



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106637508 B

(45)授权公告日 2018.07.27

(21)申请号 201610896094.4

D01D 5/34(2006.01)

(22)申请日 2016.10.14

G01N 27/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106637508 A

(56)对比文件

CN 101786596 A,2010.07.28,

CN 102041583 A,2011.05.04,

CN 102493022 A,2012.06.13,

CN 103305964 A,2013.09.18,

(43)申请公布日 2017.05.10

(73)专利权人 河南工程学院

地址 451191 河南省郑州市新郑市龙湖镇
中山北路1号

M.V. Reddy et al..Preparation of Li
(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₄ by polymer precursor
method and its electrochemical
properties.《Electrochimica Acta》.2012,第
62卷第269-275页.

(72)发明人 王娇 刘少辉 郝好山 赵利敏

(74)专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限
公司 41125

代理人 张绍琳 张真真

李辰轩 等.高比表面积氧化镍纳米管的制
备及形成机理的研究.《科学中国人》.2015,第30
页.

(51)Int.Cl.

D01F 9/08(2006.01)

D01D 5/00(2006.01)

审查员 张超

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料及其制
备方法

(57)摘要

本发明涉及一种Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料及其制备方法,采用同轴静电纺丝法制备Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料,以NiCO₃和Li₂CO₃为原料,将原料溶解在稀盐酸中,加入高聚物PVP制备出壳层纺丝液,将PVP加入到酒精中,制备出芯层纺丝液;将壳层纺丝液和芯层纺丝液进行静电纺丝,收集装置由绝缘基板和平行布设于绝缘基板上的两块导体金属板组成,将得到的样品放入马弗炉中进行热处理,得到Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料。制备的该纳米管气敏材料具有优异的气敏性能。该方法制备的Li掺杂NiO纳米管气敏材料具有成本低、样品制备速度快、制备的样品气敏性能优异等优点,适合大规模生产。

1. 一种Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料的制备方法,其特征在于步骤如下:

(1) 以NiCO₃和Li₂CO₃为原料,NiCO₃与Li₂CO₃的物质的量之比为0.99:0.01-0.9:0.1,将原料溶解在体积分数为5%-10%的稀盐酸中,加入高聚物PVP制备出壳层纺丝液,高聚物PVP与稀盐酸的质量比为1:2-4;

(2) 将高聚物PVP将加入到酒精中,高聚物PVP与酒精质量之比为1:2-3,制备出芯层纺丝液;

(3) 将步骤(1)中的壳层纺丝液和步骤(2)中的芯层纺丝液进行静电纺丝,静电纺丝的收集装置由绝缘基板和平行布设于绝缘基板上的两块导体金属板组成,两块导体金属板之间的距离为5mm-20mm,将收集到的样品放入马弗炉中进行热处理,得到Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料。

2. 根据权利要求1所述的Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中导体金属板材质为铁、镍金属材料,绝缘基板材料为聚四氟乙烯、聚氯乙烯、橡胶绝缘材料。

3. 根据权利要求1所述的Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中热处理条件是:升温速率为1-3°C/min,在600-900°C保温1-4小时。

4. 权利要求1所述的Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料的应用,其特征在于:所述Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料作为检测甲醛、酒精气体的半导体材料。

一种Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能材料制备技术领域,尤其是涉及一种Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,用于检测有毒和易燃气体的半导体氧化物气敏传感器具有高敏感,快速响应和恢复,稳定性好以及低成本等优点。常见的半导体氧化物有SnO₂、TiO₂、ZnO等,而NiO作为一种宽带隙p型半导体材料,其独特的电学、磁学、催化特性和气敏特性,得到人们的重视。

[0003] NiO禁带宽度在3.7eV以上,化学计量比的NiO是Mott-Hubbard型绝缘体,其室温电导率小于10⁻¹³S/cm,当材料中存在Ni²⁺空位或者引入Li⁺离子时将转变成为p型宽带隙半导体。纳米NiO对外界温度、光、湿度、气体等十分敏感,外界条件的改变能迅速引起NiO表面、界面离子价态、电子运输的变化,利用纳米NiO制备出的传感器而且具有响应快、稳定性好等特点。关于NiO气敏的研究均集中在零维纳米级粉体的方面,合成的NiO基p型稀磁半导体纳米材料形貌有纳米颗粒、纳米线等形貌,而一定取向排列的纳米管与块体材料相比,由于其特殊的尺寸与结构,往往具有取向排列、多孔结构,比表面积大、长径比大的等优点,更有利于对气体的吸附,可以有效提高对气体的灵敏度,同时可以大幅缩小气敏器件体积、提高性能,便于集成化制造。

[0004] 目前制备一维NiO纳米管材料的方法有很多种,包括模板法,水热法等。而模板法存在制备的样品纯度不高、产量比较低等缺点,水热法存在设备要求高、反应周期长、制备的粉体不具有取向排列等缺点,因此很有必要探索一种新的合成Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料的方法。

[0005] 而高压静电纺丝法是指利用无机盐的高分子溶液在梯度电场作用下,以纺丝的形式在接收板上得到复合纳米纤维,复合纳米纤维再经过高温退火之后就可以得到无机纳米纤维。高压静电纺丝法已经制备出了多种无机纳米纤维材料,材料具有比表面积大,长径比大,纤维表面呈现多孔状,并且具有掺杂精确,过程可控,耗能低,操作方便等优点,已经成为制备一维纳米材料的重要途径。多人采用静电纺丝法制备了NiO纳米纤维,而目前采用静电纺丝法合成Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料的资料鲜有报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷,提供一种简单易行、成本低、方便快捷、样品纯度高的Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料的制备方法。

[0007] 实现本发明的技术方案是:一种Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料的制备方法,具体步骤如下:

[0008] (1)以NiCO₃和Li₂CO₃为原料,NiCO₃与Li₂CO₃的物质的量之比为0.99:0.01-0.9:0.1,将原料溶解在体积分数为5%-10%的稀盐酸中,加入高聚物PVP制备出壳层纺丝液,高聚

物PVP与稀盐酸的质量比为1:2-4;

[0009] (2)将高聚物PVP将加入到酒精中,高聚物PVP与酒精质量之比为1:2-3,制备出芯层纺丝液;

[0010] (3)将步骤(1)中的壳层纺丝液和步骤(2)中的芯层纺丝液进行静电纺丝得到样品,收集装置由绝缘基板和平行布设于绝缘基板上的两块导体金属板组成,两块导体金属板之间的距离为5mm-20mm,将得到的样品放入马弗炉中进行热处理,得到Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料。

[0011] 所述步骤(3)中两块导体金属板材质为铁、镍等金属材料,绝缘基板材料为聚四氟乙烯、聚氯乙烯、橡胶等绝缘材料。

[0012] 所述步骤(3)中热处理条件是:升温速率为1-3°C/min,在600-900°C保温1-4小时。

[0013] 所述Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料可用于作为检测甲醛、酒精等气体的半导体材料。

[0014] 本发明的有益效果是:提供了Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料及其制备方法,采用同轴静电纺丝法和由绝缘基板和平行布设于绝缘基板上的两块导体金属板组成的收集装置,得到Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料。制备的Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料具有比表面积大,长径比大,有一定的取向性,并且具有掺杂精确,过程可控,耗能低,操作方便等优点。采用以NiCO₃和Li₂CO₃为原料,成本较低。

附图说明

[0015] 图1为实施例1制备的Ni_{0.99}Li_{0.01}O纳米管的X射线衍射(XRD)图谱;

[0016] 图2为实施例1制备的Ni_{0.99}Li_{0.01}O纳米管的透射电子显微镜(TEM)图谱;

[0017] 图3为实施例1制备的Ni_{0.99}Li_{0.01}O有序纳米管的扫描电子显微镜(SEM)图谱;

[0018] 图4为实施例1制备的Ni_{0.99}Li_{0.01}O纳米管的气敏特性。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0020] 实施例1

[0021] 以NiCO₃和Li₂CO₃为原料,按照Ni元素、Fe元素物质的量之比为0.99:0.01称量样品,以体积分数5%稀盐酸为溶剂,将原料在溶剂中充分溶解,加入高聚物PVP,高聚物PVP与稀盐酸质量之比为1:2,制备出壳层纺丝液,将高聚物PVP将加入到酒精中,高聚物PVP与酒精质量之比为1:2,制备出芯层纺丝液;采用静电纺丝仪器进行样品的制备和收集。

[0022] 收集装置由聚四氟乙烯绝缘基板和平行布设于绝缘基板上的两块铜板组成,两块导体收集板之间的距离为5mm,将得到的样品放入马弗炉中进行热处理,升温速率为1°C/min,在600°C保温4小时,得到Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料。

[0023] 该实施例制备的Ni_{0.99}Li_{0.01}O纳米管的X射线衍射(XRD)图谱如图1所示。从图中可以看出,在2θ=37.2°,43.4°,62.9°,75.2°和79.4°处出现的分别对应于立方相NiO(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面的五个特征峰外。不存在与Li相关的其他物相的衍射峰,这表明在Li掺杂量较低时,制备出的Ni_{0.99}Li_{0.01}O的晶体仍然具有立方晶相结构,Li离子很好地进入了NiO的晶格,而不是形成新的杂相。

[0024] 该实施例制备的 $\text{Ni}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$ 纳米管的透射电子显微镜(TEM)图谱如图2所示,从图中可以看出最终合成的 $\text{Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ 纳米管,外形为管状。制备的 $\text{Ni}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$ 纳米管的扫描电子显微镜(SEM)图如图3所示,从图中可以看出 $\text{Ni}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$ 纳米管有一定的取向。

[0025] 如图4所示实例1制备的 $\text{Ni}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$ 纳米管对不同浓度的HCHO气体的灵敏度曲线。随着HCHO气体浓度的提高,厚膜气敏元件的灵敏度也相应增加, $\text{Ni}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$ 纳米管表现出良好的HCHO气敏性能。

[0026] 实施例2

[0027] 以 NiCO_3 和 Li_2CO_3 为原料,按照Ni元素、Li元素摩尔比为0.9:0.1称量样品,以体积分数10%稀盐酸为溶剂,将原料在溶剂中充分溶解,加入高聚物PVP,高聚物PVP与稀盐酸质量之比为1:4,制备出壳层纺丝液,将PVP加入到酒精中,高聚物PVP与酒精质量之比为1:3,制备出芯层纺丝液;采用静电纺丝仪器进行样品的制备和收集。收集装置由橡胶绝缘基板和平行布设于绝缘基板上的两块铝板组成,两块导体收集板之间的距离为20mm,将得到的样品放入马弗炉中进行热处理,升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,在 900°C 保温1小时,得到Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料。

[0028] 实施例3

[0029] 以 NiCO_3 和 Li_2CO_3 为原料,按照Ni元素、Li元素摩尔比为0.95:0.15称量样品,以体积分数8%稀盐酸为溶剂,将原料在溶剂中充分溶解,加入高聚物PVP,高聚物PVP与稀盐酸质量之比为1:3,制备出壳层纺丝液,将高聚物PVP加入到酒精中,高聚物PVP与酒精质量之比为1:2.5,制备出芯层纺丝液;采用静电纺丝仪器进行样品的制备和收集。收集装置由聚氯乙烯绝缘基板和平行布设于绝缘基板上的两块铁板组成,两块导体收集板之间的距离为15mm,将得到的样品放入马弗炉中进行热处理,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,在 800°C 保温1小时,得到Li掺杂NiO有序纳米管气敏材料。

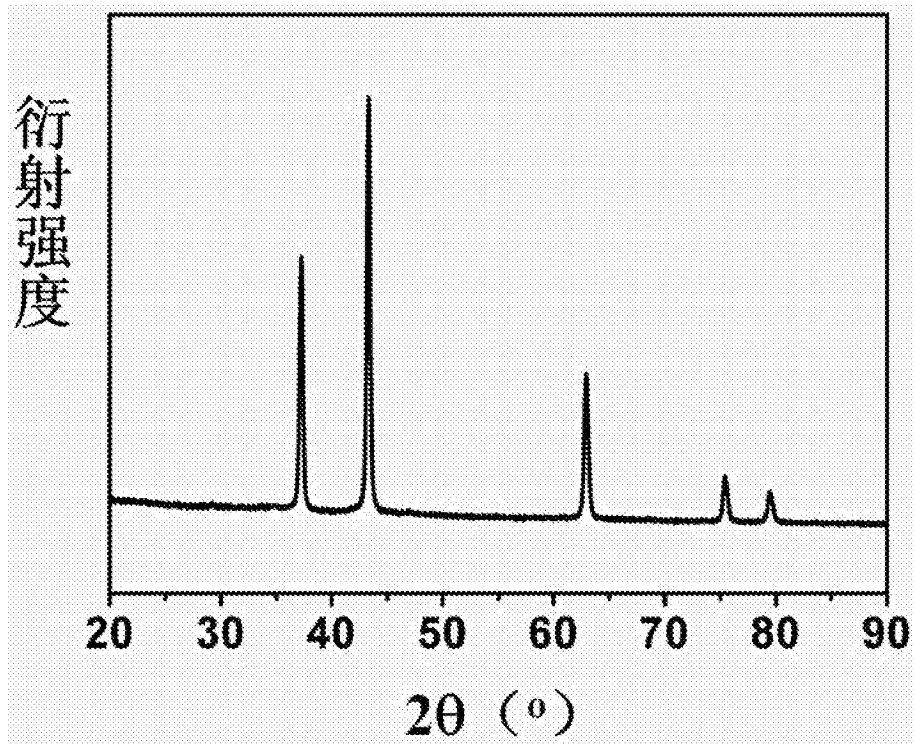


图1

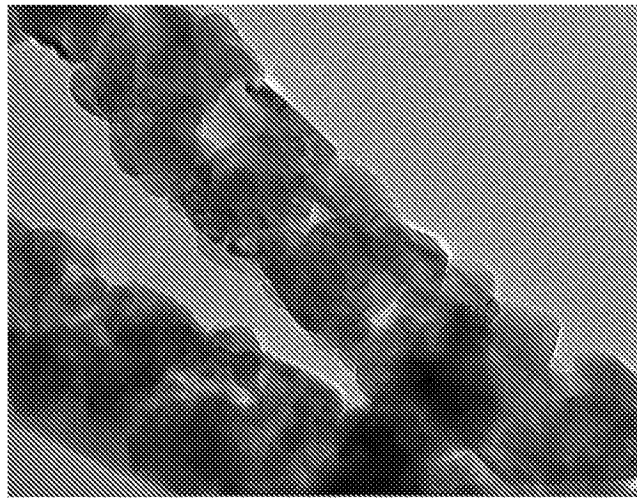


图2

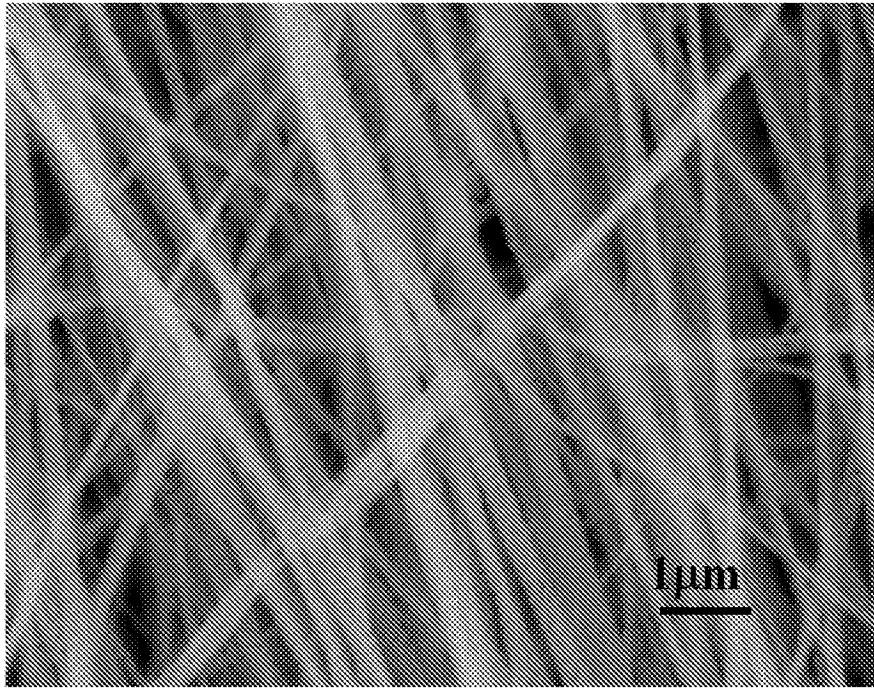


图3

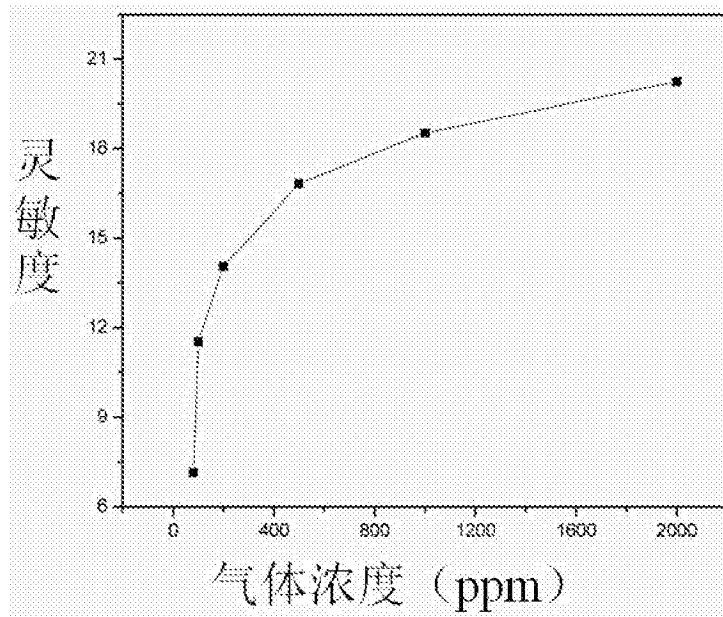


图4