

文章编号: 1000-324X(2002)06-1187-07

掺镧改性钛酸钡湿敏陶瓷元件

王智民¹, 韩基新¹, 刘静波^{1,2}

(1. 黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以 $\text{La}(\text{OAc})_3$ 、 $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ 为起始物, 采用共溶-水凝胶法经陈化获得湿凝胶, 干燥后制得干凝胶, 研磨过筛和埋渗电极、加压成型为素坯, 经不同温度和保温时间烧结, 制得掺镧 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷传感元件系列 ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$), 测试其阻-湿特性, 从中获得了具有良好特性参数的湿敏陶瓷及其主要工艺条件 ($x=0.10, 1350^\circ\text{C}/1\text{h}$), 阻-湿特性在工作湿度范围内 (相对湿度 $RH=32.8\%\sim 93.6\%$) 的平均灵敏度 $S=5\times 10^4\text{k}\Omega/\text{RH}(\%)$, 线性相关因子 $r=0.998$, 响应时间 $\tau=110\text{s}$, 湿滞低于 4%, 湿敏选择性良好: 对 H_2 , CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, CO , C_6H_6 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ 七种气体具有抗干扰性能. 应用 SEM, AFM 及 XRF 对陶瓷的显微结构和元素含量进行测定, 确定了陶瓷的显微组织, 晶粒尺寸, 晶相结构, 表面粗糙度和全元素分析. 讨论了掺镧改性的可能机理: La^{3+} 不等价取代 Ba^{2+} , 引起 Ti^{4+} 捕获一个自由电子而变价为 Ti^{3+} , 该电子在适宜的陶瓷显微结构下受水分子影响易于进入导带, 使掺镧钛酸钡得以半导化; 半径较小的 La^{3+} 取代半径较大的 Ba^{2+} , 则降低四方晶相的晶格畸变度 δ , 即晶轴比 c/a 变小, 使四方晶格的不对称性及各向异性降低, 从而减少陶瓷烧结后冷却过程中内应力引起的破裂.

关 键 词: 掺镧改性钛酸钡 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$; 陶瓷元件; 湿敏; 显微结构表征

中图分类号: TM 283 文献标识码: A

1 引言

选用 $\text{La}(\text{OAc})_3$ - $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ - $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ 体系, 采用共溶-水凝胶法制备掺镧改性钛酸钡纳米多晶粉体及陶瓷元件, 其中粉体部分已于前文报道^[1], 本文报道陶瓷元件的制备、湿敏性能及显微结构表征^[2~4].

2 实验部分

2.1 陶瓷元件的制备工艺及特性表征流程图

$\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 粉体的合成及陶瓷传感元件的制备工艺和特性表征流程如图 1 所示^[2].

收稿日期: 2001-09-17, 收到修改稿日期: 2001-11-22

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (E9919 和 E9515)

作者简介: 王智民 (1936-), 男, 教授.

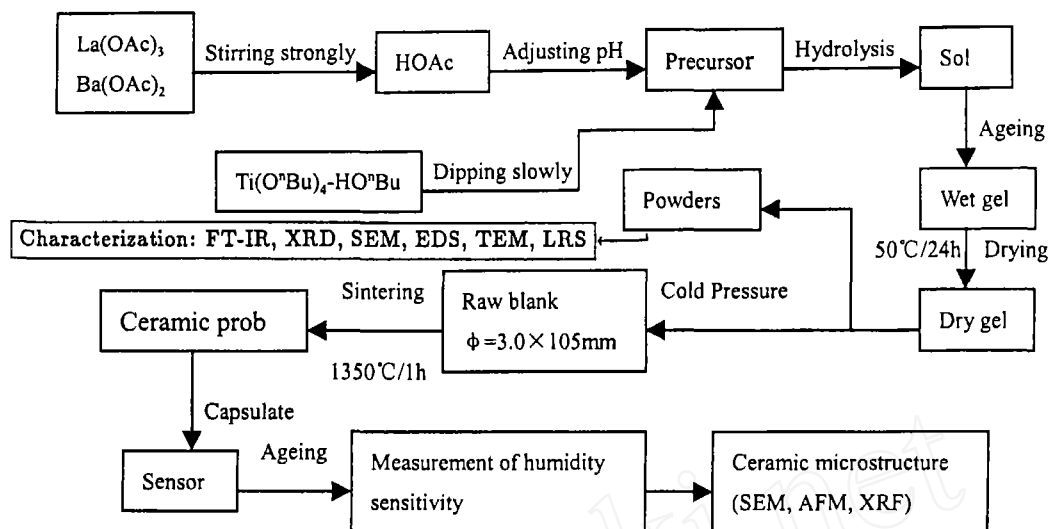


图 1 粉体及陶瓷元件制备工艺及特性表征流程图

Fig. 1 Flow chart for preparation and characterization of powder and sensor

2.2 陶瓷元件湿 - 气 - 酒敏特性测试

利用 RLC 阻抗电桥对不同工艺条件的陶瓷元件进行阻 - 湿特性测试, 采用四种浓度的饱和盐水溶液, 以便获得不同的相对湿度 ($RH=32.8\%$, 52.9% , 75.3% , 93.6%)^[5]. 在 20°C 恒温水浴中测定元件电阻值随湿度的变化, 绘制电阻与湿度的半对数坐标图. 为进行湿敏性能的抗干扰试验, 利用 RQ-1 型气敏测试仪对元件分别在 H_2 , CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, CO , C_6H_6 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ 七种气氛的不同浓度及不同温度下电阻值的变化进行测定, 其中相对湿度, 气体浓度及工作温度均由低向高过渡.

2.3 陶瓷的显微结构表征及全元素分析 (SEM, AFM, XRF)

利用扫描电子显微镜 (SEM, 英国剑桥, S250MK3 型) 对陶瓷端面及侧面显微结构进行分析. 利用原子力显微镜 (AFM, 美国 Nanoscope 1000 型) 测定陶瓷的自然形貌, 确定粗糙度. 应用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, 日本岛津 -1500 型) 对陶瓷进行全元素分析.

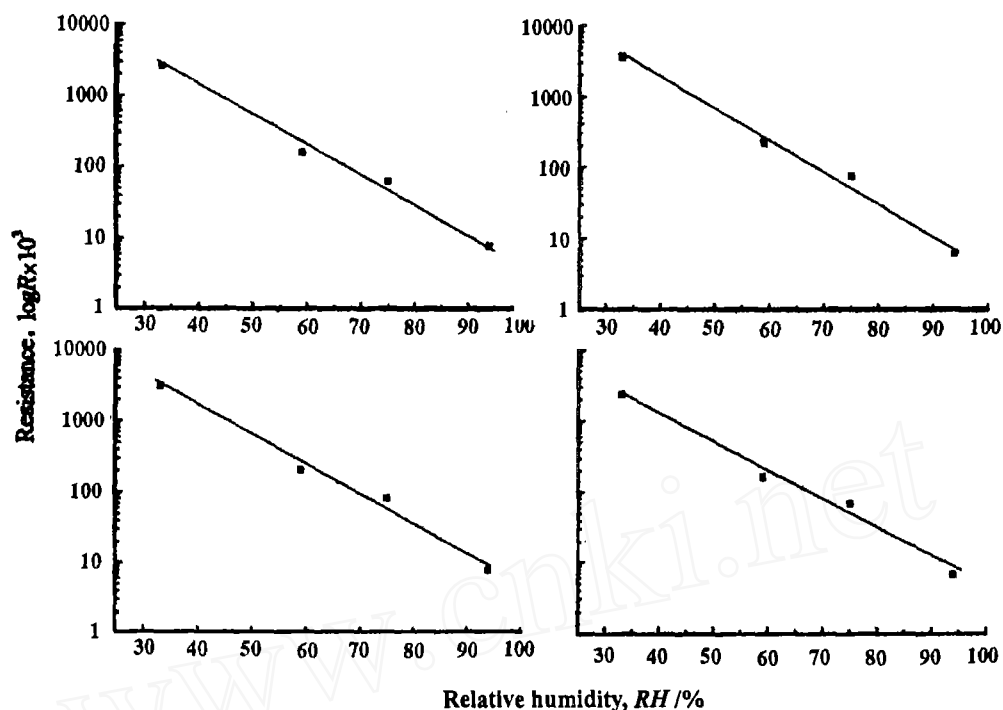
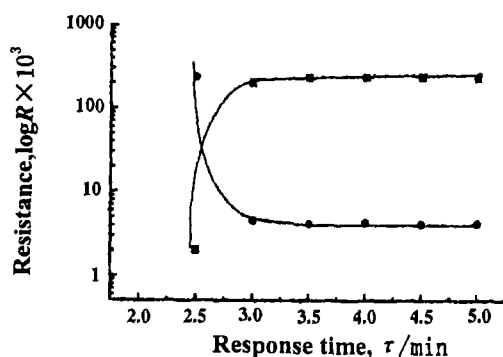
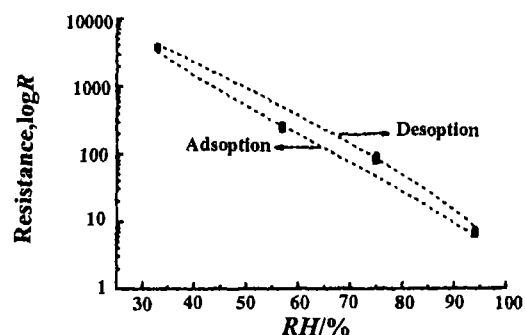
3 结果和讨论

3.1 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷元件的阻湿特性

对同一元件进行了四次重复测试, 绘得电阻与相对湿度的半对数坐标图. 图 2 是代表性陶瓷元件 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.10$, $1350^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 烧结成瓷), 在工作湿度范围内阻值随湿度的变化, 重现性良好. 图中表明阻值变化幅度在 3 个数量级以上, 平均灵敏度 $S=5\times 10^4\text{k}\Omega/\text{RH}$, 图线性相关因子 $r=0.998$. 由此证明陶瓷元件湿敏性能良好.

3.2 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷元件的湿敏响应特性

通常用响应时间 τ 表征响应特性, 响应时间 τ 定义为: 从起始湿度到终止湿度, 感湿特征量 (电阻值) 达到稳定所需时间的 63.2% ^[5], 由此可见响应时间越短越好. 测试证明: 上述元件电阻值在吸湿过程中达到恒定所需时间和脱湿基本相同, 平均为 3min (图 3), 则响应时间 $\tau=110\text{s}$, 这一数值与文献报道的 $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 湿敏元件响应时间 (100s) 相近^[5].

图 2 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷元件阻 - 湿特性曲线Fig. 2 Curves of resistance and relative humidity of $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$
 $x=0.10$, sintered at $1350^\circ\text{C}/1\text{h}$ 图 3 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷元件的响应特性
Fig. 3 Response characteristic of $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramic sensing element
 $x=0.10$, sintered at $1350^\circ\text{C}/1\text{h}$ 图 4 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 湿敏元件的湿滞特性
Fig. 4 Humidity hysteresis of $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramic sensing element
 $x=0.10$, sintered at $1350^\circ\text{C}/1\text{h}$

3.3 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷元件的湿滞特性

湿滞是指吸湿和脱湿过程中, 两条阻 - 湿曲线不相重合, 因而形成湿滞回线的现象. 在回线中吸湿与脱湿曲线之间湿度的最大差值定义为湿滞^[5], 元件的湿滞越小越好. 按常规对上述元件进行的湿滞测试表明, 吸湿与脱湿过程中电阻值相差甚少, 湿滞不超过 4%, 说明元件湿滞特性符合要求 (图 4). 湿滞的机理可以推断为水蒸汽分子被吸附在陶瓷晶粒表面及

内孔时,分子间存在一个相互吸引的作用力,脱湿时分子只有挣脱这种作用力才能离开湿敏元件基体,所以脱湿需要一个过程,因而产生湿滞.

3.4 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷元件湿敏特性的抗干扰性能—气/酒敏的阴性试验

在工作温度 450°C , 测定了前述七种气氛下元件阻值随气氛浓度的变化. 结果表明: 仅有掺杂配比为 9mol% La 的陶瓷元件 ($x=0.09$, $1350^\circ\text{C}/1\text{h}$ 焙烧) 对 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (丙烯) 具有一定的响应性, 但阻值未发生数量级的变化; 而其它配比及烧结制度的元件对七种气氛 (包括乙醇蒸气) 均无敏感特性, 即阻值与在空气中相近, 均呈高阻态 ($R > 100\text{M}\Omega$). 虽经提高元件工作温度, 各元件对七种气氛仍无敏感性能. 这表明陶瓷的湿敏特性具有很好的选择性, 对七种气氛的抗干扰能力较高.

3.5 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 湿敏元件陶瓷探头的 SEM 形貌及显微结构

图 5 显示了图 2 中代表性湿敏元件陶瓷探头的 SEM 外观形貌及显微结构, 表明具有多晶形态, 晶粒粒度分布均匀, 平均约为 $0.7\mu\text{m}$, 晶粒外形规则, 呈准立方晶型, 或说假立方晶型, 其实就是前文证明的 ABO_3 型钙钛矿四方 (正方) 晶相^[1]. 说明干凝胶原粉经过埋渗电极和加压成型 ($1.6\text{MPa}/3\text{min}$), 然后高温烧结成瓷, 这一过程使得晶粒由纳米尺度增至微米尺度, 晶化及成瓷程度趋于完好, 生成了明显的晶面和晶界, 以及空隙和孔道, 因而存在适宜的内表面和相应的孔结构. 由此可以佐证本文确实制得了标题物掺镧钛酸钡四方相多晶陶瓷, 同时也考察了这种具有湿敏特性的陶瓷的显微结构, 为探究湿敏机理提供可信的依据.

图 5 中陶瓷探头端面晶粒外形棱角较侧面更为分明清晰, 这是由于探头侧面在组装及观测时受到磨损和污染所致.

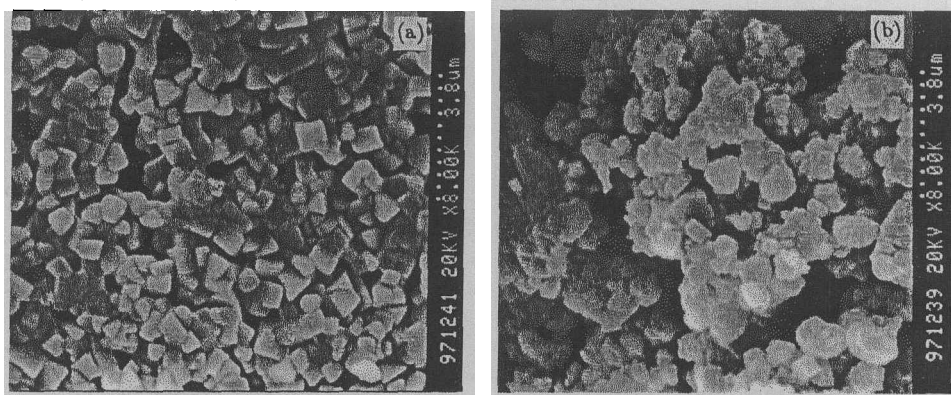


图 5 陶瓷的 SEM 显微结构

Fig. 5 SEM microstructures of the ceramic ($x=1.0$; $1350^\circ\text{C}/1\text{h}$)

(a) End-face; (b) Side-face

3.6 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 湿敏元件陶瓷探头的 AFM 形貌及显微结构

实验中利用原子力显微镜 AFM 对上述陶瓷探头的自然表面进行形貌分析 (图 6), 图中表明: 陶瓷表面呈现凹凸状, 表面粗糙度高, 具有多孔和空隙的特征, 这种显微结构应是湿敏陶瓷特性的原因之一 (掺镧引起的半导化改性则是湿敏特性的另一个原因).

3.7 X 射线荧光光谱 XRF 对湿敏陶瓷探头的全元素分析

根据特征荧光光谱的波长与原子序数的关系对代表性探头进行定性分析 (篇幅所限, 图表从略); 并利用基本参数法对其定量分析全元素的质量百分比 (表 1)^[6], 从中表明: 全元素

分析的结果和实验设计的掺杂配比基本相符, 出现某些偏差的原因主要是原料纯度及仪器误差.

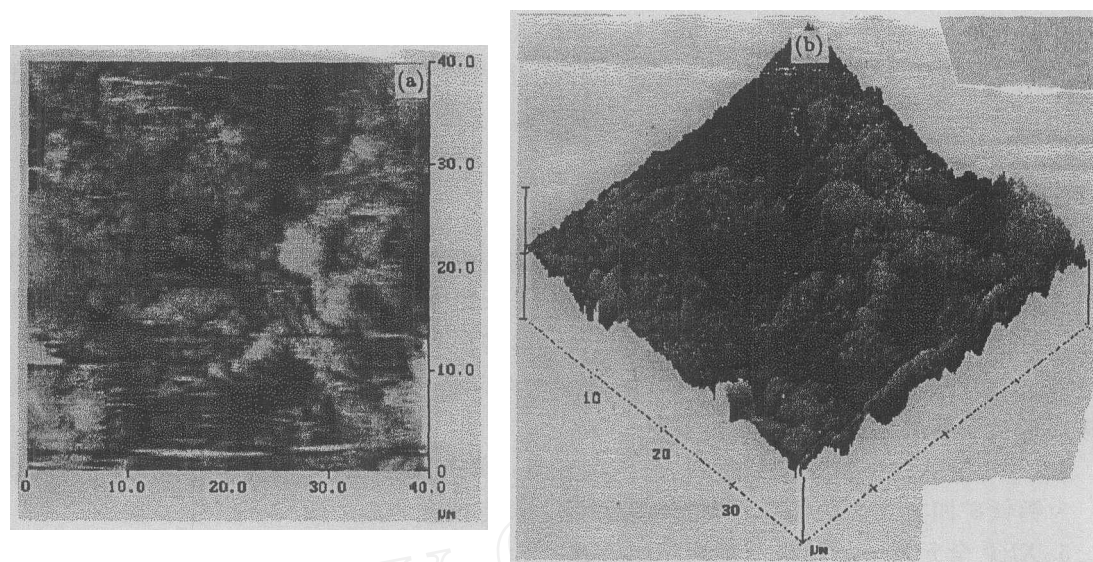


图 6 陶瓷表面 AFM 形貌图

Fig. 6 AFM Morphology of the ceramic surface

(a) Two-dimensions; (b) Three-dimensions

表 1 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷 XRF 全元素定量分析

Table 1 XRF quantitative analysis of whole elements of $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramic ($x=0.10$, $1350^\circ\text{C}/1\text{h}$)

Oxide components	Measured/wt%	Designed/wt%
BaO	58.75	60.57
TiO ₂	34.46	31.51
La ₃ O ₂	5.75	6.57
Na ₂ O	0.32	—
SrO	0.16	0.029
SiO ₂	0.16	—
SO ₃	0.10	1.27
ZnO	0.09	—
Cl	0.08	0.005
Fe ₂ O ₃	0.08	0.002
CaO	0.03	0.021
Total	99.98	99.977

3.8 关于掺镧钛酸钡湿敏陶瓷半导体化及内应力改性的可能机理

一方面, 由于掺镧导致 La^{3+} 不等价取代 Ba^{2+} ^[1], 因而多出一个正电荷, 为了保持电中性, Ti^{4+} 将捕获一个自由电子而变价^[7,8]. 该电子被松弛地束缚着, 在一定的条件下,

例如适宜的陶瓷显微结构和水分子诱导的协同作用,易于进入导带并参与导电而显著降低阻值,使钛酸钡得以半导化改性,成为具有湿敏性能的功能材料.另一方面,半径较小的 La^{3+} ($r=0.106\text{nm}$) 取代半径较大的 Ba^{2+} ($r=0.136\text{nm}$),将会降低四方晶相的晶格畸变度 δ ,即晶轴比 c/a 变小,使四方晶格的不对称性降低,因而减少了陶瓷烧结后的冷却过程中由于各向不同性而产生的内应力及其相应引起的破裂,这是对陶瓷韧性和机械性能的改性.

4 结论

1. $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.10$, $1350^\circ\text{C}/1\text{h}$) 湿敏陶瓷元件具有良好的阻-湿特性,在工作湿度范围内 ($RH=32.8\%\sim 93.6\%$),平均灵敏度 $S=5\times 10^4\text{k}\Omega/\text{RH}(\%)$,阻-湿图线的线性相关因子 $r=0.998$,重现性良好,响应时间 $\tau=110\text{s}$,湿滞回差低于 4%,对 H_2 , CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, CO , C_6H_6 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ 七种气氛均无气/酒敏特性,故湿敏陶瓷元件具有较高的抗干扰能力,湿敏选择性良好.

2. SEM 及 AFM 对陶瓷显微结构的测试表明:陶瓷晶粒尺寸平均为 $0.7\mu\text{m}$,晶粒外观规则,为钙钛矿四方相多晶陶瓷,表面粗糙度高,具有适宜的内表面和孔结构.

3. XRF 全元素分析结果与掺杂配比接近,佐证了湿敏陶瓷为掺镧改性的标题物.

4. 镧掺杂使钛酸钡陶瓷半导化,从而具有湿敏特性,其机理可能在于 La^{3+} 不等价取代 Ba^{2+} 引起的钛离子变价,即 Ti^{4+} 捕获一个自由电子而变价为 Ti^{3+} ,该电子在适宜的陶瓷显微结构及水分子的协同作用下易于进入导带而显著降低阻值.此外,半径较小的 La^{3+} 取代半径较大的 Ba^{2+} ,使陶瓷的四方畸变度降低,因之晶格的各向异性变小,使陶瓷烧结成瓷之后冷却时内应力引起的破裂得以减少.

参考文献

- [1] 王智民,韩基新,刘静波 (WANG Zhi-Min *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (5): 945-952.
- [2] Ang Chen, Yu Zhi, Jing Zhi, *et al.* *J. of the European Ceramic Society*, 1997, **17** (10): 1217-1221.
- [3] 刘静波,王智民,郑春萍,等. 功能材料, 2000, **31** (1): 69-71, 76.
- [4] 王子忱,王小慧,杨桦,等. 功能材料, 1996, **27** (3): 258-260.
- [5] 康昌鹤,唐省吾,等. 气、湿敏感器件及其应用,第一版. 北京:科学出版社, 1988. 213-223.
- [6] 刘静波. $\text{Ba}_{1-x}(\text{La/Ce})_x\text{TiO}_3$ 纳米晶的研制及其陶瓷元件气/湿敏性能测试,硕士学位论文. 哈尔滨:黑龙江大学, 1998. 41.
- [7] 苏勉曾. 固体化学导论,第一版. 北京:北京大学出版社, 1987. 110-133.
- [8] 关振铎,张中大,魏金生. 无机材料物理性能,第一版. 北京:清华大学出版社, 1992. 244-245, 269, 360, 360.

Preparation Property and Structure of La^{3+} -doped Barium Titanate Humidity Sensing Ceramic Element

WANG Zhi-Min¹, HAN Ji-Xin¹, LIU Jing-Bo^{1,2}

(1. Collge of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2. Material Science and Engineering Department, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Sol precursors were prepared by the cosolubilized hydrous gel process using titanium butoxide and lanthanum acetate as well as barium acetate. After condensation and drying, the wet gel and dry gel were obtained respectively. Dry gel ground and screened was pressed into disc and sintered at different temperatures for holding different time to fabricate ceramic sensors. The measurement of humidity sensitivity and gas/alcoholic sensitivity (seven kinds of gases H_2 , CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, CO , C_6H_6 and gaseous $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) of these sensors were performed. The humidity sensor displays high sensitivity: $S=5\times 10^4\text{k}\Omega/\text{RH}(\%)$ (relative humidity $\text{RH}=32.8\%\sim 93.6\%$); good linearity: $r=0.998$; minimum humidity hysteresis: $<4\%$; response time: $\tau=110\text{s}$; and fine selectivity: sensitivity-less to above seven kinds of gases. The microstructure was characterized by SEM, AFM and XRF to confirm the morphology, perovskite phase and surface roughness and whole element analysis. The mechanism of lanthanum modification was discussed that titanium ion Ti^{4+} can capture a free electron. It is easy for this electron to jump into the conduct band due to non-equivalent substitution of Ba^{2+} by rare earth ion La^{3+} .

Key words modification of La^{3+} -doped barium titanate ($\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$); ceramic element; humidity sensitivity; microstructure characterization