

TiO₂ 表面吸附三氟乙酸的密度泛函理论研究

崔文颖^a 刘子忠^{*a} 蒋亚军^a 王娜^a 封继康^b

(^a 内蒙古自治区绿色催化重点实验室 化学与环境科学学院 内蒙古师范大学 呼和浩特 010022)

(^b 理论与计算化学国家重点实验室 吉林大学 长春 130023)

摘要 探求全氟羧酸(Perfluorinated Carboxylic Acids, PFCAs)的降解方法及其降解机理是当前亟待解决的问题。基于密度泛函理论的 Materials Studio (MS)程序包中的 CASTEP 计算程序,优化了锐钛矿 TiO₂(101), (001), (110), (210); 金红石 TiO₂(110), (001), (101), (210)和板钛矿 TiO₂(210), (101), (001), (110)晶面的几何结构,结果发现锐钛矿(101)晶面、金红石(110)晶面和板钛矿(210)晶面的能量最低,为最稳定的吸附面。对在最稳定三种 TiO₂ 吸附面上吸附三氟乙酸(Trifluoroacetic Acid, TFA)的18种吸附方式优化结构的吸附能计算表明,TFA被垂直吸附在板钛矿型 TiO₂(210)表面且羧基端 H 被 Ti 原子吸附的吸附方式吸附能最大,吸附结构最稳定,为 TFA 在 TiO₂ 表面吸附的最佳方式。分态密度计算表明,板钛矿(210)面与 TFA 间存在弱的共价相互作用,吸附后其表面结构的带隙因 TFA 中的 O 和 F 的 2p 轨道进入,带隙由吸附前的 3.06 eV 降低到吸附后的 2.80 eV,光催化吸收波长由吸附前的 385 nm 增加到吸附后的 443 nm,提高了可见光的吸收效率。

关键词 CASTEP; 二氧化钛; 三氟乙酸; 吸附; 密度泛函

Study on Trifluoroacetic Acid Adsorbed on TiO₂ Surface with Density Functional Theory

Cui, Wenying^a Liu, Zizhong^{*a} Jiang, Yajun^a Wang, Na^a Feng, Jikang^b

(^a Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022)

(^b State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, Jilin 130023, China)

Abstract The method and mechanism on the perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) degradation is a hot issue. The crystal lattice structures of the anatase TiO₂(101), (001), (110), (210), the rutile TiO₂(110), (001), (101), (210) and the brookite TiO₂ (210), (101), (001), (110) were optimized with the CASTEP program in Materials Studio package based the density functional theory (DFT). It is found that the energies of the anatase (101), rutile (110) and brookite (210) are the lowest, and the most stable adsorption surfaces, respectively. The adsorption energies of the 18 kinds of the optimized modes on the most stable TiO₂ surfaces adsorbed by trifluoroacetic acid (TFA) were calculated. It is indicated that the absorption energy of the mode which the TFA is perpendicular to the brookite (210) surface and the carboxyl group of H adsorbed by Ti atom on the brookite (210) is the biggest, and the adsorption structure is the most stable, and the adsorption mode is the best. The partial state densities for the three kinds of the most stable absorption modes were calculated. It is revealed that the covalent interaction of the TFA on brookite (210) surface is weak, resulted from the narrowing of the band gap that the 2p orbital of O, F of TFA inserts into between the valence band (VB) and conduction band for TiO₂. In the best adsorption mode, before and after adsorption the band gap goes down from 3.06 eV to 2.80 eV, i.e., photocatalytic wavelength increases from 385 nm to 443 nm, so that the visible light absorption efficiency is increased.

Keywords CASTEP; TiO₂; trifluoroacetic acid; adsorption; density functional theory

1 引言

自 1972 年 Fujishima 发现在 TiO₂ 电极上可光致分解水以来,对 TiO₂ 光催化剂活性的研究就成为科学家们所关注的一个热点问题^[1~10]。研究发现在光照下 TiO₂ 可将许多难降解有机化合物降解生成无机小分子^[11]。自

然界中 TiO₂ 有锐钛矿(Anatase A)、金红石(Rutile R)和板钛矿(Brookite B)三种晶型。人们利用扫描隧道显微镜 (STM)^[12]以及密度泛函理论(DFT)^[13,14]研究了锐钛矿型 TiO₂ 的电子结构、表面性质以及小分子在其表面的吸附机理,结果发现,锐钛矿型 TiO₂(101)表面为最稳定的晶面。大量的实验及理论研究表明(110)晶面是金红石

* E-mail: zizhiliu@yahoo.com.cn

Received March 18, 2012; published August 3, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21063009), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (No. 2012MS0218) and the Talent Development Foundation of Inner Mongolia.

项目受国家自然科学基金(No. 21063009)、内蒙古自然科学基金(2012MS0218)和内蒙古人才基金资助。

TiO₂的最稳定晶面.最近,Mazharul等^[15]基于第一性原理对锐钛矿(101)上吸附氢进行了研究,发现锐钛矿(101)比金红石(110)面吸附氢要稳定.Paola^[16]经过计算和实验证实,板钛矿也具有光催化活性.龚学庆^[17]采用基于密度泛函的第一性原理中的广义梯度近似法,计算了板钛矿的表面生成能,结果发现(210)晶面是板钛矿TiO₂的最稳定晶面,并预测板钛矿将具有优良的光催化活性.2010年,Mattsson等^[18]在实验上研究了在锐钛矿(101)、金红石(110)和板钛矿(210)上分别吸附和光降解丙酮和乙酸,发现板钛矿(210)面的光降解率最高.

全氟化合物(Perfluorinated Compounds, PFCs)是一类具有重要的环境持久性污染物^[19~23],化合物中含有特别稳定的C—F键,在常温常压下很难被降解,造成对环境的持久污染^[24].探求这类化合物的降解方法及其降解机理已成为当前亟待解决的问题.目前关于全氟酸的降解研究主要集中在实验室里进行^[25~33].1999年Philippe等^[34]和2009年Panchangam等^[35]先后尝试用TiO₂来降解全氟羧酸(Perfluorinated Carboxylic Acids, PFCAs),发现TiO₂能有效降解全氟羧酸为短链的全氟羧酸和氟离子,Panchangam进一步推测认为全氟羧基自由基中间体为可能的反应机理.2010年王媛等^[33]也发现TiO₂和Fe³⁺共存时可有效地降解全氟化合物为短链的全氟羧酸和氟离子.究竟何种晶型的哪个晶面吸附降解TFA的效果最佳,其降解机理如何,至今未见相关报道.

2009年马晓楠等^[36]用Gaussian03密度泛函B3LYP/6-31g方法研究了全氟辛磺酸(Perfluorooctane-sulfonic acid, PFOS)吸附在锐钛矿、针铁矿表面后的结构问题,发现PFOS吸附在锐钛矿、针铁矿表面后可以形成稳定的吸附结构.但他们没有对其吸附机理及吸附前后的能隙有何变化进行深入研究.基于第一原理的Materials Studio程序的CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)模块为这一问题的解决提供了理论工具^[10,37].为此,本文运用CASTEP模块对锐钛矿TiO₂(101), (001), (110), (210)晶面、金红石TiO₂(110), (001), (101), (210)晶面和板钛矿TiO₂(210), (101), (001), (110)晶面及TFA分子吸附于稳定活性面的最佳吸附方式、空间结构、电子结构、形成稳定吸附的机理等进行了理论探索,以期增进对TiO₂降解全氟化合物的认识,为实验提供必要的参考.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

自然界中存在的锐钛矿型、金红石型和板钛矿型三种TiO₂晶型的基本构成单元非常相似:每个Ti⁴⁺被6个O²⁻构成的八面体所包围着,这样的八面体互相连接构成了完整的晶体结构.只是它们的连接方式不同:锐钛矿由TiO₆八面体共边组成的正交晶系,所属的对称群

为正交 $I\frac{4}{a}md$;金红石是由TiO₆八面体共边且共顶点组成的四方晶系,所属的对称群为四方晶系 $P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}$;板钛矿的连接方式与金红石相似,但在金红石中Ti—O键只有两种不同的键长,而在板钛矿中Ti—O有5种不同的连接方式,且每种连接方式的键长各不相同^[38],所属的对称群为正交晶系 $P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$.

2.2 计算方法

采用Accelrys公司基于密度泛函理论的商业软件模块CASTEP软件的第一原理进行计算.晶体波函数采用平面波基组展开,平面波截断能始终取Rc=260 eV,迭代过程中收敛精度为 2.0×10^{-6} eV.采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用,忽略内层电子效应.势函数采用CASTEP提供的势函数,交换关联能采用非局域化GGA(Generalized Gradient Approximation)的修正方法(PW91).Brillouin-Zone积分的Monkhorst-Pack网格参数设置为 $3\times 3\times 1$,Methfessel-Paxton Smearing为0.01 Ha,其它参数为程序内定值.在对模型的结构优化中,采用了BFGS(Broyden Fletcher Goldfarb and Shanno)方法^[10]优化到能量最低,为确保平板间的分子间相互作用足够,相邻两层平板间的真空层厚度为1.0 nm.吸附分子中各原子采用局域轨道基为价轨道:O(2s²,2p⁴),C(2s²,2p²),F(2s²,2p⁵),H(1s¹).基于以上计算方法我们对TFA分子(图1a)和TiO₂的三种晶型的体相结构进行几何优化,并且也采用Gaussian03程序的B3LYP/6-31g方法对TFA(图1b)分子进行了几何优化.由表1可知,CASTEP与Gaussian03优化TFA的结果相近.CASTEP优化的结果:TFA中C—F键键长优化值分别为1.347, 1.343, 1.357 Å,与实验值^[39]分别为1.347, 1.316, 1.354 Å非常接近.因此在以下的计算及分析中我们选用CASTEP优化的TFA参数;锐钛矿相TiO₂晶胞参数: $a=b=3.776$ Å, $c=9.486$ Å和实验值^[40,41] $a=b=3.782$ Å, $c=9.502$ Å有较好的一致性,金红石和板钛矿相TiO₂优化后的晶胞参数与实验值相比误差均在1%以下(表2)^[29,42],说明优化后结果还是非常符合实验结果的,计算模型可靠.用此计算方法优化了TFA在TiO₂晶面上吸附前后的几何结构.十二种晶面均采取 2×2 超晶胞、三个原子层为平板模型(每个晶胞中12个Ti, 24个O原子).在优化过程中,各晶面底部的1个原子层固定,其余的原子层及被吸附物质均放开.接着又计算了吸附TFA前后的能量(见表3),以此来确定稳定的吸附面.吸附能定义为吸附前后各物质能量的变化:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{TFA}} + E_{\text{sur}}) - E_{\text{adsorption system}}$$

其中 $E_{\text{adsorption system}}$ 为吸附后系统的总能量, E_{TFA} 为被吸附物质TFA的能量, E_{sur} 为吸附面的能量.

表1 TFA 的结构参数

Table 1 Optimization structural parameters for TFA

	$r_{C1-C2}/\text{\AA}$	$r_{C1-F1}/\text{\AA}$	$r_{C1-F2}/\text{\AA}$	$r_{C1-F3}/\text{\AA}$	$r_{O1-C2}/\text{\AA}$	$r_{O2-C2}/\text{\AA}$	$r_{H1-O2}/\text{\AA}$	$\angle F(1)C(1)C(2)/(^{\circ})$	$\angle O(2)C(2)C(1)/(^{\circ})$
CASTEP	1.551	1.347	1.343	1.357	1.199	1.343	0.977	114.2	111.0
Gaussian03	1.527	1.384	1.375	1.384	1.224	1.359	0.982	110.7	111.8
实验值 ^a	1.522	1.347	1.316	1.354	1.218	1.274	—	113.4	111.6

^a取值为(CF₃CO₂)₂的实验值^[39].表2 TiO₂ 晶体的结构参数Table 2 structural parameters for TiO₂

结构	锐钛矿相 TiO ₂				金红石相 TiO ₂				板钛矿相 TiO ₂			
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a
实验值	3.782	3.782	9.502	2.512	4.593	4.593	2.958	0.644	9.211	5.472	5.171	0.561
CASTEP 优化值	3.776	3.776	9.486	2.512	4.594	4.594	2.959	0.644	9.166	5.436	5.135	0.560

表3 吸附前锐钛矿、金红石和板钛矿型 TiO₂ 表面的体系相对能及 TFA 在 TiO₂ 稳定晶面六种吸附方式的相对能、吸附能Table 3 The relative energies for optimized geometries of anatase, rutile, brookite TiO₂ surface before adsorption and relative energies, and adsorption energy for six kinds of the adsorption type of TFA on TiO₂ surface

类型	表面	相对能量/ (10 ⁵ kJ•mol ⁻¹)	晶面	能量	吸附方式					
板钛矿	210	0	板钛矿 TiO ₂ (210)	相对能/(10 ⁴ kJ•mol ⁻¹)	a	b	c	d	e	f
	101	5.81		吸附能/(kJ•mol ⁻¹)	1	8	0	10	1	—
	001	5.82			-26.05	-20.87	-29.93	-19.75	-27.93	—
	110	5.86								
锐钛矿	101	0	锐钛矿 TiO ₂ (101)	相对能/(10 ⁴ kJ•mol ⁻¹)	g	h	i	j	k	l
	001	0.04		吸附能/(kJ•mol ⁻¹)	8	12	2	0	1	18
	110	0.09			-11.08	-9.87	-12.05	-13.02	-12.75	-8.12
	210	9.60								
金红石	110	0	金红石 TiO ₂ (110)	相对能/(10 ⁴ kJ•mol ⁻¹)	m	n	o	p	q	r
	101	0.05		吸附能/(kJ•mol ⁻¹)	14	33	31	34	0	37
	001	0.54			-1.63	-0.09	-1.45	-0.51	-1.87	-0.39
	210	3.34								

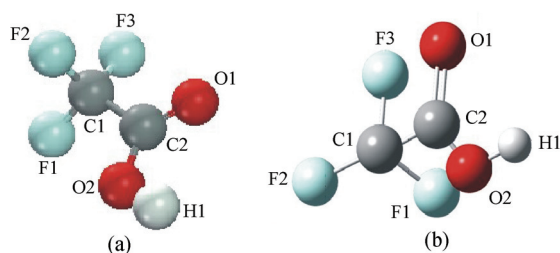


图1 CASTEP 优化的 TFA 几何结构. (a) CASTEP, (b) Gaussian03 (在本图中灰色的是 C 原子, 红色的是 O 原子, 绿色的是 F 原子, 白色的是 H)

Figure 1 Optimized TFA geometries. (a) by CASTEP, (b) by Gaussian03 (C, O, F and H are in gray, red, green and white, respectively)

3 结果与讨论

3.1 TiO₂ 稳定面的确定

由表 3 可知, 在锐钛矿型的(101), (001), (110)和(210)四个晶面中, TiO₂(101)能量最低, 最稳定, TiO₂(210)晶面能量最高, 其能量高出(101)面 9.60×10^5 kJ/mol; 在金红石型的(101), (001), (110)和(210)四个晶面中, TiO₂(110)能量最低, 最稳定, TiO₂(210)能量最高,

其能量高出(110)面 3.34×10^5 kJ/mol; 在板钛矿型的(101), (001), (110)和(210)四个晶面中, TiO₂(210)能量最低、最稳定, TiO₂(110)晶面能量最高, 其能量高出(210)晶面 5.86×10^5 kJ/mol. 三种稳定晶面的优化几何晶胞结构如图 2 所示. 在三个优化晶胞中, 锐钛矿 TiO₂(101)有三种 Ti—O 键, 其键长分别为 1.765, 2.075 和 3.289 Å, 键角 $\angle O(1)-Ti(1)-O(2)$ 为 89.2°; 金红石 TiO₂(110)晶胞中有两种 Ti—O 键, 其键长分别为 2.067 和 1.865 Å, 键角 $\angle O(1)-Ti(1)-O(2)$ 为 83.2°; 板钛矿 TiO₂(210)晶胞有三种 Ti—O 键, 其键长分别为 1.879, 1.949, 2.066 Å.

3.2 最佳吸附方式的确定

但是当 TFA 分子吸附到三种稳定的 TiO₂ 表面上时又以何种方式吸附呢? 最佳吸附方式是什么? 为了解决以上问题我们设计了 6 种吸附方式. 图 3 为 TFA 在板钛矿 TiO₂(210)的 6 种吸附方式: 其中 a 吸附方式为 TFA 分子骨架被垂直吸附且三氟甲基端中氟被晶面上的 Ti 原子吸附, b 和 d 吸附方式为 TAF 分子骨架被水平吸附且羧基端双键氧和单键氧分别被 Ti 原子吸附, c 吸附方式为 TFA 分子骨架被垂直吸附且羧基端中氢被 Ti 原子

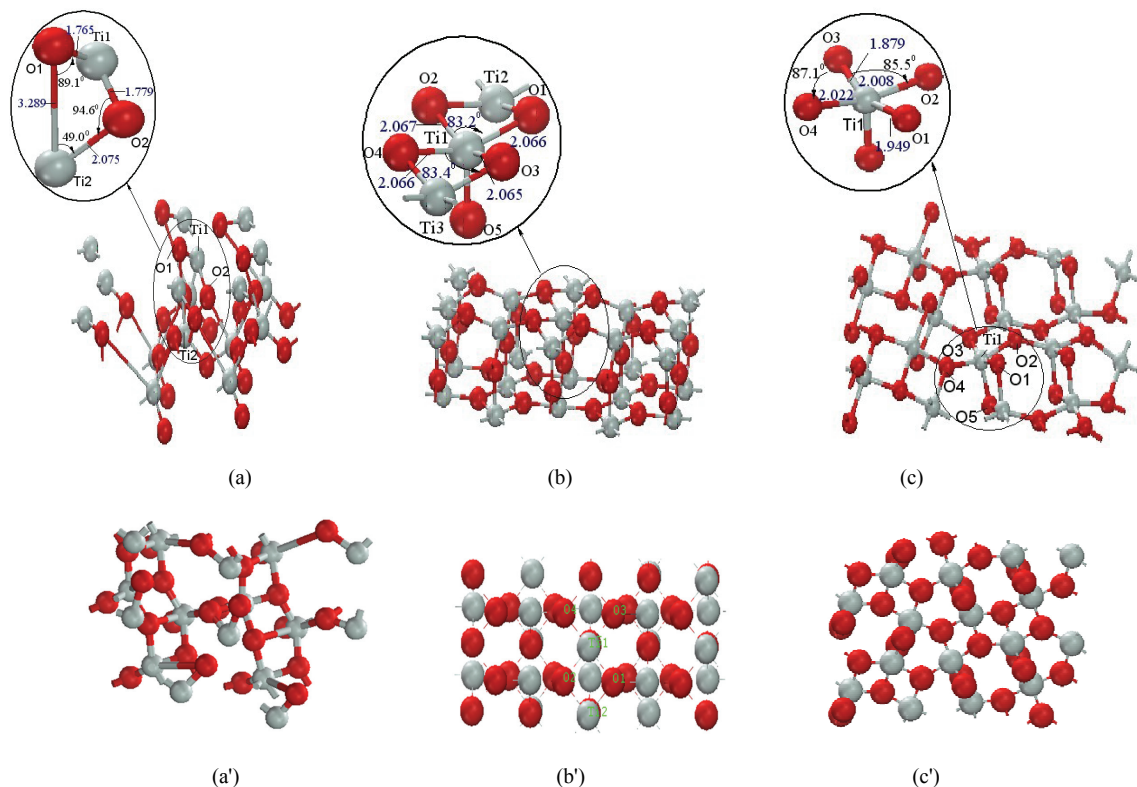


图2 锐钛矿型、金红石型和板钛矿型 TiO_2 晶面优化几何和 slab 结构

Figure 2 Optimized geometries and slab structures for anatase, rutile, and brookite TiO_2 surface

(a) anatase $\text{TiO}_2(101)$, (a') Slab of anatase $\text{TiO}_2(101)$, (b) rutile $\text{TiO}_2(110)$, (b') Slab of rutile $\text{TiO}_2(110)$, (c) Brookite (210), (c') Slab of Brookite (210) (Ti and O is in gray and red, respectively)

吸附, e 吸附方式为 TFA 分子骨架被水平吸附且 TFA 分子平面与吸附面垂直, 其中三氟甲基端中一个氟被 Ti 原子所吸附, f 吸附方式为 TFA 分子骨架被垂直吸附且 TFA 分子平面与吸附面平行, 其中三氟甲基端中两个氟被 Ti 原子吸附. 在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 和金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 晶面上吸附方式与板钛矿 $\text{TiO}_2(210)$ 相似, 保持图 3 中的 TFA 6 种构型不变, 把底物变为锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ (图 4) 和金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 晶面 (图 5). 通过计算得到的吸附方式的相对能和吸附能见表 3 所示.

由表 3 可知, TFA 分别在板钛矿型 $\text{TiO}_2(210)$ 、锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 、金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 晶面的 6 种吸附方式中, 板钛矿型 $\text{TiO}_2(210)$ 是 c 吸附方式能量最低, 吸附能最大, 吸附结构最稳定. 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 是 j 吸附方式能量最低, 吸附能最大, 吸附结构最稳定. 金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 是 q 吸附方式能量最低, 吸附能最大, 吸附结构最稳定. 其最佳吸附方式结构优化图如图 6 所示.

TFA 吸附在板钛矿 $\text{TiO}_2(210)$ 晶面后, 三种 Ti—O 键, 其键长分别为 1.946, 1.916, 1.983 Å, 与吸附前相比, 变化不大. TFA 中 C(1)—F(3) 键由吸附前 1.352 Å 增长到 1.363 Å, 增长了 0.011 Å. O(1)—H(1) 键由 0.977 Å 增加到 1.023 Å, 增长了 0.056 Å. 其他键变化不明显. TFA 中的 H(1) 与 TiO_2 中 O(3) 的距离为 1.468 Å, 此距离说明 H 和 O(3) 成键可能性很大. TFA 吸附锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 晶

面后, 原来三种 Ti—O 键变为以下 4 种键长: 1.831, 1.770, 1.924, 3.483 Å, 键角增大到 105.1°, 而 TFA 只有 C(1)—F(1) 键由吸附前的 1.347 Å 增长到 1.374 Å, 增长了 0.027 Å, 其他键基本没有改变, TFA 中 O(2) 与 Ti(1) 距离为 3.334 Å, 说明 TFA 与 $\text{TiO}_2(101)$ 表面作用很小. TFA 吸附金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 晶面后, 原来的两种键长变为以下三种键长: 2.280, 1.968, 1.882 Å, 键角缩小为 76.3°, TFA 吸附前后键参数没有明显的变化, 说明 TFA 与金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 晶面相互作用很弱.

为了探索 TFA 与 TiO_2 表面原子的相互作用, 我们进一步用 Gaussian03 程序优化了 TiO_2 吸附 TFA 后形成的气态 TiO_2 -TFA 的分子结构, 用 GaussView 绘制了优化分子结构的全部占有轨道的分子轨道图, 其优化结构图及 TiO_2 与 TFA 间存在电子云重叠的分子轨道图分别如图 7 和 8 所示. 比较气态 TiO_2 -TFA 与晶态 TiO_2 吸附 TFA 中对应成键原子间的键长, 发现气态结构中 $r_{\text{Ti-O}}$ 键长变短, $r_{\text{C1-C2}}$, $r_{\text{C1-F}}$ (见图 6) 相近, 说明气态结构中计算结果定性一致, 我们可以定性用地用气态计算结果推测晶态结构中原子间的相互作用. 分析图 8 中 TiO_2 -TFA 各占有分子轨道可知, 只有在 HOMO-16 和 HOMO-29 轨道中发现 TiO_2 与 TFA 碎片间轨道电子云间发生重叠, 即 TiO_2 与 TFA 间存在共价作用, 其中 HOMO-16 存在 Ti 的 d_z 与 TFA 中 O 的 p 轨道形成 TiO_2 -TFA σ 共价键

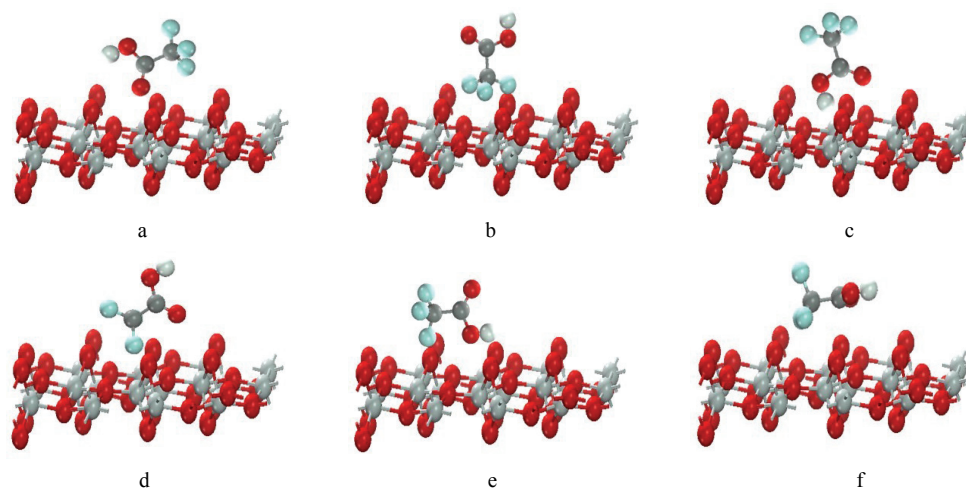


图3 TFA在板钛矿型 $\text{TiO}_2(210)$ 表面6种不同的吸附方式

Figure 3 Six optimized geometries for TFA adsorbed on brookite $\text{TiO}_2(210)$ surface

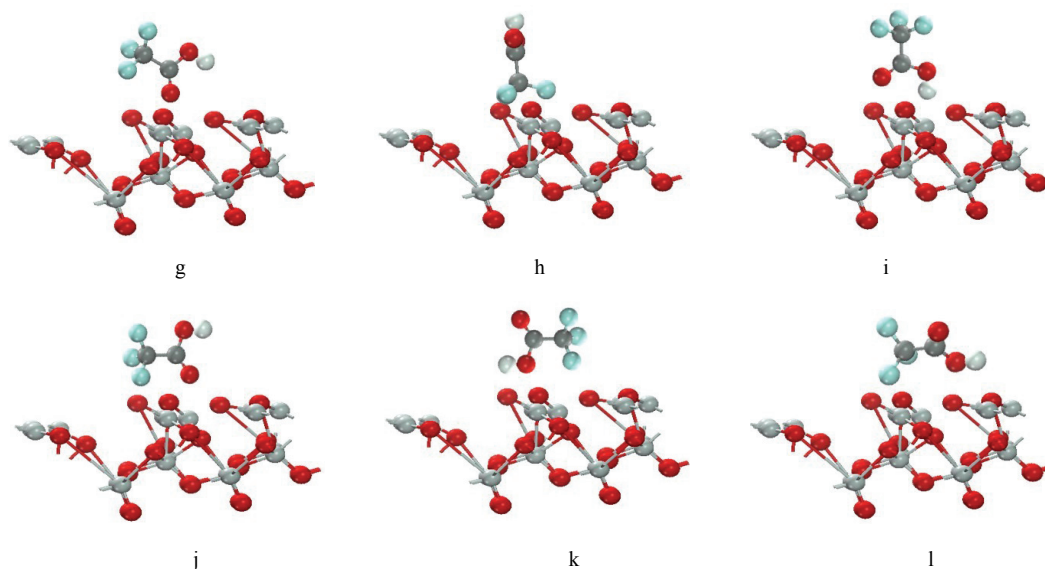


图4 TFA在锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面6种不同的吸附方式

Figure 4 Six optimized geometries for TFA adsorbed on anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface

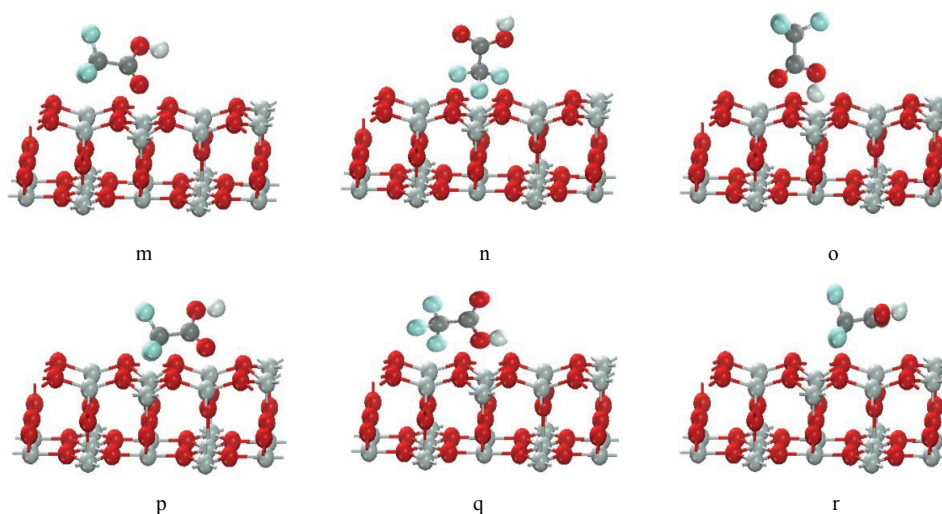


图5 TFA在金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面6种不同的吸附方式

Figure 5 Six optimized geometries for TFA adsorbed on rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface

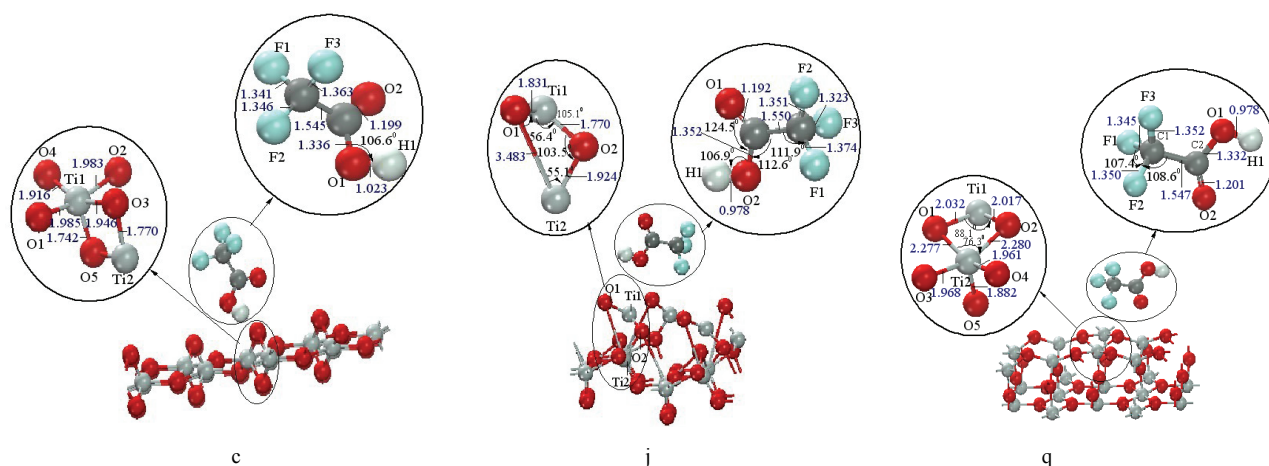


图6 TFA在 TiO_2 晶面的最佳吸附方式[c板钛矿型 $\text{TiO}_2(210)$, j锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$, q金红石型 $\text{TiO}_2(110)$]

Figure 6 The best adsorption type of TFA on TiO_2 surface. (c is brookite TiO_2 (210) surface, j is anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface, q is rutile TiO_2 (110) surface)

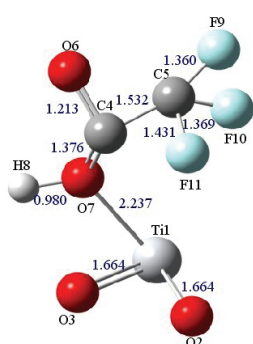


图7 TiO_2 -TFA 优化几何结构(原子间距离单位为 Å)

Figure 7 Optimized TiO_2 -TFA geometry (Å)

作用, HOMO-29 中存在 Ti 的 s 轨道与 TFA 中 O 的 p 轨道形成 TiO_2 -TFA σ 共价键作用, 其它占有分子轨道中均没有发现 TFA 与 TiO_2 间存在共价作用. 因此, 我们可以推测在晶态 TiO_2 吸附 TFA 结构中 TiO_2 与 TFA 间共价相互作用很弱, 这与 CASTEP 计算所得晶态 TiO_2 吸附 TFA 晶面电荷密度中显示 TFA 与 TiO_2 晶面间存在部分电子云重叠的结果相吻合(详见 3.3 节讨论分析).

3.3 TFA 以最佳方式吸附在 TiO_2 表面上的 Mulliken 电荷和电子密度分析

为了进一步研究锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 、金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 、板钛矿型 $\text{TiO}_2(210)$ 晶面吸附 TFA 的电子结构, 我们计算了三种最佳吸附方式的原子布居数(见表 4)、电荷密度(见图 9)、总态密度及分态密度、能带结构.

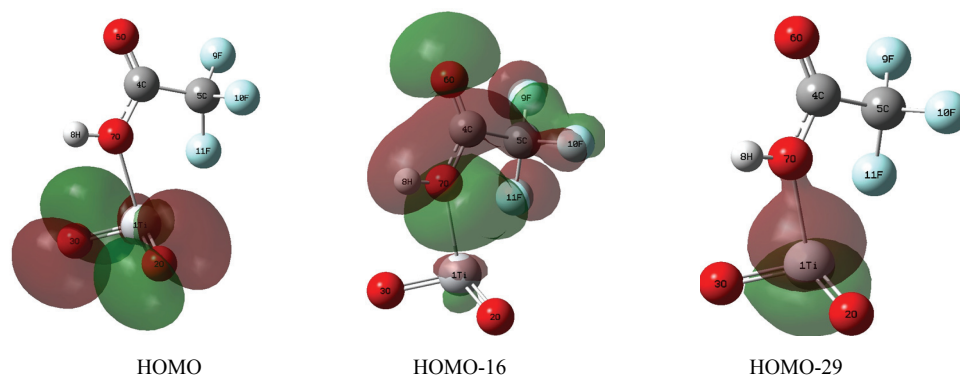
从表 4 看出, TFA 吸附在金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 晶面时, 吸附位附近的 Ti 及 O 原子的净电荷为 $-1.81e$, 与吸附之前的一 $1.81e$ 相比没有发生变化, TFA 的净电荷为 $-0.05e$, 与吸附前 TFA 的净电荷 $-0.02e$ 相比, 从表面转移的电子非常少. 再次表明 TFA 与 $\text{TiO}_2(110)$ 表面相互作用很弱. TFA 吸附在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 和板钛矿型 $\text{TiO}_2(210)$ 晶面时, C^{4+} 原子的 2p 轨道布居数升高, C 原子所带正电荷减少; $\text{O}(1)^{2-}$ 原子的 2p 轨道布居数明显降低,

O 原子所带负电荷明显减少, H 原子 1s 轨道布居数明显增加, H 原子所带的正电荷减少. 表明 TFA 中的 $\text{O}(1)^{2-}$ 原子的部分电子向 C^{4+} 和 H 原子轨道发生转移. 不同的是, TFA 吸附在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 晶面时, F 原子的 2p 轨道布居数升高, 原子所带的正电荷减少. 吸附位的 $\text{Ti}(1)^{4+}$ 原子的 2p 轨道布居数升高, 原子所带的正电荷增加, 底物中的 O 原子的 2p 轨道布居数明显升高, 原子所带的负电荷增加. 表明 TFA 中的 H 原子和 TiO_2 中的 Ti 原子的部分电子向 TiO_2 中的 O 原子轨道发生转移. TFA 吸附在板钛矿型 $\text{TiO}_2(210)$ 晶面时, F 原子的 2p 轨道布居数降低, 原子所带的正电荷升高. 吸附位的 $\text{Ti}(1)^{4+}$ 原子的 2p 轨道布居数降低, 原子所带的正电荷减少. 底物中的 O3 原子的 2p 轨道布居数明显升高, 原子所带的负电荷增加. 表明 TFA 通过羟基(OH)把电子转移给底物 TiO_2 . 由此可见, TFA 与锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 和板钛矿型 $\text{TiO}_2(210)$ 晶面存在相互作用.

为了了解 TiO_2 表面最佳吸附方式吸附后表面原子电荷密度的变化情况, 我们绘制了吸附 TFA 后的 TiO_2 表面的电荷密度图(图 9). 从电荷密度图中可以清晰的看到钛原子与氢原子、钛原子与氧原子的成键情况. 在图中我们可以看出, TFA 吸附于金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 面时, 并没有发生电子云重叠(见图 9b), 没有新的化学键生成. TFA 吸附于锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 和板钛矿 $\text{TiO}_2(210)$ 表面上时(见图 9a, 9c), TFA 与 TiO_2 表面均有电子云重叠, 特别是 TFA 的羧基中 H 与板钛矿 $\text{TiO}_2(210)$ 表面中重叠更明显, 说明 H 与 Ti 间存在明显的共价相互作用. 这也与前面的 Mulliken 电荷分析相一致.

3.4 TFA 以最佳方式吸附在 TiO_2 表面上的能带结构的分析

为了进一步分析 TiO_2 表面吸附 TFA 前后的费米能级附近的能带结构及各原子轨道对能带的贡献的变化, 我们进一步计算了表面吸附 TFA 前后各原子轨道态密度图, 如图 10 和 11 所示.



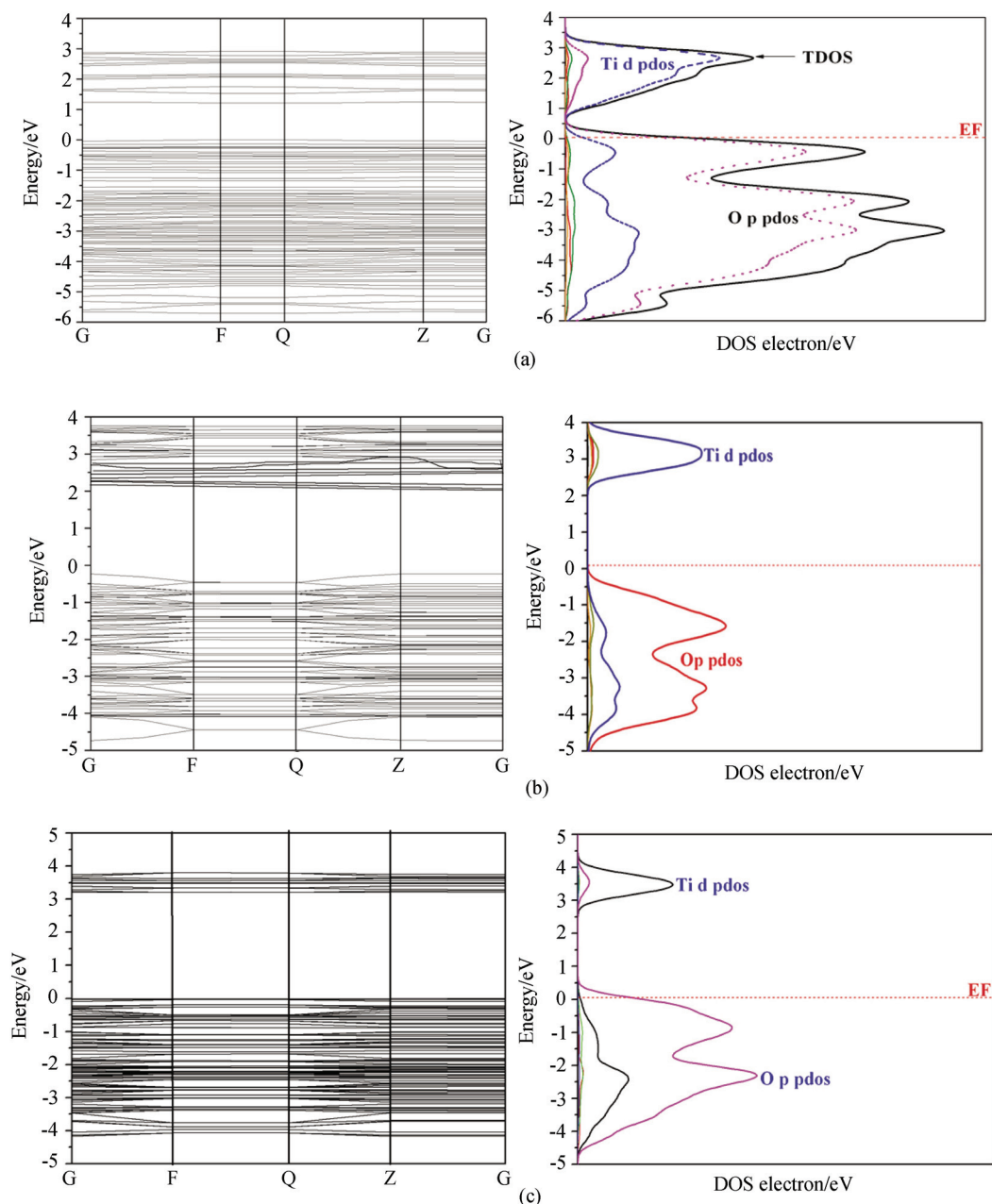


图 10 吸附前锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ (a)、金红石 $\text{TiO}_2(110)$ (b)和板钛矿 $\text{TiO}_2(210)$ (c)表面能带和分态密度图

Figure 10 The energy band structure and PDOS diagram of anatase TiO_2 (101) surface (a), rutile TiO_2 (110) (b) and brookite TiO_2 (210) (c)

从图 10 看出, 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 、金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 及板钛矿 $\text{TiO}_2(210)$ 晶面吸附前的能带结构: 价带能级主要由 Ti 的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道杂化构成的, 其中 O 的 2p 轨道主要贡献; 导带能级主要由 Ti 的 3d 轨道组成。从图 11 看出, 金红石(110)晶面吸附 TFA 后在费米能级附近能带结构没有发生变化, 吸附前后的能隙没有变化, 均是 2.98 eV。而锐钛矿和板钛矿除了吸附前的能带主要由 Ti 的 d 轨道和 TiO_2 中 O 的 2p 轨道组成外, TFA 中 O 和 F 的 2p 轨道也出现在该能级中, 使得吸附后 TiO_2 的价带能级略有升高, 吸附后的导带能级保持吸附前的 Ti 的 d 轨道组成, 这样使得吸附后 TiO_2 能隙变窄。锐钛

矿 $\text{TiO}_2(101)$ 能隙由吸附前的 1.28 eV 降低到 1.06 eV, 光催化吸收波长由 968 nm 增加到 1170 nm; 板钛矿 $\text{TiO}_2(210)$ 能隙由吸附前 3.06 eV 降低到 2.80 eV, 光催化吸收波长由 385 nm 增加到 443 nm。光吸收频率降低, 提高了可见光的吸收效率。

3.5 光催化机理

TiO_2 是一种宽禁带的 n 型半导体, 当等于或大于 TiO_2 能隙的光子能量照射 TiO_2 时, 处于价带的电子就会被激发到导带上去, 从而分别在价带和导带上产生高活性的光生空穴 h^+ 和光生电子 e^- 对, 此时 h^+ 和 e^- 会发生两种可能: 一种是产生的光生空穴 h^+ 和光生电子 e^-

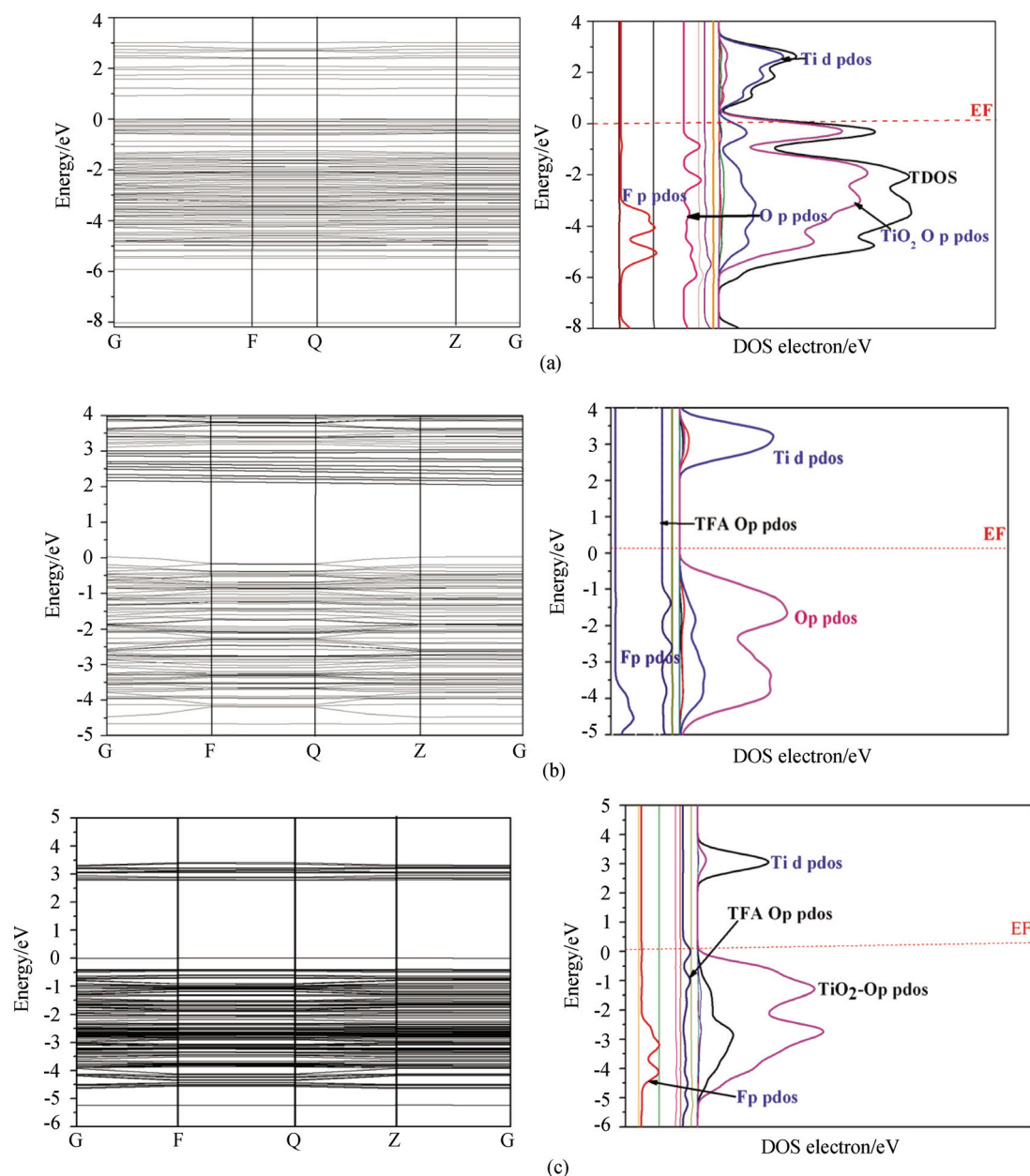
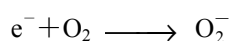
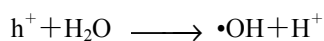
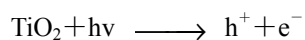


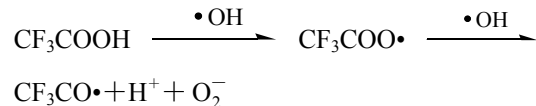
图 11 TFA 在锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ (a)、金红石 $\text{TiO}_2(110)$ (b)和板钛矿 $\text{TiO}_2(210)$ (c)表面吸附的能带和分态密度图

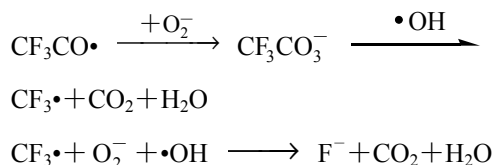
Figure 11 The energy band structure and PDOS diagram for TFA adsorbed on anatase TiO_2 (101) surface (a), rutile TiO_2 (110) (b) and brookite TiO_2 (210) (c)

对立即复合;一种是光生空穴 h^+ 和光生电子 e^- 对发生分离,在电场的作用下迁移到表面的不同位置上,此时空穴具有氧化性,电子具有还原性.空穴可以与吸附在 TiO_2 表面的氧气和水作用,产生氧化性很强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,而被激发的电子可以与溶液中的氧分子形成超氧负离子 O_2^- ,这些自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧负离子(O_2^-)可在短时间内无选择地将有机物催化降解^[43].



根据张澎义等提出的全氟羧酸自由基机理^[32,33]以及我们的计算结果,我们做了如下分析: TFA 将电子转移到 TiO_2 表面上,进入到价带中,这样 TFA 被 TiO_2 表面形成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化为三氟乙酸基($\text{CF}_3\text{COO}\cdot$), $\text{CF}_3\text{COO}\cdot$ 进一步被氧化为 $\text{CF}_3\text{CO}\cdot$ 和 O_2^- , $\text{CF}_3\text{CO}\cdot$ 与 O_2^- 结合生成 CF_3CO_3^- , CF_3CO_3^- 继续与羟基自由基发生氧化还原反应生成 F^- .我们的分析与 Hori 等^[27]推测的机理相似,而且该实验组已经在实验上检测出有 F^- 产生,说明我们分析的机理有一定的合理性.





4 结论

通过对锐钛矿、金红石和板钛矿 TiO_2 12 个不同的晶面结构优化及能量计算我们得到锐钛矿(101)、金红石(110)和板钛矿(210) 3 个表面能量较低, 是稳定的晶面。在这 3 个稳定的晶面上分别设计了 6 种吸附 TFA 方式的对比研究, 通过结构优化和能量的计算我们发现锐钛矿(101)j 方式、金红石(110)q 方式和板钛矿(210)c 方式为最佳吸附方式。通过对吸附后体系的结构、电子结构、能带结构及态密度的研究分析, 我们发现 TFA 与金红石(110)表面上没有相互作用, 而在锐钛矿(101)和板钛矿(210)的吸附有相互作用。吸附后, 锐钛矿(101)和板钛矿(210)表面结构的带隙均由于 TFA 中的 O 和 F 的 2p 轨道进入而变窄, 吸收光频率降低, 提高了光催化效率。

References

- [1] Zhou, W. Y.; Tang, S. Q.; Wei, Z. B. *J. Inorg. Mater.* **2008**, 23(1), 61.
- [2] Wan, B.; Shen, J. N.; Chen, M. B.; Wang, D.; Zhang, X. R.; Li, M. C. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66(11), 1301. (万斌, 沈嘉年, 陈鸣波, 王东, 张新荣, 李谋成, **2008**, 66(11), 1301.)
- [3] Lindgren, T.; Mwabora, J.; Mavendano, E.; Jansson, J.; Hoel, A.; Granqvist, C. G.; Lindqvist, S. E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5709.
- [4] Guan, K. S. *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 191(2-3), 155.
- [5] Oliver, D.; Tracy, L. T.; Tykhon, Z.; Goralski, E. G.; Scott, D. W.; John, T. Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 6004.
- [6] Yu, H. G.; Irie, H.; Shimodaira, Y.; Hosogi, Y.; Kuroda, Y.; Miyachi, M.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 16481.
- [7] Finazzi, E.; Valentin, C. D.; Pacchioni, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 220.
- [8] Feng, N.; Zheng, A.; Wang, Q.; Ren, P.; Gao, X.; Liu, S. B.; Shen, Z.; Chen, T.; Deng, F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 2709.
- [9] Francesca, N.; Filippo, D. A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 2179.
- [10] Liu, Z.-Z.; Han, F.; Feng, J.-K.; Xu, A.-J.; Cui, W.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 69(24), 2929. (刘子忠, 韩飞, 封继康, 徐爱菊, 崔文颖, *化学学报*, **2012**, 69(24), 2929.)
- [11] Shi, B.-C.; Liu, Y.; Song, C.-L.; Han, G.-R. *Rare Metal Mat. Eng.* **2008**, 37(2), 638. (时百成, 刘涌, 宋晨路, 韩高荣, *稀有金属材料与工程*, **2008**, 37(2), 638.)
- [12] Hebenstreit, W.; Ruzyski, N.; Herman, G. S.; Gao, Y.; Diebold, U. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R16334.
- [13] Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 119901.
- [14] Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 155409.
- [15] Mazharul, M. I. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 6809.
- [16] Paola, A. D. *Thin Solid Films* **2007**, 515, 3527.
- [17] Gong, X. Q. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 235307.
- [18] Mattsson, A.; Sterlund, L. O. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 14121.
- [19] Shi, Y.-L.; Pan, Y.-Y.; Wang, J.-M.; Cai, Y.-Q. *Prog. Chem.* **2009**, 21(2/3), 369. (史亚利, 潘媛媛, 王杰明, 蔡亚歧, *化学进展*, **2009**, 21(2/3), 369.)
- [20] Rayne, S.; Forest, K. *J. Environ. Sci. Health A* **2009**, 44, 1145.
- [21] Kannan, K.; Tao, L.; Sinclair, E.; Pastva, S. D.; Jude, D. J.; Giesy, J. P. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, 48, 559.
- [22] Tomy, G. T.; Budakowski, W.; Halldorson, T. *Web. Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6475.
- [23] Zhang, C.; Yu, Q.; Ceng, G.-M.; Chen, Z.-M.; Jiang, M.; Yu, J. *Sci. China. Ser. B-Chem.* **2011**, 41(6), 964. (张长, 于茜, 曾光明, 陈朝猛, 蒋敏, 余健, *中国科学: 化学*, **2011**, 41(6), 964.)
- [24] Yang, M.; Zhang, C.-J.; Qu, Y.; Chen, Q. *J. Environ. Sci. Technol.* **2010**, 33(6), 5. (杨墨, 张超杰, 曲燕, 陈茜, *环境科学与技术*, **2010**, 33(6), 5.)
- [25] Hori, H.; Takano, Y.; Koike, K. *J. Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37(2), 418.
- [26] Hori, H.; Takano, Y.; Koike, K. *J. Appl. Catal. Environ.* **2003**, 46(2), 333.
- [27] Hori, H.; Hayakawa, E.; Koike, K. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2004**, 211(1/2), 35.
- [28] Hori, H.; Hayakawa, E.; Einaga, H. *J. Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(22), 6118.
- [29] Hori, H.; Yamamoto, A.; Hayakawa, E. *J. Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39(19), 7692.
- [30] Hori, H.; Yamamoto, A.; Hayakawa, E. *J. Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39(7), 2383.
- [31] Chen, J.; Zhang, P. Y.; Liu, J. *J. Environ. Sci.* **2007**, 19, 387.
- [32] Wang, Y.; Zhang, P. Y.; Pan, G.; Chen, H. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 160, 181.
- [33] Wang, Y.; Zhang, P.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 345. (王媛, 张彭义, *化学学报*, **2010**, 68, 345.)
- [34] Philippe, T.; Pierre, P.; Chantal, G.; Christian, P.; Thierry, C. *Phys. Chem. C* **1999**, 1, 4663.
- [35] Panchangam, S. C.; Lin, A. Y.-C.; Shaik, K. L.; Lin, C.-F. *Chemosphere* **2009**, 77, 242.
- [36] Ma, X.-N.; Xia, S.-W.; Pan, G. *5th National Conference on Environmental Chemistry Abstracts*, Dalian, **2009**. (马晓楠, 夏树伟, 潘纲, *第五届全国环境化学大会摘要集*, 大连, **2009**.)
- [37] Tian, F. H.; Liu, C. B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17866.
- [38] Yang, S.-F.; Luo, W.; Zhu, Y.-C.; Liu, Y.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, 24, 1933. (杨少凤, 罗薇, 朱燕超, 刘艳华, *高等学校化学学报*, **2003**, 24, 1933.)
- [39] Golic, L.; Speakman, J. C. *J. Chem. Soc.* **1965**, 461, 2530.
- [40] Lee, J. Y.; Park, J.; Cho, J. H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 011904.
- [41] Xu, L.; Tang, C.-Q. *Ph.D. Dissertation*, HuaZhong University of Science and Technology, Wuhan, **2007**. (徐凌, 唐超群, *博士学位论文*, 华中科技大学, 武汉, **2007**.)
- [42] Traylor, J. G.; Smith, H. G.; Nicklow, R. M.; Wilkinson, M. K. *Phys. Rev. B* **1971**, 3, 3457.
- [43] Bandura, A. V.; Kubicki, J. D. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11072.

(Cheng, B.)