

上海大学出版社

2005年上海大学博士学位论文 89



氧化物纳米材料的合成、 结构与气敏特性研究

• 作者：徐甲强

• 专业：材料学

• 导师：沈嘉年



643/143

上海大学出版社

001280745

2005年上海大学博士学位论文 89



氧化物纳米材料的合成、 结构与气敏特性研究

• 作者：徐甲强



贵阳学院图书馆



GXYX1280745

图书在版编目(CIP)数据

2005 年上海大学博士学位论文. 第 2 辑/博士论文编辑部编. —上海: 上海大学出版社, 2009. 6

ISBN 978-7-81118-367-2

I. 2… II. 博… III. 博士—学位论文—汇编—上海市—2005 IV. G643.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 180878 号

2005 年上海大学博士学位论文

——第 2 辑

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路 99 号 邮政编码 200444)

(<http://www.shangdapress.com> 发行热线 66135110)

出版人: 姚铁军

*

南京展望文化发展有限公司排版

上海华业装潢印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 890×1240 1/32 印张 274.25 字数 7641 千

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1~400

ISBN 978-7-81118-367-2/G·490 定价: 980.00 元(49 册)

Shanghai University Doctoral Dissertation (2005)

The Study on Novel Algorithms for Object-Oriented Motion Images Compression Encoding at Low Bit Rate

Candidate: Xu Jiaqiang

Major: Materialia

Supervisor: Shen Jianian

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单:

主任: 江东亮	院士,上海硅酸盐研究所	200050
委员: 周邦新	院士,上海大学材料所	200072
刘杏芹	教授,中国科技大学化材学院	230026
李 劲	教授,复旦大学材料系	200433
孟中岩	教授,上海大学材料学院	200072
导师: 沈嘉年	研究员,上海大学材料所	200072

评阅人名单:

高 谦	研究员, 上海硅酸盐研究所	200050
李亚栋	教授, 清华大学化学系	100081
何贤昶	教授, 上海交大材料学院	200030

评议人名单:

江东亮	院士, 上海硅酸盐研究所	200050
曹茂盛	教授, 北京理工大学材料学院	100083
曹传宝	教授, 北京理工大学材料学院	100083
孟中岩	教授, 上海大学材料学院	200072

答辩委员会对论文的评语

徐甲强同学的博士论文从研究合成一维纳米氧化物粉体入手,针对当前半导体气敏材料的选择性、灵敏度、稳定性等关键气敏特性,对发展综合性能优良的纳米气敏材料具有积极意义。

论文主要创新性如下:

1) 采用晶种法生长获得结构均匀的氧化锌纳米线;
2) 采用溶剂热法一步合成立方氧化钨;3) 采用微乳—溶剂热法合成亚稳定态六方氧化钨。此外在探讨一维纳米氧化物的生长机理,气敏机理方面得出材料结构与气敏的灵敏度、稳定性总的规律,为进一步设计高灵敏度和高选择性的气敏材料提供了新思路和方法。

论文条理清楚、层次清晰、文笔流畅、实验数据可信、分析合理、结论正确,做出了创新性的结果。作者在国内外发表了二十多篇论文,表明该生具有坚实的材料科学基础理论和系统深入的专业知识,具备了独立从事科研能力。该论文达到了博士学位的要求。

论文答辩表述清楚、回答问题正确。

答辩委员会表决结果

经答辩委员会表决,全票同意通过徐甲强同学的博士学位论文答辩,建议授予工学博士学位。

答辩委员会主席: **江东亮**

2005年9月12日

摘 要

经过四十多年的研究发展,传感器工作者已基本解决了金属氧化物半导体气体传感器的灵敏度和选择性问题,使之在可燃气体、有毒有害气体的检测和控制方面取得了广泛地应用。但目前市售的半导体气敏元件还存在选择性偏低、稳定性差的缺点,严重限制了这一具有巨大市场价值的产品的推广应用。本文选择发现最早、应用广泛的氧化锌气敏材料和功耗低、选择性好的氧化铟气敏材料为研究对象,从材料结构控制和气敏机理研究两方面入手,系统地研究了氧化物气敏材料的制备、结构、组成与气敏性能的关系,取得了较好的研究结果。具体如下:

1. 用水热法、溶剂热法合成了结构均匀、分散性好的氧化锌纳米棒、纳米线等一维纳米材料和氧化锌晶须、亚微米棒,用 XRD、ED、SEM、TEM、XPS 等对这些材料的结构、组成和形貌进行了表征。通过考察添加剂、反应温度、时间等因素对合成材料结构及形貌的影响,给出了氧化锌纳米棒、纳米线和晶须的生长机理。

2. 采用化学沉淀法、微乳液法、超声辐射溶胶—凝胶法、水热法、溶剂热法制备了形状均匀、分散性好的球形、方块形、针形和棒形氧化铟,用 XRD、ED、SEM、TEM、XPS、TG-DSC 等表征了合成氧化铟的结构、组成和形貌;采用溶剂热法一步合成了立方氧化铟纳米晶;通过考察表面活性剂、助表面活性剂、

反应原料及配比等对氧化铟结构和形貌的影响,得知油酸存在是微乳—溶剂热法制备亚稳态六方氧化铟纳米棒的关键因素。

3. 通过静态配气法测试了不同结构氧化锌的气敏性能。与零维纳米颗粒相比,氧化锌纳米棒具有较高的气体灵敏度,氧化锌纳米线则具有较好的气敏稳定性;通过贵金属元素掺杂可显著提高氧化锌一维纳米材料的灵敏度并改善其选择性,使之有可能应用于酒精、硫化氢、液化气、乙醛、苯等气体的检测。

4. 与氧化锌气敏材料相比,氧化铟具有更低的功耗或工作温度;稀土掺杂可明显改善氧化铟对酒精和汽油的气体选择性,提高氧化铟对甲醛的灵敏度;根据氧化铟的电阻—温度曲线、灵敏度—温度曲线、颗粒尺寸对氧化铟灵敏度的影响等结果推断氧化铟的气敏机理为表面吸附氧控制型,化学吸附氧的存在对氧化铟在空气中的阻值和检测气氛中的气体灵敏度起着关键的作用。

5. 通过气敏元件表面分析和比表面测试分析了氧化锌一维纳米材料灵敏度高于零维纳米颗粒的原因。指出一维纳米材料在高温处理制成气敏元件后能够保持自身形状形成大量气体通道,具有较高可利用面积(有效表面积)可能是其灵敏度较高的原因。

6. 通过微型反应器—气相色谱联机的方法测试了氧化锌对酒精、乙醛、丁烷和一氧化碳的气敏催化性能。乙醇的催化氧化经历脱氢、脱水和深度氧化三个阶段,脱氢和深度氧化对酒精的气敏响应有贡献;乙醛氧化路径在酒精的气敏响应中起主要作用,且酒精、乙醛的催化转化率越高,气体灵敏度也越高;氧化锌对异丁烷没有催化活性,氧化锌对异丁烷不敏感;一

氧化碳由于还原性太强,主要与空气中的氧发生氧化还原反应,虽有转化,灵敏度也不高。因此还原性气体在氧化锌表面的催化氧化反应是决定其气敏响应的主要因素。

7. 与氧化锌气敏材料相比,氧化铟对乙醇的催化氧化主要是深度氧化,即直接生成二氧化碳和水,因此很难通过控制表面酸碱性改变乙醇氧化路径来提高或降低氧化铟对乙醇的灵敏度;氧化铟对乙醇最高催化转化率对应的温度在 275°C , 低于氧化锌,该温度与氧化铟最大气体灵敏度的对应温度一致;氧化铟对异丁烷的催化活性很低,气体灵敏度也较低,所以要想提高氧化铟对异丁烷的气体灵敏度,必须使用对异丁烷有高转化率的催化剂。

8. 指出进一步制备出形貌更均一、尺寸可控的氧化物一维纳米材料,并采用微机械加工技术制成微型化气敏元件;研究掺杂对材料气敏性能的影响,并制备出有实用价值的气敏元件;以及深入研究氧化物的气敏机理,从材料设计角度提高氧化物的气敏性能等是本课题理论和应用研究中的主要努力方向。

关键词 氧化锌,氧化铟,一维纳米材料,气体传感器,气敏机理,水热/溶剂热

Abstract

After reviewing the digital video compression encoding approaches based on the source model employed, we point out that the object-oriented encoding at low bit rate is a very promising compression approach which is not only capable of overcoming the blocking artifacts produced in classical translational block-based methods but also of a object-based characteristic belonging to one of the important marks of the latest MPEG - 4 standard.

To solve the difficult problem in reconstructing regularly sampled images from irregularly spaced samples which result from the use of forward motion estimation, the idea for resuming continuous signal from irregularly samples in signal processing is introduced. Based on the idea above, the forward can be performed by a nonlinear interpolation method. Based on the algorithm, the performance of forward motion prediction is very close to that of backward motion prediction.

In the dissertation, we propose a object-oriented motion images compression encoding scheme. In order to produce the original temporal-spatio coherent region in the I^0 frame, we use I^1 frame as reference frame and backward motion estimation for regions resulted from a image intensity segmentation in I^0 . Based

on this idea, instead of starting the object-oriented encoding from the I^1 frame in the common object-oriented scheme, we realize the object-oriented encoding from the I^0 frame. In the encoding of subsequent frames, on the basis of the original temporal-spatio segmentation, the temporal tracing of coherent regions is enabled through both forward motion prediction and nonlinear interpolation, and therefore the region correspondence is maintained.

Key words image compression, object-oriented encoding, source encoding, fast temporal-spatio segmentation, contour encoding

目 录

第一章 绪论	1
1.1 课题来源	1
1.2 课题研究的意义	1
1.3 氧化物纳米微粒制备的研究进展	3
1.4 氧化物一维纳米材料制备的研究进展	17
1.5 氧化物气敏材料与气体传感器的研究进展	26
1.6 论文的主要研究内容	40
1.7 论文的整体布局	41
第二章 氧化锌纳米棒的制备与气敏特性研究	42
2.1 前言	42
2.2 实验	44
2.3 结果与讨论	48
2.4 本章小结	60
第三章 氧化锌纳米线的制备与气敏特性研究	61
3.1 前言	61
3.2 实验	62
3.3 结果与讨论	64
3.4 本章小结	73

第四章 氧化锌晶须的制备与气敏特性研究	74
4.1 前言	74
4.2 实验	75
4.3 结果与讨论	77
4.4 本章小结	85
第五章 氧化锌纳米粉体微波水解制备、气敏特性与气敏 机理研究	86
5.1 前言	86
5.2 实验	87
5.3 结果与讨论	93
5.4 本章小结	108
第六章 氧化锌气敏材料结构与气敏特性关系的研究	110
6.1 前言	110
6.2 实验	110
6.3 结果与讨论	112
6.4 本章小结	119
第七章 纳米氧化铟化学沉淀法制备、气敏特性及其气敏 机理研究	120
7.1 前言	120
7.2 实验	121
7.3 结果与讨论	122

7.4 本章小结	136
第八章 微乳液法制备纳米氧化铟及其气敏特性研究	138
8.1 前言	138
8.2 实验	139
8.3 结果与讨论	141
8.4 本章小结	149
第九章 超声辐射溶胶—凝胶法制备纳米氧化铟及其气敏特性研究	151
9.1 前言	151
9.2 实验	152
9.3 结果与讨论	155
9.4 本章小结	159
第十章 水热法制备纳米氧化铟材料及其气敏特性研究	161
10.1 前言	161
10.2 实验	162
10.3 结果与讨论	164
10.4 本章小结	171
第十一章 溶剂热法制备氧化铟纳米材料及其气敏特性研究	172
11.1 前言	172

11.2	实验	173
11.3	结果与讨论	175
11.4	本章小结	185
第十二章 微乳溶剂热法制备亚稳态氧化钨纳米棒及其气敏特性研究		
12.1	前言	187
12.2	实验	189
12.3	结果与讨论	190
12.4	本章小结	197
第十三章 结论与展望		
13.1	全文结论	199
13.2	特色和创新之处	200
13.3	展望	201
参考文献		202
致谢		221