

纳米晶 HoFeO_3 的合成及其气敏性能研究*

牛新书**, 杜卫民, 杜卫平, 蒋 凯

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省高等学校环境科学与工程重点学科开放实验室, 新乡 453002)

摘 要: 为开发新型具有高性能的气敏材料, 以 Ho_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸(1:1)为原料, 在柠檬酸体系中, 用溶胶凝胶法合成了具有钙钛矿结构的稀土复合氧化物 HoFeO_3 ; 用 XRD、TEM 对产物的组成、粒径大小、形貌进行了表征. 结果表明, 产物为纳米颗粒, 平均粒径为 25 nm 左右, 且为颗粒均匀的圆球形. 另外, 在最佳工作温度为 310℃ 时, 采用静态配气法测试了材料的气敏性能, 发现 HoFeO_3 对体积分数为 0.5% 的乙醇的灵敏度高达 103, 高出其它被测气体 5 倍以上, 因此, HoFeO_3 对乙醇有较好的灵敏度和抗干扰能力. 且元件的响应恢复特性良好, 响应时间和恢复时间分别为 12 和 7 s.

关键词: 铁酸钬; 纳米晶; 钙钛矿结构; 气敏材料

中图分类号: TP212 文献标识码: A

Studies on Synthesis and Sensing

Characteristics of Nanocrystalline HoFeO_3 *

Niu Xinshu**, Du Weimin, Du Weiping, Jiang Kai

(College of Chemistry & Environmental Science, He'nan Normal University, Key laboratory of Environmental Science and Engineering Education Commission of He'nan, Xinxiang 453002)

Abstract To develop gas sensing materials with high performance, high sensitivity, excellent selectivity and quick response & recovery behavior, nanocrystalline material of rare-earth composite oxide HoFeO_3 with the structure of perovskite type was synthesized by sol-gel method in the system of citric acid with the Ho_2O_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitric acid(1:1 volume fraction) as the starting materials. The structure and crystal state of the powder were determined on an X-ray diffractometer (Germany Bluker D8-Advance) with a Cu $K\alpha$ radiation (wavelength $\lambda = 0.15406$ nm) operating at 20 mA and 40 kV. The shape and size were analyzed with the help of JEM-100SX Transmission electron microscopy. The results show this perovskite-type oxide is spherical with the mean grain size of 25 nm and the dispersity of it is good. The influence of temperature on the sensitivity of sensors, gas sensors's selectivity and the response and recovery characteristics are tested at the optimum working temperature 310℃. The study of sensor's gas sensing characteristic shows that the sensitivities of HoFeO_3 to 0.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ is 103, which is 5 times of other tested gases, such as H_2S , H_2 , SO_2 , gasoline and acetone. So the sensors based on HoFeO_3 show good sensitivity and selectivity to $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. The response and reversion characteristic of sensor to 0.5% ethanol at 310℃ is good too. The response time and recovery time are 12 and 7s, respectively.

* Project supported by the Natural Science Foundation of He'nan province (004030300), the Natural Science Foundation of He'nan provincial Education Department (20021500007).

** Corresponding author, Tel: (0373) 3326335, E-mail: duweimin0081@163.com

Received 1 March 2003; in final form 19 May 2003.

Keywords Holmium iron oxide , Nanocrystalline , Perovskite-type , Gas-sensing material

1 引言

随着人类环保意识的增强,越来越要求实现对各种有毒有害易燃易爆气体的检测.因此,对各种气敏材料的研究已引起了人们的极大兴趣.而要彻底实现气敏元件的高灵敏度、高选择性、响应恢复迅速等性质,必须去探索和发掘新型气敏材料.近几年来,人们发现具有特殊结构的复合氧化物拥有良好的气敏特性,比单一氧化物有更好的灵敏度和选择性.研究复合氧化物纳米材料的制备和性能,以及开发新的敏感材料正日益受到关注.具有钙钛矿结构的复合氧化物(ABO_3)是一种非常重要的无机材料,在光学、电学、磁学、催化等领域有广泛的用途^[1]. $LaFeO_3$ ^[2]、 $YFeO_3$ ^[3]、 $SmFeO_3$ ^[4]等稀土复合氧化物的气敏性能研究虽有较好的灵敏度和选择性,但并不理想,且响应恢复时间长.因此,我们探索研究了以纳米晶 $HoFeO_3$ 为基体材料的气敏元件,研究发现,纳米晶 $HoFeO_3$ 材料与常规材料相比,有更高的灵敏度和更好的选择性,响应恢复特性也非常好,因此,有望开发成为一种新型的酒敏材料.

2 实验

2.1 纳米材料的制备及结构表征

2.1.1 原料: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (北京三环试剂厂)、 Ho_2O_3 (上海跃龙化工厂)、硝酸(信阳市化学试剂厂)、柠檬酸(天津医药站化学试剂部经销)均为分析纯.

2.1.2 制备:称取一定质量的 Ho_2O_3 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.将 Ho_2O_3 用 1:1 的硝酸溶解(水浴加热助溶), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用去离子水溶解,柠檬酸用去离子水溶解并配制成 0.2 mol/L 的溶液,将所得的溶液按 $Ho^{3+}:Fe^{3+}$ 的摩尔比为 1:1 的比例混合,以 $(Ho^{3+} + Fe^{3+})$:柠檬酸的摩尔比为 1:2 的比例向混合液中加入 0.2 mol/L 的柠檬酸,搅拌使之混合均匀成溶液,在 80℃ 的水浴中加热成凝胶.将样品放于恒温干燥箱中,在 103℃ 左右烘干 20 h 得干凝胶,取出后在玛瑙研钵中研碎,放于马弗炉中于 950℃ 煅烧 6 h,随炉体冷至室温后研磨即得产物.

通过 X 射线衍射(XRD)(德国布鲁克 D8X 射线衍射仪)测定材料的晶体结构;由日本电子公司 JEM-100SX 型透射电子显微镜观察所得 TEM 图,并

估算其粒径.

2.2 气敏元件的制作及其气敏性能的测试

气敏元件按传统方法制成烧结型旁热式结构.烧结条件为 600℃,1 h,老化条件为 320℃,240 h.气敏元件的测试采用静态配气法在 HWC-30A 汉威气敏元件测试系统(河南汉威电子有限公司)上完成,该系统采用电流电压测试法.基本测试原理见图 1,提供气敏元件加热电压 V_h ,回路电压 V_c ,通过测试气敏元件串联的负载电阻 R_L 上的电压 V_{out} 来反映气敏元件的特性.元件的加热电压可在较大范围内调节,负载电阻为可换插卡式.定义元件的灵敏度 $S = R_g/R_a$, R_g 、 R_a 分别为元件在检测气体中和空气中的电阻值.

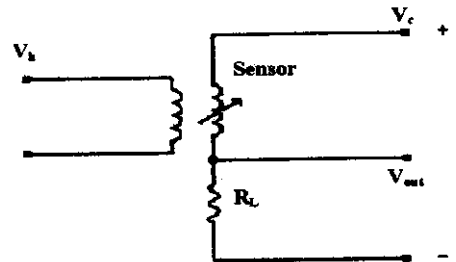


图 1 测试原理示意图

V_h : 加热电压; V_c : 回路电压; R_L : 负载电阻;

V_{out} : 负载电压; Sensor: 气敏元件

Fig. 1 Graphic of testing principle

V_h : Operating voltage; V_c : Circuit voltage;

R_L : Load resistor; V_{out} : Signal voltage;

3 结果与讨论

3.1 材料的结构分析

由图 2 可见,950℃ 煅烧 6 h 的 $HoFeO_3$ 粉体为具有正交晶系钙钛矿结构的 ABO_3 型化合物(其 JDCPS 卡号为 74-1479)表明在合成过程中,利用柠檬酸法可以合成组份分散良好的纳米粉体.运用 Scherrer 公式估算出粉体的平均粒径为 23 nm 左右.图 3 为 $HoFeO_3$ 样品的透射电镜照片,由照片按比例计算后可知, $HoFeO_3$ 的平均粒径为 25 nm.这与用 Scherrer 公式计算的粒径基本吻合,而且 $HoFeO_3$ 纳米颗粒分散均匀.

3.2 材料的气敏性能测试

3.2.1 温度对气敏元件灵敏度的影响:空气气氛

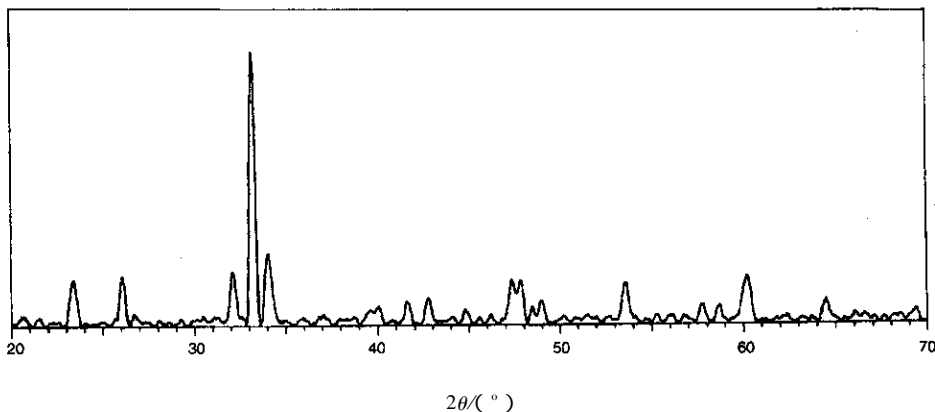


图 2 样品 HoFeO_3 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of HoFeO_3 powders

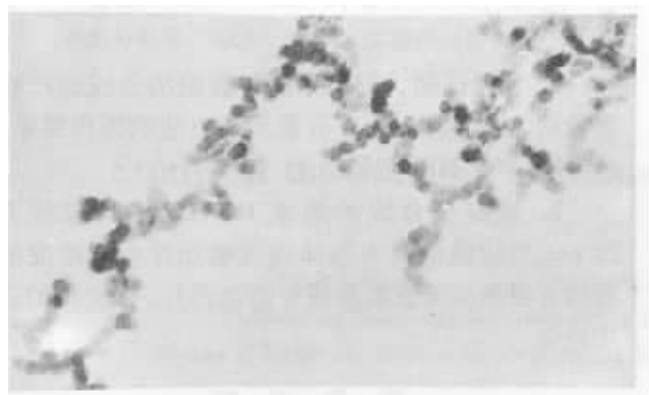


图 3 样品 HoFeO_3 的 TEM 照片 ($\times 40000$)

Fig.3 TEM of nanosized HoFeO_3 ($\times 40000$)

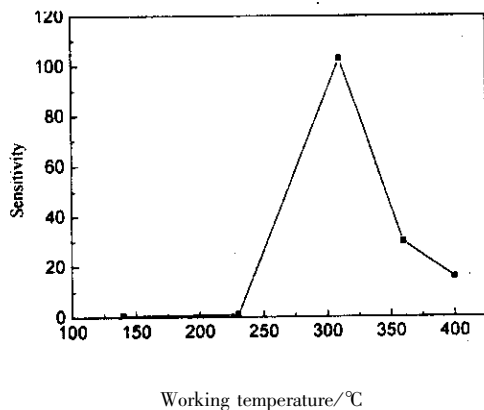
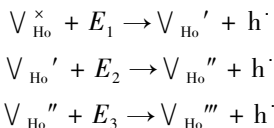


图 4 工作温度与元件灵敏度的关系

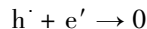
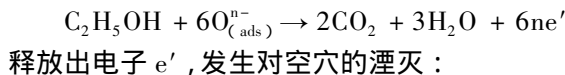
Fig.4 Sensitivity of sensor as a function of working temperature

中,我们测试了不同工作温度时,该元件对体积分数为 0.5% 的乙醇的灵敏度大小,如图 4 所示:元件在 310°C 时对乙醇的灵敏度最大,为元件的最佳工作温度区。 HoFeO_3 气敏元件之所以有这样的特性,这与元件材料本身的半导体特征及乙醇的性质密不可分。由于 HoFeO_3 为钙钛矿结构,在高温煅烧的过程中,失去了位于晶胞顶点上的钬原子,造成了钬空位^[5,6], HoFeO_3 的导电性也正是由于钬空位的电离产生的:



在低温区,由于体系的能量小于其局域能级 E_1 、 E_2 和 E_3 ,因此,显示出低电导性能,升高到一定的温度时,体系所获能量可以克服其局域能,其载流子浓度骤增,电导突然变大,呈现出靠空穴导电的 p 型半导体特征。当元件暴露于空气中时,元件表面吸附空气

中 O_2 , 由于氧的电负性大,能夺取 HoFeO_3 体内的电子,形成吸附氧 $\text{O}_{(\text{ads})}^{n-}$ 状态,使价带中的空穴浓度增加,提高了其有效载流子浓度,所以电阻下降;当还原性气体 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与元件表面接触时,不仅在元件表面进行吸附,而且还与吸附在元件表面反应活性较大的吸附氧 $\text{O}_{(\text{ads})}^{n-}$ 发生反应:



此时元件电阻升高,电导下降,从而实现对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 气体的检测。随着温度的上升,吸附气体的活化分子数目迅速增多,吸附气体量随温度的上升而增加,到最高点时化学吸附达到平衡,但是化学吸附是放热反应,如果温度继续上升,吸附量又开始下降,平衡向解吸方向移动,因此,随着元件表面吸附气体量多少的变化,其灵敏度也随之发生相应的变化,在 310°C 时达到最大灵敏度。

3.2.2 元件的选择性:气敏元件的另一个重要参数是元件的选择性,理论要求在相同的环境中对被测气体有较好的灵敏度,而对其它气体没有灵敏度或灵敏度很小.定义元件的选择性为 $\beta = S_1/S_2$, S_1 、 S_2 分别为元件在气氛1和气氛2中的电阻灵敏度.在工作温度为 310°C 时,我们测试了元件对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 H_2S 、 H_2 、 SO_2 、gasoline、acetone(体积分数均为 0.5%)的灵敏度.由图5可见,元件对 0.5% 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸气的灵敏度最高, H_2S 、gasoline次之,而对 H_2 、 SO_2 几乎不敏感.酒敏元件一般要求 $\beta \geq 5$.由图5还可见,该元件作为酒敏元件时对 H_2S 、 H_2 、 SO_2 、gasoline、acetone 等气体的 β 值分别为 5.0、20.9、25.8、5.4、11.4,完全在所要求的范围之内,有望开发为有较高选择性的酒敏元件.

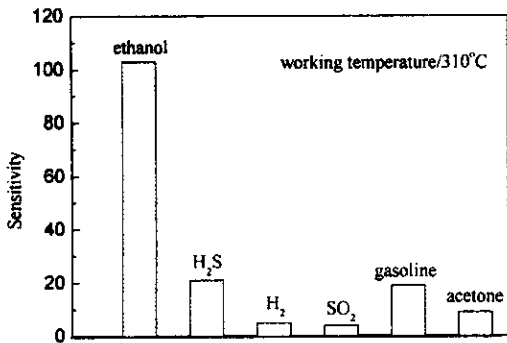


图5 元件对不同气体的灵敏度

Fig. 5 Sensitivity of sensor to different tested gases

3.2.3 元件的响应-恢复特性:在环境温度为 20°C 、环境湿度为 49% RH 的测试条件下,元件对 0.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的响应-恢复曲线如图6所示.由图6可见,元件在接触被测气体后,电阻升高,负载电压降低,响应较快;反之,脱离被测气体后,元件电阻下降,负载电压升高,其响应-恢复特性明显.定义响应时间 T_{res} 为元件接触气体后,负载电阻 R_L 上的电压由 U_0 变化到 $U_0 - 90\%(U_0 - U_x)$ 所需时间;同理,定义恢复时间 T_{rev} 为元件脱离被测气体后,负载电阻 R_L 上的电压由 U_x 变化到 $U_0 - 10\%(U_0 - U_x)$ 所需时间.实验测得其 T_{res} 为 12 s , T_{rev} 为 7 s .

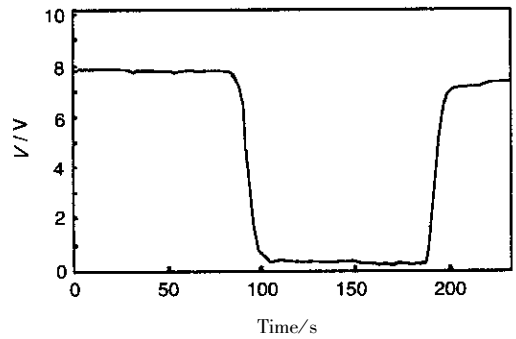


图6 HoFeO_3 气敏元件的响应-恢复曲线
(工作温度 310°C)

Fig. 6 Response and reversion curves of sensor to 0.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 310°C

4 结论

1. 实验证明,柠檬酸溶胶-凝胶法合成的产物颗粒均匀,粒径细小,充分显示该方法的操作简单、污染小、产率高等优点.

2. 该方法合成的纳米 HoFeO_3 平均粒径为 25 nm ,且以该材料为基体的气敏元件对低浓度的酒精有很高的灵敏度和较好的选择性,有较高的应用价值.

参考文献

- [1] Hong Guangyan (洪广言). Inorganic Solide Chemistry (无机固体化学), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2002. 167
- [2] Giuliano Martinelli, Maria Cristina Carotta, et al. *Sens & Actuators B, Chemical*, 1999, **55**: 99
- [3] Ge Xiutao (葛秀涛), Feng Jian (冯剑), Hou Changping (侯长平), et al. *J. Inor. Mater.* (无机材料学报), 2002, **17**: 526
- [4] Maria Cristina Carotta, Giuliano Martinelli et al. *Sens & Actuators B, Chemical*, 1998, **48**: 270
- [5] Ge Xiutao (葛秀涛), Chu Xiangfeng (储向峰), Liu Xingqin (刘杏芹). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 350
- [6] Kong Lingbing, Shen Yusheng. *Sens & Actuators B, Chemical*, 1996, **30**: 217