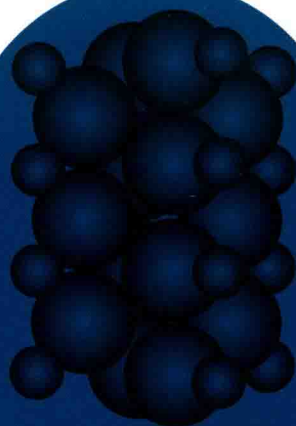




中国教师发展基金会教师出版专项基金资助

气体的吸附及 薄膜材料的应用

汪洋 著

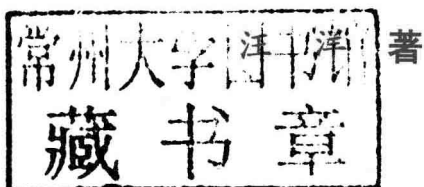


国防工业出版社

National Defense Industry Press

中国教师发展基金会教师出版专项基金资助

气体的吸附及 薄膜材料的应用



国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书以气体吸附和脱附为主要内容,介绍气体在固体表面吸附的原理及特点,通过用分子轨道理论计算气体吸附和脱附过程的能量变化,以及程序升温热脱附试验测试结果,揭示气体在吸附和脱附过程中的反应机理。在此研究基础上利用镀膜技术与传统工艺相结合,制备环保薄膜材料吸附气体,达到薄膜制备、气体吸附和脱附一体化,促进环保材料的应用和发展。在薄膜材料应用方面主要介绍 TiO_2 薄膜在金属材料上的防腐性、在玻璃上的亲水性、光催化降解有机物、在有机物上的阻隔性能、在纺织品上防紫外线辐射等性能。通过 TiO_2 薄膜的制备、性能检测,以及试验数据分析,拓宽了 TiO_2 薄膜在金属材料和非金属材料表面上的应用范围。

图书在版编目 (CIP) 数据

气体的吸附及薄膜材料的应用/汪洋著. —北京:

国防工业出版社, 2016. 12

ISBN 978 - 7 - 118 - 10568 - 1

I. ①气… II. ①汪… III. ①变压吸附 - 氧气 - 制造
②薄膜 - 工程材料 IV. ①TQ116.14②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 315221 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 6 字数 169 千字

2016 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 定价 33.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

前 言

空气污染已成为世界各国关注的问题，特别是我国产业化大规模生产排放的废气及汽车尾气的增加，严重污染了空气，破坏了生态环境。工业废气及汽车尾气主要由一氧化碳、碳氢化合物以及氮化物三元气体构成。如何将有害气体变为无害气体是当今亟待研究和解决的问题。

本书在吸附基础研究方面上的内容是介绍气体在固体表面吸附和脱附实验过程，根据气体在固体表面吸附和脱附的原理，对吸附实验结果进行理论分析。利用分子轨道理论计算气体分子吸附和脱附过程中原子结构、能量等的变化，并与其实验测量结果比较，揭示吸附与脱附过程中能量的变化规律、反应机理。在实际应用方面上的内容是介绍大规模制备薄膜工艺。采用我国先进的镀膜机，在计算机全自动控制系统下，使镀膜、气体在薄膜上吸附、脱附一体化，达到节省能源、回收废气、净化空气的目的。另外，镀膜材料还可以对原材料起到保护作用，美化环境。镀膜机工艺简单，系统操作容易，能够控制吸附与脱附的反应过程等。吸附的传统工艺方法与现代科学技术相结合，使理论、实验以及应用有效地结合，提高实际应用价值。

本书在材料应用方面上的内容主要介绍薄膜材料的应用，其中有 TiO_2 薄膜在金属材料的防腐应用、 TiO_2 薄膜在玻璃上亲水的应

用、 TiO_2 薄膜光催化降解有机物的应用、 TiO_2 薄膜在有机物上阻隔性能的应用，以及 TiO_2 薄膜在纺织品上防紫外线的应用。通过 TiO_2 薄膜的制备和性能检测，以及试验数据分析，拓宽了 TiO_2 薄膜在金属材料和非金属材料表面上的应用范围。

本书内容是作者长期在国外的科学研究工作，以及国内同行研究者共同研究工作的总结。在此非常感谢日本奈良教育大学柳沢保德教授的大力支持、浙江大学金属材料所的孟亮教授的指导、安徽工业大学化学工程系刘祥老师的共同研究、以及兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室范多旺教授创新团队提供的实验基地、浙江理工大学物理系教师和材纺学院的彭晓光、曹开斌、汪宇炎、吴震弘、毛丽婷研究生的协助、黑龙江科技大学理学院教师的帮助。

汪洋

2016 年 3 月

目 录

第 1 章 表面科学的概念	1
1.1 固体表面	1
1.2 固体表面吸附	2
参考文献	3
第 2 章 气体在固体表面吸附与脱附	4
2.1 理论公式推导	4
2.2 TiO_2 表面的结构及其吸附特点	6
2.3 氧化铈表面的结构及其吸附特点	7
2.4 钛酸铈结构及其吸附特点	8
2.5 氧化镍结构及其吸附特点	8
参考文献	8
第 3 章 吸附 - 脱附的分子轨道理论	10
3.1 TiO_2 原子模型建立	11
3.2 TiO_2 原子簇计算方法	11
3.3 NO 在 TiO_2 原子簇上的吸附和脱附	12
3.4 TiO_2 原子簇分子轨道计算小结	26
参考文献	27
第 4 章 气体在金属氧化物表面吸附的热脱附	29
4.1 吸附 - 脱附的仪器工作原理	29

4.2	吸附 - 脱附的实验方法	31
4.3	NO 在 TiO_2 表面的热脱附	31
4.4	CO 在 SrO 表面的热脱附	40
4.5	NO 在 SrTiO_3 表面的热脱附	46
4.6	氧的同位素气体在 NiO 表面的热脱附	52
	参考文献	57
第 5 章	吸附 - 脱附的应用与发展	58
5.1	TiO_2 薄膜发展前景	59
5.2	镀膜设备介绍及其工艺	59
5.3	TiO_2 薄膜成分及其形貌	62
5.4	吸附和脱附的应用小结	66
5.5	吸附和脱附应用的展望	67
	参考文献	67
第 6 章	TiO_2 薄膜的制备方法	69
6.1	TiO_2 的物理化学性质	69
6.2	TiO_2 的制备方法	70
6.3	TiO_2 低温制备方法	76
6.4	TiO_2 薄膜制备小结	79
	参考文献	80
第 7 章	TiO_2 薄膜在金属材料上的防腐性	83
7.1	金属的腐蚀概念及分类	83
7.2	金属腐蚀的防护方法	84
7.3	TiO_2 的光生阴极保护	86
7.4	TiO_2 薄膜在不锈钢上的防腐过程	88
7.5	TiO_2 在不锈钢上的防腐性能分析	91
7.6	TiO_2 薄膜在不锈钢上的防腐小结	100

参考文献	101
第 8 章 TiO_2 薄膜在玻璃上的亲水性	103
8.1 TiO_2 薄膜亲水性的概述	103
8.2 TiO_2 薄膜的光致超亲水性的原理	105
8.3 TiO_2 薄膜的改性	106
8.4 掺杂元素 TiO_2 溶胶制备过程	108
8.5 TiO_2 薄膜的亲水性测试方法	111
8.6 TiO_2 薄膜的光致亲水性能	112
8.7 Fe 掺杂 TiO_2 薄膜亲水性能	114
8.8 N 掺杂 TiO_2 薄膜亲水性能	116
8.9 Fe/N 掺杂 TiO_2 薄膜亲水性能	117
8.10 TiO_2 薄膜的亲水性能小结	120
参考文献	120
第 9 章 TiO_2 的光催化降解有机物	123
9.1 TiO_2 光催化性降解有机物的原理	123
9.2 TiO_2 薄膜的光催化性的测试方法	125
9.3 Fe/N 掺杂 TiO_2 薄膜的光学性能	126
9.4 Fe/N 掺杂 TiO_2 薄膜的光催化性能	129
9.5 TiO_2 的光催化降解有机物小结	132
参考文献	133
第 10 章 TiO_2 在聚丙烯上的阻隔	135
10.1 负载型 TiO_2 - PP 膜的研究现状	136
10.2 TiO_2 - PP 阻隔性原理	136
10.3 TiO_2 薄膜在 PP 膜上阻隔性的测试方法	138
10.4 TiO_2 - PP 膜形貌组织	141
10.5 TiO_2 - PP 膜阻隔性测试	143

10.6	TiO ₂ 在聚丙烯上的阻隔小结	146
	参考文献	146
第 11 章	TiO₂在纺织物上的防紫外线辐射	148
11.1	普通纺织品防紫外线辐射的特点及其危害	148
11.2	TiO ₂ 的抗紫外线整理的研究状况	148
11.3	织物紫外线屏蔽剂的种类	149
11.4	抗紫外线整理中的应用机理	150
11.5	纺织品防紫外线的整理方法	151
11.6	紫外线的检测方法	153
11.7	TiO ₂ 薄膜在纺织物上的结构表征	154
11.8	TiO ₂ 薄膜在纺织物上的防紫外线性能	155
11.9	TiO ₂ 薄膜在纺织物上的物理性能测试	156
11.10	TiO ₂ 薄膜在纺织物上的防紫外线小结	158
	参考文献	158
第 12 章	TiO₂在木材上的抗菌性和阻燃性	160
12.1	木材应用存在的问题	160
12.2	TiO ₂ 的抗菌和阻燃的研究现状	160
12.3	TiO ₂ 对木材性能的影响	164
12.4	TiO ₂ /木材的改性原理	166
12.5	TiO ₂ /木材的形貌组织	170
12.6	TiO ₂ /木材的性能测试	173
12.7	TiO ₂ /木材的抗菌阻燃性小结	180
	参考文献	180

第1章 表面科学的概念

表面科学是一门涉及化学、材料、物理、生物等多学科的交叉领域科学，它是由表面物理化学（或表面化学）和表面化学物理（或表面物理）组成。表面化学偏重于多相物系界面上的性质和由此产生的作用及其应用；表面物理则着重于界面结构与界面间及其物理效应的研究。

1.1 固体表面

固体分子是相对不可动的，固体表面难以变形，其保持在表面形成时的形态，表现出凸凹不平。固体分为晶体和非晶体两类。晶体和非晶体之间的主要差别在于是否具有点阵结构。晶体的结构基元（原子、离子、分子或络合离子等）都具有长程有序的排列；非晶体的结构基元仅具有短程有序的排列，像玻璃、石蜡和沥青等固体物质均称为非晶体。

晶体表面的不完整性主要有点缺陷、位错及非化学比等。晶体中存在着一些微小的区域，在这些区域或穿过这些区域时，原子排列的周期性受到破坏，这样的区域称为晶体缺陷。在任何方向上的缺陷区域的尺寸都远小于晶体或晶粒的线度，这种缺陷为点缺陷。由于缺陷区域内部的原子处于不稳定状态，在缺陷区发生局部滑移，引起局部滑移的缺陷就是位错^[1]。对非化学比而言，像 ZnO 中常含有稍过量的氧原子，以及 TiO_2 中缺少氧原子等都属于非化学比。点缺陷、位错及非化学比等对表面吸附、表面催化、表面烧结等起着非常重要的作用^[2]。

1.2 固体表面吸附

任何一对原子（或分子）间均有相互吸引作用。如果一对原子有一方是固体表面原子，另一方是气体分子，它们相互吸引的结果是将气体分子束缚于表面或被束缚分子与气体相的分子成某种动态平衡。这种气体分子在固体表面上发生的滞留现象称为气体在固体表面的吸附作用（adsorption）。固体表面分子因受力不均匀而具有表面自由能，自发地吸附气体或液体分子降低自身的表面能。被吸附的气体或液体称为吸附质（adsorbate），起吸附作用的固体称为吸附剂（adsorbent）。固体表面按照吸附分子间作用力的性质分类，吸附作用大致可分为物理吸附与化学吸附两类。吸附剂与吸附质之间的作用力由范德华力（van der waals）引起的吸附，称为物理吸附（physical adsorption）。吸附剂与吸附质之间的作用力由化学键引起的吸附，称为化学吸附（chemisorption）。两者之间无严格区分，可以相互转化。物理吸附与化学吸附的吸附特征如表 1-1 所列^[3]。

表 1-1 物理吸附与化学吸附的吸附特征

吸附性质	物理吸附	化学吸附
吸附作用力	范德华力	化学键力
吸附分子层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附热	凝聚热	反应热
吸附选择性	无选择性	有选择性
活化能	不需要	需要
吸附量与温度	随温度升高而下降	随温度升高而增减不定
吸附稳定性	不稳定，易解吸	较稳定，不易解吸
吸附速率	较快，不受温度影响，易达平衡	较慢，需活化能，升温速率加快
吸附温度	吸附物沸点附近	不限于吸附物的沸点附近

化学吸附时吸附质与固体表面原子间有电子的转移、交换或共有,即形成化学吸附键,因而在原则上,化学吸附可有三种极端情况:吸附质失去电子,以正离子的形式吸附在得到电子而带负电的固体表面上;吸附质得到电子,固体表面原子失去电子,吸附质负离子吸附到带正电的固体表面上;吸附质与固体表面原子共有电子成配位键或共价键。通过各种金属对气体的吸附能力测试结果表明,过渡金属对气体有强烈的化学吸附能力^[4]。

参考文献

- [1] 潘金生,等. 材料科学基础 [M]. 北京:清华大学出版社,2002.
- [2] 颜肖慈,罗明道. 界面化学 [M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [3] 沈文霞. 物理化学 [M]. 北京:科学出版社,2004.
- [4] 赵振国. 吸附作用应用原理 [M]. 北京:化学工业出版社,2005.

第2章 气体在固体表面吸附与脱附

气体在固体表面吸附是固体表面气体分子积聚的一种方式。气体的物理吸附是在吸附过程中物质不改变原来的性质，因此吸附能小，被吸附的物质很容易再脱离。气体的化学吸附是在吸附过程中不仅有引力，还运用化学键的力，因此吸附能较大，要逐出被吸附的物质需要较高的温度，而且被吸附的气体即使被脱附（desorption），也已经产生了化学变化，不再是原来的气体，一般催化剂都是以这种吸附方式起作用。例如，NO 气体在 CaO 和 SrO 金属氧化物表面上的吸附，有 N₂ 气体脱附，这种脱附属于化学脱附^[1]。

2.1 理论公式推导

某一瞬间气体分子与固体表面发生碰撞后，其中一些被反弹回气相，另外一些会在固体表面滞留。若将气体分子与固体表面碰撞的分子数称为被吸附分子总数（ N_0 ），将在表面暂时滞留的分子数称为有效吸附分子数（ N ），则固体表面吸附质（分子或原子）覆盖度 θ 能够表示为

$$\theta = \frac{N}{N_0} \quad (0 \leq \theta \leq 1) \quad (2-1)$$

覆盖度随时间 t 的变化率可以用吸附速度和脱附速度两种形式表达，对于 Langmuire^[2]（一级）吸附速率为

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a p (1 - \theta) \quad (2-2)$$

其中 K_a 为吸附速率常数， p 为气体分子压力。

若在高真空系统快速抽气条件下，可以忽略气体分子的吸附，

此条件下 n 级脱附速度式为

$$\frac{d\theta}{dt} = -K_d \theta^n \quad (2-3)$$

式中, K_d 为脱附速率常数。若不考虑再吸附, 并在实验中将 T 温度控制为线性升温过程, 则

$$T = T_0 + \beta t \quad (2-4)$$

式中, T_0 为起始温度, β 为升温速率, t 为升温时间。将式 (2-4) 代入式 (2-3), 则可将用覆盖度随时间变化率表示的脱附速度 ν_d 转化为用覆盖度 θ 随温度 T 的变化率来表示, 即

$$\nu_d = \frac{d\theta}{dT} = -\frac{1}{\beta} K_d \theta^n \quad (2-5)$$

在一级脱附 ($n=1$) 时, 脱附速率常数为

$$K_d = \gamma_1 e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (2-6)$$

式中, E_d 为脱附气体活化能, γ_1 为脱附振动频率, k 为玻耳兹曼常数。一般情况下取晶格单位时间振动数 γ_1 为 10^{13} s^{-1} , 由此通过式 (2-6) 求出脱附气体的活化能 E_d 。

由于脱附曲线极大值满足条件

$$\frac{d}{dT} = 0 \quad (2-7)$$

由式 (2-5) ~ 式 (2-7) 得

$$\ln\left(\frac{T_p^2 \theta^{n-1}}{\beta}\right) = \frac{E_d}{kT_p} + \ln\left(\frac{E_d}{nk\nu_d}\right) \quad (2-8)$$

式中, T_p 为脱附峰值温度。

表面吸附质覆盖度随温度变化率负值与气体压力成正比, 即

$$-\frac{d\theta}{dT} \propto p \quad (2-9)$$

由式 (2-5)、式 (2-6) 及式 (2-9) 得

$$\ln p \propto \ln \frac{\gamma_1}{\beta} \theta - \frac{E_d}{kT} \quad (2-10)$$

当 β 为常数时, 在测量范围内 θ 也趋于常量。式 (2-10) 中

$\ln p$ 与 $-1/T$ 成正比, 其斜率 m 为

$$m = -\frac{E_d}{k} \quad (2-11)$$

据此可以确定活化能 E_d 。

2.2 TiO_2 表面的结构及其吸附特点

过渡金属氧化物金红石型 TiO_2 具有立方结构, 如图 2-1 所示, Ti 的离子配位数为 6, O 的离子配位数为 3。 TiO_2 的表面已被证实在热力学上是最稳定的结构, 而且经高温热处理后 TiO_2 的 (110) 为择优取向面^[3]。因此在计算 TiO_2 的原子模型时应取 TiO_2 (110) 面上的原子为宜。

利用分子轨道计算方法, 计算嵌入 TiO_2 (110) 原子簇的禁带宽度、电荷分布及能级等。在计算原子簇过程中, 取 Ti 带有 4 个正电荷核电荷单位 ($4e$), O 带有 2 个负电荷核电荷单位 ($-2e$), 使 TiO_2 (110) 上的整个原子簇的电荷为中性。

过渡金属氧化物含有 d 轨道, 能与吸附气体原子轨道发生相互作用。采用包括电子相关作用的计算方法获得其更可靠的总能量和几何构型^[4]。利用分子轨道理论探讨气体在金属氧

化物表面的吸附, 正是适应其需要。因此, 建立 NO 在 TiO_2 表面吸附的原子簇模型, 研究其原子簇的原子排列、电荷分布以及能级状态, 从而在理论上进一步推断 NO 气体在 TiO_2 表面上吸附的稳定性。

为了了解气体分子在 TiO_2 表面 (110) 上氧空位的吸附情况, 在确定的 TiO_2 晶体位向和晶面上建立含有氧空位的 TiO_2 原子模型。

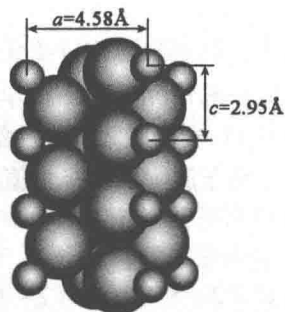


图 2-1 金红石型金属氧化物 TiO_2 原子模型 ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)
小球—Ti 原子; 大球—氧原子。

在真空中高温加热时, TiO_2 表面列中产生氧空位。这些氧空位的存在并作为反应活化点, 可使 TiO_2 晶体表面能够吸附各种气体^[5,6]。 TiO_2 不均匀表面能够造成台阶和位错分布, 气体原子会沉积到台阶上, 在这样一些位置上所形成的键要比均匀表面所形成的键稳固。另外, 位错的表面原子活性大, 更容易受到碰撞, 活性原子失掉后, 其邻近原子变得不稳定, 因而受到碰撞。吸附就是需要台阶的额外结合力和位错的活性原子碰撞来引起相互作用^[7]。 TiO_2 晶体表面的氧空位多半产生在台阶和位错之中, 因此, 在 TiO_2 晶体表面有利于吸附气体原子。

2.3 氧化锶表面的结构及其吸附特点

绝缘体岩盐型金属氧化物——氧化锶 (SrO) 具有面心立方结构, 离子配位数为 6, 标准晶格常数为 $5.16\text{\AA}$ 。在正常情况下, Sr 离子位于立方体晶胞顶点和面心位置, O 离子位于单位立方体中心和棱中心位置, 在 (001) 面上结构较稳定。

SrO 表面在真空中高温加热时, 容易产生氧空位。如图 2-2 所示, 在 SrO 晶体位向及其 (001) 晶面上形成氧空位的 SrO 原子模型。这些氧空位的存在并作为反应活化点, 可使 SrO 晶体表面能够吸附各种气体^[8]。

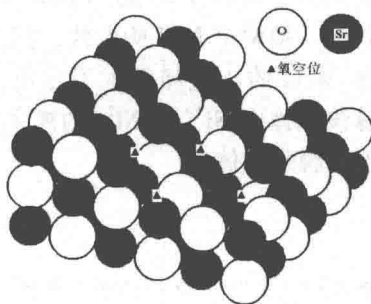


图 2-2 SrO 晶体模型及其 (001) 面上的氧空位示意

2.4 钛酸锶结构及其吸附特点

钛酸锶 (SrTiO_3) 是一种立方钙钛矿金属氧化物, 在室温条件下满足化学计量比的钛酸锶是绝缘体, 钛酸锶作为光催化剂得到了广泛的研究^[9-11]。为了使汽车燃料充分燃烧, 减少污染, SrTiO_3 还可作为半导体氧敏材料。利用 X 射线在空气中研究 SrTiO_3 原子表面结构^[12]。因 SrTiO_3 良好的介电性能, 应用于可调谐微波器体领域^[13]。另外, 有研究者从吸附能、键长及 Mulliken 布居分析等结果中证明了有氧缺陷的 SrTiO_3 (001) 表面对于 NO 分子的分解有较高的活性, 而完整的 SrTiO_3 (001)、 BaTiO_3 (001) 对 NO 分子的分解活性不大, 其中 TiO_2 终端面对 NO 分子的分解活性比 SrO 终端面的大。气体分子在金属氧化物表面的吸附是催化过程的基本环节, 因此, 根据 SrTiO_3 的结构特点, 研究 NO 气体在 SrTiO_3 表面吸附和脱附气体的特性。

2.5 氧化镍结构及其吸附特点

氧化镍 (NiO) 的结构与 NaCl 的结构相同, Ni^{2+} 与最邻近的 O^{2-} 的核间距为 $a \times 10^{-8} \text{ cm}$, NiO 的摩尔质量为 74.7 g/mol 。天然的和绝大部分人工的晶体都存在各种缺陷。例如, 在 NiO 晶体中一个 Ni^{2+} 空穴, 另有两个 Ni^{2+} 被两个 Ni^{3+} 所取代, 其结果是晶体仍呈电中性, 但化合物中 Ni 和 O 的比值却发生了变化。某氧化镍样品组成为 $\text{Ni}_{0.97}\text{O}$, 能计算该晶体中 Ni^{3+} 与 Ni^{2+} 的离子数之比。利用 NiO 晶体的缺陷可以吸附和脱附气体。

参考文献

- [1] Yanagisawa Y. NO interaction with thermally activated CaO and SrO surface [J]. Applied Surface Science, 1996, 100/101: 256-259.
- [2] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J].