

[Note]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

不同方法掺杂 Au 对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏性能的影响

王 燕¹ 景志红² 吴世华^{1*} 黄唯平¹ 张守民¹ 王淑荣¹¹南开大学化学学院, 天津 300071; ²曲阜师范大学化学学院, 山东 曲阜 273165

摘要 分别采用共沉淀法、浸渍法、紫外辐照法制备了掺杂不同 Au 含量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体, 并制作了旁热式厚膜型气敏元件. 用 XRD、TG-DTA 和 TEM 技术对纳米晶的晶型、晶粒大小及形貌进行了表征. 考察了掺杂方法、Au 含量及焙烧温度对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏性能的影响. 结果表明, 采用三种方法掺杂适量 Au 后, 都使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏性有了显著提高, 其中采用共沉淀法, 在 400 °C 焙烧的 Au 质量分数为 1.5% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏性最佳.

关键词: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 掺杂, 气敏性能, 共沉淀法, 浸渍法, 紫外辐照法

中图分类号: O643

The Effect of Au-doping by Different Methods on Gas-sensing Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanopowders

WANG, Yan¹ JING, Zhi-Hong² WU, Shi-Hua^{1*} HUANG, Wei-Ping¹ZHANG, Shou-Min¹ WANG, Shu-Rong¹¹College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China;²Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165, P. R. China)

Abstract Au-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowders were prepared by coprecipitation, impregnation, and ultraviolet irradiation methods, respectively. The Au/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowders were characterized by TG-DTA, XRD, and TEM. The effects of doping methods, the Au content, and the calcination temperature on gas-sensing properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were studied. The results showed that $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sensors presented much higher sensitivity after doped with Au. Among them, the Au-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w(\text{Au})=1.5\%$, calcinated at 400 °C) prepared by coprecipitation gave the best sensitivity.

Keywords: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Dope, Gas-sensing property, Coprecipitation method, Impregnation method, Ultraviolet irradiation method

现代工业的高速发展为人类的生活提供了极大的方便, 同时也给生态环境造成了严重的污染, 有毒气体和可燃性气体随时威胁着人们的生命财产安全. 因此, 气敏材料的研制受到科技界的广泛重视. 金属氧化物半导体材料具有成本低廉、制作简单、使用方便、稳定性好等特点, 可用于检测空气中的有毒气体和可燃性气体, 因而, 成为人们近年来研究的热点^[1-5].

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是从 20 世纪 80 年代发展起来的金属

氧化物半导体气敏材料, 具有制备简单、稳定性好、附着力强的特点, 但纯的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 灵敏度较低, 实际应用受到限制. 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中添加贵金属可明显改善元件的气敏性能^[6-9]. 沈发水等人^[10]研究了 Pd 掺杂的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件. 结果发现, 纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 CO 灵敏度很低, 掺杂 Pd 后, 则对 CO 显示出很强的气敏性能. Kobayashi 等^[11]报道了用超细金颗粒直接掺杂于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中, 制成了极具实用价值的 CO 探测器. 为了改善纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏性能, 本研究应用

Received: June 21, 2005; Revised: September 1, 2005. *Correspondent, E-mail: wushh@nankai.edu.cn; Tel: 022-23505896.

国家自然科学基金(20271028)资助项目

共沉淀法、浸渍法、紫外辐照法三种不同的方法对 α - Fe_2O_3 进行贵金属 Au 的掺杂,并详细研究掺杂方法、掺杂含量、焙烧温度对 α - Fe_2O_3 气敏元件的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

硝酸铁、氯金酸、无水碳酸钠、聚乙二醇、无水乙醇均为分析纯,水为二次去离子水。

粉体的物相结构用日本 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪测定,铜靶 ($\lambda=0.15418\text{ nm}$)。TG-DTA 采用上海精密科学仪器公司 ZRY-2P 型热分析仪进行测试。纳米粉体的形貌和粒径采用荷兰 Phillips EM400ST 型透射电镜(TEM)观测。

1.2 敏感材料的制备

不同 Au/ α - Fe_2O_3 纳米粉体分别采用以下三种方法制备。

(1) 共沉淀法:按 Au 质量分数分别为 0.25%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 的掺杂量,将一定浓度的氯金酸和硝酸铁溶液混合,加入质量分数为 2% 的聚乙二醇作为分散剂,搅拌 2 h,充分混合均匀,然后在剧烈搅拌下逐滴加入恒温 70 $^{\circ}\text{C}$ 的碳酸钠底液中,滴加完毕保持 pH 值为 8。在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h 后,取出静置冷却至室温,去离子水离心洗涤至检测不出氯离子。然后将样品在 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,得到掺杂不同含量 Au 的 FeOOH 前驱体。400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 1 h 后得到 Au/ α - Fe_2O_3 纳米粉体。

(2) 浸渍法:在搅拌条件下,将用沉淀法制得的 α - Fe_2O_3 粉体分散至碳酸钠底液中(水浴恒温 70 $^{\circ}\text{C}$) ,加入质量分数为 2% 的聚乙二醇作为分散剂,然后将同(1)法相应质量比的氯金酸溶液逐滴加入,滴加完毕保持 pH 值为 8。70 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h 后静置,冷却至室温,用去离子水离心洗涤至无氯离子。100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 1 h 得 Au/ α - Fe_2O_3 纳米粉体。

(3) 紫外辐照法:在搅拌下,按(1)法相应质量比将 α - Fe_2O_3 粉体分散至按一定浓度配好的氯金酸溶液中,加入质量分数为 2% 的聚乙二醇为分散剂,在搅拌条件下放入紫外灯箱中照射 5 h,取出静置,用去离子水离心洗涤至无氯离子。在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥,400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 1 h 得 Au/ α - Fe_2O_3 纳米粉体。

1.3 气敏元件的制作及性能测试

取少量样品粉体,研磨均匀后加入适量松油醇调成浆状,均匀地涂于敷有叉状金电极的陶瓷管上,于 400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 1 h 后,焊于六角底座上,制成旁热式

厚膜型气敏元件。在加热电压 4.0 V 下老化 10 d,使元件的电阻值稳定,气敏元件的测试采用静态配气法,在 HW-30A 汉威气敏元件测试系统(河南汉威电子有限公司制造)上完成。该系统采用电流电压测试法,提供气敏元件加热电压 V_h ,回路电压 V_s ,通过测试与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。定义元件的灵敏度为 $S=R_d/R_g$, R_a 、 R_g 分别为元件在空气和被测气体中的电阻。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构分析

图 1a, 1b, 1c, 1d 分别表示未经掺杂的 α - Fe_2O_3 与用共沉淀法、浸渍法、紫外辐照法掺杂 Au 质量分数为 3% 的 α - Fe_2O_3 的 X 射线衍射谱图。从图中可以看出,4 个样品的 XRD 图谱中衍射峰的位置与标准的 XRD 卡片(JCPDS: 33-664)中的衍射峰位置完全一致,表明所有样品均为 α - Fe_2O_3 ,同时,掺杂的 3% Au 的特征衍射峰也可观察到。根据 Scherrer 公式,从衍射峰的半高宽估算出四个样品的平均晶粒尺寸分别为 28、26、23、25 nm。

图 2 为共沉淀法掺杂质量分数为 3% Au 的 FeOOH 粉体的热重-差热分析谱图。图中 TG 曲线中 80~100 $^{\circ}\text{C}$ 所对应的失重台阶为样品中吸附水的

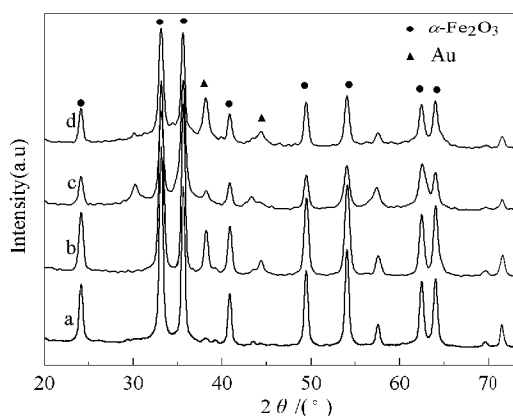


图 1 未掺杂的 α - Fe_2O_3 和三种不同方法制备的 Au/ α - Fe_2O_3 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of pure α - Fe_2O_3 and Au-doped α - Fe_2O_3 nanoparticles prepared by different methods

a) pure α - Fe_2O_3 , b) Au/ α - Fe_2O_3 prepared by coprecipitation, c) Au/ α - Fe_2O_3 prepared by impregnation, d) Au/ α - Fe_2O_3 prepared by ultraviolet irradiation; $\omega(\text{Au})=3\%$

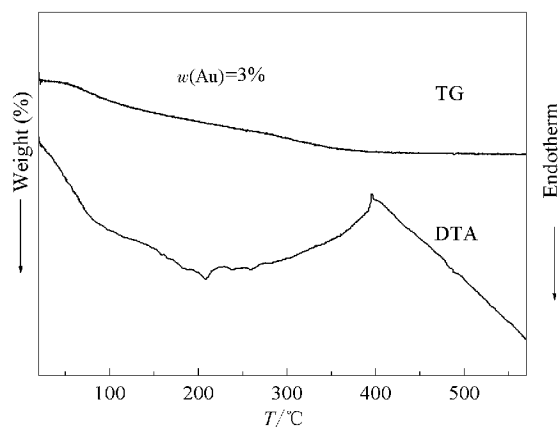


图2 共沉淀法制备的 FeOOH 的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA curves of FeOOH prepared by coprecipitation

分解引起的, 大约失重 8.4%. 200~350 °C 的失重台阶为前驱物中硝酸根的分解和反应中残余有机物的分解所引起的, 这一阶段失重大约为 10.6%, 400 °C 之后热重曲线趋于水平. DTA 曲线在 80~350 °C 出现的吸热峰对应于吸附水、硝酸根及有机残余物的分解, 400 °C 左右出现的放热峰是由 γ -Fe₂O₃ 晶型向 α -Fe₂O₃ 晶型转变所引起的.

纳米粉体的形貌分析采用透射电镜进行表征, 图 3(a)和图 3(b)分别为共沉淀法制备含 Au 质量分数为 3% 的 α -Fe₂O₃ 纳米粉体的 TEM 和 HRTEM 照片. 可以看出样品的外观呈球形颗粒, 分散比较好, 粒径大小非常均匀, 大约为 20~30 nm, 这与根据 Scherrer 公式计算所得的晶体粒径大小相符. 由高倍透射电镜照片图 3(b)可看出清晰的条纹(0.250 nm)与 α -Fe₂O₃ 的(110)晶面间距(0.2519 nm)非常接近, 表明产物有很好的结晶度.

2.2 材料的气敏性能

2.2.1 工作温度对气敏元件灵敏度的影响

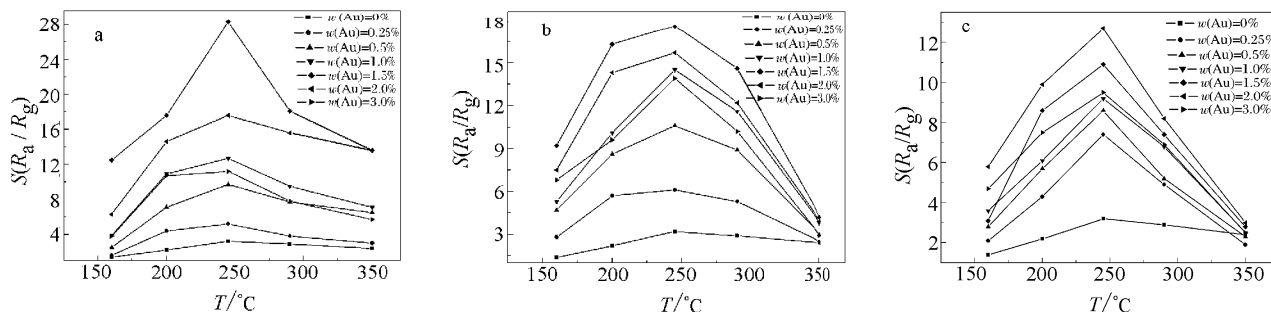


图4 共沉淀法(a)、浸渍法(b)、紫外辐照法(c)制备的不同 Au 含量的 α -Fe₂O₃ 灵敏度与工作温度关系

Fig.4 The relationship of sensitivity and working temperature of α -Fe₂O₃ doped with different Au contents by coprecipitation(a), impregnation(b), ultraviolet irradiation(c)

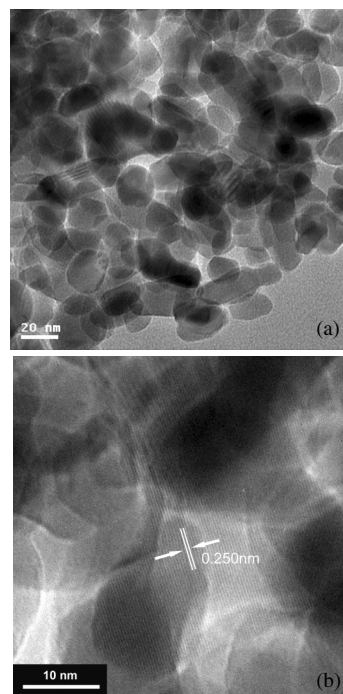


图3 共沉淀法制备的含 Au/ α -Fe₂O₃(w(Au)=3%)的 TEM(a)和 HRTEM(b)照片

Fig.3 TEM(a) and HRTEM(b) photographs of Au/ α -Fe₂O₃(w(Au)=3%) prepared by coprecipitation

测定了不同工作温度下的元件灵敏度, 元件的工作温度是由加热电压 V_H 来调节的. 图4为共沉淀法、浸渍法、紫外辐照法制备的不同 Au 含量的 α -Fe₂O₃ 气敏元件在不同的工作温度下, 对 φ (C₂H₅OH)=10⁻³ 时气体的灵敏度曲线. 发现三种不同方法制得的气敏元件的灵敏度都随着工作温度的升高出现先增大后减小的趋势, 在工作温度为 245 °C 时灵敏度达到最大值, 因此最佳工作温度确定为 245 °C, 以下各项气敏性能测试均在最佳温度下进行. 并且随着掺杂含量的增加, 三种方法制备的 Au/ α -Fe₂O₃ 的灵敏度也同时出现先增大后减小的规律, 即共沉淀法

和浸渍法制备的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在掺杂量为 1.5% 时灵敏度达到最大值, 紫外辐照法制备的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在掺杂量为 2.0% 时达到最大值.

2.2.2 不同的掺杂方法对灵敏度的影响

图 5 为共沉淀法和浸渍法制备的 Au 质量分数为 1.5% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、紫外辐照法制备的 Au 质量分数为 2.0% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件分别对 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=10^{-3}$ 乙醇的气体灵敏度的比较. 不难看出, 通过三种方法掺杂制得的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的灵敏度较未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的灵敏度均有明显的提高, 其中采用共沉淀法掺杂 1.5% Au 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 灵敏度最好, 对 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=10^{-3}$ 乙醇的气体灵敏度为纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 9 倍.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为典型的 n 型半导体, 贵金属 Au 掺杂对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 元件气敏特性的影响主要有两个方面: 一是由于贵金属催化剂加强了对氧的吸附作用, 使其接触势垒增高, 表面费米能级降低, 从而加强了对元件电阻的控制作用^[2], 提高了敏感元件的灵敏度; 二是 Au 颗粒通过对氧的化学吸附, 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面提供了丰富的活性中心, 加强了被检测气体与作为敏感体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间的电子交换, 从而提高了元件的灵敏度^[13]. 由于共沉淀法较之其它两种方法使 Au 颗粒更均匀地分布在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒表面和晶粒间, 提供了更多的活性中心, 故用此方法制得的元件气敏性能最好.

2.2.3 气体浓度与灵敏度的关系

图 6 为共沉淀法制备的掺杂含量为 1.5% 的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件在 245 $^\circ\text{C}$ 工作温度下, 灵敏度与气体浓度的关系曲线. 从图中可以看出, 气敏元件对乙醇、丙酮和汽油气体有较大的响应, 并且灵敏度

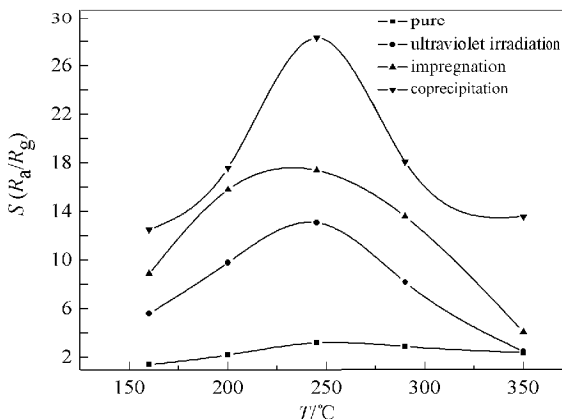


图 5 不同方法制备的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 灵敏度对比
Fig.5 The comparison of sensitivity of pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and doped with Au ($w=1.5\%$) by different methods

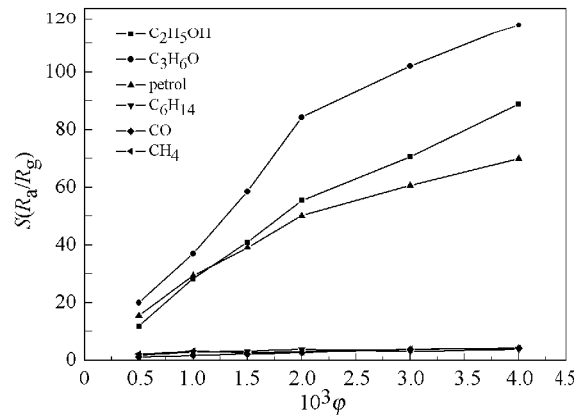


图 6 共沉淀法制备的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w(\text{Au})=1.5\%$) 灵敏度与气体体积分数之间的关系

Fig.6 The relationship of sensitivity and gas concentration of $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w(\text{Au})=1.5\%$) prepared by coprecipitation

随着浓度的增大而增大, 而对正己烷、甲烷和一氧化碳气体的响应较差.

2.2.4 焙烧温度与灵敏度的关系

考察了共沉淀法制备的 Au 质量分数为 1.5% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在不同温度下焙烧 1 h 得到的气敏元件对 $\varphi=10^{-3}$ 不同气体的灵敏度大小, 如图 7 所示. 发现对所有的测试气体均随着焙烧温度升高, 元件的灵敏度先增大后减小. 在 400 $^\circ\text{C}$ 下焙烧所得样品灵敏度最好. 当焙烧温度较低时, 纳米粉体的晶型不完整, 而焙烧温度过高时, 团聚现象严重致使颗粒粒度增大, 导致材料的灵敏度下降. 所以焙烧温度过高或过低都会导致材料灵敏度下降, 400 $^\circ\text{C}$ 为最佳焙烧温度.

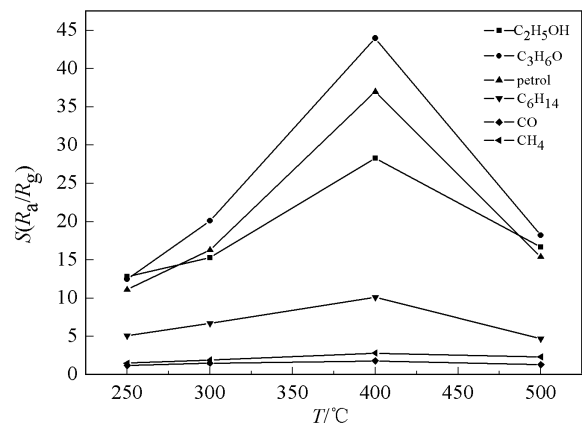


图 7 共沉淀法制备的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w(\text{Au})=1.5\%$) 的灵敏度与焙烧温度之间的关系

Fig.7 The relationship of sensitivity and calcination temperature of $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w(\text{Au})=1.5\%$) prepared by coprecipitation

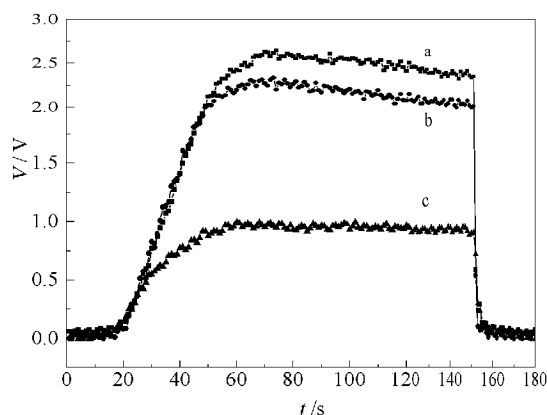


图 8 三种不同掺杂方法制得 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w(\text{Au})=1.5\%$) 的响应恢复特征曲线

Fig.8 Response-recovery characteristics of $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w(\text{Au})=1.5\%$) prepared by three different methods

a) coprecipitation, b) impregnation, c) ultraviolet irradiation

2.2.5 不同掺杂方法所制得元件的响应恢复特性

图 8 给出了在环境温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 环境湿度为 30% , 工作温度为 $245\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下三种不同方法制得的 Au 质量分数为 1.5% 的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=10^{-3}$ 气体的响应-恢复曲线. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是典型的 n 型半导体气敏元件, 它们在接触被测气体后, 电阻降低, 使得与之串联的负载电压升高, 响应较快; 反之, 元件脱离被测气体后, 电阻升高, R_L 的负载电压下降, 其响应-恢复特性明显^[14]. 定义响应时间 t_{res} 为元件接触被测气体后负载电阻 R_L 上的电压由 U_0 变化到 $U_0+90\%(U_x-U_0)$ 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 $U_0+10\%(U_x-U_0)$ 所需时间. 计算得知, 共沉淀法、浸渍法和紫外辐照法制得的元件对乙醇的响应时间分别为 24 、 18 、 12 s , 恢复时间分别为 5 、 4 、 3 s , 说明元件对乙醇气体的响应、恢复性能都很好, 均能够满足实际应用的要求.

3 结论

1) 采用共沉淀法、浸渍法、紫外辐照法制备的掺杂 Au 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图中均可观察到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Au 的特征衍射峰, 且得到的纳米粉体的粒径均较小, 并具有较好的结晶度.

2) 与未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 元件相比, 通过三种方法制备的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏元件的气敏性能均有明显提高, 均在 $245\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对测试气体有较好的气敏性.

3) 三种方法中, 采用共沉淀法, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制备的 Au 质量分数为 1.5% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体气敏性能优于浸渍法和紫外辐照法.

References

- Sun, T.; Shen, Y. S.; Liu, Y. *Chinese Science Bulletin*, **1995**, **40** (8): 694 [孙彤, 沈瑜生, 刘勇. 科学通报(*Kexue Tongbao*), **1995**, **40**(8): 694]
- Niu, X. S.; Du, W. P.; Du, W. M.; Jiang, K. *Chinese Rare Earth*, **2003**, **24**(6): 44 [牛新书, 杜卫平, 杜卫民, 蒋凯. 稀土(*Xitu*), **2003**, **24**(6): 44]
- Jiang, M.; Hou, F.; Xu, Y. X.; Xu, M. X. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2004**, **32**(9): 1064 [姜森, 侯峰, 徐延献, 徐明霞. 硅酸盐学报(*Guisuanyan Xuebao*), **2004**, **32**(9): 1064]
- Hui, C.; Xu, A. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, **17**(9): 832 [惠春, 徐爱兰. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(9): 832]
- Shen, R. J.; Jia, D. Z.; Liang, K. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, **16**(6): 906 [沈茹娟, 贾殿贻, 梁凯. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(6): 906]
- Cabot, A.; Arbiol, J.; Morante, J. R. *Sensors and Actuators B*, **2000**, **70**: 87
- Neri, G.; Bonavita, A.; Milone, C.; Galvagno, S. *Sensors and Actuators B*, **2003**, **93**: 402
- Neri, G.; Bonavita, A.; Galvagno, S. *Sensors and Actuators B*, **2001**, **80**: 222
- He, K. Q.; Liu, Y. L.; Shen, G. L.; Yu, R. Q. *Chinese Journal of Sensor and Actuators*, **2004**, **17**(2): 273 [何可群, 刘艳丽, 沈国励, 俞汝勤. 传感技术学报(*Chuangang Jishu Xuebao*), **2004**, **17**(2): 273]
- Shen, F. S.; Lin, D. J.; Pan, H. B. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2001**, **18**(4): 295 [沈发水, 林德娟, 潘海波. 应用化学(*Yingyong Huaxue*), **2001**, **18**(4): 295]
- Kobayashi, T. *Sensors and Actuators B*, **1993**, **(13-14)**: 536
- Kavadias, S. *Transactions of Electron Devices*, **1997**, **44**(10): 1761
- Ma, X. C.; Yan, D. W.; Xiao, Z. B. *Journal of Transducer Technology*, **2003**, **22**(6): 4 [马晓翠, 阎大卫, 肖智博. 传感器技术(*Chuangangqi Jishu*), **2003**, **22**(6): 4]
- Niu, X. S.; Xu, H. *Chemical Sensors*, **2000**, **20**(1): 17 [牛新书, 徐荻. 化学传感器(*Huaxue Chuanganqi*), **2000**, **20**(1): 17]