

银掺杂对 CdFe_2O_4 电导和气敏性能的影响*

葛秀涛**

(滁州师范专科学校化学系, 滁州 239012)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备了 CdFe_2O_4 及其掺银纳米粉, 并对其制备条件、物相组成、微结构、电导和气敏性能作了系统研究。结果表明: 350°C 下预烧 2 h 进一步除尽残存柠檬酸的凝胶粉于 800°C 下热处理 2 h 可得纯相掺银纳米粉 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.04$); 电导测量显示, 该材料呈表面电阻控制的 n 型半导体导电行为, 由于 $\text{Ag}_{\text{Cd}}^\times$ 电离出的空穴 h^+ 对材料中导带自由电子的湮灭, 使得掺银固溶体的导电性远小于同温下的纯相 CdFe_2O_4 ; $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粉制作的元件在 330°C 下对 $45 \mu\text{mol/L}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度为相同浓度干扰气体 Petrol 的 11 倍多。有望开发为一类新型 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 信息敏感材料。

关键词: 溶胶-凝胶法; $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ag}_{\text{Cd}}^\times$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 气敏效应

中图分类号: O649.4 文献标识码: A

1 前言

发掘新型敏感材料, 运用新理论、新方法对一些具有较好气敏效应的成熟材料进行掺杂改性是研制优良气敏传感器元件之关键^[1-6]。立方晶系尖晶石型顺磁铁氧体 CdFe_2O_4 (空间群 $\text{Fd}3\text{m}$) 是近年来发现的一种新的 n 型气敏半导体复合金属氧化物材料^[7]。但其与银掺杂固溶气敏材料的溶胶-凝胶法制备的研究尚未见报道。本文采用溶胶-凝胶法合成了 CdFe_2O_4 及其银掺杂固溶纳米粉, 并对其制备条件、微结构、形貌、导电机制和气敏效应作了系统研究。

2 实验部分

以浓度分别为 0.1 mol/L 的分析纯 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 AgNO_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液为原料, 按 $n\text{Cd}^{2+} + n\text{Ag}^+ + n\text{Fe}^{3+} = (1-x) \times 2$ 摩尔比配制混合溶液, 以 $n(\text{Cd}^{2+} + \text{Ag}^+ + \text{Fe}^{3+}) : n(\text{柠檬酸}) = 1 : 1.5$ 比例向混合液中加入浓度为 0.1 mol/L 的柠檬酸溶液。氨水调至 $\text{pH} = 23$ 后, 置于溶胶制备装置的磨口三颈瓶中, 磁力搅拌下, 在 70°C 下回流 3 h 后, 再于 80°C 下蒸发 2 h, 随后再在烘箱中于 68°C 下干燥 24 h。获得的干凝胶在电炉上加热自燃并研磨后, 于马福炉中不同温度下热处理一定时间。

材料的相组成和微结构用日本理学 D/Max - γ A 型 X 射线衍射仪表征, 形貌用日立 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察。

灼烧粉加适量粘合剂、研磨、调浆、涂成厚膜气敏元件, 老化 160 h 稳定后, 在 $22^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下用动态配气法测其电导-温度曲线, 用静态配气法测元件对气体的灵敏度 S 。S 定

* 安徽省教育厅自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: gxt59228@mail.cz.ah163.net

收稿日期: 2000-11-25; 修回日期: 2001-06-28。

义为元件在空气中所具有的电阻 R_a 与在待测气体中的电阻 R_g 之比。即 $S = R_a/R_g$ 。

3 结果与讨论

3.1 粉料物相组成和微结构的 XRD 分析

图 1 是测得的自燃研磨后的凝胶粉在 800℃ 下热处理 2 h 所得纳米粉的 XRD 图。从图可以看出,仅 350℃ 下预烧 2 h 接着再在 800℃ 下热处理 2 h,才能形成纯相 CdFe₂O₄ 及其掺银固溶纳米粉,而自燃研磨后但未预烧的凝胶粉在同样温度下灼烧同样时间除有 CdFe₂O₄ 相外,还有 CdO 和 α -Fe₂O₃ 杂相。表明预烧进一步除尽残存柠檬酸后,将有利于 CdO 与 Fe₂O₃ 分子之间的相互扩散,提高生成复合金属氧化物产物纯相的速率;银掺杂量达 0.06 摩尔分数时,产物中出现了金属银的 (111) (200) 和 (220) 晶面以及 α -Fe₂O₃ 的杂峰,而摩尔分数不大于 0.04 时均为单相。这说明只有银掺杂量小于或等于 0.04,即 $0 \leq x \leq 0.04$ 时,才能形成纯相掺银 Cd_{1-x}Ag_xFe₂O₄ 固溶体纳米粉;此外,从图还可以看出,不同 x 值样品的 XRD 衍射峰位置基本上未发生位移。表 1 列出了用 $d = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ 和 $D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$ 从 (220) (511) 和 (440) 晶面算得的不同掺银量 x 时材料的晶格常数和晶粒大小。由表可知,不同银掺杂量材料的晶格常数和晶粒大小几乎没有发生变化。

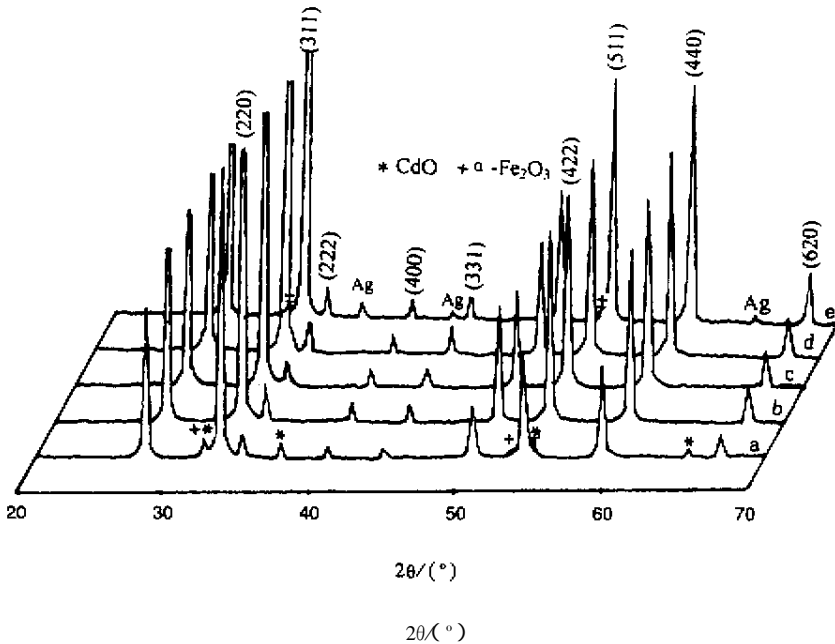


图 1 800℃ 下灼烧 2 h 所得纳米粉的 XRD 图

- a. 未预烧凝胶粉 ($x = 0.0$);
- be. 350℃ 下预烧 2 h 的凝胶粉 ($x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06$)

Fig.1 The XRD patterns of powder calcined for 2h at 800℃

- a. Not preheating gels ($x = 0.0$);
- be. gels of preheating for 2 h at 350℃ ($x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06$)

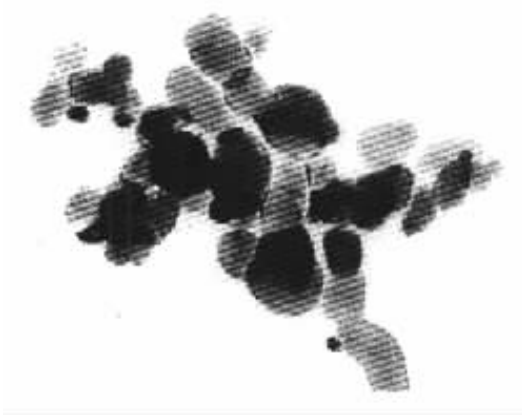
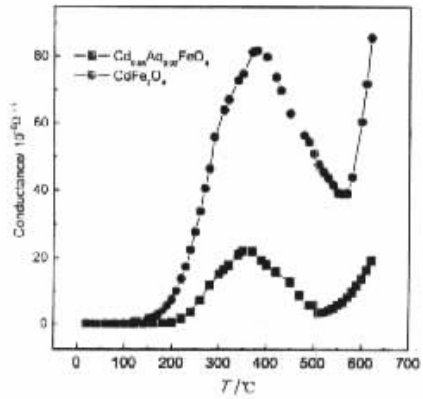
表 1 银掺杂对材料晶格常数和晶粒大小的影响

Table 1 The effects of doped Ag^+ on the lattice constants and particle size of materials

x	$a/\text{\AA}$	$v/\text{\AA}^3$	D/nm
0.00	8.7001	658.526	44.9
0.02	8.7002	658.548	43.3
0.04	8.7000	658.503	43.6
0.06	8.7031	659.207	44.8

3.2 材料的 TEM 形貌观察

图 2 是 $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 材料在 TEM 下的形貌图。经处理^[8]得晶粒平均直径为 52 nm, 与从 XRD 的 (220) (511) 和 (440) 衍射峰用 Sherrer 方程计算所得的晶粒直径 43.3 nm 结果大致相当。表明用该法制得的样品为纳米微粒。

图 2 $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 TEM 照片 ($\times 40000$)Fig. 2 TEM image of $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\times 40000$)图 3 CdFe_2O_4 和 $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 元件的导电 - 温度曲线Fig. 3 The curves of conductance - temperature of CdFe_2O_4 and $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$

3.3 材料的导电 - 温度曲线

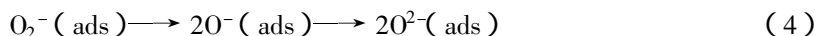
CdFe_2O_4 和 $\text{Cd}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 元件的导电 - 温度曲线如图 3 所示。由图可知, 材料类似于 SnO_2 ^[9], 呈典型的表面电阻控制的 n 型半导体导电行为: 由室温到 150、200°C, 由于表面吸附氧 ($\text{O}_2(\text{ads})$) 对本体材料中导带自由电子的捕获



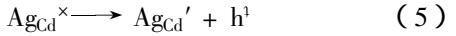
元件导电甚小。150、200°C 后, 随温度升高, 由于 800°C 灼烧过程中反应生成的大量带两个单位正电荷的氧空位 V_0^{2+} 在室温时对其周围价带电子捕获所形成的电中性氧空位 V_0^\times 的电离^[10]:



随温度升高导电迅速升高直至 375、360°C 达最大值。之后, 温度再升高, 已带有 1 个负电荷的表面吸附氧 $\text{O}_2^-(\text{ads})$ 将按



方向进一步发生价态转变,消耗更多的导带电子,使电导下降。560、520℃达最低点后,由于吸附氧已全部变成 O²⁻,温度进一步升高,半导体的本征特性电导增加;此外,从图还可以清楚地看出,相同温度下掺银固溶体纳米 Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 粉的电导要比纯相 CdFe₂O₄ 低得多。其原因可能是缺陷 Ag_{Cd}^x 电离出的带正电荷的空穴 h⁺ [11,12]



对材料中带负电荷的电子(e⁻)湮灭的结果。



3.4 材料的气敏特性

图 4 是不同银掺杂量材料对 45 μmol/L C₂H₅OH 气体的灵敏度与工作温度间的关系曲线。从图 4 可以看出: Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 元件在 250-350℃对 C₂H₅OH 有较高的灵敏度,330℃达 39.18,而纯相和掺银 x = 0.04 以上的各元件在不同温度下对乙醇的灵敏度均很低。

图 5 是 330℃ 特定工作温度下不同银量掺杂元件对几种 45 μmol/L 气体的灵敏度以及 Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 元件对 45 μmol/L 不同气体灵敏度和工作温度间的关系曲线。由图 5 可知,各银掺杂元件在 330℃下,除 Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 对 C₂H₅OH 的灵敏度为相同浓度干扰气体 Petrol 的 11 倍多外,其余各银量掺杂材料以及 Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 在不同工作温度下对 LPG、CO、C₂H₂、Petrol 气

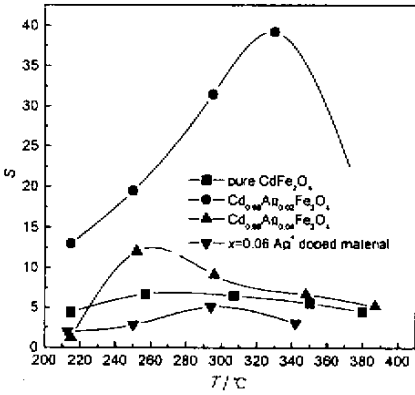


图 4 不同掺银量材料对 C₂H₅OH 灵敏度与工作温度间的关系

Fig.4 The sensitivity of Ag⁺ doped materials on the C₂H₅OH vs operating temperature

Fe₂O₄ 元件对 45 μmol/L 不同气体灵敏度和工作温度间的关系曲线。由图 5 可知,各银掺杂元件在 330℃下,除 Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 对 C₂H₅OH 的灵敏度为相同浓度干扰气体 Petrol 的 11 倍多外,其余各银量掺杂材料以及 Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 在不同工作温度下对 LPG、CO、C₂H₂、Petrol 气

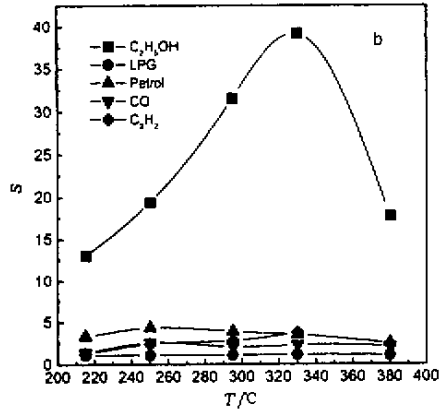
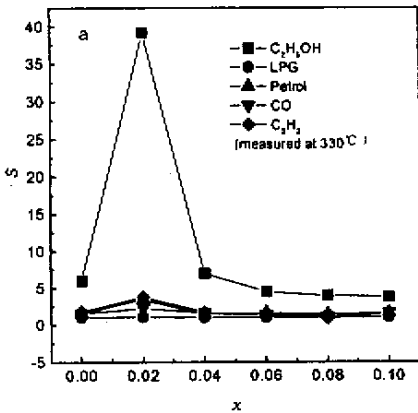


图 5 灵敏度对掺银量和工作温度的关系

- a. 银掺杂元件与气体灵敏度的关系;
- b. Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 元件对不同气体的灵敏度和工作温度间的关系

Fig.5 The sensitivity vs Ag⁺ - doped element and operating temperature

- a. The sensitivity vs amount of Ag⁺ doped element ;
- b. The sensitivity of Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ on the different gases vs operating temperature

体的灵敏度值均很小。说明 Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 材料可在比较宽的工作温度范围内,对 Petrol 等干扰气体保持良好的选择性。

330℃下 Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ 元件对 C₂H₅OH 的响应恢复时间以及灵敏度与 C₂H₅OH、Petrol

浓度间的关系见图6。从图可以看出,330℃下元件的响应时间约15 s,而恢复时间不足7 s。说明C₂H₅OH的吸附速率小于其氧化产物CO₂(gas)、H₂O(gas)的脱附速率;乙醇和Petrol灵敏度与浓度间呈一定的线性关系,且高浓度Petrol对C₂H₅OH的检测几乎无干扰。

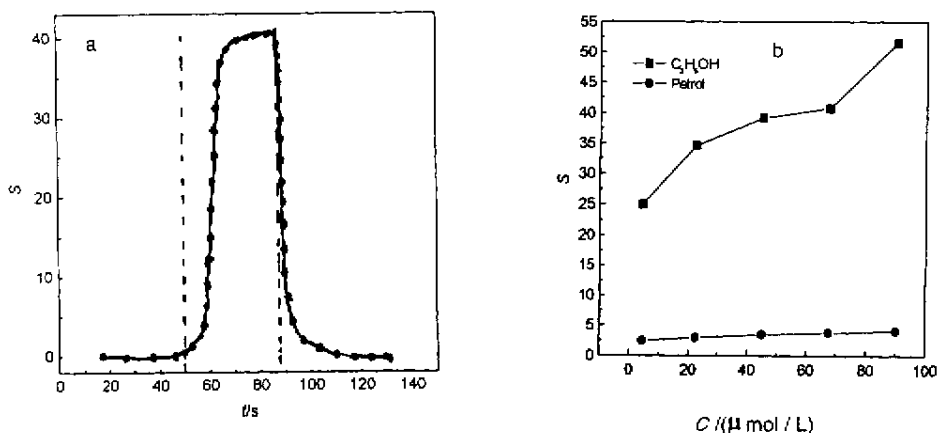


图6 330℃工作温度下Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄元件对气体灵敏度和响应恢复时间及浓度间的关系

a. 响应恢复时间曲线;b. SC的曲线

Fig.6 The sensitivity of Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ on the gases vs response - recovery time and gases concentration at 330℃

a. The curves of response - recovery time ,

b. Relationship between sensitivity and gases concentration

4 结论

用溶胶-凝胶法制得的干凝胶,将其在电炉上加热自燃研磨后的凝胶粉,于350℃下预烧2 h进一步除尽残存柠檬酸后,再在800℃下热处理2 h,可得尖晶石型Cd_{1-x}Ag_xFe₂O₄(0 ≤ x ≤ 0.04);电导测量显示,该材料呈表面电阻控制型的n型半导体导电行为,由于Ag_{Cd}^x电离出的空穴h⁺对材料中导带自由电子的湮灭,使得Cd_{1-x}Ag_xFe₂O₄(0 ≤ x ≤ 0.04)电导远小于同温下的纯相CdFe₂O₄的电导;Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄固溶纳米粉制作的元件对C₂H₅OH有较高的灵敏度和良好的选择性,330℃下对45 μmol/L C₂H₅OH的灵敏度达39.18,为相同浓度干扰气体Petrol的11倍多,且恢复时间为7 s,响应时间亦仅15 s,并与所测气体浓度呈一定的线性关系。有望开发为一类新型C₂H₅OH信息敏感材料。

参 考 文 献

- [1] He Yunpu (贺蕴普), Li Yagong (李亚栋), Li Longquan (李龙泉), et al. . *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), 1998, **15**(6):92
- [2] Kong L B, Shen Y S. *Sensors and Actuators*. 1996, **B30**:21
- [3] Wang Xin (汪信), Lu lude (陆路德). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2000, **16**(2):213
- [4] Ge Xiutao (葛秀涛), Chu Xiangfeng (储向锋), Liu Xingqin (刘杏芹). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**:349
- [5] Ge Xiutao (葛秀涛), Li Yonghong (李永红), Liu Xingqin (刘杏芹), Shen Yusheng (沈瑜生). *Acta Chemistry Sinica* (化学学报). 2001, **59**:311

- [6] Ge Xiutao (葛秀涛), Gao Feng (高峰), Liu Xingqin (刘杏芹). *Journal of University of Science and Technology of China* (中国科学技术大学学报). 2000, **30**: 92
- [7] Lin X Q, Xu Z L, Liu Y F, et al. . *Sensors and Actuators*, 1998, **B52**: 270
- [8] Zhang Lide (张立德), Mu Jimei (牟季美). *Nano - materials and Nano - structure* (纳米材料和纳米结构). Beijing (北京), Science Press (科学出版社), 2001: 146
- [9] Nitta M, Otani S, Haradone M. *J. Electron. Mater.*, 1980, **9**: 727
- [10] Chu X F, Liu X Q, Deng J J, Meng G Y. *Sensors and Actuators*, 2000, **B67**: 290
- [11] Liu Y F, Liu X Q, Yu J J. *Sensors and Actuators*, 1999, **B61**: 208
- [12] Chu X F, Liu X Q, Song Y, et al. . *Sensors and Actuators*, 1999, **B61**: 19

Effect of Ag⁺-doped on the Conductance and Gas-Sensing Properties of CdFe₂O₄^{*}

Ge Xiutao^{**}

(Department of chemistry, Chuzhou Normal College, Chuzhou 239012)

Abstract CdFe₂O₄ and its Ag⁺-doped nano-powders were prepared by sol-gel method, the preparation conditions, phase constituents, microstructures, conductance and gas-sensing properties were also investigated. The results show that Cd_{1-x}Ag_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.04) solid solution nano-materials can be obtained when gel powder is calcined for 2h at 800°C, which is made from preheating gels at 350°C for 2hr and gets rid of surviving lemon acid. Measuring conductance shows that the material assumes behavior of the surface-resistance-controlled n-type semiconductor because of ionization of defect Ag_{Cd}^x (→ Ag_{Cd}' + h[·]). The positive holes nullify free electrons (h[·] + e' → null). The conductance of Ag⁺-doped solid solution is much lower than that of pure CdFe₂O₄ at same temperature; Sensitivity of the element made from Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄ to 45 μmol/L C₂H₅OH is 11 times larger than the petrol interfering gas of same concentration at 330°C. It is hoped to develop a new type information sensitive material of C₂H₅OH.

Key words Sol-gel method, Cd_{0.98}Ag_{0.02}Fe₂O₄, Ag_{Cd}^x, C₂H₅OH, Gas-sensing properties

* Project supported by the National Natural Science Foundation of Anhui province.

** To whom correspondence should be addressed, Email: gxt59228@mail.cz.ah163.net