

# 第一性原理计算

A First-Principles Computation:  
the Surfaces of  $\text{TiO}_2$

## —— $\text{TiO}_2$ 表面

刘华忠 著

Liu Huazhong

西安交通大学出版社  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

# 第一性原理计算

A First-Principles Computation of  
the Surfaces of  $\text{TiO}_2$

# —— $\text{TiO}_2$ 表面

刘华忠 著

Liu Huazhong



西安交通大学出版社  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

## 内容简介

本书主要介绍了利用第一性原理计算甲醛(HCHO)等分子在光催化半导体材料 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附机制。全书共分为 6 章。第 1 章综述 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的研究进展、微观结构、光催化机理等基本知识;第 2 章介绍了第一性原理的理论基础——密度泛函理论;第 3~5 章分别介绍了甲醛(HCHO)等分子在锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (101)面、(001)面、金红石型 TiO<sub>2</sub> (110)面、TiO<sub>2</sub> - B(100)面的吸附以及 O<sub>2</sub> 等分子在氟掺杂的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (001)面的吸附机制;第 6 章对全书的内容做了详细的总结,并对进一步提高 TiO<sub>2</sub> 光催化性能、研发性能优异的 TiO<sub>2</sub> 基光催化材料的研究工作做了展望。

本书适合从事第一性原理计算、TiO<sub>2</sub> 光催化相关领域科研的相关人员参考使用。

---

### 图书在版编目(CIP)数据

第一性原理计算:TiO<sub>2</sub> 表面/刘华忠著. —西安:西安交通大学出版社,2017.5(2018.8重印)  
ISBN 978-7-5605-9680-8

I. ①第… II. ①刘… III. ①二氧化钛-光催化剂-研究 IV. ①O614.41 ②O643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 103287 号

---

书 名 第一性原理计算——TiO<sub>2</sub> 表面  
著 者 刘华忠  
责任编辑 杨 璠 季苏平

---

出版发行 西安交通大学出版社  
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)  
网 址 <http://www.xjtpress.com>  
电 话 (029)82668357 82667874(发行部)  
(029)82668315(总编办)  
印 刷 北京虎彩文化传播有限公司

---

开 本 720 mm×1000 mm 1/16 印张 10.75 字数 210 千字  
版次印次 2017 年 5 月第 1 版 2018 年 8 月第 2 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-5605-9680-8  
定 价 68.00 元

---

读者购书、书店添货或发现印装质量问题,请与本社营销中心联系、调换。  
订购热线:(029)82665248 (029)82665249  
投稿热线:(029)82665355  
读者信箱:lg\_book@163.com

版权所有 侵权必究

# 前 言

在金属氧化物半导体光催化材料中,  $\text{TiO}_2$  由于有着催化活性高、化学性质稳定、成本低廉、安全无毒等独特优点, 被视为在再生能源、环境保护等领域中最有应用前景的光催化材料。为了探索  $\text{TiO}_2$  在光催化反应中的作用机理及影响因素, 科研工作者进行了大量的研究并取得了一定的进展。众多研究表明, 影响  $\text{TiO}_2$  光催化活性的因素较多, 除了  $\text{TiO}_2$  较宽的带隙(约 3.2 eV)影响了  $\text{TiO}_2$  的光吸收效率外, 晶体结构、晶相成分、催化剂的表面、晶体中的杂质类型、载流子俘获剂及外部环境等都对  $\text{TiO}_2$  的催化性能有不同程度的影响。 $\text{TiO}_2$  优异的光催化性能被认为主要源自于锐钛矿相和金红石相, 尤其是活性较高的锐钛矿相对  $\text{TiO}_2$  的光催化性能有着显著的贡献。锐钛矿相表面较高的氧化能力, 对分子或羟基基团较强的吸附能力, 以及锐钛矿晶粒通常具有较小的尺寸和较大的比表面积, 是其具有更高的催化活性的主要原因; 而金红石相相对较大的晶粒、较低的表面活性以及对分子较差的吸附性能, 导致其较低的光催化活性。研究还发现,  $\text{TiO}_2$  的活性与晶粒的高活性面有着紧密的联系,  $\text{TiO}_2$  高活性面在催化过程中与分子相互作用时有着更强的氧化与降解能力。这使人们意识到  $\text{TiO}_2$  高活性面在催化过程中起着重要作用。实验与理论研究均表明, (001)面在锐钛矿相诸晶面中活性最高, (001)面与分子有着较强的相互作用, 分子在这一表面上较容易分解。除此之外,  $\text{TiO}_2$  - B(100)面也被发现有着类似的较高的活性。因此, 提高这些高活性面在晶粒表面中的比例, 对提高  $\text{TiO}_2$  晶粒的光催化活性有着重要意义。作为在材料领域中一种重要的科学研究工具, 第一性原理方法为实验研究手段的一种重要补充, 在推动研究  $\text{TiO}_2$  的光催化机理过程中起着重要作用, 被广泛应用于  $\text{TiO}_2$  光催化材料的各种性质的研究。利用第一性原理来研究  $\text{TiO}_2$  的性质, 可以从微观的角度, 从表象到本质深入、透彻地洞悉  $\text{TiO}_2$  在光催化中与分子的作用过程及其机理。

在本书中, 利用第一性原理方法系统地研究了  $\text{TiO}_2$  锐钛矿(101)面、金红石(110)面、锐钛矿(001)面及  $\text{TiO}_2$  - B(100)面等常见暴露面的空间结构、电子结构、

表面活性以及对分子的吸附能力等性质,并对这些表面与分子作用的机理作出了分析与合理解释。本书的主要研究结果与结论如下:

(1)利用密度泛函理论系统地研究甲醛(HCHO)分子在金红石(110)面、锐钛矿(101)面、锐钛矿(001)非重构面以及锐钛矿(001)-(1×4)重构面上的吸附,结果表明在这些面中锐钛矿(101)面活性最低但最稳定;金红石(110)面其次;锐钛矿(001)活性最高,但存在(1×4)重构现象,这种重构在保持该面的较高活性的同时提高了该面的稳定性。HCHO分子在这些表面上均能形成稳定的化学吸附。在最稳定的吸附构型中,分子与表面的2配位O原子一起形成双氧甲基(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)物种。双氧甲基物种是HCHO吸附的重要产物,这种产物在实验研究中已被多次观测到。当HCHO形成双氧甲基结构后,其中的羰基键长比HCHO自由气体分子中的羰基长14%~17%,表明吸附导致分子内原子之间的相互作用减弱,这种减弱有利于HCHO分子的最终分解。此外,在(001)面的各种吸附情况中,(1×4)重构面与(1×1)非重构面相比对HCHO分子有着更强的吸附能力,而这种重构面的表面能只有0.52 J/m<sup>2</sup>,比非重构面的低得多,意味表面重构不仅能够提高表面的活性,还能明显增强表面的稳定性。因此,提高(1×4)重构面在TiO<sub>2</sub>晶粒表面中的比率,能够改善催化剂的性能,即活性提高且稳定性增强。这些结果表明,利用适当的方法制备含有较高(001)面特别是重构面比例的TiO<sub>2</sub>催化剂,是改善TiO<sub>2</sub>催化剂性能、提高TiO<sub>2</sub>基气敏元件性能的重要途径。

(2)利用第一性原理方法系统地研究HCHO分子在TiO<sub>2</sub>-B(100)清洁面与羟化面(有羟基覆盖的表面)上的吸附。结果表明,不论是在清洁面还是羟化面,HCHO均能形成稳定的吸附产物——双氧甲基物种。此外,由水分子分解所产生的两种羟基(O桥位羟基BH与Ti顶位羟基TH)对HCHO的吸附有不同的影响: BH能削弱HCHO的吸附;而TH能增强HCHO的吸附。电子结构分析显示,相比于在非羟化面上的吸附,HCHO分子在与BH或TH共吸附时从表面得到更多的电子,尤其是HCHO分子在与TH共吸附时从表面得到的电子最多。在电子转移数量上的这种差异源自于BH与TH对表面不同的作用效果: BH将费米能级移动到导带底,而TH则将费米能级移动到价带顶,以至于这两类羟基对HCHO吸附不同的作用效果。此外,在较大的超胞中水分子的共存也能促进HCHO的吸附,表明在TiO<sub>2</sub>-B(100)面上覆盖有低浓度的水分子时能促进

HCHO 的吸附。这些结果显示,水分子及其分解产物羟基在  $\text{TiO}_2 - \text{B}(100)$  面上 HCHO 的吸附作用中充当不同的角色,环境中一定浓度的水蒸气将对  $\text{TiO}_2 - \text{B}(100)$  面上的光催化过程产生重要影响。

(3)利用 DFT+U 方法,分析了锐钛矿型  $\text{TiO}_2(001)$  面上  $\text{Ti}_{5c}$  原子附近三种不同的方式替代 O 原子掺杂的 F 离子对分子吸附的影响,分别是替代表面  $\text{O}_{2c}$  的  $\text{F}_I$ ,替代表面  $\text{O}_{3c}$  的  $\text{F}_{II}$  以及替代  $\text{Ti}_{5c}$  下面的  $\text{O}_{3c}$  的  $\text{F}_{III}$ 。三种 F 离子代表锐钛矿相 (001) 面内三种不同深度的 F 杂质。通过分析表面能以及对不同分子吸附的结果表明,  $\text{F}_I$  杂质能够提高表面的稳定性,而  $\text{F}_{III}$  杂质能提高表面的活性,  $\text{F}_{II}$  杂质掺杂的表面与纯净表面有类似的活性。此外还显示,表面能的高低并不是唯一影响表面性质的因素。在 F 掺杂的表面中,另一个重要因素就是由 F 杂质引入并完全定域在  $\text{Ti}^{3+}$  的 3d 轨道中的富余电子。这种电子的存在使费米能级提高到导带底部,使片层成为 n 型掺杂的表面。结果,这种变化提高了表面的活性,在大部分情况中,分子在 F 掺杂的表面上比纯净表面上吸附得更强。计算结果显示,体系中 F 掺杂引入的  $\text{Ti}^{3+}$  不仅改变了体系的电子结构性质和磁性质,而且对气体分子吸附后的几何构型也有影响。 $\text{Ti}^{3+}$  促进了表面与分子间的电荷转移,强化表面对气体分子吸附,这些作用揭示了物种在  $\text{TiO}_2$  基光催化剂中具有重要的应用潜力。

刘华忠

2017 年 3 月

# 目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 TiO <sub>2</sub> 光催化材料的研究背景	(1)
1.2 TiO <sub>2</sub> 表面物理化学概况	(3)
1.2.1 TiO <sub>2</sub> 的晶体结构	(3)
1.2.2 TiO <sub>2</sub> 的电子结构	(5)
1.2.3 TiO <sub>2</sub> 的活性	(8)
1.3 TiO <sub>2</sub> 的光催化过程与影响因素	(9)
1.3.1 TiO <sub>2</sub> 光催化氧化还原反应的原理	(9)
1.3.2 TiO <sub>2</sub> 光催化效率的影响因素	(12)
1.4 TiO <sub>2</sub> 光催化应用的研究进展	(14)
1.4.1 TiO <sub>2</sub> 光催化制备的实验研究	(14)
1.4.2 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的改性研究	(16)
1.4.3 TiO <sub>2</sub> 光催化性能的计算研究	(17)
1.4.4 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的表面吸附的计算研究	(18)
1.4.5 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的掺杂改性的计算研究	(19)
1.5 本书所做的主要工作	(22)
1.6 本章小结	(26)
第2章 电子结构理论基础	(28)
2.1 引言	(28)
2.2 波恩-奥本海默(BO)近似	(29)
2.3 密度泛函理论	(31)
2.4 交换-关联能近似	(33)
2.4.1 局域密度近似(LDA)	(33)
2.4.2 广义梯度近似(GGA)	(34)
2.4.3 杂化泛函	(35)
2.4.4 LDA+U 方法	(36)

2.5	赝势平面波方法 .....	(37)
2.6	QUANTUM ESPRESSO 程序包简介 .....	(40)
<b>第3章</b>	<b>甲醛(HCHO)在 TiO<sub>2</sub> 表面吸附 .....</b>	<b>(42)</b>
3.1	引言 .....	(42)
3.2	计算方法与结构模型 .....	(43)
3.3	HCHO 在金红石型 TiO <sub>2</sub> (110)面的吸附 .....	(46)
3.4	HCHO 在锐钛矿型 TiO <sub>2</sub> (101)面的吸附 .....	(48)
3.5	HCHO 在锐钛矿型 TiO <sub>2</sub> (001)-(1×1)表面的吸附 .....	(51)
3.6	HCHO 在锐钛矿型 TiO <sub>2</sub> (001)-(1×4)重构面的吸附 .....	(54)
3.7	电子结构分析 .....	(57)
3.8	振动频率分析 .....	(61)
3.9	本章小结 .....	(62)
<b>第4章</b>	<b>甲醛(HCHO)在 TiO<sub>2</sub> - B(100)面的吸附 .....</b>	<b>(64)</b>
4.1	引言 .....	(64)
4.2	计算方法与结构模型 .....	(66)
4.3	清洁的与羟化的 TiO <sub>2</sub> - B(100)面的结构 .....	(68)
4.3.1	清洁的 TiO <sub>2</sub> - B(100)面 .....	(68)
4.3.2	羟化的 TiO <sub>2</sub> - B(100)面 .....	(69)
4.4	HCHO 在 TiO <sub>2</sub> - B(100)面的吸附构型 .....	(70)
4.4.1	HCHO 在清洁 TiO <sub>2</sub> - B(100)面的吸附构型 .....	(70)
4.4.2	HCHO 在羟化 TiO <sub>2</sub> - B(100)面的吸附构型 .....	(73)
4.4.3	覆盖率的影响 .....	(78)
4.5	HCHO 在 TiO <sub>2</sub> - B(100)面的吸附机制 .....	(80)
4.5.1	TiO <sub>2</sub> - B(100)清洁表面与羟化表面的电子结构 .....	(80)
4.5.2	HCHO 分子吸附在 TiO <sub>2</sub> - B(100)清洁面与羟化面的电子结构 .....	(83)
4.6	本章小结 .....	(89)
<b>第5章</b>	<b>分子在 F 掺杂的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> (001)面上的吸附 .....</b>	<b>(91)</b>
5.1	前言 .....	(91)
5.2	计算方法与结构模型 .....	(93)
5.3	F 掺杂的锐钛矿(001)表面 .....	(95)
5.4	气体分子的吸附 .....	(98)



5.4.1	O <sub>2</sub> 的吸附	(98)
5.4.2	CO 的吸附	(102)
5.4.3	NO 的吸附	(105)
5.4.4	NO <sub>2</sub> 的吸附	(109)
5.4.5	SO <sub>2</sub> 的吸附	(112)
5.5	本章小结	(116)
<b>第6章</b>	<b>总结与展望</b>	(118)
6.1	主要发现与结论	(118)
6.2	对 TiO <sub>2</sub> 光催化研究领域的展望	(123)
<b>参考文献</b>		(125)

# 第 1 章

---

## 绪 论

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的研究背景

从古代开始, TiO<sub>2</sub> 粉末往往被用于染料领域。由于这种材料化学性质稳定, 对人体无害, 以及成本低廉, 在可见光区没有吸光特性, 因此常常用作作为一种白色染料的基本成分。事实上, 这种材料在紫外光照射下具有一定的活性, 甚至可以参与某些化学反应。当含有 TiO<sub>2</sub> 的颜料从一些古代绘画作品上脱落下来并对与之接触的纤维成分有降解作用时, 人们开始意识到这种成分具有一定的化学活性。科学工作者对 TiO<sub>2</sub> 所具有的光化学活性最早报道于 20 世纪上半叶。例如, 在 1938 年, 有人报道了 TiO<sub>2</sub> 在真空以及 O<sub>2</sub> 存在的氛围下对染料具有漂白作用<sup>[1]</sup>。据分析, 这种漂白作用源自于 TiO<sub>2</sub> 吸收了太阳光的紫外成分后, 在表面产生了活性氧物种, 导致了染料的退色。早期, “光催化剂”这一术语还未用于 TiO<sub>2</sub> 的时候, 人们已经注意到, 在光化学反应中 TiO<sub>2</sub> 本身并不产生变化, 当时称之为“光敏化剂”。

虽然并不清楚最早是谁以及在什么时候首先开始将 TiO<sub>2</sub> 粉末用于光化学反应中, 但至少从 1956 年开始在日本出现了 Mashio 等人用“TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂用于自氧化”等一系列报道<sup>[2]</sup>后, 人们开始将其与光化学反应联系起来。Mashio 及其合作者将 TiO<sub>2</sub> 粉末分散于诸如酒精一类的有机溶剂中, 然后利用汞灯产生的紫外光对其进行照射, 结果发现有机溶剂产生了自氧化现象, 同时还产生了一些 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。利用不同的 TiO<sub>2</sub> 晶相粉末进行对比, 他们发现锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的活性远比金红石相高得多, 由此开辟了 TiO<sub>2</sub> 光催化研究的先河。然而, 在当时那个年代, TiO<sub>2</sub> 粉末的光催化活性只是吸引了少数在催化与光化学领域部分学者的注意力, TiO<sub>2</sub> 材料还远未在学术以及工业应用的层次上受

到广泛研究。

到了 20 世纪 60 年代末期,日本东京大学的 Fujishima 发现 n 型 TiO<sub>2</sub>(金红石)半导体的价带边缘的电势足以将水氧化成 O<sub>2</sub>,于是开始探索利用 n 型 TiO<sub>2</sub>(金红石)半导体单晶作为电极来进行光电解水<sup>[3]</sup>。研究发现,相比于所尝试的其他类型的半导体,TiO<sub>2</sub> 半导体材料在电解液中稳定得多。最终,他们于 1972 年在 *Nature* 上发表了这一利用光分解水的著名成果<sup>[4]</sup>。在当时,由于石油燃料的价格猛涨,引起了人们对未来石化燃料不足以满足于生产与生活的担心。在这种背景下,利用自然光分解水以获得氧气和氢气的报道吸引了各个领域的广泛关注,于是在 70 年代产生了不计其数的相关研究。

将金属氧化物半导体光催化剂成功应用于净化环境、降解污染物,是近些年来发展起来的一种高效、节能、环保的新技术。它在净化大气环境中的有毒有害气体成分,降解工业废水中的有机污染物、分离废水中有害的金属离子,以及室内的杀菌防霉、除去异味等方面有广阔的应用前景。能作为光触媒的材料众多,包括二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)、氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化钨(WO<sub>3</sub>)、二氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、硫化镉(CdS)等多种氧化物和硫化物半导体<sup>[5]</sup>。在早期,也曾经较多使用硫化镉(CdS)和氧化锌(ZnO)作为光触媒材料,但由于这两者的化学性质不稳定,会在光催化的同时发生光溶解,溶出有害的金属离子具有一定的生物毒性,因而具有很多局限性。在众多光催化材料中,由于 TiO<sub>2</sub> 氧化能力强,化学性质稳定,对人体无毒无害,受到额外的关注,成为当前最理想的纳米光触媒材料。

从 1972 年 Fujishima 和 Honda 首先利用 TiO<sub>2</sub> 电极成功进行光催化分解水<sup>[4]</sup>至今,人们在 TiO<sub>2</sub> 材料的制备工艺<sup>[6, 7]</sup>、水分解、气敏元件和环境净化等方面的研究取得了丰硕的成果<sup>[8-12]</sup>。1991 年,Gratzel 等人<sup>[13]</sup>曾把纳米 TiO<sub>2</sub> 多孔膜材料应用于光电化学太阳能电池上,使 TiO<sub>2</sub> 在光电池方面的实际应用研究取得了突破性进展。后来,他们又将 TiO<sub>2</sub> 材料应用在 Li/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> + PC/TiO<sub>2</sub> 蓄电池并取得了新的进展<sup>[14]</sup>。1997 年,R. Wang 等人<sup>[15]</sup>研究 TiO<sub>2</sub> 多晶薄膜的超亲水亲油的双亲特性,这种特性使得 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有自洁去污、易于清洗、防水雾等功能。利用这一特性,可将它运用到汽车玻璃或眼镜上使其具有良好的防雾和自清洁功能,因而具有广阔的应用前景。由于 TiO<sub>2</sub> 具有较好的光催化性能,充分发挥 TiO<sub>2</sub> 的抗菌<sup>[16]</sup>、除臭<sup>[17]</sup>、防污功能<sup>[18]</sup>,作为一种新型无机抗菌剂可以广泛应用于医疗卫生场所。在污水处理方面,TiO<sub>2</sub> 可以

将一般情况下难以自动降解的有机污染物和农药残留物降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无机物小分子,从而实现污水净化的功能<sup>[18-22]</sup>。 $\text{TiO}_2$  的光催化降解功能还可以用来净化空气以除去其中的有害气体成分<sup>[23-26]</sup>,清除异味<sup>[27, 28]</sup>,以及消除、分离废水中有害的金属离子<sup>[29-31]</sup>,实现金属的回收与利用。虽然  $\text{TiO}_2$  被广泛应用于各行各业,但是,现有的成果中大部分都是在实验室中完成的,还没有大范围地在实际生活环境领域中得到有效应用,而且科研工作者们遇到一些诸如如何在微观领域解释  $\text{TiO}_2$  光催化过程、能否预知  $\text{TiO}_2$  其他的新性能等问题带来的新挑战。新兴的理论计算与计算机模拟技术使上述问题的解决成为可能,并通过对实验现象和实验结果的分析,从理论上阐述了微观领域的反应机制。应用理论计算已经成为研究  $\text{TiO}_2$  光催化性能的一个重要的途径和作为实验研究的一个重要补充。

## 1.2 $\text{TiO}_2$ 表面物理化学概况

### 1.2.1 $\text{TiO}_2$ 的晶体结构

天然的  $\text{TiO}_2$  矿物晶体有三种不同的晶相<sup>[32]</sup>,其中两种属于四方晶系(金红石、锐钛矿),另一种属于正交晶系(板钛矿)。这些晶系的共同点在于都可以看做由一系列的  $\text{TiO}_6^{8-}$  八面体结构单元在空中的堆垛而成,不同之处在于构成  $\text{TiO}_2$  框架的基本结构单元在空间中的堆垛方式,即取决于  $\text{TiO}_6^{8-}$  八面体通过共顶还是共边组成三维骨架。图 1-1 显示了  $\text{TiO}_6^{8-}$  八面体的在这些晶相中的两种连接方式。

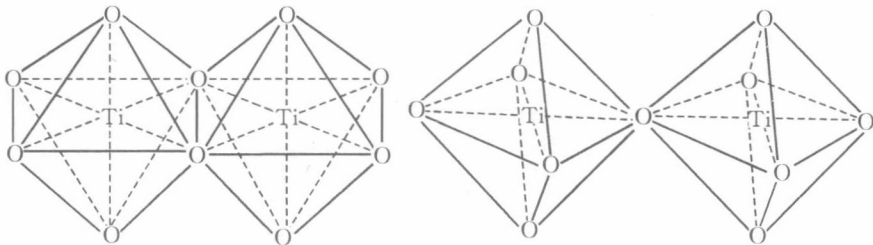


图 1-1  $\text{TiO}_6^{8-}$  结构单元在  $\text{TiO}_2$  晶体中的连接方式<sup>[36]</sup>

(a) 共边方式;(b)共顶点方式

金红石和板钛矿可以看做是 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 八面体结构单元以连角和共边的方式堆垛而成。金红石为四方晶系,其空间群为 P4<sub>2</sub>/mnm。金红石是晶格畸变较小的八面体结构,沿对角线方向略有伸长,其晶格常数为  $a = 0.459 \text{ nm}$ ,  $c = 0.296 \text{ nm}$ <sup>[33]</sup>。4 配位的 Ti<sup>4+</sup> 处于晶胞的节点位置,以 Ti<sup>4+</sup> 为中心,3 配位的 O<sup>2-</sup> 近似形成六方密堆积结构。在金红石中,由于共面(赤道面)和伸出表面(轴向)的 Ti—O 键键长不同,以及两套偏离了 90° 的 Ti—O—Ti 键角的差异,造成了 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 八面体结构由理想的 O<sub>h</sub> 对称性下降到呈 D<sub>2h</sub> 对称,如图 1-2 所示。在金红石和锐钛矿结构中,连接 Ti 的 O 有两种,分别记为 O1 和 O2;在板钛矿结构中,连接 Ti 的 O 原子只有一种。

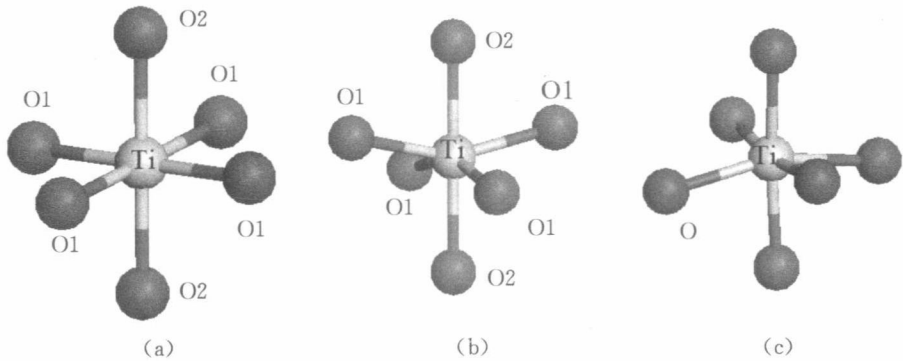


图 1-2 金红石、锐钛矿和板钛矿中的 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 八面体结构

(a)金红石;(b)锐钛矿;(c)板钛矿

锐钛矿也为四方晶系,空间群为 I4<sub>1</sub>/amd,主要是由 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 八面体共边连接组成。在锐钛矿相中,相对于 Ti 离子来说,O 离子从平衡位置的额外位移产生了一个局域的 D<sub>2h</sub> 对称性,从而导致锐钛矿中的 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 八面体发生畸变。这种畸变导致其对称性低于金红石<sup>[34]</sup>。多个 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 八面体之间通过共边的方式连接成一个二维八面体层,而不同八面体层之间则通过共顶点的方式连接构成螺旋状的三维的网状结构(见图 1-3),其晶格参数为  $a = 0.378 \text{ nm}$ ,  $c = 0.952 \text{ nm}$ <sup>[33]</sup>。板钛矿为正交晶系,晶格常数为  $a = 0.918 \text{ nm}$ ,  $b = 0.545 \text{ nm}$ ,  $c = 0.515 \text{ nm}$ <sup>[35]</sup>,空间群为 Pbcu。在板钛矿相中,晶格畸变更明显,晶胞内的键长与键角均不同,造成了 TiO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 八面体结构单元内的局域对称性和 C<sub>1</sub> 对称性完全丧失,如图 1-3 所示。

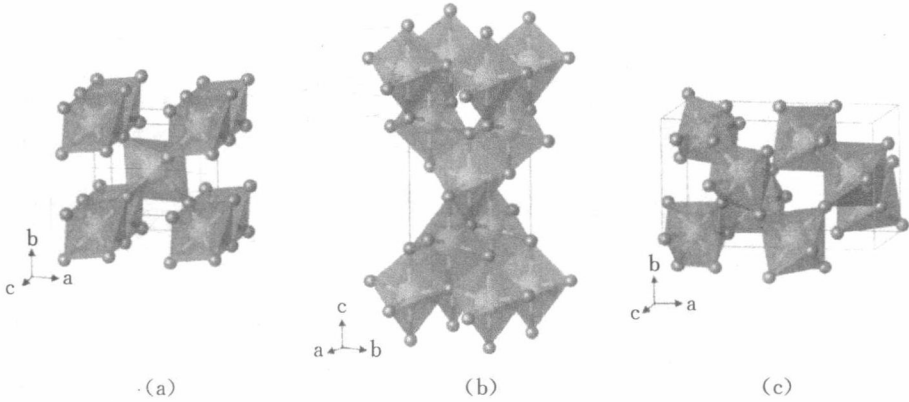


图 1-3  $\text{TiO}_6^{8-}$  八面体结构单元在金红石、锐钛矿和板钛矿中的堆垛方式<sup>[37]</sup>

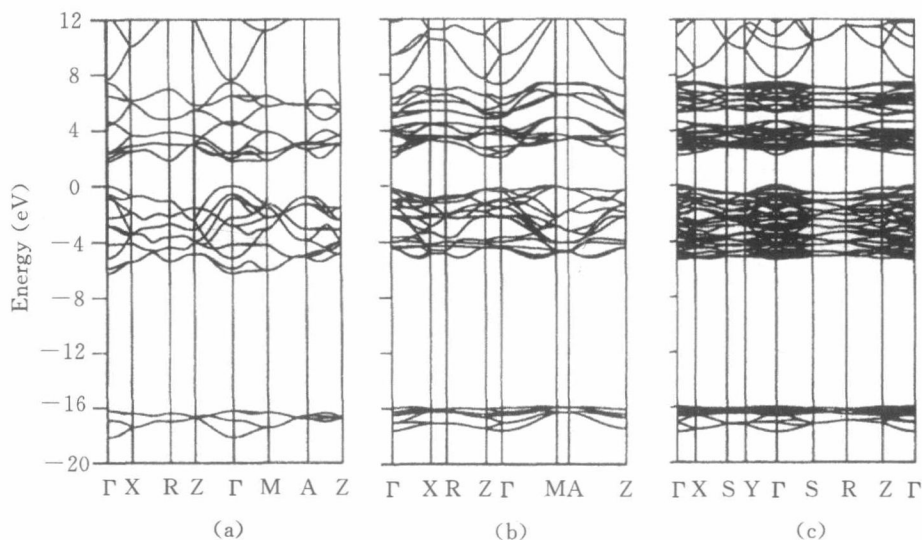
(a)金红石;(b)锐钛矿;(c)板钛矿

自然界中的板钛矿在  $\text{TiO}_2$  晶相中所占比例很小,属于亚稳态晶相,试验上制备起来也比较困难,这在一定程度上限制了其应用。在实际中有应用价值的主要为金红石和锐钛矿这两种晶相。

### 1.2.2 $\text{TiO}_2$ 的电子结构

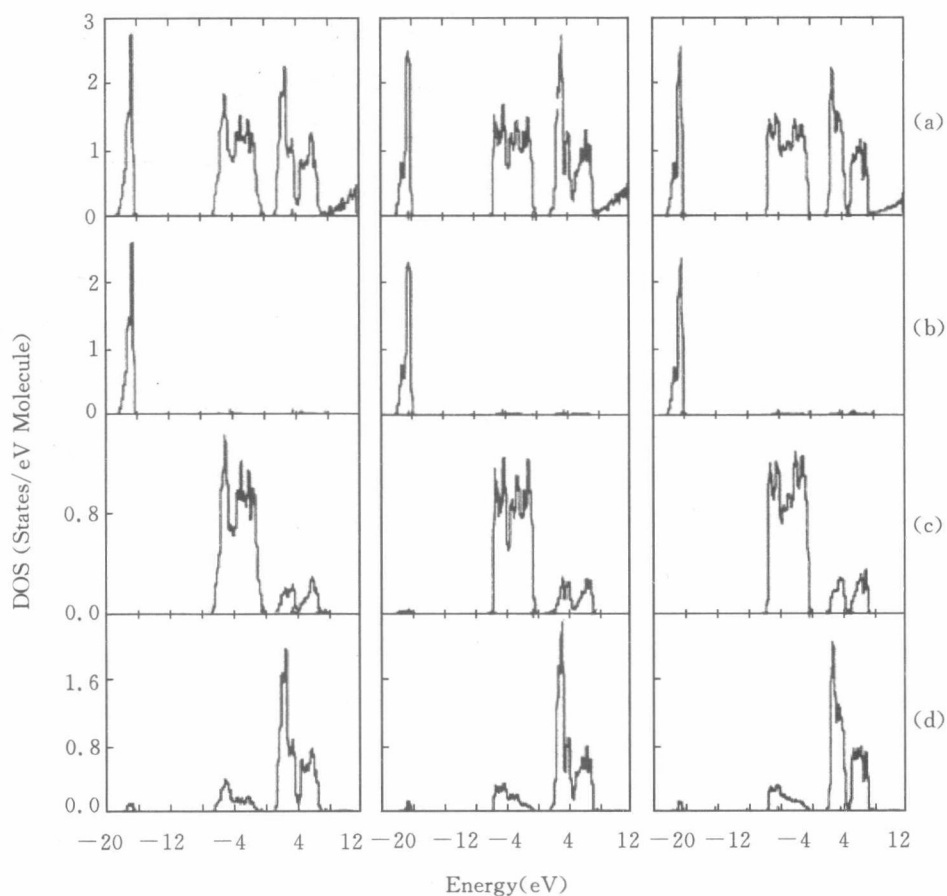
$\text{TiO}_2$  能带是由充满电子的价带(valance band, VB)和空的导带(conduction band, CB)构成的,价带和导带间存在带隙。Mo 等人<sup>[38]</sup>用 LDA 方法系统地研究了  $\text{TiO}_2$  的电子结构。计算结果表明,金红石型  $\text{TiO}_2$  带隙的 LDA 计算值为 1.78 eV,为  $\Gamma$  点的直接带隙(如图 1-4 所示),明显小于报道的 3.0 eV 实验值。这是由于普通 LDA 方法中忽略了  $d$  电子的非局域性因素,未能正确地描述这一类电子,导致低估了半导体与绝缘体的带隙。

进一步分析金红石型  $\text{TiO}_2$  的能带成分可以发现,价带靠上面的部分主要由 O  $2p$  轨道构成,宽度为 6.22 eV。较低位置的价带由 O  $2s$  轨道组成,宽度为 1.94 eV。能带上这些结构的实验值分别为 5.4 eV 与 1.9 eV<sup>[39]</sup>,可以发现 LDA 方法在预测  $\text{TiO}_2$  的能带结构上还是较准的。理论结果中价带中 O  $2s$  能态与导带底的距离为 17.0~17.98 eV<sup>[38, 40]</sup>,与利用俄歇电子能谱方法测得的 16~18 eV 相吻合<sup>[41]</sup>。

图 1-4 TiO<sub>2</sub> 的能带结构<sup>[38]</sup>

(a)金红石相;(b)锐钛矿相;(c)板钛矿相

在导带中,靠近底部的部分主要由两套 Ti 3*d* 轨道能态组成,宽度为 5.9 eV。这两套能态分别对应于  $e_g$  和  $t_{2g}$  两个不同亚层的杂化态。这些金红石型 TiO<sub>2</sub> 能带结构特征与计算的 DOS 分析结果是一致的。例如,Kowalczyk 等人<sup>[39]</sup>报道了价带中存在两个主要峰,这两个峰之间的间隔为 1.9 eV。在 Mo 等人的 DOS 计算中同样可以发现价带的这种双峰结构。这种双峰结构主要源自于非键的 O 2*p* 轨道与成键的 O 2*p* 轨道之间的能量差异。有趣的是,在导带中也存在这种双峰结构。Mo 等人<sup>[38]</sup>算得在导带中两个峰的宽度分别为 2.6 eV 与 3.3 eV。Glassford 等人<sup>[42]</sup>以及 Sorantin 等<sup>[40]</sup>认为,导带的这种双峰结构是由于 Ti 3*d* 能态在晶体场中的劈裂所致;他们算得这一双峰结构的宽度分别为 2.9 eV, 3.3 eV 以及 2.6 eV, 2.9 eV。Mo 算得金红石的这一对峰中心的间距为 2.7 eV<sup>[38]</sup>,与利用电子能量损失谱(EELS)测得的 2.5 eV<sup>[43]</sup>的试验结果接近。然而,Tsutsumi 等人利用这一试验技术测得双峰中心间距约为 3.0 eV<sup>[44]</sup>。局域态密度(PDOS)分析结果显示(见图 1-5),在金红石的导带与价带中, O 2*p* 轨道与 Ti 3*d* 轨道均发生了杂化,表明了这两种原子之间较强的相互作用。这意味着,激发价带中的电子使其跨越带隙进入导带将涉及到 O 2*p* 与 Ti 3*d* 能态的参与。

图 1-5  $\text{TiO}_2$  的态密度示意图<sup>[38]</sup>

左:金红石;中:锐钛矿;右:板钛矿

(a)总态密度;(b)O 2s 能态;(c)O 2p 能态;(d)Ti 3d 能态

与金红石型  $\text{TiO}_2$  不同,锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的带隙为 2.04 eV(如图 1-4 所示),为间接带隙<sup>[38]</sup>。锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的导带底在  $\Gamma$  点,而价带顶在 M 点。然而, $\Gamma$  点的能量只比顶在 M 点的能量低 0.18 eV。因此,我们可以近似地将锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  当作直接带隙的半导体。实验测得锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的带隙为 3.2 eV,比金红石型大 0.2 eV<sup>[45]</sup>。Mo 课题组<sup>[38]</sup>用理论方法得到的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  比金红石型大 0.26 eV,这证明 LDA 方法预测  $\text{TiO}_2$  半导体能带结构的相对差异是比较可靠的。他们还经过计算发现,价带的上侧部分的能带宽度为



5.17 eV, 比金红石型的小 1 eV。处于价带较低位置的 O 2s 能带宽度为 1.76 eV, 也比金红石型对应部分的宽度小, O 2s 能态所对应的峰距离导带底 17.88 eV (见图 1-5)。锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 价带的整体特征与金红石型的十分类似。比较锐钛矿型与金红石型 TiO<sub>2</sub> 的态密度可以发现, 与金红石型的唯一差别在于, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的价带中双峰特征不如前者明显。XPS 测试结果表明, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的价带上边部分能带宽度为 4.75 eV, 而价带中双峰间距约为 2.0 eV<sup>[46]</sup>。

关于板钛矿型 TiO<sub>2</sub> 电子结构的试验数据并不多见。由于板钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的内部晶体环境与锐钛矿型相比并没有太大差别, 可以预见二者的电子结构应具有一定的相似性。Mo 的计算结果显示, 板钛矿的带隙为 2.2 eV<sup>[38]</sup>, 为  $\Gamma$  点的直接带隙(如图 1-4 所示)。这一带隙值比金红石型和锐钛矿型的都大。板钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的价带上部分能带的宽度为 5.31 eV, 较低位置的 O 2s 能带宽度为 1.85 eV, 这些能带结构特点均与锐钛矿型的类似(见图 1-5)。

### 1.2.3 TiO<sub>2</sub> 的活性

在 TiO<sub>2</sub> 三种常见的结晶学形式的晶相——锐钛矿、板钛矿和金红石中, 板钛矿一般只存在于自然界中, 实验室中难以合成。锐钛矿和金红石也存在于自然界中, 但在实验室中并不难合成, 且这两种晶相为光催化应用中有应用价值的两种主要 TiO<sub>2</sub> 形态<sup>[47, 48]</sup>。

在金红石和锐钛矿两种晶相中, 一般认为, 无论是光催化还是光化学反应中, 锐钛矿晶相有更高的活性。这种较高的光催化活性可能是由于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的费米能级比金红石型高约 0.1 eV<sup>[49]</sup>。此外, 这两种晶相表面的羟基化的程度不同可能也会造成其催化活性的差异。对于 TiO<sub>2</sub> 催化剂的羟基化处理, 金红石粉末的羟基化可以通过四氯化钛水解得到, 锐钛矿粉末的羟基化可以通过三氯化钛水解得到, 然后清洗残留在粉末上的氯离子, 接着在空气中放在 400℃ 的环境中焙烧几个小时<sup>[47]</sup>。经过这一处理流程后, 样品表面呈现出强烈的吸水倾向。如果暴露在外界环境中, 样品粉末会吸附大量的水蒸气, 水蒸气将主要以羟基基团的形式吸附在样品表面。Tsai 等人<sup>[50]</sup>在利用 TiO<sub>2</sub> 光催化降解含酚溶液中发现, 当金红石颗粒表面覆盖了羟基基团后, 其光催化性能显著提高。Liu 等人<sup>[51]</sup>利用 DFT 方法发现, TiO<sub>2</sub> - B(100)面吸附羟基后有利于甲醇分子的催化降解, 表面羟基起着 H 原子传输通道的作用。这些结果表明, 羟基基团在提高 TiO<sub>2</sub> 光催化活性与性能方面起着重要作用。