

氧化铁气体传感器研究*

II. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏特性

曾桓兴 王 弘 沈瑜生

(中国科技大学应用化学系, 合肥)

1987年1月3日收到

本文通过对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基半导体陶瓷材料的气敏效应、催化效应、磁性和 X 光电子能谱的测定, 探讨了该材料的气敏特性和气敏机制。此类材料, 可通过掺杂和控制其晶粒大小, 以及控制陶瓷的孔隙度来提高灵敏度; 纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏机制属体控制型为主。

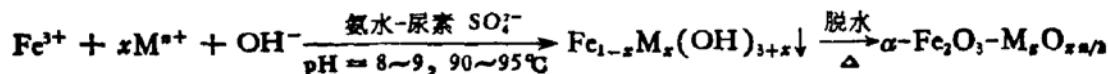
主题词: 气体传感器, 氧化铁, 气体敏感机制

一、引言

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基气敏半导体材料, 是八十年代初继 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏材料开发的一种较好的材料。用它制作的气敏元件, 稳定性要比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 好, 无需添加贵金属催化剂便可达到实用化要求的灵敏度, 所以近年来展开了大量的研究^[1]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基半导体陶瓷材料的气敏机制, 目前多从体效应角度来描述^[2], 认为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与还原性气体作用后, 在晶粒表面形成 Fe^{+2} , 并引起 Fe^{+2} 与 Fe^{+3} 离子间的电子转移, 从而元件的电阻值降低; 当还原性气体去除后, Fe^{+2} 又氧化为 Fe^{+3} , 材料又恢复为高阻值的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。文献[2]作者们, 在解释 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的老化机制和灵敏度变差时, 主要归因于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。对此, 我们认为有必要作进一步探讨。本文从材料的催化活性, 磁性变化和气敏特性来探讨 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏机制, 取得较为满意的结果; 在元件的制备工艺上, 采用控制材料的晶粒大小及其均匀性, 以及陶瓷的孔隙度, 使得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基材料制得的气敏元件, 在检测 LPG (液化石油气) 和 C_2H_2 气体的实用上, 在选择性和灵敏度方面, 都取得较好的结果。

二、实验

1. 试样制备 催化活性和气-磁敏感特性测试样品, 按前文[3]制作的铁黄 $\alpha\text{-FeOOH}$, 在 350°C 或 500°C 下加热脱水制得; 其它试样则采用均相中和共沉淀法制得:



* 国家科学基金资助项目。

式中 M^{n+} 为掺杂金属离子。

2. 气敏元件制作 气-电敏感元件按前文[3]制作,但 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 组成的元件,烧结温度是在 $700 \pm 10^\circ\text{C}$, 1h 下进行的。气-磁敏感元件,是将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉加入适量的聚乙稀醇粘合剂,在模具中挤压成 $\phi 9 \times 20\text{--}30\text{ mm}$ 的小圆柱体,经热处理成多孔性芯子。

3. 气敏特性测试 气-电敏感特性测试按前文[3]。气-磁敏感特性测试装置如图 1 所示,将 $\phi 0.1\text{--}0.5\text{ mm}$ 的铂丝,在磨口石英管(内 $\phi 11\text{ mm}$)中部绕成 30 mm 长的螺管电感线圈,其电感量为 $12\text{--}18\mu\text{H}$;采用 QBG-1 型品质因素测量仪测定元件芯子与还原性气体作用后产生的电感量变化。加热用 $\phi 25\text{ mm}$ 管式电炉,并控温。以 N_2 气为载气,与被测 H_2 或其它还原性气体配制一定浓度的气体样。每测完一组数据后,升温至 $600\text{--}700^\circ\text{C}$,通空气以使元件芯子恢复为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

4. 催化活性测试 采用脉冲法,其装置如图 2 所示。载气为 N_2 ,固定相为 GDX-104,柱温 95°C ,桥流 120 mA ,气体样进量每次为 0.6 ml ;粉料加粘合剂制成 $40\text{--}65\text{ mesh}$ 团粒,每次装样量为 0.5 ml ,在一定温度下测定各样品的催化活性。

5. X 光电子能谱 (XPS) 测定 采用 VG ESCALAB MKII 型谱仪。

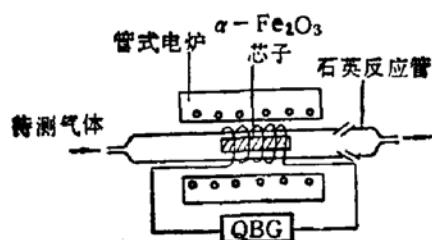


图 1 气-磁敏感特性测试装置图

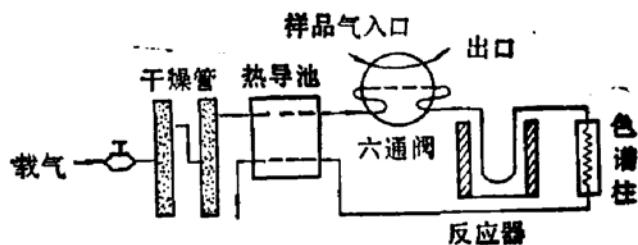


图 2 催化活性测试装置图

三、结果和讨论

1. 气敏效应

气-电敏感特性测试结果如表 1 所示。

表 1 各样品的气敏灵敏度 (R_s/R_0)*

样品组成	CO	CH_4	H_2	C_2H_2	LPG
纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.0	1.0	1.3	10	10.3
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-20%SnO}_2$ (mol 比)	4.1	1.3	1.8	37	12.5
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-2%Pd}$	30	2.2	34.4	122	33.8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-2%Ag}$	7	2.7	10	143	17.5
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-2%In}_2\text{O}_3$	4.3	2.1	2.3	48.5	18.5

* 气体浓度为 1.0%(Vol 比); 测试温度为 350°C 。

从表 1 数据可归纳出如下趋势:

(1) 结晶纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的灵敏度不高;

(2) 掺杂可大幅度提高灵敏度,其顺序如下: 对 H_2 : $\text{PdCl}_2 \gg \text{AgNO}_3 > \text{In}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2$;

对 LPG: $\text{PdCl}_2 \gg \text{In}_2\text{O}_3 > \text{AgNO}_3 > \text{SnO}_2$; 对 C_2H_2 : $\text{AgNO}_3 \gg \text{PdCl}_2 \gg \text{In}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2$;
对 CH_4 : 纯态和掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均不灵敏。

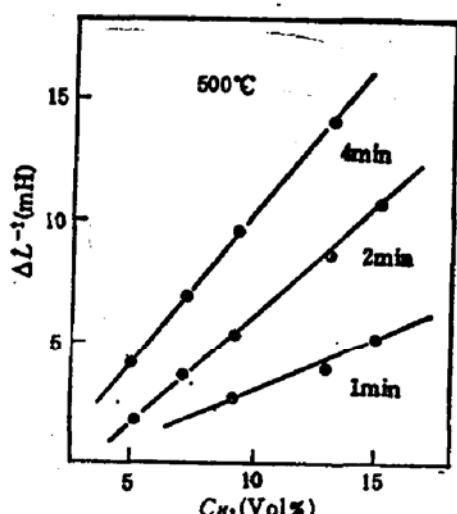
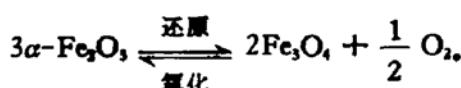


图 3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 芯子的 ΔL^{-1} 与 H_2 浓度关系

气-磁敏感特性测试结果如图 3 所示。由图 3 结果可见, 单位时间内(起始 1—2 min)电感量的变化值($\Delta L^{-1}\text{mH}$)与气体浓度之间有良好的线性关系。由此, 以及芯子的颜色变化(从红色的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 变为灰黑色的 Fe_3O_4), 说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与还原性气体作用后, 其晶粒表面形成了高磁感的 Fe_3O_4 。从气-磁敏感特性测试结果可推测微粒 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏机制, 以检测 H_2 为例, 也可用氧化还原机制来描述:



因此, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏效应, 可通过其电学性质^[2](即气-电传感器)或磁学性质^[4](即气-磁传感器)来检测。

2. 催化效应

各样品对 CH_4 、 H_2 、 C_2H_2 的催化活性测试结果如表 2 所示。

表 2 各样品对所测气体的转化率(%)

样品组成	CH_4			H_2			C_2H_2		
	室温	300°C	350°C	室温	300°C	350°C	室温	300°C	350°C
纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	无	无	0.80	无	0.60	0.84	无	10.23	32.33
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -20% SnO_2	无	无	无	无	2.80	18.20	无	14.30	64.10
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -2%Pd	无	0.20	0.50	3.30	100	100	2.60	100	100
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -2%Ag	无	0.41	0.72	7.20	100	100	3.20	100	100
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -2% In_2O_3	无	0.50	无	7.90	3.20	20.70	1.70	42.30	82.30

从表 2 数据和色谱分析可获得如下信息:

(1) CH_4 与上述各样品基本上不起反应; H_2 在催化反应中生成水; C_2H_2 主要生成 CO_2 和水; 由于液化石油气(LPG)是一种混合物, 反应较复杂, 尚未搞清, 但观察到存在与 C_2H_2 反应的类似现象。

(2) 掺 Pd 和掺 Ag 的样品有显著的催化效应。我们发现掺 Pd 样品对 H_2 的催化活性大于掺 Ag 的样品。这可能是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pd 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Ag 中金属与半导体之间的相互作用有差异。为了证明此点, 我们对纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与掺 Pd、掺 Ag 样品, 采用 XPS 测定了它们的电子结合能。表 3 给出了所测数据。

从表 3 数据可见, 与纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比, 掺 Ag 后的样品, 其电子结合能几乎无变化, 说明金属和半导体间相互作用的化学因素大于电子因素^[5]; 而掺 Pd 后的样品, 其电子因素大于化学因素, 它相对纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Ag 来说, 其电子结合能发生了变化。

表3 各样品的电子结合能

电子归属	电子结合能 (eV)		
	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ -Ag	α -Fe ₂ O ₃ -Pd
Fe 2P _{3/2}	710.00	710.36	710.82
O 1s	529.30	529.36	529.60
Ag 3d _{5/2}		368.30	
Pd 3d 5/2			337.94

α -Fe₂O₃-Pd 样品, 对 H₂ 和 C₂H₂ 的催化活性和气敏灵敏度均有显著增益。这说明: Pd 能促进 α -Fe₂O₃ 表面的吸附活性和促使 H₂、C₂H₂ 离解并生成活泼的反应基。弥散的 Pd 和 α -Fe₂O₃ 基体均在表面上存在着吸附态氧; 被测气体与 α -Fe₂O₃ 上的表面吸附态氧作用, 更主要地与 Pd 的表面吸附态氧作用并生成中间体; 此中间体进而与 α -Fe₂O₃ 表面吸附态氧作用并把电子传递给 α -Fe₂O₃ 体相, 从而使材料电导显著增加。这种催化效应与气敏效应的协同作用, 可显著地提高气敏灵敏度与选择性。

3. 掺杂对气敏特性的影响

为了提高 α -Fe₂O₃ 基气敏材料的灵敏度与选择性, 我们做了大量的掺杂试验。除本文报道的贵金属等掺杂试验外, 还对稀土和其它过渡金属氧化物掺杂作过研究^[6,7]。对检测

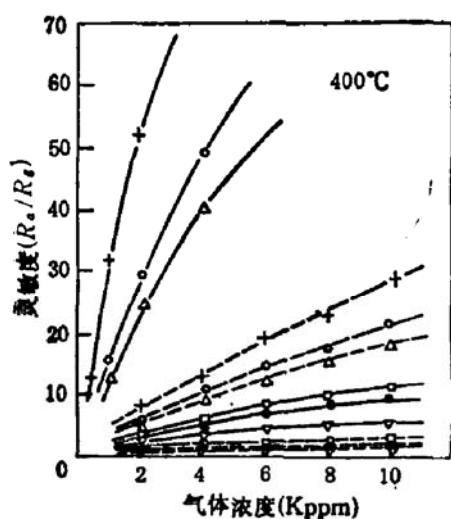


图 4 α -Fe₂O₃ 基气敏灵敏度与各种还原性气体浓度的关系 实线: α -Fe₂O₃-SnO₂, 虚线:
 α -Fe₂O₃ + C₂H₂, O₂, LPG, △ C₂H₅OH
 □ CO + H₂, ▽ CH₄

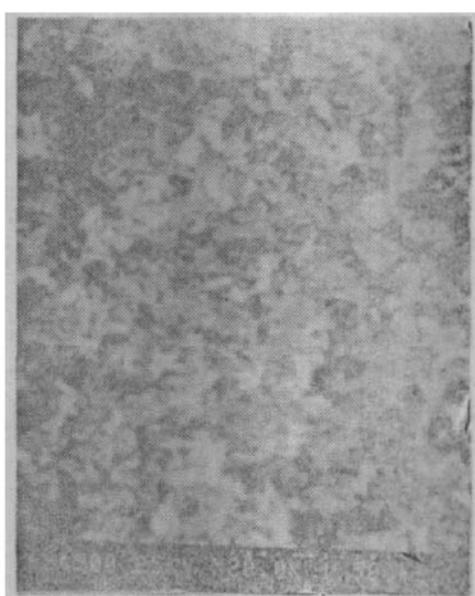


图 5 α -Fe₂O₃ 基气敏膜的扫描电镜照片
 (2.5 万倍)

C₂H₂ 和 LPG 来说, 选择 α -Fe₂O₃-SnO₂ 体系和适当加入降电阻掺杂物, 是较为理想的一种气敏材料。其气敏特性如图 4 所示。对 α -Fe₂O₃-SnO₂ 组成的气敏材料, 采用硫酸盐溶液配料, 均相中和共沉淀法制备粉料, 并控制 SO₄²⁻ 含量; 用此粉料制成浆料, 并涂敷成薄膜元件, 烧结后能制成多孔性的具有较好强度的气敏陶瓷半导体。图 5 显示 α -Fe₂O₃ 基气敏元件膜的扫描电镜照片, 其蜂窝形组织清晰可见。对此, 我们仅作了初步分析, 认为均相中和共沉淀所得微晶粒粉料, 在元件烧结升温过程中, 400—450°C 保温

5h 时, 气敏浆料中的松香油、甲基纤维素等粘合剂彻底分解, 逸出的分解气起到使陶瓷膜扩孔作用; 与此同时, 为了控制 SO_4^{2-} 含量而在粉料中外加的 0.2—4.0wt% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 盐, 将分凝到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 所组成的微晶粒表面, 并脱去结晶水。当最后在 700°C 保温 1h 烧结时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 微晶粒表面的硫酸盐有少量分解, 并起到阻止微晶粒烧结和长大的作用。因而, 上述微晶粒气敏材料构成的高孔隙度的陶瓷膜, 具有高气敏灵敏度的特点。有关工艺条件、组成、结构、织构与气敏特性之间的关系, 有待进一步深入研究。

4. 有关 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏机制问题

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏机制比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较为复杂, 根据本文研究结果, 可归纳如下:

(1) 对于结晶性完好的纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 与惰性载气和还原性气体组成的检测气体感应, 从气-磁敏感特性测试可知, 属体控制型机制, 也可用氧化-还原化学反应机制来描述。

(2) 对于结晶性较差的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 体系, 与空气和还原性气体组成的检测气体感应, 从气-电敏感特性和催化活性测试结果可知, 是表面控制与体控制兼有的机制。

(3) 对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与贵金属组成的气敏材料, 则以表面吸附效应机制为主, 兼有体控制型机制。

(4) 基于上述气敏机制分析和图 4 所示气敏特性结果, 还可归纳出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基气敏灵敏度与感应气体的结构因素有关。例如, 感应气体的键的强度^[4]: $\text{CO}(257.3 \pm 0.1 \text{KCal} \cdot \text{mol}^{-1}) > \text{CH}_3\text{-H}(105) > \text{H}_2(104.2) > \text{C}_2\text{H}_5\text{-H}(98 \pm 1) > i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-H} (95) > i\text{-C}_4\text{H}_9\text{-H}(92) > \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}(91) > \text{CH}\equiv\text{CH}$, 而这些气体的气敏灵敏度大小, 大体上与其键强度相反。

四、结 论

结晶性纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏机制, 以体控制型为主; 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 体系的气敏机制, 则兼有表面与体控制型。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基气敏材料, 其催化效应与气敏灵敏度有相关的平行关系。采用硫酸盐溶液混料, 均相中和共沉淀法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 粉料, 并控制 SO_4^{2-} 含量, 用于制作检测 C_2H_5 和 LPG 的气敏元件, 具有较好的灵敏度和选择性, 有可能开发作为实用的气体传感器。

参 考 文 献

- [1] 曾恒兴, “氧化铁系气敏材料的研究现状及其应用概况”(待发表).
- [2] 松冈道雄, エレクトロニク・セウシクス, 15, 84 夏号, (1984).
- [3] 王弘, 曾恒兴, 沈瑜生, 半导体学报, 8, 43(1987).
- [4] Martin Rayl, et al., Magnetism and Magnetic Material, (21st AIP Conf. Proc.), No. 29, 628 (1975).
- [5] 洪祖培, 自然杂志, 8, 167(1985).
- [6] 徐甲强, 曾恒兴, 王弘, 沈瑜生, 中国电子学会敏感技术学会第一届学术年会论文摘要, G06, 50(1987).
- [7] 徐甲强, 曾恒兴, 沈瑜生, 王弘, 全国高校首届传感技术学术交流会论文集, 19(1987).
- [8] “Handbook of Chem. and Phys.”, 66th Edition, CRC Press, (1985~1986).

Studies on Gas Sensors of Fe₂O₃, I. Gas Sensitive Character of α -Fe₂O₃,

Zeng Huanxing, Wang Hong and Shen Yusheng

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

Abstract

The gas sensitive character and mechanisms of α -Fe₂O₃ are studied by measuring gas sensitive properties, catalytic active properties, magnetic properties and XPS. The gas sensitivity of α -Fe₂O₃ is increased by doping, controlling particle size and ceramic porosity. As shown in the experimental results, the gas sensitive mechanisms of crystal pure α -Fe₂O₃ can be represented as bulk controlled mode.

KEY WORDS Gas sensor, Gas sensitive mechanisms, Iron oxides