

Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球的制备及其气敏性能研究

林 果 王 红* 邹彦昭 姜 欢 胡 宇 郝率君 刘小华

(四川理工学院材料科学与工程学院, 自贡 643000)

摘 要 采用水热法成功制备了 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球, 研究了 Fe 掺杂量对微球结构、形貌和气敏性能的影响。气敏实验结果表明: Fe 掺杂 NiO 纳米微球基气敏元件对丙酮的气敏性能较纯相 NiO 显著提高; 当 Fe 掺杂量为 0.03g 时, 气敏器件在工作温度为 280℃, 丙酮质量浓度为 3.7×10^{-4} mg/L 条件下, 气体灵敏度为 41.8, 是相同条件下未掺杂 NiO 基气敏元件的 12 倍, 该气敏元件在检测低浓度丙酮气体时也表现出优异的性能。

关键词 NiO, Fe 掺杂, 丙酮, 气敏性能

Preparation and gas sensing property of Fe-doped NiO nanoflower-like microsphere

Lin Guo Wang Hong Zou Yanzhao Jiang Huan Hu Yu Hao Shuaijun Liu Xiaohua

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000)

Abstract Fe-doped flower-like NiO nanospheres were successfully synthesized by hydrothermal method. The effects of various Fe-doping amount on the structure, morphology and gas sensing properties of the products were investigated. Compared with pure NiO, the gas-sensing properties of Fe-doping NiO composite-based sensor had obviously improved toward acetone. Especially, when the doping weight of FeCl_3 was 0.03g, the response was 41.8, which was 12 times bigger than the sensitivity of gas sensor based on undoped NiO-based sensor under the working temperature was 280℃ and acetone concentration was 3.7×10^{-4} mg/L. The sample-based sensor showed excellent property to detection of low-concentration acetone.

Key words NiO, Fe-doping, acetone, gas sensing property

目前, 挥发性有毒有害气体已成为影响人类生活质量的主要因素, 因此制备高性能的气体传感器变得非常迫切。NiO 作为一种重要的 p 型半导体材料, 具有宽且稳定的能带, 独特的电化学性质和内部结构特征使其在气敏、热敏、光敏领域有巨大的发展空间, 受到科研工作者的广泛关注^[1-8]。Gao 等^[9]在表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮的协助下, 采用水热法和热处理法制备了单分散纳米花状分层结构 NiO, 由于 NiO 纳米花状微球具有大量的活性位点和大比表面积, 因此对乙醇表现出良好的气敏性能。Yang 等^[10]通过调变 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_3$ 盐用量, 利用简单的水热法制备了多种形貌、纳米多级结构 NiO, 在工作温度 300℃、苯甲醛质量浓度为 3.7×10^{-4} mg/L 时

其灵敏度最高达到 2.5。Miao 等^[11]以十二烷基硫酸钠作为结构导向剂及聚集和组装过程中的封端剂, 利用水热法合成了纳米花状多级结构 NiO, 纳米花状 NiO 对乙醇具有优异的气敏性能, 在工作温度为 300℃ 时, 其响应/恢复时间分别为 10s 和 5s。由于纯相 NiO 微/纳米材料的气体灵敏度较低, 不能满足日常气体检测的要求, 因此需要通过改性来提高其气敏性能。

本研究选用六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 作为掺杂剂对 NiO 进行改性, 采用水热法成功制备了 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线能量色散谱仪对合成的微球结构、形貌进行了表征, 并测试了其气敏性能, 研究

基金项目: 国家自然科学基金(51272165, 51672138); 四川理工学院科研基金(2014PY11)

作者简介: 林果(1992-), 男, 硕士, 主要从事功能材料研究工作。

联系人: 王红(1963-), 女, 博士, 教授, 主要从事功能材料研究工作。

了 Fe 掺杂量对微球形貌、结构以及气敏性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化镍($\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、乙醇胺均为分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司;实验用水为去离子水。

气敏元件测试系统(WS-60A 型),郑州炜盛电子科技有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D2 PHASER 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;X 射线能量色散谱仪(EDS, S-4800 型),日本日立公司。

1.2 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球的制备

将 2mmol $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2mmol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 和 0.03g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解于 15mL 去离子水与 15mL 乙醇的混合溶液中,缓慢滴加 4mL 乙醇胺,然后将溶液移至高压反应釜,于 200℃ 反应 12h。自然冷却至室温,将所得产物离心分离,用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,于 80℃ 干燥 12h 得到前驱体。将淡绿色前驱体放在马弗炉中于 400℃ 煅烧 1h,即得到黑色的 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球,样品记作 S-0.03。

为进一步探究 Fe 掺杂量对 NiO 气敏性能的影响,采用相同实验步骤,通过改变 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量制备了 Fe 掺杂 NiO 系列纳米花状微球。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0g, 0.01g 和 0.05g 时制备的纳米花状微球样品分别记作 S-0、S-0.01 和 S-0.05。

1.3 气敏性能测试

将合成的 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球研磨成粉体,均匀分散在粘合剂中,再将调制好的浆液均匀地涂覆在陶瓷管(长度 4mm,直径 1mm)表面。干燥后将 Ni-Cr 合金电阻丝穿过陶瓷管,作为气敏测试过程中的加热元件,控制和调节气敏反应的工作温度。将制备的气敏元件插入电路板,于 200℃ 老化 24h 进行气敏测试。

对于 p 型半导体,其在还原性气体中的灵敏度(S)定义为 $S = R_g/R_a$ 。其中, R_g 为气敏元件在目标气体气氛中的电阻值, R_a 为气敏元件在空气中的电阻值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球样品及样品

发生飘移时的 XRD 谱图。由图 1(a)可知,所有样品的衍射峰均与标准面心立方的 NiO(JCPDS No. 47-1049)的衍射峰吻合。在衍射角 $2\theta = 36.9^\circ$ 、 43° 和 62.4° 附近,出现了明显的衍射峰,分别对应于立方晶系 NiO 的(111)、(200)和(220)晶面,没有出现 Fe 的衍射峰。从图 1(b)可以看出,随着 Fe 的加入,样品(200)晶面的衍射峰发生了轻微的飘移,这可能是掺杂的 Fe^{3+} 与 Ni^{2+} 半径不同导致的。 Ni^{2+} 半径为 0.069nm, Fe^{3+} 半径为 0.064nm。根据布拉格方程可知:衍射角越小,晶面间距越大,即衍射峰向高角度飘移。XRD 分析结果表明,Fe 可能掺杂到 NiO 晶格中形成了复合材料。

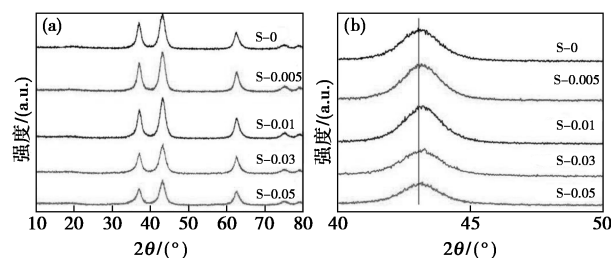


图 1 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球样品(a)及样品发生飘移(b)时的 XRD 谱图

2.2 EDS 分析

为了证明 Fe 成功地掺杂到 NiO 纳米微球中,对样品 S-0.03 中的元素组成进行了测定,其 EDS 能谱图见图 2。从图可以看出,样品 S-0.03 中含有 Ni、O 和 Fe 三种元素,且 Fe 元素的分布十分均匀。结合 XRD 分析结果可知,成功合成了 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球。

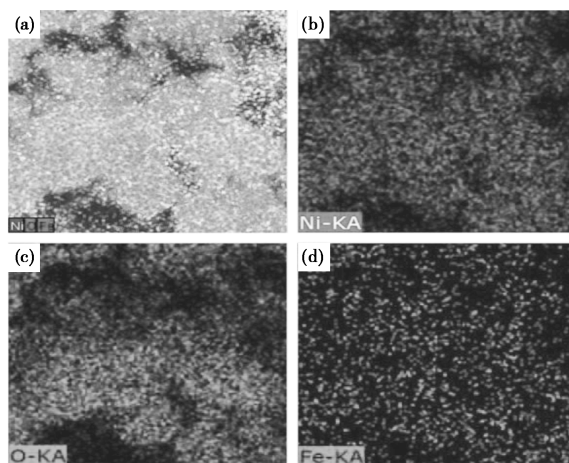


图 2 样品 S-0.03 的 EDS 能谱图
[(a)Ni、O 和 Fe;(b)Ni;(c)O;(d)Fe]

2.3 SEM 分析

图 3 为放大倍数不同的 Fe 掺杂 NiO 纳米花状

微球样品的 SEM 图。从图可以看出,样品 S-0.03 是由许多纳米片组装而成的三维结构花状微球。随着 Fe^{3+} 掺杂量的改变,样品 S-0.01、S-0.03 和 S-0.05 的粒径分布变得不均匀,但形貌均为纳米花状。

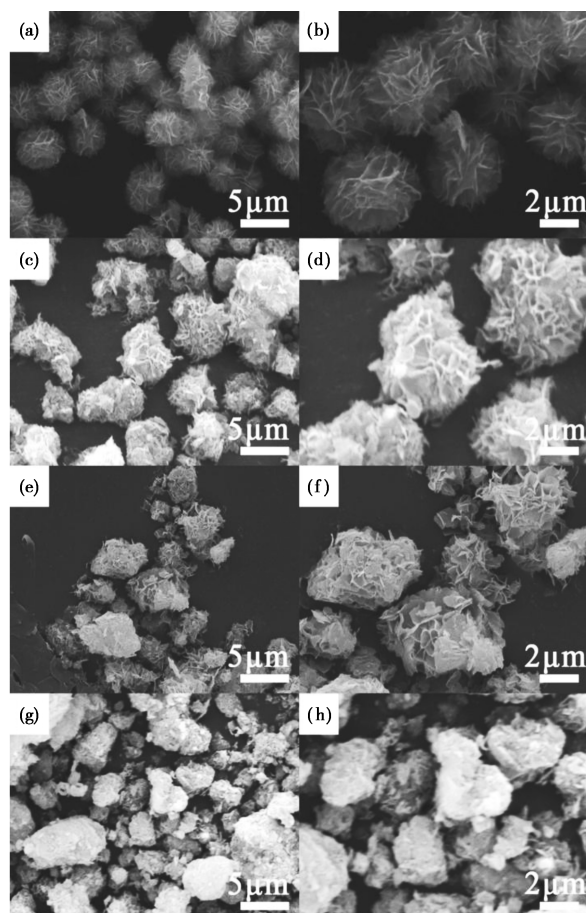


图 3 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球样品的 SEM 图

[(a) S-0 ($\times 5000$); (b) S-0 ($\times 10000$); (c) S-0.01 ($\times 5000$); (d) S-0.01 ($\times 10000$); (e) S-0.03 ($\times 5000$); (f) S-0.03 ($\times 10000$); (g) S-0.05 ($\times 5000$); (h) S-0.05 ($\times 10000$)]

2.4 气敏性能分析

工作温度是影响材料气敏性能的关键因素。以 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球作为气敏材料制备了气敏元件,考察了其在不同工作温度条件下对气体的灵敏度。图 4 为 Fe 掺杂 NiO 纳米微球基气敏元件在不同工作温度条件下,对质量浓度 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$ 丙酮气体的灵敏度曲线图。由图可知:随着温度的升高,气敏元件的灵敏度均表现出先增大后减小的趋势;280℃ 时,气敏元件的灵敏度均达到最大值,样品 S-0、S-0.01、S-0.03 和 S-0.05 的气敏灵敏度分别为 3.4、6.1、41.8 和 21.0。因此,280℃ 为气敏元件的最佳工作温度。相较于未掺杂 Fe 的纯 NiO 气敏元件,Fe 掺杂 NiO 纳米微球基气敏元件

对丙酮的气敏灵敏度得到明显提升。此外,随着 Fe 掺杂量的增加,气敏元件对丙酮的气体敏感度也呈现出先增大后减小的趋势。Fe 掺杂量为 0.03g 时, S-0.03 气敏元件灵敏度高达 41.8,是 S-0 气敏元件的 12 倍,显著提高了 NiO 的气敏性能。表 1 对比了 Fe 掺杂 NiO 纳米微球基气敏元件 (S-0.03) 和 NiO 气敏元件对丙酮的气敏性能。结果表明 S-0.03 气敏元件对丙酮具有很高的灵敏度,有望应用于丙酮检测中。

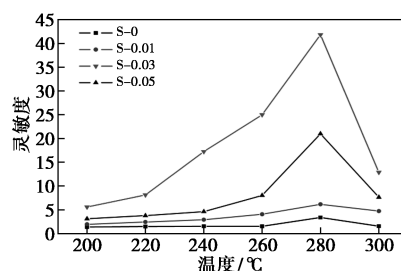


图 4 不同工作温度下气敏元件对质量浓度 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$ 丙酮气体的灵敏度曲线图

表 1 Fe 掺杂 NiO 纳米微球基气敏元件 (S-0.03) 和 NiO 气敏元件对丙酮的气敏性能对比

气敏元件	丙酮质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	工作温度/ ℃	灵敏度	参考文献
Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球	3.7×10^{-4}	300	41.8	—
NiO 纳米线	7.4×10^{-4}	300	2.8	[12]
In-NiO 纳米线	7.4×10^{-4}	300	6.5	[12]
NiO 纳米片	1.9×10^{-4}	240	3.1	[13]
NiO/ZnO	1.9×10^{-3}	400	5.5	[14]

低浓度丙酮检测对于糖尿病人的健康至关重要^[15]。图 5 为工作温度 280℃ 条件下气敏元件对不同浓度丙酮气体的灵敏度曲线图。由图可知:4 种气敏元件的气敏灵敏度均随丙酮气体浓度的提高而增大;在丙酮浓度相同条件下, S-0.03 气敏元件的气敏灵敏度大于其他 3 种气敏元件的气敏灵敏度;丙酮质量浓度为 $3.7 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$ 时, S-0.03 气敏

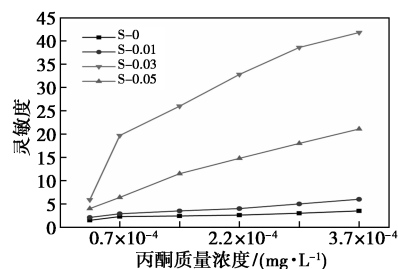


图 5 工作温度 280℃ 时气敏元件对不同浓度丙酮气体的灵敏度曲线图

元件的气敏灵敏度为 5.9,这说明 Fe 掺杂 NiO 纳米微球基气敏元件具有优异的检测下限,即使在较低浓度下也能检测丙酮气体。

在工作温度 280℃、气体质量浓度 3.7×10^{-4} mg/L 条件下,气敏元件对氨水、苯、丙酮、甲苯、甲醛和乙醇的灵敏度曲线图见图 6。由图可以看出:丙酮质量浓度为 3.7×10^{-4} mg/L 时,S-0.01、S-0.03 和 S-0.05 的灵敏度均为最大值,表明气敏元件对丙酮具有良好的气体选择性;样品 S-0.03 气敏元件对丙酮表现出超高的气体灵敏度,说明其对丙酮具有出色的选择性,同时 S-0.03 气敏元件对乙醇也具有较好的选择性。

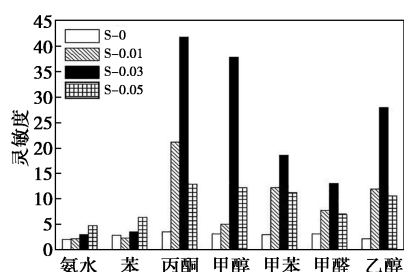


图 6 工作温度为 280℃、气体质量浓度为 3.7×10^{-4} mg/L 时气敏元件对氨水、苯、丙酮、甲苯、甲醛和乙醇的灵敏度曲线图

在工作温度 280℃、丙酮质量浓度为 3.7×10^{-4} mg/L 条件下,对 S-0.03 气敏元件的气敏稳定性进行了测试,其灵敏度随时间变化的曲线图见图 7。由图可知,S-0.03 气敏元件的灵敏度随着时间的延长略有下降,表明 S-0.03 气敏元件具有良好的气敏稳定性,可用于检测环境中的丙酮浓度。

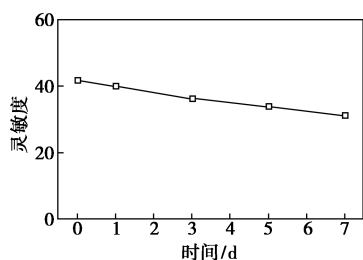


图 7 S-0.03 气敏元件灵敏度随时间变化的曲线图

2.5 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球气敏机理研究

Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球气敏性能的提高,可以解释为:NiO 是一种典型的 p 型半导体,其导电载流子为空穴,当 NiO 气敏元件置于空气中时, O_2 会被吸附在 NiO 表面并捕获电子,形成 O_2^- , O^- , O^{2-} 和空穴,使 NiO 空穴载流子浓度增大,电阻值降低。而处于丙酮气氛时,吸附在气敏元件表面的 O_2^- , O^- , O^{2-} 会与丙酮反应生成 CO_2 、 H_2O ,释放的电子与 NiO 的空穴重组,从而使 NiO 空穴

浓度降低,电阻值升高^[16-18]。

掺杂 Fe 后,NiO 内部载流子浓度发生了变化, Fe^{3+} 取代部分 Ni^{2+} ,在 NiO 中空穴浓度相应增加,在材料的表面会产生更多的吸附氧,为反应提供更多的反应中心,从而加速丙酮分子与吸附氧的反应,使 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球中的空穴载流子浓度降低,电阻值增加,导致气敏元件对丙酮的灵敏度提高,使得 Fe 掺杂 NiO 纳米微球基气敏元件的气敏性能相对于未掺杂 NiO 的气敏性能得到显著提高^[19-21]。

3 结论

采用一步水热法制备了 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球,考察了 Fe 掺杂量对其结构、形貌及气敏性能的影响。Fe 掺杂 NiO 纳米微球基气敏元件对丙酮的气敏性能明显优于未掺杂的 NiO 气敏元件,特别是 S-0.03 气敏元件在工作温度为 280℃、丙酮质量浓度为 3.7×10^{-4} mg/L 时,气体灵敏度高达 41.8;丙酮质量浓度为 3.7×10^{-5} mg/L 时,S-0.03 的气体灵敏度为 5.9,说明 Fe 掺杂 NiO 纳米花状微球能够检测环境中低浓度的丙酮气体。此外,S-0.03 气敏元件对丙酮气体具有优异的选择性和良好的稳定性。因此 Fe 掺杂 NiO 纳米基气敏元件是一种应用前景广阔的气敏材料。

参考文献

- [1] Li X, Tan J F, Hu Y, et al. Microwave-assisted synthesis of Fe-doped NiO nanofoams assembled by porous nanosheets for fast response and recovery gas sensors[J]. Materials Research Express, 2017, 4(4): 45015.
- [2] Gawali S R, Patil V L, Deonikar V G, et al. Ce doped NiO nanoparticles as selective NO_2 gas sensor[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2017, 114: 28-35.
- [3] Han D, Xu P, Jing X, et al. Facile approach to prepare hollow core-shell NiO microspheres for supercapacitor electrodes[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, 203: 60-67.
- [4] 张敏, 李晓丹, 毛永强, 等. Ce 掺杂 NiO 纳米材料的制备及其气敏性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1): 233-236.
- [5] Kumar R, Baratto C, Faglia G, et al. Tailoring the textured surface of porous nanostructured NiO thin films for the detection of pollutant gases[J]. Thin Solid Films, 2015, 583: 233-238.
- [6] Lin L Y, Liu T M, Miao B, et al. Hydrothermal fabrication of uniform hexagonal NiO nanosheets: structure growth and response[J]. Materials Letters, 2013, 102: 43-46.
- [7] Jiang S J, Handberg E S, Liu F, et al. Effect of doping the nitrogen into carbon nanotubes on the activity of NiO catalysts for the oxidation removal of toluene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160-161(1): 716-721.

(下转第 108 页)