

# 复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏元件的感湿机理

李莉<sup>1</sup>, 童茂松<sup>2</sup>, 翁爱华<sup>3</sup>

(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研发中心, 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 sol-gel 法, 制备了复合钒钼酸  $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$  干凝胶薄膜湿敏元件。测试频率为 1 kHz 时, 元件全湿范围内线性响应好, 灵敏度高, 最大湿滞约为 RH 2.74%, 响应、恢复时间分别为 8 s 和 20 s, 283~303 K 温度范围内的感湿温度系数为 RH 0.4%/°C;  $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$  干凝胶薄膜湿敏元件的导电机理为电子和离子导电共存, 低湿时以电子导电为主, 湿度增加, 离子导电增强。

**关键词:** 电子技术; 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:** 1001-2028 (2006) 06-0030-03

## Humidity Sensing Mechanism of Poly-vanadium-molybdenum Acid Xerogel Thin Film Humidity Elements

LI Li<sup>1</sup>, TONG Mao-song<sup>2</sup>, WENG Ai-hua<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China; 2. R&D Center of Well Logging Company, Daqing Petroleum Administrative Bureau, Daqing 163412, China; 3. College of Geoprospection Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China)

**Abstract:** Poly-vanadium-molybdenum acid  $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$  xerogel thin films humidity elements were prepared by sol-gel process. There are a better linear relationship and a high sensitivity in total RH range for  $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$  at 1 kHz. The hysteric is RH 2.74%. The response time and the recovery time of the described materials when the humidity increases or decreases between 33% and 85% are 8 s and 20 s, respectively. The temperature errors of the humidity in the temperature range 283~303 K is RH 0.4% /°C. The total conductance of  $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$  consists of electronic and ionic parts, in low RH range, the conductance is determined mainly by electronic part, the ionic conductance increases with an increase of humidity.

**Key words:** electronic technology; poly-vanadium-molybdenum acid; xerogel thin film; humidity element; complex impedance

复合钒钼酸干凝胶薄膜的电阻、电容随环境湿度的变化而变化, 是一种新型的湿敏材料<sup>[1-3]</sup>, 目前, 对其湿敏特性研究较少, 对其感湿机理的研究未见报道。笔者采用 sol-gel 法制备了复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏元件, 研究了它的湿敏特性并对其感湿机理进行了分析。

### 1 实验

#### 1.1 复合钒钼酸凝胶的制备

利用 sol-gel 法制备复合钒钼酸凝胶, 在 0°C 下将摩尔比为 12:1 的  $V_2O_5$  和 Mo 粉溶于  $H_2O_2$  中, 不断搅拌约 30 min, 搅拌速度约 5 r/min, 得到深绿色无沉淀的前驱溶胶, 100°C 下干燥失水后, 得到复合钒钼酸凝

胶  $H_2V_{8.5}Mo_{3.5}O_{32} \cdot nH_2O$ 。

#### 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。

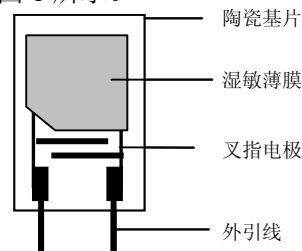


图 1 湿敏元件示意图

Fig.1 The schematic diagram of humidity elements

收稿日期: 2005-12-10 通讯作者: 童茂松

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40304009)

作者简介: 李莉 (1972-), 女, 吉林长春人, 讲师, 硕士, 主要从事功能材料的研究。Tel: (0459)5901540; E-mail: lilytms@163.com。

利用 ZL5 智能 LCR 测量仪研究湿敏元件不同湿度下湿敏特性，湿度由饱和和盐提供。

利用 HP4194A 型阻抗分析仪测量样品不同湿度下的复阻抗，测试夹具为 Agilent 16085B，测试电压 1 V，测试温度 20℃，湿度范围 RH11%~97%。HP4194A 型阻抗分析仪能够在 100 Hz 到 40 MHz 频率范围内，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，因此在实验中采用 Agilent 82350A GPIB 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。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜的湿敏特性

图 2 为 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜的湿敏性能，测试频率 1 kHz，测试湿度从 RH11%变化到 97%。

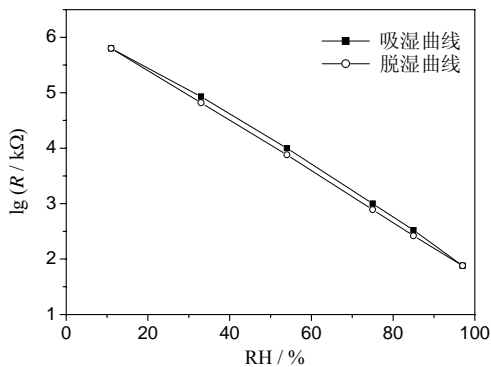


图 2 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜的电阻与相对湿度特性曲线  
Fig.2 Resistance dependence on the relative humidity for H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O xerogel thin films

从图 2 可以看出，H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜在全湿度范围内，感湿特征量电阻的对数值与相对湿度之间有很好的线性关系，随着相对湿度的增加，电阻的对数线性降低。当相对湿度由 11%变化到 97%时，电阻变化约 4 个数量级，灵敏度较高，湿滞回差很小，为 RH 2.74%。

测试 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜湿敏元件在 RH33%~85%时，响应时间为 8 s，恢复时间为 20 s。

图 3 为不同温度下 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜的湿敏特性曲线。

从图 3 可以看出，在 283~303 K 的温度范围内，H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜湿敏元件的感湿温度系数为 RH 0.4%℃<sup>-1</sup>（在环境湿度不变的情况下，温度每变化 1℃，引起的湿度传感器相对湿度的变化量）。

元件在 RH 47%的条件下，放置一个月进行稳定性测试，测试误差不超过 RH 3.5%，说明元件的稳定性较好。

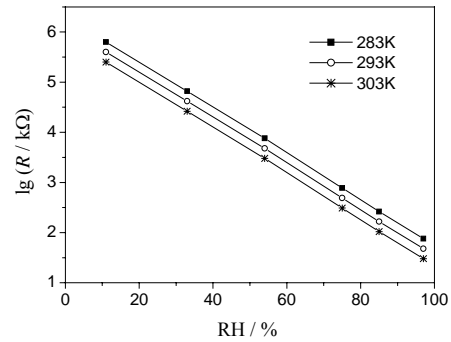


图 3 温度对 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜湿敏特性的影响  
Fig.3 The humidity sensing properties of H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O xerogel thin films at different temperatures

#### 2.2 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜的感湿机理分析

图 4 为 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜湿敏元件不同湿度下的复阻抗谱。

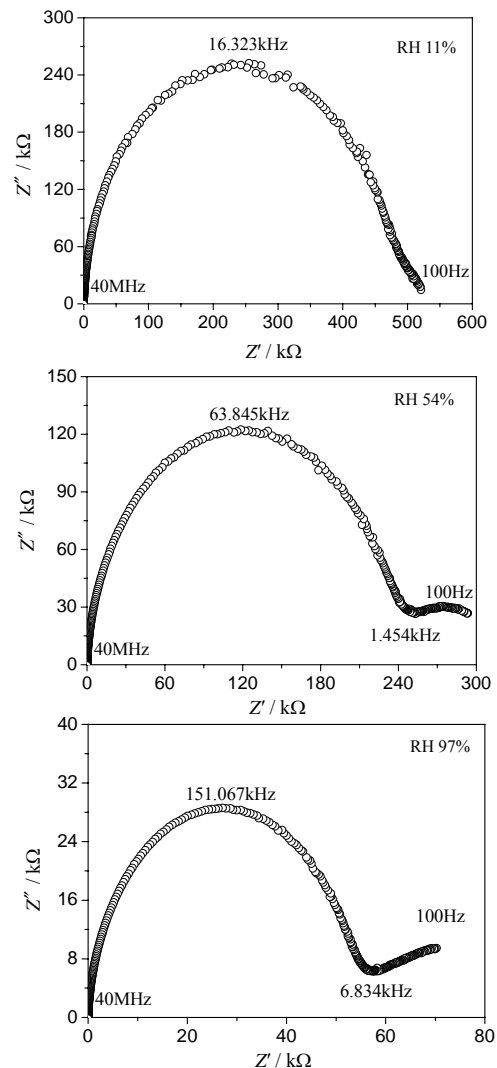
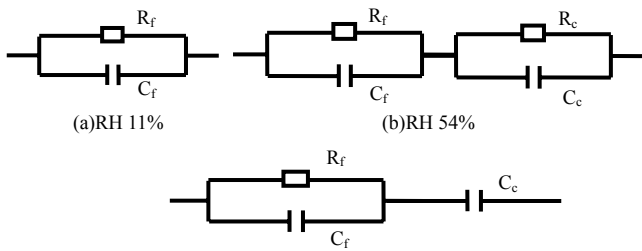


图 4 不同相对湿度时 H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O 干凝胶薄膜湿敏元件的复阻抗谱  
Fig.4 Complex impedance plots for H<sub>2</sub>V<sub>8.5</sub>Mo<sub>3.5</sub>O<sub>32</sub>·nH<sub>2</sub>O xerogel thin film humidity elements in different relative humidities

从图 4 可以看出，不同湿度下，复阻抗谱的高频段为通过原点的近似半圆，随着湿度的增加，半圆的半径变小；低频端随着湿度变化由向外翘出，变成一段圆弧，最后为上扬的直线段。

不同湿度时  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  干凝胶薄膜湿敏元件的等效电路如图 5 所示, 高频端对应薄膜的层状特性, 低频端对应电极表面接触部分<sup>[3]</sup>。随着湿度



图中  $R_f$  为薄膜电阻;  $C_f$  为薄膜电容;  $R_c$  为电极表面接触电阻;  $C_c$  为电极表面接触电容

图 5 不同相对湿度时  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  干凝胶薄膜湿敏元件的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit for  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  xerogel thin film humidity elements in different relative humidities

的增大,  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  干凝胶薄膜吸附的水分子增多, 湿敏元件电容的对数线性增加<sup>[3]</sup>; 而低湿度时, 薄膜吸附的水分子很少,  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  之间的电子跃迁对薄膜电导起主要作用<sup>[4]</sup>, 随着湿度增大, 薄膜吸附水分子增多, 电离的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  随之增加, 使得电导增加, 电阻降低。由此可见, 湿度增加, 电阻降低, 使高频端半圆的半径变小。  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  干凝胶薄膜湿敏元件不同湿度下低频端的变化是由于低湿时, 薄膜吸附的水分子少, 薄膜表面没有形成连续的水膜, 电离的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  很少, 空间电荷极化弱, 使低频端只稍微向外翘出; 中湿时, 水膜基本形成,  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  在电极表面的积累增多, 空间电荷极化加强, 电极表面接触电容和电极表面接触电阻共同作用使低频端出现圆弧; 高湿时, 吸附的水分子达到饱和, 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, 因此低频端变成直线段。综合

以上分析可见,  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  干凝胶薄膜湿敏元件的电导由电子电导和离子电导组成, 低湿时, 以电子电导为主; 湿度增大, 离子电导增强, 参与导电的离子有  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ 。

### 3 结论

利用 sol-gel 方法制备出一种新型湿敏材料复合钒钼酸  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  干凝胶薄膜, 并得到以下结果:

(1)  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  干凝胶薄膜具有良好的湿敏特性, 在 RH 11%~97% 的范围内线性响应好, 灵敏度高, 最大湿滞约为 RH 2.74%, 响应时间为 8 s, 恢复时间为 20 s, 感湿温度系数为 RH 0.4% / °C, 湿敏元件的稳定性较好;

(2)  $\text{H}_2\text{V}_{8.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  干凝胶薄膜湿敏元件的导电机理为电子和离子导电共存, 低湿时以  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  之间的电子跃迁引起的电子导电为主, 离子导电作用随湿度的增大而增强, 参与导电的离子有  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ 。

### 参考文献:

- [1] 童茂松, 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.
- [2] 李莉, 童茂松, 翁爱华.  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜在传感器上的研究进展 [J]. 功能材料, 2005, 10(10): 1482-1484.
- [3] Bondarenka V, Grebinskij S, Mickevičius S, et al. Thin films of poly-vanadium-molybdenum acid as starting materials for humidity sensors [J]. Sens Actuat B, 1995, 28: 227-231.
- [4] Volkov V, Bondarenka V, Zacharova G, et al. Electrical conductivity of  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  xerogels [J]. Izv Akad Nauk SSSR, Neorgan Mater, 1987, 23: 139-141.

(编辑: 朱盈权)

## 下 期 要 目

- 超级电容器容量特性的试验研究
- $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})(\text{Nb}, \text{Sb})\text{O}_3$  无铅压电陶瓷的性能
- CNT 对 BST 陶瓷微波介电性能的影响
- Ba 取代对 PSN-PZT 陶瓷结构和压电性能的影响
- RF 溅射 ZnO 薄膜工艺与结构研究
- 高导电片状银色铜粉的制备技术研究
- $\text{LiZnVO}_4$  添加量对  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  系湿敏材料性能的改善
- MIS 结构电容器的湿敏特性研究
- ZnS 纳米粒子的制备与表征
- MEMS 微拾振器制备工艺研究
- 无铅钝化玻璃材料的研制与应用
- 电子焊料的工艺性能及影响因素分析