



RYANGHUATAI NAMI CAILIAO ZAI
YANCAO JIANHAI ZHONG DE YINGYONG

中 / 国 / 烟 / 草 / 系 / 列 / 丛 / 书



二氧化钛纳米材料 在烟草减害中的应用

主 编 ◆ 谢 卫



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国烟草系列丛书

二氧化钛纳米材料 在烟草减害中的应用

主 编	谢 卫		
副主编	刘泽春	邓其馨	黄朝章
主 审	陈万年		
参 编	张建平	黄延俊	林 艳
	吴清辉	黄华发	

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 简 介

本书系统、全面地论述了二氧化钛纳米材料的应用领域、合成方法、性能和表征等,介绍了卷烟主流烟气有害成分的评价方法及采用二氧化钛纳米材料作为滤嘴添加材料的减害效果和减害机理,介绍了烟草中硝酸盐、亚硝酸盐和农药残留的检测方法及采用二氧化钛作为光催化材料的降解效果。

本书能为二氧化钛纳米材料的合成和使用提供思路,能为减害材料在烟草中的应用提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化钛纳米材料在烟草减害中的应用/谢卫主编. —武汉:华中科技大学出版社,2016.4

(中国烟草系列丛书)

ISBN 978-7-5680-1604-9

I. ①二… II. ①谢… III. ①二氧化钛-纳米材料-应用-烟草加工 IV. ①TS41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 052164 号

二氧化钛纳米材料在烟草减害中的应用

谢 卫 主 编

Eryanguhuatai Nami Cailiao zai Yancao Jianhai Zhongde Yingyong

策划编辑:严育才

责任编辑:徐正达

封面设计:原色设计

责任校对:何 欢

责任监印:朱 玢

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)81321913

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:虎彩印艺股份有限公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:7

字 数:147千字

版 次:2016年4月第1版第1次印刷

定 价:38.00元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前 言

二氧化钛(TiO_2)纳米材料作为一种高效、稳定、环保、廉价的材料,已广泛应用于环境保护、新能源开发、催化,以及生物医药、食品、化妆品等领域,并展现出独特的性能。随着纳米材料合成及应用技术的进步,人们设计、合成了具有不同晶相和形貌的二氧化钛纳米材料,提高了它的性能,扩展了它的用途,并获得了经济效益和社会效益。

随着纳米材料技术的发展,二氧化钛纳米材料在卷烟减害、烟草农药残留降解等方面有了新的应用。为了推广二氧化钛在烟草减害中的应用成果和经验,福建中烟工业有限责任公司组织有关人员编写了本书,供大家学习参考。

本书共分5章。第1章介绍二氧化钛纳米材料的应用领域,包括纳米材料的特性,二氧化钛纳米材料在光催化、染料敏化太阳能电池、锂离子电池,以及生物学中的应用。第2章介绍不同晶形和形貌二氧化钛纳米材料的合成方法,包括液相法、溶胶-凝胶法、模板法、电化学方法、化学气相沉积法、物理气相沉积法等。第3章介绍二氧化钛纳米材料的性能与表征,包括X射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、拉曼光谱(Raman spectra)、比表面积、红外光谱(IR)、紫外可见吸收光谱(UV-VIS)等。第4章介绍卷烟主流烟气有害成分的评价方法及采用二氧化钛纳米材料作为滤嘴添加材料的减害效果和减害机理。第5章介绍烟草中硝酸盐、亚硝酸盐和农药残留的检测方法及采用二氧化钛作为光催化材料的降解效果。

本书在编写过程中参考了大量的国内外相关领域的论文、论著和研究成果,还得到了福州大学、郑州烟草研究院、国家烟草质量监督检验中心的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于时间仓促及编者水平的限制,本书中难免有不当之处,恳请读者给予批评指正为盼。

编 者
2016年1月

目 录

第 1 章 二氧化钛纳米材料的应用领域	(1)
1.1 纳米材料特性	(1)
1.2 二氧化钛纳米材料在光催化中的应用	(4)
1.3 二氧化钛纳米材料在染料敏化中的应用	(7)
1.4 二氧化钛纳米材料在锂离子电池中的应用	(9)
1.5 二氧化钛纳米材料的生物学应用	(13)
第 2 章 二氧化钛纳米材料的合成方法	(15)
2.1 液相法	(15)
2.2 溶胶-凝胶法	(19)
2.3 模板法	(20)
2.4 电化学方法	(25)
2.5 化学气相沉积法	(27)
2.6 物理气相沉积法	(28)
第 3 章 二氧化钛纳米材料的表征	(30)
3.1 X 射线粉末衍射表征	(30)
3.2 电子显微镜表征	(33)
3.3 拉曼光谱表征	(37)
3.4 比表面积表征	(38)
3.5 红外光谱表征	(41)
3.6 紫外可见吸收光谱表征	(43)
3.7 X 射线光电子能谱表征	(45)
第 4 章 用二氧化钛纳米材料降低卷烟主流烟气中的有害成分	(50)
4.1 卷烟主流烟气中的有害成分	(50)
4.2 检测方法	(60)

4.3 降低有害成分的方法 (75)

4.4 二氧化钛纳米减害材料的合成、表征及性能 (79)

**第 5 章 用二氧化钛纳米材料降低烟草中的硝酸盐、亚硝酸盐和
农药残留 (94)**

5.1 检测方法 (94)

5.2 光催化纳米材料的合成 (99)

5.3 光催化纳米材料性能考察 (100)

第 1 章 二氧化钛纳米材料的应用领域

二氧化钛(TiO_2)是一种储量丰富的矿物材料,通常是以金红石、锐钛矿和板钛矿三种矿物形式存在于自然界中,金红石为高温相,锐钛矿和板钛矿为低温相。当温度升高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以后低温相向高温相转变。二氧化钛在工业上的应用历史悠久,它最早是作为白色颜料广泛使用于涂料产品。常温、常压下,二氧化钛不溶于酸、碱及一般有机溶剂,也不和氯气、硫化氢等气体发生强烈反应,熔点更是高达 $1688\text{ }^\circ\text{C}$,其物理性能和化学性能都极为稳定。二氧化钛的这种安全、稳定的特性,使它也普遍地用于医药及食品添加剂工业中。

随着纳米材料合成技术的不断进步,以及纳米材料的小尺寸效应、表面效应、量子效应、宏观量子隧道效应等特殊性能的逐步发现,二氧化钛纳米材料的应用范围不断扩大。在现代工业中,它被广泛应用于光催化、水污染处理、染料敏化太阳能电池、生物医药等领域,同时,在污染物吸附和降解等方面的应用也有新的进展。

1.1 纳米材料特性

纳米材料通常是指在某一维度或多维度上尺寸为 $1\sim 100\text{ nm}$ 范围(相当于数百个原子的紧密排列)的材料,或者是由这样的材料组合而成的材料。迄今为止,人们已能熟练合成多种多样的纳米材料,包括纳米团簇、量子点、纳米晶、纳米管、纳米棒和纳米带等,从维度上它们可以分为零维、一维、二维及三维纳米材料,如表 1-1 所示。

表 1-1 不同维度的纳米材料

纳米结构	尺寸大小	种 类
零维	$1\sim 100\text{ nm}$	纳米团簇、量子点
一维	在某一维方向上的尺寸为 $1\sim 100\text{ nm}$	纳米棒、纳米带、纳米线、纳米纤维
二维	在某二维方向上的尺寸为 $1\sim 100\text{ nm}$	纳米片、纳米膜
三维	在三维方向上的尺寸为 $1\sim 100\text{ nm}$	纳米晶、纳米球

具有纳米尺寸的材料物理性能和化学性能通常不同于具有同样化学成分的宏观块体材料所具有的性能。这些性能包括材料的空间结构、外观形貌、相变温度、熔点、电子能带的分布、电阻电磁特性、光谱蓝移效应以及化学活性等。纳米材料和

宏观块体材料性能上的巨大差异,可以归结为小尺寸效应、表面效应、量子限域效应以及宏观量子隧道效应四个方面。

1.1.1 小尺寸效应

纳米材料的尺寸为 1~100 nm。当宏观材料的尺寸达到纳米级时,很多物理性能发生了巨大的变化。这种由于尺寸变小而导致的物理性能的变异通常被归结为小尺寸效应。小尺寸效应主要包括特殊的热学性能、光学性能和电磁性能等方面。

1. 特殊的热学性能

对宏观材料而言,每种材料都有其固定的熔点。人们发现,当材料尺寸达到纳米级时,材料的熔点显著降低。例如,Wronski 计算出的金属颗粒尺寸与金属熔点的关系如图 1-1 所示。金块在常温常压下熔点为 1336 K,而尺寸为 2 nm 左右的金粒的熔点仅为 500 K;纳米银的熔点可在 100 ℃以下,大大低于银块的 670 ℃;锌和铝等金属也有类似的特点。这种低熔点的纳米金属颗粒被广泛应用于粉末冶金工业中,通过在冶炼过程中加入相应的纳米颗粒可降低冶金所需的温度,达到节能、高效的目的。在电子封装工艺中采用纳米金属材料,可以降低焊接所需的温度,使焊接过程可以直接在塑料基片上进行,从而可以利用价格低廉的塑料基片替代价格高昂的高温陶瓷基片。

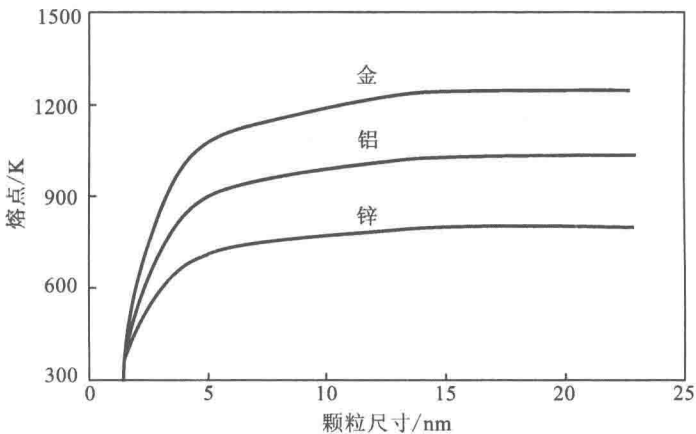


图 1-1 金属颗粒尺寸与金属熔点的关系

2. 特殊的光学性能

纳米材料通常为深色或黑色,尺寸越小,颜色越深。银白色的铂金属在颗粒尺寸降到数十纳米时就变成黑色。这说明纳米材料对光的吸收率和通过率远高于块体材料。这是因为,纳米材料的尺寸远小于电磁波的波长,有利于电磁波的透过,且纳米材料本身也可吸收部分电磁波,从而大大降低了电磁波的反射率。利用纳米材料的这一性能可以用它制作高效的吸波材料。例如,在武器装备的隐形技术中常用

纳米氧化铁作为高效的吸波材料。

3. 特殊的电磁性能

纳米材料的磁性能与宏观块体材料的磁性能有明显不同。矫顽力是衡量材料磁性能的重要参数。研究表明,纳米颗粒尺寸减小到某一临界值时矫顽力达到最大;尺寸再继续减小则矫顽力下降,最终消失,出现超顺磁现象。这种尺寸的临界值相当于块体材料单个磁畴范围的大小。目前,日常生活中使用的磁卡利用纳米钡铁氧体作为磁记录介质,也就是利用了钡铁氧体在尺寸为 40 nm 时矫顽力最高的性能。

同样,材料的电阻率也因为材料尺寸的变化而截然不同,例如,良导体铜当尺寸到达纳米级时就不再导电,而绝缘的二氧化硅当尺寸减小到 20 nm 时产生了导电性。

1.1.2 表面效应

当材料尺寸逐渐减小时,材料的比表面积逐渐增大,同时表面所占有的原子也逐渐增多。当纳米材料的尺寸减小到 100 nm 以下时,其表面原子占有率(表面原子占整个体相原子数的比率)迅速增大;当纳米材料尺寸为 10 nm 时,其表面原子占有率为 40%;而当纳米材料尺寸为 1 nm 时,其表面原子占有率高达 95% 以上。随着表面原子数目的增加,表面能和表面张力也变大。同时,表面原子具有不饱和配位以及纳米材料表面存在大量缺陷、台阶等活性点,这使得纳米颗粒表面的原子具有很高的反应活性。这种高的表面活性甚至可以使纳米金属很容易在空气中发生氧化反应而自燃。因此,在研究纳米材料的物理性能和化学性能时,表面效应是不可忽视的。

纳米材料具有大的比表面积,这使得参与纳米材料表面的反应效率大幅提高,尤其是在气体吸附效果和光催化效果方面,其优异性能是宏观块体材料所不具备的。纳米材料的表面效应对环境和新能源领域的贡献特别突出。二氧化钛纳米材料用于光解水实验可以得到氢气——一种理想的清洁能源。纳米半导体材料也广泛应用于对废气、废水和废液的处理以及自来水的净化。

1.1.3 量子限域效应

宏观块体材料的尺寸减小到纳米级时,除了其比表面积、表面能和表面张力增大以外,内部电子能级分布也发生了变化。计算宏观块体材料的电子能量分布状态的前提条件,是内部电子在无原子数目限制和无边界限制的系统中进行电子分布状态的统计,这样计算出来的电子能态分布几乎是连续的。而纳米材料的电子在有原子数目限制和有尺寸限制的系统中分布,其能态分布应考虑原子数目和边界条件的限制,即通常所说的量子限域效应。由此计算出来的纳米材料的能态分布是不连续的,呈现出量子化的特点。纳米材料能级量子化后已被电子占据的分子能级和未被电子占据的能级间的带隙(禁带宽度)变大,如图 1-2 所示。因此,纳米半导体材料的带隙随着颗粒尺寸的减小而增大,从而使纳米材料的吸收光谱发生蓝移现象。例

如,Apon 等在对二氧化钛纳米晶的荧光光谱研究中发现,随着纳米晶尺寸变小,峰位向短波方向移动。

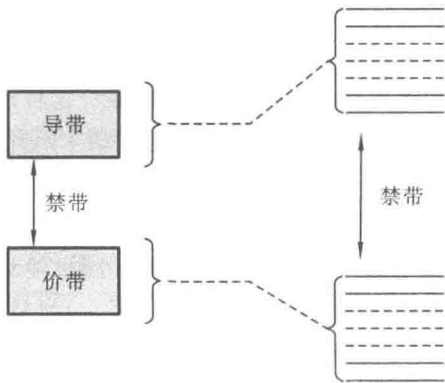


图 1-2 纳米材料能级量子化后带隙变大

1.1.4 宏观量子隧道效应

宏观量子隧道效应是纳米材料的另一个重要特性。按照经典力学的理论,离子不可能越过高于其本身能量的势垒。但新的量子力学理论认为粒子具有波粒二象性,电子的运动波函数遵循薛定谔方程。当电子的运动波遇到能量较高的势垒时,一部分转变为反射波,另一部分转变为透射波。这说明粒子有一定的概率穿透势垒。粒子穿透势垒的概率随着势垒宽度的增加呈指数衰减。量子隧道效应成功应用于扫描隧道电子显微镜的研制。1981 年,联邦德国科学家戈尔德·宾尼和瑞士科学家海因里希·罗雷尔研制出世界上第一台扫描隧道显微镜,并因此获得了 1986 年诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微镜的工作原理是:通过给末端仅有一个原子的探针施加一定的电压后,当探针扫过样品表面的每一个原子时,会发生电子隧道效应而产生电流,由于表面原子和探针末端原子的距离变化会引起生成隧道电流的变化,所以,根据所记录的电流的变化可以模拟出样品表面的原子分布形貌。

1.2 二氧化钛纳米材料在光催化中的应用

自从 Fujishima 等在 1972 年首次发现在光电池中受辐射的二氧化钛颗粒表面能持续发生水的氧化还原反应后,二氧化钛的光催化现象开始被揭示并研究。Carey 等随后报道,加入二氧化钛的水浊液在近紫外光的照射下可使多氯联苯脱氯。Frank 等用粉末状二氧化钛在光照条件下催化降解了含氰根离子(CN⁻)的溶液。由此,二氧化钛的光催化技术在环保领域的应用得到快速发展,同时也引发了污水处理方面的技术革新。近二十年来,随着纳米技术的进步,各种结构的二氧化钛纳米材料通过人工合成并应用于污染物的光催化降解,例如乙酮、甲基蓝、甲基橙和酚类

化合物及偶氮化合物的光催化降解,苯类物质的光催化降解,还应用于污水处理及城市日常用水的深度净化等。纳米材料具有高的比表面积,因此二氧化钛纳米材料的性能得到了进一步的提高。

二氧化钛纳米材料的光催化反应是指在当有光参与反应过程时,发生在二氧化钛材料与其表面吸附物之间的一种氧化还原过程。二氧化钛光激发电子的过程如图 1-3 所示。

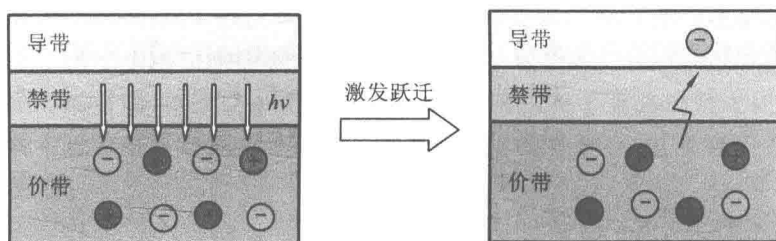


图 1-3 二氧化钛光激发电子的过程

从半导体电子的能带分布结构上看,二氧化钛的电子按照费米分布位于满的价带之中,导带中无电子分布。价带和导带之间为禁带,其带隙为 $3.0 \sim 3.2 \text{ eV}$ 。在光照条件下,当入射的光子能量达到或超过其带隙时,价带电子可获得足够的能量而跃迁至导带,同时在价带产生相应的空穴,即生成电子-空穴对。同时,这些形成的电子-空穴对会重新复合为中性体,并以光能或热能的形式散失掉部分能量。但是,当二氧化钛表面存在合适的俘获剂时,电子-空穴对的复合就会受到抑制,从而在表面发生氧化还原反应。其中,价带空穴可以作为良好的氧化剂,而导带电子则可作为还原剂。空穴携带着光量子能的主要部分,具有强的氧化能力,一般会与表面吸附的水分子(H_2O)或氢氧根离子(OH^-)反应形成具有强氧化性的表面羟基。整个过程反应式如下:



式中: $h\nu$ ——光子能量, h 为普朗克常量, ν 为电磁辐射频率;

e^- ——导带上的光致电子;

h^+ ——二氧化钛光致空穴。

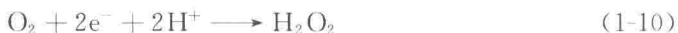
电子一般会与表面吸附的氧分子反应,产生的活性氧分子不仅参与还原反应,还是表面羟基的另一个来源。具体反应式为





Chai 等指出,活性羟基的反应能高达 402.8 MJ/mol,比其他有机物中各类化学键能,如 C—C 键的 607 kJ/mol、C—H 键的 338.32 kJ/mol、C—N 键的 754.3 kJ/mol、C—O 键的 1076.5 kJ/mol、H—O 键的 427.6 kJ/mol、N—H 键的 339 kJ/mol 高出很多,所以,高能量的活性羟基可以完全分解各类有机物,最终生成 CO_2 和 H_2O 等无污染产物。

用二氧化钛纳米材料光解水的原理也是基于电子和空穴与表面吸附水发生的作用。二氧化钛表面受光激发后,其表面与水的接触面的反应用下列反应式表示:



通常认为,具有较宽带隙的锐钛矿相二氧化钛更适合用作光催化材料。用金红石相和锐钛矿相二氧化钛的带隙分别为 3.0 eV 和 3.2 eV。较宽的带隙决定了锐钛矿相二氧化钛在光催化反应中具有更大的表面氧化还原电势以及更长的光生载流子寿命,因而具有更高的光催化活性。在颗粒尺寸相当时,金红石相和锐钛矿相二氧化钛纳米颗粒的催化效果很接近。当锐钛矿相二氧化钛纳米材料中含有少量的金红石相时,其光催化活性优于单一晶相结构的二氧化钛。德国 Degussa 公司生产的二氧化钛 P25 就是由于这种“混晶效应”的存在而具有很高的光催化活性。

提高结晶度是提高二氧化钛光催化活性的方法之一。有关文献报道,溶胶-凝胶法制备二氧化钛纳米材料时,热处理温度的升高及处理时间的增加,有利于结晶度的提高,但同时又促进了锐钛矿结构向金红石结构的转化以及晶粒的长大。因此,要得到催化活性较高且晶粒较小的二氧化钛,必须选择适当的热处理条件。另外,某些特定溶剂的加入也会促进二氧化钛的晶粒化,如用溶胶-凝胶法制备二氧化钛膜时,将异丙醇或 2-乙氧基乙醇添加至乙醇溶剂中,就能够促进二氧化钛的晶粒化。

二氧化钛的表面状态和结构,与颗粒尺寸、表面积和表面羟基含量等有关,对二氧化钛膜来说,还存在膜厚的影响。常规 sol-gel 法制备的二氧化钛膜很薄,厚度一般小于 100 nm。这种膜对近紫外光的吸收率较低,而太阳光中的紫外光主要是近紫外光,因此在保证膜的透明度的前提下增大膜的厚度能够提高对太阳光的利用率。Mills 等发明了一些增大膜厚的方法,将研制出的二氧化钛稠浆(thick paste),反复涂敷 5 次即可得到厚度为 2.7 μm 的、具有很高催化活性的膜。二氧化钛膜的表面积是决定膜对反应物的吸附量的重要因素。在其他因素相同的前提下,表面积越

大,对反应物的吸附量越大,其活性就越高。同样的膜对于不同的反应物表现出不同的吸附能力。常温下,二氧化钛膜对甲醛(低浓度时)的吸附能力比对乙醛的吸附能力强,所以降解甲醛的速率更高。表面羟基在对有机化合物的光催化过程中扮演着重要角色。羟基能够俘获光生空穴,抑制光生电子-空穴对的复合,同时自身转化成羟基自由基,直接参与光催化过程,因此,较多的表面羟基有利于光催化降解过程。但是 Yeung 等报道,在催化三氯乙烯的反应中,过多的羟基导致副产物二氯乙烯和二氯乙醛生成,进而导致降解率降低且催化剂失活。颗粒尺寸对催化活性也具有很大影响。纳米级的二氧化钛具有小尺寸效应,它能使二氧化钛的带隙变宽,导带能级朝负方向移动,价带能级朝正方向移动,因而获得了更强的氧化还原能力,而且纳米颗粒中光致电荷分离效率很高。因此,颗粒尺寸越小,越有利于二氧化钛催化活性的提高。

1.3 二氧化钛纳米材料在染料敏化中的应用

二氧化钛作为具有合适带隙的半导体材料,同样被应用于太阳能电池的研究中。瑞士科学家 Grätzel 首先公布了这方面的研究工作。他 1991 年在《Nature》上公开发表的关于染料敏化纳米晶太阳能电池(dye sensitized solar cells, DSSC)的文章指出,利用平均尺寸为 15 nm 的二氧化钛做染料电池的阳极材料,可以得到 7.2% 的光电转换效率。这为利用太阳能提供了一条新的途径。目前,已有多种二氧化钛纳米结构(尤其是纳米介孔及阵列结构)的材料用于实验染料敏化太阳能电池。Wei 等在 2006 年利用分子模板合成了多孔结构的二氧化钛纳米材料,它用于 DSSC 的光电转换效率已达到 10% 左右。这种新型太阳能电池的结构如图 1-4 所示,它具有很长

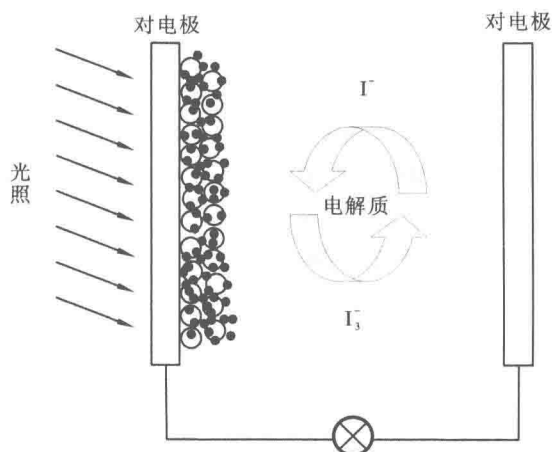


图 1-4 染料敏化太阳能电池结构

○ 二氧化钛 ● 染料分子

的寿命(15~20年),而且制造成本低,仅为现在常用的太阳能硅电池的1/5~1/10。

染料敏化太阳能电池的主要工作原理为:电池依靠吸附在二氧化钛纳米膜上的染料分子吸收太阳光能量,使染料分子中的电子受激发跃迁到激发态,激发态的电子快速注入二氧化钛导带中,染料分子因失去电子变成氧化态;注入二氧化钛导带中的电子在二氧化钛纳米膜中的传输非常迅速,可以瞬间到达膜与导电基底的接触面,并在导电基片上富集,通过外电路流向对电极;处于氧化态的染料分子,由电解质(电解质的选择随染料敏化剂的不同而不同,主要由 I^- 和 I_3^- 组成)溶液中的电子供体(I^-)提供电子而回到基态,染料分子得以再生;电解质溶液中的电子供体(还原剂)在提供电子以后,形成 I_3^- 并扩散到对电极,得到电子而还原,从而完成一个光电化学反应循环。在整个可循环的光电转换过程中,二氧化钛纳米晶起了重要作用,包括吸附染料、分离激子、传输光生电子等。因此,人们通过各种方法来合成不同形貌的二氧化钛纳米材料,以期增大其比表面积,提高电池的光电转换效率。

提高电池光电转换效率的较为重要的技术之一,是提高染料敏化二氧化钛膜电极吸收太阳光的效率。提高光电转换效率的方法有多种,例如,制备浸渍有机染料及钌染料的 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ 纳米膜层的太阳能电池、对有机染料敏化过程进行温度处理、制备有机染料及钌染料的锡酸锌纳米膜层等方法,都可在不同程度上提高太阳能电池的光电转换效率。Deng等采用水热法制备高纯锐钛矿相二氧化钛双锥,并将其用于染料敏化太阳能电池。电池两边分别为导电玻璃FTO和对电极,中间两部分分别为浸渍有有机染料的二氧化钛双锥膜电极和电解质溶液。二氧化钛双锥作为电极材料时,大量地暴露(101)面,从而提高了染料在二氧化钛表面的吸收率,同时增加了膜电极中的反射位点,提高了膜对光的反射率,增加了光子在膜中的传播路程,提高了染料对光子的吸收效率,达到了提高光电转换效率的目的。合成的二氧化钛双锥电极颗粒的尺寸为200~300 nm,二氧化钛双锥的八个(101)面可完全暴露出来。据报道,二氧化钛的(101)面对染料(N719)的吸收率比其他晶面的高,且对染料的敏化程度也比其他晶面的高。二氧化钛的(101)面对太阳光的折射率较强。当太阳光照射到染料敏化太阳能电池上时,光首先被吸附在电极膜上的染料吸收一部分,还有一部分透射过来。当遇到二氧化钛双锥时,二氧化钛双锥可以把照射过来的光反射回去,并且可以进行多次反射,使染料对反射回来的光进行再一次的吸收。二氧化钛双锥的多次反射效应,延长了光子在电极膜中的传播路程,增加了染料分子吸收光子的概率,进一步提高了光能吸收效率,特别是提高了染料分子在长波区的光能吸收效率,从而增加了光电流的输出,达到了提高染料敏化太阳能电池光电转换效率的目的。以尺寸为200~300 nm的普通二氧化钛颗粒为膜电极材料的太阳能电池的转换效率为0.29%,而以尺寸为200~300 nm二氧化钛双锥为电极材料的染料敏化太阳能电池的转换效率达4.4%。以尺寸为200~300 nm二氧化钛双锥为电极材料的染料敏化太阳能电池,也比以普通二氧化钛颗粒为电极材料的染料敏化太阳能电池在可见光范围的光电转换效率方面有大幅度的提升。太阳能电

池的光电流与电压的关系如图 1-5 所示。

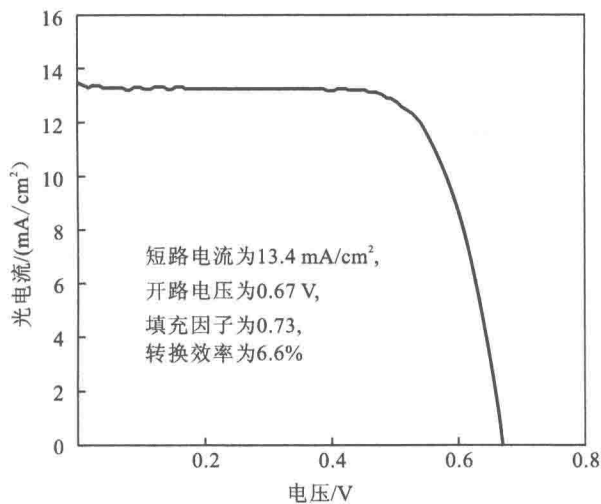


图 1-5 太阳能电池的光电流与电压的关系

1.4 二氧化钛纳米材料在锂离子电池中的应用

二氧化钛也可用作锂离子电池的电极材料。锂离子电池具有效率高、可循环充放电、重量轻等优点,被广泛应用于笔记本电脑、手机和数码相机等移动电子设备中。由于石油能源的严重短缺以及石油开采、炼制带来的环境污染日益严重,锂离子电池成为目前可以代替石油能源的比较理想的有效清洁能源。

锂离子电池是指分别用两个能可逆地嵌入与脱嵌锂离子的化合物作为电池的正极和负极构成的二次电池,其主要部分为正极、负极、能传导锂离子的电解质,以及把正极、负极隔开的隔离膜。目前已经商业化的锂离子电池的正极材料主要采用具有层状结构的无机化合物钴酸锂(LiCoO_2),负极材料采用具有层状结构的碳材料中间相碳微球(mesocarbon microbeads, MCMB),隔离膜采用具有微细孔的有机高分子膜。有机溶剂采用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲基酯(DMC)等,而导电盐溶质则采用 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等。铜箔作为负极集电极,正极集电极采用铝箔。

锂离子电池的工作原理如图 1-6 所示。电池在充电时,锂离子从正极中脱出,通过电解质溶液和隔离膜嵌入负极中;反之,电池在放电时,锂离子从负极脱出,通过电解质溶液和隔离膜重新嵌入正极中。由于锂离子在正极和负极中有相对固定的空间位置,因此,电池充放电反应的可逆性较好,从而保证了电池具有较长的寿命和较强的安全性。

二氧化钛电化学嵌锂性能的研究开始于其在 2 V 级锂离子电池正极材料中的

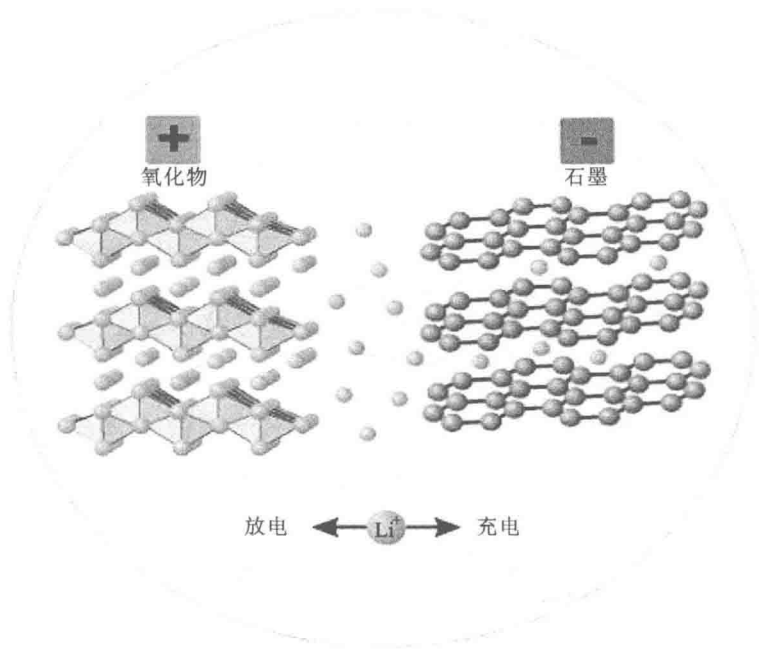


图 1-6 锂离子电池的工作原理

应用。二氧化钛具有多种晶相结构,作为嵌锂材料的研究主要集中在锐钛矿相和金红石相二氧化钛。通常认为,锐钛矿相二氧化钛的电化学嵌锂活性比较强。二氧化钛的嵌锂反应式为



锂离子电池的电极材料是影响电池性能的重要因素之一。人们通常利用金属氧化物作为锂离子电池的电极材料。实验发现, Li^+ 可以嵌入 TiO_2 晶格中形成 Li_xTiO_2 , 其中锐钛矿相二氧化钛材料的嵌锂效果较好, 室温下 Li^+ 的嵌入系数可达 0.5。最新的研究发现, 具有纳米结构的二氧化钛作为 Li^+ 的嵌入寄主材料的效果非常好。例如, Armstrong 等利用 B 相二氧化钛 ($\text{TiO}_2\text{-B}$) 纳米线作电极材料, 发现其在电流密度为 0.5 A/g 时充放电比容量可达 305 mA · h/g, 嵌入系数高达 0.91。Wei 等采用水热法合成二氧化钛纳米线, 将其用于锂离子电池后发现, 经过 100 次循环, 在电流密度为 1 A/g 时充放电比容量仍然可达 160 mA · h/g。

Kasuga 等利用强碱制备出二氧化钛纳米管, 也有研究者根据其结构将其称为钛酸盐纳米管。钛酸盐纳米管具有层状结构, 有利于 Li^+ 的嵌入而成为理想的锂离子电池材料。最近许多人对钛酸盐一维纳米材料的电化学性能进行了深入的研究, 并且发现了其良好的储锂性能, 通过使用水热法合成的钛酸盐纳米管作为正极材料, 初步探索了其电化学性能。

图 1-7 所示为钛酸盐纳米管在电流密度为 0.02 A/g 时的恒电流充放电循环曲

线。从图可以看出,第 1 次放电比容量高达 $513 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,第 2 次放电比容量降为 $225 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。这是由于钛酸盐纳米管比表面积大,刚开始时表面吸附较多没有进入晶格的 Li^+ 。此后,其容量衰减较少,到第 20 次放电比容量约为 $150 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

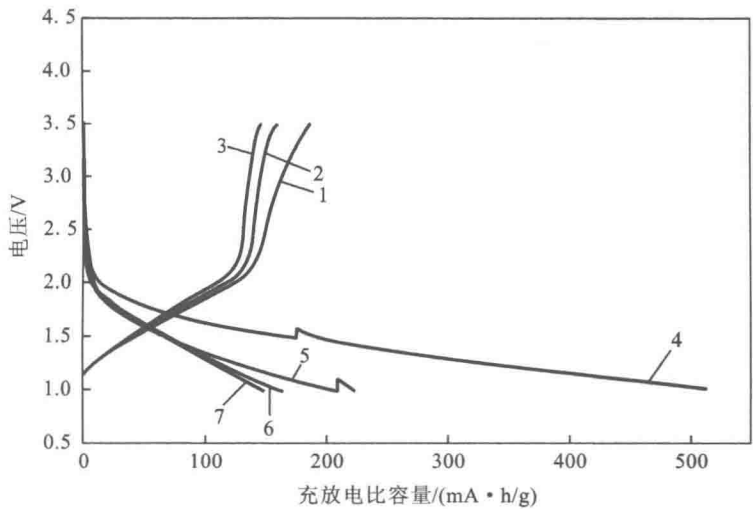


图 1-7 钛酸盐纳米管在电流密度为 0.02 A/g 时的恒电流充放电循环曲线

1—第 2 次充电 2—第 10 次充电 3—第 20 次充电 4—第 1 次放电
5—第 2 次放电 6—第 10 次放电 7—第 20 次放电

图 1-8 所示为钛酸盐纳米管在电流密度为 0.02 A/g 时的恒电流充放电比容量与循环次数的关系曲线。从图可以明显看出,第 1 次放电比容量达 $510 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,第 2 次放电时,比容量衰减至 $225 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,其原因如上所述。第 2 次充放电过后,充放电比容量趋于稳定。这说明,所制得的纳米正极材料循环性能较好。

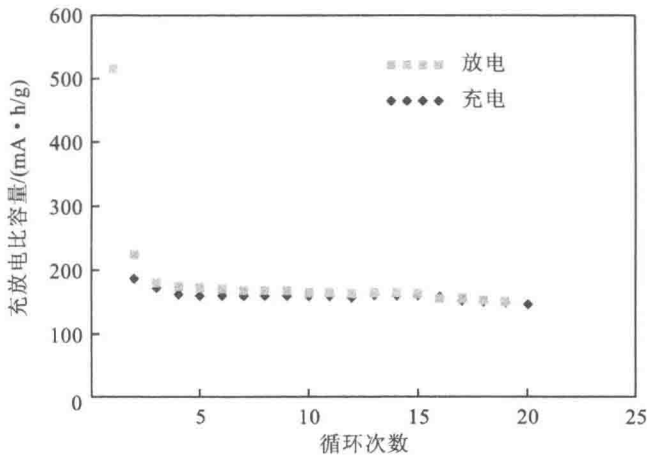


图 1-8 钛酸盐纳米管在电流密度为 0.02 A/g 时的恒电流充放电比容量与循环次数的关系曲线