



纳米科学与技术

纳米敏感材料与传感技术

刘锦准 黄行九 等 著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLISHING FOUNDATION

纳米科学与技术

纳米敏感材料与传感技术

刘锦淮 黄行九 等 著



YZLI0890139063

科学出版社

北京

内 容 简 介

纳米敏感材料与传感技术是纳米材料和传统传感技术交叉渗透而形成的一个新领域。本书概要介绍纳米敏感材料与传感技术的基本概念、分子识别元件及其生物和化学反应基础。重点阐述电导型半导体氧化物纳米传感器、纳米材料修饰电化学传感器、质量纳米化学传感器、纳米结构分子印迹化学/生物微纳传感器、电导型 DNA 及其复合纳米材料传感器、纳米材料化学发光传感器、功能化碳纳米管化学传感器,同时论述复杂表面增强拉曼光谱基底的制备及其超灵敏检测。另外,以纳米二氧化锡为例介绍气体传感器动态检测技术。

本书可供环境工程、传感检测等领域的科技人员,企业界、高校的相关科研工作者和相关专业的研究生、本科生参考和阅读。

图书在版编目(CIP)数据

纳米敏感材料与传感技术/刘锦准等著. —北京:科学出版社,2011

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-032195-4

I. 纳… II. 刘… III. 纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 174400 号

责任编辑:杨震 张淑晓/责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬/封面设计:黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2011 年 9 月第一次印刷 印张: 29 1/4

印数: 1—2 500 字数: 550 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中，及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著，一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段，是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用，离不开知识的传播：我们从事科学研究，得到了“数据”（论文），这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析，使之形成体系并付诸实践，才变成“知识”。信息和知识如果不能交流，就没有用处，所以需要“传播”（出版），这样才能被更多的人“应用”，被更有效地应用，被更准确地应用，知识才能产生更大的社会效益，国家才能在越来越高的水平上发展。所以，数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展，这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中，知识的传播，无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪，我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面，已经大大地落后于科技发达国家，其中的原因有许多，我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同：中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识，将其变成具有系统性的知识结构。所以，很多学科领域的第一本原创性“教科书”，大都来自欧美国家。当然，真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力，更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一，其对经济和社会发展所产生的潜在影响，已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）会刊在 2006 年 12 月评论：“现在的发达国家如果不发展纳米科技，今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此，世界各国，尤其是科技强国，都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技，给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前，各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国，纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此，国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》，力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性，全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标，将涵盖纳米科学技术的所有领域，全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识；并长期组织专家撰写、编

辑出版下去，为我国纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等，提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新，也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台，这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性（这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一），而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好，从而提高全民科学素养做出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会，感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您，尊贵的读者，如获此书，开卷有益！



中国科学院院长
国家纳米科技指导协调委员会首席科学家
2011年3月于北京

前 言

随着纳米技术的迅速发展,各种纳米材料(纳米粒子、纳米线、纳米管、芯壳粒子等)已经能够方便地被合成出来,对纳米结构表面的化学修饰也已经取得了重要进展。探索对纳米模板的表面进行分子自组装,发展表面改性的零维、准一维及芯壳型纳米结构材料的制备方法和原理,合成出具有高度功能化的纳米敏感材料,提高对目标分子的亲和力、选择性、结合速度等,都为敏感材料的研究及发展打下了坚实的基础。

纳米技术为材料和器件领域提供了崭新的思考方式,进而会影响到其他很多领域。用纳米尺度结构作为可调的物理变量,大大扩展了现有化学物质和材料的性能。纳米颗粒具有比表面积大、表面活性位点多、表面反应活性高、催化效率高、吸附能力强等特性,因此被引入到传感器研究中。传感器是纳米材料最有前途的应用领域之一。随着纳米技术与微加工技术研究的不断深入,新的纳米特性、微纳器件正在不断被发现和制作出来,为发展新的化学生物敏感原理和敏感器件的探索注入了新的活力,并衍生出一个充满希望和机会的研究领域——化学生物微纳传感器。

新型的基于纳米效应的传感器正在越来越多地引起人们的关注,纳米材料具有独特的性质,可以作为性能优异的敏感材料,从而开发出性能比现有传感器更加优异的新一代传感器。目前,美国、欧洲联盟、日本等相继将传感器技术列为21世纪优先发展的重点技术。在我国大力提倡发展信息产业的形势下,研究新型实用传感器及传感技术已迫在眉睫。

本书第1章概述后面章节中要详细阐述的纳米敏感材料和相应的传感技术。第2章介绍分子识别元件及其生物和化学反应基础,探索分子敏感纳米结构材料物理和化学性质与结构之间的关系,介绍基于纳米结构概念的分析化学的原理、方法和技术。第3章介绍电导型半导体氧化物的制备及其在纳米传感检测方面的应用。第4章论述纳米材料修饰电化学传感器。第5章阐述质量纳米化学传感器。第6章引入纳米结构分子印迹的概念,并对其用于化学/生物微纳传感器的敏感性能研究进行综述。第7章论述生物分子DNA及其复合纳米材料在电导型传感器中的应用实例。第8章重点介绍纳米材料在化学发光传感技术中的应用。第9章介绍功能化碳纳米管化学传感器。第10章跟踪报道近两年复杂纳米结构表面增强拉曼光谱基底的合成及其超灵敏的传感检测。第11章介绍检测方法的动力学研究。第12章展望纳米敏感材料及传感技术的前景,并展示本课题组近

年来制作的部分样机。

本书的撰写人员除了我和黄行九外，还有杨良保、刘金云、郭正、徐伟宏、黄家锐、谢成根、孙柏、孔令涛、陈星等。全书由我统稿、定稿，杨良保负责组织和校对工作。

本书是中国科学院合肥智能机械研究所纳米材料与环境检测实验室（Nanomaterials and Environment Detection Laboratory）在纳米敏感材料和传感技术方面多年研究成果的总结。本书的章节设置以材料为主线，从传统型微纳传感器逐步过渡到研究较热和较新的碳材料传感器及 SERS 传感检测。本书得到了国家重大科学研究计划纳米专项、国家高技术研究发展计划（“863”计划）、国家自然科学基金、中国科学院先导专项和百人计划项目等的支持，在此表示感谢。

限于著者的专业水平和知识范围，虽已尽力，但疏漏和不妥之处在所难免，恳请广大读者和同仁不吝指正。

刘锦淮

2011年3月于合肥科学岛

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

| | |
|-------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 纳米敏感材料概述 | 1 |
| 1.1.1 纳米材料的提出与发展 | 1 |
| 1.1.2 纳米效应 | 2 |
| 1.1.3 纳米敏感材料 | 2 |
| 1.2 纳米传感器与检测技术 | 8 |
| 1.2.1 传感器定义与分类 | 8 |
| 1.2.2 检测技术与主要性能参数 | 9 |
| 1.2.3 纳米传感器 | 10 |
| 1.2.4 纳米传感器的应用领域 | 14 |
| 参考文献 | 16 |
| 第 2 章 分子识别元件及其生物和化学反应基础 | 23 |
| 2.1 引言 | 23 |
| 2.2 分子识别元件简介及在传感器中的应用 | 24 |
| 2.2.1 基于环状化合物分子主体的识别元件 | 24 |
| 2.2.2 基于生物分子主体的识别元件 | 29 |
| 2.3 分子识别元件的生物和化学反应基础 | 35 |
| 2.3.1 互补性与预组织 | 36 |
| 2.3.2 非共价的分子间相互作用 | 40 |
| 2.3.3 螯合和大环作用 | 44 |
| 2.4 展望 | 46 |
| 参考文献 | 46 |
| 第 3 章 电导型半导体氧化物纳米传感器 | 48 |
| 3.1 引言 | 48 |
| 3.2 电导型半导体氧化物纳米传感器基本原理 | 49 |
| 3.2.1 分类 | 49 |
| 3.2.2 敏感基本原理 | 50 |

| | | |
|------------|-----------------------|------------|
| 3.3 | 电导型纳米传感器的构筑 | 54 |
| 3.4 | 电导型纳米传感器检测方法 | 55 |
| 3.5 | 几种电导型半导体氧化物纳米传感器 | 57 |
| 3.5.1 | 二氧化锡纳米传感器 | 58 |
| 3.5.2 | 氧化锌纳米传感器 | 81 |
| 3.5.3 | 氧化铜纳米传感器 | 91 |
| 3.5.4 | 氧化镉纳米传感器 | 103 |
| 3.5.5 | 其他 | 107 |
| 3.6 | 总结与展望 | 108 |
| | 参考文献 | 110 |
| 第4章 | 纳米材料修饰电化学传感器 | 119 |
| 4.1 | 引言 | 119 |
| 4.2 | 金纳米颗粒 | 120 |
| 4.2.1 | 液相合成 AuNPs 及其电化学传感器 | 120 |
| 4.2.2 | 电沉积合成 AuNPs 及其电化学传感器 | 122 |
| 4.2.3 | 化学镀合成 AuNPs 及其电化学传感器 | 129 |
| 4.3 | 银纳米颗粒 | 131 |
| 4.3.1 | 液相合成 AgNPs 及其电化学传感器 | 131 |
| 4.3.2 | 电沉积合成 AgNPs 及其电化学传感器 | 132 |
| 4.3.3 | 其他方法合成 AgNPs 及其电化学传感器 | 133 |
| 4.4 | 铂纳米颗粒 | 133 |
| 4.4.1 | 液相法合成 PtNPs 及其电化学传感器 | 134 |
| 4.4.2 | 电沉积合成 PtNPs 及其电化学传感器 | 134 |
| 4.4.3 | 化学镀法合成 PtNPs 及其电化学传感器 | 137 |
| 4.5 | 钯纳米颗粒 | 139 |
| 4.5.1 | 液相合成 PdNPs 及其电化学传感器 | 139 |
| 4.5.2 | 电沉积合成 PdNPs 及其电化学传感器 | 140 |
| 4.5.3 | 其他方法合成 PdNPs 及其电化学传感器 | 142 |
| 4.6 | 铜纳米颗粒 | 143 |
| 4.7 | 镍纳米颗粒 | 145 |
| 4.8 | 其他纳米颗粒 | 147 |
| 4.9 | 碳纳米管 | 149 |
| 4.9.1 | 碳纳米管的基本结构和性质 | 149 |
| 4.9.2 | 基于碳纳米管的电化学传感器 | 151 |
| 4.10 | 石墨烯 | 157 |

| | | |
|--------------|---------------------------|------------|
| 4.10.1 | 石墨烯的基本结构和性质 | 157 |
| 4.10.2 | 石墨烯的制备 | 159 |
| 4.10.3 | 基于石墨烯电化学传感器 | 160 |
| 4.11 | 展望 | 162 |
| | 参考文献 | 162 |
| 第 5 章 | 质量纳米化学传感器 | 171 |
| 5.1 | 引言 | 171 |
| 5.2 | 压电化学传感器 | 171 |
| 5.2.1 | 压电效应 | 171 |
| 5.2.2 | 压电石英晶体传感器原理 | 172 |
| 5.2.3 | 纳米固定材料 | 172 |
| 5.2.4 | 压电纳米化学传感器的应用 | 173 |
| 5.3 | 声表面波纳米传感器 | 175 |
| 5.3.1 | 声表面波 | 175 |
| 5.3.2 | 声表面波类型 | 176 |
| 5.3.3 | 声表面波传感器的工作原理 | 177 |
| 5.3.4 | 声表面波传感器纳米敏感膜材料 | 178 |
| 5.3.5 | 声表面波纳米传感器的应用 | 179 |
| 5.4 | 压电微悬臂梁纳米传感器 | 180 |
| 5.4.1 | 微悬臂梁传感技术的发展 | 180 |
| 5.4.2 | 压电微悬臂梁的工作模式 | 181 |
| 5.4.3 | 压电微悬臂梁工作原理 | 182 |
| 5.4.4 | 纳米敏感材料的应用 | 185 |
| 5.4.5 | 悬臂梁纳米传感器在 DNA 检测中的应用 | 187 |
| 5.5 | 展望 | 190 |
| | 参考文献 | 190 |
| 第 6 章 | 纳米结构分子印迹化学/生物微纳传感器 | 193 |
| 6.1 | 引言 | 193 |
| 6.2 | 分子印迹技术 | 194 |
| 6.2.1 | 分子印迹技术原理 | 195 |
| 6.2.2 | 分子印迹聚合物的制备 | 197 |
| 6.3 | 纳米结构分子印迹技术 | 208 |
| 6.3.1 | 传统分子印迹聚合物的局限性 | 208 |
| 6.3.2 | 纳米结构的分子印迹材料的优点 | 209 |
| 6.3.3 | 纳米结构分子印迹材料的制备及其典型形貌 | 210 |

| | | |
|------------|----------------------------|------------|
| 6.4 | 纳米结构分子印迹化学/生物微纳传感器 | 217 |
| 6.4.1 | 分子印迹电化学传感器 | 218 |
| 6.4.2 | 分子印迹光化学传感器 | 222 |
| 6.4.3 | 分子印迹质量敏感型传感器 | 226 |
| 6.5 | 总结与展望 | 227 |
| | 参考文献 | 228 |
| 第7章 | 电导型 DNA 及其复合纳米材料传感器 | 235 |
| 7.1 | 引言 | 235 |
| 7.2 | 基于电导特性的 DNA 传感器 | 236 |
| 7.3 | 基于 DNA 金属纳米复合材料的传感器 | 248 |
| 7.4 | DNA-CdS 纳米复合材料的光学和电学性能 | 259 |
| | 参考文献 | 263 |
| 第8章 | 纳米材料化学发光传感器 | 267 |
| 8.1 | 引言 | 267 |
| 8.2 | 化学发光方法概述 | 268 |
| 8.3 | 纳米材料化学发光概述 | 270 |
| 8.3.1 | 纳米材料化学发光原理 | 270 |
| 8.3.2 | 纳米材料化学发光方法的特点 | 270 |
| 8.3.3 | 纳米材料化学发光检测装置 | 271 |
| 8.4 | 纳米材料化学发光传感器的应用 | 272 |
| 8.4.1 | 用于检测有机组分的纳米材料化学发光传感器 | 272 |
| 8.4.2 | 用于检测无机组分的纳米材料化学发光传感器 | 294 |
| 8.4.3 | 用于快速检测的纳米材料化学发光传感器阵列 | 299 |
| 8.5 | 展望 | 303 |
| | 参考文献 | 303 |
| 第9章 | 功能化碳纳米管化学传感器 | 306 |
| 9.1 | 引言 | 306 |
| 9.2 | 碳纳米管的气敏性机理 | 308 |
| 9.2.1 | 电荷转移 | 308 |
| 9.2.2 | 电容型 | 308 |
| 9.2.3 | 其他类型 | 309 |
| 9.3 | 碳纳米管气敏性的影响因素 | 309 |
| 9.4 | 碳纳米管传感器的构建 | 310 |
| 9.4.1 | 电导型 | 310 |
| 9.4.2 | 场效应晶体管型 | 310 |

| | |
|-------------------------------------------------------------|------------|
| 9.4.3 电容电导型 | 310 |
| 9.5 碳纳米管阵列传感器 | 311 |
| 9.6 功能化碳纳米管化学传感器 | 314 |
| 9.6.1 基于有机物修饰的碳纳米管化学传感器 | 314 |
| 9.6.2 基于无机物修饰的碳纳米管化学传感器 | 333 |
| 9.7 总结与展望 | 337 |
| 参考文献 | 338 |
| 第 10 章 复杂纳米结构表面增强拉曼光谱基底及其传感检测 | 345 |
| 10.1 SERS 简述 | 345 |
| 10.1.1 拉曼光谱的优点 | 345 |
| 10.1.2 SERS 简介及其优点 | 346 |
| 10.1.3 SERS 基底的制备 | 348 |
| 10.1.4 SERS 基底的发展方向 | 349 |
| 10.1.5 SERS 检测技术的应用 | 353 |
| 10.2 复杂纳米结构 SERS 基底及其超灵敏传感检测 | 354 |
| 10.2.1 复杂纳米结构 SERS 基底的制备及其应用研究进展 | 354 |
| 10.2.2 银-钼酸银复杂无机 SERS 基底的制备及其对 TNT 的超灵敏印迹识别 | 355 |
| 10.2.3 银-DNA 无机-有机复杂 SERS 基底的制备及其对 TNT 的超灵敏识别 | 364 |
| 10.2.4 可循环使用的金包氧化钛纳米管阵列 SERS 基底及其对持久性有机污染物 (POPs) 的检测 | 370 |
| 10.2.5 功能化-维 SERS 基底的合成及其对农药类 POPs 的超敏感检测 | 381 |
| 10.2.6 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱及其应用 | 390 |
| 参考文献 | 397 |
| 第 11 章 纳米材料气体传感器动态检测 | 404 |
| 11.1 引言 | 404 |
| 11.2 动态检测技术 | 404 |
| 11.2.1 动态检测技术原理 | 404 |
| 11.2.2 动态传感技术及其影响因素 | 408 |
| 11.2.3 电导率的温度依赖特性 | 417 |
| 11.3 纳米二氧化锡传感器动态传感技术对农药残留的检测及信号分析 | 425 |
| 11.3.1 农药残留的动态传感技术检测 | 425 |
| 11.3.2 特征提取和信号分析 | 431 |

| | | |
|---------------|---------------------------------------------------|------------|
| 11.3.3 | 极坐标的构建 | 433 |
| 11.3.4 | 快速傅里叶变换 (FFT) 中高次谐频与电导关系的理论分析 | 436 |
| 11.3.5 | 动态传感技术在 SPME/SnO ₂ 气体传感器联用技术中的应用 | 439 |
| 11.3.6 | 动态传感技术的其他应用 | 448 |
| | 参考文献 | 450 |
| 第 12 章 | 展望 | 452 |

第 1 章 绪 论

1.1 纳米敏感材料概述

1.1.1 纳米材料的提出与发展

纳米 (nm) 是一个长度单位, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$, 纳米材料 (nanomaterial) 是指三维空间上至少有一维处于纳米尺度 ($1\sim 100\text{nm}$) 或由它们作为基本单元构成的材料。由于纳米材料的尺寸小, 因此界面占有相当大的比例, 导致纳米材料晶界上的原子数远多于晶粒内部, 即产生高浓度晶界, 使得纳米材料具备了许多不同于一般大块宏观材料体系的独特性质, 如大硬度、低密度、低弹性模量、高电阻低热导率等。根据几何形状特征, 纳米材料可分为: 纳米颗粒、纳米线、纳米管、纳米棒、纳米薄膜等; 纳米颗粒又称为零维材料, 纳米线、纳米管、纳米棒等称为一维材料, 纳米薄膜为二维材料, 另外, 由零维、一维与二维材料为基本单元构成的块体, 被称为三维材料。

关于纳米材料的研究可以追溯到 17 世纪 60 年代人们对胶体 ($1\sim 100\text{nm}$) 的研究, 当时人们就发现某些超细粒子的性质既不同于微观的原子和分子, 也不同于宏观物体。19 世纪 60 年代, 日本的久保在研究金属粒子时提出了著名的久保理论, 发现了纳米粒子具有独特的量子限域效应, 极大地推动了纳米材料的研究浪潮。直到 1990 年 7 月, 第一届国际纳米科学技术会议在美国举行, 正式将纳米材料科学划分为材料科学的一个新的分支, 标志着纳米材料科学的诞生^[1]。近些年来, 随着纳米材料研究的日益深入, 纳米材料在电学、光学、热学、磁学等方面的独特性质逐渐为人们所发现^[2~6], 也使得纳米材料在信息、能源、环境、生物、农业、国防等领域的应用引起了广泛的关注。

在 20 世纪末, 研究工作主要集中于纳米材料的制备方法, 而进入 21 世纪, 基于纳米材料的器件研究成为新的热点。纳米器件是连接纳米材料与实际应用的桥梁, 涉及纳米材料的转移和定位以及器件的构筑与性能测试等^[7~9]。哈佛大学的 Lieber 研究小组在 2001 年报道了纳米线的限域多层排列, 实现了在限定区域内对不同取向的纳米材料进行可控组装, 从而提供了一种有效的纳米器件构筑方法^[10,11]。2005 年, 他们利用半导体纳米线制成了发光二极管, 所发出的光波覆盖了红外到紫外区^[12]。2006 年, 佐治亚理工学院的 Wang 等^[13]在 *Science* 杂志上报道了世界上第一台纳米发电机的诞生, 近年来, 他们又提出了纳米光电压电电子学这

一新概念,并致力于生物自供电纳米器件的研究^[14~16]。加州大学伯克利分校的Yang^[17]通过表面张力和毛细管力的作用,在液体的表面或体相中将一维纳米材料组装为微米尺度有序结构,为进一步构筑纳米器件奠定了基础。北京大学的Liu^[18,19]探索了基于聚合物薄膜的精确定位纳米印迹转移技术,为实现纳米材料按设计图形构筑器件提供了有效的方法。近几年,Lieber等^[20~22]又相继报道了一系列基于单根纳米线或纳米线阵列的光电功能器件的构筑及性能研究。2009年,他们基于半导体纳米线组分与结构的调控,结合纳米操纵精确定位技术,成功地构筑了基于纳米线异质结的p-n二极管和场效应晶体管^[23]。正是由于纳米材料在诸多方面均展现出广阔的应用空间,因此被誉为21世纪最有前途的材料。

1.1.2 纳米效应

材料在纳米尺度下往往能够表现出一些独特的效应,包括表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应等^[1,24]。①表面效应(surface effect)是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅增加,粒子表面能及表面张力也随之增大,从而引起纳米粒子与大块固体材料性能相比发生明显变化的现象。②小尺寸效应(small size effect)是随着颗粒尺寸减小到与光波波长、德布罗意波长、玻尔半径、相干长度、穿透深度等物理量相当,甚至更小时,其内部晶体周期性边界条件被破坏,导致特征光谱移动、磁序改变、超导相破坏等,进而引起宏观热、电、磁、光、声等性质变化的现象。③量子尺寸效应(quantum size effect)是指当粒子尺寸下降到某一值时,金属纳米微粒的费米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象,以及半导体纳米微粒存在不连续的被占据最高分子轨道能级和最低未被占据分子轨道之间能隙变宽的现象。④在半导体材料中,微观粒子具有贯穿势垒的能力即隧道效应,而近年来研究发现,微观粒子的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等一些宏观量同样具有隧道效应,即称为宏观量子隧道效应(macroscopic quantum tunnel effect)。⑤介电限域效应(dielectric confinement effect)则是指纳米微粒分散在异质介质中由界面所引起的体系介电效应增强的现象。过渡金属氧化物和半导体微粒通常都可能产生介电限域效应。

1.1.3 纳米敏感材料

纳米尺度下的特殊效应使得纳米材料拥有了许多奇特的物理、化学性质,具有常规尺寸材料所不具备的潜在应用价值。纳米敏感材料(sensing nanomaterial)是纳米材料中的重要一员,与常规尺寸敏感材料一样,它具有感知功能,能够检测并识别外界或内部的刺激,如电、光、热、力、辐射等。常用的敏感材料有压电材料、气敏材料、磁致伸缩材料、电致变色材料、电流变体、磁流变体和

液晶材料等。一般地,纳米敏感材料具有的特性包括^[25~27]:①敏感性,即灵敏度高、响应时间短、精度高等;②稳定性,即抗干扰能力强、耐热、耐腐蚀等。纳米敏感材料较常规敏感材料具有表面活性高、比表面积大的特点,加上纳米尺度下材料特有的纳米效应,使得纳米敏感材料近年来备受关注并迅速发展,成为引领纳米材料研究以及实现实际应用的强大生力军。

纳米敏感材料涵盖了无机和有机纳米敏感材料,包括半导体纳米敏感材料(氧化物、硫化物、氮化物等)、金属纳米敏感材料、导电聚合物纳米敏感材料等^[28,29]。根据功能类型,又可分为温度敏感纳米材料、湿度敏感纳米材料、压力敏感纳米材料等。根据纳米材料的结构则分为纳米敏感薄膜、纳米线敏感材料、纳米管敏感材料、纳米带敏感材料等。纳米传感器首先是以无机纳米敏感材料为基础发展起来的,至今无机纳米敏感材料(尤其是半导体纳米敏感材料)仍然占主导地位。当然,近年来有机纳米敏感材料也逐渐拓展了在传感器中的应用,主要是由于它具有易加工、设计与合成灵活度大等特点。结合本书阐述内容,下面着重对半导体氧化物纳米材料、碳纳米管、纳米敏感薄膜等做介绍。

1.1.3.1 半导体氧化物

半导体(semiconductor)的导电性介于金属和绝缘体之间,而且其电导率受外界因素(如温度、湿度、光照、电场等)的影响大。正是这一特点,使半导体材料在敏感性能方面具有独特优势,成为传感器件的重要构筑材料之一。半导体材料主要包括氧化物(ZnO 、 In_2O_3 、 SnO_2 等)、硫化物(CdS 、 Ag_2S 等)以及钛酸盐类(SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等)等^[30~32]。下面简要介绍半导体氧化物纳米材料,这也是本书后面章节主要阐述的对象之一。

ZnO 是一种宽禁带(3.37eV)半导体,具有较大的载流子结合能(60meV),被广泛应用于各种电子器件^[33~37]。 ZnO 已被认为是电子工业中最重要的半导体材料之一,关于 ZnO 的研究(包括制备、性能及应用)也一直在半导体研究领域占有重要地位。近年来,随着纳米材料科学的兴起,将传统的 ZnO 材料纳米化,制备各种形貌与结构的 ZnO 纳米材料,增强其性能以拓展应用成为研究的热点^[38~41]。而作为 ZnO 重要应用领域之一的传感器,也随着这一轮研究浪潮而不断向前发展。Hsueh等^[42]基于 ZnO 纳米带/纳米线的混合物发展了一种低功耗、高效率的气体传感器,其对乙醇响应灵敏。Bhattacharyya等^[43]在 SiO_2 表面沉积 ZnO 纳米晶薄膜制作气体传感器,将其应用于检测沼气,取得了理想的效果。Lv等^[44]以 ZnO 纳米棒为敏感材料构筑气体传感器,发现其对乙醇的灵敏度高,而且该传感器对于乙醇和苯具有良好的选择性。

另一种重要的半导体氧化物—— SnO_2 ,其禁带宽度更宽(3.6eV),被广泛应用于锂离子电池、气体传感器、催化剂等^[45,46]。与 ZnO 相当,近年来,基于