

文章编号: 1000-324X(2002)02-0367-04

室温固相合成 In_2O_3 及其气敏性能研究

徐甲强¹, 刘艳丽², 牛新书²

(1. 郑州轻工业学院化学工程系, 郑州 450002; 2. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南新乡 453002)

摘要: 以无机物 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, 在遵守热力学限制的前提下, 用室温固相化学反应直接合成了半导体金属氧化物 In_2O_3 的纳米粉体, 用 X 射线衍射技术和透射电子显微镜对产物的物相、形貌进行了表征和观察, 并用静态配气法测定了材料的气敏性能。

关键词: 三氧化二铟; 气敏材料; 室温; 固相化学反应

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

1948年, T. J. Gray 得出 Cu_2O 薄膜电阻在 200°C 时随周围气氛变化的实验结果^[1], 其后有不少人进行气敏效应的研究。到如今, 半导体气敏传感器已发展成一大体系。研究表明, 粒径在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内的纳米粒子具有比表面积大、表面活性高及与气体作用强等特点, 能显著提高材料的气敏性能^[2~4], 因此近年来开发出许多制备纳米材料的方法。固相化学反应是人类最早利用的化学合成方法之一, 但一直未引起重视。在人类进入二十一世纪的今天, 对材料制备提出了绿色化、清洁化生产的要求, 因此, 许多化学家将目光又投向了固相化学反应法, 使固相合成化学成为化学合成的重要组成部分, 而应节能的要求, 科研工作者又提出了室温固相化学反应^[5]。本文工作系采用室温固相反应法合成了金属氧化物半导体 In_2O_3 , 对其结构进行了表征, 并对其气敏性能进行了研究。

2 实验部分

2.1 实验原理

固相化学反应能否进行, 取决于固体反应物的结构和热力学函数。所有固相化学反应和溶液中的化学反应一样, 必须遵守热力学的限制, 即整个反应的吉布斯函数改变小于零, 在满足热力学条件下, 固体反应物的结构成了固相反应进行速率的决定性因素^[6]。与液相反应一样, 固相反应的发生起始于两个反应物分子的扩散接触, 接着发生化学反应, 生成产物分子, 其条件在于反应的引发、反应持续进行所必备的条件。室温下, 充分的研磨不仅使反应的固体颗粒直径减小以充分接触, 而且也提供了反应进行的微量引发热量, 当反应引发后, 根据热力学公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 固体反应中 $\Delta S \approx 0$, 又因 $\Delta G < 0$, 则 $\Delta H < 0$, 因

收稿日期: 2001-04-05, 收到修改稿日期: 2001-06-17

基金项目: 河南省自然科学基金 (004031300)

作者简介: 徐甲强 (1963-), 男, 硕士, 教授。E-mail: jqxu@126.com

此, 固相反应大多是放热反应, 这些热使反应物分子相结合, 提供了反应中的成核条件, 在受热条件下, 原子成核, 结晶, 并形成颗粒.

2.2 实验制备

所用试剂均为分析纯. 称取一定量的 $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH (摩尔比为 1: 3) 于玛瑙研钵中, 充分混合后, 研磨至反应完全, 洗涤, 烘干, 600°C 煅烧 1h, 研磨, 得目标产物.

2.3 气敏元件的制作与气敏性能的测试

气敏元件按传统方式制成烧结型旁热式结构^[7], 烧结条件为 $600^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, 老化条件为 $300^\circ\text{C} \times 240\text{h}$. 气敏元件的测试采用静态配气法, 在 HWC-30A 汉威气敏元件测试系统上完成. 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 $S = R_a/R_g$, R_a 、 R_g 分别为元件在空气中和还原性气体中的电阻值.

3 结果和讨论

3.1 材料的结构分析

实验发现, 反应物经充分混合后, 一经研磨, 便立即在室温下发生固-固反应, 有相应的产物生成, 反应剧烈并有大量热放出. 有文献证明 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 用强碱处理时可转化为氧化铜^[8], 由此推测 $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 反应生成氧化物的过程也是分两步进行的, 第一步生成了氢氧化物, 第二步氢氧化物脱水生成终产物 In_2O_3 . 有关反应机理还需进一步研究.

利用日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线粉末衍射仪对所得产物进行了物相分析, 结果示于图 1, 从图 1 中可看出, 所得产物的 XRD 图谱与标准图谱吻合, 由此说明, 固相反应基本完全. 我们知道, 反应产物晶粒的大小是由晶核生成速度与晶核长大速度的相对大小决定的, 对于本文研究的反应体系, 两反应物混合, 一经研磨, 立即在室温下发生固-固化学反应, 生成产物, 表明该反应体系在室温条件下化学反应速度较快, 成核速度远大于核长大速度, 因此得到粒径较小的纳米粉体. 图 2 给出了产物的 TEM 照片, 由图可知, 室温固相反应法合成的产物为纳米粉体, 平均粒径为 25nm 左右.

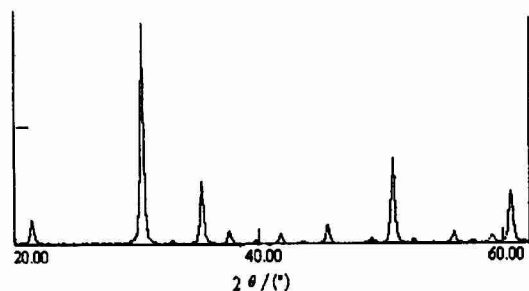


图 1 In_2O_3 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of In_2O_3

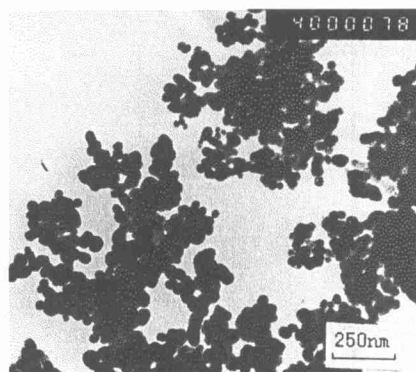


图 2 In_2O_3 粉体的 TEM 图

Fig. 2 TEM of nanosized In_2O_3

3.2 气敏性能的测试

用静态配气法测试了 In_2O_3 气敏元件对液化气 (LPG)、丁烷、汽油、酒精、甲烷、氢气

等气体(除酒精、汽油体积百分数为 0.01% 外, 其余均为 0.1%) 的灵敏度(图 3). 由图 3 可看出, 样品对所测定的气体具有不同程度的敏感性, 就选择性来讲, 元件对酒精的灵敏度最高, 有望开发为高选择性的酒敏元件. 由此说明不加任何添加剂, 室温固相化学反应法合成的材料灵敏度满足了实际应用的要求. 上述的测量是在工作温度为 300°C 的条件下测定的, 元件工作温度的改变将会明显地影响检测的灵敏度, 其工作温度是由加热电压 V_H 或加热电流 I_H 控制和调节的. 图 4 给出了不同工作温度时元件对体积分数为 0.01% 酒精的灵敏度, 图中, 在相当大的温度范围内 ($240\sim 400^\circ\text{C}$), 灵敏度值较稳定, 灵敏度上下浮动在 5 倍以内. 而当温度 $<240^\circ\text{C}$ 或 $>400^\circ\text{C}$ 时, 灵敏度均迅速降低. 元件气敏性能的差异与材料的微结构及气体与材料的表面作用有关. 随着温度的变化, 元件表面吸附氧将发生吸附、解吸和价态变化^[9], 引起材料表面化学吸附氧密度的变化. 元件工作温度过低时 ($T < 240^\circ\text{C}$), 元件的表面活性较低, 与气体的作用较弱, 因而灵敏度较低; 而温度过高时 ($T > 400^\circ\text{C}$), 同样引起灵敏度的降低, 原因可能是高温使材料表面化学吸附氧的解吸速率大于其吸附速率, 使其表面化学吸附氧密度减少, 引起气敏性能的降低. 另一方面, 可能是温度太高, 氧化反应速度太快, 限制了还原性气体的扩散, 使得还原性气体的浓度很小, 使其灵敏度也降低.

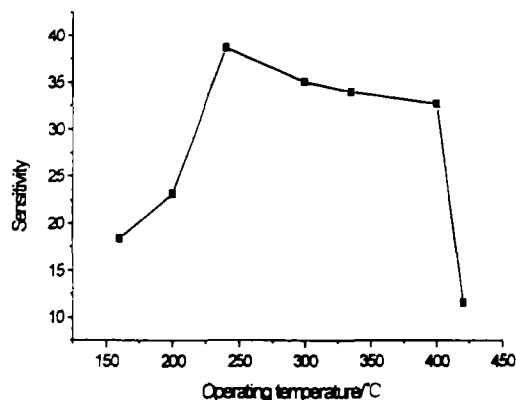


图 4 元件工作温度与灵敏度的关系

Fig. 4 Sensitivities of the In_2O_3 sensor as a function of working temperature

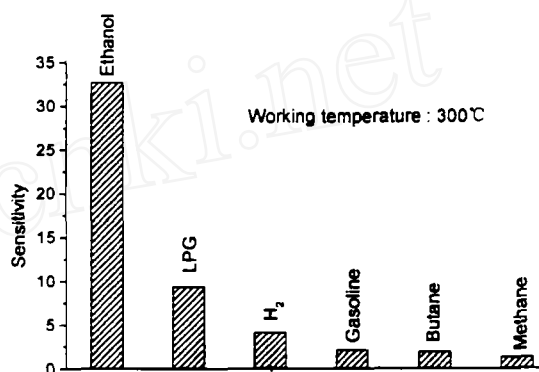


图 3 元件对各种气体的灵敏度

Fig. 3 Sensitivities of the In_2O_3 sensors to different tested gases

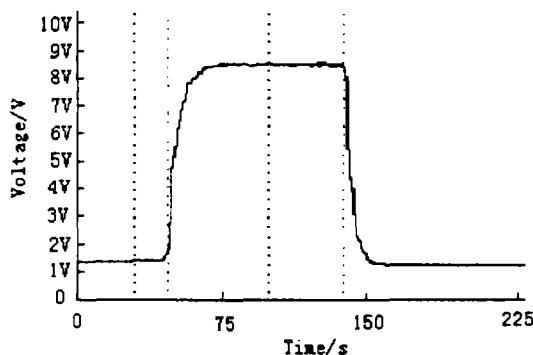


图 5 元件对 0.01% 乙醇的响应-恢复曲线

Fig. 5 Response and reversion curves of the In_2O_3 sensor to 0.01% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

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 $U_0 + 90\%(U_X - U_0)$ 所需的时间, 恢复时间 t_{rev} 为元件脱离被测气体后, 负载电阻 R_L 的电压由 U_X 恢复到 $U_0 + 10\%(U_X - U_0)$ 所用的时间, 用 HWC-30A 汉威气敏元件测试系统测试了元件的响应-恢复特性, 该系统是通过对负载电阻 R_L 两端电压变化的测试来反映元件电阻的变化. 在

V_H 为 5V, R_L 为 4.7k Ω , 环境温度为 18°C, 环境湿度为 48% R_H 的测试条件下, 元件对 0.01% 乙醇蒸气的响应-恢复曲线如图 5. 由图可看出, 元件接触被测气体后, 阻值降低, 负载电压升高, 反之, 脱离被测气体后, 负载电压降低, 这一响应-恢复特性明显, 且响应时间仅需 10s, 恢复时间需 5s.

4 结语

1. 用室温固相化学反应法合成了半导体氧化物 In_2O_3 , 与液相法和气相法相比, 该法克服了传统湿法存在的团聚现象的缺点, 得到颗粒较小的纳米颗粒, 也克服了气相法能耗高的缺点, 充分显示了固相合成无需溶剂、产率高等优点;

2. XRD 和 TEM 结果表明, 固相反应完全, 产物为纯相 In_2O_3 , 所得产物平均粒径为 25nm 左右. 对其气敏性能进行的研究结果表明, 元件对酒精有一定的灵敏度和选择性, 可望研制成实用性的酒敏元件.

参考文献

- [1] Gray T J. *Nature*, 1948, **162**: 260-265.
- [2] 徐甲强, 田志壮, 朱文会. 材料研究学报, 1994, **8** (3): 267-269.
- [3] 徐甲强, 沈瑜生, 曾桓兴, 等. 传感技术学报, 1990, **4**: 10-14.
- [4] 徐甲强, 潘庆谊, 孙雨安, 等. 无机化学学报, 1998, **14** (3): 355-359.
- [5] 周益明, 忻新泉. 无机化学学报, 1999, **15** (3): 273-292.
- [6] 雷力旭, 忻新泉. 化学通报, 1997, **2**: 1-7.
- [7] 徐甲强, 曾桓兴, 沈瑜生, 等. 中国稀土学报, 1991, **9** (1): 51-55.
- [8] 贾殿增, 杨立新, 夏 熙. 化学通报, 1997, **4**: 51-52.

Gas Sensitive Properties of Nanometer Materials In_2O_3 Synthesized by Solid-State Reaction at Room Temperature

XU Jia-Qiang¹, LIU Yan-Li², NIU Xin-Shu²

(1. Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou Henan 450002, China; 2. College of Chemistry & Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang Henan 453002, China)

Abstract: Nano-sized In_2O_3 powders were prepared by the solid-state reaction method. The crystal structure and ceramic microstructure of the powders were studied by XRD and TEM. The principle of the solid-state reaction at room temperature and the gas sensitivity of In_2O_3 were also discussed. The results show that the mean grain size of the powders is about 25nm. The In_2O_3 sensors show a higher sensitivity to ethanol than to H_2 , LPG, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, CH_4 and gasoline. The rate of response and recovery is quick.

Key words In_2O_3 ; gas-sensing material; room temperature; solid-state reaction