

氧化铁气体传感器研究

I. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒制备及其气敏特性

王 弘 曾桓兴 沈瑜生*

(中国科技大学应用化学系)

1985年10月13日收到

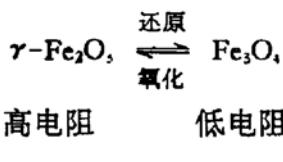
本文初步探讨了一种用作气敏材料的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒的制备方法及其气敏性能，并对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的气敏机理作了扼要的讨论。

一、引言

氧化铁气体传感器是一种用做可燃性气体检测的敏感器。氧化铁 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 是继 SnO_2 , ZnO 近年来研究得比较多的一类气敏半导体材料^[1,2,3]。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属于 n -型半导体。由于这类材料在工作时无需催化剂，因而避免了因催化剂劣化而带来灵敏度降低的不良后果； $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对乙醇等杂气的灵敏度很低，在做可燃性气体检漏时，不会因它的干扰而产生误动作，同时受温度的影响也小，且响应快，价格低，因而自1978年以来，国内外进行了大量的研究，已取得了一定的成果^[4,5,6]。

铁有三种氧化物： FeO , Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。其中 Fe_2O_3 的两种变体即 α 相和 γ 相都具有气敏特性。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 通常由氧化 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-FeOOH}$ 脱水而制得。它具有尖晶石型晶体结构，晶格常数 8.34 \AA ，在特定的温度下转变成反磁性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，后者有刚玉型的晶体结构（晶格常数 $a = 5.03\text{ \AA}$, $c = 13.73\text{ \AA}$ ）。如果把 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原，则得到 Fe_3O_4 。 Fe_3O_4 亦为尖晶石结构，晶格常数为 8.38 \AA 。由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 具有相同的晶体结构，因而易于通过氧化还原反应而相互转化：



Fe_3O_4 是电阻值非常低的材料， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的电阻相差不大，但都远大于 Fe_3O_4 的电阻。因而在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 之间的氧化或还原必将引起电阻值的较大变化。

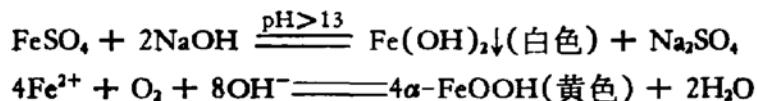
众所周知，材料在制备过程中，选用不同的原料，采取不同元素掺杂。不同的制备过程等，都会给材料的性能带来一定的影响。对气敏材料来说，微粒的大小和形状，制备条件和工艺等，都将影响到材料的气敏性、选择性和稳定性。因此合成具有一定尺寸的微粉，

是气敏研究的关键课题之一。本文提出了一种 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的制备方法，并研究了其气敏特性。发现用本文提出的方法，能够获得满意的气敏特性。

二、样品制备和测试方法

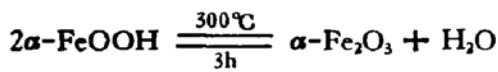
1. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的制备 制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 方法文献报道很多^[7,8,9]，这些方法所得的微粉，多用作磁记录材料，由于粒子尺寸太大，不宜作为气敏材料微粉，国内外关于制造气敏 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉的报道也很少。为此，我们采用了以下制备方法：

(1) FeSO_4 碱沉淀，空气氧化-控制晶粒生长铁黄 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。在氮气氛下，将 $\text{NaOH}/\text{FeSO}_4 = 4$ (摩尔比) 的 NaOH 溶液和 FeSO_4 溶液 ($0.2M$) 混合， 45°C 下用空气氧化，反应方程如下：



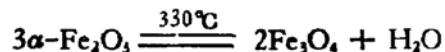
用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 检查 Fe^{2+} 是否氧化完全，整个反应约需 3—4 小时。

(2) 铁黄脱水。将生成的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 沉淀过滤洗涤，烘干磨细，然后在 300°C 下加热 3 小时，脱水得红色的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ：



产物经 X-射线衍射分析，确证是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

(3) 氢还原制备 Fe_3O_4 ，空气氧化制 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用 H_2 还原得 Fe_3O_4 ：



再把所得 Fe_3O_4 在 190°C 空气中加热 1 小时，得褐色 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉。用 X-射线衍射确证是 γ 相。

2. 气敏元件的制作

实验使用元件如图 1 所示。瓷管两端涂金浆 850°C 烧结作成电极，在镀金层绕上细铂丝作电极引线，上面再敷金浆，继续在 850°C 下烧结。烧结好的瓷管中间涂上预先制好的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 浆料， 350°C 加热 6 小时。管腔内插入加热电阻丝。

3. 测试装置 采用静态法，基本测量电路如图 2 所示。

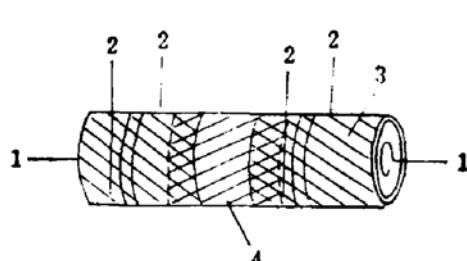


图 1 气敏元件结构
1. 加热丝 2. 测量电极 3. 金浆层
4. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 浆料层

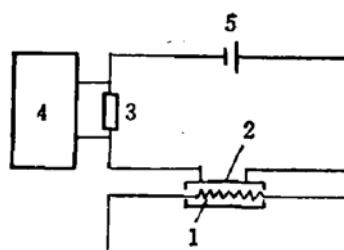


图 2 测试装置线路简图
1. 加热丝 2. 气敏元件 3. 取样电阻
4. 记录仪 5. 测量电阻

4. 气体的配制 将已知容积的玻璃瓶抽空, 然后注入一定量的还原性气体, 打开玻璃瓶活塞, 让空气进入与还原性气体混合, 平衡后进行样品测试。

三、实验结果

1. γ -Fe₂O₃ 气敏微粉的透射电镜及 X-射线衍图如图 3 和图 4 所示。

从 X-射线衍射图确证制得的微粉是纯 γ -Fe₂O₃, 不含其它铁的氧化物相。从透射电镜图可看出, 这种方法的微粒是针形折断后的颗粒状粉末, 平均粒径小于 0.1 μm, 比一般文献报道的平均粒径要小^[10]。

2. 气体浓度和灵敏度之间的关系如图 5 所示 (350℃)

从图 5 看出: 随着气体浓度的增加, 灵敏度也随之增加, 但对不同的气体变化情况不同, 其中 LPG 和 EtOH 增加较快, 而 H₂, CO, CH₄ 等增加较慢, 且 LPG 和 EtOH 的灵敏度要比 H₂, CO, CH₄ 的高得多。

3. 元件工作温度对气敏效应的影响. 如图 6 所示。

从图 6 可知: CO、CH₄、H₂ 等气体, 随温度的变化, 灵敏度变化不大, 而 EtOH 起先随温度的升高, 灵敏度增加, 在 300℃ 时达到最大, 随后温度升高灵敏度反而降低。LPG 随温度升高灵敏度急剧的增加。从文献报道^[6]看, 一般的 γ -Fe₂O₃ 气敏元件的工作

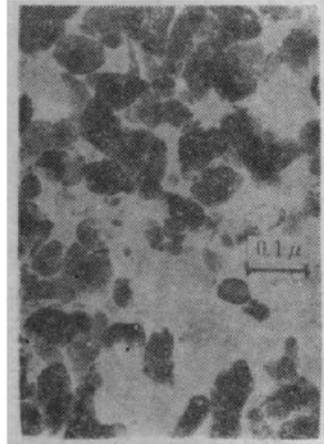


图 3 γ -Fe₂O₃ 气敏浆料, 透射电镜照片

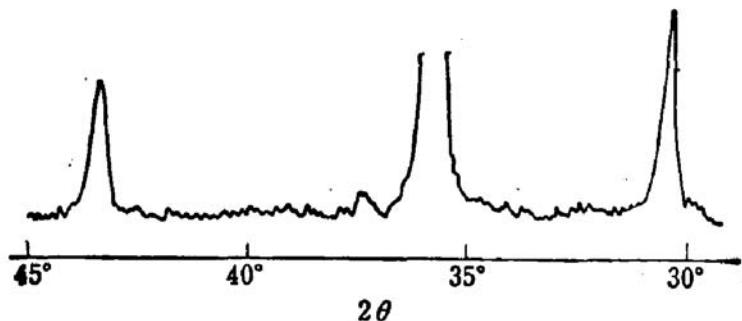


图 4 γ -Fe₂O₃ 微粉 X-射线衍射图

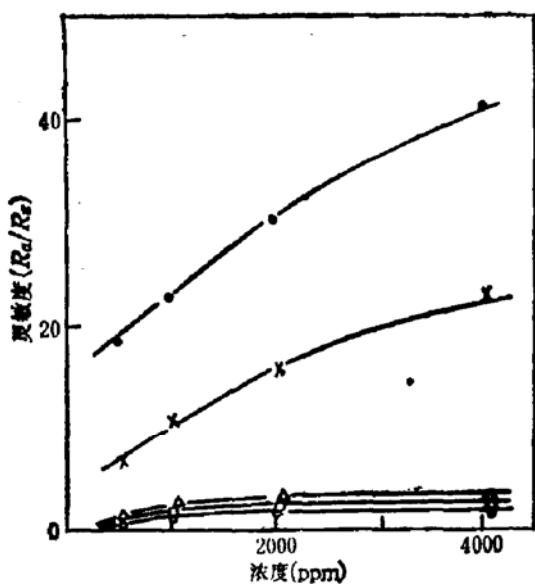


图 5 各种还原性气体在不同浓度下灵敏度的变化
 Ra—— γ -Fe₂O₃, 气敏元件在空气中的电阻值.
 Rg—— γ -Fe₂O₃, 气敏元件在各种还原性气体中的电阻值.
 ●LPG ×EtOH ○OCH₃ △H₂ □CO

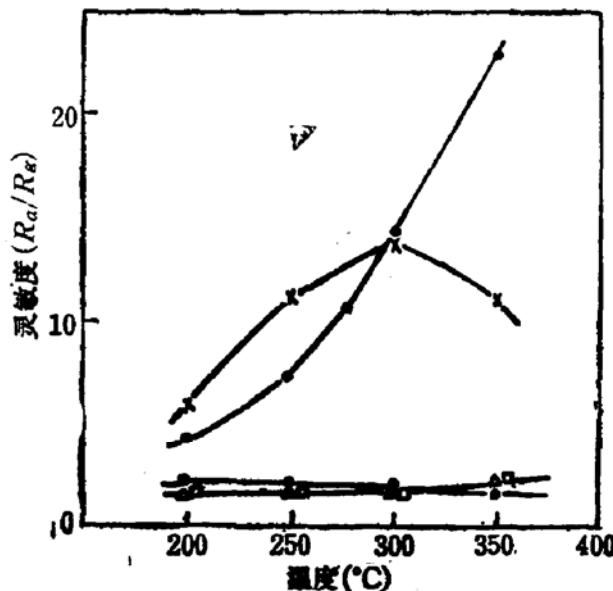


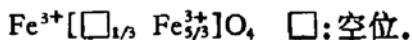
图 6 各种气体 (1000 ppm) 在不同温度下的灵敏度变化
 ●LPG ×EtOH ○OCH₃ △H₂ □CO

温度在 400°C 左右, 可以设想, 在 400°C 时的灵敏度会比 350°C 时高得多, 而 EtOH 在 400°C 时, 要比 350°C 时更低, 由此可见, 改变器件工作温度, 能够提高元件的选择性, 这将有着实际意义。

四、结果讨论

1. 关于 α -FeOOH 微晶的生成机理问题 根据我们的实验分析和电镜观察结果, 认为在惰性气氛下, FeSO₄ 溶液中加入过量的 NaOH 后, 首先生成白色胶状的六角板形 Fe(OH)₂ 沉淀, 并很快凝聚成较大的团粒。通入空气后, 溶液中的 Fe²⁺ 离子 (由 $Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$ 离解提供) 逐渐被氧化成 Fe³⁺, 并形成溶解度更小的 α -FeOOH 微晶。在这个过程中 Fe(OH)₂ 凝聚体也逐渐分裂解体, 直至全部转化为 α -FeOOH 微晶为止。根据我们的试验, 这个过程需 3—4 小时左右。如果继续氧化, α -FeOOH 微粒将继续生长, 成为尺寸比较大的针形 α -FeOOH, 不适宜作为气敏材料。

2. γ -Fe₂O₃ 气敏机理问题 一般认为^[11] γ -Fe₂O₃ 在还原性气体的作用下, 由于 γ -Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 之间的可逆转化, 而引起电阻的变化。 γ -Fe₂O₃ 属尖晶石结构, 可表示为:



在工作温度下, 元件与还原性气体接触时, 其中一部分八面体中的 Fe³⁺ 被还原, 被还原的一部份形成 $Fe^{3+}[\square_{1-x/3} Fe^{2+}_{x/3} Fe^{3+}_{5-2x/3}]O_4$ 固溶体。电阻发生变化是由于在八面体中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 相互间迅速交换电子而引起的。Fe²⁺ 越多, 其电导性越大。如果把还原性气体除去, 其中 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺, 电阻恢复为原来的值。

最近 Masanori 等用转换电子莫氏波尔谱^[12] (In situ conversion electron Mossbauer

spectrometry CEMS) 研究 γ -Fe₂O₃ 气敏机制认为, γ -Fe₂O₃ 在还原性气体的作用下, 生成 Fe_{3-x}O₄。从我们的研究中发现 γ -Fe₂O₃ 的气敏作用在某些方面和 SnO₂ 的作用相似, 是否有可能存在和 SnO₂ 相似的气敏机理, 即在器件表面上吸附和解吸氧离子的机制^[13,14]。关于这个问题需进一步探讨。

3. γ -Fe₂O₃ 气敏元件的选择性 选择性是气敏元件的一项重要参数, 许多研究者都在设法提高元件的选择性, 但至今收效不大。一般改善选择性的方法有: 掺杂可能会提高选择性, 例如在 γ -Fe₂O₃ 中掺入稀土或过渡金属不同价态离子可望改善选择性, 并能提高灵敏度; 加入对某种气体有活化作用的催化剂, 可大大提高其选择性; 另外元件工作温度不同对不同的气体灵敏度也不同, 改变工作温度也可作为提高选择性的一种途径。此外, 还可通过不同的气体进行预分离来实现对某种特定气体的检测。例如在气敏元件上涂上一层适当孔径的分子筛或让混合气体通过色谱柱进行预分离。这方面的工作我们正在进行中。

五、结 论

用 FeSO₄ 碱共沉淀控制晶粒生长法制备了一种用于气体传感器的 γ -Fe₂O₃ 微粉, 平均粒径小于 0.1 μm。测试了气敏特性, 发现用本方法合成的微粒, 对一些气体的灵敏度高, 并有一定选择性, 具有实际应用的价值。对气敏机理同时作了讨论, 作者认为, 可能存在与 SnO₂ 气体传感器相似的作用机制。

参 考 文 献

- [1] 王中纪, 传感器论文集(第二册), 全国传感器及其应用学术讨论会, 武汉, 262(1984).
- [2] 原和裕, エレクトロニクス, 25, 657(1980).
- [3] 铁柄邦男, 電子技術, 25(5), 37(1983).
- [4] Nakatani, Yoshiko, IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol., CHMT-5 (4), 522 (1982).
- [5] 松岡道雄, 電子技術, 21(9), 43(1979).
- [6] 饶夫基, 电子技术应用, 4, 37(1984).
- [7] N. Camras, U. S. Pat 2, 694, 656 (1947).
- [8] 都有为等, 物理学报, 28, 705(1979) 29, 889(1980).
- [9] 罗河烈等, 物理学报, 28, 534(1979).
- [10] 松岡道雄, エレクトロニク・ヤウシクス, 15.84 夏号 (1984).
- [11] 同[10].
- [12] Masanori, Fujinami, J. Materl. Sci., 20, (1859) (1985).
- [13] 何琳等, 硅酸盐通报, 5, 41(1985).
- [14] N. Yamazoe, Surface Science, 86, 335 (1979).

Studies on Gas Sensors of Fe₂O₃,**I. Preparation and Gas Sensitive Properties of
γ-Fe₂O₃ Superfine Powder**

Wang Hong, Zeng Huanxing and Shen Yusheng

(Department of Applied Chemistry, University of Science and technology of China)

Abstract

In this paper the preparation and gas sensitive properties of γ-Fe₂O₃ are studied on the basis of experiments. The gas sensing mechanism of this material is discussed.