

盐介质固相反应法制备纳米铁酸镧及其气敏性能

蒋东丽¹, 储向峰²

(1. 桂林医学院, 广西 桂林 541004)

(2. 中山大学, 广东 广州 510275)

摘 要: 以 La_2O_3 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 利用盐介质固相反应法制备了 LaFeO_3 纳米晶。用 XRD、TEM 分别对不同反应温度下的产品进行了物相和形貌表征, 并研究了其对三乙胺、乙醇、汽油、苯和丙酮等的敏感性能。结果表明: 反应温度为 800 °C 时, 产物为均相 LaFeO_3 , 粒度较均匀, 平均粒径约为 40 nm; 将样品制成烧结型气敏元件, 对三乙胺有较高的灵敏度和选择性, 工作温度为 250 °C 时对 25 $\mu\text{g/g}$ 三乙胺的灵敏度仍达 7.9, 响应、恢复时间分别仅需 6 和 13 s。

关键词: 铁酸镧; 盐介质固相反应法; 三乙胺; 气敏性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1848-04

近年来, 挥发性有机化合物 (VOCs) 在工农业生产及日常生活中的用途越来越广泛。常见的溶剂如芳香烃、醇类、醛类、酯类和胺类均属 VOCs 范畴, 其中多数 VOCs 有毒、有恶臭, 甚至有致癌性, 对人体和环境的危害极大。目前, 世界各国都通过立法不断限制 VOCs 的排放量, 而研发更为有效的治理 VOCs 的新技术和开发更为方便准确的监测 VOCs 含量的敏感材料成为当务之急。

在众多敏感材料中, 钙钛矿型复合氧化物铁酸镧 (LaFeO_3) 因灵敏度高、选择性好、操作时可逆变化性强等而占有重要地位。研究发现, 纳米 LaFeO_3 是一种非常有效的化学传感器材料, 可用于监测湿度^[1]、乙醇度^[2]及丙酮^[3]、 NO ^[4]、 NO_2 ^[5]、 CO ^[6]等气体。目前, 纳米 LaFeO_3 的制备方法主要有溶胶-凝胶法^[7]、共沉淀法^[8]、氧化物热分解法^[6]、水热法^[9]等。

本实验采用盐介质固相反应法^[10]制备了 LaFeO_3 纳米粉体, 研究了反应条件对产物的物相及形貌影响, 并研究 LaFeO_3 纳米粉体对几种 VOCs 的敏感性能。

1 实 验

准确称取一定量的 La_2O_3 (A.R.)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 及 NaCl 固体, 并量取一定量的表面活性剂 NP-5 (四者摩尔比依次为 0.5:1:20:3), 放于玛瑙研钵中混合研磨 20 min, 再超声 15 min。将混合物转入瓷坩埚中, 放入马弗炉中以 4 °C/min 的升温速率升温, 于设定温度 (500, 600, 700, 800 °C) 煅烧 240 min, 然后使

样品随炉体冷至室温, 收集煅烧后样品, 用蒸馏水洗涤数次, 最后用无水乙醇洗涤一次, 再放入烘箱中 80 °C 烘干即得样品。

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2200 型粉末 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffractometer) (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm), 管压 40 kV, 管流 30 mA) 对所制样品进行测试, 确定所制样品的物相和晶粒大小。在 FEI-Tecna 12 分析型透射电子显微镜 (TEM) 下观测所制样品的形貌、分散情况和粒度分布情况。

取少量 800 °C 煅烧获得的平均粒径约 40 nm 的 LaFeO_3 样品, 向其中加入适量的 PVA 研磨、调浆, 形成糊状物, 将其涂在带有 4 个铂金丝的陶瓷管的表面, 于 500 °C 烧结 1 h, 将铂金丝焊接在基座上制成旁热式厚膜型气敏元件, 气敏元件的结构见图 1^[11]。

气敏元件的测试采用静态配气法, 将加在元件上的电压变化, 换算为气敏元件在空气中和在气氛中的电阻变化。灵敏度 S 定义为气敏元件在气氛中的电阻 R_g 与在空气中的电阻 R_a 的比值: $S=R_g/R_a$ 。

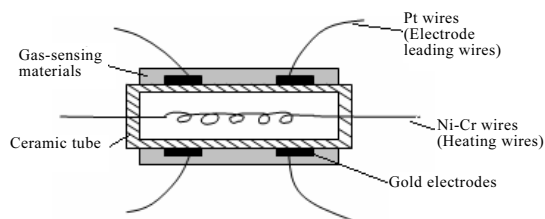


图 1 气敏元件结构示意图
Fig.1 Structure of gas sensor

收稿日期: 2008-10-27

作者简介: 蒋东丽, 女, 1977 年生, 硕士, 讲师, 桂林医学院药学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-3331086, E-mail: auqfai@glmc.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 材料的物相及形貌分析

图 2 是不同温度下混合物煅烧 240 min 所得产物的 XRD 图谱。通过将图中谱线与标准卡 JCPDS 比较, 可发现当烧结温度为 500 至 800 °C 时, 均能制得钙钛矿型 LaFeO_3 , 但 500 °C 时有杂峰出现, 说明产物不纯, 而烧结温度从 600 到 800 °C 时, XRD 谱中无杂峰, 即制得的产物均为纯相。

另外, 由 XRD 图谱可发现, 烧结温度从 500 到 800 °C, LaFeO_3 纳米晶体 X 射线衍射峰强度逐渐变大, 这说明 LaFeO_3 粒子随烧结温度上升晶化越来越完全。由 XRD 半高宽法, 根据 Scherrer 公式可计算颗粒的粒径:

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

其中, D 为晶粒尺寸。 K 为校正系数, 对于本实验所用仪器, $K=0.9$ 。 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 。 β 为 X 射线衍射峰半高宽, θ 为衍射峰对应的角度。取各样品的 XRD 谱中 (121) 面, 即 $2\theta=32.3^\circ$ 的半高宽计算颗粒的平均粒径, 所得结果如表 1。由表 1 可见, 烧结温度为 600 和 700 °C 时 LaFeO_3 的平均粒径变化不大, 温度高于 700 °C 时, 粒径增长速度加快。

比较各温度下所获样品的 TEM 照片, 烧结温度为 600 和 700 °C 时的 LaFeO_3 纳米晶形貌不规则, 且粒度分布不均匀, 而 800 °C 煅烧 240 min 所获的 LaFeO_3 (如图 3 所示) 纳米晶基本为球形粒子, 且粒径分布

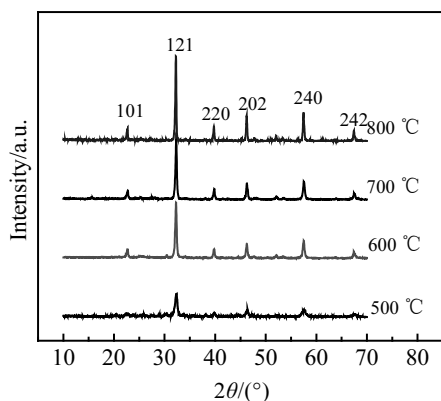


图 2 不同煅烧温度下制备 LaFeO_3 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of LaFeO_3 nanocrystalline prepared at different calcined temperatures

表 1 不同烧结温度下 LaFeO_3 的平均粒径

Table 1 The average particle size of LaFeO_3 nanocrystalline prepared at different calcined temperatures

Calcined temperature/°C	600	700	800
Size/nm	25	26	36

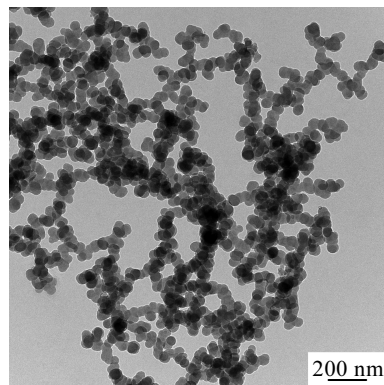


图 3 煅烧温度为 800 °C 时所获 LaFeO_3 纳米晶透射电镜照片

Fig.3 TEM image of LaFeO_3 nanocrystalline prepared at 800 °C

比较均匀。由此测得样品的平均粒径约为 40 nm, 与 XRD 得到的结果相符。

2.2 材料的气敏性能研究

取在 800 °C, 煅烧 240 min 条件下所获得的样品进行测试。分别研究了样品对三乙胺、乙醇、汽油、苯和丙酮等 5 种常见的 VOCs 的敏感性能, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 250 °C 时, 它对 500 μg/g 乙醇的灵敏度达到了 59.5, 而对汽油不敏感, 可见该材料可用于制作高选择性的酒敏传感器。由图 4 还可以发现, 该材料对三乙胺非常敏感, 250 °C 时对 500 μg/g 三乙胺的灵敏度高达 95.3, 对丙酮和苯有一定的敏感性, 275 °C 时对 500 μg/g 丙酮的灵敏度为 42.2, 250 °C 时对 500 μg/g 苯的灵敏度为 26.3。可见, 它是一种具有很好选择性和高灵敏度的三乙胺敏感材料。同时, 在不同环境下, 该材料也可进一步开发成检测丙酮和苯这两种 VOCs 的敏感材料。

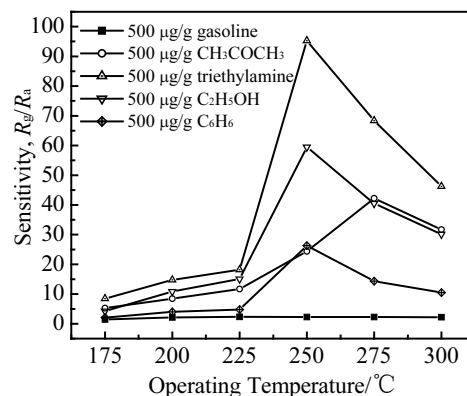


图 4 煅烧温度为 800 °C 时所获 LaFeO_3 纳米晶对不同气体的敏感性能

Fig.4 LaFeO_3 nanocrystalline sensitivities to various gases (LaFeO_3 obtained at 800 °C for 240 min)

图 5 显示了在 250 °C 下, LaFeO_3 纳米晶对不同浓度的三乙胺的敏感性能。很明显, 元件对三乙胺很敏感, 即使三乙胺浓度低至 25 $\mu\text{g/g}$, 其灵敏度仍有 7.9。同时发现当三乙胺浓度低于 100 $\mu\text{g/g}$ 时, 随着三乙胺浓度的增加, 元件吸附的三乙胺分子越多, 灵敏度呈线性增加, 当三乙胺浓度大于 100 $\mu\text{g/g}$ 时, 灵敏度随三乙胺浓度的增大而增加得缓慢。原因是当温度一定时, 材料表面对三乙胺气体的吸附相应有一平衡浓度, 当三乙胺气体浓度增大时, 元件表面大部分位置都已吸附了三乙胺分子, 使三乙胺分子被表面吸附的位置和几率越来越小, 从而使输出电压的减小变慢, 直至达到吸附与解吸速度相等而平衡。

图 6 表示在 250 °C 时, 由 LaFeO_3 纳米晶制成的元件对 25 $\mu\text{g/g}$ 三乙胺的响应过程。由图可以看到, 该材

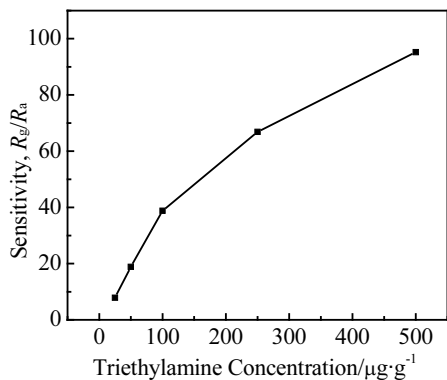


图 5 煅烧温度为 800 °C 时所获 LaFeO_3 纳米晶对不同浓度三乙胺的敏感性能

Fig.5 Correlation between triethylamine concentration and sensitivity of LaFeO_3 nanocrystalline (800 °C, 240 min)

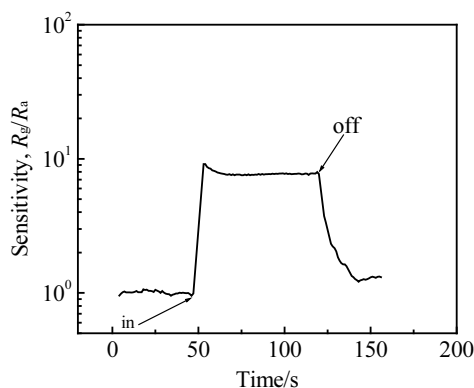


图 6 煅烧温度为 800 °C 时所获 LaFeO_3 纳米晶对 25 $\mu\text{g/g}$ 三乙胺的响应曲线

Fig.6 Response transients of LaFeO_3 nanocrystalline (800 °C, 240 min) to 25 $\mu\text{g/g}$ triethylamine gas at 250 °C

料显示出 P 型半导体气敏材料的特性。元件对 25 $\mu\text{g/g}$ 三乙胺响应时间和恢复时间均较短, 分别仅需 6 和 13 s。

3 结 论

1) 以 La_2O_3 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为源物质, 利用盐介质固相反应法可以制备出 LaFeO_3 纳米粉体。

2) 反应温度在 600 °C 以上均能获得纯相 LaFeO_3 , 且反应温度为 800 °C 时, 能获得粒度较均匀, 平均粒径约为 40 nm, 分散性很好的球形 LaFeO_3 粒子。

3) 以该材料为基体的气敏元件对乙醇有较高的灵敏度和较好的选择性, 可用于制作高选择性的酒敏传感器。

4) 该材料对低浓度 VOCs 气体三乙胺有较高的灵敏度和选择性, 工作温度为 250 °C, 对 25 $\mu\text{g/g}$ 三乙胺的灵敏度仍达 7.9, 且响应-恢复时间短, 有较高的工业应用价值。

参考文献 References

- [1] Wang Jin(王 兢), Wu Fengqing(吴凤清), Liu Guofan(刘国范) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 1997, 28(2): 165
- [2] Zhao Shanqi, Sin Johnny K O, Xu Baokun et al. *Sensors and Actuators B*[J], 2000, 64(1~3): 83
- [3] Liu Xiaochuan, Ji Huiming, Gu Yanfei et al. *Materials Science and Engineering B*[J], 2006, 133(1~3): 98
- [4] Toan N N, Saukko S, Lantto V. *Physica B*[J], 2003, 327(2~4): 279
- [5] Traversa Enrico, Sadaoka Yoshihiko, Carotta Maria Cristina et al. *Sensors and Actuators B*[J], 2000, 65(1~3): 181
- [6] Carotta Maria Cristina, Butturi Maria Angela, Martinelli Giuliano et al. *Sensors and Actuators B*[J], 1997, 44(1~3): 590
- [7] Rajendran M, Bhattacharya A K. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2006, 26(16): 3675
- [8] Chu Xiangfeng, Pietro Siciliano. *Sensors and Actuators B*[J], 2003, 94(2): 197
- [9] Zheng Wenjun, Liu Ronghou, Peng Dingkun et al. *Materials Letters*[J], 2000, 43(1~2): 19
- [10] Mao Yuanbing, Banerjee Sarbajit, Wong Stanislaus S. *J Am Ceram Soc*[J], 2003, 125(51): 15718
- [11] Niu Xinshu(牛新书), Du Weimin(杜卫民), Du Weiping(杜卫平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 124

Gas-Sensing Properties of Nano-LaFeO₃ Prepared by a Simple Molten-Salt Method

Jiang Dongli¹, Chu Xiangfeng²

(1. Guilin Medical University, Guilin 541004, China)

(2. Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Nanocrystalline LaFeO₃ was prepared by a simple molten-salt method with La₂O₃ and FeCl₃·6H₂O as main starting materials. The nanocrystalline samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) for the phases and morphology. Their gas-sensing properties to triethylamine, C₂H₅OH, gasoline, C₆H₆ and CH₃COCH₃ were investigated. The results demonstrated that pure LaFeO₃ nanocrystalline with uniform grain sizes and an average diameter of about 40 nm was formed when calcined at 800 °C. Moreover, the gas sensor made of the nanocrystalline LaFeO₃ sample showed high sensitivity as well as good selectivity to dilute triethylamine. The LaFeO₃ sensor showed the sensitivity as high as 7.9 to even 25 µg/g triethylamine at 250 °C, and the response and recovery time are 6 and 13 s, respectively.

Key words: LaFeO₃; molten-salt method; triethylamine; gas-sensing properties

Biography: Jiang Dongli, Master, Lecturer, Pharmacy College, Guilin Medical University, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-3331086, E-mail: auqfai@glmc.edu.cn