

溶胶-凝胶法制备 In-Cd 纳米复合氧化物及其气敏性能研究

尹红哲 徐英明 程晓丽 高山 赵辉 霍丽华*

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用溶胶凝胶法制备了 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdIn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CdO-CdIn}_2\text{O}_4$ 纳米复合氧化物, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对复合材料的形貌和结构进行表征, 并对其进行了乙醇、丙酮等多种气体的气敏性能测试。结果表明 CdIn_2O_4 材料复合 In_2O_3 和 CdO 后显著提高了对丙酮和乙醇气体的灵敏度和选择性。

关键词: 溶胶凝胶法; 复合氧化物; 气敏性能

中图分类号: O614.24²; O614.37²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1087-06

Preparation of Nanometer-Scaled In-Cd Composites Oxide by Sol-Gel Method for Gas-Sensing Properties

YIN Hong-Zhe XU Ying-Ming CHENG Xiao-Li GAO Shan ZHAO Hui HUO Li-Hua*

(Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry of Ministry of Education,
School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Nanometer-scaled $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdIn}_2\text{O}_4$ and $\text{CdO-CdIn}_2\text{O}_4$ composite oxides were synthesized by sol-gel method. The morphology and structure of composites oxides were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The corresponding sensor exhibited good sensitivity and selectivity to ethanol and acetone vapor by changing the quantity of In_2O_3 and CdO in composite oxides.

Key words: Sol-Gel method; composites oxide; gas-sensing

SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 等简单氧化物气体传感器已广泛应用于有毒气体、可燃性气体等检测领域^[1-7], 但是在灵敏度、选择性以及响应-恢复速度等方面都有待进一步提高, 使用复合氧化物是解决这些问题的一个途径。目前, 有关钙钛矿型、钛铁矿型和反尖晶石型等多种类型复合氧化物气敏性质的研究报道很多^[8-10], 但是对于 B 位是主族元素组成的尖晶石型 (AB_2O_4) 化合物的气敏性研究刚刚开始。

In_2O_3 与 CdO 是良好的气敏材料^[11-13], 因而两者所形成的复合氧化物 CdIn_2O_4 引起人们的广泛关注。目前关于 CdIn_2O_4 的气敏研究主要集中在单相及原位掺杂方面。例如: Cao 等^[14]采用非水体系的

溶胶凝胶法获得 CdIn_2O_4 并测试其对于乙醇的气敏性。Yu 等^[15]使用自组装模板法制备了空心球壳形貌的 CdIn_2O_4 , 显著提高了该材料对乙醇的灵敏度。最近, Lou 等^[16]采用高温固相法在 900 °C 获得 CdIn_2O_4 , 并发现 CdO 、 In_2O_3 和 CdIn_2O_4 三相共存时对氯气的灵敏度可提高 3 个数量级, 但目前对于 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdIn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CdO-CdIn}_2\text{O}_4$ 复合材料气敏性的研究未见报道。

本文采用溶胶凝胶法通过调整原料比例获得不同含量 In_2O_3 或 CdO 的 CdIn_2O_4 以及单一相的 CdIn_2O_4 材料, 详细考察了 CdO 或 In_2O_3 的含量对复合材料气敏性的影响, 并对器件的稳定性和重现性

收稿日期: 2010-12-20。收修改稿日期: 2011-01-23。

教育部新世纪优秀人才支持计划 (No.NCET-06-0349), 黑龙江省教育厅项目 (No.11551337, 11551341), 黑龙江省科技攻关项目 (No.WB10A204) 和黑龙江大学创新基金 (No.Hdtd2010-04) 资助。

*通讯联系人。E-mail: lhhuo68@yahoo.com

进行了考察。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 硝酸铟($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 所用水均为高纯水, 其电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 In-Cd 复合氧化物制备和表征

配置浓度为 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液, 将两者按照不同比例 ($n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$: 1.6、1.8、1.9、2.0、2.2) 混合, 加入物质的量为金属离子 2 倍的柠檬酸, 60°C 搅拌 30 min, 将温度升到 110°C 形成凝胶。将凝胶脱水, 400°C 煅烧 4 h 去除有机物, 而后 900°C 煅烧 6 h 获得黄色固体粉末。

利用 PerkinElmer 公司的 Diamond 热重-差热分析仪对凝胶粉体的热稳定性进行分析。利用 Bruker 公司的 Equinox55 型红外光谱仪测试了前躯体及产物的红外光谱。使用 PerkinElmer 公司的 Optima7000DV 型 ICP 元素分析仪器分析了产物的元素含量。使用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪分析产物的物相 (使用 LynxEye 检测器)。利用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电子显微镜测试样品的形貌。

1.3 气敏元件的制备和气敏性能测试

将产品与玻璃介质粉、松油醇按照质量比 19:1:1 充分混合, 制成均匀浆料, 涂覆到镀有金电极的氧化铝陶瓷管表面, 350°C 煅烧 1 h, 将一根加热丝放入陶瓷管中, 并将其整体焊接在底座上 (如图 1 所示), 在

330°C 老化处理 2 周, 采用静压配气法测试其对不同气体的灵敏度, 所用测试仪器为青岛 RQ-2 型气敏测试仪。气敏元件的灵敏度是反映气敏元件对被测气体敏感程度的物理量, 本文中灵敏度计算公式为 $S = R_a/R_g$ 。其中, R_a 表示气敏元件在洁净空气中的稳定电阻值, R_g 表示气敏元件在一定浓度被测气体中的电阻值。响应时间和恢复时间分别对应于气敏传感器置于被测气体中阻值从 R_a 变化到 $R_a - 90\%(R_a - R_g)$ 所需的时间和从被测气体中移出后阻值由 R_g 变化到 $R_g + 90\%(R_a - R_g)$ 所需的时间。

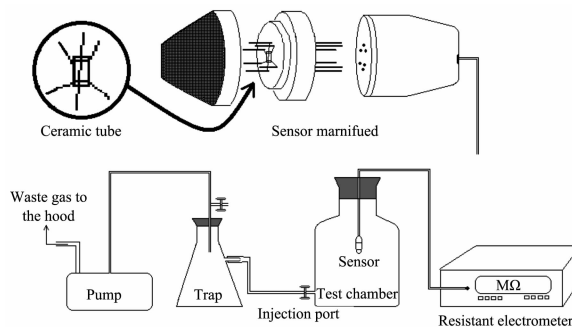


图 1 气敏特性测试装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of testing device for gas sensing measurement

2 结果与讨论

2.1 结构表征

$n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 为 1.9 的凝胶粉体热重差热和红外分析结果表明 (见图 2 所示), 粉体 400°C 前主要失去水和有机物, 600°C 后开始发生固相反应, 并于 480 cm^{-1} 处出现了氧化物的吸收峰^[7], 随着煅烧温度升高氧化物的吸收峰逐渐增强, 表明煅烧温度对粉体结构

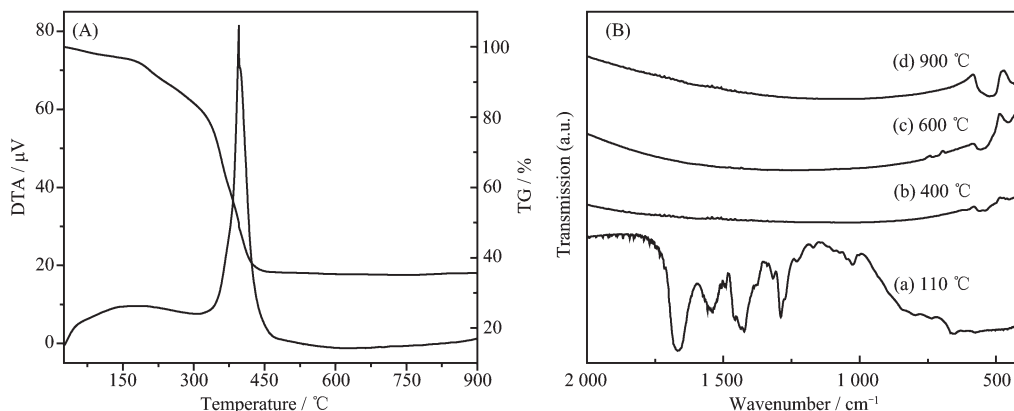


图 2 (A) $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 为 1.9 的凝胶粉 TG-DTA 曲线, (B) $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 为 1.9 的凝胶粉在不同温度下煅烧后粉体的红外谱图

Fig.2 (A) TG-DTA curve of the gel powder with $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ ratio of 1.9, (B) FTIR spectra of the gel powder with $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ ratio of 1.9 after calcined at different temperatures

有较大影响。图 3(A)是 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 为 1.9 的凝胶粉在不同温度下煅烧后的 XRD 图,由图 3A 中 e 曲线可知 400 °C 煅烧出现 CdO(111)、(200)、(311)、(222)晶面的衍射峰 (PDF No.65-2908),600 °C 煅烧后得到 3 种物质的混合物(见图 3(A)d),除 CdO 的晶面衍射峰外还出现 In_2O_3 (221)、(222)、(400)、(431)、(440)、(622)晶面的衍射峰 (PDF No.06-0416)以及 CdIn_2O_4 (220)、(311)、(222)、(333)、(440)晶面的衍射峰(PDF No.29-0258)。随着反应温度的进一步提高, In_2O_3 与 CdO 的晶面衍射峰强度逐渐下降, CdIn_2O_4 的晶面衍射峰强度明显上升(见图 3(A)c 和 b),在 900 °C 时获得单一相的 CdIn_2O_4 (见图 3(A)a)。所以我们将煅烧温度定为 900 °C,来考察投料比对所得样品结构和形貌的影响。

图 3(B)为不同 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 制得的凝胶粉在 900 °C 下

煅烧后的 XRD 图。由图 3(B)中曲线 a 和 b 可知当 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}} > 1.9$ 时,获得 In_2O_3 和 CdIn_2O_4 的复合材料, In_2O_3 的衍射峰强度随着 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 的增加而增加。当 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}} < 1.9$ 时,获得 CdO 和 CdIn_2O_4 的复合材料,CdO 的衍射峰强度随着 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 的减少而增加(见图 3(B)d 和 e)。根据 Chu^[18]的研究结果可知,由于 Cd 在高温煅烧过程中会有少量挥发,所以只有在 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}} < 2$ 时才能得到单一相的 CdIn_2O_4 材料。当 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 比例偏离生成单一相的投料比时,将得到不同含量 In_2O_3 或 CdO 的 CdIn_2O_4 复合材料。经 ICP 测试可知投料比为 1.9 所得材料中 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 为 1.99 65 约等于 2.0,这与 CdIn_2O_4 中 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 一致。其他投料比所得产物中 In_2O_3 、CdO、 CdIn_2O_4 含量(物质的量之比)如表 1 所示。

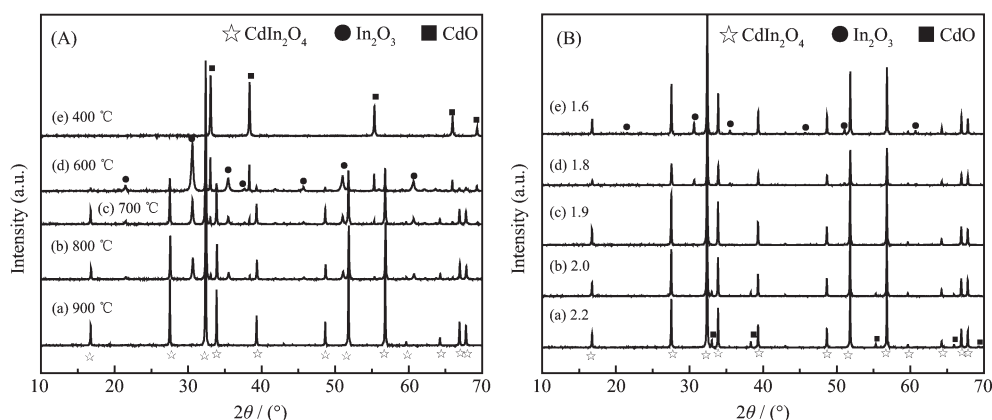


图 3 (A) $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 为 1.9 的凝胶粉在不同温度下煅烧的 XRD 图,(B) 不同 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 的凝胶粉在 900 °C 下煅烧后的 XRD 图

Fig.3 (A) XRD patterns of the gel powder with $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ ratio of 1.9 after calcined at different temperatures, (B) XRD patterns of the gel powder with different $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ ratio after calcined at 900 °C

表 1 不同投料比所得材料中 In_2O_3 、CdO 和 CdIn_2O_4 的含量

Table 1 Content of In_2O_3 , CdO and CdIn_2O_4 in the products from different $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ ratio

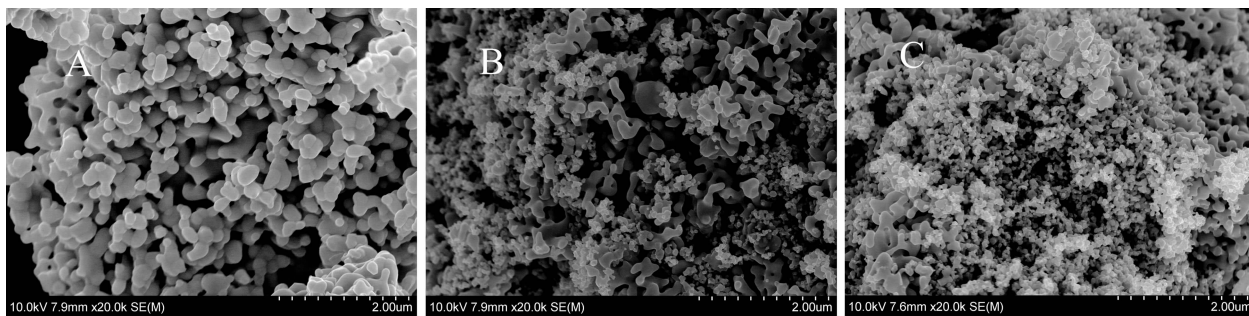
$n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ ratio	CdIn_2O_4	In_2O_3	CdO
1.6	89.71%	0%	10.29%
1.8	96.63%	0%	3.37%
1.9	100%	0%	0%
2.0	95.75%	4.25%	0%
2.2	87.79%	12.21%	0%

图 4 是不同含量 In_2O_3 和 CdO 的 CdIn_2O_4 复合材料的 SEM 图。其中 $n_{\text{In}}/n_{\text{Cd}}$ 为 1.9 的材料粒径在 100 nm 左右,粒子之间熔化连接现象严重(见图 4A)。而 In_2O_3 和 CdO 的引入使得材料的粒径减小,

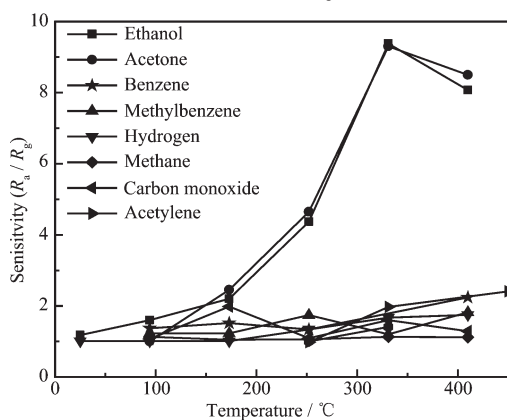
熔化连接现象减少(图 4B,C)。由于制备经过溶液-溶胶-凝胶-固溶体一系列过程,使得生成 In_2O_3 或 CdO 能较均匀的分散在材料中,这种小尺寸和高分散性将有效地提高材料对气体的吸附脱附能力,进而增强材料的气敏性能。因此,我们对不同含量 In_2O_3 和 CdO 的 CdIn_2O_4 复合材料的气敏性质进行了考察。

2.2 气敏测试

图 5 是 CdIn_2O_4 材料对不同还原性气体(浓度为 1000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)的工作温度-灵敏度曲线。由图可知,单一相的 CdIn_2O_4 对于乙醇和丙酮气体的灵敏度随着温度的升高而增大,直到 330 °C 时灵敏度达到最大,继续升高温度灵敏度则减小。而其他气体的灵敏度随温度变化不明显。这说明该材料对乙醇

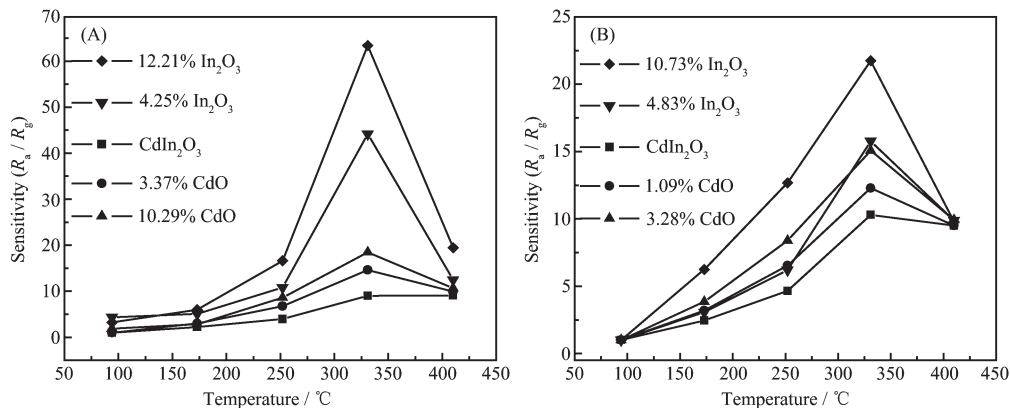
图 4 CdIn_2O_4 (A)、3.37% CdO - CdIn_2O_4 (B)、4.25% In_2O_3 - CdIn_2O_4 (C) 粉体的 SEM 图Fig.4 SEM images of CdIn_2O_4 pure phase (A), containing 3.37% CdO (B) and containing 4.25% In_2O_3 (C)

和丙酮气体具有较好的选择性。

图 5 CdIn_2O_4 对于 $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 多种气体的工作温度-灵敏度曲线Fig.5 Gas response versus operating temperature of CdIn_2O_4 to $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ various vapors

将所得不同含量 In_2O_3 和 CdO 的 CdIn_2O_4 复合材料制成气敏器件,在不同工作温度下测试对于 $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇与丙酮气体的灵敏度。由图 6 可知, CdO 晶相和 In_2O_3 晶相的存在均可以提高材料

对乙醇和丙酮气体的灵敏度,且随着两者含量的增多而增加,其中 In_2O_3 晶相含量的提高对灵敏度的影响更为显著。12.21% In_2O_3 - CdIn_2O_4 材料对乙醇和丙酮的灵敏度从 9.3 提高到 63.4 和 21.7,而 10.29% CdO - CdIn_2O_4 材料对乙醇和丙酮的灵敏度仅提高到 18.4 和 15.0。这表明调整 CdO 晶相含量仅有助于提高材料对乙醇和丙酮气体的灵敏度,而调整材料内的 In_2O_3 晶相的含量,不仅能提高材料对乙醇和丙酮气体的灵敏度,还可以提高材料对乙醇的选择性。一般认为 In_2O_3 材料对于乙醇气体具有较好的气敏性,但对于 $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇气体的灵敏度仅为 $17.95^{[1]}$,而有关 CdO 材料报道的结果表明,对于 $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇的灵敏度小于 $2^{[19]}$ 。因此材料对乙醇和丙酮气体灵敏度的提高并不是 In_2O_3 或者 CdO 单独作用的体现,而是复合氧化物间协同作用的结果。众所周知, CdIn_2O_4 为 n 型半导体,参与导电的载流子为电子,在空气中吸附氧气后,与表面的电子结合形成 O_2^{2-} ,降低了载流子数量,从而使材料的电阻提高。当接触到还原性气体时,如乙醇,其表面的

图 6 不同含量 In_2O_3 和 CdO 的 CdIn_2O_4 材料对于 $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇(A)和丙酮气体(B)的工作温度灵敏度曲线Fig.6 Gas response versus operating temperature of CdIn_2O_4 materials with different In_2O_3 or CdO content to $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol (A) and acetone (B) vapors

O_2^{2-} 可与乙醇反应形成 CO_2 、 H_2O 、 $C_2H_5OC_2H_5$, 释放出载流子, 使得材料电阻下降^[14]。当 $CdIn_2O_4$ 体系中存在 In_2O_3 时, 两者晶界的表面能垒发生变化, 这更有利于乙醇与 O_2^{2-} 结合, 释放出更多的载流子, 进而提高材料对于乙醇气体的灵敏度和选择性^[20]。

我们详细研究了 12.21% In_2O_3 - $CdIn_2O_4$ 复合材料对乙醇气体的气敏性能, 首先考察气体浓度对材料灵敏度的影响(见图 7), 发现材料对 $5 \sim 500 \mu L \cdot L^{-1}$ 乙醇和丙酮气体的灵敏度均呈较好的线性关系, 最低检测限可达到 $5 \mu L \cdot L^{-1}$, 曲线在 $500 \mu L \cdot L^{-1}$ 到 $1000 \mu L \cdot L^{-1}$ 之间的斜率降低, 这是由于随着气体浓度的升高, 气体在材料表面的吸附接近饱和。

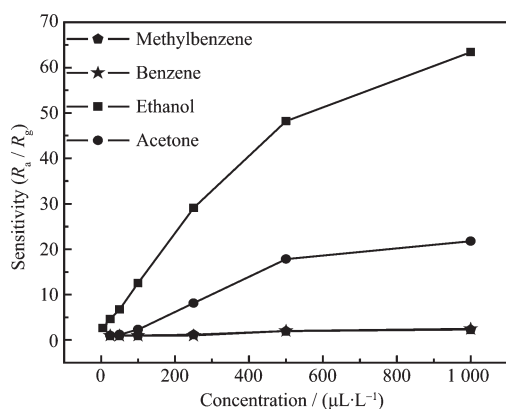


图 7 12.21% In_2O_3 - $CdIn_2O_4$ 材料对于不同气体的浓度灵敏度曲线

Fig.7 Sensitivity versus concentration of $CdIn_2O_4$ containing 12.21% In_2O_3 to various vapors at 330 °C

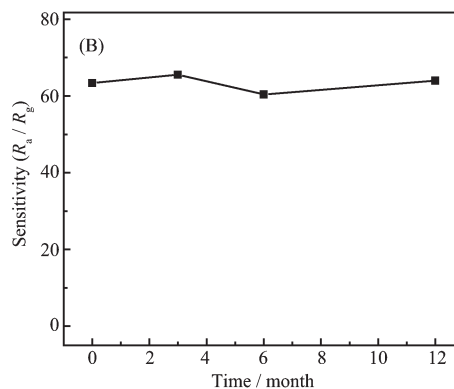
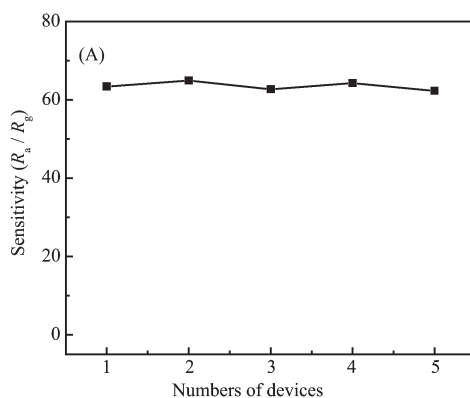


图 9 (A) 不同器件的重现性测试, (B) 器件的稳定性测试

Fig.9 (A) Reproducibility measurements of different devices, (B) Stability measurements of device

3 结 论

采用溶胶凝胶法获得了单一相的 $CdIn_2O_4$ 以及不同含量 In_2O_3 或 CdO 的 $CdIn_2O_4$ 材料; In_2O_3 和

图 8 给出了 12.21% In_2O_3 - $CdIn_2O_4$ 材料对于不同浓度乙醇气体的响应-恢复曲线, 可以看出材料对乙醇气体的具有较好的响应-恢复特性, 响应时间为 6~8 s, 恢复时间为 30~40 s。

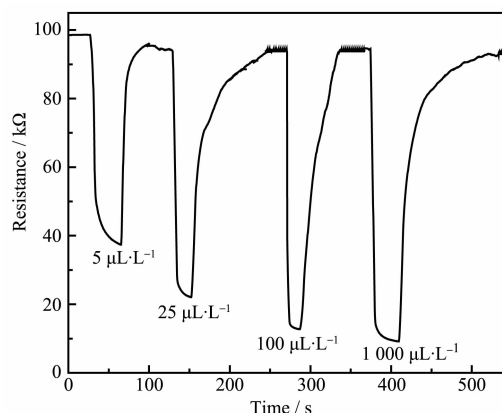


图 8 12.21% In_2O_3 - $CdIn_2O_4$ 材料对于不同浓度的乙醇的响应恢复曲线

Fig.8 Transient response-recovery characteristics of the $CdIn_2O_4$ containing 12.21% In_2O_3 sensor in different concentrations of ethanol at 330 °C

我们还对材料的稳定性和重现性进行了测试(见图 9)。分别测试采用同样方法制作的 5 个器件对 $1000 \mu L \cdot L^{-1}$ 乙醇的灵敏度, 结果表明相对偏差小于 2.4%(图 9A); 同一器件放置 3 个月、半年、1 年以后测试, 灵敏度相对偏差分别为 3.4%、4.7%、1.5%(图 9B), 表明该材料所制作的器件具有较好的稳定性和重现性。

CdO 的复合显著的提高了材料对于乙醇与丙酮气体的灵敏度, 检测限达到 $5 \mu L \cdot L^{-1}$ 。特别是 In_2O_3 的复合实现了对乙醇气体的高选择性检测。此外, 该器件显示了很好的稳定性和重现性。

参考文献:

- [1] Hyodo T, Sasahara K, Shimizu Y, et al. *Sens. Actuator B*, **2006**,**106**:580-590
- [2] Huo L H, Li Q, Zhao H, et al. *Sens. Actuators B*, **2005**,**107**: 915-920
- [3] Liao L, Lu H B, Li J C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111** (5):1900-1903
- [4] CHEN Wei-Liang(陈伟良), YIN Jing(尹静), HUANG Chun-Shu(黄春舒), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(4):586-590
- [5] Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, et al. *Sens. Actuators B*, **2000**, **66**:277-279
- [6] Cha H G, Kim Y H. *Sens. Actuator B*, **2007**,**126**:221-225
- [7] SUN Lan(孙岚), LI Jing(李静), ZHUANG Hui-Fang(庄惠芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1841-1850
- [8] Zhang L, Qin H W, Song P, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **98**:358-362
- [9] Suman P, Huo L H, Zhao H, et al. *Sens. Actuator B*, **2007**, **122**:321-327
- [10] Sun Z P, Liu L, Dian Z J, et al. *Sens. Actuator B*, **2007**,**125**: 144-148
- [11] Li E, Cheng Z X, Qiang J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9** (5):2146-2151
- [12] Salunkhe R R, Shinde V R, Lokhande C D. *Sens. Actuator B*, **2008**,**133**:296-301
- [13] BAI Shou-Li(白守礼), LI Dian-Qing(李殿卿), ZHANG Zhou-Jun(张周珩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(12):2152-2158
- [14] Cao M H, Wang Y D, Chen T, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20** (18):5781-5786
- [15] Yu J X, Huang B B, Wang Z Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**(22):10548-10552
- [16] Lou X, Shi D, Liu S, et al. *Sens. Actuator B*, **2007**,**123**:114-119
- [17] WANG Shu-Xia(王蜀霞), WANG Wan-Lu(王万录), LIAO Ke-Jun(廖克俊). *Rare Met. Mater. Eng.(Xiyong Jianshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2002**,**31**:74-76
- [18] Chu X F, Liu X Q, Meng G Y. *Mater. Res. Bull.*, **1999**,**34**: 693-700
- [19] ZHANG Tian-Shu(张天舒), SHEN Yu-Sheng(沈瑜生), FAN Hua-Jun(范华军), et al. *Chin. J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **1994**,**11**(1):108-110
- [20] Devi S G, Manorama S, Rao V J. *Sens. Actuator B*, **1995**,**28**: 31-37