

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 纳米陶瓷 制备及其湿敏特性

莫茂松 陈小萍

(无锡轻工大学化工系, 无锡 214036)

王 弘 钱雪峰 钱逸泰

(中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 复合超微粉, 对微粉及其烧结后的物相及粒度进行了分析。湿敏特性测试结果表明: 纳米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 陶瓷元件的感湿灵敏度高于简单氧化物机械混合后制成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 陶瓷元件, 并具有较快的响应特性及较好的稳定性。

关键词 纳米; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 溶胶-凝胶; 湿敏; 相对湿度

分类号 TQ 174. 12

0 前 言

自 E. Mccafferty 等人^[1]报道了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多孔陶瓷的湿敏特性以来, 国内外研究人员对 Fe_2O_3 系湿敏材料的研究一直没有停止^[2, 3]。松岗道雄等发现, 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 主晶相中添加碱金属及三价金属氧化物制成的湿敏元件, 其阻-湿特征曲线上出现一个开关转折点, 这一研究成果可望将铁系湿敏材料的应用范围拓宽到湿敏开关等新领域。纳米粒子材料由于粒径很小, 其表面电子结构和晶体结构发生变化, 使纳米材料与常规颗粒材料相比具有优异的物理和化学特性, 这些特性对烧结过程、材料的微结构、材料的性能均具有显著影响^[4]。

笔者采用近年来迅速发展的溶胶-凝胶法(Sol-gel 法)新技术制备了纳米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 复合微粉, 在较低温度下烧结制成湿敏陶瓷元件, 并测定了其湿敏特性。

1 材料制备与测试方法

1.1 复合微粉的制备

按图 1 所示工艺流程制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 超微粉。所用原料均为 AR 级, 制备过程中加入少量表面活性剂 PEG, 主要是为了抑制 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 纳米粒子团聚, 所得混合溶液用 HNO_3 调节 H^+ 浓度至 0.1 mol/L , 于 60°C 下缓慢蒸发至逐渐形成透明溶胶, 进而

凝胶化,将凝胶在 150 ℃ 下干燥 12 h、450 ℃ 热处理 1 h,即得超微粉。

1.2 湿敏元件制备及测试

将所得复合微粉经球磨(1 h)、压片(直径 1 cm 厚度 1 mm)、烧结、抛光、超声清洗,最后涂敷银极即成湿敏陶瓷元件。用严格配比的饱和盐溶液作湿度源(RH 范围 11% ~ 95%),采

HP4274A 型 LCR 分析仪测量元件在不同相对湿度下的电阻,测试频率 100 Hz,电压 1 V。

1.3 物相表征

复合超微粉及其在不同温度下烧结后,样品物相分析和晶粒度分析在日本理学 D/max- τ A 型转靶 X-射线仪上进行。

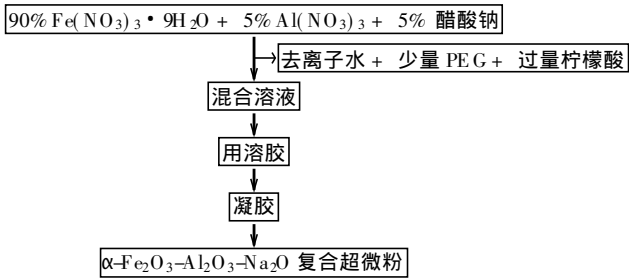


图 1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 复合微粉制备流程

2 结果与讨论

2.1 复合超微粉的晶相和晶粒度分析

图 2 是复合超微粉及其在不同温度下烧结后样品的 XRD 图,与 JCPDS 标准图谱 33-0664 比较可知,所有样品主晶相为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 刚玉型结构。此外随着烧结温度升高,衍射峰强度增大,其半高宽则趋于减小。无明显 Al_2O_3 、 Na_2O 等杂相峰出现,可判定制备的复合微粉在烧结后,各组份分布均匀性很可能达到分子级水平。

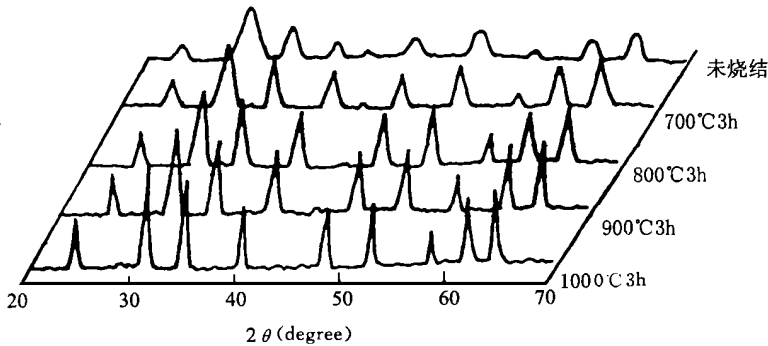


图 2 不同温度下烧结后样品的 XRD 图

根据 Scherrer 公式计算得各样品的晶粒度分别为: 12 nm(未烧结), 18.6 nm(700 ℃, 3 h), 25.0 nm(800 ℃, 3 h), 37.9 nm(900 ℃, 3 h), 64.7 nm(1 000 ℃, 3 h), 进一步表明各样品晶粒尺寸可能在纳米级范围,且随烧结温度升高,粒子长大。

2.2 材料的湿敏特征曲线

图 3 是不烧结温度下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 纳米陶瓷湿敏元件的电阻—湿度特性曲线。表明经 700 ~ 900 ℃ 烧结,元件的感湿灵敏度均很好,全湿范围内阻值变化近 4 个数量级。此外 700, 900 ℃ 烧结后元件阻—湿特性曲线上似乎出现明显的开关转折点,800 ℃ 烧结后全湿范围内元件阻—湿特性曲线成线性关系,1 000 ℃ 烧结后元件湿敏性能变劣。

图 4 是简单氧化物按计量比 $Y(\text{Fe-Al-Na}) = 95:5:5$ 机械混合,经烧结后样品的阻—湿特性曲线,其中 900 ℃ 烧结后样品阻—湿特性曲线成线性关系,全湿范围内阻值变化达 3 个数量级。

比较图 3、图 4,不难看出: 1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 纳米陶瓷元件的感湿灵敏度优于简

单混合氧化物陶瓷无件。2) 纳米级复合氧化物陶瓷的烧成温度低于机械混合氧化物陶瓷。笔者认为用 Sol-gol 法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 复合超微粉, 各组份分布均匀, 粒子尺寸很小, 粒子团聚少, 其表面积很大, 烧结活性高, 因此纳米复合氧化物陶瓷的烧成温度降低, 烧成时间缩短。经济上这对节能降低成本十分有益。3) 纳米级复合氧化物陶瓷随烧结温度升高, 全湿范围内其阻值变化明显增大, 而机械混合氧化物粉料经不同温度烧结后, 其阻—湿特性曲线分布正好相反, 阻值趋向降低, 这可能与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 复合超微粉较机械混合氧化物粉料有很高的烧结活性有关。详细原因有待从烧结机理上作进一步研究。

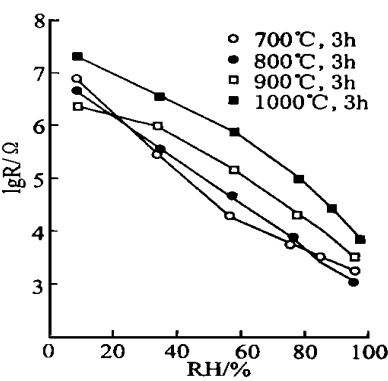


图 3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 纳米陶瓷元件的阻—湿特性

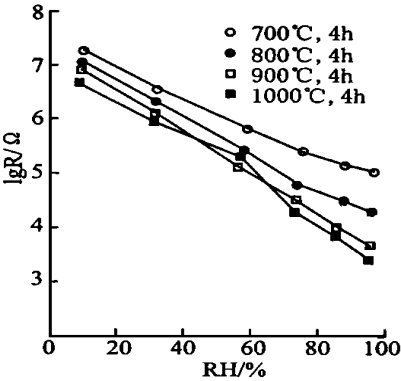


图 4 机械混合 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 陶瓷元件的阻—湿特性

2.3 元件的响应特性

图 5 为纳米复合氧化物湿敏元件(800 , 3 h)的响应恢复特性。从 RH33%至 RH95% 的湿度响应时间为 25 s, 从 RH95% 至 RH33% 的恢复时间为 57 s, 这表明纳米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 湿敏元件的响应速度较快。

2.4 元件的稳定性

元件性能稳定性是湿敏元件的重要指标之一, 稳定性越好, 元件的开发应用价值越高, 图 6 是纳米复合氧化物湿敏元件(800 , 3 h)在低、中、高湿度源环境下每隔 20 d 稳定性测试曲线。阻值随时间延长变化较少, 表明元件稳定性较好。

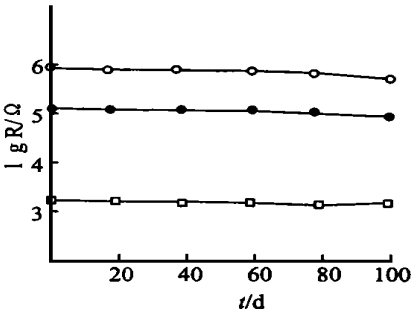
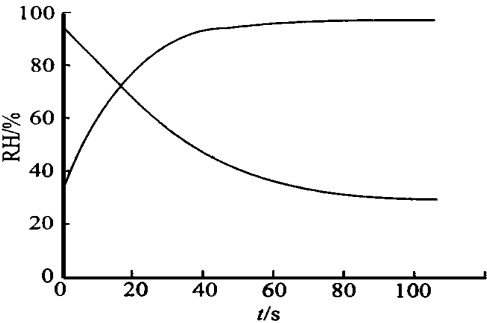


图 5 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 湿敏元件响应—恢复特性

图 6 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 湿敏元件特性漂移

3 结 论

用 Sol-gol 法制备的分布均匀的复合氧化物超微粉, 在 1 000 ℃ 以下即可烧成湿敏性能优良的元件(传统陶瓷烧结工艺需在 1 000 ℃ 以上高温下进行)。其感湿灵敏度高, 响应速度快, 稳定性能好。该技术工艺简单, 节约能源, 原料廉价易得, 投资少, 适合工业化批量生产。

参 考 文 献

- 1 McCafferty E, Zettlemoyer A C. Discuss. Adsorption of water vapour α -Fe₂O₃. Faraday Soc. 1971, 52: 239 ~ 254
- 2 Pelinc M. Microstructure and electrical properties of an α -hematite ceramic humidity sensor. Sensors and Actuators B. 1992, 7: 464 ~ 469
- 3 Cantalini C. Microstructure and electrical properties of Si-doped α -Fe₂O₃ humidity sensor. Sensors and Actuators B. 1993, 15 ~ 16: 293 ~ 298
- 4 郭景坤, 徐跃萍. 纳米陶瓷及其进展. 硅酸盐学报, 1992, 20(3): 286 ~ 291

Preparation and Humidity Sensing Properties of the Nanometer-sized α -Fe₂O₃-Al₂O₃-Na₂O Ceramic

Mo Maosong Chan Xiaoping

(Dept. of Chem. Eng, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Wang Hong Qian Xuefeng Qian Yitai

(Department of Materials Science and Engineering, Department of Applied Chemistry, USTC, Hefei 230026)

Abstract Ultrafine powders of nanometer-sized α -Fe₂O₃-Al₂O₃-Na₂O were prepared by Sol-gol method. and the phase composition and grain size were studied. The experiment results showed that the sensitivity of humidity sensor made of nanometer sized α -Fe₂O₃-Al₂O₃-Na₂O ceramic is higher than that of common α -Fe₂O₃-Al₂O₃-Na₂O ceramic. A typical resistance of the sensor changes from 10^7 to 10^3 for 11% ~ 95% relative humidity. The response characteristics and the stability of the sensor are good.

Key words nanometer; α -Fe₂O₃; sol-gol; humidity sensitivity; relative humidity

(责任编辑: 陈 娇)