



纳米气体敏感材料的 喷射共沉淀法制备及特性

刘锦淮^{1, 2}, 焦正¹, 张鉴², 余增亮²

(1.中国科学院合肥智能机械研究所, 安徽合肥 230031;

2.中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031)

摘要: 在化学共沉淀法的基础上进行改进, 采用喷射共沉淀法, 制备了 $ZnGa_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 等一些具有良好形貌的纳米气敏功能材料。采用 XRD、SEM 和 TEM 进行结构分析的结果表明, 喷射共沉淀法制备的纳米粉末颗粒细小均匀, 形状完整。从流体力学角度分析了喷射共沉淀法中物质的输运和反应过程, 并解释了试验结果。认为喷射共沉淀法是一种较好的制备纳米功能材料的方法, 并对喷射共沉淀法原理进行了分析。

关键词: 纳米材料; 化学共沉淀; 喷射共沉淀

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-4776 (2003) 06-0022-04

Characteristic and preparation of nano gas sensitive materials by spraying coprecipitation

LIU Jin-huai^{1, 2}, JIAO Zheng¹, ZHANG Jian², YU Zeng-liang²

(1.Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2.Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

Abstract: In this paper the coprecipitation was improved (called spraying coprecipitation) to prepare nano gas sensitive materials such as $ZnGa_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$. The structural analysis was done by XRD, SEM and TEM. The result shows that the size and the uniform of the material prepared by the spraying coprecipitation is better than ever. Transport and reaction process of spraying coprecipitation was analysed by hydrodynamics theory. Some experiments were explained. The principle of spraying coprecipitation was also discussed.

Key words: nano materials; chemical coprecipitation; spraying coprecipitation

1 引言

把传统材料的尺度控制在纳米级, 材料就会显现一些特殊的性能。Igor Kosacki 等制备了 5% 钇掺杂的 $SrCeO_3$, 粒子尺寸在 70 nm 以下, 对 H_2 有较高的灵敏度和非常快的响应速度^[1]。 Ga_2O_3 最

近被发现是具有高灵敏度的气敏材料, M.Passlack 等研究了 Ga_2O_3 的电学和光电性能^[2], V.K.Josepovits 等研究了 $\beta-Ga_2O_3$ 表面的气体吸附状况, 认为 Ga_2O_3 表面吸附氧主要以 O 形式存在, 较高活性是灵敏度较高的主要原因^[3]。继钙钛矿结构氧化物之后, 尖晶石结构的复合氧化物在近年来受到

收稿日期: 2003-01-17

基金项目: 国家自然科学基金 (60274061); 安徽省自然科学基金 (01041404) 资助项目



重视。I.Stambolova 等采用喷雾热解方法制备了尖晶石结构 Zn_2SnO_4 薄膜, 具有较好的湿敏特性 [4]。

本文在化学共沉淀法的基础上进行改进, 称为喷射共沉淀法, 采用此方法制备了一些具有良好形貌的纳米功能材料如 $ZnGa_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 等, $ZnGa_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 是一种新颖的气敏材料, 作为气体传感器, 可以用于氯气和乙醇气体的检测 [5-7], 本文还对喷射共沉淀法的原理进行了分析。

2 实验

为了提高制备粉末样品的粒子尺度分布均匀程度和改善性能, 降低粒子尺寸, 我们对化学共沉淀法进行了改进, 目的在于将晶粒的成核和生长过程分开, 快速大量成核, 均匀生长。

以 $ZnFe_2O_4$ 为例: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $ZnCl_2$ 按 $Zn/Fe=1:2$ 摩尔比的比例溶解在去离子水中, 如有沉淀, 可滴加稀盐酸至沉淀消失。以 1 mol/L 浓度的氨水滴定, 直至 pH 值大于 7。沉淀用去离子水多次洗涤, 干燥后在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 6 h, 得到 $ZnFe_2O_4$ 粉末。

改进后的化学共沉淀法 (即喷射共沉淀法) 反应器结构如图 1 所示, 压缩空气推动反应液 (胶体和氨水) 快速沿管路流动, 经过流量计, 在三通处快速混合并发生化学反应, 混合液最后喷入反应容器, 生成沉淀。

沉淀物用去离子水多次洗涤, 干燥后在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 6 h, 得到 $ZnFe_2O_4$ 粉末。以 $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 为前驱物, 按相似的步骤可以制备 $ZnGa_2O_4$ 粉末样品。后续的洗涤、干燥和热处理方法与常规方法相同。

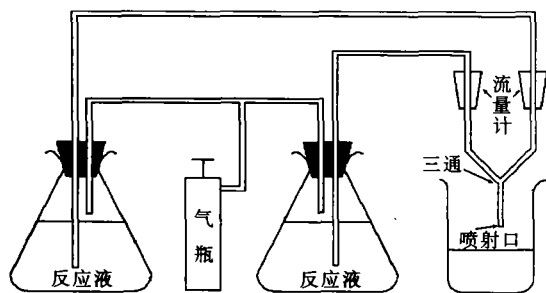


图 1 喷射共沉淀法示意图
Fig.1 Scheme of spraying coprecipitation

3 结果与讨论

为了改善材料的性能, 我们对化学共沉淀法进行了改进, 称为喷射法。反应液在气压推动下沿圆管流动, 在三通管中混合并发生成核反应, 然后在容器中生长。

为了研究化学共沉淀法中粒子成核和长大的过程, 首先讨论反应过程中流体的运动状态。无论由哪种方式所产生的流体运动, 因速度大小不同, 结合考虑流体物性和几何条件, 流体运动将会出现两种不同的状态: 层流与湍流。在这两种情况下, 流体运动的内在结构和所表现的速度分布、阻力定律等完全不同。

层流时, 通过管道内空间各点的流体质点具有确定的速度, 如果流体通过管道的流量不随时间变化, 那么管内各点的速度也将不随时间变化; 湍流时则不同, 通过管内各点的流体质点速度, 具有一定的随机性, 即使通过管道的流体流量不随时间变化, 管内各点的流体速度却以较高的频率发生各个方向的脉动, 如图 2 所示。

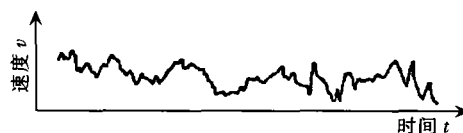


图 2 湍流中的速度变化
Fig.2 Speed distribution in turbulent flow

速度脉动是湍流运动的基本特征, 它可以在各个方向上发生。以管内流动为例, 层流时, 管内各处只有轴向速度; 湍流时, 由于脉动而出现径向速度。每一瞬时出现的径向速度, 是正负交替发生的, 因而在径向上没有净的流动, 径向脉动速度对时间的平均值必为零。

当某种流体在一定管径的管道中流动时, 存在一个临界速度 u_{cr} , 小于此速度时, 流动状态为层流; 大于此速度, 流动过渡为湍流。临界速度与流体的粘度 μ 、密度 ρ 和管径 d 有关, 由这 4 个物理量组成的无因次数 N_{Re} 称为雷诺数

$$N_{Re} = \frac{ud\rho}{\mu} = \frac{ud}{\nu}$$



雷诺数可用于判断流体运动的状态,当雷诺数等于临界值时,层流将过渡为湍流。工程上对于圆管中流体流动时的临界雷诺数通常取为2100。

喷射法的典型实验条件为:三通管直径0.4 cm,流量10 mL/s,取25℃时水的运动粘度 $\nu=0.897 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$,经计算,雷诺数为 3.5×10^3 ,大于临界雷诺数,流动状态为湍流。

在化学共沉淀法反应过程中,导致反应液混合和反应的机理是分子扩散。分子扩散是相对分子运动造成的。在任何存在两种分子的系统中,只要时间足够长,分子将相互混和,形成分子尺度上的均匀混合物。任何混和过程,最终都趋于这种均匀。但是由于分子扩散速率很慢,故不能满足实际需要。

在通常的化学共沉淀反应中,反应液的混合是采用滴定的方式。当某一反应液的液滴进入另一反应液体系中时会被另一反应液所包围,分子扩散和成核反应在液滴表面进行,能够参加反应的分子数量很少,因此成核数目也较少。形成的晶核扩散入反应液体系,进一步生长,同时在其他液滴表面又进行着成核反应,晶体的成核和生长宏观上同时进行。综上所述,这种方法生长的粒子,相对粒子尺寸会比较大,而且粒子尺寸的分布会比较宽。

在喷射法中,由于有湍流存在,湍流扩散可以使流体破碎为许多小的微团。不同微团的组分是不同的,在极端状况下,相接触的两微团,分别为两种反应液的纯组分。分子扩散使组分通过微团之间的边界进行反应。微团越小,提供分子扩散的面积越大,有利于加速反应的进行。

在我们的实验装置中,反应液在三通管中混合,流经直管进入反应容器的时间约为0.1 s。这段时间足够反应液相互充分混合和反应。因此,成核反应完全在直管中进行,而形成的晶核进入反应容器,在一定温度和搅拌条件下进行生长,所以喷射方法可以将成核和生长过程分开进行。首先在管道中充分混合反应,大量成核,然后在反应容器中继续生长。采用这种方法,可以得到颗粒细小、分布均匀的粒子。

图3和图4分别是采用化学共沉淀和喷射共沉淀制备的 ZnGa_2O_4 纳米晶的XRD谱。从图3中观察到有 ZnO 的衍射峰出现,但是没有 Ga_2O_3 的衍射峰,有少量 ZnO 没有进入 ZnGa_2O_4 的晶格中。在化学共沉淀反应过程中,反应液局部过量,容易造成不完全反应,所以会有少量 ZnO 游离于 ZnGa_2O_4 晶格结构之外,在衍射谱图中出现杂相。X射线谱中的谱峰有明显的宽化,表明化学共沉淀法制备的 ZnGa_2O_4 具有细小的晶粒。根据Scherrer公式计算得到 ZnGa_2O_4 粒子平均尺寸为15 nm。

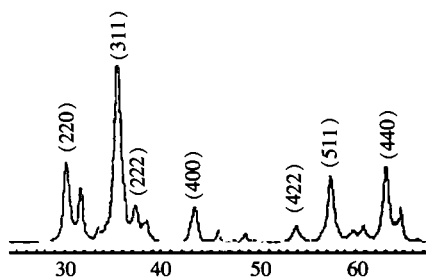


图3 化学共沉淀法制备的 ZnGa_2O_4 的X射线衍射谱
Fig.3 XRD pattern of ZnGa_2O_4 prepared by coprecipitation

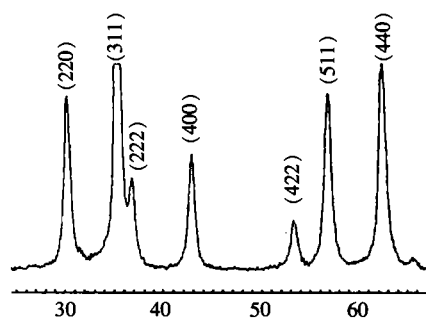


图4 喷射法制备的 ZnGa_2O_4 的X射线衍射谱
Fig.4 XRD pattern of ZnGa_2O_4 prepared by spraying coprecipitation

图4中衍射峰明显加宽,计算得到粒子平均尺寸小于8 nm,而且没有 ZnO 衍射峰存在。由于在化学共沉淀反应过程中,反应液局部过量,容易造成不完全反应,所以会有少量 ZnO 游离于 ZnGa_2O_4 晶格结构之外,在衍射谱图中出现杂相。在喷射法中,反应液可以以化学计量比均匀混合, Zn 元素完全进入晶格,所以杂相消失。

扫描电镜观察 ZnGa_2O_4 粒子的形貌如图5所示。由于粒子尺寸小,有严重的团聚现象,大量



小粒子聚集成直径 200 nm 的球形粒子，同时在球形大粒子周围可以观察到一些小粒子。由于小粒子具有较高的比表面积和活化能，非常容易团聚成大块粒子。



图 5 化学共沉淀法制备的 $ZnGa_2O_4$ 的 SEM 照片
Fig.5 SEM graphs of $ZnGa_2O_4$ prepared by coprecipitation

观察喷射法制备 $ZnGa_2O_4$ 粒子的表面形貌如图 6 所示，与化学共沉淀法对比，喷射法制备的粒子明显颗粒小而均匀，团聚较少。在 TEM 照片中，发现有非常细小均匀的粒子分布区域，粒子尺寸小于 10 nm。



(a) SEM 照片



(b) TEM 照片

图 6 喷射法制备的 $ZnGa_2O_4$ 的 SEM 和 TEM 照片
Fig.6 SEM and TEM photos of $ZnGa_2O_4$ prepared by spraying coprecipitation

图 7 是普通化学共沉淀法制备的 $ZnFe_2O_4$ 粉末的扫描电镜和透射电镜照片。对于喷射共沉淀法制备的 $ZnFe_2O_4$ ，从图 7 中可以发现所有的谱峰有明显的宽化，根据公式计算得到平均粒子尺寸小于 20 nm，大大小于普通化学共沉淀法制备的粒子尺寸。



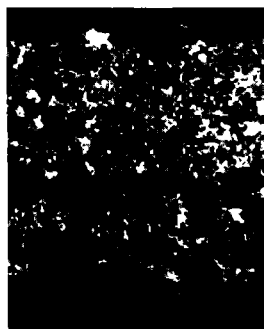
(a) SEM



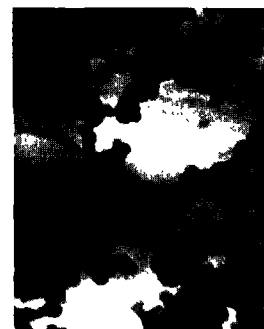
(b) TEM

图 7 化学共沉淀法制备 $ZnFe_2O_4$ 粉末的 SEM 和 TEM 照片
Fig.7 SEM and TEM photos of $ZnFe_2O_4$ prepared by coprecipitation

图 8 是喷射共沉淀法制备的 $ZnFe_2O_4$ 粉末的电镜照片，与图 7 相比较，证实了喷射共沉淀法对改善粒子尺寸和大小分布所起的作用。而且在 $ZnFe_2O_4$ 粉末的 TEM 照片中，由于分散的比较好，可以清晰地观察到单个 $ZnFe_2O_4$ 粒子。粒子为球形，大小均匀，按一定的规律排列。SEM 照片上同样可以看到粒子细小均匀，形状完整。



(a) SEM

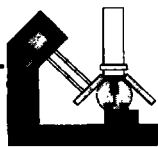


(b) TEM

图 8 喷射共沉淀法制备 $ZnFe_2O_4$ 粉末的 SEM 和 TEM 照片
Fig.8 SEM and TEM photos of $ZnFe_2O_4$ prepared by spraying coprecipitation

在做原子力显微镜分析时，发现纳米 $ZnFe_2O_4$ 具有磁性，使针尖无法调准。从结构上说， $ZnFe_2O_4$ 应该净磁为零，有研究者用低能离子散射和 Mössbauer 谱分析^[5-7]，发现在具有磁性的 $ZnFe_2O_4$ 粒子中，有一部分 Zn 占据了八面体位置。Zn 占据 B 位的比例随粒子尺寸减小而增大，同时

(下转第 42 页)



从图中可见其晶界明显,长约 $1\ \mu\text{m}$,且钢表面含有大量 $60\sim 90\ \text{nm}$ 大小的纳米颗粒,正是由于这些纳米颗粒的出现,改善了钢板表面的性能,使它变得更加坚固耐磨。图 7 是 STM·IPC-205B 机测得的功能纤维添加剂形貌图,添加剂由天津工业大学功能纤维研究所提供,从图中可以得知,添加剂也呈链状纤维结构,直径 $30\sim 40\ \text{nm}$,长度 $200\sim 300\ \text{nm}$ 不等。加入添加剂的纺织品将会有特殊的功能,如防辐射、防静电等。图 8 是由 STM·IPC-205B 型机测得的单键核酸经互补杂交以后形成的双键核酸的形貌图,样品由第三军医大学制备,图 8 表征了该种核酸的结构。在该机上还测量了蛋白、抗原、抗体、病毒、细胞等,这对研究核酸的变异,细胞的代谢与病变,阻断恶性细胞与病毒的生长,有着非常重要的意义。

5 小结

两年多来,用 STM·IPC-205B 型机已经测量了

(上接第 25 页)

有部分 Fe 占据四面体位置,可以描述为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$,磁性的产生可以归因于 Fe 的 A-B 位短程相互作用。由于 ZnFe_2O_4 样品的粒子尺寸大约在 $20\ \text{nm}$,非常小的粒子使结构与标准的尖晶石结构有较大的偏差,反映在宏观上为观察到磁性。

4 结束语

对化学共沉淀法进行改进后的方法,称为喷射共沉淀法。本文设计了喷射共沉淀法工艺路线和装置,并制备了 ZnGa_2O_4 和 ZnFe_2O_4 纳米粉末材料,结构分析结果表明,喷射共沉淀法制备的 ZnGa_2O_4 和 ZnFe_2O_4 纳米粉末与普通化学共沉淀法相比,颗粒细小均匀,形状完整。由于纳米尺寸效应的存在,纳米 ZnFe_2O_4 粉末材料具有铁磁性。实验证明,喷射共沉淀法制备纳米材料,可以得到粒度细小、尺寸均一且组成均匀的材料,是一种较好的制备纳米气敏功能材料的方法。

参考文献:

[1] KOSACKI I, ANDERSON H U. Nanostructured oxide thin films for gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B*, 1998,

纳米 7 个分支领域中的 50 多种样品,获得图 600 多幅,测量范围为 $3\sim 2000\ \text{nm}$ 。本文展示了其中 4 幅图及其检测效果。随着纳米科技的发展,扫描隧道显微镜的应用会更加广泛和深入。

参考文献:

- [1] BINNIG G, ROHRER H, GERBER C, *et al.* Surface studies by scanning tunneling microscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 57-61.
- [2] 杨学恒, 陈安等. 扫描隧道显微镜系统 [J]. *重庆大学学报*, 2001, 24 (3): 137-141.
- [3] 杨学恒, 王银峰. IPC-205 系列扫描隧道显微镜的研制及应用 [J]. *无损检测*, 2002, 24 (5): 188-190.
- [4] 王银峰. 扫描隧道显微术的理论基础和大范围、快速扫描关键技术的研究 [C]. *重庆大学博士学位论文*, 2002, 11.
- [5] 张立德. 纳米材料 [M]. *化学工业出版社*, 2000.

作者简介:

刘桂芬 (1963-), 女, 高级实验师, 1985 年毕业于北京师范大学, 主要从事光电实验的研究, 2002 年下半年在重庆大学数理学院作访问学者, 同杨学恒教授合作, 研究隧道显微镜的相关内容。

48: 263-269.

- [2] PASSLACK M, SCHÜBERT E F, HOBSON W S, *et al.* Ga_2O_3 films for electronic and optoelectronic applications [J]. *J Appl Phys*, 1995, 77 (2): 686-693.
- [3] JOSEPOVITS V K, KRAFCSIK O, KISS G, *et al.* Effect of gas adsorption on the surface structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ studied by XPS and conductivity measurements [J]. *Sensors and Actuators B*, 1998, 48: 373-375.
- [4] STAMBOLOVA I, KONSTANTINOV K, KOVACHEVA D, *et al.* Spray pyrolysis preparation and humidity sensing characteristics of spinel zinc stannate thin films [J]. *J Solid State Chem*, 1997, 128: 305-309.
- [5] HO J C, HAMDEH H H, CHEN Y Y, *et al.* Low-temperature calorimetric properties of zinc ferrite nanoparticles [J]. *Phys Rev*, 1995, B52: 10122.
- [6] ANANTHARAMAN M R, JAGATHEESAN K A, MALINI A, *et al.* On the magnetic properties of ultra-fine zinc ferrites [J]. *Magn Mater*, 1998, 189: 83-88.
- [7] JEYADEVAN B, TOHJI K, NAKATSUKA K. Structure analysis of coprecipitated ZnFe_2O_4 by extended X-ray-absorption fine structure [J]. *J Appl Phys*, 1994, 76: 6325-6327.

作者简介:

刘锦淮 (1957-), 男, 安徽无为, 研究员, 从事纳米敏感材料与传感器件方向的研究。