



掺杂材料 分子模拟与计算

张培新 陈建华 魏群 等著



科学出版社

掺杂材料分子模拟与计算

张培新 陈建华 魏群等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍了分子动力学、第一性原理和晶体场等相关理论及其在锂离子电池正极材料、光催化材料、光学材料模拟与计算方面的应用,在原子及电子层次上揭示了材料结构与性能的本质,为掺杂材料的合成与设计以及离子掺杂理论的探索提供可资借鉴的重要理论、方法和技术手段。

本书适合于材料设计与计算、凝聚态物理学、计算机科学以及资源环境科学等领域的科研人员、技术人员阅读,也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

掺杂材料分子模拟与计算/张培新,陈建华,魏群等著. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-033553-1

I. ①掺… II. ①张… ②陈… ③魏… III. ①掺杂-材料-计算机模拟-分子物理学 IV. ①TB3 ②TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 025509 号

责任编辑:朱 丽 / 责任校对:钟 洋
责任印制:钱玉芬 / 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>

骏志印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年2月第一版 开本: B5 (720×1000)

2012年2月第一次印刷 印张: 19

字数: 365 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《掺杂材料分子模拟与计算》参加撰写人员

张培新 陈建华 魏 群

张冬云 任祥忠 文衍宣

前 言

掺杂是材料改性的重要手段之一,通过在基底材料中掺入其他离子,可以使材料性质和性能发生相应的改变,以达到与环境匹配和实用的要求。目前掺杂材料已成为锂离子电池材料、光催化材料、光学材料、太阳能电池材料、信息材料、热电材料等材料的重要组成部分,属于热点的前沿研究课题。

通过对掺杂材料相关基础理论进行研究,可以为新材料结构和功能设计提供理论指导,然而由于实验手段的限制,离子掺杂理论还处于探索阶段,掺杂材料的合成与设计仍停留在“炒菜式”阶段,缺乏理论的指导。计算机模拟为材料科学与工程提供了新颖、有效的研究手段,弥补了理论和实验的不足,通过在原子层次乃至电子层次的计算对揭示材料相变、扩散等复杂机理,预测新现象,发展新理论,制备新结构、新功能材料等,都具有现实的指导意义。

本书介绍了第一性原理计算方法、分子动力学模拟技术和晶体场理论以及著者采用这些理论和技术研究锂离子电池正极材料、光催化材料、光学材料的最新成果,力求从原子层次及电子层次上揭示了这些材料结构与性能的本质,完善离子掺杂理论,为掺杂材料的合成与设计提供理论和方法。全书由四部分组成:第一章是掺杂材料及其计算与模拟进展情况;第二、三章是锂离子电池正极材料的电子结构计算及分子动力学模拟;第四~第六章是 TiO_2 、 FeS_2 、 ZnS 等光催化材料的电子结构计算;第七~九章是晶体场理论和光学材料晶格缺陷与微观局域结构计算。

本书是国内外有关掺杂材料模拟与计算的第一本书,在内容结构体系上,以锂离子电池正极材料、光催化材料、光学材料等作为主线,深入浅出地介绍了第一性原理计算方法、分子动力学模拟技术和晶体场理论,从理论到应用,从微观参数到宏观性能分别展开。本书旨在为从事复杂材料系统尤其是掺杂材料研究的科研和工程技术人员提供可资借鉴的重要理论和方法,促进掺杂材料的合成与设计由传统“炒菜式”探索向优化设计的深层次转化。

本书所介绍的工作得到国家自然科学基金(50874074、50474092、50864001、51110105014)和广东省自然科学基金(8151806001000028)的资助。本书由深圳大学学术出版基金资助出版。

著者在写作过程中查阅了众多文献,在此向本书所有参考文献的原作者致谢。限于水平,书中难免存在疏漏和不妥,敬请同行和读者批评指正。

著 者

2011年11月于深圳大学

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 掺杂锂离子电池正极材料	1
1.1.1 掺杂 LiFePO_4 材料	1
1.1.2 掺杂 LiCoO_2 材料	2
1.1.3 掺杂 LiMn_2O_4 材料	2
1.1.4 掺杂 LiNiO_2 材料	3
1.2 掺杂 TiO_2 光催化材料	3
1.2.1 金属离子掺杂	4
1.2.2 稀土离子掺杂	6
1.2.3 多金属掺杂	6
1.2.4 薄膜掺杂	7
1.3 锂离子电池正极材料计算与模拟	8
1.4 掺杂 TiO_2 计算与模拟	9
1.5 掺杂光学材料计算	11
参考文献	12
第二章 掺杂磷酸铁锂电子结构计算	19
2.1 第一性原理简介	20
2.1.1 分子体系定态 Schrödinger 方程	21
2.1.2 分子轨道法	22
2.1.3 密度泛函理论	23
2.2 计算软件及方法简介	25
2.2.1 交换-相关函数测试	26
2.2.2 赝势测试	27
2.3 LiFePO_4 电子结构的第一性原理计算	31
2.3.1 理想 LiFePO_4 的电子结构——能带结构和态密度分析	31
2.3.2 金属离子掺杂对 LiFePO_4 电子结构的影响	35
2.3.3 掺杂量对电子结构的影响	49
2.3.4 空位型缺陷对 LiFePO_4 电子结构的影响	54
2.4 碳包覆 LiFePO_4 的第一性原理计算	60

2.4.1	计算方法	61
2.4.2	切面位置的影响	61
2.4.3	LiFePO ₄ (010)表面结构弛豫	63
2.4.4	C吸附 LiFePO ₄ (010)表面	66
	参考文献	71
第三章	磷酸铁锂离子扩散分子动力学模拟	76
3.1	分子动力学模拟方法及计算模型	76
3.1.1	分子动力学模拟理论	76
3.1.2	势能函数	81
3.1.3	系综、配分函数	82
3.1.4	势函数参数	84
3.1.5	运行和统计	84
3.2	LiFePO ₄ 材料分子动力学模拟方法及参数的选择	86
3.2.1	模拟方法	86
3.2.2	离子间相互作用势的确定	90
3.2.3	势参数的合理性验证	93
3.3	LiFePO ₄ 材料离子扩散动力学的分子动力学模拟	94
3.3.1	模拟过程体系状态	94
3.3.2	微观结构	96
3.3.3	熔点的推测	100
3.3.4	离子扩散动力学	102
3.3.5	锂离子扩散通道	105
3.3.6	温度对扩散系数影响	110
3.3.7	晶体生长方向对扩散的影响	111
	参考文献	113
第四章	掺杂二氧化钛光催化材料结构与性质的计算模拟	116
4.1	计算模型与方法	116
4.1.1	计算模型	116
4.1.2	计算方法	118
4.2	第一过渡元素	119
4.2.1	杂质替换能和二氧化钛晶格常数	119
4.2.2	理想锐钛矿型 TiO ₂ 能带结构	120
4.2.3	掺杂原子对 TiO ₂ 的能带和态密度的影响	121
4.2.4	杂质能级	131
4.3	其他过渡元素(Ag、W)掺杂 TiO ₂	133

4.3.1	几何结构分析	133
4.3.2	能带结构和态密度	133
4.3.3	杂质能级	136
4.4	稀土元素 La	137
4.5	其他金属 (Al、Pb)	139
4.6	杂质对二氧化钛光学性质的影响	141
4.6.1	杂质对二氧化钛介电函数的影响	141
4.6.2	杂质对二氧化钛吸收谱的影响	145
4.7	掺银 $\text{TiO}_2(101)$ 表面吸附甲醛的电子结构	150
4.7.1	模型与计算方法	151
4.7.2	锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面掺银的模型优化	152
4.7.3	能带结构与态密度	153
4.7.4	Mulliken 电荷布居分析	156
4.7.5	甲醛在 $\text{Ag}/\text{TiO}_2(101)$ 表面的吸附	156
4.7.6	甲醛光催化机理探讨	159
	参考文献	159
第五章	掺杂 FeS_2 光学性质与电子结构计算	161
5.1	计算模型与方法	161
5.2	掺杂对 FeS_2 光学性质与电子结构的影响	162
5.2.1	杂质对晶格常数的影响	162
5.2.2	杂质对 FeS_2 电子结构的影响	164
5.2.3	杂质对 FeS_2 光学性质的影响	170
5.3	小结	172
	参考文献	172
第六章	掺杂 ZnS 半导体性质与电子结构计算	175
6.1	计算模型与方法	175
6.1.1	计算方法	175
6.1.2	计算模型	176
6.2	掺杂对 ZnS 半导体性质与电子结构的影响	176
6.2.1	ZnS 晶格常数与杂质替换能	176
6.2.2	ZnS 半导体的禁带宽度与能带结构	178
6.2.3	杂质能级	182
6.3	小结	186
	参考文献	186
第七章	晶体场理论基础与计算方法	188

7.1	晶体场理论基本假设	188
7.2	晶场参量	188
7.2.1	晶场势	188
7.2.2	晶场参量	189
7.2.3	晶场参量模型	189
7.2.4	立方晶场参量与低对称晶场参量	191
7.2.5	不同晶场符号之间的关系	192
7.3	光谱精细结构	199
7.4	自旋哈密顿参量	215
7.4.1	基态零场分裂和 g 因子计算公式	216
7.4.2	激发态零场分裂和 g 因子计算公式	219
7.5	晶体场理论计算方法	221
7.5.1	微扰方法	221
7.5.2	完全对角化方法	224
7.5.3	近似解析法	233
	参考文献	241
第八章	尖晶石结构掺杂材料自旋哈密顿参量计算	245
8.1	激发态对基态自旋哈密顿参量的影响	245
8.1.1	三角对称晶场中 d^3 离子激发态对基态零场分裂和 g 因子的影响	245
8.1.2	四角对称晶场中 d^3 离子激发态对基态零场分裂和 g 因子的影响	247
8.1.3	三角对称晶场中 d^2 离子激发态对基态零场分裂和 g 因子的影响	250
8.1.4	三角对称晶场中 d^8 离子激发态对基态零场分裂和 g 因子的影响	252
8.2	三角对称下 d^3 离子低激发态零场分裂性质	253
8.2.1	计算公式	253
8.2.2	计算结果	257
8.3	四角对称下 d^3 离子低激发态零场分裂性质	258
8.3.1	计算公式	258
8.3.2	四角对称下 $^4T_{1g}$ 态零场分裂性质及微扰公式有效性分析	259
8.3.3	四角对称下 4T_2 态零场分裂性质及微扰公式收敛性分析	262
8.4	三角对称下 d^3 离子低激发态 g 因子性质	266
8.4.1	计算公式	266
8.4.2	$Al_2O_3:Mn^{4+}$ 晶体和 $Al_2O_3:Cr^{3+}$ 晶体 2E 态 g 因子性质	266
8.4.3	尖晶石结构晶体中 Cr^{3+} 离子 2E 态 g 因子	271
	参考文献	275
第九章	掺杂激光基质晶体材料晶格缺陷与局域结构	278

9.1	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}^{3+}$ 晶体局域结构	278
9.1.1	计算公式	278
9.1.2	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}^{3+}$ 晶体局域结构模型	280
9.1.3	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}^{3+}$ 晶体局域结构计算	281
9.2	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}^{3+}$ 晶体局域结构	281
9.2.1	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}^{3+}$ 体系的局域结构模型与 SH 参量	282
9.2.2	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}^{3+}$ 体系的局域结构计算	283
9.3	$\text{LiNbO}_3:\text{Ni}^{2+}$ 晶体局域结构	284
9.4	CsMgX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列晶体中 V^{2+} 离子局域结构	286
	参考文献	288

第一章 绪 论

掺杂是在一种材料(基质)中掺入少量其他元素或化合物,以使材料性质和性能发生相应的改变,从而具有实际应用价值或特定用途的过程。掺杂是材料改性的重要手段之一,目前掺杂材料已成为锂离子电池材料、光催化材料、光学材料、太阳能电池材料、信息材料、热电材料等材料的重要组成部分,属于热点的前沿研究课题。

1.1 掺杂锂离子电池正极材料

锂离子电池是当今国际公认的理想化学能源,不仅广泛应用于现代通讯、IT和便携式电子产品(如移动电话、笔记本电脑、数码相机、摄像机等),而且在新能源汽车、电能质量调节以及分布式电站方面将具有广阔的应用前景,是电动汽车和电力系统首选的动力电池和储能电池。锂离子电池的组成主要包括外壳、正极、负极、电解液和隔膜等,正极材料是制造锂离子二次电池的关键材料,直接关系到电池的安全性和电池能否实现大型化,也是决定锂离子电池性能和价格的主要因素,表现为两方面:一是正极材料的容量每提高 50%,电池的功率密度就会提高 28%;另一是电池中各部分材料所占的成本不同,正极材料大约占 40%~50%的成本,因此,锂离子电池正极材料的研究与开发一直都是前沿和热点课题,受到世界许多先进国家的高度重视,也是我国重点扶持的高新技术研究领域。

目前锂离子电池正极材料的研究开发主要集中在 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等。

1.1.1 掺杂 LiFePO_4 材料

自 1997 年 Goodenough 等^[1]首次报道橄榄石型 LiFePO_4 可以成为锂离子电池材料以来, LiFePO_4 因其具有较高的理论容量($170\text{mA}\cdot\text{h/g}$)、优良的循环性能、良好的热稳定性、资源丰富、价格低廉、环境友好,而被认为是下一代锂离子电池的首选正极材料,目前 LiFePO_4 已成为锂离子电池正极材料的研究热点。但由于 LiFePO_4 本身电子电导率低,锂离子扩散系数小,导致材料大电流放电性能差,从而限制了它的发展与应用。研究表明,离子掺杂是提高 LiFePO_4 电化学性能的重要方法之一。

近年来磷酸铁锂掺杂技术在我国得到迅速发展,申请了大量专利。磷酸铁锂

的掺杂可以在晶格中的锂位、磷位、氧位、铁位中一个或多个母体位进行,同时掺杂一种或多种元素。掺杂金属一般为高价态金属如 $Mg^{[2-4]}$, $Mn^{[5-7]}$, $Nb^{[8,9]}$, $V^{[10,11]}$, $Zr^{[12]}$, $Co^{[13]}$, $Zn^{[14]}$, $Cr^{[15,16]}$, $Ti^{[17,18]}$, $Ag^{[19]}$ 等。LiFePO₄ 掺杂金属离子 (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} 等)后^[20],材料的电子电导率提高了 8 个数量级,从而提高材料的充放电性能。掺杂的离子主要进入到 LiFePO₄ 的 Li 位,使 LiFePO₄ 由 n 型半导体向 p 型半导体转变。掺杂 Mn^{2+} 则占据 LiFePO₄ 的 Fe 位^[21], Mn^{2+} 取代部分的 Fe^{2+} ,改变了价带结构,提高了材料的本征电导,降低了材料充放电过程中的极化,从而改善材料的充放电性能。掺杂 Mo^{6+} 则可以同时占据 LiFePO₄ 晶格中的 Li、Fe 位^[22],掺杂后的 LiFePO₄ 在 0.1C 的倍率下首次放电比容量可达 $160mA \cdot h/g$,接近理论容量。

1.1.2 掺杂 LiCoO₂ 材料

LiCoO₂ 作为目前商业化且使用量最大的锂离子电池正极材料,其生产工艺成熟,性能良好,具有比其他正极材料更优越的循环性能。但是,仍存在着许多缺点:安全性能差,循环性能不理想,其放电容量远未达到理论值 ($274mA \cdot h/g$),市场上钴酸锂的比容量只有 $145mA \cdot h/g$ 左右。研究表明,离子掺杂也是改善钴酸锂电化学性能的重要方法^[23-26]。在 LiCoO₂ 中掺杂微量二价元素 Mg 可以在不改变晶体结构的前提下,使材料的电导率从 $1 \times 10^{-3} S/cm$ 提高到 $0.15S/cm$ ^[23],同时在充放电循环过程中材料呈单相结构。掺杂的 Mg 占据了 LiCoO₂ 晶格中 Co 的位置,从而按照平衡机理产生了 Co^{4+} 离子,即空穴,因此 LiCoO₂ 的电导率在 Mg 掺杂后能够大幅提高。Al 掺杂后^[24],LiCoO₂ 容量和循环性能均得到较大的改善,初始可逆容量达 $160 mA \cdot h/g$,10 次循环后主体结构没有明显变化。少量钛的掺杂也大幅度提高了 LiCoO₂ 的电化学性能^[25,26],当 $x=0.01$ 时, $LiTi_xCo_{1-x}O_2$ 材料在 0.2C 倍率下循环首次充放电容量分别达到 $157mA \cdot h/g$ 和 $148mA \cdot h/g$,循环 10 次后仍能保持 90% 的可逆容量,掺杂后仍保持层状钴酸锂特征结构。

1.1.3 掺杂 LiMn₂O₄ 材料

LiMn₂O₄ 具有安全性好、耐过充性好、锰资源丰富、价格低廉及无毒性等优点,也是一种极具发展前途的正极材料。但 LiMn₂O₄ 存在 Jahn-Teller 效应,在充放电过程中易发生结构畸变,造成容量迅速衰减,特别是在较高温度的使用条件下,容量衰减更加突出。为改善 LiMn₂O₄ 正极材料的电化学性能,提高循环寿命,一个重要手段是掺杂一些杂质离子。当前主要掺杂的阳离子主要有 Co、Mg、Cr、Ni、Fe、Ti、Al 和稀土元素 La、Ce、Pr、Nd^[27-34],用掺杂元素来取代尖晶石晶格中的三价锰离子,提高锰元素的平均价态,降低 Jahn-Teller 效应,降低容量的衰减,提高循环性能。掺杂元素离子还可以增强尖晶石型锰酸锂骨架中阴、阳离子的

结合力,使 $[\text{MnO}_6]$ 八面体更加稳定,减缓尖晶石型锰酸锂容量的衰减。

1.1.4 掺杂 LiNiO_2 材料

LiNiO_2 的晶体结构和理论电容量与 LiCoO_2 相同,但实际电容量高于 LiCoO_2 。 LiNiO_2 具有资源、环境友好以及低成本等优势,也是未来锂离子电池正极材料的候选材料之一。但 LiNiO_2 存在首次充放电库仑效率低、工作电压低、充放电循环寿命短、易发生 Jahn-Teller 畸变等缺陷。在 LiNiO_2 固溶体中,用 Co、Mn、Al、Ti、Mg 等元素部分替代 LiNiO_2 中的 Ni 进行阳离子掺杂,得到 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 固溶体层状化合物^[35-41]。Co 部分替代 LiNiO_2 中的 Ni 形成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 型层状化合物^[35,36],稳定了层状化合物的结构,降低了非化学计量比,提高了 LiNiO_2 的分解温度,抑制了充放电循环过程中的相变,提高了循环稳定性。Al 掺杂抑制了 LiNiO_2 作为电极材料时在循环过程中所能观察到的部分相变,而且 Al 的掺杂改善了 $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 体系的循环寿命,降低了容量的衰减速率^[39]。Ti 掺杂后抑制了 LiNiO_2 系列相变^[40],由多个相变转变为单一相变,提高了可逆容量,使得容量保持率得以提高,从而改善了循环特性。另外, Ti^{4+} 掺杂到 LiNiO_2 中形成了六方密堆结构 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0.025 \leq x \leq 0.2$) 固溶体化合物, Ti^{4+} 掺杂阻止了 Ni^{2+} 迁移到 Li^+ 所在 3b 位置,从而遏止了 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 相在固溶体中的形成,使得初始容量得以保持,可达到 $240 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 左右。Mg 掺杂 LiNiO_2 后减少了 Li^+ 脱嵌数量,从而降低了材料的初始容量,同时增大了材料在充放电循环反应过程中的欧姆极化作用。镓掺杂 LiNiO_2 ^[42],使 LiNiO_2 正极材料的晶体结构在充电过程中变得更加稳定,在室温, $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$ 的电压范围内,掺 Ga 的 LiNiO_2 显示出优异的可逆充电比容量 ($190 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$),循环 100 次后容量保持率在 95% 以上。

对于金属离子掺杂锂离子电池正极材料,提高材料电化学性能的机理,目前还缺乏深入系统的研究,离子掺杂理论尚不成熟,仍处于探索阶段。

1.2 掺杂 TiO_2 光催化材料

自 1977 年 Frank 和 Bard 首次检测到二氧化钛能够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。

半导体催化剂,如 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 ZnS 等,之所以能够作为催化剂,与它们自身半导体的结构和特性有关。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(1.0~3.0V vs. NHE), 导带电子是一种强还原剂(0.5~1.5V vs. NHE), 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。在半导体工业中, 离子掺杂是提高半导体性能最有效的方法之一。离子掺杂一方面可以提高半导体载流子的浓度, 改善半导体的电学性质, 另一方面可以形成离子陷阱捕获电子和空穴, 从而减少电子和空穴的复合率。在二氧化钛半导体光催化反应体系中, 离子掺杂具有特殊的意义, 首先离子掺杂能够大幅度提高半导体二氧化钛的载流子浓度, 使到达二氧化钛表面的空穴和电子数量增多, 从而提高了污染物分解的概率; 其次离子陷阱的存在极大减少了光生电子和光生空穴的复合概率, 提高了光子的量子产率; 另外由于离子掺杂的作用导致半导体二氧化钛光吸收出现明显的红移现象, 拓宽了二氧化钛半导体对太阳光的吸收光谱。

1.2.1 金属离子掺杂

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。从化学观点看, 金属离子的掺入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。掺杂离子的电位、种类、电子轨道结构、离子半径、浓度等都将影响到掺杂的效果。

利用杂质掺杂来实现宽禁带半导体吸收光谱的扩展, 早在 20 世纪 70 年代光解水研究中就已经提出。在光照作用下, 施主杂质的原子可电离并向导带释放电子; 而受主杂质的原子可从价带俘获电子并建立空穴。可以看出这些跃迁所需的光量子能量比禁带宽度要小, 其相应波长位于比本征吸收边更长的波段内。为了维持杂质所参加的稳态过程, 必须使施主杂质光电离时形成的空穴能够有效地被价带的电子所填充; 而受主杂质在俘获光电子后, 再把它们传给导带。1990 年, Verwey 等^[43]最先发现在半导体中掺入不同价态的金属离子后, 半导体的催化性质会发生改变。然而只有一些特定的金属离子有利于提高光量子效率, 如 TiO_2 掺杂 0.5% (质量分数) 的 Fe^{3+} 增强了 NO_3^- 等的还原; Mg^{2+} 的掺杂同样加强了 N_2 还原为 NH_3 。

有关掺杂过渡金属离子可以提高 TiO_2 光催化效率的机理一直存在争议, 但可归结为以下几个方面: ①掺杂可以形成捕获中心。价态高于 Ti^{4+} 的金属离子捕

获电子,低于 Ti^{4+} 的金属捕获空穴,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。

TiO_2 中掺杂不同的金属离子,对 TiO_2 光催化活性的影响不同。有的离子掺杂有利于提高光量子效率,加强 TiO_2 的光催化作用。有的离子掺杂却形成了光生电子和空穴复合中心,降低了 TiO_2 的光催化活性。从光吸收范围来讲,有的离子掺杂拓宽了 TiO_2 光吸收波长范围,有的离子掺杂却使其吸收波长向短波长方向移动。美国学者 Hoffmann 等^[44]研究了 21 种离子的掺杂行为,并分别采用电子授予体 CCl_4 导带电子的还原性和电子给予体 $CHCl_3$ 价带空穴的氧化性来表征二氧化钛的光催化反应性能(光催化氧化和光催化还原)。结果表明掺杂 Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Ru^{3+} 、 Os^{3+} 、 Re^{5+} 、 V^{4+} 、 Rh^{3+} 能够明显提高二氧化钛光催化氧化和光催化还原活性,而掺杂 Co^{3+} 和 Al^{3+} 则会降低二氧化钛的光催化活性。另外根据离子掺杂在二氧化钛中所形成的能级,Hoffmann 认为只有离子处于合适的位置时才具有捕获电子和空穴的能力,并且如果陷阱只捕获一个电子或空穴时,则此陷阱是无效的。Hoffmann 还指出对于所有闭合壳层电子构造的离子是没有掺杂效果的,如 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 、 Ta^{5+} 等。此外,研究还表明,采用离子注入法对 TiO_2 进行铬、钒等离子的掺杂,可将激发光的波长扩大到可见区(移至 600 nm 附近)。

对于贵金属离子的掺杂,如 Ag^+ 的掺杂^[45],则降低了 TiO_2 锐钛矿相向金红石相的转变温度,促进了相变,适量掺杂时,能抑制锐钛矿粒子的生长,结果使锐钛矿粒子的粒径降低, TiO_2 粉末的比表面积增加,提高了二氧化钛光催化活性。另外,在相同条件下, Ag/TiO_2 表现出比 TiO_2 更高的催化活性^[46]。这可能是由于对于 Ag/TiO_2 ,UV 照射后, Ag 表面有活性物种 O^{2-} 生成,在 TiO_2 上有活性中心表相 Ti^{3+} 生成。光生电子通过表相 Ti^{3+} 向 Cr^{6+} 传递电子是 Cr^{6+} 光催化还原的速度控制步骤,较多的表相 Ti^{3+} 参与还原反应是 Ag/TiO_2 表现出高催化活性的主要原因, Ag^+ 上积聚光生电子的较强流动性对反应也起到一定的促进作用。

掺杂离子的浓度对反应活性也有很大的影响,存在一个最佳浓度值。通常低浓度是有益的,而高浓度不利于反应的进行,但浓度太低时(低于最佳浓度),半导体中捕获电子和空穴的陷阱不够,光生电子空穴对不能有效的分离,因而不能最大限度地提高催化活性;浓度太高时,离子可能同时捕获电子和空穴,成为电子空穴的复合中心,反而增大电子与空穴的复合概率。

离子掺杂的 TiO_2 对甲基橙的降解作用表明:离子对 TiO_2 半导体的掺杂效果不仅与离子的种类有关,而且和掺杂浓度密切相关^[47-50]。从离子掺杂规律来看,可以大致分为三类:第一类以 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 W^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 为代表,这类离子对

TiO₂ 的掺杂效果随着其掺杂浓度的增大而增大,在一定掺杂浓度下达到最大,随后继续增大金属离子掺杂浓度, TiO₂ 光催化活性下降;第二类以 Al³⁺、La³⁺、Co²⁺、V⁵⁺ 离子为代表,这类离子对 TiO₂ 的掺杂效果呈波浪变化,出现了两个峰值,在低掺杂浓度下, TiO₂ 光催化效果随离子掺杂浓度增大而增大,当掺杂浓度达到一定值后, TiO₂ 光催化效果下降,随着离子掺杂浓度继续增大, TiO₂ 光催化活性又提高;第三类以 Zn²⁺、Pb²⁺ 为代表,这类金属离子在掺杂浓度较低时,对 TiO₂ 光催化活性有负面作用,当离子掺杂浓度增大时, TiO₂ 光催化活性开始提高,在一定浓度下达到最大值,随后离子掺杂浓度再增加, TiO₂ 光催化活性下降。另外,从离子掺杂浓度的影响方面来看, TiO₂ 半导体离子掺杂有一个适宜的浓度,掺杂浓度在 10¹⁴ 个/cm³ 数量级时,掺杂没有明显效果,而当掺杂浓度达到 10¹⁹ 个/cm³ 数量级时,离子掺杂显著降低了 TiO₂ 半导体的光催化活性。从掺杂效果来看, V⁵⁺、La³⁺、W⁶⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Ag⁺ 等离子的掺杂明显地提高了 TiO₂ 的光催化活性, V⁵⁺、La³⁺、W⁶⁺ 的最佳掺杂浓度为 6.04×10¹⁵ 个/cm³;而 Ni²⁺、Ag⁺ 的最佳掺杂浓度则为 6.04×10¹⁷ 个/cm³。其中, Ni²⁺ 掺杂的 TiO₂ 光催化活性最高,在最佳掺杂浓度下,光催化降解甲基橙 10 min 时达到 69.73%,与未掺杂的 TiO₂ 粉末相比提高幅度达到 86.49%。Cr³⁺、Al³⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Co²⁺ 的掺杂对 TiO₂ 光催化活性的影响不大,而 Mn²⁺ 则在一定程度上降低了 TiO₂ 半导体的光催化效果。

1.2.2 稀土离子掺杂

对于稀土离子的掺杂, La³⁺ 离子掺杂 TiO₂ 的光催化活性均优于未掺杂的 TiO₂^[51],而且光催化活性随着掺杂离子浓度的升高而增强,当掺杂离子浓度达到 100:3.0 时,催化剂的降解能力最强,随后,随着掺杂浓度的升高,催化活性反而下降。文献[52]报道了以四氯化钛乙醇溶液为前驱体,采用溶胶-凝胶法在普通的玻璃管上制备了掺铈 TiO₂ 纳米膜,并用此薄膜做了焦化厂废水光催化降解实验,掺入铈元素后,复合膜光催化活性明显提高,这是因为 Ce³⁺ 是一种光敏剂,易吸收光子转变成 Ce⁴⁺,而 Ce⁴⁺ 在紫外线激发下,产生电子空穴对,分散在 TiO₂ 颗粒表面的 Ce⁴⁺ 对 TiO₂ 产生光生电子空穴对有协同作用。掺杂的复合膜对光电子还有较强的吸引力,并促使光电子向颗粒表面迁移,阻止电子空穴对的简单复合。另外,掺入铈元素后,降低了 TiO₂ 颗粒的亲水性,增强了亲油性,从而提高了焦化废水的降解率。纳米 TiO₂ 薄膜在紫外线照射下能催化降解焦化厂废水,制备 TiO₂ 薄膜时掺入稀土元素能改善二氧化钛光生电子的效能,提高其光催化反应的活性。

1.2.3 多金属掺杂

除了离子掺杂,还有双金属共掺杂、金属与非金属共掺杂,二者协同作用,提高光催化性能。文献[53]采用溶胶-凝胶法在玻璃表面制备了一定厚度的 V、Si 共掺

TiO₂ 薄膜,并以甲基橙溶液为体系,考察掺杂后 TiO₂ 薄膜的光催化性能。结果表明,V、Si 共掺样品比 Si 掺杂样品和 V 掺杂样品具有更高的光催化性能。分析认为:V 离子的掺杂使 TiO₂ 形成了 Ti_{1-x}V_xO₂ 固溶体,降低了半导体导带最低能级的位置,从而减小了半导体的禁带宽度,使其可以吸收可见光区的能量;Si 掺杂 TiO₂ 薄膜,通过使薄膜表面性能基团 OH· 和 ·O₂⁻ 增多,并分别与电子和空穴结合,从而降低电子与空穴的复合率,Si 掺杂和 V 掺杂以不同机理协同作用,更有利于 TiO₂ 光催化性能的提高。

1.2.4 薄膜掺杂

TiO₂ 半导体光催化技术研究存在两种主要的催化剂体系,即 TiO₂ 粉体悬浮体系和 TiO₂ 薄膜体系。粉体 TiO₂ 悬浮体系由于 TiO₂ 悬浮体比表面积大、与光解物接触充分、受光充分等特点,具有光催化效率高的优点。

粉体 TiO₂ 悬浮光催化体系具有诸多优点,但其也存在明显的缺点:反应后需要进行固液分离,以实现 TiO₂ 粉体催化剂的回收利用。TiO₂ 半导体薄膜与 TiO₂ 粉体颗粒相比,虽然催化活性有所降低,但是由于不存在二次分离的问题,更容易实现工业应用,因此得到了国内外学者的重视。目前国内外已经对多种载体进行了研究,如在陶瓷、玻璃、钛片、不锈钢、铜片等载体上面制备 TiO₂ 薄膜。由于在不同载体上制备的 TiO₂ 薄膜,其稳定性和光催化活性有很大的区别,因此寻找合适的载体以及提高 TiO₂ 薄膜的光催化活性是 TiO₂ 负载薄膜技术需要解决的核心问题。

赵翠华、陈建华等^[54-61]系统研究了 Ag⁺、Al³⁺、Co²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、La³⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、V⁵⁺、W⁶⁺、Zn²⁺、Mn²⁺ 13 种离子对负载在釉面瓷砖、玻璃、陶瓷、钛片、铝片和不锈钢片 6 种载体 TiO₂ 薄膜的掺杂行为。研究结果表明,TiO₂ 薄膜的离子掺杂和粉体的掺杂有很大的不同,主要表现在以下两个方面:

(1) 同一种离子对 TiO₂ 薄膜的掺杂效果,除了需要考虑掺杂浓度的影响外,还必须考虑到负载薄膜的载体及其性质,离子掺杂的效果随载体的性质不同而不同。大部分离子对负载在 6 种载体上的 TiO₂ 薄膜的掺杂都表现出类似的行为,即掺杂效果随着载体的改变而发生变化,这是对粉体 TiO₂ 掺杂时不会出现的现象。

(2) 金属离子对 TiO₂ 薄膜掺杂效果主要取决于载体的类型。对于非金属载体,金属离子掺杂容易获得较好的效果,如对于玻璃载体,当不掺杂时其表面负载的 TiO₂ 薄膜光催化性能很差,而掺杂特定的离子后可以大幅度提高其光催化活性;而对于金属载体,金属离子掺杂很难获得较好的效果,如不锈钢载体,对其表面负载的 TiO₂ 薄膜进行掺杂一般都比未掺杂时光催化效果要差些。