

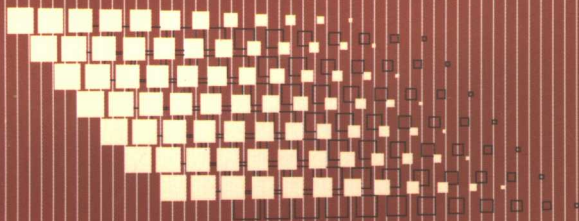


贵州民族学院学术文库（博士论著）

新型光催化材料—纳米二氧化钛

任达森 / 著

XINXING GUANGCUIHUA CAILIAO NAMI ERYANGHUATAI



贵州人民出版社

新型光催化材料

——纳米二氧化钛

任达森 著

贵州人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

新型光催化材料——纳米二氧化钛/任达森著. —贵阳:
贵州人民出版社, 2006. 6
ISBN 7-221-07379-1

I. 新... II. 任... III. 二氧化钛——光催化——纳米材料
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 055885 号

特约编辑 张 明
责任编辑 程 立
封面设计 张 彪

新型光催化材料——纳米二氧化钛

任达森 著

出版发行 贵州人民出版社
社址邮编 贵阳市中华北路 289 号 550001
排版印刷 贵阳恒鑫印务有限公司

850×1168 毫米 32 开 5.25 印张 130 千字
2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 7-221-07379-1/TB·04 定价:25.00 元

本书获 2005 年度贵州民族学院学术著作出版基金资助

贵州民族学院学术文库编委会

主任委员：吴大华

副主任委员：高万能 刘胜康(常务) 唐建荣

郁钟铭 杨昌儒

委 员：顾朴光 金明仲 徐晓光 石筑一 岑燕明 何 彪

王芳恒 杨正万 任达森 张艾清 白明政 吴晓萍

龙耀宏 范元祝 贺又宁 龙 潜 王建山 岑燕坤

沈昭华 洪震声 谢 兵 陈 凡 肖唐金 肖远平

郭 颂 倪绍勇 龚 锐

办公室主任：金明仲(兼)

办 公 室：潘朝霖 柳 斌 童 健

摘 要

本书主要对纳米二氧化钛光催化与超亲水性薄膜的制备及性能进行研究和过渡金属掺杂对纳米二氧化钛薄膜的微观结构、光致特性、电化学性质及在酸碱条件下的稳定性等进行了研究。薄膜的制备主要由两部分组成:①室温下 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 复合薄膜的制备;②掺杂 Sb 的纳米二氧化钛薄膜的制备。

1. 在纳米二氧化钛薄膜的室温制备与研究中,用正硅酸乙脂和四氯化钛分别作为二氧化硅和二氧化钛的前驱体,室温下采用溶胶-凝胶法在玻璃基板上制备厚度约为 100nm 均匀、透明的纳米 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 复合薄膜。

通过 X 光电子能谱(XPS)对薄膜表面及近表面元素的化学态的研究发现,Ti 在薄膜表面及近表面不仅以 Ti^{4+} 形式存在,同时也存在少量的 Ti^{3+} 。经一定时间的紫外光照射后, $\text{Ti}2p_{3/2}$ 谱线发生了明显的变化,拟合结果显示:紫外光长时间(24h)照射后, Ti^{3+} 峰明显增强;从 $\text{O}1s$ 峰形也可看到光照前后有着显著的区别:紫外光照射后,相对于 Ti^{3+} 的 $\text{O}1s$ 峰明显增强,上述结果说明紫外光照射后部分 Ti^{4+} 转变成了 Ti^{3+} 。

X 光衍射谱(XRD)研究表明,该薄膜中的 TiO_2 主要以锐钛矿形式存在,晶粒大小为 14~20nm。薄膜的表面形貌及不同的温度处理对 TiO_2 颗粒大小的影响通过原子力显微镜(AFM)进行表征。由于 SiO_2 溶胶的作用,室温固化及 200℃ 热处理 1h 后的薄膜表面呈板块状结构,其颗粒尺寸约为 0.2 μm ,经 450℃ 1h 的热处理后,表面颗粒尺寸减小到 50~100nm。

在室温下制备、固化的 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 薄膜具有良好的光致超亲水性、光催化能力和较高的可见光透射率,且薄膜厚度均匀。无论热处理与否,样品经波长为 254nm 的紫外光照射 40min 后薄膜表面对水的接触角均显著减小,接近于 0° ;在停止光照 24h 后,接触角仍为 $1.5^\circ \sim 3^\circ$,即能较长时间保持其亲水性。温度低于 200°C 的热处理,对薄膜的光致特性基本没有影响,两种不同温度(室温和 200°C)下处理的薄膜对罗丹明 B 和亚甲基蓝水溶液的一级反应速率常数 k 分别为 $0.0229\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.0244\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.0220\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.0233\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,即室温固化的薄膜与较低温度($\leq 200^\circ\text{C}$)处理过的薄膜对罗丹明 B 和亚甲基蓝的降解没有明显的差异,较低温度处理并不影响薄膜的光催化性。高温($\geq 450^\circ\text{C}$)处理 1h 后,薄膜的光催化性能明显降低,对罗丹明 B 和亚甲基蓝水溶液的一级反应速率常数 k 分别为 $0.0108\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.0097\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。同时,随着厚度的增加,薄膜的光催化性能也相应提高。

通过沸水处理方法研究了不同温度下处理的薄膜与基板的附着力性能。室温固化及 200°C 下处理的薄膜经沸水煮 20min 后仍具有良好的超亲水性。在波长为 254nm,功率密度为 $200\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的紫外光下照射 40min 后,薄膜对水的接触角小于 1° ,表明薄膜与基板有良好的附着力及稳定性。

2. 通过溶胶-凝胶法制备的掺杂 Sb 的纳米二氧化钛光催化薄膜,在可见光区的平均透射率大于 80%。掺入适量的 Sb 后,由于 Sb 替代了 TiO_2 的部分 Ti,形成 Sb-O-Ti 结构,改变了 TiO_2 的晶格结构参数(a, c),进而提高了薄膜的结晶效率,使薄膜中锐钛矿结构的 TiO_2 :Sb 含量明显提高。但掺入过量的 Sb 后,由于 Sb 相互作用,形成 Sb-Sb 键,降低了晶格的有序度,使薄膜的结晶效率降低。实验表明,Sb 的最佳掺杂含量为 0.2%,此时薄膜的结晶效率最高。

掺杂 Sb 后明显提高了薄膜的光电转换效率,当掺杂含量为 0.2% 时,用 254nm 紫外光作光源(功率密度为 $375\mu\text{W}/\text{cm}^2$)时,其产生的光

电流密度可达 $42.49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 是用同种方法制备的纯 TiO_2 薄膜电极的近 11 倍。

用电化学方法研究了紫外光照射下 TiO_2 薄膜电极表面 Ti^{3+} 的产生与积累, 并提出了 TiO_2 光致特性产生过程中的两个过程: 即光电流和 Ti^{3+} 产生的快过程和 Ti^{3+} 积累的慢过程, 进而对 TiO_2 薄膜光致亲水性的机理进行了一定的探讨。

含 0.2% Sb 的薄膜对亚甲基蓝具有较高分解性能和良好的光致亲水性。对亚甲基蓝溶液光催化分解的一级反应速率常数 k 为 $0.078\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 是未掺杂的纯 TiO_2 薄膜在相同条件下的反应常数 ($0.040 \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的近 2 倍。经光功率密度为 $90 \sim 95 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的 254nm 紫外光照射 1h 后, 掺杂 0.2% 的薄膜对水的接触角趋于 0° , 表现出良好的光致亲水性。

$\text{TiO}_2 : \text{Sb}$ 光催化薄膜在酸性条件下具有较强的附着力。掺 0.2% Sb 的薄膜在 0.2mol/L 的盐酸中浸泡 48h 或在沸水中处理 40min 后对亚甲基蓝的光催化反应常数分别为 $0.0338 \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.0283 \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 仍具有较强的光催化活性; 经紫外光照射 15min 后, 水接触角均接近于 0° 。

电化学分析结果表明, 掺杂 Sb 后薄膜的稳定性得到显著提高, 而未掺杂的纯 TiO_2 薄膜在盐酸中并不稳定。

最后还对用直流磁控溅射法 (DCMS) 制备锐钛矿结构的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 薄膜进行了初步的探讨。结果表明, 用磁控溅射制备的 TiN 薄膜, 经一定时间的湿氧化后形成锐钛矿结构的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 薄膜。该薄膜具有很好的光催化和光致亲水性能, 对亚甲基蓝的反应速率常数 k 达到 $0.107\text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; 经 254nm 紫外光照射 30min 后, 薄膜对水的接触角趋于 0° ; 吸收光谱表明, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 薄膜的吸收边为 460nm, 对应的禁带宽度为 2.70eV。

关键词: 溶胶-凝胶法, 室温固化, 微观结构, 电化学性质, 光致特性, 晶粒尺寸, 结晶效率, 稳定性, 附着力

目 录

摘要	(1)
第一章 引 言	(1)
第一节 课题论文研究的意义	(1)
第二节 论文的内容简介	(3)
第二章 纳米材料的发展简介	(4)
第一节 纳米材料的分类、特点与性质	(4)
第二节 纳米粒子与催化性能 ^[1,8~10]	(8)
第三节 纳米粒子与光催化性能 ^[1,11,12]	(9)
第四节 小 结	(11)
第三章 纳米 TiO ₂ 光催化剂的发展现状、光致特性	
机理及其改性	(12)
第一节 纳米二氧化钛的光致特性机理	(16)
第二节 纳米二氧化钛薄膜光催化特性的改性	(30)
第三节 TiO ₂ 光致亲水性的改性	(45)
第四节 TiO ₂ 光致特性的应用	(46)
第五节 小 结	(48)
第四章 纳米二氧化钛薄膜的制备方法 with 表征	(50)
第一节 纳米二氧化钛薄膜的制备方法	(50)
第二节 纳米二氧化钛薄膜的表征	(59)
第三节 小 结	(61)
第五章 纳米二氧化钛薄膜的室温制备及光致性能研究	(63)
第一节 SiO ₂ - TiO ₂ 复合膜的制备	(63)

第二节	TiO ₂ 溶胶及 SiO ₂ - TiO ₂ 复合薄膜的结构	(65)
第三节	SiO ₂ - TiO ₂ 薄膜的表面形貌	(67)
第四节	薄膜的光致特性	(68)
第五节	SiO ₂ - TiO ₂ 薄膜表面及近表面元素的 化学状态分析	(74)
第六节	SiO ₂ - TiO ₂ 薄膜的附着力及稳定性、持久性	(79)
第七节	薄膜的透射率	(82)
第八节	小 结	(83)
第六章	Sb 掺杂 TiO ₂ 薄膜的微观结构、光致特性及 电化学性质的研究	(84)
第一节	Sb 掺杂 TiO ₂ 薄膜的制备	(84)
第二节	Sb : TiO ₂ 薄膜的晶体结构	(85)
第三节	Sb : TiO ₂ 薄膜的电化学行为	(93)
第四节	Sb : TiO ₂ 薄膜的光致特性	(100)
第五节	Sb : TiO ₂ 薄膜的稳定性	(104)
第六节	Sb : TiO ₂ 薄膜的附着力	(112)
第七节	Sb : TiO ₂ 薄膜的透射光谱	(114)
第八节	直流磁控溅射制备 TiO _{2-x} N _x 光催化薄膜	(115)
第九节	小 结	(119)
第七章	总 结	(121)
参考文献	(125)

第一章 引言

第一节 课题论文研究的意义

纳米 TiO_2 光催化剂具有稳定、催化效率高、无污染等特点,它在处理有毒、难降解有机物和有毒无机物氧化方面所表现出的特殊优势已被人们高度重视和普遍关注。 TiO_2 半导体受到紫外光照射后,价带上的电子受激发跃迁到导带,在价带与导带间形成电子-空穴对。价带上电子跃迁后形成的空穴通过扩散或在外加电场的作用下迁移至薄膜表面,与表面上的 OH^- 或 H_2O 反应形成具有高活性的 HO^\cdot 自由基, HO^\cdot 自由基将表面吸附的有机物或有毒无机物分解、氧化成 CO_2 和 H_2O 或无毒的无机成分,因此,该活性自由基的生成是控制整个光催化氧化反应动力学的主要因素。羟基的生成速率与电子-空穴对的产生、分离效率密切相关。

然而由于 TiO_2 禁带宽度 E_g 较大:锐钛矿为 3.2eV,金红石为 3.0eV,这分别相当于 388nm 和 414nm 的光子能量,也就是说对于锐钛矿和金红石要使其产生光催化或者超亲水性,至少分别要波长为 388nm 和 414nm 的光子照射,才能使价带中的电子发生跃迁,而自然光中在这部分波长范围的比例很小(小于 5%),从而导致了自然光利用率低;其次,紫外光照射引起的电子-空穴对由于二次复合而降低了光电转换效率,甚至使其丧失活性;另外,一般在制备 TiO_2 光催化剂过程中结晶效率往往不高,常含有一定量的无定型成分存在。为了扩大 TiO_2 的应用领域,通过对 TiO_2 进行掺杂、染料

敏化或用贵金属离子进行修饰等手段改变 TiO_2 的结晶效率、能带结构或在 TiO_2 中形成过渡能级,使吸收边红移,拓展 TiO_2 对光的吸收范围或提高对紫外光的灵敏度。如用金属离子掺杂通过形成电子/空穴阱来降低电子-空穴复合几率或提高锐钛矿的结晶度,从而改善其光致特性。 TiO_2 两种具有光致性能的晶体结构锐钛矿和金红石有着不同的原子排列和量子效率,由于锐钛矿相对于金红石来说具有较高的量子效率,因而普遍认为锐钛矿比金红石有着较高的光致活性,因此通过提高锐钛矿结构成分也是提高 TiO_2 光致特性的有效方法之一。

有关 TiO_2 薄膜的光致亲水性机理的问题目前主要有两种观点:一是认为受激发电子与空穴分离后迁移至薄膜催化剂的表面,与 Ti^{4+} 反应形成具有亲水性的 Ti^{3+} ,从而使 TiO_2 具有光致亲水性;第二种观点认为在空穴迁移至表面后可能与 TiO_2 晶格中的桥位氧反应形成氧空缺,而催化剂表面吸附的水则在氧空缺处形成亲水基⁻OH。因此,清楚认识 TiO_2 薄膜的光致亲水性机理是非常必要的,只有在此基础上才能有的放矢地进行提高其光致亲水性的研究工作。

除了改善 TiO_2 薄膜光致特性、深入认识其光致亲水性机理外, TiO_2 薄膜的低温沉积方法的研究也是目前被普遍关心的问题之一。在通常的薄膜制备方法中,无论是物理方法还是化学方法都需要对薄膜载体即基板进行加温处理,以使 TiO_2 结晶具有光致特性或增强薄膜与基板间的附着力,从而限制了 TiO_2 光催化剂的应用范围。探讨在较低温度甚至室温下沉积既有优良的光催化活性和光致亲水性,又与基板具有较强附着力的 TiO_2 薄膜沉积方法也是 TiO_2 实用化过程急需解决的问题之一。

总之,无论从理论上还是从现实使用的角度来看,研究掺杂对 TiO_2 薄膜光致性能的提高、对光致亲水性的深入认识和探讨在室温下沉积活性高、附着力强的 TiO_2 光催化剂制备方法和工艺都具有非常重要的意义。

第二节 论文的内容简介

第一章主要介绍本课题研究的内容、目的和意义。

第二章主要介绍了3个方面的内容:首先简要介绍了纳米材料的小尺寸效应、量子效应、表面与界面效应以及宏观量子隧道效应等特点;其次,简要概括了纳米材料的热学性质、磁学性质、光学性质等物理性质;最后重点阐述了纳米粒子与催化、光催化的关系以及纳米粒子的粒径对光催化材料(如 TiO_2)的光致电荷分离、光催化能力等的影响。

第三章首先简要介绍了纳米 TiO_2 的发展现状;其次重点阐述了纳米 TiO_2 的光催化、光致亲水性的原理,纳米 TiO_2 光催化材料发展过程中存在的问题;最后概括了纳米 TiO_2 光致性能改善、提高中常用的方法和原理。

第四章简要论述了纳米 TiO_2 薄膜的沉积方法,各种制备方法的特点,重点介绍了溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 薄膜的原理、方法及其特点。最后简单介绍了纳米 TiO_2 薄膜常用的表征方法、手段以及本文中采用的表征方法和表征仪器等。

第五章主要介绍了在室温下纳米 TiO_2 薄膜的制备方法,研究了室温下制备的纳米 TiO_2 薄膜对不同有机物的光催化分解性能和光致超亲水性能以及在紫外光照射前后 Ti^{3+} 的变化,分析了纳米 TiO_2 薄膜的亲水性与 Ti^{3+} 的关系即超亲水性机理的问题;此外还研究了薄膜的表面型貌、附着力等。

第六章研究了 Sb 掺杂及掺杂浓度对纳米 TiO_2 薄膜的微观结构、结晶效率、光催化性能、亲水性能及电化学性能等影响的原因;首次提出了 TiO_2 光致特性产生的两个过程,由此对 TiO_2 薄膜的亲水性机理进行了更为深入的重点分析;通过电化学方法、光致性能对 Sb 掺杂 TiO_2 薄膜在酸碱条件下的变化,探讨了 Sb 掺杂 TiO_2 薄膜在酸碱条件下的稳定性及其原因等。

第二章 纳米材料的发展简介

纳米科技是诞生于上世纪 80 年代末、90 年代初并正蓬勃兴起的交叉性新科技领域,其基本涵义是在纳米尺度($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$)范围内认识、研究物质的特性和相互作用,可直接操控原子、分子的新的物质世界。正如 1965 年诺贝尔物理学奖获得者美国著名物理学家 R. P. Feynman 于 1959 年指出:“如果有一天人类能够按照自己的意志一个一个地操纵原子和分子,那将会产生什么样的奇迹呢?”

19 世纪末至 20 世纪初,人类对微观世界的认识已延伸到相当高的层次,时间上达到了纳秒、皮秒及飞秒数量级,并建立了相应的理论体系,如原子核物理、粒子物理、量子力学等。然而,介于原子、分子与宏观物质之间的介观领域,人类的认识还是相当的肤浅。近 20 年来,人类已经发现在微观到宏观的介观领域的物质表现出了许许多多的既不同于宏观又不同于微观物质的奇异现象和性质。

第一节 纳米材料的分类、特点与性质

纳米材料和技术是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的学科。在纳米材料发展初期,纳米材料是指纳米颗粒和由其构成的纳米薄膜和固体;而从广义上讲,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围内或由它们作为基本单元构成的材料,或者说纳米材料应该是晶粒或晶界等显微构造能达到纳米尺寸水平的材料。如按维数划分,纳米材料的基本单元可分为:①零维,指空

间三维尺度均在纳米尺度内,如纳米颗粒、原子团簇等;②一维,指在空间有两维处于纳米尺度范围内,如纳米线、纳米管、纳米棒等;③二维,指在三维空间中有一维处在纳米尺度范围内,如超薄膜、超晶格等^[1]。

纳米材料研究的内涵从纳米颗粒及其组成的薄膜与块体不断丰富、扩大到纳米线、纳米管、微孔等。从几何角度讲,纳米材料科学的研究还包括:结构尺寸小于 100nm 的物体;粗糙度小于 100nm 的表面;纳米微粒与多孔介质的组装体系;纳米微粒与常规材料的复合等。

一、纳米材料的特点

纳米材料的一个显著特点是:

(1)小尺寸效应:当微粒尺寸可与电子的德布罗意波长、超导相干波长、激子玻尔半径或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,电子被局限在一个体积微小的纳米空间,周期性的边界条件将被破坏,从而使电子运输的平均自由程显著减小,电子的局域性和相干性增强;非晶态纳米颗粒的表层附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、热、力学等特性呈现新的小尺寸效应^[1,2]。

(2)量子效应:纳米尺度下,金属费米能级附近的电子能级的准连续能带消失,而表现为分立的能级,纳米半导体微粒存在不连续的最高被占有轨道和最低未被占据的分子轨道能级,量子效应十分显著,从而使纳米材料表现出与常规材料不同的物理、化学性质。如对某种波长的光吸收带有蓝移现象,对各种波长光的吸收带有宽化现象,如吸收紫外光。即随颗粒尺寸减少,能隙加宽、蓝移^[1~3]。

(3)表面与界面效应:随着粒径减小,表面能高,比表面积大,纳米粒子表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化,如多表面有效反应中心、高催化性等^[1,2]。

(4)宏观量子隧道效应:微观粒子具有贯穿势垒的能力。近来研究发现,一些宏观物理量,如纳米粒子的磁化强度,量子相干器件中

的磁通量等也具有隧道效应,称为宏观量子隧道效应^[1,2]。

二、纳米粒子的物理特性

(一) 纳米粒子的热学性质^[1,2]

纳米粒子的熔点、开始烧结温度及晶化温度均比常规粉体材料低很多。由于颗粒小,纳米粒子的表面能高、比表面积大,表面原子配位不全、活性大等,因此纳米粒子熔化所需内能小,从而使纳米粒子熔点急剧下降。

纳米粒子尺寸小、表面能高,压制成块材料后的界面具有较高能量,在烧结过程中高的界面能成为原子运动的原动力,有利于界面中的孔洞收缩、空位团的湮没,因此在较低的温度下烧结就能达到致密化的目的。纳米 TiO_2 在 773K 加热时,粒子呈现出明显的致密化,而晶粒大小的变化很小,致使纳米 TiO_2 粒子在比大晶粒样品低 873K 的温度下烧结就能达到类似的硬度。同样,非晶纳米粒子的晶化温度也低于常规材料。

(二) 纳米粒子的磁学性质^[1,2]

纳米粒子的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面界面效应等使得其具有常规材料不具备的磁特性,如超顺磁性、磁化率等。超顺磁性:纳米粒子尺寸小到一定临界值时进入超顺磁状态,这时磁化率 χ 不再服从居里-外斯定律: $\chi = \frac{C}{T - T_c}$ 。这主要是因为:在小尺寸下,当各向异性能减小到可与热运动能相比拟时,磁化方向就不再固定在一个易磁化方向,易磁化方向作无规律变化,结果导致超顺磁性的出现。磁化率:纳米粒子的磁性与其所含总电子数的奇偶性密切相关。每个微粒的电子可看成一个个体系,电子数的宇称可为奇或偶。一价金属的微粒,一半粒子的宇称为奇,另一半为偶;两价金属的粒子的宇称为偶。电子数为奇或偶数的粒子磁性有不同温度特性。电子数为奇数的粒子集合体的磁化率服从居里-外斯定律,量子尺寸效应使磁化率遵从 d^{-3} 规律。电子数为偶数的系统, $\chi \propto k_B T$, 并遵从 d^{-2}

规律。

(三) 纳米粒子的光学性质^[1,2,4~6]

由于纳米粒子的尺寸与物理的特征量接近,当纳米粒子的粒径与超导相干波长、玻尔半径及德布罗意波长相当时,小颗粒的量子尺寸效应十分显著。同时,大的比表面使处于表面态的原子、分子与处于小颗粒内部的原子、电子的行为有很大差异,这种表面效应及量子尺寸效应对纳米微粒的光学性质有极大影响,甚至使纳米微粒具有块材料完全不具有的新的光学特性。

1. 宽频带强吸收

大块金属具有不同颜色的光泽,表明其对可见光范围各种颜色(波长)的反射和吸收能力不同。当尺寸减小到纳米级时各种金属纳米粒子几乎都呈黑色,它们对可见光的反射率极低。对可见光低反射、强吸收导致粒子变黑。

2. 蓝移现象

与大块材料相比,纳米微粒的吸收带普遍存在“蓝移”现象,即吸收带移向短波方向。这有两方面的可能:一种可能是量子尺寸效应引起,由于颗粒尺寸下降能隙变宽,导致光吸收带移向短波方向。Ball^[7]认为已被电子占据分子轨道能级与未被电子占据分子轨道能级之间的宽度(能隙)随颗粒直径减小而增大,这是产生蓝移的根本原因。另一种是表面效应,由于纳米微粒颗粒小,大的表面张力使晶格畸变,晶格常数变小,对纳米氧化物和氮化物小粒子研究表明第一近邻和第二近邻的距离变短,键长的缩短导致纳米微粒的键本征振动频率增大,结果使光吸收带移向了高波数。

3. 量子限域效应

半导体纳米微粒的半径 $r < a_B$ (激子玻尔半径)时,电子的平均自由程受小粒径的限制,被局限在很小的范围,空穴很容易与它形成激子,引起电子和空穴波函数的重叠,从而产生激子吸收带。随着粒径的减小,重叠因子(在某处同时发现电子和空穴的几率 $|U(0)|^2$)增加,对半径为 r 的球形微晶,忽略表面效应,则激子的振子强度为: