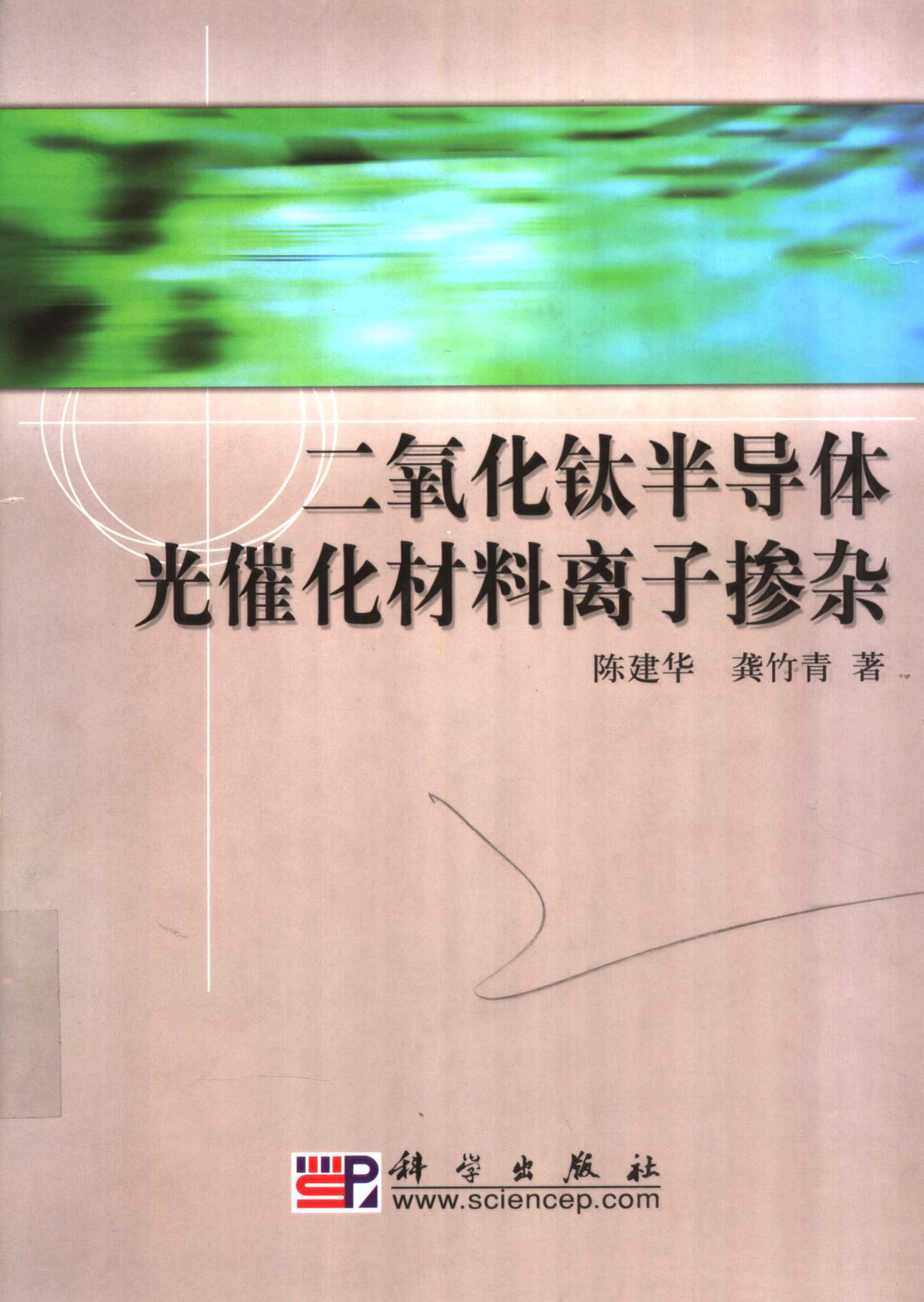




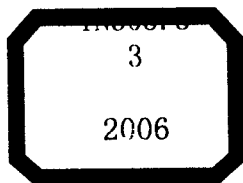
二氧化钛半导体 光催化材料离子掺杂

陈建华 龚竹青 著



科学出版社

www.sciencep.com



二氧化钛半导体光催化材料离子掺杂

陈建华 龚竹青 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统地介绍了离子对纳米 TiO_2 粉体和薄膜的掺杂试验结果及相关测试、分析和讨论,是一本系统描述 TiO_2 离子掺杂的专著,具有较高的学术水平和参考价值。

本书系统地研究了 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等 13 种金属离子对粉末 TiO_2 和负载在玻璃、陶瓷、钛片、不锈钢、铝片、釉面瓷砖等 6 种载体表面二氧化钛薄膜的掺杂效果,提出了离子掺杂和载体之间存在交互效应的概念;采用紫外光谱、红外光谱研究了离子掺杂对 TiO_2 本征吸收、杂质吸收的影响,确定了相关离子在 TiO_2 半导体中的掺杂能级位置,建立了深掺杂和浅掺杂的电子(空穴)捕获模型;采用 X 衍射仪研究了离子掺杂浓度和离子类型对 TiO_2 物相、粒度的影响,建立了离子掺杂的物相模型;采用正电子湮灭技术研究了 13 种离子掺杂 TiO_2 粉末的晶格缺陷、电子密度等;利用半导体电化学能带理论和电化学双电层理论建立了 TiO_2 的离子掺杂机理和模型。

本书适合于高等院校环境科学与工程、材料科学与工程、化学化工专业等本科生和研究生学习,也可供相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化钛半导体光催化材料离子掺杂 / 陈建华, 龚竹青著. —北京: 科学出版社, 2006

ISBN 7-03-017852-1

I. 二… I. ①陈…②龚… II. 二氧化钛-离子-掺杂-半导体工艺 IV. TN305.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 096300 号

责任编辑: 杨家福 / 责任校对: 刘彦妮
责任印制: 吕春珉 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 12 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2006 年 12 月第一次印刷 印张: 13 3/4

印数: 1—2 500 字数: 268 300

定价: 30.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换(新欣))

销售部电话 010-62136131 编辑部电话 010-62135763-8007(BZ08)

前 言

自从发现半导体光催化技术可以用来氧化分解污染物以来,半导体光催化理论与技术就得到国内外高度而广泛的重视。目前已经证实,半导体光催化可以用来进行有机废水的降解、重金属离子的还原、空气净化、杀菌、防雾等。随着研究的深入,人们还会不断发现半导体光催化的新功能和用途。

稳定、廉价、高性能的半导体催化剂是光催化技术的基础,在众多的半导体光催化剂中,锐钛型二氧化钛以其优异的性能成为半导体光催化剂的代表。但是由于锐钛型二氧化钛具有比较宽的带隙(3.23eV),吸收光谱较窄,光生载流子容易发生复合,从而降低了二氧化钛的光催化性能。提高二氧化钛半导体的光催化性能的方法有多种,如半导体复合、贵金属沉积、半导体表面光敏化以及离子掺杂等方法,其中离子掺杂是提高半导体性能的一种有效方法,不仅能够显著提高半导体的导电性,有效减少载流子的复合,还能够使吸收光谱蓝移或红移,从而改善半导体光催化剂的性能。

本书详细地介绍了作者近三年来关于二氧化钛半导体离子掺杂的实验研究结果,内容涉及二氧化钛粉末的离子掺杂行为,不同载体表面负载的二氧化钛半导体薄膜的离子掺杂行为,离子掺杂对二氧化钛半导体物相、缺陷的影响,离子掺杂对二氧化钛半导体光吸收的影响以及二氧化钛半导体离子掺杂模型和机理等方面。研究方法包括XRD、正电子湮没、紫外漫反射、红外吸收光谱等方法 and 仪器。

如果不考虑污染物在半导体表面的光催化氧化/还原过程,二氧化钛光催化实际上是一个典型的非平衡态下的半导体光激发过程,而离子掺杂更是纯粹的半导体物理过程。因此,必要的半导体物理知识对于理解二氧化钛半导体光催化和离子掺杂过程是非常有帮助的。本书第二章在主要参考了刘恩科等人编著的半导体物理学(第六版)、叶良修编著的半导体物理学(第一版)、赵冷柱等编著的高等半导体物理(第一版)等书籍的基础上对半导体物理基础和离子掺杂等相关知识进行了介绍。另外在本书的完成过程中,得到许多朋友的帮助和关心,其中王晓林和赵翠华参与了第一、第三、第四、第五、第六章、第七章和第十章的编写工作,陈晔参与了第九章的编写工作,穆泉参与了第二章部分内容的编写工作。二氧化钛正电子湮没寿命谱的测试由广西大学物理学院邓文教授完成,他还对第六章的编写提出了有益的意见,何奥平、郭娟和蒋月绣等对书稿也提出了不少有益的意见。刘凤霞采用CAD绘制了书中部分图形,对于提高图形质量有很大帮助。在此对他们一并表示感谢。

本书的出版得到中南大学博士后基金的资助,在此表示感谢。

目 录

前言

第一章 二氧化钛半导体光催化技术的发展与应用	1
1.1 半导体光催化技术的发展	1
1.2 半导体光催化机理	2
1.3 半导体催化剂的制备方法	6
1.4 半导体光催化剂的改性	8
1.5 二氧化钛半导体光催化剂的应用.....	11
第二章 半导体光催化的物理基础	18
2.1 晶体中能带的形成.....	18
2.2 半导体的导电性.....	19
2.3 半导体载流子统计分布.....	21
2.4 掺杂离子能级.....	37
2.5 载流子的复合理论和陷阱效应.....	49
第三章 离子掺杂对二氧化钛光催化活性的影响	67
3.1 废水模型物与离子掺杂效果的关系.....	67
3.2 掺杂离子类型对光催化活性的影响.....	70
3.3 离子掺杂浓度的影响.....	71
第四章 离子化学性质与掺杂活性的关系	83
4.1 离子半径与价态的影响.....	83
4.2 离子稳定氧化态的电子亲和势与光催化活性的关系.....	85
4.3 离子电荷与半径的比值与光催化活性的关系.....	86
4.4 氧化物的生成焓与光催化活性的关系.....	87
4.5 元素的电子亲和能与光催化活性的关系.....	89
4.6 元素的第一电离能与光催化活性的关系.....	89
4.7 离子的电子构型与光催化活性的关系.....	90
4.8 离子掺杂浓度与光催化活性的关系.....	91
第五章 二氧化钛离子掺杂的 XRD 研究	93
5.1 XRD 原理	93
5.2 二氧化钛 XRD 研究	94
5.3 离子种类-TiO ₂ 物相-光催化活性的关系	95

5.4	离子掺杂浓度-TiO ₂ 物相-光催化活性的关系	98
第六章	二氧化钛离子掺杂的正电子湮没研究	106
6.1	正电子湮没原理	106
6.2	正电子寿命的影响因素	107
6.3	二氧化钛正电子湮没图谱	108
6.4	离子掺杂对二氧化钛正电子湮没寿命谱的影响	110
6.5	离子掺杂二氧化钛正电子寿命谱与光催化活性的关系	112
第七章	离子掺杂对二氧化钛半导体本征吸收的影响	114
7.1	二氧化钛的本征吸收	114
7.2	离子掺杂对二氧化钛半导体本征吸收的影响	115
7.3	掺杂离子浓度对二氧化钛半导体本征吸收的影响	117
第八章	二氧化钛半导体离子掺杂能级模型	124
8.1	二氧化钛半导体能带结构	124
8.2	固液界面半导体能带模型	126
8.3	离子掺杂陷阱/捕获模型	133
8.4	掺杂离子能级的吸收光谱研究	134
第九章	二氧化钛半导体薄膜离子掺杂研究	142
9.1	引言	142
9.2	实验研究方法	142
9.3	二氧化钛薄膜热处理温度的影响	144
9.4	不同载体表面二氧化钛薄膜离子掺杂行为研究	146
第十章	二氧化钛薄膜离子掺杂与载体交互效应研究	187
10.1	载体-掺杂离子浓度-脱色率的关系	187
10.2	离子掺杂对二氧化钛薄膜吸收光谱的影响	193
10.3	二氧化钛薄膜结构的影响	200
10.4	二氧化钛薄膜与载体间的双电层结构	202
10.5	离子掺杂与载体作用的能带模型	203
	参考文献	207

第一章 二氧化钛半导体光催化技术的发展与应用

1.1 半导体光催化技术的发展

TiO₂ 最早是用来做涂料,主要是由于它具有比较高的折射指数,金红型 TiO₂ 的折射指数是 3.87,锐钛型 TiO₂ 的折射指数为 2.5~3,而金刚石的折射指数仅为 2.42。早在 1929 年,人们就已经知道涂料的“钛白”现象,即涂料中的 TiO₂ 能使颜料褪色^[163]。后来的研究发现,造成这一现象的原因是 TiO₂ 的光敏化行为,即 TiO₂ 的光敏化引起油漆中有机聚合物粘合剂的光降解^[164],从而导致油漆涂料的不稳定。

20 世纪 70 年代和 80 年代,从半导体光电化学的发展所获得的知识为半导体光催化发展奠定了很好的基础^[129],尤其是它证明了二氧化钛能极好地光催化分解污染物。例如,如果把具有催化活性的二氧化钛粉末放入一个盛有污染水的浅池中,然后在阳光下照射,池中的污水会逐渐被净化。自从 1977 年 Frank 和 Bard 首次检验到能够使用二氧化钛分解水中的氰化物以来,半导体光催化技术在废水处理、空气净化、杀菌、自清洁等多个领域得到广泛应用。截止到 2005 年,国外期刊上发表关于半导体光催化研究的学术论文近 3000 多篇。半导体光催化技术几十年的发展过程和相关研究领域情况见图 1.1。

目前在半导体光催化反应中关于“光催化”(photocatalysis)这个术语的使用一直存在争议^[11],甚至有人认为光催化反应的思想从根本上就是不成立的,因为它表明光在反应中起催化剂的作用,但是事实上半导体光催化反应中光子是作为一种反应物在化学过程中不断被消耗。在实际中“光催化”这一术语目前已经被广泛地使用,但这并不意味着也不应该认为光被用来作为反应的催化剂。有时候用“光诱导”(photoinduced)或“光激活”(photoactivated)反应可能更准确地反应了过程的实质。另外光催化定义也包括了“光敏化”(photosensitization)过程,即化学物的光化学反应转变是由于光敏化剂最初吸收了光的辐射而产生或引发的。

异相光催化过程涉及在催化剂表面发生的光反应。如果最初的光激发过程发生在一个吸附分子上,然后该分子与基态催化剂相互作用,那么这个过程被称之为“催化光反应”(catalysed photoreaction)。另一方面,如果最初的光激发发生在催化剂基体上,然后这个受光激发的催化剂与基态吸附分子相互作用,则这个过程叫做“敏化光反应”(sensitized photoreaction)。在大多数情况下,异相光催化指的是半导体光催化或者半导体敏化光反应。

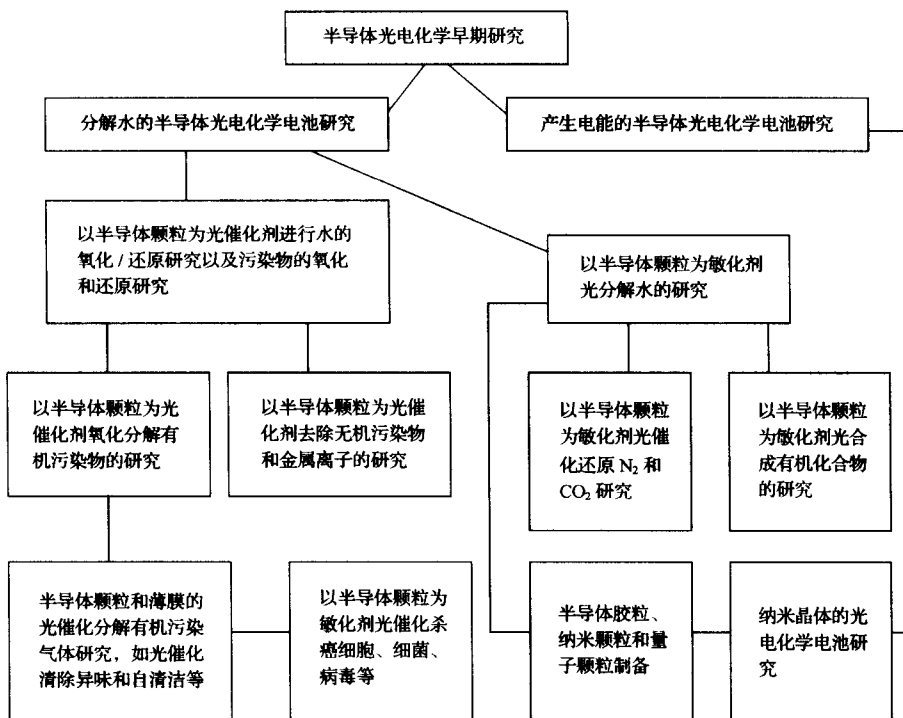


图 1.1 半导体光催化技术发展及其应用领域^[11]

1.2 半导体光催化机理

1839 年, Becquerel^[1]发现用太阳光照射和另一相反的电极连接的、浸在电解质溶液中的氯化银电极时,能够产生电压和电流。但是直到 1955 年, Brattain 和 Garret^[3]对锗半导体电极做了一些开创性的研究后才对被称为“Becquerel 效应”的光电现象做出合理解释,进而由此诞生了现代光电化学。20 世纪 70 年代初,全球性的能源危机促进了将太阳能转变成一种可实际使用的能源的研究。以太阳能化学转化和储存为主要背景的半导体光催化研究始于 1971 年, 1972 年 Fujishima^[4]等报道了在光电池中受辐射的二氧化钛(TiO_2)可发生持续的水氧化还原反应而产生氢气。此后,半导体光催化氧化技术得到迅速发展^[5~8]。目前研究最多的半导体光催化剂材料为金属氧化物和硫化物如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 、 SnO_2 等。常用半导体的禁带宽度及其与标准氢电极电位、真空能级的相对位置如图 1.2 所示。

半导体材料之所以能够作为催化剂,与它自身的结构和特性有关。半导体的能带结构一般由低能价带和高能导带构成,价带和导带之间存在禁带。当能量大于或

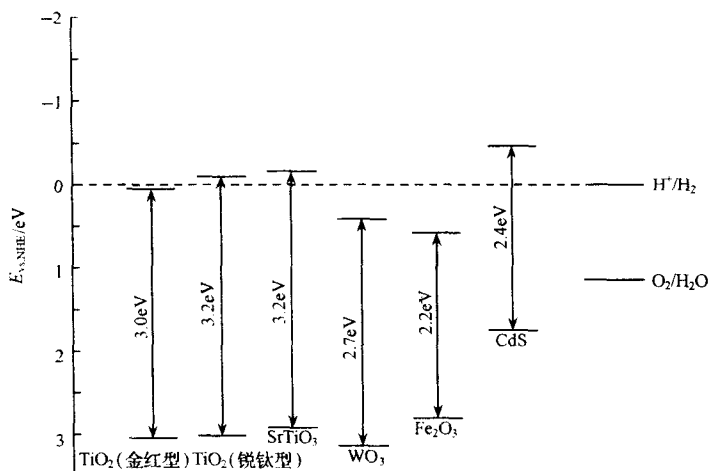


图 1.2 常见半导体能带结构示意图

等于能隙的光子 ($h\nu \geq E_g$) 照射到半导体时, 半导体微粒吸收光子能量, 产生电子-空穴对。与金属不同, 半导体粒子的能带间缺少连续区域, 电子-空穴对一般有皮秒级的寿命, 足以使光生电子和光生空穴对经由禁带向来自溶液或气相的吸附在半导体表面的物种转移电荷。空穴可以夺取半导体颗粒表面被吸附物质或溶剂中的电子, 使原本不吸收光的物质被活化并被氧化, 电子受体通过接受表面的电子而被还原。

图 1.3 显示了半导体光催化剂在吸收等于或大于禁带能量的辐射时电子由价带至导带的激发过程。激发后分离的电子和空穴各有几个进一步反应如图 1.3 中 (a)、(b)、(c) 和 (d), 其中包括它们的脱激途径 (a)、(b)。

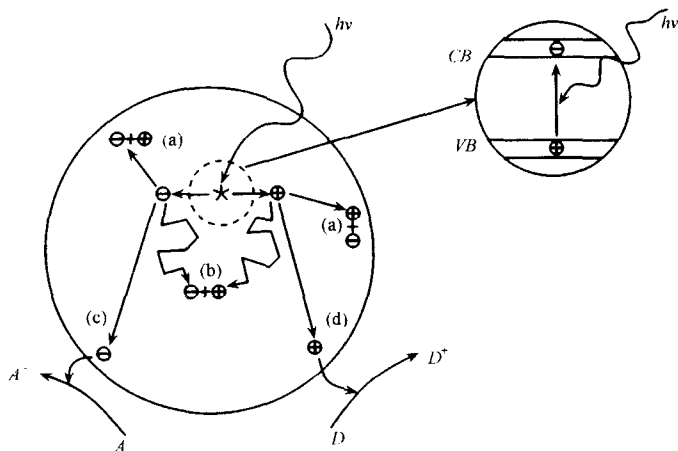


图 1.3 半导体光催化氧化机理示意图

光诱发电子和空穴向吸附的有机或无机污染物的转移,是电子和空穴向半导体表面迁移的结果。通常在表面上半导体能够提供电子以还原一个电子受体(在含有空气的水溶液中通常是氧)[途径(c)],而空穴则能迁移到表面和供给电子的物种结合,从而使该物种氧化[途径(d)]。对电子和空穴来说,电荷迁移的速率和概率取决于各个导带和价带边的位置及吸附物种的氧化还原电位。光催化氧化-还原反应能够发生的要求是:受体电势比半导体导带电势要低,供体电势要比半导体价带电势高。这样半导体被激发产生的光生电子或光生空穴才能传给基态的吸附分子。与电荷向吸附物种迁移进行竞争的是电子和空穴的复合过程。这个过程一般都是在半导体颗粒内[途径(b)]和表面[途径(a)]进行。

表 1.1 是二氧化钛半导体光催化剂分解有机污染物过程中主要步骤的特征时间。从表中数据可见,光生电子和空穴的产生是非常快的,二氧化钛半导体当接受到能量比其禁带宽度大的光子后仅需要几个飞秒(即 10^{-15}s)就可以产生光生电子和空穴。而对于光生空穴和光生电子的捕获则有所不同,表面键合的羟基对空穴的捕获特征时间为 10ns (10^{-8}s),而对电子的捕获却仅需要 100ps (10^{-10}s),远比对空穴的捕获快得多。光生电子和光生空穴的复合特征时间也有区别,空穴的复合要比电子复合快。

表 1.1 TiO_2 光催化有机污染物的重要步骤及其相应的特征时间^[11]

主要反应步骤	特征时间
载流子的产生 $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{h}^+ + \text{e}^-$	1fs
载流子捕获 $\text{h}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^+\}$ $\text{e}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightleftharpoons \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}$ $\text{e}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \cdot >\text{Ti}^{\text{IV}}$	10ns 100ps (浅捕获) 10ns (深捕获)
载流子的复合 $\text{e}^- + \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^+\} \rightarrow \cdot >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ $\text{h}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \cdot >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	100ns 10ns
界面电荷转移 $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^+\} + \text{有机污染物} \rightarrow \cdot >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{氧化分解产物}$ $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{O}_2^-$	100ns ~1ms

注: $1\text{s} = 10^3\text{ms} = 10^6\mu\text{s} = 10^9\text{ns} = 10^{12}\text{ps} = 10^{15}\text{fs}$,

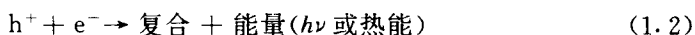
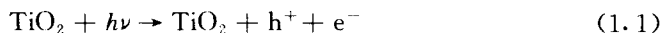
在半导体悬浮液中,在能量的作用下电子与空穴分离并迁移到离子表面的不同位置,参与加速氧化还原反应,还原和氧化吸附在表面上的物质。光生空穴有很强的得电子能力,可夺得半导体颗粒表面有机物或溶剂中的电子,使原本不吸收光的物质被激活氧化;电子也具有强还原性。因此活泼的电子、空穴穿过界面,都有能

力还原和氧化吸附在表面的物质。

迁移到表面的光生电子和空穴既能参与加速光催化反应,同时也存在着电子与空穴复合的可能性。如果没有适当的电子和空穴俘获剂,储备的能量在几个微秒之内就会通过复合而消耗掉;而如果选用适当的俘获剂或表面空位来俘获电子和空穴,复合就会受到抑制,随即氧化还原反应就会发生。因此,电子结构吸收特征、电荷迁移载流子寿命及载流子的复合速率的最佳组合对提高催化活性是至关重要的。光生空穴和电子的复合在纳秒到皮秒的时间内就可以发生,从动力学角度看,只有在有关的电子受体预先吸附在催化剂表面时,界面电荷的传递和被俘获才具有竞争性。

以 TiO_2 在水溶液中的光催化反应为例,在半导体表面失去电子的主要水分子、氢氧根离子和有机物,水分子经变化后生成氧化能力极强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),在 $\text{pH}=7$ 时,羟基自由基的标准氧化还原电位为 2.27V ,是一种比臭氧还要强的氧化剂。光生电子的俘获剂主要是吸附 TiO_2 表面的氧,既可以抑制电子与空穴的复合,同时也是氧化剂,可以氧化已羟基化的反应产物,是表面羟基的另一个来源^[52~54]。同时, TiO_2 表面高活性的光生电子具有很强的还原能力,标准还原电位为 -0.52V ,能够将水中金属离子还原。

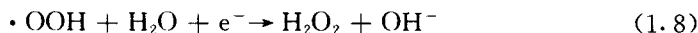
基本反应式可表示如下:当以波长小于 385 nm 的光照射 TiO_2 半导体后,能够被激发产生光生电子-空穴对,激发态的导带电子和价带空穴又能重新合并,使光能以热能或其他形式散发掉。



当催化剂存在合适的俘获剂或表面缺陷态时,电子和空穴的重新复合得到抑制,在它们复合之前,就会在催化剂表面发生氧化-还原反应。价带空穴是良好的氧化剂,导带电子是良好的还原剂,大多数光催化氧化反应是直接或间接地利用空穴的氧化能。在光催化半导体中,空穴具有更大的反应活性,一般与表面吸附的 H_2O 或 OH^- 离子反应形成具有强氧化性的羟基自由基。



电子与表面吸附的氧分子反应,分子氧不仅参与还原反应,还是表面羟基自由基的另外一个来源,具体的反应式为



反应中所生成的非常活泼的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),超氧离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)以及 $\cdot\text{OOH}$ 自由基,这些都是氧化性很强的活泼自由基,能够将各种有机物直接氧化为 CO_2 、 H_2O 等无机小分子,而且因为它们的氧化能力强,使氧化反应一般不停留在中间步骤,不产生中间产物。

从反应历程来看,通过光激发后, TiO_2 产生高活性光生空穴和光生电子,形成氧化-还原体系,经一系列可能的反应产生大量高活性自由基,在众多的自由基中,由电子自旋谐振(ESR)检测表明 $\cdot\text{OH}$ 是主要的自由基。光催化表面的羟基化,是光催化氧化有机物的必要条件。

从 R. W. Matthews^[55~57]以 TiO_2 作催化剂对甲苯酸的光催化研究以及 Fujishima 处理甲苯的光催化氧化等研究中可以发现,虽然研究者对 $\cdot\text{OH}$ 产生作用的理解有些差别,但有机物在氧化过程中呈典型的羟基化反应,同时,芳香族化合物氧化过程中反应中间体检测出来为典型的羟基化结构。因此 $\cdot\text{OH}$ 对有机物氧化起到决定作用的说法具有极强的说服力。

然而目前对于光催化氧化反应的具体的研究机理仍是一个有争议的问题。最近日本学者 Ken-ichi Ishibashi 等^[58]对 TiO_2 光催化氧化反应中 $\cdot\text{OH}$ 的作用提出了一定的质疑,他们认为光催化氧化机制也可以直接通过空穴来完成。为了说明 $\cdot\text{OH}$ 和光生空穴在光催化降解有机物中的作用,研究者采用荧光测量的方法来测定苯对二甲酸在 TiO_2 光催化氧化中所产生 $\cdot\text{OH}$ 产物的数量。试验结果表明 $\cdot\text{OH}$ 的量子产率只有 7×10^{-5} ,比一般光催化反应低得多($\sim 10^{-2}$)。相反, I^- 氧化产生的光生空穴的产率(5.7×10^{-2})却与通常的光催化反应相等,这一结果说明在 TiO_2 光催化剂中参与氧化反应的主要是光生空穴而不是羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。另外的研究发现,由光生空穴所引发的氧化反应主要发生在 TiO_2 光催化剂的表面,有利于污染物的氧化反应。

1.3 半导体催化剂的制备方法

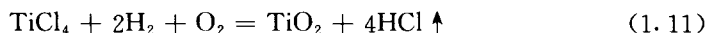
纳米粒子 TiO_2 材料的制备方法很多,大体分为气相法、液相法。而液相法中则以溶胶-凝胶法为典型代表。

1.3.1 气相合成法

气相合成法^[59]制备纳米粒子与纳米材料的方法有真空蒸发法、气相化学反应法、等离子体法,其中气相化学合成法是一种传统的方法。在 20 世纪 80 年代中后期,气相氢氧焰水解法(Aerosil 法)制备纳米级 TiO_2 开始被应用于工业生产。

Aerosil 法是全球主要生产纳米材料的方法。其生产过程是:将精制过的氢气、空气和氯化物(TiCl_4)蒸气以一定的配比进入水解炉高温水解,温度控制在 1800°C 以上,生成 TiO_2 的气溶胶,经过聚集冷却器停留一段时间即形成絮凝状大

颗粒的 TiO_2 , 再经过脱酸炉脱酸(吸附在 TiO_2 表面的 HCl) 后而得到产品。其生产原理为



与其他方法相比, Aerosil 法有以下优点: 原料 TiCl_4 获得容易, 可挥发, 易水解, 易提纯, 产品无需粉碎, 物质的浓度小, 生成粒子的凝聚少, 气相产物 TiO_2 的表面整洁、纯度高(99.8%以上), 易控制粒径、颗粒分布集中, 可得到不同比表面积或不同晶型的系列产品。

此外, Gleiter 教授首次运用惰性气体原位加压法制得纯物质的纳米粉体, 使得纳米材料引起人们的足够重视。在惰性气体的真空中, 从蒸发源蒸发纯 Ti 蒸气(99.7%), 将 O_2 通入反应釜, 纯 Ti 被氧化, 在室温及 1.4 GPa 压力下加压成型, 即得纳米级(12 nm) TiO_2 超细粉末, 晶型为金红石型。此法的缺点是成本太高, 不适合于大量生产。

1.3.2 液相合成法

Geffcken 和 Berger^[2]报道了溶胶-凝胶法制备单一氧化物膜层, 从而使溶胶-凝胶技术受到人们的关注。溶胶-凝胶法(Sol-gel method, 以下简称 S-G 法)是制备材料的湿化学方法中新兴起的一种方法。S-G 法是以金属醇盐 $\text{M}(\text{OR})_n$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 Pb 、 V 、 Y 、 Si 、 B 等, $\text{R}=-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 等烷基)为原料, 在有机介质中进行水解、缩聚反应, 使溶液经溶胶-凝胶化过程得到凝胶, 凝胶经加热干燥, 然后烧结形成粉体、玻璃或精细陶瓷的方法。1971 年, 德国 Dislich H 报道了通过金属醇盐水解得到溶胶, 经胶化再于 923~973 K 和 100 N 的压力下处理, 制备了 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O 多组分玻璃, 引起了材料科学界的极大兴趣和重视。20 世纪 80 年代以来, S-G 技术在玻璃、氧化物涂层、功能陶瓷等领域均得到成功的应用。

S-G 法与传统方法相比, 有以下优点:

- (1) 制品的均匀度高: 尤其是多组分的制品, 其均匀度可达分子或原子尺度。
- (2) 制品的纯度高: 因为所用原料的纯度高, 而且溶剂在处理过程中易被除去。
- (3) 烧成温度比传统方法约低 400~500℃, 因为所需生成物在烧成前已部分形成, 且凝胶的比表面积很大。
- (4) 反应过程易于控制, 可大幅度减少副反应。

由于钛酸丁酯在水中的溶解度很小, 故采用醇作为溶剂。另外, 钛酸丁酯的水解活性高, 加水时容易形成沉淀, 但如果加入抑制剂(酸或碱)则可得稳定的溶胶。

1.4 半导体光催化剂的改性

半导体微粒(如 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 ZnS)光催化作用的本质是充当氧化还原反应的电子传递体。根据半导体的电子结构,当其吸收一个能量与其带隙能(E_g)相匹配或超过其带隙能的光子时,电子(e^-)会从充满的价带跃迁到空的导带,而在价带留下带正电的空穴(h^+)。激发态的价带空穴和导带电子有以下几种失活的途径:①光生载流子(电子和空穴)的重新复合;②被亚稳态的表面捕获;③迁移到粒子表面与吸附在半导体颗粒表面或分布在其双电层内的电子给体或受体发生氧化还原反应。价带空穴是一种强氧化剂,导带电子是一种强还原剂,因此,大多数有机物和无机物都能被光生载流子直接或间接地氧化或还原。

半导体光催化剂在实际应用中也有其缺陷:①光能利用与催化剂稳定性的矛盾,如金属硫化物(如 CdS)的带隙能较小,光催化活性的波长范围较宽,其阳极易被氧化腐蚀,而金属氧化物(如 TiO_2 、 ZnO 等)对光虽稳定,但其带隙较宽,光吸收仅限于紫外区,尚达不到照射到地面太阳光谱的 10%;②光生载流子的重新复合影响半导体光催化的效率。为了提高对太阳能的利用率,提高 TiO_2 的光催化活性,国内外学者对 TiO_2 半导体改性和表面修饰进行了大量研究^[14~18]。半导体改性和表面修饰一方面可以抑制光生电子和光生空穴的复合,提高光催化反应的量子产率,另一方面可以使半导体的光谱响应波长向可见光方向移动,从而提高太阳光的利用率。常见的改性方法主要有在半导体表面沉积贵金属、掺杂离子、与窄带隙半导体复合及表面修饰等。

1.4.1 贵金属沉积

半导体表面贵金属沉积可以通过浸渍还原、表面溅射等方法使贵金属形成原子簇沉积附着在 TiO_2 表面。当 TiO_2 半导体表面和金属接触时,将会引起载流子的重新分布。电子从 Fermi 能级较高的 n 型半导体转移到 Fermi 能级较低的金属,直到它们的 Fermi 能级相同,从而形成 Schottky 势垒,如图 1.4 所示。

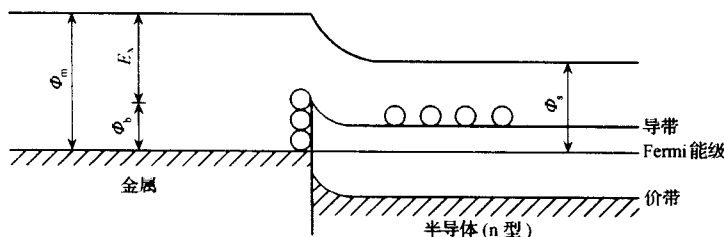


图 1.4 Schottky 势垒示意图

Schottky 势垒能够成为俘获激发电子的有效陷阱,使得光生载流子被分离,从

而抑制了光生电子和空穴的复合,使 TiO_2 半导体光催化活性得到提高。贵金属在半导体表面的沉积一般并不形成一层覆盖物,而是形成原子簇,聚集尺寸一般为纳米级。

在光催化反应中,反应体系除了来自大气中的氧气外,不再添加其他氧化剂,氧对半导体光催化剂降解有机物的反应至关重要,在没有氧存在时,半导体的光催化活性完全被抑制。通常氧气起着光生电子的清除或引入剂的作用,即



光催化氧化有机物的反应速率受电子传递给溶液中溶解氧的反应速率的限制, TiO_2 的光降解速率较慢的原因主要是因为电子传递给溶解氧的速率较慢。电子传递给溶解氧的速度较慢的原因有两方面:一方面,氧的 $p\pi$ 轨道与过渡金属的 $3d$ 轨道的相互作用较弱,因此电子转移到溶解氧的过程被抑制;另一方面,电子从半导体的内部或捕获的表面上向分子氧的传递速率较慢。但是,研究发现,如果在 TiO_2 粒子的表面上沉积适量的贵金属如 Pt、Ag、Au 或 Pd,则有利于溶液中溶解氧的还原,其作用原理是沉积的金属可以作为电子陷阱俘获光生电子用于溶解氧的还原。虽然 TiO_2 表面沉积金属能明显提高一些有机物的降解速率,但有时沉积同样金属的光催化剂却对另外一些有机物的降解有抑制作用,如 TiO_2 表面沉积 0.5% Au + 0.5% Pt (质量百分比),可以明显提高 TiO_2 降解水杨酸的速率,但在同样的条件下,Au-Pt/ TiO_2 降解乙二醇的速率却明显低于纯 TiO_2 。

金属在 TiO_2 表面的沉积量必须控制在合适的范围内,沉积量过大有可能使金属成为电子和空穴快速复合的中心,从而不利于光催化降解反应。

1.4.2 掺杂离子

TiO_2 半导体的金属离子掺杂是用高温焙烧或辅助沉积等方法,通过反应将金属离子转入 TiO_2 晶格结构之中。离子的掺杂可能在半导体晶格中引入缺陷位置或改变结晶度等,影响了电子与空穴的复合或改变了半导体的激发波长,从而改变了 TiO_2 的光催化活性。有关掺杂过渡金属离子可以提高 TiO_2 的光催化效率的机理,众说纷纭,一般认为有以下几个方面的原因:①掺杂可能形成捕获中心,抑制 e^-/h^+ 复合;②掺杂可以形成掺杂能级,使能量较小的光子能激发掺杂能级上捕获的电子,从而提高光子的利用率;③掺杂可以导致载流子的扩散长度增加,从而延长了电子和空穴的寿命,抑制了 e^-/h^+ 复合;④掺杂可以造成晶格缺陷,有利于形成更多的 Ti^{3+} 氧化中心。

半导体中掺杂不同的金属离子引起的变化是不一样的,不仅可能增加半导体的光催化作用,还可能使半导体的吸收波长范围扩展至可见光区域。然而,只有一些特定的金属离子有利于提高光量子效率,其他金属离子的掺杂反而是有害的。如 TiO_2 掺杂 0.5% (质量) 的 Fe^{3+} 增强了 N_2 的还原^[64],而 Cr^{3+} 则是有害的。Choi 等^[19]研究了 21 种溶解金属离子对量子尺寸的 TiO_2 粒子的掺杂效果,以氯仿氧化和四氯化碳还原为模型反应,结果表明掺杂 0.5% 金属离子的 TiO_2 以 Fe^{3+} 的效果最佳。

金属离子的掺杂效果与金属离子的电位、掺杂离子的电子轨道构型、离子的半径及化合价等因素有关。具有闭壳层电子结构的金属如 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 、 Ta^{5+} 等不适合作为离子掺杂剂^[19]。Sakata 等^[20]研究发现, TiO_2 中掺 Cu^{2+} 可在一定程度上拓宽可见光的响应范围。Vamathevan 等^[21]研究了掺杂 Fe^{3+} 和 Ag^+ 对 TiO_2 光催化活性的影响。张峰^[22]等人研究发现, V^{5+} 的掺杂能够拓宽可见光的响应范围。吴凤清^[23]等人则研究了不同价态的金属离子对光催化活性的影响, 结果表明 Fe^{3+} 会显著提高光催化效率, Cr^{3+} 、 Al^{3+} 离子也有一定的促进作用, 而 Ni^{2+} 、 Ag^+ 的掺入反而破坏了 TiO_2 的光催化活性。周艺等^[28,29]研究了稀土金属离子锆的掺杂, 结果表明稀土掺杂能明显提高 TiO_2 粒子的光催化活性。于向阳等利用溶胶-凝胶法制备了镧离子掺杂的 TiO_2 , 并以罗丹明 B 考虑其光催化性能。X. Z. Li 等^[30,31]研究发现掺杂 W 增强了 TiO_2 对可见光的吸收。Arroyo 等^[32]研究表明, 掺杂能够改变 TiO_2 的晶格畸变, 从而引起相变。Kakuta 等^[33]报道了复合氧化物掺杂如 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 等对 TiO_2 催化活性的影响。Masanari Takahashi 等^[34]研究了 Pt 掺杂的影响。岳林海等^[35]人采用溶胶-凝胶法制备了掺铁的 TiO_2 , 并研究了其对光催化活性的影响。史载锋等^[36]人研究了载银 TiO_2 对光催化活性的影响。K. Wilke 等^[37]分别研究了采用溶胶-凝胶法制备的掺 Cr^{3+} 和 Mo^{5+} 的 TiO_2 对罗丹明 B 的光催化性能。闫鹏飞等^[38]通过溶胶-凝胶法在纳米 TiO_2 晶体中掺杂 Fe, 并对罗丹明 B 的光催化降解进行了实验研究。冯良荣等^[39]研究了 23~30 号过渡元素掺杂对 TiO_2 光催化活性的影响, 并讨论了光催化活性与催化剂的微晶结构、电子亲和势与离子半径之比值、掺杂离子的磁矩之间的关系。余锡宾等^[40]采用 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 多种离子对 TiO_2 进行改性, 通过对四环素的光催化降解实验, 对掺杂不同金属的 TiO_2 的光催化效率和选择性进行了比较。

R. Asahi 等^[24]利用非金属元素 C、N、F、P、S 等取代 TiO_2 中的晶格氧位, 从而使 TiO_2 的禁带窄化, 扩大了辐射的光的响应范围。其研究结果表明, N 和 S 的掺杂都可以使 TiO_2 的禁带宽度变窄, 但 S 的离子半径较大, 使其不能与 TiO_2 晶体中的晶格氧产生取代, 而 N 元素则可以很好地发生取代, 形成 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 晶体, 这种晶体的光吸收带明显向低能量方向转移。日本 T. Ihara 等^[25]将硫酸钛与氨水的水解产物在 400℃ 的干燥空气中煅烧, 得到可见光激发的纳米 TiO_2 光催化剂。赵秀峰等^[26]考察了硼与 TiO_2/AC 的掺杂, 并用甲基橙的脱色反应对其光催化活性进行评价, 结果发现硼的掺杂能明显提高 TiO_2/AC 体系的光催化活性。余家国^[27]研究发现氟离子掺杂的纳米 TiO_2 提高了太阳光的利用率和光催化活性, 增加了光生载流子的数量。

1.4.3 半导体复合

半导体复合是提高光催化效率的有效手段。通过半导体的复合可以提高系统

的电荷分离效果,扩展其光谱响应范围。从本质上说,半导体复合可以看成是一种颗粒对于另一种颗粒的修饰。半导体复合纳米粒子的复合方式有核-壳复合、偶联结构、固溶体和量子点量子阱等。

根据电子转移过程的热力学要求,复合半导体必须具有合适的能级才能使电荷有效地分离,从而成为更有效的光催化剂。 TiO_2 对 CdS 也有一定的修饰作用,在 CdS 表面覆盖 TiO_2 胶体后阳极腐蚀会受到抑制,同时其催化活性随表面 TiO_2 的晶化而增强。复合半导体有下述的优点:

- (1) 通过改变粒子的大小,可以很容易地调节半导体的带隙和光谱吸收范围。
- (2) 半导体微粒的光吸收呈带边型,有利于太阳光的有效采集。
- (3) 通过粒子的表面改性可以增加其光稳定性。

Sukharev 等^[62]将禁带宽度与 TiO_2 相等的半导体 ZnO 与 TiO_2 复合,因复合半导体的能带重叠也使光谱响应得到发展;通过对 ZnO/TiO_2 、 TiO_2/CdSe 、 TiO_2/PbS 、 TiO_2/WO_3 等体系的研究均表明,复合半导体比单个半导体具有更高的光催化活性^[62,63,65,66]。

1.4.4 半导体光敏化

半导体光敏化就是将光活性化合物如联吡啶 Ru 化合物等染料物质以物理吸附或化学吸附吸附于 TiO_2 表面。常用的光活性化合物多为有机光敏染料,通过染料分子的吸附功能基团与半导体相互作用,使染料分子与半导体表面之间建立电性耦合,进行有效的电荷转移,可以形成有机-半导体复合新型光电功能材料。

染料敏化半导体一般涉及三个基本过程^[67]:①染料吸附到半导体表面上;②吸附态染料分子吸收光子被激发;③激发态染料分子将电子注入到半导体的导带上。因此,要获得有效的敏化至少要满足两个条件,即染料容易吸附到半导体表面上及染料激发态的电位与半导体的导带电位相匹配。由于激发态染料分子的寿命较短(纳秒级),所以染料敏化剂与半导体表面紧密结合才能实现有效的电子转移。为了增强电子转移的效果,曾发展了许多的方法,包括染料在半导体表面的固定化、光敏剂-改性聚合物对半导体的修饰及将染料镶嵌到半导体-受体组合体中等。染料激发态的电位的大小与敏化体系的具体环境密切相关。

关于 TiO_2 光催化的其他性质也有很多国内外学者进行过研究。在最近 10 年中,在水、气和废水方面的光催化文献每年平均超过 200 篇,光催化氧化法消除和降解污染物已成为环境工程领域的一个研究热点。

1.5 二氧化钛半导体光催化剂的应用

自从 1976 年 Carey^[9]将光催化氧化技术用于多氯联苯的脱氯以来,光催化氧化水中有机物的效果及其影响因素的研究已有大量报道^[10~13]。1977 年,他们用氙