

综述与专论

二氧化钛材料微观结构与应用性能的联系

魏明杰, 邵庆, 吕玲红, 朱育丹, 刘维佳, 陆小华

(南京工业大学化学化工学院, 江苏南京 210009)

摘要: 二氧化钛是一种具有良好热稳定性和化学稳定性的金属氧化物材料, 可用作光催化剂、光电材料、催化剂载体、复合材料中的填充剂或惰性组分等。然而二氧化钛材料在工业应用中常存在难题, 实验表征手段又不能够很好地认识这些困难背后隐藏的分子相互作用的机理。分子模拟技术有助于在分子尺度了解二氧化钛材料的微观结构对其性质的影响。本文在总结已有工作的同时从二氧化钛材料润湿性、催化反应活性、受限条件特殊性质 3 个方面入手介绍了利用分子模拟手段研究二氧化钛表现性质与微观结构间的联系。

关键词: 二氧化钛; 分子模拟; 微观结构; 润湿性; 催化反应活性; 受限性质

中图分类号: TQ 015.9

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 08-1907-07

Relationship between micro-structure and properties of titania

WEI Mingjie, SHAO Qing, LÜ Linghong, ZHU Yudan, LIU Weijia, LU Xiaohua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of
Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: Titania is a new advanced metal oxide with favorable thermal and chemical stability, and is widely used in many fields such as photocatalyst, photoelectrical material, catalyst support, filler in composites. However, there are many difficulties in the applications of titania, while experiments could not explain the molecular interaction mechanism of these difficulties. Molecular simulation may give researchers an insight into the influence of micro-structure on apparent properties. This paper presents a brief review of the computer simulation investigation of the relationship between micro-structure and properties of titania, including wettability, catalysis reactivity and effect of confinement.

Key words: titania; molecular simulation; micro-structure; wettability; catalysis reactivity; confinement

引 言

无毒无害环境友好的二氧化钛材料是近年来备

受关注的一种新型材料^[1-2], 它作为理想的含钛活性载体具有广阔的前景。二氧化钛成型材料可作为许多反应的催化剂或载体: 如在 CO 甲烷化反应

2008-05-26 收到初稿, 2008-07-02 收到修改稿。

联系人: 陆小华。第一作者: 魏明杰 (1983—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2006AA03Z455); 国家自然科学基金重点项目 (20736002); 国家自然科学基金项目 (20676062, 20246002, 20706029, 20706028); 长江学者和创新团队发展计划项目 (IRT0732); 国家自然科学基金国际 (地区) 合作交流项目 NSFC-RGC 联合资助项目 (20731160614); 江苏省高技术研究项目 (BG2007051)。

Received date: 2008-05-26.

Corresponding author: Prof. LU Xiaohua. E-mail: xhlu@njut.edu.cn

Foundation item: supported by the National High-tech Research and Development Program of China (2006AA03Z455), the Key National Natural Science Foundation of China (20736002), the National Natural Science Foundation of China (20676062, 20246002, 20706029, 20706028), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (IRT0732), the National Natural Science Foundation of China (NSFC), the Research Grants Council (RGC) of Hong Kong Joint Research Scheme (JRS) (20731160614) and the Key Science Foundation of Jiangsu Province (BG2007051).

中,其活性比用 Al_2O_3 和 SiO_2 作为载体高 1~2 倍^[3];在 NO_x 选择催化还原反应中, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂在相当宽的温度范围内具有很高的活性和选择性,并有良好的抗硫中毒能力^[4],近期研究表明二氧化钛与部分贵金属具有强相互作用^[5]体现了其优异的催化性能。此外该材料还可以广泛地被应用于光催化剂、光电材料、催化剂载体、复合材料中的填充剂或惰性组分等^[6-7]。

随着二氧化钛应用领域的不断扩大,在应用过程中遇到的问题也越来越多,例如:材料的润湿情况影响到纳米颗粒在溶液中的分散性,材料的微观结构对于反应活性的影响,由于二氧化钛微观结构所引起的流体传递和担载金属的分散性的受限效应。任何物质的特性都是分子和原子间相互作用的结果。二氧化钛的这些特殊性质与其本身所具有的特殊微观结构,以及和流体分子之间特殊的相互作用有着密切的联系。因此,从分子层面研究二氧化钛微观结构对于应用性能的影响可以更好地认识其在催化、吸附等方面的作用,了解其优异的催化活性的微观机理,并在此基础上针对化工过程有目的地开发和规模化制备具有特殊结构的二氧化钛材料。

现阶段的实验手段还无法准确地观测到二氧化钛表面的一些重要的微观信息,而分子模拟由于计算机性能得到飞速发展,在材料、化学以及生物等研究领域发挥着愈加重要的作用^[8-16]。分子模拟研究的优势在于可以提供一些现阶段实验还无法准确观测的微观信息。国内外已有不少研究人员利用分子模拟技术研究了二氧化钛的特殊性质和其独特的表面结构之间的相互关系^[17-20]。

本文针对二氧化钛微观结构和其性能对已有的研究工作行总结,主要内容包括:利用水分子在二氧化钛上的吸附来探讨二氧化钛的润湿行为,二氧化钛微观结构与催化反应活性的关系,受限于低维二氧化钛材料微观结构的影响。

1 二氧化钛上的水分子吸附

水分子与二氧化钛材料的相互作用在液相光催化、太阳能电池产氢等过程中具有举足轻重的作用,其中包括两个主要方面:水分子和二氧化钛表面的原子发生化学作用,并且由此引起水分子的解离;水分子在二氧化钛/水界面区域形成有别于体相的特殊微观结构。

1.1 二氧化钛表面水分子的吸附

金属氧化物表面上的羟基决定了金属氧化物表面的润湿性,而材料润湿性在其催化、吸附等性能方面起着关键作用。水分子在金属氧化物表面上的解离吸附是表面羟基的一个重要来源。Lindan 等^[21]利用第一性原理研究了水分子在金红石型二氧化钛(110)表面上的解离吸附。他们的研究结果显示水分子在二氧化钛表面分解为质子和羟基,分别与表面上不饱和的氧原子和钛原子结合,最终形成羟基化表面。水分子的解离仅仅在五配位的钛原子处发生,而在六配位的钛原子处则不能发生水的解离吸附,相反它会使得水分子远离。同时,他们还预测金红石型二氧化钛(110)表面水分子的吸附没有物理过渡态,说明分解过程与温度无关,即羟基化过程会随时发生。而 Harris 和 Quong^[22]在研究水分子在理想的金红石型二氧化钛(110)晶面上的吸附时发现较低温度和较低覆盖率的情况下水分子更倾向于形成化学吸附而不是解离吸附。不过无论是化学吸附或者解离吸附都为表面提供了更多的水分子的吸附位,表现出亲水性质。这一观点也在 Lindan 等^[23]对于多层水分子在金红石(110)表面的吸附中得以证实。

在理想表面水分子吸附研究的基础上,研究工作拓展到具有缺陷的晶体表面。由于金属氧化物表面普遍存在缺陷,而这些缺陷又将会影响到材料的润湿性能,因此研究含有缺陷的表面会更接近真实体系。二氧化钛材料表面常出现的缺陷为氧缺陷,氧缺陷的形成及修补将会改变水分子在表面上的吸附行为从而进一步影响到材料的润湿性质。Lacks 等^[24]利用分子动力学(MD)的方法研究了氧缺陷的形成,他们的研究表明氧缺陷是由于温度升高桥接氧的脱附形成的,桥接氧会补充五配位的钛原子,这就形成了氧原子在表面上的游动,这样的移动可以引起吸附质的氧化和影响表面反应。随着温度进一步升高氧原子会完全脱附,这也就形成了氧缺陷。Schaub 等^[25]的研究工作提出了水在锐钛矿型二氧化钛(110)表面上的解离吸附优先发生于氧空穴处,这样的羟基化过程就会填补氧缺陷。使得表面羟基化更为完全,从而修补了氧原子脱附造成的缺陷。Minot 等^[26]的工作也发现了类似的特性,他们发现水在缺陷表面上的解离吸附造成了表面的羟基化,并填补一些缺陷,从而使得表面得到修复。该工作进一步证明了二氧化钛为多羟基亲水

表面，这为二氧化钛材料表面改性，或加强纳米颗粒分散性等方面提供了微观上的信息。

1.2 二氧化钛/水界面区域的流体微观结构

研究人员将关注重点从水分子的吸附机理拓展到对润湿行为的研究所需体相水分子的体系，从而建立对于润湿行为研究工作更为真实的模型，利用 MD 模拟手段则可以达到这样的目的。Predota 等^[27-28]利用 MD 的方法研究了金红石型二氧化钛(110)表面上的水分子吸附，随后 Koparde 和 Cummings^[29]利用同样的方法研究了金红石和锐钛矿两种晶型的二氧化钛纳米颗粒上的水分子吸附。他们利用统计的方法得到了水分子在不同二氧化钛表面上的水分子的分布状况、偶极趋向、水分子停留时间等微观结构，Predota 等认为水分子在一定厚度(约 1.5 nm)存在三层不同性质的分布层。Koparde 和 Cummings 在对金红石和锐钛矿两种晶型的纳米颗粒表面水分子的分布进行比较之后发现无论在室温条件或是水热条件下，同样粒径的锐钛矿纳米颗粒比金红石的更为亲水。这也许是锐钛矿在很多工业应用过程中表现出更好分散性从而具有更好应用性能的原因。

分子动力学的研究直观地描述水分子在二氧化钛表面上的亲水行为。以此为基础，二氧化钛表面润湿行为的研究体系可以拓展到离子水溶液，含大分子的溶液^[30]，甚至是复杂的有机溶剂中。这些都为工业应用中遇到的纳米颗粒分散性问题提供了分子层面的解释，并有助于找到解决这些问题的方法。

2 二氧化钛微观结构与反应活性的研究

作为良好的光催化剂和非均相催化反应的催化剂载体，二氧化钛参与了许多的光催化和工业催化反应。影响这些反应活性的因素很多，其中重要的因素是二氧化钛材料的微观结构，它会影响到表面与反应物质及催化剂的相互作用以及其自身强度。认识了材料微观结构的变化对于反应活性的影响就可以从改变材料自身结构出发达到提高反应活性的目的。本文分别从气体分子与表面的接触，贵金属在表面的沉积，光化学反应性能的优化以及加强催化剂载体强度 4 个方面来认识通过改变材料的微观结构提高催化反应活性的方法。

2.1 气体分子在表面的接触

在气固相催化反应中气体分子催化剂表面的接

触常常是反应的控制步骤。Bakaevt 和 Steele^[31]利用简单流体氩作为探针研究了金红石型二氧化钛(110)表面上的吸附位能，他们认为该表面上桥键氧的存在与否会造成吸附位能的迥异。不存在桥键氧的情况下吸附位存在于钛原子上方，而存在桥键氧时，吸附位则在桥键氧原子上方。在此基础上，他们还研究了金红石型二氧化钛(100)表面上 Ar 的吸附，发现由于该表面上周期性小于 Ar 原子间的 van der Waals 斥力作用程，Ar 存在着竞争吸附。这些吸附位的存在与分布会引起不同的气体分子与表面的接触机会，进而导致二氧化钛表面对气体分子具有不同选择性的来源。

在上述研究基础上，Lin 等^[32]建立了具有纳米尺寸的金红石型二氧化钛颗粒的简化模型，并利用 Monte Carlo (MC) 的方法研究了不同气体分子(CO, H₂S, NO₂)在其表面上的吸附。从他们的研究结果可以知道在 473 K 时 CO 在二氧化钛表面上吸附量最大，其次是 H₂S，最后为 NO₂，并且在该温度下 CO 选择性最高，但是在高温(773 K)条件下则是 H₂S 的选择性最高。即通过改变温度可以调节二氧化钛对不同气体分子的选择性。此后 Lin 等^[33]研究了 CO 在不同晶型(金红石和锐钛矿)的二氧化钛颗粒上的吸附，在不同温度时 CO 在锐钛矿上均表现出更强的吸附，因而锐钛矿对于 CO 的吸附量和选择性或许会更好。研究人员可以借助此方法更加方便地选择催化剂的晶型及其粒径大小。

气体分子与活性位的接触是气固相催化反应的一项控制因素，在多气氛的条件下，不同气体的竞争吸附就成了影响气固相催化反应的一个重要因素，在研究开发催化剂及其载体以前能够利用上述手段对于催化剂及其载体有一定的筛选将会对更快捷更可靠地选择气固相催化反应的催化剂提供有力的帮助。

2.2 贵金属的表面沉积

以二氧化钛为活性载体承载贵金属的催化剂表现出传统的惰性载体催化剂所没有的优异性能，并为越来越多工业催化过程所应用。而贵金属的流失、团聚和失活是此类贵金属催化剂的应用过程中的关键问题。由于贵金属催化剂的颗粒粒径达到了纳米级别后具有较高活性，而纳米尺度的实验表征还存在难点，这种情况下分子模拟方法可以帮助研究人员认识贵金属与表面的相互作用。

Han 等^[34]采用量化计算研究了 Pt 在锐钛矿型二氧化钛 (101) 表面上的吸附, 发现铂原子更倾向于在未饱和的两配位的氧原子区域成核, 随着团簇的长大, 由于 Pt-Pt 键的形成, 团簇能量升高。Hernandez 和 Sanz^[35]利用传统的 MD 模拟研究了 Au 在金红石型二氧化钛 (110) 表面上的吸附。结果表明, Au 团簇呈六棱锥形, 并被 (110) 表面截断。由此产生的暴露表面为 (110) 和 (100) 表面。Zeng 等^[36]用 MD 的方法研究了二氧化钛表面缺陷对于 Au 团簇稳定性的影响, 研究结果表明, 由于二氧化钛表面缺陷的存在使得纳米 Au 团簇更稳定而不容易团聚。

金属团簇在载体表面稳定存在, 并具有高活性是判断一个优良催化剂和载体体系的重要标准。通过分子模拟的研究工作, 不仅可以得到使得金属团簇稳定存在所需要的条件, 同时还可以知道不同金属及其载体的配合会以特定的晶面暴露从而达到提高反应的活性和选择性的目的。

2.3 光化学反应性能的优化

提高材料的可见光转化利用率一直是光化学领域科研人员的重要目标。研究二氧化钛对于可见光的利用的基础是二氧化钛能带的研究工作, 它是判断是否可以吸收并利用不同波长光能量的一个重要标准。Pacchioni 等^[37]利用量子化学计算了不同二氧化钛片层厚度对能带的影响, 研究表明片层的二氧化钛材料其原子层数不同对于能带结构具有很大影响。在应用纳米二氧化钛材料时, 其纳米材料尺寸大小也是光催化性能的重要影响因素。

在对二氧化钛本身材料的能带结构清楚认识的基础上, 研究人员发现通过在二氧化钛表面掺杂一些其他原子可以改变其能带结构从而达到对于可见光波吸收的目的。Asahi 等^[38]同样利用量子化学计算的方法研究了不同非金属原子掺杂二氧化钛表面的能带结构, 研究表明氮掺杂能使材料对于光波的吸收产生明显的红移现象, 该结论与实验得到的结果一致, 从而肯定了计算对于实验的重复性, 增加了计算的可信程度。

此外, 研究人员普遍认为有机物在二氧化钛表面上的敏化可以起到转移电子的作用, 从而使得光吸收发生红移。Xu 等^[39]利用量子化学的方法研究了儿茶酚与锐钛矿型二氧化钛的 (101) 晶面的相互作用, 儿茶酚的吸附可以引起吸收边的强红移。Duncan 等^[40]利用量化计算研究了茜素与二氧化钛

界面间的电子超速激发, 这样的光致电子激发过程可以引起体系光谱吸收的红移, 并且这一过程中温度的影响很大。这些都为敏化机理从理论层面作出解释。

分子模拟技术可以协助实验科研工作, 为光催化材料的开发、应用和优化提供可靠的帮助。借鉴这些经验, 研究人员可以方便快捷地探寻提高光催化反应能源利用率的方法。

2.4 催化剂载体强度的提高

催化剂在应用过程中, 其强度将在很大程度上影响使用寿命。由于催化剂多为多晶物质, 其界面结合强度就成为影响催化剂材料强度的一个重要因素。

Yong 等^[41]研究了金红石型二氧化钛 (110) 晶面之间的接近、接触与分离。两晶面间的接触最初是表面的扭曲和化学键的形成, 接触过程没有结构上的破坏或者弹性回跃。在晶面分离时缺陷多发生于含有三配位氧原子的平面 (因结构比较弱), 且这些缺陷的生成与材料的退回方向和对偶面有关。这些为纳米催化剂在使用过程中的损耗与改变从分子层面作出了解释。

Deskins 等^[42]利用分子 MD 的方法研究了锐钛矿和金红石界面处的相互作用和界面的融合。他们通过能量的计算找到一些相对稳定的界面如金红石 (110) /锐钛矿 (101) 和金红石 (100) /锐钛矿 (100)。他们的研究结果有助于认识二氧化钛不同晶面的融合形式, 对认识 P25 的结构有很大帮助, 并且为进一步研究电子在界面上的传递以及提高光催化效率奠定了基础。

3 受限于低维二氧化钛微观结构的影响

二氧化钛材料在应用过程中, 很多以低维材料的形貌出现, 低维材料中往往存在着纳米受限环境。在受限条件下流体或金属团簇会存在特殊的行为^[43-46], 而实验科学在这个领域没有很好地延伸, 利用分子模拟手段则可以形象地描述出受限体系。常用的受限模型为纳米碳管, 其可以很好地描述出化工微孔^[43]、生物孔道的受限效应^[44]。

2001 年 Hummer 等^[44]在《Nature》上介绍了他们关于纳米碳管中水分子的传递行为。受到直径为 0.81 nm 孔道的受限效应的影响, 水分子呈单分子水链分布。随后本课题组的王俊等^[43]研究了不同管径的纳米碳管对于水分子的受限效应, 研究

证实了 Hummer 等的工作，并且提出不同管径对于水分子排布和偶极取向具有影响。此后本课题组邵庆等^[45]研究了受限于不同管径纳米碳管的乙醇分子的结构，得到与水分子近似的结果。从研究结果可以知道受限对于流体的结构和性质的影响非常明显。二氧化钛由于结构和亲疏水性与碳管有所不同，对流体的受限影响也会不同。Predota 等^[27-28]研究水分子在金红石型二氧化钛 (110) 表面上的吸附时利用了狭缝状的模型，即以二氧化钛为壁研究两壁间水分子的微观结构，水分子在这样的区域中的特殊构型使得界面区域存在着双电层，且狭缝区域存在着三层不同性质的水分子层。Predota 等的研究没有涉及狭缝宽度对于水分子排布的影响。随着狭缝宽度的减小，水分子就会受到受限效应，可能具有特殊的微观结构。

此外，金属团簇在受限条件下同样具有特殊性质，Cheng 等^[46]研究了 Pt 团簇在纳米碳管内的受限行为，由于纳米碳管的受限效应使得 Pt 的熔点提高了。具有微孔介孔结构的二氧化钛因其具有较大的比表面积是一种理想的催化剂载体，担载在其上的贵金属很可能存在于纳米孔道中并因此获得很好的分散性，提高催化反应活性。这方面分子模拟的研究虽然还没有广泛开展，但参考以纳米碳管为模型的受限体系，结合合适的分子力场，进行氧化钛受限体系的研究是完全可行的。

作为具有极性的亲水材料，二氧化钛相比非极性的纳米碳管会具有更加明显的受限效应。由于考虑了静电力的影响，流体和金属团簇将会受到纳米受限与静电力的协同效应，也许会表现出更为特殊的性质。该研究更有希望拓展到具有微孔或介孔的低维二氧化钛材料的制备和应用过程的研究中。

4 展望与结语

随着新材料不断地应用于传统化学工程领域，材料化学工程这一门交叉学科正发挥着它独特的优势。这门学科的理念是将新材料引入化学工程中，并运用化学工程的方法制备新材料。从这个核心出发可以看到，不断地研发、工程化的制备和在化学工业应用新材料是材料化学工程人的重要工作。在新功能性材料的开发过程中，研究者会关注材料结构和性能的内在关系，从微观层面去了解材料的表面润湿性和结构限制效应对于其应用性能的影响。分子模拟与材料表征的结合使得这方面的研

究收获了前所未有的成果。计算机模拟不受实验条件的限制，虽然也受到计算能力和方法的限制，但随着计算能力的加强，分子模拟能够承担的计算体系也越来越大，能够承担的任务也越来越多，其已成为材料化工研究领域一个不可或缺的工具。

利用分子模拟技术从多尺度水平上探索二氧化钛微观结构变化对应用性能的影响，可以帮助研究者在分子微观层面认识并解决二氧化钛材料在工程应用中遇到的诸如分散性不好、催化反应活性不高、可见光利用率低、低维材料受限机理不明确等问题。分子模拟的研究方法可以不局限于目前的实验条件和手段，通过各种“理想化的实验”分析各种因素的影响，从而在二氧化钛材料的设计和应用环节起到指导作用。当然，对于二氧化钛微观结构与应用性能的研究，分子模拟和实验都不能单独给出完整的答案，只有将两者紧密结合互为补充，才能加强认识和理解，从而更好更充分地利用二氧化钛这种新颖而独特的材料。

References

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37-41
- [2] He M, Lu X H, Feng X, Yu L, Yang Z H. A simple approach to mesoporous fibrous titania from potassiumditanate. *Chem. Commun.*, 2004, **19**: 2202-2203
- [3] Vannice M A, Garten R L. CO hydrogenation reactions over titania-supported nickel. *J. Catal.*, 1980, **66** (1): 242-247
- [4] Yasuaki O, Akinori M, Toshinobu I. Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ for hydrodesulfurization and hydrogenation. *J. Catal.*, 1989, **120** (1): 29
- [5] Goodman D W. "Catalytically active Au on Titania": yet another example of a strong metal support interaction (SMSI)? *Catal. Lett.*, 2005, **99** (1/2): 1-4
- [6] Lü Linghong (吕玲红), Hu Yuyan (胡艳艳), Zhu Yudan (朱育丹), Lü Zhihua (吕志华), Liu Chang (刘畅), Feng Xin (冯新), Lu Xiaohua (陆小华). Capacitance performance of mesoporous TiO₂ whisker and composite with RuO₂. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2008, **59** (2): 490-496
- [7] Shi Y J, Feng X, Wang H Y, Liu C, Lu X H. Effects of filler crystal structure and shape on the tribological properties of PTFE composites. *Tribol. Int.*, 2007, **40**: 1195-1203
- [8] Lü Jiazhen (吕家桢), Lu Xiaohua (陆小华), Zhou Jian

- (周健); Wang Yanru (王延儒), Shi Jun (时钧). Molecular dynamic simulation in chemical engineering. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1998, **49** (suppl.): 64-70
- [9] Li Yigui (李以圭), Liu Jinchun (刘金晨). Molecular simulation in chemical engineering. *Modern Chemical Industry*(现代化工), 2001, **21** (7): 10-15
- [10] Liu Honglai (刘洪来), Hu Ying (胡英). Microphase separation and structure evolution of complex material. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (4): 440-447
- [11] Zhu Yu (朱宇), Lu Xiaohua (陆小华), Ding Hao (丁皓), Wang Jun (王俊), Wang Yanru (王延儒), Shi Jun (时钧). Molecular simulation in chemical engineering. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (8): 1213-1223
- [12] Liu Zhiping (刘志平), Huang Shiping (黄世萍), Wang Wenchuan (汪文川). Molecular computational science; new paradigm of chemical engineering. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2003, **54** (4): 464-476
- [13] Huang L L, Zhang L Z, Shao Q, Lu L H, Lu X H, Jiang S Y, Shen W F. Simulations of binary mixture adsorption of carbon dioxide and methane in carbon nanotubes: temperature, pressure, and pore size effects. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**: 11912-11920
- [14] Huang L L, Shao Q, Lu L H, Lu X H, Zhang L Z, Wang J, Jiang S Y. Helicity and temperature effects on static properties of water molecules confined in modified carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**: 3836-3844
- [15] Lu L H, Wang Q, Liu Y C. Adsorption and separation of ternary and quaternary mixtures of short linear alkanes in zeolites by molecular simulation. *Langmuir*, 2003, **19** (25): 10617-10623
- [16] Lu L H, Lu X H, Chen Y P, Huang L L, Shao Q, Wang Q. Monte Carlo simulation of adsorption of binary and quaternary alkane isomers mixtures in zeolites; effect of pore size and structure. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, **259** (2): 135-145
- [17] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 2003, **48**: 53-229
- [18] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 671-698
- [19] Mills A, Davies R H, Worsley D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 1993, **22**: 417-426
- [20] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, **95** (1): 69-96
- [21] Lindan P J D, Harrison N M, Holender J M, Gillan M J. First-principles molecular dynamics simulation of water dissociation on TiO₂ (110). *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **261**: 246-252
- [22] Harris L A, Quong A A. Molecular chemisorption as the theoretically preferred pathway for water adsorption on ideal rutile TiO₂ (110). *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93** (8): Art.No.086105
- [23] Zhang C, Lindan P J D. Multilayer water adsorption on rutile TiO₂ (110); a first-principles study. *J. Chem. Phys.*, 2003, **118** (10): 4620-4630
- [24] Kuyanov I A, Lacks D J, Diebold U. Dynamics of the TiO₂ (110) surface and step: onset of defects in the ordered structure. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**: Art.No.233404
- [25] Schaub R, Thostrup P, Lopez N, Lægsgaard E, Stensgaard I, Nørskov J K, Besenbacher F. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂ (110). *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87** (26): Art.No.266104
- [26] Menetrey M, Markovits A, Minot C. Reactivity of a reduced metal oxide surface: hydrogen, water and carbon monoxide adsorption on oxygen defective rutile TiO₂ (110). *Surf. Sci.*, 2003, **524**: 49-62
- [27] Predota M, Bandura A V, Cummings P T, Kubicki J D, Wesolowski D J, Chialvo A A, Machesky M L. Electric double layer at the rutile (110) surface (1): Structure of surfaces and interfacial water from molecular dynamics by use of ab initio potentials. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 12049-12060
- [28] Predota M, Cummings P T, Wesolowski D J. Electric double layer at the rutile (110) surface (3): Inhomogeneous viscosity and diffusivity measurement by computer simulations. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**: 3071-3079
- [29] Koparde V N, Cummings P T. Molecular dynamics study of water adsorption on TiO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**: 6920-6926
- [30] Carravetta V, Monti S. Peptide-TiO₂ surface interaction in solution by ab initio and molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 6160-6169
- [31] Bakaev V A, Steele W A. Computer simulation of the adsorption of argon on the surface of titanium dioxide (1): Crystalline rutile. *Langmuir*, 1992, **8**: 1372-1378
- [32] Lin H F, Tung C Y, Lin H M, Hsu S L, Lee S C. Molecular simulation of the properties of gas absorption on the surface of nanocrystalline TiO₂. *Nanostructured Materials*, 1997, **9** (1-8): 697-700
- [33] Lin H F, Lin H M, Hsu S L. Molecular simulation for gas adsorption at TiO₂ (rutile and anatase) surface. *Nanostructured Materials*, 1999, **12** (1/2/3/4): 357-360
- [34] Han Y, Liu C, Ge Q. Interaction of Pt clusters with the anatase TiO₂ (101) surface: a first principles study. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 7463-7472
- [35] Hernandez N C, Sanz J F. Classical molecular dynamics

- simulations of gold clusters deposited on rutile TiO_2 (110) surface. *Catalysis Today*, 2007, **128**: 230-234
- [36] Zeng Q H, Wong K, Jiang X C, Yu A B. Molecular understanding of the deposition of gold nanoclusters on TiO_2 (110). *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: Art. No. 103109
- [37] Bredow T, Giordano L, Cinquini F, Pacchioni G. Electronic properties of rutile TiO_2 ultrathin films: odd-even oscillations with the number of layers. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**: Art. No. 035419
- [38] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293**: 269-271
- [39] Xu Y, Chen W K, Liu S H, Cao M J, Li J Q. Interaction of photoactive catechol with TiO_2 anatase (101) surface: a periodic density functional theory study. *Chemical Physics*, 2007, **331** (2/3): 275-282
- [40] Duncan W R, Prezhdo O V. *Ab initio* nonadiabatic molecular dynamics of the ultrafast electron injection across the alizarin- TiO_2 interface. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127** (21): 7941-7951
- [41] Yong C W, Smith W, Kendall K. Surface contact studies of NaCl and TiO_2 : molecular dynamics simulation studies. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12** (9): 2807-2815
- [42] Deskins N A, Kerisit S, Rosso K M, Dupuis M. Molecular dynamics characterization of rutile-anatase interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, **26**: 9290-9298
- [43] Wang J, Zhu Y, Zhou J, Lu X H. Diameter and helicity effects on static properties of water molecules confined in carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**: 829-835
- [44] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 2001, **414** (8): 188-190
- [45] Shao Q, Huang L L, Zhou J, Lu L H, Zhang L Z, Lu X H, Jiang S Y, Gubbins K E, Zhu Y D, Shen W F. Molecular dynamics study on diameter effect in structure of ethanol molecules confined in single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**: 15677-15685
- [46] Cheng D J, Wang W C, Huang S P. Thermal evolution of a platinum cluster encapsulated in carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**: 1631-1637