

复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏元件的复阻抗谱*

李 莉¹, 童茂松², 翁爱华³

(1 大庆石油学院 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 2 大庆石油管理局 测井公司, 黑龙江 大庆 163412;
3 吉林大学 地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了复合钒钼酸 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31-3y} \cdot nH_2O$ ($0 < x < 4.0$) 干凝胶薄膜湿敏元件, 对其进行了复阻抗谱分析, 结果表明: 随着 x 的增加, 对应的阻抗谱半圆的半径逐渐变大, $x > 2.5$ 时, 电极表面接触部分在阻抗谱低频端开始体现, $x = 2.0$ 时, 阻抗值较大, 且不受频率影响, 元件性能较好; 测试频率为 1 kHz 时, $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件在全湿度范围内, 其阻抗-湿度曲线线性良好, 灵敏度较高。

关键词: 复合钒钼酸干凝胶薄膜; 湿敏元件; 复阻抗

中图分类号: TP212.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9787(2006)05-0039-03

Complex impedance plots of poly-vanadium molybdenum acid xerogel thin film humidity elements*

L I Li¹, TONG Mao-song², WENG Ai-hua³

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;

2 Well Logging Company, Daqing Petroleum Administrative Bureau, Daqing 163412, China;

3 College of Geoporation Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract Poly-vanadium molybdenum acid $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31-3y} \cdot nH_2O$ ($0 < x < 4.0$) xerogel thin films humidity elements are prepared by sol-gel process, and its complex impedance plots are analyzed. Results show that the radius of semicircle of the complex impedance plots for poly-vanadium molybdenum acid xerogel thin films increase with increasing of x . When $x > 2.5$, in the low-frequency range, the contact part of the total impedance for electrode appears. The properties of humidity elements are best as $x = 2.0$, while the complex impedance is higher and no relationship with frequency. $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$ xerogel thin film humidity element has good linear and high sensitivity in total relative humidity range at 1 kHz.

Key words: poly-vanadium molybdenum xerogel thin film; humidity element; complex impedance

0 引言

以 V_2O_5 为基体的复合钒酸类干凝胶薄膜为层状结构, 层状结构的主体为 V-O 网络, 层间为结合水, 其中, 部分 V 可被 Mo, Cr, Ti 等过渡金属替代, 是一种新型的湿敏材料^[1-3], 目前, 对其湿敏特性研究的较少, 对其感湿机理的研究未见报导, 而复阻抗谱分析是研究湿敏材料感湿机理的有力手段。

本文采用溶胶-凝胶方法制备了复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏元件, 首次研究了 Mo 取代 V 的量及频率对其复阻抗的影响。

1 实验

1.1 复合钒钼酸凝胶的制备

利用溶胶-凝胶法制备复合钒钼酸凝胶, 在 0 ℃ 下, 将

一定比例的 V_2O_5 和 Mo 粉溶于 H_2O_2 中, 不断搅拌, 得到深绿色无沉淀的前驱溶胶, 100 ℃ 下, 干燥失水后, 得到复合钒钼酸 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31-3y} \cdot nH_2O$ ($0 < x < 4.0$) 凝胶, x 为每个钒钼酸分子中取代 V 的 Mo 原子个数, y 为 Mo 取代 V 后变化的氧原子数)。

1.2 湿敏元件制作及复阻抗测试

采用旋涂法将凝胶涂覆于带有梳状电极的陶瓷衬底上, 自然环境下干燥即得到复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏元件, 如图 1 所示。

利用 HP4194A 型阻抗分析仪测量样品在不同湿度下的复阻抗, 测试夹具为 Agilent 16085B, 测试电压为 1 V, 测试温度为 20 ℃, 湿度范围为 11% ~ 97% RH, 湿度由饱和盐提供。HP4194A 型阻抗分析仪能够在 100 Hz ~ 40 MHz 频

收稿日期: 2005-11-09

*基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40304009)

率范围内按照对数平均扫频测量 401 个点,即测量 401 个频率,由于每一次实验的测量点数为 401 点,数据量庞大,人工记录非常困难,因此,在本文中采用 Agilent 82350A GPB 卡将 HP4194A 阻抗分析仪与计算机相连,编制了相应的设备驱动与数据采集程序,实现湿敏元件的复阻抗谱全自动测量。

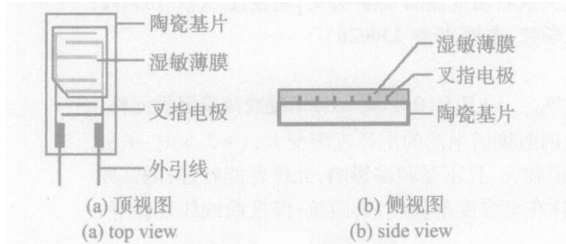


图 1 湿敏元件示意图

Fig 1 Scheme of humidity element

2 结果与讨论

2.1 $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中 x 值对复阻抗的影响

实验中,测试了相同湿度下 (75% RH) 不同 x 值的 $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$) 干凝胶薄膜湿敏元件的复阻抗谱,如图 2、图 3。

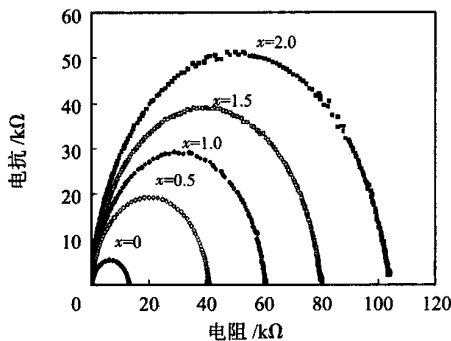


图 2 不同 x 值的 $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 干凝胶薄膜湿敏元件的复阻抗谱

Fig 2 Complex impedance plots for $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) xerogel thin film humidity elements

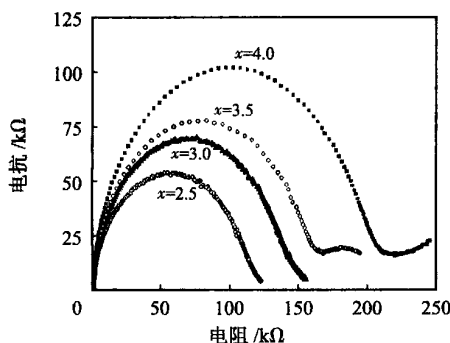


图 3 不同 x 值的 $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($2.5 \leq x \leq 4.0$) 干凝胶薄膜湿敏元件的复阻抗谱

Fig 3 Complex impedance plots for $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($2.5 \leq x \leq 4.0$) xerogel thin film humidity elements

从图 2、图 3 可以看出:当 $x=2.0$ 时,湿敏元件的复阻

抗谱近似半圆,阻抗与频率无关,随着 x 的增加,半圆的半径逐渐变大, $x=2.0$ 时,不同 x 值的干凝胶薄膜湿敏元件的特征频率 $\{f_c = 1/(2R_fC_f)\}$ 列于表 1;当 $2.5 \leq x \leq 4.0$ 时,半圆的半径继续变大,但低频端出现如下变化:随着 x 增加,低频端从向外翘出到变成一段圆弧,最后,成为上翘的线段,阻抗与频率有关。

表 1 不同 Mo 含量的 $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 干凝胶薄膜湿敏元件的特征频率

Tab 1 Characteristic frequency for $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) xerogel thin film humidity elements

$\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	特征频率
干凝胶中的 x 值	(kHz)
0	349.383
0.5	42.950
1.0	27.346
1.5	19.808
2.0	11.448

由表 1 可以看出: $0 \leq x \leq 2.0$,特征频率向低频方向移动。Mickevicius 等人^[4]认为复合钒钼酸干凝胶中 V^{4+} 的浓度随着 x 的增加而降低,而 V^{4+} 和 V^{5+} 之间的电子跃迁决定凝胶的电子电导,因此, x 增加使 V^{4+} 减少,导致薄膜电阻增大。Volkov 等人研究认为,复合钒钼酸干凝胶薄膜的层间距随着 x 的增加而增大^[1],层间距增大使层间吸附水增多,增加了材料的有效介电常数,使薄膜电容增大。所以,随着 x 增加,薄膜电阻和薄膜电容都增大,导致半圆的半径逐渐变大,特征频率向低频方向移动; $2.5 \leq x \leq 4.0$ 时,如上所述,薄膜电阻和薄膜电容随着 x 的增大继续增大,高频端对应的圆弧半径也继续变大;其低频端对应的等效电路可用电极表面接触电阻和电极表面接触电容的并联表示,低频端出现的变化可能是由于 x 增大导致层间距增大,吸附水增多,电离的 H^+ 和 OH^- 在电极表面的积累增多,空间电荷极化加强;当 $x=2.5$ 和 $x=3.0$ 时,极化作用开始体现,使低频端开始向外翘出; $x=3.5$ 时,极化作用进一步加强,电极表面电容和电极表面电阻共同作用使低频端出现圆弧; $x=4.0$ 时,极化作用最强,电极表面电容达到最大,电极表面电阻的作用可以忽略,主要体现电容的作用,使小圆弧变成线段。

综上所述,可以看出: x 越大,复阻抗值越大,以复阻抗为感湿特征量的湿敏元件的灵敏度应越高,但当 $x > 2.0$ 时,有频率因素影响,而且, x 超过 2.0 后,凝胶稳定性变差,易于沉淀,同时,考虑滞滞回差等因素,当以复阻抗为感湿特征量时, $x=2.0$ 时,相应的凝胶薄膜湿敏元件性能较好。

当 $x > 2.0$ 时,频率对复阻抗有影响,实验中,以 $x=3.5$ 的 $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜湿敏元件为例讨论

频率对其复阻抗的影响。

2.2 频率对干凝胶薄膜湿敏元件复阻抗的影响

从图 4 可以看出:频率对湿敏元件的阻抗特性有很大影响,频率增加,阻抗降低,随着湿度增加,阻抗降低的幅度变小;当频率小于 10 kHz 时,同一频率下,在全湿范围内,阻抗随湿度的增加而线性降低,其中,频率为 1 kHz 时线性最好,灵敏度(即曲线的斜率)较高;当测试频率超过 10 kHz 时,阻抗随湿度的变化不大,无湿敏特性。

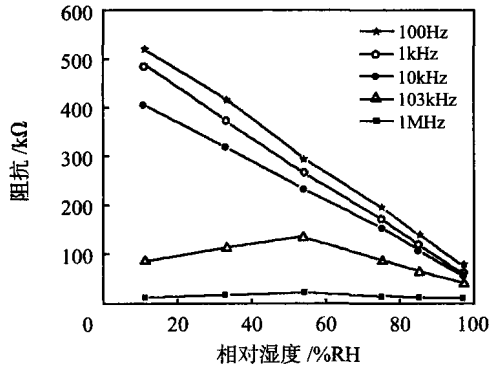


图 4 $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件的阻抗与相对湿度特性曲线

Fig 4 Characteristic curves of impedance vs relative humidity for $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$ xerogel thin film humidity elements

3 结 论

(1)通过利用溶胶-凝胶方法制备出了复合钒钼酸 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31-xy} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4, 0$)干凝胶薄膜,并对其进行了复阻抗分析,当 $x = 2.0$,湿敏元件的复阻抗谱近似

半圆,阻抗与频率无关,随着 x 的增加,半圆的半径逐渐变大,特征频率向低频方向移动;当 $2.5 \leq x \leq 4.0$ 时,高频端半圆的半径继续变大,低频端电极表面接触部分有所体现,阻抗与频率有关;

(2)综合考虑频率、湿滞、凝胶稳定性等因素,当 $x = 2.0$ 时, $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31-xy} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件的性能较好;

(3)工作频率为 1 kHz 时, $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件在全湿度范围内,元件的阻抗-湿度关系曲线线性良好,灵敏度较高。

参考文献:

- [1] Bondarenka V, Grebinskij S, Mickevičius S, et al Thin films of poly-vanadium-molybdenum acid as starting materials for humidity sensors[J]. Sensors and Actuators B, 1995, 28: 227 - 231.
- [2] Bondarenka V, Grebinskij S, Mickevičius S, et al Humidity sensors based on $H_2V_{11}TiO_{30.3} \cdot nH_2O$ xerogels[J]. Sensors and Actuators B, 1999, 55: 60 - 64.
- [3] 董茂松,戴国瑞,阎伟,等.复合钒钼酸凝胶薄膜的湿敏特性研究[J].仪器仪表学报,2001,22(1):45-47.
- [4] Mickevičius S, Bondarenka V, Grebinskij S, et al Humidity sensing properties of V_2O_5 based xerogels[A]. Proceedings of the Sensors Workshop [C]. The Netherlands: Veldhoven, 2000. 665 - 668.

作者简介:

李 莉 (1972 -),女,吉林省长春人,硕士,主要从事纳米功能材料的研究。

(上接第 38 页)

2.9202V, 80 时,输出电压为 2.8816V,即从 0~80 输出电压漂移为 -1.32%,而 JJG 644 - 90 标准最大温度漂移允许变化 12.1%,证明了补偿方法的有效性。

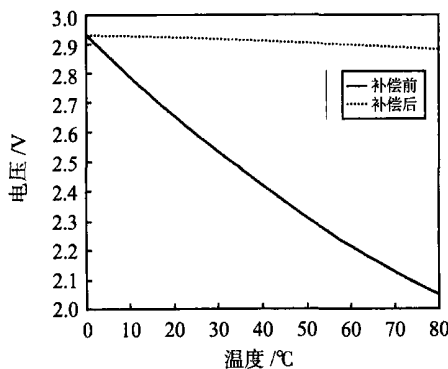


图 6 反馈补偿前后检测线圈温度-电压关系曲线

Fig 6 The detecting coil temperature-voltage curves with and without feedback compensation

4 结束语

为了解决电涡流间隙传感器的温度漂移问题,通过建立检测线圈阻抗随温度变化的数学模型,对电阻引起的温度漂移进行了补偿,通过温升试验的对比,验证了数学模型的正确性;增加与检波电路参数相同的补偿电路,采用差分方式将检波电路环节引起的温度漂移抵消。

参考文献:

- [1] 方秋华,茅佩,田新启,等.电涡流传感器温度漂移的自动补偿[J].仪器仪表学报,1997,18(2):198-201.
- [2] 王琴妹,潘再平.电涡流传感器线圈充磁介质对抑制温漂及测量性能的影响[J].科技通报,2002,18(4):295-298.
- [3] 刘颖.圆柱函数[M].北京:国防工业出版社,1983.3.

作者简介:

吕 梁 (1980 -),男,辽宁辽中人,硕士研究生,主要从事于高速磁悬浮列车悬浮控制系统的间隙检测技术的研究。