

文章编号: 1000-324X(2002)02-0316-05

## 纳米 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 气敏材料的结构和敏感特性研究

焦 正<sup>1</sup>; 陈 锋<sup>1</sup>, 李民强<sup>2</sup>, 刘锦淮<sup>2</sup>, 边历峰<sup>2</sup>, 钱逸泰<sup>1</sup>

(1. 中国科技大学, 合肥 230026; 2. 中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031)

**摘 要:**  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  是传统的铁氧体材料, 近年来又发现具有良好的气敏性能. 本文采用化学共沉淀法制备了纳米尺寸的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末, 利用 XRD、XPS、SEM 等手段研究了结构特性. 以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末为原料制备了厚膜气敏元件, 测试了元件的气敏性能, 并对气敏机理给予了解释.

**关 键 词:** 纳米材料; 气敏; 化学共沉淀

**中图分类号:** TB 381 **文献标识码:** A

### 1 引言

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料作为磁性材料早已被研究者发现. 近年来,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  被发现具有良好的气敏性能, 同时当  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末达到纳米尺寸时, 由于晶格结构的变化使磁性能发生突变. 因此纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的制备和研究再次受到重视<sup>[1~7]</sup>. 本文采用化学共沉淀法制备纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末, 并研究了结构特性和气敏性能.

### 2 实验

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末样品用化学共沉淀法制备. 广东台山化工厂生产的分析纯  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和江苏徐州试剂三厂生产的分析纯  $\text{ZnCl}_2$  按  $\text{Zn}/\text{Fe}=1:2$  摩尔比的比例溶解在去离子水中, 如有沉淀, 可滴加稀盐酸至沉淀消失. 以 1M 浓度的氨水滴定, 直至 pH 值  $>7$ . 沉淀用去离子水多次洗涤, 干燥后在  $700^\circ\text{C}$  下热处理 6h, 得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末.

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的气敏性能采用静态配气法测试, 标准浓度的气体利用气体混合泵配制, 浓度可以精确到 1ppm. 气体由进气口注入测试室, 测试完毕后通入空气, 将废气从抽气口排出. 在氧化铝管表面做好金电极和引线,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  厚膜浆料涂覆于氧化铝管外表面, 形成厚膜气敏元件. 从管芯穿过一根 Ni-Cr 加热丝, 调节加热丝的加热功率以控制氧化铝管表面温度.

用 GC-2 型气敏测试仪对元件进行测试, 根据加在取样电阻上的电压变化, 换算为气敏元件在空气中和在气氛中的电阻变化. 灵敏度  $S$  定义为气敏元件在空气中的电阻  $R_a$  与在气氛下的电阻  $R_g$  的比值:  $S = R_a/R_g$ .

收稿日期: 2001-03-19. 收到修改稿日期: 2001-06-04

作者简介: 焦 正 (1972-), 男, 博士后.

### 3 结果和讨论

热处理后的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末样品在理光 Geigerf/ex 转靶 X 射线衍射仪上做 XRD 分析, 衍射图谱如图 1.

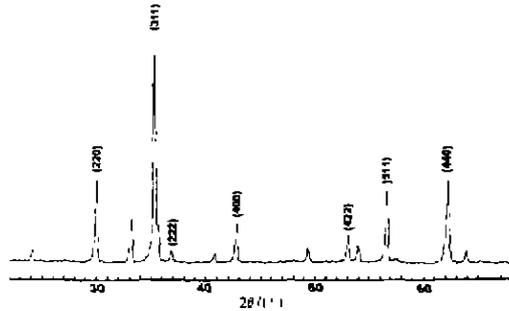


图 1 化学共沉淀法制备  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末的衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  powder prepared by coprecipitation

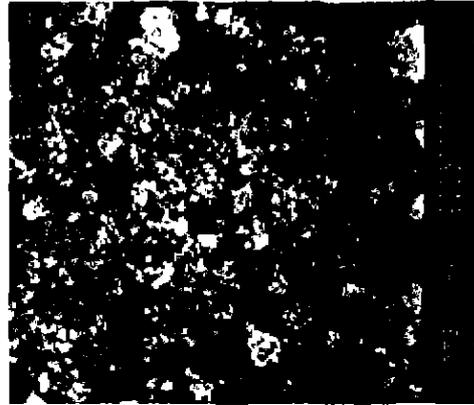


图 2 化学共沉淀法制备  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  powder prepared by coprecipitation

经检索 JCPDS 卡 (JCPDS CARD FILE No.22-1012), 确认为尖晶石结构  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 空间群为  $F_{d3m}(227)$ . 对图 1, 根据 Scherrer 公式, 计算晶粒的平均尺寸  $D$ , 得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的平均粒子尺寸为 40nm. 这一结果好于文献报道 [2].

粒子表面形貌观测在日本日立 HITACHI X-650 型扫描电子显微镜上进行. 图 2 是化学共沉淀法制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末的扫描电镜照片. 粒子大小非常均匀. 由于分散的比较好, 可以清晰地观察到单个  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粒子. 粒子为球形, 大小均匀, 按一定的规律排列. 粒子细小均匀, 形状完整.

图 3 为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 XPS 谱, 分析用的仪器为英国 VG. Scientific. Ltd. 的 ESCALab MK2 电子能谱仪.

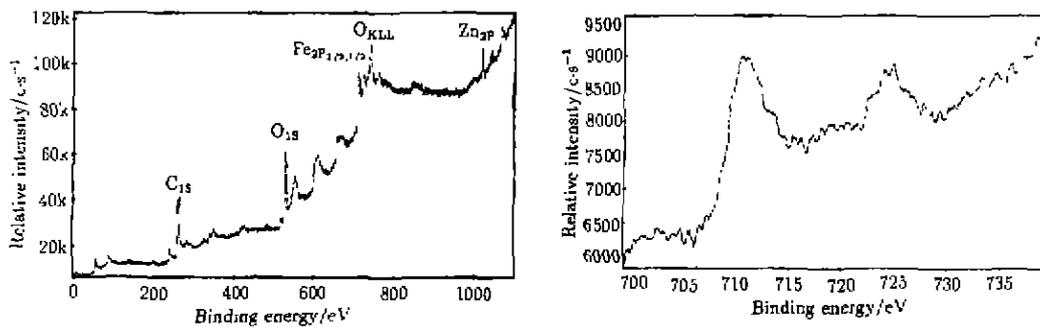


图 3  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS pattern of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  powder

XPS 谱图中除少量碳污染外没有其他杂质. 碳元素的存在可能是  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  热处理过程中

少量有机物炭化而生成. 在对材料进行掺杂时, 残留的碳元素有可能与掺杂元素结合成高熔点碳酸盐, 使掺杂元素失效, 所以是有害的. 通过峰面积进行量化计算, 得到  $\text{Fe}:\text{O}=1:1.91$ . 在进行 XPS 分析时, 由于材料表面吸附氧的污染, 有可能检测出的氧含量有所增加, 但是没有合理的理由解释氧含量的减少, 因此我们认为计算的结果真实表现了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的非化学计量比, 说明制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  内部有大量的氧空位, 在非化学计量比组成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  中,  $\delta=0.0921$ .

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件的电阻数量级在  $10^3\text{k}\Omega$ . 通过测量电导率与温度的关系, 可以计算表面氧吸附活化能, 结果如图 4.

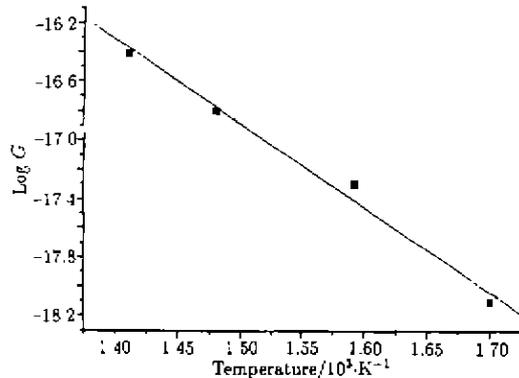


图 4  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件的电导率 - 温度关系  
Fig. 4  $\log G - T$  curve of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  gas sensor

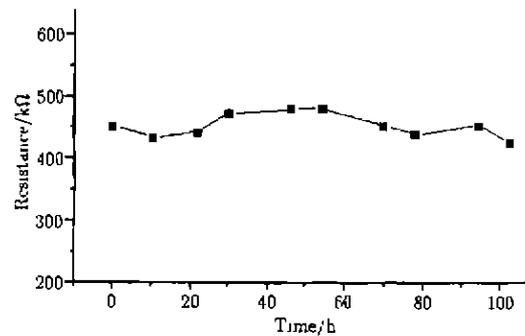


图 5  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件的阻值稳定性  
Fig. 5 Resistance stability of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  gas sensor

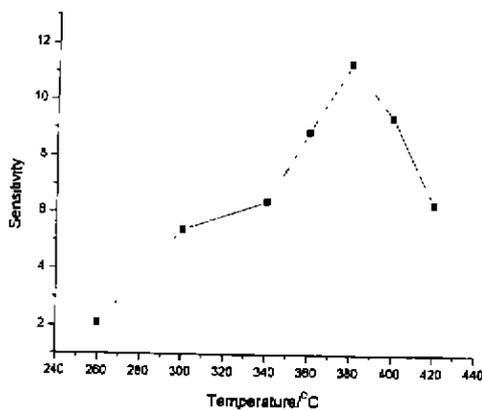


图 6 不同温度下  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件的灵敏度 (100ppmCO)  
Fig. 6 Sensitivity of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  gas sensor at different temperatures

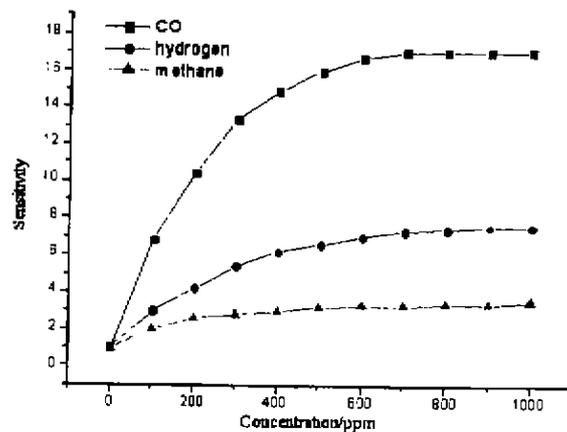


图 7  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件对不同气体的灵敏度曲线  
Fig. 7 Sensitivity curves of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  gas sensor to different gases

从图 4 中的斜率计算得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件的表面氧吸附活化能为  $0.58\text{eV}$ . 表面氧吸附活化能代表表面吸附氧与吸附气体之间反应的难易程度, 活化能越小, 说明表面氧越活泼, 容易与还原性气体反应, 对还原性气体灵敏度高.

图 5 是  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  在空气气氛中连续 100h 的阻值变化. 元件阻值比较稳定, 标准偏差为 7%. 在更长时间段 (几个月) 的观测中, 该元件一直表现出良好的稳定性. 由于制备的

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶体结构比较完整, 缺陷少, 一般气敏元件经常出现的电阻漂移现象基本没有出现。

图 6 是不同温度下  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件灵敏度的变化, 测试气体为 100ppm 的 CO 气体, 图中可以发现, 对 CO 最佳的工作温度在  $370^\circ\text{C}$  左右, 而且范围比较小, 偏离最佳工作温度区时元件的灵敏度迅速下降。

图 7 是  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件对不同气体反应的灵敏度曲线。  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件对 CO 的灵敏度明显高于对  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  气体的灵敏度, 在气体浓度为 300ppm 时灵敏度已经达到 16, 在 700ppm 时基本达到饱和。 而对于  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$ , 在浓度为 500ppm 时灵敏度分别为 6.1 和 2.8, 而且很快达到饱和浓度。 说明  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件对 CO 气体有一定的选择性。

图 8 是  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件的响应曲线, 响应速度比较慢, 响应时间大约为 20s, 撤除气体后的恢复时间大约为 60s。

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件的敏感机理是典型的体控制型, 这也是响应时间较长的原因。 存在大量氧空位的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料结构可以写为  $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_{2(1-\delta)}^{3+}\text{Fe}_{2\delta}^{2+}]\text{O}_{4-\delta}^{2-}$ , 材料体内  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  共存。 当还原性气体接触材料时,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  会进行电子交换, 使电阻下降。 由于这种电子的传递在晶格内进行, 没有发生相变, 比较容易进行, 所以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏材料对还原性气体具有相当的灵敏度。 同时反应不仅在表面, 而且在材料内部进行, 存在扩散的作用, 所以响应时间相对较长。

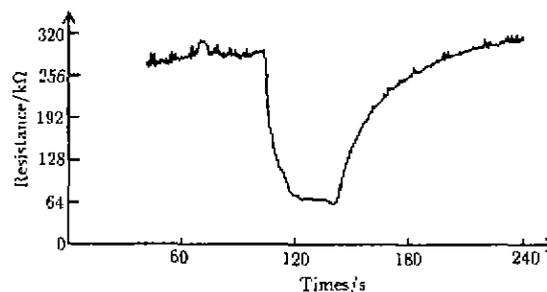


图 8  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件的响应曲线

Fig. 8 Response curve of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  gas sensor

#### 4 结论

采用化学共沉淀法制备了纳米尺寸  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 利用 XRD、XPS、SEM 等分析手段分析了纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末的结构特性; 以纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末为原料制备了厚膜气敏元件, 测试了元件的敏感特性和稳定性, 发现  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  气敏元件对 CO 气体有一定的选择性; 根据  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的结构特性对敏感机理给予了解释。

#### 参考文献

- [1] Birks L S, Friedman H. *J. Appl. Phys.*, 1946, **17**: 687-695.
- [2] Chu Xiangfeng, et al. *Sensors and Actuators*, 1999, **B55**: 19-22.
- [3] Kordas G *J Non-crystalline Solids*. 1990, **121**: 436-442.
- [4] Chen J, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, **146**: 291-297
- [5] Schiessl W. et al. *J. Am. Phys. Soc.*, 1996, **53** (14): 9143-9152
- [6] Anantharaman M R, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, **189**: 83-88.
- [7] Gopal Reddy C V, et al. *Sensors and Actuators*, 1999, **B55**: 90-95.

## Preparation and Sensitive Characteristics of Nano $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ Gas Sensitive Materials

JIAO Zheng<sup>1</sup>, CHEN Feng<sup>1</sup>, LI Min-Qiang<sup>2</sup>, LIU Jin-Huai<sup>2</sup>, BIAN Li-Feng<sup>2</sup>, QIAN Yi-Tai<sup>1</sup>

(1 University of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China, 2 Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:**  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  is a traditional ferrite material. In recent years, it has been found that  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  is also a good gas sensitive material. In this paper, nano  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  powder was prepared by coprecipitation. XRD, XPS and SEM were used in analyzing structure characteristics. Based on  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nano powder thick film gas sensors were prepared, and their gas sensitive characteristics were tested and gas sensitive mechanism was given.

**Key words** nano materials; gas sensitivity; coprecipitation