

Ag⁺ 掺杂 TiO₂-SnO₂ 基纳米复合材料气敏性能

付 萍,林志东

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂-SnO₂ 复合纳米材料,以其为基底进行 Ag⁺ 掺杂作为气敏材料,制备成旁热式气敏元件,研究了无光照和 313 nm 紫外光照下元件对有机挥发气体甲醇和乙醇的气敏特性。结果表明:紫外光照可使半导体元件的电导显著增大,提高元件对醇类有机挥发性气体的灵敏性,240 ℃ 时灵敏度为 62,是无光照时的 1.5 倍;在乙醇气体浓度为 4.5×10^{-6} mol/L 时灵敏度达到 26.5,而无光照时仅为 9.5。

关键词:二氧化钛;二氧化锡;Ag⁺ 掺杂;紫外光照;气敏性

中图分类号:TN 304.92

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.018

0 引 言

SnO₂ 气敏传感器具有优异的气敏性能,是目前主要的商用半导体气敏传感器。但此类传感器要求的工作温度较高(>300 ℃),器件功耗较大。因此,探索提高 SnO₂ 气敏材料性能的方法,降低气敏传感器的工作温度成为近年来气敏材料研究的重点。目前提高金属氧化物半导体气敏性能的方法主要有纳米化、掺杂和复合以及紫外光照^[1-9]。材料纳米化以及掺杂修饰都不同程度地提高了气敏元件的气敏性能,但依然存在灵敏度偏低,主要表现为检测 VOCs 气体的浓度下限不够低。采用紫外光辐照可提高某些金属氧化物传感器对气体的敏感程度,缩短响应和恢复时间,尤其降低了工作温度,使其能适应多种含易燃、有毒气体的环境,大大提升了该类传感器的实用性,具有较高的研究价值。纳米 TiO₂ 具有较好的光催化性能,禁带宽度为 3.2 eV,在紫外光照下能产生大量的空穴-电子对。关于 TiO₂-SnO₂ 复合体系的气敏性能已有广泛探讨,但对其进行金属离子掺杂后在紫外光照下进行研究却鲜见报导。本文通过对 TiO₂-SnO₂ 复合纳米材料进行 Ag⁺ 掺杂,将其作为气敏材料制备成烧结式气敏元件,研究了紫外光照下气敏元件对 VOCs 气体甲醇、乙醇的气敏性能。

1 实验部分

1.1 纳米复合材料及气敏元件的制备

以 Ti(OC₄H₉)₄、SnCl₄·5H₂O 为原料,采用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备了 TiO₂-SnO₂ (Sn: Ti = 7: 1)复合纳米粉体。取适量放置于锥形瓶中,向锥形瓶中滴入一定量的配制好的 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 溶液,使得瓶中 Ag⁺ 浓度达到 0.5 % (质量比),从而制得复合掺银气敏材料 TiO₂-SnO₂-Ag⁺。向复合粉体中掺入适量的聚乙二醇分散剂和乙基纤维素粘结剂后进行充分研磨,得到均匀的气敏浆料,将气敏浆料均匀涂敷在上有金电极的 Al₂O₃ 陶瓷管表面,室温自然风干后在马弗炉内 450 ℃ 烧结 30 min,冷却取出,得到气敏元件。

1.2 复合粉体表征

复合材料粒子的大小和形貌用 JMS-5510LV 型扫描电子显微镜进行观察,并通过扫描电镜微区成分分析确定复合材料中 Sn/Ti 比例为 7: 1。

1.3 气敏性能测试

气敏测试利用 WS-30 型静态气敏测试仪,采用静态配气法,利用功率为 4 W 的紫外仪,光源距气敏元件距离 0.2 m,分别在无紫外光照、波长为 313 nm 的紫外光辐照下对气敏元件的气敏性能进行测试。灵敏度 $S = R_s/R_g$, R_s 和 R_g 分别为气敏元件在空气中和在待测气体中的电阻值。

2 结果与分析

2.1 纳米 TiO₂-SnO₂ 复合材料粉体的表征

图 1 是纳米复合材料粉体的 SEM 图像。纳米材料颗粒粒径为 170 nm,有团聚现象,形状较规

收稿日期:2010-01-26

基金项目:湖北省自然科学基金(2007ABA152)、湖北省教育厅基金(Q20081503)

作者简介:付 萍(1975-),女,湖北武汉人,讲师,硕士。研究方向:功能材料的制备和应用。

则,呈球状.

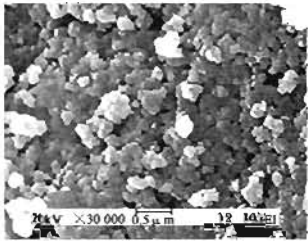


图1 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 复合材料的SEM照片

Fig. 1 SEM photograph of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ composite nano materials

2.2 气敏元件空气电阻-温度关系曲线

图2是 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 纳米复合材料气敏元件的空气电阻随加热温度变化的曲线.图2表明,气敏元件的空气电阻在无光照和紫外光照下均随温度的升高而降低.无光照时, Ag^+ 的引入使元件的电阻下降较快,由120℃的398 k Ω 下降到320℃的63 k Ω ,表明适量的 Ag^+ 掺杂可提高元件的导电性;紫外光照下, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 基元件和 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 基元件的电阻较无光照时下降得更快, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 基元件的电阻由120℃的126 k Ω 下降到320℃的13 k Ω .

根据气敏传感的机理,气敏元件电阻的改变是电子热激发过程和表面反应过程共同作用的结果^[9].适量的 Ag^+ 掺杂可使 TiO_2 和 SnO_2 的禁带宽度变窄^[10],禁带越窄,电子越容易受热激发到达导带,所需的能量也越小,导带较未掺杂具有更强的捕获电子能力,从而加速了电子在导带与价带间的运动,提高了元件的导电性.另外, TiO_2 和 SnO_2 的禁带宽度分别为3.2 eV和3.8 eV,当用波长为313 nm的紫外光照射气敏元件时, TiO_2 和 SnO_2 半导体受高能光子激发,产生电子-空穴对,这些光生载流子有利于半导体电导率的提高,使气敏元件电阻下降.

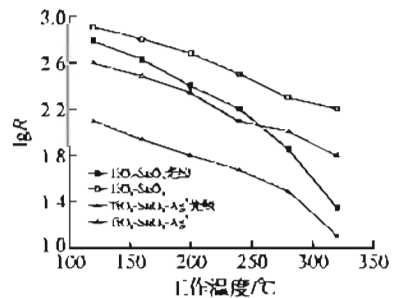


图2 气敏元件在空气中电阻-温度曲线

Fig. 2 Operation temperature dependence of resistance of gas sensors in air

注:lgR为电阻的对数值

2.3 不同工作温度下气敏元件的气敏特性

图3是无光照和紫外光照下气敏元件对甲醇

和乙醇气体的灵敏度随工作温度变化的曲线(测试气体浓度均为 $26.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)。实验结果表明,无光照时, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 基元件和 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 基元件对甲醇和乙醇气体的灵敏度均随温度的升高而增加,表现出较好的线性关系,元件对乙醇具有更高的灵敏度, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 基元件在 320°C 时对乙醇的灵敏度为 52,表现出一定的气体选择性。紫外光照下,两种元件的灵敏度均高于无光照时的值,且随温度升高到一定值后开始下降,对甲醇下降温度为 280°C ,乙醇为 240°C 。其中 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 基元件对两种醇类气体的灵敏性最高,在 280°C 对甲醇的灵敏度为 42.5,在 240°C 对乙醇的灵敏度为 62,是无光照时 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 基元件的 1.5 倍, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 基元件的 1.7 倍。可见紫外光照可以提高元件的气敏性,使元件在较低温度下获得较高的灵敏度,但是当温度升高到一定值时,光照对元件灵敏度的影响减弱。

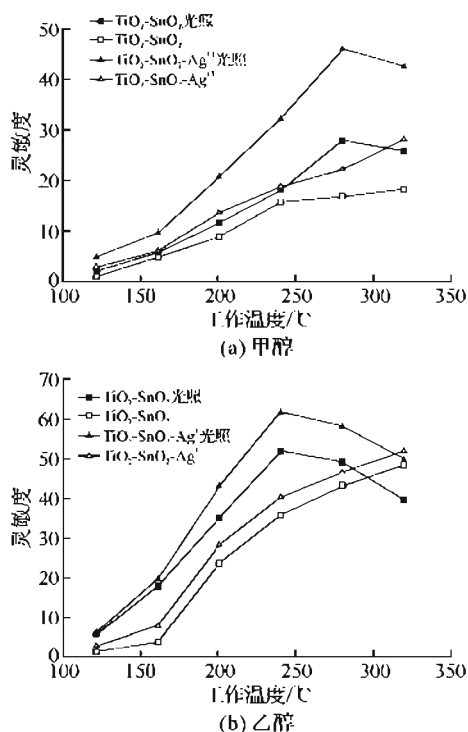


图3 气敏元件的灵敏度-温度曲线
Fig. 3 Sensitivity curves of gas sensors along operation temperature

2.4 不同浓度下气敏元件的气敏特性

从图3的分析可知,两种气敏元件分别在 280°C (对甲醇)和 240°C (对乙醇)表现出最佳的气敏工作温度,因此选择 280°C 和 240°C 作为工作温度,研究紫外光照下,气敏元件对甲醇、乙醇气体浓度的气敏特性,结果如图4所示。

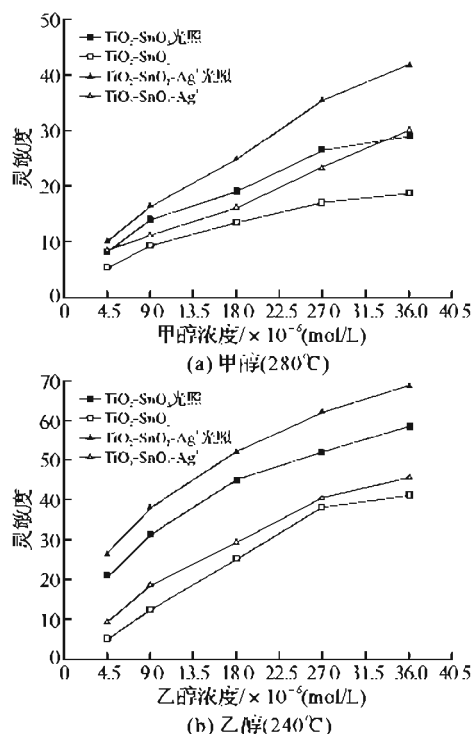


图4 气敏元件的灵敏度-浓度曲线
Fig. 4 Sensitivity curves of gas sensors with different concentration

由图4可以看出,紫外光照下两种元件的灵敏度均高于无光照时的数值,且随气体浓度的增大而增加,其中 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 基元件表现出最高的灵敏性,在乙醇浓度为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时灵敏度为 26.5,是无光照时的 2.8 倍。

3 紫外光照下 Ag^+ 掺杂对气敏性能影响的分析和讨论

金属氧化物气敏传感器的工作原理,利用了气体吸附在半导体表面、与半导体表面反应引起的电导变化^[11]。对于 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合体系, TiO_2 与 SnO_2 有不同的导带和价带能级。在紫外光波的照射下, TiO_2 和 SnO_2 中价带电子激发跃迁到导带, SnO_2 因导带位置低于 TiO_2 ,从而起到富集电子的储库作用,而 TiO_2 的价带位置高于 SnO_2 , TiO_2 起到了富集空穴的储库作用。这种耦合体系使光生电荷得到有效分离,降低了电子和空穴的复合几率,光生载流子在内建电场作用下迁移到表面,与表面态或吸附在表面的气体分子发生复合,降低界面势垒和减小耗尽层宽度,增大载流子输运时对势垒的隧穿概率,从而增加了电导,电阻变化率更大,使得检测气体灵敏度得到提高。对于 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 体系, Ag 的费米能级位于 TiO_2 和 SnO_2 导带之间,光激发到 TiO_2 导带上的电子既可以迁移到 SnO_2 导带上,也可以迁移到 Ag 费米能级上,

相比于 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 体系,多出一个富集电子的储库,延长电子和空穴的寿命,抑制了复合,使单位时间单位体积的光生电子和空穴的数量增多.载流子传递到界面发生氧化还原的机会也随之增多.因此实验中 ' $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}$ ' 基元件在紫外光照下表现出更高的气敏性.另外,两种元件光照下当温度上升到一定值时灵敏度随温度的升高而下降,表明在较高温度下,光照不再对灵敏度产生重要影响,主要是工作温度升高时,材料表面吸附氧减少,光生空穴与吸附氧发生反应减弱,因此削弱了光辐射产生的激活效应.

4 结 语

采用 Sol-gel 法制备了 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ($\text{Sn}:\text{Ti}=7:1$) 纳米复合材料,以其为基底进行 Ag^+ 掺杂制备的气敏元件在 313 nm 紫外光照下气敏性高于相同条件下无光照时的灵敏度. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ 基元件在紫外光照下对甲醇的最佳工作温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,灵敏度为 42.5;对乙醇的最佳工作温度为 240 $^{\circ}\text{C}$,灵敏度为 62.

参考文献:

- [1] Lee D S, Jung J K, Lim J W. Recognition of volatile organic compounds using SnO_2 sensor array and pattern
文章编号:1674-2869(2010)07-0074-04

recognition analysis [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 77: 228-236.

- [2] Taurino A M, Capone S, Siciliano P, et al. Nanostructured TiO_2 thin films prepared by supersonic beams and their application in a sensor array for the discrimination of VOC [J]. Sensors and Actuators B, 2003, 92: 292-302.
- [3] 李朝林,秋菊. $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 复合膜特性研究 [J]. 传感器技术, 2005, 24(10): 26-28.
- [4] 洪求三,傅刚,陈环,等. Ag 掺杂的 SnO_2 酒敏薄膜敏感特性研究 [J]. 传感器与微系统, 2007, 26(4): 11-13.
- [5] 戴振清,孙以材,潘国峰,等. 金属氧化物掺杂对 TiO_2 气敏特性的影响 [J]. 传感器世界, 2003(9): 10-14.
- [6] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G. UV light activation of tin oxide thin films for NO_2 sensing at low temperatures [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 78: 73-77.
- [7] Anothainart K, Burgmair M, Karthigeyan A, et al. Light enhanced NO_2 gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements [J]. Sensors and Actuators B, 2003, 93: 580-584.

(下转第 110 页)

三向聚酰胺胺树形分子模板法制备纳米金

周 旭, 吴江渝, 李 妍

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 采用三乙醇胺为核的三向聚酰胺胺树形分子为模板, 以 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 以硼氢化钠为还原剂, 利用模板法制备树形分子与金纳米簇复合物. 实验结合 UV-vis 和 FT-IR 对树形分子与 HAuCl_4 在络合与还原阶段的相互作用进行了分析, 并结合 PSS (particle sizing system) 和 TEM 对纳米金溶液的粒径及其分布进行了表征, 综合判断出纳米金的生成.

关键词: 三向聚酰胺胺树形分子; 模板法; 纳米金

中图分类号: O63

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.019

0 引 言

纳米金属材料作为目前整个纳米材料体系中

最为热门的研究课题^[1], 由于其在电磁学、光学和化学催化上的独特性能, 导致它在光学成像、半导体和工业催化等领域引起了人们极大的关注^[2-5].

收稿日期: 2010-03-22

作者简介: 周 旭 (1984-), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生. 研究方向: 生物医用高分子.

指导老师: 吴江渝, 男, 博士, 硕士生导师. 研究方向: 生物医用高分子材料、高度靶向性药物载体和基因转染载体研究、纳米复合材料的研究和开发、废旧橡胶粉改性研究等.

-
- Springer-verlag, 1985; 130 – 136.
- [4] Strange P. Relativistic Quantum Mechanics [M]. New York; Cambridge University Press, 1998; 145 – 150.
- [5] 佩斯金, 施罗德. 量子场论导论 [M]. 北京: 世界图书出版公司北京公司, 2006; 62 – 63.
- [6] 王顺金, 周善贵, Pauli H C. Dirac 粒子的正-反粒子自由度和正-反粒子量子数 [J]. 原子核物理评论, 2004, 21(4); 294 – 297.
- [7] 张一方. 量子力学和相对论的结合, 不相容及发展 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2008, 30(1); 41 – 46.
- [8] Weinberg S. The Quantum Theory of Fields : Vol. I [M]. 北京: 世界图书出版公司北京公司, 2004; 219 – 224.
- [9] Ni G J, Guan H, Zhou W M, et al. Anti-particle in the Light of Einstein-Podolsky-Rosen Paradox and Klein Paradox [J]. Chinese Phys Lett, 2000, 17(6); 393 – 395.

The new scheme for solving relativistic quantum mechanics equations

LIU Ya-chao, LI Ming

(Department of Applied Physics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The new concept of the particle-antiparticle index is introduced into relativistic quantum mechanics. A new scheme for solving relativistic quantum mechanics equations is presented. The Dirac equation is resolved under the new scheme; and the difficulty about negative energy is cleared up. The wave-functions of free spinor particle and antiparticle coincided with quantum field Theory is obtained directly. At last the energy and momentum operators of antiparticle are redefined.

Key words: the particle-antiparticle index; relativistic quantum mechanics; negative energy; the negative energy solution

本文编辑: 龚晓宁

☆

(上接第 73 页)

- [8] 桂阳海, 张勇, 王焕新, 等. 气敏元件室温光激发气敏性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2008, 27(2); 13 – 16.
- [9] 高晓光, 李建平, 何秀丽, 等. Si 基膜片型气敏传感器微结构单元的热学性能 [J]. 微细加工技术, 2002 (1); 50 – 53, 59.
- [10] 曾文, 林志东, 高俊杰. 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 – 178.
- [11] 徐毓龙. 金属氧化物气敏传感器 [J]. 传感技术学报, 1996(3); 72 – 78.

Study of gas-sensing properties of Ag⁺-doped TiO₂-SnO₂ composite nano materials

FU Ping, LIN Zhi-dong

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

Abstract: TiO₂ and SnO₂ composite nano materials were prepared by sol-gel and doped by Ag⁺, then were made as the heatertype gas sensors. The gas-sensing properties of gas sensors to volatile organic gases (VOGs) such as methanol and ethanol without light irradiation and under 313 nm Ultraviolet Light were studied respectively. The results show that UV irradiation can evidently raise conductivity of semiconductor and improve the sensitivity. The sensitivity for ethanol reach 62 at 240 °C which is 1.5 times of the value measured without light irradiation. And the sensitivity is 26.5 for 4.5 × 10⁻⁶ mol/L ethanol under UV while no light irradiation the value is only 9.5.

Key words: TiO_2 ; SnO_2 ; Ag⁺-doped; ultraviolet light; gas sensitivity

本文编辑: 龚晓宁