

Poly-Vanadium-Molybdenum Acid Xerogel Thin Films Fabricated by Sol-gel Process and Their Humidity Sensing Properties

L I L i¹, T O N G M a o s o n g², W E N G A i - h u a³

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

Abstract : Poly-vanadium-molybdenum acid xerogel thin films have been fabricated using V_2O_5 and Mo powders as the precursors by a sol-gel process. The compound has a layered structure. The valency of the Mo and V are Mo^{6+} and V^{5+} , respectively. The humidity sensing properties of the thin films are good in the relative humidity range 11 % ~ 95 %, the response time and the recovery time are 6 s and 15 s, the temperature error of the humidity is 0.5 %RH/ .

Key words : poly-vanadium-molybdenum acid xerogel ; thin films ; sol-gel process ; humidity sensing properties

EEACC :7230I;0520

复合钒钼酸干凝胶薄膜的制备及其湿敏特性研究

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 : 以 V_2O_5 和 Mo 粉为起始物质, 通过溶胶 - 凝胶法制备了复合钒钼酸 ($H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$) 干凝胶薄膜, 薄膜为层状结构, V 和 Mo 分别以 V^{5+} 和 Mo^{6+} 存在; 在 11 % ~ 95 %RH 的范围内, 复合钒钼酸干凝胶薄膜具有很好的湿敏特性, 响应、恢复时间分别为 6s 和 15s, 感湿温度系数为 0.5 %RH/ .

关键词 : 复合钒钼酸干凝胶; 薄膜; 溶胶 - 凝胶法; 湿敏特性

中图分类号 :O484

文献标识码 :A

文章编号 :1005-9490(2005)04-0710-03

高分子、陶瓷等材料虽然在湿度传感器中得到了广泛的研究和应用^[1,2], 但还没有一种材料达到理想的湿度传感器的所有要求^[3], 因此有必要研究开发新型的湿敏材料。

以 V_2O_5 为基体的复合钒钼酸 ($H_2V_{12}O_{31-y} \cdot nH_2O$) 类化合物的凝胶薄膜具有层状结构, 有机分子、金属有机化合物和水分子等能可逆的进出层间;

凝胶薄膜中的 V 原子可以被其他的原子 (如 Ti、W、Cr、Mo 等) 取代, 从而改变其结构和性质^[4]。由于这些独特的物理化学性质, 使得这些化合物广泛应用于催化剂^[5]、抗静电涂层^[6]、光致变色和电致变色显示器件^[7]、微电池^[8] 和电压开关^[9] 等。由于水分子能可逆地进出复合钒钼酸 ($H_2V_{12}O_{31-y} \cdot nH_2O$) 层间, 因此其电导和电容与水的分压 (即相对湿度) 有

收稿日期 :2005-04-04

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, 讲师, 研究方向为功能材料, lilytms @163.com;

童茂松 (1970-), 男, 研究方向为测井方法研究与测井仪器研究, tongms @163.com.

关,利用这一特性可以开发复合钒酸($H_2V_{12}O_{31-y} \cdot nH_2O$)类干凝胶薄膜在湿度传感器方面的应用^[7]。

本文通过溶胶-凝胶制备复合钒钼酸($H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$)干凝胶薄膜,该制备方法相对于水淬法^[11]和钒酸聚合法^[12],具有工艺简单、反应温度低、纯度高、成本低等优点,并进行了 XRD 和 XPS 分析,研究了其湿敏特性。

1 实验部分

1.1 材料制备

利用无机溶胶-凝胶法制备复合钒钼酸干凝胶薄膜材料。以 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_2 中,不断搅拌,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 $H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$ ^[13]。

1.2 复合钒钼酸干凝胶薄膜的表征

将凝胶涂覆在按常规处理后的单晶硅衬底上((111)面),在室温下干燥,然后在 60 下热处理 1 h,得到干凝胶薄膜。利用英国 VG 公司的 ESCAL-ABMARK 型光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱分析(XPS)。采用射线为 AlK 线,样品室压力为 5×10^{-7} Pa,以 C_{1s} (结合能为 284.6 eV)为内标。利用 Siemens D5005 型 X 射线衍射分析仪进行 XRD 分析。采用步进扫描(0.02 $^\circ$),时间常数为 2.5 s, CuK 线, Ni 滤波,测试温度为室温 20,扫描范围为 $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 。

1.3 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。

利用 ZL5 智能 LCR 测量仪测试不同湿度下元件的电容,测试电压 1.0 V,测试频率为 1 kHz,测试温度为 20 (室温)。测试湿度分别为 11%、33%、54%、75%、85%和 95%,湿度由饱和盐提供。

2 结果与讨论

2.1 复合钒钼酸干凝胶薄膜的 XPS 和 XRD 分析

图 1 为复合钒钼酸 $H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜中 V_{2p} 和 Mo_{3d} 的 XPS 谱图。

V_{2p} 和 Mo_{3d} 峰的位置表明在薄膜中 V 和 Mo 分别以 V^{5+} 和 Mo^{6+} 存在(与 V_2O_5 和 MoO_3 中的 V_{2p} 和 Mo_{3d} 峰位接近)。Mo 以 Mo^{6+} 存在是因为在薄膜材料制备过程中,当 Mo 溶于 H_2O_2 时,发生下面的化学反应:

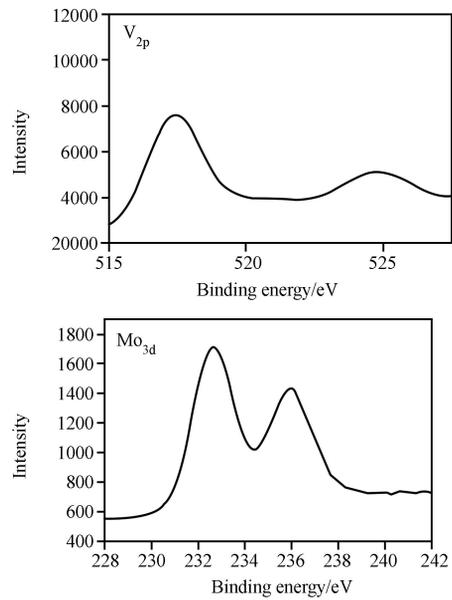
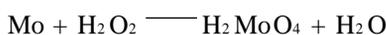


图 1 $H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜的 XPS 谱图

图 2 为复合钒酸 $H_2V_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜和复合钒钼酸 $H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜的 XRD 谱图。

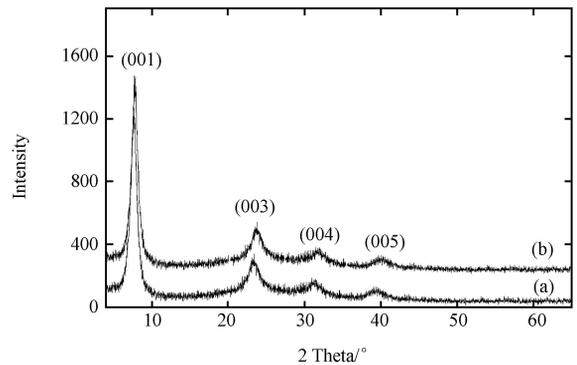


图 2 复合钒酸 $H_2V_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜和复合钒钼酸 $H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜的 XRD 谱图

(a) $H_2V_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ (b) $H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$

从图 2(a) 可以看出,复合钒酸 $H_2V_{12}O_{30.7} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜的 XRD 谱图与文献一致^[14],所有的衍射峰均可表示为(00*l*),表现出典型的准一维有序(层状)结构,从图 2(a) 中求得层间距 $d = 11.44 \text{ \AA}$ 。J. Livage 等人认为制备的凝胶是一种纤维状结构,将其涂覆于硅平面衬底上以后,纤维优先按平行于衬底平面的方向排列,形成层状结构。(001) 峰较其他峰强,(002)、(006)、(007)和(008)峰太弱而无法测出,同时还可以看出半峰宽随衍射角 θ 的增加而增加。J. livage 等人认为这是由于相干区域较小,而且还有随意的晶格畸变^[15]。

由图 2(b) 可以看出,复合钒钼酸 $H_2V_9Mo_3O_{32.3} \cdot nH_2O$ 干凝胶薄膜的 XRD 谱图同

样仅仅显示出(001)峰,表现出层状结构,层间距 $d = 11.29 \text{ \AA}$ 。所不同的是其衍射峰的位置较 $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 向大角度方向位移,这可能是由于用 Mo 取代 V 后,Mo 比 V 具有更大的电负性,吸引对面层上氧的能力较强,导致 d 值减小,峰位向大角度位移。

2.2 复合钒钼酸干凝胶薄膜的湿敏特性

图3给出了涂覆于梳状金(Au)电极的陶瓷衬底上的 $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜湿敏元件的湿敏性能,测试湿度从 11% ~ 95%。

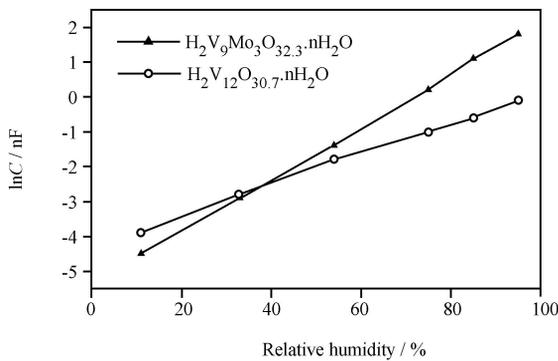


图3 $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜的湿敏特性

从图3可以看出两种干凝胶薄膜在相对湿度 11% ~ 95% 的范围内,有着良好的线性响应,分析原因可能是层间水的不断增加增大了薄膜的介电常数,所以干凝胶薄膜的电容随着相对湿度的增大而增大;其中 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 感湿性能优于复合钒酸 $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜,这可能是由于 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的 Mo^{+6} 取代了部分的 V^{+5} 使其具有更强的吸附水能力。 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜与文献报道的其它一些电容型湿敏元件相比灵敏度较高^[16]。

图4为 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的湿滞回线,湿滞回差约为 2%RH。

图5给出了在湿度为 33% ~ 85% 时,涂覆在带有梳状金电极的陶瓷衬底上的复合钒钼酸 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜的响应恢复曲线,从图中可以看出,响应时间为 6 s,恢复时间为 15 s。

在 218 ~ 318 K 的温度范围内, $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜湿敏元件的感湿温度系数为 0.5% RH/°C,元件在 47% RH 的条件下放置一个月进行稳定性测试,测试误差不超过 3% RH,说明元件的稳定性较好。

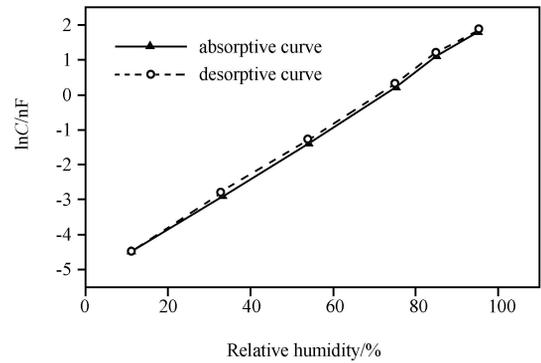


图4 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的湿滞回线

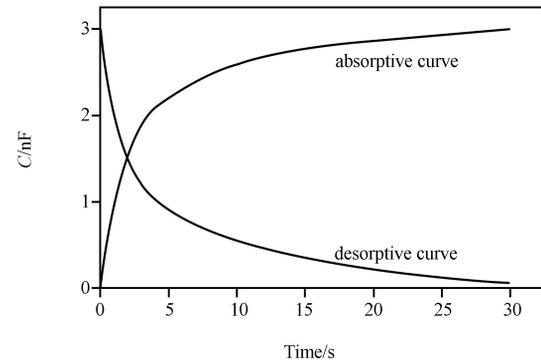


图5 复合钒钼酸 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜的响应恢复曲线

3 结论

经过以上实验,可以得到如下结论:

(1) 成功地利用溶胶-凝胶法制备了复合钒钼酸 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜;X-射线衍射分析(XRD)表明,复合钒钼酸 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜为层状结构;X-射线光电子能谱分析(XPS)表明复合钒钼酸 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜中 V 和 Mo 分别以 +5 价和 +6 价存在;

(2) $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜具有良好的湿敏特性,在 11% ~ 95RH% 的范围内线性响应好,最大湿滞约为 2%RH,响应时间为 6s,恢复时间为 15s,感湿温度系数为 0.5%RH/°C,有较好的稳定性。

(3) 复合钒钼酸 $\text{H}_2\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜的湿敏特性优于复合钒酸 $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30.7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干凝胶薄膜。

参考文献:

- [1] Bearzotti A, D'Amico A, Furlani G, et al. Sensors and Actuators [J]. 1992, B7:451-454.
- [2] Sluneco J, Holc J, Ceh M. Sensors and Actuators[J]. 1992, B7: 439-442.

(下转第 716 页)

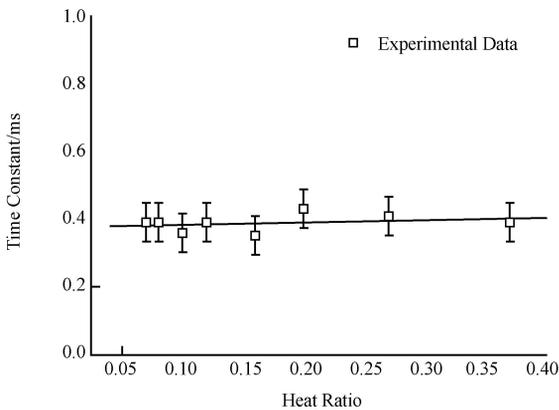


图7 不同过热比下剪应力传感器的时间常数

不可压缩流动,由不可压缩流动矩形截面上的理论解^[7]配合式(2)对剪应力传感器进行标定,得到A和B。图8是标定后的实验测量值与不可压缩流动矩形截面理论解的对比,随着进出口压差的增大,剪应力逐渐偏离理论值,可见,在微管道内,低速气体的可压缩性不容忽视。

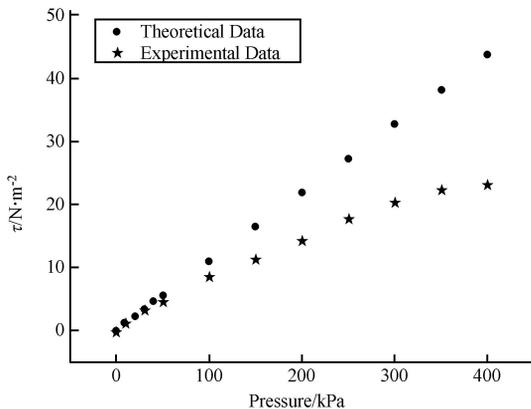


图8 剪应力测量值与理论值

4 结论

基于热传递原理的剪应力传感器适用于微尺度测量,制作这类传感器的关键是有效地降低向基底的传热。本文制作了埋置于微管道内的剪应力传感器,用于微尺度下内流场的测量。确定了剪应力传感器的频率响应,并利用它测量了气体流过微管道时的管内壁面剪应力,从测量结果可知,微管道内,低速气体的流动已经呈现明显的可压缩性。

参考文献:

- [1] Lennart Loefeldahl, Mohamed Gad-el-Hak. MEMS-based pressure and shear stress sensors for turbulent flows[J]. Meas Sci. Technol, 1999, 10: 665-685.
- [2] Padmanabhan A, Goldberg H D, Breuer K S, Schmidt M A. Silicon micromachined floating-element shear-stress sensor with optical position sensing by photodiodes[C]. In: International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Proceedings, 1995, 2:436-439.
- [3] Huang J B, Jiang F K, Tai Y C, Ho C M. MEMS-based thermal shear-stress sensor with self-frequency compensation[J]. Measurement Science and Technology, 1999, 10(8): 687-696.
- [4] Liu C, Huang J B, Zhu A Z, Jiang F K. Micromachined flow shear stress sensor based on thermal transfer principles[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 1999, 8(1): 90-99.
- [5] 张兴, 郝一龙, 李志宏等. 跨世纪的新技术—微机电系统(MEMS)[J]. 电子科技导报, 1999, 4:2-6.
- [6] 李志坚. 微电子机械系统(MEMS)发展展望[J]. 电子科技导报, 1997:1-2-9.
- [7] 张捷迁, 章光华, 陈允文. 真实流体力学(上册)[M]. 清华大学出版社, 1986.

(上接第712页)

- [3] Yagi H, Saiki T. Sensors and Actuators[J]. 1991, B5:135-138.
- [4] Kuznessov M, Volkov V, Zakharova G, et al. J Electron Spectroscopy and Related Phenomena[J]. 1994, 68:579-582.
- [5] Petrov L, Lobanova N, Volkov V, et al. Izvestiya Akademii nauk SSSR, seriya khimicheskaya[J]. 1989, 9:1967-1970.
- [6] Bullot J, Gallais O, Gauthier M G, et al. Appl Phys Lett[J]. 1980, 36(12):986-990.
- [7] Morineau R, Chemseddine A, Livage J. 1983, FR Patent No. 8 208 934[P].
- [8] Nabai M, Sovchei C, Taulelle F, et al. Solid State Ionics[J]. 1988, 28-30:1183-1186.
- [9] Bondarenka V. Liet Fiz Z[J]. 1995, 35(1):72-76.
- [10] Mot t N F. J Non-Crystalline Solids[J]. 1968, 1:1-4.
- [11] Bullot J, Cordier P, Gallais O, et al. J Non-Crystalline Solids[J]. 1984, 64:135-138.
- [12] Lemerle J, Nejem L, Lefebvre J. J Inorg Nucl Chem[J]. 1980, 42(1):17-20.
- [13] Bondarenka V, Grebinskij S, Mickevicius S, et al. J Non-crystalline Solids[J]. 1998, 226:1-4.
- [14] Volkov V, Zakharova G. Inorg. Mater, (in Russian) [J]. 1988, 33(4):893-896.
- [15] Aldebert P, Baffier N, Gharbi N, et al. Mater Res Bull[J]. 1981, 16:669-676.
- [16] 陈伟, 黄世震, 林伟等. 传感技术学报[J]. 2004, 3:472-475.