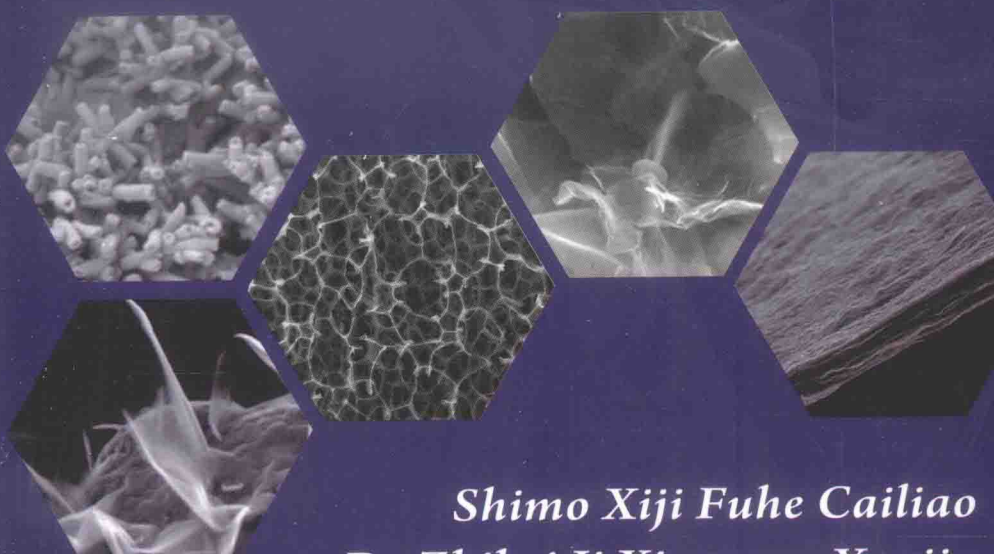




*Shimo Xiji Fuhe Cailiao
De Zhibei Ji Xingneng Yanjiu*

石墨烯基复合材料的 制备及性能研究

• 杨颖 孙立 张新艳 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

石墨烯基复合材料的 制备及性能研究

杨颖 孙立 张新艳 著

国防工业出版社

· 北京 ·

内容简介

本书介绍了石墨烯基材料的制备与表征方法,石墨烯基材料的性能测试技术、三氧化二铁等半导体金属氧化物与石墨烯基复合材料的合成与制备以及这些材料在气敏传感器领域的应用情况。

本书的读者对象主要为化工、材料、机械、电子、物理、国防等领域的研究人员、技术人员和生产人员,同时也可作为相关专业高年级本科生、研究生以及大专院校教师的教材。

图书在版编目(CIP)数据

石墨烯基复合材料的制备及性能研究/杨颖,孙立,张新艳著. —北京:国防工业出版社,2015.12

ISBN 978-7-118-10727-2

I. ①石... II. ①杨... ②孙... ③张... III. ①石墨烯-复合材料-研究 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 044038 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 4 $\frac{3}{4}$ 字数 148 千字

2015 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1000 册 定价 65.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前 言

2004年,英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫,成功地在实验中从石墨中分离出石墨烯,且证实石墨烯可以单独存在。石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形呈蜂巢晶格的平面薄膜、只有一个碳原子厚度的二维材料,它具有高导电性、高强度、超轻薄等特性。石墨烯的发现是继碳纳米管后,在碳纳米材料领域的又一个标志性成果。

本书主要对石墨烯基复合材料的合成方法及其气敏传感领域的应用进行了介绍。本书共分为6章,各章节之间的内容既相互联系,又有各自的独立特点。第1章对石墨烯基材料进行了总结性介绍;第2章为石墨烯基复合材料的检测技术及分析方法;第3章为 Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯复合材料的制备及其气敏性能研究;第4章为三氧化二铟及其还原氧化石墨烯复合物的合成及其气敏性能;第5章为二氧化铈/类石墨烯纳米薄片复合物的制备及其气敏性能;第6章为三维花状 Cu_xO /多层石墨烯复合物的设计合成及气敏性能研究。

本书第1章由杨颖、孙立撰写,第2章由杨颖、张新艳撰写,第3章~第6章由杨颖、孙立和张新艳共同撰写,全书由杨颖统筹、修改并审核。本书在编写过程中,得到了国防工业出版社编辑同志的大力支持。黑龙江大学无机功能材料国家重点实验室的全体师生对本书的顺利成稿给予了协助。本书引用了国内外同行的优秀成果,并引用了大量的文献以及专著,在此一并表示最诚挚的感谢!

需要指出的是,关于石墨烯基复合材料的研究已经引发了一场知识革命,并且涉及了材料、化学、物理、电子、信息以及生物等诸多的学

科领域,相关文献报道也不胜枚举,尽管作者尽了最大的努力,但是由于水平和时间的限制,书中难免有不妥和疏漏之处,敬请各位读者以及专家学者批评指正。

作 者
2015 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 气敏传感器概述	1
1.2.1 气敏传感器的分类以及构造	2
1.2.2 气敏传感器的应用	10
1.2.3 气敏传感器的研究现状及发展趋势	13
1.3 气敏传感器的工作原理	14
1.3.1 体原子价控制模型——体电导控制型	14
1.3.2 表面电导控制型——吸附氧模型	14
1.4 气敏传感材料的研究现状	17
1.4.1 多孔硅材料	17
1.4.2 金属粒子	18
1.4.3 金属氧化物材料	20
1.4.4 晶态碳材料	21
1.5 氮氧化物气敏传感器研究现状	29
1.6 选题背景及依据	33
第 2 章 石墨烯基复合材料的检测和分析方法	36
2.1 实验材料	36
2.1.1 实验试剂	36
2.1.2 实验仪器及设备	37

2.2	表征方法	38
2.2.1	X 射线粉末衍射法	38
2.2.2	热重 - 差热分析法 (TG - DSC)	39
2.2.3	N_2 吸附 - 脱附等温线测定法 (BEI)	39
2.2.4	扫描电子显微镜	40
2.2.5	透射电子显微镜	40
2.2.6	X 射线光电子能谱法	41
2.2.7	傅里叶变换红外光谱法	41
2.3	性能测试	42
2.3.1	Mott - Schottky 分析	42
2.3.2	电化学交流阻抗测试	43
2.3.3	气敏性能测试	43
第 3 章	Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯复合材料的制备及其气敏性能	46
3.1	引言	46
3.2	实验部分	47
3.2.1	氧化石墨的制备	47
3.2.2	Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯复合材料的制备	48
3.2.3	Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯复合材料气敏元件的 组装	48
3.3	实验结果与讨论	49
3.3.1	Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯复合材料的形貌和结构 分析	49
3.3.2	Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯复合材料的气敏性能分析	59
3.3.3	气敏机理分析	63
第 4 章	三氧化二铜及其还原氧化石墨烯复合物的合成及 其气敏性能	65
4.1	引言	65

4.2	实验部分	66
4.2.1	三氧化二铟/还原氧化石墨烯复合体的制备	66
4.2.2	不同形貌多孔三氧化二铟纳米片的制备	66
4.2.3	气敏元件的组装	67
4.3	实验结果与讨论	68
4.3.1	三氧化二铟/还原氧化石墨烯复合物的形貌和 结构表征	68
4.3.2	三氧化二铟/还原氧化石墨烯复合物的气敏性能 分析	72
4.3.3	不同形貌的三氧化二铟的形貌和结构表征	75
4.3.4	不同形貌的三氧化二铟材料的气敏性能分析	84
4.3.5	气敏机理分析	88
第5章	二氧化铈/类石墨烯纳米薄片复合物的制备及其气敏 性能	91
5.1	引言	91
5.2	实验部分	93
5.2.1	膨胀石墨的制备	93
5.2.2	二氧化铈/类石墨烯纳米片复合物的合成	93
5.2.3	二氧化铈/类石墨烯纳米片复合物的气敏元件 组装	94
5.3	实验结果与讨论	94
5.3.1	二氧化铈/类石墨烯纳米薄片复合物的形貌及 结构表征	94
5.3.2	二氧化铈/类石墨烯纳米薄片复合物的气敏 性能	104
5.3.3	气敏机理分析	108

第 6 章 三维花状 Cu_xO /多层石墨烯复合物的合成及气敏性能	112
6.1 引言	112
6.2 实验部分	114
6.2.1 膨胀石墨的制备及 KOH 活化	114
6.2.2 三维纳米花状 Cu_xO /多层石墨烯纳米片复合物的合成	114
6.2.3 三维纳米花状 Cu_xO /多层石墨烯复合体的气敏元件的组装	115
6.3 实验结果与讨论	115
6.3.1 三维花状 Cu_xO /多层石墨烯纳米片复合物的形貌及结构分析	115
6.3.2 三维花状 Cu_xO /多层石墨烯纳米片复合物的气敏性能	124
6.3.3 气敏机理分析	129
参考文献	133

第1章 绪 论

1.1 引 言

传感器技术是现代检测和自动化技术的重要基础之一,也是现代科学技术革命进步的一个标志性代表。它已深入到人类生活的各个领域。随着计算机的普及和应用,微电子技术日趋普遍,这对传感器的使用提出了新的要求,这使得人们更加关注新的传感器的发展。

在全球环境污染问题中,气体污染成为其中一项非常紧要的研究项目,尤其是雾霾,它已经成为当今世界气象部门处理全世界环境的首要战略内容,控制和改善空气质量引起了现代社会的广泛重视。其中,气敏传感器作为空气质量监测工具引起了科学家们的广泛关注。

目前,气敏传感研究领域中最活跃、最有发展前景的气体敏感材料就是半导体氧化物。然而长久以来,半导体氧化物气敏传感器存在制作高成本、高能耗、操作温度较高等诸多问题。因此探索合成新型高灵敏度、高稳定性以及低能耗的室温气敏传感材料是一个极具挑战性的课题。

1.2 气敏传感器概述

气敏传感器是用于检测某种特定气体的传感器。它能够将检测到的气体种别、成分以及被检测气体的浓度转变成可以被记录的电子信号,凭借电子信号的高低与强弱得到与被检测气体在体系中的相关信号,从而进行监控、报警。气敏传感器利用接口电路与电脑连接,对环境进行自动检测以及报警。半导体式气敏传感器、电化学型气敏传感器、高分子气敏传感器、红外线气敏传感器、接触燃烧式气敏传感器以

及热传导气敏传感器等是当今主要的气敏传感器^[1]。在众多的气敏传感器中,半导体式气敏传感器以较好的灵敏度、较短的响应时间、选择性强等优点,被广泛使用在有毒、有害等气体检测领域。它在人们生产和生活中主要是制作成简单的易燃、易爆和有毒气体报警器,如 CO 气体的检测与报警、NO_x 气体的检测与防治、CH₄ 等易燃气体的检测以及交警使用的酒精探测器、口臭的检测、汽车制造业中的进气控制和化学传感器系统等。目前,该气敏传感器一直占据在民用和工业应用的主要市场以及环境监测等三个主要应用领域。其中,金属氧化物气敏传感器具备灵敏度高、响应迅速、价格便宜、容易检测以及方便携带等长处,被认为是最为经典的半导体式气敏传感器,并且它的应用规模比较普遍、实用性强,在当今的气敏传感器的研发和应用中具有非常重要的位置^[2]。

1.2.1 气敏传感器的分类以及构造

当今使用规模最为普遍、实用价值最高的传感器就是气敏传感器。它在近年来引发了科研工作者强烈的钻研热情和兴趣。气敏传感器的种类十分丰富,分类方式也各不一样,至今也没有统一的分类标准。现在比较通用的分类标准是根据气敏传感器的组成、敏感原理和工作特性等进行归纳和分类^[3]。

1. 半导体式气敏传感器

半导体金属氧化物以及金属氧化物是构成半导体式气敏传感器的主要材料,这种类型的传感器拥有许多优点,例如,制作工艺简单、气敏性能好、价格便宜、操作方便等。根据对各种待检测气体作用的机制差异,将半导体式气敏传感器分为非电阻式和电阻式两种类型,如图 1-1 所示。

1) 非电阻式半导体气敏传感器

非电阻式半导体气敏传感器主要是利用当被检测的气体扩散到其表面,发生物理以及化学吸附,然后引发气体与其表面发生化学反应,最终导致功函数改变的工作原理,来判断和分析气体的品种、类型、浓度等信息。二极管气敏传感器就是其中的一种类型,它主要的气敏传感材料是金属与半导体形成的结。它的气敏机理是当待测气体吸附在金属与半导体界面上时,会引起二极管整流特性的变化。



图 1-1 半导体气敏传感器的分类图

金属氧化物半导体（简称为 MOS）二极管气敏传感器,采用 MOS 结构,通过 $C-V$ 特性的漂移来检测气体。该气敏元件的制作采取热氧化工艺,在半导体硅片上形成二氧化硅镀层。该层的厚度在 $30 \sim 100\text{nm}$ 。在其上面蒸发一层钯金属的薄膜,把这个整体当作栅电极。MOS 二极管构造以及等效电路图如图 1-2 所示。

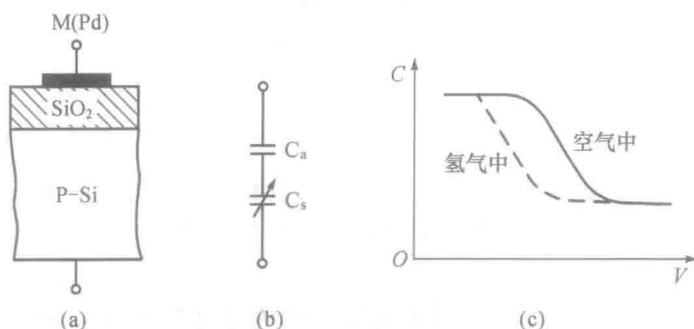


图 1-2 MOS 二极管构造以及等效电路图

(a) 构造图；(b) 等效电路图；(c) $C-V$ 特性曲线。

在非电阻气敏传感器的众多类型中,有一类金属氧化物半导体—场效应晶体管型,简称为 MOS-FET 型气敏传感器。它主要是通过 MOS-FET 的阈值电压改变来对待测气体进行检测。目前,这类非电阻式气敏传感器在日常生活中并不常见,仅应用于 H_2 、 CO 等少数几类气体的检测。

钯-MOS 场效应晶体管的结构如图 1-3 所示。在钯-MOS 场效应管工作的时候,UT 会随着氢气的浓度升高而呈现下降趋势。

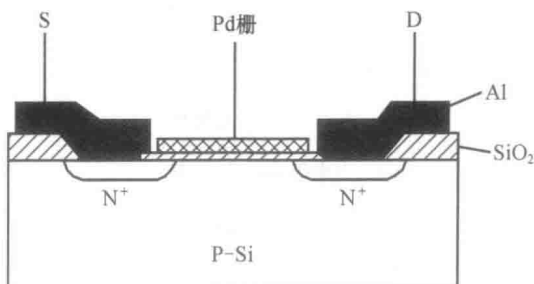


图 1-3 钯-MOS 场效应晶体管的结构

2) 电阻式半导体气敏传感器

半导体气敏传感器是当被检测有毒有害气体扩散到半导体元件的表面上,发生吸附、氧化或者还原反应,最后发生脱附,引发传感器的电阻值发生改变而研制和开发而成的。其中电阻式半导体气敏传感器在众多的半导体传感器中是应用最为普遍的气敏传感器。如果对电阻型半导体气敏传感器按照元件的组成结构进行分类,还可以将半导体气敏传感器进一步分为薄膜型、厚膜型以及烧结型三大类^[6]。其中,烧结型以及厚膜型的半导体气敏传感器已经实现了商品化。而薄膜型气敏元件尚未得到大范围的使用,这主要是因为薄膜沉积工艺比较复杂等缺点造成的。

厚膜型气敏元件将金属氧化物气敏传感材料(SnO_2 、 ZnO 、 CuO 、 In_2O_3 、 TiO_2 等)与一定比例的硅凝胶混合制成能印刷的厚膜胶。然后,利用丝网印刷技术,将厚膜胶印刷到氧化铝的基片上。其中,氧化铝的基片事先安装好铂(Pt)电极。将组装好的气敏元件,在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 高温下烧结 $1 \sim 2\text{h}$,做成厚膜型的气敏元件。厚膜型气敏传感器的结构如图 1-4 所示。使用厚膜工艺制成的气敏元件的重复性与一致性都较好,机械强度很高,此种制备工艺很适用于批量生产气敏元件,因此这种气敏元件已经实现了商业化。这种类型的气敏元件全部需要连有加热装置,将元件加热到 $200 \sim 400^\circ\text{C}$,

以使附着在探测部分处的油雾、尘埃等污染物质燃烧处理掉,还可以加快气体氧化还原反应速度,从而提高气敏元件对待检测气体的响应灵敏度和响应速度。

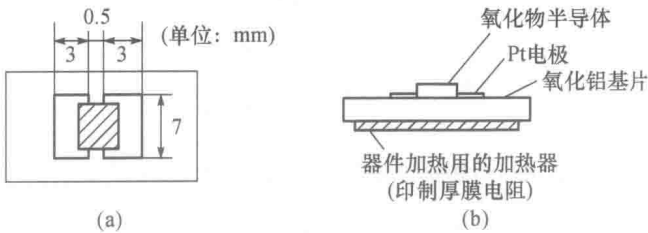


图 1-4 厚膜型气敏传感器的结构

(a) 传感器的俯视图; (b) 传感器的侧面图。

电阻型气敏传感器中最为广泛使用的为烧结型气敏传感器,主要是因为它具有简单的结构、低廉的成本以及较长的使用寿命等优点。我们可以依据加热方式的差异,将烧结型传感器分为直热式气敏传感器和旁热式气敏传感器两大类。直热式气敏传感器最显著的特点是传感器的加热电极和测量电极都直接被敏感半导体材料所包覆,敏感材料直接被加热,几乎没有热损耗;这种加热的方式有一个缺点,那就是加热丝与敏感材料的热膨胀系数如果不能相互匹配,就有可能造成电极与敏感材料接触不良,从而导致气敏性能降低。直热式气敏传感器的结构如图 1-5 所示。

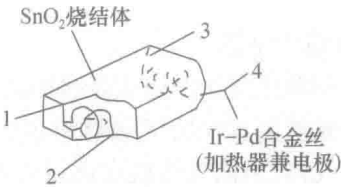


图 1-5 直热式气敏元件的结构

旁热式气敏传感器主要由陶瓷管、信号电极和加热电极组构成。将敏感材料涂覆在信号电极的陶瓷管上,加热电极为 Ni - Cr 合金的金属丝,就是一个经典的旁热式气敏传感元件。旁热式气敏传感器的结构图及其相应符号如图 1-6 所示。它也具有工艺简单和成本低廉等

优点,然而膜厚很难控制以及一定的热损耗使得旁热式元件存在重复性不好和功耗相对很高等实际问题。

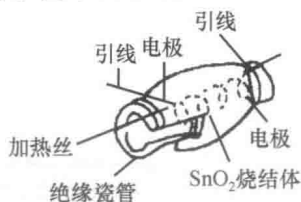


图 1-6 旁热式气敏传感器的结构图及其相应符号

薄膜型气敏传感器是利用集成半导体工艺在 Si 、 Al_2O_3 等基底上先期制作信号电极和加热电极,然后再通过水热、蒸发或溅射一薄层敏感材料的方法制成的。图 1-7 为薄膜型气敏传感器的结构图。

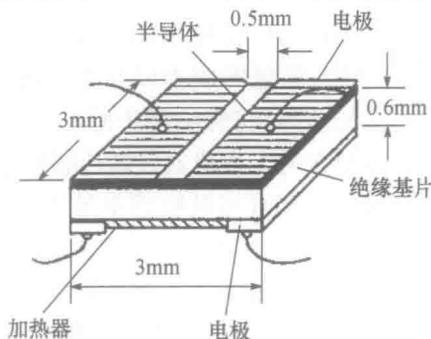


图 1-7 薄膜型气敏传感器的结构图

2. 接触燃烧式气敏传感器

直接接触燃烧式和催化接触燃烧式是接触燃烧式气敏传感器的两种重要类型。其工作原理为首先将气敏材料做成的加热丝通电,然后引入可燃性的待检测气体,当该气体被点燃后或者催化下被氧化时,可以导致电热丝温度升高,最终引起气敏元件电阻值增加或者降低。该气敏传感器对于不可燃的待检测气体没有响应。接触燃烧式气敏元件构造图以及测量电路图如图 1-8 所示。例如, Rh 和 Pd 作为催化剂涂在铅丝上组装成气敏元件,该传感器可以检测到很多种可燃性的气体。这类气敏传感器一般广泛应用于炼油的石化厂、矿井、洗浴中心浴池以及饭店厨房等场所的可燃性气体检测。

接触燃烧式气敏传感器的优点:对于可燃性气体具有很强的选择性,响应时间比较短,基本不受环境的湿度以及温度的影响。并且测量精准,响应迅速,工作年限比较长久。周围气氛的爆炸危险性可以通过传感器的输出信号进行检测,从安全生产应用角度来说,这类传感器占据一定的主导地位。接触燃烧式气敏传感器也具有不可回避的缺点:选择性比较差,对所有可燃性气体几乎都有响应;存在爆炸的危害,需要暗火使用;对低浓度的可燃性气体的气体敏感度低;对金属加热丝的使用要求较高,特别容易发生断裂等情况。此外催化剂如果收到腐蚀或者侵害,会使气敏元件的敏感特性迅速减弱,所以需要定期检查和更换。目前这种传感器的供应商主要在中国、日本以及接触燃烧式气敏传感器的发明国英国。我国拥有最先进的传感器生产技术,也是催化燃烧式气敏传感器的主流制造商和最大客户。我国是世界上的产煤大国,主要是将接触燃烧式气敏传感器应用在煤矿内,检测爆炸性气体。

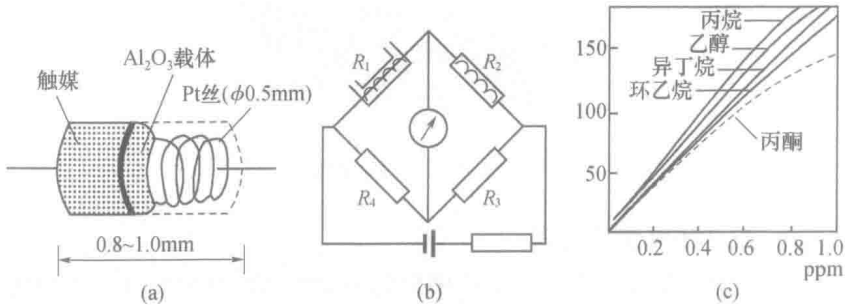


图 1-8 接触燃烧式气敏元件结构图以及测量电路图

3. 电化学型气敏传感器

20 世纪 50 年代就有了最早的电化学气敏传感器,主要用于氧气监测。20 世纪 80 年代中期,电化学传感器才应用在各种有毒有害气体的检测中,并显示出很好的响应和选择性。现在,为了保护人身安全,电化学型气敏传感器被普遍使用在大部分的非移动以及移动场所。我们对电化学型气敏传感器进行分类,主要有原电池式、可控电位电解式、电量式、离子电极式 4 类。原电池式气敏传感器是一种非常重要的

电化学型气敏传感器,它主要根据检测流经传感器的电流密度确定待测气体的种类、浓度,电化学型气敏传感器大多数使用在在在的检测缺氧的机器上。可控电位电解式传感器则根据测量电解时的电流来确定气体的体积分数,它与原电池式传感器的区别为,可控电位电解式传感器必须通过外界施加指定电压。可控电位电解式传感器除可以用于 NH_3 , CO , NO , NO_2 , O_2 和 SO_2 等气体的检测与报警以外,还能检测血液中的氧含量。电量式气敏传感器的工作机理为用被测气体与电解质反应产生的电流检测气体的体积分数。离子电极式气敏传感器是根据测量离子极化的电流密度,测量气体的浓度体积分数。电化学型气敏传感器的主要特点是灵敏度高、选择性好。图1-9为电化学氨气气敏传感器的外形图。



图1-9 电化学氨气气敏传感器的外形图

4. 高分子气敏传感器

高分子气敏传感器主要是利用导电高分子气敏材料制成的气敏传感器。它的工作机理为通过监测高气敏材料的电阻值来检测待测气体的种类与浓度(体积分数)。

导电高分子材料主要有酞菁聚合物、聚苯胺、 β -胡萝卜素、聚吡咯、聚乙烯醇-磷酸等。高分子气敏传感材料由于具有工艺简便、价格低廉、能在常温或较低的温度下使用、易与微结构传感器相结合等一系列优点,在有毒有害气体和食品鲜度等方面的检测中具有重要作用。图1-10为高分子气敏传感器的外形图。高分子气敏传感器对待检测有毒有害气体具有高效的灵敏度和很强的选择性,且简单结构,能在低温环境下应用,这样足以补充其他气敏传感器的不足。