

特约专栏

离子掺杂改性 TiO_2 光催化剂的理论研究进展

柳清菊, 朱良迪, 朱忠其

(云南大学 云南省高校纳米材料与技术重点实验室, 云南 昆明 650091)

摘要: 光催化技术是一种治理环境污染的新技术, 但由于存在2个瓶颈问题(光催化活性需要紫外光激发及量子转换效率低)而制约了其推广应用。围绕上述问题, 国内外开展了大量的改性研究并取得了一定的成果, 尤其是近年来开始重视该方面的理论研究, 这对推动光催化技术的发展起到了重要作用。介绍了本课题组及文献报道的对离子掺杂锐钛矿相 TiO_2 光催化材料理论研究方面取得的主要结果, 总结了不同离子掺杂及共掺杂对 TiO_2 晶体结构、电子结构、光学性质和光催化性能的影响规律, 提出了如何选择合适的掺杂离子以便有效地提高 TiO_2 光催化性能的方法。

关键词: TiO_2 光催化剂; 第一性原理; 离子掺杂改性; 微观结构; 光学性能

中图分类号: O643.3; O644.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)08-0042-07

Research Progress on Theory of TiO_2 Photocatalyst Modified by Ion Doping

LIU Qingju, ZHU Liangdi, ZHU Zhongqi

(Yunnan Key Laboratory of Nanomaterials & Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Photocatalytic technology is a new method for environmental pollution control, but its application has been limited for low quantum conversion efficiency and requiring UV-light to excite photocatalytic activity. To solve the problems, a large number of experimental studies have been carried out and some achievements have been obtained, especially the theoretical study developed in recent years that has attracted attentions and promoted the development of photocatalytic technology. Main theoretical results on ion doping anatase TiO_2 photocatalyst reported in literatures and by our group are reviewed. The influences of different ions doping or co-doping on TiO_2 crystal structure, energy band, optical and photocatalytic properties are summarized. Methods on how to choose appropriate doping ions have been suggested for effectively improving TiO_2 photocatalytic property.

Key words: TiO_2 photocatalyst; first-principle; ion-doping modification; microstructure; optical property

1 前言

随着全球性环境恶化问题日益突出, 对环境污染的有效控制与治理已成为世界各国政府所面临和亟待解决的重大问题, 在众多的解决方法中, 因为环境光催化技术具有众多优点而逐渐成为研究的主导方向^[1]。环境光催化技术即半导体光催化技术, 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。

半导体的光催化原理如下: 当用能量等于或高于半导体材料带隙能量的光照射时, 价带电子吸收光子能量跃迁到导带, 产生光生电子-空穴对, 能快速迁移到材

料表面的光生电子和空穴与吸附在材料表面的水和氧分子作用, 产生具有强氧化作用的羟基和活性氧, 并与其接触的物质发生氧化还原反应。

光催化效应是1972年日本东京大学的 Fujishima 和 Honda 在进行光作用下 TiO_2 单晶电极分解水实验时发现的^[2]; 1977年 Frank 和 Bard 首次将 TiO_2 用于环境净化^[3]; 1983年 Ollis^[4] 发现有机污染物氧化矿化中的半导体激活反应; 1997年 Wang 等发现 TiO_2 表面的高亲水性及防雾和自清洁功能^[5]。上述系列发现, 使得光催化材料迅速成为科学研究的重要热点之一, 光催化技术由此成为一种新的环境污染治理技术, 也被日本人称为“光清洁革命”。

理想的光催化材料必须具有稳定的化学性能及光催化性能、能被太阳光有效地激活、能高效地产生催化反应、容易生产和使用、价廉、对环境 and 人体无毒无害等性质。具有光催化效应的材料有多种, 如 TiO_2 , ZnO ,

收稿日期: 2011-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(50862009, 51062017)资助

通信作者: 柳清菊, 女, 1966年生, 教授, 博士生导师

WO₃, Fe₂O₃, CdS, ZnS 以及一些多元复合氧化物等, 其中 TiO₂ 是一种比较理想的光催化材料, 具有上述绝大部分性质, 尤其是锐钛矿相 TiO₂, 因为它具有较高的 Fermi 能级、较高的吸附氧的能力及较高的羟基化作用, 表现出优于其它材料的光催化活性, 因而得到了最为广泛的重视与研究。

然而, 目前 TiO₂ 作为光催化材料并未得到广泛应用, 因为有 2 个关键问题尚未解决:

(1) 光催化活性需紫外光激发。TiO₂ 禁带较宽 (3.2 eV), 只能被 380 nm 以下的紫外光激发, 由于紫外光的能量仅占太阳能的 4%, 而可见光则占到近 43%, 因此造成 TiO₂ 在室外应用时对太阳光能利用率低, 光生载流子产额少, 光催化效率低, 而且对于没有紫外光的室内应用也没有价值。

(2) 量子转换效率低。即使是在紫外光照下, TiO₂ 产生的光生电子和空穴的寿命因不到 1 ns, 如果不能使它们快速分离, 则极易复合而使量子转换效率低 (小于 1%), 从而也导致光催化效率低。

上述 2 方面的问题一直是制约 TiO₂ 光催化材料及光催化技术实用化的难题, 要打破这一瓶颈, 必须拓宽 TiO₂ 的光谱响应范围, 提高量子转换效率, 进而显著提高 TiO₂ 对太阳能的利用率及光催化效率。因此, 研究在可见光激发下具有高光催化效率的催化材料就具有非常重要的学术意义及应用价值, 也是目前国内外该领域研究的重点和难题。一旦有了新的进展和突破, 在环境日益恶化的当今, 这项新的环境治理技术将会在大范围得到迅速推广应用, 市场前景将不可估量, 而且在新能源领域也必将具有重要的应用潜力。

为了解决上述问题, 国内外的相关研究人员已开展了大量的研究。概括而言, 目前国际上围绕可见光响应型光催化材料的研究有 2 条途径:

(1) 对 TiO₂ 进行改性。如采用离子掺杂^[6]、氧化物复合^[7]、光敏化^[8]等, 这方面已开展了大量的工作, 现在仍然还在大量进行, 但主要是实验研究, 即通过实验制备不同元素掺杂的 TiO₂, 研究不同的制备条件、掺杂元素、掺杂量等对材料光催化性能的影响。该方面的工作取得了一定的进展, 但由于缺少理论指导, 使研究工作带有很大的盲目性和重复性, 所研制的掺杂 TiO₂ 在稳定性、粒径分布等方面仍存在诸多问题。

(2) 合成新体系的光催化剂^[9]。该方面的工作取得了一些重要进展, 但目前尚处于实验室研究阶段。

由于 TiO₂ 原料资源丰富、价格低廉、性能稳定, 便于大批量生产, 若能从 TiO₂ 寻找突破口, 对其进行有效的掺杂改性, 以便实现在可见光下的高光催化活

性, 对光催化技术的推广应用无疑将是有利的。

TiO₂ 中有效的掺杂改性应满足 2 个条件:

(1) 掺杂元素应能对 TiO₂ 价带顶或导带底位置进行调控, 使其禁带宽度变窄, 而不是在费米能级附近引入杂质能级, 因为这种杂质能级极易成为光生电子和空穴的复合中心, 造成光催化性能降低;

(2) 掺杂后产生的晶格畸变应有利于光生载流子的分离, 即掺杂后在晶胞中形成较强的固有偶极矩, 以便显著提高其量子转换效率。

由于可以用来掺杂的元素众多, 哪些能起到有效的掺杂作用取决于掺杂原子能级与 TiO₂ 能级间的相互作用, 尽管目前在该方面已开展了大量的实验研究, 实验结果也不尽相同, 但总体表明某些元素的掺杂对拓宽 TiO₂ 的光谱响应范围、提高其光催化效率有利, 至于其中的机理却没有一个统一的结论, 主要是根据仪器对样品分析表征的结果进行推测。与实验研究相比, 在计算机模拟基础上进行的理论计算分析可克服实验因素的影响, 更有利于研究掺杂对 TiO₂ 光催化性的影响机制, 并且可以分析掺杂引起的 TiO₂ 电子结构和晶体结构的变化, 以及氧化还原能力的变化, 在此基础上深入探讨掺杂改性的机理, 其中基于密度泛函理论的第一性原理方法近年来已被应用于 TiO₂ 的掺杂改性研究, 并被证明与实验研究结果吻合较好^[10]。

2 不同离子掺杂 TiO₂ 的理论研究

2.1 金属离子掺杂 TiO₂

在半导体中引入杂质可使局部晶格发生畸变, 在禁带中产生相应的杂质能级。浅的施主、受主杂质能级可延长光生电子或空穴的寿命, 而深的施主、受主杂质能级则成为光生电子和空穴的复合中心。掺杂同时还能改变能带结构, 部分掺杂可减小禁带宽度, 从而拓宽 TiO₂ 的光谱吸收范围。目前, 国内外众多研究者开展了大量的金属离子掺杂 TiO₂ 光催化活性的实验研究工作, 如 Choi 等^[11]在 TiO₂ 中分别掺杂 21 种金属离子, 结果表明在 TiO₂ 中掺入 Fe³⁺, Ru³⁺, Os³⁺ 等使其具有更高的光活性, 而掺入 Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺ 等则降低了 TiO₂ 的光活性。Asahi 等^[12], Ohno 等^[13], Yamaki 等^[14]分别对氮、硫、氟等非金属元素掺杂 TiO₂ 的光催化活性进行了研究, 结果表明掺杂这些元素后, TiO₂ 的光催化活性都有不同程度的提高。为了进一步研究离子掺杂 TiO₂ 的微观机理, 也有一些研究者利用计算机模拟进行理论研究。

Umeybayashi 等^[15]利用基于密度泛函理论的全势线性级加平面波法计算了 3d 过渡金属掺杂锐钛矿相 TiO₂

的电子结构,结果表明:掺杂物的 t_{2g} 态在禁带或价带中产生了一个杂质能级,并且随着掺杂原子序数的增大,杂质能级向低能级方向移动。在 TiO_2 中掺杂 V, Cr, Mn 和 Fe 时, t_{2g} 态的杂质能级位于禁带中部;相反,在 TiO_2 中掺杂 Co 时,杂质能级位于价带顶部;掺杂 Ni 时,杂质能级与价带混合,因此掺杂物的 t_{2g} 态在 TiO_2 的可见光响应中起到非常重要的作用。张勇等^[16]采用相同的方法研究了锐钛矿相 TiO_2 及 Fe 掺杂 TiO_2 的晶体结构和能带结构,发现 Fe 掺杂使 TiO_2 在禁带中出现了靠近价带的新局域能级,使得禁带宽度变窄,从而导致吸收光谱红移。Karvinen 等^[17]运用第一性原理 Hartree-Fock 方法,用原子团簇模型计算了金属离子掺杂 TiO_2 的电子结构,分析表明:锐钛矿相 TiO_2 掺杂 Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} 和 Fe^{3+} 后会使禁带宽度减小;而在金红石相 TiO_2 中掺杂 V^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} 对禁带宽度的影响不大;相反 Cr^{3+} 掺杂将会拓宽金红石相 TiO_2 的禁带宽度。

赵宗彦等^[18]采用平面波超软赝势方法计算了镧系稀土金属掺杂的电子结构和光学性质,结果表明,杂质形成能与掺杂离子的电离能和电子构型密切相关,掺杂后晶格发生畸变,原子间的键长及原子的电荷量也发生了变化,导致体系中八面体偶极矩明显增大,从而有利于光生电子-空穴对的分离,提高了 TiO_2 在可见光区的光催化活性。图 1 为本课题组计算得到的不同镧系离子分别与 TiO_2 掺杂后的带边位置及杂质能级^[18],可见大部分镧系稀土离子的掺杂都能使 TiO_2 的带隙略有减小或在禁带中形成了杂质能级,从而使其基本吸收带边红移到可见光区,并同时保持了 TiO_2 强的氧化还原能力。

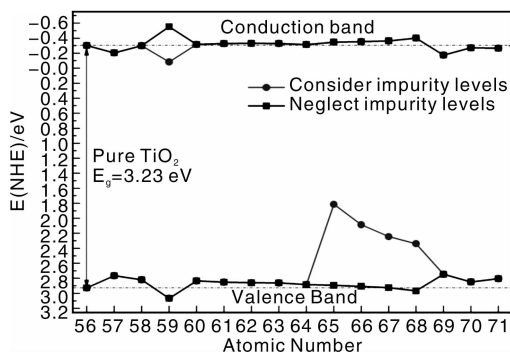


图 1 计算得到的镧系金属离子掺杂 TiO_2 的杂质能级及带边位置

Fig. 1 The calculated impurity level and band energy position of lanthanide-doped TiO_2

Long 等^[19]采用平面波超软赝势方法计算了 Sn 掺杂对 TiO_2 的晶体结构和电子结构的影响,结果表明,与纯 TiO_2 相比,Sn 掺杂 TiO_2 的价带顶没有发生明显的移

动,而导带底则向高能区移动了大约 0.06 eV,使 TiO_2 的带隙增大,致使其吸收带边发生蓝移。

2.2 非金属离子掺杂 TiO_2

自从 2001 年 Asahi 等^[12]在 Science 上报到了氮取代少量的晶格氧可使 TiO_2 具有良好的可见光活性以来,非金属掺杂为 TiO_2 的改性研究掀起了一波新浪潮。研究者们对其它非金属掺杂 TiO_2 也开展了大量实验研究,发现 F^[20], I^[21], P^[22]分别掺杂的 TiO_2 在紫外线下表现出高的光催化活性,而 N^[12,23], S^[24], C^[25]分别掺杂的 TiO_2 在可见光下具有较高的光催化活性。

为了阐明非金属离子掺杂对 TiO_2 光催化性能影响的微观机理,赵宗彦等^[26]采用平面波超软赝势方法计算并分析了 N 掺杂 TiO_2 的高光催化活性的机制,其中 N 以不同方式进行掺杂,结果表明:①N 掺杂改变了 TiO_2 的晶格参数、键长及原子电荷,使掺杂后体系的偶极矩变化,从而使光生电子和空穴能更有效地分离,导致 N 掺杂 TiO_2 的光催化性有明显的提高。②N 以取代方式进行掺杂时,在价带顶产生了浅的受主能级,减小了光生电子和空穴的复合几率;N 以间隙方式掺杂后,在禁带中形成孤立的杂质能级,电子可以先由价带跃迁到杂质能级再到导带,在整个过程中,仅需要少量的能量,但如果掺杂浓度过高,杂质能级就会成为光生电子和空穴的复合中心,因此必需对掺杂浓度进行控制。以这 2 种方法进行掺杂的杂质能级主要是由 N 的 2p 轨道和 O 的 2p 轨道杂化而成的, TiO_2 的带隙都有所减小,其中以间隙掺杂最为明显。

S 元素在掺杂体系中的存在形态与实验中的制备条件有关^[27],其中以 S^{2-} 掺杂的杂质形成能最小,位于价带上方形成浅受主能级,在实验中最有可能形成,禁带宽度变化较大,随处理温度的升高部分 S^{2-} 会被氧化为 S^{4+} , S^{4+} 对应的杂质能级主要位于价带下方,禁带宽度变化较小。电子结构的变化导致 TiO_2 光学性质的变化,掺杂后的介电函数虚部向低能方向移动,而光吸收系数则红移至可见光区。掺杂后晶格发生畸变、原子间的键长及原子的电荷量也发生了变化,导致体系中的八面体偶极矩增大,从而有利于光生电子-空穴对的分离、提高 TiO_2 的光催化活性。对于非金属阳离子(C, N, P, S, I)掺杂锐钛矿相 TiO_2 的微观结构及光学性质,计算分析结果表明^[28]掺杂后发生的晶格畸变、原子间的键长及原子的电荷量的变化,导致了晶体中的八面体偶极矩增大,使光生电子-空穴对能有效分离。掺杂离子的 p 态电子与 O2p 态、Ti3d 态杂化形成杂质能级、价带变化,从而导致 TiO_2 的禁带宽度变窄、光吸收曲线红移到可见光区。

Gao 等^[29]采用第一性原理研究了 C 分别以 C, C⁻², C⁺⁴ 3 种常见的氧化状态掺入锐钛矿相 TiO₂ 的电子结构、晶体结构、能带和光学性质。掺入 C 的状态不同, 引起的电子结构和晶体结构的变化也不同, 其中 C, C⁻² 掺杂的 TiO₂, C 2p 杂质能级位于导带和价带中, 有利于光生电子的分离, 并且使光吸收波段向可见光红移。在 C 掺杂 TiO₂ 中, 随着 CO₃ 单元的形成, 能隙消失, 掺杂 TiO₂ 由半导体变为导体。然而在 C⁺⁴ 掺杂 TiO₂ 中, 杂质能级上的电子更加局域化, 能隙增宽, 导致吸收光谱阈值波长蓝移。

Long 等^[30]采用密度泛函理论计算了 I 掺杂锐钛矿相 TiO₂, 结果表明 I5p 与 Ti3d 和 O2p 杂化并向高能区方向移动, 导致禁带变窄, 使吸收光谱红移。

2.3 离子共掺杂 TiO₂

近年来进一步的研究表明, 某些离子共掺杂 TiO₂, 比单一元素掺杂具有更高的可见光吸收和光催化活性^[31-34]。

在共掺杂对 TiO₂ 影响的理论研究方面, Mi L 等^[35]采用第一性原理的方法研究了 N 掺杂以及 N, H 共掺杂对锐钛矿相 TiO₂ 能带结构的影响, 结果表明: N 掺杂 TiO₂ 在价带顶产生了 2 个孤立的 N 的 2p 轨道使带隙变小, 但是变化不明显。对于 N, H 共掺杂 TiO₂, N 的 2p 轨道位于价带顶, 与 O 的 2p 轨道相交叠, 使价带顶上移, 进一步减小了 TiO₂ 的带隙, 使吸收带边产生红移。

对 N 分别与 V^[36], Fe^[37], Pr^[38], Yb^[39] 共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的理论计算分析表明, 共掺杂比相应离子单掺杂时的杂质形成能大。与纯 TiO₂ 中 Ti-O 键的平均键长相比, 掺杂后 Ti-O 键长增加, 使晶格体积增加, 各原子的平均净电荷也发生了改变, 八面体中负电荷的中心不再与正电荷的中心重合, 从而产生内部偶极矩, 有利于光生电子空穴对的分离, 说明共掺杂可提高 TiO₂ 的光催化性能。

N, V 共掺杂 TiO₂ 在禁带中的不同位置形成了孤立的杂质能态^[36], 如图 2 所示, 分别为本课题组计算得到的纯 TiO₂, N-TiO₂, V-TiO₂ 及 N-V-TiO₂ 的总态密度图, 其中的杂质能级分别由 N 的 2p 电子态或 V 的 3d 电子态与 O 的 2p 电子态, Ti 的 3d 电子态杂化形成。由于晶体对称性的下降, 各杂质能态相对于单掺杂而言有较明显的分离, 有利于光生电子空穴对的进一步分离, 从而可有效提高 TiO₂ 的光催化性能。

N, Fe 共掺杂的 TiO₂ 同时在价带上方与导带下方形成杂质能级^[37], 在导带附近, Fe e_g 态与 N 2p, Ti t_{2g}, O2p 态杂化, 在 Fe e_g 态密度分布中形成了 2 个波峰。而在价带上方电子态密度明显增大, 总态密度分布

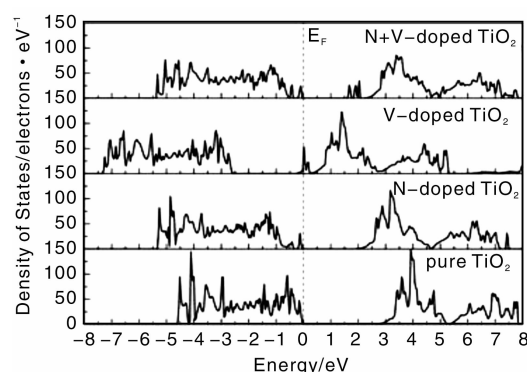


图2 不同离子掺杂 TiO₂ 的总态密度图

Fig. 2 Calculated and comparison TDOS of different ions doped TiO₂

整体向高能方向移动, 这些都是 N 2p 态与 Fe t_{2g}, Ti 3d, O2p 态杂化的结果。在费米能级附近出现了由 Fe t_{2g} 态与 Ti 3d, O 2p, N 2p 态杂化形成的杂质能级, 这些杂质能级与价带上方的杂质能级充分交叠, 主要原因是 N, Fe 共掺 TiO₂ 后在费米能级附近 N 2p 轨道上的电子与 Fe t_{2g} 轨道上的电子发生强烈关联相互作用, 致使 Fe t_{2g} 轨道上的电子向 N 原子的 2p 轨道发生了移动, 从而费米能级附近的电子态密度的峰值增大, 峰形变尖, 费米能级附近的局域能级更加集中, 这些局域能级可以作为浅受主能级, 而成为光生空穴的有效捕获陷阱, 促进了光生载流子在晶体内的扩散过程, 延长了光生载流子的寿命, 抑制了光生电子-空穴对的复合, 提高了反应效率。由于在禁带中形成杂质能级, 使 TiO₂ 带隙宽度减小, 从而实现可见光响应, 同时位于杂质能级的电子态密度增大, 导致电子从这些杂质能级跃迁到导带的几率增加, 使其对可见光的吸收率提高。

对于 N, Pr 共掺杂 TiO₂^[38], 3 条由 N 的 2p 轨道构成的杂质能级在 TiO₂ 的价带上方形成, 同时 7 条由 Pr 的 4f 轨道构成的杂质能级在 TiO₂ 的导带下方形成, 这些杂质能级比较平滑, 共掺杂中 Pr-O 键的离子性较弱共价性较强, 总态密度峰型明显变缓, 导带和价带宽度都有所增大, 表明由于晶体对称性的降低掺杂后电子的非局域化效应更明显, 这是由掺杂后体系的对称性下降所导致的。对于 N, Yb 共掺杂 TiO₂^[39], 价带上方形成的杂质能级主要是 N 的 2p 轨道的贡献, 价带顶的杂质能级主要是 Yb 的 4f 轨道的贡献, N 的 2p 轨道、Yb 的 4f 轨道和 O 的 2p 轨道完全混合, 形成了 TiO₂ 的价带。N, Yb 共掺杂可使 TiO₂ 的带隙减小到 2.07 eV。这种类型的杂质能级可以作为浅受主能级, 成为光生空穴的有效捕获陷阱, 使光生载流子有效地分离, 提高 TiO₂ 的光催化活性。

Long 等^[40]采用基于第一性原理的投影缀加波法

(PAW) 计算了 C, N 分别同过渡金属 Ta, Hf 和 Fe 共掺锐钛矿相 TiO_2 的电学性质和光催化活性。结果表明只有 N, Ta 共掺才能减小禁带宽度, 原因是在价带顶部和导带底部形成了连续的 pd 杂化轨道。Shi 等^[41] 采用平面波超软赝势方法计算了 Si 和 N 共掺锐钛矿相 TiO_2 的电子结构以及杂质形成能, 由于 N, Si 的协同作用, 使得杂质形成能最低, 有利于提升 N 的掺杂浓度, 对于实验很有帮助。同时 Si 的 3s 和 3p 轨道、N 的 2p 轨道及 O 的 2p 轨道杂化, 使禁带宽度减小, 同时价带宽化, 延长了光生电子和空穴的寿命, 从而提高了光催化效率。

3 结 论

禁带中杂质能级的类型, 就其对基体提供载流子的作用来说, 可分成施主能级和受主能级。位于导带附近的能级是施主型能级, 外界只需提供不大的能量, 这些能级上的电子就能激发到导带, 成为导电电子。而位于价带顶附近的能级是受主能级, 外界提供不大的能量, 价带中的电子就能激发到这些能级上去, 而在价带中留下能导电的空穴。位于禁带中心附近的杂质能级是深能级, 它们一般不能向导带提供电子或向价带提供空穴, 只能捕获电子或空穴, 成为光生电子-空穴对的复合中心。根据本课题组对不同离子掺杂 TiO_2 电子结构的计算分析及文献报导的结果, 大致可以将掺杂类型分为以下 4 大类:

(1) 杂质能级不在禁带中出现, 而位于导带或价带中部, 导带上方或价带下方, 此类杂质能级对 TiO_2 的光催化性能影响较小;

(2) 杂质能级位于导带下方, 与导带距离较小, 且与导带底有一定的交叠, 此类杂质能级可以作为施主能级, 使 TiO_2 能够吸收可见光, 并成为光生电子捕获中心, 有利于光生电子-空穴对的有效分离, 从而提高 TiO_2 在可见光下的光催化性能;

(3) 杂质能级位于禁带中央, 成为孤立的中间能级, 此类杂质能级作为中间能级可以使价带中的电子先跃迁到其上, 然后吸收光子再跃迁到导带上, 这样电子跃迁所需的光子能量就大大减小, 使 TiO_2 的光波响应范围扩展到可见光区。但是如果掺杂浓度过大使杂质能级变强成为光生电子空穴对的复合中心, 这反而会减弱 TiO_2 的光催化性能;

(4) 杂质能级位于价带上方, 与价带距离较小, 且与价带顶有一定的交叠, 此类杂质能级可以作为受主能级, 使 TiO_2 能够吸收可见光, 并成为光生空穴的捕获中心, 有利于光生电子-空穴对的有效分离, 从而提高 TiO_2 在可见光下的光催化性能。

综上所述, 借助模拟计算的方法, 能较系统地分析不同离子掺杂对 TiO_2 的影响, 澄清不同离子在掺杂体系中的作用, 阐明不同离子掺杂对光催化性能影响的异同及其机理, 为离子掺杂 TiO_2 提供理论依据。但目前大多是对单离子掺杂 TiO_2 的结构进行理论计算分析, 对共掺杂的研究侧重于 N 与不同离子的共掺杂, 对其它体系的研究较少。由于不同的离子对 TiO_2 掺杂的改性机理及改性效果存在较大差别, 如何选择合适的掺杂离子, 并充分利用它们之间的协同作用是研究 TiO_2 共掺杂过程中极其重要因素。

参考文献 References

- [1] Fu Xianzhi (付贤志). *The Front and Development Tendency in Photocatalytic Field* (光催化学科的前沿与发展趋势) [M]//Liang Wenping (梁文平), Yang Junlin (杨俊林), Chen Yongjun (陈拥军), et al. *Physical Chemistry in New Century-The Subject Front and Vista* (新世纪的物理化学——学科前沿与展望). Beijing: Science Press, 2004.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972(238): 37-38.
- [3] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at Titanium Dioxide Powder[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977(99): 303-304.
- [4] Pruden A L, Ollis D F. Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water[J]. *Journal of Catalysis*, 1983(82): 404-417.
- [5] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-Induced Amphiphilic Surfaces[J]. *Nature*, 1997(388): 431-432.
- [6] Asiltürk M, Sayılkan F, Arpaç E. Effect of Fe^{3+} Ion Doping to TiO_2 on the Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye under UV and Vis-Irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009(203): 64-71.
- [7] Wang J, Jing L Q, Xue L P, et al. Enhanced Activity of Bismuth-Compounded TiO_2 Nanoparticles for Photocatalytically Degrading Rhodamine B Solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008(160): 208-212.
- [8] Chatterjee D. Effect of Excited State Redox Properties of Dye Sensitizers on Hydrogen Production Through Photo-Splitting of Water Over TiO_2 Photocatalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2010(11): 336-339.
- [9] Luan J F, Zhao W, Feng J W, et al. Structural, Photophysical and Photocatalytic Properties of Novel Bi_2AlVO_7 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009(164): 781-789.
- [10] Long M C, Cai W M, Wang Z P, et al. Correlation of Electronic Structures and Crystal Structures with Photocatalytic Properties of Undoped, N-Doped and I-Doped TiO_2 [J]. *Journal of Chemistry and Physics Letters*, 2006(420): 71-76.

- [11] Choi W, Termin A, Hoffmann M R, *et al.* The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation Between Photo-reactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994(98): 13 669 – 13 679.
- [12] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides[J]. *Science*, 2001(293): 269 – 271.
- [13] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, *et al.* Preparation of S-Doped TiO₂ Photocatalyst and Their Photocatalytic Activities under Visible Light [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004(265): 115 – 121.
- [14] Umebayashi T, Yamaki T, Sumita S, *et al.* UV-Ray Photoelectron and Abinitio Band Calculation Studies on Electronic Structures of Cr or Nb-Ion Implanted Titanium Dioxide [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003(206): 254 – 258.
- [15] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, *et al.* Analysis of Electronic Structures of 3 d Transition Metal-Doped TiO₂ Based on Band Calculations[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002(63): 1 909 – 1 920.
- [16] Zhang Yong(张勇), Tang Chaoqun(唐超群), Dai Jun(戴君). 锐钛矿 TiO₂ 及其掺 Fe 所导致的红移现象研究: 赝势计算和紫外光谱实验[J]. *Acta Physica Sinica*(物理学报), 2005, 54(1): 323 – 327.
- [17] Karvinen S, Hirva P, Pakkanen T A. Abinitio Quantum Chemical Studies of Cluster Models for Doped Anatase and Rutile TiO₂ [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2003(626): 271 – 277.
- [18] Zhao Z Y, Liu Q J. Effects of Lanthanide Doping on Electronic Structures and Optical Properties of Anatase TiO₂ from Density Functional Theory Calculations [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008(41): 085 417 – 085 425.
- [19] Long R, Dai Y, Huang B B. Geometric and Electronic Properties of Sn-Doped TiO₂ from First-Principle Calculations [J]. *Journal of Physics and Chemistry C*, 2009(113): 650 – 653.
- [20] Yu J C, Yu J G, Ho W K, *et al.* Effects of F-Doping on the Photo-Catalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders [J]. *Chemical Materials*, 2002(14): 3 808 – 3 816.
- [21] Wang W A, Shi Q, Wang Y P, *et al.* Preparation and Characterization of Iodine-Doped Mesoporous TiO₂ by Hydrothermal Method [J]. *Applied Surface Science*, 2011(257): 3 688 – 3 696.
- [22] Lv Y Y, Yu L S, Zhang X L, *et al.* P-Doped TiO₂ Nanoparticles Film Coated on Ground Glass Substrate and the Repeated Photodegradation of Dye under Solar Light Irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2011, Doi: 10.1016/j.apsusc.2011.01.082.
- [23] Bangkedphol S, Keenan H E, Davidson C M, *et al.* Enhancement of Tributyltin Degradation under Natural Light by N-Doped TiO₂ Photocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010(184): 533 – 537.
- [24] Bayati M R, Moshfegh A Z, Golestani F F. On the Photocatalytic Activity of the Sulfur Doped Titania Nano-Porous Films Derived via Micro-Arc Oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010(389): 60 – 67.
- [25] Li H Y, Wang D J, Fan H M, *et al.* Synthesis of Highly Efficient C-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photo-Generated Charge-Transfer Properties [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011(354): 175 – 180.
- [26] Zhao Z Y, Liu Q J. Mechanism of Higher Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Doped with Nitrogen under Visible-Light Irradiation from Density Functional Theory Calculation [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008(41): 025 105 – 025 114.
- [27] Zhao Zongyan(赵宗彦), Liu Qingju(柳清菊), Zhang Jin(张瑾), *et al.* S 掺杂对锐钛矿相 TiO₂ 电子结构与光催化性能的影响 [J]. *Acta Physica Sinica*(物理学报), 2008, 57(6): 3 760 – 3 768.
- [28] Zhao Zongyan(赵宗彦), Liu Qingju(柳清菊), Zhu Zhongqi(朱忠其), *et al.* 非金属阳离子掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究 [J]. *Journal of Functional Materials*(功能材料), 2008, 39(6): 953 – 956.
- [29] Gao H T, Ding C H, Dai D M. Density Functional Characterization of C-Doped Anatase TiO₂ with Different Oxidation State [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2010(944): 156 – 162.
- [30] Long R, Dai Y, Huang B B. Structural and Electronic Properties of Iodine-Doped Anatase and Rutile TiO₂ [J]. *Computational Materials Science*, 2009(45): 223 – 228.
- [31] Gu D E, Yang B C, Hu Y D. V and N Co-Doped Nanocrystal Anatase TiO₂ Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation [J]. *Catalysis Communications*, 2008(9): 1 472 – 1 476.
- [32] Hao H Y, Zhang J L. The Study of Iron (III) and Nitrogen Co-Doped Mesoporous TiO₂ Photocatalysts: Synthesis, Characterization and Activity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009(121): 52 – 57.
- [33] Yu T, Tan X, Zhao L. Characterization and Mechanistic Analysis of the Visible Light Response of Cerium and Nitrogen Co-Doped TiO₂ Nano-Photocatalyst Synthesized Using a One-Step Technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010(176): 829 – 835.
- [34] Huang D G, Liao S J, Zhou W B, *et al.* Synthesis of Samarium and Nitrogen-Co-Doped TiO₂ by Modified Hydrothermal Method and its Photocatalytic Performance for the Degradation of 4-Chlorophenol [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009(70): 853 – 859.
- [35] Mi L, Xu P, Shen H, *et al.* First-Principles Calculation of N: H Codoping Effect on Energy Gap Narrowing of TiO₂ [J]. *Applied Physics Letters*, 2007(90): 171 909.

- [36] Zhao Z Y, Liu Q J. Designed Highly Effective Photocatalyst of Anatase TiO_2 Codoped with Nitrogen and Vanadium under Visible-light Irradiation Using First-principles[J]. *Catalysis Letters*, 2008(124): 111–117.
- [37] Zhang Xuejun(张学军), Gao Pan(高攀), Liu Qingju(柳清菊). 氮铁共掺锐钛矿相 TiO_2 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. *Acta Physica Sinica*(物理学报), 2010, 59(7): 4 930–4 939.
- [38] Gao P, Wu J, Liu Q. J, et al. First-Principles Study on Anatase TiO_2 Codoped with Nitrogen and Praseodymium[J]. *Chinese Physics B*, 2010, 19(8): 087 103–087 111.
- [39] Gao P, Zhang X J, Zhou W F, et al. First-Principles Study on Anatase TiO_2 Codoped with Nitrogen and Ytterbium[J]. *Journal of Semiconductors*, 2010, 31(3): 1–6.
- [40] Long R, English N J. Band Gap Engineering of (N, Ta)-Codoped TiO_2 : A First-Principles Calculation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009(478): 175–179.
- [41] Shi W M, Chen Q F, Xu Y, et al. A First-Principles Calculation on the Electronic Properties of Si/N-Codoped TiO_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2011(257): 3 000–3 006.

黑龙江新材料产业发展前景广阔

据黑龙江省新材料产业协会称,2010年,黑龙江全省新材料产业完成主营业务收入357亿元,同比增长22.96%。新材料产业作为发展战略性新兴产业的支撑和基础,已显示出广阔的发展前景,对推进产业结构升级和经济发展方式转变具有重要战略意义。

据了解,黑龙江新材料产业虽与北京、上海、江苏、浙江、湖南等省(市)还有一定差距,但发展势头强劲,在资源、产业、科技、市场等方面优势明显,为新材料产业发展奠定了坚实基础。

一是资源优势。黑龙江是矿业大省,矿产资源品种多、储量丰富。全省已发现各类矿产134种,占全国已发现234种各类矿产的57.2%。已查明储量的矿产87种,占全国已查明矿产资源储量种数的37.7%。同时,黑龙江石油和天然气丰富,大庆油田油气资源储量巨大。目前累计探明石油地质储量56.8亿t,累计生产原油18.21亿t,占同期全国陆上石油总产量的47%。探明天然气可采储量1 000亿 m^3 。大庆石化公司、大庆炼化公司等企业原油加工能力1 250万t,有大量优质聚烯烃产品,为生产化工新材料提供充足的原料,是新材料产业发展最具优势的产业;全省现已探明煤炭保有地质储量224.5亿t,占东北三省总储量的73%,炼焦煤储量83.4亿t,占全省煤炭总储量的37.15%,并低硫低磷,为新材料产业发展提供了能源和新型煤化工产品强大的资源支撑;多宝山铜矿区铜金属保有储量237万t,规模在全国排第3位;石墨储量居全国第一,拥有可开发石墨储量2 200万t,主要分布在鸡西市和鹤岗市;硅线石矿物储量较大,总储量720.49万t,其中,鸡西市三道沟硅线石矿储量最大,已探明储量683.93万t;玄武岩分布很广,其保有储量居全国首位,是生产高科技产品——连续性玄武岩纤维和功能性石材的优质原料。

二是产业优势。黑龙江省新材料产业在产业体系中占有重要地位。高端金属结构材料、先进高分子材料、硬质耐磨材料、增强纤维及复合材料、焊接材料等方面正在形成产业基地和产业集群。其中,高端金属结构材料和先进高分子材料是黑龙江新材料产业的支撑。全省有高端金属结构材料企业15户,2009年产量45万t,销售收入65亿元;2010年产量53万t,产值84亿元。主要产品有东北特钢集团北满特殊钢有限公司生产的高品质合金钢棒材、中国第一重型机械集团有限公司和东北特钢集团北满特殊钢有限公司生产的高品质合金钢铸锻件、西林钢铁集团有限公司等是黑龙江资源条件最好、产业基础最强、发展后劲最大的新材料产业。

三是科技研发优势。黑龙江省拥有国内一流的大专院校和科研院所。哈尔滨工业大学与材料科学密切相关的学院3个,现有4个国家级重点实验室。哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院建有4个研究创新平台。哈尔滨理工大学材料科学与工程学院有高分子材料系、金属材料系、材料成型与控制工程系、无机非金属材料系、材料分析测试中心及近20个研究所、研究室。哈尔滨玻璃钢研究院、机械科学研究院哈尔滨焊接研究所、黑龙江省科学院石油化学研究院、大庆化工研究中心等一批科研机构在新材料领域具有较强的研究实力。此外,还有一批国家和省级企业技术中心为新材料产业健康、快速发展提供技术支持。

四是市场需求优势。黑龙江省装备、石化、能源、食品等四大支柱产业进一步发展壮大,航空航天、电子信息、生物、新能源技术与装备、环保装备等新兴产业发展迅速,冶金、建材、森工、轻纺等传统产业升级步伐加快。这些都为新材料产业发展提供了市场空间。

(本刊通讯员)