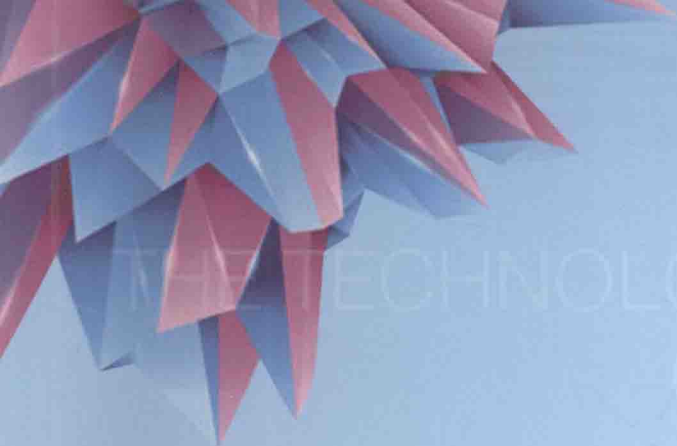
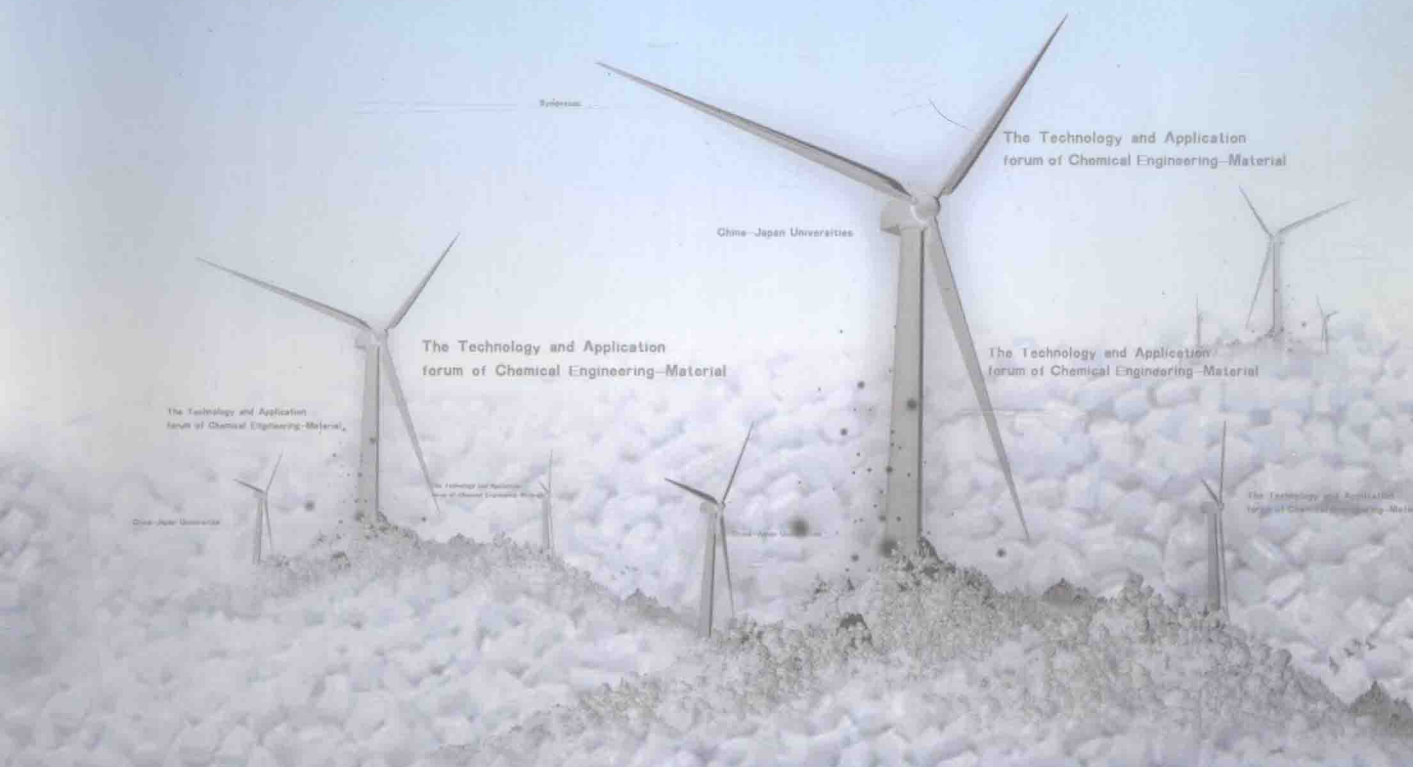




CHINA-JAPAN
SYMPOSIUM
ON THE TECHNOLOGY AND APPLICATION
OF CHEMICAL ENGINEERING

中日高校化工-材料 技术与应用论坛论文集

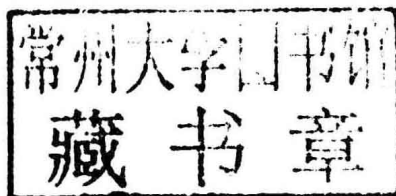
卢冠忠 / 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

中日高校化工-材料技术与应用论坛论文集

卢冠忠 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

中日高校化工-材料技术与应用论坛论文集/卢冠忠主编. —上海:
华东理工大学出版社, 2011. 11

ISBN 978-7-5628-3157-0

I. ①中… II. ①卢… III. ①化学工程-高技术 ②材料科学-
高技术 IV. ①TQ02 ②TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 213728 号

中日高校化工-材料技术与应用论坛论文集

主 编 / 卢冠忠

责任编辑 / 焦婧茹

责任校对 / 张 波

封面设计 / 裴幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021)64250306(营销部) 64252344(编辑部)

传 真: (021)64252707

网 址: press.ecust.edu.cn

印 刷 / 上海展强印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 17.75

字 数 / 410 千字

版 次 / 2011 年 11 月第 1 版

印 次 / 2011 年 11 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3157-0/TQ·164

定 价 / 68.00 元

(本书如有印装质量问题, 请到出版社营销部调换。)

前 言

在我国《国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》中提出,要“大力发展节能环保、新一代信息技术、生物、高端装备制造、新能源、新材料、新能源汽车等战略性新兴产业”。依据国家要大力发展七大战略性新兴产业的重要规划,结合我校的学科和专业优势及人才培养特色,我们与日本关东学院大学紧密合作,共同举办首届以“绿色化工、新材料和应用技术型人才培养”为主题的“中日高校化工-材料技术与应用论坛”。

作为会议的主办方,我们很荣幸地将参会论文汇编成册。本论文集收录了来自中、日两国化工、材料领域的教育专家、学者、业界人士围绕会议主题撰写的论文 43 篇,就当前化工、新材料和应用技术人才培养等方面阐述了真知灼见,反映了中日两国应用技术类高校在化工和材料领域的最新科研和教育成果,对推进绿色化工和新材料领域的应用技术研究和人才培养,促进中日两国高校的学术交流与合作具有重要的意义。此次论坛的举办,也将为我国“十二五”规划纲要提出的“绿色发展,建设资源节约型、环境友好型社会”做出积极的贡献。

首届“中日高校化工-材料技术与应用论坛”的举办得到了中日有关机构和许多兄弟院校的积极协助和大力支持,上海应用技术学院国际交流处为论坛的举办和本论文集的出版做了大量的工作。在此,我谨向大力支持本次论坛举办的各级领导,向积极赐文和参加论坛的各位专家、学者,向为本次论坛辛勤付出的全体工作人员表示深深的谢意!

上海应用技术学院 院长



2011 年 11 月 2 日

目 录

第一部分:化工篇

1. C_{60} 的修饰及在痕量检测方面的应用 康诗钊 尹蝶儿 李向清 李亮 穆劲 (3)
2. $Cd_xZn_{1-x}S$ 纳米材料的应用进展 康诗钊 贾拉弟 李向清 李亮 穆劲 (7)
3. TiO_2 纳米管的研究进展 李向清 康诗钊 穆劲 (10)
4. 加氢柴油光稳定性研究(一) 肖虎鹏 韩生 何忠义 熊丽萍 (18)
5. 加氢柴油热稳定性研究(二) 肖虎鹏 韩生 何忠义 熊丽萍 (23)
6. 加氢汽油光稳定性研究(一) 肖虎鹏 韩生 何忠义 熊丽萍 (28)
7. 加氢汽油热稳定性研究(二) 肖虎鹏 韩生 何忠义 熊丽萍 (34)
8. N, N' -双(1-苯基亚乙基)乙二亚胺及其类似物在低共熔物催化下的合成
..... 陈梓湛 李新军 王翠翠 邹新琢 (41)
9. 铈掺杂硅酸镧($Ce:Lu_2SiO_5$) 纳米闪烁粉体的 X 射线近边吸收谱研究
..... 任玉英 施鹰 (48)
10. 双中心笼效应:共聚单体生成、转移、共聚机理研究 许胜 李贺 (53)
11. 维生素 A 的合成工艺进展 肖繁花 于欣红 吴范宏 (57)
12. 氟两相体系中的烯胺分子内胺氢化反应 殷 燕 赵 刚 (67)
13. 有机/无机复合介孔膜的合成和应用
..... 吴宏庆 张子平 龙亚峰 曹元阳 卞书娟 陈 勇 (72)
14. 硼硅改性酚醛泡沫的耐高温性能 黄剑清 (79)

第二部分:材料篇

15. Micro and nano-fabrication by plating technology Hideo Honma (87)
16. Fine Pattern Formation Christopher Cordonier (95)
17. Formation and Electrochemical Analysis of Functional Thin Films
..... Tsugito Yamashita (98)
18. Development of Biomimetic Materials Processing Osamu TAKAI (105)
19. Suppression of the Memory Effect Observed in Alkaline Secondary Batteries under
Partial Charge-Discharge Conditions Yuichio Sato (122)
20. Development of large size lithium tetraborate piezocrystals for SAW applications
..... Xu Jia-yue (126)
21. The dye-sensitized solar cell based on the quantum dots/multiwall carbon nanotube

- heterostructure Zhang Na Zhang Cheng Li Qiang (132)
22. TEM and 3DAP Characterization of Nanoscale Carbides Precipitates in Nb-Mo-V-bearing Micro-alloyed Steel Wang Ze-min Fu bin Zhang Xing-yao Chen Qi-zhong Liu Wen-qing (139)
23. 自清洁抗菌陶瓷调研综述 方贻鹏 周 鼎 周 俊 杨 莉 (147)
24. 无缝钢管张力剪径工艺设计系统的研究 付 斌 张杏耀 柳谋渊 单爱党 金 国 (154)
25. 马来酸酐等离子体功能化 CNTs 对环氧树脂力学性能的影响 陶 丽 贾润萍 (161)
26. 二苯甲酮型树脂的研制 李永胜 徐家跃 刘晓荣 许春华 徐耀民 (169)
27. Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo 合金氧化机制的研究 刘 俊 刘 艳 李小武 武 英 (174)
28. 溴化铅声光晶体空间生长研究进展 罗丽庆 徐家跃 周燕飞 (183)
29. $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ ——一种极具前途的新型闪烁晶体 侍敏莉 徐家跃 (188)
30. 改进共沉淀法合成 BiFeO_3 王康康 王晓昌 段俊法 谢会东 (194)
31. 溶胶凝胶法制备硅铋石粉体 谢会东 贾彩霞 成国良 周元臻 江元汝 王晓昌 (199)
32. $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 微晶的水热合成研究 ... 谢会东 贾彩霞 王康康 江元汝 王晓昌 (205)
33. 不同酸掺杂聚苯胺的结构研究 许春华 李永胜 万倍祯 张敏 (211)
34. 二氧化碳在活性炭上吸附平衡容量和动力学研究 张睿 段晓佳 胡子君 卢春 李俊宁 金鸣林 (216)

第三部分:应用人才培养篇

35. Never Cease To Make Efforts to Train Qualified Engineers of Applied Sciences Zhu Shi-chang (227)
36. 以实施“卓越计划”为契机,培养高层次应用型人才 周小理 姜超 马忠才 (237)
37. 基于 CDIO 的应用型工程人才培养 姜斌超 (242)
38. 设计好综合性实验,强化学生的综合实验能力 陈浩时 陈惠芬 (247)
39. 强化实践教学打造大学生就业零距离 欧阳春发 徐家跃 高群 单晓茜 施宇涛 (252)
40. 应用型大学生专业教育探索与实践 周 鼎 徐家跃 王占勇 (256)
41. 基于技术整合能力的课程建设 刘军 王海群 冯雯雯 (260)
42. 创新思路、与时俱进 胡兰馨 (268)
43. 大学生科创与挑战杯竞赛的探索和实践 梁森 王海群 (274)

第一部分：化工篇

C₆₀的修饰及在痕量检测方面的应用

康诗钊* 尹蝶儿 李向清 李亮 穆劲

上海应用技术学院 化学与环境工程学院, 上海 200235

Modification of C₆₀ and Its Application in Trace Detection

Kang Shi-zhao Yin Die-er Li Xiang-qing Li Liang Mu Jin

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China)

Abstract Because of the discovery and excellently exceptional properties of C₆₀, it has become hotspots of the study and some great progresses have been achieved. The modification of C₆₀ and its applications in trace detections are mentioned in this review. Based on this, the current prospects, shortcomings and the research direction in this field are also discussed.

Keywords C₆₀; Modification; Trace detection; Application

从1985年柯尔(R. F. Curl)、斯莫利(R. E. Smalley)等美国科学家及克罗托(H. W. Kroto)等英国科学家发现纯碳的第三种形态——富勒烯的存在,并在氮气保护下采用电弧汽化高纯石墨,然后处理所产生的石墨烟灰制取富勒烯 C₆₀、C₇₀ 等一系列家族成员以来,关于富勒烯的制备、分离、性质和应用等方面的研究成了国际上多学科、多领域研究的热点课题^[1]。C₆₀是富勒烯中最稳定、最对称的分子,具有足球形的结构,所以也称为巴基球。由于它特有的结构及其所具有的许多独特的优异性能,科学家们预计其将在物理、化学,材料等领域产生极其重要的影响。特别是近几年,C₆₀和它的聚集体,如团簇和微/纳米晶体,在物理、化学和电学等许多研究领域表现出了诱人的应用前景。这使得人们对 C₆₀的研究更为引人注目^[2-4]。

1 C₆₀的性质

C₆₀具有缺电子烯的性质,同时又兼备给电子能力,其六元环间的边(6/6)双键为反应的活性部位,可发生诸如氢化、卤化、氧化还原、环加成、光化与催化及自由基加成等多种化学反应,并可参与配合作用,这些特征使得 C₆₀作为电子受体能够广泛地运用到超分子化学和材料

化学领域中^[5]。由于 C_{60} 表面具有高密度的 π 电子^[6],它在导电性^[7]、超导性^[8]、磁性^[9]和光电导性^[10]等方面表现出独特的优异性质,同时其也是一种有效的可见光光敏剂。

2 C_{60} 的修饰

目前,国内外对 C_{60} 的化学修饰做了大量的工作。这些工作主要集中在环加成反应和 C_{60} 阴离子的形成及其反应上。对于 C_{60} 阴离子的形成及其反应,主要表现为对 C_{60} 水溶性衍生物制备的研究。这方面研究相对较早,成果丰富。例如,Andrievsky 等利用甲苯超声法^[11],Deguchi 等用四氢呋喃溶解富勒烯后与等体积的水混合,再向溶液中通入氮气,所制得的纳米富勒烯颗粒水悬液都能稳定存在 10 个月左右^[12]。1994 年,Serivens 等用¹⁴C 对 C_{60} 进行标记,研究出了一种将 C_{60} 均匀分散在水中的方法,并研究了它的细胞毒性^[13]。Cheng 等报道了富勒烯纳米颗粒水溶液的直接搅拌制备法^[14]。该方法的制备过程更接近于自然界的条件,能模拟富勒烯在自然环境中与水的相互作用。这有利于科研工作者对自然界中富勒烯的天然存在状态进行更深入的研究^[15]。

由于富勒烯笼内包合物具有新颖独特的性质,所以它的合成、性能与结构一直是国际上 C_{60} 研究的重大前沿课题。 C_{60} 金属包合物合成方法主要有电弧法和离子束轰击法,已经得到多种富勒烯笼内金属包合物,包括碱金属、碱土金属以及稀土金属等^[16]。

近些年来,以 C_{60} 为核的核壳型纳米材料成了一大研究热点。 $C_{60}@Si$ ^[17]、 $C_{60}@Au$ ^[18] 等材料的合成已有报道。例如:Masuhara 等没有使用任何还原剂,仅通过加入 $HAuCl_4$ 和加热处理就成功合成了 $C_{60}@Au$ 纳米晶,并很好地控制了覆盖层的厚度。由于核外的金属纳米壳能提供新颖的光学、电学和化学性质,预计这方面的研究在今后将成为人们研究的热点。

3 C_{60} 在痕量检测方面的应用

3.1 C_{60} 在电检测方面的应用

C_{60} 具有缺电子烯的性质、极高的电子亲和能、又兼备给电子能力。这些独特的性质使得它在检测方面具有一定的应用前景。目前这方面的研究虽然仍处于初级阶段,但已有一些研究成果被报道。蔡红等通过 C_{60} 修饰的固体支撑双分子层(s-BLM)研究了以 C_{60} 镶嵌物修饰的固体支撑双层类脂膜(s-BLM)体系对 I^- 的电化学传感行为。结果表明,与未修饰的 s-BLM 相比, C_{60} 修饰的 s-BLM 对 I^- 的检测灵敏度提高了约 2 个数量级,体系对 I^- 的检测灵敏度达到 10^{-7} mol/L。另外,对其机制进行的分析表明处于双层有序的 BLM 膜中的 C_{60} 是一种良好的、具有电荷传输能力和光敏特性的新型传感材料^[19]。

3.2 C_{60} 在生物检测方面的应用

在富勒烯中,人们对 C_{60} 研究最为深入。由于 C_{60} 具有特殊的理化性质,它在生物医药方面的应用极其普遍,如 C_{60} 衍生物可抑制艾滋病病毒活性^[14]; C_{60} 通过光诱导产生单重态氧的效率高达 100%^[20]; C_{60} 被喻为药物设计中的“化学针插”^[20]。黄彬等研究了将不同浓度 C_{60} -甘氨酸与小鼠骨肉瘤细胞混合培养,用流式细胞仪检测 C_{60} -甘氨酸在光照条件下对小鼠骨肉

瘤细胞的致坏死率。结果表明随着其浓度增大,骨肉瘤细胞的坏死率增大,同时导致超氧阴离子自由基升高,SOD含量下降;研究结果还表明C₆₀-甘氨酸在光照条件下对小鼠骨肉瘤细胞有较强的杀伤作用,作用机制与自由基的产生有关^[22]。

C₆₀在生物检测方面的应用取得了一些成果。Kazuo Yudoh等^[23]在白细胞介素(10 ng/mL)或H₂O₂(100 μmol/L)中培养人类的软骨细胞时,可以利用C₆₀(100 μmol/L)的有无来判断人体软骨细胞活动的变化。Chang等^[24]制备了C₆₀-蛋白质,C₆₀-血红蛋白(C₆₀-Hb),C₆₀-肌红蛋白(C₆₀-Mb),通过溶液中的C₆₀包覆的声波传感器来使Hb和Mb在C₆₀上固定化,这用来作为表面声波免疫传感器来检测水溶液中抗血红蛋白和抗肌红蛋白抗体。Chen等^[25]合成了固定化富勒烯C₆₀-脂肪酶,这可以用作检测氨基酸酯光学异构体的压电晶体传感器。这种C₆₀包覆的压电晶体传感器可用于研究C₆₀与脂肪酶的相互作用。张静姝等探讨了C₆₀对人胚肝细胞L-02内CAT、GSH-Px和SOD mRNA表达的影响,其用MTT试验检测不同浓度C₆₀对细胞增殖活力的影响,结果表明,L-02细胞的增殖活力随C₆₀剂量的增加而降低,CAT、GSH-Px和SOD mRNA的相对表达量随染毒剂量的增加而降低。与对照组相比,20 μg/mL C₆₀组CAT mRNA表达的降低具有统计学意义;1 μg/mL和20 μg/mL C₆₀组GSH-Px和SOD mRNA表达的降低具有统计学意义,证明了C₆₀降低L-02细胞内CAT、GSH-Px和SOD mRNA的表达水平(与其细胞毒性作用有关)^[26]。

4 结语

C₆₀由于其独特的结构和物理化学性质,所以其在化学、物理、材料科学、生物医药等方面拥有广阔的应用前景,特别是在电化学检测及生物检测方面具有重大的应用价值。随着研究的不断深入,它必将会给人类带来巨大的成果。

参考文献

- [1] 罗家刚. 昭通师专学报, 1997, 19: 68.
- [2] Miller B, Rosamilia J M, Dabbagh G, et al. J Am Chem Soc, 1991, 113: 6291.
- [3] Blau W J, Byrne H J, Cardin D J, et al. Phys Rev Lett, 1991, 67: 1423.
- [4] Eckert J F, Nicoud J F, Nierengarten J F, et al. J Am Chem Soc, 2000, 122: 7467.
- [5] 樊汝颖, 武宏娟, 张彩红, 等. 山西大学学报, 2010, 33: 51.
- [6] Fukuzumi S, Nakanishi I, Maruta J, et al. J Am Chem Soc, 1998, 120: 6673.
- [7] Moriyama H, Abe M, Motoki H, et al. Synth Met, 1998, 94: 167.
- [8] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, et al. A R Nature, 1991, 350: 600.
- [9] Buntar V, Sauerzopf F M, Weber H W. Aust J Phys, 1997, 50: 329.
- [10] Kraabel B, McBranch D, Sariciftci N S, et al. J Phys Rev B, 1994, 50: 18543.
- [11] Andrievskygv, Kosevichmv, Vovkom, et al. Chem Commun, 1995, 12: 1281.
- [12] Deguchi S, Rossitza G A, Tsujii K. Langmuir, 2001, 17: 6013.
- [13] Scrivens W A, Tour J M. J Am Chem Soc, 1994, 16: 4517.
- [14] Nel A, Xia T, Mdler L, et al. Science, 2006, 311: 622.
- [15] 孙涛, 巢骏, 周冬香, 等. 安徽农业科学, 2009, 37: 4846.

- [16] 崔科, 董文魁, 许力, 等. 甘肃科技, 2004, 20: 84.
- [17] Hideki T, Shuichi O, Jun O, et al. J Phys Chem B, 1999, 103: 5939.
- [18] Akito M, Zhenquan T, Hitoshi K, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 2008, 492: 262.
- [19] 蔡红, 王斌, 张占军. 安徽大学学报, 2003, 27: 84.
- [20] Arbogastj W, Foote C S. J Chem Soc, 1991, 113: 8886.
- [21] Diederich F, Thilgen C. Science, 1996, 271: 317.
- [22] 黄彬, 郑启新, 杨大志, 等. 华中科技大学学报, 2006, 35: 493.
- [23] Kazuo Yudoh, Kiyoshi Shishido, Hideki Murayama, et al. Rarthritis & Rheumatism, 2007, 56: 3307.
- [24] Shih J S. Sensors and Actuators B, 2007, 121: 522.
- [25] Chen C H, Chang H W, Shih J S. Sensors and Actuators B, 2007, 123: 1025.
- [26] 张静姝, 王春花, 邸金茹, 等. 第十一届中国科协年会, 2009.

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米材料的应用进展

康诗钊* 贾拉弟 李向清 李亮 穆劲

上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 200235

Review of Applications of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Nanomaterials

Kang Shi-zhao Jia La-di Li Xiang-qing Li Liang Mu Jin

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China)

Abstract In this review, some recent applications of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ nanomaterials were introduced, with examples chosen from the field of photoelectric devices and photocatalysis. Moreover, a brief prospect for the ongoing study on the applications of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ nanomaterials is discussed.

Keywords $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$; Nanomaterial; Application; Review

由于带隙具有可裁剪和修饰的特点, II ~ VI 半导体都表现出了不同于其他物质的独特性质, 因此, 近年来它们成了人们研究的热点, 并被广泛地应用于光电器件中, 如蓝色激光器、发光二极管、太阳能电池的窗口材料^[1]。其中, 对硫属半导体的研究最为广泛。

在硫属半导体中, 对二元硫属化合物(如 CdS 、 ZnS 和 PbS)的研究比较成熟。 CdS 主要被用作发光二极管、非同位素探测器、纳米复合发光材料等, ZnS 作为重要的宽带隙(3.66 eV)半导体, 经常被用作发光材料、太阳能电池、红外窗口材料。此外, 两者的合金材料也得到了广泛的研究。特别是 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米材料, 由于其性能可以通过调控粒子尺寸、化学组分、形貌等来进行调制, 尤为引人关注。Zhu^[2]等以巯基乙酸作为形貌修饰剂, 采用简单可控的路径合成了一系列三组分的水溶性发光 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶。在制备此纳米晶中, 他们通过调节三组分中 Cd 与 Zn 的物质的量之比, 最终而得到了具有多色发光性质的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶。另外, Li 及其同事^[3]得到的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶不仅具有依赖组成、形貌、相结构的荧光光谱(发光颜色可调), 而且所发光的纯度较高。

随着科学技术的发展, 在发光器件、光导电池、光开关、太阳能电池、发光二极管和激光器等领域中, 开始要求所使用的纳米材料要具有形貌均一和尺寸分布窄等特性, 因此制备单分散或者具有特殊形貌的半导体纳米材料成为了目前研究的焦点。在此背景下, 人们开始关注

具有特殊形貌的三元 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米材料,如纳米晶、纳米粒子、纳米棒、纳米线、纳米带等。这些特殊的形貌使得 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米材料呈现出许多独特的性能,并在很多领域都具有潜在的用途。例如,Yu^[4]等采用一步水热法合成了具有均一形貌的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米片构成的松树状晶体。比较有意思的是这些树枝状纳米片的生长源自树干状和树叶状的竞争。这导致不同组成的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 形貌发生了改变,而且在具有同一组分的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米片松树状晶体中,其不同部位的 Cd/Zn 物质的量之比也有差异。这种简单的水热合成方法是一种很有前途的方法,有可能在光致发光纳米材料的形貌调控方面得到广泛应用。Zhou^[5]等利用 Cd、Zn 蒸气与 H_2S 的反应实现了大规模合成 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 晶须(CWs)。他们在实验中通过增加 Zn^{2+} 在三组分 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 中的含量使产物的荧光发射峰向短波长移动,实现了对 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 发光性能的调制。该晶须的合成成为发展理想短波激光二极管提供了一个新的可能性。Li^[6]等通过简单的室温反应和热处理两步得到了单分散六方相 $\text{Cd}_{2.77}\text{Zn}_{7.23}\text{S}_{10}$ 纳米粒子。该纳米粒子形貌均一,粒径约为 20 nm。此三元合金带隙宽度、组分以及粒子尺寸的可调性^[6]使其在高性能光电器件上拥有广阔的应用前景。Hou^[7]等在水/油(氯仿)界面上合成了由片状物团聚而成的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶。该纳米晶发光强度很高,是一种优良的蓝光材料,可应用于发光二极管、激光器以及生物医学影像等领域。这个方法为新型纳米结构的设计、构建、应用开辟了一个新思路。Wang^[8]等采用化学还原法在室温下合成了 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶,并通过调节 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 中的 Zn 含量使其发射峰向低波长方向连续移动。这种可调的发光性质在短波激光器上有很好的应用前景。Regulacio^[9]等通过一锅注射法合成了具有高结晶度和良好发光性能的单分散纤锌矿 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 量子点。

在太阳能电池上, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 也显示出了优良的性能。在 CdS 基异质结太阳能电池中,用 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 替代 CdS 可以增加电池的光电流,提高太阳能电池的效率。例如,Xia 等用氯化锌蒸气处理 CdS 膜制得了用作 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{CdTe}$ 太阳能电池的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜窗口层材料。并通过在适当的热处理温度下调节 Zn 与 Cd 的比例使得电池的短路电流增强,效率大大提高^[10]。Idris Akyuz^[11]等利用超声喷雾热解(USP)技术合成了 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜。与 $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ 光伏太阳能电池相比,三元 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜避免了 $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ 异质结层与层之间的不匹配,从而有效地提高了太阳能电池的效率。Lee^[12]等采用共蒸发作用合成了一系列 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜,利用这些薄膜构建的太阳能电池薄膜具有较高的开路电压和效率。

除了在上述光电器件上的应用, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 还在能源、环境方面显示了潜在的应用价值。目前,利用半导体光催化剂在太阳能下光催化裂解水制氢被认为是解决全球能源和环境问题的一种很有前途的方案。在这种情况下,找到一种光转化率高、带隙结构合适、在可见光区有响应的半导体就成为了关键。在众多的半导体中,由于 CdS 具有适当的带隙(2.4 eV),且光催化活性较高,被认为是一种有可能得到实用的光催化剂。然而,此物质在光催化反应中易发生光蚀现象,这限制了它的大规模使用。为了解决这个问题人们尝试了很多方法。其中,通过在 CdS 中引入宽带隙硫属半导体来进行修饰,不仅可以大大改善 CdS 的光稳定性,而且还可以得到性能更为优异的光催化剂,如 Xing^[13]等通过共沉淀法得到了一系列 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 固溶体光催化剂。通过该方法得到的 $\text{Cd}_{0.62}\text{Zn}_{0.38}\text{S}$ 具有良好的结晶性和合适的带隙结构,其在紫外区和可见区均具有光催化裂解水制氢活性。但 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 的光催化活性仍然不能满足人们的要求,需要进一步提高。这时,在 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 上负载贵金属是最常用的方法,例如,Li^[14]等通过水热法合成了 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 并在其上负载了 Pt。然后研究了样品在 NaCl 水溶液

中的光催化制氢(葡萄糖为牺牲剂)。此外,掺杂其他元素是人们改善半导体光催化活性的另一个有效途径。Zhang^[15]等采用溶剂热法得到了一系列 Ni 掺杂的 Cd_{0.1}Zn_{0.9}S 光催化剂并探讨了不同阴离子对制氢效果的影响。实验结果表明,在无任何贵金属的负载时,在可见光(420 nm)下光催化产氢量高达 80.75 mmol/h 和 76.52 mmol/h,量子效率分别达到了 12.30% 和 14.36%。Cd_xZn_{1-x}S 作为光催化剂除了可用于制氢外还可以用于污染物的处理。Zu^[16]等通过简单可控的沉淀-水热过程采用简单的无机原料合成了一系列纳米尺寸的 Cd_xZn_{1-x}S 光催化剂。该 Cd_xZn_{1-x}S 光催化剂在可见光下可以有效地催化甲基橙的降解,光照 1h 后,染料降解率最高可达 97%。

综上所述,Cd_xZn_{1-x}S 纳米材料是一种性能优异的功能材料,在发光材料、太阳能电池、光催化领域具有广阔的应用前景,应得到人们的重视。然而,尽管人们已经成功地合成了多种 Cd_xZn_{1-x}S 纳米材料,但对 Cd_xZn_{1-x}S 的性能、合成等的研究仍然不够深入,需要搞清楚的问题还很多。特别是在 Cd_xZn_{1-x}S 纳米材料的大规模合成、特殊形貌的调控方面还有许多未知领域有待探索。这些领域有可能成为今后 Cd_xZn_{1-x}S 纳米材料研究的重点。

参考文献

- [1] Dogan O, Bacaksiz E. J Quantitative Spectroscopy Radiative Trans, 2005, 95: 133.
- [2] Zhu J, Zhang J H, Zhen J B, et al. Phys B, 2010, 405: 3452.
- [3] Li Y C, Ye M F, Yang C H, et al. Adv Funct Mater, 2005, 15(3):433.
- [4] Yu W, Fang P F, Wang S J. J Alloys Compounds, 2009, 486:780.
- [5] Zhou S M, Feng Y S, Zhang L D. J Crys Growth, 2003, 252: 1.
- [6] Li S, Jiang Y, Niu M, et al. J Alloys Compounds, 2009, 481: 644.
- [7] Hou L R, Wang C F, Chen L, et al. J Colloid Interface Sci, 2010, 349: 626.
- [8] Wang W Z, Germanenko Igor, El-Shall Samy M. Chem Mater, 2002, 14: 3029.
- [9] Regulacio M D, Han M Y. Acc Chem Res, 2010, 43: 621.
- [10] Xia W, Welt J A, Lin H, et al. Solar Energy Mater Solar Cells, 2010, 94: 2113.
- [11] Akyuz I, Kose S, Atay F, et al. Materials Science in Semiconductor Processing, 2007, 10: 103.
- [12] Lee J H, Song W C, Yi J S, et al. Thin Solid Films, 2003, 431/432: 349.
- [13] Xing C J, Zhang Y J, Yan W, et al. Int J Hydroen Energy, 2006, 31: 2018.
- [14] Li Y X, Gao D, Peng S Q, et al. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36: 4291.
- [15] Zhang X H, Jing D W, Lie J G. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35: 7051.
- [16] Zu S N, Wang Z Y, Liu B, et al. J Alloys Compounds, 2009, 476: 689.

TiO₂ 纳米管的研究进展

李向清 康诗钊 穆劲*

上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 200235

Recent Developments in TiO₂ Nanotubes

Li Xiang-qing Kang Shi-zhao Mu Jin

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China)

Abstract Compared to P25 TiO₂ nanoparticles, titanate nanotubes and TiO₂ nanotubes synthesized by the hydrothermal method have gained great attentions in photocatalysis and solar cell, owing to their unique features including the ideal morphology, small pore diameter, thin wall thickness, as well as large specific surface area. Doping with metal or non-metal, dye sensitization, and semiconductor loading were the effective ways to improve photocatalytic and photoelectrochemical performance of TiO₂ nanotubes. With the development of chemical structure and formation mechanism of the TiO₂ nanotubes, the abundant applications of the materials are gaining prominence.

Keywords TiO₂ nanotubes; Preparation; Modification; Photocatalysis

1972年, Fujishima 和 Honda 通过光电化学实验研究发现, 可以利用 TiO₂ 半导体光电极分解水制取氢气和氧气^[1]。后来, Bard 成功地将 Fujishima-Honda 效应拓展到粉末半导体光催化剂^[2], 从而推动了粉末半导体光催化的发展。经过三十多年的研究, 科研工作者以利用太阳能为目的进行了大量光催化方面的研究, 在很大程度上推动了半导体在光催化领域的迅速发展。TiO₂ 是一种 n 型氧化物半导体, 因其具有催化活性高、化学稳定性好、廉价、无污染等优点, 成为研究者在光催化治理环境污染、太阳能电池和光催化制氢等方面研究最多的一种半导体材料。

与 TiO₂ 纳米颗粒相比, TiO₂ 纳米管具有更大的比表面积, 更高的表面能和某些特殊的物理、化学性质, 在光催化、光电器件等领域具有潜在的应用前景^[3,4]。目前, 对 TiO₂ 纳米颗粒的研究较为普遍, 而对 TiO₂ 纳米管的研究报道相对较少。

1 TiO₂ 纳米管的制备方法

TiO₂ 纳米管的制备方法很多,主要有以多孔氧化铝为模板的模板合成法、以 Ti 片为电极的电化学阳极氧化法和以 TiO₂ 粉体为前驱体的水热合成法。

1.1 模板合成法

用模板合成的方法制备 TiO₂ 纳米管常以氧化铝阵列薄膜、表面活性剂或有机高分子作为模板剂,再利用电化学沉积法、溶胶-凝胶法、溶胶-凝胶-聚合法等后处理的方法制备得到 TiO₂ 纳米管。用柱状氧化铝(PPA)为模板剂,经过一系列的化学处理方法已成功地制备了 TiO₂ 纳米管^[5];用 TiF₄ 的水溶液在介孔氧化铝薄膜中直接沉积的方法已制备了锐钛矿型 TiO₂ 纳米管^[6];Peng 等^[7]以表面活性剂盐酸-月桂胺为模板剂成功地合成了管径为 2~8 nm,管长 0.2~2 μm 的有序 TiO₂ 纳米管,并讨论了纳米管的形成机理。另据报道^[8],以高分子有机物二苯并-30-冠醚-10 胆固醇作为模板剂,制备得到了内径为 500 nm,层间距为 8~9 nm 的双层 TiO₂ 纳米管。模板合成法制备 TiO₂ 纳米管的过程复杂,管状形貌受模板剂孔径和形貌的影响较大,管径大、管壁厚、比表面积小,不适于应用在光催化领域。

1.2 阳极氧化法

阳极氧化法是一种利用电化学法将纯 Ti 片在 HF 溶液中经阳极腐蚀制备 TiO₂ 纳米管的方法。Grimes 等^[9]以纯钛片为阳极,0.5% 的氢氟酸为电解液,通过改变不同的阳极电位、电解液的组成等条件制备了不同尺寸、排列整齐的 TiO₂ 纳米管阵列。Cai 等^[10]以 KF 和硫酸盐溶液为电解质,通过纯 Ti 片的阳极氧化法制备了高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,发现高的 pH 值有利于纳米管的生长,并且监测了在阳极氧化的过程中 Ti 片表面元素组成的变化。另外,以 HF 和醋酸溶液为电解质、石墨为阴极,通过电化学的方法也能得到高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列^[11],通过改变阳极电压和水浴温度的方式可以调节 TiO₂ 的粒径大小。阳极氧化法通常可以制备得到排列整齐的 TiO₂ 纳米管阵列,但是这种方法制备成本高,且制备过程中要用到强腐蚀性溶液氢氟酸,对环境污染大,且不适合大量生产。

1.3 水热合成法

1998 年,Kasuga 等^[13]首次将 TiO₂ 纳米粉体分散于浓 NaOH 溶液中,110℃ 进行水热反应,将得到的固体进行水洗和酸洗最终得到规整有序的 TiO₂ 纳米管。他们认为洗涤过程有利于 TiO₂ 纳米管的管状形貌的生长。但是 Du 等^[14]的结果表明没有经过水洗和酸洗同样也能得到钛酸盐纳米管,他们认为纳米管的组成不是 TiO₂ 而是 H₂Ti₃O₇。另有结果证明纳米管是在碱处理过程中形成的,随后的酸处理对纳米管结构的形成及形状没有影响^[15]。以锐钛矿型 TiO₂ 为前驱体,以 10 mol·L⁻¹ NaOH 溶液为溶剂,通过优化水热反应温度和时间,在 150℃ 的温度下水热反应 48 h 合成的钛酸盐纳米管的电镜照片如图 1 所示^[12]。