

# TiO<sub>2</sub> 表面氧空位对 NO 分子吸附的作用\*

汪 洋<sup>1)†</sup> 孟 亮<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室, 兰州 730070)

<sup>2)</sup> 浙江大学金属材料研究所, 杭州 310027)

(2004 年 1 月 31 日收到, 2004 年 10 月 6 日收到修改稿)

采用程序升温热脱附(TPD)实验方法测定了 NO 在 TiO<sub>2</sub> 表面吸附后的脱附谱, 利用分子轨道理论研究了 TiO<sub>2</sub> 吸附 NO 的原子簇模型及吸附前后的原子簇能级变化. 结果表明, NO 在 TiO<sub>2</sub> 表面吸附后可在两个峰值温度 450 和 980 K 脱附出 N<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> 表面经预覆氧处理后, N<sub>2</sub> 的脱附量降低. 吸附时 NO 中的 O 能够占据 TiO<sub>2</sub> 表面氧空位并与 N 脱离, 而 N 原子则相互结合成为 N<sub>2</sub> 脱附. 分子轨道理论计算证明在 TiO<sub>2</sub>(110) 表面能够存在氧空位并具备吸附 NO 的结构条件.

关键词: 一氧化氮, 二氧化钛, 程序升温热脱附, 分子轨道理论

PACC: 6820, 8265N

## 1. 引 言

金属氧化物表面存在的不饱和氧元素在催化过程中具有非常重要的作用, 而气体在金属和金属氧化物上的吸附则是催化过程的基本环节<sup>[1-3]</sup>. 目前, 关于过渡金属和过渡金属氧化物的吸附理论及规律已有许多研究结果发表<sup>[4-10]</sup>. 考虑到过渡金属氧化物含有 d 电子轨道, 能与吸附气体的电子轨道发生相互作用, 因而有必要采用包括电子相关作用的计算方法来进一步研究气体在过渡金属氧化物表面的吸附规律, 从而试图获得更可靠的吸附能量变化和原子模型. 本文利用 MOPAC (molecular orbital package) 分子轨道理论来探讨气体在金属氧化物表面的吸附机理, 建立了 NO 在 TiO<sub>2</sub> 表面吸附的原子簇模型、原子排列状态以及能级分布, 计算了 NO 吸附在金属氧化物表面上的氧空位的原子簇结构, 进而推断了 NO 气体在金属氧化物表面氧空位吸附的可能性.

## 2. 实验装置与方法

本实验采用由真空抽气系统、测量系统及温度

控制系统组成的四极质谱程序升温热脱附 (temperature programmed desorption, TPD) 测量装置, 对高纯度 TiO<sub>2</sub> 粉末用 NO 气体进行吸附和脱附实验.

为保持 TiO<sub>2</sub> 粉末表面清洁及形成有利于吸附的结构状态, 先将 TiO<sub>2</sub> 粉末置于试管内并抽气至超高真空, 再升温至 1000 K 并保温 2 h, 在升温过程中系统连续抽气保持超高真空. TiO<sub>2</sub> 粉末冷却到室温后, 向系统中缓慢导入 NO 气体, 使其在 TiO<sub>2</sub> 粉末表面充分吸附. 导入气体量也称气体暴露量, 通常用 L 表示 (1L = 1.33 × 10<sup>-4</sup> Pa·s). 再次将系统抽真空至 1.06 × 10<sup>-6</sup> Pa, 以 β = 0.5 K/s 的升温速率将 TiO<sub>2</sub> 粉末加热到 1123 K (即 TPD 实验), 吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面的分子应按结合力由弱至强顺次热脱附, 系统内部压力随之变化. 利用四极质谱测量装置记录温度-压力曲线, 即得到 NO 气体吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面的脱附谱. 为比较表面不饱和氧元素含量变化的影响, 对 TiO<sub>2</sub> 表面也进行了预覆氧处理并测定了脱附谱. 预覆氧处理是在上述实验过程中的系统导入 NO 气体之前, 先导入 O<sub>2</sub> 气体并升温至 1000 K 保温 2 h, 冷却至室温后抽真空至 1.06 × 10<sup>-6</sup> Pa, 再导入 NO 气体, 随后采用与上述实验相同步骤的 TPD 实验方式加热预覆氧 TiO<sub>2</sub> 粉末, 并记录温度-压力曲线, 即得到 NO

\* 留学回国人员科学基金(批准号 2004 176)以及兰州交通大学“青蓝”人才工程基金资助的课题.

† E-mail: wwy2001@hotmail.com

气体吸附在预覆氧 TiO<sub>2</sub> 表面的脱附谱. 还利用四极质谱测量装置, 在真空条件下分析实验前后装置中的残留气体种类和质量数, 以此确保吸附和脱附过程中无外界气体混入. 还利用俄歇能谱分析了 TiO<sub>2</sub> 表面成分, 通过四极质谱仪对残留气体分析及脱附气体强度变化来判断脱附气体的种类.

利用脱附谱分析并计算了结合强度和活化能, 进而得出了活化点数量和吸附强度. 另外, 采用 MOPAC 分子轨道方法, 计算了嵌入在 TiO<sub>2</sub>(110) 原子簇的禁带宽度, 电荷分布及能级等. 在进行原子簇计算过程取 Ti 带有 4 个正电荷核电荷单位, O 带有 2 个负电荷核电荷单位, 以使 TiO<sub>2</sub>(110) 上的整个原子簇为中性.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. TPD 试验结果与分析

在真空中高温加热时, TiO<sub>2</sub> 表面氧原子列中产生氧原子空位. 由于这些氧原子空位的存在并作为反应活化点, 可使 TiO<sub>2</sub> 晶体表面能够吸附各种气体<sup>[11, 12]</sup>.

图 1 为 NO 气体分别吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面和预覆氧 TiO<sub>2</sub> 表面的脱附谱. 由图可见, 无论在 TiO<sub>2</sub> 表面预覆氧与否, 均对应有两个波峰的 N<sub>2</sub> 脱附, 峰值温度分别为 450 和 980 K. 有区别的是经预覆氧处理后的脱附强度低于无预覆氧处理的情况, 即预覆氧后的 N<sub>2</sub> 脱附量减少.

根据上述实验结果, 可以推断在热处理的 TiO<sub>2</sub>

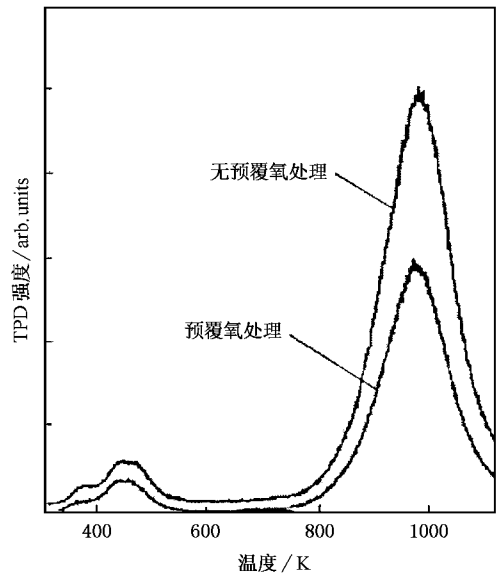


图 1 NO 气体吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面后的 TPD 脱附谱

表面会形成不饱和氧空位, 在 TPD 试验的升温过程中, 这些氧空位能俘获 NO 中的氧原子并作为反应活化点而吸附 NO 气体. 在室温以上 NO 被吸附, 其中的 O 原子滞留于氧空位, 而 N 原子之间重新结合, 主要以 N<sub>2</sub> 分子形式脱附. TiO<sub>2</sub> 表面经预覆氧处理后, 一部分氧空位已被导入的氧原子填充, 使得 NO 中氧原子在吸附时能够填充的 TiO<sub>2</sub> 表面氧空位数量减少, 因而相应地减少了 N<sub>2</sub> 的脱附量, 因此预覆氧的 TiO<sub>2</sub> 在 TPD 实验中显示了相对低的脱附强度. 此外, 在脱附过程中, 在高温下 TiO<sub>2</sub> 表面能够产生新的氧空位, 这种氧空位吸附 NO 中的 O 原子能力比低温时的吸附能力增强, 因而 N 原子与邻近 N 原子重新结合的机会增多, N<sub>2</sub> 气体脱附量也因之增

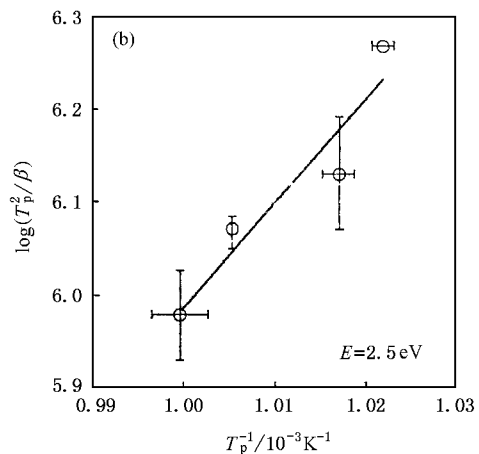
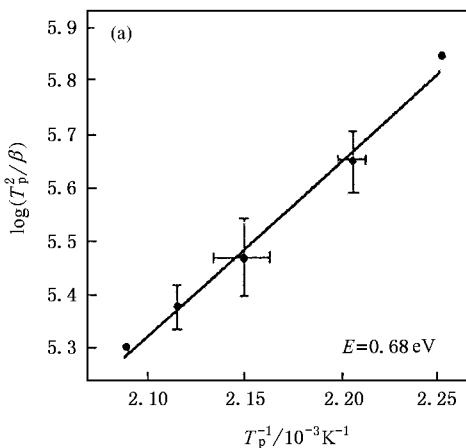


图 2 NO 在 TiO<sub>2</sub> 表面脱附的活化能 (a) 450 K 波峰对应的活化能, (b) 980 K 波峰对应的活化能

大.因此,预覆氧 TiO<sub>2</sub> 表面和未预覆氧 TiO<sub>2</sub> 表面的气体脱附量在 980 K 均出现比在 450 K 时大的结果.

为计算活化能,本实验通过改变气体压力  $P$  获得了一系列 TPD 实验数据,得到  $\log(T_p^2/\beta) \cdot T_p^{-1}$  之间的关系如图 2 所示,由此计算得到在 TiO<sub>2</sub> 表面脱附 N<sub>2</sub> 两个波峰温度所对应的活化能分别为 0.68 eV 和 2.5 eV,其值较高,说明可以将 NO 吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面后主要以脱附出 N<sub>2</sub> 的过程视为化学反应过程.

### 3.2. 分子轨道理论计算与分析

经过大量的实验证明,金红石型结构的 TiO<sub>2</sub> (110)晶面最稳定,在高温热处理后,TiO<sub>2</sub> 晶体经过重构,可形成(110)择优取向<sup>[13,14]</sup>.因此,建立 TiO<sub>2</sub> 原子排列模型应从(110)晶面截取原子簇为宜.通过 MOPAC 半经验分子轨道计算,从 TiO<sub>2</sub>(110)晶面获取的 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 原子簇结构如图 3 所示.计算结果显示在此原子簇上方有氧空位存在,而氧空位可认为生成于真空加热阶段,也说明 TiO<sub>2</sub> 表面具备相应的结构条件可接纳被吸附的 NO 中的氧原子.另外,计算结果同时得出 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 的禁带宽度为 2.12 eV,并且图 3 原子簇中 A 位置的 Ti 电荷为 2.77,O 电荷为 -1.37.

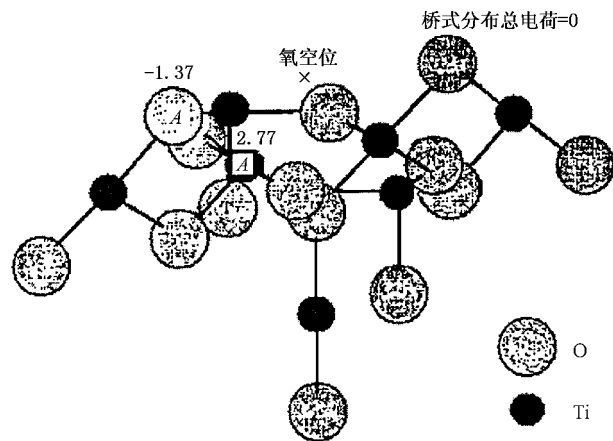


图 3 TiO<sub>2</sub>(110)上的 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub>原子簇(“x”为氧空位位置)

图 4 显示了 NO 吸附总能量随 NO 分子与 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 氧空位之间距离的变化,并按 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub>-NO 和 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub>-ON 两种结合方式考虑.为简化分子模型计算,只采用氧空位吸附单分子进行计算,由图可见,单分子 NO 垂直吸附 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 的氧空位能量比单分子 ON 垂直

吸附 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 的总能量大,说明以 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub>-ON 结合方式比 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub>-NO 结合方式稳定.由此,采用 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub>-ON 结合方式计算单独分子 ON 垂直 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 原子簇的氧空位吸附后的能量变化.

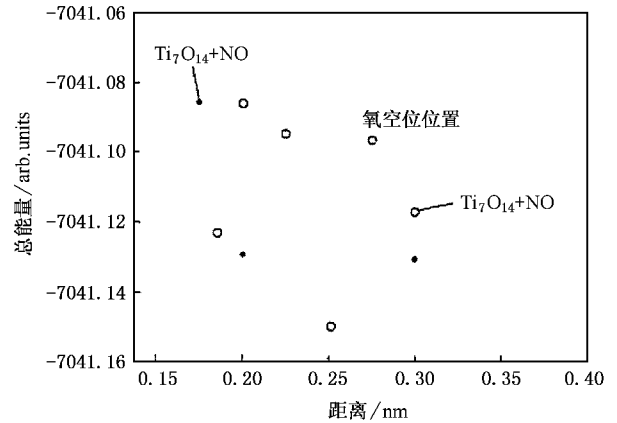


图 4 吸附总能量随吸附分子与吸附表面间距离的变化 —— 代表单分子,●代表 TiO<sub>2</sub>-NO 方式结合的氧空位点,○代表 TiO<sub>2</sub>-ON 方式结合的氧空位点

图 5 为根据 MOPAC 计算得出的 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 表面氧空位吸附 NO 的原子簇模型.在图 3 计算基础上,将 ON 轴垂直于 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 上的氧空位所在平面,NO 中的 O 原子位于接近氧空位的位置,便构成 NO 吸附在 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 原子簇模型.在吸附 NO 后,计算所得 A 位置的 Ti 电荷变为 +2.84,O 电荷变为 -1.34,NO 电荷为 -0.36.NO 吸附能量为 0.67 eV,吸附后 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 的禁带宽度计算值为 1.23 eV,小于吸附前的 2.12 eV,可以认为氧空位吸附 NO 后在 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 能带之间出现了附加能级而导致禁带宽度下降.

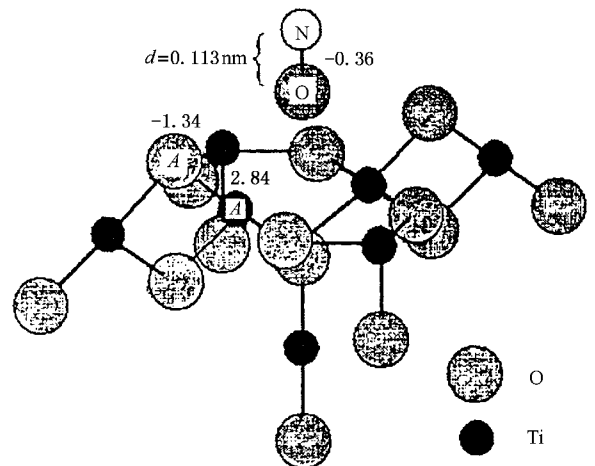


图 5 NO 吸附在氧空位的 Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub> 原子簇

从  $Ti_7O_{14}$ -ON 结合方式比  $Ti_7O_{14}$ -NO 结合方式稳定,以及氧空位吸附 NO 后在  $Ti_7O_{14}$  能带之间出现了附加能级并导致禁带宽度下降的计算结果,说明了在  $TiO_2$  表面的氧空位,吸附 NO 中的氧原子的能力大于吸附 NO 中的 N 原子.随温度升高,具有足够能量使 N—O 的化学键断裂,这样 NO 中的氧原子留在  $TiO_2$  表面的氧空位里, $TiO_2$  表面的氧原子由原来不饱和状态达到饱和状态,进而  $TiO_2$  表面达到稳定状态.而 NO 中的 N 原子,因失去氧原子而处于游离状态,而游离状态的 N 原子又彼此相互结合成为  $N_2$  分子,达到稳定结构,再以  $N_2$  气体形式脱附.这在理论上支持了 TPD 实验结果.

## 4. 结 论

无论在预覆氧及未预覆氧的  $TiO_2$  表面,NO 气

体吸附后均以  $N_2$  形式脱附,脱附峰值温度为 450 和 980 K,但预覆氧  $TiO_2$  表面  $N_2$  的脱附量低于未预覆氧  $TiO_2$  表面的脱附量.

在  $TiO_2(110)$  表面存在氧空位,吸附气体 NO 中的 O 能够占据氧空位,并在升温过程中与 N 脱离,而 N 原子则相互结合成为  $N_2$  脱附. MOPAC 分子轨道理论计算分析可以证明  $TiO_2$  具备基本的结构条件可以使 NO 采用占据  $TiO_2(110)$  表面氧空位的方式吸附,并以  $N_2$  的形式脱附.  $Ti_7O_{14}$ -ON 结合方式比  $Ti_7O_{14}$ -NO 结合方式稳定,并且氧空位吸附 NO 后在  $Ti_7O_{14}$  能带之间出现了附加能级并导致禁带宽度下降.

- 
- [ 1 ] Yanagisawa Y and Sumimoto T 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3343
- [ 2 ] Zhang H J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 577 ( in Chinese ) [ 张寒洁等 2000 物理学报 **49** 577 ]
- [ 3 ] Wang Y and Meng L 2004 *Acta Chem. Sin.* **62** 657 ( in Chinese ) [ 汪 洋、孟 亮 2004 化学学报 **62** 657 ]
- [ 4 ] Wang Y and Yanagisawa Y 2004 *J. Zhenjiang Univ. Sci.* **5** 932
- [ 5 ] Jiang L *et al* 2003 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **19**( 5 ) 393 ( in Chinese ) [ 江 凌等 2003 物理化学学报 **19**( 5 ) 393 ]
- [ 6 ] Sorescu D C , Rusu C N and Yates J T Jr 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 4408
- [ 7 ] Bocuzzi F , Guglielminotti E and Spoto G 1991 *Surf. Sci.* **251/252** 1069
- [ 8 ] Sorescu D C and Yates J T Jr 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 6184
- [ 9 ] Li B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 202 ( in Chinese ) [ 李 波等 2003 物理学报 **52** 202 ]
- [ 10 ] Cao S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1756 ( in Chinese ) [ 曹 松等 2001 物理学报 **50** 1756 ]
- [ 11 ] Gopel W and Rucker G 1983 *Phys. Rev. B* **28** 3427
- [ 12 ] Lu G , Linsebigler A and Yates J T Jr 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 11733
- [ 13 ] Linsebigler A L , Lu G and Yates J T Jr 1995 *Chem. Rev.* **95**( 3 ) 735
- [ 14 ] Sorescu D C and Yates J T Jr 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 6184

# Effects of the oxygen vacancy on NO adsorption at the TiO<sub>2</sub> surface<sup>\*</sup>

Wang Yang<sup>1)†</sup> Meng Liang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>(Key Laboratory of Photoelectric Technology and Intelligent Control, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

<sup>2)</sup>(Institute of Metal Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 31 January 2004; revised manuscript received 6 October 2004)

## Abstract

The desorption spectrum of NO adsorbed on the surface of TiO<sub>2</sub> powder was determined by temperature programmed desorption. The molecular orbital theory was utilized to investigate the crystal cluster model of NO adsorbed on TiO<sub>2</sub> and the change of band gap in the adsorption process. The results indicate that there exist two peak temperatures, 450 and 980K, as N<sub>2</sub> desorption followed by the NO adsorption on TiO<sub>2</sub>. The intensity of N<sub>2</sub> desorption decreases if the TiO<sub>2</sub> powder is pretreated in an O<sub>2</sub> atmosphere. The nitrogen atoms of the adsorbed NO gas recombine into N<sub>2</sub> for desorption while oxygen atoms occupy the oxygen vacancies in the TiO<sub>2</sub> surface. The calculation analysis from the molecular orbital theory supports the deduction that the existence of oxygen vacancy on TiO<sub>2</sub>(110) surface offers a suitable condition of crystal surface for NO adsorption.

**Keywords:** NO, TiO<sub>2</sub>, temperature programmed desorption, molecular orbital theory

**PACC:** 6820, 8265N

<sup>\*</sup> Project supported by the National Education Ministry Foundation of China for Returned Scholars (Grant No. 2004 176) and "QingLan" Talent Engineering of Lanzhou Jiaotong University.

<sup>†</sup> E-mail: wwy2001@hotmail.com