

分类号 _____
UDC _____

密 级 _____
学校代码 10497

武汉理工大学

学 位 论 文

题 目 高压处理纳米TiO₂及其光谱性能研究
英 文 Study of High-Pressure Treatment on Spectrum
题 目 Properties of Nano-TiO₂

研究生姓名 王禧艳

指导教师 姓 名 田旭 职 称 教授 学位 硕士
单位名称 理学院 邮 编 430070

申请学位级别 硕士 学科专业名称 凝聚态物理

论文提交日期 2011年4月 论文答辩日期 2011年5月

学位授予单位 武汉理工大学 学位授予日期 _____

答辩委员会主席 孙振亚 评阅人 孙振亚

黎明发

2011年4月

独创性声明



本人声明,所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名: 王喜艳 日期: 2011.5.28

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定,即学校有权保留、送交论文的复印件,允许论文被查阅和借阅;学校可以公布论文的全部或部分内 容,可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签名: 王喜艳 导师签名: 田旭 日期: 2011.5.24

摘要

纳米二氧化钛是一种重要的宽禁带半导体材料，其具有良好的光催化性能，但是它对光源的利用率还不是很，所以提高它在紫外光区的催化强度并使其响应区域扩展到可见光区，是目前很多学科研究的热点。

本论文的主要工作是利用两面顶压机和 Bridgman 压砧对纳米二氧化钛粉末进行了高压处理，然后用透射电镜和 X 射线衍射仪对处理后样品的微观形貌结构进行了表征，并用紫外分光光度计对高压处理后的二氧化钛进行了检测，研究它的吸光性能。本文主要研究内容如下：

(1) 考察了不同压力处理对纳米二氧化钛晶型的影响。由 XRD 测试图形显示，几种不同高压处理后的样品中的 TiO_2 都是锐钛矿型，没有出现其它晶相。

(2) 分析了高压条件对纳米二氧化钛颗粒形貌，晶粒尺寸，晶格等的影响。对样品进行了透射电镜检测，结果显示，高压处理后 TiO_2 的粒径减小，高压处理对 TiO_2 的形貌有一定的影响；由二氧化钛的晶格图，可以精确的算出二氧化钛的晶面间距，推断他的结晶度，这也为分析粒径减小提供了依据。

(3) 研究了不同高压对二氧化钛光催化性的影响。通过不同的冷高压处理后的二氧化钛都比未处理样品的光催化性强，其中 5.75 GPa 高压处理后的二氧化钛光催化性最强，不仅在紫外区的吸光强度有所加强，在可见光区也有了很强的光吸收特性。具体原因还有待进一步的分析验证。

关键词：纳米二氧化钛，高压，微结构，光催化性，吸光特性

Abstract

Nano titanium dioxide (TiO_2) is an important wide band-gap semiconductor material, is a good photocatalytic material. Nowadays, how to improve its photocatalytic capability is the most attracting study confronting many researchers.

The main work in this paper is to use belt type press and Bridgman anvil cell to deal with nano-titanium dioxide, to check the influence to its microstructure and Spectrum Properties. After the experiment, we used X ray diffraction and TEM to test the difference to unsettled samples, involving its microstructure, ingredients, particle size and so on. UV-Vis spectrophotometer was used to check the Spectrum Properties. We got the following conclusions:

(1) We analyze the influence of different pressures on nano-titanium dioxide, the XRD test graphic displayed that all of the treated samples are anatase titanium dioxide. no other crystallizing phase appeared.

(2) Samples for transmission electron microscopy showed that high-pressure conditions deed had some impact to the morphology grain size, particle crystal structure etc to nano titanium dioxide particles. After high-pressure treatment the particle size of nano- TiO_2 diminished; according to the crystal lattice we had detected, we can calculate the space between crystal lattice exactly. We can see TiO_2 has high degree of crystallization.

(3) We researched the impact of different high-pressure to the photocatalytic of titanium dioxide. In all different cold high-pressure, the photocatalytic properties of titanium dioxide were enhanced than the untreated; in which 5.75GPa high-pressure treatment of titanium dioxide has the highest photocatalysis, not only in the UV absorption intensity has been strengthened, but also in the visible range has strong light absorption characteristics. As for the certain reasons ,we had to a further study.

Keywords: nano titanium dioxide, high pressure, microstructure, photocatalytic capability, absorption

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	II
第 1 章绪论	1
1.1 纳米材料概述	1
1.1.1 纳米材料的性质	1
1.1.2 纳米半导体材料的特性	2
1.2 研究背景	3
1.3 纳米 TiO ₂ 的结构	5
1.4 光催化基本概念及原理	6
1.4.1 电子-空穴理论	7
1.4.2 自由基传递过程	8
1.5 课题研究的目的、意义及内容	10
1.6 实验研究方法 with 理论	11
第二章 高压实验设备及检测仪器的介绍	13
2.1 六面顶压机	13
2.1.1 六面顶压机的构造	13
2.1.2 六面顶压机的产生高压的原理	14
2.2 两面顶压机	15
2.2.1 两面顶压机的发展	15
2.2.2 两面顶压机的构造	16
2.2.3 高压模具结构类型	17
2.2.4 Bridgman 式压砧	17
2.3 两种压机各自的特点	18
2.4 传压密封介质——叶蜡石	18
2.4.1 传压介质	18
2.4.2 密封与传压介质的选择原则	19

2.4.3 国产叶蜡石	19
2.5 实验所用纳米 TiO ₂ 的表征方法介绍	19
2.5.1. X 射线衍射分析 (XRD)	19
2.5.2 透射电子显微镜 (TEM)	20
2.5.3 紫外-可见吸收谱	23
2.6 本章小结	26
第三章 纳米二氧化钛的应用与制备方法	27
3.1 纳米 TiO ₂ 光催化剂可见光响应的改性研究现状	27
3.1.1 表面光敏化	27
3.1.2 金属离子掺杂	28
3.1.3 非金属元素掺杂	28
3.2 TiO ₂ 的应用	29
3.2.1. 光催化领域	29
3.2.2. 电子领域	30
3.2.3. 光学领域	30
3.2.4 其他应用	31
3.3 TiO ₂ 的制备方法	31
3.3.1 固相法	31
3.3.2 气相法	32
3.3.3 液相法	32
3.3.4 溶胶-凝胶法	32
3.4 影响 TiO ₂ 光催化活性的因素	33
3.4.1 TiO ₂ 晶相的影响	33
3.4.2 比表面积的影响	33
3.4.3 反应液酸碱度	34
3.4.4 被降解物初始的浓度	34
3.4.5 外加氧化剂的影响	35
3.4.6 盐类的影响	35
3.4.7 其他因素的影响	35
3.5 本章小结	35
第四章 高压处理纳米 TiO₂ 及其性能表征	36

4.1 样品的组装.....	36
4.1.1 Bridgman 压砧中样品的组装	36
4.2 压力的标定.....	37
4.2.1 Bridgman 式压砧受力及压力计算	37
4.2.2 压力的校准.....	38
4.3 高压处理后二氧化钛微观结构的表征.....	40
4.3.1 样品的 XRD 图形	40
4.3.2 TiO ₂ 样品的 TEM 图片和分析	42
4.3.3 TiO ₂ 样品的 UV-Vis 测试.....	44
4.3 本章小结.....	46
第五章 结论与展望.....	47
5.1 本文的主要工作.....	47
5.2 对今后工作的展望.....	48
参考文献.....	49
致 谢.....	54
攻读硕士学位期间公开发表的论文.....	55

第 1 章 绪论

1.1 纳米材料概述

三维空间中一维或多维上的粒径尺寸在 1~100nm 范围的材料称为纳米材料。按照维数的不同纳米材料可以分为四类：零维纳米材料：一维纳米材料：二维纳米材料；三维纳米材料。如纳米粒子、纳米线、纳米薄膜、由纳米颗粒组成的块体材料就分别是零维、一维、二维和三维纳米材料。纳米材料被认为是二十一世纪最有前途的材料。纳米材料学科包括纳米材料的制备方法研究、纳米粒子的物理效应研究、纳米材料的性能研究以及相关的结构特性等的表征等等。

1.1.1 纳米材料的性质

与一般的晶体材料相比，纳米材料具有很多特别重要的性质^[1,2]。

(1)表面效应：当纳米粒子尺寸不断减小，表面原子数会越多，其在总原子数中占的比值会大大增加，随之而来的是其表面结合能也大幅增加，从而引起纳米微粒的性质发生变化的现象，就是纳米粒子的表面效应。由于纳米材料的粒径很小，表面的原子数目较多，故表面应具有相对较高的表面能和表面结合能才能使其表面保持平衡。这种高能量的表面原子，会引起纳米粒子表面结构和性能的变化，同时会影响到纳米材料相和晶型的稳定等发生改变。

(2)小尺寸效应：当固体材料的体积颗粒减小到相当于或小于德布罗意波长的时候，会导致颗粒的周期性边界条件被破坏，甚至消失，微粒的表面层原子密度减小，引起材料的力、热、光、电、声学等性质发生与普通非纳米材料不同的新的改变，这种现象称为纳米材料的小尺寸效应。

(3)量子尺寸效应：由于粒子尺寸下降到某一值，引起费米能级附近准连续的电子能级转变为离散能级的现象和能隙变宽、最高被占据轨道和最低未被占据轨道能级的出现等等现象都称为量子尺寸效应。当粒子的粒径越小时，其量子尺寸效应越明显。

(4)库仑堵塞与量子隧道效应^[2,3]：在极低温情况下，纳米微粒体系内部还会发生库仑堵塞和量子隧穿效应。当体系进入纳米级尺寸大小时，体系内的

前后电子间有库仑排斥能的存在,使在一个小体系内的充放电只能单个电子的传输,这种输运行为也即库仑堵塞效应。由一个“结”连接在一起的两个量子点,其中一个点上的单个电子穿过能垒到达另一个点上的行为称为量子隧穿效应。

(5) 介电限域效应^[6]:分散在异质介质中的纳米粒子由界面引起了体系的介电增强,这种现象称为介电限域效应。一般的,半导体微粒或过渡金属氧化物粒子都能发生吸收带红移现象,这就是由其介电限域效应引起的。故该效应在光吸收、光化学等领域有着极其重要的应用价值

(6) 宏观量子隧道效应:电子的波粒二象性使其具有穿越势垒的能力,称之为粒子的隧道效应。一些宏观物理量也会显示出隧道效应,如微小颗粒的磁化强度、磁通量等等量子相干器件中的物理量,称之为宏观的量子隧道效应。对宏观量子隧道效应的研究给人们的生活带来了很大的实际应用价值

1.1.2 纳米半导体材料的特性

纳米材料^[7]由于具有很多普通块体材料所不具备的特殊性能,故得到广泛的应用。

在电学性质、介电行为和压电特性方面,纳米半导体材料的就比普通半导体存在很大的差异。随着测量频率的减小,纳米半导体的介电常数会明显的上升;其介电常数在低频时呈现尺寸效应,这是普通半导体材料所不具备的;纳米半导体还能产生强的压电效应。

在光催化方面,由于纳米半导体粒子具有量子尺寸效应,其导带和价带是分立的,能隙宽,导带的电位比普通半导体的更负,价带的更正,故其具有更强的氧化还原能力,使其具有更强的催化活性。有研究表明,尺寸为 $1\mu\text{m}$ 的 TiO_2 粒子,电子从体内扩散到表面的约需要 100ns;而对于 10nm 的微粒,只需要 10ps 就可以到达。可以看出纳米材料的粒径越小,电子与空穴的分离效果就会越好,光催化活性更强。

纳米半导体材料在光学性质方面与普通的半导体也存在很多不同的性质。由于纳米材料具有半导体性质,即当紫外光照射时,电子会被激发从价带跃迁到导带,故他们对紫外光有强的吸收;而且与粗晶相比,纳米粒子的光吸收边具有蓝移或红移现象;当纳米粒子的尺寸小到一定值时,可激发产生一定波长的光,如粒径小于 6nm 的硅在室温下可发射可见光;经表面修饰后,纳米粒子

的吸收光谱和荧光光谱会发生红移现象等等。

1.2 研究背景

随着经济、社会的飞速发展^[8],人们对自然环境和生活环境的健康、洁净要求越来越高,治理水污染、降解空气污染物成为提高人们生活质量必不可少的一部分。因二氧化钛对光的吸收率低,具有良好的抗光腐蚀性和化学稳定性,对有机污染物有较强的吸附作用且价廉无毒,其光催化性在处理污水及净化空气中有广泛的应用,引起了学者的广泛关注,成为治理空气和水污染问题的研究热点。二氧化钛中锐钛矿型的光催化活性最强,而且不同的光照,PH值、外加氧化剂、废水的性质等等都会影响到二氧化钛的光催化降解效果。另外,由于二氧化钛的禁带宽带比较宽,只能对波长低于387nm的紫外光照具有强的催化活性,对于可见光和红外光几乎不能响应,扩大其光催化响应区域至可见光区,提高其应用范围,是我们实验研究的重点。

由于社会和经济的飞速发展,人类赖以生存的环境遭到了不同程度的污染和破坏^[9-10],最主要的是水体污染和空气污染。不容置疑,水质和空气的净化已成为实现人类社会可持续发展需要解决的重要问题。其中,通过各种途径进入水体、大气中的化学合成有机物的种类及数量急剧增加,而且很多有机污染物的化学性质稳定且生物毒性也很稳定,很难被一般的氧化物完全分解。很久以前,我国金奇庭等学者就深入地研究过这类物质,结果表明,必须采用其他非生物处理技术来处理含此类物质的废水。工业废气及汽车尾气中的硫、氮化合物给大气环境造成很大的污染。

其中硫化物主要是SO₂的污染,SO₂这种气体的气味刺鼻而且无色,其能够对动植物和人类的身心健康造成很大的影响。污染空气的氮化物主要有NO和NO₂,其中NO₂是一种毒性很强的有刺激性气味的棕红色气体,其毒性比NO高出好几倍。汽车尾气、石油燃烧的废气和人们使用的肥料都是NO_x的主要来源。虽然石化原料燃烧过程中的主要产物是NO,但NO进入大气后逐渐氧化成NO₂。而且SO₂和NO_x还是形成酸雨的主要污染物。因此,我们必须找到一种简便有效的方法来治理水质和大气污染。目前,处理这些污染的主要方法有:CuO同时脱硫脱硝法,活性炭同时脱硫脱硝工艺法,冲电晕放电法等等,其中催化光解分解法是近10年发展起来的一种新型高效节能型净化污染物处理工艺,其原理是在光的照射下,光敏半导体上的价带电子发生带间跃迁,激发出

光电子和空穴，它们与吸附在其表面的氧、硫等发生作用，从而发生一系列的氧化-还原反应。用作光催化剂的半导体大多数为金属氧化物或硫化物，主要有 TiO_2 和 CdS 等。由于 TiO_2 是性能良好的半导体催化剂，而且其化学性质稳定、抗光腐蚀、便宜、无毒并具有较高活性，在波长等于或小于 380 nm 时，能被激发活化，起催化降解作用，故得到广泛的应用。

半导体光催化氧化-还原技术在环境治理中有着明显的优势^[11-16]，它具有较高的氧化电位，几乎能将所有的有机物完全氧化为水和二氧化碳等无机物。该方法主要使用了光催化剂，只要是具有催化活性的半导体材料，在光照条件下，通过半导体或 H_2O 或 O_2 或 OH^- 有机物等来传递反应过程中电子的得失的。该方法尤其适合于难以或无法通过生物方法降解的有毒有机物质。

利用 TiO_2 光催化特性脱除 NO_x 的研究认为， TiO_2 是宽禁带($E_g=3.2\text{eV}$)半导体化合物，只有波长较短的太阳紫外线($\lambda < 387\text{nm}$)才能被吸收，而这部分紫外线(300~400nm)只占到达地面上的太阳光能的 4%~6%，太阳能利用率很低。可见光却占了太阳光总能量的 40% 以上，因此缩短 TiO_2 光催化剂的禁带宽度扩展其吸收光谱响应区至可见光是提高太阳能利用率的技术关键。故如何拓宽 TiO_2 的光响应范围正是我们研究的重点。

TiO_2 光催化氧化还原技术在污水处理、空气净化等方面的研究虽然得到了较快的发展，但是离大规模工业化应用还有一定的距离。目前存在的主要瓶颈在于：(1)量子产率低，一般难以超过 10%，总的反应速率较慢；(2)太阳能利用率低，需要能量较高的紫外线($\lambda \leq 387.5\text{nm}$)照射才能表现出光催化活性，故为了有效的利用太阳能，应该使光催化剂能对太阳辐射中的可见光有响应。

目前，对 TiO_2 的改性主要集中于半导体复合法、染料敏化法、金属离子掺杂、非金属离子掺杂等方法，其中按照金属种类的不同，金属离子掺杂又可分很多种。

已经有很多文献归纳总结了这些方法改性后对 TiO_2 光催化性能的影响，发现几种方法各有利弊：染料敏化法中的染料有毒而且会自降解；掺杂了金属离子的 TiO_2 不够稳定；掺杂了非金属物质的 TiO_2 在可见光区域吸收系数较低等等。因此，目前摆在我们面前最大的问题就是找到一种更有效的方法，使 TiO_2 的光催化性能能够有效的利用可见光。

Fujishima、O'Regan、Linsebigler 等人最早对纳米 TiO_2 进行了研究。因为纳米 TiO_2 具有许多纳米材料所特有的性质。同时，由于它具有较强的光学催化性能以及具备良好的耐候性、耐化学腐蚀性、抗紫外线能力强、透明性优异等

特点,因而在工业和日常生活等多个领域具有广泛的应用前景。因此,纳米 TiO_2 日益成为材料学科的重要研究课题。受表面效应和量子尺寸效应等纳米材料效应的影响,纳米 TiO_2 在电学性能,磁学性能,光学性能等方面具有诸多特殊的特点,比如吸收边蓝移,紫外吸收增强,相稳定性改变等等。正是由于有以上一些特点,纳米 TiO_2 才成为了光催化应用领域的研究的热点。

1.3 纳米 TiO_2 的结构

由构成 TiO_2 的原子排列方式不同 TiO_2 可分为^[17]:板钛矿、锐钛矿、金红石三种结构类型,在自然界中主要是以金红石型和锐钛矿型(如图 1-1 所示)存在。它们的共同特点是组成结构的基本单位都是 TiO_6 八面体。而它们的区别就在于 TiO_6 八面体的连接方式和畸变程度不同。金红石和板钛矿型 TiO_2 的结构是由 TiO_6 八面体共顶点且共边组成,是稍有畸变的八面体结构,而锐钛矿是由 TiO_6 八面体共边组成,可以看作是一种四面体结构,锐钛矿的八面体畸变最大,但其对称性最高。锐钛矿的密度比板钛矿和金红石略低。而金红石和板钛矿中的 Ti-O 键距离比锐钛矿中的长一些。锐钛矿相的 TiO_2 的禁带宽度 $E_g=3.20\text{eV}$,与金红石相比,锐钛矿的电子有效质量小,电子迁移率高,可以应用在光电方面。

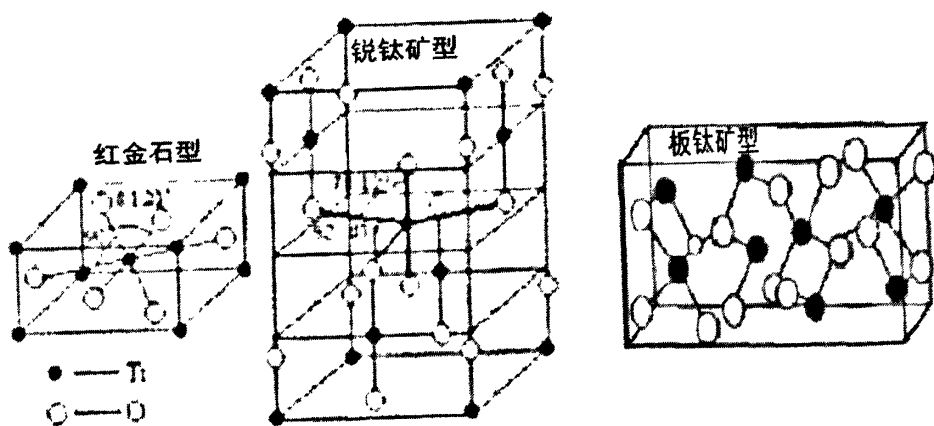


图 1-1 二氧化钛结构

由于二氧化钛三种结构的组成方式不同,使得三种结构的物理参数和性质有很大差异,表 1.1 对上述三种晶体具体的性质进行了对比。

表 1.1 三种 TiO₂ 晶体结构的常规性质

晶相	红金石	锐钛矿	板钛矿
晶体结构	正四方晶系	正四方晶系	斜方晶系
基本晶格			
a	4.585	3.784	9.184
b	4.585	3.784	5.447
c	2.953	9.515	5.145
密度 (gm/cm ³)	4.274	3.895	4.123
带隙宽度 (ev)	3.02	3.2	-
介电常数	>100	31	-
热导率	6.69(100° C)	-	-
(W/m/k)	3.34(1200° C)		
熔点	1840	变成金红石	变成金红石
index of refraction	2.7	2.55	

在这三种矿体中，锐钛矿和金红石被广泛应用在工业生产中。金红石型具有高温稳定性，禁带宽度为 3.0 eV；锐钛矿型形成温度较低，禁带宽度为 3.2 eV。当温度超过 600℃，锐钛矿型向金红石型转化。金红石的密度和折射率相对较大，具有很高的分散光射线的本领，因而它主要被用作白色涂料，广泛的应用在各种工业领域中。相比而言，锐钛矿相晶体的光活性相对较高，在空气净化、污水处理、光气敏材料等领域应用广泛。板钛矿结构由于其具有不稳定性，故研究较少在工业上的应用也较少。

1.4 光催化基本概念及原理

光催化氧化是指利用易于吸收光子能量的中间产物(催化剂),首先形成激发态,然后再诱导引发反应物分子的氧化过程。在大多数情况下,光子的能量不是刚好与分子基态和激发态之间能量差值相匹配,在这种情况下,反应物分子不能直接接受光激发,因此在某种程度下光催化氧化法是一种具有广泛发展前途的新方法,对它的研究具有十分深远的意义。

光催化氧化法起源于 20 世纪 70 年代,在 TiO₂ 单电极上,光照条件下完成

了水的分解反应，此后引起了人们对光诱导氧化还原反应的浓厚兴趣。起初人们仅限于催化合成的研究，将半导体材料用于光催化降解水中有机物的研究始于近十几年。目前用于光催化研究的半导体材料主要有 TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 等。不同半导体的光催化活性不同，对具体有机物的降解效果也有明显差距。 TiO_2 因其具有化学稳定性高，耐腐蚀性强，对人体无害，价格低，价带能级较深等特点，成为半导体光催化研究领域中最活跃的一种物质，非常适合应用于环境催化，降解大分子有机物等方面。

光催化剂 TiO_2 在反应过程中主要是用来产生具有强氧化性的羟基自由基。在通常的氧化反应中，羟基自由基的氧化能力都很强，其氧化势为 2.80V 仅比氟的 3.03V 略低。

1.4.1 电子-空穴理论

目前，对半导体的光催化过程较普遍的解释是利用电子-空穴理论进行的。半导体之所以能作为光催化剂是由其自身的光电特性所决定的^[18-20]，因为半导体具有能带结构，而且其能带是不连续的，一般是由一个低能价带 (valence band, VB) 和一个高能导带 (conduction band, CB) 构成，其中价带上面充满了电子，导带上面是空的。价带和导带之间存在禁带，如果用 E_v 表示价带顶的能级， E_c 表示导带底的能级，则对禁带 E_g 有： $E_g = E_c - E_v$ 。由于半导体内部价带上存在大量的电子 (e^-)，当有大于或等于二氧化钛禁带宽度的光能量照射到半导体的表面时，这些电子会因吸收能量而被激发，电子吸收这些激发能后，就会穿过体内的禁带宽度，进入到导带区域，这样就会使空穴 (h^+) 在其价带上面，大量的生成，如下图所示。

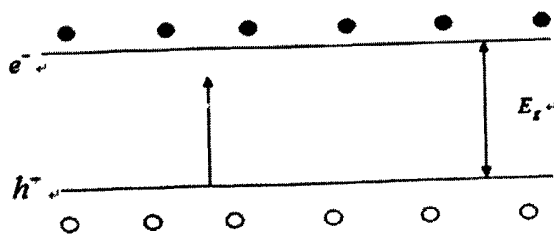


图 1-2 半导体能带结构示意图

由于禁带的存在，使电子空穴对的复合需要一定的时间，这个时间一般是纳米级，在这段很短的时间内，电子空穴对会发生分离和迁移等反应变化，当电子和空穴发生迁移后，主要是以被俘获或者重新复合过程为主，而这两个过程存在着相互得竞争。当电子和空穴不停的迁移到半导体表面的有机或无机溶

剂时, 电子受体得到电子, 使之还原, 空穴获得电子得以氧化。电子和空穴就分别扮演着还原剂和氧化剂的角色。

半导体 TiO_2 的禁带较宽, 其吸收响应波长限定在紫外光区, 对可见光几乎没有响应。 TiO_2 中应用较多的是锐钛矿相的, 当反应溶液的酸碱度为 $\text{PH}=1$ 的时候, 它的禁带宽度为 $E_g=3.2\text{eV}$ 。由半导体的激发波长阈值与带隙能之间满足下列关系式

$$\lambda_g(\text{nm}) = 1240 / E_g(\text{eV}) \quad (1-1)$$

经计算得, 对于锐钛矿相的 TiO_2 , 只有波长小于 387.5nm 的紫外光入射时, 才会发挥其光催化性能, 也就是说, 只有入射光满足这一要求时, 催化剂内才会发生带间的电子跃迁形成电子-空穴对。

光激发使 TiO_2 粒子体内产生电子-空穴, 他们分离后会各自迁移到粒子的表面。光生空穴具有很强的得电子能力, 可以氧化原本不吸收光的物质, 并最终使其完全降解掉。故它的氧化能力极强, 表面吸附的水或者羟基俘获了这些空穴后, 便形成强氧化性的羟基自由基, 使有机物最终完全降解为 CO_2 和 H_2O 等小分子物质。

光激发产生的电子和空穴会发生多种不同的反应过程, 其中最主要的反应是俘获和复合, 而这两个过程刚好是相互竞争的。激发产生的电子空穴对有可能在颗粒内部或表面重新复合而失去反应活性。故载流子的复合几率对光催化剂的反应效率起决定性的作用。而载流子的复合过程又由以下两个因素决定: 载流子的俘获能力和表面电荷迁移速率。所以为了提高二氧化钛的光催化能力, 只要增加载流子的俘获能力或提高表面电荷迁移速率就可以了。光激发产生的电子和空穴一般会在很短的时间内(几纳秒)复合掉, 而催化剂俘获载流子的速度却为 $10\sim 100\text{ns}$ 量级, 相比较而言是很慢的了。所以为了使电子或者是空穴能够得到较大的俘获, 必须选用适当的俘获剂, 使其预吸附在光催化剂的表面上。这样就能制止电子与空穴的复合, 使氧化还原反应顺利进行。载流子间的复合速率和电荷的迁移快慢的反应过程还受到一些其他因素的影响: 如催化剂本身的表面形态怎样、微粒的晶相结构, 晶粒的粒径大小、微粒表面是否存在晶格缺陷等等。所以改变催化剂的相关特性, 使其能更好的吸附捕获剂(电子受体或给体), 就能够使反应进行的更加顺利, 使有机污染物得到很好的降解。

1.4.2 自由基传递过程

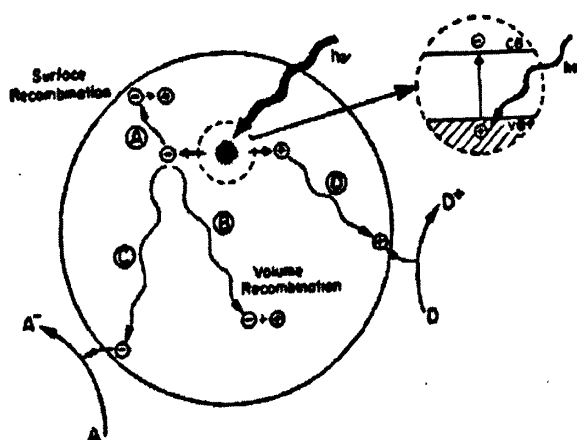
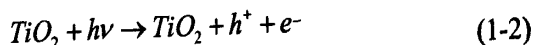


图 1-3 光照下半导体光催化反应机理示意图

在水溶液中，俘获空穴的主要是水分子，OH⁻和有机物等，水分子经氧化后生成反应活性最强的氧化剂·OH；吸附于催化剂表面的氧是光致电子的有效俘获剂。其光催化反应机理^[21-23]可由图 1-3 表示。这一过程可以用如下方程表示：

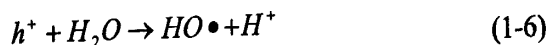
(1) 光激发产生电子-空穴对



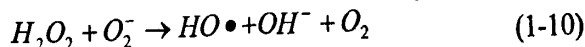
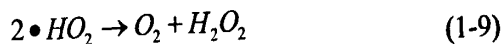
(2) 电子-空穴对的复合



(3) 由 h⁺ 产生 HO·



(4) 由 e⁻ 产生 HO·





反应中产生了极具活性的羟基自由基($\cdot OH$), 超氧离子自由基(O_2^-)以及($\cdot HO_2$)自由基, 这些都是氧化性很强的, 能够将各种有机物直接氧化为 CO_2 、 H_2O 等无机小分子, 而且由于它们的氧化能力极强, 使氧化反应一般不停留在中间步骤, 不产生其他的新的难降解的产物。羟基自由基是光催化氧化反应的主要活性物质, 对光催化反应起决定作用。从上述表达式可知, 吸附于催化剂表面的氧和水以及悬浮液中的 OH^- 、 H_2O 等均可产生该物质。

只要受到波长小于 387nm 的光照射时, 纳米 TiO_2 的表面就会被激发出电子和空穴, 而激发产生的电子和空穴也能够再次复合。要使电子和空穴的复合得到抑制, 就需要在催化剂中有适当的捕获剂和表面缺陷态等。韩世同^[16]等人提出, 界面电荷转移的总效率由两个关键过程决定: 一是荷电载流子复合与捕获的快慢; 二是已捕获的载流子与界面电荷转移速度的快慢。若是能够使载流子的复合寿命延长或使界面电荷的转移速度得到提升, 都可以提高光催化的效率。这些都只是对光催化反应过程的普遍认识和初步的推测。实际上, 某个特定催化反应的具体机理, 还很少有具体的依据。

对光催化剂的反应机理也存在一些质疑。如 Bredwo 和 Jug^[17]就对电子-空穴理论提出了异议。他们通过半经验的分子轨道法结合量子化学的方法, 来研究 TiO_2 表面光催化反应的机理。由于 TiO_2 的反应能障为 1.6eV, 相比而言是较高的, 在光激发条件下, 其表面的氢氧原子团不可能直接降解形成 $\cdot OH$ 自由基。同样 TiO_2 表面吸附的水也不能直接参加反应形成 $\cdot OH$ 自由基。他们通过计算得出, 在受到光的激发后, 晶格表面的具有很多 $\cdot OH$, 催化剂表面的最初反应就是这些氢氧原子团之间的相互反应, 反应后先生成过氧化氢和过氧基, 而后再发生一些其它的反应过程。这一理论得出的结论与普遍认为的光激发产生电子-空穴对理论是相悖的。总之, 用光催化剂对有机物进行氧化的过程机理的研究还有待进一步的充分完善。

1.5 课题研究的目、意义及内容

由于 TiO_2 的禁带宽度较大(锐钛矿 3.2eV, 金红石 3.0eV)只对紫外光有光谱响应, 这在很大程度上限制了其在环境治理, 降解有机污染物等方面的应用。目前, 研究的主要任务就采取各种途径对 TiO_2 进行修饰, 掺杂等, 以获得对较

宽响应域的光催化剂,这也是目前光催化研究领域的热点。研究工作者^[20,24-27]对此进行的主要研究,归纳起来,主要在以下几个方面:

- (1) 对 TiO_2 进行过渡金属掺杂,如 Pt、Au、Ag、Cr、V 等等;
- (2) 用非金属原子掺杂 TiO_2 ,如 N、C、S、B、I、B、F 等等;
- (3) 表面光敏化。

虽然这些方法使 TiO_2 的光谱响应范围发生了红移,但仍然存在一些问题,如:金属掺杂后的 TiO_2 易分解,稳定性差,非金属掺杂达到的 TiO_2 吸收域虽然扩展到了在可见光区,但是吸收强度不高,光敏化法中使用的染料大多具有毒性而且不够稳定会自降解等等,因此探索稳定、高效的新型掺杂剂或者新方法,使二氧化钛能对可见光产生响应是目前面临的一大挑战,也是当前光催化技术研究领域中的重点和难点。

高压技术作为一种极端条件,所有物质材料在高压条件下,性质都会产生根本性的变化。如石墨和金刚石。它们的主要成分都是碳,但石墨很柔软,而金刚石是自然界中最坚硬的物质,而通过高温高压处理,柔软的石墨可以转变成坚硬的金刚石。压力是除温度、化学组分外的第三个物理参量。当压力达到一万个大气压时成为超高压。在高压的作用下,可以有效的缩短原子间的间距、相邻的电子轨道更加重叠,从而改变物质的晶体结构、电子结构,形成新的物质形态等等,使物质的性质发生根本的改变。

高压技术对合成新物质有很大的应用价值,可以提高反应速率,提高转化效率,从而降低合成温度,缩短合成新产物的时间,而且在高压条件下可以获得常规条件下无法得到的新结构、新物质。

本课题中,我们就是通过不同的高压处理纳米二氧化钛的方法,致力于通过改变二氧化钛的内部结构和形貌特点等,有效的将二氧化钛的光敏化区域从紫外光区扩展到可见光区,而且提高紫外光区得吸收强度,解决了二氧化钛的光响应范围窄,而且掺杂剂不稳定等难题,从而获得对可见光敏感的稳定有效的二氧化钛。其具体研究内容如下:

- (1) 研究高压处理对纳米 TiO_2 形貌结构,晶格等的影响;
 - (2) 运用各种现代分析测试手段,如:TEM、XRD、UV-vis 等对其进行表征。
- 研究高压处理对纳米二氧化钛光催化性能的影响。
- (3) 分析了光催化性发生变化的原因。

1.6 实验研究方法 with 理论

1、利用两面顶压机和 Bridgman 压砧对纳米二氧化钛粉末进行了不同的高压处理。

2、实验采用 x 射线衍射仪测定样品的 XRD 谱。采用透射电镜，检测高压处理后的样品形貌；采用紫外可见分光光度计测量样品，并由 Kubelka-Munk 方程将其转化为漫反射吸收谱，实验中主要用它来表征高压处理后样品的光吸收特性。

第二章 高压实验设备及检测仪器的介绍

目前, 高温高压技术中应用较多的是凹模、两面顶、六面顶等几种主要的设备, 高压设备的发展推动了高温高压科学的发展。由于凹模应用较少, 我们这里主要介绍一下六面顶、两面顶这两种比较常用的压机, 本实验中采用的是两面顶压机和 Bridgman 式压砧。

2.1 六面顶压机

2.1.1 六面顶压机的构造

图 2-1 所示的是国产 CS-III-D 六面顶液压机装置。它主要是有五个部分组成的, 下面分别对这几个部分进行介绍:

(1) 主机。主机包括六个铰链梁和六组工作缸(直接影响压机寿命的关键因素), 如图 2-2 所示, 六个工作缸面向主机的中心, 形成高压腔体, 此结构构造巧妙, 能使合成的硬质材料受力比较均匀, 有利于合成高质量的硬质合金。

(2) 增压器(或超高压泵), 增压器又称马达驱动的空气泵, 是能输出高压力的液压元件, 但是需要有输入压力变换的仪器。它是使发动机产生更大的功率的有效装置, 由于增加歧管压力迫使油气混合气进入气缸, 歧管受到的压力越高, 油气混合气密度越大, 从而达到了增压的效果。

(3) 液压站, 又称液压泵站, 由四个部分构成(液压泵、驱动用电动机、油箱、溢流阀), 是独立的液压装置, 它按主机要求供油, 油流的方向、压力和流量就由液压站控制。由于直流电在实际运用中, 耗能比交流电多, 所以其驱动电力选择交流电, 可以用于监测系统压力、温度, 用传感器来控制 and 检测电机带动油泵旋转, 泵从油泵中吸油, 再通过各种调节, 来控制将液动机方向的变换、力量的大小, 这样, 液压机械就开始工作做功了。

(4) 电控制, 电控部的核心是可编程控制器。随着高科技的发展, 人们通过由于采用了数显液压仪表, 直观的观测到所需的电压, 压力传感器连接到数显液压仪表上, 还可以观测到所受的压力。

(5) 电加热, 是靠电加热装置实现的。他有两个功能, 数字显式和调控电

压。这种电加热装置，能有效的调节合成超硬材料的温度。

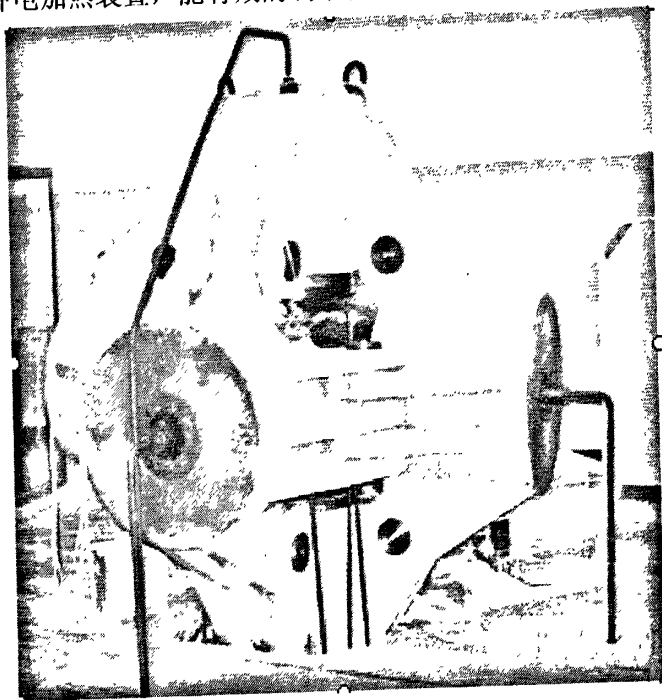


图 2-1 国产 CS-III-D 六面顶液压机

2.1.2 六面顶压机的产生高压的原理

高压技术因在同一空间领域可以改变物质的一些性能^[28,29]，成为物理科学的一个新的分支。同时，也是合成金刚石的主要工艺手段。下面介绍一下本论文中使用的六面顶压机产生高压的基本原理。首先介绍一下，产生高压的主要部位，由三对活塞相互垂直，按图 2-2 所示的组装起来，每个活塞的指向中心的端部固结一个相同的耐磨性很强的 Bridgman 式压砧，用来加压的。这三对活塞组装起来，需要符合一定的条件，一方面不仅需要他们互相垂直，另一方面还要求六面顶装置要求这六个活塞形成的三根直线（每相对的两个活塞的轴线在一条直线上）在空间交于一点，并与模具的汇力中心重合，即如图 2-2 所示。这样可以使受压物体的受力均衡。

如图 2-2 那样调整好压机，保证空间交点和正方形模具的汇力中心重合。然后将聚合拢的活塞顶锤用铰链连接，先固定位置，再收紧。将要加工的材料组装好后，放入压机顶锤的正中间，联通阀变成可以使六个工作缸等压供油。液压系统使活塞的 Bridgman 式压砧（由六个铰链连接）合拢、定位形成高压。用腔体来传递压力，腔体由叶腊石合成，顶砧对叶腊石围成的合成腔体施加压

力，形成支撑来获得高压。压力的相互作用通过叶腊石腔体来传递，压力由此传给了被压物质，并予施压和保压，六面顶对被压物体的受力还比较均匀。

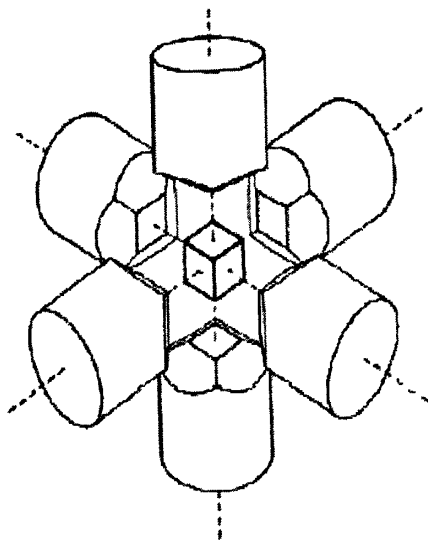


图 2-2 六个顶锤的轴线在空间的交点示意图

2.2 两面顶压机

2.2.1 两面顶压机的发展

中国研制两面顶合成装置的历史悠久，早在改革开放之初，中科院物理所就研制成功实验室用原型。直到 60 年代初，超高压合成装置研制成功，制造了我国首批人造金刚石。几年前，在盈利方面，两面顶具有明显的优势，国外利用两面顶可以生产出高档金刚石，60~100MN 的两面顶技术被英、美的两家公司垄断，导致我国两面顶技术发展比较缓慢，国产两面顶生产成本低，而且模具寿命短，我国目前已经掌握了 25MN 两面顶装备与合成技术，产品质量与投资效益都得到了提高。但我国两面顶的技术与先进国家的技术相比，差距在慢慢的缩小。

与六面顶相比，大型化进展较大使两面顶型模具率先发展，在很长时间内，两面顶装置能够获得高档人造金刚石，在合成金刚石压机吨位相同时，两面顶充分的发挥了产量优势，是其余两种装备产量的好几倍。此外，它的经济效益、产品质量、技术水平方面也发展的较快。例如，几年前，有这样一个对比，我

国六面顶生产总值是每年生产的4~5亿克拉金刚石,仅仅相当于国际市场上3~4千万克拉高档金刚石的价值。

2.2.2 两面顶压机的构造

本论文里样品就是在两面顶压机上进行的,其图片为图2-3所示。

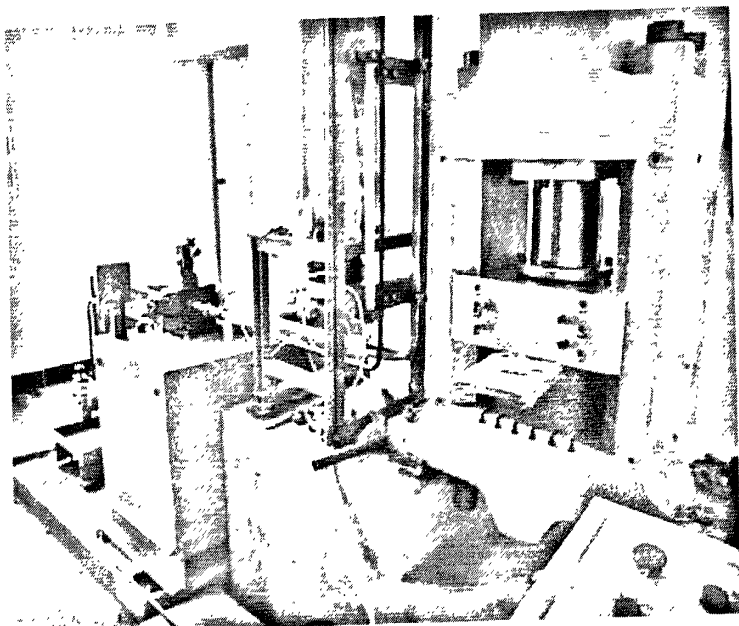


图 2-3 两面顶压机

此两面顶压机主要部分包括以下四个部分:(1)油泵(MPa),它是一种可运动的模铸件,该可运动的模铸件由合金的材料制成,这种合金包含至少部分地由一种可烧结的、至少包含一种奥氏体的铁基材料组成;(2)皮囊式蓄能器(MPa)^[12],因为在蓄能器中要使气体和油液被隔离开来,蓄能器中的皮囊必须用耐油性的橡胶材料来制作,实验中,要将惰性气体注入皮囊内并将其固定在能够耐受很高压力的壳体的上面某个部位,该壳体的下端有一提升阀,实验时,压力油就是经过此阀流入的。当需要全部排放出油液时,该阀还可以起到很好的保护作用,以防皮囊过度膨胀而挤出油口。皮囊式蓄能器的这种结构具有很多独特的优点,一方面是其可以使蓄能器中的气体和液油得到很好的隔离密封,安全可靠性能很高;蓄能器中皮囊的惯性很小,虽然改蓄能器响应速度较慢,但由于其具有这一优点,实际生活中仍然得到了非常广泛的应用,比如在两面顶压机中得以运用;(3)大流量电磁阀,电磁阀用电磁控制的工业设备。电磁阀阀体的材料、电磁阀的流通介质、流通介质的粘稠度是得到大电流的电

磁阀的三大要素；(4) 包括主油缸、高压模具、样品腔压机主体。

2.2.3 高压模具结构类型

按结构形式不同高压模具可分为^[30-31]：活塞-圆筒式、顶锤-缸式、对顶砧式、多项锤式和多项锤滑动式。图 2-4 示出了这五种类型^[42]。

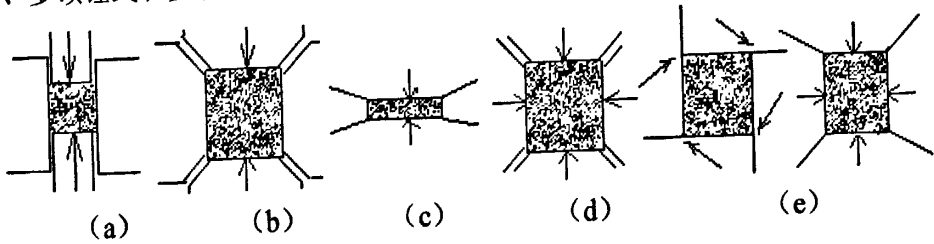


图 2-4 高压模具结构类型示意图

(a) 活塞圆筒式；(b) 顶锤-缸式；(c) Bridgman 式；(d) 多项锤式；(e) 多项锤滑动式

本实验所用的高压模具为 Bridgman 式压砧。下面简单介绍一下对对顶砧式 Bridgman 式压砧及其样品腔。

2.2.4 Bridgman 式压砧

Bridgman 式压砧实物图见图 2-5，样品组装如图 4-1 所示。

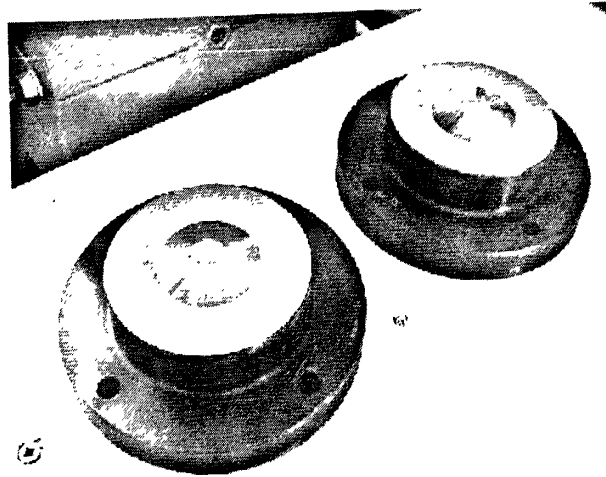


图 2-5 实验所用的 Bridgman 式压砧

Bridgman 式压砧的结构比较简单，由上下两个压砧组成，四周无密封容器，两砧面的中心摆放样品，密封传压介质一般选用叶腊石。

2.3 两种压机各自的特点

目前这两种压机都是应用较广泛的,他们各自的应用领域不同,主要是由于他们具有以下一些方面的不同特点:(1)两面顶对高压腔物质充填量要求严格。六面顶压机对高压腔物质充填量的要求没那么严格了,而且压力灵敏度比较高,还自行调节。(2)两面顶发展较快,可合成高品质金刚石。由于高压冲程适中,冲程当量为 2~4。所以产生的压力具有良好的稳定性,可用来合成杂质含量低的高档锯片级金刚石,但生产周期较长耗费大,不宜于生产低挡金刚石和金刚石微粉,而六面顶则比较适合于生产这样的产品。(3)六面顶的使用寿命比其他两种的都长一些。(4)两面顶压机存在不可避免的高压变形,而六面顶,通过合理的设计主机和高压模具,生产出来的产品在大型化和品质方面都有了较大的保障。

2.4 传压密封介质——叶蜡石

2.4.1 传压介质

由于 Bridgman 压砧中,介质四周没有密封物质^[31,32],故只能使用固体材料作为传压介质,并且固体材料传压也能得到更高的压力。

理想的固体传压介质,应该能够满足下面一些要求:

(1) 传压介质应具备传递压力的流体静力特性。也即是用此传压介质,可把压力传递到物体的各个部位,并且相等。选材时,实际是按材料的剪切强度来进行选择的,材料的剪切强度越低,则越接近静水压,越能传递均匀的压力。

(2) 传压介质的可压缩性应尽可能低。这样,消耗在传压介质材料上面的压力较少,使高压腔的设计更可行。

(3) 介质材料的热传导性应尽量低。这有利于温场的一致,可有效延长硬质合金的寿命。

(4) 传压介质的导电性尽量低。传压介质材料一般都有一定的电阻率。传压介质导电会对温度信号产生干扰,导致测量误差变大。

(5) 介质材料的熔点应尽可能高,这样就具有热稳定性,在高温下不会发生相变,不分解,可以更好地保证压力、温度的稳定。

(6) 传压介质应具有化学惰性,不与硬质合金和样品材料发生化学反应。

(7) 应具备良好的机械加工性能,可以满足各种形式的高压腔结构的设计[42-43]。

2.4.2 密封与传压介质的选择原则

固体传压密封介质的主要作用是传压和密封。一方面,理想的传压介质应使腔内产生的压力环境接近于静水压,也就是使腔内各处和各方向的压力能尽量均匀;这就要求介质材料应具有接近流体的性质,即也材料的剪切强度要尽可能低。但另一方面,为了使处于高压状态下的腔体得到有效的密封,是腔体内能产生和保持高压,所选的介质材料就需要能承受从外到内的很高的压力梯度,这就要求材料具有很高的剪切强度。为了解决这个矛盾,实验中经常采用分层组装的方法。即组装样品的内层的传压介质使用剪切强度小的传压材料,而外层就采用剪切强度较大的材料。在超硬材料的合成实验中普遍采用的外层传压介质^{[42]-[59]}是叶腊石。本实验中也是用的叶蜡石作为密封传压介质。

由于叶蜡石传压性强、机械加工性好、耐热保温性高、绝缘性和密封性能良好,故被广泛的应用于超高压技术中。

2.4.3 国产叶蜡石

我国叶蜡石的主要分布产地有:北京门头沟的赵家台和北岭;河北省承德围场的满族和蒙古族自治县的潮阳湾等地。

目前广泛应用在工业上的叶蜡石主要有:北京市门头沟生产的白色叶蜡石原矿、粉压块等,河北省承德围场生产的红色叶蜡石粉压块和奔峰紫色叶蜡石粉压块等等。

叶蜡石因产地不同和同一产地的矿点不同,而密封传压性能各不相同。叶蜡石的密封性能与其剪切强度直接相关,故对叶蜡石的剪切强度进行检测和评价就有十分重要的意义。前人已对叶蜡石的剪切强度进行了研究,通过他们的研究结果表面北京门头沟的叶蜡石具有最好的密封性能,故本实验就采用北京门头沟叶蜡石原矿作为密封传压介质。

2.5 实验所用纳米 TiO_2 的表征方法介绍

2.5.1.X 射线衍射分析(XRD)

原理：X 射线具有很强的穿透能力，能使照片感光，空气电离，在通过一些物质时，使物质原子中的外层电子发生跃迁发出可见光。X 射线衍射是测定晶体结构的重要手段。当 X 射线照射物体时，X 射线与晶体中的原子发生相互作用。在 X 射线的作用下，原子中的电子产生受迫振动，这样每个电子就会在各方向上产生与 X 射线同频率的电磁波。因为每个晶体中都含有大量的原子，而且各个原子^[90]又有各自不同的特殊的排列规则（晶体点阵规则），因此它们便可以再空间中形成了相当多的散射波，这些散射波会在空间中形成相互叠加。在叠加的过程中会在有的方向加强，有的方向上相互抵消，而且它们的强度会随方向的不同而不同，这样便形成了一定的衍射图案。

X 射线在晶体上的衍射^[35-37]满足布拉格方程（晶面间距 d 和 X 射线的波长的关系）：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ 为整数}) \quad (2.1)$$

其中， θ 为衍射角。每种物质都有特定的晶格类型和晶胞尺寸，因而具有特定的衍射线线位分布与强度分布。所以知道了某种物质的衍射图谱，就可以通过 XRD 曲线对材料进行定性分析。可以象根据指纹来鉴别人一样用衍射图像来鉴别晶体物质，即将未知物相的衍射花样与已知物相的衍射花样相比较。就可以确定所测样品的物种。

由上面的接受可以知道，通过测定晶体对 X 射线的衍射，就可以得到它的 X 射线衍射图，再把它与数据库中的已知 X 射线衍射图对照就可以确定它的物相，并且可以反过来推断晶体中原子的空间排列。那么如果样品为几种物相的混合物，则其衍射图形为这几种晶体的衍射线的加和。一般各物相衍射线的强度与其含量成正比。也即是通过 XRD 衍射图，由峰位置可以得到晶胞尺寸；由多余的峰可以知道杂志的信息；由系统消光可以得出材料的对称性信息；由背底可以知道是否有无定形存在；由峰宽可以知道晶体材料的尺寸、应力、堆垛层错；由峰强度可以得到晶体结构。

对样品进行物相分析就是将在衍射实验中获得的某样品的“ $d-1/\sin^2\theta$ ”数据、化学组成、样品来源与标准粉末衍射数据进行比较来完成的。搜集并获得了上千种已知物质的衍射花样，又将其加以科学分类，以标准卡片的形式保存这些花样，这就是粉末衍射卡片（PDF）。

2.5.2 透射电子显微镜(TEM)

1 透射电镜结构及原理介绍

电子显微镜是一种高精密度的电子光学仪器^[39,40, 46]，它具有较高分辨本领和放大倍数，是观察和研究物质微观结构的重要工具。为人类认识世界开辟了更广阔的天地。TEM 是电子光学领域应用最广泛的仪器，它是观察和分析材料的形貌、组织和结构的有效工具，其实物图如图 2-6 所示。

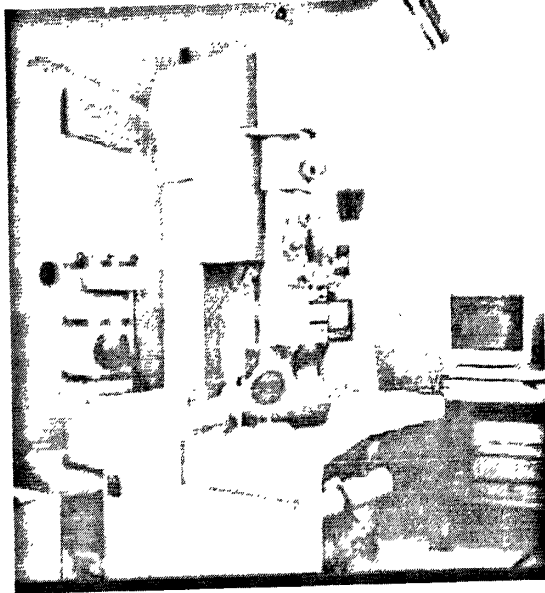
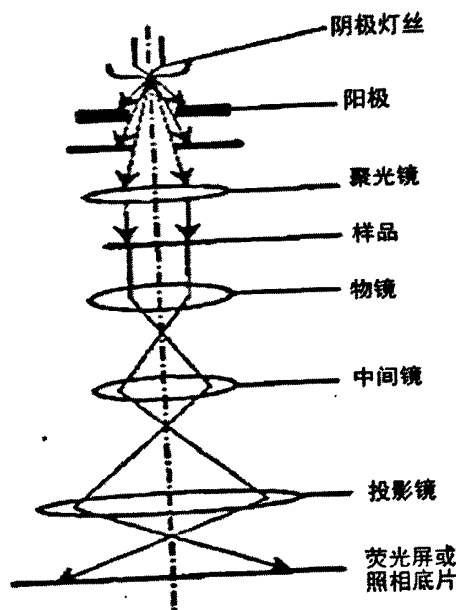


图 2-6 透射电镜实物图

TEM 用聚焦电子束作照明源，使用对电子束透明的薄膜试样，以透过试样的透射电子束或衍射电子束所形成的图像来分析试样内部的显微组织结构。透射电子显微镜的组成部分如图 2-6 所示，主要可分为电子光学系统部分、电源系统、真空系统和操作控制系统等组成。其中从电子枪到照片机构等一系列的装置都是属于电子光学部分的。按照功能的不同电子光学部分又可分为照明系统、样品室、成像系统及图像观察和记录系统等。真空系统的主要用途就是排除镜筒里面的气体，是镜筒内的真空度达到一定的范围值（一般高于 10^{-4} Pa）。较高真空度的条件下，电子几乎不会与气体分子发生碰撞，可以保持衬底的清晰度，另外，还可以阻止电子的栅极和阳极之间可能发生的电离放电反应，保证了灯丝和样品的纯洁。在供电控制系统中，表征电镜性能的标准是实验中加速电压和流入透镜的电流的稳定性，若它们的稳定性不够好，就会使实验检测的结果色差很大，而且会使电镜的分辨率降的很低。透射电镜的电路组成部分很复杂，在实际应用中，甚至是扫描所要用的附件、能谱仪、电子能量损失谱等仪器都会成为它的装备之一，这样更能够提高它的检测性能。

透镜的成像作用可以分为两个过程：第一个过程是平行电子束遭到物的散射作用而分裂成为各级衍射谱，即由物变换到衍射的过程；第二个过程是各级衍射谱经过干涉重新在像平面上会聚成诸像点，即由衍射重新变换到物(像是放大的物)的过程；晶体对于电子束就是一个三维光栅。

分辨率是 TEM 的最主要性能指标，它用来表征电镜显示^[41]亚显微组织、结构细节的能力。目前高性能 TEM 的放大倍数范围为 80~100 万倍。



2-7 电子光学部分示意图

2、透射电镜检测样品的制备

TEM 应用的深度和广度一定程度上取决于试样制备技术。能否充分发挥电镜的作用，样品的制备是关键，必须根据不同仪器的要求和试样的特征选择适当的制备方法。电子束穿透固体样品的能力^[41-43]，主要取决于检测所用的最高加速电压和样品物质的厚度。一般电压越高，样品厚度越低，电子束可以穿透的样品厚度越大。对于 TEM 常用的 50~200kV 电子束，样品厚度控制在 100~200nm，样品经铜网承载，装入样品台，放入样品室进行观察。TEM 样品制备方法有很多，常用的有支持膜法、晶体薄膜法、复型法和超薄切片法等四种方法。

(1) 支持膜法

粉末试样多采用支持膜法。该方法就是将试样载在支持膜上，再用铜网承

载。在检测过程中支持膜起到的是支撑粉末试样的作用，铜网的作用是加强支持膜。支持膜的材料应该具备① 无结构，对电子束的吸收不大；② 颗粒度小，以提高样品分辨率；③ 有一定的力学强度和刚度，能承受电子束的照射而不变形、破裂等特点。故常用的支持膜材料：火棉胶、碳、氧化铝、聚乙酸甲基乙烯酯等。在火棉胶等塑料支持膜上镀一层碳，可以提高强度和耐热性，称为加强膜。支持膜上的粉末试样要求高度分散，可根据不同情况选用分散方法也不同。

(2) 晶体薄膜法

块状材料多采用此方法。通过减薄制成对电子束透明的薄膜样品，薄膜样品制备方法要求：

制备过程中不引起材料组织的变化。②薄，避免薄膜内不同层次图像的重叠，干扰分析。③应具有一定的强度。改方法中薄膜样品制备步骤包括：①切取：切取薄块（厚度 $<0.5\text{mm}$ ）②预减薄：用机械研磨、化学抛光、电解抛光减薄成“薄片”（ 0.1mm ）③终减薄：用电解抛光、离子轰击减薄成“薄膜”（ $<500\text{nm}$ ），避免引起组织结构变化，不用或少用机械方法。终减薄时去除损伤层。

(3) 复型法

复型法所用的材料和支持膜的材料相同。表面显微组织浮雕的复型膜，只能进行形貌观察和研究，不能研究试样的成分分布和内部结构。根据复型像分析试样表面的形貌、结构，应注意复型方法。同一试样，采用不同的复型方法，得到复型像和像的强度分布差别很大，根据选用的方法正确解释图像。用复型观察断口比 SEM 清晰，复型金相组织和光学金相组织之间的相似，使复型电镜分析技术至今为人们所采用。

(4) 超薄切片法

将包埋块中的生物样品切成一定厚度的薄片，在透射电子显微镜下观察细胞的细微结构。以了解不同结构形态、不同功能的细胞内部结构和成分。超薄切片技术主要包括取材、固定、包埋、切片、染色等步骤。

本实验用的 TEM 型号为 JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜，加速电压为 200KV

2.5.3 紫外-可见吸收谱

漫反射光谱是一种不同于一般吸收光谱的在紫外^[44]、可见和近红外区的光谱，是一种反射光谱，与物质的电子结构有关。漫反射光谱可以用于研究催化剂表面过渡金属离子及其配合物的结构、氧化状态、配位状态、配位对称性；在光催化研究中还可用于催化剂的光吸收性能的测定；可用于色差的测定等等。

1.基本原理

在过渡金属离子-配位体体系中，一方是电子给予体，另一方为电子接受体。在光激发下，发生电荷转移，电子吸收某能量光子从给予体转移到接受体，在紫外区产生吸收光谱。当过渡金属离子本身吸收光子激发发生内部 d 轨道内的跃迁 (d-d)跃迁，引起配位场吸收带，需要能量较低，表现为在可见光区或近红外区的吸收光谱。收集这些光谱信息，即获得一个漫反射光谱，基于此可以确定过渡金属离子的电子结构（价态，配位对称性）。

当光照射到固体样品时，会在其表面发生反射和散射反应。镜面反射是指反射角等于入射角而且入射光不被吸收的反射。漫反射则不同，它是指当有光束入射到粉末样品的晶面层时，有一部分光会在粉末晶粒的表层发生镜面反射；另一部分光则会被折射，进入表层粉末样品的内部，被部分吸收，而后直射入晶粒内部与外界的分界面，在该分界面会再次发生反射、折射吸收等现象，这样经过无数次的重复，最后就会形成朝各个不同方向上的反射，这种现象就是漫反射。

2 漫反射过程

漫反射过程中，反射光的峰值一般较弱^[45]，而且还与吸收峰有一定的重合，会是吸收峰得到削弱，阻碍其位移的发生。将样品制备成粉末状得固体，同时对他们进行镜面反射和漫反射检测，两者结合起来即是他们的漫反射光谱。

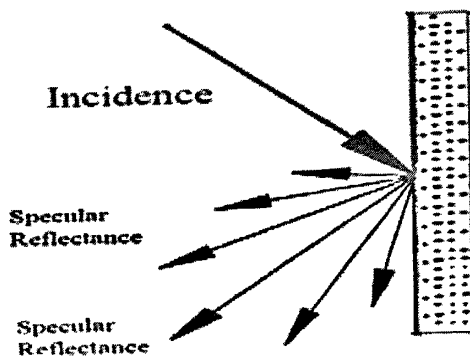


图 2-8 漫反射原理示意图

3、Kubelka—Munk 方程式（漫反射定律）^[46-48]

其中 K 为吸收系数; S 为散射系数; R_{∞} 表示无限厚样品的反射系数 R 的极限值; $F(R_{\infty})$ 称为减免函数或 Kubelka—Munk 函数。

$$F(R_{\infty}) = K/S = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2-2)$$

在实际测量中, 测定的是相对反射率 R'_{∞} , 它是相对一个标准样品的反射率, 而不是绝对反射率 R_{∞} , 在一个稀释的物种的情况下, 其值正比于物种的浓度 (相似于 Lambert-Beer law)。即:

$$F(R'_{\infty}) \propto \frac{c}{s} \quad (2-3)$$

朗伯定律描述入射光和吸收光之间的关系。

Kubelka—Munk 方程式描述一束单色光入射到一种既能吸收光, 又能反射光的物体上的光学关系。 R_{∞} 为反射率。图像可以有多种曲线的表达形式:

$$R_{\infty} = 1 + \frac{K}{S} \left[\frac{K^2}{S^2} + \frac{2K}{S} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

$$\text{Log} F(R_{\infty}) = \text{Log} K - \text{Log} S = \text{Log} \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2-5)$$

横坐标为: 波数(cm^{-1}), 波长 (nm)

纵坐标可以为:

$\text{Log} F(R_{\infty})$, $F(R_{\infty})$ —对应于吸收单位 (Absorbance), 谱线的峰值为吸收带位置。

$\%R_{\infty}$ —对应于反射率, % reflectance, 样品反射强度比参比物的反射强度。

$1/R_{\infty}$ 和 $\text{Log}(1/R_{\infty})$ —相当于透射光谱测定中的吸收率: $\log(1/R) = \log(100/\%R)$ 。用 $\log(1/R)$ 单位是因为其与样品组分的浓度间有线性相关性。

4、样品的处理

将固体样品研磨成一定的颗粒度, 保证重现性, 压成片状, 干燥。参比压成白板。粉末样品不用压片, 用专用样品池测定。样品也可用稀释剂稀释测定, 稀释剂可用 MgO , BaSO_4 , NaCl , SiO_2 等。

2.6 本章小结

本章中首先简要介绍了三种不同的压机，将他们进行比较，分析各自存在的优缺点，其中主要介绍了两面顶压机和 Bridgman 式压砧。其次介绍了实验中会用到得各种仪器，以及他们的工作原理，检测样品的制备等等，为后面的实验工作做好充分的准备。

第三章 纳米二氧化钛的应用与制备方法

3.1 纳米 TiO₂ 光催化剂可见光响应的改性研究现状

由于 TiO₂ 无毒、价廉、可以长期使用等诸多优点^[49,50], 在污染治理方面具有广阔的应用前景, 成为备受青睐的环境友好型光催化剂。但 TiO₂ 带隙宽度 ($E_g=3.0\sim 3.2\text{eV}$) 较宽, 使它的光吸收范围仅局限于紫外光区域, 而紫外线在太阳光中的含量不到 5%, 故其对太阳能的利用率很低。因此, 如何对 TiO₂ 进行改性使其在可见光的激发下也具有光催化活性是目前光催化研究领域的热点课题。目前, 对 TiO₂ 的改性研究中采用的主要方法有金属离子掺杂法、半导体复合法、贵金属沉积法、半导体光敏化法、等离子体改性、非金属元素掺杂等技术方法, 其中研究较多的是表面光敏化, 金属离子掺杂和非金属元素的掺杂等方法。

3.1.1 表面光敏化

目前研究最多的方法是染料光敏化法。它是通过选取一些特定的能够吸收可见光的活性化合物, 使他们与宽禁带的半导体材料形成复合物。如在半导体 TiO₂ 表面通过化学方法吸附一些染料物质, 就可以吸收各种波长的可见光甚至近红外光。受激染料可以将处于激发态的电子转移到 TiO₂ 纳晶的导带, 从而引发一系列后续反应的进行。通过染料敏化后的二氧化钛, 可大幅度提高可见光吸收利用率, 使其在光电、光催化方面都得到了更广泛的应用。

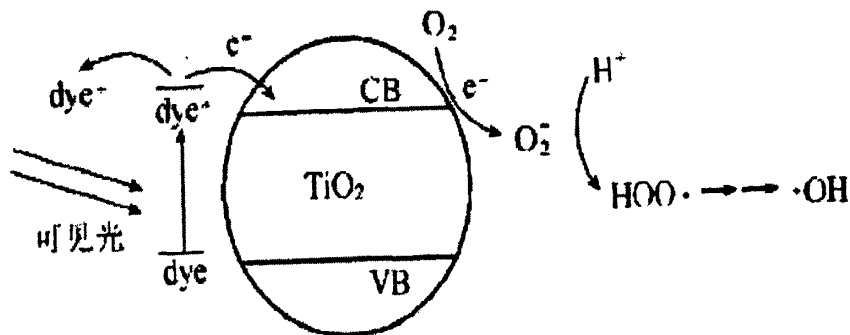


图 3-1 染料分子敏化的激发步骤示意图

从图 3-1 反应了, TiO₂ 半导体被光敏化后, 当受到可见光照射激发时, 其

电子发生转移的反应过程。反应机理为：受到可见光照射后，染料分子内部的电子便会产生激发态，这个激发态具有一定的氧化还原电位，当这个电位比半导体导带的电位能级负一些时，半导体的导带上就会注入这些因激发而产生的电子。最后它会把这些电子转移给需要降解的有机受体，使自身成为正的自由基。研究中钌吡啶类络合物、赤鲜红 B、硫堇、曙红、叶绿酸、紫菜碱、玫瑰红、荧光素衍生物等光敏华剂是使用的较多的。这些都是属于活性物质，他们能在可见光下产生较大的激发。其中，具有最高光敏化效率。最好光稳定性的是钌吡啶类络合物，也是目前研究的最多的一类光敏化剂。

对于半导体光敏化,存在大多数敏化剂在近红外区吸收很弱,其吸收谱与太阳光谱不能很好匹配等缺陷,因此,还未有实际产品产生。

3.1.2 金属离子掺杂

研究认为,过渡金属的掺杂可以使金属氧化物^[51,52]的光响应区域扩展到可见区,但光吸收的能力增加和光化学活性没有线性关系。掺杂了不同价态金属离子的半导体,不仅光催化活性得到了增强,而且可使其波长响应范围扩展至可见光区。从半导体电子学的观点来看,掺杂对于反应的主要贡献是:(1)增强了电子和空穴的捕获,阻止了它们的快速复合。掺杂的金属离子中价态比 Ti^{4+} 高的捕获电子,比 Ti^{4+} 低捕获空穴;(2)使半导体导带的宽带变宽或者掺杂使体系内产生了深能级。掺杂后,原本具有比较小的能量的光子,也能被激发而产生电子和空穴对,使光子的有效利用得到了较大的提升。

有学者通过溶胶-凝胶法对 TiO_2 进行 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 等的掺杂,结果表明用金属离子进行适当的掺杂,可以使光吸收光的波长得到相对较大的延长。BURNS A等通过不同的方法对 TiO_2 进行了 Nd^{3+} 的掺杂,结果明确,该掺杂会对 TiO_2 的晶形造成一定的影响,当有0.1% Nd^{3+} 的摩尔掺杂量时其具有最强的催化活性。

3.1.3 非金属元素掺杂

目前非金属元素掺杂改性 TiO_2 中,研究得最多的是氮元素掺杂^[53-62]。Asahi等首次用非金属氮替换了少量的晶格氧(0.75%)带来了可见光活性,置换了氧位的 $TiNX$ 掺杂态和 TiO_2 带隙相匹配,实现了可见光激发的光催化。近年来,国外不少学者,如日本的Kobayakawa等、Tokudome等研究了氮元素掺杂对 TiO_2

催化性的影响,并取得了骄人的成就。受氮元素掺杂改性 TiO_2 的启发,很多研究者尝试着用非金属元素硫对 TiO_2 进行掺杂改性,结果也实现了对可见光的光谱响应。关于非金属硫掺杂对 TiO_2 改性的研究,最近,umebayashi 等得出了这样的结果:不论金属或是非金属掺杂,只要是属于阳离子性的掺杂就可能导致 TiO_2 紫外光活性降低,而阴离子性的掺杂则不会降低它的 UV 光活性。

另有研究学者,对 TiO_2 进行了 TS_2 粉末的掺杂研究。实验中他们通过将 TS_2 在空气中加热煅烧,制备了 S_2 一掺杂,置换了 TiO_2 晶格中的氧,经研究表明 TiO_2 的表面和体相都存在 TS_2 的掺杂态。对掺杂改性后的 TiO_2 进行了 XRD、XPS、UV-vis 等表征,发现经硫掺杂后制得的是纯锐钛矿 TiO_2 ,其吸收带明显的发生了红移。对波长为 550nm 的可见光也有响应。用它对有机物亚甲基蓝(MB)进行了降解,发现,掺杂后的 TiO_2 ,保持了单纯 TiO_2 在紫外光区相同的光催化活性,还在可见光下有一定的活性。

用同样的方法对 TiO_2 进行了 C 的掺杂,结果表明:溶胶凝胶法制备出的是锐钛矿型的 $\text{TiO}_2\text{-xCx}$,其带隙能有所降低;在 400~530nm 的可见光下有激发,对于非金属 F 的掺杂,学者目前主要研究了其对 TiO_2 相变、孔径、比表面积的影响,而掺杂后对可见光的响应特性的影响确几乎没有报道。

3.2 TiO_2 的应用

由于二氧化钛化学稳定性非常高^[63,64],对人体无毒无害,而且其具有很大特殊的性能。在紫外光照射时,其内部电子被激发,形成了超氧化物和羟基自由原子团,具有超强的氧化能力,比臭氧、负氧离子的氧化性更强;光催化反应中二氧化钛不直接参与氧化还原反应,而只起到媒介的作用,故其在使用上具有永久性;二氧化钛具有很强的亲水性,可以使灰尘污染物随清水一起脱落,达到自洁净的目的;如果将经过特殊处理后的二氧化钛镀到玻璃等的表面,可以在其表面形成一层薄膜,具有防雾功能,而且可以耐受几百摄氏度的高温。下面将简略的介绍一下它的具体应用领域。

3.2.1.光催化领域

1972 年, Fujishima 等人发现^[65]了 TiO_2 电极的光催化可以分解水,这引起了人们的极大兴趣,此后科学家们开始对 TiO_2 的光催化特性进行了大量的研究。

TiO₂ 光催化的原理就是在紫外线照射下, TiO₂ 的价带电子跃迁到导带, 生成电子和空穴对, 空气或溶液中的氧气和水与它作用产生高活性的 O₂ 和 OH⁻, 从而氧化或还原表面上的大分子有机物。与 CdS 和 ZnO 相比, TiO₂ 在光催化性方面具有很多特殊的优点。主要表现在: 光照情况下 TiO₂ 不会被光腐蚀; 其耐酸碱性的能力极强; 而且其具有很好的化学稳定性; 其产量来源广; 对环境等无毒无害; 氧化性和还原性极强; 作为白色粉体的 TiO₂, 可以制备成生活中所需的白色或无色块体和薄膜。TiO₂ 薄膜的光催化可以运用于医学上、防晒化妆品方面、日用卫生品方面、环保工程中, 也可用于消除异味, 保鲜食品、功能纤维和建材等。TiO₂ 薄膜还有亲水亲油的双特性, 可以用在防雾及自清洁等方面 [18]。

纳米 TiO₂ 的化学活性研究最多的是将其作为多相光催化反应的催化剂。在环保方面, 由于二氧化钛具有极强的光催化氧化性, 可用于污水处理, 空气净化等。污水中的烃类、烃的卤代物、羧酸、表面活性剂、染料、有机磷杀虫剂等有机物, 能迅速的被他氧化掉, 变成水合二氧化碳完全无害的物质。二氧化钛在医学上也得到很好的应用, 可以用来杀菌、消毒等。

3.2.2. 电子领域

TiO₂ 可作为电容器中的介电层^[66,68], 大规模集成电路的保护层。在高频绝缘栅型场效应管(MIS-FETS)中, 用 TiO₂ 薄膜制成绝缘栅, 作为气体传感器, TiO₂ 可以检测 H₂、CO 以及 O₂。另外, TiO₂ 还可以用作湿敏传感器, 其他气敏传感器等。

3.2.3. 光学领域

TiO₂ 薄膜折射率高 (rutile 的折射率为 2.7, anatase 的折射率为 2.5), 是优良的紫外吸收材料, 可用作减反射层、紫外线(UV)过滤层、增透膜、紫外传感器以及军事上的紫外探测器。纳米 TiO₂ 由于无毒无污染、光电转换效率高, 可以将它作为太阳能电池光阳极材料, 而且性能良好; 它还可用于导电涂料、导电塑料、复印纸、电磁波吸收、磁记录材料、可用于感光材料、隐身材料、红外线反射膜、高档涂料、气体传感器和温度传感器。

另外, 由于 TiO₂ 薄膜具有良好的生物相容性, 基体不会与之发生排斥反应, 所以 TiO₂ 还广泛的应用在生物医学领域。TiO₂ 粒径小、无毒、化学稳定性和热

稳定性好, 添加在化妆品中不但可以吸收和散射紫外线, 而且同时还可屏蔽 UVC、UVB 和部分 UVA, 故纳米二氧化钛也广泛的用于防晒化妆品类。

3.2.4 其他应用

由于二氧化钛具有杀菌、降解有机污染物、除臭、自净化等复合功能, 可将其制作为环保型材料发挥其功效。在塑料、皮革、纤维、原液等材料中掺杂一定量的纳米二氧化钛功能粉体, 制作纳米二氧化钛光催化绿色复合材料, 可以应用到生活中的各种场合。目前日本已经研制出了添加纳米二氧化钛, 在医院的墙壁上面装饰上这种瓷砖, 能明显的起到杀菌和自净化的目的。纳米二氧化钛具有比二氧化钛粗晶更高的强度、韧性、超塑性, 可被用来生产优质的陶瓷材料。

二氧化钛催化性还被应用在汽车内外污染物的降解, 降解汽车尾气、新车内饰材料含有的有毒物质, 如苯、甲醛、丙酮等、汽车通风系统内的细菌霉菌等, 因此具有很广泛的应用。

3.3 TiO₂ 的制备方法

TiO₂ 由于具有广泛的应用前景, 对其微粉和纳米粉体的制备得到了广泛的研究。国内在制备纳米二氧化钛粉体时主要使用的是钛酸丁酯为前驱体。除钛醇盐外, 实际中还可以用^[9]硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛、六氟化钛酸铵等来制备 TiO₂ 粉体。按照不同的分类, 其制备方法可以分为物理方法和化学方法。气相冷凝法、等离子体法、低压气体蒸发法、溅射法、高能球磨法等属于物理方法; 而化学沉淀法、氧化还原法、喷雾热解法、水解法、水热法、溶胶-凝胶法等则算作化学方法。固相法、气相法和液相等分法则是按照反应物的形态不同来划分的。下面简单介绍一下这几种制备方法。

3.3.1 固相法

通过机械力的作用来粉碎固体材料^[69-73], 以制备粉体的方法称为固相法。固相法包括高能球磨法和机械粉碎法等。随着机械工艺的进步, 固相法已经打破了传统的观念——过去普遍认为固相法只能用来制备微米级的颗粒粉体, 如今该方法已经广泛的被用来制备纳米级材料。但该方法也有些弊端存在, 如该

方法制备的纳米材料的产率较低，材料的微粒分布不是很均匀等，这些多无疑限制了它的普遍应用。

3.3.2 气相法

气相法是指^[74-77]，通过一定的方法使反应物高度分散，最后冷却得到超细粉体颗粒的方法，该方法中用到的反应主要有加热蒸发法或者使用气相化学反应等。通过气相法制备出来的粉体，具有很多特别的优点。如：较高的纯度、优良的活性、颗粒分散性好等，但该方法也存在很多^[93]不足的地方。如需要相当复杂的的工艺控制条件，制作成本高等等，故很难得到普遍的推广应用。

3.3.3 液相法

通过不同溶液间发生相互反应^[78-81]，然后提纯，再分离最后干燥等等，得到纳米颗粒粉体的方法称为液相法。沉淀法、溶胶凝胶法和水热法等就属于液相法。用该方法可以根据人们需求制备不同形貌和粒径的纳米粉体，而且是可控制的。液相法尤其适合于制备多组份物质的纳米粉体。在液相法中，钛醇盐水解法、溶胶—凝胶法和微乳液法等，存在的主要问题是：生产 TiO_2 粉体时需要大量的有机试剂；需要经过晶化热处理才能得到定型粉体；生产成本高等等。

其中水热法所制备出的粉体无需后续处理，分布较窄，成分单一。故自 1982 年以来，用水热法制备纳米材料一直得到了世界的官方关注和应用。

3.3.4 溶胶—凝胶法

因为本实验中的样品就是用的溶胶-凝胶法制备的，故我们着重介绍一下该方法。溶胶-凝胶法是把金属醇盐(部分其他醇盐也可以)溶解在有机溶剂里，通过水解、聚合就可以形成均匀的溶胶，大部分有机溶剂失去之后就转化为凝胶，再用热处理就能制备超细纤维、粉粒、薄膜的化学方法。这种方法的优点是纯度高、混合均匀、粒径小、反应的温度低、原材料是在分子水平上混合的以及制备的仪器很简单等。溶胶-凝胶法主要用于制备无机纳米材料。在溶胶—凝胶生成的过程中受浓度、介质、催化剂、湿度、温度的影响。这种方法的过程可以图示为：金属醇盐-溶胶~凝胶~干凝胶—产品。

因为溶胶-凝胶法制备的纳米粒子分布均匀，粒径小，粉体粒度可控，操作简单不需要过滤、洗涤，对环境的污染也很小，所以这种方法是制备掺杂纳米

TiO₂最常用的方法。用此法掺杂的离子,可以均匀的分布在TiO₂的晶格中,对晶格结构影响比较大,减少了掺杂离子的团聚程度。该方法一般是用有机钛作为钛源,从而导致其成本高,限制了在工业领域的大规模大生产。

溶胶凝胶法制备TiO₂纳米粉体的步骤:

将3mL钛酸四丁酯逐滴加到15mL的异丙醇里,室温下,剧烈搅拌30min,并用浓硝酸调PH \approx 3得溶液A;将2mL二次水和3mL异丙醇混合,搅拌10min,得溶液B;在剧烈搅拌下,用恒压漏斗逐滴将溶液B加到溶液A中;搅拌2h,陈化2h;在一定温度下煅烧2h。研磨得TiO₂纳米粉体,用该法制备大量的纳米粉体待用。

3.4 影响TiO₂光催化活性的因素

3.4.1 TiO₂晶相的影响

二氧化钛有三种相态^[82],前面已经分别介绍了它们的不同晶相结构,不同晶相的TiO₂具有不同的特性。跟锐钛矿TiO₂相比,红金石型TiO₂的粒径较大,禁带宽度略窄为3.0 eV(锐钛矿为3.2 eV),在高温环境下也能稳定的存在。其对氧气的吸附能力不怎么好,光生电子和空穴容易复合,光催化活性差。但是孙静等通过实验研究发现,相同比表面积的情况下金红石粉体具有更高的光催化活性

最近的研究表明,两种晶型的二氧化钛按照一定的比例组成混晶后,其活性一般都比单一晶体的催化活性更高,有进一步的研究发现,用30%金红石型二氧化钛与70%锐钛矿的二氧化钛混和组成的混晶,具有最高的活性。究其原因可能是,红金石型二氧化钛在锐钛矿表面形成了一层薄的结晶层,该结晶层能很好的促进锐钛矿晶中的电子-空穴对的分离,阻碍其复合。

3.4.2 比表面积的影响

随着半导体微粒的尺寸不断减小,其比表面积不断增大^[83,84]。当粒径减小到纳米级时,其光学性质和电子性质都会发生相当大的变化,与块体材料时的性质具有明显的不同,我们把该现象称为粒子的尺寸量子效应。当粒径不断减小时,半导体的能带结构逐渐接近于原子或分子,导带中的电子就会游离并扩展到半导体的各个共轭体内,受空间大小的限制越来越大。当粒子的尺寸下降

到某一值时,金属费米面附近的电子能级由准连续变为离散的,半导体微粒中存在不连续的最高占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,能隙变宽,当半导体的尺寸减小到接近于电荷载体的德布罗意波长时,激子的能级就会增大,禁带会变宽,吸收域会发生明显的蓝移,如,对于尺寸为 2.6nm 的 CdS,其禁带宽度为 3.6eV,比块体的 2.6 eV 大的多。由于尺寸量子效应的作用,不仅是光学性质,半导体的电学性质也与块体时有着明显的不同。当粒子尺寸减小,有效带隙变宽时,其光生电子的电位会更负,还原性更强;相应的光生空穴具有更强的氧化性能。

当半导体的尺寸小于空间电荷层是,光生空穴和光生电子,从内部扩散到表面的速度得到明显的提高,可以提高最终反应的量子产率。也即是半导体纳米材料中的载流子,从内部迁移到表面的速度明显的高于载流子复合的速度,故光催化性能就达到和很大的提高。

当催化剂的粒子减小时,体系的比表面积就增大,反应过程中,溶液中分散的单位粒子数目就多,与反应物接触面积就大,越有助于有机物的预吸附,提高反应速率和效率。

3.4.3 反应液酸碱度

研究表明对于不同的反应降解物,溶液的 PH 值的影响效果不一样,不论是高的或低的 PH 值环境下,都有可能产生较高的光催化氧化反应速率。溶液的初始酸碱度对降解动力学的影响较复杂。分析原因可能是不同的 PH 值会使溶液中 TiO_2 界面电荷性质发生改变,从而改变了电解质在 TiO_2 表面的吸附能力。

3.4.4 被降解物初始的浓度

我们用动力学方程来描述光催化氧化的反应速率,即:

$$r = k K C / (1 + K C) \quad (3-1)$$

式中 r 为反应速率; C 为反应物浓度; K 值表现吸附平衡常数; k 代表发生于光催化活性位置的表面反应速率常数。

当溶液的浓度很低时,有 $K C \ll 1$, 则上式可以简化为:

$$r = k K C = K' C \quad (3-2)$$

即低浓度时反应速率与溶液浓度成正比，初始浓度越高，降解速率越大；初始浓度越低，降解反应速率越小。在某一高浓度范围内，反应速率与该溶质浓度无关；在中等浓度时，反应速率与溶质之间存在着复杂的关系。

3.4.5 外加氧化剂的影响

外加氧化剂能有效的俘获导带上的电子，使光生电子和空穴在复合之前就被俘获，减少了光生电子和空穴的复合。研究已经发现在不同的氧化剂中 TiO_2 的光催化氧化效率和速率有着明显的不同，但同时也随着浓度的提高而增强，但是浓度太高或者太低时，对催化性效率几乎没有影响。

3.4.6 盐类的影响

研究表明，硫酸盐、氯化物、磷酸盐等盐类能使 TiO_2 的氧化速率减少 40% 左右，主要是因为他能很快的被催化剂吸附。分析原因可能是无机阴离子与有机分子竞争表面活性位置或者是在接近颗粒表面的地方产生了高极性的环境，阻碍了有机物扩散到活性位置。

3.4.7 其他因素的影响

反应温度对光催化反应几乎没有影响，这可能是光催化反应的表面活化能较低的原因；对具有吸附功能的复合催化剂的使用，能使反应物很好的吸附在催化剂表面上，将有助于催化剂氧化反应的进行。将活性炭或沸石等吸附剂吸附在催化剂的表面，能制成复合催化剂，从而达到提高催化剂的催化氧化性能的目的。吸附剂的吸附能力越强，其对有机物的降解速率越高。

不同的电场、磁场、超声波场等等，都会带二氧化钛的催化下具有一定的影响。

3.5 本章小结

本章中首先介绍了提高二氧化钛的光催化性所作的一些改性研究现状以及各自存在的不足；然后介绍了几种制备纳米二氧化钛的方法；最后分析了一些可能对二氧化钛光催化性能产生影响的因素，分析可能需要改进的地方。

第四章 高压处理纳米 TiO_2 及其性能表征

本实验中用的纳米 TiO_2 是辽宁龙清环保科学有限公司用溶胶凝胶法制备的, 其粒径大小 20nm 左右, 纯度为 99.2%.

4.1 样品的组装

4.1.1 Bridgman 压砧中样品的组装

本实验是在 Bridgman 式压砧上进行的, 对纳米二氧化钛进行了不同压力的高压处理。样品组装如图 4-1 所示:

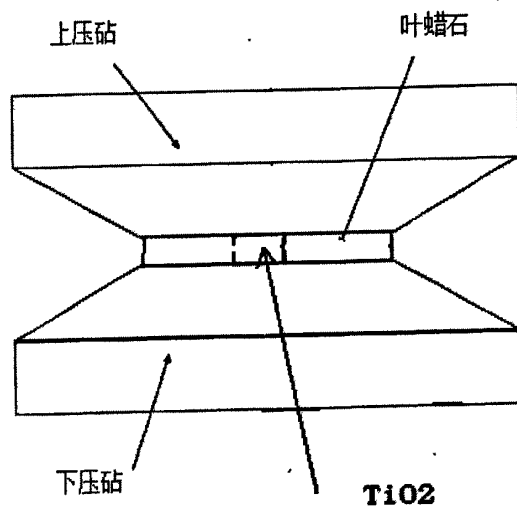


图 4-1 Bridgman 式压砧组装结构图

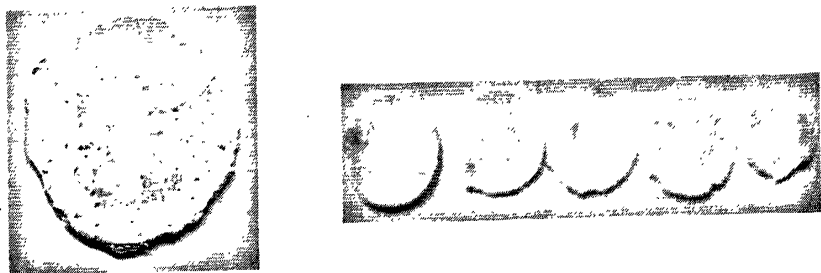


图 4-2 不同高压处理后的实物图

主要包括被测样品 TiO_2 , 叶蜡石。被测样品 TiO_2 为辽宁省龙清环保科技有
限公司生产的粒径 20nm 的二氧化钛。事先被预压成一块高约 2mm, 底部直径

约为 4mm 的圆片。试验中的叶蜡石起传压和密封的作用。叶蜡石片的厚度约为 2 mm，外径为 26mm，内径为 4mm。TiO₂ 是被测样品。

4.2 压力的标定

4.2.1 Bridgman 式压砧受力及压力计算

本实验中，我们将叶蜡石压制成厚度为 2.0 mm 直径为 26mm 的圆盘。中间放置的是 TiO₂，TiO₂ 样品直径为 4mm。由于 TiO₂ 在高压下近似为流体，故我们可假设中间直径为 4mm 的 TiO₂ 样品区为受压均匀区，由于组装的样品圆片较薄，可以近似认为其砧面压力分布为梯形，如图 4-3，OA 为均匀受压区，设其压强为 P₁，AB 为压力梯度区，压力从 P₁ 降至 0（即大气压）

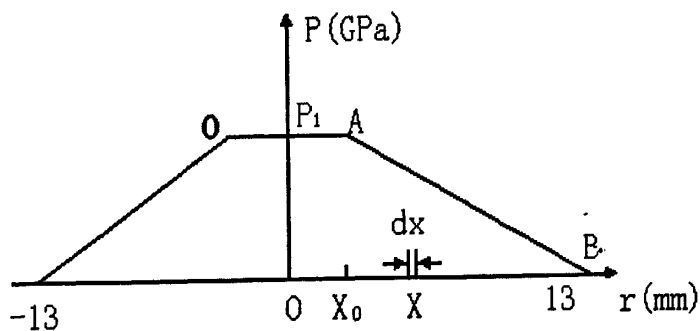


图 4-3 砧面压力分布图

加压时，砧面所受压力可被分为两部分：

(1) 均匀受压区 OA 区，其所受的压力可用下式表示：

$$F_1 = X_0^2 \times P_1 \quad (4-1)$$

(2) 非均匀受力区 AB 区，压强从 P₁ 均匀降至 0，压强、压力可表示为：

$$P = \frac{P_1}{X_0 - 13} X - \frac{13P_1}{X_0 - 13} \quad (4-2)$$

$$F_2 = \int_{X_0}^{13} P \times 2\pi X dX \quad (4-3)$$

将 (4-2) 式代入 (4-3) 式可得：

$$F_2 = \int_{x_0}^{13} \left(\frac{P_1}{X_0 - 13} X - \frac{13P_1}{X_0 - 13} \right) \times 2XdX \quad (4-4)$$

砧面所受压力等于油缸施加的力。即

$$F_1 + F_2 = 1102 \pi \times P_{\text{油}} \quad (4-5)$$

将 (4-1)、(4-4) 式代入 (4-5) 式即可求出压力 P_1 。

$$P_1 = \frac{36300P_{\text{油}}}{X_0^2 + 13X_0 + 169} \quad (4-6)$$

其中 $X_0 = 2\text{mm} = 0.002\text{m}$ 。即：

$$P_{\text{实}} = 0.182P_{\text{油}} \quad (4-7)$$

加压过程中，由 (4-7) 式可以大致计算出样品中所受的实际压力。

4.2.2 压力的校准

1、原理及结构图

以上对压力的计算，都是基于理性模型得出的，实验中为了得出较准确的结果，我们还要对压力进行校准。实验中，我们在对压力进行校正时采用的是铋的相变点。校正原理^[85-87]如图 4-4 所示，样品的组装如图 4-5 所示。将铋压制成约厚 0.1mm 的薄膜，再将其切制成宽 0.5mm 长 8mm 的丝，选取制作精致平滑的丝条，如图中所示的样子摆放，接线端采用延伸性好的铜丝，铜丝的制作方法与铋丝类似。为了减少实验的误差，采用多次重复实验取平均值的方法。本实验中，使用的所有叶蜡石的厚度均为 1.00mm，直径为 26mm。TiO₂ 厚度为 0.95mm，直径约为 4mm。

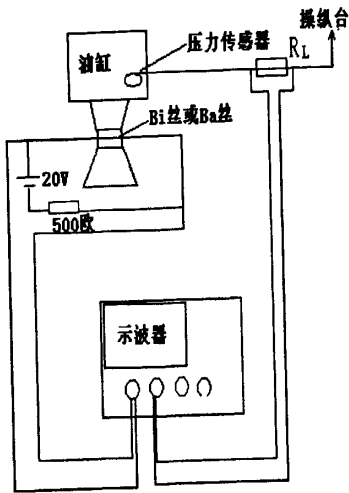


图 4-4 压力校准原理图

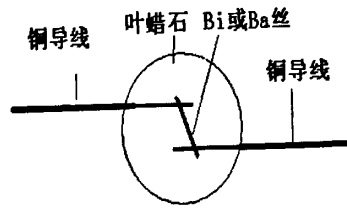


图 4-5 压力校准组装图

2、含 TiO_2 的叶蜡石压力校准

实验中要对含有 TiO_2 的叶蜡石进行校准，因为 Bi 丝的压力相变点已知，故可以利用之对其进行压力校准。采取如图 4-5 方法对直径为 26mm 的 Bridgman 式压砧进行压力标定。让油压从 0.5MPa 慢慢上升到 23 MPa，得出在线的实验结果如图 4-6 所示：当油压增加到了 20.7 MPa 时，刚好发现了 Bi 的 I - II 相变，此时实际压力为 2.55GPa。重复多次实验，结果几乎一致。

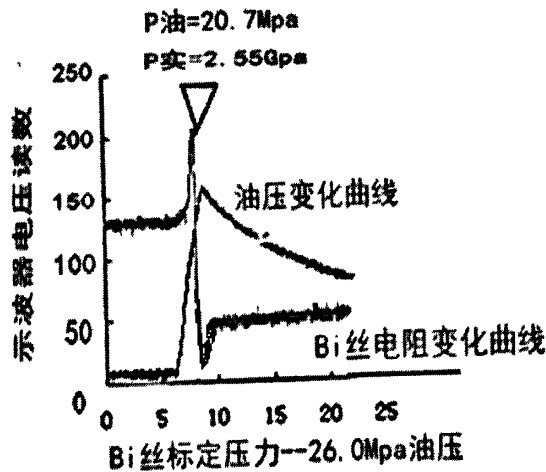


图 4-6 Bi 丝校准压力

3、压力校准结果

实验中对含有二氧化钛时的油压进行了校准，校准结果为 20.7 MPa 对应着 Bi 丝的第 I 压力相变点 2.55GPa。从该实验我们可以得出结论：Bridgman 压

砧中压力的大小可以通过 Bi 的已知压力相变点来进行校正；不同物质的压力分布即使是在相同外力和相同压砧上也是不相同的。所以我们采用 Bridgman 压砧测量物质的参数时，一定要对其中的压力进行重新校正；采用 Bridgman 压砧完全可以使压力达到 10GPa 以上。若压砧的直径为 26mm 以下，压力将可以达到更高的范围。

4.3 高压处理后二氧化钛微观结构的表征

4.3.1 样品的 XRD 图形

1、仪器介绍与装样：

本次 X 射线衍射实验是在日本 D/max-III A 型 X 射线分析仪上进行，试验条件为 Cu 靶 K α 线，石墨单色器，管压 40 kV，管流 100 mA，扫描速率 6 deg/min。将高压处理后的 TiO₂ 研磨成粉体，将磨细后的 TiO₂ 粉末装入样品槽压实抹平，然后放置在衍射仪的测角器中心的样品台上。

启动控制计算机，打开 X 射线衍射仪的控制程序，设定扫描初始角度和扫描结束角度。点击 Data collection，开始收集数据。扫描结束后，将衍射图保存到当地硬盘中，待分析。

2、数据处理方法

从衍射图中找出各次峰值的衍射角，晶面间距等，与 PDF 数据库中各种结构的 TiO₂ 的标准衍射图对照，确定 TiO₂ 粉末的物相。

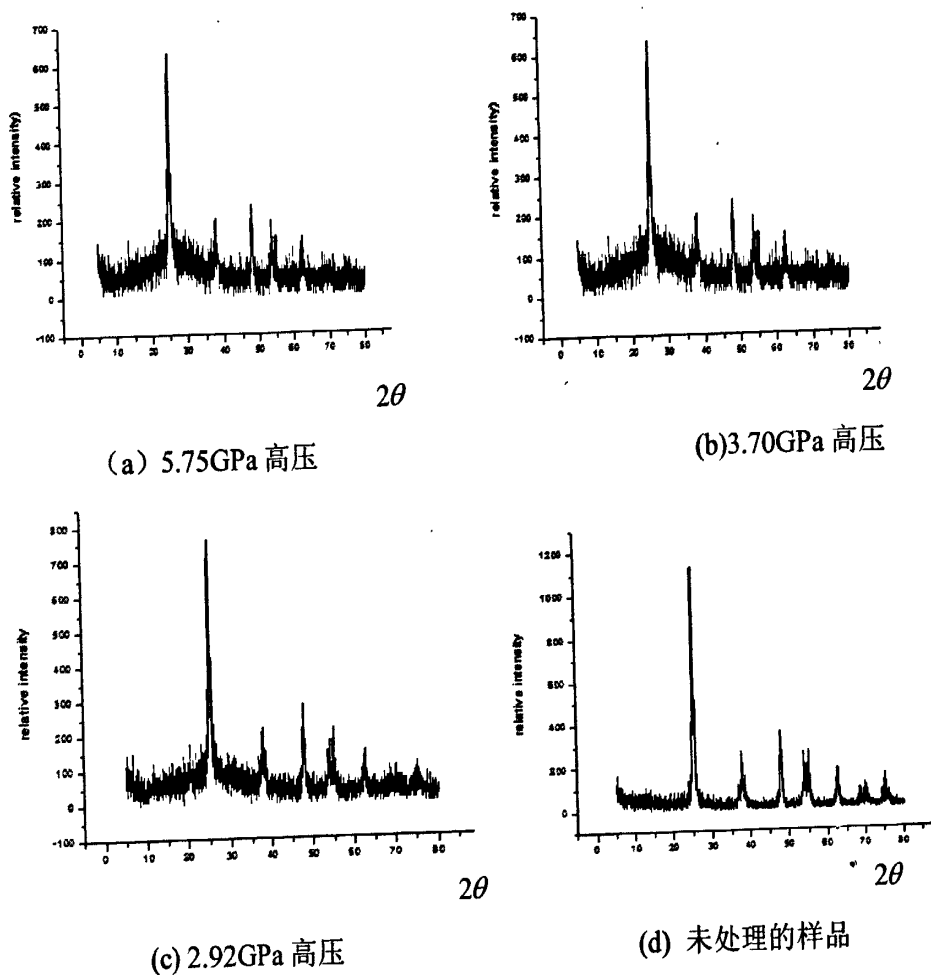


图 4-7 不同高压处理后 TiO_2 的 XRD 图

图 4-7 是本次实验中, 经过不同高压处理后得出的 TiO_2 的 X 射线衍射曲线图。从图中明显可见, 他们的特征衍射峰都很尖锐, 位置几乎一致。用布拉格公式可以算出它的晶面间距, 结合 PDF 卡片, 发现四种样品的最高衍射峰都是 25.3° 左右处出现的, 得出所有的样品都是都是锐钛矿型的 TiO_2 , 没有出现其它晶相。而且从图形中可以看出样品都有很好的结晶度, 谱图中的衍射峰的下部比较宽, 说明有细化的趋势, 体现了她的粒子特性。 TiO_2 样品的最强衍射面峰(101), 由谢乐公式可以求得不同样品的晶粒大小。Scherrer 公式:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

其中, K 的值为 0.89 称为 Scherrer 常数; β 为积分半高宽度, 在计算的过程中, 需转化为弧度 (rad); θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长, 为 0.154056 nm 根

据该式可计算出：实验中几个样品的晶粒平均粒径分别为 18.7 nm、20.1nm、22.7nm、23.2 nm。

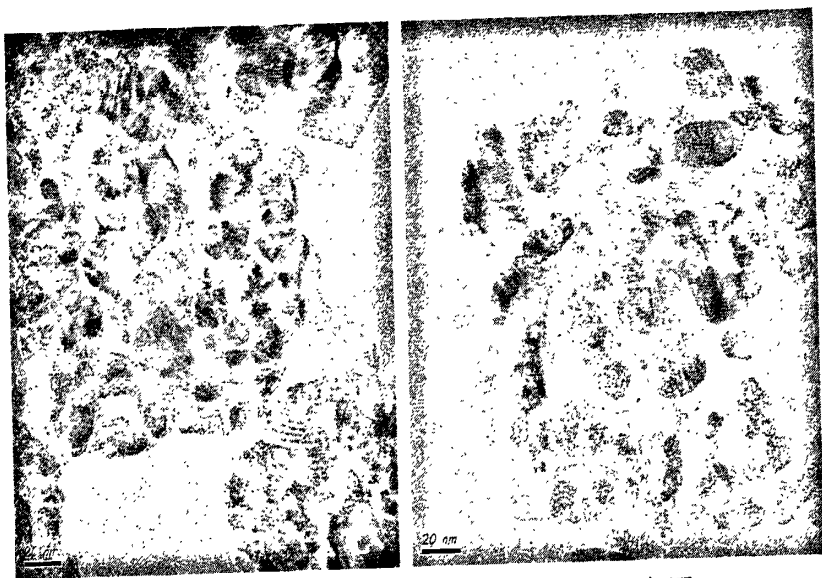
4.3.2 TiO₂ 样品的 TEM 图片和分析

实验中我们采用的是本校材料研究与测试中心的透射电子显微镜 JEM-2100F, 200.0 kV 进行测试的, 我们选择了几个不同高压处理后的样品, 对它进行了相貌和晶格的检测。

实验步骤:

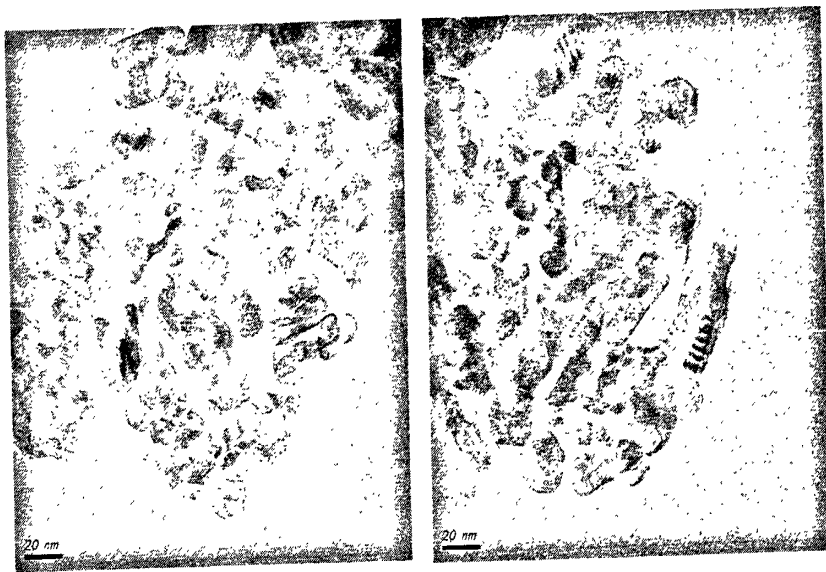
将高压处理后的样品放入玛瑙碾钵中, 加入无水乙醇, 研磨 15 分钟左右, 装入放样品的容器中, 放入超声清洗仪中, 进行超声扩散 10 分钟, 用铜网取样品烘干后, 放入透射电子显微镜中扫描。

图 4-8 中 a,b,c,d 分别是不同高压处理后的 TiO₂ 样品的典型形貌图。从图中可以很明显的看出, 二氧化钛的形貌大部分问椭圆形, 粒度大小基本均匀, 约为 20nm, 这与 XRD 的数据很吻合。



a) 5.75GPa 高压

(b) 3.70 GPa 高压



(c) 2.92 GPa 高压

(d) 未处理的 TiO_2

图 4-8 不同高压处理后的 TiO_2 和纯 TiO_2 样品的透射电镜对比

从图中可以看出，高压处理使 TiO_2 的粒径减小，原因可能是高压使得大部分的晶体外部松弛的原子变得紧凑，这样会导致两种结果：使晶格发生畸变或者是晶化程度更高。可以肯定的是压缩使得平均粒径减小，还有另一部分晶粒发生了碎化现象，所以总体上产生了粒径变小的结果。

·下图为纳米二氧化钛的高分辨晶格图，从图中可以看到样品的晶格条纹很清晰，这说明二氧化钛的结晶度非常好，通过这些条纹就可以精确地计算出晶

面间距，计算出来的结果与 XRD 的结果相符合。图(a)的在晶体的外沿有部分形变，即晶界附近，图(b)形变的在中间区域，说明这个区域可能也属于晶界区域。而原样的结晶度就非常高，所以从这些图可以得出结论，高压使二氧化钛的晶界处容易发生晶格形变，这为推测其粒径减小的原因提供了依据。

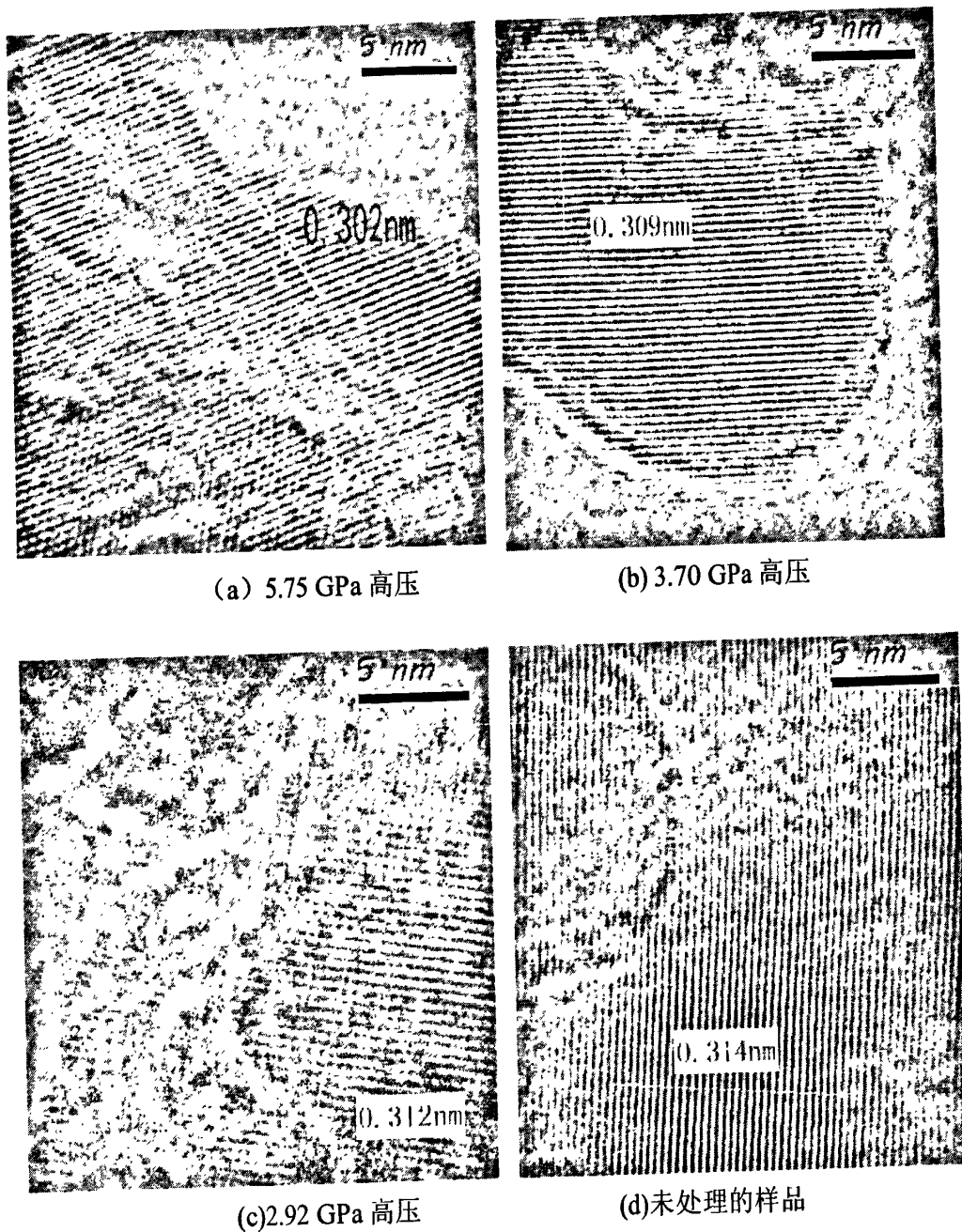


图 4-9 高压处理后样品的晶格图

4.3.3 TiO₂ 样品的 UV-Vis 测试

本实验我们是在华中师范大学纳米科学楼里进行的，实验采用的是 CARY 500 型紫外-可见分光光度仪对样品进行的检测，实验步骤为：机器预热 10 分钟后，打开样品室盖在，放入参比样，关上样品室盖，在工具条中选择 Autozero，对机器进行自动校零。打开方法编辑窗口，在 scan 中设置好相关的参数，并修改保存好参数。分析操作完成后，点击 start 键，光度计即开始运行，进行扫描。同时电脑图片上开始出现图像窗口，显示结果。按照图像窗口提示依次放入所有待测的样品进行检测。检测的图像如下：

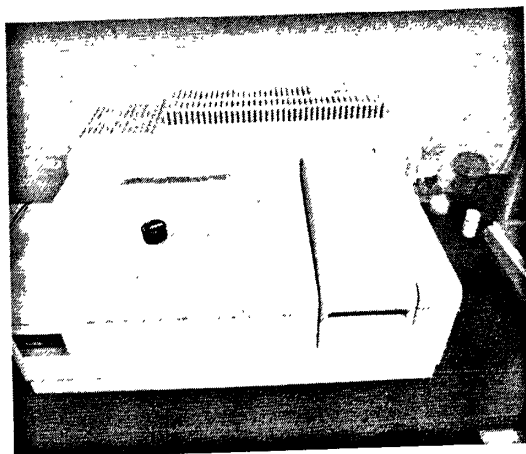
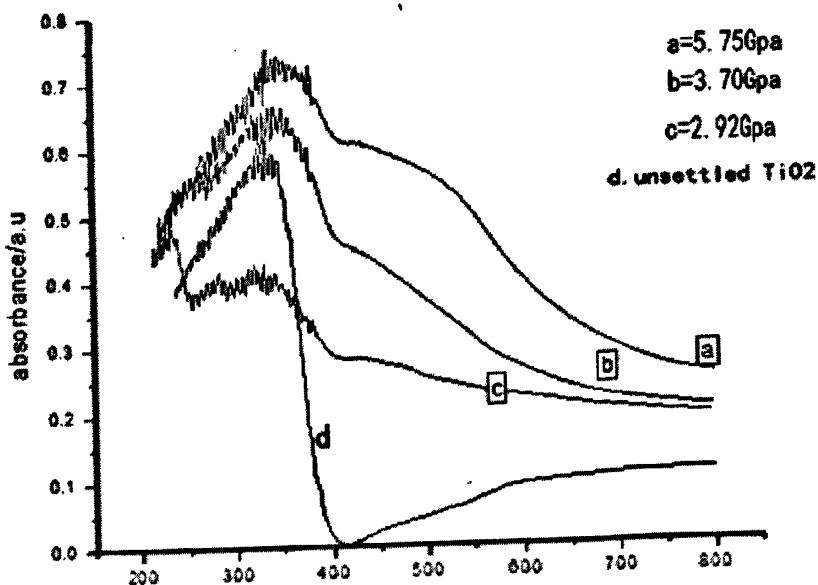


图 4-10 紫外-可见吸收光谱仪



4-11 不同高压处理后 TiO_2 的紫外-可见吸收光谱

由检测图谱可以发现 5.75 GPa a 和 3.70 GPa 高压处理后的 TiO_2 的吸收带都发生了一定程度的红移，而且 5.75 GPa 和 3.70 GPa 处理后的 TiO_2 在 450nm 附

近有一明显的吸收峰。由 UV-vis 光谱图可以看出高压处理对 TiO_2 的吸光性有一定的影响,使其对紫外光的吸收强度有所加强,对可见光也有了一定的吸收。即是二氧化钛的光吸收带发生了部分红移(除 2.92 GPa 处理的 TiO_2 吸收主峰没有发生红移外)。

4.3 本章小结

本章的主要内容有:采用 Bridgman 式压砧式两面顶压机,对纳米二氧化钛进行了不同的高压处理;对处理后的二氧化钛进行 XRD 检测,得出样品的主要成分是锐钛矿型的二氧化钛;样品的 TEM 检测结果显示,高压处理后的二氧化钛颗粒粒径减小,颗粒更加集中粒径大小分别为 18.7 nm、20.1nm、22.7nm、23.2 nm,采用高分辨率透镜检测了样品的晶格,通过晶格图形精确的计算出了不同样品的晶格间距;对样品进行 UV-vis 检测,得出高压处理后的二氧化钛在紫外光区的吸光特性有所加强,而且吸光区域延伸到了可见光区。

第五章 结论与展望

5.1 本文的主要工作

本论文的主要工作是利用 Bridgman 压砧对二氧化钛粉末进行了高压处理, 实验后用透射电镜和 X 射线衍射仪对处理后样品的微观形貌结构进行了表征^[88], 用紫外分光光度计检测了处理后的二氧化钛的光催化性。通过实验和检测的结果, 分析了高压处理对二氧化钛的微观机构和光催化性的影响。据此我们得出了以下结论:

首先, 我们分析考察了不同压力下纳米二氧化钛的晶型, 由 XRD 测试图形显示, 几种不同高压处理后的样品中的 TiO_2 都是锐钛矿型, 没有出现其它晶相。对处理后的样品进行透射电镜检测, 用以分析高压条件对纳米二氧化钛颗粒的形貌, 晶粒尺寸, 粒子的晶相结构等的改变。结果发现, 高压处理对 TiO_2 的形貌有一定的影响, 使 TiO_2 的比表面积增大, 粒径减小, 高压处理后粒径大小分别为 18.7 nm、20.1nm、22.7nm、23.2 nm。由此可以得出结论, 在冷高压状态下, 晶粒的大小会随着压力的增大而减小。对样品进行高分辨透射电镜扫描得出了样品的晶格图, 由晶格图精确的计算了不同处理方法后的样品的晶格间距。在最高 5.75Gpa 的高压下没有发现纳米二氧化钛的新相, 说明高压处理不会使二氧化钛发生相变, 这对我们后面进一步的研究工作有一定的参考意义

随后, 我们研究了不同高压对二氧化钛光催化性的影响。在不同的冷高压下, 二氧化钛的光催化性能都比未处理的有所增强, 5.75 GPa 高压处理后的二氧化钛光催化性最强, 不仅在紫外区的吸光强度有所加强, 在可见光区也有了很强的光吸收特性。原因可能是在实验的过程中引入了部分杂质(由于含量低, 故 XRD 图像中没有显示其峰值)或是样品中存在不定形结构等等。

5.2 对今后工作的展望

由于实验条件和其他因素的限制,本文所做的工作都只是初步的研究,提供一条研究二氧化钛的光催化性的新路线,还有许多需要改进的地方。要达到真正的提高二氧化钛的光催化性的目的,今后的工作可以从以下一些方面入手:

(1) 采用荧光发射谱分析样品的能隙结构,更好的分析高压条件对 TiO_2 吸光特性的影响。

(2) 对 TiO_2 样品进行掺杂,不同高压处理掺杂后的 TiO_2 ,研究其光催化性能的改变。

(3) 采用其他检测方法,进一步分析冷高压下红移的原因,研究对二氧化钛的光催化性影响最大的压力点。

(4) 下一步还有待于引进高温,或者在线测量,以便找到提高光催化性更好的压力和温度点,并找到原因。

参考文献

- [1]石岩. 聚苯乙烯\碳纳米管复合材料界面上化学反应性的研究[D].分析化学, 2006.
- [2]赵同建. 硅酸钠/天然胶乳制备纳米 SiO₂/NR 复合材料的研究[D]. 华南热带农业大学, 农产品加工与贮藏工程, 2004.
- [3]高利聪. 聚合物\ZnO 纳米线的制备和光线性能研究[D].高分子化学与物理, 2008.
- [4]Feldhein, D.L, and Keating, C, Sonochemistry: science and engineering[J]. Chem.Soc.Rev. , V01.27, No.1 1998, PP.121.5-1218.
- [5] 杨勇. 纳米颗粒复合的钛酸钡薄膜的制备与性能研究[D]. 材料学. 2003.
- [6]刘洪成. 反胶束法合成纳米新型高性能二次电池正极材料及重差相液膜实验设备的改进[D]. 东北师范大学: 物理化学. 2002.
- [7]韩世同, 习海玲, 史瑞雪. 半导体光催化研究进展与展望. 化学物理学报, 2003, 16(5): 339~349.
- [8]Cary J.H., Bull. Environ. Contam. [J]. Tox., 1976, 16: 697-701.
- [9]Ollis D.F., Contaminant Degradation in Water[J]. Environ. Sci. Technol., 1985, 19: 480-484.
- [10]Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., Destruction of Water Contaminant. Environ[J]. Sci. Technol, 1991, 25(9): 1523-1529.
- [11]Ollis D.F., Heterogeneous Photocatalysis for Water Purification: Prospects and Problem. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis[J], Ed by Pelizzetti E., Serpone N., Dordrecht D., Reidel Publishing Company, 1986, 673-689.
- [12] 杜阳坚. 蓄能器在液压电梯中应用[J]. 江西科学. 2006, 24(5)
- [13]Oliver B.G., Carey J.H., Photodegradation of wastes and Pollutants in Aquatic Environment. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis[J], Ed by Pelizzetti E., Serpone N., Dordrecht D., Reidel Publishing Company, 1986, 629-650.
- [14]Ollis D. F., Elizzetti P. E., Serponc N. .Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification[J]. Photocatalysis Fundamentals and Applications, Ed. by Serpone N, Pelizzetti E. New York: John Wiley & Sons, 1989: 609-637.
- [15]Ollis D.F., Process Economics For Water Purification: A Comparative Assessment. Photocatalysis and Environment, Trends and Application[J], Dd by Schiavello, M. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988: 663-677.
- [16]Pelizzetti E., Minero C., Pramauro E., Photocatalytic Processes for Destruction of Organic

- Water Contaminants. Chemical Reactor Technology of Environmentally safe Reactors and Products[J]. Ed by de Lasa H.I.etal. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993:577-608.
- [17] 赵改青, 邱克辉, 高晓明. 纳米 TiO₂ 的结构性能及其应用[J]. 科技进步与对策. 2003 增刊.
- [18] 曲雪松. 介孔 H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂ 复合光催化材料的制备、表征及光催化性能研究[D]. 分析化学. 2006.
- [19] Takedan, Iwatan, Torimoto T, et al. Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO₂ photocatalyst films on photo degradation behaviors of propylamide[J]. Journal of Catal-ysis, 1998, 177(2): 240-246.
- [20] 张华. 可见光响应纳米 TiO₂ 复合光催化剂的制备及光催化性能研究[D]. 材料学. 2008.
- [21] 赵青南, 余家国, 赵修建等. TiO₂ 涂层的溶胶-凝胶法制备及其光催化性能[J]. 陶瓷, 1998, (6): 35-37.
- [22] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[J]. 化学工业出版社, 2002.
- [23] 姜月顺, 李铁津, 王维平等. 光化学[J]: 化学工业出版社, 2005.
- [24] 籍宏伟, 马万红, 黄应平等. 可见光诱导光催化的研究进展[J]. 科学通报, 2003, 48(21): 2199-2204.
- [25] 陈水辉, 彭峰, 王红娟. 具有可见光活性的光催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2004, 24(7): 24-28.
- [26] 陈松哲, 张彭义, 祝万鹏等. 可见光响应光催化剂研究进展[J]. 化学进展, 2004, 16(4): 613-619.
- [27] 韩世同, 习海玲. 半导体光催化研究进展与展望[J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 339-349.
- [28] W. Bridgman. The Physics of High Pressure[J]. London: Bell and Sons Ltd, 1952. 30-70.
- [29] 焦虎军. 新型热电材料的高温高压合成[D]. 吉林: 吉林大学凝聚态物理专业, 2005.
- [30] 黄代绘. 快速大幅度增压法测量物质的 Grüneisen 参数[D]. 西南交通大学: 固体力学. 2007.
- [31] 陈丽英. 快速大幅度增压法测量 NaCl 的 Grüneisen 参数[D]. 西南交通大学: 理论物理. 2005.
- [32] 陶知耻. 传压介质—叶蜡石及其在超高压高温条件下的传压密封机理. 超硬材料与工程, 1995. 5(11): 336-339.
- [33] T.C. Haygarth, I.C. Geffing, and G. C. Kennedy [J]. APPI. Phys. 1967. 38: 4557.
- [34] 鲁麟. GaN 基半导体材料微结构性质的电子显微研究[D]. 北京大学: 凝聚态物理. 2009.
- [35] Butterfield I.M., Christense P. A., Hamnett A., et al.. Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectron chemical detoxification of water [J]. appl.

Electrochem, 1997, 27:385-395.

[36]余馄.材料结构分析基础[J].北京:科学出版社, 2000.284-296.

[37]王英华.X光衍射基础[J].北京:原子能出版社, 1987.258-260.

[38]孔祥梓.基于TiO₂的紫外光探测器的研制[D].吉林大学:物理电子学.2010.

[39]Ronaldo P.,Patricio P.Z.,et al..Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes[J]. Appl.Catal.B:Environ.,1999,22:83-90.

[40] 祝童.金属-非金属共掺杂纳米TiO₂的制备及其光催化性能研究[D].合肥工业大学:化学工程.2007.

[41]杨晓华,兑卫真,刘艳斌.电子束照射下纳米TiO₂晶型转变的高分辨透射电镜原位观察[J].2008(03).

[42]刘建华,杨蓉,李松梅.TiO₂/ACF光催化再生复合材料的研究进展[J].2006(08)环境污染,治理方面

[43]徐萍.高压处理对金属氧化物特性的影响[D].武汉理工大学:凝聚态物理.2008.

[44]周宏兵,张垣,李伟,等.反相高效液相色谱法测定兔血清和脑脊液甲硝唑浓度和药代动力学参数的研究[J].药物分析杂志,1996,16(3):175-178

[45]邓允棣.高压处理纳米ZnO/SnO₂复合材料的微结构及其光谱研究[D].武汉理工大学:凝聚态物理.2008.

[46]李涛.高铝组分n型AlGaN材料的欧姆接触特性研究及AlGaN基深紫外器件的制作[D].北京大学:凝聚态物理.2010.

[47]李彩霞.机械合金化技术参数对Al-Cu-Fe准晶的影响及优化[D].河海大学:测试计量技术及仪器.2008.

[48]王桂清,刘敏娜.红外光谱技术的近代进展及其应用[J].现代仪器.2002.(2)..

[49]Liu G.G.,Zhang X.Z.,Xu Y.J.,etal..Effect of ZnFe₂O₄ doping on the photocatalytic activity of TiO₂[J].Chemosphere,2004,55:1287-1291.

[50]Karvinen S.,Lamminmaki R.J..Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase[J].Solid State Sciences,2003,5:1159-1166.

[51]赵秀峰,孟宪锋,张志红等.Pb掺杂TiO₂薄膜的制备及光催化活性研究[J].无机材料学报,2004,19(1):140-146.

[52]余建朋,郑泽根.金属离子掺杂对TiO₂光催化性能影响分析[J].重庆大学学报,2003,26(12):138-141.

[53]Sato S..Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region[J]. Chem. Phys. Lett.,1986,123:126-127. b

- [54]Asahi R.,Morikawa T.,Ohwaki T.,etal[J]. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides.Science,2001,293:269-271.
- [56]Yin S.,Yamaki H.,Komatsu M.,et.al.Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13:2996-3001
- [57]Irie H.,Watanabe Y.,Hashimoto K..Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst[J].Chem.Lett.,2003,32(8):772-773.
- [58]Lettmann C.,Hildenbrand K.,Kisch H.,etal[J]..Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst[J]. Appl. Catal. B: Environ.,2001,32:215-227.
- [59]Giannakopoulou T.,Todorova N.,Trapalis C.,etal[J]..Effect of fluorine doping and SiO₂ under-layer on the optical properties of TiO₂ thin films[J]. Mater.Lett.,2007, 61:4474-4477.
- [60]Yu J.G.,Yu J.C.,Cheng B.,et al..The effect of F-doping and temperature on the structural and textural evolution of mesoporous TiO₂ powders[J].Solid State Chem.,2003,174:372-380.
- [61]江宏富,周作兴,刘杏芹,等.F离子掺杂 TiO₂的性能研究[J].感光科学与光化学,2007, 25: 223-229.
- [62]黄冬根,廖世军,党志.氟掺杂锐钛矿型 TiO₂ 溶胶的制备[M],表征及催化性能.化学学报.
- [63]陈德明,王廷杰,雨山江,金涌.纳米 TiO₂的性能、应用及制备方法[J].材料工程,(2002)42-47.
- [64]F.Zhang,S.Jin,et al,Surface characterization of titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced position[J].Thin solid films,310(1997):29-35.
- [65]孙郑冬.纳米氧化物紫外屏蔽性能评估方法及其应用研究[D].华东师范大学,2005. 44 第二章纳米 TiO₂ 薄膜的制备与表征.
- [66]李莉,宋俊密,陈强.纳米 TiO₂ 薄膜的制备技术研究进展[J].安徽农业科学,2008, 36(11):4643-644.
- [67]崔晓莉,江志裕.纳米 TiO₂ 薄膜的制备方法[J].北学进展,2002, 14(5):325-329
- [68]杨烈宇,关文铎,顾卓明.材料表面薄膜技术[M],北京,人民交通出版社,(1991)51-58
- [69]张向超,杨华明,陶秋芬.TiO₂基纳米材料第一性原理计算模拟的研究进展[J].工程材料 2008 (01) .
- [70]Na kanishi Y, Miyake A, Kominam, etal [J].APPLIED Surface Science, 1999.142:233
- [71]H.Tabata, M.Saeki, etal.Physica B, 2001.308-310:993
- [72]T.Dietl, H.Ohno, EM atsukure, etal[J].Science, 2000.287:1019

- [73]LinFeng-Gang, Takao Shimi zuY, etal.[J].AM.Ceram.Soe, 1995.78(9):2301
- [74]ShlmizuY, LinFeng-Gang, TakaoY, etal.[J].AM.Ceram.Soe, 1998.81(6):1633
- [75]SuzokiY, OhkiA, MizutaniT, etal[J].Phys.D:APPL.Phys, 1987-20:511
- [76]J.V Baddling, J.E Meng, and D.A. Polvanl. Pressure tuning in the search for new and improved solid state matenal[J]. Chem.Mater, 1998.10:2889
- [77]宿太超.热电材料 PbTe 的高温高压掺杂及性质的研究[D].吉林:吉林大学:凝聚态物理专业, 2006
- [78]张宏康等.超高压对人豆分离蛋白凝胶的影响.中国农业大学学报 2001, 6(2):87-92
- [79]徐萍, 田旭, 陈丽英.压力处理种子对黄豆芽的影响.现代农业科技, 2008.
- [80]Lu Hongxia, Sun Hongwel, Li Guo , Chen Chang Ping, Yang Delin, Hu Xing. Microstructure and Mechanical propertles of Al_2O_3 - MgB_2 compositles[J]. Ceramies Intemational, 2005, 31(1):105-108
- [81]LiJiang, Panyubai, Ning Jinwei, HuangLing, Guo Jingkun. Low temperature sintering of bimodal alumina Powder Mlxtures with nanocrystalline component[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(6):1192-1198
- [82]YaoYong, YangBinwe, KouZili. Influence of temperature stability On fine-grained Diamond synthesized by belt-type apparatus[J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2006, 151(1):43-46
- [83]吴跃波.磁控溅射制备 ZnO 及其掺 Al 薄膜与 MSM 紫外光电探测器的研制.厦门大学:测试计量技术及仪器. 2008.
- [84]邓培昌. 卤族元素掺杂 TiO_2 的制备及光催化性能研究[D].中国海洋大学:海洋化学. 2009.
- [85]王晓锦.光助催化二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究[D].中山大学:材料物理与化学. 2008.
- [86]洪时明, 罗湘, 王永国等.600-760℃范围内超高压力的测定铅熔点法.高压物理学报, 1989.32(2):544-548
- [87]] Akifumi Onoderao A O. Fixed points for pressure calibration above 100 kbars related to semiconductor-metal transitions[J]. J.Appl.Phys. 1980, 51: 258.
- [88]张美霞,姜雪梅,于慧,张春光,马凤才. 二氧化钛光催化实验与理论计算研究进展[J].辽宁大学学报(2005)03.

致谢

在论文写作的过程中，我要特别感谢令我终生难忘的两位老师——田旭教授和陈丽英老师。

在武汉理工大学学习期间，田旭老师的严格要求与教导，使我掌握了深厚的基础知识，为我以后的学习和工作中打下了深厚的基础，他渊博的知识，敏锐的洞察力和预见性的思想让我受益匪浅。在做人方面，田老师也给予了我很大的启发和教导，使我受益终生。再次对田老师表示我衷心的感谢。

能够完成硕士论文的撰写工作，还离不开陈丽英老师的大力指导。陈老师学识渊博，在高温高压凝聚态物理与样品的检测分析等方面都具有很深的造诣。她虽然工作繁忙，但却抽出很多宝贵的时间指导我实验、分析以及论文写作等工作。在高压所两年的做论文过程中，陈老师更象一位大姐姐时刻关心与照顾我。从陈老师身上，我不但学到了大量的科学知识，还学到了对工作认真负责、积极向上的人生观。在此，我向您表示深深的谢意！

在紧张的工作之余，孙振亚老师和黎明发老师还经常关心我的论文进展，并给予悉心的指导。他们敏锐的科学洞察力、坚实的科学知识和严谨的治学态度给我深刻的启迪和影响，在此表示衷心的感谢。

还有许多给过我帮助和指导的老师，他们的名字没有一一列出，在此一并表示感谢。

同时，要衷心感谢的还有实验室的师兄弟姐妹们的帮助与鼓励，感谢我的家人在生活和学习上对我的关心和支持！

攻读硕士学位期间公开发表的论文

太阳能电池材料研究现状及前景[J], 中国科技博览, 2010 (33): 52-01