

醋酸钾溶液体系中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球的 离子液体辅助合成及气敏性能研究

潘 帅¹, 胡校兵¹, 宋润民¹, 解丽丽^{1,2}, 朱志刚^{1,2}, 郑嘹赢³

(1. 上海第二工业大学工学部环境与材料工程学院, 上海 201209;

2. 上海材料创新研究院, 上海 200444;

3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3COOK 为反应物, 以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 ($[\text{Bmim}]\text{Cl}$) 为结构导向剂和表面活性剂, 采用水热合成法在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 8 h 制备出结晶度好、形貌规整, 直径为 $10\sim 30\text{ nm}$ 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球. 考察了 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 的添加量对氧化铁形貌和气敏性能的影响. 气敏性能测试结果表明: 当离子液体添加量为 12 mmol 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球对乙醇的气敏性能最佳. 在工作温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对 $50\text{ }\mu\text{L/L}$ 乙醇的灵敏度达到 7.56 , 是不添加离子液体时制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 5.6 倍, 在 $10\sim 200\text{ }\mu\text{L/L}$ 的检测范围内灵敏度与浓度具有良好的线性关系 ($R=98.8\%$), 并且具有良好的选择性和稳定性. 本文还详细探讨了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球对乙醇的敏感机理, 以及工作温度对其气敏性能的影响.

关键词 水热合成法; 氧化铁; 离子液体; 气敏性能

中图分类号 O614.81

文献标志码 A

纳米氧化铁是目前广泛应用的无机纳米材料, 属于 n 型半导体材料, 常温下禁带宽度为 2.1 eV , 具有磁性、耐光性和耐候性等优良的物理化学性质, 在电池、光电解、生物医药工程、催化剂以及高磁记录材料等领域发挥着重要作用^[1-3]. 此外, 该材料由于具有优异的气敏性能而被广泛关注, 不同形貌、尺寸和特性的氧化铁纳米材料的气敏性能有显著差异^[4,5]. 制备具有优异气敏性能的纳米氧化铁材料一直是研究的热点^[6-8]. 常用的纳米氧化铁的合成方法有溶胶-凝胶法、水热/溶剂热法和静电纺丝法等, 其中水热法具有制备条件温和、操作简单、成本低、易于可控合成等优点, 是合成各种形貌的氧化物纳米材料最常用的方法^[9-12].

离子液体 (Ionic liquid) 是完全由阴阳离子构成的离子化合物, 也称为有机盐, 在接近 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下呈液态. 与传统有机溶剂相比, 离子液体具有无可燃性、毒性低、电化学窗口宽、电导率高和热稳定性良好等优点. 与传统的表面活性剂相比, 离子液体完全由有机阳离子链和无机阴离子构成的特殊结构决定了它具有不同于一般表面活性剂的特殊性质^[13-15]. 目前离子液体已在无机和有机材料的合成、萃取、催化等领域广泛应用, 尤其是在无机功能纳米材料合成领域, 离子液体已成为近几年的研究热点^[16-18]. 离子液体中阴、阳离子对于水相的亲疏差异使其具有相对较低的表面张力, 从而使无机材料合成过程中反应成核速率较高, 更容易制备较小粒子. 另外, 离子液体由于具有相对较低的表面能, 使得反应物具有更好的稳定性, 多种反应物分子在其中溶解能力增强; 离子液体的高极性基团和疏水基团具有较高的导向性, 有利于溶解物在液相中形成有序结构, 获得形貌均匀的无机材料^[19]. 因此, 离子液体独特的性质给人们提供了一条制备粒径小、形貌均匀、排列规整的纳米材料的新途径^[20-23].

Li 等^[24] 利用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 ($[\text{Bmim}]\text{Cl}$) 和 1-羧甲基-3-甲基咪唑氯盐

收稿日期: 2017-12-11. 网络出版日期: 2018-07-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 61471233)、上海高校特聘教授 (东方学者) 计划、中国科学院无机功能材料与器件重点实验室开放课题 (批准号: 201602) 和上海第二工业大学研究生项目 (批准号: EGD16YJ022) 资助.

联系人简介: 朱志刚, 男, 博士, 教授, 主要从事智能传感材料与器件研究. E-mail: zgzh@sspu.edu.cn

([CMIM]Cl)水热合成了纳米片状、纳米棒状、纳米球状的 WO_3 纳米材料,以此构建的 WO_3 气敏传感器对乙醇、异丙醇、乙酸乙酯和甲苯等有机化合物表现出高灵敏度、低检测下限和快速的响应恢复速度. 离子液体在反应中充当了助溶剂、模板剂和修饰剂的作用. Li 等^[25]利用离子液体[Bmim]Cl 辅助合成了纳米颗粒聚集的 SnO_2 球,并通过奥斯特瓦尔德熟化进一步合成了纳米棒聚集的 SnO_2 三维纳米球体. [Bmim]Cl 形成的聚合物超分子结构起到模板效应,辅助形成了纳米颗粒聚集的球体,离子液体也充当了 SnO_2 纳米材料的生长抑制剂,抑制 SnO_2 某些晶面的生长,从而形成了一维纳米棒聚集的 SnO_2 纳米球体. 气敏性能测试结果表明,基于 SnO_2 三维纳米球体的气体传感器对各种有机蒸汽尤其是正丁醇表现出了良好的气敏性能,在工作温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时对 $100\text{ }\mu\text{L/L}$ 正丁醇的灵敏度达到 55,并且具有低检测下限和快速的响应恢复速度. Wang 等^[26]以六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和氢氧化钠(NaOH)为原料,辅助加入离子液体溴化 1-十二烷基-3-甲基咪唑([C_{12}mim]Br),采用水热法制备出了尺寸均一、分散性好的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米立方体. [C_{12}mim]Br 较低的界面张力使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生长时具有较高的成核速率,易于生成小颗粒产物,另外 [C_{12}mim]Br 较高的电导率加速了反应过程的电子转移,起到模板剂、结构导向剂和表面活性剂的作用,增强了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的稳定性和分散性. 制备的气敏元件在工作温度为 $92\text{ }^\circ\text{C}$ 时对正丙醇的灵敏度为 6,与未加 [C_{12}mim]Br 时合成的产物比较气敏性能大幅提升.

本文以六水合氯化铁和乙酸钾(CH_3COOK)为反应物,通过加入离子液体型表面活性剂 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([Bmim]Cl),采用水热合成法制备了纯度高、结晶度好、规整均匀的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球,探讨了制备过程中离子液体添加量和工作温度对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球气敏性能的影响,并对该材料的气敏响应机理进行了详细分析.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸钾、六水合氯化铁和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)均为分析纯,1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([Bmim]Cl)纯度 $>99\%$,购于国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为超纯水,电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi 公司,加速电压为 5.0 kV)分析产物形貌;采用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司)分析产物物相;采用 L1600400 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,英国铂金埃尔默仪器有限公司)对热处理前后样品进行表征(KBr 压片法);采用 ASAP 2020 型全自动微孔分析仪(美国麦克仪器公司)测量产物比表面积和孔径分布;采用 WS-30A 型气敏测试系统(郑州炜盛公司生产)测试气敏元件性能.

1.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的合成

准确称取 12 mmol (1.178 g) CH_3COOK 和 4 mmol (1.082 g) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,在磁力搅拌下先后于 40 mL 超纯水中完全溶解,然后向上述混合溶液中分别加入 $0, 2, 4, 6, 12$ 和 20 mmol [Bmim]Cl,磁力搅拌 20 min 使之充分混合,最后将混合物转移至体积为 50 mL 具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,密封下在恒温鼓风干燥箱中于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温加热 8 h . 将得到的红色沉淀物用超纯水和乙醇洗涤数次后,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 3 h ,随后放入马弗炉中,于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h ,即得到不同的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品. 为了便于比较,将加入 $0, 2, 4, 6, 12$ 和 20 mmol [Bmim]Cl 时合成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品分别记作 S-0, S-1, S-2, S-3, S-4 和 S-5.

1.3 气敏元件的制备与气敏性能测试

1.3.1 气敏元件制备 将上述制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品分别与去离子水按照一定比例充分混合,制成黏度适中的浆料. 将该浆料均匀涂覆到镀有金电极的氧化铝陶瓷管表面,将一根加热丝放入陶瓷管中,并将其整体焊接在底座上,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 老化处理 7 d .

1.3.2 气敏性能测试 采用静态配气法配制乙醇、二氧化氮、硫化氢、丙酮和一氧化氮等气样,使用气敏元件测试仪进行气敏性能测试.

本文中灵敏度计算公式为 $S = R_a/R_g$ (R_a 代表气敏元件在洁净空气中的稳定电阻值; R_g 表示气敏元

件在被测气体中稳定后的电阻值). 响应时间是气敏传感器置于被测气体中阻值从 R_a 变化到 $90\% R_g$ 所需的时间; 恢复时间是从被测气体中移出后阻值由 R_g 变化到 $90\% R_a$ 所需的时间. 气敏元件的选择性是传感器气敏性能的重要指标, 通过灵敏度大小来表现传感器对目标气体的气敏性能^[27,28]. 图 1 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料气敏元件的制备过程及测试系统的示意图.

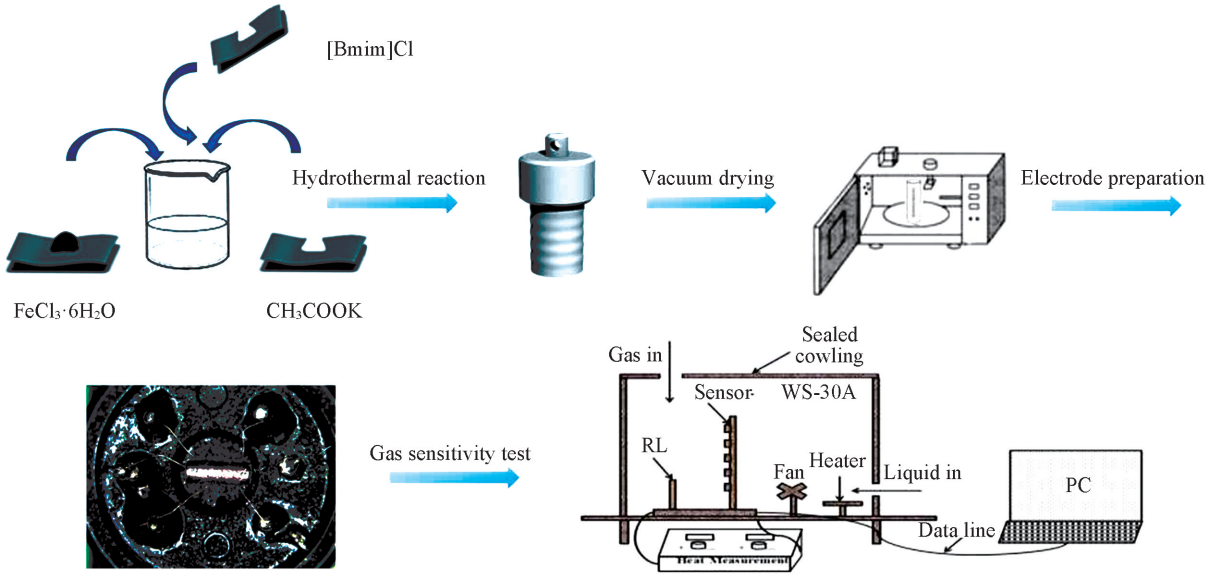


Fig.1 Gas sensor preparation process based on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres and the test system

2 结果与讨论

2.1 产物的结构与形貌表征

采用 X 射线衍射仪对样品 S-0~S-5 进行分析. 如图 2(A) 所示, 所有样品的衍射峰与标准六方晶系赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 标准卡片 (PDF#33-0664) 的衍射峰一致, 无明显杂质峰, 说明生成的材料属于纯相的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 样品 S-1~S-5 的衍射峰相对于样品 S-0 更加尖锐, 且衍射峰强度更高, 说明离子液体的加入有利于提高材料结晶度.

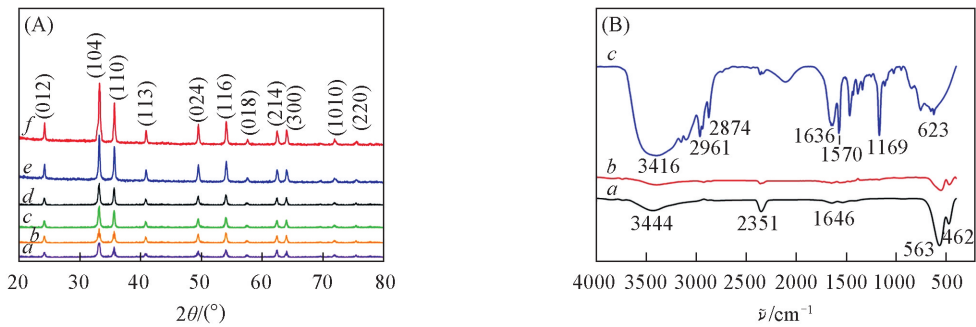


Fig.2 XRD patterns of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres prepared with different amounts of ionic liquid(A) and FTIR spectra of S-0(a), S-4(b) and [Bmim]Cl(c)(B)

(A) a. S-0; b. S-1; c. S-2; d. S-3; e. S-4; f. S-5.

采用傅里叶变换红外光谱仪对 S-0 和 S-4 以及离子液体进行表征. 图 2(B) 中谱线 a 和 b 分别是样品 S-0 和 S-4 的红外吸收光谱, 谱线 c 是离子液体 [Bmim]Cl 的红外吸收光谱. 在 563 和 462 cm^{-1} 处谱线 a 和 b 均存在 Fe—O 的伸缩振动吸收峰, 3444 和 1646 cm^{-1} 处的吸收峰分别为吸收的少量水分子引起的 O—H 伸缩振动和弯曲振动峰, 2351 cm^{-1} 附近为粉体吸附大气中的 CO_2 所产生的振动带. 可以看出, 谱线 b 和 a 的吸收峰基本一致, 并且无明显的 [Bmim]Cl 特征峰, 说明产物中的离子液体经过离心洗涤和马弗炉加热已经基本除尽.

图3为加入不同量离子液体所得产物的SEM照片. 如图所示, 未加入[Bmim]Cl时, 生成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为大小、形状不规则的类球形颗粒, 团聚现象严重, 颗粒与颗粒之间没有空隙, 形成聚集直径为 $1\ \mu\text{m}$ 左右不规则的球状体; 当加入[Bmim]Cl的量为2和4 mmol时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒虽然有逐渐分散的趋势, 但是颗粒与颗粒间依然团聚在一起, 并且形状不规则, 大小不均一; 当加入的[Bmim]Cl的量为6 mmol时, 颗粒与颗粒间逐渐散开, 但是依然大小不均一、形状不均匀, 直径为20~60 nm; 随着加入的[Bmim]Cl的量增加到12 mmol, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒由不规则的类球体逐渐变成直径为10~30 nm纳米微球, 颗粒尺寸均匀, 分散性更好; 当[Bmim]Cl的量增加到20 mmol时, 生成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的形貌与加入12 mmol [Bmim]Cl生成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形貌大小相似, 并且分散性、均匀性一致, 说明当[Bmim]Cl的添加量为12 mmol时, 合成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒已经达到最佳形貌.

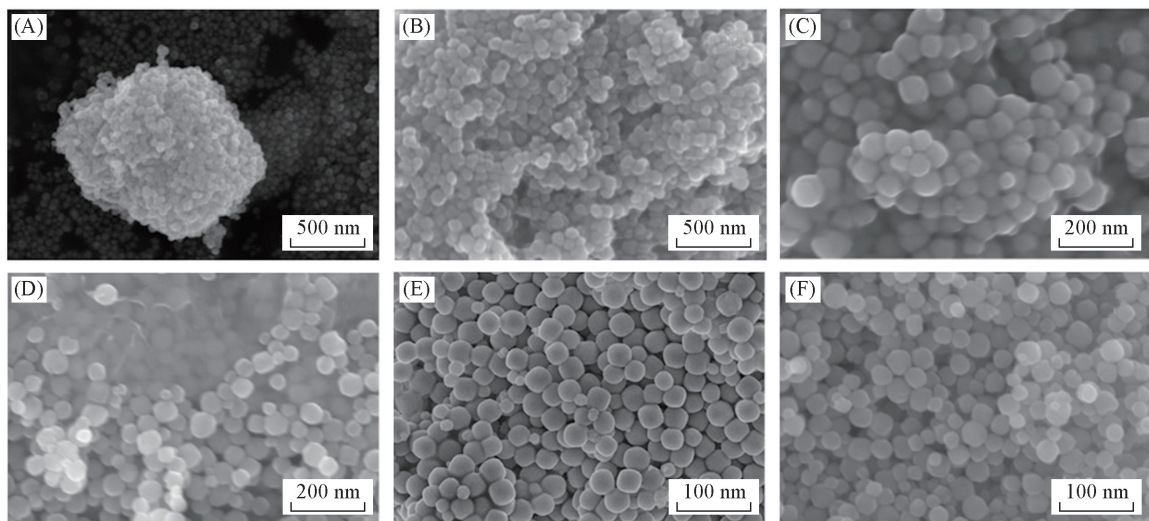


Fig.3 SEM images of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres prepared with different amounts of ionic liquid

(A) S-0; (B) S-1; (C) S-2; (D) S-3; (E) S-4; (F) S-5.

通过氮吸附测量未加入[Bmim]Cl和加入12 mmol [Bmim]Cl时生成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的BET表面积, 图4是样品S-0和S-4的 N_2 吸附-脱附等温线, 插图是BJH孔径分布图. 由图可知, 样品S-0和S-4的氮气吸附-脱附等温线属于典型介孔结构吸附-脱附的IV型等温线, 属于中孔毛细凝聚类型. 由于生成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒为实心纳米微球, 样品表面和内部不存在孔, 主要是由于纳米微球堆积产生的孔. 经测量, 样品S-4的平均孔径为20 nm, 比样品S-0的平均孔径(22.78 nm)小, 并且由图4插图可知, 样品S-4主要的孔径范围(0~29 nm)比S-0(0~50 nm)窄, 样品S-4的比表面积是 $23.72\ \text{m}^2/\text{g}$, 是样品S-0的比表面积($16.52\ \text{m}^2/\text{g}$)的1.44倍. 结合SEM图片的形貌表征结果, 证明加入12 mmol [Bmim]Cl能辅助生成形貌更均匀、分散性更好、比表面积更大的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 同时由于较大的比表面积能够提供更多的氧气吸附位点, 所以添加[Bmim]Cl有利于增强 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒气敏性能.

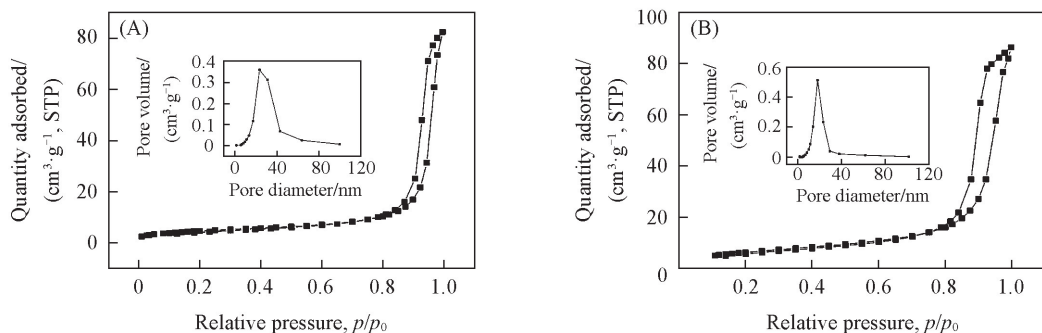
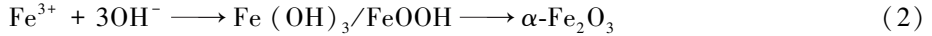
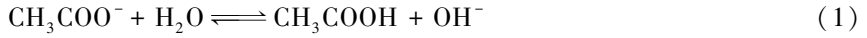


Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of samples S-0(A) and S-4(B)

在水热条件下, 醋酸钾溶液中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的合成步骤为:



众所周知, 通过水热反应生成的氧化铁产物的形貌、大小取决于其成核速率和生长速率. 当反应物中加入一定量的离子液体后, 由于离子液体具有极性特性, 与水相比表面界面张力较小, 较小的界面张力导致较高的成核速率, 造成成核速率比生长速率更快, 因此, 容易生成形貌均匀并且粒径小的氧化铁纳米微球. 随着离子液体加入量的增加, 溶剂的界面张力变小, 导致成核速率更快, 则生成的氧化铁纳米球颗粒形貌更均匀, 粒径也变小. 此外, 一定量的 [Bmim]Cl 具有较高的电导率, 加速了反应过程中的电子转移, 起到表面活性剂的作用, 很好地改善了反应体系中产物的分散性和稳定性, 可以有效地控制产物中纳米颗粒的团聚^[29].

2.2 气敏性能测试

将由样品 S-0, S-1, S-2, S-3, S-4 和 S-5 制备的气敏元件暴露在相对湿度 40%~50% 的环境中, 选择不同的工作温度, 通过传感器在空气和目标气体中电阻的变化来计算样品灵敏度. 图 5(A) 是样品 S-0~S-5 对 50 $\mu\text{L/L}$ 乙醇气体的工作温度-响应灵敏度关系图. 由图可知, 样品 S-0~S-5 在工作温度为 120~300 $^\circ\text{C}$ 时对 50 $\mu\text{L/L}$ 乙醇气体的灵敏度随着温度的升高而增大, 在 300 $^\circ\text{C}$ 时达到最大; 当工作温度继续升高时, 元件的灵敏度随着温度的升高而降低. 由此可知, 样品 S-0~S-5 对于 50 $\mu\text{L/L}$ 乙醇气体最佳的工作温度为 300 $^\circ\text{C}$ (之后的研究都是在 300 $^\circ\text{C}$ 下进行), 在此温度下样品 S-0~S-5 对 50 $\mu\text{L/L}$ 乙醇气体的灵敏度分别为 1.36, 2.6, 3.9, 4.62, 7.56 和 7.54. 另外可以看出, 对于样品 S-0~S-4, 随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料制备过程中离子液体加入量的增加, 相应的气敏元件在不同工作温度下对 50 $\mu\text{L/L}$ 乙醇气体灵敏度逐渐增大, 这主要归结于随着离子液体加入量的增多, 产物晶面生长更充分, 结晶度更高, 形成了粒径小、均匀规整的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球, 材料的比表面积变大, 能够提供更多的活性反应位点. 而当离子液体的量继续增加到 20 mmol 时, 样品 S-5 相对于 S-4 在不同工作温度下对于 50 $\mu\text{L/L}$ 乙醇气体的灵敏度变化很小, 这是因为离子液体添加量为 12 mmol 时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子已经形成最佳形貌. 图 5(B) 是样品 S-0~S-5 在 300 $^\circ\text{C}$ 下对 50 $\mu\text{L/L}$ 乙醇的响应恢复图. 由图可见, 随着离子液体用量的增加, 相应传感器对乙醇的响应和恢复更快, 并且灵敏度也更高, 当离子液体增加到一定的量时, 对乙醇的响应和恢复时间保持不变, 这依然归因于离子液体对产物形貌改变产生的影响. 综上所述, 在样品 S-0~S-5 中, 样品 S-4 在工作温度为 300 $^\circ\text{C}$ 下对 50 $\mu\text{L/L}$ 乙醇气体具有最佳的灵敏度和最短的响应恢复时间. 由图 5(B) 插图可知, S-4 气敏元件的响应时间(t_{res})和恢复时间(t_{rec})分别为 38 s 和 7 s. 以下实验都是针对样品 S-4 在工作温度为 300 $^\circ\text{C}$ 条件下进行.

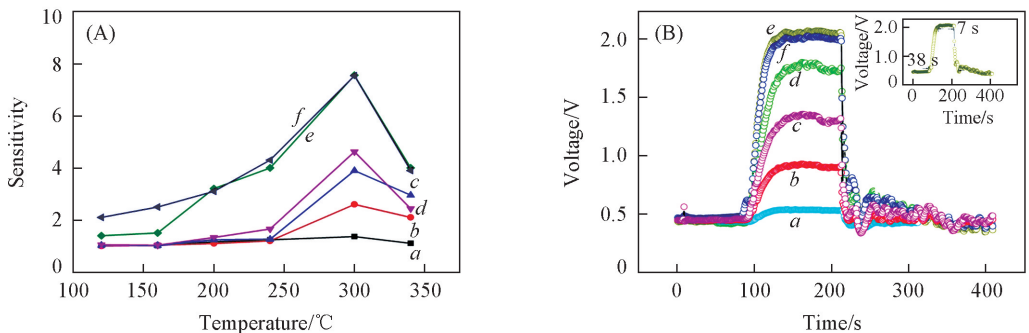


Fig.5 Temperature-dependent gas sensing response (A) and response-recovery curves (B) of different $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres to 50 $\mu\text{L/L}$ ethanol gas

a. S-0; b. S-1; c. S-2; d. S-3; e. S-4; f. S-5. Inset of (B) shows t_{res} and t_{rec} of S-4.

图 6(A) 为由样品 S-4 制备的气敏元件在 300 $^\circ\text{C}$ 下对不同浓度乙醇气体的响应-恢复曲线. 该传感元件对乙醇气体有着快速的响应恢复速度, 其响应时间为 13~33 s, 恢复时间为 17~31 s. 由图 6(B) 可知, 当工作温度为 300 $^\circ\text{C}$ 时, 随着乙醇浓度提高, 基于 S-4 的传感元件在 10~200 $\mu\text{L/L}$ 的检测范围内

具有良好的线性关系 ($R=98.8\%$). 因此, 本实验表明在浓度 $10\sim 200\ \mu\text{L/L}$ 范围内, 离子液体辅助形成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球可用于乙醇气体检测.

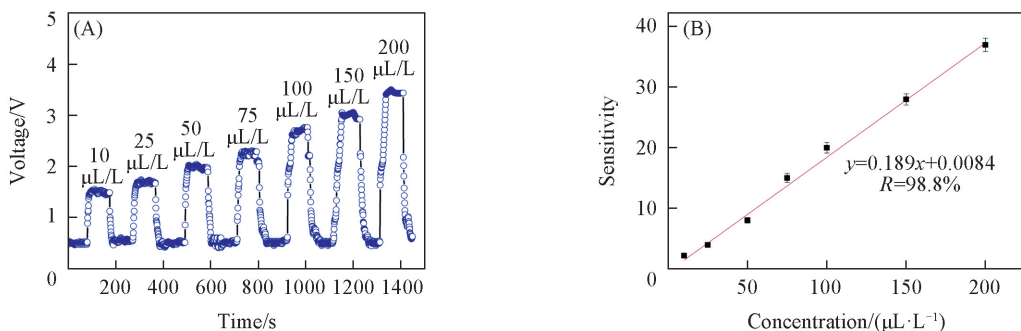


Fig.6 Dynamic response transient(A) and sensitivity-ethanol concentration plot(B) for the gas sensor based on sample S-4 at $300\ ^\circ\text{C}$

图 7(A) 是由样品 S-4 制备的传感元件在工作温度为 $300\ ^\circ\text{C}$ 时对 $10\ \mu\text{L/L}$ 乙醇气体的稳定性测试结果. 如图所示, 连续测试 5 次后, 传感器仍然保持迅速的响应速度和恢复速度, 同时灵敏度没有大的波动, 这表明本传感器拥有优良的重复性. 图 7(B) 示出了传感元件对不同气体的选择性. 从图中可以看出, 传感元件对 $50\ \mu\text{L/L}$ H_2S , NH_3 , NO , Cl_2 , NO_2 表现出很小的灵敏度, 对 CH_3COCH_3 表现出了一定的灵敏度, 但是对 $50\ \mu\text{L/L}$ 乙醇的灵敏度达到 7.56, 远高于其它气体, 说明了本传感器对乙醇气体具有非常好的选择性.

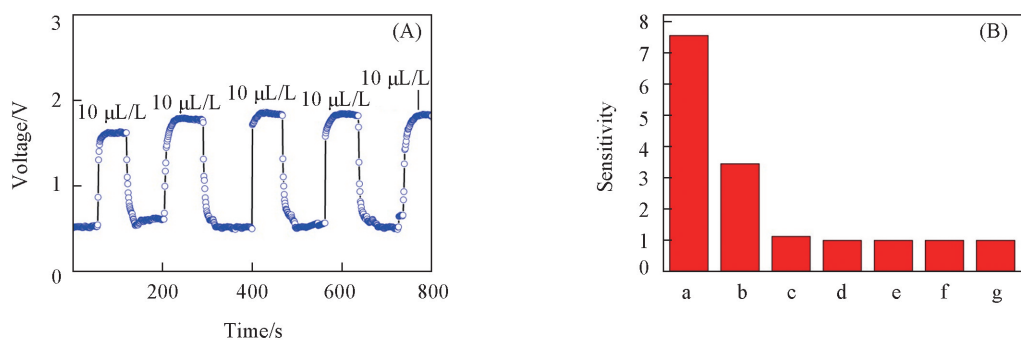
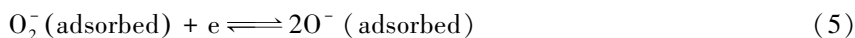
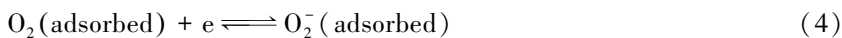


Fig.7 Stability test of sample S-4 at operating temperature of $300\ ^\circ\text{C}$ to $10\ \mu\text{L/L}$ ethanol(A) and response sensitivity for sample S-4 to different gases at operating temperature of $300\ ^\circ\text{C}$ (B) (B) a. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; b. CH_3COCH_3 ; c. H_2S ; d. NH_3 ; e. NO ; f. Cl_2 ; g. NO_2 .

2.3 气敏机理

气敏传感器的传感机理主要是气敏传感器暴露于目标气体中时, 能够引起传感器中气敏材料的电阻发生瞬时变化, 从而导致气敏传感器负载的电压信号发生改变. 而金属氧化物气体传感器的电阻变化主要是由于目标气体分子在传感材料表面吸附和脱附引起的^[30,31].

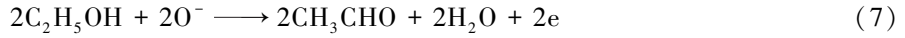
当气敏材料暴露在空气中, 空气中的氧气会吸附在 n 型半导体材料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面, 氧分子会从材料导带中捕获电子, 从而形成 O^- , O_2^- 和 O^{2-} 等各种氧离子. 与氧分子有关的过程可以用下列方程来描述.



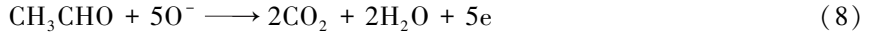
这就导致 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面形成了一个电子耗尽层, 减少了载流子的浓度. 当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与还原性气体如乙醇、丙酮、硫化氢接触时, 还原性气体与吸附的氧离子发生反应并且会释放电子到气敏材料的表面, 导致

气敏材料的表面导带中载流子浓度增加, 电子耗尽层宽度减小, 导电性瞬时增强, 电阻瞬时降低, 从而对目标气体产生气敏响应。

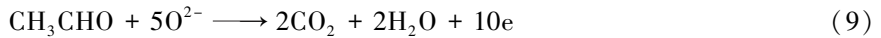
半导体材料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在各种干扰气体中对特定气体的选择性在实际应用中是非常重要的. 本文中, 离子液体辅助合成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球对乙醇表现出良好的选择性主要是基于乙醇分子具有高活性, 乙醇分子的极性 O—H 键相对于其它共价键具有更长的键长, 极易吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏材料表面, 与吸附在材料表面的氧离子发生反应, 极性共价键 O—H 被破坏, 形成很强的静电力. 图 8 是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏材料暴露在乙醇气体中的反应机理图, 主要的反应过程为^[32,33]:



随后在吸附位点处继续氧化, 产生电子, 反应过程为:



或者



由以上公式可知, 乙醇气体与吸附的氧离子发生反应释放了大量的电子到 n 型半导体材料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面, 导致 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面导带中载流子浓度增加, 电子耗尽层宽度减小, 电阻瞬时降低, 从而对乙醇气体产生了良好的气敏响应。

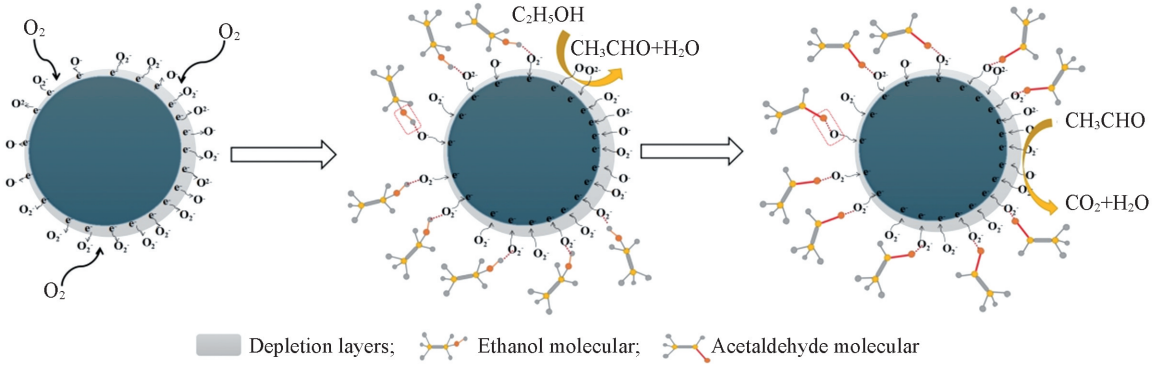


Fig.8 Reaction mechanism of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres exposed to ethanol gas

温度对于金属半导体材料的气敏性能也有较大影响. 图 9 是不同工作温度下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏材料暴露在乙醇气体中的反应机理图. 当金属半导体材料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 暴露在具有一定湿度的空气和乙醇气体中时, 主要形成的是 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{ethanol}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系. 其中高极性分子 H_2O 和乙醇与金属半导体材料表面接触产生大的静电力, 使 H_2O 和乙醇分子能够强烈的吸附在金属半导体材料表面。

根据 Yue 等^[34]对 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{ethanol}$ 在金属氧化物表面温度-扩散曲线的研究, 随着环境温度的升高, 乙醇分子的扩散缓慢, 说明虽然在高温下乙醇分子强烈振动, 但是由于强的相互作用力以及乙醇分子自身较高的分子量, 一旦吸附, 它们很难扩散, 相反, H_2O 和 O_2 分子相对于乙醇分子有更低的分子量, 更容易从材料表面扩散. 所以在室温下, H_2O 和乙醇分子竞争吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料表面, 吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料表面上的水分子阻止了乙醇分子吸附到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料表面, 显著降低了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料对于

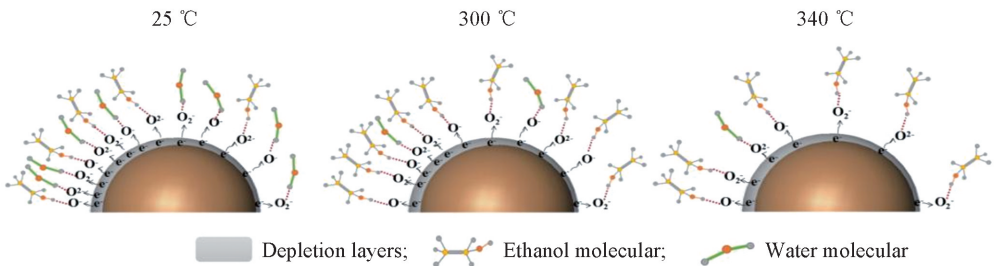


Fig.9 Reaction mechanism of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres exposed to ethanol gas at different operating temperatures

乙醇分子的敏感性.

随着工作温度升高,更多的 H_2O 分子将从 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料表面扩散出来,导致 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料表面乙醇分子吸附量增加,更多的乙醇分子与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料吸附的氧离子发生反应.当温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料表面吸附的乙醇分子浓度达到最大,所以此时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料对于乙醇分子的灵敏度最高.当工作温度继续升高,吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料表面的 O_2 分子极易扩散,显著减少了其表面能与乙醇分子反应的 O^- , O_2^- , O^{2-} 等各种氧离子,而且吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料表面的乙醇分子也变得容易扩散,乙醇分子浓度变小,所以工作温度进一步增加会导致 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料对于乙醇分子的响应显著下降.所以反应最佳的工作温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$.

3 结 论

采用离子液体[Bmim]Cl辅助的水热合成法,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3COOK 为原料成功合成了纯度高、结晶度好、规整均匀,直径为 $10\sim 30\text{ nm}$ 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球,并且发现当反应物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3COOK 的量分别为 4 和 12 mmol ,且加入离子液体[Bmim]Cl的量为 12 mmol 时能够得到最佳的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形貌,离子液体起到了结构导向剂和表面活性剂的作用,提高了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结晶度、稳定性和均匀性.气敏测试结果表明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒微球在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 $50\text{ }\mu\text{L/L}$ 乙醇气体的响应灵敏度达到 7.56 ,在 $10\sim 200\text{ }\mu\text{L/L}$ 的检测范围内具有良好的线性关系,同时具有良好的选择性和稳定性.

参 考 文 献

- [1] Zhu L. P., Xiao H. M., Fu S. Y., *Cryst. Growth. Des.*, **2007**, 7(2), 177—182
- [2] Sun P., Zhou X., Wang C., Shimanoe K., Lu G. Y., Yamazoe N., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 2(5), 1302—1308
- [3] Zhao X. L., Li Z. H., Chen C., Wu Y. H., Zhu Z. G., Zhao H. L., Lan M. B., *Electroanalysis*, **2017**, 29, 1518—1523
- [4] Zhang X. L., Huang F., Nattestad A., Wang K., Fu D., *Chem. Commun.*, **2011**, 47(16), 4808—4810
- [5] Xu L., Zheng R., Liu S., Song J., Chen J., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51(14), 7733—7740
- [6] Cao J., Wang Z. Y., Wang R., Liu S., Fei T., Wang L. J., Zhang T., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(10), 5635—5641
- [7] Wang C., Cheng X., Zhou X., Sun P., Hu X., Shimanoe K., Lu G. Y., Yamazoe N., *ACS Appl. Mat. Inter.*, **2014**, 6(15), 12031—12037
- [8] Li L., Chu Y., Liu Y., Dong L., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(5), 2123—2127
- [9] Chi X., Liu C. B., Liu L., *Sens. Actuators B*, **2014**, 194, 33—37
- [10] Zeng W., Liu T. M., Wang Z. C., *J. Mater. Chem. A*, **2012**, 22, 3544—3548
- [11] Navale S. T., Bandgar D. K., Nalage S. R., *Ceram. Int.*, **2013**, 39, 6453—6460
- [12] Park J., Shen X., Wang G., *Sens. Actuators B*, **2009**, 136, 494—498
- [13] Ma Z., Yu J. H., Dai S., *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 261—285
- [14] Li Z., Jia Z., Luan Y., *Curr. Opin. Solid. St. M.*, **2008**, 12, 1—8
- [15] Taubert A., *Acta Chim. Slov.*, **2005**, 52, 183—186
- [16] Welton T., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071—2083
- [17] Fei Z., Oelbach T. J., *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2122—2130
- [18] Taubert A., Li Z., *Dalton Trans.*, **2007**, 7, 723—727
- [19] Liu X. D., Ma J. M., Peng P., *Mater. Sci. Eng. B*, **2008**, 150, 89—94
- [20] Antonietti M., Kuang D., Smarsly B., Zhou Y., *Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4988—4992
- [21] Sheldon R., *Chem. Commun.*, **2001**, 23, 2399—2407
- [22] Dupont J., Suoza R. F. D., Suarez P. A. Z., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667—3692
- [23] Li J., Zeng H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15839—15847
- [24] Li Z. H., Li J. C., Song L. L., Gong H. Q., Niu Q., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(48), 15377—15382
- [25] Li R., Du J. M., Luan Y. X., Zou H., Zhuang G. Z., Li Z. H., *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 14(10), 3404—3410
- [26] Wang P., Xu Y. M., Cheng X. L., Huo L. H., Sui L. L., *Nat. Sci. Heilongjiang. Univ.*, **2014**, 31(6), 778—783
- [27] Hu X. B., Zhu Z. G., Chen C., Wen T. Y., Zhao X. L., Xie L. L., *Sens. Actuators B*, **2017**, 253, 809—817
- [28] Hu X. B., Zhu Z. G., Li Z. H., Xie L. L., Wu Y. H., Zheng Z. Y., *Sens. Actuators B*, **2018**, 264, 139—149
- [29] Lian J., Duan X. H., Ma J., Peng P., Kim T., Zheng W. J., *ACS Nano*, **2009**, 3(11), 3749—3761
- [30] Chu D. W., Zeng Y. P., Jiang D. L., Masuda Y., *Sens. Actuators B*, **2009**, 137, 630—636

- [31] Sun P., Cai Y. X., Du S. S., Xu X. M., You L., Ma J., Liu F. M., Liang X. H., Sun Y. F., Lu G. Y., *Sens. Actuators B*, **2013**, *182*, 336—343
- [32] Zhang B., Fu W. Y., Meng X. W., Ruan A., Su P. Y., Yang H. B., *Ceram. Int.*, **2017**, *43*(8), 5934—5941
- [33] Shen G., Chen P. C., Ryu K., Zhou C., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 828—839
- [34] Yue J., Jiang X. H., Yu A. B., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*(19), 9962—9969

Ionic Liquid Assisted Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanospheres Based on Potassium Acetate Solution and Their Gas-sensing Properties[†]

PAN Shuai¹, HU Xiaobing¹, SONG Runmin¹, XIE Lili^{1,2},
ZHU Zhigang^{1,2*}, ZHENG Liaoying³

(1. School of Environmental and Materials Engineering, College of Engineering,
Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. Shanghai Innovation Institute for Materials, Shanghai 200444, China;

3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract α -Fe₂O₃ nanospheres with good crystallinity and uniformity, diameter of 10—30 nm were synthesized from FeCl₃ · 6H₂O and CH₃COOK with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) as ionic liquid structure-based agent and surfactant by hydrothermal method at a constant temperature of 150 °C for 8 h. The effects of different amounts of [Bmim]Cl on the formation of iron oxide and its gas sensing properties were investigated. The gas-sensing results show that α -Fe₂O₃ nanospheres exhibit the best gas-sensing properties to ethanol when the amount of ionic liquid is 12 mmol. When the working temperature is 300 °C, the sensitivity of as-prepared α -Fe₂O₃ nanospheres to 50 μ L/L ethanol is 7.56, which is 5.6 times that of α -Fe₂O₃ generated without ionic liquid. There is also a good linear relationship ($R=98.8\%$) in the range of 10—200 μ L/L, and the sensor has good selectivity and stability. In addition, the gas-sensing mechanism of α -Fe₂O₃ nanospheres to ethanol, and the influence of operating temperature on its gas-sensing properties were discussed in detail.

Keywords Hydrothermal method; Iron oxide; Ionic liquid; Gas-sensing

(Ed.: F, K, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.61471233), the Program for Professor of Special Appointment (Eastern Scholar) at Shanghai Institutions of Higher Learning, the Open Project Program of Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices of Chinese Academy of Sciences, China (No. 201602) and the Graduate Program Foundation of Shanghai Polytechnic University, China (No. EGD16YJ022).