

文章编号:1674-2869(2015)02-0026-04

氧化钛锡纳米复合材料的制备及其湿敏性能

王 辰,林志东,钟 诚,郭 飞,向腾瑞
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:以五水四氯化锡、钛酸四正丁酯为原料,采用水热法制备出二氧化锡和二氧化钛摩尔比分别为 2:1; 6:1; 8:1 的氧化钛、氧化锡复合纳米粉,分别将这 3 种复合纳米粉体涂敷在平面叉指金电极表面制成湿度敏感元件. 采用复阻抗法测试了各元件对湿度的湿敏性能;对元件的灵敏度、响应及恢复特性进行了研究;分析了氧化钛掺杂量、工作频率对湿敏元件湿敏性能的影响. 结果表明复合材料的阻抗值随工作频率和相对湿度的减小而增大,在低湿、低频下薄膜的阻抗值达到最大;氧化钛的加入改善了二氧化锡基薄膜的湿敏性能;二氧化锡和二氧化钛摩尔比为 6:1 的薄膜表现出最高的灵敏度,当相对湿度从 11% 变化为 95% 时,元件的灵敏度达到 12 080,具有较短的响应时间和恢复时间.

关键词:二氧化锡;薄膜;湿度敏感

中图分类号:TP212

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.02.006

0 引 言

在科研、生产以及日常等方面,湿度参数体现了其重要性,对湿度监测及控制的手段、要求也越来越高. SnO_2 作为一种被广泛应用的半导体材料,也是一种制备湿度敏感传感器的基础材料,它在精密仪器机房、物资储藏及博物馆等地方的湿度监控有着重要应用^[1]. 超微(1~100 nm) SnO_2 薄膜具有比表面积大、功耗低等优点,并具有良好的湿敏、气敏效应^[2].

但 SnO_2 属于半导体材料,本身电阻很大,而且接界电势很大^[3],使其在作为湿度敏感(以下简称湿敏)材料时表现为响应、恢复时间慢,湿度—电阻非线性^[4],给测量带来困难. 离子的掺杂能引起晶体能带畸变,从而导致材料导电性能的变化,因此成为改善 SnO_2 湿敏性能的主要措施^[5].

纳米材料制备过程中离子的掺杂量、测试过程中不同的工作频率对 SnO_2 基的湿敏传感器的湿敏性能产生重要的影响,但是,目前对陶瓷基的湿敏传感器的湿敏性能研究都是从化学成分中不同元素的影响出发,很少有关于从掺杂量的多少和工作频率这两方面进行研究的文献报道. 而且,国内外对 Sn^{4+} 掺杂形成的 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 材料在湿敏传感器上有许多应用研究,但对 Ti^{4+} 掺杂形成的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料在湿度敏感传感器方面的研究,却并不是很多.

本实验利用水热法制备了 Ti^{4+} 掺杂 SnO_2 的纳米 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, 用此材料制作成湿敏传感器元件,并对其阻抗—湿度,灵敏度—湿度的关系进行测试,从薄膜的湿敏性能出发,对离子掺杂量,工作频率对薄膜湿敏性能的影响进行研究.

1 实验方法

1.1 纳米 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 的制备

以五水四氯化锡、钛酸四正丁酯为原料,采用水热法制备纳米 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$. 具体方法如下:按 1:2 的物质的量之比,将 10 mmol $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 20 mmol 蔗糖混合,溶于 50 mL 去离子水中并置于磁力搅拌器中进行搅拌直至搅拌均匀得到透明溶液,按照这种方法配制 3 组溶液,分别编号 1,2,3;通过 Sn 、 Ti 物质质量的比来计算所需钛酸四正丁酯的量,分别向 3 组溶液中滴加钛酸四正丁酯(样品 1,2,3 中 Sn 与 Ti 的物质的量之比分别为 2:1,6:1,8:1),然后向 3 组溶液中滴加去离子水至 60 mL,将溶液倒入反应釜后再各自加入 10 mL 去离子水;200 °C 水热 24 h,样品室温下冷却后进行抽滤,将抽滤后得到的样品放入烘箱中烘干 6 h;将烘干后的样品 1~3 放入马弗炉中进行 500 °C 热处理 1.5 h,随炉冷却至室温,然后将样品研磨,研磨后得到的 3 组样品即为不同比例的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉体.

收稿日期:2014-12-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51072141);武汉工程大学第五届创新基金项目(CX2013092)

作者简介:王 辰(1988-),男,湖北襄阳人,研究生.研究方向:纳米材料的制备与应用.

1.2 湿敏元件的制备

将 SnO₂-TiO₂ 纳米粉体,涂敷在基体电极上形成薄膜. 实验所用的的基体电极为 Au 电极,陶瓷基底,采用高稳定性金浆,利用丝网印刷法制得,叉指间距为 120 μm. 经过多次测试使用,性质稳定,且可以重复利用. 平面式叉指电极型湿敏元件的制作如下:取少量已制备好的 SnO₂-TiO₂ 纳米粉体置入玛瑙研钵中初步干磨,再加入适量的无水乙醇和粘连剂(如聚乙二醇和乙基纤维素等)进行充分湿磨,直至成粘稠糊状;将已充分研磨好的糊状物滴加到平面叉指电极上,尽量使其均匀涂敷在电极表面,厚度以刚好盖住金电极为宜,将完成的电极充分阴干并防止表面沾上灰尘;将阴干的已完成的电极片放入干燥箱中,在 60 ℃条件下充分干燥;最后放入马弗炉中 250 ℃烧结 1 h,用来去除有机溶剂.

1.3 湿敏元件湿度敏感性能的测试

湿度敏感性能的测试条件是:在室温下,相对湿度 RH 范围 11%~95%内选择 5 个不同湿度点(如表 1 所示)作为测试点. 试验装置如图 1 所示,利用电化学工作站(CHI660B,上海华辰仪器公司)对其阻抗值进行测量,测试频率分别为 0.5,1 和 2 kHz,施加电压为 0.1 V. 定义湿敏元件的灵敏度为 $S=R_a/R_g$, 式中 R_a 为湿敏元件在起始相对湿度 RH 为 11%下稳定后的阻抗值, R_g 为进入另一湿度稳定后的阻抗值^[6].

表 1 实验中采用的饱和盐溶液湿度源

Table 1 Using the saturated salt solution humidity source in the experiment

采用的饱和盐溶液	相对湿度 RH/%
LiCl	11
MgCl ₂	33
Mg(NO ₃) ₂	54
NaCl	75
KNO ₃	95

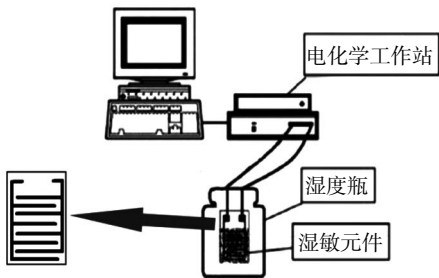


图 1 湿敏性能测试装置图

Fig. 1 Humidity sensitive performance testing device

2 结果与分析

2.1 不同频率下 SnO₂-TiO₂ 的灵敏度—湿度变化

图 2 为不同掺杂量的 SnO₂-TiO₂ 薄膜在升湿过程中的阻抗—湿度特性曲线. 图 2 (a) 中,在 500 Hz 频率下 RH11%时,薄膜的阻抗值为 $1.59\times10^7\ \Omega$;随着湿度的增加,阻抗值一直降低,在 RH95%时,阻抗值降到 $4.29\times10^3\ \Omega$,阻抗值降低了 3 个数量级;在 RH11%时,提高工作频率,薄膜的阻抗值依次分别为 $7.95\times10^6\ \Omega$ (1kHz), $4.37\times10^6\ \Omega$ (2 kHz);元件从 RH11% 到 RH95% 的灵敏度,

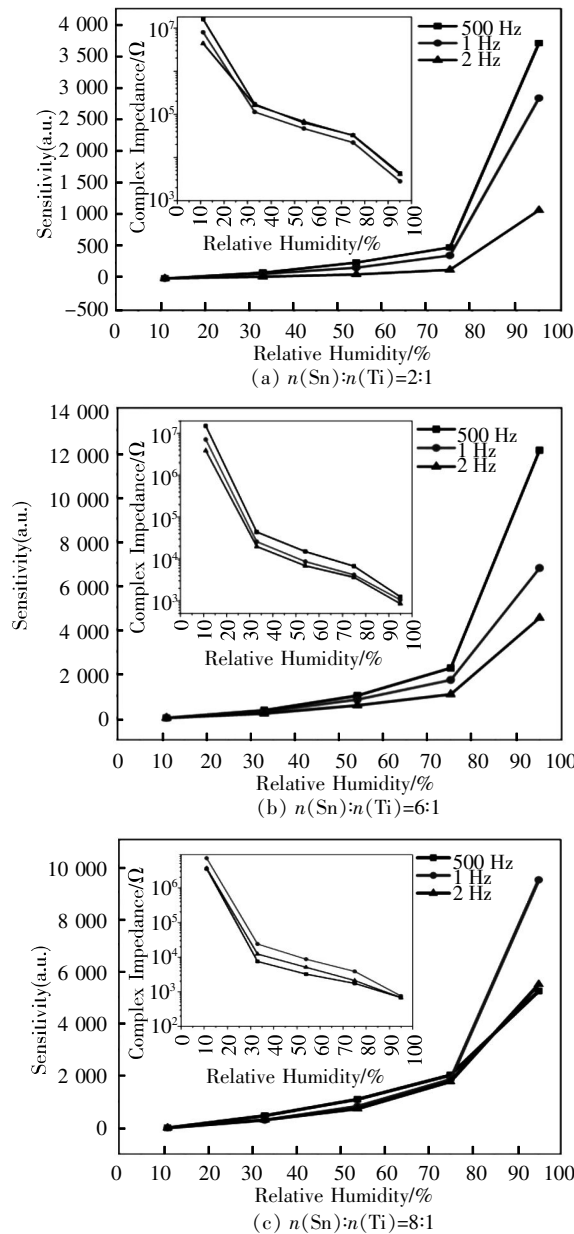


图 2 不同掺杂量的 SnO₂-TiO₂ 薄膜灵敏度与湿度关系曲线(插图为电阻变化图)

Fig. 2 Complex impedance and sensitivity versus relative humidity with different doping amount of SnO₂-TiO₂ thin film at 500 Hz, 1 kHz and 2 kHz

500 Hz 下为 3 708, 而 1 kHz 和 2 kHz 下, 其灵敏度分别为 2 841 和 1 076. 图 2(b) 中, 在 500 Hz 频率下 RH11% 时, 薄膜的阻抗值为 $1.51 \times 10^7 \Omega$; 随着湿度的增加, 阻抗值一直降低, 在 RH95% 时, 阻抗值降到 $1.25 \times 10^3 \Omega$, 阻抗值降低了 4 个数量级; 在 RH11% 时, 1 kHz 和 2 kHz 下, 薄膜阻抗值依次减小分别为 $7.13 \times 10^6 \Omega$, $3.86 \times 10^6 \Omega$; 元件从 RH11% 到 RH95% 的灵敏度, 500 Hz 下为 12 080, 1 kHz 下为 6 766, 2 kHz 为 4 520. 图 2(c) 中, 在 500 Hz 频率下 RH11% 时, 薄膜的阻抗值为 $3.52 \times 10^6 \Omega$; 随着升湿过程的进行, 阻抗值一直降低, 在 RH95% 时, 阻抗值降到 $6.74 \times 10^2 \Omega$, 阻抗值降低了 3 个数量级; 在 RH11% 时, 1 kHz 和 2 kHz 下, 薄膜阻抗值分别为 $7.13 \times 10^6 \Omega$, $3.71 \times 10^6 \Omega$; 元件从 RH11% 到 RH95% 的灵敏度, 500 Hz 下为 5 216, 而 1 kHz 和 2 kHz 下分别为 9 457 和 5 395. 由此可见, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的阻抗值随工作频率及相对湿度的增加而减少, 低湿、低频下薄膜的阻抗值最大. 但随着频率的增加, 湿敏元件的感应湿度特性, 即灵敏度也会变差, 因此降低频率有利于提高元件的湿度敏感性. 究其原因: 元件阻抗值的改变是由于水分子的吸附—脱附, 这一过程中 H^+ , OH^- 的迁移形成了离子电导和电子电导^[4,7-8], 频率越高, 水分子的吸附—脱附越快, 该过程所形成的离子电导和电子电导所受到的阻力小, 故所测阻抗值小, 相反的频率越低阻抗值越大.

2.2 同频率不同组分薄膜的灵敏度—湿度变化

这 3 种组分的薄膜在所测试频率中, 以 500 Hz 的频率为最佳频率. 因此在 500 Hz 下测定不同组分 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合薄膜的灵敏度—湿度曲线(插图为电阻变化图). 如图 3 所示, 3 个组分的薄膜的阻抗值均随湿度的增加而下降, 其中 $n(\text{Sn}):n(\text{Ti})$ 为

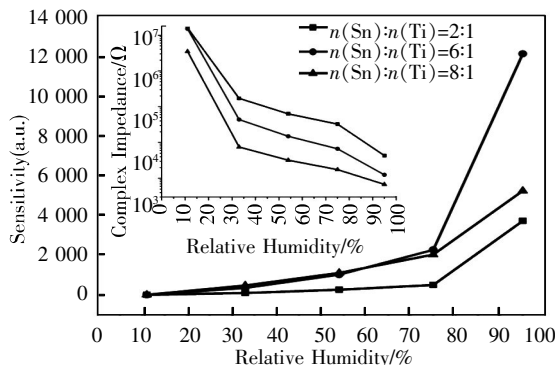


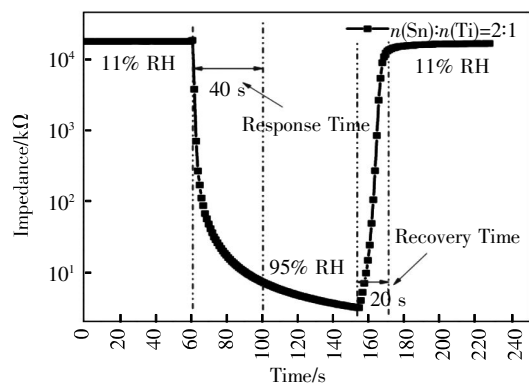
图 3 三种湿敏元件的灵敏度—湿度曲线
(插图为电阻变化图)

Fig. 3 Complex impedance and sensitivity versus relative humidity of 3 kinds of humidity sensor

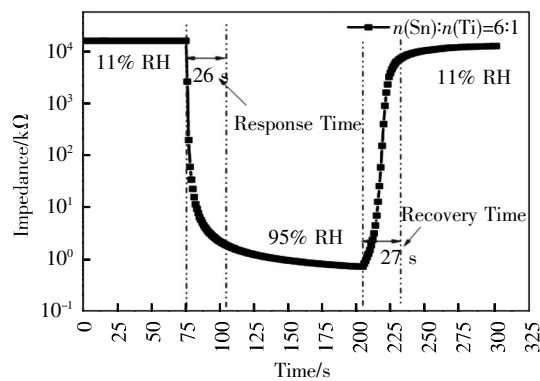
6:1 的复合薄膜元件, 起始阻抗值较高, 阻抗值随湿度的增加呈现明显的下降趋势, 且其高湿范围内, 表现出较高的灵敏度. 从 RH11% 湿度氛围进入到 RH95% 的湿度氛围, 阻抗值从 $1.51 \times 10^7 \Omega$ 下降到 $1.25 \times 10^3 \Omega$, 灵敏度为 12 080, 明显高于另外两个 $n(\text{Sn}):n(\text{Ti})$ 的复合薄膜 (2:1 薄膜灵敏度为 3 708, 8:1 薄膜灵敏度为 5 216).

2.3 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 的响应—恢复特性

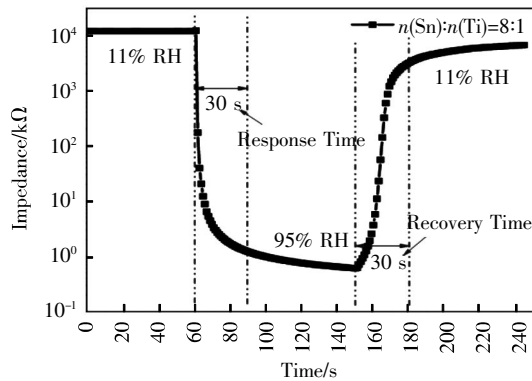
响应时间和恢复时间是衡量湿敏传感器好坏的一个重要因素. 图 4 为在最佳频率 500 Hz 下, 3 种组分的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜从 RH11% 进入 RH95% 再回到 RH11% 的响应—恢复曲线. 由图可见,



(a) $n(\text{Sn}):n(\text{Ti})=2:1$



(b) $n(\text{Sn}):n(\text{Ti})=6:1$



(c) $n(\text{Sn}):n(\text{Ti})=8:1$

图 4 不同组分的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的响应—恢复曲线

Fig. 4 Response and recovery times of different components $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ thin film for humidity level between 11% RH and 95% RH

$n(\text{Sn}):n(\text{Ti})$ 为2:1的薄膜,恢复时间为20 s是3组薄膜中最快的,6:1与8:1的薄膜的恢复时间分别为27.5 s和30 s;但 $n(\text{Sn}):n(\text{Ti})$ 为2:1的薄膜响应时间为40 s却是3种组分复合薄膜中最慢的,6:1与8:1的薄膜的响应时间分别为26.7 s和30 s.在相同的响应时间里,6:1和8:1的薄膜的阻抗变化趋于稳定,而2:1的薄膜的阻抗还在持续减小.而从6:1与8:1的薄膜的响应—恢复曲线对比来看,显然6:1的薄膜的响应—恢复特性要优于8:1的薄膜,且恢复后的阻抗值更接近于响应前的阻抗值,其薄膜的稳定性或重复利用性相对于另外两个的薄膜要好.同时,由于湿度范围的跨度比较大(直接从RH11%到RH95%),因此响应时间、恢复时间就显得十分慢,但比传统的多壁纳米碳管、多孔硅、阳极氧化铝等为材料的电容式湿度传感器的响应—恢复性能要高^[9-12].

由图3(a),(b),(c)三图对比可知, $n(\text{Sn}):n(\text{Ti})=6:1$ 的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜在响应—恢复特性这一方面要优于另外两种薄膜,且其重复利用性方面也要优于另外两种薄膜.

3 结 语

Ti^{4+} 的掺杂降低了 SnO_2 薄膜的阻抗值,其中 $n(\text{Sn}):n(\text{Ti})$ 为6:1的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的阻抗值在整个湿度范围内降低了4个数量级;工作频率越小,越能提高湿敏元件的湿敏性能;适量的 Ti^{4+} 的掺杂有利于提高 SnO_2 薄膜的湿敏性能,太多或太少的掺杂性能虽有提高但提高的不明显.

致 谢

此项目在国家自然科学基金(项目批准号51072141)及武汉工程大学第五届创新基金(基金项目编号CX2013092)的资助下完成,感谢国家自然科学基金委员会及武汉工程大学的支持.

参考文献:

- [1] 李俊寿,尹玉军,尹晓春. SnO_2 纳米材料制备技术的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程,2004,27(5):49-52.
- [2] 贾维国,季秉厚,赵显武. $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 双层薄膜的湿敏特性[J]. 传感器技术,1998,17(4):22-26.
- [3] 汪庆卫,宁伟,蒋守宏,等. 二氧化锡电极的研究及其发展[J]. 功能材料,2004,35(增刊):1042-1045.
- [4] ENRICO Traversa, Guglielmina Gnappi, Angelo Montenero, et al. Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials integrated humidity sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, 31: 59-70.
- [5] 韩志萍,闫龙,王玉飞,等. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 薄膜的湿敏性能研究[J]. 硅酸盐通报,2010,29(4):903-907.
- [6] BI Hengchang, YIN Kuibo, XIE Xiao, et al. Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2714.
- [7] TAI Weon-Pil, OH Jae-Hee. Preparation and humidity sensing behaviors of nanocrystalline $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ bilayered films [J]. Thin Solid Films, 2002, 422: 220-224.
- [8] 闫龙,史志铭,金丽娜. 稀土掺杂氧化钛基材料的相变及其湿度—电阻关系 [J]. 人工晶体学报,2007,36(2):480-483.
- [9] CHEN Weiping, ZHAO Zhen-gang, LIU Xiao-wei, et al. A capacitive humidity sensor based on multi-wall carbon nanotubes (MWXNTs) [J]. Sensors, 2009, 9: 7431-7444.
- [10] CHEN Xuejiao, ZHANG Jian, WANG Zhiliang, et al. Humidity sensing behavior of silicon nanowires with hexamethyldisilazane modification [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 156(2): 631-636.
- [11] WANG Yun, PARK Seungwoo, JOHN T W, et al. A capacitive humidity sensor based on ordered macroporous silicon with thin films surface coating [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 149: 136-142.
- [12] KIM Youngdeuk, JUNG Bongbu, LEE Hunkee, et al. Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 141(2): 441-446.