

纳米 SnO₂-TiO₂ 复合材料的氢敏性能及气敏机理*

刘天模, 曾文

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030)

摘要: 以钛酸正丁酯和 SnCl₄ · 5H₂O 为前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备了 SnO₂ 及 Sn/Ti 摩尔比为 5/1 的 SnO₂-TiO₂ 复合纳米材料, 并以此复合材料制备了旁热式气敏传感器, 对两者的氢敏性能做了比较, 利用第一性原理对其气敏机理进行了理论分析。结果表明, TiO₂ 的掺杂使 SnO₂ 导带底部产生了掺杂能级, 使 SnO₂ 元件电阻下降, 并随温度的上升出现先快速下降后缓慢下降 2 个过程。SnO₂-TiO₂ 元件对 H₂ 的灵敏性明显优于 SnO₂ 元件。吸附 H 后的 SnO₂ 电子态密度变化较小, 而 SnO₂-TiO₂ 的电子态密度则有明显变化, 并产生了掺杂能级, 导带负移, 促进了能带间的电子转移。

关键词: SnO₂-TiO₂; 氢气; 灵敏度; 能带

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2009)07-1229-04

1 引言

金属氧化物作为半导体气敏材料具有成本低、灵敏度高、易操作与控制、易与微电子系统兼容等优点而日益受到重视, 其中当今广泛应用的是 SnO₂ 气敏材料, 随着研究的深入与近年来纳米技术的迅速发展, 人们发现纳米 TiO₂ 气敏材料具有工作温度低、性能好、制备简单等优点, 因此逐渐成为人们关注的另一个热点^[1-3]。SnO₂-TiO₂ 复合材料已广泛用于光催化方面的研究^[4-7], 但用于氢敏材料方面的研究仍不多见。

制备了纯 SnO₂ 及掺杂 TiO₂ 作为气敏材料, 研究了其对氢气气体的气敏性能, 并建立了简单的理论模型, 利用第一性原理计算了 SnO₂ 及 SnO₂-TiO₂ 的能带结构以及在吸附 H₂ 前后的电子态密度变化, 从能带理论上分析了材料对 H₂ 的敏感性能。通过与实验结果进行比较, 为 SnO₂-TiO₂ 复合材料在气敏传感方面的应用提供理论指导。

2 实验过程

2.1 样品的制备

取 10ml Ti(OC₄H₉)₄ 在剧烈搅拌条件下, 缓慢逐滴加到 26ml 无水乙醇中, 再继续搅拌 30min, 得到浅黄色透明溶液 A; 按计算 Sn 和 Ti 的摩尔比例取一定量的 SnCl₄ · 5H₂O 加入到溶液 A 中, 搅拌使溶液均匀

透明, 得到 B 液; 将 20ml 无水乙醇、2ml 浓 HCl 和少量蒸馏水混合均匀后得到无色透明溶液 C; 将 C 在剧烈搅拌条件下, 缓慢滴加到 B 中, 可得到淡黄色透明溶液, 继续搅拌 2h, 然后密封静置, 真空干燥后得到白色凝胶颗粒。将干凝胶研磨细化后, 在 450 °C 下煅烧 2h, 即可得到 SnO₂-TiO₂ 复合粉末。按照文献[8]法制备了 SnO₂ 粉体材料。

2.2 气敏元件的制备

将制备的纳米粉末以无水乙醇及少量聚乙二醇(分散剂)调成糊状, 均匀涂抹到 Al₂O₃ 陶瓷管表面, 在空气中风干后放置马弗炉内 150 °C 烧结 2h, 随炉冷却后取出, 辅以加热丝后制成旁热式烧结型气敏元件, 并放置工作台中 100 °C 老化 72h。

2.3 材料结构及气敏性能表征

在日本岛津 D-5AX 射线衍射仪以及在本原 CSPM4400 原子力显微镜中对所制备的材料进行了表征。

测试采用静态配气法, 在河南 WS-30A 气敏元件测试系统中进行, 负载电阻为 1M Ω。把元件的灵敏度定义为:

$$K = \frac{R_0}{R_a}$$

式中 R₀ 和 R_a 分别是气敏元件在空气中和通入被测气体后的电阻值。定义元件的响应时间为响应开始到达 90% 稳定态的时间; 恢复时间为从恢复开始到达恢复 90% 稳定态的时间。

3 结果与讨论

3.1 XRD 表征

由图 1 可见粉末中 SnO₂ 为金红石相, 且衍射峰较宽, 峰强度较低, 这是由于粉体颗粒细小且晶型发育不完整造成, 一般认为, 掺杂物质对晶体发育的影响是由于外来物质附在 SnO₂ 晶粒表面, 降低其生长能因此引起了抑制行为^[9]。由于 SnO₂ 和 TiO₂ 晶体结构相同, 同为四方晶系 P42/mnm 群, 且 6 配位的粒子半径也很接近 (R_{Ti⁴⁺} = 0.067nm, R_{Sn⁴⁺} = 0.069nm), 二者电价相同, 电负性相近 (X_{Ti} = 1.5, X_{Sn} = 1.8), 因此, TiO₂ 不仅可以在晶粒边界与 SnO₂ 产生反应而形成固溶相 SnTiO₂, 而且可以扩散进入颗粒体内, 形成了

* 基金项目: 重庆大学研究生创新基金资助项目(200809 Y1B0019)

收到初稿日期: 2008-12-29

收到修改稿日期: 2009-03-03

通讯作者: 刘天模

作者简介: 刘天模 (1953 -), 男, 重庆人, 副主任, 教授, 博士生导师, 主要从事金属材料及敏感功能材料等研究。

Ti⁴⁺ 离子对 Sn⁴⁺ 的取代, Ti⁴⁺ 以类质同象的方式进入 SnO₂ 晶格, 从而增加了 SnO₂ 变形晶格的活性, 更多的晶尖石相的 TiSnO₂ 沉积于 SnO₂ 晶界边, 可以抑制 SnO₂ 晶粒的增加, 因此掺杂 TiO₂ 可使 SnO₂ 晶粒尺寸减小^[10]。

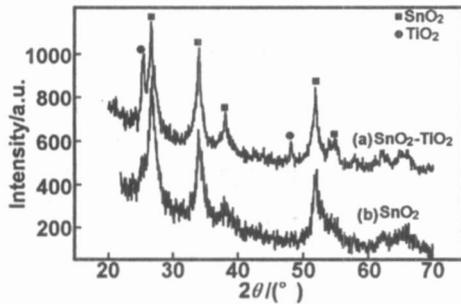


图 1 SnO₂、SnO₂-TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of samples SnO₂ and SnO₂-TiO₂

3.2 AFM 表征

如图 2(a) 所示, SnO₂ 晶体结晶较好, 颗粒形状呈叶状, 分布均匀, 经过统计计算颗粒直径为 89nm。由于 SnO₂ 的纳米晶粒十分不稳定, 其表面活性使它们很容易团聚在一起, 从而形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体, 在烧结过程中形成二次粒子^[11], 因此图中所示粒子尺寸较大。SnO₂-TiO₂ 复合材料粒子直径明显 < SnO₂, 约为 58nm, 这是由于 TiO₂ 的掺杂导致 SnO₂ 微晶粒发生某些畸变行为, 改变了其晶面的附着能, 抑制了 SnO₂ 微晶粒的持续生长。

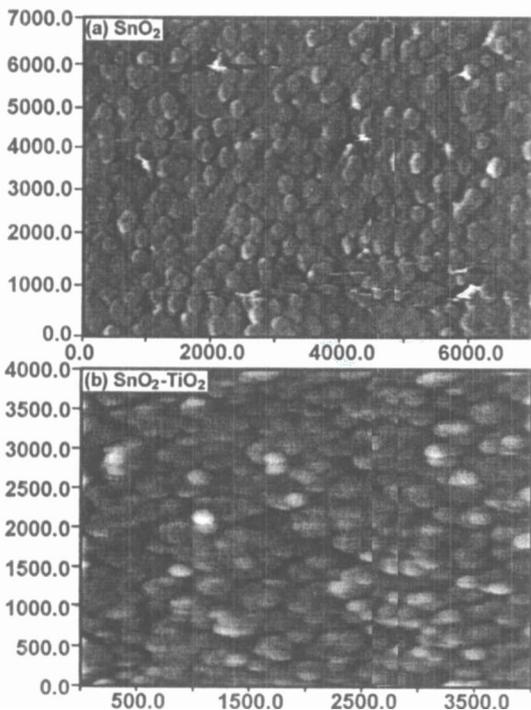


图 2 SnO₂、SnO₂-TiO₂ 的 AFM 图谱

Fig 2 AFM images of samples SnO₂ and SnO₂-TiO₂

3.3 气敏性能的测试

3.3.1 电阻-工作温度曲线

如图 3 所示, SnO₂-TiO₂ 元件比未掺杂的 SnO₂ 元件电阻在同温区内低, 由于 Ti⁴⁺ 掺入后占据了晶格中

Sn 的位置, 形成晶格缺陷, 改变了 SnO₂ 的能带结构, 导致了薄膜电阻值的降低此外, SnO₂-TiO₂ 元件在低温区(常温~200)以及高温区(250~400)两个温区段内表现出了两种变化趋势, 在低温区, 电阻随温度上升而快速下降, 电阻由 60M 下降为 26M 。在高温区, 电阻随温度变化相对缓慢电阻变化范围在 12~21M 之间, 这与掺杂后的 SnO₂ 能带结构发生改变有关

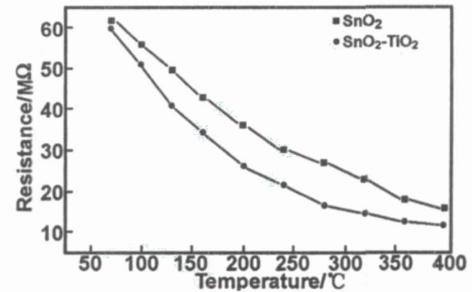


图 3 气敏元件的电阻-工作温度曲线

Fig 3 Resistance and operating temperature cure of gas sensor

3.3.2 响应-恢复曲线

在环境温度为 20 , 湿度为 38 % , 工作温度为 250 时, 测试了元件对 H₂ 的气敏性能, 结果如图 4 所示。

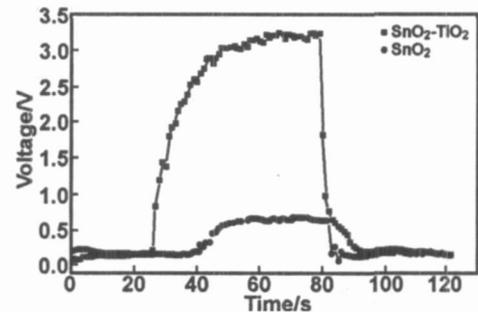


图 4 气敏元件的响应-恢复曲线

Fig 4 Response and recovery cure of gas sensor

由图 4 所示, SnO₂ 元件对 H₂ 灵敏度较低, 最大灵敏度仅为 3, 响应-回复时间较长。而掺杂 TiO₂ 后的 SnO₂ 元件对 H₂ 的灵敏度明显得到提高, 最高灵敏度可达 12, 此外, 响应-恢复时间也相对较短, 分别为 26、13s。经过对比, TiO₂ 的掺杂改善了 SnO₂ 对 H₂ 的气敏性能。

3.4 气敏性能理论分析

金属氧化物在空气中易发生氧吸附, 使得材料具有较高的电阻率, 当还原性气体把化学吸附层中的氧气移出时, 由于能带发生弯曲, 电子跃迁程度更大, 化学吸附层的电阻率降低, 且电阻率的下降随还原性气体的浓度的增加而增加。金属氧化物氢气传感器就是根据这一原理来检测环境中的氢气浓度。因此我们提出了一个简单的理论模型, 计算 TiO₂ 掺杂后 SnO₂ 后的能带结构, 并计算了 SnO₂ 及 SnO₂-TiO₂ 吸附 H 后得电子态密度变化, 对其气敏机理进行分析。

利用材料模拟软件 Materials Studio 程序, 构造出 SnO₂ 晶体模型, 其中 SnO₂ 晶体为四方晶形结构, 在

体相中,每个 Sn 原子与周围 6 个 O 原子成键,具有类似于正八面体(Oh)的配位环境;每个 O 原子则与邻近的 3 个 Sn 原子成键,对其晶体 Sn 原子以 1:1 配位的 Ti 原子进行取代,利用 supercell 取 2 × 2 × 1 构造掺杂金属晶体模型。计算采用的是基于密度泛函理论(DFT)^[12]的第一性原理广义梯度近似(GGA)^[13]方法,其动能截止能量为 380eV,采用 CASTEP 模块^[14]对其能带结构及电子态密度进行了理论计算。在该系列结构中,气体分子质心到吸附位原子距离约为 3.2 Å,分子得方向随即选取,并使用周期性边界条件,使用 PBE 交换相关泛函和双 zeta 极化基函,对上述结构进行结构优化和电子结构计算,结合实验对 SnO₂-TiO₂ 气敏元件的气敏机理作了理论分析。

图 5 所示为用于计算四方晶型的 SnO₂ 原胞模型,其中大原子为 Sn,小原子为 O。SnO₂-TiO₂ 理论模型采用 super cell,对 Sn 原子进行取代,图略。

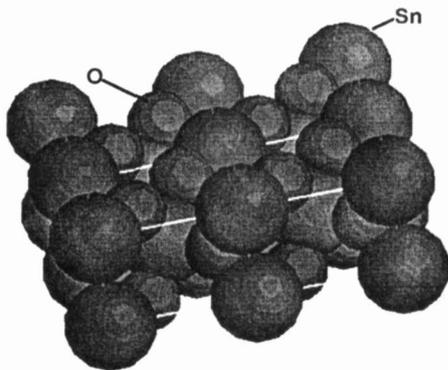


图 5 SnO₂ 理论计算模型

Fig 5 Theory calculation of SnO₂ model

图 6 为 SnO₂ 及 SnO₂-TiO₂ 的能带结构图,经过对比,在 TiO₂ 掺杂后的 SnO₂ 导带部分,能级位置变化不大,而在价带顶与导带之间产生了几个掺杂能带,出现在导带底端附近,即施主能带。

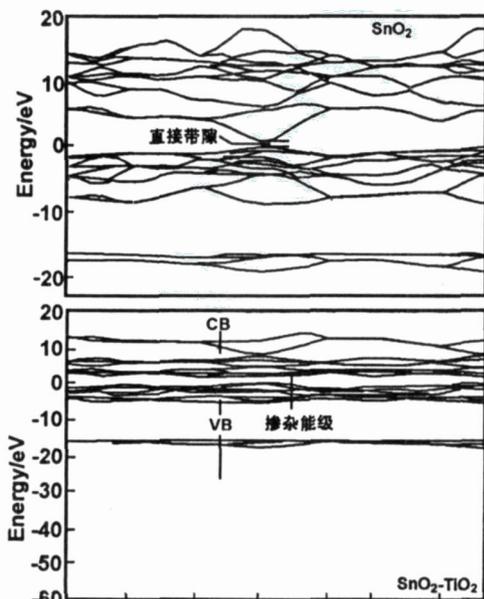


图 6 SnO₂ 及 SnO₂-TiO₂ 的能带结构

Fig 6 Energy band structure of SnO₂ and SnO₂-TiO₂

由于 SnO₂ 为 N 型半导体,导电一般主要依靠由价带热激发到导带的电子,由于施主能带比价带更靠近于导带,电子由施主能级热激发到导带远比由价带激发容易,因此施主能带的产生有助于热激发电子的迁移,增加热激发电子的数量,从而使 SnO₂-TiO₂ 元件的导电性提高,电阻值变小。因此在升温过程中,元件的 SnO₂-TiO₂ 的电阻变化产生了两个过程,在低温区,由于热激发电子的主要由施主能带提供,因此电阻下降较快。当温度继续上升达到高温区时,施主能带的电子激发逐渐完成,主要通过价带电子的激发,即本征激发。

由于这部分电子较施主能带电子激发更为平缓,因此在高温区电阻下降相对缓慢。

为了分析 SnO₂ 及 SnO₂-TiO₂ 对 H₂ 的不同灵敏性,计算了吸附 H₂ 分子与 SnO₂ 及 SnO₂-TiO₂ 后,两者的电子态的变化。计算了电子态密度如图 7(a) 所示,H₂ 与 SnO₂ 之间的相互作用比较弱,H₂ 分子在其表面吸附没有明显改变它们的电子结构,对其导电性没有很大的影响,因此 SnO₂ 对 H₂ 不敏感。

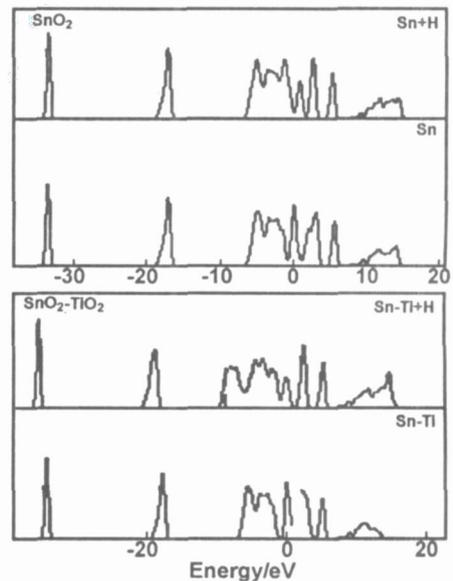


图 7 SnO₂ 和 SnO₂-TiO₂ 吸附 H 分子后的电子态密度

Fig 7 The DOS for a H molecule adsorbed on the SnO₂ and TiO₂

如图 7(b) 所示给出了 H₂ 与 SnO₂-TiO₂ 作用后的 DOS,相比较可看出,H₂ 分子的吸附引起了电子结构的明显变化,在导带以下 -7eV 附近出现了杂质能级(如图 7 虚线位置),同时导带产生负移,因此加速了电子在能带间的运动,从而对 H₂ 的灵敏度提高。

4 结论

对 SnO₂ 及 SnO₂-TiO₂ 元件得氢敏性能进行研究,并基于第一性原理对其气敏机理进行了分析,结果表明:在同温区内 SnO₂-TiO₂ 元件电阻较纯 SnO₂ 的低,并且随着温度升高,电阻呈两阶段变化,在常温区

下降较快,在高温区,下降相对缓慢。计算表明,Ti掺杂使 SnO₂ 在导带底部产生了掺杂能级,改变了 SnO₂ 得导电性能;纯 SnO₂ 元件对 H₂ 气敏性不佳,掺杂 TiO₂ 后得 SnO₂ 元件灵敏度得到提高,在 250 °C 的 H₂ 环境下,灵敏度为 12。响应及恢复时间较短,分别为 26、13s。SnO₂ 吸附 H 后的 DOS 几乎没有改变,而 SnO₂-TiO₂ 吸 H 后 DOS 改变明显,在带隙间产生了掺杂能带,并且导带负移,促进了能带间得电子跃迁,从而对 H₂ 的灵敏度较高。

参考文献:

- [1] Taurino A M, Capone S, Siciliano P, et al. [J]. Sensors and Actuators B, 2003, 92:292-302.
- [2] Zhu B L, Xie C S, Wang W Y, et al. [J]. Materials Letters, 2004, 58:624-629.
- [3] 曾文,林志东. [J]传感器世界, 2007, 9:13-16.
- [4] 张怡,施利毅,张仲燕. [J]. 上海大学学报(自然科学版), 2000, 6(4):333-337.
- [5] 颜秀茹,李晓红,霍明亮,等. [J]. 物理化学学报, 2001, 17(1):23-28.
- [6] 路金林,方庆红,伞晓广,等. [J]. 有色矿冶, 2004, 20(2):37-39.
- [7] 徐自力,薛宝永,杨秋景,等. [J]. 应用化学, 2004, 21(10):980-984.
- [8] 曾文,林志东,高俊杰. [J]. 纳米技术与精密工程, 2008, 3:174-179.
- [9] 樊亮,彭同江,段涛. [J]. 电子元件与材料, 2005, 24(11):1-4.
- [10] 汪成建,徐明霞,施加婉君,等. [J]. 应用化学, 2003, 20(11):1096-1098.
- [11] Ding X Z, Liu X H, He Y Z. [J]. Journal of materials science letters, 1996, 15(20):1789-1791.
- [12] Marlo M, Milman V. [J]. Phys Rev B, 1990, 41:7892-7895.
- [13] Kohn W, Sham L J. [J]. Phys Rev A, 1965, 140(4):1133-1138.
- [14] Kresse G, Furthmuller J. [J]. Computational Materials Science, 1996, 6:15-50.

Hydrogen sensing characteristics and mechanism of nanosized SnO₂-TiO₂ composite material

LIU Tian-mo, ZENG Wen

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: SnO₂ and SnO₂-TiO₂ nanosized composite materials had been prepared with Ti(OC₄H₉)₄ and SnCl₄·5H₂O as precursors by sol-gel method, and the indirect heating gas sensors were prepared using these materials. Gas-sensing properties of the materials for Hydrogen was studied, and gas-sensing mechanism was analyzed by the first principle. The results showed that the doped energy-band is generated at the base of conduction band of SnO₂ with doping TiO₂. The resistance of SnO₂ sensors declines rapidly first and then declines slowly with temperature rising. Sensitivity of SnO₂-TiO₂ sensors for hydrogen is better than the SnO₂ sensors evidently. There is a little changes in density of electronic states (DOS) of SnO₂ after adsorbing H atom, while the DOS of SnO₂-TiO₂ has changed distinctly. Through doping TiO₂ to SnO₂, some doping energy bands appear and the conductance bands move towards low energy, which are beneficial to the electron transfer between the energy bands.

Key words: SnO₂-TiO₂; hydrogen; sensitivity; energy band

(上接第 1228 页)

Preparation and characterization of Co-MoO₃ Nanobelts

JI Tian-hao, YANG Yi-xiong, DU Hai-yan, SUN Jia-yue

(College of Chemical and Environmental Engineering,

Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Co-embedded Co-MoO₃ (Co-MoO₃) nanobelts were prepared using precursors CoCl₂ and H_xMoO₃ nanobelts by hydrothermal and ion-exchangeable proceeding. The measurement results show that the crystalline phase and morphology of Co-MoO₃ have not been changed yet after the Co²⁺ cations were embedded into the space between the two nearest-neighbored layers; by comparison of the FTIR spectra and XRD patterns for the two samples with and without the Co²⁺ cations, it can be also demonstrated that the H⁺ ions between the layers not only exist interaction with the oxygen atoms in MoO₆, but also form new crystalline plane.

Key words: Co-MoO₃ nanobelts; ion-exchange; hydrothermal preparation