进行了分析, 包括电荷布局分析以及态密度分析, 并研究了  $\text{CO}_2$  在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面的吸附过程, 得出如下结果:

1. 通过对七种不同模型比较, 得到吸附较稳定的两个模型. 并且发现  $\text{CO}_2$  分子在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面的吸附过程中, 无论哪种模型,  $\text{CO}_2$  分子 C 端吸附的吸附能均大于相同吸附位下  $\text{CO}_2$  分子的 O 端吸附, 说明  $\text{CO}_2$  分子容易以 C 端吸附在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面上, 且 C、O 共吸附在  $\text{TiO}_2$ -位点的表面时最为稳定.

2. 从吸附稳定模型的吸附能来看,  $\text{CO}_2$  分子在  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面的吸附过程属于放热过程, 为化学吸附.  $\text{TiO}_2$ -位点的  $\text{SrTiO}_3(100)$  面比  $\text{SrO}$ -位点更易发生表面吸附, 且吸附更稳定.

3. 在整个吸附过程中,  $\text{SrTiO}_3$  表面电子发生跃迁形成电子空穴, 同时  $\text{CO}_2$  分子得到电子形成  $\text{CO}_2^-$  阴离子.  $\text{CO}_2$  分子的 C 原子与  $\text{SrO}$ -和  $\text{TiO}_2$ -位点  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面的 O 原子形成化学键, 并且通过  $\text{CO}_2$  的  $2\pi_u$  轨道与 O 原子 s、p 轨道之间的互相影响形成较强的相互作用, 达到活化  $\text{CO}_2$  分子的目的, 同时使吸附更加稳定.

### 参考文献:

- [1] Yu K M K, Curcic I, Gabriel J, *et al.* Recent advances in  $\text{CO}_2$  capture and utilization minireview[J]. *Chem Sus Chem*, 2008, **1**(11): 893-899
- [2] Jiang Z, Xiao T, Kuznetsov V L, *et al.* Turning carbon dioxide into fuel[J]. *Philos. Trans. R. Soc. A* 2010, **368**: 3343
- [3] Angamuthu R, Byers P, Lutz M, *et al.* Electrocatalytic  $\text{CO}_2$  conversion to oxalate by a copper complex[J]. *Science* 2010, **327**(5963): 313-315
- [4] Olah G A, Prakash G K S, Goepfert A. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**(33): 12881-12898
- [5] Ye Jingyun, Liu Changjun, Ge Qingfeng. DFT Study of  $\text{CO}_2$  Adsorption and hydrogenation on the  $\text{In}_2\text{O}_3$  surface[J]. *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**: 7817-7825
- [6] Van Benthem K, Elsasser C, French R H. Bulk electronic structure of  $\text{SrTiO}_3$ : experiment and theory[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(12): 6156-6164
- [7] Dandan Sui, Xiaohong Yin, Hongzhi Dong, *et al.* Photocatalytically reducing  $\text{CO}_2$  to methyl formate in methanol

- over Ag loaded SrTiO<sub>3</sub> nanocrystal catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2012, **142**(10): 1202–1210
- [8] Zhu W, Wang C C, Akbar S A, *et al.* Fast sintering of hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> powder and their dielectric properties [J]. *J Mater Sci*, 1997, **32**: 4303–4307
- [9] Wang L Q, Ferris K F, Herman G S. Interactions of H<sub>2</sub>O with SrTiO<sub>3</sub>(100) surfaces [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2002, **20**(1): 239–244
- [10] Zhang H J, Chen G, Li Z H. First principles study of SrTiO<sub>3</sub>(001) surface and adsorption of NO on SrTiO<sub>3</sub>(001) [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(20): 8345–8351
- [11] Yun J N, Zhang Z Y, Zhang F C. Adsorption and reaction of CO on (100) surface of SrTiO<sub>3</sub> by density functional theory calculation [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**(9): 3364–3367
- [12] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Phys. Cond: Matt.*, 2002, **14**(11): 2717–2744.
- [13] Sorescu D C, Yates J T Jr. Adsorption of CO on the TiO<sub>2</sub>(110) surface: a theoretical study [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(23): 4556–4565
- [14] Segall M D, Pickard C J, Shah R, *et al.* Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**(23): 16317–16320

## Calculation of CO<sub>2</sub> Adsorption on SrTiO<sub>3</sub>(100) with Density Functional Theory

DONG Hong-zhi, YIN Xiao-hong<sup>\*</sup>, SUI Dan-dan, LIU Yong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** Based on the first-principle of density functional theory (DFT), adsorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) on both SrO- and TiO<sub>2</sub>-terminated SrTiO<sub>3</sub>(100) surfaces was simulated and the adsorption energies and structure parameters were obtained under several different models, which would be valuable for disclosing the adsorption mechanism and structural stability. It was found that the structures which C atom of CO<sub>2</sub> adsorbed on SrTiO<sub>3</sub>(100) surface were more stable, especially for co-adsorption of both C and O atoms on TiO<sub>2</sub>-terminated, while the remaining adsorption models unstable. The analysis of the mulliken charges and the density of state (DOS) to such the stable adsorption models showed that the adsorption of CO<sub>2</sub> on SrTiO<sub>3</sub>(100) surface was dominated by the electronic on SrTiO<sub>3</sub>(100) surface transitions to CO<sub>2</sub>. The bent structure CO<sub>2</sub><sup>-</sup> anion was formed by CO<sub>2</sub> catching an electron, and was accompanied by the C–O bond became longer, so as to achieve the purpose of the activation of CO<sub>2</sub>.

**Key words:** CO<sub>2</sub>; density functional theory; SrTiO<sub>3</sub>; surface adsorption