

文章编号: 1007 - 4252( 2012) 04 - 0332 - 05

## 水热法合成 $ZnAl_2O_4$ 及其湿敏性能研究

余德钦 林彦旭 卢成浩 李锦堂 罗学涛  
( 厦门大学材料科学与工程学院 厦门 361005)

摘要: 以  $Al_2(SO_4)_3$  和  $Zn(NO_3)_2$  为原料, 采用水热法合成铝酸锌微粉体, 通过扫描电镜和 XRD 分析发现  $ZnAl_2O_4$  晶型良好, 粒径小, 呈纤维状均匀分布; 进一步研究湿敏特性, 结果表明: 测试频率对阻抗 - 相对湿度(RH) 特性曲线影响较大, 阻抗随频率的增加而迅速减小, 10KHz 时在 33% ~ 95% 的范围内曲线的线性度好, 在相同的湿度下, 试样的电容随频率的增加而减小, 在低频 100HZ 下, 电容随相对湿度的升高而增大。

关键词: 铝酸锌; 水热合成; 湿敏特性

中图分类号: 文献标识码: A

### Hydrothermal synthetic $ZnAl_2O_4$ and Humidity sensing properties research

YU De-qin , LIN Yan-xu , LU Chen-hao , Li Jin-tang , LUO Xue-tao

( Department of materials science and Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005)

**Abstract:** A simple hydrothermal was developed to fabricate  $ZnAl_2O_4$  micro powder with  $Al_2(SO_4)_3$  and  $Zn(NO_3)_2$  as raw materials , through the scanning electron microscopy( SEM) and XRD analysis found that the particles have good crystal shapesmall size , fibrous evenly distributed; Further researching the humidity sensing properties , the results show that test frequency have big effect on impedance - relative humidity( RH) characteristic curve , impedance decreases as frequency increases , the good linearity of the curve of impedance versus relative humidity appears at the frequency of 10KHZ , the capacitance of the sensor decreases as frequency increases in the same humidity and at low measurement frequency 100HZ , the capacitance increases as RH increases.

**Key words:** Aluminum zinc materials; hydrothermal synthesis; humidity sensor; humidity sensing properties

## 0 引言

湿度传感器是基于其功能材料能发生与湿度有关的物理效应或化学效应的基础上制造的, 它可以将湿度的变化转换成电讯号, 易于实现湿度指示, 记

录和控制的自动化。新型高灵敏度和适用范围广的湿度敏感材料是实现湿度传感器技术新突破的前提<sup>[1]</sup>。但就其所使用的感湿材料而言, 主要有电解质和分子化合物感湿材料、半导体陶瓷材料以及

收稿日期: 2011 - 11 - 24; 修订日期: 2012 - 04 - 18

作者简介: 余德钦, 男, 湖北黄冈, 硕士, 主要研究方向为功能材料和冶金提纯技术( E-mail: yudeqin@126.com)

元素半导体和多孔金属氧化物半导体材料<sup>[2-3]</sup>等。以氧化铝<sup>[4]</sup>和氧化锌<sup>[5]</sup>分别作为薄膜的湿度传感器的研究已经作为热点,但是两者间的复合氧化物铝酸锌却刚刚起步,铝酸锌( $ZnAl_2O_4$ )是一种具有尖晶石结构的双金属复合氧化物。由于铝酸锌具有较高的热稳定性,机械抗热性,亲水性,低的表面酸性<sup>[6]</sup>和紫外阻抗等性能<sup>[7]</sup>,在催化,吸附,传感等领域也受到人们的关注。

本文在合成  $ZnAl_2O_4$  粉体的基础上,进一步探讨  $ZnAl_2O_4$  粉体制成的湿敏元件的性能,研究其电容特性及湿敏性能。

## 1 实验部分

### 1.1 制备铝酸锌粉末

称取 3.33 g  $Al_2(SO_4)_3$  白色粉末,1.49 g 的  $Zn(NO_3)_2$  粉末 3 g 尿素,将粉末混合加入到烧杯中,添加适量表面活性剂。量取大约 40 ml 的高纯水加入到烧杯中。将烧杯放置在超声波搅拌器上搅拌大约 4 min,将搅拌均匀澄清的溶液用玻璃棒引流倒入反应釜中,并用大号扳手旋紧。将其放入电热恒温鼓风干燥箱中加热,温度为  $120^\circ C$ ,保温 15 h(本实验采用单段,温度一直保持恒定,温度范围可以为  $120^\circ C \sim 125^\circ C$ )。反应完成后,取出反应釜,静置 2 h 左右,使其冷却至室温,旋开反应釜,用玻璃棒引流,将溶液和底层的沉淀物一起倒入到烧杯中,反复加高纯水,多搅拌几次,保证沉淀物全部移入到烧杯中。进行抽滤,将滤饼于  $120^\circ C$  下烘干,过 300 目筛,焙解 1h,得到  $ZnAl_2O_4$  粉末。

### 1.2 样品的加工处理

用电子显微镜下选取合格样品(形貌为棒状),加入到坩埚内,在  $340^\circ C$  下,恒温 4h,进行退火处理。自然冷却至室温,取出并转移到另一干净的样品袋中(实验采用由日本岛京公司生产的型号为  $D_{max}$  X 射线衍射仪(D8Focus,X 射线源:Cu-K $\alpha$  辐射源)对  $ZnAl_2O_3$  进行物相表征)。将样品袋中部分粉末在玛瑙研磨中进行研磨加工,研磨时间为 3~4 min,直至粉末研磨均匀,压片成型,蘸取适量的乙醇和银浆,均匀涂于压片双面,  $500^\circ C$  下,热老化 20 min。取出干燥完的压片,用小型的电焊笔在两面均焊接上

一根导线,制成湿敏元件。将之存放到标签好的样品袋中,送往分析室。

### 1.3 样品的湿敏性能测定

采用 4284A 阻抗分析仪,对样品的阻抗,电容等进行一系列相关的测定。准备好不同湿度的溶液。按湿度大小次序排开。从 11% 开始测定。样片吊于瓶的空中,用夹具连接号仪器,另一头夹紧被焊接的导线。接通电源开关,在显示屏右边的按钮排列中选“correction”键对仪器进行校准,分别对开路 and 闭路进行校准。选择所需的测试 f, 然后进行相关测量,并记录所测结果。在测定阻抗时,因为样片从一个湿度环境下迅速转移到另外一个环境,湿度不稳定。故测定时不能立即读取数据,应该放置 1h 左右,待其基本稳定后,即每隔一小时,测量一个湿度下不同频率所对应的阻抗和电容。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 物相分析

图 1 为样品退火前的 XRD 图,该图的各主要衍射峰均与 PDF(76-1923)卡中给出的  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  衍射峰一致,可以确定退火前主要物质为碱式碳酸铝。样品在退火之前,反应釜中硝酸锌和硫酸铝与尿素反应生成碱式碳酸铝及其他一些层状物,沉淀在反应釜的底部,硫元素和部分氮元素以离子的形式存在于溶液中。图所示衍射峰尖锐,产物结晶良好。

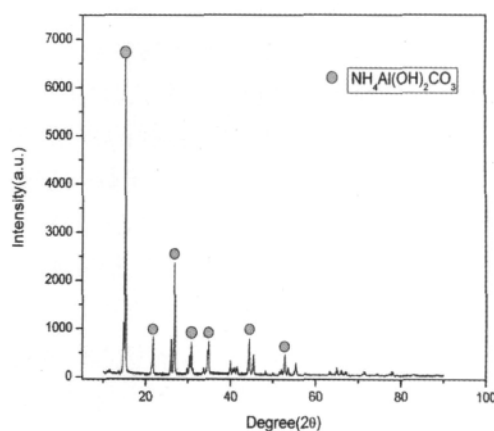


Fig. 1 XRD images of samples before annealed

图 1 退火前样品的 XRD 图像

图 2 为铝酸锌材料的 XRD 图。该 XRD 图的主要衍射峰均与文献索引( PDF 卡 05 - 0669 ,  $a = b = c = 8.085$ ) 中给出的  $ZnAl_2O_4$  衍射峰一致。衍射图谱背底清晰, 表面无其他杂质相存在, 晶形单一。图中各衍射峰尖锐, 证明产物结晶良好。考虑到合成产物的干燥温度远低于其分解温度, 由这些可以知道, 本实验制备所得产物是  $ZnAl_2O_4$ 。通过谱图分析可知  $ZnAl_2O_4$  的空间点群为  $Fd - 3m$  群, 为简单立方结构。

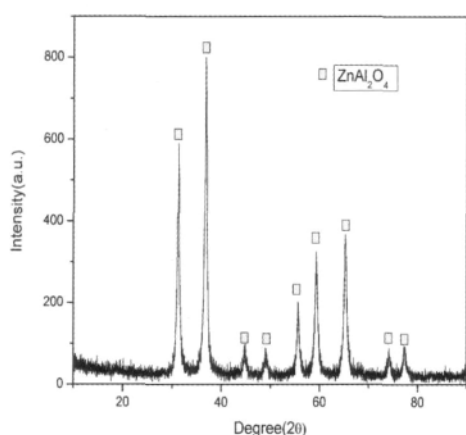
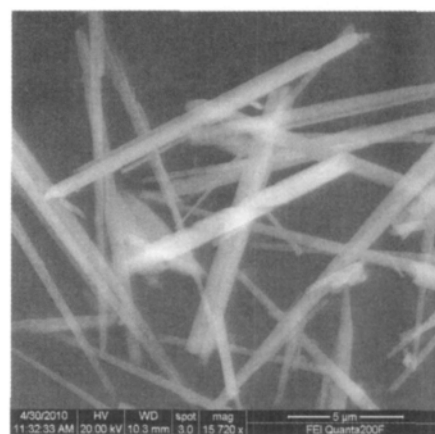


Fig. 2 XRD images of samples after annealed

图 2 样品退火后的 XRD 图像

## 2.2 $ZnAl_2O_4$ 的形貌表征

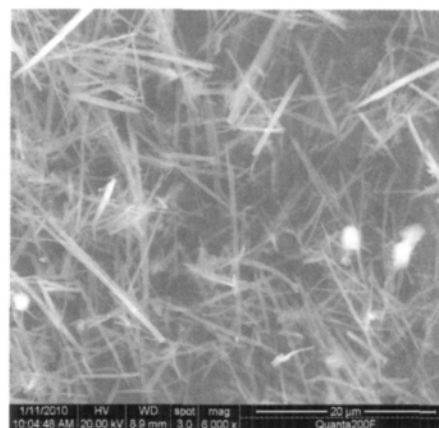
图 3 (a) 与 3 (b) 为  $340^\circ\text{C}$  退火后所得的  $ZnAl_2O_4$  晶粒的扫描电镜图, 左图的放大倍数为 15720 倍, 右图的放大倍数为 6000 倍。由图 (a) 分析可知样品形貌为棒状结构, 材料呈纤维状, 直径较均匀, 从图 (b) 可以看到样品并无明显的团聚现象发生, 产品的分散性较好, 晶粒尺寸形状规则, 这是由于表面活性剂的添加可能对粒子起到了包膜的作用, 削弱了微小粒子间的聚集作用, 进而使得干燥和焙烧之后易于研磨和分散, 从而得到分散性较好的粉体。两张图中有些棒状长短不一, 中间发生断裂现象, 一维纳米结构受到破坏, 这可能是因为在配比溶液的搅拌过程中, 使用超声波搅拌的功率过大或者超声分散的时间过长, 从而造成其宏观形态发生变化。从两张图的形貌可以看出, 实验已经成功的得到了  $ZnAl_2O_4$  粉体材料。



(a)

Fig. 3 Big multiples SEM figure of annealed  $ZnAl_2O_4$

图 3 退火后  $ZnAl_2O_4$  扫描电镜大倍数图



(b)

Fig. 4 Small multiples SEM figure of annealed  $ZnAl_2O_4$

图 4 退火后  $ZnAl_2O_4$  扫描电镜小倍数图

## 2.3 湿敏特性分析

图 5 为铝酸锌湿敏元件在不同频率下的阻抗  $Z$  随着相对湿度 RH 的变化曲线, 测试电压为 1V。从图中可以看到, 测试频率对元件的阻抗特性即元件的感湿特性影响很大。在低湿度的范围内, 这种现象更加明显, 随频率的增大阻抗迅速减小。特别是 RH 在 33% ~ 53% 范围内时, 阻抗急剧减小, 同时可以看出在不同的测试频率下元件的感湿特性的线性度不同。

图 6 为湿敏元件在不同频率下的电容量  $C$  随相对湿度 RH 的变化曲线。从图中可以看出, 电容随着相对湿度的增加而增加, 这一效果在高湿度范围内更加明显。在不同的测试频率下元件的感湿特性的线性度不同, 在 10KHz 的频率下线性度最好。

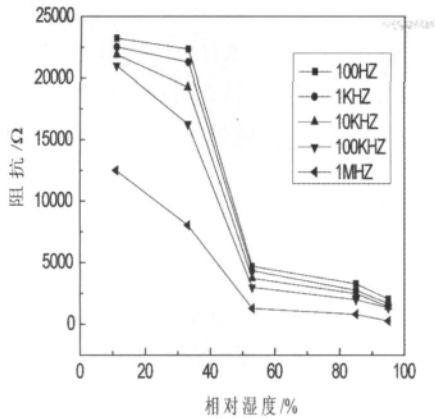


Fig. 5 Impedance - RH relationships of Sensor  
图 5 湿敏元件的阻抗与相对湿度关系曲线

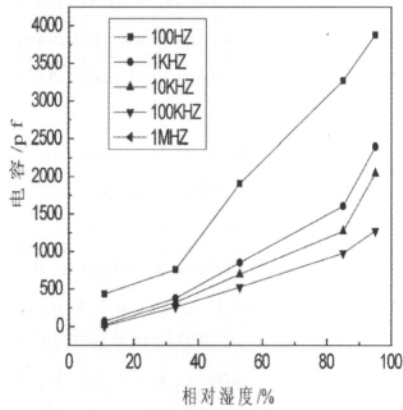


Fig. 6 Capacitance - RH relationships of capacitive - type resistive - type sensor  
图 6 湿敏元件的电容与相对湿度关系曲线

由图 5 和图 6 曲线分析,湿敏元件的电阻与电容均随湿度和频率的变化而发生变化。在低湿度时,由于水的吸附减少,故本身的阻抗起主要作用,图 5 可以看出电容此时随频率变化小,但是容抗与频率相关,故引起阻抗随频率的变化。而当湿度高时,水分子中电离出大量的离子,使得元件电阻变小,这是因为感湿体是由超细的粉体组成,它们之间存在大量的微细孔隙,易吸附环境中的水分子,这种颗粒粉体具有比较大的比表面积能与水分子充分接触,产生更多的电荷运输,从而降低电阻率<sup>[8]</sup>。

图 7 为湿敏元件的电容容量 C 在不同相对湿度下随频率变化的曲线。可以看出,在高频下,电容几乎不随湿度的变化而变化;在低频的情况下,电容随着湿度的增大而增大。另外在相对湿度较大时,频率对电容的影响并不明显,这特性与元件以离子电导为主要导电形式的导电机理密切相关,频率慢慢

升高,极化建立过程不能完全来得及,在外加电压半个周期内结束,吸收电流降低程度较低,元件的电流值比低频时大,元件的电容变小。若频率足够高,离子极化来不及进行,电容就趋于一定值<sup>[9]</sup>。

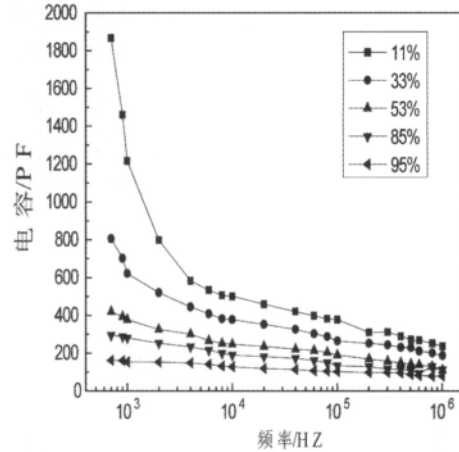


Fig. 7 Capacitance vs. frequency of resistive - type Sensor  
图 7 湿敏元件的电容与频率的关系曲线

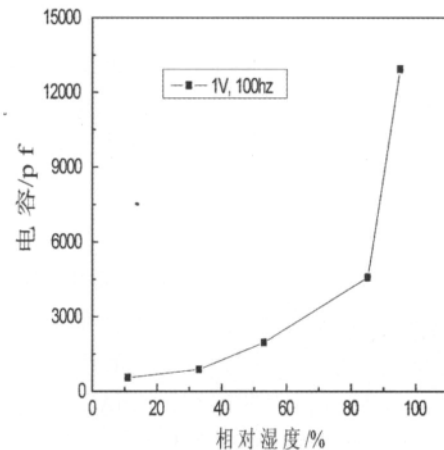


Fig. 8 Capacitance - RH relationships of resistive - type sensor in the 1V, 100HZ

图 8 给出的是铝酸锌湿敏元件在 1V, 100Hz 交流电下测得的电容与相对湿度的关系。随着相对湿度的增加,电容开始时变化很小,当相对湿度达到一定的范围时,电容随湿度的增大而迅速增加。由于电容与材料的介电常数成正比,这一曲线其实也反映了介电常数随相对湿度的变化规律。

图 9 所示频率为 1000 Hz,电压为 1V 下测得的铝酸锌湿敏元件的湿敏特性曲线,由上图可知,该种材料的湿滞约为 4%,在相对湿度大于 53% 的时, Z - RH 特性曲线基本成线性。同时,在一定程度上,反映了以铝酸锌为薄膜的湿度敏感材料具有湿滞小

的特性。但线性范围不是很宽。我们明显可以看出相对湿度从 11% ~ 95% 与从 95% ~ 11% 的变化过程中两条曲线不重合,在解吸附过程中,电阻变化有滞后现象,说明毛细孔的水分子解吸附需要一定的时间,从而使得响应时间增加,传感效应下降。

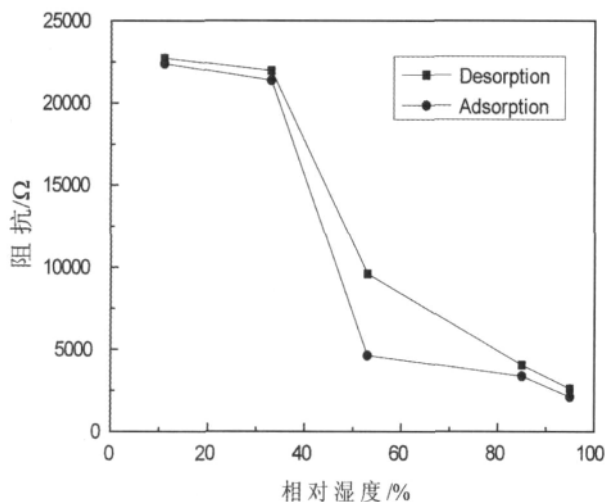


Fig. 9 Humidity sensing properties curve of moisture sensor in the 1V, 1000Hz

图9 湿敏元件在 1V, 1000Hz 下的湿敏特性曲线

### 3 结论

1. 水热合成法简单易行,条件温和,退火后的 XRD 图表明产物为简单立方结构,产物结晶良好,物相中只存在一种物质即铝酸锌,无其他杂质的生成和残留。SEM 分析表明所得的  $ZnAl_2O_4$  晶体呈棒状结构,无明显团聚现象,直径均匀。

2. 测试频率对元件的阻抗特性影响较大,随频率的增大阻抗迅速减小,在一定的频率下,阻抗随湿度的增大而减小。湿敏元件的电容随湿度的增加而增大,但是在相对湿度较大时,频率对电容几乎就没

有影响。

3. 湿敏元件在 10 KHz 下电容特性在 33% ~ 95% 线性度优良,湿敏材料的湿滞小,感湿范围较宽,可以应用于湿度传感器上,不失为一种优秀的湿敏材料。

### 参考文献

- [1] 王阳, 陈军宁, 柯导明等. 湿度传感器的分类及研究 [C]. 全国第 16 届计算机科学与技术应用 (CACIS): 2004, 697 - 701.
- [2] 沙占友, 薛树琦, 葛家怡. 湿度传感器的发展趋势 [J]. 电子技术应用, 2003(7): 6 - 7.
- [3] Li Zhenyu, Zhang H N, Zheng W, et al. Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped  $TiO_2$  electrospun nanofibers [J]. J Am Chem Soc, 2008(130): 5036 - 5037.
- [4] Nahar R. K, Khanna V. K. A study of capacitance and resistance characteristics of an  $Al_2O_3$  humidity sensor. Int. J. Electronics, 1982(52): 557 - 567.
- [5] Qiu Y F, Yang S H. Kirkendall approach to the fabrication of ultra-thin ZnO nanotubes with high resistive sensitivity to humidity [J]. Nanotech, 2008(19): 265606.
- [6] Aguilar RosG, Valenzuela M A, Armendaix H, et al. Metal-support effects and catalytic properties of platinum supported on zinc aluminate [J]. Appl Catal A: General, 1992, 90: 25 - 34.
- [7] 许国志, 李蕾, 张春英等. 双金属复合氧化物的结构与紫外阻隔性能 [J]. 应用化学, 1999, 16(5): 106 - 108.
- [8] 冯庆, 王新强, 杨晓红等.  $TiO_2 - KTaO_3$  复合薄膜材料制备与湿敏传感性质研究 [J]. 功能材料, 2007, 5(38): 760 - 763.
- [9] 廖秉良, 裘炳毅, 高志红等.  $ZrO_2 - Y_2O_3$  纳米晶的制备及其湿敏性能 [J]. 功能材料, 1995, 26(5): 445 - 448.