

半导体矿物及其与微生物作用研究方法与技术

李艳, 丁竑瑞, 鲁安怀*

北京大学 地球与空间科学学院, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京 100871

摘要: 自然界矿物的半导体属性是地表矿物重要的物理化学性质之一。半导体矿物可吸收利用太阳光能, 驱动物质的地球化学循环, 甚至与微生物发生交互作用, 这是当前多学科交叉研究方向的前沿热点。本文归纳总结了半导体矿物的表征与测试技术, 详细论述了半导体矿物与微生物交互作用体系的构建和研究方法, 以为开展相关领域的研究提供方法和技术参考。

关键词: 半导体矿物; 微生物; 能带结构; 光电化学; 能量转化

中图分类号: P574 文章编号: 1007-2802(2018)01-0016-12 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.012

Research Methods and Techniques on Semiconducting Minerals and Their interaction with Microbes

LI Yan, DING Hong-rui, LU An-huai*

School of Earth and Space Sciences, Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Semiconducting attribution is among the most important physicochemical properties in natural minerals on Earth surface. Semiconducting minerals can absorb the solar energy, drive the geochemical cycling of materials and can interact with microbes, which has become currently multidisciplinary hot research topics. This article summarized semiconducting mineral characterization techniques and discussed the research of interaction system between semiconducting minerals and microbes so that it could provide technical insights for further researches in this field.

Key words: semiconducting mineral; microbes; band structure; photoelectrochemistry; energy transform

迄今为止, 自然界已查明并确认结构的矿物共有 5 273 种 (<http://www.ima-mineralogy.org/Minlist.htm>)。以往依据矿物的晶体化学特征, 将其分为自然元素矿物、硫化物矿物、氧化物矿物、含氧盐矿物及卤化物矿物等。矿物已发现拥有诸多重要的物理特性如电性质、磁性质等, 与其电子结构密切相关。依据矿物的电子结构又可将其分为导体矿物(价带与导带重叠或带隙极小, $E_g < 0.1$ eV), 如硫复铁矿(Fe_3S_4)、磁铁矿(Fe_3O_4)、辉铜矿(Cu_2S)等; 绝缘体矿物($E_g > 4$ eV), 如石英(SiO_2)、刚玉(Al_2O_3)、方解石(CaCO_3)等; 以及半导体矿物(0.1 eV $< E_g < 4$ eV), 如金红石(TiO_2)、闪锌矿(ZnS)、赤铁矿

(Fe_2O_3)等。其中, 自然界大部分的金属硫化物和氧化物矿物都属于半导体矿物。长久以来, 这些矿物或作为重要的金属冶炼资源推动人类文明的进步, 或作为变价元素的重要载体, 参与地球化学反应并驱动地球物质的迁移转化。在阳光的作用下, 除广为人知的光合作用转化太阳光能为生物能之外, 半导体矿物日光催化作用是无机自然界转化利用太阳光能的主要途径。在半导体矿物日光催化作用过程中, 半导体价带中价电子在吸收太阳光光子能量之后, 会跃迁至导带, 从而被转化为能量更高的光电子, 实现光能的捕获与转化。在地球漫长的演化过程中, 天然半导体矿物日光催化作用是人

收稿日期: 2017-09-26 收到, 2017-10-10 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB846001); 国家自然科学基金项目(41230103&41522201)。

第一作者简介: 李艳(1982-), 女, 副教授, 研究方向: 环境矿物学。E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn.

* 通讯作者简介: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, 研究方向: 环境矿物学。E-mail: ahlul@pku.edu.cn.



们尚未充分认知的表生地质作用推动力之一。

近十年来,无机与有机自然界交叉点上的矿物与微生物交互作用研究空前活跃,尤其是在半导体矿物介导下非光合微生物利用太阳光能量以及微生物利用半导体光子能量(Lu *et al.*, 2012a; Sakimoto *et al.*, 2016)的发现,将矿物的半导体物理化学特性与微生物生长代谢活动联系起来,代表了矿物与微生物交互作用的新方式。不同于传统的微生物与矿物之间发生生物化学交互作用,半导体矿物与微生物之间发生的交互作用过程包含着更为复杂的物理化学与生物化学反应。涉及矿物学、半导体光电化学、微生物学、生物电化学等多个交叉学科的前沿研究领域,亟需建立相关研究方法与技术。

本文基于笔者多年来针对半导体矿物及其与微生物交互作用研究积累的基础上,对适用于天然矿物的半导体物理化学性质表征技术、半导体矿物与微生物交互作用体系以及该体系中二者发生交互作用的过程与能量转移、转化效率等研究方法进行了详细的综述,以期后续相关研究的开展提供参考。

1 半导体矿物禁带宽度与缺陷能级

1.1 紫外可见漫反射光谱

紫外可见漫反射光谱(ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrum, UV-vis DRS)是一种根据固体对光的吸收性能来研究其电子结构的光谱学方法。当半导体矿物粉末样品受到光束照射后,一部分光在表层各晶粒表面产生反射,而另一部分光则折射进入晶粒内部,经部分吸收后再发生反射、折射、吸收,多次重复后经由矿物粉末表层向各个方向漫反射出来,其漫反射光的强度主要取决于样品对光的吸收。半导体矿物可吸收紫外和可见光波段(对于窄禁带半导体还包括近红外波段)一定能量的光,从而使其价带电子跃迁至导带,形成强而宽的光谱吸收区域,在与禁带宽度能量对应的波长处则会发生吸收的陡增现象,该处也被称之为吸收(陡)边(Boldish and White, 1998)。因此,通过测量矿物对光的最大吸收波长(吸收边的位置),并根据光的能量与波长的对应关系,可估算出矿物的禁带宽度:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

式中, E 为禁带宽度值, h 为普朗克常数, ν 、 c 和 λ 分别为入射光的频率、速率和波长。将 $h = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ 和 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ 代入式(1),即可得到禁带宽度 $E_g(\text{eV})$ 与吸收光波长阈值 $\lambda_{\max}(\text{nm})$ 之间的关系式:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{\max}} \quad (2)$$

天然矿物样品表面粗糙且多被研磨至细小颗粒,利用配备有积分球(或称为光通球)的紫外可见光光度计和以高反射率的物质(如硫酸钡或氧化镁)作为参比,可以将半导体矿物选择性吸收光以后的漫反射光收集,并转换得到矿物对光的全谱吸收曲线。一般地,在吸收曲线上将吸收边的线性部分通过直线外推法得到其与横轴(波长轴)的交点即可得到吸收波长的阈值,再通过式(2)进行换算即可得到该半导体矿物的禁带宽度值(Fochs, 1956)。Lu等(2007)对天然金红石的紫外可见漫反射图谱的研究显示,其吸收边位于452 nm处,通过公式(2)可算出其禁带宽度约为2.7 eV。

需要指出的是,半导体矿物的能带结构和电子跃迁行为很复杂。在固体物理学领域,将半导体分为直接带隙半导体(direct-gap semiconductor)和间接带隙半导体(indirect-gap semiconductor),区别是前者价带上电子跃迁时波矢不变(动量守恒),而后者则需要动量的参与(多为声子提供)。大多数半导体矿物为直接带隙半导体,如闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)、红锌矿(ZnO)、单层辉钼矿(monolayer MoS₂)、金红石(TiO₂)等,少部分为间接带隙半导体,如多层辉钼矿(multilayer MoS₂)、板钛矿(TiO₂)等。直接与间接带隙半导体的吸收曲线不同,后者常常出现分段吸收,表示从间接跃迁过程到直接跃迁过程的转变,而前者无此现象(沈学础, 2007)。为了获得较准确的禁带宽度值,McLean(1960)首次根据物质光吸收理论建立模型并提出关系式:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g + E_p)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中, α 为吸收系数,与UV-vis DRS测出的吸收值 A 成正比; K 为与材料相关的系数; $h\nu$ 、 E_g 和 E_p 分别为入射光能量、禁带宽度和可能参与的声子能量; n 取值为1/2和2时分别表示的是允许的间接跃迁和允许的直接跃迁。对大多数具有直接带隙的天然半导体矿物而言,由于光的吸收过程没有声子参与,则有

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中,吸收系数 α 与样品厚度相关,但这对于非薄膜的矿物粉末样品来说往往不能准确求得。由于吸收值 A 与 α 成正比,因此可以用 $(Ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图,在曲线线性部分通过直线外推至与横轴交点处的光子能量,对应得到禁带宽度值。以BiFeO₃纳米颗粒的紫外可见漫反射光谱为例,通过作 $(Ah\nu)^2$ -



$h\nu$ 曲线可求得禁带宽度为 2.10 eV (Liu *et al.*, 2010)。对于间接带隙半导体矿物则情况更为复杂,若忽略声子能量,可将 $n=1/2$ 带入式(3)用上述方法求出近似值。

需要特别强调的是,用上述光学方法测量纯净及均质半导体材料更为适用。对于天然矿物而言,由于矿物粉末成分和物化性质上存在非均一性,因此测出的吸收曲线是统计和平均的结果。在实际测试过程中,由于矿物内部结构中不可避免的杂质和缺陷的存在,在禁带中会引入杂质和缺陷能级 (impurity and defect energy level), 因此其紫外可见漫反射光谱往往会在可见区域出现宽的吸收肩带、吸收拖尾甚至完全无法分辨出明显的吸收陡边,给禁带宽度的估算造成了困难。对天然闪锌矿及纯闪锌矿的紫外可见漫反射谱的研究显示,相对于合成 ZnS,天然含铁闪锌矿由于 Fe 3d 轨道杂质能级的引入无法从吸收曲线上得到准确的禁带宽度值,但在可见光区域的强吸收仍可以说明其具有较好的可见光响应 (Li *et al.*, 2009b)。此时,应寻求其他方法,如同步辐射吸收和发射谱 (见 1.2 节)、光致发光光谱 (见 1.3 节) 和理论计算 (见 1.4 节) 相结合的方法,综合分析得出矿物的禁带宽度。

1.2 X 射线吸收谱与发射谱

由过渡族金属元素形成的金属氧化物和硫化物矿物是天然半导体矿物最主要的组成部分。半导体矿物的禁带宽度是表征其光催化活性的重要参数之一。理论上,固体的禁带宽度是能量最高占据态与最低未占据态,即价带顶与导带底之间的能量差值。以金属氧化物半导体矿物为例,其价带主要由金属原子占据态的 3d 轨道和氧原子的 2p 轨道杂化形成,导带主要由金属原子未占据态 3d 轨道组成。同步辐射软 X 射线吸收与发射谱 (soft X-ray absorption and emission spectra, 简称 XAS & XES) 常常用来测定元素在矿物中的局域结构、态密度等信息 (Sherman, 2005; Kurmaev *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2011; 丁聪等, 2016)。其中,氧的 K 边吸收谱是由于电子从价带中的 O 1s 轨道跃迁至导带中未被占据的 O 2p 轨道而产生的。金属氧化物矿物中的 O 2p 轨道通常是全部被占满的,但在含 3d、4s 或 4p 态电子的金属 (Me) 氧化物中,Me-O 键具有部分共价的特性,即未被占据的 Me 3d、4s、4p 等轨道会与 O 2p 轨道杂化,这样 O 的 K 边吸收谱就可以显示出未被占据的如 Me 3d 轨道中 O 2p 的态密度。因此, O 的 K 边 X 射线吸收谱能够指示金属氧化物矿物导带的能量。由于在测定吸收谱时 O 1s 轨道上的

电子跃迁到了导带,故在 O 1s 中留下了空穴。氧的 K 边发射谱就是由电子从价带中被占据 O 2p 轨道回落到 O 1s 轨道中的空穴而产生的。因此, X 射线发射谱能够指示价带的能量 (Sherman, 2005)。通过计算发射谱与吸收谱之间的能量差值,就可以得到样品的禁带宽度。为保证结果的一致性,通常选取吸收与发射谱拐点处的能量作为相对的导、价带能量值 (Sherman, 2005)。此方法不受样品复杂成分的限制,对天然半导体矿物样品有良好的适用性 (丁聪等, 2016; 刘菲菲等, 2017)。

1.3 光致发光谱 (photoluminescence spectra, 简称 PL 谱)

天然半导体矿物中杂质元素的存在和晶格空位的引入会在其禁带中产生缺陷能级 (defect states)。光致发光光谱是固体矿物依赖外部光源照射获得能量,其表面电子从价带或施主能级跃迁至导带或受主能级,并在原始占据态中留下空穴,形成电子-空穴对并达到一种准平衡态;准平衡态下的电子和空穴通过复合发光,形成不同波长光的强度的光谱图。光致发光光谱能够揭示价带与导带、价带与缺陷受主能级、缺陷施主能级和导带之间的能量差值,蕴含着丰富的材料结构与组分信息,是多种复杂物理过程的综合反映。为了保证激发样品的本征吸收,测试采用的激发波长应小于等于半导体矿物样品的本征激发吸收波长。以 TiO_2 的 PL 谱为例 (Chung *et al.*, 2013), 在 350~800 nm 区间显现出明显的不对称宽峰,高斯拟合可识别位于 411 nm (3.01 eV)、441 nm (2.81 eV)、和 534 nm (2.32 eV) 的 3 个峰。根据矿物学研究及理论计算结果,可将这 3 个峰分别归属为样品的本征复合峰 (lattice emission)、氧空位缺陷能级 (deep-level emission from oxygen vacancies) 以及杂质缺陷能级 (impurity defect states)。

1.4 第一性原理计算 (first principle calculation)

基于密度泛函理论 (density functional theory, 简称 DFT) 的第一性原理计算是用于研究掺有杂质元素与晶格缺陷的半导体矿物电子结构的强有力手段 (Umebayashi *et al.*, 2002; Kwon *et al.*, 2008; 吴婧等, 2012; 丁聪等, 2015, 2016; Liu and Zhao, 2017), 可以弥补利用实验手段测试天然半导体矿物能带结构时因样品成分与缺陷结构的复杂性所带来的对于测试结果解读的不足。在对天然矿物结构精修的基础上,通过构建超胞,控制掺杂元素或晶格缺陷的比例,可实现探讨单因素或多因素晶体结构变量对于矿物电子结构的影响。值得一提的是,基



于密度泛函理论所得到的带隙宽度值往往低于实验测量值,因此常对于拥有 3d 电子的过渡族金属元素引入 Hubbard 参数 U (Anisimov *et al.*, 1997), 对理论计算的带隙宽度进行优化。以掺杂 Fe、V 的天然金红石为例(吴婧等, 2012), 计算结果显示, 纯金红石的禁带宽度为 1.98 eV, 价带主要由 Ti 3d 和 O 2p 杂化形成, 导带主要由 Ti 3d 轨道组成; Fe 掺杂金红石型 TiO_2 的禁带宽度为 2.18 eV, 由 Fe 3d 和 O 2p 轨道杂化在禁带中引入两条杂质能级; V 掺杂金红石型 TiO_2 的禁带宽度减小为 1.80 eV, 由 V 3d 和 O 2p 轨道杂化形成的杂质能级位于金红石的导带底, 相当于引入一个浅施主能级; Fe 和 V 共掺杂的金红石禁带中存在一个较宽的杂质能带, 禁带宽度减小为 1.73 eV。杂质能级的出现以及禁带宽度的减小使得 Fe 和 V 掺杂的金红石具有更好的可见光响应能力。

2 半导体矿物绝对能级位置

2.1 光电子能谱

矿物在一定能量光作用下, 会激发出电子而产生光电效应。其中, 元素最外层且参与半导体价带形成的价电子 (valence electron) 最易被激发出来。如针铁矿的价带顶部由 O 2p 电子与 Fe 3d 电子杂化成键形成(丁聪等, 2016), 由于 O 2p 与 Fe 3d 轨道分别是 O 原子与 Fe 原子的最外层, 故轨道上占据的价电子很容易被激发出来。通过测量激发出来的价电子的相对或绝对能量, 并结合禁带宽度值, 可获得价带和导带的相对或绝对能级位置, 可用于研究与半导体矿物光催化作用相关的反应机制。

目前常用的激发源主要有 X 射线与紫外线, 其中涉及的检测技术主要有 X 射线光电子能谱 (XPS)、紫外光电子能谱 (UPS) 和 AC-2 光电子发射谱。XPS 价带谱是目前常用的一种表征半导体价带相对能级位置的测试手段。与 XPS 元素的全谱分析不同, XPS 价带谱关注的只是在结合能为 0 eV (费米能级) 附近光电子强度曲线上的陡升情况, 该处对应于价电子的溢出, 此时通过直线外推法与基线相交确定该样品价带相对于仪器功函数 (为仪器特有) 的能量值。利用该方法, 可以较准确地进行不同样品间价带相对位置的比较, 同时也可以与已知价带能级位置 (相对于真空能级) 的标样进行对比从而获得待测矿物样品价带的位置 (相对于真空能级)。相对于 XPS, UPS 技术的优点是它能够获得样品价带准确的位置 (相对于真空能级)。但 UPS 的适用范围则相对 XPS 小很多, 原因是紫外光

的能量没有 X 射线强, 使得其只能穿透几个原子层, 获得的是最表层样品的价带信息。因此, 在使用 UPS 时要求样品具有一定的导电性, 且需要将样品制备成表面平整光洁的薄膜, 更重要的是, 要求表面必须没有被污染和氧化, 这对于天然矿物样品来说要同时满足这几个条件是几乎不可能的。而 AC-2 光电子发射谱仪, 是基于光电效应测试半导体价带能级的有效方法。光电子发射谱仪采用了开放式电子计数器 (Uda, 1985), 可以在大气气氛下对光电子进行检测和计数。因此, 不仅可以检测大气环境中原位样品的电离能及表面薄膜状况, 还可以不受真空度条件限制检测粉末状样品。根据实测的光电子输出结果进行拟合, 其回归线与基线交点处对应的能量即为发生光电效应的阈能, 即价带能级。对于矿物而言, 利用 XPS 技术和 AC-2 光电子发射谱仪测量半导体矿物价带能级位置是一种切实可行的、有效的方法。需要强调的是, 天然矿物由于杂质和缺陷的存在, 造成其能带结构很复杂。例如, 当矿物受到光激发时, 禁带中的施主能级能起到与价带一样提供光电子的作用, 同时受主能级可能会捕获光电子, 这就造成价电子从价带上的溢出受到干扰或者阻碍, 最终会在 XPS 图谱和 AC-2 光电子发射谱上影响价带位置的判断。此时, 应结合多种分析手段与模拟计算方法来综合分析。

2.2 能斯特公式计算

矿物氧化还原反应的核心过程是电子在矿物-溶液界面上的转移。当半导体矿物的费米能级与氧化还原电对的电极电势不同时, 半导体能带发生弯曲, 在水溶液一侧形成 Helmholtz 层, 导致在半导体内部空间电荷层形成额外的电势降 (Xu and Schoonen, 2000)。因此, 只有当半导体矿物导价带能级与溶液中反应物的氧化还原电势相同时, 电子才能发生转移 (Morrison, 1990)。平带电位 (U_{fb}) 是指当半导体矿物与溶液的费米能级 (E_f) 不同时, 半导体表面能带发生弯曲, 使半导体表面能带拉平所需要外加的电压, 它是联系半导体能级与氧化还原电势的关键 (Xu and Schoonen, 2000)。前人研究发现, 大部分金属氧化物半导体矿物的平带电位与电解液 pH 具有线性关系, 称为能斯特线性关系 (Butler and Ginley, 1978; Halouani and Deschavres, 1982; Matsumoto *et al.*, 1989; Anderson and Crerar, 1993), 如式 (5) 所示:

$$U_{fb} = U_{fb}^0 + 2.303 RT / (\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH}) F \quad (5)$$

式中, R 为气体常数, T 是开尔文温度, F 为法拉第第



常数, pH_{PZC} 为零电点, U_{fb}^0 等于零电点时半导体的费米能级。

与金属氧化物半导体矿物相比,金属硫化物半导体矿物的平带电位更加复杂。基于前人研究基础上, Xu 和 Schoonen (2000) 推测当金属离子浓度低或存在溶解的硫化物时,金属硫化物矿物与 pH 具有能斯特相关性。但是当金属离子和硫化物存在明显的吸附行为时,将转化成非能斯特线性关系。由能斯特斜率所定义的 $\text{pH}-E_{\text{H}}$ 线性关系为:

$$\lg f_{\text{H}_2} = -2\text{pH} - \frac{2E_{\text{H}}F}{2.303RT} \quad (6)$$

由式(6)定义的恒定的氢逸度表示在 $\text{pH}-E_{\text{H}}$ 能斯特线性关系中,氧化还原电势为常数。因此,半导体矿物平带电势与 pH 的能斯特线性关系与其光生电子(空穴)的还原(氧化)能力一致。在此基础上, Butler 和 Ginley (1978) 首次提出半导体/水溶液体系中能级位置可以通过电负性预测,并提出了化合物在 AVS(绝对真空能级)模式下的导带、价带能级位置可由理论经验公式(7)、(8)计算得到:

$$E_{\text{c}} = -[\chi - 1/2E_{\text{g}} + 0.059(\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH})] \quad (7)$$

$$E_{\text{v}} = E_{\text{c}} - E_{\text{g}} \quad (8)$$

$$\chi = (\chi_{\text{A}}^x \chi_{\text{B}}^y \chi_{\text{C}}^z)^{1/(x+y+z)} \quad (9)$$

式中, χ 为化合物几何平均电负性,对于半导体矿物 $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ 化合物而言,其几何平均电负性可由公式(9)计算, χ_{A} 、 χ_{B} 、 χ_{C} 分别为元素 A、B、C 的 Mulliken 电负性 (Huheey, 1972); E_{g} 为禁带宽度,可通过 OES-AES、UV-Vis 等方法确定; pH_{PZC} 可用电位滴定法、Zeta 电势法等测得。而 AVS 与氧化还原电势对应的 NHE(标准氢电极电势)转换关系为:

$$E_{(\text{NHE})} = -E_{(\text{AVS})} - 4.5 \quad (10)$$

对比氧化物和硫化物半导体矿物理论计算和实验测得的导带能级位置,发现它们具有很好的一致性,表明该经验公式的可靠性 (Xu and Schoonen, 2000)。对于某些天然无定形纳米矿物如天然锰氧化物,由于其成分和物相的复杂性,在计算其几何平均电负性时会产生较大误差。因此,可通过对此类天然矿物的实验室模拟合成,来获得具有准确组分矿物的能级位置。如,刘菲菲等 (2017) 通过对 4 种合成的锰氧化物矿物进行 E_{g} 、PZC 测试和理论计算,获得不同 pH 值下的绝对导、价带能级位置。

2.3 光电化学 Mott-Schottky 曲线

在矿物-溶液体系中,半导体矿物的平带电位取决于半导体本体费米能级和 Helmholtz 层电势降,也与溶液组成、半导体电极表面态及晶体取向密切相关。可以通过以半导体矿物电极为阳极的电化学

体系测定光照下体系的开路电位,或者采用微分电容法来测定其平带电位 (Qian *et al.*, 1983; 刘守新等, 2006)。实验室常利用后者的原理,使用电化学工作站以开路电位(电流为零时工作电极和参比电极间的电势差)为中心设置电路偏压,测得适当频率下的 Mott-schottky 曲线,拟合曲线平直部分并得到其对横坐标的截距,从而得到其平带电位 E_{f} (任桂平等, 2017a)。半导体矿物的导带位置 E_{c} 可由下式求出 (n 型半导体对应导带, p 型半导体对应价带):

$$E_{\text{f}} = E_{\text{c}} - kT \ln(N_{\text{c}}/N) \quad (11)$$

其中, k 为玻尔兹曼常数, N_{c} 为导带有效态密度。在知道半导体禁带宽度的条件下,即可得到其价带位置 E_{v} [见公式(8)]

3 半导体矿物光电性能

3.1 导型与载流子浓度

天然矿物的晶体结构中往往存在着杂质元素与晶格缺陷,即便是极微量的杂质和缺陷,也可以对矿物的半导体物理性质产生影响,其中最基本的影响因素是载流子的类型与浓度。一般地,矿物中的杂质和缺陷会在禁带中引入两种杂质能级——施主能级和受主能级,分别起到供出电子和接受电子的作用。因此,当施主能级浓度高于受主能级浓度时,相当于体系的载流子为净电子,此时半导体主要依靠电子进行导电,称为电子型或 n 型半导体。反之,当受主能级浓度高于施主能级浓度时,相当于体系的载流子为净空穴,此时半导体主要依靠空穴进行导电,称为空穴型或 p 型半导体 (刘恩科等, 2011)。因此确定半导体矿物的导型及其载流子浓度,对研究与之相关氧化还原反应的热力学与动力学问题具有重要意义。

利用霍尔效应测试半导体的导电类型与载流子浓度是一种传统的方法,其基本原理是:半导体在相互垂直的电场和磁场的双重作用下,运动的电子和空穴发生相反方向的偏转,并在与电场和磁场均垂直的方向上形成电势差,通过测量该电势大小 V ,并根据其与外加电流 I 、磁场 B 、载流子浓度 n 、半导体元件厚度 d 、霍尔系数 R_{H} 的关系 (式 12),可求出载流子的类型和浓度:

$$V = -\frac{IB}{en_d} = R_{\text{H}} \frac{IB}{d} \quad (12)$$

对于尺寸较大的块体半导体矿物晶体可直接磨片后进行测试;而对于粉末矿物样品,则需要首先通过压片的方法制备霍尔元件。无论哪种制样



方法,均要求制备的薄片上下两平面平行度要好,且中间不能存在裂缝。用范德堡法(Van der Pauw, 1958)在薄片周围的特定位置镀上4个电极材料(常用金电极)以实现欧姆接触;接下来在两个相对电极上通入恒定电流,并添加适当垂直薄片的磁场,通过记录另外两个电极上的稳定电位,运用公式(12)即可获得载流子浓度 n ,并通过霍尔系数 R_H 的符号判断载流子类型(负号为 n 型半导体,反之为 p 型半导体)。当要比较两种半导体矿物的载流子浓度时,需要消除制备薄片过程中厚度不一致的问题,那么可以在薄片的表面镀上电极,此时测出的是表相载流子浓度。表1为黄沙坪和会泽闪锌矿霍尔效应测试结果(李艳,2008)。结果显示,两个产地的闪锌矿均为 n 型半导体,但黄沙坪闪锌矿表面载流子浓度明显高于会泽闪锌矿,说明两产地的闪锌矿含有丰富的高密度缺陷态,但成分和微结构上的区别造成了两者电子态密度的差异。

表1 黄沙坪闪锌矿和会泽闪锌矿霍尔效应测试结果
Table 1 The Hall effect results of sphalerite from the Huangshaping and Huize deposits

样品	$R_H / (\text{cm}^3/\text{C})$	n / cm^{-3}
黄沙坪闪锌矿	-1.26×10^{-6}	2.489×10^{13}
会泽闪锌矿	-1.44×10^{-4}	1.091×10^8

注:本表引自李艳(2008)

利用 Mott-Schottky(阻抗-电位)曲线也可以获得半导体矿物的导型信息。曲线中直线部分斜率若小于零,说明半导体具有 p 型半导体特性,反之为 n 型半导体。直线与横坐标的交点即为该电极的平带电位,表征半导体表面能带拉平所需附加的电压。

3.2 光电响应

电化学体系下光电流响应是衡量半导体性能的一项重要指标,可通过构建三电极体系,利用电化学工作站绘制电流-时间曲线($I-t$ 曲线)来获得,用来表征自然体系中半导体矿物在光照下的光响应性能。光照下半导体矿物电极受激发产生光电子-空穴对,载流子浓度上升, $I-t$ 曲线中电流强度增强。通过光照-遮光的周期性操作或者与无光空白组的对比可以定性判断半导体的光化学性能(Nakayama *et al.*, 2012)。光电流响应与半导体矿物能带结构、粒度、厚度、是否定向排布及溶液环境等因素有关。以合成水钠锰矿电极为例,通过 $I-t$ 曲线分析矿物厚度对光电响应的影响,发现在可见光辐照下矿物光电流显著增强,且在0.3 C厚度光电流最大(Zhang *et al.*, 2017)。三电极体系下,矿物的 $I-t$ 曲线易受辐射强度、矿物厚度、溶液条件及搅拌

等因素的影响,不利于表征光电流响应慢或者响应强度弱的矿物,因此是对半导体矿物光化学响应的定性判断。

值得一提的是,微区和原位手段近年来已成为微观和介观尺度下矿物界面反应机制、电子与能量转移过程等研究的有力工具。在研究异化金属还原菌的胞外电子传递途径时,通过在微生物纳米线上构建显微金电极,真实形象地展示了微生物利用纳米线进行胞外电子传递的证据和效率(El-Naggar *et al.*, 2010)。然而,显微尺度乃至原子水平上有关天然半导体矿物光电子传递的研究方法仍然欠缺。鉴于天然矿物成分和结构固有的不均一性特征,传统的光电化学方法显然无法实现对其光电流响应特征与对应微结构特征的直接关联,原位显微光电流谱的获取是解决这一关键科学问题的有效办法,可最大限度地还原半导体矿物在自然界光照环境中产生有效光电子的过程。为了保证测试结果的真实性和准确性,半导体矿物微区光电流响应谱的获取对于样品电极的制备精细度和检测器的灵敏度要求极高。具体方法是:首先进行半导体矿物晶体或微晶目标区域的显微切割,并进行抛光处理,利用阴影掩膜和电子束蒸发镀膜技术将微纳尺度的金电极镀到矿物表面上,从两端电极引出的导线与电流锁相放大器相连。测试时,一定能量的微束光聚焦至矿物样品表面,配合位移机械控制平台,获取光电流的线性与区域扫描,实现微区、原位与实时地观测。

3.3 光电化学活性

对于半导体矿物的光电化学测试中常使用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV曲线法)、线性伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)、 $I-t$ 曲线及电化学阻抗谱等方法,综合分析其光电化学活性。

CV曲线法:可用来判断矿物电极反应的性质,测定电极反应的氧化还原电位等参数,以及判断反应的机理。CV曲线向电势负方向扫描时,电极上发生还原反应,向电势正方向扫描时前半段还原生成的产物重新被氧化。循环伏安曲线上的还原峰峰电位越正,峰电流越大,越容易被还原;氧化峰峰电位越负峰电流越大,越容易被氧化。氧化/还原峰的位置有助于判断半导体-电解液体系中发生何种氧化还原反应(Almeida and Giannetti, 2003;贾铮等,2011)。Li等(2012)在对天然磁黄铁矿协同微生物间电子转移的研究中,利用CV曲线将体系反应指征为矿物中 Fe(III) 、溶液中 O_2 和溶液 Fe^{3+} 的氧化还原峰对,并对电极反应电位、难易程度、反应



种类和可逆性等进行了分析。

线性伏安法:这是控制电极电势以恒定的速率变化,获得通过电极的响应电流的方法。相对于循环伏安法,LSV 排除了可逆氧化还原反应造成的影响(Khan *et al.*, 2013),可以对被测物作定量分析(Ahmad *et al.*, 2016),也可为获得电极制备(Martinez *et al.*, 2007)或光催化反应的最佳条件提供依据,特别是通过在一定电压范围内控制扫描速度与规律性的光照-遮光条件,可以直观观测到体系光电流随电势加大而显著增强的趋势(任桂平等,2017 a)。

$I-t$ 曲线($I-t$):常用于研究电极光电流响应及过程动力学。要求对半导体-电解液体系提供恒电势,以使溶液发生氧化或还原反应,记录电流和时间的变化。通过这一方法还可以在基底材料上电化学沉积某种矿物并控制矿物层的厚度,如在 -0.16 V 下电解 Fe^{2+} 溶液得到针铁矿电极(Martinez *et al.*, 2007),在 0 V 下电解 KMnO_4 溶液得到水钠锰矿电极(Nakayama *et al.*, 2012);也用于表征某些对光敏感的半导体矿物材料的光电响应,如3.2节所述。

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS):是将电化学系统看成一个由若干电阻、电容及电感等基本元件通过串并联构成的等效电路。通过分析等效电路的构成及各元件的大小,来分析电化学系统的结构、电极反应的历程和动力学机理等(Manohar *et al.*, 2008;贾铮等,2011)。以对黄铁矿电极的EIS等效模拟为例(丁竑瑞等,2012),其由矿物-溶液接触扩散层电容(C)、矿物电极反应产生的极化内阻(R_p)串联后与体系溶液内阻(R_s)串联。相对于石墨电极,黄铁矿电极 R_p 由 $2523\ \Omega$ 降至 $30.35\ \Omega$,表明体系反应更易进行。需要注意的是,对于同一阻抗谱可以得到不止一套等效模拟电路,对同一电路,电路元件参数不同也能得到不同类型的阻抗谱,因此推测电极动力学过程需要与其它电化学测试相结合。

4 半导体矿物与微生物交互作用研究装置

4.1 半导体矿物电极制备

半导体矿物电极的制备方法主要有涂抹、沉淀附着、溶胶凝胶、电化学沉积、压片法、冷压法、溅射法等,实验室最常用的是涂抹、溶胶凝胶和电化学沉积法。对某一种半导体矿物可以采用多种方法制备其电极,制作时需要根据半导体矿物的性质、基底材料、实验的测试要求等来具体确定。涂抹法

适用于大多数粉末状半导体矿物如天然金红石和黄铁矿等(丁竑瑞等,2009, 2012),但由于矿物粒度、涂层厚度、人为操作等因素不利于保持电极间的平行性;溶液凝胶法适用于能够在溶液中均匀分散的细粒矿物,利于元素的掺杂和平行性的保持,如 TiO_2 等矿物电极的制备(Zhu *et al.*, 2000);电化学沉积法适用于氧化还原原理制备的半导体矿物以及矿物颗粒定向排布的矿物电极,如不同厚度的水钠锰矿电极(Zhang *et al.*, 2017;任桂平等,2017 a),以及定向排布的针铁矿电极(Llavona *et al.*, 2013);磁控溅射法可用于制备稳定的氧化物矿物半导体电极如 ZnO (Minami *et al.*, 1992)。图1展示了采用涂抹法制备的针铁矿电极,溶液凝胶法制作的 TiO_2 电极和电化学沉积法合成的水钠锰矿电极。

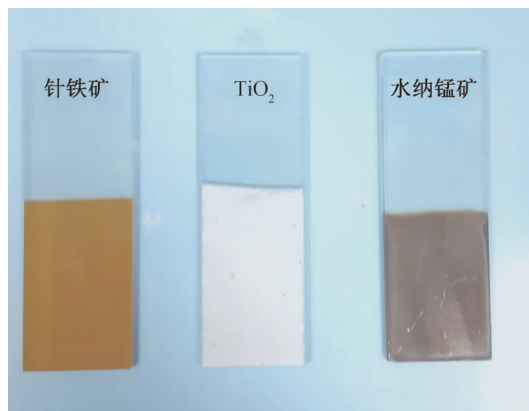


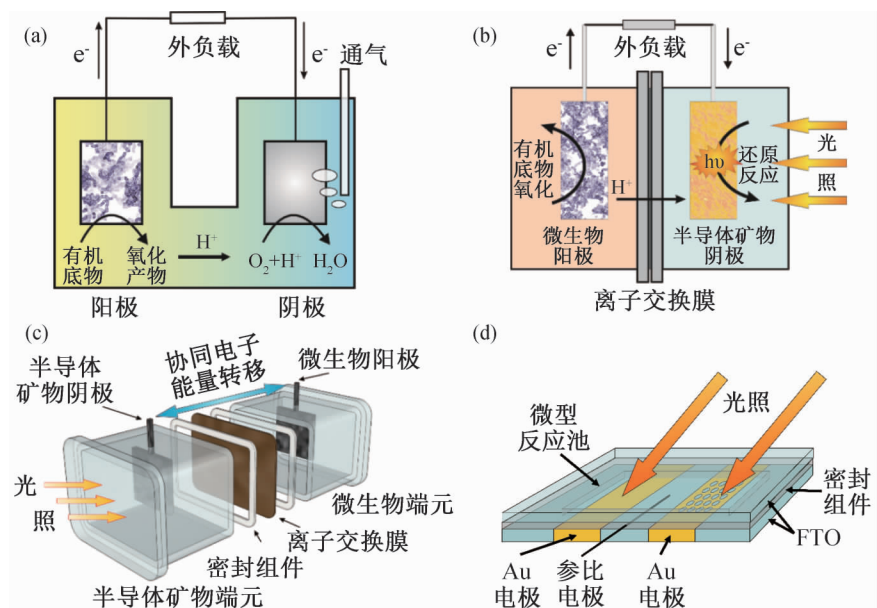
图1 分别用涂抹法、溶液凝胶法和电化学沉积法制备的针铁矿、 TiO_2 和水钠锰矿电极

Fig.1 The picture of goethite, TiO_2 and birnessite electrodes made by daub method, sol-gel method and electrochemistry deposition, respectively

4.2 电子交互作用体系的构建

半导体矿物与微生物交互作用体系按照电子在半导体矿物与微生物之间的传递方向可分为两类:电子由矿物传至微生物和由微生物传至矿物。电子由微生物传至矿物可以构建微生物-矿物阳极体系和微生物阳极-矿物阴极体系,电子由矿物传至微生物可以构建矿物阳极-微生物阴极体系。

4.2.1 电子传递方向为由微生物至半导体矿物可以构建微生物阳极-半导体矿物阴极体系。位于阳极的微生物产生的胞外电子可以通过外电路传至阴极,部分受到光激发的半导体矿物的导带能级可以接收微生物产生的胞外电子,将最终其传给阴极室中的溶解氧或重金属离子、有机污染物等,从而实现污染物的降解。这提供了一种新的途径使太阳能对电子的传递提供额外的驱动力,也提高了反



(a) 单室反应器构型; (b) 双室反应器构型; (c) 双室构型反应器三维拆解图; (d) 薄层微型反应器

图 2 反应装置构型示意图

Fig.2 Schematics of reaction device

应效率(Li *et al.*, 2009a)。随着阴极与阳极室底物之间电子传输效率的提高,阳极的微生物的胞外电子产生速率也随之提高(Li *et al.*, 2010)。研究表明,在光照条件下,通过接种有 *Shewanella oneidensis* MR-1 的阳极与 p 型半导体 Cu_2O 阴极的协同作用,电流密度可以达到 $200 \mu\text{A}$ (Qian *et al.*, 2010)。

另外,还可以构建由微生物-矿物阳极所组成的矿物-微生物体系,矿物阳极表面附着产电微生物,将新陈代谢产生的胞外电子通过矿物阳极经由导线传至阴极,与阴极室的物质发生还原反应。阳极使用 n 型半导体矿物(例如赤铁矿)构建光催化的矿物-微生物体系,半导体光激发后产生光电子传至阴极,同时产生空穴,促进微生物胞外电子传出,因此利用半导体矿物的光催化作用可以提高微生物的产电效率。研究发现,光照射的半导体矿物-微生物复合阳极产生的电流密度有显著提高(Feng *et al.*, 2016)。在此研究中,与普通矿物-微生物体系相比,在光的作用下体系电流密度达到 0.5 A/m^2 所需的时间由 2.5 天缩短至 1.1 天,最大电流密度由 3.9 A/m^2 增加至 8.4 A/m^2 。Sakimoto 等的研究在阴极培养非光合作用微生物 *Moorella thermoacetica*, 在半导体矿物 CdS 的作用下以 CO_2 为碳源产生乙酸(Sakimoto *et al.*, 2016)。

4.2.2 电子传递方向为半导体矿物至微生物 可以构建矿物阳极-微生物阴极体系。由于胞内缺少必要的光合色素和光合作用系统,化能自养和化能

异养非光合微生物固有的能量利用途径无法利用光能。尽管如此,非光合微生物仍有可能通过半导体矿物等无机物介导途径直接或间接利用太阳光能。常见的半导体矿物如金红石(TiO_2)、闪锌矿(ZnS)和针铁矿(FeOOH)都对日光具有良好响应。当入射光子能量高于半导体矿物价带和导带间的禁带宽度时,半导体矿物价带电子激发到导带,形成了还原性光电子-氧化性光空穴对,光电子进而触发一系列氧化还原反应来释放能量。这种形式的电子能量,可以间接地被非光合微生物利用。因此,可通过构建半导体矿物阳极-微生物阴极体系模拟自然条件下半导体矿物光电子被非光合微生物利用(Lu *et al.*, 2012a, 2012b)。

研究表明,在半导体矿物与化能自养微生物 *A. f.* (*A. ferrooxidans*) 的体系中,金红石、闪锌矿、针铁矿光催化产生的光电子可有效促进 *A. f.* 生长,与无光照和无电流的对照实验相比, *A. f.* 细胞浓度显著提高,并且其细胞生长迟滞期缩短,对数期与稳定期时间增加。这一途径以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对作为电子介体,微生物氧化体系中 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 可被光电子还原为微生物可利用的 Fe^{2+} 从而实现 *A. f.* 对光能的间接利用(Lu *et al.*, 2012a)。

4.3 交互作用研究装置

目前半导体矿物与微生物交互作用研究所用装置其构型主要分为单室、双室两大类,主体结构均由反应室、电极以及外电路构成(图 2)。其中,反



应室作为装置的主体结构,承载反应溶液以及固定安装电极与附属部件;电极用于构成电学回路并进行相关电化学分析测试;外电路用于连接体系与外部电学、电化学仪器,以开展测试分析。根据研究的具体需求,装置的材质、构型、尺寸等均可以进行调整以满足实验需求,如使用玻璃、有机玻璃(PMMA)、聚四氟乙烯(PTFE)等不同材质;设计U型、H型、矩形盒状等外形;单室容积100 mL的常规尺寸、500 mL的大装置以及毫升级别的微型反应器。特别是薄层微型反应器,相对于常规反应器,在显微观察与原位测试方面具有较好的适用性与优势。

电化学测试常用体系以三电极体系居多,即工作电极、对电极(辅助电极)和参比电极。其中工作电极需满足以下3点:①稳定性好,生物电化学反应不会因电极自身所发生的反应而受到影响,且能够在较大的电位区域中进行测定;②光照及暗室条件下不与溶剂或电解液组分发生反应,具有长时间运行潜力;③电极表面均匀平滑,且能够进行表面矿物修饰例如玻碳、铂、金、银、石墨、导电玻璃等。对电极,其作用为与工作电极组成串联回路,主要为导电作用,经常选用性质比较稳定的材料,如铂或者石墨等。另外,为了减少对电极极化对工作电极的影响,其自身电阻要小且不易极化,面积通常大于工作电极以保证在相同电流下具有较小的电流密度,降低其过电位与极化作用。参比电极需要满足电极电势已知且稳定,重现性好,能迅速建立热力学平衡电位,电极电势符合Nernst方程等特点,目前最常用参比电极为饱和甘汞电极(SCE)、Ag/AgCl电极等。

三电极体系中工作电极与对电极构成回路,对电极充当电流导通作用,参比电极用来作为测量或施加工作电极电位的基准,三电极体系可实现固定电势研究,同时用于分析半导体矿物电极微生物界面反应过程。较之三电极体系,二电极体系在其基础上以对电极作为参比电极,虽然可以实现体系恒电流研究,但电流通过时对电极发生极化,可导致电位的变化,工作电极电位处于不稳定状态,对半导体-微生物界面可造成相应扰动。但工作电极面积非常小时,极化电流引起的对电极极化可忽略不计,此时对电极可作为参比电极。例如研究超微电极时,利用二电极体系即可完成测量。

5 半导体矿物与微生物胞外电子传递效率

半导体矿物与微生物之间的胞外电子传递与

能量转化过程是微生物和矿物交互作用研究中的重要内容,其胞外电子传递途径主要包括微生物传出电子至半导体矿物和半导体矿物传出电子给微生物(Shi *et al.*, 2016)。对于这两类不同的胞外电子传递作用,研究人员通常通过构建微生物电化学反应器(Lu *et al.*, 2010; Ren *et al.*, 2016)和微生物电解池(Liu *et al.*, 2015)等体系对其电子转移特性与体系效率进行表征。其中,对于电子转移特性的分析主要针对两电极间电子转移过程与电极界面电子传递过程两个方面。

5.1 体系反应与整体效率的表征

针对天然半导体矿物与微生物之间电子转移的反应,在研究中主要通过计算下列两种参数,对体系反应与电子转移的整体效率进行表征。

光电转化效率:单波长光电转化效率,即入射单色光子-电子转化效率(IPCE),为单位时间内电路中产生的电子数与入射单色光子数之比,使用如下公式(Nazeeruddin *et al.*, 1993)进行计算:

$$IPCE = \frac{1240 \times I}{\lambda \times P} \quad (13)$$

式中, I 、 λ 与 P 分别代表电流密度、单色光波长与照射光强,单位依次为 $\mu A/cm^2$ 、nm与 W/m^2 。IPCE可反映微生物-天然半导体矿物交互作用体系中,半导体矿物光照下协同微生物电子转移过程对光能的利用和转化效率。以Lu等(2010)构建的微生物-金红石体系为例,在光照阴极的条件下,回路内出现明显的光电响应现象。同时,通过单色光条件实验计算不同波长下的IPCE数值可知,该体系在420 nm下表现出最大的IPCE(0.13%),而IPCE与单色光波长 λ 间关系曲线即为体系光电流工作谱。

5.2 体系各端元电子利用效率表征

库仑效率(coulombic efficiency, CE):实验体系中阳极发生氧化反应并对外供给电子参与电子转移,阴极接受体系转移的电子发生还原反应。事实上,受微生物、矿物电极自身损耗与溶质扩散等因素的影响,两电极中电子转移与发生氧化/还原半反应的电子利用率并不为100%。可以根据公式(14)和(15)分别计算矿物和微生物端元电极的库仑效率,对其电子利用效率进行表征(Lu *et al.*, 2010):

$$CE_{\text{阳极}} = \frac{\text{体系转移电子量}}{\text{氧化电子供体获得电子量}} \quad (14)$$

$$CE_{\text{阴极}} = \frac{\text{还原电子受体所需电子量}}{\text{体系转移电子量}} \quad (15)$$

5.3 半导体矿物-微生物协同电子传递效率评价

宏观上,半导体矿物与微生物之间的胞外电子



传递表现为两电极间的电流,通过记录电流、电压以及电极电势等参数,拟合、绘制极化曲线和功率密度曲线等定量描述该过程(Logan *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009a; Ren *et al.*, 2016)。

极化内阻与最大功率密度:半导体矿物-微生物协同作用体系在电子传输原理上与化学原电池一致,在考察其协同电子转移过程时,可以将其简化为具有内阻的非理想电池。对于这一体系,令其在不同外负载阻值(电阻器)下运行,稳定后测定负载两端的电压可以获得其稳态极化曲线(丁竑瑞, 2013)。

$$V_{\text{外负载}} = \text{OCV} - R_{\text{系统内阻}} \times \frac{V_{\text{外负载}}}{R_{\text{外负载}}} \quad (16)$$

式中, $V_{\text{外负载}}$ 与 $R_{\text{外负载}}$ 为实际测量值,计算得到体系电流 I ,以 $V_{\text{外负载}}$ 对其比值作图,得到反映实验体系 I - V 特性的极化曲线,其线性拟合后得到的 Y 轴截距与回归斜率,分别对应 OCV 与 $R_{\text{系统内阻}}$ 的数值。极化曲线将装置两极间的电子转移过程视为一个整体,通过 OCV 与 $R_{\text{系统内阻}}$ 反映体系内部电子转移能力与阻力的大小。

基于极化曲线按公式(17)(Cheng *et al.*, 2006)计算输出功率。由于输出功率与电极以及实验装置构型有关,通常以电极面积或反应室容积为单位考察单位面积/体积的输出功率,将 $P_{\text{外负载}}$ 表示为功率密度,并以 $P_{\text{外负载}}$ 对 $\frac{V_{\text{外负载}}}{R_{\text{外负载}}}$ 作图绘制功率密度曲线,经二次函数拟合得到最大输出功率密度 P_{max} (任桂平等, 2017b)。 P_{max} 综合表征装置内的电子转移效率,其数值越高表明两电极间电子转移能力越强、效率越高。

$$P_{\text{外负载}} = \left(\frac{V_{\text{外负载}}}{R_{\text{外负载}}} \right)^2 \times R_{\text{外负载}} \quad (17)$$

极化曲线与功率密度曲线是分析表征实验研究体系中两电极间电子转移过程的基础,其结果直接反映两极间电子转移在能量、转移能力与转移效率等方面的特性。微生物传递电子给半导体矿物金红石的交互作用体系,测定其在光照与无光照条件下的极化曲线和功率密度曲线,拟合计算其在光照和无光照条件下的内阻分别为 65Ω 和 85Ω ,最大输出功率分别为 12.03 W/m^3 和 7.64 W/m^3 ,说明光照条件下微生物与金红石之间的胞外电子传递效率出现明显提升(Lu *et al.*, 2010)。

填充因子(fill factor, FF):填充因子是体系最大输出功率(P_{max})与短路电流(I_{sc})和开路电压(V_{ocv})乘积之比(式 18),可反映系统总体的运行效

率(Lu *et al.*, 2010)。

$$FF = \frac{P_{\text{max}}}{I_{\text{sc}} V_{\text{ocv}}} \quad (18)$$

理想的无内阻电池体系其 FF 趋近 1,但实际由于系统内阻及其他影响因素的存在会导致 FF 降低。可以认为 FF 数值越高,表明体系整体电学输出效率越高、越接近于理想状态。

体系反应与整体效率的表征与评价,对于分析半导体矿物、微生物参与胞外电子转移过程的程度极为必要,同时依据量化的电学数据结果可进一步探究体系限制因素并提出改进方案,以期提高体系运行效率,从而更加有效地利用这一协同作用。

6 结语

半导体矿物及其与微生物的交互作用研究近年来已成为无机与有机自然界交叉点上的前沿研究课题。本文围绕矿物的半导体特性及其与微生物胞外电子传递研究过程,通过交叉学科研究方法的运用与新型实验研究体系的构建,对自然界半导体矿物及其与微生物之间的相互作用特别是能量利用机制进行了深入的探讨,为本领域相关研究工作及矿物-微生物交互作用研究提供了技术和方法参考。

天然半导体矿物能带结构可通过紫外可见漫反射光谱、X 射线吸收谱与发射谱、光致发光谱等测试方法并结合理论模拟计算获得。

(1)半导体矿物的绝对能级可通过光电子能谱测试获得;对于矿物-溶液体系,可通过能斯特公式及光电化学 Mott-Schottky 测试获得其导、价带的绝对能级位置。

(2)半导体矿物的光电响应性能可通过霍尔效应、光电化学光电流响应、电化学伏安法与阻抗分析技术的综合运用,获得对其导型、载流子浓度及其光响应特性等信息。

(3)半导体矿物与微生物间电子传递过程及其机制的研究,根据能量转移方向以及矿物与微生物的相互作用形式,可设计不同构型的矿物-微生物-光电化学实验装置;根据电学测试与显微测试技术等的需求,可构建不同规格及薄层微型反应器。

(4)半导体矿物与微生物作为整体的反应体系,两者间基于电子能量转移的作用效率可通过极化曲线、功率密度曲线、光电转化效率、库仑效率以及填充因子等电学参数的测定,实现对微观电子转移过程的宏观量化表征。



参考文献 (References):

- Ahmad H, Kamarudin S K, Minggu L J, Hasran U A, Masdar S, Wan R W D. 2016. Enhancing methanol oxidation with a TiO_2 -modified semiconductor as a photo-catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 8986–8996
- Almeida C M V B, Giannetti B F. 2003. The electrochemical behavior of pyrite-pyrrhotite mixtures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 553: 27–34
- Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I. 1997. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(4): 767–808
- Boldish S I, White W B. 1998. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. *American Mineralogist*, 83(7–8): 865–871
- Butler M A, Ginley D S. 1978. Temperature dependence of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces. *Nature*, 273(5663): 524–525
- Cheng S A, Liu H, Logan B E. 2006. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environmental Science & Technology*, 40(7): 2426–2432
- Chung C K, Chuang K P, Cheng S Y, Lin S L, Hsie K Y. 2013. Effect of solution contents on the evolution of microstructure and photoluminescence of laser-annealed rutile TiO_2 thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 574: 83–87
- El-Naggar M Y, Wanger G, Leung K M, Yuzvinsky T D, Southam G, Yang J, Lau W M, Nwalson K H, Gorby Y A. 2010. Electrical transport along bacterial nanowires from *Shewanella oneidensis* MR-1. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(42): 18127–18131
- Feng H J, Liang Y X, Guo K, Li N, Shen D S, Cong Y Q, Zhou Y Y, Wang Y F, Wang M Z, Long Y Y. 2016. Hybridization of photoanode and bioanode to enhance the current production of bioelectrochemical systems. *Water Research*, 102: 428–435
- Fuchs P D. 1956. The measurement of the energy gap of semiconductors from their diffuse reflection spectra. *Proceedings of the Physical Society, Section B*, 69(1): 70–75
- Halouani F E, Deschanvres A. 1982. Interfaces semi-conducteur-electrolyte: Correlations entre le potentiel de bande plate et les échelles d'électronégativité. *Materials Research Bulletin*, 17(8): 1045–1052
- Huang W H, Sun S J, Chiou J W, Chou H, Chan T S, Lin H J, Kumar K, Guo J H. 2011. Electronic structure of Al-doped ZnO transparent conductive thin films studied by x-ray absorption and emission spectroscopies. *Journal of Applied Physics*, 110(10): 103705
- Huheey J E. 1972. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Harper & Row, 156(156): 907–914
- Khan M M, Ansari S A, Pradhan D, Ansari M O, Han D H, Lee J, Cho M H. 2013. Band gap engineered TiO_2 nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(3): 637–644
- Kurmaev E Z, Wilks R G, Moewes A, Finkelstein L D, Shamin S N, Kuneš J. 2008. Oxygen x-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides. *Physical Review B Condensed Matter*, 77(16): 165127
- Kwon K D, Refson K, Sposito G. 2008. On the role of Mn (IV) vacancies in the photoreductive dissolution of hexagonal birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4142–4150
- Li Y, Lu A H, Ding H R, Jin S, Yan Y H, Wang C Q, Zen C P, Wang X. 2009a. Cr (VI) reduction at rutile-catalyzed cathode in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 11(7): 1496–1499
- Li Y, Lu A H, Ding H R, Wang X, Wang C Q, Zeng C P, Yan Y H. 2010. Microbial fuel cells using natural pyrrhotite as the cathodic heterogeneous Fenton catalyst towards the degradation of biorefractory organics in landfill leachate. *Electrochemistry Communications*, 12(7): 944–947
- Li Y, Lu A H, Ding H R, Zeng C P, Yan Y H, Wang X, Wang C Q. 2012. Synergistic interaction between electricigens and natural pyrrhotite to produce active oxygen radicals. *Geomicrobiology Journal*, 29(3): 264–273
- Li Y, Lu A H, Wang C Q. 2009b. Semiconducting Mineralogical Characteristics of Natural Sphalerite Gestating Visible-light Photocatalysis. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 83(3): 633–639
- Liu B S, Zhao X J. 2017. The synergetic effect of V and Fe-Co-doping in TiO_2 studied from the DFT+ U first-principle calculation. *Applied Surface Science*, 399: 654–662
- Liu C, Gallagher J J, Sakimoto K K, Nichols E M, Chang C J, Chang M C Y, Yang P D. 2015. Nanowire-bacteria hybrids for unassisted solar carbon dioxide fixation to value-added chemicals. *Nano Letters*, 15(5): 3634–3639
- Liu Z K, Qi Y J, Lu C J. 2010. High efficient ultraviolet photocatalytic activity of BiFeO_3 , nanoparticles synthesized by a chemical coprecipitation process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21(4): 380–384
- Llavoná, Prados A, Velasco V, Crespo P, Sánchez M C, Pérez L. 2013. Electrochemical synthesis and magnetic properties of goethite single crystal nanowires. *Crystengcomm*, 15(24): 4905–4909
- Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, Schröder U, Keller J, Freguia S, Aelterman P, Verstraete W, Rabaey K. 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17): 5181–5192
- Lu A H, Li Y, Jin S, Ding H R, Zeng C P, Wang X, Wang C Q. 2010. Microbial fuel cell equipped with a photocatalytic rutile-coated cathode. *Energy & Fuels*, 24(2): 1184–1190
- Lu A H, Li Y, Jin S, Wang X, Wu X L, Zeng C P, Li Y, Ding H R, Hao R X, Lv M, Wang C Q, Tang Y Q, Dong H L. 2012a. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis. *Nature Communications*, 3: 768
- Lu A H, Li Y, Jin S. 2012b. Interactions between semiconducting minerals and bacteria under light. *Elements*, 8(2): 125–130
- Lu A H, Li Y, Lv M, Wang C Q, Yang L, Liu J, Wang Y H, Wong K H, Wong P K. 2007. Photocatalytic oxidation of methyl orange by natural V-bearing rutile under visible light. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(19): 1849–1855
- Manohar A K, Bretschger O, Neelson K H, Mansfeld F. 2008. The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation



- of the electrochemical properties of a microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 72(2): 149–154
- Martinez L, Leinen D, Martín F, Gabas M, Ramos-Barrado J R, Quagliata E, Dalchiele E A. 2007. Electrochemical growth of diverse iron oxide (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, and $\gamma\text{-FeOOH}$) thin films by electrodeposition potential tuning. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(3): D126–D133.
- Matsumoto Y, Yoshikawa T, Sato E I. 1989. Dependence of the band bending of the oxide semiconductors on pH. *Journal of the Electrochemical Society*, 136(5): 1389–1391
- Melean T P. 1960. The absorption edge spectrum of semiconductors. *Progress in Semiconductors*, 5: 53–102
- Minami T, Sato H, Imamoto H, Takata S. 1992. Substrate temperature dependence of transparent conducting Al-Doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(3A): L257–L260
- Morrison S R. 1990. *The Chemical physics of surfaces*. New York: Springer.
- Nakayama M, Nishiyama M, Shamoto M, Tanimoto T, Tomono K, Inoue R. 2012. Cathodic synthesis of birnessite-type layered manganese oxides for electrocapacitive catalysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(8): A1176–A1182.
- Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Müller E, Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M. 1993. Conversion of light to electricity by cis-X2bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14): 6382–6390
- Qian F, Wang G, Li Y. 2010. Solar-driven microbial photoelectrochemical cells with a nanowire photocathode. *Nano Letters*, 10: 4686–4691.
- Qian S Y, Qian D S, Sun B R. 1983. A study of the flat-band potential of n-type InP semiconductor electrode. *Chinese Journal of Chemistry*, 1(1): 2–10.
- Ren G P, Ding H R, Li Y, Lu A H. 2016. Natural hematite as a low-cost and Earth-abundant cathode material for performance improvement of microbial fuel cells. *Catalysts*, 6(10): 157
- Sakimoto K K, Wong A B, Yang P D. 2016. Self-photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar-to-chemical production. *Science*, 351(6268): 74–77
- Sherman D M. 2005. Electronic structures of iron (III) and manganese (IV) (hydr)oxide minerals: thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3249–3255
- Shi L, Dong H L, Reguera G, Beyenal H, Lu A H, Liu J, Yu H Q, Fredrickson J K. 2016. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals. *Nature Reviews Microbiology*, 14(10): 651–662
- Uda M. 1985. Open counter for low energy electron detection. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(3): 284–288
- Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K. 2002. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO_2 based on band calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(10): 1909–1920
- Van Der Pauw L J. 1958. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shapes. *Philips Research Reports*, 13: 1–9.
- Xu Y, Schoonen M A A. 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3–4): 543–556
- Zhang H Q, Ding H R, Wang X, Zeng C P, Lu A H, Li Y, Wang C Q. 2017. Photoelectrochemical performance of birnessite films and photoelectrocatalytic activity toward oxidation of phenol. *Journal of Environmental Sciences*, 52: 259–267
- Zhu Y F, Li Z, Zhang L, Chong G, Cao L L. 2000. The synthesis of nano-sized TiO_2 powder using a sol-gel method with TiCl_4 as a precursor. *Journal of Materials Science*, 35(16): 4049–4054
- 丁聪, 李艳, 李岩, 鲁安怀. 2016. 同步辐射软 X 射线吸收谱与发射谱测定天然针铁矿能带结构. *岩石矿物学杂志*, 35(2): 349–354
- 丁聪, 李艳, 鲁安怀. 2015. 掺杂 Fe, Cd 闪锌矿电子结构的第一性原理计算. *岩石矿物学杂志*, 34(3): 382–386
- 丁竑瑞, 李艳, 鲁安怀, 权超, 王鑫, 颜云花, 曾翠萍, 王长秋. 2009. 微生物电化学体系中金红石可见光还原降解偶氮染料的实验研究. *岩石矿物学杂志*, 28(6): 541–546
- 丁竑瑞, 李艳, 鲁安怀. 2012. 双室电化学体系中产电微生物与黄铁矿单晶协同电子转移反应. *地球科学—中国地质大学学报*, 37(2): 313–318
- 丁竑瑞. 2013. 产电微生物协同半导体矿物电子转移机制与环境效应研究. 博士论文. 北京: 北京大学
- 贾铮, 戴长松, 陈玲. 2011. *电化学测量方法*. 北京: 化学工业出版社.
- 李艳. 2008. 天然闪锌矿可见光催化作用及其形成机制研究. 博士学位论文. 北京: 北京大学
- 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 2011. *半导体物理学*. 7 版. 北京: 电子工业出版社
- 刘菲菲, 李艳, 丁竑瑞, 丁聪, 鲁安怀. 2017. 几种锰氧化物矿物能带结构研究. *矿物岩石地球化学通报*, 36(3): 476–482
- 刘守新, 刘鸿. 2006. *光催化及光电催化基础与应用*. 北京: 化学工业出版社
- 任桂平, 孙曼仪, 鲁安怀, 丁竑瑞, 李艳. 2017b. 天然赤铁矿促进红壤微生物胞外电子传递机制研究. *矿物岩石地球化学通报*, 36(1): 92–97
- 任桂平, 孙曼仪, 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞. 2017a. 纳米水钠锰矿可见光光电化学响应与甲基橙降解活性. *矿物学报*, 37(4): 373–379
- 沈学础. 2007. *半导体光谱和光学性质*. 2 版. 北京: 科学出版社
- 吴婧, 巫翔, 朱峰, 张倩, 秦善, 李艳, 鲁安怀. 2012. 掺 Fe 和 V 的金红石电子结构的第一性原理计算研究. *岩石矿物学杂志*, 31(3): 441–446

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 高剑峰)