

纳米复合金属氧化物的制备、表征和气敏性质研究<sup>\*</sup>白守礼<sup>1</sup> 马丽景<sup>1</sup> 闫涛<sup>1</sup> 杜俊岐<sup>1</sup> 黄小葳<sup>2</sup> 陈霭<sup>\*\*\*</sup> Liu Chung Chiun<sup>3</sup>

1. 北京化工大学, 北京 100029; 2. 北京联大生物化工学院, 北京 100023;

Chemical Engineering Department, Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106, USA

**摘要** 采用硝酸铜、硝酸铈为先驱物, 乙二醇作溶剂, 以改进的溶胶-凝胶法制备了纳米结构 CuO/CeO<sub>2</sub> 稀土复合氧化物. 表征结果表明, 制得的纳米材料的粒径为 15 nm 左右, 而二次分布在 20~50 nm 之间. 考察了焙烧温度、不同 CuO 含量复合材料敏感元件对 CO, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 等气体的灵敏度影响. 从实验得出, 最佳焙烧温度为 600 °C, CuO 含量为 12%, 掺入少量贵金属气敏性质得到进一步改进, 是由掺杂质和复合物之间电子和化学叠加效应所致. 通过制备过程参数控制, 裁剪出高热稳定和最佳组成的纳米复合材料, 对监测环境有毒和可燃气体具有较高灵敏度和选择性. 研究结果也为稀土和过渡金属复合氧化物催化剂的制备与催化性质的研究提供了有益的借鉴.

**关键词** CuO CeO<sub>2</sub> 纳米复合氧化物 CO 气敏性质

纳米材料科学技术是近年十分活跃的研究领域之一. 纳米材料在气敏、催化和传感器等方面, 表现出十分诱人的应用前景. 半导体金属氧化物如 SnO<sub>2</sub>, CuO 等对检测还原性气体 (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) 和氧化性气体 (NO<sub>x</sub>) 都可作为敏感材料, 但是单组分纳米金属氧化物作为敏感材料, 在传感器制作和烧结过程中将遭遇明显晶粒增加, 使灵敏度大大下降. 本文采用改进溶胶-凝胶法制备了 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/CeO<sub>2</sub> 和 CuO/SiO<sub>2</sub> 三种复合氧化物<sup>[1]</sup>, 从考察它们气敏和催化性质, 从中选择出 CuO/CeO<sub>2</sub> 体系. 氧化铈是汽车尾气净化催化剂的助催化剂, 具有储氧作用, 是当前催化领域的研究热点之一. CuO/CeO<sub>2</sub> 对一氧化碳和甲烷的氧化、氧化氮的还原和苯酚等的湿法氧化等氧化还原反应都呈现较高的催化活性. 随着颗粒度减小, 比表面增大, 通过控制先驱物组成, 浓度, pH 值和老化条件裁剪出高热稳定性, 化学均一复合物纳米粒子, 通过掺入贵金属进一步提高气敏性质.

## 1 实验

### 1.1 纳米氧化铜及其复合氧化物的制备

纳米气敏材料的性能与制备方法和制备条件密切相关. 本文用水解沉淀法制备了纳米氧化铜粒子, 考察了沉淀剂浓度、阻聚剂浓度、反应温度、沉淀转化剂、pH 值对粒度的影响, 其最佳反应条件为: 碳酸钠溶液浓度为 0.2 mol/L, 反应温度为 80 °C, 阻聚剂浓度为 4 g/L, pH 值为 7, 沉淀转化剂为碳酸钠溶液. 在最佳反应条件下制得的氧化铜粉体的粒径为 10~15 nm; 利用改进的溶胶-凝胶法, 将 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 连同 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 加入乙二醇在 60 °C 水浴中使硝酸盐完全溶解, 随后升温至 80 °C. 加硝酸控制溶液的 pH 值为 1 左右. 1 h 后加入少量水, 随着水解反应的进行, 溶液逐渐转变成凝胶, 凝胶在室温下老化 24 h 后, 放入 100 °C 真空干燥箱中干燥 12 h. 然后在 300 °C 焙烧制得纳米复合氧化物. 该合成技术与文献中提到的沉淀

2003-11-12 收稿, 2004-01-07 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 20377004)和北京市自然科学基金(批准号: 8032007, 2032014)资助项目

\*\*\* 通讯作者, E-mail: chenaf@mail.bjct.edu.cn

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

法, 浸渍法等相比较, 具有产品纯度高, 粒度分布范围窄等优点<sup>[2]</sup>.

## 1.2 传感器灵敏度测定

将焙烧的纳米复合材料粉末与自制的无机粘剂按比例混合涂于金丝上, 构成气敏元件. 放在加热到一定温度管式炉的石英管中, 在灵敏度测试之前, 先将元件加热到 250 °C, 待测气体和空气经流量计引入, 金丝两端加以恒压电源, 分别测定空气的电阻 ( $R_a$ ) 和待测气体的电阻 ( $R_g$ ), 灵敏度定义为  $R_a/R_g$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米复合氧化物粒度分布和比表面测定

制备出粒径小又热稳定性高的纳米复合氧化物是研究气敏和催化材料的关键, 图 1 为 CuO/CeO<sub>2</sub> 粒子的 TEM 图, 可以看出, 样品平均粒径为 10 ~ 15 nm, 图 2 为纳米粒子的二次分布图. 样品主要分布在 20 ~ 50 nm 之间.

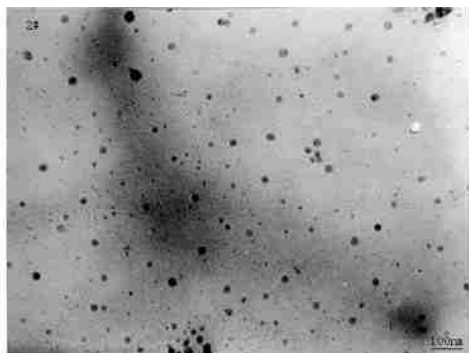


图 1 纳米 CuO/CeO<sub>2</sub> 复合物的 TEM 图

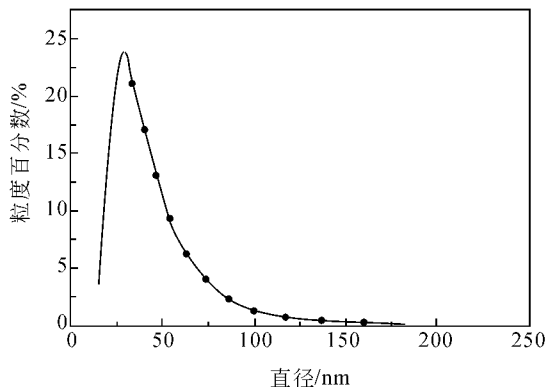


图 2 纳米 CuO/CeO<sub>2</sub> 复合物的二次分布图

比表面积是纳米复合氧化物的气敏和催化材料的一个重要参数, 我们对制备的纳米粉体用液氮色谱流动法测定其比表面, 发现粉体的比表面积不仅与复合物中氧化铜含量有关, 而且与焙烧温度有关<sup>[3]</sup>. 图 3 表明, 焙烧温度过高, 晶体过分增长甚至发生团聚或孔坍塌使比表面积下降. 但温度过低, 不能满足气敏材料的要求. 图 4 为焙烧温度 600 °C 时不同氧化铜含量的比表面积, 从中选择氧化铜含量为 12%, 焙烧温度 600 °C, 复合氧化物具有最高表面积为 61 m<sup>2</sup>/g.

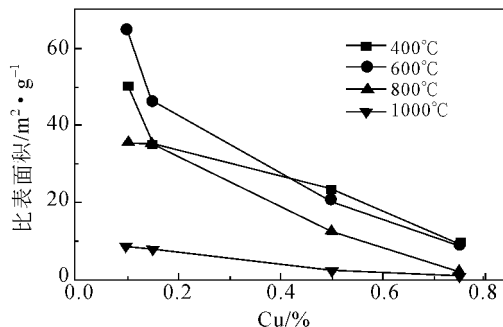


图 3 在不同焙烧温度下不同铜含量复合物比表面

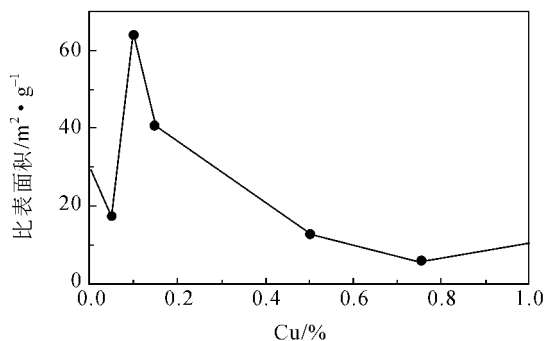


图 4 600 °C 焙烧温度下不同 CuO 含量复合物的比表面

### 2.2 纳米复合氧化物的相态和表面电子态分析

纳米复合氧化物的结构和表面电子态通过 XRD 和 XPS 进行研究. 图 5 是不同组成的 CuO/CeO<sub>2</sub> 在 600 °C 焙烧后的 XRD 谱图, 从图中可以看出, CuO 含量低于 15% 在 600 °C 下只有单相 CeO<sub>2</sub> 衍射峰出现, 说明复合物中 CuO 主要以高分散的非晶相形式存在, 体相中离子半径小于 Ce<sup>4+</sup> 的 Cu<sup>2+</sup> 进入了 CeO<sub>2</sub> 的晶格. 当氧化铜组成增加到 15%, 复合氧化物发生相偏析, 在 XRD 图中有明显的 CuO 衍射

峰, 此时 CuO 以体相存在. 图 6 是 12% 组成的 CuO 含量复合氧化物在不同焙烧温度的 XRD 谱图, 图中只有 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰, 在不同温度下焙烧也不出现 CuO 的衍射峰. 可见焙烧温度对体相晶型影响不大, 说明复合氧化物有较高热稳定和相稳定性. CuO 以高分散的非晶相存在于 CeO<sub>2</sub> 的表面.

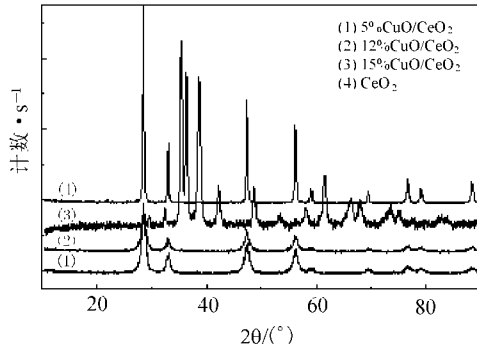


图 5 不同组成复合氧化物的 XRD 图

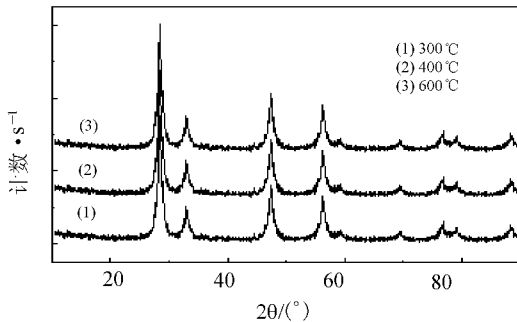


图 6 不同焙烧温度下 12% CuO/CeO<sub>2</sub> 的 XRD 图

表 1 是 12% CuO 的复合氧化物的 XPS 测定结果, 对照表中所列数据, Cu2p<sub>3/2</sub> 的电子结合能为 933.05eV, 与标准 Cu<sub>2</sub>O 的电子结合能相靠近而与标准 CuO 的电子结合能发生较大偏移, 说明样品 CuO 在 CeO<sub>2</sub> 表面由于 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 和 CuO 的作用使 Cu 的价态发生变化, 有 Cu<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 存在, Cu<sub>2</sub>O 属于 P 型半导体, 空穴导电, 有利于增强材料对 O<sub>2</sub> 和 CO 吸附, 从而增加气敏性质; 样品中 O1s 结合能与 CeO<sub>2</sub> 中晶格氧的结合能相近, 这表明铜离子嵌入 CeO<sub>2</sub> 表面空位后覆盖的 O<sup>2-</sup> 与 CeO<sub>2</sub> 的晶格氧的性质相似, 在铜和铈之间产生协同作用, 从而提高气敏性质, 这与比表面和敏感元件的灵敏度测定结果相一致<sup>[4]</sup>.

表 1 样品的电子结合能与标准样品的电子结合能

(单位: eV)

样品	12% CuO/CeO <sub>2</sub>	Cu2p <sub>3/2</sub>	Ce3d <sub>5/2</sub>	O1s	
12% CuO/CeO <sub>2</sub>	933.05	933.05	898.75	527.85	
CuO	934.4	—	—	530.3	[4]
标准化合物	Cu <sub>2</sub> O	933.6	—	530.8, 531.9	[5]
	Cu	932.8	—	—	[4]
	CeO <sub>2</sub>	—	881.7	528.4	[6]

### 2.3 烧结温度和氧化物组成对灵敏度影响

纳米粉体的颗粒很小, 表面活性高, 气敏元件的焙烧条件对其灵敏度 ( $R_a/R_g$ ) 有很大的影响. 过高的焙烧温度将使颗粒过分长大, 表面活性降低, 导致元件灵敏度下降. 焙烧温度太低, 氧化物形成不了晶相, 元件电阻值过高, 难以满足传感元件的要求. 我们选择 12% CuO 的 CuO/CeO<sub>2</sub> 复合氧化物, 于 400, 600, 800 °C 3 个温度进行焙烧, 不同的焙烧温度对 CO 气体有不同的灵敏度, 从图 7 中可以看出, 焙烧温度为 600 °C 时对 0.5% CO 具有最高的灵敏度, 这与材料比表面测定结果相一致.

从图 8 也可以看出, 对于 0.5% 的 CO 气体,

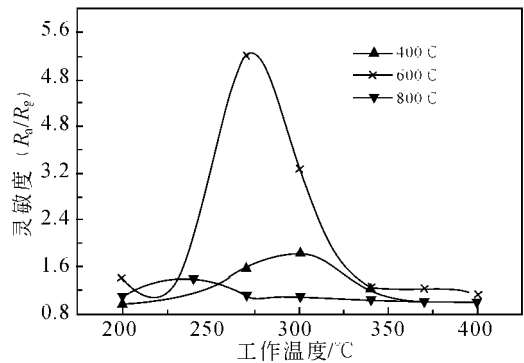


图 7 不同焙烧温度下气敏元件对 CO 灵敏度曲线

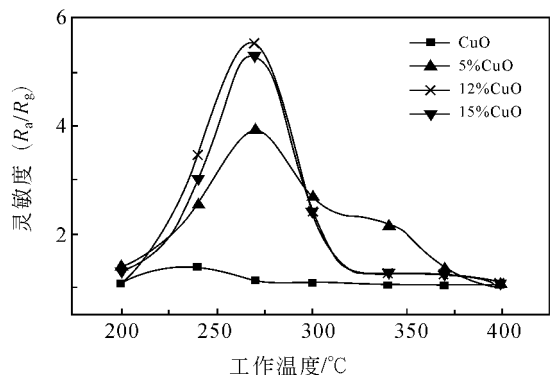


图 8 不同组成的复合材料气敏元件对 CO 灵敏度曲线

不同组成复合氧化物的气敏元件都有较高灵敏度, 都比 CuO 高, 说明 CeO<sub>2</sub> 抑制了氧化铜颗粒的增长并提高氧化铜在表面的分散, 但从实验发现, 过量的氧化铜存在对 CO 气体灵敏度并无增加, 从 XRD 图中可知, 此时体相已出现氧化铜晶相, 减少了 CuO 在 CeO<sub>2</sub> 表面分散.

#### 2.4 复合氧化物对不同气体的灵敏度

将制备的 12%CuO 含量的 CuO/CeO<sub>2</sub> 复合氧化物选择 600 °C 进行焙烧, 然后制成气敏元件<sup>5,9</sup>. 对各种气体进行灵敏度检测, 实验结果如图 9 所示, 焙烧温度为 600 °C 时对各种气体均有较高的灵敏度. 灵敏度值均高于 3 以上. 对摩尔分数为 0.5% CO, 在工作温度为 270 °C 时灵敏度值为 5; 对摩尔分数为 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 在工作温度为 330 °C 时灵敏度约为 11; 对摩尔分数为 0.5% H<sub>2</sub>, 在工作温度为 300 °C 时灵敏度值为 3; 对摩尔分数为 0.5% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 在工作温度为 330 °C 时灵敏度值为 3. 因此 CuO/CeO<sub>2</sub> 纳米复合氧化物作为气敏材料具有很好的应用前景.

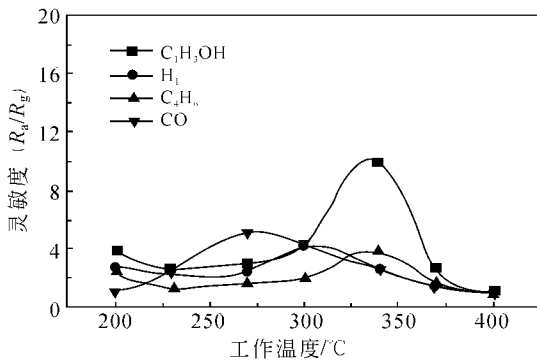


图 9 12%CuO 含量的气敏元件对各种气体的灵敏度曲线

#### 2.5 掺杂对选择性的影响

为了进一步提高 CO 对 H<sub>2</sub> 的选择性, 我们又在 12%CuO/CeO<sub>2</sub> 复合氧化物中掺杂 3% 的 Pd 粉, 600 °C 焙烧温度下考察对 H<sub>2</sub> 和 CO 的灵敏度. 实验结果如图 10 所示, 从图中可以看出, 由于 Pd 的掺入 H<sub>2</sub> 的最佳工作温度前移, 同时对 H<sub>2</sub> 和 CO 灵敏度都提高了, 这归结于掺杂剂和纳米复合物之间的电子相互作用和化学叠加效应.

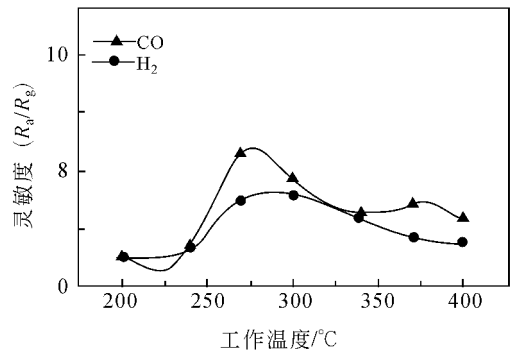


图 10 添加 Pd 后气敏元件对 CO 和 H<sub>2</sub> 的灵敏度曲线

### 3 结论

(1) 利用改进的溶胶-凝胶法制备具有纳米结果的 CuO/CeO<sub>2</sub> 稀土复合金属氧化物, 控制合适的 pH 值、溶胶温度和凝胶时间能合成粒径小, 分布范围窄, 无杂质的纳米粉体, 能抑制传感器烧结过程粒子烧结或团聚, 具有较高热稳定性.

(2) 纳米 CuO 对 CO 具有较好气敏性质, 加入氧化铈后, 气敏性质显著提高, 当氧化铜含量为 12% 时, BET 比表面增大 3 倍, 对气体灵敏度也最高, 确定 12%CuO 是复合物最佳组成.

(3) 考察不同焙烧温度下气体灵敏度时, 600 °C 为最佳焙烧温度, 其比表面和灵敏度最高, 温度过高, 粒子团聚; 温度太低, 没有足够结晶度都导致灵敏度的下降.

#### 参 考 文 献

- Zhang L, et al. Synthesis and properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoclusters within mesoporous aluminosilicate matrixes. *Phys Chem B* 2001, 105(31): 7414
- Ennas G, et al. Characterization of iron oxide nanoparticles in an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite prepared by a sol-gel method. *Chem Mater*, 1998, 10(5): 495
- 武志刚, 等. 镍含量对 NiO/SiO<sub>2</sub> 气凝胶性能的影响. *无机化学学报*, 2002, 18(9): 949
- Wu N, et al. Capping the SnO<sub>2</sub> surface hydroxyl groups. *Science*, 1999, 285(2): 1375
- Barthlett P N, et al. Micromachined pellistor sensor. *Anal Chem*, 2003, 75(1): 126
- 陈霏, 等. 燃料电池型气体传感器研究. *化工学报*, 2003, 54(2): 236