

SmCoO₃ 纳米材料的制备及其气敏性能研究

李 强, 杜卫民, 范慧敏

(安阳师范学院化学化工学院, 河南 安阳 455002)

摘要:以 Sm₂O₃ 和 Co(CH₃COO)₂·4H₂O 为原料, 利用柠檬酸溶胶-凝胶法合成了具有钙钛矿结构的 SmCoO₃ 复合氧化物纳米材料。所得 SmCoO₃ 纳米材料为单相性很好的正交钙钛矿结构, 其产物的平均粒径约为 30nm, 颗粒均匀。由其制成的气敏元件在 200℃ 时 SmCoO₃ 纳米材料对 H₂S 的灵敏度最高为 20.5, 且具有较好的选择性。

关键词: SmCoO₃; 复合氧化物; 钙钛矿; 纳米材料; 气敏性能

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)09-0048-03

Preparation and gas-sensing properties of SmCoO₃ nano-materials

LI Qiang, DU Wei-min, FAN Hui-min

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal College, Anyang 455002, China)

Abstract: SmCoO₃ mixed oxide nano-materials with the structure of perovskite type are prepared by the sol-gel method in the citric system, using Sm₂O₃ and Co(CH₃COO)₂·4H₂O as raw materials. The obtained SmCoO₃ nano-material is in the orthorhombic phase with perovskite structure and in narrow size-distribution with an average diameter of about 30 nm. The gas sensors based on SmCoO₃ nano-particles have higher sensitivity to H₂S (the highest sensitivity is 20.5 at 200℃) and good selectivity.

Key words: SmCoO₃; mixed oxide; perovskite; nano-materials; gas-sensing property

作为一种性能优异的稀土复合氧化物半导体材料, SmCoO₃ 材料已应用于多个技术领域^[1-4], 研究者尝试了多种合成方法如粉末焙烧法、溶胶-凝胶法、电化学合成法以及蒸镀法等来提高其性能。

目前可用于检测 H₂S 气体的气敏材料主要有 WO₃ 系^[5]、ZnO 系^[6]、SnO₂ 系^[7] 及 ZnS 系^[8] 等半导体材料, 这些气敏材料虽各有优点, 但往往不能同时满足灵敏度高和选择性好等特点。笔者曾发现 DyFeO₃ 纳米材料对 H₂S 具有较好的灵敏度和选择性, 但工作温度较高^[9]。笔者采用溶胶-凝胶法合成了具有钙钛矿结构的稀土复合氧化物 SmCoO₃ 纳米材料, 利用热分析、粉末 X 射线衍射、透射电镜等测试手段对样品进行了表征, 并初步测试了其对不同气体的敏感性能。结果发现其对 H₂S 气体具有较好的灵敏度和选择性, 而且其工作温度有明显降低, 显示出较好的实用前景。

1 实验部分

1.1 纳米 SmCoO₃ 的合成

准确称取 24.909 g Co(CH₃COO)₂·4H₂O, 用蒸馏

水溶解, 置入 500 mL 容量瓶定容, 配制成 0.2 mol/L 的储备溶液。再准确称取 0.339 g Sm₂O₃, 用适量体积比为 1:1 的硝酸溶解。按照 Co²⁺ 与 Sm³⁺ 等摩尔比的比例, 用移液管准确移取 9.7 mL (0.2 mol/L) 的醋酸钴储备溶液, 使之与 Sm³⁺ 形成摩尔比为 1:1 的混合溶液。在溶液中加入相当于 Sm³⁺ 与 Co²⁺ 物质的量总和之两倍的柠檬酸 (1.635 g), 搅拌使之混合均匀成溶胶, 在 80℃ 的恒温水浴锅中加热约 3 h 成凝胶。将凝胶放于恒温干燥箱中于 105℃ 左右烘干 24 h 得干凝胶, 取出后在玛瑙研钵中研碎。由于柠檬酸于约 300℃ 燃烧且硝酸盐于 400℃ 左右发生分解反应, 所以首先于马弗炉中以低升温速率升至 400℃ 预处理 3 h, 使有机物与硝酸盐完全分解, 再于 900℃ 煅烧 4 h, 最后使样品随炉体冷至室温后研磨即得产物。实验所用氧化钐 (Sm₂O₃)、柠檬酸 (C₆H₈O₇·H₂O)、醋酸钴 [Co(CH₃COO)₂·4H₂O] 均为分析纯, 硝酸为化学纯。

1.2 纳米 SmCoO₃ 的表征

通过 STA-409PC 热同步分析仪 (德国耐驰公司) 测定 SmCoO₃ 的成相温度; 使用 Ultima III 型 X 射

收稿日期: 2008-06-30

基金项目: 安阳市科技攻关项目 (2007-3-工业攻关)

作者简介: 李强 (1964-), 男, 大学, 副教授, 主要从事功能材料及聚合物复合材料的合成及应用; 杜卫民 (1975-), 男, 博士, 讲师, 主要从事功能纳米材料的合成及其应用开发研究, 通讯联系人, 0372-29000293, dwmchem@tom.com。

线衍射仪(日本理学公司)测定样品的物相;用JEM-100SX透射电子显微镜(日本岛津公司)观察产物的形貌和粒径。

1.3 气敏元件的制作以及气敏性能测试

气敏元件按传统方法制成旁热式烧结型元件^[9]。测试时将气敏元件放于一个玻璃气室中,先在洁净空气中维持10 min,再将一定量的待测气体注入气室中,用风扇混合后进行测试。定义元件的灵敏度 $S = R_g/R_a$, R_g 、 R_a 分别为元件在检测气体与空气的混合气体中和空气中的电阻值。

2 结果与讨论

2.1 凝胶前驱物的差热分析

图1为溶胶凝胶法制得前驱物的热重和差示扫描量热(TG-DSC)曲线(扫描温度范围为室温~1000℃)。室温到140℃的微小质量损失(1.36%)对应吸附水的脱水过程,故在该温度范围DSC图显示一微小吸热峰。140~320℃的质量损失对应于有机物和部分硝酸盐的迅速氧化和分解以及新键的形成,在短短的时间内释放出大量的热量,迅速形成无定形粉体,失去约40.80%的质量。330~700℃为残余硝酸盐和有机物的继续分解和晶粒形成阶段,在该阶段内气体放出速率有所降低,凝胶分解产生的微细颗粒开始形成晶核,质量损失百分数为24.25%;DSC图中403.9℃左右较宽的吸热峰也表明Sm₂O₃和Co₃O₄的结晶化过程。从140℃到700℃的总质量损失达到了65.05%,表明绝大部分的有机物和硝酸盐发生了热分解。在该热解过程中,凝胶热分解和钙钛矿的形成经历了下列反应历程:①柠檬酸盐脱水转变为乌头酸盐;②乌头酸盐进行小分子缩合;③乌头酸盐等自然并分解成碳酸盐;④碳酸盐进一步分解为氧化物。

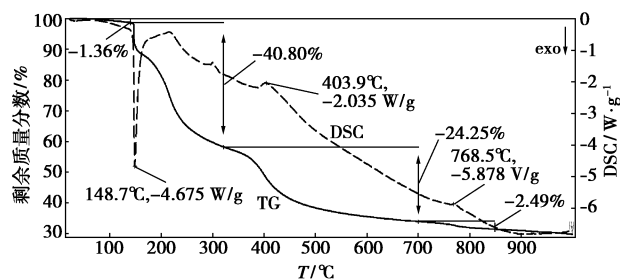


图1 SmCoO₃ 前驱物的热重和差示扫描量热(TG-DSC)曲线

碳酸盐的分解温度通常远远高于凝胶的分解温度。在目前较低温度条件下碳酸盐的分解,可归因

于生成的碳酸盐的颗粒度较小,且新生成的碳酸盐具有较高的反应活性;另一方面,钙钛矿相的形成亦可促进碳酸盐的分解^[10]。从700~850℃的质量损失仅约2.49%。而768.5℃时一个微小的吸热峰则表明了此温度下分解产生的Sm₂O₃和Co₃O₄反应生成缺氧型SmCoO_{3-x}钙钛矿相的形成^[11],在此温度下,约2.45%的质量损失可以解释为:Co₃O₄中存在Co³⁺和Co²⁺2种离子,而当Sm₂O₃和Co₃O₄开始反应形成SmCoO₃时,一些Co³⁺更趋向于转变为另一种更加稳定的氧化态Co²⁺,因此导致具有混合价态(Co³⁺和Co²⁺)的缺氧型SmCoO_{3-x}钙钛矿相的形成。所以768.5℃左右的质量损失可归因于氧的释放,同时伴随有因氧的非整比性而造成的氧空位的形成。这种氧空位的存在正是此类材料特殊性能的根本所在。850℃以上TG曲线趋于平稳,质量基本保持恒定,说明分解过程基本完全。从TG-DSC曲线可以确定溶胶-凝胶工艺的预烧温度应大于850℃。

2.2 产物的物相分析

图2是所得SmCoO₃复合氧化物纳米材料的X射线衍射图谱,图中所有的衍射峰均对应于正交晶系钙钛矿结构的SmCoO₃材料(JCPDS No.25-1071),属于Pbmn空间群,没有其他物质如Sm₂O₃、Co₃O₄的结晶峰,说明所得产物为纯净结晶。所得SmCoO₃复合氧化物材料的晶胞参数分别为 $a = 5.296 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 5.348 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 7.500 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。可见,其钙钛矿结构中的晶胞发生歪扭形变而使对称性降低,从而使其立方相的钙钛矿结构沿二重轴发生形变而转变为正交晶系^[11]。根据Scherrer公式可估算出晶粒的平均粒径约为33 nm。

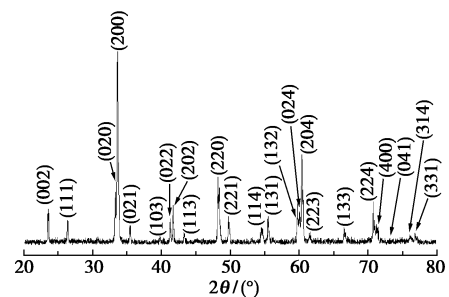


图2 SmCoO₃ 纳米材料的X射线衍射图谱

2.3 透射电镜分析

图3为SmCoO₃样品的透射电镜照片,由照片按比例计算后可知,SmCoO₃的平均粒径约为30 nm。这与用估算的材料粒径大小基本吻合,而且SmCoO₃

纳米颗粒分散均匀。

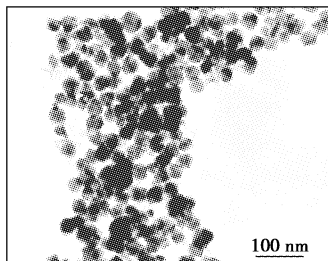


图 3 SmCoO₃ 样品的透射电镜照片

2.4 SmCoO₃ 材料的晶体结构分析

通过模拟体相 SmCoO₃ 晶体的 XRD 图谱, 可以得出钐原子、钴原子与氧原子的空间坐标, 基于 SmCoO₃ 材料的晶胞参数以及各原子的空间坐标, 利用分子模拟软件可以模拟出 SmCoO₃ 的晶体结构, 如图 4 所示。从图 4(a) 可见, SmCoO₃ 钙钛矿结构中的晶胞发生歪扭形变而使对称性降低, 使其沿二重轴发生形变成为正交晶系。为了进一步证实模拟结构的正确性, 对所得模拟晶胞结构进行了 XRD 计算模拟, 结果所得图谱与样品的实测 XRD 图谱各衍射峰非常吻合, 从而进一步表明 SmCoO₃ 晶体结构图如实地反应了其内部的原子排列情况, 为正交晶系钙钛矿结构。

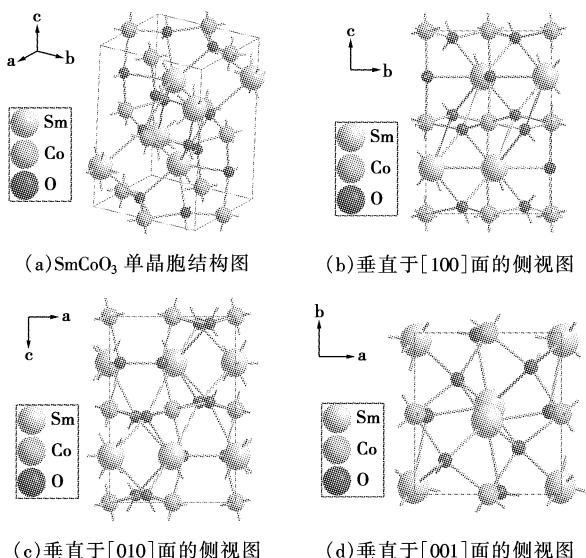


图 4 SmCoO₃ 的晶体结构

2.5 材料的气敏性能测试

测试了不同工作温度时 SmCoO₃ 气敏元件对体积分数为 1×10^{-4} 的 H₂S 气体的灵敏度大小, 如图 5 所示。SmCoO₃ 气敏元件在 200℃ 时对 H₂S 的灵敏度最大可达 20.5, 为元件的最佳工作温度区。与先前 DyFeO₃ 气敏材料的工作温度相比有明显的降低^[9]。

SmCoO₃ 为 P 型半导体材料, 由于其本身钙钛矿结构中的氧空位而形成了许多活性中心。当元件暴露于空气中时, 元件表面的这些活性中心吸附空气中 O₂, 由于氧的电负性大, 能夺取 SmCoO₃ 本体内的电子, 形成吸附氧 O₂⁻(ads) 状态, 使价带中的空穴浓度增加, 提高了其有效载流子浓度, 所以电阻下降; 当还原性气体 H₂S 与元件表面接触时, H₂S 与吸附在元件表面反应活性较大的吸附氧 O₂⁻(ads) 发生下列反应^[12]: $\text{H}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2^-(\text{ads}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 3/2\text{ne}^-$, 释放出电子 e⁻, 发生对空穴的湮灭: $\text{h}\cdot + \text{e}^- \longrightarrow 0$, 此时元件电阻升高, 电导下降, 从而实现对 H₂S 气体的检测。温度过高时, 材料表面化学吸附氧的解吸速率大于其吸附速率, 使其化学吸附氧密度减少, 引起气敏性能的降低; 另一方面, 也可能是温度太高, 氧化反应速率太快, 限制了还原性气体的扩散, 使吸附在元件表面的还原性气体的浓度变小, 使其灵敏度降低。

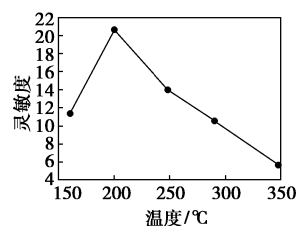


图 5 工作温度与元件灵敏度的关系

在 200℃ 测试了 SmCoO₃ 气敏元件对 H₂S、甲醛、汽油、NH₃、SO₂、丙酮、乙醇的灵敏度(所有气体的体积分均为 1×10^{-4})。定义元件的选择性为 $k = S_1/S_2$, 其中 S₁、S₂ 分别为元件在气氛 1 和气氛 2 中的电阻灵敏度。结果显示元件对甲醛、汽油、NH₃、SO₂、丙酮、乙醇等气体的选择性 k 值分别为 2.5、4.9、6.8、9.8、11.4、1.9。因此该元件对 H₂S 灵敏度较高, 且具有较好的抗干扰能力。

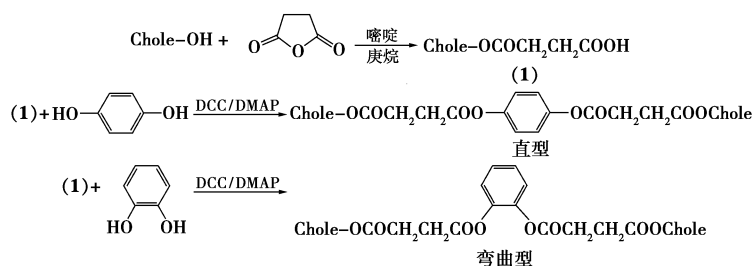
3 结语

利用柠檬酸溶胶-凝胶法可以合成钙钛矿型稀土复合氧化物 SmCoO₃ 纳米材料。当煅烧温度在 900℃ 附近时, SmCoO₃ 钙钛矿相成相完全, 没有其他杂相, 且纳米颗粒分散良好, 平均粒径约为 30 nm。基于 SmCoO₃ 纳米材料制成的气敏元件在 200℃ 时对 H₂S 的灵敏度为 20.5, 且选择性好、工作温度较低, 将来可能成为一种检测 H₂S 气体的良好气敏材料。

(下转第 52 页)

1.2 反应步骤

合成路线如下:



式中,Chole-OH为 。

1.2.1 丁二酸单胆固醇酯(1)的合成^[10]

在装有回流冷凝管的圆底烧瓶中装入 5.8 g (0.015 mol)胆固醇、1.5 g (0.015 mol)丁二酸酐,倒入 160 mL 正庚烷,加热回流后加入少量吡啶,搅拌下回流反应 21 h,冷却,抽滤析出的固体用丙酮重结晶。室温下真空干燥,产品称重,得到产物 5.2 g,产率为 72%。IR (KBR 压片), ν/cm^{-1} : 2 942, 1 730, 1 710, 1 378, 1 317, 1 180, 1 001。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 5.39 (1H, s), 4.66 (1H, d), 2.62 ~ 2.70 (4H, 2t), 2.34 (2H, d), 1.8 ~ 0.69 (41H, broad)。

1.2.2 目标产物的合成

(1)直型双胆固醇基液晶化合物

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入化合物(1) 1.947 g (4 mmol), 对苯二酚 0.974 g (2 mmol), 加入干燥的 DCM 40 mL, 搅拌溶解, 再加入 DCC 0.825 g (4 mmol) 和 DMAP 50 mg, 室温下反应 24 h, 滤去沉淀, 滤液用 1N 盐酸洗涤 2 次, 水洗 2 次, 饱和 Na_2CO_3 洗涤 1 次, 饱和 NaCl 洗涤 2 次, 无水 MgSO_4 干燥, 除去溶剂, 所得固体用石油醚/乙酸乙酯混合溶剂重结晶, 得到产品 1.26 g, 收率为 58%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 2 943,

1 758, 1 733, 1 500, 1 467, 1 423, 1 310, 1 180, 1 134, 999, 946, 851, 799。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 7.12 (4H, s), 5.38 (2H, d), 4.66 (2H, d), 2.86 (4H, t), 2.73 (4H, t), 2.5 ~ 0.69 (82H, broad)。

(2)弯曲型双胆固醇基液晶化合物

方法同上,用邻苯二酚代替对苯二酚,得产品 1.02 g, 收率为 46.8%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 2 950, 1 768, 1 732, 1 602, 1 467, 1 309, 1 132, 998, 799, 687。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 7.28 (2H, t), 6.94 (2H, m), 5.38 (2H, d), 4.65 (2H, d), 2.85 (4H, t), 2.72 (2H, t), 2.5 ~ 0.69 (82H, broad)。

2 结果与讨论

2.1 产物在偏光显微镜下的液晶相观察

当其螺距和可见光波长相同数量级时,肉眼就可以看到这类液晶化合物具有鲜艳的颜色,这是胆甾相液晶特有的,而且随着温度的变化,胆甾相结构的螺距不同,其反射光的波长就不同,它可以呈现鲜艳的颜色变化^[10-12]。笔者所合成的这 2 种液晶化合物在加热和冷却过程中均能呈现鲜艳的颜色。在垂直角度从红色变为绿色,倾斜一定角度则从绿色变为蓝色,继续加热就变成无色液体,在冷却过程中颜色的变化和加热过程时可逆的,从热台偏光显微镜的仔细观察来看,直型双胆固醇基液晶化合物加热到 220℃ 开始熔化,出现典型的胆甾相油丝结构,图 1 是在 225℃ 时产物的偏光显微镜照片。当加热到 237℃ 则转变成各向同性态,说明样品在 220 ~ 237℃ 范围内是胆甾相液晶。在冷却过程中 230℃ 时从各向同性转变为胆甾相液晶,其结构也是油丝结构,在 177℃ 则变为结晶。弯曲型双胆固醇基液晶

(上接第 50 页)

参考文献

- [1] Michel C R, Delgado E, Santillan G, et al. An alternative gas sensor material: Synthesis and electrical characterization of SmCoO_3 [J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42: 84 - 93.
- [2] Tu H Y, Takeda Y, Imanishi N, et al. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 1997, 100: 283 - 288.
- [3] Mochinaga R, Yamasak T, Arakawa T. The gas-sensing of SmCoO_x : MO_x (M = Fe, Zn, In, Sn) having a heterojunction [J]. Sensors and Actuators B, 1998, 52: 96 - 99.
- [4] Suzukia T, Jasinskia P, Petrovsky V, et al. The microstructure effect on the electrical and optical properties of undoped and Sr-doped SmCoO_3 thin films [J]. Solid State Ionics, 2004, 175: 437 - 439.
- [5] 全宝富, 周生玉, 孙良彦. WO_3 纳米微粒的制备及气敏特性研究进展 [J]. 功能材料, 1997, 28(2): 177 - 181.
- [6] 王洪丽, 于灵. 一种抗干扰的 H_2S 传感器 [J]. 郑州轻工业学院学报, 1994, 9(2): 125 - 127.
- [7] Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors [J]. Sensors and Actuators B, 1991, 5(1/2/3/4): 7 - 19.
- [8] 牛新书, 刘艳丽, 徐甲强. 室温固相合成纳米 ZnS 及其气敏性能研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(4): 817 - 821.
- [9] 牛新书, 杜卫民, 杜卫平, 等. DyFeO_3 纳米材料的制备及 H_2S 敏感特性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 124 - 127.
- [10] 翟永青, 姚子华, 丁士文. EDTA 络合溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 纳米粉体 [J]. 稀有金属, 2002, 26(1): 69 - 72.
- [11] 苏铿. 稀土化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 214 - 216.
- [12] 方国家, 刘祖黎, 张杰, 等. ZrO_2 掺杂对 SnO_2 薄膜电性及气敏性的影响 [J]. 无机材料学报, 1997, 12(1): 59 - 64. ■