

文章编号:1671-6833(2017)01-0092-05

聚乙烯醇分散对 LiFePO₄ 薄膜气敏性的影响

帕提曼·尼扎木丁, 阿布力孜·伊米提

(新疆大学 化学化工学院,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘 要: 为了优化 LiFePO₄ 薄膜制备条件,提高 LiFePO₄ 薄膜气敏元件的灵敏度,用水热法合成 LiFePO₄ 并把它分散在聚乙烯醇(PVA)当中.利用旋转-甩涂法将 LiFePO₄-PVA 分散溶液涂抹于锡掺杂玻璃光波导表面,研制出 LiFePO₄ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件;利用平面光波导检测系统对其气敏性进行研究.研究表明,分散剂质量分数为 2%,超声波振荡时间为 2 h,分散温度为 25 ℃ 时,所制备出的敏感元件对二甲苯等苯类气体显出良好的气敏特性,其对二甲苯体积分数的检测范围为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$,分散之后,敏感元件对二甲苯等气体的检测灵敏度有所提高.

关键词: 光波导气敏元件;分散剂;LiFePO₄ 薄膜;气敏性

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2017.01.007

0 引言

随着生活水平的不断提高,人们对医疗保健、环保更加重视.各种有毒、有害气体的探测,大气污染及居住环境质量的检测等方面对气体传感器提出了更高的要求.气敏材料(元件)是气体传感器的重要部分,而气敏薄膜材料成膜方法、薄膜微、纳米结构(如晶粒尺度、空隙率和比表面积)等特性均对传感器的性能(如灵敏性、选择性、稳定性等)有至关重要的影响.由于纳米气敏材料尺寸小、比表面能、比表面积大^[1-2],在制备纳米薄膜过程中容易发生粒子团聚而使其粒径增大,分散性变差,失去了纳米气敏材料原有优势^[3],因此解决纳米气敏材料的团聚问题是提高其性能的关键.

橄榄型 LiFePO₄ 作为半导体材料在离子电池、电化学传感器、离子传感器、燃料电池等领域得到广泛应用^[4].由于 LiFePO₄ 导电率和离子扩散率极低,国内外研究的重点侧重于 LiFePO₄ 合成技术的改善及通过掺杂导电物来提高电化学性能,但有关 LiFePO₄ 纳米薄膜光学性能以及气敏性研究未见报道.为此,“光化学传感器研究”组对 LiFePO₄ 纳米薄膜光学特性及其气敏性进行了大量的研究^[5-6].据实验结果可知, LiFePO₄ 薄膜

具有良好的光学透明性并对苯类挥发性有机气体有一定的气敏性(但灵敏度不是很高),并且易于制备.笔者为了提高 LiFePO₄ 薄膜气敏元件的灵敏度,从优化 LiFePO₄ 薄膜制备条件入手,将 PVA 作为分散剂,利用光波导传感气敏测试系统研究聚乙烯醇分散对 LiFePO₄ 薄膜气敏性能的影响.

光波导传感器基于倏逝波原理,即利用导模倏逝波“感知”波导表面附近样品材料特性的变化,从而改变光波的相位或振幅,然后利用合适的光路和电路进行探测而得到样品材料的相关信息.

光波导传感器的研究起源于 1983 年由苏黎世的瑞士联邦工学院光学实验室发明的 SiO₂-TiO₂ 薄膜(100 ~ 150 nm)平面波导湿敏传感器^[7].之后随着新型材料和纳米技术的涌现得到了快速发展.目前,国内外关于光波导技术的研究主要侧重于新型光波导材料的制备或其优化,如 HONG 等^[8]用氧离子注入法制备出新的光波导材料 MgAl₂O₄;HLASEK 等^[9]通过掺杂 Er 等金属离子使 Yb₃Al_{5-y}Ga_yO₁₂ 材料具有多模特性及结构.另外,在气敏机理方面,一般用单个光学参数(吸光系数或有效折射率)的变化^[10-11]来反映.近几年来,本课题组将材料光学特性和电化学特性联系起来用多个参数来探讨气敏机理^[5].笔者利用

收稿日期:2016-10-20;修订日期:2016-11-12
基金项目:国家自然科学基金资助项目(21265020);新疆大学博士启动基金资助项目(209-61371)
作者简介:帕提曼·尼扎木丁(1982—),女,新疆乌鲁木齐人,新疆大学化学化工学院讲师,博士,主要从事光波导化学传感器及纳米薄膜材料研究,E-mail:patima207@aliyun.com.

敏感薄膜透光率的变化研究聚乙烯醇分散对 LiFePO₄ 薄膜光学气敏性的影响。

1 试验方法

1.1 试验原材料

氢氧化锂、硫酸亚铁、磷酸、聚乙烯醇,均为国产分析纯试剂。

1.2 试验内容

1)磷酸亚铁锂的合成:将 FeSO₄ · 7H₂O 和 H₃PO₄ (85%) 及 LiOH · H₂O 按 1:1:3 的摩尔比混合,然后将混合物移到水热反应釜中,在 150 °C 下保温 15 h 进行反应. 自然冷却后,收集反应釜中的固体粉末,经多次洗涤过滤后,在 120 °C 下真空干燥 1 h^[12],并用 X 射线衍射仪进行表征。

2)磷酸亚铁锂薄膜的制备:分别配制质量分数为 1.0%、2.0%、3.0%、4.0% 的聚乙烯醇分散溶液,称取合成出来的 LiFePO₄ 粉体加入其中,在 25 °C、35 °C、45 °C 下,超声波清洗器里震荡 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 h,最后,用旋转-甩涂法将此溶液涂抹于锡掺杂玻璃光波导表面,在室温下真空干燥 24 h 备用。

3)气体的检测:取微量被测挥发性有机物液体(分析纯)注入标准体积的容器中自然蒸发,待完全蒸发后,用对应的气体检测管确认其浓度。

光波导传感元件测试系统示意图如图 1 所示,系统由光源、载气、流量计、反射镜、流动池(2 cm × 1 cm × 1 cm)、LiFePO₄ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件、光电倍增管和记录仪(电脑)等部分组成. 将研制出的 LiFePO₄ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件固定在检测架上,利用棱镜耦合法激励导波光. 为了能使棱镜(折射率为 1.78)紧贴于玻璃光波导元件表面,在交界面滴入二碘甲烷(CH₂I₂,折射率为 1.74)液体,将波长为 650 nm 的半导体激光通过第一个棱镜输入到导波层内,

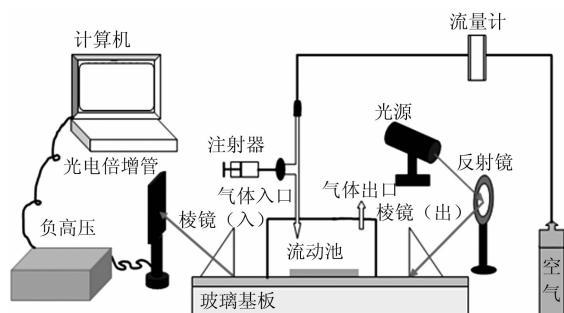


图 1 平面玻璃光波导气敏测试系统总示意图

Fig.1 Schematic view of optical Waveguide (OWG) gas sensor system

在导波层内传播的光以倏逝波的方式进入敏感层,然后传播到另一个棱镜时输出. 当敏感(层)薄膜与被测气体作用时,敏感薄膜光学特性发生变化而引起输出光强度的变化. 由棱镜输出的光信号被光电倍增管转换成电信号,最后由计算机记录光强度随时间的变化数据. 纯空气流入流动池的速度控制在 50 cm³/min,整个步骤在室温下进行。

2 分析与讨论

2.1 LiFePO₄ 的表征

用水热法所得产物的 X-射线衍射谱如图 2 (a)所示,图 2(b)为 JCPDS nos. 40-1499 标准谱. 样品 X-射线衍射谱中各衍射峰的位置和相对强度与标准谱(标准卡片)完全一致,由此可确定所合成的产物为正交晶系 Pmnb 空间群的橄榄石结构 LiFePO₄. 图 3 为 LiFePO₄ 粉末分散前后透射电镜图,由图 3 可看出,LiFePO₄ 分散于 PVA 之前颗粒大小不一且有明显的团聚现象,最大颗粒直径有 500 nm 左右;分散之后,LiFePO₄ 颗粒趋向于均一化,团聚情况得到较大程度的改善,晶粒也大幅度减小,即最大颗粒的直径有 100 nm 左右。

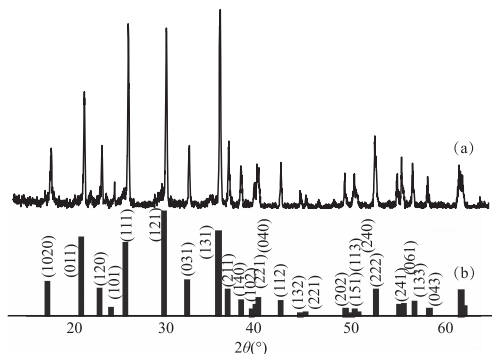


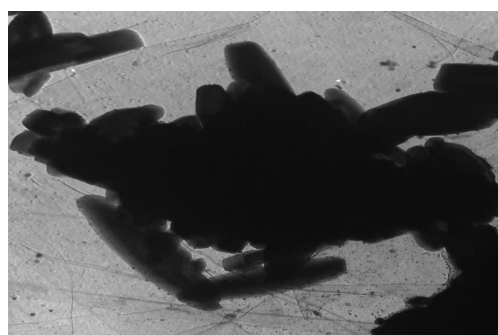
图 2 水热合成的 LiFePO₄ 粉末 X-射线衍射谱 (a) 及其 JCPDS nos. 40 - 1499 标准谱图 (b)

Fig.2 X-ray diffraction patterns (a) and JCPDS nos. 40-1,499 LiFePO₄ (b) of LiFePO₄ prepared by hydrothermal method

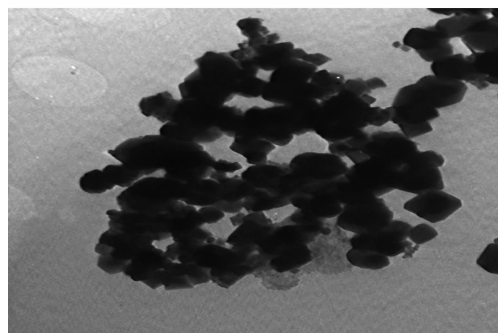
2.2 敏感薄膜制备条件的筛选

敏感薄膜制备条件包括分散剂质量分数、超声时间和超声温度等. 分别配制质量分数为 1.0%、2.0%、3.0%、4.0% 的聚乙烯醇分散溶液,将水热合成出的 LiFePO₄ 粉末加入其中,超声时间分别设定为 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 h;超声介质温度分别设定为 25 °C、35 °C、45 °C. 最后,用旋转-甩涂法将上述所得的 LiFePO₄-PVA 分散溶液涂抹于锡掺杂玻璃光波导表面,研制一系列 PVA 分散 LiFePO₄

薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件. 根据薄膜元件与相同浓度不同挥发性有机气体 VOCS 作用时, 在光波导测试系统发生的输出光强度的变化值(响应, $\Delta I = I_{\text{空气}} - I_{\text{气体}}$)筛选出最佳制膜条件. LiFePO_4 粉末的透射电镜如图 3 所示. 由图 4 所示的研究结果可知, 在相同体积分数为 1×10^{-3} 的 8 种挥发性有机气体中, 各个敏感元件仍对二甲苯有较大的响应, 其次是苯乙烯、氯苯, 这与被测气体摩尔折射度有关^[13]. 因在 PVA 质量分数为 2.0%、超声时间为 2 h、分散介质温度为 25 °C 时, PVA 的分散性良好, 使 LiFePO_4 晶粒尺寸明显减小(图 3), 表面积增大, 对二甲苯等气体的吸附变大, 因而对应的薄膜元件显出良好的气敏特性. 综合以上结果确定, 最佳制膜条件: 超声时间为 2 h, 分散剂的质量分数为 2%, 分散介质温度为 25 °C.



(a) 分散前

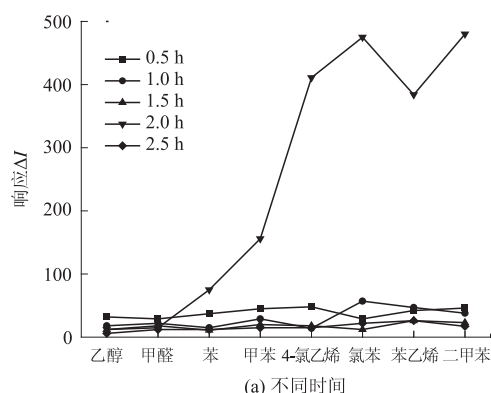


(b) 分散后

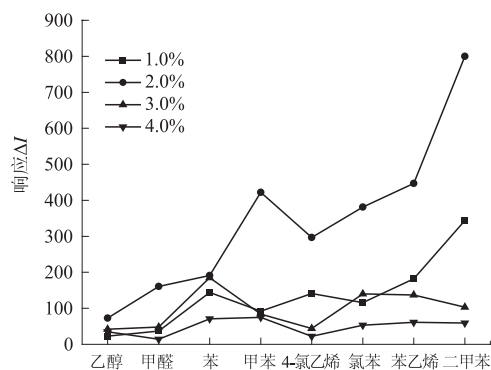
图 3 LiFePO_4 粉末的透射电镜Fig. 3 TEM image of LiFePO_4

图 5 为 PVA 分散 LiFePO_4 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件对不同体积分数的二甲苯气体的响应. 当载气流入流动池时, 输出光强度基本上保持一条平稳线; 当一定体积分数的二甲苯气体注入流动池吸附到敏感层表面时, 因透光率减小(图 6)而引起输出光强度减弱. 随着二甲苯气体脱离敏感层表面从流动池中排出, 输出光强度增大, 最终完全恢复到原来的强度. PVA 分散 LiFePO_4 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件对二甲苯体积分数的检

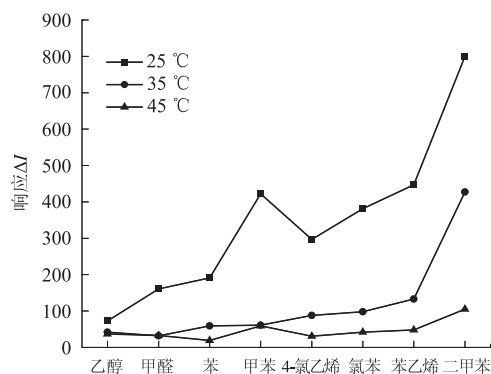
测范围为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$; 响应恢复时间分别小于 2 s 和 19 s.



(a) 不同时间



(b) 质量分数不同的聚乙烯醇分散溶液



(c) 不同温度

图 4 不同条件下制备的 PVA 分散 LiFePO_4 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件对体积分数为 1×10^{-3} 的挥发性有机气体的响应

Fig. 4 The response of PVA dispersed LiFePO_4 film/tin diffused optical waveguide which prepared under different conditions to 1×10^{-3} of volatile organic compounds

通过比较在室温下干燥的 LiFePO_4 薄膜元件和 PVA 分散之后的 LiFePO_4 薄膜元件对相同体积分数的二甲苯、苯乙烯、氯苯、甲苯等苯类挥发性气体的响应可知, 如图 7 所示, PVA 分散之后, LiFePO_4 薄膜元件对苯类气体的响应较大, 与此同时对二甲苯气体的检测灵敏度提高了 10 倍, 这与 PVA 分散之后晶粒尺寸变小有关.

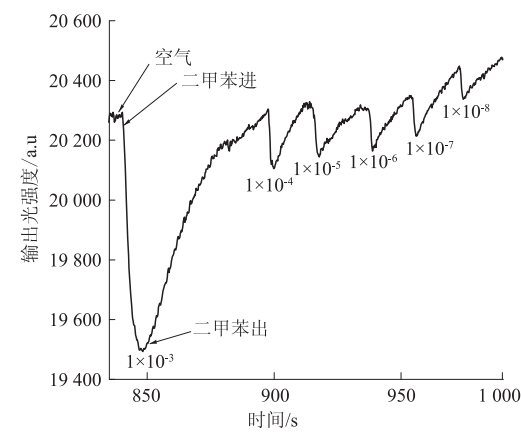


图 5 PVA 分散 LiFePO₄ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件对二甲苯的响应

Fig. 5 Response of PVA dispersed LiFePO₄ thin film Optical Waveguide gas sensor to various concentration of Xylene

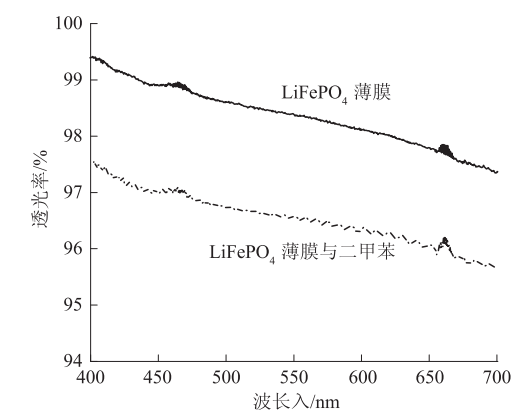


图 6 PVA 分散 LiFePO₄ 薄膜与二甲苯气体作用前后的透光率变化

Fig. 6 The transmittance change of PVA dispersed LiFePO₄ thin film after and before exposure to Xylene

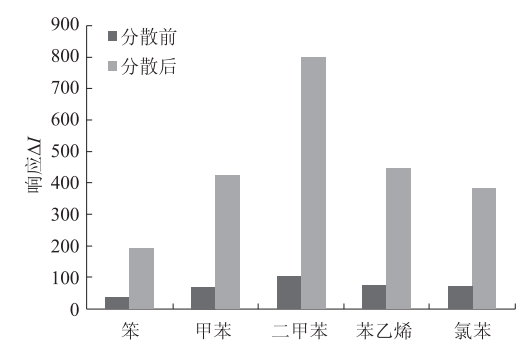


图 7 PVA 分散前后 LiFePO₄ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件气敏性的比较

Fig. 7 The comparison of sensitivity of LiFePO₄ thin film Optical Waveguide before and after dispersion in PVA

3 结论

(1)用水热法合成 LiFePO₄ 粉体并将它分散在聚乙烯醇 (PVA) 当中. 利用旋转-甩涂法将 LiFePO₄-PVA 分散溶液涂抹于锡掺杂玻璃光波导表面,研制出 PVA 分散 LiFePO₄ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件.

(2)通过实验筛选出最佳制膜条件:超声时间为 2 h,分散温度为 25 ℃ 和分散剂质量分数为 2% .

(3)在最佳条件下研制出的 PVA 分散 LiFePO₄ 薄膜光波导敏感元件对二甲苯等苯类气体有较大的响应. 该光波导敏感元件对二甲苯体积分数的检测范围为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$. PVA 分散之后,敏感元件对二甲苯气体的检测灵敏度有所提高.

参考文献:

[1] 刘密,韩莉锋,肖元化,等. 多孔 Co₃O₄ 纳米片的制备及其电化学性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版),2013,34(3):46-49.

[2] 李永刚,赵向南,范桂霞,等. 硅元素对 Zn-75Al 合金组织及性能的影响[J]. 郑州大学学报(工学版),2014,35(2):100-103.

[3] 李沙沙,徐基贵,史洪伟,等. 不同分散剂对纳米 ZnO 分散性能的影响[J]. 洁净煤技术,2012,18(5):39-41.

[4] SAUVAGE F,TARASCON J M, BAUDRIN E. Formation of autonomous ion sensors based on ion insertion-type materials[J]. Appl electrochem,2008, 38:803-808.

[5] PATIMA N, ABLIZ Y, ADALAT A et al. Formaldehyde gas sensor based on silver-and-yttrium-codoped-lithium iron phosphate thin film optical waveguide [J]. Sensors&Actuators: B. chemical, 2013,176:460-466.

[6] PATIMA N, ABLIZ Y,JI DE W etal. Optical properties and sensing applications of lithium iron phosphate thin films[J]. Thin solid films, 2012,520:6250-6255.

[7] TIEFENTHALER K, LUKOSZ W. Grating couplers as integrated optical humidity and gas sensors [J]. Thin solid films,1985,126(3/4):205-211.

[8] HONG L S, XUE L W. Optical planar waveguide in magnesium aluminate spinel crystal using oxygen ion implantation[J]. Appl Phys B,2015, 120:25-29.

[9] HLASEK T, RUBESOVA K, JAKES V. Structural and waveguiding characteristics of Er³⁺ : Yb₃Al₅-yG-ayO₁₂ films grown by the liquid phase epitaxy[J]. Optical materials, 2015,49: 46-50.

- [10] AISSAM A, DOMINIQUE D, BRUNO B. Design and sensing properties of an integrated optical gas sensor based on a multilayer structure [J]. Anal Chem, 2008, 80:9188–9194.
- [11] AKIRA Y, KAZUHIRO H, NORIO T. Optical waveguide sensor based on a porous anodic alumina/aluminum multilayer film [J]. Anal Chem, 2009, 81: 105–111.
- [12] 庄大高, 赵新兵, 曹高劭, 等. 水热法合成 LiFePO_4 的形貌和反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2034–2038.
- [13] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 155.

The Impact of Polyvinyl Alcohol Dispersion of LiFePO_4 Gas Sensing Properties thin Film

PATIMA Nizamidin, ABLIZ Yimit

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: In this paper, in order to optimize the preparation conditions and to improve the sensitivity of LiFePO_4 thin film gas sensor, the LiFePO_4 was synthesized by hydrothermal method and dispersed in polyvinyl alcohol (PVA). The PVA dispersed LiFePO_4 thin film/tin-diffused glass optical waveguide sensing element was fabricated via spin-coating a LiFePO_4 -PVA dispersion solution onto the surface of tin diffused glass optical waveguide; In the end, the gas sensing properties was monitored using the planar optical waveguide detection system. The testing results indicated that, the best condition for fabrication of sensing film was: the dispersant concentration was of 2wt.%, the ultrasonic vibration time was 2 h, dispersion temperature was 25 °C, and the corresponding sensing element exhibited good responsible to BTXs (benzene, toluene, xylene). The detection limits for the PVA dispersed LiFePO_4 thin film/tin-diffused glass optical waveguide sensor was 1×10^{-8} – 1×10^{-3} . After the dispersion, the sensitivity was increased.

Key words: optical waveguide sensing element; dispersant; LiFePO_4 thin film; gas sensing properties