

Pt-Fe₂O₃ 复合纳米陶瓷的室温氢敏性能研究

王梦也¹, 熊志宏², 周 振³, 许立群³, 胡永明², 陈万平¹

(1. 武汉大学, 湖北 武汉 430072)

(2. 湖北大学, 湖北 武汉 430062)

(3. 华能武汉发电有限责任公司, 湖北 武汉 431415)

摘 要: 以 Fe₂O₃ 纳米粉与铂粉为原料, 通过压片与烧结, 制备出了 Pt-Fe₂O₃ 复合纳米陶瓷。SEM 等分析表明, 该陶瓷中存在大量纳米尺寸的孔洞, 其 Fe₂O₃ 晶粒粒径仅为 30 nm。以该陶瓷材料制备的氢气传感器, 在室温下对氢气具有显著的响应。对氮气中 5% 氢气, 其电阻下降 90 余倍, 响应时间和在空气中的恢复时间分别约为 20 和 30 s。为了揭示其室温氢敏机理, 将氮气中氢气的浓度由 5% 降低至 0%, 发现该陶瓷的电阻不随氮气中氢气浓度的下降而发生变化。结果表明, Pt-Fe₂O₃ 复合纳米陶瓷的室温氢敏现象是由于氢在 Pt 的催化作用下与吸附氧在室温下发生化学反应而引起的。与之前报道的 TiO₂ 基陶瓷材料的室温氢敏现象相比, Fe₂O₃ 基陶瓷材料的室温氢敏性能与机理均存在显著的差别, 因此有必要对金属氧化物半导体基陶瓷材料的室温氢敏现象进行深入系统的研究。

关键词: 氧化铁; 纳米陶瓷; 氢气传感器

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-001-05

氢能源具有诸多显而易见的优点, 包括环保、可再生、无毒^[1-3], 因此, 氢气作为一种新的能源, 近年来受到了人们广泛的重视。然而, 氢气无色、无味、不易被人觉察, 以及易燃、易爆(在空气中超过 4%)的特点, 致使氢气在贮藏、分配和使用的过程中, 存在由于氢气泄漏导致火灾和爆炸的风险, 严重威胁着人们的生命和财产安全。开发实用性强、灵敏度高、低成本的氢气传感器是人们亟待解决和突破的课题^[4]。

经过大量的研究, 目前已经出现了几种不同类型的氢气传感器商业化产品, 主要包括热电型、电化学型和金属氧化物半导体(MOS)型。其中 MOS 型的氢气传感器具有寿命长、成本低、器件小巧、加工简单等优点, 特别适用于分布式的应用, 例如燃料电池, 氢能源汽车和环境监测等^[1,5]。

但是, 目前的 MOS 型氢气传感器商业化产品都是基于 SnO₂ 厚膜制备的, 它们都存在一个严重的缺点, 即必须在高温(400 °C 左右)下工作。这一缺点增加了安全隐患, 并导致了功耗高、使用寿命短等一系列问题^[6,7], 因此人们迫切希望发展工作温度较低, 甚至是能在室温工作的 MOS 型氢气传感器。金属氧化物半导体气敏现象是一种表面效应, 而纳米材料具有比表面积大的优势, 是制备低温工作的 MOS 型氢

气传感器的理想材料^[7,8]。迄今为止, 人们已经制备了形状各异的纳米 MOS 氢气传感器, 譬如纳米片^[9]、纳米管^[10]、纳米颗粒^[11]、纳米线^[12]、空心球^[13]等, 它们的确在较低温度下表现出了良好的氢敏性能。然而, 这些低维纳米结构 MOS 型氢气传感器普遍存在机械强度低、热稳定性差、一致性低等问题^[14], 使其无法真正实现商业化应用。

本课题组发现, 用传统压片与烧结的方法可以得到 TiO₂ 多孔纳米陶瓷, 其多孔、纳米的特点使其具有可与低维纳米材料相比拟的比表面积^[15], 而通过加入 Pt 作为催化剂后, 该材料表现出了优异的室温氢敏性能^[14]。由此可见, 多孔纳米陶瓷兼具低维纳米材料高比表面积和块体材料高稳定性的优点, 将具有较好的生产应用前景, 值得人们进行更多更系统的研究。众所周知, 许多金属氧化物半导体都可表现出一定的氢敏性能, 但是其多孔纳米陶瓷的氢敏性能迄今尚未得到应有的研究和开发。

氧化铁(α -Fe₂O₃)是气敏领域中一种重要材料, 它对硫化氢、一氧化碳、碳氢化合物、乙醇等都显示出不同程度的敏感性能^[16-20]。本研究采用纳米氧化铁与铂粉末制备出了 Pt-Fe₂O₃ 复合多孔纳米陶瓷, 测量结果显示该块体材料在室温下对氢气具有显著的响

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(J1210061)

作者简介: 王梦也, 女, 1993 年生, 硕士生, 武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072, 电话: 027-68752481

应。同时,对氧化铁的室温氢敏响应机理也进行了相应的研究,结果发现,Fe₂O₃具有与TiO₂完全不同的室温氢敏机理^[14]。本研究将丰富人们对金属氧化物半导体多孔纳米陶瓷室温氢敏现象的认识,促进MOS型室温氢气传感器的研究和发展。

1 实验

主要原料为纳米氧化铁(颗粒大小约30 nm)和微米级铂粉末。制备过程如下:(1)将纳米Fe₂O₃和Pt的混合粉末(质量比为95:5)倒入30 mL去离子水中,磁力搅拌约4 h;(2)4 h后,将盛有均匀混合溶液的烧杯置于120 ℃的烘箱干燥数小时;(3)对获得的干燥的混合粉末进行精细研磨;(4)然后用液压机将研磨好的粉末压片成型(压强约10 MPa,圆片厚度约1.5 mm,直径10 mm);(5)烧结阶段:升温至700 ℃后烧结6 h,最终制得了待测样品;(6)在测试前,采用磁控溅射仪,在样品表面溅射一对金电极。

采用Partulab-GRMS-215型仪器对样品进行氢敏性能测量。测试过程中,把样品置于密封腔体内。腔体上安装了2个气体输送管,1个通道输送作为载体气体的氮气,另外1个通道输送测试气体氢气。测量前,设置所需的参数值:通过改变2个通道中气体流量的比例,得到不同浓度的氢;总气体流量保持在300 mL/min。响应过程通入一定浓度的氢气,恢复过程则直接由空气泵通入空气。在样品的一对金电极之间施加10 V的电压,通过测量电极之间通过的电流计算出样品的电阻。样品对氢气的灵敏度: $S=R_a/R_g$ (R_a 和 R_g 分别表示在空气和目标气体中样品的电阻值)。所有测试均在室温进行。

采用D8-Advance diffractometer对样品进行X射线衍射分析($\lambda=0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$, 2θ 范围从20°到80°);采用JSM-7100F型扫描电镜观察样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 结构与形态表征

图1是在700 ℃空气中烧结6 h制备的样品的XRD图谱。除了图中标出的3个属于Pt的衍射峰外,其他衍射峰均是赤铁矿氧化铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)的衍射峰。因铂具有很好的化学稳定性,我们制备的样品实际上是铂与氧化铁的复合材料。

图2是Pt-Fe₂O₃陶瓷样品的SEM断口形貌。从图中可以看到,存在2种大小截然不同的晶粒,一种是微米级的晶粒,而另一种则是小得多的纳米级晶粒。能谱分析结果表明,微米级晶粒是铂的颗粒,而Fe₂O₃的粒径在30 nm左右,说明在烧结过程中没有明显的

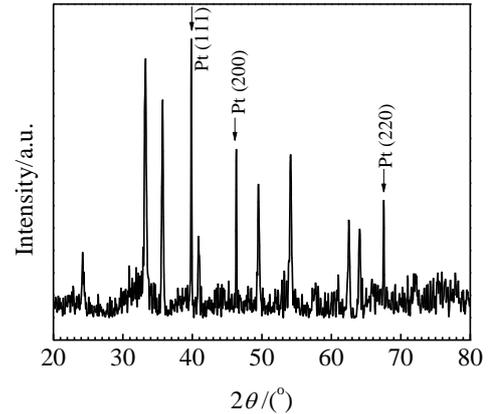


图1 Pt-Fe₂O₃块体陶瓷样品的XRD图谱
Fig.1 XRD pattern of Pt-Fe₂O₃ bulk ceramic

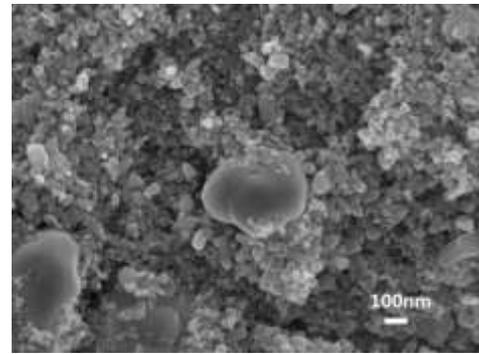


图2 Pt-Fe₂O₃陶瓷样品的SEM断口形貌
Fig.2 SEM image of Pt-Fe₂O₃ bulk ceramic

晶粒生长。同时,可以观察到许多纳米尺寸的孔洞结构。事实上,经过700 ℃烧结后样品没有产生任何烧结收缩,这与TiO₂纳米陶瓷的烧结形成了鲜明的对比^[14]。显然该多孔结构,有利于气体在Pt-Fe₂O₃陶瓷材料中的扩散。另一方面,Fe₂O₃的纳米颗粒在压片成型时经较大压力压在一起,在700 ℃的烧结过程中颗粒之间能够形成有效粘结,因此该多孔纳米陶瓷具有较好的力学性能,能够满足一般气敏应用过程中对气敏材料的力学强度的要求。

2.2 Pt-Fe₂O₃陶瓷材料的氢敏性能

Pt-Fe₂O₃陶瓷材料在室温下对氮气中5%氢气的响应曲线如图3所示。从该曲线可以计算出,Pt-Fe₂O₃陶瓷室温下对氮气中5%氢气的灵敏度高达90,响应时间和恢复时间分别约为20和30 s。而且4个周期的连续测试显示,该材料对氢气的响应具有很好的稳定性和重复性。

图4是Pt-Fe₂O₃陶瓷材料在室温下对氮气中一系

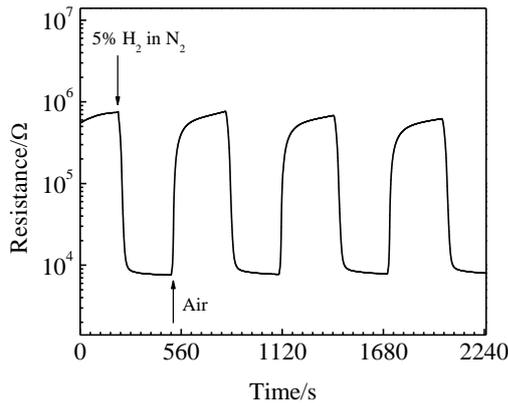


图 3 Pt-Fe₂O₃ 陶瓷样品在室温对氮气中 5% 的 H₂ 的响应曲线
Fig.3 Real-time response of Pt-Fe₂O₃ bulk ceramics to 5% H₂ in N₂ for four successive cycles at room temperature

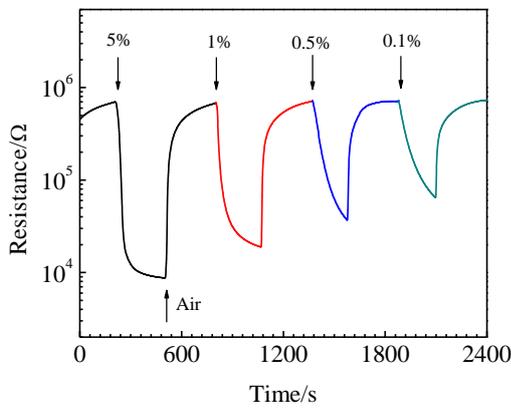


图 4 Pt-Fe₂O₃ 陶瓷样品在室温下对氮气中不同浓度 H₂ 响应曲线
Fig.4 Electrical resistance response to hydrogen with different concentrations in N₂ at room temperature

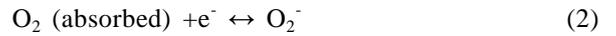
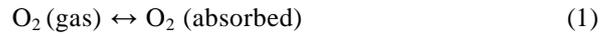
列浓度氢气的响应曲线。总的说来, 随着氢气浓度的降低, 响应的灵敏度下降, 响应时间和恢复时间增加。但即使对于氮气中 0.1% 的氢气, 其响应的灵敏度仍然超过 10。

因此与 TiO₂ 一样, Fe₂O₃ 基的陶瓷材料也在室温下对氢气具有显著的响应, 但是它们对氢气响应的灵敏度存在较大差别^[14]。不同的金属氧化物半导体的氢敏性能可能具有显著不同的特点, 对其块体材料的室温氢敏性能的系统研究, 将有助于我们通过配方设计以优化金属氧化物半导体块体材料的室温氢敏性能, 促进基于氧化物半导体块体材料的室温氢气传感器的研究和发展。

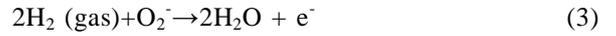
2.3 Pt-Fe₂O₃ 陶瓷材料的室温氢敏机理

对于金属氧化物半导体的室温氢敏现象, 人们已经提出了至少两种完全不同的机理。一种机理认为,

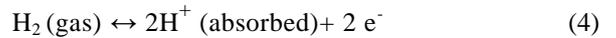
空气中的 O₂ 分子在金属氧化物半导体的表面形成化学吸附, 在低温 (低于 100 °C) 时主要是形成 O₂⁻, 从导带捕获电子^[21,22]:



在氢气 (以及其它还原气氛) 中, 氢气分子将和化学吸附的氧发生反应, 电子将释放回导带^[23,24]:



因此, 在响应过程, 金属氧化物半导体的电阻减小。而另一种机理则认为, 氢分子在催化剂的作用下分裂成氢原子, 氢原子在金属氧化物半导体的表面形成化学吸附而释放电子, 使金属氧化物半导体的电阻下降^[14]:



为了区分这 2 种不同的机理, 我们可以研究氧化物半导体在室温下对氮气的响应行为。如果是第 1 种机理, 在氮气中既不能产生氧的化学吸附, 方程 (3) 的化学反应也不能发生, 因此样品的电阻应该保持稳定; 而对于第 2 种机理, 化学吸附的氢能够通过形成氢分子而发生脱附, 如方程 (4) 所示, 使样品的电阻在氮气中出现显著增加。我们在以前的研究中已经发现 TiO₂ 基陶瓷材料在室温下在氮气中出现显著增加, 并因此提出其基于氢吸附的室温氢敏机理^[14]。

图 5 是 Pt-Fe₂O₃ 陶瓷材料的电阻在室温下随氮气中氢气浓度的变化情况。当氢气通入腔体, 电阻值急剧下降, 这一过程是氢气的响应。然后, 停止通入氢气, 在此过程中, 发现电阻-时间曲线几乎水平, 电阻值几乎不变。如果存在氢吸附, 在纯氮气中会因氢的脱附而使电阻出现迅速增加的现象, 正如我们在 TiO₂ 基陶瓷材料中已经观察到的^[14]。而现在电阻值在氮气中几乎不变, 则说明氢吸附现象不是 Pt-Fe₂O₃ 陶瓷材

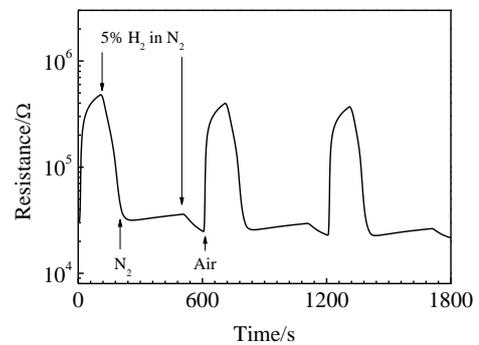


图 5 Pt-Fe₂O₃ 陶瓷样品电阻在室温下对不同气氛的响应曲线
Fig.5 Real-time electrical resistance response to different kinds of atmospheres at room temperature for a Pt-Fe₂O₃ nanocomposite ceramic pellet

料的电阻对氢响应的主要机制，其主要机理则应该是基于氧吸附现象，即氧吸附使 Pt-Fe₂O₃ 陶瓷材料的电阻增加，而氢与吸附氧反应使电阻下降。因此可以看到，TiO₂ 基与 Fe₂O₃ 基陶瓷材料具有完全不同的室温氢敏机理，这可能就是它们对氢气的室温灵敏度存在显著差别的原因。

3 结 论

1) 采用传统压片与烧结的方法制备 Pt-Fe₂O₃ 复合纳米陶瓷 Fe₂O₃ 晶粒粒径约为 30 nm，并存在大量纳米尺寸的孔洞。

2) 复合陶瓷材料在室温下对氢气具有显著的响应。对氮气中 5% 氢气，其灵敏度高达 90，响应时间和恢复时间分别约为 20 和 30 s。

3) 室温氢敏机理表明，氢气引起的电阻下降是由于氢与吸附氧发生反应而使 Fe₂O₃ 导带中的电子浓度增加引起的。

4) 对 TiO₂ 基与 Fe₂O₃ 基陶瓷材料，不同的金属氧化物半导体陶瓷材料的室温氢敏现象可能由完全不同的机理所引起，其氢敏性能也存在显著的差别，有必要对其进行深入系统的研究。

参考文献 References

- [1] Arya Sunil K, Krishnan Subramanian, Silva Hayde *et al. Analyst*[J], 2012, 137: 2743
- [2] Jacobson M Z, Colella W G, Golden D M. *Science*[J], 2005, 308: 1901
- [3] Liekhus Kevin J, Zlochower Isaac A, Cashdollar Kenneth L *et al. J Loss Prev Process Ind*[J], 2000, 13: 377
- [4] Moy Russell. *Science*[J], 2003, 301: 41
- [5] Comini E, Aglia G F, Sberveglieri G. *Appl Phys Lett*[J], 2002, 81: 1869
- [6] Boon-Brett L, Bousek J, Black G *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2010, 35: 373
- [7] Mwakikunga Bonex W, Motshekga Sarah, Sikhwivhilu Lucky *et al. Sens Actuators B*[J], 2013, 184: 170
- [8] Karthigeyan A, Gupta R P, Scharnagl K *et al. Sens Actuators B*[J], 2001, 78: 69
- [9] Guo Weiwei, Fu Min, Zhai Chongzhi *et al. Ceram Int*[J], 2014, 40: 2295
- [10] Varghese Oomman K, Gong Dawei, Paulose Maggie *et al. Adv Mater*[J], 2003, 15: 624
- [11] Habibzadeh Sajjad, Khodadadi Abbas Ali, Mortazavi Yadollah. *Sens Actuators B*[J], 2010, 144: 131
- [12] Köck Anton, Tischner Alexandra, Maier Thomas *et al. Sens Actuators B*[J], 2009, 138: 160
- [13] Fan Guokang, Wang You, Hu Meng *et al. Sensors*[J], 2012, 12: 4594
- [14] Chen Wanping, Xiong Yao, Li Yesheng *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2016, 41: 3307
- [15] Xiong Yao, Tang Zilong, Wang Yu *et al. J Adv Ceram*[J], 2015(4): 152
- [16] Li Zhijie, Huang Yanwu, Zhang Shouchao *et al. J Hazard Mater*[J], 2015, 300: 167
- [17] Liang Shiming, Zhu Junwu, Wang Chao *et al. Appl Surf Sci*[J], 2014, 292: 278
- [18] Huang Yanwu, Chen Weimei, Zhang Shouchao *et al. Appl Surf Sci*[J], 2015, 351: 1025
- [19] Cuong Nguyen Duc, Khieu Dinh Quang, Hoa Tran Thai *et al. Mater Res Bull*[J], 2015, 68: 302
- [20] Long Nguyen Viet, Yang Yong, Yuasa Masayoshi *et al. RSC Adv*[J], 2014, 4: 8250
- [21] Batzill Matthias, Diebold Ulrike. *Chem Phys*[J], 2007, 9: 2307
- [22] Chang Shouu-Jinn, Hsueh Ting-Jen, Chen I-Cherng *et al. Nanotech*[J], 2008, 19(175502): 1
- [23] Feng Caihui, Ruan Shengping, Li Jiajing *et al. Sens Actuators B*[J], 2011, 155: 232
- [24] Manjula P, Satyanarayana L, Swarnalatha Y *et al. Sens Actuators B*[J], 2009, 138: 28

Room-temperature Hydrogen Sensing Capabilities of Pt-Fe₂O₃ Composite Nanoceramics

Wang Mengye¹, Xiong Zhihong², Zhou Zhen³, Xu Liqun³, Hu Yongming², Chen Wanping¹

(1. Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(2. Hubei University, Wuhan 430062, China)

(3. Huaneng Wuhan Power Generation Co. Ltd, Wuhan 431415, China)

Abstract: Pt-Fe₂O₃ composite nanoceramics were prepared from Pt and Fe₂O₃ nanoparticles through traditional pressing and sintering. SEM analyses show that numerous nanosized pores are present in the ceramics and Fe₂O₃ grains are around 30 nm in size. Sensors based-on the nanoceramics show strong responses to hydrogen at room temperature. To 5% H₂ in N₂, the sensitivity is decreased by 90 times, and the response and recovery times are 20 and 30 s, respectively. To explore the room-temperature hydrogen sensing mechanism, hydrogen concentration in surrounding N₂ is decreased from 5% to 0%. The resistance of the sensors exhibits no response to the hydrogen concentration variation. It indicates that hydrogen-induced decrease in resistance of Fe₂O₃ results from the reaction between chemisorbed oxygen on Fe₂O₃ and hydrogen at room temperature with the catalytic effect of Pt. Fe₂O₃-based ceramics are quite different from TiO₂-based ceramics in room-temperature hydrogen sensing properties and mechanism, and systematic investigations should be conducted on room-temperature hydrogen sensing of various metal oxide semiconductor ceramics.

Key words: Fe₂O₃; nanoceramics; hydrogen sensor

Corresponding author: Chen Wanping, Ph. D., Professor, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China, Tel: 0086-27-68752481, E-mail: wpchen@whu.edu.cn