

文章编号:1671-6833(2016)05-0012-05

镧掺杂 AlPO_4 -5 沸石的合成及湿敏性能研究

王炉煜¹, 祝 焱², 高利苹², 徐甲强²

(1. 上海大学 理学院化学系, 上海 200444; 2. 上海大学 理学院物理系, 上海 200444)

摘 要:以异丙醇铝、正磷酸、四甲基胍和硝酸镧为反应原料,通过一步水热法成功制备了 AlPO_4 -5 沸石分子筛,并用稀土元素镧对其掺杂改性(LaAlPO_4 -5)以获得良好的气敏性能.通过扫描电镜可以看出,获得的 La 掺杂沸石分子筛为小球颗粒,并且堆积为酥松的棉絮状.将所合成的材料作为石英晶体微天平湿度传感器的敏感材料构建谐振式湿度传感器,与未掺杂 La 的 AlPO_4 -5 相比,掺杂后的 LaAlPO_4 -5 在全湿度范围内的检测都具有较高的灵敏度,并且具有较好的线性关系和较短的响应/恢复时间,其中恢复时间可以快至 3 s.

关键词: AlPO_4 -5;掺杂镧;石英晶体微天平;湿度传感器

中图分类号:TU528.1 **文献标志码:**A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.05.003

0 引言

随着世界科技的快速发展,人们对生活质量的关注日益提高,除了关注温度以外,也非常关心湿度的大小^[1],因此近年来湿度传感器得到快速发展和大量应用^[2].湿度传感器在应用时需要满足以下要求:1%~100% RH 范围内的相对湿度测量,灵敏度高,重现性好,响应时间和恢复时间短,成本低.市面上使用的电阻式或电容式湿度传感器都存在一些问题,尤其是在稳定性和可靠性方面制约了它们的应用.电解质湿度传感器量程较窄,重复性不佳,稳定性差;高分子化合物湿度传感器重复性差,易被污染;陶瓷材料湿度传感器的准确度低且难以集成化.为了研发好的湿度传感器,越来越多的材料被研究者作为湿敏材料,比如沸石和介孔材料,因为它们空隙连续,孔道连接相通,从而有利于水分子的吸附和脱附.高稳定性的微孔沸石 AlPO_4 -5,已在催化界引起了广泛的关注^[3],与传统的分子筛相比,它具有一个令人兴奋的特性:可以掺杂其他金属而形成 MeAlPO_4 -5 材料^[4].2015 年,CHEN 等^[5]发现 AlPO_4 -5 可以作为很好的湿敏材料.

石英晶体微天平(QCM)传感器利用石英晶体表面的压电效应作为基本原理^[6],德国科学家

把它成功应用到传感器领域.他系统研究了 AT 切向的石英晶体在气相中的振荡规律,并在 20 世纪 50 年代末推导出了石英晶体的谐振频率和晶体电极表面质量负载变化之间的关系^[7-8]:

$$\Delta f = \left(-2.3 \times 10^6 \frac{f_0^2}{A} \right) \Delta m, \quad (1)$$

式中: Δf 为频移; f_0 为晶体基频; A 为电极面积, cm^2 ; Δm 为质量改变量.此关系式称为 Sauerbrey 方程,它联系起了质量吸附和频率变化,是质量效应型压电谐振测量技术的理论基础.QCM 传感器就是通过测量石英晶体振荡频率的变化来检测石英晶体表面质量负载的微小变化的.

笔者采用水热法成功制备了纯的 AlPO_4 -5 沸石分子筛,以及对其进行金属镧的掺杂(LaAlPO_4 -5),SEM 表明 LaAlPO_4 -5 颗粒均匀堆积成棉絮状.将它们制成 QCM 湿度传感器,测试了它们的敏感性能.结果表明掺杂比例为 La:Al=0.02 的 LaAlPO_4 -5 作为敏感膜的湿度传感器具有非常优越的性能.

1 实验部分

1.1 材料合成

1.1.1 合成 AlPO_4 -5

以 1,1,3,3-Tetramethylguanidine(四甲基胍,

收稿日期:2016-01-19;修订日期:2016-05-11

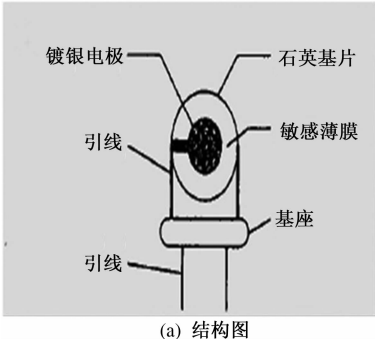
基金项目:国家自然科学基金资助项目(61371021;51301101)

通讯作者:徐甲强(1963—),男,河南卫辉人,上海大学教授,博士,博士生导师,主要研究方向为气湿敏传感器、电池材料、催化材料等功能材料,E-mail:xujiaqiang@shu.edu.cn.

简称 TMG) 为模板剂,使最终的混合溶液保持 $1\text{P}_2\text{O}_5:0.8\text{Al}_2\text{O}_3:0.6\text{TMG}:33\text{H}_2\text{O}$ 的比例,通过水热法合成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$. 作为一个典型的过程,在 2.289 g 的异丙醇铝中加入 3.95 mL 去离子水,直至异丙醇铝完全溶解于水并水解形成均匀的溶胶,然后边搅拌边缓慢地添加 0.9 mL 的磷酸,待混合均匀后边搅拌边加入 0.55 mL 四甲基胍 (TMG). 以上所有的反应步骤均在室温下进行,并且不需要过多的保护处理. 将所得的均匀的溶胶装进聚四氟乙烯衬底的反应釜,在 150 °C 的烘箱内放置 6 h 后取出,冷却至室温后,抽滤水洗,得到结晶,将结晶放置于 100 °C 的烘箱中隔夜干燥,然后在 550 °C 下煅烧 5 h 后,即可得到 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛.

1.1.2 合成 $\text{LaAlPO}_4\text{-5}$

在 2.289 g 的异丙醇铝中加入 3.95 mL 的去离子水,然后边搅拌边逐滴添加 0.9 mL 的磷酸,持续搅拌至均匀的溶胶形成后,导入 La 离子,使其与 Al 的比例分别为 0.02:1 和 0.04:1,然后边搅拌边加入 0.55 mL 四甲基胍. 以上所有的反应步骤均在室温下进行,然后把溶胶装进聚四氟乙烯衬底的反应釜,在 150 °C 的烘箱内放置 6 h 后取出,冷却至室温后,抽滤水洗,得到结晶,放置于 100 °C 的烘箱中隔夜干燥,然后在 550 °C 下煅烧 5 h,即可得到不同量的 La 掺杂的 $\text{LaAlPO}_4\text{-5}$ 材料.



1.2 材料表征

采用 X-射线衍射仪 (XRD) 对粉体样品进行物相分析,测试条件为 $\text{CuK}\alpha (\lambda = 1.540\ 56\text{\AA})$,扫描步长为 $0.03^\circ/\text{s}$. 采用场发射环境扫描电子显微镜 (Quanta 200FEG) 对样品的形貌来进行表征.

1.3 湿敏传感器的制备

按照本课题组以前报道过的湿度传感器的实验装置和实验步骤进行该实验^[9]. 所选用的石英晶体微天平 (QCM) 基频为 10 MHz,结构如图 1 (a) 所示,图 1 (b) 为我们所用 QCM 的实物照. 根据 Sauerbrey 方程,它的频率会随着质量的增加而成比例减少.

下面举例说明 QCM 湿度传感器的制备过程: 先把 1 mg 合成材料分散在 1 mL 去离子水中,搅拌 30 min 后可以得到均匀的分散液. 取 1 μL 该溶液滴在 QCM 电极上后,在 353 K 的烘箱里放置 30 min,溶剂蒸发后,就制得了 QCM 传感器. 在封闭体系中,无机盐饱和溶液的上方,水蒸气具有不同蒸气压,换句话说,具有不同相对湿度值. 这一特性被应用到本文的传感器测试中,用以产生所需的相对湿度测试标准^[10]. 常温下,通过在密闭的玻璃容器中制备 LiCl 、 MgCl_2 、 NaCl 、 KCl 和 CuSO_4 的饱和溶液来获得达到 11.3%、33.1%、75.5%、85.1% 和 97.6% 的相对湿度.

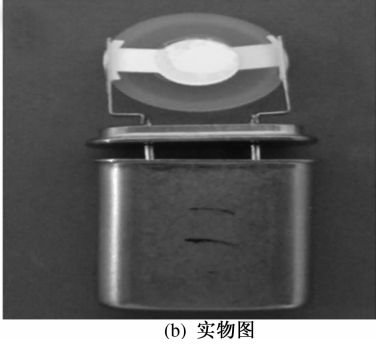


图 1 QCM 图
Fig.1 Sketch of QCM

2 结果讨论

2.1 结构分析

图 2 为 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 粉体和掺杂不同比例金属 La (比例分别为 $\text{La}:\text{Al}=0.02$ 和 $\text{La}:\text{Al}=0.04$) 的两种 $\text{LaAlPO}_4\text{-5}$ 的 XRD 图谱. 从图 2 (a) 可以看出,获得的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 粉体与 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 图谱 [JCPDS Card, No. 41 - 0044] 完全相符,都为 AFI 结构^[3];当掺杂金属 La 时,图 2 (b) 和 2 (c) 中物相

与图 2 (a) 基本相符,由于掺杂了比 Al 原子半径更大的 La,使得晶格常数增大,出现了峰略微左移的现象,这说明了 La 的确很好地掺杂进了 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的框架之中.

2.2 形貌分析

掺杂比例为 ($\text{La}:\text{Al}=0.02$) 的 $\text{LaAlPO}_4\text{-5}$ 的形貌如图 3 所示. 从其 SEM 图可以看出,合成的 $\text{LaAlPO}_4\text{-5}$ 形貌比较均匀,为大小均匀的小球形颗粒,这些球形小颗粒会堆积起来,产生类似棉絮的

比较酥松的形貌,这有利于水分子进入孔道,并且更为优越.快速的吸附和脱附.

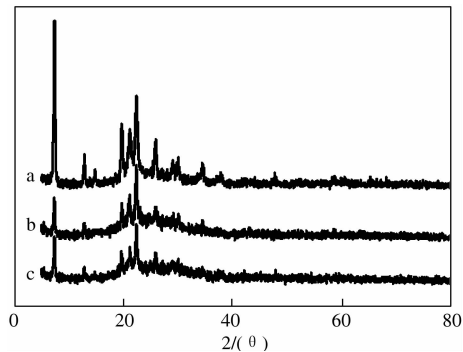


图2 AlPO₄-5 以及不同比例掺杂 La 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of (a) pure, (b) La: Al = 0.02, and (c) La: Al = 0.04 La-doped AlPO₄-5 samples

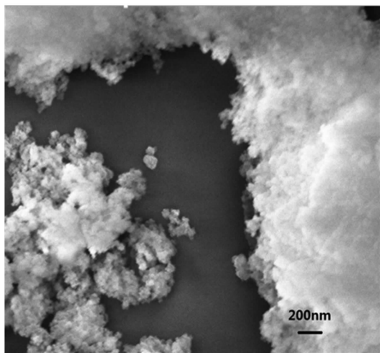


图3 掺杂比例为 (La: Al = 0.02) 的 LaAPO-5 扫描电镜图
Fig.3 SEM of La-doped (La: Al = 0.02) LaAPO-5

2.3 湿敏性能分析

图4展示了3种湿度传感器的湿度变化和频率变化的关系.3种湿度传感器都可以在常温下检测出几乎全范围的相对湿度(0%~100%).随着相对湿度增加,所有传感器的频率都不断减小.掺杂量为 La: Al = 0.04 的传感器在湿度测试中,响应最高,但是线性关系较差.纯 AlPO₄-5 制得的传感器线性关系比前者稍好,但是响应相对较低.综合灵敏度和线性关系来看,掺杂量为 La: Al = 0.02 的传感器的湿度性能相比其他两种传感器

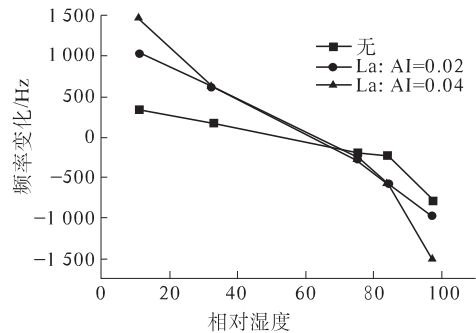


图4 不同材料的频移和湿度之间的关系
Fig.4 The relationships between the frequency shift of different materials under and changed the corresponding relative humidity

图5(a)所示的是掺杂量为 La: Al = 0.02 的 QCM 传感器从低湿度环境—高湿度环境,又从高湿度环境逐渐变化到低湿度环境的响应.可以看到,随着相对湿度的升高,在每一个固定的湿度环境下都能产生一个稳定的台阶,说明掺杂量为 La: Al = 0.02 的传感器在各个湿度环境下都有不错的稳定性.同样,在相对湿度逐渐降低的过程中,每一个固定的湿度环境也能产生一个稳定的台阶,而且此台阶与湿度上升过程中同样湿度的台阶基本一致,进一步看出该湿敏传感器有非常好的稳定性和重复性.根据其数据绘制湿滞曲线,如图5(b)所示,湿度60%以下时湿度从低到高和从高到低的响应曲线基本重合,几乎没有湿滞.图5(c)是在相对湿度为97.6%的环境下,掺杂量 La: Al = 0.02 的 QCM 传感器的连续响应,频率改变的数值很稳定,因此,在高湿环境中,该传感器也比较稳定.

传感器的性能和响应时间及恢复时间有很大的关系.响应时间和恢复时间各自定义为 QCM 的频率变化达到平衡值90%所需要的时间.图6

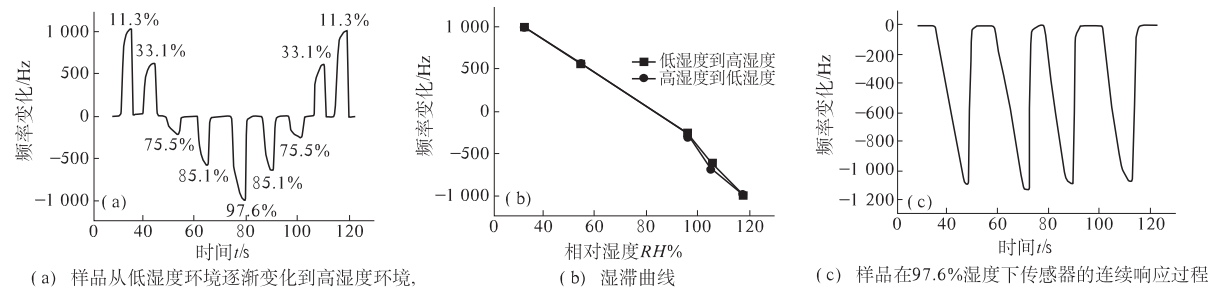


图5 湿敏性能测试
Fig.5 Mass sensitive humidity sensor performance

是 $\text{La}:\text{Al}=0.02$ 的 QCM 传感器的响应恢复图. 相对湿度在 97.6% 时,传感器的响应时间约为 20 s,恢复时间约为 3 s,这远远低于以往 QCM 湿敏传感器的恢复时间. 所以, $\text{La}:\text{Al}=0.02$ 的 QCM 传感器具有比较快的响应时间和非常快的恢复时间.

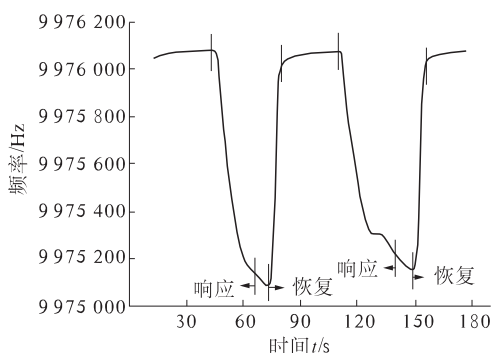


图6 $\text{La}:\text{Al}=0.02$ 的 LaAPO-5 制备的传感器的响应恢复图

Fig. 6 Response and recovery characteristic curve of La-doped ($\text{La}:\text{Al}=0.02$) LaAPO-5

2.4 机理分析

2.4.1 AlPO_4 -5 湿敏机理

AlPO_4 -5 的截面框架结构如图 7 所示,它的吸水机理可描述如下:湿度较小时,水先进入包含 6 个氧原子的六环孔道与铝骨架反应;随着湿度增加,水会通过凝结机理进入十二环孔道^[11],然后水分子会在 AlPO_4 -5 的主孔道形成链状结构,随着湿度进一步增加,水分子会和 AlPO_4 -5 孔道的内表面氧产生氢键,从而形成两条水的交叉螺旋链^[12].

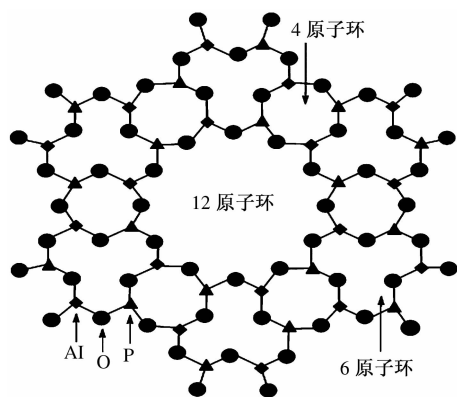


图7 (100)晶面取向的 AlPO_4 -5 的框架结构

Fig. 7 Framework structure of AlPO_4 -5 viewed along the 100 direction

2.4.2 掺杂 La 对于 AlPO_4 -5 湿敏性能提升的机理推断

(1) AlPO_4 -5 框架中的 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 的键角对于

吸水性能的影响较大^[13],由于 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 的 2 个氧原子会对水分子中的氧原子产生斥力,所以可以推断, $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 的键角越大,其对水分子的斥力越小. La 的原子半径为 195 pm,而 Al 的原子半径为 125 pm,因此 $\text{O}-\text{La}$ 键的键长比 $\text{O}-\text{Al}$ 的键长更长,从而 $\text{O}-\text{La}-\text{O}$ 的两个氧原子的距离会比 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 的两个氧原子更大,对水分子中的氧原子的斥力就会减小.

(2) La 掺杂进骨架后,会产生结构缺陷^[14],同时掺杂进去的 La 能在表面提供羟基,一定程度上会增加亲水性.

(3) AlPO_4 -5 的吸水性与 Al 和 P 的电负性差异有关^[15] (分别为 1.6 和 2.2),而掺杂进金属 La (电负性为 1.1)使得其与 P 的电负性的差值变大,也有利于吸附水.

(4) 当铝和磷的比例恒定时,沸石骨架为电中性,但是当铝和磷的比例发生改变,为了保持电中性,就会产生 $\text{P}-\text{OH}$ 或者 $\text{Al}-\text{OH}$,从而增加该材料的亲水性^[16].

综上所述:在 AlPO_4 -5 沸石分子筛中掺杂一定的 La,可以使材料的吸水性能提高.

3 结论

采用水热方法成功制备了纯的 AlPO_4 -5 沸石分子筛,以及掺杂金属 La 的 LaAPO-5 . XRD、SEM 被用来对材料的物相和形貌进行表征和分析. 通过 SEM 可以看出, LaAPO-5 为尺寸均匀的球形颗粒,这些球形小颗粒会堆积起来,形成类似棉絮的形貌. 当掺杂量为 $\text{La}:\text{Al}=0.02$ 时,制得的石英晶体微天平湿度传感器具有最好的湿敏性能,且具有重复性好,响应时间较短,只需要极短的恢复时间等优点.

参考文献:

- [1] 李晓媛,苏星,牛云玲,等. 基于 HKG-07A 红外脉搏传感器的智能睡眠唤醒仪[J]. 福州大学学报(工学版), 2015, 36(3): 30-33.
- [2] TOMYH H. IUPAC manual of symbols and terminology, pure appl [J]. Chem. 1972(31): 578.
- [3] 袁忠勇,周午纵,李赫. 沸石类分子筛合成研究新进展[J]. 化学进展, 2001, 13(2): 113-117.
- [4] WANG J Y, SONG J W, XIAO F S, et al. Tetramethylguanidine-templated synthesis of aluminophosphate-based microporous crystals with AFI-type structure [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009: 561-569.

- [5] CHEN Y, LI D M, RUAN S P. Humidity sensor based on $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zeolite with high responsivity and its sensing mechanism [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, (212): 242 – 247.
- [6] GUAN S, INAGAKI S, OHSUNA T, et al. Cubic hybrid organic-inorganic mesoporous crystal with a decaoctahedral shape [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2000(122): 5660 – 5661.
- [7] JAYARAM, S, CONNACHER, H I, LYONS K W, Virtual assembly using virtual reality techniques [J]. *Computer Aided Design*, 1997, 29(18): 575 – 584.
- [8] JUNG, B, HOFFHENKE, M, WACHSMUTH I. Virtual assembly with construction kits [M]. *Proceedings of 1997 ASME Design Engineering Technical Conference*, September 14 – 17, 1997, Sacramento, DE-TC97/DFM – 4363.
- [9] ZHU Y, CHEN J C, XU J Q, et al. Synthesis of mesoporous $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ composites and their application as quartz crystal microbalance humidity sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014(193): 320 – 325.
- [10] ZHU Y H, YUAN H, XU J Q, et al. Highly stable and sensitive humidity sensors based on quartz crystal microbalance coated with hexagonal lamelliform monodisperse mesoporous silica SBA-15 thin film [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010(144): 164 – 169.
- [11] RENJITH S. PILLAI, RAKSH V. Jasra. Computational study for water sorption in $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and $\text{AlPO}_4\text{-11}$ molecular sieves [J]. *Langmuir*, 2010, 4(29): 1755 – 1764.
- [12] FLOQUET N, COULOMB J P, ANDRE G, et al. Structure and dynamics of confined water in $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zeolite [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 13107 – 13115.
- [13] ENGPOH N, SVETLANA M. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008(114): 1 – 26.
- [14] JAN K. Adsorption isotherms of water as a tool for characterization of metal substituted aluminophosphate molecular sieves [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2005(8): 561 – 568.
- [15] PRASAD S, VETRIVEL R. Interaction of water molecules with the VPI-5 lattice [J]. *J. Phys. Chem*, 1994(98): 1579 – 1583.
- [16] TSUTSUMI K, MIZOE K, CHUBACHI K. Adsorption characteristics and surface free energy of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [J]. *Colloid and Polymer Science*, 1999(277): 83 – 88.

Studies on the Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ Zeolite and Its Doping La and Their Application as Quartz Crystal Microbalance Humidity Sensor

WANG Luyu¹, ZHU Ye², GAO Liping², XU Jiaqiang²

(1. NEST Lab, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Department of physics, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China.)

Abstract: Undoped $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and La doped LaAPO-5 zeolites under different ratios were synthesized by one-pot hydrothermal treatment of aluminum isopropoxide, phosphoric acid, 1,1,3,3-Tetramethylguanidine, and $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mixture followed by crystallization and calcination. The morphology of synthesized LaAPO-5 was small particles, and these small particles were stacked as cottonlike. The above materials were used as sensitive layer of quartz crystal micro balance (QCM design) to build mass sensitive humidity sensor performance. Compared with undoped $\text{AlPO}_4\text{-5}$ zeolite, the LaAPO-5 sensor possessed higher sensitivity, better linearity and more quickly response/recovery, and the recovery time can reach to 3s. The humidity sensor based on LaAPO-5 exhibited excellent performance for humidity sensor.

Key words: $\text{AlPO}_4\text{-5}$; La-doped; QCM; humidity sensor