
功能材料及物理性能

实验

于金库

实验一、气敏特性测试实验

气敏传感器是一种将检测到的气体成份和浓度转换为电信号的传感器。在现代社会的生产和生活中，会接触到各种各样的气体，需要进行检测和控制。比如化工生产中气体成份的检测与控制；煤矿瓦斯浓度的检测与报警；环境污染情况的监测；煤气泄漏；火灾报警；燃烧情况的检测与控制等。

气敏传感器的种类较多，主要包括有敏感气体种类的气敏传感器、敏感气体量的真空度气敏传感器，以及检测气体成分的气体成分传感器。前者主要有半导体气敏传感器和固体电解质气敏传感器，后者主要有高频成分传感器和光学成分传感器。由于半导体气敏传感器具有灵敏度高、响应快、使用寿命长和成本低等优点，应用很广，因此本实验将着重介绍半导体气敏传感器。

实验目的

- 1.通过本实验熟悉气体传感器的工作原理。
- 2.通过本实验了解和掌握金属氧化物半导体气敏材料气敏特性测试的原理和方法。

实验仪器

本实验所用仪器为WS-30A气敏元件测试系统（如下图）。

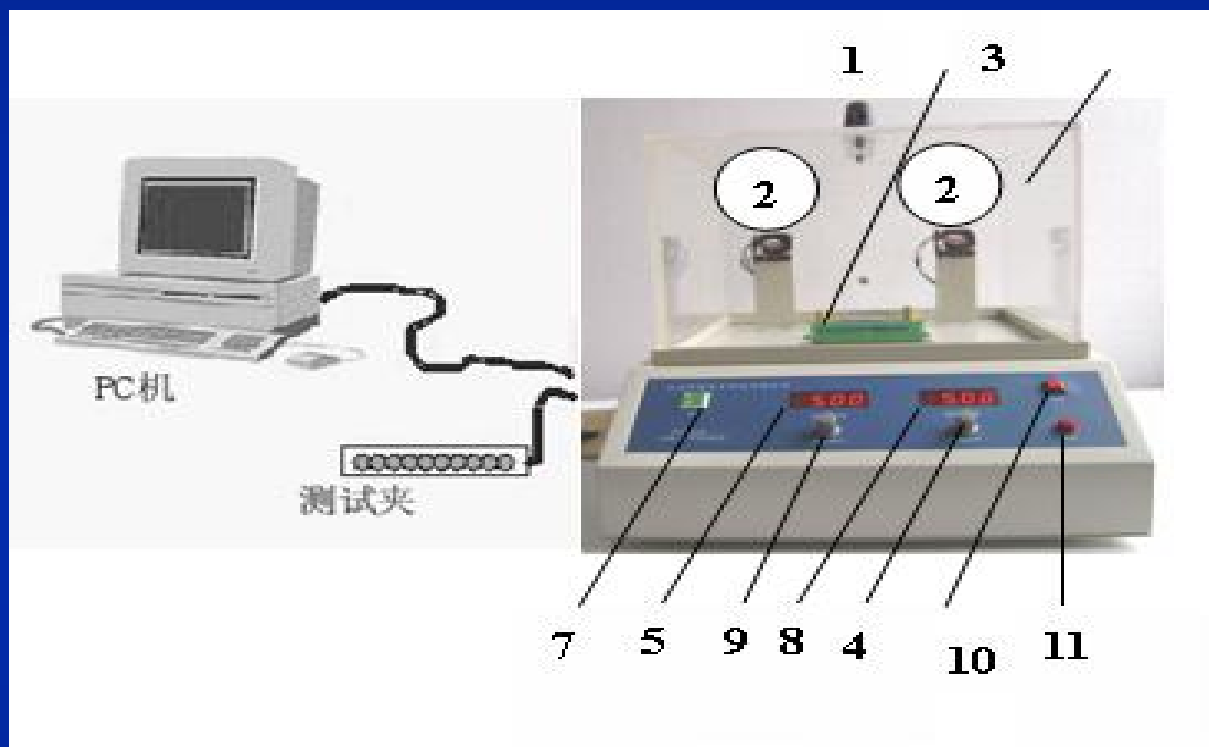


图1 气敏特性测试系统示意图

1.配气箱提手，2.混合风机，3.蒸发器，4.测试回路工作电压指示，5.加热回路工作电压指示，6.配气箱，7.电源开关，8.测试回路电压调节旋钮，9.加热回路电压调节旋钮，10.风机开关，11.蒸发器开关.

该气敏特性测试仪可以测试气敏材料的以下特性：

- 1.可显示气敏元件负载输出电压；
- 2.能计算元件电阻值、电压灵敏度和电阻灵敏度；
- 3.能计算元件的响应时间、恢复时间；
- 4.以友好、形象的界面对所测试元件进行虚拟列阵、编号；
- 5.能根据测量结果对元件进行分档归类，在虚拟列阵上以不同颜色直观表示，并计算出在每一档范围内的元件数与所有参加测试的元件数的比例，并以百分数表示
- 6.可将气敏元件负载输出电压随时间变化的特性曲线在测试过程中动态显示。

气敏元件是将不同掺杂的 SnO_2 半导体材料涂在陶瓷管的外壁，然后将加热电极装入陶瓷管内。通过调节加热电压来控制气敏材料的工作温度。最后将气敏元件进行封装。本实验所用气敏元件为分别对甲烷和乙醇敏感的商用气敏元件。

实验原理

半导体气敏传感器是利用半导体气敏元件同气体接触后，造成半导体性质的变化来检测特定气体的成分或者测量其浓度。

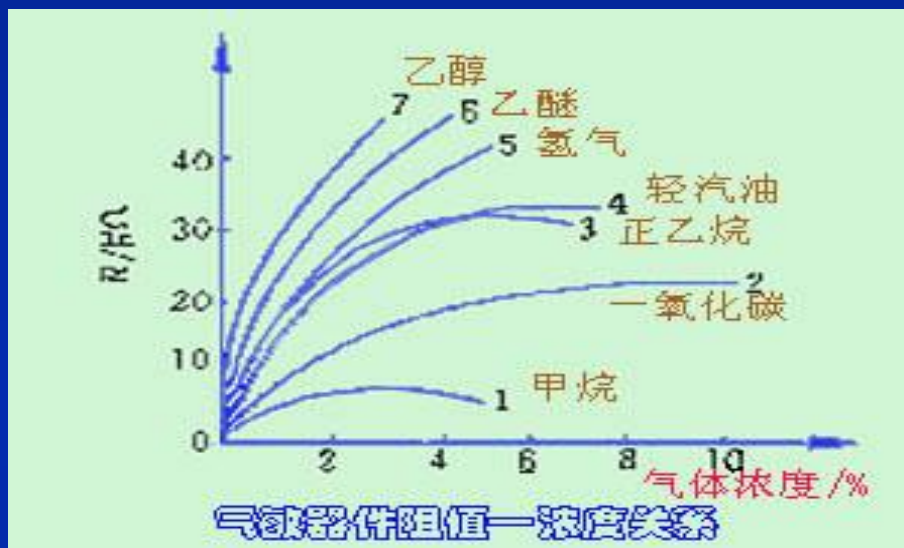


图2气敏器件阻值浓度对应关系

半导体气敏传感器大体上可分为两类电阻式和非电阻式。电阻式半导体气敏传感器是利用气敏半导体材料，如氧化锡、氧化锰(MnO_2)等金属氧化物制成敏感元件，当它们吸收了可燃气体的烟雾，如氢、一氧化碳、烷、醚、醇、苯以及天然气、沼气等时，会发生还原反应，放出热量，使元件温度相应增高，电阻发生变化。利用半导体材料的这种特性，将气体的成分和浓度变换成电信号，进行监测和报警。图2所示为典型气敏元件的阻值浓度关系。从图中可以看出，元件对不同气体的敏感程度不同，如对乙醚、乙醇、氢气等具有较高的灵敏度，而对甲烷的灵敏度较低。一般随气体的浓度增加，元件阻值明显增大，在一定范围内呈线性关系。

气敏元件的敏感部分是金属氧化物半导体微结晶粒子烧结体。当它的表面吸附有被测气体时，半导体微结晶粒子接触界面的导电电子比例就会发生变化，从而使气敏元件电阻值随被测气体的浓度改变而变化。这种反应是可逆的，因而是可以反复使用的。电阻值的变化随着金属氧化物半导体表面对气体的吸附和释放而发生，为了加速这种反应，通常要用加热器对传感器加热。该传感器就是将这种电阻值变化，以输出电压的方式取出，从而检测出气体的状态。

气敏传感器应用较广泛的是用于防灾报警，如可制成液化石油气、天然气、城市煤气、煤矿瓦斯以及有毒气体等方面的报警器。也可用于对大气污染进行监测以及在医疗上用于对等气体的测量。生活中则可用于空调机、烹调装置、酒精浓度探测等方面。

实验步骤

- 1.将两种不同的气敏元器件（各5只，共10只）分别装入气敏测试板插槽，并分别记录编号。
- 2.选用适当的匹配电阻，并插入匹配电阻插槽。
- 3.打开测试软件，设定各个测试参数，准备测试。
- 4.对器件进行老化处理，将加热电压加至4V，时间为10分钟。
- 5.将无水乙醇滴加在加热片上，盖上配气箱，打开混合风机，并开始加热乙醇，加热时间20s。
- 6.用软件开始测试，将测试结果保存，并进行分析。
- 7.选择出那些对乙醇气体敏感的器件。

思考题

同为氧化锡气敏材料，为什么对不同的气体具有敏感特性？

实验二、磁性测量

1. 基础知识综述

振动样品磁强计 (Vibrating Sample Magnetometer, 简称VSM)是利用电磁感应原理测量被测样品在磁场中的磁矩的仪器。它可分为两种类型。第一种是被磁化的样品在包围它的线圈中或在两个串联反接的线圈之间以某一频率往复运动, 将探测线圈中的感应电动势积分, 得到与磁通量成正比的电压, 从而测定样品的磁化强度。第二种类型的振动样品磁强计是采用尺寸较小的样品, 它在磁场中被磁化后可近似看作一个磁偶极子。使样品在某一方向做小振幅振动, 用一组相互串联反接的探测线圈在样品周围感应这磁偶极子场的变化, 可以得到探测线圈的感应电动势直接正比于样品的磁化强度这一类型的仪器, 由于可采用小样品及后面将要述及的优点, 目前在静态磁性的测量中得到了广泛的应用。振动样品磁强计不仅可以测量饱和磁化强度 M , 还可以测量磁滞回线, 测量不同温度下的磁滞回线, 从而得到各种磁性参数。

振动样品磁强计主要由振动系统、探测线圈、电磁铁、电子检测仪器及特斯拉计(高斯计)等组成。其结构原理如图1.1所示。

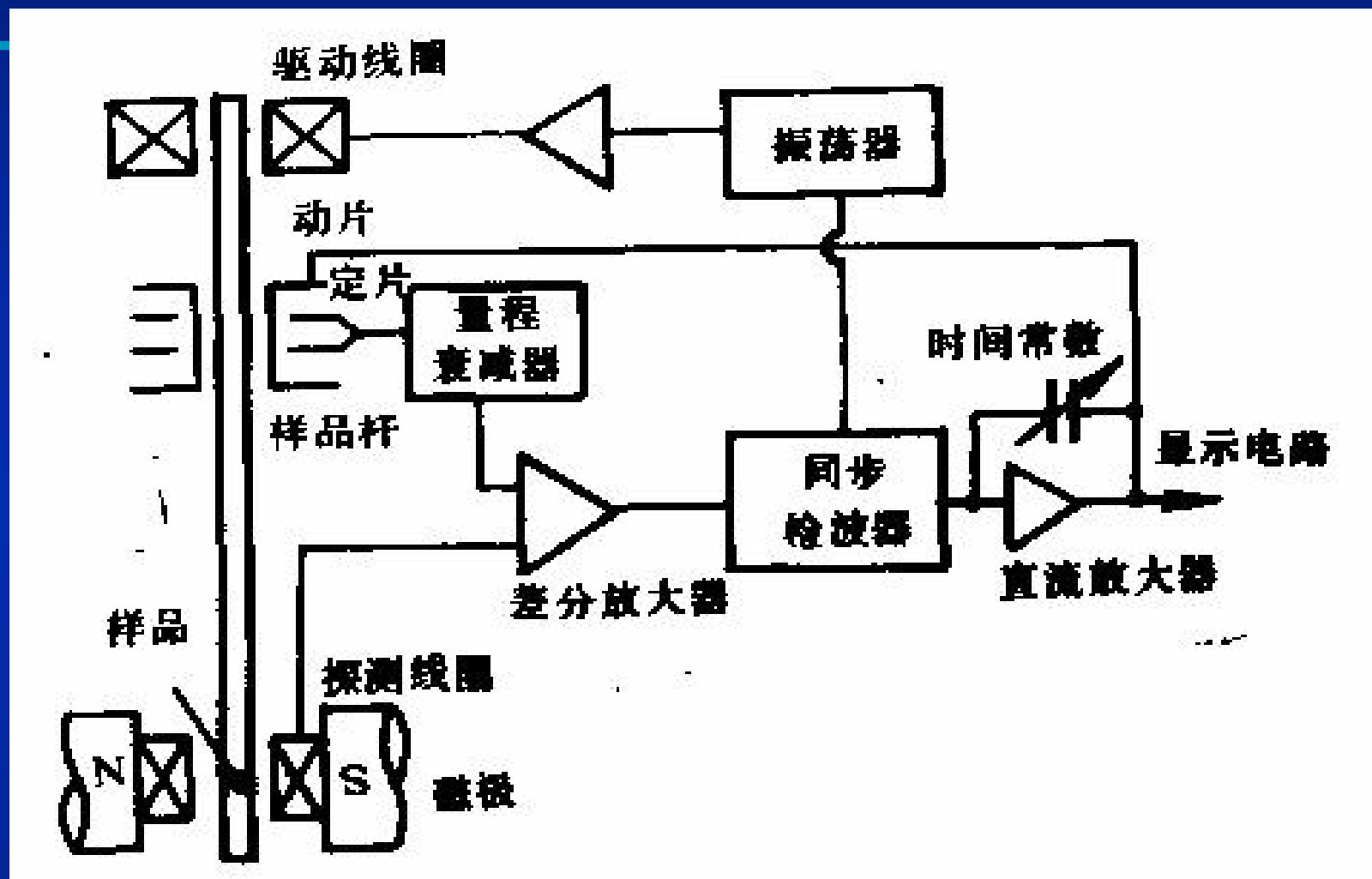


图1.1 振动样品磁强计原理图

2. 实验过程

2.1 样品准备

对于振动样品磁强计来说，所需样品的质量与体积都是很小的，样品可以是颗粒状（直径小于1.5mm）、薄带（边长小于2mm）或粉末状。在测试前，须精确称量样品质量与密度（或质量与体积）。

2.2 设备调整及测试

首先打开总电源开关，确保循环水系统开启；之后打开稳压电源和电源柜电源开关，开启控制电脑及离子风扇。

其次将一个空的样品杯安装在振动头上，双击电脑屏幕上IDEAS-VSM图标，启动控制程序，此时确保振动头上有样品杯，并在控制视窗上将振动头OFF，将振动模式转变为CURRENT模式，将磁场强度降为零（RAMP TO 《0》）。之后打开振动头，使之振动10到15分钟。振动完毕后，关闭振动头，将振动模式变为FIELD模式，打开校正菜单栏里的MOMENT OFFSET，对样品杯进行校正，以消除样品杯上吸附磁性离子的影响，这一过程需要进行7个循环，大约需要6分钟时间。

空样品杯校正完毕后，关闭振动头，取下空样品杯，装上镍标，用标准样品镍来校正设备磁场方面的误差；开启振动头，打开菜单栏中 **MOMENT GAIN**，回车后输入标准磁场**5000**和标准磁矩**6.92**，回车进行校正。之后调节振动头上X旋钮，使M（磁矩）显示值最小，调节Y旋钮使M最大，调节Z旋钮使M值最大，之后一起会进行自动校正，这一过程需要进行10个进程，约需20分钟时间。

校正完毕后，将磁场强度设定为5000（RAMP TO 《5000》），看磁矩M是否为6.92，若偏离超过正负0.02，则需要再次校正。

镍标校正后，关闭振动头，取下镍标，装上待测样品，按程序要求输入样品名称，选择模板（已设定完毕），开启振动头，振动10分钟，并按前述要求调节振动头上X，Y，Z旋钮，之后按下START按钮开始测量。

在测量过程中，我们能看到所测样品的磁滞回线；测量完毕后，可以从RESULT菜单中选择我们需要、并能从磁滞回线测量中得到的磁学参数，无须数据处理。

2.3 注意事项

- 1) 实验过程中尽量减少身体与设备的接触，减少外界振动对设备的影响；
- 2) 在装或取样品杯时确保振动头关闭；

实验三、红外光谱实验

实验目的

- 1.了解红外光谱仪的结构和工作原理
- 2.试样的处理与制备；
- 3.红外吸收光谱的应用和分析方法。

红外光谱仪的结构和工作原理

目前主要有两类红外光谱仪，它们是色散型红外光谱仪和付立叶变换红外光谱仪。本实验中，我们将采用后者进行实验分析。

付立叶变换红外光谱仪(FTIR)

Fourier变换红外光谱仪没有色散元件，主要由光源(硅碳棒、高压汞灯)，迈克尔逊干涉仪、检测器、计算机和记录仪等组成，如图1所示。

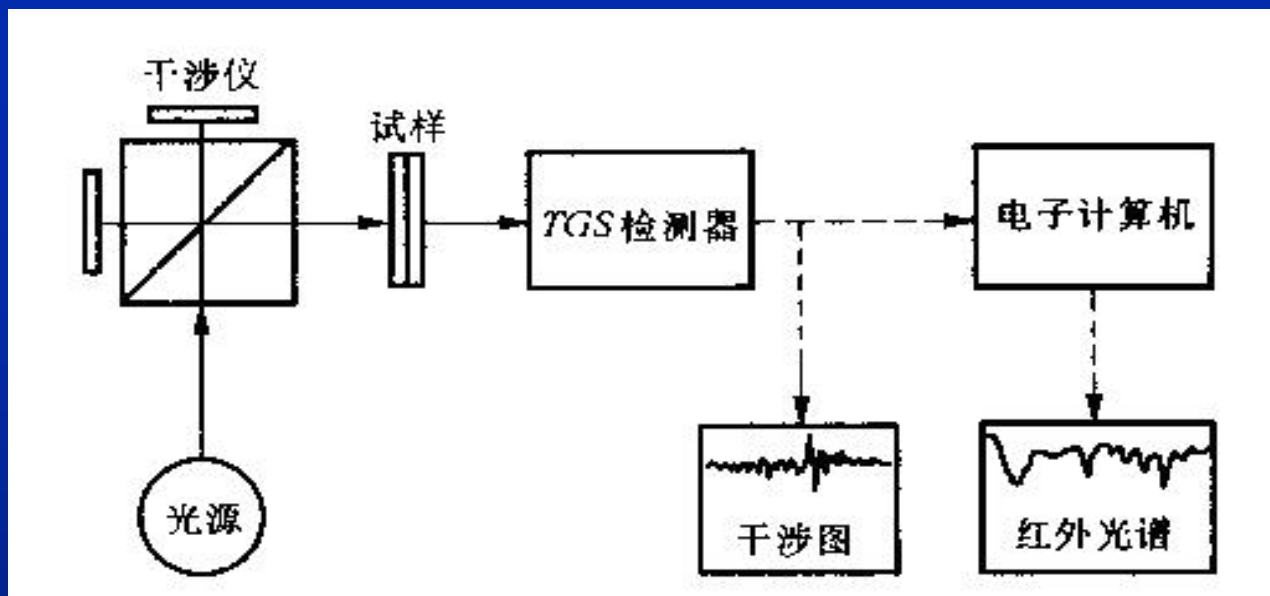


图1 付立叶变换红外光谱仪工作原理示意图

该设备的核心部分是迈克尔逊干涉仪，它将光源来的信号以干涉图的形式送往计算机进行付立叶变换的数学处理，将干涉图还原成光谱图。

在图2中 M_1 和 M_2 为两块互相垂直的平面镜。 M_1 面定不动， M_2 可沿图示方向作微小的移动。在 M_1 和 M_2 之间放置一个呈45度角的半透膜光束分裂器BS，它可将光源S来的光分为相等的两部分，光束I和光束II。光束I穿过BS被动镜 M_2 反射，沿原路回到BS并被反射到达检测器D。光束II则反射到固定镜 M_1 ，再由 M_1 沿原路反射回来通过BS到达检测器D。这样，在检测器D上所得到的的是I和II的相干光。如果进入干涉仪的是波长为 λ_1 的单色光，开始时，因 M_1 和 M_2 距BS等距离，I光和II光到达检测器时位相相同，发生相长干涉，亮度最大。当动镜 M_2 移动入射光的 $\lambda / 4$ 距离时，则I光的光程变化为

$\lambda / 2$ ，在检测器上两束光位相相反，发生相消干涉，亮度最小。即当动镜移 $\lambda / 4$ 的奇数倍时，会发生相消干涉。当 M_2 移动 $\lambda / 4$ 的偶数倍时，都会发生相长干涉。而部分相消干涉则发生在上述两种位移之间。因此，匀速移动 M_2 ，即连续改变两束光的光程差，在检测器上记录的信号呈余弦变化，每移动 $\lambda / 4$ 的距离，则信号从明到暗周期性地改变一次，如图3(a)。图3(b)是另一入射光波长为 λ 的单色光所得干涉图。如果两种波长的光一起进入干涉仪，则得到两种单色光的叠加图3(c)。当入射光为连续波长的多色光时，得到的干涉图是所有各单色光干涉图的加合。当多色光通过试样时，由于试样对不同波长光的选择吸收，干涉图曲线发生变化，如图4 (a)。这种复杂的干涉图是难以解释的，需要计算机进行快速付立叶变换，就得到透射比随波数变化的普通红外光谱图，如图4 (b) 所示。

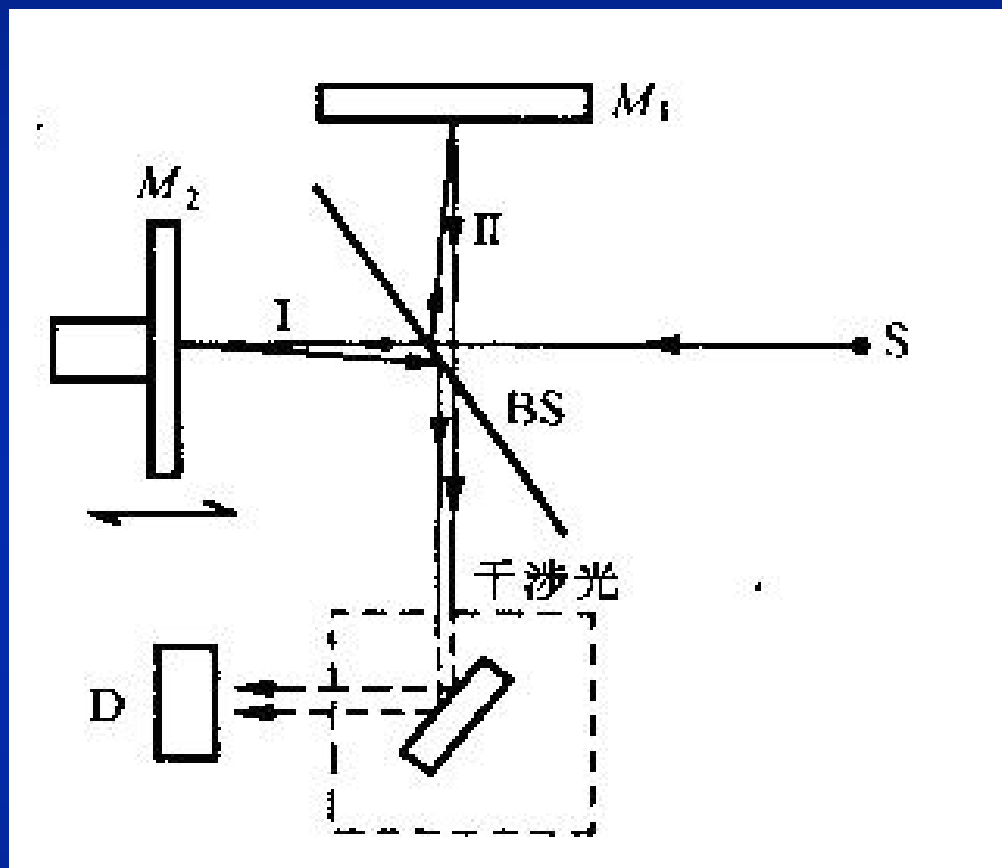


图2 迈克尔逊干涉仪光学示意及工作原理

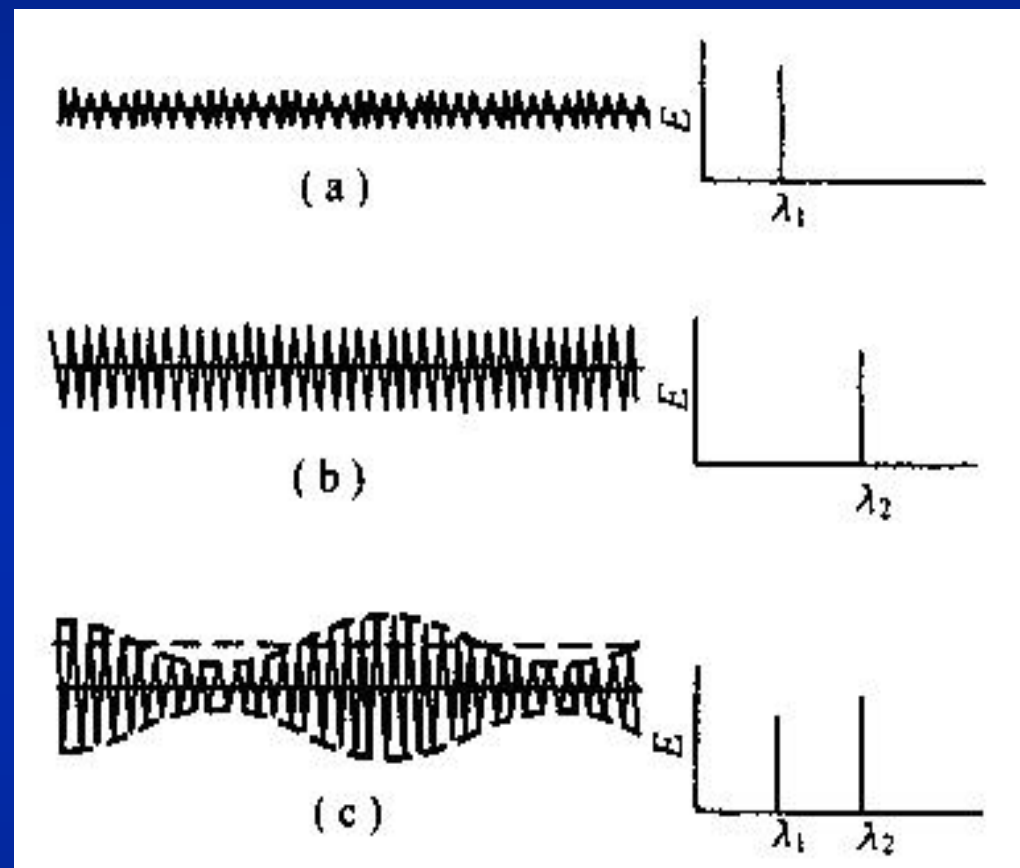
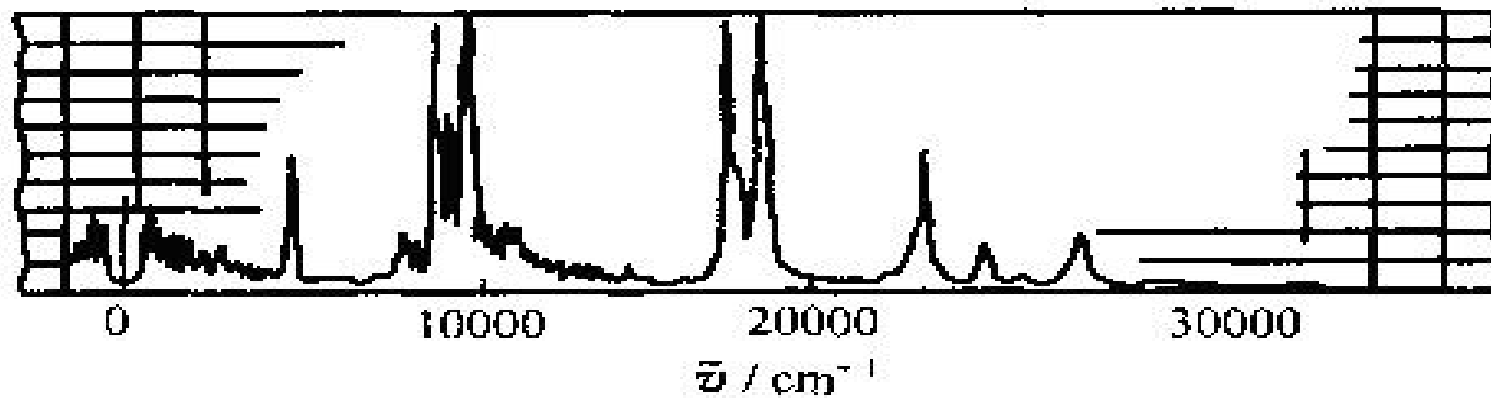


图3 光的干涉



(a)



(b)

图4 某一有机化合物的干涉图
其中 (a) 中扫描表示动镜移动的轨迹

试样的处理与制备

1. 红外光谱法对试样的要求

红外光谱的试样可以是气体、液体或固体，一般应符合以下要求：

①试样应该是单一组分的纯物质，纯度应 $>98\%$ 或商业规格，这样才便于与纯化合物的标准光谱进行对照。多组分试样应在测定前尽量预先用分馏、萃取、重结晶、区域熔融进行分离提纯，否则各组分光谱互相重叠，难于解析。

②试样中不应含游离水。水本身有红外吸收，会产生光谱干扰，而且会侵蚀吸收池的盐窗。

③试样的浓度和样品厚度应适当，应使光谱图中大部分吸收峰的透射比处于 10% 范围内

2. 制样方法

(1)气态试样 气态试样可在玻璃气槽内进行测定，它的两端粘有红外透光的NaCl或KBr窗片。先将气槽抽真空，再将试样注入。

(2)液体和榴液样品 常用的方法有液体池法和液膜法。沸点较低，挥发性较大的样品可用液体池法。将液体注入封闭液体池中，液层厚度一般 $0.01—1\text{mm}$ 。沸点较高的样品可采用液膜法，将样品直接滴在两块盐片之间，形成液膜。对于一些吸收很强的液体，当用调整厚度的方法仍不能得到滴意的谱图时，可用适当的溶剂配成稀溶液来测定。所选溶剂在光谱区内本身没有强烈吸收，不侵蚀盐窗，对试样没有强烈的溶剂化效应等。

(3)固体试样 常用的方法有压片法、石蜡糊法和薄膜法。

压片法是将1—2mg试样与200mg纯KBr研细混匀，置于模具中，用 $(5—10) \times 10^7 \text{Pa}$ 压力压成透明薄片，即可用于测定。试样和KBr都应干燥处理，研磨到粒度小于 $2\mu\text{m}$ ，以免散射光。MI在 $4000—400\text{cm}^{-1}$ 光区不产生吸收，因此可测绘全波段光谱图。

石蜡糊法是将干燥处理的试样研细，与液体石蜡或全氟代烃混合，调成糊状，夹在盐片中测定。

薄膜法主要用于高分子化合物的测定。可将它们直接加热熔融后涂制或压制成膜。也可将试样溶解在低沸点的易挥发溶剂中，涂在盐片上，待溶剂挥发后成膜测定。

当样品量特别少或样品面积特别小时，必须采用光束聚光器，并配有微量液体池、微量固体池和微量气体池，采用全反射系统或用带有卤化碱透镜的反射系统进行测量。

红外光谱的应用和分析方法

红外光谱又称为分子振动转动光谱，也是一种分子吸收光谱。当样品受到频率连续变化的红外光照射时，分子吸收了某些频率的辐射，并由其振动或转动引起偶极矩的净变化，产生分子振动和转动，能级从基态到激发态的跃迁，使相应于这些吸收区域的透射光强度减弱。记录红外的百分透射比与波数或波长的关系曲线，就得到红外光谱。红外光谱法不仅能进行定性和定量分析，而且从分子的特征吸收可以鉴定化合物和分子结构。

定性分析

(1) 已知物的鉴定 将试样的谱图与标形的谱图进行对照，或者与文献上的标形谱图进行对照。如果两张谱图各吸收峰的位置和形状完全相同，峰的相对强度一样，就可认为样品是该种标准物。如果两张谱图不一样，或峰位不对，则说明两者不为同一物质，或样品中有杂质。如用计算机谱图检索，则采用相似度来判别。使用文献上的谱图应当注意试样的物态、结晶状态、溶剂、测定条件以及所用仪器类型均应与标准谱图相同。

(2)未知物结构的测定

测定未知物的结构是红外光谱法定性分析的一个重要用途。如果未知物不是新化合物可以通过两种方式利用标形谱图来进行查对：一种是查阅标准谱图的谱带索引，寻找与试样光谱吸收带相同的标形谱图；另一种是进行光谱解析，判断试样的可能结构，然后再由化学分类索引查找标推谱图对照核实。

在对光谱图进行解析之前，应收集与样品有关的资料和数据。如样品的来源，可能是哪类化合物，测定试样的物理常数，如熔点、沸点、溶解度、折光率等作为定性分析的旁证：根据元素分析及相对分子质量的测定，求出化学式并计算化合物的不饱和度。计算公式如下：

$$\Omega = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2}$$

式中 n_1 、 n_3 、 n_4 分别为分子中所含的一价、三价和四价元素原子的数目。当计算得 $\Omega=0$ 时，表示分子是饱和的链状烃及其不含双键的衍生物 $\Omega=1$ 时，可能有一个双键或脂环； $\Omega=2$ 时，可能有两个双键或脂环，也可能有一个叁键 $\Omega=4$ 时可能有一个苯环等。但是二价原子如S，O等不参加计算。

图谱解析一般先从基团频率区的最强谱带入手，推测未知物可能含有的基团，判断不可能含有的基团。再从指纹区的谱带来进一步验证，找出可能含有基团的相关峰。用一组相关峰来确认一个基团的存在。对于简单化合物，确认几个基团之后，便可初步确定分子结构，然后查对标准谱图核实。

举例 有一无色挥发性液体，化学式为 C_9H_{12} ，红外光谱如图5所示，推测其结构。

解 ①计算不饱和度：
$$\Omega = 1 + 9 - \frac{12}{2} = 4$$

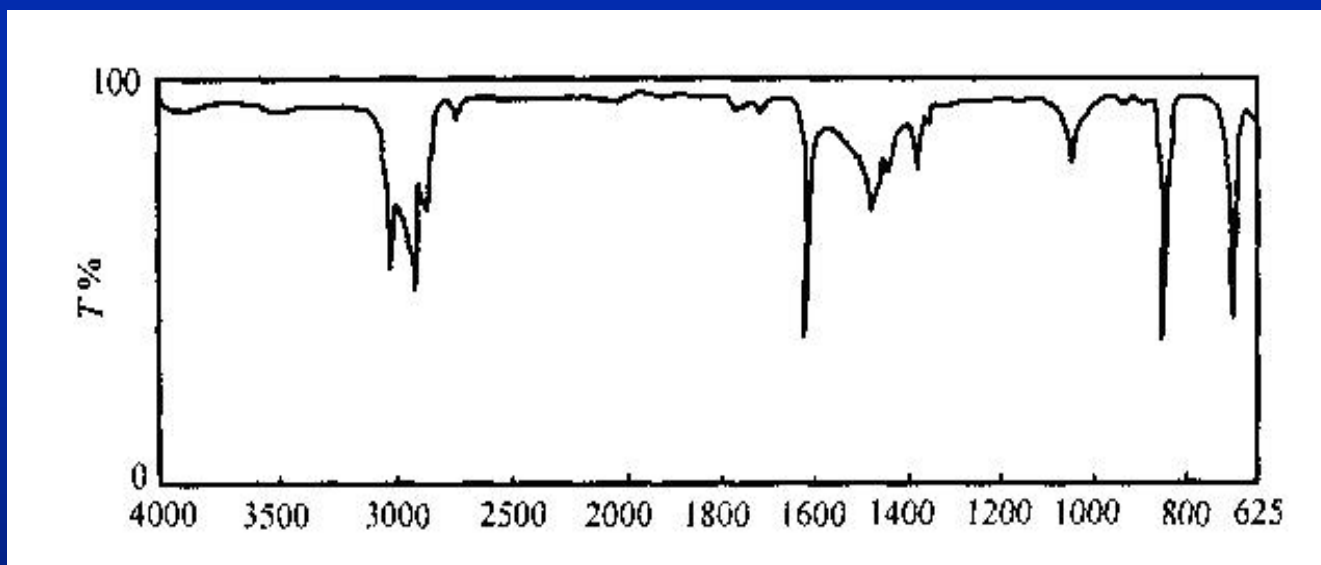
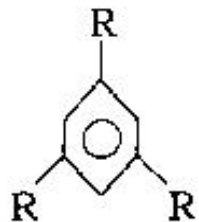
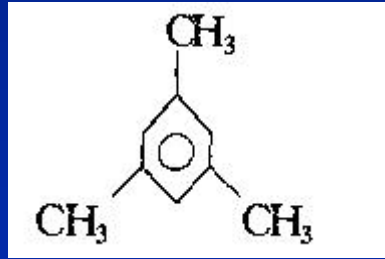


图5 某化合物的红外光谱图

②各峰归宿如下表:

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	归 宿	结构单元	不饱和度	化学式单元
3020~3000	$\nu_{\text{C-H}}$ 不饱和的 } $\nu_{\text{C=C}}$ 芳环 } 1,3,5 } $\gamma_{\text{C-H}}$ 三取代 }		4	C_6H_3
1610				
840				
690				
3000~2880	$\nu_{\text{C-H}}$ 饱和	$(-\text{CH}_3)_n$		C_6H_9
1370	$\delta_{\text{C-H}}$ 甲基			

③说明: 不饱和度是4, 说明可能存在苯环。在 1600cm^{-1} 存在的吸收峰, 加之在 840cm^{-1} 和 690cm^{-1} 处的苯核的C—H面外弯曲振动进一步确定苯核的存在; 谱图中的后两个峰还说明是1, 3, 5—三取代衍生物。一般来说, 当不饱和度大于4时, 就可考虑化合物中是否含有苯核。 1370cm^{-1} 处出现的吸收峰是甲基的对称弯曲振动产生的。化学式 C_9H_{12} 中去掉一个三取代的苯核后, 还剩下 C_3H_9 , 而且谱图上只有一个 1370cm^{-1} 处的峰比较特征, 所以 C_3H_9 是3个甲基组成的。综上所述, 化合物的结构为下式所示。



定量分析

红外光谱定量分析是依据物质组分的吸收峰强度来进行的，它的理论基础是Lambert—Beer定律。红外光谱定量时吸光度的测定常用基线法，如图6。假定背景的吸收在试样吸收峰两侧不变(即透射比呈线性变化)，可用画出的基线来表示该吸收峰不存在时的背景吸收线，图中I与I₀之比就是透射比(T)。一般用校准曲线法或者与标准比较来定量。测量时由于试样池的窗片对辐射的反射和吸收，以及试样的散射会引起辐射损失，因此必须对这种损失进行补偿与校正。此外，试样处理方法和制备的均匀性都必须严格控制，以使其一致。

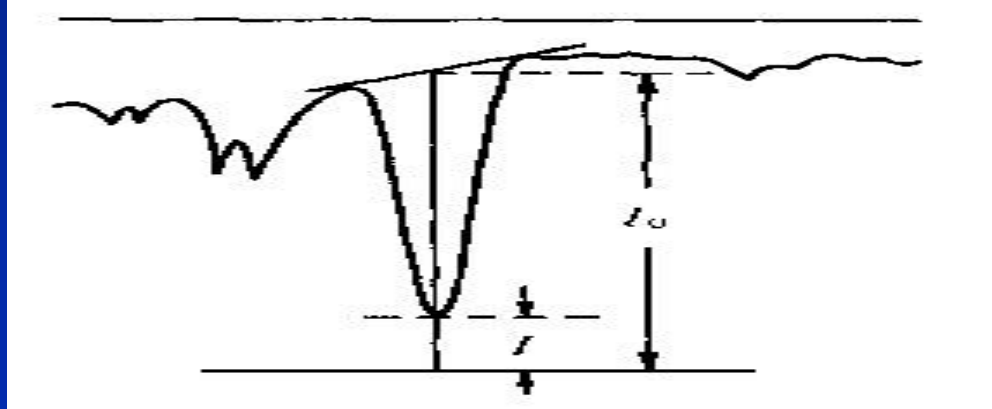


图6 基线的画法

实验报告要求

- 1.画出傅立叶红外谱仪原理示意图。
- 2.分析所得谱线上每个峰的归宿，试推测其结构。
- 3.分别说明红外光谱法的特点和产生红外吸收的条件。

实验四、用DSC研究非晶合金的相转变

实验目的

- 1.通过用DSC测定NiP非晶合金在回火加热时的DSC曲线，熟悉DSC的工作原理以及掌握正确的测试方法。
- 2.分析DSC曲线，进一步了解NiP非晶合金回火的转变特点，并学会观察和分析DSC曲线的方法。

基本原理

对于非晶合金，由于其结构的亚稳态结构特征，在加热过程中，必然会发生组织结构的变化，并且这些结构变化会伴随着一定的热效应。非晶态合金在加热过程中通常会发生结构弛豫和晶化等结构变化，这些结构变化所导致的吸热或放热反应都可以通过DSC进行测定，从而得到非晶样品在加热过程中组织变化的信息。

图1为另外一种非晶合金ZrTiCuNiBe的DSC测试曲线。从图中可以看出，样品在435°C左右发生明显的结构弛豫，并产生小的放热峰，当继续加热到460°C时，发生明显的大的放热峰，这是由于非晶发生晶化所产生。

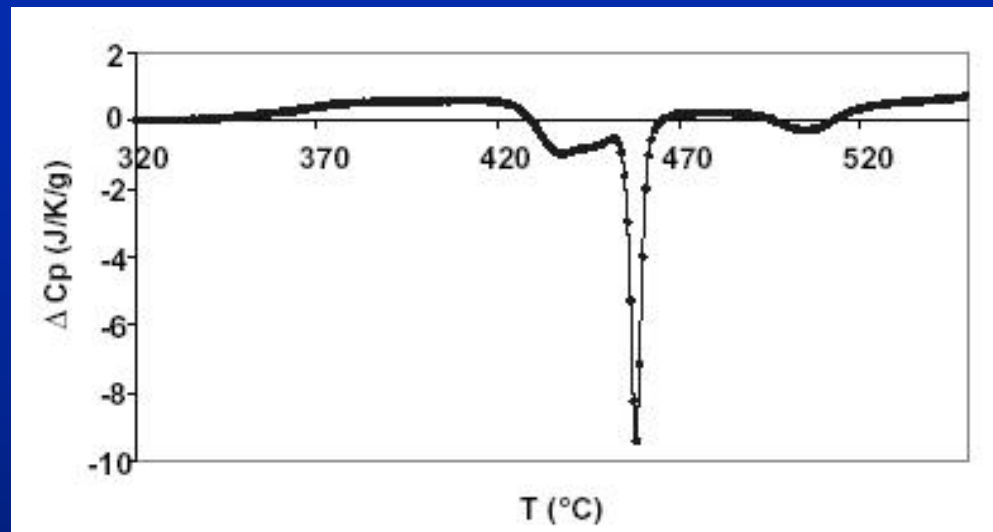


图1 DSC曲线（ZrTiCuNiBe非晶合金）

差热分析仪的结构及测试方法

DSC的测量原理如下图所示，试样和参比试样坩锅下面装有两组补偿加热电阻丝。并且有一个差动功率补偿放大器。当试样在加热过程中产生热效应时，试样和参比试样之间出现温度差。通过差热微伏放大器和差动功率补偿放大器，使流经补偿加热电阻丝的电流发生变化。当试样放热时，试样温度高于参比试样温度，功率补偿放大器自动调节补偿加热电阻丝的电流，使试样下面的电流减小，参比试样下面的电流升高，降低试样温度；反之，试样吸热时，补偿放大器使试样电流立即增大。直至两边热量平衡，温度差消失为止。也就是说，试样在相变过程中产生的热效应所引起的热量变化，由于及时调控输出电流和功率而得到补偿。相变过程中，功率补偿电路的电功率随试样温度或时间的变化就是DSC曲线。即DSC曲线的纵坐标为试样与参比试样的功率差，亦可称为热流率(试样放热或吸热的速度)，单位为mJ/s，横坐标是温度或时间。由于DSC是通过测定试样与参比试样吸收的功率差来代表试样的热焓变化，故DSC曲线上的峰所包含的面积就是转变的热效应。

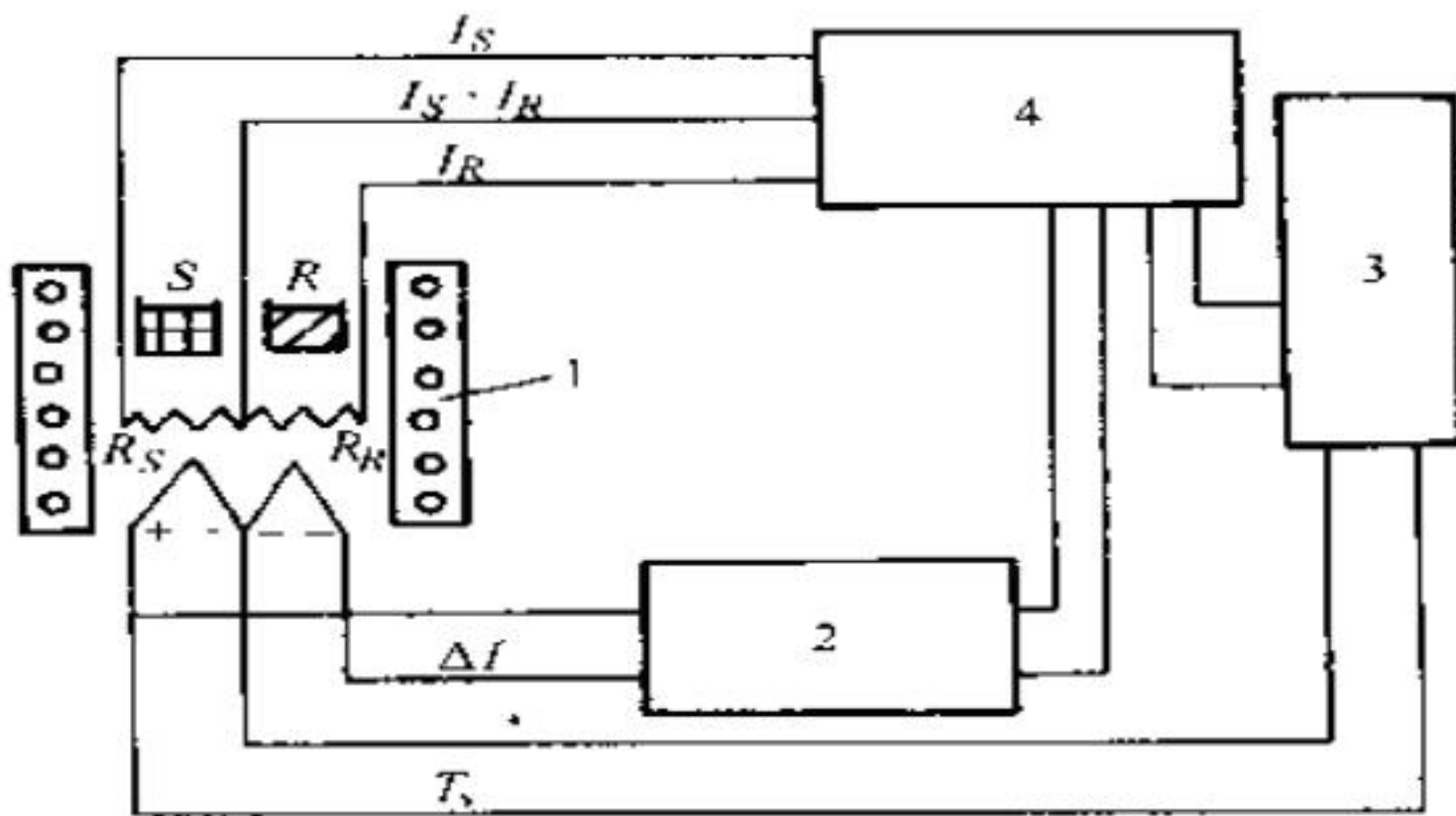


图2 DSC的工作原理图

1 加热电炉 2 微伏放大器 3 记录仪 4 差动功率补偿放大器

DSC测量结果的精度与下列因素有关：

1. 试样的形状及数量 试样一般为粉末状，研究金属时，也常用与坩锅尺寸相近的圆片试样。试样重量一般为几毫克到几百毫克。而且，试样和参比试样的重量要匹配。

2. 参比试样的选择 参比试样必须采用在试验的湿度范围内不发生相变的材料，它的热容及热导率和试样材料应尽可能相近。非金属试样采用 α - Al_2O_3 作参比试样。金属试样用钼和镍作参比试样。亦可采用与试样相同的材料，但需经退火处理，得到稳定的组织。

3. 升温速度的影响 一般情况下升温速度变化会引起峰温移动和峰高及峰的面积变化。

4. 气氛控制 本仪器可以在空气和 N_2 、He、Ar等保护气氛下进行加热。有色金属和钢铁选择 N_2 或Ar作为保护气氛。

实验设备及材料

1. STA449C型综合热分析仪一台；
2. 分析天平一台；
3. 电化学方法制备的NiP非晶样品；
4. 质量与试样相同的参比试样一个。

实验步骤

1. 将试样和参比试样分别放于镍坩锅内。
2. 将“差热”“差动”选择开关置于“差动”位置，微伏放大器和量程开关置于 $\pm 100\text{kV}$ 处。
3. 选择升温速度，按下温度程序控制单元的“工作”旋钮，然后通过“加热炉电源”，炉温按预定加热速度升温。
4. 升温开始，DSC曲线往往偏离基线，当偏差过大，加热又未出现峰温前，可旋动差热放大器单元的“移位”旋钮，把DSC曲线移到中间的位置。相变开始，曲线即偏离正常走向，切点即为相变温度，峰温即为相变温度。

实验报告

1. 简述用DSC研究非晶加热过程转变的原理。
2. 记录试样和参比试样重量、量程、气氛、升温速度和走纸速度等试验条件，写出DSC研究非晶合金加热过程转变实验的主要操作步骤。
3. 从DSC曲线上找出转变特征点，结合加热过程转变理论，对DSC曲线进行分析。

思考题

1. DSC在材料研究中有哪些应用？
2. 影响DSC试验结果的主要因素是什么？
3. 与电阻分析、膨胀分析等其它物理性能分析方法相比转变有何特点？

谢谢！

燕山大学

国家材料综合实验教学示范中心

于金库