

# 功能化二氧化钛 纳米管阵列材料与环境应用

罗胜联 杨丽霞 著



科学出版社

## 内 容 简 介

本书以新型的阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列功能材料为主要介质,以环境科学发展面临的三大挑战——重金属污染、持久性有机污染物的消减,高毒性有机污染物的快速检测,绿色清洁能源的构建为主要研究方向展开科学研究。全书共设 7 章,从 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的特性为出发点,探讨了阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的生长机理,应用各种化学、电化学手段将贵金属纳米颗粒、碳纳米管、窄禁带氧化物半导体、硫属半导体等修饰到 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列上,制备了一系列结构高度有序,具有优异的光电转换效率、光学特性、电学特性的纳米功能材料,在污染控制、污染分析、新能源开发三方面取得初步应用成效。

本书可为从事光电纳米功能材料制备及应用研究的同行们提供有益借鉴。

### 图书在版编目(CIP)数据

功能化二氧化钛纳米管阵列材料与环境应用 / 罗胜联,杨丽霞著. —北京:科学出版社,2011

ISBN 978-7-03-031744-5

I. ①功… II. ①罗…②杨… III. ①二氧化钛-纳米材料-应用-废水处理设备-研究 IV. ①TB383②X703.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 123407 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京彩虹伟业印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2011 年 7 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2011 年 7 月第一次印刷 印张:14 1/4 插页:1

印数:1—1 500 字数:285 000

定价:58.00 元

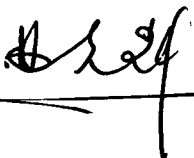
(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 序

二氧化钛由于其独特的电子转移特性,成为环境领域广泛研究和应用的光化学氧化的重要催化材料。人们不断地研究和探索,试图通过对二氧化钛微观结构的优化和宏观形貌的构造,实现其在作用机制上更加完美、作用能力上更加高效的目标。在这种科学探知和技术追求的趋动下,多年来,对各种新型二氧化钛光催化材料的研制,对材料结构及形态特性的认知,对各类具有不同结构和特性的二氧化钛光催化机理的探析,对以二氧化钛为核心催化材料的光催化反应器的开发,一直被环境、材料等领域高度关注,并带动了相关理论和方法的创新和进步。

随着对二氧化钛光催化氧化研究的不断深入,科学工作者对取之不尽的太阳能源在环境污染控制中的应用充满了无限的憧憬,并向二氧化钛催化氧化太阳光降解环境污染物投去了理性的光芒。人们从原子、电子、分子等不同的微观水平,从材料、方法、反应器等不同的宏观层次,把二氧化钛这样一种简单的化学物质放在了环境科学和技术的前沿,使其在光催化反应中不断显现出富有魔力的光彩。其中,二氧化钛纳米管阵列因其特有的结构和性能优势,成为被环境领域最为关注和推崇的光催化材料之一。本书作者敏锐地洞察到这种新型环境材料研究的重要学术和应用价值,历时数年深究其理,取得了令人钦佩的成果。他们在材料形貌的定向调控方法上取得了突破,利用二氧化钛纳米管阵列的整体性解决了粉体光催化剂在应用过程中的二次污染问题,将具有荧光特性的量子点通过简单的电沉积方式与二氧化钛纳米管阵列有机耦合,根据荧光共振能量转移原理快速半定量检测水中的有机污染物,同时可大幅提高其对水中有机污染物的氧化分解能力。研究工作具有系统性和创新性。

以多年研究成果为基本素材,罗胜联教授等完成了《功能化二氧化钛纳米管阵列材料与环境应用》一书,这是作者及其领导的研究小组多年研究的系统总结,也是他们对该方向研究进展的全面分析和对一些重要科学问题的深入思考。本书作为我国此方面研究的第一部专著,相信一定能为从事相关研究探索和应用尝试的同行们提供有益的借鉴。



---

2011年5月18日于北京

# 前 言

环境和能源是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题。光催化以其可直接利用太阳能作为光源来驱动反应的独特性能,而成为一种理想的环境污染治理技术和洁净能源生产技术。1972 年, A. Fujishima 和 K. Honda 在半导体  $\text{TiO}_2$  电极上发现了水的光电催化分解作用,开启了半导体在环境能源领域研究的新纪元。20 世纪 80 年代以来,  $\text{TiO}_2$  多相光催化在环境保护领域方面取得了较大进展,为各种有机污染物特别是难降解的持久性有机污染物(POPs)的去除,提供了被认为是一种极具前途的环境污染深度净化技术。但由于光催化较低的量子效率和催化活性以及粉体  $\text{TiO}_2$  易造成二次污染等问题,极大地制约了  $\text{TiO}_2$  在环境保护领域的应用。针对以上问题,本课题组多年来在该领域进行了大量的理论与应用研究。

$\text{TiO}_2$  纳米管阵列的技术开发为我们指出了新的思路。应用阳极氧化法制备出的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列在 Ti 基底上以近乎完美的均一管状结构定向生长,且其管径大小可控、管壁薄厚可调,是一种具有理想的、稳定的三维结构的纳米材料。这从根本上解决了粉体  $\text{TiO}_2$  难以结构可调、需要载体固定及可能带来二次污染等问题。对  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的功能化有助于改善  $\text{TiO}_2$  的光吸收、提高稳态光降解量子效率及光催化效能,对探索与开发具有新界面特性、结构可控的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列功能材料具有重要的科学意义和实际应用价值。

本书阐述了  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列及其功能化的设计原理;具体描述了贵金属沉积、半导体复合、无机 C 掺杂、光敏化以及表面修饰等方法对  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的功能化改性的技术途径;介绍了相关材料在水体污染控制,尤其是难降解的持久性有机污染物(POPs)的去除等方面的应用,并剖析了污染物分子在功能化  $\text{TiO}_2$  纳米管材料表面上的富集、迁移、催化降解反应等界面过程和机制,探明了纳米复合材料结构与污染物降解效率之间的构效关系。以上研究将为  $\text{TiO}_2$  光催化降解水中有机污染物的实际应用提供理论依据和技术支持。

本书中介绍的主要工作得到国家杰出青年科学基金项目、国家自然科学基金面上项目及青年基金项目(编号 50725825, 50878079, 51008149)的资助,同时本书的出版得到了南昌航空大学出版基金资助,在此表示衷心感谢。在本书撰写的过程中,湖南大学蔡青云教授、刘承斌副教授多次提出修改意见,为本著作成稿给予了帮助和支持,课题组的同学和同事在本书撰写过程中也做了大量工作,在此一并表示诚挚的谢意。

作者在本书的撰写过程中虽对相关研究内容不断进行了补充和完善,力图体现本著作的系统性、实践性和前沿性。但由于该领域涉及学科较多,新成果、新应用层出不穷,书中难免有错误和不妥之处,希望本书的出版能够起到抛砖引玉的作用,敬请专家和同行指正。



2011年6月7日

# 目 录

## 序 前言

<b>第 1 章 二氧化钛半导体纳米材料的应用与发展</b> .....	1
1.1 能带理论与半导体 .....	1
1.2 半导体纳米材料 .....	3
1.2.1 半导体纳米材料的光学特性 .....	3
1.2.2 半导体纳米材料的电学特性 .....	5
1.2.3 半导体纳米材料的光电催化特性 .....	5
1.3 半导体纳米技术在环境污染控制与诊断中的应用 .....	6
1.4 粉体二氧化钛在光催化应用领域的研究现状 .....	7
1.4.1 TiO <sub>2</sub> 光催化机理 .....	8
1.4.2 掺杂金属、非金属离子改性 .....	9
1.4.3 贵金属沉积修饰 .....	12
1.4.4 窄禁带半导体复合修饰 .....	14
1.5 二氧化钛纳米材料在传感器领域的应用.....	15
1.5.1 TiO <sub>2</sub> 气敏传感器 .....	15
1.5.2 TiO <sub>2</sub> 生物传感器 .....	17
1.6 二氧化钛纳米管的研究现状.....	18
1.6.1 TiO <sub>2</sub> 纳米管的传统制备方法概述 .....	18
1.6.2 阳极氧化 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列制备概述 .....	19
1.6.3 二氧化钛纳米管阵列应用研究 .....	22
1.7 小结.....	24
参考文献 .....	25
<b>第 2 章 氧化钛纳米管阵列的生长机理</b> .....	32
2.1 纳米管阵列制备的电化学过程.....	32
2.2 无机水溶液制备 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列 .....	33
2.2.1 不同 pH 条件下的 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列形貌 .....	33
2.2.2 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列生长过程 .....	37
2.3 影响纳米管阵列形貌的重要因素.....	38

2.3.1	氧化电压对纳米管孔径的影响	38
2.3.2	溶液酸度对纳米管长度的影响	40
2.3.3	影响纳米管壁厚度的关键因素	41
2.4	阳极氧化铝多孔膜与阳极氧化钛纳米管阵列生长机理比较探讨	42
2.4.1	阳极氧化铝多孔膜的形成机理	42
2.4.2	氧化钛纳米管相互分离机理解析	45
2.5	小结	46
	参考文献	47
<b>第3章</b>	<b>碳材料修饰二氧化钛纳米管阵列</b>	<b>48</b>
3.1	有序碳纳米管修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化应用	50
3.1.1	“Tube-in-tube”型 C-TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的化学气相沉积制备	50
3.1.2	“Tube-in-tube”型 C-TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的结构表征	50
3.1.3	“Tube-in-tube”型 C-TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列对有机污染物的吸附、 光催化性能研究	56
3.2	定向生长碳纳米棒及氮掺杂复合 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化应用	58
3.2.1	定向生长碳纳米棒及氮掺杂复合 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列制备	58
3.2.2	复合 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的 SEM、XRD、UV-vis 分析	59
3.2.3	复合 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的 Raman、XPS 精细结构分析	61
3.2.4	复合 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的光电性质分析	62
3.2.5	复合 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化降解有机污染物	63
3.3	碳材料修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列在清洁能源中的应用	64
3.3.1	无序 CNT、Pt 纳米颗粒修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列	65
3.3.2	Pt 纳米颗粒修饰“Tube-in-tube”C-TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列	70
3.4	Pt/CNTs/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列葡萄糖生物传感器	76
3.5	展望	79
	参考文献	80
<b>第4章</b>	<b>贵金属纳米颗粒功能化 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列研究</b>	<b>85</b>
4.1	PtAu 纳米颗粒电催化改性 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列在构建清洁能源 电池中的应用	86
4.1.1	PtAu 纳米颗粒修饰的 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的制备、表征	87
4.1.2	PtAu/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列应用于甲醇催化氧化	87
4.1.3	PtAu 组分变化对甲醇催化氧化效率的影响	90
4.2	PtAu/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列葡萄糖生物传感器	92
4.3	Ag 纳米颗粒改性 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列电化学发光检测苯并芘	94
4.3.1	Ag/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的电化学发光性能	95

4.3.2	Ag/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的电化学发光检测苯并芘 .....	97
4.4	“Tube-in-tube”型 Au/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化共解毒 Cr(VI) 和 Acid orange 7 共解毒作用研究 .....	100
4.4.1	Au/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的形貌、结构、光电性能表征 .....	101
4.4.2	Au/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列对 Cr(VI)-AO7 光催化共解毒作用研究 .....	103
4.5	小结 .....	106
	参考文献 .....	106
<b>第 5 章</b>	<b>氧化物敏化二氧化钛纳米管阵列功能材料的环境有害物质净化处理     应用研究 .....</b>	<b>110</b>
5.1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的制备、表征和光电性能研究 .....	111
5.1.1	化学沉积法制备 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列 .....	111
5.1.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的结构表征 .....	111
5.1.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的光电性能研究 .....	112
5.2	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列对 Cr(VI) 的光催化还原研究 .....	116
5.2.1	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的制备 .....	117
5.2.2	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的形貌与结构表征 .....	117
5.2.3	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列对 Cr(VI) 的光催化研究 .....	121
5.3	Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化降解 4-硝基苯酚 .....	127
5.3.1	Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的制备 .....	128
5.3.2	Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的形貌、结构表征 .....	128
5.3.3	Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化降解 4-硝基苯酚 .....	131
5.4	分子印迹 TiO <sub>2</sub> 膜修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列 .....	137
5.4.1	分子印迹 TiO <sub>2</sub> 膜修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的制备 .....	138
5.4.2	分子印迹 TiO <sub>2</sub> 膜修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的表征 .....	139
5.4.3	分子印迹 TiO <sub>2</sub> 膜修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的吸附特性 .....	141
5.4.4	分子印迹 TiO <sub>2</sub> 膜修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的光电化学性能 .....	142
5.4.5	分子印迹 TiO <sub>2</sub> 膜修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的光催化和光催化降解 9-蒎甲酸 .....	142
5.5	展望 .....	144
	参考文献 .....	145
<b>第 6 章</b>	<b>硫属半导体纳米材料修饰二氧化钛纳米管阵列 .....</b>	<b>149</b>
6.1	CdX(X=Se, Te) 修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列 .....	150
6.1.1	CdSe, CdTe 修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的电沉积制备 .....	150
6.1.2	纳米管长度对 CdSe/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光伏特性的影响 .....	150
6.1.3	CdSe 粒径对 CdSe/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光伏特性的影响 .....	154



6.1.4	CdSe/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化降解 9-蒽甲酸(ACA)	156
6.2	CdTe 修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列	158
6.2.1	CdTe/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列形貌、结构表征	158
6.2.2	CdTe/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列荧光检测苯并芘	158
6.2.3	CdTe/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列荧光检测器的抗干扰分析	161
6.2.4	CdTe/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列荧光检测器应用于湘江水样分析	163
6.3	CdSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列生物免疫传感器	164
6.3.1	CdSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的光辅助电沉积制备及结构、光学性能表征研究	165
6.3.2	CdSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> /TiO <sub>2</sub> 光学免疫传感器的构建	167
6.3.3	CdSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> /TiO <sub>2</sub> 光学免疫传感器在五氯苯酚检测中的应用	168
6.4	CdS/Pt/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光电杀菌	170
6.4.1	CdS/Pt/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及结构、光学性能表征	171
6.4.2	CdS/Pt/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列在大肠杆菌去除中的应用	173
6.5	CuInS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列	177
6.5.1	CuInS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的制备、形貌、结构表征	177
6.5.2	CuInS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化降解 2,4-D	180
6.6	小结	181
	参考文献	182
<b>第 7 章</b>	<b>二氧化钛纳米管阵列在纳米材料制备中的应用研究</b>	<b>186</b>
7.1	二氧化钛纳米管阵列模板法制备 Au 纳米网	186
7.1.1	制备 Au 纳米网	187
7.1.2	Au 纳米网的形貌、组分表征	187
7.2	二氧化钛纳米管阵列上电沉积三维 Au 纳米树	190
7.2.1	多枝金晶体电沉积制备	191
7.2.2	无碳纳米管辅助作用下的金晶体	191
7.2.3	碳纳米管辅助作用下的金晶体	192
7.2.4	灌木多枝 Au 晶体在 As <sup>3+</sup> 检测中的应用	195
7.2.5	碳纳米管辅助作用下的纳米金灌木晶体生长机理研究	195
7.3	验证研究:碳纳米管导向下的灌木 Pt 晶体	197
7.4	三维构型、形貌可控 Bi <sub>2</sub> X <sub>3</sub> (X=Se, S)/TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及光催化性能应用	199
7.4.1	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 、Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 修饰 TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列	200
7.4.2	结构可调 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列	202
7.5	具有二级结构的多孔 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列在环境污染物去除中	

---

的应用研究 .....	203
7.5.1 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列的形貌、结构表征 .....	203
7.5.2 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列光催化降解 2,4-二氯苯氧乙酸 .....	205
7.5.3 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列应用于 2,4-二氯苯氧乙酸-Cr(VI)光催化共 解毒研究 .....	207
7.5.4 Cr(VI)浓度对 2,4-二氯苯氧乙酸光催化降解效率的影响 .....	209
7.5.5 pH 对 2,4-二氯苯氧乙酸-Cr(VI)共解毒效率的影响 .....	209
7.6 小结 .....	209
参考文献 .....	211

彩图

# 第 1 章 二氧化钛半导体纳米材料的应用与发展

## 1.1 能带理论与半导体

半导体(semiconductor)是电阻率介于金属和绝缘体之间的物质。下面我们运用能带理论(energy band theory)来定义金属、绝缘体和半导体。能带理论把晶体(包括金属、绝缘体和半导体)中每个电子的运动看成是独立的在一个等效势场中的运动,即单电子近似理论。对于晶体中的价电子而言,等效势场包括原子实的势场、其他价电子的平均势场和考虑电子波函数反对称而带来的交换作用,是一种晶体周期性的势场。能带理论认为晶体中的电子是在整个晶体运动的共有化电子,并且共有化电子是在晶体周期性的势场中运动。这是化学家们为了阐明金属键的特性,在分子轨道(MO)理论的基础上提出的。

孤立原子的外层电子可能所处的能量状态(能级)完全相同,但当原子彼此靠近时,外层电子就不再仅受原来所属原子的作用,还要受到其他原子的作用,这使电子的能量发生微小变化。原子结合成晶体时,原子最外层的价电子受束缚最弱,它同时受到原来所属原子和其他原子的共同作用,已很难区分究竟属于哪个原子,实际上是被晶体中所有原子所共有,称为共有化。原子间距减小时,孤立原子的每个能级将演化成由密集能级组成的准连续能带。共有化程度越高的电子,其相应能带也越宽。孤立原子的每个能级都有一个能带与之相应,所有这些能带称为允许带。相邻两允许带间的空隙代表晶体所不能占有的能量状态,称为禁带。图 1-1显示了晶体中能带的形成过程:

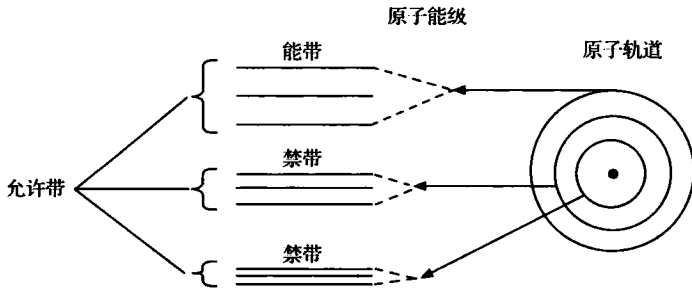


图 1-1 原子能级分裂为能带的示意图

若晶体由  $N$  个原子(或原胞)组成,则每个能带包括  $N$  个能级,其中每个能级

可被两个自旋相反的电子所占有,故每个能带最多可容纳  $2N$  个电子(详细请参考泡利不相容原理)。价电子所填充的能带称为价带。价带中若所有量子态均被电子占满,则称为满带。满带中的电子不能参与宏观导电过程。无任何电子占据的能带称为空带。未被电子占满的能带称为未满带。例如一价金属有一个价电子, $N$  个原子构成晶体时,价带中的  $2N$  个量子态只有一半被占据,另一半空着。未满带中的电子能参与导电过程,故称为导带。

固体的能带的导电性能由其能带结构决定。对一价金属而言,价带是未满带,故能导电。而对二价金属而言,价带是满带,但禁带宽度为零,价带与较高的空带相交叠,满带中的电子能占据空带,因而也能导电。绝缘体和半导体的能带结构相似,价带为满带,价带与空带间存在禁带。半导体的禁带宽度为  $0.1\sim 2.0\text{eV}$ ,绝缘体的禁带宽度大于  $4.5\text{eV}$ 。在任何温度下,由于热运动,满带中的一些电子会因具有足够的能量而激发到空带中,使空带成为导带。绝缘体的禁带宽度较大,常温下从满带激发到空带的电子数微不足道,宏观上表现为导电性能差。半导体的禁带宽度较小,满带中的电子只需较小能量就能激发到空带中,宏观上表现为有较大的电导率。

能带理论在阐明电子在晶格中的运动规律、固体的导电机理、合金的某些性质和金属的结合能等方面取得了重大成就,但它毕竟是一种近似理论,存在一定的局限性。例如某些晶体的导电性不能用能带理论解释,即电子共有化模型和单电子近似不适用于这些晶体。在多电子理论建立后,单电子能带论的结果常作为多电子理论的起点,而在解决现代复杂问题时,两种理论又是相辅相成的。

现以金属 Li 为例定性讨论:

Li 原子核外电子为  $1s^2 2s^1$ 。两个 Li 互相靠近形成  $\text{Li}_2$  分子。按照 MO 理论, Li 分子应有四个 MO。其中  $(\sigma 1s)^2$  与  $(\sigma^* 1s)^2$  的能量低,紧靠在一起形成最低空轨道(LUMO)。参与成键的 Li 原子很多,由于晶格结点上不同距离的 Li 核对它们的价电子有不同程度的作用力,导致电子能级发生分裂,而且能级差也越来越小,能级越来越密,最终形成一个几乎是连成一片的且具有一定上、下限的能级,这就是能带。对于  $N$  个 Li 原子的体系,由于  $1s$  与  $2s$  之间能量差异较大,便出现了两条互不重叠或交盖的能带。这种具有未被占满的 MO 的能带由于电子很容易从占有 MO 激发进入空的 MO,故而使 Li 呈现良好的导电性能。此种能带称为导带。在满带与导带之间不再存在任何能级,为电子禁止区,是禁带。电子不易从满带逾越此空隙区进入导带。显然,原子在形成简单分子时,便形成了分立的分子轨道,当原子形成晶体时,便形成了分立的能带。不同的金属,由于构成它的原子有不同的价轨道和不同的原子间距,能带(空带)部分叠合,构成了一个未满的导带,因而容易导电,呈现金属性。

固体材料中全空的导带称为空带。当满带与空带之间的禁带宽达  $5\sim 7\text{eV}$

时,电子难以借热运动等跃过禁带进入空带,因此是绝缘体,如金刚石的禁带宽达5.3eV。但当禁带宽度在1eV( $1.602 \times 10^{-19}$ J 或  $96.48 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )左右,便属于半导体材料。典型的半导体Si禁带为1.12eV;Ge为0.67eV。

半导体在室温时电阻率约为  $10^{-5} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ ,温度升高时电阻率指数则减小。半导体材料很多,按化学成分可分为元素半导体和化合物半导体两大类。锗和硅是最常用的元素半导体;化合物半导体包括Ⅲ-V族化合物(砷化镓、磷化镓等)、Ⅱ-VI族化合物(硫化镉、硫化锌等)、氧化物(锰、铬、铁、钛、铜的氧化物),以及由Ⅲ-V族化合物和Ⅱ-VI族化合物组成的固溶体(镓铝砷、镓砷磷等)。除上述晶态半导体外,还有非晶态的玻璃半导体、有机半导体等。与金属和绝缘体相比,半导体的电阻率对光照、磁场和电场等外部条件的敏感性要强得多,即明显依赖于材料内部组成和外界环境变化,因而半导体是灵活改变的一类特殊物质,可应用于多个行业。半导体工业直至20世纪50年代才萌芽,凭借当时科技进步的最新成果而取得惊人成就,反过来又成为几乎所有高新技术(High Tech)产生和发展的基础,如航天器、卫星电视、计算机、移动电话等。

## 1.2 半导体纳米材料

相对于导体材料而言,半导体中的电子动能较低,有较长的德布罗意波长,对空间限域比较敏感。当半导体材料空间中某一方向的尺寸限制与电子的德布罗意波长可比拟时,电子的运动被量子化地限制在离散的本征态,从而失去一个空间自由度或者说减少了一维,通常适用于体材料的电子的粒子行为在此材料中不再适用。这种自然界中不存在,通过能带工程人工制造的新型功能材料叫做半导体纳米材料。半导体纳米材料是纳米材料的一个重要组成部分,它与电子学、光电子学以及通信技术、计算机技术密切相关。

随着科技的迅猛发展及微型化器件对新功能材料的需求,促使人们展开了对介观尺度物理现象的研究。如纳米尺度的物质结构,与之密切相关的低维尺度下材料的电学、光学特性等,因此纳米技术应运而生,而纳米科技的发展又赋予了半导体材料新的特性和应用。在这里主要总结与环境领域相关的半导体纳米材料的特性<sup>[1~6]</sup>。

### 1.2.1 半导体纳米材料的光学特性

(1) 吸收带边的移动现象 以半导体纳米粒子为例,其尺寸与物理的特征量相差不多,如纳米粒子的粒径与玻尔半径或德布罗意波长相当时,纳米粒子的量子尺寸效应就十分显著。与块体材料相比,纳米粒子的吸收边普遍有“蓝移”现象,即吸收向短波方向移动。通常当半导体粒子尺寸与其激子玻尔半径相近时,量子尺

寸效应使得半导体粒子的有效带隙增加,表面效应导致纳米粒子的表面张力增大。随着粒子尺寸的减小,半导体粒子的有效能带间隙增加,半导体晶格出现畸变,晶格常数变小,其响应的吸收光谱和荧光光谱发生蓝移,从而在能带中形成一系列分立的能级。例如, TiO<sub>2</sub> 体相材料的吸收边为 393nm,而粒径为 30nm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,在紫外光区的吸收边为 385nm,由于粒径的减小,吸收边“蓝移”了 8nm。其中所呈现的量子尺寸效应可以用式(1-1)来描述<sup>[7]</sup>:

$$E(r) = E_g(r = \infty) + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.738e^2}{\epsilon r} - 0.248E_{Ry}^* \quad (1-1)$$

$$\mu = \left[ \frac{1}{m_e^-} + \frac{1}{m_h^+} \right]^{-1}$$

$$E_{Ry}^* = \frac{\mu e^4}{2\pi^2 \hbar^2}$$

式中,  $E(r)$  为纳米半导体粒子的吸收带隙;  $E_g(r = \infty)$  为体相半导体粒子的吸收带隙,  $r$  为粒子半径;  $h$  为普朗克常量;  $e$  为电子所带电荷量;  $\mu$  为粒子的折合质量;  $m_e^-$  为电子的有效质量;  $E_{Ry}^*$  为有限的里德伯量。

式(1-1)中的第二项为量子限域能(蓝移),第三项为电子-空穴对库仑的作用能(红移),由式(1-1)可以看出,随着粒子半径的减小,第二项值增大,则吸收光谱表现为“蓝移”。

(2) 介电限域效应 当用电容率较小的材料修饰半导体纳米材料表面时,带电的半导体纳米粒子发出的电场线很容易穿过电容率比自己小的包覆层。因此,屏蔽效应减小,带电粒子间的库仑作用力增强,结果增强了激子的结合能和振子强度,引起量子点电子结构变化。量子点中的电子、空穴和激子等载流子受到影响,这种现象称为介电限域效应。对于超微粒子来说,随着粒径减小,红移和蓝移同时起作用,一般导致蓝移的电子-空穴空间限域起主导作用,因而主要观察到的为量子尺寸效应。但是当对超微粒表面进行化学修饰后,如果半导体材料和包覆材料的介电常数相差较大,便产生明显的介电限域效应,屏蔽效应减弱。半导体材料和包覆材料的介电常数差值越大,则介电限域效应越强,红移越大。当表面效应引起的能量变化大于由于空间效应所引起的变化时,超微粒的表观带隙减小,反应到吸收光谱上就表现出明显的红移现象。因此,纳米半导体微粒增强的介电限域效应,使它的光学性能不同于常规的半导体<sup>[8]</sup>。当纳米颗粒的粒径小到一定值时,可在一定波长的光激发下发光。例如,粒径小于 6nm 的硅在室温下可发射可见光,这是由半导体纳米晶体结构产生的尺寸量子效应和介电限域效应并由此派生出的独特的发光特性。半导体的光致发光原理如图 1-2 所示。当一束光照射到半导体上时,半导体吸收光子后价带上的电子跃迁到导带,导带上的电子可以再跃迁回到价带,放出光子;也可以落入半导体中的电子陷阱(即电子捕获中心,是禁带中的深能级)。当电子落入较深的电子陷阱后,绝大部分以非辐射的形式淬灭了,只有极少

数的电子以光子的形式跃迁回价带或以非辐射的形式回到导带。所以,当半导体中的电子陷阱较深时,量子产率就会较低。但当半导体处于纳米尺寸范围时,电子陷阱转为表面陷阱,这样将会大大减少非辐射形式的淬灭,从而增强了量子产率。

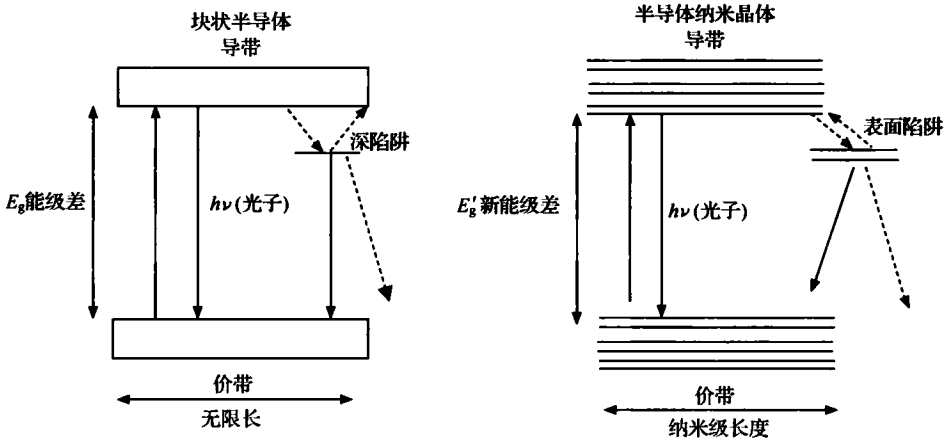


图 1-2 块状半导体与半导体纳米晶体的光致发光原理图  
实线表示辐射跃迁;虚线代表非辐射跃迁

### 1.2.2 半导体纳米材料的电学特性

半导体纳米材料的介电行为(介电常数、介电损耗)与常规的半导体材料有很大不同,归纳起来主要有以下两点:①半导体纳米材料的介电常数随测量频率的减小呈明显的上升趋势,而相应的常规半导体材料的介电常数较低,在低频范围内上升趋势远远低于半导体纳米材料。②在低频范围内,半导体纳米材料的介电常数呈现尺寸效应,即粒径很小时,介电常数较低,随粒径增大,介电常数先增加然后下降,在某一临界尺寸呈极大值。纳米  $\text{TiO}_2$  半导体的介电常数温度谱上存在一个峰,而在其相应的介电常数损耗谱上呈现一损耗峰。一般认为前者是离子转向极化造成的,而后者是离子弛豫极化造成的。介电常数温度谱与介电常数损耗谱呈现出相互对应的特征。

### 1.2.3 半导体纳米材料的光催化特性

半导体纳米粒子的光催化活性明显优于相应的体相材料,能够催化体相半导体所不能进行的反应。一般认为这主要是由两个原因所致:①半导体纳米离子所具有的量子尺寸效应使其导带和价带能级变为分立的能级,能隙变宽,导带电位变得更负,而价带电位变得更正。这意味着半导体纳米粒子具有更强的氧化和还原

能力,从而提高了其光催化活性。②对于半导体纳米粒子而言,其粒径通常小于空间电荷层的厚度。在此情况下,空间电荷层的任何影响都可忽略,光生载流子可通过简单的扩散从粒子内部迁移到粒子表面,而与电子给体或受体发生氧化或还原反应。有计算表明,在粒径为  $1\mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  粒子中,电子从体内扩散到表面的时间约为  $100\text{ns}$ ;而在粒径为  $10\text{nm}$  的微粒中该时间只有  $10\text{ps}$ 。因此半导体纳米粒子的粒径越小,光激发产生的电子-空穴对就能更快地到达粒子表面,从而使更多的光生电子和空穴被氧化剂或还原剂吸收,有效降低电子和空穴的复合概率,导致催化活性的提高。

制备具有纳米效应的半导体纳米材料,将纳米材料经过物理与化学修饰成为具有特定功能的高效、经济、实用的功能纳米器件并应用于环境污染物的监测分析,探索微界面调控与反应过程机制及高效处理对环境有重大毒害效应的污染物是新型纳米材料能应用于环境科学的关键。由于环境污染治理是一个系统工程,将纳米科技应用于环境领域主要包括以下两方面内容:①应用高效、便捷、准确的检测技术对环境中的有毒有害污染物进行定量定性分析;②根据分析结果,有目标、有方向地制定有效的方案和措施应对日趋严重的环境污染。

### 1.3 半导体纳米技术在环境污染控制与诊断中的应用

随着纳米技术的发展,纳米材料的应用技术已融入环境科学领域污染物的分析、检测与处理研究。纳米技术和纳米材料与传感技术结合所构成的纳米传感技术集成了纳米材料的量子效应和传感技术的固有特性,对某些物质的特有催化效应可提高检测的灵敏度和选择性。因而相比于常规传感技术,纳米传感技术在灵敏度、微型化、低能耗、选择性等方面获得了极大提高。例如,应用四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米磁性颗粒,通过对其表面进行硅烷化处理,使其具备特异性吸附富集污染水体中的污染物的能力,从而实现重金属( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ )的痕量检测<sup>[9]</sup>,金属半导体荧光纳米颗粒(量子点)是人们非常熟悉的一类信号标记物,其中最著名的是  $\text{ZnS}$  包覆的  $\text{CdSe}$  纳米颗粒。它们具有较宽的激发光波谱、很窄的发射光谱和受尺寸调控的发射波长,而且抗光漂白能力远远强于有机荧光染料。Goldman 等采用  $\text{CdSe-ZnS}$  核壳结构的纳米颗粒作为免疫测试的荧光标记物,基于荧光共振能量转移的原理,检测水环境中的 3-硝基甲苯(炸药 TNT),检测下限达到纳克级且能特异性响应 TNT 同系物<sup>[10]</sup>。还有许多具有荧光效应的半导体量子点,如  $\text{PbS}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnO}$  及它们的复合量子点都被应用于水环境中有机污染物及重金属离子( $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ )的检测<sup>[11~14]</sup>。充分利用纳米材料的高比表面积、高催化活性,能显著地提高了一些化学、电化学和光化学反应的反应速度。将这些材料用于检测器的传感界面,可以大幅度提高检测信号的产生。国外在纳米检测领域的近期



发展趋势是将传感器实用化,争取检测实际生物、临床样品。另外,将检测与样品前处理、数据分析等其他功能一体化,集成为一个全分析系统。在纳米检测技术领域,国内主要研究工作集中在纳米信号标记物的制备、表征和生物检测,纳米传感界面的构造和性能。特别在荧光转换纳米材料的制备和应用方面,做了大量工作,处于世界领先水平。不过,与国外一样,绝大部分的应用研究集中在生物医学方面,涉及环境检测的仍在少数。

半导体材料不仅包括在环境检测方面有着极大的潜在应用前景的荧光半导体纳米材料,还有许多具有优异光电转换性能的半导体材料,如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_x\text{O}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  以及相应的复合材料等<sup>[15~19]</sup>。这些材料在光照条件下,价带电子吸收能量成为激发态电子,跃迁至材料的导带,因此价带上形成空穴,导带上形成电子。这样半导体材料就充满了具有强氧化能力的光生空穴,和具有还原能力的光生电子,可应用于有毒有害有机污染物的光催化降解,重金属离子光催化无毒处理。研究表明由于比表面积大,这些纳米材料还能够大量地吸附污染物。如碳纳米管修饰的  $\text{TiO}_2$  复合功能材料可以有效吸附甲基橙,从而达到净化被污染水体的目的<sup>[18]</sup>。

吸附技术和催化氧化技术是目前处理水中难降解有机物的有效方法和热点技术。纳米科技的创新和发展,纳米吸附材料、纳米催化和氧化还原材料等的发现,促进了吸附和光催化技术的发展,为毒害环境污染物的去除和降解提供了高效、价廉的反应和分离介质,为环境污染治理带来了前所未有的机遇。纳米光电材料的开发与应用主要遵循以下原则:①环境友好;②绿色合成;③结构可控;④响应可见光。

近年来,人们对经济增长带来的全球化环境污染问题的关注,使得环境纳米净化的材料和应用技术研究得到非常迅速的发展,特别是新型吸附材料和光催化材料的研究、提高净化效率的研究、吸附催化反应机理的研究等方面都取得了重要进展。纳米技术是一个快速发展的领域,新纳米材料的不断出现为环境污染的防止和治理、污染物的检测带来了难得的机遇。

## 1.4 粉体二氧化钛在光催化应用领域研究现状

在众多半导体材料中,二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )半导体具有光电催化效率高、成本低廉、易于工业化生产、性能稳定等特点,在新能源材料和环境污染物处理等领域具有广阔的应用前景,一直是国内外光电转换、光催化领域内的研究热点。此领域开创性工作是1972年日本的 Fujishima 和 Honda<sup>[20]</sup> 博士在 *Nature* 杂志上发表的关于水在  $\text{TiO}_2$  半导体单晶电极上的光致分解反应,引起了人们对  $\text{TiO}_2$  光电催化活性的极大兴趣。自此以来,从光解水制氢、光催化合成,到近年来最活跃的光催化环境