

锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 面吸附 CO_2 分子的光学气敏传感机理

杨 英, 冯 庆

(重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331)

摘 要: 对金属氧化物光学气敏传感材料 TiO_2 的探索与应用是当前研究的热点问题。采用基于密度泛函理论(DFT)中的平面波超软赝势方法, 模拟计算 CO_2 分子在锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的吸附行为, 对吸附能, 吸附距离, 电子态密度以及光学性质进行分析。结果表明: CO_2 分子在含 O 空位表面的吸附效果优于无氧空位表面, 且表面 O 空位的浓度越高, 吸附效果越明显; 分子平行于表面放置模型的吸附能为正值, 吸附后的结构稳定, 且以 O 端吸附为主, 为此, 分子平行于表面放置 O 端吸附于含两个 O 空位表面为最可能吸附模型; 对电子态密度分析发现, 当最佳模型吸附稳定后, 含 O 空位表面为 P 型杂质, 又有 CO_2 分子中的 2p 电子掺入, 在费米能级附近出现新峰值, 改善了 TiO_2 材料的光学性质, 体现出较好的光学气敏传感特性。

关键词: 表面吸附; 光学气敏传感材料; 锐钛矿; 密度泛函理论

中图分类号: O469; O482.3 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2015)07-2116-06

Sensing mechanism of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface adsorption of CO_2 molecules

Yang Ying, Feng Qing

(College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Exploration and application of the gas sensitive sensor material of metal oxide optics is a hot issue. The adsorption energy, adsorption distance, density of states and optical properties were studied from the plane wave ultra-soft pseudo-potential technology based on the density function theory(DFT). The results through simulation calculation of CO_2 adsorbed on the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface show that only containing oxygen vacancy surface can stably adsorb CO_2 molecules; the higher of oxygen vacancy concentration, the more obvious adsorption effect. The adsorption energy is positive value when CO_2 molecules horizontal adsorption on surface, the best adsorption model is CO_2 molecules horizontal O-terminal dsorption on surface with two oxygen vacancies. Compared with the density of states, a new peak appears nearby the fermi level because of surface with oxygen vacancies and 2p electrons of CO_2 molecules doping in surface. The transition probability, optical gas sensitive features, absorption coefficient and reflectivity can be improved in the low-energy scope of visible light.

Key words: surface absorption; optical gas sensing material; anatase; density functional theory

收稿日期: 2014-11-11; 修订日期: 2014-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(61274128, 1106129); 重庆市自然科学基金(cstc2013jcyjA0731, cstc2014jcyjA50015);

重庆市教委科学技术研究项目(KJ120614)

作者简介: 杨英(1978-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事原子分子物理的理论研究。Email: ying_yang@126.com

0 引言

二氧化碳是空气中常见的化合物,同时也是机动车废气的主要组成部分,被认为是加剧温室效应的主要来源之一。金属氧化物作为电阻性气敏传感器材料已经进入大规模运用,但电阻性传感材料有响应慢,灵敏度低以及恢复时间较长等缺点,而光学气敏传感材料却以响应快,灵敏度高以及恢复时间较短等特点成为当前研究的热点。TiO₂是一种重要的光学气敏传感材料,在气敏传感器、光化反应和催化氧化等方面具有广泛的应用前景^[1-7],其作为一种检测 CO₂ 等碳氧化合物的重要气敏传感器材料,对汽车尾气中有害气体的吸附进行研究有极其重要的意义。K.-O.N 和 F.Labat 等人发现锐钛矿型 TiO₂ 的占 94% 的晶面(最稳定)主要是(101)面,同时暴露的还有(001)表面(仅占 6%)^[8-9],由于锐钛矿型 TiO₂ (101) 面具有较低表面能^[10-21],因此当前锐钛矿型 TiO₂ 的吸附研究主要集中在 TiO₂(101)面。近年来,在 TiO₂ 光化反应和催化氧化等方面对 CO₂^[14]、CO^[15,22] 气体的传感特性研究中有一些不错的结果, Dan C. Sorescu^[22] 等人利用 dispersion-corrected 密度泛函理论计算 CO₂ 分子吸附于锐钛矿型 TiO₂(101) 表面,得到有桥氧空位的表面更有利于 CO₂ 分子的吸附,吸附过程为放热过程,其能量低于 21 kcal/mol。Yang, C. T.^[15] 等人对二氧化碳的光致还原作用的研究中,得到 CO₂ 分子吸附于有 Ag 助催化剂的锐钛矿的 TiO₂(101)面是最理想的吸附,键裂机理结论的获得可以提高 TiO₂ 对光的催化效率;Z. Zhang 和 J. T. Yates^[22]对 CO 分子在 TiO₂ 不同表面上的吸附结构和形式深入分析研究,加深了 TiO₂ 表面的光催化机理的理解。作者所在课题小组也对 NO, NO₂^[24] 等小分子气体在 TiO₂ 作为光学气敏传感材料表面的吸附微观机理做了一些研究,但对 CO₂ 的研究还不多。文中基于密度泛函理论(DFT)理论计算研究锐钛矿型 TiO₂(101)面吸附 CO₂ 分子的光学气敏传感机理,对 CO₂ 分子与该表面的吸附距离、吸附能、电子态密度、光学性质等予以分析,以期锐钛矿型 TiO₂(101)面作为光学气敏传感器材料探测汽车尾气中 CO₂ 等有害气体的实验室研制提供理论基础。

1 模型构建与计算方法

文中计算采用基于密度泛函理论(DFT)中的平面波超软赝势方法,交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 泛函处理,平面波截断能设置为 300 eV,第一布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案选取进行分格。

锐钛矿型 TiO₂ 晶在外(最稳定)的主要的表面是(101)面^[8-9]因此作者构造了(2×4×2)的锐钛矿 TiO₂ 超晶胞,对该结构在垂直(101)方向行剪切,采用的表面原子结构模型图 1 所示,前期工作研究发现^[18]最表层终止于两配位 O 原子(标记为 O_{2c}),次层为五配位的 Ti 原子(标记为 Ti_{5c}),该表面总能量最低,最稳定^[19],建立 12 层晶胞,真空层厚度为 12 Å(1 Å=0.1 nm),在此模型基础上,通过移去表面上 A、B 处 O 原子得到空位缺陷表面,分别建立无 O 空位表面、含有一个 O 空位(7.7%)和含有两个 O 空位(15.4%)的锐钛矿型 TiO₂(101)表面,固定最下层原子,表面上所有原子对 CO₂ 分子吸附模型进行几何优化。

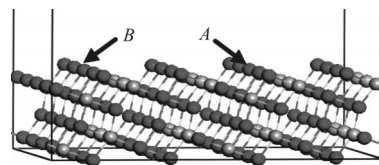


图 1 锐钛矿相 TiO₂(101)无氧空位表面原子结构模型

Fig.1 Atomic structure model of the anatase TiO₂(101) surface

2 计算结果及讨论

2.1 吸附微观模型及吸附距离

CO₂ 分子分别平行和垂直放置于表面 O_{2c} 正上方 O 端(图 2(a)、图 2(c)) 和 C 端(图 2(b)、图 2(d)) 吸附如图 2 所示,分子 O 端和 C 端距离表面的初始距离均为 2.650 Å。

表 1 归纳了四种模型吸附前后 CO₂ 分子和 TiO₂ (101)表面的距离变化情况,可以得出以下结论:

(1) 在 TiO₂(101)无 O 空位表面,四种模型放置吸附后都远离表面,说明 CO₂ 分子不易被无 O 空位表面吸附;

(2) 在有 O 空位表面水平方式放置吸附后(图 2(a)、(b)),与表面的距离减小;其余模型与表面距离

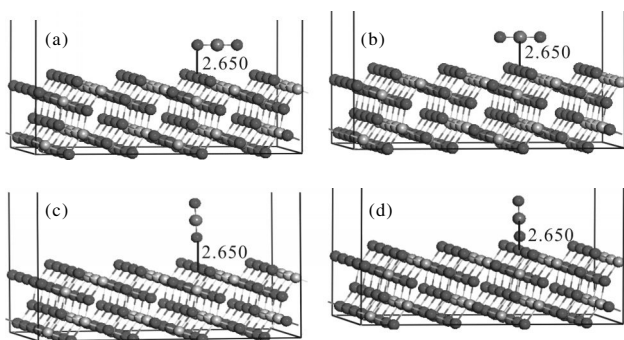


图 2 CO₂ 分子在锐钛矿型 TiO₂(101) 表面的吸附模型

Fig.2 Absorption model of CO₂ molecules in anatase TiO₂(101) surface

表 1 CO₂ 分子以不同方式放置于锐钛矿型 TiO₂(101) 表面吸附后与表面距离变化

Tab.1 Adsorption distances after CO₂ molecules adsorption on the anatase TiO₂(101) surface when it is placed in different ways

Adsorption methods	Fig.2(a)	Fig.2(b)	Fig.2(c)	Fig.2(d)	
Standard surface	d2/Å	2.658	2.710	3.231	3.131
	Δd/Å	0.008	0.060	0.581	0.481
Surface with an Oxygen vacancy	d2/Å	2.450	2.605	2.940	2.797
	Δd/Å	-0.200	-0.045	0.290	0.147
Surface with twoOxygen	d2/Å	2.310	2.450	2.933	2.710
	Δd/Å	-0.340	-0.020	0.283	0.060

Initial distance (d1 =2.650 Å), After adsorption distance (d2/Å), change distance (Δd=d2-d1/Å)

都增大,说明分子水平方式放置吸附为最可能吸附状态;相较两种水平吸附方式可看出,图 2(a)模型比图 2(b)模型分子吸附后更稳定,即图 2(a)中模型 1 为最佳吸附模型。

(3)O 空位浓度越大,分子距表面的距离越近,增大表面 O 空位浓度可进一步稳定 CO₂ 分子的吸附;当模型 1 中分子吸附于 O 空位浓度最大 (15.4%) 表面后,吸附后距离最短(d2=2.31 Å),此时为最稳定吸附方式。

2.2 吸附能

表 2 列出了四种吸附模型的吸附能,可以看出,CO₂ 吸附于 TiO₂(101) 表面时,分子垂直放置吸附能为负值,说明吸附后的结构不稳定;分子平行于表面放置吸附时,吸附能为正值,说明吸附后的结构稳定;相较两种水平模型的吸附($E_{ads-O 端} > E_{ads-H 端}$),得到分子平行于表面 O 端吸附为最可能吸附状态,表面

O 空位浓度越高,吸附能越大,吸附越容易实现,这同吸附距离得出的结论一致。

表 2 CO₂ 吸附于 TiO₂ 表面的吸附能

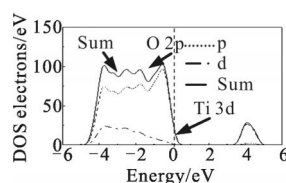
Tab.2 Energies of adsorption after CO₂ molecules adsorption on the anatase TiO₂(101) surface

	E_{ads}/eV (perfect-surface)	E_{ads}/eV (1O- perfect-surface)	E_{ads}/eV (2O- perfect-surface)
Fig.2(a)	4.6	4.5	4.6
Fig.2(b)	4.8	5.1	5.4
Fig.2(c)	-5.4	-5.4	-5.2
Fig.2(d)	-5.3	-5.1	-5.0

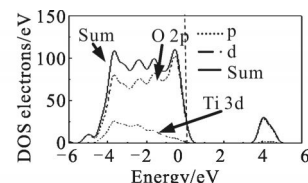
2.3 表面电子态密度

文中分别计算了图 2(a)方式放置吸附于完整表面、一个 O 空位表面和两个 O 空位表面前后的态密度。作者计算出纯 TiO₂ 的禁带宽度为 2.325 eV,小于实验测量值 3.200 eV,在分析电子结构时使用“剪刀算符”0.875 进行修正,如图 3 所示。

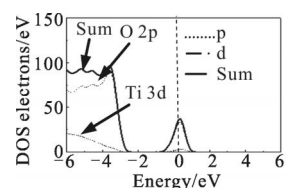
从图中可以看出:无 O 空位表面导带主要由 Ti-3d 轨道构成,价带则主要由 O-2p 轨道构成,费米能级靠近价带顶,吸附分子前后导带、价带以及带隙宽度几乎没有发生变化,如图 3(a)、(b)所示;当有 O 空位缺陷表面吸附分子后,整个表面的价带和导带均向低能方向转移,费米面上移至导带,这是由于 O 空位作为 P 型杂质掺入,使表面带隙宽度明显减小,有利于电子从价带跃迁至导带(如图 3(c)、(d)所



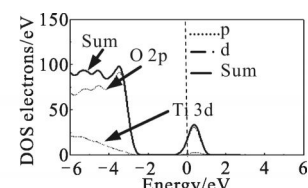
(a) 无 O 空位表面的态密度
(a) Anatase TiO₂(101) surface density of states



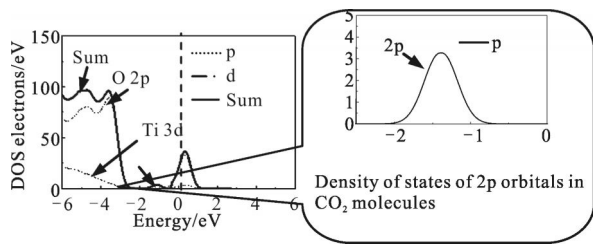
(b) 无 O 空位表面吸附 CO₂ 分子后的态密度
(b) Density of states after CO₂ molecules adsorption on anatase TiO₂(101) surface



(c) 一个 O 空位表面的态密度
(c) Anatase TiO₂(101) surface with an oxygen vacancy density of states



(d) 两个 O 空位表面的态密度
(d) Surface with two oxygen vacancies density of states



(e) 两个 O 空位表面吸附 CO₂ 分子后的态密度

(e) Density of states after CO₂ molecules adsorption on the surface with two oxygen vacancies

图 3 分子吸附于无 O 空位、一个 O 空位和两个 O 空位表面前后的态密度

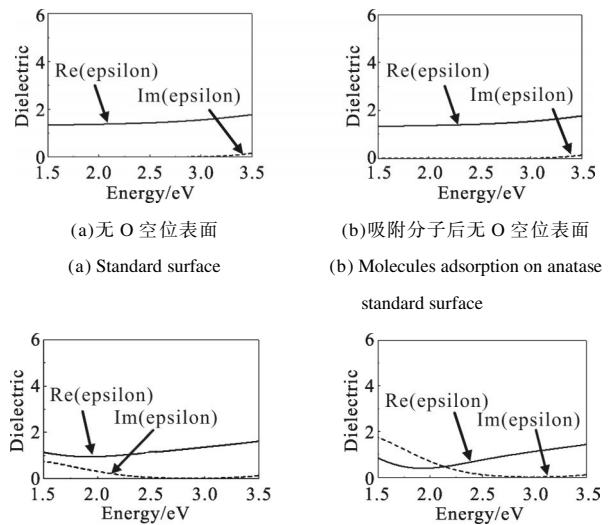
Fig.3 Density of states before and after CO₂ molecules adsorption on the anatase TiO₂(101) surface

示)。当两个 O 空位缺陷表面吸附分子后,在费米能级附近出现了新的峰值(如图 3(e)箭头所示),这是由于 CO₂ 分子中 O 原子 2p 轨道的贡献,2p 作为杂质能级的掺入形成了电子跃迁的新能垒,起到“垫脚石”的作用,方便电子的二次跃迁,改善 TiO₂(101)表面对可见光的响应能力。

2.4 吸附后 TiO₂(101)表面光学性质

为研究锐钛矿型 TiO₂(101)面的光学性质,文中计算模型 1 方式放置分子吸附于无 O 空位和有 O 空位表面前后的介电函数、吸收光谱和反射光谱,分别如图 4、图 5 和图 6 所示。从图 4(a)和(b)可以看出,完整表面吸附 CO₂ 分子前后,介电函数几乎没有变化,虚部在 3 eV 不超过 0.25;当表面出现一个 O 空位缺陷表面之后,如图 4(d)所示,虚部在 1.6 eV 附近达最大值约为 2。由此可见,在可见光低能区范围内,CO₂ 分子 O 端水平吸附于锐钛矿 TiO₂ (101)面后,可以极大的改善表面对可见光的响应能力。

图 5 为 TiO₂(101)面吸附分子前后该表面对可见光的吸收,其中 Line 1 为无 O 空位表面的吸收,Line 2 为吸附分子后的无 O 空位表面的吸收,Line 3 为吸附分子后的一个 O 空位表面的吸收,Line 4 为吸附分子后的两个 O 空位表面的吸收。从图中可看出,表面吸附 CO₂ 分子前后无 O 空位表面对可见光吸收几乎没有变化,仅在 3 eV 后才有所响应。当 CO₂ 分子吸附于一个 O 空位缺陷表面后,表面吸收系数有所提高,最大值达 6 000 cm⁻¹ 左右如图 5 Line 3 所示;CO₂ 分子吸附于两个 O 空缺陷表面后,该表面的吸收率显著提高,在 1.6 eV 左右时达到最大值约为



(a) 无 O 空位表面
(a) Standard surface

(b) 吸附分子后无 O 空位表面
(b) Molecules adsorption on anatase standard surface

(c) 吸附分子后一个 O 空位表面
(c) Molecules adsorption on anatase surface with an oxygen vacancy

(d) 吸附分子后两个 O 空位表面
(d) Molecules adsorption on anatase surface with two oxygen vacancies

图 4 吸附前后锐钛矿 TiO₂(101)表面的介电函数

Fig.4 Dielectric function before and after adsorption on the anatase TiO₂(101) surface

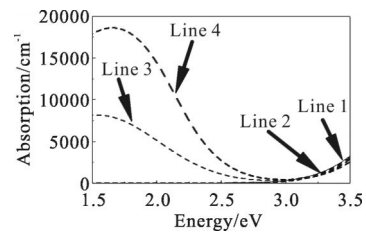


图 5 吸附前后锐钛矿 TiO₂(101)表面的吸收谱
Fig.5 Absorption spectra before and after adsorption

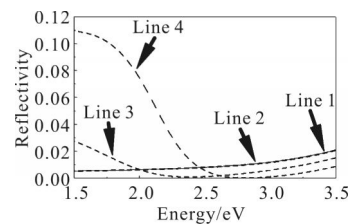


图 6 吸附前后锐钛矿 TiO₂(101)表面的反射谱
Fig.6 Reflectance spectra before and after adsorption

18 000 cm⁻¹ 左右。图 6 为锐钛矿型 TiO₂(101)面吸附 CO₂ 分子前后的光学反射谱,其中 Line 1 为无 O 空位表面的反射,Line 2 为吸附分子后的无 O 空位表面的反射,Line 3 为吸附分子后的一个 O 空位表面的反射,Line 4 为吸附分子后的两个 O 空位表面的反射。可以得到:无 O 空位 TiO₂(101)表面吸附前后对可见光反射最大值为 0.02 左右。当一个 O 空位缺

陷表面吸附 CO₂ 分子之后,反射率效果有所改善;当两个 O 空位表面吸附 CO₂ 分子之后,该表面的反射率显著提升,在 1.6 eV 左右达到峰值约为 0.11,在可见光低能区范围内,反射率远远高于另外两种表面。

3 结 论

文中基于密度泛函理论(DFT)的平面波超赝势方法,对 CO₂ 分子吸附于锐钛矿型 TiO₂(101)表面的光学气敏传感特性进行了分析,分别计算了吸附前后表面的吸附距离、吸附能、电子态密度、光学性质,通过对比吸附前后变化情况,得出以下结论:

(1) 图 2(a)方式放置即分子平行于表面放置且 O 端正对表面二配位 O 原子吸附为最优吸附方式;且 O 空位浓度越高,吸附效果越好($d_{(10\text{-perfect-surface})} > d_{(20\text{-perfect-surface})}$)。

(2) 分子水平水平 O 端吸附模型为最可能模型($E_{\text{图 2(a)}} > E_{\text{图 2(b)}}$),随着 O 空位浓度越大,其吸附能越大。因此,图 2(a)即分子水平 O 端吸附为最佳吸附模型,同吸附距离中得到的结果相吻合。

(3) 最佳模型吸附稳定后,由于表面 O 空位和 CO₂ 分子中 O 原子的 2p 电子轨道杂质能级掺入,表面的价带和导带向低能方向转移,且在费米能级附近出现了新的峰值,改善 TiO₂(101)表面对可见光的响应能力。

(4) 随着 O 空位浓度的增大,表面对可见光的吸收和反射效果越明显,在可见光低能区范围内,其光学气敏传感特性的改善非常明显。

参考文献:

[1] He Y B, Tilocca A, Dulub O, et al. Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase TiO₂ (101)[J]. *Nat Mater*, 2009, 24: 585-589.

[2] Campbell C T, Grant A W, Starr D E, et al. Model oxide-supported metal catalysts: Energetics, particle thicknesses, chemisorption and catalytic properties [J]. *Top Catal*, 2001, 14(1): 43-51.

[3] Diebold U. The surface science of titanium dioxide [J]. *Surf Sci Rep*, 2003, 48: 53-229.

[4] Ganduglia-Pirovano M V, Hofmann A, Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges [J]. *Surf Sci*

Rep, 2007, 62: 219-270.

[5] Pacchioni G. Modeling doped and defective oxides in catalysis with density functional theory methods: Room for improvements[J]. *J Chem Phys*, 2008, 128: 182505-182515.

[6] Besenbacher F, Lauritsen J V, Linderoth T R, et al. Atomic-scale surface science phenomena studied by scanning tunneling microscopy[J]. *Surf Sci*, 2009, 603: 1315-1327.

[7] Regan B O, Gratzel M. A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. *Nature*, 1991, 353: 737-739.

[8] Kwok On Ng, David Vanderbilt. Structure and apparent topography of TiO₂(110) surfaces[J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 10544-10548.

[9] Labat F, Baranek P, Adamo C. Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO₂ surfaces: an ab-initio investigation [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4: 341-352.

[10] Vittadini A, Selloni A, Rotzinger F P, et al. Structure and energetics of water adsorbed at TiO₂ anatase (101) and (001) surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2954-2957.

[11] Gong X Q, Selloni A, Batzill M, et al. Steps on anatase TiO₂(101)[J]. *Nat Mater*, 2006, 5(8): 665-670.

[12] Herman G S, Dohnalek Z, Ruzycki N, et al. Experimental investigation of the interaction of water and methanol with anatase-TiO₂ (101)[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 2788-2795.

[13] He Y B, Dulub O, Cheng H Z, et al. Evidence for the predominance of subsurface defects on reduced anatase TiO₂ (101)[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(10): 106105-106105.

[14] Zhang Z, Yates J T. Unraveling the diffusion of bulk Ti interstitials in rutile TiO₂ (110) by monitoring their reaction with O adatoms [J]. *J A Chem Soc*, 2010, 132: 12804-12807.

[15] Yang C T, Nianthrini B, Babu J, et al. CO₂ photoreduction key step study: The adsorption of CO₂ On TiO₂ surfaces in the presence of Co-Catalyst[C]//Annual Meeting, 2012.

[16] Indrakanti V P, Kubicki J D, Schobert H H. Quantum chemical modeling of ground states of CO₂ chemisorbed on anatase (001), (101), and (010)TiO₂ surfaces [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2611-2618.

[17] Li Zongbao, Xia Wangbo, Chi Bo. First principles investigation of the conversion of N₂O and CO to N₂ and CO₂ on a modified N+Fe/TiO₂ (101) surface [J]. *RSC Adv*, 2014, 34(4): 17896-17901.

[18] Yang Ying, Feng Qing, Wang Weihua, et al. First-principle

- study on the electronic and optical properties of the anatase TiO₂(101) surface [J]. *Journal of Semiconductors*, 2013(7): 0730041–0930045.
- [19] Ma X G, Tang C Q, Huang J Q, et al. First-principle calculation on the geometry and relaxation structure of anatase TiO₂ (101) surface [J]. *Acta Phys Sin*, 2006, 55(8): 4208–4212.
- [20] Han Y, Liu C J, Ge Q F. Interaction of Pt clusters with the anatase TiO₂(101) surface: a first principles study [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(14): 7463–7472.
- [21] Lu Bing. First Principles Study of Anatase TiO₂(101) Surface [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2012: 28–29.
- [22] Sorescu D C, Al-Saidi W A, Jordan K D. CO₂ adsorption on TiO₂ (101) anatase: A dispersion-corrected density functional theory study [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(12): 124701.
- [23] Feng Qing, Yue YuanXia, Wang WeiHua, et al. First-principles study on anatase TiO₂ (101) surface adsorption of NO [J]. *Chin Phys B*, 2014, 23(4): 0431011–0431018.
- [24] Zhu H Q, Feng Qing. Microscopic characteristics mechanism of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption of CO molecules [J]. *Acta Phys Sin*, 2014, 63(13): 1331011–1331018.