

# Hydrothermal Synthesis and Gas Sensing Properties of $\text{LaFeO}_3$

Peng Song<sup>1</sup>, Qi Wang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science & Engineering, University of Jinan, Jinan, 250022, China

<sup>2</sup> School of Materials Science & Engineering, University of Jinan, Jinan, 250022, China

Email: mse\_songp@ujn.edu.cn, mse\_wangq@ujn.edu.cn

**Abstract:** Perovskite-type  $\text{LaFeO}_3$  has been synthesized hydrothermally using lanthanum nitrate and ferric nitrate, and characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It showed that the product corresponded to orthorhombic perovskite-type  $\text{LaFeO}_3$ , with a cubic habit over a small particle size of about 10  $\mu\text{m}$ . Furthermore,  $\text{LaFeO}_3$  prepared by hydrothermal method showed good sensing properties to carbon monoxide.

**Keywords:**  $\text{LaFeO}_3$ ; hydrothermal synthesis; gas sensing properties

## $\text{LaFeO}_3$ 气敏材料的水热合成及其性能研究

宋 鹏<sup>1</sup>, 王 琦<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 济南大学材料科学与工程学院, 济南, 中国, 250022

<sup>2</sup> 济南大学材料科学与工程学院, 济南, 中国, 250022

Email: mse\_songp@ujn.edu.cn, mse\_wangq@ujn.edu.cn

**摘 要:** 以硝酸镧和硝酸铁为原料, 运用水热合成法, 制备了钙钛矿结构铁酸镧 ( $\text{LaFeO}_3$ ) 三维立方体。利用 SEM、XRD 分别对水热合成产物的形貌、尺寸和结构进行了分析表征。结果表明水热合成得到了纯相的钙钛矿结构  $\text{LaFeO}_3$  产物, SEM 图片显示其形貌为边长约 10  $\mu\text{m}$  的立方块体, 结晶良好; 并且水热合成的  $\text{LaFeO}_3$  对一氧化碳表现出良好的气敏性能。

**关键词:**  $\text{LaFeO}_3$ ; 水热合成; 气敏性能

### 1 引言

近年来, 人们对复合金属氧化物气敏材料 (如尖晶石型复合氧化物<sup>[1, 2]</sup>、钙钛矿型复合氧化物<sup>[3, 4]</sup>) 的开发和研究越来越活跃。其中, 钙钛矿 (Perovskite) 型复合化合物的化学式为  $\text{ABO}_3$ , 元素周期表中绝大部分元素都能组成稳定的钙钛矿结构, 由于这类化合物具有稳定的晶体结构、独特的电磁性能以及很高的氧化还原、氢解、异构化、电催化等活性, 因而在光学、电学、磁学、催化等领域具有广泛的用途<sup>[5]</sup>。近年来人们又发现该类材料具有良好的气敏性能, 比单一氧化物具有更好的灵敏度和选择性, 其中以铁酸镧  $\text{LaFeO}_3$  最为典型而备受重视<sup>[6]</sup>。研究表明:  $\text{LaFeO}_3$  是一种以空穴为多数载流子的  $p$  型半导体材料, 其气敏

性能不仅可以通过改变 A、B 位的元素来控制, 还可以通过的对 A、B 位元素的掺杂形成  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$  来控制<sup>[7, 8]</sup>, 使其在气敏材料研究领域占有重要地位并具有良好的发展前景。

但是对  $\text{LaFeO}_3$  气敏性能的研究相对于其他金属氧化物 (如  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等) 而言, 起步较晚, 研究主要集中在对纳米粉体和薄膜材料的研究。众所周知, 材料的大小、形状和维度与其本身的性质有着很大的联系, 近年来, 具有复杂形状和体系的 3D 微米和纳米结构因其巨大的应用前景已经成为很热门的研究方向。在三维材料的合成方法中, 水热法由于具有合成产物物相均匀、纯度高、晶型好、单分散、形状以及尺寸大小可控等特点, 从而得以广泛应用, 具有  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构的化合物也已利用水热法成功合成<sup>[9, 10]</sup>。

因此, 本论文利用水热法合成结晶良好的钙钛矿结构  $\text{LaFeO}_3$ , 并对其一氧化碳 (CO) 气敏性能进行了研究。

## 2 试验

### 2.1 样品的制备与表征

准确称取 0.02 mol 分析纯的硝酸镧和硝酸铁, 溶于 50 mL 去离子水中, 磁力搅拌至完全溶解。然后在剧烈搅拌的条件下, 分批少量多次地加入适量 KOH, 得到红褐色的浊状液, 将其转移到 Teflon 衬胆中并密封于不锈钢高压反应釜中, 置于 240℃ 的烘箱中, 保持 5 天后自然冷却至室温。将产物离心分离, 并用蒸馏水和无水乙醇清洗数遍, 在 60℃ 干燥箱中干燥数小时后, 得到黑褐色粉末。

产物用 X 射线衍射 (XRD) 来进行物相分析, XRD 图谱由德国 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪测得, 测试条件: CuK $\alpha$  辐射, 波长 0.15406 nm, 40Ma, 扫描速率为 2°/s,  $2\theta=20^\circ-70^\circ$ ; 产物形貌采用日立 S-2500 型扫描电子显微镜 (SEM) 来表征。

### 2.2 气敏元件的制备与测试

气敏元件按传统方法制成旁热式烧结型元件, 步骤如下: 在玛瑙研钵中加入少许样品, 研磨均匀后滴入少量去离子水, 调成糊状后涂于带有两个 Au 电极和四根 Pt 导线的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管上 (内、外径分别为 0.8mm、1.2mm, 长度为 4mm)。元件烘干后置于马弗炉中 400℃ 烧结 3h, 然后自然冷却, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管内穿入加热丝, 和 Pt 导线一起分别焊在气敏元件底座上, 制成旁热式气敏器件, 然后将该元件置于 WS-30A 型气敏测试系统进行测试。

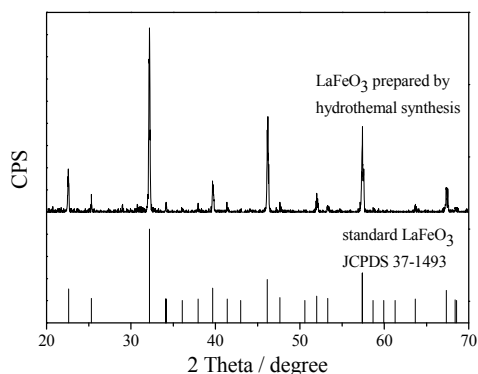


Figure 1. XRD patterns of  $\text{LaFeO}_3$  prepared by hydrothermal synthesis.

图 1. 水热法制备的  $\text{LaFeO}_3$  的 XRD 图谱

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构表征与形貌分析

图1是水热合成产物的XRD衍射图谱, 可以看出衍射峰形很尖锐, 衍射强度也较高, 证明该化合物的结晶度很好。与正交晶系钙钛矿结构 $\text{LaFeO}_3$ 的标准卡片 (JCPDS 37-1473) 相对照可以看出所有衍射峰与标准图谱吻合较好, 未发现其他杂峰, XRD衍射图谱说明水热合成得到了纯相的钙钛矿结构 $\text{LaFeO}_3$ 产物。

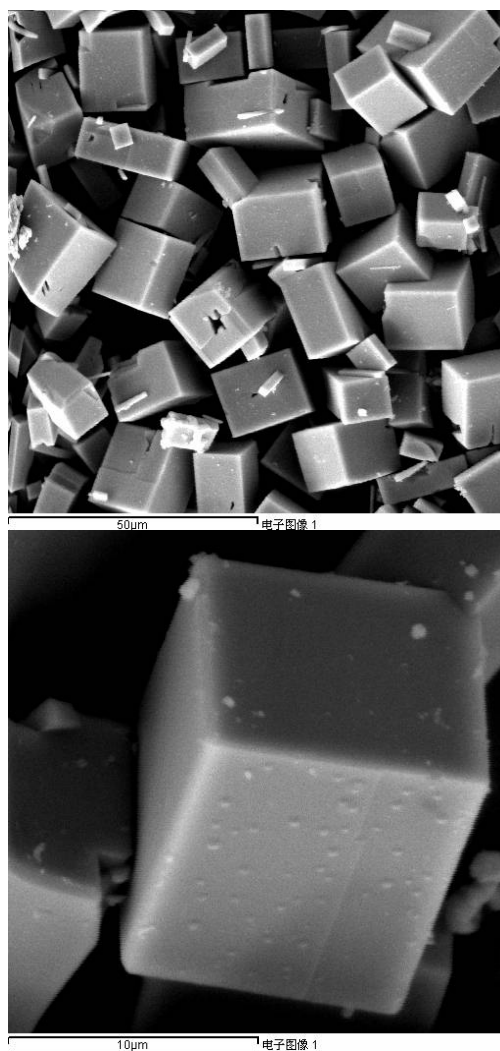


Figure 2. SEM images of  $\text{LaFeO}_3$  prepared by hydrothermal synthesis.

图 1. 水热法制备的  $\text{LaFeO}_3$  的 SEM 图片

图 2 是水热法制备的产物的扫描电子显微镜图片, 可以看出所得产物为边长约 10  $\mu\text{m}$  的小立方体晶体, 与文献中<sup>[9, 10]</sup>报道的结果相类似; 且小立方晶体

的纯度较高，粒径分布窄，产物相均一，体现了水热合成法的优点。

### 3.2 气敏性能

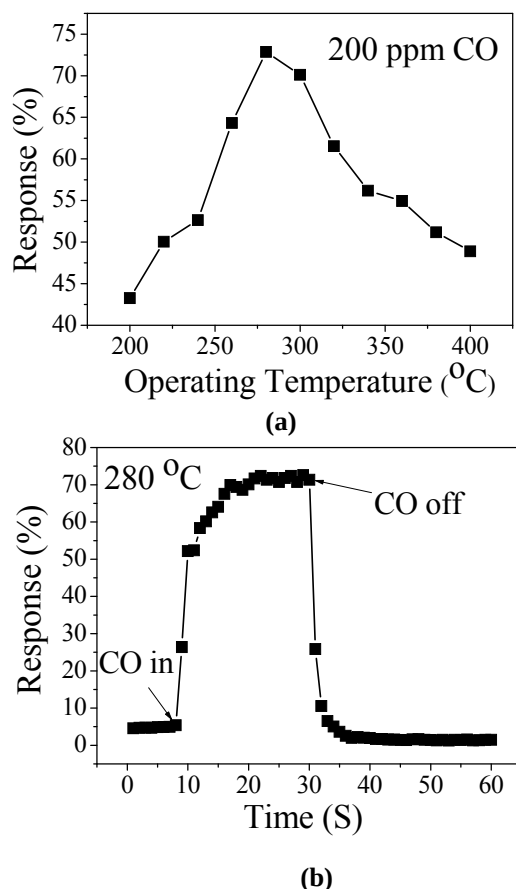


Figure 3. CO gas sensing properties of LaFeO<sub>3</sub> synthesized by hydrothermal method: (a) effects of working temperature on the response; (b) response and recovery time curve.  
图 3 水热合成的 LaFeO<sub>3</sub> 对 CO 的气敏性能: (a) 不同工作温度下的气敏响应; (b) 响应恢复曲线

LaFeO<sub>3</sub> 是一种典型的 *p* 型半导体，其对 CO 气体的气敏响应定义为：

$$Response = (R_g - R_a) / R_g \times 100(\%)$$

其中  $R_g$  为元件在待测气体中的电阻值， $R_a$  为空气中的电阻值。图 3(a) 是气敏元件在不同工作温度下对 200 ppm CO 气体的气敏响应曲线，可以看出在 250-400°C 温度范围内，元件对 CO 均具有较好的气敏响应 (>50%)，最佳工作温度为 280°C，此时的气敏响应为 73%；图 3(b) 是该元件在 280°C 时对 200 ppm CO 气

体的响应恢复曲线，可以看出元件对一氧化碳较为敏感，其响应与恢复时间分别为 8 秒和 4 秒。

## 4 结论

利用水热法合成了钙钛矿结构 LaFeO<sub>3</sub>，并对其 CO 气敏性能进行了研究。结果表明：在 240°C 水热条件下合成了结晶度良好的纯相钙钛矿结构 LaFeO<sub>3</sub>，SEM 图片显示所得产物为小立方晶体，其边长约为 10 μm；工作温度为 280°C 时，水热合成的 LaFeO<sub>3</sub> 对 200 ppm CO 的气敏响应为 73%，并且该元件具有较宽的工作温度区间和较短的响应恢复时间，显示了对 CO 气体良好的气敏性能。

## 5 致谢

本研究得到了山东省优秀中青年科研奖励基金 (BS2009CL056) 和材料复合新技术国家重点实验室 (武汉理工大学) 开放基金 (2010-KF-7) 的资助。

## References (参考文献)

- [1] Minhua Cao, Yude Wang, Ting Chen, Markus Antonietti and Markus Niederberger, A highly sensitive and fast-responding ethanol sensor based on CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals synthesized by a nonaqueous sol-gel route [J], *Chem. Mater.* 2008, 20:5781-5786.
- [2] Chu Xiangfeng, Jiang Dongli, Guo Yu, Zheng Chenmou, Ethanol gas sensor based on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-crystallines prepared by hydrothermal method [J], *Sens. Actuators B*, 2006, 120: 177-181.
- [3] Jiaqiang Xu, Xiaohua Jia, Xiangdong Lou, Jiannian Shen, One-step hydrothermal synthesis and gas sensing property of ZnSnO<sub>3</sub> microparticles [J], *Solid State Electron.*, 2006, 50: 504-507.
- [4] Yi Zeng, Tong Zhang, Huitao Fan, Wuyou Fu, Geyu Lu, Yongming Sui and Haibin Yang, One-pot synthesis and gas sensing properties of hierarchical ZnSnO<sub>3</sub> nanocages [J], *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 19000-19004.
- [5] Pena MA, Fierro JLG, Chemical structures and performance of perovskite oxides [J], *Chem. Rev.*, 2001, 101(7): 1981-2017.
- [6] N. N. Toan, S. Saukko, V. Lantto, Gas sensing with semiconducting perovskite oxide LaFeO<sub>3</sub> [J], *Physica B*, 2003, 327: 279-282.
- [7] Sahner K, Moos R, Modeling of hydrocarbon sensors based on p-type semiconducting perovskites [J], *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9(5): 635-642.
- [8] Peng Song, Qi Wang, Zhongxi Yang, The effects of annealing temperature on the CO sensing of perovskite La<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J], *Sens. Actuators B*, 2009, 141: 109-115.
- [9] Weiwei Hu, Yan Chen, Hongming Yuan, Ganghua Zhang, Guanghua Li, Guangsheng Pang, Shouhua Feng, Hydrothermal synthesis, characterization and composition-dependent magnetic properties of LaFe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system [J], *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183: 1582-1587.
- [10] Wenjin Zheng, Ronghou Liu, Dingkun Peng, Guangyao Meng, Hydrothermal synthesis of LaFeO<sub>3</sub> under carbonate-containing medium [J], *Matter. Lett.*, 2000, 43: 19-22.