

摘要

随着资源过度开发和环境污染的加重,能源问题和环境问题成为当今世界关注的主要问题。各种新技术、新思路不断涌现,试图从多种途径来解决这些问题。

光催化利用光照使半导体光催化材料受到激发,从而在半导体的导带和价带位置分别形成光生电子和空穴,光生电子和空穴被输运到催化剂表面特定区域后,可以参与到水的光解反应或有机物的降解反应过程中。光催化能够直接使水裂解为氢气和氧气产生清洁能源,或使有机物发生氧化分解生成二氧化碳和水。因此与现有技术相比,光催化拥有不需要二次处理、可回收再利用、成本较低、绿色无污染等优点。光催化作为能同时解决能源问题和环境问题的绿色手段正日益受到人们的重视。

半导体光催化技术的核心是制备高效的光催化材料,而理想的光催化材料应具有光吸收范围广、光能利用率高、稳定性好、环境友好且成本低廉等特性。 TiO_2 是目前被研究和应用最多的半导体光催化材料,其光能的转化效率高且制备工艺成熟。但由于带隙较宽(锐钛矿为3.2 eV), TiO_2 只能被紫外光所激发,不能充分利用太阳能,在一定程度上制约了半导体光催化技术的实际工业应用,所以开发新型高效半导体光催化材料,提高光能转换效率和拓宽催化剂光相应范围成为目前光催化材料研究的热点之一。

本文选择钛酸钡的微波水热法制备与掺杂、铌酸盐与铌钛酸盐的燃烧法制备为主要内容,并以光降解有机染料亚甲基蓝(methylene blue)为表征方式,探索新型光催化材料及其制备。本文的主要内容如下:

第一章介绍了光催化的研究背景、原理与过程,光催化的改良与光催化的应用及钛酸盐和铌酸盐光催化材料的研究进展,并在此基础上提出了本文的思路和研究计划。

第二章介绍了本文使用的合成用原料、仪器、表征方法和使用的光催化测试装置。

第三章使用微波水热法得到了钛酸钡粉体。着重探讨了微波水热制备钛酸钡的晶型,认为在碱性溶液中微波水热中得到的粉体,为假四方相。纯钛酸钡在紫外-可见光与可见光两种辐照情况下降解速率都较低,原因是纯钛酸钡的能带宽

度较大,而且介电常数大不利于光吸收和电子空穴对的转移。采用将可溶于碱性环境的铌加入到微波水热制备钛酸钡的前驱体溶液中的方法来制备铌掺杂钛酸钡粉体。研究了不同掺杂浓度的钛酸钡粉体在紫外-可见光辐照下催化降解亚甲基蓝的效果,由表观反应常数随掺杂浓度变化的曲线可知催化能力最强的掺杂浓度在1%左右。

第四章使用柠檬酸盐燃烧法制备了铌酸盐(MNb_2O_6 , $M=Zn$, Mg , Ni , Co , Fe)光催化材料。其基本形貌为由直径在30~40nm之间的小颗粒聚集而成的片状结构,这种结构的出现是由于柠檬酸盐燃烧法的特性所决定的。使用拉曼光谱对其光吸收进行表征,通过降解亚甲基蓝实验对其光降解能力进行表征,发现在紫外-可见光波段催化能力最好的为 $NiNb_2O_6$,其次为 Mg 和 Zn 的铌酸盐,而光吸收较好的 Fe 和 Co 的铌酸盐光催化性能则不好,从漫反射谱得到其为间接带隙,复杂的能级结构影响了其光催化性能。

第五章通过柠檬酸盐燃烧法制备了一些二价金属和三价镧系金属的铌钛酸盐,研究了其光催化性能与光吸收的关系,初步探讨了其光催化产生差异的原因。金属的铌钛酸盐相较于其铌酸盐能带宽度并无变化,而光吸收却得到了显著地增强,通过金属-金属间电荷转移理论(MMCT)解释了此现象。

第六章对论文的研究工作进行了总结,并对今后的工作提出了一些想法与建议。

关键词: 光催化; 钛酸钡; 铌酸盐; 纳米晶; 微波水热

ABSTRACT

With the excessive exploitation of natural resources and grave pollution of environment, energy problem and environment problem have become the world's major problems. New ideas and techniques came up and researchers tried to solve these problems from many ways.

The mechanism of photocatalysis is that after excited by light irradiating the photo-generated electrons and holes can be formed in the semiconductor conduction and valence band, respectively. The formed electron-hole pairs, after being separated and transmitted to the surface area of the photocatalyst, will participate in the photodegradation process of water or organic compounds. The photocatalytic process can break water up to oxygen and hydrogen, or mineralize the hazardous organic chemicals to carbon dioxide, water and simple mineral acids. thus one of the major advantages of the photocatalytic process over existing technologies is that there is no further requirement for secondary disposal methods. Moreover, photocatalysts can be reused or recycled, which means the process can be operated in a low cost. Photocatalysis, as one of the novel green process to solve both of energy problem and environment problem, has gain more and more attentions these days.

The preparation of photocatalysts with high photocatalytic properties is most important in photocatalysis technology. An ideal photocatalyst should be stable inexpensive, non-toxic, and highly photoactive and good visible light absorptive. TiO_2 is known as the most extensively and most effective photocatalysts. However, because of the size of its band gap, TiO_2 is effective only under ultraviolet irradiation. Sunlight is comprised of less than 4% ultraviolet light, so it can not make full use of the solar energy, which confined its commercial application. Thus it is important to develop new photocatalysts to extend the absorbed wavelength range into the visible region, where less expensive light sources exist.

In this dissertation, we discussed the microwave hydrothermal synthesis of $BaTiO_3$ and its Nb doping, niobates and niobate-titanates synthesis by citrate sol-gel combustion method, and their photocatalytic properties by photodegradation of methylene blue. The following is the content of this paper and the results we've got.

In chapter 1 we briefly introduced the research background, the context of photocatalysis, the type and principle of photocatalytic reaction, appliance and

changing quality of photocatalysts and research review of titanates and niobates. On the base of these theories, we brought forward our research ideas and research plan.

In chapter 2 we introduced the raw material, instruments charaterzation methods and photocatalysis testing device used in this dissert.

In chapter 3 we synthesized BaTiO_3 powers through microwave assisted hydrothermal method. We studied the crystal type of the as-made BaTiO_3 power, proposed that the BaTiO_3 synthesized by microwave assisted hydrothermal method has the structure of pseudo-tetragonal phase. And because of its large energy gap and high dielectric constant, pure BaTiO_3 showed low photocatalytic property. After doping Nb element into BaTiO_3 nanocrystal, we saw a lifting of photocatalytic efficiency. An apparent reaction constant- doping constration curve was drawn and the best doping constration was about 0.1% mole ratio.

In chapter 4 we synthesized MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ni, Co, Fe}$) photocatalyst by citrate sol-gel combustion method. The basic shape of them were laminated structure agglomerated by smaller particles with 30~40nm in diameter. We studied the photoabsorption and photocatlytic efficiency of them and found that NiNb_2O_6 showed the best efficency with MgNb_2O_6 and ZnNb_2O_6 showed less efficiency. Fe and Co niobate showed good photoabsorption but low photocatlytic efficiency, we considered that complicated energy level structure affected their performance.

In chapter 5 we prepared some divalent metal and trivalent mental niobate-titanate through citrate sol-gel combustion method. We studied the relationship between their photoabsorbance and photocatalytic efficiency, and a preliminary explanation was given.

In the last chapter, a concise summary of the contents was given and some advices were proposed.

Key Word: Photocatalysis; Barium titanate; Niobates; Nano crystal; Microwave assisted hydrothermal

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名: 徐振华 日 期: 2009.5.31

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名: 徐振华 导师签名: 苏柏权 日 期: 2009.5.31

第一章 绪论

1.1 光催化研究概述

1972 年 Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上发表了用 TiO_2 作为光阳极进行紫外光光照分解 H_2O 为 H_2 和 O_2 的研究论文^[1], 证实了光催化在能源应用方面的潜在可能性; 1976 年 Garey 用 TiO_2 光催化材料脱除了多氯联苯中的氯^[2]; 1977 年 Steven 等人^[3]光催化氧化 CN^- 为 OCN^- , 又拉开了光催化技术在环保方面的应用研究序幕。此后, 伴随着世界范围内能源问题和环境恶化问题等的日益加重, 光催化研究引起人们越来越多的关注。对于将太阳光能这一自然界最为丰富的能源应用于能源转化与利用、环境净化、光化学合成、太阳能电池等众多课题, 物理、化学、材料、环境领域的研究工作者都参与了进来, 致力于目前最须解决的能源与环境这两大问题的研究。现今光催化领域发展迅猛, 每年都有数千篇研究论文发表, 其中研究较多的集中在太阳能制氢与太阳能降解有机污染物领域。

金红石型的 TiO_2 带隙宽为 3.0eV , 对应的光吸收为 $\lambda \leq 415\text{nm}$ 。这个波段的光属于短波长的紫外及近紫外光范围, 其能量在太阳光中所占比重较低。由图 1-1 太阳光谱能量分布图可以看出可见紫外波段的能量仅占太阳光总能量的 4%, 而占太阳光能量的 43% 的可见光区域没有得到应用。

光吸收范围窄、效率低等问题限制了其大规模商业应用, 如 Fujishima 的实验中 TiO_2 光催化反应的效率低于 1%, 这使人们研究的重点开始转向提高光催化反应效率以及增强光催化材料的可见光波段吸收上来。可光解水的多种新型的光催化材料被陆续发现, 如 SrTiO_3 ^[4-7], $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^[8-10], $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ^[11], BaTi_4O_9 ^[12], ZrO_2 ^[13-15], Ta_2O_5 ^[16-18] 和 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[19] 等。2001 年邹志刚等^[20]通过能带设计发现的光催化材料($\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$), 首次实现了可见光裂解水制氢, 为直接利用太阳能分解水制氢带来了新的希望。他们又陆续研究了 $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ ^[21-23], Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$)^[24] 和 Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ and In^{3+})^[25] 等新型复合氧化物光催化材料。围绕着 In 元素, 他们又开发出了 InNbO_4 , InTaO_4 和 InVO_4 光催化材料^[26-29]。Kudo A. 等^[30-32]深入研究了一些钽酸盐系列的光催化材料光解水的能力, 也获得了较好的可见光光催化效果。

伴随油价的日益攀高光催化产业出现了蓬勃发展的势头,光催化降解室内及车内有毒有害气体的装置也已经走出实验室,迈向了商业化的道路。但这些装置都是以 TiO_2 为工作介质,为使其功能得以实现需要附加紫外灯装置,不仅结构复杂而且耗费能源。光催化产业要突破光响应范围和效率的瓶颈,亟需探索新型可见光光催化机制和材料,发展绿色高效的催化媒介。

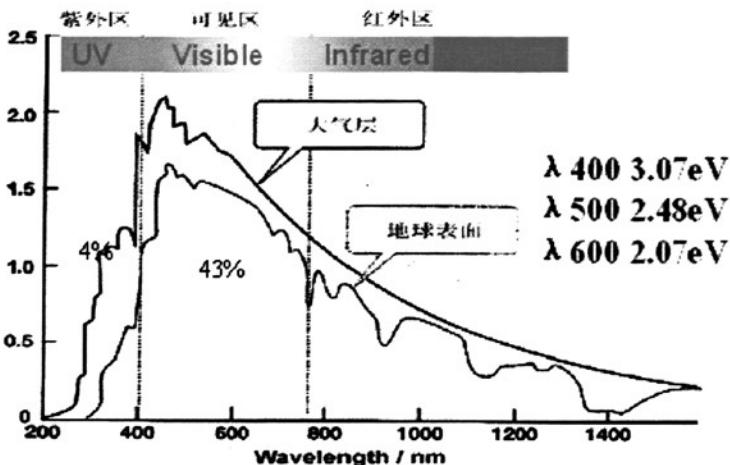


图 1-1 太阳光谱能量分布图

Fig. 1-1 Energy distribution of solar radiation.

1.2 光催化基本原理与过程

光催化的核心原理在于光催化材料的光生电子跃迁。通常光催化材料都是半导体,其能带不连续,分裂为不导电的满电子的价带和导电的空电子的导带。价带和导带之间是电子波函数分裂的能量差即禁带,禁带宽度用 Eg 来表示,如常用作光催化材料的锐钛矿 TiO_2 的带宽为 3.2eV。当半导体受到光子能量高于其吸收阈值的光线照射时,其价带的部分电子就会从价带跃迁到导带,从而可以在导带和价带分别形成光生电子和空穴。半导体的光吸收阈值与带隙宽度之间的关系如下式^[33]所示:

$$\lambda = hc/Eg \approx \frac{1240}{Eg(eV)}$$

光激发而形成的光生电子空穴对的过程非常迅速,但光生电子空穴对的寿命也非常短暂,通常为纳秒(ns)量级。光生电子空穴对生成之后,经由导带传输或与吸附于半导体表面的物质之间发生电荷转移,此过程会经历多个变化途径,主要是复合和输运捕获两个竞争的过程^[34]。图 1-2 为半导体光催化材料颗粒表面上的光生电子空穴对产生与输运过程示意图。如图所示,一束能量不小于 $h\nu$ 的光束照到光催化材料表面,在表面及表面以下附近位置将可能激发价带上的一个电子跃迁到导带,同时在价带处留下一个空穴,由此产生了光生电子空穴对。大量电子空穴对产生后便在原位中和发生湮灭,即发生 A 过程,或在传输的过程中发生湮灭,即经历 B 过程,只有少数电子和空穴能分别经过 C 与 D 过程所示的传输路线达到与外部介质发生反应的颗粒表面,参与光催化反应。

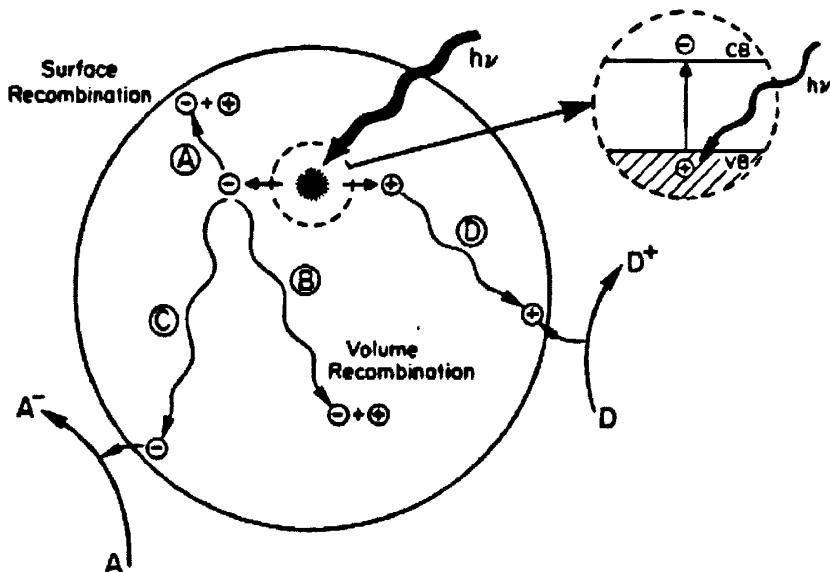
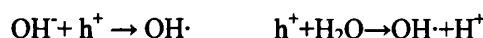


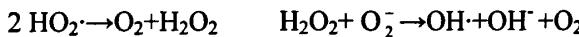
图 1-2 光催化过程: 光生电子空穴对的产生与转移^[34]

Fig. 1-2 Mechanisms of photocatalysis:
separation and transmission of photoinduced electron hole pair.

电子空穴对分离并传输到催化剂表面后,催化剂颗粒表面吸附的 OH^- 基团、水分子及有机物本身都可以充当空穴俘获剂^[35],反应如下:



脉冲辐射实验证明，在 TiO_2 表面上 OH^\cdot 的生成速率为 $6 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，不受 O_2 浓度的影响。氘同位素实验和 ESR 研究结果证明， OH^\cdot 是一种活性非常强的物质。它无论在吸附相还是在溶液相都能引起物质的化学氧化反应，是光催化氧化中的主要氧化剂，可以氧化包括生物难以转化的各种有机物，对作用物几乎无选择，对光催化氧化起决定作用。光生电子的俘获剂主要是吸附于半导体表面上的氧，它既可抑制电子与空穴的复合，又可作为氧化剂氧化已经羟基化的反应产物。 O^{2-} 离子经过质子化作用后能成为表面 OH^\cdot 的另一个来源：



半导体催化剂表面氧的吸附量影响光催化反应速率，如无氧条件下， TiO_2 光催化降解将受到抑制。半导体光催化材料的光生空穴以其强劲的氧化能力可以分解破坏许多有机物。如 TiO_2 光激发产生空穴的氧化电位以标准氢电位计约为 3.0 eV，与氯气的 1.36 eV 和臭氧的 2.07 eV 相比较，光生空穴的氧化性强得多。因此能够绝对抗拒光催化强氧化性破坏的有机物极少。

根据前文所述的光催化反应机理，对半导体的光催化能力影响较大的因素为能级位置和能带，以及对光生电子空穴对的分离输运能力。合适的光催化半导体不仅其能带要小，以便更多的吸收太阳光的能量；同时其价带和导带的绝对能级位置也要恰当，以适合 H_2/H^+ 和 $\text{OH}^\cdot/\text{O}_2$ 的氧化还原电位。通过水的电解实验可知 H_2/H^+ 和 $\text{OH}^\cdot/\text{O}_2$ 的氧化还原电位差值为 1.23 eV，因此适合做光催化材料的半导体材料能带应该在 1.23 eV 以上、能带宽度尽量小同时绝对能级位置适宜。

Yong Xu 等人^[36]对已有研究进行归纳，并通过理论推导得到了 pH、温度和压力条件对绝对能级的影响关系，最终得到的常见氧化物在 pH=0 情况下的能级位置如表 1-1 所示。对光降解来说，有机物分解和氧气还原的绝对能级位置与光解水的能级位置差别并不大，因此，表 1-1 对我们选择材料，有重要的指导意义。

半导体的光催化特性已被许多研究证实^[37]，包括光催化在环境保护、卫生保健、贵金属回收及物质光化学合成等方面的应用，已取得丰硕成果。半导体光催化氧化技术、一步制氢等独特性能使其成为一种具有广阔应用前景的新技术。

表 1-1 常见氧化物半导体的绝对能级位置与能带宽度^[36]

Table 1-1 Absolute electronegativity (χ), band gap (E_g), energy levels of conduction band edge (E_{CB}) and flatband potentials at pH_{ZPC} (U_f^0) with respect to Absolute Vacuum Scale (AVS), and measured or estimated pH_{ZPC} for semiconducting metal oxide minerals

Mineral	χ eV	E_g eV	E_{CB} eV	U_f^0 eV	pH _{ZPC}	Ref for E_g, U_f^0	Ref for pH _{ZPC}
Ag ₂ O	5.29	1.20	-4.69		11.20	a	a
Al ₂ O ₃	5.44	3.60	-3.64		6.23	b	
BaTiO ₃	5.12	3.30	-4.58	-4.21	9.00	c	a
Bi ₂ O ₃	6.23	2.80	-4.83	-4.82	6.20	d	
CdO	5.71	2.20	-4.61	-4.62	11.60	c	e
CdFe ₂ O ₄	5.83	2.30	-4.68	-4.89	7.22	c	
Ce ₂ O ₃	5.20	2.40	-4.00		8.85	i	
CoO	5.69	2.60	-4.39		7.59	b	
CoTiO ₃	5.76	2.25	-4.84		7.41	k	
Cr ₂ O ₃	5.68	3.50	-3.93		8.10	b	e
CuO	5.81	1.70	-4.96	-4.89	9.50	c	e
Cu ₂ O	5.32	2.20	-4.22		6.53	e	
CuTiO ₃	5.61	2.99	-4.32		7.29	k	
Fe ₂ O ₃	5.53	2.40	-4.33		8.00	b	
Fe ₂ O ₃	5.88	2.20	-4.78	-4.69	8.60	c	e
Fe ₂ O ₄	5.78	0.10	-5.73		6.50	f	a
FeOOH	6.38	2.60	-5.08		9.70	g	i
FeTiO ₃	5.69	2.80	-4.29	-4.56	6.30	a	a
Ga ₂ O ₃	5.35	4.80	-2.95		8.47	b	
HgO	6.08	1.90	-5.13		7.30	b	a
Hg ₂ Nb ₂ O ₇	6.21	1.80	-5.31	-5.05	6.25	h	
Hg ₂ Ta ₂ O ₇	6.24	1.80	-5.34		6.17	h	
In ₂ O ₃	5.28	2.80	-3.88		8.64	b	
KNbO ₃	5.29	3.30	-3.64		8.62	b	
KTaO ₃	5.32	3.50	-3.57	-3.70	8.55	h	
La ₂ O ₃	5.28	5.50	-2.53		10.40	i	m
LaTi ₂ O ₇	5.90	4.00	-3.90		7.06	b	
LiNbO ₃	5.52	3.50	-3.77		8.02	b	
LiTaO ₃	5.55	4.00	-3.55		7.94	b	
MgTiO ₃	5.60	3.70	-3.75		7.81	b	
MnO	5.29	3.60	-3.49		8.61	b	
MnO ₂	5.95	0.25	-5.83		4.60	j	i
MnTiO ₃	5.59	3.10	-4.04		7.83	b	
Nb ₂ O ₅	6.29	3.40	-4.59	-4.16	6.06	h	
Nd ₂ O ₃	5.21	4.70	-2.87		8.81	i	
NiO	5.75	3.50	-4.00		10.30	b	e
NiTiO ₃	5.79	2.18	-4.70		7.34	d	
PbO	5.42	2.80	-4.02	-4.46	8.29	d	
PbFe ₂ O ₄	5.85	2.30	-4.70	-5.20	7.17	c	
PdO	5.79	1.00	-5.29		7.34	b	
Pr ₂ O ₃	5.19	3.90	-3.24		8.87	i	
Sb ₂ O ₃	6.32	3.00	-4.82		5.98	b	
Sm ₂ O ₃	5.28	4.40	-3.07		8.69	i	
SnO	5.69	4.20	-3.59		7.59	b	
SnO ₂	6.25	3.50	-4.50	-4.55	4.30	d	a
SrTiO ₃	4.94	3.40	-3.24	-3.61	8.60	c	a
Ta ₂ O ₅	6.33	4.00	-4.33	-3.89	2.90	a	
Tb ₂ O ₃	5.33	3.80	-3.44		8.50	i	
TiO ₂	5.81	3.20	-4.21	-4.16	5.80	k	a
Tl ₂ O ₃	5.35	1.60	-4.55		6.47	b	
V ₂ O ₅	6.10	2.80	-4.70	-4.84	6.54	c	
WO ₃	6.59	2.70	-5.24	-5.29	0.43	a	
Yb ₂ O ₃	5.47	4.90	-3.02		8.15	i	
YFeO ₃	5.60	2.60	-4.30	-4.60	7.81	a	
ZnO	5.79	3.20	-4.19	-3.91	8.90	d	a
ZnTiO ₃	5.80	3.06	-4.27		7.31	k	
ZrO ₂	5.91	5.00	-3.41	-3.08	6.70	a	a

Notes: a = Butler and Giney 1978; b = Quarto et al. 1997; c = Nozik 1978; d = Halouani and Deschavers 1982; e = Rodriguez et al. 1998; f = Zhang and Satpathy 1991; g = Brezonik 1993; h = Kung et al. 1977; i = Sheikholeslami et al. 1996; j = Shuey 1975; k = Oosawa et al. 1969; l = Sverjensky 1994; m = Yoon et al. 1979.

1.3 光催化反应改良

现今工业光催化产品大多以 TiO_2 作为催化剂, 但是 TiO_2 的吸收在紫外波段且光能转换效率低, 限制了其应用。因此, 需要对其进行改良并探索新型可见光响应的光催化材料, 来达到拓宽响应、提高效率的目的。前面提到, 影响光催化材料光催化效率的因素主要有光生电子空穴对的生成能力和分离转移能力, 究其根本, 是受到催化剂的能级位置和能带大小, 电子传输能力和材料的表面状态等方面的影响, 因此原有光催化材料的改性和探索新型光催化材料都应从这几个方面出发。Frank^[38]对已知的 130 多种已发现可用于光解水制氢的无机化合物半导体进行总结, 并重点研究了其结构与活性之间的关系。图 1-3 为 Frank 等人总结的常见的光催化电子空穴产生的机理, 分为一步过程系统(One Step System, 图 1-3A 所示) 和两步过程系统(Two Step System, 图 1-3B 与 1-3C)。

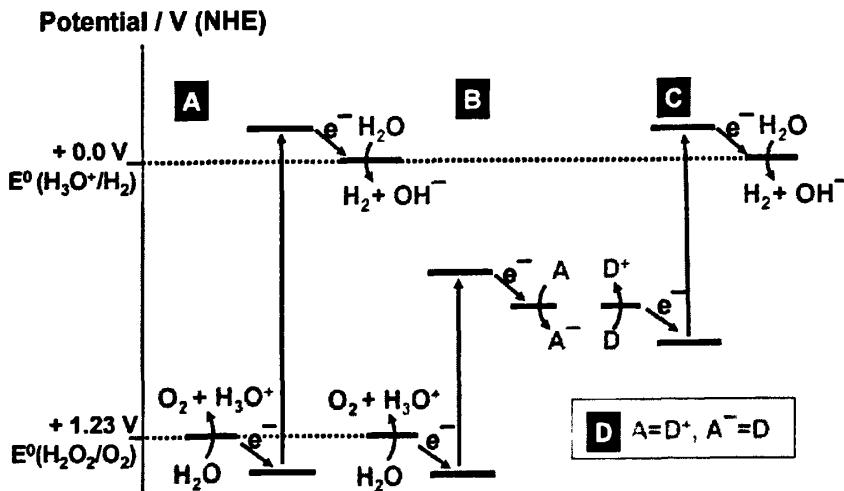


图 1-3 pH=0 时光解水催化剂能级位置^[38]

Fig. 1-3 Potential energy diagrams for photochemical water splitting at pH=0.

(A) single semiconductor system; (B) with an electron acceptor;

(C) with an electron donor; (D) dual semiconductor (z scheme) employing a redox shuttle.

对于一步过程系统, 电子直接从价带一步跃迁到导带, 吸收一个光子的能量, 所以要提高其光催化能力, 从催化剂本身来说应当是能带尽可能的小, 但要大于

光解水所需的 1.23eV 的电压, 以便尽可能多的吸收太阳光; 同时其禁带和导带的绝对能级位置要在水的电解电位的两侧, 这样才能将电子和空穴转移给水分子。但是当前大多数应用到光催化领域的光催化半导体都为宽禁带半导体, 如锐钛矿结构的 TiO_2 禁带宽度为 3.2eV 。较宽的禁带不仅不利于光吸收, 还不利于电子的转移。对于这种系统的改良, 常见的方法为掺杂过渡金属、碱土金属或一些非金属离子, 形成杂质能级, 来改变其能带宽度, 提高其在可见光波段的吸收, 提高光催化效果。

对于两步过程系统, 电子并不是一次跃迁到适合光催化的能级位置, 光催化材料并非单相, 而是一种物质的两相或两种能带如图 1-3 中匹配的光催化材料的复合体。如图 1-3, 电子吸收一个光子, 从 B 物质的价带跃迁到其导带, 然后 B 导带上的电子由于电位差转移到 C 物质的价带上, 再吸收一个光子跃迁到 C 导带上, 转移给水分子, 完成跃迁过程。对于这种系统来说, 两相绝对能级的匹配性和两相间电子的转移效率是影响光催化能力的主要因素。探索这样的复合物半导体光催化材料, 即要选择合适的两相, 又需提高两相的复合水平, 来达到提高电子空穴转移能力的效果。为了提高两相间电子转移的速度, 人们引入了氧化还原电子对 D(Shutter redox mediator), 这在之后的内容中将作详细叙述。

具体来说, 光催化材料的催化性能改良手段主要有掺杂、复合、负载贵金属和引入氧化还原电子对等几种方式。

1.3.1 掺杂: 引入杂质能级

掺杂一直是改变材料微结构及改善性能的重要手段。在光催化领域中, 为减小化合物半导体能带宽度, 提高电子空穴对的分离转移效率, 需要引入其他离子来进行掺杂改性。按照引入离子的不同, 掺杂可分为金属离子掺杂和非金属离子掺杂两种机制。

a) 金属离子掺杂

金属离子掺杂是指在半导体晶格中掺入金属离子, 通过引入缺陷位置或改变结晶度, 来影响电子-空穴对的复合。1990 年 Ilepergma 等^[39]最先发现在半导体中掺杂不同价态的金属离子后, 半导体的催化性质被改变。金属离子掺杂有可能出现两种截然不同的效果, 一方面引入杂质能级, 可以增加光吸收和光催化效果,

另一方面掺杂引起的缺陷会成为电子空穴的复合中心，从而减弱光催化效果。而最终的效应取决于它是作为界面电荷迁移的介质，还是成为电子-空穴对的复合中心。掺杂多采用固相烧结的方法进行，工艺简单，至今学者们对于掺杂特别是二氧化钛的掺杂进行了广泛的研究。Choi^[37]研究了 21 种金属离子对量子尺寸的 TiO_2 粒子的掺杂效果，研究结果表明，0.1%~0.5% 的 Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} 和 Rh^{3+} 的掺杂能促进光催化反应，而 Co^{3+} 及 Al^{3+} 的掺杂有碍反应的进行；同时还表明，具有闭壳层电子构型的金属如 Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 和 Ta^{5+} 等的掺杂影响很小。Zou ZG^[40]等人在 $InTaO_4$ 晶格中掺入 Ni ，离子半径较小的 Ni^{2+} 取代晶格中离子半径较大的 In^{3+} ，致使 $InTaO_4$ 晶胞体积减小。随着 $In-In$ 键的缩短，使得化合物的电子结构发生变化，吸收波段向可见光区移动。

掺杂首先不能改变化合物的晶体结构，传统优良的催化剂如 TiO_2 , ZnO 等都是简单氧化物，结构非常简单，对杂质离子的容忍度非常小，掺杂太多就会引起晶体结构的破坏，从而使催化剂丧失催化性能，而掺杂太少又往往难以起到调节和改变其能带结构的作用。所以结构较为复杂，空隙较多和较大的复杂化合物。通常来说，钙钛矿结构的钛酸盐及钨青铜结构的钛酸盐这类 ABO_3 形式的化合物对杂质离子容忍能力比较大，掺杂对光催化的效果也较好。

b) 非金属离子掺杂

金属离子掺杂是迄今研究最多的掺杂方式，但是金属离子掺杂不可避免的要改变晶格结构，影响晶体的结构完整性，所产生的缺陷会成为电子空穴的陷阱，影响电子空穴的分离效果。为了提高传统半导体光催化材料的活性，更重要使其带隙宽度变窄以吸收可见光，人们进行了多种尝试。有些研究者制备还原态的 TiO_x 光催化材料^[41]，但是这些催化剂在热稳定以及能带位置等方面都有一定的缺陷^[42]，使催化剂的使用受到限制。而阴离子掺杂的出现则解决了稳定性的问题，同时阴离子掺杂可以有效的提高催化剂的价带的绝对能带位置，相对与掺杂在导带以下的金属离子掺杂来说，非金属离子掺杂更能降低化合物半导体光催化材料的能带宽度，提高可见光吸收效率和可见光光催化效率。R. Asahi 等人^[43,44]报道了用物理溅射方法在 TiO_2 中掺杂 N 元素的研究，制备生成 $TiO_{2-x}N_x$ ，吸收波长到达 500nm，并且在可见光下降解亚甲基蓝、乙醛以及亲水性三方面均表现

出了优越的性能。Kasahara 等人^[45,46]研究了钙钛矿型氮氧化物 LaTiO_2N 的光化学活性,发现它的带隙宽度为 2.1eV,能够响应 600nm 以下的可见光。Colon 等人^[47]用 S 掺杂 TiO_2 ,在 TiO_2 晶格中, S 原子取代 O 原子形成 Ti-S 键可以使得 TiO_2 的吸收波段红移,响应可见光。Jinshu Wang 等人^[48]使用机械化学法将 SrTiO_3 与 SrF_2 或 LiF_2 等球磨混合掺入氟元素,得到的掺氟钛酸锶吸收边达到了 405~411nm,即能带调节到了 3.02~3.06eV。纯的钛酸锶的能带为 3.18eV,吸收边在 390nm 左右。Li 和 F 的共掺杂虽然会形成杂质能级,但也会成为电子和空穴的复合中心。研究发现,氟掺杂提高了降解 NO 的能力,但 Li 的共掺入降低了其催化活性。因此 $\text{SrTiO}_3\text{-LiF}_2$ 球磨制备的 Li, F 共掺 SrTiO_3 的催化活性低于 $\text{SrTiO}_3\text{-SrF}_2$ 球磨得到的 F 掺杂 SrTiO_3 。但无论在可见光还是在紫外-可见光的照射下两种掺杂的光催化效果都优于对应比例的钛酸锶和 P25 混合物的光催化效果。

1.3.2 光催化材料复合: 构造电子跃迁新途径

半导体光催化材料的复合是增加光催化材料催化活性的一种常用方法。半导体光催化材料的复合可以促使载流子发生分离,扩展催化剂体系的光响应范围,从而提高光催化材料的光量子产率。同一种催化剂的不同相或两种不同的光催化材料通过界面相互连接,电子和空穴在界面间进行转移,能够产生与单相光催化系统类似的机理。P25 就是应用这种机理^[49],商业 Degussa P25 由 80 %的锐钛矿和 20 %金红石晶体构成,其中金红石相能带为 3.0eV 而锐钛矿为 3.2eV,这样的组合使得其比许多 TiO_2 的单相催化能力都要高。

Gopid 等人^[50]利用胶状 TiO_2 和 CdS 的相互混合,制备了 CdS-TiO_2 复合体系,透射电镜图像表明 CdS 颗粒与 TiO_2 颗粒之间通过表面粘连在一起。 CdS 的带宽 2.5eV 要小于 TiO_2 的 3.2eV,当光线可以使 CdS 价带中电子发生跃迁,但不足以激发 TiO_2 的电子时,由于 CdS 的价带绝对能级位置比 TiO_2 的更负,光生电子就会从 CdS 转移到 TiO_2 而空穴却留在 CdS 中^[34]。电子在 CdS 和 TiO_2 之间的转移可以促使光生电子和空穴发生分离,提高催化剂的催化活性。Pal 等人^[51,52]利用溶胶凝胶法,以金属醇盐为原料制备了 Fe 含量为 1~10wt%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{/TiO}_2$ 的二元

复合氧化物。作者发现复合半导体在可见光区域出现了吸收光谱,发现其催化活性与样品的烧结温度以及 Fe 含量有很大的关系。

Takeo Arai 等人^[53]利用高温烧结法制备了 CuBi₂O₄ 纳米粉体,并用研磨的手段将 CuBi₂O₄ 粉体与 WO₃ 纳米粉体复合,研究其光降解乙醛的能力。结果证明,复合粉体克服了单纯 WO₃ 粉体光催化活性虽高但不可持续使用的缺点,氧化钨在持续的催化实验中并未被还原为 WO_x (x<3),而是稳定存在。复合物显示了长时间的光催化活性。Takeo Arai 认为,正是因为 CuBi₂O₄ 的存在,使得跃迁到氧化钨导带上的电子及时的被转移走,避免了氧化钨的还原。

Xingping Lin 等人^[54]使用球磨烧结的方法制备了 Bi₂O₃-BaTiO₃ 异质结光催化材料,其光催化性能要比两种纯物质的光催化性能要好,这种催化性能的提高可以归结为异质结电场驱使的电子空穴分离能力的提高。文中提出了设计异质结结构的复合光催化材料的思路,即将具有较强电子传输能力且能带位置相匹配的电子受主半导体和空穴受主半导体紧密的结合起来,形成高效的异质结结构。

Mingce Long 等人^[55]使用浸渍法制备了 Co₃O₄/BiVO₄ 异质结半导体催化剂,研究了其光降解苯酚的能力。苯酚是一种极难降解的常见污染物,而且在水相中也难以吸附在催化剂上,实验证明,异质结结构比两种物质的混合物的降解能力要高上许多倍,在可见光下三个小时内就可以将苯酚降解掉,而 TiO₂ 在可见光下对苯酚没有降解能力。作者通过计算和 PL 谱对其反应机理进行了研究,认为 Co₃O₄ 和 BiVO₄ 的能级位置相匹配且能带大小又适合可见光吸收,复合以后两相的接触更加紧密,电子空穴的转移得到加强,所以比纯的单相物质有更高的光催化能力。

1.3.3 负载贵金属: 提高电子转移能力

1980 年, Sato 等人^[56]在 TiO₂ 上负载 Pt 来光解水时,发现在半导体中添加贵金属后,光催化过程会随之变化。当半导体表面和金属接触时,电子从费米级较高的 n-半导体转移到费米能级较低的金属,直到它们的费米能级相同,从而形成肖特基势垒^[35] (schottky barrier)。正因为肖特基势垒成为俘获光生电子的有效陷阱,光生载流子被有效分离,从而抑制了电子和空穴的复合,提高了光催化活性。Fu X. 等人^[57]研究表明,表面沉积铂后, TiO₂ 的光催化活性大大提高,对苯的转

化率和矿化率均有极大的提高,使气相光催化过程的量子效率和总能量的利用率得到显著地改善;此外, Rufus B. I. 等^[58]发现当 Pd 光沉积于 CdS 时,减小了 CdS 的光腐蚀,并使 CdS 的吸收波长范围扩展到 517nm。最常用来沉积的贵金属是第VIII族的 Pt^[57,59],此外 Pd, Ag, Au 和 Ru 等也是常见的负载金属^[60-63]。这些贵金属的沉积普遍提高了半导体的光催化活性,包括水的分解、有机物的氧化以及重金属的还原等。

1.3.4 加入氧化还原电子对: 提高复合物光催化材料间电子转移能力

对于复合物半导体材料,是电子在两相间的传输对其光催化能力。在水相中,当两种复合物不能紧密复合时,电子在两相之间的传输较为困难。为提高电子在复合材料中的传输能力和速度,研究者引入了氧化还原电子对,如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ^[64] 和 I^-/IO_3^- ^[65]。研究表明引入氧化还原电子对后,可以显著增加电子的转移能力和速度,达到良好的催化效果。

1.4 光催化的应用

光催化在环境保护、卫生保健、和贵金属回收以及物质光化学合成等方面都有广阔应用前景。其应用集中在光催化裂解水制氢和光催化降解有机污染物两个方面。

1.4.1 水的光催化裂解

从 1972 年,日本东京大学的 Fujishima^[1]发现 n-TiO₂ 电极上光催化裂解水产生氢气开始,人们在应用半导体催化剂光裂解水领域进行了大量的研究。水完全光裂解生成氧和氢对于解决目前的能源和环境问题具有积极意义:分解产物 H₂ 是当前人们寻求的无污染的绿色染料,对于解决地球温室效应等问题有重大前景;可以吸收 CO₂ 并进行还原固定,可以有效减少温室气体;资源充足,可以从根本上解决能源问题。为了使水发生光裂解,半导体的禁带宽度要比水的电解电压(理论值 1.23eV)大,其导带要比由水生成氢的电位更负和价带要比产生氧的电位更正。能满足这样条件的半导体光催化材料并不多,近 30 年来,从最初发现的 TiO₂, SrTiO₃^[7] 到 K₄Nb₆O₁₇^[8], KNb₃O₈^[8], InNbO₄^[26] 等,光催化材料的研究

发展迅速,一批新型的可见光相应的纳米光催化材料陆续被报道。但是,光裂解水的效率低,光催化材料的制备成本高等问题限制了光解水的工业应用,大多数的光裂解水催化剂还都处于试验阶段,而且掌握光解水的试验装置的实验室不多,而且集中在日本和一些西方国家,我国光解水的研究发展较慢。但是随着人们对于光催化行业的日益重视与国家投入的加大,新的可用于工业化生产的高效率光催化材料会迅速被研究出来并走向商业化的道路。

1.4.2 环境污染治理中的光催化应用

随着 21 世纪工业化的迅速推进,环境污染的问题变得尤其严重。工业废水废气中排放的有机气体和液体及染料分子会造成严重的环境污染。例如,偶氮类染料是有机合成染料中一类普通染料。在厌氧环境中偶氮类染料会被自然还原成潜在的致癌物质^[66]。常用的生物化学法对于水溶性染料的降解往往效率较低,所以利用半导体光催化降解染料废水引起人们的极大兴趣。多种污染物被证明可以被光催化降解^[67-69]。利用半导体光催化降解偶氮类染料废水也有了很大的进展。Hu 等^[70]利用 TiO_2/SiO_2 为光催化材料,对五种偶氮类染料进行了光催化的研究。实验结果表明,染料的光催化降解和染料在催化剂表面的吸附形式有关,阳离子剂染料的分解程度较高和它们在光催化材料表面吸附性较强有关。

甲基橙是一种常见的偶氮类染料,利用光催化材料对甲基橙的光催化分解研究也比较常见,甲基橙也常被用来表征光催化材料活性。Qaradawi 等人^[71]以 TiO_2 为光催化材料在太阳光的照射下对甲基橙进行光降解试验,并研究了催化剂浓度、pH、甲基橙浓度等外界条件对 TiO_2 活性的影响。Wang 等^[72]利用对甲基橙的光催化降解来表征纳米微粒 ZnO/SnO_2 的催化活性。

Houas 等人^[73]利用 TiO_2 为催化剂,对染料亚甲基蓝进行了光催化降解试验。研究结果表明光催化反应可以使亚甲基蓝溶液发生完全退色,反应最后溶液中的亚甲基蓝可以被完全分解为 CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- 和 SO_3^{2-} 等无机离子。通过检测分析光催化反应过程中形成的中间产物,作者发现亚甲基蓝的光催化降解首先是染料分子中苯环的断开,产生的中间产物与其它复杂分子光降解中间产物类似。

目前对于各类生产和生活废水通常采用生化法和化学方法进行处理,光催化氧化法作为一种新的水处理技术虽然还存在着一些不成熟之处,但由于它的突出

优点和巨大潜力,可以预见它有极大的研究价值和广阔的应用前景一旦这种技术能真正投入实际生产应用,将会对净化保护环境、维持生态平衡、解决能源危机这些问题产生重大的意义。

1.5 钛酸盐、铌酸盐及其光催化研究进展

TiO_2 是最早被研究和应用于光催化,也是迄今为止被最深入研究的光催化材料。围绕者 TiO_2 , 一系列的掺杂、复合等研究成果被报道。由 TiO_2 衍生的钛酸盐也引起了研究者们的注意。

现今被广泛研究的钛酸盐大都属于钙钛矿结构。这个结构类型的名称来自一种天然矿物—钙钛矿 (CaTiO_3), 它属于赝立方结构, 室温下属于正交晶系。因为其结构非常接近立方晶系, 所以早期的矿物学家把其归类于立方晶系。现在我们把具有立方结构的钙钛矿醒化合物成为理想的钙钛矿型结构, 而把稍有畸变的和立方钙钛矿结构统称为钙钛矿结构。

Tongguang Xu 等人^[74]使用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 Ta_2O_5 水热法制备了六方相的 BaTa_2O_6 晶体, 与通常制备 BaTiO_3 的过程一样, 水热制备也遵循溶解-再结晶的机制。水热温度和时间影响了产物的缺陷情况, 而缺陷情况又进而影响到了光催化的效率。结果证明 270°C 下 72h 水热处理的 BaTa_2O_6 纳米棒, 缺陷最少, 光催化效率越高。高的结晶度可以有效提高材料的光催化性能。

Dong Won Hwang 等^[75]用溶胶凝胶法制备了 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 掺杂的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 。漫反射光谱显示所制备的 $\text{Cr-La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Fe-La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的能带分别为 2.2eV 和 2.6eV。掺杂的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 在纯水中无光解水制氢的能力, 只有水中加入 CH_3OH 后才在紫外-可见光照射下具有制氢能力。随着掺杂浓度的增加能带变小, 光催化活性却减弱, 这是因为杂质能级成为电子空穴复合中心, 抵消了能带变小带来的正效果。

Kayzad J. Vajifdar 等^[76]研究了 TiO_2 复合 BaTiO_3 光降解有机气体的效果。作者将 BaTiO_3 复合的 TiO_2 附着在光纤上组成降解系统, 然后将其与在线气相分析系统连接起来研究有害的气体的降解情况。研究发现 BaTiO_3 的加入对光降解并没有帮助, 但 BaTiO_3 单晶一方面可以作为一个光折射核心, 增加周围 TiO_2 的接触光的面积; 另一方面, 可以通过其非线性光学的效应将一部分可见光转化为近紫外光来增加光强度。通过这两方面的作用可以有效提高 TiO_2 的光催化效果。

Junhua Luo^[77]使用水热法合成了 SrTiO_3 包覆 Fe_2O_3 (BiFeO_3) 核壳结构。漫反射显示复合物在 380~600nm 的光吸收相对 SrTiO_3 有了较大提高。使用 BiFeO_3 和 Fe_2O_3 作为光吸收剂和电子空穴转移材料, 使得原来在可见光波段并没有光催化的 SrTiO_3 出现了光解水制氢能力。作者认为, SrTiO_3 的强极化域使得大量光生电子和空穴从核壳结构中被牵引到到钛酸锶的表面, 增加了总的光解水的能力。

Hiroshi Irie 等^[78]研究了 Ag^+ 和 Pb^{2+} 离子的掺杂对于 SrTiO_3 结构和光降解能力的影响, 并通过物理计算能态密度数据解释了掺杂对于能带的影响。作者使用球磨烧结的方式在 1100℃下制备了 Pb^{2+} 和 Ag^+ 掺杂的钛酸锶纳米材料。掺杂的钛酸锶的量子效率在紫外光照下比纯钛酸锶低一些, 但可见光照射下掺杂却极大的增加了钛酸锶的光量子效率。作者对于其能带结构进行了分析, 认为 Pb^{2+} 离子会 $6s$ 轨道与 $\text{O}2\text{p}$ 轨道复合导致其价带升高, 而 Ag^+ 则是通过其 4d 轨道在 $\text{O}2\text{p}$ 轨道上形成了新的能级, 从而使得能带降低, 在可见光下也具有光降解二丙醇的能力。

Defa Wang 等人^[79]使用固相烧结法制备了掺杂 Cr^{3+} 的 SrTiO_3 , 并研究了其光解水制氢的能力。作者对于 Cr^{3+} 离子的掺入位置进行了研究, 提出了与 Meijie 等人^[80]不同的观点。前者认为 Cr 掺入取代 Ti^{4+} 的位置, 也呈 4+价态。而作者认为 Cr 掺入到了 SrTiO_3 的不同位置, 取代 Sr^{2+} 的为 Cr^{3+} , 而在 Ti^{4+} 的位置出现了 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 两种价态, 使得电子守恒得到维持。掺杂提高了 SrTiO_3 在 380~620nm 波长的光吸收, 负载了贵金属 Pt 之后其在可见光波段也出现了光解水制氢的能力。

Teruhisa Ohno 等^[81]通过煅烧硫脲和钛酸锶混合物的方法制备了 S, C 共掺的钛酸锶。掺杂了 S 和 C 离子的 SrTiO_3 的漫反射谱吸收边的位置从 400nm 移到 700nm。作者用降解二丙醇气体的装置研究了所制备粉末的光催化活性, 发现在 350nm 以上波长光的照射下, 掺杂的钛酸锶获得了两倍于纯的钛酸锶的催化活性。作者认为这种光催化能力的提高是由于 S 和 C 离子的掺杂所引起的吸收边的红移造成的。

1.6 本文主要工作思路和内容

本文主要内容为钛酸钡的微波水热法制备与掺杂、铌酸盐与铌钛酸盐的燃烧法制备，并以光降解有机染料为表征方式，探讨掺杂钛酸钡、铌酸盐和铌钛酸盐的光催化性能。

钛酸钡的能带为 3.3eV，其光吸收范围在深紫外波段，所以在可见光下没有催化能力，通过掺杂可以在其带隙中形成杂质能级，改变其光吸收的能力和载流子迁移能力，从而提高其可见光光催化能力。

此外，作为一种铁电材料，其铁磁性有可能会影响到光生电子空穴对的分离。Jennifer L 等^[82]利用原子力显微镜 (AFM) 对紫外等照射下 Ag^+ 和 Pb^{2+} 在 BaTiO_3 晶体表面的沉积行为进行了研究。实验发现，在光照下 Ag^+ 和 Pb^{2+} 出现在了不同的沉积位置，作者认为这种现象的出现与 BaTiO_3 表面极化矢量的指向有关。光生电子空穴对在迁移过程中可能受到表面铁畴的作用而互相偏离，达到更好的电子空穴分离效果。如果此种假设成立，钛酸钡会产生较强的光生电子空穴对分离的效果。

铌酸盐与钛酸盐一样，为宽禁带材料，介电常数较大。长久以来，铌酸盐一直被广泛用作介电和荧光材料，如大尺度的铌酸锂和铌酸锶钡 (SBN) 晶体在非线性光学方面有广泛的应用。对铌酸盐光催化能力的研究也有了一定的进展，但是催化剂的制备大都使用固相法，产物粒度均匀性差，比表面积小。研究湿法化学制备结晶度高的铌酸盐，对于研究和提高铌酸盐光催化性能有着重要的理论意义。

铌酸盐和钛酸盐有很大的共性。 TiO_6 和 NbO_6 八面体分别共顶点形成钛酸盐和铌酸盐。钙钛矿结构的钛酸盐和钨青铜结构的铌酸盐在结构上的这种类似使得其基元八面体之间很容易互相连接形成网状固溶体结构。而且 Nb 和 Ti 的电子轨道共同作用可降低能带，提高光催化效果。这一点已经被 Defa Wang^[83]等人的研究证实。因此，铌钛酸盐作为光催化材料研究前景广阔。

同时，制备大比表面积高结晶度的光催化材料对于提高现有光催化材料效率，改善光催化能力有重大的意义。传统的制备铌酸盐和其他光催化材料的主要方法还是高温固相反应法，该方法存在能耗大、颗粒粒径大且分布不均匀等缺点。使用微波水热、燃烧法等液相合成方法可以在较低的温度下制备出小颗粒、高结

晶度、比表面积大且颗粒大小成分均匀的纳米材料。如何提高材料的结晶质量，提高光催化能力及如何使其具有可见光催化的能力是本文研究的重点。

本文的主要内容如下：

- 1) 尝试采用微波水热等方法制备钛酸钡，并尝试掺入铌离子。通过对材料的表征，探索掺杂对于材料可见光催化能力的影响及其影响机理。
- (2) 尝试采用燃烧法制备铌酸盐及铌钛酸盐纳米材料。通过各种表征手段，研究不同材料和反应条件对于铌钛酸盐光催化能力的影响。

第二章 实验内容与方法

2.1 实验原料与仪器

2.1.1 实验药品

实验所用主要化学药品列于表 2-1 中, 所有药品在使用前均未进一步纯化。

表 2-1 实验中涉及的试剂

Table 2-1 Reagents used in the experiments

	化学式	分子量	纯度
钛酸丁酯	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	340.35	分析纯
氢氧化钠	NaOH	40.00	分析纯
氢氧化钡	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	315.48	分析纯
五氧化二铌	Nb_2O_5	265.82	分析纯
氢氟酸	HF	20.01	40%
硝酸铵	NH_4NO_3	80.04	分析纯
柠檬酸	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210.14	分析纯
硫酸钠	Na_2SO_4	142.04	分析纯
亚甲基蓝	$C_{16}H_{24}ClN_3O_3S$	373.90	分析纯
硝酸锌	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.38	分析纯
硝酸镁	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.41	分析纯
硝酸镍	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.81	分析纯
硝酸钴	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.04	分析纯
硝酸铁	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404.02	分析纯
硝酸镧	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	433.00	分析纯
硝酸铈	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434.25	分析纯
硝酸钕	$Nd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	330.25	分析纯
去离子水	H_2O	18.00	去离子水

2.1.2 实验设备与仪器

文中所使用的反应和测试仪器列于表 2-2 中。

表 2-2 实验中涉及的仪器设备

Table 2-2 The equipments used in the experiments

设备名称	型号	生产厂家
恒温磁力搅拌器	S22-2	上海司乐仪器厂
控温磁力搅拌器	85-2	江苏金城国胜实验仪器厂
箱形电阻炉	SX2-4-10	济南昌达热工有限公司
电热鼓风干燥箱	101-3AB	天津市泰斯特仪器有限公司
超声波清洗器	KQ-250B	昆山市超声仪器有限公司
电子托盘天平	BX420H	日本岛津
微波水热炉	WX-800	上海屹晓微波化学技术
氘灯	PLS-SXE300, 300W	北京 Trusttech 股份有限公司
X 射线衍射仪	AXS D8	德国 Bruker 公司
透射电子显微镜	H-600	日本日立公司
场发射扫描电子显微镜	JSM 6700-F	日本电子 (JEOL) 公司
傅立叶变换红外-拉曼光谱仪	NEXUS 670	
	Thermal NXR Raman Module	美国 Thermo Nicolet 公司

2.2 性能测试及表征

2.2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

X 射线衍射技术是目前应用最广泛的一项技术。它利用 X 射线在晶体、非晶体中衍射和散射效应, 进行物象的定性和定量分析、结构类型和完整性分析的技术。当 X 射线射入晶体试样时, 会产生向各个方向散射的 X 射线, 其中只有符合布拉格方程 $2dsin\theta=n\lambda$ 方向上才能产生衍射。每种晶体都有自己特有的晶格结构, 衍射的角度和强度各不相同, 用记录仪记录样品发生衍射的角度和强度, 绘出 X 射线图谱, 结合 X 射线的标准 JCPDS 卡片, 即可进行物相和结构分析。

本实验使用德国 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪 (Bruker AXS D8 advance powder diffractometer) 对制备的纳米晶进行粉末衍射晶相分析, 测试条件为: 铜靶 ($K\alpha$, $Cu K\alpha=0.15418$); 工作电压为 40kV, 管流为 100mA; 扫描范围为 10~80°。

2.2.2 透射电镜 (TEM) 分析

透射电子显微镜是以波长很短的电子束做照明源, 用电磁透镜聚焦成像的一种具有高分辨本领, 高放大倍数的电子光学仪器。测试的样品要求厚度极薄(几十纳米), 以便使电子束透过样品。

本实验采用日本日立公司的 H-600 型透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 观察颗粒尺寸和结晶型态, 电镜加速电压为 200kV。制备试样时, 先将粉体充分分散在乙醇中, 超声振荡 5 分钟, 然后置于铜网上进行观察。样品均在室温下测试。

2.2.3 场发射扫描电镜 (FESEM) 分析

本实验采用日本电子 (JEOL) 公司 JSM 6700-F 型冷场发射扫描电子显微镜 (Field emission scanning electron microscopy, FESEM) 观察样品的形貌。采用加速电压为 15.0kV。其工作原理为利用冷场发射产生的电子束对材料表面进行扫描, 并检测电子束激发表面产生的二次电子和背散射电子, 确定样品表面的微观形貌。

2.2.4 拉曼光谱 (Raman spectra) 分析

本实验采用美国 Thermo Nicolet 公司产 NEXUS 670 型傅立叶变换红外-拉曼光谱仪进行拉曼光谱分析。测试条件: 扫描范围为 1000~200 cm^{-1} , 分辨率为 0.5 cm^{-1} , 波数精度: 0.01 cm^{-1} , 扫描次数: 75 次/秒。

拉曼模块使用 1064 nm 的激光作为光源, 最大功率可达 2W, 检测的光谱范围为 4000~3500 cm^{-1} , 可以对固体 (粉末、体块)、液体、气体样品进行测试和分析。

2.2.5 分光光度计和漫反射积分球分析

本实验采用上海欣茂 W7502 型紫外可见分光光度计来测试染料溶液的吸光度。步长 1nm，扫描范围 200~800nm，采用石英皿盛去离子水做标样。

使用岛津 UV2550 分光光度计配合积分球配件来测量粉末的漫反射谱，扫描范围 200~800nm。

2.3 光催化装置

本文中所涉及的光催化降解有机染料的实验装置如图 2-1 所示，采用北京畅拓科技有限公司产 500W 高压氙灯做为光源，通常作为紫外-可见光反应装置，加入 400nm 滤波片后，为可见光反应装置。对于光催化能力的采用在光催化降解染料亚甲基蓝(methylene blue, 缩写为 MB)的水溶液的方法。这种方法是常用衡量光催化材料性能的方法之一。实验过程如下：将 100mg 催化剂加入到盛有 20mg/L 的亚甲基蓝水溶液的玻璃反应器中（截面积约 30cm^2 ，高 5cm），置于黑暗下使之达到吸附平衡；然后将溶液置于 300W 氙灯照射下，并不断搅拌。使用紫外可见分光光度计检测溶液浓度随时间的变化率，绘制降解后浓度初始浓度比值 C/C_0 随时间变化的曲线，衡量催化剂光氧化能力。

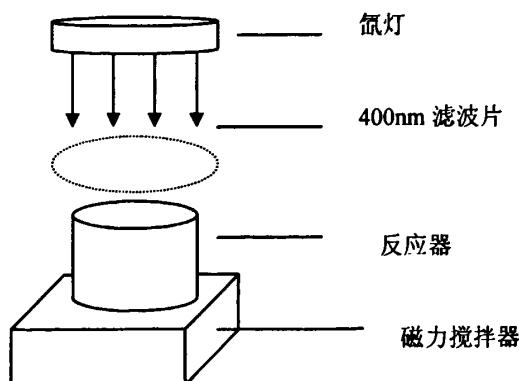


图 2-1 光催化降解亚甲基蓝装置示意图

Fig. 2-1 Testing device for photodegrading methylene blue.

2.4 制备方法

2.4.1 微波水热法

水热合成法是合成具有特种结构、功能、性质的固体化合物和新型材料的重要途径和有效方法。自 1982 年在日本横滨召开了第一届国际水热反应专题讨论会以来，在理论研究上，研究者开始注意到对于高温高压条件下合成反应机理的研究；在实践中，重点在合成新的化合物，寻找新型材料。

在水热条件下，水的性质将产生一些变化：压力升高、密度变小、离子积升高、粘度降低、介电常数降低。在水热体系中，高的压力能加速晶粒的成核和长大，这种高温高压的极端条件对晶粒结晶起着决定性作用。而体系中的成核速率与温度和浓度有关。在晶体生长过程中，温度的变化能改变各个面族的激活能。压力是作为容器内的溶剂及其浓度、初始填充度、温度的函数而存在的。

虽然水热或溶剂热法可以制备高结晶性或具有特殊形貌的纳米晶体，但反应时间较长，效率不够高。而由于微波能使盐溶液在很短时间内被均匀加热，且极大地消除了温度梯度的影响，有可能使沉淀相在瞬间内萌发成核，从而获得均匀的超细粉体，因此可将微波技术引入水热制备过程。

微波水热法利用微波加热的方式直接使溶剂水分子或其他极性溶剂分子热运动加剧，如果反应物中有微波吸收，同时也会被加热。和普通水热利用热传导方式来加热相比，微波水热法直接在分子级别上利用微波加剧极性溶剂水的热运动和极性溶剂水分子的振动，而且对一些极性的反应前驱体也有相同的作用，从而提高反应体系中的前驱体分解反应速度和产物的成核结晶速度，同时提高所制备的纳米材料的结晶度。微波水热法可以在传统水热或溶剂热几十分之一的时间内得到同等或更高结晶度的纳米光催化材料。

2.4.2 柠檬酸盐燃烧法

燃烧法较之普通水相合成方法具有工艺简单，可合成物质范围广等优点。在一个典型的燃烧合成反应中，反应物达到放热反应的点火温度时，以某种方式点燃，随后反应由放出的热量维持，燃烧产物即为所需材料。溶液低温燃烧合成法的具体步骤为：金属硝酸盐（作为燃烧过程的氧化剂）和有机染料（作为燃烧过程

的还原剂)的水溶液在较低温度下加热,随着水分蒸发,体系逐渐变粘稠,实际上呈现出一种凝胶状态,并开始起泡,继续加热温度急剧上升,达到点火温度时凝胶开始燃烧,燃烧产生大量气体并释放出大量热量,可自我维持,直到所有反应物反应完全,得到最终产物。相对于其它方法,溶液低温燃烧法具有以下优势:利用染料自身的燃烧放热即可达到化合反应所需的高温,燃烧反应速度快,可以节省时间和能源;燃烧时产生的气体使形成的微晶不易团聚生长,利于获得粒度小、比表面积高的纳米粉体;液相配料,能保证组分的化学均匀性。

第三章 钛酸钡及铌掺杂钛酸钡的制备及其光催化

3.1 引言

钛酸钡 (BaTiO_3) 为钙钛矿型结构, 如图 3-1 所示。较大的阳离子 Ba 占据立方晶胞的八个顶角, 较小的阳离子 Ti 占据立方体的体心, 氧离子 O^{2-} 分布于面心, 配位数为 6, 组成 TiO_6 八面体。氧八面体通过顶角上的氧离子连接成三维网络, 较大的 Ba 离子填充在八个氧八面体围成的十二面体空隙中, 配位数为 12。

钙钛矿结构的化合物都可以表示为 ABO_3 的形式, 其中 A 代表二价阳离子, 如 Ba^{2+} , Pb^{2+} 和 Ca^{2+} ; B 代表四价阳离子, 如 Ti^{4+} , Zr^{4+} 等, 它们都是由 BO_6 八面体互相连接的正交结构。根据八面体结合方式的不同又可被细分为钙钛矿、钨青铜和钛铁矿结构。这种由 BO_6 八面体组成的材料的结构稳定性可以由计算其容忍因素来估量:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

其中 r_A , r_B 和 r_O 分别指对应元素的离子半径。容忍因子 t 在 0.79 和 1.1 之间的钙钛矿为理想立方钙钛矿结构。钛酸钡的容忍因子 t (BaTiO_3) = 0.93, 为理想钙钛矿结构。

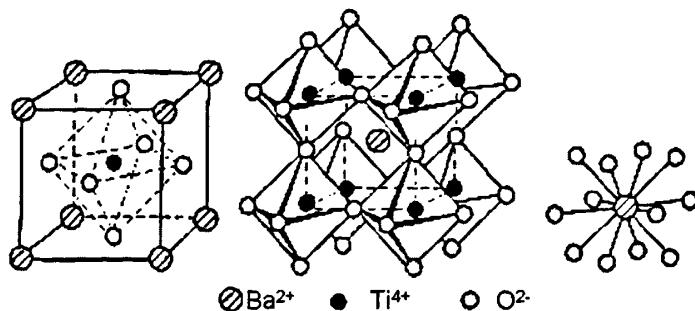
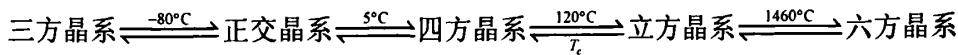


图 3-1 钙钛矿 BaTiO_3 结构图

Fig. 3-1 Structure diagrams of perovskite BaTiO_3 .

BaTiO_3 在不同温度下有五种多形体^[84]，其中三种低温相具有铁电性。其各种多形体稳定存在的温度范围为：



钛酸钡具有铁磁性，这是由其结构所决定的。由于大原子 Ba 在立方的角顶而较小原子 O 在面心的特殊结构，较小的体心原子 Ti 可以轻微的偏离原位。当将晶体置于外加电场或晶体受外界压力作用时，Ti 原子偏离原位置，便产生铁磁性。

图 3-2 为 BaTiO_3 与 TiO_2 （锐钛矿）的绝对能级位置图。 BaTiO_3 能级位置符合光催化所需能级位置条件，但其能带宽度较大，主要光吸收波段在紫外光的范围，对于可见光的吸收少；且介电常数大，不利于光生电子和空穴的输运，所以不适用于作为可见光光催化材料使用。需要对其进行掺杂等改性处理，来拓宽其光响应范围，提高光催化能力。

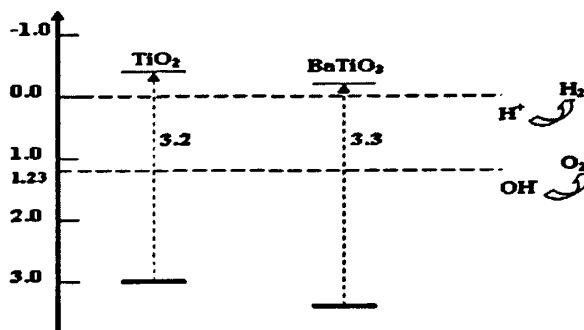


图 3-2 BaTiO_3 和 TiO_2 能级位置图

Fig. 3-2 Absolute energy positions diagram of BaTiO_3 and TiO_2 .

3.2 钛酸钡的微波水热法制备及其光催化

本节主要使用微波水热法制备纳米尺度的 BaTiO_3 晶体，并探讨前驱体 Ba/Ti 摩尔比、 NaOH 浓度等条件对产物结晶度与晶型的影响。着重研究微波水热法制备 BaTiO_3 的相型。最后通过光降解亚甲基蓝的实验对其在紫外-可见光和可见光照射下的光催化能力分别进行表征。

3.2.1 实验部分

BaTiO_3 制备简单易得, 许多文献对不同的制备方法做了深入的研究。本文中使用微波水热法制备钛酸钡, 与固相法相比减少了烧结过程中 Ti 的挥发和 BaCO_3 杂质的混入, 与普通水热法相比所需时间大大缩短, 具有制备简单, 反应速度快等优点。

采用微波水热法制备钛酸钡纳米晶的初始原料为氢氧化钡 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、钛酸丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, Tetrabutyl titanate, TBT), 反应流程图如图 3-3 所示:

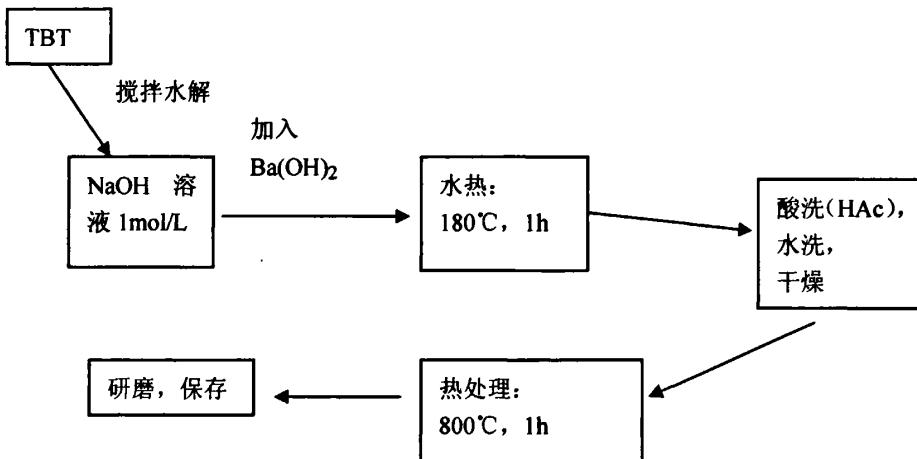


图 3-3 微波水热法合成 BaTiO_3 反应流程图

Fig. 3-3 Reaction scheme of BaTiO_3 synthesized by microwave assisted hydrothermal method.

将钛酸丁酯滴加到 NaOH 溶液中进行水解, 然后向水解产物中加入化学计量比的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 并将混合物转移到微波水热釜中, 在 180°C 下微波水热反应 1 小时; 然后使用去离子水洗涤产物, 直至滤出液中用 $3\text{wt}\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液检测不到沉淀为止。放入烘箱 85°C 干燥后, 800°C 以上退火 1h, 取出研磨后保存。

采用德国 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪对制备的纳米晶进行粉末衍射晶相分析。使用日本日立公司 H-600 型透射电子显微镜扫描电子显微镜观察晶粒的形

貌。使用美国 Thermo Nicolet 公司产 NEXUS 670 型傅立叶变换红外-拉曼光谱仪进行拉曼光谱分析。光催化装置和测试方法如第二章所述。

3.2.2 结果与讨论

高结晶度、大比表面积的纳米材料一直是被光催化材料研究者们所认可的理想光催化材料。影响结晶质量的因素有很多如反应温度、反应时间、前驱体钡钛摩尔比、NaOH 的加入量等。本文研究了不同的钡钛摩尔比、NaOH 浓度对于反应产物结构和微晶尺度的影响。并择优选择较理想的钡钛摩尔比与 NaOH 浓度。

M. M. Lencka 和 R.E.Riman^[85]的热力学研究表明, Ba/Ti 摩尔比是水热合成钛酸钡的重要影响因素之一。过量的 Ti(Ba/Ti<1)会使产物中残留杂质 TiO_2 晶粒, 形成第二相。这一研究也已经被夏长泰等人^[86]在实验上进行了验证。适量的 Ba/Ti 比 (Ba/Ti>1)能增加溶液的 pH 值, 促进 $BaTiO_3$ 晶粒的生成, 减少反应时 Ba 流失所造成的产物中 Ba/Ti 非化学计量比现象, 即减少缺陷的生成, 保证晶粒的纯度。

图 3-4 为 180℃下, 使用不同钡钛摩尔比的前驱体溶液微波水热得到的反应产物的 X 射线衍射图谱。反应时间为 1h, 前驱体溶液使用的 NaOH 浓度为 1mol/L。由图 3-4 可知, 不同的 Ba/Ti 摩尔比所得到钛酸钡结晶性都很好, 但在钡钛比在 1 和 2 之间变化时, X 射线衍射图谱中主峰强度与半高宽却发生了变化, 根据谢乐公式可知材料的颗粒大小发生了变化^[87]。随前驱体中钡钛比的增加, 材料的半高宽出现了先减小后增加的趋势, 及晶粒的大小先增加后减小, 在钡钛摩尔比为 1.6 时晶粒尺度达到最大。晶粒尺寸增大有利于四方相的生成, 因此我们选择钡钛摩尔比为 1.6 为我们制备的 $BaTiO_3$ 条件。

通常认为, 钡过量有利于 $BaTiO_3$ 的生成。但 Urek 等^[88]认为 $Ba(OH)_2$ 过量是造成粉末硬团聚的间接原因, 这是因为过量的 $Ba(OH)_2$ 在水热反应过程中吸附 CO_2 形成碳酸钡杂质, 导致粉体的纯度下降, 因此必须严格控制 Ba/Ti 的摩尔比。Reza 等^[89]认为对于四方相 $BaTiO_3$ 合成, 最佳钡钛摩尔比为 1.6, 徐华蕊等^[90]的研究证实了这一点。

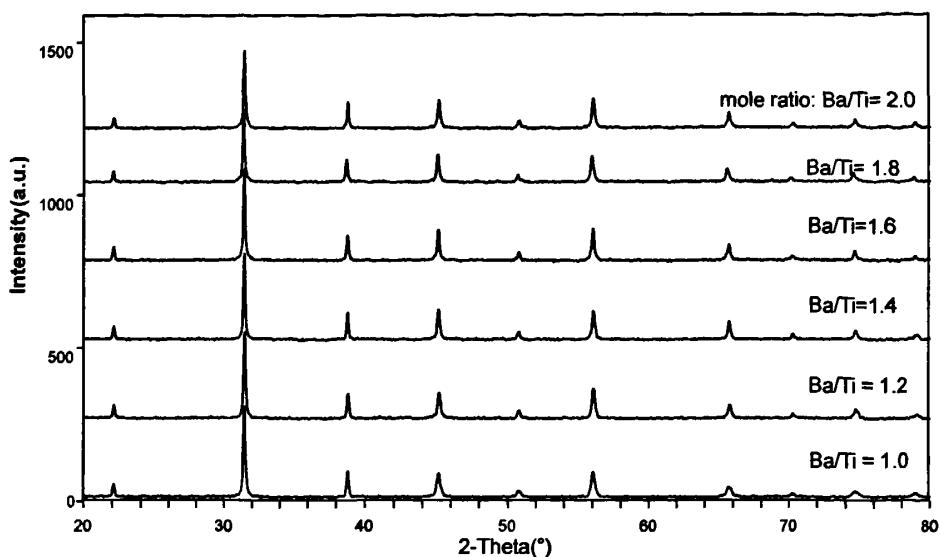
图 3-4 不同 Ba/Ti 比前驱体制备的 BaTiO_3 的 X 射线衍射图谱

Fig. 3-4 XRD patterns of BaTiO_3 synthesized from former bodies with different Ba/Ti mole ratios.

溶液的 pH 值也是影响合成 BaTiO_3 晶型的重要因素。Lencka M. M. 和 Rimann R. E. , 对水热合成 BaTiO_3 过程进行理论分析, 建立了热力学模型及 pH 值与 Ba^{2+} 离子浓度对生成 BaTiO_3 的影响的相图。结果表明, BaTiO_3 只能在高碱性环境中合成。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度随着温度和压力的增加而迅速增加, 但仍不足以提供足够高的 pH 值以合成钛酸钡粉体, 因此需要加入 NaOH 来提高溶液 pH 值。在水热条件下, OH^- 的存在能促进 BaTiO_3 晶粒的长大。粉体中四方相的含量随粉体粒度的增大而增加, 因此加入 NaOH 能促进四方相的形成^[91]。

图 3-5 为前驱体钡钛比为 1.6 时, 前驱体溶液中不同 NaOH 浓度得到的 BaTiO_3 的 X 射线衍射图谱。未加入 NaOH 时产物为锐钛矿的 TiO_2 且结晶性很差, 说明在反应过程中 Ba 并未与钛酸丁酯的水解产物发生反应, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 在之后水洗工序中被洗掉, 故产物为 TiO_2 。在这种情况下, 尽管 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 过量, 却未与钛酸丁酯水解产物反应, 说明 NaOH 的加入是必不可少的。随着 NaOH 的增加, 产物的结晶性逐渐变差, 这与 Dutta 所得到的氢氧根增加有利于晶粒长大的结论并不一致, 本

文认为 OH⁻的增加有利于 Ba²⁺的扩散，导致成核点增多，但微波水热较短的反应时间不足以使所有晶粒充分生长。这与均相成核不如非均相成核晶粒生长速度快的原理类似，成核点增多，每个晶粒都均匀生长，得到的晶粒大小就不如非均匀生长的速率大。但此时晶粒尺度分布更均匀，晶粒平均尺度变小，表现在 XRD 图谱中即峰高降低半峰宽增加。为使所得 NaOH 晶粒粒度增大，本文选择 NaOH 浓度为 1mol/L。

图 3-6 为产物钛酸钡在 45°衍射角处的 X 射线衍射图谱。45°衍射角处的双峰分离被普遍认为是区别四方相和立方相的依据。在上述各种条件中得到的钛酸钡粉体，都未在 45°衍射角处出现双峰分离现象，所制备的 BaTiO₃ 为立方相。

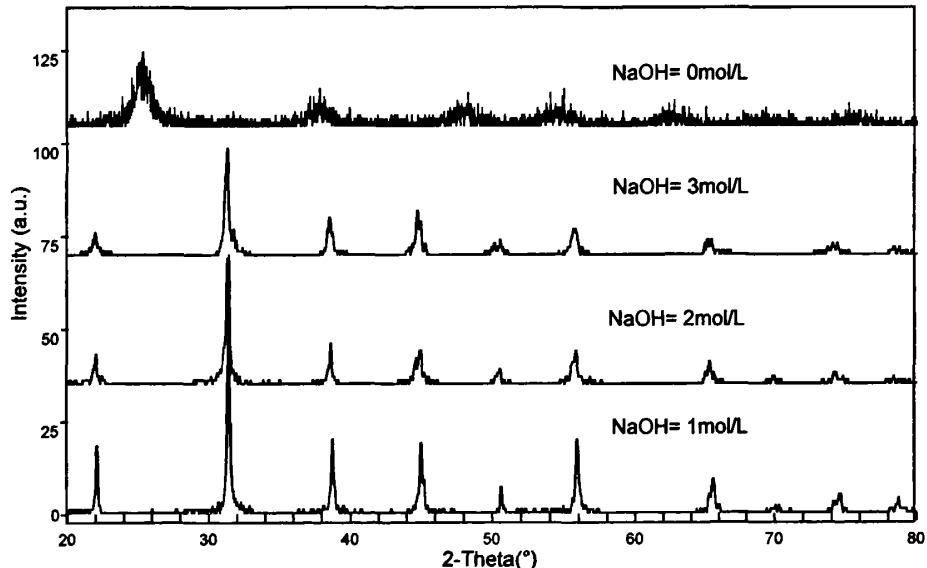


图 3-5 不同 NaOH 浓度制备的钛酸钡 X 射线衍射图谱

Fig. 3-5 XRD patterns of BaTiO₃ synthesized with different concentrations of NaOH.

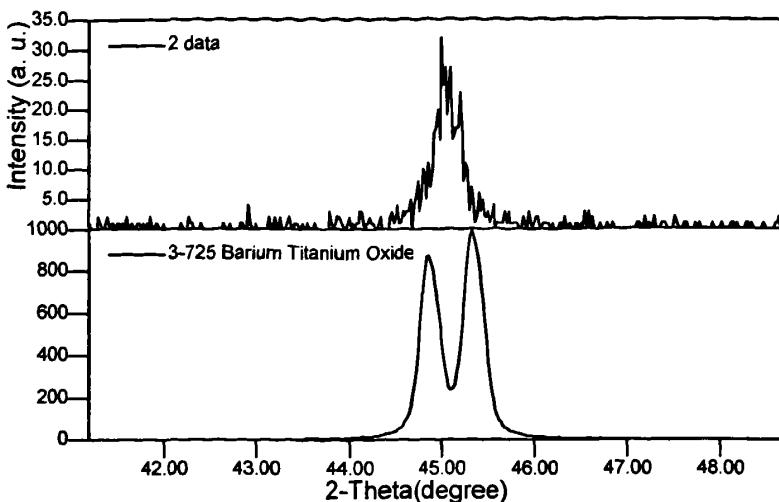


图 3-6 前驱体 Ba/Ti 摩尔比 1.6, NaOH 浓度为 1mol/L 制备的 BaTiO_3 在 45°衍射角处的 X 射线衍射图谱

Fig. 3-6 XRD patterns of BaTiO_3 synthesized at Ba/Ti mole ratio 1.6, concentration of NaOH 1mol/L when $2\text{theta}=45^\circ$.

Yukiya Hakuta^[92]却提出了不同的观点。他们认为, 由于纳米晶体的小尺度效应导致峰宽变宽, 使得四方相的峰分裂不明显。Ying Ma 等人^[93]分别使用微波水热和普通水热法制备了纳米 BaTiO_3 , 进行比较认为微波水热法制备产物的 c/a (c , a 为晶胞参数) 值比普通水热法要大, 却不是四方相, 而是由于在水相条件中 OH^- 夹入晶格中导致晶格变大造成的, Ying Ma 等人称这种相为假四方相 (pseudo-tetragonal); 同时作者用红外光谱研究了立方相向四方相的转化过程, 认为光谱法是研究 BaTiO_3 晶型的准确手段。周东明^[94]研究了 BaTiO_3 加热时从立方相到四方相转变的实时原位拉曼光谱, 认为在室温下即可得到立方相 BaTiO_3 粉体。在较高温度下热处理后, 粉体发生铁电相变, 由立方相转变为四方相。而实时高温 Raman 谱图表明, 纳米 BaTiO_3 粉体随着温度的升高, 各个拉曼峰都逐渐减弱, 整个过程以立方相存在。周东明同时给出了立方相和四方相钛酸钡的拉曼光谱数据, 见表 3-1。

表 3-1 BaTiO₃ 的拉曼光谱随温度的变化^[94]Table 3-1 Raman spectra of BaTiO₃ at different temperatures

T	XRD(structure)	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆	v ₇ (cm ⁻¹)
150 °C	Cubic							
400 °C	Cubic	183			525	722	805	1060
500 °C	Cubic	187			523	723	805	1060
600 °C	Cubic	189		303	517	721	805	1060
700 °C	Cubic	191	248	305	517	719		
800 °C	Cubic		252	307	519	715		
1000 °C	Tetragonal		252	307	519	715		
1200 °C	Tetragonal		252	306	519	719		
1300 °C	Tetragonal		242	307	515	718		

图 3-7a 为不同钡钛比的前躯体得到的 BaTiO₃ 拉曼光谱图。依据晶格中不同键的振动频率不同可以得到其特征官能团数据，即出现特征峰便可推断晶体中包含对应特征官能团。对比图中数据和表 3-1 发现，本文使用微波水热法合成的钛酸钡粉体与普通方法制备后经 600 °C 热处理的钛酸钡的拉曼光谱类似。图 3-7b 为不同 NaOH 浓度的前躯体溶液得到的钛酸钡粉体的拉曼光谱图，所得结果与四方相及立方相的标准拉曼光谱都不同，但 1060 nm 处峰和 802 nm 处峰强度很弱，出现了四方相的特征。由此来看，微波水热相对于固相烧结，表现出很大优势。但是微波水热得到的钛酸钡并不是真正的四方相，需要进一步热处理才能转变为四方相。

基于上述分析，微波水热法制备的 BaTiO₃ 为假四方相，晶格中包含大量 OH⁻ 杂质基团，所产生的应力会影响粉体的物理和化学性能。因此，应对产物进行进一步热处理，以消除 OH⁻，实现假四方相到四方相的转变。图 3-8 为不同温度下热处理的 BaTiO₃ 粉体的 X 射线衍射图谱。850 °C 下热处理 5 h 的粉体，在 45° 衍射角处未出现双峰分离的现象；提高热处理温度后，45° 衍射角处衍射峰变宽。而 1000 °C 试样衍射图谱出现了明显的双峰分离，表明 BaTiO₃ 已经完全转变为四方相。在热处理过程中，粉体的结晶质量有所降低，粉末团聚加重，出现了一些杂质。

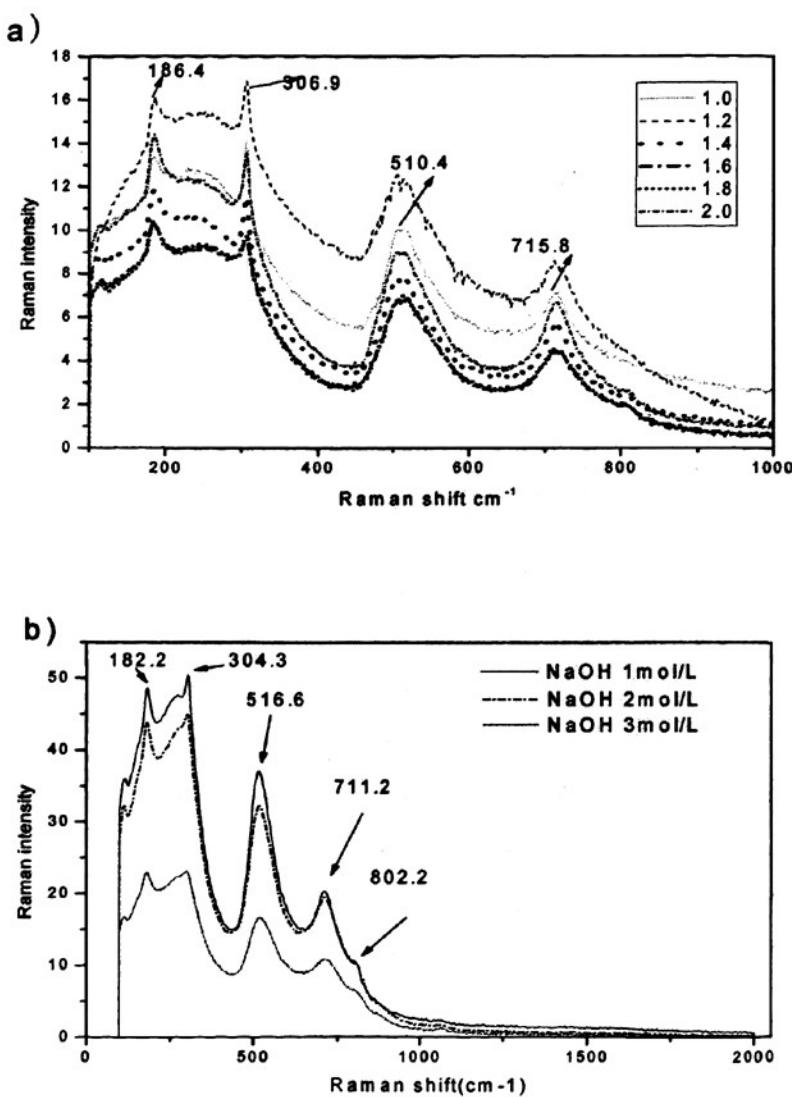


图 3-7 BaTiO_3 的拉曼光谱 a) 不同 Ba/Ti 比前驱体合成; b) 不同 NaOH 浓度合成

Fig. 3-7 Raman spectra of BaTiO_3 synthesized from former body with

a) different Ba/Ti mole ratios; b) different NaOH concentrations.

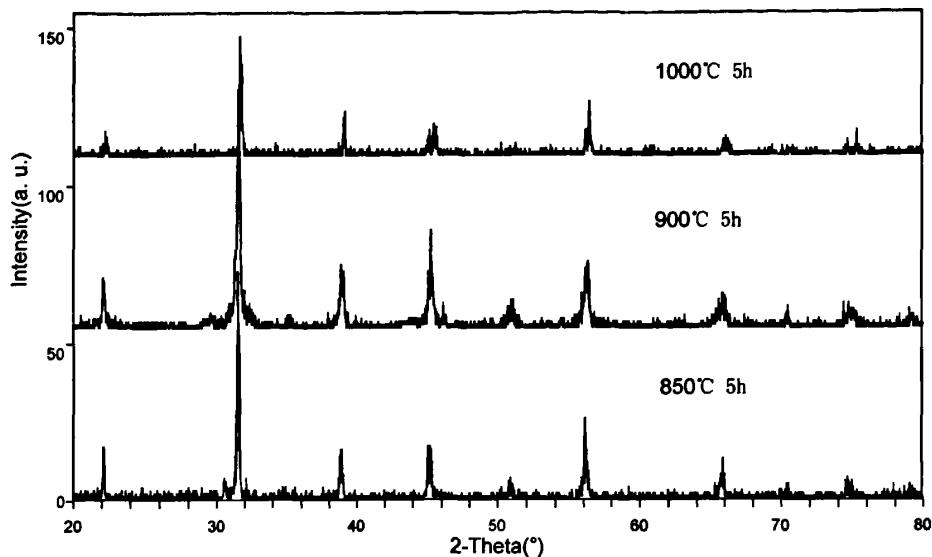


图 3-8 水热法制备 BaTiO_3 的在不同热处理温度下的 X 射线衍射图谱

Fig. 3-8 XRD patterns of BaTiO_3 annealed under different heat treatment temperatures.

图 3-9 为微波水热制备钛酸钡纳米粉体经 1000°C , 5h 热处理的透射电镜形貌图。 BaTiO_3 呈明显的立方体状, 形状规则且粒度均匀, 粒径一般在 $100\sim200\text{nm}$ 之间。微波水热法水相压强大, 所以在较低温度下就可得到较高的离子扩散速率, 相对传统方法, 这种方法反应迅速而均匀, 产物平均粒度小而且粒径分布均匀。

本文通过研究 BaTiO_3 降解有机染料亚甲基蓝溶液的降解程度来衡量其光催化能力。染料浓度很小时, 染料溶液浓度与吸光度呈线性关系。使用光度计监测亚甲基蓝在特征峰(约 654nm 处)处吸光度的变化, 便可衡量催化剂光氧化有机物的能力。图 3-10 为 BaTiO_3 降解亚甲基蓝的浓度变化曲线。图中由上至下分别为亚甲基蓝紫外-可见光照射下的自降解曲线、可见光照射下加入 BaTiO_3 的降解曲线和紫外-可见光照射下加入 BaTiO_3 的降解曲线。有机物在光照下会发生缓慢的光敏化和自然降解, 因此在降解有机物时必须考虑此因素。亚甲基蓝吸收峰在 $500\sim750\text{nm}$ 波段, 在可见光和紫外可见光照射下的自降解速率相同。在将亚甲基蓝的自降解去除后发现, BaTiO_3 在紫外可见光下, 3h 内将亚甲基蓝降解 40%左右; 而在可见光照射下, 仅降解 10%左右。 BaTiO_3 是宽禁带半导体, 其能带约为 3.3eV , 这样

宽的禁带宽度使其对可见光的光吸收非常少，所以较为适合在紫外可见光下使用，而无法在可见光下有效地降解有机污染物。因此需对其进行改性处理，提高光催化能力。

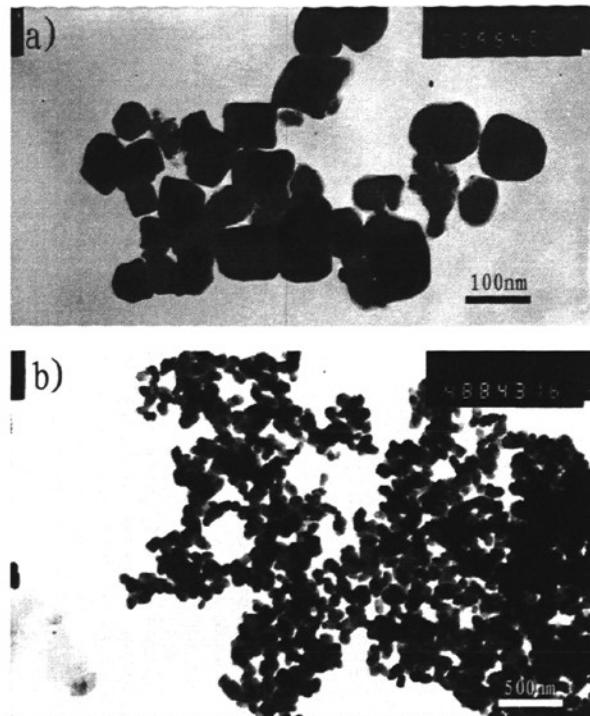


图 3-9 BaTiO_3 的透射电镜形貌图谱

Fig. 3-9 TEM morphologies of BaTiO_3 .

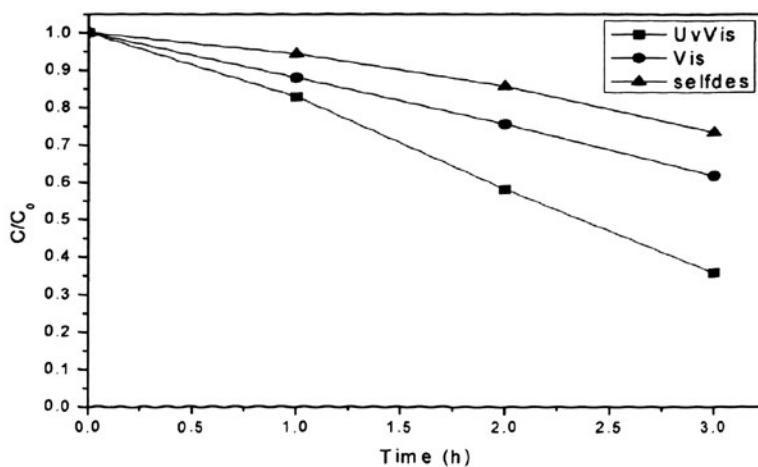


图 3-10 BaTiO_3 降解亚甲基蓝的染料浓度变化曲线

Fig. 3-10 MB degradation curve with BaTiO_3 being the photocatalyst.

3.3 钛酸钡的铌掺杂

掺杂是改变化合物性能的重要手段。在光催化材料的研究中，提高催化活性和拓展光催化材料光响应范围是两个主要的研究热点。为了实现以上目的，对已知光催化材料进行改性是提高它们催化能力最常见的方式，掺杂不同的金属原子或者非金属原子也能起到较好效果。金属离子掺杂可能在半导体晶格中引入缺陷位置或改变结晶度，从而影响电子-空穴对的复合。金属离子掺杂的相对效应取决于它是作为界面电荷迁移的介质，还是成为电子-空穴对的复合中心。

掺杂首先不能改变化合物的晶体结构，传统优良的催化剂如 TiO_2 和 ZnO 等都是简单的氧化物，结构非常简单，对杂质离子的容忍度非常小，掺杂太多就会引起晶体结构的破坏，而使催化剂丧失催化性能，而掺杂太少往往又难以起到调节和改变其能带结构的作用。

钛酸钡属于钙钛矿结构， TiO_6 八面体通过顶角上的氧离子连接成三维网络，较大的 Ba 离子填充在 8 个氧八面体围成的十二面体空隙中，但并未完全填充所有空隙。所以钛酸钡对于掺杂离子的容忍能力非常大。同理，钙钛矿结构的钛酸盐及钨青铜结构的铌酸盐对杂质离子容忍能力都比较大。

掺杂原子在 ABO_3 型晶体的取代位置，可以根据电中性原理及容忍系数^[95]进行估计：按照电中性原理，要求发生取代反应时电价变化要尽量小。容忍因子理论指出：两离子半径越接近，取代的机率就越大。一般情况下，半径较大、价态较低的离子进入 A 位；而半径较小、价态较高的进入 B 位。下表中列出了常见掺杂离子半径及在钛酸钡中的取代位置。根据表中离子半径可以计算出各取代离子的容忍因子。而对于稀土金属离子占据 A 位还是 B 位，除与半径有关外，还与掺杂浓度相关。一般离子半径越小，越优先进入 B 位。低浓度时，主要是 A 位的替代方式。高浓度时则进入 B 位。

本文选择掺入 0.05 mol%~0.5 mol% 浓度的 Nb^{5+} 离子来提高 $BaTiO_3$ 的光催化能力。一方面， Nb^{5+} 离子替代了 Ti^{4+} 的位置，形成 n 型半导体，可以提高 $BaTiO_3$ 的载流子传输能力；另一方面 Nb 的掺入会在导带底部形成杂质能级，降低光生电子的跃迁难度，提高光生电子空穴对的生产能力。

3.3.1 实验部分

将 Nb_2O_5 粉末加入到微波水热前驱体溶液中进行掺杂，由于 Nb_2O_5 难溶于水，反应很难进行。需要加入可溶性的 Nb 进行掺杂。可溶性的 Nb 的制备有两种方式：柠檬酸络合法和热碱共烧结法，两种方法得到可溶性 Nb 分别呈酸性和碱性。本文采用在水热溶液中加入碱性可溶性 Nb 前驱体的方法来进行掺杂。 BaTiO_3 的制备过程如 2.1 节中所述

由于是碱性溶液，可溶性 Nb 前驱体也应是碱性的，我们采用了文献^[96]的方法，具体过程如下：将 Nb_2O_5 和 KOH 按照一定比例混合，压片后在 400℃下烧结 3h，生成可溶的白色物质 $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot x\text{K}_2\text{O}$ 。将其溶解入定量的去离子水中，即得到可溶的 Nb 前驱体溶液。

Nb 离子的掺入是在 BaTiO_3 前驱体溶液水热反应之前，在 BaTiO_3 前驱体溶液体系中按比例加入 $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot x\text{K}_2\text{O}$ 溶液，使前驱体中 Nb 和 Ti 的比例符合掺杂比例。然后进行水热实验，其它步骤与 BaTiO_3 的水热法制备相同。

制备后的 Nb:BaTiO₃ 粉体，需在 800℃以上热处理 5h，以实现 Nb 在 BaTiO₃ 晶体中的充分扩散。

采用德国 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪 (Bruker AXS D8 advance powder diffractometer) 对于制备的纳米晶进行粉末衍射晶相分析，工作电压 40kV，用 Cu 靶(Cu Ka=0.15418) 照射。使用 EOL JSM 6700F 型扫描电镜测试了样品的形貌。

光催化装置与实验如上一节所示。

3.3.2 结果与讨论

图 3-11 为 Nb 掺杂浓度为 2% 的 BaTiO_3 X 射线衍射图谱。其它掺杂浓度的 XRD 图谱与其相同。钙钛矿结构的钛酸钡对于掺杂离子的容忍能力较强，在掺杂浓度 0.05mol%~0.5mol% 量级时， BaTiO_3 结构不会发生很大变化。在图谱中没有含铌化合物的衍射峰存在，说明 Nb 掺杂量很小，完全进入钛酸钡晶格中。

图 3-12 是为微波水热法制备的 Nb:BaTiO₃ 不同区域的粉末扫描电镜形貌图谱。由图可知，产物颗粒为立方体，粒径在 100~400nm 之间，形貌较规则。

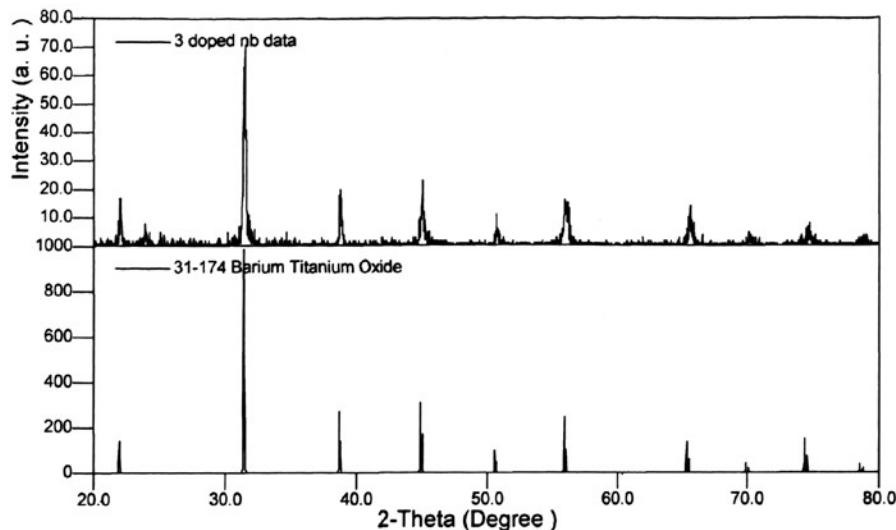
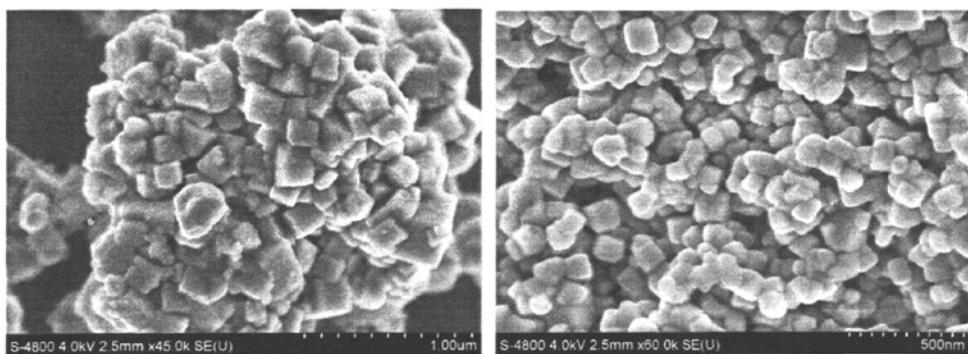
图 3-11 掺杂 Nb 的 BaTiO_3 XRD 图谱Fig. 3-11 XRD pattern of Nb doping BaTiO_3 .图 3-12 Nb 掺杂 BaTiO_3 扫描电镜形貌图Fig. 3-12 SEM morphologies of Nb: BaTiO_3 .

图 3-13 为不同掺杂浓度的 Nb:BaTiO_3 粉末在紫外-可见光照射下降解亚甲基蓝的染料浓度-时间曲线。对于图 3-13, 采取计算其表观反应速率的方法可更直观的揭示掺杂浓度与光催化效率的关系。亚甲基蓝溶液的光催化降解反应表观上是准一级反应 (pseudo-first-order reaction), 其反应动力学可以表示为^[97]:

$$kt = \ln C_0 / C$$

式中 C_0 为反应开始时亚甲基蓝溶液浓度； C 为反应时间 t 时亚甲基蓝溶液浓度； k 为光催化反应的表观反应速率常数。图 3-14 为 BaTiO_3 降解亚甲基蓝的表观反应常数 k 的随掺杂浓度变化的图谱，图中方点为从图 3-13 中计算得到的表观反应常数 k ，而曲线为我们拟合得到的表观反应常数-掺杂浓度曲线。可以看到，降解速率随掺杂浓度的增加先增加后减小，到 0.3 mol\% 后降解速率降低到掺杂前的水平。当掺杂浓度为 0.1 mol\% 时，掺杂 BaTiO_3 的光催化表观反应常数出现最大值。

掺杂对于光催化材料性能的影响取决于掺杂离子是作为界面电荷迁移的介质，还是成为电子-空穴对的复合中心。随着掺杂浓度的提高，两种效果互相竞争。掺杂浓度较低时，掺杂浓度的提高会增加界面电荷迁移的介质，增加光生载流子的迁移速率，提高催化剂的光催化能力。当掺杂浓度高于 0.3 mol\% 时，掺杂更多的是引起了光生电子和空穴的复合，减少了光生载流子的数量，降低光催化能力。因此随掺杂浓度的提高，表观反应常数出现了图中的曲线变化。

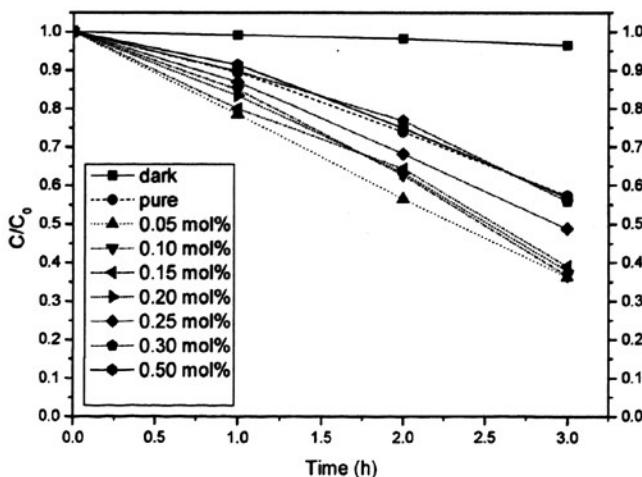


图 3-13 不同掺杂浓度的 Nb-BaTiO_3 的降解 MB 染料浓度-时间曲线。

Fig. 3-13 Concentration changes of MB dye as a function of irradiation time with Nb doping BaTiO_3 being the photocatalyst.

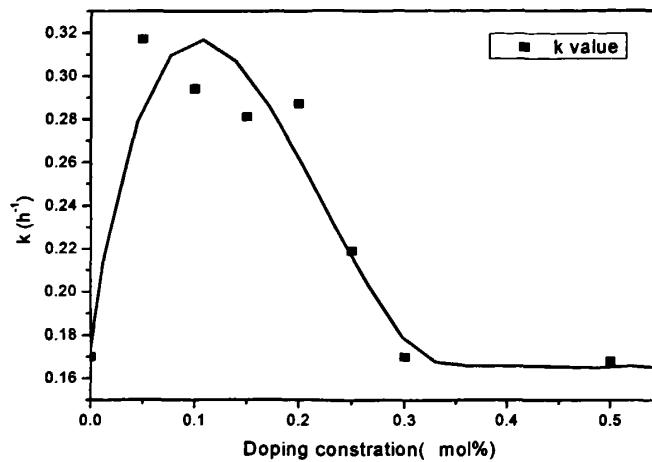


图 3-14 降解能力-掺杂浓度曲线

Fig. 3-14 Apparent oxidation rate-doping concentration curve.

3.4 本章小结

1. 使用微波水热的方法，在较短时间内（1 小时）合成了 BaTiO_3 粉体。粉体由 100~200nm 的纳米晶组成，粒度均匀且形貌规则。通过亚甲基蓝的降解实验发现 BaTiO_3 在紫外-可见光下与可见光下光降解速率都不高，原因是 BaTiO_3 能带宽度较大、介电常数大，不利于光吸收和电子空穴对的转移。
2. 研究了产物 BaTiO_3 的晶型。在碱性溶液中微波水热中得到的粉体，为假四方相，晶粒中含有大量的 OH^- ，经过 1000℃ 热处理后成为四方相，产物向四方相转变所需温度比固相制备烧结温度低。
3. 使用氧化铌和碱烧结来制备铌的可溶性前驱体，加入到前驱体溶液中进行掺杂。避免了直接加入 Nb_2O_5 粉体难溶于水，不参与反应。将可溶于碱性环境的 Nb 加入到前驱体溶液中的方法来制备 Nb 掺杂的钛酸钡粉体，降低了掺杂的难度。
4. 研究了不同掺杂浓度对于钛酸钡粉末催化降解亚甲基蓝速率的影响，绘制了表观反应常数随掺杂浓度变化的曲线。在掺杂浓度为 0.1mol% 时， $\text{Nb}:\text{BaTiO}_3$ 的催化能力达到最强。

第四章 钨酸盐的制备及其光催化

4.1 引言

钨酸盐具有优异的介电性能和光折变性能；钨的各种化合物作为介电材料得到了广泛和深入的研究；钨酸锂、钨酸锶钡单晶也因其良好的非线性效应在在光学信息处理研究领域中，如在全息存储、实时干涉计量、实时图像边缘增强、关联存储、相位共轭反射镜、相干光放大、光开关、光调制器等众多方面有许多重要的应用。但是对于钨酸盐光催化能力却研究较少，因为其高的介电性能影响了光生载流子的传输能力。

许多钨酸盐光催化材料在结构上非常相似，都是由 NO_6 八面体共边或共顶点连接而成的。图 4-1 为 NiNb_2O_6 的结构图，Nb 原子和 6 个氧原子连接形成八面体， NO_6 八面体通过角顶相互连接，Ni 原子被夹在 NbO_6 八面体层状结构中，通过 Ni-O 键将层状结构连接起来。这类含有层状或链状 NO_6 八面体结构的钨酸盐的导电性与 Nb-O-Nb 键的夹角有关^[98]。通常 NbO_6 链会形成较窄的导带，对载流子产生离域化作用，有利于载流子输运。Kudo 的研究^[30]证明 Nb-O-Nb 键越接近 180° 对载流子的传输越有利。

Jinhua Ye 和 Zhigang Zou^[99] 使用固相法制备了 NiM_2O_6 ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$) 化合物，并将其用于光解水制氢中，证明了其在可见光下具有良好的光催化制氢能力。在此化合物中，价带和导带分别由 $\text{O}2\text{p}$ 轨道和 Ni 和 Nb 的 d 轨道构成。Ni 的 d-d 轨道电子转移对化合物的光催化能力起了重要作用。Nb 的 4d 轨道和 Ni 的 3d 轨道共同作用使得 NiNb_2O_6 的带宽 E_g 为 2.2eV ，对于可见光吸收和光解水制氢是非常理想的能带范围。贵金属 NiOx 的负载并没有高电子转移的能力，光催化效果不受贵金属负载影响，说明 NiNb_2O_6 本身就具有类似的电子转移的机理。

本文使用柠檬酸盐燃烧法制备了 MNb_2O_6 ($\text{M} = \text{Zn, Mg, Ni, Co}$ 或 Fe) 纳米晶，并研究了其光催化降解亚甲基蓝的能力。

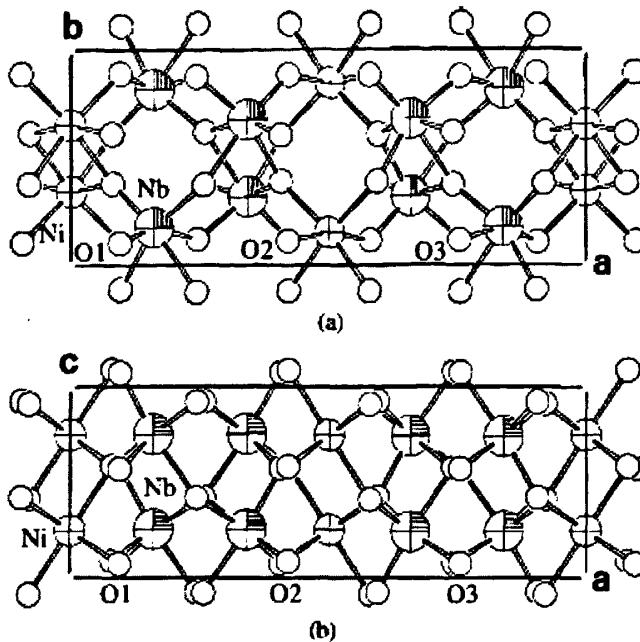
图 4-1 NiNb_2O_6 结构示意图

Fig. 4-1 Schematic crystal structure of NiNb_2O_6 , viewed along (a) [001] and (b) [010] directions.

4.2 实验部分

以铌酸锌的制备为例, 柠檬酸盐燃烧法制备铌酸盐的过程如下: 以硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、五氧化二铌 (Nb_2O_5)、氢氟酸(HF, 40%)、硝酸铵 (NH_4NO_3) 和柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为初始原料。将 Nb_2O_5 在 80℃下溶于 HF 中, 稀释后向溶液中滴入氨水形成白色铌酸沉淀, 将该沉淀在室温下陈化 12~16h, 经过滤、洗涤后, 溶解于柠檬酸水溶液中, 形成 Nb-柠檬酸溶液, 柠檬酸与 Nb_2O_5 的摩尔比为 3: 1; 按照摩尔比 $\text{Zn: Nb: NH}_4\text{NO}_3 = 1: 2: (10-15)$ 的比例将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4NO_3 溶于 Nb-柠檬酸水溶液中, 加热搅拌使水分蒸发, 得到浅黄色的凝胶状固体; 将该凝胶状固体在 700-800℃下燃烧 30min, 得到蓬松的白色产物。

采用德国 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪对制备的纳米晶进行粉末衍射晶相分析。使用日本日立公司 H-600 型透射电子显微镜观察晶粒的形貌。采用岛津 UV2550 (附加积分球配件) 测试样品的拉曼光谱。

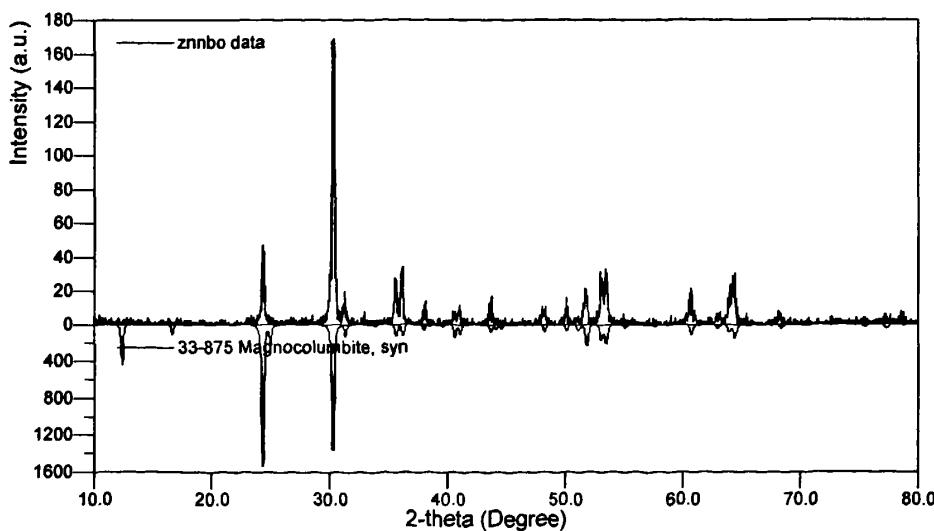
光催化检测装置和检测方法见第二章。

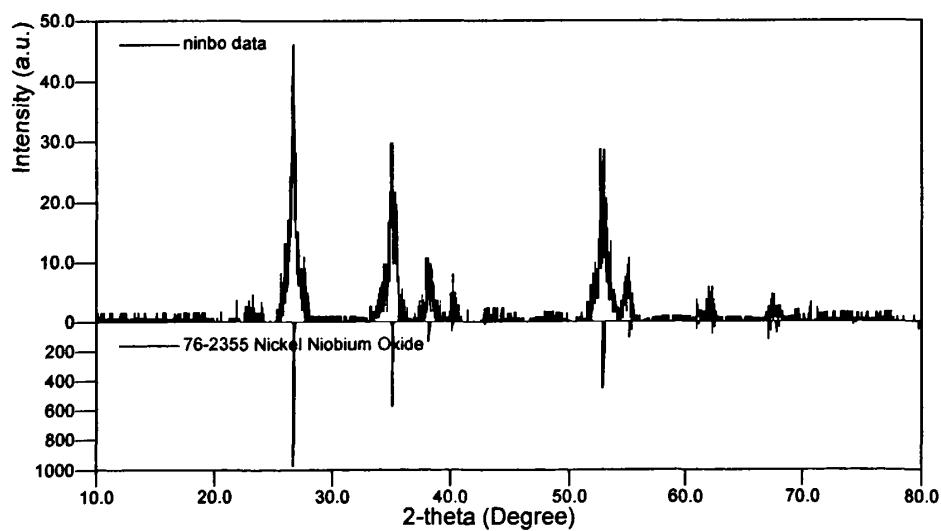
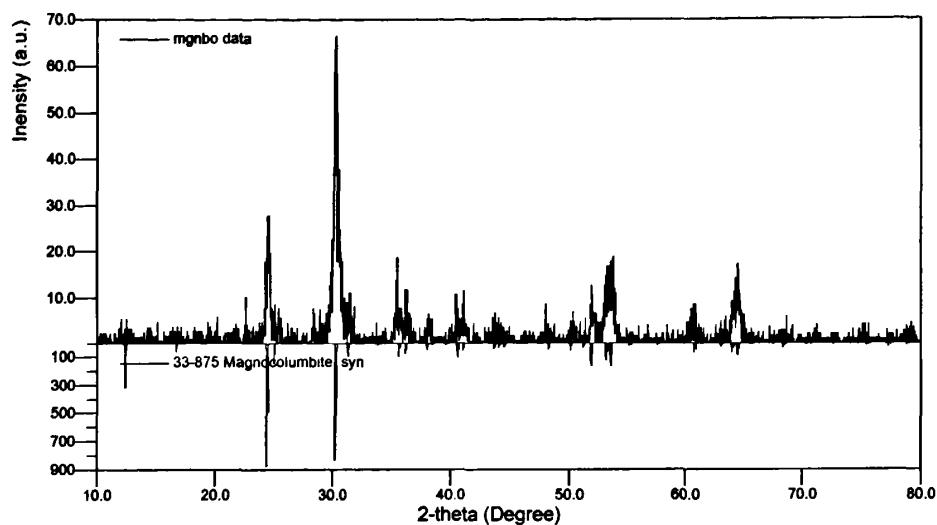
4.3 结果与分析

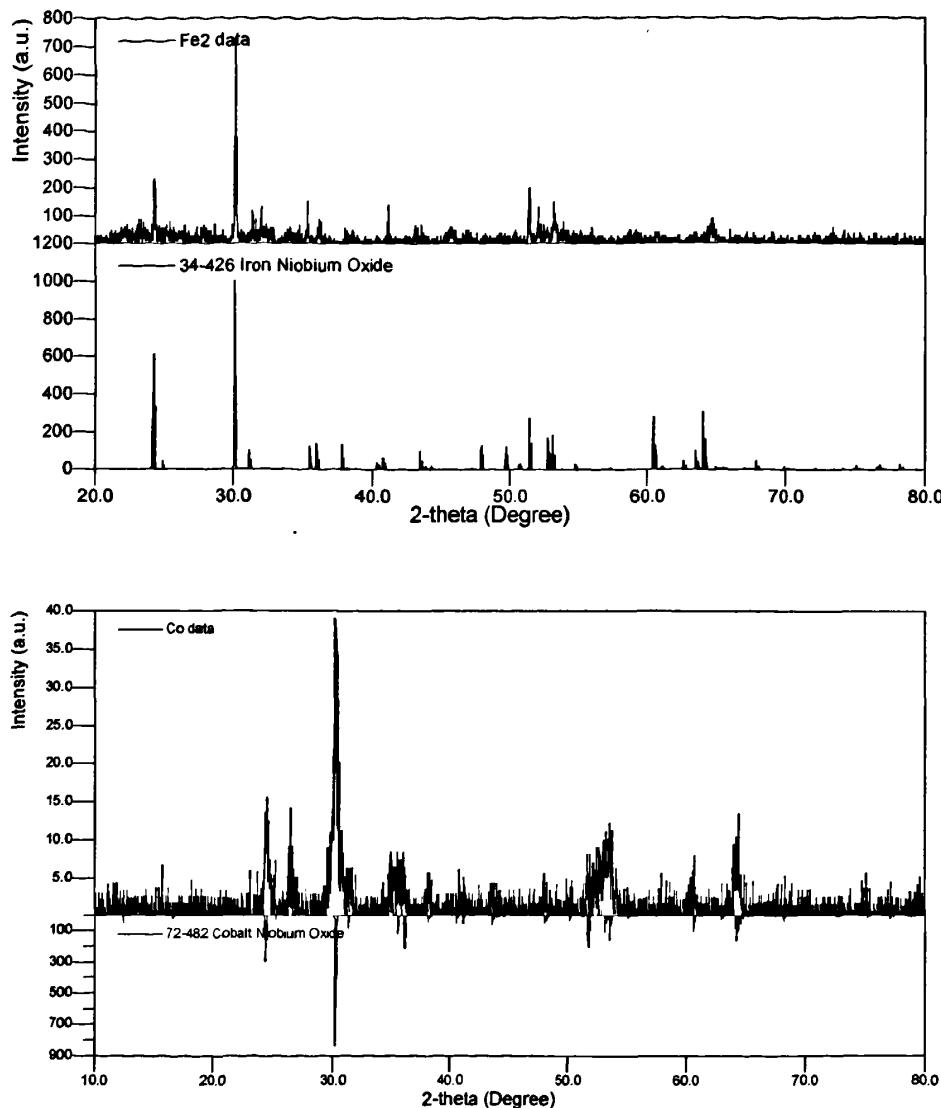
4.3.1 X 射线衍射分析

柠檬酸盐燃烧法一种较为简单的制备纳米材料的方法。对铌酸盐这一类合成原料难溶于水的材料的制备，以往大多采用固相烧结法，存在合成温度高，原料难以充分混合，产物不均一等缺点。而 Nb 与柠檬酸进行络合后可以与其它离子实现分子层级的络合，在之后的燃烧过程中原子充分结合，产物结晶度好、粒度小。但柠檬酸盐燃烧法也有其缺点，燃烧炉情况、柠檬酸盐的添加量等条件所导致的不同燃烧环境对于产物结晶情况有重要影响。

图 4-2 为燃烧法制备的 $ZnNb_2O_6$ 粉末的 X 射线衍射图谱。产物 MNb_2O_6 ($M=Zn, Mg, Ni, Co, Fe$) 均为单一相。 $ZnNb_2O_6$ 为正交晶系，其衍射图谱与标准图谱吻合很好，结晶度高。 $MgNb_2O_6$ 为正交晶系，结晶性较 $ZnNb_2O_6$ 差，有少量杂峰出现。 Ni, Fe 和 Co 的铌酸盐也为正交晶系，结晶度较好。比较几种物质的衍射图谱，以上几种物质都为正交晶系，而且其主要特征峰的位置相差很小，说明这几种离子在铌氧八面体相连组成的立体网状结构中所占据的位置相同，几种物质的晶型和晶格参数类似。





图 4-2 MNb_2O_6 ($M=Zn, Mg, Ni, Fe, Co$) 的 X 射线衍射图谱Fig. 4-2 XRD patterns of MNb_2O_6 ($M=Zn, Mg, Ni, Fe, Co$).

4.3.2 透射电镜形貌分析

图 4-3 为燃烧法合成 $NiNb_2O_6$ 粉体的透射电镜形貌图, 放大倍数为 10 万倍。制备的 $NiNb_2O_6$ 的成型较好, 颗粒直径大约在 100~200nm 之间, 小颗粒团聚较明显, 对于其它 MNb_2O_6 粉末, 形貌也是如此。这种形貌的形成是由柠檬酸盐燃烧法的特性所决定的。在高温下, 有机物柠檬酸迅速氧化膨胀释放 CO_2 和水蒸

气挥发掉, 柠檬酸所络合的金属盐在原位结合形成化合物纳米晶, 纳米晶再经团聚形成各种形貌。气体的释放与挥发有利于使颗粒变小, 但也使得这种方法制备的颗粒形貌不规则, 大多都在 100nm 量级。

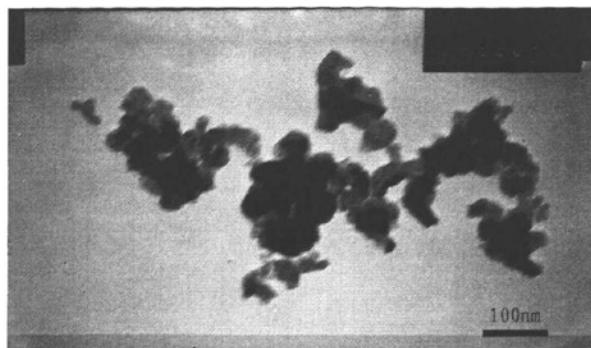


图 4-3 铌酸镍的透射电镜形貌图

Fig 4-3 TEM morphology of NiNb_2O_6 .

4.3.3 漫反射光谱分析

漫反射谱是研究不透明粉末样品光吸收能力的重要手段。通过对样品漫反射光吸收限的研究, 可以通过计算得到样品的能带情况。图 4-4 为 MNb_2O_6 (M=Zn, Mg, Ni, Co, Fe)的漫反射吸收谱。 MgNb_2O_6 和 ZnNb_2O_6 的光吸收范围在 420nm 以下, 属于紫光和紫外光波段。而 NiNb_2O_6 在 550nm 波长范围内有较强吸收, 在 680nm 更长的波段也有吸收。这种结果与 Jinhua Ye 的结果^[99]基本一致。Ye 并未给出 NiNb_2O_6 在 600nm 以上波长的漫反射数据, 我们认为红外波段的吸收是电子在 NiNb_2O_6 导带中子能级跃迁的结果。 FeNb_2O_6 和在 200~800nm 整个波长范围内都有有效的吸收, 这种吸收与过渡金属复杂的电子结构密切相关。

这种光吸收限也体现在粉末的颜色上, 如铌酸锌和铌酸镁呈白色。铌酸镍为黄色粉末, 而铌酸铁和钴则变为暗红色了。对于催化剂的颜色的观察可以让我们迅速判断其光吸收的能力, 从而更快的选择光催化材料。

半导体的光吸收由其能带宽度决定。根据半导体的光吸收阈值与带隙宽度之间的关系公式:

$$\lambda = hc/Eg \approx \frac{1240}{Eg(eV)}$$

ZnNb_2O_6 , MgNb_2O_6 , NiNb_2O_6 , FeNb_2O_6 和 CoNb_2O_6 的光吸收阈值分别为 415nm, 410nm, 550nm, 700nm 和 650nm, 对应能带宽度分别约为 2.99eV, 3.02eV, 2.2eV, 1.77eV 和 1.91eV。由漫反射谱得到的能带数据有利于解释对应光催化材料的光催化效果。

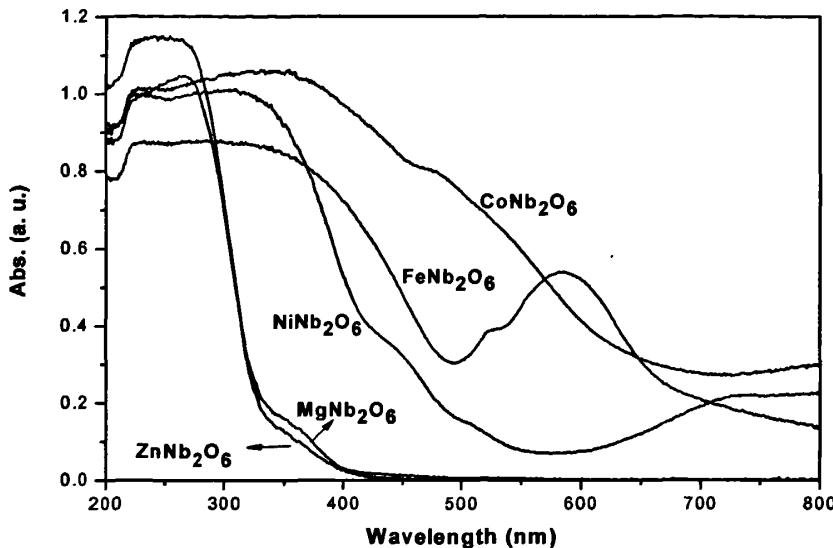


图 4-4 MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ni, Fe, Co}$)的漫反射图

Fig 4-4 UV-Vis diffuse reflection of MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ni, Fe, Co}$).

4.3.4 光降解亚甲基蓝

使用分光光度计对光催化过程有机染料溶液的透过率进行检测, 将所得的透过系数与标准有机溶液的透过率-浓度曲线做比较, 便可得到有机染料浓度变化曲线, 以此来表征光催化材料的催化活性。这是衡量光氧化能力的常用表征方法。

图 4-5 为在紫外可见光照射下使用产物 MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ni, Co, Fe}$)降解亚甲基蓝 (Methylene Blue, MB) 的 C/C_0 随时间变化的曲线。由图可知, NiNb_2O_6 的光催化效果最好, MgNb_2O_6 和 ZnNb_2O_6 的催化效果次之, 光吸收很好的 FeNb_2O_6 和 CoNb_2O_6 的光催化效果最差。铌酸盐的导电能力不强影响了其载流子迁移的能力, 从而降低了其光降解能力。 MgNb_2O_6 和 ZnNb_2O_6 的能带宽度较大, 光吸收较差, 所以光催化效果不强。 NiNb_2O_6 , FeNb_2O_6 和 CoNb_2O_6 的能带宽度较

窄, 但 FeNb_2O_6 和 CoNb_2O_6 的绝对能级位置可能不适合与光生载流子转移。所以催化能力较 NiNb_2O_6 差些。

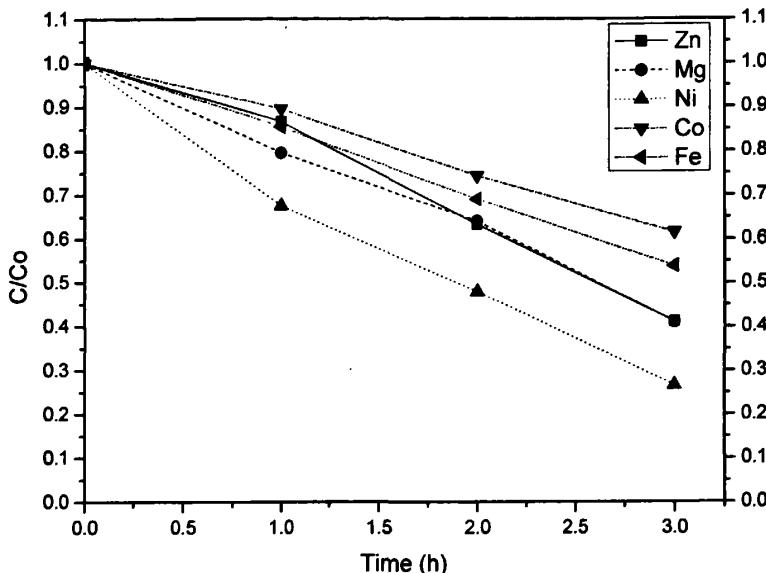


图 4-54 MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ni, Fe, Co}$)的光催化降解亚甲基蓝图

Fig. 4-5 Reaction time dependence of variations of MB on MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ni, Fe, Co}$).

4.4 本章小结

用柠檬酸盐燃烧法制备了 MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ni, Co, Fe}$)光催化材料, X 射线衍射结果表明几种产物均为纯相, 晶型较好。通过 SEM 扫描电镜和 TEM 透射电镜对其进形貌进行了表征, 尺度在 100nm 左右, 形貌多为片状, 这种结构的出现是由柠檬酸盐燃烧法的特性所决定的。使用拉曼光谱对其光吸收进行了表征, 通过亚甲基蓝降解实验, 对其光催化能力进行了表征, 发现在紫外可见波段催化能力最好的为 NiNb_2O_6 , 其次为 Mg 和 Zn 的铌酸盐, 光吸收较好的 Fe 和 Co 的铌酸盐光催化性能反而不好, 从漫反射谱推断出其为间接带隙, 复杂的能级结构影响了其光催化性能。

第五章 钨钛酸盐的制备及其光催化

5.1 引言

铌酸盐与钛酸盐一样，都是由 NbO_6 或 TiO_6 八面体为基本单元组成的钙钛矿或钨青铜结构。氧八面体之间通过共用顶点互相连接，金属离子被包围在氧八面体结构的空隙中。这种结构上的相同使得铌酸盐和钛酸盐容易形成固溶体，进而改变其能级结构和光催化能力。

铌酸盐和钛酸盐形成固溶体后，铌钛酸盐的能带被改变。Defa Wang 等人^[83]制备了固溶体光催化材料 $(\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Nb}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ，并从能带的角度研究了其光催化原理。通过 Nb 4d 和 Ti 3d 轨道的共同作用，可以降低光催化材料的能带宽度，提高其可见光响应的能力。

铌酸盐和钛酸盐形成固溶体后，还可以改变 M-O-M (M 为金属原子，O 为氧原子) 的连接情况。Frei^[100] 和 Hashimoto^[101] 等将金属-金属间电荷转移引入了光催化领域，提出了可见光引入金属-金属间电荷转移 (MMCT) 驱动的光催化概念。它是指在由两种以上金属形成的复合物中，电子从一种金属原子上受光照激发转移到另一种金属原子的现象。由于 MMCT 效应，复合金属氧化物可以吸收可见甚至红外光波^[102]。铌钛酸盐中因铌和钛的固溶产生的 MMCT 效应如图 5-1 所示。光照下由于 MMCT 效应，在 Nb-O-Ti 键方向上产生了能量势垒，提高了电子传输能力，材料的光催化能力也会随之提升。

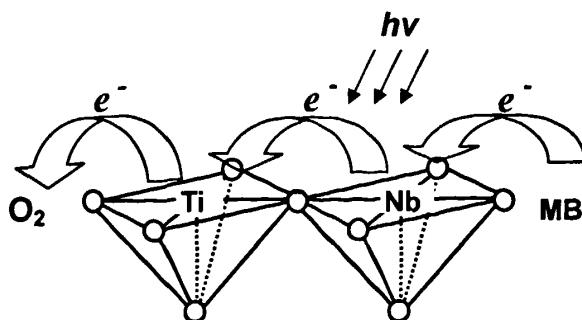


图 5-1 钨钛酸盐的 MMCT 驱动电子转移过程

Fig. 5-1 Charge transfer in a MMCT process.

本章探索过渡金属和镧系金属铌钛酸盐 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$, LaTiNbO_6 , CeTiNbO_6 , NdTiNbO_6) 的柠檬酸盐燃烧法制备过程, 使用 X 射线衍射、透射电镜等手段表征其物相和形貌, 并通过漫反射光谱、光催化降解亚甲基蓝等实验对催化剂的能带和光催化能力进行研究, 探讨其光催化机理。

5.2 二价离子 (Ni, Cu) 的铌钛酸盐制备及其光催化

燃烧法铌钛酸盐的制备与前一章所述铌酸盐的燃烧法制备过程类似, 不同之处在于向溶胶中加入钛酸丁酯。钛酸丁酯加入到柠檬酸盐溶液中后, 先缓慢水解, 水解产物被过量柠檬酸溶解, 最终变为均一透明的溶液。此时 Ti 离子已与柠檬酸络合, 均匀分布与溶液中, 与 Nb 离子达到分子水平上的混合, 这种产物元素的均匀分布对于后续燃烧过程中 Nb 和 Ti 的结合起到了非常大的作用。

5.2.1 实验部分

以 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的制备为例, 柠檬酸盐燃烧法制备铌钛酸盐过程如下:

以硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、酞酸丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)、硝酸盐、五氧化二铌 (Nb_2O_5)、氢氟酸(HF, 40%)、硝酸铵 (NH_4NO_3)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为初始原料, 所有试剂均为分析纯。将 Nb_2O_5 在 80℃ 下溶解于 HF 中, 稀释后向溶液中滴入氨水形成白色铌酸沉淀, 将该沉淀在室温下陈化 12~16h, 经过滤、洗涤后, 溶解于柠檬酸水溶液中, 形成 Nb-柠檬酸溶液, 柠檬酸与金属离子的摩尔比为 3:1; 取化学计量比的酞酸丁酯滴加到 Nb-柠檬酸溶液中, 并剧烈搅拌至溶液澄清。按照摩尔比 $\text{Cu: Ti: Nb: NH}_4\text{NO}_3 = 1: 1: 3: (10-15)$ 的比例将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4NO_3 溶于 Nb-柠檬酸水溶液中, 加热搅拌, 使水分蒸发, 蒸干后所得物质在 700~800℃ 下燃烧 30min, 得到燃烧产物后, 研磨并保存。

采用德国 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪对制备的纳米晶进行粉末衍射晶相分析。使用日本日立公司 H-600 型透射电子显微镜和日本电子 (JEOL) 公司 JSM 6700-F 型冷场发射扫描电子显微镜观察晶粒的形貌。采用岛津 UV2550 (附加积分球配件) 测试样品的拉曼光谱。

光催化检测装置和检测方法见第二章。

5.2.2 X 射线衍射分析

图 5-2 为不同烧结温度下与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的 X 射线衍射图谱。由图可知，在 600℃下经 2h 烧结的样品出现了 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的主要特征峰，但峰宽较宽且杂峰较多，说明此时样品结晶度较低，颗粒尺度较小。随着温度升高，样品衍射峰变窄，强度变高，表明铌钛酸镍结晶度增高。其中 800℃下得到样品的衍射峰较规整，样品此时完全结晶。所以选择 800℃作为燃烧法制备铌钛酸盐的反应温度。

采用 800℃制备的铌钛酸铜和铌钛酸镍粉体的 X 射线衍射如图 5-3 所示。从图中可以看出， $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ ， $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 都为四方晶系，P42/mnm 空间群，且结晶较好，未出现明显杂峰。

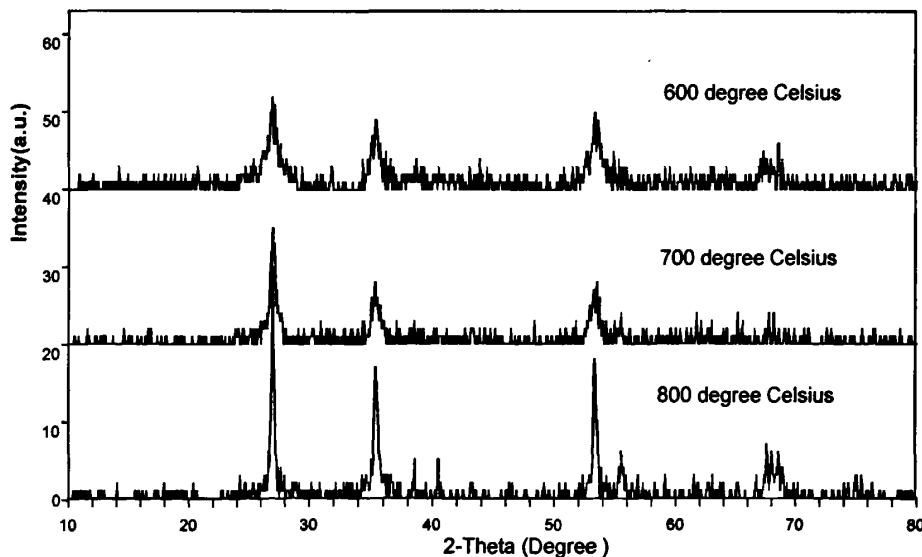
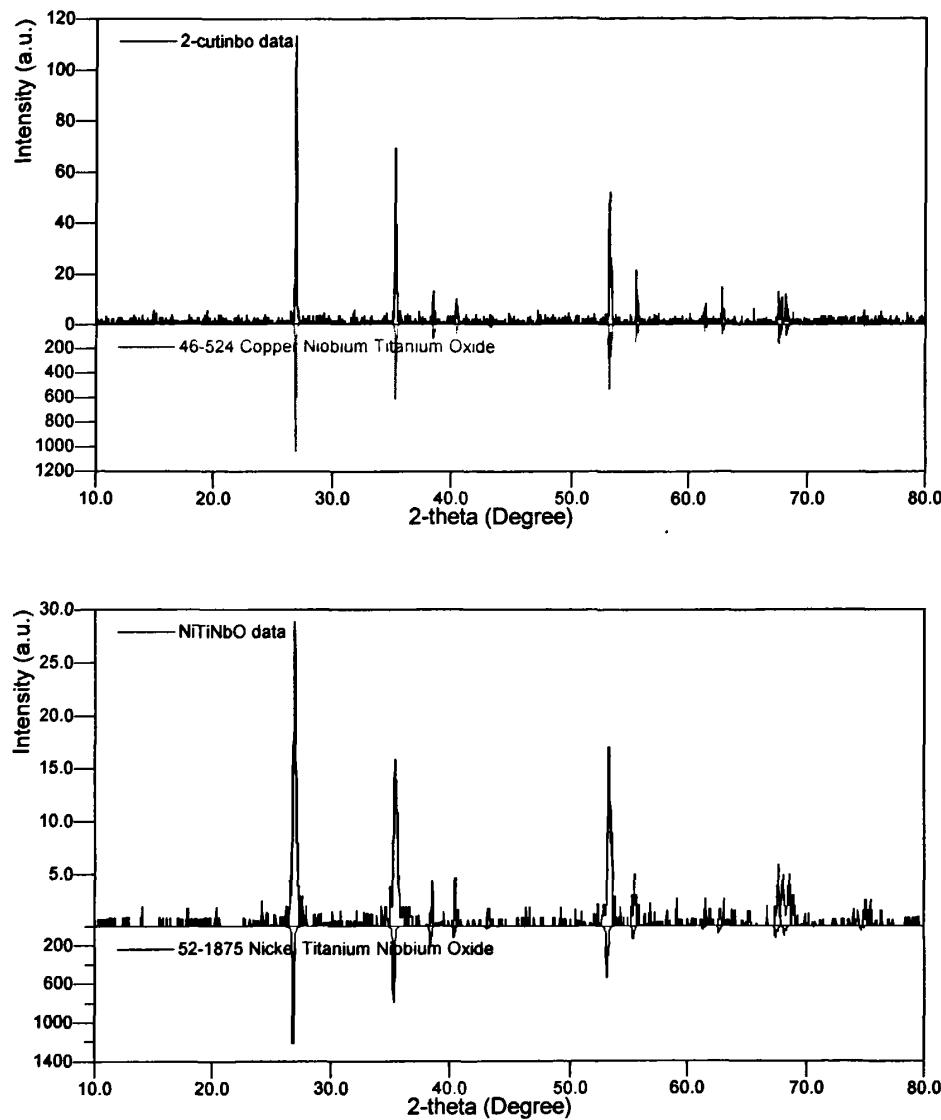


图 5-2 不同燃烧温度制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的 X 射线衍射图

Fig 5-2 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ made by different burning temperatures.

图 5-3 (a) $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$, (b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的 X 射线衍射图Fig. 5-3 XRD patterns of (a) $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ and (b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$.

5.2.3 透射电镜形貌分析

图 5-4 a,b 分别为采用柠檬酸盐燃烧法制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 和 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 透射电镜形貌图。从图可以看出, Ni 的铌钛酸盐为小颗粒团聚体, 颗粒尺度在 30~100nm。Cu 的铌钛酸盐为片状, 尺度在 200~500nm, 形貌不规则。

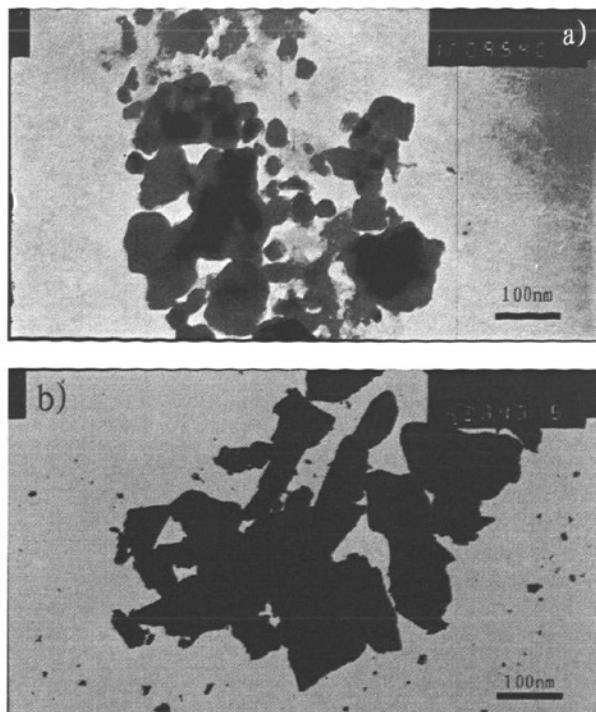


图 5-4 铌钛酸铜和铌钛酸镍的透射电镜图

Fig 5-4 TEM morphologies of (a) $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ and (b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$.

5.2.4 漫反射光谱分析

图 5-5 为 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的漫反射光谱。我们将 NiNb_2O_6 的漫反射光吸收谱加入分析, 以利于将 Ni 的铌酸盐和铌钛酸盐的光吸收情况做比较。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 吸收曲线与 NiNb_2O_6 虽有不同, 但吸收边位置也在 570nm 左右, 通过半导体光吸收阈值与能带的关系可知, 其能带为 2.2eV。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 和 NiNb_2O_6 能带宽度 E_g 的相同可由能带理论来解释: Ti 原子 3d 电子轨道和 Nb 原子 4d 电子轨道相比, Nb 的 4d 轨道的绝对能级位置要更正, 所以两者的导带底部都为 Nb 元素 4d 电子轨道; 同时两者价带顶部都由氧的 2p 轨道组成, 所以禁带宽度是相同的。但 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 较 NiNb_2O_6 有更强的光吸收能力, 依据 MMCT 驱动理论 (参见 5.1 中介绍), Ti-O-Nb 结构的出现增加了化合物对载流子的输运能力, 也增加了光吸收。 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 在 200~800nm 波长范围内都有较好的吸收, 光催化性能较差可能是因为其价带位置没有足够的氧化能力。强的

光吸收能力可以提高光能利用率,但光催化能力不仅仅取决于光吸收能力,影响光催化能力强弱的因素有很多,如能级位置,电子空穴分离能力等。

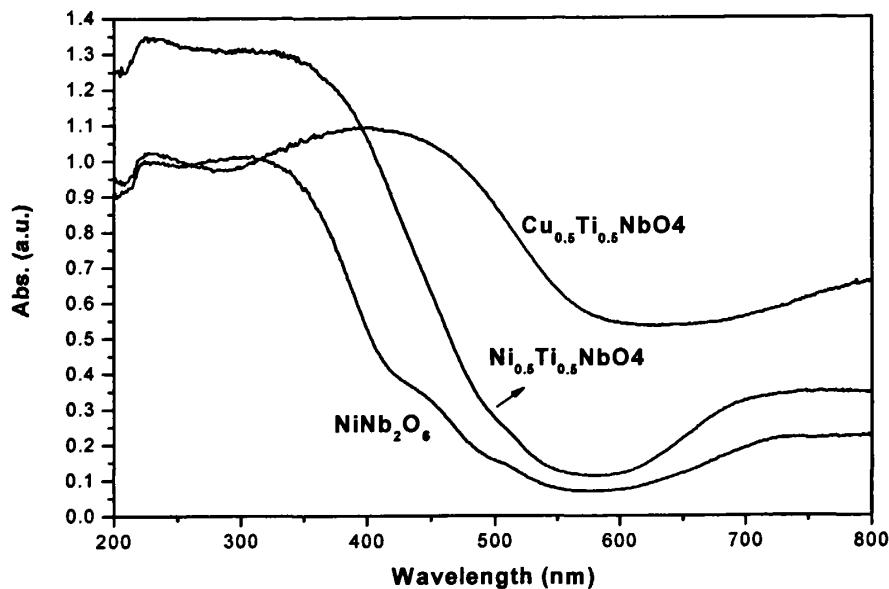


图 5-5 钮酸镍、钮钛酸铜和钮钛酸镍的漫反射光谱图

Fig 5-5 UV-Vis diffuse reflection spectrograms of NiNb_2O_6 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$.

5.2.5 光催化能力测试

本文使用前面所述光催化装置对钮钛酸铜和钮钛酸镍的光催化能力进行了测试。用染料的降解程度 C/C_0 来衡量光催化材料的降解能力, 得到了染料分解程度随时间变化的曲线, 如图 5-6 所示。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 无论在紫外-可见光波段还是在可见光波段($\lambda \geq 400\text{nm}$)都表现出了良好的光催化能力。而 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 则与 CoNb_2O_6 一样, 虽然对光的吸收较强, 但无论全光谱下还是可见光照射下光催化能力都很弱。究其原因, 是因为 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的能带小, 不能将电子转移给有机物, 完成氧化过程。

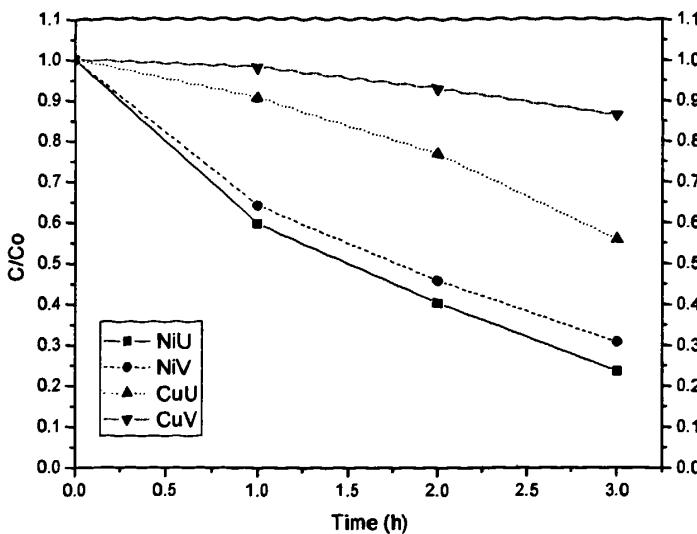


图 5-6 铌钛酸铜和铌钛酸镍光催化亚甲基蓝的染料降解率曲线

(NiU, CuU 分别为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 和 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 在紫外-可见波段辐照下的染料降解曲线, NiV, CuV 分别对应于二者在可见光 ($\lambda \geq 400\text{nm}$) 情况下的染料降解曲线)

Fig. 5-6 Photodegradation of MB with $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ being catalysts.

5.3 三价镧系元素 (La, Ce 和 Nd) 的铌钛酸盐制备及其光催化

镧系元素具有复杂的外层电子结构, 其电子跃迁过程十分复杂, 因此我们进行一些镧系元素的铌钛酸盐合成, 以探讨镧系元素复杂的外层电子结构是否有利于光生电子的跃迁。

5.3.1 实验部分

以 LaTiNbO_6 的制备为例, 镧系元素的铌钛酸盐制备过程如下:

酞酸丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)、硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、五氧化二铌 (Nb_2O_5)、氢氟酸(HF, 40%)、硝酸铵 (NH_4NO_3)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为初始原料, 所有试剂均为分析纯。将 Nb_2O_5 在 80°C 下溶解于 HF 中, 稀释后向溶液中滴入氨水形成白色铌酸沉淀, 将该沉淀在室温下陈化 12~16h, 经过滤、洗涤后, 溶解于柠檬酸水溶液中, 形成 Nb-柠檬酸溶液, 柠檬酸与金属离子的摩尔比为 3: 1; 取化

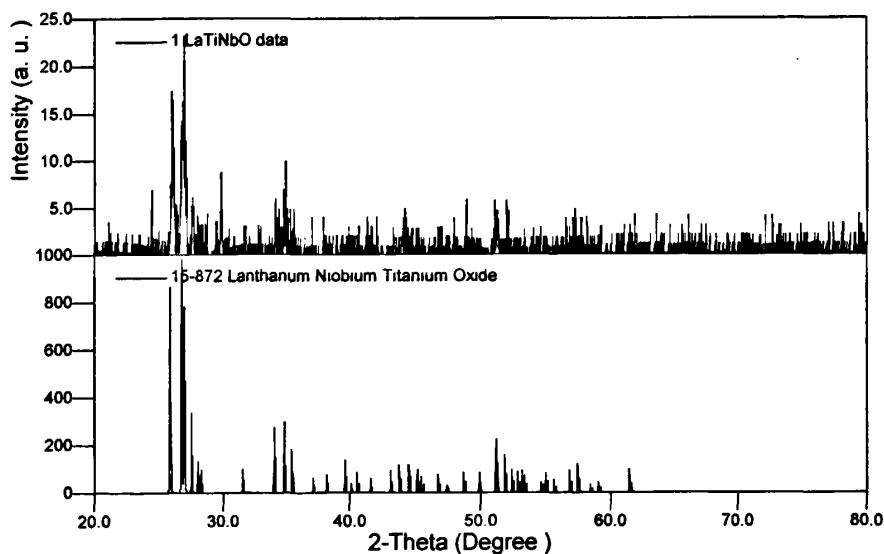
学计量比的酞酸丁酯滴加到 Nb-柠檬酸溶液中，并剧烈搅拌至溶液澄清。按照摩尔比 La: Ti: Nb: NH₄NO₃=1: 1: 1: (10-15) 的比例将 La(NO₃)₃·6H₂O 和 NH₄NO₃ 溶于 Nb-柠檬酸水溶液中，加热搅拌使水分蒸发，蒸干后所得物质在 700~800℃ 下燃烧 30min，得到燃烧产物，研磨并保存。

采用德国 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪对制备的纳米晶进行粉末衍射晶相分析。使用日本日立公司 H-600 型透射电子显微镜和日本电子 (JEOL) 公司 JSM 6700-F 型冷场发射扫描电子显微镜观察晶粒的形貌。采用岛津 UV2550 (附加积分球配件) 测试样品的拉曼光谱。

光催化检测装置和检测方法见第二章。

5.3.2 X 射线衍射分析

图 5-7 分别为 LaTiNbO₆、CeTiNbO₆ 和 NdTiNbO₆ 的 X 射线衍射图。由 X 射线衍射图谱可知所得产物的晶相为：LaTiNbO₆ 为单斜晶系；CeTiNbO₆、NdTiNbO₆ 为正交晶系，Pmnb 空间群；产物的结晶质量较好，但有杂峰出现。



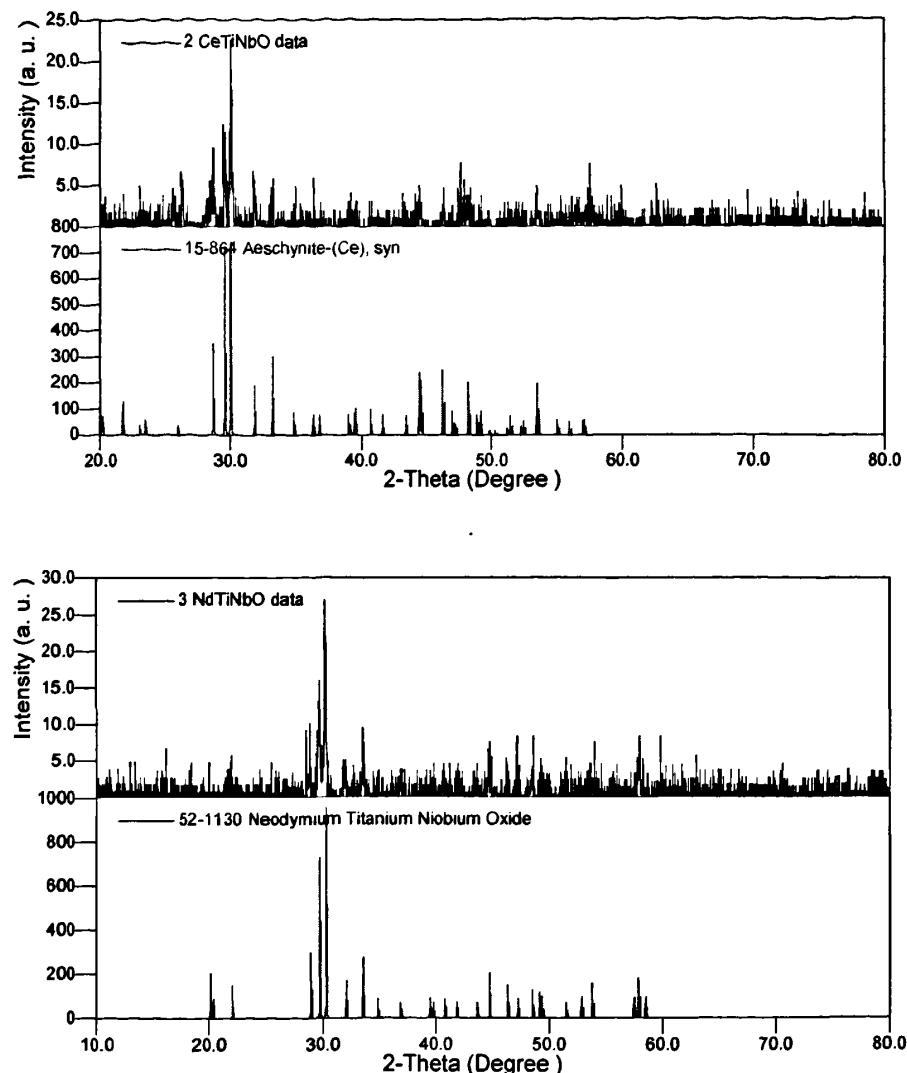


图 5-7 La, Ce, Nd 的铌钛酸盐的 X 射线衍射图

Fig. 5-7 XRD patterns of LaTiNb_6 , CeTiNbO_6 and NdTiNbO_6 .

5.3.3 透射电镜形貌分析

图 5-8 为镧系元素 La, Ce 和 Nd 的铌钛酸盐的透射电镜图谱, 放大倍数为 10 万倍。三种元素的铌钛酸盐形貌不规则, 其中 LaTiNbO_6 粒径约在 100~200nm 之间, CeTiNbO_6 粒径在 100~150nm 之间, NdTiNbO_6 粒径为 60~100nm 粒度分布较为均匀。如同上一章所述, 这种形貌的出现是由燃烧法的特点所决定的。

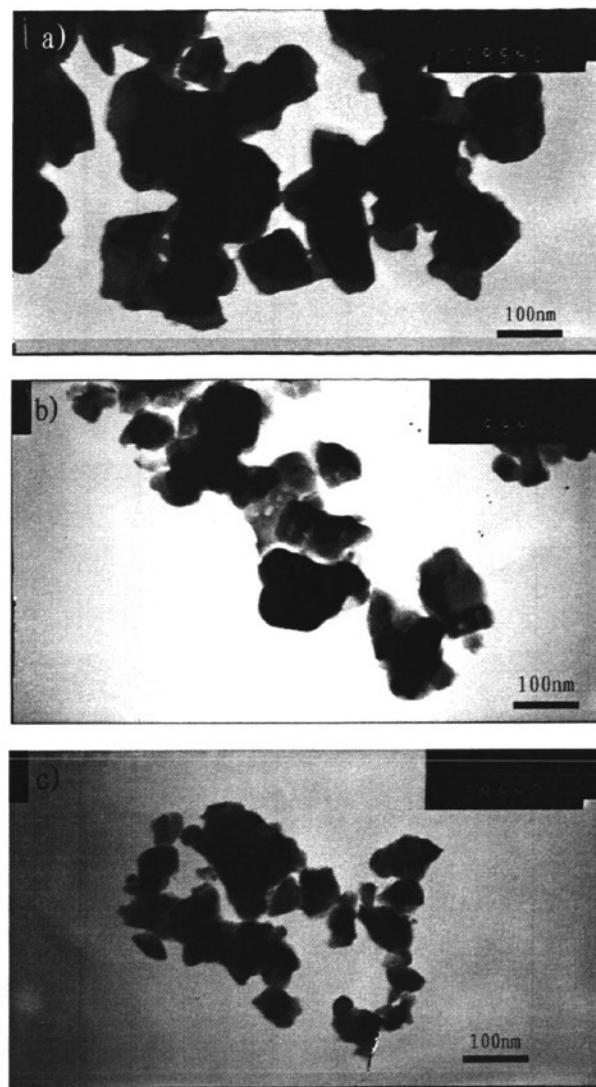


图 5-8 镧系元素铌钛酸盐纳米晶的透射电镜图

Fig 5-8 TEM morphologies of (a) LaTiNb_6 , (b) CeTiNbO_6 , (c) NdTiNbO_6 .

5.3.4 漫反射光谱分析

图 5-9 为镧系元素铌钛酸盐的纳米粉末漫反射光谱。 LaTiNbO_6 的光吸收限大约在 410nm 左右, 根据半导体光吸收阈值与能带宽度之间关系公式得到其能带约为 3.02 eV。而 NdTiNbO_6 的吸收出现多个峰值, 首先出现的吸收限约在 420nm, 在 400~800nm 波段出现了多个吸收峰, 这可能与其复杂的外层电子结构有关, 复杂的外层电子结构使电子的跃迁变的复杂, 产生了许多特征吸收峰。

CeTiNbO₆则在200nm~800nm的波长范围内都有较强吸收,如同前面的CoNb₂O₆和Cu_{0.5}Ti_{0.5}NbO₄一样,对光的吸收没有选择性。

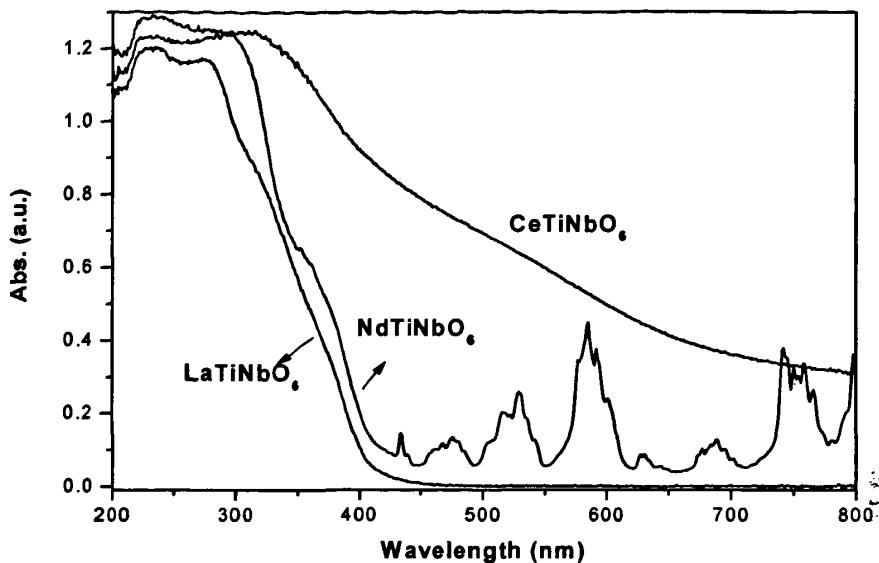


图 5-9 La, Ce 和 Nd 钇钛酸盐的紫外可见漫反射图谱

Fig. 5-9 UV-Vis diffuse reflection spectrogram of LaTiNbO₆, CeTiNbO₆ and NdTiNbO₆.

5.3.5 光催化降解亚甲基蓝

图5-10和图5-11分别是La, Ce和Nd的铌钛酸盐在紫外可见和可见光下降解亚甲基蓝的染料降解曲线。从图中可以看到,在3h的紫外可见光照射下,染料分别降解了65%,35%和33%,联系到第三章所述的亚甲基蓝在紫外可见光下24%的自降解速率,Ce和Nd的铌钛酸盐在紫外可见光下的降解速率较小,LaTiNbO₆则表现出了较强的光降解能力。而在纯可见光下,三种物质的降解速率都非常小。联系到其漫反射吸收,LaTiNbO₆表现出与BaTiO₃相似的降解过程,其降解速率与其光吸收有非常大的关系,在可见光波段,由于吸收非常小,其光生电子空穴对产生的几率远远小于在紫外可见光波段的产生几率,所以光催化活性受到限制。NdTiNbO₆在可见光波段有特征吸收,但这种光吸收与其复杂的导带能级产生,对于光生电子在价带和导带之间跃迁并无影响,所以光催化活性差。

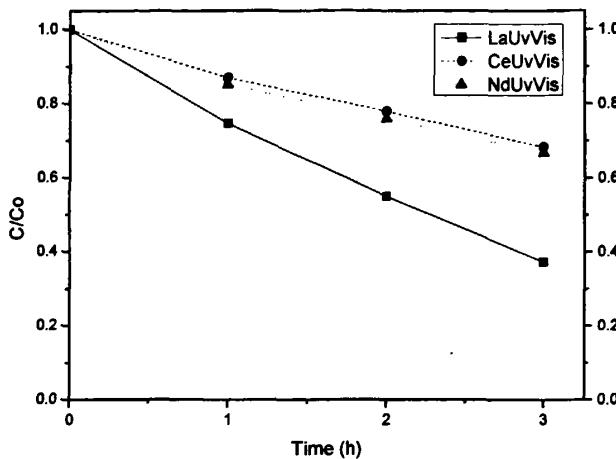
图 5-10 LaTiNbO_6 , CeTiNbO_6 和 NdTiNbO_6 在紫外-可见光下降解 MB 的降解曲线图

Fig. 5-10 Concentration changes of MB dye as a function of irradiation time with the samples

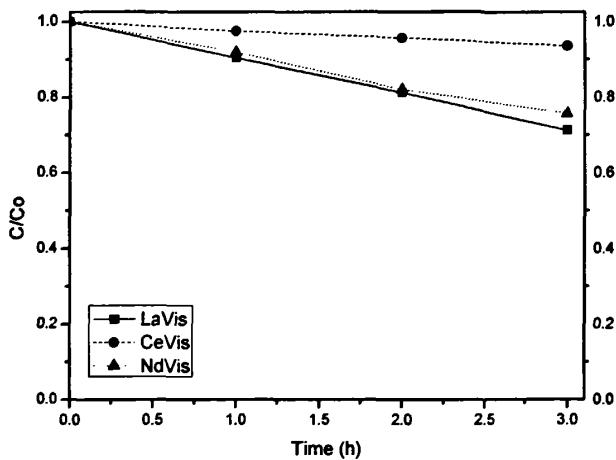
 LaTiNbO_6 , CeTiNbO_6 and NdTiNbO_6 under UV-Vis irradiation.图 5-11 LaTiNbO_6 , CeTiNbO_6 和 NdTiNbO_6 在可见光 ($\lambda > 400\text{nm}$) 下降解 MB 的降解曲线图

Fig. 5-11 Concentration changes of MB dye as a function of irradiation time with the samples

 LaTiNbO_6 , CeTiNbO_6 and NdTiNbO_6 under visible light irradiation ($\lambda > 400\text{nm}$).

与 CoNb_2O_6 和 CuTiNbO_6 情况类似, CeTiNbO_6 在 200~800 nm 波段吸收较强, 但光催化能力较弱。其原因与纳米银的情况类似, 纳米银在光的全部波长范围内

都有强烈吸收，但是光催化活性差。银是电子空穴的良导体，其导带与价带重合，即没有禁带；但在离子尺寸降低到纳米尺度后，由于量子尺寸效应，其导带与价带分离，颜色也由金属光泽变为黑色，但这时的禁带宽度很小，其绝对能级位置不足以使光生电子空穴转移到有机污染物上或水分子上，所以光催化能力弱。而对与本文中制备的几种粉末，由于化合物具有特殊的电子结构，使得其在较广的波长范围内有较强光吸收，但是能级位置不适合光生载流子向接触介质转移，光生电子空穴对无法参与到光催化反应，致使这几种物质催化活性很差。

对于这一类物质，光催化能力差，但可以利用其光吸收强的特点。采用化学或物理方法将其与催化能力强但光吸收差的物质复合，组成异质结结构；或作为薄膜型器件的光吸收层，利用其优异的光吸收性能，可以最大限度的利用太阳光，提高光催化效率。

影响光催化能力的因素很多，包括结晶性、晶体结构、比表面积和晶体表面态等。本文仅仅从晶体的光吸收来研究其能带和光催化能力之间的关系，解释方法较为片面。需要从多种因素出发，综合研究晶体的各种性质与其光催化性能的关系，才能得到较为全面的结论。

5.4 本章小结

1. 使用柠檬酸盐燃烧法制备了二价金属 Cu 和 Ni 的钮钛酸盐，粉末颗粒尺寸在 100~200nm 之间，为纳米晶的团聚体。通过光降解亚甲基蓝的实验对其光催化能力做了研究， $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的光催化能力较好，在加 400nm 滤光片滤去紫外光的情况下，仍能在 3h 内降解 70% 的染料。
2. 使用柠檬酸盐燃烧法制备了三价镧系金属的钮钛酸盐，粉末颗粒在 60~150nm 之间，粒度分布均匀。通过光催化降解亚甲基蓝的实验研究了其光催化能力，发现它们在紫外可见光下和可见光下的降解能力都较弱，通过漫反射谱分析了其光催化性能与光吸收之间的关系。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本文以钛酸钡的微波水热法制备与掺杂、铌酸盐与铌钛酸盐的燃烧法制备为主要内容，并以光降解有机染料为表征方式，探讨 BaTiO_3 掺杂、铌酸盐和铌钛酸盐的光催化性能。

1. 使用微波水热在较短时间内合成了 BaTiO_3 粉体。粉末由 100~300nm 的微晶粒组成，粒度均匀且形貌规则。粉末在紫外-可见光下与可见光下光氧化能力较差，原因是 BaTiO_3 的能带宽度大、介电常数大，不利于光吸收和电子空穴对的转移。探讨了制备的 BaTiO_3 的晶型，认为在碱性溶液中用微波水热法得到的 BaTiO_3 粉体，为假四方相，晶粒中含有大量 OH^- ，在 1000°C 热处理后成为四方相，热处理温度比固相烧结温度低。在制备 Nb 掺杂的钛酸钡粉体时，我们通过将氧化铌和碱共烧结制备铌的可溶性前驱体加入到微波水热法制备 BaTiO_3 的前驱体溶液中进行掺杂，避免了 Nb_2O_5 由于难溶而不参与反应。研究了不同掺杂浓度对钛酸钡粉末催化能力的影响，绘制了表观反应常数随掺杂浓度变化的曲线，并由曲线得到掺杂浓度为 0.1 mol% 时催化剂催化能力最强。

2. 使用柠檬酸盐燃烧法制备了 MNb_2O_6 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ni, Co, Fe}$) 光催化材料，X 射线衍射表明产物为纯相，基本形貌为直径在 30~40nm 之间的小颗粒聚集而成的片状结构，这种结构的出现是由柠檬酸盐燃烧法这种制备方法的特性所决定的。使用拉曼光谱对其光吸收进行了表征，通过亚甲基蓝降解实验，对其光催化能力进行了研究，发现在紫外可见波段 NiNb_2O_6 的催化能力最强，其次为 Mg 和 Zn 的铌酸盐，光吸收较好的 Fe 和 Co 的铌酸盐光催化性能反而较差，从漫反射谱推断其为间接带隙，复杂的能级结构影响了其光催化性能。

3. 使用柠檬酸盐燃烧法制备了二价金属 Cu 和 Ni 的铌钛酸盐，粉末粒径在 100~500nm 之间，为纳米晶的团聚体。通过光降解亚甲基蓝实验对其光催化能力进行了研究。实验表明 $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 的光催化能力较强，在加 400nm 滤光片滤去紫外光的情况下，仍能在 3h 内降解 70% 的染料。使用柠檬酸盐燃烧法制备了三价镧系金属的铌钛酸盐，粉末粒径在 60~150nm 之间，粒度分布均匀。粉末在

紫外可见光下和可见光下的降解能力都较弱。

4. 本文合成的 CeTiNbO_6 , CoNb_2O_6 和 CuTiNbO_6 等光吸收较强的物质, 光催化能力却较差。由于所构成的化合物特殊的电子结构, 使其光吸收范围广, 吸收强, 但是其绝对能级位置不适合光生载流子的转移, 造成了这几种物质光吸收虽好催化活性却很差的现象。

6.2 展望

本文主要研究了几种新型光催化材料的制备与光氧化有机污染物的能力。

采用微波水热法合成了 BaTiO_3 并对其进行了 Nb 掺杂, 但是 Nb 掺杂对于钛酸钡光催化能力的提高作用有限, 金属离子的掺杂对于光催化材料的能级改变和性能提高作用有限。而且由于掺杂浓度太低, 对掺杂元素在晶格中位置的检测较为困难。下一步的工作应集中在 Nb 掺杂的深入研究、其他金属离子的掺杂和非金属掺杂。众所周知, 非金属掺杂对于光催化材料的能带改变作用明显, 通过硫化、氮化和氟化等手段进行非金属离子的掺杂, 应可显著提高其光催化能力。

用柠檬酸盐燃烧法制备了多种离子的铌酸盐和铌钛酸盐, 这一类物质虽然光催化能力不高, 但是对于杂质离子的容忍能力较大。使用这一类物质作为载体, 掺杂铟, 银等贵金属后, 其光催化能力有较大的提高。此外, CeTiNbO_6 , CoNb_2O_6 和 CuTiNbO_6 等虽然光催化能力较弱, 但由于强的光吸收使其可以作为复合光催化材料的吸收层, 寻找与其能级位置适合、光吸收范围窄但光催化能力强的物质复合, 可提高光催化效能。

近年来, 随着人们对环境和能源问题认识的日益深入和社会对于光催化行业投入的不断增加, 光催化行业发展迅猛。但是光吸收范围有限和光生电子空穴分析能力低所导致的光催化效率不高成为限制光催化发展的瓶颈。目前, 研究方向主要集中在探索新的光催化材料、机制和提高光催化效率。随着研究的不断深入, 高效可见光光催化材料或复合光催化材料将会被发现, 光催化产业将获得突破性的进展。

参 考 文 献

- [1]. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*. 1972, 238: 37-38.
- [2]. Carey J. H., Lawrence J., Tosine H. M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*. 1976, 16 (6): 697-701.
- [3]. Frank S. N., Bard A. J. Semiconductor Electrodes. 12. Photoassisted oxidations and Photoelectrosynthesis at Polycrystalline TiO_2 Electrodes[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1977, 99(14): 4667-4675.
- [4]. Wagner F. T., Somorjai G. A. Photocatalytic hydrogen production from water on Pt-free $SrTiO_3$ in alkali hydroxide solutions[J]. *Nature*. 1980, 285: 559-560.
- [5]. Domen K, Naito S, Onishi T, Tamaru K. Photocatalytic decomposition of liquid water on a $NiO-SrTiO_3$ catalyst[J]. *Chemical Physical Letters*. 1982, 92: 433-434.
- [6]. Wagner F, Somorjai G. Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen production on strontium titanate single crystals[J]. *Journal of American Chemical Society*. 1980, 02(17): 5494-5502.
- [7]. Avudaithai M, Kutty TRN. Ultrafine powders of $SrTiO_3$ from the hydrothermal preparation and their catalytic activity in the photolysis of water [J]. *Materials Research Bulletin*. 1987, 22(5): 641-650.
- [8]. Kudo A, Sakata T. Effect of ion exchange on photoluminescence of layered niobates $K_4Nb_6O_{17}$ and KNb_3O_8 [J]. *Journal of Physical Chemistry*. 1996, 100(43): 17323-17326.
- [9]. Kudo A, Kaneko E. Photoluminescent properties of ion-exchangeable layered oxides[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998, 21(4-6): 615-620.
- [10]. Inoue Y, Kubokawa T, Sato K. Photocatalytic Activity of Sodium Hexatitanate, $Na_2Ti_6O_{13}$, with a Tunnel Structure for Decomposition of Water [J]. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*. 1990, 19: 1298-1299.
- [11]. Inoue Y, Niiyama T, Asai Y, Sato K. Stable Photocatalytic Activity of

- BaTi4O9 Combined with Ruthenium Oxide for Decomposition of Water [J]. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications. 1992, 7: 579-580.
- [12]. Iwase A, Kato H, Kudo A. Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting[J]. Catalysis Letters. 2006, 108(1-2): 6-9.
- [13]. Sayama K, Arakawa H. Effect of Na₂CO₃ Addition on Photocatalytic Decomposition of Liquid Water over Various Semiconductor Catalysts [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry. 1994, 77(2-3): 243-247.
- [14]. Moon S. C., Fujino M., Yamashita H., Anpo M. Characterization of zirconium-silicon binary oxide catalysts prepared by the sol-gel method and their photocatalytic activity for the isomerization of 2-butene [J]. The Journal of Physical Chemistry B. 1997, 101(3): 369-373.
- [15]. Karunakaran C., Senthilvelan S. Photocatalysis with ZrO₂: oxidation of aniline[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical. 2005, 233(1-2): 1-8.
- [16]. Kondo J. N., Takahara Y., Lu D. L., Domen K. Mesoporous Ta Oxide. 2. Improvement of the synthetic method and Observation of mesostructure fromation. Chemistry of Materials [J]. 2001, 13(4): 1200-1206.
- [17]. Takahara Y., Kondo J. N., Takata T., Lu D. L., Domen K. Mesoporous tantalum oxide. 1. Characterization and photocatalytic activity for the overall water decomposition [J]. Chemistry of Materials. 2001, 13(4): 1194-1199.
- [18]. Murase T., Irie H., Hashimoto K. Visible light sensitive photocatalysts, nitrogen-doped Ta₂O₅ powders [J]. Journal of Physical Chemistry B. 2004, 108 (40): 15803-15807.
- [19]. Ikeda S., Hara M., Kondo J. N., Domen K., Takahashi H., Okubo T., Kakihana M. Preparation of K₂La₂Ti₃O₁₀ by polymerized complex method and photocatalytic decomposition of water[J]. Chemistry of Materials, 1998.10(1):72-77.
- [20]. Zou Z. G., Ye J. H., Sayama K., Arakawa H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. Nature. 2001, 414(6864): 625-627.
- [21]. Zou Z. G., Ye J. H., Abe R., Arakawa H. Photocatalytic decomposition of water with Bi₂InNbO₇. Catalysis Letters [J]. 2000, 68(3-4): 235-239.

- [22]. Zou Z. G., Ye J. H., Arakawa H. Optical and electrical properties of solid photocatalyst $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$. *Journal of Materials Research* [J]. 2000, 15(10): 2073-2075.
- [23]. Zou Z. G., Ye J. H., Arakawa H. Synthesis, magnetic and electrical transport properties of the $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ compound [J]. *Solid State Communications*. 2000, 16(5): 259-263.
- [24]. Zou Z. G., Ye J. H., Arakawa H. Preparation, structural and optical properties of a new class of compounds, Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) [J]. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 2001, 79(1): 83-85.
- [25]. Zou Z. G., Ye J. H., Arakawa H. Substitution effects of In^{3+} by Al^{3+} and Ga^{3+} on thephotocatalytic and structural properties of the $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ photocatalyst. *Chemistry of Materials* [J]. 2001, 13(5): 1765-1769.
- [26]. Zou Z. G., Ye J. H., Arakawa H. Structural properties of InNbO_4 and InTaO_4 : correlation with photocatalytic and photophysical properties [J]. *Chemical PhysicsLetters*. 2000, 332(3-4): 271-277.
- [27]. Zou Z. G., Ye J. H., Arakawa H. Photophysical and photocatalytic properties of InMO_4 ($\text{M} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$) under visible light irradiation [J]. *Materials Research Bulletin*. 2001, 36(7-8): 1185-1193.
- [28]. Zou Z. G., Ye J. H., Sayama K., Arakawa H. Photocatalytic hydrogen and oxygen formation under visible light irradiation with M-doped InTaO_4 ($\text{M}= \text{Mn, Fe, Co, Ni and Cu}$) photocatalysts[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. 2002, 148(1-3): 65-69.
- [29]. Ye J. H., Zou Z. G., Oshikiri M., Matsushita A., Shimoda M., Imai M., Shishido T. A novel hydrogen-evolving photocatalyst InVO_4 active under visible light irradiation [J]. *Chemical Physics Letters*. 2002, 356(3-4): 221-226.
- [30]. Kudo A., Kato H., Nakagawa S. Water Splitting into H_2 and O_2 on New $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Nb}$ and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity [J]. *Journal of Physical Chemistry B*. 2000, 104(3): 571-575.
- [31]. Kudo A., Kato H. Effect of lanthanide-doping into NaTaO_3 photocatalysts for efficient water splitting. *Chemical Physics Letters* [J]. 2000, 331(5-6): 373-377.

- [32]. Kato H., Kudo A. Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts. *Catalysis Today*. 2003, 8(1-4): 561-569.
- [33]. Gratzel M. *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer* [M]. Chemical Rubber Company, Boca Raton. 1989.
- [34]. Linsebigler A. L., Lu G. Q., Yates J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surface: Principles, Mechanisms and Selected Results [J]. *Chemical Reviews*. 1995, 95(3): 735-758.
- [35]. 张川. Bi₂WO₆催化剂的合成及其光催化性能研究[D]. 清华大学硕士学位论文. 2006.
- [36]. Xu Y., Schoonan M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* [J]. 2000, 85(3-4): 543-556.
- [37]. Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂ correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry* [J]. 1994, 98(51): 13669-13679.
- [38]. Osterloh F. E. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water [J]. *Chemistry of Materials*. 2008, 20: 35-54.
- [39]. Illeperuma O. A., Tennakone K., Dissanayake W. D. D. P. Photocatalytic behaviour of metal doped titanium dioxide: Studies on the Photochemical Synthesis of Ammonia Mg/TiO₂ Catalyst Systems [J]. *Applied Catalysis*. 1990, 62(1): 1-5.
- [40]. Zou Z. G., Ye J. H., Abe R., Sayama K., Arakawa H. Effect of 3d transition-metal (M) doping in In_{1-x}M_xTaO₄ photocatalysts on water splitting under visible light irradiation [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2003, 145: 165-168.
- [41]. Lim G., Kim D. Characteristics of TiO_x films prepared by chemical vapor deposition using tetrakis-dimethyl-amido-titanium and water [J]. *Thin Solid Film*. 2006, 498(1-2): 254-258.
- [42]. Kim K. W., Lee E. H., Kim Y. J., Lee M. H., Kim K. H., Shin D. W. A relation between the non-stoichiometry and hydroxyl radical generated at

- photocatalytic TiO_2 on 4CP decomposition [J]. Journal of Photochemistry and Photobiochemistry A: Chemistry. 2003, 159(3): 301-310.
- [43]. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science. 2001, 293(5528): 269-271.
- [44]. Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping[J]. Japanese Journal of Applied Physics. 2001, 40(6A): 561-563.
- [45]. Kasahara A., Nukumizu K., Takata T. $LaTiO_2N$ as a visible-light ($\leq 600nm$)-driven photocatalyst (2) [J]. Journal of physical Chemistry B. 2003, 107(3): 791-797.
- [46]. Kasahara A., Nukumizu K., Hitoki G. Photoreactions on $LaTiO_2N$ under visible light irradiation [J]. Journal of physical Chemistry A. 2002, 106(29): 6750-6753.
- [47]. Colon G., Hidalgo M., Munuera G. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO_2 photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2006, 63(1-2): 45-59.
- [48]. Wang J. S., Yin S., Zhang Q. W., Saito F., Sato T. Mechanochemical synthesis of $SrTiO_3-xFx$ with high visible lightphotocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction [J]. Journal of Materials Chemistry. 2003, 13: 2348-2352.
- [49]. Carp O., Huisman C. L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [J]. Progress in Solid State Chemistry. 2004, 32 (1-2): 33-177.
- [50]. Gopidas K. R., Bohorquez M., Kamat P. V. Photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors: charge-transfer processes in colloidal cadmium sulfide-titania and cadmium sulfide-silver(I) iodide systems[J]. Journal of Physical Chemistry. 1990, 94(16) : 6435-6440.
- [51]. Pal B., Sharon M., Nogami G. Preparation and characterization of TiO_2/Fe_2O_3 binary mixed oxides and its photocatalytic properties [J]. Materials Chemistry and Physics. 1999, 59(3): 254-261.
- [52]. Pal B., Hata T., Goto K., Nogami G. Photocatalytic degradation of o-cresol

- sensitized by iron-titania binary photocatalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001, 169(1-2): 147-155.
- [53]. Arai T., Yanagida M., Konishi Y., Iwasaki Y., Sugihara H., Sayama K. Efficient Complete Oxidation of Acetaldehyde into CO₂ over CuBi₂O₄/WO₃ Composite Photocatalyst under Visible and UV Light Irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, 111(21): 7574-7577.
- [54]. Lin X. P., Xing J. C., Wang W. D., Shan Z. C., Xu F. F., Huang F. Q. Photocatalytic Activities of Heterojunction Semiconductors Bi₂O₃/BaTiO₃: A Strategy for the Design of Efficient Combined Photocatalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, 111(49): 18288-18293.
- [55]. Long M. C., Cai W. M., Cai J., Zhou B. X., Chai X. Y., Wu Y. H. Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol over Co₃O₄/BiVO₄ Composite under Visible Light Irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006, 110 (41): 20211-20216.
- [56]. Sato S., White J. M. Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts[J]. *Chemical Physics Letters*. 1980, 72: 83-86.
- [57]. Fu X., Zeltner W. A., Anderson M. A. The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1995, 6(3): 209-224.
- [58]. Rufus I. B., Bernard R. I., Ramakrishnan V., Visuwanathan B., Kuriaase J. C. Rhodium and Rhodium Sulfide Coated Cadmium Sulfide as a Photocatalyst for Decomposition of Aqueous Sulfide[J]. *Langmuir*. 1990, 6(3): 565-567.
- [59]. Nicole JR, Pierre P: Effect of Deposited Pt Particles on the Surface of TiO₂ Aqueous Suspensions by Potentiometry Electrophoresis and Labeled Ion Adsorption[J]. *Journal of Physical Chemistry* 1986, 90(12): 2733-2738.
- [60]. Hoflund G. B., Li Z. H., Epling W. S., Gobel T., Schneider P., Hahne H. Catalytic methane oxidation over Pd supported on nanocrystalline and polycrystalline TiO₂, Mn₃O₄, CeO₂ and ZrO₂[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2000, 70(1): 97-103.
- [61]. Panpranot J., Nakkararuang L., Ngamsom B., Praserthdam P: Synthesis, characterization, and catalytic properties of Pd and Pd-Ag catalysts supported on

- nanocrystalline TiO₂ prepared by the solvothermal method[J]. *Catalysis Letters*. 2005, 103(1-2): 53-58.
- [62]. Lee W. I., Choi G. J., Do Y. R. Effect of Au and WO₃ on the surface structure and photocatalytic activity of TiO₂[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 1997, 18(6): 667-670.
- [63]. Ranjit K. T., Varadarajan T. K., Viswanathan B. Photocatalytic Reduction of Nitrite and Nitrate Ions to Ammonia on Ru/TiO₂ Catalysts[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. 1995, 89(1): 67-68.
- [64]. Kato H., Matsudo N., Kudo A. Photophysical and Photocatalytic Properties of Molybdates and Tungstates with a Scheelite Structure[J]. *Chemistry Letters*. 2004, 33(12): 1534-1535.
- [65]. Abe R., Sayama K., Sugihara H. Development of New Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ using Two Different Semiconductor Photocatalysts and a Shuttle Redox Mediator IO₃-/I-[J]. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005, 109(33): 16052-16061.
- [66]. Brown D., Laboureur P.. The degradation of dyestuffs: part I. Primary biodegradation under anaerobic conditions[J]. *Chemosphere*. 1983, 12: 397-404.
- [67]. Matthews R. W. Titanium dioxide and the solar purification of water[J]. *Sunworld*. 1985, 9: 3-5.
- [68]. Matthews R. W. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide[J]. *Journal of Catalysis*. 1988, 111: 361-372.
- [69]. Matthews R. W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. *Water Research*. 1986, 20(5): 569-578.
- [70]. Hu C., Wang Y. Z., Tang H. Influence of adsorption on photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ Photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001, 35(2): 95-105.
- [71]. Qamdawi S. Al., Salman R. S. Photoctalytic degradation of methylorange as a model compound[J]. *Jourarl of Photocchemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002, 148(1-3): 161-168.
- [72]. Wang C., Zhao J., Wang X., Mai B., Sheng G., Peng P., Fu J. Preparation,

- characterization and photoctalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Enviornmental. 2002, 39: 269-279.
- [73]. Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., hemnann J-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water [J]. Applied Catalysis B: Enviornmental. 2001, 31: 145-157.
- [74]. Xu T. G., Zhao X., Zhu Y. F. Synthesis of Hexagonal BaTa₂O₆ Nanorods and Influence of Defects on the Photocatalytic Activity[J]. Journal of Physical Chemistry B. 2006, 110:25825-25832.
- [75]. Hwang D. W., Kim H. G., Lee J. S., Kim J. D., Li W., Oh S. H. Photocatalytic Hydrogen Production from Water over M-Doped over M-Doped La₂Ti₂O₇ (M =Cr, Fe) under Visible Light Irradiation ($\lambda > 420$ nm) [J]. Journal of Physical Chemistry B. 2005, 109: 2093-2102.
- [76]. Vajifdar K. J., Chen D. H., Gossage J. L., Li K. Y., Ye X. J., Gadiyar, GArdoIn B. Photocatalytic oxidation of PCE and butyraldehyde over Titania modified with perovskite optical crystal BaTiO₃[J]. Chemical Engineering and Technology. 2007, 30(4): 474—480.
- [77]. Luo J., Maggard P. A. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activities of SrTiO₃-Coated Fe₂O₃ and BiFeO₃[J]. Advanced Materials. 2006, 18: 514—517.
- [78]. Irie H., Maruyama Y., Hashimoto K. Ag⁺- and Pb²⁺-Doped SrTiO₃ Photocatalysts: A Correlation Between Band Structure and Photocatalytic Activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111 (4): 1847-1852.
- [79]. Wang D. F., Ye J. H., Kako T., Kimura T. S. Photophysical and Photocatalytic Properties of SrTiO₃ Doped with Cr Cations on Different Sites[J]. Journal of Physical Chemistry B. 2006, 110 (32): 15824—15830.
- [80]. Meijer G. I., Sdaub U., Janousch M., Johnson S. L., Delley B., Neisius T. Valence states of Cr and the insulator-to-metal transition in Cr-doped SrTiO₃[J]. Matter Physical Review B: Condensed Matter. 2005, 72(15):155102-155106.
- [81]. Ohno T., Tsubota T., Nakamura Y., Sayama K. Preparation of S, C cation-codoped SrTiO₃ and its photocatalytic activity under visible light[J]. Applied Catalysis A: General. 2005, 288: 74—79.

- [82]. Giocondi J. L., Rohre G. S. Spatial Separation of Photochemical Oxidation and Reduction Reactions on the Surface of Ferroelectric BaTiO₃[J]. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105(35): 8275-8277.
- [83]. Wang D. F., Kako T., Ye J. H. Efficient Photocatalytic Decomposition of Acetaldehyde over a Solid-Solution Perovskite (Ag_{0.75}Sr_{0.25})(Nb_{0.75}Ti_{0.25})O₃ under Visible-Light Irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, 130 (9): 2724-2725.
- [84]. 吕孟凯. 固态化学[M]. 济南: 山东大学出版社. 1996, 223.
- [85]. Lencka M. M., Riman R. E. Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of ceramic powers[J]. *Chemistry of Materials*. 1993, 5(1): 61-70.
- [86]. 夏长泰, 施尔畏, 仲维卓, 郭景坤. 水热法制备BaTiO₃粉体. *无机材料学报*. 1995, 10 (3): 293-299.
- [87]. Wang Z. Y., Huang B. B., Yu L. Enhanced Ferromagnetism and Tunable Saturation Magnetization of Mn/C-Codoped GaN Nanostructures Synthesized by Carbothermal Nitridation[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, 130 (48): 16366-16373.
- [88]. Urek S., Drofenik M., Makovc D. Sintering and Properties of Highly Donor-doped Barium Titanate Ceramic[J]. *Journal of materials science*. 2000, 35(4): 895-901.
- [89]. Asiaie R., Zhu W. D., Akbar S. A., Dutta P. K. Charac-terization of Submicron Particles of Tetragonal BaTiO₃[J]. *Chemistry of Materials*. 1996, 8(1): 226-234.
- [90]. 徐华蕊, 高镰, 郭景坤. 水热合成高纯四方相钛酸钡纳米粉末研究. *功能材料*. 2001, 32 (5): 558-560.
- [91]. Dutta P. K., Asiaie R., Akbar S. A., Zhu W. D. Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO₃[J]. *Chemistry of Materials*. 1994, 6(9): 1542-1548.
- [92]. Hakuta Y., Ura H., Hayashi H., Arai K. Continuous Production of BaTiO₃ Nanoparticles by Hudrothermal Synthesis[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005, 44(4): 840-846.

- [93]. Ma Y., Vileno E., Suib S. L., K. Dutta P. K. Synthesis of Tetragonal BaTiO₃ by Microwave Heating and Conventional Heating[J]. *Chemistry of Materials*. 1997, 9: 3023-3031.
- [94]. 周东明. 纳米铁电材料的制备及高温原位Raman光谱分析[D]. 上海大学硕士学位论文. 2004.
- [95]. 刘桂君, 胡文成, 朱琳, 谢振宇. 钛酸锶钡改性掺杂的研究进展[J]. 材料导报. 2006, 20(VII): 333-338.
- [96]. 程进波. 稳定的水溶性铌、钽前体的合成及其在铁电和光催化材料制备中的应用[D]. 南京大学硕士学位论文. 2005, 23.
- [97]. 姚伟峰. Bi-Ti-O系列氧化物纳米材料的制备、表征及光催化性能研究[D]. 山东大学博士学位论文. 2004.
- [98]. Xu J., Emge T., Ramanujachary K. V., Hohn P., Greenblatt M. K_{7-X-Y}BayNb₁₄P₉O₆₀(X=0.27(5), Y=0.63(3)), A niobium phosphate bronze: synthesis, structure, and physical properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*. 1996, 125(2): 192-199.
- [99]. Ye J. H., Zou Z. G., Matsushita A. A novel series of water splitting photocatalysts NiM₂O₆ (M = Nb, Ta) active under visible light[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003, 28: 651-655.
- [100]. Lin W., Frei H. Photochemical CO₂ Splitting by Metal-to-Metal Charge-Transfer Excitation in Mesoporous ZrCu(I)-MCM-41 Silicate Sieve[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, 127(6): 1610-1611.
- [101]. Nakamura R., Okamoto A., Osawa H., Irie H., Hashimoto K. Design of All-Inorganic Molecular-Based Photocatalysts Sensitive to Visible Light: Ti(IV)-O-Ce(III) Bimetallic Assemblies on Mesoporous Silica. *Journal of the American Chemical Society*[J]. 2007, 129(31): 9596-9597.
- [102]. Blasse G. Optical electron transfer between metal ions and its consequences[J]. *Structure and Bonding*. 1991, 76:153-187.

致 谢

本论文是在导师黄柏标教授的悉心指导下完成的。从论文选题、调研、实验直至成文无不凝结着导师无微不至的关怀和辛勤的心血。导师渊博的知识、敏锐的洞察力、高度的责任心和追求科学真理的崇高品质深深地感染着我，也将使学生受益终生。作者谨对导师几年来的培养、教诲和关心表示衷心的感谢，并向导师致以崇高的敬意！

论文工作期间得到了展杰老师，秦晓燕老师，张晓阳老师和尉吉勇老师在实验上的指导，以及课题组姚书山师兄，荆象阳师兄，王泽岩师兄，王朋师兄，刘海霞等在实验和生活上的关心照顾以及程合峰，郑昭科，王晓宁，王邵颖等师弟妹们在实验上的支持和帮助。本课题组团结、和谐、轻松、自由的工作氛围是我论文顺利完成的有力保证，再此向几位老师、师兄和师弟妹们表示最真诚的感谢。

感谢我所于文涛、范建东老师在 XRD 分析测试中给与的帮助。感谢郝宵鹏老师在扫描电镜测试中给与的帮助。

衷心感谢山东大学晶体材料国家重点实验室的各位老师和同学的关心和帮助。

感谢我的家人对我研究工作期间给予的支持，并对家人表以真诚的祝福。

攻读硕士学位期间发表的学术论文

1. Zeyan Wang, Baibiao Huang, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, Peng Wang, Jiyong Wei, Jie Zhan, Xiangyang Jing, Haixia Liu, Zhenhua Xu, Hefeng Cheng, Xiaoning Wang, zhaoke Zheng. Growth of high transmittance vertical aligned ZnO nanorod arrays with polyvinyl alcohol by hydrothermal method[J]. Materials Letters. 2009, 63: 130–132.
2. Xiangyang Jing, Baibiao Huang, Xuena Yang, Jiyong Wei, Zeyan Wang, Peng Wang, Liren Zheng, Zhenhua Xu, Haixia Liu, Xiaoning Wang. Growth and electrical properties of Ce-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by chemical solution deposition. Applied Surface Science. 2008, 255: 2651–2654.