

文章编号:1673-9981(2010)04-0458-05

# 赤铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片的形貌调控及其气敏性研究\*

陈立桥<sup>1,2</sup>, 张文惠<sup>3</sup>, 张伟德<sup>3</sup>, 吴明梅<sup>1</sup>

(1. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650221; 3. 华南理工大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**通过简单的溶剂热方法制备了一种单分散纳米结构  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 其形貌和大小能够通过水的量来调变. 随着水量的增加, 0001 面的表面积逐渐减小, 厚度逐渐增加. 对样品的气敏性测试分析发现, 随  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  片 0001 面表面积的减小, 样品对乙醇的响应能力逐渐减弱. 此外, 结晶性差的样品也会表现出相对弱的气敏性.

**关键词:**三氧化二铁; 纳米片; 溶剂热合成; 气敏性

**中图分类号:** TB303

**文献标识码:** A

材料的性能与所采用的合成方法和制备过程有很大的关系, 不同合成方法和制备过程所获得的样品组成、结构、形貌、结晶性等均会有很大不同, 而其相应的性能也随之不同. 单一形貌的纳米结构为系统研究材料的性能提供了最好的机会. 因此, 科学工作者付出了大量的努力来控制合成不同形貌的材料并研究它们的生长过程和控制机理<sup>[1-2]</sup>. 赤铁矿  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  由于其固有的无毒、环境友好以及优异的抗腐蚀性能而备受关注. 最近,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  也被用于光电极<sup>[3]</sup>、场发射<sup>[4]</sup>、气敏性<sup>[5-6]</sup>、锂离子电池负极材料<sup>[7]</sup>、环保领域<sup>[8]</sup>、催化<sup>[9]</sup>和磁相关领域<sup>[10]</sup>的研究.

本文采用先前报道的简单溶剂热法<sup>[11]</sup>制备了单分散的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米片, 并通过改变反应过程中水的用量, 实现了对  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米片形貌和大小的调控. 通过对四个典型样品进行的比表面积和气敏性测试研究, 进一步探讨了样品的气敏性与晶体的比表面积、显露晶面种类和大小、晶粒的结晶性之间的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 三氧化二铁纳米片的制备

所有原料均由市场购得, 未做任何纯化处理. 纳

米片合成的典型过程是将固体氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于无水乙醇并配制成浓度为 1 mol/L 的溶液, 取一定量的此溶液加入到 25 mL 聚四氟乙烯内衬内, 再加入 10 mL 乙醇和一定量的蒸馏水. 在磁力搅拌下十分钟后, 慢慢加入 0.8 g 的无水乙酸钠; 继续搅拌 30 min 后封釜, 放入 18 °C 烘箱内水热 12 h; 将反应釜取出, 自然冷却至室温; 开釜, 将所得物离心过滤, 收集固体产品, 然后用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤多次, 最后将产物置于 60 °C 烘箱内干燥, 以待进一步测试表征.

### 1.2 结构表征

样品的结构特性采用配备石墨单色器的 RIGAKU D/MAX 2200 VPC 粉末 X 射线衍射仪进行表征, 使用 Cu-K<sub>α</sub> 射线 ( $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ), 操作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA. 实验结果对照粉末 X 射线衍射标准卡 (JCPDS) 进行定性分析.

样品的组织形貌采用荷兰飞利浦 FEI Quanta 400 热场发射扫描电镜来观察和分析, 其加速电压为 15 kV. SEM 样品根据如下程序制备: 先将样品均匀分散, 然后将其分散液滴在小玻片上并自然晾干, 最后将玻片粘贴在铜台上抽真空和喷金.

收稿日期: 2010-10-20

\* 基金项目: 国家自然科学基金委—广东省人民政府联合基金 (U0734002); 广东省自然科学基金重点项目 (8251027501000010)

作者简介: 陈立桥 (1978—), 男, 河南信阳人, 博士.

### 1.3 气敏性测试

气敏特性是利用试样制成气敏元件后进行测试的,其制作方式如下:先将纳米粉体与粘合剂的混合物用松油醇调成浆糊状,再均匀涂抹在带有四个铂金丝陶瓷管的两电极之间,晾干后于  $500^\circ\text{C}$  烧结 1 h;最后连接好引线成型.通过高精度电压测量仪测量元件暴露在空气中和暴露在被测气体中时的负载电阻两端电压值,再依据电路中电压与电阻的关系计算出元件电阻.元件在空气和不同气体(或同一气体在不同浓度下)中的电阻值分别用  $R_0$  和  $R_g$  表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌分析

在上述实验条件下,通过改变水的量获得了四个典型形貌和尺寸连续变化的样品.这里选择的水加入量分别为 0.3, 0.7, 1.2 和 2.5 ml, 对应样品号为 1 号~4 号.对合成样品进行粉末 X 射线衍射分析的结果如图 1 所示,所有衍射峰均与 JCPDS 卡片

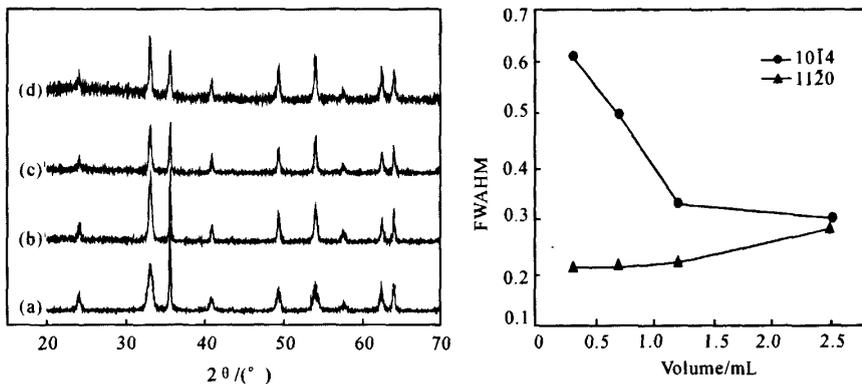


图 1 四个样品的 XRD 谱图及样品的  $10\bar{1}4$  与  $11\bar{2}0$  衍射峰所对应的半峰宽值(FWHM)

(a) 1 号样品; (b) 2 号样品; (c) 3 号样品; (d) 4 号样品

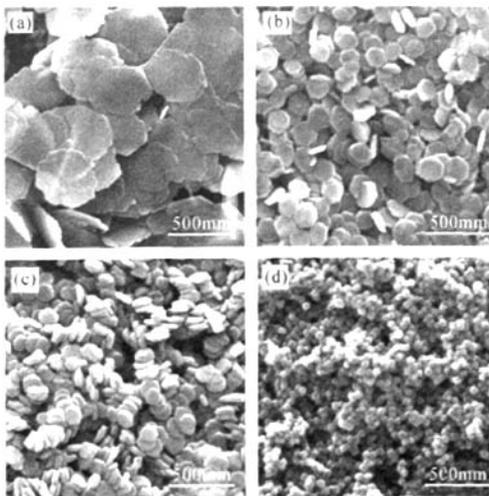


图 2 四个样品所对应的扫描电镜照片

(a) 1 号样品; (b) 2 号样品; (c) 3 号样品; (d) 4 号样品

号 33-0664 ( $a=b=0.5036$  nm 及  $c=1.3749$  nm) 相对应,确认该样品是赤铁矿型三氧化二铁,没有杂相.对其( $10\bar{1}4$ )与( $11\bar{2}0$ )晶面衍射的半峰宽计算发现:随着水量的增加,其  $11\bar{2}0$  峰的半峰宽值逐渐增加,而  $10\bar{1}4$  峰的半峰宽值逐渐降低,表明水量能连续的调变产物的形貌.

1 号~4 号样品的形貌如图 2 所示,证实了样品形貌的连续变化规律.四个样品的宽度分别约为 400, 180, 60 和 40 nm,其厚度分别约为 8, 10, 15 和 40 nm.因此,很容易计算这四个样品的宽厚比率为 50, 18, 4 和 1.这种晶面相对大小具有连续变化样品为研究材料的性能提供非常好的机会.

### 2.2 比表面积(BET)测定

由于纳米材料的很多物理化学性能都具有尺寸效应,而这种效应往往与其比表面积有关.因此,为了研究四个不同形貌样品的气敏性,本文首先对样品进行了比表面积测试,其结果列于表 1.从表中可以看出,1 号样品具有最大的比表面积,BET 值达到

36.7967  $\text{m}^2/\text{g}$ ,而其它三个样品的比表面积小了很多,说明1号样品由于片很薄,各向异性明显,且由于水量少,其结晶性不是很好,表面比较粗糙,侧边多齿轮状,从而更易于吸附气体,故比表面积值很大.随后三个样品的比表面积值依次增加但相互差值很小,表明虽然它们的形貌在明显变化,即宽厚比在减小,但其比表面积没有发生太大变化.

表1 样品的比表面积值

样品	BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
1号	36.7967
2号	21.6850
3号	22.5394
4号	25.7982

### 2.3 气敏性能分析

图3是四个不同样品分别在240,270和330  $^{\circ}\text{C}$ 时,对50 ppm乙醇的响应曲线.从图中容易看出,所有样品在270  $^{\circ}\text{C}$ 下对乙醇具有最好的响应能力,响应时间约为100 s;其次240  $^{\circ}\text{C}$ 比330  $^{\circ}\text{C}$ 时具有更好的响应.

通过比较270  $^{\circ}\text{C}$ 最佳响应温度下四个样品的响应能力发现:2号样品对乙醇具有最好的响应能力,

其次分别为3号,4号和1号样品,如图4所示.对于2号,3号和4号样品,其对乙醇的响应能力与前面比表面积值正好相反,即对于比表面积越小的样品,其对乙醇的响应能力越强.这一点似乎有些不太合理,因为气敏性和BET原理都是基于固体表面对气体的吸附.然而,金属氧化物气体传感器的响应机理很复杂.一般来说,影响传感器气敏性能的主要因素有三个,即吸附、转换及利用率<sup>[12]</sup>.吸附因素主要是指氧化物与被测气体在表面的相互作用,其中氧化物表面氧的状态是影响吸附的主要因素.转换因素则是指气敏元件把氧化物与气体相互作用的信号转换成电信号的能力,它与氧化物的传输载流子的能力、结晶性和掺杂等都有关.利用率是指内部氧化物与被测气体接触的可能性,它与氧化物表层的空洞大小、粗糙度以及气体的扩散深度等有关系.结合以前报道的分析<sup>[11]</sup>, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(0001)面是极性面,它对乙醇有着最好的吸附能力,2号,3号和4号这三个样品的(0001)面表面积依次减小,因此虽然三个样品的比表面积轻微的增加,但由于对乙醇吸附能力较强的(0001)面表面积的明显减小,使样品对乙醇的响应能力逐渐减弱.对1号样品而言,由于在合成时水量较少,导致结晶性不是很好,尤其是其表面位置存在一些缺陷和微晶<sup>[11]</sup>,影响了其导电性

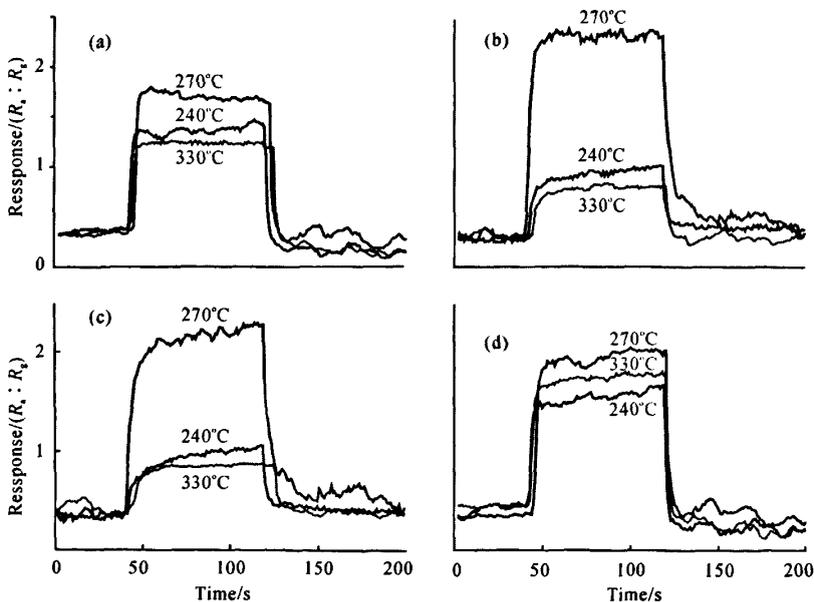


图3 样品在不同工作温度下对50 ppm乙醇的响应曲线

(a) 1号样品; (b) 2号样品; (c) 3号样品; (d) 4号样品.

能,即气体与样品相互作用的信号转换成电信号的能力减低,从而导致气敏性反而不好。

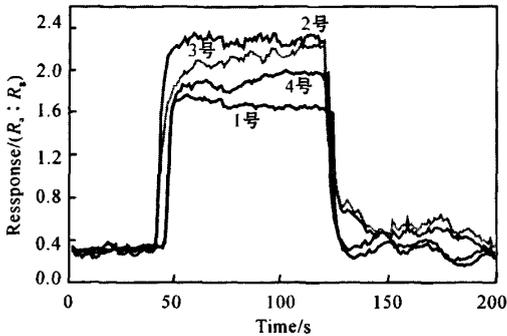


图4 样品在  $270^\circ\text{C}$  最佳工作温度下对 50 ppm 乙醇的响应曲线

(a) 1号样品; (b) 2号样品; (c) 3号样品; (d) 4号样品

### 3 结论

(1)通过采用简单的溶剂热方法,制备了一种六方片状单分散纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;通过调节水的用量,可获得不同形貌和尺寸的样品;随着水量的增加, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  片的(0001面)表面积逐渐减小,厚度逐渐增加。

(2)对样品的气敏性测试分析发现,随样品的(0001)面表面积减小,样品对乙醇的响应能力逐渐减弱。

(3)结晶性好的样品,由于气体与样品相互作用的信号转换成电信号的能力强,从而显示出的更好的气敏性。

#### 参考文献:

[1] YIN Y, ALIVISATOS A P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface[J]. *Nature*, 2005, 437, 664-670.

[2] 冯怡, 马天翼, 刘蕾, 等. 无机纳米晶的形貌调控及生长机理研究[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, 39(9): 864-886.

[3] ZHONG D K, SUN J W, INUMARU H, et al. Solar water oxidation by composite catalyst/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  photoanodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6086-6090.

[4] ZHENG Z, LIAO L, YAN B, et al. Enhanced field emission from argon plasma-treated ultra-sharp  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoflakes[J]. *Nanoscale Research Letters* 2009, 4(9): 1115-1119.

[5] CHEN J, XU L N, LI W Y, et al.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17 (5): 582-586.

[6] JIN W, DONG B T, CHEN W, et al. Synthesis and gas sensing properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles activated  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanotubes[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2010, 145 (1): 211-215.

[7] CHOU S L, WANG J Z, WEXLER D, et al. High-surface-area  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /carbon nanocomposite: one-step synthesis and its highly reversible and enhanced high-rate lithium storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20 (11): 2092-2098.

[8] 张汝冰, 刘宏英, 李凤生. 均匀沉淀法制备  $\text{TiO}_2$  及其在环保方面的应用[J]. *环境化学*, 1999, 18(6): 579-583.

[9] SHAIKH N S, ENTHALER S, JUNGE K, et al. Iron-catalyzed enantioselective hydrosilylation of ketones[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47 (13): 2497-2501.

[10] 焦华, 杨合情, 王庆相, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  核桃球形颗粒和八面体微晶结构的可控合成与磁性性质[J]. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2008, 38(9): 1478-1486.

[11] CHEN Liqiao, YANG Xianfeng, CHEN Jian, et al. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(18): 8411-8420.

[12] 田俐. 尖晶石型钴氧化物纳米结构材料的调控制备与性能研究[M]. 广州: 中山大学, 2009.

## Controllable synthesis and gas sensitive properties of hematite $\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoplates

CHEN Li-qiao<sup>1,2</sup>, ZHANG Wen-hui<sup>3</sup>, ZHANG Wei-de<sup>3</sup>, WU Ming-mei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The synthesis of uniform  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals was reported in this manuscript. Hexagonal flake-like nanoplates were successfully grown by a solvothermal route. The shape and size can be tunable by altering the content of water as a minor co-solvent. With the increase of water content, the surface area of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  continuously decrease but the thickness of flakes increases. The response ability of sample to alcohol gradually decreases as the disappearance of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ . For well crystallized sample, the gas sensitive property would be enhanced.

**Key words:**  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; nanoplate; solution-based synthesis; gas sensitive property