### 摘要

低维纳米材料在帮助理解基本物理概念以及在构造纳米器件等方面日益呈现出 重要性。在过去几年中,这一领域取得了很大的进展,由于其结构的特殊性以及在 纳米尺度下的一系列特殊的效应(如小尺寸效应等),而呈现出许多不同于传统材料 的独特性能。纳米材料的各种特殊性能对其形貌、尺寸、维度具有强烈依赖性。一 维纳米材料,由于其优越的电学、光学和机械性能,尤其吸引了众多科学工作者的 兴趣和目光。作为理想的结构体系,一维纳米材料被广泛用于研究电子传输、光学 和机械性能对尺寸大小和维度的依赖关系,并期望在纳米器件制备方面发挥重要作 用。在这些一维纳米材料中,功能氧化物纳米材料,由于其可调的电学、光学、磁 性和化学性质等,尤显得引人注目。被这些纳米材料潜在的广泛用途所驱动,许多 制备路线被人们积极的发展来制备一维纳米功能氧化物材料。作为一种很方便的制 备手段,水热法由于其温和的合成条件、简单的操作以及低污染等优点而获得广泛 的应用。

SnO<sub>2</sub>是一种重要的 N 型宽带隙半导体,室温下带隙为 3.6eV。由于在众多领域 有着潜在应用前景,如光学波导、太阳能电池、晶体管和气敏传感器等方面, SnO<sub>2</sub> 正吸引科学工作者的广泛注意。目前,已有多种合成路线来制备一维 SnO<sub>2</sub>纳米棒, 然而,许多合成方法还存在着缺陷和不足。在这些方法中,液相法虽然有明显的优 点;但是,根据文献可知,用这种方法还没有成功制备出高产率、高质量单晶 SnO<sub>2</sub> 一维纳米棒,合成的样品由于有很高的缺陷浓度而导致很差的物理和化学性能。另 一方面,在水热合成中,为了获得一维纳米结构,前驱体的浓度要足够低,但这又 恰恰限制了这些材料的应用。因此,获得好的形貌和高产率、高质量的单晶 SnO<sub>2</sub> 一维纳米材料,仍然是材料科学领域面临的一个挑战。

我们通过改进的液相路线成功制备出高产率、高质量的单晶 SnO<sub>2</sub> 纳米棒。实验 分别采用水和乙醇作为溶剂, SnCl<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O 和尿素作为反应试剂,盐酸作为矿化剂。 结合 XRD、FESEM、HRTEM、SAED 以及 PL 等测试手段对产物的形貌和结构进 行了表征和分析,发现其结构为金红石型,并且其光致发光谱中有两个发射带,而

i

且发现反应介质和反应温度对样品的尺寸、形貌、分散性和结晶质量有显著的影响。 据此,我们讨论了 SnO<sub>2</sub> 纳米棒的生长机制。另外,我们初步研究了样品的气敏特 性,发现所制备的纳米棒呈现出很好的乙醇气敏特性,灵敏度和响应速度优于传统 固相反应法制得的 SnO<sub>2</sub> 材料,而且灵敏度和乙醇气体浓度呈线性关系,这可能是 由于纳米棒的小尺寸效应。我们的结果表明,由溶剂热技术合成的 SnO<sub>2</sub> 单晶纳米 棒材料,是一种在气体传感器方面非常有应用前景的材料。

关键词: 半导体, SnO<sub>2</sub>, 纳米棒, 纳米材料, 溶剂热, 气敏特性。

# Abstract

In the past decades, significant progress has been made in the field of low-dimensional nanomaterials due to their potential interests for understanding fundamental physical concepts and for application in constructing nanoscale devices. Studies have shown that many fundamentally physical or chemical properties of materials strongly depend on the size and morphology of the nanomaterials. Especially due to the intriguing electronic, optical and mechanical properties, one-dimensional (1D) nanomaterials have stimulated great interest in current research. They are ideal systems for investigating the dependence of electrical transport, optical and mechanical properties on size and dimensionality and expected to play important roles as both interconnects and functional components in the fabrication of nanoscale devices. Among the 1D nanomaterials, functional oxides nanostructures are especially important due to their tunable electrical, optical, magnetic, and chemical properties. Driven by putative applications in nanoscale electronics and optoelectronics, many routes have been actively developed to fabricate 1D nanostructures of functional oxides. Being a convenient approach with the advantages of mild synthetic conditions, simple manipulation and low pollution, hydrothermal approach is widely employed.

As an important low-cost, n-type semiconductor with wide band gap (Eg=3.6eV), SnO<sub>2</sub> nanorods are currently attracting considerable attention for their promising applications in optical waveguides, solar cells, transistors and gas sensors. Recently, 1D SnO<sub>2</sub> nanorods have been prepared by different methods. Although solution-based process has distinct advantages, using this route to prepare high-yield SnO<sub>2</sub> 1D nanostructures with high-quality has not been successful. SnO<sub>2</sub> 1D nanostructures

iii

prepared from aqueous solution were generally polycrystalline and with a high defect concentration, which results in poor physical and chemical properties. On the other hand, in order to obtain 1D nanostructure, the concentration of the precursor is extremely low in hydrothermal approach, which limits the more applications of these materials. Therefore, achieving both good morphology and well-defined quality of SnO<sub>2</sub> nanorods with large yield is still a challenge.

In this paper, we report an improved solution-based synthesis method by increasing the precursor concentration and using ethanol solution instead of aqueous solution with hydrochloric acid addition agent for providing high yield single-crystalline SnO<sub>2</sub> tetragonal prism nanorods. Combined with XRD, FESEM, HRTEM, SAED and PL measurements, we found their structures are mainly the tetragonal rutile structure, Controll the experimental conditions, we have prepared high-yield high quality single-crystalline SnO<sub>2</sub> nanorods. Their PL spectra consist of two emission bands, we tentatively propose that the emission bands originates from defects. The results show both reaction medium and temperature play an important role on the product. The growth mechanism of oriented aggregation is proposed. The characterization of ethanol sensing properties was taken. The results show that the sensors fabricated from the nanorods exhibited excellent ethanol sensing properties with high sensitivity. In addition, the sensitivity was linearly dependent on the ethanol concentration due to the small size of the nanorods. Our results also demonstrate that the nanorods prepared by solvothermal route are very promising materials for fabricating gas sensors.

Key Words: semiconductor, SnO<sub>2</sub>, nanorods, nanomaterils, solvothermal, gas sensitivity.

iv

# 第一章 绪论

材料不仅是人类进化的标志,而且是社会现代化的物质基础与先导。材料、能 源与信息被称为现代文明的三大支柱。材料,尤其是新型材料的研究、开发与应用 反映着一个国家的科学技术与工业水平,它关系到国家的综合国力与安全,因此各 发达国家无不把材料放在重要地位。

纳米材料作为物质存在的一种新状态正在逐渐为人们所接受,纳米技术和纳米 材料的科学价值和应用前景已逐渐被人们所认识,由于其特性,纳米材料与纳米技 术被认为是 21 世纪的三大科技之一。

纳米科学技术 (Nano-ST) 是 20 世纪 80 年代末期诞生并正在崛起的新科技,他 的基本涵义是在纳米尺寸 (10<sup>-9</sup>~10<sup>-7</sup>m)范围内认识和改造自然,通过直接操作和 安排原子、分子创制新的物质。早在 1959 年,美国著名的物理学家,诺贝尔奖获得 者费曼就设想:"如果有朝一日人们能把百科全书存储在一个针尖大小的空间内并能 移动原子,那么这将给科学带来什么!"这正是对纳米科技的预言,也就是人们常说 的小尺寸世界。纳米科技是研究由尺寸在 0.1~100nm 之间的物质组成的体系的运 动规律和相互作用以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术,是在纳米尺度内 通过对物质反应、传输和转变的控制来创造新材料、开发器件及充分利用它们的特 殊性能,并且探索在纳米尺度内物质运动的新现象和新规律。纳米材料与纳米技术 所以能迅速发展,正是因它集中体现了小尺寸、复杂构型、高集成度和强相互作用 以及高表面积等现代科学技术发展的特点。社会发展、经济振兴对高科技的需求越 来越迫切,元器件的超微化、高密度集成和高空间分辨等要求材料的尺寸越来越小, 性能越来越高,故纳米材料将得到广泛的应用。纳米材料与技术的应用不仅节省资 源,而且能源的消耗少,同时在治理环境污染方面也将发挥重要的作用。

#### §1.1 纳米材料的基本概念和分类

纳米是一个长度单位,1 纳米(nm)=10<sup>-9</sup>米(m),所谓纳米材料,是指在三 维空间中至少有一维处于纳米尺度的范围内或由它们作为基本单元构成的材料。纳 米材料按空间维数可以分为三类:(1)零维,指在空间三维尺度均在纳米尺寸范围,

-1-

如纳米尺度颗粒、原子团簇、人造超原子、纳米尺寸的孔洞等;(2)一维,指在空间有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管等;(3)二维,指在三维空间中有一维在纳米尺寸,如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质,所以零维、一维和二维基本单元又分别有量子点、量子线和量子阱之称。

纳米材料大致可分为纳米粉末(零维)、纳米纤维(一维)、纳米膜(二维)、纳 米块体(三维)、纳米复合材料、纳米结构等六类。其中纳米粉末研究开发时间最长、 技术最为成熟,是制备其他纳米材料的基础。

纳米粉末又称超微粉或超细粉,一般指粒度在 100 纳米以下的粉末或颗粒,是 一种介于原子、分子与宏观物体之间处于中间物态的固体颗粒材料,可用于高密度 磁记录材料;吸波隐身材料;磁流体材料;防辐射材料;单晶硅和精密光学器件抛 光材料;微芯片导热基片与布线材料;微电子封装材料;光电子材料;先进的电池 电极材料;太阳能电池材料;高效催化剂;高效助燃剂;敏感元件;高韧性陶瓷材 料;人体修复材料;抗癌制剂等。纳米纤维指直径为纳米尺度而长度较大的线性材 料,可用于微导线、微光纤(未来量子计算机与光子计算机的重要元件)材料;新 型激光或发光二极管材料等。

纳米膜分为颗粒膜与致密膜。颗粒膜是纳米颗粒粘在一起,中间有极为细小的 间隙的薄膜;致密膜指膜层致密但颗粒尺寸微纳米级的薄膜。可用于气体催化(如 汽车尾气处理)材料;过虑器材料;高密度磁性记录材料;光敏材料;平面显示材 料;超导体材料等。纳米块材是将纳米粉末高压成型或控制金属液体结晶而得到的 纳米晶粒材料,主要用途微超高强度材料,智能金属材料等。

纳米复合材料包括纳米微粒与纳米微粒复合(0-0复合)、纳米微粒与常规快体 复合(0-3复合)、纳米微粒与薄膜复合(0-2复合)、不同材质纳米薄膜层状复合 (2-2复合)等。通过物理或化学方法将纳米微粒填充在介孔固体(如气凝胶材料) 的纳米孔洞中,这种介孔复合体也是纳米复合材料。纳米复合材料可利用已知纳米 材料奇特的物理、化学性能进行设计,具有优良的综合性能,可应用于航空、航空 及人们日常生产、生活的各个领域[1]。

- 2 -

§1.2 纳米材料的基本效应

纳米粒子的结构最大的特点是其界面原子占全部原子的比例很大。界面部分的 微结构与长程有序的晶态不同,也和短程的非晶态不同。纳米微粒内部的原子排列 比较整齐,但其表面用高分辨电镜可以观察到原子台阶、表面层缺陷等细微结构。 真是由于表面原子不同于体相原子的性质,使纳米材料表现出其特殊的性质。所以 纳米颗粒的表面积与体积的比例对于纳米材料的性质有很大的影响。颗粒的尺寸、 形态及分布,界面的形态、原子组态或价键组态,颗粒内和界面的缺陷种类、数量 及组态,颗粒内和界面的化学组分,杂质元素的分布等都是在描述纳米材料的结构 时必须考虑的问题。

纳米材料与常规材料的区别不仅在于尺寸的不同,最重要的是在于物理、化学 性质的变化,正是由于这些变化,为科学研究开辟了一个崭新的领域,更为产品开 发提供了新的手段和技术。这也是人们之所以重视纳米材料的根本原因。由于纳米 材料的尺寸小,可以与电子的德布罗意波长、超导相干波长及激了的波尔半径等参 数相比拟,电子被局限在一个体积十分微小的纳米空间,电子的输运受到了限制, 电子的平均自由程很短,电子的局域性和相干性增强。尺度的下降使纳米体系包含 的原子数大大降低,宏观固定的准连续能带消失了,而表现为分离的能级,量子尺 寸效应十分显著,这使得纳米体系的光、热、电、磁等物理性质和常规材料不同, 出现许多新奇的特性。具体上可以概括为以下几个方面[2]:

(1) 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散 能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的 分子轨道能级,能隙变宽的现象均称为量子尺寸效应。根据久保等提出的相邻电子 能级间距和颗粒直径的关系公式<sup> $\delta = \frac{4}{3} \frac{\mathcal{E}_{F}}{N} \propto V^{-1}$ ,可知随着粒子体积的减小,相 邻电子的能级间距越来越大。当能量间距可以与热能、磁能、静磁能、静电能、光 子能量或超导态的凝聚能相比拟时,就必须考虑到量子尺寸效应,这会导致纳米微 粒的磁、光、声、热、电以及超导电性与对其体相材料所对应的宏观特性有显著的 不同[3]。</sup>

- 3 -

(2) 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波的波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射 深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,非晶态纳米 颗粒的表面层附近的原子密度减小,这将导致声、光、电、磁、热、力学等特性呈 现新的小尺寸效应。例如,光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离了共振频移;磁 有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变;声子谱发生改变[4]。

(3) 表面效应

纳米微粒尺寸很小,位于表面的原子将占相当大的比例。由于其表面原子数的 增多,表面原子配位将大大的不足同时表面能也将增大,这使表面的原子具有很高 的活性而且极不稳定很容易与其他原子结合。表面原子的高活性不仅会引起纳米粒 子表面原子的输运和构型的变化,同时也会引起表面电子的自旋构像和电子能谱的 变化[4,5]。

(4) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有的贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量 如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量也具有隧道效应,一般把此类隧道 效应称为宏观的量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究无论基础研究还是实际运 用都有着非常重要的意义,例如它限定了磁带、磁盘进行信息储存的时间极限。量 子尺寸效应、隧道效应将会是未来微电子器件的基础,它确立了现存微电子器件进 一步微型化的极限。当微电子器件进一步细微化时,必须要考虑到上述的量子效应 [6]。

(5) 库伦堵塞与量子隧穿

当一个体系的尺度进入到纳米级的时候,体系的电荷是"量子化"的,即它的 充放电过程都是不连续的。这样就是说在一个小体系的充放电过程中,电子不是集 体传输,而是一个个单电子的传输,通常把这种单电子的输运行为称为库伦堵塞。 如果两个量子点通过一个"结"连接起来,一个量子点上的单电子穿过能垒到达另 一个量子点上的行为称为量子隧穿。利用库伦堵塞和量子隧穿效应可以设计下一代 的纳米结构器件,如单电子晶体管和量子开关等[7]。

(6)介电限域效应

- 4 -

介电限域是纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象, 这种介电增强通常称为介电局限,主要来源于微粒表面和内部局域场的增强。当介 质的折射率比微粒的折射率相差很大时,产生了折射率边界,这就导致了微粒的表 面和内部的场强比入射场强明显增强,这种局域场的增强称为介电限域。

纳米材料的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应何介电 限域效应产生了一系列新奇的光化学、电学、非线性光学、催化性质、相转变何粒 子输运等物理化学性质。

由于纳米材料的这些特殊的性质,它在陶瓷、微电子和光电子、磁学、催化剂、 生物和医学等领域都有广阔的应用前景。它在整个新材料的研究应用方面占据着核 心位置。

§1.3 纳米材料的性质

(1) 热学性质

纳米材料的热力学性质表现在纳米微粒的熔点、开始烧结温度、晶化温度均比 常规粉体低的多。由于颗粒小,表面原子数多且配位不全、表面能高,结果纳米粒 了熔化时所需要增加的内能较小,从而使熔点急剧下降。纳米微粒尺寸小,表面能 高,压制成块材后的界面具有高能量,在烧结中高能量的界面可提供原子运动的驱 动力,有利于界面中的孔洞收缩和空位团的湮没,因此在较低温度下烧结就能达到 材料致密化。非晶纳米微粒的晶化温度也低于常规粉体,如普通非晶氮化硅在 1793K 晶化为α – 晶相,纳米非晶氮化硅在 1673K 就可转变为α – 晶相[2]。

(2) 磁学性质

纳米材料的磁性质主要表现在:

1. 超顺磁性

由于纳米尺寸小,当各向异性能减小到与热运动能可相比拟时,磁化方向就不 再固定于一个易磁化方向而做无规律的变化,结果导致超顺磁性的出现。 2.矫顽力

纳米微粒尺寸高于超顺磁临界尺寸时通常呈现高的矫顽力。

3. 居里温度

纳米微粒具有较低的居里温度。

4. 磁化率

纳米磁性金属的磁化率是常规金属的 20 倍。

(3) 电学性质

由于晶粒边界原子体积的增加,因此纳米材料的电阻将高于常规材料。最近通 过研究纳米氧化物。实验发现尽管纳米材料电导很小,但其电导温度曲线的斜率比 体相材料的要大,改变复合物中具有电导的组分就可使其电导发生数量级的改变。

(4) 光学性质

表面效应贺量子尺寸效应对纳米微粒的光学性质有很大的影响,主要表现在: 1: 宽频带强吸收

1: 免殃市独败权

当尺寸减小到纳米级时各种金属纳米微粒几乎都呈黑色,它们对可见光的反射 率极低,强吸收率导致粒子变黑。由于大的比表面导致了平均配位数下降,不饱和 键和悬键增多,因此与常规块材不同,没有一个单一的、择优的键振动模,而是存 在一个较宽的键振动模的分布,在红外光场作用下它们对红外吸收的频率也就存在 一个较宽的分布,这就导致了纳米粒子红外吸收带的宽化。

2: 蓝移现象

这种现象有两种解释:一种是从量子尺寸效应考虑,由于颗粒尺寸下降使能隙 变宽,从而导致光吸收带向短波方向移动;另一种是从表面效应考虑,由于纳米微 粒颗粒小,大的表面张力使晶格畸变,晶格常数变小和键长缩短,导致纳米微粒的 键本征振动频率增大,结果使光吸收带移向了高波数[8]。

3: 量子限域效应

半导体纳米微粒的半径小于激子波尔半径(即 r<aB)时,电子的平均自由程受小 粒径的限制,局限在很小的范围,空穴很容易与它形成激子,引起电子和空穴波函 数的重叠,这就很容易产生激子吸收带。随着粒径的减小,重叠因子增加,从而使 激子带的吸收系数增大,即出现激子增强吸收并蓝移,引起量子限域效应。 4: 发光性质

当纳米微粒的尺寸小到一定值时可在一定波长的光激发下发光。

(5) 力学性能

纳米晶体材料晶粒边界含有大量的原子,大量的面界可以提供高密度的短程环 形扩散途径,因此与体相材料和单晶相比,它们具有高扩散性[9,10]。这种高扩散 性对纳米晶体材料的机械性、迁移、超塑性、延展性、低温掺杂、烧结、以及合金 制备等都具有非常重要的影响[11,12]。

此外,纳米微粒的尺寸小,比表面积大,表面原子数多且配位不饱和导致有大量的悬键和不饱和键,使得纳米微粒具有高的表面活性、较强的吸附能力和敏感特性[13]。

§1.4 纳米材料的应用前景

由于纳米微粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等 使得它们在磁、光、电、敏感等方面呈现出常规材料不具备的特性。因此,纳米微 粒在催化、传感、电子材料、光学材料、磁性材料、高致密材料的烧结、陶瓷增韧 以及仿生材料等方面有广阔的应用前景。

(1) 在磁性材料方面的应用

磁性颗粒或晶粒的尺寸与形状使影响磁性材料性能极为重要的因素[14,15]。长 期以来人们控制磁性材料性能的基本准则是确定其基本配方后,主要是控制材料的 显微结构。60年代非晶磁性材料的问世为磁性材料的发展推进了一大步,以后经过 进一步的发展,使非晶磁性材料发展为纳米微晶。又衍生出性能更为优异的纳米微 晶软磁材料与纳米复合永磁材料。目前纳米磁性材料已成为纳米材料研究、开发、 生产中非常重要的一大领域。当纳米微晶材料的晶粒尺寸远小于铁磁交换作用长度 时,晶粒内的磁矩方向将取决于磁晶各向异性能与交换能相互作用的极小值,使有 效各向异性常数下降。磁记录在当今信息化时代得到了极其广泛的应用,如用在录 音、录象、录码等信息记录、储存和运算等,磁记录朝向大容量、高密度以及微型

- 7 -

化的方向发展,对颗粒磁记录介质的要求是高矫顽力、高取向性和小尺寸。纳米磁 性材料具有单磁畴结构、矫顽力高的特性,用它制作磁记录材料可以大大提高信噪 比,改善图象质量,而且可以达到记录高密度化。磁性液体是指具有超顺磁性的纳 米尺寸颗粒,表面包覆一层长链分子,高度分散在基液中所构成的胶体体系。当磁 性材料的粒径小于临界半径时,粒子具有超顺磁性,可分散在溶液中形成磁流体, 它在外磁场作用下将不分离而整体运动,因此既具有磁性又具有液体的超流动性, 在动态密封、扬声器等众多领域,磁性液体作为新型的人工功能材料开拓了固体磁 性材料无法比拟的新应用领域,引起了各国的广泛关注,美、英、日本等国家已有 产品问世。

(2) 在催化方面的应用

催化剂在许多化学化工领域中起着举足轻重的作用,它可以控制反应时间、提 高反应效率和反应速度。大多数传统的催化剂不仅催化效率低,而且催化剂的制备 也靠经验进行,不仅造成生产原料的巨大浪费,使经济效益难以提高,而且对环境 也造成污染。由于纳米粒子表面活性中心多,这就提供了纳米粒子作催化剂的必要 条件。纳米粒子作催化剂可大大提高反应效率、控制反应速度,甚至使原来不能进 行的反应也能完全的进行。纳米微粒作催化剂比一般催化剂的反应速度提高 10-15 纳米微粒作为催化剂应用较多的是半导体光催化剂,特别是在有机制备方面。 倍。 分散在溶液中的每一个半导体颗粒可近似地看成是一个短路的微型电池,用能量大 干半导体能隙的光照射半导体分散系时,半导体纳米粒子吸收光产生电子空穴对, 在电场作用下,电子与空穴分离,分别迁移到粒子表面的不同位置,与溶液中相似 的组分进行氧化和还原反应。光催化反应涉及到许多反应类型,如醇与烃的氧化、 无机离子氧化还原、有机物产氡、氨基酸合成、固氮反应、水净化处理、水煤气变 换等,有些是多相催化难以实现的。半导体多相光催化剂能有效的降解水中的有机 污染物,由于TiQ,既有较高的光催化活性,有能耐酸碱,对光稳定、无毒,便宜易 得,是制备负载型光催化剂的最佳选择。已有文章报道选用硅胶为基质,制得了催 化活性较高的 TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub>负载型光催化剂。纳米微粒作催化剂提高反应效率、优化 反应路径、提高反应速度方面的研究是未来催化科学不可忽视的重要研究课题,很 可能给催化在工业上的应用带来革命性的变革。

- 8 -

(3) 陶瓷领域

纳米陶瓷材料优良的室温和高温力学性能、抗弯强度、断裂韧性,使其在切削 刀具、轴承、汽车发动机部件等诸多方面都有广泛的应用,并在许多超高温、强腐 蚀等苛刻的环境下起着其他材料不可替代的作用,具有广阔的应用前景。

(4) 微电子领域

基于纳米粒子的量子效应来设计并制备纳米量子器件,它包括纳米有序(无序) 阵列体系、纳米微粒与微孔固体组装体系、纳米超结构组装体系。纳米电子学的最 终目标是将集成电路进一步减小,研制出由单原子或单分子构成的在室温能使用的 各种器件。单电子晶体管,红、绿、蓝三基色可调谐的纳米发光二极管以及利用纳 米丝、巨磁阻效应制成的超微磁场探测器已经问世。并且,具有奇特性能的碳纳米 管的研制成功,为纳米电子学的发展起到了关键的作用。它将大大推进碳纳米管在 场发射平面显示方面的应用。其独特的电学性能使碳纳米管可用于大规模集成电路, 超导线材等领域。

(5) 在医学和生物工程上的应用

21世纪的健康科学将以出人意料的速度向前发展,人们对药物的需求越来越高。 控制药物释放、减少副作用、提高药效、发展药物定向治疗已提到研究日程上来。 在这方面,纳米材料很可能担任重要角色。美国麻省理工学院己制备出以纳米磁性 材料作为药物载体的靶定向药物,称之为"定向导弹",该技术是在磁性纳米微粒 包覆蛋白质表面携带药物,注射到人体血管中,通过磁场导航输送到病变部位,然 后释放药物。由于纳米粒子的小尺寸使得它们可以在血管中自由流动,因此 可以用 来检查身体各部位的病变和治疗。纳米微粒在临床医疗以及放射性治疗等方面的应 用也开展了大量的研究工作。纳米微粒作为给药系统,其制备材料的基本性质是无 毒、稳定、有良好的生物性以及与药物不发生化学反应。纳米系统主要用于毒副作 用大,生物半衰期短,易被生物酶降解的药物的给药。 纳米生物学用来研究在纳米 尺度上的生物过程,从而根据生物学原理发展分子应用工程。使纳米技术和生物学 相结合,研究分子生物器件,利用纳米传感器可以获取细胞内的生物信息,从而了 解机体状态,深化人们对生理及病理的解释。

(6) 在工程上的应用

纳米材料的小尺寸效应使得通常在高温下才能烧结的材料如 SiC, BC 等在纳米 尺度下在较低的温度下即可烧结,另一方面,纳米材料作为烧结过程中的活性添加 剂使用也可降低烧结温度,缩短烧结时间。由于纳米粒子的尺寸效应和表面效应, 使得纳米复相材料的熔点和相转变温度下降,在较低的温度下即可得到烧结性能良 好的复相材料。由纳米颗粒构成的纳米陶瓷在低温下出现良好的延展性。纳米 TiO。 陶瓷在室温下具有良好的韧性,在摄氏 180℃下经受弯曲而不产生裂纹。纳米复合 陶瓷具有良好的室温和高温力学性能,在切削刀具、轴承、汽车发动机部件等方面 具有广泛的应用,在许多超高温、强腐蚀等许多苛刻的环境下起着其它材料无法取 代的作用。随着陶瓷多层结构在微电子器件的包封、电容器、传感器等方面的应用, 利用纳米材料的优异性能来制作高性能电子陶瓷材料也成为一大热点。有人预计纳 米陶瓷很可能发展成为跨世纪新材料,使陶瓷材料的研究出现一个新的飞跃。纳米 颗粒添加到玻璃中,可以明显改善玻璃的脆性。无机纳米颗粒具有很好的流动性, 可以用来制备在某些特殊场合下使用的固体润滑剂。

(7) 在精细化工方面的应用

精细化工是一个巨大的工业领域,产品数量繁多,用途广泛,并且影响到人类 生活的方方面面,纳米材料的优越性无疑也会给精细化工带来福音,并显示它的独 特魅力。在橡胶、塑料、涂料等精细化工领域,纳米材料都能发挥其重要作用。如 在橡胶中加入纳米 SiO<sub>2</sub>,可以提高橡胶的抗紫外辐射和红外反射能力,纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 加入到普通橡胶中,可以提高橡胶的耐磨性和介电特性,而且弹性也明显优 于用白炭黑作填料的橡胶。纳米材料为表面涂层提供了良好的机遇,涂料中添加不 同成分的纳米材料,可使涂料的功能化大为提高。例如可使涂料具有耐磨、耐腐蚀、 隔热、阻燃等多种性能。塑料中添加一定的纳米材料,可以提高塑料的强度和韧性, 而且致密性和防水性也相应提高。国外已将纳米 SiO<sub>2</sub> 作为添加剂加入到密封胶和粘 合剂中,使其密封性和粘和性都大为提高。此外,纳米材料在纤维改性、有机玻璃 制造方面也都有很好的应用。随着纳米科学技术的发展,会有越来越多的纳米材料 在精细化工方面得到应用。

(8) 在微型半导体器件方面的应用

量子器件的研究核心是减少材料的维数,迫使电子处于不同能态,制造出可控

- 10 -

能态的材料,如量子阶、量子线和量子点,并将其加工成工作器件。微型半导体器 件是半导体纳米材料的一个最重要的应用。以量子效应为基础的纳米器件是纳米组 装体系的产物,它包括纳米有序(无序)陈列结构、纳米微粒与介空固体组装体系、 金属/半导体组装体系等,利用具有半导体性质的纳米管与具有金属性质的纳米管 组装成具有隧道结构的纳米碳管很可能发展成为新型的纳米器件。自然界中不存在 的碳纳米管化学性质稳定,硬度为钢的100倍,已用它制造出世界上第一个能在室 温下工作的单分子晶体管,它打破了普通硅装置无法逾越的尺寸界限,并为制造 纳 米电子元件的可行性提供了具体证据。利用纳米材料的量子尺寸效应和表面效应可 以对发光的波段进行调整,利用半导体纳米材料的小尺寸效应可以使原来不发光的 材料在纳米尺度上发光,这些都可以用来设计和制 备新型的纳米电致、光致以及阴 极射线发光材料。已有文献报道量子点发光器件方面的工作,但具体的应用还处在 探索阶段,尽管如此,随着纳米材料科学技术的发展,在信息领域,本世纪最广泛 的微电子将转换到下一世纪的纳米电子,因此这方面的研究和应用,将是最热门的 课题之一。

(9) 在传感器方面的应用

纳米粒子的高比表面积、高活性等使之成为在传感器方面最有前途的材料。对 化学环境如湿度、温度、压力、射线、光等的敏感性是纳米材料特别是半导体纳米 材料的一个重要特征。外界环境的改变会迅速引起材料表面或界面离子价态和电子 运输的改变,利用其电阻的显著变化可以制成传感器,其特点是响应速度快、灵敏 度高。因此采用纳米材料制成高灵敏度的传感器,可以在许多条件要求高的科学试 验、设备运行控制等方面得到应用。

纳米材料的应用可谓涉及到各个领域,在机械、电子、光学、磁学、化学和生物学领域有着广泛的应用前景。纳米科学技术的诞生将对人类社会产生深远的影响, 并有可能从根本上解决人类面临的许多问题,特别是能源、人类健康和环境保护等 重大问题。目前的主要任务是依据纳米材料各种新颖的物理和化学特性,设计出顺 应 21 世纪的各种新型的材料和器件。通过纳米材料科学技术对传统产品的改性,增 加其高科技含量以及发展纳米结构的新型产品,目前已出现可喜的苗头,具备了形 成下一世纪经济新增长点的基础。纳米材料将成为材料科学领域一个大放异彩的明 星展现在新材料、能源、信息等各个领域,发挥举足轻重的作用。

§1.5 纳米材料的制备

§1.5.1 纳米微粒的制备

(1) 气相法制备纳米微粒

1. 气体中蒸气法

气体中蒸气法[16-17]是在惰性气体(或者活泼性气体)中将金属、合金或陶 瓷蒸发汽化,然后与惰性气体冲突、冷却、凝结(或与活泼性气体反应后再冷却凝 结)而形成纳米微粒。

此法[3,18-20]早在1963年由 Ryozi Uyeda 及其合作者研制出,即通过在纯净的 惰性气体中的蒸发和冷凝过程获得较干净的纳米微粒。20世纪80年代初,Gleiter 等人首先提出,将气体冷凝法制备的具有清洁表面的纳米微粒,在超高真空条件下 紧压致密得到多晶体(纳米微晶)气体冷凝法的原理。

欲蒸发的物质(例如,金属、CaF<sub>2</sub>、NaCl、FeF<sub>2</sub>等离子化合物、过渡族金属氮化 物及氧化物等)置于柑蜗内.通过钨电阻加热器或石墨加热器等加热装置逐渐加热蒸 发,产生元物质烟雾,由于惰性气体的对流,烟雾向上移动,并接近充液氮的冷却 棒(冷阱,77K)。在蒸发过程中,由元物质发出的原子与惰性气体原子碰撞因迅速损 失能量而冷却,这种有效的冷却过程在元物质蒸汽中造成很高的局域过饱和,这将 导致均匀成核过程。因此,在接近冷却棒的过程中,元物质蒸汽首先形成原子簇.然 后形成单个纳米微粒。最后在冷却棒表面上积聚起来,用聚四氛乙烯刮刀刮下并收 集起来获得纳米粉。

用气体蒸发法制备[17]的纳米微粒主要是具有如下特点:

① 表面清洁;

② 粒度齐整, 粒径分布窄;

③ 粒度容易控制。

由于这些优点,许多研究者对气体蒸发法进行了深入研究,在此基础上对制备

- 12 -

方法进行了改进,产生了许多新的纳米微粒制备方法,并扩大了制备纳米微粒的范围。如电阻加热法、高频感应加热法、等离子体加热法、电子束加热法、激光加热 法、通电加热蒸发法、流动油面上真空沉积法以及爆炸丝法等等。

2. 化学气相反应法

化学气相反应法制备纳米微粒丝利用挥发性的金属化合物的蒸气,通过化学反 应生成所需要的化合物,在保护气体环境下快速冷凝,从而制备各类物质的纳米微 粒。该方法也叫化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition,简称 CVD)。用气相反 应法制备纳米微粒具有很多优点,如颗粒均匀、纯度高、粒度小、分散性好、化学 反应活度高、工艺可控和过程连续等。化学气相反应技术可广泛应用于特殊复合材 料、原子反应堆材料、刀具和微电子材料等多个领域。化学气相反应法适合于制备 各类金属、金属化合物以及非金属化合物纳米微粒。

按体系反应类型可将化学气相反应法分为气相分解和气相合成两类方法;如按 反应前原料物态划分,又可分为气一气反应法、气一固反应法和气一液反应法。要 使化学反应发生,还必须活化反应物系分子,一般利用加热和射线辐射方式来活化 反应物系的分子。

化学气相反应法的基本原理

2.1 气相分解法

气相分解法又称单一化合物热分解法。一般是对待分解的化合物或经前期预处 理的中间化合物进行加热、蒸发、分解,得到目标物质的纳米微粒。气相分解法制 备纳米微粒要求原料中必须具有制备目标纳米微粒物质的全部所需元素的化合物, 热分解一般具有下列反应形式:

 $A(g) \longrightarrow B(s) + C(g)$ 

气相热分解的原料通常是容易挥发、蒸气压高、反应活性高的有机硅、金属氯 化物或其他化合物,如 Fe(CO)<sub>5</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si(NH)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si、Si(OH)<sub>4</sub>等,其他相应 的化学反应式如下:

 $Fe(CO)_{5}(g) \longrightarrow Fe(s)+5CO(g) \uparrow$ SiH<sub>4</sub>(g)  $\longrightarrow$ Si(s)+2H<sub>2</sub>(g)  $\uparrow$ 

- 13 -

3[Si(NH)<sub>2</sub>] → Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(s) +2NH<sub>3</sub>(g)

 $(CH_3)_4Si \longrightarrow SiC(s) + 6H_2(g)$ 

 $2Si(0H)_{4} \longrightarrow 2Si0_{2}+4H_{2}O(g)^{4}$ 

当采用金属卤化物气相热解制备相应金属微粒时,通常还需要在反应 体系中加入 H<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 一类的还原性气体。然而,这类反应通常不仅仅是单 元的气相分解反应问题,而是多元反应。

2.2 气相合成法

1.

气相合成法通常是利用两种以上物质之间的气相化学反应,在高温下 合成相应的化合物,再经过快速冷凝,从而制备各类物质的微粒。利用气 相合成法可以进行多种微粒的合成,具有灵活性和互换性,其反应形式可 以表示为以下形式:

 $A(g) + B(g) \longrightarrow C(s) + D(g)$ 

如前所述,在激光诱导气相合成微粒中,同样存在选择对激光束具有 吸收能力的反应原料问题,如SiH4、NH3、C2H4、BC13等,对CO2激光光子均 有强吸性。

化学气相反应法具体可分为:

A. 热管炉加热化学气相反应法

B. 激光诱导化学气相反应法

C. 等离子体加强化学气相反应法

3. 化学气相凝聚法

从前面介绍的几种方法可以看出,纳米微粒的合成关键在于得到纳米 微粒合成的前驱体,并使这些前驱体在很大的温度梯度条件下迅速成核、 生长为产物,以控制团聚、凝聚核烧结。气体中蒸发法的优点在于颗粒的 形态容易控制,其缺陷在于可以得到的前驱体类型不多;而化学气相凝聚 法(CVD)法正好相反,由于化学反应的多样性使得它能够得到各种所需的 前驱体,但其产物形态不容易控制,易团聚核烧结。所以如将热 CVD 中的

- 14 -

化学反应过程核气体中蒸发法的冷凝过程结合起来,则能克服上述弊端, 得到满意的结果。真是出于这样的考虑,1994 年 W. Chang 等人提出了一种 新型的纳米微粒合成技术--化学气相凝聚技术,简称 CVC 法,并用这种 方法成功合成 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZrO<sub>2</sub>、和 TiO<sub>2</sub>等多种纳米微粒[18,21-22]。

化学气相凝聚法是利用气相原料在气相中通过化学反应形成基本粒子 并进行冷凝聚合成纳米微粒的方法。

4. 溅射法

溅射法的原理[16]是在惰性气氛和活性气氛下在阳极或阴极蒸发材料 间加上几百伏的直流电压,使之产生辉光放电,放电中的离子撞击到阴极 的蒸发材料靶上,靶材上的原子就会由其表面蒸发出来,蒸发原子被惰性 气体冷却而凝结或与活性气体反应而形成纳米微粒。

用溅射法制备纳米微粒有如下优点:不需要坩锅;蒸发材料(靶)放 在什么地方都可以(向上,向下都行);高熔点金属也可制成纳米微粒;可 以具有很大的蒸发面;使用反应性气体的反应性溅射可以制备化合物纳米 微粒;可形成纳米微粒薄膜等等。

在这一方法中,如果将蒸发材料靶做成几种元素(金属或者化合物) 的组合,还可以制备复合材料的纳米微粒。

近年来,相继出现了一些新的制备技术。例如,气相燃烧合成技术就 是其中的一种,其基本原理是将金属氯化物盐溶液喷入 Na 蒸气室燃烧, 在火焰中生成 NaCl 包裹的纳米金属粒子,由于 NaCl 的包裹,金属粒子不 团聚[2]。另外还有自由喷射膨胀技术[23]等。

(2) 液相法制备纳米微粒

1. 沉淀法

包含一种或多种离子的可溶性盐溶液,当加入沉淀剂(OH<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等) 后,于一定温度下使溶液发生水解,形成不溶性的氢氧化物、水合氧化物 或盐类从溶液中析出,将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去,经热解或脱水

- 15 -

即得到所需的氧化物粉料。

1.1 共沉淀法

含多种阳离子的溶液中加入沉淀剂后,所有离子完全沉淀的方法称为 共沉淀法。它又可分成单相共沉淀和混合物的共沉淀。

.

(1) 单相共沉淀

沉淀物为单一化合物或单相固溶体时,称为单相共沉淀,亦称化合物 沉淀法。溶液中的金属离子是以具有与配比组成相等的化学计量化合物形 式沉淀的。因而,当沉淀颗粒的金属元素之比就是产物化合物的金属元素 之比时,沉淀物具有在原子尺度上的组成均匀性。

例如,在Ba、Ti的硝酸盐溶液中加入草酸沉淀剂后,形成了单相化合物 BaTiO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 沉淀[24];在BaCl<sub>2</sub>和 TiCl<sub>4</sub>的混合水溶液中加入草酸 后 也 可 得 到 单 一 化 合 物 BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 沉 淀 [25]。由BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 合成 BaTiO<sub>3</sub> 微粉,BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 沉淀由于煅烧,发生热解:

BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O → BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>O BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub> → BaCO<sub>3</sub>(无定形)+TiO<sub>2</sub>(无定形)+CO+CO<sub>2</sub>

BaCO<sub>3</sub>(无定形)+TiO<sub>2</sub>(无定形)→ BaCO<sub>3</sub>(结晶)+TiO<sub>2</sub>(结晶)

(2) 混合物共沉淀

如果沉淀产物为混合物时,称为混合物共沉淀。四方氧化锆或全稳定 立方氧化锆的共沉淀制备就是一个很普通的例子[26]。用 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(化学纯)为原料来制备 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的纳米粒子的过程如下: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用盐酸溶解得到 YCl<sub>3</sub>,然后将 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>配制成一定浓度的混 合溶液,在其中加 NH<sub>4</sub>OH 后便有 Zr(OH)<sub>4</sub> 和 Y(OH)<sub>3</sub>的沉淀粒子缓慢形成。 反应式如下:

 $ZrOCl_2 + 2NH_4OH + H_2O \longrightarrow Zr(OH)_4 + 2NH_4Cl$ YCl\_3 + 3NH\_4OH  $\longrightarrow$  Y(OH)\_3 + 3NH\_4Cl 得到的氢氧化物共沉淀物经洗涤、脱水、煅烧可得到具有很好烧结活性的 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)微粒。

(3) 均相沉淀法

一般的沉淀过程是不平衡的,但如果控制溶液中的沉淀剂浓度,使之 缓慢地增加,则使溶液中的沉淀处于平衡状态,且沉淀能在整个溶液中地 均匀地出现,这种方法称为均相沉淀。通常是通过溶液中的化学反应使沉 淀剂慢慢地地生成,从而克服了由外部向溶液中加沉淀剂而造成沉淀剂地 局部不均匀性,结果沉淀不能在整个溶液中均匀出现地缺点。例如,随尿 素水溶液地温度逐渐升高至 70℃附近,尿素会发生分解,即

 $(NH_2)_2CO+3H_2O \longrightarrow 2NH_4OH+CO_2$ 

由此生成地沉淀剂 NH4OH 在金属盐的溶液中分布均匀,浓度低,使得沉 淀物均匀地生成。由于尿素地分解速度受加热温度和尿素浓度地控制,因 此可以使尿素分解速度降得很低。有人采用低得尿素分解温度来制得单晶 微粒,用此种方法可制备多种盐的均匀沉淀,如锆盐颗粒以及球形 Al(OH)3 粒子[27-28]。

2. 水解法

众所周知,很多化合物可水解生成沉淀。其中有些广泛用来合成超微粉。反应的产物一般是氢氧化物或水合物。因为原料是水解反应的对象即 金属盐和水,所以如果能高度精致金属盐,就很容易得到高纯度的微粉。 在此,将水解划分为无机盐水解法和金属醇盐水解法来加以叙述。

2.1 无机盐水解法

利用金属的氯化物、硫酸盐、硝酸盐溶液,通过胶体化的手段合成超 微粉,是人们熟知的制备金属氧化物或水合金属氧化物的方法。最近,通 过控制水解条件来合成单分散球形微粉的方法,广泛地应用于新材料的合 成中。例如,氧化锆纳米粉地制备,它是将四氯化锆和锆的含氧氯化物在 开水中循环地加水分解。如图 1:

- 17 -



图 1-1: 用无机盐水解法制备氧化锆纳米粉流程图

2.2 金属醇盐水解法

这种方法是利用金属有机醇盐能溶于有机溶剂并可发生水解[29-30],生成氢氧化物或氧化物沉淀的特性,制备粉料地一种方法。此法有以下特点。

a. 采用有机试剂作金属醇盐地溶剂,由于有机试剂纯度高,所以氧化物粉体纯度高[31]。

b. 可制备化学计量地复合金属氧化物粉末。

利用醇盐合成粉末的研究主要以固溶物系为中心。尽管如此,醇盐也 可在非固溶物系中应用,它可以使微颗粒的微粒化在固体内部进行;并通 过均匀系统向不均匀化的转变,为在固体内产生界面,提供了新的材料制 造技术,这对新的功能陶瓷的开发表现出极大的魅力。

3. 喷雾法

这种方法是将溶液通过各种物理手段进行雾化获得纳、微粒子的一种 化学与物理相结合的方法。它的基本过程是溶液的制备、喷雾、干燥、收 集和热处理。其特点是颗粒分布比较均匀,但颗粒尺寸为亚微米到 10um. 喷雾法可根据雾化和凝聚过程分为下述三种方法:将液滴进行干燥并随即 捕集,捕集后直接或者经过热处理之后作为产物化合物颗粒,这种方法是 喷雾干燥法;将液滴在气相中进行水解是喷雾水解法;使液滴在游离于气 相中的状态下进行热处理,这种方法是喷雾焙烧法。此外,还有其他方法。

4. 溶剂热法

溶剂热反应是高温高压下在溶剂中进行有关化学反应的总称。在密闭的 容器中,由于内压的增加,溶剂的温度可以升高到它们的沸点以上。在这种条件下 进行的化学反应一般称为溶剂热过程,如果溶剂是水,就称为水热过程。水的临界 点是 374℃、218 atm,高于这个温度和压力时水就称为是超临界的。超临界的流体 有液体和气体的双重特征:固体和超临界流体的界面没有表面张力,而且超流体有 高的粘滞系数和易溶解在通常条件下不能溶解的化合物的特性。在一些溶剂热过程 中的确包含有超临界溶剂,但是对于大多数反应而言是利用了在高温和高压条件下 金属盐或化合物的高的可溶性和反应活性。在一般情况下,溶剂热过程可以在大大 的低于通常固相反应的温度的条件下制备出各种氧化物。与共沉淀、溶胶-凝胶或微 乳液等制备方法不同的是溶剂热过程制备出的氧化物一般都是晶态的不需要烧结后 处理。

氧化物的纳米颗粒可以通过溶剂热过程合成。例如, Cheng 等人通过水热处理 TiCl₄的水溶液得到纯相的金红石或锐钛矿的氧化钛纳米颗粒。他们发现酸性条件有 利于金红石相的形成而碱性条件有利于锐钛矿的形成。值得注意的是, 他们还发现 高温有利于单分散产物的生成, SnCl₄和 NaCl 等矿化剂易于减小产物的平均晶粒尺 寸而 NH₄Cl 容易导致团聚。 进一步的工作表明相的纯度由 TiCl₄ 的浓度决定, 高的 浓度有利于金红石相的形成; 颗粒尺寸取决于反应时间。Yin 等人修改了上述过程, 得到了 2-10 nm 的单分散的纯相的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。其方法是用柠檬酸做稳定 KCl 或 NaCl 做矿化剂[32]。Masui 等人以 CeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O 为原料, 氨水作为矿化剂柠 檬酸作为稳定剂, 在 80℃的密封的有聚四氟乙烯内衬得容器里反应后得到了平均直 径微 3.1 nm 的 CeO<sub>2</sub> 纳米颗粒[33]。

- 19 -

5. 蒸发溶剂热解法

蒸发溶剂热解法的原理是利用可溶新盐或在酸作用下能完全溶解的化合物为原料,在水中混合为均匀的溶液,通过加热蒸发、喷雾干燥、火焰干燥及冷冻干燥等 方法蒸发掉溶剂,然后通过热分解反应得到混合氧化物粉料。

6. 氧化还原法

于液相或非常接近液相的状态下,用原料物质直接氧化、还原可以合成金属及 其氧化物粉末[17,23]。

a. 水热法

在水溶液法中,可以把具有不同pH值的金属盐的溶液还原的方法制备超细粉末。 所用的还原剂可以是气体或液体,水溶液中的金属离了由氢还原生成金属粉末。如 果金属离子浓度或pH值足够高,只要反应不生成稳定的氢化物,几乎所有的金属盐 均可被氢还原。传统的水溶液法制备的粉末粒子尺寸一般在微米范围,这些微米粒 子是由纳米粒子团聚而成的。

b. 有机溶剂法

超细粒子液可用有机或有机金属试剂合成,金属胶体可以用过渡金属碳化物在 惰性气氛中热解来制备,这种胶体可用作磁流体。人们已经用 Fe(CO)<sub>5</sub> 在聚合物溶 液中的热解制备出粒子尺寸为 5-20nm 的 Fe 胶体。

7. 乳液法

乳液法是利用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成一个均 匀的乳液,从乳液中析出固体,这样可使成核、生长、聚结、团聚等过程 局限在一个微小的球形液滴内,从而可形成球形颗粒,又避免了颗粒之间 进一步团聚。这一方法的关键之一,是使每个含有前驱体的水溶液滴被一 连续油相包围,前驱体不溶于该油相中,也就是要形成油包水(W/O)型 乳液[34]。这种非均相的液相合成法,具有粒度分布较窄并且容易控制等 特点。 a. 乳化法的基本原理

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油(通常 为碳氢化合物)和水(或电解质水溶液)组成的透明的、各向同性的热力 学稳定体系。微乳液中,微小的"水池"被表面活性剂和助表面活性剂所 组成的单分子层界面所包围而形成微乳颗粒,其大小可控制在几十至几百 个埃之间。

b. 微乳液的选择标准

适合于制备纳米微粒的微乳液应符合下列条件:

结构参数(颗粒大小、表面活性剂平均聚集数)和相应行为油较多的研究;

② 在一定组成范围内,结构比较稳定;

③ 界面的强度应较大。

乳化液法的一般工艺流程为:

表面活性剂

▲ 前驱体→乳化→沉淀→分离→洗涤→干燥→煅烧→产品 ▲ 有机溶剂 沉淀剂

8. 辐射化学合成法

常温下采用 x 射线辐照金属盐的溶液可以制备出纳米微粒[35]。

制备纯金属纳米粉体时,采用蒸馏水和分析纯试剂配制成相应金属盐 的溶液,加入表面活性剂,如十二烷基硫酸钠作为金属胶体的温度剂,加 入异丙醇作 OH 自由基消除剂。必要时,加入适当的金属离子络合剂或其他 添加剂,调节溶液 pH 值,在溶液中通入氦气以消除溶液中溶解的氧,配制 好的溶液在 2.59\*10<sup>15</sup>Bq 的 <sup>60</sup>Co 源场中辐照,分离产物,用氨水和蒸馏水 洗涤产物数次,干燥即得金属纳米粉。 9. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶技术是指金属有机或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而 固化,再经热处理而成氧化物或其他化合物固体的方法。

溶胶一凝胶法不仅可用于制备微粉,而且可用于制备薄膜、纤维、体 材和复合材料。其优缺点如下[2,36]:

高纯度

② 化学均匀性好

③ 颗粒细

④ 该法可容纳不溶性组分或不沉淀组分

⑤ 掺杂分布均匀

⑥ 合成温度低,成分容易控制

⑦ 粉末活性高;

⑧ 工艺、设备简单,但原材料价格昂贵;

⑨ 烘干后的球形凝胶颗粒自身烧结温度低,但凝胶颗粒之间烧结性差;

① 干燥时收缩大。

目前研究主要集中在无机聚合物型溶胶一凝胶法。该方法是将金属醇盐溶解在 有机溶剂中,通过水解一聚合反应形成均匀的溶胶(Sol),进一步反应并失去大部 分有机溶剂转化为凝胶(Gel),再通过热处理制备超细粉料、纤维和薄膜的化学方 法。溶胶-凝胶过程大概可以分为六个步骤:

Step 1. 醇盐或溶剂化的金属前驱体的稳定溶液的形成(溶胶)。

Step 2. 通过缩聚反应氧化物或醇的桥联网络的形成过程(凝胶化)。在这个过程中体系的粘滞性将大大增加。

Step 3. 凝胶的老化。在此过程中缩聚反应仍在进行直到凝胶转变成固体物质,同时还伴随着凝胶网络的收缩和溶剂从凝胶孔中的挥发,Ostwald 成熟和相变可能和脱水收缩同时进行。有时凝胶的老化过程用的时间可能超过7天,在这个过程中关键是要防止凝胶中裂纹的出现。

Step 4. 凝胶的干燥。此时水和其他的液体已经从凝胶网络中除掉了。该过程十分

- 22 -

复杂它涉及到了凝胶网络的最根本的变化。如果用热蒸发的方法干燥,得到块体叫 干凝胶;如果溶剂是在超临界或近超临界的条件下被萃取出来,这样得到的产物叫 做气凝胶。

Step 5. 脱水,除去表面的 M-OH,从而得到了稳定的凝胶防止其再次吸水。这个过程一般需要在 800℃的条件小烧结块体。

Step 6. 高温下溶胶的增浓和分解(T>800℃)。此时凝胶网络的孔隙将坍塌,残留的有机物将挥发掉。

以上过程是大多数溶胶-凝胶过程都要发生的,但对于不同的前驱体,反应中涉及到 的水解和缩聚过程有很大的差别。一些外部的条件如 PH 值也会影响到水解的过程, 从而影响产物的最终形貌。 比如,就 Si (OR)₄的水解来说,在酸性条件下容易形成 树枝状的产物;而在碱性条件下容易形成带状的产物。图 1-2 给出了 PH 值对产物 形貌的影响的示意图[37]。



图 1-2 PH 值对水解产物形貌的影响

溶胶-凝胶法制备氧化物的例子很多,在这里我们将主要介绍溶胶-凝胶方法在制备 氧化物纳米颗粒方面的一些新进展的例子。例如缩合和超临界干燥 Zr(NO<sub>3</sub>)₄•5H<sub>2</sub>O 或 ZrO(NO<sub>3</sub>)₂•2H<sub>2</sub>O 的乙醇前驱体溶液可以得到约 1nm 的 ZrO2 非晶颗粒,在 400℃ 烧结后得到了 2-3 nm 的四方和单斜混合相的团聚颗粒[38],烧结干凝胶或气凝胶虽 然可以促进样品的晶化,但是在这个过程中同时也引起了团聚。不过如果烧结过程 是比较温和的条件下进行的,这种团聚是很有限的。如 Hamdeh 等人通过引发 Ge(OMe)₄, Fe(OAC)₂ 和甲醇的混合物的水解,然后再超临界干燥,制备出了尖晶石 结构的 Ge<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>y</sub>纳米颗粒。即使在 500℃下烧结,也只观察了纳米颗粒的轻微的 团聚[39]。Neiderberger 等人发展了一种不需要烧结步骤就可以制备出晶态纳米晶 的 溶胶 - 凝胶 的 方 法,这种 方 法涉及 到 金 属 氯 化 物 和 苯 甲 醇 之 间 形 成 的 MCl<sub>4-x</sub>(OCH<sub>2</sub>Ph)x 的非水解的溶胶-凝胶型反应。调节温度和反应物的浓度,可以把 颗粒尺寸控制在 4-8 nm[40]。通过修改溶胶-凝胶合成工艺的路径,YU 等人制备出 了 60 nm 的纯相 PbTiO<sub>3</sub>颗粒,其方法是水解缩合乳酸铅和 Ti(OBu)<sub>4</sub> 的混合前驱体, 然后在 420℃ 或更高温度烧结[41]。

(3) 固相法制备纳米微粒

固相法是通过从固相到固相的变化来制造粉体,其特征是不像气相法和液相法 伴随有气相一固相,液相一固相那样的状态变化。对于气相或液相,分子(原子) 具有大的易动度,所以集合状态是均匀的,对外界条件的反应很敏感。另一方面, 对于固相,分子(原子)的扩散很迟缓,集合状态是多样的。固相法其原料本身是 固体,这较之于液体和气体有很大的差异。固相法所得的固相粉体和最初固相原料 可以是同一物质,也可以不是同一物质。

物质的微粉化机理大致可分为如下两类,一类是将大块物质极细地分割[尺寸降 低过程]的方法。另一类是将最小单位(分子或原子)组合[构筑过程]的方法。

尺寸降低过程--物质无变化:机械粉碎(用球磨法、喷射磨等进行粉碎),化 学处理(溶出法)等。

构筑过程--物质发生变化: 热分解法(大多是盐的分解),固相反应法(大多数是化合物)火花放电法(用金属铝生产氢氧化铝)等。

1. 热分解法

热分解通常如下(S代表固相,G代表气相):

$$S1 \longrightarrow S2 + G1 + G2$$
 (b)

## S1→ S2+S3 (c)

式(a)是最普通的,式(c)是相分离,不能用于制备粉体,式(b)是式(a)

的特殊情形。热分解反应往往生成两种固体,所以要考虑同时生成两种固体时导致反应不均匀的问题。热分解反应基本上是式(a)的形式.

微粉除了粉末的粒度和形态外,纯度和组成也是主要因素.从这点考虑 很早就注意到了有机酸盐,其原因是:有机酸盐易于提纯化合物的金属组成 明确,盐的种类少,容易制成含两种以上金属的复合盐,分解温度比较低.

2. 固相反应法

由固相热分解可获得单一的金属氧化物,但氧化物以外的物质,如碳化 物、硅化物、氮化物等以及含两种金属元素以上的氧化物制成的化合物, 仅仅用热分解就很难制备,通常是按最终合成所需组成的原料混合,再用 高温使其反应的方法。首先按规定的组成称量混合,通常用水等作为分散 剂,在玛瑙球的球磨机内混合,然后通过压滤机脱水后再用电炉焙烧,通 常焙烧温度比烧成温度低。将焙烧后的原料粉碎到1-2um 左右。粉碎后的 原料再次充分混合而制成烧结用粉体,当反应不完全时往往需再次煅烧。

3. 球磨法

在矿物加工、陶瓷工艺和粉末冶金工业中所使用的基本方法时材料的 球磨。球磨工艺的主要作用为减小粒子尺寸、故态合金化、混合或融和, 以及改变粒子的形状。

球磨法大部分是用于加工有限制的或相对硬的、脆性的材料,这些材料在球磨过程中断裂、形变和冷焊。氧化物分散增强的超合结构,包括纳 米晶、非晶合准晶材料。

在使用球磨方法制备纳米材料时,所要考虑的一个重要问题是表面和 界面的污染。对于用各种方法合成的材料,如果最后要经过球磨的话,这 都是要考虑的一个问题。特别是在球磨中由磨球(一般是铁)和气氛(氧、 氮等)引起的污染,可通过缩短球磨时间和采用纯净、延展性好的金属粉 末来克服。因为,这样磨球可以被这些粉末材料包覆起来,从而大大减少 铁的污染。 球磨法具有产量大、工艺简便等特点,工业上很早就使用球磨方法, 当时,要制备分布均匀的纳米级材料也并非易事。

1988年,日本京都大学 Shigu 等人 [2] 首先报道了高能球磨法制备 Al-Fe 纳米晶材料,为纳米材料的制备找出一条实用化的途径。近年来,高能球 磨法已成为制备纳米材料的一种重要方法。高能球磨法是利用球磨机的转 动或振动,使硬球对原料进行强烈的撞击、研磨和搅拌,把粉末粉碎为纳 米级微粒的方法。如果将两种或两种以上粉末同时放入球磨机的球磨罐中 进行高能球磨,粉末颗粒经压延、压合、辗碎、再压合的反复过程(冷焊 一粉碎一冷焊的反复进行),最后获得组织和成分分布均匀的合金粉末。这 是一个无外部热能供给的、干的高能球磨过程,是一个由大晶粒变为小晶 粒的过程。在纳米结构形成机理的研究中,认为高能球磨过程是一个颗粒 循环剪切变形的过程,在此过程中,晶格缺陷不断在大晶粒的颗粒内部大 量产生,从而导致颗粒中大角度晶界的重新组合,使得颗粒内晶粒尺寸可 下降 103-104个数量级。在单组元的系统中,纳米晶的形成仅仅是机械驱 动下的结构演变,晶粒粒度随球磨时间的延长而下降,应变随球磨时间的 增加而不断增大。在球磨过程中,由于样品反复形变,局域应变带中缺陷 密度到达临界值时,晶粒开始破碎,这个过程不断重复,晶粒不断细化直 到形成纳米结构。

§1.5.2 低维纳米材料的制备

随着科学技术的迅猛发展,人们需要对一些介观尺度的物理现象,如 纳米尺度的结构、光吸收、发光以及与低维相关的量子尺寸效应等进行深 入的研究。另外,器件微小化对新型功能材料提出了更高的要求。20世纪 80年代以来,零维的材料取得了很大的进展,但准一维纳米材料的制备与 研究仍面临着巨大的挑战。白从 1991年日本 NEC 公司 Iijima 等发现纳米 碳管以来[42],立刻引起了许多科技领域的科学家们的极大关注。因为准 一维纳米材料在介观领域和纳米器件研制方面有着重要的应用前景。目前 关于一维纳米材料的制备研究已有大量报道。 纳米碳管(NTs)自 1991 年被 Iijima 在高分辨透射电镜下发现以来[42] 以它特有的力学、电学和化学性质以及独特的准一维管状分子结构和在未 来高科技领域中所具有的许多潜在的应用价值,迅速成为化学、物理及材 料科学等领域的研究热点。

纳米管的制备成功,激起人们很大的兴趣去制备其他一维或准一维材 料,如纳米棒、纳米线、纳米丝等等。

准一维的纳米材料是指在两维方向上为纳米尺度,长度比上述两维方 向上的尺度大得多,甚至为宏观量得新型纳米材料。纵横比(长度与直径 得比率)小得称为纳米棒,大的称为纳米丝。至今,关于纳米棒与纳米丝 之间没有一个统一的标准。作为纳米材料的成员之一,纳米线因其优异的 光学性能、电学性能及力学性能等特性而引起了凝聚态物理界、化学界及 材料科学界科学家们的关注,成为研究的热点。纳米线的制备总体上可分 为物理法、化学法和综合法。下面介绍纳米线的制备方法。

第---章:绪论

| 制备方法        |              | 制备材料     | 纳米线      | 纳米线    | 文献      |
|-------------|--------------|----------|----------|--------|---------|
|             | <u>,,,</u> , |          | 且 但 / nm | 长度/nm  |         |
| 物<br>理<br>法 | 激光烧蚀法        | Si       | 3-4:3    | 100    | [43-44] |
|             |              | Si       | 10       | >1     | [45]    |
|             |              | Si       | 3-15     | >1     | [46]    |
|             |              | Ge       | 3-9      | >1     | [46]    |
|             |              | GaAs     | 15       | >1     | [46]    |
|             |              | SiO2     | 15       | 100    | [47]    |
|             | 激光沉积法        | Si       | 15       | 10-100 | [48-49] |
|             | 蒸发冷凝法        | Si       | >3       | <2     | [50]    |
|             |              | Со       | <10      |        | [51]    |
|             | 电弧放电法        | Cu,Ge,Ni |          |        | [52-53] |
| 综           | 蒸发悬浮法        | Ag       | 7        | 0.2    | [54]    |
| 合<br>  法    | 固一液相放<br>电法  | Ag       |          |        | [55]    |

表 1-1: 纳米线的制备

.

| 制备方法 |       | 制备材料         | 纳米线直         | 纳米线长 | 文献        |
|------|-------|--------------|--------------|------|-----------|
|      |       |              | 径/nm         | 度/um |           |
| 化学法  | 化学气相  | β-SiC        | 10           | 1    | [56]      |
|      | 沉积法   |              |              |      |           |
|      | 溶液反应  | PbSe         | 15-25        | <5   | [57]      |
|      | 法     |              |              |      |           |
|      | 电化学法  | $\beta - Sn$ | <i>«</i> 100 | <2   | [58-59]   |
|      |       | Sn, Bi, Pb   | <100         | <2   | [60-61]   |
|      |       | Ni,NiO,Co    | <100         | 6    | [62]      |
|      | 聚合法   | 聚乙炔          | 200 - 500    | 1-10 | [63 - 64] |
|      |       | 聚丁二炔         | 6 - 20       |      | [65]      |
|      |       | 一1氨基苷        |              |      |           |
|      | 纳米碳管  | Li           | 10-30        |      | [66-67]   |
|      | 模板法   |              |              |      |           |
|      | 氧化铝模  | Au           | 26           |      | [68]      |
|      | 板法    | CdS          | ~10          | ~1   | [69-72]   |
|      |       | Cu, Co       | 10           | 60   | [73]      |
|      | 聚合物模  | Ni,Co,Cu     | 10, 30, 50   | 6    | [74-75]   |
|      | 板法    | Bi           | 200, 400     |      | [76]      |
|      |       | РРҮ          | 600          | 300  | [77]      |
|      |       | Pb           | 70-400       | 20   | [78]      |
|      |       | $Tl_2O_3$    | 3.2          |      | [79]      |
|      | 生命分子  | Ag           | ~100         | 12   | [80]      |
|      | 咲 似 伝 | Ni,Co        | 50           | 1    | [81]      |

下面简单介绍一下生成低维材料的机理。

1. 气-液-固生长 (VLS)

在各种气相生长方法中,VLS 机制是最有可生长出大量的高质量的单晶纳米结构的方法。VLS 生长机制是由 Wagner 和 Ellis 首先提取的,起初他们用这种方法来 生长微米尺寸的晶须[82]。最近,Wu 等人在利用 AU 作催化剂生长 Ge 纳米线的过 程中原位监控了 VLS 机制的生长过程(图 1-3)[83a]。它的一般过程是首先气相反应 物溶解在纳米尺寸的金属催化剂的液滴中,然后在过饱和的情况下成核和生长出单 晶的纳米棒/纳米线。整个一维生长过程是受到金属液滴的诱导和控制的,在这个过 程中金属液滴的大小始终保持不变。因此,一般在利用 VLS 机制生长的一维纳米材

第一章: 绪论

料的顶端都会发现一个金属颗粒。其实,在这里金属液体就是一个虚拟的模板一抑制了一维晶体的侧向生长。VLS 机制生长一维晶体的关键因素是在固-液界面上形成对称破缺而与生长的材料的化学计量和晶格对称性关系不大。



图 1-3 (a) VLS 机制生长纳米线的示意图; (b) Au 和 Ge 的二元相图,从图中可以 看到 VLS 机制中的合金、成核和生长的组分区域

VLS 生长过程可从多个方面来控制。比如,从上面的讨论中可以看出一维纳米 线/棒的直径是由催化剂液滴的大小来决定的,因此我们可以通过控制作为催化剂的 纳米颗粒的单分散性和排列方式来获得直径和分布比较均一纳米线/棒;而其长短又 可以通过反应时间来控制[83b]。VLS 机制生长纳米结构的困难之处在于金属催化 剂的选择。目前,一般是通过分析平衡相图来选择。选择过程中一个必需满足的条 件是所选择的金属催化剂的液滴一定要能溶解所要生长的目标材料,理想的情况是 它们可以形成共晶化合物。实验上表明,对催化剂和生长条件的分析可以简化为催 化剂和目标材料之间伪二元相图的分析[84]。VLS 机制的另一个局限在于,由于金 属和金属之间可以形成合金,所以这种机制不适用生长金属纳米线/棒。

在利用 VLS 机制生长含有多种元素的化合物的过程中,在某些情况下化合物种的一种元素可以扮演着催化剂的角色。这种现象一般称为自催化。如 Wang 等人在制备 ZnO 梳状纳米悬臂的过程中发现,由于自催化的原因,ZnO 这种具有 O 面 和 Zn 面交替结构的材料可以在化学活性的 Zn 面长出线状的东西[85a]。类似的结果也在 ZnS 和 CdSe 体系中发现[85b,c]。自催化的好处在于避免了通常情况下的 VLS 机制中由于外来金属作为催化剂而带来的污染。

2. 气-固生长 (V-S)

在某些情况下,纳米结构也可以在没有金属做催化剂的条件下直接从气相源中 生长出,这种生长纳米结构的方法一般称为气-固生长。在气-固生长方法中,存在 着许多可能的生长机制,有时候一个纳米结构的形成过程中可能有多种生长机制参 与。对于晶须的生长,Frank 位错生长机制已被广泛的接受[86]。在此生长过程中, Burgers 矢量平行于生长方向的螺位错起着晶体生长的台阶的作用,因为在这些台阶 上更容易吸附气相原子。大量的实验研究表明,用 V-S 方法合成纳米结构的形状不 是圆形的而是规则的,这些规则的形状一般是由一些低指数的面包围起来的。一般 来说,低指数面有较小的表面能,这似乎意味着在晶体结构生长中使表面能的最小 化原理起着重要的作用[87]。同时,有文献报道利用 V-L 方法非晶的氧化硅也能形 成纳米线,这说明线状纳米结构的形成过程是由动力学控制的[88]。实验和理论计 算表明,在晶体生长过程中 2-D 成核几率为[89]:

$$P_N = B \exp(-\frac{\pi\sigma^2}{k^2 T^2 \ln \alpha})$$

这里, P<sub>N</sub>是 2-D 成核几率, B 是常数, ο 是晶体的表面能, k 是波尔兹曼常数, T 是绝对温度, α是过饱和比, α = p/p<sub>0</sub> (p 是实际上的蒸汽压, p<sub>0</sub> 是温度 T 时的饱 和蒸汽压)。从式中可以看出, 表面能越低, 越有利于 2-D 成核; 同时吸附在低表面 能的原子有低的键合能力, 也更容易脱附。两个过程的竞争和协同共同决定了包围 在纳米结构的低指数面的形成。温度和过饱和度比是由生长条件所决定的两个参数。 高的温度和高的过饱和度比有利于 2-D 成核, 从而容易生长出片状的结构; 反之, 有利于线状的纳米结构的生长。因此, 温度和过饱和度比是 V-S 方法中控制产物形

- 31 -

貌的两个重要的参数。

Wang 等人以 ZnO 纳米带为例详细的讨论了 V-S 过程中的生长机制(图1-5)。假设在生长的过程中原料首先被蒸发成阳离子-阴离子分子的状态。当这种氧离子-阴离子分子沉聚在衬底的低温区时,它们会自动调整自己的位子以满足晶体本身的配位数和对称性的要求从而形成小的核。新来的分子会继续沉积在已形成的核上,同时那些具有低的表面能的面如侧面也要形成。由于生长的温度较高,原子或分子在表面的迁移率较高,这样就阻止了新来的原子或分子在表面的闭象,促使其粘在晶体生长的前端从而增大晶体的表面积。晶体生长的前端的表面一般比较粗糙,这就会加速新来的原子或分子在这上面的沉积,促进晶体在这个方向的生长。从图1-4(a)和(b)可以看出,纳米带的前端是圆形的表明它们的粗糙度是在原子尺度而且带有台阶、突起等。新来的原子可以继续沉积在晶体生长的前端或侧面上,但是由于侧面比较光滑且高温下它们的迁移率比较高同时侧面的原子配位不均衡占据该位置需要较高的能量,因此这些分子不大可能呆在侧面上而是不断的迁移直到找到在晶体生长的前端的能量较低的位置。当然,在这个生长过程中也不能排除自催化的作用,因为在生长的前端会出现厚度在一层原子量级的金属 Zn,它可会起着 VLS 机制中金属催化剂的作用。


图 1-4 (a-b) 在 ZnO 纳米带的末端没有发现金属催化剂; (c-g) ZnO 生长过程的示意 图。

3. 液(溶液)-液(液体)-固(固体)(SLS)合成

在类似于 VLS 合成的基础上, Buhro 及其同事发展了一种在低温下合成 III-V 族半导体单晶纳米线的 SSL 技术[90]。其方法是低熔点的金属(如 In, Sn, 或 Bi)做催 化剂,把有机金属溶在某种有机溶液中作为想要得到的产物的前驱体。原则上讲合 成温度要低于溶剂液的芳香族有机物的沸点以下。这种方法得到单晶纳米线或纳米 须的直径一般在 10-150 nm,长度可达几个微米。 例如,在 111℃-203℃, {tert-Bu<sub>2</sub>In[µ-P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>2</sub>的醇解可以得到宽度 10-100 nm 长度 1000 nm 的 InP 纳米 纤维。在合成的过程中关键是要脱去有机金属中的其他的组分基团从而得到可以组 装出 InP 晶格的非分子单元。从实验观察上可以看出,对于 InP 纳米纤维的合成来 说,它首先要经过 tert-Bu<sub>2</sub>In[µ-PH<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 的中间态,然后再脱去中间态中的烷烃基,最 后得到构筑单元块[InP]<sub>n</sub>,接下来[InP]<sub>n</sub>单元块溶解在液态的金属中重晶化成 InP 纳 米纤维。相对于 VLS 合成方法来说,SLS 制备技术大大地降低了生长晶体的温度 [91]。在相关工作中, Korgel 等人利用 SLS 技术以超临界流体为溶剂成功的制备出 了无缺陷的直径比较均以一(4-5nm)的长度达到几个微米的 Si 纳米线[92]。



图 1-5 SLS 生长方法的示意图

§1.6 研究课题的背景、内容及意义

自 1991 年日本 NEC (lijima)等发现碳纳米管以来[42],准一维纳米材料的研 究引起了科学界的极大关注,准一维纳米材料是研究电子传输行为、光学特性和力 学机械性能等物理性质的尺寸和维度效应的理想系统。它们将在构筑纳米电子和光 电子器件等集成线路和功能性器件的进程中充当非常重要的角色。准一维纳米材料 在介观领域和纳米器件制造方面有着重要的应用前景,它可以作为扫描隧道显微镜 (STM)的针尖,纳米器件和超大规模集成电路中的连线、光导纤维、微电子学方 面的微型钻头以及复合材料的增强剂等。目前,准一维纳米材料(如纳米管、纳米 丝、纳米棒、同轴纳米电缆、纳米带)仍然是纳米材料研究的热点和重点。

最近,半导体氧化物一维纳米材料吸引越来越多的关注,半导体一维结构是近 些年来开拓的新领域,它在一个新的水平上有力地推进着半导体的研究和应用。这 种材料代表的范围很广,基本上覆盖了所有材料科学和物理方面的特性,如超导性、 铁磁性、磁性等等其他。在这些半导体中,金红石型 SnO<sub>2</sub> 是其中重要的材料之一。 二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)为一稳定的 n 型宽带隙半导体,其能隙约为 3.6eV[93]。折射率大 约为 2,消散系数 k 接近零。其透光性在可见光范围之内,透光率可达 80%-90%。 对于 SnO<sub>2</sub>一维纳米材料而言,因为它是一种廉价的 N 型宽禁带半导体,所以引起了人们广泛的关注。这种材料具有特别高的传导率,化学稳定性,气敏特性和优良的半导体性能,因此在透明电极、光学波导、太阳能电池、气敏材料、晶体管、光电装置、电极材料以及催化剂等方面有着很大的应用前景[94-97]。最近,已经发展了多种制备方法来获得一维的 SnO<sub>2</sub> 纳米材料,包括喷雾热解,熔盐合成,模板引导合成,水热合成等。但到目前为止,高质量的单晶 SnO<sub>2</sub> 一维纳米材料还很少报道。

同其他的制备方法相比,水热法具有易于操作,低污染,条件温和等独特的优势。但根据已有的报告判断,水热法得到的 SnO<sub>2</sub>一维纳米材料很难获得好的晶体质量,表面通常有高浓度的缺陷。这会损害到 SnO<sub>2</sub>一维纳米材料的物理和化学性能。 另外,为了获得一维的纳米结构,水热反应溶液中的前驱体浓度一般特别低,以致 每次反应获得的产量特别低,这进一步限制了这种方法的应用。因此对于 SnO<sub>2</sub>一维 纳米材料的制备而言,同时获得好的形貌,高的结晶质量和高的产率仍然是一个挑 战。值得指出的是,为了获得更好的功能,将纳米单元组装为更高的等级结构是具 有重要意义的步骤。当前研究纳米单元的自组装行为已成为一个引人注目的热点。 SnO<sub>2</sub>一维纳米材料具有大的比表面积,为了使表面能缩小,它们通常自组装成具有 特定形貌的团簇结构。因此,研究各种生长参数对这种材料总体形貌的影响有着重 要意义。

我们采用了一种简单易行的、改进过的溶剂热方法来制备 SnO<sub>2</sub> 纳米棒,通过控制实验参数,制备出了高产率、高结晶质量的单晶纳米棒,并做了发光、气敏等方面的研究。

众所周知, SnO<sub>2</sub> 由于自身性质的原因,容易团聚在一起,所以如果不解决团聚 问题,即使制备出 SnO<sub>2</sub> 纳米材料,但因为颗粒团聚在一起的缘故,不能很好的发 挥其优越性能,而导致制备出来的材料没有很好的实际应用价值。我们设计了一个 可行的实验方案,很好的解决了这个问题,同时,产品的高产量以及高质量保证了 其很好的应用前景。

- 35 -

## 参考文献

- [1] 王世敏,许祖勋,傅晶,纳米材料制备技术,化学工业出版社(2002).
- [2] 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构, 科学出版社 (2001).
- [3] (a) Kubo R., J. Phys. Soc. Jpn., 21, 975 (1962); (b) Kawabata A., Kubo R., J. Phys. Soc. Jpn., 21, 1765 (1967).
- [4] Halperin W. P., Rev. of Modern Phys., 58, 532 (1986).
- [5] Ball P, Garwin L, Nature, 355, 761 (1992).
- [6] Zhang L D, Mou J M, Phys., 21, 167 (1992).
- [7] Feldhein D L, Keating C D, Chem. Soc. Rev., 27, 1 (1998).
- [8] Ball P, Garwin L, Nature, 355, 761 (1992).
- [9] J. Horvath, R. Birringer, H. Gleiter, Solid State Commun., 62, 319 (1987).
- [10] H. J. Hofler, R. S. Averback, H. Hahn, H. Glerter, J. Appl. Phys., 74, 3822 (1993).
- [11] R. W. Siegel, H. Hahn, S. Rammasamy, J. Phys. C, 49, 681 (1988).
- [12] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, Nature, 330, 556 (1987).
- [13] 朴顺玉,程雪琴,《超微粒应用技术德现状和展望》,中国科学院化冶所资料, 1991.
- [14] A. E. Berkoowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, Phys. Rev. Lett., 68, 3749 (1992).
- [15] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, Phys. Rev. Lett., 68, 3749 (1992).
- [16] 段波,赵兴中等,材料工程,6,5(1994).
- [17] 伟崎义治,贺集诚一郎著,赵修建,张联盟等译.纳米微粒导论.武汉工业出版社 (1991).
- [18] 孙志刚, 胡黎明. 化工进展. 2, 21 (1997).
- [19] H. Gleiter, Progress in Mater. Sci. 33, 223 (1989).
- [20] 王广厚, 韩民. 物理学进展. 10, 248 (1990).
- [21] W. Chang, et al. Nanostruct. Mater. 4, 507 (1994).
- [22] W. Chang, et al. Nanostruct. Mater. 4, 345 (1994).
- [23] 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料. 北京: 国防工业出版社 (2000).
- [24] D. W. Johnson, Am Ceram. Soc. Bull. 60, 221 (1981).
- [25] K. S. Mazadiyashi, R. T. Dolloff, J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc. 52, 52 (1969).

- [26] K. Haberko, Ceramic Intl. 5, 148 (1979).
- [27] J. E. Blendell, H. K. Bowen, R. L. Coble, Am. Ceram. Soc. Bull., 63, 797 (1984).
- [28] J. L. Shi, J. H. Gao, Z. X. Lin, Solid state lonics, 32, 537 (1989).
- [29] M. A. C. G. Van. De Graaf, K. Keizer, A. J. Burggraaf, Science of Ceramics. 10, 83 (1980).
- [30] A, Roosen, H. Hausner, Ceramic Powder. 773 (1983).
- [31] Mazdiyashi, Ceramic International. 8, 42 (1982).
- [32] (a) S. Jeon, P. V. Chem. Mater., 15, 1256 (2003), (b) H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, Chem. Mater., 7, 663 (1995), (c) Yanquing. Z, S. Erwei, Zhizhan, C.; Wenjun, L, Xingfang, H. J. Mater. Chem., 11, 1547 (2001).
- [33] T. Masui, H. Hirai, R. Hamada, N. Imanaka, G. Adachi, T. Sakata, H. J. Mori, Mater. Chem., 13, 622 (2003).
- [34] 李强, 硅酸盐学报. 22, 85 (1994).
- [35] 钱逸泰,朱英杰,张曼维等. 微米纳米科学与技术. 1, 27 (1995).
- [36] 王世敏,赵建洪,王龙海等,无机材料学报.11,264 (1996).
- [37] D. Gallagher, E. Berger, German Patent, 736, 411 (1939).
- [38] (a) Y. Cao, J. C. Hu, Z. S. Hong, J. F. Deng, K. N. Fan, Catal. Lett., 81, 107 (2002).
- [39] H. H. Hamdeh, K. Barghout, J. C. Ho, R. J. Willey, M. J. Oshea, J. J. Chaudhuiri, Magn. Mater. 212,112 (2000).
- [40] M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, Chem. Mater., 14, 4364 (2002).
- [41] D. S. Yu, J. C. Han, L. Ba, Am. Ceram. Soc. Bull., 81, 38 (2002).
- [42] S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991).
- [43] Y. H. Tang, Y. F. Zhang, C. S. Lee et al. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 526, 73 (1998).
- [44] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 507, 993 (1999).
- [45] A. M. Morlaes, C. M. Lieber, Semiconductor nanowires Science. 279, 208 (1998).
- [46] J. T. Hu, O. T. Wang, lieber Charles M. Acc. Chem. Res., 32, 435 (1999).
- [47] D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding et al. Appl. Phys. Lett. 73, 3076 (1998).
- [48] 冯孙齐,俞大鹏,张洪洲等. 中国科学(A 辑). 29, 921 (1999).
- [49] 周光文,张泽,俞大鹏.中国科学(A辑).29,85(1999).

- [50] N. Ozaki, Y. Ohno, S. Takeda, Appl. Phys. Lett., 73, 3700 (1998).
- [51] G. Palasantzas, B. Dge, J. D. Nijs, L. J. Geerligs, J. Appl. Phys. 85, 1907 (1999).
- [52] A. A. Setlure, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, Spring Ser. Mater. Sci., 33, 50 (1998).
- [53] H. Pascard, NATO ASI Ser. [c]. Ser E. 341, 99 (1997).
- [54] Brian A Korgel, Donald Fitzmaurice. Adv. Mater., 10, 661 (1998).
- [55] Y. Zhou, S. H. Yu, X. P. Cui et al., Chem. Mater., 11, 545 (1999).
- [56] G. W. Meng, L. D. Zhang, Y. Qin et al., Chin. Phys. Lett., 15, 689 (1998).
- [57] W. H. Wang, Y. Geng, Y. T. Qian et al., Adv. Mater. 10, 1479 (1998).
- [58] W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare et al. Mol Nanostruct. Proc Int Wintersch Electron Prop Novel Mater. 381 (1997).
- [59] W. K. Hsu, M. Tenones, H. Terrones et al. Chem. Phys. Lett., 284, 177 (1998).
- [60] N. Grobert, J. P. Hare, W. K. Hsu et al., AIP Conf Proc. 442, 29 (1998).
- [61] W. K. Hsu, M. Terrones, H. Terrones et al., Electron Microsc. Proc Int Congr. 14<sup>th</sup>, 3, 71 (1998).
- [62] G. Redmond, S. Gilbert, B. Doudin, J. P. Ansermet, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 451, 367 (1997).
- [63] 张志琨,崔作林,陈克正等.科学通报.40,1852 (1995).
- [64] 王彦妮, 张志琨, 崔作林. 催化学报. 16, 304 (1995).
- [65] M. Mitsutoshi, H. Takeshi, Y. Kiyoshi, S. Toshimi. Macromolecule. 31, 9403 (1998).
- [66] S. Gauties, E. Frackowiak, S. Bonnamy, F. Beguin, Proc Electrochem. Soc., 98, 1291 (1998).
- [67]G. T. Wu, C. S. Wang, X. B. Zhang et al. J. Electrochem Soc. 146, 1696 (1999).
- [68] S. Shoso, O. Osamu, S. Yasuyuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 36, 7791 (1997).
- [69] J. L. Hutchison, D. ROutkevitch, Albu Yaron A et al., Inst. Phys. Conf. Ser., 157, 389 (1997).
- [70] I. Avrutshky, D. ROutkevitch, M. Moskovits, J. Xu, Proc Electrochem. Soc. 9711, 402 (1997).
- [71] D. Routkevich, J. Chan, J. M. Xu, M. Moskovits, Pro. Electrochem. Soc., 97, 350 (1997).
- [72] Y. J. Xu, D. S. Xu, D. P. Chen et al., Acta. Physico-Chimica. Sinica., 15, 577 (1999).

- [73] T. Dneprovskaya, V. Dneprovskii, E. Zhukov, Proc. Electrochem. Soc., 97, 351 (1997).
- [74] C. Schonenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink et al., J. Phys. Chem. B, 101, 5497 (1997).
- [75] C. Schonenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 451, 359 (1997).
- [76] K. Liu, C. L. Chien, P. C. Searson, Y. Z. Kui, Appl. Phys. Lett., 73, 1436 (1998).
- [77] C. Jeorme, R. Jerome, Augew. Chem. Int Ed., 37, 2488 (1998).
- [78] S. Dubois, A. Michel, J. P. Eymery et al., J. Mater. Res. 14, 665 (1999).
- [79] J. F. Liu, K. Z. Yang, Z. H. Lu, J. Am. Chem. Soc., 119, 11061 (1997).
- [80] Y. Eichen, E. Brown, U. Sivan, G. B. Yoseph, Acta. Polym. 49, 663 (1998).
- [81] M. Mertig, R. Kirsch, W. Pompe, Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process., A66, S723 (1998).
- [82] Wagner RS, Ellis WC. Appl. Phys. Lett., 4, 89 (1964)
- [83] (a) Wu Y, Yang P. J. Am. Chem. Soc., 123, 3165 (2001) (b) Wu Y, Yan H, Huang M, Messer B, Song J H, Yang P. Chem. Eur. J., 8, 1260 (2002)
- [84] Duan X, Lieber CM., Adv. Mater., 12, 298 (2000)
- [85] (a) Wang Z L, Kong X Y, Zuo J M, Phys. Rev. Lett., 91, 185502 (2003), (b) D.
  Moore, C. Ronning, C. Ma, L. Wang, Chem. Phys. Lett., 385, 8 (2004), (c) C. Ma, Y.
  Ding, D. Moore, X. D. Wang, Z. L. Wang, J. Am. Chem. Soc. ,126, 708, (2004)
- [86] F C Frank, Discuss Faraday Soc, 5, 48 (1949)
- [87] Z R Dai, Z W Pan, Z L Wang, Solid State Commun. 2001, 118, 351
- [88] (a) B Zhang, Y Wu, P yang, J Liu Adv. Mater., 14, 122 (2002), (b)Y J Chen, J B Li,
  Y S Han, Q M Wei, J H Dai Appl. Phys. A, 74, 433 (2002), (c)Y W Wang, C H
  Liang, G W Meng, X S Peng, L D Zhang, J. Mater. Chem., 12, 651 (2002)
- [89] (a) N. Cabrea, W. K. Burton, Discuss. Faraday Soc., 5, 40 (1949), (b) G. W. Sears,
   Acta Metall, 3, 361 (1955), (c) J. M. Blakely, J. Chem. Phys, 37, 428 (1962)
- [90] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Geol, A. M. Vinao, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, Scienc, 1270, 1791 (1995)
- [91] (a) S. D. Dingman, N. P. Rath, P. D. Markowitz, P. C.Gibbons, W. E. Buhro, Angew. Chem. Int. Ed., 39, 1470 (2000) (b) J. Trentler, S. C. Goel, K. M. Hickman, A. M.

Viano, M. Y. Chiang, A. M. Beatty, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, j. Am. Chem. Soc., 119, 2172 (1997)

- [92] (a) X. LU, T. Hanrath, K. P. Johnston, B. A. Kortel, Nano. Lett., 3, 93, (2003), (b) K.
  P. Johnston, B. A. Kortel, J. Am. Chem. Soc., 124, 1424 (2001), (b)J. D. Holmes, K. P.
  Johnston, R. C. Doty, B. A. Kortel, Science, 287, 1471 (2000)
- [93] D. F. Cox, G. B. Hoflund, Surf. Science, 151, 202 (1985).
- [94] M. Law, D. J. Sirbuly, J. C. Johnson, J. Goldberger, R. J. Saykally and P. D. Yang, Science 305, 1269 (2004).
- [95] S. Ferrere, A. Zaban and B.A. Gsegg, J. Phys. Chem. B 101, 4490 (1997).
- [96] M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan and Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 107, 659 (2002).
- [97] G. J. Li and S. Kawi, Mater. Lett. 34, 99 (1998).

## 第二章 水热法制备单晶 SnO<sub>2</sub>纳米棒

§ 2.1 引言

一维或准一维纳米结构体系或纳米材料的研究,是近年来国内外材料科学中最 重要的研究前沿之一。这类材料不仅对于搞清材料的维度和粒子的大小对材料的物 理和化学性质的影响具有重要意义,而且这类材料既是研究其他低维材料的基础, 又与纳米电子器件与微型传感器密切相关,在化学、物理学、电子学、光学和生物 医药等领域有着广阔的应用前景[1-9]。一维纳米材料包括纳米管、纳米棒、金属及 半导体纳米线、同轴纳米电缆、纳米带等。第一个真正意义上的一维纳米材料是1991 年日本学者 lijima 报道的碳纳米管[10]。碳纳米管的发现为低维纳米结构的研究与 应用开辟了崭新的方向。随着研究的不断深入,一系列的一维纳米材料,如无机化 合物 SiC、GaN、MgO、GaAs、InAs、TiO2、SnO2、ZnO、Ga2O3、CuO、BN、MoS2、 WS2、SiO2、Si3N4、In2O3、金属 Au、Si、Ge 和聚合物 PMMA、PAN、PANI、PE 的纳米线、纳米棒、纳米管等相继被制得[11]。 在这些半导体中,金红石型 SnO2 是其中重要的材料之一。SnO2 是 N 型宽带隙半导体,其能隙约为 3.6eV, 它的晶体 结构是属于四方晶系(tetragonal)的金红石(rutile)型结构,它的空间群(space group)是 P4<sub>2</sub>/mnm, Z=2 (如图 2-1 所示)。每一个锡原子位于六个氧原子组成的畸变八面体 的中心。每个氧原子被三个锡原子围绕。 $O^{2-5}$  Sn<sup>4+</sup>的离子半径分别为 1.4 埃和 0.71 埃。二氧化锡的熔点大约在 2000℃。

- 41 -



图 2-1: 金红石型 SnO<sub>2</sub> 的晶体结构

作为一种重要的半导体材料, SnO<sub>2</sub>在诸多领域中发挥了很大的用途,如在透明 电极、光学波导、太阳能电池、气敏材料、晶体管、光电装置、电极材料以及催化 剂等方面有着很大的应用前景[12-15]。同时,因为其化学稳定性,在特定条件下, 可以代替 ZnO 和 MgO 使用。而且,低维纳米材料,如纳米棒、纳米线等,由于其 尺寸小的缘故,相比体材料,有着无比优越的性能。

目前,有多种方法制备出 SnO<sub>2</sub>纳米棒[16-19]。但是,据我们了解,有的要求很高的生长温度,有的添加有机的表面活性剂,有的实验方法成本昂贵,步骤繁琐。 同时,这些方法制备出来的样品质量、形貌等都不是很好。所以,如何用一种简单 的方法来制备出高质量、好的形貌的 SnO<sub>2</sub>纳米棒,是一个挑战。

同其他的制备方法相比,水热法具有易于操作、低污染、条件温和等独特的优势,且实验方法简单,成本低。考虑到这些优点,我们试图用改进的水热法来制备高质量的 SnO<sub>2</sub> 单晶纳米棒,借助 XRD、FESEM、SAED、HRTEM 等表征手段,我们系统的分析了改变实验条件对获得的样品质量、形貌的影响,从而选出最佳条件来制备高质量、好形貌的样品。

§2.2 水热合成技术

水热法是合成无机材料的重要方法之一。水热合成研究最初从模拟地 矿生成开始到沸石分子筛和其它晶体材料的合成,已经历了一百多年的历

- 42 -

史[20]。应用这种方法已合成了许多现代无机材料,包括固体快离子导体、 化学传感材料、复合氧化物电子材料、铁氧体磁性材料、非线性光学材料 和复合氟化物材料等。此外,水热合成又是特种凝聚态材料,如微孔材料、 溶胶与凝胶、非晶态、无机膜及单晶等地重要合成途径。

水热合成技术是指在特制密封反应器(高压釜)中,采用水溶液作为 反应介质,通过对体系加热至临界温度(或接近临界温度),而在中温(100 -600℃)和高压(>9.81Mpa)的环境下进行无机合成与材料制备的一种有 效方法[21-22]。水热条件下,水作为溶剂和矿化剂,同时液态或气态的 水是传递压力的媒介,而且高压下绝大多数反应物均能全部溶解于水,促 使反应在液相或气相中进行。

水热法引起人们广泛关注主要有以下原因[23]:

由于水热条件下反应物的反应性能的改变及活性的提高,因而水热合成有可能代替某些固相反应,从而促进制备化学的发展。

 由于在水热条件下,特殊中间态以及特殊物相易于生成,因此能合成 许多具有特种结构、特种凝聚态的新化合物材料。

水热低温条件能使低熔点化合物、高蒸气压且不能在融体中生成的物质高压分解晶化或生成。

水热的低温、等压溶液条件,有利于生长具有平衡缺陷浓度、规则取向、晶体完美的晶体材料,且合成产物纯度高,易于控制产物晶体的粒度。
 水热条件下的环境气氛易于调节,有利于低价态、中间价态与特殊价态化合物及亚稳相的生成,并能均匀地进行掺杂。

 6. 由于反应在密闭的高压釜中进行,可避免一些在高温下易挥发的有毒 化学物质,有利于有毒体系中的反应,减少环境污染。

相对于其它粉体制备方法,水热法制备的纳米粉体有较好的性能:纯 度高,粒径小,粒度分布窄,团聚程度轻,晶粒发育良好,避免了因高温 煅烧和球磨等后续处理引起的杂质和结构缺陷。因此水热法是一种非常有 前途的纳米粉体制备方法。

水热技术发展到今天已广泛应用于纳米材料的制备。例如,利用金属

- 43 -

Ti 粉能溶解于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的碱性溶液中生成 Ti 的过氧化物(TiO4<sup>2-</sup>)的性质, 在不同的介质中进行水热处理,可制备出不同晶型、九种形状的 TiO<sub>2</sub> 纳米 粉末[24]。在蒸馏水、硫酸溶液中水热处理能得到单一相的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米粉末,其中 SO4<sup>2-</sup>能促进锐钛矿相的生成。在硝酸溶液中水热处理能 得到单一的金红石相 TiO<sub>2</sub>, NO3<sup>3-</sup>有稳定金红石相的作用。

然而,水热法也有一定的局限性,最明显的缺陷是,该法往往只适用 于氧化物材料或一些对水不敏感的材料的制备与处理。一些对水敏感(水 解,分解,不稳定)的化合物,水热法就不适用。这些问题的出现促进了 溶剂热技术的产生和发展。

§2.3 实验过程与表征手段

实验试剂:

五水合氯化锡(分析纯)、尿素(分析纯)、盐酸(分析纯)、去离子水。以上分 析纯试剂均由上海化学试剂公司生产。

实验步骤:

采用水热技术制备不同反应条件下 SnO<sub>2</sub> 纳米棒,其中,尿素为沉淀剂,盐酸为 矿化剂。本工作采用 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和尿素作为前驱物,称量一定量的 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和尿 素溶解于水中,并加入 36.5%的盐酸 3 毫升,在室温下磁力搅拌 0.5 小时溶解分散, 得到前驱物。将所得前驱物转入高压釜中,填充比为 66%,在温度为 100~180℃的 条件下,保温一段时间,所得粉体用去离子水和乙醇洗涤 3 次。

样品表征:

所得样品均为白色或灰色。样品的物相和晶体结构分别由 X 射线衍射(XRD) (D/max-rA X-ray diffractometer with Cu Ka radiation, λ=1.5418Å)、X 射线荧光 (XRF)(XRF-1800 型,日本岛津)测试,形貌和生长取向由场发射扫描电镜 (FESEM) (JEOL-JSM-6700F Scanning electron microanalyzer)、选区电子衍射 (SAED)和高分辨透射电镜(HRTEM) (Hitachi model H-800)测试。以上所有测

- 44 -

试均在室温下进行。在做高分辨前,样品在乙醇中超声分散处理。

# §2.4 实验结果与讨论

§ 2.4.1 样品的 XRD 分析

图 2-2 给出水热法在不同温度下制备样品的 XRD 衍射花样(前驱体(SnCl₄·SH<sub>2</sub>O)浓度C为0.02g/ml,生长时间65h)。如图所示,所有衍射峰均与金红 石型 SnO<sub>2</sub>的标准图谱(JCPDS 41-1445)完全一致,表明前驱体水合物均已完全晶 化,转化为金红石型 SnO<sub>2</sub>。XRD 的衍射峰还发生了明显的宽化,如果不考虑颗粒 内部由于应力产生的晶粒宽化,这可以认为,粉体均已达到了纳米尺度,同时还没 有杂峰出现,说明样品纯度很高。根据 Scherrer 公式,我们计算出不同晶面的晶粒 大小。100℃水热得到的粉体,其晶粒大约为8.25 nm。提高水热温度,粉体缓慢长 大,154℃得到的粉体大约8.34 nm,180℃得到的粉体大约9.71 nm,总体上粉体的 晶粒尺寸都很小。另外,我们发现 XRD 谱中的衍射峰强度比与标准卡片相应的强度 比不一致。这表明 SnO<sub>2</sub> 纳米晶的生长是有取向的。



图 2-2 不同温度下水热产品的 XRD 衍射花样: (a) 100℃; (b) 154℃; (c) 180℃.

§ 2.4.2 样品的 TEM 分析

图 2-3 是水热条件不同温度下生成产物的 TEM 图像(反应时间均为 65h)。样品 测试前在乙醇中超声 20 分钟进行分散。这一系列图像说明了 SnO<sub>2</sub> 纳米结构随生长 温度的演化过程。当温度为 100℃时,获得的产物为均匀的纺锤形颗粒。温度升高 到 154℃时,产物的平均尺度变大。产物变成了纺锤形颗粒和柱状颗粒的混合体。 并且观察到了团聚现象。当温度升高到 180℃,产物的平均尺度继续增大。这种情 况下颗粒团聚非常厉害,20 分钟的超声已不足以将产物分散,因此 TEM 照片中只能 观察到漆黑的闭状聚集物。可以发现这些团聚物的表面有许多柱状体伸出,这个现 象暗示这些黑色团聚物可能是 SnO<sub>2</sub> 纳米柱聚集而成的。TEM 的结果表明,随着生 长温度提高,SnO<sub>2</sub> 颗粒逐渐从纺锤形变化为方柱形,这个过程中颗粒尺寸不断增大, 并且颗粒变的更容易团聚。





图 2-3 不同温度下水热粉体的 TEM 图像: (a) 100℃; (b) 154℃; (c) 180℃

§ 2.4.3 样品的 HRTEM 分析

为了研究 SnO<sub>2</sub> 纳米柱的细节,我们对 180℃下的产物进行了高分辨透射电镜表 征。为了使样晶能较好的分散,测试前样晶在乙醇中超声 90 分钟。图像 2-4(a)便 是这种产物的高分辨透射电镜图像。可以发现样品仍然没有完全分散开,表明水热 条件下获得的 SnO<sub>2</sub> 纳米柱分散性较差。单根纳米柱的尺寸相当小,其长度大概为 20-40 nm,直径大概为 8-10 nm. 图像 2-4(b)是单根纳米柱的晶格条纹图像和电子 选区衍射花样,从中可以判断出水热法获得的纳米柱是单晶的。但这种方法得到的 纳米柱的结晶质量不完美,表面容易产生缺陷,例如图中自线位置标出的位错。将 晶格条纹图像进行傅立叶变换后,所得图案中的斑点比较模糊,这也说明样品结晶 质量不好。另外,在高分辨电镜下,我们发现了一些孪晶结构的纳米柱。图像 2-4(c) 显示了 4 根平行小纳米柱结合成单根纳米柱的情形。总而言之,这些结果表明水热 法获得了单晶的 SnO<sub>2</sub>纳米柱,但结晶质量尚不完善。







图 2-4 180℃水热粉体的高分辨 TEM 图像: (a)高分辨 TEM 图像; (b)单根纳米 柱的晶格条纹图像(插图是电子选区衍射花样); (c)高分辨 TEM 图像.

§ 2.4.4 讨论

١

成功制备出单晶 SnO2纳米棒,但是通过对样品的几种表征手段,可以看出水热

法制备出的样品虽然已是单晶态,但是结晶质量并不是很高,由图 2-3、2-4 可以 看出, SnO<sub>2</sub>纳米棒团聚在一起,而且有些缺陷。团聚的原因之一可能是水热法体系 中发生的化学反应具有非常快的反应速率。在水热条件下,当体系存在温度梯度时, 溶液具有相对较低的黏度,较大的密度变化,使得溶液对流更为快速,化学反应具 有更快的反应速率[25],这样,样品的成核和生长都非常快,不利于生长 1D 纳米结 构。观察图 2-3,可以明显发现,随着反应温度的变化,所得样品的形貌等也有一 定的不同。在下一章中,通过比较水热法和溶剂热法制备样品的不同,再作进一步 的分析和讨论。

§2.5 本章小结

通过控制实验的反应条件合成了 c 轴取向的单晶 SnO<sub>2</sub> 纳米棒,结合 XRD、FESEM、TEM、SEAD 和 HRTEM 的分析结果,得出温度对制备出 的样品影响很大,且由表征结果可知,水热法制备的样品还不完善,纳米 棒易团聚,结晶质量不高,有明显缺陷等。所以,如何解决这个问题乃当 务之急。我们调研文献并且通过对整个实验过程的分析,知道溶剂对样品 影响也很大,所以在下一章中,我们改进了反应条件来观察样品的变化, 并深入分析两者方法的异同。

### 参考文献

- [1] 姜国华,姜继森,材料科学与工程学报,21,753 (2003).
- [2] 熊善新,王琪,夏和生,高分子材料科学与工程,19,42 (2003).
- [3] 吴强, 胡正, 王喜章等, 无机化学学报. 18, 647 (2002).
- [4] R. Tenne, Angew. Chem. Int. Ed, 42, 5124 (2003).
- [5] G. R. Patake, F. Krumeich, R. Nesper, Angew. Chem. Int Ed, 41, 2446 (2002).
- [6] 徐大鹏, 徐正. 无机化学学报, 18, 871 (2002).
- [7] A. M. Morales, C. M. Liebr, Science, 21, 208 (1998).
- [8] 陶占良,李锁龙,范晓彬等,无机化学学报,20,99 (2004).
- [9] 韩红梅, 王太宏, 微纳米电子技术, 5, (2002).
- [10] S. Iijima, Nature, 354, 56 (1999).
- [11] 袁爱华, 汪萍, 沈小平, 化学研究与应用, 18, 122 (2006).
- [12] M. Law, D. J. Sirbuly, J. C. Johnson, J. Goldberger, R. J. Saykally and P. D. Yang, Science 305, 1269 (2004).
- [13] S. Ferrere, A. Zaban and B.A. Gsegg, J. Phys. Chem. B 101, 4490 (1997).
- [14] M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan and Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 107, 659 (2002).
- [15] G. J. Li and S. Kawi, Mater. Lett. 34, 99 (1998).
- [16] F. P. Delgado, W. A. Flores, M. M. Yoshida, A. A. Elguezabal, P. Santiago, R. Diaz and J. A. Ascencio, Nanotech. 16, 688 (2005).
- [17] Y. Wang and J. Y. Lee, J. Phys. Chem. B 108, 17832 (2004).
- [18] C. X. Guo, M. H. Cao and C. W. Hu, Inorg. Chem. Commun. 7, 929 (2004).
- [19] L. Vayssieres and M. Graetzel, Angew. Chem., Int. Ed. 43, 3666 (2004).
- [20] C. K. White, Experimental Techniques in low temperature Physics, Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [21] 施尔畏,仲维卓,冯爰明等,无机材料学报,7,300(1992).
- [22] 苏勉曾,谢高阳,申秚文等译,《固体化学及其应用》,复旦大学出版社,1989.
- [23] 徐如人, 庞文琴, 无机合成与制备化学, 高等教育出版社, 2001.
- [24] Y. T. Qian, Q. W. Chen, Z. Y. Chen et al., J. Mater. Chem., 3, 203 (1993).
- [25] 施尔畏, 陈之战, 元如林, 郑燕青著, 《水热结晶学》, 科学出版社, 2004.

#### 第三章 溶剂热法制备单晶 SnO<sub>2</sub>纳米棒

§3.1 引言

SnO<sub>2</sub>由于其优异的性能和广泛的用途而得到科学工作者的普遍重视[1-4]。而低 维纳米材料,如纳米棒、纳米线等,由于其尺寸小的缘故,相比体材料,有着无比 优越的性能。所以许多科学工作者在从事 SnO<sub>2</sub> 低维材料的制备与研究。目前,有 多种低维形貌的 SnO<sub>2</sub>材料被制备,如 SnO<sub>2</sub>纳米带、纳米盒、纳米线、纳米盘、纳 米棒、纳米管、纳米花和纳米晶须等[5-12]。其中 SnO<sub>2</sub>纳米棒已由多种方法所制备 [13-16]。但是,实验的投入/产出不理想。所以一个很重要的课题摆在我们面前: 如何用一种简单的方法来制备出高质量、好的形貌的 SnO<sub>2</sub>纳米棒。

由上一章我们知道,虽然用水热法可以制备出单晶 SnO<sub>2</sub>纳米棒,但是,样品易 团聚,结晶质量不高,有明显缺陷等。我们改进了实验方法,用乙醇代替水作为溶 剂。结果表明,用乙醇作为溶剂,效果非常好。

§3.2 溶剂热合成技术

溶剂热合成技术(Solvothermal Synthesis)是最近发展起来的中温液 相制备固体材料的新技术,激起了化学与材料科学界的兴趣[17-23]。特别 是在一些骨架结构材料、三维结构磷酸盐型分子筛、二维层状化合物、一 维链状结构等人工材料的合成方面取得了巨大的成功[20,22]。在此基础上 又发展出溶剂热合成低维(零维量子点和一维量子线)纳米材料的新技术 [24,25]。它是近年来无机化学与材料化学领域中涌现的最有前途的合成方 法之一,对探索合成新材料具有重要意义。

溶剂热合成技术在原理上与水热法十分相似。以有机溶剂代替水,由 于溶剂种类繁多,性质差异很大,开阔了人们在新的溶剂体系中设计新颖 的合成路线的视野,大大扩大了水热法的应用范围。在溶剂热法中,非水 溶剂起到传递压力、媒介和矿化剂的作用。同时,非水溶剂由于本身的一 些特性如极性与非极性、配位络合性能、热稳定性等,为从反应热力学、 动力学的角度去认识化学反应的实质与晶体生长的特性,提供了研究线索。

溶剂热合成技术最先被 Bibby[26]等人采用来合成沸石。随后, Masashi Inoue 等[27]报道了在乙二醇体系中对勃姆石进行热加压脱水制备 a -A1203 微粉; Kister、Teichner 和 Tewari 等[27-30]先后发展了溶剂热处 理作为超临界流体干燥技术用于制备一元或多元氧化物负载型气凝胶超细 催化剂;徐如人等[22,23]利用溶剂热技术合成出了一系列在水热法中所无 法获得的新型磷酸盐分子筛。1992 年, Janes R. Health 利用高压釜,以正 己烷为溶剂,金属钠为还原剂,成功的制备出尺寸均匀的 Si 纳米颗粒[31]。 今年来,我校纳米化学与纳米材料实验室发展了溶剂热合成技术,设计和 选择了多种化学反应,在较低温度下实现了多种纳米非氧化物的制备。例 如,他们采用溶剂热合成方法在乙二醇等有机体系中制备了 InP 和 InAlP 纳米晶[32]。在苯热体系中,成功地合成出 30nm 的 GaN 纳米晶,并首次 在高分辨电镜下观察到通常只有在 37Gpa 的高压下才能出现的立方盐岩矿 结构的亚稳相 GaN,受到国际上的广泛关注[33-35],还在溶剂热条件下 开创了新的元素直接反应合成 II - VI 族一维纳米棒和量子点的新途径 [24,25],并提出了溶剂热合成液相分子模板自组装机制。

溶剂热技术在诸多方面都有诱人的前景,在新材料制备方面发挥越来 越重要的作用。同时,作为一门新技术,在制备过程中有关机理的研究还 尚待完善提高。

§3.3 实验过程与表征手段

实验试剂:

五水合氯化锡(分析纯)、尿素(分析纯)、盐酸(分析纯)、无水乙醇。以上分 析纯试剂均由上海化学试剂公司生产。

实验步骤:

采用溶剂热技术在不同反应条件下制备 SnO<sub>2</sub> 纳米棒,其中,尿素为沉淀剂,盐酸为矿化剂。本工作采用 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和尿素作为前驱物,称量一定量的 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

- 53 -

和尿素溶解于乙醇中,并加入 36.5%的盐酸 3 毫升,在室温下磁力搅拌 0.5 小时溶 解分散,得到前驱物。将所得前驱物转入高压釜中,填充比为 66%,在温度为 100~ 180℃的条件下,保温一段时间,所得粉体用去离子水和乙醇洗涤 3 次。

样品表征:

所得样品均为白色或灰色。利用 X 射线衍射(XRD)(D/max-rA X-ray diffractometer with Cu Ka radiation, λ=1.5418Å)、X 射线荧光(XRF)(XRF-1800型, 日本岛津) 等测试技术分析了样品的物相和晶体结构,利用场发射扫描电镜(FESEM) (JEOL-JSM-6700F Scanning electron microanalyzer)、选区电子衍射(SAED)和高 分辨透射电镜(HRTEM)(Hitachi model H-800)测试了样品形貌和生长取向,光致 发光谱(PL)测量所用的激发光源为连续He-Cd 激光器,激发波长为 325 nm,激 发能量为 30 mW。以上所有测试均在室温下进行。在做高分辨像前,样品在乙醇中 超声分散处理。

§3.4 实验结果与讨论

§ 3. 4.1 样品的 XRD 分析

图 3-1 给出溶剂热法在不同温度下制备样品的 XRD 衍射谱(前驱体(SnCl₄·5H<sub>2</sub>O)浓度C为0.02g/ml)。从图中,我们可以看出,在150℃以下,金 红石型 SnO<sub>2</sub>并没有生成。图 3-2 是溶剂热条件150℃ X 射线荧光谱(XRF)。结合 XRD 测试结果和 XRF 的测试结果,可知,生成物是(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>(JCPDS 7-198).升高 温度,在165℃时,金红石型 SnO<sub>2</sub>开始生成。同水热条件下一样,随着温度的提高, 粉体缓慢长大,结晶质量也越来越高。所得衍射谱与标准谱比较,衍射峰的强度比 例不一致,可知,所得样品也是有生长取向的。

- 54 -



图 3-1 不同温度溶剂热产品的 XRD 衍射花样: (a) 150℃, (b) 165℃, (c) 180℃



图 3-2 溶剂热条件 150℃ X 射线荧光谱 (XRF).

现在比较一下水热(sample B)和溶剂热(sample A)所得样品的 XRD 衍射谱。图 3-3 给出相同温度(180℃)、相同浓度(前驱体(SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)浓 度C为0.02g/ml)不同溶剂的样品的 XRD 衍射谱,如图所示,两种不同溶剂 制备的产品均为金红石型 SnO<sub>2</sub>(JCPDS 41-1445, a=4.738Å, c=3.187Å)。两条曲线的衍射峰都比较锐,说明两种产品结晶度都比较好。在作测试时,所用样品的量是一样的。由图可以看出,样品 A 的强度高于样品 B 的强度,且通过两条曲线 65 度左右的峰形可以看出,样品 A 的结晶度要好于样品 B。



图 3-3 180℃下溶剂热(sample A)和水热(sample B)的 XRD 衍射谱.

§3.4.2 样品的 FESEM 分析

反应温度选择在 180℃,反应时间为 65h (前驱体(SnCl<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>0)浓度 C 为 0.02g/ml)。因为前面的结果已经表明,温度越高,SnO<sub>2</sub>越容易生成柱状纳米结构。 图 3-4(a)是 180℃下乙醇溶液中所得样品的场发射扫描电镜图像。产物是一些球状 的团聚物,这些团聚物的表面也可以观察到许多柱状物伸出。溶剂热法获得的 SnO<sub>2</sub> 柱尺寸较大,它们直径达到了 45-60nm。与水热法不同的是,我们发现溶剂热法所 得样品很容易在乙醇中超声分散。图 3-4(b)便是此样品乙醇中超声 20 分钟后拍的 高分辨透射电镜图像。SnO<sub>2</sub>纳米柱已分散开了,这说明扫描电镜图像中的球状物是 种松散的团聚体。纳米柱的长度大约为 200-350 nm,直径大约为 45-60 nm,这些数 据与扫描电镜的结果一致。



图 3-4 180℃溶剂热粉体:(a)SEM 图像;(b) TEM 图像

# §3.4.3 样品的 HRTEM 分析

图 3-5(a)是单根纳米柱的高分辨透射电镜图像,右上角插入的是相应区域 的电子衍射花样。电子衍射花样中的斑点非常明锐,这说明晶体是单晶的。通过标 定衍射花样斑点,确定电子选区衍射花样沿着[1ī0]晶带轴方向。图 3-5(b)是晶 格条纹图像,显示了 SnO<sub>2</sub> 柱清晰的晶格条纹,这进一步表明溶剂热法获得的样品 具有好的结晶质量。平行于生长方向的晶面间距是 0.34 nm,可以确定它们属于(110) 平面。垂直于生长方向的晶面间距是 0.34 nm,可以确定它们属于(001)平面。高 分辨透射表征的结果表明 SnO<sub>2</sub> 纳米柱是沿着[001]方向生长的。图 3-5(b)中的 插图是晶格条纹图像的傅立叶变换图像,这个图像与选区电子衍射花样的结果一致。 所有这些结果都表明,乙醇溶剂合成的 SnO<sub>2</sub> 柱具有很好的结晶质量。





图 3-5 180℃溶剂热粉体: (a)单根纳米柱的 TEM 图像(插图是相应的电子衍射); (b)放大的晶格条纹相(插图为相应的傅立叶变换图像)

# §3.4.4 自组装

通过前面的讨论,可以预测改变制备参数将对 SnO<sub>2</sub> 最终形貌产生很大影响。 我们的实验结果也证实了这一点。图 3-6 是三种不同制备条件下获得的样品场发射 扫描电镜图。(a)中的样品制备条件是:前驱体浓度为 0.006g/ml,溶液是水,生长温 度是 180 度,生长时间是 20h。此种条件下得到的样品在微米尺度为层状的不规则 圆饼结构。进一步的透射电镜表明这些饼状物是由尺寸 10nm 左右的小纳米柱组合 而成的。(b)中的样品制备条件是:前驱体浓度为 0.024g/ml,溶液是水,生长温度是 180 度,生长时间是 62h。在这种条件下获得的样品是典型的刺猬状结构。内部是近 似的球形,球的表面伸出许多尖刺。(c)中的样品制备条件是:前驱体浓度为 0.02g/ml, 溶液是乙醇,生长温度是 180 度,生长时间是 65h。(c)的样品形貌与(b)有类似之处。 内部也是近似的球形,不过球的表面伸出的不是纳米尖刺,而是纳米方柱。可以发 现,改变条件,我们可以获得多种形貌的 SnO<sub>2</sub> 纳米等级结构。小的纳米单元组装 成更大的纳米结构是一种很常见的现象,因为低维纳米材料的比表面特别大,为了 缩小表面能,它们会自然的团聚在一起,形成多种多样的纳米等级结构。当前,这 种自组装行为已经引起了人们的重视。值得指出的是,这种等级结构最终的形貌既 同纳米单元的成核,结晶过程相关,也同纳米单元生成后的团聚过程相关。因此, 最终形貌对制备条件的变化非常敏感,这为获得均匀的,易于重复的,大面积的纳 米等级结构制造了困难。







图 3-6 三种不同制备条件下获得的样品场发射扫描电镜图: (a)前驱体浓度为 0.006g/ml,溶液是水,生长温度是 180 度,生长时间是 20h; (b)前驱体浓度为 0.024g/ml,溶液是水,生长温度是 180 度,生长时间是 62h; (c)前驱体浓度为 0.02g/ml,溶液是乙醇,生长温度是 180 度,生长时间是 65h。

# §3.4.5 取向团聚生长机制

液相中晶体在成核以后的生长主要涉及到两个基本的过程: 成熟和团聚(如图 3 -7)。晶体的长大过程可以用经典的 Ostwald 熟化 (Ripeng) 生长机制来描述, 其基本理论是大晶粒的生长是通过液相中小晶粒的溶解和扩散来实现的。在扩散控制的晶体生长的体系中这种规律可以用一个简单的方程来描述:

$$\overline{r}^3 - \overline{r_0}^3 = kt \tag{3-1}$$

这里F是晶粒的平均直径, F<sub>0</sub>是晶粒的初始平均直径, k 为波尔兹曼常数, t 为时间。 最近的实验表明对于很多体系经典的 Ostwald 熟化过程并不适用。单分散或多晶胶 体颗粒的控制合成中通常要涉及到初始颗粒生成后团聚问题,它的动力学过程可以 用类似于 Smoluchowski 的胶体生长模型来描述。通常情况下用这种方式形成的颗粒 是多晶的,它们是由许多随机取向的颗粒所组成。在一些情况下,在二次形成的颗 粒中会出现由基本颗粒组成的一些择优取向的区域,形成局部的单晶;在某些极端 的情况下,这种二次形成的颗粒可能是由取向完全一样的基本颗粒组成的一个新的 单晶,晶体的这种生长方式被称为是取向团聚 (Oriented Aggregation) [36]。取向团 聚是一种特殊的团聚,在团聚生成的过程中基本颗粒单元不可逆的高度取向的搭接 在一起,形成了一个单晶或赝晶。晶体的这种生长方式的驱动力是进一步减小晶体 的表面能,伴随着取向搭界生长的气-固或液-固表面将消除,体系的总表面能将降 低。由于取向团聚生长的驱动力是减小体系的总能量,因此,在一般情况下这种晶 体生长过程中的搭接面是具有高表面能的晶面,这样可以进一步减小体系的总能量。 与传统的通过改变晶体生长过程中溶液和晶体表面的相互作用来制备纳米结构不 同,基于晶体的这种生长机理,我们可以首先通过选择性的修饰纳米结构的基本构 筑单元的表面(改变其表面能)从而改变这种基本构筑单元的组装方式来制备纳米结 构。例如 Zhang 等人利用 CuO 晶体中各个晶面的 Cu 原子密度的差异而造成的各个 晶面钝化强度的不同组装出了纺锤形的 CuO 纳米颗粒[37]。Mann 等人在一篇综述 中详细的讨论了晶面修饰程度对基本构筑单元组装方式的影响[38]。



图 3-7 纳米颗粒生长机制的示意图: 上图是 Ostwald 熟化过程; 下图是晶粒的团 聚生长过程。

取向团聚生长机制与传统晶体的 Ostwald 熟化生长机制之间有很大的差别,在 取向团聚生长机制中晶体的长大是两个或多个小颗粒之间团聚的结果,并不存在着 颗粒之间的相互吞并过程(Ostwald 熟化过程)。由于在取向团聚生长过程中晶面之间 并不是一个理想的搭接过程,因此在取向团聚机制生长的纳米结构中,可以通过高 分辨电镜观察到颗粒之间的孪晶、堆垛层错和共生等缺陷,在某些情况下还可以观 察到单独作为构筑单元的基本颗粒以及基本颗粒之间的非晶区域。图 3-8 以 TiO<sub>2</sub> 的 取向团聚生长为例展示了在取向团聚机制生长的晶体中的典型的晶格条纹特征。在 Ostwald 成熟机制生长的晶体中这些特征是很难观察到。如果在以取向团聚机制为 主导的晶体生长过程中也有 Ostwald 成熟的生长机制的参与,那么一些取向团聚生 长的高分辨晶格特征是很难观察到的。对于这种情况,要想判断其生长机制还要做 一些辅助的实验,如晶体的形貌随时间的演化等。



图 3-8 取向团聚机制生长的金红石结构的 TiO<sub>2</sub> 的高分辨像, 插图是基本构筑单元之间高放大倍数的像。从左上的插图中可以清楚地看见构筑单元之间原始的界面, 白线说明了上下两个晶粒之间的很小的取向误差。黑箭头标明了其中的三个位错。

§3.4.6 生长机理讨论

最近, Penn 等人提出在晶体生长中存在着一种与传统的 Ostwald 吞并机制不同 的取向团聚机制[36]。利用这一生长机制人们制备出了各种各样的纳米结构如 CoOOH 六方盘[39]、ZnO 多边笼[40]和 CdSe 纳米线[41]等。水热的 SnO<sub>2</sub>纳米棒的

TEM 和 HRTEM 晶格条纹像的特征与上面提到的团聚组装生长的纳米结构的 TEM 和 HRTEM 晶格条纹像的特征很类似,据此我们认为这里的纳米棒的形成也是取向 团聚生长的结果。取向团聚的驱动力是减小晶体的表面能,一般颗粒之间相互搭接 的面是具有高表面能的晶面,这样可以进一步减小表面能[36d]。

SnO<sub>2</sub>纳米结构的形貌和生长取向主要由成核与晶体生长两个步骤中的热力学和 动力学参数所控制。热力学控制整个体系表面能最小,可以通过实验条件(如 PH, 离子力,溶液前驱体)来调节。动力学通过调整温度和前驱体的浓度来控制成核和 生长过程。在实验中,金属离子前驱体的水解(或醇解)而生成的样品的形貌,由 样品的表面能和晶体对称性来控制[42-43]。对于金红石型结构的 SnO<sub>2</sub>来说,通过 计算可知晶面能大小排列顺序:(110) < (100) < (101) < (001),最低和最高表面 能分别是(110) 面和(001) 面。因此,相对于各向同性生长,沿着 c 轴方向的取 向生长可以让低能面的面积最大化,也就是降低总的表面能。Vayssieres 等人[16] 认为缓慢的成核以及在低界面应力条件下生长会导致样品沿着 c 轴取向生长。

§3.4.7 温度的影响

在晶体生长过程中,温度的变化能改变各个面族生长的激活能。众所周知,晶体生长包括界面反应和扩散过程,在不同的温度下,这两种作用是不同的。当温度较低时,结晶过程主要是界面反应。当温度升高后,扩散就成为主导作用,所以在各种不同的温度下,晶体各个面族的生长速率比例也发生相应的变化,明显的反映在晶体不同的结晶形态上。这些属于结晶动力学问题,从溶液过饱和角度来分析,温度对溶质的溶解起着重要的作用,它直接影响到溶液的过饱和度,在一定的压力和溶剂浓度条件下,溶质的溶解与温度是密切相关的。这可以很好的解释了温度对所得样品的影响。

§3.4.8 溶剂的影响

在我们的实验中,溶剂的作用也非常明显。先前已经有报道说溶剂在决定晶体

- 64 -

形貌和晶体质量上发挥了很重要的作用[44-45]。溶剂有着不同的物理化学特性, 可以影响反应物的溶解性、反应活动性和扩散性等,特别地,溶剂的极性和调制能 力可以影响最终产物的形貌和结晶行为[46]。在水溶液中,Sn<sup>4+</sup>的水解一聚合作用, 最终得到复合物 Sn(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[16],同时,水解的速度非常快。在乙醇溶剂中,Sn<sup>4</sup> \*的醇解一聚合作用,得到复合物 Sn(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>,其中,只有来自前驱体 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 的水参与了水解反应。在反应中,无水乙醇分子中亲水性的羟基与锡离子间的络合 作用以及疏水性碳氢基的保护作用,起到了既防止四氯化锡水解产物的聚沉,又控 制了水解速度,促其成核生长作用[47-48]。进一步,据我们了解,乙醇的表面张 力要低于水的表面张力,这样,实验采用乙醇作为溶剂,可以提供一个缓慢成核以 及生长的条件。通过表征结果可以,采用溶剂热路线制备出的 SnO<sub>2</sub> 纳米棒和水热 路线的比较,具有较好的形貌和结晶质量。

前人的报道指出[16],想在水溶液中制备出好的 1D 纳米结构,前驱体的浓度要 非常低,否则,中间产物的快速沉聚将会严重影响 1D 结构,我们的实验结果也验 证了这一点。我们通过改进实验方法,在乙醇溶剂中,可以从高浓度前驱体中 (0.057mol/L)获得较好分散性及好的形貌的 SnO<sub>2</sub> 纳米棒,主要是乙醇分子可以稳定 中间产物,从而可以得到高产率的 SnO<sub>2</sub> 纳米棒。再者,与水热法比较,溶剂热法 可以提供一个缓慢的成核和生长环境。所以,用溶剂热法可以制备出很高质量的 SnO<sub>2</sub> 单晶纳米棒。

§3.5 光致发光性质



图 3-9 325 nm He-Cd 激光激发下的 PL 谱(样品: 溶剂热 180℃)

图 3-9 给出了 325nm 的 He-Cd 激光激发下的 SnO<sub>2</sub> 纳米棒(溶剂热 180℃)的光 致发光谱图。从图中可以看出, PL 谱有两个峰分别在 424nm 和 500nm。据我们所 知, SnO<sub>2</sub>体材料的带隙 3.6eV[49-50],带间发射峰应在 340nm。但是,由于 PL 测 试范围的限制,我们并没有观察到。这两个发生峰可能由其他的荧光中心产生的, 例如纳米晶表面缺陷和晶粒内部缺陷等[51-53]。进一步的研究正在进行中。

§3.6 本章小结

 通过控制实验的反应条件合成了 c 轴取向的单晶 SnO<sub>2</sub>纳米棒,实验表 明反应介质以及温度对制备出的样品影响很大。

2. 结合 XRD、FESEM、TEM、SEAD 和 HRTEM 的分析结果,提出了 SnO<sub>2</sub> 纳米棒的取向团聚的生长机制。

- 3. 根据所得样品的不同,深入讨论了温度和溶剂对样品的影响。
- 4. 研究了 SnO<sub>2</sub>纳米棒的光致发光性质。

.

参考文献

- M. Law, D. J. Sirbuly, J. C. Johnson, J. Goldberger, R. J. Saykally and P. D. Yang, Science 305, 1269 (2004).
- [2] S. Ferrere, A. Zaban and B.A. Gsegg, J. Phys. Chem. B 101, 4490 (1997).
- [3] M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan and Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 107, 659 (2002).
- [4] G. J. Li and S. Kawi, Mater. Lett. 34, 99 (1998).
- [5] J. H. Duan, S. G. Yang, H. W. Liu, J. F. Gong, H. B. H, X. N. Zhao, R. Z and Y. W. Du, J. Am. Chem. Soc. 127, 6180 (2005).
- [6] J. X. Wang, D. F. Liu, X. Q. Yan, H. J. Yuan, L. J. Ci, Z. P. Zhou, Y. Gao, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang and S. S. Xie, Solid State Communications 130, 89 (2004).
- [7] Z. R. Dai, Z. W. Pan and Z. L. Wang, J. Am. Chem. Soc. 124, 8673 (2002).
- [8] B. Cheng, J. M. Russell, W. S. Shi, L. Zhang and E. T. Samulski, J. Am. Chem. Soc. 126, 5972 (2004).
- [9] B. Liu and H. C. Zeng, J. Phys. Chem. B 108, 5867 (2004).
- [10] A. C. Chen, X. S. Peng, K. Koczkui and B. Miller, Chem. Commun. 1964 (2004).
- [11] S. H. Luo, Q. Wan, W. L. Liu, M. Zhang, Z. F. Di, S. Y. Wang, Z. T. Song, C. L. Lin and J. Y. Dai, Nanotechnology, 15, 1424 (2004).
- [12] Y. Liu, J. Dong and M. L. Liu, Adv. Mater. 16, 353 (2004).
- [13] F. P. Delgado, W. A. Flores, M. M. Yoshida, A. A. Elguezabal, P. Santiago, R. Diaz and J. A. Ascencio, Nanotech. 16, 688 (2005).
- [14] Y. Wang and J. Y. Lee, J. Phys. Chem. B 108, 17832 (2004).
- [15] C. X. Guo, M. H. Cao and C. W. Hu, Inorg. Chem. Commun. 7, 929 (2004).
- [16] L. Vayssieres and M. Graetzel, Angew. Chem., Int. Ed. 43, 3666 (2004).
- [17] Y. Xie, Y. T. Qian, et al., Science, 272, 1926 (1996).
- [18] Y. Xie, Y. T. Qian, et al., Appl. Phys. Lett., 69, 334 (1996).
- [19] Y. D. LI, Y. T. Qian, et al., J. Am. Chem. Soc., 119, 7869 (1997).
- [20] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, Chem. Int. Ed. Engl., 36, 206 (1997).
- [21] H. Yamane, et al., Chem. Mater., 9, 413 (1997).
- [22] P. Feng, G. D. Stucky, et al., Nature, 388, 735 (1997).
- [23] M. A. Robbert, J. Chen, W. Pang., R. Xu, et al., Nature, 381, 401 (1996).
- [24] Y. D. Li, Y. T. Qian, et al., Inorg. Chem., 37, 2844 (1998).
- [25] Y. D. Li, Y. T. Qian, et al., Chem. Mater., 10, 2301 (1998).
- [26] D. M. Bibby, M. P. Dale, Nature, 317, 157 (1985).
- [27] M. Inoue, et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 352 (1998).
- [28] S. S. Kistler, Nature, 327, 741 (1993).
- [29] S. Teichner, et al., Adu. In Colloid & Interface Sci., 5, 245 (1976).
- [30] P. Tewari, A. Hunt, U. S. Patent, 1986, 4610863.
- [31] James R. Heath, Science, 258, 1131 (1992).
- [32] 谢毅,王文中,钱逸泰等,科学通报,41,998 (1996).
- [33] L. E. Brus, Science, 276, 373 (1997).
- [34] C. C. Chen, A. P. Alivisatos, et al., Science, 276, 398 (1997).
- [35] S. H. Yu, Y. S. Wu, Y. T. Qian, et al., Chem. Mater., 10, 2309 (1998).
- [36] (a) P. L.Penn J. Phys. Chem. B, 108, 12707 (2004); (b)J F. BanTeld, S. A. Welch, H.Z Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, Science, 289, 751 (2000); (c)R. L. Penn and J. F. BanTeld, Science 281, 969 (1998); (d) R. L. Penn and J. F. BanTeld Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 1549 (1999).
- [37] Z. P. Zhang, H. P. Sun, X. Q. Shao, D. F. LI, H. D. YU, M. Y. Han, Adv. Mater., 17, 42 (2005)
- [38] H. Colfen, S. Mann, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 2350 (2003).
- [39] R. L. Penn, G. Oskam, T. J. Strathmann, P. C. Searson, A. T. Stone, D. R. Veblen, J. Phys. Chem. B 105, 2177 (2001)
- [40] P. X. Gao, Z. L. Wang, J. Am. Chem. Soc. 125, 11299 (2003)
- [41] Z. Y. Tang, N. A. Kotov, M. Giersig, science 297, 237 (2002)
- [42] D. L. Chen and L. Gao, Chem. Phys. Lett. 398, 201 (2004).
- [43] B. Cheng, J. M. Russell, W. S. Shi, L. Zhang and E. T. Samulski, J. Am. Chem. Soc. 126, 5972 (2004).
- [44] Y. J. Zhang, B. Hu, Z. D. Zhang and Y. T. Qian, Chin. J. Chem. Phys. 18, 594 (2005).
- [45] S. F. Chen, S. H. Yu, B. Yu, L. Ren, W. T. Yao and H. Colfen, Chem. Eur. J. 10, 3050

(2004).

- [46] B. M. Wen, C. Y. Liu and Y. Liu, New J. Chem. 29, 969 (2005).
- [47] L. L. Li, L. M. Mao and X. C. Duan, Mater. Res. Bull. 41, 541 (2006).
- [48] Y. G. Zhang and Y. C. Chen, Chin. J. Chem. Phys. 16, 51 (2003).
- [49] A. Aoki, H. Sasakura, Jpn. Appl. Phys. 9, 582 (1970).
- [50] C. Tatsuyama, S. Ichimura, Jpn. J. Appl. Phys. 15, 843 (1976).
- [51] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, Science 291, 1947 (2001).
- [52] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 106, 1274 (2002).
- [53] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London, 1965.

#### 第四章 单晶 SnO<sub>2</sub>纳米棒的气敏特性

§4.1 引言

SnO<sub>2</sub> 基气敏传感器伴随着环境污染的日益严重和对其治理、监控的迫切要求而 发展起来的。目前气敏传感器已在工业、农业、国防、电子、信息及与人民生活息 息相关的各个领域得到了广泛应用。其主要应用领域如下:

(1)环境。 近年来的研究表明,空气中的 NOx、SOx、HCl 引起酸雨; CO<sub>2</sub>、 CH<sub>4</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和碳、氟化合物和卤化碳造成臭氧层破坏:化学反应和能源转化过 程中所释放的有害气体,均直接威胁着人类的生存和健康。

(2) 工业和农业。随着科学技术的不断发展,工业生产中使用的气体原料和生产过程中产生的气体种类和数量也不断增加,特别是石油、化工、煤炭、汽车等工业的快速发展,也伴随着有害气体的产生。

(3)安全防范。人类的日常生活生产活动与周围的气氛环境相关,气氛的变化 对人类的健康和安全有极大的影响;凡是使用染料的场所均有可能产生有毒气体 CO,在此环境下缺氧会使人感到不适甚至昏迷至死。

(4) 医疗。 通过对就诊者呼出的 CO<sub>2</sub>和挥发性硫化物以及排泄物气味的检测, 诊断病情。

诸如此类领域,均需要气敏传感器对其有害气体快速适时监控和安全报警。目前用于气体的报警与监控系统的金属氧化物半导体气敏传感器种类较多,常用的有ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>以及掺杂等改性后的各种气敏传感器。在各类气敏传感器中,半导体气敏传感器以价格低廉、体积小、结构简单、响应快等优势占有较大的市场份额,而SnO<sub>2</sub> 基气敏传感器在气体检测中仍占有主导地位。但是,这类传感器在灵敏度、选择性和稳定性方面所存在的问题,严重限制着它的发展,甚至因失效会造成重大事故和大的损失。这些问题的存在均与沿用传统制备工业有关,于是从开发纳米级气敏材料入手来提高灵敏度、选择性和稳定性就成为人们关注的热点,因为这种传感器气敏特性与半导体粉体的粒度和比表面积密切相关[1]。

- 71 -

随着纳米技术的发展,与该项技术相结合的气敏传感器的研究已经成为热门课题。这类传感器以其较好的灵敏度和选择性、良好的响应和恢复时间以及较长的使 用寿命,而被广泛应用于各种有毒有害气体、可燃气体、工业废气、环境污染气体 的检测。

SnO<sub>2</sub>属于 N 型半导体,含有氧空位或锡间隙离子,气敏效应明显。关于其气敏 机理的理论模型有多种[2],一般认为其气敏机理是表面吸附控制型机制[3],即在洁 净的空气(氧化性气氛)中加热到一定的温度时对氧进行表面吸附,在材料的晶界 处形成势垒,该势垒能束缚电子在电场作用下的漂移运动,使之不易穿过势垒,从 而引起材料电导降低;而在还原性被测气氛中吸附被测气体并与吸附氧交换位置或 发生反应,使晶界处的吸附氧脱附,致使表面势垒降低,从而引起材料电导的增加, 通过材料电导的变化来检测气体。理论模型中的一种为:

$$O_{o}^{+} - V_{o}^{+} + e + 1/2O_{2} \quad (1)$$

$$O_{o}^{+} - V_{o}^{2+} + e + 1/2O_{2} \quad (2)$$

$$Sn_{Sn}^{-} - Sn_{I}^{2+} + 2e \quad (3)$$

$$Sn_{Sn}^{-} - Sn_{I}^{4+} + 4e \quad (4)$$

二氧化锡气体传感器自 1962 年问世, 1968 年实现商品化以来, 一直是应用最广 泛、工艺最简单的气体传感器。随着对传感器特性要求的不断提高, 例如对灵敏度、 特异选择性和长期稳定性等方面要求的提高, 研究人员一直把注意力集中在改进上 述特性方面, 并取得了相当大的进展[4]。

SnO<sub>2</sub>的传感性能对其粒径和比表面积的大小有很强的依赖性,其比表面越大, 越有利于气体吸附与表面反应,越容易获得灵敏度高、选择性好的气敏元件。由于 纳米晶材料具有粒度小,比表面积大、相对气体阻抗变化大等优点因而可以满足气 体传感器灵敏度高、使用温度低、检测范围宽的要求。所以,SnO<sub>2</sub>纳米材料以及气 敏特性的研究引起了广大学者的兴趣[5]。

我们用改进的水热法和溶剂热法制备出单晶 SnO<sub>2</sub> 纳米棒,并对其做了气敏特性

- 72 -

的表征和研究。

§4.2 实验过程与表征

§4.4.1 单晶 SnO<sub>2</sub>纳米棒的制备

#### 见第二、三章样品的制备过程。

表 4-1: 制备出的 SnO<sub>2</sub>纳米棒以及相应的样品编号

| 编号  | 制备方法 | 生长温度(℃) | 晶粒尺寸(nm) |
|-----|------|---------|----------|
| 样品一 | 水热   | 100     | 8. 25    |
| 样品二 | 水热   | 180     | 9.71     |
| 样品三 | 溶剂热  | 165     | 37.89    |
| 样品四 | 溶剂热  | 180     | 45. 01   |

§4.4.2 气敏特性测试

所用陶瓷管两端涂有金浆,绕有细金丝作为电极引线,管芯中央插有镍铬加热 丝。将所制备的粉料在玛瑙研钵中磨细,滴加适量的乙基纤维素松油醇粘合剂后再 研磨均匀制成浆料。将此浆料均匀涂敷在元件管芯上,于红外灯下烘干,再于 600℃ 烧结 3 个小时即成气体敏感层。将烧结后的管芯焊接在基座上,用金属网罩罩住, 在空气中通电老化7天后达到稳定后即可测试其气敏特性。图4-1为陶瓷管示意图。



图 4-1 陶瓷管示意图

元件表面的半导体材料吸附气体后,使半导体的表面能态及其占有情况改变而 导致材料的电导率发生变化,(即电阻发生变化)。电导率的变化可以反应出元件的 气敏性能。图 4-2 为气敏元件的测试原理图。



图 4-2 测试原理电路图

V<sub>h</sub>:加热电压; V<sub>c</sub>:回路电压; R<sub>L</sub>:负载电阻; V<sub>out</sub>:负载电压; sensor: 气敏元件.

采用静态法测试元件的气敏性能。元件工作温度通过加热功率来控制,测试回路电压为 5V。实验装置采用 WYK-502B2 型直流稳压稳流电源和 ZX97 直流电阻器。

先用真空泵将气瓶抽空,迅速放入干燥空气,冲掉气瓶壁上吸附的气体,再抽空,如此反复 3-5 次,之后用注射器从气袋中抽出一定体积的气体或者等摩尔的液体,注射到气瓶中,最后引入干燥空气进入气瓶,配成一定浓度的待测气体。测试时,迅速将待测元件放入,测量完毕,迅速拿出元件。

### §4.3 实验结果与讨论

反映材料对被测气体敏感程度的特性称为该材料的灵敏度,通常用材料在一定 温度下在清洁空气中的电阻(Ro)与在一定浓度下被检测气体中的电阻(Rg)之比 来表示:

### S = Ra/Rg

通过被检测气体后,材料电阻达到稳定时所需时间称为响应时间。灵敏度和响 应时间是衡量材料气敏性能的两个重要参数。

表 4-2:不同样品的气敏度(1000ppm/300℃)

| 样品  | 样品一       | 样品二      | 样品三       | 样品四     |
|-----|-----------|----------|-----------|---------|
| 气敏度 | 105. 8148 | 85. 3074 | 129. 1384 | 97.1117 |

从表中,我们可以看出,粒子大小对气敏度的影响很大,通过样品一和二的比较,还有三和四的比较,得知,样品尺寸越小,样品的气敏度越高。无论水热法制备还是溶剂热法制备,都有这样的结论。可知,样品尺寸大小对灵敏度的影响非常大,这和文献上得到的结论是一致的[6-7]。同时,比较样品一和三,二和四可知,样品的结晶程度越高,气敏特性越好。



图 4-3 样品一的灵敏度与工作温度的关系(1000ppm)

图 4-3 为样品一在气体浓度为 1000ppm 时, 乙醇气体的灵敏度与工作温度间的 关系曲线图。从图中可知, 随着工作温度的提高, 气敏度一开始也是随之上升, 但 在 300℃以后, 气敏度随着温度的升高而下降。众所周知, 乙醇是还原性气体, 低 温时, 样品表面的氧化反应速度慢, 材料与乙醇气体的相互作用较弱, 因而样品灵 敏度较低; 样品工作在高温时, 样品表面的氧化反应速度较快而限制了乙醇气体的 扩散, 使得样品表面被测气体的浓度很小, 从而引起样品灵敏度降低[5]。所以, 温 度 300℃乃最佳工作温度点。后面所做测试均在 300℃。



图 4-4 样品一对乙醇气体的响应一恢复曲线(1000ppm/300℃)

图 4-4 是工作温度为 300℃,乙醇浓度为 1000ppm 条件下的响应一恢复曲线。 可以计算得样品得响应时间为 69s(响应时间的计算:从一开始水平线的最右边至 最高点的 90%处所用的时间)。样品的响应时间非常短,灵敏度非常高。

- 76 -



图 4-5 样品二气敏度对乙醇气体浓度的关系(300℃)

从图 4-5 中,明显可以看出灵敏度和气体浓度呈线性关系。这由 SnO<sub>2</sub>的小尺 寸效应引起的[6-7]。

有报道称,氧化锡材料的导电性和乙醇气体浓度的关系可以表示为:

### $\sigma \propto A[C]^N$

对于 SnO<sub>2</sub>来说,当直径小于 15nm 时,N 约为 1;当直径大于 20nm 时,N 约为 0.5[8]。 但是,气敏度与乙醇浓度的线性关系的具体原因仍需要进一步研究,主要是因为 SnO<sub>2</sub>纳米材料的气敏特性和其暴露的晶体表面有关[9-10]。

一维纳米材料是两个维度上受限的纳米体系,其通常都含有表面悬键和氧缺陷, 具有高的表面活性。SnO<sub>2</sub>纳米棒表面吸附有大量的氧,它们在 SnO<sub>2</sub>纳米棒表面可 能有以下几种存在形式[5]:

 $O_{2(gas)} \rightarrow O_{2(ads)} \quad O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O_{2(ads)}$ 

 $O_{2(ads)} + e^{-} \rightarrow 2O_{(ads)} O_{(ads)} + e^{-} \rightarrow O_{(ads)}^{2-}$ 

SnO<sub>2</sub> 是 n 型金属氧化物半导体材料,氧在 SnO<sub>2</sub> 纳米棒表面形成负离了吸附, 使材料电导率下降,电阻上升。在一定温度下,SnO<sub>2</sub> 纳米棒在乙醇气氛下表面的反 应过程如下[5]:

$$C_2H_5OH_{(gas)} + O_{(ads)}^{2-} \rightarrow C_2H_5O_{(ads)} + OH_{(ads)}$$

 $C_2H_5O_{(ads)} \rightarrow (C_2H_5)_2O_{(ads)} + O_{(ads)} + e^-$ 

$$C_2H_5OH_{(gas)} + O_{(ads)}^{2-} + hole \rightarrow CO_2 + H_2O + V_0^{--}$$

上述反应过程均向 SnO<sub>2</sub>纳米棒注入电子,导致电子浓度增加,使其电导率增大, 引起样品固有电阻减小。这与在测试材料的气敏特性时所观察到的实验结果一致。

总之,水热和溶剂热法制备的 SnO<sub>2</sub>纳米棒显示出非常好的乙醇气敏特性。气敏 度非常高,而且响应时间很短。另外,气敏度和乙醇浓度的线性关系,是由于纳米 棒的小尺寸效应。我们的结果显示,纳米棒是非常有前景的材料来制备气体传感器。

§4.4 本章小结

样品尺寸对气敏度影响很大,尺寸越小,灵敏度越高;结晶程度越高,灵敏度越高。

2. 300℃是实验的最佳温度点。

3. 灵敏度和气体浓度呈线性关系,这主要由纳米棒的小尺寸效应引起的。

参考文献

- [1] 张元广,陈友存,周宏,刘光祥,合成化学,5,438 (2002).
- [2] 金篆芷,王明时,现代传感技术.北京:电子工业出版社,1995
- [3] 张正勇,张耀华,焦正等."半导体氧化物气体传感器测试新原理与方法",传 感技术学报,2,106 (2000).
- [4] 王道,纪从明,孙宇宏,北京工业大学学报,23,44(1997).
- [5] 赵鹤云,李跃华,柳清菊,吴兴惠,电子元件与材料,25,8(2005).
- [6] Y. J. Chen, L. Nie, X. Y. Xue, Y. G. Wang and T. H. Wang, Appl. Phys. Lett. 88, 083105 (2006).
- [7] Y. J. Chen, L. Nie, X. Y. Xue, Y. G. Wang and T. H. Wang, App. Phys. Lett. 87, 233503 (2005).
- [8] H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe, J. Appl. Phys. 53, 4448 (1982).
- [9] M. Law, H. Kind, F. Kim, B. Messer and P. Yang, Angew. Chem. Int. Ed. 41, 2405 (2002).
- [10] A. Maiti, J. A. Rodriguez, M. Law, P. Kung, J. R. McKinney and P. Yang, Nano Lett. 3, 1025 (2003).

# 附录:硕士期间完成的论文

1. L. S. Xia, B. F. Yang, Z. P. Fu, Y. L. Yang, S. Q. Fu and G. P. Li, High-Yield Solvothermal Synthesis of Single-crystalline Tin Oxide Tetragonal Prism Nanorods, *Chin. J. Chem. Phys.* 2006 (in press)

- Y. L. Yang, H. W. Yan, Z. P. Fu, B. F. Yang, L. S. Xia, Y. D. Xu, Z. Jian and F. Q. Li, J. Phys. Chem. B 2006 110 846
- 3. H.W. Yan, Y. L. Yang, Z. P. Fu, B. F. Yang, L. S. Xia, S. Q. Fu, F. Q. Li, *Eletrochemistry Communications* 2005 7 1117
- 4. Y. L. Yang, H. W. Yan, Z. P. Fu, B. F. Yang, L. S. Xia, Z. Wang, Z. Jian, S. J. Yu, S. Q. Fu and F. Q. Li, *Journal of Luminescence* 2006 (in press)
- Y. L. Yang, H. W. Yan, Z. P. Fu, B. F. Yang, L. S. Xia, Y. D. Xu, Z. Jian and F. Q. Li, S. S. Commun 2006 (in press)
- H.W. Yan, Y. L. Yang, Z. P. Fu, B. F. Yang, Z. Wang, L. S. Xia, S. J. Yu, S. Q. Fu, F. Q. Li, *Chem. Lett.* 2005 34 976
- 7. Y. L. Yang, B. F. Yang, Z. P. Fu, H.W. Yan, Z. Wang, W. W. Dong, L. S. Xia, W. Q. Liu, Z. Jian F. Q. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* 2004 16 7277

### 致 谢

本论文是在我的导师杨碚芳教授的悉心指导和严格要求下完成 的。她严肃的科学态度,严谨的治学精神,精益求精的工作作风,深 深地感染和激励着我。也是我在今后的工作和学习中的榜样。在整个 论文工作期间,无论是在科研上还是生活中杨老师都给予我极大的关 怀和指导,她的教诲将使我在以后的学习和工作中受益匪浅,对此, 作者表示最衷心的感谢。

傅正平副教授在论文工作上的精心指导和热情帮助,使工作可以 顺利开展,在此向他表示诚挚的谢意。

本论文中样品气敏特性测试,得到了江国顺老师的热心指导和张 明明同学的大力帮助。作者在此表示深深的谢意。另外要特别感谢结 构中心的刘文齐、周贵恩、张庶元、贾云波、李公普、邢锦云、李凡 庆和傅圣泉等老师在样品分析测试方面给予的热情帮助和大力支持。

感谢本课题组已毕业的师兄王震以及杨应岭、严鸿维和徐远东等 同学在实验工作中给予的真诚合作和全力支持。和他们在一起我度过 了快乐的硕士时光,课题组里洋溢的浓浓亲情和自由开放的学术氛围 将会是我一生中最重要的记忆。

最后对所有曾经帮助和关心过我的老师和同学以及我的家人对 我的支持和鼓励表示衷心的感谢。

### 夏林胜

# 2006年5月

## 于中国科学技术大学

- 81 -