

文章编号:1674-2869(2011)07-0081-06

氧化钛锡复合纳米粉的制备及其气敏性

宋文龙¹, 郑聚成², 陈高峰¹, 何芳远¹, 林志东¹

(1. 武汉工程大学等离子体化学与新材料省重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心合成橡胶所, 甘肃 兰州 730060)

摘 要: TiO_2 和 SnO_2 都是 n 型半导体, 广泛应用于检测 H_2 、CO、醇类等气体的气敏传感器的研究中. 本文以钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和结晶四氯化锡 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用共沉淀法, 制备出氧化钛、氧化锡复合纳米粉. 通过 XRD、AFM 对制备的复合材料进行了表征. 以二氧化锡和二氧化钛摩尔比分别为 2:1; 4:1; 6:1; 8:1; 10:1 的 5 种复合纳米粉体为基体材料, 制成旁热式气敏传感器; 采用静态配气法测试了各元件对乙醇气体的气敏性能; 对元件的灵敏度、响应及恢复特性进行了研究; 并分析了乙醇浓度、加热温度等对气敏元件气敏性能的影响. 结果表明, 复合材料由纳米晶粒组成, 复合材料中 TiO_2 含量低于 12.5% 时, 钛离子取代锡离子形成固溶体, 其气敏性能较高; TiO_2 含量大于 12.5%, TiO_2 独立形核, 形成两相复合纳米粉. 复合材料对乙醇的灵敏度随浓度的增加而增大, 呈现出比较好的线性关系. 在 273 °C, 乙醇体积分数为 400×10^{-6} 时, $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=10:1$ 的复合粉体制备的气敏元件的灵敏度高达 130.7; 并且元件具有良好的响应及恢复特性.

关键词: 纳米材料; 半导体; 传感器; TiO_2 ; SnO_2

中图分类号: TP212

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.023

0 引 言

SnO_2 和 TiO_2 是半导体金属氧化物中应用于气敏传感器的最为广泛的敏感材料, 对许多气体, 如乙醇、甲烷、硫化氢、一氧化碳等都有很好的灵敏性能^[1-5], 用 SnO_2 和 TiO_2 制成的半导体气敏传感器广泛应用于监控大气、家庭以及各种生活、生产场所的有毒有害气体和易燃易爆气体, 保障人的生命财产安全. 通常纯的 SnO_2 、 TiO_2 粉体材料制备的气敏元件, 因灵敏度低, 工作温度高等原因使得性能难以达到适用要求. 目前主要通过掺杂、复合以及纳米化等方法^[6] 来提高金属氧化物半导体的气敏性能. 掺杂是将某些物质按一定质量分数掺入基体材料中. 掺杂多为贵金属^[7-8] 和稀有金属, 是因为掺杂后可以对 SnO_2 等基体材料的晶粒生长产生抵制作用^[9-10], 从而减少其晶粒尺寸. 通过不同元素掺杂还可使气敏元件对某些特定气体具有很好的选择性作用^[11]. 根据不同需求, 有时也用化合物掺杂. 如在 SnO_2 中掺入 CuO 后^[12], 由于 SnO_2 是 n 型半导体而 CuO 为 p 型半导体, 两者形成 p-n 结的形式, 对 H_2S 气体进行检测, 发现具

有极高的灵敏度, 高达 10^6 量级. 复合是按一定计量比制备出两种或多种混合均匀的粉体, 如 TiO_2 - SnO_2 复合氧化物^[13-14] 等, 皆可以在一定程度上提高元件气敏性能. 纳米化是为得到小粒径粉体材料, 根据纳米材料的表面效应, 将气敏材料纳米化可以增大其表面积从而增强其气敏性能.

本文通过减小气敏材料的粒径和两种氧化物的复合来改善其气敏性能. 相比于其它制备方法, 如水热法、化学气相沉积法等^[15], 共沉淀法可使两种或多种材料复合更加均匀, 故本文采用共沉淀法制备氧化钛、氧化锡复合纳米粉体, 并以此为气敏材料制备成烧结式气敏元件, 并采用静态配气法对其进行了气敏测试, 测试表明制备的气敏元件具有良好的气敏性能.

1 实验部分

1.1 气敏材料的制备

将 13 mL 的钛酸丁酯加入 50 mL 无水乙醇, 将 6 mL 氢氟酸溶于 50 mL 无水乙醇, 再将两者在磁力棒搅拌下充分混合后放入真空干燥箱中, 升温至 180 °C 并保持 24 h, 形成 TiO_2 溶胶, 24 h 后

收稿日期: 2011-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(51072141)

作者简介: 宋文龙(1986-), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生. 研究方向: 纳米材料的制备与应用.

指导老师: 林志东, 男, 教授, 博士. 研究方向: 纳米功能材料的制备与应用.

关掉电源,随干燥箱冷却。

分别取 4.207 2 g 五水四氯化锡和 1.8 mL 上述溶胶溶入 25 mL 无水乙醇,混合后滴加到 30 mL 氨水中,充分反应后得到摩尔比 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=10:1$ 的凝胶,再经过抽滤、洗涤、真空干燥、研磨后放入马弗炉中升温到 500 °C,保温 2 h 再随炉冷却,得到氧化钛锡复合粉体。用同样的方法制备 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)$ 分别为 8:1;6:1;4:1;2:1 的复合粉体。

1.2 气敏元件的制备

气敏元件的制作步骤:称少量不同锡钛比的复合粉体,经研磨后加入适量无水乙醇和少量聚乙二醇调制成糊状浆料,将调制好的料浆均匀的涂在带有电极的陶瓷管表面上,晾干后即形成厚膜气敏元件,将干燥好的气敏元件放入马弗炉中,550 °C 烧结 1 h,最后将气敏元件插入基座并接入老化台,在气敏测试仪上以 5.0 V 加热电压老化 24 h,增加其稳定性。图 1 为陶瓷管和基座示意图。

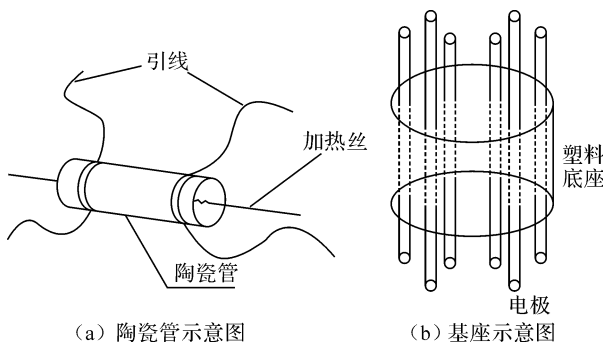


图 1 陶瓷管及基座示意图

Fig. 1 Ceramic tube and the base diagram

1.3 气敏元件的测试

本文采用静态配气法,用炜盛 WS-30A 气敏元件测试系统对制备的各气敏元件进行气敏测试。定义气敏元件的灵敏度为 $K=R_o/R_a$,其中 R_o 与 R_a 分别为代表气敏元件在空气中和通入被测气体后的电阻值。定义气敏元件的响应时间为从开始响应至达到 90% 稳定态所用的时间;恢复时间为从开始恢复到达到恢复 90% 稳定态所用的时间。

2 结果分析与讨论

2.1 材料的微观结构分析

2.1.1 X 射线衍射仪(XRD)表征 取少量复合粉体在 X 射线衍射仪(XDW5A,日本岛津公司)上进行 XRD 表征,图 2 由上到下分别是 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)$ 分别为 6:1;8:1 和 10:1 复合粉体的 XRD 图谱。

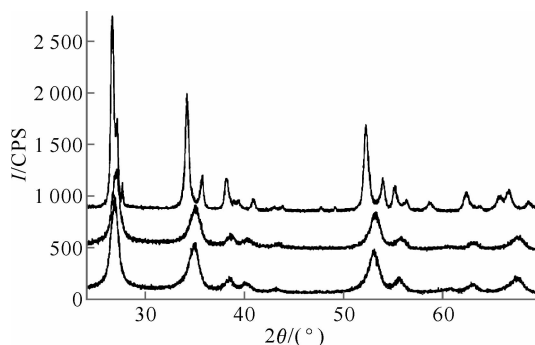


图 2 氧化钛与氧化锡复合粉体的 XRD 图

Fig. 2 SnO_2 and TiO_2 composite powder XRD diagram

由图可以看出,三种样品都有典型的 SnO_2 四方晶向特征峰,但是仅 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=6:1$ 的材料出现有 TiO_2 的特征峰,而 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)$ 分别为 8:1 和 10:1 的材料没有发现 TiO_2 的特征峰。这是由于复合纳米材料中 TiO_2 的含量较低时, TiO_2 在复合材料中是以钛离子取代锡离子形成钛离子晶格掺杂的 SnO_2 固溶体,没有独立的 TiO_2 晶粒存在,或者是 TiO_2 晶粒的含量太低,衍射峰强度太小的,导致图谱中无法观察到 TiO_2 的特征峰。

从图 2 中可以发现三种比例的复合材料的 XRD 衍射峰均出现了明显的宽化现象,说明复合材料晶粒为纳米级晶粒,根据谢乐公式,晶粒细化引起的衍射线宽化可表示为式(1)。

$$\beta = k\lambda / D \cos \theta \quad (1)$$

式(1)中: β 为晶粒细化引起的衍射线宽化度, λ 为 X 射线衍射的波长, D 为对应晶面方向的晶粒尺寸, θ 为衍射角, k 为常数,其值为 0.89。可以看出,衍射峰的宽化度随着晶粒直径 D 的减小而增加。经计算得到 SnO_2 晶粒粒径尺寸分别为: $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=6:1$ 的粉体粒径为 48 nm; $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=8:1$ 的粉体粒径为 31 nm; $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=10:1$ 的粉体粒径为 20 nm。随着 TiO_2 掺杂量的增加, SnO_2 晶粒的粒度增加,这可能与固溶体中钛离子含量多少有关。

2.1.2 原子力显微镜(AFM)表征 在本原 CSPM4000 原子力显微镜(AFM)上对 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=6:1$ 复合纳米粉体进行了 AFM 表征,测试采用的是轻敲模式,扫描范围为 0~8 000 nm,参考点设置为 0.6,扫描频率为 1Hz,结果如图 3 所示,图 3(a)、(b)分别显示的是复合材料的平面图和三维图。由图 3 可见,复合粉体颗粒呈球状堆积,尺寸在 200 nm 到 400 nm 不等、分散均匀。与 X 射线衍射分析测得的晶粒尺寸相比,颗粒尺寸明显变大,这是由于干燥、烧结过程中,纳米晶粒团聚所致,由三维图可清晰地看到团聚颗粒

的形貌.

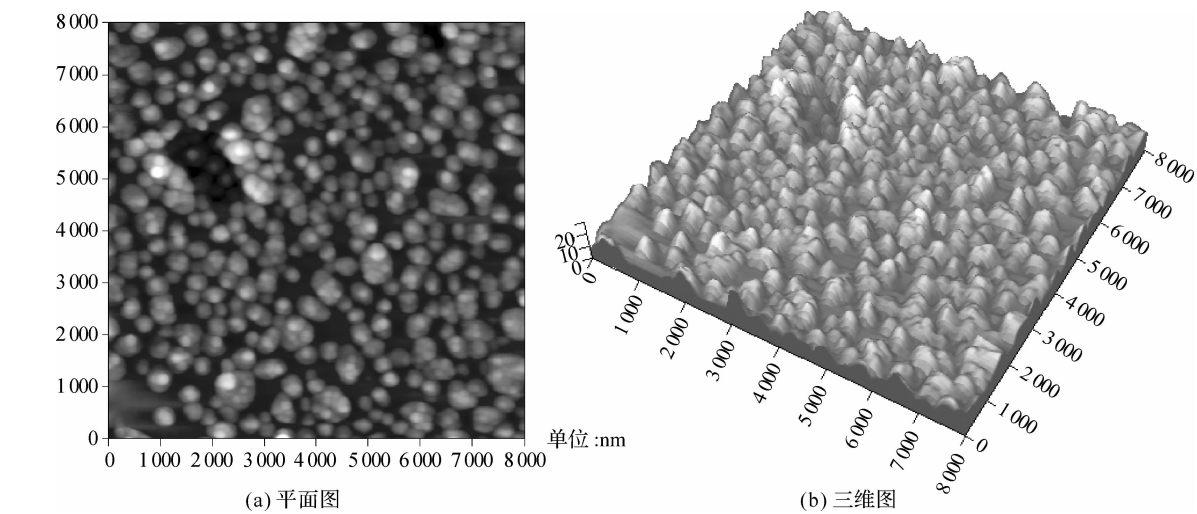


图 3 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=6:1$ 复合纳米粉体材料的 AFM 图
Fig. 3 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=6:1$ composite nano materials AFM diagram

2.2 气敏测试

2.2.1 工作温度对气敏元件电阻的影响

图 4 为各气敏元件在不同温度下空气中电阻随温度变化曲线. 由图 4 可以看出随着温度的升高,各元件电阻呈下降趋势,在 150~190 °C 电阻下降十分明显;在 190~460 °C 范围,元件电阻变化较小. 此现象是由气敏元件的电子热激发过程和表面反应共同作用的结果. 气敏元件在加热状态下,其表面会以 O^{2-} 的形式对氧进行吸附,而当温度升高时吸附在表面的 O^{2-} 离子逐渐转变为 O^- 离子的形式,从而释放出电子,使气敏元件晶粒表面负离子浓度降低,晶粒界面间的势垒下降,电阻降低. 当温度继续升高时,由于存在电子热激发,使电子移动加快,从而使元件电阻进一步降低. 在升温整个过程中,热激发过程和表面反应过程分别以不同的程度影响着气敏元件电阻的变化,两种过程进行的速度不同. 一般由热激发引起的电阻随温度变化比由表面过程引起的变化要快. 但电子得失和迁移率随温度变化的趋势有时候并不一致,在有限温度区间,当载流子密度不再

随温度变化而迁移率又由晶格振动决定时,其电阻会随温度升高而升高. 因此图 4 所示曲线符合半导体气敏材料随温度变化特性^[16].

由图 4 还可以看出各元件在相同温度下, SnO_2 中 TiO_2 的含量越少,复合纳米材料的电阻越小. 故适量掺入 TiO_2 可改变 SnO_2 的电阻值,进而可能改变其气敏性能.

2.2.2 工作温度、气体浓度对元件灵敏度的影响

图 5 是环境温度为 28 °C,相对湿度为 39% RH 的空气中,在工作温度 273 °C (加热电压 4.5 V)、332 °C (加热电压 5.0 V) 和 383 °C (加热电压 5.5 V) 时各气敏元件对乙醇(体积分数范围 $100 \times 10^{-6} \sim 1\,500 \times 10^{-6}$) 的灵敏度曲线.

从图 5 可以发现在不同工作温度下,各元件对乙醇的灵敏度都是随着乙醇浓度的增加而增大,且灵敏度随乙醇浓度的变化呈现比较好的线性关系. 在 273 °C 时气敏元件表现最高灵敏特性,其中以 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=10:1$ 的复合粉体制备的气敏元件在乙醇浓度为 400×10^{-6} 时的灵敏度高达 130.7,在 400×10^{-6} 时,其它气敏元件的灵敏度也普遍超过 30. 比较不同锡钛比例的元件灵敏度曲线,发现锡钛原子比在 10:1 到 2:1 的范围内,元件的灵敏度随钛含量的增加而减小,同时高比例的钛氧化物掺杂还导致元件电阻的急剧增加,不利用电阻检测,如原子比 $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=2:1$ 复合纳米粉体气敏元件电阻值在 3.5 V, 5.5 V 加热电压下的空气中分别为 $2.927\,7 \times 10^8 \, \Omega$, $2.706\,2 \times 10^7 \, \Omega$.

2.2.3 气敏元件对乙醇气体的响应和恢复时间

图 6 是环境温度 28 °C,相对湿度 39% RH 的

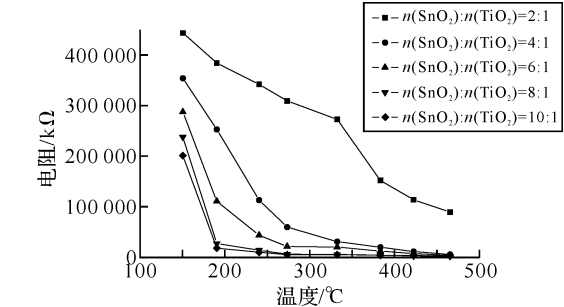


图 4 各元件在不同温度下的电阻图
Fig. 4 Each component of the resistance at different temperatures

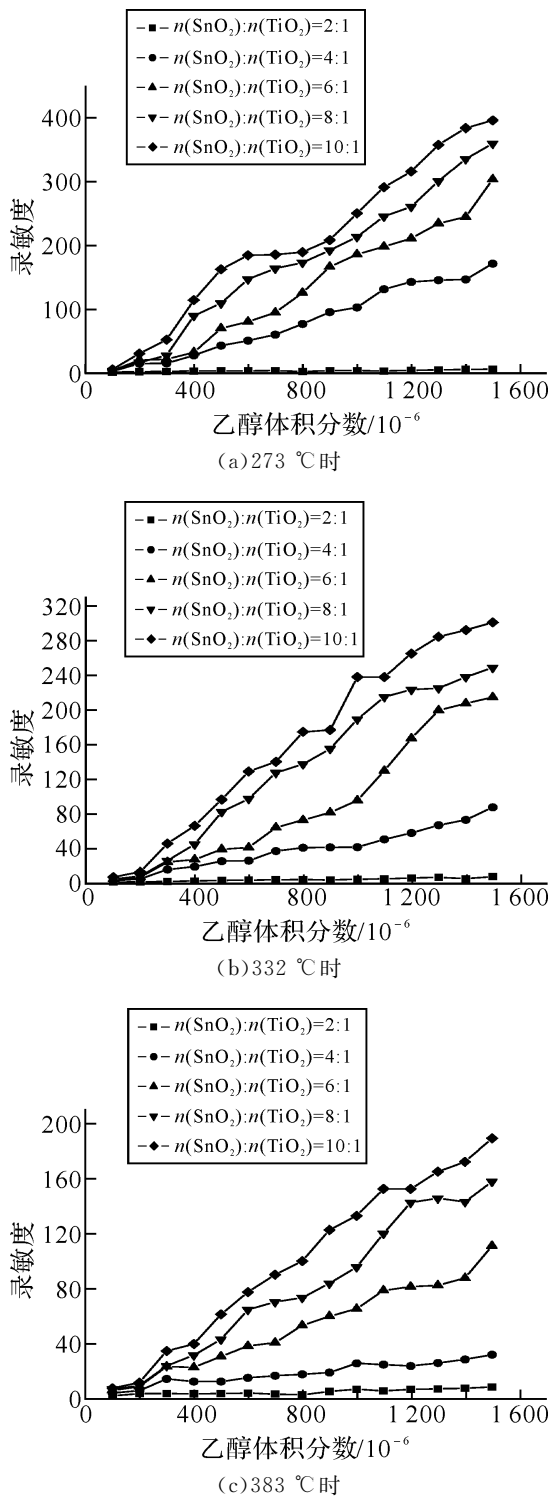


图 5 各元件在不同温度下,对不同浓度的乙醇的灵敏度曲线

Fig. 5 The components at different temperatures, different concentrations of ethanol on the sensitivity curve
空气中,SnO₂ 和 TiO₂ 摩尔比为 6:1 复合纳米粉体制备的气敏元件在工作温度分别为 190 °C、273 °C 与 383 °C 时,对浓度为 300×10⁻⁶ 的乙醇气体的响应和恢复特性曲线。

从图 6 可以计算出,图 6a 响应时间为 18 s,恢复时间为 52 s;图 6b 响应时间为 15 s,恢复时间为

25 s,图 6c 响应时间为 10 s,恢复时间为 18 s. 对比 190 °C、273 °C 和 383 °C 下气敏元件的响应和恢复时间,发现随着气敏元件工作温度升高,其响应时间和恢复时间都明显缩短,说明适当提高气敏元件的工作温度有助于提高其响应及恢复特性. 综合考虑元件的灵敏度和响应、恢复特性,对于 SnO₂ 和 TiO₂ 摩尔比为 6:1 及以上的元件,最佳工作温度为 273 °C.

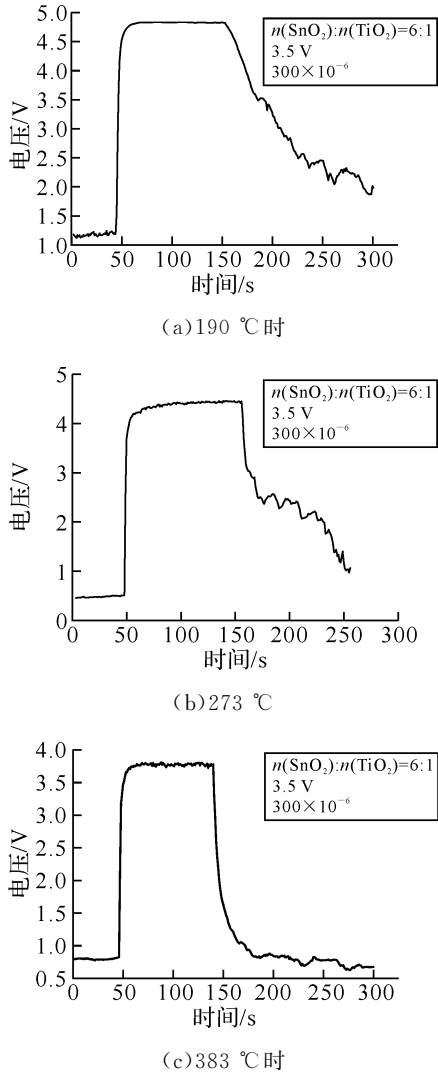
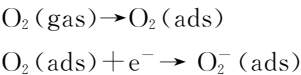


图 6 气敏元件对浓度为 300×10⁻⁶ 的乙醇的响应和恢复特性曲线

Fig. 6 Concentration of 300×10⁻⁶ gas sensors to ethanol in the response and recovery curve

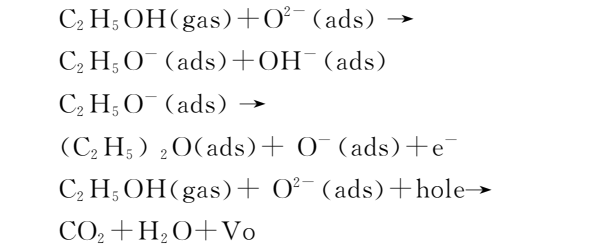
2. 2. 4 气敏元件对乙醇气体的气敏机理分析

气敏元件气敏性是由于 SnO₂ 和 TiO₂ 纳米复合粉体材料通常都含有表面悬键和氧缺陷,有较高的表面活性,对温度、湿度、光等环境因素和环境某些气氛非常敏感. 通常气敏元件表面吸附有大量的氧,氧在表面可能有以下几种存在形式:



$O_2^-(ads) + e^- \rightarrow 2O^-(ads)$
 $O^-(ads) + e^- \rightarrow O_2^-(ads)$

由于 SnO₂ 和 TiO₂ 纳米复合粉体都属于 n 型金属氧化物半导体材料,氧在其表面形成负离子吸附,表面空间电荷层区域的传导电子数减少,造成表面电荷率下降,使材料电导率下降,电阻上升.根据乙醇在气敏元件表面的反应产物的种类,发现在一定温度下会有乙醚、H₂O 生成,因而推断在传感器表面反应过程如下:



上述反应过程均是向 SnO₂ 和 TiO₂ 纳米复合粉体表面注入电子,导致电子浓度增加,使其电导率增大,从而引起固有电阻减小.这与测试所得到的气敏元件气敏特性曲线所表现的结果一致.

从图 5 可以看到,在相同工作温度和乙醇浓度下,在一定量范围内,随着 TiO₂ 含量的减少,其复合粉体气敏元件灵敏性增强.这是由于复合氧化钛锡材料中形成了钛离子取代锡的 SnO₂ 固溶体,在一定程度上改变了 SnO₂ 的带隙宽度,使其捕获电子,传导电子的能力增强,从而使其气敏性有很大的提升.这说明纳米 SnO₂ 中掺入纳米 TiO₂ 可以提高其对乙醇气体的灵敏性.观察还发现在本文研究范围内,元件的气敏性能随着 TiO₂ 的量减少而增强,而 TiO₂ 含量为多少时元件气敏性能最佳,还不能得出,需进一步研究.

3 结 语

采用共沉淀法制得 SnO₂ 与 TiO₂ 复合粉体,复合粉体为纳米晶结构,具有较大的比表面,在 SnO₂ 中含低浓度的 TiO₂ 时,可形成钛离子取代锡的 SnO₂ 固溶体,对元件气敏性能有较大地提高.制备的 $n(SnO_2):n(TiO_2)=10:1$ 的气敏元件对乙醇有很高的灵敏度,在低温 273℃,对浓度为 400×10^{-6} 的乙醇时,灵敏度高达 130.7,元件的响应和恢复特性较好,在最佳工作温度 273℃时响应、恢复时间分别为 15 s 和 25 s.

参考文献:

[1] Wang HC Li Y, Yang MJ, et al. Fast response thin film SnO₂ gas sensors operating at room temperature

[J]. Sensors and Actuators. B, Chemical, 2006,119 (2):380-383 (2).

[2] 于灵敏,朱长纯,范新会,等. SnO₂ 纳米颗粒对 CH₄ 气敏特性的研究 [J]. 西安交通大学学报, 2009, 43 (6):118-123.

[3] 王晓兵,寇玉鹏,梁慧君,等. CuO 掺杂纳米 SnO₂ 的气敏性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2008, 27 (2): 16-18.

[4] Chang Sup Moon, Hae - Ryong Kim, Graeme Auchterlonie, et al. Highly sensitive and fast responding CO sensor using SnO₂ nanosheets [J]. Sensors and Actuators,2008,131:556-564.

[5] Masayoshi Yuasa. Takanori Masaki. Tetsuya Kida, et al. Nano - sized PdO loaded SnO₂ nanoparticles by reverse micelle method for highly sensitive CO gas sensor [J]. Sensors and Actuators, 2009, 136: 99 - 104.

[6] 徐海萍. 提高半导体气敏元件检测能力的有效途径 [J]. 传感器世界, 2002, 8 (2):20-23.

[7] 张宏,林志东,许涛,等. 纳米氧化钛基气敏材料的合成与气敏性能研究 [J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31 (7):69-72.

[8] 周旋,陈高峰,龙钰璇,等. 掺镍多孔纳米 SnO₂ 材料的制备及其气敏性能 [J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32 (12):73-75,79.

[9] 满丽莹,徐红燕,李苹,等. 微波水热法制掺铈 SnO₂ 纳米气敏材料及其性能 [J]. 济南大学学报:自然科学版 2010, 24 (4):347-350.

[10] 曾文,林志东,高俊杰,等. 金属离子掺杂纳米 SnO₂ 材料的气敏性能及掺杂机理 [J]. 纳米技术与精密工程, 2008, 6 (3):174-179.

[11] 牛新书,邓伟娜,孙静霞,等. In³⁺ 掺杂 SnO₂ 纳米粉体的制备及气敏性能研究 [J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 2010, 38 (3):82-85.

[12] He Lifang, Jia Yong, Meng Fanli, et al. Development of sensors based on CuO - doped SnO₂ hollow spheres for ppb level H₂S gas sensing [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44 (16):4326-4333.

[13] 姜向东,史晓妮,张文瑞,等. SnO₂ - TiO₂ 的制备及气敏性能研究 [J]. 计测技术, 2010, 30 (Z1):120-123.

[14] 曾文,林志东. SnO₂ 掺杂纳米 TiO₂ 材料气敏性能研究 [J]. 传感器世界, 2007, 13 (9):13-16.

[15] 郝品,黄剑锋. 气敏传感器 SnO₂ 纳米粉体的制备方法 & 研究进展 [J]. 仪表技术与传感器, 2010:11-14.

[16] 陈庆春,邓慧宇,马燕明,等. 聚乙二醇在新材料制备中的作用及其机理 [J]. 日用化学工业, 2002, 32 (5):35-38.

Preparation and gas – sensing characterization of TiO_2 and SnO_2 composite nanoparticles

SONG Wen – long¹, ZHENG Ju – cheng², CHEN Gao – feng¹, HE Fang – yuan¹, LIN Zhi – dong¹

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. China National petroleum Coporation, Lanzhou Chemical Research Center of the syntetic rubber, Lanzhou 730060, China)

Abstract: SnO_2 and TiO_2 are n – type semiconductors which were widely used in detection of H_2 , CO , alcohols in gas sensors. In this paper, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were used as raw materials, SnO_2 and TiO_2 composite nanoparticles were prepared by coprecipitation. The composite nanoparticles were characted by XRD, AFM. Five composite powders of SnO_2 and TiO_2 molar ratio were 2:1, 4:1, 6:1, 8:1, 10:1, which were fabricated into indirect – heating gas sensor. The gas sensing properties of these gas sensors to ethanol gas was studied by Static gas distribution method. The results show that the composite material formed nano – grains, when the TiO_2 concentration was less than 12.5%, Ti^{4+} replace Sn^{4+} of the SnO_2 formed solid solution which gas – sensing properties is very good. When TiO_2 concentration was more than 12.5%, the TiO_2 formed nanocrystal separately. The sensitivity of SnO_2 and TiO_2 composite sensors increased linearly as ethanol concentration increasing. At 273°C, ethanol concentration as 400×10^{-6} , the sensitivity of sensor prepared by the $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 10:1$ was 130.7, also had good response and recovery characteristics.

Key words: nanomaterials; semiconductor; sensor; titanium dioxide; tin dioxide

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 65 页)

Synthesis and characterization of nanoclip – like polyaniline

ZHAO Xu, LI Qiang, LI Liang

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) nanoclips are successfully synthesized by a novel template, which is composed of hexadecyl trimethyl ammonium bromide and ammonium persulfate. FT-IR spectroscopy and scanning electron microscopy are used to characterize the structures and morphologies of the PANI. Besides, electrochemical workstations and four-point probe are also used to investigate the electrochemical activity and conductivity of the PANI.

Key words: hexadecyl trimethyl ammonium bromide; ammonium persulfate; PANI; template

本文编辑: 陈小平