



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

高国华 吴广明 著

新型纳米结构气敏材料 吸附机理与实验研究

Experiment and Absorption Mechanism Study of
Novel Nano Gas Sensor Materials



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

高国华 吴广明 著

新型纳米结构气敏材料 吸附机理与实验研究

Experiment and Absorption Mechanism Study of
Novel Nano Gas Sensor Materials



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书以 WO_3 基气敏材料为研究对象, 尝试利用实验与理论相结合的方法研究其氢气吸附机理。采用溶胶-凝胶技术通过 SiO_2 纳米复合提高了 WO_3 基气敏材料的循环稳定性, 着重分析了影响其稳定性的机理。研究了碳化硅纳米管、碳纳米管和氮化硼纳米管对 NO_x 系列气体的吸附作用。并探索性地利用理论设计和分析新型纳米结构存在的可能性及其相关特性。

本书适合材料相关专业的研究人员作为参考资料, 也可供对此有兴趣的人士阅读。

图书在版编目(CIP)数据

新型纳米结构气敏材料吸附机理与实验研究 / 高国华, 吴广明著. —上海: 同济大学出版社, 2017. 8

(同济博士论丛/伍江总主编)

ISBN 978-7-5608-6847-9

I. ①新… II. ①高… ②吴… III. ①纳米材料—气敏材料—吸附—实验研究 IV. ①TB381-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 069754 号

新型纳米结构气敏材料吸附机理与实验研究

吴广明 审 高国华 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 胡晗欣

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址: 上海市四平路 1239 号 邮编: 200092 电话: 021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 12.25

字 数 245 000

版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-6847-9

定 价 59.00 元

本书若有印装质量问题, 请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关佶红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城	莫天伟	夏四清	顾 明	顾祥林	钱梦騄
徐 政	徐 鉴	徐立鸿	徐亚伟	凌建明	高乃云
郭忠印	唐子来	閻耀保	黄一如	黄宏伟	黄茂松
戚正武	彭正龙	葛耀君	董德存	蒋昌俊	韩传峰
童小华	曾国荪	楼梦麟	路秉杰	蔡永洁	蔡克峰
薛 雷	霍佳震				

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姍 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际,喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行,倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时,我曾以《百年同济,大学对社会的承诺》为题作了演讲,如今看到付梓的“同济博士论丛”,我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果,也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色,向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学,历经 110 年历史风云,承古续今、汇聚东西,秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,发扬自强不息、追求卓越的精神,在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行,谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今,同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才,包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生,薪火相传,将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任,她的社会责任就是融入国家的创新体系之中,成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来,以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新,对实施创新驱动发展战略作出系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首,强调创新是引领发展的第一动力,要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略,以科技创新为核心带动全面创新,以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版 110 余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017 年 5 月

前言

气敏传感器被广泛地应用在工业、矿业和军事等领域。随着科学技术的发展,气敏传感器向着高灵敏度、高便携性、高精确度以及高稳定性的方向发展,主要应用在环境监控、医疗卫生、生物制药、家庭安全等领域。随着纳米技术的发展,纳米气敏传感器已逐渐引起了世界各国的广泛关注。

本书以纳米结构新型气敏材料为研究对象,就材料气敏机理的研究和新型纳米管气敏特性的分析做了一些尝试性的工作。具体研究内容和结果如下:

(1) 以 WO_3 基气敏材料为研究对象,尝试利用实验与理论相结合的方法研究其氢气吸附机理。

主要内容是采用溶胶-凝胶复合技术,制备了二元复合薄膜和多层薄膜,并通过研究其气敏致褪色循环的弛豫过程,验证了氢原子扩散的过程;利用在线测量的手段系统表征了 WO_3 基气敏薄膜致褪色过程中的结构变化,分析了这些变化与氢原子注入的关系;结合基于第一性原理的计算,研究了氢原子注入 WO_3 过程中的相关能量、结构的变化,很好地解释了实验结果,研究表明, WO_3 氢气吸附机理符合双注入模型。并在此基础上对气体吸附过程中电子结构的变化进行了分析,结论表明 H_xWO_3 结构的气致变色机理为极化子模型。

(2) 采用溶胶凝胶技术通过 SiO_2 纳米复合提高了 WO_3 基气敏材料的循环稳定性,着重分析了影响其稳定性的机理。

这方面采用成本低廉的溶胶-凝胶法,通过掺杂 SiO_2 成功提高了 WO_3 氢气气敏循环性;深入研究了 SiO_2 的掺杂量对 SiO_2/WO_3 复合溶胶的凝胶时间和颗粒度影响;系统研究了在掺杂不同量 SiO_2 下, SiO_2/WO_3 复合薄膜的结构变化,通过 IR、Raman、XPS 光谱测试和热处理等方法分析 SiO_2/WO_3 的复合结构,结果显示 WO_3 以共边的 W_3O_{12} 结构与 SiO_2 彼此分散, SiO_2 对 WO_3 起到了强化支撑作用;深入研究了 WO_3 和 WO_3/SiO_2 薄膜致褪色循环中的结构变化,结合第一性原理理论计算,分析了制约气敏循环性的主要原因在于正交和六角复合相的 WO_3 向单一单斜相的转变,同时也发现 SiO_2 的复合抑制了这种结构的转化,从而获得良好的循环稳定性。

(3) 研究了碳化硅纳米管、碳纳米管和氮化硼纳米管对 NO_x 系列气体的吸附作用。

采用第一性原理理论计算研究了 SiCNT、CNT 和 BNNT 对 NO_x 系列气体的吸附机理,深入分析了相关异构体的能量、几何构型、电子结构,研究发现 SiCNT 对于 NO、NNO 以及 NO_2 三种气体具有良好的化学吸附作用,而 CNT 和 BNNT 只能实现物理吸附;通过研究 SiCNT-NO 的能带结构和自旋分布,分析了 SiCNT-NO 磁矩产生的原因,结果表明可以依靠磁性的改变进行 SiCNT-NO 的气敏检测;SiCNT- NO_2 的研究显示, NO_2 的吸附属于 P 型掺杂,可以使 SiCNT 从半导体转变为金属特性,因而可以依靠电导率的变化进行检测。由于 SiC 纳米管对 NO_x 气体具有很强的化学作用,所以, SiC 纳米管可以应用于 NO_x 气体去除与检测等方向。

(4) 探索性地利用理论设计和分析新型纳米结构存在的可能性及其相关特性。

利用第一性原理研究氮掺杂-扶手型和锯齿型 SiC 纳米管的拓扑学,结构学以及电子结构特征,分析显示可以实现全部碳原子的氮原子替换,进而发现了新型 SiN 纳米管的结构。深入研究了 SiN 纳米管结构学和电子结构方面的基本特性,结果表明, (n, n) 扶手型 SiN 纳米管可以选取各种手性指

数,值得注意的是 (n, n) 扶手型 SiN 纳米管均属于半导体,且禁带宽度比相同手性指数的 SiC 纳米管要小得多,而且会随着管径的增加而减少; $(n, 0)$ 锯齿形 SiN 纳米管只可以选取偶数手性指数,同样这类纳米管也属于半导体,禁带宽度大于相同管径的扶手型 SiN 纳米管。

这部分内容主要是利用理论工具为预测新型纳米管结构的研究提供了初步的研究方法。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章	绪论	1
1.1	概述	1
1.2	气敏材料研究进展	1
1.2.1	气敏传感器的主要分类	1
1.2.2	主要发展方向	3
1.3	纳米新型气敏材料的研究进展	6
1.3.1	WO_3 基氢气气敏机理和稳定性的研究进展	7
1.3.2	纳米 SiC 气敏特性的研究进展	14
1.4	第一性原理计算的理论方法	15
1.4.1	Born-Oppenheimer 绝热近似-多体问题转化为多电子问题	16
1.4.2	Hartree-Fock 近似	18
1.4.3	二次量子化	19
1.4.4	密度泛函理论	19
1.4.5	Kohn-Sham 方程	21
1.4.6	交换关联泛函	24
1.5	研究背景和研究内容	26
1.5.1	研究背景	26
1.5.2	研究内容	26

第 2 章 制备工艺和表征方法	28
2.1 制备方法种类	28
2.2 原材料	31
2.3 制备	31
2.3.1 WO_3 溶胶的制备	31
2.3.2 SiO_2 溶胶的制备	32
2.3.3 MoO_3 溶胶的制备	33
2.3.4 复合溶胶的制备	33
2.3.5 薄膜的制备	33
2.3.6 钨酸晶体的制备	34
2.4 主要测试装置和表征仪器	34
2.4.1 气致变色测试装置	34
2.4.2 薄膜的热处理	35
2.4.3 主要测试仪器	35
第 3 章 WO_3 基纳米材料氢气气敏动力学机理研究	37
3.1 概述	37
3.2 气致变色致褪色过程机理	37
3.2.1 气致变色过程基本分析	37
3.2.2 实验设计	38
3.2.3 实验方法	39
3.3 WO_3 薄膜致色过程研究	39
3.3.1 WO_3 薄膜致褪色紫外可见分光光度计透射率测试	39
3.3.2 二元薄膜致色过程研究	40
3.3.3 真空褪色研究	43
3.3.4 WO_3 薄膜致褪色过程中的结构变化	44
3.3.5 第一性原理模拟	50
3.4 WO_3 块体致色过程研究	60
3.4.1 X-射线衍射测试	61
3.4.2 热失重测试	62
3.4.3 红外光谱测试	63
3.4.4 X-射线光电子能谱	64

3.4.5 第一性原理理论分析	66
3.5 本章小结	72
第4章 WO₃基气敏材料气敏稳定性研究	73
4.1 循环稳定性相关研究背景	73
4.2 实验方法	74
4.3 SiO ₂ 与WO ₃ 的复合结构特性	74
4.3.1 SiO ₂ 的掺杂对WO ₃ 溶胶的影响	75
4.3.2 WO ₃ /SiO ₂ 复合薄膜的结构表征	78
4.3.3 WO ₃ /SiO ₂ 复合薄膜的致褪色循环特性	83
4.3.4 不同SiO ₂ 含量对WO ₃ 循环稳定性的影响	85
4.3.5 不同热处理温度对WO ₃ /SiO ₂ 复合薄膜气致变色稳定性的影响	89
4.3.6 保存时间对薄膜循环特性的影响	91
4.3.7 不同催化剂制备的SiO ₂ 对WO ₃ 薄膜循环稳定性的影响	92
4.4 WO ₃ 基H ₂ 气敏循环稳定性机理研究	93
4.4.1 氢气循环过程中WO ₃ 的结构变化	93
4.4.2 第一性原理分析	94
4.4.3 溶胶凝胶形成以及循环过程中WO ₃ 结构变化	99
4.5 本章小结	102
第5章 纳米管对NO_x系列气体的吸附特性研究	105
5.1 概述	105
5.2 研究背景	105
5.3 理论方法	106
5.4 NO分子的吸附研究	107
5.4.1 NO分子在SiC纳米管上的吸附特性研究	107
5.4.2 NO分子在C纳米管和BN纳米管上的吸附特性	116
5.5 NNO分子的吸附研究	118
5.5.1 NNO分子在SiC纳米管上的吸附特性	118
5.5.2 NO分子在C纳米管和BN纳米管上的吸附研究	125

5.6	NO ₂ 分子的吸附特性	126
5.6.1	NO ₂ 分子在 SiCNTs 上的吸附特性	126
5.6.2	碳纳米管与氮化硼纳米管对 NO ₂ 分子的气敏特性分析	130
5.7	本章小节	131
第 6 章	新型 SiN 纳米管的第一性原理研究	132
6.1	概述	132
6.2	背景介绍	133
6.3	理论方法	133
6.4	扶手型 SiNNTs 纳米管结构特性分析	134
6.4.1	N 掺杂 SiC 纳米管结构分析	134
6.4.2	SiN 扶手型纳米管	137
6.5	锯齿型 SiNNTs 纳米管结构特性分析	139
6.5.1	N 掺杂 SiC 纳米管结构分析	139
6.5.2	SiN 锯齿型纳米管	142
6.6	本章小结	144
第 7 章	总结与展望	146
7.1	工作总结	146
7.2	主要创新点	148
7.3	工作展望	149
参考文献		150
后记		175