

溶胶—凝胶法制备的硅掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 多孔陶瓷的湿敏性能^①

莫茂松¹, 敖自华², 阙立志³, 王银海⁴, 赵泳¹, 张天舒⁴, 王弘⁴

(1. 无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036; 2. 无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036; 3. 无锡轻工大学计算科学与信息传播系, 江苏无锡 214036; 4. 中国科技大学材料科学与工程系, 安徽合肥 230026)

摘要:采用溶胶-凝胶工艺在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 复合体系中掺入 SiO_2 . XRD、BET 比表面吸附、Archimede 排水法等对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ 陶瓷表征结果表明, 适量掺杂 SiO_2 材料仍以刚玉结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主晶相, 但抑制了主晶相晶粒粗化, 增大了材料比表面积及孔隙率. 湿敏性能测试发现, 掺杂摩尔分数 6% 的 SiO_2 可获得全湿区范围内阻—湿特性曲线线性关系良好、灵敏度适中、湿滞小、稳定性较高的新型湿敏材料. 其中 K^+ 被吸收分散在主晶相晶界硅玻璃相中是改善材料湿滞效应及性能稳定性的主要原因.

关键词:溶胶-凝胶 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 湿度传感器 湿滞 稳定性

中图分类号: TB383; TN304.82 **文献标识码:** A

Humidity-sensitive Properties of SiO_2 -doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ Porous Ceramics Prepared by Sol-Gel Technique

MO Mao-song¹, AO Zi-hua², QUE Li-zhi³, WANG Yin-hai⁴, ZHAO Yong¹, ZHANG Tian-shu⁴, WANG Hong⁴

(1. School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 2. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 3. Department of Computation Science and Information Communication, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 4. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: SiO_2 was doped in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ composite system by Sol-Gel technique. Phase composition, grain size, lattice distortion ratio, specific surface area, and porosity of SiO_2 -doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ ceramics had been investigated by X-ray diffraction, specific surface area absorption (BET) and Archimede replacement water method. The results showed that doping of a little amount of SiO_2 restrained the formation of $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ and $\beta\text{-K}_2\text{O}$, retarded the growth of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ grains, made the α -

① 收稿日期:1999-07-08; 修订日期:1999-11-11.

基金项目:国家自然科学基金项目资助课题(NO.29571026).

作者简介:莫茂松(1967年8月生),男,江苏东台人,理学硕士,讲师.
万方数据

Fe₂O₃ lattice distort, and still had a phase structure of corundum as α -Fe₂O₃. Furthermore, the relationship between SiO₂-doped amount and humidity-sensitivity characteristics of the various SiO₂ doped α -Fe₂O₃-K₂O ceramics had also been studied. The results showed that α -Fe₂O₃ ceramics contained 6% SiO₂ and exhibited an ideal humidity-sensitive characteristics, a good stability and small hysteresis. It is proposed that K⁺ possibly disperses in the silica amorphous glassy layer on α -Fe₂O₃ grains, and that is the main reason of humidity hysteresis decrease and a good stability.

Key words: Sol-Gel; doping; α -hemetite; humidity-sensitive sensor; humidity hysteresis; stability

溶胶—凝胶法(Sol-Gel)化学工艺合成复合氧化物湿敏材料比其它传统工艺有多方面的优势.首先,Sol-Gel工艺很容易对所制备的氧化物材料进行定量掺杂,而且不论掺杂量多少,均可达到分子级均匀度,这一点对于传统工艺来说是非常困难的;其次,Sol-Gel工艺过程简单,无需过高的温度等苛刻条件;再则,Sol-Gel化学工艺制备的氧化物材料一般是低密度无规则网络结构,它们由纳米晶体、纳米尺寸骨架和纳米孔洞均匀无规则分布而成,这种结构特征除了有大量的界面外,错综复杂而丰富的孔洞通道使其有巨大的表面,对材料的湿敏、气敏及催化性能起着重要作用.因此,该工艺制得的复合氧化物体系有可能成为性能优异的湿敏材料.

α -Fe₂O₃-K₂O复合体系作为湿敏元件基材,具有烧结性能好、固有阻值低、测量量程宽、感湿灵敏度良好、响应速度快等优点,但其湿滞较大、性能稳定性不够理想^[1,2],在应用上受到一定限制.近年来的研究表明,选择加入合适的添加剂,是改善材料湿敏性能的主要方法之一^[3-5].本研究以SiO₂作为掺杂剂,采用Sol-Gel工艺合成纳米级 α -Fe₂O₃-K₂O-SiO₂复合氧化物陶瓷,通过各种测试手段研究了掺杂SiO₂对 α -Fe₂O₃-K₂O陶瓷微结构与湿敏性能的影响,得到了一些规律性结论.

1 材料与方法

1.1 硅掺杂 α -Fe₂O₃-K₂O复合超微粉料的制备

原料为乙二醇甲醚、硝酸铁、碳酸钾和正硅酸乙酯,均为分析纯.将硝酸铁、碳酸钾及正硅酸乙酯按一定量摩尔分数(硅掺杂量 $\leq 20\%$),依次加入乙二醇—甲醚溶剂中,70℃左右加热搅拌至逐渐形成透明溶胶,进而凝胶化.为缩短溶胶凝胶化时间,制备过程中加入少量氨水调节溶胶pH至中性.将所得凝胶先在150℃下干燥24h,之后于450℃热处理1h,即得目标超微复合粉料.

1.2 湿敏元件的制备及性能测试

将不同配比的复合粉料经球磨、压片(直径1 cm、厚度1 mm)、烧结、抛光、超声清洗、涂敷银极、

焊上Pt-Ir引线等工序制成湿敏元件.用饱和盐溶液作湿度源(相对湿度11%~95%),湿敏电阻测试在HP4274A型LCR分析仪上进行.测试条件:频率300 Hz,电压2 V.

1.3 物相表征及孔结构分析

用日本理学D/max-rA型转靶X-射线衍射仪(Cu靶K α 辐射,石墨弯晶单色器滤波,工作条件为:管压40 kV,管流100 mA,扫描角度 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$)确定材料物相. Debye-Scherrer法估算材料的平均晶粒度及平均晶格畸变率,以BET法(快速表面测定仪SA-1000型,日本)测定材料比表面积,Archimede排水煮沸法测定材料孔隙率.

2 结果与讨论

2.1 掺杂硅对材料物相及孔隙率的影响

表1给出了不同掺杂硅样品(850℃、3 h)的XRD分析结果.表明:(1)各样品主晶相均为刚玉结构的 α -Fe₂O₃;未掺杂SiO₂时,样品中有微弱的KFe₁₁O₁₇、 β -K₂O杂相峰.硅掺杂量 $\geq 6\%$ 时,上述杂相峰消失,硅掺杂在0%~20%范围内时,未出现其它晶相.(2)随着硅掺杂量的增加,材料平均晶粒度减小,由 α -Fe₂O₃-K₂O二元体系的47.5 nm减少至掺杂硅20%时的41.3 nm,而平均晶格畸变率、比表面积及孔隙率均逐渐增大.

表1体现的变化规律,可能系SiO₂掺杂相与主晶相之间界面作用所致.由于SiO₂在 α -Fe₂O₃主晶相中的溶解度很小,850℃烧结时,所掺SiO₂大部分自发分散在主晶相粒子表面^[6],并与主晶相发生界面作用,结果使主晶相表面层结构遭到破坏而形成一相对较厚的非晶态表面壳层.此非晶态壳层在一定程度上阻碍了主晶相晶粒之间原子的扩散速率和扩散量,因而抑制了主晶相晶粒粗化,导致材料比表面积增大.而晶粒细化,表面曲率增大,晶粒体内所产生的Gibbs压力必然升高,将压迫晶粒内部规则排列的原子,产生晶格畸变.同时,在较高温度下(850℃)烧结后, SiO₂可能与K₂O作用形成硅

酸盐玻璃,即 K^+ 可能被 SiO_2 吸收并“冻结”起来,故抑制了 $KFe_{11}O_{17}$ 、 β - K_2O 等杂相的生成和晶化.此外,材料孔隙率随硅掺杂量的增加而增大,可能系掺杂硅有利于形成多孔网络结构的凝胶所致;而

Sol-Gel 工艺热处理时,凝胶多孔网络结构中析出一定量纳米晶,同时凝胶中有机基团逸出后形成大量的连通微孔,这可能是表 1 中不同配比材料均表现出较高孔隙率的重要原因.

表 1 SiO_2 掺杂量对材料相结构及孔隙率的影响

Tab.1 Effect of SiO_2 -doped amount on α - Fe_2O_3 - K_2O phase structure and porosity					
材料摩尔比	相组成	平均晶粒度/nm	平均晶格畸变率/%	比表面积/(m^2/g)	孔隙率/%
Fe:K=95:5	α - Fe_2O_3 、 $KFe_{11}O_{17}$ 、 β - K_2O	47.5	0.21	42.4	46
Fe:K:Si=89:5:6	α - Fe_2O_3	43.5	0.24	47.8	50
Fe:K:Si=85:5:10	α - Fe_2O_3	42.6	0.26	50.8	53
Fe:K:Si=75:5:20	α - Fe_2O_3	41.3	0.27	53.0	58

2.2 掺杂硅对材料阻—湿特性影响

图 1 给出了不同硅掺杂 α - Fe_2O_3 - K_2O 陶瓷元件(850 $^{\circ}C$ 、3 h)的阻—湿特性曲线.可以看出:1)随着硅掺杂量的增加,材料阻—湿特性曲线上移,湿敏电阻增大.2)硅掺杂量为 6% 时,材料阻—湿特性曲线线性度较好,且感湿灵敏度适中,全湿范围内电阻值变化达 3 个数量级;当硅掺杂量 $\geq 10\%$ 时,阻—湿特性曲线为折线,中低湿区材料湿敏性能变劣,低湿电阻增大,最高达 $10^8 \Omega$,但高湿区曲线陡峭,感湿灵敏度较高,即在中、高湿区之间出现湿敏转变点.因此,当硅掺杂量较高时,可制成高湿型湿度传感器.材料的这些湿敏特点可能与其相结构、气孔结构及硅玻璃相有关.随着硅掺杂量的增加, K^+ 被 SiO_2 吸收并“冻结”,材料感湿性能有所减弱,故湿敏电阻增大,阻—湿特征曲线上移;当硅掺杂量 $\geq 10\%$,主晶相晶粒之间非导电玻璃相较多,可能使主晶相晶粒连通断裂,晶界电阻增大,从而使低湿区材料湿敏电阻值迅速增大.有关结构与性能之间的关系问题,需从湿敏机制方面作进一步探讨.

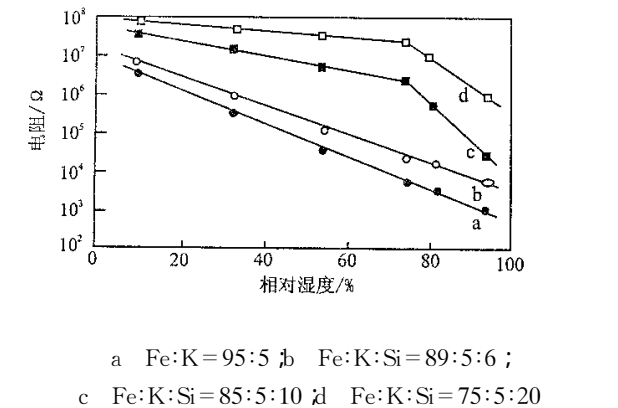


图 1 不同硅掺杂 α - Fe_2O_3 - K_2O 复合体系的阻—湿特征曲线

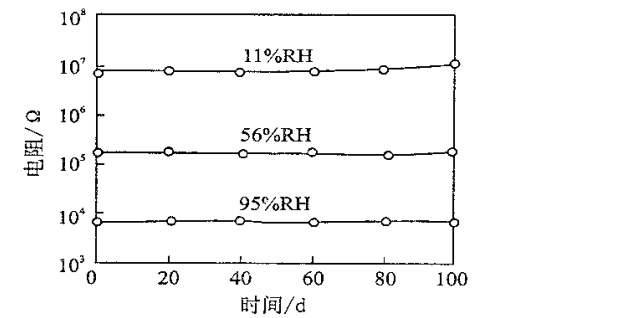
Fig.1 Resistance-humidity characteristics of the various SiO_2 -doped α - Fe_2O_3 - K_2O systems

2.3 掺杂硅对材料湿滞及性能稳定性的影响

表 2 示出不同硅掺杂量与材料的湿滞关系.表明随着硅掺杂量的增加,材料湿滞迅速减少.当硅掺杂量 $\geq 6\%$ 时,湿滞 $\leq 3\%$.图 2 为掺杂硅 6% 样品的稳定性曲线.可以看出,元件在低、中、高 3 个不同湿度下连续使用 100 d,其湿敏电阻值基本保持不变.这表明,掺杂硅后元件稳定性较好,性能可靠.

表 2 SiO_2 掺杂量对材料湿滞的影响

Tab.2 Effect of SiO_2 -doped amount on the humidity hysteresis of the specimens	
硅掺杂量/%	材料湿滞/%
0	8
6	3
10	2
20	<2



样品组分的摩尔比为 Fe:K:Si=89:5:6
图 2 掺杂硅 α - Fe_2O_3 - K_2O 湿敏元件特性漂移

Fig.2 Property shift curves of the specimens
据文献 [1,2] 报道, α - Fe_2O_3 - K_2O 系材料产生湿滞的主要原因是烧结时生成 $KFe_{11}O_{17}$ 及 β - K_2O 等杂相.从本研究结果看,影响材料湿滞及稳定性的内在因素,归根到底与其表面状态有关.掺杂 SiO_2 后, K^+ 与 SiO_2 作用形成硅酸盐玻璃而被吸收“冻结”,从而抑制了 $KFe_{11}O_{17}$ 、 β - K_2O 等杂相的生成和

晶化,同时,硅玻璃层对 K^+ 有“隐蔽”作用,阻碍了水分子与金属钾离子直接相互作用而形成难以脱附的 $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ 水化球,这样水分子只能在硅玻璃层表面按 $\text{K}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ 模式进行可逆吸脱附,因此掺硅后材料湿滞明显减少.类似地,硅掺杂后,因 K^+ 被吸收“冻结”,其主晶相晶粒表面向化学位较低的晶界处富集并与水反应生成易溶于水的 KOH 等^[2]而受到抑制,故元件稳定性提高.

3 结 论

1) 采用 Sol-Gel 工艺在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 复合体系

中掺入 SiO_2 ,适量掺杂 SiO_2 ,材料主晶相仍为刚玉结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,但抑制了主晶相晶粒粗化及 $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ 和 $\beta\text{-K}_2\text{O}$ 等杂相的生成与晶化,增大了材料比表面积及孔隙率.

2) 湿敏特性测试发现,硅掺杂量为 6% 左右,可获得全湿区内阻—湿特征曲线线性度良好、灵敏度较高、湿滞小、稳定性较高的新型湿敏材料.其中 K^+ 被吸收分散在主晶相晶界硅玻璃相中,是改善材料湿滞及性能稳定性的主要原因.

参考文献

[1] 阴卫华,刘博华,沈瑜生.碱金属掺杂的铁系陶瓷湿敏材料特性研究[J].功能材料,1992,23(1):37~39
[2] 刘博华,阴卫华,丛秀云等.铁系陶瓷湿敏材料掺杂改性及稳定性研究[J].无机材料学报,1993,8(2):181~187
[3] CANTALINI C, PELINO M. Microstructure and electrical properties of Si-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ humidity sensor[J]. Sensors and Actuators B, 1993, (15,16) 293~298
[4] 王弘,储向峰.添加剂对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系湿敏陶瓷性能的影响[J].中国科学技术大学学报,1995,25(4):499~502
[5] 王兢,吴风清,刘国范等.纳米 LaFeO_3 湿敏特性的研究[J].功能材料,1997,28(2):165~167
[6] GAO Y, ZHAO B Y, TANG Y Q. Effects of surface monolayer modification by oxides on the thermal stability of tin dioxide ultrafine powder[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 1997, 13(2) 97~100

(责任编辑 : 李春丽)