

共沉淀法制备的 CuGa_2O_4 及其气敏性能

高翠苹¹ 汪 艳¹ 储向峰^{*1} 梁士明^{*2} 高 奇¹ 李 学¹

(¹ 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243032)

(² 临沂大学材料科学与工程学院, 临沂 276005)

摘要: 采用共沉淀法制备了 CuGa_2O_4 粉体, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等对 CuGa_2O_4 粉体进行了表征。研究了热处理温度和 pH 对 CuGa_2O_4 粉体气敏性能的影响, 实验结果表明热处理温度为 800 °C, pH=6.00(热处理 4 h)条件下制备出的 CuGa_2O_4 粉体, 在室温下(18±2) °C对三甲胺(TMA)具有较好的气敏选择性和较高灵敏度, 对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TMA 的灵敏度达到 310.1, 响应和恢复时间分别约为 590 和 80 s, 对 1 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TMA 的灵敏度可达到 1.3。

关键词: CuGa_2O_4 ; 气敏性能; 共沉淀法; 三甲胺

中图分类号: O614.121; O614.37⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)01-0059-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.005

Preparation and Gas-Sensing Properties of CuGa_2O_4 by Co-precipitation Method

GAO Cui-Ping¹ WANG Yan¹ CHU Xiang-Feng^{*1} LIANG Shi-Ming^{*2} GAO Qi¹ LI Xue¹

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243032, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi, Shandong 276005, China)

Abstract: CuGa_2O_4 powders were prepared by co-precipitation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc. The effect of heat treatment temperature and pH on the gas sensing properties of CuGa_2O_4 powders was investigated. The results indicated that CuGa_2O_4 powders prepared by calcining at 800 °C for 4 h and pH=6.00 exhibited good gas sensing selectivity and high sensitivity to trimethylamine (TMA) at room temperature (18±2) °C. The responses to 1 000 and 1 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ TMA reached 310.1 and 1.3, respectively, and the response and recovery times for 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ TMA were 590 and 80 s.

Keywords: CuGa_2O_4 ; gas sensing properties; co-precipitation method; trimethylamine

0 引 言

金属氧化物作为气敏材料已经被大量的报道, 研究中发现这些氧化物半导体存在着许多不足, 例如灵敏度较低、选择性不好、部分电阻偏大等。近年来, 人们发现具有特定结构的尖晶石型复合氧化物(AB_2O_4)有良好的气敏特性^[1]。Singh 等^[2]通过溶胶-凝胶法合成的纳米 ZnFe_2O_4 在室温下对液化石油气

(LPG)有很好的气敏性能。Rao 等^[3]通过喷雾热解法制备 Cu^{2+} 掺杂的纳米 NiFe_2O_4 , 发现 1%(w/w) Cu^{2+} 掺杂纳米 NiFe_2O_4 不仅提高了材料对乙醇的灵敏度而且降低了工作温度。近些年, 尖晶石型含镓复合氧化物也有相关的报道, 但是有关 CuGa_2O_4 气敏材料的文献较少。本实验室 Chu 等^[4]通过共沉淀法制备了 NiGa_2O_4 纳米粉体, 发现在 600 °C 热处理 6 h 得到的纳米 NiGa_2O_4 在室温下和 413 °C 下分别对

收稿日期: 2018-07-04。收修改稿日期: 2018-10-19。

国家自然科学基金(No.61671019)资助项目。

*通信联系人。E-mail: maschem@sohu.com, lsmwind@163.com

TMA 和乙醇具有较高的灵敏度。Chen 等^[5]通过高能球磨法制备了 ZnGa_2O_4 粉体,发现在 240 °C 下对 NO_2 表现出较好的选择性和灵敏度。Satyanarayana 等^[6]采用传统的固相法制备的 ZnGa_2O_4 粉体在 320 °C 下对 LPG 有较好的选择性。Biswas 等^[7]通过溶胶-凝胶法合成的纳米 CuGa_2O_4 在 350 °C 下分别对 H_2 、 NH_3 和 LPG 具有最大的灵敏度,但其选择性较差且工作温度较高。以上文献表明,材料的气敏性能与材料的制备方法和制备条件密切相关,为了提升 CuGa_2O_4 材料的气敏选择性和降低工作温度,本文用共沉淀法制备 CuGa_2O_4 粉体,并研究了材料对 TMA 等 7 种常见气体的气敏性能,发现所制备的材料对 TMA 有较好灵敏度和选择性。

1 实验部分

1.1 试剂

氧化镓(株洲市鸿旭实业有限公司、AR),硝酸(溧阳市东方化学试剂有限公司、AR),盐酸(溧阳市东方化学试剂有限公司、AR),五水合硫酸铜(上海凌峰化学试剂有限公司、AR),氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司、AR),无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司、AR),去离子水(实验室自制)。

1.2 CuGa_2O_4 的制备

硝酸镓水溶液的制备参考徐会青等^[8]的专利中硝酸镓的制备方法;取 3 mL 浓硝酸加入到 100 mL

烧杯中,再加入 9 mL 浓盐酸,混合后将该混合液倒入 150 mL 圆底烧瓶中,称取 3.133 4 g 氧化镓粉末加入上述混合液中,搅拌 5 min,然后添加 10 mL 去离子水,将温度加到 90 °C,回流 3.2 h 即可得到透明的硝酸镓溶液。

按 Cu^{2+} 和 Ga^{3+} 物质的量之比为 1:2 制备 CuGa_2O_4 粉体。称取一定量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到制备好的硝酸镓水溶液中,搅拌使其充分溶解,用氢氧化钠溶液调节该溶液的沉淀终点 pH 值,随后进行抽滤,所得沉淀物依次用去离子水、无水乙醇交替洗涤 6 次后,放入烘箱(80 °C)烘 12 h,得淡蓝色前驱体,将前驱体充分研磨备用。所得前驱体分别于 700、800 和 900 °C 热处理 4 h 得 CuGa_2O_4 粉体(升温速率 10 °C·min⁻¹)。

1.3 气敏元件的制作及气敏测试装置

取适量 CuGa_2O_4 粉体放于研钵中,并加入适量的粘合剂(聚乙烯醇),充分研磨后,将其均匀地涂在 Al_2O_3 管的外壁上,制成旁热式气敏元件(图 1a),Ni-Cr 丝作为加热丝穿插在 Al_2O_3 管内,焊接好的气敏元件如图 1b 所示,测气敏性能的实验装置如图 1c 所示。通过调节加热丝两端功率来控制工作温度,元件的灵敏度 S 定义为:

$$S = R_a / R_g$$

(R_a 、 R_g 分别为元件在空气中和被测气体中的稳定阻值)。

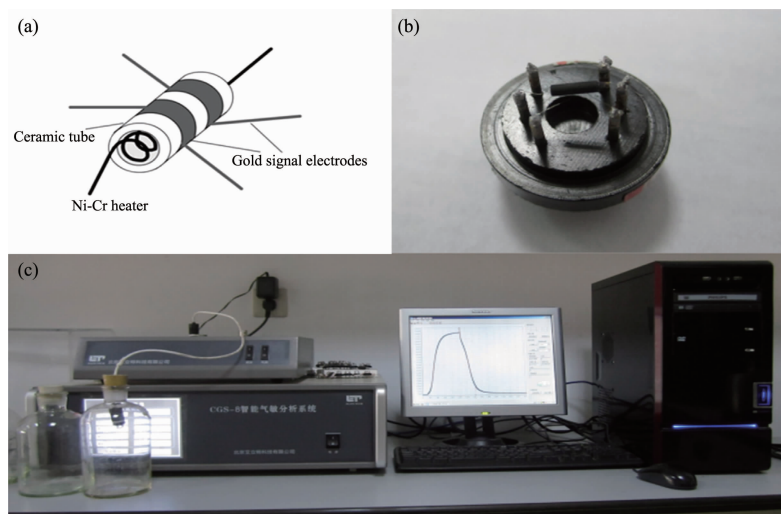


图 1 气敏元件及测试实验装置图

Fig.1 Schematic illustration of sensor structure and diagram of experimental setup

1.4 材料的测试表征

使用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance)对材料的相组成进行了分析,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源($\lambda =$

0.154 056 nm),工作电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描范围为 10°~80°,扫描速率为 15 °C·min⁻¹。通过扫描电子显微镜观察材料的微观结构(SEM,Hitachi

S-4800), 加速电压为 10 kV。样品 X 射线光电子能谱(XPS)在 Thermo ESCALAB 250XI 上进行测定。粒径分布在纳米粒度仪(马尔文 ZS90)上进行了测试。

2 结果与讨论

2.1 材料的相组成分析

图 2 是热处理 4 h 得到的 CuGa_2O_4 粉体的 XRD 图, 从图中可知, 各衍射峰的位置与标准图(PDF No.44-0183)相吻合, 且无其它杂峰。图 2(a)是 pH=6.00, 热处理温度分别为 700、800 和 900 °C 得到的 CuGa_2O_4 粉体的 XRD 图, 当热处理温度为 700 °C 时, 镓酸铜基本成相, 但衍射峰强度较弱; 当热处理温度分别升至 800 和 900 °C 时, 衍射峰强度增加且峰型变得尖锐, 这说明镓酸铜结晶趋于完全。图 2

(b) 是热处理温度为 800 °C, pH 值分别为 5.00、6.00 和 7.00 时得到的 CuGa_2O_4 粉体的 XRD 图, 从图中可知镓酸铜晶体都已成相, 且衍射峰强度基本相同。用谢乐(Scherrer)公式:

$$D = K\lambda / (B \cos \theta)$$

式中 D 为晶粒的尺寸 (nm); K 为 Scherrer 常数 ($K=0.89$); λ 为 X 射线波长 ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$); B 为衍射峰的半高宽度, 需转化为弧度制; θ 为衍射角。通过计算可得热处理温度分别为 700、800 和 900 °C 时, 晶体的平均粒径分别为 16、28 和 45 nm。当热处理温度为 800 °C, pH 值分别为 5.00、6.00 和 7.00 时, 晶体的平均粒径均为 28 nm。根据 XRD 的测试结果可知, 不论是热处理温度的增加, 还是 pH 值的变化, 都能得到纯相镓酸铜。

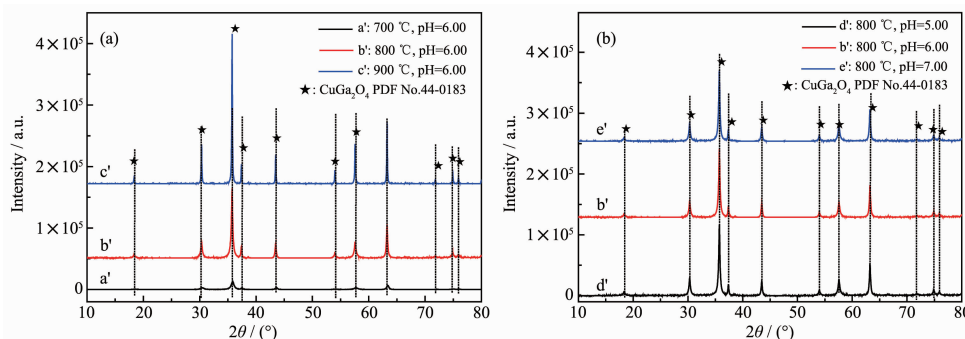


图 2 在不同(a)热处理温度(pH=6.00)和(b)沉淀终点 pH 值(800 °C)下制备的 CuGa_2O_4 粉体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CuGa_2O_4 powders obtained from different (a) calcinations temperatures (pH=6.00) and (b) pH values (800 °C)

2.2 材料的微结构分析

图 3(a~c)和 3(d~f)是分别在热处理温度为 700、

800 和 900 °C(pH=6.00)条件下得到的 CuGa_2O_4 粉体的形貌和粒径分布图。从 SEM 图中能够看出制备

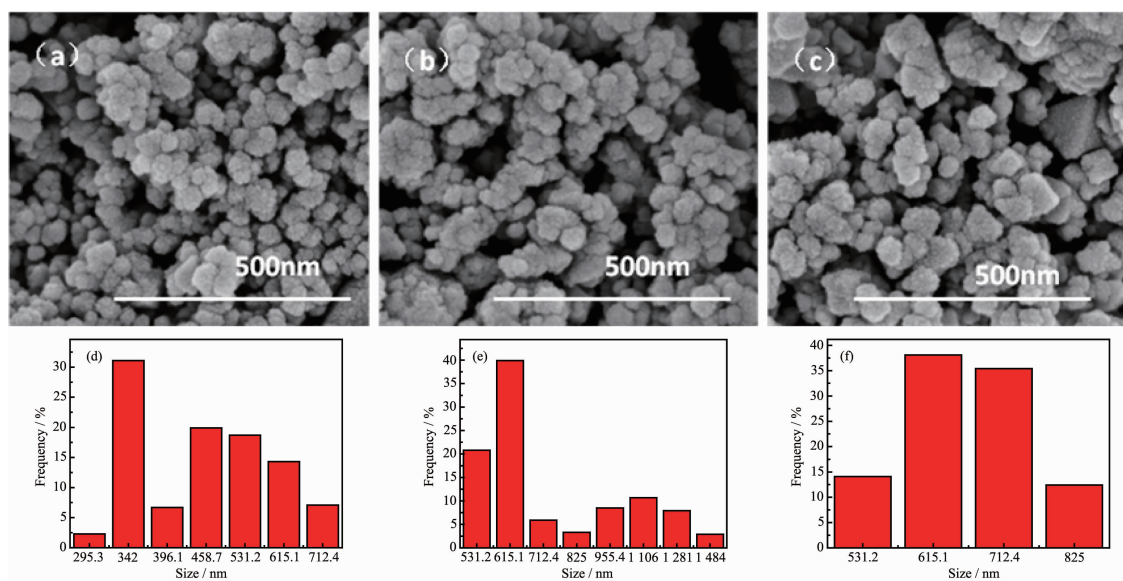


图 3 热处理温度为 600、700 和 800 °C 下的(a~c)SEM 图和(d~f)粒径分布图

Fig.3 SEM images (a~c) and diameter distribution (d~f) of CuGa_2O_4 powders obtained from different calcination temperatures

的 CuGa_2O_4 纳米颗粒表面较为粗糙并且由于颗粒的团聚形成了许多孔洞,这种结构有利于气体吸附和扩散,进而提高气敏性能^[9]。随着热处理温度的升高颗粒粒径逐渐增大,由于物质大部分是以聚集体的方式存在,使得团聚现象较为严重,谢乐(Scherrer)公式计算得出的单晶体平均粒径(图 2)与粒径分布图 3(d~f)相比充分展现了这一特征。

2.3 材料的 XPS 分析

对 800 °C 热处理得到的 CuGa_2O_4 粉体($\text{pH}=6.00$)进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析,如图 4 所示。由图 4(a)可知材料是由 Cu、Ga、O 和 C 元素组成。

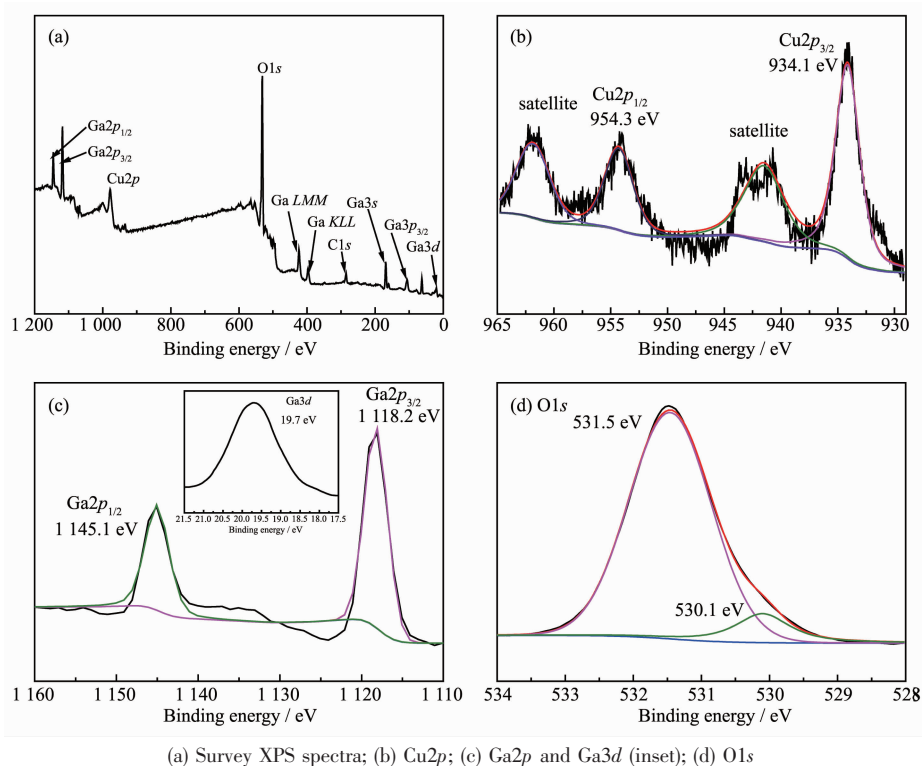


图 4 CuGa_2O_4 粉体的 XPS 谱图(800 °C, $\text{pH}=6.00$)

Fig.4 XPS spectra of CuGa_2O_4 powders (800 °C, $\text{pH}=6.00$)

2.4 元件的气敏性能

图 5 是 CuGa_2O_4 元件对体积分数为 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ TMA 的灵敏度变化。从图中可知,热处理温度及 pH 对元件的气敏性能影响显著。 pH 值为 6.00,在 800 °C 条件下热处理 4 h 得到的样品对 TMA 有最高的灵敏度。

图 6 是纳米 CuGa_2O_4 (800 °C, $\text{pH}=6.00$)对 1 000 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TMA 等 7 种常见气体在不同工作温度下的气敏性能。由图可知,该气敏元件在室温(18 ± 2) °C 下对 TMA 有较好的选择性和灵敏度,对另外 6 种气体的灵敏度均小于 2.6。但随着工作温度的升高

图 4(b)中 $\text{Cu}2p$ 由 4 个峰组成,峰形对称且比较窄, $\text{Cu}2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的峰分别位于 954.3 和 934.1 eV,所有的 Cu^{2+} 位于 CuO_6 八面体位点^[10]。在图 4(c)中,在 1 118.2 和 1 145.1 eV 处分别出现了 $\text{Ga}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ga}2p_{1/2}$ 的峰,表明 Ga^{3+} 分别位于八面体和四面体位点^[11], $\text{Ga}3d$ 的峰位于 19.7 eV(图 4(c)中的插图)。根据分峰软件,图 4(d)中 $\text{O}1s$ 的峰可被分成 530.1 和 531.5 eV 两个峰,说明在 CuGa_2O_4 晶体中有晶格氧和表面化学吸附氧的存在^[12-13], CuGa_2O_4 晶体表面大量吸附氧的存在,有利于提高其气敏性能^[14]。

灵敏度迅速地降低,这可能是由于吸附饱和引起的,当工作温度升高时,目标气体在与 CuGa_2O_4 表面的氧离子发生作用之前被解吸,从而使得响应降低^[15]。

图 7(a)是在室温(18 ± 2) °C 下纳米 CuGa_2O_4 (800 °C, $\text{pH}=6.00$) 对不同浓度 TMA 的响应恢复特征曲线,在一定的工作条件下,气体传感器在空气中的电阻达到稳定后(R_a)到接触被测气体后电阻值发生跃迁式变化并达到稳定时(R_g)需要消耗时间,规定从 R_a 变化到 90%($R_g - R_a$) 需要消耗的时间为响应时间;相同地,元件从被测气体中放入空气中后,电阻

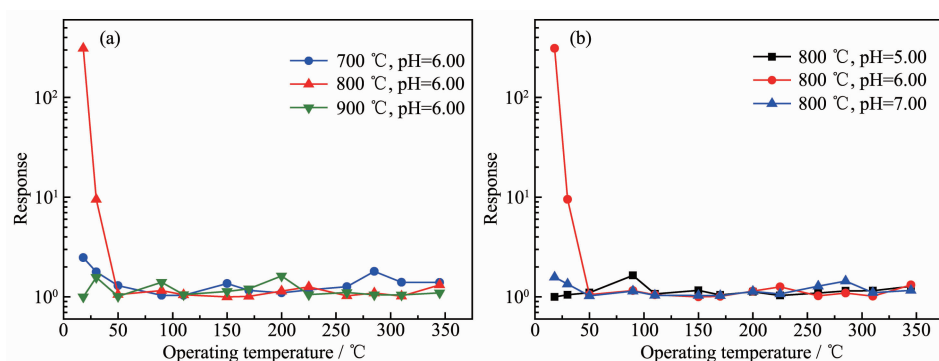


图 5 不同(a)热处理温度(pH=6.00, 4 h)和(b) pH 值(800 °C, 4 h)条件下 CuGa_2O_4 元件对 $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ TMA 的灵敏度

Fig.5 Sensitivities of CuGa_2O_4 gas sensor to $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ TMA under different (a) calcination temperatures (4 h, pH=6.00) and (b) pH values (800 °C, 4 h)

值 R_g 变化到 $10\%(R_g - R_a)$ 的时间为恢复时间。图 7(b) 更直观地反应了在室温(18 ± 2) °C 下纳米 CuGa_2O_4 (800 °C, pH=6.00) 的响应值与 TMA 浓度的变化关

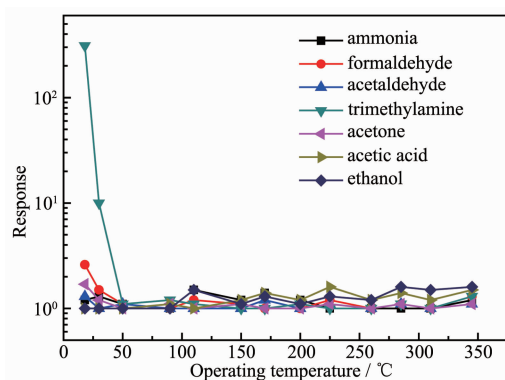


图 6 在不同工作温度下 CuGa_2O_4 元件对 7 种 $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 气体的灵敏度(800 °C, pH=6.00)

Fig.6 Sensitivities of CuGa_2O_4 sensor to seven kinds of $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ gases at different operating temperatures (800 °C, pH=6.00)

系。在 TMA 浓度较低时,响应值随 TMA 浓度基本呈线性增加。

由于将元件从空气中转移到气体中时电阻阻值会发生改变,导致响应值出现小于 1 的情况,如图 7(a)所示,在室温(18 ± 2) °C 下元件对 $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ TMA 的灵敏度达到 310.1, 响应和恢复时间分别约为 590 和 80 s, 对 $1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ TMA 的灵敏度可达到 1.3。研究表明,在还原性气体氛围中 n 型半导体的阻值会降低。当传感器放置在空气中时,在纳米 CuGa_2O_4 表面吸附的大量氧气分子($\text{O}_{2(\text{ads})}$)会形成 $\text{O}_{2(\text{ads})}^-$ 和 $\text{O}^-(\text{ads})$ [16-17], 随后将传感器放于还原气体(TMA)中时,其表面的 $\text{O}_{2(\text{ads})}^-$ 会与 TMA 发生反应,使得电子浓度增加,从而使 CuGa_2O_4 的电阻降低。具体过程可用如下反应表示:

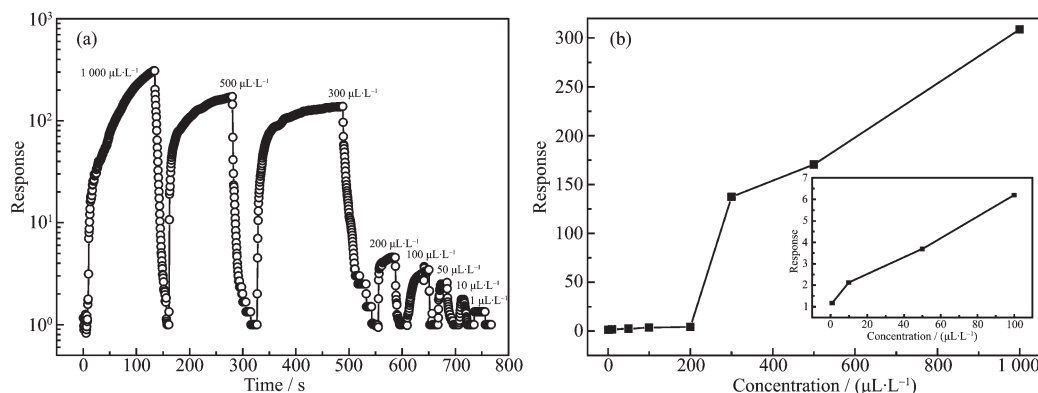
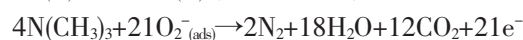
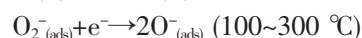
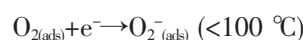


图 7 室温下(a) CuGa_2O_4 元件(800 °C, pH=6.00)对不同浓度 TMA ($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)的响应恢复曲线; (b)元件的响应随浓度的变化曲线
Fig.7 Response-recovery (a) and response versus (b) of CuGa_2O_4 sensor (800 °C, pH=6.00) to different concentrations ($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$) of TMA at room temperature

3 结 论

利用共沉淀法制备的纳米镓酸铜,热处理温度和 pH 值对气敏性能的影响较为显著。通过 X 射线衍射测试可知,热处理温度影响晶体的成相。在 pH=6.00, 800 °C 热处理 4 h 条件下制备的纳米 CuGa₂O₄ 不仅选择性好、灵敏度高,而且还具有较低的工作温度等优势,但纳米 CuGa₂O₄ 对 TMA 的响应和脱附时间较长,有待进一步的优化。

参考文献:

- [1] XU Jia-Qiang(徐甲强), LIU Zhao-Hong(刘照红), WANG Huan-Xin(王焕新), et al. *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报), **2004**,**10**(3):387-390
- [2] Singh A, Singh A, Singh S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**618**: 475-483
- [3] Rao P, Godbole R V, Bhagwat S. *Mater. Chem. Phys.*, **2016**, **171**:260-266
- [4] Chu X F, Wang J L, Bai L S, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**, **255**:2058-2065
- [5] Chen C, Li G, Liu Y. *Powder Technol.*, **2015**,**281**:7-11
- [6] Satyanarayana L, Reddy C V G, Manorama S V, et al. *Sens. Actuators B*, **1998**,**46**(1):1-7
- [7] Biswas S K, Sarkar A, Pathak A, et al. *Talanta*, **2010**,**81**(4): 1607-1612
- [8] XU Hui-Qing(徐会青), LIU Quan-Jie(刘全杰), JIA Li-Ming(贾立明), et al. *CN Pattern*, 1951823. 2007-04-25.
- [9] Wang S M, Cao J, Cui W, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**, **255**:159-165
- [10] Chen H, Li G D, Fan M, et al. *Sens. Actuators B*, **2017**,**240**: 689-696
- [11] Chu X F, Wang J L, Bai L S, et al. *Mater. Sci. Eng., B*, **2018**,**228**:45-51
- [12] Wang Y L, Liu J, Cui X B, et al. *Sens. Actuators B*, **2017**, **238**:473-481
- [13] Gao L P, Ren F M, Cheng Z X, et al. *CrystEngComm*, **2015**, **17**(17):3268-3276
- [14] Dong C, Liu X, Xiao X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2** (47):20089-20095
- [15] Tshabalala Z P, Shingange K, Cummings F R, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**,**504**:371-386
- [16] Macak J M, Aldabergirova S, Ghicov A, et al. *Phys. Status Solidi*, **2010**,**203**(10):R67-R69
- [17] Regonini D, Jaroenworarluck A, Stevens R, et al. *Surf. Interface Anal.*, **2010**,**42**(3):139-144