

复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏特性的影响因素

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 法制备复合钒钼酸 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜并研究了 Mo 含量、电极及温度等对其湿敏特性的影响。结果表明: 当工作频率为 1 kHz, 温度 20℃, 涂覆于金电极上的 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($x = 2$) 干凝胶薄膜在全湿度范围内具有线性好、灵敏度较高、响应快、湿滞小的特点, 是一种很有前途的新型湿敏材料。

关键词: 无机非金属材料; 复合钒钼酸; 干凝胶薄膜; 湿敏特性

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1001-2028 (2006) 08-0025-04

Effect Factors of Humidity Sensing Properties of Poly-vanadium-molybdenum Acid Xerogel Thin Films

LI Li¹, TONG Mao-song², WENG Ai-hua³

(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 Geoexploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: Poly-vanadium-molybdenum acid $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) xerogel thin films were prepared by sol-gel process. The effects of the content of molybdenum, electrode materials and temperature on the humidity sensing properties of $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ were discussed. The results of experimental investigations show that $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($x=2$) xerogel thin films have high sensitivity, quick response and little hysteresis as humidity sensors at the conditions of 1 kHz, 20 °C when the thin films are coated on Au electrode. There are a better linear relationship between logarithmic capacitance and relative humidity in total RH range.

Key words: inorganic non-metallic materials; poly-vanadium-molybdenum; xerogel thin films; humidity sensing properties

近年来, V_2O_5 凝胶因用途广泛而引起人们极大的兴趣, 可用于锂电池电极材料^[1], 电致变色薄膜^[2], 可插入多种客体的主体材料^[3], 湿敏材料^[4, 5]等。以 V_2O_5 为基体的复合钒酸类干凝胶是一种新型的湿敏材料, 目前对这类凝胶的研究主要集中在不同的钒酸基化合物的制备、表征, 化合物中钒价态的确定, V^{4+} 所占的比例及电学性能上^[6, 7]; 而对其湿敏特性研究则较少, 影响湿敏特性因素的研究未见报道。

笔者采用 sol-gel 方法制备了复合钒钼酸干凝胶薄膜, 并研究了 Mo 含量 (x)、电极材料及温度对干凝胶薄膜湿敏特性的影响, 为新型湿敏材料的研制和开

发进行了理论和实验方面的探索。

1 实验

1.1 复合钒钼酸凝胶的制备

以分析纯的 V_2O_5 和 Mo 粉为起始物质, H_2O_2 为反应试剂, 在 0℃ 下将一定比例的 V_2O_5 和 Mo 粉溶于 H_2O 中, 不断搅拌约 30 min, 搅拌速度为 5 r/min, 得到深绿色无沉淀的前驱溶胶, 然后在 100℃ 下干燥失水 1 h 后, 得到复合钒钼酸凝胶 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$, 其中 $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$)^[4, 8]。

收稿日期: 2006-02-07 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, 从事功能材料的研究。Tel: (0459)5901540; E-mail: lilytms@163.com。

1.2 湿敏元件制作及湿敏特性测试

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。

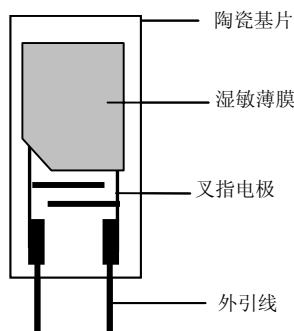


图 1 湿敏元件示意图

Fig.1 The schematic diagram of humidity elements

利用 HP4194A 型阻抗分析仪测量湿敏元件不同湿度下的复阻抗, 测试夹具为 Agilent16085B, 测试电压 1 V, 测试频率范围 $(100\sim 4)\times 10^7$ Hz, 测试温度 20 °C, 数据采用全自动测量方式, 湿度范围 11%~97%, 湿度由饱和盐提供。

利用 ZL5 智能 LCR 测量仪, 研究湿敏元件在不同湿度下的湿敏特性。

湿敏元件灵敏度的计算公式为 $(\ln C_{97\%} - \ln C_{11\%}) / (97 - 11)\%$ RH, 湿滞回差用感湿特征量的同一数值所指示的环境相对湿度的最大差值表示, 感湿温度系数为当环境湿度恒定时, 温度每变化 1 °C, 引起湿度传感器相对湿度的变化量。

2 结果与讨论

2.1 工作频率的选择

测试了 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜湿敏元件的复阻抗谱, 以 $x = 2$ 的 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 为例进行分析, 其复阻抗谱如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 中、低湿度时, 圆弧半径变小, 特征频率向高频方向移动; 高湿度时, 圆弧半径继续变小, 低频端出现小圆弧。这是由于复合钒钼酸薄膜为层状结构, 高频端对应薄膜层状特性^[4], 湿度增加, 薄膜吸附水分子增多, 水分子电离的 H^+ 和 OH^- 增多, 薄膜电阻降低, 使圆弧半径变小, 特征频率向高频移动。低频端对应电极表面接触特性^[4], 湿度增加, H^+ 和 OH^- 在电极表面积累增多, 空间电荷极化加强, 电极表面接触电容增大, 使低频端出现圆弧。高频端和低频端圆弧之间的拐点对应的频率为 1.0 kHz, 为减小电极接触部分的影响, $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件的工作频率应大于 1.0 kHz。

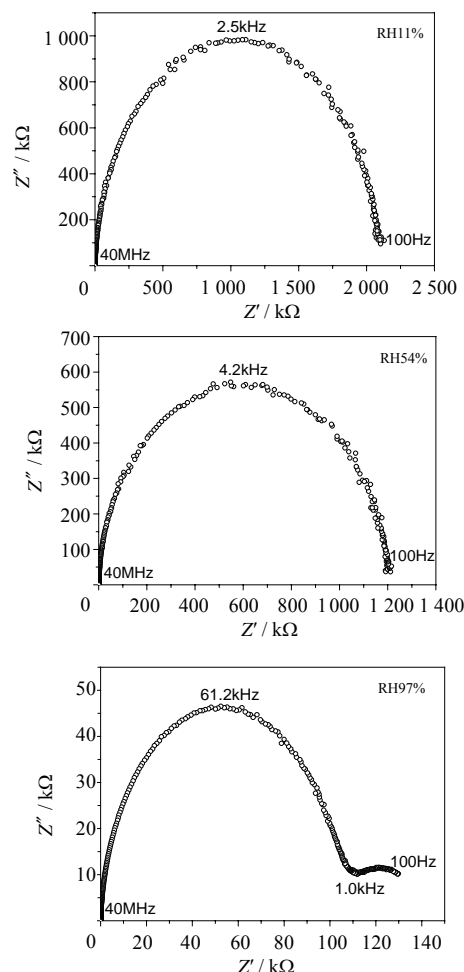


图 2 不同湿度时 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件的复阻抗谱
Fig.2 Complex impedance plots for $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ xerogel thin film humidity elements at different relative humidities

图 3 为 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件在不同湿度时阻抗与频率的关系。

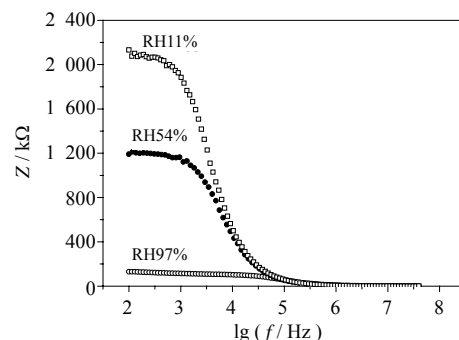


图 3 不同湿度时 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件的阻抗与频率关系曲线

Fig.3 Impedance dependence on the frequency for $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ xerogel thin film humidity elements at different relative humidities

从图 3 可以看出, 当频率小于 1 kHz 时, 不同湿度的阻抗值相差很大, 大于 1 kHz 时, 不同湿度的阻抗值差距变小, 随着频率的继续增大, 不同湿度的阻抗值趋同, 阻抗与湿度无关。因此, 为了提高湿敏元件的灵敏度, $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件的工作频率应小于 1 kHz。综合以上分析, $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜湿敏元件的工作频

率用 1 kHz 最佳, 依此类推, 得到 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜湿敏元件的最佳工作频率如表 1 所示。

表 1 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜湿敏元件的最佳工作频率
Tab.1 The best measured frequency for $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) xerogel thin film humidity elements

$H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot n$ ($0 \leq x \leq 4$) 湿敏元件	f / kHz
$x = 0 \sim 3$	1.0
$x = 3.5$	2.5
$x = 4.0$	3.2

2.2 Mo 含量对湿敏特性的影响

测试了不同 Mo 含量的 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜的湿敏特性 (最佳工作频率, 温度 20°C, 衬底电极为金电极), 以 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 为例 (如图 4 所示), 当 x 为其它值时, 曲线类似。

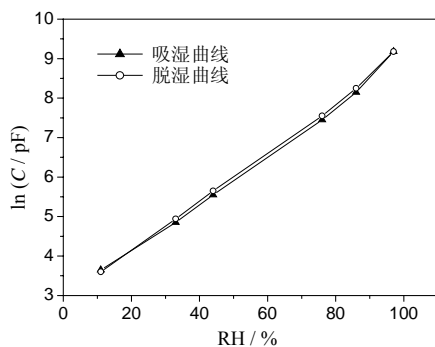


图 4 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜的湿敏特性曲线
Fig.4 Capacitance dependence on the relative humidity for $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ xerogel thin films

从图 4 可以看出, $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜在全湿度范围内, 感湿特征量电容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, 电容的对数线性增加, 这是因为随着相对湿度的增加, 薄膜吸附的水分子增多, 薄膜的介电常数增大, 所以薄膜的电容变大。当相对湿度由 11% 变化到 97% 时, 电容变化约 252 倍, 灵敏度较高, 湿滞回差很小, 为 2.35%RH。

图 5 为 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜的灵敏度、湿滞回差与 Mo 含量的关系曲线。

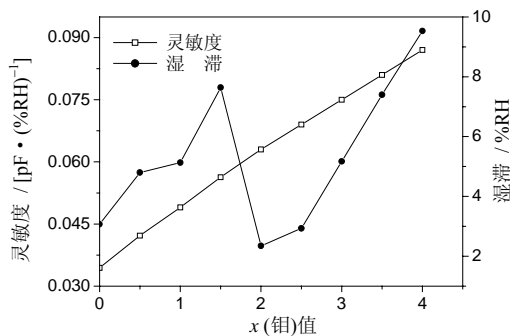


图 5 Mo 含量与 $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜灵敏度、湿滞回差的关系曲线

Fig.5 The sensitivity and hysteresis for $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) xerogel thin films as a function of the contents of molybdenum

从图 5 可以看出, $H_2V_{12-x}Mo_xO_{31\pm y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜的灵敏度随 Mo 含量的增加而增大。

由图 4 可知, 薄膜电容与相对湿度的关系可以用下式表示:

$$\ln C = \ln C_0 + \alpha \cdot RH \quad (1)$$

式中: C 为薄膜电容; C_0 为相对湿度为 0 时的电容; α 为灵敏度; RH 为相对湿度。

将 (1) 式转化为

$$C = C_0 \cdot \exp(\alpha \cdot RH) \quad (2)$$

由于复合钒钼酸干凝胶薄膜为层状结构, 层状主体为 V-Mo-O 网络, 层间为结合水^[9], 因此可以把复合钒钼酸干凝胶薄膜看成两相化合物, 由溶剂分子和氧化物网络两部分组成, 薄膜总的电容可用下式表示:

$$C = C_{ox}^{1-\xi} C_{aq}^{\xi} \quad (3)$$

式中: C_{ox} 为氧化物电容; C_{aq} 为水相电容; ξ 为两相化合物中水相所占体积分数。

由于复合钒钼酸干凝胶薄膜水相随着相对湿度的增大而增多^[9], 假设水相所占体积分数与相对湿度之间符合下式:

$$\xi = \nu \cdot RH \quad (4)$$

式中: ν 为比例系数。

由于 $C_0 = C_{ox}$, 因此将 (3) 和 (4) 式代入 (2) 式后得到:

$$\alpha = \nu \ln(C_{aq} / C_{ox}) \quad (5)$$

V.L.Volkov^[10] 等人研究表明, 复合钒钼酸干凝胶薄膜的层间距随着钼含量的增加而增大。层间距增大, 复合钒钼酸干凝胶薄膜层间结合水增多, 薄膜电容变大, 即水相电容随着钼含量增加而增大, 假设钼含量对氧化物相电容的影响不大, 主要影响水相电容, 则由 (5) 式可知, 复合钒钼酸干凝胶薄膜的灵敏度将随着钼含量的增加而增大, 与图 5 的实验结果相符。

从图 5 还可以看出, 复合钒钼酸干凝胶薄膜的湿滞回差在 $x = 2$ 时最小, 因此综合考虑 Mo 含量对湿敏元件的灵敏度和湿滞回差的影响, 选择 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜作湿敏材料比较合适。

2.3 电极对湿敏性能的影响

图 6 为分别涂覆在带有梳状金电极和银 - 钯电极上的 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜的湿敏特性曲线 (工作频率 1 kHz, 温度 20°C)。

从图 6 可以看出, 涂覆在两种电极上 $H_2V_{10}Mo_2O_{31\pm y} \cdot nH_2O$ 的湿敏元件, 在全湿度范围内都具有良好的线性, 但是相比较而言, 金电极湿敏元件的灵敏度较银 - 钯电极高, 这表明金电极对元件的湿敏性能有好的影响, 同时由于涂覆在不同电极上的薄膜湿滞回差相差不大, 所以在实验中均采用金电极。

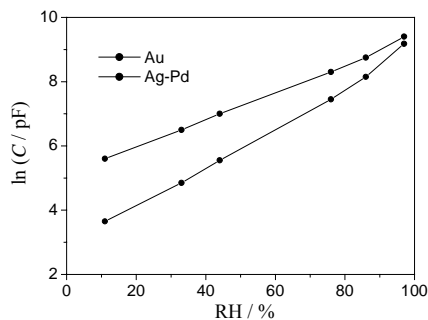


图6 不同电极对 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜湿敏特性的影响
Fig.6 The humidity sensing properties of $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel thin films on different electrodes

2.4 温度对湿敏性能的影响

图7为不同温度下的 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜的湿敏特性曲线(工作频率 1 kHz, 衬底电极为金电极)。

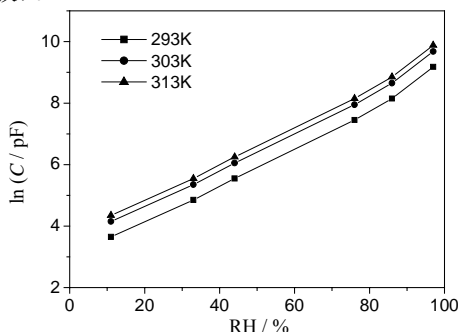


图7 温度对 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜湿敏特性的影响
Fig.7 The humidity sensing properties of $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel thin films at different temperatures

从图7可以看出,不同温度下的湿敏特性曲线相互平行,即温度对 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜的灵敏度没有影响,同时不同温度下湿敏元件的湿滞回差也相同,均为 2.35% RH,即温度对薄膜的湿滞回差也无影响,但相同湿度下,电容的对数值随着温度的升高而增大,即感湿温度系数为 $0.5\% \text{RH} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

当湿度为 33%~86%时,涂覆在带有梳状金电极的陶瓷衬底上的 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜的响应、恢复时间分别为 5 s 和 14 s。

$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜湿敏元件在 44%RH 的条件下,放置一个月进行稳定性测试,测试

误差不超过 2.5%RH,说明元件的稳定性较好。

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 $\text{H}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 4$) 干凝胶薄膜,并得到以下结果:

(1) 当钼含量 $x = 2$ 时的 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜湿敏元件的灵敏度较高,湿滞回差最小,为 2.35%RH,并且在全湿度范围内,电容的对数值与相对湿度有很好的线性关系;

(2) $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜湿敏元件的最佳工作条件:频率 1.0 kHz,衬底电极为金电极;

(3) $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜的响应时间为 5 s,恢复时间为 14 s,感湿温度系数为 $0.5\% \text{RH} \cdot \text{K}^{-1}$;

(4) $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] Heai-Ku P. Manganese vanadium oxides as cathodes for lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 307-312.
- [2] Livage J, Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2001, 68: 365-368.
- [3] Paul E T, Sakamoto J S, Emmanuel B, et al. V_2O_5 aerogel as a versatile host for metal ions [J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 350: 67-72.
- [4] 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.
- [5] 李莉,童茂松,翁爱华. V_2O_5 薄膜在传感器上的研究进展 [J]. 功能材料, 2005, 36(10): 1482-1484.
- [6] Bondarenka V, Grebinskij S, Mickevičius S, et al. Determination of vanadium valence in hydrated compounds [J]. J Alloy Comp, 2004, 382: 239-243.
- [7] Leonidov I A, Volkov V L, Zacharova G S. Proton conductivity in $\text{H}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.5-\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel films [J]. Inorg Mater, 2002, 38(11): 1178-1182.
- [8] 童茂松,戴国瑞,阎伟,等. sol-gel 法制备复合钒钼酸干凝胶薄膜及表征 [J]. 吉林大学自然科学学报, 2000, 2: 49-51.
- [9] Bondarenka V, Grebinskij S, Mickevičius S, et al. Conductance versus humidity of vanadium-metal-oxygen layers deposited from gels [J]. Phys Stat Sol, 1998, 169: 289-294.
- [10] Volkov V, Bondarenka V, Zacharova G, et al. Electrical conductivity of $(\text{H}_3\text{O})_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{31\pm y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cerogels [J]. Izv Akad Nauk SSSR, Neorgan Mater, 1987, 23: 139-141.

(编辑: 朱盈权)

国家质检总局颁布 RoHS 指令六项检测方法标准

1. SN/T 2003.1—2005 《电子电气产品中铅、汞、镉、铬、溴的测定第一部分: X 射线荧光光谱定性筛选法》
2. SN/T 2004.1—2005 《电子电气产品中汞的测定第一部分: 原子荧光光谱法》
3. SN/T 2004.2—2005 《电子电气产品中铅、镉、铬的测定第二部分: 火焰原子吸收光谱法》
4. SN/T 2004.3—2005 《电子电气产品中六价铬的测定第三部分: 二苯碳酰二肼分光光度法》
5. SN/T 2005.1—2005 《电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚的测定第一部分: 高效液相色谱法》
6. SN/T 2005.2—2005 《电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚的测定第二部分: 气相色谱法—质谱法》