

石墨烯量子点修饰 TiO₂ 复合纳米材料的制备及其光电性能研究

陈 萍¹ 刘 婷² 姚凯波² 袁国秋¹ 石 磊² 葛存旺^{2*}

(1.南通大学理学院,南通 226009;2.南通大学化学化工学院,南通 226009)

摘 要 传统的二氧化钛(TiO₂)存在一些问题,如能隙值过大只可响应紫外波段,光生电子与空穴极易在体内和表面复合。针对目前 TiO₂ 在光催化应用中存在的不足,提出了有效提升其光催化性能的实验方案。以高比率(001)面纳米 TiO₂ 粒子为研究对象,采用热裂解柠檬酸制备的石墨烯量子点(GQDs),在强碱水热条件下制备出 GQDs 修饰的海胆状 TiO₂。对所制样品的形貌与结构进行表征,并利用构建好的电化学平台,分析改性修饰对 TiO₂ 光催化性能的影响。结果表明,GQDs 敏化的 TiO₂ 显示出优异的光催化性能。

关键词 二氧化钛,石墨烯量子点,光催化活性

Preparation and photoelectric property of TiO₂ composite nanoparticles modified by graphene quantum dots

Chen Ping¹ Liu Ting² Yao Kaibo² Yuan Guoqiu¹ Shi Lei² Ge Cunwang²

(1.School of Science,Nantong University,Nantong 226009;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering,Nantong University,Nantong 226009)

Abstract Conventional titanium dioxide(TiO₂) has some problems,such as high energy gap value of which only responded to ultraviolet band,and recombination of photo-generated electrons and holes both inside and on the surface. According to the research shortcoming in photocatalytic application of TiO₂,a series of experimental protocols to improve the photocatalytic efficiency were mainly focused.The truncated octahedral TiO₂ with high ratio (001) active facet was the study object.TiO₂ stripped in alkali environment was modified by graphene quantum dots (GQDs) prepared in optimum process.The GQDs was fabricated by citric acid pyrolysis method.Then,the morphology and structure were characterized.The photocatalytic activities were characterized through electrochemical test platform to analyze the effect of GQDs in promoting the photocatalytic activity of traditional anatase TiO₂.The results showed that TiO₂ sensitized by GQDs performed excellent photocatalytic activity.

Key words titanium dioxide,grapheme quantum dots,photoelectric property

1791 年,天然二氧化钛(TiO₂)首次被 William Gregor 发现,并在 20 世纪 20 年代开始投入商业应用^[1]。1972 年,Fujishima 和 Honda 观察到半导体 TiO₂ 能够光催化分解水制氢后,在全球迅速掀起了研究 TiO₂ 的热潮。TiO₂ 具有无毒、廉价、化学稳定性高、光催化活性强等优点,在光催化方面具有广泛的应用前景^[2]。

由于 TiO₂ 光催化剂的带隙较宽(3~3.2eV)^[3],因此光吸收波长范围大都集中在紫外光区,并且在 TiO₂ 表面和内部发生自由电子与空穴复合也会明

显影响 TiO₂ 的催化效率^[4]。目前对 TiO₂ 的改性主要集中在两个方面:抑制 TiO₂ 内光生电子和空穴的复合,提高光量子效率;缩小禁带宽度,将 TiO₂ 的吸收光谱拓展至可见光区域,从而达到充分利用太阳光的目的^[5]。改良方法主要有金属离子掺杂^[6]、染料光敏化^[7]、离子注入^[8]、窄带隙半导体复合^[9]、半导体表面沉积贵金属^[10]和 TiO₂ 活性面的生长等^[11]。

石墨烯是构成碳元素的其他碳系材料的基本组件^[12]。石墨烯量子点(GQDs)则是在纳米上的单层

基金项目:国家自然科学基金(61571245);校研究生创新项目(YKC15043)

作者简介:陈萍(1991-),女,硕士研究生,研究方向为多功能材料特性研究与应用。

联系人:葛存旺(1965-),男,工学博士,研究方向为光电功能材料和分子电子学。

或几层石墨烯的碎片,原子层数少于 5 层。GQDs 具有较好的生物兼容性、快速的电子迁移速率和优异的机械强度,同时还具有比石墨烯更大的比表面积。粒径小于 100nm 的 GQDs 带隙值较小,具有类似于无机半导体量子点的晶核结构,对于紫外光、可见光都有较好的响应^[13]。GQDs 具有特定的边缘效应,表面的羧基和羟基会增强材料的吸收特性从而提升光学性能。Kedawat 等^[14]将 GQDs 填充到 TiO₂ 纳米管内部,发现在紫外光照射下,可以使亚甲基蓝降解更加充分。Pan 等^[15]证明利用氨基化的 GQDs 可以有效地拓宽 TiO₂ 的吸收谱。

本研究以钛酸四丁酯为钛源,以正丁醇和聚乙二醇为稳定剂和分散剂,通过氟离子控制晶面生长,得到具有高比率(001)活性晶面的截角八面体 TiO₂。采用柠檬酸热裂解法制备 GQDs,在实验过程中调整制备工艺,研究热裂解温度、裂解时间和后处理条件对 GQDs 尺寸和性能的影响,选出性能最佳的 GQDs,在强碱环境下对 TiO₂ 进行剥层处理并进行修饰。利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对所制样品进行形貌表征,通过荧光光谱仪和紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)分析样品的结构与成分,最后借助搭建的电化学测试平台测试样品的光催化活性,分析 GQDs 修饰对提升锐钛矿型 TiO₂ 光催化性能的作用。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸四丁酯,江苏强盛功能化学股份有限公司;氢氟酸,西陇化工股份有限公司;柠檬酸,上海润捷化学试剂有限公司;聚乙二醇,上海展云化工有限公司;正丁醇,常州利尔化工有限公司;去离子水由 LD-UPW-10 型砾鼎超纯水机制备。

1.2 样品表征

1.2.1 形貌表征

利用扫描电子显微镜(SEM,S-3400 型,日本日立公司)和透射电子显微镜(TEM,JEM-2800 型,日本电子株式会社)对样品形貌进行表征。

1.2.2 荧光光谱分析

采用荧光光谱仪(FL-Vis,F-7000 型,日立高新技术公司)进行发射光谱测试,扫描波长 200~800nm。

1.2.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱在拉曼光谱仪(P3000 型,江苏威联检测技术公司)上测试,激光强度 10mW,激发波长 532nm,扫描范围 100~1000cm⁻¹。

1.2.4 光电响应性能表征

时间域(T-D)电流测试在 CHI660D 电化学工作站进行。采用气缸控制光孔的开闭,时间继电器控制光孔的开关时间。将修饰有样品的导电玻璃(测试面积为 0.25π/cm²)作为工作电极,Pt 网电极作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。测试条件:N₂ 饱和状态下,pH=11 的 0.1mol/L Na₂SO₄ 溶液作为电解液,150W 氙灯为光源。

1.2.5 莫特肖特基(M-S)测试

通过德国 ZAHNER 电化学工作站进行 M-S 测试,采用 1.2.4 节的三电极体系。测试条件:N₂ 饱和状态下,pH=11 的 0.1mol/L Na₂SO₄ 溶液作为电解液;电压范围-1.2~-0.6V;测试频率 800,1000,1200Hz;交流扰动电位 5mV。

对 M-S 曲线中的线性部分进行切线拟合,根据 M-S 线性部分斜率的正负,判断是 n 型半导体还是 p 型半导体^[16]。平带电位为延伸后与 x 轴的截距值,而载流子浓度则取决于线性部分的斜率值。根据 M-S 方程[见式(1)]对该曲线进行线性拟合:

$$C^{-2} = (2/e\epsilon\epsilon_0 N_d)(E - E_{fb} - Kt/e) \quad (1)$$

式中,C 为半导体的空间电荷层微分电容,c;ε 为半导体相对介电常数(锐钛矿型 TiO₂ 介电常数为 48)^[17];ε₀ 为真空介电常数(8.85×10⁻¹⁴F/cm);N_d 为载流子浓度,个/m⁻³;E 为电极电势,V_(vs,SCE);E_{fb} 为平带电势,V_(vs,SCE);e 为电子的电量,1.6×10⁻¹⁹C,t 为时间,s,K 为玻尔兹曼常数(1.38×10⁻²³J/K)。

利用 M-S 方程拟合得到直线,通过直线斜率(2/eεε₀N_d)计算可得到载流子浓度,再根据横轴截距可得到平带电势。

1.3 实验步骤

1.3.1 热裂解法制备 GQDs

预先将加热台加热到设定温度(210,230,250,270℃),在不同的加热温度下分别加热 15min 和 20min。称取 2g 柠檬酸,待样品于加热台上逐渐溶解至透明溶液时,开始计时加热。将加热后的柠檬酸用移液管逐滴加至配制好的 100mL 0.5mol/L NaOH 内,磁力搅拌 30min,得到 GQDs 溶液。

1.3.2 纳米 TiO₂ 的制备

通过控制氟离子晶面生长的水热法制备纳米 TiO₂。取 25mL 无水乙醇,依次加入 1mL 正丁醇和聚乙二醇、0.38mL 氢氟酸、1mL 乙二醇和 0.5mL 去离子水,磁力搅拌 15min,配制成溶液 A;再取 3mL 钛酸四丁酯,加入 10mL 无水乙醇,搅拌

15min 配成溶液 B。将溶液 B 以 4mL/h 的注射速度注入溶液 A,同时剧烈搅拌溶液 A,待注射完毕后继续磁力搅拌 3h。将搅拌好的溶液在 150℃ 恒温 3.5h,并辅以磁力搅拌,至反应结束。分别用去离子水、正丁醇和无水乙醇离心洗涤,将洗净的 TiO₂ 在 60℃ 烘干,研磨 1h 后在 430℃ 煅烧 30min。

1.3.3 GQDs-TiO₂ 的制备

取 10mL GQDs,加入 15.8g NaOH,加水定容至 40mL,磁力搅拌 30min,配制成 10mol/L 含 GQDs 的 NaOH 强碱溶液。再取 15.1mg TiO₂,加入配制好的 GQDs 碱溶液,磁力搅拌 30min,140℃ 下反应 8h。待反应结束后,用 5% 的 HCl 和去离子水将样品分别离心清洗 3 次,再用无水乙醇离心清洗样品 3 次去除表面水分。将样品分散在无乙醇与正丁醇的混合溶液(体积比 3:1)中,160℃ 下晶化定型 4h。

2 结果与讨论

2.1 GQDs 形貌分析

图 1 为最佳热裂解条件(230℃,20min)下制备的 GQDs 的 TEM 图。图 1(a)和图 1(b)为不同放大倍数的 TEM 图,图 1(c)是高分辨率 TEM 图,图 1(d)是图 1(c)样品的局部放大图。根据图 1(a)和图 1(b)可知,通过柠檬酸热裂解法制备的 GQDs 分散均匀,没有出现团聚现象,并且都呈现较好的球形。由图 1(c)可知,所制备的 GQDs 粒径均为 4nm 左右,并且 GQDs 具有明显的晶格结构。使用专业软件对晶格间距进行测量,所测间距约为 0.21nm,对应于石墨烯的(1100)晶面。说明柠檬酸经过热裂解处理后可成功制备出粒径均一,形貌稳定的 GQDs。

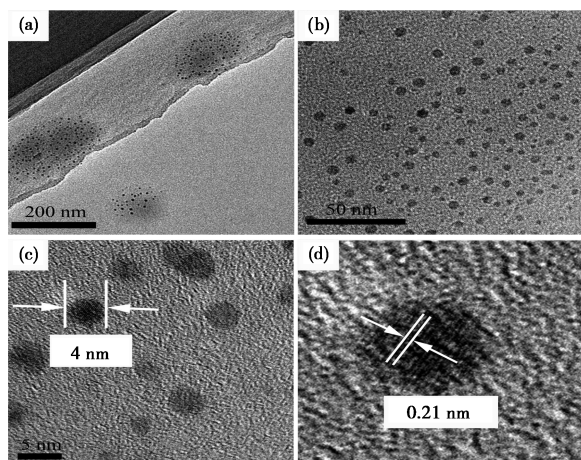


图 1 不同倍率下 GQDs 的形貌图

[(a)GQDs 在 200nm 视野下的 TEM 图;

(b)GQDs 在 50nm 视野下的 TEM 图;

(c)GQDs 的高分辨率 TEM 图;(d)图 c 的局部放大图]

2.2 UV-Vis 和 FL-Vis 分析

图 2(a)为不同加热条件下制备的 GQDs 的 UV-Vis 谱图。从图 2(a)可以看出,GQDs 碱性水溶液均在 205nm 处有较强的吸收峰,但在最佳制备条件下(230℃,20min),GQDs 在 360nm 处的吸收峰最强,这是 GQDs 内 C=O 键的 $n-\pi^*$ 反键跃迁造成的^[18]。因此,选用此条件下制备的 GQDs 用于后期对 TiO₂ 的改性修饰。不同加热条件(分别为 210℃,20min;230℃,15min;230℃,20min;250℃,15min;250℃,20min)下,370nm 波长激发的 GQDs 的归一化 FL-Vis 谱图见图 2(b)。由图 2(b)可知:随着加热时间的延长和加热温度的提高,相同激发波长下的发射光谱逐渐红移,提升了原料柠檬酸的脱水缩合反应速率,生成了大量粒径较小的 GQDs,而这些小粒径的 GQDs 中的碳原子和边缘悬键活性增强从而发生团聚,造成带隙逐渐变小,所以荧光发射光谱逐渐红移。说明由柠檬酸热裂解法制备的 GQDs 具有明显的带隙依赖的光致发光特性。

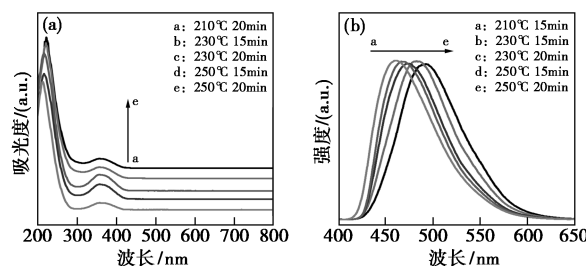
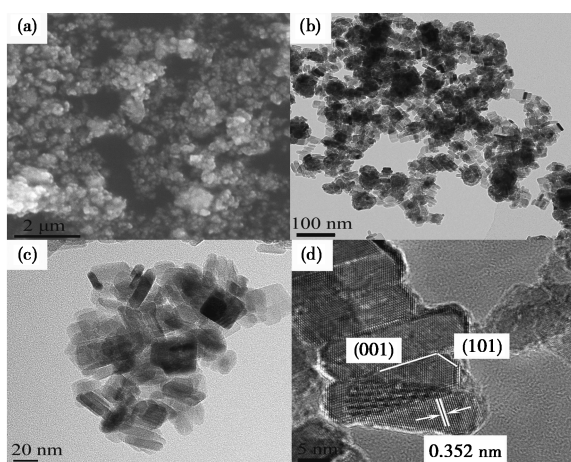


图 2 不同加热条件下制备的 GQDs 的 UV-Vis 谱图(a)及其 FL-Vis 谱图(b)

2.3 TiO₂ 形貌分析

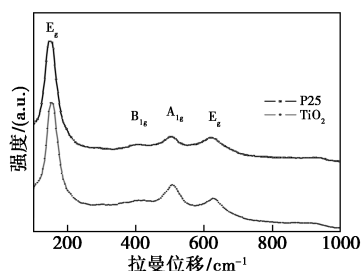
图 3(a)为锐钛矿型 TiO₂ 的 SEM 图。由图 3(a)可知,制备的 TiO₂ 分散性良好,颗粒大小均一,没有出现团聚现象。图 3(b)、3(c)为锐钛矿型 TiO₂ 不同放大倍数的 TEM 图。由图可见,TiO₂ 的最长粒径在 20nm 左右,满足锐钛矿型 TiO₂ 活性最佳粒径范围。图 3(d)为高分辨率 TEM 图。由图 3(d)可知,TiO₂ 呈现清晰的截角八面体的形貌,截面与侧面分别对应于(001)和(101)晶面,初步表明在氟离子调控下所制备的 TiO₂ 具有较高比例的(001)晶面,并且晶格清晰可见。利用软件 Microdigital 对材料的晶面间距进行测量,所测晶面间距为 0.352nm,符合锐钛矿型 TiO₂ (101)晶面粉末衍射标准卡片(PDF)的晶面间距(PDF 00-001-0562)。

图 3 TiO_2 的 SEM 和 TEM 图

[(a) TiO_2 的低倍 SEM 图; (b) TiO_2 在 100nm 视野下的 TEM 图; (c) TiO_2 在 20nm 视野下的 TEM 图; (d) TiO_2 的高分辨率 TEM 图]

2.4 拉曼光谱分析

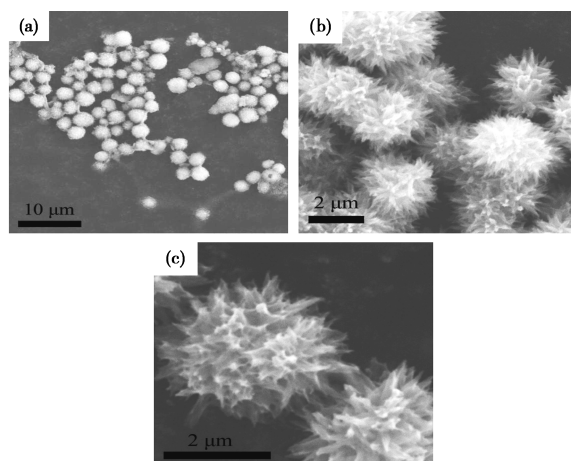
图 4 所示为 TiO_2 的拉曼光谱谱图。由图可见:在 144, 399, 510, 636 cm^{-1} 处有吸收峰, 分别对应于 E_g 、 B_{1g} 、 A_{1g} 和 E_g 四个吸收峰, 这正是锐钛矿相 TiO_2 的典型特征峰。 E_g 处吸收峰是由 TiO_2 的 O—Ti—O 对称伸缩造成的; 而 B_{1g} 处吸收峰则是由 TiO_2 中 O—Ti—O 的对称弯曲振动造成的; A_{1g} 处吸收峰由 O—Ti—O 的反弯曲造成^[19]。Yang 等^[20]的研究表明, 对于常见的无暴露 (001) 面的纳米 TiO_2 而言, 其表面的成键模式主要是饱和的 6C—Ti 和 3C—O 模式以及不饱和 5C—Ti 和 2C—O 模式; 而对具有较高 (001) 晶面暴露比例的高活性 TiO_2 而言, 其表面只分布不饱和 5C—Ti 和 2C—O 两种键合模式。 TiO_2 不同晶面 [(101) 与 (001)] 所具有的振动形式, 随着 (001) 面含量的增加, TiO_2 中 O—Ti—O 的对称伸缩减少, 反弯曲振动增加^[19], 因此随着 (001) 含量提高, A_{1g} (510 cm^{-1}) 与 E_g (144 cm^{-1}) 的比值也相应增大, A_{1g} 与 E_g 的比值正是 TiO_2 中 (001) 晶面的含量^[19], 图中 A_{1g} 峰强为 23386.4, E_g 峰强为 64525, 所测锐钛矿型 TiO_2 的

图 4 TiO_2 的拉曼光谱谱图

(001) 晶面质量分数为 36.24%。作为对比所选用的商业 TiO_2 (P25, 平均粒径 25nm), 在相同条件下所测试的 A_{1g} 与 E_g 峰强分别为 16843 和 64525, 强度比值为 26%。表明氟离子调控是制备高 (001) 晶面锐钛矿型 TiO_2 的有效方法。

2.5 GQDs- TiO_2 形貌分析

图 5 为不同放大倍数下 GQDs- TiO_2 的 SEM 图, 在低放大倍数下 [见图 5(a)], 可以观察到制备的 GQDs- TiO_2 复合材料具有均一的球形形貌, 说明经过强碱刻蚀、剥层处理后的 TiO_2 已不再具备最原始的截角八面体的形貌。为进一步观察改性样品的结构, 在更高的放大倍数下观察, 发现 GQDs- TiO_2 呈现出与先前 TiO_2 截然不同的海胆状形貌 [如图 5(b) 所示]。因为 TiO_2 在强碱条件下被剥层处理成薄片, 而用于改性修饰的 GQDs 同时附着于这些剥落的薄片上, 它们自行组装形成类似海胆形的球状结构, 且这种组装形式并不是偶然的结果。根据图 5(b) 可知, 所制 GQDs- TiO_2 在整体的观察范围内都具备这种特殊的海胆结构。图 5(c) 是图 5(b) 局部放大后的 SEM 图, 由图 5(c) 可以看出, 海胆结构的 GQDs- TiO_2 末端具有卷曲成管的趋势, 这是因为剥层后 TiO_2 的薄片为满足表面能最低的要求会自行卷曲成管。与原始的锐钛矿型 TiO_2 的截角八面体形貌相比, GQDs- TiO_2 活性表面积大幅度增加, 海胆刺的空间尺寸在亚微米量级, 有利于产生毛细效应, 促进液相污染物和 TiO_2 的催化表面的结合, 从而提升 TiO_2 的光催化效果。

图 5 不同放大倍数下 GQDs- TiO_2 的 SEM 图

[(a) 球形结构的 GQDs- TiO_2 ; (b) 海胆状形貌的 GQDs- TiO_2 ; (c) 海胆状表面的片层结构]

2.6 T-D 特性测试

在 N_2 饱和状态下, 以 $\text{pH} = 11$ 的 0.1mol/L

Na₂SO₄ 溶液作为电解液,150W 氙灯为光源,所测 TiO₂、GQDs-TiO₂ 的 T-D 曲线见图 6。从图可知,在碱热条件下,利用 GQDs 修饰 TiO₂,对提升 TiO₂ 的光催化性能极为有效。纯 TiO₂ 的光电流只能达到 2.4 μ A,而经过 GQDs 修饰后光电流提高到 27 μ A。TiO₂ 光电流增大,一方面是由于 GQDs-TiO₂ 特殊的海胆状球形形貌,相较于截角八面体 TiO₂,GQDs-TiO₂ 复合材料的光催化活性面积大大增加;另一方面是由于 GQDs 本身具有的特殊机能(类似于无机半导体量子点特殊性能)以及高速的电子传输速率,提高了光生电子的运动速率,有利于遏制 GQDs 与空穴的复合。

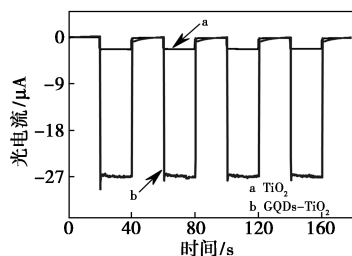


图 6 TiO₂ 和 GQDs-TiO₂ 的 T-D 曲线

2.7 M-S 测试

N₂ 饱和状态下,以 pH = 11 的 0.1mol/L Na₂SO₄ 溶液作为电解液,不同频率下所测 TiO₂、GQDs-TiO₂ 的 M-S 曲线见图 7。对图 7(a)和图 7(b)中的线性部分进行切线拟合,拟合后 M-S 线性部分的斜率为正,表明 TiO₂ 为 n 型半导体^[18],GQDs 的修饰未改变 TiO₂ 的半导体结构,GQDs-TiO₂ 仍为 n 型半导体。从图 7(a)可以看出,在频率为 800,1000,1200Hz 时,TiO₂ 电位分别为 -0.98,-0.985,-0.99V,不同频率下平带电位的实验测定值基本稳定在 -1.0~-0.95V 之间。由图 7(b)可知,用 GQDs 修饰 TiO₂,其 M-S 曲线的平带电位值达到了 -1.65V,相较于纯 TiO₂ 的 -0.98V 电位负移更为明显,这也说明了经过 GQDs 修饰后,TiO₂ 的催化性能提升显著。根据图 7(c)的叠加结果,利用公式对载流子浓度进行计算,得到 TiO₂ 载流子浓度为 2.43 $\times 10^{14}$ 个/cm³ (1200Hz),根据横轴截距可得到平带电势为 -0.98V,接近于 Xiao 等^[19]制备的 TiO₂ 纳米管 -0.987V 的平带电位值,表明通过氟离子调控所制备的 TiO₂ 催化活性接近 TiO₂ 纳米管。GQDs-TiO₂ 载流子浓度达到 1.35 $\times 10^{16}$ 个/cm³,比计算得到的 TiO₂ 载流子浓度 2.43 $\times 10^{14}$ 个/cm³ 提高了 55 倍,这也解释了复合材料的光电流相较于纯 TiO₂ 可以提升 10 倍

多。由于 GQDs 具有较高的电子传输速率并且尺寸控制在 10nm 以下,有利于对海胆形貌的 TiO₂ 实现多位点的敏化,提升了 TiO₂ 的空穴与光生电子的分离效率,说明 GQDs 敏化可有效提升 TiO₂ 的光催化效率。

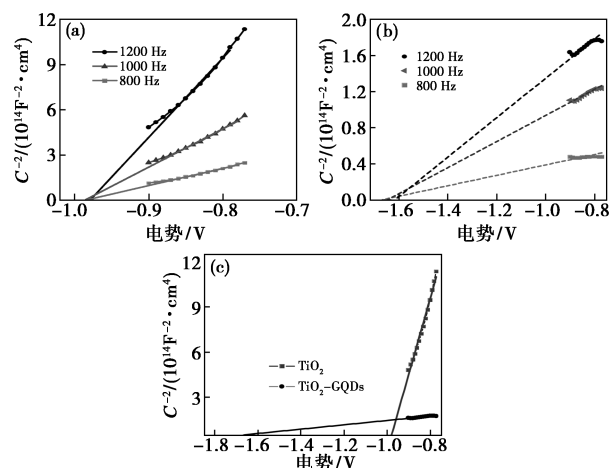


图 7 不同频率下所测 TiO₂、GQDs-TiO₂ 的 M-S 曲线

[(a) TiO₂ 的 M-S 曲线;(b) GQDs-TiO₂ 的 M-S 曲线;

(c) TiO₂、GQDs-TiO₂ 在 1200Hz 时的 M-S 叠加曲线]

3 结论

氟离子调控是 TiO₂ 制备过程中控制晶面分布的理想手段,制备的截角八面体结构的锐钛矿型 TiO₂ 具有高比率(001)活性晶面。该方法操作简便、成本低廉,且合成过程中氟离子浓度较低,其毒性和腐蚀性所带来的危害被有效地降低,并且光催化性能稳定。采用热碱处理方法制备的 GQDs-TiO₂,具有与原始锐钛矿 TiO₂ 截然不同的形貌,呈现特殊的海胆状球形结构。该结构的复合材料具有极高的活性表面积,同时由于 GQDs 本身特殊的结构特性,该材料的修饰也提高了 TiO₂ 的电子传输速率,提升光催化性能的效果显著。相较于传统贵金属修饰方法而言,GQDs 的功函数比普通贵金属更高,因而 GQDs 敏化的 TiO₂ 显示出更高光电响应,加之成本低廉、方法便捷,因此易实现规模化生产。

参考文献

- [1] Gázquez M J, Bolívar J P, Garcíatenorio R, et al. A review of the production cycle of titanium dioxide pigment[J]. Materials Sciences & Applications, 2014, 5(7): 441-458.
- [2] 覃就, 刘光明. TiO₂ 光催化技术研究进展及展望[J]. 广东化工, 2015, 42(19): 84-85.
- [3] 陈延丽. PbS/CdS/TiO₂ 光阳极的改性及其光电性能研究

- [D].吉林:吉林大学,2015.
- [4] 许海峰.二氧化钛基纳米结构的制备、微结构调控及光催化性能增强研究[D].合肥:安徽大学,2015.
- [5] Daghrir R, Drogui P, Robert D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: a review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(10): 3581-3599.
- [6] Xie Y, Yuan C. Rare earth ion modified TiO_2 sols for photocatalysis application under visible light excitation[J]. 稀有金属(英文版), 2004, 23(1): 20-26.
- [7] Yu L, Xi J, Chan H T, et al. Novel Organic D- π -2A Sensitizer for dye sensitized solar cells and its electron transfer kinetics on TiO_2 surface[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(5): 2041-2052.
- [8] Adachi K, Ohta K, Mizuno T. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide[J]. Solar Energy, 1994, 53(2): 187-190.
- [9] Hernández S, Cauda V, Chiodoni A, et al. Optimization of 1D ZnO@TiO_2 core-shell nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting under solar light illumination[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(15): 12153.
- [10] Zielinska-Jurek A, Zaleska A. Ag/Pt-modified TiO_2 nanoparticles for toluene photooxidation in the gas phase[J]. Catalysis Today, 2014, 230: 104-111.
- [11] Rahimi N, Pax R A, Gray E M. Review of functional titanium oxides. I: TiO_2 and its modifications[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2016, 44(3): 86-105.
- [12] Chua C K, Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(1): 291.
- [13] Habiba K, Makarov V I, Avalos J, et al. Luminescent graphene quantum dots fabricated by pulsed laser synthesis[J]. Carbon, 2013, 64(9): 341-350.
- [14] Kedawat G, Gupta B K, Kumar P, et al. Fabrication of a flexible UV band-pass filter using surface plasmon metal-polymer nanocomposite films for promising laser applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(11): 8407.
- [15] Pan D, Jiao J, Li Z, et al. Efficient separation of electron-hole pairs in graphene quantum dots by TiO_2 heterojunctions for dye degradation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 8(9): 191-197.
- [16] Cong Y, Park H S, Wang S, et al. Synthesis of Ta_3N_5 nanotube arrays modified with electrocatalysts for photoelectrochemical water oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(27): 14541-14550.
- [17] 肖鹏, 李轻舟, 陆遥, 等. Zn/TiO_2 纳米管复合电极光电化学性能研究[J]. 材料导报, 2011, 25(6): 9-12.
- [18] Dong Y, Shao J, Chen C, et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid[J]. Carbon, 2012, 50(12): 4738-4743.
- [19] Tian F, Zhang Y, Zhang J, et al. Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO_2 Exposed (001) Facets[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(13): 7515-7519.
- [20] Yang H G, Liu G, Qiao S Z, et al. Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO_2 nanosheets with dominant {001} facets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(11): 4078.

收稿日期: 2017-05-30

修稿日期: 2018-04-11

重新认识重费米子超导

在重费米子超导体中,正常态重电子的有效质量可以达到自由电子质量的上百倍,其特征费米能量也相应削减,只有 meV 的量级。1979 年,德国科学家 Frank Steglich 等首先在 CeCu_2Si_2 中发现了重费米子超导,其超导转变温度约为 0.6 K,为重电子费米能的 5%,远大于一般的元素超导体,堪称“高温超导体”。

CeCu_2Si_2 超导的发现不仅仅具有开创的意义,还确立了以磁性量子临界涨落为配对胶水,诱导重电子发生 d 波配对的基本理论图像,成为描述重费米子超导的标准范式之一。这一图像也得到了中子散射、核磁共振、转角比热等众多实验支持,30 多年来似乎已成定论。但是在 2014 年,故事突然发生了翻转。日本科学家在更高质量的 CeCu_2Si_2 单晶样品中做了更精细的比热测量,发现当温度低至 60 mK 时,比热系数呈现指数的温度依赖关系,并且随磁场线性增加,数据拟合表明超导应具有两个无节点能隙,而非先前以为的有节点 d 波能隙。随后的穿透深度、转角比热等实验也都支持无节点两能隙的结论。同时考虑到多带效应,最新分析表明无节点两能隙 s $\pm$ 配对也能解释核磁共振等先前以为支持 d 波的实验数据。

这些新的实验结果否定了传统的单带 d 波配对的简化图像,表明多个费米面的存在对超导配对具有重要的影响。但是基于第一性原理和随机相或微扰近似的计算只能得到 d 波或具有环环节点的 s 波解,与实验不符。为了

解决这一问题,中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心极端条件物理重点实验室 EX9 组的杨义峰研究员指导博士研究生李宇与刘敏(联合培养)对 CeCu_2Si_2 超导配对及其能带结构进行了深入分析。

他们同时考虑了体系中的电子和空穴型费米面,发现当两个费米面之间存在较强的库珀对散射时,可以得到无节点的 s $\pm$ 波解,其能隙比值也与实验相符,首次为解释实验提供了可能的理论基础。新理论还认为先前计算所得到的 d 波和环环节点 s 波解分别来自于电子和空穴型费米面本身,在压力下,电子型费米面消失,超导会从无节点 s $\pm$ 波过渡到仅由空穴费米面诱导的有节点 s 波配对,从而解释高压下观测到的新超导相。

这一结果表明在实际重费米子材料中,多个费米面的存在和费米面之间的对散射会导致完全不同于传统单带图像的全新结果;而是否存在较强的面间对散射,则很大程度上依赖于每个费米面的轨道特征,以及与之相关的轨道涨落。现有第一性原理计算过高估计了电子型费米面的嵌套和由此导致的 d 波超导解,未来需要更好地处理强关联效应对费米面和配对作用(即量子临界涨落)的影响。

以上分析意味着有必要重新认识实际重费米子材料中的超导配对及其形成机制,并对现有重费米子超导理论进行全面梳理。

(新型)