

文章编号: 1009- 038X(2000) 06- 0610- 05

钛掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 系纳米湿敏陶瓷的复阻抗谱

莫茂松¹, 王银海², 刘松琴¹, 陶凤英¹, 敖自华³

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

摘要: 采用硬脂酸凝胶法这种化学新工艺制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 复合氧化物纳米湿敏陶瓷元件; 研究了该元件在不同湿度下的复阻抗谱, 并建立相应的模拟等效电路; 材料晶粒电阻、晶界电阻等特征参数计算结果表明, 晶粒电阻基本不随湿度变化, 晶界电阻随湿度升高而降低. 从晶界电阻角度探讨了本系材料的湿敏导电机制, 低湿阶段导电载流子为电子和自由 H^+ , 自由 H^+ 以氢桥键过渡态机制迁移, 中、高湿阶段导电载流子以 H_3O^+ 为主.

关键词: 湿敏陶瓷; 复合氧化物; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 复阻抗; 湿敏机制

中图分类号: TB383; TM283

文献标识码: A

Complex Impedance Spectroscopy of Humidity-Sensitive Ceramic System Doped- $\text{TiO}_2\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$

MO Mao-song¹, WANG Yin-hai², LIU Song-qin¹, TAO Feng-ying¹, AO Zi-hua³

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

Abstract: Composite oxide humidity-sensitive ceramics $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ was prepared by stearic acid-gel technology. The complex impedance of the prepared ceramic sensor was studied under different relative humidities. Correspondingly, the appropriate simulative equivalent circuit was set up. By terms of those, the grain resistance and grain boundary resistance were calculated. the results showed that with increasing of relative humidity, the grain resistance was basically changeless, and the grain boundary resistance decreased. Furthermore, the humidity-sensitive mechanism of the prepared ceramic sensor was discussed by means of the method of complex impedance. It is proposed that (1) the grain boundary is the main humidity-sensitive part, (2) the conductive carriers of the prepared humidity sensor are electron and free proton (H^+) under low humidity region, free H^+ probably migrated according to hydrogen-bridge-bond transitional state mechanism, and the carrier is mainly H_3O^+ under middle and high humidity region.

Key words: humidity-sensitive ceramics; composite oxide; α -hematite; complex impedance; humidity-sensitive mechanism

收稿日期: 1999- 09- 10; 修订日期: 2000- 09- 28.

基金项目: 国家自然科学基金项目资助课题(29571026).

作者简介: 莫茂松(1967-), 男, 江苏东台人, 理学硕士, 讲师.

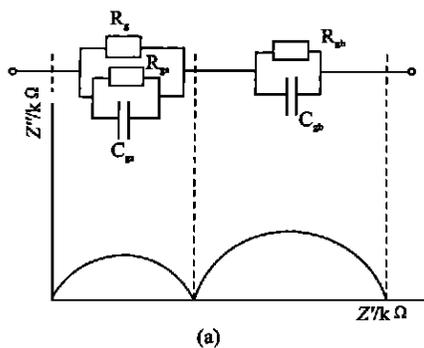
多元复合氧化铁系湿敏材料因潜在的实用价值, 一直是人们研究开发的重要方向. 当前, 这一领域的研究重点主要集中在通过先进的化学合成工艺及探寻合适的添加剂等手段来改善材料的结构与湿敏性能^[1]. 有关其湿敏机制的实验分析则鲜有文献报道. 本研究通过复阻抗实验技术研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 复合氧化物纳米湿敏陶瓷在不同湿度环境下晶粒和晶界电阻性质, 并在此基础上探讨了多元氧化铁系陶瓷材料的湿敏导电机制.

1 材料制备与测试方法

1.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 复合氧化物湿敏陶瓷元件的制备

原料采用硬脂酸、硝酸铁、碳酸钾、钛酸丁酯, 均为 AR 级. 将硝酸铁、碳酸钾及钛酸丁酯按摩尔比 $r(\text{Fe}):r(\text{Ti}):r(\text{K})=90:5:5$ 配料, 依次加入熔融的硬脂酸中, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热搅拌 3 h, 脱水冷却至形成棕色凝胶, 将凝胶置于马弗炉中, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧, 即得红棕色复合氧化物纳米粉料.

将所合成活性粉料经球磨、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 引线等工序制成湿敏陶瓷元件.



1.2 复阻抗测试

采用国产 ZL5 智能 LCR 复阻抗测试仪测量样品的阻抗, 计算机控制, 测试条件为: 频率范围 $12\sim 1\times 10^6\text{ Hz}$, 样品两端电压为 1.2 V, 湿度源由严格配比的饱和盐溶液(相对湿度 11%~95%)提供.

2 结果与讨论

2.1 复阻抗技术基本理论

复数阻抗谱法又叫复平面分析法, 它实际上是测量材料的总阻抗(或导纳)与所加微扰交流信号频率之间的关系, 通过模拟等效电路分析, 来了解材料的体性质和界面性质, 了解材料的不均匀性以及电性能变化^[2].

对于 N 型多晶半导体陶瓷, 假定陶瓷中的所有晶粒与晶界都是均匀一致的, 且不考虑电极的影响, 则可以认为其总阻抗由晶粒体电阻 R_g 、晶粒表面电阻 R_{gs} 、晶粒表面电容 C_{gs} 以及晶界电阻 R_{gb} 、晶界电容 C_{gb} 等贡献, 其等效电路和相应的理想复阻抗谱如图 1(a) 所示. 图中两个半圆分别来自晶粒表面和晶界的贡献. 一般认为, 晶粒体电阻 R_g 远小于晶粒表面电阻 R_{gs} , 即 R_{gs} 被 R_g 短路, 故半导体陶瓷的等效电路可简化为图 1(b).

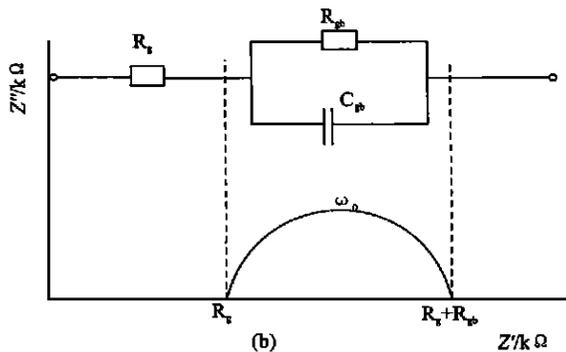


图 1 多晶半导体陶瓷的模拟等效电路及理想复阻抗谱图

Fig. 1 Simulative equivalent circuit and ideal complex impedance spectra of multicrystal semiconducting ceramic sensor

晶粒电阻 R_g 和晶界电阻 R_{gb} 可以通过分析高频和低频端与实轴的截距得到, 复阻抗 Z 可表示为

$$Z = R_g + \left(\frac{1}{R_{gb}} + i\omega C_{gb} \right)^{-1} \quad (1)$$

将实部 Z_r 与虚部 Z_i 分开写

$$Z_r = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (2)$$

$$Z_i = \frac{\omega R_{gb}^2 C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (3)$$

由式(2)和式(3)消去 ω , 得

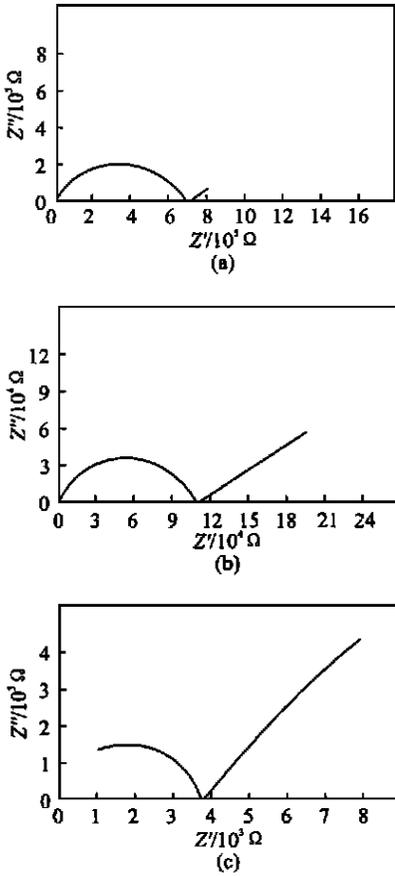
$$\left(Z_r - R_g - \frac{R_{gb}}{2} \right)^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_{gb}}{2} \right)^2 \quad (4)$$

式(4)表示一圆心在 $\left(R_g + \frac{R_{gb}}{2}, 0 \right)$ 、半径为 $\frac{R_{gb}}{2}$ 的半圆, 见图 1(b). 由式(2)和式(3), 当高频 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $Z_r = R_g$, $Z_i = 0$, 相当于半圆与实轴相交于左边的点; 当频率低至 $\omega \rightarrow 0$ 时, $Z_r = R_g + R_{gb}$, $Z_i = 0$, 相当于半圆与实轴相交于右边的点. 半圆顶点处, 即纵轴 $|Z_i|$ 最大值对应的圆频率 ω_0 ($\omega_0 = 2f_0$, f_0 是半圆顶点的测量频率) 为这一电学系统的特征弛豫频率, 其倒数是等效的物理效应的弛豫时间, 由式(2)和式(4), 可以求得

$$\omega_0 = \frac{1}{R_{gb} C_{gb}} \text{ 或 } \tau_0 = R_{gb} C_{gb} \quad (5)$$

2.2 不同湿度环境下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 湿敏元件复阻抗谱解析

图2为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 湿敏元件在相对湿度为11%、56%和95%3个环境下的复数阻抗谱图。由图2可见,低湿阶段(相对湿度11%),样品



(a) 相对湿度 11%; (b) 相对湿度 56%; (c) 相对湿度 95%, 均为 25 °C 下, 电压 1.2 V.

图2 不同湿度环境下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 湿敏元件的复阻抗谱

Fig 2 Complex impedance spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ humidity-sensitive sensor under different relative humidities

谱图为一通过坐标原点并且低频部分带有一翘起的线状短“拖尾”的下沉半圆;中湿阶段(相对湿度56%),样品谱图为低频部分线状“拖尾”稍稍拉长的下沉半圆;高湿阶段(相对湿度95%),样品谱图为带有一较长的翘起线状“拖尾”的一段弧线。且随着湿度的增加,倾斜半圆的半径缩短(即半圆实部和虚部值减小),特征弛豫时间减小。这是材料总电阻随湿度升高而降低的表现。显然这与图1(b)理想谱图有所偏差,主要体现在半圆下沉(圆心偏离实轴)和半圆带有一翘起的线状“拖尾”。

上述现象在其它材料诸如许多固体电解质、电

介质材料中也被观察到^[3-5]。有学者^[6,7]认为这是一种普遍规律,并引入非德拜电容模型,指出与频率无关的电导和与频率有关的弥散非德拜电容的并联将给出一倾斜的复平面半圆。非德拜电容定义为:

$$C_n(\omega) = C(i\omega)^{n-1} \quad (6)$$

式中: ω 为角频率, C 为电容, n 为非德拜模型中的特征参量($0 < n < 1$)。

由此,电容的导纳表示为:

$$Y(\omega) = i\omega C_n = C(i\omega)^n = C\left(\cos\frac{n\pi}{2} + i\sin\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n \quad (7)$$

同样,电导 G 与非德拜电容 $C_n(\omega)$ 并联后的阻抗表示为:

$$Z(\omega) = [Y(\omega)]^{-1} = [G + C(i\omega)^n]^{-1} = R(\omega) - iX(\omega) \quad (8)$$

式中:

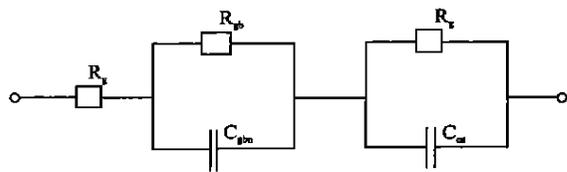
$$R(\omega) = \frac{G + C\left(\cos\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n}{[G + C\left(\cos\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n]^2 + [C\left(\sin\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n]^2} \quad (9)$$

$$X(\omega) = \frac{C\left(\sin\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n}{[G + C\left(\cos\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n]^2 + [C\left(\sin\frac{n\pi}{2}\right)\omega^n]^2} \quad (10)$$

根据上述理论,结合图1理想模型,可认为图2中下沉半圆来自于晶界电阻和晶界非德拜电容的贡献,即晶界电容随频率改变而变化可能是半圆下沉的原因。此外,翘起的线状“拖尾”可能与电极材料有关^[6,7]。假定线状“拖尾”亦由与电极材料有关的电阻与电容的并联所致,则本研究陶瓷元件的等效模型拟电路可设计成如图3所示。

据此模拟等效电路,当元件置于低湿环境(相对湿度11%)时,相对于晶界和电极,晶粒对总阻抗的贡献很小,可忽略不计,表现在图2(a)中下沉半圆通过坐标原点,随着湿度升高,当元件置于中、高湿环境时,导电载流子浓度增大,晶界和电极部分的电导激活能降低 $[f_0T = A \exp(-E_a/KT)]$,故下沉半圆缩小,半圆的特征弛豫频率向高频方向移动,且所带翘起的线状“拖尾”拉长;另外,高湿(相对湿度95%)条件下只观察到一段弧线,可能是晶界部分特征弛豫时间太小所致。

由式(8)~(10)计算得图3等效电路总电阻 R_T 、总容抗 X_T 分别为:



R_g 为晶粒电阻, R_{gb} 、 C_{gbn} 分别为晶界电阻和晶界非德拜电容, R_e 、 C_{en} 分别为银电极接触界面电阻和银电极接触界面非德拜电容。

图 3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 湿敏陶瓷元件模拟等效电路

Fig 3 Simulative equivalent circuit of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ humidity-sensitive ceramic sensor

$$R_T = R_g +$$

$$\frac{\frac{1}{R_{gs}} + C_{gb}(\cos \frac{n_1\pi}{2}) \omega^{n_1}}{[\frac{1}{R_{gs}} + C_{gb}(\cos \frac{n_1\pi}{2}) \omega^{n_1}]^2 + [C_{gb}(\sin \frac{n_1\pi}{2}) \omega^{n_1}]^2} + \frac{\frac{1}{R_e} + C_e(\cos \frac{n_2\pi}{2}) \omega^{n_2}}{[\frac{1}{R_e} + C_e(\cos \frac{n_2\pi}{2}) \omega^{n_2}]^2 + [C_e(\sin \frac{n_2\pi}{2}) \omega^{n_2}]^2} \quad (11)$$

$$X_T =$$

$$\frac{C_{gb}(\sin \frac{n_1\pi}{2}) \omega^{n_1}}{[\frac{1}{R_{gs}} + C_{gb}(\cos \frac{n_1\pi}{2}) \omega^{n_1}]^2 + [C_{gb}(\sin \frac{n_1\pi}{2}) \omega^{n_1}]^2} + \frac{C_e(\sin \frac{n_2\pi}{2}) \omega^{n_2}}{[\frac{1}{R_e} + C_e(\cos \frac{n_2\pi}{2}) \omega^{n_2}]^2 + [C_e(\sin \frac{n_2\pi}{2}) \omega^{n_2}]^2} \quad (12)$$

利用以上两式, 结合图 2 复阻抗测定值, 由非线性最小二乘法 (NLLS) 拟合程序 (EQUIVCRT), 估算出元件在不同湿度下的晶粒电阻 R_g 、晶界电阻 R_{gb} , 结果见表 1。可看出, 晶粒电阻基本不随湿度的变化而变化, 晶界电阻随湿度升高而下降。这表明, 本研究材料的湿敏性能主要来自于晶界电阻的变化。

表 1 不同湿度下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 湿敏陶瓷的晶粒电阻 (R_g) 及晶界电阻 (R_{gb})

Tab. 1 Grain resistance and grain boundary resistance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ humidity-sensitive ceramics under different relative humidity

相对湿度 / %	晶粒电阻 R_g / Ω	晶界电阻 R_{gb} / Ω
11	320	6.89×10^5
56	305	1.06×10^4
95	340	3.50×10^3

2.3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 湿敏机制分析

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 烧结体湿敏材料是含有一定量氧空位的 n 型半导体, 材料晶界处存在大量氧空位缺陷, 以致晶界部分因 Fe^{3+} 最近邻配位原子少于晶粒体内而存在较多 Fe^{3+} 悬键, 故较之晶粒体内, 晶界具有更大的电子亲和力, 易俘获晶界附近导带中电子而形成界面电子耗尽层^[8]。结果, 导致晶界处 Fermi 能级降低, 晶界电阻远高于晶粒电阻。

当材料置于低湿环境 (相对湿度 11%) 时, 环境中少量水分子首先与晶界附近 Fe^{3+} 悬键化学吸附形成 Fe-OH 基团, 并解离产生自由 H^+ , 使 Fe^{3+} 悬键得到配位稳定, 从而晶界处 Fermi 能级有所升高, 界面耗尽层变薄, 晶界电阻降低。同时, 由于晶粒表面非晶壳层中包埋有 K^+ ^[1], K^+ 强烈的亲水作用使材料感湿性能大大增强, 这一点可由低湿阶段 (相对湿度 11%) 就观察到倾斜半圆得到初步证实 (图 2 (a))。一般认为, 解离产生的自由 H^+ 在晶粒表面跳跃式迁移而导电^[6,7]。结合本系材料湿敏性能主要取决于晶界电阻变化的观点, 作者认为, 自由 H^+ 很小, 易通过氧空位通道进入晶界, 并与邻近的氧离子作用形成 -OH 键, 在电场作用下有可能按图 4 模式在氧离子位置上跳跃, 从一个氧离子迁移到另一个氧离子而形成质子传导, 使晶界电阻减小。

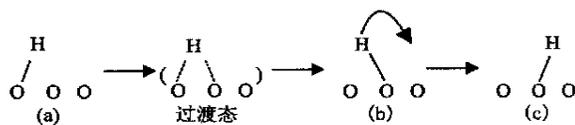


图 4 自由 H^+ 按氢桥键过渡态作跳跃式迁移的模式

Fig. 4 Model illustration on migration of free proton in grain boundary

随着相对湿度增加, 由于材料细孔毛细管力作用, 晶界附近单分子层化学吸附水外表面发生大量物理吸附水, 一个物理吸附水分子与两个羟基中的氧结合, 羟基上的 H^+ 可转移给水分子生成较为稳定的 H_3O^+ , H_3O^+ 扩散传输的活化能低于自由 H^+ 在晶粒表面跳跃迁移的电导活化能, 故中湿区晶界电阻继续降低。这可由图 2(b) 倾斜半圆的半径缩小佐证。当湿度达高湿 (相对湿度 95%) 时, K^+ 强烈的亲水作用, 使得材料表面物理吸附有大量水分子, 水分子发生凝聚, 形成类似于液体网络状的几层乃至几十层水分子厚的连续物理吸附“水膜”^[8], H_3O^+ 以相邻水分子间连续传递机制迁移, 电流沿氢键被快速传递, 晶界电阻进一步降低, 晶界部分弛豫时间大为缩短, 以致图 2(c) 中只观察到半圆的一段弧线。与此同时, 大量水分子的吸附, 元件的微

观电容显著增大,且对相对湿度的变化十分敏感^[6,7](高湿时微观电容的变化可能是材料具有湿敏性能的另一个原因),导致元件介电常数增大,离解能降低,离解加速,形成的导电载流子 H_3O^+ 的浓度更高。因此,本系材料的湿敏导电机制属晶界控制型,低湿阶段材料导电载流子为电子和质子,中、高湿时材料导电载流子以 H_3O^+ 为主。

3 结 论

1) 采用硬脂酸凝胶法化学工艺制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 湿敏陶瓷元件,随着相对湿度增加,材料晶粒电阻基本不随相对湿度变化而变化,晶界电阻随相对湿度增加而降低。

2) 从晶界电阻角度探讨了本系材料的湿敏导电机制,低湿区导电载流子为电子和自由质子,自由 H^+ 以氢桥键过渡态机制迁移,中、高湿区导电载流子以 H_3O^+ 为主。

参考文献

- [1] 莫茂松,敖自华,王弘等. 钛掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 纳米湿敏陶瓷的制备与性能研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(3): 521~526.
- [2] ANTHONY R WEST 著. 固体化学及其应用[M]. 舒勉曾,谢高阳,申半文等译. 上海: 复旦大学出版社, 1989. 360
- [3] 李光强,徐秀光. 固体电解质氧传感器的阻抗谱分析[J]. 无机材料学报, 1995, 10(1): 120~123.
- [4] 孙成文,王梅东,扬芝洲. 金属/YSZ 多晶陶瓷电极交流阻抗特性[J]. 无机材料学报, 1996, 11(1): 123~129.
- [5] 何志奇,孟健,蒋凯等. 电极对固体电解质交流阻抗谱的影响[J]. 功能材料, 1999, 30(5): 521~522.
- [6] YEH Y C, TSENG T Y. Electrical properties of K_2O -doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic humidity sensor[J]. **IEEE-CHMT**, 1989, 12(2): 259~265.
- [7] YEH Y C, TSENG T Y. Electrical properties of $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ porous ceramic humidity sensor[J]. **J Am Ceram Sci**, 1990, 73(7): 1992~1998.
- [8] 徐延献. 电子陶瓷材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 1993. 358~360

(责任编辑: 李春丽)