

文章编号 :1009 - 038X(2001)03 - 0261 - 04

纳米级 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 半导体陶瓷的制备与湿敏性能

陈秀芳¹, 莫茂松², 王银海³, 刘艳美³

(1. 安徽纺织职业技术学院纺织科, 安徽合肥 230051; 2. 中国科技大学化学系, 安徽合肥 230026; 3. 安徽大学物理系, 安徽合肥 230039)

摘 要: 采用 Sol-gel 法化学工艺在较低温度下合成纳米级 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($X = 0, 0.1 \leq X \leq 0.2$) 湿敏半导体陶瓷. 用 XRD、BET 比表面吸附、Archimede 排水法等技术对所合成陶瓷物相和结构进行了表征和分析. 湿敏特性测试结果表明, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 半导体纳米陶瓷有一定的湿敏性能, 当 $X = 0$, 材料呈负湿-阻特性, 当 $0.1 \leq X \leq 0.2$, 材料呈正湿-阻特性. 从晶界层空穴载流子数角度合理解释了 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 纳米陶瓷的正湿-阻特性.

关键词: 纳米陶瓷 钴酸镧钡 湿敏性能 湿敏机制

中图分类号: TM283; TN304; TP212

文献标识码: A

Preparation and Humidity-sensitive Properties of Nanometer-sized Semiconductor Ceramics $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$

CHEN Xiu-fang¹, MO Mao-song², WANG Yin-hai³, LIU Yan-mei³

(1. College of Anhui Textile Technology, Hefei, Anhui 230051, China; 2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China; 3. Department of Physics, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China)

Abstract: Nanometer-sized composite oxidized semiconductor ceramics $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($X = 0, 0.1 \leq X \leq 0.2$) were successfully prepared by sol-gel technology. Phase composition and microstructure of the prepared nanoceramics were characterized by means of XRD, specific surface area absorption (BET) and Archimede replacement water method. The results of humidity-sensitive characteristic investigation showed that LaCoO_3 nanoceramic sensor exhibits a negative humidity-resistance property and $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ nanoceramic sensor exhibits a positive humidity-resistance property. It is proposed that negative humidity-resistance property of LaCoO_3 nanoceramic sensor may be explained with proton (H^+) theory, and positive humidity-resistance property of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.2$) nanoceramic sensor may be explained with P-type carrier ($\oplus$) quantity in grain boundary.

Key words: nanoceramics; $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$; humidity-sensitive property; humidity-sensitive mechanism

钙钛矿型稀土复合氧化物 (ABO_3) 具有明确的 结构和较高的热稳定性, 通过 A、B 位元素取代, 可

以改变离子的氧化态及控制氧缺陷数目等,使其物性发生很大变化,而晶体钙钛矿结构仍保持不变,常用作研究固态化学性质和催化性能关系的材料^[1],同时也是良好的电导体^[2,3]及环境敏感材料^[4]等.因此,近年来国内外许多学者开展这类材料的合成与应用研究.纳米级复合氧化物固体材料具有巨大的表面和界面,对环境湿气非常敏感,是湿敏材料发展的新方向^[5,6].钙钛矿型 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_3$ 常规陶瓷的电特性已有学者报道^[7],但有关其湿敏性能的研究文献中尚未见到.作者用 Sol-gel 法化学工艺制备了纳米级 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.1 \leq x \leq 0.2$) 精细陶瓷元件,通过 XRD、BET 比表面吸附及 Archimede 排水法等手段对所合成材料进行了分析表征,并考察了其湿敏电性能变化.

1 材料与方法

1.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 活性粉料的制备

原料采用分析纯的氧化镧、硝酸钡、硝酸钴和柠檬酸.按摩尔计量比 $r(\text{La}) : r(\text{Ba}) : r(\text{Co}) = (1 - X) : X : 1$ ($x = 0, 0.1 \leq x \leq 0.2$) 称取氧化镧、硝酸钡及硝酸钴. La_2O_3 以硝酸溶解,硝酸钡、硝酸钴分别以去离子水溶解,三者混合后,加过量柠檬酸及少量 PEG,加 PEG 的目的是限制溶胶粒子的生长及对溶胶粒子的交联起到定向排列作用.所得混合液水浴蒸发得溶胶和凝胶,将凝胶在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中热处理 1 h ,即得 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 复合氧化物活性粉料.

1.2 湿敏陶瓷元件制备及性能测试

将 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 活性粉料经球磨、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、封装等工序制成湿敏元件.元件经半个月高湿——低湿循环通电老化(电压 1 V 、频率 50 Hz)后,再进行性能测试.用饱和盐溶液作湿度源(相对湿度为 $11\% \sim 95\%$),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 物相与结构表征

用日本理学(Rigaku) D/max- γA 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 $10^\circ \sim 70^\circ$,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,利用公式 $(2\omega)^2 \cos^2\theta = (2/\pi)^2/(\lambda/D)^2 + 32 \langle \epsilon^2 \rangle \sin^2\theta$ (式中 2ω 为衍射峰经校正仪器效应后的半宽高, θ 为衍射角, D 为晶粒的平均晶粒度, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ 为平均晶格畸变率)计算平均晶格畸变率;以 BET 法(快速比表面测定仪 SA-1000 型,日本)测定材料比表面积;Archimede 排水法测定材料孔隙率.

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 复合氧化物陶瓷物相与结构表征

实验表明,当 $0 < x < 0.1$,所制备材料湿敏性能较弱,而 x 值较大,材料固有阻值很小,本实验条件下难以测出其湿敏电阻的变化,故选定($x = 0, 0.1 \leq x \leq 0.2$).另外,SEM 显微结构观察表明, $800 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下经短时间烧结后, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 粒子之间大量形成颈部,表现出硬团聚,而 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下烧结时,粒子之间未能形成颈部,粒子聚集强度低,陶瓷元件机械强度差,故选择 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 h 为最佳烧结条件.

表 1 x 值对材料相组成和微结构影响						
Tab.1 Effect of different x values on the phase composition and microstructure of ceramics $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$						
x 值	相组成	相结构	平均晶粒度/ nm	晶格畸变率/ $\%$	比表面积/ (m^2/g)	孔隙率/ $\%$
0.00	LaCoO_3	六方钙钛矿	25.9	0.24	43.1	39
0.10	$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$	六方钙钛矿(主要)	24.5	0.26	44.8	41
0.15	$\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CoO}_3$	六方钙钛矿(主要)	22.7	0.31	49.3	42
0.20	$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$	六方钙钛矿(主要)	19.3	0.39	56.2	45

表 1 给出不同配比样品($900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 h)的物相及微结构数据(由 XRD、BET、Archimede 排水法等技术表征获得),表明:

1) 随 x 值增加,材料平均晶粒度减小且均在纳米级范围,比表面积及孔隙率增加.晶粒细化可

认为系 La^{3+} 、 Ba^{2+} 相互固溶取代形成的晶格缺陷对晶粒成长具有抑制作用所致.即随 x 值增大,形成的晶格缺陷数量增多,因而使材料平均晶粒度减小,比表面积增大.同时,随 x 值增大,可能易形成多孔连通网络结构^[7],导致材料孔隙率的测定值增

大.

2) 随 X 值增加,材料晶格畸变效应增大.这可能是 La^{3+} 部分被 Ba^{2+} 取代及晶粒小尺寸效应所致.因为在 ABO_3 型化合物中,A 位离子与 12 个氧配位,B 位离子位于 6 个氧组成的八面体中心,每个氧与 2 个 B 位离子和 4 个 A 位离子配位,因此,无论是 A 位或 O 位出现空位时均可产生晶格畸变.当 LaCoO_3 体系中掺入一定量 BaO 时,由于 La^{3+} 半径 ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.15 \times 10^{-10} \text{ m}$) 和 Ba^{2+} 半径 ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.35 \times 10^{-10} \text{ m}$) 相近,烧结时, Ba^{2+} 固溶进入 LaCoO_3 主体晶格并取代 La^{3+} 格点,形成晶格缺陷.随着 Ba^{2+} 逐渐地取代 La^{3+} ,根据电中性原理,B 位 Co 离子的电价将逐渐升高,此时氧在晶格中受到 A 位镧离子及 B 位钴离子的作用,必然偏离原来的平衡而扭动,从而迫使 LaCoO_3 晶格畸变加剧;另一方面,随着晶粒细化,比表面积增大,其表面处于高度无序状态的原子在晶粒整体中所占比例增大,而表面原子的最近邻配位原子数少于晶粒体内,自发趋于配位稳定的驱动力,会使表面原子压迫晶粒内部规则排列的原子,产生晶格畸变.可以预料,随着 X 值继续增大 ($X > 0.2$),严重的晶格畸变效应很可能导致材料六方钙钛矿相结构的转型.

3) 当 $X = 0$ 时,纯相的 LaCoO_3 为六方钙钛矿结构,随 X 值增加 ($0.1 \leq X \leq 0.2$), $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 仍以六方钙钛矿相为主要存在形式,说明本工艺在较低温度下 (900°C) 已合成了目标复合氧化物陶瓷.较之传统方法^[7],合成温度降低了近 200°C ,其原因可能是:Sol-gel 法化学工艺合成的活性粉料,粒子尺寸在纳米级范围,具有巨大的比表面,表面能很高,使得烧结驱动力剧增.加之晶粒细小,各组元混和均匀性好,组元间扩散相遇的路径大为缩短.因而烧结速率较快,烧结温度较大幅度降低.

2.2 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 半导体纳米陶瓷阻-湿特性

图 1、图 2 分别为 LaCoO_3 及 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.2$) 半导体纳米陶瓷元件的阻-湿特性曲线.由图可知, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 有一定的湿敏性能,纯相的 LaCoO_3 半导体纳米陶瓷电阻值随相对湿度增加而降低,呈负湿-阻特性;而 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.2$) 半导体纳米陶瓷电阻值随相对湿度增加而增大,表现出正湿-阻特性,且感湿灵敏度随 X 值增加而增大. LaCoO_3 湿敏元件与 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.2$) 湿敏元件阻-湿特性的差异可能与其感湿体本征电阻值有关.通常,纯相的 LaCoO_3 陶瓷中晶格缺陷有限,表现出较弱的 P 型电导^[8],固有电阻值相对较高,故材料呈负湿-阻特性.当 $X \neq 0$ 时,由于

Ba^{2+} 半径和 La^{3+} 半径相近 ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.35 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{\text{La}^{3+}} = 1.15 \times 10^{-10} \text{ m}$),而与 Co^{3+} 半径 ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0.63 \times 10^{-10} \text{ m}$) 相差较大.烧结时, Ba^{2+} 固溶并取代 La^{3+} 格位,形成受主晶格缺陷 Ba_{La}' ,为维持电荷平衡,同时迫使部分 Co^{3+} 升价为 Co^{4+} ,此四价 Co^{4+} 是不稳定原子价,可看成是俘获了一个正空穴的 Co^{3+} .具体过程可表示为: $\text{LaCoO}_3 + x\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3 + x[\text{Co}^{3+}(\text{Co}^{3+} \cdot \oplus)]\text{O}_3 + x\text{La}^{3+}$. ($\text{Co}^{3+} \cdot \oplus$) 中 $\oplus$ 受 Co^{3+} 束缚较弱,在较小的激活能下,便可从一个 Co^{3+} 跃迁到另一个 Co^{3+} ,导致材料电阻显著降低,且远低于纯水的电阻率,故 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 转而呈正湿-阻特性.而 X 值增大 ($0.1 \leq X \leq 0.2$),则缺陷 ($\text{Co}^{3+} \cdot \oplus$) 数量增加,材料固有电阻值降低,材料平均晶粒度减小,比表面积和孔隙率增加,导致元件感湿性能增强.这可能是 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 陶瓷感湿灵敏度随 X 值增加而提高的原因.

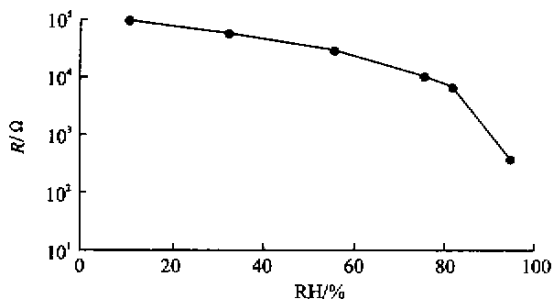


图 1 LaCoO_3 纳米陶瓷湿敏元件阻-湿特性

Fig. 1 Resistance-humidity characteristics of LaCoO_3 nanoceramic sensor

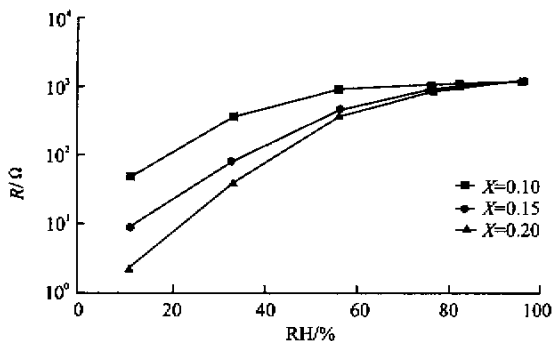


图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 纳米陶瓷湿敏元件阻-湿特性

Fig. 2 Resistance-humidity characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ nanoceramic sensor with different X values

2.3 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 纳米陶瓷湿敏机制探讨

Zhang 等^[9]在研究 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 湿敏材料时,曾发现类似的正、负湿-阻特性,并结合复阻抗谱模拟等效电路进行了定量计算,得出材料湿敏性能取

决于晶界电阻变化的结论. 作者认为 Zhang 等人的晶界电阻控制机制, 同样适用于本研究材料. 据此, LaCoO_3 纳米陶瓷的负湿-阻特性, 可由公认的质子导电理论^[10]解释.

但是, 质子理论无法解释材料的正湿-阻特性. 对于 P 型 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 半导体纳米陶瓷, 其湿敏电阻可能取决于晶界层中 P 型空穴的浓度. 当材料置于低湿环境时, 少量水分子首先与材料晶粒颈部 Ba^{2+} 、 La^{3+} 等较活泼金属离子的悬键发生化学吸附, 同时解离产生自由 H^+ , 与水分子相比, 自由 H^+ 半径很小, 易借助氧缺陷通道优先跃迁进入缺陷浓度较高的晶界层, 并与晶格 O^{2-} 结合, 从而产生 $\text{V}_\text{O}^\bullet$, 这可由以下 3 个反应式说明, 对于 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 半导体纳米陶瓷, $\text{Ba}^{2+} + \text{O} \xrightarrow{\text{La}_2\text{O}_3} \text{Ba}_{\text{La}}' + 1/2\text{V}_\text{O}^\bullet + \text{O}_\text{O}^\times \cdots$

(1), 当在空气气氛时, $\text{V}_\text{O}^\bullet + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_\text{O}^\times + 2\text{h} \cdots$

(2), 当在水蒸汽气氛下, $\text{H}_2\text{O} + 2\text{h} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \cdots$

(3), 式(2)、(3)合并得, $\text{H}_2\text{O} + \text{V}_\text{O}^\bullet \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{O}_\text{O}^\times \cdots$

(4), 根据式(4), 当 H^+ 跃迁进入晶界, 晶界层自由 H^+ 浓度增大, 平衡向左移动, 氧空位 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) 数量增加. 形成的 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 与受主取代缺陷 Ba_{La}' 复合, 电价相互补偿, 导致弱束缚空穴 ($\text{Co}^{3+} \cdot \oplus$) 数量减少, 晶界电阻增大, 因而材料湿敏电阻急剧增大. 具体过程可表示为: $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x^{2+} \cdot x [\text{Co}_{1-x}^{3+} (\text{Co}^{3+} \cdot \oplus)_x] \text{O}_3 + 2\delta\text{H}^+ \rightarrow \text{La}_{1-x}\text{Ba}_x^{2+} [\text{Co}_{1-x}^{3+} + 2^\delta (\text{Co}^{3+} \cdot \oplus)_{x-2^\delta}] \text{O}_{3-\delta} + \delta\text{H}_2\text{O} \cdots$

(5). 随着湿度升高, 单分子层化学吸附水外表面继续物理吸附水, 形成多层氢氧基, 产生较多的 H^+ (以 H_3O^+ 形式存在, $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$), H^+ 沿吸附层扩散进入晶界层, 使得晶界氧空位 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) 数量增加, 空穴载流子减少, 材料湿敏电阻增大. 当达中、

高湿阶段时, 元件表面物理吸附水较多, 形成数层乃至数十层水分子厚度的连续水膜, H^+ 通过相邻水分子间连续传递机制, 沿氢键快速转移进入晶界层, 导致氧空位 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) 数量进一步增加, 空穴载流子减少, 材料湿敏电阻继续增大. 但由 (图 2) $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 陶瓷元件的阻-湿特性曲线, 似乎晶界层氧空位 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) 浓度的增加有一个限度. 原因可能是, 随着水分子缓慢扩散进入晶界层, 式(5)趋于平衡, 层内弱束缚空穴 ($\text{Co}^{3+} \cdot \oplus$) 浓度趋于饱和, 故中、高湿下 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.2$) 元件的湿敏电阻略有增大.

综上所述, LaCoO_3 纳米陶瓷湿敏机制以质子导电为主, 而 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 纳米陶瓷湿敏机制可能取决于晶界层空穴导电载流子的传导.

3 结 论

1) 采用 Sol-gel 化学工艺合成了纳米级 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 复合氧化物半导体陶瓷. 纯相的 LaCoO_3 纳米陶瓷为六方钙钛矿结构, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.2$) 纳米陶瓷仍以六方钙钛矿相存在, 随 X 值增大, 陶瓷材料平均晶粒度减小, 晶格畸变率、比表面积及孔隙率增加.

2) 湿敏特性测试结果发现, 纯相的 LaCoO_3 纳米陶瓷呈负湿-阻特性, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 纳米陶瓷呈正湿-阻特性, 其感湿灵敏度随 X 值增大而增加.

3) 认为 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq X \leq 0.2$) 纳米陶瓷的正湿-阻特性可由材料晶界层空穴载流子数目解释.

参考文献:

- [1] 黄庆, 李婉, 张婉静等. 钙钛矿型催化活性材料结构与性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 1987, 8(8): 731 ~ 735.
- [2] 毛雅春, 冯守华. 纳米晶钛钨酸盐的水热合成和表征[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(3): 340 ~ 344.
- [3] 周运鸿, 骆培方, 吴智远等. 钙钛矿型氧化物电极极化过程中的导电特性[J]. 高等学校化学学报, 1990, 11(12): 1396 ~ 1399.
- [4] 易惠中. 气敏功能材料的开发和应用[J]. 功能材料, 1991, 22(5): 286 ~ 293.
- [5] 王子忱, 王晓慧, 杨桦等. BaTiO_3 纳米晶的湿敏特性研究[J]. 功能材料, 1996, 27(3): 258 ~ 260.
- [6] 莫茂松, 敖自华, 王弘等. 钛掺杂的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 纳米湿敏陶瓷的结构与性能研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(3): 521 ~ 526.
- [7] 王成建, 肖鸣山, 黄佶. $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_3$ 系导电陶瓷的显微结构与电特性关系的研究[J]. 功能材料, 1997, 28(5): 506 ~ 508.
- [8] 王存, 王弘, 沈瑜生. 复合氧化物气敏材料的进展[J]. 传感器技术, 1994, (1): 1 ~ 3.
- [9] ZHANG J L, LU Y D, WU G B, *et al.* Electrical conduction of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ceramics under different relative humidities[J]. *Sensors and Actuators A*, 1991, 29(1): 43 ~ 47.
- [10] Anderson J. H. and Parks G. A. The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water [J]. *J Phys Chem*, 1968, 72: 3362 ~ 3368.