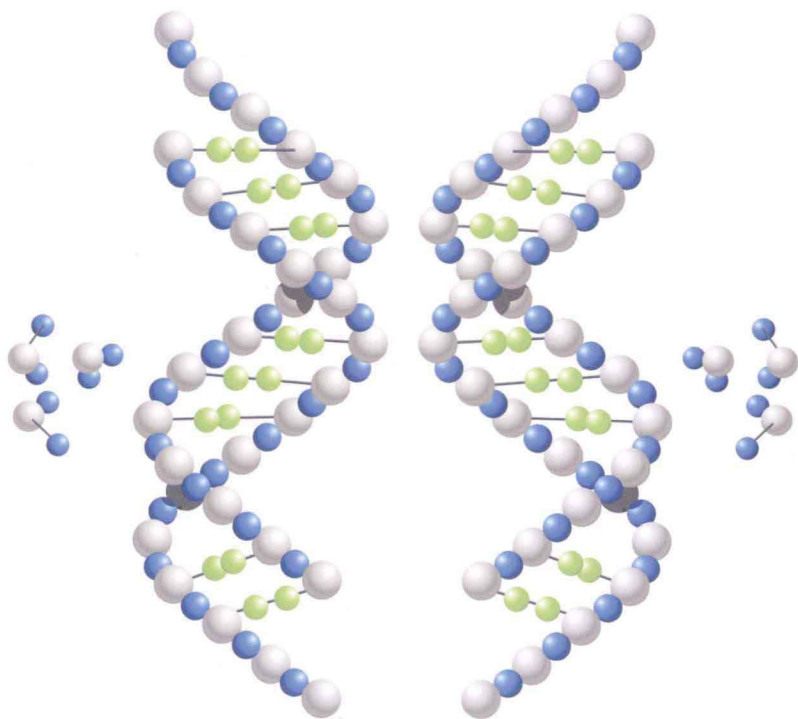
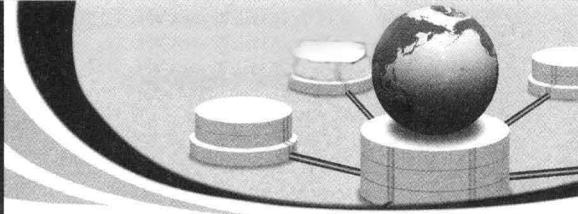


微纳米氧化物基多级结构材料的 制备与气敏性能研究

程晓丽◇著

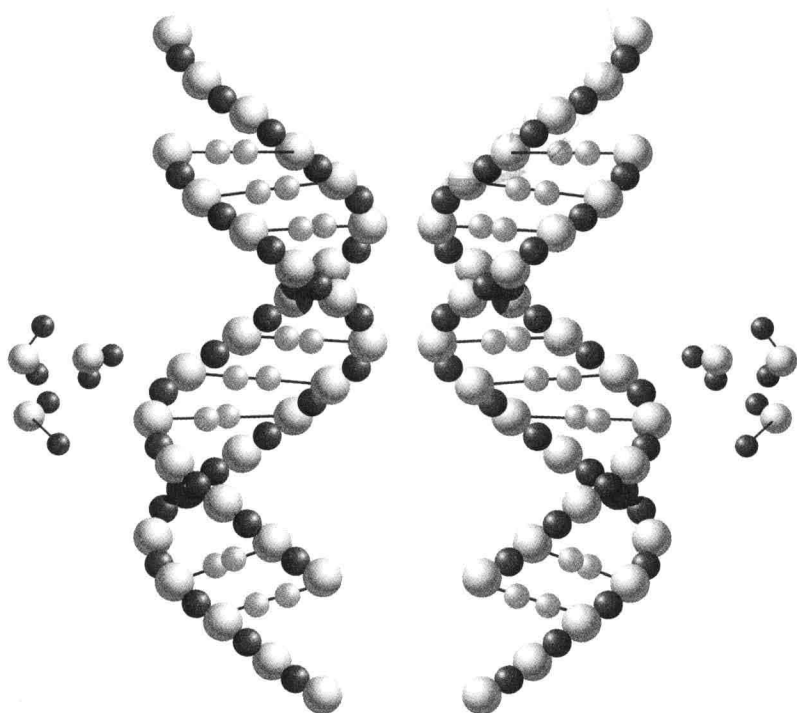


黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS



微纳米氧化物基多级结构材料的 制备与气敏性能研究

程晓丽◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

微纳米氧化物基多级结构材料的制备与气敏性能研究
/ 程晓丽著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2013. 12
ISBN 978 - 7 - 81129 - 605 - 1

I. ①微… II. ①程… III. ①纳米材料 - 氧化物 - 结
构材料 - 研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 104878 号



微纳米氧化物基多级结构材料的制备与气敏性能研究
WEINAMI YANCHUAWUJI DUOJI JIEGOU CAILIAO DE ZHIBEI YU QIMIN
XINGNENG YANJIU
程晓丽 著

责任编辑 李 丽 肖嘉慧
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720 × 1000 1/16
印 张 19.25
字 数 259 千
版 次 2013 年 12 月第 1 版
印 次 2013 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 605 - 1
定 价 44.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

多级结构材料因其独特的结构具有了比单一纳米粒子更加优良的物理化学性能。近年来,国内外的科学工作者在纳米氧化锌和氧化钛多级结构材料应用(如光催化、太阳能/锂离子电池和气体传感器等)方面做了一些有意义的研究工作,显示出了很好的应用前景。开发新型高选择性、高灵敏度、响应速度快的气体传感器在医疗、化工、食品卫生、环境检测和航天航空等领域有重要意义。

近年来,纳米氧化物作为气敏材料已用于有毒气体、易燃易爆气体和有害气体的检测,成为了研究热点。但是在多级结构材料的组成、构建机制、器件制作和应用领域等方面还有很多亟待解决的问题。笔者将自己的博士论文加工整理成书,较为详尽地阐述了利用液相化学法控制合成的纳米氧化物基多级结构材料的制备、形成机制及内在规律。内容涉及液相和静电纺丝法结合原位组装技术制备 $\text{Ag} - \text{TiO}_2$ 球和纤维多级结构材料、化学浴沉积法并结合烧结技术制备 ZnO 多级结构蛛网状花材料和水热沉积生长法制备氧化物与 ZnO 复合的多级结构材料。为开发新型气敏材料、揭示材料结构和形貌与气敏性能间的关系、优化器件结构、提高敏感性能提供实验和理论依据。

在本书出版之际,我要感谢我的博士生导师霍丽华教授的指导与教诲。导师严谨的治学态度、缜密的思维方式、强烈的创新和求实精神以及对我学业上的谆谆教诲使我终身受益。在本研究过程中还得到了黑龙江大学付宏刚教授、高山教授、赵辉教授、李光明教授、井立强教授、袁福龙教授、于海涛教授和中国科学院长春应用化学研究所的逯乐慧研究员的指点和帮助;黑龙江大学的田国辉高级工程师、陈

亚杰高级工程师在测试方面给予了帮助和指导;徐英明博士、王志硕士和马骅硕士在本书完成过程中给予了帮助和建议,在此表示诚挚的感谢。本书研究内容部分来自于国家自然科学基金项目“高选择性氧化锌基异质多级结构气敏材料的可控组装与性能研究”(No. 21201060)和黑龙江省科技攻关项目“异质氧化物纳米材料的制备与敏感器件的组装”(No. GZ11A103)的研究成果。

本书可作为普通院校、师范院校等有关专业本科生、研究生和教师,以及相关领域的科研人员从事科研与教学的参考用书。由于作者水平有限,本书难免出现错误与不当之处,敬请各位同行专家和广大读者批评指正。

程晓丽

2013年6月于黑龙江大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米材料概述	1
1.2 纳米氧化物多级结构材料概述	2
1.3 氧化锌基多级结构材料的研究概况	22
1.4 二氧化钛基多级结构材料的研究概况	43
1.5 锌、钛基氧化物多级结构材料在气体传感器中的应用	57
1.6 不同形貌的氧化铬材料的概述	59
1.7 氧化铬基材料的应用进展简介	63
1.8 氧化铬基材料气敏性能研究进展	66
1.9 选题意义及依据	69
第 2 章 材料的表征方法与气敏性能测试	71
2.1 材料的表征	71
2.2 元件的气敏性能测试	73
第 3 章 Ag - TiO ₂ 多级结构材料的制备与气敏性能研究	77
3.1 Ag - TiO ₂ 多级结构微球的制备及气敏性研究	78
3.2 Ag - TiO ₂ 多级结构纤维的制备及气敏性能研究	99
3.3 本章小结	109

第 4 章 逐级构筑的 ZnO 多级结构材料的合成与 气敏性能研究	111
4.1 ZnO 多级结构蛛网状花的制备与表征	112
4.2 ZnO 多级结构蛛网状花的原位组装与气敏性能研究	139
4.3 本章小结	149
第 5 章 ZnO 基异质多级结构材料的组装与气敏 性能研究	150
5.1 NiO - ZnO 异质多级结构阵列的制备	152
5.2 NiO - ZnO 异质多级结构阵列器件的气敏性能研究	167
5.3 SnO ₂ - ZnO 异质多级结构阵列的制备	176
5.4 SnO ₂ - ZnO 异质多级结构阵列器件的气敏性能研究	187
5.5 本章小结	195
第 6 章 Cr ₂ O ₃ 多孔微球的合成与气敏性能研究	196
6.1 Cr ₂ O ₃ 前躯体微球合成条件的探索	196
6.2 Cr ₂ O ₃ 前躯体微球及多孔微球的表征	207
6.3 Cr ₂ O ₃ 多孔微球的气敏性能	220
6.4 本章小结	226
参考文献	228
附 录	261
附录 1 实验原料与仪器	263
附录 2 GB 15322—2003《可燃气体探测器》(节选)	265

第1章 绪论

高选择性、高灵敏度、重现性好、响应快速、应用广泛的各種氣體傳感器在醫療、化工、食品衛生、環境監測和航天航空等眾多高科技領域都具有重要意義。近年來,科學界正在積極探索能滿足多方面需求的新穎氣體傳感器材料。隨著納米技術的不斷成熟和發展,納米氧化物材料作為氣敏材料,已在有毒氣體、易燃易爆氣體和有害氣體檢測方面體現出了優良的性能。而目前由其拓展開來的一些具有多級結構的納米氧化物材料,更是得到了科學界的極大重視,並成為國際上新穎傳感器材料研究的熱點,具有廣闊的應用前景和商業用途。

1.1 納米材料概述

納米材料是指三維空間中至少有一個維度處於納米尺度範圍或由其作為基本單元構成的材料,納米材料按照不同的組成和標準可以分別進行分類。

(1)按其維度可將納米材料分為三類:

①零維(0D)納米材料,指空間三維尺度均在納米尺度,如納米粒子、納米團簇和納米立方體等;

②一維(1D)納米材料,指在空間中有兩維處於納米尺度,如納米纖維、納米棒、納米線和納米管等;

③二維(2D)納米材料,指在三維空間中有一維具有納米尺度,如納米片、納米帶、超薄膜等。

(2)按照组成也可以分为:无机纳米材料、有机材料、无机复合纳米材料、有机-无机复合纳米材料和生物材料等。

纳米材料的小尺寸效应及量子尺寸效应,导致其具有大的比表面积、表面原子数、表面能和表面张力,表现出的多种效应使纳米材料具有独特的光学、热学、电学、磁学、力学以及敏感性等特性,在航空航天、医疗、化工、电子、催化、传感器等领域具有广阔的应用前景,如电致发光设备、光伏设备、生物标记和诊断、气敏传感器、激光器、光发射二极管和单电子晶体管等。^[1-5]但是这种小尺寸效应同时存在着负面的影响,比如由高表面活性带来的易团聚现象、高温稳定性差等。因而,开发由一些纳米结构单元按照一定排列或自组装方式构筑的、在三维空间延伸的新型纳米材料备受关注。其中多级结构氧化物材料因其独特的性质和广阔的应用前景成为近年来的研究热点。

1.2 纳米氧化物多级结构材料概述

多级结构是指由一种或多种低维纳米结构单元构建的具有多维度的纳米或微米结构。^[6]即低维度的结构单元(零维纳米粒子,一维纳米棒、纳米管、纳米线、纳米纤维,二维纳米片、纳米带,三维立方体)构建成具有多维度的星形、球形、塔形、格子形、花形、树叶形等多级结构材料。氧化物多级结构材料是近年来发展起来的一种新兴材料,其特有的空间结构不但保持了纳米材料原有的物理化学特性,更主要的是能克服纳米粒子的高表面活性所带来的易团聚等诸多不利影响,而且这种三维(3D)立体结构提供了相对多的活性表面和界面,更有利于电子和空穴的分离与传输,以及气体分子在表面的吸附与脱附,因而多级结构材料具有了比单一纳米粒子更加优良的物理化学性质。

1.2.1 纳米氧化物多级结构材料的分类

纳米氧化物多级结构材料可以根据构建单元的维度和组成进行

分类。

(1)按照构建单元维度可分为:

①由单一维度纳米材料构筑的多级结构材料,如由 0D、1D、2D 或 3D 构建的多维结构材料;

②由两种维度纳米单元构筑的多级结构材料,如 1D 和 2D、2D 和 3D 共同构筑的多维结构材料;

③由两种或两种以上纳米单元逐级构筑的多级结构材料,如由 1D 材料组成 2D 材料,再由 2D 材料构筑成 3D 结构材料(1D—2D—3D)。

目前,单一维度和多种维度纳米单元构筑的多级结构材料较多,而逐级构筑的材料很少,特别是由零维单元逐级构建的材料还未见报道。

(2)按照构建单元组成可分为:

①纯相氧化物多级结构,如 ZnO 纳米棒构筑的海胆结构;

②异质氧化物多级结构,如在 TiO_2 纤维表面生长 ZnO 纳米棒或纳米片构筑的多级结构;

③贵金属/氧化物多级结构,如 WO_3 纳米棒表面生长 Au 纳米粒子团簇构筑的多级结构;

④碳-氧化物多级结构,如碳纳米管、碳纤维、石墨烯等表面修饰氧化物纳米粒子、纳米线等多级结构。

在该分类中后三者因其存在着高活性的异质界面,在提高材料性能方面显示出了较明显的优势,成为目前研究的新热点。

1.2.2 纳米氧化物多级结构材料的制备方法

1.2.2.1 纯相纳米氧化物多级结构材料的制备方法

目前纯相纳米氧化物多级结构材料的制备方法众多,按照制备的体系可以大致分为气相法(气相沉积)和液相法两大类。

1.2.2.1.1 气相沉积

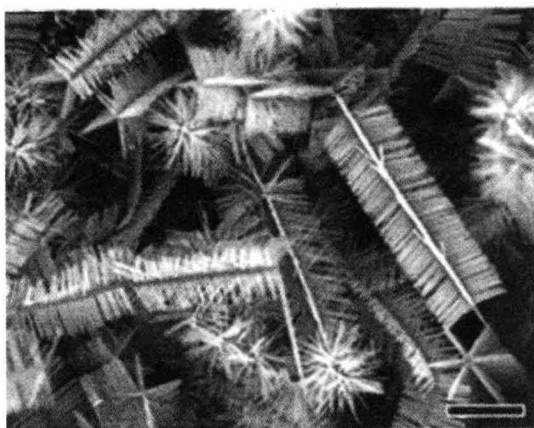
气相法是以加热、紫外光、等离子体乃至激光等为能源,将固体气化,并在固体表面进行反应生成沉积物的过程。该方法在纳米材料制备中较常使用,可分为物理气相沉积和化学气相沉积两类:

(1)物理气相沉积是在真空或惰性气体下,极速冷却气化的金属或非金属(化合物),使纳米粒子析出的制备方法;

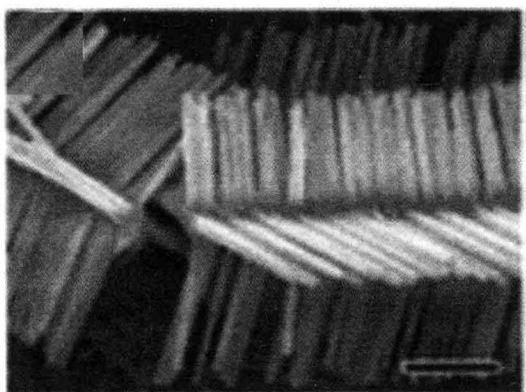
(2)化学气相沉积是在反应室内,将高温气化的金属或非金属(化合物)与反应气体发生化学反应而析出纳米颗粒的制备方法。

两种方法相比而言,由于化学气相沉积手段具有制备材料种类广泛、沉积速率高、形成的晶体缺陷少等优点,而受到科学工作者的青睐。各种各样的氧化物(ZnO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 SnO_2 等)均被采用该沉积法制得。^[7-11]

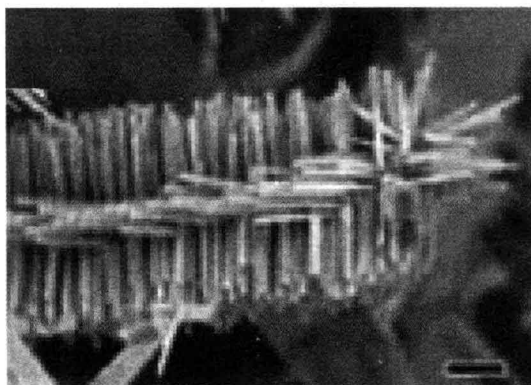
近年来,气相法已被用于制备纳米多级结构材料。Iwanaga 等人^[12]早在 1998 年就制备了四足形貌的 ZnO ;2001 年, Walton 等人^[13]获得了鱼骨状形貌的 MgO ;2002 年, Wang 等人^[14]利用该法制备了由纳米带组装的网状 SnO 多级结构。2004 年, Ren 等人^[15]制备了具有两对称、四对称、六对称的 ZnO 纳米棒的多级结构(如图 1-1 所示)。随后,枝状 ZnO 、桥状 ZnO 、钉状 ZnO 、梳状 ZnO 等多级结构陆续被报道。2007 年, Sun 等人^[16]采用多步气相沉积通过改变反应温度和时间调控了支链的大小和形貌,并使该支链的纳米线生长在主链的纳米带上,构成了 SnO_2 纳米螺旋体多级结构。2009 年, Wang 等人^[17]以 Zn 为原料制备了 ZnO 纳米片层网络多级结构,并对其形成的机理进行了探讨。气相沉积在合成多级结构材料方面展现了其独有的特点和优势,但是由于该方法的设备昂贵,制备条件苛刻,制备种类有限,不易大量生产等劣势,限制了该方法的推广。



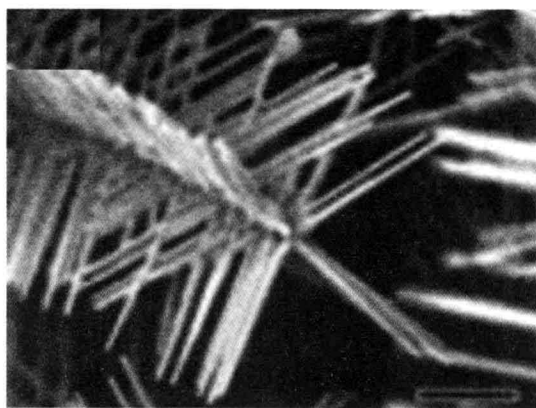
(a)



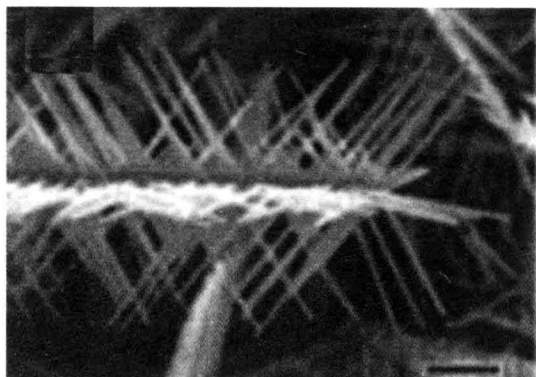
(b)



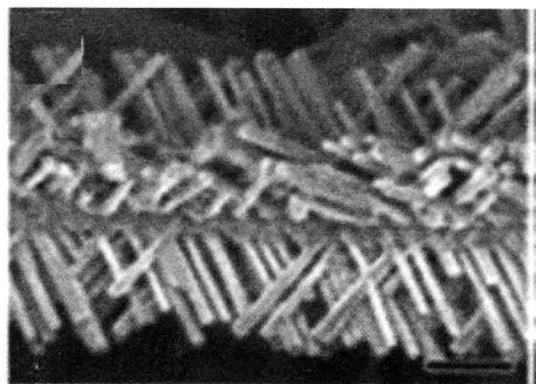
(c)



(d)



(e)



(f)

图 1-1 气相法制备 ZnO 纳米结构的 SEM 图

1.2.2.1.2 液相法

(1) 模板法

模板法是多种合成与制备方法的组合集成,在纳米材料的设计、组装过程中占有极其重要的地位。该技术通过使用模板提供的限域空间,可以控制所制备纳米材料的尺寸和形貌等。该法由于模板类型的多样性、模板大小及形貌的可控性,通过选择适宜尺寸和形貌的模板作为主体,可获得所需特定尺寸和形貌的纳米结构材料而备受青睐。另外,利用纳米材料与模板之间的相互识别作用,可以指导纳米材料的组装。

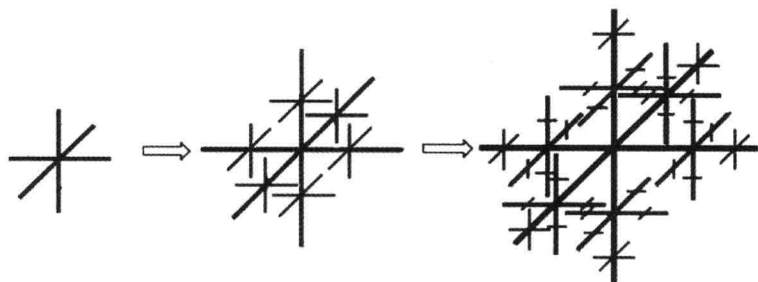
模板法的类型大致可分为软模板和硬模板两大类:

①软模板主要包括表面活性剂模板、生物模板、胶体模板等^[18-20];

②硬模板主要包括多孔 Al_2O_3 、 SiO_2 、碳纳米管、聚合物模板等^[21-23]。

以软模板法制备纳米材料时,通常以双亲分子形成的有序组合体为模板。众所周知,双亲分子在溶液中能形成胶束、反胶束、微乳液、溶质液晶、囊泡等多种分子有序组合体,通过控制这些分子有序组合体的尺寸和形貌就能有效地调控纳米材料的生长和聚集。目前,利用软模板法制备出的纳米结构材料的种类繁多,如氧化物、卤化物、硫属化合物、金属、聚合物、配合物及无机盐等,其中氧化物因其应用广泛而备受关注。另外,双亲分子能在纳米晶体表面上吸附,导致纳米晶体的定向生长和聚集,进而获得纳米多级结构材料。Guo 等人^[24]报道以 PVP 的棒状胶束为模板制备多级结构 SnO_2 纳米管,该纳米管由 SnO_2 纳米粒子定向堆积而成。Lin 等人^[25]以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 形成的微乳液体系为模板制备了由纳米棒组装的 $\text{In}(\text{OH})_3$ 纳米团簇和纳米球结构,经高温处理后得到了形状相同的 In_2O_3 多级纳米结构,并通过调控反应的 pH 值和时间,实现了对形貌和形成过程的选择和监控。2007 年,Zhang 等人^[26]利用 CTAB 的 W/O 微乳液制备

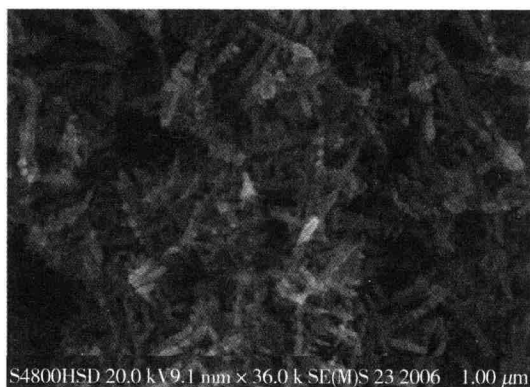
了由纳米棒基元逐级构筑的 3D 塔尖状的 Cu_2O 多级结构。该结构是由 Cu_2O 纳米棒连成长线,而后以长线为主干生长纳米棒枝干,共经历 3 个阶段的生长最终形成了 3D 结构(如图 1-2 所示)。



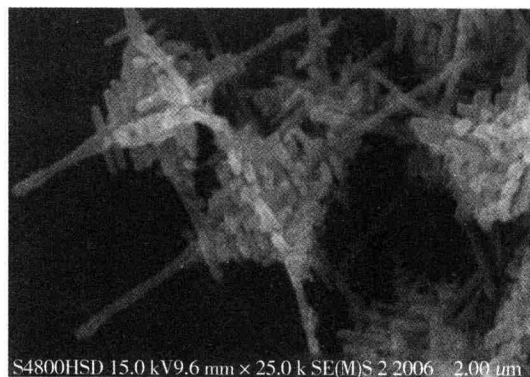
(a) 生长机理示意图

(b) 生长机理示意图

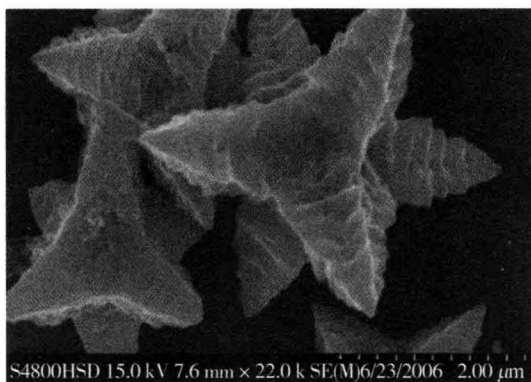
(c) 生长机理示意图



(a) SEM 图



(b) SEM 图

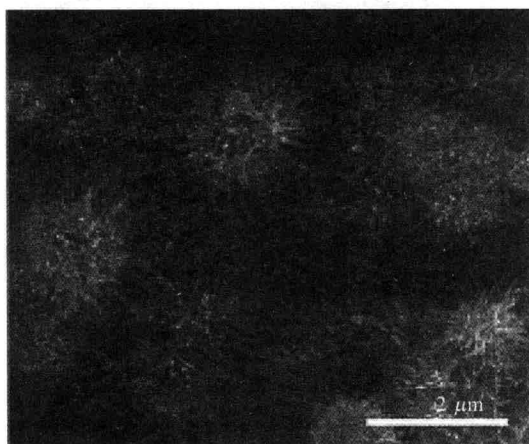
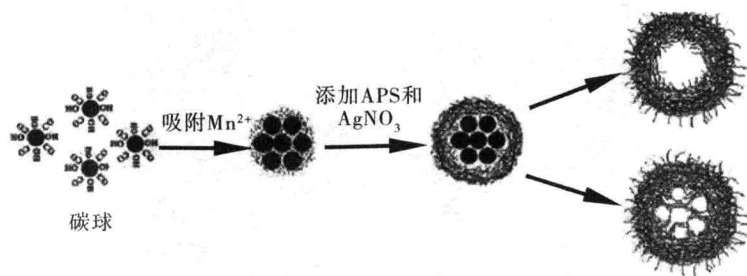


(c) SEM 图

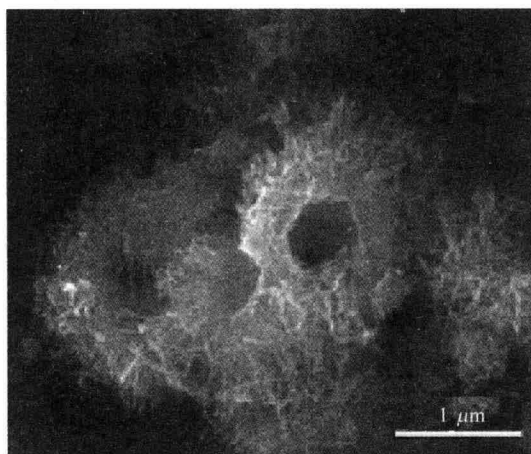
图 1-2 Cu_2O 纳米棒(a)、纳米棒团簇(b)、
双塔(c)的生长机理示意图及其 SEM 图

以硬模板法制备纳米材料时,通常将前驱物或纳米材料吸附在设计好的模板表面或填充在模板的空隙中,因此模板的设计思想尤为重要。Fu 等人^[27]以活性炭纤维为模板,制备了 TiO_2 双层多级纤维管和 Fe_3O_4 中空多级纤维,该管和纤维分别由 TiO_2 和 Fe_3O_4 纳米粒子相互连接构筑而成。Lindén 等人^[28]以多孔 SiO_2 片层材料为模板,将前驱物金属离子填充在 SiO_2 片层材料的空隙中,经高温氧化及 NaOH 去除模板得到 Co_3O_4 、 SnO_2 和 MnO_2 多级孔材料。Liu 等人^[29]以葡萄糖水解制备的碳纳米球为模板,将 In^{3+} 吸附在纳米碳球表面,经高温灼烧得到了由纳米粒子组装的多孔中空 In_2O_3 纳米球。采用类似的方法,Gong 等人^[30]利用 Mn^{2+} 在碳纳米球表面的吸附,随后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 AgNO_3 在水热/溶剂热条件下氧化 Mn^{2+} ,再除去碳纳米球得到了海胆状 MnO_2 多级结构(如图 1-3 所示)。

生长机理示意图



(a) SEM 图



(b) SEM 图